

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6069534号
(P6069534)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

| (51) Int.Cl. | | F I | |
|--------------|------------------|--------|---------------|
| GO 1 N | 1/22 (2006.01) | GO 1 N | 1/22 T |
| CO 1 B | 32/205 (2017.01) | CO 1 B | 31/04 I O 1 B |
| GO 1 N | 27/62 (2006.01) | GO 1 N | 27/62 V |
| GO 1 N | 31/12 (2006.01) | GO 1 N | 31/12 Z |

請求項の数 15 (全 16 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-560132 (P2015-560132) | (73) 特許権者 | 506081530 |
| (86) (22) 出願日 | 平成26年12月3日 (2014.12.3) | | コリア インスティテュート オブ ジオサイエンス アンド ミネラル リソースズ |
| (65) 公表番号 | 特表2016-519755 (P2016-519755A) | | 大韓民国 デジョン 305-350 ユソン-グ グァハン-ノ 124 |
| (43) 公表日 | 平成28年7月7日 (2016.7.7) | (74) 代理人 | 100174366 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/KR2014/011748 | | 弁理士 相原 史郎 |
| (87) 国際公開番号 | W02015/115728 | (72) 発明者 | ホン ワン |
| (87) 国際公開日 | 平成27年8月6日 (2015.8.6) | | 大韓民国 305-805 デジョン, ユソン-ク, シンソン-ロ 58ベンギル, 58, #203 |
| 審査請求日 | 平成26年12月22日 (2014.12.22) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 10-2014-0011072 | | |
| (32) 優先日 | 平成26年1月29日 (2014.1.29) | | |
| (33) 優先権主張国 | 韓国 (KR) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機試料内の炭素を抽出して黒鉛化するために燃焼ガスから二酸化炭素のみを選別して捕集する二酸化炭素捕集器と、前記二酸化炭素捕集器により捕集した二酸化炭素を黒鉛に還元させる還元反応器と、を含む放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置であって、

前記二酸化炭素捕集器は、

燃焼ガスを固化する二酸化炭素トラップと、

前記二酸化炭素トラップを冷却する液体窒素容器と、

前記二酸化炭素トラップが前記液体窒素容器に収容される際に前記液体窒素容器の開放面を密閉するように、前記二酸化炭素トラップに設けられたスクリーンと、

前記液体窒素容器に液体窒素を注入するためのものであって、液体窒素容器内に位置した先端が下方に屈曲形成された液体窒素注入部と、

前記液体窒素容器の底部に設けられ、前記液体窒素注入部の先端が内部に挿入されるように配置される飛散防止部材と、を含む、放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

【請求項 2】

前記飛散防止部材は、前記液体窒素注入部から供給された液体窒素を吸収してから排出することで、前記液体窒素の飛散を抑制する多孔性材質からなる、請求項 1 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

10

20

【請求項 3】

前記飛散防止部材は、1～4 mmの空隙を有するスポンジである、請求項 2 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

【請求項 4】

前記飛散防止部材は、複数本の原糸を編み上げて揃えた糸巻きの形状からなる、請求項 2 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

【請求項 5】

前記二酸化炭素トラップは、複数個が所定距離離隔して設けられ、

前記スクリーンは、前記二酸化炭素トラップそれぞれに嵌合するように複数個が設けられ、中央に前記二酸化炭素トラップの直径に対応する直径を有する挿入孔が形成された板状からなる、請求項 1 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

10

【請求項 6】

前記二酸化炭素捕集器は、前記液体窒素容器から生成された冷却ガスを吸入して外部に排出するように、前記液体窒素容器に隣接して配置される冷却ガス排出装置を含む、請求項 1 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

【請求項 7】

前記冷却ガス排出装置は、前記飛散防止部材の直上に配置される、請求項 6 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

【請求項 8】

前記還元反応器は、

前記二酸化炭素トラップから供給された二酸化炭素の還元反応が起こる反応容器と、

前記反応容器に熱を供給する反応炉と、

前記還元反応の際に発生する水を除去するために前記二酸化炭素トラップを冷却する冷却槽と、

前記還元反応器の内部の圧力を調節するための圧力調節部と、

前記反応炉および前記反応容器と、前記二酸化炭素トラップ、前記冷却槽および前記圧力調節部との熱交換を遮断するように、前記反応容器上に設けられる熱遮断カーテンと、を含む、請求項 1 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

20

【請求項 9】

前記冷却ガス排出装置は、前記液体窒素容器または前記冷却槽から生成された冷却ガスを吸入して外部に排出するように、前記熱遮断カーテンにより区画される前記液体窒素容器および前記冷却槽が配置された領域に位置する、請求項 8 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

30

【請求項 10】

前記熱遮断カーテンは、開閉自在になるように一端部が前記還元反応器にヒンジ結合する、請求項 8 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

【請求項 11】

前記全自動還元装置は、熱電対固定装置をさらに含み、

前記熱電対固定装置は、

熱電対が差し込まれるように中空が形成され、前記反応炉の外側面に付着され、外側方向に突出した突起が対向するように設けられた固定部材と、

内側空間内に前記熱電対が連結され、前記熱電対が前記反応炉内に差し込まれて固定されるように、前記固定部材と回転着脱方式に締結されるコネクタと、

前記差し込み方向に前記熱電対を加圧する弾性部材が設けられた加圧部材と、

を含む、請求項 8 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

40

【請求項 12】

前記コネクタは、

熱伝達率の高い金属からなり、一側が開口された中空を有する円筒状に形成され、外側面に締結溝が形成された熱電対固定部と、

前記熱電対固定部の一定部分を包むように中空を有する円筒状に形成され、内側に前記

50

熱電対固定部の締結溝と締結される突出部が形成された回転部材と、を含む、請求項 1 1 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

【請求項 1 3】

前記回転部材は、前記固定部材の突起と締結されるように、外側面に「L」状または斜線方向に切開された絶縁孔を備える、請求項 1 2 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

【請求項 1 4】

前記回転部材は、「L」状パターンで回転して前記固定部材と着脱される、請求項 1 2 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

【請求項 1 5】

前記固定部材には、前記熱電対が差し込まれて貫通されるように貫通孔が形成される、請求項 1 1 に記載の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置に関し、より詳細には、二酸化炭素捕集器の液体窒素容器に供給される液体窒素の飛散によって液体窒素容器の周辺装置が冷却されることを防止し、還元反応器の反応炉を加熱する際に反応炉の熱気によって周辺装置が加熱されることを防止した放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置に関する。

【背景技術】

【0002】

考古学的価値のある遺物の年代を測定するために用いられる放射性炭素年代測定法は、有機体が死んだ後、体内の放射性炭素が一定の割合で崩壊する原理を用いた年代測定法をいう。

【0003】

自然には、 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C など、三種類の炭素同位体 (carbon isotope) が主に存在する。このうちほとんどが ^{12}C で 98.89% を占め、 ^{13}C が 1.11% で、 ^{14}C は極少量であるが、有機体が光合性や呼吸などにより炭素を体内に吸収してもその割合は変化しない。

【0004】

しかし、有機体が死んだ後には、不安定な放射性炭素である ^{14}C は、一定の速度で崩壊して ^{14}N に変わる。この際、 ^{14}C の量が半分に低減する半減期 (half life) がやってくるが、この時間が約 5,730 年という事実を利用して有機体の年代を推定することができる。

【0005】

放射性炭素年代測定方法の一つである加速器質量分析法を用いて遺物などのような試料の年代を測定するためには、先ず、試料から炭素を抽出しなければならない。これを試料前処理過程とし、通常、化学前処理過程、真空燃焼過程および還元過程からなる。

【0006】

化学前処理過程は、分析する試料から不純物を除去して、分析過程において汚染物による誤謬を防止するための過程であり、公知の洗浄過程と化学処理および乾燥過程などを経て試料に含有された不純物を除去して、分析信頼度を高める。

【0007】

真空燃焼過程は、前処理した試料を真空下で燃焼して二酸化炭素を得る過程をいう。石英管で前処理された試料と酸化銅 (CuO) 粉末および銀糸 (Ag wire) を投入し、真空状態でトーチを用いて密封した後、密封した石英管を加熱炉 (Muffle furnace) に入れて約 850 で 2 時間燃焼させると、酸化銅粉末から高純度の酸素が放出され、この酸素は、高温で原試料の炭素を酸化させて二酸化炭素を生成する。また、銀糸は、燃焼の副産物である硫黄の生成を抑制したり沈殿させる。

10

20

30

40

50

【0008】

前記のような過程で発生した二酸化炭素は、数回のドライアイスとアルコールを混合した冷却乾燥器を通過させた後、液化窒素を用いて二酸化炭素のみを固化させて分離して抽出する。

【0009】

還元過程は、二酸化炭素と水素を混合した混合ガスと鉄粉触媒を密閉された容器に入れて加熱し、 $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ の反応を経て炭素粉である黒鉛を抽出する過程をいう。

【0010】

従来、前記のような黒鉛化過程を個々の試料ごとに手動で行った。すなわち、真空燃焼過程は、試料と酸化銅および銀糸を真空管に入れ、真空状態でトーチを用いて密封してから燃焼させ、黒鉛化過程は、燃焼した石英管を乾燥管(Dry line)のたわみ管(flexible bellows)に入れて破碎した後、液化窒素(LN2)/アルコールトラップとLN2トラップを順に通過させて純粋な二酸化炭素(CO_2)のみ固化し、これを二酸化炭素貯蔵タンクに捕集した。

10

【0011】

しかし、従来のような方法は、個々の試料ごとに真空燃焼過程および還元過程を二つの段階でそれぞれ行うため、不都合があり、途中で汚染する虞があり、作業に長い時間がかかった。また、試料に混入された異物によって二酸化炭素以外のガスが混入される場合、確認が困難で、除去が容易でなく、特に、硫化ガスが混入される場合には、還元反応自体

20

【0012】

前記のような問題点を解決するために、本出願人は、「黒鉛化装置およびこれを用いた黒鉛化方法」に係る発明を2010年11月29日付で特許権登録されている(特許文献1)。

【0013】

前記特許文献1によれば、黒鉛化装置は、図1に示すように、試料を燃焼する試料燃焼部11と前記試料燃焼部11で発生した燃焼ガスに含まれた不純物をガスクロマトグラフィ法で1次的に除去する燃焼ガス分離部12とを含んでなる元素分析装置10と、前記元素分析装置10を通過した燃焼ガスから二酸化炭素のみを選別して捕集する二酸化炭素捕集器(CO_2 捕集器)30と、前記二酸化炭素捕集器30により捕集した二酸化炭素を黒鉛に還元させる還元反応器40と、前記元素分析装置10、二酸化炭素捕集器30および還元反応器40の動作を制御する制御部50と、を含んでなる。

30

【0014】

前記のような構成により有機物の燃焼ガスに含まれた不純物を元素分析装置(elemental analyzer:EA)のガスクロマトグラフィ機能を用いて1次的に除去してから二酸化炭素を捕集することで、不純物の混入可能性を最大限に抑制し、黒鉛化過程の反応条件を最適化して二酸化炭素が黒鉛化する割合を著しく向上して同位体分別効果を抑制し、反応容器の規格を最適化して反応にかかる時間を著しく短縮し、最小量の試料のみで炭素年代測定に必要な十分な黒鉛が得られる効果を期待することができた。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】韓国登録特許第10 0998227号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、液体窒素容器に供給される液体窒素の飛散を防止するために、液体窒素容器内に飛散防止用スポンジを備え、液体窒素容器と周辺機器の熱交換を遮断するためのスクリーンを備えた、放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置を提供するこ

50

とを目的とする。また、二酸化炭素の還元反応の際に、二酸化炭素を加熱する反応炉と、二酸化炭素を冷却する冷却槽との熱交換を遮断するための熱遮断カーテンが設けられた、放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置を提供することを目的とする。

【0017】

さらに、反応炉内に熱電対を水平方向に安全に差し込み、反応炉内に設けられた測定対象物の表面温度を常に一定の条件下で正確に測定することができ、また、既存の溶接またはボルトにより熱電対を付着した方式ではなく、回転式着脱方式により簡単かつ容易に熱電対を固定させることができ、また、測定対象物の表面温度を測定することができる加圧を用いた熱電対測定装置を含む、全自動還元装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明の全自動還元装置は、有機試料内の炭素を抽出して黒鉛化するために燃焼ガスから二酸化炭素のみを選別して捕集する二酸化炭素捕集器と、前記二酸化炭素捕集器により捕集した二酸化炭素を黒鉛に還元させる還元反応器と、を含む放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置であって、前記二酸化炭素捕集器は、燃焼ガスを固化する二酸化炭素トラップと、前記二酸化炭素トラップを冷却する液体窒素容器と、前記液体窒素容器に液体窒素を注入する液体窒素注入部と、前記液体窒素容器内に設けられ、前記液体窒素注入部に隣接して配置される飛散防止部材と、を含む。

【0019】

前記飛散防止部材は、前記液体窒素注入部から供給された液体窒素を吸収してから排出することで、前記液体窒素の飛散を抑制する多孔性材質からなり、1～4mmの空隙を有するスポンジである。

【0020】

他の実施例において、前記飛散防止部材は、複数本の原糸を編み上げて揃えた糸巻きの形状からなる。

【0021】

また、前記二酸化炭素捕集器は、前記二酸化炭素トラップが前記液体窒素容器に収容される際に前記液体窒素容器の開放面を密閉するように、前記二酸化炭素トラップに設けられたスクリーンを含む。

【0022】

また、前記二酸化炭素トラップは、複数個が所定距離離隔して設けられ、前記スクリーンは、前記二酸化炭素トラップそれぞれに嵌合するように複数個が設けられ、中央に前記二酸化炭素トラップの直径に対応する直径を有する挿入孔が形成された板状からなる。

【0023】

また、前記二酸化炭素捕集器は、前記液体窒素容器から生成された冷却ガスを吸入して外部に排出するように、前記液体窒素容器に隣接して配置される冷却ガス排出装置を含む。

【0024】

また、前記冷却ガス排出装置は、前記飛散防止部材の直上に配置される。

【0025】

また、前記還元反応器は、前記二酸化炭素トラップから供給された二酸化炭素の還元反応が起こる反応容器と、前記反応容器に熱を供給する反応炉と、前記還元反応の際に発生する水を除去するために前記二酸化炭素トラップを冷却する冷却槽と、前記還元反応器の内部の圧力を調節するための圧力調節部と、前記反応炉および前記反応容器と、前記二酸化炭素トラップ、前記冷却槽および前記圧力調節部との熱交換を遮断するように、前記反応容器上に設けられる熱遮断カーテンと、を含む。

【0026】

また、前記冷却ガス排出装置は、前記液体窒素容器または前記冷却槽から生成された冷却ガスを吸入して外部に排出するように、前記熱遮断カーテンにより区画される前記液体窒素容器および前記冷却槽が配置された領域に位置する。

10

20

30

40

50

【0027】

また、前記熱遮断カーテンは、開閉自在になるように一端部が前記還元反応器にヒンジ結合する。

【0028】

また、前記全自動還元装置は、熱電対固定装置をさらに含み、前記熱電対固定装置は、熱電対が差し込まれるように中空が形成され、前記反応炉の外側面に付着され、外側方向に突出した突起が対向するように設けられた固定部材と、内側空間内に前記熱電対が連結され、前記熱電対が前記反応炉内に差し込まれて固定されるように、前記固定部材と回転着脱方式に締結されるコネクタと、前記差し込み方向に前記熱電対を加圧する弾性部材が設けられた加圧部材と、を含む。

10

【0029】

また、前記コネクタは、熱伝達率の高い金属からなり、一側が開口された中空を有する円筒状に形成され、外側面に締結溝が形成された熱電対固定部と、前記熱電対固定部の一定部分を包むように中空を有する円筒状に形成され、内側に前記熱電対固定部の締結溝と締結される突出部が形成された回転部材と、を含む。

【0030】

また、前記回転部材は、前記固定部材の突起と締結されるように、外側面に「L」状または斜線方向に切開された絶縁孔を備える。

【0031】

また、前記回転部材は、「L」状パターンで回転して前記固定部材と着脱される。

20

【0032】

なお、前記固定部材には、前記熱電対が差し込まれて貫通されるように貫通孔が形成される。

【発明の効果】

【0033】

前記のような構成による本発明の放射性炭素年代測定用試料前処理のための全自動還元装置は、液体窒素容器に供給される液体窒素の飛散を防止して、液体窒素によって周辺機器が冷却されることを防止する効果がある。特に、周辺機器の一つであるシール部材が冷却されるにつれてシール部材の密閉力が低下することを防止する効果がある。

30

【0034】

また、還元反応器の反応炉と冷却槽の熱交換を遮断して、反応炉の加熱効率および冷却槽の冷却効率が向上する効果がある。

【0035】

さらに、上述の熱電対固定装置により反応炉内に熱電対を水平方向に安全に差し込み、前記反応炉内に設けられた測定対象物の表面温度を正確に測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】従来の全自動還元装置の概略的なブロック図である。

【図2】本発明の一実施例による全自動還元装置の概略的なブロック図である。

40

【図3】本発明の一実施例による二酸化炭素捕集器の概略的な斜視図である。

【図4】二酸化炭素捕集器の部分斜視図である。

【図5】二酸化炭素捕集器の部分断面図である。

【図6】本発明の一実施例による還元反応器の概略的な斜視図（反応炉結合時）である。

【図7】還元反応器の他の概略的な斜視図（反応炉分離時）である。

【図8】還元反応器のさらに他の概略的な斜視図（熱遮断カーテン開放時）である。

【図9】還元反応器の部分斜視図である。

【図10】本発明の一実施例による熱電対固定装置の概略的な斜視図である。

【図11】熱電対固定装置の分解斜視図である。

【図12】熱電対固定装置の回転部材と固定部材の締結過程を例示的に示す順序図である

50

。【発明を実施するための形態】

【0037】

上述の従来の黒鉛化装置には、二酸化炭素捕集器に試料ガスを冷却させて二酸化炭素を捕集するための液体窒素容器が設けられるが、液体窒素容器に供給される液体窒素は、-200 以下の低温であるため液体窒素容器に供給される際に高圧で供給され、高圧で供給される液体窒素は、液体窒素容器内で飛散されて、液体窒素容器の周辺機器、例えば、シールのためのシール部材を冷却させてシール部材の弾性力が失われるにつれてシール部材の密閉力が低下する現象が生じることもあった。

【0038】

また、還元反応器には、二酸化炭素の還元反応に必要な熱を供給する反応炉と、二酸化炭素の還元反応の際に発生する水を除去するために二酸化炭素を冷却させる冷却槽と、が設けられるが、反応炉は高温に加熱され、冷却槽は低温に冷却されることから、反応炉と冷却槽の相互間の熱交換によって反応炉の加熱効率および冷却槽の冷却効率が低下する現象が生じることもあった。

【0039】

したがって、本発明の一実施例による全自動還元装置は、前記のような現象を改善するために着目され、以下、前記のような本発明の一実施例による全自動還元装置について、図面を参照して詳細に説明する。

【0040】

図2には本発明の一実施例による全自動還元装置の概略的なブロック図が示されている。図示されているように、前記全自動還元装置は、採取した試料を燃焼する試料燃焼部610と、試料燃焼部610から発生した燃焼ガスから不純物を1次的に除去する燃焼ガス分離部620とを含んでなる元素分析装置(Elemental Analyzer: EA)600と、元素分析装置600を通過したガスから二酸化炭素のみを捕集する二酸化炭素捕集器300と、二酸化炭素捕集器300により捕集した二酸化炭素を黒鉛に還元させる還元反応器400と、元素分析装置600、二酸化炭素捕集器300および還元反応器400を制御し、反応温度と圧力、水素ガスの混合比を調節し、反応過程を記録する制御部500と、を含んでなる。

【0041】

元素分析装置600は、試料燃焼部610と、燃焼ガス分離部620と、からなり、試料燃焼部610では、高純度のヘリウムキャリアガスが流れている900 程度に加熱された石英管にスズ箔(foil)で包んだ試料とともに高純度酸素を吹き込んで炭素年代測定に用いられる試料を燃焼させる。試料が燃焼する際には激しい発熱反応によって瞬間的に1500 まで温度が上昇する。試料燃焼部610から生成された燃焼ガスは、燃焼ガスに含まれた不純物を1次的に除去するために、試料燃焼部610と連結された燃焼ガス分離部620に供給される。燃焼ガス分離部620では、試料燃焼部610から供給された燃焼ガスから、ガスクロマトグラフィー法を用いて燃焼ガス内に含まれた不純物を除去して、1次的に二酸化炭素を分離する。燃焼ガス分離部620により分離した二酸化炭素には、キャリアガスであるヘリウムと燃焼のために注入された酸素を含み、窒素、水素などの微量の不純物が含まれており、これらヘリウム、酸素およびその他の微量の不純物を含む二酸化炭素ガスは、二酸化炭素捕集器300に移送される。

【0042】

二酸化炭素捕集器300は、元素分析装置600と連結されて、元素分析装置600から供給されるヘリウム、酸素およびその他の微量の不純物が含まれた二酸化炭素ガスから二酸化炭素のみを捕集するための装置である。

【0043】

図3には本発明の一実施例による二酸化炭素捕集器300の概略的な斜視図が示されており、図4には本発明の一実施例による二酸化炭素捕集器300の部分斜視図が示されており、図5には本発明の一実施例による二酸化炭素捕集器300の部分断面図が示されて

10

20

30

40

50

いる。

【0044】

図示されているように、二酸化炭素捕集器300は、二酸化炭素を固化する二酸化炭素トラップ330と、二酸化炭素トラップ330の温度を冷却する液体窒素容器340と、捕集した二酸化炭素を還元反応器に供給する第1弁310と、二酸化炭素から分離したヘリウム、酸素および窒素、水素などの微量の不純物を排出する第2弁320と、からなり、元素分析装置600(図2参照)を通過して供給された二酸化炭素を液体窒素容器340に浸漬された二酸化炭素トラップ330を通過させて固体状態にした後、気化温度差を用いてヘリウム、酸素およびその他の微量の残留ガスを除去することで、高純度の二酸化炭素を得る。この際、気化したヘリウム、酸素およびその他の残留ガスは、第2弁320を介して外部に排出する。二酸化炭素捕集器300で捕集した二酸化炭素は、黒鉛化反応のために第1弁310を介して還元反応器400に供給される。液体窒素容器340は、内周に充填される液体窒素の断熱のために二重管形態の石英からなり、二重管の内部は、真空Vに形成されることができる。液体窒素容器340に石英を適用する理由は、-200以下の温度を有する液体窒素を貯蔵しても変形および破損することなく、成形が容易であるためである。

10

【0045】

この際、液体窒素容器340には一定のレベルの液体窒素が收容されるように、液体窒素注入部341を介して液体窒素が液体窒素容器340に供給される。液体窒素容器340は、二酸化炭素トラップ330に対して相対的に昇降自在に構成される。したがって、液体窒素容器340は、選択的に二酸化炭素トラップ330を内部に收容させるかまたは離脱させることができる。一例として、液体窒素容器340の昇降によって二酸化炭素トラップ330が液体窒素容器340の内部に收容され、液体窒素容器340の下降によって二酸化炭素トラップ330が液体窒素容器340から離脱する。

20

【0046】

また、後述する還元反応の際には、二酸化炭素トラップ330が冷却槽440(図8および図9参照)に收容されるようにして、還元反応の際に発生する水を除去する。

【0047】

液体窒素注入部341から供給される液体窒素は、約-200の低温であるため高圧で供給され、高圧で供給される液体窒素の飛散を防止するための本実施例の全自動還元装置は、次のような構成を有する。液体窒素容器340内には飛散防止部材350が設けられることができる。飛散防止部材350は、液体窒素注入部341から供給される高圧の液体窒素の飛散を防止するための構成であり、多孔性素材が適用されることができ、一例として、スポンジ、または空隙が形成されるように複数本の原糸を引き揃えた糸巻きが適用されてもよい。

30

【0048】

多孔性素材は、液体窒素注入部341から排出された液体窒素をその内部の空隙に吸収しながら液体窒素容器340の内部に流出することから、液体窒素が液体窒素容器340に高圧で流入される際の衝撃を緩和して、液体窒素が液体窒素容器340の外部に飛んだり飛散することを効果的に抑制することができる。

40

【0049】

前記多孔性素材の空隙は1~4mmであってもよい。空隙が1mm未満の場合には液体窒素の供給がスムーズでなく、4mmを超える場合には液体窒素の飛散防止の効果が低下するためである。

【0050】

また、液体窒素容器340の冷気が二酸化炭素トラップ330の上端に伝達されることを防止するために、スクリーン360が設けられる。スクリーン360は、中央に嵌合孔が形成された板状であり、前記嵌合孔に二酸化炭素トラップ330が嵌められて固定されることができる。したがって、嵌合孔は、二酸化炭素トラップ330の直径と同じ直径を有するように構成される。スクリーン360は、二酸化炭素トラップ330が液体窒素容

50

器 340 に收容された際に、液体窒素容器 340 の開放面を密閉するように構成される。スクリーン 360 は、二酸化炭素トラップ 330 が複数個設けられた場合に、それぞれの二酸化炭素トラップ 330 にそれぞれ嵌められるように複数個設けられてもよい。複数個の二酸化炭素トラップ 330 に、複数個の嵌合孔を有する単数のスクリーンを適用する場合、それぞれの二酸化炭素トラップ 330 が嵌められる嵌合孔を正確に加工しなければならないため、製作が容易でなく、嵌合孔の間隔が正確に加工されなかった場合、嵌合孔に無理に嵌める（圧入する）ことになって、二酸化炭素トラップ 330 にスクリーン 360 の荷重が加えられ、二酸化炭素トラップ 330 が破損することがあるためである。スクリーン 360 は、通常のゴム材質が適用されてもよく、一例として、ウレタン材質が適用されてもよい。

10

【0051】

また、単数のスクリーンを適用する場合、スクリーン 360 の熱膨張によって二酸化炭素トラップ 330 に不要な荷重を加えることもあるためである。

【0052】

前記のようなスクリーン 360 は、液体窒素容器 340 の上昇による二酸化炭素トラップ 330 の收容の際に液体窒素容器 340 の上部開放面を密閉する。これにより、液体窒素容器 340 の内部の液体窒素が液体窒素容器 340 の外部に流出することを防止する効果がある。

【0053】

また、二酸化炭素捕集器 300 には、液体窒素容器 340 から発生する冷却ガスを外部に排出するための冷却ガス排出装置 370 がさらに設けられることができる。冷却ガス排出装置 370 は、通常の高スの循環のためのダクトとファンからなることができ、冷却ガス排出装置 370 により液体窒素容器 340 の周辺機器が冷却ガスによって冷却することを防止する。特に、冷却ガス排出装置 370 のダクトは、液体窒素注入部 341 に位置した飛散防止部材 350 の上側に配置されることができる。これは、液体窒素注入部 341 において液体窒素の飛散または流出が頻繁に起こる可能性があるためである。

20

【0054】

図 6 には本発明の一実施例による反応炉 410 の結合の際の還元反応器 400 の概略的な斜視図が示されており、図 7 には反応炉 410 の分離の際の還元反応器 400 の概略的な斜視図が示されており、図 8 には熱遮断カーテン 460 の開放の際の還元反応器 400 の概略的な斜視図が示されている。また、図 9 には還元反応器 400 の部分斜視図が示されている。

30

【0055】

図示されているように、還元反応器 400 は、反応に必要な熱を供給する反応炉 410 と、炭素還元反応が起こる反応容器 420 と、反応容器 420 と連結されて還元反応の際に発生する水を除去する二酸化炭素トラップ 330 と、二酸化炭素トラップ 330 の温度を -50 内外に冷却する冷却槽 440 と、還元反応器 400 の内部を真空状態に作り、内部の圧力を測定する圧力調節部 450 と、からなる。反応炉 410 上には、反応容器 420 の温度を測定するための熱電対 200 およびこれを固定する熱電対固定装置 100 が設けられ、熱電対 200 および熱電対固定装置 100 に関する構成については後述する。冷却槽 440 は、二酸化炭素トラップ 330 に対して相対的に昇下降自在に構成される。したがって、冷却槽 440 は、上述の液体窒素容器 340 と同様に、選択的に二酸化炭素トラップ 330 を内部に收容させるかまたは離脱させることができる。一例として、冷却槽 440 の昇降によって二酸化炭素トラップ 330 が冷却槽 440 の内部に收容され、冷却槽 440 の下降によって二酸化炭素トラップ 330 が冷却槽 440 から離脱する。

40

【0056】

すなわち、二酸化炭素の捕集の際には、二酸化炭素トラップ 330 が液体窒素容器 340 に收容され、還元反応の際には、液体窒素容器 340 と冷却槽 440 がスイッチングされて、二酸化炭素トラップ 330 が冷却槽 440 に收容されることができる。

【0057】

50

反応炉 410 は、炭素還元反応に必要な熱を供給するものであり、銀塊などのように熱伝導率に優れた金属材料からなる本体には、反応容器 420 が収容されることが出来る収容溝 411 が形成されており、反応炉 410 の特定の部分には、熱線（図示せず）が設けられている。反応容器 420 は、炭素還元反応が起こる空間であり、石英管が用いられる。

【0058】

この際、本発明において、反応炉 410 から発生する熱が二酸化炭素トラップ 330、冷却槽 440 および圧力調節部 450 に伝達されることを防止するために、熱遮断カーテン 460 が設けられることができる。熱遮断カーテン 460 は、反応炉 410 および反応容器 420 と、二酸化炭素トラップ 330、冷却槽 440 および圧力調節部 450 との間
10
に配置され、反応容器 420 が貫通されるように貫通溝が反応容器 420 の数だけ形成されることができる。また、熱遮断カーテン 460 は、開閉自在にヒンジ結合手段 461 により還元反応器 400 に結合することができる。熱遮断カーテン 460 を開閉式に構成して、二酸化炭素トラップ 330、冷却槽 440 および圧力調節部 450 のメンテナンスが容易になるように構成している。また、熱遮断カーテン 460 の内部空間に上述の冷却ガス排出装置 370 が配置され、液体窒素容器 340 から流出する低温の窒素ガスが熱遮断カーテン 460 の外部に流出しない。特に、冷却ガス排出装置 370 は、高温の反応容器 420 に影響を与えないようにすることを特徴とする。

【0059】

以下、図面を参照して、本発明の一実施例による熱電対固定装置 100 についてより詳細に説明する。
20

【0060】

図 10 には本発明の一実施例による熱電対固定装置 100 の斜視図が示されており、図 11 には熱電対固定装置 100 の分解斜視図が示されている。また、図 12 には熱電対固定装置 100 の回転部材 123 と固定部材 110 の締結過程を例示的に示す順序図が示されている。

【0061】

図 10 および図 11 に示すように、本発明の熱電対固定装置 100 は、固定部材 110 と、コネクタ 120 と、加圧部材 130 と、を含む。

【0062】

固定部材 110 は、上述の反応炉 410（図 8 参照）の外側面に付着され、外側方向に突出した突起 111 が対向するように設けられる。
30

【0063】

コネクタ 120 は、内側空間内に熱電対 200 が連結され、熱電対 200 が反応炉 410 の収容溝 411（図 9 参照）に水平方向に差し込まれて固定されるように固定部材 110 に締結される。

【0064】

より具体的に、コネクタ 120 は、熱電対固定部 122 と、回転部材 123 と、を含む。
40

【0065】

熱電対固定部 122 は、熱伝達率の高い金属からなり、一側面が開口されて中空を有する円筒状に形成され、内部中央には熱電対 200 が溶接により連結される。

【0066】

熱電対固定部 122 は、他端に熱電対素線 210 が連結されて、熱電対 200 から伝達される熱を熱電対素線 210 に伝達する媒介体の役割を行うとともに、熱電対 200 を固定する機能を行う。参考までに、熱電対素線 210 は、熱測定装置（図示せず）と連結されることができる。

【0067】

また、熱電対固定部 122 の外側面には締結溝 122a が形成されることが出来る。締結溝 122a は、回転部材 123 の突出部 123a と締結される。
50

【 0 0 6 8 】

回転部材 1 2 3 は、熱電対固定部 1 2 2 の所定の部分を包むように中空を有する円筒状に形成され、内側に熱電対固定部 1 2 2 の締結溝 1 2 2 a と締結される突出部 1 2 3 a が形成される。

【 0 0 6 9 】

また、回転部材 1 2 3 の外側面には、固定部材 1 1 0 の突起 1 1 1 が差し込まれて固定される絶縁溝 1 2 1 a が形成される。

【 0 0 7 0 】

より具体的に、絶縁溝 1 2 1 a は、回転部材 1 2 3 の外側面に「L」方向を有するように形成され、絶縁溝 1 2 1 a の両端のいずれか一つには突出部が差し込まれ、他の一つは、絶縁溝 1 2 1 a に差し込まれた突起 1 1 1 を固定するように形成される。

【 0 0 7 1 】

したがって、図 1 2 の (a) を参照すると、回転部材 1 2 3 は、突起 1 1 1 を差し込んだ後、回転して締結され、回転部材 1 2 3 は、「L」状パターンで回転して固定部材 1 1 0 と着脱する。

【 0 0 7 2 】

加圧部材 1 3 0 は、前記水平方向に熱電対 2 0 0 を加圧する機能を行い、より具体的に、支持板 1 3 1 と、弾性部材 1 3 2 と、を含む。

【 0 0 7 3 】

支持板 1 3 1 は、中央が突出した、「」状に形成され、突出した部分が弾性部材 1 3 2 内に差し込まれ、前記突出した部分の外側表面は弾性部材 1 3 2 の一端と溶接または締結部材により結合する。

【 0 0 7 4 】

弾性部材 1 3 2 は、高弾力ばねであってもよく、一端が前記突出した部分の外側表面と固定され、他端が熱電対固定部 1 2 2 と溶接または締結部材により結合する。

【 0 0 7 5 】

したがって、本発明の熱電対固定装置 1 0 0 は、反応炉 4 1 0 内に熱電対 2 0 0 を水平方向に安全に差し込み、反応炉 4 1 0 内に設けられた反応容器 4 2 0 (図 8 参照) の表面温度を正確に測定することができる。

【 0 0 7 6 】

また、既存の溶接またはボルトにより反応炉 4 1 0 に付着した方式ではなく、回転着脱方式により簡単かつ容易に熱電対を固定することができるという利点がある。

【 0 0 7 7 】

また、加圧部材を用いて測定対象物の表面に接する熱電対に可変加圧を提供することで、加圧が適用された熱電対に測定対象物の表面における互いに異なる温度を測定することができる。すなわち、弾性力の高い加圧部材を適用して、相対的に強い圧力で熱電対が測定対象物に接した際の表面温度を測定することができ、弾性力の低い加圧部材を適用して、相対的に弱い圧力で熱電対が測定対象物に接した際の表面温度を測定することができる。

【 0 0 7 8 】

本発明の上記実施例に限定して技術的思想を解釈してはならない。適用範囲が多様であることは言うまでもなく、請求の範囲で請求する本発明の要旨から逸脱することなく当業者の水準で様々な変形実施が可能である。したがって、かかる改良および変更は当業者にとって自明なことである限り、本発明の保護範囲に属することになる。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 9 】

1 0 0 熱電対固定装置

1 1 0 固定部材

10

20

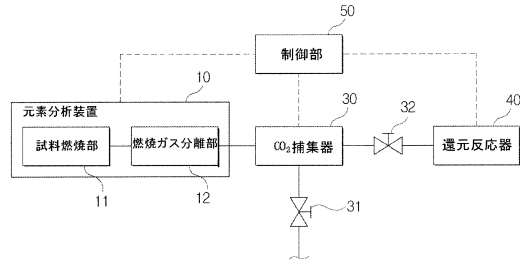
30

40

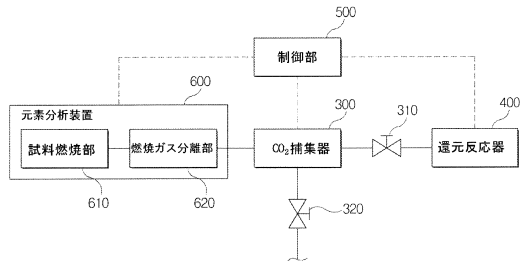
50

| | | |
|---------|-----------|----|
| 1 2 0 | コネクタ | |
| 1 2 2 | 熱電対固定部 | |
| 1 2 1 a | 絶縁孔 | |
| 1 2 2 a | 締結溝 | |
| 1 2 3 | 回転部材 | |
| 1 2 3 a | 突出部 | |
| 1 3 0 | 加圧部材 | |
| 1 3 1 | 支持板 | |
| 1 3 2 | 弾性部材 | |
| 2 0 0 | 熱電対 | 10 |
| 2 1 0 | 熱電対素線 | |
| 3 0 0 | 二酸化炭素捕集器 | |
| 3 1 0 | 第1弁 | |
| 3 2 0 | 第2弁 | |
| 3 3 0 | 二酸化炭素トラップ | |
| 3 4 0 | 液体窒素容器 | |
| 3 4 1 | 液体窒素注入部 | |
| 3 5 0 | 飛散防止部材 | |
| 3 6 0 | スクリーン | |
| 3 7 0 | 冷却ガス排出装置 | 20 |
| 4 0 0 | 還元反応器 | |
| 4 1 0 | 反応炉 | |
| 4 2 0 | 反応容器 | |
| 4 4 0 | 冷却槽 | |
| 4 5 0 | 圧力調節部 | |
| 4 6 0 | 熱遮断カーテン | |
| 5 0 0 | 制御部 | |
| 6 0 0 | 元素分析装置 | |
| 6 1 0 | 試料燃焼部 | |
| 6 2 0 | 燃焼ガス分離部 | 30 |

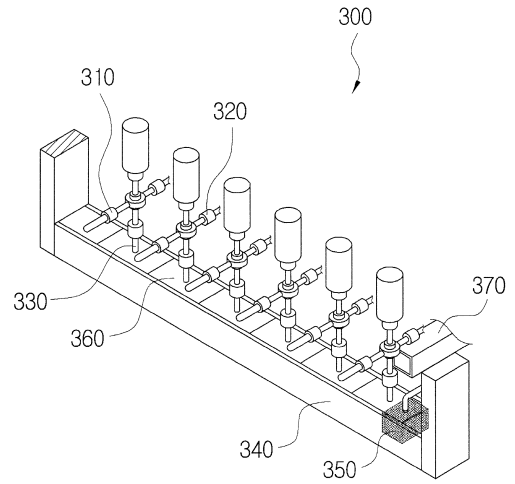
【図1】



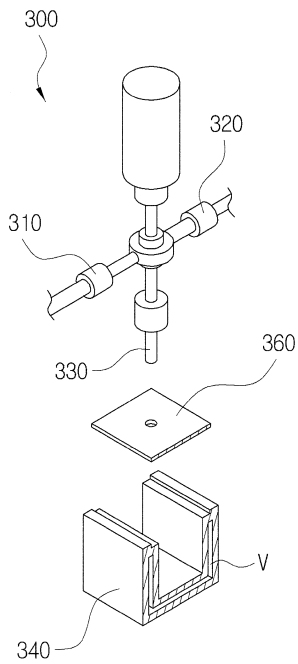
【図2】



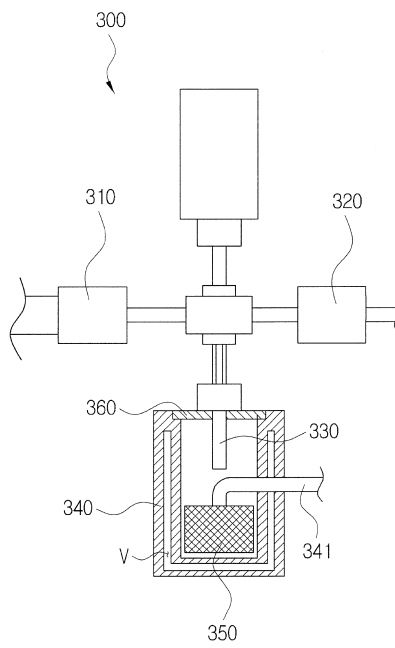
【図3】



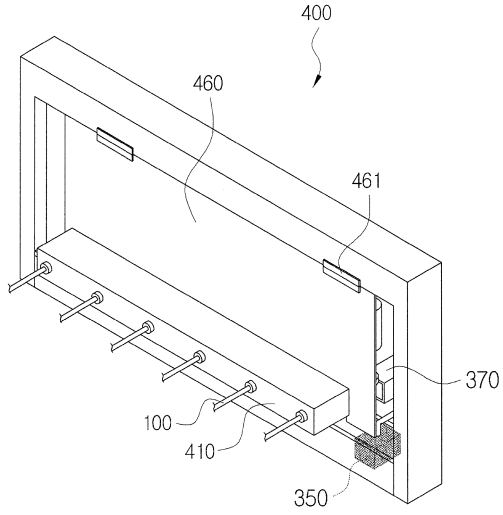
【図4】



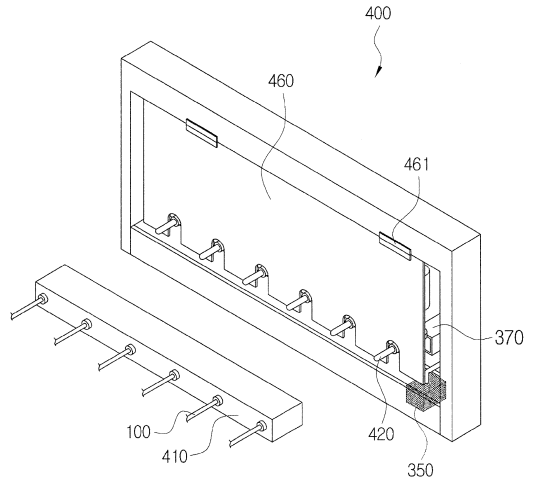
【図5】



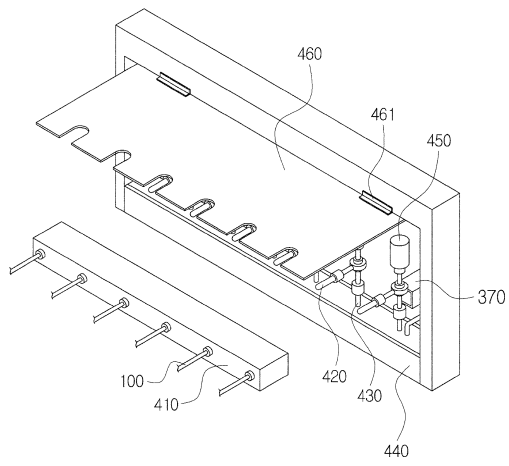
【図6】



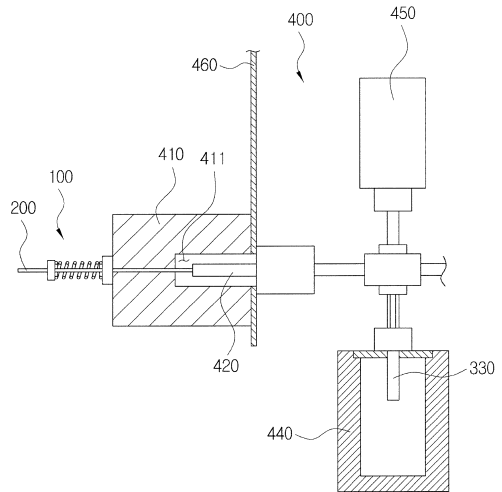
【図7】



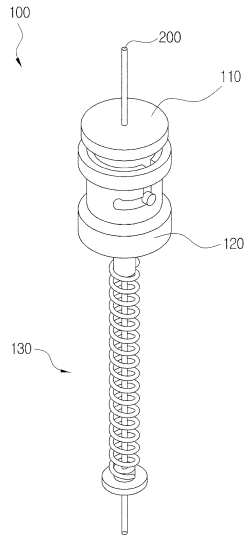
【図8】



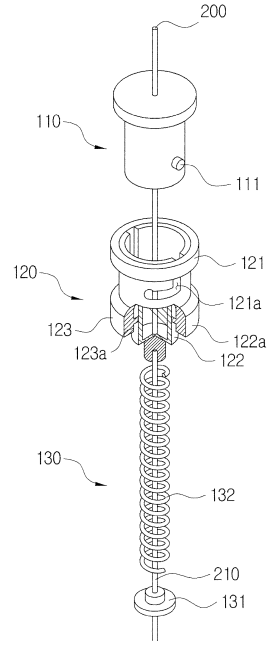
【図9】



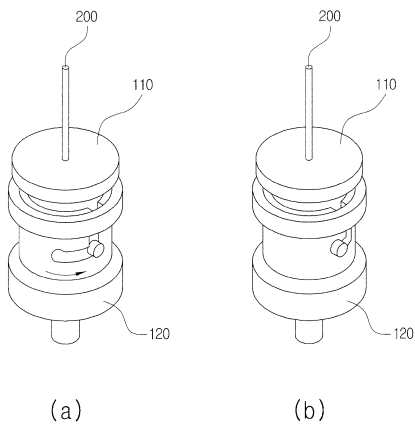
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 パク ジュン フン

大韓民国 305-707 デジョン, ユソン-ク, ガジェオン-ロ, 43, #103-1101

審査官 渡邊 吉喜

(56)参考文献 韓国登録特許第10-0998227(KR, B1)

特開平10-009452(JP, A)

特開2002-236057(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N1/00-1/44