(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3628625号
(P3628625)
(45)発行日　平成17年3月16日(2005.3.16)　(24)登録日　平成16年12月17日(2004.12.17)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G01N 21/41　G01N 21/41　B
G01N 21/05　G01N 21/05

請求項の数 8　(全 25 頁)

(21)出願番号　特願2001-102425(P2001-102425)
(22)出願日　平成13年3月30日(2001.3.30)
(65)公開番号　特開2002-296181(P2002-296181A)
(43)公開日　平成14年10月9日(2002.10.9)
審査請求日　平成15年2月17日(2003.2.17)

(73)特許権者　000232689
日本分光株式会社
東京都八王子市石川町２９６７番地の５
(74)代理人　100092598
弁理士　松井　伸一
(72)発明者　鹿又　健
東京都八王子市石川町２９６７番地の５
日本分光株式会社内
(72)発明者　福田　崇哉
東京都八王子市石川町２９６７番地の５
日本分光株式会社内

審査官　樋口　宗彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】示差屈折率計

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
測定光の光軸に対して傾斜した隔壁で仕切られた２つのセルを備えたフローセルと、
前記フローセルを通過し、前記２つのセル内の屈折率の差に応じて屈折した光を複数の光路に分離する光分離手段と、
その光分離手段により分離された１つの光を、前記フローセルを再度通過した後、第１光検出器に照射させる第１測定系と、
前記分離手段により分離された別の光を、前記フローセルを通過することなく第２光検出器に照射させる第２測定系とを備え、
前記第１測定系と前記第２測定系では、測定可能な屈折率差の範囲を異ならせ、
前記第１光検出器上での照射位置と、第２光検出器上における照射位置の少なくとも一方の情報に基づいて屈折率差を求めるようにしたことを特徴とする示差屈折率計。
【請求項２】
前記測定光は、前記フローセルの前段に配置されたコリメータレンズにより平行にされており、
前記第１測定系には、前記コリメータレンズも含まれることを特徴とする請求項１に記載の示差屈折率計。
【請求項３】
前記光分離手段から前記第１光検出器までの距離に比べ、前記光分離手段から前記第２光検出器までの距離を短くしたことを特徴とする請求項１または２に記載の示差屈折率計。

【請求項４】
前記光分離手段は、ビームスプリッタであることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の示差屈折率計。
【請求項５】
前記第１光検出器と前記第２光検出器の出力を受け、第１光検出器に基づいて求めた屈折率差と、前記第２光検出器に基づいて求めた屈折率差のうち、一方の値を選択して、出力する信号処理装置をさらに備えたことを特徴とする請求項１～４の何れか１項に記載の示差屈折率計。
【請求項６】
測定光の光軸に対して傾斜した隔壁で仕切られた２つのセルを備えたフローセルと、
前記フローセルを通過した光を反射する全反射ミラーと、
前記全反射ミラーで反射された反射光を、前記フローセルに再度通過後に光検出器に照射させ、その光検出器上での照射位置に基づいて屈折率を求める示差屈折率計において、
前記全反射ミラーが、表面を研磨した金属板から構成したことを特徴とする示差屈折率計。
【請求項７】
測定光の光軸に対して傾斜した隔壁で仕切られた２つのセルを備えたフローセルと、
前記フローセルを通過した光を反射する全反射ミラーと、
前記全反射ミラーで反射された反射光を、前記フローセルに再度通過後に光検出器に照射させ、その光検出器上での照射位置に基づいて屈折率を求める示差屈折率計において、
前記全反射ミラー並びにその全反射ミラーを保持する保持機構が熱的に安定な材質から構成され、
前記保持機構は、機械的接触と結合により前記全反射ミラーを保持するものであることを特徴とする示差屈折率計。
【請求項８】
前記２つのセルのうち、一方のセルに溶媒を供給する配管の内径を細くし、他方のセルに溶媒を供給する配管の内径を太くし、
前記セルに対して前記溶媒を供給したり、前記セルに供給された前記溶媒を排出するための経路の一部を、着脱自在な接続管により構成し、
前記接続管の接続状態に応じて、前記２つのセルがそれぞれ独立した経路をとる構成と、
前記２つのセルが接続可能な経路をとる構成を択一的にとることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の示差屈折率計。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、示差屈折率計に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
図１（ａ）は、示差屈折率計の一例（垂直方向の断面）を示している。同図に示すように、光源１から出射された光がスリット２を通過後、コリメータレンズ３にて平行な光にされる。その平行な光は、中央に窓孔４ａがあいたカバー（アパーチャ）４により、不要な光を除去し、窓孔４ａ部分の光のみがフローセル５に照射される。そして、フローセル５を通過（偏向）した光は、全反射ミラー６にて全反射される。このとき、全反射ミラー６は、入射光に対して所定角度傾斜するように配置し、反射光は斜め下方に進むようにしている。この反射光は、フローセル５を再度通過した後、コリメータレンズ３により集光されて光検出器８に受光されるように各光学素子等を配置している。これにより、スリット２の像が、光検出器８の受光面に結像する。
【０００３】
フローセル５は、図１（ｂ）（水平方向の断面）に示すように、測定光の光軸Ｌに対して４５度に傾斜した隔壁５ｃで仕切られた２つのセル５ａ，５ｂを備えている。図示の例で

は、入射側が試料を供給するサンプルセル５ａとなり、出射側が試料を含まない溶媒（移動相溶媒）を供給するリファレンスセル５ｂとなる。

【０００４】

係る構成のフローセルに対し、２つのセル５ａ，５ｂに対して同一の溶媒を供給すると、入射光は隔壁５ｃで屈折することなく直進するので、図中、点線で示す方向に進む。一方、リファレンスセル５ｂには溶媒を充填した状態でサンプルセル５ａに被測定物の試料を供給すると、屈折率の差にともない、隔壁５ｃで屈折し、同図中実線で示すように出射光の光路は、角度θだけ偏向する。ここで、試料の屈折率をn_S，溶媒の屈折率をn_R，隔壁の角度をｉ，（$n_S - n_R$）が１より非常に小さいと、偏向角θは10^{-3}以下であり、次式で与えられる。

$$\theta = tani \times (n_S - n_R) / n_R \quad (1)$$

【０００５】

このように、偏向角θは、溶媒の屈折率と試料の屈折率との差に比例する。従って、溶媒の屈折率が既知とすると、偏向角θを測定することにより溶媒の屈折率と試料の屈折率の差を算出することができる。

【０００６】

試料の濃度が変化し、屈折率が変化すると、式（１）に従って偏向角が変化し、光検出器８に結像する光は、水平方向に移動する。そして、その移動量δは、偏向角θとコリメータレンズ３の焦点距離ｆに比例し、具体的には次式のようになる。なお、係数「２」は、フローセル５を２回通過することにともない、屈折が２回生じるためにつく。

$$\delta = 2f \times \theta \quad (2)$$

【０００７】

そこで、光検出器８を図２に示すように同一特性の２枚のフォトダイオード８ａ，８ｂを偏向した光の移動方向である水平方向に配置した構造とする。そして、サンプルセル５ａにも同一の溶媒を供給するなどして屈折率の差がない場合に、図２（ａ）に示すように、像（ハッチングで示す）は、光検出器８の受光面の中心、つまり、第１，第２フォトダイオード８ａ，８ｂに対する照射面積が等しくなるように設定する。すると、フォトダイオードの出力は、照射面積に比例するので、第１，第２フォトダイオード８ａ，８ｂの出力は等しくなり、出力差は０となる。

【０００８】

この状態から、サンプルセル５ａに流す試料の屈折率が溶媒の屈折率と異なると、図２（ｂ）に示すように、像が移動し、第１，第２フォトダイオード８ａ，８ｂに対する照射面積が異なるため、出力に差が生じる。そして、その出力差ＤＩＦＦは、移動量δに比例する。

$$DIFF = A \times \delta \quad (3)$$

ここで、Ａは、光源１のランプの輝度，第１，第２フォトダイオード８ａ，８ｂの感度，フローセル５の透過率やアンプの増幅率で決まる定数である。従って、上記した式（１）～（３）より、次式が求まる。

【０００９】

$$n_S - n_R = B \times DIFF \quad (4)$$

ここで、$B = 1 / (2ftani) \times (n_R / A)$

ｆ：フローセルとフォトダイオード間の距離

【００１０】

つまり、リファレンス溶媒の屈折率と試料の屈折率との差は、第１，第２フォトダイオード８ａ，８ｂの出力差ＤＩＦＦに比例する。よって、出力差ＤＩＦＦを測定すると、屈折率差が求められる。

【００１１】

また、全反射ミラー６は、図３～図５に示すように、１～２ｍｍ程度の厚さを有するガラス基板６ａの表面に、アルミなどの金属を蒸着してミラー面６ｂを形成したものを支持装置７により所定の角度・位置に保持するようにしている。なお、全反射ミラー６は、ミラ

ー面６ｂの保護のため、金属を蒸着した後、さらにその表面にMgF_2やSiO_2などの保護膜を成膜することもある。

【００１２】

全反射ミラー６の裏面側は、接着剤により支持装置７を構成するアルミ板７ａに接着一体化する。このアルミ板７ａが、Ｌ字材７ｂに対して所定角度に取り付けられる。つまり、図５に示すように、アルミ板７ａの裏面中央にはネジ穴が形成されており、そのネジ穴にミラー固定ネジ７ｃの先端が締結されるとともに、ミラー固定ネジ７ｃの頭部は、Ｌ字材７ｂの裏面側に位置させる。これにより、アルミ板７ａひいては全反射ミラー６がＬ字材７ｂに連結される。さらに、このＬ字材７ｂには、３本の調整用ネジ７ｄが装着されている。これにより、調整用ネジ７ｄを締め付けたり、緩めたりすることにより、各調整用ネジ７ｄの突出量を適宜設定する。すると、アルミ板７ａは、３本の調整用ネジ７ｄの先端に接触され、係る３つの先端を含む平面と同一平面に位置する。これにより、アルミ板７ａひいては全反射ミラー６の角度を調整することができる。

【００１３】

【発明が解決しようとする課題】

上記した従来の示差屈折率計では、以下に示す種々の問題があった。先ず、温度ドリフトの問題があった。この原因としては屈折率そのものが温度依存性が大きくその温度が１／１０００℃変化しただけでも測定結果に影響を与えてしまう。その為の工夫として流路中に熱交換器（例えば図１８の符号“４２”）を設けるなどの工夫をしている。これ以外の原因としては装置内部の構成要素が温度変化によって変形、移動することもある。そして本発明者は、上記の現象を解明する中で反射ミラーの支持構造に問題があることを見付けた。

【００１４】

すなわち、全反射ミラー６を接着剤を用いてアルミ板７ａに全面で接着するようにしているため、接着剤の温度変化や経年変化で変質し、ミラーの位置が変動する。その結果、最終的な変動量δが変化するため、ドリフトの原因となる。また、温度変化や経年変化による金属変形の度合いが変わるため、やはりドリフトの原因となる。

【００１５】

一方、上記した式（４）から明らかなように、屈折率差を検出するには光が第１，第２フォトダイオード８ａ，８ｂのいずれにも照射されている必要があり、一方のフォトダイオードのみに照射されていたり、何れのフォトダイオードにも照射されていない場合には測定できない。従って、第１，第２フォトダイオード８ａ，８ｂの両方に像が照射される範囲が測定可能な屈折率差の範囲となる。

【００１６】

よって、像の幅（スリットの幅）を広くすると、移動可能な距離、つまり測定範囲を広くすることができる。但し、像の幅を広くすると、像の移動に伴う出力差ＤＩＦＦの変化量が少ないので感度が悪くなる。一方、像の幅を狭くすると、感度が上がるものの、移動可能な距離が短くなり、測定可能な範囲が狭くなるという問題を有する。

【００１７】

そこで、係る問題を解決するため、図示省略するが、従来、実開昭６０－１７３０５８号に示す装置があった。すなわち、フローセルの隔壁の角度ｉを４５度以外にするとともに、フローセルを９０度回転させる回転機構を設けたものが示されている。すなわち、上記した式（１）に示すように、偏向角θは、隔壁の角度ｉに依存する。このことを利用し、フローセルを９０度回転させることにより、隔壁の角度を変え、感度を２段階に切り替えるようにしたものがある。

【００１８】

しかしながら、機械的に移動する機構が存在し、さらに、上記回転は例えばモータなどを用いることになるため、移動時に発熱を生じる。その結果、温度変化に伴う測定誤差を招く。さらに、フローセルを９０度回転させた後、逆方向に９０度回転させて元の状態に戻した際に、その位置の再現性の問題がある。つまり、精度良く元の位置に戻すことができ

ないと、隔壁の角度ｉが異なることになり、測定再現性が低下する。さらに、機械的に回転させるため、感度を切り替えるためには、一定のタイムラグが生じ、リアルタイムで感度切り替えが必要なものには対応できない。

【００１９】

更に、別の従来例としては、特公平２－６０９７７号公報に示された示差屈折計がある。この公報に開示された発明は、分析対象となるサンプル濃度に応じて光検出器とセルの間の焦点距離を切り替えるものである。具体的には、移動台の上に失効レンズと、補助コリメータレンズからなるレンズ群を設置し、その移動台を往復移動させることにより、レンズ群を光検出器とセルの間に光路上に挿入したり、離脱させたりすることができるようになる。さらに、レンズ群を構成する失効レンズは、固定設置された主コリメータレンズと正負逆の焦点距離を持ち、主コリメータレンズを無効にするものである。そして、補助コリメータレンズの焦点距離を主コリメータレンズの焦点距離よりも短いものを用いる。

【００２０】

しかしながら、この公報に開示された発明では、濃いサンプルと薄いサンプルが１分析中にある場合、分析中に焦点距離を切り替えるためのレンズ群を機械的に移動させて光路内に出し入れする必要があるため、その切り替え中は屈折率信号をモニターすることができないという問題がある。さらに、光検出器上の像の結像位置の検出は、非常に高精度に行う必要があるため、上記した焦点距離の切り替えのためにレンズ群を挿入する位置を高精度に再現性を良くする必要がある。そのため、係る再現性の要求を満たすような機構を構築するのは煩雑であり、コスト高となる。

【００２１】

さらにまた、別の従来例としては、特公平８－２３５２７号公報に示された示差屈折計がある。この公報に開示された発明も、光検出器は一対の受光素子を備えるとともに、その受光素子を試料を光軸の中心に対して回転可能に支持している。そして、回転させることにより、境界線をスリット像に対して交差するとともに、像の移動方向に対して傾斜した方向に配置し、しかも、傾斜角度を調整することにより、測定可能な屈折率差の範囲を変更可能としている。この公報に開示された発明も、機械的な駆動系を有するため、切り替え時にモニターすることができなくなるとともに、再現性の問題を有する。

【００２２】

また、測定範囲を広げるための別の従来例としては、例えば特許第２５０４３５６号に示す示差屈折率計があった。この発明は、光検出器として、図６に示すような受光面が４分割されたフォトダイオードを用いるようにした。

【００２３】

すなわち、長方形状の受光面を１本の対角線と、対辺の中点同士を結ぶ直線により、図示するようなＡ，Ｂ，Ｃ，Ｄの４つの領域に分割する。さらに、照射する像の幅を狭くする。これにより、高感度測定時は、「Ａ＋Ｂ」の領域と「Ｃ＋Ｄ」の領域の差分に基づき屈折率差を求め、広い測定範囲が必要な場合には「Ａ＋Ｄ」の領域と「Ｂ＋Ｃ」の領域の差分に基づき屈折率差を求めるようにしている。

【００２４】

この発明では、機械的な切り替えが不要であるため、切り替えを瞬時に行えると言うメリットを有する。しかし、「Ａ＋Ｄ」の領域と「Ｂ＋Ｃ」の領域の出力の差分信号と、屈折率値が比例関係にならないことがある。

【００２５】

すなわち、図７（水平方向の断面）に示すように、フローセル５に入射した光は、隔壁５ｃで屈折し、全反射ミラー６で反射され、その反射光は再度隔壁５ｃで屈折した後、カバー４に至る。このとき、図示するように反射光が左方傾斜状に進むことから、光束の右側部分はそのままカバー４の窓孔４ａを通過することができるが、光束の左側部分はカバー４で遮蔽されて通過できない。

【００２６】

像の大きさは変化しないものの照射面における明るさにムラが生じる。つまり、光検出器

の受光面に均一に光が照射されなくなる。すると、示差屈折計の測定原理は、像の明るさが均一という仮定に成り立っているので、このように明るさにムラがあると、各光検出器の出力差と像の移動量の間に比例関係が無くなり、正しい屈折率差を求めることができなくなる。

【００２７】

さらに、フォトダイオードの受光面が特殊な形状をしているため、汎用品では対応できず、専用品を製造する必要があり、高価なものとなる。さらに、受光面が大きくなるので、感度ムラの影響を受けやすい。

【００２８】

さらに、上記した何れの従来例においても、全反射ミラーとして図３～図５に示すようなものを用いている以上、温度変化や経時変化に伴うドリフトは避けられない。

【００２９】

本発明は、上記した背景に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、上記した問題を解決し、温度特性が良好で、ドリフトが小さく、しかも、測定可能な範囲が広く、また、低感度と高感度の切り替えを高速に行うとともに、再現性も良好に検出することのできる示差屈折率計を提供することにある。別の目的としては、測定可能な流量範囲が広く、高流量にも耐えられるようにした示差屈折率計を提供することを他の目的とする。

【００３０】

【課題を解決するための手段】

上記した目的を達成するために、本発明に係る示差屈折率計では、測定光の光軸に対して傾斜した隔壁で仕切られた２つのセルを備えたフローセルと、前記フローセルを通過し、前記２つのセル内の屈折率の差に応じて屈折した光を複数の光路に分離する光分離手段と、その光分離手段により分離された１つの光を、前記フローセルを再度通過した後、第１光検出器に照射させる第１測定系と、前記分離手段により分離された別の光を、前記フローセルを通過することなく第２光検出器に照射させる第２測定系とを備える。そして、前記第１測定系と前記第２測定系では、測定可能な屈折率差の範囲を異ならせ、前記第１光検出器上での照射位置と、第２光検出器上における照射位置の少なくとも一方の情報に基づいて屈折率を求めるようにした。

【００３１】

前記測定光は、前記フローセルの前段に配置されたコリメータレンズにより平行にされており、前記第１測定系には、前記コリメータレンズも含まれるようにするとよい。前記光分離手段は、ビームスプリッタその他各種のものを用いることができるが、ハーフミラーを用いると良い。

【００３２】

屈折率差の小さい試料は、従来通り２回フローセルを通過させて第１光検出器に照射させて測定することにより、十分な焦点距離をとり感度を得る。一方、屈折率差の大きい試料に対してフローセルを１回のみ通過させるだけで第２光検出器に照射させる。いずれの場合も、光検出器に均等に光を照射させ、屈折率と光検出器上での照射位置の移動量の相関をリニアにし、精度良く測定可能となる。しかも、第１測定系と第２測定系の切り替えは、機械的に駆動するところがなく、発熱の問題がなく高精度な測定が行える。よって、温度特性が良好で、ドリフトも少なくなる。また、電気的な切り替え（使用する信号の選択）ですむので、切り替えも迅速に行えるとともに再現性が良い。

【００３３】

前記光分離手段から前記第１光検出器までの距離に比べ、前記光分離手段から前記第２光検出器までの光学的な距離を短くする。これにより、第２測定系の測定範囲が広くなる。なお、実施の形態では、機械的な距離を短くしたが、焦点距離の短いレンズを入れるようにしても良い。

【００３４】

また、前記第１光検出器と前記第２光検出器の出力を受け、第１光検出器に基づいて求めた屈折率差と、前記第２光検出器に基づいて求めた屈折率差のうち、一方（試料の屈折率

差として有効な方）を選択して、出力する信号処理装置をさらに備えるとよい。

【００３５】

このようにすると、測定範囲が狭いものの高精度な測定が可能な第１測定系を用いて高精度に測定し、第１測定系の測定範囲を越える屈折率差に対しては第２測定系を用いて広範囲に測定することができるが係る切り替えが自動的に行える。

【００３６】

一方、熱的な問題を解決するための別の手段としては、測定光の光軸に対して傾斜した隔壁で仕切られた２つのセルを備えたフローセルと、前記フローセルを通過した光を反射する全反射ミラーと、前記全反射ミラーで反射された反射光を、前記フローセルに再度通過後に光検出器に照射させ、その光検出器上での照射位置に基づいて屈折率を求める示差屈折率計を前提とし、前記全反射ミラーが、表面を研磨した金属板から構成することである。金属板は、実施の形態でも説明するように、温度特性が良好で、ドリフトも少なくなる。

【００３７】

さらに別の解決手段としては、測定光の光軸に対して傾斜した隔壁で仕切られた２つのセルを備えたフローセルと、前記フローセルを通過した光を反射する全反射ミラーと、前記全反射ミラーで反射された反射光を、前記フローセルに再度通過後に光検出器に照射させ、その光検出器上での照射位置に基づいて屈折率を求める示差屈折率計において、前記全反射ミラー並びにその全反射ミラーを保持する保持機構が熱的に安定な材質から構成され、前記保持機構は、機械的接触と結合により前記全反射ミラーを保持するようにすることができる。全反射ミラーなどを構成する熱的に安定な材質とは、例えば、金属やガラス（ミラーにするためには金属膜を蒸着）などがある。

【００３８】

そして、前記保持機構は、前記全反射ミラーの裏面に接触する受け板と、前記全反射ミラーの表面側の周囲に接触する抑え板とを備え、それら受け板，抑え板の間に前記全反射ミラーを挟み込んだ状態でネジ等の締結部材を用いて前記受け板と前記抑え板を連結することにより前記全反射ミラーを保持するように構成するとよい。機械的接触並びに結合としたので、接着剤などを用いることが無く、熱的に安定となる。

【００３９】

さらに、上記した各発明を前提とし、前記２つのセルのうち、一方のセルに溶媒を供給する配管の内径を細くし、他方のセルに溶媒を供給する配管の内径を太くする。そして、前記セルに対して前記溶媒を供給したり、前記セルに供給された前記溶媒を排出するための経路の一部を、着脱自在な接続管により構成し、前記接続管の接続状態に応じて、前記２つのセルがそれぞれ独立した経路をとる構成と、前記２つのセルが接続可能な経路をとる構成を択一的にとる。さらに、前記２つのセルが接続可能な経路をとる構成の場合には、さらに流路切り替え手段（実施の形態では「パージバルブ」）により、前記２つのセルの接続／分離を切り替え可能とすることである。

【００４０】

示差屈折率計のフローセルは、通常リファレンス、サンプル両方とも同一の形状をしており、役割を入れ替えても光学的には問題ない。また、通常流量での分析時には、内径の細い配管を接続したセルをサンプルセルとして使用する。リファレンス側の流路には溶媒を流さないので、この部分に内径の大きい配管を使用してもピークがブロードとなることは無い。

【００４１】

そこで、高流量で分析を行う場合は、前記内径の太い配管を接続したセルをサンプルセルとして使用し、その流路系に試料を流すようにする。この場合、内径の細い配管を接続したセルがリファレンスセルとなるが、送液しないので問題ない。これにより、容易な流路切替だけで広い流量範囲をカバーすることができる。

【００４２】

しかも、２つのセルを接続可能な経路をとることができるので、実施の形態でも説明して

いるように、溶媒の流入口を１つにし、まず２つのセルを接続した状態でリファレンス溶媒を２つのセルに供給後、流路切り替え手段により２つのセルを分離した状態で試料を供給すると、一方のセルのみに流入させることができる。つまり、配管内に溶媒を流入させるための装置が１つで済む。

【００４３】

【発明の実施の形態】

図８，図９は、本発明に係る示差屈折率計の好適な第１の実施の形態を示している。同図に示すように、タングステンランプやＬＥＤからなる光源１０から出射された光の光軸上に、集光系であるレンズ群１１，出射スリット１２，コリメータレンズ１３，カバー１４並びにフローセル１５がその順で配置される。係る構成は、基本的に従来と同様である。

【００４４】

簡単に説明すると、レンズ群１１は、集光を行うとともに、後段の出射スリット１２内及びカバー１４の矩形の窓孔内での光分布を均一にするべく、デフォーカスを行うようにしている。さらに、必要に応じて光拡散板を挿入するようにした。特に、光源としてＬＥＤを使用した場合には、これらの手法が有効である。もちろん、係る構成は必須ではない。なお、光拡散板の挿入位置としては、図９に示すように、出射スリット１２とレンズの間であるＡ点、或いは、レンズ郡１１の内部であるＢ点である。

【００４５】

そして、レンズ群１１で集光された光は、出射スリット１２にてスリット幅により規制される所定幅の光となる。この出射スリット１２を通過した光は、コリメータレンズ１３にて平行光となり、カバー１４にて周囲の不要部分を遮光され、そのカバー１４を通過した光が、フローセル１５を通過する。

【００４６】

フローセルは、図１（ｂ）に示すように、４５度に傾斜する隔壁により、サンプルセルとリファレンスセルに分割された形状からなり、試料側屈折率とリファレンス側屈折率との屈折率差に応じて光路が曲げられる構成をとる。

【００４７】

ここで本発明では、フローセル１５の後段に、ハーフミラー１６を設けている。これにより、上記したフローセル１５を通過した光は、ハーフミラー１６に至り、このハーフミラー１６において透過光と反射光の２つの光に分割される。本形態では、透過光：反射光を５０：５０に分離するようにしたが、等分に分離しないビームスプリッタを用いても良い。

【００４８】

そして、反射光は従来と同様の第１測定系（高感度測定系）に導かれ、透過光は第２測定系（低感度測定系）に導かれる。すなわち、反射光が斜め下方に進むようにハーフミラー１６の角度が設定されている。そして、第１測定系は、その反射光の光路上に上記したフローセル１５，カバー１４並びにコリメータレンズ１３が並び、さらに、ゼログラス１９と第１光検出器１７が配置された構成をとる。

【００４９】

これにより、反射光は、フローセル１５を通過して再度同一角度だけ曲げられ、カバー１４からコリメータレンズを１３を通過して集光される。そして、ゼログラス１９通過後、第１光検出器１７上に出射スリットの像が結像する。第１光検出器１７は、図２に示すように、２枚のフォトダイオードを水平方向に配置したものを持ち、２つのセル内の屈折率の差がない場合に、２枚のフォトダイオードに対する照射面積が等しくなるようにしている。これにより、第１光検出器１７の信号量の変化から結像位置の移動量を算出し、屈折率差を計算することができる。

【００５０】

なお、ゼログラス１９は、フローセル１５内の試料側とリファレンス側の屈折率差が無い時に、結像位置が第１光検出器のほぼ中央付近に位置するように調整するためのもので、厚さ約３ｍｍのガラス板と、それを回転させる機構から構成される。つまり、係るゼログ

ラス（ガラス板）１９を光路上に置き、それを適当に回転させることにより光路を平行移動させるようになる。なお、回転させる機構は、手動や、ステッピングモータ等を用いることにより行える。なお、上記した第１測定系（高感度測定系）の構成並びに作用，測定原理等は従来と同様であるので、その詳細な説明を省略する。

【００５１】

一方、第１測定系に比し、測定可能な屈折率差の範囲が広い第２測定系は、ハーフミラー１６の後段に第２光検出器１８を配置することにより構成される。つまり、ハーフミラー１６を透過した透過光が、そのまま直進し、第２光検出器１８に到達する。この第２光検出器１８も、図２に示すものと同様に２枚のフォトダイオードを水平方向に並べて配置し、その出力差を求めることができるようになっている。

【００５２】

ハーフミラー１６を透過した透過光も、フローセル１５を１回通過しているため、フローセル１５の２つのセル内の屈折率差に基づき、所定の偏向角で屈折する。よって、第１測定系（高感度測定系）と同様に、屈折率差がない場合に２枚のフォトダイオードに対する照射面積が等しくなるように調整する。なお、この調整は、第１測定系と同様にゼログラスを用いても良いが、フォトダイオード上での移動量が第１測定系のものに対して約１／１０と小さいので、装置の組み立て時にフォトダイオードの位置調整をするだけでもよい。

【００５３】

これにより、屈折率差があると、第２光検出器１８上に照射された光が水平移動し、その移動距離に比例して２つのフォトダイオードの出力差が変化する。これにより、第２光検出器１８の信号量の変化から光の移動量を算出し、屈折率差を計算することができる。

【００５４】

図９の形態では、透過光が平行な光であることもあいまって、第２光検出器１８は、ハーフミラー１６のすぐ後ろに配置している。具体的には、ハーフミラー１６を基準に、第１光検出器１７までの距離Ｌ１を１５０ｍｍ，第２光検出器１８までの距離Ｌ２を２５ｍｍとした。この様に第２光検出器１８とハーフミラー１６の距離を短くすることにより、同じ偏向角であっても第２光検出器１８の照射面上での移動距離を短くすることができる。よって、測定範囲の拡大の効果が期待できる。

【００５５】

さらに、コリメータレンズ１３も１回しか通過していないので、透過光は平行な光のままとなる。よって、第２光検出器１８上での照射面積も広くなる。これにともない、第２光検出器１８に用いるフォトダイオードも、第１光検出器１７に比べると大きな物を用いることになる。さらに、第２測定系（低感度測定系）には、カバーが存在しないので、従来問題としていたカバーにより光の一部が遮光されて光分布が不均一になることもなく、直線性が確保できる。また、ハーフミラー１６の後段にコリメータレンズを設け、集光するようにしても良い。このようにすると、第２光検出器１８で用いるフォトダイオードを第１光検出器１７と同様に小さいものを用いることができる。

【００５６】

なお、光源がタングステンランプの時は第２光検出器１８は、光軸に対して正反射するように配置しても良いが光源がＬＥＤの時は、係る配置をとり正反射すると、その表面で反射した光が光源に戻り、悪影響を与えるおそれがある。係る悪影響を排除するためには、光軸に対して第２光検出器１８を傾けると良い。

【００５７】

本形態では、第１測定系（高感度測定系）と、第２測定系（低感度測定系）の切り替えを行う場合に、機械的な駆動がないので、熱の発生の問題がないし、位置の再現性も確保できる。しかも、切り替えが瞬時に行えるとともに、両方の測定系を同時に使用して測定することもできる。

【００５８】

さらに、図９に示すように、実際の装置に組み込む場合には、上記した各光学素子を低熱

膨張部材２１上の所定位置に実装し、その低熱膨張部材２１を防振緩衝材２２を介してベース２０の上に支持されている。このように、低熱膨張部材２１（例えば2×10^{-6}／Ｋ）を配置することにより、外気の熱変化に対して鈍感になるようにしている。なお、低熱膨張部材２１としては、例えば、商品名「ＳＵＰＥＲ　ＬＥＸ５」（日本鋳造株式会社製）を用いることができる。また、防振緩衝材２２は、ゴム足やシリコンゴム材を用いることにより、振動とともに熱からも隔離するようにした。

【００５９】

また、フローセル１５には、配管２３が連結され、その配管２３の端部は装置外に導かれる（具体的な構成は後述する）。この配管２３を介して、試料や溶媒をフローセル１５内の所定のセルに導くようにする。

【００６０】

一方、ハーフミラー１６を保持するには、図１０，図１１に示すような保持構造２５をとることができる。すなわち、ハーフミラー１６を、その前後からミラーステイ２５ａとミラー抑え板２５ｂで挟みこむとともに、それらミラーステイ２５ａ，ミラー抑え板２５ｂとをネジ２５ｃで締結する。これにより、ハーフミラー１６は、保持される。

【００６１】

さらに、ミラーステイ２５ａは、中央に貫通孔２５ｄが形成され、透過光が通過可能となっている。また、ミラー抑え板２５ｂは、中央に貫通孔が形成され、フローセルからの通過光ならびにハーフミラー１６における反射光が通過可能となっている。

【００６２】

そして、上記したミラーステイ２５ａは、取り付けベース２５ｅの上面に突出形成した一対の軸受け２５ｅ′間にミラーステイ２５ａの下方部位を挿入するとともに、固定ネジ２５ｆを両軸受け２５ｅ′並びにミラーステイ２５ａの下方に設けた貫通孔に貫通させる。そして、固定ネジ２５ｆを締め付けることにより、両軸受け２５ｅ′間の間隔が狭められ、ミラーステイ２５ａを締め付け固定することができる。よって、固定ネジ２５ｆを緩めた状態で、ミラーステイ２５ａを所望の角度に傾斜させ、その状態を保持しながら固定ネジ２５ｆを締結する。なお、この取り付けベース２５ｅは、取り付けネジ２５ｇを用いて、低熱膨張部材２１に固定される。上記した構造によれば、有機接着剤などを使用していないので、温度特性が良好、つまり、温度ドリフトを抑制できる。

【００６３】

上記した装置を用い、一般に屈折率測定の標準物質として用いられているショ糖を用いて、その濃度と屈折率信号（ＤＩＦＦ）間の関係を調べた、その結果、第２光検出器では、図１２に示すように、相関関係Ｒが０．９９９９というように、低屈折率から高屈折率まで良好な直線性が有ることが確認できた。なお、ショ糖５０ｍｇ／ｍｌ水溶液の蒸留水との屈折率差は約7.5×10^{-3}ＲＩＵとなる。

【００６４】

さらに、これをグラフ化すると、図１３に示すようになる。同様の実験を第１光検出器に対しても行ったところ、図１４に示すような実験結果が得られた。いずれの光検出器においても、測定可能な範囲は異なるものの、その可能な範囲中においては直線性が確保できることが確認できた。

【００６５】

ところで、両検出器を装置に組み込み屈折率計としてその信号応答量から屈折率を算出する場合、低濃度側は第１検出器１７からの信号応答量に基づき、また、高濃度側は第２検出器１８からの信号応対量に基づき算出するべきである。これは第１の検出器の信号応答量は、低濃度の屈折率変化に対してよりＳ／Ｎの良い測定が可能であるが高濃度試料の測定は不可能であり、また、Ｓ／Ｎの良い測定はできないが、第２の検出器は低濃度側において第１検出器よりダイナミックレンジの広い測定が可能であるからである。

【００６６】

これら各特性を持つ第１検出器と第２検出器の信号応答量から屈折率を算出するために、各検出器からの信号値を屈折率に換算するにあたり、適当な屈折率において屈折率算出に

用いる各検出器からの信号を切り替える必要がある。この切り替え点においては、算出屈折率に段差が発生することや変化が滑らかではないことは好ましくない。以下にこの様な不具合を発生させないような算出方法を示す。屈折率の異なる一連の標準試料を用意（具体的には、濃度の異なる標準試料を用意）し、標準試料の測定を行い各検出器からの信号応答量を得る。

【００６７】

既知屈折率値をもつ標準試料シリーズ

Ｃ１，Ｃ２，Ｃ３，……，Ｃｎ

第１光検出器の信号量測定値

Ｖ１１，Ｖ１２，Ｖ１３，……，Ｖ１ｎ

第２光検出器の信号量測定値

Ｖ２１，Ｖ２２，Ｖ２３，……，Ｖ２ｎ

【００６８】

第１検出器からの信号はその光学特性上、ある濃度で信号応答量が変化しなくなる。一方第２検出器からの信号は十分高濃度まで信号応答量が変化する。測定した標準試料は既知の屈折率値を持っているので、それらの各検出器からの信号応答量との関係式をあらかじめ求めておけば、実試料での各検出器からの信号応答量から屈折率値を算出することが可能となる。

【００６９】

各検出器からの信号量を屈折率値に換算する場合、一般にｙ＝ｆ（ｘ）、ｘ：各検出器からの信号量、ｙ：標準試料の屈折率とし、ｆ（ｘ）関数が求まれば、検出器からの信号値を屈折率値に換算することが可能となる。ここでは、この関数を測定する標準試料より１小さい次数の高次多項式とする。一般に（ｘ，ｙ）の測定値がｎ個ある場合、ｎ－１次の高次多項式を当てはめることによりすべての点を含むことができる関数ｆ（ｘ）を求めることができる。この様な関数を選択することにより、すべての標準試料屈折値に対する各検出器からの信号応答量を関係付けることができる。

【００７０】

$$F1(x)=a_{n-1}x^{n-1}+a_{n-2}x^{n-2}+a_{n-3}x^{n-3}+\cdots+a_1x^1+a_0$$

$$F2(y)=b_{n-1}y^{n-1}+b_{n-2}y^{n-2}+b_{n-3}y^{n-3}+\cdots+b_1y^1+b_0$$

【００７１】

ｘ：第１検出器からの信号応答量

ｙ：第２検出器からの信号応答量

Ｆ１（ｘ）：ｘの信号応答量から算出した屈折率値

Ｆ２（ｙ）：ｙの信号応答量から算出した屈折率値

【００７２】

Ｆ１（ｘ）は第１の検出器からの信号応答量から屈折率を換算する算出方式なので、第１の検出器からの信号応答量の特性から、ある標準試料濃度値で飽和した曲線となる。一方、Ｆ２（ｙ）は十分な濃度までほぼ直線的に信号応答量に対する算出屈折率値が直線的に変化する。

【００７３】

上記のＦ１（ｘ）からＦ２（ｙ）に切り替える点は、上記標準試料において第１の検出器からの信号応答量が飽和しない最大濃度点を選択する。このことにより、Ｆ１（ｘ）とＦ２（ｙ）の算出方法の数学的な特性から、切り替え点において算出した屈折率の連続性は保たれる。この点におけるＦ１（ｘ）とＦ２（ｙ）の傾きは数学的には等しくないが、もともと、各検出器からの信号応答量と標準試料の屈折率との関係が直線的な部分を選択して切り替え点を設定しているので、実用上は両者の傾きはほとんど等しいといってよい。

【００７４】

このようにすることにより、広範囲な濃度の測定が可能となると同時により精密な測定も

実現できる。なおここではｎ個の点を満たす様なｎ次多項式を求めているが、２次多項式としてｎ個の点から最小自乗法で関数を決めても良い。

【００７５】

よって、低濃度から高濃度までのサンプルが光学的，機械的な切り替えを行うこと無しに測定できる。従って、未知試料中に低濃度から高濃度までを含むサンプルを分析する必要がある場合でも、本装置で簡単かつ正確に測定できる。そして、光学的，機械的な切り替えがないことから、迅速に測定できるとともに、熱の発生源がなくなるので、熱的安定性が高くなる。

【００７６】

図１５は、本発明の第２の実施の形態の要部を示している。本実施の形態では、図１（ａ）に示す従来構成の示差屈折率計を基本としている。つまり、上記した第１の実施の形態のように、第２光検出器はなく、ミラーもハーフミラーではなく全反射ミラーを用いている。このように全体の光学系は従来と同様であるため、係る構成の説明は省略し、要部のみ説明する。

【００７７】

本形態では、全反射ミラーの構造を改良した。すなわち、図１５に示すように、金属板の表面３０ａを光学研磨して形成した金属鏡３０を用いた。使用する金属は各種のものを用いることができるが、耐久性を考慮しＳＵＳ３１６などのステンレススチールを用いると良い。すなわち、この金属鏡３０を用いることにより、例えば光学研磨面（表面）３０ａを布などで汚れを拭き取ることができる。なお、金属鏡３０は、上記した製造方法に限ることは無く、例えば、機械研磨後にアルミ，ニッケル，クロムなどを蒸着することによっても製造することができる。ニッケルやクロムを蒸着した場合には、耐久性の面でも上記と同様の効果が期待できる。

【００７８】

さらに、この金属鏡３０の保持構造としては、金属鏡３０の上方に、水平方向に伸びる貫通孔３０ｂを形成し、その貫通孔３０ｂ内に軸３１を挿入する。軸３１は、その両端が金属鏡３０の側面から突出し、かつ貫通孔３０ｂ内で回転可能となっている。そして、その軸３１の両端を、固定ネジ３２を用いて光学ベース３３に固定する。この状態で、金属鏡３０を軸３１の回りに回転させ、所定の傾斜角度に設定したならば、セットスクリュー３４を締め付けて先端を軸３１に押し付ける。これにより、金属鏡３０の回転が阻止され、上記した傾斜角度を保持する。係る保持構造をとることにより、金属のみを使用して保持されるので、従来のように接着剤等の有機化合物を使用しないので、熱的に安定である。

【００７９】

本形態のＳＵＳ３１６を用いて構成される金属鏡３０の反射率を測定したところ、図１６に示すようになり、示差屈折率計として十分使用に耐えられることが確認できた。さらに、ガラス板の表面に金属蒸着して形成される従来タイプの全反射ミラーを用いた示差屈折率計と、金属鏡３０を用いて示差屈折率計を用意し、外気温の変化に対する温度ドリフトを測定した。なお、示差屈折率計や、フローセルに液体を供給する送液システムは同一の恒温室内に設置し、恒温室の温度を変化させた場合の出力の変化を求めた。

【００８０】

その結果、図１７に示すように、温度変化直後の温度ドリフトはいずれの場合も同程度生じたものの、温度変化後１．５時間経過後は、本発明品ではドリフトが収まり分析を行うことができるものの、従来のものでは、ドリフトが続き使用できない状態となっている。

【００８１】

また、本実施の形態では、全反射ミラーを金属鏡３０つまり金属板から構成するようにしたが、本発明はこれに限ることはなく、全反射ミラーとその保持機構が熱的に安定な材質から構成され、しかも、保持機構は、機械的接触と結合により全反射ミラーを保持するようにしたものでもよい。

【００８２】

全反射ミラーとしては、金属板以外には例えばガラスに所定金属を蒸着することなどによ

り構成することができる。また、保持機構の具体的な構成としては、全反射ミラーの裏面に接触する受け板と、前記全反射ミラーの表面側の周囲に接触する抑え板とを備え、それら受け板，抑え板の間に前記全反射ミラーを挟み込んだ状態でネジ等の締結部材を用いて前記受け板と前記抑え板を連結することにより前記全反射ミラーを保持するように構成することができる。この一例を示すと、図１０，図１１に示したハーフミラーの保持機構を利用することができる。つまり、ハーフミラーに替えて、全反射ミラーを実装することにより実現できる。また、全反射ミラー用にした場合、貫通孔２５ｄはあってもよいし、なくても良い。

【００８３】

次に、上記した各実施の形態におけるフローセルへ液体を供給する送液システム（配管）について説明する。図１８は、フローセル１５並びにそれに接続される配管を示している。同図に示すように、フローセル１５は、第１セル１５ａと第２セル１５ｂを有している。そして、第１セル１５ａをサンプルセルとして使用し、第２セル１５ｂをリファレンスセルとして使用している。ＩＮバルクヘッド４０に接続された配管４１ａは、サンプルセル１５ａの流入口に接続されるとともに、その途中に熱交換器４２が配置されている。カラムから溶出してきた溶媒は、ＩＮバルクヘッド４０から配管４１ａを介してサンプルセル１５ａに導入される。

【００８４】

一方、サンプルセル１５ａの流出口に接続された配管４１ｂは、３方ジョイント４３に接続される。この３方ジョイント４３の残りの２つのうちの一方は、配管４１ｃを介してパージバルブ４４の一方の切替口に接続される。また、３方ジョイント４３の他方は、配管４１ｅを介してリファレンスセル１５ｂの流入口に接続される。さらに、リファレンスセル１５ｂの流出口は、配管４１ｆを介してパージバルブ４４の他方の切替口に接続される。そして、パージバルブ４４は、配管４１ｄを介してＯＵＴバルクヘッド４５に接続される。これにより、パージバルブ４４を切り替えることにより、ＯＵＴバルクヘッド４５は、配管４１ｃと配管４１ｆの一方と択一的に接続されるようになる。

【００８５】

係る構成の場合、まず、パージバルブ４４を配管４１ｆと連通するようにすることにより、ＩＮバルクヘッド４０から流入された溶媒は、図中破線で示す経路を進み、サンプルセル１５ａとリファレンスセル１５ｂの両方を経由してＯＵＴバルクヘッド４５から外部へ流出される。

【００８６】

一方、パージバルブ４４を切り替え、配管４１ｃと連通するようにすると、ＩＮバルクヘッド４０から流入された溶媒は、図中実線で示す経路を進み、サンプルセル１５ａを経由してＯＵＴバルクヘッド４５から外部へ流出される。

【００８７】

よって、測定に先立ち図中破線の経路を取り、リファレンス溶媒をフローセル１５内にリファレンス溶媒を供給する。次いで、パージバルブ４４を切り替えて実線で示す経路を取り、分析対象の試料をＩＮバルクヘッド４０から流入する。すると、サンプルセル１５ａ内のリファレンス溶媒は押し出されてサンプルに置き換えられるものの、配管４１ｆのパージバルブ４４側が閉塞されていることから、リファレンスセル１５ｂ内はリファレンス溶媒が充填されたままとなる。この状態で、光を通過させることにより、屈折率差を求めることができる。

【００８８】

図１９～図２２は、配管システムの別の実施の形態を示している。本実施の形態では、高流量（１０～１００ｍｌ／ｍｉｎ）での供給を可能にしている。すなわち、上記した従来と同様の配管システムの場合、ＩＮバルクヘッド４０からフローセル１５までの配管内径は太くできない。つまり、仮に太くした場合に、通常流量（０．５～３ｍｌ／ｍｉｎ）について使用すると、ピークがブロードになってしまい、リテンションタイムが近接している分離されたピークであっても、太い配管中で混ざり合ってしまい、未分離のピークとな

ってしまう。
【００８９】
一方、内径が細い配管に対して高流量を流すと、圧力が上がってしまいカラムを壊す可能性がある。さらに、最も耐圧が低いのはパージバルブ４４であるので、その部分から漏れが発生してしまう可能性が高い。また、耐圧のあるパージバルブもあるが、高価となってしまう。
【００９０】
そこで、本形態では、通常流量と高流量のいずれにも対応することができ、ピークがブロードになることがないようにした。具体的には、図１９に示すように、溶媒の導入排出部として、６つのバルクヘッド５０ａ～５０ｆを設け、所定のバルクヘッドを装置の外部で連結することにより通常流量用の配管システムと高流量用の配管システムを切り替えるようになっている。
【００９１】
つまり、図２０，図２１に示すように、第６バルクヘッド５０ｆに接続された配管５１ａは、第１セル１５ａの入出口に接続されるとともに、その途中に第１熱交換器５２が配置されている。
【００９２】
一方、第１セル１５ａの別の入出口に接続された配管５１ｂは、３方ジョイント５３に接続される。この３方ジョイント５３の残りの２つのうちの一方は、配管５１ｃを介してパージバルブ５４の一方の切替口に接続される。また、３方ジョイント５３の他方は、配管５１ｅを介して第４バルクヘッド５０ｄに接続される。
【００９３】
パージバルブ５４の他方の切替口には、配管５１ｈを介して第１バルクヘッド５０ａに接続される。そして、パージバルブ５４の共通口は、配管５１ｄを介して第３バルクヘッド５０ｃに接続される。これにより、パージバルブ５４を切り替えることにより、第３バルクヘッド５０ｃは、配管５１ｃと配管５１ｈの一方と択一的に接続されるようになる。
【００９４】
さらに、第５バルクヘッド５０ｅに接続された配管５１ｆは、第２セル１５ｂの入出口に接続されるとともに、その途中に第２熱交換器５５が配置されている。一方、第２セル１５ｂの別の入出口に接続された配管５１ｇは、第２バルクヘッド５０ｂに接続される。
【００９５】
そして、第６バルクヘッド５０ｆと第１セル１５ａを接続する配管５１ａは、配管内径を０．２５ｍｍ或いはそれ以下の細い内径のものを用いる。さらに、第１熱交換器５２を用いて、第１セル１５ａに流入される溶媒の温度を一定にする。一方、第５バルクヘッド５０ｅと第２セル１５ｂを接続する配管５１ｆは、配管内径を０．８ｍｍ以上の太い配管を用いる。配管５１ｇも同様に太い配管を用いる。
【００９６】
上記の構成において、まず、通常流量での測定を行う場合には、図２０，図２２（ａ）に示すように、装置の外側において接続管５６を用いて第４，第５バルクヘッド５０ｄ，５０ｅを接続し、第１，第２バルクヘッド５０ａ，５０ｂを接続する。なお、このとき使用する外部での接続管５６は、内径が０．８ｍｍの太い配管を使用する。そして、第６バルクヘッド５０ｆがＩＮバルクヘッドとなり、第３バルクヘッド５０ｃがＯＵＴバルクヘッドとなる。さらに、第１セル１５ａがサンプルセルとなり、第２セル１５ｂがリファレンスセルとなる。
【００９７】
係る構成の場合、まず、パージバルブ５４をＯＮにして配管５１ｈと連通するようにすることにより、第６バルクヘッド（ＩＮバルクヘッド）５０ｆから流入された溶媒は、図中破線で示す経路を進み、第１セル（サンプルセル）１５ａと第２セル（リファレンスセル）１５ｂの両方を経由して第３バルクヘッド（ＯＵＴバルクヘッド）５０ｃから外部へ流出される。

【００９８】
パージバルブ５４をＯＦＦにして、配管５１ｃと連通するように切り替えると、第６バルクヘッド（ＩＮバルクヘッド）５０ｆから流入された溶媒は、図中実線で示す経路を進み、第１セル（サンプルセル）１５ａを経由して第３バルクヘッド（ＯＵＴバルクヘッド）５０ｃから外部へ流出される。
【００９９】
よって、測定に先立ち図中破線の経路を取り、リファレンス溶媒をフローセル１５内にリファレンス溶媒を供給する。次いで、パージバルブ５４を切り替えて実線で示す経路を取り、分析対象の試料を第１セル（サンプルセル）１５ａ内のリファレンス溶媒は押し出されてサンプルに置き換えられるものの、第２セル（リファレンスセル）１５ｂ内にはリファレンス溶媒が充填されたままとなる。これにより、屈折率差を求めることができる。
【０１００】
そして、サンプル側のフローセルまでは十分な熱管理を行うと同時に、配管５１ａの内径は０．２５ｍｍ以下と細い内径の配管がされているので、ピークがブロードになることを防ぐことができる。
【０１０１】
次に、高流量での測定を行う場合には、配管配置と各作用を示す。高流量での分析時には、図２１，図２２（ｂ）に示すように、装置の外側において接続管５６を用いて第１，第４バルクヘッド５０ａ，５０ｄを接続する。なお、このとき使用する外部での接続管５６は、内径が０．８ｍｍの太い配管を使用する。これにより、第１セル１５ａと第２セル１５ｂの経路は分離される。つまり、第６バルクヘッド５０ｆから流入された溶媒は、第１セル１５ａを経由して第３バルクヘッド５０ｃから流出される。また、第５バルクヘッド５０ｅから流入された溶媒は、第２セル１５ｂを経由して第２バルクヘッド５０ｂから流出される。つまり、カラムからの溶媒を第５バルクヘッド５０ｅから導入し、第２セルに供給し供給し、第２バルクヘッド５０ｂから流出される。
【０１０２】
そこで、本形態では、太い管径である配管５１ｆが接続された第２セル１５ｂをサンプルセルにし、第１セル１５ａをリファレンスセルとして使用するようにする。このように配管の内径を太くしたため、高流量（～１００ｍｌ／ｍｉｎ）が配管内を流れたとしても圧力があまりかからず、圧力上昇によるフローセルの破損や液漏れを招きにくい。
【０１０３】
一方、リファレンス側は、第３バルクヘッド５０ｃにシリンジ等の溶媒を吸引できるものを接続する。また、移動相溶媒に接続された配管を第６バルクヘッド５０ｆに接続する。そして、シリンジを吸引することにより、第１セル（リファレンスセル）１５ａを含めたリファレンス側流路を置換する。
【０１０４】
なお、上記した例では、リファレンス側の溶媒置換をシリンジを使用することにより実施する例を示したが、リファレンス側フローセルに溶媒を導入できれば良いので、例えば、継続的もしくは適宜断続的にリファレンス側溶媒を交換するためにＨＰＬＣポンプ等を第６バルクヘッド５０ｆに接続するとともに送液し、第３バルクヘッド５０ｃから廃液しても良い。
【０１０５】
また構成される部品の中で、もっとも耐圧が低く故障しやすいパージバルブ５４を試料が流れる流路中に使用していないので、流路系の耐圧が上がると同時にパージバルブ開閉の必要がなくなるので平均故障間隔が長くなる。
【０１０６】
また、本形態では、第１，第４バルクヘッド５０ａ，５０ｄを接続したため、仮にパージバルブ５４が故障し、配管５１ｈ側に切り替わったとしても、第３バルブヘッド５０ｃと第１セル１５ａが連結され、導入した溶媒をフローセルに導けるようになる。もちろん、係る機能が不要な場合には、第４バルブヘッド５０ｄを閉塞するだけでも良い。

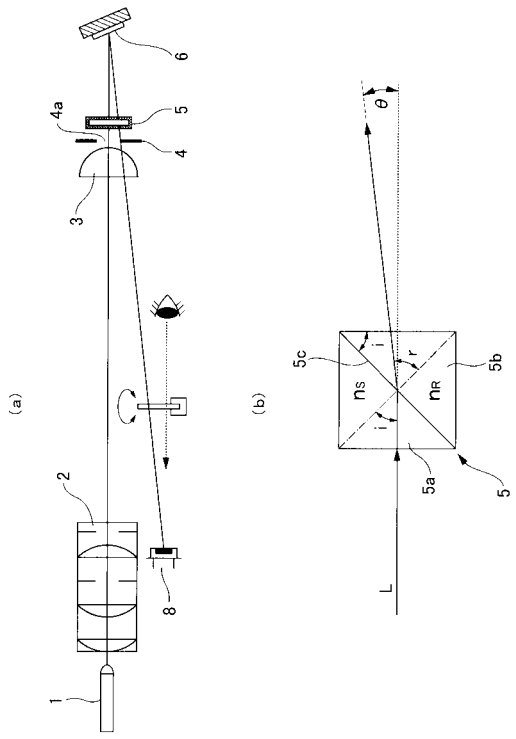
【０１０７】
さらに、この高流量の使用方法で説明した通り、図２１の配管構成にすると、サンプル側とリファレンス側とが分離され、しかも、パージバルブ５４が故障しても第１セル１５ａに溶媒を供給可能となる。従って、仮に通常流量の測定を行う場合に、パージバルブ５４が故障した際には、図２１の配管構成にし、第１セル１５ａをサンプルセルとして使用（第６バルクヘッド５０ｆから試料を供給する）し、第２セル１５ｂをリファレンスセルとして使用するように各溶媒を供給する。これにより、配管５１ａの内径は細いため、通常流量でも精度良く分析が行える。
【０１０８】
上記した実施の形態では、６つのバルクヘッドを配置し、装置の外で配管の接続構造を切り替えるようにした。通常流量と、高流量に対応するための配管システムとしては、上記したものに限ることはなく、例えば図２３から図２５に示すように４つのバルクヘッドを用い、配管の切り替えは内部で行うようにしたものでも良い。
【０１０９】
つまり、図２３～図２６に示すように、装置内部に溶媒切替ターミナル６８を配置する。この溶媒切替ターミナル６８は円柱形からなり、３本の直線状の貫通孔からなるジョイント部６８ａ～６８ｃと、Ｔ型に分岐された３方ジョイント部６８ｄを有している。
【０１１０】
そして、第３バルクヘッド６０ｃと第１セル１５ａの流入口との間を配管６１ａで接続するとともに、その配管６１ａの途中に第１熱交換器６２を配置する。配管６１ａの内径は細いものを用いる。第１セル１５ａの流出口は、配管６１ｂを介して溶媒切替ターミナル６８の第１ジョイント部６８ａの一端に接続される。
【０１１１】
一方、溶媒切替ターミナル６８の第２ジョイント部６８ｂと第２セル１５ｂの流入口は、配管６１ｄを介して接続され、この配管６１ｄの途中に第２熱交換器６５を配置する。配管６１ｄの内径は太いものを用いる。さらに、第２セル１５ｂの流出口は、配管６１ｅを介して溶媒切替ターミナル６８の第３ジョイント部６８ｃの一端に接続される。
【０１１２】
さらにまた、溶媒切替ターミナル６８の３方ジョイント部６８ｄの一端と、パージバルブ６４の一方の切り替え口とが配管６１ｃで接続される。上記した各配管６１ａ～６１ｅは、流量に応じて接続が切り替わることがなく、固定的に設置されている。係る構成において、接続管を適宜配置することにより、通常流量と高流量のいずれにも対応できる。
【０１１３】
つまり、通常流量の場合には、図２３，図２４に示すように、第１，第２ジョイント部６８ａ，６８ｂをそれぞれ接続管６３ａ，６３ｂを用いて３方ジョイント部６８ｄと接続する。また、第３ジョイント部６８ｃと、パージバルブ６４の他方の切り替え口を接続管６３ｃで接続し、パージバルブ６４の共通口と第１バルクヘッド６０ａを接続管６３ｄで接続する。そして、第１セル１５ａをサンプルセルとして使用し、第２セル１５ｂをリファレンスセルとして使用する。
【０１１４】
この状態において、ます、パージバルブ６４をＯＮにして接続管６３ｃと接続する。そして第３バルクヘッド６０ｃから、リファレンス溶媒を導入し、第１，第２セル１５ａ，１５ｂにリファレンス溶媒を充填する。次いで、パージバルブ６４をＯＦＦにし、第３バルクヘッド６０ｃから試料を導入することにより、第１セル１５ａに試料を供給し、分析を行う。試料が流れる配管６１ａの内径は細いものであるので、精度良く分析が行える。
【０１１５】
一方、高流量で測定する場合には、図２５，図２６に示すように、第１ジョイント部６８ａと第１バルクヘッド６０ａ，第２ジョイント部６８ｂと第４バルクヘッド６０ｄ，第３ジョイント部６８ｃと第２バルクヘッド６０ｂをそれぞれ接続管６３ｅ，６３ｆ，６３ｇで接続する。そして、第１セル１５ａをリファレンスセルとして使用し、第２セル１５ｂ

をサンプルセルとして使用する。
【０１１６】
この配管構造では、リファレンス側とサンプル側が分離されており、試料は第４バルクヘッド６０ｄから第２セル１５ｂに供給し、リファレンス溶媒は第３バルクヘッド６０ｃから第１セル１５ａに供給する。そして、試料が流れる配管６１ｄの内径が太いため、圧力がさほど上昇せず、分析が可能となる。
【０１１７】
また、この実施の形態では、装置内部で配管を変更するため、煩雑ではあるが、装置の表面側で使用する接続管の数は少なくなるので、配管ミスをする可能性が減少する。
【０１１８】
なお、溶媒切替ターミナル６８の形状は、上記した例では円柱状に一体的に形成したが、四角柱状とすることもできるし、ディスクリートのユニオン３個とチーズ１個というように複数の部材で構成することもできる。
【０１１９】
【発明の効果】
以上のように、本発明に係る示差屈折率計では、温度特性が良好で、ドリフトを小さくすることができる。また、フローセルの後段に、ハーフミラーなどの光分離手段を設け、一方の光を測定範囲が狭いものの高感度測定のできる第１測定系に導き、他方の光を測定可能な範囲が広いが低感度の第２測定系に導くようにしたため、２つの測定系を適宜に選択して測定することにより、高感度な測定と屈折率差の広範囲な測定を行うことができる。しかも、切り替えが高速に行えるとともに、再現性も良好なため、例えば１連の測定中に２つの測定系を切り替えることもできる。
【図面の簡単な説明】
【図１】（ａ）は、一般的な示差屈折率計の一例を示す図である。
（ｂ）は、フローセル中を通過する光の屈折の状態の一例を示す図である。
【図２】光検出器における動作を説明する図である。
【図３】従来の反射ミラーの一例を示す図である。
【図４】従来の反射ミラーの一例を示す図である。
【図５】従来の反射ミラーの一例を示す図である。
【図６】従来の光検出器の一例を示す図である。
【図７】従来の問題点を説明する図である。
【図８】本発明に係る示差屈折率計の第１の実施の形態を示す図である。
【図９】本発明に係る示差屈折率計の第１の実施の形態を示す図である。
【図１０】ミラーの保持構造を示す側面図である。
【図１１】ミラーの保持構造を示す正面図である。
【図１２】実験結果を示す表である。
【図１３】実験結果（第２測定系）を示す図である。
【図１４】実験結果（第１測定系）を示す図である。
【図１５】本発明に係る示差屈折率計の第２の実施の形態の要部を示す図である。
【図１６】ステンレススチール製ミラーの測定結果を示す図である。
【図１７】実験結果を示す図である。
【図１８】配管システムの一例を示す図である。
【図１９】配管システムの別の形態を示す図である。
【図２０】配管システムの別の形態を示す図（通常流量時）である。
【図２１】配管システムの別の形態を示す図（高流量時）である。
【図２２】配管システムの別の形態における外部での接続管の接続形態の一例を示す図である。
【図２３】配管システムのさらに別の形態を示す図（通常流量時）である。
【図２４】配管システムのさらに別の形態を示す図（通常流量時）である。
【図２５】配管システムのさらに別の形態を示す図（高流量時）である。

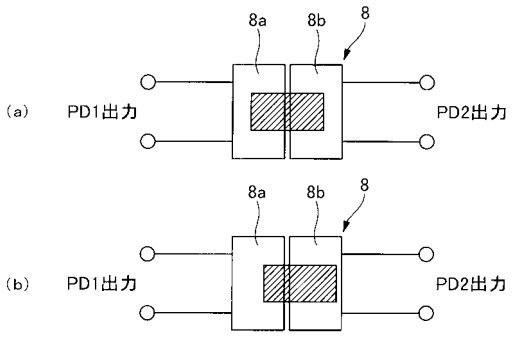
【図２６】配管システムのさらに別の形態を示す図（高流量時）である。
【符号の説明】
１０　光源
１１　レンズ群
１２　出射スリット
１３　コリメータレンズ
１４　カバー
１５　フローセル
１５ａ　第１セル
１５ｂ　第２セル
１６　ハーフミラー
１７　第１光検出器
１８　第２光検出器
１９　ゼログラス
２０　ベース
２１　低熱膨張部材
２２　防振緩衝材
２５　保持構造
２５ａ　ミラーステイ
２５ｂ　ミラー抑え板
２５ｃ　ネジ
２５ｄ　貫通孔
２５ｅ　取り付けベース
２５ｅ′　軸受け
２５ｆ　固定ネジ
２５ｇ　取り付けネジ
３０　金属鏡（全反射ミラー）
３０ａ　表面
３０ｂ　貫通孔
３１　軸
３２　固定ネジ
３３　光学ベース
３４　セットスクリュー
４０　ＩＮバルクヘッド
４１ａ～４１ｆ　配管
４２　熱交換器
４３　３方ジョイント
４４　パージバルブ
４５　ＯＵＴバルクヘッド
５０ａ　第１バルクヘッド
５０ｂ　第２バルクヘッド
５０ｃ　第３バルクヘッド
５０ｄ　第４バルクヘッド
５０ｅ　第５バルクヘッド
５０ｆ　第６バルクヘッド
５１ａ～５１ｆ　配管
５２　第１熱交換器
５３　３方ジョイント
５４　パージバルブ
５５　第２熱交換器

６０ａ　第１バルクヘッド
６０ｂ　第２バルクヘッド
６０ｃ　第３バルクヘッド
６０ｄ　第４バルクヘッド
６１ａ～６１ｅ　配管
６２　第１熱交換器
６３ａ～６３ｇ　接続管
６４　パージバルブ
６５　第２熱交換器
６８　溶媒ターミナル

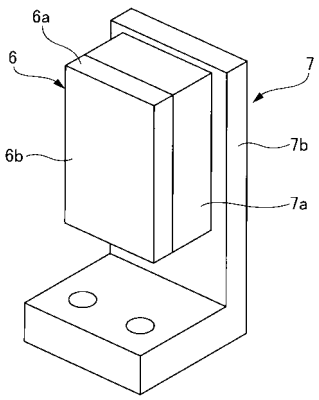
【図１】



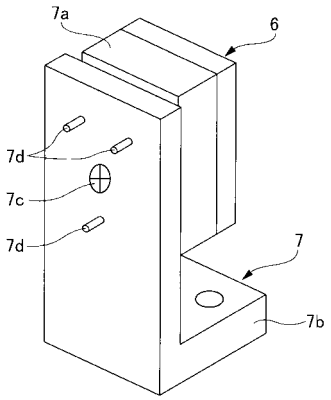
【図２】



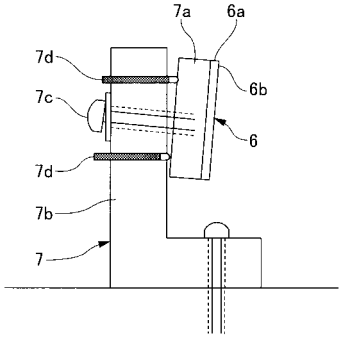
【図３】



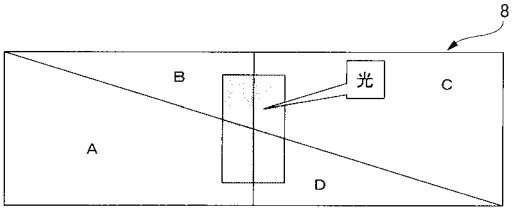
【図４】



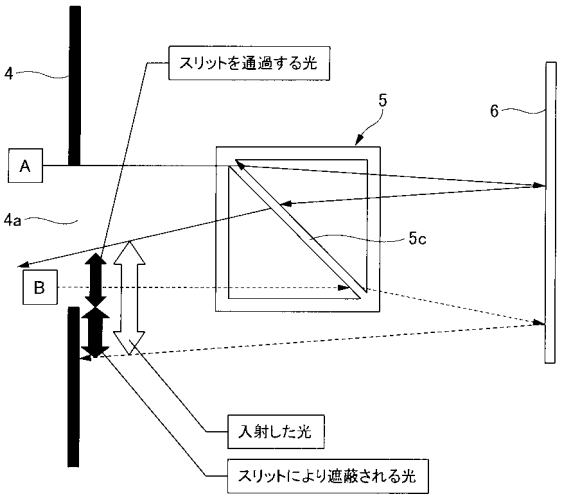
【図５】



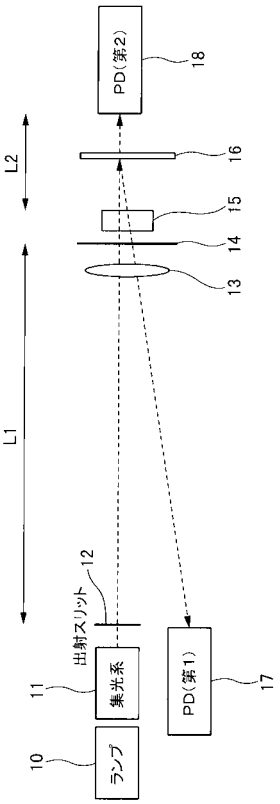
【図６】



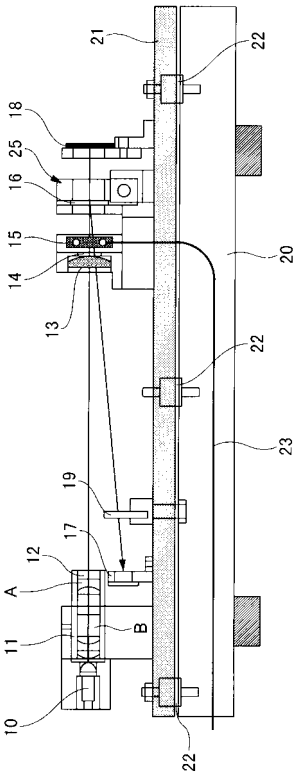
【図７】



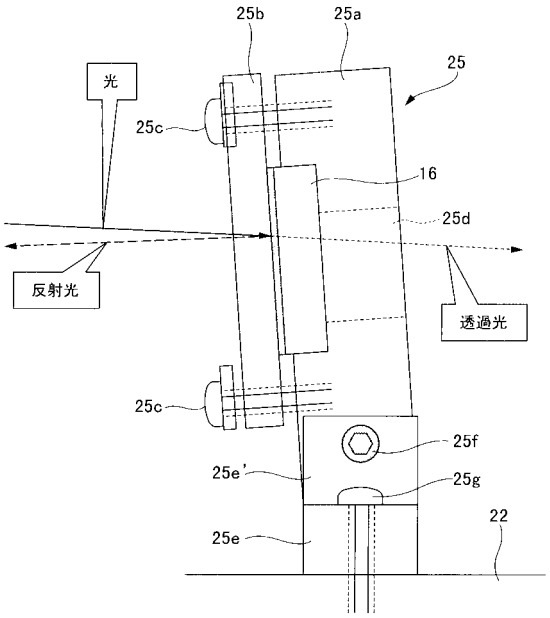
【図８】



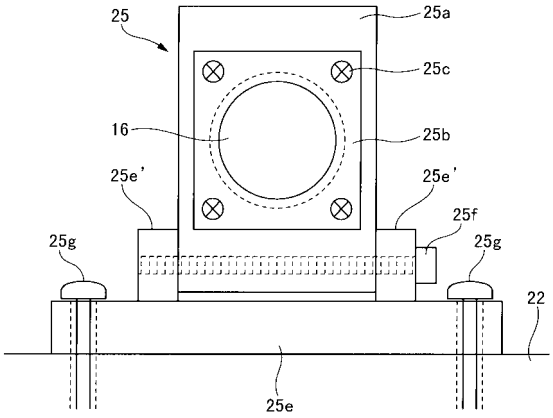
【図９】



【図１０】



【図１１】

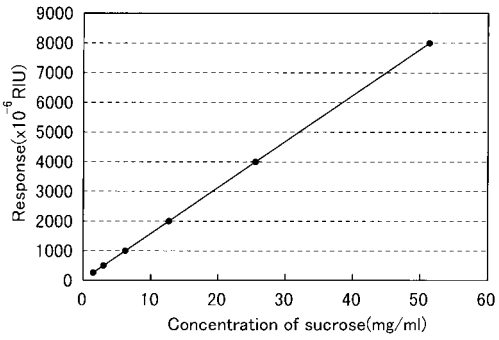


【図１２】

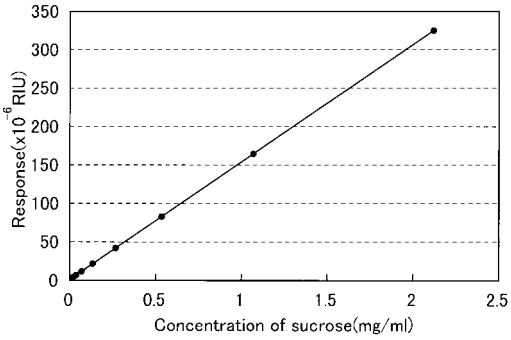
シヨ糖濃度(mg/ml)	測定値
0.391	53.4
0.781	106.5
1.563	211.5
3.125	422
6.25	838
12.5	1686
25	3353
50	6570

相関係数R＝0.9999

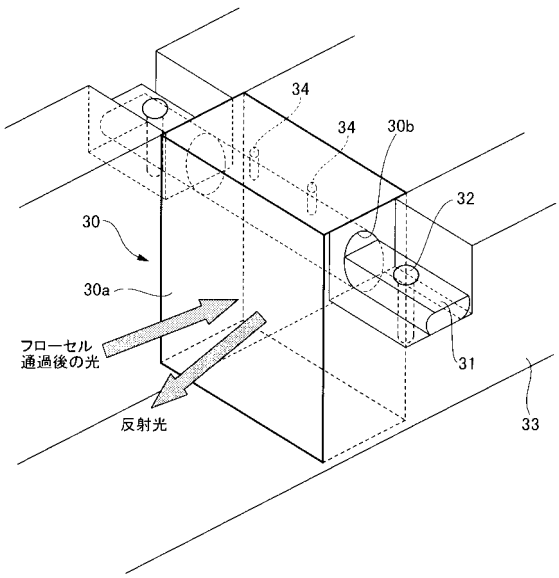
【図１３】



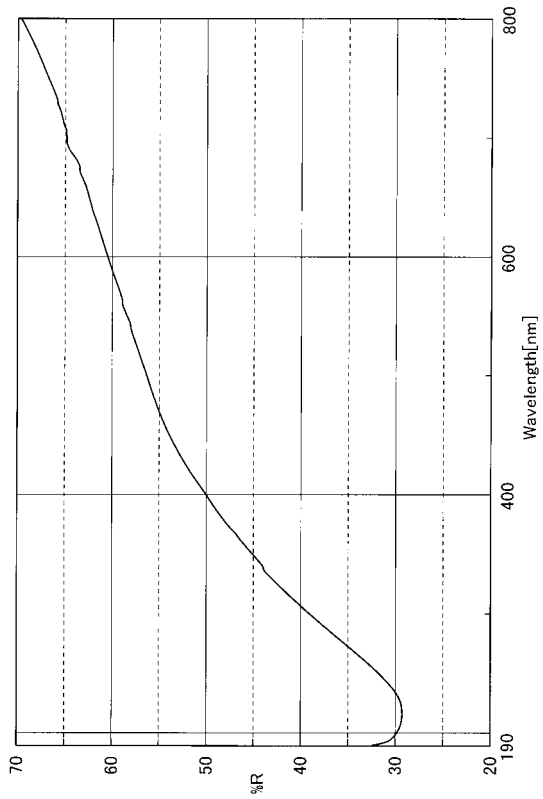
【図１４】



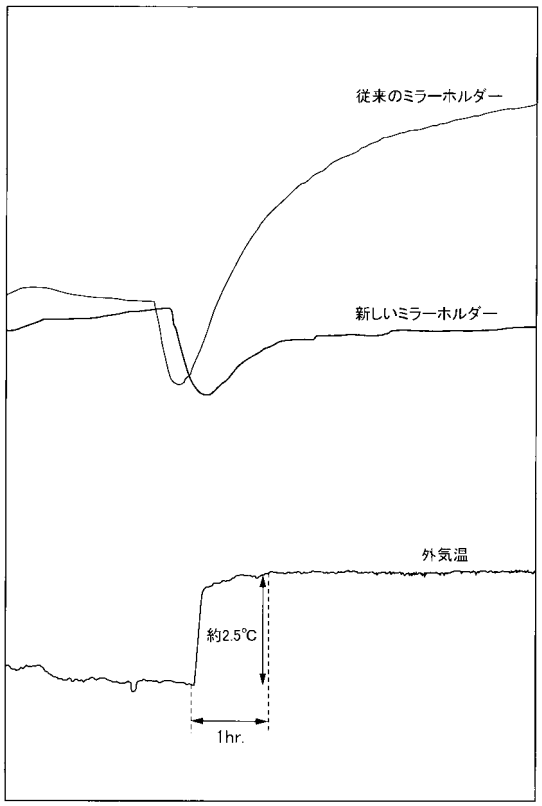
【図１５】



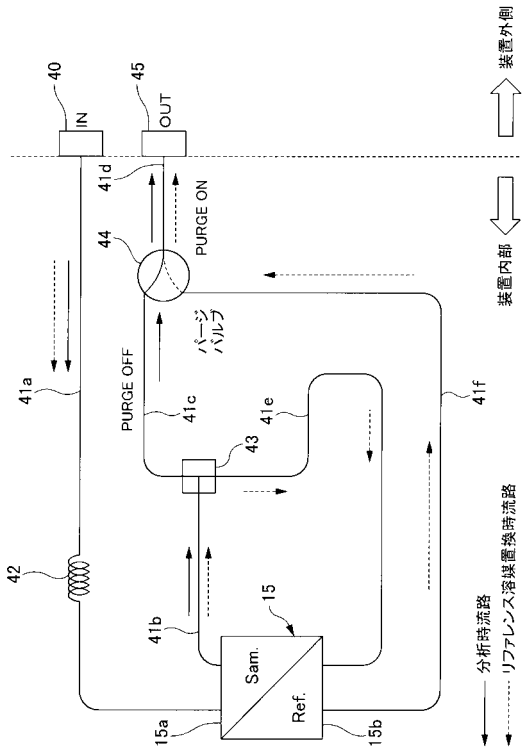
【図１６】



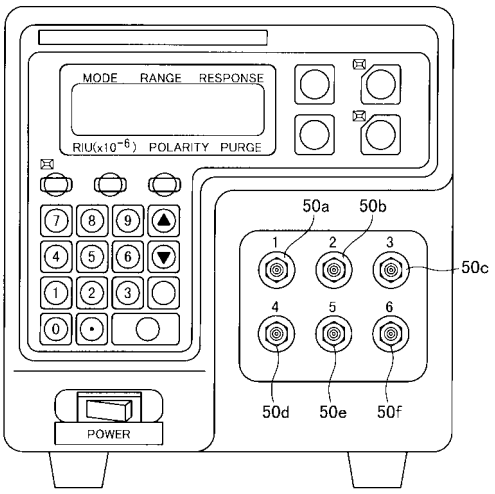
【図１７】



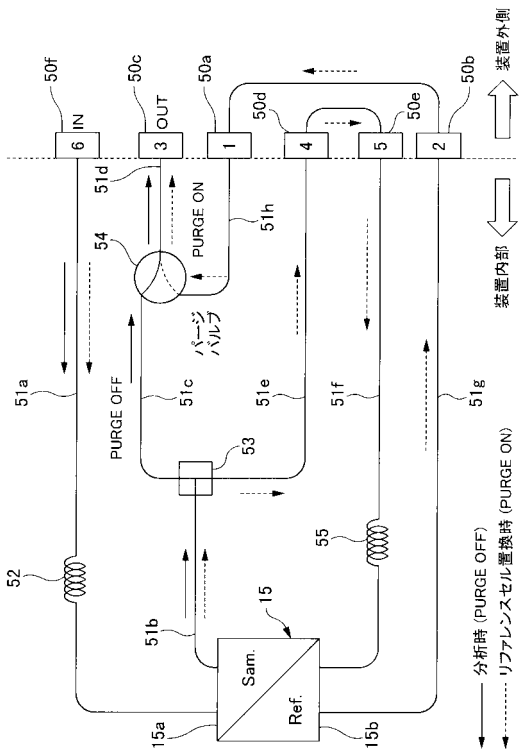
【図１８】



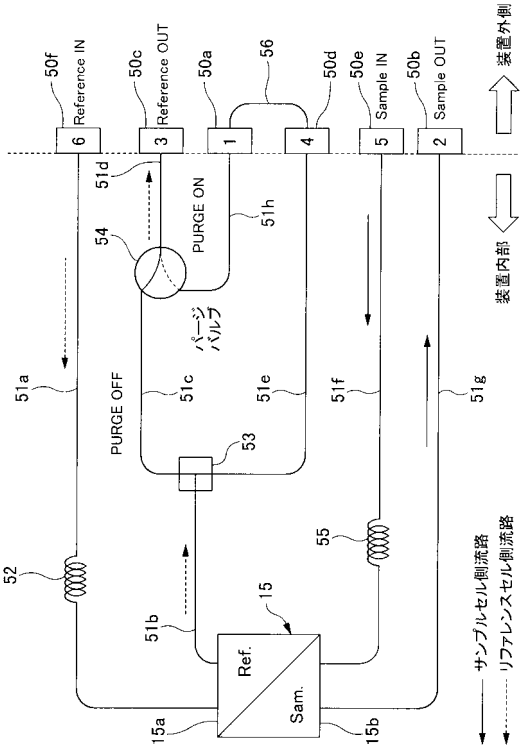
【図１９】



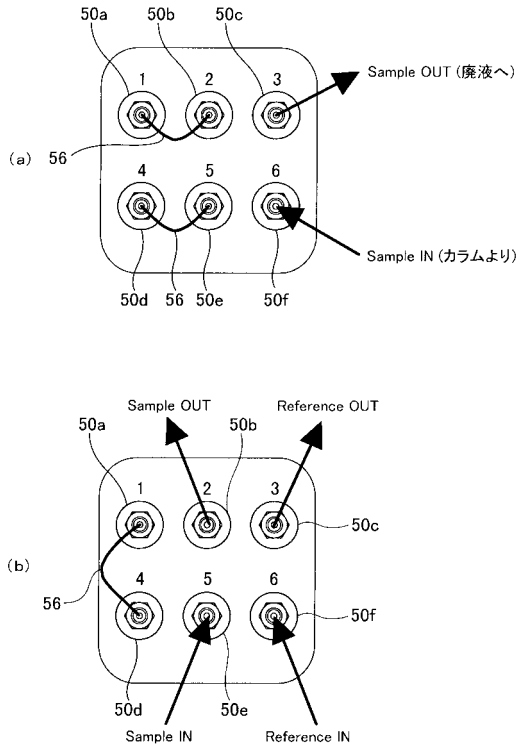
【図２０】



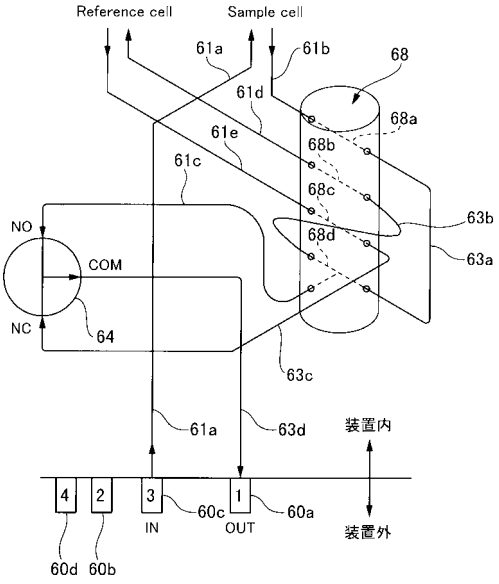
【図２１】



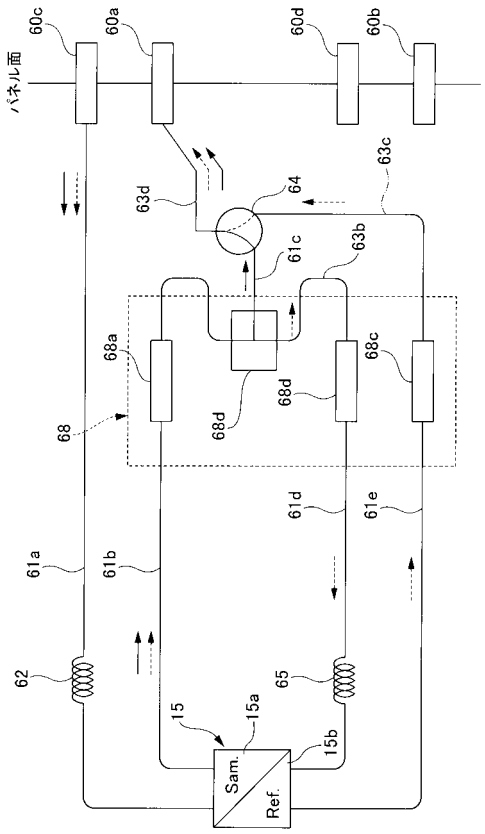
【図２２】



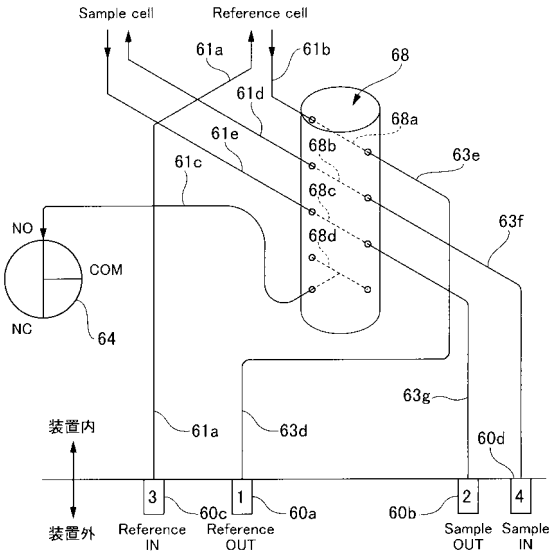
【図２３】



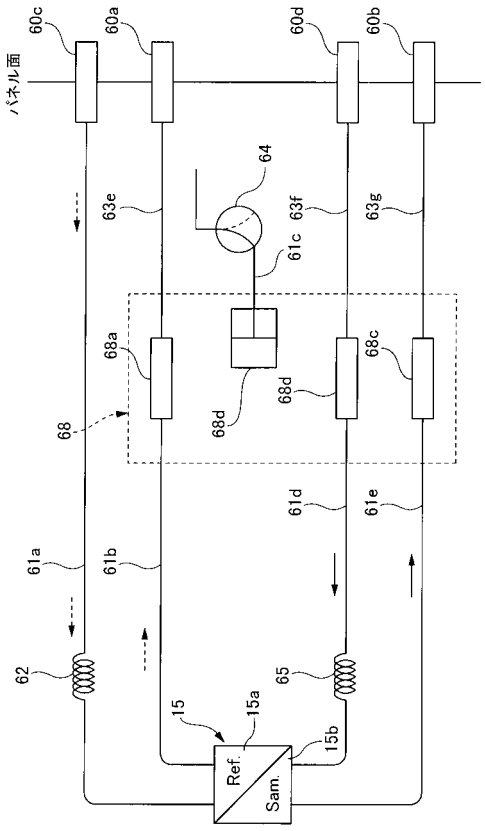
【図２４】


パネル面
60c
60a
60d
60b
63c
63d
64
61c
63b
68a
68c
68
68d
61d
61e
61a
61b
62
65
15
15a
15b
Sam.
Ref.

【図２５】


Sample cell
Reference cell
61a
61b
68
61d
68a
61e
68b
63e
61c
68c
NO
63f
68d
COM
NC
64
63g
装置内
61a
63d
60d
装置外
3
60c
1
60a
60b
2
4
Reference IN
Reference OUT
Sample OUT
Sample IN

【図２６】


パネル面
60c
60a
60d
60b
64
63e
63f
63g
61c
68a
68c
68
68d
61d
61e
61a
61b
62
65
15
15a
15b
Ref.
Sam.

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平4-361139（ＪＰ，Ａ）
特開平6-317523（ＪＰ，Ａ）
特開平5-288676（ＪＰ，Ａ）
特開平5-215676（ＪＰ，Ａ）
実開昭60-170766（ＪＰ，Ｕ）
実開昭60-170758（ＪＰ，Ｕ）
実開昭60-191958（ＪＰ，Ｕ）
米国特許第4756618（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
G01N21/00-21/61
EUROPAT(QUESTEL)
WPI/L(QUESTEL)
実用ファイル(PATOLIS)
特許ファイル(PATOLIS)