

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-102101

(P2017-102101A)

(43) 公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int.Cl.
G01N 25/00 (2006.01)

F I
G O I N 25/00

テーマコード(参考)
2 G O 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2016-173395 (P2016-173395)
 (22) 出願日 平成28年9月6日(2016.9.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-227370 (P2015-227370)
 (32) 優先日 平成27年11月20日(2015.11.20)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 503460323
株式会社日立ハイテクサイエンス
東京都港区西新橋一丁目24番14号
 (74) 代理人 100113022
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24番14号 株式会社日立ハイテクサイエンス内
 (72) 発明者 山田 健太郎
東京都港区西新橋一丁目24番14号 株式会社日立ハイテクサイエンス内
最終頁に続く

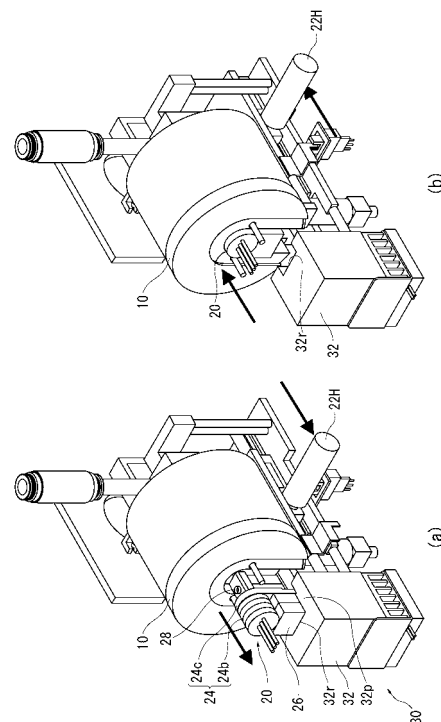
(54) 【発明の名称】 発生ガス分析装置及び発生ガス分析方法

(57) 【要約】

【課題】 冷却能力や装置全体を過大とせずに試料ホルダを短時間で冷却し、分析作業の効率を向上させた発生ガス分析装置を提供する。

【解決手段】 試料Sを保持する試料ホルダ20と、試料ホルダを自身の内部に収容し、試料を加熱してガス成分Gを発生させる加熱部10と、加熱部で生成したガス成分を検出する検出手段110と、を備えた発生ガス分析装置200において、試料ホルダを加熱部の内外の所定位置に移動可能に支持する試料ホルダ支持部204Lと、加熱部の外側に配置され、加熱部の外側で試料を出し入れ可能な排出位置に試料ホルダを移動させたときに、試料ホルダに直接又は間接的に接触して該試料ホルダを冷却する冷却部30と、をさらに備えたことを特徴とする。

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

試料を保持する試料ホルダと、

該試料ホルダを自身の内部に収容し、前記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検出する検出手段と、を備えた発生ガス分析装置において、

前記試料ホルダを前記加熱部の内外の所定位置に移動可能に支持する試料ホルダ支持部と、

前記加熱部の外側に配置され、前記加熱部の外側で前記試料を出し入れ可能な排出位置に前記試料ホルダを移動させたときに、前記試料ホルダに直接又は間接的に接触して該試料ホルダを冷却する冷却部と、をさらに備えたことを特徴とする発生ガス分析装置。

10

【請求項 2】

前記冷却部は、前記試料ホルダに接触する冷却ブロックを有する請求項 1 記載の発生ガス分析装置。

【請求項 3】

前記冷却ブロックは、前記排出位置で前記試料ホルダに接触する接触部と、該接触部よりも前記加熱部側に延びて前記試料ホルダを取り囲む突出部とを備えてなる請求項 2 記載の発生ガス分析装置。

【請求項 4】

20

前記冷却部は、前記冷却ブロックを冷却する空冷ファン又は空冷フィンとをさらに有する請求項 2 又は 3 記載の発生ガス分析装置。

【請求項 5】

前記冷却部は、前記冷却ブロックを冷却する空冷ファン、空冷フィン及びファンダクトをさらに有し、

前記空冷フィンは前記冷却ブロックの底部及び側面に接続され、

前記空冷ファンは前記冷却ブロックの底部に接続された前記空冷フィンの下方に配置され、

前記ファンダクトは、前記空冷ファンから前記冷却ブロックの側面に接続された前記空冷フィンの外側へ向かって延び、前記空冷ファンからの冷却風を当該空冷フィンに導く導風板をなす請求項 4 記載の発生ガス分析装置。

30

【請求項 6】

前記冷却ブロックの熱容量 C_1 と、前記試料ホルダの熱容量 C_2 との比 (C_1 / C_2) が 5 ~ 20 である請求項 2 ~ 5 のいずれか一項記載の発生ガス分析装置。

【請求項 7】

前記加熱部は、該加熱部内を所定温度に加熱する加熱部ヒータを備え、

前記試料ホルダは、前記試料を加熱する試料側ヒータを備えてなる請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載の発生ガス分析装置。

【請求項 8】

前記試料ホルダに、外部から前記試料を自動的に出し入れするオートサンブラと、前記オートサンブラに連動して前記試料ホルダを移動させる試料ホルダ移動部とをさらに有し、

40

前記試料ホルダ移動部は、前記試料ホルダが前記排出位置に近接したときに該試料ホルダを前記冷却部から遠ざける向きに付勢する第 1 パネ部と、前記試料ホルダが前記加熱部の内部に収容されて測定を行う測定位置に近接したときに該試料ホルダを前記加熱部から遠ざける向きに付勢する第 2 パネ部と、

を有する請求項 1 ~ 7 のいずれか一項記載の発生ガス分析装置。

【請求項 9】

前記加熱部の内壁のうち、前記試料ホルダに保持された前記試料の周囲の部位が外側に向かって拡がる凹部をなし、

50

前記凹部は、前記加熱部の内部の前記ガス成分の流れ方向の上流側の第1凹部と、該第1凹部より前記流れ方向の下流側に位置して、前記内壁に接する第2凹部とを一体に有し

、
前記加熱部の前記流れ方向に沿った断面から見て、前記第2凹部の輪郭は、前記第2凹部と前記内壁との接点における内壁の法線よりも前記流れ方向の上流側に位置している請求項1～8のいずれか一項記載の発生ガス分析装置。

【請求項10】

試料を保持する試料ホルダを加熱部の内外の所定位置に移動可能に支持すると共に、前記加熱部の内部に前記試料ホルダを収容して前記試料を加熱し、発生したガス成分を検出する発生ガス分析方法において、

前記加熱部の外側で前記試料を出し入れ可能な排出位置に前記試料ホルダを移動させたときに、前記加熱部の外側に配置された冷却部の冷却ブロックに前記試料ホルダを接触させて該試料ホルダを冷却することを特徴とする発生ガス分析方法。

【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分析し、試料の同定や定量等を行う発生ガス分析装置及び発生ガス分析方法に関する。

【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、発生ガス分析においては、試料を試料ステージに載置し、加熱炉内で試料ステージ毎試料を加熱し、または試料を保持具にセットして加熱炉内に投入してガス成分を発生させて分析している。そして、分析の後、試料ステージを室温程度まで自然冷却し、試料を取り替えて常温付近から加熱することで次の分析を開始するが、試料ステージが冷却されるまでの待ち時間が長く、分析作業全体の効率の低下を招く。

そこで、加熱炉内の導管に冷媒ガスを流して加熱炉の雰囲気を冷却する技術や(特許文献1)、加熱炉となる真空チャンバー内で試料ステージに冷却機構を接触させる技術(特許文献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】特開平11-118778号公報

【特許文献2】特開2002-372483号公報

【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、特許文献1記載の技術の場合、加熱炉自体を冷却しなければならないため、過大な冷却能力が必要となり、冷却機構、ひいては分析装置全体が大型になるという問題がある。また加熱炉の再加熱に余分なエネルギーや時間を要することにもなる。

又、特許文献2記載の技術の場合、加熱炉となる真空チャンバー内に冷却機構から冷媒等を導入する必要があるため、装置構成が複雑で大型になるという問題がある。

10

20

30

40

50

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、冷却能力や装置全体を過大とせず試料ホルダを短時間で冷却し、分析作業の効率を向上させた発生ガス分析装置及び発生ガス分析方法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は、試料を保持する試料ホルダと、該試料ホルダを自身の内部に収容し、前記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検出する検出手段と、を備えた発生ガス分析装置において、前記試料ホルダを前記加熱部の内外の所定位置に移動可能に支持する試料ホルダ支持部と、前記加熱部の外側に配置され、前記加熱部の外側で前記試料を出し入れ可能な排出位置に前記試料ホルダを移動させたときに、前記試料ホルダに直接又は間接的に接触して該試料ホルダを冷却する冷却部と、をさらに備えたことを特徴とする。

10

この発生ガス分析装置によれば、試料ホルダに冷却部が接触して試料ホルダを冷却するので、自然冷却に比べ、試料ホルダを迅速に冷却することができ、分析作業の効率を向上させることができる。これにより、例えば品質管理等の多数の試料の測定も可能となる。又、加熱部の外側で試料ホルダを冷却するため、加熱部内の高温雰囲気中に冷却部が曝されないため、過大な冷却能力が不要となり、冷却部、ひいては装置全体の小型化を図ることができる。又、冷却によって加熱部内の雰囲気温度が低下しないため、加熱部の再加熱に余分なエネルギーや時間を要することがなくなる。

さらに、加熱部内に冷却部を設置する必要がないため、これによっても加熱部、ひいては装置全体の小型化を図ることができる。

20

【0007】

前記冷却部は、前記試料ホルダに接触する冷却ブロックを有してもよい。

この発生ガス分析装置によれば、冷却ブロックを介して試料ホルダの熱を確実に奪うことができ、試料ホルダを効率よく冷却することができる。

【0008】

前記冷却ブロックは、前記排出位置で前記試料ホルダに接触する接触部と、該接触部よりも前記加熱部側に延びて前記試料ホルダを取り囲む突出部とを備えてなってもよい。

この発生ガス分析装置によれば、試料ホルダを突出部より凹む接触部まで後退させて加熱部の外側に十分に移動させることができると共に、各突出部を設けない場合に比べ、冷却ブロックの容積（熱容量）が増えるため、冷却能力が向上する。

30

また、各突出部を設けずに冷却ブロックの容積を同一とするためには、冷却ブロックを加熱部のさらに外側へ移動させる必要があり、装置全体の寸法が大きくなってしまふ。そこで、突出部を設けることで、装置全体のさらなる小型化を図ることができる。

【0009】

前記冷却部は、前記冷却ブロックを冷却する空冷ファン又は空冷フィンをも有してもよい。

この発生ガス分析装置によれば、冷却部を水冷したり、冷却部に冷媒ガスを通す配管を取り付ける場合に比べ、冷却部の構造が簡便になり、装置全体のコストダウンや小型化を図ることができる。

40

【0010】

前記冷却部は、前記冷却ブロックを冷却する空冷ファン、空冷フィン及びファンダクトをも有し、前記空冷フィンは前記冷却ブロックの底部及び側面に接続され、前記空冷ファンは前記冷却ブロックの底部に接続された前記空冷フィンの下方に配置され、前記ファンダクトは、前記空冷ファンから前記冷却ブロックの側面に接続された前記空冷フィンの外側へ向かって延び、前記空冷ファンからの冷却風を当該空冷フィンに導く導風板をなしてもよい。

この発生ガス分析装置によれば、冷却ブロックが底部と側面の各空冷フィンによって確実に冷却されると共に、ファンダクトが空冷ファンからの冷却風を空冷フィンに導く導風板をなすので、冷却ブロックがより一層冷却される。

50

【0011】

前記冷却ブロックの熱容量C1と、前記試料ホルダの熱容量C2との比(C1/C2)が5~20であってもよい。

この発生ガス分析装置によれば、装置全体の小型化と、冷却能力の向上とを共に実現できる。

【0012】

前記加熱部は、該加熱部内を所定温度に加熱する加熱部ヒータを備え、前記試料ホルダは、前記試料を加熱する試料側ヒータを備えてもよい。

この発生ガス分析装置によれば、加熱部ヒータが加熱部内の雰囲気全体を所定温度に加熱(保温)するので、内部の試料の温度が変動することを防止する。又、試料の近傍に配置された試料側ヒータが、試料を局所的に加熱して試料温度を迅速に上昇させることができる。

10

【0013】

前記試料ホルダに、外部から前記試料を自動的に出し入れするオートサンブラと、前記オートサンブラに連動して前記試料ホルダを移動させる試料ホルダ移動部とをさらに有し、前記試料ホルダ移動部は、前記試料ホルダが前記冷却部に接触したときに該試料ホルダを前記冷却部に押し付ける向きに付勢する第1バネ部と、前記試料ホルダが前記加熱部に接触したときに該試料ホルダを前記加熱部に押し付ける向きに付勢する第2バネ部と、を有してもよい。

【0014】

この発生ガス分析装置によれば、試料ホルダが冷却部に接触したときに第1バネ部が圧縮され、その反発力で試料ホルダを冷却部に押し付ける向きに付勢する。第1バネ部が無いと、試料ホルダが排出位置に近接して試料ホルダを冷却部に接触させるとき、終点位置を厳密に試料ホルダと冷却部の接触位置に合わせこむ必要があり、試料ホルダを冷却部に確実に密着させることが困難な場合がある。

20

そこで、第1バネ部を設け、終点位置を試料ホルダと冷却部の接触位置よりさらに冷却部に入り込む側に設定することにより、試料ホルダを冷却部に確実に接触させることができる。

第2バネ部も同様に、試料ホルダが加熱部に接触したときに圧縮され、その反発力で試料ホルダを加熱部に押し付ける向きに付勢する。これにより、終点位置を試料ホルダと加熱部の接触位置よりさらに加熱部に入り込む側に設定することで試料ホルダを測定位置に確実に配置することができる。

30

又、オートサンブラにより、試料ホルダに外部から試料を自動的に出し入れできる。

【0015】

前記加熱部の内壁のうち、前記試料ホルダに保持された前記試料の周囲の部位が外側に向かって拡がる凹部をなし、前記凹部は、前記加熱部の内部の前記ガス成分の流れ方向の上流側の第1凹部と、該第1凹部より前記流れ方向の下流側に位置して、前記内壁に接する第2凹部とを一体に有し、前記加熱部の前記流れ方向に沿った断面から見て、前記第2凹部の輪郭は、前記第2凹部と前記内壁との接点における内壁の法線よりも前記流れ方向の上流側に位置してもよい。

40

この発生ガス分析装置によれば、第2凹部の輪郭(線)が流れ方向の下流側に向かって斜めになり、ガス成分が第2凹部に沿って流れ方向の下流側(つまり、検出手段側)へ流れ易くなる。なお、第2凹部の輪郭(線)は、直線だけでなく、曲線であってもよい。

【0016】

本発明の発生ガス分析方法は、試料を保持する試料ホルダを加熱部の内外の所定位置に移動可能に支持すると共に、前記加熱部の内部に前記試料ホルダを収容して前記試料を加熱し、発生したガス成分を検出する発生ガス分析方法において、前記加熱部の外側で前記試料を出し入れ可能な排出位置に前記試料ホルダを移動させたときに、前記加熱部の外側に配置された冷却部の冷却ブロックに前記試料ホルダを接触させて該試料ホルダを冷却することを特徴とする。

50

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、冷却能力や装置全体を過大とせず、試料ホルダを短時間で冷却し、分析作業の効率を向上させた発生ガス分析装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【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。

10

【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】試料ホルダの排出位置と測定位置を示す図である。

【図7】加熱部の加熱パターンと、試料ホルダ及び冷却部の温度変化の一例を示す図である。

【図8】本発明の実施形態に係る発生ガス分析方法を行う処理フローを示す図である。

【図9】加熱室の内面の凹部を示す部分縦断面図である。

【図10】本発明の別の実施形態に係るガス発生部の構成を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

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。

20

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。

【0020】

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。

30

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204h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204hに位置するので、開口204h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204sが設けられ、スリット204sから外部に露出する開閉ハンドル22H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、試料を出し入れできるようになっている。

40

なお、例えば図10に示すように、コンピュータ210で試料ホルダ20の移動を制御することにより、移動レール204L(後述)上で試料ホルダ20を移動させれば、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。

【0021】

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204a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

50

て加熱炉 10 の外部に延びる一対の加熱部ヒータ 14 a (図 4 参照) により通電加熱される。加熱部ヒータ 14 a は、加熱ブロック 14、ひいては加熱ブロック 14 で囲まれる加熱室 12 の雰囲気をも所定温度になるように加熱(保温)する。

なお、取付板 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、ガス発生部取付部 204 の上下に延びる支柱 204 b に支持されている。

【0022】

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流路を保護及び保温する保護管 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。

【0023】

試料ホルダ 20 は、ガス発生部取付部 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試料側ヒータ 27 と、試料側ヒータ 27 の直上

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。

移動レール 204 L が特許請求の範囲の「試料ホルダ支持部」に相当する。

【0024】

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 6 参照)、断熱材 24 b を貫通して試料側ヒータ 27 の電極 27 a 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 24 b より下方でブラケット 24 c の前面に装着される。又、ブラケット 24 c の下方には断熱材 26 が装着されずにブラケット 24 c の前面が露出し、接触面 24 f を形成している。

ブラケット 24 c 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 24 a 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。

【0025】

冷却部 30 は、試料ホルダ 20 のブラケット 24 c 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 32 r を有する冷却ブロック 32 と、冷却ブロック 32 の下面に接続する空冷フィン 34 と、空冷フィン 34 の下面に接続されて空冷フィン 34 に空気を当てる空冷ファン 36 とを備える。

そして、詳しくは後述するが、試料ホルダ 20 が移動レール 204 L 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 24 c の接触面 24 f が冷却ブロック 32 の凹部 32 r 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 24 c の熱が奪われ、試料ホルダ 20 (特に試料保持部 24 a) 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 24 c 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。

【0026】

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方向に伸びた後、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方向に垂直に伸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の上面まで伸び、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方向に伸びて終端部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。

【0027】

なお、本実施形態では、ガス流路41は一例として直径約2mm、分岐室41M及び分岐路42は直径約1.5mmとされている。そして、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。

【0028】

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方向に垂直に伸びて小孔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)タイプを採用している。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。

【0029】

なお、図4に示すように、加熱室12の内面(加熱ブロック14の内壁)のうち、試料皿28の周囲の部位が外側に向かって広がる凹部14rになっている。これにより、試料と、加熱室12内面との空間が狭くなってガス成分Gの流れが滞ることを抑制できる。

図9は、凹部14rを示す図3の部分縦断面図であり、図3のうち加熱ブロック14の上部の一部を図示している。図9に示すように、凹部14rは、ガス成分Gの流れ方向Fの上流側の第1凹部14r1と、第1凹部14r1より流れ方向Fの下流側に位置して加熱室12の内面(加熱ブロック14の内壁)14sに接する第2凹部14r2とを一体に有している。又、第1凹部14r1は、内壁14sから垂直に凹んだ後、内壁14sと平行な底面を構成し、第2凹部14r2に繋がっている。

【0030】

ここで、図9の断面(つまり、流れ方向Fに沿った断面)から見て、第2凹部14r2の輪郭(線)は、第2凹部14r2と内壁14sとの接点Pにおける内壁14sの法線Nよりも流れ方向Fの上流側に位置している。これにより、第2凹部14r2の輪郭(線)が流れ方向Fの下流側に向かって斜めになり、ガス成分Gが第2凹部14r2に沿って流れ方向Fの下流側(つまり、検出手段(質量分析計)110側)へ流れ易くなる。なお、第2凹部14r2の輪郭(線)は、図9に示すような直線だけでなく、曲線であってもよ

10

20

30

40

50

い。

又、流れ方向 F とは、接点 P から検出手段（質量分析計）110 へ向かう方向である。

【0031】

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。

【0032】

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。

【0033】

次に、図6を参照し、本発明の特徴部分である試料ホルダ20の冷却について説明する。本発明においては、試料ホルダ20がステージ22を介して軸心O方向の所定の2つの位置（図6（a）に示す加熱炉10の外側に排出されて試料皿28が加熱炉10外に露出する排出位置と、図6（b）に示す加熱炉10内に収容されて測定を行う測定位置）の間を移動する。

まず、図6（a）に示す排出位置で、試料皿28と共に試料を出し入れする際に、試料皿28と試料を取り替えて常温付近から加熱することで次の分析を開始する。このとき、試料ホルダ20が熱いと、試料皿28を設置した際に、分析を開始する前から試料が加熱されてしまう。そこで、これを防止するために、試料ホルダ20を冷却するが、試料ホルダ20を自然冷却するだけでは、冷却されるまでの待ち時間が長くなる。

【0034】

そこで、図6（a）に示すように、排出位置に試料ホルダ20を移動させたときに、ブラケット24cの接触面24fが、冷却ブロック32の凹部（接触部）32rに接触することで、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を冷却する。

これにより、自然冷却に比べ、試料ホルダ20を迅速に冷却することができ、分析作業の効率を向上させることができる。又、加熱炉10の外側で試料ホルダ20を冷却するため、加熱炉10内の高温雰囲気中に冷却部30が曝されないため、過大な冷却能力が不要となり、冷却部30、ひいては装置全体の小型化を図ることができる。又、冷却によって加熱ブロック14の温度が低下しないので、加熱炉10の再加熱に余分なエネルギーや時間

10

20

30

40

50

を要することがなくなる。

さらに、加熱炉 10 内に冷却部 30 を設置する必要がないので、これによっても加熱炉 10、ひいては装置全体の小型化を図ることができる。

【0035】

図 7 は、加熱制御部 212 によって制御される、加熱炉 10 の加熱パターンと、試料ホルダ 20 及び冷却ブロック 32 の温度変化の一例を示す。ここで、加熱炉 10 の保持温度（最高到達温度）を 300 とし、試料の加熱開始温度を 50 以下とする。

まず、時間 0（試料ホルダ 20 が図 6（a）に示す排出位置 P に移動したとき）で、50 になっている試料ホルダ 20 の試料皿 28 に試料をセットする。このとき、冷却ブロック 32 は予め室温程度に空冷されているが、試料ホルダ 20 に接触することで 50 付近まで上昇し、一方で試料ホルダ 20 が 50 付近に冷却される。又、加熱炉 10 内の温度は、加熱部ヒータ 14a により 300 になるよう制御されている。

次に、50 付近に冷却された試料ホルダ 20 が図 6（a）に示す測定位置に移動し、加熱室 12 内に収容されると、300 に制御された加熱炉 10 からの加熱と、試料保持部 24a の直下に埋設された試料側ヒータ 27 からの加熱により、試料ホルダ 20 が 300 になり、発生したガス成分が分析される。分析の間、冷却ブロック 32 が後述する空冷ファン 36 等によって 50 未満（室温付近）に冷却される。

分析が終了すると、試料ホルダ 20 が再び排出位置 P に移動し、上述の熱サイクルを繰り返す。

【0036】

ここで、加熱炉 10 の外側に冷却部 30 が配置されているので、試料ホルダ 20 を冷却して加熱された冷却部 30 を、分析の間にゆっくりと冷却すればよい。特に、図 7 に示すように、一般に、分析時間の方が冷却時間よりも長い。そのため、冷却部 30 を水冷等で急冷する必要がなく、空冷フィン 34 による自然放冷、又は空冷ファン 36 による強制空冷を行えば十分であり、後述するように水冷等の場合に比べ、冷却部 30 の構造が簡便になり、装置全体のコストダウンや小型化を図ることができる。

【0037】

なお、図 6（a）に示すように、冷却ブロック 32 を上から見たとき、凹部（接触部）32r の両端から一对の突出部 32p がコの字状に加熱炉 10 側にオーバーハングして延び、各突出部 32p が試料ホルダ 20 を取り囲んでいる。このようにすると、試料ホルダ 20 を凹部 32r まで後退させて加熱炉 10 の外側に十分に移動させることができると共に、各突出部 32p を設けない場合に比べ、冷却ブロック 32 の容積（熱容量）が増えるので、冷却能力が向上する。

また、各突出部 32p を設けずに冷却ブロック 32 の容積を同一とするためには、冷却ブロック 32 を加熱炉 10 のさらに外側（図 6（a）の左側）へ移動させる必要があり、装置全体の寸法が大きくなってしまう。そこで、突出部 32p を設けることで、装置全体のさらなる小型化を図ることができる。

【0038】

又、冷却ブロック 32 の熱容量 C1 と、試料ホルダ 20 の熱容量 C2 との比（C1 / C2）が 5 ~ 20 であると、装置全体の小型化と、冷却能力の向上とを共に実現できる。上記比が 5 未満であると、冷却ブロック 32 の熱容量 C1 が小さくなって冷却能力が低下する場合がある。冷却能力が不足し加熱開始温度まで十分に冷却できない場合がある。上記比が 20 を超えると、冷却ブロック 32 が大きくなり過ぎ、装置全体が大きくなる場合がある。

【0039】

又、冷却部 30 が、冷却ブロック 32 を冷却する空冷ファン 36 又は空冷フィン 34 を有すると好ましい。このようにすると、冷却部 30 を水冷したり、冷却部 30 に冷媒ガスを通す配管を取り付ける場合に比べ、冷却部 30 の構造が簡便になり、装置全体のコストダウンや小型化を図ることができる。

冷却ブロック 32 に空冷フィン 34 を取り付け、いわゆるヒートシンクの場合、空冷

10

20

30

40

50

フィン 3 4 が自然放冷して冷却ブロック 3 2 を冷却する。

ただし、冷却ブロック 3 2 の放熱が追いつかない場合には、さらに空冷ファン 3 6 を取り付けて冷却ブロック 3 2 を強制空冷することが好ましい。なお、本実施形態では、図 2、図 6 に示すように、冷却ブロック 3 2 の下面に空冷フィン 3 4 を接続し、さらに、空冷フィン 3 4 の下面に空冷ファン 3 6 を取り付けている。

【 0 0 4 0 】

又、本実施形態においては、加熱炉 1 0 が加熱炉（加熱室 1 2）内を所定温度に加熱する加熱部ヒータ 1 4 a を備えると共に、加熱部ヒータ 1 4 a と別に、試料ホルダ 2 0 が試料を加熱する試料側ヒータ 2 7 を備えている。

これにより、加熱部ヒータ 1 4 a が加熱炉（加熱室 1 2）内の雰囲気全体を所定温度に加熱（保温）するので、加熱室 1 2 内の試料の温度が変動することを防止する。又、試料の近傍に配置された試料側ヒータ 2 7 が、試料を局部的に加熱して試料温度を迅速に上昇させることができる。

なお、試料温度を迅速に上昇させる観点からは、試料側ヒータ 2 7 は、試料を配置する部材（例えば、試料皿 2 8）の近傍に位置されているとよい。特に、試料側ヒータ 2 7 が試料皿 2 8 の直下の試料ホルダ 2 0 に内蔵されているとよい。

【 0 0 4 1 】

次に、図 8 を参照し、本発明の実施形態に係る発生ガス分析方法について説明する。

まず、図 1 ~ 図 5 に示した発生ガス分析装置 2 0 0 を用い、上述の排出位置にて、試料を入れた試料皿 2 8 を、試料ホルダ 2 0（の試料保持部 2 4 a）上に載置する（ステップ S 2）。

次いで、試料ホルダ 2 0 を測定位置に移動させて加熱炉 1 0 内に収容する（ステップ S 4）。さらに、試料ホルダ 2 0 を試料側ヒータ 2 7 で所定温度に加熱する（ステップ S 6）。なお、試料ホルダ 2 0 は加熱炉 1 0 からの加熱でおおまかに加熱され、試料保持部 2 4 a の直下に埋設された試料側ヒータ 2 7 により所定温度まで正確に加熱される。

【 0 0 4 2 】

イオン源 5 0 は加熱により発生したガス成分をイオン化し、質量分析計 1 1 0 はイオン化したガス成分を分析する（ステップ S 8）

分析が終了すると、試料側ヒータ 2 7 の加熱を停止し（ステップ S 1 0）、試料ホルダ 2 0 を排出位置に移動させて加熱炉 1 0 から排出する（ステップ S 1 2）。

排出位置で、試料ホルダ 2 0（接触面 2 4 f）が冷却ブロック 3 2 に接触するので、この状態で試料ホルダ 2 0 を所定温度まで冷却する（ステップ S 1 4）。

冷却後、試料を試料皿 2 8 ごと試料ホルダ 2 0 から取出す（ステップ S 1 6）。

そして、分析作業が終了すると処理を終了し（ステップ S 1 8 で「Yes」）、ステップ S 1 8 で「No」であれば、別の試料で分析を続けるためにステップ S 2 に戻る。

【 0 0 4 3 】

図 1 0 に示すようにして、図 8 のフローをコンピュータ 2 1 0 にて自動的に行うことも可能である。

図 1 0 は、本発明の別の実施形態に係るガス発生部 1 0 0 B の構成を示す斜視図である。なお、ガス発生部 1 0 0 B は、加熱炉 1 0 B と、試料ホルダ 2 0 B と、冷却部 3 0 B と、スプリッタ 4 0 B と、イオン源 5 0 B と、試料ホルダ移動部 7 0 と、オートサンプラ 8 0 とを有する。加熱炉 1 0 B、試料ホルダ 2 0 B、スプリッタ 4 0 B、及びイオン源 5 0 B は図 2 のガス発生部 1 0 0 と同様であるので説明を省略する。又、ガス発生部 1 0 0 B は、発生ガス分析装置（図示せず）のガス発生部取付け部 2 0 4 B に取付けられている。

【 0 0 4 4 】

試料ホルダ 2 0 B は、ガス発生部取付け部 2 0 4 B の内部上面に取り付けられた移動レール 2 0 4 L 上を移動するステージ 2 2 B に取付けられている。移動レール 2 0 4 L は加熱炉 1 0 B の軸心 O 方向（図 1 0 の左右方向）に延び、試料ホルダ 2 0 B はステージ 2 2 B ごと、軸心 O 方向に進退するようになっている。

試料ホルダ移動部 7 0 はボールねじで軸心 O 方向に駆動するようになっている、ステッ

10

20

30

40

50

ピングモータ72と、ステッピングモータ72に接続されたねじ軸74と、ねじ軸74に螺合されたナット部76と、ナット部76に取付けられたセンサ板78と、を備える。

【0045】

そして、ステージ22Bがナット部76に接続され、ねじ軸74の回転によってナット部76が軸心O方向に駆動することで、ステージ22B及び試料ホルダ20Bも軸心O方向に進退する。

具体的には、コンピュータ210の試料ホルダ移動制御部218(図5参照)で、ステッピングモータ72の回転を制御して試料ホルダ20Bを移動させることで、ステップS6~S14を自動化できる。

【0046】

ここで、ナット部76にはセンサ板78が取付けられている一方、試料ホルダ20Bの排出位置及び測定位置(図6参照)に近接する位置には、それぞれ光電式の第1センサ78a1、第2センサ78a2が設置されている。これにより、試料ホルダ20Bがそれぞれ排出位置及び測定位置に近接すると、センサ板78がそれぞれ第1センサ78a1、第2センサ78a2の受光部を遮り、ナット部76ひいては試料ホルダ20Bの位置を試料ホルダ移動制御部218が検知することができる。

さらに、ナット部76は軸心Oに平行な軸77に軸支され、軸77に沿って移動するようになっている。軸77の両端にはそれぞれブラケット76f1、76f2が取り付けられ、そして、ブラケット76f1とナット部76の間の軸77の外周には第1バネ部76s1が取り付けられ、ブラケット76f2とナット部76の間の軸77の外周には第2バネ部76s2が取り付けられている。

【0047】

これにより、試料ホルダ20Bが排出位置に近接したときに第1バネ部76s1が圧縮され、その反発力で試料ホルダ20Bを冷却部30Bに押し付ける向き(図10の右向き)に付勢する。第1バネ部76s1が無いと、試料ホルダ20Bが排出位置に近接して試料ホルダ20Bを冷却部30Bに接触させるとき、軸心O方向に何ら抵抗力が無いので終点が判別しにくく、試料ホルダ20Bを冷却部30Bに確実に接触させることが困難な場合がある。

そこで、試料ホルダ20Bが排出位置に近接したときに第1バネ部76s1が軸心O方向に抵抗力を付与することで、この抵抗力に反発してナット部76ひいては試料ホルダ20Bを強く冷却部30B側に押圧するようステッピングモータ72の回転を制御することができ、試料ホルダ20Bを冷却部30Bに確実に接触させることができる。

【0048】

第2バネ部76s2も同様に、試料ホルダ20Bが測定位置に近接したときに圧縮され、その反発力で試料ホルダ20Bを加熱炉10Bに押し付ける向き(図10の左向き)に付勢する。これにより、試料ホルダ20Bが測定位置に近接したときに第2バネ部76s2が軸心O方向に抵抗力を付与することで、この抵抗力に反発してナット部76ひいては試料ホルダ20Bを強く加熱炉10B側に押圧するようステッピングモータ72の回転を制御することができ、試料ホルダ20Bを測定位置に確実に配置することができる。

【0049】

又、図10のオートサンプラ80により、試料ホルダ20Bに外部から試料を自動的に出し入れすることで、ステップS2~S18を自動化できる。

オートサンプラ80は、ベース82、ベース82上に配置された円盤状の試料ラック84、ベース82に取付けられてベース82に対して上下(Z軸)及び左右(X軸)に移動するアーム86、アームに取付けられたグリッパ基部88、及びグリッパ基部88から下方に延びる1対のグリッパ88G(挟持部)を有する。

試料ラック84には多数の試料皿28が配置され、グリッパ88Gによる試料皿28のピックアップ位置へ試料ラック84が順次回転してする。そして、グリッパ88Gは試料皿28を挟んでアーム86と共に移動可能である。

具体的には、コンピュータ210のオートサンプラ制御部219(図5参照)で、アー

10

20

30

40

50

ム 8 6、グリッパ 8 8 G を制御し、排出位置の試料ホルダ 2 0 B から測定済の試料皿 2 8 を取り除き、試料ラック 8 4 から次に測定する試料皿 2 8 をグリッパ 8 8 G にて試料ホルダ 2 0 B に載置し、測定を連続して自動化できる。

【 0 0 5 0 】

さらに、図 1 0 の例では、冷却ブロック 3 2 B の底部に空冷フィン 3 4 B が接続されると共に、冷却ブロック 3 2 B の対向する両側面（軸心 O 方向と交差する側面）にも空冷フィン 3 2 F が接続されている。又、空冷ファン 3 6 B は冷却ブロック 3 2 B の底部に接続された空冷フィン 3 4 B の下方に配置されている。

一方、ファンダクト 3 6 D は、空冷ファン 3 6 B から冷却ブロック 3 2 B の側面に接続された空冷フィン 3 2 F の外側へ向かって延びている。

10

これにより、冷却ブロック 3 2 B が底部と側面の各空冷フィン 3 4 B、3 2 F によって確実に冷却されると共に、ファンダクト 3 6 D が空冷ファン 3 6 B からの冷却風を空冷フィン 3 2 F に導く導風板をなすので、冷却ブロック 3 2 B がより一層冷却される。

【 0 0 5 1 】

なお、発生ガス分析装置のうち、ガス成分 G、キャリアガス C 又は混合ガス M が流れる部位の気密性を高める観点から、これら部位のうち金属と金属が接触する部分をカーボンシートでシールすると好ましい。このような部位としては、キャリアガス保護管 1 8 とキャリアガス流路 1 8 f との接触部分が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

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。

20

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（R o H S）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。

試料ホルダを移動可能に支持する試料ホルダ支持部も、上述のレールの他、アーム等であってもよい。

加熱炉、試料ホルダ、冷却部の構成、形状、配置状態等は上記した例に限定されない。又、検出手段も質量分析計に限定されない。

又、試料ホルダが冷却部に直接接触する場合に限らず、試料ホルダと熱的に接続される別部材を設け、この別部材が冷却部に直接接触する（つまり、試料ホルダが冷却部に間接的に接触する）ようにしてもよい。

30

【符号の説明】

【 0 0 5 3 】

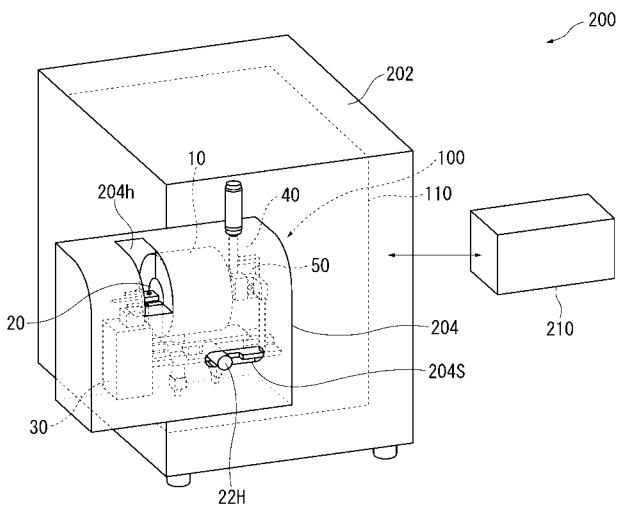
- 1 0 加熱部（加熱炉）
- 1 4 a 加熱部ヒータ
- 1 4 s 加熱部の内壁
- 1 4 r 凹部
- 1 4 r 1 第 1 凹部
- 1 4 r 2 第 2 凹部
- 2 0 試料ホルダ
- 2 7 試料側ヒータ
- 3 0、3 0 B 冷却部
- 3 2、3 2 B 冷却ブロック
- 3 2 r 接触部（凹部）
- 3 2 p 突出部
- 3 2 F、3 4、3 4 B 空冷フィン
- 3 6、3 6 B 空冷ファン
- 3 6 D ファンダクト
- 7 0 試料ホルダ移動部
- 7 6 s 1 第 1 パネ部

40

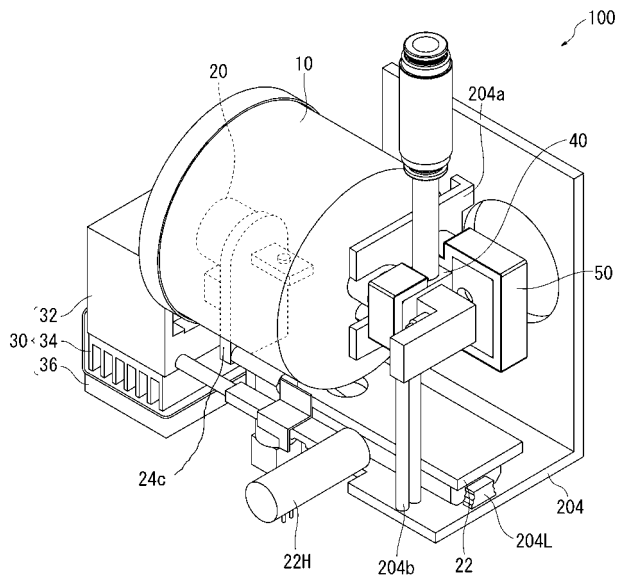
50

- 7 6 s 2 第 2 バネ部
- 8 0 オートサンプラ
- 1 1 0 検出手段 (質量分析計)
- 2 0 0 発生ガス分析装置
- 2 0 4 L 試料ホルダ支持部
- S 試料
- G ガス成分
- P 接点
- N 内壁の法線

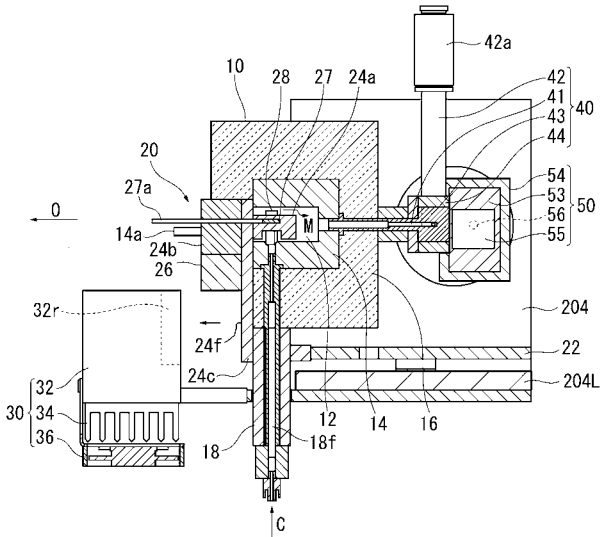
【 図 1 】



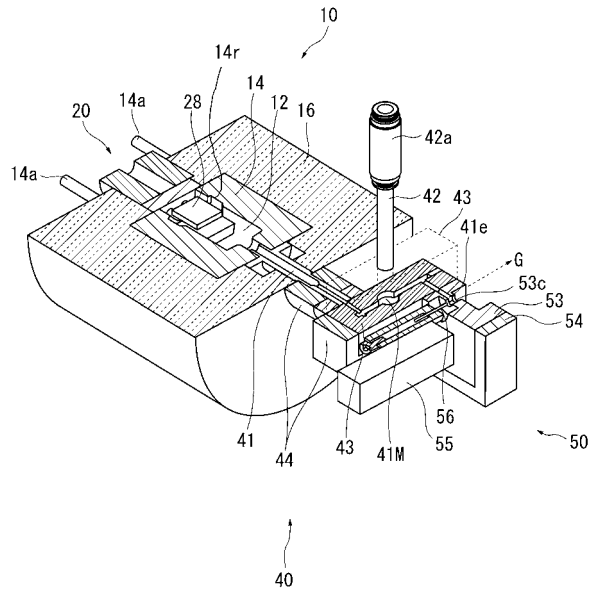
【 図 2 】



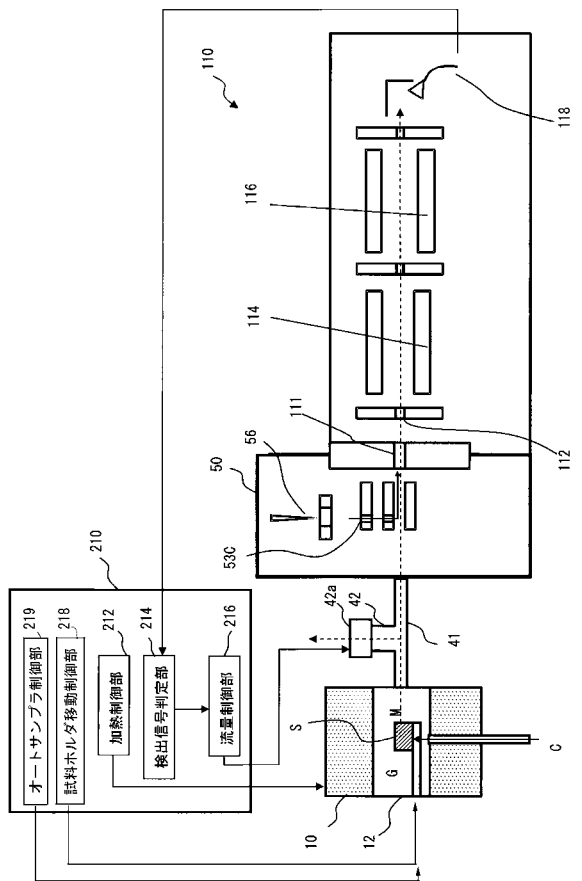
【 図 3 】



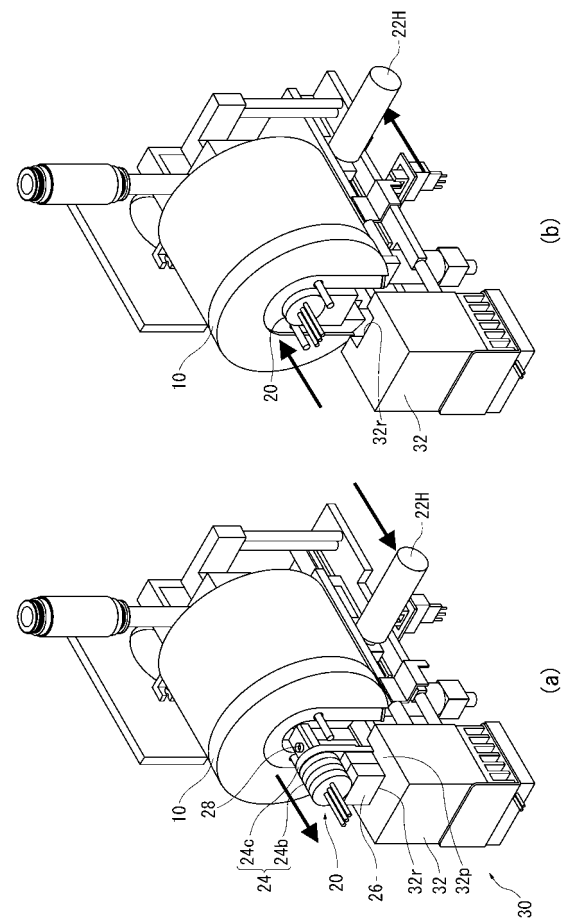
【 図 4 】



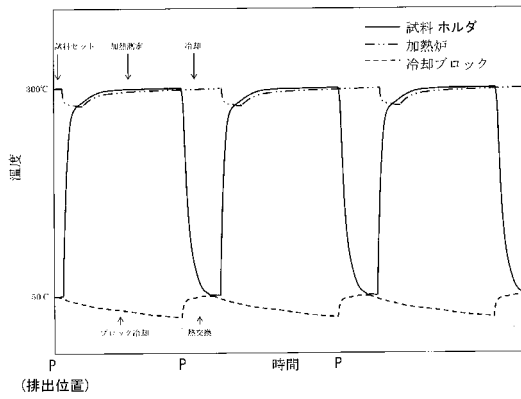
【 図 5 】



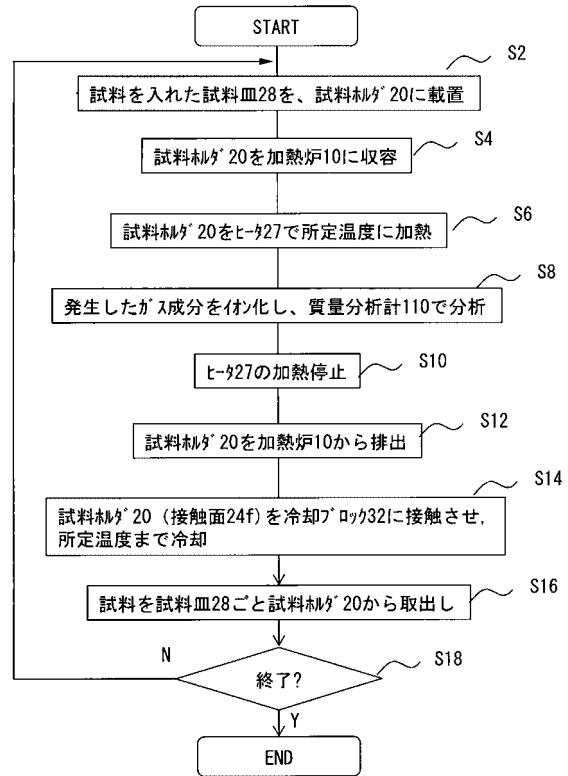
【 図 6 】



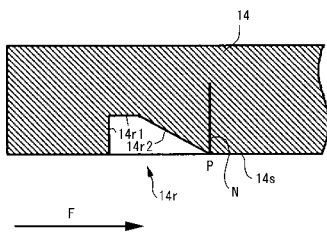
【 図 7 】



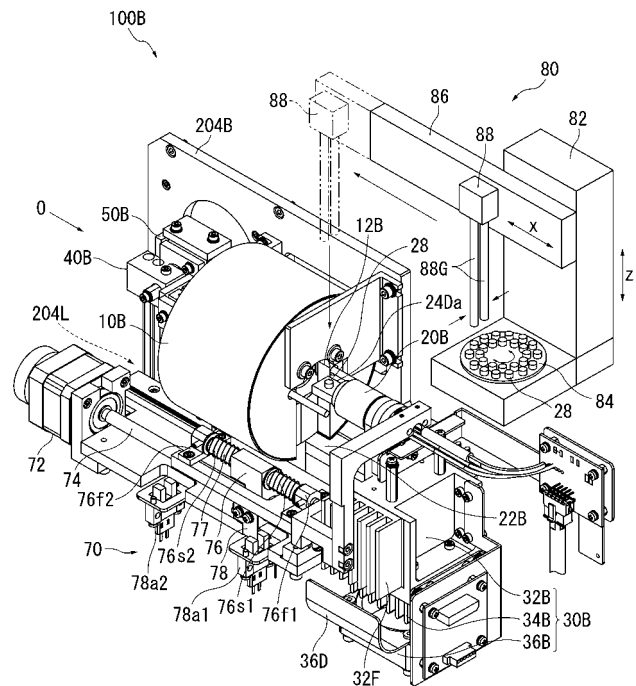
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(72)発明者 竹内 俊公

東京都港区西新橋一丁目2番14号 株式会社日立ハイテクサイエンス内

Fターム(参考) 2G040 AA02 AB11 BA02 BA25 CA02 CB04 CB09 EA02 EA11 EB02
EC09 FA03 ZA01