(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7099344号
(P7099344)

(45)発行日　令和4年7月12日(2022.7.12)

(24)登録日　令和4年7月4日(2022.7.4)

(51)国際特許分類

Ｇ０１Ｎ　21/76　(2006.01)		Ｇ０１Ｎ	21/76	
Ｇ０１Ｎ　30/74　(2006.01)		Ｇ０１Ｎ	30/74	Ｚ

ＦＩ

請求項の数　6　（全13頁）

(21)出願番号　特願2019-17208(P2019-17208)
(22)出願日　平成31年2月1日(2019.2.1)
(65)公開番号　特開2020-125922(P2020-125922A)
(43)公開日　令和2年8月20日(2020.8.20)
審査請求日　令和3年6月25日(2021.6.25)

(73)特許権者　000001993
株式会社島津製作所
京都府京都市中京区西ノ京桑原町１番地
(74)代理人　110001069
特許業務法人京都国際特許事務所
(72)発明者　山根 雅史
京都市中京区西ノ京桑原町１番地 株式会社島津製作所内
(72)発明者　中野 茂暢
京都市中京区西ノ京桑原町１番地 株式会社島津製作所内
審査官　嶋田 行志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　化学発光硫黄検出器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

第１供給口及び該第１供給口よりも下流側に位置する第２供給口を有するガス流路、及び該ガス流路を加熱する加熱手段を備えた加熱炉と、

前記第１供給口を通して前記ガス流路に酸化剤ガスを供給し、前記第２供給口を通して還元剤ガスを供給する酸化還元用ガス供給ユニットと、

前記ガス流路を通過してきた試料ガスをオゾンと反応させるための反応セルと、

前記反応セル内にオゾンを供給するオゾン供給ユニットと、

前記反応セルに接続された真空ポンプと、

前記反応セル内で発生した光を検出する光検出器と、

シャットダウン動作を開始させるためのシャットダウン信号を受け付ける信号受付部と、

前記信号受付部が前記シャットダウン信号を受け付けたことに基づいて、前記酸化還元用ガス供給ユニットによる還元剤ガスの供給動作、前記酸化還元用ガス供給ユニットによる酸化剤ガスの供給動作、前記加熱手段による前記ガス流路の加熱動作、前記オゾン供給ユニットによるオゾン供給動作、及び前記真空ポンプによる真空引き動作が、自動で停止されるように各部を制御するシャットダウン機能部と、

前記ガス流路内の温度を検出する温度センサと、

前記温度センサの検出信号に基づいて、前記ガス流路内の温度が所定の温度判定値を下回ったか否かを判定する温度判定部と

を備え、

前記シャットダウン機能部が、前記加熱手段による前記ガス流路の加熱動作が停止された後に、前記温度判定部により前記ガス流路内が前記温度判定値を下回ったと判定されたことに基づいて、前記真空ポンプによる真空引き動作を停止させる、化学発光硫黄検出器。
【請求項２】
請求項１に記載の化学発光硫黄検出器において、
前記シャットダウン機能部が、前記オゾン供給ユニットによるオゾン供給動作が停止された後に、前記温度判定部により前記ガス流路内が前記温度判定値を下回ったと判定されたことに基づいて、前記真空ポンプによる真空引き動作を停止させる、化学発光硫黄検出器。
【請求項３】
請求項１に記載の化学発光硫黄検出器において、
前記オゾン供給ユニットが、オゾン発生器と、該オゾン発生器にオゾン生成用酸素を供給する酸素供給部とを備え、
前記シャットダウン機能部が、前記オゾン発生器を停止させた後、前記酸素供給部を停止させることにより、前記オゾン供給ユニットによるオゾン供給動作を停止させる、化学発光硫黄検出器。
【請求項４】
第１供給口及び該第１供給口よりも下流側に位置する第２供給口を有するガス流路、及び該ガス流路を加熱する加熱手段を備えた加熱炉と、
前記第１供給口を通して前記ガス流路に酸化剤ガスを供給し、前記第２供給口を通して還元剤ガスを供給する酸化還元用ガス供給ユニットと、
前記ガス流路を通過してきた試料ガスをオゾンと反応させるための反応セルと、
前記反応セル内にオゾンを供給するオゾン供給ユニットと、
前記反応セルに接続された真空ポンプと、
前記反応セル内で発生した光を検出する光検出器と、
前記ガス流路内の温度を検出する温度センサと
を具備する化学発光硫黄検出器の動作を制御するためのコンピュータ用プログラムであって、コンピュータを、
前記温度センサの検出信号に基づいて、前記ガス流路内の温度が所定の温度判定値を下回ったか否かを判定する温度判定部と、
シャットダウン動作を開始させるためのシャットダウン信号を受け付ける信号受付部と、
前記信号受付部が前記シャットダウン信号を受け付けたことに基づいて、前記酸化還元用ガス供給ユニットによる還元剤ガスの供給動作、前記酸化還元用ガス供給ユニットによる酸化剤ガスの供給動作、前記加熱手段による前記ガス流路の加熱動作、前記オゾン供給ユニットによるオゾン供給動作、及び前記真空ポンプによる真空引き動作が、自動で停止されるように各部を制御するものであって、前記加熱手段による前記ガス流路の加熱動作が停止された後に、前記温度判定部により前記ガス流路内が前記温度判定値を下回ったと判定されたことに基づいて、前記真空ポンプによる真空引き動作を停止させるシャットダウン機能部と
して動作させる、化学発光硫黄検出器用プログラム。
【請求項５】
前記シャットダウン機能部が、前記オゾン供給ユニットによるオゾン供給動作が停止された後に、前記温度判定部により前記ガス流路内が前記温度判定値を下回ったと判定されたことに基づいて、前記真空ポンプによる真空引き動作を停止させる、請求項４に記載の化学発光硫黄検出器用プログラム。
【請求項６】
前記化学発光硫黄検出器において、前記オゾン供給ユニットが、オゾン発生器と、該オゾン発生器にオゾン生成用酸素を供給する酸素供給部とを備えており、
前記シャットダウン機能部が、前記オゾン発生器を停止させた後、前記酸素供給部を停止させることにより、前記オゾン供給ユニットによるオゾン供給動作を停止させる、請求項４に記載の化学発光硫黄検出器用プログラム。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、化学発光硫黄検出器に関する。
【背景技術】
【０００２】
化学発光硫黄検出器（ＳＣＤ：Sulfur Chemiluminescence Detector）は、化学発光を利用して試料中の硫黄化合物を高感度に検出可能な検出器であり、通常、ガスクロマトグラフ（ＧＣ）と組み合わせて使用される（例えば、特許文献１を参照）。
【０００３】
ＧＣのカラムで分離された試料成分を含むガス（試料ガス）は、ＳＣＤに設けられた加熱炉に導入される。加熱炉は、燃焼管と該燃焼管を加熱するヒータとを備えている。燃焼管には、フローコントローラを介して酸化剤及び還元剤が供給されるようになっており、試料ガスが前記燃焼管の内部を通過する過程で酸化剤によって酸化され、該試料ガス中の硫黄化合物から二酸化硫黄（SO_2）が生成される。さらに、このSO_2が前記燃焼管の内部を通過する過程で還元剤によって還元されて一酸化硫黄（ＳＯ）が生成される。このＳＯは、加熱炉の後段に設けられた反応セルに導入される。反応セルには真空ポンプが接続されており、該真空ポンプによって該反応セルの内部のガスが吸引された後、オゾン発生器において生成されたオゾン（O_3）が反応セルに供給される。これにより、反応セル内でＳＯとオゾンが反応して、二酸化硫黄の励起種（SO_2^*）が生成される。このSO_2^*が化学発光を経て基底状態に戻る際の発光強度が光検出器によって検出され、該発光強度から前記試料ガス中に含まれる硫黄化合物が定量される。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】特開2015-059876号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
ＳＣＤでは、試料ガスに含まれる硫黄化合物の定量分析が終了すると、加熱炉、フローコントローラ、真空ポンプ、及びオゾン発生器等を予め決められた順序で停止させる「シャットダウン」という作業を行った上で、ＳＣＤ全体の電源を切る必要がある。シャットダウンの作業の順番を誤ると、ＳＣＤの部品の一部が汚染したり、次回のＳＣＤを用いた定量分析を正常に実行できなかったりするおそれがある。ところが、従来のＳＣＤでは、作業者が手動で各機器を順に停止させており、シャットダウン作業を実施する作業者の負担が大きいという問題があった。
【０００６】
本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ＳＣＤをシャットダウンするための作業を容易に行うことができるようにすることである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
上記課題を解決するために成された本発明に係る化学発光硫黄検出器は、
第１供給口及び該第１供給口よりも下流側に位置する第２供給口を有するガス流路、及び該ガス流路を加熱する加熱手段を備えた加熱炉と、
前記第１供給口を通して前記ガス流路に酸化剤ガスを供給し、前記第２供給口を通して還元剤ガスを供給する酸化還元用ガス供給ユニットと、
前記ガス流路を通過してきた試料ガスをオゾンと反応させるための反応セルと、
前記反応セル内にオゾンを供給するオゾン供給ユニットと、
前記反応セルに接続された真空ポンプと、
前記反応セル内で発生した光を検出する光検出器と、

シャットダウン動作を開始させるためのシャットダウン信号を受け付ける信号受付部と、
前記信号受付部が前記シャットダウン信号を受け付けたことに基づいて、前記酸化還元用ガス供給ユニットによる還元剤ガスの供給動作、前記酸化還元用ガス供給ユニットによる酸化剤ガスの供給動作、前記加熱手段による前記ガス流路の加熱動作、前記オゾン供給ユニットによるオゾン供給動作、及び前記真空ポンプによる真空引き動作が、自動で停止されるように各部を制御するシャットダウン機能部と
を具備することを特徴とする。

【０００８】

上記化学発光硫黄検出器において、さらに、
前記ガス流路内の温度を検出する温度センサと、
前記温度センサの検出信号に基づいて、前記ガス流路内の温度が所定の温度判定値を下回ったか否かを判定する温度判定部と
を備え、
前記シャットダウン機能部が、前記オゾン供給ユニットによるオゾン供給動作が停止された後に、前記温度判定部により前記ガス流路内が前記温度判定値を下回ったと判定されたことに基づいて、前記真空ポンプによる真空引き動作を停止させることが好ましい。

【０００９】

また、上記化学発光硫黄検出器においては、
前記オゾン供給ユニットが、オゾン発生器と、該オゾン発生器にオゾン生成用酸素を供給する酸素供給部とを備え、
前記シャットダウン機能部が、前記オゾン発生器を停止させた後、前記酸素供給部を停止させることにより、前記オゾン供給ユニットによるオゾン供給動作を停止させることが好ましい。

【００１０】

また、本発明に係る化学発光硫黄検出器用プログラムは、
第１供給口及び該第１供給口よりも下流側に位置する第２供給口を有するガス流路、及び該ガス流路を加熱する加熱手段を備えた加熱炉と、
前記第１供給口を通して前記ガス流路に酸化剤ガスを供給し、前記第２供給口を通して還元剤ガスを供給する酸化還元用ガス供給ユニットと、
前記ガス流路を通過してきた試料ガスをオゾンと反応させるための反応セルと、
前記反応セル内にオゾンを供給するオゾン供給ユニットと、
前記反応セルに接続された真空ポンプと、
前記反応セル内で発生した光を検出する光検出器と
を具備する化学発光硫黄検出器の動作を制御するためのコンピュータ用プログラムであって、コンピュータを、
シャットダウン動作を開始させるためのシャットダウン信号を受け付ける信号受付部と、
前記信号受付部が前記シャットダウン信号を受け付けたことに基づいて、前記酸化還元用ガス供給ユニットによる還元剤ガスの供給動作、前記酸化還元用ガス供給ユニットによる酸化剤ガスの供給動作、前記加熱手段による前記ガス流路の加熱動作、前記オゾン供給ユニットによるオゾン供給動作、及び前記真空ポンプによる真空引き動作が、自動で停止されるように各部を制御するシャットダウン機能部と
して動作させることを特徴とする。

【発明の効果】

【００１１】

以上の通り、本発明によれば、信号受付部がシャットダウン信号を受け付けると、化学発光硫黄検出器において、前記酸化還元用ガス供給ユニットによる還元剤ガスの供給動作、前記酸化還元用ガス供給ユニットによる酸化剤ガスの供給動作、前記加熱手段による前記ガス流路の加熱動作、前記オゾン供給ユニットによるオゾン供給動作、及び前記真空ポンプによる真空引き動作が、自動で停止されるように各部が制御される。このため、作業者は、信号受付部にシャットダウン信号を入力させるための作業をするだけで、ＳＣＤを簡

単にシャットダウンすることができる。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
【図１】本発明の一実施形態によるＳＣＤを備えたＧＣシステムの外観を示す正面図。
【図２】前記ＳＣＤの要部構成を示す図。
【図３】前記ＧＣシステムの内部構成を模式的に示す正面図。
【図４】前記ＧＣシステムの内部構成を模式的に示す上面図。
【図５】前記ＳＣＤの加熱炉付近の構成を示す断面図。
【図６】前記ＳＣＤによるシャットダウン動作を示すフローチャート。
【図７】本発明のＳＣＤを含んだＧＣシステムの別の構成例を示す模式図。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
以下、本発明を実施するための構成について図面を参照しつつ説明する。図１は、本発明に係る化学発光硫黄検出器（ＳＣＤ）を備えたガスクロマトグラフシステム（ＧＣシステム）の一実施形態の外観を示す正面図である。図２は、本実施形態によるＳＣＤの概略構成を示す図である。図３及び図４は、前記ＧＣシステムの内部構造を示す模式図であり、図３は正面図、図４は上面図である。図５は、ＳＣＤの加熱炉付近の構成を示す断面図である。
【００１４】
図１に示すように、本実施形態に係るＧＣシステムはＧＣ１００とＳＣＤ２００とを備えて構成されている。
ＧＣ１００は、試料導入部１１０と、カラム１４０を収容して加熱するカラムオーブン１２０と、制御基板（図示略）等が収容された制御基板収容部１３０とを備えている。カラムオーブン１２０の前面は開閉可能な扉１２１となっており、制御基板収容部１３０の前面には操作パネル１３２が設けられている。
【００１５】
ＧＣ１００では、試料導入部１１０においてキャリアガスの流れに試料が導入され、該試料を含むキャリアガスが、カラムオーブン１２０に収容されたカラム１４０の入口端に導入される。前記試料は、カラム１４０を通過する過程で成分毎に分離され、分離された各試料成分を含むガス（以下「試料ガス」とよぶ）が順次カラム１４０の出口端から溶出する。
【００１６】
図２に示すように、ＳＣＤ２００は、加熱炉２１０と、該加熱炉２１０を通過したガスをオゾンと反応させるための反応セル２３１と、反応セル２３１内に発生した化学発光を光学フィルタ２３２を通して検出する発光検出部２３３（本発明における「光検出器」に相当）と、反応セル２３１に供給するオゾンを生成するオゾン発生器２３４と、反応セル２３１および加熱炉２１０内を真空引きする真空ポンプ２３６と、反応セル２３１と真空ポンプ２３６の間に配設された該反応セル２３１から排出されるガスからオゾンを除去するオゾンスクラバ２３５と、フローコントローラ２３７と、制御／処理部３００と、これらを収容する筐体２４０（図１参照）とを備えている。反応セル２３６とオゾンスクラバ２３５の間の配管には、反応セル２３１内の真空度を測定するための真空計２３８が設けられている。また、ＳＣＤ２００は、ＧＣ１００との境界に配置されて、ＧＣ１００とＳＣＤ２００とを連結するためのインターフェース２５０を備えている。
【００１７】
図３及び図４に示すように、ＳＣＤ２００において加熱炉２１０は、ＳＣＤ２００の筐体２４０の上部前側に収容されており、反応セル２３１及びその他の構成要素（図３及び図４では省略）は、筐体２４０内部の残りの空間（例えば加熱炉２１０の下方や後方）に収容されている。なお、ＳＣＤ２００の筐体２４０のうち、加熱炉２１０が収容されている空間の上面は取外し可能な天板２４１（図１参照）となっている。
【００１８】

図５に示すように、加熱炉２１０は、外部燃焼管２１１と、内部燃焼管２１２と、酸化剤供給管２１３と、不活性ガス導入管２１４と、ヒータ２１５（本発明における「加熱手段」に相当）と、これらを収容するハウジング２１６とを備えている。外部燃焼管２１１及び内部燃焼管２１２が本発明における「ガス流路」に相当する。外部燃焼管２１１は、酸化剤供給管２１３の内部に、酸化剤供給管２１３と同軸に配置されており、不活性ガス導入管２１４は、その一端（左端）が外部燃焼管２１１の右端に挿入されている。また、内部燃焼管２１２は、その一端（右端）が外部燃焼管２１１の左端に挿入されている。外部燃焼管２１１、内部燃焼管２１２、酸化剤供給管２１３、及び不活性ガス導入管２１４は、いずれもアルミナなどのセラミックで構成されている。なお、酸化剤供給管２１３には、外部燃焼管２１１内の温度を検出する温度センサ２１１ａが設置されている。

【００１９】

酸化剤供給管２１３及び外部燃焼管２１１の右端には、コネクタ２１７が取り付けられ、不活性ガス導入管２１４はこのコネクタ２１７に挿通されている。なお、コネクタ２１７の左端面には溝２１７ａ（本発明における「第１供給口」に相当）が切られており、該溝２１７ａを介して酸化剤供給管２１３と外部燃焼管２１１との間で気体の流通が可能となっている。不活性ガス導入管２１４の右端は加熱炉２１０のハウジング２１６から突出しており、ＧＣ１００とＳＣＤ２００の境界に配置されたインターフェース２５０の内部に設けられた配管２５１の左端に接続されている。

【００２０】

なお、インターフェース２５０は、配管２５１に加えて、これを加熱するためのヒータ２５２と、配管２５１及びヒータ２５２を収容するハウジング２５３を備えており、ＳＣＤ２００の筐体２４０の右側壁２４２に設けられた開口２４２ａ及びＧＣ１００の筐体の左側壁１２２に設けられた開口１２２ａに挿通されている。配管２５１の右端はインターフェース２５０のハウジング２５３から突出しており、該右端には第１ジョイント２２１が取り付けられている。この第１ジョイント２２１には、不活性ガス導入管２１４に不活性ガス（ここでは窒素）を供給するための不活性ガス流路２６４が接続されている。また、第１ジョイント２２１には、ＧＣ１００のカラム１４０を挿通するための孔（図示略）が設けられている。カラム１４０の出口側の端部は、この孔から第１ジョイント２２１に挿通され、インターフェース２５０内の配管２５１を経て加熱炉２１０の内部、具体的には、不活性ガス導入管２１４の内部であって、不活性ガス導入管２１４の左端よりもやや右側の位置まで差し込まれる。

【００２１】

酸化剤供給管２１３、外部燃焼管２１１、及び内部燃焼管２１２の左端は、加熱炉２１０のハウジング２１６から突出し、更にＳＣＤ２００の筐体２４０の左側壁２４３に設けられた開口２４３ａから外部に突出している。筐体２４０の外部において、酸化剤供給管２１３の左端には、第２ジョイント２２２が取り付けられており、この第２ジョイント２２２には、酸化剤供給管２１３に酸化剤（ここでは酸素）を供給するための酸化剤流路２６５が接続されている。外部燃焼管２１１は、この第２ジョイント２２２に挿通されており、その左端には第３ジョイント２２３が取り付けられている。この第３ジョイント２２３には、外部燃焼管２１１に還元剤（ここでは水素）を供給するための還元剤流路２６６が接続されている。内部燃焼管２１２は、この第３ジョイント２２３に挿通されており、その左端は反応セル２３１に至る移送管２７０に接続されている。

【００２２】

移送管２７０は可撓性のチューブで構成されており、ＳＣＤ２００の筐体２４０の外部で折り返して筐体２４０の左側壁２４３に設けられた別の開口２４３ｂ（図４参照）から再び筐体２４０の内部に進入し、筐体２４０内の反応セル２３１に接続されている。なお、図５では図示を省略しているが、ＳＣＤ２００の左側壁２４３の外面には、開口２４３ａ、２４３ｂを覆う位置に開閉可能なカバー２７１が設けられている。

【００２３】

不活性ガス流路２６４、酸化剤流路２６５、及び還元剤流路２６６は、いずれもフローコ

ントローラ２３７に接続されている。また、フローコントローラ２３７には、オゾン発生器２３４にオゾン生成用の酸素を供給するための酸素流路２６７が接続されている。フローコントローラ２３７は、不活性ガス流路２６４と不活性ガス供給源２６１とを接続する配管、酸化剤流路２６５及び酸素流路２６７と酸化剤供給源２６２とを接続する配管、還元剤流路２６６と還元剤供給源２６３とを接続する配管、及びこれらの配管を開閉するバルブ２３９を備えている。フローコントローラ２３７は、バルブ２３９の開閉を制御することによって、不活性ガス供給源２６１、酸化剤供給源２６２、及び還元剤供給源２６３からそれぞれ不活性ガス流路２６４、酸化剤流路２６５、還元剤流路２６６、及び酸素流路２６７に供給されるガスの流量を調整している。なお、不活性ガス供給源２６１、酸化剤供給源２６２、及び還元剤供給源２６３は、例えば、それぞれ窒素、酸素（本発明における「酸化剤ガス」に相当）、及び水素（本発明における「還元剤ガス」に相当）を充填したガスボンベ等から成るものとすることができる。

【００２４】

不活性ガス供給源２６１からフローコントローラ２３７を経て不活性ガス流路２６４に供給された窒素は、第１ジョイント２２１、及び配管２５１を経て不活性ガス導入管２１４の右端に流入し、不活性ガス導入管２１４の内部を左方に向かって進行する。

【００２５】

酸化剤供給源２６２からフローコントローラ２３７を経て酸化剤流路２６５に供給された酸素は、第２ジョイント２２２を介して酸化剤供給管２１３の左端に流入し、酸化剤供給管２１３の内壁と外部燃焼管２１１の外壁との間の空間を右方に向かって進行する。酸化剤供給管２１３の右端に達した酸素は、外部燃焼管２１１の右端面に形成された溝２１１ｂから外部燃焼管２１１の内部に流入し、外部燃焼管２１１内を左方に向かって進行する。

【００２６】

還元剤供給源２６３からフローコントローラ２３７を経て還元剤流路２６６に供給された水素は、第３ジョイント２２３（本発明における「第２供給口」に相当）を経て外部燃焼管２１１の左端に流入し、外部燃焼管２１１の内壁と内部燃焼管２１２の外壁との間の空間を右方に向かって進行する。内部燃焼管２１２の右端付近まで到達した水素は、そこから内部燃焼管２１２の中に引き込まれ、内部燃焼管２１２の内部を左方に向かって進行する。

【００２７】

ＧＣ１００のカラム１４０の出口端から加熱炉２１０の内部に導入された試料ガスは、外部燃焼管２１１の右端にて酸素と混合され、外部燃焼管２１１の内部を左方に進行しつつ、高温で酸化分解される。このとき、試料成分が硫黄化合物である場合には、二酸化硫黄が生成される。酸化分解された試料成分を含むガスは、外部燃焼管２１１の左端付近から導入される水素と共に内部燃焼管２１２に引き込まれる。前記酸化分解された試料成分に二酸化硫黄が含まれる場合は、ここで二酸化硫黄が水素と反応して一酸化硫黄に還元される。内部燃焼管２１２を通過したガスは、移送管２７０を通じて反応セル２３１に導入される。

【００２８】

なお、不活性ガス導入管２１４からは、カラム１４０の出口端の周囲に窒素が供給される。この窒素は、カラム１４０の劣化による検出器汚染を防止する効果、及び加熱炉２１０内での酸化還元反応を促進する効果を有している。

【００２９】

外部燃焼管２１１及び内部燃焼管２１２の内部での酸化還元反応を促進するため、ヒータ２１５によって、加熱炉２１０の内部は、最も高温になる領域で５００℃以上（望ましくは７００℃～１２００℃）となるように加熱される。

【００３０】

移送管２７０から反応セル２３１に送られたガスは、反応セル２３１内でオゾンと混合される。このとき、一酸化硫黄とオゾンの反応によって生じる化学発光が光学フィルタ２３２を介して光電子増倍管等から成る発光検出部２３３で検出される。前記オゾンは、酸化

剤供給源２６２から酸素流路２６７を経て供給される酸素を用いてオゾン発生器２３４で生成され、反応セル２３１に供給される。このとき、酸素流路２６７を経てオゾン発生器２３４に供給される酸素の流量もフローコントローラ２３７によって制御される。本発明においては、オゾン発生器２３４、フローコントローラ２３７、酸化剤供給源２６２、酸素流路２６７からオゾン供給ユニットが構成される。反応セル２３１の下流には、オゾンスクラバ２３５と真空ポンプ２３６が設けられており、真空ポンプ２３６によって吸引された反応セル２３１内のガスは、オゾンスクラバ２３５によってオゾンを除去された上で、排気として外部に排出される。

【００３１】

発光検出部２３３からの検出信号は制御／処理部３００に送られ、制御／処理部３００にて該検出信号に基づいて試料ガス中の硫黄化合物の濃度が求められる。制御／処理部３００は、例えばＣＰＵ、ＲＯＭ、ＲＡＭ、及び外部周辺機器などと通信するための入出力回路などを備えたマイクロコンピュータなどにより具現化することができ、例えばＲＯＭに格納された制御プログラムや制御用パラメータに従った演算処理をＣＰＵを中心に実行することによって、前記検出信号の処理や、各部の動作制御、具体的には、加熱炉２１０のヒータ２１５、インターフェース２５０のヒータ２５２、発光検出部２３３、オゾン発生器２３４、真空ポンプ２３６、及びフローコントローラ２３７等の制御が行われる。また、制御／処理部３００には、作業者の指示を入力するためのキーボート、マウス、タッチパネル、又は操作ボタン等から成る入力装置３２０が接続されている。

【００３２】

さらに、図２では、制御／処理部３００に係るように信号受付部３１１、シャットダウン機能部３１２、及び温度判定部３１３が示されている。これらは、本実施形態に係るＳＣＤ２００の特徴的な動作であるシャットダウン動作を実現するための機能手段であり、いずれも制御／処理部３００のメモリに格納されたシャットダウンプログラムを制御／処理部３００のＣＰＵが実行することによりソフトウェア的に実現される。

【００３３】

以下、上記の機能手段によって実現されるシャットダウン動作の手順について図６のフローチャートを参照して説明する。

ＧＣ１００のカラム１４０から加熱炉２１０の内部に試料ガスが導入されてから、制御／処理部３００にて該試料ガス中の硫黄化合物の濃度を求めるまでの全ての処理が終了すると、作業者は、入力装置３２０から制御／処理部３００へシャットダウン動作の実行指示を入力する。そして、この指示が信号受付部３１１に受け付けられると（ステップ１１）、シャットダウン機能部３１２の制御のもと、シャットダウン動作が開始される。

【００３４】

シャットダウン動作では、まずは、制御／処理部３００によりフローコントローラ２３７が制御され、還元剤供給源２６３から還元剤流路２６６への水素の供給、及び酸化剤供給源２６２から酸化剤流路２６５への酸素の供給が順に停止される（ステップ１２）。

次に、制御／処理部３００により、加熱炉２１０のヒータ２１５の駆動電源が停止され（ステップ１３）、その後、オゾン発生器２３４が停止される（ステップ１４）。そして、オゾン発生器２３４を停止してから、所定時間（例えば１分間）が経過すると、制御／処理部３００により、フローコントローラ２３７が制御され、酸素流路２６７への酸素の供給が停止され（ステップ１５）、これにより、停止状態にあるオゾン発生器２３４に対する酸素の供給が停止される。

【００３５】

その後、温度センサ２１１ａの検出信号が制御／処理部３００に入力されると、該検出信号が予め定められた閾値以上であるか否かが温度判定部３１３にて判定される（ステップ１６）。そして、温度センサ２１１ａの検出信号が予め定められた閾値を下回った（つまり、外部燃焼管２１１内の温度が所定の温度判定値（例えば５０℃）未満）であると判定された場合（ステップ１６にてＮｏ）には、制御／処理部３００によりフローコントローラ２３７が制御され、不活性ガス流路２６４への窒素の供給が停止される（ステップ１７

）。また、真空ポンプ２３６が停止される（ステップ１８）。これにより、反応セル２３１内の真空度が低下（圧力が上昇）していく。

【００３６】

以上によりシャットダウン動作が終了する。したがって、シャットダウン動作のために各機器を順に停止させる操作を作業者が手動で行う必要がない。

また、外部燃焼管２１１内が十分に冷却されていない状態で該外部燃焼管２１１への不活性ガスの供給を停止したり、真空ポンプ２３６を停止したりすると、加熱炉２１０の部品が汚染されたり、ＳＣＤ２００に接続されているカラムが汚染するおそれがあるが、本実施形態では、温度センサ２１１ａによって外部燃焼管２１１内の温度を検出し、その温度が判定値を下回った後にフローコントローラ２３７を制御して不活性ガス流路２６４への窒素の供給を停止し、真空ポンプ２３６を停止するようにしたため、そのようなおそれがない。

【００３７】

また、オゾン発生器２３４が動作している状態で該オゾン発生器２３４への酸素の供給が停止されると、オゾン発生器２３４が損傷するおそれがあるが、本実施形態では、オゾン発生器２３４を停止してからフローコントローラ２３７を制御して酸素流路２６７への酸素供給を停止したため、そのようなおそれがない。

【００３８】

なお、シャットダウン動作が終了した旨を作業者に通知する通知手段（例えばブザー、ランプ等）を設けても良い。これにより、作業者は、シャットダウン動作が終了したことを認識することができる。

【００３９】

以上、本発明を実施するための形態について具体例を挙げて説明を行ったが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨の範囲で適宜変更が許容される。

例えば、上記実施形態では、酸化剤として酸素を使用するものとしたが、酸素に変えて空気を使用することもできる。また、上記実施形態では不活性ガスとして窒素を使用するものとしたが、その他の不活性ガス（例えばヘリウム）を使用することもできる。また、不活性ガスの供給はＳＣＤの動作に必須のものではないため、本発明に係るＳＣＤは、不活性ガス供給源２６１、不活性ガス流路２６４、不活性ガス導入管２１４等を有しない構成とすることもできる。

【００４０】

また、上記実施形態では、信号受付部３１１、シャットダウン機能部３１２、及び温度判定部３１３を実現するためのプログラムをＳＣＤに内蔵されたマイクロコンピュータ（制御／処理部３００）に搭載するものとしたが、上記プログラムは、ＳＣＤ２００に接続されたＧＣ１００内のマイクロコンピュータに搭載されるもの（図７）としてもよい。

【００４１】

また、上記実施形態では、ＳＣＤ２００に設けられた入力装置３２０から作業者がシャットダウン動作の実行開始を指示することとしたが、これに限らず、作業者がＧＣ１００の操作パネル１３２から前記シャットダウン動作の実行指示を行うものとしてもよい。さらに、作業者が入力装置を操作してシャットダウン動作の実行開始を指示する構成に代えて、ＧＣ１００の動作を制御するためのプログラムにＳＣＤ２００におけるシャットダウン動作の実行開始指示信号を出力する処理を組み込み、ＧＣ１００の動作が開始されてから適宜のタイミングで、ＳＣＤ２００においてシャットダウン動作が自動的に開始されるようにしても良い。このようなプログラムはＧＣ１００内のマイクロコンピュータに搭載しても良い。また、本発明に係るプログラムは、必ずしも単体のプログラムである必要はなく、例えば、ＳＣＤ２００を制御するためのプログラムや、ＧＣ１００を制御するためのプログラムの一部に組み込まれたものであってもよい。

【００４２】

また、上記実施形態では、横型の加熱炉（すなわち水平方向に延在する燃焼管を内蔵した加熱炉）を備えたＳＣＤに本発明を適用する例を示したが、これに限らず、特許文献１に

記載のような縦型の加熱炉（すなわち鉛直方向に延在する燃焼管を内蔵した加熱炉）を備えたＳＣＤにも本発明を同様に適用することができる。

【００４３】

また、上記実施形態では、４つの流路を１つのフローコントローラで制御する例を示したが、１つの流路につき１つのフローコントローラ、もしくは２つの流路につき１つのフローコントローラで制御する構成とすることもできる。

【００４４】

また、上記実施形態で説明したシャットダウン動作の順番は一例であり、必ずしもこの順番である必要はない。例えば、オゾン発生器２３４は酸化剤流路２６７への酸素供給の停止の前に行われていればよい。そのため、オゾン発生器２３４の停止はシャットダウン動作実行指示後、すぐに行われてもよい。

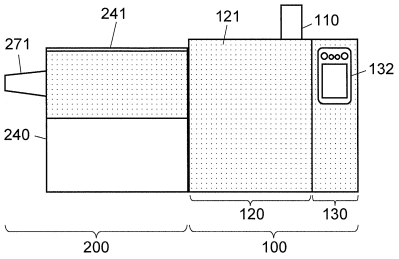
【符号の説明】

【００４５】

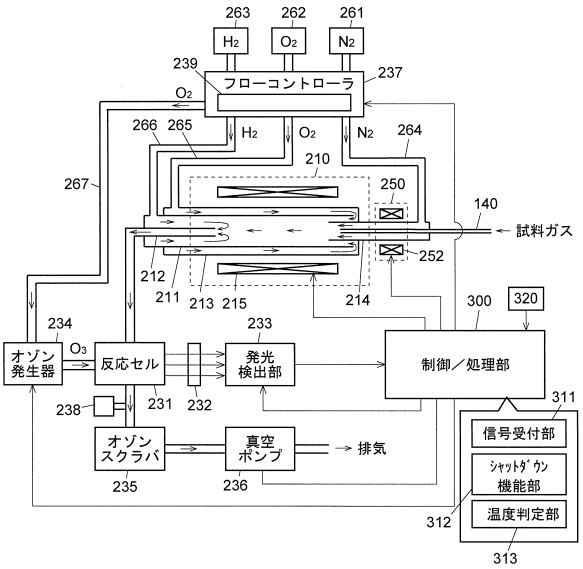
１００…ガスクロマトグラフ
２００…化学発光硫黄検出器
２１０…加熱炉
２１１…外部燃焼管
２１２…内部燃焼管
２１３…酸化剤供給管
２１４…不活性ガス導入管
２１５…ヒータ
２１６…ハウジング
２３１…反応セル
２３３…発光検出部
２３４…オゾン発生器
２３５…オゾンスクラバ
２３６…真空ポンプ
３００…制御／処理部
３１１…信号受付部
３１２…シャットダウン機能部
３１３…温度判定部
４００…パーソナルコンピュータ

【図面】

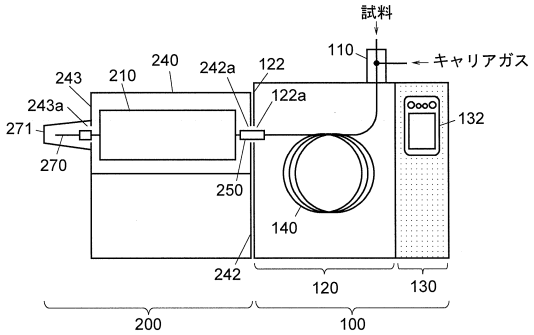
【図１】


241
121
110
271
132
240
120
130
200
100

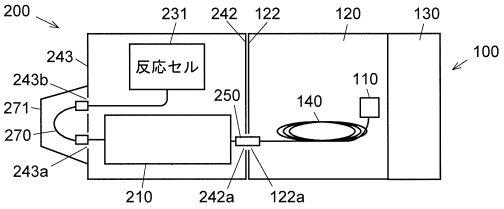
【図２】


263
262
261
H2
O2
N2
239
フローコントローラ
237
O2
266
265
H2
O2
N2
264
210
267
250
140
試料ガス
252
212
211
213
215
214
300
320
234
233
オゾン発生器
O3
反応セル
発光検出部
制御／処理部
238
231
232
311
信号受付部
オゾンスクラバ
真空ポンプ
排気
シャットダウン機能部
235
236
312
温度判定部
313

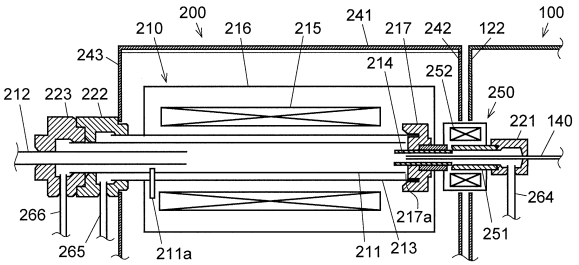
【図３】


試料
110
キャリアガス
243
210
240
242a
122
243a
122a
271
132
270
250
140
242
120
130
200
100

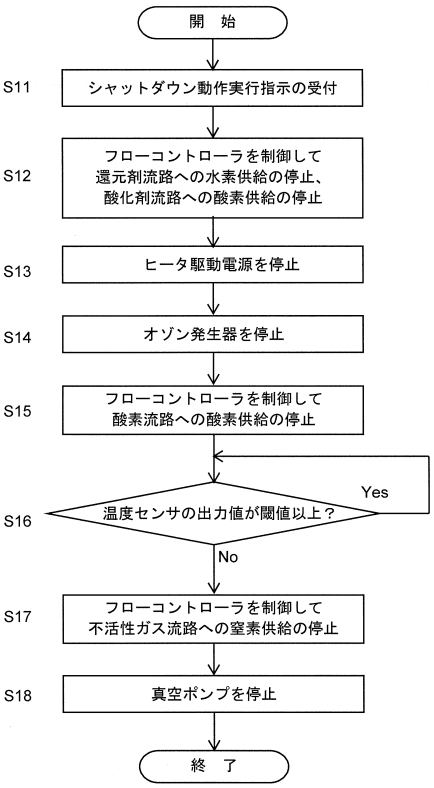
【図４】


200
231
242
122
120
130
100
243
反応セル
243b
110
250
271
140
270
243a
210
242a
122a

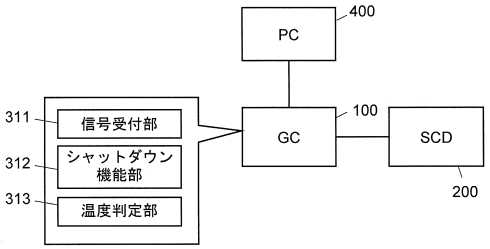
【図５】


200
210
216
215
241
217
242
122
100
243
214
252
250
212
223
222
221
140
264
266
217a
265
211a
211
213
251

【図６】


開　始
S11
シャットダウン動作実行指示の受付
S12
フローコントローラを制御して
還元剤流路への水素供給の停止、
酸化剤流路への酸素供給の停止
S13
ヒータ駆動電源を停止
S14
オゾン発生器を停止
S15
フローコントローラを制御して
酸素流路への酸素供給の停止
Yes
S16
温度センサの出力値が閾値以上？
No
S17
フローコントローラを制御して
不活性ガス流路への窒素供給の停止
S18
真空ポンプを停止
終　了

【図７】


PC
400
311
信号受付部
312
シャットダウン
機能部
313
温度判定部
GC
100
SCD
200

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０１５－０５９８７６（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０５９１６５２３（ＵＳ，Ａ）
特開２０００－２９８０９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０５４０７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１０８３１２（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１０１３５１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－２０７２９４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－２１９０３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３１３３１０（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０５５３１１０５（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０５３８４０２４（ＵＳ，Ａ）
Agilent 8355 化学発光硫黄検出器／Agilent 8255 化学発光窒素検出器，ユーザーマニュアル，米国，Agilent Technologies，2015年10月

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０１Ｎ ２１／００－Ｇ０１Ｎ ２１／８３
Ｇ０１Ｎ ３０／００－Ｇ０１Ｎ ３０／９６
Ｇ０１Ｎ ３５／００－Ｇ０１Ｎ ３５／１０
Ｇ０１Ｎ ３７／００
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０／ＪＳＴＣｈｉｎａ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）