

(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2007-105708

(P2007-105708A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO2F 1/20 (2006.01)	CO2F 1/20 A	2G042
BO1J 20/26 (2006.01)	BO1J 20/26 C	2G060
GO1N 31/00 (2006.01)	GO1N 31/00 D	4D011
GO1N 31/12 (2006.01)	GO1N 31/12 B	4D037
GO1N 37/00 (2006.01)	GO1N 31/00 Y	4G066

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-302152 (P2005-302152)	(71) 出願人	000001993 株式会社島津製作所
(22) 出願日	平成17年10月17日 (2005.10.17)		京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
		(74) 代理人	100085464 弁理士 野口 繁雄
		(72) 発明者	阿部 浩久 京都府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
		Fターム(参考)	2G042 AA01 BA03 CA02 CB03 DA04 EA03 HA07 HA10 2G060 AA06 AA17 AB09 AE17 AF08 AG06 FA14 FB02 4D011 AA20 CA01 4D037 AA01 AB18 BA23 4G066 AC28B BA11 CA35 DA07 EA20

(54) 【発明の名称】 脱気デバイスとそれを用いた全有機炭素測定装置

(57) 【要約】

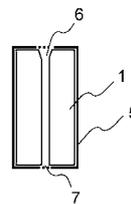
【課題】

真空ポンプを用いずに液体中の気体を脱気する脱気デバイスを提供する。

【解決手段】

P D M Sなどの円柱型の気体溶解性の脱気デバイス1に貫通穴6をあけたものを用いる。貫通穴6の一端は、シリンジとの接合を容易にするため、テーパ形状に加工する。脱気デバイス1は予め充分脱気しておき、外面には外気と触れないようにアルミニウム膜7を形成しておく。シリンジを用いて試料液体を貫通穴6に供給してその穴の内部でP D M Sに接触させることにより液体中の気体を脱気する。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

予め脱気されることによりそれと接触した液体中の気体を溶解させて脱気する気体溶解性樹脂本体を備え、

該気体溶解性樹脂本体には液体との接触部分が設けられている脱気デバイス。

## 【請求項 2】

前記樹脂本体は P D M S からなる請求項 1 に記載の脱気デバイス。

## 【請求項 3】

前記樹脂本体には前記接触部分として液体試料流通用の貫通穴が明けられ、前記樹脂本体の外表面が気体非透過性カバーで被われている請求項 1 又は 2 に記載の脱気デバイス。 10

## 【請求項 4】

使用前の状態では前記樹脂本体が脱気されており、前記貫通穴の両端の開口部は気体非透過性フィルムで封止されている請求項 3 に記載の脱気デバイス。

## 【請求項 5】

試料水中の有機炭素を二酸化炭素に変換する有機物酸化分解部、前記有機物酸化分解部で発生した二酸化炭素を純水へ抽出する二酸化炭素抽出部、及び前記二酸化炭素抽出部で抽出した二酸化炭素量を測定するために前記純水の導電率を測定する検出部を備えた全有機炭素測定装置において、

前記有機物酸化分解部へ試料水を供給する流路に、試料水中の二酸化炭素を除去する無機炭素除去部を設け、この無機炭素除去部として、請求項 1 又は 2 に記載の脱気デバイスを用いることを特徴とする全有機炭素測定装置。 20

## 【請求項 6】

前記二酸化炭素抽出部は、

基体と、

前記基体内に形成され、それぞれ入口と出口をもつ 2 つの流路と、

前記 2 つの流路間を結ぶ複数の溝と、を備え、

前記溝は液体が通過せずにガス成分が移動できるように、その内表面の少なくとも一部の疎水性化と、その断面積の大きさの設定がなされている請求項 5 に記載の全有機炭素測定装置。

## 【発明の詳細な説明】 30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液体に含まれている空気を脱気する脱気デバイスと、それを用いた全有機炭素測定装置などの分析装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、液体に含まれた空気やその他の気体を除去するのに使用する脱気装置として、内部に透過膜チューブが設けられた脱気チャンバに真空ポンプを接続してなる脱気装置が知られている（例えば特許文献 1 参照。）。 40

この装置では、被脱気液体を透過膜チューブに流通させ、チューブ内の壁を通して液体に含まれる気体を脱気チャンバ内へ透過させて除去するようにしている。ガス透過性のチューブは、例えばフッ素樹脂製接合部材とフッ素樹脂製チューブを接合せしめた脱気エレメントを、プラスチック製や金属製あるいはガラス製の真空チャンバ内に固定治具を用いて固定することにより製造される。

一方、ポリジメチルシロキサン（P D M S）は多量の空気を溶解することで知られ、外部動力を必要としないポンプとして研究が進められている（非特許文献 1 参照。）。 40

## 【特許文献 1】特開平 4 - 2 0 3 4 7 9 号公報

【非特許文献 1】K.Hosokawa, K.Sato, N.Ichikawa, M.Maeda; Lab Chip, 2004, 4, 181-185

## 【発明の開示】 50

**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

従来の脱気装置では透過膜チューブ内に被脱気液体を連続的に流通する必要があるため、少量の被脱気液体を扱うことは困難であった。また、装置構造が複雑なために装置を小型化するのも困難であった。さらに、脱気のために高価な真空ポンプを必要とするだけでなく、脱気された気体がポンプオイルに溶解するため、定期的なメンテナンスが避けられなかった。

本発明は、真空ポンプを用いずに液体中の気体を脱気する脱気デバイスと、それを用いた全有機炭素測定装置を提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0004】**

本発明の脱気デバイスは、予め脱気されることによりそれと接触した液体中の気体を溶解させて脱気する気体溶解性樹脂本体を備え、この気体溶解性樹脂本体には液体との接触部分が設けられている。

**【0005】**

上記樹脂本体は、例えば多量の空気を溶解する性質で知られているP D M Sからなる。

**【0006】**

この脱気デバイスの一形態は、上記樹脂本体には接触部分として液体試料流通用の貫通穴が明けられ、上記樹脂本体の外表面が気体非透過性カバーで被われているものである。

**【0007】**

またこの脱気デバイスは、例えば、使用前の状態では樹脂本体が脱気されており、上記貫通穴の両端の開口部は気体非透過性フィルムで封止されているものとすることができる。

**【0008】**

本発明の全有機炭素測定装置は、試料水中の有機炭素を二酸化炭素に変換する有機物酸化分解部、上記有機物酸化分解部で発生した二酸化炭素を純水へ抽出する二酸化炭素抽出部、及び上記二酸化炭素抽出部で抽出した二酸化炭素量を測定するために上記純水の導電率を測定する検出部を備えている。そして、上記有機物酸化分解部へ試料水を供給する流路に、試料水中の二酸化炭素を除去する無機炭素除去部を設け、この無機炭素除去部として、本発明の脱気デバイスを用いる。

**【0009】**

また、上記二酸化炭素抽出部は、基体と、上記基体内に形成され、それぞれ入口と出口をもつ2つの流路と、上記2つの流路間を結ぶ複数の溝とを備え、上記溝は液体が通過せずにガス成分が移動できるように、その内表面の少なくとも一部の疎水性化と、その断面積の大きさの設定がなされていることが好ましい。

**【発明の効果】****【0010】**

従来は気体含有液体から気体を脱気する際には真空ポンプを使用していたが、本発明の脱気デバイスは、製造現場において気体溶解性樹脂を減圧チャンバなどで予め脱気しておき、これに液体試料を接触させるようにしたので、真空ポンプを用いることなしに液体試料中の気体を脱気することができる。

**【0011】**

樹脂本体としてP D M Sからなる脱気デバイスを用いるようにすれば、その気体を溶解する性質によって、真空ポンプに代わる脱気デバイスとして用いることができる。

脱気デバイスの樹脂本体に試料流通用の貫通穴が明けられ、その外表面が気体非透過性カバーで被われているようにすれば、樹脂本体を脱気して貫通穴に試料を流して試料の脱気処理を行っているときも外表面からの気体の溶解がないので、長時間にわたって使用することができるようになる。

**【0012】**

また、使用前に樹脂本体を脱気しておき、貫通穴部分の両端を気体非透過性フィルムで

10

20

30

40

50

封止するようにすれば、減圧チャンバなどがない場所においてもすぐに脱気デバイスとして使用することができる。

#### 【0013】

全有機炭素測定装置の無機炭素除去部として本発明の脱気デバイスを用いれば、従来用いていた真空ポンプを用いる必要がなくなるので、測定を簡便に行うことができる。

また、全有機炭素測定装置の二酸化炭素抽出部に、液体が通過せずにガス成分が移動できるように、その内表面の少なくとも一部が疎水性化された溝を備えたものを使用するようにすれば、ガス透過膜を使用したものに比べて二酸化炭素の抽出速度を速めることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

10

#### 【0014】

以下、図面を参照して本発明の実施例を説明する。

##### [実施例1]

図1は脱気デバイスの一実施例を示す斜視図である。脱気デバイス1としては、例えばP D M Sを基材とした直径10mm、長さ50mmの円柱の中心に内径0.1mmの貫通穴をあけたデバイスを用いる。貫通穴の一端(図では上端)は、試料を注入する際のシリンジなどの器具との接合を容易にするため、テーパ形状に加工されている。

P D M Sは空気を溶解することから、予め、脱気デバイス1を1kPa以下の真空チャンバ内で30分以上真空脱気し、測定現場まで搬送するために可搬な真空容器中に保管しておく。

20

#### 【0015】

次に脱気デバイス1を用いたT O C測定方法の一例を説明する。

測定現場において試料をシリンジ2に採取した後、脱気デバイス1を真空容器から取り出して、図2に示されるように、一端(上端)をシリンジ2に装着し、さらに他端を全有機炭素測定装置4の試料導入口3に接続する。図2は脱気デバイス1がシリンジ2と試料導入口3との間に接続されたときの斜視図である。

#### 【0016】

シリンジ2をゆっくりと押し込むことで、試料を脱気デバイス1内に通過させ、全有機炭素測定装置4へ注入して分析を行う。試料が脱気デバイス1内を通過する時、試料内に含まれる無機炭素は、二酸化炭素として脱気デバイス1内へ再溶解することにより除去される。

30

#### 【0017】

##### [実施例2]

脱気デバイスの他の実施例を図3を参照して説明する。この脱気デバイスは図1の脱気デバイスの外面に外気遮断用皮膜を設けたものである。

実施例1の脱気デバイス1は構造が簡単で安価に作製することができるが、真空容器などの保管容器から取り出すと外部から空気の再溶解が始まるため速やかに使用しなければならない。この問題を解決するために、脱気デバイス1の外面を通気性の乏しいP E T (ポリエチレンテレフタレート)などのプラスチックやアルミニウム蒸着膜などの金属からなる気体非透過性カバー(外気遮断用皮膜)5で被覆することで、脱気デバイス1への外気の再溶解を防ぐ。

40

#### 【0018】

さらに、脱気デバイス1の中央の貫通穴6を塞ぐように薄いフィルム状の膜7で外気を遮断する構造にし、使用時にシリンジや全有機炭素測定装置の試料導入口でその膜7を破り接続するように設計すれば、搬送用の真空容器を必要としないために、運搬が容易で且つ簡便に使用可能な脱気デバイスとすることができる。

#### 【0019】

気体非透過性カバー5としてアルミニウム蒸着膜を用いる場合、脱気デバイス1の中央の貫通穴6を塞ぐようにプラスチックなどの薄いフィルム膜7を予め形成する。その後、脱気デバイス1の全体を真空中で脱気した後、脱気デバイス1の外面全体にアルミニウム

50

膜を蒸着することで、貫通穴 6 以外の表面がアルミニウム蒸着膜で覆われた脱気デバイスを  
得ることができる。

#### 【 0 0 2 0 】

##### [ 実施例 3 ]

図 4 及び図 5 を参照して本発明のさらに他の実施例を説明する。チップ上に構成された  
全有機炭素測定装置において、流路の一部を P D M S で作製し予め脱気しておくことで、  
無機炭素除去を行う。図 4 は 2 流路型ガス交換チップの斜視図、図 5 は図 4 のガス交換チ  
ップを用いた全有機炭素測定装置の要部平面図である。

基板 4 1 は例えば石英ガラス基板であり、その上面に 1 0 0 0  $\mu$  m 以下、好ましくは数  
百  $\mu$  m 以下の幅と深さを持つ流路 6 0 が形成されている。流路 6 0 は試料水流路 6 2 と測  
定水流路 6 4 を含む。

10

#### 【 0 0 2 1 】

他方の基板 4 2 も例えば石英ガラス基板であり、両流路 6 2 , 6 4 の流路端に対応する  
位置に、流路 6 2 から試料水を排出するための穴 4 5、流路 6 4 に測定水を導入するた  
めの穴 4 6、及び流路 6 4 から測定水を排出するための穴 4 7 が形成されている。また両基  
板 4 1 , 4 2 の少なくとも一方には、両流路 6 2 , 6 4 間を結ぶように、図 6 , 7 で詳細  
に後述する疎水性を有する複数の溝 6 6 が形成されている。

#### 【 0 0 2 2 】

4 3 は P D M S 基板であり、試料水流路 6 2 の導入口に対応する位置には、試料水を試  
料水流路 6 2 に導入するための穴 4 4 が形成されている。基板 4 2 及び P D M S 基板 4 3  
は、流路 6 2 , 6 4 が形成されている面と溝 6 8 が形成されている面が内側になるように  
基板 4 1 と対面させた状態で接合され、一体化された基体となっている。

20

#### 【 0 0 2 3 】

試料導入穴 4 4 につながる試料水流路 6 2 の一部は P D M S 基板 4 3 と接触して無機炭  
素除去部 5 1 を構成しており、無機炭素除去部 5 1 は、試料水に最初から溶け込んでいる  
二酸化炭素などの気体成分を除去するものである。無機炭素除去部 5 1 の下流には試料水  
中の有機物を紫外線ランプ 5 4 からの紫外線エネルギーにより、さらには酸化剤の添加や  
触媒（例えば酸化チタン）の作用も加わって、酸化する有機物酸化分解部 5 2 が設けられ  
ている。有機物酸化分解部 5 2 のさらに下流には、導電率を測定するために試料水中の二  
酸化炭素を測定水側に抽出するための二酸化炭素抽出部 5 3 が設けられている。

30

#### 【 0 0 2 4 】

図 6 は上記で説明した二酸化炭素抽出部 5 3 の一例を詳細に示す図であり、( A ) は流  
路と溝の配置を示す平面図、( B ) は( A ) の A - A 線位置での断面図である。

基板 4 1 の片面に流路 6 2 , 6 4 が形成されている。他方の基板 4 2 にはその片面に流  
路 6 2 , 6 4 間を結ぶ位置に疎水性の表面を有する複数の溝 6 6 が形成され、流路 6 2 ,  
6 4 の端に対応する位置には基板 4 2 を貫通して液体の導入や排出に利用する穴 4 5 , 4  
6 , 4 7 が形成されている。

#### 【 0 0 2 5 】

基板 4 1 , 4 2 は流路 6 2 , 6 4 が形成されている面と溝 6 6 が形成されている面が内  
側になるように対面させ、流路 6 2 , 6 4 の端に穴 4 5 , 4 6 , 4 7 が配置され、溝 6 6  
が流路 6 2 , 6 4 間を結ぶように位置決めされた状態で接合されて、一体化された基体と  
なっている。

40

溝 6 6 はその長さや幅が数百  $\mu$  m 以下、好ましくは幅と高さが 1 0  $\mu$  m 以下である。流  
路 6 2 , 6 4 に液体を流したとき、溝 6 6 には液体が浸入せず、溝 6 6 を通じてガスが移  
動する。

#### 【 0 0 2 6 】

このような流路 6 2 , 6 4 及び溝 6 6 は、例えばフォトリソグラフィとエッチングを用  
いた微細加工技術により、穴 4 5 , 4 6 , 4 7 は例えばサンドブラスト法により形成す  
ることができる。溝 6 6 の内面の疎水性化は、例えば C H F<sub>3</sub> ガスや C F<sub>4</sub> ガスなどのフッ素  
化合物ガスを流しながら R I E ( 反応性イオンエッチング ) 処理を施したり、エキシマレ

50

ーザなどの光照射により分解させることにより、溝の内面をフッ素化することにより行なうことができる。

基板 41, 42 が石英ガラスなどのガラス基板の場合はフッ酸接合法により接合することができる。フッ酸接合法では、例えば 1% のフッ酸水溶液を基板 41, 42 の界面に介在させ、必要に応じて 1 MPa 程度に荷重しつつ、室温で 24 時間程度放置する。

#### 【0027】

図 7 は二酸化炭素抽出部 53 の他の例を詳細に示す図であり、(A) は流路と溝の配置を示す平面図、(B) は(A)の A-A 線位置での断面図である。

基板 70, 72 はシリコン基板である。シリコン基板 70 の片面には流路 62, 64 と、流路 62, 64 間を結ぶ疎水性の表面を有する複数の溝 66 が形成されている。他方のシリコン基板 72 には流路 62, 64 の端に対応する位置に液体の導入や排出に利用する貫通穴 45, 46, 47 が形成されている。

10

#### 【0028】

シリコン基板 70, 72 は流路 62, 64 と溝 66 が形成されている面が内側になるように対面させ、流路 62, 64 の端に穴 45, 46, 47 が配置されるように位置決めされた状態で接合されて、一体化された基体となっている。

#### 【0029】

流路 62, 64 と溝 66 の寸法は図 6 の実施例に示されたものと同様であり、流路 62, 64、溝 66 及び穴 45, 46, 47 の形成及び溝 66 内表面の疎水性化処理は図 6 の実施例と同様に行なうことができる。この例では溝 66 は断面形状が V 字形状をもっている。このような溝は(100)面をもつシリコン基板をアルカリエッチング液でエッチングすることにより形成される。しかし、溝 66 の形状はこれに限られない。シリコン基板 70, 72 の接合はシリコン基板表面に酸化膜を形成し、その酸化膜を利用してフッ酸接合により行なうことができる。

20

#### 【0030】

図 4, 図 5 の実施例に戻ってその使用方法を説明する。

予め、全有機炭素測定チップを 1 kPa 以下の真空チャンバ内で 30 分以上真空脱気しておく。測定試料を穴 44 より供給すると、試料水中に最初から溶け込んでいる二酸化炭素は、無機炭素除去部 51 において PDMS 43 へと溶解除去される。この二酸化炭素の除去を容易に行なうために、試料水中に酸の添加を行ってもよい。

30

#### 【0031】

次に、試料水は有機物酸化分解部 52 に送られ、二酸化炭素が除去された試料水中の有機物は、紫外線ランプ 54 の照射により与えられた紫外線エネルギーにより酸化され、二酸化炭素になる。有機物の酸化分解により生じた二酸化炭素が溶存している試料水は、二酸化炭素抽出部 53 へと送られ、試料水中に含まれる二酸化炭素が測定水である純水へ移動する。純水は検出・精製部 55 へ送られ、純水の導電率を測定することで、二酸化炭素の濃度が定量される。純水は検出・精製部 55 で精製され二酸化炭素を除去された後、測定水流路 64 を介して循環して使用することができる。

#### 【0032】

本発明は上記の実施例に限定されるものではなく、請求項の記載範囲内において実施することができる。

40

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0033】

液体に含まれている空気や二酸化炭素などの気体成分を脱気する脱気デバイスや、それを用いた全有機炭素測定装置などの分析装置に利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0034】

【図 1】本発明の脱気デバイスの一実施例を示す斜視図である。

【図 2】同実施例の使用方法の一例を示す斜視図である。

【図 3】他の実施例を示す断面図である。

50

【図4】全有機炭素測定装置の一実施例を示す斜視図である。

【図5】同実施例の要部平面図である。

【図6】同実施例における二酸化炭素抽出部の一例を詳細に示す図であり、(A)は流路と溝の配置を示す平面図、(B)は(A)のA-A線位置での断面図である。

【図7】同実施例における二酸化炭素抽出部の他の例を詳細に示す図であり、(A)は流路と溝の配置を示す平面図、(B)は(A)のA-A線位置での断面図である。

【符号の説明】

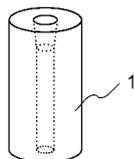
【0035】

- 1 脱気デバイス
- 2 シリンジ
- 3 試料導入口
- 4 全有機炭素測定装置
- 5 気体非透過性カバー
- 6 貫通穴
- 7 フィルム状の膜
- 41, 42 基板
- 43 PDMS
- 44, 45, 46, 47 穴
- 51 無機炭素除去部
- 52 有機物酸化分解部
- 53 二酸化炭素抽出部
- 54 紫外線ランプ
- 55 検出・精製部

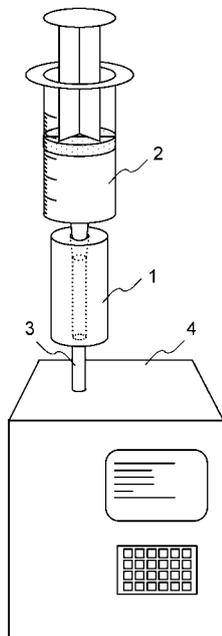
10

20

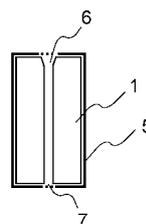
【図1】



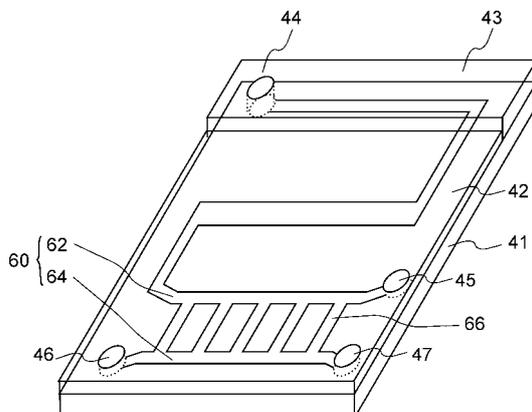
【図2】



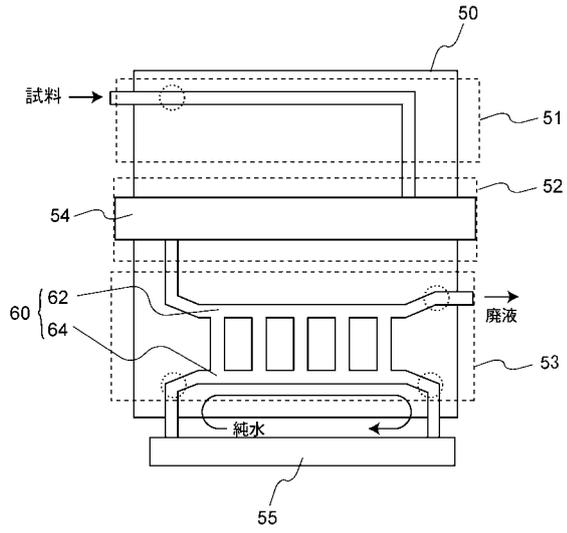
【図3】



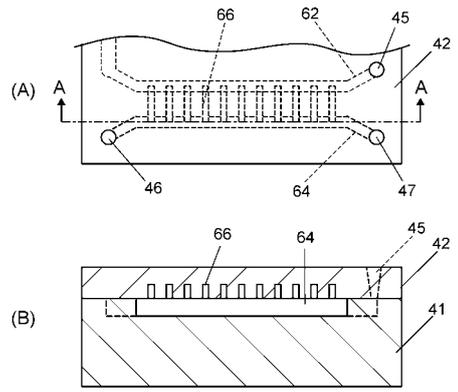
【図4】



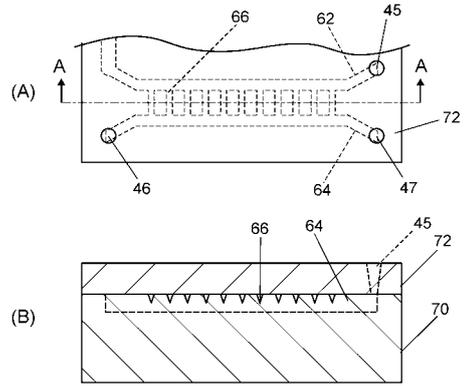
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

**G 0 1 N 27/06 (2006.01)**

**B 0 1 D 19/00 (2006.01)**

F I

G 0 1 N 37/00 1 0 1

G 0 1 N 27/06 A

B 0 1 D 19/00 Z

テーマコード(参考)