



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월10일
(11) 등록번호 10-2143124
(24) 등록일자 2020년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/62 (2006.01) G01N 30/02 (2006.01)
G01N 30/72 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/622 (2013.01)
G01N 30/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0133532
(22) 출원일자 2016년10월14일
심사청구일자 2019년07월09일
(65) 공개번호 10-2017-0059383
(43) 공개일자 2017년05월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-227372 2015년11월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009210305 A
JP2002005915 A
JP2015165223 A
US20090026362 A1

(73) 특허권자
가부시키가이샤 히다치 하이테크 사이언스
일본국 도쿄도 미나토쿠 니시-심바시 1초메 24-14
(72) 발명자
아키야마 히데유키
일본국 도쿄도 미나토쿠 니시-심바시 1초메 24-14
가부시키가이샤 히다치 하이테크 사이언스 내
마루오카 간타로
일본국 도쿄도 미나토쿠 니시-심바시 1초메 24-14
가부시키가이샤 히다치 하이테크 사이언스 내
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 인치현

(54) 발명의 명칭 발생 가스 분석 장치의 교정 방법 및 발생 가스 분석 장치

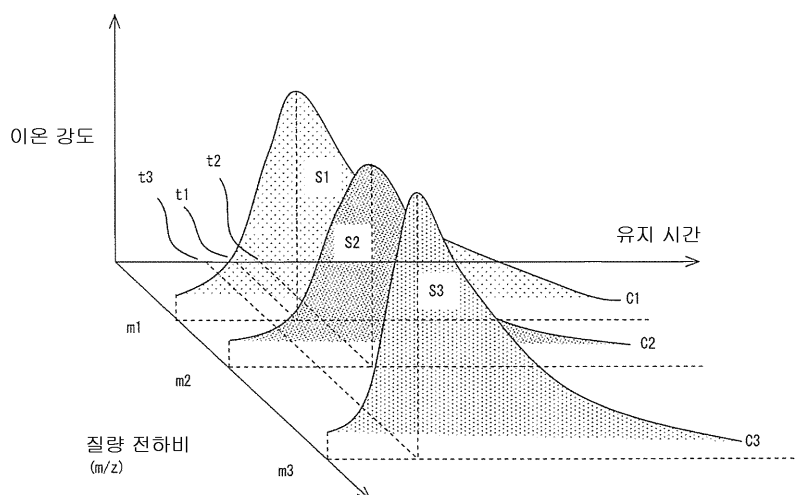
(57) 요약

(과제) 검출 감도의 기기 차나 일차 변동 등을 간편하게 보정하고, 측정 대상을 높은 정밀도로 정량할 수 있는 발생 가스 분석 장치의 교정 방법을 제공한다.

(해결 수단) 시료를 가열하여 가스 성분을 발생시키는 가열부와, 가스 성분을 이온화하여 이온을 생성하는 이온

(뒷면에 계속)

대표도 - 도6



원과, 이온을 질량 분석하여 가스 성분을 검출하는 질량 분석계를 구비한 발생 가스 분석 장치의 교정 방법에 있어서, 가스 성분을 측정 대상으로서 포함하는 표준 시료를 이용하여, (1) 표준 시료의 가스 성분에서 얻어진 질량 스펙트럼의 스펙트럼 위치를 교정하고, (2) 표준 시료의 가스 성분의 크로마토그램의 면적 S와 기준 면적 Ss로부터, 실제의 시료의 가스 성분의 크로마토그램의 면적을 측정할 때의 감도 보정 계수 $C_s=S_s/S$ 를 산출하고, (3) 크로마토그램의 최대 피크를 부여하는 시간 t와 기준 시간 t_s 로부터, 실제의 시료의 가스 성분을 측정할 때의 가열부 내의 시료의 가열 속도를 보정하는 가열 보정 계수 $H=t/t_s$ 를 산출한다.

(52) CPC특허분류

G01N 30/72 (2013.01)

G01N 2030/025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

시료를 가열하여 가스 성분을 발생시키는 가열부,

상기 가열부에서 생성한 상기 가스 성분을 이온화하여 이온을 생성하는 이온원과,

상기 이온을 질량 분석하여 상기 가스 성분을 검출하는 질량 분석계를 구비한 발생 가스 분석 장치의 교정 방법에 있어서,

상기 가스 성분을 측정 대상으로서 포함하는 표준 시료를 이용하여,

(1) 상기 표준 시료의 상기 가스 성분에 대해 얻어진 질량 스펙트럼의 질량 전하비 m/z 에 대응하는 스펙트럼 위치가 기준 스펙트럼 위치에 합치하도록 교정하고,

(2) 상기 (1)의 교정 후에, 상기 표준 시료의 상기 가스 성분에 대해 얻어진 유지 시간에 대한 강도를 나타내는 크로마토그램의 면적 S 와 기준 면적 S_s 로부터, 실제의 상기 시료의 상기 가스 성분의 크로마토그램의 면적 S_r 을 측정할 때의 감도 보정 계수 $C_s = S_s/S$ 를 산출하여, 이 감도 보정 계수 C_s 로 상기 면적 S_r 을 보정하며,

(3) 상기 크로마토그램의 최대 피크를 부여하는 시간 t 와 기준 시간 t_s 로부터, 실제의 상기 시료의 상기 가스 성분을 측정할 때의 상기 가열부 내의 상기 시료의 가열 속도 V_r 을 보정하는 가열 보정 계수 $H = t/t_s$ 를 산출하여, 이 가열 보정 계수 H 로 상기 가열 속도 V_r 을 보정하는 것을 특징으로 하는 발생 가스 분석 장치의 교정 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 측정 대상이 복수의 상기 가스 성분을 포함하고,

상기 가열 보정 계수 $H = \sum a_i \times t_i / t_{si}$ (단, i : 각 가스 성분 i 를 나타내는 자연수, a_i : 각 가스 성분 i 의 이미 알고 있는 가열 감도 계수, t_i : 각 가스 성분 i 의 크로마토그램의 최대 피크를 부여하는 시간, t_{si} : 각 가스 성분 i 의 크로마토그램의 최대 피크를 부여하는 기준 시간)을 산출하는, 발생 가스 분석 장치의 교정 방법.

청구항 3

시료를 가열하여 가스 성분을 발생시키는 가열부와,

상기 가열부에서 생성한 상기 가스 성분을 이온화하여 이온을 생성하는 이온원과,

상기 이온을 질량 분석하여 상기 가스 성분을 검출하는 질량 분석계를 구비한 발생 가스 분석 장치에 있어서,

상기 가스 성분을 측정 대상으로서 포함하는 표준 시료를 이용했을 때에,

(1) 상기 표준 시료의 상기 가스 성분에 대해 얻어진 질량 스펙트럼의 질량 전하비 m/z 에 대응하는 스펙트럼 위치가 기준 스펙트럼 위치에 합치하도록 교정하고,

(2) 상기 (1)의 교정 후에, 상기 표준 시료의 상기 가스 성분에 대해 얻어진 유지 시간에 대한 강도를 나타내는 크로마토그램의 면적 S 와 기준 면적 S_s 로부터, 실제의 상기 시료의 상기 가스 성분의 크로마토그램의 면적 S_r 을 측정할 때의 감도 보정 계수 $C_s = S_s/S$ 를 산출하여, 이 감도 보정 계수 C_s 로 상기 면적 S_r 을 보정하며,

(3) 상기 크로마토그램의 최대 피크를 부여하는 시간 t 와 기준 시간 t_s 로부터, 실제의 상기 시료의 상기 가스 성분을 측정할 때의 상기 가열부 내의 상기 시료의 가열 속도 V_r 을 보정하는 가열 보정 계수 $H = t/t_s$ 를, 모두 컴퓨터로 산출하여, 이 가열 보정 계수 H 로 상기 가열 속도 V_r 을 보정하는 교정 처리부를 더 갖는 것을 특징으로 하는 발생 가스 분석 장치.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 시료를 가열하여 발생한 가스 성분을 이온화하여 질량 분석하고, 시료의 동정(同定)이나 정량 등을 행하는 발생 가스 분석 장치의 교정 방법 및 발생 가스 분석 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 수지의 유연성을 확보하기 위해서, 수지중에는 프탈산에스테르 등의 가소제가 포함되어 있는데, 4종류의 프탈산에스테르에 대해서, 유럽 특정 유해 물질 규제(RoHS)에 의해 2019년 이후의 사용이 제한되게 되었다. 그 때문에, 수지중의 프탈산에스테르를 동정 및 정량하는 것이 필요하게 되었다.

[0003] 프탈산에스테르는 휘발성 성분이므로, 종래 공지의 발생 가스 분석(EGA; Evolved Gas Analysis)을 적용하여 분석할 수 있다. 이 발생 가스 분석은, 시료를 가열하여 발생한 가스 성분을, 가스 크로마토그래프나 질량 분석 등의 각종의 분석 장치로 분석하는 것이다.

[0004] 그런데, 질량 분석은 감도가 매우 높아서, 검출 정밀도가 뛰어나지만, 그 만큼 감도의 교정 등을 정확하게 행할 필요가 있다. 또, 질량 분석계는 범용 분석 기기이기 때문에, 측정 대상에 따라 감도 조정이나 교정을 사용자가 스스로 행해야 하며, 번잡한 작업을 필요로 한다.

[0005] 그래서, 표준 시료의 질량 스펙트럼으로부터 측정 대상의 질량 전하비 m/z (질량수)를 교정하는 기술(특허 문헌 1, 2)이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 특허 공개 2008-190898호 공보
(특허문헌 0002) 일본국 특허 공개 2005-106524호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 측정 대상인 가스 성분의 정량은, 도 9에 나타내는 바와 같이, 크로마토그램 C의 면적 S에 의거해 계산되기 때문에, 크로마토그램 C에 대해서도 교정이나 조정을 행할 필요가 있다. 크로마토그램 C의 면적 S은, 가스 성분을 이온화하는 이온원의 열화나 측정 온도 등의 영향을 받는다. 또, 크로마토그램의 형상(최대 피크를 부여하는 시간 t)은, 시료를 가열할 때의 가열 속도(승온 속도)의 영향을 받아, 크로마토그램의 형상이 C'로 바뀌면 시간 t' 로 변화하고, 크로마토그램 C'의 면적 S'도 변화해 버린다.

[0008] 상기 교정이나 조정 순서는, 측정 기기의 취급 설명서에 따라서 행하는 것이 가능하지만, 일반적인 교정 순서는 반드시 개개의 측정 대상 물질의 분석에 대해 최적화되어 있다고는 할 수 없고, 개개의 측정 대상 물질에 따라 추가의 보정이나 조정이 필요해지는 경우가 있다. 이 보정이나 조정에는 전문적인 지식이나 경험, 적절한 표준 물질이 필요하며, 작업이 번잡해져 작업 효율의 저하를 초래한다.

[0009] 그래서, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것이며, 검출 감도의 기기 차나 일차(日差) 변동 등을 간편하게, 보정하고, 측정 대상을 높은 정밀도로 정량할 수 있는 발생 가스 분석 장치의 교정 방법 및 발생 가스 분석 장치의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 발생 가스 분석 장치의 교정 방법은, 시료를 가열하여 가스 성분을 발생시키는 가열부와, 상기 가열부에서 생성한 상기 가스 성분을 이온화하여 이온을 생성하는 이온원과, 상기 이온을 질량 분석하여 상기 가스 성분을 검출하는 질량 분석계를 구비한 발생 가스 분석 장치의 교정 방법에 있어서, 상기 가스 성분을 측정 대상으로서 포함하는 표준 시료를 이용하여, (1) 상기 표준 시료의 상기 가스 성분 에 대해 얻어진 질량 스펙트럼의 질량 전하비 m/z 에 대응하는 스펙트럼 위치가 기준 스펙트럼 위치에 합치하도록 교정하고, (2) 상기 (1)의 교정 후에, 상기 표준 시료의 상기 가스 성분에 대해 얻어진 유지 시간에 대한 강

도를 나타내는 크로마토그램의 면적 S 와 기준 면적 S_s 로부터, 실제의 상기 시료의 상기 가스 성분의 크로마토그램의 면적을 측정할 때의 감도 보정 계수 $C_s=S_s/S$ 를 산출하고, (3) 상기 크로마토그램의 최대 피크를 부여하는 시간 t 와 기준 시간 t_s 로부터, 실제의 상기 시료의 상기 가스 성분을 측정할 때의 상기 가열부 내의 상기 시료의 가열 속도를 보정하는 가열 보정 계수 $H=t/t_s$ 를 산출하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 이 발생 가스 분석 장치의 교정 방법에 의하면, 우선 상기 (1)에 의해, 각 가스 성분의 질량 스펙트럼의 스펙트럼 위치의 검출 감도의 기기 차나 일차 변동 등을 교정하므로, (2), (3)의 각 가스 성분의 크로마토그램을 정밀하게 얻을 수 있다.

[0012] 다음에, 크로마토그램의 면적은, 가스 성분을 이온화하는 이온원의 열화나 측정 온도 등의 영향을 받으므로, (2)에 의한 교정이 필요해진다. 그래서, (2)에 의해, 실제의 가스 성분의 크로마토그램의 면적을 감도 보정 계수 C_s 로 보정하고, 이 면적으로부터 가스 성분의 정확한 정량을 행할 수 있다.

[0013] 다음에, 시료를 가열할 때의 가열 속도(승온 속도)가 변화하면, 크로마토그램의 형상(최대 피크를 부여하는 시간 t)이 변화하고, 크로마토그램의 면적도 변화해 버리므로, (3)에 의한 교정이 필요해진다. 그래서, (2)에 의해, 가열부의 가열 조건을 가열 보정 계수 H 로 적절히 조정하여 측정함으로써, 정확한 크로마토그램이 얻어지고, (2)에 의한 보정과 함께, 가스 성분의 보다 정확한 정량을 행할 수 있다.

[0014] 이들 (2)~(3)의 교정을, 실제의 시료를 측정하기 전에, 1개의 표준 시료를 1회 측정하여 행함으로써, 측정 대상을 높은 정밀도로 정량할 수 있고, 기기 차나 일차 변동을 억제하여 높은 재현성으로 정량 가능해진다.

[0015] 상기 측정 대상이 복수의 상기 가스 성분을 포함하는 경우에는, 상기 가열 보정 계수 $H=\sum a_i \times t_i/t_{si}$ (단, i : 각 가스 성분 i 를 나타내는 자연수, a_i : 각 가스 성분 i 의 이미 알고 있는 가열 감도 계수, t_i : 각 가스 성분 i 의 크로마토그램의 최대 피크를 부여하는 시간, t_{si} : 각 가스 성분 i 의 크로마토그램의 최대 피크를 부여하는 기준 시간)를 산출해도 된다.

[0016] 이 발생 가스 분석 장치의 교정 방법에 의하면, 측정 대상이 복수의 상기 가스 성분을 포함하는 경우에도, 가스 성분의 정확한 정량을 행할 수 있다.

[0017] 본 발명의 발생 가스 분석 장치는, 시료를 가열하여 가스 성분을 발생시키는 가열부와, 상기 가열부에서 생성한 상기 가스 성분을 이온화하여 이온을 생성하는 이온원과, 상기 이온을 질량 분석하여 상기 가스 성분을 검출하는 질량 분석계를 구비한 발생 가스 분석 장치에 있어서, 상기 가스 성분을 측정 대상으로서 포함하는 표준 시료를 이용했을 때에, (1) 상기 표준 시료의 상기 가스 성분에 대해 얻어진 질량 스펙트럼의 질량 전하비 m/z 에 대응하는 스펙트럼 위치가 기준 스펙트럼 위치에 합치하도록 교정하고, (2) 상기 (1)의 교정 후에, 상기 표준 시료의 상기 가스 성분에 대해 얻어진 유지 시간에 대한 강도를 나타내는 크로마토그램의 면적 S 와 기준 면적 S_s 로부터, 실제의 상기 시료의 상기 가스 성분의 크로마토그램의 면적을 측정할 때의 감도 보정 계수 $C_s=S_s/S$ 를 산출하고, (3) 상기 크로마토그램의 최대 피크를 부여하는 시간 t 와 기준 시간 t_s 로부터, 실제의 상기 시료의 상기 가스 성분을 측정할 때의 상기 가열부 내의 상기 시료의 가열 속도를 보정하는 가열 보정 계수 $H=t/t_s$ 를, 모두 컴퓨터로 산출하는 교정 처리부를 더 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 의하면, 발생 가스 분석 장치의 검출 감도의 기기 차나 일차 변동 등을 간편하게 보정하고, 측정 대상을 높은 정밀도로 정량할 수 있다. 또, 측정 대상 물질에 적합한 장치의 교정이나 조정을, 전문적인 지식이 나 경험이 없어도 행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 실시형태에 따른 발생 가스 분석 장치의 구성을 나타내는 사시도이다.

도 2는 가스 발생부의 구성을 나타내는 사시도이다.

도 3은 가스 발생부의 구성을 나타내는 종단면도이다.

도 4는 가스 발생부의 구성을 나타내는 횡단면도이다.

도 5는 발생 가스 분석 장치에 의한 가스 성분의 분석 동작을 나타내는 블록도이다.

도 6은 본 발명의 실시형태에 따른 발생 가스 분석 장치의 교정 방법을 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시형태에 따른 발생 가스 분석 장치의 교정 방법을 나타내는 다른 도면이다.

도 8은 가열 보정 계수 H에 의해, 가열로 내의 시료의 가열 속도를 보정하는 일례를 나타내는 도면이다.

도 9는 시료의 가열 속도의 영향에 의해, 질량 분석에 있어서의 크로마토그램의 형상의 변화를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서, 도면을 참조하여 설명한다. 도 1은 본 발명의 실시형태에 따른 발생 가스 분석 장치(200)의 구성을 나타내는 사시도이며, 도 2는 가스 발생부(100)의 구성을 나타내는 사시도, 도 3은 가스 발생부(100)의 구성을 나타내는 축심(0)을 따르는 종단면도, 도 4는 가스 발생부(100)의 구성을 나타내는 축심(0)을 따르는 횡단면도이다.
- [0021] 발생 가스 분석 장치(200)는, 하우징이 되는 본체부(202)와, 본체부(202)의 정면에 부착된 상자형의 가스 발생부 부착부(204)와, 전체를 제어하는 컴퓨터(제어부)(210)를 구비한다. 컴퓨터(210)는, 데이터 처리를 행하는 CPU와, 컴퓨터 프로그램이나 데이터를 기억하는 기억부와, 모니터와, 키보드 등의 입력부 등을 갖는다. 컴퓨터(210)가 특허 청구범위의 「교정 처리부」에 상당한다.
- [0022] 가스 발생부 부착부(204)의 내부에는, 원통형상의 가열로(가열부)(10)와, 시료 홀더(20)와, 냉각부(30)와, 가스를 분기시키는 스플리터(40)와, 이온원(50)이 어셈블리로서 1개로 된 가스 발생부(100)가 수용되어 있다. 또, 본체부(202)의 내부에는, 시료를 가열하여 발생한 가스 성분을 분석하는 질량 분석계(검출 수단)(110)가 수용되어 있다.
- [0023] 또한, 가스 발생부 부착부(204)의 상면으로부터 앞면을 향해 개구(204h)가 설치되고, 시료 홀더(20)를 가열로(10) 외측의 배출 위치(후술)로 이동시키면 개구(204h)에 위치하므로, 개구(204h)로부터 시료 홀더(20)에 시료를 출입 가능하게 되어 있다. 또, 가스 발생부 부착부(204)의 앞면에는, 슬릿(204s)이 설치되고, 슬릿(204s)으로부터 외부에 노출되는 개폐 핸들(22H)을 좌우로 움직임으로써, 시료 홀더(20)를 가열로(10)의 내외로 이동시켜 상술한 배출 위치에 세트하고, 시료를 출입하게 되어 있다.
- [0024] 또한, 예를 들면 컴퓨터(210)로 제어되는 스테핑 모터 등에 의해, 이동 레일(204L)(후술) 상에서 시료 홀더(20)가 이동되면, 시료 홀더(20)를 가열로(10)의 내외로 이동시키는 기능을 자동화할 수 있다.
- [0025] 다음에, 도 2~도 5를 참조해, 가스 발생부(100)의 각 부분의 구성에 대해서 설명한다.
- [0026] 우선, 가열로(10)는, 가스 발생부 부착부(204)의 부착판(204a)에 축심(0)을 수평하게 하여 부착되고, 축심(0)을 중심으로 개구하는 대략 원통형상을 이루는 가열실(12)과, 가열 블록(14)과, 보온 자켓(16)을 갖는다.
- [0027] 가열실(12)의 외주에 가열 블록(14)이 배치되고, 가열 블록(14)의 외주에 보온 자켓(16)이 배치되어 있다. 가열 블록(14)은 알루미늄으로 이루어지고, 축심(0)을 따라서 가열로(10)의 외부로 연장되는 한 쌍의 히터(14a)(도 4 참조)에 의해 통전 가열된다.
- [0028] 또한, 부착판(204a)은, 축심(0)에 수직인 방향으로 연장되어 있고, 스플리터(40) 및 이온원(50)은, 가열로(10)에 부착되어 있다. 또한, 이온원(50)은, 가스 발생부 부착부(204)의 상하로 연장되는 지주(204b)에 지지되고 있다.
- [0029] 가열로(10) 중 개구측과 반대측(도 3의 우측)에는 스플리터(40)가 접속되어 있다. 또, 가열로(10)의 하측에는 캐리어 가스 보호관(18)이 접속되고, 캐리어 가스 보호관(18)의 내부에는, 가열실(12)의 하면에 연통하여 캐리어 가스 C를 가열실(12)에 도입하는 캐리어 가스 유로(18f)가 수용되어 있다.
- [0030] 그리고, 상세하게는 후술하는데, 가열실(12) 중 개구측과 반대측(도 3의 우측)의 단면에 가스 유로(41)가 연통하고, 가열로(10)(가열실(12))에서 생성한 가스 성분(G)과, 캐리어 가스(C)의 혼합 가스(M)가 가스 유로(41)를 흐르게 되어 있다.
- [0031] 시료 홀더(20)는, 가스 발생부 부착부(204)의 내부 상면에 부착된 이동 레일(204L) 상을 이동하는 스테이지(22)와, 스테이지(22) 상에 부착되어 상하로 연장되는 브래킷(24c)과, 브래킷(24c)의 앞면(도 3의 좌측)에 부착된 단열재(24b, 26)와, 브래킷(24c)으로부터 가열실(12)측에 축심(0)방향으로 연장되는 시료 유지부(24a)와, 시료 유지부(24a)의 바로 아래에 매설되는 히터(27)와, 히터(27)의 바로 위에서 시료 유지부(24a)의 상면에 배치되어 시료를 수용하는 시료 플레이트(28)를 갖는다.

- [0032] 여기서, 이동 레일(204L)은 축심(0)방향(도 3의 좌우 방향)으로 연장되고, 시료 홀더(20)는 스테이지(22)마다, 축심(0)방향으로 진퇴하게 되어 있다. 또, 개폐 핸들(22H)은, 축심(0)방향에 수직인 방향으로 연장되면서 스테이지(22)에 부착되어 있다.
- [0033] 또한, 브래킷(24c)은 상부가 반원형을 이루는 직사각형을 이루고, 단열재(24b)는 대략 원통형상을 이루어 브래킷(24c) 상부의 앞면에 장착되고(도 2 참조), 단열재(24b)를 관통하여 히터(27)의 전극(27a)이 외부로 취출되어 있다. 단열재(26)는 대략 직사각 형상을 이루어, 단열재(24b)보다 하방에서 브래킷(24c)의 앞면에 장착된다. 또, 브래킷(24c)의 하방에는 단열재(26)가 장착되지 않고 브래킷(24c)의 앞면이 노출되고, 접촉면(24f)을 형성하고 있다.
- [0034] 브래킷(24c)은 가열실(12)보다 약간 대경을 이루어 가열실(12)을 기밀하게 폐색하고, 시료 유지부(24a)가 가열실(12)의 내부에 수용된다.
- [0035] 그리고, 가열실(12)의 내부의 시료 플레이트(28)에 올려놓아진 시료가 가열로(10) 내에서 가열되어, 가스 성분(G)이 생성된다.
- [0036] 냉각부(30)는, 시료 홀더(20)의 열전도 블록(26)에 대향하도록 하여 가열로(10)의 외측(도 3의 가열로(10)의 좌측)에 배치되어 있다. 냉각부(30)는, 대략 직사각형으로 오목부(32r)를 갖는 냉각 블록(32)과, 냉각 블록(32)의 하면에 접촉하는 냉각핀(34)과, 냉각핀(34)의 하면에 접촉되어 냉각핀(34)에 공기를 맞게 하는 공랭팬(36)을 구비한다.
- [0037] 그리고, 시료 홀더(20)가 이동 레일(204L) 상을 축심(0)방향으로 도 3의 좌측으로 이동하여 가열로(10)의 밖으로 배출되면, 브래킷(24c)의 접촉면(24f)이 냉각 블록(32)의 오목부(32r)에 수용되면서 접촉하고, 냉각 블록(32)을 통해 브래킷(24c)의 열이 빼앗겨, 시료 홀더(20)(특히 시료 유지부(24a))를 냉각하도록 되어 있다.
- [0038] 또한, 본 실시형태에서는, 시료 홀더(20)(브래킷(24c)을 포함한다) 및 냉각 블록(32)은 모두 알루미늄으로 이루어진다.
- [0039] 도 3, 도 4에 나타내는 바와 같이, 스플리터(40)는, 가열실(12)과 연통하는 상술한 가스 유로(41)와, 가스 유로(41)에 연통하면서 외부에 개방된 분기로(42)와, 분기로(42)의 출측에 접속되어 분기로(42)로부터의 혼합 가스(M)의 외부로의 배출 유량을 조정하는 매스 플로우 컨트롤러(배출 유량 조정 기구)(42a)와, 자신의 내부에 가스 유로(41)가 개구되는 하우징부(43)와, 하우징부(43)를 둘러싸는 보온부(44)를 구비하고 있다.
- [0040] 도 4에 나타내는 바와 같이, 상면에서 보았을 때, 가스 유로(41)는, 가열실(12)과 연통하여 축심(0)방향으로 연장된 후, 축심(0)방향에 수직으로 구부러지고, 또한 축심(0)방향으로 구부러져 종단부(41e)에 이르는 크랭크형상을 이루고 있다. 또, 가스 유로(41) 중 축심(0)방향에 수직으로 연장되는 부위의 중앙 부근은 확장하여 분기실(41M)을 형성하고 있다. 분기실(41M)은 하우징부(43)의 상면까지 연장되고, 분기실(41M)보다 약간 소경의 분기로(42)가 끼워맞춰져 있다.
- [0041] 가스 유로(41)는, 가열실(12)과 연통하여 축심(0)방향으로 연장되어 종단부(41e)에 이르는 직선형이어도 되고, 가열실(12)이나 이온원(50)의 위치 관계에 따라서, 다양한 곡선이나 축심(0)과 각도를 갖는 선형 등이어도 된다.
- [0042] 또한, 본 실시형태에서는, 가스 유로(41)는 직경 약 2mm, 분기실(41M) 및 분기로(42)는 직경 약 6mm로 되어 있다. 그리고, 가스 유로(41)를 종단부(41e)까지 흐르는 유량과, 분기로(42)로 분기되는 유량의 비(스플리트비)는 각 유로 저항으로 정해져 있고, 분기로(42)에 보다 많은 혼합 가스(M)를 유출 가능하게 되어 있다. 그리고, 이 스플리트비는 매스 플로우 컨트롤러(42a)의 개도를 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0043] 도 3, 도 4에 나타내는 바와 같이, 이온원(50)은, 하우징부(53)와, 하우징부(53)를 둘러싸는 보온부(54)와, 방전침(56)과, 방전침(56)을 유지하는 스테이(55)를 갖는다. 하우징부(53)는 판형상을 이루고, 그 판면이 축심(0)방향을 따름과 더불어, 중앙에 소구멍(53C)이 관통하고 있다. 그리고, 가스 유로(41)의 종단부(41e)가 하우징부(53)의 내부를 지나 소구멍(53C)의 측벽에 면하고 있다. 한편, 방전침(56)은 축심(0)방향에 수직으로 연장되어 소구멍(53C)에 면하고 있다.
- [0044] 그리고, 종단부(41e)로부터 소구멍(53C) 부근에 도입된 혼합 가스(M) 중, 가스 성분(G)이 방전침(56)에 의해서 이온화된다.
- [0045] 이온원(50)은 공지의 장치이며, 본 실시형태에서는, 대기압 화학 이온화(APCI) 타입을 채용하고 있다. APCI는

가스 성분(G)의 프래그먼트를 일으키기 어려워, 프래그먼트 피크가 발생하지 않기 때문에, 크로마토그래프 등으로 분리하지 않고도 측정 대상을 검출할 수 있으므로 바람직하다.

[0046] 이온원(50)에서 이온화된 가스 성분(G)은, 캐리어 가스(C)와 함께 질량 분석계(110)에 도입되어 분석된다.

[0047] 또한, 이온원(50)은, 보온부(54)의 내부에 수용되어 있다.

[0048] 도 5는, 발생 가스 분석 장치(200)에 의한 가스 성분의 분석 동작을 나타내는 블록도이다.

[0049] 시료 S는 가열로(10)의 가열실(12) 내에서 가열되어, 가스 성분(G)이 생성된다. 가열로(10)의 가열 상태(승온 속도, 최고 도달 온도 등)는, 컴퓨터(210)의 가열 제어부(212)에 의해서 제어된다.

[0050] 가스 성분(G)은, 가열실(12)에 도입된 캐리어 가스(C)와 혼합되어 혼합 가스(M)가 되고, 스플리터(40)에 도입된다. 컴퓨터(210)의 검출 신호 판정부(214)는, 질량 분석계(110)의 검출기(118)(후술)로부터 검출 신호를 수신한다.

[0051] 유량 제어부(216)는, 검출 신호 판정부(214)로부터 수신한 검출 신호의 피크 강도가 역치의 범위 밖인지 아닌지를 판정한다. 그리고, 범위 밖인 경우, 유량 제어부(216)는, 매스 플로우 컨트롤러(42a)의 개도를 제어함으로써, 스플리터(40) 내에서 분기로(42)로부터 외부로 배출되는 혼합 가스(M)의 유량, 나아가서는 가스 유로(41)로부터 이온원(50)에 도입되는 혼합 가스(M)의 유량을 조정해, 질량 분석계(110)의 검출 정밀도를 최적으로 유지한다.

[0052] 질량 분석계(110)는, 이온원(50)에서 이온화된 가스 성분(G)을 도입하는 제1 세공(111)과, 제1 세공(111)에 이어서 가스 성분(G)이 순서대로 흐르는 제2 세공(112), 이온 가이드(114), 4중극 매스 필터(116)와, 4중극 매스 필터(116)로부터 나온 가스 성분(G)을 검출하는 검출기(118)를 구비한다.

[0053] 4중극 매스 필터(116)는, 인가하는 고주파 전압을 변화시킴으로써, 질량 주사 가능하며, 4중극 전기장을 생성하고, 이 전기장 내에서 이온을 진동 운동시킴으로써 이온을 검출한다. 4중극 매스 필터(116)는, 특정의 질량 범위에 있는 가스 성분(G)만을 통과시키는 질량 분리기를 이루므로, 검출기(118)로 가스 성분(G)의 동정 및 정량을 행할 수 있다.

[0054] 또한, 측정 대상인 가스 성분이 갖는 특정의 질량 전하비(m/z)의 이온만을 검출하는 선택 이온 검출(SIM) 모드를 이용하면, 어느 범위의 질량 전하비의 이온을 검출하는 전이온 검출(스캔) 모드에 비해, 측정 대상인 가스 성분의 검출 정밀도가 향상되므로 바람직하다.

[0055] 다음에, 도 6을 참조해, 본 발명의 실시형태에 따른 발생 가스 분석 장치의 교정 방법에 대해서 설명한다.

[0056] 우선, 가스 성분을 측정 대상으로서 포함하는 표준 시료를 준비한다. 본 실시형태에서는, 측정 대상이 복수의 가스 성분을 포함하고, 표준 시료는 이들 복수의 가스 성분(예를 들면, RoHS 규제 대상인 DEHP, DBP, BBP, DIBP의 4성분의 프탈산에스테르)을 포함한다. 표준 시료에 포함되는 각 가스 성분의 함유율은 한정되지 않지만, 실제의 측정 대상인 가스 성분(예를 들면, DEHP, DBP, BBP, DIBP)의 4성분의 RoHS 규제치는 1000ppm으로 동일하기 때문에, 4성분의 함유율을 동일한 자리수로 정렬하면 바람직하다) 된다. 또한, 함유율은, (가스 성분의 질량)/(시료 전체의 질량)이다.

[0057] 그리고, 이하의 순번으로 교정을 행한다.

[0058] (1) 표준 시료의 각 가스 성분(예를 들면, DEHP, DBP, BBP, DIBP)에 대해 얻어진 질량 스펙트럼의 질량 전하비 m/z 에 대응하는 스펙트럼 위치가 기준 스펙트럼 위치에 합치하도록 교정한다. 예를 들면, 도 6에서는, 3개의 가스 성분 1, 2, 3에 대해 각각 얻어진 질량 스펙트럼의 각 스펙트럼 위치가, 기준 스펙트럼 위치 m_1 , m_2 , m_3 의 허용 범위 2L 내에 들어가도록, 질량 분석계(110)(4중극 매스 필터(116))의 설정(예를 들면, 고주파 전압)을 조정한다.

[0059] 또한, 도 7에 나타내는 바와 같이, 허용 범위 2L이란, 각 기준 스펙트럼 위치 m_1 , m_2 , m_3 를 중심으로 하여 $\pm L$ 의 범위이며, 이들 허용 범위 2L 내에, 각각 표준 시료의 각 가스 성분의 스펙트럼 위치가 들어가 있으면 된다. 이것은, 본 실시형태에서는, 표준 시료에 포함되는 각 가스 성분의 종류가 미리 정해져 있기 때문에, 측정 대상이 한정되어 있지 않은 범용 분석과 같이, 복수 성분의 기준 스펙트럼 위치와의 오차가 최소가 되는 피팅을 하지 않아도 충분하기 때문이다. 단, 각 스펙트럼 위치를 기준 스펙트럼 위치에 합치하는 방법은 상기로 한정되지 않고, 이와 같은 피팅 등을 물론 해도 된다.

[0060] 이와 같이 하여, 각 가스 성분의 질량 스펙트럼의 스펙트럼 위치의 검출 감도의 기기 차나 일차 변동 등을 교정

하므로, 이하의 (2), (3)의 각 가스 성분의 크로마토그램을 정밀하게 얻을 수 있다.

- [0061] (2) (1)의 교정 후에, 표준 시료의 가스 성분내에 대해 얻어진 유지 시간에 대한 강도(이온 강도)를 나타내는 크로마토그램의 면적 S 와 기준 면적 S_s 로부터, 감도 보정 계수 $C_s=S_s/S$ 를 산출한다. C_s 는, 그 후에 실제의 시료의 가스 성분의 크로마토그램의 면적을 측정할 때의 보정 계수가 된다. 크로마토그램의 면적 S 는, 가스 성분을 이온화하는 이온원의 열화나 측정 온도 등의 영향을 받으므로, (2)에 의한 교정이 필요해진다.
- [0062] 예를 들면, 도 6에서는, 3개의 가스 성분 1, 2, 3에 대해 각각 크로마토그램 C_1 , C_2 , C_3 이 얻어지므로, 컴퓨터(210)의 CPU에서, 각 크로마토그램 C_1 , C_2 , C_3 의 면적 S_1 , S_2 , S_3 을 구한다. 한편, 각 가스 성분 C_1 , C_2 , C_3 에 대해, 각각 기준 면적 S_{s1} , S_{s2} , S_{s3} 이 컴퓨터(210)의 기억부에 기억되어 있다. 따라서, CPU는, 각 가스 성분 C_1 , C_2 , C_3 마다 C_s (예를 들면, 가스 성분 C_1 의 경우, $C_{s1}=S_{s1}/S_1$)를 산출해, 실제의 가스 성분 C_1 의 크로마토그램의 면적에 C_{s1} 을 곱한 값을 면적으로 간주한다. 이 면적으로부터 가스 성분 C_1 의 정확한 정량을 행할 수 있다.
- [0063] (3) 상기 크로마토그램 C_1 , C_2 , C_3 의 최대 피크를 부여하는 시간 t 와, 기준 시간 t_s 로부터, 가열로(10) 내(실제로는, 온도를 모니터하고 있는 시료 플레이트(28) 상)의 시료의 가열 속도를 보정하는 가열 보정 계수 $H=t/t_s$ 를 산출한다. H 는, 그 후에 실제의 시료의 가스 성분을 측정할 때의 가열로(10) 내의 시료의 가열 속도를 조정하는 것이다. 시료를 가열할 때의 가열 속도(승온 속도)가 변화하면, 크로마토그램의 형상(최대 피크를 부여하는 시간 t)이 변화해, 크로마토그램의 면적도 변화해 버리므로, (3)에 의한 교정이 필요하다.
- [0064] 예를 들면, 도 6에서는, 각 크로마토그램 C_1 , C_2 , C_3 에 대해, CPU에서, 각각 시간 t_1 , t_2 , t_3 을 구한다. 한편, 각 가스 성분 C_1 , C_2 , C_3 에 대해, 각각 기준 시간 t_{s1} , t_{s2} , t_{s3} 이 컴퓨터(210)의 기억부에 기억되어 있다. 따라서, CPU는, 각 가스 성분 C_1 , C_2 , C_3 마다 $H=t/t_s$ 를 산출한다.
- [0065] H 에 의해 가열로(10)의 가열 조건을 적절하게 조정하여 실제의 시료의 가스 성분 C_1 을 측정함으로써, 정확한 크로마토그램을 얻을 수 있다. 그리고, 이 크로마토그램의 면적에 대해, (2)에 의해 정한 가스 성분 C_1 의 감도 보정 계수 C_{s1} 을 곱한 값을 실제의 면적치로 함으로써, 가스 성분 C_1 의 보다 정확한 정량을 행할 수 있다. 이에 의해, 발생 가스 분석 장치(200)의 가열로(10)나 히터(27)의 가열 능력, 측정 온도, 검출 감도의 기기 차나 일차 변동 등을, 표준 시료를 이용함으로써 간편하게 보정하고, 측정 정밀도(특히 크로마토그램의 면적)를 향상시킬 수 있다.
- [0066] 또한, 실제로는 가열로(10) 내에 있어서, 가열로(10) 자신의 온도는 히터(14a)로 소정 온도로 일률적으로 유지되고, 시료 플레이트(28) 바로 아래의 히터(27)의 저항에 의해 시료 온도를 모니터하고 있고, 모니터한 시료 온도에 따라 시료의 가열 속도를 조정하는 것은 히터(27)이다. 따라서, 「가열로 내의 시료의 가열 속도를 보정한다」라는 것은, 적어도 시료 온도에 따라 가열 상태를 변동시키는 부위(본 예에서는 히터(27))의 가열 속도를 보정하는 것을 말한다.
- [0067] 여기서, 측정 대상이 복수의 가스 성분을 포함하는 경우, $H=\sum a_i \times t_i/t_{si}$ 로서 산출한다. 단, i : 각 가스 성분 i 를 나타내는 자연수이며, 본 실시형태에서는 가스 성분 1, 2, 3에 상당한다. 또, a_i 는 각 가스 성분 i 의 이미 알고 있는 가열 감도 계수이며, 가열 속도의 변화에 대한 각 가스 성분의 피크 시간(최대 피크를 부여하는 시간 t)이 변화하기 쉬운 것을 나타낸다. a_i 는, 본 실시형태에서는 가스 성분 1, 2, 3마다의 가열 감도 계수 a_1 , a_2 , a_3 에 상당한다. t_{si} 는 각 가스 성분 i 의 크로마토그램의 최대 피크를 부여하는 기준 시간이며, 본 실시형태에서는 가스 성분 1, 2, 3마다의 크로마토그램 C_1 , C_2 , C_3 의 최대 피크를 부여하는 기준 시간 t_{s1} , t_{s2} , t_{s3} 에 상당한다.
- [0068] 따라서, $H=(a_1 \times t_1/t_{s1})+(a_2 \times t_2/t_{s2})+(a_3 \times t_3/t_{s3})$ 이 된다.
- [0069] 도 8은, 가열 보정 계수 H 에 의해, 가열로(10) 내의 시료의 가열 속도를 보정하는 일례를 나타낸다. 예를 들면, 기준 시간 t_s 보다도, 실제의 최대 피크를 부여하는 시간 t 가 짧은 경우($H<1$ 인 경우), 가열 속도가 과잉이며, 원래의 가열 패턴(U)보다도 가열 속도를 낮출 필요가 있다. 그래서, 가열 보정 계수 H 를 원래의 가열 프로그램의 기울기(가열 속도)에 곱함으로써 가열 속도를 낮춘 가열 패턴(U')으로 보정한다.
- [0070] 일반적으로, 히터(27)의 가열 속도가 너무 빠르면, 가스 성분의 가스 농도가 급격하게 증대하기 때문에, 이온원에서의 이온화 효율이 이것에 추종하지 못해, 피크 면적치가 작아지는 경향이 있다. 그래서, 가열 패턴(U')으로 보정함으로써 정확한 크로마토그램을 얻을 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 (1)~(3)의 처리를 교정 처리부(210)에서 자동으로 행하는 경우에는, 이하와 같이 한다.

- [0072] (1) 검출 신호 판정부(214)는, 수신한 검출 신호에 의거해, 미리 기억부에 설정된 $m1$, $m2$, $m3$, 및 허용 범위 2L 내에 표준 시료의 각 가스 성분의 스펙트럼 위치가 들어가도록, 질량 분석계(110)(4중극 매스 필터(116))의 설정(예를 들면, 고주파 전압)을 조정한다.

[0073] (2) 검출 신호 판정부(214)는, 수신한 검출 신호와, 기억부에 설정된 기준 면적 $Ss1$, $Ss2$, $Ss3$ 에 의거해, 감도 보정 계수 Cs 를 산출한다. 산출한 Cs 는 기억부에 기억된다.

[0074] (3) 검출 신호 판정부(214)는, 수신한 검출 신호와, 기억부에 설정된 기준 시간 ts 에 의거해, 가열 보정 계수 $H=t/ts$ 를 산출한다. 산출한 H 는 기억부에 기억된다.

[0075] 다음에, 실제의 시료의 가스 성분의 질량 분석시에는, 가열 제어부(212)는, H 에 의거해 가열로(10) 내의 시료의 가열 속도를 히터(27) 제어에 의해 보정하고, 이 상태에서 측정을 행한다. 그리고, 검출 신호 판정부(214)는, 얻어진 크로마토그램의 면적에 $Cs1$ 을 곱한 값을 면적치로서 출력한다.

[0076] 본 발명은 상기 실시형태로 한정되지 않고, 본 발명의 사상과 범위에 포함되는 다양한 변형 및 균등물에 미치는 것은 말할 필요도 없다.

[0077] 측정 대상으로는, 프탈산에스테르 외에, 유럽 특정 유해 물질 규제(RoHS)로 규제되는 브롬화물 난연제(폴리브롬화비페닐(PBB), 폴리브롬화디페닐에테르(PBDE))를 예시할 수 있는데, 이들로 한정되지 않는다.

[0078] 가열로, 이온원, 질량 분석계의 구성, 형상, 배치 상태 등은 상기한 예로 한정되지 않는다. 질량 스펙트럼의 스펙트럼 위치를 기준 스펙트럼 위치에 합치하도록 교정하는 방법도 상기한 예로 한정되지 않고, 공지의 방법을 채용해도 된다.

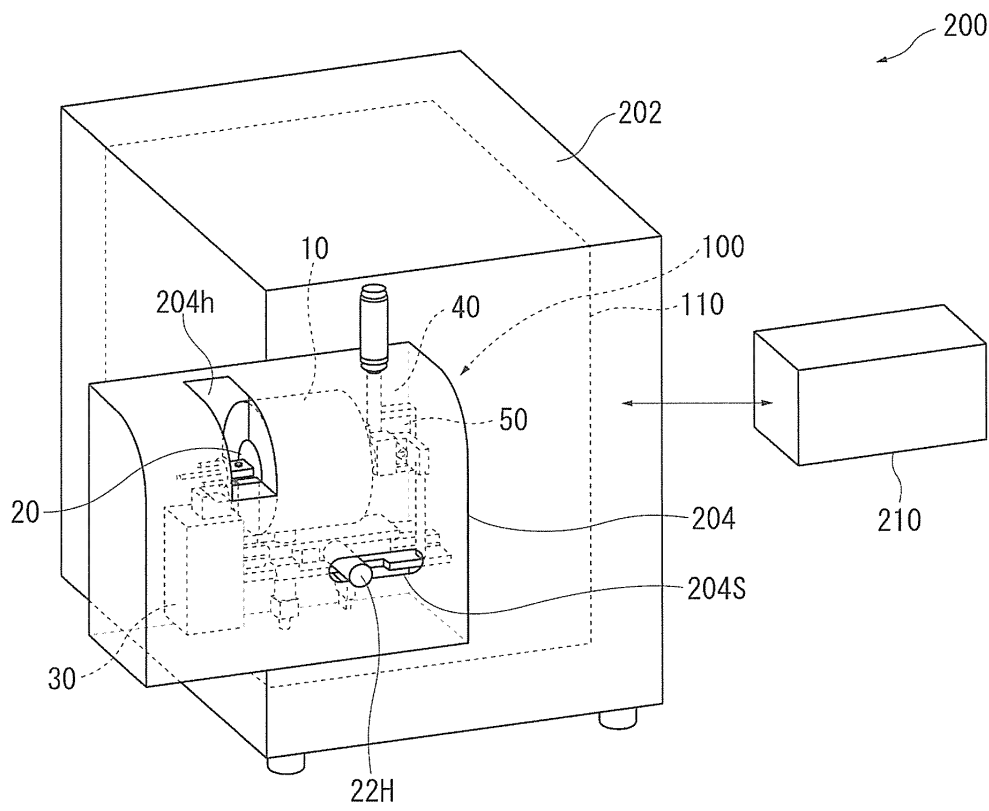
[0079] 또, 본 발명의 발생 가스 분석 장치에, 시료를 자동적, 연속적으로 가열부에 삽입하는 오토샘플러를 설치함과 더불어, 이 오토샘플러의 소정 개소에 상기 표준 시료를 설치하는 장소를 설치하고, 최초로 이 표준 시료를 1회 측정함으로써, 상기 (1)~(3)의 처리를 자동적으로 행할 수도 있다.

부호의 설명

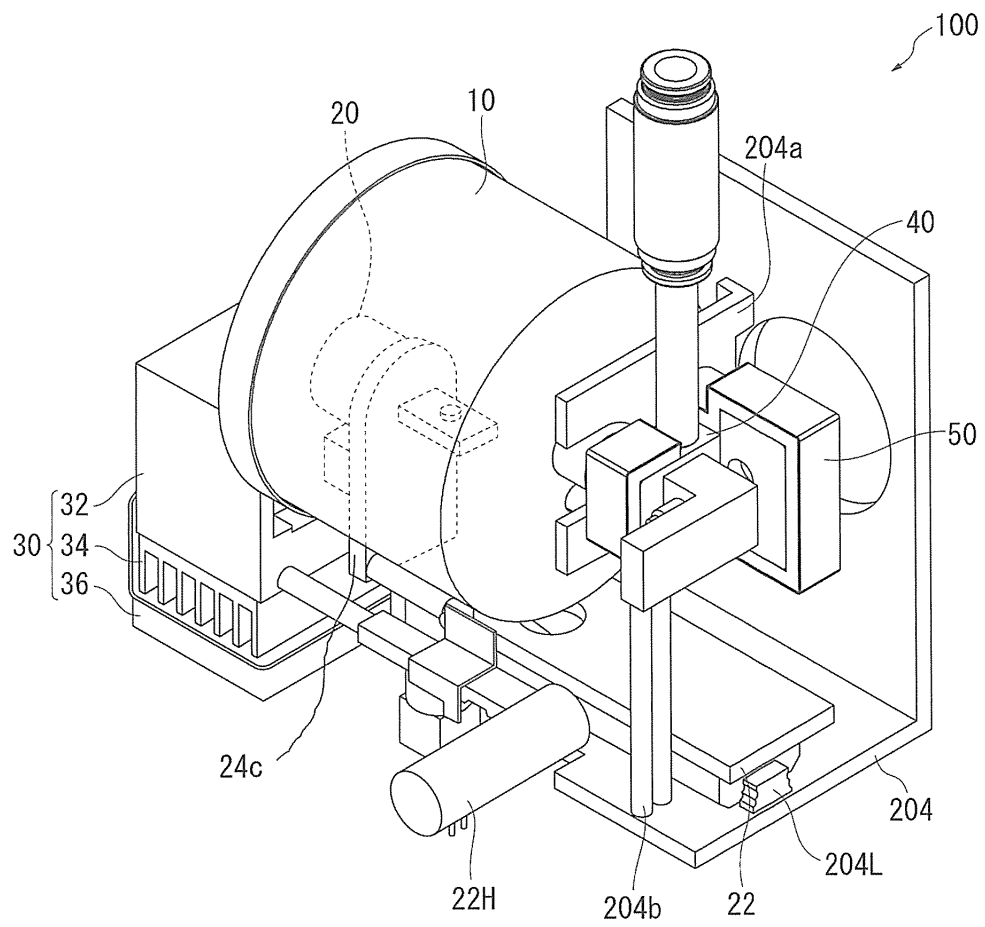
- [0080] 10: 가열부(가열로) 50: 이온원
- 110: 질량 분석계 200: 발생 가스 분석 장치
- 210: 교정 처리부(컴퓨터)
- C1, C2, C3: 가스 성분의 크로마토그램
- m1, m2, m3: 기준 스펙트럼 위치

도면

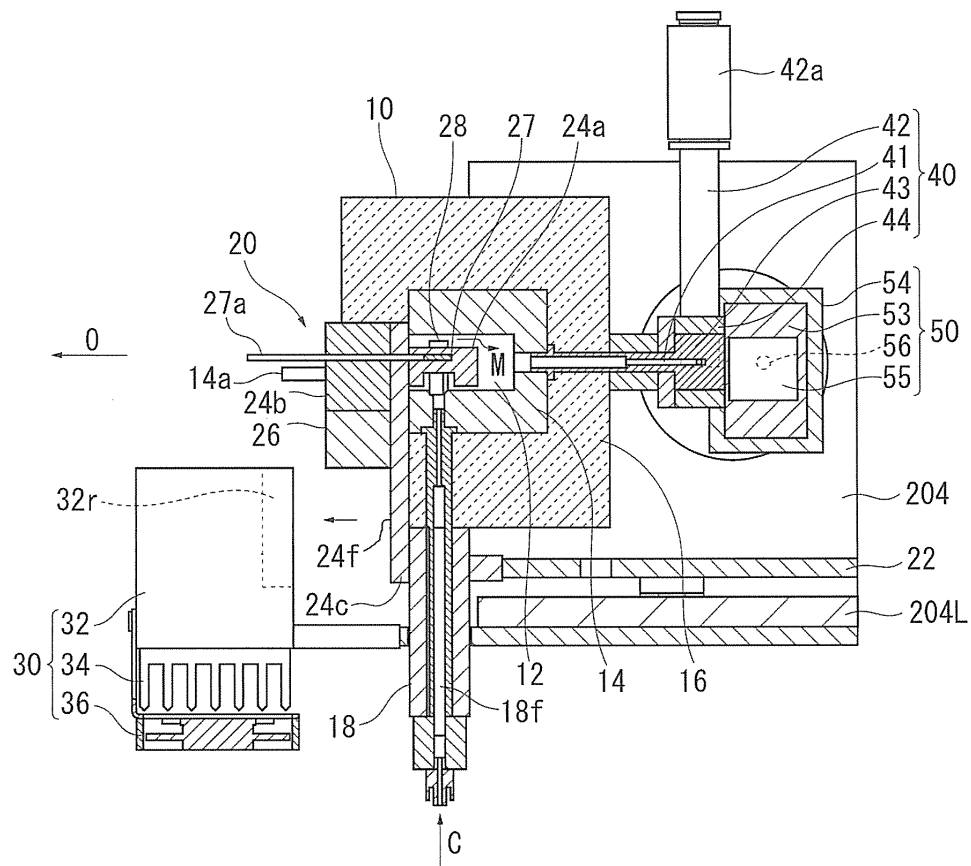
도면1



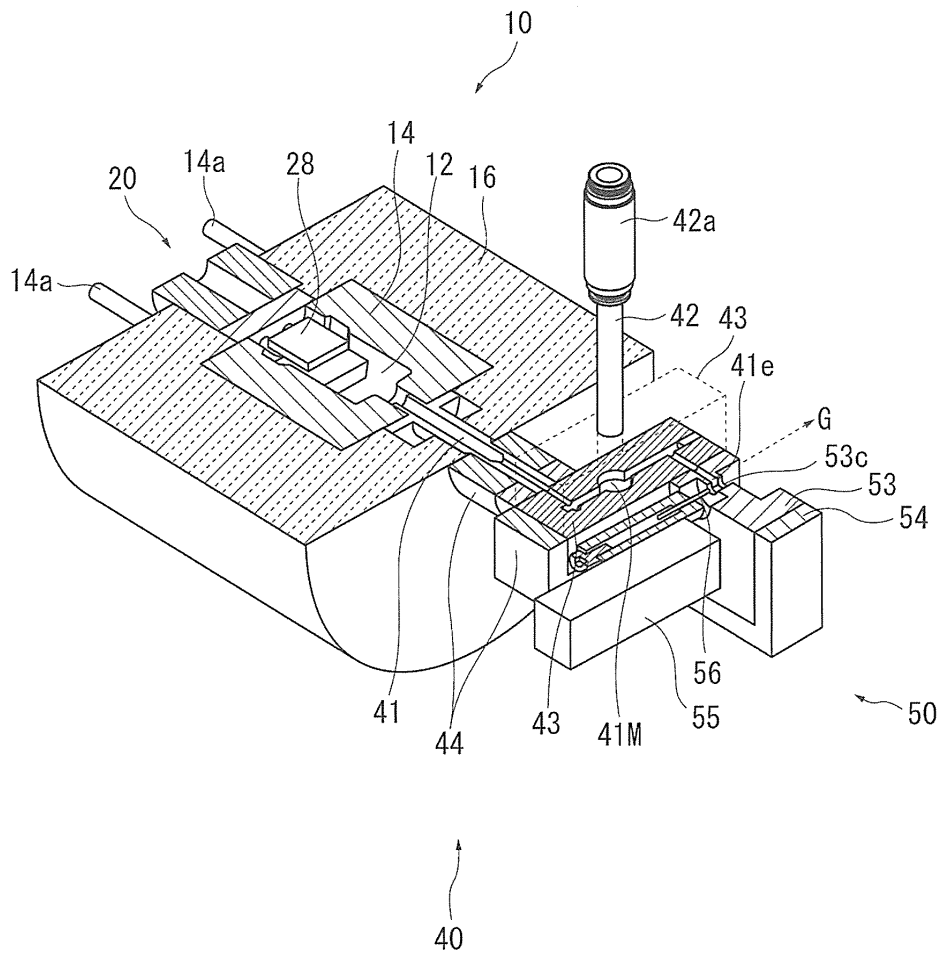
도면2



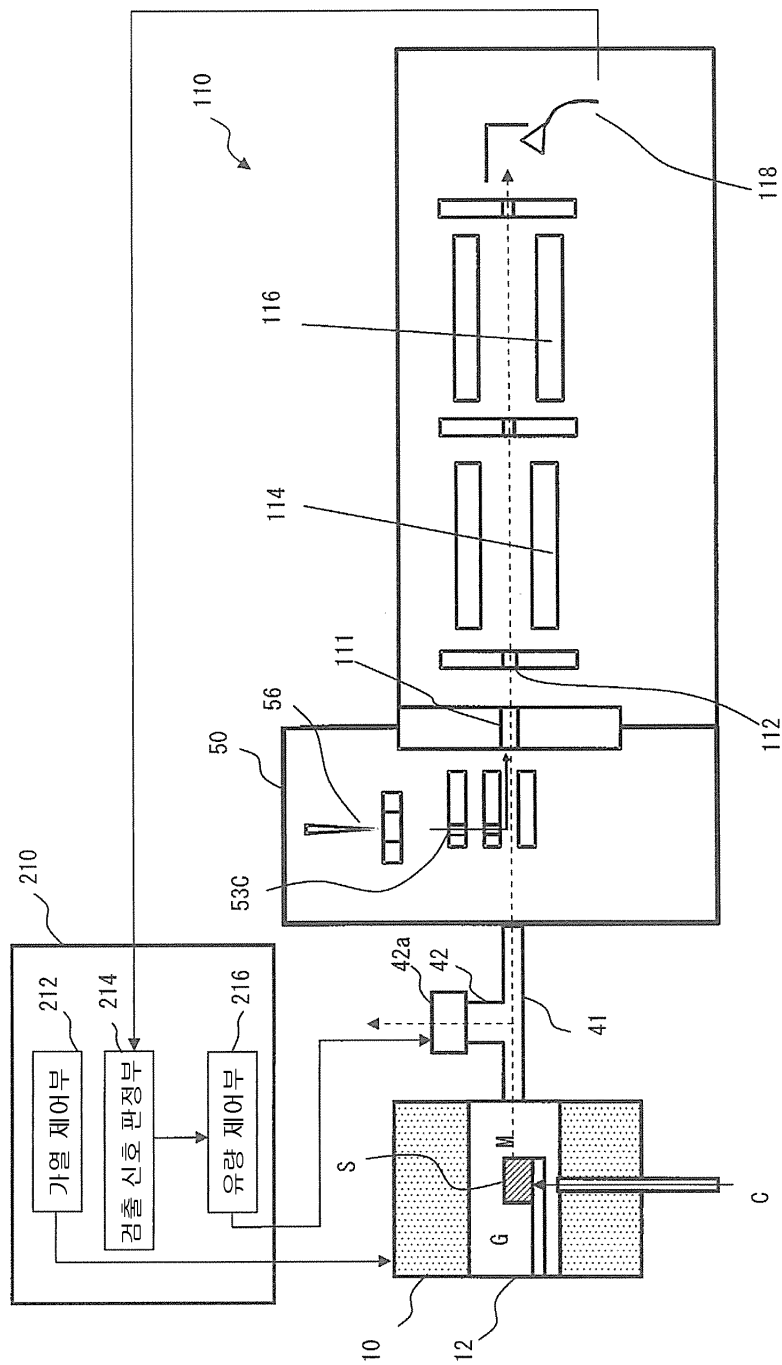
도면3



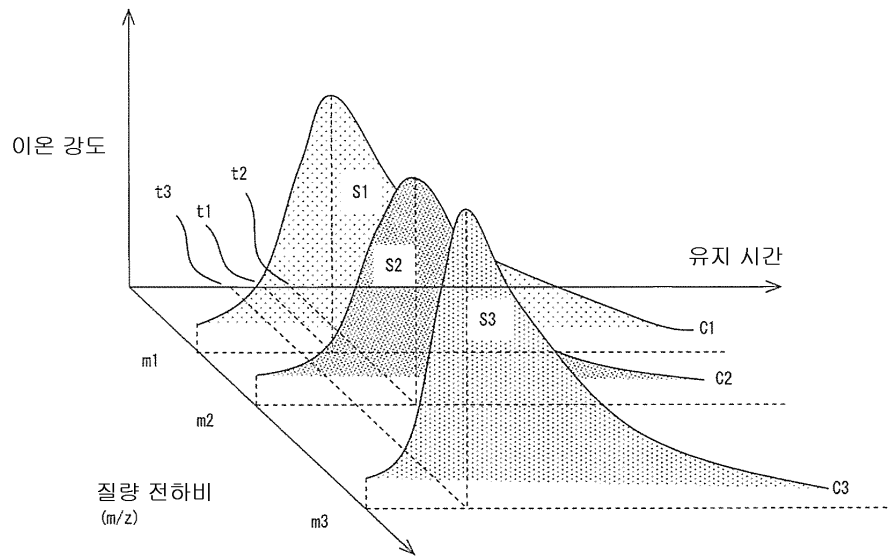
도면4



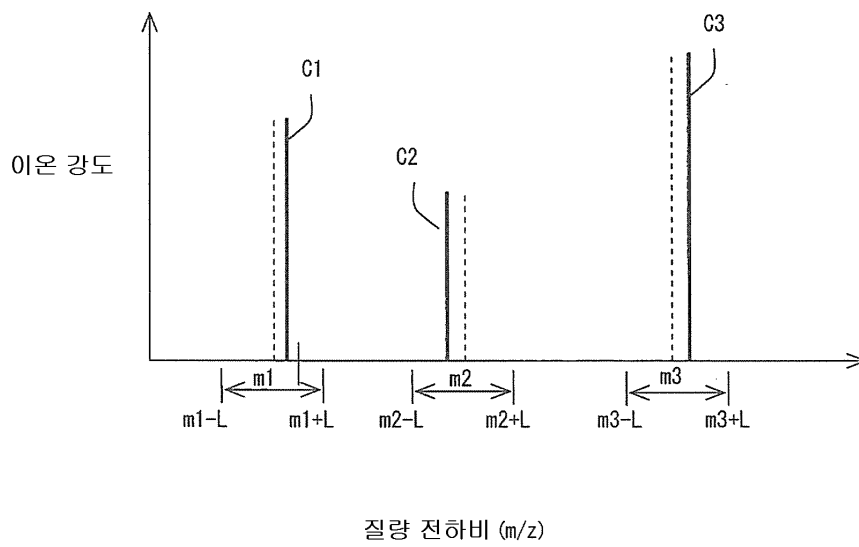
도면5



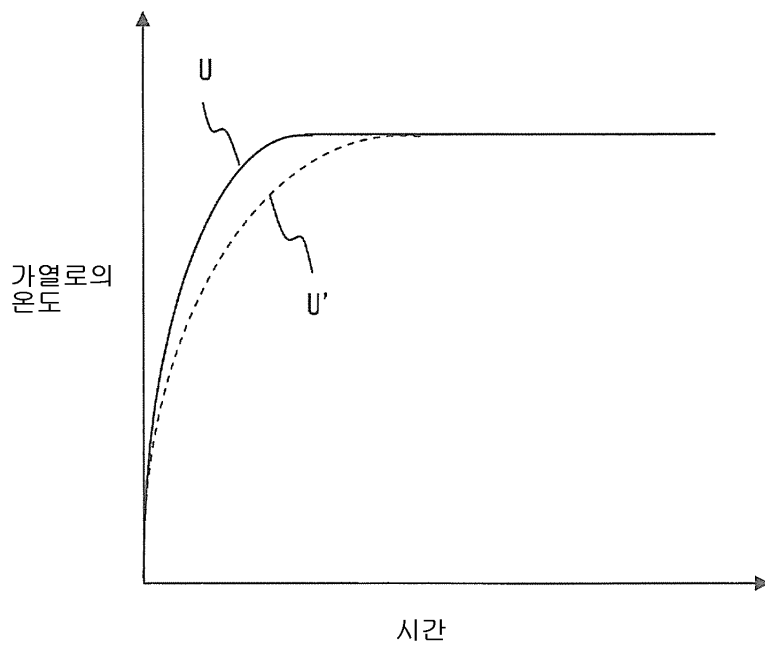
도면6



도면7



도면8



도면9

