

(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
2011 年 3 月 10 日(10.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/027784 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 30/24 (2006.01) G01N 35/10 (2006.01)
G01N 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064935
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 1 日(01.09.2010)
- (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:
PCT/JP2009/004408 2009 年 9 月 7 日(07.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社島津製作所(Shimadzu Corporation) [JP/JP];
〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1
番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 愛明
(MAEDA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒6048511 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 Kyoto (JP). 保永 研彦(YASUNAGA,

Kenichi) [JP/JP]; 〒6048511 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
Kyoto (JP). 中村 恭章(NAKAMURA, Takafumi)
[JP/JP]; 〒6048511 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 Kyoto (JP).

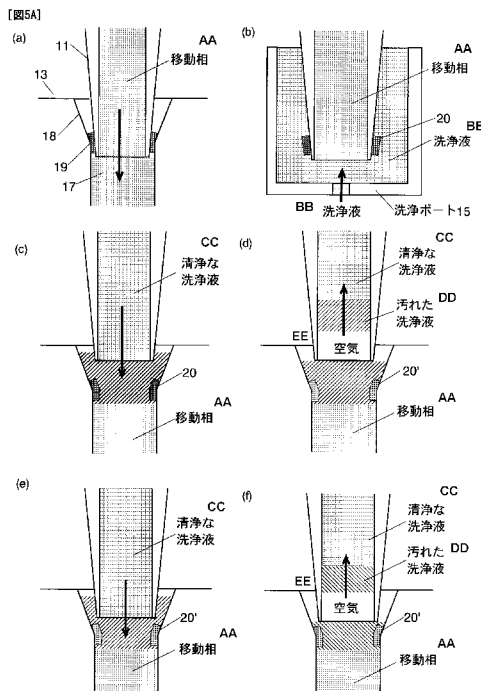
(74) 代理人: 特許業務法人京都国際特許事務所(Ky-
oto International Patent Law Office); 〒6008091 京都
府京都市下京区東洞院通四条下ル元恵王子町
3 7 番地 豊元四条烏丸ビル Kyoto (JP).

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, 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.

[続葉有]

(54) Title: AUTOSAMPLER

(54) 発明の名称: オートサンブラ



AA MOVEMENT PHASE
BB CLEANING LIQUID
15 CLEANING PORT
CC CLEAN CLEANING LIQUID
DD DIRTY CLEANING LIQUID
EE AIR

(57) Abstract: An autosampler is provided with a needle (11), a measuring pump (14) which sucks and discharges liquid through the needle (11), a movement mechanism (6) for the needle (11), and an injection port (13) which has a needle sealing surface (18). When introducing a sample liquid into a flow path, the sample liquid is sucked into the needle (11) and then the sample liquid discharged with the tip of the needle (11) pressed to the needle sealing surface (18). When cleaning the needle sealing surface (18), a cleaning liquid in an amount which can be contained within the injection port (13) is sucked and then the cleaning liquid is discharged and sucked into the injection port (13) at a position at which the tip of the needle (11) does not make contact with the needle sealing surface (18). Alternatively, the cleaning liquid can be sucked into the injection port (13) in such a manner that, after the cleaning liquid is discharged into the injection port (13), the needle is caused to perform an up and down motion in which the needle (11) is lowered to a position at which the tip of the needle (11) is in contact with the needle sealing surface (18) and then the tip of the needle (11) is lifted. As a result, the needle sealing surface (18) can be cleaned by a small amount of the cleaning liquid.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/027784 A1



(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明のオートサンブラは、ニードル 11 と、ニードル 11 を通し液体を吸引・吐出する計量ポンプ 14 と、ニードル 11 移動機構 6 と、ニードルシール面 18 を有するインジェクションポート 13 を備える。流路内への試料液導入時は、試料液をニードル 11 内に吸引した後、ニードルシール面 18 にニードル 11 先端部を押し当て試料液を吐出する。ニードルシール面 18 洗浄時は、インジェクションポート 13 内に貯留可能な量の洗浄液を吸引した後、ニードル 11 先端部がニードルシール面 18 と接触しない位置でインジェクションポート 13 に洗浄液を吐出・吸引する。インジェクションポート 13 内に洗浄液を吐出した後、ニードル 11 先端部がニードルシール面 18 に接触する位置までニードル 11 を降下させニードル 11 先端部を上昇させるというニードル上下運動を行わせてから洗浄液を吸引してもよい。これにより少量の洗浄液でニードルシール面 18 を洗浄することができる。

明 細 書

発明の名称： オートサンブラ

技術分野

[0001] 本発明は、液体クロマトグラフなどの液体を分析対象とする分析装置のために自動的に試料液を採取して該分析装置に導入するオートサンブラに関する。

背景技術

[0002] 液体クロマトグラフでは、多数の液体試料のうちの一つを自動的に選択してカラムに導入するためにオートサンブラが使用される。図1は従来の液体クロマトグラフにおけるオートサンブラの流路の概略を示した図である。

[0003] 図1において、高圧バルブ1は6つのポートa～fを有する流路切換バルブであり、低圧バルブ2は7つのポートg～mを有する流路切換バルブである。高圧バルブ1のポートaは移動相が供給される移動相流路に、ポートbはニードル11に、ポートcは低圧バルブ2のポートkに、ポートdは電磁弁12を介してドレインに、ポートeはインジェクションポート13に、ポートfはカラムに至る流路に接続されている。また、低圧バルブ2のポートgは移動相に、ポートh、iは洗浄液R1、R2に、ポートjは計量ポンプ14に、ポートkは高圧バルブ1のポートcに、ポートlは洗浄ポート15に接続されており、ポートmはポートg～lのいずれかに連通可能に、また、隣り合うポートg～l同士を連通可能に構成されている。

[0004] 図2は、オートサンブラの制御系を概略的に示すブロック図である。高圧バルブ1及び低圧バルブ2、計量ポンプ14、ニードル11の移動機構6は制御部7に接続されており、この制御部7によって高圧バルブ1及び低圧バルブ2のポートの切り換え、前記計量ポンプ14のプランジャーの駆動、ニードル11の移動が制御される。

[0005] 上記オートサンブラにおける試料導入時の基本的な動作について説明する。試料採取時には、高圧バルブ1及び低圧バルブ2の各ポートを図1(a)

で示す接続状態（ロード状態）にする。そして、ニードル 11 をサンプルのバイアル上に移動し、試料溶液中にニードル 11 の先端を挿入する（図 1（a）に破線で示す状態）。この状態で計量ポンプ 14 のプランジャーが引かれると、計量ポンプ 14 からニードル 11 に至る流路中に満たされている移動相（又は同じ成分である洗浄液）を介してバイアルから所定量の試料液が吸引され、サンプルループ 16 中に充填される。

[0006] 試料採取後、前記ニードル 11 をインジェクションポート 13 に戻して該インジェクションポート 13 に接続し、高圧バルブ 1 の各ポートを図 1（b）に示す接続状態に切り換える（インジェクション状態）。すると、送液ポンプ 3 から供給された移動相が、サンプルループ 16、ニードル 11、インジェクションポート 13 を通ってカラム 4 に送られる。このとき、サンプルループ 16 内に充填されていた試料液は移動相と共にカラム 4 に送り込まれ、カラム 4 を通過する際に成分分離されて図示しない検出器によって順次検出される。

[0007] 上述の試料採取によって試料液が付着したニードル 11 の洗浄は以下のように行われる。まず、低圧バルブ 2 のポート m とポート h を連通し、この状態で計量ポンプ 14 のプランジャーを引き、洗浄液 R1 を吸引する（図 3（a））。次に、低圧バルブ 2 のポート m とポート l を接続し、計量ポンプ 14 のプランジャーを押す（図 3（b））。すると、洗浄液 R1 が洗浄ポート 15 に導入されて当該洗浄ポート 15 内に貯留される。次に、ニードル 11 を洗浄ポート 15 上に移動させ、洗浄ポート 15 内の洗浄液中に浸漬させて洗浄する。ニードル 11 が浸漬されている間、洗浄液を洗浄ポート 15 の下部から流入させ、洗浄ポート 15 上部から流出させるようにし、洗浄ポート 15 内の洗浄液を常に清浄にすることで、ニードル 11 先端の洗浄効果を高めることができる。ニードルの洗浄に関しては、複数の洗浄方法で洗浄を可能にするもの（特許文献 1）、大流量の洗浄液で以ってニードルの洗浄を行なうもの（特許文献 2）がこれまでに提案されている。

一定時間、ニードル 11 を洗浄液で洗浄した後、ニードル 11 をインジェ

クションポート 13 に移動させる。洗浄廃液は洗浄ポート 15 からドレインに排出される。

[0008] 上述のオートサンプラでは、各試料の導入操作が終わる毎に上述したニードル 11 の洗浄動作が行われる。従って、前回の試料液が次の試料液に混入するクロスコンタミネーションはかなり軽減される。しかし、上述した洗浄動作によってもクロスコンタミネーションが完全になるわけではない。その理由は次の通りである。

[0009] 図 4 はインジェクションポート 13 とニードル 11 の接続部分の拡大図を示している。インジェクションポート 13 の中心部には貫通孔 17 が設けられ、前記貫通孔 17 の上端は漏斗状のシール面 18 が形成されている。ニードル 11 の先端部がテーパ状であるため、ニードル 11 を降下させてインジェクションポート 13 の貫通孔 17 に挿入させると、ある降下位置でニードル 11 の先端部の外周面がシール面 18 に緊密に接触し、これによって液密性が確保される。

[0010] バイアルから試料液を吸引する際、ニードル 11 の先端部の外周に試料液が付着する。この状態でインジェクションポート 13 にニードル 11 を挿入するため、シール面 18 のうちニードル 11 が接触する部分（以下、接触点 19 という）に試料液が付着する。接触点 19 に付着した試料液は、ニードル 11 からインジェクションポート 13 の貫通孔 17 に移動相が流れる際にも該移動相によって洗い流されることなく残留する。このため、次の試料液がニードル 11 によってインジェクションポート 13 に導入される際に、シール面 18 の接触点 19 に残留した試料液がニードル 11 に押されて流路内に混入してしまう可能性がある。

[0011] このような問題を解決するため、ニードル 11 の先端をシール面 18 から僅かに上げた状態でニードル 11 からインジェクションポート 13 に洗浄液を注ぎ、シール面 18 を洗浄することが提案されている（特許文献 3 参照）。この場合、インジェクションポート 13 に注がれた洗浄液がインジェクションポート 13 から溢れ出すと周辺を汚染してしまう。そこで、特許文献 3

のオートサンブラでは、インジェクションポート 13 を障壁で囲み、前記障壁内に溢れ出た洗浄液をエアポンプで強制的に排出することにより、洗浄液（洗浄廃液）による汚染を防止している。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開 2004-271241 号公報

特許文献2：特開 2008-145112 号公報

特許文献3：実用新案登録第 3129218 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] しかし、インジェクションポート 13 付近はもともと入り組んだ構成となっており、障壁や障壁内の洗浄液を排出するための構造を追加すると、構成がさらに複雑化する。また、追加の構造を設けることによりインジェクションポート 13 が大型化するという問題もある。

本発明は上記の問題点に鑑みて成されたものであり、簡単な構成でインジェクションポートのニードルシール面の洗浄を行うことができるオートサンブラ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

[0014] 上記課題を解決するために成された本発明の第一の態様に係るオートサンブラは、

先端部がテーパ状に形成されたニードルと、

該ニードルを通して液体を吸引・吐出するための計量ポンプと、

前記ニードルを水平方向及び垂直方向に移動させる移動機構と、

バルブを介して分析流路に連通する、ニードルシール面を有するインジェクションポートと、

前記計量ポンプ及び前記移動機構を制御する制御部とを備え、

試料容器内に貯留された試料液を前記ニードルを通して吸引した後に、前

記ニードルシール面に前記ニードルの先端部を押し当てて前記試料液を吐出することにより、前記インジェクションポートから前記分析流路に前記試料液を導入するように構成されたオートサンブラにおいて、

前記制御部が、前記インジェクションポート内に貯留可能な量の洗浄液を前記計量ポンプに吸引させた後、前記ニードルを該ニードルの先端部が前記ニードルシール面と接触しない位置に移動させて、前記計量ポンプにより前記ニードルを通して前記インジェクションポートに前記洗浄液を吐出・吸引させることにより前記ニードルシール面を洗浄する洗浄動作を実行することを特徴とする。

[0015] 本発明の第二の態様に係るオートサンブラは、第一の態様に係るオートサンブラにおいて、前記制御部が前記洗浄動作を複数回実行することを特徴とする。

[0016] 本発明の第三の態様に係るオートサンブラは、第一、又は第二の態様に係るオートサンブラにおいて、前記制御部が洗浄動作を実行するときに、前記ニードルを徐々に降下させることを特徴とする。

[0017] 本発明の第四の態様に係るオートサンブラは、第一から第三の態様に係るオートサンブラにおいて、前記制御部が、洗浄動作を実行するときに、前記計量ポンプに前記洗浄液を吐出させてから吸引するまでの間に前記ニードル先端部が前記ニードルシール面に接触する位置まで該ニードルを降下させてからニードル先端部が前記ニードルシール面に接触しない位置まで前記ニードルを上昇させるというニードル上下運動を1又は複数回行うことを特徴とする。

[0018] 本発明の第五の態様に係るオートサンブラは、
先端部がテーパ状に形成されたニードルと、
該ニードルを通して液体を吸引・吐出するための計量ポンプと、
前記ニードルを水平方向及び垂直方向に移動させる移動機構と、
バルブを介して分析流路に連通する、ニードルシール面を有するインジェクションポートと、

前記計量ポンプ及び前記移動機構を制御する制御部とを備え、

試料容器内に貯留された試料液を前記ニードルを通して吸引した後に、前記ニードルシール面に前記ニードルの先端部を押し当てて前記試料液を吐出することにより、前記インジェクションポートから前記分析流路に前記試料液を導入するように構成されたオートサンプラにおいて、

前記制御部が、前記インジェクションポート内に貯留可能な量の洗浄液を前記計量ポンプに吸引させた後、前記ニードルを該ニードルの先端部が前記ニードルシール面と接触しない位置に移動させて、前記計量ポンプに前記洗浄液を吐出させた後、前記ニードル先端部が前記インジェクションポート内に貯留された洗浄液の液面と接触しない位置に前記ニードルを上昇させて前記計量ポンプに空気を吸引・吐出させることにより前記ニードルシール面を洗浄する洗浄動作を実行することを特徴とする。

[0019] 本発明の第六の態様に係るオートサンプラは、第一から第五の態様に係るオートサンプラにおいて、前記制御部が、前記洗浄動作を実行した後、前記ニードルの先端部を前記ニードルシール面に押し当て、前記計量ポンプにより前記インジェクションポートに前記ニードルを通して前記洗浄液を吐出・吸引することにより分析流路内の洗浄を行うことを特徴とする。

発明の効果

[0020] 本発明では、正確な量の試料をニードルで吸引するためにオートサンプラが予め備える計量ポンプを用いて正確な量の洗浄液をニードルに吸引するため、ニードルからインジェクションポートに吐出された洗浄液がインジェクションポートから溢出することを防止できる。このため、ニードルシール面の洗浄動作の実行時にインジェクションポートから洗浄液が溢出することを防止するための追加の構造を設けなくても済む。また、洗浄のための別のポンプを設けることなく、限られた範囲での吸引・吐出により洗浄を行なうので、ニードルシール面の洗浄時に使用する洗浄液量を少なくすることができる。

[0021] さらに本発明のオートサンプラでは、計量ポンプを利用して分析流路内の

洗浄動作を行うようにしたため、分析流路内の洗浄に必要な洗浄液を正確に計量して分析流路内に導入することができる。従って、分析流路内の洗浄時に使用する洗浄液量を少なくすることができる。この場合、計量ポンプによりニードルを通して洗浄液を吸引・吐出し、分析流路内の洗浄液を両方向に移動させたため、少ない洗浄液量であっても効率よく分析流路内を洗浄することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]従来の液体クロマトグラフにおけるオートサンプラの流路構成の一例を示す概略図であり、(a)はロード状態、(b)はインジェクション状態を示す。

[図2]オートサンプラの制御機構の概略構成図。

[図3]従来の液体クロマトグラフにおけるオートサンプラの計量ポンプによる洗浄液の吸引・保持動作を説明するための流路構成図(a)、及び計量ポンプによるニードルから洗浄ポートへの洗浄液の吐出動作を説明するための流路構成図(b)。

[図4]ニードルとインジェクションポートとの接続部分を拡大して示す断面図。

[図5A]本発明の実施例1に係るニードル及びニードルシール面の洗浄動作を説明するための図(No. 1)。

[図5B]本発明の実施例1に係るニードル及びニードルシール面の洗浄動作を説明するための図(No. 2)。

[図6]図5Bの(j)の状態における流路構成図。

[図7]流路洗浄動作時において計量ポンプが洗浄液を吸引・保持するときの流路構成を示す図。

[図8]流路洗浄動作時において分析流路内の移動相を洗浄液で置換するときの流路構成図。

[図9]流路洗浄動作時において計量ポンプにより分析流路内の洗浄液を吸引するときの様子を説明するための流路構成図。

[図10]実施例1のオートサンプラを用いた液体クロマトグラフの分析条件及び洗浄条件を示す表。

[図11]実施例1のオートサンプラを用いて液体クロマトグラフに試料（20mg/lのカフェイン水溶液）を導入して得られたクロマトグラムの一例を示す図。

[図12]比較例のオートサンプラを用いて液体クロマトグラフに試料を導入した後、移動相を導入して得られた移動相のクロマトグラムの一例を示す図。

[図13]実施例のオートサンプラを用いて液体クロマトグラフに試料を導入した後、移動相を導入して得られた移動相のクロマトグラムの一例を示す図。

[図14]比較例及び実施例1の分析結果を示す表。

[図15]本発明の実施例2におけるニードルシール面の洗浄動作を説明するための図。

[図16]本発明の実施例3におけるニードルシール面の洗浄動作を説明するための図。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施例1～3に係るオートサンプラについて図5A及び図5B並びに図6～図16を用いて説明する。

なお、実施例1～3に係るオートサンプラは試料採取後の洗浄動作に特徴があり、流路構成は図1～4に示した従来のオートサンプラとほぼ同じである。また、オートサンプラを構成する高圧バルブや低圧バルブ、ニードル等についても従来のオートサンプラとほぼ同様の構成を有する。従って、以下では、洗浄動作を中心に各実施例のオートサンプラについて説明する。尚、以下の説明では図1～4に示した従来のオートサンプラと同一部分には同一符号を用いた。

[0024] また、実施例1～3のオートサンプラでは、試料採取後に制御部7がニードル11の移動、高圧バルブ1及び低圧バルブ2のポートの切り換え、計量ポンプ14の駆動を制御することで、ニードル11及びニードルシール面18の洗浄動作及び分析流路内の洗浄動作を実行する。以下の説明では、ニードル11及びニードルシール面18の洗浄動作を「ニードル洗浄動作」、分

析流路内の洗浄動作を「流路洗浄動作」という。

実施例 1

[0025] まず、ニードル洗浄動作について図5A、図5B、図6、図7を用いて説明する。ニードル洗浄動作では、ニードル11の先端の外周面が洗浄された後、ニードルシール面18が洗浄される。

前述したように、試料採取後、高圧バルブ1の各ポートはインジェクション状態に切り換えられ（図1（a）、（b）参照）、ニードル11がインジェクションポート13に接続される（図5A（a））。このとき、サンプルループ16内に充填されていた試料液は移動相とともにカラム4に導入される。この後、高圧バルブ1をロード状態に切り換えると共に、低圧バルブ2のポートの接続状態を図3（a）に示す状態から図3（b）に示す状態に順次切り換える。そして、ニードル11を洗浄ポート15に移動させ、洗浄ポート15内の洗浄液に浸漬することにより、ニードル11先端の外周面に付着した汚れ20を洗浄する（図5A（b））。

[0026] ニードル11先端の外周面の洗浄が終わると、ニードルシール面18に付着した汚れ20の洗浄動作が実行される。ニードルシール面18の洗浄動作では、まず、ニードル11の先端部をニードルシール面18に接触しない程度の高さ位置、例えば接触点19から1mm上の位置にニードル11を降下させた後、計量ポンプ14のプランジャーを押し出してニードル11先端からインジェクションポート13に向けて洗浄液を吐出する。インジェクションポート13の貫通孔17には接触点19付近まで移動相が導入されているため、インジェクションポート13に吐出された洗浄液は当該インジェクションポート13内のうち接触点19付近よりも上の部分に貯留される（図5A（c））。このとき、ニードル11から吐出された洗浄液がインジェクションポート13から溢れないように、且つ、ニードル11の先端が洗浄液内に浸漬するように、計量ポンプ14のプランジャーの押し出し量（即ちニードル11の吐出量）が設定されている。洗浄液の貯留によりニードルシール面18は洗浄され、接触点19に付着していた汚れ20が除去される。

[0027] 続いて、計量ポンプ 14 のプランジャーを引き、インジェクションポート 13 内の洗浄液を空気と共にニードル 11 内に吸引する（図 5 A（d））。このとき、ニードル 11 は洗浄液の吐出時と同じ高さ位置に保持されているため、インジェクションポート 13 内の洗浄液の一部は吸引されることなくインジェクションポート 13 内に残留する。以上のニードルシール面 18 の洗浄動作が終了すると、ニードル 11 を少し降下させて、再度、ニードルシール面 18 の洗浄動作を実行する。

[0028] 本実施例 1 では、ニードルシール面 18 の洗浄動作は 3 回実行されるようになっており、1 回目の洗浄動作、及び 2 回目の洗浄動作が終了する毎にニードル 11 は少し降下される。例えば、1 回目の洗浄動作時ではニードル 11 の先端部が接触点 19 から 1 mm 上の高さ位置にあるとすると、2 回目の洗浄動作時及び 3 回目の洗浄動作時は、ニードル 11 の先端部が接触点 19 から 0.6 mm 上の高さ、0.3 mm 上の高さ位置になるようにニードル 11 は降下される（図 5 A（e）、（f）及び図 5 B（g）、（h））。いずれも、ニードル 11 の先端部がニードルシール面 18 に接触しない高さ位置である。ニードル 11 からの洗浄液の吐出、吸引動作は 1 回目の洗浄動作と同じである。1 回目の洗浄動作によっても接触点 19 に残留していた汚れ 20' は、2 回目及び 3 回目の洗浄動作により、ほぼ完全に除去される。

洗浄作業終了後、ニードル 11 はドレインポート 5（図 6 参照）に移動され、計量ポンプ 14 によりニードル 11 内の洗浄液（洗浄廃液）がドレインポート 5 に排出される（図 5 B（i））。

[0029] このように、ニードルシール面 18 に接触しない程度の高さ位置でニードル 11 からインジェクションポート 13 への洗浄液の吐出・吸引を繰り返すことにより、洗浄液に接することがなかったニードルシール面 18 が洗浄され、ニードルシール面 18 の接触点 19 に付着している汚れ 20 がほぼ完全に除去される。ニードルシール面 18 の限られた範囲で洗浄液の吸引・吐出を行なうため、洗浄液の消費量を少なく抑えることができる。また、各洗浄動作ごとにニードル 11 の位置を少しずつ降下させることにより、洗浄

廃液を確実に吸引することができる。

- [0030] ニードル 11 内の洗浄液がドレインポート 5 に排出されると、ニードル 11 はドレインポート 5 からインジェクションポート 13 に戻されて、ニードルシール面 18 に緊密に接触するまで降下される（図 5 B（j））。この状態で低圧バルブ 2 のポート m とポート g を接続し、計量ポンプ 14 のプランジャーを引いて該計量ポンプ 14 内に移動相を吸引、保持する。そして、図 6 に示すように、低圧バルブ 2 のポート m とポート k を接続すると共に、高圧バルブ 1 をロード状態に切り換えて、計量ポンプ 14 内の移動相を吐出する。これにより、ニードル 11 内、インジェクションポート 13 内、各流路内の洗浄液が移動相に置換される（図 5 B（k））。

この後、高圧バルブ 1 をインジェクション状態（図 1（b）参照）に切り換えてニードル 11 を送液ポンプ 3 と接続し、次の試料注入動作に備える。

- [0031] 次に、流路洗浄動作について図 7～図 9 を用いて説明する。

まず、低圧バルブ 2 のポート m とポート i を接続した状態で計量ポンプ 14 のプランジャーを引き、洗浄液 R2 を計量ポンプ 14 内に吸引、保持する（図 7）。

続いて、低圧バルブ 2 のポート m とポート i の接続を解除すると共にポート j とポート k を接続し、高圧バルブ 1 をロード状態にする（図 8）。この状態で、計量ポンプ 14 のプランジャーを押し出し、該計量ポンプ 14 内に保持された洗浄液 R2 をサンプルループ 16、ニードル 11、インジェクションポート 13 を通る流路内に吐出し、流路内を洗浄液 R2 で置換する（吐出動作）。このとき計量ポンプ 14 から押し出される洗浄液量は、流路内を置換するに十分な量（例えば $200\mu\text{l}$ ）に設定されている。

- [0032] 次に、高圧バルブ 1 及び低圧バルブ 2 を同じ状態に保持したまま、計量ポンプ 14 のプランジャーを引き、流路内の洗浄液を吸引する（吸引動作（逆洗浄動作）、図 9）。これにより、流路内の洗浄液が押出動作時とは逆方向に移動する。このときの計量ポンプ 14 の吸引量は、吐出動作時の洗浄液量に比べると非常に少なく、例えば数十 μl に設定されている。

この後、計量ポンプ 14 のプランジャーを押し出し、吸引量より多い量の洗浄液を再び流路内に吐出する（図 8）。

このような計量ポンプ 14 による洗浄液の吐出動作及び吸引動作は複数回繰り返される。これにより、流路内の洗浄液が正逆両方向に移動し、流路内が洗浄される。

[0033] 具体的には、流路内の洗浄液を正逆両方向に移動させたことにより、流路を構成する各部品の継ぎ目に滞留しやすい残留液を効率的に押し流すことができる。

また、流路内の洗浄液を繰り返し両方向に移動させることとしたため、少量の洗浄液で流路内を洗浄することができる。

さらに、少量の洗浄液で流路内を洗浄するようにしたため、試料導入のために用いられる、比較的少量の送液に適した計量ポンプ 14 を洗浄動作に用いることができる。このため、流路内を洗浄するための新たな送液ポンプを設ける必要がない。

また、計量ポンプによる洗浄液の吐出量を吸引量よりも多くしたため、吐出動作及び吸引動作を繰り返すことにより、流路内に滞留する残留液を徐々に移動させることができ、前記残留液を流路内から効率的に押し出すことができる。

[0034] 流路洗浄動作が終了すると、ニードルシール面 18 洗浄モードのときと同様、計量ポンプ 14 によって移動相を送液して流路内の洗浄液を移動相に置換する。

[0035] 次に、本実施例に係るオートサンプラのクロスコンタミネーションの低減効果を調べるために実験を行った。この実験では、試料としての 20mg/l のカフェイン水溶液及び 2000mg/l のカフェイン水溶液とブランク試料（移動相のみ）を順に液体クロマトグラフに導入してそれぞれ分析を行った。ブランク試料の分析は 5 回連続して行い、各試料及びブランク試料の分析が終了する毎に上述の洗浄動作（ニードル洗浄動作、流路洗浄動作）を実行した。また、比較例として、洗浄動作を行わずに分析を行った。分析諸条件は図 10 に

示す通りである。

[0036] 実験では、2000mg/lのカフェイン水溶液試料のピーク面積 α に対するブランク試料のピーク面積 β の比率(β/α)を以て、クロスコンタミネーションの低減効果を評価した。ただし、2000mg/lのカフェイン水溶液のピーク電圧値が上限値を超えたため、2000mg/lのカフェイン水溶液のピーク面積 α は、20mg/lカフェイン水溶液のピーク面積を100倍することにより求めた。

[0037] 図11は20mg/l カフェイン水溶液の分析結果であるクロマトグラムの一例を示している。図11から、カフェインのピークは分析開始後2.3分から2.7分の間に出現することが分かる。図12は実施例の1回目のブランク液の分析結果であるクロマトグラムを、図13は比較例の1回目のブランク液の分析結果であるクロマトグラムをそれぞれ示している。両クロマトグラムの横軸(時間軸)の目盛は、図11の横軸と同じであり、いずれのブランク試料のクロマトグラムでも分析開始後2.3分から2.7分の辺りにカフェインに対応するピークが出現することを示している。

[0038] 一方、図12及び図13の強度軸である縦軸の目盛は図11に比べるとずいぶん小さく、比較例及び実施例のいずれにおいてもブランク試料中のカフェインのピーク面積は、試料(20mg/lのカフェイン水溶液)のピーク面積よりも大幅に減少していることを示している。ここで、図13の縦軸の目盛は図12の半分であることから、実施例は比較例よりもブランク試料中のカフェインのピーク面積が小さいことが分かる。

[0039] 図14は、比較例及び実施例の各試料のピーク面積、及び比率 β/α の値を示す。図14から、比較例に比べて実施例は、比率 β/α が非常に小さいことが分かる。特に、実施例における4回目及び5回目のブランク試料では未検出であり、本実施例のオートサンブラでは従来のオートサンブラに比べてクロスコンタミネーション量が非常に低減したことが分かる。

[0040] なお、上記実施例1では、ニードルシール面18の洗浄動作時では、ニードル11の位置を順次低くして洗浄液の吐出、吸引を複数回繰り返したが、同じ位置で吐出、吸引を複数回繰り返しても良い。

また、上記実施例 1 ではニードルシール面 18 の洗浄動作を繰り返し実行しているが、洗浄動作を 1 回のみにしてもよい。その場合、洗浄液の吐出時と吸引時のニードル 11 の位置は同じでも良いが、吐出時よりも吸引時にニードル 11 の位置を低くすれば、洗浄液を確実に吸引することができる。

さらに、ニードルシール面 18 の洗浄動作時におけるニードル 11 の高さ位置は、ニードル 11 の先端がニードルシール面 18 に接触しない位置であれば良く、例えば、ニードル 11 の先端がインジェクションポート 13 の貫通孔 17 の開口端よりも上に位置していても良い。インジェクションポート 13 に洗浄液を満杯に貯留した場合、表面張力によって洗浄液の液面が貫通孔 17 の開口端よりも上に位置することがあるため、ニードル 11 の先端がインジェクションポート 13 の貫通孔 17 の開口端よりも上に位置していても、ニードル 11 により洗浄液の吸引が可能だからである。

実施例 2

[0041] 実施例 2 に係るオートサンプラは、ニードルシール面 18 の洗浄動作が実施例 1 と異なる以外は実施例 1 と同様であるため、ニードルシール面 18 洗浄動作についてのみ、図 15 を用いて説明する。

ニードル 11 の洗浄動作が終わると、実施例 1 と同様、ニードル 11 の先端部がニードルシール面 18 に接触しない程度の高さ位置にニードル 11 を降下させる（図 15（a）参照）。その状態で計量ポンプ 14 のプランジャーを押し出してニードル 11 先端からインジェクションポート 13 に向けて洗浄液を吐出する（図 15（b）参照）。インジェクションポート 13 の貫通孔 17 には接触点 19 付近まで移動相が導入されているため、インジェクションポート 13 に吐出された洗浄液は当該インジェクションポート 13 内のうち接触点 19 付近よりも上の部分に貯留される。

[0042] 続いて、ニードル 11 先端部が接触点 19 でニードルシール面 18 に接触する位置までニードル 11 を降下させる（図 15（c）参照）。その後、ニードル 11 先端部が液面の上に来るまでニードル 11 を上昇させ（図 15（d）参照）、再びニードルシール面 18 に接触するまで降下させる（図 15

(c) 参照)、というニードル 11 上下運動を複数回繰り返す。このニードル 11 上下運動に伴い、インジェクションポート 13 内に貯留された洗浄液は攪拌される。洗浄液の攪拌やニードル 11 先端部の接触点 19 への物理的接触によりニードルシール面 18 が洗浄され、接触点 19 に付着していた汚れ 20 がほぼ完全に除去される。

[0043] 最後にニードル 11 先端部がニードルシール面 18 から僅かに離れた状態で計量ポンプ 14 のプランジャーを引き、インジェクションポート 13 内に貯留された洗浄液（洗浄廃液）をニードル 11 内に吸引する（図 15（e）参照）。この動作により、インジェクションポート 13 内に貯留された洗浄液の殆どがニードル 11 内に吸引される。その後、ニードル 11 はドレインポート 5（図 6 参照）に移動され、計量ポンプ 14 によりニードル 11 内の洗浄液（洗浄廃液）がドレインポート 5 に排出される。その後、実施例 1 と同様の方法で、ニードル 11 内、インジェクションポート 13 内、各流路内の洗浄液を移動相に置換する。

[0044] なお、上記実施例 2 では、ニードル 11 上昇時にニードル 11 先端部が吐出・貯留された洗浄液面よりも上に来る位置までニードル 11 を上昇させているが（図 15（d）参照）、ニードル 11 先端部を液面から離れる位置まで上昇させず、ニードル 11 先端部が洗浄液面下で上下運動するようにしてもよい。また、インジェクションポート 13 内への洗浄液の吐出（図 15（b））から洗浄廃液の吸引（図 15（e））までの動作を繰り返すことにより、洗浄効果を高めることもできる。

実施例 3

[0045] 実施例 3 に係るオートサンブラは、ニードルシール面 18 の洗浄動作が実施例 1、2 と異なる以外は、実施例 1、2 と同様であるため、ニードルシール面 18 の洗浄動作についてのみ、図 16 を用いて説明する。

ニードル 11 の洗浄動作が終わると、実施例 1 と同様、ニードル 11 の先端部がニードルシール面 18 に接触しない程度の高さ位置にニードル 11 を降下させる（図 16（a）参照）。その後、計量ポンプ 14 のプランジャー

を押し出してニードル 11 先端からインジェクションポート 13 に向けて洗浄液を吐出する（図 16（b）参照）。インジェクションポート 13 の貫通孔 17 には接触点 19 付近まで移動相が導入されているため、インジェクションポート 13 に吐出された洗浄液は当該インジェクションポート 13 内のうち接触点 19 付近よりも上の部分に貯留される。洗浄液の貯留によりニードルシール面 18 は洗浄され、接触点 19 に付着していた汚れ 20 が除去される。

[0046] その後、ニードル 11 先端部がインジェクションポート 13 内に貯留された洗浄液の液面より上方に位置するまでニードル 11 を上昇させ、計量ポンプ 14 のプランジャーを引いてニードル 11 先端部からニードル 11 内に空気を吸引する（図 16（c）参照）。そして、計量ポンプ 14 のプランジャーを押し込み、吸引した空気をインジェクションポート 13 内に貯留された洗浄液の液面に向けて吹き付けることで、インジェクションポート 13 内に貯留された洗浄廃液を飛散させ、除去する（図 16（d）参照）。このとき、空気を吹き付ける強さを調節することにより、インジェクションポート 13 内に貯留された洗浄廃液を完全に飛散させ、除去することが可能である。なお、インジェクションポート 13 内に貯留された洗浄廃液は微量であり、ニードルシール面 18 および貫通孔 17 から洗浄廃液は除去されて分析流路外へ飛散されるので、測定に悪影響が出ることも考えにくい。

[0047] なお、図 16（b）では、ニードル 11 から吐出され、インジェクションポート 13 内に貯留された洗浄液の液面下にニードル 11 先端部が位置しているが、インジェクションポート 13 内に貯留された洗浄液の液面にニードル 11 先端部が触れないようにニードル 11 を降下させてもよい。また、インジェクションポート 13 内への洗浄液の吐出動作（図 16（b））から、洗浄廃液の飛散・除去（図 16（d））までの動作を複数回繰り返しても良く、これにより、洗浄効果を高めることもできる。

[0048] 上記実施例 3 における洗浄廃液の飛散・除去方法は、実施例 1、2 のニードルシール面の洗浄動作においても利用することができる。即ち、実施例 1

、2でインジェクションポート内に貯留された洗浄廃液をニードルから吸引する代わりに、本実施例3のように洗浄廃液を飛散・除去してもよい。

[0049] 本発明は上記の実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨の範囲内で適宜の変更が許容される。

例えば、上記実施例では、計量した試料の全量を注入することができる流路構造のオートサンプラを例に挙げて説明したが、洗浄ポートを有するオートサンプラであれば、計量した試料の一部を注入する流路構造のオートサンプラにも本発明は適用可能である。

符号の説明

- [0050] 1…高圧バルブ
2…低圧バルブ
6…移動機構
7…制御部
1 1…ニードル
1 2…電磁弁
1 3…インジェクションポート
1 4…計量ポンプ
1 5…洗浄ポート
1 6…サンプルループ
1 7…貫通孔
1 8…ニードルシール面
1 9…接触点
2 0…汚れ

請求の範囲

[請求項1]

先端部がテーパ状に形成されたニードルと、
該ニードルを通して液体を吸引・吐出するための計量ポンプと、
前記ニードルを水平方向及び垂直方向に移動させる移動機構と、
バルブを介して分析流路に連通する、ニードルシール面を有するインジェクションポートと、

前記計量ポンプ及び前記移動機構を制御する制御部とを備え、

試料容器内に貯留された試料液を前記ニードルを通して吸引した後
に、前記ニードルシール面に前記ニードルの先端部を押し当てて前記
試料液を吐出することにより、前記インジェクションポートから前記
分析流路に前記試料液を導入するように構成されたオートサンプラに
おいて、

前記制御部が、前記インジェクションポート内に貯留可能な量の洗
浄液を前記計量ポンプに吸引させた後、前記ニードルを該ニードルの
先端部が前記ニードルシール面と接触しない位置に移動させて、前記
計量ポンプにより前記ニードルを通して前記インジェクションポート
に前記洗浄液を吐出・吸引させることにより前記ニードルシール面を
洗浄する洗浄動作を実行することを特徴とするオートサンプラ。

[請求項2]

前記制御部が前記洗浄動作を複数回実行することを特徴とする請求
項1に記載のオートサンプラ。

[請求項3]

前記制御部が洗浄動作を実行するときに、前記ニードルを徐々に降
下させることを特徴とする請求項1又は2に記載のオートサンプラ。

[請求項4]

前記制御部が、洗浄動作を実行するときに、前記計量ポンプに前記
洗浄液を吐出させてから吸引するまでの間に前記ニードル先端部が前
記ニードルシール面に接触する位置まで該ニードルを降下させてから
ニードル先端部が前記ニードルシール面に接触しない位置まで前記ニ
ードルを上昇させるというニードル上下運動を1又は複数回行うこと
を特徴とする請求項1～3に記載のオートサンプラ。

[請求項5]

先端部がテーパ状に形成されたニードルと、
該ニードルを通して液体を吸引・吐出するための計量ポンプと、
前記ニードルを水平方向及び垂直方向に移動させる移動機構と、
バルブを介して分析流路に連通する、ニードルシール面を有するインジェクションポートと、

前記計量ポンプ及び前記移動機構を制御する制御部とを備え、

試料容器内に貯留された試料液を前記ニードルを通して吸引した後
に、前記ニードルシール面に前記ニードルの先端部を押し当てて前記
試料液を吐出することにより、前記インジェクションポートから前記
分析流路に前記試料液を導入するように構成されたオートサンブラに
おいて、

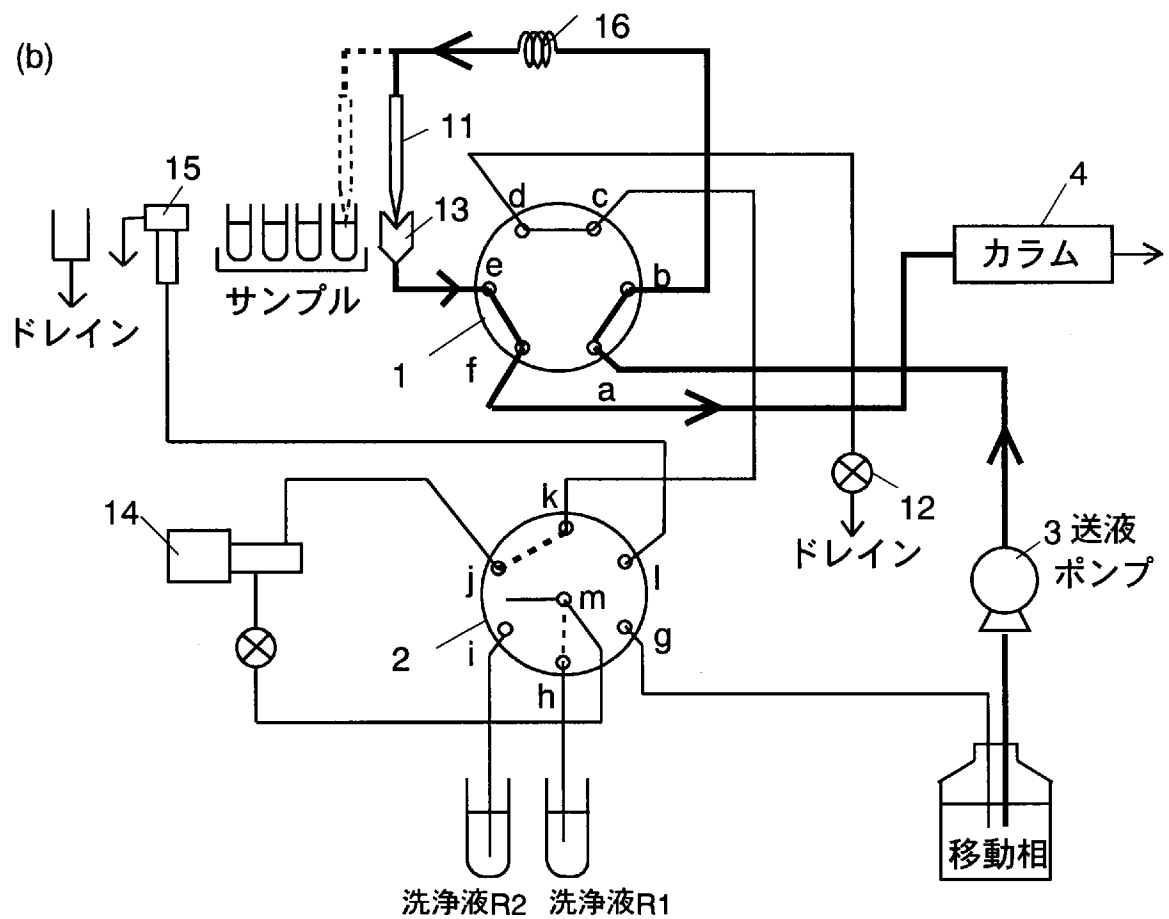
前記制御部が、前記インジェクションポート内に貯留可能な量の洗
浄液を前記計量ポンプに吸引させた後、前記ニードルを該ニードルの
先端部が前記ニードルシール面と接触しない位置に移動させて、前記
計量ポンプに前記洗浄液を吐出させた後、前記ニードル先端部が前記
インジェクションポート内に貯留された洗浄液の液面と接触しない位
置に前記ニードルを上昇させて前記計量ポンプに空気を吸引・吐出さ
せることにより前記ニードルシール面を洗浄する洗浄動作を実行する
ことを特徴とするオートサンブラ。

[請求項6]

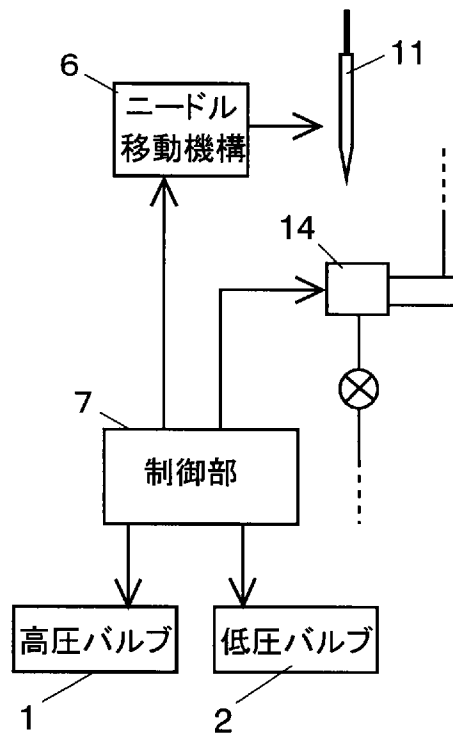
前記制御部が、前記洗浄動作を実行した後、前記ニードルの先端部
を前記ニードルシール面に押し当て、前記計量ポンプにより前記イン
ジェクションポートに前記ニードルを通して前記洗浄液を吐出・吸引
することにより分析流路内の洗浄を行うことを特徴とする請求項 1 ～
5 のいずれかに記載のオートサンブラ。

(a)

Diagram illustrating a liquid chromatography system (a). The system includes a sample introduction unit (11, 13) with a syringe (15) and a sample tray (16). A central rotary valve (1) with positions a-f directs flow to a column (4) or a drain (12). A second rotary valve (2) with positions g-m directs flow from the column to a detector (14) or a waste (12). A mobile phase reservoir (移動相) is connected to the system via a pump (3 送液ポンプ). Washing liquids (洗浄液R1, 洗浄液R2) are also shown at the bottom.

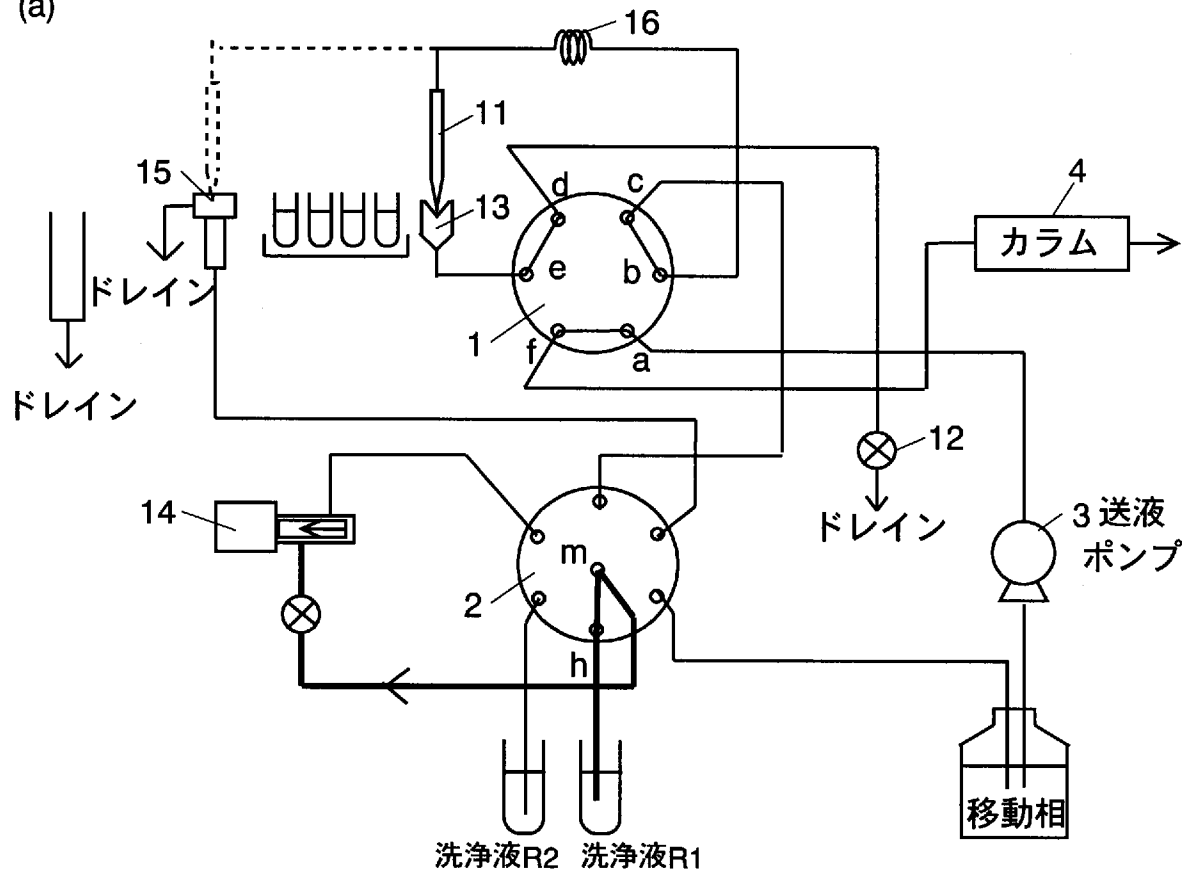


[図2]

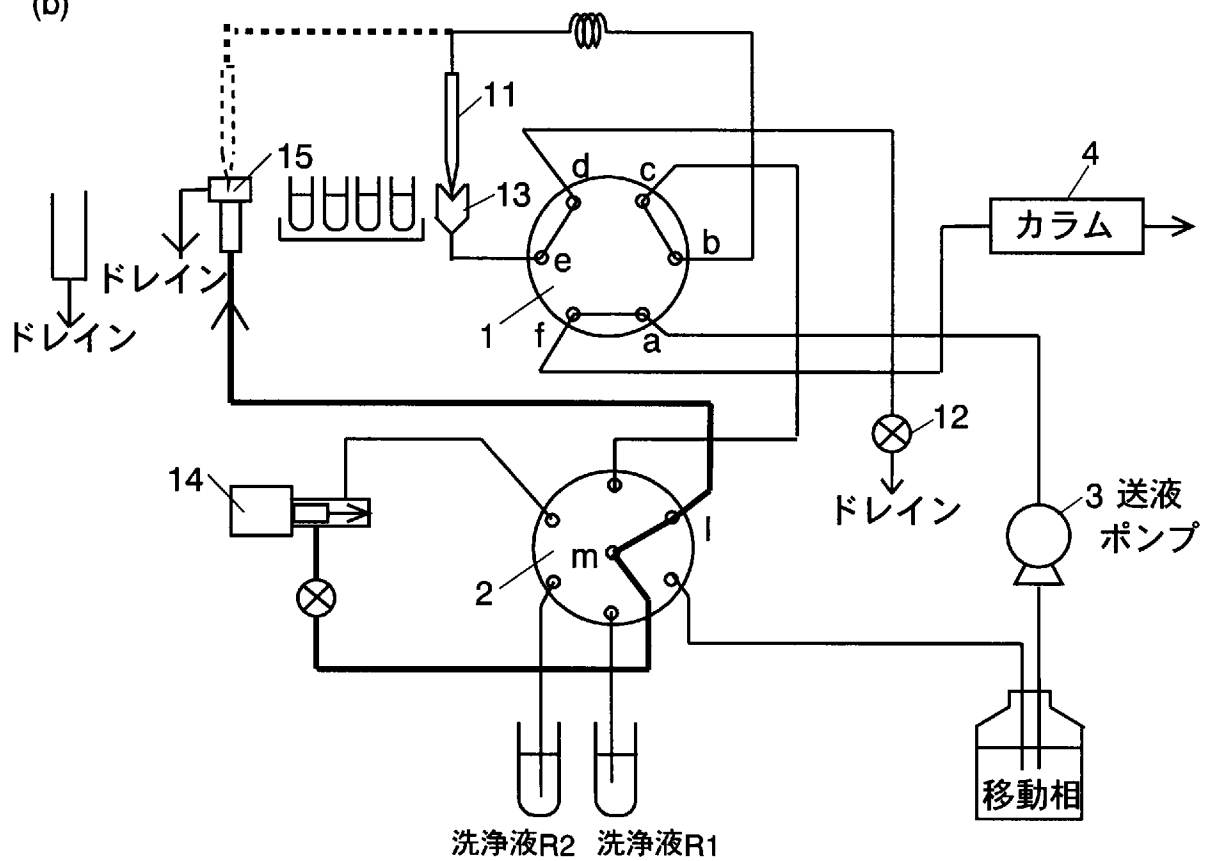


[図3]

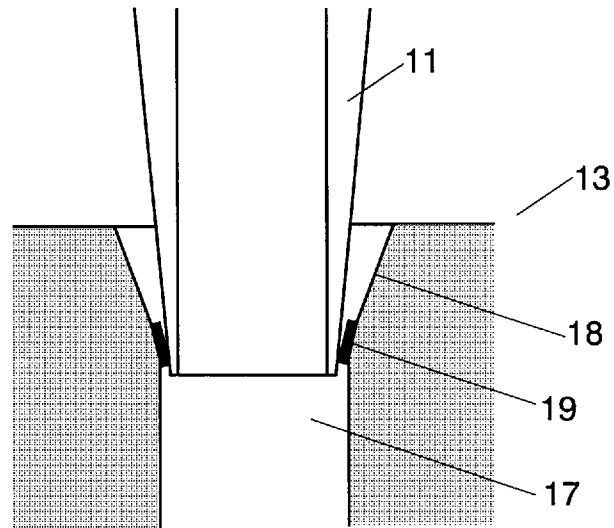
(a)



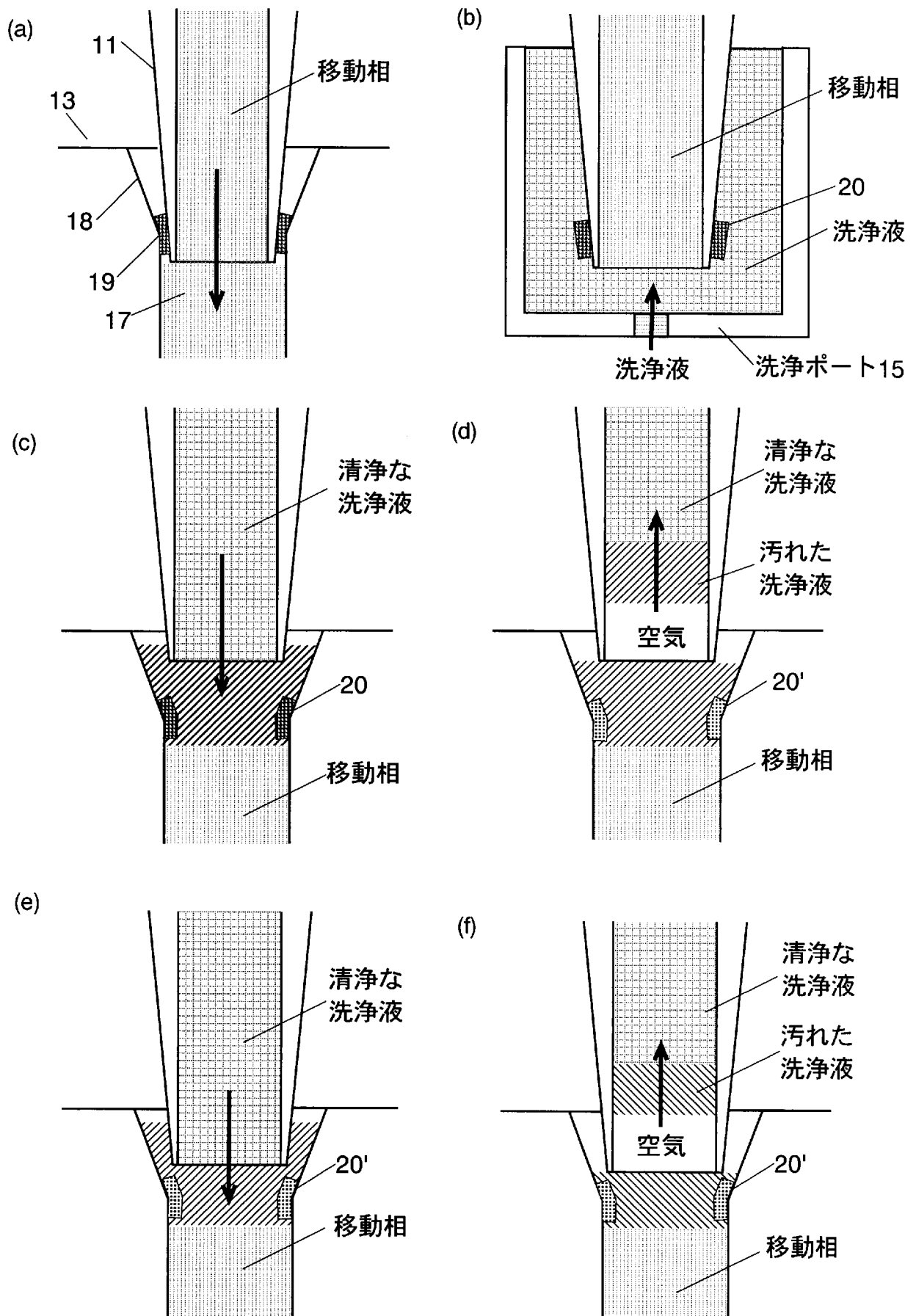
(b)



[図4]

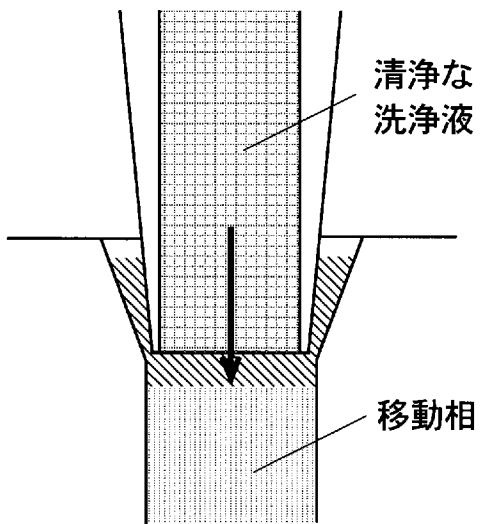


[図5A]

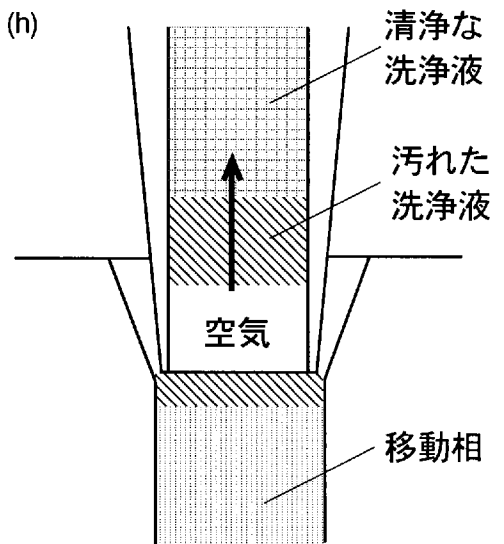


[図5B]

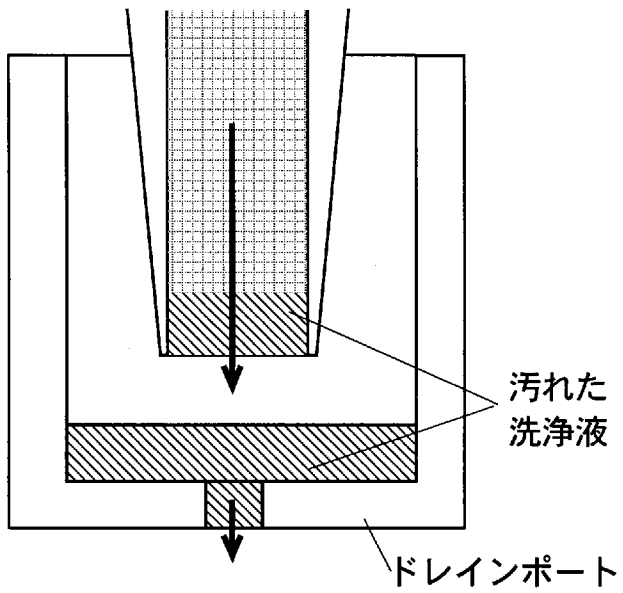
(g)



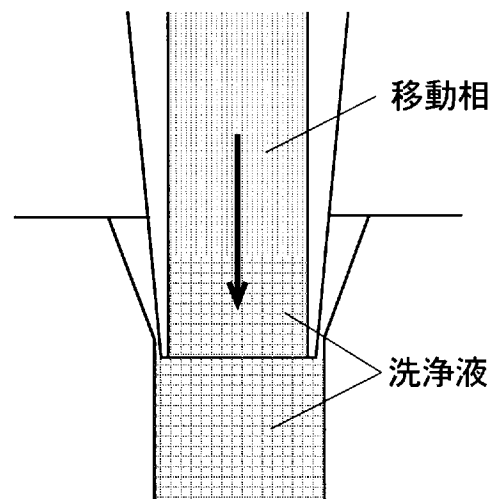
(h)



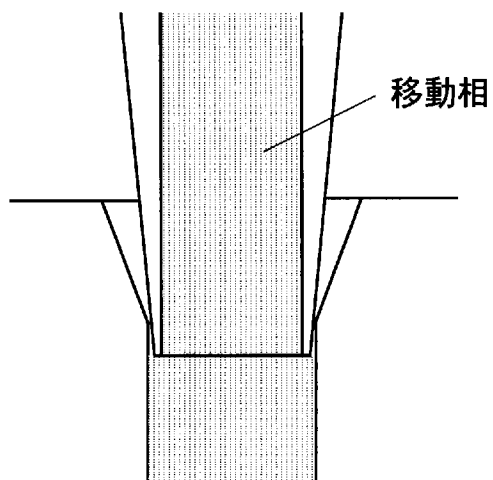
(i)



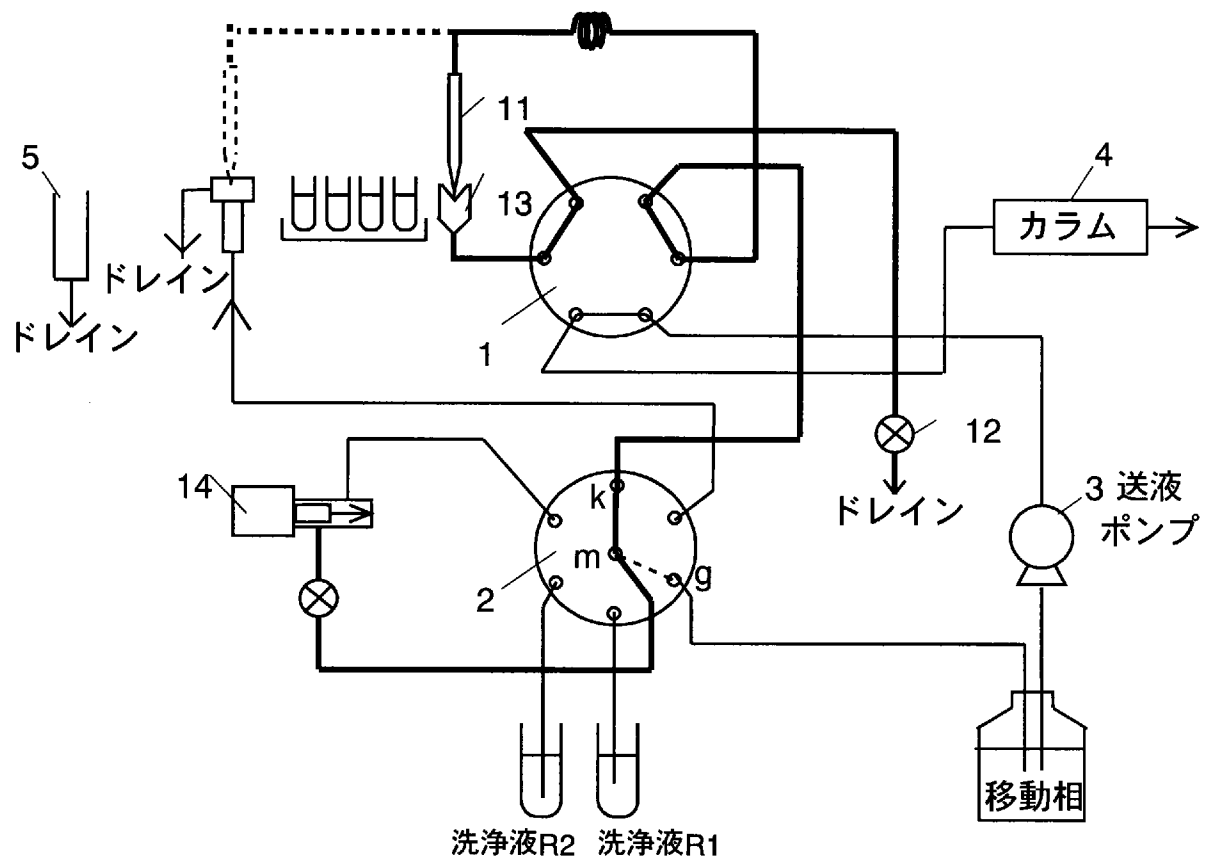
(j)



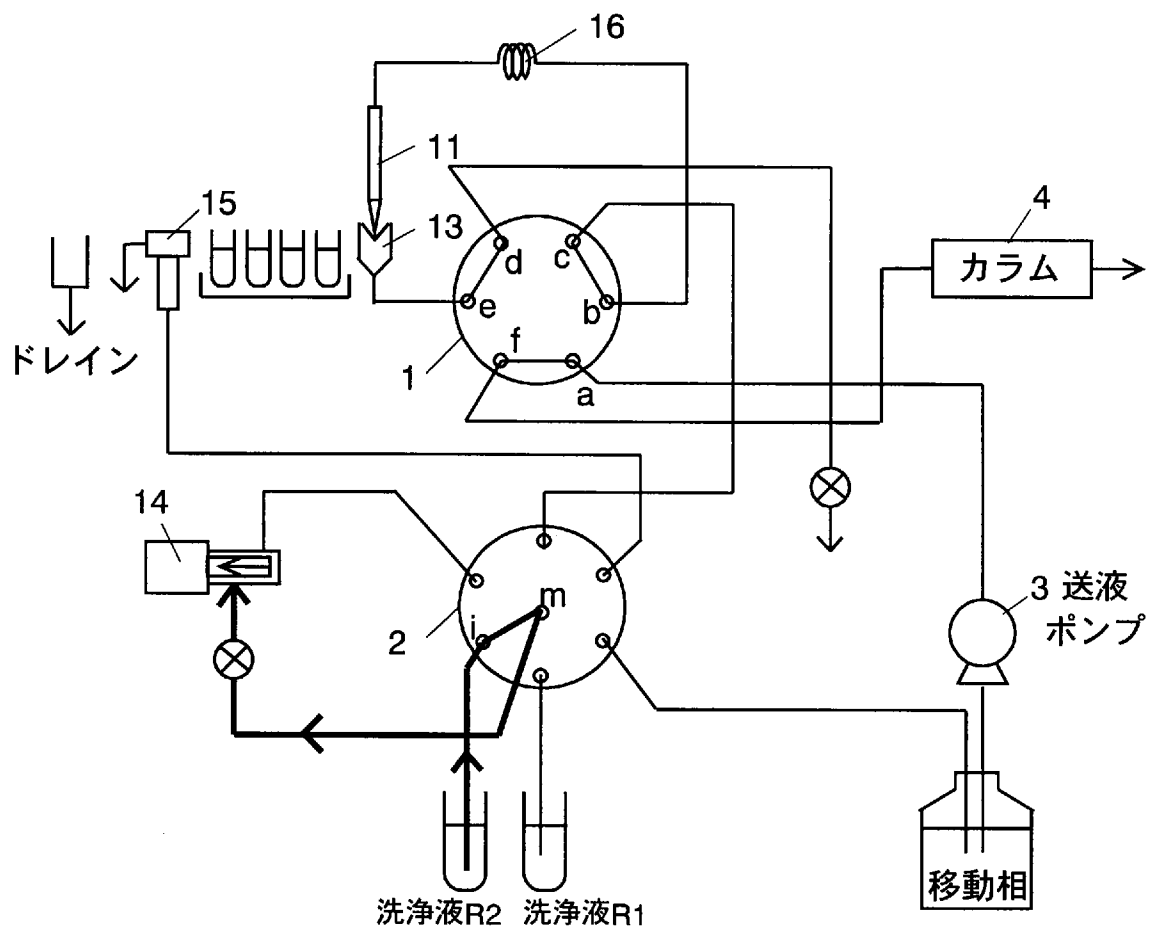
(k)



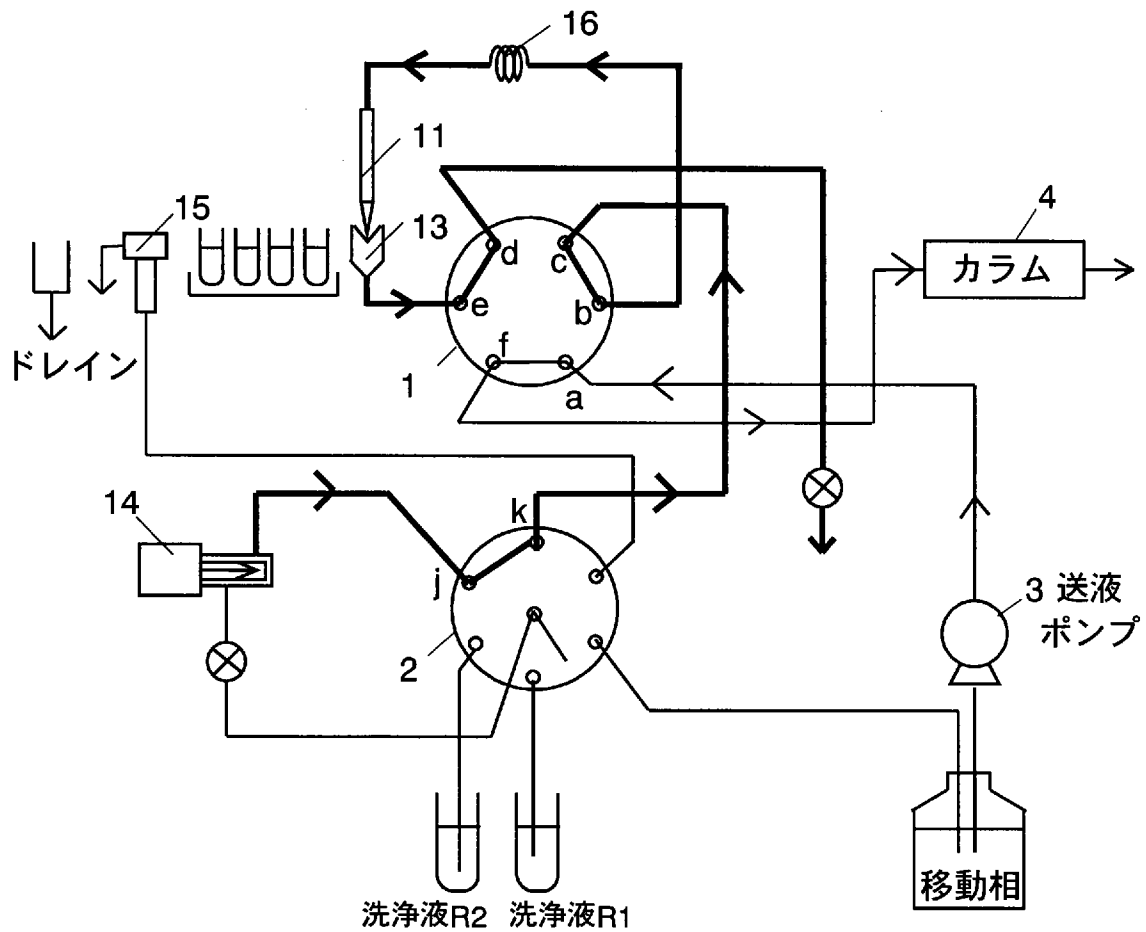
[図6]



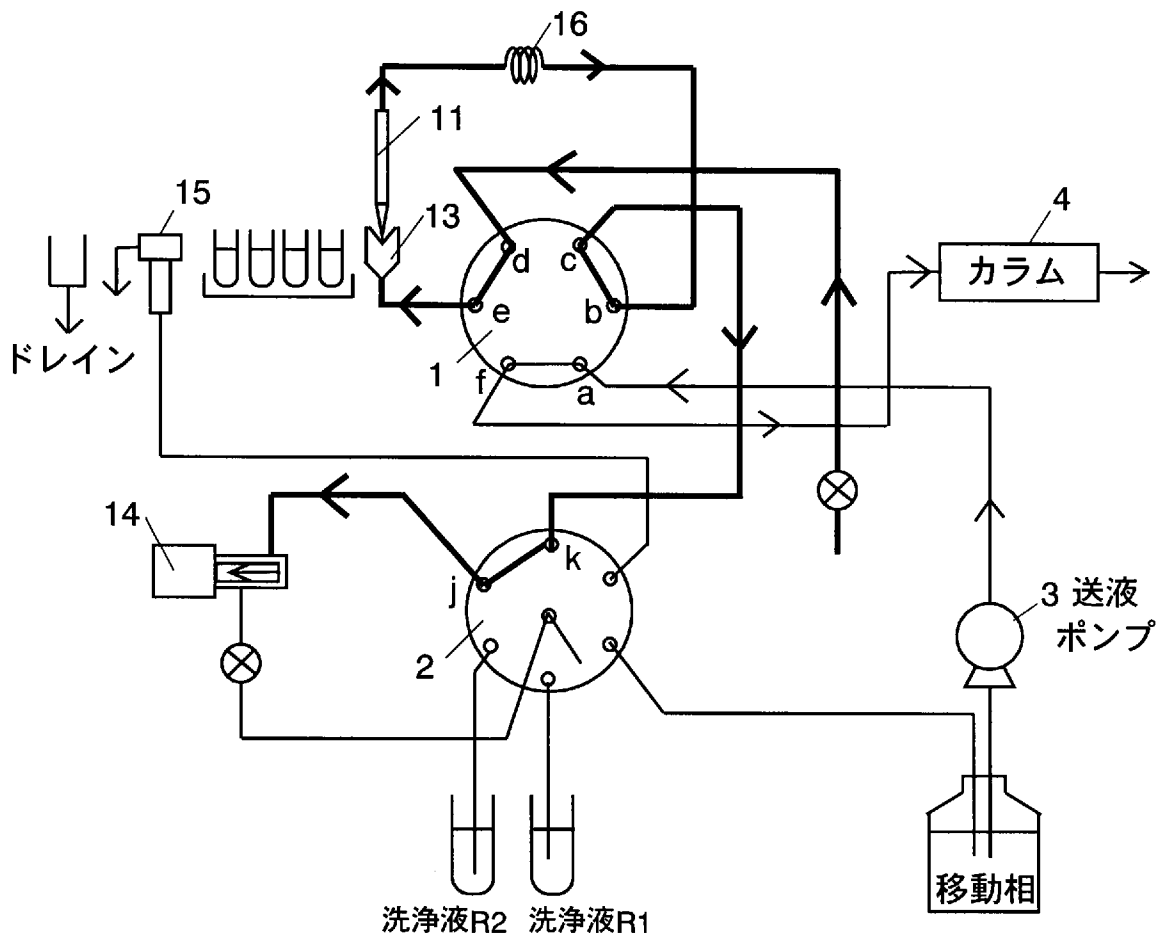
[図7]



[図8]



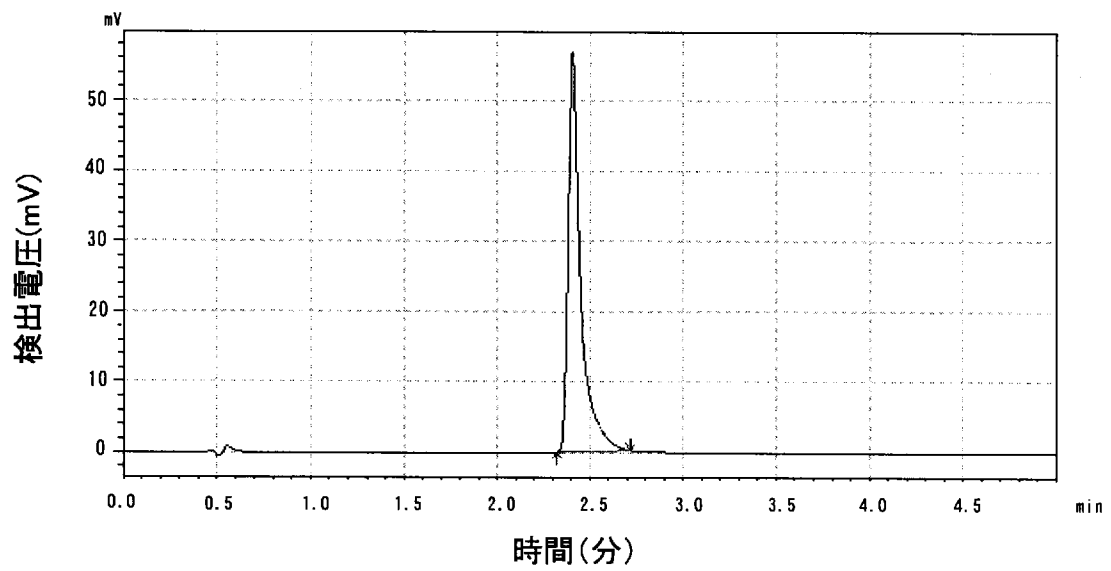
[図9]



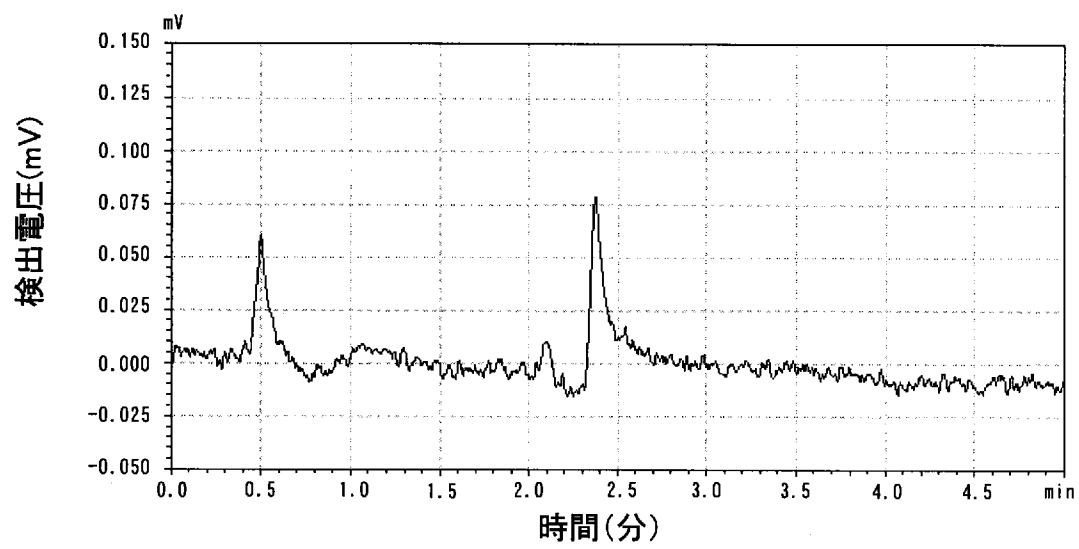
[図10]

装置	項目	条件
送液ポンプ	移動相	水:メタノール=8:2
	流量	0.3 ml/min
オートサンブラ	低圧流路溶媒	[洗浄液1]メタノール
		[洗浄液2]水:メタノール=8:2
		[移動相]水:メタノール=8:2
	試料	カフェイン20mg/L水溶液
		カフェイン2000mg/L水溶液
	注入量	5 μ l
	試料吸引速度	5 μ l/s
	ニードル洗浄	[本発明の流路洗浄機構なし]
		ニードルとニードルシール洗浄:なし
		分析流路内洗浄なし
		[本発明の流路洗浄機構あり]
		ニードルとニードルシール洗浄:洗浄液1による洗浄 10 μ l滴下洗浄
		分析流路内洗浄:洗浄液1による洗浄
	洗浄ポートの洗浄液置換	あり
	試料計量流路の液置換	あり
	サンプルクーラ	OFF
	試料ビン	1.5mlガラス製試料ビン(シリコンセプタム)
	試料・ブランク封入量	1ml
カラムオープン	設定温度	40°C
	カラム	1.8 μ mODS, 内径1.5mm × 長さ150mm
UV検出器	検出波長	272(nm)
	セル温調温度	40°C
	AUXレンジ	2AU/V
	レスポンス	0.5s
データ処理	WIDTH	5
	DRIFT	0
	T.DBL	1000
	SLOPE	200
	MIN.AREA	10
	STOP.TIME	5

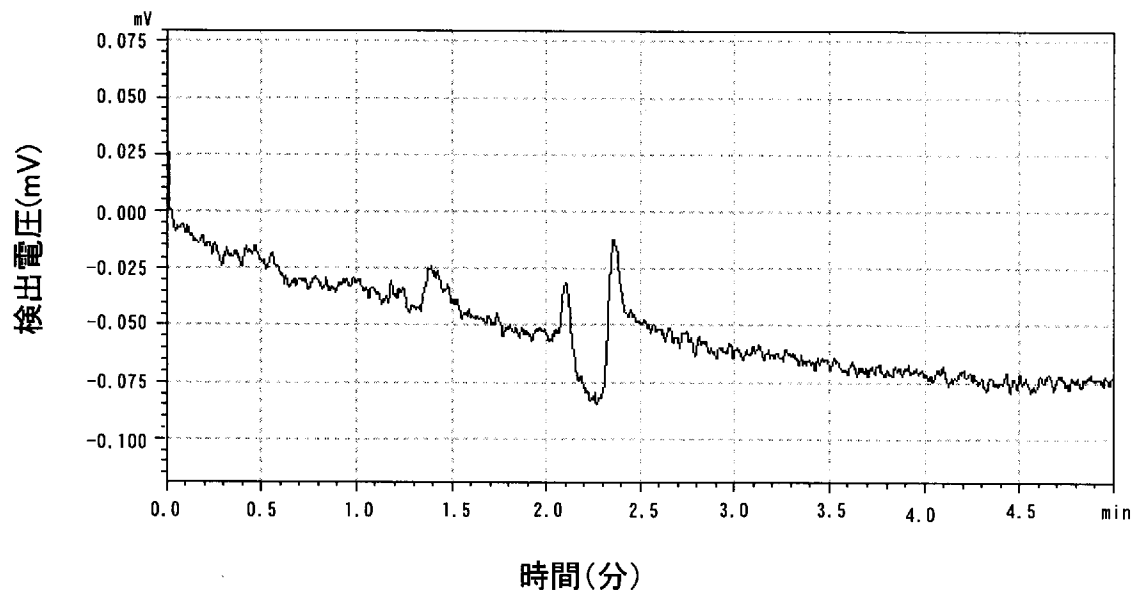
[図11]



[図12]



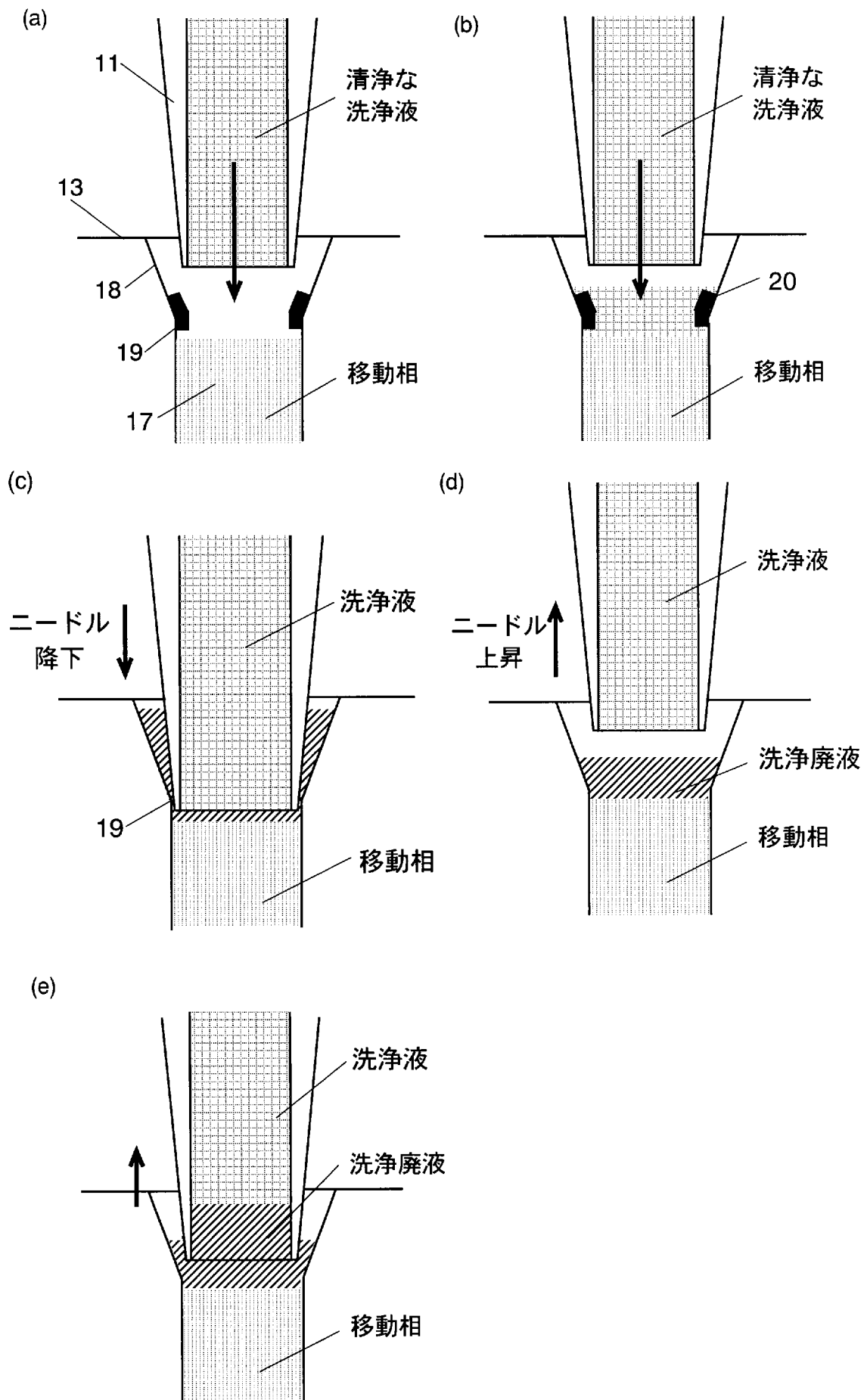
[図13]



[図14]

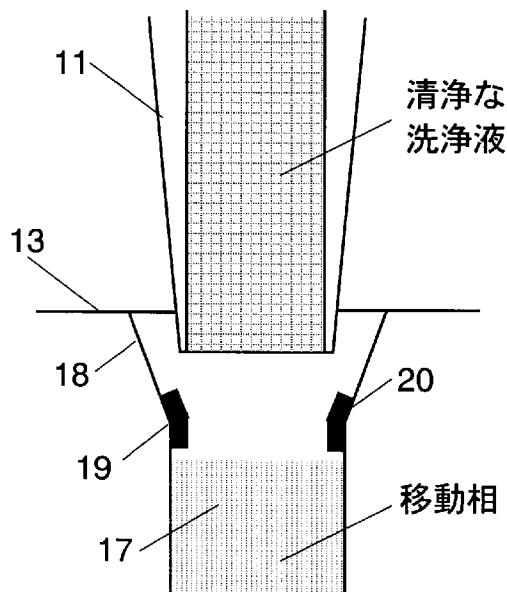
項目		面積値	比率
比較例	カフェイン20mg/L水溶液	269570	—
	カフェイン2000mg/L水溶液	測定不可能	—
	ブランク液1回目	383	0.0014%
	ブランク液2回目	396	0.0015%
	ブランク液3回目	268	0.0010%
	ブランク液4回目	253	0.0009%
	ブランク液5回目	149	0.0006%
実施例	カフェイン20mg/L水溶液	274784	—
	カフェイン2000mg/L水溶液	測定不可能	—
	ブランク液1回目	214	0.0008%
	ブランク液2回目	92	0.0003%
	ブランク液3回目	96	0.0003%
	ブランク液4回目	0	未検出
	ブランク液5回目	0	未検出

[図15]

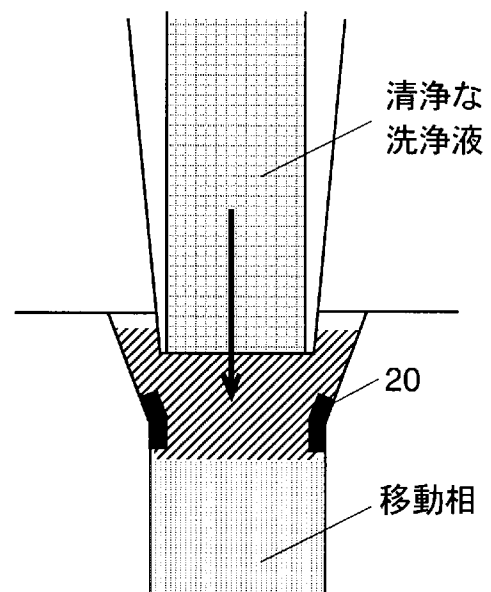


[図16]

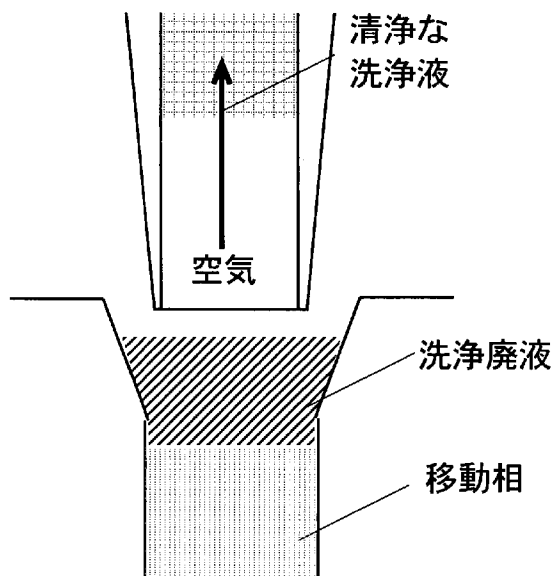
(a)



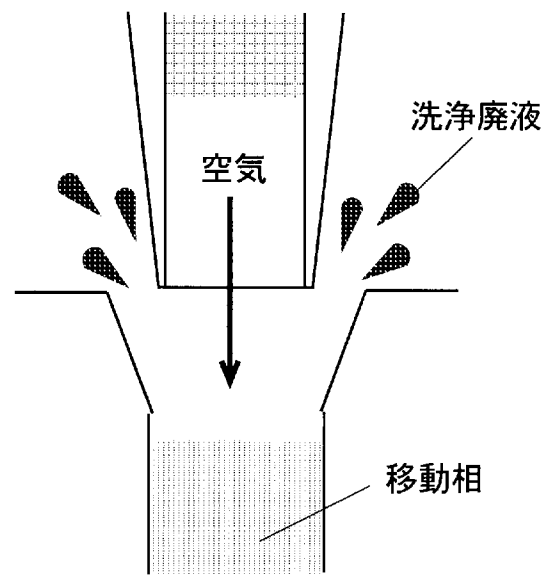
(b)



(c)



(d)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N30/24(2006.01) i, G01N1/00(2006.01) i, G01N35/10(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)

G01N30/24, G01N1/00, G01N35/10

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-038809 A (Shimadzu Corp.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2008-164498 A (Shiseido Co., Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims; fig. 3 (Family: none)	1-6
A	WO 2009/041441 A1 (Shimadzu Corp.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; fig. 1 (Family: none)	1-6



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 November, 2010 (04.11.10)

Date of mailing of the international search report

16 November, 2010 (16.11.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064935

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 91333/1986 (Laid-open No. 203459/1987) (Sanuki Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 December 1987 (25.12.1987), claims; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 3129218 U (Shimadzu Corp.), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2004-317213 A (Aloka Co., Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), claims; fig. 4, 5 (Family: none)	1-6
A	JP 2009-036723 A (Olympus Corp.), 19 February 2009 (19.02.2009), paragraph [0031] (Family: none)	1-6
A	JP 55-104761 A (Olympus Optical Co., Ltd.), 11 August 1980 (11.08.1980), page 3, lower left column, lines 6 to 7 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N30/24(2006.01)i, G01N1/00(2006.01)i, G01N35/10(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（I P C））

Int.Cl. G01N30/24, G01N1/00, G01N35/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

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
A	JP 2006-038809 A（株式会社島津製作所）2006.02.09, 【特許請求の範囲】, 図1 （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2008-164498 A（株式会社資生堂）2008.07.17, 【特許請求の範囲】, 図3 （ファミリーなし）	1-6

☒ 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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

河野 隆一朗

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

2 J

3 7 0 8

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
A	W0 2009/041441 A1 (株式会社島津製作所) 2009. 04. 02, 請求の範囲, 図 1 (ファミリーなし)	1-6
A	日本国実用新案登録出願 61-91333 号 (日本国実用新案登録出願公開 62-203459 号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影した マイクロフィルム (サヌキ工業株式会社) 1987. 12. 25, 実用新案登録請求の範囲, 第 1 図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 3129218 U (株式会社島津製作所) 2007. 02. 08, 【実用新案登録 請求の範囲】, 図 1 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2004-317213 A (アロカ株式会社) 2004. 11. 11, 【特許請求の範囲】, 図 4, 図 5 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-036723 A (オリンパス株式会社) 2009. 02. 19, 段落【0031】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 55-104761 A (オリンパス光学工業株式会社) 1980. 08. 11, 第 3 ページ左下欄 6 行目～7 行目 (ファミリーなし)	1-6