

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4564356号  
(P4564356)

(45) 発行日 平成22年10月20日(2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月6日(2010.8.6)

(51) Int.Cl.

F 1

GO 1 N	30/22	(2006.01)	GO 1 N	30/22
GO 1 N	30/16	(2006.01)	GO 1 N	30/16
GO 1 N	30/20	(2006.01)	GO 1 N	30/20
GO 1 N	30/24	(2006.01)	GO 1 N	30/24
GO 1 N	30/26	(2006.01)	GO 1 N	30/26

請求項の数 33 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-536388 (P2004-536388)  
 (86) (22) 出願日 平成15年9月10日 (2003.9.10)  
 (65) 公表番号 特表2005-538378 (P2005-538378A)  
 (43) 公表日 平成17年12月15日 (2005.12.15)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/028249  
 (87) 國際公開番号 WO2004/025272  
 (87) 國際公開日 平成16年3月25日 (2004.3.25)  
 審査請求日 平成18年5月24日 (2006.5.24)  
 (31) 優先権主張番号 60/409,836  
 (32) 優先日 平成14年9月11日 (2002.9.11)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 509131764  
 ウオーターズ・テクノロジーズ・コーポレーション  
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ・O 1  
 757、ミルフォード、メープル・ストリート・34  
 (74) 代理人 100062007  
 弁理士 川口 義雄  
 (74) 代理人 100114188  
 弁理士 小野 誠  
 (74) 代理人 100140523  
 弁理士 渡邊 千尋  
 (74) 代理人 100119253  
 弁理士 金山 賢教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】加圧流体試料インジェクタおよび流体試料の射出方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- 流体を使用して試料を移動させる装置であって、  
 a . 吸引針を密封係合して受け入れる開口を有する圧力容器と、  
 b . 第1の端部および第2の端部を備える通路を有し、前記通路内に前記試料が入る吸引針であって、前記第1の端部は、流体が前記通路に入つて前記試料を前記通路内に移すことができるよう、前記圧力容器内に配置され、前記第2の端部は、試料ループと流体連通するように配置される吸引針と、  
 c . 第1のループ端部および第2のループ端部を有し、前記試料を前記吸引針から受けた該試料を収容する試料ループであつて、前記第1のループ端部が前記吸引針と流体連通し、前記第2のループ端部が計量注射器と流体連通する、試料ループと、  
 d . 前記針から前記試料ループ内に前記試料を引き込むために前記圧力容器と前記計量注射器との間に圧力差を生起すべく、前記試料ループの前記第2のループ端部と流体連通する前記計量注射器と、  
 e . 前記吸引針の前記第2の端部からの前記試料の移動を促進するために、前記圧力容器を加圧する圧力源とを備える装置。

## 【請求項 2】

さらに、前記吸引針の移動を制御する制御手段を備える請求項1に記載の装置。

## 【請求項 3】

さらに、前記圧力源内の前記圧力を制御する制御手段を備える請求項1に記載の装置。

**【請求項 4】**

さらに、前記試料を前記吸引針内に引き込み、前記試料を前記吸引針から前記試料ループへ引き込むように、前記計量注射器を制御する制御手段を備える請求項 1 に記載の装置。

**【請求項 5】**

さらに、前記計量注射器の制御、および前記圧力源内の前記圧力の制御と前記吸引針の移動の制御の少なくとも一方を調整する前記制御手段を備える請求項 4 に記載の装置。

**【請求項 6】**

少なくとも第 1 のポート、第 2 のポート、第 3 のポート、および第 4 のポートを有し、第 1 の位置および第 2 の位置をとることが可能である多ポートバルブをさらに備えており、前記第 1 のポートが前記吸引針の前記第 2 の端部と流体連通し、前記第 2 のポートが前記試料ループの前記第 1 のループ端部と流体連通し、前記第 3 のポートが前記試料ループの前記第 2 のループ端部と流体連通し、前記第 4 のポートが前記計量注射器と流体連通しており、前記第 1 の位置にある前記多ポートバルブは、前記試料を移送すべく前記吸引針から前記試料ループを通して前記計量注射器まで装填経路を形成し、前記第 2 の位置にある前記多ポートバルブは、前記試料を保持すべく前記吸引針および計量注射器から前記試料ループを隔離する請求項 1 に記載の装置。10

**【請求項 7】**

さらに、前記多ポートバルブの前記位置決めを制御する制御手段を備える請求項 6 に記載の装置。20

**【請求項 8】**

前記試料を前記吸引針内に引き込み、前記試料を前記吸引針から前記試料ループへ引き込むように、前記多ポートバルブの前記位置決め、および前記吸引針の移動の制御、前記圧力源内の前記圧力の制御、および前記計量注射器の制御の少なくとも 1 つを調節する前記制御手段をさらに備える請求項 7 に記載の装置。

**【請求項 9】**

前記第 2 の位置にある前記多ポートバルブはさらに、洗浄動作のために前記計量注射器から、前記多ポートバルブを通して前記吸引針までの洗浄経路を形成する請求項 6 に記載の装置。

**【請求項 10】**

前記多ポートバルブはさらに、  
ポンプと流体連通する第 5 のポートと、  
分析コラムと流体連通する第 6 のポートとを備え、  
前記第 2 の位置にある前記多ポートバルブは、前記試料を前記分析コラムの上に射出するよう、前記ポンプから前記試料ループを通して前記分析コラムまで射出流体経路を有する請求項 6 に記載の装置。30

**【請求項 11】**

前記第 1 の位置にある前記多ポートバルブは、溶離工程を行なうように前記ポンプから前記分析コラムまで溶離流体経路を有する請求項 10 に記載の装置。

**【請求項 12】**

前記多ポートバルブは、高压インジェクタバルブである請求項 6 に記載の装置。40

**【請求項 13】**

さらに、前記多ポートバルブと前記計量注射器の間の圧力を監視する圧力変換器を備える請求項 6 に記載の装置。

**【請求項 14】**

前記圧力源は、前記圧力容器と流体連通する洗浄注射器である請求項 6 に記載の装置。

**【請求項 15】**

さらに、前記洗浄注射器と前記計量注射器の間に洗浄システムを備える請求項 14 に記載の装置。

**【請求項 16】**

50

前記洗浄システムが、  
洗浄流体源と、

少なくとも3つのポートを有する第1の追加バルブ手段であって、前記計量注射器、前記洗浄流体源、および前記多ポートバルブの前記第4のポートと流体連結する前記第1の追加バルブ手段の第1の位置および第2の位置をとることが可能であり、前記第1の追加バルブ手段は、前記多ポートバルブが前記多ポートバルブの第1の位置にある場合に前記第1の追加バルブ手段の第1の位置にあり、前記多ポートバルブが前記多ポートバルブの第2の位置にある場合に前記第1の追加バルブ手段の第2の位置にあり、前記第1の追加バルブ手段の第1の位置が前記第4のポートおよび前記計量注射器を接続し、前記第1の追加バルブ手段の第2の位置が、前記洗浄流体源を前記計量注射器および前記第4のポートと流体連通させて、前記洗浄経路の洗浄を行なうために洗浄流体を前記洗浄経路に向かわせる、前記第1の追加バルブ手段と。10

少なくとも3つのポートを有する第2の追加バルブ手段であって、前記圧力源、前記洗浄流体源、および前記洗浄注射器と流体連通する前記第2の追加バルブ手段の第1の位置および第2の位置をとることが可能であり、前記第2の追加バルブ手段は、前記多ポートバルブが前記多ポートバルブの第1の位置にある場合に前記第2の追加バルブ手段の第1の位置にあり、前記多ポートバルブが前記多ポートバルブの第2の位置にある場合に前記第2の追加バルブ手段の第2の位置にあり、前記第2の追加バルブ手段の第1の位置が、前記洗浄注射器を前記圧力源に接続して圧力を維持し、前記第2の追加バルブ手段の第2の位置が、前記洗浄流体源に前記洗浄注射器を接続して、前記洗浄注射器を再充填する、前記第2の追加バルブ手段とを備える請求項15に記載の装置。20

【請求項17】

前記第1の追加バルブ手段および前記第2の追加バルブ手段が同時にそれぞれ前記第1の追加バルブ手段の第1の位置および前記第2の追加バルブ手段の第1の位置にあり、また、前記第1の追加バルブ手段および前記第2の追加バルブ手段が同時にそれぞれ前記第1の追加バルブ手段の第2の位置および前記第2の追加バルブ手段の第2の位置にあるように、前記第1の追加バルブ手段の位置および前記第2の追加バルブ手段の位置を制御する制御手段をさらに備えており、該制御手段がさらに、前記第1の追加バルブ手段および前記第1の追加バルブ手段の位置決めを前記多ポートバルブの位置決めと調整する請求項16に記載の装置。30

【請求項18】

前記制御手段はさらに、前記試料を前記吸引針内に引き込み、前記試料を前記吸引針から前記試料ループに引き込むように、前記第1の追加バルブ手段および前記第2の追加バルブ手段の前記位置決めを、前記吸引針の移動の制御、前記多ポートバルブの位置決めの制御、前記圧力源内の前記圧力の制御、および前記計量注射器の制御の少なくとも1つと調整する請求項17に記載の装置。

【請求項19】

前記圧力源は、逃がし流手段を有する圧力補助ポンプである請求項1に記載の装置。

【請求項20】

前記圧力を前記装置内でほぼ一定に保持するように、前記圧力源内に前記逃がし流手段として働く圧力調整穴をさらに備える請求項19に記載の装置。40

【請求項21】

前記開口を前記吸引針に対して実質的に密封するように、前記圧力容器内にOリングをさらに備える請求項1に記載の装置。

【請求項22】

前記開口を前記吸引針に対して実質的に密封するように、前記圧力容器内にリップシールをさらに備える請求項1に記載の装置。

【請求項23】

前記吸引針内の前記試料は、前記吸引針の前記第1の端部が前記圧力容器で密封される前に、空気隙間の間に挟まれた状態にある請求項1に記載の装置。50

**【請求項 2 4】**

前記試料ループ内で中心合わせされた前記試料を位置決めするのに十分な既知の量の流体を変位させる、所定の距離だけ前記計量注射器を引き出すことによって、前記圧力差が作り出される請求項 1 に記載の装置。

**【請求項 2 5】**

容器から試料ループへ試料を移送する方法であって、

前記試料ループおよび計量注射器と流体連通する吸引針を備える試料経路を形成するステップと、

前記計量注射器をある距離だけ引き出すことによって、前記容器から前記吸引針内に試料を吸引するステップと、

10

前記吸引針を圧力容器に対して密封するステップと、

前記試料経路を加圧するように、圧力源で所定の圧力に対して前記圧力容器を加圧するステップと、

前記試料経路にわたる圧力差によって前記試料を前記試料ループ内に移送すべく、所定の距離だけ前記計量注射器を引き出すステップとを含む方法。

**【請求項 2 6】**

分析コラムに前記試料を配置するステップをさらに含む請求項 2 5 に記載の方法であつて、

前記試料ループを前記試料経路から解放するステップと、

前記試料ループを第 1 の端部でポンプに、第 2 の端部で前記分析コラムに連結するステップと、

20

前記ポンプを作動させることによって、前記試料ループから前記分析コラムまで前記試料を移動させるステップとを含んでいる前記方法。

**【請求項 2 7】**

複数のポートおよび 2 つの位置を有する多ポートバルブを利用するステップをさらに含む請求項 2 6 に記載の方法であって、該多ポートバルブには、前記試料針に連結された第 1 のポート、前記試料ループの前記第 1 の端部に連結された第 2 のポート、前記試料ループの第 2 の端部に連結された第 3 のポート、前記計量注射器に連結された第 4 のポート、前記ポンプに連結された第 5 のポート、および前記分析コラムに連結された第 6 のポートが連結されており、第 1 の位置にある前記多ポートバルブは前記試料針から試料ループを通して計量注射器までの装填経路、および前記ポンプから前記分析コラムまでの溶離経路を形成し、第 2 の位置にある前記多ポートバルブは吸引針から計量注射針までの洗浄経路、および前記ポンプから前記試料ループを通して前記分析コラムまでの射出経路を形成するものであり、

30

前記第 1 の位置にある前記多ポートバルブで前記吸引ステップを行なうステップと、

前記第 1 の位置から前記第 2 の位置へ前記多ポートバルブを切り換えることによって、前記解放および連結ステップを行なうステップとを含んでいる、前記方法。

**【請求項 2 8】**

前記多ポートバルブの位置を制御するように構成された制御手段を利用するステップをさらに含む請求項 2 7 に記載の方法であって、

40

前記多ポートバルブを前記第 1 の位置にあるように制御することによって前記試料経路を形成するステップと、

前記多ポートバルブを前記第 2 の位置にあるように制御することによって前記試料経路から前記試料ループを解放するステップとを含んでいる、前記方法。

**【請求項 2 9】**

前記制御手段はさらに、前記多ポートバルブの位置決めを、前記計量注射器の位置決めの制御および前記吸引針の位置決めの制御の少なくとも 1 つと調整する請求項 2 8 に記載の方法。

**【請求項 3 0】**

前記圧力補助ポンプと共に圧力調節穴を利用して、前記試料経路内の前記圧力を一定に

50

保持するステップをさらに含む請求項 25 に記載の方法。

【請求項 31】

前記吸引針の位置を制御するように構成された制御手段を利用するステップをさらに含む請求項 25 に記載の方法であって、

前記吸引針を前記容器内に配置するように前記吸引針の位置を制御するステップで前記吸引ステップを進めるステップと、

前記吸引針を前記容器から取り除き、前記吸引針を前記圧力容器内に位置決めするよう前に、前記吸引針の前記位置を制御するステップで前記密封ステップを進めるステップとを含んでいる、前記方法。

【請求項 32】

10

前記計量注射器の位置を制御するように構成された制御手段を利用するステップをさらに含む請求項 25 に記載の方法であって、

前記計量注射器をある距離だけ引き出すように前記計量注射器の位置決めを制御することによって、前記吸引ステップを行なうステップと、

前記計量注射器を所定の距離だけ引き出すように前記計量注射器の位置決めを制御することによって、前記引き出すステップを行なうステップとを含んでいる、前記方法。

【請求項 33】

前記制御手段はさらに、前記計量注射器の位置決めの制御、および前記吸引針の位置決めの制御を調整する請求項 32 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本出願は、2002年9月11日出願の米国仮特許出願第 60/409,836 号（代理人文書第 WAA-286 号）の特典を請求するものであり、その内容を援用として本明細書に組み込む。

【0002】

本発明は、試料処理および射出システムに関し、より詳細には射出サイクルの速度を増加させる装置および方法に関する。

【背景技術】

【0003】

30

液体クロマトグラフィ試料射出の一形態では、試料は針または毛管の中に引き込まれ、その後針およびあらゆる関連する管を通して流体を試料ループ内に引き込むことによって試料ループ内に装填される。試料が試料ループ内に入れられた後、試料ループは分離が起こる液体クロマトグラフィコラムを通して試料を押す、ポンプ／インジェクタシステムなどの射出機構に連結される。試料は、流体の蒸気圧に直接関連する流速で管のシステムを通して引くことができる。流体が配管を通して早く引き込まれ過ぎると、流体は気化し、試料完全性および試料ループ内への試料位置決めにおいて望ましくない結果をもたらす可能性がある。この現象により、試料充填流速が気化を起こす流速以下に維持される。ほとんどの場合、この制限は試料充填が全体の試料充填サイクル時間の重要な部分であるということを示す。多くの試料充填サイクルを必要とするスクリーニング過程で、試料射出サイクルを小さくする動機づけが存在する。試料射出サイクルを少なくする 1 つの方法は、試料充填過程の速度を上げることである。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明では、試料充填速度は、流体システムを加圧し、それによって流体の気化を防ぐことによって明らかに上げられる。この過程により、高い圧力を使用することなく試料ループ内に試料を引き込むシステムよりも早く試料をシステムを通して運搬することが可能になる。最終的には、より早い試料充填時間により、試料充填間の全体のサイクル時間が少なくなる。

50

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

本発明は、試料ループへの試料の運搬を助けるように高い圧力を利用する加圧試料インジェクタシステムを具体化する。一実施形態では、試料ループを試料装填機構および分離機構に交互に連結させることができ多ポートバルブにわたって試料ループが連結される。試料装填機構は、装填動作のために圧力容器に密封されている容器から試料を既に吸引した吸引針からなる。吸引針は、多ポートバルブを通して試料ループの一方側に連結されている。計量注射器は、多ポートバルブを貫通して試料ループのもう一方側に連結されている。吸引針が圧力容器内で密封された後、圧力補助ポンプは実質的に圧力容器に対して密封されて、圧力補助ポンプ、試料ループ、および計量注射器を通るほぼ密封された経路を作り出す。

**【0006】**

第1の位置にある多ポートバルブで、試料を保持する容器から試料針内に試料は吸引される。その後、針の先端は圧力容器および圧力補助ポンプに連結され、流体経路は加圧される。圧力容器から計量注射器までの経路にわたって圧力差動を作り出すことによって、試料は吸引針から試料ループまで運ばれる。多ポートバルブが第2の位置まで動かされた後に、試料は傾斜ポンプによって試料ループから分析コラムまで移動される。多ポートバルブの第2の位置は、計量注射器および吸引針を試料ループから外し、吸引針を計量注射器に直接連結して、1回または複数回の洗浄サイクルが、射出および分離が続行しながら、流路を洗浄することが可能になる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0007】**

本発明の上記および他の特徴は、添付の図面と関連して考えると、以下の詳細な説明からよく理解できるだろう。

**【0008】**

本出願のいくつかの教示を、現時点で好ましい実施形態を特に参照して説明する。しかし、これらの実施形態は本発明書内で教示の有利な使用のいくつかの例を示すだけであることを理解すべきである。全体的に、本出願の明細書中で行なわれる陳述は、様々な請求項に係る発明の範囲を必ずしも制限するものではない。様々な変更を本発明の精神および範囲から逸脱することなく加えることができることは、当業者には自明のことであろう。

**【0009】**

図1では、試料を迅速に動かす簡単な方法が示されている。大量の試料10が容器12内に保持されている。吸気針14の第1の端部は、試料ループ18の第1の端部と流体連通しており、試料ループ18の第2の端部は計量注射器20と流体連通している。針14から注射器20までの流体経路は、溶質で満たされている。吸引針14の第2の端部は、試料10を圧力下で保持することができるシール7を貫通して試料10内に配置されている。試料が加圧されると、試料10から計量注射器20までの流体経路全体は圧力を受ける。

**【0010】**

計量注射器20のプランジャが後に引っ張られると、圧力差動が計量注射器20と試料10の間に確立され、圧力を受けていない流体システム内より迅速に試料液体を針14を通して試料ループ内に運ぶ。

**【0011】**

図1に示されるシステムでは、流体経路全体を試料10で満たすのではなく、試料10を貯蔵する必要が頻繁にある。これらの場合、試料10が吸引針14内に吸引された後、針は試料10から持ち上げられ、流体の加圧槽(図示せず)内に配置される。流体はその後、試料が試料ループ18内に装填されると、流体経路内に試料を括る。システムは、流体および試料が流体間のインターフェイスで混合するという事実の原因となるように使用される試料の量を調節しなければならないが、この技術は流体経路全体を試料で満たす方法により試料を節約する。

## 【0012】

針が連続する密封された流体槽の間で移動されると、図1の装置は一連の流体を長いループ内に装填するのに有用である。しかし、試料の処理を簡単にすることができ、試料の濃度を一致させ、使用する試料の量を試料間の空隙間を使用し、適切に構成された多ポートバルブのポートにわたって試料ループを連結させることによって、最小限に抑えることができる。

## 【0013】

図2A～Cに示す実施形態に示すように、吸引計量された試料11の希釈を最小限に抑えるために、計量された試料11は普通、吸引針内の空隙間によって据え置かれる（bracketed）。吸引針は、流体9で充填され始め、図2Aに示すように吸引前に、計量注射器（図示せず）は吸引針14の先端で大量の空気13内を引くように引き戻される。2Bでは、吸引針14は試料10内に配置されており、計量注射器はさらに所定の計量された試料部分11を吸引14内に引き込む計量された量だけ引き戻される。2Cで示された一実施形態では、吸引針14はその後試料10から持ち上げられ、後試料空隙間15は計量注射器によって吸引針14内に引き込まれる。

10

## 【0014】

図3は、吸引針14内で、かつ多ポートバルブ16を使用した、計量された試料11の加圧を示す、本発明の一実施形態を図示している。図では、装置は計量した試料11の吸引後である。計量した試料11を入れた吸引針14は、この目的に適応された圧力容器42内に保持された加圧流体28内に配置されている。吸引針14は、シール32によって圧力容器42に密封されている。圧力補助ポンプ30は、加圧流体28に対して圧力容器42と流体連通している。加圧流体28内の吸引針で、加圧流体28から、吸引針14、試料ループ18を通して、計量注射器20までの試料経路全体が加圧されている。本発明の連結部は全て、大気圧から試料経路を実質的に密封している。さらに加圧流体28上の圧力を調節するため、圧力補助ポンプと共に逃がし流手段36を使用することができる。圧力モニタ38は、診断および／または制御の目的で加圧流体ラインに連結させることができる。

20

## 【0015】

図4は、空隙間によって据え置かれた計量された試料11を示しており、圧力を受けて試料ループ18まで運ばれる前に、吸引針14内で加圧される。一実施形態では、吸引針14はOリング32によって圧力容器42に対して密封されている。吸引針14を圧力容器42に対して実質的に密封するリップシールまたはあらゆる他の手段が、適当である。加圧流体28上の圧力が増すと、空隙間13、15は圧縮され、加圧流体28の大量17が吸引針14内に引き込まれる。

30

## 【0016】

多ポートバルブ16は2つの位置を有しており、第1の位置（図3に示す）では、ポート1と3、2と4、および5と6が流体連結しており、第2の位置では、ポート1と2、3と5、および4と6が流体連結している。一実施形態では、吸引針14は第1のポート1に連結されている。試料ループ18は、ポート3および4を使用して、多ポートバルブ16にわたって連結されている。計量注射器20は、ポート2で多ポートバルブ16に連結されている。多くの実施形態では、傾斜ポンプ（図示せず）はポート5で多ポートバルブ16に連結されており、分析コラム（図示せず）はポート6で多ポートバルブ16に連結されている。多ポートバルブは、圧力補助ポンプおよび／または傾斜ポンプによって与えられる圧力まで動作するように構成されている。多ポートバルブが図3に示すように第1の位置にある場合、傾斜ポンプおよびコラムは多ポートバルブ16および吸引針14によって流体連結されて維持され、試料ループ18および計量注射器20は多ポートバルブ16によって流体連結されて維持されている。第1の位置はまた、図3に示した運搬動作の前に、計量した試料11を吸引針14内に引き込むのに使用されている。

40

## 【0017】

第2の位置（図示せず）では、多ポートバルブ16は傾斜ポンプ、試料ループ18、お

50

および分析コラムを1つの流体経路内に維持し、吸引針14および計量注射器20は別個の流体経路と流体連通して維持されている。この位置により、傾斜ポンプが計量された試料11を試料ループ18から分析コラムの上に押し込むことが可能になり、装置の残りが洗浄動作を受ける。

#### 【0018】

計量注射器20は、試料経路を通して計量した量の流体を引き込むためのものである。計量注射器20は、注射器内に真空を作り出すことによって機能する。真空は、吸引針14と注射器に向かって流体を引く計量注射器20の間に圧力差動を作り出す。注射器20内に引き込まれる流体の量を制御することによって、装置は計量された試料11の前縁部が試料経路に沿ってどれだけ遠く移動するかを制御する。計量注射器20は、この原理に基づくどんなポンプ動作であってもよい。

10

#### 【0019】

異なる数のポートを有する多ポートバルブを装置内で使用することができる。例えば、計量された試料を1つの位置で試料ループ内に引き込み、第2の位置で試料ループを隔離するのに、2つの位置を有する4ポートバルブを使用することができる。このように充填された試料ループを、さらに加工するために外し、保持することができる。吸引針を位置決めし、多ポートバルブを制御し、計量シリンジを位置決めする制御手段が、構成部品を調整するのに必要である。

#### 【0020】

図5Aに示す好ましい一実施形態では、圧力補助ポンプ30は洗浄注射器34であり、試料経路を洗浄するように洗浄流体を供給するのに使用することもできる。図5Aでは、計量注射器20は引き戻され、試料経路にわたって圧力差動を作り出す。計量注射器20がキャリプレーションされた距離だけ引き戻されると、計量された試料11は試料ループ18内に位置決めされ、加圧流体28からの流体は計量された試料11の後ろで試料経路の残りを充填する。洗浄注射器34が流体経路に対して密封され、加圧流体28上の圧力を維持しているので、計量された試料11はほとんど圧力変化せず、蒸発しない。したがって、計量された試料11を試料ループ18内に迅速に移動させることができる。

20

#### 【0021】

図5Bは、極めて少量の試料10しか利用可能でない場合に、計量された試料11を試料ループ18内に位置決めするのに使用される部分ループ配置を示している。ここで、試料ループ18は多ポートバルブ16のポート3からポート4まで延び、計量した試料11はループ18内で中心合わせされる。計量された試料11で試料ループ18が充填されない場合、試料ループ18の残りは運搬流体17、9および空隙間13、15によって占められている。部分ループ配置内で計量された試料11を中心合わせすることが好ましいが、計量された試料11全体が試料ループ18内に運ばれる限り、満足な結果が得られる。部分ループ配置は、既知量の試料10の使用を保証するが、試料は試料ループ18内の運搬流体によって希釈され、空隙間内の大量の空気が分析コラムに運ばれるであろう。部分ループ配置にとつては、分析コラム上の空気の影響を最小限に抑えるのに、小さな空隙間が必要なのである。

30

#### 【0022】

十分な試料10が利用可能である場合、計量された試料11は図5cに示すように「過充填された完全ループ」を使用して位置決めされる。ここで、試料ループ18によって保持することができるより多くの試料10が吸引針14内に引き込まれる。一実施形態では、計量注射器20が引き戻されると、試料ループ18内で中心合わせされた計量された試料11を位置決めする。ループが過充填されているので、計量された試料11は試料ループ18を充填するだけでなく、試料ループのポート3、4、および普通は吸引針14用の連結ポート1、計量注射器20用の連結ポート2を通して延びている。この位置決めにより、空隙間13、15が試料ループ18を越えて十分配置される。過充填された完全ループの利点は、既知量の完全強度試料がサイクルの充填段階中に試料ループ18から分析コラム内に射出されることを確実にすることである。

40

50

## 【0023】

オーバーフローの完全ループの第2の実施形態では、計量された試料11は中心合わせされないが、試料ループのポート3の直前で後行する空気隙間15に位置決めされている。この実施形態は、先行する空気隙間13の近くの試料が分散して希釈される可能性があるという事実を考慮している。試料の一貫した濃度は、試料ループ18内に位置決めされた先行する空気隙間13の近くで希釈される可能性のある試料の量を最小限に抑え、試料ループ18内に位置する後行する空気隙間15の近くの濃縮した試料の量を最大限にすることによって最適化される。

## 【0024】

計量された試料11は試料経路内で加圧されているので、計量された試料11は試料ループ18内に運ばれるときには蒸発しない。最適な性能に対して加圧レベルの決定は、試料および他の流体の粘度、試料針の所望の位置決め速度および内径(ID)、相互連結配管、多ポートバルブ、および計量注射器を考慮する。一実施例として、表1に挙げたパラメータを使用する例では、600~2000 μL/分の試料移動速度が得られた。このシステムは、加圧しないで達成することができるよりも最大10倍長い試料装填時間を示した。150 psigを越える圧力を使用することができるが、加圧されない空気隙間寸法を明らかに増加させなければならず、サイクル時間への望ましくない影響が作り出される。

【表1】

試料、流体充填剤、および洗浄流体	50%メチルアルコール(MeOH) および50%水(H <sub>2</sub> O)
バルブID	0.006インチ
ループID	0.016インチ
吸引針ID	0.010インチ
試料寸法	1μLおよび5μL
圧力	150 psig
相互連結配管	なし

表1

10

20

30

40

## 【0025】

図6に示された好ましい実施形態では、装置は2つの段階を有するサイクル内で動作するように設定されている。1つの段階は計量された試料11を試料ループ18内に運び、第2の段階は流体経路を洗浄し、計量された試料11は分析コラムを通して押し出される。洗浄技術は当業界ではよく知られているので、図示された洗浄機構は例示するためだけのものである。洗浄注射器ポンプは、サイクルの試料運搬段階中に流体経路を加圧するのに使用される。圧力補助ポンプ30として働く洗浄注射器34は洗浄ブロック42を維持し、所望の圧力で圧力容器として機能する。圧力調節穴40はほぼ均一な圧力を保持するのに使用され、吸引針14は洗浄ブロック42内にある。洗浄ブロック42は、圧力調節穴および密封されたチャンバ29の上部からの余分な流体が廃棄物容器41内に排出する収集領域33に運ばれるように構成されている。

## 【0026】

計量された試料11が吸引針14内に吸引されると、吸引針14は洗浄ブロック42のOリング32内に挿入され、計量注射器20と圧力補助ポンプ30の間の大量の流体は試料の移動を補助するように加圧される。バルブ44は、計量注射器20の頭部で、サイクルのこの部分中に多ポートバルブ16と計量注射器20の間の連結を提供するように設定されている。圧力補助ポンプ30、ここで洗浄注射器34から流体を分配することによって、システム内に圧力が作り出され、圧力調節穴40によって一定に保持されている。動作圧力でシステムを利用して、計量注射器20は計量された試料11を吸引針14から試

50

料ループ18内に運ぶため、所定量を計量し直す。試料が試料ループ18内に位置決めされた後、多ポートバルブ16は作動し、試料ループ18内の試料は傾斜ポンプおよび分析コラムに連結されて、分析コラム内に射出される。

【0027】

試料ループ18が流体経路から取り除かれると、装置は洗浄段階に変わる。吸引針14は、Oリング32から引き出され、収集領域33の上に保持される。バルブ46は状態を変えて、洗浄注射器を洗浄貯蔵器48から再装填することが可能になる。バルブ44は状態を変えて、洗浄流体を洗浄貯蔵器48から多ポートバルブのポート2に連結されたラインへ、多ポートバルブ16を通して廃棄物41内に流れる吸引針14に供給することができる。普通、試料ループが装置に再連結される前に、流体経路を通して流体洗浄のいくつかのサイクルを行なうのに十分な時間がある。

10

【0028】

本発明により、運搬速度が運ばれる流体の蒸気圧によって制限される大気圧で必要なのより明らかに少ない時間で試料ループ内に試料を運ぶことが可能になる。試料位置決め精度はまた、他のクロマトグラフィシステム上でも改良されている。上記は本発明の特定の実施形態の説明であるが、特許請求の範囲の範囲および精神内に残っているまで、変更形態、変形形態、および相当物を使用することもできる。加えて、好ましい実施形態を図示し、説明したが、本発明の精神および範囲から逸脱することなく様々な変更を加えることができる。特許請求の範囲が明示的に異なるように言及していない限り、このような変更形態は特許請求の範囲内に含まれるものと考えられる。

20

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】装置の一部を示す図である。

【図2A】試料吸引のステップを示す図である。

【図2B】試料吸引のステップを示す図である。

【図2C】試料吸引のステップを示す図である。

【図3】加圧中の装置の一実施形態を示す図である。

【図4】試料の加圧を示す図である。

【図5A】計量中の装置を示す図である。

【図5B】計量後の試料ループ内の部分ループ試料を示す図である。

30

【図5C】計量後の試料ループ内の過充填の完全ループ試料を示す図である。

【図6】本発明の一実施形態を示す図である。

【図1】

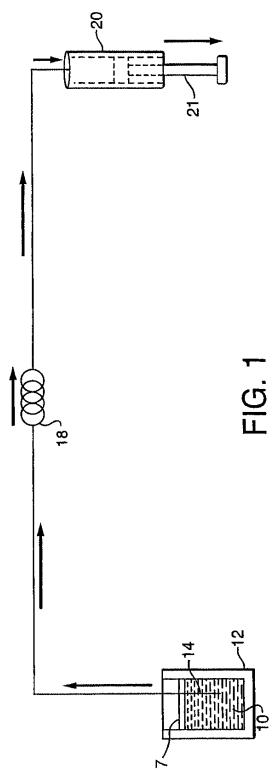


FIG. 1

【図2A】

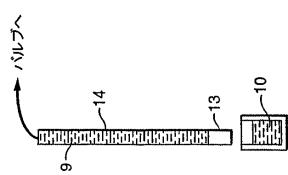


FIG. 2A

【図2B】

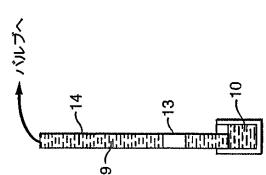


FIG. 2B

【図2C】

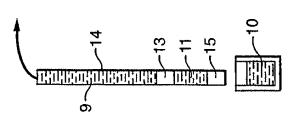


FIG. 2C

【図3】

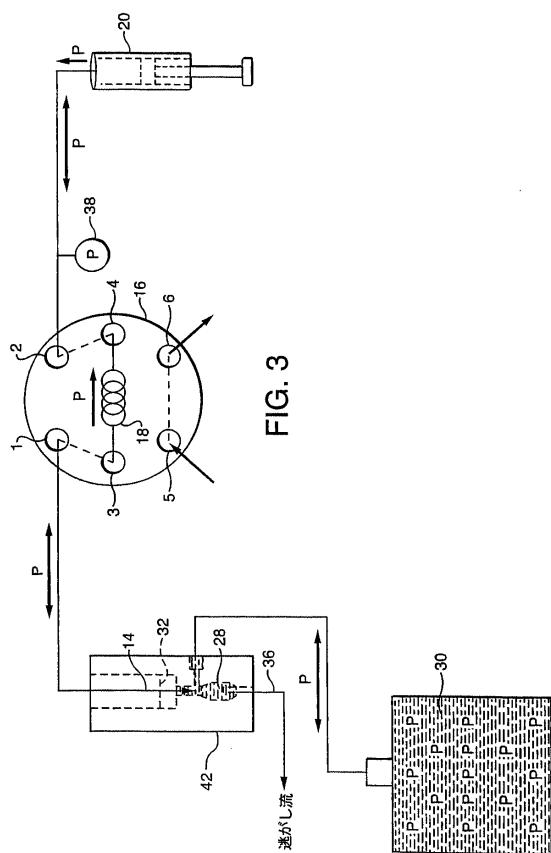


FIG. 3

【図4】

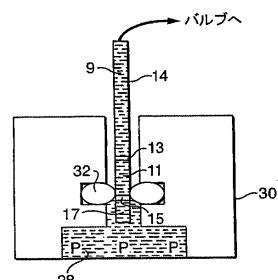
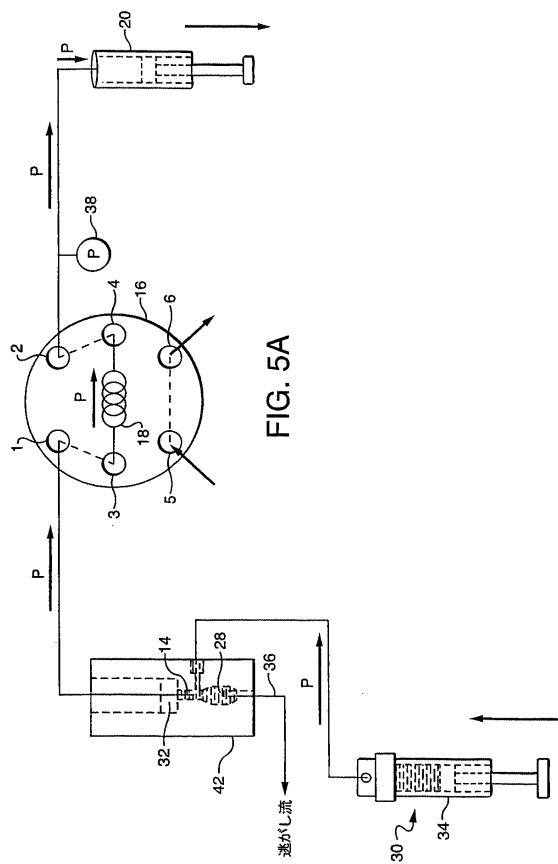
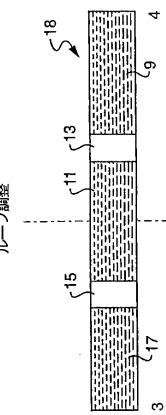


FIG. 4

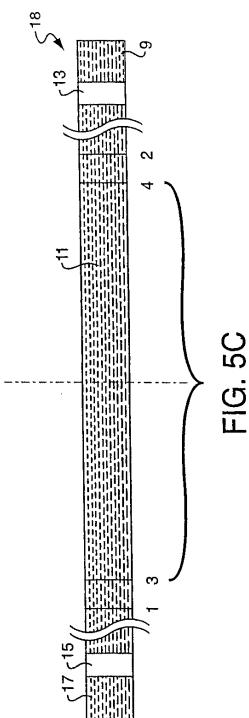
【図 5 A】



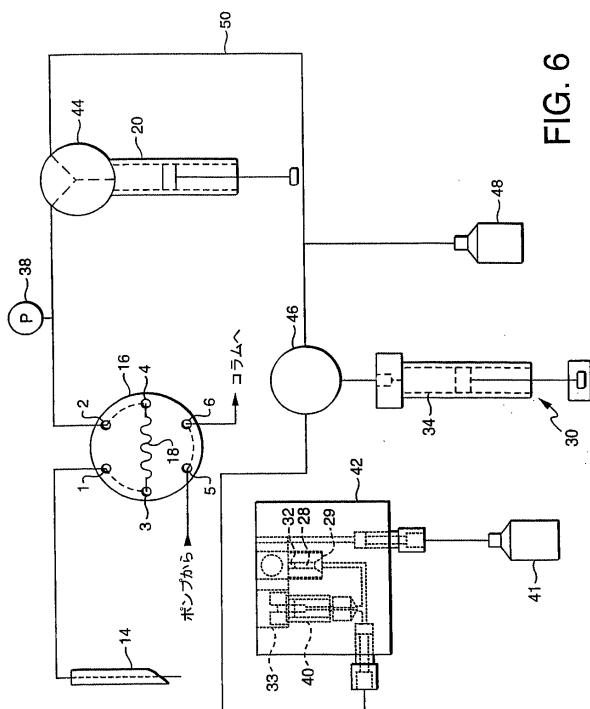
【図 5 B】



【図 5 C】



【図 6】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 1 N 30/26

L

G 0 1 N 30/16

L

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100124855

弁理士 塙倉 道明

(72)発明者 ウソビツチ, ジエームズ・イー

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01516、ダグラス、ストリート・4・エイ

(72)発明者 チヨルコシユ, テオドール・デー

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02186、ミルトン、アダムス・ストリート・362

(72)発明者 キーン, ラツセル・エル

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01886、サドベリー、ビーチウッド・アベニュー・66

(72)発明者 マコーミック, ダニエル・ジエイ

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01886、ウエストフォード、ブルー・リッジ・ロード・

1

審査官 河野 隆一朗

(56)参考文献 特開平07-311187(JP, A)

特開昭62-032365(JP, A)

特開昭61-114143(JP, A)

特開昭62-182665(JP, A)

特開昭62-050659(JP, A)

実開昭53-042693(JP, U)

特公昭48-043836(JP, B1)

米国特許第04836038(US, A)

米国特許第05297431(US, A)

米国特許第05814742(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 30/22

G01N 30/16

G01N 30/20

G01N 30/24

G01N 30/26

G01N 1/00 - 1/44