

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5915470号
(P5915470)

(45) 発行日 平成28年5月11日 (2016. 5. 11)

(24) 登録日 平成28年4月15日 (2016. 4. 15)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 J 3/02 (2006. 01)

GO 1 J 3/02 Z

GO 1 N 21/17 (2006. 01)

GO 1 N 21/17 D

GO 1 N 21/27 (2006. 01)

GO 1 N 21/27 Z

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2012-191912 (P2012-191912)
 (22) 出願日 平成24年8月31日 (2012. 8. 31)
 (65) 公開番号 特開2014-48176 (P2014-48176A)
 (43) 公開日 平成26年3月17日 (2014. 3. 17)
 審査請求日 平成26年11月12日 (2014. 11. 12)

(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 110001069
 特許業務法人京都国際特許事務所
 (72) 発明者 尾和 道晃
 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 塚本 丈二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分光光度計

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 光源室と、
 b) 前記光源室と断熱部を隔てて分離された、少なくとも分光素子、試料室及び検出器を備えた分光室と、
 c) 前記分光室内の温度を測定する温度測定手段及び室温を測定する室温測定手段と、
 d) 前記分光室の内部を加熱及び／又は冷却する温度調節手段と、
 e) 前記温度測定手段及び前記室温測定手段より温度情報を取得し、前記分光室内を予め定められた設定温度に維持するように前記温度調節手段を動作させる制御手段とを備えることを特徴とする分光光度計。

【請求項 2】

前記分光室において、前記分光素子、前記試料室、前記検出器をそれぞれ必要な距離を隔てて配置することを特徴とする請求項 1 に記載の分光光度計。

【請求項 3】

前記設定温度が室温よりも高い温度であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の分光光度計。

【請求項 4】

液体クロマトグラフの検出部に用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の分光光度計。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、分光光度計に関する。特に、光源とは分離された分光室を有する分光光度計に関する。

【背景技術】

【0002】

分光光度計では、光源から発した光を試料に照射し、試料と相互作用した後の光（透過光など）を分光素子により波長分離して各波長毎の強度を検出する。このような分光光度計では、例えば、光源として重水素ランプ、分光素子として回折格子が用いられる。

【0003】

重水素ランプを光源として用いた場合、光源からは数十ワットもの熱が発生する。その熱が分光素子である回折格子に伝わると、回折格子の格子間間隔が伸び、分光特性が変化する。

このように、光源から発生する熱が分光素子に伝わることを防ぐために、光源を収容した光源室と分光素子や試料セル、検出器等を収容した分光室を分離し、両者の間に断熱材を配して分析用の光だけを通すようにしたり、さらに、光源室で発生する熱を積極的に排出するという対策が採られている。例えば、特許文献1に記載の分光光度計では、光源室にヒートパイプの一端を取り付け、他端をファンにより強制空冷することにより光源室内の熱を排出し、断熱材を介して接続された分光室への影響を抑えている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平8-233659号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、高速液体クロマトグラフ（HPLC）では、少量の試料でも分析できるようにするため、移動相の流量を従来の10分の1程度に抑える低流量化が行われている。低流量化HPLCでは、試料成分量の減少に伴って吸光量が減少する点を補うために、フローセル内で照射光を多重反射させるという手法が採られる。この場合、分光素子の温度変化に加え、移動相や試料周辺の僅かの温度変化も分析結果に大きな影響を及ぼす。

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、従来の分光光度計に比べて、より一層、分光素子や試料等を収容する分光部の温度変化を低減することができる分光光度計を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために成された本発明に係る分光光度計は、

- a) 光源室と、
- b) 前記光源室と断熱部を隔てて分離された、少なくとも分光素子、試料室及び検出器を備えた分光室と、
- c) 前記分光室内の温度を測定する温度測定手段及び室温を測定する室温測定手段と、
- d) 前記分光室の内部を加熱及び／又は冷却する温度調節手段と、
- e) 前記温度測定手段及び前記室温測定手段より温度情報を取得し、前記分光室内を予め定められた設定温度に維持するように前記温度調節手段を動作させる制御手段とを備えることを特徴とする。

【0008】

本発明では、温度測定手段からの温度情報に基づいて分光室の温度をフィードバック制御するため、高い精度で分光室内の温度を予め定められた設定温度に維持することができる。また、温度調節手段は分光室の内部全体の温度調節を行うため、その中に備えられた

10

20

30

40

50

分光素子、試料室及び検出器が同時に温度調節される。そのため、それらの間に温度差が生じることが少なく、高精度の分光分析を行うことができる。

分光室において、分光素子、試料室、検出器をそれぞれ必要な距離を隔てて配置することにより、このような空間的均一性の他、時間的安定性の効果もある。すなわち、分光室内で分光素子、試料室、検出器がそれぞれ必要な距離・空間を隔てて配置されているため、分光室内には比較的大きな空間が存在する。本発明では、この大きな空間の全体を温度調節するため、時間的な温度変化（ゆらぎ）も小さくなり、安定性の高い、また、再現性の良い分析を行うことができる。

【 0 0 0 9 】

なお、前記光源室には、別途、冷却手段（放熱手段、温度調節手段）が設けられていてもよい。

【 0 0 1 0 】

本発明に係る分光光度計では、前記設定温度を室温よりも高い温度とすることが望ましい。

上述したように光源室と分光室を分離して両者の間に断熱材を配したり、光源室で発生した熱を積極的に排出する対策を採った場合でも、光源室で発生した熱の一部は外気を介して分光室に伝達される。そのため、分光室内の温度は室温よりも高くなりやすい。前記設定温度を室温よりも高くしておくことによって、より安定的かつ効率的に分光室内の温度を一定に維持することができる。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明に係る分光光度計では、光源室と分離された分光室の温度を、温度測定手段からの温度情報に基づいてフィードバック制御する。そのため、従来の分光光度計に比べて、より一層、分光素子や試料等を収容する分光部の温度変化を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】本発明に係る分光光度計の一実施例の要部構成図。

【図 2】従来の分光光度計と本実施例の分光光度計を用いてそれぞれ測定した吸光度の時間変化を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本発明に係る分光光度計の一実施例について、以下、図面を参照して説明する。

本実施例の分光光度計 1 は、液体クロマトグラフの検出部として用いられるものであり、大別して光源室 10 と分光室 20 から構成されている（図 1）。光源室 10 は、断熱空間を介して分光室 20 と分離された空間内に配置されている。

光源室 10 には重水素ランプ 11 が配置されている。また、光源室 10 において発生した熱を排出するためのファン 12 が配置されている。

分光室 20 には、光路上で光源室 10 に近い側から順に、集光レンズ 21、試料セル 22、スリット 23、回折格子 24、及びフォトダイオードアレイ検出器 25 が配置されている。フォトダイオードアレイ検出器 25 には A/D 変換器 30 が接続され、また A/D 変換器 30 はコンピュータ 31 に接続されている。

また、分光室 20 の外壁には、分光室 20 内の温度を測定する温度センサ 40 とヒータ 50 が取り付けられており、それぞれコンピュータ 31 に接続されている。

【 0 0 1 4 】

本実施例の分光光度計の動作について説明する。試料セル 22 には、上流側に接続されたカラムにおいて時間的に分離された成分と移動相が順次流入し、下流側に接続されたドレインに排出される。重水素ランプ 11 から発せられた光は、集光レンズ 21 により集光され、試料セル 22 を通過する成分及び移動相に照射される。試料セル 22 を通過した光はスリット 23 を通過して回折格子 24 に入射する。回折格子 24 に入射した光は波長分離されて出射し、フォトダイオードアレイ検出器 25 によって検出される。フォトダイオ

10

20

30

40

50

ードアレイ検出器 25 からの検出信号は A/D 変換器 30 により A/D 変換され、コンピュータ 31 に入力される。

【0015】

使用者は、分光光度計 1 を起動する前に、コンピュータ 31 上で分光室 20 の温度設定を行う。本実施例の分光光度計 1 では、使用者は室温よりも高い温度に設定する。温度設定完了後、使用者が分光光度計 1 を起動させると、温度センサ 40 は分光室 20 内の温度測定を開始し、該温度情報と予め使用者により設定されている温度をコンピュータ 31 に接続された表示部（図示なし）に表示する。また、コンピュータ 31 は温度センサ 40 を通じて取得した分光室 20 内の温度と、予め使用者により設定された温度を比較し、これらが同じ温度になるまでの間、ヒータ 50 を動作させて分光室 20 の内部を加熱する。そして、分光室 20 内の温度が、使用者により設定された温度に達するとヒータ 50 の動作を停止させる。

10

【0016】

本実施例の分光光度計 1 では、分光室 20 の内部全体の温度調節を行うため、その中に備えられた試料セル 22、回折格子 24、及びフォトダイオードアレイ検出器 25 などが同時に温度調節される。そのため、それらの間に温度差が生じることが少なく、高精度の分光分析を行うことができる。このような空間的均一性の他、時間的安定性の効果もある。分光室 20 には集光レンズ 21、試料セル 22、スリット 23、回折格子 24、及びフォトダイオードアレイ検出器 25 がそれぞれ必要な距離・空間を隔てて配置されているため、分光室 20 内には比較的大きな空間が存在する。本実施例の分光光度計 1 では、この大きな空間の全体を温度調節するため、時間的な温度変化（ゆらぎ）も小さくなり、安定性の高い、また、再現性の良い分析を行うことができる。

20

【0017】

本実施例の分光光度計 1 のように、温度センサ 40 からの温度情報に基づいて分光室 20 内の温度をフィードバック制御することによる効果を確認するために、フィードバック制御を行う場合と行わない場合のそれぞれにおいてベースライン測定を行った。試料セル 22 には移動相として水を流通させた。測定結果から得た検出波長 254nm における吸光度の変化と、測定中の室温の変化を図 2 に示す。図 2 (a) はフィードバック制御を行わずにベースライン測定を行って得た吸光度の変化、図 2 (b) は分光室 20 の温度を 37℃ に設定してフィードバック制御を行いつつベースライン測定を行って得た吸光度の変化を示すグラフである。

30

【0018】

フィードバック制御を行わずに吸光度の変化を測定した場合には、図 2 (a) に示すように、室温の変動と同期する吸光度の変動が顕著に現れた。測定時間中の室温の変動 1.2℃ に対して吸光度は 1.60mAU シフトし、その変動度は 1.33mAU/℃ となった。その理由は次のように考えられる。

室温の変化に伴って分光室 20 内の温度が変化すると、回折格子 24 が伸縮してその格子間隔が変化する。その結果、分光特性が変化してフォトダイオードアレイ検出器 25 の所定箇所に入射する光の波長が変化する。重水素ランプ 11 から発せられる光の強度は波長によって異なるため、回折格子 24 の分光特性が変化するとフォトダイオードアレイ検出器 25 の同一箇所検出される光の強度が変化し、吸光度のドリフトとなって現れる。

40

また、フォトダイオードアレイ検出器 25 において発生する暗電流の大きさも温度に依存して変動する。ベースライン測定時には、フォトダイオードアレイ検出器 25 からの暗電流の値をオフセットする補正を行う。そのため、暗電流の大きさが変動すると、吸光度のドリフトとなって現れる。

【0019】

一方、フィードバック制御を行って吸光度の変化を測定した場合には、図 2 (b) に示すように室温の変動に同期する吸光度の変動は生じなかった。測定時間中、温度の変動 1.0℃ に対する吸光度の変動は 0.60mAU となり、その変動度は 0.60mAU/℃ となった。つまり、

50

分光室 20 内の温度をフィードバック制御することによって、吸光度の変動を半分以下に抑えられることが確認された。

【0020】

上記実施例は一例であって、本発明の趣旨に沿って適宜変更や修正を行うことが可能である。重水素ランプ、回折格子、試料セル、及びフォトダイオード検出器はいずれも一例であって、当然、他のものであってもよい。

上記実施例では、設定温度を室温よりも高く設定し、ヒータ 50 を用いて分光室 20 内を加熱する構成としたが、設定温度を室温よりも低く設定し、冷却手段を用いて分光室 20 を冷却することにより、分光室 20 内を設定温度に維持するようにしてもよい。あるいは、設定温度を室温と同程度に設定し、加熱と冷却の両方が可能な温度調節手段を用いるようにしてもよい。

10

【0021】

上記実施例では、使用者がコンピュータ 31 上で温度設定を行うようにしたが、室温を測定する温度センサを備えておき、使用者が分光光度計 1 を起動させると同時にコンピュータ 31 が予め指定された温度だけ室温よりも高い（あるいは低い）温度設定を行うように構成してもよい。また、この構成において、分光光度計 1 を起動してから一定時間経過後に室温を測定して、コンピュータ 31 が再度、予め指定された温度だけ室温よりも高い（あるいは低い）温度設定を行うように構成してもよい。さらに、一定時間経過後ではなく、分光室 20 内の温度が起動時に設定された設定温度に近づいた時点で再度室温を測定し、コンピュータ 31 が再度、予め指定された温度だけ室温よりも高い（あるいは低い）温度設定を行うように構成してもよい。

20

上記実施例では、光源室 10 において発生した熱がその周辺の空気を介して分光室 20 に伝わってくる点を考慮して、分光室 20 内が熱平衡状態になるまでの時間を短縮させるように、ヒータ 50 を光源室 10 に近い位置に配置し、ヒータ 50 に隣接させて温度センサ 40 を配置したが、ヒータ 50 や温度センサ 40 の数や配置は適宜に変更することができる。例えば、分光室 20 が大きな空間を有する場合には、複数のヒータ 50 や温度センサ 40 を備えるようにしてもよい。また、分光室 20 内において、特に分光室 20 内の温度変化と同期して特性が変化しやすい光学素子等の近傍に温度センサ 40 を配置して、該光学素子等の温度を高精度で一定に維持するようにしてもよい。

なお、本発明に係る分光光度計は、液体クロマトグラフの検出部として好適に用いることができるが、当然、他の分析装置の検出器として用いられるものであってもよい。

30

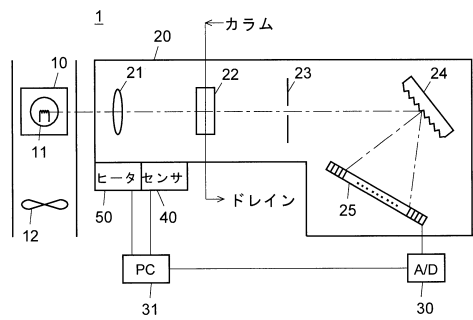
【符号の説明】

【0022】

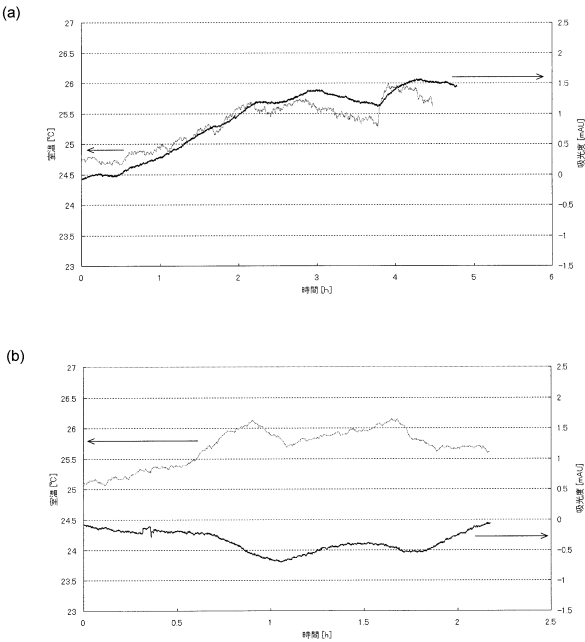
- 1 ... 分光光度計
- 10 ... 光源室
- 11 ... 重水素ランプ
- 12 ... ファン
- 20 ... 分光室
- 21 ... 集光レンズ
- 22 ... 試料セル
- 23 ... スリット
- 24 ... 回折格子
- 25 ... フォトダイオードアレイ検出器
- 30 ... A/D変換器
- 31 ... コンピュータ
- 40 ... 温度センサ
- 50 ... ヒータ

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 実開平03-101449(JP,U)
特開平09-127084(JP,A)
特開昭61-090056(JP,A)
特開平08-233659(JP,A)
特開2005-257535(JP,A)
特開2007-064632(JP,A)
特開2011-002310(JP,A)
特開2000-105147(JP,A)
米国特許出願公開第2009/0257054(US,A1)
米国特許出願公開第2002/0011097(US,A1)
米国特許出願公開第2012/0013255(US,A1)
米国特許出願公開第2011/0098542(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01J 3/00-3/52
G01N 21/00-21/61