

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

**特許第6935116号**  
**(P6935116)**

(45) 発行日 **令和3年9月15日(2021.9.15)**

(24) 登録日 令和3年8月27日(2021.8.27)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>GO 1 N</b>	<b>1/42</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 1 N 1/42
<b>GO 1 N</b>	<b>1/22</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 1 N 1/22 L
<b>GO 1 N</b>	<b>1/40</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 1 N 1/40

請求項の数 9 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2021-34555 (P2021-34555)</p> <p>(22) 出願日 令和3年3月4日(2021.3.4)</p> <p>審査請求日 令和3年5月27日(2021.5.27)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 501273886 国立研究開発法人国立環境研究所 茨城県つくば市小野川16-2</p> <p>(74) 代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹</p> <p>(74) 代理人 100113435 弁理士 黒木 義樹</p> <p>(74) 代理人 100140442 弁理士 柴山 健一</p> <p>(72) 発明者 斉藤 拓也 茨城県つくば市小野川16-2 国立研究 開発法人国立環境研究所内</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温濃縮装置及び大気濃縮装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蓄冷式冷凍機と、  
孔を有し、前記蓄冷式冷凍機の冷却部に熱的に接続された熱伝導体と、  
前記孔内に配置された試料濃縮部を有する試料導管と、  
前記試料濃縮部内に配置された吸着材と、  
前記孔内に配置され、前記試料濃縮部を加熱する加熱部と、  
前記熱伝導体及び前記試料導管を覆っている断熱材と、を備え、  
前記試料導管及び前記加熱部は、前記孔の内壁から離れている、  
低温濃縮装置。

【請求項 2】

前記孔及び前記試料導管を複数備える、  
請求項 1 に記載の低温濃縮装置。

【請求項 3】

前記試料導管及び前記加熱部と前記孔の内壁との間には、空気層が設けられている、  
請求項 1 又は 2 に記載の低温濃縮装置。

【請求項 4】

前記孔内に配置された断熱管をさらに備え、  
前記試料濃縮部及び前記加熱部は、前記断熱管内に配置されている、  
請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の低温濃縮装置。

## 【請求項 5】

前記断熱管は、ガラスからなる、  
請求項 4 に記載の低温濃縮装置。

## 【請求項 6】

前記断熱材の表面に配置された防湿膜をさらに備える、  
請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の低温濃縮装置。

## 【請求項 7】

前記試料濃縮部は、前記試料導管の一部がコイル状に巻き回された部分である、  
請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の低温濃縮装置。

## 【請求項 8】

前記蓄冷式冷凍機は、スターリング冷凍機である、  
請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の低温濃縮装置。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の低温濃縮装置を備える大気濃縮装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、低温濃縮装置及び大気濃縮装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

低温濃縮装置は、例えば大気に含まれる揮発性有機化合物（VOC：volatile organic compounds）を捕集し、濃縮するために用いられる。捕集され、濃縮された揮発性有機化合物は、例えばガスクロマトグラフ質量分析装置を用いて分析される。揮発性有機化合物は、揮発性を有し、大気中で気体となる有機化合物の総称である。揮発性有機化合物には、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル等の多種多様な物質が含まれる。

## 【0003】

ガスクロマトグラフ質量分析装置等を用いて、例えば大気に含まれる低濃度の揮発性有機化合物を精度よく分析するために、分析対象物質である揮発性有機化合物をあらかじめ捕集し、濃縮して分析用の試料を作成する方法がある。

## 【0004】

そのような試料作成方法の一つは、低温濃縮法である。これは、分析対象物質（例えば揮発性有機化合物）を含む試料ガス（例えば大気）を、低温（例えば -190）に冷却された試料導管に導き、分析対象物質を試料導管内で液化させたり試料導管内に配置された吸着材に吸着させたりしたのち、試料導管を高温（例えば 200）まで急速に加熱し、分析対象物質を試料導管内で気化させたり吸着材から脱着させたりすることによって、試料ガスに含まれる夾雑物を除去し、分析対象物質を捕集・濃縮する方法である。試料導管の冷却には、液体窒素等の冷媒又はスターリング冷凍機等の蓄冷式冷凍機を用いることができる。また、試料導管の加熱には、ニクロム線ヒータ等の抵抗加熱器を用いることができる。

## 【0005】

低温濃縮法によって分析対象物質を捕集し、濃縮する装置として、特許文献 1 には、スターリング冷凍機と、スターリング冷凍機によって冷却される冷却部と、電熱によって加熱される加熱部と、加熱部に埋設され、試料ガスが導入される捕集導管とを備え、冷却部と加熱部とを接触させたり離隔させたりすることができる低温濃縮装置が記載されている。また、非特許文献 1 には、スターリング冷凍機と、スターリング冷凍機によって冷却されるアルミニウム製のコールドブロックと、コールドブロックを覆う断熱材と、コイル状に巻き回された試料濃縮部を有し、試料ガスが導入されるステンレス管と、試料濃縮部に充填された吸着材と、試料濃縮部に巻き回されたニクロム線ヒータとを備え、試料濃縮部がコールドブロックに接触している低温濃縮装置が記載されている。

## 【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2011/099079号

## 【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Taku UMEZAWA, Stephen J. ANDREWS, and Takuya SAITO, " A Cryogen Free Automated Measurement System of Stable Carbon Isotope Ratio of Atmospheric Methane ", Journal of the Meteorological Society of Japan, 93(1), pp. 115-127 (2020)

## 【発明の概要】

10

## 【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述したような低温濃縮装置においては、試料ガスに含まれる分析対象物質を捕集し、濃縮するために、試料導管の温度を広い範囲にわたって（例えば -190 から 200 に、又はその逆に）急速に変化させなければならないので、試料導管を冷却する蓄冷式冷凍機には大きな負荷がかかる。したがって、高い冷凍能力を備えた蓄冷式冷凍機が必要となるが、そのような蓄冷式冷凍機は、一般に高価である。

【0009】

本発明は、比較的低機能で比較的安価な蓄冷式冷凍機を用いて、試料ガスに含まれる分析対象物質を捕集し、濃縮することができる低温濃縮装置及び大気濃縮装置の提供を目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に係る低温濃縮装置は、蓄冷式冷凍機と、孔を有し、蓄冷式冷凍機の冷却部に熱的に接続された熱伝導体と、孔内に配置された試料濃縮部を有する試料導管と、試料濃縮部内に配置された吸着材と、孔内に配置され、試料濃縮部を加熱する加熱部と、熱伝導体及び試料導管を覆っている断熱材と、を備え、試料導管及び加熱部は、孔の内壁から離れている。

【0011】

本発明に係る低温濃縮装置は、蓄冷式冷凍機の冷却部に熱的に接続された熱伝導体を備え、熱伝導体が有する孔の中に試料導管の試料濃縮部が配置されることによって、試料導管の試料濃縮部が熱伝導体で覆われているので、また、熱伝導体及び試料導管が断熱材で覆われているので、蓄冷式冷凍機によって試料濃縮部を効率的に冷却することができる。したがって、試料ガスに含まれる分析対象物質を、試料濃縮部に配置された吸着材に容易にかつ確実に吸着させることができる。また、試料濃縮部及びそれを加熱する加熱部が孔の内壁から離れているので、分析対象物質を吸着材から脱着させるために試料濃縮部を加熱部によって加熱しても、加熱部が発する熱が熱伝導体に伝わりにくい。したがって、蓄冷式冷凍機にかかる負荷を低減することができる。以上により、分析対象物質を捕集し、濃縮するのに必要な低温を、比較的低機能で比較的安価な蓄冷式冷凍機によって実現することができる。

30

40

【0012】

本発明に係る低温濃縮装置は、孔及び試料導管を複数備えていてもよい。この場合、分析対象物質に対する複数種類の処理、例えば一次濃縮及び二次濃縮を、一つの装置で行うことができる。また、複数種類の分析対象物質に対する処理を、一つの装置で行うことができる。

【0013】

本発明に係る低温濃縮装置は、試料導管及び加熱部と孔の内壁との間に空気層が設けられていてもよい。この場合、試料導管及び加熱部と孔の内壁との間の空気層が断熱層となって熱伝導を妨げるので、加熱部が発する熱が熱伝導体に伝わりにくい。また、低温濃縮装置の構造を簡素化することができる。

50

## 【0014】

本発明に係る低温濃縮装置は、孔内に配置された断熱管をさらに備え、試料濃縮部及び加熱部が断熱管内に配置されていてもよい。この場合、試料濃縮部及び加熱部と孔の内壁との間に存在する断熱管が熱伝導を妨げるので、加熱部が発する熱が熱伝導体に伝わりにくい。

## 【0015】

本発明に係る低温濃縮装置は、断熱管がガラスからなってもよい。この場合、入手が容易な材料で断熱管を作成することができる。

## 【0016】

本発明に係る低温濃縮装置は、断熱材の表面に配置された防湿膜をさらに備えていてもよい。この場合、断熱材が防湿膜で被覆されているので、断熱材に水分が侵入せず、断熱材の断熱効果を長期間にわたって維持することができる。

## 【0017】

本発明に係る低温濃縮装置の試料濃縮部は、試料導管の一部がコイル状に巻き回された部分であってもよい。この場合、分析対象物質の捕集・濃縮に必要な量の吸着材を試料濃縮部の内部に配置できるように、試料濃縮部の容積（長さ）を十分に確保しつつも、その外形寸法の増大を抑えて、試料濃縮部をコンパクトに収めることができる。

## 【0018】

本発明に係る低温濃縮装置の蓄冷式冷凍機は、スターリング冷凍機であってもよい。この場合、入手が容易な蓄冷式冷凍機を使用して、本発明に係る低温濃縮装置を構成することができる。

## 【0019】

本発明の低温濃縮装置を用いて大気濃縮装置を構成してもよい。この場合、本発明の低温濃縮装置を、大気に含まれる分析対象物質を捕集し、濃縮するために使用することができる。

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明に係る低温濃縮装置及び大気濃縮装置によれば、分析対象物質を捕集し、濃縮するのに必要な低温を、比較的的低機能で比較的安価な蓄冷式冷凍機によって実現することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0021】

【図1】一実施形態に係る低温濃縮装置の断面を示す模式図である。

【図2】一実施形態に係る低温濃縮装置を備える大気濃縮装置の一例を示す模式図である。

【図3】一実施形態に係る低温濃縮装置の試料濃縮部の温度変化の一例を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0022】

本発明に係る低温濃縮装置の実施形態を添付の図面を参照しながら詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されない。本発明の技術的範囲は、特許請求の範囲の記載に基づいて定められる。図面の説明において、同一の要素には同一の符号を付して、重複する説明を省略する。

## 【0023】

図1は、本発明の一実施形態に係る低温濃縮装置1の断面を示す模式図である。

## 【0024】

図1に示されるように、低温濃縮装置1は、蓄冷式冷凍機2と、熱伝導体3と、第1の断熱管4と、第2の断熱管5と、第1の試料導管6と、第2の試料導管7と、第1の加熱部8と、第2の加熱部9と、断熱材10とを備えている。

## 【0025】

蓄冷式冷凍機2は、冷却部21を備えており、冷却部21の温度を、例えば - 140

程度にまで低下させることができる。したがって、蓄冷式冷凍機 2 は、冷却部 2 1 に接触している物体から熱を奪ってその物体を冷却することができる。蓄冷式冷凍機 2 は、具体的には、一般に市販されているスターリング冷凍機である。蓄冷式冷凍機 2 は、スターリング冷凍機に限られるものではなく、ギフォード・マクマホン冷凍機など、他の方式の蓄冷式冷凍機でもよい。

**【 0 0 2 6 】**

熱伝導体 3 は、熱伝導性に優れるアルミニウム製の中実部材であり、コールドブロックと呼ばれることもある。熱伝導体 3 は、蓄冷式冷凍機 2 と熱的に接続されている。具体的には、蓄冷式冷凍機 2 の冷却部 2 1 と接触しており、蓄冷式冷凍機 2 によって冷却される。熱伝導体 3 の材料は、アルミニウムに限定されるものではなく、熱伝導性に優れる他の物質、例えば銅などの金属でもよい。熱伝導体 3 には、第 1 の孔 3 1 及び第 2 の孔 3 2 が設けられている。孔の数は、2 つに限定されるものではなく、1 つでもよいし、3 つ以上でもよい。

**【 0 0 2 7 】**

第 1 の断熱管 4 及び第 2 の断熱管 5 は、いずれも一端が開放され、他端が閉塞されたガラス製の管である。そのようなガラス製の管としては、例えば市販のガラス製の試験管を用いることができる。第 1 の断熱管 4 及び第 2 の断熱管 5 は、その閉塞端が孔の最奥部に位置するように、それぞれ第 1 の孔 3 1 及び第 2 の孔 3 2 の内部に配置されている。第 1 の断熱管 4 及び第 2 の断熱管 5 の材料は、ガラスに限定されないが、後述するように、蓄冷式冷凍機 2 の負荷の増大の抑制と実用的な冷却速度の確保とを両立できるような適度の断熱性を有する物質が好ましい。なお、第 1 の断熱管 4 及び第 2 の断熱管 5 は、一端が開放され、他端が閉塞された管に限定されるものではなく、両端が開放された管であってもよい。

**【 0 0 2 8 】**

第 1 の試料導管 6 及び第 2 の試料導管 7 は、いずれもステンレス製の管であり、それぞれ第 1 の断熱管 4 及び第 2 の断熱管 5 の内部に配置されている。第 1 の試料導管 6 及び第 2 の試料導管 7 の材料は、ステンレスに限定されるものではなく、他の物質でもよい。第 1 の試料導管 6 及び第 2 の試料導管 7 は、それらの内部を気体が流れるので、その気体と反応しない物質を材料とすることが好ましい。

**【 0 0 2 9 】**

第 1 の断熱管 4 に挿入されている第 1 の試料導管 6 のうち、第 1 の断熱管 4 の閉塞端に近い部分は、コイル状に巻き回されている。この部分は、第 1 の試料濃縮部 6 1 である。第 1 の試料濃縮部 6 1 は、例えば、第 1 の試料導管 6 の一部を、100 mm を超える長さにならって直径 10 mm 程度のコイル状に巻き回すことによって形成することができる。

**【 0 0 3 0 】**

同様に、第 2 の断熱管 5 に挿入されている第 2 の試料導管 7 のうち、第 2 の断熱管 5 の閉塞端に近い部分は、コイル状に巻き回されている。この部分は、第 2 の試料濃縮部 7 1 である。その形成方法及び寸法は、第 1 の試料濃縮部 6 1 と同様とすることができる。

**【 0 0 3 1 】**

第 1 の試料濃縮部 6 1 及び第 2 の試料濃縮部 7 1 の内部には、吸着材 1 1 が例えば充填されることによって配置されている。

**【 0 0 3 2 】**

吸着材 1 1 は、第 1 の試料濃縮部 6 1 及び第 2 の試料濃縮部 7 1 が冷却されると、所定の温度（例えば - 130 ）にまで温度が下がり、第 1 の試料導管 6 及び第 2 の試料導管 7 のそれぞれの内部を流れる試料ガスに含まれる分析対象物質を、同じく試料ガスに含まれる夾雑物とともに吸着する。また、吸着材 1 1 は、第 1 の試料濃縮部 6 1 及び第 2 の試料濃縮部 7 1 が加熱されると、所定の温度（例えば - 70 ）にまで温度が上がり、吸着していた夾雑物を脱着する。その後、さらなる加熱によって温度が上がり、所定の温度（例えば 100 ）に達すると、吸着していた分析対象物質を脱着する。すなわち、吸着されていた分析対象物質は、吸着材 1 1 が加熱されて所定の温度になると、吸着材 1 1 から

脱着する。吸着材 11 は、分析対象物質に応じて適当なものを選択することができる。例えば、試料ガスが大気であり、分析対象物質がトリクロロフルオロメタンである場合には、吸着材 11 としてジーエルサイエンス社製の Haye Sep D (商品名) を用いることができる。

**【0033】**

第 1 の加熱部 8 は、第 1 の試料濃縮部 61 を加熱することができる位置に配置されており、第 1 の試料濃縮部 61 を、例えば 100 程度にまで加熱することができる。第 1 の加熱部 8 は、例えばニクロム線ヒータである。この場合、第 1 の加熱部 8 は、第 1 の試料濃縮部 61 に巻き付けられていてもよい。第 1 の加熱部 8 としてのニクロム線ヒータは、  
10 図示しない電源と電氣的に接続され、通電により発熱して第 1 の試料濃縮部 61 を加熱する。

**【0034】**

同様に、第 2 の加熱部 9 は、第 2 の試料濃縮部 71 を加熱することができる位置に配置されている。第 2 の加熱部 9 は、これ以外の点においては第 1 の加熱部 8 と同様であるから、詳細な説明は省略する。

**【0035】**

第 1 の試料濃縮部 61 及び第 1 の加熱部 8 は第 1 の断熱管 4 の内部に配置され、第 1 の断熱管 4 は第 1 の孔 31 の内部に配置されているので、第 1 の試料濃縮部 61 及び第 1 の加熱部 8 と第 1 の孔 31 の内壁との間には、第 1 の断熱管 4 が存在する。そのため、第 1 の試料濃縮部 61 及び第 1 の加熱部 8 は、第 1 の孔 31 の内壁から離れており、第 1 の孔  
20 31 の内壁に接触しない。

**【0036】**

同様に、第 2 の試料濃縮部 71 及び第 2 の加熱部 9 と第 2 の孔 32 の内壁との間には、第 2 の断熱管 5 が存在するので、第 2 の試料濃縮部 71 及び第 2 の加熱部 9 は、第 2 の孔 32 の内壁から離れており、第 2 の孔 32 の内壁に接触しない。

**【0037】**

断熱材 10 は、冷却部 21 と、熱伝導体 3 と、第 1 の断熱管 4 と、第 2 の断熱管 5 と、第 1 の試料導管 6 と、第 2 の試料導管 7 とを覆っている。断熱材 10 は、断熱性に優れた材料、例えば硬質ウレタンフォームで作られている。断熱材 10 は、低温濃縮装置 1 の外部環境の熱が装置内部に侵入することを防止し、蓄冷式冷凍機 2 の負荷の増大を抑制する  
30 。

**【0038】**

断熱材 10 の外部に露出している表面は、防湿膜によって覆われている。防湿膜は、外部環境の水分が断熱材 10 の内部に侵入することを防止する。これによって、断熱材の断熱効果を長期間、例えば 1 ~ 2 年にわたって維持することができる。防湿膜は、例えば一般にサーフェイサーと呼ばれている塗料を塗布することによって形成することができる。

**【0039】**

以上に説明した低温濃縮装置 1 は、第 1 の試料濃縮部 61 及び第 1 の加熱部 8 が第 1 の孔 31 の内壁から離れており、第 2 の試料濃縮部 71 及び第 2 の加熱部 9 が第 2 の孔 32 の内壁から離れているので、以下に述べるような効果を奏する。  
40

**【0040】**

低温濃縮装置 1 においては、第 1 の試料濃縮部 61 及び第 1 の加熱部 8 が第 1 の孔 31 の内壁から離れているので、第 1 の加熱部 8 によって第 1 の試料濃縮部 61 を加熱しても、第 1 の加熱部 8 が発する熱及び加熱された第 1 の試料濃縮部 61 が有する熱が熱伝導体 3 に直接伝わらない。したがって、熱伝導体 3 の温度の上昇が抑制され、熱伝導体 3 を冷却する蓄冷式冷凍機 2 にかかる負荷の増大が抑制される。第 1 の試料濃縮部 61 及び第 1 の加熱部 8 と第 1 の孔 31 の内壁とが互いに接触している場合に比べると、蓄冷式冷凍機 2 にかかる負荷が小さくなるので、分析対象物質を捕集し、濃縮するのに必要な低温を比較的低い冷凍能力によって実現することができる。したがって、蓄冷式冷凍機 2 として、比較的低温で比較的安価なものを使用することができる。また、蓄冷式冷凍機 2 にかか  
50

る負荷を考慮することなく、第1の試料濃縮部61の温度を適切な値に調節することができるので、試料ガスに含まれる様々な化学種を分析対象物質とすることができ、様々な妨害成分を除去することができる。また、第2の試料濃縮部71及び第2の加熱部9が第2の孔32の内壁から離れていることもあいまって、第1の試料濃縮部61には、第2の試料濃縮部71及び第2の加熱部9が有する熱が直接伝わらない。したがって、第2の試料濃縮部71が加熱されているか冷却されているかを考慮することなく、第1の試料濃縮部61を加熱したり冷却したりすることができ、第1の試料濃縮部61の温度を、第2の試料濃縮部71の温度とは独立に制御することができる。そのため、例えば、第1の試料濃縮部61を加熱して分析対象物質を脱着させると同時に、第2の試料濃縮部71を冷却して分析対象物質の二次濃縮を行うことができる。さらに、蓄冷式冷凍機2への負荷が低いことに加えて、加熱・冷却の切り替えのための可動部がないことから、長期安定性に優れた低温濃縮装置1を提供することができる。

#### 【0041】

なお、第1の試料濃縮部61から熱伝導体3に熱が直接伝わらないので、第1の試料濃縮部61と第1の孔31の内壁とが互いに接触している場合と比べれば、第1の試料濃縮部61の冷却速度は低下を免れない。しかし、熱伝導体3を熱伝導性に優れる物質（例えばアルミニウム、銅などの金属）で作成し、熱伝導体3の体積を増して熱容量を十分大きくすることにより、実用上問題のない冷却速度を実現することができる。

#### 【0042】

また、第1の試料濃縮部61及び第1の加熱部8から熱伝導体3への熱伝導は、第1の断熱管4の材料の断熱性（熱伝導率）及び管壁の厚みの影響を受ける。したがって、第1の断熱管4の材料として、適度の断熱性を有するものを使用し、かつ、第1の断熱管4の管壁の厚みを適切なものすることによって、蓄冷式冷凍機2にかかる負荷の増大を抑制しつつ、第1の試料濃縮部61の冷却速度を実用上問題のないものにすることが可能である。

#### 【0043】

すなわち、低温濃縮装置1においては、第1の断熱管4をガラス製の管としたが、第1の断熱管4の材料及び管壁の厚みは、適宜変更することができる。さらに、適度の断熱性が空気によって得られる場合には、第1の断熱管4を省略することができる。この場合、第1の試料濃縮部61及び第1の加熱部8を、第1の孔31の内壁から所定の距離だけ離すことによって、第1の試料濃縮部61及び第1の加熱部8と第1の孔31の内壁との間に所定の厚みの空気層が形成されるので、第1の試料濃縮部61及び第1の加熱部8の熱が熱伝導体3に直接伝わることがない。

#### 【0044】

以上、第1の試料濃縮部61及び第1の加熱部8が第1の孔31の内壁から離れていることによる効果を説明した。第2の試料濃縮部71及び第2の加熱部9が第2の孔32の内壁から離れていることによる効果は、これと同様であるので、説明は省略する。

#### 【0045】

図2は、本発明の一実施形態に係る低温濃縮装置1を組み込んで構成された大気濃縮装置50の一例を模式的に示す図である。

#### 【0046】

図2に示されるように、大気濃縮装置50は、低温濃縮装置1、流路選択弁51、8ポート切換弁52、4ポート切換弁53、6ポート切換弁54、除湿器55及びマスフローコントローラ56を備え、これらは、気体の流路となる導管によって相互に接続されている。また、大気濃縮装置50は、ヘリウムガス供給源He、大気取り入れ部A、標準ガス供給源SG、ポンプP、排気部V、及びガスクロマトグラフ質量分析装置GC/MSと接続されている。

#### 【0047】

ヘリウムガス供給源Heは、流路選択弁51と、8ポート切換弁52が有する複数のポート（導管接続部）の一つと、6ポート切換弁54が有する複数のポートの一つとにおい

て、それぞれ大気濃縮装置 5 0 と接続されている。すなわち、大気濃縮装置 5 0 とヘリウムガス供給源 H e との接続部は全部で 3 つあり、これら 3 つの接続部を通じて、ヘリウムガスがヘリウムガス供給源 H e から大気濃縮装置 5 0 に供給されている。なお、流路選択弁 5 1 と接続されたヘリウムガス供給源 H e から大気濃縮装置 5 0 へのヘリウムガスの供給は、流路選択弁 5 1 の流路をヘリウムガス供給源 H e に切り換えたときにのみ行われる。

【 0 0 4 8 】

なお、ヘリウムガスに代えて、他の不活性ガスを用いることもでき、ガスクロマトグラフ質量分析装置 G C / M S に代えて、他の分析装置を用いることもできる。また、標準ガスは、既知の組成を有する気体であり、大気濃縮装置 5 0 に接続された分析装置 ( 図示の例では、ガスクロマトグラフ質量分析装置 G C / M S ) の校正などに使用される。

【 0 0 4 9 】

流路選択弁 5 1 は、大気濃縮装置 5 0 と、ヘリウムガス供給源 H e 、大気取り入れ部 A 、及び標準ガス供給源 S G との接続をオン又はオフにする弁である。流路選択弁 5 1 を操作することによって、ヘリウムガス供給源 H e から供給されるヘリウムガス、大気取り入れ部 A から取り入れられる大気、及び標準ガス供給源 S G から供給される標準ガスを、選択的に又は同時に大気濃縮装置 5 0 に導入することができる。

【 0 0 5 0 】

8 ポート切換弁 5 2 は、8 つのポートを有する切換弁であり、オン位置にあるかオフ位置にあるかに応じて、各ポートをそれに隣接する 2 つのポートのいずれかに切り換えて接続することができる。4 ポート切換弁 5 3 及び 6 ポート切換弁 5 4 は、ポートの数がそれぞれ 4 つ及び 6 つであることを除けば、8 ポート切換弁 5 2 と同様の切換弁である。図 2 においては、オン位置におけるポート間の接続は実線によって示されており、オフ位置におけるポート間の接続は破線によって示されている。

【 0 0 5 1 】

除湿器 5 5 は、大気濃縮装置 5 0 の導管に導入された気体から水分を除去する。気体に含まれる水分は、低温濃縮装置 1 によって気体が冷却されると凍結し、導管を詰まらせる恐れがあるので、除去しておく必要がある。除湿器 5 5 としては、例えばパーマピュア社製のガスドライヤーを使用することができる。

【 0 0 5 2 】

マスフローコントローラ 5 6 は、導管を流れる気体の質量流量を制御する。マスフローコントローラ 5 6 は、ポンプ P と接続されている。

【 0 0 5 3 】

以下では、大気濃縮装置 5 0 を用いて、大気に含まれる分析対象物質としての揮発性有機化合物を捕集し、濃縮する手順の一例を説明する。分析対象物質は、例えば炭化水素、含ハロゲン炭化水素などであり、具体的には、例えばトリクロロフルオロメタン、塩化メチル、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、エタン、六フッ化硫黄などである。

【 0 0 5 4 】

第 1 ステップとして、分析対象物質の一次濃縮を行う。

【 0 0 5 5 】

まず、8 ポート切換弁 5 2 及び 4 ポート切換弁 5 3 をオン位置に設定する。これによって、流路選択弁 5 1 から除湿器 5 5 、8 ポート切換弁 5 2 及び 4 ポート切換弁 5 3 を経て低温濃縮装置 1 の第 1 の試料導管 6 の一端に至り、第 1 の試料導管 6 の他端から 4 ポート切換弁 5 3 及び 8 ポート切換弁 5 2 を経てマスフローコントローラ 5 6 に至り、さらにポンプ P に至る流路が形成される。

【 0 0 5 6 】

同時に、流路選択弁 5 1 の操作によって大気濃縮装置 5 0 と大気取り入れ部 A との接続をオンにし、大気取り入れ部 A を通じて試料ガスとしての大気を所定の流量で大気濃縮装置 5 0 に導入する。試料ガスの流量は、マスフローコントローラ 5 6 によって制御される。導入された試料ガスは、除湿器 5 5 を通過し、除湿器 5 5 によって水分が除去された後



、 8 ポート切換弁 5 2 及び 4 ポート切換弁 5 3 を通過して、低温濃縮装置 1 の第 1 の試料導管 6 にその一端から流入する。このとき、第 1 の試料濃縮部 6 1 は、所定の吸着温度、例えば - 1 3 0 に冷却されている。第 1 の試料濃縮部 6 1 に流入した試料ガスに含まれる各種の揮発性有機化合物は、第 1 の試料濃縮部 6 1 に配置された吸着材 1 1 に吸着されて、一次濃縮が行われる。吸着されなかった残りの気体は、第 1 の試料導管 6 の他端から流出し、4 ポート切換弁 5 3、8 ポート切換弁 5 2 及びマスフローコントローラ 5 6 を通過して、ポンプ P によって大気濃縮装置 5 0 の外部に排出される。

【 0 0 5 7 】

第 2 ステップとして、妨害成分の除去を行う。

【 0 0 5 8 】

試料ガスには、通常、分析対象物質である揮発性有機化合物だけでなく、それ以外の成分、例えば窒素、酸素、二酸化炭素、キセノンなども含まれている。したがって、吸着材 1 1 には、一般に、分析対象物質以外の成分の一部も吸着され、それらは、分析における妨害成分となる。そこで、大気濃縮装置 5 0 においては、分析における妨害成分が次のようにして除去される。

【 0 0 5 9 】

すなわち、8 ポート切換弁 5 2 及び 4 ポート切換弁 5 3 をオン位置に維持したまま、流路選択弁 5 1 の流路を、大気取り入れ部 A からヘリウムガス供給源 H e に切り換える。そうすると、試料ガスの代わりにヘリウムガス供給源 H e から供給されるヘリウムガスがポンプ P によって吸引され、上記の流路を流れるようになる。このとき、通電によって第 1 の加熱部 8 を発熱させ、第 1 の試料濃縮部 6 1 を適当な妨害成分脱着温度、例えば - 7 0 にまで上昇させることにより、分析対象物質を吸着材 1 1 に吸着させたまま、妨害成分を吸着材 1 1 から脱着させる。吸着材 1 1 から脱着した妨害成分は、流路を流れるヘリウムガスとともに第 1 の試料濃縮部 6 1 から流出し、ポンプ P によって大気濃縮装置 5 0 の外部に排出される。なお、妨害成分脱着温度の具体的な値は、吸着材 1 1、分析対象物質及び妨害成分に応じて選択される。

【 0 0 6 0 】

第 3 ステップとして、分析対象物質の二次濃縮を行う。

【 0 0 6 1 】

まず、4 ポート切換弁 5 3 をオン位置に維持したまま、8 ポート切換弁 5 2 をオフ位置に切り換え、6 ポート切換弁 5 4 をオフ位置に設定する。これによって、ヘリウムガス供給源 H e から、8 ポート切換弁 5 2 及び 4 ポート切換弁 5 3 を経て低温濃縮装置 1 の第 1 の試料導管 6 の他端に至り、第 1 の試料導管 6 の一端から 4 ポート切換弁 5 3、8 ポート切換弁 5 2 及び 6 ポート切換弁 5 4 を経て低温濃縮装置 1 の第 2 の試料導管 7 の一端に至り、第 2 の試料導管 7 の他端から 6 ポート切換弁 5 4 及び 8 ポート切換弁 5 2 を経て排気部 V に至る流路が形成される。

【 0 0 6 2 】

同時に、8 ポート切換弁 5 2 のポートの一つを通じて、ヘリウムガス供給源 H e からヘリウムガスが供給され、ヘリウムガスは、8 ポート切換弁 5 2 及び 4 ポート切換弁 5 3 を通過して低温濃縮装置 1 の第 1 の試料導管 6 にその他端から流入する。このとき、通電によって第 1 の加熱部 8 を発熱させ、第 1 の試料濃縮部 6 1 を適当な脱着温度、例えば 1 0 0 にまで上昇させることにより、分析対象物質を吸着材 1 1 から脱着させる。吸着材 1 1 から脱着した分析対象物質は、流路を流れるヘリウムガスとともに第 1 の試料導管 6 の一端から流出し、4 ポート切換弁 5 3、8 ポート切換弁 5 2 及び 6 ポート切換弁 5 4 を通過して低温濃縮装置 1 の第 2 の試料導管 7 にその一端から流入する。このとき、第 2 の試料濃縮部 7 1 は、所定の吸着温度、例えば - 1 2 0 に冷却されている。ヘリウムガスとともに第 2 の試料濃縮部 7 1 に流入した分析対象物質は、第 2 の試料濃縮部 7 1 に配置された吸着材 1 1 に吸着されて、二次濃縮が行われる。吸着されなかった残りの気体成分（例えば二酸化炭素）は流路を流れるヘリウムガスとともに、第 2 の試料導管 7 の他端から流出し、6 ポート切換弁 5 4 及び 8 ポート切換弁 5 2 を通過して排気部 V へと排出される

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 3 】

第 4 ステップとして、低温濃縮された分析対象物質を大気濃縮装置 5 0 から取り出す。

## 【 0 0 6 4 】

まず、6 ポート切換弁 5 4 をオン位置に設定する。これによって、ヘリウムガス供給源 He から 6 ポート切換弁 5 4 を経て低温濃縮装置 1 の第 2 の試料導管 7 の他端に至り、第 2 の試料導管 7 の一端から 6 ポート切換弁 5 4 を経てガスクロマトグラフ質量分析装置 GC / MS に至る流路が形成される。

## 【 0 0 6 5 】

同時に、6 ポート切換弁 5 4 のポートの一つを通じて、ヘリウムガス供給源 He からヘリウムガスが供給され、ヘリウムガスは、6 ポート切換弁 5 4 を通過して低温濃縮装置 1 の第 2 の試料導管 7 にその他端から流入する。このとき、通電によって第 2 の加熱部 9 を発熱させ、第 2 の試料濃縮部 7 1 を適当な脱着温度、例えば 1 0 0 にまで上昇させることにより、分析対象物質を吸着材 1 1 から脱着させる。吸着材 1 1 から脱着した分析対象物質は、流路を流れるヘリウムガスとともに第 2 の試料導管 7 の一端から流出し、6 ポート切換弁 5 4 を通過して、大気濃縮装置 5 0 から取り出される。取り出された分析対象物質は、その後の分析に供するために、ガスクロマトグラフ質量分析装置 GC / MS へと供給される。

## 【 0 0 6 6 】

以上の手順により、大気に含まれる分析対象物質としての揮発性有機化合物を捕集し、濃縮することができる。

## 【 0 0 6 7 】

図 3 は、低温濃縮装置 1 の第 1 の試料濃縮部 6 1 の温度 T 1 及び第 2 の試料濃縮部 7 1 の温度 T 2 の変化の一例を示す図である。

## 【 0 0 6 8 】

図 3 に示されているように、低温濃縮装置 1 は、一般に市販されているスターリング冷凍機を使用して、第 1 の試料濃縮部 6 1 及び第 2 の試料濃縮部 7 1 の温度を - 1 4 0 程度にまで下げることができる。また、低温濃縮装置 1 は、第 1 の試料濃縮部 6 1 及び第 2 の試料濃縮部 7 1 の温度を、- 1 4 0 から 1 0 0 度までの範囲で独立にかつ迅速に制御することができる。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 6 9 】

1 低温濃縮装置、2 蓄冷式冷凍機、2 1 冷却部、3 熱伝導体、3 1 第 1 の孔、3 2 第 2 の孔、4 第 1 の断熱管、5 第 2 の断熱管、6 第 1 の試料導管、6 1 第 1 の試料濃縮部、7 第 2 の試料導管、7 1 第 2 の試料濃縮部、8 第 1 の加熱部、9 第 2 の加熱部、1 0 断熱材、1 1 吸着材、5 0 大気濃縮装置。

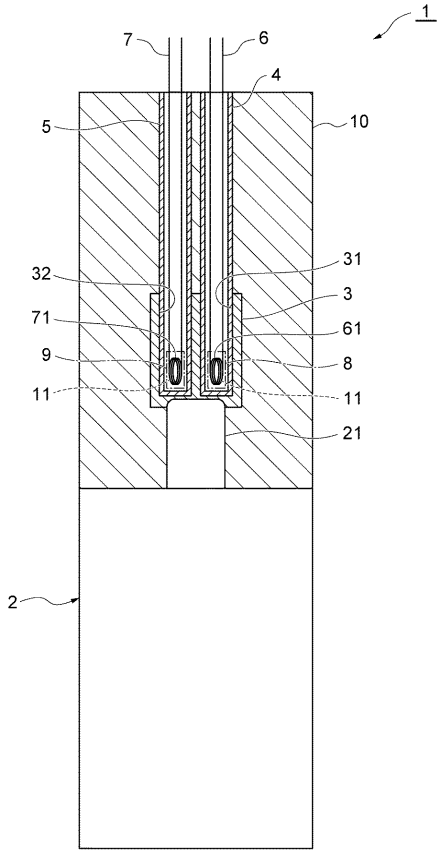
## 【 要約 】

【課題】低機能で安価な蓄冷式冷凍機を用いて、試料ガスに含まれる分析対象物質を捕集し、濃縮することができる低温濃縮装置及び大気濃縮装置を提供する。

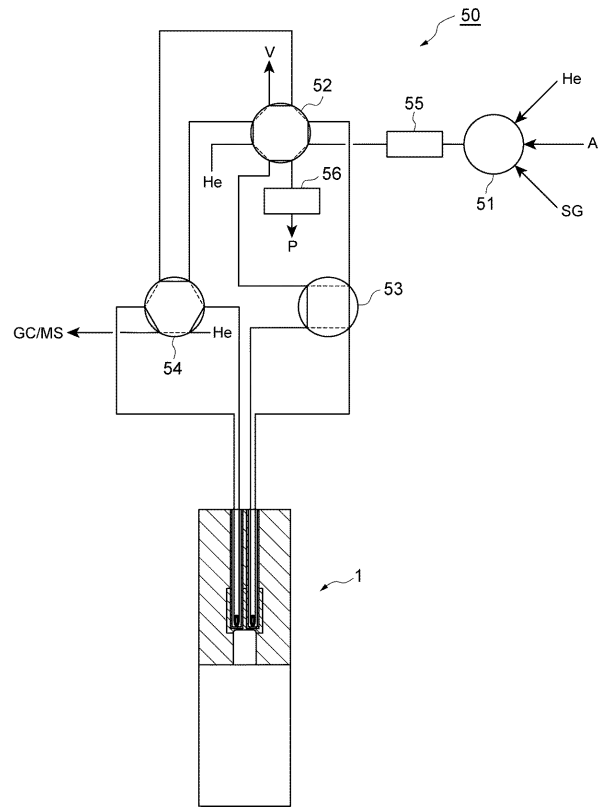
【解決手段】低温濃縮装置 1 は、蓄冷式冷凍機 2 と、第 1 の孔 3 1 を有し、蓄冷式冷凍機 2 の冷却部 2 1 に熱的に接続された熱伝導体 3 と、第 1 の孔 3 1 内に配置された第 1 の試料濃縮部 6 1 を有する第 1 の試料導管 6 と、第 1 の試料濃縮部 6 1 内に配置された吸着材 1 1 と、第 1 の孔 3 1 内に配置され、第 1 の試料濃縮部 6 1 を加熱する第 1 の加熱部 8 と、熱伝導体 3 及び第 1 の試料導管 6 を覆っている断熱材 1 0 と、を備える。第 1 の試料導管 6 及び第 1 の加熱部 8 は、第 1 の孔 3 1 の内壁から離れている。

## 【 選択図 】 図 1

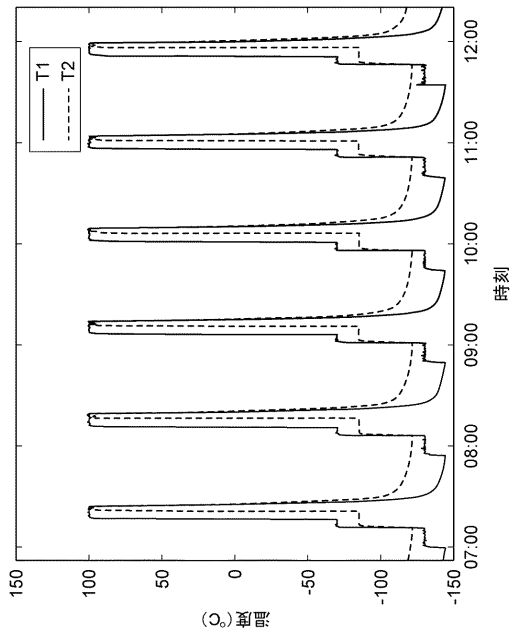
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ステファン ジョセフ アンドリュース  
イギリス, ヨーク ワイオー10 5ディーディー, ヘスリントン, ヨーク大学内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平08-327615(JP,A)  
特開2007-183252(JP,A)  
特開2004-286698(JP,A)  
特開2007-263670(JP,A)  
特開2011-038994(JP,A)  
特開2012-181123(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G01N 1/00 - 1/42