

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4155218号
(P4155218)

(45) 発行日 平成20年9月24日 (2008. 9. 24)

(24) 登録日 平成20年7月18日 (2008. 7. 18)

(51) Int. Cl.

F 1

GO 1 N 30/24 (2006. 01)

GO 1 N 30/24 E

GO 1 N 1/00 (2006. 01)

GO 1 N 1/00 I O 1 N

GO 1 N 35/10 (2006. 01)

GO 1 N 35/06 E

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2004-100328 (P2004-100328)
 (22) 出願日 平成16年3月30日 (2004. 3. 30)
 (65) 公開番号 特開2005-283453 (P2005-283453A)
 (43) 公開日 平成17年10月13日 (2005. 10. 13)
 審査請求日 平成18年5月16日 (2006. 5. 16)

前置審査

(73) 特許権者 000001993
 株式会社島津製作所
 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地
 (74) 代理人 100098671
 弁理士 喜多 俊文
 (74) 代理人 100102037
 弁理士 江口 裕之
 (72) 発明者 富田 眞巳
 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
 (72) 発明者 前田 愛明
 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

審査官 郡山 順

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オートサンブラ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の試料容器から金属製のニードルを介して液体試料を逐次採取するように構成されたオートサンブラにおいて、
 前記ニードルの表面が母材金属よりも化学的に活性の小さい被覆材で厚さ数 μ ~ 数十 μ m の被覆が施され、前記被膜表面が砥粒をつけた研磨布で機械的に研磨されて、平均粗さが 10 ~ 20 nm となっていることを特徴とするオートサンブラ。

【請求項 2】

前記被覆材は貴金属である請求項 1 に記載のオートサンブラ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体クロマトグラフなど液体を分析対象とする分析装置用のオートサンブラに関し、特にサンプリングのためのニードルの改良に関するものである。

【背景技術】

【0002】

オートサンブラにおいては、ある試料をサンプリングした後、必ずニードルを洗浄する行程が組み込まれている。この行程は、前回の試料が次にサンプリングされる試料に混入すること（クロスコンタミネーション）を避けるために非常に重要である。

【0003】

ニードルの材料としてはステンレス鋼がよく用いられるが、ステンレス鋼は鉄を主材とする合金であるから、ミクロ的に見ればその表面には鉄が露出しており、この鉄の化学的性質によりある種の試料成分が鉄の部分に吸着される。例えば、塩基性物質はその水酸基がステンレス鋼表面の鉄に引き寄せられるため、化学的な吸着現象が起きやすい。一旦化学吸着された試料成分は有機溶剤系の洗浄剤で物理的に洗っても容易には除くことができない。ニードル7の表面に吸着されて洗浄後も残留する試料成分が、次に分析する試料をサンプリングする際にその一部が試料中に混入し、僅かではあるがクロスコンタミネーションを惹き起こすことになる。

【0004】

この僅かなクロスコンタミネーションを防止するために、ニードルを貴金属層や合成樹脂被膜、又は石英薄膜などで被覆し、化学的な吸着現象を起きにくくする方法がとられている（特許文献1参照。）。 10

【特許文献1】特開2002-228668号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来のように、ニードルの表面に金属鍍金処理、又は樹脂被覆処理を施し、化学的な吸着現象が起こりにくくなっても、金属鍍金処理、又は樹脂被覆処理の工程によってはニードルの表面粗さが大きくなり、ニードルの被覆された表面に微細な凹凸が生じることがあり、液がこの凹凸の「ひだ」に入り込んでしまう結果、ニードル表面に液が残存してクロスコンタミネーションを引き起こすことのあることがわかった。 20

そこで本発明は、表面に被覆材をもつニードルのクロスコンタミネーションをさらに低減することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、複数の試料容器から金属製のニードルを介して液体試料を逐次採取するように構成されたオートサンプラであって、ニードルの表面が母材金属よりも化学的に活性の小さい被覆材で厚さ数 μ ～数十 μ mの被覆が施され、被膜表面が砥粒をつけた研磨布で機械的に研磨されて、平均粗さが10～20nmとなっていることを特徴とするものである。 30

【0007】

ニードル表面の被膜の被覆材として、母材金属上に鍍金又は蒸着された貴金属層や合成樹脂被膜、又は母材金属上に化学蒸着法により成膜された石英薄膜であることが好ましい。

ニードルの被膜表面の研磨方法として、機械的又は化学的な研磨方法を用いることができる。

【発明の効果】

【0008】

ニードル表面に母材金属よりも化学的に活性の小さい被覆材で被覆するとともに、その被覆材の表面に研磨を施すことで被膜表面の表面粗さを小さくしたので、表面の凹凸に液が残存することで起こるクロスコンタミネーションを防止することができる。また、本発明におけるニードルを使用した液体クロマトグラフなどと組み合わせることで、クロスコンタミネーションによる妨害を排除して分析の高感度化を図ることができる。 40

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に一実施例を説明する。

図2は、一実施例の液体クロマトグラフ用オートサンプラの流路構成の要部を示したものである。図において、3は機械力によって往復運動するように構成されたプランジャである。分析すべき試料液は多数のバイアル（小容量試料ビン）8に予め封入して、ラック81上に配列されている。このバイアル8から試料を採取するニードル7は、ループ状の 50

可撓管 6（以下、ループと記す）によりインジェクタバルブ 1 に連結されている。ニードル 7 はまた、図示しない駆動機構に保持されて、バイアル 8、洗浄ポート 9、インジェクションポート 5 の間をプログラムに従って自在に移動することができる。バルブ 2 は、回転式の 6 ポジションバルブで、プランジャ 3 により吸入吐出される液体の流路を切り換えるものである。4 は洗浄液ボトルである。インジェクタバルブ 1 は、液体クロマトグラフ装置 10 に配管で連結されており、その移動相液体の流れの中に試料液を導入するものである。

【 0 0 1 0 】

このように構成された分析用オートインジェクタによる試料注入の操作シーケンスの一例を以下に説明する。

10

（ 1 ）インジェクタバルブ 1 はポート e - d が連通するポジションにして、バルブ 2 は図に示すようにポート 0 - b が連通するポジションにおいて、ニードル 7 をバイアル 8 に挿入し、プランジャ 3 を引いて所定量の試料液を吸い上げる。吸い上げた試料液はループ 6 内に留まり、バルブ 2 やプランジャ 3 までは至らない。

（ 2 ）ニードル 7 をバイアル 8 から抜き、インジェクションポート 5 に移動させる。

（ 3 ）インジェクタバルブ 1 を動作させて図の状態にし、ループ 6 内の試料を移動相液体の流路中に導入することで液体クロマトグラフの分析が開始される。

（ 4 ）ニードル 7 を洗浄した後、次に分析すべき試料の入ったバイアル 8 まで移動させた後、上記の（ 1 ）～（ 3 ）の操作を繰り返す。

【 0 0 1 1 】

20

図 1 は同実施例におけるニードルを示す図であり、（ A ）はニードル表面に白金鍍金による被覆を施した一例を示す図であり、（ B ）はニードル表面に合成樹脂被膜による被覆を施した一例を示す図である。

同図（ A ）に示すニードル 7 は、限定的ではないが寸法の一例を示すと、外径 1 . 2 mm、内径 0 . 5 mm で、直径 0 . 6 5 mm の平坦な先端を持つ平頭形のニードルである。母材 B はステンレス鋼で製作され、その表面に厚さ数 μm ～ 数十 μm の白金鍍金層 T が施され、さらに鍍金後の表面に研磨が加えられて表面粗さが小さくされている。表面粗さは、平均粗さ R_a が 1 0 . 1 4 nm であり、最大粗さ 1 0 点の平均粗さ R_{tm} が 1 0 1 . 4 3 nm であった。

研磨工程は砥粒を用いた機械研磨であっても、化学的に処理する化学研磨であってもよい。

30

機械的な研磨方法としては、砥粒を研磨布につけて手作業で研磨する方法を挙げることができる。また、化学的な研磨方法としては、酸を基本とした液に浸漬して化学的に溶解させる方法を挙げることができる。

【 0 0 1 2 】

図 1（ B ）に示すニードル 7 は、金属鍍金の代わりに耐薬品性と機械的強度にすぐれた合成樹脂である PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）の合成樹脂皮膜被膜 P（厚さ約 3 0 0 μm ）で母材 B をコーティングしたものである。コーティングの方法としては粉体塗装法が応用できる。言うまでもないが、この場合、合成樹脂被膜 P の厚さを考慮して母材 B の寸法は予め若干細く作っておくことが必要である。PEEK は有機系素材であるから、化学的吸着性はほとんど示さない。その上、液体クロマトグラフの配管材料として用いられることからわかるように、液体クロマトグラフで使われる種々の薬品に対してすぐれた耐薬品性を示すので、液体クロマトグラフ用のオートサンブラにおけるニードル 7 として用いても好適である。この場合も砥粒を研磨布につけて手作業で行う研磨により（ A ）の実施例と同程度の表面粗さを実現することができた。

40

【 0 0 1 3 】

図 3 は特許文献 1 の方法により白金鍍金を施したニードル（比較例）を用いた場合の、クロスコンタミネーション低減効果を示す実験データである。図 4 は図 3 で用いたニードル 7 の表面に機械研磨を加えたもの（実施例）で同様の分析を行なった結果を示す図である。

50

表面粗さは比較例では平均粗さ R_a が 45.42 nm 、最大粗さの 10 点平均粗さ R_{tm} が 278.89 nm であった。それに対し研磨を施した実施例では、前述のように R_a が 10.14 nm 、 R_{tm} が 101.43 nm であった。

この実験では、強塩基性の塩酸クロロヘキシジンを移動相と同じ液体に希釈した溶液を試料として、得られたピークの面積 A を求め、引き続いて移動相液体のみ（ブランク試料）を分析し、同じ保持時間に現れるピークの面積 B を測り、 A に対する B の比率 C （％）を以てクロスコンタミネーションの程度として表わしたものであり、テストを 3 回繰り返した結果である。横軸はブランク液の注入回数を表わし、縦軸はクロスコンタミネーション（％）を表わす。

【0014】

10

図 3 と図 4 の結果を比較すると明らかなように、機械研磨を施した図 4 に示される結果は、ブランク試料を注入した 1 回目のクロスコンタミネーションが小さくなるばかりでなく、検出限界に至るまでのテスト回数が研磨を施していないニードルではブランク注入を 4 回以上必要とするのに対して、研磨を施したニードルではブランク注入は 2 回でよいことがわかる。

このように、ニードル表面を母材よりも化学的に活性の小さい被覆材で被覆し、研磨を施して表面粗さを小さくすることによって、表面のコーティングのみを行なった場合よりもさらに著しいクロスコンタミネーションの抑制効果が得られることがわかる。

【0015】

20

なお、この実験における液体クロマトグラフの設定条件は以下の通りである。

移動相： 100 mM 過塩素酸を含むリン酸バッファ（ $\text{pH } 2.6$ ）/ アセトニトリル
= $55 / 45$

流速： 0.2 mL/min

カラム： VP-ODS 直径 2 mm 、長さ 150 mm

カラムオープン温度： 40

検出器： $\text{UV } 260 \text{ nm}$

試料：塩酸クロロヘキシジン $12 \text{ mg} / 10 \text{ mL}$ 移動相

試料注入量： $2 \text{ }\mu\text{L}$

【0016】

30

この比較実験はステンレス鋼のニードル 7 の表面に白金鍍金を施した例について説明しているが、ステンレス鋼以外の母材を用いたニードルにおいても本発明を適用して同様又はこれに近い効果を得ることができ、母材や被覆材の材質はこの実施例に限定されない。例えば、白金の代わりに他の白金族元素や金などの貴金属で鍍金した場合も白金と同等ないしこれに近い効果を得ることができる。この実施例で示したニードル 7 の寸法は一例に過ぎず、本発明はこれに限定されない。研磨による表面粗さとしては、実施例に示した数値に限定されず、平均粗さ R_a が $10 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ 程度であれば所期の目的を達成することができる。

【産業上の利用可能性】

40

【0017】

本発明は、オートサンプラを含めて、複数のバイアルからニードルを介して液体試料を逐次サンプリングするタイプのオートサンプラ全般に適用させることができ、また、液体クロマトグラフ用のオートサンプラのみならず、液体を分析対象とする各種分析装置のオートサンプラに広く適用させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】実施例のオートサンプラのニードルを示す断面図であり、（A）はニードル表面に白金鍍金による被覆を施し、さらにその被覆表面に研磨を施したもの、（B）はニードル表面に合成樹脂被膜による被覆を施し、さらにその被覆表面に研磨を施したものである

50

○

【図 2】本発明が適用される一例としての液体クロマトグラフ用オートサンプラの流路構成の要部を示す図である。

【図 3】白金鍍金屬 T を施した比較例のニードルを用いた場合の、クロスコンタミネーション低減効果を示す実験データである。

【図 4】白金鍍金属 T を施し、その被覆表面にさらに研磨を施した実施例のニードルを用いた場合の、クロスコンタミネーション低減効果を示す実験データである。

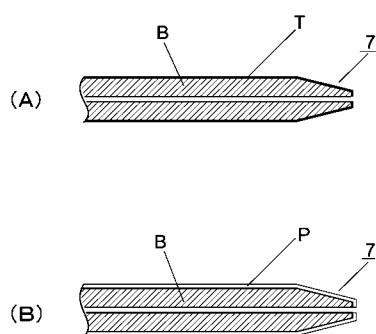
【符号の説明】

【 0 0 1 9 】

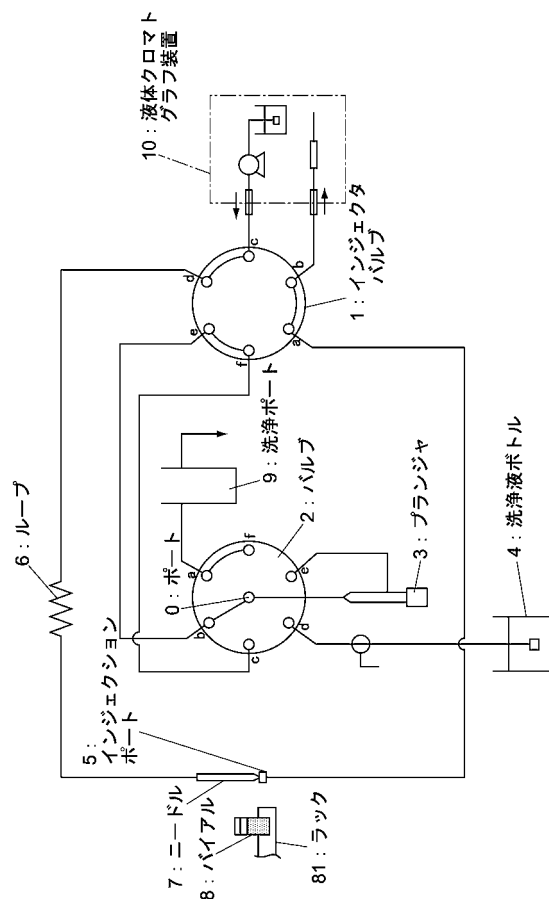
B	母材
T	白金鍍金屬
P	合成樹脂被膜
7	ニードル

10

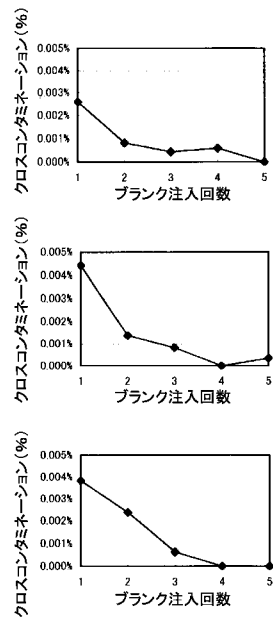
【圖 1】



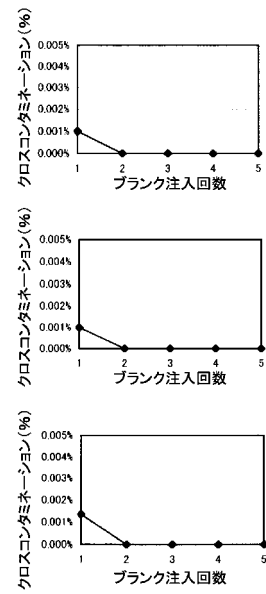
【圖 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-228668(JP,A)
特開昭61-182750(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 30/24

G01N 1/00

G01N 35/10