

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5268445号
(P5268445)

(45) 発行日 平成25年8月21日(2013.8.21)

(24) 登録日 平成25年5月17日(2013.5.17)

(51) Int.Cl.

F 1

GO 1 N 35/08

(2006.01)

GO 1 N 35/08

C

GO 1 N 1/00

(2006.01)

GO 1 N 1/00

1 O 1 G

GO 1 N 30/16

(2006.01)

GO 1 N 30/16

1 O 1 L

GO 1 N 30/16

C

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2008-165211 (P2008-165211)

(22) 出願日

平成20年6月25日 (2008.6.25)

(65) 公開番号

特開2010-8113 (P2010-8113A)

(43) 公開日

平成22年1月14日 (2010.1.14)

審査請求日

平成23年2月25日 (2011.2.25)

(73) 特許権者 501387839

株式会社日立ハイテクノロジーズ

東京都港区西新橋一丁目24番14号

(74) 代理人 100100310

弁理士 井上 学

(74) 代理人 100098660

弁理士 戸田 裕二

(72) 発明者 安島 良平

茨城県ひたちなか市大字市毛882番地

株式会社 日立ハイ

テクノロジーズ 那珂事業所内

審査官 土岐 和雅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フローインジェクション分析装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キャリア液が流れる流路と、試料ループに供給された試料を前記キャリア液に導入する導入切替え弁と、前記導入切替え弁を制御する制御装置と、を備え、前記キャリア液に導入された試料と反応試薬とを反応コイル内で反応させて、反応の結果を測定するフローインジェクション分析装置において、

前記キャリア液が流れる流路上には、複数の前記試料ループと、対応する複数の前記導入切替え弁が直列に配置され、

前記制御装置は、

前記試料ループの容量と前記キャリア液の流量に基づいて、それぞれの当該導入切替え弁による試料の導入時間を求め、かつ、

前記反応コイルの容量と、前記キャリア液および前記反応試薬の合計流量と、に基づいて、それぞれの当該導入切替え弁により導入される試料が、前記反応コイルを通過する時間を求め、

それぞれの前記導入切替え弁が、該導入切替え弁毎に割り当てられた前記試料の吸引を同時に行ったのちに、

前記導入切替え弁の下流側から順に、当該求めたそれぞれの導入時間に基づいて、前記試料を連続して順次前記キャリア液に導入するとともに、当該求めたそれぞれの試料についての反応コイルを通過する時間が、当該配置された複数の切替え弁について重なり合うように、前記導入切替え弁の切替えを制御することを特徴とする、フローインジェクショ

10

20

ン分析装置。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のフローインジェクション分析装置において、

前記制御装置は、

前記導入切替え弁のいずれかの導入切替え弁へ試料を導入中、他の導入切替え弁への試料の導入を止めるように前記導入切替え弁の切替えを制御することを特徴とする、フローインジェクション分析装置。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のフローインジェクション分析装置において、

10

前記各導入切替え弁の試料ループの容量は、供給される試料の濃度に応じて変更可能であることを特徴とする、フローインジェクション分析装置。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のフローインジェクション分析装置において、

導入切替え弁、試料と標準液を選択する選択切替え弁、および、試料と標準液を試料ループへ吸引するポンプを 1 ユニットとする、複数ユニットを備えていることを特徴とする、フローインジェクション分析装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、試料をキャリア液に導入する導入切替え弁を備え、試料が導入されたキャリア液を反応試薬と混合反応させ、この結果発生した化学的特性の変化量を測定するフローインジェクション分析装置に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的なフローインジェクション分析 (FIA ; Flow Injection Analysis) 法の方式として、JIS K 0126 フローインジェクション分析通則解説には「一般的な FIA 法」、「逆 FIA 法」、「ダブルインジェクション法」、「マージングゾーン法」、「サンドイッチインジェクション法」、「フローインジェクション滴定法」、「ストップドフロー法」が記載されている。

30

【0003】

FIA 方式として前記ダブルインジェクション法がある。このダブルインジェクション法は、JIS K 0126 フローインジェクション分析通則解説に記載の通り、濃度範囲の異なる二つの検量線を一度に作成することができ、分析成分の濃度範囲が広い場合に効率的な測定が可能である。ダブルインジェクション法の目的は、濃度変化の大きい試料に対して、2 つの試料ループそれぞれの容量を変えて測定濃度のダイナミックレンジを拡大することである。

【0004】

【非特許文献 1】 JIS K 0126 フローインジェクション分析通則解説

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、ダブルインジェクション方式では、試料毎に装置が必要であり、コストがアップする。

【0006】

本発明の目的は、複数の試料を用いて測定する場合でもコストダウンを図ることができる、一般的な FIA 法を用いたフローインジェクション分析装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のフローインジェクション分析装置は、上記の課題を解決するために、キャリア

50

液が流れる流路上に試料の導入切替え弁を直列に配置していることを特徴としている。

【0008】

これにより、複数の試料の測定を行う場合に、試料毎にフローインジェクション分析装置を用意する必要が無く、コストダウンを図ることができる。

【0009】

また、本発明のフローインジェクション分析装置では、前記それぞれの導入切替え弁は、導入切替え弁毎に割り当てられた試料の吸引を同時にあってもよい。上記構成によれば、試料の吸引時間の短縮を図ることができる。また、測定サイクルの時間も短縮できるので、測定時の反応試薬の消費量を減らすことができる。

【0010】

また、本発明のフローインジェクション分析装置では、前記各導入切替え弁は、試料を連続して順次キャリア液に導入することが好ましい。上記構成によれば、試料を導入切替え弁に連続して順次キャリア液へ導入しているので、ピークを連続して検出することができる、測定サイクルの時間を短縮することができる。さらに、測定サイクルの時間が短縮できるので、反応試薬の消費量を減らすことができる。

10

【0011】

また、本発明のフローインジェクション分析装置では、下流側の導入切替え弁から順にキャリア液へ試料を導入することが好ましい。

【0012】

また、本発明のフローインジェクション分析装置では、いずれかの導入切替え弁へ試料を導入中、他の導入切替え弁への試料の導入を止めることが好ましい。上記構成によれば、いずれかの導入切替え弁へ試料を導入中、他の導入切替え弁への試料の導入を止めるため、試料の流路を短くすることができる。

20

【0013】

また、本発明のフローインジェクション分析装置では、前記各導入切替え弁の試料ループの容量は、供給される試料の濃度に応じて変更可能であることが好ましい。

【0014】

また、本発明のフローインジェクション分析装置では、導入切替え弁、試料と標準液を選択する選択切替え弁、および、試料と標準液を試料ループへ吸引するポンプを1ユニットとする、複数ユニットを備えていることが好ましい。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、複数の試料を用いて測定する場合でもコストダウンを図ることができる、一般的なFIA法を用いたフローインジェクション分析装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

(構成の説明)

本発明の一実施の形態を示すフローインジェクション分析装置(本装置)について図面を用いて説明する。

40

【0017】

本装置は、図1に示すように、複数の試料導入ユニットA,B,C,D、キャリア液ポンプ2、反応試薬ポンプ4、恒温槽10、検知器12、データ処理部13、および制御部14を備えている。

【0018】

キャリア液ポンプ2は、キャリア液1を送液するものであり、反応試薬ポンプ4は、反応試薬3を送液するものである。

【0019】

また、各試料導入ユニットA,B,C,Dには、それぞれ試料5a,5b,5c,5dおよび標準液6a,6b,6c,6dが送液可能となっている。試料導入ユニットAは、

50

導入切替え弁（試料導入弁）8 a、試料5 aと標準液6 aを選択する選択切替え弁9 a、およびサンプリングポンプ7 aを備えている。サンプリングポンプ7 aは、試料5 aと標準液6 aのうち、選択切替え弁9 aが選択した方を導入切替え弁（試料導入弁）8 aへ送液する。

【0020】

導入切替え弁8 aは、試料ループ8 0 aを有している。この導入切替え弁8 aとしては、摺動する6方弁を使用するのが一般的であるが、6方弁に限定するものでなく、例えば、摺動しない3方電磁弁の組合せで行っても良い。試料ループ8 0 aは、試料の濃度に応じて容量を変更し、感度の調整を行うことができる。例えば、低濃度試料に対しては試料ループ8 0 aの容量を500 μlとして拡散の影響を最小限とし、高濃度試料に対しては試料ループ8 0 aの容量を50 μlとして拡散による希釈効果によって感度の調整を行うことができる。10

【0021】

ここでは、試料5 aと標準液6 aの選択切替え弁9 aとして、1流路6方切替え弁を使用しているが、切替え方向は6方に限定されるものでなく、用途に応じた切替え数で良い。。

【0022】

サンプリングポンプ7 aは、吸引によって試料5 aや標準液6 aを導入切替え弁8 aの試料ループ8 0 aに供給する。このサンプリングポンプ7 aとしては、例えばペリスタポンプを用いることができる。20

【0023】

他の試料導入ユニットBや同C, 同Dは、試料ループの容量を試料の濃度に応じて変更しているだけで他の構成は、同一である。試料導入ユニットの数は、1試料に対し1ユニットを使用し、試料数に応じたユニットの配置が可能である。また、設置した試料導入ユニットの数より少ない試料の測定をすることも制御部1 4のパラメータ設定によって可能である。

【0024】

キャリア液1は、キャリア液ポンプ2によって送液される。キャリア液ポンプ2は、脈流の低減と試料導入ユニットの増加による吐出圧の上昇にも対応できるようにダブルプランジャー式のポンプを使用することが望ましい。30

【0025】

反応試薬3は、共存物質の影響が少ない反応試薬3を選択する。この反応試薬3は、反応試薬ポンプ4によって送液される。反応試薬ポンプ4は、脈流の低減と吐出圧の上昇にも対応できるようにダブルプランジャー式のポンプとすることが望ましく、特に接液部の材質は、反応試薬3と反応しない耐薬品性とすることが望ましい。

【0026】

反応試薬3が保存性の問題で測定の直前に複数の試薬を混合する必要がある場合は、反応試薬ポンプ4の吸引側で混合する低圧グラジエント機能のついたポンプで送液すると1台のポンプで複数の試薬を混合した状態で送液することができる。

【0027】

恒温槽1 0は、細管による混合コイル1 1を有し、反応試薬3と試料(5 a, 5 b, 5 c, 5 d)の反応を混合コイル1 1内の拡散や流動による混合効果と加温により反応を促進させる。恒温槽1 0内の設定温度は、反応が完結する温度を実験的に求める。40

【0028】

検知器1 2は、試料と反応試薬3の反応によるピークを検知する。一般的には、フローセルタイプの紫外・可視分光光度計を使用する。検知器1 2からのピークは、ピークの大きさに応じた電気信号の強度変化として出力される。

【0029】

データ処理部1 3は、検知器1 2からの電気信号強度の変化量によって定量演算を行う。本実施の形態の検知器1 2からの信号は、クロマトグラム状に出力されるため、使用す50

るデータ処理部 13 は、クロマトグラフ用のデータ処理装置がそのまま使用できる。

【0030】

制御部 14 は、各ポンプ 2, 4 や各試料導入ユニット A, B, C, D、恒温槽 10、検知器 12、データ処理部 13 の制御を行い、システム全体の制御に必要なパラメータの入力を行うことができる。なお、図 1 では制御部 14 が制御する制御対象を分かりやすくするため、便宜上破線を付している。

【0031】

(動作の説明)

本装置の動作について、図 1 を用いて説明する。

【0032】

キャリア液ポンプ 2 は、キャリア液 1 を送液し、試料導入ユニット A 内の導入切替え弁 8a に流入する。10

【0033】

導入切替え弁 8a は、初期状態とサンプリング時に実線の流路となり、キャリア液へ試料 5a や標準液 6a を導入する時は、弁を破線の流路に切替える。試料ループ 80a に供給する試料 5a と標準液 6a の切替えは選択切替え弁 9a によってを行い、選択された方はサンプリングポンプ 7a の吸引によって試料ループ 80a へ供給される。これらの動作は、制御部 14 の制御によって行われる。

【0034】

試料導入ユニット B, 同 C, 同 D の動作は、試料導入ユニット A と同様に行われ、キャリア液に導入された各試料は、反応試薬 3 と合流し、恒温槽 10 内の混合コイル（反応コイル）11 によって混合、反応が行われて検知器 12 で検知される。20

【0035】

各導入切替え弁の動作について、図 2 に示す一般的な FIA 法による測定時間の関係図で説明する。

【0036】

図 2 は、試料 5d の導入切替え弁 8d を切替えて検知されたピークを示している。時間 T1 は、試料 5d が混合コイル 11 を通過するまでの時間であり、この時間 T1 は、混合コイル 11 の容量に対し、キャリア液 1 と反応試薬 3 の合計流量の除算によって算出することができる。時間 T2 は、試料ループ 80d から試料 5d が流出する時間である。この時間 T2 は、試料ループ 80d の容量に対し、キャリア液 1 の流量の除算によって時間を算出することができる。30

【0037】

本装置では、キャリア液 1 の流路に直列に複数の試料導入弁を配置していることから時間 T2 後に次の試料を導入すれば（つまり、試料の導入を連続して順次行えば）検知器 12 でピークが重ならないで測定することができる。4 検体の試料を導入した場合の時間の関係を図 3 に示す本実施の形態による測定時間と弁動作の関係図で説明する。

【0038】

図 3 (A) は、本装置を用いた場合の時間と試料導入との関係を仮想的に示す模式図である。同図において、TS は各試料導入ユニット A, B, C, D が同時に試料 5a, 5b, 5c, 5d を吸引する時間である。T25d は、試料導入ユニット D がキャリア液 1 へ試料 5d を導入する時間である。同じく、T25c, T25b, T25a は、試料導入ユニット C, B, A がキャリア液 1 へ試料 5c, 5b, 5a を導入する時間である。40

【0039】

図 3 (B) は、導入切替え弁の動作と時間との関係を示すタイムチャート（図）である。例えば、図 3 (B) 中の 8d は、導入切替え弁 8d の動作を示し、その内、「L (Load)」は、初期状態と試料吸引時の弁の向きを示しており、「I (Injection)」は、試料のキャリア液への導入時の弁の向きを示しており、他の導入切替え弁 8a, 同 8b, 同 8c についても同様である。

【0040】

10

20

30

40

50

これらの動作は、例えば、導入切替え弁 8 d には、試料 5 d がサンプリング時間 T S の間供給され、時間 T S 経過後に導入切替え弁 8 d の弁の方向を「I」に切替えてキャリア液 1 へ試料 5 d を導入し、試料 5 d の導入時間である T 25 d を経過したら、導入切替え弁 8 d の弁の方向を「L」にする。次に、導入切替え弁 8 d の弁の方向を「L」になると同時に、導入切替え弁 8 c の弁の方向を「L」から「I」にして、試料 5 c をキャリア液 1 へ導入し、時間 T 25 c 経過後に導入切替え弁 8 c の弁の方向を「L」になると同時に、導入切替え弁 8 b の弁の方向を「I」にする。以後、同様にして導入切替え弁 8 b , 8 a についても弁の方向の切替えを行う。

【0041】

上記の弁の切替え動作において、時間 T 25 d 経過時点で導入切替え弁 8 d の方向を「I」から「L」にする理由は、次に導入する導入切替え弁 8 c が切替えられて導入する試料 5 c が、導入切替え弁 8 d の試料ループ 80 d を通過してしまうため流路が長くなり、感度低下を伴う不要な拡散が起こるのを防止することにある。そのため、本装置の動作では、図 3 (B) に示すように、試料を導入する導入切替え弁以外の弁についてのみ弁の方向を「I」とし、その他の弁については、弁の方向を「L」にしている。10

【0042】

上記の弁の切替え動作では、導入切替え弁の切替えは、以下同様にキャリア液 1 の下流側から行っているが、任意の順序に行っても同様の結果を得ることができる。

【0043】

また、本装置では、各導入切替え弁への試料吸引が試料数に関わらず時間 T S で同時に得られる。これは、1 検体毎にサンプリングを行う他の方式と比較して測定サイクルの時間短縮となり、反応試薬の消費量の削減にも貢献することができる。20

【0044】

図 3 (C) は、データ処理部 13 に記録されるピークの状態を実線で示している。図 3 (C) は、図 1 で示す各試料番号と混合コイル 11 の通過時間の関係を示している。例えば、試料 5 d の混合コイル 11 の通過時間 T 1 は時間 T 15 d となり、試料ループ 80 d から試料 5 d が流出するまでの時間 T 2 は時間 T 25 d となる。さらに、上記の図 3 (B) のように試料を連続的にキャリア液に導入することにより、図 3 (C) に示すようにピークを連続させることができ、例えば 4 試料を測定した場合に、3 試料分の時間 T 1 が時間短縮することができ、測定終了と共に反応試薬ポンプ 4 を停止すれば反応試薬の節約をすることができる。30

【0045】

このように、3 試料分の時間 T 1 が節約できる理由について説明を補充する。この理由は、まず、図 3 (A) (B) に示すように、試料の導入を順に（つまり、各導入切替え弁の弁方向の「L」への切替えを順に行）行い、これにより、図 3 (C) に示すように、時間 T 15 d , T 15 c , T 15 b , T 15 a が重なるようにしたためである。T 15 d , T 15 c , T 15 b , T 15 a をこのように重ね合わせることにより、図 3 (C) に示すようにピークの重なりが防止された連続したものにすることができる。

【0046】

また、本実施の形態によれば、複数の試料の測定を一台のフローインジェクション分析装置で行うことができ、試料毎にわざわざフローインジェクション分析装置を用意する必要が無く、コストダウンを図ることができる。40

【0047】

なお、本実施の形態では、試料導入のタイミングを時間差で行っているが、各試料導入弁の間を時間差に相当する容量の細管を接続することで各試料導入弁を同時に切替えてもピークの重なりを防止することができる。しかし、この場合は、図 4 の弁の時間差動作をしない例に示すように後から流出してくる試料の流路が長くなり、拡散の影響も増えてくるため感度が次第に減少し、ピークの幅も広がるため分析時間が長くなる。このことから、導入切替え弁の切替えは、時間差で制御した方が感度の確保、測定時間の短縮に有効であることが理解できる。また、試料導入ユニット間のキャリア液配管が最短に接続できる50

ようにしたことは、この拡散による影響を最小に抑えることにある。

【0048】

(その他の実施の形態)

その他の実施の形態として、測定項目が複数ある工程に適用した例を図5を用いて説明する。水質監視を必要とする工程は、複数の測定項目を要求することが一般的である。図5に示すフローインジェクション分析装置は、反応試薬ポンプ4の上流側に選択切替え弁9を設け、この選択切替え弁9により、複数の反応試薬を変更して使用することが可能である。なお、その他の構成は、図1に示すフローインジェクション分析装置と同じである。

【0049】

10

測定項目の変更は、反応試薬ポンプ4に流入する反応試薬3,3と検知器12,データ処理部13の条件を変更すれば可能となる。反応試薬3,3の変更は、反応試薬ポンプ4の吸引側に1流路6方弁などの選択切替え弁9を接続することで可能となる。この方式は、反応試薬ポンプ4による反応試薬3,3の入替え時間が必要となるため、短い測定サイクルを要する工程には不向きであるが、測定サイクルに余裕がある場合は、1台の装置で複数項目、複数試料の測定が可能となるため施設導入コストの削減に貢献することができる。

【0050】

20

本発明の目的は、従来法で複数の試料を測定する場合は、試料入替え時間と測定時間の合計時間が試料数の積算となり測定サイクルの時間増加が問題となるのに対し、任意の複数の試料を同時に測定することで測定サイクルの短縮を可能としたフローインジェクション分析装置を提供することにある。

【0051】

また、この発明の他の目的は、従来法が試料数に応じた装置数が必要となり装置導入コスト、装置メンテナンスコストが問題となるのに対し、1台の装置で試料数に応じたシステム構成が容易で製造コストの削減できるフローインジェクション分析装置を提供することにある。

【0052】

30

さらに、この発明の他の目的は、従来法が測定時間の長さ、感度や精度の安定性、試薬消費量が問題になるのに対し、感度確保と精度維持面で有利な一般的なFIA方式で測定時間の短縮により反応試薬消費量を削減したフローインジェクション分析装置を提供することにある。

【0053】

本実施の形態のフローインジェクション分析装置は、一般的なFIA方式によるキャリア液ポンプ、反応液ポンプ、恒温槽、検知器、データ処理に対し、試料数に応じた導入切替え弁をキャリア液の流路に対し直列に接続し、各導入切替え弁に選択切替え弁とサンプリングポンプを接続し、システム全体を制御する制御部を設けているということができる。

【0054】

40

本実施の形態のフローインジェクション分析装置は、試料の導入切替え弁、試料と標準液の選択切替え弁、サンプリングポンプの構成を各導入切替え弁間の距離を最短にできる形状からなる試料導入ユニットとし、試料数に応じた前記試料導入ユニットを配置してキャリア液の流れに対し配管を直列に接続しているということができる。

【0055】

本実施の形態のフローインジェクション分析装置は、請求項1に記載のフローインジェクション分析装置の制御部に導入切替え弁による試料導入を時間差で切替えて測定時間を短縮し、キャリア液と反応液ポンプの送液を測定時のみに動作できるプログラムを設けているいうことができる。

【0056】

50

本発明によるフローインジェクション分析装置は、キャリア液の流路に導入切替え弁を

内蔵する複数の試料導入ユニットを直列に配列し、導入切替え弁の時間差による弁の切替えによって複数試料を同時に短時間で測定することができる。

【0057】

本発明によれば、従来法で複数の試料を測定する場合は、試料入替え時間と測定時間の合計時間が試料数の積算となり測定サイクルの時間増加が問題となるのに対し、任意の複数の試料を同時に測定することで測定サイクルの短縮を可能としたフローインジェクション分析装置を提供することができる。

【0058】

本発明では、一般的なFIA方式によるキャリア液ポンプ、反応液ポンプ、恒温槽、検知器、データ処理に対し、試料数に応じた導入切替え弁をキャリア液の流路に対し直列に接続し、各導入切替え弁に流路選択弁とサンプリングポンプを接続し、これらを制御する制御部を設ける。

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明のフローインジェクション分析装置は、浄水場などの水質検査に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】本発明の実施の形態のフローインジェクション分析装置を示す概略構成図である。

20

【図2】一般的なFIA法による測定時間と信号強度との関係(ピーク)を示す図である。

【図3】(A)は、本発明の実施の形態のフローインジェクション分析装置を用いた場合の時間と試料導入との関係を仮想的に示す模式図であり、(B)は、導入切替え弁と導入時間との関係を示す図であり、(C)は、(A)(B)のように動作させた場合の時間と信号強度との関係(ピーク)を示す図である。

【図4】本実施の形態を弁の時間差を利用しない場合のピークを示す図である。

【図5】本発明の別の実施の形態のフローインジェクション分析装置を示す概略構成図である。

【符号の説明】

30

【0061】

A, B, C, D 試料導入ユニット(ユニット)

1 キャリア液

2 キャリア液ポンプ

3 反応試薬

4 反応試薬ポンプ

5a, 5b, 5c, 5d 試料

6a, 6b, 6c, 6d 標準液

7a, 7b, 7c, 7d サンプリングポンプ(ポンプ)

8a, 8b, 8c, 8d 導入切替え弁

40

9a, 9b, 9c, 9d 選択切替え弁

10 恒温槽

11 混合コイル

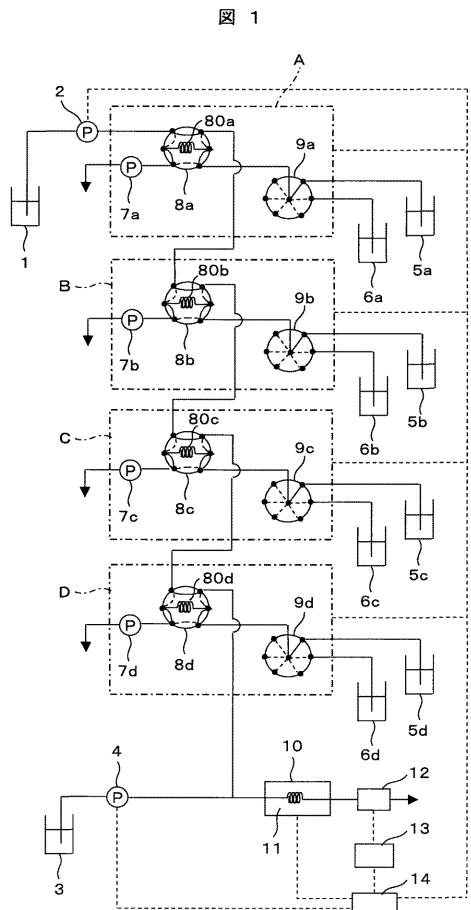
12 検知器

13 データ処理部

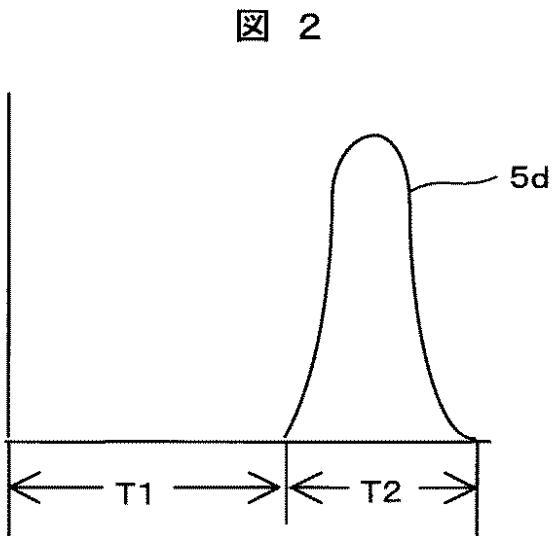
14 制御部

80a, 80b, 80c, 80d 試料ループ

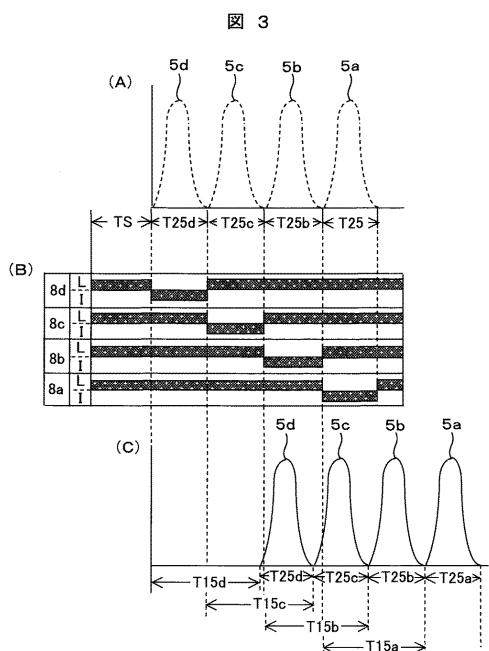
【図1】



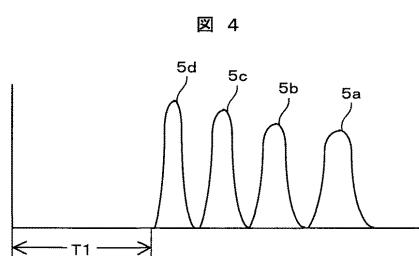
【図2】



【図3】

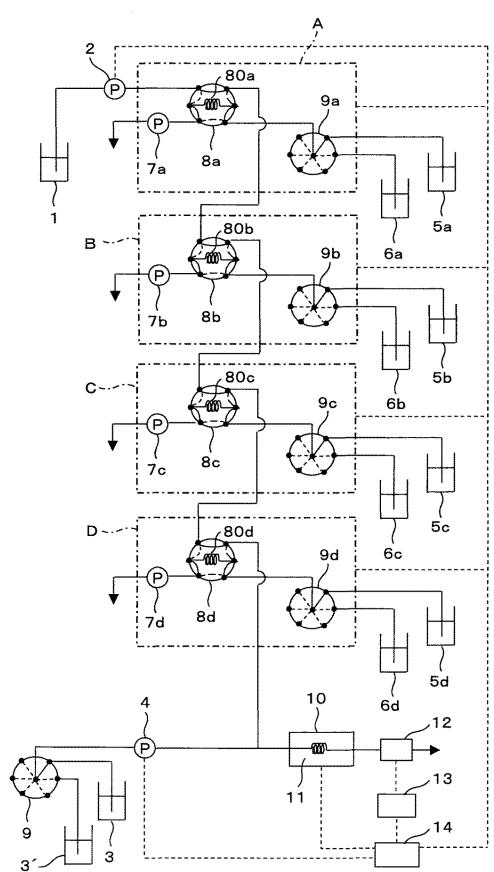


【図4】



【図5】

図5



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-180456(JP,A)
特開昭60-067861(JP,A)
特開2003-337127(JP,A)
特開昭62-249067(JP,A)
特開平05-126691(JP,A)
特開昭61-209358(JP,A)
特開平05-203614(JP,A)
特開平08-101212(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N1/00~1/44、30/00~30/98、35/00~37/00