

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月18日(18.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/012220 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 27/62 (2006.01)

〒6750155 兵庫県加古郡播磨町新島4-7-13
株式会社神戸工業試験場内 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2017/022699

(22) 国際出願日:

2017年6月20日(20.06.2017)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-137870 2016年7月12日(12.07.2016) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).

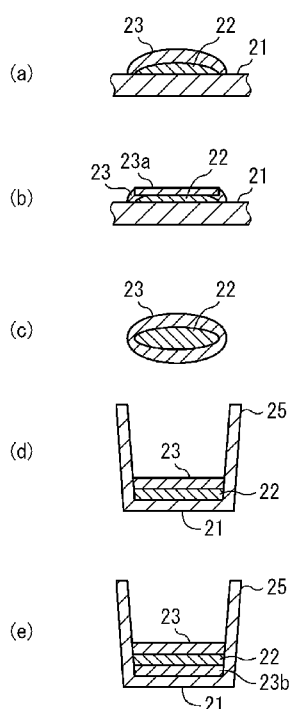
(72) 発明者: 津越 敬 寿 (TSUGOSHI Takahisa); 〒3058563 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第3 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 三島 有 二 (MISHIMA Yuji);

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) Title: MASS SPECTROMETRY TECHNIQUE

(54) 発明の名称: 質量分析方法



(57) Abstract: Provided is a mass spectrometry technique in which a sample is heated and vaporized inside a mass spectrometer, the technique being capable of providing an accurate analytical measurement of a sample containing low boiling point components. According to this technique, a vaporized gas obtained by heating and vaporizing a sample in a depressurized sample chamber is ionized, and detection intensity is measured with respect to m/z value. This technique is characterized in that the vaporized gas is heated to its vaporization temperature or higher and then released into the sample chamber.

(57) 要約: 試料を質量分析装置内部で加熱気化させて質量分析する方法において、低沸点の成分を含む試料の正確な分析測定を与え得る質量分析方法の提供。減圧された試料チャンバ内で試料を加熱して気化させた気化ガスをイオン化させ m/z 値に対する検出強度を測定する質量分析方法である。気化ガスは気化温度以上に加熱された後に試料チャンバ内部に放出されることを特徴とする。

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 質量分析方法

技術分野

[0001] 本発明は、減圧された試料チャンバ内で試料を加熱して気化させたガス化成分をイオン化させ m/z 値に対する検出強度を測定する質量分析方法に関し、特に、低沸点の成分を含む試料の正確な分析測定を与え得る質量分析方法に関する。

背景技術

[0002] 気化させた分析測定対象成分のガス化成分を減圧下でイオン化させて m/z 値によって分離し m/z 値に対する検出強度を測定する質量分析方法が知られている。かかる質量分析方法において、試料からのガス化成分をガスクロマトグラフィー等の成分分離装置を経由させて成分分離された分析測定対象となるガス化成分を質量分析装置に導入し分析する方法がある。これに対して質量分析装置に液体又は固体の試料を直接導入して装置内部の減圧下で加熱気化させて分析する方法も迅速かつ簡便な分析を可能にする方法として知られている。

[0003] 例えば、特許文献1では、分子量の比較的大きい成分を分析対象として質量分析装置に試料を直接導入し装置内の減圧下で加熱気化させて分析する質量分析方法を開示している。分析測定対象となるガス化成分からのイオンの分離を防ぐために窒素ガスをチャンバ内に導入し、分析対象成分の分子量の大きく重いガスを上方に設置されるイオン化部まで窒素ガスの流れを利用して上昇させるとしている。なお、質量分析装置に試料を直接導入せず成分分離装置を経由させる方法では、試料の精製を必要とすることや処理時間が長くなることなどを問題点として述べている。

[0004] また、特許文献2では、樹脂中に含まれる臭素化難燃剤を分析対象成分として、試料樹脂を質量分析装置に直接導入する直接導入プローブを用いて装置内の減圧下で加熱気化させて分析する質量分析方法を開示している。標準

物質を試料に添加して、かかる標準物質との比較によって臭素化難燃剤を正確に定量できるとしている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-85222号公報

特許文献2：特開2009-264950号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記したように質量分析装置に液体又は固体の試料を直接導入して装置内部の減圧下で加熱気化させて、成分分離装置の使用に適さないような高沸点の成分や難溶性の成分の質量分析を行うことができる。一方で、低沸点の成分では、質量分析装置内部の減圧下で分析開始前に散逸し、検出精度が低下する問題があった。例えば、大気圧下で150～250℃程度で気化する低沸点の成分を含む試料の場合、かかる問題が顕著である。

[0007] 本発明は、上記したような状況に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、試料を質量分析装置内部の減圧下で加熱気化させて質量分析する方法において、低沸点の成分を含む試料の正確な分析測定を与え得る質量分析方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明による質量分析方法は、減圧された試料チャンバ内で試料を加熱して気化させたガス化成分をイオン化させ m/z 値に対する検出強度を測定する質量分析方法であって、前記試料チャンバ内において前記試料を本来のガス化開始温度以上の計測温度に加熱しつつ前記計測温度にて前記試料チャンバ内部に放出されることを特徴とする。

[0009] かかる発明によれば、ガス化開始温度以上の計測温度に加熱された後にガス化成分が試料チャンバ内に放出されるから加熱のタイミングを制御することで低沸点の成分を含む試料の正確な分析測定を与え得るのである。

- [0010] 上記した発明において、前記試料を包囲して封止体を与えられ、前記封止体の少なくとも一部が前記計測温度で軟化変形する樹脂体によって与えられることで前記気化ガスを前記試料チャンバ内部に放出させることを特徴としてもよい。かかる発明によれば、低沸点の成分を含む試料を減圧下に曝しても封止体によってかかる成分の散逸を防止でき、さらに気化温度以上で封止体の少なくとも一部の軟化変形によってかかる成分を試料チャンバ内へ放出させ得るから、低沸点の成分を含む試料の正確な分析測定を与え得る。
- [0011] 上記した発明において、前記封止体は、試料容器の上に前記試料及びカバーを配置するとともに、前記試料容器と前記カバーとの側部に前記樹脂体を与えて前記試料を包囲してなることを特徴としてもよい。かかる発明によれば樹脂体の軟化変形に伴い、試料容器から上方に向けて気化ガスを放出でき、低沸点の成分を含む試料の正確な分析測定を与え得る。
- [0012] 上記した発明において、前記封止体は前記樹脂体のカプセルからなることを特徴としてもよい。かかる発明によれば、カプセルのどの位置においても軟化変形を可能とし、加熱によってカプセルの一部を確実に軟化変形させて気化ガスを放出でき、低沸点の成分を含む試料の正確な分析測定を与え得る。
- [0013] 上記した発明において、前記樹脂体はポリカーボネートからなることを特徴としてもよい。かかる発明によれば、加熱前において減圧下でのガス化成分の放出を確実に抑制して、低沸点の成分を含む試料の正確な分析測定を与え得る。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]質量分析装置のブロック図である。
- [図2]本発明による質量分析方法の要部を示す試料の側断面図である。
- [図3]分析試験1の（a）安息香酸及び（b）安息香酸フェニルの温度と検出強度との関係を示すグラフである。
- [図4]分析試験2の（a）メタクリル酸、（b）メタクリル酸メチル及び（c）トルエンの温度と検出強度との関係を示すグラフである。

[図5]分析試験3による安息香酸及び安息香酸フェニルの検量線の図である。

[図6]分析試験4の(a)フタル酸ジメチル、(b)フタル酸ジエチル、(c)フタル酸ジイソブチルの分析時間と温度及び強度との関係を示すグラフである。

[図7]分析試験4の(d)フタル酸ジシクロヘキシル、(e)フタル酸ジイソオクチル、(f)フタル酸ジウンデシルの分析時間と温度及び強度との関係を示すグラフである。

[図8]分析試験5の(a)フタル酸ジメチル、(b)フタル酸ジエチル、(c)フタル酸ジイソブチルの充填量とピーク面積との関係を示すグラフである。

[図9]分析試験5の(d)フタル酸ジシクロヘキシル、(e)フタル酸ジイソオクチル、(f)フタル酸ジウンデシルの充填量とピーク面積との関係を示すグラフである。

[図10]分析試験6のスチレンモノマーの分析時間と強度との関係を示すグラフである。

[図11]分析試験7のスチレンモノマーの充填量とピーク強度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明による質量分析方法の1つの実施例について、図1及び図2を用いて説明する。

[0016] 図1に示すように、質量分析方法に用いる質量分析装置10は試料チャンバ1と質量分析チャンバ2とこれらの内部を減圧し所定の真空度にする真空排気装置3とを備える。試料チャンバ1と質量分析チャンバ2はこれらを連通する孔の設けられた仕切り板11によって仕切られる。

[0017] 試料チャンバ1には分析測定対象成分を含む試料を導入する試料導入部4と導入された試料を加熱するヒータ等からなる加熱部5と、加熱によって気化された分析測定対象成分の気化ガスをイオン化するイオン化部6を含む。試料導入部4には、直接導入プローブや直接暴露プローブなどの固体又は液

体の試料を試料導入部４に直接導入することのできるものを用いる。試料導入部４には試料の温度を測定する図示しない熱電対を備える。また、イオン化部６は、気化された気化ガスをイオン化することができ、例えば、イオン付着方式とし得る。

[0018] 質量分析チャンバ２には、分離部７と質量検出部８とを含み、試料チャンバ１から仕切り板１１の孔を通過して飛来するイオン化された気化ガスを m/z 値によって分離してこれを検出できる。これにより、 m/z 値に対する検出強度を測定し、 m/z 値毎のマスペクトルを得ることができる。

[0019] すなわち、質量分析装置１０として、液体又は固体の試料を直接導入して、その内部で加熱気化させて分析する公知の質量分析装置を用い得る。

[0020] 図２（ａ）に示すように、質量分析装置１０に導入される試料２２は、試料カップの底又はプレートである板体２１に載置又は塗布される。試料２２は、大気圧下で１５０～２５０℃程度の沸点を有する低沸点の成分を分析測定対象として含んでいる。さらに、試料２２の上にこれを板体２１との間に挟み込んで包囲するように、周囲を板体２１に貼り付けられるようにして樹脂体２３が設けられている。このように板体２１及び樹脂体２３によって試料２２を包囲する封止体が形成されている。ここで、樹脂体２３は、試料２２をその内表面と板体２１との間に位置させるだけでなく、その一部を内表面と外表面との間に、つまり樹脂体２３の内部に巻き込んでいてもよい。

[0021] 樹脂体２３は、質量分析装置１０内の減圧下において、試料２２に含まれる低沸点の成分による蒸気圧等によっても変形や破壊をせず、他方、かかる成分の気化温度以上の計測温度に試料を加熱することによって軟化変形し、かかる低沸点の成分の気化ガスを試料チャンバ１内に放出させる材料を用い得る。このような材料として、例えば、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂を好適に用い得る。加熱によって封止体のうち板体２１以外の部分が軟化変形するので、試料２２からの気化ガスは板体２１より上方に放出される。

[0022] 樹脂体２３は、例えば、硬化前又は軟化させた樹脂などをコーティング液として試料２２の上から塗布してこれを硬化させて形成することができる。

この際、試料 2 2 が液体であれば、上記したように樹脂体 2 3 の内部に巻き込むようにして形成させてもよい。

[0023] また、図 2 (b) に示すように、板体 2 1 と、板状の蓋体 2 3 a と、その周囲を板体 2 1 に貼り付ける樹脂体 2 3 との組み合わせによって試料 2 2 を包囲して封止体を形成してもよい。このような構造は、板体 2 1 の上に載置又は塗布した試料 2 2 の上に蓋体 2 3 a を配置し、その周囲に上記したコーティング液を塗布して硬化させ、板体 2 1 に蓋体 2 3 a を樹脂体 2 3 で固定することで得られる。この場合、蓋体 2 3 a は樹脂体 2 3 と同様の樹脂を用い得る。なお、試料 2 2 からの気化ガスが板体 2 1 より上方に放出されることは上記と同様である。

[0024] また、図 2 (c) に示すように、樹脂体 2 3 を試料 2 2 の全面を包囲するカプセルとして封止体を形成してもよい。例えば、試料 2 2 が固体の場合には、試料 2 2 の全面にコーティング液を塗布してこれを硬化させてカプセルを形成させることができる。この場合は、板体 2 1 上に載置して質量分析装置 1 0 に導入し得る。また、加熱によってカプセルの全周のどの部位を軟化変形させてもよく、試料 2 2 からの気化ガスを確実に放出し得る。

[0025] また、図 2 (d) に示すように、試料カップ 2 5 の側壁を封止体の一部として利用してもよい。例えば、試料カップ 2 5 の底（板体 2 1）の上の全面に試料 2 2 を載置又は塗布し、さらにその上側の全面を覆うように樹脂体 2 3 を塗布して硬化させる。つまり、試料カップ 2 5 の側壁は試料 2 2 の側面を封止し、封止体の一部となる。

[0026] また、図 1 2 (e) に示すように、吸着樹脂体 2 3' を用いることもできる。例えば、液体の試料 2 2 を塗布する前に吸着樹脂体 2 3' を試料カップ 2 5 の底（板体 2 1）に形成しておくのである。ここで吸着樹脂体 2 3' は試料 2 2 を吸着し得るとともに計測温度で軟化変形し得る樹脂からなる。このようにすることで、試料 2 2 の塗布後、特に封止体を形成させるまでの間において、試料 2 2 の気化を抑制することができる。

[0027] このようにして樹脂体 2 3 を含む封止体に包囲させた試料 2 2 を配置した

板体 2 1 又は板体 2 1 を含む試料カップ 2 5 を質量分析装置 1 0 の試料導入部 4 にセットし、その後、公知の方法で質量分析するのである。すなわち、図 1 を併せて参照すると、試料導入部 4 において加熱部 5 によって加熱され試料 2 2 から分析対象成分を気化させて、その気化ガスをイオン化部 6 でイオン化させる。これを分離部 7 に向けて飛行させて m/z 値によって分離し、質量検出部 8 で検出し、 m/z 値毎の検出強度であるマススペクトルを得るのである。

[0028] このとき、試料 2 2 が試料チャンバ 1 内の減圧下で加熱前に気化してしまうような低沸点の成分を含んでいても、樹脂体 2 3 を含む封止体に包囲されていることで、分析の開始前における気化ガスの放出を防止できる。また、少なくとも試料 2 2 の加熱による樹脂体 2 3 の軟化後に、低沸点の成分による封止体の内部の圧力や樹脂体 2 3 の自重によって樹脂体 2 3 を変形させ得る。すなわち、低沸点の成分の気化温度以上の計測温度に加熱することで封止体の少なくとも一部を軟化変形させて、この成分の気化ガスを試料チャンバ 1 内へ放出させ得るのである。つまり、試料 2 2 の導入後に、真空排気装置 3 によって試料チャンバ 1 内の真空度を高める時間が設けられても、この間に分析測定対象成分を封止体の内部にとどめておくことができる。さらには、加熱の速度や到達温度などによって分析測定対象成分の放出タイミングを分析開始後に合わせるよう制御できる。

[0029] 以上のように、試料 2 2 を質量分析装置 1 0 内部で加熱気化させて質量分析する方法において、低沸点の成分の気化ガスは気化温度以上の計測温度に加熱された後に試料チャンバ 1 の内部に放出されるので、低沸点の成分を含む試料の正確な分析測定を与え得るのである。

[0030] また、樹脂体 2 3 を含む封止体に試料 2 2 を包囲させることで、低沸点の成分の気化ガスを気化温度以上の計測温度に加熱された後に試料チャンバ 1 の内部に放出するようにできるのである。

[0031] 次に、上記した方法を用いた分析試験の結果について、図 3 乃至図 5 を用いて説明する。

[0032] [分析試験 1]

まず、安息香酸（沸点：249℃）及び安息香酸フェニル（沸点：298℃）を分析測定対象成分とした試験を行った。試料とする試料溶液は、安息香酸0.34mgと安息香酸フェニル0.33mgとを1mLのトルエンに溶かして得た。また、樹脂体23とするコーティング液としては、平均分子量を約45,000とするポリカーボネート樹脂（以降、PCと称する）50mgを1mLのジクロロメタンに溶解したものをを用いた。

[0033] ステンレス製の試料カップの底（板体21）に、5μLの試料溶液を塗布し、1分間放置した。次いで、10μLのコーティング液をその上から塗布し、ジクロロメタンを気化させ、硬化したPCによる樹脂体23及び板体21で試料22を包囲させた（図2（a）参照）。このようにして得た検体を「実施例（1）」とする。

[0034] また、試料カップの底に5μLの試料溶液のみを塗布したものを「比較－1」、試料カップの底に10μLのコーティング液を塗布して硬化させ、その上から1μLの試料溶液を塗布したものを「比較－2」として検体をそれぞれ得た。

[0035] それぞれの検体を質量分析装置10の試料導入部4にセットし、安息香酸及び安息香酸フェニルを分析測定対象成分として質量分析した。なお、イオン化部6（図1参照）は、リチウムイオン（Li⁺）を付着させるイオン付着方式とした。m/z 129とする安息香酸、及び、m/z 205とする安息香酸フェニルについて、試料の温度と検出強度との関係をそれぞれ図3（a）及び（b）に示した。

[0036] 図3に示すように、「実施例（1）」では、安息香酸及び安息香酸フェニルの温度に対する気化ガスの放出の挙動が類似していると言えて、例えば、それぞれ約200℃及び約210℃とほぼ同等の温度に検出強度のピークを有している。つまり、PCからなる樹脂体23の加熱による軟化変形に合わせて気化ガスを放出させたものと考えられる。なお、検出強度のピークの温度は「比較－1」及び「比較－2」に対して高かった。つまり、「実施例（

1) 」の検出強度のピークの温度は安息香酸及び安息香酸フェニルの気化温度より高いことが判る。

[0037] これに対し、「比較－1」では安息香酸及び安息香酸フェニルの双方ともほとんど検出できなかった。これは分析開始前に試料カップの底から気化し散逸してしまったものと考えられる。

[0038] また、「比較－2」では、安息香酸及び安息香酸フェニルの双方とも検出されるが、検出強度のピークの温度がそれぞれ約150℃及び約190℃となり、試料の温度に対する気化ガスの放出についての挙動が大きく異なった。「比較－2」では、安息香酸及び安息香酸フェニルの双方がPCとの相互作用でPC層表面に吸着したものと考えられる。しかし、検出強度のピークの温度の違いが「実施例(1)」に比べて大きいことは、吸着に強弱の差のあることを示しており、吸着の弱い成分であれば分析開始前に散逸してしまうことを示唆している。

[0039] [分析試験2]

ここでは、メタクリル酸（沸点：161℃）、メタクリル酸メチル（沸点：101℃）及びトルエン（沸点：110℃）を分析測定対象成分とした試験を行った。試料とする試料溶液は、メタクリル酸1μLと、メタクリル酸メチル1μLと、トルエン2μLとを1mLのジクロロメタン（沸点：40℃）に溶かして得た。また、樹脂体23とするコーティング液は、分析試験1と同様である。

[0040] ステンレス製の試料カップの底（板体21）に、2μLの試料溶液を塗布し、0.5分間放置した。次いで、10μLのコーティング液をその上から塗布し、ジクロロメタンを気化させ、硬化したPCによる樹脂体23及び板体21で試料22を包囲させた（図2（a）参照）。このようにして得た検体を「実施例(2)」とする。

[0041] また、試料カップの底に2μLの試料溶液のみを塗布したものを「比較－1（2）」、試料カップの底に10μLのコーティング液を塗布して硬化させ、その上から2μLの試料溶液を塗布したものを「比較－2（2）」とし

て検体をそれぞれ得た。

[0042] それぞれの検体を質量分析装置 10 の試料導入部 4 にセットし、メタクリル酸、メタクリル酸メチル及びトルエンを分析測定対象成分として質量分析した。なお、イオン化部 6 (図 1 参照) では、リチウムイオン (Li^+) を付着させるイオン付着方式を用いた。 m/z 93 とするメタクリル酸、 m/z 107 とするメタクリル酸メチル、及び、 m/z 99 とするトルエンについて、試料の温度と検出強度との関係をそれぞれ図 4 (a)、(b) 及び (c) に示した。

[0043] 図 4 に示すように、「実施例 (2)」では、メタクリル酸、メタクリル酸メチル及びトルエンのいずれも 180~190℃程度に検出強度のピークを有し、試料の温度に対する気化ガスの放出についての挙動が類似すると言える。つまり、PC からなる樹脂体 23 の加熱による軟化変形に合わせて気化ガスを放出させたものと考えられる。検出強度のピークも「比較-1 (2)」及び「比較-2 (2)」に対して最も高い温度であった。つまり、「実施例 (2)」の検出強度のピークの温度はメタクリル酸、メタクリル酸メチル及びトルエンの気化温度より高いことが判る。しかし、メタクリル酸メチル及びトルエンは検出強度が低かった。これらは揮発性が高く、コーティング液を塗布するまでの 0.5 分間の放置の間に気化し、封止体によって包囲される量を減じてしまったものと考えられる。

[0044] これに対し、「比較-1 (2)」ではメタクリル酸、メタクリル酸メチル及びトルエンのいずれもほとんど検出できなかった。これは分析開始前に気化し散逸してしまったものと考えられる。

[0045] また、「比較-2 (2)」では、メタクリル酸、メタクリル酸メチル及びトルエンのいずれの検出強度のピークの温度も「実施例 (2)」より低かった。また、いずれも比較的高い強度で検出されたが、上記した分析試験 1 と同様に、PC との相互作用で PC 層表面に吸着していたものと考えられる。

[0046] [分析試験 3]

ここでも、分析試験 1 と同様に、安息香酸及び安息香酸フェニルを分析測

定対象成分とした試験を行ったが、それぞれの試料溶液の検体への充填量を変化させて検量線を得た。試料溶液の塗布量を変化させたこと以外は分析試験 1 と同様である。

[0047] 試料溶液の塗布量を 0、1、5、10 μL に変化させて、検体への安息香酸及び安息香酸フェニルの充填量を $\sim 3.3 \mu\text{g}$ 及び 0 $\sim 3.4 \mu\text{g}$ と変化させ、それぞれの質量分析からピーク面積を得て安息香酸及び安息香酸フェニルの検量線を作成した結果を図 5 に示す。

[0048] 図 5 に示すように、少なくとも上記した充填量の範囲において、充填量に対するピーク面積は良好な直線応答性を示している。

[0049] [分析試験 4]

ここでは、フタル酸エステル類である (a) フタル酸ジメチル (沸点: 283 $^{\circ}\text{C}$)、(b) フタル酸ジエチル (沸点: 295 $^{\circ}\text{C}$)、(c) フタル酸ジイソブチル (沸点: 320 $^{\circ}\text{C}$)、(d) フタル酸ジシクロヘキシル (沸点: 200 $\sim$ 235 $^{\circ}\text{C}$ at 4 mmHg)、(e) フタル酸ジイソオクチル (沸点: 370 $^{\circ}\text{C}$)、(f) フタル酸ジウンデシル (沸点: 523 $^{\circ}\text{C}$) を分析測定対象成分とした試験を行った。試料とする試料溶液は上記の成分のそれぞれについて 2 $\sim$ 9 mg を得て、これらを 1 mL の n-ヘキサンに溶かして得た。また、樹脂体 23 とするコーティング液としては、ポリビニルブチラール樹脂 (以降、PVB と称する) 50 mg を 1 mL のエタノールに溶解したものをを用いた。

[0050] ステンレス製の試料カップの底 (板体 21) に、0.5 μL の試料溶液を塗布し、1 分間放置した。次いで、10 μL のコーティング液をその上から塗布し、エタノールを気化させ、硬化した PVB による樹脂体 23 及び板体 21 で試料 22 を包囲させた (図 2 (a) 参照)。このようにして得た検体を「実施例 (3)」とする。

[0051] また、試料カップの底に 0.5 μL の試料溶液のみを塗布したものを「比較」として検体を得た。

[0052] それぞれの検体を質量分析装置 10 の試料導入部 4 にセットし、上記した

分析測定対象成分について質量分析した。なお、イオン化部 6（図 1 参照）では、同様にイオン付着方式を用いた。（a） m/z 201 とするフタル酸ジメチル、（b）同 229 のフタル酸ジエチル、（c）同 285 のフタル酸ジイソブチル、（d）同 337 のフタル酸ジシクロヘキシル、（e）同 397 のフタル酸ジイソオクチル、（f）同 481 のフタル酸ジウンデシルについて、検体の加熱時間と検出強度との関係をそれぞれ図 6（a）～（c）及び図 7（d）～（f）に示した。なお、本分析試験では、検体を $64^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で 220°C まで昇温して、その後同温度に保持する加熱プログラムを用いており、昇温及び保持の両者において発生したガスを分析するので、検出強度を加熱時間に対する関係として記録した。なお、検体の温度変化も同図に示した。

[0053] 図 6 及び図 7 に示すように、「実施例（3）」では、（a）フタル酸ジメチル、（b）フタル酸ジエチル、（c）フタル酸ジイソブチル、（d）フタル酸ジシクロヘキシル、（e）フタル酸ジイソオクチル、（f）フタル酸ジウンデシルのいずれも加熱時間 1.8～2.6 分程度、温度にして $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度に検出強度のピークを有し、試料の温度に対する気化ガスの放出についての挙動が類似すると言える。つまり、PVB からなる樹脂体 23 の加熱による軟化変形に合わせて気化ガスを放出させたものと考えられる。検出強度のピークは（a）～（f）のいずれの分析測定対象成分においても「比較」に比べて高温にあり、それぞれの成分の気化温度より高いことが判る。但し、沸点の低い成分ほど検出強度のピークが低温側にある。

[0054] なお「比較」のうち、（a）フタル酸ジメチルについてはほとんど検出されていない。これは、分析開始前に試料が気化し散逸してしまったものと考えられる。また、（b）フタル酸ジエチル及び（c）フタル酸ジイソブチルは、分析開始時に既に気化を進行させていたものと考えられる。

[0055] [分析試験 5]

ここでも、分析試験 4 と同一のフタル酸エステル類（a）～（f）を分析測定対象成分とした試験を行ったが、それぞれの試料溶液の検体への充填量

を変化させて検量線を得た。試料溶液の塗布量を変化させたこと以外は分析試験4と同様である。

[0056] 試料溶液の塗布量を変化させて、検体への充填量を変化させ、それぞれの質量分析からピーク面積を得て（a）フタル酸ジメチル、（b）フタル酸ジエチル、（c）フタル酸ジイソブチル、（d）フタル酸ジシクロヘキシル、（e）フタル酸ジイソオクチル、（f）フタル酸ジウンデシルのそれぞれの検量線を作成した結果を図8及び図9に示す。

[0057] 図8及び図9に示すように、充填量に対するピーク面積は（a）～（e）の6種類のフタル酸エステル類の全てにおいて、原点を通過する良好な直線応答性を示している。

[0058] [分析試験6]

ここでは、スチレンモノマー（沸点：145℃）を分析測定対象成分とした試験を行った。試料とする試料溶液はスチレンモノマー1mgを1mLのジクロロメタンに溶かして得た。また、樹脂体23とするコーティング液としては、ポリスチレン樹脂（以降、PSと称する）50mgを1mLのジクロロメタンに溶解したもの（コーティング液A）と、ポリビニルブチラール樹脂（以降、PVBと称する）50mgを1mLのジクロロメタンに溶解したもの（コーティング液B）を用いた。

[0059] ステンレス製の試料カップの底に、10μLのコーティング液Aを塗布し、ジクロロメタンを気化させ、硬化したPSによる樹脂体を得た。この試料カップを4℃程度に冷却したプレート上に載置して、PSの樹脂体の上に、1μLの試料溶液を塗布し、次いで、10μLのコーティング液Bをその上から塗布し、ジクロロメタンを気化させた。つまり、硬化したPSによる樹脂体と硬化したPVBによる樹脂体とで試料を包囲させ、検体とするのである。このようにして得た検体を「実施例（4）」とする。

[0060] また、試料カップの底に1μLの試料溶液のみを塗布したものを「比較」として検体を得た。

[0061] それぞれの検体を質量分析装置10の試料導入部4にセットし、スチレン

モノマーについて質量分析した。なお、イオン化部 6（図 1 参照）では、上記と同様にイオン付着方式を用いた。 m/z 111 とするスチレンモノマーについて、加熱時間と検出強度との関係を図 10 に示した。なお、本分析試験でも、検体の加熱に際し、昇温及び保持の両者において発生したガスを分析するので、検出強度を加熱時間に対する関係として記録した。また、検体の温度変化も同図に示した。

[0062] 図 10 に示すように、「実施例（4）」では、分析開始から 2 分程度、温度にして 150℃程度に検出強度のピークを有する。これに対して「比較」についてはほとんど検出されておらず、分析開始前に気化し散逸してしまったものと考えられる。つまり、「実施例（4）」では、PS 及び PVB からなる樹脂体の加熱による軟化変形に合わせて気化ガスを放出させたものと考えられる。

[0063] [分析試験 7]

ここでも、分析試験 6 と同様に、スチレンモノマーを分析測定対象成分とした試験を行ったが、試料溶液の検体への充填量を変化させて検量線を得た。試料溶液の塗布量を変化させたこと以外は分析試験 6 と同様である。

[0064] 試料溶液の塗布量を変化させて、検体への充填量を変化させ、それぞれの質量分析からピーク面積を得てスチレンモノマーの検量線を作成した結果を図 11 に示す。

[0065] 図 11 に示すように、充填量に対するピーク面積は原点を通過する良好な直線応答性を示している。

[0066] 以上、本発明による実施例及びこれに基づく変形例を説明したが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではなく、当業者であれば、本発明の主旨又は添付した特許請求の範囲を逸脱することなく、様々な代替実施例及び改変例を見出すことができるであろう。

符号の説明

[0067] 4 試料導入部
10 質量分析装置

2 1 板体

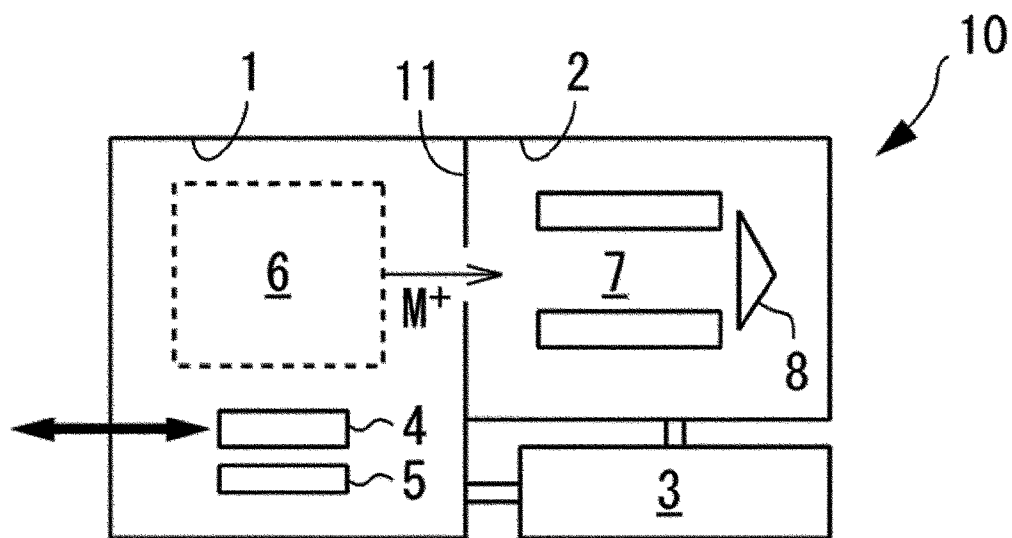
2 2 試料

2 3 樹脂体

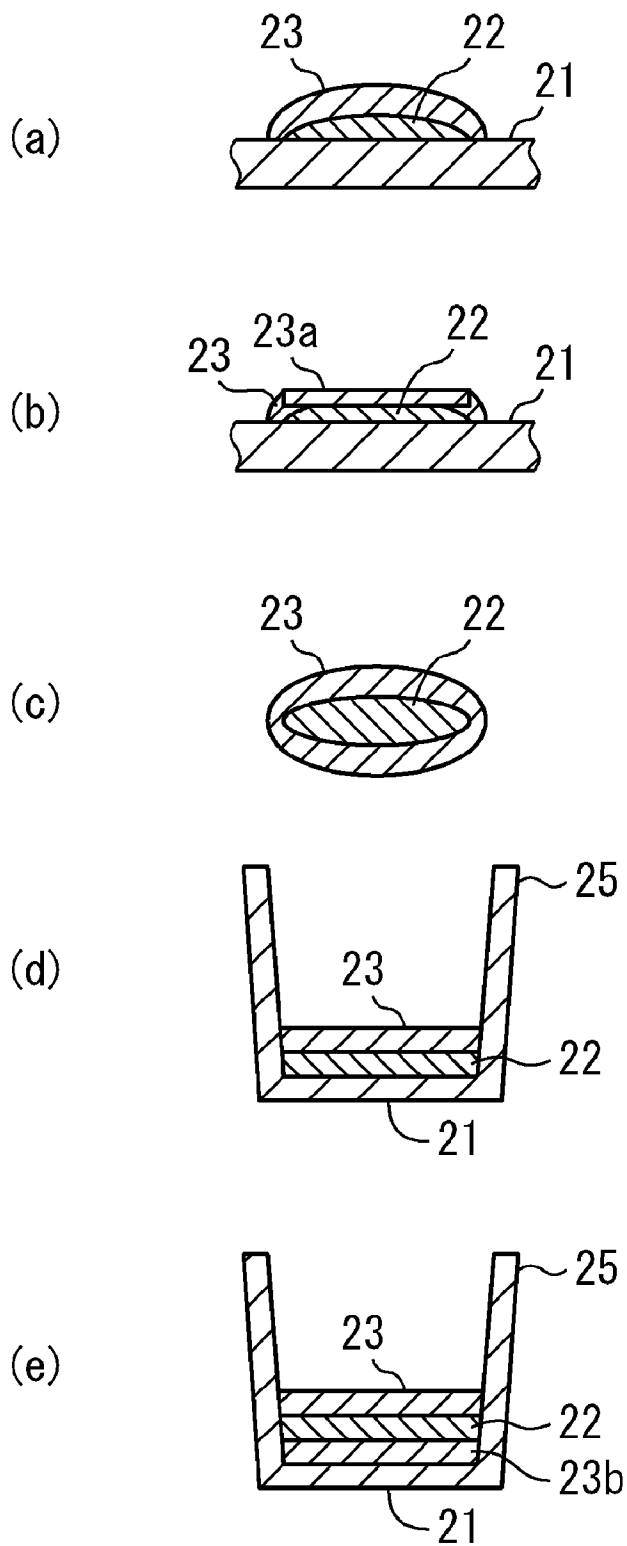
請求の範囲

- [請求項1] 減圧された試料チャンバ内で試料を加熱して気化させたガス化成分をイオン化させ m/z 値に対する検出強度を測定する質量分析方法であって、前記試料チャンバ内において前記試料をガス化開始温度以上の計測温度に加熱しつつ前記計測温度にて前記試料チャンバ内部に放出されることを特徴とする質量分析方法。
- [請求項2] 前記試料を包囲して封止体を与えられ、前記封止体の少なくとも一部が前記計測温度で軟化変形する樹脂体によって与えられることで前記ガス化成分を前記試料チャンバ内部に放出させ得ることを特徴とする請求項1記載の質量分析方法。
- [請求項3] 前記封止体は、試料容器の上に前記試料及びカバーを配置するとともに、前記試料容器と前記カバーとの側部に前記樹脂体を与えて前記試料を包囲してなることを特徴とする請求項2記載の質量分析方法。
- [請求項4] 前記樹脂体はポリカーボネートからなることを特徴とする請求項3記載の質量分析方法。
- [請求項5] 前記封止体は前記樹脂体のカプセルからなることを特徴とする請求項2記載の質量分析方法。
- [請求項6] 前記樹脂体はポリカーボネートからなることを特徴とする請求項5記載の質量分析方法。

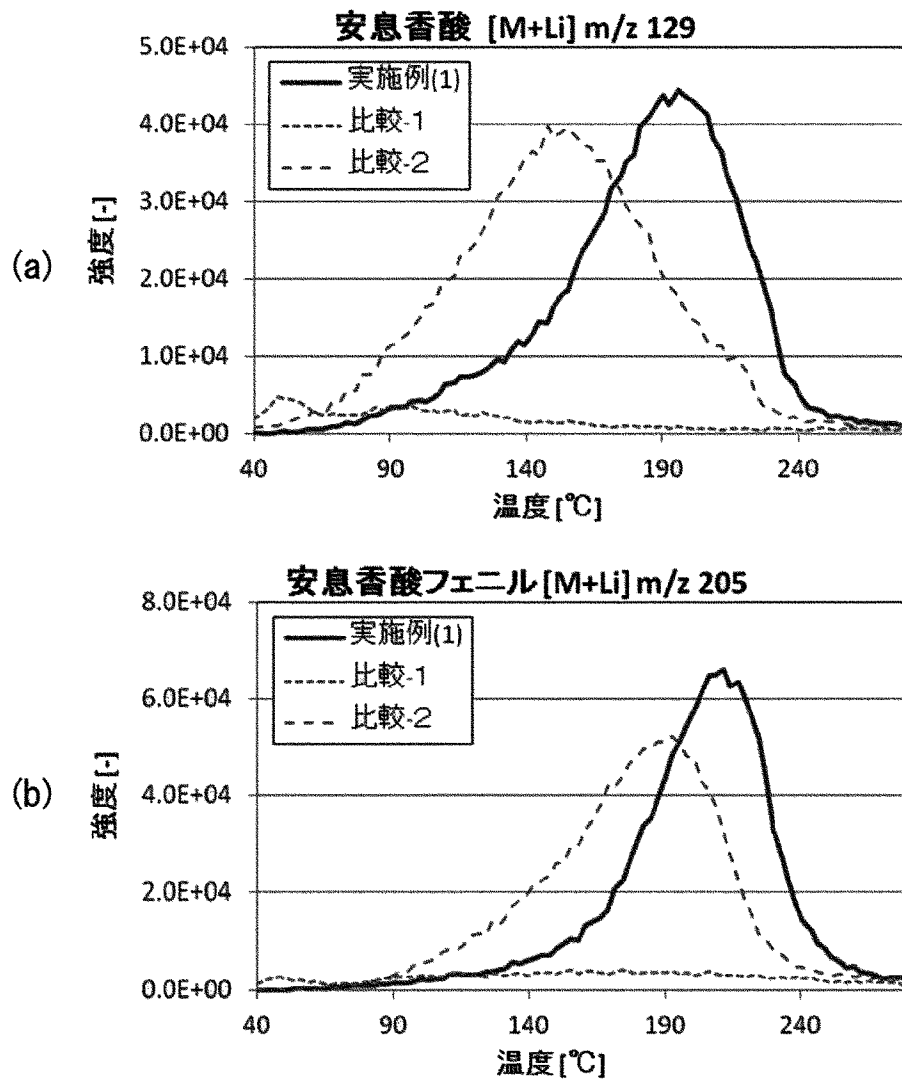
[図1]



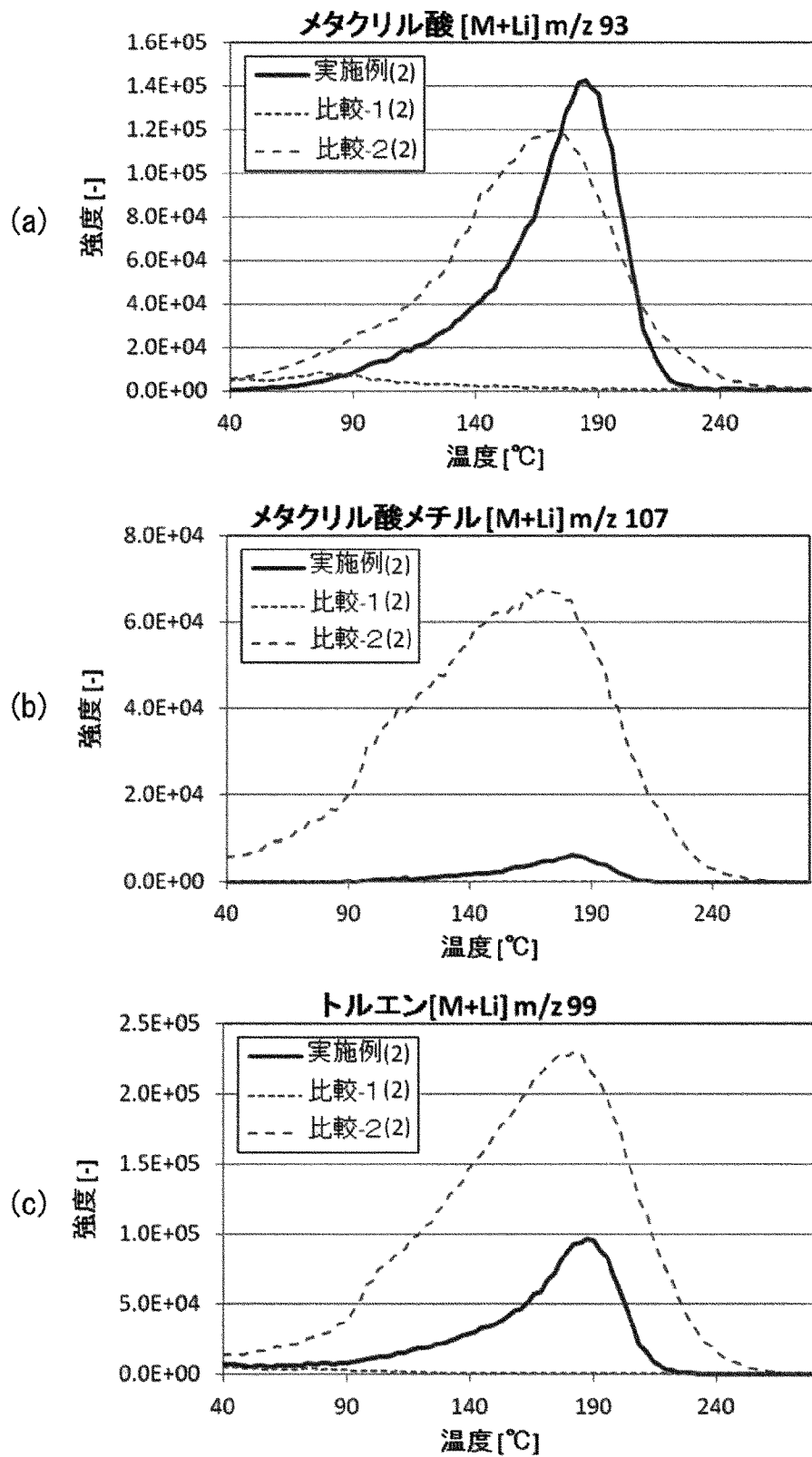
[図2]



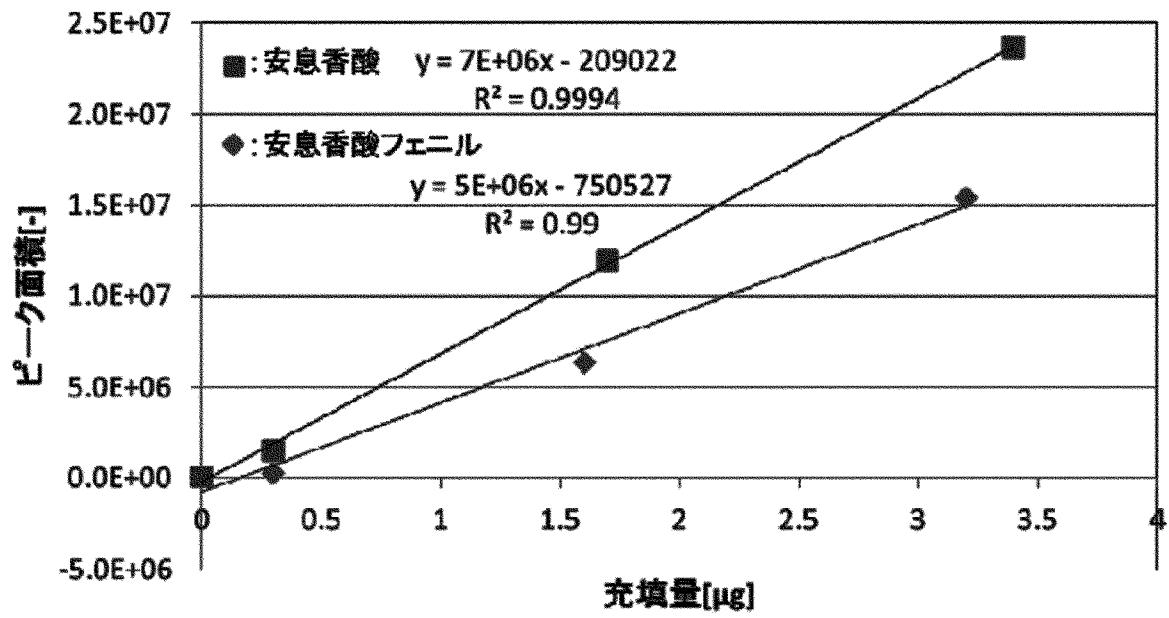
[図3]



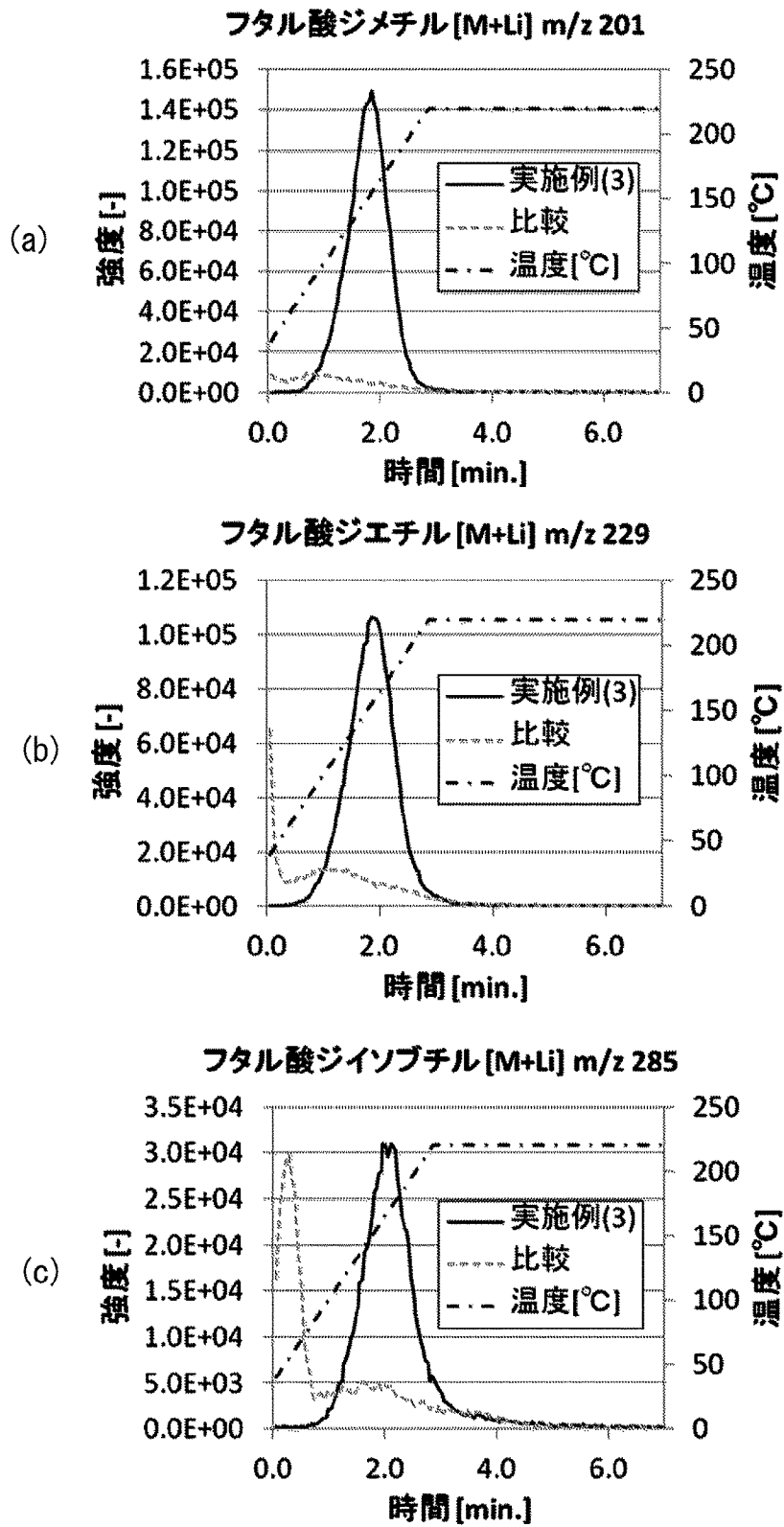
[図4]



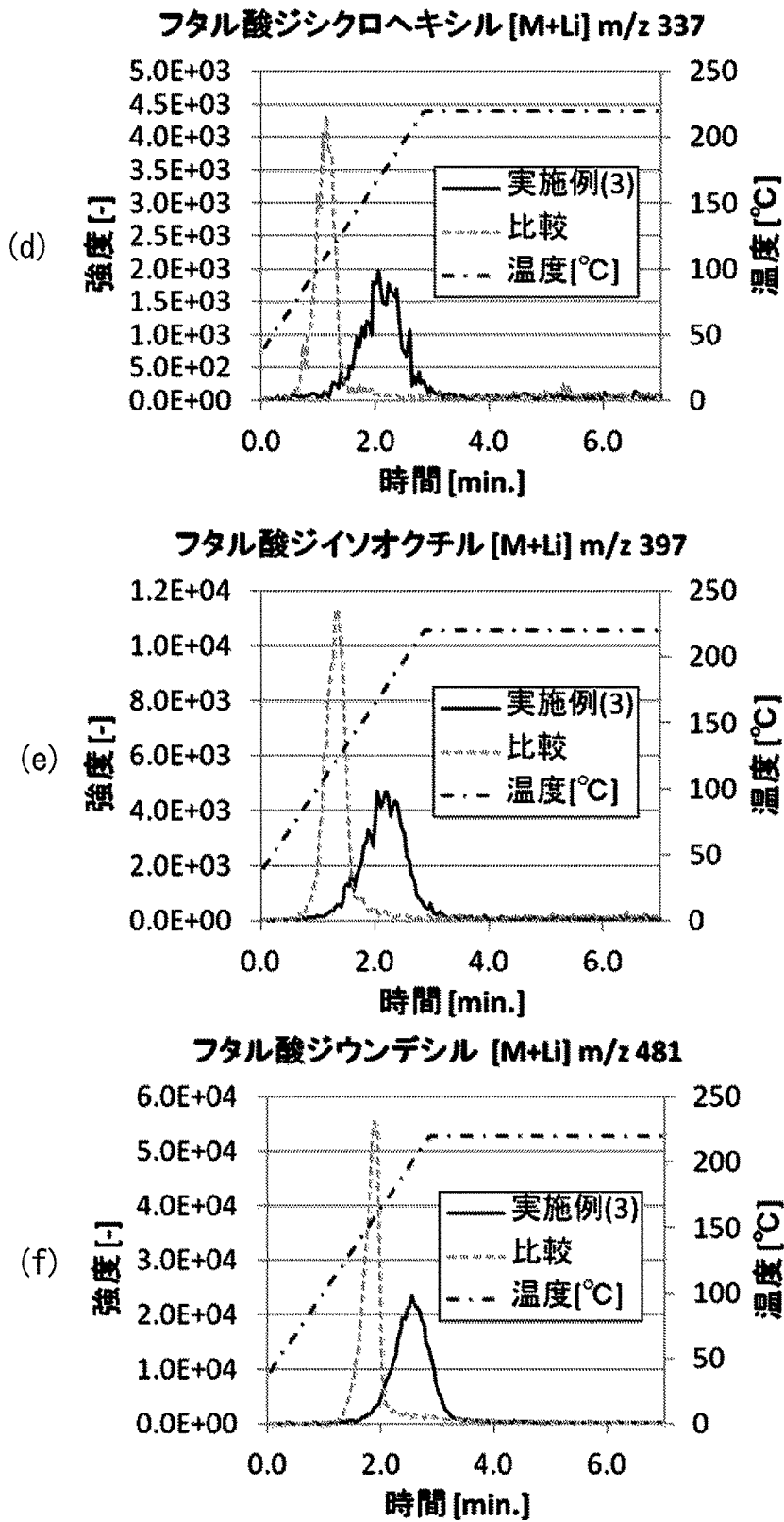
[図5]



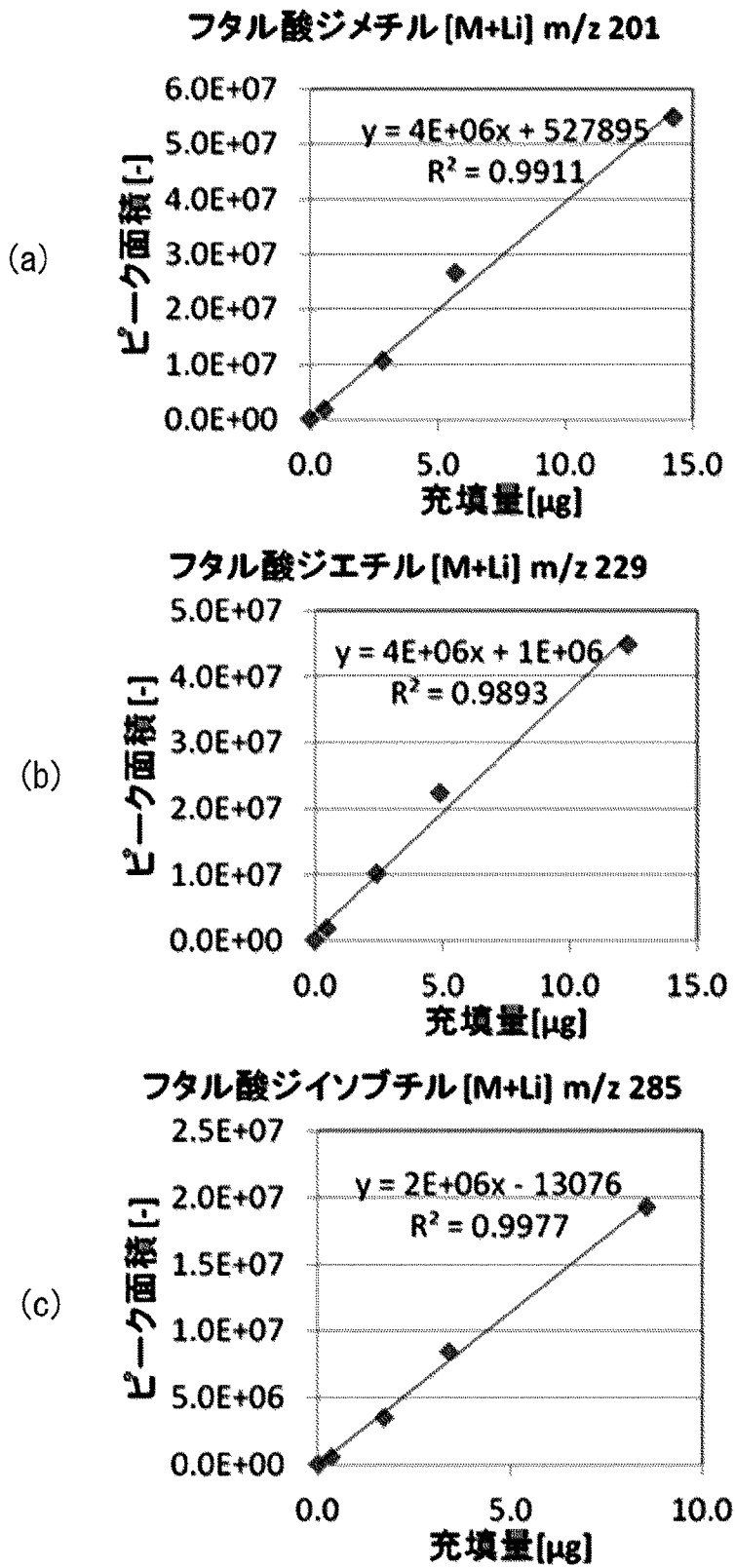
[図6]



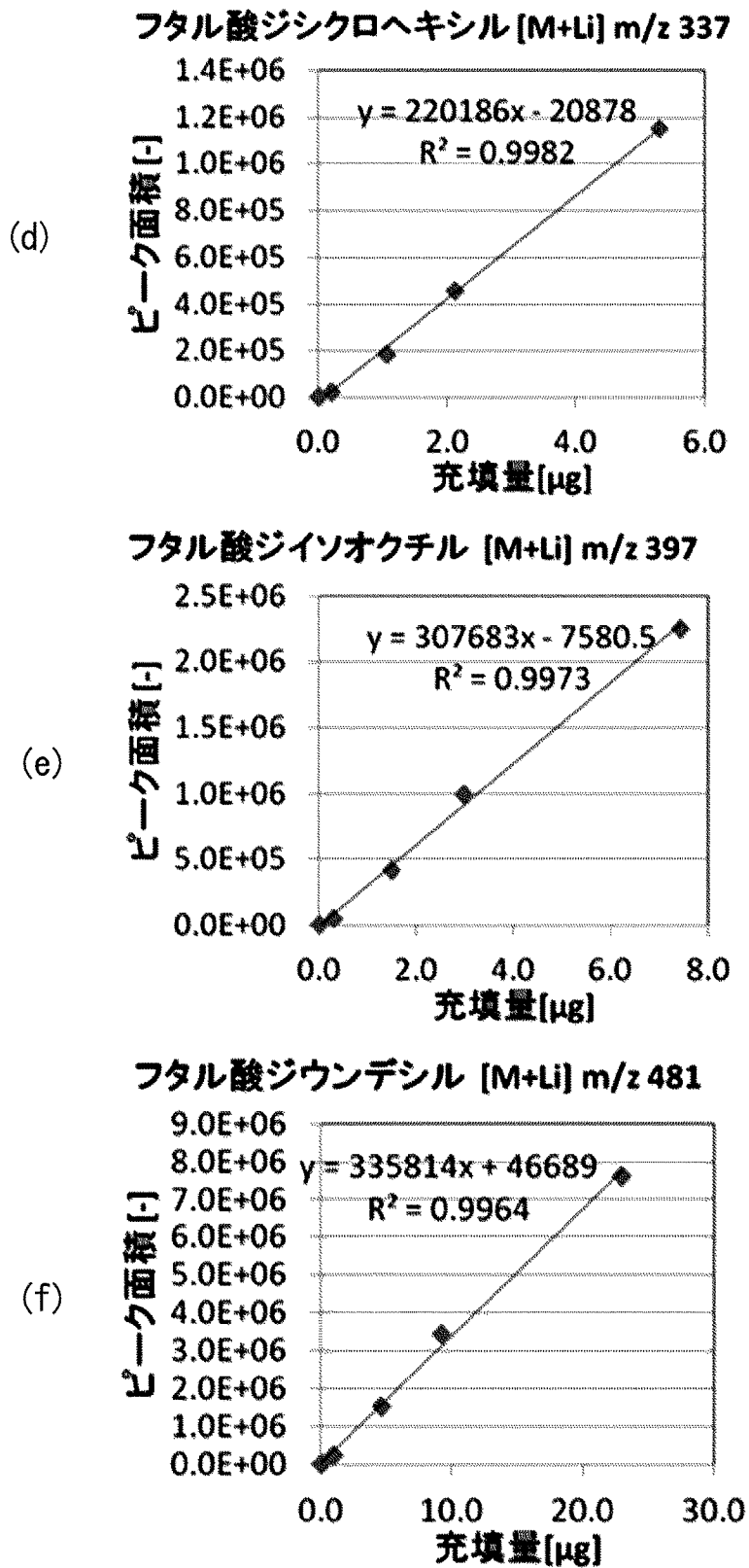
[図7]



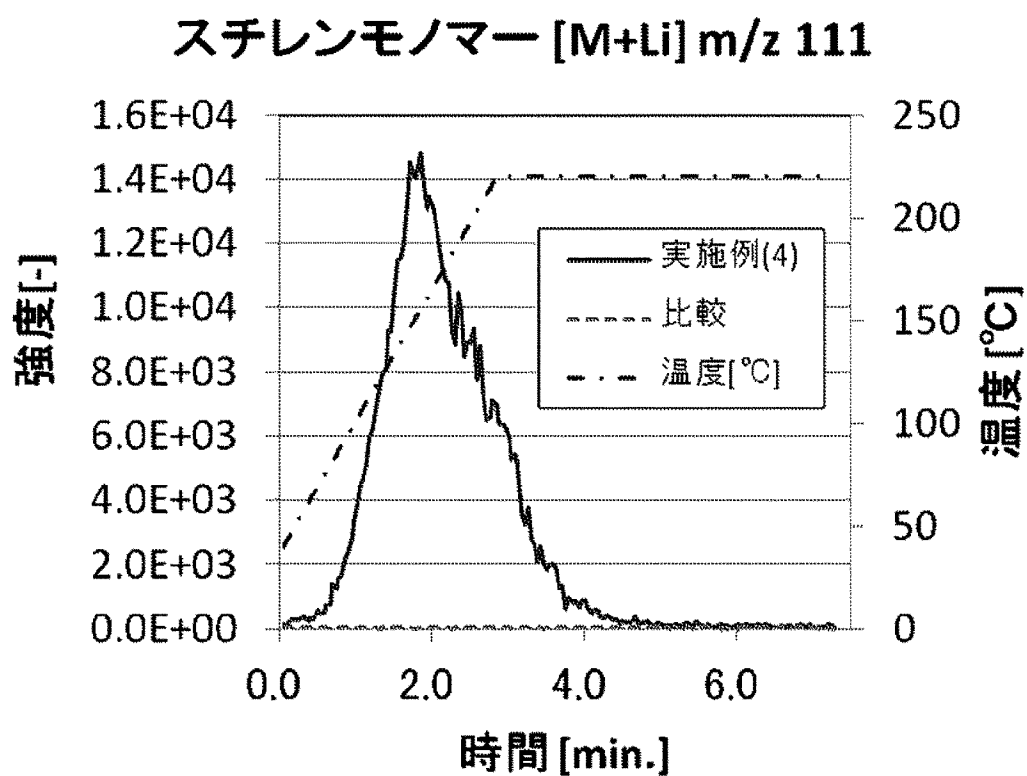
[図8]



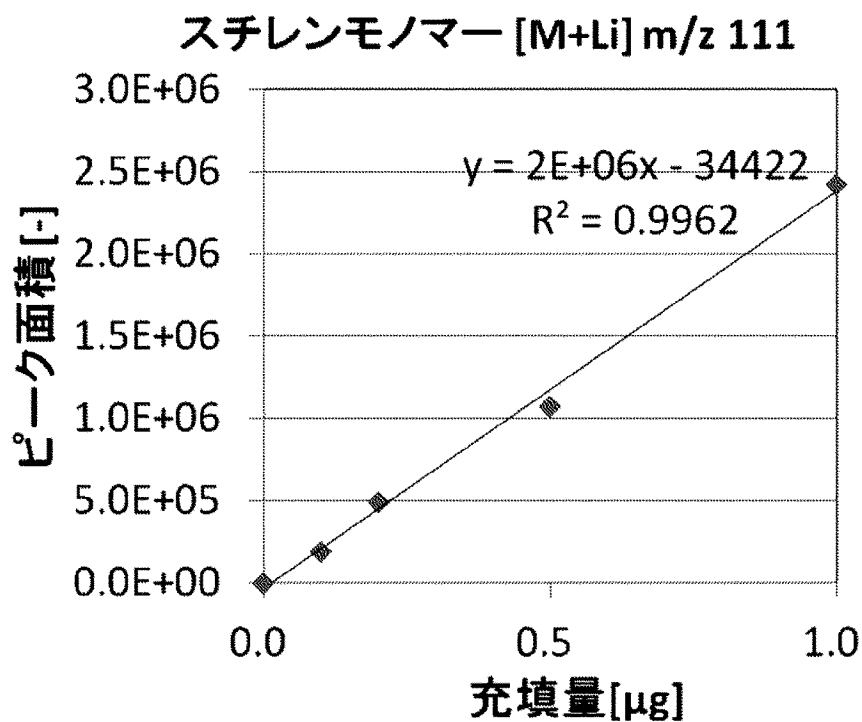
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/62(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/62, H01J49/04, G01N1/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-85222 A (Canon Anelva Technix Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), claim 1; paragraphs [0004] to [0008], [0026] to [0034]; fig. 1, 5 & US 2010/0243884 A1 claim 1; fig. 1, 5; paragraphs [0004] to [0008], [0039] to [0047] & WO 2010/038354 A1 & EP 2330414 A1 & CN 101903769 A	1 2-6
X Y	JP 2009-264950 A (Canon Anelva Technix Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraphs [0020] to [0033]; fig. 1 & US 2009/0266981 A1 paragraphs [0017] to [0030]; fig. 1	1 2-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 September 2017 (04.09.17)

Date of mailing of the international search report
19 September 2017 (19.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022699

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/178249 A1 (Nagoya University), 26 November 2015 (26.11.2015), claims 1, 2, 14, 15; paragraphs [0028] to [0034]; fig. 2 & US 2017/0082579 A1 claims 1, 2, 14, 15; paragraphs [0045] to [0051]; fig. 2 & EP 3147659 A1	2-6
Y	PEREIRA, J.S.F. et al., Microwave-induced combustion of crude oil for further rare earth elements determination by USN-ICP-MS, Analytica Chimica Acta, 2014.08.04, 844, 8-14	5, 6
A	WO 2009/116107 A1 (UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BRESCIA), 24 September 2009 (24.09.2009), & EP 2310825 A1	1-6
A	JP 2002-311020 A (Japan Polyolefins Co., Ltd.), 23 October 2002 (23.10.2002), (Family: none)	1-6
A	WO 2012/056730 A1 (Atonarp Inc.), 03 May 2012 (03.05.2012), (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N27/62 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N27/62 H01J49/04 G01N1/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-85222 A (キヤノンアネルバテクノロジーズ株式会社) 2010.04.15, [請求項1][0004]-[0008][0026]-[0034], 図1, 5 & US 2010/0243884 A1, cl. 1, FIGs. 1, 5, [0004]-[0008][0039]-[0047] & WO 2010/038354 A1 & EP 2330414 A1 & CN 101903769 A	1 2-6
X Y	JP 2009-264950 A (キヤノンアネルバテクノロジーズ株式会社) 2009.11.12, [0020]-[0033], 図1 & US 2009/0266981 A1, [0017]-[0030], FIG. 1	1 2-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

04.09.2017

国際調査報告の発送日

19.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2W

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2015/178249 A1 (国立大学法人名古屋大学) 2015. 11. 26, [請求項 1, 2, 14, 15] [0028]-[0034], 図 2 & US 2017/0082579 A1, cls. 1, 2, 14, 15, [0045]-[0051], FIG. 2 & EP 3147659 A1	2-6
Y	PEREIRA, J. S. F. et al., Microwave-induced combustion of crude oil for further rare earth elements determination by USN-ICP-MS, Analytica Chimica Acta, 2014.08.04, 844, 8-14	5, 6
A	WO 2009/116107 A1 (UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BRESCIA) 2009.09.24, & EP 2310825 A1	1-6
A	JP 2002-311020 A (日本ポリオレフィン株式会社) 2002. 10. 23, (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2012/056730 A1 (アトナープ株式会社) 2012. 05. 03, (ファミリーなし)	1-6