

(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10月25日(25.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/193572 A1

(51) 国際特許分類:
G01J 3/36 (2006.01) G01N 21/27 (2006.01)
G01N 21/17 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015859

(22) 国際出願日: 2017年4月20日(20.04.2017)

(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: 渡邊 真人 (WATANABE Masato); 〒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).
軍司 昌秀 (GUNJI Masahide); 〒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: 野口 大輔 (NOGUCHI Daisuke); 〒5560016 大阪府大阪市浪速区元町2

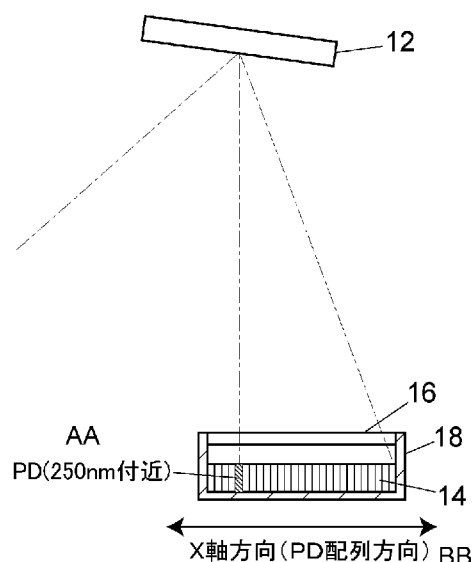
丁目8-1 ラポール難波9階 野口特許事務所 Osaka (JP).

(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, 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: SPECTROPHOTOMETER

(54) 発明の名称: 分光光度計



AA PD (around 250 nm)
BB X-axis direction (PD array direction)

(57) Abstract: In this spectrophotometer, the positional relation between a spectroscopy and a PDA is set such that the distance between a reflection position of light reflected onto a light-receiving surface of a PD, among PDs constituting the PDA, that receives light at least having a wavelength between 200 nm and 300 nm and an incident position at which the reflected light enters a light-receiving surface of said PDA after being reflected once again on a protective plate becomes equal to or less than the width dimension of one of the PDs constituting the PDA.

(57) 要約: 分光光度計は、PDAを構成するPDのうち、少なくとも200nmから300nmまでの間の波長をもつ光を受光するPDの受光面で反射した光の反射位置と、その反射光が保護板で再び反射して当該PDAの受光面へ入射するときのその入射位置との間の距離が、当該PDAを構成する1つのPDの幅寸法以下となるように、分光器とPDAとの位置関係が設定されている。

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：分光光度計

技術分野

[0001] 本発明は、分光器を用いてフローセルからの光を波長成分ごとに分光し、フォトダイオードアレイ（以下、PDA）を用いて分光された光を波長成分ごとに検出する分光光度計に関するものである。

背景技術

[0002] 液体クロマトグラフ用の検出器としてPDA分光光度計が知られている。PDA分光光度計は、試料を含む溶液を流通させるフローセルに光源から光を照射し、フローセルを透過した光又はフローセルで反射(若しくは屈折)した光を回折格子やプリズムなどの分光器によって波長成分ごとに分光してPDAに導く。PDAには、分光器によって分光された各波長成分の光を受光するための複数のフォトダイオード（以下、PD）が設けられており、波長成分ごとの光を各PDによって同時に検出してフローセルを経た光の波長スペクトルを検出することができる（特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-048176号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のような分光光度計においては、分光器で分光されてPDAに入射した光の一部が反射し、その反射光の一部がPDAの受光面を保護する保護板や分光器等で再反射してPDAに迷光として再入射して検出されてしまうという問題があった。迷光とは、その光が本来検出されるべきPDとは異なるPDに入射した光を意味する。このような迷光は、検出感度の低下や直線性の悪化の原因となる。

[0005] 本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、PDAの受光面

で反射した光の再反射による検出への影響を低減することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係る第1の分光光度計は、光源と、前記光源からの光の光路上に配置され、試料を流通させるフローセルと、前記フローセルを経た光を波長成分ごとに分光する分光器と、入射光の光量を検出する複数のPDが一方方向へ配列され、前記各PDの受光面のそれぞれに前記分光器により分光された波長成分ごとの光が入射するように配置されたPDAと、前記PDAの受光面を保護する光透過性の保護板と、を備えた液体クロマトグラフ用検出器としての分光光度計である。当該分光光度計は、前記PDAを構成するPDのうち、少なくとも200nmから300nmまでの間の波長をもつ光を受光するPDの受光面で反射した光の反射位置と、その反射光が前記保護板で再び反射して当該PDAの前記受光面へ入射するときのその入射位置との間の距離が、当該PDAを構成する1つのPDの幅寸法以下又は当該分光光度計の最小スペクトル分解能以下となるように、前記分光器と前記PDAとの位置関係が設定されている。

[0007] すなわち、本発明の第1の分光光度計は、液体クロマトグラフで最もよく使用される200nmから300nmまでの間の波長範囲において迷光量が最も少なくなるように設計されたものである。PDAを用いる一般的な分光光度計では、幅広い波長範囲（例えば190nm～800nm）で精度よく検出することができるよう設計されている。しかし、そのように設計された分光光度計では、液体クロマトグラフで最もよく使用される200nmから300nmの波長範囲内において、保護板で再反射した光による迷光の影響を十分に排除しきれていなかった。迷光量が多いと、例えば試料成分の吸光度が大きくなったときにPDAに入射する迷光の割合が大きくなり、検出精度（直線性）が低下する。その結果、スペクトル形状が崩れ、場合によってはピーク波長も変化してしまうという問題があった。

[0008] 本発明の第1の分光光度計では、液体クロマトグラフで最もよく使用され

る200nmから300nmまでの間の波長範囲において、PDAの受光面における反射位置（1回目の入射位置）とその反射光の再入射位置（2回目の入射位置）との間のずれ幅が1つのPDの幅寸法以下又は当該分光光度計の最小スペクトル分解能以下となるように設計されているので、この波長範囲においてはPDAに対する1回目と2回目の光の入射位置が同じ波長域の光を検出するためのPDの範囲内に納まりやすくなり、この波長範囲での迷光量が少なくなる。

[0009] ここで、PDAの受光面に入射する光の入射角が大きいほどPDAの受光面での光の反射角も大きくなり、1回目の入射位置と2回目の入射位置とのずれ幅も大きくなる。そこで、本発明に係る第1の分光光度計の好ましい実施形態では、前記分光器により分光された光のうち200nmから300nmまでの間の所定の波長をもつ光が前記一方向（PDの配列方向）に対して直交する（入射角が0°となる）ように、前記分光器と前記PDAとの位置関係が設定されている。これにより、200nmから300nmの間の光を検出するためのPDに入射する光の入射角が小さくなる。

[0010] 上記の所定の波長とは、例えば約250nmである。約250nmとは、250nm付近という意味であり、200nm～300nmの波長範囲の中央付近の波長であることを意味する。

[0011] また、PDAの受光面で反射して分光器へ到達し、分光器で再反射してPDAに再入射した光も迷光となるため、分光器での再反射を抑制することによっても、迷光の低減を図ることができる。そこで、本発明に係る第1の分光光度計では、上述の構成に加えて、PDAの受光面で反射した光が分光器から逸れるように、前記分光器で分光された光の光軸がPDAの受光面の平面内における前記一方向（PDの配列方向）と直交する方向に対して傾斜する（入射角が0°とならない）ように、前記分光器と前記PDAとの位置関係が設定されていることが好ましい。そうすれば、PDAの受光面で反射した光が分光器で再反射してPDAに再入射することが抑制され、迷光を低減することができる。

[0012] 本発明に係る第1の分光光度計のさらに好ましい実施形態では、PDAの受光面、保護板のPDA側表面、及び保護板のPDAとは反対側表面のうち少なくとも1つの面に、反射率を低減する反射防止膜が設けられている。PDAの受光面に反射防止膜を設ければ、PDAの受光面で反射する光の量が低減されるので、PDAに再入射する光も低減され、迷光が低減される。保護板のPDA側表面やPDAとは反対側表面に反射防止膜を設ければ、PDAで反射した光のうち保護板で再反射する光の割合が低減されるので、PDAに再入射する光も低減され、迷光が低減される。

[0013] 本発明に係る第2の分光光度計は、上述した本発明に係る第1の分光光度計と同様の基本的構成を有する液体クロマトグラフ用検出器としての分光光度計であって、PDAの受光面で反射した光が分光器から逸れるように、分光器で分光された光の光軸がPDAの受光面の平面内における前記一方向（PDの配列方向）と直交する方向に対して傾斜する（入射角が 0° とならない）ように、分光器とPDAとの位置関係が設定されている。

[0014] また、分光器へ入射する光の光路上に入口スリットが設けられている場合、例えば分光器で発生した-1次光のような光が入口スリットで反射して分光器へ戻ると、その光が迷光としてPDAに入射してしまうという問題がある。そこで、本発明の分光光度計では、入口スリットで反射された分光器からの光が当該分光器を逸れるように、入口スリットと分光器との位置関係が設定されていることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明に係る第1の分光光度計では、液体クロマトグラフで最もよく使用される200nmから300nmまでの間の波長範囲において、PDAの受光面に対する1回目の入射位置とその再反射光による2回目の入射位置との間のずれ幅が1つのPDの幅寸法以下又は当該分光光度計の最小スペクトル分解能以下となるように設計されているので、この波長範囲において、PDAに対する1回目と2回目の光の入射位置が同じ波長域の光を検出するためのPDの範囲内に納まりやすくなり、迷光量が低減される。これにより、従

来の分光光度計に比べて、液体クロマトグラフで最もよく使用される200nmから300nmの間の波長範囲における検出精度を向上させることができる。

[0016] 本発明に係る第2の分光光度計では、PDAの受光面で反射した光が分光器から逸れるように、分光器で分光された光の光軸がPDAの受光面の平面内におけるPDの配列方向と直交する方向に対して角度をもつように、分光器とPDAとの位置関係が設定されているので、PDAの受光面で反射した光が分光器で再反射してPDAに再入射することが抑制され、迷光が低減される。これにより、検出精度が向上する。

[0017] 同様に、分光器へ入射する光の光路上に入口スリットが設けられている場合、スリットで反射した分光器からの光が、分光器を逸れるように入口スリットと分光器との位置関係が設定されているため、入口スリットでの反射光が分光器で再反射してPDAに再入射することが抑制され、迷光が低減される。これにより、検出精度が向上する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]分光光度計の一実施例を示す構成図である。

[図2]同実施例のPD配列方向（X軸方向）における分光器とPDAとの位置関係を示す図である。

[図3]同実施例のPDAに入射し受光面で反射した光の挙動の一例を示す概念図である。

[図4A]同実施例のPDAの受光面に反射防止膜を設けた図である。

[図4B]同実施例のPDAを保護する保護板の両面に反射防止膜を設けた図である。

[図5]PD配列方向に直交する方向（Y軸方向）における分光器とPDAとの好ましい位置関係の一例を示す図である。

[図6]PDAを基準としたX軸方向とY軸方向の定義を説明するための図である。

[図7]分光器に対するスリットの好ましい配置方向の一例を示す図である。

[図8]迷光を低減した実施例による直線性の改善効果の検証結果を示すグラフである。

[図9A]従来例の装置構成を用いて吸光度測定を行なったときの各吸光度でのピーク波形の一例である。

[図9B]実施例の装置構成を用いて吸光度測定を行なったときの各吸光度でのピーク波形の一例である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明に係る液体クロマトグラフ用検出器としての分光光度計の一実施例について、図面を用いて説明する。

[0020] まず、分光光度計の一実施例の構成について図1の概略構成図を用いて説明する。

[0021] この実施例の分光光度計は、光源2、集光レンズ4、フローセル6、ミラー8、入口スリット10、分光器12及びフォトダイオードアレイ（以下、PDA）14を備えている。

[0022] 光源2により発せられる光の光路上に、集光レンズ4及びフローセル6が配置されており、光源2からの光が集光レンズ4を介してフローセル6へ照射されるようになっている。フローセル6内を液体クロマトグラフの分離カラムを経た溶液が流れる。

[0023] ミラー8はフローセル6を透過した光を反射させて入口スリット10側へ導くように配置されており、入口スリット10を経た光が回折格子などの分光器12に導かれるようになっている。分光器12に導かれた光は各波長成分の光に分光され、複数のフォトダイオード（以下、PD）が配列されてなるPDA14の各PDに入射するようになっている。

[0024] ここで、本明細書中においては、図6に示されているように、PDA14の受光面と同一の平面内におけるPD配列方向と平行な方向をX軸方向、同平面内におけるX軸方向と直交する方向をY軸方向と定義する。図6はPDA14の受光面の平面図である。

[0025] 図2に示されているように、PDA14は開口面をもつPDAケース18

内において受光面がPDAケース18の開口面側を向くように固定されている。PDAケース18の開口面は透明な保護板16によって閉じられており、PDA14の受光面が保護板16によって保護されている。このようにPDA14と保護板16は1つのパッケージとして構成されている。このようなPDAパッケージ構成は一般的なものである。

[0026] PDA14の受光面側に保護板16が配置されているため、PDA14の受光面で反射した光の一部が保護板16で再反射してPDA14側へ戻り、その光の波長とは別の波長を検出するためのPDに再入射してしまうことで迷光になるという問題がある。

[0027] この実施例の分光光度計は、液体クロマトグラフにおいて最も頻繁に使用される200nmから300nmの間の波長範囲において保護板16での再反射による迷光の影響が最も小さくなるように設計されている。具体的には、分光器12で分光された各波長成分の光のうち250nm付近の波長成分の光の光軸がX軸方向（PD配列方向）に対して直交するように、分光器12とPDA14の位置関係が設定されている。すなわち、図2に示されているように、紙面の左右方向をX軸方向（PD配列方向）としたときに、250nm付近の波長成分の光が鉛直向きになってPDA14に対して垂直に入射するように、分光器12とPDA14の位置関係が設定されている。

[0028] 250nm付近の波長成分の光がPDA14の受光面に対して垂直に入射するように設計することで、図3に示されているように、200nm～300nmの波長範囲の光を検出するためのPDに入射する光のX軸方向に対する入射角が小さくなる。その結果、200nm～300nmの波長範囲では、PDA14の受光面での光の反射角が非常に小さなものとなり、PDA14に対する1回目（反射前）の光の入射位置と保護板16での再反射した後の2回目の入射位置の距離を、PDA14の分解能、すなわち1つのPDのX軸方向における幅寸法以下又は当該分光光度計の最小スペクトル分解能以下とすることができる。これにより、この図の矢印で示されているように、200nm～300nmの波長範囲において、PDA14の受光面で反射し

保護板 16 で再反射した光が、その光が本来入射すべき PD へ戻る確率が上がり、迷光が低減する。

[0029] 従来構成では、この実施例のように 200 nm ~ 300 nm の波長範囲において迷光が最も小さくなるようには設計されておらず、より長波長側の光を受光する PD に対して光が垂直に入射するようになっていた。このため、200 nm ~ 300 nm の波長の光を受光する PD に対する光の入射角が大きくなり、反射角も大きくなり、保護板 16 で再反射した光が本来入射すべき PD とは別の PD に入射して迷光となっていた。

[0030] 例えば、800 nm の波長に対応する PD に対して光が垂直に入射するようになっていた場合、250 nm の波長に対応する PD には約 16 度の入射角で光が入射する。その結果、250 nm の波長に対応する PD の受光面で反射した光が保護板 16 で再反射すると、1 回目の入射位置から約 0.56 mm もの距離だけずれた位置にある短波長側の PD に再入射することになる。

[0031] これに対し、250 nm の波長に対応する PD に対して光が垂直に入射するように設計すると、200 nm と 300 nm のそれぞれの波長に対応する PD に対する光の入射角は約 1 度となり、それらの PD の受光面で反射した光が保護板 16 で再反射し PDA 14 へ再入射しても、1 回目の入射位置と 2 回目の再入射位置との距離は約 1 nm となる。これは、PDA 14 の 1 つの PD 素子の幅寸法又は当該分光光度計の最小スペクトル分解能（例えば、約 1.4 nm）よりも小さい値となり、1 回目の入射位置と 2 回目の入射位置が同一のバンド幅に納まることを意味する。

[0032] この実施例によって迷光を低減したことによる検出精度への影響の検証結果を図 8、図 9 A 及び図 9 B に示す。図 8 の縦軸は吸光度の実測値（AU）、横軸は吸光度の理論値（AU）である。図 8 のグラフでは、吸光度の実測値が理論値に近いほどグラフ形状が直線に近くなって測定精度が高いといえる。

[0033] 図 8 に示されているように、保護板 16 での再反射による迷光の影響を考

慮しない従来例では、吸光度が高くなるほど迷光の影響が大きくなるため、実測値が理論値から離れていき、直線性が悪化している。これに対し、保護板 16 での再反射による迷光の影響を低減した実施例では、吸光度が高くなっても実測値が理論値に近い値を示しており、従来例に比べて直線性が維持されている。

[0034] また、図 9 A に示されているように、保護板 16 での再反射による迷光の影響を考慮しない従来例では、吸光度が高くなるほどピーク波形が乱れていくが、図 9 B に示されているように、実施例の構成によって迷光の低減を図ることで、吸光度が高くなってもピーク波形の乱れが見られない。

[0035] このことから、上記実施例の構成によって 200 nm ~ 300 nm の波長範囲における迷光成分の低減を図ることで、この波長範囲での検出精度の向上を図ることができ、分光光度計を液体クロマトグラフ用検出器により適したものとすることができる。

[0036] また、さらなる迷光の低減を図るために、図 4 に示されているように、PDA 14 の受光面に反射率を低減する、例えば AR コーティング等の反射防止膜 20 を設けることができる。これにより、PDA 14 の受光面で反射する光量が低減されるので、保護板 16 で再反射して PDA 14 へ再入射する光量が低減され、迷光が低減される。また、図 4 B に示されているように、保護板 16 の PDA 14 側の表面と PDA 14 とは反対側の面に、例えば AR コーティング等の反射防止膜 22、24 を設けてもよい。これにより、保護板 16 で再反射する光量が低減されるので、迷光が低減される。

[0037] なお、図 4 B では保護板 16 の両面に反射防止膜 22、24 が設けられているが、いずれか一方の表面のみに設けられていてもよい。また、PDA 14 の受光面に反射防止膜 20 が設けられていると同時に、保護板 16 の両面又はいずれか一方の表面に反射防止膜 22 及び／又は 24 が設けられていてもよい。

[0038] 以上において説明した構成は、PDA 14 を保護する保護板 16 での再反射による迷光の低減を図るための構成であるが、PDA 14 に入射する迷光

の原因となるのは保護板 16 だけではない。本発明者は、PDA 14 の受光面や保護板 16 の表面で分光器 12 側へ反射し、分光器 12 で分光されて PDA 14 に再入射して迷光となるという知見を得ている。

[0039] 従来の分光光度計では、PDA 14 の受光面の Y 軸方向（PD 配列方向）と分光器 12 からの光の光軸が直交するように配置されていることが一般的であるが、そのような構造では、PDA 14 や保護板 16 の表面で反射した光が分光器 12 側へ戻ってしまい、迷光の原因となる。

[0040] そこで、図 5 に示されているように、PDA 14 の Y 軸方向を分光器 12 からの光の光軸に対して傾斜させ、PDA 14 の受光面や保護板 16 で反射した光が分光器 12 を逸れるようにする。この構成により、PDA 14 に入射する迷光の光量を低減することができる。

[0041] さらに、本発明者は、分光器 12 で発生する 1 次光のような光が分光器 10 側へ戻って反射され、再び分光 12 に入射すると、分光されて PDA 14 に入射し迷光となるという知見も得ている。そこで、図 7 に示されているように、分光器 12 から入口スリット 10 へ戻って入口スリット 10 で反射した光が再び分光器 12 へ戻らないように、入口スリット 10 と分光器 12 との位置関係を調整する。これにより、PDA 14 に入射する迷光の光量を低減することができる。

[0042] 上記図 5 や図 7 のような構成は、保護板 16 での再反射による迷光の低減を狙った図 2 から図 4 B までの構成を実施した上で付加的に実施することもできるが、図 2 から図 4 までの構成を実施することなく単独で実施することもできる。本発明者は、図 5 及び図 7 の構成を単独で実施することによって、PDA 14 に入射する迷光が 0.23% から 0.04% に低減され、それによって測定結果の直線性が向上することを確認している。

符号の説明

[0043]	2	光源
	4	集光レンズ
	6	フローセル

- 8 ミラー
- 10 入口スリット
- 12 分光器
- 14 フォトダイオードアレイ（PDA）
- 16 保護板
- 18 PDAケース
- 20, 22, 24 反射保護膜

請求の範囲

- [請求項1] 光源と、
- 前記光源からの光の光路上に配置され、試料を流通させるフローセルと、
- 前記フローセルを経た光を波長成分ごとに分光する分光器と、
- 入射光の光量を検出する複数のフォトダイオードが一方向へ配列され、前記各フォトダイオードの受光面のそれぞれに前記分光器により分光された波長成分ごとの光が入射するように配置されたフォトダイオードアレイと、
- 前記フォトダイオードアレイの受光面を保護する光透過性の保護板と、を備えた液体クロマトグラフ用検出器としての分光光度計であって、
- 前記フォトダイオードアレイを構成する前記フォトダイオードのうち、少なくとも200nmから300nmまでの間の波長をもつ光を受光する前記フォトダイオードの受光面で反射した光の反射位置と、その反射光が前記保護板で再び反射して当該フォトダイオードアレイの前記受光面へ入射するときのその入射位置との間の距離が、当該フォトダイオードアレイを構成する1つのフォトダイオードの幅寸法以下又は当該分光光度計の最小スペクトル分解能以下となるように、前記分光器と前記フォトダイオードアレイとの位置関係が設定されている分光光度計。
- [請求項2] 前記分光器により分光された光のうち200nmから300nmまでの間の所定の波長をもつ光の光軸が前記一方向に対して直交するように、前記分光器と前記フォトダイオードアレイとの位置関係が設定されている請求項1に記載の分光光度計。
- [請求項3] 前記所定の波長は約250nmである請求項2に記載の分光光度計。
- [請求項4] 前記フォトダイオードアレイの前記受光面で反射した光が前記分光

器から逸れるように、前記分光器で分光された光の光軸が前記フォトダイオードアレイの受光面の平面内における前記一方向と直交する方向に対して傾斜するように、前記分光器と前記フォトダイオードアレイとの位置関係が設定されている請求項1から3のいずれか一項に記載の分光光度計。

[請求項5] 前記フォトダイオードの前記受光面、前記保護板の前記フォトダイオード側表面、及び前記保護板の前記フォトダイオードとは反対側表面のうち少なくとも1つの面に、反射率を低減する反射防止膜が設けられている請求項1から4のいずれか一項に記載の分光光度計。

[請求項6] 光源と、
前記光源からの光の光路上に配置され、試料を流通させるフローセルと、

前記フローセルを経た光を波長成分ごとに分光する分光器と、
入射光の光量を検出する複数のフォトダイオードが一方向へ配列され、前記各フォトダイオードの受光面のそれぞれに前記分光器により分光された波長成分ごとの光が入射するように配置されたフォトダイオードアレイと、

前記フォトダイオードアレイの受光面を保護する光透過性の保護板と、を備えた液体クロマトグラフ用検出器としての分光光度計であって、

前記分光器により分光された光のうち200nmから300nmまでの間の所定の波長をもつ光の光軸が前記一方向に対して直交するように、前記分光器と前記フォトダイオードアレイとの位置関係が設定されている分光光度計。

[請求項7] 光源と、
前記光源からの光の光路上に配置され、試料を流通させるフローセルと、

前記フローセルを経た光を波長成分ごとに分光する分光器と、

入射光の光量を検出する複数のフォトダイオードが一方向へ配列され、前記各フォトダイオードの受光面のそれぞれに前記分光器により分光された波長成分ごとの光が入射するように配置されたフォトダイオードアレイと、を備えた液体クロマトグラフ用検出器としての分光光度計であって、

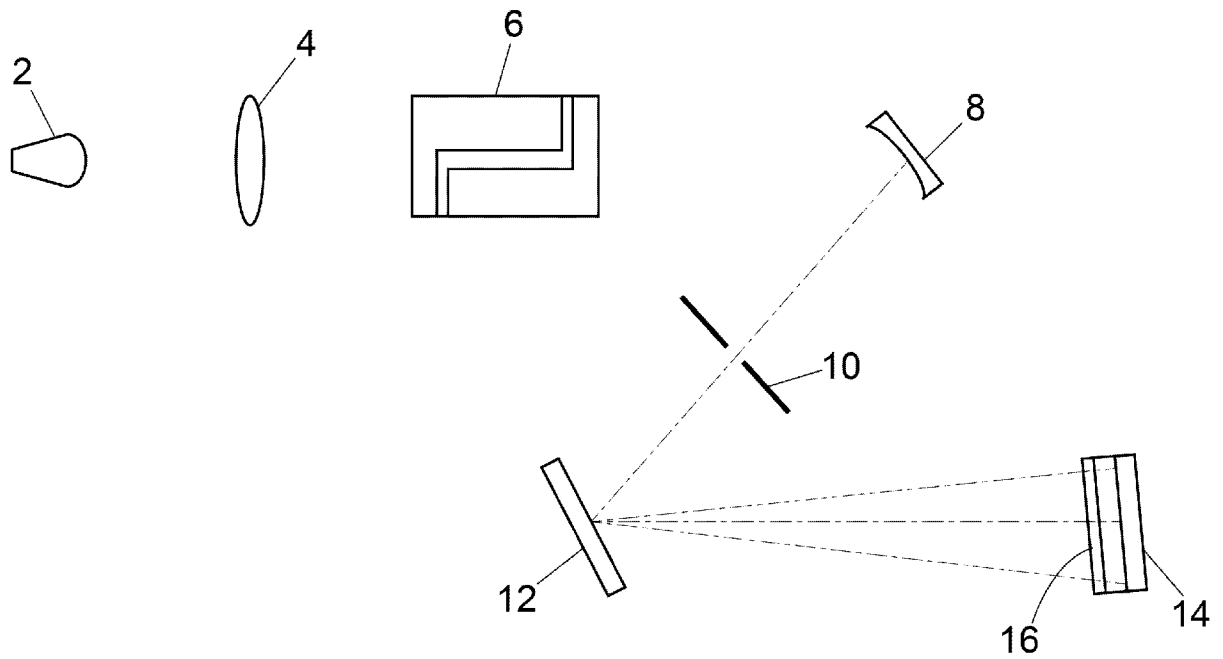
前記フォトダイオードアレイの前記受光面で反射した光が前記分光器から逸れるように、前記分光器で分光された光の光軸が前記フォトダイオードアレイの受光面の平面内における前記一方向と直交する方向に対して角度をもつように、前記分光器と前記フォトダイオードアレイとの位置関係が設定されている分光光度計。

[請求項8]

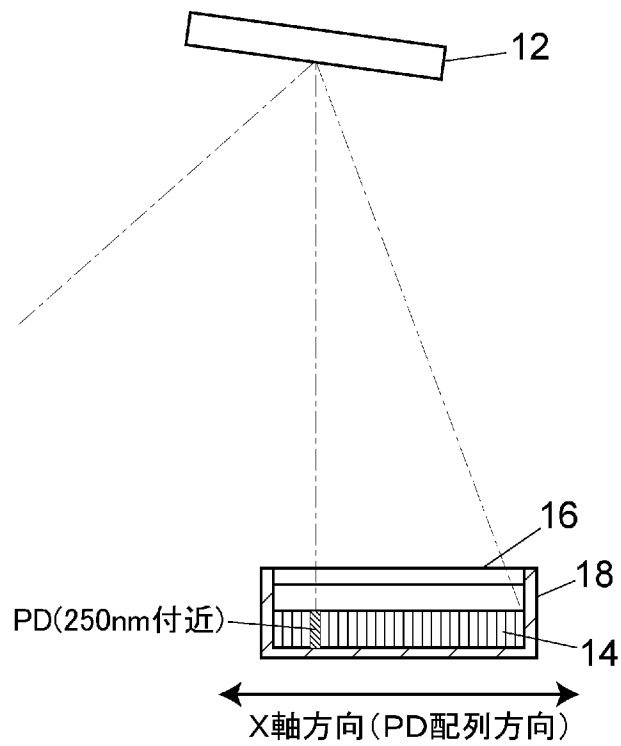
前記分光器へ入射する光の光路上に設けられた入口スリットをさらに備え、

前記入口スリットで反射された前記分光器からの光が前記分光器を逸れるように、前記入口スリットと前記分光器との位置関係が設定されている請求項1から7のいずれか一項に記載の分光光度計。

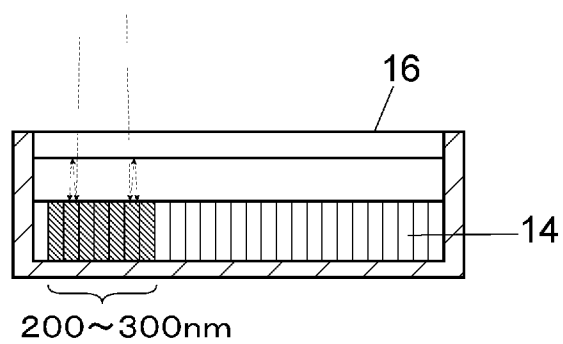
[図1]



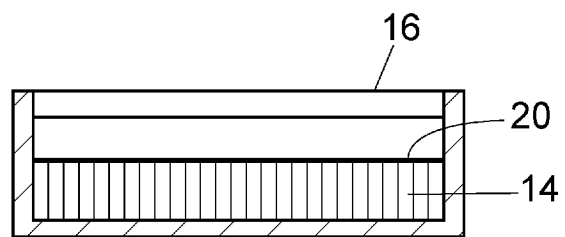
[図2]



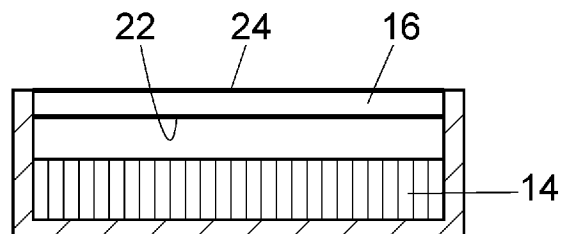
[図3]



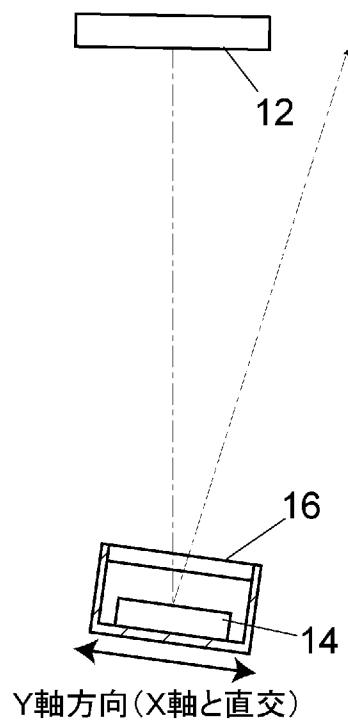
[図4A]



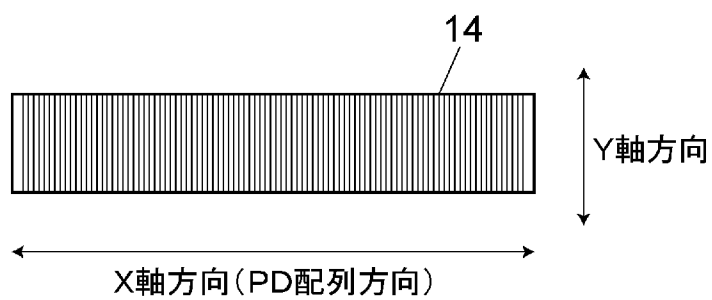
[図4B]



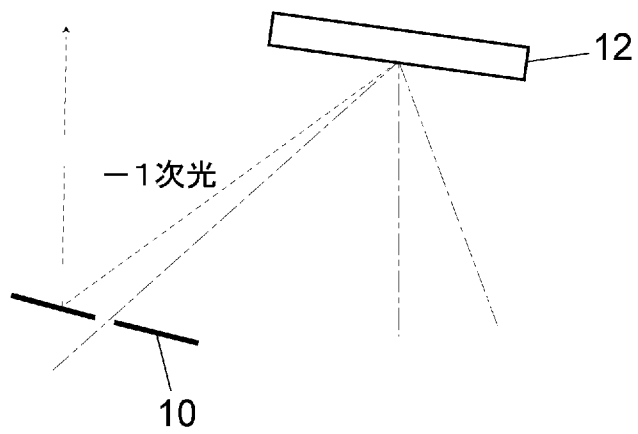
[図5]



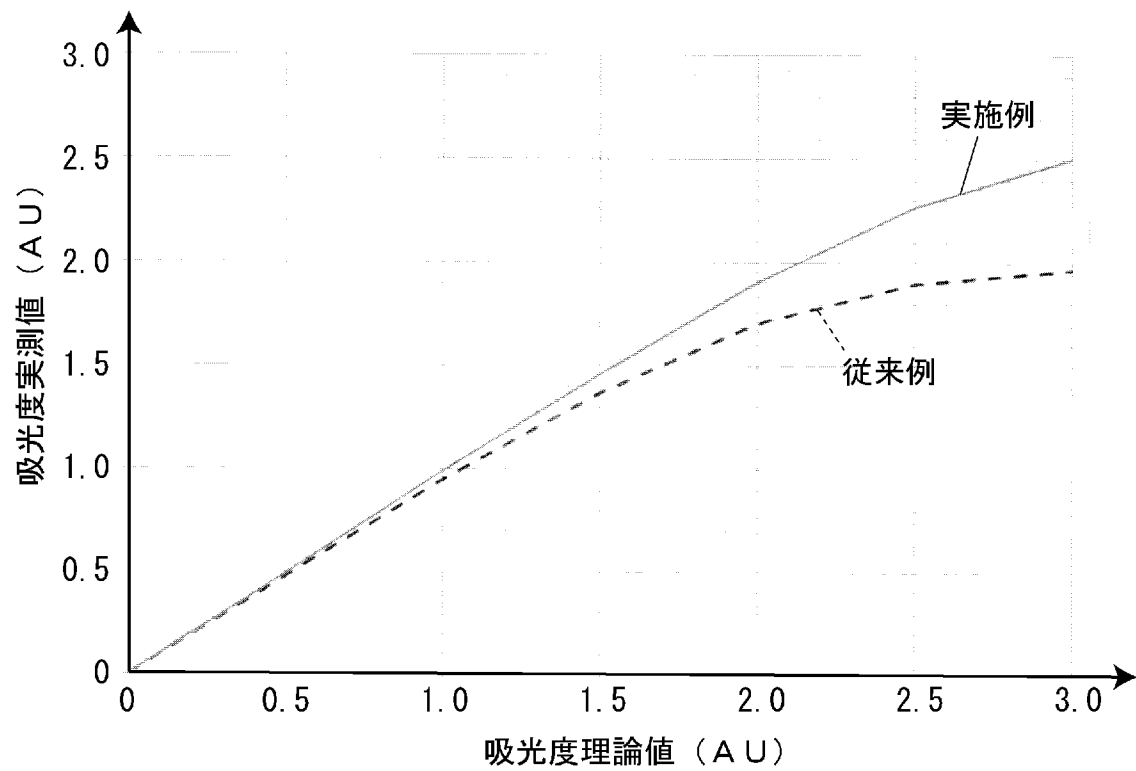
[図6]



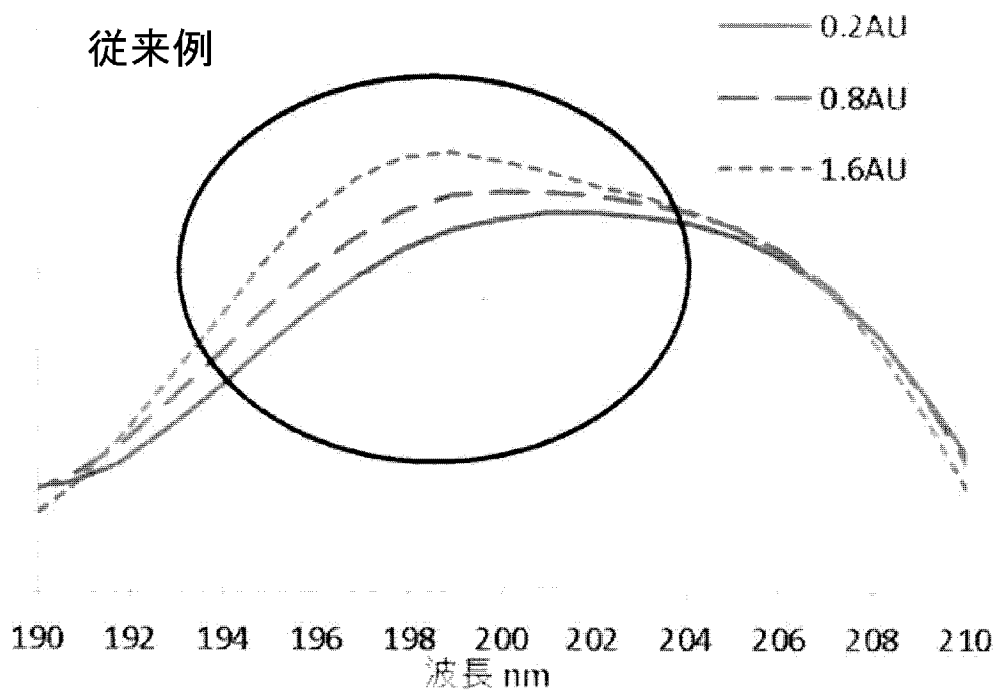
[図7]



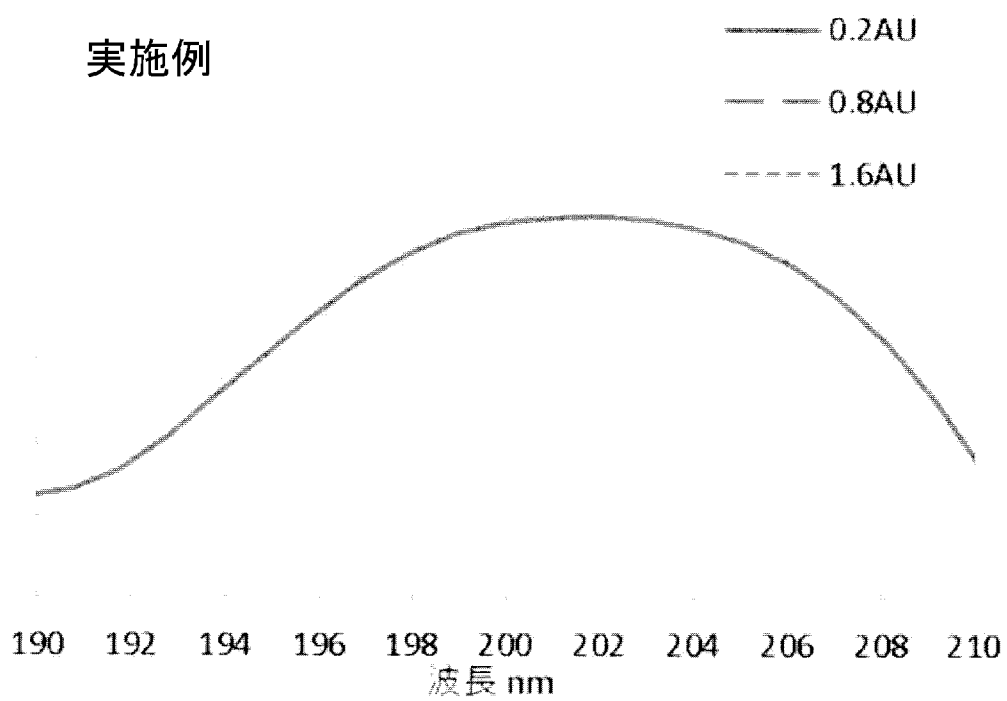
[図8]



[図9A]



[図9B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01J3/36(2006.01)i, G01N21/17(2006.01)i, G01N21/27(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)

G01J3/18, G01J3/36, G01N21/17, G01N21/27

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2016/129033 A1 (Shimadzu Corp.), 18 August 2016 (18.08.2016), paragraphs [0002], [0033] to [0040]; fig. 1 (Family: none)	6-7 1-5, 8
Y	JP 63-236929 A (Seiko Instruments Inc.), 03 October 1988 (03.10.1988), page 1, right column, lines 2 to 6; fig. 2 (Family: none)	6
Y	JP 8-279623 A (Shimadzu Corp.), 22 October 1996 (22.10.1996), paragraph [0003] (Family: none)	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
10 July 2017 (10.07.17)

Date of mailing of the international search report
18 July 2017 (18.07.17)

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/JP2017/015859

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-2914 A (Fujitsu Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), paragraphs [0025] to [0026]; fig. 2 & US 2007/0297718 A1 paragraphs [0039] to [0040]; fig. 2	6
Y	JP 2010-520445 A (Horiba Jobin Yvon S.A.S.), 10 June 2010 (10.06.2010), paragraphs [0019] to [0040]; fig. 1 to 2 & US 2010/0118299 A1 paragraphs [0036] to [0057]; fig. 1 to 2 & WO 2008/119906 A1 & FR 2913113 A1	7
A	JP 2009-198255 A (Nikon Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), paragraphs [0043] to [0045] (Family: none)	8
A	JP 2014-98653 A (Konica Minolta, Inc.), 29 May 2014 (29.05.2014), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 6-229829 A (Olympus Optical Co., Ltd.), 19 August 1994 (19.08.1994), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2013-124990 A (Canon Inc.), 24 June 2013 (24.06.2013), entire text & US 2013/0155401 A1 entire text	1-8
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 117914/1988 (Laid-open No. 39133/1990) (Hitachi, Ltd.), 15 March 1990 (15.03.1990), entire text (Family: none)	1-8
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 144061/1981 (Laid-open No. 49233/1983) (Hitachi, Ltd.), 02 April 1983 (02.04.1983), entire text (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015859

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 2010/0065725 A1 (BLANC et al.), 18 March 2010 (18.03.2010), entire text & EP 2163870 A1 & FR 2936099 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01J3/36(2006.01)i, G01N21/17(2006.01)i, G01N21/27(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. G01J3/18, G01J3/36, G01N21/17, G01N21/27

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 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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
Y A	WO 2016/129033 A1（株式会社島津製作所）2016.08.18, [0002], [0033]-[0040], 図1（ファミリーなし）	6-7 1-5, 8
Y	JP 63-236929 A（セイコー電子工業株式会社）1988.10.03, 第1頁 右欄第2-6行, 第2図（ファミリーなし）	6
Y	JP 8-279623 A（株式会社島津製作所）1996.10.22, [0003]（ファミ リーなし）	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

1 0 . 0 7 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 7 . 2 0 1 7

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）

塚本 丈二

2 W

3 3 0 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 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
Y	JP 2008-2914 A (富士通株式会社) 2008.01.10, [0025]-[0026], 図 2 & US 2007/0297718 A1, [0039]-[0040], FIG. 2	6
Y	JP 2010-520445 A (オリバ ジョビン イボン エス. アー. エス.) 2010.06.10, [0019]-[0040], 図 1-2 & US 2010/0118299 A1, [0036]-[0057], FIGs. 1-2 & WO 2008/119906 A1 & FR 2913113 A1	7
A	JP 2009-198255 A (株式会社ニコン) 2009.09.03, [0043]-[0045] (ファミリーなし)	8
A	JP 2014-98653 A (コニカミノルタ株式会社) 2014.05.29, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-229829 A (オリンパス光学工業株式会社) 1994.08.19, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-124990 A (キヤノン株式会社) 2013.06.24, 全文 & US 2013/0155401 A1, 全文	1-8
A	日本国実用新案登録出願63-117914号(日本国実用新案登録出願公開2-39133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 (株式会社日立製作所) 1990.03.15, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	日本国実用新案登録出願56-144061号(日本国実用新案登録出願公開58-49233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 (株式会社日立製作所) 1983.04.02, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	US 2010/0065725 A1 (BLANC et al.) 2010.03.18, 全文 & EP 2163870 A1 & FR 2936099 A1	1-8