

(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
2020年9月17日(17.09.2020)



(10) 国際公開番号

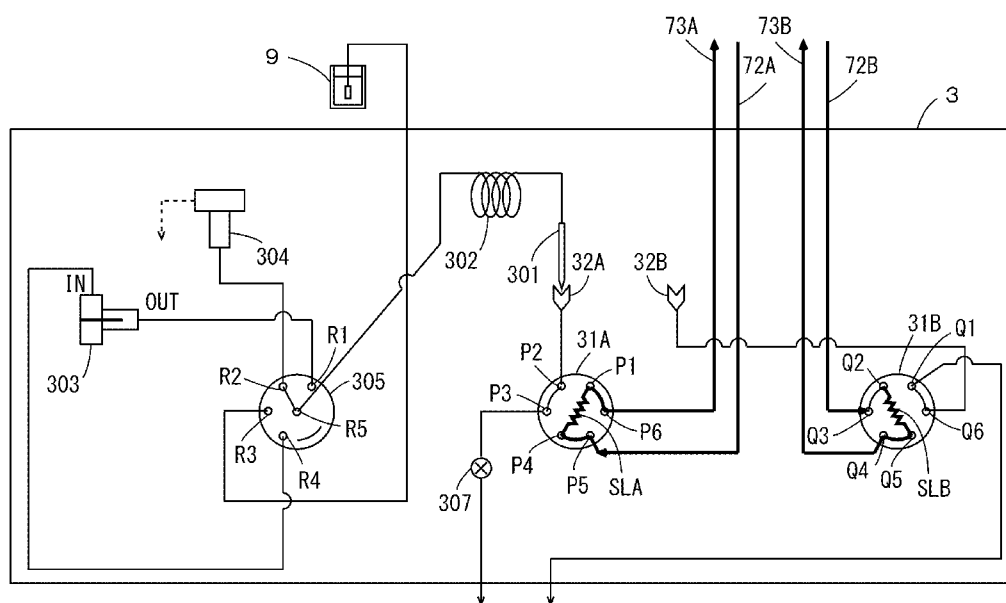
WO 2020/183663 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 30/24 (2006.01) *G01N 30/46* (2006.01)
G01N 30/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/010338
- (22) 国際出願日: 2019年3月13日(13.03.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 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: 藤田 高彬(FUJITA, Takaaki); 〒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: 福島 祥人 (FUKUSHIMA, Yoshito); 〒5640052 大阪府吹田市広芝町4番1号江坂・ミタカビル3階 Osaka (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, 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,

(54) Title: CHROMATOGRAPH AUTOSAMPLER

(54) 発明の名称: クロマトグラフ用オートサンプラ

[図2]



(57) **Abstract:** The present invention provides a chromatograph autosampler comprising: a first injection port that injects a sample into a first analysis passage of a chromatograph; a second injection port that injects a sample into a second analysis passage of the chromatograph; a needle that can move to both the first injection port and the second injection port, and that injects a sample into the first injection port and the second injection port; a first sample loop that holds the sample to be injected into the first analysis passage; a second sample loop that holds the sample to be injected into the second

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, 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))

analysis passage; and a measurement pump that loads a sample into the first sample loop and the second sample loop.

(57) 要約: クロマトグラフ用オートサンプラであって、クロマトグラフの第1の分析流路に試料を注入する第1の注入ポートと、クロマトグラフの第2の分析流路に試料を注入する第2の注入ポートと、第1の注入ポートおよび第2の注入ポートの両方に移動可能であり、第1の注入ポートおよび第2の注入ポートに試料を注入するニードルと、第1の分析流路に注入する試料を貯留する第1のサンプルループと、第2の分析流路に注入する試料を貯留する第2のサンプルループと、第1のサンプルループおよび第2のサンプルループに試料をロードする計量ポンプとを備える。

明 細 書

発明の名称：クロマトグラフ用オートサンプラ

技術分野

[0001] 本発明は、クロマトグラフに用いられるオートサンプラに関する。

背景技術

[0002] 液体クロマトグラフにおいて、分析流路に試料を注入するオートサンプラが用いられる。オートサンプラにおいて、ニードルが試料ビン（またはプレートに形成されたウェル）から試料を吸引し、分析流路に試料を注入する。

[0003] 下記特許文献1には、複数の測定ブロックによりオートサンプラおよび検出器を共用する液体クロマトグラフが開示されている。オートサンプラによって注入された試料が、一のカラム（測定カラム）において測定されている間に、他のカラム（待機カラム）において、平衡化等の処理が行われる。測定カラムにおける測定が終了すると、待機カラムが測定カラムに切り換えられて測定処理が実行される。

[0004] 特許文献1：特開2018-169350号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1に開示された液体クロマトグラフによれば、測定カラムにおいて測定を行っている間に待機カラムの準備を行うことができる。これにより、カラムを切り換えながら、分析処理を継続することができる。しかし、同時に、複数のカラムにおいて分析処理を実行することはできない。

[0006] オートサンプラにより試料を注入する方式には、ループ注入方式および全量注入方式の2種類の方式がある。ループ注入方式および全量注入方式のいずれの方式においても、分析処理中においては、サンプルループが分析流路に接続される。つまり、分析流路に接続することのできるサンプルループは1つだけであるので、液体クロマトグラフが複数のカラムを備えている場合であっても、一度に分析処理を実行できるのは1つのカラムだけである。

[0007] 同一の試料について複数種類の分析処理が必要とされる場合がある。試料の状態が経時変化する場合、同一の試料について複数種類の分析処理を一度に実行するためには、2台の液体クロマトグラフを用いて、平行して同時に分析処理を実行する必要がある。つまり、同一の試料について複数種類の分析処理を一度に実行するためには、オートサンプラも複数準備する必要がある。

[0008] 本発明の目的は、クロマトグラフにおいて複数の分析処理を実行可能なオートサンプラを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の第1の態様は、クロマトグラフの第1の分析流路に試料を注入する第1の注入ポートと、クロマトグラフの第2の分析流路に試料を注入する第2の注入ポートと、第1の注入ポートおよび第2の注入ポートの両方に移動可能であり、第1の注入ポートおよび第2の注入ポートに試料を注入するニードルと、第1の分析流路に注入する試料を貯留する第1のサンプルループと、第2の分析流路に注入する試料を貯留する第2のサンプルループと、第1のサンプルループおよび第2のサンプルループに試料をロードする計量ポンプとを備えるクロマトグラフ用オートサンプラに関する。

発明の効果

[0010] 本発明のクロマトグラフ用オートサンプラを用いることにより、複数の分析処理を実行可能となる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施の形態に係る液体クロマトグラフの全体図である。

[図2]図2は、第1の実施の形態に係るオートサンプラを示す図である。

[図3]図3は、第1の実施の形態に係るオートサンプラの動作を示す図である。

。

[図4]図4は、第1の実施の形態に係るオートサンプラの動作を示す図である。

。

[図5]図5は、第1の実施の形態に係るオートサンプラの動作を示す図である。

。

[図6]図 6 は、第 1 の実施の形態に係るオートサンプラの動作を示す図である

。

[図7]図 7 は、第 2 の実施の形態に係るオートサンプラを示す図である。

[図8]図 8 は、第 2 の実施の形態に係るオートサンプラの動作を示す図である

。

[図9]図 9 は、第 2 の実施の形態に係るオートサンプラの動作を示す図である

。

[図10]図 10 は、第 2 の実施の形態に係るオートサンプラの動作を示す図である。

[図11]図 11 は、第 2 の実施の形態に係るオートサンプラの動作を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] [1] 第 1 の実施の形態

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態に係る液体クロマトグラフの構成について説明する。

[0013] (1) 液体クロマトグラフの全体構成

図 1 は、本実施の形態の液体クロマトグラフ 10 の全体構成図である。液体クロマトグラフ 10 は、2 つの分析流路 10 A、10 B を備える。分析流路 10 A は、溶離液槽 1 A、ポンプ 2 A、オートサンプラ 3、分離カラム 5 A および検出器 6 A を備える。分析流路 10 B は、溶離液槽 1 B、ポンプ 2 B、オートサンプラ 3、分離カラム 5 B および検出器 6 B を備える。分析流路 10 A および分析流路 10 B は、オートサンプラ 3 を共有している。

[0014] 溶離液槽 1 A には、移動相である溶離液 11 A が収容される。溶離液槽 1 B には、移動相である溶離液 11 B が収容される。溶離液槽 1 A には、流路管 71 A の一端が接続される。流路管 71 A の他端はポンプ 2 A に接続される。ポンプ 2 A を駆動することにより、溶離液槽 1 A 内の溶離液 11 A は、流路管 71 A を介してポンプ 2 A の下流の流路管 72 A に送られる。溶離液

槽 1 B には、流路管 7 1 B の一端が接続される。流路管 7 1 B の他端はポンプ 2 B に接続される。ポンプ 2 B を駆動することにより、溶離液槽 1 B 内の溶離液 1 1 B は、流路管 7 1 B を介してポンプ 2 B の下流の流路管 7 2 B に送られる。

[0015] ポンプ 2 A から送り出された溶離液 1 1 A は、流路管 7 2 A を介してオートサンプラ 3 に供給される。ポンプ 2 B から送り出された溶離液 1 1 B は、流路管 7 2 B を介してオートサンプラ 3 に供給される。オートサンプラ 3 は、高圧バルブ 3 1 A および高圧バルブ 3 1 B を備える。高圧バルブ 3 1 A には流路管 7 3 A が接続される。高圧バルブ 3 1 B には流路管 7 3 B が接続される。オートサンプラ 3 の構成については後で詳しく説明する。

[0016] オートサンプラ 3 に供給された溶離液 1 1 A には、高圧バルブ 3 1 A を介して試料が注入される。試料が注入された溶離液 1 1 A は、流路管 7 3 A を介して分離カラム 5 A に流れる。オートサンプラ 3 に供給された溶離液 1 1 B には、高圧バルブ 3 1 B を介して試料が注入される。試料が注入された溶離液 1 1 B は、流路管 7 3 B を介して分離カラム 5 B に流れる。

[0017] 溶離液 1 1 A が分離カラム 5 A 内の固定相を通過する間に、試料の分離が行われる。溶離液 1 1 B が分離カラム 5 B 内の固定相を通過する間に、試料の分離が行われる。分離カラム 5 A から流出した試料が溶解した溶離液 1 1 A は、流路管 7 4 A を介して検出器 6 A に送られる。分離カラム 5 B から流出した試料が溶解した溶離液 1 1 B は、流路管 7 4 B を介して検出器 6 B に送られる。

[0018] 検出器 6 A, 6 B には、それぞれ分離カラム 5 A, 5 B において試料が分離された溶離液 1 1 A, 1 1 B が供給される。検出器 6 A, 6 B としては、例えば、吸光光度検出器、蛍光検出器、電気伝導度検出器、電気化学検出器等が用いられる。

[0019] (2) オートサンプラの構成

次に、図 2 を参照しながら第 1 の実施の形態に係るオートサンプラ 3 の構成について説明する。図 2 に示すように、オートサンプラ 3 は、高圧バルブ

3 1 A、高圧バルブ 3 1 B および低圧バルブ 3 0 5 を備える。オートサンプラ 3 は、また、注入ポート 3 2 A、注入ポート 3 2 B、ニードル 3 0 1、ニードルループ 3 0 2、計量ポンプ 3 0 3、洗浄ポート 3 0 4 およびドレインバルブ 3 0 7 を備える。高圧バルブ 3 1 A は、分析流路 1 0 A に接続される。高圧バルブ 3 1 B は、分析流路 1 0 B に接続される。第 1 の実施の形態のオートサンプラ 3 において、分析流路 1 0 A および分析流路 1 0 B には、いずれもループ注入方式により試料が注入される。

[0020] 高圧バルブ 3 1 A は、6 方 2 ポジション切換バルブである。高圧バルブ 3 1 A は、6 つの周辺ポート P 1 ~ P 6 を備える。ポート P 2 には、注入ポート 3 2 A が接続される。ポート P 3 は、ドレインバルブ 3 0 7 に接続される。ポート P 5 は、流路管 7 2 A に接続される。ポート P 6 は、流路管 7 3 A に接続される。つまり、ポンプ 2 A から送り出された溶離液 1 1 A は、流路管 7 2 A を介してポート P 5 に供給される。ポート P 6 から流出した溶離液 1 1 A は、流路管 7 3 A を介して分離カラム 5 A に供給される。また、ポート P 1 およびポート P 4 の間には、サンプルループ S L A が設けられる。

[0021] 高圧バルブ 3 1 A は、図 2 に示すように、隣り合う周辺ポートを接続する 3 つの接続流路を備える。3 つの接続流路は回転により、第 1 および第 2 のポジションに切り換えられる。高圧バルブ 3 1 A は、第 1 のポジションに切り換えられたとき、ポート P 1 およびポート P 2 が接続され、ポート P 3 およびポート P 4 が接続され、ポート P 5 およびポート P 6 が接続される。高圧バルブ 3 1 A は、第 2 のポジションに切り換えられたとき、ポート P 2 およびポート P 3 が接続され、ポート P 4 およびポート P 5 が接続され、ポート P 6 およびポート P 1 が接続される。

[0022] 高圧バルブ 3 1 B は、6 方 2 ポジション切換バルブである。高圧バルブ 3 1 B は、6 つの周辺ポート Q 1 ~ Q 6 を備える。ポート Q 6 には、注入ポート 3 2 B が接続される。ポート Q 1 は、排液路に接続される。ポート Q 3 は、流路管 7 2 B に接続される。ポート Q 4 は、流路管 7 3 B に接続される。つまり、ポンプ 2 B から送り出された溶離液 1 1 B は、流路管 7 2 B を介し

てポートQ 3に供給される。ポートQ 4から流出した溶離液1 1 Bは、流路管7 3 Bを介して分離カラム5 Bに供給される。また、ポートQ 2およびポートQ 5の間には、サンプルループS L Bが設けられる。

[0023] 高圧バルブ3 1 Bは、図2に示すように、隣り合う周辺ポートを接続する3つの接続流路を備える。3つの接続流路は回転により、第1および第2のポジションに切り換えられる。高圧バルブ3 1 Bは、第1のポジションに切り換えられたとき、ポートQ 1およびポートQ 2が接続され、ポートQ 3およびポートQ 4が接続され、ポートQ 5およびポートQ 6が接続される。高圧バルブ3 1 Bは、第2のポジションに切り換えられたとき、ポートQ 2およびポートQ 3が接続され、ポートQ 4およびポートQ 5が接続され、ポートQ 6およびポートQ 1が接続される。

[0024] 低圧バルブ3 0 5は、6ポジションロータリーバルブである。低圧バルブ3 0 5は、4つの周辺ポートR 1～R 4および共通ポートR 5を備える。ポートR 1には、計量ポンプ3 0 3のO U Tポートが接続される。ポートR 2には、洗浄ポート3 0 4が接続される。ポートR 3には、洗浄液槽9が接続される。洗浄液槽9は、オートサンプラ3の外部に配置される。ポートR 4には、計量ポンプ3 0 3のI Nポートが接続される。ポートR 5には、ニードル3 0 1が接続される。ポートR 5およびニードル3 0 1を接続する流路管にはニードルループ3 0 2が設けられる。

[0025] 低圧バルブ3 0 5は、図2に示すように、隣り合う周辺ポートを接続する1つの接続流路、および、共通ポートR 5と周辺ポートとを接続する1つの接続流路を備える。これら2つの接続流路は図に示す位置関係を保ったまま回転により、第1～第6のポジションに切り換えられる。

[0026] 低圧バルブ3 0 5は、第1のポジションに切り換えられたとき、ポートR 1およびポートR 5が接続される。低圧バルブ3 0 5は、第2のポジションに切り換えられたとき、ポートR 2およびポートR 5が接続される。低圧バルブ3 0 5は、第3のポジションに切り換えられたとき、ポートR 3およびポートR 5が接続される。低圧バルブ3 0 5は、第4のポジションに切り換

えられたとき、ポートR 4およびポートR 5が接続される。低圧バルブ3 0 5は、第5のポジションに切り換えられたとき、ポートR 1およびポートR 2が接続される。低圧バルブ3 0 5は、第6のポジションに切り換えられたとき、ポートR 3およびポートR 4が接続される。

[0027] 洗浄液槽9の洗浄液を洗浄ポート3 0 4に供給するとき、まず、低圧バルブ3 0 5が第6のポジションに切り換えられて、ポートR 3およびポートR 4が接続される。そして、計量ポンプ3 0 3を吸引動作させることにより、洗浄液槽9内の洗浄液が計量ポンプ3 0 3に吸引される。続いて、低圧バルブ3 0 5が第5のポジションに切り換えられて、ポートR 1およびポートR 2が接続される。そして、計量ポンプ3 0 3を吐出動作させることにより、洗浄ポート3 0 4内に洗浄液を供給する。その後、ニードル3 0 1が洗浄ポート3 0 4に挿入されることで、ニードル3 0 1の洗浄が行われる。

[0028] (3) オートサンプラの動作

次に、図3～図6を参照しながら、第1の実施の形態に係るオートサンプラ3の動作について説明する。図3は、オートサンプラ3の動作を示す図であり、試料の吸引動作を示す図である。

[0029] 図3に示すように、高圧バルブ3 1 Aが、第2のポジションに切り換えられ、ポートP 2およびポートP 3が接続され、ポートP 4およびポートP 5が接続され、ポートP 6およびポートP 1が接続される。これにより、流路管7 2 Aは、サンプルループS L Aを介して、流路管7 3 Aに接続される。ポンプ2 Aから送り出された溶離液1 1 Aは、流路管7 2 A、サンプルループS L Aおよび流路管7 3 Aを介して分離カラム5 Aに流れる。この時点ではサンプルループS L A内には試料は貯留されていないため、溶離液1 1 Aだけが分離カラム5 Aに流れる。

[0030] 図3に示すように、高圧バルブ3 1 Bが、第2のポジションに切り換えられ、ポートQ 2およびポートQ 3が接続され、ポートQ 4およびポートQ 5が接続され、ポートQ 6およびポートQ 1が接続される。これにより、流路管7 2 Bは、サンプルループS L Bを介して、流路管7 3 Bに接続される。

ポンプ 2 B から送り出された溶離液 1 1 B は、流路管 7 2 B、サンプルループ S L B および流路管 7 3 B を介して分離カラム 5 B に流れる。この時点ではサンプルループ S L B 内には試料は貯留されていないため、溶離液 1 1 B だけが分離カラム 5 B に流れる。

[0031] 図 3 に示すように、ニードル 3 0 1 が移動し、試料ビン 3 0 8 に挿入される。また、低圧バルブ 3 0 5 が、第 4 のポジションに切り換えられ、ポート R 5 およびポート R 4 が接続される。これにより、ニードル 3 0 1 は、計量ポンプ 3 0 3 の I N ポートに接続される。この状態で、計量ポンプ 3 0 3 が吸引動作を行うことにより、試料ビン 3 0 8 内の試料がニードルループ 3 0 2 内に貯留される。このとき、計量ポンプ 3 0 3 を制御することにより、ニードルループ 3 0 2 内に必要とされる所定量の試料が貯留される。この実施の形態では、分析流路 1 0 A のサンプルループ S L A および分析流路 1 0 B のサンプルループ S L B の両方に供給するための試料がニードルループ 3 0 2 内に貯留される。

[0032] 図 4 は、オートサンプラ 3 の動作を示す図であり、試料の注入動作を示す図である。図 4 に示すように、高圧バルブ 3 1 A が、第 1 のポジションに切り換えられ、ポート P 1 およびポート P 2 が接続され、ポート P 3 およびポート P 4 が接続され、ポート P 5 およびポート P 6 が接続される。これにより、流路管 7 2 A は、ポート P 5、P 6 を介して、流路管 7 3 A に接続される。また、注入ポート 3 2 A は、サンプルループ S L A を介して、ドレインバルブ 3 0 7 に接続される。

[0033] 図 4 に示すように、ニードル 3 0 1 が移動し、注入ポート 3 2 A に挿入される。また、低圧バルブ 3 0 5 が、第 1 のポジションに切り換えられ、ポート R 5 およびポート R 1 が接続される。これにより、ニードル 3 0 1 は、計量ポンプ 3 0 3 の O U T ポートに接続される。この状態で、ドレインバルブ 3 0 7 を開き、計量ポンプ 3 0 3 が吐出動作を行うことにより、ニードルループ 3 0 2 内の試料が注入ポート 3 2 A を介してサンプルループ S L A に貯留される。このとき、計量ポンプ 3 0 3 を制御することにより、ニードルル

ープ302内に貯留されている試料のうち、分析流路10Aに供給する所定量の試料だけがサンプルループSLAに供給される。なお、高圧バルブ31Bは、図3の状態から変化していない。つまり、ポンプ2Bから送り出された溶離液11Bは、流路管72B、サンプルループSLBおよび流路管73Bを介して分離カラム5Bに流れる。

[0034] 図5は、オートサンプラ3の動作を示す図であり、試料の注入動作を示す図である。図5に示すように、高圧バルブ31Bが、第1のポジションに切り換えられ、ポートQ1およびポートQ2が接続され、ポートQ3およびポートQ4が接続され、ポートQ5およびポートQ6が接続される。これにより、流路管72Bは、ポートP3、P4を介して、流路管73Bに接続される。また、注入ポート32Bは、サンプルループSLBを介して、排液路に接続される。

[0035] 図5に示すように、サンプルループSLAに貯留した試料が流れ出ないようにドレインバルブ307を閉じ、ニードル301が移動し、注入ポート32Bに挿入される。低圧バルブ305は、図4の状態と同様に第1のポジションを維持しており、ポートR5およびポートR1が接続される。ニードル301は、図4の状態から引き続き、計量ポンプ303のOUTポートに接続される。この状態で、計量ポンプ303が吐出動作を行うことにより、ニードルループ302内の試料が注入ポート32Bを介してサンプルループSLBに貯留される。

[0036] なお、高圧バルブ31Aは、図4の状態から変化していない。つまり、ポンプ2Aから送り出された溶離液11Aは、流路管72A、ポートP5、P6、流路管73Aを介して分離カラム5Aに流れる。ドレインバルブ307は閉じられており、サンプルループSLA内には試料が貯留された状態で維持される。

[0037] また、サンプルループSLBの一方端はポートQ1を介して排液路に接続されているが、サンプルループSLBの他方端はポートQ6を介して計量ポンプ303に接続され、低圧バルブ305のポートR4により封止されてい

る。したがって、サンプルループS L B内にも試料が貯留された状態で維持される。

[0038] 以上の動作により、サンプルループS L AおよびサンプルループS L Bの両方に試料が貯留された状態となる。また、ポンプ2 Aから送り出された溶離液1 1 Aは、流路管7 2 A、ポートP 5、P 6、流路管7 3 Aを介して分離カラム5 Aに流れ、ポンプ2 Bから送り出された溶離液1 1 Bは、流路管7 2 B、ポートQ 3、Q 4、流路管7 3 Bを介して分離カラム5 Bに流れる状態となっている。

[0039] 図6は、オートサンプラ3の動作を示す図であり、分析処理の動作を示す図である。図6に示すように、高圧バルブ3 1 Aが、第2のポジションに切り換えられ、ポートP 2およびポートP 3が接続され、ポートP 4およびポートP 5が接続され、ポートP 6およびポートP 1が接続される。高圧バルブ3 1 Bが、第2のポジションに切り換えられ、ポートQ 2およびポートQ 3が接続され、ポートQ 4およびポートQ 5が接続され、ポートQ 6およびポートQ 1が接続される。

[0040] これにより、流路管7 2 Aは、サンプルループS L Aを介して、流路管7 3 Aに接続される。また、流路管7 2 Bは、サンプルループS L Bを介して、流路管7 3 Bに接続される。流路管7 2 Aを介して供給される溶離液1 1 AにサンプルループS L A内の試料が混合される。試料が混合された溶離液1 1 Aは、流路管7 3 Aを介して分離カラム5 Aに供給される。また、流路管7 2 Bを介して供給される溶離液1 1 BにサンプルループS L B内の試料が混合される。試料が混合された溶離液1 1 Bは、流路管7 3 Bを介して分離カラム5 Bに供給される。分離カラム5 A、5 Bにおいて分離された試料は、それぞれ検出器6 A、6 Bにおいて検出される。

[0041] このように第1の実施の形態の液体クロマトグラフ1 0によれば、サンプルループS L Aが接続される分析流路1 0 AおよびサンプルループS L Bが接続される分析流路1 0 Bの両方の分析流路において、同期して分析処理が実行される。つまり、図6で示したように、高圧バルブ3 1 Aおよび高圧バ

ルブ 3 1 B が、いずれも第 2 のポジションに切り換えられることにより、サンプルループ S L A が分析流路 1 0 A に接続され、サンプルループ S L B が分析流路 1 0 B に接続される。高圧バルブ 3 1 A および高圧バルブ 3 1 B を第 2 のポジションに切り換えるタイミングを同期させることによって、分析流路 1 0 A および分析流路 1 0 B において実行される分析処理を同期させることができる。高圧バルブ 3 1 A および高圧バルブ 3 1 B を同時に第 2 のポジションに切り換えることにより、分析流路 1 0 A および分析流路 1 0 B において分析処理を同時に開始させることができる。

[0042] 第 1 の実施の形態の液体クロマトグラフ 1 0 を用いることにより、同じ試料に対して、同期して複数種類の分析処理を実行することができる。例えば状態が経時変化するような試料であっても、複数種類の分析処理を同じ条件で実行することができる。

[0043] [2] 第 2 の実施の形態

次に、本発明の第 2 の実施の形態について説明する。第 2 の実施の形態においても、液体クロマトグラフ 1 0 の全体構成は、図 1 に示した構成と同様である。第 2 の実施の形態においては、液体クロマトグラフ 1 0 のうち、オートサンプラ 3 の構成のみが異なる。

[0044] (1) オートサンプラの構成

次に、図 7 を参照しながら第 2 の実施の形態に係るオートサンプラ 3 の構成について説明する。図 7 に示すように、オートサンプラ 3 は、高圧バルブ 3 1 A、高圧バルブ 3 1 B および低圧バルブ 3 0 5 を備える。オートサンプラ 3 は、また、注入ポート 3 2 A、注入ポート 3 2 B、ニードル 3 0 1、サンプルループ S L C、計量ポンプ 3 0 3、洗浄ポート 3 0 4、ドレインバルブ 3 0 7 およびドレインバルブ 3 0 9 を備える。高圧バルブ 3 1 A は、分析流路 1 0 A に接続される。高圧バルブ 3 1 B は、分析流路 1 0 B に接続される。第 2 の実施の形態のオートサンプラ 3 において、分析流路 1 0 A には全量注入方式により試料が注入される。分析流路 1 0 B にはループ注入方式により試料が注入される。

- [0045] 高圧バルブ 3 1 A は、6 方 2 ポジション切換バルブである。高圧バルブ 3 1 A は、6 つの周辺ポート P 1 ～P 6 を備える。ポート P 1 は、ドレインバルブ 3 0 7 に接続される。ポート P 2 は、注入ポート 3 2 A に接続される。ポート P 3 は、流路管 7 3 A に接続される。ポート P 4 は、流路管 7 2 A に接続される。ポート P 5 は、ニードル 3 0 1 に接続される。ポート P 6 は、低圧バルブ 3 0 5 の共通ポート R 5 に接続される。第 1 の実施の形態の高圧バルブ 3 1 A と異なり、第 2 の実施の形態の高圧バルブ 3 1 A においては、ポート P 1 およびポート P 4 の間には、サンプルループ S L A が設けられていない。第 2 の実施の形態においては、ニードル 3 0 1 およびポート P 5 の間にサンプルループ S L C が配置される。
- [0046] 高圧バルブ 3 1 A は、第 1 のポジションに切り換えられたとき、ポート P 1 およびポート P 2 が接続され、ポート P 3 およびポート P 4 が接続され、ポート P 5 およびポート P 6 が接続される。高圧バルブ 3 1 A は、第 2 のポジションに切り換えられたとき、ポート P 2 およびポート P 3 が接続され、ポート P 4 およびポート P 5 が接続され、ポート P 6 およびポート P 1 が接続される。
- [0047] 高圧バルブ 3 1 B は、6 方 2 ポジション切換バルブである。高圧バルブ 3 1 B は、6 つの周辺ポート Q 1 ～Q 6 を備える。ポート Q 1 は、ドレインバルブ 3 0 9 に接続される。ポート Q 3 は、流路管 7 2 B に接続される。ポート Q 4 は、流路管 7 3 B に接続される。ポート Q 6 は、注入ポート 3 2 B に接続される。第 1 の実施の形態の高圧バルブ 3 1 B と同様、ポート Q 2 およびポート Q 5 の間には、サンプルループ S L B が設けられる。
- [0048] 高圧バルブ 3 1 B は、第 1 のポジションに切り換えられたとき、ポート Q 1 およびポート Q 2 が接続され、ポート Q 3 およびポート Q 4 が接続され、ポート Q 5 およびポート Q 6 が接続される。高圧バルブ 3 1 B は、第 2 のポジションに切り換えられたとき、ポート Q 2 およびポート Q 3 が接続され、ポート Q 4 およびポート Q 5 が接続され、ポート Q 6 およびポート Q 1 が接続される。

[0049] 第2の実施の形態における低圧バルブ305は、第1の実施の形態と同様である。計量ポンプ303を動作させて、洗浄液槽9から洗浄液を吸引する処理、洗浄ポート304に洗浄液を供給する処理も第1の実施の形態と同様である。

[0050] (2) オートサンプラの動作

次に、図8～図11を参照しながら、第2の実施の形態に係るオートサンプラ3の動作について説明する。図8は、オートサンプラ3の動作を示す図であり、試料の吸引動作を示す図である。

[0051] 図8に示すように、高圧バルブ31Aが、第1のポジションに切り換えられ、ポートP1およびポートP2が接続され、ポートP3およびポートP4が接続され、ポートP5およびポートP6が接続される。また、低圧バルブ305が、第4のポジションに切り換えられ、ポートR5およびポートR4が接続される。これにより、ニードル301は、高圧バルブ31AのポートP5、P6および低圧バルブ305のポートR5、R4を介して、計量ポンプ303に接続される。流路管72Aは、ポートP4、P3を介して流路管73Aに接続される。ポンプ2Aから送り出された溶離液11Aは、流路管72A、ポートP4、P3および流路管73Aを介して分離カラム5Aに流れる。

[0052] 図8に示すように、高圧バルブ31Bは、第2のポジションを維持しており、ポートQ2およびポートQ3が接続され、ポートQ4およびポートQ5が接続され、ポートQ6およびポートQ1が接続される。これにより、流路管72Bは、サンプルループSLBを介して、流路管73Bに接続される。ポンプ2Bから送り出された溶離液11Bは、流路管72B、サンプルループSLBおよび流路管73Bを介して分離カラム5Bに流れる。この時点ではサンプルループSLB内には試料は貯留されていないため、溶離液11Bだけが分離カラム5Bに流れる。

[0053] 図8に示すように、ニードル301が移動し、試料ビン308に挿入される。この状態で、計量ポンプ303が吸引動作を行うことにより、試料ビン

308内の試料がサンプルループSLC内に貯留される。このとき、計量ポンプ303を制御することにより、サンプルループSLC内に必要とされる所定量の試料が貯留される。この実施の形態では、分析流路10AのサンプルループSLCおよび分析流路10BのサンプルループSLBの両方に供給するための試料がサンプルループSLC内に貯留される。

[0054] 図9は、オートサンプラ3の動作を示す図であり、試料の注入動作を示す図である。図9に示すように、高圧バルブ31Bが、第1のポジションに切り換えられ、ポートQ1およびポートQ2が接続され、ポートQ3およびポートQ4が接続され、ポートQ5およびポートQ6が接続される。これにより、流路管72Bは、ポートQ3、Q4を介して、流路管73Bに接続される。また、注入ポート32Bは、サンプルループSLBを介して、ドレインバルブ309に接続される。

[0055] 図9に示すように、ニードル301が移動し、注入ポート32Bに挿入される。また、低圧バルブ305が、第1のポジションに切り換えられ、ポートR5およびポートR1が接続される。これにより、ニードル301は、計量ポンプ303のOUTポートに接続される。この状態で、計量ポンプ303が吐出動作を行うことにより、サンプルループSLC内の試料が注入ポート32Bを介してサンプルループSLBに貯留される。このとき、計量ポンプ303を制御することにより、サンプルループSLC内に貯留されている試料のうち、分析流路10Bに供給する所定量の試料だけがサンプルループSLBに供給される。ドレインバルブ309は閉じられているため、サンプルループSLB内に試料が貯留された状態で維持される。なお、高圧バルブ31Aは、図8の状態から変化していない。つまり、ポンプ2Aから送り出された溶離液11Aは、流路管72A、ポートP4、P3および流路管73Aを介して分離カラム5Aに流れる。

[0056] 図10は、オートサンプラ3の動作を示す図であり、試料の注入動作を示す図である。図10に示すように、高圧バルブ31Aおよび高圧バルブ31Bは、図9の状態と同じ第1のポジションを維持している。低圧バルブ30

5は、図9の状態と同じ第1のポジションを維持している。

[0057] 図10に示すように、ニードル301が移動し、注入ポート32Aに挿入される。ニードル301は、図9の状態から引き続き、計量ポンプ303のOUTポートに接続される。この状態で、ドレインバルブ307は閉じられているため、サンプルループSLC内の試料は、サンプルループSLC内に貯留された状態で維持される。なおポンプ2Aから送り出された溶離液11Aは、流路管72A、ポートP4、P3、流路管73Aを介して分離カラム5Aに流れる。

[0058] 以上の動作により、サンプルループSLCおよびサンプルループSLBの両方に試料が貯留された状態となる。また、ポンプ2Aから送り出された溶離液11Aは、流路管72A、ポートP4、P3、流路管73Aを介して分離カラム5Aに流れ、ポンプ2Bから送り出された溶離液11Bは、流路管72B、ポートQ3、Q4、流路管73Bを介して分離カラム5Bに流れる状態となっている。

[0059] 図11は、オートサンプラの動作を示す図であり、分析処理の動作を示す図である。図11に示すように、高圧バルブ31Aが、第2のポジションに切り換えられ、ポートP2およびポートP3が接続され、ポートP4およびポートP5が接続され、ポートP6およびポートP1が接続される。高圧バルブ31Bが、第2のポジションに切り換えられ、ポートQ2およびポートQ3が接続され、ポートQ4およびポートQ5が接続され、ポートQ6およびポートQ1が接続される。

[0060] これにより、流路管72Aは、サンプルループSLCを介して、流路管73Aに接続される。また、流路管72Bは、サンプルループSLBを介して、流路管73Bに接続される。流路管72Aを介して供給される溶離液11AにサンプルループSLC内の試料が混合される。試料が混合された溶離液11Aは、流路管73Aを介して分離カラム5Aに供給される。また、流路管72Bを介して供給される溶離液11BにサンプルループSLB内の試料が混合される。試料が混合された溶離液11Bは、流路管73Bを介して分

離カラム 5 B に供給される。分離カラム 5 A, 5 B において分離された試料は、それぞれ検出器 6 A, 6 B において検出される。

[0061] このように第 2 の実施の形態の液体クロマトグラフ 10 によれば、サンプルループ S L C が接続される分析流路 10 A およびサンプルループ S L B が接続される分析流路 10 B の両方の分析流路において、同期して分析処理が実行される。つまり、図 11 で示したように、高圧バルブ 31 A および高圧バルブ 31 B が、いずれも第 2 のポジションに切り換えられることにより、サンプルループ S L C が分析流路 10 A に接続され、サンプルループ S L B が分析流路 10 B に接続される。高圧バルブ 31 A および高圧バルブ 31 B を第 2 のポジションに切り換えるタイミングを同期させることによって、分析流路 10 A および分析流路 10 B において実行される分析処理を同期させることができる。高圧バルブ 31 A および高圧バルブ 31 B を同時に第 2 のポジションに切り換えることにより、分析流路 10 A および分析流路 10 B において分析処理を同時に開始させることができる。

[0062] [3] 請求項の各構成要素と実施の形態の各要素との対応

以下、請求項の各構成要素と実施の形態の各要素との対応の例について説明するが、本発明は下記の例に限定されない。上記の実施の形態では、液体クロマトグラフ 10 がクロマトグラフの例である。また、上記の実施の形態では、注入ポート 32 A が第 1 の注入ポートの例であり、注入ポート 32 B が第 2 の注入ポートの例である。また、上記の実施の形態において、サンプルループ S L A または S L C が第 1 のサンプルループの例であり、サンプルループ S L B が第 2 のサンプルループの例である。また、上記の実施の形態において、高圧バルブ 31 A が第 1 のバルブの例であり、高圧バルブ 31 B が第 2 のバルブの例である。

[0063] 請求項の各構成要素として、請求項に記載されている構成または機能を有する種々の要素を用いることもできる。

[0064] [4] 他の実施の形態

第 1 の実施の形態においては、分析流路 10 A および分析流路 10 B に供

給する試料を、計量ポンプ303の1回の動作でニードルループ302に貯留するようにした。そして、ニードルループ302に貯留された試料を、サンプルループSLAおよびサンプルループSLBに分けて供給するようにした。他の動作例としては、計量ポンプ303による動作を2回行うようにしてもよい。まず、1回目の計量ポンプ303の動作でニードルループ302に試料を貯留し、貯留した試料をサンプルループSLAに供給する。続いて、2回目の計量ポンプ303の動作でニードルループ302に試料を貯留し、貯留した試料をサンプルループSLBに貯留してもよい。

[0065] 第2の実施の形態においては、分析流路10Aおよび分析流路10Bに供給する試料を、計量ポンプ303の1回の動作でサンプルループSLCに貯留するようにした。そして、サンプルループSLCに貯留された試料の一部を、サンプルループSLBに供給するようにした。他の動作例としては、計量ポンプ303による動作を2回行うようにしてもよい。まず、1回目の計量ポンプ303の動作でサンプルループSLCに試料を貯留し、貯留した試料をサンプルループSLBに供給する。続いて、2回目の計量ポンプ303の動作でサンプルループSLCに試料を貯留してもよい。

[0066] 第1の実施の形態においては、サンプルループSLAに試料を貯留した後、サンプルループSLBに試料を貯留するようにした。この動作は逆でもよい。サンプルループSLBに試料を貯留した後、サンプルループSLAに試料を貯留するようにしてもよい。

[0067] 上記実施の形態においては、高圧バルブ31Bは、オートサンプラ3のユニット内に配置した。高圧バルブ31Bを、オートサンプラ3のユニットの外部に配置してもよい。

[0068] なお、本発明の具体的な構成は、前述の実施の形態に限られるものではなく、発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更および修正が可能である。

[0069] [5] 態様

上述した複数の例示的な実施の形態は、以下の態様の具体例であることが当業者により理解される。

- [0070] (第1項) 一態様に係るクロマトグラフ用オートサンプラは、
クロマトグラフの第1の分析流路に試料を注入する第1の注入ポートと、
前記クロマトグラフの第2の分析流路に試料を注入する第2の注入ポートと、
と、
前記第1の注入ポートおよび前記第2の注入ポートの両方に移動可能であり、前記第1の注入ポートおよび前記第2の注入ポートに試料を注入するニードルと、
前記第1の分析流路に注入する試料を貯留する第1のサンプルループと、
前記第2の分析流路に注入する試料を貯留する第2のサンプルループと、
前記第1のサンプルループおよび前記第2のサンプルループに試料をロードする計量ポンプと、
を備える。
- [0071] 第1項のクロマトグラフ用オートサンプラによれば、複数の分析処理を実行可能となる。
- [0072] (第2項) 第1項に記載のクロマトグラフ用オートサンプラにおいて、
前記第1の注入ポートと前記第1の分析流路との接続を切り換える第1のバルブと、
前記第2の注入ポートと前記第2の分析流路との接続を切り換える第2のバルブと、
をさらに備え、
前記第1のバルブは、ループ注入方式または全量注入方式のいずれかで動作し、
前記第2のバルブは、ループ注入方式で動作してもよい。
- [0073] 第1のバルブおよび第2のバルブが両方ともループ注入方式で操作する場合、および、一方のバルブがループ注入方式であり、他方のバルブが全量注入方式である場合、複数の分析処理を実行可能である。
- [0074] (第3項) 第2項に記載のクロマトグラフ用オートサンプラにおいて、
前記第1のサンプルループおよび前記第2のサンプルループに試料が貯留

された後、前記第1のバルブおよび前記第2のバルブが同期して動作することにより、前記第1の分析流路および前記第2の分析流路における分析処理が同期して実行されてもよい。

[0075] 複数の分析処理を同期して実行させることができる。1つの試料に対して同期して複数の分析処理を実行することができるので、状態が経時変化する試料であっても複数種類の分析処理を同じ条件で実行することができる。

[0076] (第4項) 第2項に記載のクロマトグラフ用オートサンプラにおいて、前記第1のバルブが全量注入方式で動作する場合、前記ニードルが前記第2の注入ポートに配置されることにより、前記第2のサンプルループに試料を貯留した後、前記第1のサンプルループに試料が貯留された状態で前記ニードルが前記第1の注入ポートに配置されてもよい。

[0077] 全量注入方式の場合には、先にループ注入方式で動作するサンプルループに試料を貯留させることで、複数の分析処理が実行可能となる。

[0078] (第5項) 第2項に記載のクロマトグラフ用オートサンプラにおいて、前記第1のバルブがループ注入方式で動作する場合、前記第1のバルブが第1のポジションに切り換えられるとともに、前記ニードルが前記第1の注入ポートに配置されることにより、前記第1のサンプルループが前記計量ポンプと接続され、前記計量ポンプが動作することにより、前記第1の注入ポートを介して前記第1のサンプルループに試料が貯留され、

前記第2のバルブが第1のポジションに切り換えられるとともに、前記ニードルが前記第2の注入ポートに配置されることにより、前記第2のサンプルループが前記計量ポンプと接続され、前記計量ポンプが動作することにより、前記第2の注入ポートを介して前記第2のサンプルループに試料が貯留され、

前記第1のバルブが第2のポジションに切り換えられることにより、前記第1のサンプルループが前記第1の分析流路に接続され、これにより、前記第1のサンプルループに貯留された試料が前記第1の分析流路に供給され、

前記第2のバルブが第2のポジションに切り換えられることにより、前記第2のサンプルループが前記第2の分析流路に接続され、これにより、前記第2のサンプルループに貯留された試料が前記第2の分析流路に供給されてもよい。

[0079] 第1のバルブおよび第2のバルブを切り換えることにより、複数の分析処理が実行可能となる。

[0080] (第6項) 第2項に記載のクロマトグラフ用オートサンプラにおいて、前記第1のバルブが全量注入方式で動作する場合、

前記第1のサンプルループに試料が貯留された状態で、前記第2のバルブが第1のポジションに切り換えられるとともに、前記ニードルが前記第2の注入ポートに配置されることにより、前記第2のサンプルループが前記第1のサンプルループおよび前記計量ポンプと接続され、前記計量ポンプが動作することにより、前記第1のサンプルループ内の試料が前記第2の注入ポートを介して前記第2のサンプルループに試料が貯留され、続いて、前記第1のバルブが第1のポジションに切り換えられるとともに、前記ニードルが前記第1の注入ポートに配置され、

前記第2のバルブが第2のポジションに切り換えられることにより、前記第2のサンプルループが前記第2の分析流路に接続され、これにより、前記第2のサンプルループに貯留された試料が前記第2の分析流路に供給され、

前記第1のバルブが第2のポジションに切り換えられることにより、前記第1のサンプルループが前記第1の分析流路に接続され、これにより、前記第1のサンプルループに貯留された試料が前記第1の分析流路に供給されてもよい。

[0081] 第1のバルブおよび第2のバルブを切り換えることにより、複数の分析処理が実行可能となる。

請求の範囲

- [請求項1] クロマトグラフの第1の分析流路に試料を注入する第1の注入ポートと、
- 前記クロマトグラフの第2の分析流路に試料を注入する第2の注入ポートと、
- 前記第1の注入ポートおよび前記第2の注入ポートの両方に移動可能であり、前記第1の注入ポートおよび前記第2の注入ポートに試料を注入するニードルと、
- 前記第1の分析流路に注入する試料を貯留する第1のサンプルループと、
- 前記第2の分析流路に注入する試料を貯留する第2のサンプルループと、
- 前記第1のサンプルループおよび前記第2のサンプルループに試料をロードする計量ポンプと、
- を備えるクロマトグラフ用オートサンプラ。
- [請求項2] 前記第1の注入ポートと前記第1の分析流路との接続を切り換える第1のバルブと、
- 前記第2の注入ポートと前記第2の分析流路との接続を切り換える第2のバルブと、
- をさらに備え、
- 前記第1のバルブは、ループ注入方式または全量注入方式のいずれかで動作し、
- 前記第2のバルブは、ループ注入方式で動作する、請求項1に記載のクロマトグラフ用オートサンプラ。
- [請求項3] 前記第1のサンプルループおよび前記第2のサンプルループに試料が貯留された後、前記第1のバルブおよび前記第2のバルブが同期して動作することにより、前記第1の分析流路および前記第2の分析流路における分析処理が同期して実行される、請求項2に記載のクロマ

トグラフ用オートサンプラ。

[請求項4] 前記第1のバルブが全量注入方式で動作する場合、前記ニードルが前記第2の注入ポートに配置されることにより、前記第2のサンプルループに試料を貯留した後、前記第1のサンプルループに試料が貯留された状態で前記ニードルが前記第1の注入ポートに配置される、請求項2に記載のクロマトグラフ用オートサンプラ。

[請求項5] 前記第1のバルブがループ注入方式で動作する場合、
前記第1のバルブが第1のポジションに切り換えられるとともに、前記ニードルが前記第1の注入ポートに配置されることにより、前記第1のサンプルループが前記計量ポンプと接続され、前記計量ポンプが動作することにより、前記第1の注入ポートを介して前記第1のサンプルループに試料が貯留され、

前記第2のバルブが第1のポジションに切り換えられるとともに、前記ニードルが前記第2の注入ポートに配置されることにより、前記第2のサンプルループが前記計量ポンプと接続され、前記計量ポンプが動作することにより、前記第2の注入ポートを介して前記第2のサンプルループに試料が貯留され、

前記第1のバルブが第2のポジションに切り換えられることにより、前記第1のサンプルループが前記第1の分析流路に接続され、これにより、前記第1のサンプルループに貯留された試料が前記第1の分析流路に供給され、

前記第2のバルブが第2のポジションに切り換えられることにより、前記第2のサンプルループが前記第2の分析流路に接続され、これにより、前記第2のサンプルループに貯留された試料が前記第2の分析流路に供給される、請求項2に記載のクロマトグラフ用オートサンプラ。

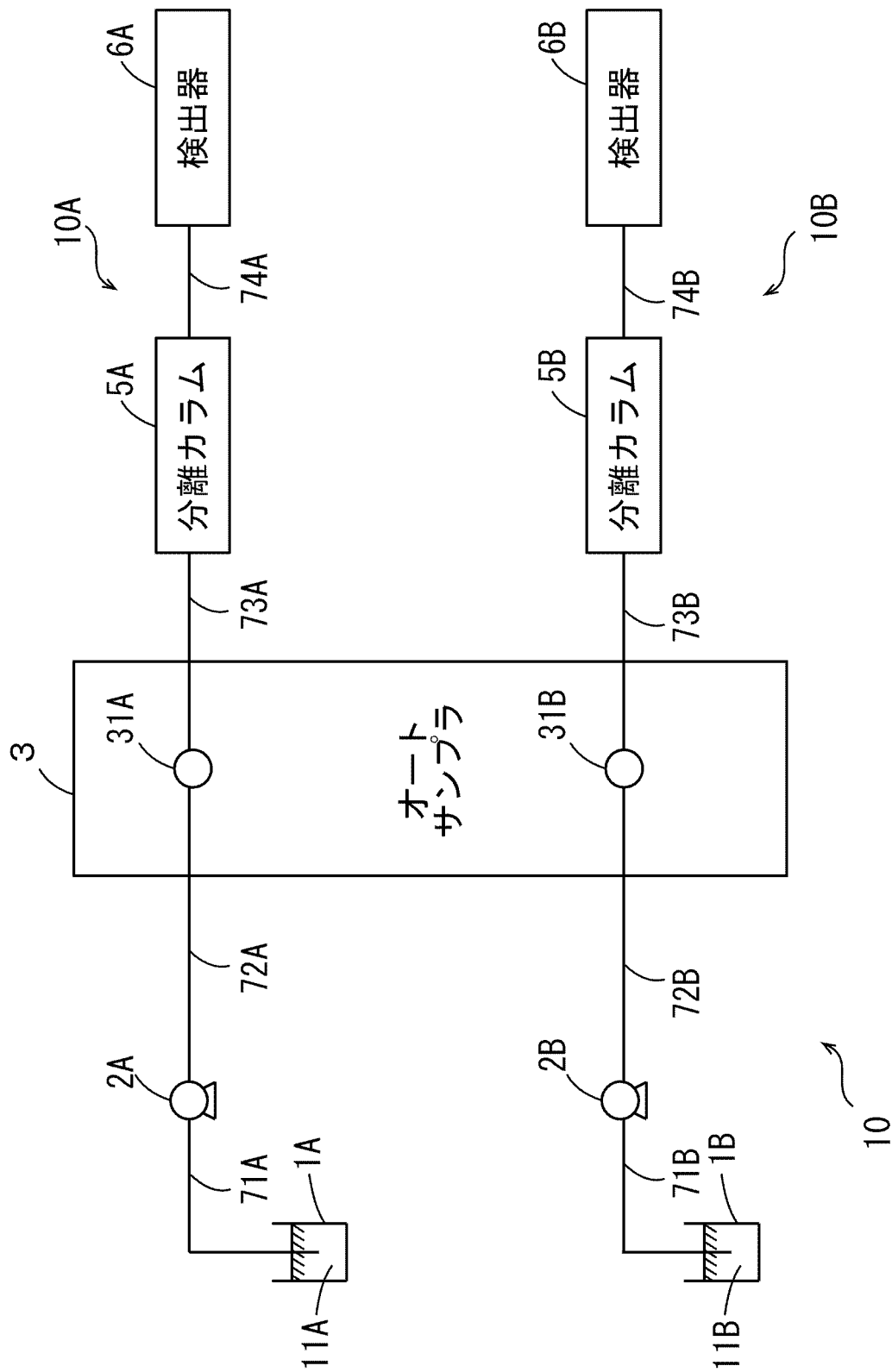
[請求項6] 前記第1のバルブが全量注入方式で動作する場合、
前記第1のサンプルループに試料が貯留された状態で、前記第2の

バルブが第1のポジションに切り換えられるとともに、前記ニードルが前記第2の注入ポートに配置されることにより、前記第2のサンプルループが前記第1のサンプルループおよび前記計量ポンプと接続され、前記計量ポンプが動作することにより、前記第1のサンプルループ内の試料が前記第2の注入ポートを介して前記第2のサンプルループに試料が貯留され、続いて、前記第1のバルブが第1のポジションに切り換えられるとともに、前記ニードルが前記第1の注入ポートに配置され、

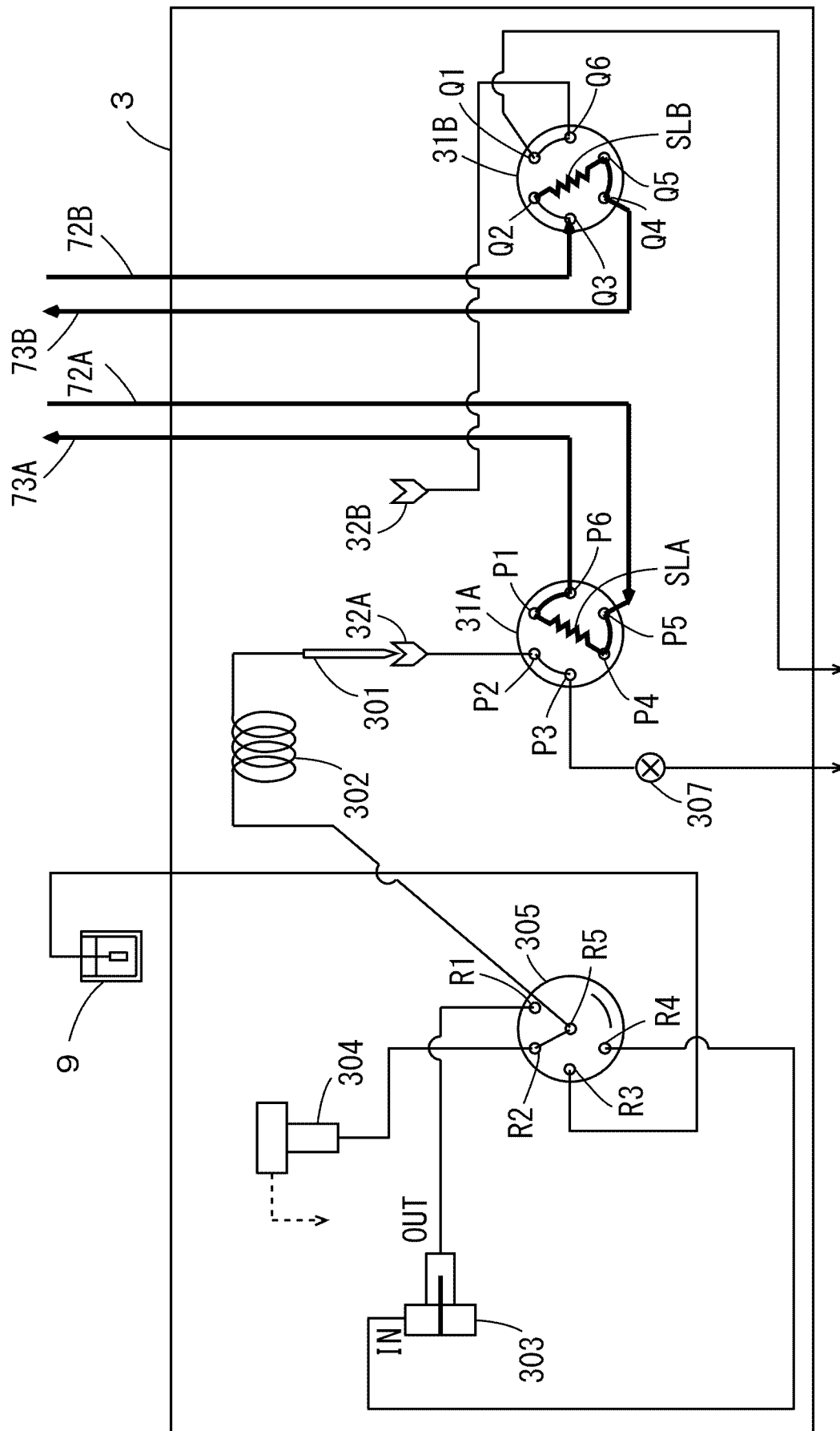
前記第2のバルブが第2のポジションに切り換えられることにより、前記第2のサンプルループが前記第2の分析流路に接続され、これにより、前記第2のサンプルループに貯留された試料が前記第2の分析流路に供給され、

前記第1のバルブが第2のポジションに切り換えられることにより、前記第1のサンプルループが前記第1の分析流路に接続され、これにより、前記第1のサンプルループに貯留された試料が前記第1の分析流路に供給される、請求項2に記載のクロマトグラフ用オートサンプリング。

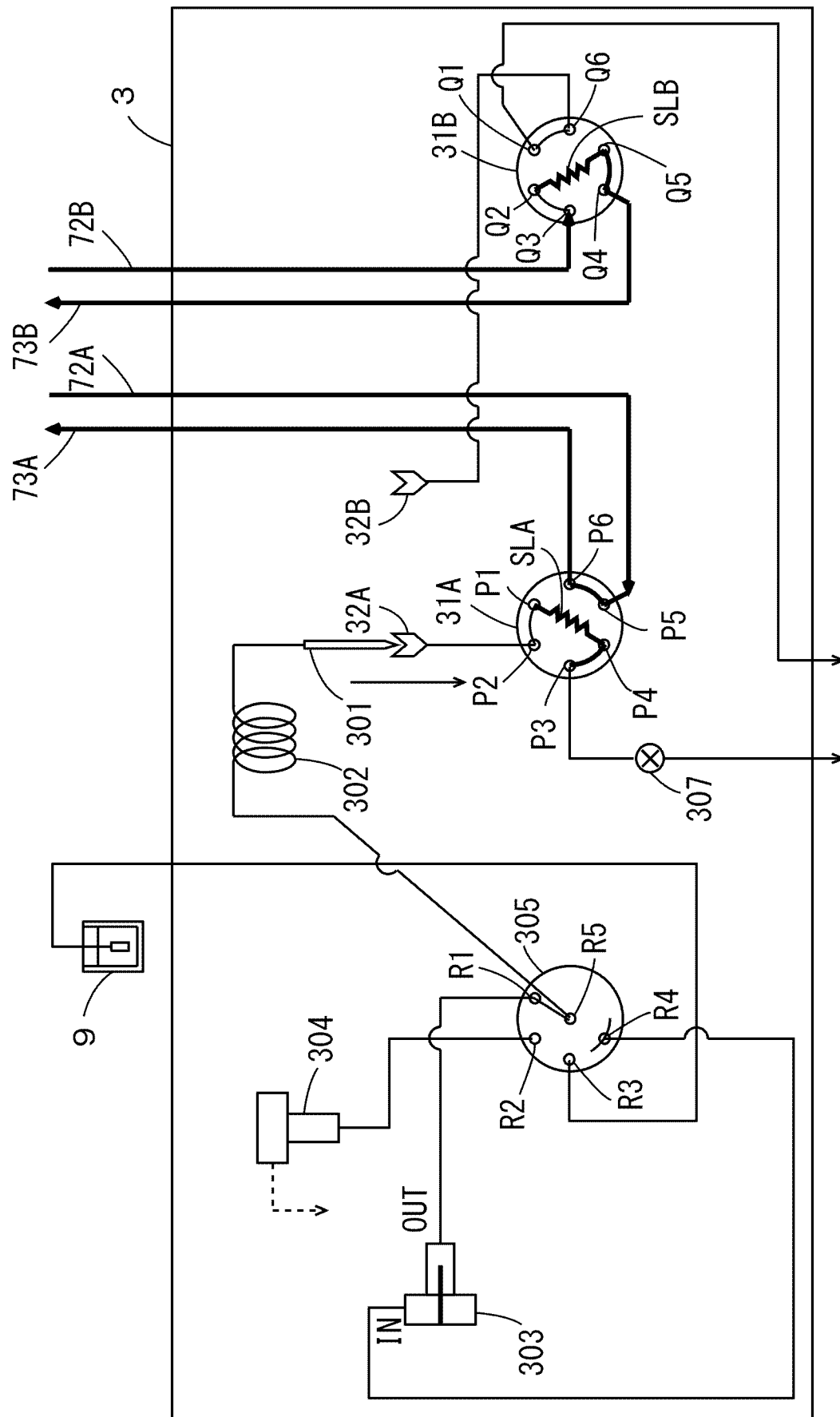
[図1]



[図2]

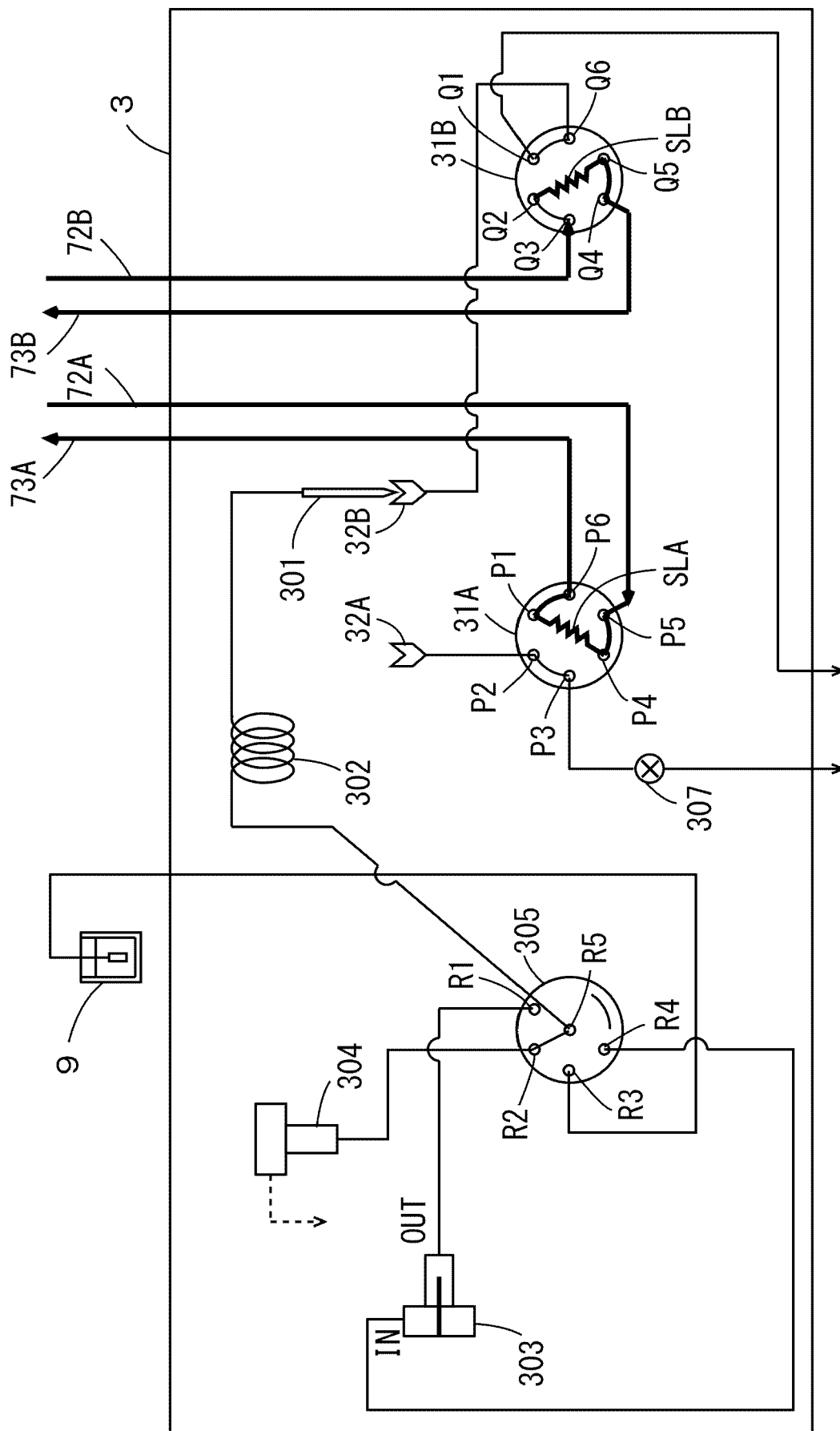


[図4]

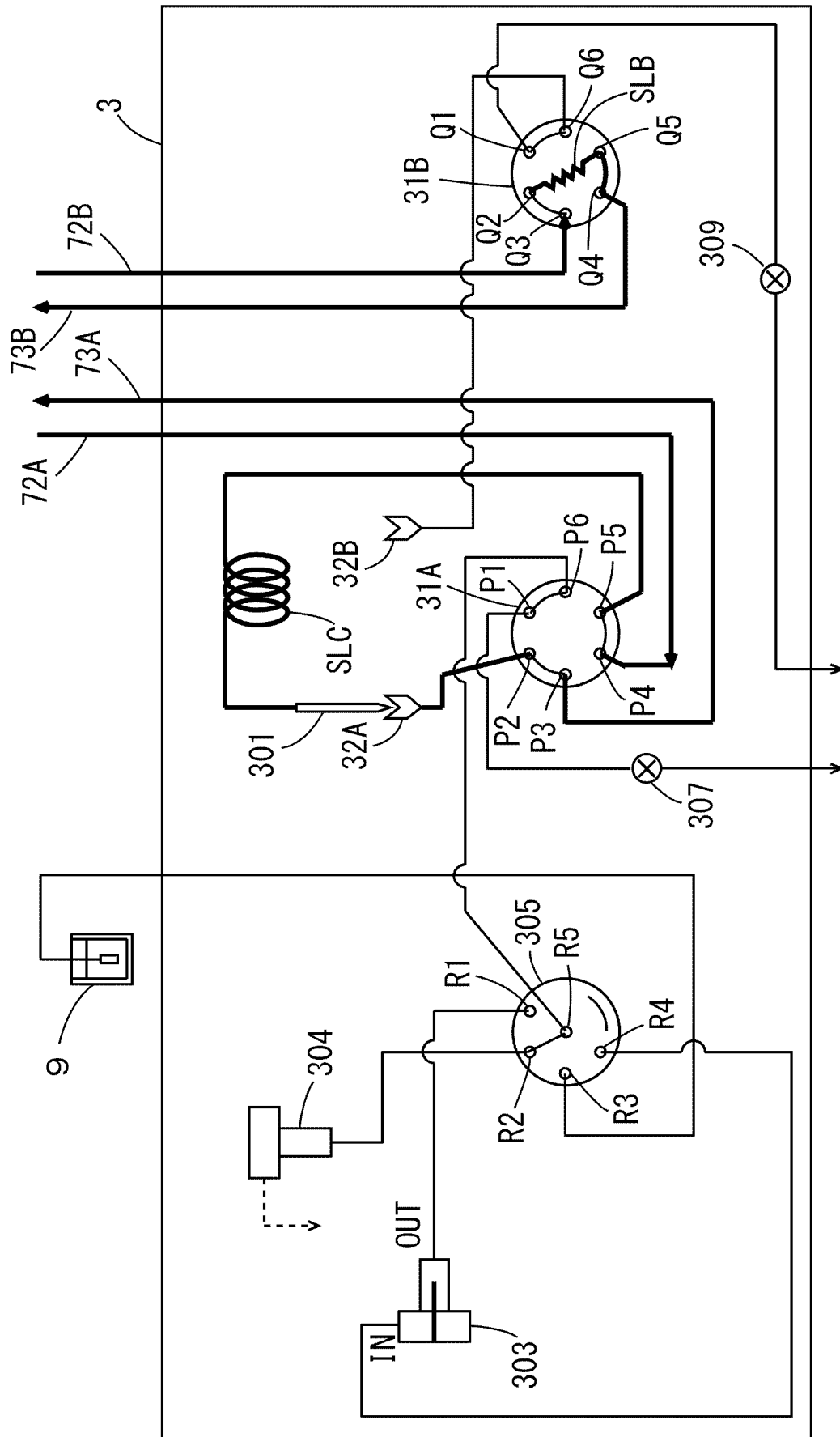


[illegible]

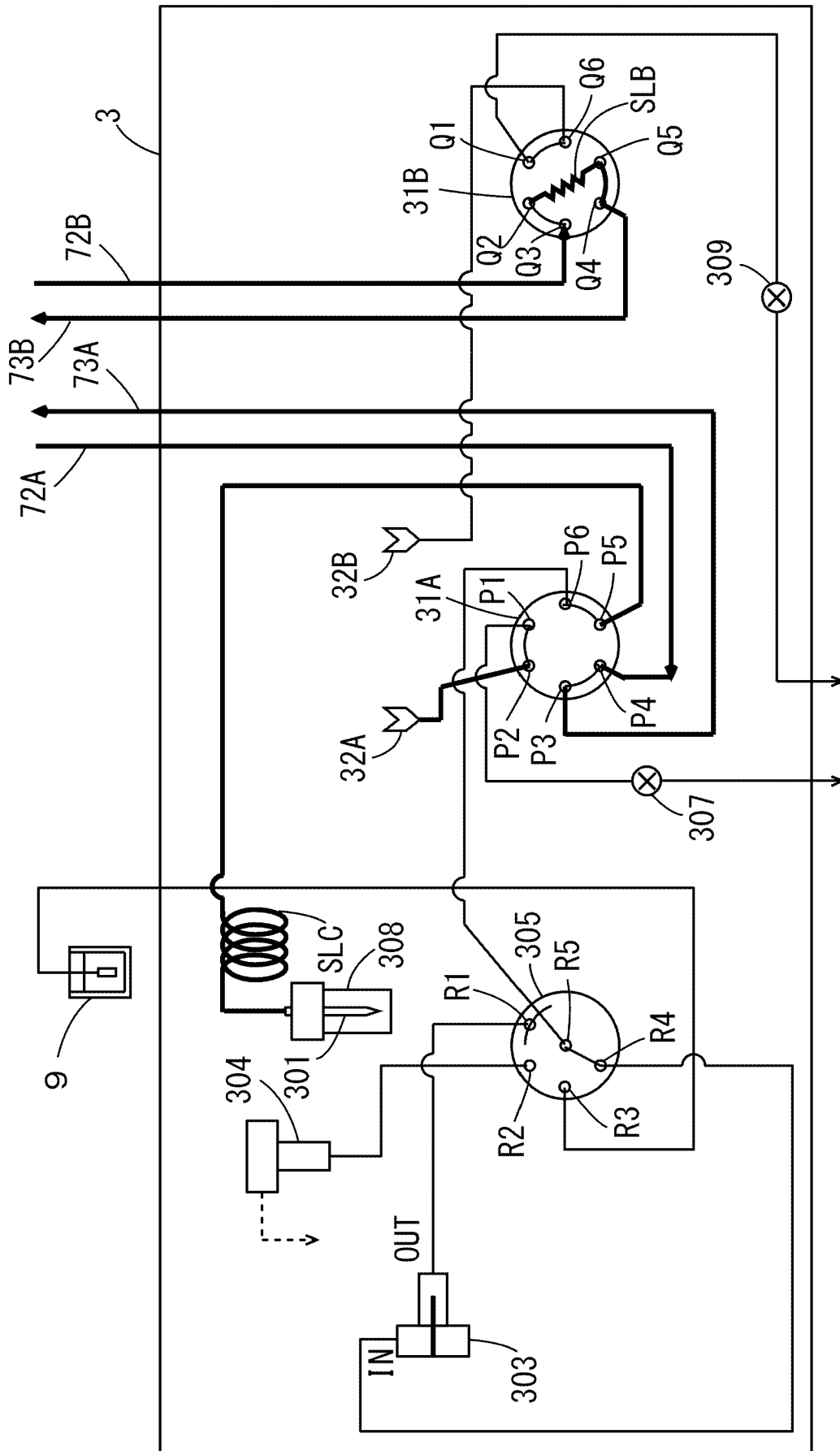
[図6]



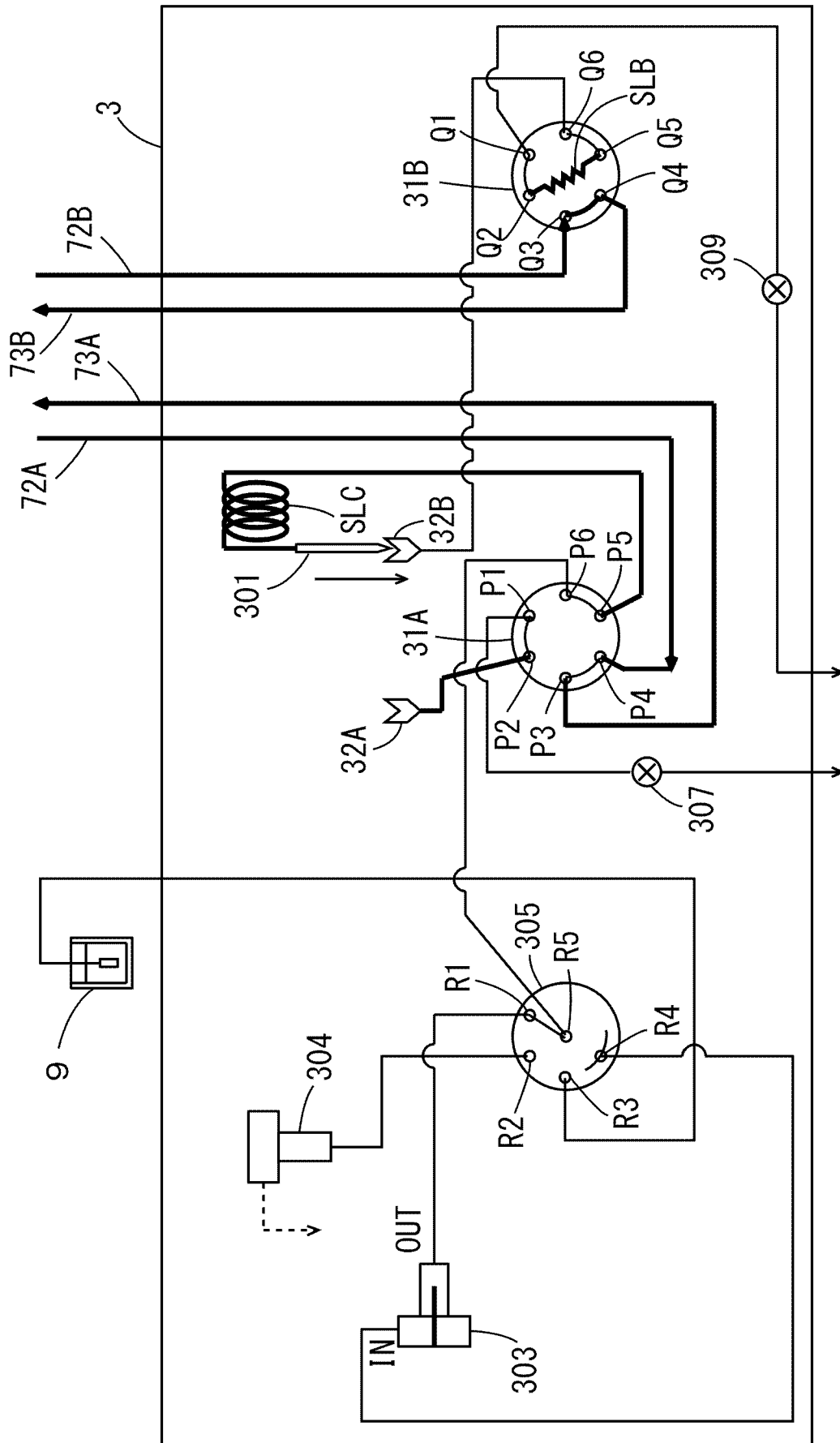
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/010338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G01N30/24(2006.01) i, G01N30/04(2006.01) i, G01N30/46(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)

Int. Cl. G01N30/24, G01N30/04, G01N30/46

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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.
Y A	JP 2013-24601 A (SHIMADZU CORP.) 04 February 2013, fig. 1, paragraphs [0006], [0017]-[0020] (Family: none)	1 2-6
Y	JP 2002-340876 A (JASCO CORP.) 27 November 2002, fig. 1, 5 (Family: none)	1
Y	JP 2016-70695 A (SHIMADZU CORP.) 09 May 2016, fig. 1 (Family: none)	1
A	JP 2002-530674 A (SEPIATEC GMBH) 17 September 2002, fig. 1A & US 6911151 B1, fig. 1A & WO 2000/031528 A1 & EP 1131627 A1	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
06.06.2019Date of mailing of the international search report
18.06.2019Name 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/JP2019/010338
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/0049891 A1 (SHAIMI, Mohamed) 26 February 2009, entire text & WO 2006/090062 A1 & EP 1859263 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N30/24(2006.01)i, G01N30/04(2006.01)i, G01N30/46(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. G01N30/24, G01N30/04, G01N30/46

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
Y A	JP 2013-24601 A（株式会社島津製作所）2013.02.04, 図1, [0006], [0017]-[0020]（ファミリーなし）	1 2-6
Y	JP 2002-340876 A（日本分光株式会社）2002.11.27, 図1, 5（ファミリー なし）	1
Y	JP 2016-70695 A（株式会社島津製作所）2016.05.09, 図1（ファミリーな し）	1

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

06.06.2019

国際調査報告の発送日

18.06.2019

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）

高田 亜希

2 J

5705

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

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	JP 2002-530674 A (セピアテック ジーエムビーエイチ) 2002. 09. 17, 図 1A & US 6911151 B1, Fig. 1A & WO 2000/031528 A1 & EP 1131627 A1	1-6
A	US 2009/0049891 A1 (MOHAMED Shaimi) 2009. 02. 26, 全文 & WO 2006/090062 A1 & EP 1859263 A1	1-6