

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

サプレッサシステム及びイオン交換樹脂カラムの寿命判定方法

技術分野

[0001] 本発明は、イオンクロマトグラフにおいて分析カラムからの溶離液中の不要なイオンを除去するために用いられるサプレッサシステム、及びそのサプレッサシステムのサプレス溶液の再生に用いられるイオン交換樹脂の寿命を判定する方法に関するものである。

背景技術

[0002] イオンクロマトグラフでは、分析カラムからの溶離液中の不要なイオンを除去してベースラインを安定化させるため、一般に、サプレッサが分離カラムの後段側に設けられる（特許文献1参照。）。サプレッサは、分離カラムから流出した溶離液の流れる溶離液流路と、その溶離液流路とはイオン交換膜を隔てて設けられたサプレス流路を有し、溶離液中の不要なイオンをイオン交換膜に吸着させて除去し、さらにイオン交換膜に吸着させたイオンをサプレス流路のサプレス溶液に取り込ませることで、イオン交換膜の再生を行なうようになっている（特許文献2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-2185号公報

特許文献2：特開2009-115637号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] サプレッサにおいてイオン交換膜からイオンを取り込んだサプレス溶液は、サプレッサから出た後、イオン交換樹脂が充填された再生器でイオン交換膜から取り込んだイオンが除去され、再びサプレス溶液としてサプレッサに供給される。この再生器のイオン交換樹脂は吸着したイオンが飽和して破過

点に達すると寿命となり、サプレス液からのイオン除去能力が落ち、それによってサプレッサのイオン除去能力が低下して分析結果に影響を与えることとなる。

[0005] イオンクロマトグラフを使用している状態では、サプレッサ除去能力が低下したかどうかは知ることができない。

[0006] そこで、本発明は、サプレス溶液の再生に用いられるイオン交換樹脂の寿命を容易に検知できるように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

[0007] 本発明に係るサプレッサシステムの一実施形態は、溶離液の流れる溶離液流路及びサプレス溶液の流れるサプレス流路を有し、溶離液流路とサプレス流路とがイオン交換膜を隔てて設けられているサプレッサと、サプレッサのサプレス流路の入口と出口とを接続してサプレス溶液を循環させる循環流路と、循環流路上に設けられたイオン交換樹脂カラムであって、サプレッサから流出したサプレス溶液を通液させる樹脂収容部を備え、その樹脂収容部内に酸性又はアルカリ性のイオン交換樹脂が収容されているイオン交換樹脂カラムと、イオン交換樹脂カラム内のイオン交換樹脂の寿命を判定する寿命検知部と、を備えたものである。

[0008] 本発明に係るイオン交換樹脂カラムの寿命判定方法の一実施形態は、イオン交換樹脂が収容されている樹脂収容部を有するイオン交換カラムにおける該イオン交換カラムを鉛直向きに配置したときに樹脂収容部の上端部分となる部分の少なくとも一部を、樹脂収容部内のイオン交換樹脂の存在状態に応じて光透過性が変化する光透過部とし、その光透過部における光透過性の変化に基づいて該イオン交換樹脂カラムに収容されているイオン交換樹脂の寿命を判定するものである。

[0009] 強酸性や弱アルカリ性のイオン交換樹脂は、イオンが飽和して除去対象のイオンを吸着できなくなる破過点に達すると、強酸性の陽イオン交換樹脂は体積が減少し、弱アルカリ性の陰イオン交換樹脂は体積が増加する。かかる現象から、強酸性の陽イオン交換樹脂カラムでは、イオン交換樹脂の破過に

よる体積減少後からイオン交換樹脂が存在しなくなる位置があり、逆に、弱アルカリ性の陰イオン交換樹脂カラムでは、イオン交換樹脂の破過による体積増加後からイオン交換樹脂が存在するようになる位置があることになる。そこで、そのような位置において光透過性を観測すれば、イオン交換樹脂の体積変化を光学的に検知でき、それによってイオン交換樹脂の寿命を判定することができる。

発明の効果

[0010] 本発明に係るサプレッサシステムの一実施形態では、イオン交換樹脂カラム内のイオン交換樹脂の寿命を判定する寿命検知部を備えているので、サプレス液を再生させるイオン交換樹脂の寿命を容易に検知することができる。

[0011] 本発明に係るイオン交換樹脂カラムの寿命判定方法の一実施形態では、イオン交換樹脂の寿命を光学的に検知することができるので、イオン交換樹脂の寿命判定を迅速かつ容易に行なうことができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]イオンクロマトグラフに組み込まれたサプレッサシステムの一実施例を示す概略構成図である。

[図2]同実施例のイオン交換樹脂カラムにおけるイオン交換樹脂が破過する前後の状態を示す図である。

[図3]イオン交換樹脂カラムの使用日数と、同カラムから出たサプレス液（硫酸）の導電率、陽イオン（Naイオン）の漏出量、及び同カラムの上端部にてできる隙間量との関係を示す調査データである。

[図4]サプレッサシステムの他の実施例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明に係るサプレッサシステムの一実施形態では、イオン交換樹脂カラムの樹脂収容部の上端部分に、樹脂収容部内のイオン交換樹脂の存在状態に応じて光透過性が変化する光透過部が設けられており、寿命検知部は、イオン交換樹脂カラムの光透過部に向けて光を発する光源及び光透過部における光透過性の変化を検出する光検出器を有し、光検出器の出力信号に基づいて

、イオン交換樹脂の寿命を検知するように構成されていることが好ましい。そうすれば、上述の光学的方法によるイオン交換樹脂の寿命を検知する方法を用いることができ、イオン交換樹脂の寿命を迅速かつ容易に検知することができる。

[0014] 上記実施形態において、イオン交換樹脂が、陽イオンの吸着に起因して体積が減少する強酸性陽イオン交換樹脂である場合には、寿命検知部は、光検出器の検出信号に基づいて、光透過部における光透過性が向上したときに、イオン交換樹脂の寿命を検知する。

[0015] また、イオン交換樹脂が、陰イオンの吸着に起因して体積が増加する弱アルカリ性陰イオン交換樹脂である場合には、寿命検知部は、光検出器の検出信号に基づいて、光透過部における光透過性が低下したときに、イオン交換樹脂の寿命を検知する。

[0016] 光源からの光をイオン交換樹脂カラムの樹脂収容部の上端部に照射すると、イオン交換樹脂が陽イオン交換樹脂の場合は、まだ使用可能な状態であるにもかかわらず、体積が僅かに減少しただけでイオン交換樹脂の寿命と判定してしまうことになる。逆に、陰イオン交換樹脂の場合は、樹脂の体積が最大限増加するまでイオン交換樹脂の寿命を検知しないため、陰イオン吸着能力の低下したカラムを使用した状態で分析が行われることになる。

[0017] そこで、光源を、イオン交換樹脂カラムの樹脂収容部の上端部から、イオン交換樹脂の上端部の最大変位量の50%程度低い位置に水平方向に光を照射するように配置することが好ましい。そうすれば、陽イオン又は陰イオンの吸着に起因したイオン交換樹脂の体積変化を確実に検知することができる。

[0018] 上記の場合、光源から樹脂収容部に照射される光の直径は、樹脂収容部の長さの0.5%以下であることが好ましい。光源からの光の直径が大きいと、イオン交換樹脂の体積変化が生じたときに、光源からの光の一部だけが透過し又は遮光されるということが起こり得る。その場合、光検出器の信号に基づいてイオン交換樹脂の寿命を判定することが難しい場合もある。樹脂収

容部の長さの0.5%以下にすれば、光の透過のオン／オフによるイオン交換樹脂の体積変化の検知が可能になり、イオン交換樹脂の寿命判定が容易である。

[0019] また、寿命検知部は、イオン交換樹脂カラムから流出した液の導電率又はpHを測定するサプレス溶液測定部を有し、サプレス溶液測定部により測定される導電率又はpHの変化に基づいてイオン交換樹脂の寿命を検知するように構成されていてもよい。イオン交換樹脂に寿命がくると、イオン交換樹脂カラムから流出した液の導電率やpHが変化するため、それを検知することで、イオン交換樹脂カラムの寿命を容易に検知できる。

[0020] 以下、サプレッサシステム及びイオン交換樹脂カラムの寿命判定方法の一実施例について、図面を参照して説明する。イオンクロマトグラフとそれに用いられたサプレッサシステムの一実施例を図1に示す。

[0021] 送液ポンプ4によって溶媒5が送液される分析流路2上に、上流側から試料注入部2、分析カラム8、サプレッサ10及び導電率測定部12が設けられている。サプレッサ10及び導電率測定部12は分析カラム8とともにカラムオープン14内に収容され、一定温度に維持されている。

[0022] 試料注入部6により分析流路2中に注入された試料は分析カラム8でそれぞれのイオンに分離され、分析カラム8からの溶離液がサプレッサ10を経て導電率測定部12に導かれ、導電率が検出された後、廃液として排出される。サプレッサ10は、分析カラム8からの溶離液中の試料成分以外の不要なイオンを除去して高感度測定を可能にするために設けられている。サプレッサ10はサプレッサシステムの一部である。

[0023] サプレッサ10は内部に筒状のイオン交換膜18からなる溶離液流路16が設けられ、溶離液流路16の外側にサプレス流路20が設けられている。分析カラム8からの溶離液は溶離液流路16を流れ、イオン交換膜18を隔てたサプレス流路20をサプレス液が流れる。

[0024] サプレス液はイオン交換膜18のイオン性官能基を再生する液であり、純水や硫酸などの水溶液が使用される。イオン交換膜18が陽イオン交換膜で

ある場合のイオン性官能基は H^+ であり、イオン交換膜 18 が陰イオン交換膜である場合のイオン性官能基は OH^- である。

[0025] この実施例のイオンクロマトグラフが陰イオン分析用のものであるとして説明すると、イオン交換膜 18 としては陽イオン交換膜が使用される。サプレッサ 10 ではイオン交換膜 18 による吸着及び透析によって溶離液流路 16 を流れる溶離液から不要なイオンである陽イオンがイオン交換膜 18 で水素イオンと交換されて選択的に除去される。陽イオンと交換された水素イオンは溶離液中の水酸化物イオンと反応して水に変換されるため、溶離液の導電率が低くなり、導電率測定部 12 での検出ノイズが小さくなる。イオン交換膜 18 に吸着及び透析した陽イオンはサプレス液流路 20 を流れるサプレス液中の水素イオンと交換されてサプレス液中に放出される。

[0026] この実施例のイオンクロマトグラフが陽イオン分析用のものであれば、イオン交換膜 18 として陰イオン交換膜が使用される。そして、溶離液流路 20 を流れる溶離液から不要なイオンである陰イオンがイオン交換膜 18 で水酸化物イオンと交換されて選択的に除去される。陰イオンと交換された水酸化物イオンは溶離液中の水素イオンと反応して水に変換されるため、溶離液の導電率が低くなり、導電率測定部 12 での検出ノイズが小さくなる。また、イオン交換膜 18 に吸着及び透析した陰イオンはサプレス液流路 20 を流れるサプレス液中の水酸化物イオンと交換されてサプレス液中に放出される。

[0027] この実施例のサプレッサシステムは、サプレス液中に放出された陽イオンを水素イオンと交換し、又は陰イオンを水酸化物イオンと交換してサプレス液を再生し、再びサプレス流路 20 に導入する循環流路を備えている。

[0028] 循環流路をサプレス液の流通経路に沿って説明すると、サプレス流路 20 を流れたサプレス液はサプレス液出口 36 から流出し、流路 34 を経てサプレス液容器 32 に一旦貯留される。サプレス液容器 32 に貯留されたサプレス液はポンプ 30 によって汲み上げられ、流路 28 を通ってイオン交換樹脂カラム 26 に導入される。イオン交換樹脂カラム 26 は鉛直方向に配置され

ており、その下端部から導入されたサプレス液はイオン交換樹脂カラム 26 内に封入されたイオン交換樹脂中を通液された後、イオン交換樹脂カラム 26 の上端に接続された流路 24 を通ってサプレス液入口 22 から再びサプレス流路 20 に導入される。

[0029] イオンクロマトグラフが陽イオン分析用のものである場合、イオン交換樹脂カラム 26 に封入されているイオン交換樹脂は強酸性のイオン交換樹脂である。この場合、イオン交換樹脂カラム 26 では、サプレス液中の陽イオンがイオン交換樹脂の水素イオンと交換される。

[0030] イオンクロマトグラフが陰イオン分析用のものである場合、イオン交換樹脂カラム 26 に封入されているイオン交換樹脂は逆アルカリ性のイオン交換樹脂である。この場合、イオン交換樹脂カラム 26 では、サプレス液中の陰イオンがイオン交換樹脂の水酸化物イオンと交換される。

[0031] イオン交換樹脂カラム 26 の寿命を検知する寿命検知部として、イオン交換樹脂カラム 26 のイオン交換樹脂が封入されている部分の上端部 26 a に対して光を照射する光源 38 と、その光源 38 とはイオン交換樹脂カラム 26 を挟んで対向する位置に設けられた光検出器 40 が設けられている。

[0032] 図 2 (A) に示されているように、イオン交換樹脂カラム 26 のイオン交換樹脂 50 が強酸性イオン交換樹脂の場合、同カラム 26 の樹脂収容部の上端部までイオン交換樹脂 50 が充填されている。同カラム 26 の容器のうちイオン交換樹脂 50 を収容する部分（以下、樹脂収容部）は円筒状であり、その材質は透明樹脂である。全体が透明であってもよいが、少なくともイオン交換樹脂 50 の体積変化を検出できる上端部 26 a が透明であれば、他の部分は透明でなくてもよい。樹脂収容部の材質としては、例えば ABS 樹脂（アクリロニトリル、ブタジエン、スチレンの共重合合成樹脂）やポリカーボネート樹脂が挙げられる。

[0033] イオン交換樹脂 50 が破過点に達するとイオン交換樹脂 50 の体積が最大で 6%～12% 程度減少し、(B) に示されているように、カラム 26 の樹脂収容部の上端部 26 a に隙間が生じる。したがって、光源 38 からカラム

26の樹脂収容部の上端部26aから、イオン交換樹脂の上端部の最大変位量の50%程度低い位置、すなわち樹脂収容部の長さの3%–5%程度低い位置に向かって、直径が1mm程度（樹脂収容部の長さの0.5%以下）の光を照射し、カラム26を透過する光を検出する光検出器40の検出信号が予め設定されたしきい値を超えるか否かによって、イオン交換樹脂50が破過点に達しているか否かを検知することができる。

[0034] また、イオン交換樹脂の上端の変位量はカラム26の内径が小さいほど大きくなると考えられる。そこで、カラム26の樹脂収容部の上端部26aの内径を他の部分の内径よりも小さくし、より高感度に破過点を検出できるようにしてもよい。

[0035] 光源38からカラム26の樹脂収容部の上端部に光を照射すると、イオン交換樹脂50が陽イオン交換樹脂の場合は、まだ使用可能な状態であるにもかかわらず、体積が僅かに減少しただけでイオン交換樹脂の寿命と判定してしまうことになる。逆に、陰イオン交換樹脂の場合は、樹脂の体積が最大限増加するまでイオン交換樹脂50の寿命を検知しないため、陰イオン吸着能力の低下したカラム26を使用した状態で分析が行われることになる。したがって、光源38からカラム26に照射される位置は、イオン交換樹脂50の上端の最大変位量に対して50%程度の位置であることが望ましい。

[0036] 光源38としては、例えばタングステン光源、発光ダイオード（LED）、レーザー等を用いることができる。また、光源38からの光を径の小さい光束にするため、光源38とカラム26との間に集光レンズを配置してもよい。

[0037] 図3はイオン交換樹脂カラム26の使用日数と、カラム26から出たサプレス液（硫酸）の導電率、陽イオン（Naイオン）の漏出量、及びカラム26の上端部にできる隙間量との関係を調査したデータである。このデータから示されているように、カラム26から出たサプレス液中のNaイオン量が26日目から27日目で急激に増加しており、イオン交換樹脂がこのタイミ

ングで破過点に達していることがわかる。そして、カラム 26 の上端部 26 a の隙間はイオン交換樹脂が破過点に達するまでほぼ 0 mm で推移し、破過点に達したタイミングで 5 ～ 10 mm 程度の隙間が生じていることがわかる。したがって、カラム 26 の上端部 26 a の隙間とイオン交換樹脂 50 の寿命には相関関係があり、カラム 26 の上端部 26 a の隙間を光学的に検知し、その隙間量が一定量に達したときにイオン交換樹脂 50 の寿命として検知できる。

[0038] 上記データはイオン交換樹脂 50 が強酸性イオン交換樹脂の場合であるが、弱アルカリ性イオン交換樹脂の場合は、逆に、イオン交換樹脂 50 が破過点に達するまではカラム 26 の上端部に一定量の隙間が存在していたものが、イオン交換樹脂 50 が破過点に達すると体積が増加してその隙間が狭くなるという現象が起こる。したがって、この場合は、光検出器 40 の検出信号が予め設定されたしきい値以下になったことをもってイオン交換樹脂 50 の寿命を検知できる。

[0039] 図 1 に戻って説明を続けると、このイオンクロマトグラフ全体を制御する制御部 42 は、光検出器 40 からの検出信号に基づいてイオン交換樹脂カラム 26 内のイオン交換樹脂の寿命を検知する寿命検知部 44 を備えている。制御部 42 は汎用のパーソナルコンピュータ又は専用のコンピュータである。寿命検知部 44 は制御部 42 を構成するコンピュータが所定のプログラムを実行することによって得られる機能である。寿命検知部 44 がイオン交換樹脂の寿命を検知した場合には、液晶ディスプレイなどで構成される表示部 46 にその旨が表示されることが好ましい。また、寿命検知部 44 がイオン交換樹脂の寿命を検知した場合には、送液ポンプ 4 の動作を停止して分析を中断するように構成してもよい。

[0040] また、図 3 に示されているように、イオン交換樹脂カラム 26 内のイオン交換樹脂が破過点に達すると、カラム 26 を経たサプレス液の導電率が変化する。そこで、図 4 に示されているように、カラム 26 の直後に導電率測定部 52 を設けておき、制御部 42 a の寿命検知部 44 a が導電率測定部 52

からの信号の変化が予め設定されたしきい値を超えたときに、イオン交換樹脂の寿命を検知するようになっている。

[0041] また、上記導電率変化はカラム26からの漏出イオンに起因して生じていることから、カラム26から流出したサプレス液のpHも変化する。したがって、導電率測定部52をpH測定部に置き換え、サプレス液のpHの変化量が予め設定されたしきい値を超えたときに、イオン交換樹脂の寿命を検知するように構成してもよい。

符号の説明

[0042]	2	分析流路
	4, 30	送液ポンプ
	5	溶媒
	6	試料注入部
	8	分析カラム
	10	サプレッサ
	12	導電率測定部
	14	カラムオープン
	16	溶離液流路
	18	イオン交換膜
	20	サプレス流路
	22	サプレス液入口
	24、28、34	流路
	26	イオン交換樹脂カラム
	32	サプレス液容器
	36	サプレス液出口
	38	光源
	40	光検出器
	42, 42a	制御部
	44, 44a	寿命検知部

- 4 6 表示部
- 5 0 イオン交換樹脂

請求の範囲

- [請求項1] 溶離液の流れる溶離液流路及びサプレス溶液の流れるサプレス流路を有し、前記溶離液流路と前記サプレス流路とがイオン交換膜を隔てて設けられているサプレッサと、
- 前記サプレッサの前記サプレス流路の入口と出口とを接続して前記サプレス溶液を循環させる循環流路と、
- 前記循環流路上に設けられたイオン交換樹脂カラムであって、前記サプレッサから流出したサプレス溶液を通液させる樹脂収容部を備え、その樹脂収容部内に酸性又はアルカリ性のイオン交換樹脂が収容されているイオン交換樹脂カラムと、
- 前記イオン交換樹脂カラム内の前記イオン交換樹脂の寿命を判定する寿命検知部と、を備えたサプレッサシステム。
- [請求項2] 前記イオン交換樹脂カラムの前記樹脂収容部の上端部分に、前記樹脂収容部内の前記イオン交換樹脂の体積変化によって光透過性が変化する光透過部が設けられており、
- 前記寿命検知部は、前記イオン交換樹脂カラムの前記光透過部に向けて光を発する光源及び前記光透過部における光透過性の変化を検出する光検出器を有し、前記光検出器の出力信号に基づいて、前記イオン交換樹脂の寿命を検知するように構成されている請求項1に記載のサプレッサシステム。
- [請求項3] 前記イオン交換樹脂は陽イオンの吸着に起因して体積が減少する強酸性陽イオン交換樹脂であり、
- 前記寿命検知部は、前記光検出器の検出信号に基づいて、前記光透過部における光透過性が向上したときに、前記イオン交換樹脂の寿命を検知する請求項2に記載のサプレッサシステム。
- [請求項4] 前記イオン交換樹脂は陰イオンの吸着に起因して体積が増加する弱アルカリ性陰イオン交換樹脂であり、
- 前記寿命検知部は、前記光検出器の検出信号に基づいて、前記光透

過部における光透過性が低下したときに、前記イオン交換樹脂の寿命を検知する請求項2に記載のサブレッサシステム。

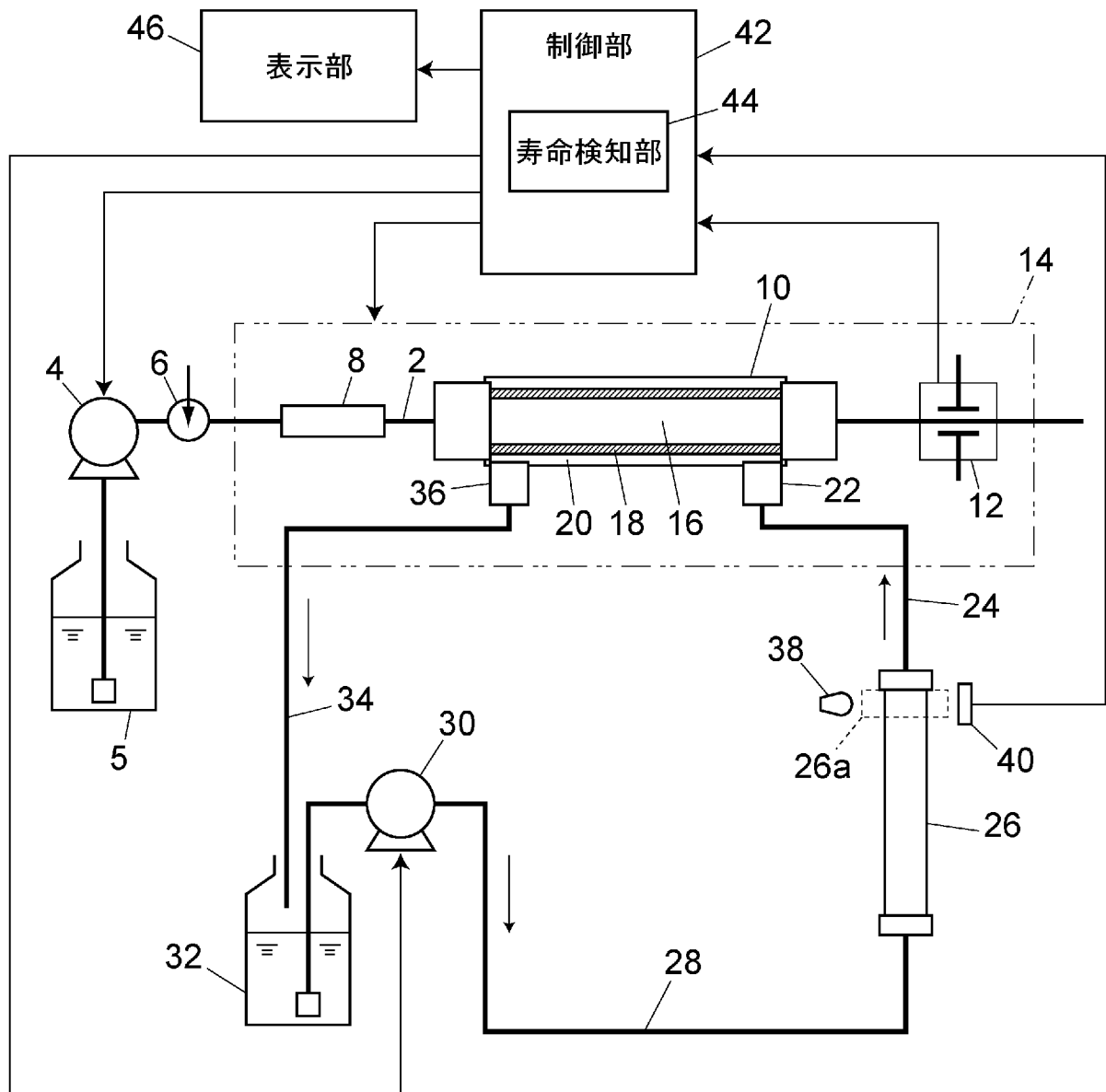
[請求項5] 前記光源は、前記イオン交換樹脂カラムの前記樹脂収容部の上端部から、当該イオン交換樹脂の上端部の最大変位量の50%程度低い位置に水平方向に光を照射するように配置されている請求項2から4のいずれか一項に記載のサブレッサシステム。

[請求項6] 前記光源から前記樹脂収容部に照射される光の直径は、前記樹脂収容部の長さの0.5%以下である請求項2から5のいずれか一項に記載のサブレッサシステム。

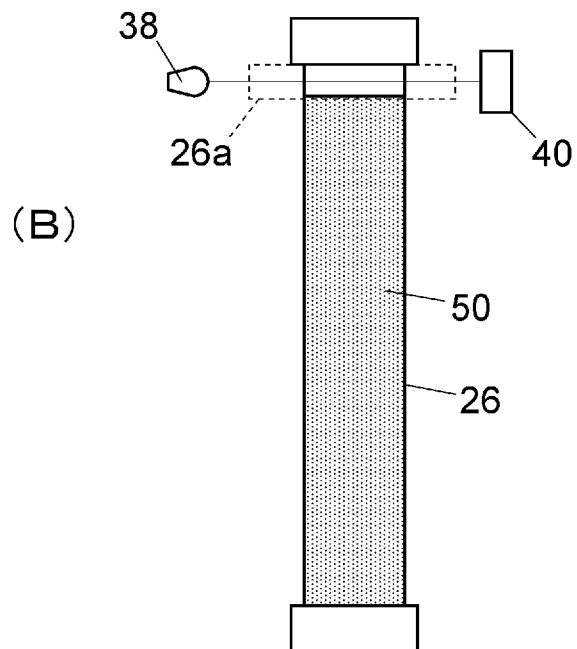
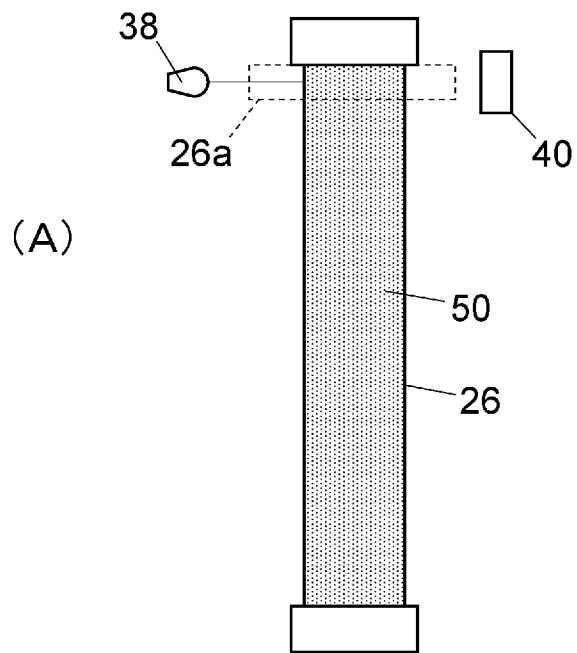
[請求項7] 前記寿命検知部は、前記イオン交換樹脂カラムから流出した液の導電率又はpHを測定するサプレス溶液測定部を有し、前記サプレス溶液測定部により測定される導電率又はpHの変化に基づいて前記イオン交換樹脂の寿命を検知するように構成されている請求項1に記載のサブレッサシステム。

[請求項8] イオン交換樹脂が収容されている樹脂収容部を有するイオン交換カラムにおける該イオン交換カラムを鉛直向きに配置したときに前記樹脂収容部の上端部分となる部分の少なくとも一部を、前記樹脂収容部内の前記イオン交換樹脂の体積変化に応じて光透過性が変化する光透過部とし、その光透過部における光透過性の変化に基づいて該イオン交換樹脂カラムに収容されているイオン交換樹脂の寿命を判定するイオン交換樹脂カラムの寿命判定方法。

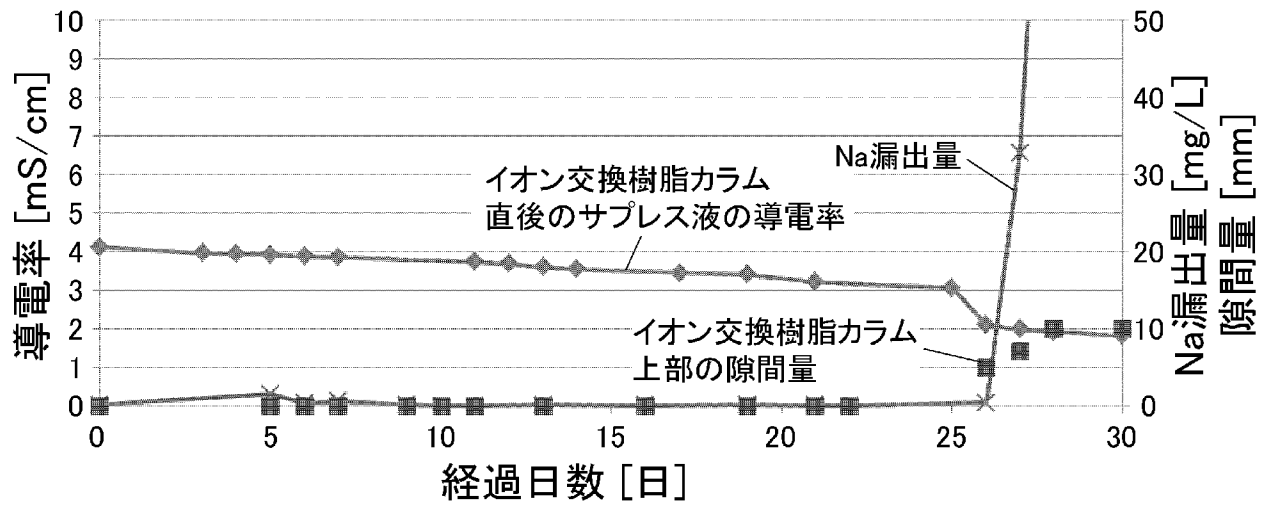
[図1]



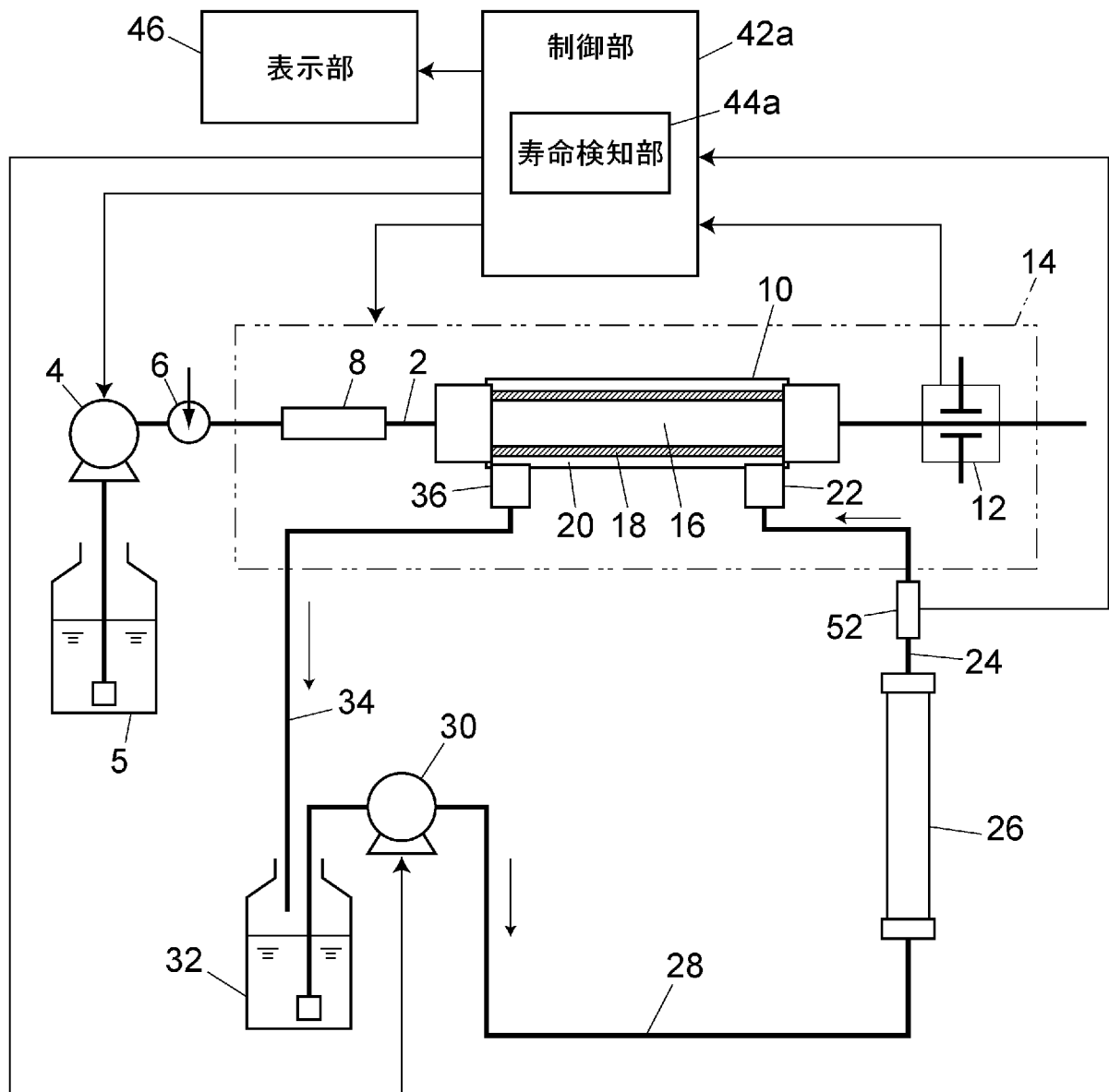
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N30/02(2006.01) i, G01N30/96(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)

G01N30/02, G01N30/96

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X/A	JP 2011-513707 A (Dionex Corp.), 28 April 2011 (28.04.2011), fig. 1; paragraphs [0006] to [0007], [0033] & US 2013/0256232 A1 & WO 2009/105387 A1 & EP 2260298 A1 & KR 10-2010-0130198 A	1, 7/2-6, 8
A	JP 2006-292446 A (Shimadzu Corp.), 26 October 2006 (26.10.2006), paragraphs [0009] to [0014] (Family: none)	1, 7

☐ 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
30 July 2015 (30.07.15)

Date of mailing of the international search report
11 August 2015 (11.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N30/02(2006.01)i, G01N30/96(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. G01N30/02, G01N30/96

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X/ A	JP 2011-513707 A（ダイオネックス コーポレーション） 2011.04.28, 図1, 【0006】 - 【0007】, 【0033】 & US 2013/0256232 A1 & WO 2009/105387 A1 & EP 2260298 A1 & KR 10-2010-0130198 A	1, 7/ 2-6, 8
A	JP 2006-292446 A（株式会社島津製作所）2006.10.26, 【0009】 - 【0014】（ファミリーなし）	1, 7

☐ 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

3 0 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 8 . 2 0 1 5

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）

福田 裕司

2 J

5 7 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2