

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 6 月 11 日(11.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/083218 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 30/04 (2006.01) *G01N 1/28* (2006.01)
G01N 1/00 (2006.01) *G01N 30/54* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082368
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 2 日(02.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 青野 晃(AONO, Akira); 〒6048511 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 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 吉本 力, 外(YOSHIMOTO, Tsutomu et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 4 丁目 5-7 東亜ビル いざなぎ国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

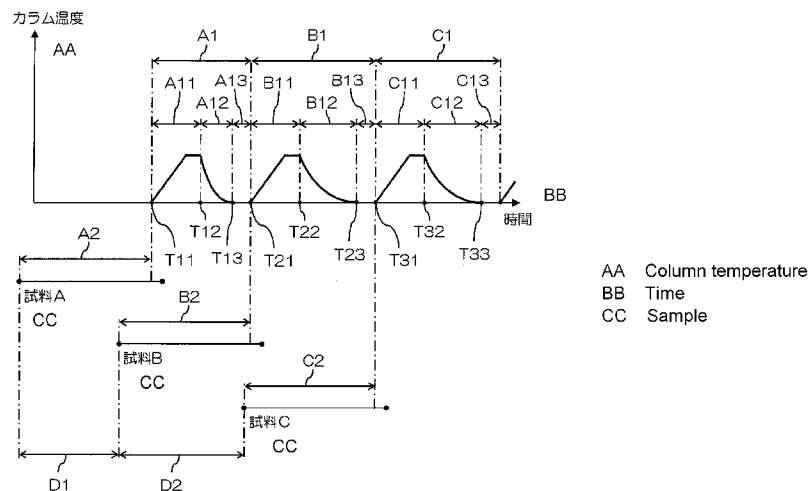
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ANALYSIS DEVICE AND AUTOSAMPLER USED IN SAME

(54) 発明の名称: 分析装置及びこれに用いられるオートサンプラ



(57) Abstract: In the present invention, the times at which warmth retention for sample containers starts are determined on the basis of a room temperature detected by a room temperature sensor and the starting temperatures and ending temperatures during the temperature increase analyses of each sample, which are stored in an analysis condition storage unit. Because the cooling speed of each sample container varies depending on the room temperature, the cooling times (A12, B12, C12 ...) for each sample container can be predicted on the basis of the ending temperature of the sample during temperature increase analysis, the starting temperature of the next sample during temperature increase analysis, and the room temperature. Determining the warmth retention start times for each sample container on the basis of the sample container cooling times (A12, B12, C12 ...) predicted in this way makes it possible to prevent surplus times (A13, B13, C13 ...) after the cooling times from becoming unnecessarily long. Therefore, it is possible to enhance processing capacity compared to a configuration in which, as in the prior art, the warmth retention start times for sample containers are set so as to be offset by a fixed time interval.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/083218 A1



室温センサにより検知される室温、並びに、分析条件記憶部に記憶されている各試料の昇温分析時における開始温度及び終了温度に基づいて、各試料容器の保温開始タイミングを決定する。室温に応じて各試料容器の冷却速度が変化するため、各試料の昇温分析時における終了温度と、次の試料の昇温分析時における開始温度と、室温とに基づいて、各試料容器の冷却時間A 1 2, B 1 2, C 1 2, . . . を予測することができる。このようにして予測された各試料容器の冷却時間A 1 2, B 1 2, C 1 2, . . . に応じて、試料容器ごとに保温開始タイミングを決定することにより、冷却時間後の余裕時間A 1 3, B 1 3, C 1 3, . . . が無駄に長くなるのを防止することができる。したがって、従来のように各試料容器の保温開始タイミングを一定の時間間隔ですらして設定するような構成と比較して、処理能力を向上することができる。

明 細 書

発明の名称：分析装置及びこれに用いられるオートサンプラ

技術分野

[0001] 本発明は、試料を加熱しながら昇温分析を行う分析装置及びこれに用いられるオートサンプラに関するものである。

背景技術

[0002] 例えば、ヘッドスペース法などのサンプリング方法を用いた分析装置では、分析対象となる試料が予め封入された試料容器から、オートサンプラを用いて分析部に試料が導入される。この種の分析装置では、試料容器が保温されることにより、試料容器内の液体又は固体の試料が気化し、試料容器内の上部空間（ヘッドスペース）が試料ガスで満たされた状態となる。この状態で、試料容器内にニードルを挿入することにより、当該ニードルを介して試料ガスを分析部に導入することができる。

[0003] 複数の試料に対する分析を連続で行う場合には、複数の試料容器がそれぞれ保温され、各試料容器から順次に試料ガスが導出される（例えば、下記特許文献 1 参照）。試料の中には、保温を続けることにより分解が進んでしまう成分が含まれる場合もあるため、各試料容器の保温時間は一定であることが好ましい。保温には通常 30 分から数時間を要し、各試料の分析時間よりも長くなる場合がある。そこで、特許文献 1 に例示されるような構成では、複数の試料容器の保温をオーバーラップさせながら行うことにより、処理能力を高めることができるようになっている。

[0004] 図 5 は、従来のヘッドスペース法によるオートサンプリングの態様について説明するための図である。この例では、複数の試料 A, B, C, ... を順次にガスクロマトグラフのカラムに導入し、それらの試料 A, B, C, ... に対する昇温分析を連続で行う場合について説明する。

[0005] 試料 A は、昇温分析の開始タイミング T₁₁₁ からカラムに導入され、昇温分析の終了タイミング T₁₁₂ までカラムの温度を上昇させながら分析が

行われる。これにより、予め定められた分析時間 A 1 1 1 だけ昇温分析が行われ、その後はカラムが冷却される。カラムの冷却時間 A 1 1 2 は室温に応じて変化し、冷却終了タイミング T 1 1 3 から余裕時間 A 1 1 3 が経過した後、次の試料 B の昇温分析が開始される。試料 A の昇温分析の開始タイミング T 1 1 1 から、次の試料 B の昇温分析の開始タイミング T 1 2 1 までは、試料 A のサイクルタイム A 1 0 1 である。

[0006] 試料 B は、昇温分析の開始タイミング T 1 2 1 からカラムに導入され、昇温分析の終了タイミング T 1 2 2 までカラムの温度を上昇させながら分析が行われる。これにより、予め定められた分析時間 B 1 1 1 だけ昇温分析が行われ、その後はカラムが冷却される。この例では、室温の変化に起因して、試料 B の昇温分析後におけるカラムの冷却時間 B 1 1 2 が、試料 A の昇温分析後におけるカラムの冷却時間 A 1 1 2 よりも長くなっている。この冷却時間 B 1 1 2 が長くなった分だけ、冷却終了タイミング T 1 2 3 から次の試料 C の昇温分析が開始されるまでの余裕時間 B 1 1 3 が短くなり、これにより、試料 B のサイクルタイム B 1 0 1 は、試料 A のサイクルタイム A 1 0 1 と同一になっている。

[0007] 試料 C は、昇温分析の開始タイミング T 1 3 1 からカラムに導入され、昇温分析の終了タイミング T 1 3 2 までカラムの温度を上昇させながら分析が行われる。これにより、予め定められた分析時間 C 1 1 1 だけ昇温分析が行われ、その後はカラムが冷却される。試料 C の昇温分析後におけるカラムの冷却時間 C 1 1 2 は、試料 B の昇温分析後におけるカラムの冷却時間 B 1 1 2 と同様に長くなっており、その分だけ余裕時間 C 1 1 3 は短くなっている。その結果、試料 C のサイクルタイム C 1 0 1 は、試料 A, B のサイクルタイム A 1 0 1, B 1 0 1 と同一になっている。

[0008] このように、従来のヘッドスペース法によるオートサンプリングでは、各試料 A, B, C, ... のサイクルタイム A 1 0 1, B 1 0 1, C 1 0 1, ... が同一である。具体的には、各試料 A, B, C, ... のサイクルタイム A 1 0 1, B 1 0 1, C 1 0 1, ... は、室温の変化に起因して冷却

時間A 1 1 2, B 1 1 2, C 1 1 2, . . . が変動した場合でも同一となるように、余裕を持たせた比較的長い時間に予め設定されている。

[0009] 各試料A, B, C, . . . の保温時間A 1 0 2, B 1 0 2, C 1 0 2, . . . は一定である。上記のように、各試料A, B, C, . . . のサイクルタイムA 1 0 1, B 1 0 1, C 1 0 1, . . . が同一であるため、各試料A, B, C, . . . の昇温分析の開始タイミングT 1 1 1, T 1 2 1, T 1 3 1, . . . は一定周期となる。したがって、各試料A, B, C, . . . の保温開始タイミングも一定の時間間隔D 1 0 1, D 1 0 2, . . . でずらして設定されることとなる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2 0 0 1－1 6 5 9 2 0号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、上記のような従来の構成では、試料の冷却時間が長い場合（例えば冷却時間B 1 1 2, C 1 1 2）に合わせて、サイクルタイムA 1 0 1, B 1 0 1, C 1 0 1, . . . を比較的長い時間に設定しなければならない。そのため、試料の冷却時間が短い場合（例えば冷却時間A 1 1 2）に、余裕時間A 1 1 3が無駄に長くなり、処理能力を十分に高めることができない場合があった。

[0012] また、上記のような従来の構成では、各試料A, B, C, . . . の冷却時間A 1 1 2, B 1 1 2, C 1 1 2, . . . を予め実測してサイクルタイムA 1 0 1, B 1 0 1, C 1 0 1, . . . を設定する必要がある。そのため、作業者の手間がかかるという問題があった。

[0013] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、処理能力を向上することができる分析装置及びこれに用いられるオートサンプラを提供することを目的とする。また、本発明は、作業者の手間を削減することができる分析装

置及びこれに用いられるオートサンプラを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明に係る分析装置は、分析部と、オートサンプラと、分析条件記憶部と、室温センサと、保温開始タイミング決定部とを備える。前記分析部は、試料を加熱しながら昇温分析を行う。前記オートサンプラは、試料が収容された複数の試料容器を順次に一定時間だけ保温して、前記一定時間が経過した試料容器から順に試料を前記分析部に導入する。前記分析条件記憶部は、各試料の昇温分析時における開始温度及び終了温度を含む分析条件を記憶する。前記室温センサは、室温を検知する。前記保温開始タイミング決定部は、前記室温センサにより検知される室温、並びに、前記分析条件記憶部に記憶されている各試料の昇温分析時における開始温度及び終了温度に基づいて、各試料容器の保温開始タイミングを決定する。
- [0015] このような構成によれば、室温センサにより検知される室温に応じて、各試料容器の保温開始タイミングを決定することができる。室温に応じて各試料容器の冷却速度が変化するため、各試料の昇温分析時における終了温度と、次の試料の昇温分析時における開始温度と、室温とに基づいて、各試料容器の冷却時間を予測することができる。
- [0016] このようにして予測された各試料容器の冷却時間に応じて、試料容器ごとに保温開始タイミングを決定することにより、冷却時間後の余裕時間が無駄に長くなるのを防止することができる。したがって、従来のように各試料容器の保温開始タイミングを一定の時間間隔でずらして設定するような構成と比較して、処理能力を向上することができる。
- [0017] 前記分析装置は、冷却時間算出部をさらに備えていてもよい。前記冷却時間算出部は、前記室温センサにより検知される室温、並びに、前記分析条件記憶部に記憶されている各試料の昇温分析時における開始温度及び終了温度に基づいて、各試料の昇温分析後の冷却時間を算出する。この場合、前記保温開始タイミング決定部は、前記冷却時間算出部により算出された各試料の昇温分析後の冷却時間に基づいて、各試料容器の保温開始タイミングを決定

してもよい。

[0018] このような構成によれば、各試料の昇温分析時における終了温度と、次の試料の昇温分析時における開始温度と、室温とに基づいて、各試料容器の冷却時間を冷却時間算出部で算出し、その冷却時間に基づいて各試料容器の保温開始タイミングを決定することができる。したがって、従来のように各試料容器の冷却時間を予め実測する必要がないため、作業者の手間を削減することができる。

[0019] 前記分析装置は、サイクルタイム算出部をさらに備えていてもよい。前記サイクルタイム算出部は、前記冷却時間算出部により算出された各試料の昇温分析後の冷却時間に基づいて、各試料の昇温分析の開始タイミングから次の試料の昇温分析の開始タイミングまでのサイクルタイムを算出する。この場合、前記保温開始タイミング決定部は、前記サイクルタイム算出部により算出された各試料の昇温分析時のサイクルタイムに基づいて、各試料容器の保温開始タイミングを決定してもよい。

[0020] このような構成によれば、算出された各試料容器の冷却時間からサイクルタイムを算出し、そのサイクルタイムに基づいて各試料容器の保温開始タイミングを決定することができる。したがって、従来のように試料の冷却時間に応じて一定のサイクルタイムを設定する必要がないため、作業者の手間を効果的に削減することができる。

[0021] 本発明に係るオートサンプラは、試料が収容された複数の試料容器を順次に一定時間だけ保温して、前記一定時間が経過した試料容器から順に試料を分析部に導入するためのオートサンプラであって、保温開始タイミング決定部を備える。前記保温開始タイミング決定部は、室温センサにより検知される室温、並びに、各試料の昇温分析時における開始温度及び終了温度に基づいて、各試料容器の保温開始タイミングを決定する。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、冷却時間後の余裕時間が無駄に長くなるのを防止することができるため、従来のように各試料容器の保温開始タイミングを一定の時

間隔ですらして設定するような構成と比較して、処理能力を向上することができる。また、各試料容器の冷却時間を算出し、その冷却時間に基づいて各試料容器の保温開始タイミングを決定すれば、従来のように各試料容器の冷却時間を予め実測する必要がないため、作業者の手間を削減することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の一実施形態に係る分析装置の構成例を示したブロック図である。

[図2]制御装置の構成例を示したブロック図である。

[図3]図1の分析装置におけるオートサンプリングの態様について説明するための図である。

[図4]保温開始タイミングを決定する際の制御部による処理の一例を示したフローチャートである。

[図5]従来のヘッドスペース法によるオートサンプリングの態様について説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0024] 図1は、本発明の一実施形態に係る分析装置の構成例を示したブロック図である。この分析装置は、カラムに試料ガスを導入することにより分析を行うガスクロマトグラフであり、例えば分析部1、オートサンプラ2及び制御装置3を備えている。

[0025] 分析部1には、カラムを収容するカラムオープン11や、試料ガス中の試料成分を検出する検出器12などが備えられている。本実施形態では、カラム内の試料ガスをカラムオープン11で加熱しながら、カラムを通過する過程で分離された試料成分を検出器12で検出することにより、昇温分析を行うことができる。

[0026] オートサンプラ2は、試料を気化させて分析部1に導入するためのものであり、試料が収容された複数の試料容器がセットされる。オートサンプラ2には、複数の試料容器を保温する加熱部21や、室温を検知する室温センサ

２２などが備えられている。ただし、室温センサ２２は、室温を検知することができるような位置に設けられた構成であれば、オートサンプラ２に限らず、他の位置に設けられた構成であってもよい。

[0027] 各試料容器は、例えばバイアル瓶及びキャップからなり、バイアル瓶内に液体又は固体の試料を入れてキャップを装着することにより、試料がバイアル瓶内に封入されている。各試料容器をオートサンプラ２の加熱部２１で保温すると、各試料容器内の液体又は固体の試料が気化し、各試料容器内の上部空間（ヘッドスペース）が試料ガスで満たされた状態となる。この状態で、各試料容器内にニードルを挿入することにより、当該ニードルを介して試料ガスを分析部１に導入することができる。

[0028] 制御装置３は、分析部１及びオートサンプラ２などの分析装置に備えられた各部の動作を制御する。本実施形態では、オートサンプラ２にセットされた複数の試料容器が、制御装置３の制御により順次に一定時間だけ保温され、当該一定時間が経過した試料容器から順に試料ガスが分析部１に導入されるようになっている。

[0029] 図２は、制御装置３の構成例を示したブロック図である。この制御装置３は、例えばパーソナルコンピュータにより構成され、制御部３１及び記憶部３２を備えている。制御部３１は、例えばＣＰＵ（Central Processing Unit）を含む構成であり、ＣＰＵがプログラムを実行することにより、冷却時間算出部３１１、サイクルタイム算出部３１２、保温開始タイミング決定部３１３及び保温制御部３１４などとして機能する。記憶部３２は、例えばハードディスク又はＲＡＭ（Random Access Memory）などにより構成されている。

[0030] 本実施形態に係る分析装置では、例えば複数種類の分析条件を含むメソッドファイルに基づいて分析が行われる。メソッドファイルには、各試料の昇温分析時における開始温度及び終了温度の他、各試料の昇温分析の開始タイミングから次の試料の昇温分析の開始タイミングまでのサイクルタイムなど、各試料の分析の際に必要な各種分析条件が含まれる。記憶部３２は、

複数のメソッドファイルを記憶することにより、上記のような分析条件を記憶する分析条件記憶部として機能する。

[0031] 各試料の昇温分析を連続で行う場合には、各試料の昇温分析が終了したときの終了温度から、次の試料の昇温分析時における開始温度までカラムを冷却する必要がある。カラムの冷却は、例えば空冷又は自然冷却により行われるため、カラムの冷却時間は室温に応じて変化する。冷却時間算出部 3 1 1 は、室温センサ 2 2 により検知される室温、並びに、記憶部 3 2 に記憶されている各試料の昇温分析時における開始温度及び終了温度に基づいて、各試料の昇温分析後の冷却時間を算出する。

[0032] サイクルタイム算出部 3 1 2 は、冷却時間算出部 3 1 1 により算出された各試料の昇温分析後の冷却時間に基づいてサイクルタイムを算出する。具体的には、メソッドファイルに予め設定された各試料の昇温分析時の分析時間と、算出された各試料の昇温分析後の冷却時間と、所定の余裕時間とからなるサイクルタイムが、サイクルタイム算出部 3 1 2 により算出される。

[0033] 記憶部 3 2 に記憶されている各メソッドファイルに含まれるサイクルタイムは、サイクルタイム算出部 3 1 2 により算出されたサイクルタイムに変更される。そのため、サイクルタイムは、各試料の昇温分析時において同一の時間になるとは限らず、室温に応じて異なる時間となる。なお、上記余裕時間は、冷却時間算出部 3 1 1 により算出された冷却時間の誤差が次の試料の分析に影響を与えるのを防止できる程度の時間として、比較的短い一定時間に設定される。

[0034] 保温開始タイミング決定部 3 1 3 は、サイクルタイム算出部 3 1 2 により算出された各試料の昇温分析時のサイクルタイムに基づいて、各試料容器の保温開始タイミングを決定する。すなわち、各試料の昇温分析時のサイクルタイムが決定されれば、各試料の昇温分析の開始タイミングが定まるため、各開始タイミングから一定の保温時間だけ前に、各試料容器の保温を開始すればよい。

[0035] 保温制御部 3 1 4 は、オートサンブラ 2 の加熱部 2 1 における各試料容器

の保温を制御する。保温制御部 3 1 4 は、保温開始タイミング決定部 3 1 3 により決定された保温開始タイミングで各試料容器の保温を開始させ、各試料の昇温分析の開始タイミングで各試料容器から試料が導出された後、各試料容器の保温を終了する。

[0036] 図 3 は、図 1 の分析装置におけるオートサンプリングの態様について説明するための図である。この例では、複数の試料 A, B, C, . . . を分析部 1 のカラムに導入し、それらの試料 A, B, C, . . . に対する昇温分析を連続で行う場合について説明する。各試料 A, B, C, . . . の保温はオーバーラップさせながら行われ、これにより、処理能力を高めることができるようになっている。

[0037] 試料 A は、昇温分析の開始タイミング T 1 1 からカラムに導入され、昇温分析の終了タイミング T 1 2 までカラムの温度を上昇させながら分析が行われる。これにより、予め定められた分析時間 A 1 1 だけ昇温分析が行われ、その後はカラムが冷却される。カラムの冷却時間 A 1 2 は、室温に基づいて予め決定された時間であり、冷却終了タイミング T 1 3 から一定の余裕時間 A 1 3 が経過した後、次の試料 B の昇温分析が開始される。試料 A の昇温分析の開始タイミング T 1 1 から、次の試料 B の昇温分析の開始タイミング T 2 1 までは、試料 A のサイクルタイム A 1 である。

[0038] 試料 B は、昇温分析の開始タイミング T 2 1 からカラムに導入され、昇温分析の終了タイミング T 2 2 までカラムの温度を上昇させながら分析が行われる。これにより、予め定められた分析時間 B 1 1 だけ昇温分析が行われ、その後はカラムが冷却される。この例では、室温の変化に起因して、試料 B の昇温分析後におけるカラムの冷却時間 B 1 2 が、試料 A の昇温分析後におけるカラムの冷却時間 A 1 2 よりも長い時間として予め決定されている。この冷却時間 B 1 2 の長さにかかわらず、余裕時間 B 1 3 は一定であり、これにより、試料 B のサイクルタイム B 1 は、試料 A のサイクルタイム A 1 よりも長くなっている。

[0039] 試料 C は、昇温分析の開始タイミング T 3 1 からカラムに導入され、昇温

分析の終了タイミングT 3 2までカラムの温度を上昇させながら分析が行われる。これにより、予め定められた分析時間C 1 1だけ昇温分析が行われ、その後はカラムが冷却される。試料Cの昇温分析後におけるカラムの冷却時間C 1 2は、試料Bの昇温分析後におけるカラムの冷却時間B 1 2と同様に長くなっているが、余裕時間C 1 3は一定である。その結果、試料CのサイクルタイムC 1は、試料AのサイクルタイムA 1よりも長くなっている。

[0040] このように、本実施形態では、各試料A, B, C, . . .のサイクルタイムA 1, B 1, C 1, . . .が、冷却時間A 1 2, B 1 2, C 1 2, . . .に応じて異なる時間になっている。一方、各試料A, B, C, . . .の保温時間A 2, B 2, C 2, . . .は一定である。上記のように、各試料A, B, C, . . .のサイクルタイムA 1, B 1, C 1, . . .が冷却時間A 1 2, B 1 2, C 1 2, . . .に応じて異なるため、各試料A, B, C, . . .の昇温分析の開始タイミングT 1 1, T 2 1, T 3 1, . . .は一定周期とはならない。したがって、各試料A, B, C, . . .の保温開始タイミングも、異なる時間間隔D 1, D 2, . . .でずれたタイミングに設定されることとなる。

[0041] 図4は、保温開始タイミングを決定する際の制御部3 1による処理の一例を示したフローチャートである。本実施形態では、各試料の保温を開始するタイミングで、次の試料の保温開始タイミングを決定するような構成について説明する。ただし、このような構成に限らず、各試料の保温を開始した後、次の試料の保温を開始すべきタイミングよりも前に保温開始タイミングを決定するような構成であれば、別のタイミングで保温開始タイミングを決定するような構成であってもよい。

[0042] 以下では、図3及び図4を参照しながら、保温開始タイミングを決定する際の態様について説明する。まず、最初の試料Aの保温開始タイミングになると（ステップS 1 0 1でY e s）、その試料Aの昇温分析時における終了温度と、次の試料Bの昇温分析時における開始温度とが、記憶部3 2に記憶されているメソッドファイルから読み出される（ステップS 1 0 2）。また

、そのときの室温が室温センサ 22 により検知される（ステップ S 103）。

[0043] その後、室温センサ 22 により検知された室温、並びに、記憶部 32 から読み出した開始温度及び終了温度に基づいて、試料 A の冷却時間 A 12 が算出される（ステップ S 104）。そして、試料 A の昇温分析の分析時間 A 11 と、算出された試料 A の冷却時間 A 12 と、一定の余裕時間 A 13 とを合算することにより、サイクルタイム A 1 が算出される（ステップ S 105）。

[0044] これにより、次の試料 B の昇温分析の開始タイミング T 21 が定まるため、この開始タイミング T 21 から一定の保温時間 B 2 だけ前のタイミングが、試料 B の保温開始タイミングとして決定される（ステップ S 107）。その後は、次の試料 B, C, ... の保温開始タイミングで、順次に同様の処理を繰り返して行えばよい。

[0045] 以上のように、本実施形態では、室温センサ 22 により検知される室温に応じて、各試料容器の保温開始タイミングを決定することができる。室温に応じて各試料容器の冷却速度が変化するため、各試料 A, B, C, ... の昇温分析時における終了温度と、次の試料 B, C, ... の昇温分析時における開始温度と、室温とに基づいて、各試料容器の冷却時間 A 12, B 12, C 12, ... を予測することができる。

[0046] このようにして予測された各試料容器の冷却時間 A 12, B 12, C 12, ... に応じて、試料容器ごとに保温開始タイミングを決定することにより、冷却時間後の余裕時間 A 13, B 13, C 13, ... が無駄に長くなるのを防止することができる。したがって、従来のように各試料容器の保温開始タイミングを一定の時間間隔 D 101, D 102, ...（図 5 参照）でずらして設定するような構成と比較して、処理能力を向上することができる。

[0047] 特に、本実施形態では、各試料 A, B, C, ... の昇温分析時における終了温度と、次の試料 B, C, ... の昇温分析時における開始温度と、室

温とに基づいて、各試料容器の冷却時間 A 1 2, B 1 2, C 1 2, . . . を冷却時間算出部 3 1 1 で算出し、その冷却時間 A 1 2, B 1 2, C 1 2, . . . に基づいて各試料容器の保温開始タイミングを決定することができる。したがって、従来のように各試料容器の冷却時間 A 1 1 2, B 1 1 2, C 1 1 2, . . . (図 5 参照) を予め実測する必要がないため、作業者の手間を削減することができる。

[0048] さらに、本実施形態では、算出された各試料容器の冷却時間 A 1 2, B 1 2, C 1 2, . . . からサイクルタイム A 1, B 1, C 1, . . . を算出し、そのサイクルタイム A 1, B 1, C 1, . . . に基づいて各試料容器の保温開始タイミングを決定することができる。したがって、従来のように試料の冷却時間 A 1 1 2, B 1 1 2, C 1 1 2, . . . に応じて一定のサイクルタイム A 1 0 1, B 1 0 1, C 1 0 1, . . . (図 5 参照) を設定する必要がないため、作業者の手間を効果的に削減することができる。

[0049] 以上の実施形態では、分析部 1、オートサンプラ 2 及び制御装置 3 が一体的に構成された分析装置について説明した。しかし、このような構成に限らず、例えば図 2 に示すような制御部 3 1 及び記憶部 3 2 の機能がオートサンプラ 2 に備えられることにより、本発明が適用されたオートサンプラ 2 が個別に構成されてもよい。

[0050] また、各試料 A, B, C, . . . の保温は、オーバーラップさせながら行われるような構成に限らない。すなわち、各試料の保温が終了した後に、次の試料の保温が開始されるような構成においても、本発明を適用することが可能である。

[0051] さらに、ヘッドスペース法を用いて試料を分析部 1 に導入するような構成に限らず、他の態様で分析部 1 に試料を導入するような構成においても、本発明を適用することができる。この場合、例えば加熱脱離方式で分析部に試料を導入する分析装置において、試料が充填されたサンプルチューブの保温を開始するタイミングが、本発明を用いて決定されるような構成であってもよい。

符号の説明

[0052]	1	分析部
	2	オートサンブラ
	3	制御装置
	1 1	カラムオープン
	1 2	検出器
	2 1	加熱部
	2 2	室温センサ
	3 1	制御部
	3 2	記憶部
	3 1 1	冷却時間算出部
	3 1 2	サイクルタイム算出部
	3 1 3	保温開始タイミング決定部
	3 1 4	保温制御部
	A 1, B 1, C 1	サイクルタイム
	A 2, B 2, C 2	保温時間
	A 1 1, B 1 1, C 1 1	分析時間
	A 1 2, B 1 2, C 1 2	冷却時間
	A 1 3, B 1 3, C 1 3	余裕時間
	D 1, D 2	時間間隔
	T 1 1, T 2 1, T 3 1	昇温分析の開始タイミング
	T 1 2, T 2 2, T 3 2	昇温分析の終了タイミング
	T 1 3, T 2 3, T 3 3	冷却終了タイミング

請求の範囲

[請求項1]

試料を加熱しながら昇温分析を行う分析部と、

試料が収容された複数の試料容器を順次に一定時間だけ保温して、前記一定時間が経過した試料容器から順に試料を前記分析部に導入するオートサンプルと、

各試料の昇温分析時における開始温度及び終了温度を含む分析条件を記憶する分析条件記憶部と、

室温を検知する室温センサと、

前記室温センサにより検知される室温、並びに、前記分析条件記憶部に記憶されている各試料の昇温分析時における開始温度及び終了温度に基づいて、各試料容器の保温開始タイミングを決定する保温開始タイミング決定部とを備えたことを特徴とする分析装置。

[請求項2]

前記室温センサにより検知される室温、並びに、前記分析条件記憶部に記憶されている各試料の昇温分析時における開始温度及び終了温度に基づいて、各試料の昇温分析後の冷却時間を算出する冷却時間算出部をさらに備え、

前記保温開始タイミング決定部は、前記冷却時間算出部により算出された各試料の昇温分析後の冷却時間に基づいて、各試料容器の保温開始タイミングを決定することを特徴とする請求項1に記載の分析装置。

[請求項3]

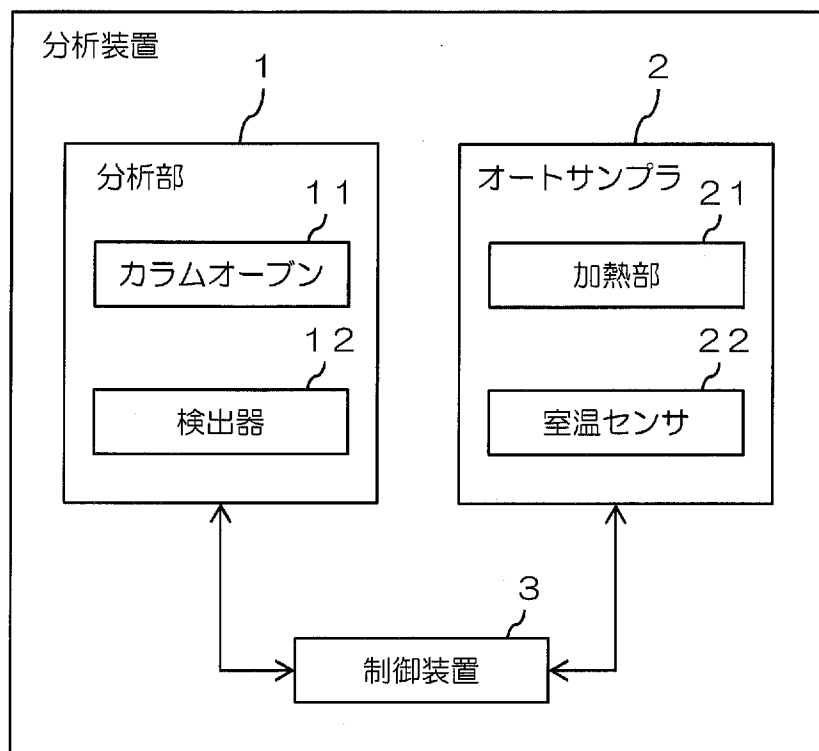
前記冷却時間算出部により算出された各試料の昇温分析後の冷却時間に基づいて、各試料の昇温分析の開始タイミングから次の試料の昇温分析の開始タイミングまでのサイクルタイムを算出するサイクルタイム算出部をさらに備え、

前記保温開始タイミング決定部は、前記サイクルタイム算出部により算出された各試料の昇温分析時のサイクルタイムに基づいて、各試料容器の保温開始タイミングを決定することを特徴とする請求項2に記載の分析装置。

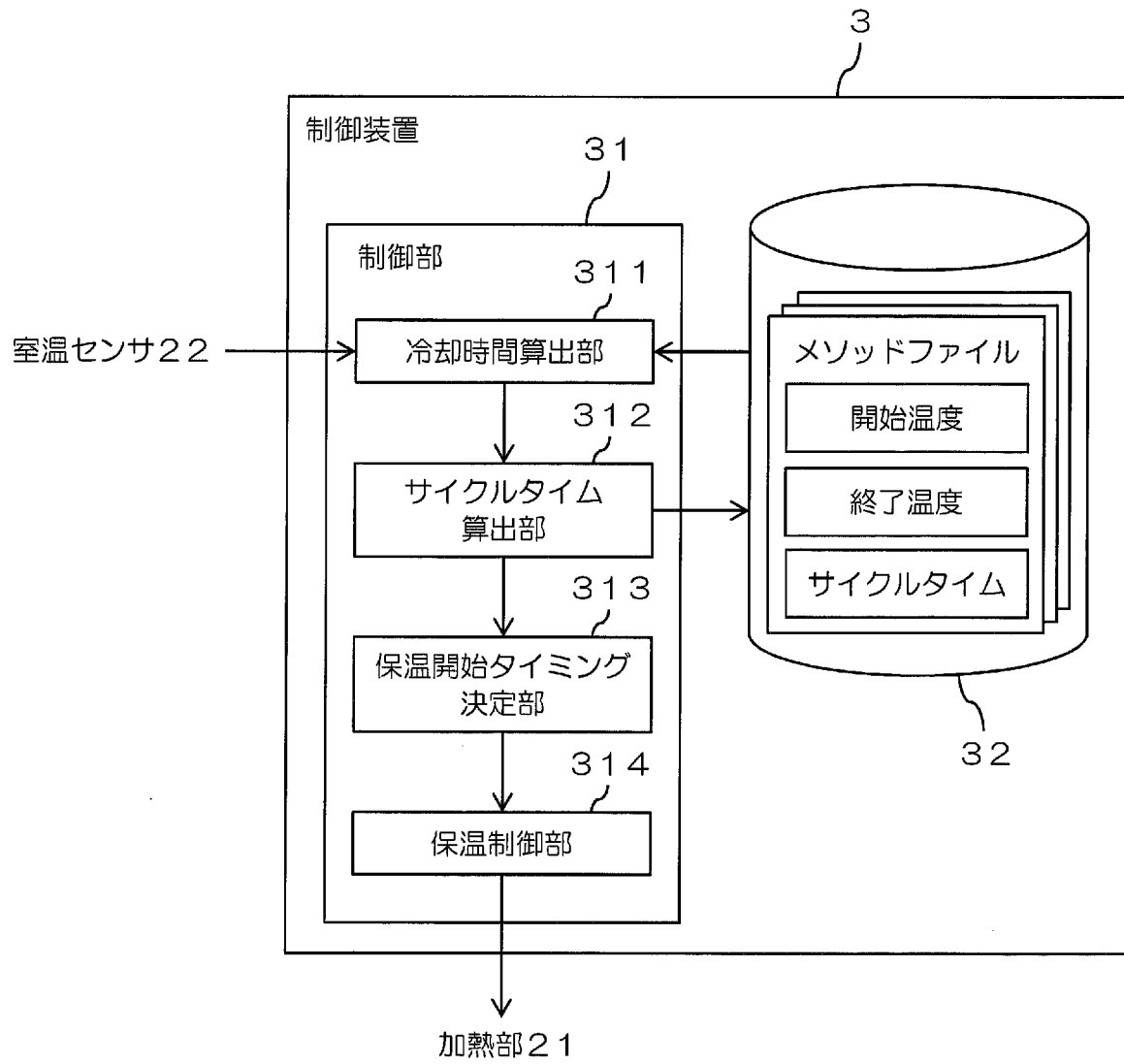
[請求項4] 試料が収容された複数の試料容器を順次に一定時間だけ保温して、前記一定時間が経過した試料容器から順に試料を分析部に導入するためのオートサンプラであって、

室温センサにより検知される室温、並びに、各試料の昇温分析時における開始温度及び終了温度に基づいて、各試料容器の保温開始タイミングを決定する保温開始タイミング決定部を備えたことを特徴とするオートサンプラ。

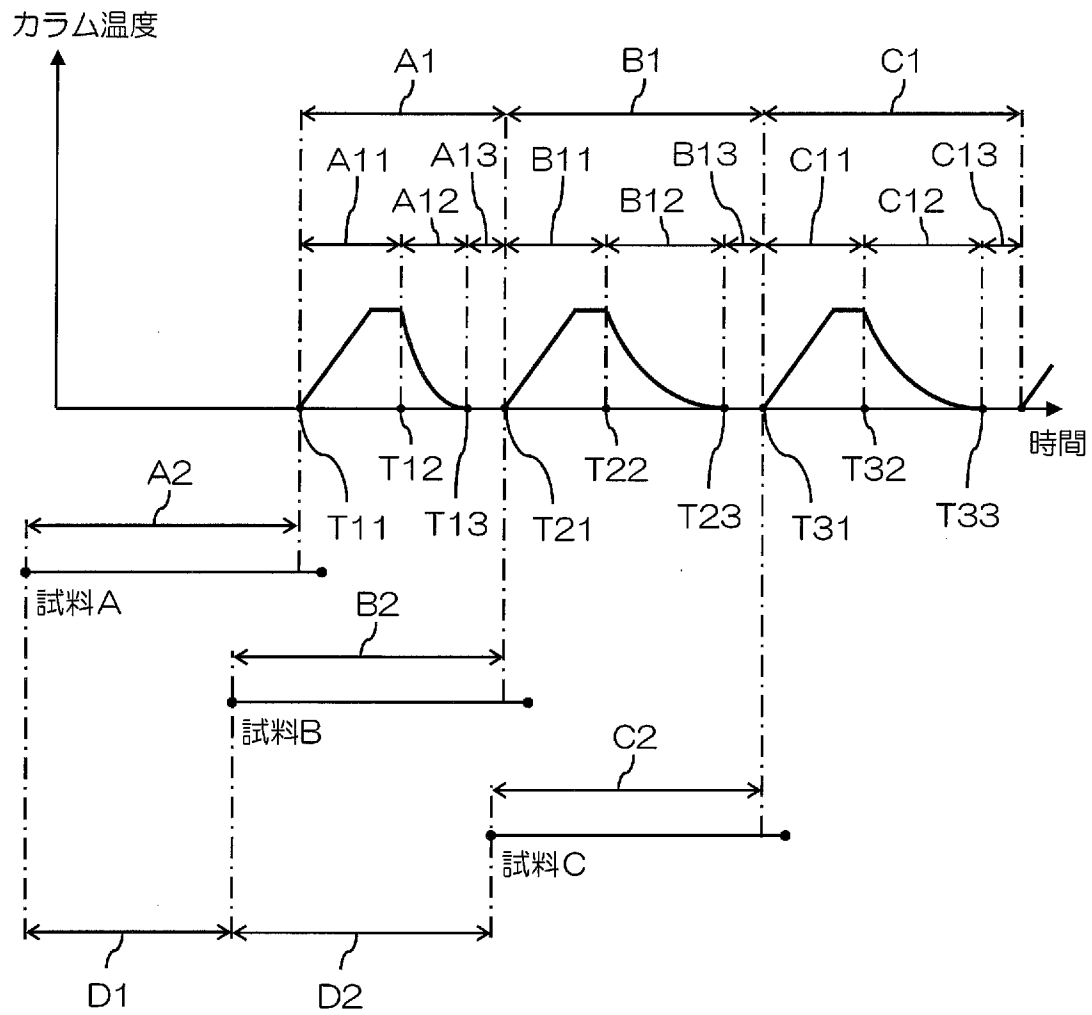
[図1]



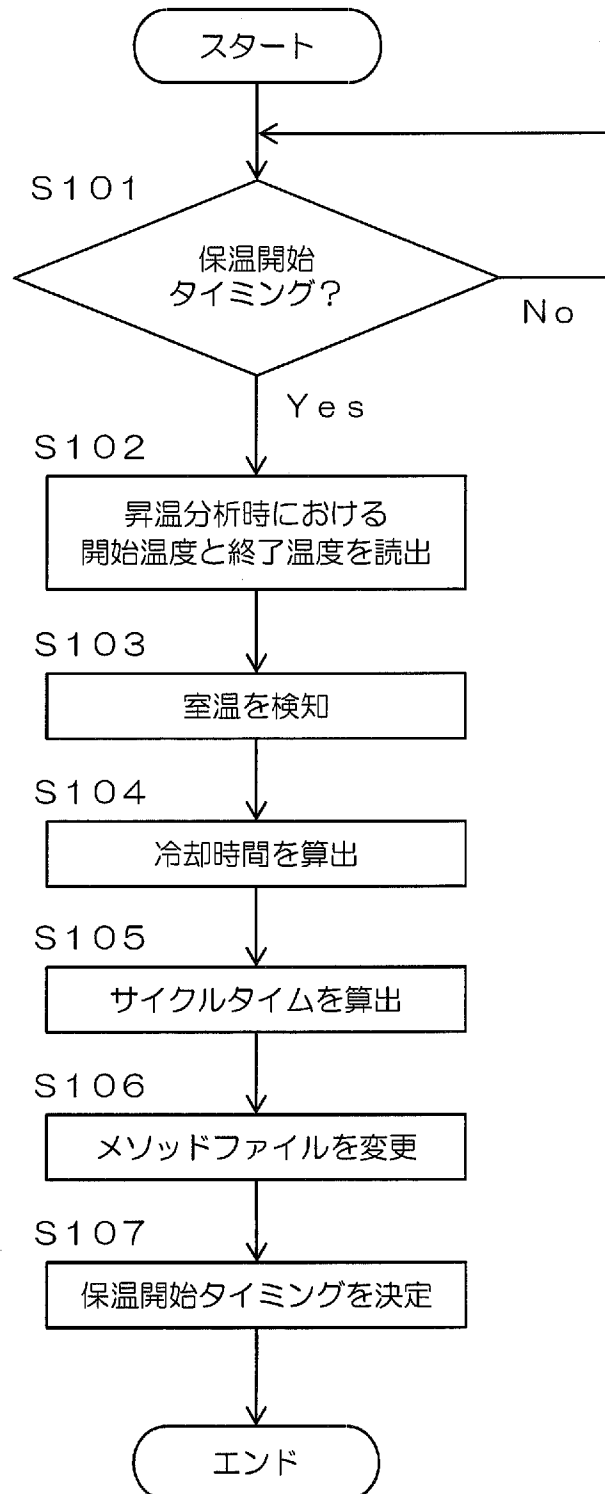
[図2]



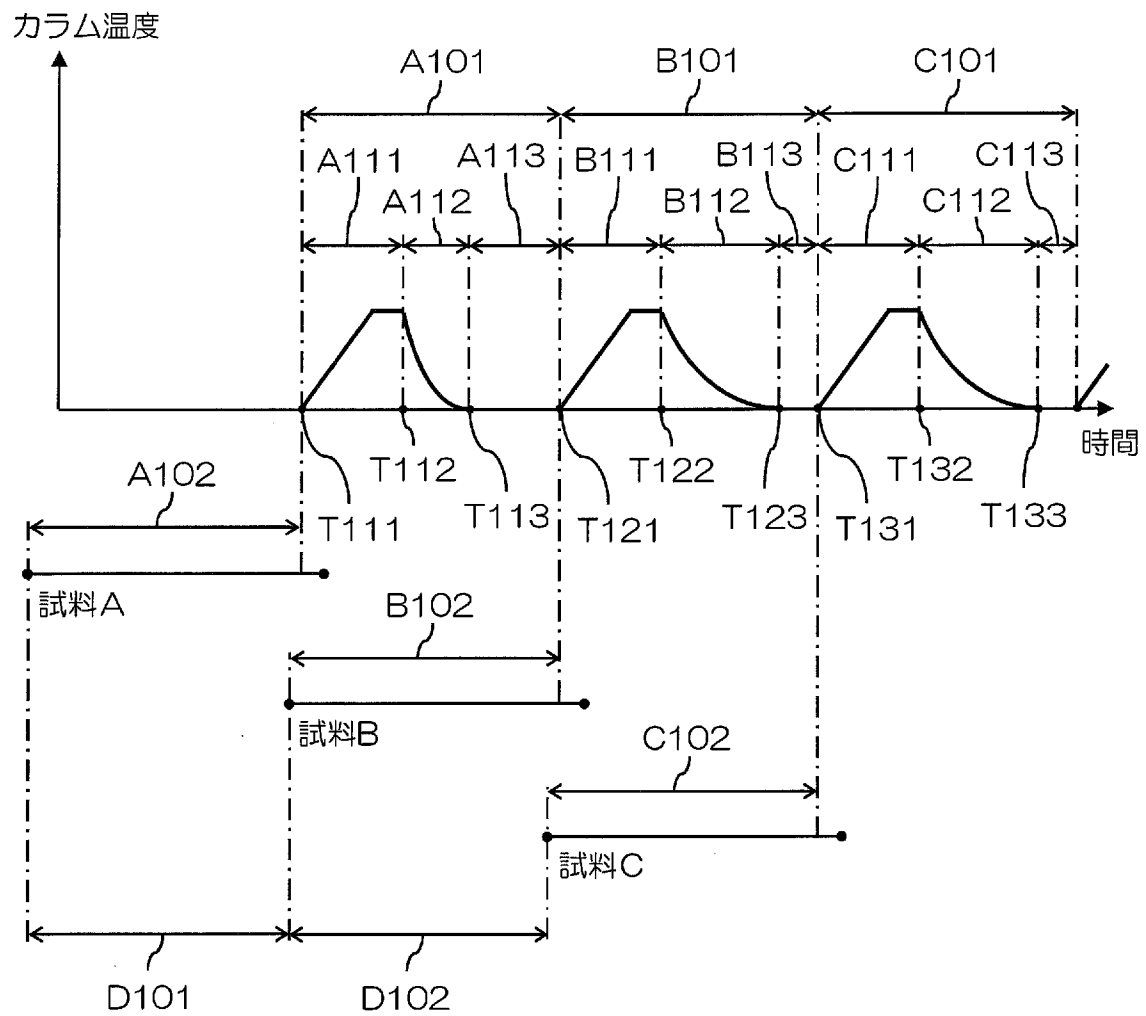
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N30/04(2006.01)i, G01N1/00(2006.01)i, G01N1/28(2006.01)i, G01N30/54(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)

G01N30/04, G01N1/00, G01N1/28, G01N30/54

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2001-165920 A (Shimadzu Corp.), 22 June 2001 (22.06.2001), paragraph [0006] (Family: none)	1-4
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 020027/1990 (Laid-open No. 110368/1991) (Shimadzu Corp.), 12 November 1991 (12.11.1991), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

☒ 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
12 February, 2014 (12.02.14)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2014 (25.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082368

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-326302 A (Shimadzu Corp.), 26 November 1999 (26.11.1999), paragraphs [0023] to [0028] (Family: none)	1-4
A	JP 03-218504 A (Shimadzu Corp.), 26 September 1991 (26.09.1991), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2006-023280 A (Hitachi High-Technologies Corp.), 26 January 2006 (26.01.2006), claim 1 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N30/04(2006.01)i, G01N1/00(2006.01)i, G01N1/28(2006.01)i, G01N30/54(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. G01N30/04, G01N1/00, G01N1/28, G01N30/54

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	JP 2001-165920 A（株式会社島津製作所）2001.06.22, 【0006】 （ファミリーなし）	1 - 4
A	日本国実用新案登録出願02-020027号（日本国実用新案登録出願公開 03-110368号）の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマ イクロフィルム（株式会社島津製作所）1991.11.12, 全文、全図（フ ァミリーなし）	1 - 4

☒ 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

1 2 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

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100-8915

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）

土岐 和雅

2 J

4 4 5 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

C (続き) . 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
A	JP 11-326302 A (株式会社島津製作所) 1999. 11. 26, 【0023】 －【0028】 (ファミリーなし)	1－4
A	JP 03-218504 A (株式会社島津製作所) 1991. 09. 26, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1－4
A	JP 2006-023280 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2006. 01. 26, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1－4