

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



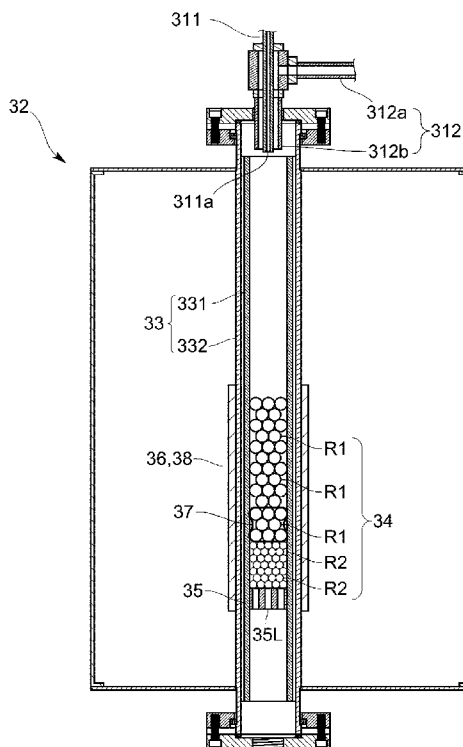
(10) 国際公開番号

WO 2023/190049 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 31/00 (2006.01) G01N 31/12 (2006.01) CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6018551 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011551 (72) 発明者: アイラース アグネス(ELLERS, Agnes); 12489 ベルリン ヨハン=ヒットルフシュトラーセ 8 ホリバトカデロ ゲーエムベーハー内 Berlin (DE). 山本 麻由佳(YAMAMOTO, Mayuka); 〒6018551 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場アドバンスドテクノ内 Kyoto (JP). 高坂 亮太(KOSAKA, Ryota); 〒6018551 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場アドバンスドテクノ内 Kyoto (JP). シャルマ ブリジェッシュ(SHARMA, Brijesh); 〒6018551 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場アドバンスドテクノ内 Kyoto (JP). 内原 博
- (22) 国際出願日: 2023年3月23日(23.03.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-060825 2022年3月31日(31.03.2022) JP
- (71) 出願人: ホリバトカデロ ゲーエムベーハー(HORIBA TOCADERO GMBH) [DE/DE]; 12489 ベルリン ヨハン=ヒットルフシュトラーセ 8 Berlin (DE). 株式会社堀場アドバンスドテクノ(HORIBA ADVANCED TECHNO,

(54) Title: TOTAL ORGANIC CARBON METER, COMBUSTION REACTION UNIT, AND TOTAL ORGANIC CARBON MEASUREMENT METHOD

(54) 発明の名称: 全有機炭素計、燃焼反応部、及び全有機炭素測定方法



(57) Abstract: This total organic carbon meter 100, which measures the total organic carbon contained in a liquid sample in order to prevent mixing of different types of granular bodies and ensure intended combustion performance in a vaporization member in which two or more layers of different types of granular bodies are stacked, comprises a combustion reaction unit 32 for burning the total organic carbon contained in the liquid sample to generate carbon dioxide, and a carbon dioxide detection unit X for detecting the carbon dioxide generated by the combustion reaction unit 32, wherein the combustion



WO 2023/190049 A1

(UCHIHARA, Hiroshi); 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 株式会社堀場製作所内 Kyoto (JP). 井上 貴仁(INOUE, Takahito); 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 株式会社堀場製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 西村 竜平, 外(NISHIMURA, Ryuhei et al.); 〒6008441 京都府京都市下京区四条町 3 4 7 番地 1 C U B E 西烏丸 9 階 Kyoto (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

reaction unit 32 is configured so as to have: a combustion furnace 33; a vaporization unit 34 that is accommodated in the combustion furnace 33, and that has at least a first layer obtained by stacking granular bodies R1, and a second layer obtained by stacking granular bodies R2 of a different type than this first layer; and a partition member 37 interposed between the first layer and the second layer.

(57) 要約: 異種の粒状体を 2 層以上に積層させてなる気化部材において、異種の粒状体が混ざり合うことを防止して、所望の燃焼特性を担保できるようにするべく、液体試料に含まれる全有機炭素を測定する全有機炭素計 100 であって、液体試料に含まれる全有機炭素を燃焼させて二酸化炭素を発生させる燃焼反応部 32 と、燃焼反応部 32 により発生した二酸化炭素を検出する二酸化炭素検出部 X とを備え、燃焼反応部 32 は、燃焼炉本体 33 と、燃焼炉本体 33 に収容されるとともに、粒状体 R1 を積層してなる第 1 層、及び、この第 1 層とは異種の粒状体 R2 を積層してなる第 2 層を少なくとも有する気化部材 34 と、第 1 層及び第 2 層の間に介在する仕切部材 37 とを有するようにした。

明 細 書

発明の名称：

全有機炭素計、燃焼反応部、及び全有機炭素測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば水質等の分析に用いられる全有機炭素計、これに用いられる燃焼反応部、及び全有機炭素測定方法に関するものである。

背景技術

[0002] この種の全有機炭素計は、特許文献1に示すように、液体試料を燃焼炉に導いてその液体試料に含まれる全有機炭素を燃焼させ、これにより生じる二酸化炭素を検出するように構成されたものがある。

[0003] 燃焼炉内には多数の粒状体を積層してなる気化部材が収容されており、この気化部材に所望の燃焼特性を発揮させるべく、粒状体としては複数種類のものが用いられることがある。

[0004] より具体的な実施態様としては、例えば1層目を小径の粒状体から構成し、2層目を大径の粒状体から構成するなど、少なくとも2層以上の積層構造を形成する態様が挙げられる。

[0005] ところで、このように粒状体を積層させて気化部材を形成する場合、燃焼炉に粒状体を充填する作業が必要となり、従来、この作業は分析の現場で行われている。

[0006] ところが、例えば気温が高い又は低い作業現場や騒音の大きい作業現場など、作業環境が悪い場合などには、上述した充填作業が煩雑なものとなる。

[0007] そこで、粒状体が積層されてなる気化部材を予めカートリッジ化しておくことで、現場での充填作業を不要にする構成が検討されている。

[0008] しかしながら、上述したように粒状体を2層以上に積層させて気化部材を形成する場合、カートリッジ化した気化部材の例えば輸送中の振動などにより、層と層との境界で、異種の粒状体が混ざり合ってしまう。

[0009] その結果、気化部材に所望の燃焼特性を発揮させることができなくなり、

例えば測定性能が予期していたものよりも悪くなるといった問題や、全有機炭素計の実測値と予測値との間に乖離が生じるといった問題などが生じる。

[0010] なお、上述した問題は、気化部材をカートリッジ化する場合に限らず、気化部材に振動が伝わるような環境であれば共通して起こり得る問題である。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許第5012580号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] そこで本発明は、上記問題点を解決すべくなされたものであり、異種の粒状体を2層以上に積層させてなる気化部材において、異種の粒状体が混ざり合うことを防止して、所望の燃焼特性を担保できるようにすることをその主たる課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0013] すなわち本発明に係る全有機炭素計は、液体試料に含まれる全有機炭素を測定する全有機炭素計であって、前記液体試料に含まれる全有機炭素を燃焼させて二酸化炭素を発生させる燃焼反応部と、前記燃焼反応部により発生した二酸化炭素を検出する二酸化炭素検出部とを備え、前記燃焼反応部は、燃焼炉本体と、前記燃焼炉本体に収容されるとともに、粒状体を積層してなる第1層、及び、この第1層とは異種の粒状体を積層してなる第2層を少なくとも有する気化部材と、前記第1層及び前記第2層の間に介在する仕切部材とを有することを特徴とするものである。

[0014] このように構成された全有機炭素計であれば、第1層と第2層とを仕切部材により仕切っているので、これらの層の境界で異種の粒状体が混ざり合うことを防ぐことができ、気化部材に所望の燃焼特性を発揮させることができる。

[0015] 上述した仕切部材としては、例えば金属製やセラミックス製の網目状のも

のなどが考えられる。

ところが、このような網目状のものをいようとすると、粒状体が小径である場合を想定して網目の細かいものが必要となり、そうすると、液体試料に由来する塩や煤が網目に付着して目詰まりを起こすといった問題が生じ得る。

そこで、前記仕切部材が、前記液体試料の測定時に前記第1層及び前記第2層の間から除去されることが好ましい。

これならば、測定時には仕切部材が取り除かれているので、上述した網目状のものをいいた場合の目詰まりなどの問題を解決することができる。

[0016] 前記仕切部材を前記第1層及び前記第2層の間から除去する除去機構をさらに備えることが好ましい。

これならば、仕切部材の除去を自動化することができる。

[0017] 前記除去機構が、前記液体試料の測定時に前記気化部材を加熱する加熱機構であることが好ましい。

これならば、測定時に用いる加熱機構を除去機構として兼用するので、仕切部材を除去するための専用の機構や除去するための特別なオペレーションが不要であり、既存の装置構成やプログラムを使うことができる。

[0018] 前記仕切部材が、可燃性フィルムであることが好ましい。

これならば、第1層及び第2層の間から仕切部材を実質的に残すことなく取り除くことができる。

[0019] 前記仕切部材が、前記第1層を構成する粒状体のうち少なくとも前記第2層側に位置する一部、又は、前記第2層を構成する粒状体のうち少なくとも前記第1層側に位置する一部を包み込むものであることが好ましい。

これならば、第1層及び第2層を簡単に仕切ることができる。

[0020] 気化効率の向上を図るためには、前記第1層又は前記第2層の一方が、他方の気化効率を向上させる触媒からなることが好ましい。

[0021] 本発明に係る作用効果がより顕著に発揮される実施態様としては、前記燃焼炉本体が、内側炉体と、前記内側炉体を取り囲む外側炉体とを有し、前記

内側炉体及び前記気化部材がユニット化されており、前記外側炉体に対して一括して着脱可能である態様を挙げることができる。

これならば、内側炉体及び気化部材をユニット化することによる、気化部材の交換等といった作業性の向上を図りつつも、輸送中の振動により粒状体が混ざり合うことを防ぐことができる。

[0022] ところで、燃焼反応部には発生した二酸化炭素を二酸化炭素検出部に導くためのキャリアガスが供給されており、従来、このキャリアガスは、燃焼反応部に液体試料を導入する試料導入管を通して供給している。

しかしながら、試料導入管に液体試料とキャリアガスとの双方を通すと、キャリアガスにより液体試料が乾燥して、その試料中の懸濁物や塩が試料導入管の内壁に付着してしまい、これにより試料導入管が閉塞されればメンテナンスが必要となるといった問題が生じる。

そこで、前記燃焼反応部の上方から該燃焼反応部に前記液体試料を導入する試料導入管と、前記試料導入管が内部を貫通するとともに、キャリアガスを前記燃焼反応部に供給するキャリアガス供給管とをさらに備えることが好ましい。

このような構成であれば、試料導入管の内部流路とキャリアガス供給管の内部流路とを独立させることができ、キャリアガスによる液体試料の乾燥を防ぐことが可能となる。

[0023] 従来のようにキャリアガスを試料導入管に通せば、液体試料を試料導入管に残存させることなく、燃焼反応部に導入させることができる。

一方、上述したように、試料導入管の内部流路とキャリアガス供給管の内部流路とを独立させる場合、特に試料導入管の下部開口に液体試料が付着することが懸念され、そうすると、燃焼反応部に所望量の液体試料が供給されずに、測定誤差を招来する。

そこで、前記試料導入管の下部開口が、前記キャリアガス供給管の下部開口よりもさらに下方に位置していることが好ましい。

これならば、試料導入管の下部開口に付着した液体試料にキャリアガスが

吹き付けられるので、燃焼反応部に所望量の液体試料を供給することができ、測定精度を担保することが可能となる。

[0024] また、本発明に係る燃焼反応部は、液体試料に含まれる全有機炭素を測定する全有機炭素計に用いられる燃焼反応部であって、燃焼炉本体と、前記燃焼炉本体に收容されるとともに、粒状体を積層してなる第1層、及び、この第1層とは異種の粒状体を積層してなる第2層を少なくとも有する気化部材と、前記第1層及び前記第2層の間に介在する仕切部材とを有することを特徴とするものである。

このような燃焼反応部によれば、上述した全有機炭素計と同様の作用効果を奏し得る。

[0025] さらに、本発明に係る全有機炭素測定方法は、液体試料に含まれる全有機炭素を測定する全有機炭素測定方法であって、前記液体試料に含まれる全有機炭素を燃焼させて二酸化炭素を発生させる燃焼反応ステップと、前記燃焼反応部により発生した二酸化炭素を検出する二酸化炭素検出ステップとを備え、燃焼炉本体と、前記燃焼炉本体に收容されるとともに、粒状体を積層してなる第1層、及び、この第1層とは異種の粒状体を積層してなる第2層を少なくとも有する気化部材とを用いる方法において、前記第1層及び前記第2層の間に予め仕切部材を介在させることを特徴とする方法である。

このような全有機炭素測定方法によれば、上述した全有機炭素計と同様の作用効果を奏し得る。

発明の効果

[0026] このように構成した本発明によれば、異種の粒状体を2層以上に積層させてなる気化部材において、異種の粒状体が混ざり合うことを防止して、所望の燃焼特性を担保することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明に係る一実施形態の全有機炭素計の構成を示す模式図。

[図2]同実施形態の流路構成を示す模式図。

[図3]同実施形態の燃焼反応ユニットの内部構造を示す模式図。

[図4]同実施形態のユニット化された内側炉体及び気化部材を示す模式図。

[図5]同実施形態の仕切部材を示す模式図。

[図6]その他の実施形態の仕切部材を示す模式図。

[図7]その他の実施形態の仕切部材を示す模式図。

[図8]その他の実施形態の仕切部材を示す模式図。

発明を実施するための形態

[0028] 以下に本発明に係る全有機炭素計の一実施形態について図面を参照して説明する。

[0029] 本実施形態に係る全有機炭素計100は、例えば上水や下水等の液体試料に含まれる有機物の総量を、有機物中に含まれる炭素量で示すものであり、具体的には図1に示すように、装置本体10と、サンプリングユニット20と、燃焼反応ユニット30と、除湿ユニット40と、制御ユニット50とを備えている。

[0030] [装置本体10]

装置本体10は、図1に示すように、上述した各ユニット20～50を収容する筐体11を備えており、この筐体11に各ユニット20～50が例えばネジ等の締結具により取り付けられている。なお、これらの各ユニット20～50は、筐体11に対して着脱可能であり、ユーザが各ユニット20～50の配置をある程度の自由度の範囲内でカスタマイズできるようにしてある。

[0031] [サンプリングユニット20]

サンプリングユニット20は、図2に示すように、液体試料が貯留される試料容器21と、この試料容器21に塩酸等の酸を送り込むためのバルブ22等を有する前処理部と、キャリアガスを供給するキャリアガス供給部23とを備え、液体試料を酸性にして通気処理を行うことにより、液体試料に含まれる無機炭素を遊離し、その液体試料をキャリアガスによって燃焼反応ユニット30に送り込むものである。また、有機炭素の積算処理をできるようにするべく、後述する燃焼反応ユニット30の上流側にネブライザーを設け

て有機炭素を連続測定しても良い。なお、液体試料に含まれる無機炭素を遊離することなく、その液体試料を燃焼反応ユニット30に送り込むことで、液体試料中の全有機炭素を測定することができ、さらにその測定値（量や濃度）から有機炭素を測定して得られる測定値を差し引くことで、無機炭素の測定値を得ることができる。

[0032] [燃焼反応ユニット30]

燃焼反応ユニット30は、図2に示すように、上述したサンプリングユニット20によりサンプリングされた液体試料の所定量を計量する試料計量部31と、計量された所定量の液体試料が注入される燃焼反応部32とを備えるものである。

[0033] 試料計量部31は、例えば容積が既知の部材を利用して所定量の液体試料を計量するものである。この実施形態では、図2に示すように、内部に一定容積の流路を有する計量用管31を用いて構成されている。なお、この計量用管31から漏れ出た（オーバーフローした）液体試料を貯留するべく、計量用管31の端部は、内部に貯留空間を有する貯留容器3xに接続されている。

[0034] このようにして計量された所定量の液体試料は、試料計量部31の下流側に接続された開閉弁たる三方弁V0を切り替えることにより、上述したキャリアガス供給部23により供給されたキャリアガスとともに燃焼反応部32に注入される。

[0035] 計量された所定量の液体試料は、図3に示すように、試料導入管311から燃焼反応部32に導入される。

[0036] この試料導入管311は、燃焼反応部32の上方から該燃焼反応部32に液体試料を導入するものであり、下部開口311aが後述する燃焼炉本体33の内部に配置されるとともに、液体試料を吐出する吐出口となる。

[0037] ところで、試料導入管311に液体試料とキャリアガスとの双方を通し続けると、キャリアガスにより液体試料が乾燥して、その液体試料中の懸濁物や塩が試料導入管311の内壁に付着してしまい、これにより試料導入管3

11が閉塞されればメンテナンスが必要となる。

かといって、キャリアガスを流さなければ、燃焼反応部32で発生した二酸化炭素の一部が二酸化炭素検出部Xに送り込まれずに残存する恐れがある。

[0038] そこで、本実施形態の燃焼反応ユニット30は、図3に示すように、上述した試料導入管311が内部を貫通するとともに、キャリアガスを燃焼反応部32に供給するキャリアガス供給管312をさらに備えている。

[0039] このキャリアガス供給管312は、上述した試料導入管311とともに二重管構造を構成するものである。かかる構成により、試料導入管311の内部空間と、キャリアガス供給管312の内部空間とは、液体試料及びキャリアガスが互いに混ざり合うことなく流れる独立した流路として形成される。

[0040] より詳細に説明すると、ここでの試料導入管311は、図3に示すように、キャリアガス供給管312の内部を貫通しており、試料導入管311の少なくとも一部（下流側端部）が、キャリアガス供給管312の内部に配置されている。なお、ここでのキャリアガス供給管312が、上流側要素312aと下流側要素312bとから構成されており、これらの上流側要素312a、下流側要素312b、及び試料導入管311が継ぎ手を介して接続されている。ただし、具体的な構成はこれに限らず、適宜変更して構わない。

[0041] かかる構成において、この試料導入管311の下部開口311aは、キャリアガス供給管312の下部開口311aよりもさらに下方に位置しており、言い換えれば、試料導入管311の下部開口311aは、キャリアガス供給管312の外部に配置されている。

[0042] なお、本実施形態のキャリアガス供給管312は、図2に示すように、上述したキャリアガス供給部23を構成する流路から三方弁V1を介して分岐させた分岐流路Lに接続されている。

[0043] 燃焼反応部32は、試料導入管311から所定量の液体試料が導入されて、この液体試料に含まれる全有機炭素を燃焼させて二酸化炭素を発生させるものである。

本実施形態では、この燃焼反応部 3 2 に特徴があるので、詳細は後述する。

[0044] [除湿ユニット 4 0]

除湿ユニット 4 0 は、図 2 に示すように、上述した燃焼反応ユニット 3 0 により発生した気体が導かれる除湿器 4 1 と、除湿器 4 1 を通過した後の気体から上述した前処理に用いた酸が気化した腐食性ガスを除去するアブソーバ 4 2 とを備えている。

[0045] 除湿ユニット 4 0 を通過した気体は、図 2 に示すように、フィルタを通過して二酸化炭素検出部 X に導かれる。なお、ここでの二酸化炭素検出部 X は、例えば N D I R（非分散赤外吸収法）により燃焼ガスに含まれる二酸化炭素を検出する検出器を備えるものであり、ここでは制御ユニット 5 0 の近傍に設けられている。ただし、検出器のタイプや配置はこれに限らず適宜変更して構わない。

[0046] [制御ユニット 5 0]

制御ユニット 5 0 は、物理的には、CPU、メモリ、ADコンバータ、入出力手段等を備えた専用乃至汎用のコンピュータであり、機能的には、前記メモリの所定領域に格納された分析プログラムに従って動作することにより、上述した検出ユニットにより検出された光強度信号に基づいて、液体試料に含まれる全有機炭素の量や濃度を演算する機能を少なくとも発揮するものである。また、制御ユニット 5 0 としては、全有機炭素の量や濃度、或いは、装置の状態をディスプレイ等に表示する表示部としての機能を備えていても良い。

[0047] [燃焼反応部 3 2]

続いて、本実施形態の全有機炭素計 1 0 0 の特徴部分である燃焼反応部 3 2 について詳述する。

[0048] この燃焼反応部 3 2 は、図 3 に示すように、燃焼炉本体 3 3 と、燃焼炉本体 3 3 の内部に收容された気化部材 3 4 と、気化部材 3 4 を保持する保持部材 3 5 と、気化部材 3 4 を加熱する加熱機構 3 6 とを備えている。

- [0049] 燃焼炉本体 33 は、一端開口を介して液体試料が導入されて、他端開口から二酸化炭素を導出する筒状のものであり、具体的には、液体試料が導入される内側炉体 331 と、内側炉体 331 を取り囲む外側炉体 332 とを有する二重管構造をなしている。
- [0050] 内側炉体 331 は、例えばセラミックス製のものであり、外側炉体 332 と気化部材 34 との間に介在して、外側炉体 332 の膨張による割れ等を防ぐものである。
- [0051] 外側炉体 332 は、例えばセラミックス製のものであり、内側炉体 331 の外側周面 331b に対して隙間を介して設けられており、ここでは外側炉体 332 の中心軸と内側炉体 331 の中心軸とが同軸状になるように配置されている。
- [0052] 気化部材 34 は、燃焼炉本体 33 に収容されるとともに、液体試料を気化させるものである。より具体的に説明すると、この気化部材 34 は、内側炉体 331 の内側に設けられており、多数個の粒状体 R1、R2 からなるものである。
- [0053] この気化部材 34 は、とある種類の粒状体 R1 を積層してなる第 1 層、及び、この第 1 層とは異種の粒状体 R2 を積層してなる第 2 層を少なくとも有する。
- なお、ここでいう異種とは、異なる物性を有することを意味しており、より具体的には物理的物性又は化学的物性の一方又は両方が異なることを意味する。
- [0054] 本実施形態の気化部材 34 は、第 1 層及び第 2 層からなる 2 層構造のものであり、第 1 層が上層に位置するとともに、第 2 層が第 1 層の下方に位置している。なお、気化部材 34 としては、3 層以上からなる多層構造をなすものであっても良い。
- [0055] 第 1 層を形成する粒状体 R1 と、第 2 層を形成する粒状体 R2 とは、上述した通り、互いに異なる物性を有するものであり、例えば物理的物性であるサイズ、材質、形状、硬度、真比重、かさ密度、熱膨張係数、或いは熱伝導

率、比表面積、又は、化学的物性である活性成分などの少なくとも何れかが互いに異なるものである。

[0056] この実施形態では、第1層又は第2層の一方を形成する粒状体R1、R2が、第1層又は第2層の他方の気化効率を向上させる粒状の触媒であり、例えば液体試料を燃焼させてなる燃焼ガスを酸化させる酸化触媒を挙げることができる。

[0057] また、第1層又は第2層の他方を形成する粒状体R1、R2は、後述する加熱機構36により高温に加熱されることで液体試料を燃焼させるものであり、例えばセラミックス製のものを挙げることができる。

[0058] このように、第1層又は第2層を形成する粒状体R1、R2として触媒を用いることにより、気化部材34の加熱温度を低くすることができ、液体試料の燃焼効率を向上させることが可能となる。

[0059] ただし、気化部材34としては必ずしも触媒からなる層を有している必要はなく、例えば、第1層を形成する粒状体R1と、第2層を形成する粒状体R2とが、互いに異なるサイズのセラミックス製のものであっても良い。

[0060] 保持部材35は、図3に示すように、内側炉体331の気化部材34よりも下方に設けられており、気化部材34を構成する粒状体を燃焼炉本体33の軸方向中央部に保持するものである。この保持部材35は、液体試料から発生する気体を通過させる通過流路35Lを有するセラミックス製のものであり、その具体例としては、複数の通過流路35Lを有するハニカム板等を挙げることができる。

[0061] 本実施形態では、図4に示すように、上述した内側炉体331と、気化部材34と、保持部材35とがユニット化されており、外側炉体332に対して一括して着脱可能に構成されている。なお、ここでは着脱を容易にできるようにするべく、内側炉体331の上部に1又は複数の穴hが設けられており、この穴hに別部材を引っ掛けられるようにしてある。

[0062] 加熱機構36は、外側炉体332の軸方向中央部を取り囲むヒータを有し、気化部材34を所定の加熱温度（例えば600℃以上）に加熱するもので

ある。

[0063] 然して、本実施形態の気化部材 3 4 は、図 3 及び図 4 に示すように、上述した第 1 層及び第 2 層の間に介在する仕切部材 3 7 をさらに有してなる。

[0064] この仕切部材 3 7 は、気化部材 3 4 が未使用である状態において、言い換えれば気化部材 3 4 が液体試料の測定に使用される前に、第 1 層及び第 2 層の間に介在する一方、液体試料の測定時には第 1 層及び第 2 層の間から除去されるものである。

なお、ここでいう「除去される」とは、残らず全てが取り除かれることのみならず、分析結果に影響を生じさせない程度であれば僅かに残存している場合も含む概念である。

[0065] この仕切部材 3 7 は、第 1 層を形成する粒状体 R 1 と、第 2 層を形成する粒状体 R 2 とを仕切るとともに、これらの粒状体が互いに混ざり合うことを防ぐものである。

[0066] より具体的に説明すると、本実施形態の仕切部材 3 7 は、図 5 に示すように、例えば可燃性を有するシート状又は袋状のものであり、第 1 層を構成する粒状体 R 1 のうち少なくとも第 2 層側に位置する一部、又は、第 2 層を構成する粒状体 R 2 のうち少なくとも第 1 層側に位置する一部を包み込むものである。

[0067] ここでの仕切部材 3 7 は、図 4 及び図 5 に示すように、第 1 層を構成する粒状体 R 1 のうちの第 2 層側（本実施形態では下側）に位置する一部のみを包み込んでおり、例えば可燃性を有するものであり、具体的には C（炭素）、O（酸素）、H（水素）などからなる薄膜状の可燃性フィルムである。

[0068] ここで、本実施形態の燃焼反応部 3 2 は、図 3 に示すように、仕切部材を第 1 層及び第 2 層の間から除去する除去機構 3 8 をさらに備えている。

[0069] この除去機構 3 8 は、仕切部材 3 7 を加熱することによって第 1 層及び第 2 層の間から除去するものであり、例えば仕切部材 3 7 を 6 0 0 °C 以上に加熱するものである。

[0070] 本実施形態では、上述した加熱機構 3 6 が、除去機構 3 8 として兼用され

ている。すなわち、本実施形態の加熱機構 36（除去機構 38）は、測定時に気化部材 34 を加熱するものであり、且つ、測定前に仕切部材 37 を加熱して除去するものでもある。

[0071] 以上に述べた全有機炭素計 100 によれば、仕切部材 37 が気化部材 34 を構成する第 1 層と第 2 層とを仕切っているため、これらの層の境界で異種の粒状体 R1、R2 が混ざり合うことを防ぐことができ、気化部材 34 に所望の燃焼特性を発揮させることができる。

[0072] また、気化部材 34 として、例えば金属製の網目状のものを用いると、粒状体 R1、R2 が小径である場合を想定して網目の細かいものが必要となり、そうすると、液体試料に由来する塩や煤が網目に付着して目詰まりを起こすといった問題が生じ得る。

これに対して、本実施形態の仕切部材 37 は、可燃性フィルムであり、液体試料の測定時に第 1 層及び第 2 層の間から除去されるため、上述した網目状のものを用いた場合の目詰まりなどの問題を解決することができる。

[0073] さらに、仕切部材 37 を第 1 層及び第 2 層の間から除去する除去機構 38 を備えているため、測定前における仕切部材 37 の除去を自動化することができる。

しかも、この除去機構 38 が、液体試料の測定時に気化部材 34 を加熱する加熱機構 36 であるため、仕切部材 37 を除去するための専用の機構や除去するための特別なオペレーションが不要であり、既存の装置構成やプログラムを使うことができる。

[0074] 加えて、仕切部材 37 が、第 1 層を構成する粒状体 R1 のうちの第 2 層側に位置する一部のみを包み込むため、例えば第 1 層を構成する粒状体 R1 の全てを包み込む場合に比べて、包み込む作業時間が短くて済む。

[0075] そのうえ、内側炉体 331 及び気化部材 34 がユニット化されているため、気化部材 34 の交換等といった作業性の向上を図りつつも、このユニット化されたものの輸送中の振動により異種の粒状体 R1、R2 が混ざり合うことを防ぐことができる。

- [0076] また、試料導入管 3 1 1 が、キャリアガス供給管 3 1 2 の内部を貫通するように設けられているので、試料導入管 3 1 1 の内部流路とキャリアガス供給管 3 1 2 の内部流路とを独立させることができ、キャリアガスによる液体試料の乾燥を防ぐことが可能となる。
- [0077] さらに、試料導入管 3 1 1 の下部開口 3 1 1 a が、キャリアガス供給管 3 1 2 の下部開口 3 1 1 a よりもさらに下方に位置しているため、試料導入管 3 1 1 の下部開口 3 1 1 a に付着した液体試料にキャリアガスが吹き付けられるので、燃焼反応部 3 2 に所望量の液体試料を供給することができ、測定精度を担保することが可能となる。
- [0078] なお、本発明は前記実施形態に限られるものではない。
- [0079] 例えば、前記実施形態では、仕切部材 3 7 が、第 1 層を構成する粒状体 R 1 のうちの第 2 層側に位置する一部のみを包み込むものであったが、図 6 に示すように、第 1 層を構成する粒状体 R 1 の全部を包み込むものであっても良い。
- [0080] また、仕切部材 3 7 は、図 7 に示すように、第 1 層を構成する粒状体 R 1 を包み込むことなく、第 2 層を構成する粒状体 R 2 のうちの少なくとも第 1 層側に位置する一部を包み込むものであっても良い。
- [0081] さらに、図 8 に示すように、第 1 層を構成する粒状体 R 1 と第 2 層を構成する粒状体 R 2 とのそれぞれが、別の仕切部材 3 7 により包み込まれていても良い。
- [0082] 加えて、仕切部材 3 7 としては、例えば紙や布などからなるものであっても良いし、必ずしも可燃性を有するものである必要はなく、例えば金網状のものであっても良い。
- [0083] さらに加えて、仕切部材 3 7 は、第 1 層及び第 2 層の間に介在してこれらの層を隔てるものであれば良く、必ずしも粒状体 R 1、R 2 を包み込むものである必要はない。
- [0084] 除去機構 3 8 としては、仕切部材 3 7 を加熱するものに限らず、例えば仕切部材 3 7 に液体を供給して溶かすものや、仕切部材 3 7 を第 1 層及び第 2

層の間か引き抜くものなどであっても良い。

[0085] また、前記実施形態では、試料導入管 3 1 1 が貫通するキャリアガス供給管 3 1 2 を設けていたが、このキャリアガス供給管 3 1 2 は必ずしも設ける必要はなく、試料導入管 3 1 1 にキャリアガスを流すように構成されていても良い。

[0086] その他、本発明は前記実施形態に限られず、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能であるのは言うまでもない。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明により、異種の粒状体を 2 層以上に積層させてなる気化部材において、異種の粒状体が混ざり合うことを防止して、所望の燃焼特性を担保することができる。

符号の説明

- [0088] 1 0 0 . . . 全有機炭素計
X . . . 二酸化炭素検出部
1 0 . . . 装置本体
2 0 . . . サンプリングユニット
3 0 . . . 燃焼反応ユニット
4 0 . . . 除湿ユニット
5 0 . . . 制御ユニット
3 1 . . . 試料計量部
3 1 1 . . . 試料導入管
3 1 2 . . . キャリアガス供給管
3 2 . . . 燃焼反応部
3 3 . . . 燃焼炉本体
3 3 1 . . . 内側炉体
3 3 2 . . . 外側炉体
3 4 . . . 気化部材
R 1 . . . 第 1 層を構成する粒状体

- R 2 . . . 第 2 層を構成する粒状体
- 3 5 . . . 保持部材
- 3 6 . . . 加熱機構
- 3 7 . . . 仕切部材
- 3 8 . . . 除去機構

請求の範囲

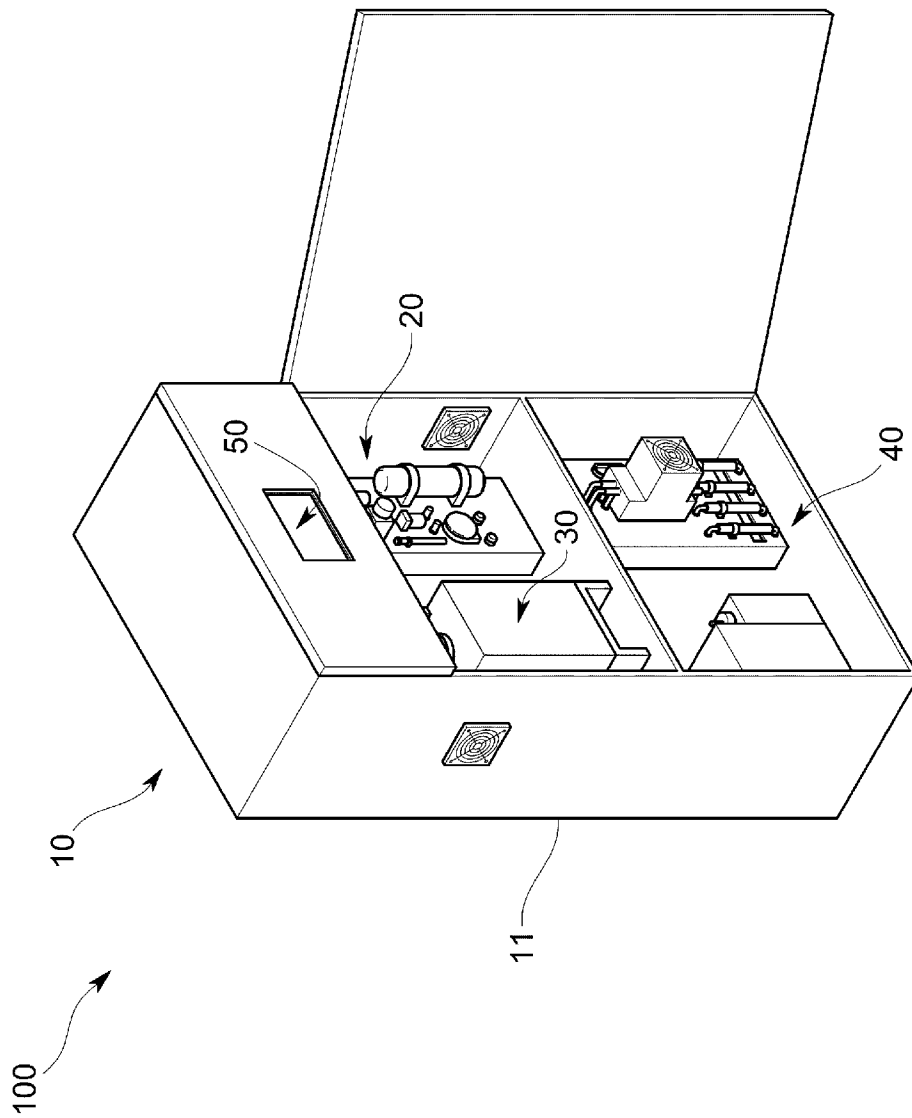
- [請求項1] 液体試料に含まれる全有機炭素を測定する全有機炭素計であって、
前記液体試料に含まれる全有機炭素を燃焼させて二酸化炭素を発生させる燃焼反応部と、
前記燃焼反応部により発生した二酸化炭素を検出する二酸化炭素検出部とを備え、
前記燃焼反応部は、
燃焼炉本体と、
前記燃焼炉本体に収容されるとともに、粒状体を積層してなる第1層、及び、この第1層とは異種の粒状体を積層してなる第2層を少なくとも有する気化部材と、
前記第1層及び前記第2層の間に介在する仕切部材とを有する、全有機炭素計。
- [請求項2] 前記仕切部材が、前記液体試料の測定時に前記第1層及び前記第2層の間から除去される、請求項1記載の全有機炭素計。
- [請求項3] 前記仕切部材を前記第1層及び前記第2層の間から除去する除去機構をさらに備える、請求項1又は2記載の全有機炭素計。
- [請求項4] 前記除去機構が、前記液体試料の測定時に前記気化部材を加熱する加熱機構である、請求項3記載の全有機炭素計。
- [請求項5] 前記仕切部材が、可燃性フィルムである、請求項1乃至4のうち何れか一項に記載の全有機炭素計。
- [請求項6] 前記仕切部材が、前記第1層を構成する粒状体のうち少なくとも前記第2層側に位置する一部、又は、前記第2層を構成する粒状体のうち少なくとも前記第1層側に位置する一部を包み込むものである、請求項1乃至5のうち何れか一項に記載の全有機炭素計。
- [請求項7] 前記第1層又は前記第2層の一方が、他方の気化効率を向上させる触媒からなる、請求項1乃至6のうち何れか一項に記載の全有機炭素計。

- [請求項8] 前記燃焼炉本体が、
内側炉体と、前記内側炉体を取り囲む外側炉体とを有し、
前記内側炉体及び前記気化部材がユニット化されており、前記外側炉体に対して一括して着脱可能である、請求項1乃至7のうち何れか一項に記載の全有機炭素計。
- [請求項9] 前記燃焼反応部の上方から該燃焼反応部に前記液体試料を導入する試料導入管と、
前記試料導入管が内部を貫通するとともに、キャリアガスを前記燃焼反応部に供給するキャリアガス供給管とをさらに備える、請求項1乃至8のうち何れか一項に記載の全有機炭素計。
- [請求項10] 前記試料導入管の下部開口が、前記キャリアガス供給管の下部開口よりもさらに下方に位置している、請求項9に記載の全有機炭素計。
- [請求項11] 液体試料に含まれる全有機炭素を測定する全有機炭素計に用いられる燃焼反応部であって、
燃焼炉本体と、
前記燃焼炉本体に収容されるとともに、粒状体を積層してなる第1層、及び、この第1層とは異種の粒状体を積層してなる第2層を少なくとも有する気化部材と、
前記第1層及び前記第2層の間に介在する仕切部材とを有する、燃焼反応部。
- [請求項12] 液体試料に含まれる全有機炭素を測定する全有機炭素測定方法であって、
前記液体試料に含まれる全有機炭素を燃焼させて二酸化炭素を発生させる燃焼反応ステップと、
前記燃焼反応ステップにより発生した二酸化炭素を検出する二酸化炭素検出ステップとを備え、
燃焼炉本体と、
前記燃焼炉本体に収容されるとともに、粒状体を積層してなる第1

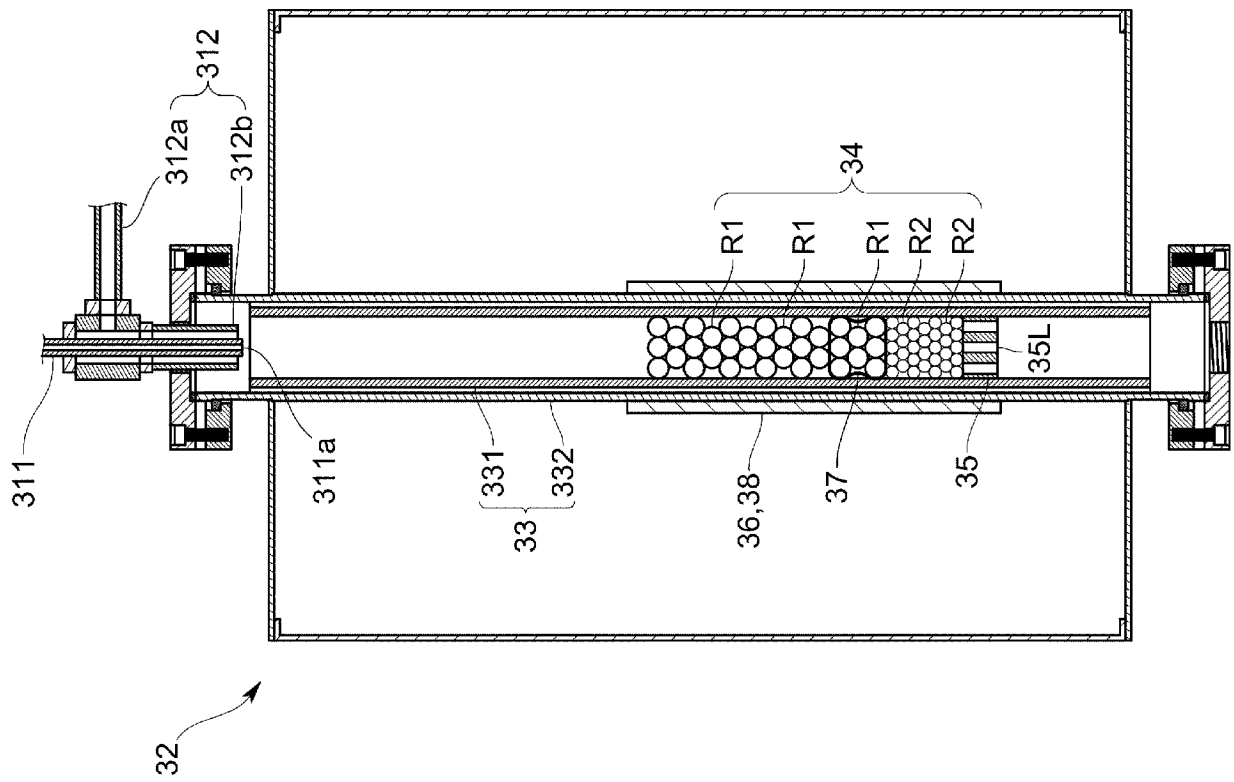
層、及び、この第1層とは異種の粒状体を積層してなる第2層を少なくとも有する気化部材とを用いる方法において、

前記第1層及び前記第2層の間に予め仕切部材を介在させる、全有機炭素測定方法。

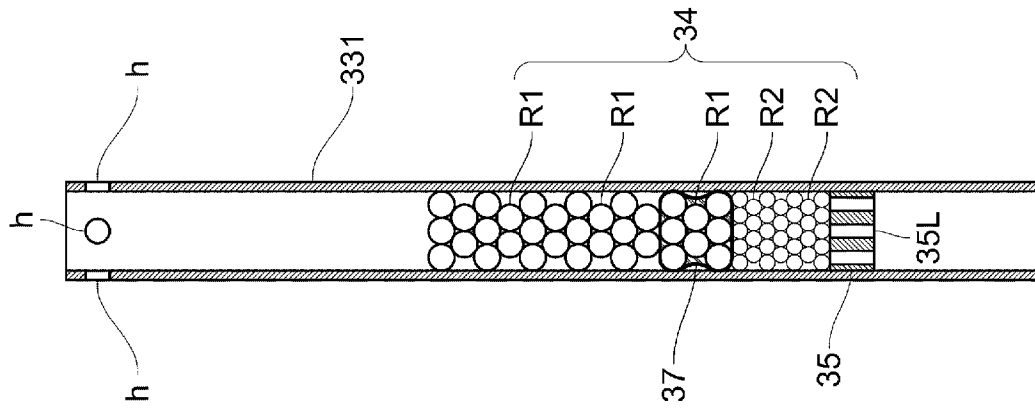
[図1]



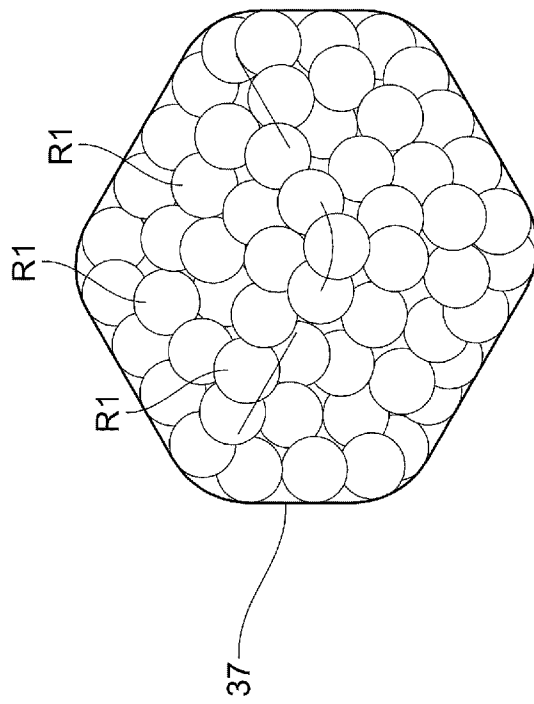
[図3]



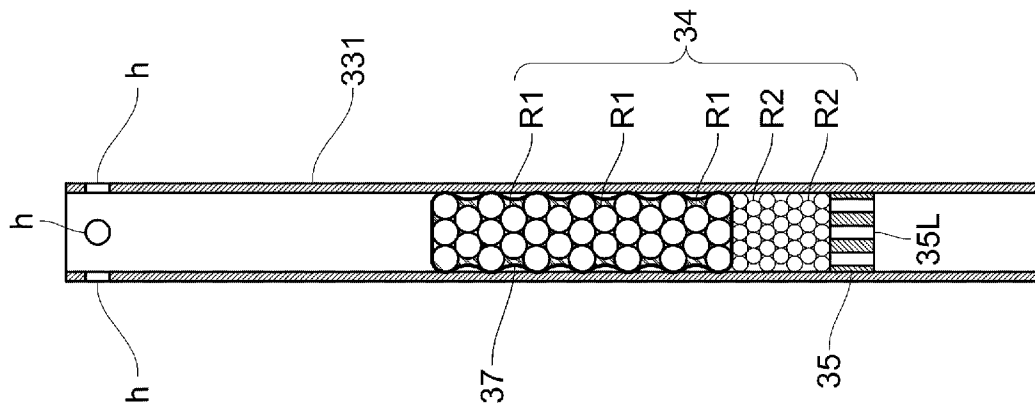
[図4]



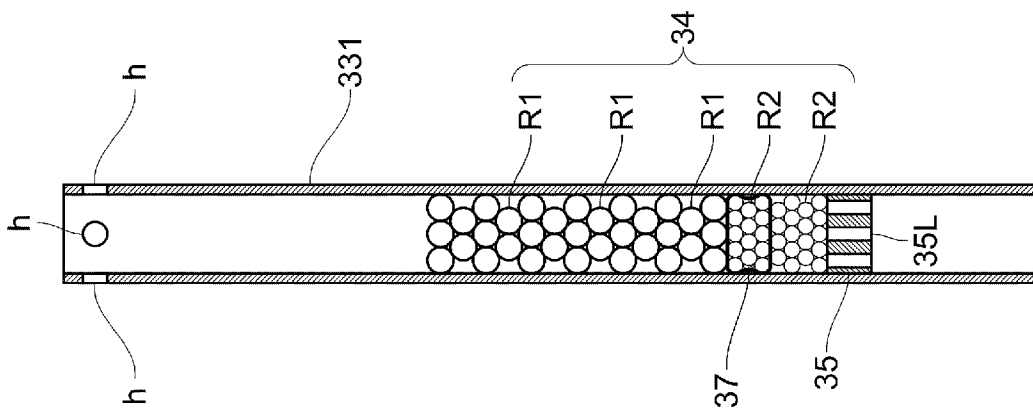
[図5]



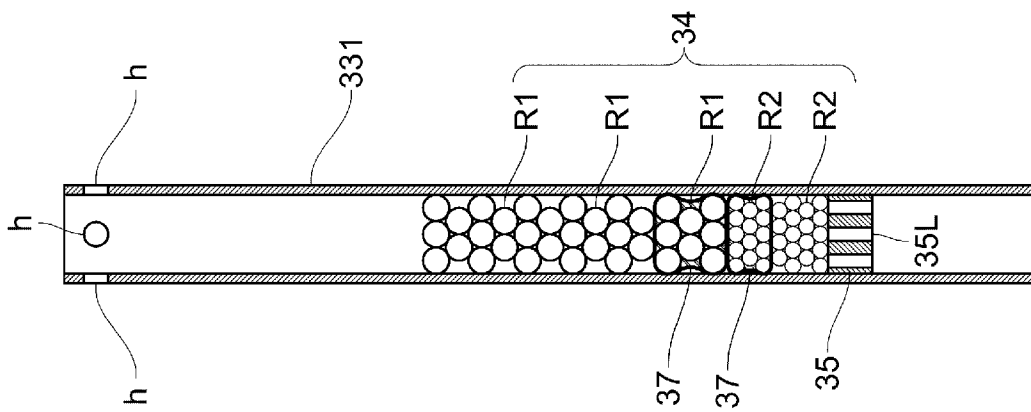
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G01N 31/00</i> (2006.01)i; <i>G01N 31/12</i> (2006.01)i FI: G01N31/00 D; G01N31/12 A		
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) G01N31/00; G01N31/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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	JP 58-131563 A (SHIMAZU SEISAKUSHO KK) 05 August 1983 (1983-08-05) fig. 3, page 5, lower left column, lines 5-12	1, 6-7, 11-12
Y		8-10
A		2-5
X	JP 2005-24489 A (TORAY ENG. CO., LTD.) 27 January 2005 (2005-01-27) paragraph [0018]	1, 6-7, 11-12
Y		8-10
A		2-5
Y	JP 2007-212452 A (LECO CORP.) 23 August 2007 (2007-08-23) abstract, paragraphs [0015], [0017], fig. 1-3, 6	8-10
Y	JP 54-5666 Y2 (TOA ELECTRONICS, LTD.) 13 March 1979 (1979-03-13) fig. 2	9-10
A	JP 5012580 B2 (DKK TOA CORP.) 29 August 2012 (2012-08-29) entire text, all drawings	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 18 May 2023		Date of mailing of the international search report 06 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011551

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-104256 A (SHIMAZU SEISAKUSHO KK) 22 May 1986 (1986-05-22) entire text, all drawings	1-12
A	JP 10-221327 A (TORAY ENG. CO., LTD.) 21 August 1998 (1998-08-21) entire text, all drawings	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/011551

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 58-131563 A	05 August 1983	(Family: none)	
JP 2005-24489 A	27 January 2005	(Family: none)	
JP 2007-212452 A	23 August 2007	US 2007/0172391 A1 abstract, fig. 1-3, 6, paragraphs [0020], [0022]	
JP 54-5666 Y2	13 March 1979	(Family: none)	
JP 5012580 B2	29 August 2012	CN 101526512 A entire text, all drawings	
JP 61-104256 A	22 May 1986	(Family: none)	
JP 10-221327 A	21 August 1998	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 31/00(2006.01)i; G01N 31/12(2006.01)i FI: G01N31/00 D; G01N31/12 A		
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（IPC）） G01N31/00; G01N31/12 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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	JP 58-131563 A（株式会社島津製作所）05.08.1983（1983 - 08 - 05） 第3図、第5頁左下欄第5-12行	1,6-7,11-12
Y		8-10
A		2-5
X	JP 2005-24489 A（東レエンジニアリング株式会社）27.01.2005（2005 - 01 - 27） 段落0018	1,6-7,11-12
Y		8-10
A		2-5
Y	JP 2007-212452 A（レコ コーポレーション）23.08.2007（2007 - 08 - 23） 要約、段落0015,0017,図1-3,6	8-10
Y	JP 54-5666 Y2（東亜電波工業株式会社）13.03.1979（1979 - 03 - 13） 第2図	9-10
A	JP 5012580 B2（東亜ディーケーケー株式会社）29.08.2012（2012 - 08 - 29） 全文、全図	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 18.05.2023	国際調査報告の発送日 06.06.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 高田 亜希 2J 5705 電話番号 03-3581-1101 内線 3252	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 61-104256 A (株式会社島津製作所) 22.05.1986 (1986 - 05 - 22) 全文、全図	1-12
A	JP 10-221327 A (東レエンジニアリング株式会社) 21.08.1998 (1998 - 08 - 21) 全文、全図	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/011551

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 58-131563 A	05.08.1983	(ファミリーなし)	
JP 2005-24489 A	27.01.2005	(ファミリーなし)	
JP 2007-212452 A	23.08.2007	US 2007/0172391 A1 Abstract, Fig.1-3, Fig.6, [0020][0022]	
JP 54-5666 Y2	13.03.1979	(ファミリーなし)	
JP 5012580 B2	29.08.2012	CN 101526512 A 全文、全図	
JP 61-104256 A	22.05.1986	(ファミリーなし)	
JP 10-221327 A	21.08.1998	(ファミリーなし)	