

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4955342号
(P4955342)

(45) 発行日 平成24年6月20日 (2012.6.20)

(24) 登録日 平成24年3月23日 (2012.3.23)

(51) Int. Cl.	F I
GO 1 N 30/24 (2006.01)	GO 1 N 30/24 E
GO 1 N 30/26 (2006.01)	GO 1 N 30/26 M
GO 1 N 30/20 (2006.01)	GO 1 N 30/20 A

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-230493 (P2006-230493)	(73) 特許権者	501387839
(22) 出願日	平成18年8月28日 (2006.8.28)		株式会社日立ハイテクノロジーズ
(65) 公開番号	特開2008-51746 (P2008-51746A)		東京都港区西新橋一丁目24番14号
(43) 公開日	平成20年3月6日 (2008.3.6)	(74) 代理人	100077816
審査請求日	平成20年10月16日 (2008.10.16)		弁理士 春日 譲
		(72) 発明者	石井 公彦
			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	河野 隆一朗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体クロマトグラフ装置及び試料導入装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分析流路を備えるクロマトグラフ装置に、試料導入流路から試料を導入する試料導入装置において、

試料の吸引及び上記試料導入流路の加圧を行う試料吸引加圧手段と、
上記分析流路と試料導入流路との分離、接続を切り替える切替手段と、
上記分析流路内の圧力を検出する第1の圧力センサと、
上記試料導入流路内の圧力を検出する第2の圧力センサと、
上記試料吸引加圧手段及び切替手段の動作を制御する制御手段と、

を備え、上記制御手段は、上記切替手段により上記分析流路と試料導入流路とを互いに分離させ、上記試料導入流路を大気圧に開放させ、試料吸引加圧手段により、上記試料導入流路内に試料を吸引させた後、上記試料導入流路内を密閉させて、上記第2の圧力センサにより検出される上記試料導入流路内の圧力値が上記第1の圧力センサにより検出された上記分析流路内の圧力値となるように、上記試料吸引加圧手段により上記試料導入流路内を加圧させ、上記切替手段により上記試料導入流路と分析流路とを互いに接続させることを特徴とする試料導入装置。

【請求項2】

移動相を導入するポンプと、このポンプにより導入された移動相及び試料が供給される分離カラムと、この分離カラムから試料が供給され試料を検出する検出器とを有する分析流路と、試料を導入する試料導入流路とを備えるクロマトグラフ装置において、

10

20

試料の吸引及び上記試料導入流路の加圧を行う試料吸引加圧手段と、
上記分析流路と試料導入流路との分離、接続を切り替える切替手段と、
上記分析流路内の圧力を検出する第1の圧力センサと、
上記試料導入流路内の圧力を検出する第2の圧力センサと、

上記切替手段により上記分析流路と試料導入流路とを互いに分離させ、上記試料導入流路を大気圧に開放させ、試料吸引加圧手段により、上記試料導入流路内に試料を吸引させた後、上記試料導入流路内を密閉させ、上記第2の圧力センサにより検出される上記試料導入流路内の圧力値が上記第1の圧力センサにより検出された上記分析流路内の圧力値となるように、上記試料吸引加圧手段により上記試料導入流路内を加圧させ、上記切替手段により上記試料導入流路と分析流路とを互いに接続させる制御手段と、

10

を備えることを特徴とするクロマトグラフ装置。

【請求項3】

移動相を導入するポンプと、このポンプにより導入された移動相及び試料が供給される分離カラムと、この分離カラムから試料が供給され試料を検出する検出器とを有する分析流路を備えるクロマトグラフ装置に、試料導入流路から試料を導入する試料導入方法において、

上記分析流路と試料導入流路とを互いに分離し、

上記試料導入流路を大気圧に開放して、この試料導入流路内に1つの試料吸引加圧手段により試料を吸引し、

上記試料導入流路内を密閉して、上記分析流路内の圧力を検出する第1の圧力センサにより上記分析流路内の圧力を検出し、上記試料導入流路内の圧力を検出する第2の圧力センサにより上記試料導入流路内の圧力を検出し、上記試料導入流路内の圧力値が上記分析流路内の圧力値となるように、上記試料導入流路内を上記1つの試料吸引加圧手段により加圧し、

20

上記試料導入流路と分析流路とを互いに接続することを特徴とする試料導入方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高圧力下での分析に適した液体クロマトグラフ装置及び液体クロマトグラフ装置用試料導入装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

液体クロマトグラフ装置においては、ポンプユニットにより移動相が吸入され、試料導入ユニットにより導入された試料とともにカラムへと送液される。カラムに導入された試料は各々の成分に分離され、各種の検出器により検出される。

【0003】

一般に、高速液体クロマトグラフ（HPLC）と呼ばれる装置分野においては、最大20～40MPaの高圧流路下で分析を行うことが要求される。このような高速液体クロマトグラフ用ポンプユニットにおいては、高圧力下でも正確に且つ精密に移動相を供給することが要求される。

40

【0004】

特許文献1及び特許文献2には、圧力検出手段によって検出した圧力値に基づいて、プランジャの動きを制御することにより、脈流のない安定送液が可能なポンプ装置が開示されている。

【0005】

一方、高速液体クロマトグラフ用試料導入ユニットにおいては、試料を吸引するためのニードル、ニードルが吸引した試料を保持するサンプリング配管、およびインジェクションポートを結ぶ流路が、ポンプユニットによって高圧送液される分析流路に組み込まれる方式（ダイレクトインジェクション方式）が主流となっている。

【0006】

50

このダイレクトインジェクション方式は、吸引した試料を無駄なくカラムに導入できる点や、ニードル内が常時移動相でフラッシングされるためキャリーオーバーが低減できる点で、優れた特長を有している。

【0007】

また、特許文献3には、ニードルを介して試料を吸引する計量ポンプ内部が、ポンプユニットが送液する移動相によって洗浄される試料導入ユニットが開示されている。

【0008】

一般に、ダイレクトインジェクション方式を採用した試料導入装置においては、高圧下での分析においてもインジェクションポートから移動相が噴出すること避けるため、ニードルがインジェクションポート内のシールと常時、液密性を保持可能な機構を有している。分析中、高圧流路に組み込まれていたニードル、サンプリング配管は、試料を吸引する段階になると流路切替バルブによって高圧流路から切り離され、ニードル、サンプリング配管内の溶媒が大気圧まで開放される。

【0009】

そして、大気圧まで開放された後、ニードルが試料保持容器に差し込まれ、ニードルまたはサンプリング配管内に試料を吸引した後、上述したインジェクションポートまでニードルが移動する。この段階で再び流路切替バルブが切り替えられ、ポンプユニットによって送液された移動相と共に、試料がカラムへと供給される。

【0010】

【特許文献1】特許第2564588号公報

【特許文献2】特許第2604362号公報

【特許文献3】特許第2730951号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、従来の試料導入ユニットにおいては、大気圧まで開放されたニードルおよびサンプリング配管内の溶媒が、ニードル等への試料吸引後、ポンプユニットによってシステム圧力（分析時の圧力）まで加圧された後、カラムへと供給されることとなる。

【0012】

即ち、ニードルおよびサンプリング配管内の全容積が加圧されるまで一定の時間を要し、この間システム圧力は不安定になる。この圧力変動はクロマトグラム上でベースライン変動となって現れるため、保持時間の早い成分（カラムへの保持が弱い成分）ピークと重なってしまい、ピークの保持時間や面積値を変動させる要因となる。

【0013】

ピークの保持時間は、液体クロマトグラフによって分離される成分固有の値で基本的な定性情報であり、面積値は液体クロマトグラフによって分離される成分の濃度を表すため、試料導入時の圧力変動に伴うベースライン変動は、クロマトグラム上の定性情報が不確定となり、定量測定の正確性や再現性を損なう結果となる。

【0014】

特に、溶媒の屈折率差を検出する示差屈折率検出器や、シングルビーム測光方式を採用した吸光度検出器を使用した場合は、検出器の原理上、圧力変動が検出値に及ぼす影響が極めて大きいため、このようなシステム圧力の変動は当然望ましくない。

【0015】

また、大容量の試料を流路に導入したい場合は、サンプリング配管内容積を増やす必要があるため、システム圧力まで加圧する溶媒容積が大きくなり、結果として圧力変動も大きくなる。

【0016】

さらに、超高速液体クロマトグラフと呼ばれる装置分野においては、最大60～100 MPaの圧力下で分析を行うことが要求されるため、試料導入時の圧力変動に伴うベースライン変動も、より顕著となる。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明の目的は、試料導入時の圧力変動によるベースライン変動を低減可能な液体クロマトグラフ装置及び液体クロマトグラフ装置用試料導入装置を実現することである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明による試料導入装置は、分析流路を備えるクロマトグラフ装置に試料導入流路から試料を導入する。

【0019】

そして、本発明による試料導入装置は、試料の吸引及び試料導入流路の加圧を行う試料吸引加圧手段と、分析流路と試料導入流路との分離、接続を切り替える切替手段と、試料吸引加圧手段及び切替手段の動作を制御する制御手段とを備え、制御手段は、切替手段により分析流路と試料導入流路とを互いに分離させ、試料導入流路を大気圧に開放し、試料吸引加圧手段により、試料を吸引させ、試料導入流路内を密閉して加圧し、切替手段により試料導入流路と分析流路とを互いに接続させる。

10

【0020】

また、本発明によるクロマトグラフ装置は、移動相を導入するポンプと、このポンプにより導入された移動相及び試料が供給される分離カラムと、この分離カラムから試料が供給され試料を検出する検出器とを有する分析流路と、試料を導入する試料導入流路とを備える。

【0021】

そして、本発明によるクロマトグラフ装置は、試料の吸引及び試料導入流路の加圧を行う試料吸引加圧手段と、分析流路と試料導入流路との分離、接続を切り替える切替手段と、切替手段により分析流路と試料導入流路とを互いに分離させ、試料導入流路を大気圧に開放し、試料吸引加圧手段により、試料を吸引させ、試料導入流路内を密閉して加圧し、切替手段により試料導入流路と分析流路とを互いに接続させる制御手段とを備える。

20

【0022】

また、本発明による試料導入方法は、移動相を導入するポンプと、このポンプにより導入された移動相及び試料が供給される分離カラムと、この分離カラムから試料が供給され試料を検出する検出器とを有する分析流路を備えるクロマトグラフ装置に試料導入流路から試料を導入する。

30

【0023】

そして、本発明の試料導入方法は、分析流路と試料導入流路とを互いに分離し、試料導入流路を大気圧に開放して、この試料導入流路内に試料を吸引し、試料導入流路内を密閉して加圧し、試料導入流路と分析流路とを互いに接続する。

【発明の効果】

【0024】

試料導入時の圧力変動によるベースライン変動を低減可能な液体クロマトグラフ装置、液体クロマトグラフ装置用試料導入装置及び試料導入方法を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明の実施形態について、添付図面を参照して説明する。

40

【0026】

図1は、本発明の第1の実施形態である液体クロマトグラフ装置の概略構成図である。

【0027】

図1において、ポンプユニット2により送られた移動相1は、流路切替バルブ6、サンプリング配管22、ニードル11、インジェクションポート10、配管16、流路切替バルブ6を経由してカラム3に送られる。

【0028】

一方、ニードル11により導入された試料は、移動相1とともに、カラム3に送られ、検出器4によって検出される。検出器4はドレイン5に接続されている。

50

【0029】

ここで、上記ポンプ2、カラム3、検出器4からなる分析流路に加わるシステム圧力は、ポンプユニット2に設置された圧力検出手段（図示せず）によって検出され、高速液体クロマトグラフ装置において最大20～40MPa、超高速液体クロマトグラフ装置において最大60～100MPaに達する。

【0030】

流路切替バルブ6は、P1～P6からなる6つのポートを有し、60度回転することによって2ポジションの切り替えを行う。また、流路切替バルブ7はP1～P6からなる6つのポートを有している。そして、流路切替バルブ7のポートが、45度ずつ3ポジションに回転することによって、ポートP6に接続された配管23が、それぞれ、ポート無し（封鎖）、ポートP2、ポートP3へと接続される。

10

【0031】

ポンプ2、流路切替バルブ6、7、ニードル11、後述するプランジャ12等の動作制御は、動作制御部（図示せず）により行われる。

【0032】

試料吸引工程に入る前の準備工程として、まず、サンプリング配管22、ニードル11、インジェクションポート10、配管16で構成される高圧流路を、上記分析流路から切り離し大気圧に開放する。

【0033】

図2は、高圧流路を、上記分析流路から切り離す圧力抜き工程の流路図である。図2において、流路切替バルブ7を図1に示した状態から反時計周りに45度回転させ、流路切替バルブ6を反時計回りに60度回転させることにより、高圧流路が上記分析流路から切り離され、サンプリング配管22、ニードル11、インジェクションポート10、配管16内溶媒に負荷されていた圧力は、配管18、配管21、洗浄ポート9、ドレイン20を介して、大気圧に開放される。このとき、配管16は、切替バルブ6、配管17、切替バルブ7、配管23を介して、ポンプ室8に連通している。

20

【0034】

次に、試料の吸引工程を説明する。図3は、試料の吸引工程の流路図である。図3において、流路切替バルブ7を、図2に示した状態から反時計周りに45度回転させ、ニードル11をインジェクションポート10から引き抜いて試料15が保持された試料保持容器24へと移動させる。このとき、サンプリング配管22は、切替バルブ6、7を介してポンプ室8に連通されている。

30

【0035】

この状態で、試料吸引加圧手段を構成するプランジャ12を後退させることにより、吸引された試料がニードル11およびサンプリング配管22内に保持される。試料の吸引工程の前後には、必要に応じてニードル11を洗浄ポート9に浸して、ニードル11の外壁の洗浄を行う（図示無し）。

【0036】

続いて、試料吸引工程によって一時的に大気圧まで圧力が低下した流路を、再加圧する加圧工程を説明する。図4は、大気圧まで圧力が低下した流路を、再加圧する加圧工程説明図である。

40

【0037】

図4において、試料を吸引した後、ニードル11はインジェクションポート10まで移動して、液密性が保持される。この状態でプランジャ12を前進させて流路内溶媒を圧縮することにより、大気圧に開放されたサンプリング配管22、ニードル11、インジェクションポート10、配管16で構成される流路を、システム圧力まで上昇させる。

【0038】

加圧工程において、プランジャ12を前進させる距離 d_x は、例えば次のように求められる。圧力 dP に対する体積変化を dV とすると、体積 V を持つ溶媒の等温圧縮率 k_T （

50

定数)は、次の(1)式で表される。

【0039】

$$k_T = (-dV/V) / dP \quad (1)$$

ポンプユニット2には、分析流路内の圧力を検出する圧力センサが配置されており、この圧力センサが検出するシステム圧力Pから、必要とするdPが決まり、試料導入流路(高圧流路)を構成する各要素の物理的な寸法およびプランジャ12の現在位置から、圧縮する溶媒の体積Vが求まる。

【0040】

等温圧縮率 k_T は溶媒固有の定数であり、プランジャ12の直径は既知であることから、dV、即ちdxが求められる。さらに、ほぼ大気圧下にある溶媒が試料、移動相、洗浄液の複数種から成ることを考慮し、圧縮率 k_T に温度依存係数を加味することで、dxはより正確に求めることができる。

10

【0041】

これにより、システム圧力(分析流路内圧力)と加圧工程後の試料導入流路内圧力との差が小さくなり、クロマトグラム上のベースライン変動を低減することができる。

【0042】

加圧工程の後、流路切替バルブ6を図4に示す状態から時計回りに60度回転させることにより、サンプリング配管22、ニードル11、インジェクションポート10、配管16が分析流路として組み込まれる。この時の流路図を図5に示す。

【0043】

20

図5において、ニードル11およびサンプリング配管22内に保持された試料は、ポンプユニット22によって移動相1と共にカラム3へと供給される。流路切替バルブ6を回転した後、流路切替バルブ7を図4に示した状態から時計回りに45度回転させた状態でプランジャ12を前進させ、ポンプ室8内の溶媒を配管17、18、21を介して洗浄ポート9へ吐出する。

【0044】

また、洗浄ポート9内の溶媒置換を十分に行うため、必要に応じて流路切替バルブ7を更に時計回りに45度回転させ(図1に示した状態となる)、プランジャ12を後退させて洗浄液14をポンプ室8内に吸引する。その後、流路切替バルブ7を更に反時計回りに45度回転させ(図5に示した状態に戻る)、切替バルブ7、配管19からポンプ室8に供給された洗浄液14を洗浄ポート9へ吐出する。なお、13はシールであり、25はバネである。

30

【0045】

以上のように、本発明の第1の実施形態によれば、分析流路と高圧流路とを切り離し、高圧流路を大気圧に開放して、プランジャ12を移動してポンプ室8内に溶媒を吸引することによりニードル11から試料を高圧流路内に吸引する。そして、高圧流路を大気圧から密閉した後、プランジャ12を移動して、ポンプ室8内の溶媒を高圧流路に供給し、高圧流路内圧力を分析流路内圧力とほぼ等しくする。その後、高圧流路と分析流路とを接続し、カラム3を介して試料を検出器4に供給する。

【0046】

40

したがって、試料導入時の圧力変動によるベースライン変動を低減可能な液体クロマトグラフ装置を実現することができる。

【0047】

また、分析流路とは別個の高圧流路を有する試料導入装置、つまり、切替バルブ6、7、サンプリング配管22、ニードル11、インジェクションポート10、ポンプ室8、プランジャ12、動作制御部(図示せず)、配管16~21を備え、試料導入時の圧力変動によるベースライン変動を低減可能な試料導入装置を実現することができる。

【0048】

さらに、試料導入時の圧力変動によるベースライン変動を低減可能な試料導入方法を実現することができる。

50

【 0 0 4 9 】

次に、本発明の第 2 の実施形態について説明する。図 6 は、本発明の第 2 の実施形態である液体クロマトグラフ装置の概略構成図である。

【 0 0 5 0 】

本発明の第 2 の実施形態と第 1 の実施形態との異なる点は、配管 1 9 部に圧力センサ 2 6 を設置したことである。その他の構成は、第 1 の実施形態と第 2 の実施形態とは同等であるので、説明は省略する。圧力センサ 2 6 は、配管 2 7 を介して切替バルブ 7 に接続され、配管 2 8 を介して、ポンプ室 8 に連通している。

【 0 0 5 1 】

圧力センサ 2 6 は、加圧工程において、プランジャ 1 2 の移動に伴う流路内の圧力を検知し、検知した圧力に対応した信号がプランジャ 1 2 を駆動する駆動モータ（図示せず）に供給される。そして、この駆動モータは、圧力センサ 2 6 からの検出信号に従って、プランジャ 1 2 の位置を調整する。

10

【 0 0 5 2 】

つまり、システム圧力（分析流路内圧力）は、ポンプユニット 2 に配置された圧力センサにより検出され、制御部（図示せず）は、この検出されたシステム圧力と高圧流路（試料導入流路）内の圧力とが等しくなるように、プランジャ 1 2 の位置を制御する。これにより、サンプリング配管 2 2、ニードル 1 1、インジェクションポート 1 0、配管 1 6 が分析流路に組み込まれる際の圧力変動を極力抑えることができるため、試料導入時におけるベースライン変動を低減することができる。

20

【 0 0 5 3 】

ここで、圧力センサ 2 6 は図 6 の位置に配置される必要はなく、流路切替バルブ 7 のポート P 5（封鎖）からポート P 2（封鎖）までの流路のどこに配置されていても良い。

【 0 0 5 4 】

本発明の代表的な圧力センサとして、耐食性に優れたステンレス部材等で作られたダイアフラムを通して圧力を変位に変換し、ブリッジ回路により電気量として取り出す半導体ひずみゲージ式圧力変換器を使用する。

【 0 0 5 5 】

このセンサは長時間、高圧下で使用しても高い堅牢性・信頼性・安定性を有すること、有機溶媒・酸・アルカリ等の多様な溶媒に対する耐食性が優れていること、装置に内蔵可能な小型であること、検出部の溶媒接触容量（デッドボリューム）が小さいこと、応答性に優れていること、広い圧力範囲で使用できること等の特長を有するため、液体クロマトグラフとして好適である。

30

【 0 0 5 6 】

本発明の第 2 の実施形態においても、第 1 の実施形態と同様に、試料導入時の圧力変動によるベースライン変動を低減可能な液体クロマトグラフ装置、液体クロマトグラフ装置用試料導入装置、試料導入方法を実現することができる。

【 0 0 5 7 】

次に、本発明を適用した場合と、適用しない場合の液体クロマトグラフ装置を用いてクロマトグラムを取得した結果を比較する。

40

【 0 0 5 8 】

図 7 は、本発明を適用しない場合に得られたクロマトグラムであり、図 7 の（A）はブランクを導入した場合、（B）は試料を導入した場合の結果を示している。

【 0 0 5 9 】

本発明を適用していない場合は、ブランクを導入した際に大きなベースライン変動が発生してしまうため、試料を導入した際に目的とする成分ピークとベースライン変動とが重なってしまう。このような試料導入時の圧力変動に伴うベースライン変動波形は、一般的に再現性に乏しいため、測定後に成分ピーク波形とベースライン変動波形を、波形処理計算にて分離することも極めて困難である。

【 0 0 6 0 】

50

従って、本発明を適用していない場合は、ピーク面積を計算する際に、大きな誤差を生じる可能性があり、このようなカラムからの溶出の早い（保持時間の早い）ピークに対して正しい定量結果を得ることが難しい。また、目的とする成分ピークの保持時間がさらに早く、圧力変動に伴うベースライン変動と完全に重なってしまった場合には、定性情報であるピーク保持時間をも誤認識するおそれが生じ、データの信頼性を欠く結果となる。

【0061】

図8は、本発明を適用した場合に得られたクロマトグラムである。試料を吸引した大気圧流路をシステム圧力まで加圧して、分析流路に組み込む方式を実現することにより、プランクを導入した際に圧力変動、ベースライン変動を極端に小さくすることができる（図8の（A））。これにより、図8の（B）に示すように、カラムからの溶出の早い（保持時間の早い）ピークに対しても、正確な保持時間および面積値を、再現性良く取得することが可能となるため、分析結果の信頼性を向上させることができる。

10

【0062】

なお、上述した例は、本発明を液体クロマトグラフ装置に適用した場合の例であるが、本発明は、ガスクロマトグラフ装置、超臨界クロマトグラフ装置にも適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】本発明の第1の実施形態の概略構成図である。

【図2】本発明の第1の実施形態における圧力抜き工程を示す流路図である。

【図3】本発明の第1の実施形態における試料吸引工程を示す流路図である。

20

【図4】本発明の第1の実施形態における加圧工程を示す流路図である。

【図5】本発明の第1の実施形態における洗浄工程を示す流路図である。

【図6】本発明の第2の実施形態の概略構成図である。

【図7】本発明が適用されない場合のクロマトグラムを示す図である。

【図8】本発明が適用された場合のクロマトグラムを示す図である。

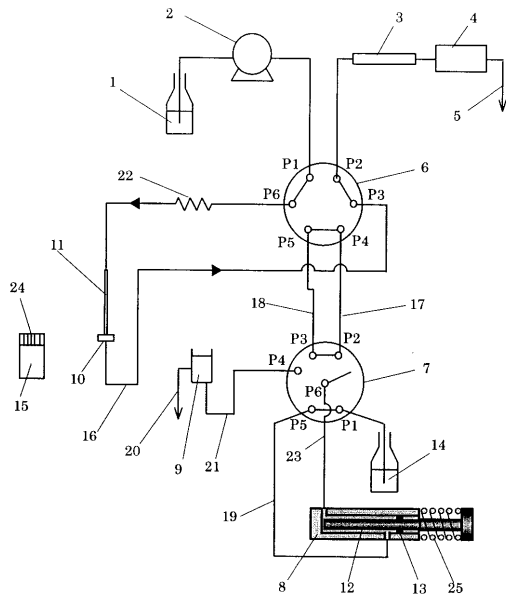
【符号の説明】

【0064】

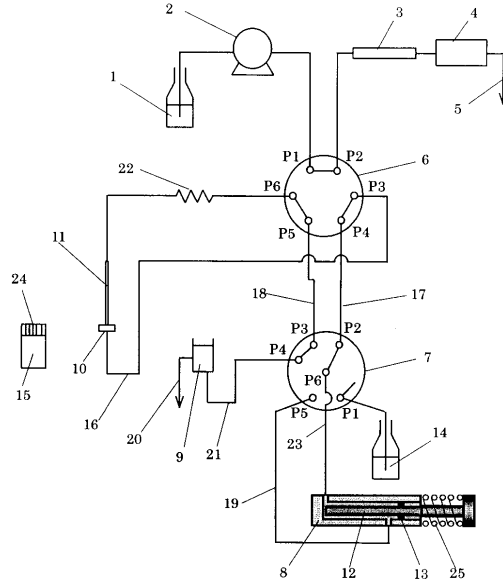
1・・・移動相、2・・・ポンプユニット、3・・・カラム、4・・・検出器、5・・・ドレイン、6、7・・・流路切替バルブ、8・・・ポンプ室、9・・・洗浄ポート、10・・・インジェクションポート、11・・・ニードル、12・・・プランジャ、13・・・シール、14・・・洗浄液、15・・・試料、16～18・・・配管、19、20・・・ドレイン、21、22、23、27、28・・・配管、24・・・試料保持容器、25・・・バネ

30

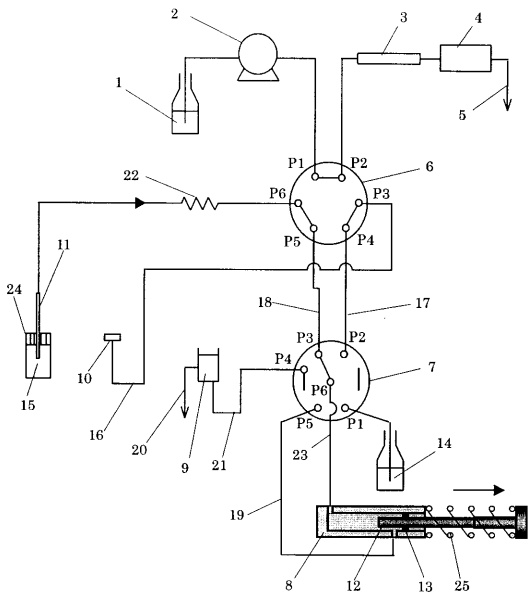
【図1】



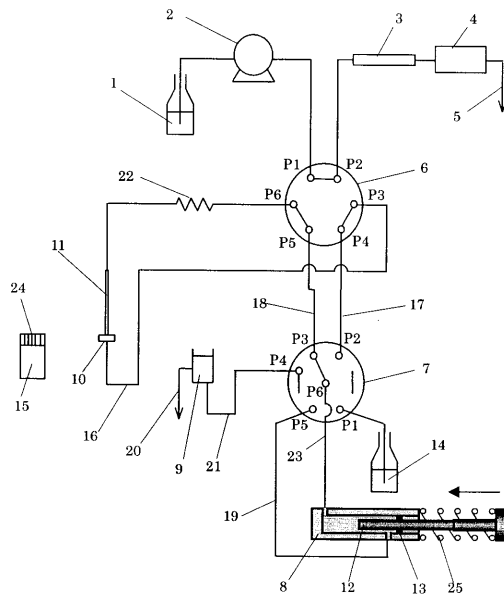
【図2】



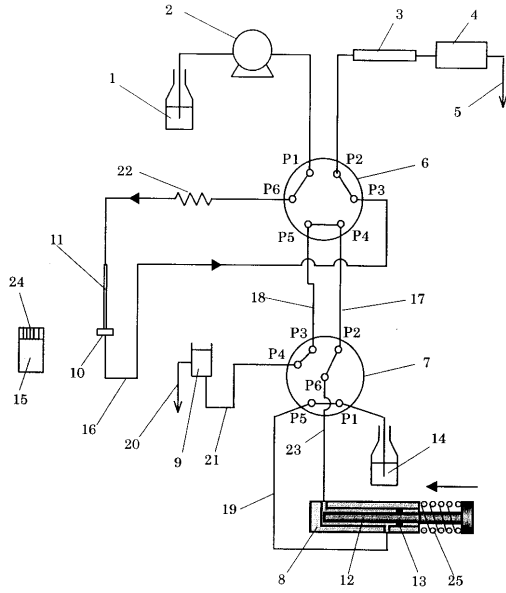
【図3】



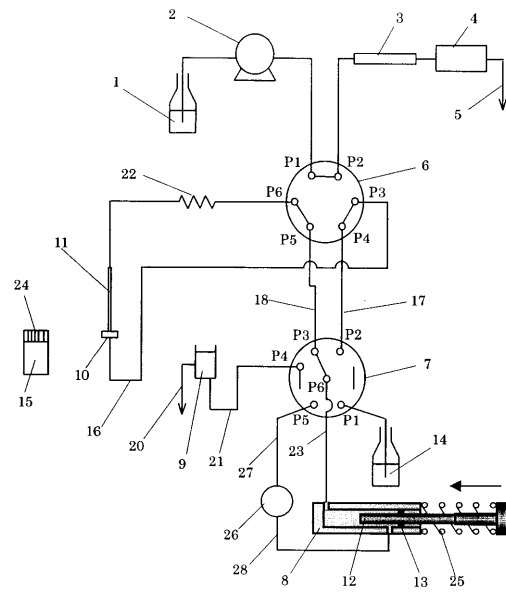
【図4】



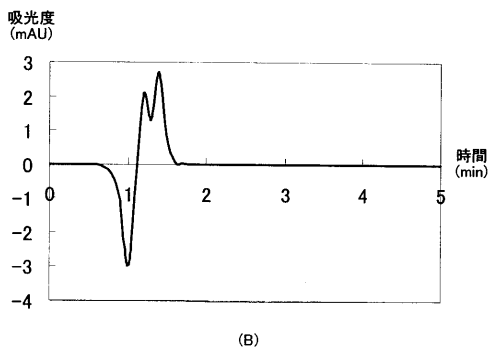
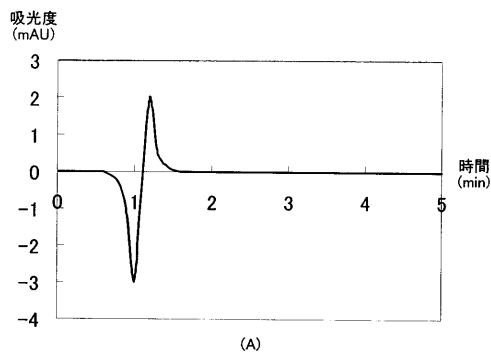
【図5】



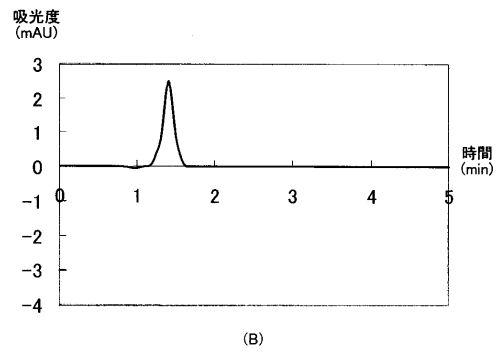
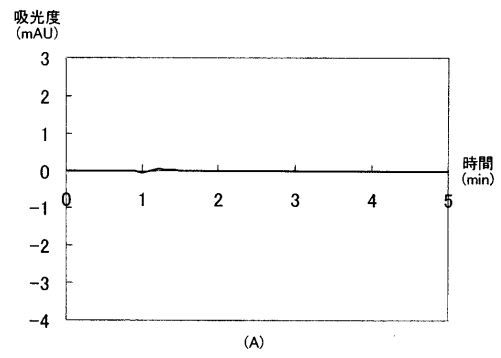
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2005-538378(JP,A)
特開平01-182579(JP,A)
特開平01-248055(JP,A)
特開昭63-105285(JP,A)
特開2006-284469(JP,A)
国際公開第2006/023828(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 30/24
G01N 30/20
G01N 30/26
G01N 30/22