

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3626683号  
(P3626683)

(45) 発行日 平成17年3月9日(2005.3.9)

(24) 登録日 平成16年12月10日(2004.12.10)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

GO 1 N 1/00

GO 1 N 1/00

1 O 1 G

GO 1 N 1/28

GO 1 N 1/00

1 O 1 K

GO 1 N 27/62

GO 1 N 27/62

F

GO 1 N 30/64

GO 1 N 30/64

F

GO 1 N 30/68

GO 1 N 30/64

Z

請求項の数 21 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-539331 (P2000-539331)  
 (86) (22) 出願日 平成10年12月10日 (1998.12.10)  
 (65) 公表番号 特表2003-524752 (P2003-524752A)  
 (43) 公表日 平成15年8月19日 (2003.8.19)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB1998/003672  
 (87) 国際公開番号 WO1999/031481  
 (87) 国際公開日 平成11年6月24日 (1999.6.24)  
 審査請求日 平成15年4月16日 (2003.4.16)  
 (31) 優先権主張番号 9726199.4  
 (32) 優先日 平成9年12月12日 (1997.12.12)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 500274503  
 サイエнтиフィック ディテクターズ  
 リミテッド  
 イギリス オクソン オーエックス17  
 1 エイチエヌ バンバリー ハンウェル  
 オールド ファーム ハウス ユニット  
 2  
 (74) 代理人 100089244  
 弁理士 遠山 勉  
 (74) 代理人 100090516  
 弁理士 松倉 秀実  
 (74) 代理人 100100549  
 弁理士 川口 嘉之  
 (74) 代理人 100098268  
 弁理士 永田 豊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物表面皮膜を有する輸送型検出器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

( i ) 分析対象の試料を供給するための供給手段と、  
 ( i i ) 前記分析対象の試料の少なくとも1種の特性を分析するための分析手段と、  
 ( i i i ) 前記供給手段と前記分析手段の間に前記試料を運送するための運送手段とを備えた分析装置であって、  
 前記運送手段が前記試料を受け取る酸化表面層を持つチタンを有する分析装置。

【請求項 2】

前記酸化表面層が多孔質である請求項 1 に記載の分析装置。

【請求項 3】

前記運送手段がベルト材、テープ材、ワイヤー材及びディスク材から選ばれる請求項 1 又は 2 に記載の分析装置。

【請求項 4】

前記試料が中を通して供給される供給チューブの出口を備え、その供給チューブは前記運送手段に隣接する請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の分析装置。

【請求項 5】

供給手段からの余剰の試料を受け取るため、前記運送手段に隣接するコーンを有する請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の分析装置。

【請求項 6】

前記コーンが酸化表面皮膜を有する請求項 5 に記載の分析装置。

10

20

## 【請求項 7】

前記試料が噴霧器によって前記運送手段の表面に塗布される前記請求項 1 ないし 3 のいずれかの 1 項に記載の分析装置。

## 【請求項 8】

前記分析手段が熱分解手段を有する請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の分析装置。

## 【請求項 9】

前記分析手段が、1 種以上の電子捕獲検出器、リン若しくは硫黄選択検出器、原子吸光分光計及び / 又は質量分析計を有する請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の分析装置。

## 【請求項 10】

アルゴンイオン化検出器を有する請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の分析装置。 10

## 【請求項 11】

アルゴンイオン化検出器と気体状態で接続する電荷中性化手段と接続する熱分解手段を有する請求項 9 に記載の分析装置。

## 【請求項 12】

前記電荷中性化手段が電子捕獲検出器を有する請求項 11 に記載の分析装置。

## 【請求項 13】

1 種以上の磁石手段によって密封箇所に維持される複数の磁化可能な粒子を有する開口部の密封部を有する請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の分析装置。

## 【請求項 14】

前記磁化可能な粒子が、鉄、又は鉄被覆ラテックス粒子である請求項 13 に記載の分析装置。 20

## 【請求項 15】

( i ) 分析対象の試料を提供するステップと、

( i i ) 酸化表面層を持つチタンを有する運送手段上に前記試料を置くステップと、

( i i i ) 前記運送手段、及び前記運送手段上の試料を分析手段に移動するステップと、

( i v ) 前記試料の少なくとも 1 種の特性を分析するステップとを有する分析方法。

## 【請求項 16】

前記運送手段に隣接した供給チューブを通して前記試料を供給するステップを含む請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

前記運送手段からのあらゆる余剰の試料を、前記運送手段に隣接したコーンによって受け取ることが出来るステップを含む請求項 15 又は 16 に記載の方法。 30

## 【請求項 18】

前記試料を噴霧器によって前記運送手段へ供給するステップを含む請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 19】

前記試料を前記分析手段で熱分解するステップを含む請求項 15 ないし 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 20】

1 種以上の電子捕獲検出器、リン若しくは硫黄選択検出器、原子吸光分光計、アルゴンイオン化検出器及び / 又は質量分析計を使用するステップを含む請求項 15 ないし 19 のいずれか 1 項に記載の方法。 40

## 【請求項 21】

1 種以上の磁石手段によって密封箇所に維持される複数の磁化可能な粒子によって運送装置への開口部を密封するステップを含む請求項 15 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

本発明は、試料を分析するための方法及び装置に関し、特に試料を分析器へ運送する運送手段の使用を有する方法及び装置に関する。

## 【0001】

長年にわたり、溶解又は分散した様々な成分を含む液体混合物を分離するためのクロマトグラフィーカラム (chromatography column) を提供することが知られている。クロマトグラフィー過程では、各成分の量と性質を決定出来るゲル浸透クロマトグラフィー、又はイオン交換クロマトグラフィーのような移動相供給、試料採取装置、HPLCのようなカラム及び検出器を有する装置を使う既知の方法により個々の成分が分離される。従来、異なる検出方法が提起されている。

【0002】

1つの方法として、UV検出は、高感度、高精度であり、使用が簡単であることが解かっている。しかしながら、UV検出を効果的に行なうための1つの大きい制約は、分析対象の化合物がUVを吸収しなければならないことである。このことは、この技術は、炭水化物、アルコール、洗剤及び脂肪族炭化水素を含めて、幾つかの主な部類の化合物には使用出来ないことを意味する。また、溶媒の選択はUVに透明な溶媒に限定される。

10

【0003】

別の方法として、屈折率検出が使用される。屈折率検出は広く使用される方法ではあるが、前述のUV方法より感度が鈍く溶離液の変化によって生じる著しい不安定さを受け易い。傾斜溶離方法 (Gradient Elution techniques) として当業界で周知の方法と一緒に使用出来ない。

【0004】

更に別の方法では、クロマトグラフィーによって分離された成分は、ワイヤー材に載せられて輸送され、加熱されると共に熱分解される。この後、熱分解生成物は、一連の複雑な導管を通してアルゴン検出器へ入ったのち、検出される。別の実施態様では、ワイヤー材に載せられた溶質は燃焼して二酸化炭素となり、この二酸化炭素は、ニッケル触媒上を通る水素流の中に吸い込まれる。ニッケル触媒は、二酸化炭素を水素炎イオン化検出器 (FID) によって検出されるメタンに定量的に転化する。これらのプロセスの欠点は、このプロセスでは、一連の複雑な導管、熱分解生成物又は酸化生成物の希釈が必要なことである。アルゴン検出器は濃度に敏感なので、キャリアガスのアルゴン流の中で生成する熱分解生成物を希釈することによってこの感度が低下する。FIDは質量に敏感であるが濃度に敏感ではないので、希釈することは重要ではなく、導管中のピークの分散 (ピークの拡がり)、及び触媒転化によって生じる高いノイズにより感度は大幅に低下する。

20

【0005】

本発明の目的は、クロマトグラフィーによって分離することが可能である混合物の成分を検出するための改善された方法及び装置を提供することである。

30

【0006】

本発明の第1の局面によると：

(i) 分析対象の試料を供給するための供給手段と、  
(i i) 前記分析対象の試料の少なくとも1種の特性を分析するための分析手段と、  
(i i i) 前記供給手段と前記分析手段の間で前記試料を運送するための運送手段とを有する分析装置であって、前記運送手段が前記試料を受け取る酸化表面層を有する分析装置が提供される。

【0007】

上記特性は、試料の粘度及び熔融温度のような物理的特性、並びに試料の化学組成のような化学的特性であってもよい。

40

【0008】

試料は、クロマトグラフィーによって既に分離された混合物の諸成分であってもよい。

【0009】

分析手段は、好ましくは、これまでに周知の転化段階を必要としない分析チャンバーが可能であってもよい。

【0010】

酸化表面層は連続した表面皮膜の形であるのが好ましい。酸化表面層は多孔質でもよい。酸化表面層は、特に、水及び極性溶媒のような水性溶媒及び非水性溶媒によって濡れ易い

50

ことが好ましい。極性溶媒の例には、エタノールやプロパノールのようなアルコール、及びDMSOが挙げられる。酸化表面層は芳香族及び非芳香族、置換及び非置換アルキル類含めて、炭化水素によって濡れ易いことが好ましい。

【0011】

試料は、運送手段に沿って相当量拡散することなく運送手段に塗布されるのが好ましい。

【0012】

運送手段は金属を有してもよく、酸化表面層を持つ金属でもよい。

【0013】

運送手段は酸化表面層を有するワイヤー材であることが好ましい。他には、ワイヤー材の代わりにテープ材又はディスク材を使用してもよい。後者の2つの形の運送装置は酸化表面層を含み、ワイヤー材よりも破損し難い。テープ材が特に好ましい。テープ材の典型的な幅は1.5mmで、厚さは0.1mmである。

10

【0014】

以上の点、及び本発明の第2の局面によると、例えば金属ワイヤー材又はテープ材のような酸化表面層を有する運送装置を提供するステップと、酸化表面層の上に順次、混合物の分離成分を置くステップと、ワイヤー材、及び酸化表面層の上の各成分を、各試料の分析が行なわれる検出装置へ移動するステップとを有するクロマトグラフィーによって、既に分離された混合物の各成分を検出する方法が提供される。

【0015】

ワイヤー材又はテープ材のような運送手段はチタン製、前記表面層は酸化チタンであることが好ましい。酸化チタンはチタン金属上で連続した多孔質表面皮膜を形成し、ワイヤー材又はテープ材の搬送能力を大幅に高める。酸化されたワイヤー材は、極めて濡れ易く水性液体も非水性液体も容易に搬送する。酸化された表面皮膜を有する予備酸化チタンワイヤー材は、例えば、英国、West Midlands、Cradley HeathのAlloy Wire Internationalから市販されている。

20

【0016】

酸化表面層を有するその他の好適な金属には、モリブデン、アルミニウム、鉄、パラジウム及び白金が挙げられる。

【0017】

ワイヤー材又はテープ材のような運送手段は供給スプールで搬送されるのが好ましく、本発明では、巻き取りスプールによって供給スプールからワイヤー材を繰り出すことを意味する。ステッパーモーターのようなモーターをコンピュータ制御して、供給スプールから所望の速度でワイヤー材又はテープ材を繰り出すことが可能である。本発明では、下記で説明するように、特にワイヤー材を加熱した時にワイヤー材は実質的に一定の張力を維持するために両スプールの間のワイヤー材の張力の制御を含むことが好ましい。

30

【0018】

例えばテープ材/ワイヤー材を巻き取りスプールの両端まで規則正しく巻き取ることを確実にするためにトラバース機構を取り付けてもよい。

【0019】

別の方法では、運送手段は、運送手段と接触している1個以上のローラーによって動かしてもよい。このことは、運送手段の速度が、例えば巻き取りスプールにあるテープ材/ワイヤー材の量によって変動しないという長所となる。

40

【0020】

本発明の装置は分析チャンバーを含むのが好ましい。

【0021】

好ましい実施態様では、テープ材又はワイヤー材のような運送手段を本発明の第1又は第2局面によって使用する場合、テープ材又はワイヤー材を混合物の分離成分によって濡らすことは、混合物の分離成分を供給する開口部と反対位置に有極錐体(polar cone)を取り付けることによって改善出来ることを、本発明者は見出した。

【0022】

50

混合物の分離成分は、例えばコーン形状でありうる供給チューブの端部にある開口部からテープ材又はワイヤー材の表面に供給してもよい。酸化表面皮膜を有する、例えば、チタン製コーンは、コーンの先端部が開口部方向に向けられ、テープ材又はワイヤー材の反対側に取り付けられていてもよい。このコーンは、余剰の混合物をコーンの先端部からコーンの外縁部へ、そして収集手段へ誘導することによって余剰の混合物を取り除く。このコーンの表面の酸化表面層はコーンの湿潤性を改善し、そしてコーンがワイヤー材又はテープ材から余剰の混合物を取り除く能力を高めることにより、ワイヤー材又はテープ材に沿って分離成分の拡散を防ぐ。チタンはコーンの材料として特に好ましい。

【0023】

連続に流れる分離成分によって開口部をコーンと結び、ワイヤー材又はテープ材がその連続流の中を通るように開口部及びコーンを配設してもよい。 10

【0024】

強力な分散性皮膜を開口部の各サイドに取り付けて分離成分を供給してもよい。こうすることにより、分離成分を最終的に汚染して不規則なノイズを発生する汚染物が蒸発して蓄積することを防止出来る。PTFEは皮膜として特に好ましい。これは前述のコーンと組み合わせて使用するが可能である。

【0025】

ワイヤー材又はテープ材のような運送装置は、検出装置又は分析チャンバーに入る前に加熱されることにより、運送装置又はワイヤー材の上の分離成分から溶媒を蒸発させることが可能である。 20

【0026】

これとは別に、噴霧器を使って運送手段の上に試料を噴してもよい。噴霧器は加熱型噴霧器が好ましい。

【0027】

試料が運送手段の表面と接触する前に、試料に含まれるいずれの溶媒の少なくとも一部分でも蒸発するように噴霧器と運送手段の表面との距離を調整してもよい。これによって運送手段上の試料の拡散量を制御出来る。

【0028】

噴霧器は、試料が通る内側チューブ、空気のようなガスが通る外側チューブ、及びガスと試料とが組み合わせられて噴射されるノズルを有することが好ましい。外側チューブは、ガスと試料流を予熱するための加熱手段を有してもよい。 30

【0029】

ガスと試料の混合物に乱流を起こさせて、混合を向上させる手段を取り付けてもよい。そのような手段には、ノズルを出る前又は後にガスを回転させる翼板が含まれる。別の方法としては、内側チューブの外側を、例えばらせん形状にして、ガスの流れを回転させてもよい。

【0030】

本発明のいずれの局面でも、或いはそれに関連する整合性のあるいずれの文言の中でも、運送装置又はワイヤー材上の成分は、熱分解を受けて、成分をガス又は煙のようなゾルに転化するので、熱分解は、分析チャンバーそれ自身の内部又は隣接して行なうのが好ましい。熱分解は、運送装置又はワイヤー材の近くに配設された加熱コイルを加熱することによるか、或いは誘導加熱又はレーザー加熱等の、その他の手段によって行なうことが可能である。 40

【0031】

分析チャンバーは、機械加工可能なガラス若しくはセラミックから、又はPTFE若しくはPEEK（ポリエーテルエーテルケトン）から、又はステンレススチール、銅若しくは黄銅のような金属から形成されるハウジングの中に形成されていてもよい。

【0032】

アルゴンイオン化検出器のような1種以上のガスクロマトグラフィー検出器を使い、加熱によって発生する熱分解成分を検出するのが好ましい。アルゴンイオン化検出器は、Sc 50

ott R. P. W. 等による、Chromatographic Detectors, Chromatographic Science Series、第73巻、119 - 147頁(1996)、Marcel Dekker社(ニューヨーク)の論文の中で詳細に考察されている。

【0033】

アルゴンのような貴ガスでは電子の外部八重項は完成されており(complete)、結果として、アルゴン原子とイオン化源から発生した電子との衝突は完全に弾性的である。従って、アルゴンの中で両電極間に高い電位が生じた場合、及びイオン化が好適な放射エネルギーによって開始される場合、電子はアノードの方へ加速され、アルゴン原子との衝突の際に、エネルギーは吸収されて、電子は準安定原子が生成出来るほど十分な運動エネルギーを持つだろう。この準安定アルゴン原子は電荷を帯びていないが、外部軌道に配置された電子を有する。これによって、準安定原子は十分なエネルギー(約11.6 eV)を得て、大抵の有機分子をイオン化する。有機分子と衝突すると外部軌道の電子は最初の軌道へ戻り、その次には有機分子からの電子を排斥する。このプロセスによって生成する電子はアノードに集まるので、測定されるアノード電流が大幅に増加する。

10

【0034】

従って、分析チャンバーは、例えばアルゴンのような貴ガス源、アノード、カソード、アノードとカソード間の電位、及び放射エネルギーを備えるのが好ましい。放射エネルギーは、アメリカのようなアルファ粒子放射体、又はNi<sub>63</sub>のようなベータ粒子放射体でもよい。このような形のセンサーは極めて感度が良く、その応答は普遍性があり、別の形状のセンサーで異なる溶媒の使用に関連して起こる感度の問題は生じない。両電極間に流れる電流の変化によって分離成分が分析チャンバー内に存在することが判る。このことは、例えば画像又はコンピュータに記録させてもよい。

20

【0035】

ヘリウム、ネオン若しくはクリプトン、又はそれらの混合物のようなその他の不活性ガスをアルゴンの代わりに使用してもよい。

【0036】

必要に応じて、本発明には、分析チャンバーの分析上の下流側に追加の手段を提供することを含んでもよい。本発明の方法は、最初の分析が完了した後、熱分解された試料は分析チャンバーで更に分解することなく、更なる分析へ誘導することが出来るという点において特に有利である。更なる分析は、電子捕獲のような検出器、リン及び硫黄選択検出器、原子吸光分光法及び飛行時間型(Time of Flight)質量分析法によって行なうことが出来る。

30

【0037】

アルゴンイオン化検出器は省略することが出来、それに代えて前述の1種以上のその他の検出器を使用することが可能である。

【0038】

アルゴンガス検出器の下流側で電子捕獲検出器を装備するのが特に好ましい。そのような検出器は、Scott R. P. W. (前掲)の書籍の中で考察されている。そのような検出器は、アルゴン検出器の原理とは違う原理で作動する。Ni<sub>63</sub>のような低エネルギー線源を使い、電子をイオンとして発生させる。センサー電極の両端に定電流が印加されるD.C.モードで、或いはパルス電位を使用するパルスモードとして機能するようにセンサーを作ることが出来る。

40

【0039】

D.C.モードでは、発生した全ての電子を集めて小さい定常電流を発生するのに丁度十分な数ボルトの定電極電位を使用する。電子捕獲分子(例えば、外殻に7個の電子を含むハロゲン原子を含む分子)がセンサーに入ると、電子は分子によって捕獲されて電荷を帯びる。捕獲された電子の易動度は自由電子と比較して遥かに低下し、更に、同じく発生するあらゆる陽イオンと衝突して中性化され易い。結果として、電極電流は劇的に低下する

50

。

【0040】

パルスモードでは、アルゴン中にメタンを混合した物がキャリアガスとして通常使用される。電位の“休止期間(off period)”により電子はガスとの平衡を回復して改善された感度につながる。

【0041】

電子捕獲検出器は極めて感度が良く、ハロゲン化合物の分析に広く使用されている。従ってアルゴン検出器と電子捕獲検出器とを旨く組み合わせると1つの装置内でアルゴン検出器の普遍性と電子捕獲検出器の特異性とが組み合わせられる。電子捕獲検出器はアルゴン検出器の直ぐ下流側に配設してもよい。

10

【0042】

熱分解の完了後、ある試料が荷電し、その結果、例えばアルゴン検出器の感度を下げられることを、本発明者は見出した。従って熱分解された試料の電荷を中性化する手段を提供することが可能である。このことは、例えば電子捕獲検出器を、例えばアルゴン検出器の前に配設することにより可能となる。

【0043】

熱分解は、完全に熱分解するという訳でなく、むしろ運送装置の上に残渣を形成し易い糖類のような或る種の高度に酸化された化合物にはさほど適当ではないことを、本発明者は見出した。そのような残渣を完全に熱分解するのに必要な高温は、熱分解した化合物をイオン化することがあるので、例えばアルゴン検出器の中の化合物を正確に検出することは

20

【0044】

本発明の更なる局面によると、クロマトグラフィーによって分離された混合物の分離成分を順次、運送装置の上に置くステップ、並びに各試料の分析が行なわれる分析チャンバーの中に運送装置、及び運送装置の上の各化合物の移動するステップを有する、前記成分を検出する方法が提供され、その場合、分析チャンバーは、アルゴンのような貴ガス発生源、アノード、カソード、アノードとカソード間の電位、及び放射エネルギーを含むアルゴン検出器である。

【0045】

運送装置、その運送装置の上に分離成分を供給する方法及びチャンバーハウジングは、本発明の第1及び第2局面として既に定義されている。放射エネルギーは、アメリシウムのようなアルファ粒子放射体又は $Ni_{63}$ のようなベータ粒子放射体であるのが好ましい。

30

【0046】

本発明の好ましい実施態様では、分離成分はその場で準安定なアルゴンと反応する。分離成分により放射される電子は、前述のようにアノードで電流が増加することによって検出される。

【0047】

一旦、アルゴンガスが分析チャンバーを通り終わると、更なる分析のために、前述のように電子捕獲検出器及び/又は他の検出器へ誘導してもよい。

【0048】

本発明の更なる局面によると、本発明及びそれに関連する整合の取れたいずれの文言による方法を実施するための装置が提供される。

40

【0049】

本発明で発明者が経験した1つの難題は本装置を密封することであった。使用される検出器は極めて高感度なので、装置の密封が適切でないと周囲の雰囲気中の成分によって誤った読み取りが発生する場合がある。運送装置の周りのゴム、セラミック又は金属の通常の密封は、運送装置の摩耗性により急速に摩滅する。従って、本発明者は改善された密封部を開発した。

【0050】

従って、本発明の更なる局面は、1個以上の磁石手段によって密封箇所で維持される複数

50

の磁化可能な粒子を有する開口部用の密封部を提供する。この密封部は、密封部の中を通る運送装置と一緒に使用することが可能である。

【 0 0 5 1 】

磁化可能な粒子は、鉄、ラテックスで被覆された鉄、及びその他の市販の磁化可能な粒子である。磁化可能な粒子は、例えば 1 個以上の鉄又はセラミック磁石又は電磁石によって密封箇所で維持されている。その磁石又は各磁石からの磁界によって磁化可能な粒子は密封箇所で保持され、例えばその粒子は運送装置が通り抜ける、粒子の“スラグ ( s l u g )”の形状をしている。この粒子は、分析チャンバー ( 複数 ) に漏れて入ってもこの粒子は検出されないか、又は分析に支障がないように選ばれるのが好ましい。

【 0 0 5 2 】

本発明の別の局面は、1 種以上の磁石手段によって密封箇所で維持することが出来る磁石粒子を含む密封部を開口部用に提供することである。

【 0 0 5 3 】

本発明による方法及び装置を、図を参照しながら例示し、説明する。

【 0 0 5 4 】

図 1 を見ると、既知のタイプのクロマトグラフィーカラム 1 0 は、フィーダーパイプ 1 4 の上端部に隣接して配設された出口 1 2 を有している。フィーダーパイプ 1 4 は、クロマトグラフィーカラム 1 0 からクロマトグラフィーカラム 1 0 の中の他の成分から分離されたある成分を含む溶媒を受け取る。フィーダーパイプ 1 4 の下端部は運送装置ワイヤー材 1 6 の直ぐ上に配設されている。運送装置ワイヤー 1 6 は酸化チタンワイヤー材であり、図 2 に示すようにこの酸化物が表面層 1 8 を形成している。ワイヤー材 1 6 は供給スプール 2 0 に巻かれていて、このワイヤー材は巻き取りスプール 2 2 によってスプール 2 0 からこの装置を通して引き取られる。巻き取りスプール 2 2 はコンピュータ 2 6 で制御されるステッパモーター 2 4 によって駆動される。

【 0 0 5 5 】

ワイヤー材 1 6 が本装置を通して引き取られている間に、クロマトグラフィーカラムからの分離成分の試料 3 0 は、ある離れた間隔を置いてワイヤー材 1 6 の上に順次、載せられる。ワイヤー材 1 6 に一定の張力を維持するための装置 ( 示されていない ) を配設してもよい。ヒーター 2 9 が前記スプール 2 0 の直ぐ下流側に配置されていて、このヒーターは、ワイヤー材 1 6 がフィーダーパイプ 1 4 の出口に到達する前に、このワイヤー材を効果的に酸化して清浄にする。

【 0 0 5 6 】

フィーダーパイプ 1 4 の出口端部から載せられた成分試料 3 0 が、加熱コイル又は誘導加熱装置のような加熱装置 3 4 が配設されている蒸発ステーション 3 2 に入る。分離成分を含む溶媒はこの蒸発ステーション 3 2 で蒸発するので、ワイヤー材 1 6 の上には分離成分が残る。溶媒蒸気を排出させるためにポンプ 3 5 が用いられ蒸発ステーション 3 2 を減圧する。

【 0 0 5 7 】

蒸発ステーション 3 2 から、ワイヤー材が分析チャンバー 3 8 を形成する検出装置 3 6 の中を通る。検出装置 3 6 は、例えば機械加工出来るガラス若しくはセラミック、又は P T F E 若しくは P E E K のようなその他の好適な材料で作られている。

【 0 0 5 8 】

検出装置 3 6 は、ワイヤー材 1 6 用の入口と出口である 4 0 と 4 2、アルゴンガス用の入口 4 4 と出口 4 6 を有するハウジングを形成している。分析チャンバー 3 8 の中には加熱コイル又は誘導加熱装置のような加熱装置 4 8 がワイヤー材 1 6 に近接して配設されている。この検出装置ハウジングは電極 5 0、5 1 を備え、本来的に安全なレベルの放射能を有し家庭用煙探知器から得られる程度のアメリカシウムのような放射性物質も備えている。アメリカシウム 5 2 は 粒子をチャンバー 3 8 へ放出する。別の方法では N i - 6 3 を 放射体として代わりに使用出来る。

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

50



試料 30 がチャンバー 38 へ入ると、チャンバー 38 の中で加熱装置 48 は試料 30 を熱分解し、その試料を熱分解生成物に転化する。この熱分解生成物は入口 44 から供給されるアルゴンガスと混合するが、このアルゴンは大気圧よりも僅かに高い圧力で導入されるので、周囲の空気が入口部及び出口部 40、42 からチャンバー 38 の中に入ることを排斥する。最高 50 ml / 分、好ましくは 15 - 20 ml / 分のアルゴンの典型的流量が用いられる。検出器装置 36 は前述のように動作し、ワイヤー材 16 によってチャンバー 38 の中に搬入された試料 30 の熱分解成分を検出する。検出器の電極 50、51 は、概ね 54 で示されている検出回路に配設されている。

#### 【0060】

ガス流は出口 46 を通ってチャンバー 38 を出て行くが、更に必要に応じて別の検出器へ誘導することも出来る。検出回路 54 は、両電極 50、51 の間の電流にตอบสนองして、出力信号を表示装置 56 に提供する。表示装置 56 は、クロマトグラフィーカラムを通る物質のいろいろな成分の相対量について図形表示 58 を行なうことが可能である。この検出方法は特に感度が良く、成分試料 30 が測定目的のために単一の転化ステップだけを通ることを覚えさせておくと、この転化段階は分析チャンバー 38 自体の内部で起こることが判った。更に、アルゴンと混合した熱分解成分は、出口 46 を出た後に別の他の検出器によって再度試験されることが出来る。分析チャンバーでは単一の不活性ガスだけを使用することも可能である。

#### 【0061】

図 3 は、クロマトグラフィーカラム 10 から溶媒を供給するフィーダーパイプ 14 の好ましい配置を示している。パイプ 14 は、分離成分を含む溶媒を矢印 60 の方向へ誘導する。フィーダーパイプ 14 はステンレススチール製であるのが好ましい。溶媒は、ワイヤー材 16 の上を流れて膜 62 を形成する。過剰の溶媒はパイプ 14 の端部から、表面酸化チタンコーン 66 によって流線 64 の方向に誘導される。コーン 66 の酸化表面は、過剰の溶媒を効率よく取り除き、その溶媒を廃液 68 として排出させることが出来ることが判った。このことにより、ワイヤー材 16 上の溶媒の分布が改善され、従来の装置よりも膜 62 の拡散は少ない。

#### 【0062】

溶媒が親水性（極性）溶媒の場合、パイプ 14 の端部の周りに P T F E のような疎水性（分散性）物質を配置することにより更に改善することが可能である。このことによって、パイプの端部から溶媒が更にきれいに分離する。

#### 【0063】

図 4 は、本発明の代替の実施例を示している。前述のように、試料 72 が既に置かれているワイヤー材 70 をヒーター 78 を含む熱分解チャンバー 76 の中通すと、試料が適切ならばこのヒーターを使って試料 72 を熱分解することが可能である。次に、試料 72 を含むワイヤー材 70 は分析チャンバー 80 に導入される。分析チャンバー 80 は Ni - 63 又はアメリシウムのようなイオン化源 82、並びにアノード及びカソード 86 を有する。アルゴンは、矢印で示している方向に熱分解器チャンバー 76 及び分析チャンバー 80 を通る。従って、分析チャンバー 80 は前述のようにアルゴン検出器として作用し、試料が存在することはアノード 84 の電流の増加によって検出される。試料が熱分解に適していない、或いは熱分解が望ましくない場合、試料 72 を準安定アルゴンと直接衝突させ、離脱した電子がアノードでの電流増加によって検出される。図面はまた、アルゴンが分析チャンバー 80 に存在し、及び更に詳細な分析のための別の検出器（略図のような）箱を通ることを示している。そのような多段検出器を選ぶ場合、熱分解が必要である。

#### 【0064】

図 5 は、本発明による磁粉密封部の断面を示している。ワイヤー材 90 は、壁 93 にある開口部 92 の中を通っている。磁石 94、96 によって磁石の北（N）と南（S）の間に磁界（点線で示されている）が発生する。この磁界は、ワイヤー材 90 の周りに鉄粉のような微細な磁粉の栓（plug）98 の形を保持し、汚染要因物質が開口部 92 から侵入するのを防ぐ。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 5 】

図 6 は、分析対象の試料が通過可能な内側チューブ 1 0 2 を含む噴霧器 1 0 0 を示している。内側チューブ 1 0 2 の周りの外側チューブ 1 0 4 は加熱要素 1 0 6 を通るガスを、試料とガスが混合するノズル 1 0 8 へ供給する。このようにして試料 1 1 0 をワイヤー材又はテープ材のような運送手段 1 1 2 の上に噴霧する。

## 【 0 0 6 6 】

図 7 は、外側チューブ 1 0 4 の中のガスに乱流を起こすための内側チューブ 1 0 2 の好ましい配置を示している。内側チューブ 1 0 2 は、試料が通る内側穿孔部 1 2 0 を含むことが示され、一方、らせん状に捩れた外側表面 1 2 2 は、試料と混合する前に外側チューブ 1 0 4 を通るガスの供給を回転させるためのものである。このことにより、噴霧器の噴霧 10

## 【 0 0 6 7 】

本発明者は、例えば、アルゴン検出器装置を使用することにより本装置が極めて高感度になることを見出した。その上、以前の幾つかの検出方法とは異なり、本発明は従来の方法では検出出来ない物質を検出するのに有用である。更に、本装置は、完全自動化が可能で、市販の従来のシステムよりも小型にすることが可能である。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】クロマトグラフィーによって分離された混合物の成分を検出するための、本発明による装置の線図である。

【 図 2 】クロマトグラフィーによって分離された分離成分を輸送するのに使用されるワイヤー材部分の断面図である。 20

【 図 3 】試料をワイヤー材に塗布するための湿潤装置の詳細図である。

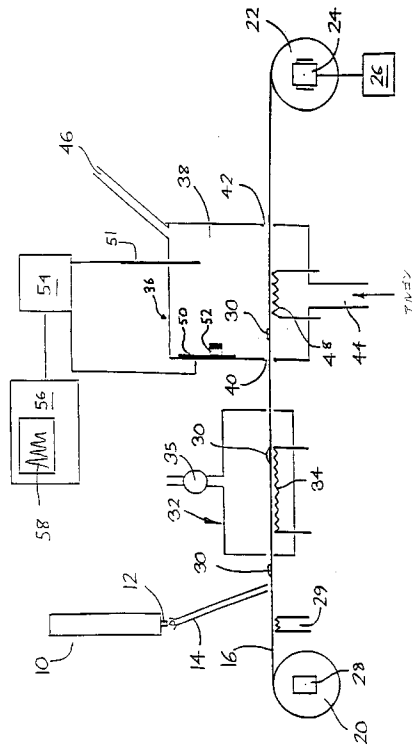
【 図 4 】本発明の実施態様の略線図である。

【 図 5 】本発明による磁粉密封部の略断面図である。

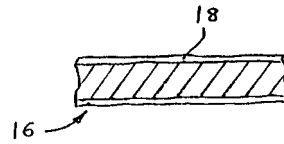
【 図 6 】本発明で使用する代替の湿潤装置の略断面図である。

【 図 7 】図 6 の噴霧器で使用する内側チューブの図である。

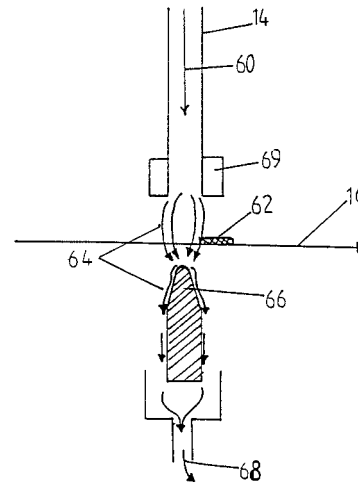
【図 1】



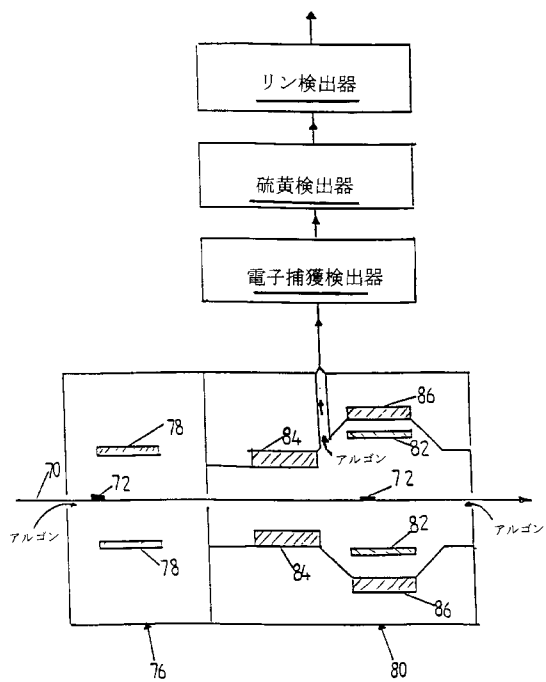
【図 2】



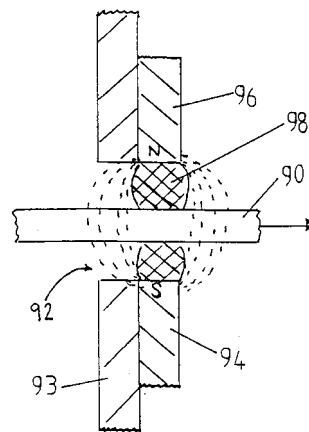
【図 3】



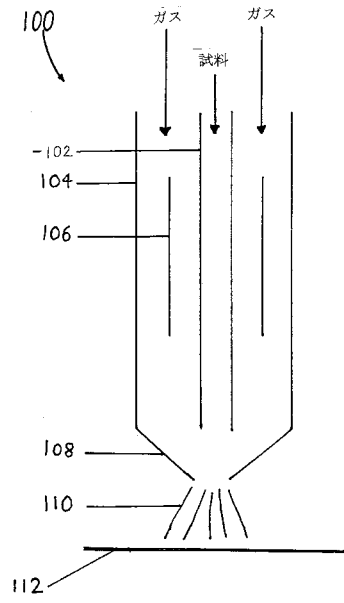
【図 4】



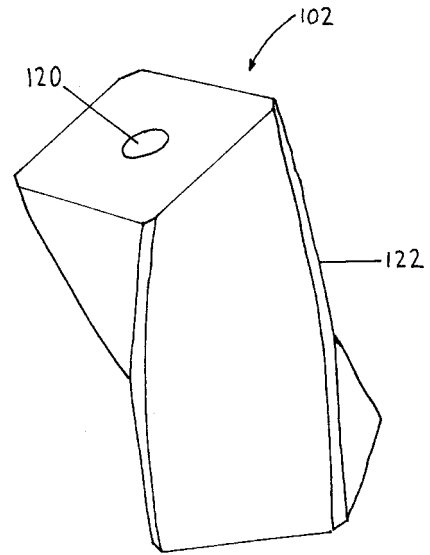
【図 5】



【図 6】



【図 7】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

G 0 1 N 30/70	G 0 1 N 30/68	Z
G 0 1 N 30/72	G 0 1 N 30/70	
G 0 1 N 30/74	G 0 1 N 30/72	C
G 0 1 N 30/80	G 0 1 N 30/74	E
// G 0 1 N 21/31	G 0 1 N 30/80	E
	G 0 1 N 30/80	H
	G 0 1 N 1/28	V
	G 0 1 N 21/31	6 1 0 Z

(74)代理人 100089026

弁理士 木村 高明

(72)発明者 リトル, クリストファー, ジョン

イギリス パークシャー エスエル3 9イービー ダットチェット ハウス レーン ハイドア  
ウェイ マノア

(72)発明者 スコット, レイモンド, ピーター, ウィリアム

イギリス イースト サセックス ティーエヌ33 0ピーイー セドルスコーン ハースト レ  
ーン グレート サンダース ハウス 7

(72)発明者 デ ラ ピーナ, ジョン, マイケル, デバルックス

イギリス オクソン オーエックス17 1エイチエヌ バンバリー ハンウェル オールド フ  
アーム ハウス

審査官 山村 祥子

(56)参考文献 特開平08-285832(JP, A)

特開平01-212350(JP, A)

特公昭42-009239(JP, B1)

特公昭42-023791(JP, B1)

特開昭60-253867(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

G01N 1/00

G01N 30/00-96