

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6622570号  
(P6622570)

(45) 発行日 令和1年12月18日(2019.12.18)

(24) 登録日 令和1年11月29日(2019.11.29)

(51) Int.Cl.

GO 1 N 27/62 (2006.01)

F I

GO 1 N 27/62

C

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-227372 (P2015-227372)	(73) 特許権者	503460323
(22) 出願日	平成27年11月20日(2015.11.20)		株式会社日立ハイテクサイエンス
(65) 公開番号	特開2017-96695 (P2017-96695A)		東京都港区西新橋一丁目2 4 番 1 4 号
(43) 公開日	平成29年6月1日(2017.6.1)	(74) 代理人	100113022
審査請求日	平成30年9月26日(2018.9.26)		弁理士 赤尾 謙一郎
		(74) 代理人	100110249
			弁理士 下田 昭
		(74) 代理人	100116090
			弁理士 栗原 和彦
		(72) 発明者	秋山 秀之
			東京都港区西新橋一丁目2 4 番 1 4 号 株
			式会社日立ハイテクサイエンス内
		(72) 発明者	丸岡 幹太郎
			東京都港区西新橋一丁目2 4 番 1 4 号 株
			式会社日立ハイテクサイエンス内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発生ガス分析装置の校正方法及び発生ガス分析装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

試料を加熱してガス成分を発生させる加熱部と、  
 該加熱部で生成した前記ガス成分をイオン化してイオンを生成するイオン源と、  
 前記イオンを質量分析して前記ガス成分を検出する質量分析計と、  
 を備えた発生ガス分析装置の校正方法において、  
 前記ガス成分を測定対象として含む標準試料を用い、

( 1 ) 前記標準試料の前記ガス成分につき得られたマスペクトルの質量電荷比 $m/z$ に対応するスペクトル位置が基準スペクトル位置に合致するように校正し、

( 2 ) 前記( 1 )の校正後に、前記標準試料の前記ガス成分につき得られた保持時間に対する強度を表すクロマトグラムの面積 $S$ と基準面積 $S_s$ とから、実際の前記試料の前記ガス成分のクロマトグラムの面積を測定する際の感度補正係数 $C_s = S_s / S$ を算出し、該感度補正係数 $C_s$ にて前記実際の前記試料の前記ガス成分のクロマトグラムの面積を補正し、

( 3 ) 前記クロマトグラムの最大ピークを与える時間 $t$ と基準時間 $t_s$ とから、実際の前記試料の前記ガス成分を測定する際の前記加熱部内の前記試料の加熱速度を補正する加熱補正係数 $H = t / t_s$ を算出し、該加熱補正係数 $H$ にて前記実際の前記試料の前記ガス成分を測定する際の前記加熱部内の前記試料の加熱速度を補正することを特徴とする発生ガス分析装置の校正方法。

【請求項 2】

10

20

前記測定対象が複数の前記ガス成分を含み、

前記加熱補正係数  $H = a_i \times t_i / t_{s_i}$  (但し、 $i$  : 各ガス成分  $i$  を示す自然数、 $a_i$  : 各ガス成分  $i$  の既知の加熱感度係数、 $t_i$  : 各ガス成分  $i$  のクロマトグラムの最大ピークを与える時間、 $t_{s_i}$  : 各ガス成分  $i$  のクロマトグラムの最大ピークを与える基準時間) を算出する請求項 1 記載の発生ガス分析装置の校正方法。

【請求項 3】

試料を加熱してガス成分を発生させる加熱部と、

該加熱部で生成した前記ガス成分をイオン化してイオンを生成するイオン源と、

前記イオンを質量分析して前記ガス成分を検出する質量分析計と、

を備えた発生ガス分析装置において、

前記ガス成分を測定対象として含む標準試料を用いたときに、

(1) 前記標準試料の前記ガス成分につき得られたマススペクトルの質量電荷比  $m/z$  に対応するスペクトル位置が基準スペクトル位置に合致するように校正し、

(2) 前記 (1) の校正後に、前記標準試料の前記ガス成分につき得られた保持時間に対する強度を表すクロマトグラムの面積  $S$  と基準面積  $S_s$  とから、実際の前記試料の前記ガス成分のクロマトグラムの面積を測定する際の感度補正係数  $C_s = S_s / S$  であって、前記実際の前記試料の前記ガス成分のクロマトグラムの面積を補正する感度補正係数  $C_s$  と、

(3) 前記クロマトグラムの最大ピークを与える時間  $t$  と基準時間  $t_s$  とから、実際の前記試料の前記ガス成分を測定する際の前記加熱部内の前記試料の加熱速度を補正する加熱補正係数  $H = t / t_s$  を、いずれもコンピュータで算出して前記実際の前記試料の前記ガス成分のクロマトグラムの面積及び前記実際の前記試料の前記ガス成分を測定する際の前記加熱部内の前記試料の加熱速度を補正する校正処理部をさらに有することを特徴とする発生ガス分析装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、試料を加熱して発生したガス成分をイオン化して質量分析し、試料の同定や定量等を行う発生ガス分析装置の校正方法及び発生ガス分析装置に関する。

【背景技術】

【0002】

樹脂の柔軟性を確保するため、樹脂中にはフタル酸エステル等の可塑剤が含まれているが、4種類のフタル酸エステルについて、欧州特定有害物質規制 (RoHS) により 2019 年以降の使用が制限されることになった。そのため、樹脂中のフタル酸エステルを同定及び定量することが必要になっている。

フタル酸エステルは揮発性成分であるので、従来公知の発生ガス分析 (EGA; Evolved Gas Analysis) を適用して分析することができる。この発生ガス分析は、試料を加熱して発生したガス成分を、ガスクロマトグラフや質量分析等の各種の分析装置で分析するものである。

【0003】

ところで、質量分析は感度が非常に高いため、検出精度に優れるが、その分だけ感度の校正等を正確に行う必要がある。又、質量分析計は汎用分析機器であるため、測定対象に応じて感度調整や校正をユーザが自ら行わなければならない、煩雑な作業を要する。

そこで、標準試料のマススペクトルから測定対象の質量電荷比  $m/z$  (質量数) を校正する技術 (特許文献 1、2) が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2008-190898 号公報

【特許文献 2】特開 2005-106524 号公報

10

20

30

40

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、測定対象のガス成分の定量は、図9に示すように、クロマトグラムCの面積Sに基づいて計算されるため、クロマトグラムCについても校正や調整を行う必要がある。クロマトグラムCの面積Sは、ガス成分をイオン化するイオン源の劣化や測定温度等の影響を受ける。又、クロマトグラムの形状（最大ピークを与える時間t）は、試料を加熱する際の加熱速度（昇温速度）の影響を受け、クロマトグラムの形状がC'に変わると時間t'に変化し、クロマトグラムC'の面積S'も変化してしまう。

上記の校正や調整手順は、測定機器の取扱説明書に従って行うことが可能であるが、一般的な校正手順は必ずしも個々の測定対象物質の分析に対して最適化されているとは限らず、個々の測定対象物質に応じて追加の補正や調整が必要になる場合がある。この補正や調整には専門的な知識や経験、適切な標準物質が必要であり、作業が煩雑となって作業効率の低下を招く。

そこで、本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、検出感度の機差や日差変動等を簡便に、補正し、測定対象を高い精度で定量することができる発生ガス分析装置の校正方法及び発生ガス分析装置の提供を目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記の目的を達成するために、本発明の発生ガス分析装置の校正方法は、試料を加熱してガス成分を発生させる加熱部と、該加熱部で生成した前記ガス成分をイオン化してイオンを生成するイオン源と、前記イオンを質量分析して前記ガス成分を検出する質量分析計と、を備えた発生ガス分析装置の校正方法において、前記ガス成分を測定対象として含む標準試料を用い、（1）前記標準試料の前記ガス成分につき得られたマススペクトルの質量電荷比m/zに対応するスペクトル位置が基準スペクトル位置に合致するように校正し、（2）前記（1）の校正後に、前記標準試料の前記ガス成分につき得られた保持時間に対する強度を表すクロマトグラムの面積Sと基準面積S<sub>s</sub>とから、実際の前記試料の前記ガス成分のクロマトグラムの面積を測定する際の感度補正係数C<sub>s</sub> = S<sub>s</sub> / Sを算出し、該感度補正係数C<sub>s</sub>にて前記実際の前記試料の前記ガス成分のクロマトグラムの面積を補正し、（3）前記クロマトグラムの最大ピークを与える時間tと基準時間t<sub>s</sub>とから、実際の前記試料の前記ガス成分を測定する際の前記加熱部内の前記試料の加熱速度を補正する加熱補正係数H = t / t<sub>s</sub>を算出し、該加熱補正係数Hにて前記実際の前記試料の前記ガス成分を測定する際の前記加熱部内の前記試料の加熱速度を補正することを特徴とする。

## 【0007】

この発生ガス分析装置の校正方法によれば、まず上記（1）により、各ガス成分のマススペクトルのスペクトル位置の検出感度の機差や日差変動等を校正するので、（2）、（3）の各ガス成分のクロマトグラムを精度よく得ることができる。

次に、クロマトグラムの面積は、ガス成分をイオン化するイオン源の劣化や測定温度等の影響を受けるので、（2）による校正が必要となる。そこで、（2）により、実際のガス成分のクロマトグラムの面積を感度補正係数C<sub>s</sub>で補正し、この面積からガス成分の正確な定量を行うことができる。

次に、試料を加熱する際の加熱速度（昇温速度）が変化すると、クロマトグラムの形状（最大ピークを与える時間t）が変化し、クロマトグラムの面積も変化してしまうので、（3）による校正が必要となる。そこで、（3）により、加熱部の加熱条件を加熱補正係数Hで適切に調整して測定することで、正確なクロマトグラムが得られ、（2）による補正と相俟って、ガス成分のより正確な定量を行うことができる。

これらの（2）～（3）の校正を、実際の試料を測定する前に、1つの標準試料を1回測定して行うことで、測定対象を高い精度で定量でき、機差や日差変動を抑えて高い再現性で定量可能となる。

## 【0008】

前記測定対象が複数の前記ガス成分を含む場合は、前記加熱補正係数  $H = a_i \times t_i / t_{s_i}$  (但し、 $i$  : 各ガス成分  $i$  を示す自然数、 $a_i$  : 各ガス成分  $i$  の既知の加熱感度係数、 $t_i$  : 各ガス成分  $i$  のクロマトグラムの最大ピークを与える時間、 $t_{s_i}$  : 各ガス成分  $i$  のクロマトグラムの最大ピークを与える基準時間) を算出してもよい。

この発生ガス分析装置の校正方法によれば、測定対象が複数の前記ガス成分を含む場合であっても、ガス成分の正確な定量を行うことができる。

#### 【0009】

本発明の発生ガス分析装置は、試料を加熱してガス成分を発生させる加熱部と、該加熱部で生成した前記ガス成分をイオン化してイオンを生成するイオン源と、前記イオンを質量分析して前記ガス成分を検出する質量分析計と、を備えた発生ガス分析装置において、前記ガス成分を測定対象として含む標準試料を用いたときに、(1) 前記標準試料の前記ガス成分につき得られたマススペクトルの質量電荷比  $m/z$  に対応するスペクトル位置が基準スペクトル位置に合致するように校正し、(2) 前記(1)の校正後に、前記標準試料の前記ガス成分につき得られた保持時間に対する強度を表すクロマトグラムの面積  $S$  と基準面積  $S_s$  とから、実際の前記試料の前記ガス成分のクロマトグラムの面積を測定する際の感度補正係数  $C_s = S_s / S$  であって、前記実際の前記試料の前記ガス成分のクロマトグラムの面積を補正する感度補正係数  $C_s$  と、(3) 前記クロマトグラムの最大ピークを与える時間  $t$  と基準時間  $t_s$  とから、実際の前記試料の前記ガス成分を測定する際の前記加熱部内の前記試料の加熱速度を補正する加熱補正係数  $H = t / t_s$  を、いずれもコンピュータで算出して前記実際の前記試料の前記ガス成分のクロマトグラムの面積及び前記実際の前記試料の前記ガス成分を測定する際の前記加熱部内の前記試料の加熱速度を補正する校正処理部をさらに有することを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明によれば、発生ガス分析装置の検出感度の機差や日差変動等を簡便に補正し、測定対象を高い精度で定量することができる。また、測定対象物質に適した装置の校正や調整を、専門的な知識や経験が無くても行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0011】

【図1】本発明の実施形態に係る発生ガス分析装置の構成を示す斜視図である。

【図2】ガス発生部の構成を示す斜視図である。

【図3】ガス発生部の構成を示す縦断面図である。

【図4】ガス発生部の構成を示す横断面図である。

【図5】発生ガス分析装置によるガス成分の分析動作を示すブロック図である。

【図6】本発明の実施形態に係る発生ガス分析装置の校正方法を示す図である。

【図7】本発明の実施形態に係る発生ガス分析装置の校正方法を示す別の図である。

【図8】加熱補正係数  $H$  により、加熱炉内の試料の加熱速度を補正する一例を示す図である。

【図9】試料の加熱速度の影響により、質量分析におけるクロマトグラムの形状の変化を示す図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0012】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照して説明する。図1は本発明の実施形態に係る発生ガス分析装置200の構成を示す斜視図であり、図2はガス発生部100の構成を示す斜視図、図3はガス発生部100の構成を示す軸心Oに沿う縦断面図、図4はガス発生部100の構成を示す軸心Oに沿う横断面図である。

発生ガス分析装置200は、筐体となる本体部202と、本体部202の正面に取り付けられた箱型のガス発生部取付け部204と、全体を制御するコンピュータ(制御部)210とを備える。コンピュータ210は、データ処理を行うCPUと、コンピュータプロ

グラムやデータを記憶する記憶部と、モニタと、キーボード等の入力部等を有する。コンピュータ 210 が特許請求の範囲の「校正処理部」に相当する。

【0013】

ガス発生部取付け部 204 の内部には、円筒状の加熱炉（加熱部）10 と、試料ホルダ 20 と、冷却部 30 と、ガスを分岐させるスプリッタ 40 と、イオン源 50 とがアセンブリとして 1 つになったガス発生部 100 が収容されている。又、本体部 202 の内部には、試料を加熱して発生したガス成分を分析する質量分析計（検出手段）110 が収容されている。

なお、ガス発生部取付け部 204 の上面から前面に向かって開口 204 h が設けられ、試料ホルダ 20 を加熱炉 10 外側の排出位置（後述）に移動させると開口 204 h に位置するので、開口 204 h から試料ホルダ 20 に試料を出し入れ可能になっている。又、ガス発生部取付け部 204 の前面には、スリット 204 s が設けられ、スリット 204 s から外部に露出する開閉ハンドル 22 H を左右に動かすことにより、試料ホルダ 20 を加熱炉 10 の内外に移動させて上述の排出位置にセットし、試料を出し入れするようになっている。

なお、例えばコンピュータ 210 で制御されるステッピングモータ等により、移動レール 204 L（後述）上で試料ホルダ 20 が移動させれば、試料ホルダ 20 を加熱炉 10 の内外に移動させる機能を自動化できる。

【0014】

次に、図 2 ～ 図 5 を参照し、ガス発生部 100 の各部分の構成について説明する。

まず、加熱炉 10 は、ガス発生部取付け部 204 の取付け板 204 a に軸心 O を水平にして取り付けられ、軸心 O を中心に開口する略円筒状をなす加熱室 12 と、加熱ブロック 14 と、保温ジャケット 16 とを有する。

加熱室 12 の外周に加熱ブロック 14 が配置され、加熱ブロック 14 の外周に保温ジャケット 16 が配置されている。加熱ブロック 14 はアルミニウムからなり、軸心 O に沿って加熱炉 10 の外部に延びる一対のヒータ 14 a（図 4 参照）により通電加熱される。

なお、取付け板 204 a は、軸心 O に垂直な方向に延びており、スプリッタ 40 及びイオン源 50 は、加熱炉 10 に取り付けられている。さらに、イオン源 50 は、ガス発生部取付け部 204 の上下に延びる支柱 204 b に支持されている。

【0015】

加熱炉 10 のうち開口側と反対側（図 3 の右側）にはスプリッタ 40 が接続されている。又、加熱炉 10 の下側にはキャリアガス保護管 18 が接続され、キャリアガス保護管 18 の内部には、加熱室 12 の下面に連通してキャリアガス C を加熱室 12 に導入するキャリアガス流路 18 f が収容されている。

そして、詳しくは後述するが、加熱室 12 のうち開口側と反対側（図 3 の右側）の端面にガス流路 41 が連通し、加熱炉 10（加熱室 12）で生成したガス成分 G と、キャリアガス C との混合ガス M がガス流路 41 を流れるようになっている。

【0016】

試料ホルダ 20 は、ガス発生部取付け部 204 の内部上面に取り付けられた移動レール 204 L 上を移動するステージ 22 と、ステージ 22 上に取り付けられて上下に延びるブラケット 24 c と、ブラケット 24 c の前面（図 3 の左側）に取り付けられた断熱材 24 b、26 と、ブラケット 24 c から加熱室 12 側に軸心 O 方向に延びる試料保持部 24 a と、試料保持部 24 a の直下に埋設されるヒータ 27 と、ヒータ 27 の直上で試料保持部 24 a の上面に配置されて試料を収容する試料皿 28 と、を有する。

ここで、移動レール 204 L は軸心 O 方向（図 3 の左右方向）に延び、試料ホルダ 20 はステージ 22 ごと、軸心 O 方向に進退するようになっている。又、開閉ハンドル 22 H は、軸心 O 方向に垂直な方向に延びつつステージ 22 に取り付けられている。

【0017】

なお、ブラケット 24 c は上部が半円形をなす短冊状をなし、断熱材 24 b は略円筒状をなしてブラケット 24 c 上部の前面に装着され（図 2 参照）、断熱材 24 b を貫通して

10

20

30

40

50

ヒータ 27 の電極 27a が外部に取り出されている。断熱材 26 は略矩形状をなして、断熱材 24b より下方でブラケット 24c の前面に装着される。又、ブラケット 24c の下方には断熱材 26 が装着されずにブラケット 24c の前面が露出し、接触面 24f を形成している。

ブラケット 24c は加熱室 12 よりやや大径をなして加熱室 12 を気密に閉塞し、試料保持部 24a が加熱室 12 の内部に収容される。

そして、加熱室 12 の内部の試料皿 28 に載置された試料が加熱炉 10 内で加熱され、ガス成分 G が生成する。

#### 【0018】

冷却部 30 は、試料ホルダ 20 の熱伝導ブロック 26 に対向するようにして加熱炉 10 の外側（図 3 の加熱炉 10 の左側）に配置されている。冷却部 30 は、略矩形で凹部 32r を有する冷却ブロック 32 と、冷却ブロック 32 の下面に接続する冷却フィン 34 と、冷却フィン 34 の下面に接続されて冷却フィン 34 に空気を当てる空冷ファン 36 とを備える。

そして、試料ホルダ 20 が移動レール 204L 上を軸心 O 方向に図 3 の左側に移動して加熱炉 10 の外に排出されると、ブラケット 24c の接触面 24f が冷却ブロック 32 の凹部 32r に収容されつつ接触し、冷却ブロック 32 を介してブラケット 24c の熱が奪われ、試料ホルダ 20（特に試料保持部 24a）を冷却するようになっている。

なお、本実施形態では、試料ホルダ 20（ブラケット 24c を含む）及び冷却ブロック 32 はいずれもアルミニウムからなる。

#### 【0019】

図 3、図 4 に示すように、スプリッタ 40 は、加熱室 12 と連通する上述のガス流路 41 と、ガス流路 41 に連通しつつ外部に開放された分岐路 42 と、分岐路 42 の出側に接続されて分岐路 42 からの混合ガス M の外部への排出流量を調整するマスフローコントローラ（排出流量調整機構）42a と、自身の内部にガス流路 41 が開口される筐体部 43 と、筐体部 43 を囲む保温部 44 とを備えている。

図 4 に示すように、上面から見たとき、ガス流路 41 は、加熱室 12 と連通して軸心 O 方向に延びた後、軸心 O 方向に垂直に曲がり、さらに軸心 O 方向に曲がって終端部 41e に至るクランク状をなしている。又、ガス流路 41 のうち軸心 O 方向に垂直に延びる部位の中央付近は拡径して分岐室 41M を形成している。分岐室 41M は筐体部 43 の上面まで延び、分岐室 41M よりやや小径の分岐路 42 が嵌合されている。

ガス流路 41 は、加熱室 12 と連通して軸心 O 方向に延びて終端部 41e に至る直線状であってもよく、加熱室 12 やイオン源 50 の位置関係に応じて、種々の曲線や軸心 O と角度を有する線状等であってもよい。

#### 【0020】

なお、本実施形態では、ガス流路 41 を終端部 41e まで流れる流量と、分岐路 42 へ分岐される流量との比（スプリット比）は各流路抵抗で決まっており、分岐路 42 へより多くの混合ガス M を流出可能になっている。そして、このスプリット比はマスフローコントローラ 42a の開度を調整することで制御できる。

#### 【0021】

図 3、図 4 に示すように、イオン源 50 は、筐体部 53 と、筐体部 53 を囲む保温部 54 と、放電針 56 と、放電針 56 を保持するステー 55 とを有する。筐体部 53 は板状をなし、その板面が軸心 O 方向に沿うと共に、中央に小孔 53C が貫通している。そして、ガス流路 41 の終端部 41e が筐体部 53 の内部を通して小孔 53C の側壁に臨んでいる。一方、放電針 56 は軸心 O 方向に垂直に延びて小孔 53C に臨んでいる。

そして、終端部 41e から小孔 53C 付近に導入された混合ガス M のうち、ガス成分 G が放電針 56 によってイオン化される。

イオン源 50 は公知の装置であり、本実施形態では、大気圧化学イオン化（APCI）タイ

10

20

30

40

50

ブを採用している。APCIはガス成分Gのフラグメントを起こし難く、フラグメントピークが生じないので、クロマトグラフ等で分離せずとも測定対象を検出できるので好ましい。

イオン源50でイオン化されたガス成分Gは、キャリアガスCと共に質量分析計110に導入されて分析される。

なお、イオン源50は、保温部54の内部に収容されている。

#### 【0022】

図5は、発生ガス分析装置200によるガス成分の分析動作を示すブロック図である。

試料Sは加熱炉10の加熱室12内で加熱され、ガス成分Gが生成する。加熱炉10の加熱状態（昇温速度、最高到達温度等）は、コンピュータ210の加熱制御部212によって制御される。

ガス成分Gは、加熱室12に導入されたキャリアガスCと混合されて混合ガスMとなり、スプリッタ40に導入される。コンピュータ210の検出信号判定部214は、質量分析計110の検出器118（後述）から検出信号を受信する。

流量制御部216は、検出信号判定部214から受信した検出信号のピーク強度が閾値の範囲外か否かを判定する。そして、範囲外の場合、流量制御部216は、マスフローコントローラ42aの開度を制御することにより、スプリッタ40内で分岐路42から外部へ排出される混合ガスMの流量、ひいてはガス流路41からイオン源50へ導入される混合ガスMの流量を調整し、質量分析計110の検出精度を最適に保つ。

#### 【0023】

質量分析計110は、イオン源50でイオン化されたガス成分Gを導入する第1細孔111と、第1細孔111に続いてガス成分Gが順に流れる第2細孔112、イオンガイド114、四重極マスフィルター116と、四重極マスフィルター116から出たガス成分Gを検出する検出器118とを備える。

四重極マスフィルター116は、印加する高周波電圧を変化させることにより、質量走査可能であり、四重極電場を生成し、この電場内でイオンを振動運動させることによりイオンを検出する。四重極マスフィルター116は、特定の質量範囲にあるガス成分Gだけを透過させる質量分離器をなすので、検出器118でガス成分Gの同定および定量を行うことができる。

なお、測定対象のガス成分が有する特定の質量電荷比（ $m/z$ ）のイオンのみを検出する選択イオン検出（SIM）モードを用いると、ある範囲の質量電荷比のイオンを検出する全イオン検出（スキャン）モードに比べ、測定対象のガス成分の検出精度が向上するので好ましい。

#### 【0024】

次に、図6を参照し、本発明の実施形態に係る発生ガス分析装置の校正方法について説明する。

まず、ガス成分を測定対象として含む標準試料を用意する。本実施形態では、測定対象が複数のガス成分を含み、標準試料はこれらの複数のガス成分（例えば、R o H S規制対象のDEHP、DBP、BBP、DIBPの4成分のフタル酸エステル）を含む。標準試料に含まれる各ガス成分の含有率は限定されないが、実際の測定対象のガス成分について想定される含有率に近い（例えば、DEHP、DBP、BBP、DIBPの4成分のR o H S規制値は1000ppmで同一であるため、4成分の含有率を同じ桁でそろえると好ましい）とよい。なお、含有率は、（ガス成分の質量）／（試料全体の質量）である。

そして、以下の手順で校正を行う。

#### 【0025】

（1）標準試料の各ガス成分につき得られたマスペクトルの質量電荷比 $m/z$ に対応するスペクトル位置が基準スペクトル位置に合致するように校正する。例えば、図6では、3つのガス成分1, 2, 3につきそれぞれ得られたマスペクトルの各スペクトル位置が、基準スペクトル位置 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ の許容範囲2L内に収まるよう、質量分析計110（四重極マスフィルター116）の設定（例えば、高周波電圧）を調整する。

なお、図7に示すように、許容範囲2Lとは、各基準スペクトル位置 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$

10

20

30

40

50

を中心にして±Lの範囲であり、これらの許容範囲2L内に、それぞれ標準試料の各ガス成分のスペクトル位置が収まっていればよい。これは、本実施形態では、標準試料に含まれる各ガス成分の種類が予め決まっているため、測定対象が限定されていない汎用分析のように、複数成分の基準スペクトル位置との誤差が最小となるようなフィッティングをしなくても十分であるからである。但し、各スペクトル位置を基準スペクトル位置に合致する方法は上記に限定されず、このようなフィッティング等をしていても勿論よい。

このようにして、各ガス成分のマススペクトルのスペクトル位置の検出感度の機差や日差変動等を校正するので、以下の(2)、(3)の各ガス成分のクロマトグラムを精度よく得ることができる。

#### 【0026】

10

(2)(1)の校正後に、標準試料のガス成分につき得られた保持時間に対する強度(イオン強度)を表すクロマトグラムの面積 $S$ と基準面積 $S_s$ とから、感度補正係数 $C_s = S_s / S$ を算出する。 $C_s$ は、その後に実際の試料のガス成分のクロマトグラムの面積を測定する際の補正係数となる。クロマトグラムの面積 $S$ は、ガス成分をイオン化するイオン源の劣化や測定温度等の影響を受けるので、(2)による校正が必要となる。

例えば、図6では、3つのガス成分1, 2, 3につきそれぞれクロマトグラム $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ が得られるので、コンピュータ210のCPUにて、各クロマトグラム $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ の面積 $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ を求める。一方、各ガス成分 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ につき、それぞれ基準面積 $S_{s1}$ 、 $S_{s2}$ 、 $S_{s3}$ がコンピュータ210の記憶部に記憶されている。従って、CPUは、各ガス成分 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 毎に $C_s$ (例えば、ガス成分 $C_1$ の場合、 $C_{s1} = S_{s1} / S_1$ )を算出し、実際のガス成分 $C_1$ のクロマトグラムの面積に $C_{s1}$ を乗じた値を面積とみなす。この面積からガス成分 $C_1$ の正確な定量を行うことができる。

20

#### 【0027】

(3)上記クロマトグラム $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ の最大ピークを与える時間 $t$ と、基準時間 $t_s$ とから、加熱炉10内(実際には、温度をモニターしている試料皿28上)の試料の加熱速度を補正する加熱補正係数 $H = t / t_s$ を算出する。 $H$ は、その後に実際の試料のガス成分を測定する際の加熱炉10内の試料の加熱速度を調整するものである。試料を加熱する際の加熱速度(昇温速度)が変化すると、クロマトグラムの形状(最大ピークを与える時間 $t$ )が変化し、クロマトグラムの面積も変化してしまうので、(3)による校正が必要となる。

30

例えば、図6では、各クロマトグラム $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ につき、CPUにて、それぞれ時間 $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ を求める。一方、各ガス成分 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ につき、それぞれ基準時間 $t_{s1}$ 、 $t_{s2}$ 、 $t_{s3}$ がコンピュータ210の記憶部に記憶されている。従って、CPUは、各ガス成分 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 毎に $H = t / t_s$ を算出する。

$H$ により加熱炉10の加熱条件を適切に調整して実際の試料のガス成分 $C_1$ を測定することで、正確なクロマトグラムが得られる。そして、このクロマトグラムの面積に対し、(2)により定めたガス成分 $C_1$ の感度補正計数 $C_{s1}$ を乗じた値を実際の面積値とすることで、ガス成分 $C_1$ のより正確な定量を行うことができる。これにより、発生ガス分析装置200の加熱炉10やヒータ27の加熱能力、測定温度、検出感度の機差や日差変動等を、標準試料を用いることで簡便に補正し、測定精度(特にクロマトグラムの面積)を向上させることができる。

40

なお、実際には加熱炉10内において、加熱炉10自身の温度はヒータ14aで所定温度に一律に保持され、試料皿28直下のヒータ27の抵抗により試料温度をモニターしており、モニターした試料温度に応じて試料の加熱速度を調整するのはヒータ27である。従って、「加熱炉内の試料の加熱速度を補正する」とは、少なくとも試料温度に応じて加熱状態を変動させる部位(本例ではヒータ27)の加熱速度を補正することをいう。

#### 【0028】

ここで、測定対象が複数のガス成分を含む場合、 $H = a_i \times t_i / t_{si}$ として算出する。但し、 $i$ :各ガス成分 $i$ を示す自然数であり、本実施形態ではガス成分1, 2, 3

50



に相当する。又、 $a_i$  は各ガス成分  $i$  の既知の加熱感度係数であり、加熱速度の変化に対する各ガス成分のピーク時間（最大ピークを与える時間  $t$ ）の変化のしやすさを示す。 $a_i$  は、本実施形態ではガス成分 1, 2, 3 毎の加熱感度係数  $a_1, a_2, a_3$  に相当する。 $t_{s_i}$  は各ガス成分  $i$  のクロマトグラムの最大ピークを与える基準時間であり、本実施形態ではガス成分 1, 2, 3 毎のクロマトグラム  $C_1, C_2, C_3$  の最大ピークを与える基準時間  $t_{s_1}, t_{s_2}, t_{s_3}$  に相当する。

従って、 $H = (a_1 \times t_1 / t_{s_1}) + (a_2 \times t_2 / t_{s_2}) + (a_3 \times t_3 / t_{s_3})$  となる。

#### 【0029】

図 8 は、加熱補正係数  $H$  により、加熱炉 10 内の試料の加熱速度を補正する一例を示す。例えば、基準時間  $t_s$  よりも、実際の最大ピークを与える時間  $t$  が短い場合（ $H < 1$  の場合）、加熱速度が過剰であり、元の加熱パターン  $U$  よりも加熱速度を下げる必要がある。そこで、加熱補正係数  $H$  を元の加熱プログラムの傾き（加熱速度）に乘じることで加熱速度を下げた加熱パターン  $U'$  に補正する。

一般に、ヒータ 27 の加熱速度が早すぎると、ガス成分のガス濃度が急激に増大するため、イオン源でのイオン化効率がこれに追従できず、ピーク面積値が小さくなる傾向にある。そこで、加熱パターン  $U'$  に補正することで正確なクロマトグラムが得られる。

#### 【0030】

なお、上記（1）～（3）の処理を校正処理部 210 にて自動で行う場合には、以下のようにする。

（1）検出信号判定部 214 は、受信した検出信号に基づき、予め記憶部に設定された  $m_1, m_2, m_3$ 、及び許容範囲 2L 内に標準試料の各ガス成分のスペクトル位置が収まるよう、質量分析計 110（四重極マスフィルター 116）の設定（例えば、高周波電圧）を調整する。

（2）検出信号判定部 214 は、受信した検出信号と、記憶部に設定された基準面積  $S_{s_1}, S_{s_2}, S_{s_3}$  に基づき、感度補正係数  $C_s$  を算出する。算出した  $C_s$  は記憶部に記憶される。

（3）検出信号判定部 214 は、受信した検出信号と、記憶部に設定された基準時間  $t_s$  に基づき、加熱補正係数  $H = t / t_s$  を算出する。算出した  $H$  は記憶部に記憶される。

#### 【0031】

次に、実際の試料のガス成分の質量分析に際しては、加熱制御部 212 は、 $H$  に基づいて加熱炉 10 内の試料の加熱速度をヒータ 27 制御により補正し、この状態で測定を行う。そして、検出信号判定部 214 は、得られたクロマトグラムの面積に  $C_{s_1}$  を乗じた値を面積値として出力する。

#### 【0032】

本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の思想と範囲に含まれる様々な変形及び均等物に及ぶことはいうまでもない。

測定対象としては、フタル酸エステルその他、欧州特定有害物質規制（ROHS）で規制される臭化物難燃剤（ポリ臭化ビフェニル（PBB）、ポリ臭化ジフェニルエーテル（PBDE））を例示できるが、これらに限定されない。

加熱炉、イオン源、質量分析計の構成、形状、配置状態等は上記した例に限定されない。マススペクトルのスペクトル位置を基準スペクトル位置に合致するよう校正する方法も上記した例に限定されず、公知の方法を採用してよい。

#### 【0033】

また、本発明の発生ガス分析装置に、試料を自動的、連続的に加熱部へ挿入するオートサンプラを設けると共に、このオートサンプラの所定箇所上記標準試料を設置する場所を設け、最初にこの標準試料を一回測定することで、上記（1）～（3）の処理を自動的に行うこともできる。

#### 【符号の説明】

#### 【0034】

10

20

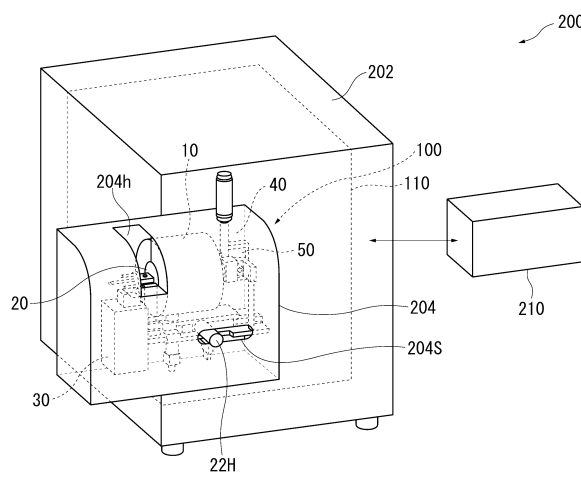
30

40

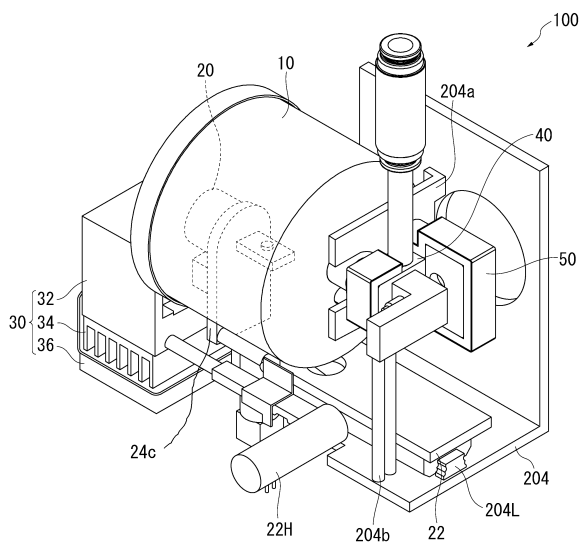
50

- 1 0          加熱部（加熱炉）  
 5 0          イオン源  
 1 1 0        質量分析計  
 2 0 0        発生ガス分析装置  
 2 1 0        校正処理部（コンピュータ）  
 C 1、C 2、C 3      ガス成分のクロマトグラム  
 m 1、m 2、m 3      基準スペクトル位置

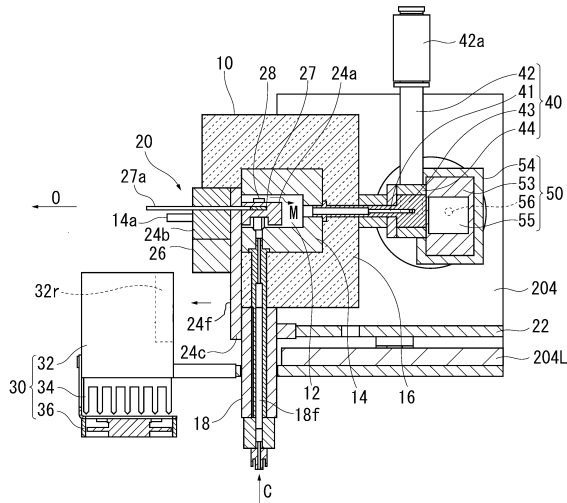
【図 1】



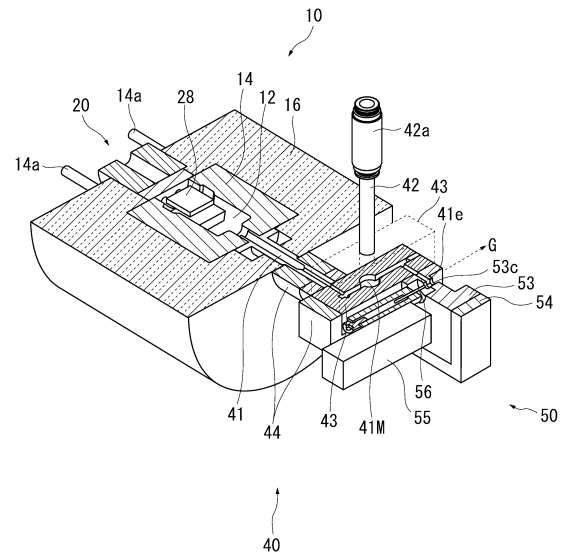
【図 2】



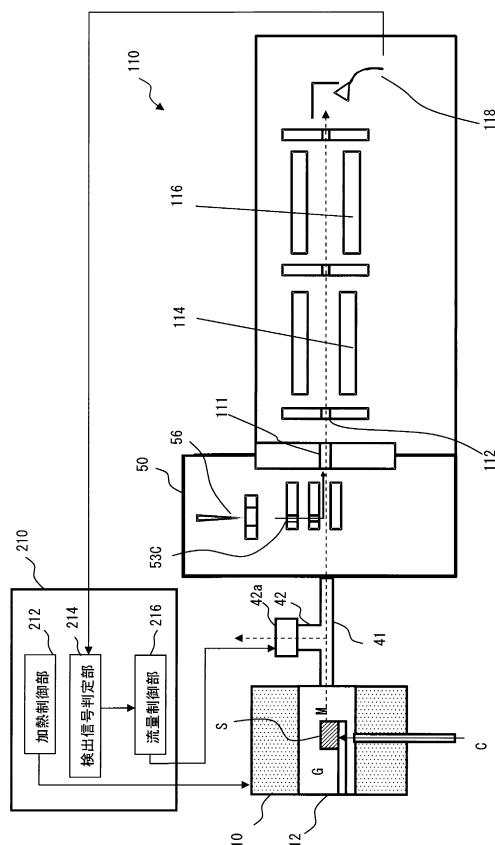
【図 3】



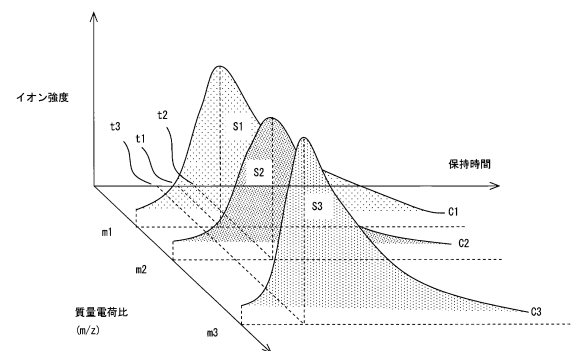
【図 4】



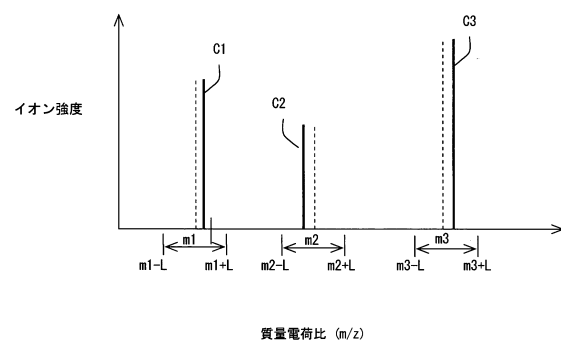
【図 5】



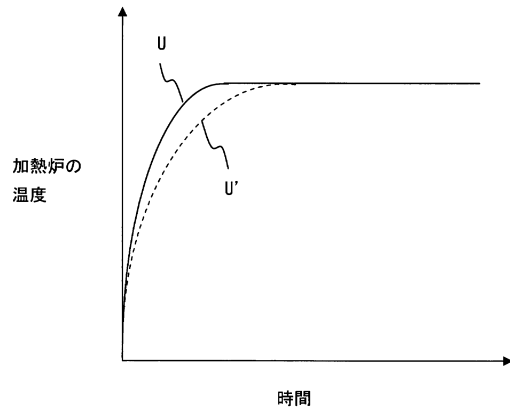
【図 6】



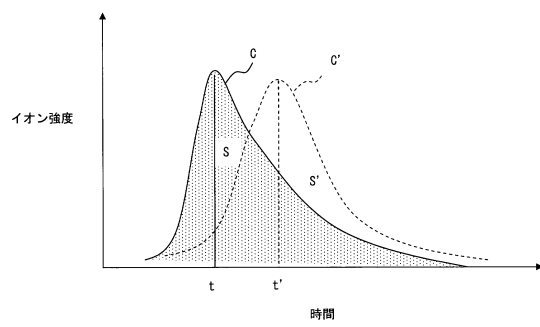
【図 7】



【図 8】



【図 9】



---

フロントページの続き

審査官 吉田 将志

- (56)参考文献 特開2009-210305(JP,A)  
特開2002-005915(JP,A)  
特開2015-165223(JP,A)  
米国特許出願公開第2009/0026362(US,A1)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G01N 27/60-70、92