

(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/120963 A1

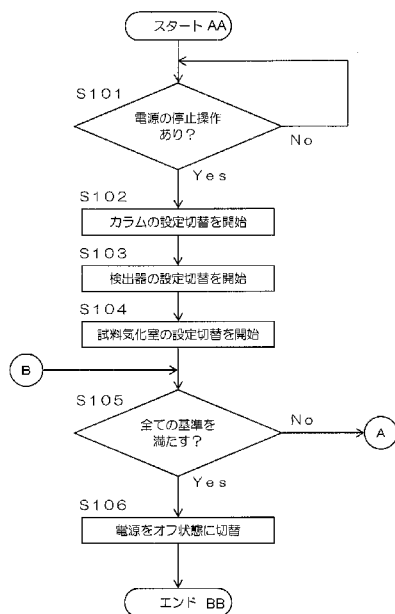
- (51) 国際特許分類:
G01N 30/02 (2006.01) *G01N 30/54* (2006.01)
G01N 30/32 (2006.01) *G01N 30/86* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051990
- (22) 国際出願日: 2015 年 1 月 26 日(26.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 牧紀 (SAITO, Maki); 〒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, 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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: GAS CHROMATOGRAPH

(54) 発明の名称: ガスクロマトグラフ



(57) Abstract: Provided is a gas chromatograph that is able to effectively reduce the amount consumed of a carrier gas, and is able to prevent damage to a column or a detector due to setting mistakes by reducing the time and effort required for a worker to manually set parameters. When there is a stop operation for the power supply of the gas chromatograph (YES in step S101), the flow rate of the carrier gas to be supplied to a sample vaporization chamber is reduced and the column and detector temperatures are sufficiently lowered (step S102-S104), and thereafter the power supply of the gas chromatograph is switched from an ON state to an OFF state (step S106).

(57) 要約: キャリアガスの消費量を効果的に削減することができるとともに、作業者がパラメータを手動で設定することによる手間を軽減し、設定ミスによるカラムや検出器の損傷を防止することができるガスクロマトグラフを提供する。ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった場合に（ステップS101でYes）、試料気化室に供給するキャリアガスの流量を減少させるとともに、カラム及び検出器の温度を十分に低下させた上で（ステップS102～S104）、ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替える（ステップS106）。

S101 Has there been power supply stop operation?
S102 Begin column setting switch
S103 Begin detector setting switch
S104 Begin sample vaporization chamber setting switch
S105 Are all criteria satisfied?
S106 Switch power supply to OFF state
AA Start
BB End

WO 2016/120963 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ガスクロマトグラフ

技術分野

[0001] 本発明は、試料気化室において気化された試料をキャリアガスとともにカラム内に導入し、前記カラム内を通過する過程で分離された試料成分を検出器で検出するガスクロマトグラフに関するものである。

背景技術

[0002] ガスクロマトグラフを用いて分析を行う際には、キャリアガスが試料気化室に供給され、試料気化室において気化された試料がキャリアガスとともにカラム内に導入される。カラムは高温に加熱されており、当該カラム内を通過する過程で分離された試料成分が検出器において検出される。カラムの損傷を防止するために、分析終了後もカラム内にはキャリアガスが供給されるが、カラムの交換を行う際などには、カラムの温度を十分に低下させた上でキャリアガスの供給が停止される（下記特許文献1参照）。

[0003] ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替える際には、その後に長時間分析が行われないことになる。したがって、そのままキャリアガスを供給し続けると、キャリアガスを無駄に消費することになってしまう。そこで、従来は、カラムの温度を低下させるとともに、キャリアガスの流量を減少させるように、作業者がパラメータを手動で設定する作業を行っていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3204106号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、作業者がパラメータを手動で設定するような構成では、作業者の設定ミスが生じるおそれがある。このような設定ミスが生じた場合に

は、カラムを損傷する可能性があるのみならず、検出器などの他の部材が損傷する可能性もある。特に、熱伝導度検出器（TCD）などの特定の検出器においては、内部に設けられたフィラメントが長時間高温に晒されることにより、フィラメントの寿命が縮まったり、場合によってはフィラメントが断線してしまったりする場合もある。

[0006] このように、ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替える際には、カラムだけでなく検出器の損傷にも注意しなければならないが、作業者が注意深くパラメータを設定する必要があった。また、キャリアガスの流量も作業者が設定する必要があるが、作業が煩雑であるため設定ミスが生じやすく、キャリアガスの流量を良好に削減することができないおそれがあった。

[0007] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、キャリアガスの消費量を効果的に削減することができるとともに、作業者がパラメータを手動で設定することによる手間を軽減し、設定ミスによるカラムや検出器の損傷を防止することができるガスクロマトグラフ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

[0008] 本発明に係るガスクロマトグラフは、試料気化室において気化された試料をキャリアガスとともにカラム内に導入し、前記カラム内を通過する過程で分離された試料成分を検出器で検出するガスクロマトグラフであって、第1温度センサと、第2温度センサと、流量制御部と、操作受付部と、電源制御部とを備える。前記第1温度センサは、前記カラムの温度を検出する。前記第2温度センサは、前記検出器の温度を検出する。前記流量制御部は、前記試料気化室に供給するキャリアガスの流量を制御する。前記操作受付部は、前記ガスクロマトグラフに対する指示操作を受け付ける。前記電源制御部は、前記ガスクロマトグラフの電源を切り替える。前記流量制御部は、前記操作受付部により前記ガスクロマトグラフの電源の停止操作を受け付けられた場合に、前記試料気化室に供給するキャリアガスの流量を減少させる。前記電源制御部は、前記試料気化室に供給されるキャリアガスの流量が基準流量

以下となった状態で、前記第1温度センサにより検出される前記カラムの温度が第1基準温度以下となり、かつ、前記第2温度センサにより検出される前記検出器の温度が第2基準温度以下となった場合に、前記ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替える。

[0009] このような構成によれば、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった場合に、試料気化室に供給するキャリアガスの流量を減少させるとともに、カラム及び検出器の温度を十分に低下させた上で、ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替えることができる。このように、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった時点でキャリアガスの流量を減少させることにより、キャリアガスの消費量を効果的に削減することができる。

[0010] キャリアガスの流量を減少させた場合であっても、カラム及び検出器にはキャリアガスが少量でも常に流入しているため、カラム及び検出器をキャリアガスで常に満たすことができ、カラム及び検出器が高温状態にて損傷するのを防止することができる。また、カラム及び検出器の温度が十分に低下した後に、ガスクロマトグラフの電源がオン状態からオフ状態に切り替わるため、オフ状態に切り替わった後もカラム及び検出器が損傷するのを防止することができる。このような制御を自動で行うことにより、作業者がパラメータを手動で設定することによる手間を軽減し、設定ミスによるカラムや検出器の損傷を防止することができる。

[0011] 前記ガスクロマトグラフは、前記試料気化室の温度を検出する第3温度センサをさらに備えていてもよい。この場合、前記電源制御部は、前記試料気化室に供給されるキャリアガスの流量が基準流量以下となった状態で、前記第1温度センサにより検出される前記カラムの温度が第1基準温度以下となり、前記第2温度センサにより検出される前記検出器の温度が第2基準温度以下となり、かつ、前記第3温度センサにより検出される前記試料気化室の温度が第3基準温度以下となった場合に、前記ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替えてもよい。

[0012] このような構成によれば、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった

場合に、カラム及び検出器の温度だけでなく、試料気化室の温度も十分に低下させた上で、ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替えることができる。これにより、ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態により安全に切り替えることができる。

[0013] 前記流量制御部は、前記操作受付部により前記ガスクロマトグラフの電源の停止操作が受け付けられた場合に、前記試料気化室に供給するキャリアガスの目標流量を前記基準流量以下の一定の流量に設定してもよい。

[0014] このような構成によれば、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった場合に、キャリアガスの流量が基準流量以下まで急激に減少するため、キャリアガスの消費量を効果的に削減することができる。

[0015] 前記流量制御部は、前記操作受付部により前記ガスクロマトグラフの電源の停止操作が受け付けられた場合に、前記第1温度センサにより検出される前記カラムの温度に基づいて、前記試料気化室に供給するキャリアガスの目標流量を前記基準流量以下の流量まで段階的に減少させてもよい。

[0016] このような構成によれば、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった場合に、キャリアガスの流量が基準流量以下まで段階的に減少するため、カラム及び検出器の温度を低下させながらキャリアガスの流量を徐々に減少させることができる。このとき、カラムの温度に基づいてキャリアガスの流量を徐々に減少させるため、カラムが損傷するのを防止しつつ、キャリアガスの消費量を効果的に削減することができる。

[0017] 前記ガスクロマトグラフは、前記ガスクロマトグラフの電源がオン状態のときに、前記操作受付部により前記ガスクロマトグラフに対する指示操作が受け付けられないまま一定時間が経過した場合に、前記カラムの目標温度を自動的に低下させる温度制御部をさらに備えていてもよい。自動的に設定される前記目標温度は、分析時の前記カラムの温度よりも低い温度であり、その温度で長時間維持されてもブリードなどの前記カラムの損傷が生じない程度の温度（例えば室温）である。

[0018] このような構成によれば、作業者が長時間にわたってガスクロマトグラフ

に対する指示操作を行わない場合には、カラムの温度が自動的に低下するため、カラムが損傷するのを効果的に防止することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一実施形態に係るガスクロマトグラフの構成例を示した概略図である。

[図2]図1のガスクロマトグラフにおける電氣的構成の一例を示したブロック図である。

[図3]ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった場合の制御部による処理の流れを示したフローチャートである。

[図4]カラム設定切替の態様を示したフローチャートである。

[図5]検出器設定切替の態様を示したフローチャートである。

[図6]試料気化室設定切替の態様を示したフローチャートである。

[図7]カラムの温度とキャリアガスの流量の変化の一例を示した図である。

[図8]試料気化室設定切替の変形例を示したフローチャートである。

[図9]図8の変形例におけるカラムの温度とキャリアガスの流量の変化の一例を示した図である。

[図10]ガスクロマトグラフに対する指示操作がない場合の制御部による処理の流れを示したフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0020] 図1は、本発明の一実施形態に係るガスクロマトグラフの構成例を示した概略図である。このガスクロマトグラフは、試料をキャリアガスとともにカラム1内に供給することにより分析を行うためのものであり、上記カラム1以外に、カラムオープン2、試料導入部3及び検出器4などを備えている。

[0021] カラム1は、例えばキャピラリカラムからなり、分析中はカラムオープン2内で加熱される。試料は、試料導入部3内に形成された試料気化室5において気化され、気化された試料がキャリアガスとともにカラム1内に供給される。カラム1内に供給された試料はカラム1を通過する過程で分離され、分離された試料成分が検出器4により検出される。検出器4は、例えば水素

炎イオン化検出器（F I D）などの各種検出器により構成することができる。

[0022] カラムオープン 2 内には、ヒータ 2 1 及びファン 2 2 などが設けられている。分析中は、ヒータ 2 1 によりカラム 1 が加熱される。分析終了後は、必要に応じてヒータ 2 1 への通電が停止され、モータ M の駆動でファン 2 2 を回転させることによりカラム 1 を冷却することができる。このように、カラム 1 はファン 2 2 を用いて冷却されるため、自然冷却される検出器 4 及び試料気化室 5 と比較して急速に冷却することができるようになっている。

[0023] 試料気化室 5 には、ガス供給流路 6、パージ流路 7 及びスプリット流路 8 などが連通している。ガス供給流路 6 は、試料気化室 5 にキャリアガスを供給するための流路である。パージ流路 7 は、セプタムなどから生じる所望しない成分を外部に排出するための流路である。スプリット流路 8 は、スプリット導入法により試料気化室 5 からカラム 1 内にキャリアガスを導入する際に、余分な試料成分をキャリアガスとともに外部に排出するための流路である。

[0024] 図 2 は、図 1 のガスクロマトグラフにおける電氣的構成の一例を示したブロック図である。このガスクロマトグラフの動作は、例えば C P U（Central Processing Unit）を含む制御部 1 0 によって制御される。制御部 1 0 には、上述のヒータ 2 1 及びファン 2 2 の他、ガス供給部 3 0、電源装置 4 0、操作部 5 0、流量センサ 6 0、第 1 温度センサ 7 1、第 2 温度センサ 7 2 及び第 3 温度センサ 7 3 などが電氣的に接続されている。

[0025] ガス供給部 3 0 は、例えばガスポンプ及び A F C（電子式フローコントローラ）を含む構成であり、ガス供給流路 6 を介して試料気化室 5 にキャリアガスを供給する。電源装置 4 0 は、ガスクロマトグラフの各部に電力を供給する装置である。操作部 5 0 は、例えばキーボード又はマウスを含む構成であり、作業者は、操作部 5 0 を操作することによりガスクロマトグラフに対する各種指示操作を行うことができる。

[0026] 流量センサ 6 0 は、試料気化室 5 に供給されるキャリアガスの合計の流量

を検出する。ここで、キャリアガスの合計の流量とは、カラム 1 に流れるキャリアガスの流量と、パージ流路 7 に流れるキャリアガスの流量（パージ流量）と、スプリット流路 8 に流れるキャリアガスの流量（スプリット流量）との和を意味している。第 1 温度センサ 7 1 は、例えばカラムオーブン 2 内に設けられており、カラム 1 の温度（カラムオーブン 2 の温度）を検出する。第 2 温度センサ 7 2 は、例えば検出器 4 に取り付けられており、検出器 4 の温度を検出する。第 3 温度センサ 7 3 は、例えば試料導入部 3 に取り付けられており、試料気化室 5 の温度を検出する。

[0027] 制御部 1 0 は、CPU がプログラムを実行することにより、流量制御部 1 1、電源制御部 1 2、操作受付部 1 3 及び温度制御部 1 4 などとして機能する。流量制御部 1 1 は、試料気化室 5 に供給するキャリアガスの流量を制御する。具体的には、流量制御部 1 1 が、流量センサ 6 0 からの検出信号に基づいてガス供給部 3 0 の動作を制御することにより、キャリアガスの流量を目標流量に近付ける処理を行う。

[0028] 電源制御部 1 2 は、ガスクロマトグラフの電源を切り替える処理を行う。具体的には、電源制御部 1 2 が電源装置 4 0 の動作を制御することにより、電源装置 4 0 からガスクロマトグラフの各部に電力が供給されるオン状態と、各部への電力供給が停止されたオフ状態とのいずれかに切り替えられる。

[0029] 操作受付部 1 3 は、操作部 5 0 を用いてガスクロマトグラフに対する指示操作が行われた場合に、その指示操作を受け付ける処理を行う。操作部 5 0 を用いてガスクロマトグラフの電源の停止操作が行われ、その停止操作が操作受付部 1 3 により受け付けられた場合には、流量制御部 1 1 により試料気化室 5 に供給するキャリアガスの流量を減少させる処理が行われる。

[0030] この場合、電源制御部 1 2 は、第 1 温度センサ 7 1、第 2 温度センサ 7 2 及び第 3 温度センサ 7 3 からの検出信号に基づいて、ガスクロマトグラフの電源を切り替える処理を行う。具体的には、試料気化室 5 に供給されるキャリアガスの流量が基準流量以下となった状態で、カラム 1 の温度が第 1 基準温度以下となり、検出器 4 の温度が第 2 基準温度以下となり、かつ、試料気

化室 5 の温度が第 3 基準温度以下となった場合に、ガスクロマトグラフの電源がオン状態からオフ状態に切り替えられる。

[0031] 温度制御部 14 は、カラム 1、検出器 4 及び試料気化室 5 の各温度を制御する。図 1 では、カラム 1 を加熱するためのヒータ 21 のみが示されているが、分析中は検出器 4 及び試料気化室 5 も図示しないヒータによって加熱される。温度制御部 14 は、これらのヒータの他、ファン 22 などの動作を制御することにより、カラム 1、検出器 4 及び試料気化室 5 の各温度を手動あるいは自動で設定された目標温度に近付ける処理を行う。

[0032] 図 3 は、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった場合の制御部 10 による処理の流れを示したフローチャートである。作業者が操作部 50 を操作することにより、操作受付部 13 がガスクロマトグラフの電源の停止指示を受け付けた場合には（ステップ S101 で Yes）、カラム 1 に関する設定を切り替えるための処理（カラム設定切替）、検出器 4 に関する設定を切り替えるための処理（検出器設定切替）、及び、試料気化室 5 に関する設定を切り替えるための処理（試料気化室設定切替）がそれぞれ開始される（ステップ S102～S104）。

[0033] その後、カラム 1、検出器 4 及び試料気化室 5 において特定の基準が全て満たされたか否かが判定される（ステップ S105）。この判定は、ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替えるか否かを決定するための判定であり、判定の基準としてカラム 1、検出器 4 及び試料気化室 5 の各温度（第 1～第 3 基準温度）や、キャリアガスの流量（基準流量）などが用いられる。

[0034] カラム 1、検出器 4 及び試料気化室 5 において特定の基準が全て満たされた場合には（ステップ S105 で Yes）、電源制御部 12 が電源装置 40 の動作を制御することにより、ガスクロマトグラフの電源が自動的にオン状態からオフ状態に切り替えられる（ステップ S106）。一方、上記基準の少なくとも 1 つが満たされない間は（ステップ S105 で No）、後述する図 4～図 6 における該当する処理が繰り返し実行されることとなる。なお、

ガスクロマトグラフの電源のオフ状態には、ガスクロマトグラフに電力が全く供給されない状態だけでなく、非常に少ない電力がガスクロマトグラフに供給される状態も含まれる。

[0035] 図4は、カラム設定切替の態様を示したフローチャートである。ガスクロマトグラフの電源の停止指示が行われた場合には、温度制御部14によりカラム1の目標温度 T_{CT} が設定される（ステップS201）。カラム1の目標温度 T_{CT} は、ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替えるか否かの判定の基準の1つとなるカラム1の温度（第1基準温度）と同一、又は、第1基準温度よりも低い温度である。

[0036] その後、カラム1の温度 T_{CC} が目標温度 T_{CT} 以下となるまで（ステップS203でYesとなるまで）、第1温度センサ71からの検出信号に基づいてカラム1の温度 T_{CC} が継続的に確認される（ステップS202）。そして、カラム1の温度 T_{CC} が目標温度 T_{CT} 以下、すなわち第1基準温度以下となった場合には（ステップS203でYes）、図3のステップS105の判定が行われる。このステップS105の判定において、全ての基準が満たされていない場合には（ステップS105でNo）、ステップS202～S203の処理が再度繰り返される。

[0037] 図5は、検出器設定切替の態様を示したフローチャートである。ガスクロマトグラフの電源の停止指示が行われた場合には、温度制御部14により検出器4の目標温度 T_{DT} が設定される（ステップS301）。検出器4の目標温度 T_{DT} は、ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替えるか否かの判定の基準の1つとなる検出器4の温度（第2基準温度）と同一、又は、第2基準温度よりも低い温度である。

[0038] その後、検出器4の温度 T_{DC} が目標温度 T_{DT} 以下となるまで（ステップS303でYesとなるまで）、第2温度センサ72からの検出信号に基づいて検出器4の温度 T_{DC} が継続的に確認される（ステップS302）。そして、検出器4の温度 T_{DC} が目標温度 T_{DT} 以下、すなわち第2基準温度以下となった場合には（ステップS303でYes）、図3のステップS105の判

定が行われる。このステップS 1 0 5の判定において、全ての基準が満たされていない場合には（ステップS 1 0 5でN o）、ステップS 3 0 2～S 3 0 3の処理が再度繰り返される。

[0039] 図6は、試料気化室設定切替の態様を示したフローチャートである。ガスクロマトグラフの電源の停止指示が行われた場合には、流量制御部11によりキャリアガスの目標流量 F_{IT} が設定され（ステップS 4 0 1）、キャリアガスの流量が目標流量 F_{IT} に近付くように制御される。キャリアガスの目標流量 F_{IT} は、分析時のキャリアガスの流量よりも少ない流量であり、カラム1及び検出器4が高温の状態で損傷しない程度の流量に設定される。

[0040] その後、キャリアガスの流量 F_{IC} が目標流量 F_{IT} 以下となるまで（ステップS 4 0 3でY e sとなるまで）、流量センサ60からの検出信号に基づいてキャリアガスの流量 F_{IC} が継続して確認される（ステップS 4 0 2）。本実施形態では、ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替えるか否かの判定の基準の1つとなるキャリアガスの流量（基準流量）が、目標流量 F_{IT} と同一である場合について説明するが、目標流量 F_{IT} は基準流量以下の一定の流量であればよい。

[0041] キャリアガスの流量 F_{IC} が目標流量 F_{IT} 以下、すなわち基準流量以下となった場合には（ステップS 4 0 3でY e s）、温度制御部14により試料気化室5の目標温度 T_{IT} が設定される（ステップS 4 0 4）。試料気化室5の目標温度 T_{IT} は、ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替えるか否かの判定の基準の1つとなる試料気化室5の温度（第3基準温度）と同一、又は、第3基準温度よりも低い温度である。

[0042] その後、試料気化室5の温度 T_{IC} が目標温度 T_{IT} 以下となるまで（ステップS 4 0 6でY e sとなるまで）、第3温度センサ73からの検出信号に基づいて試料気化室5の温度 T_{IC} が継続的に確認される（ステップS 4 0 5）。そして、試料気化室5の温度 T_{IC} が目標温度 T_{IT} 以下、すなわち第3基準温度以下となった場合には（ステップS 4 0 6でY e s）、図3のステップS 1 0 5の判定が行われる。このステップS 1 0 5の判定において、全ての

基準が満たされていない場合には（ステップS 1 0 5でN o）、ステップS 4 0 5～S 4 0 6の処理が再度繰り返される。

[0043] 以上のように、本実施形態では、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった場合に（ステップS 1 0 1でY e s）、試料気化室5に供給するキャリアガスの流量を減少させるとともに（ステップS 4 0 1～S 4 0 3）、カラム1、検出器4及び試料気化室5の温度を十分に低下させた上で（ステップS 2 0 1～S 2 0 3、S 3 0 1～S 3 0 3、S 4 0 4～S 4 0 6）、ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替えることができる（ステップS 1 0 6）。このように、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった時点でキャリアガスの流量を減少させることにより、キャリアガスの消費量を効果的に削減することができる。

[0044] キャリアガスの流量を減少させた場合であっても、カラム1及び検出器4にはキャリアガスが少量でも常に流入しているため、カラム1及び検出器4を室温のキャリアガスで常に満たすことができ、カラム1及び検出器4が高温状態にて損傷するのを防止することができる。また、カラム1及び検出器4の温度が十分に低下した後に、ガスクロマトグラフの電源がオン状態からオフ状態に切り替わるため、オフ状態に切り替わった後もカラム1及び検出器4が損傷するのを防止することができる。このような制御を自動で行うことにより、作業者がパラメータを手動で設定することによる手間を軽減し、設定ミスによるカラム1や検出器4の損傷を防止することができる。

[0045] 図7は、カラム1の温度とキャリアガスの流量の変化の一例を示した図である。この例では、カラム1の温度が435℃のときに、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった場合を示している。この場合、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった時点で、キャリアガスの流量が40ml/minから基準流量以下の20ml/minに減少する。

[0046] また、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった時点で、カラム1の目標温度が35℃（第2基準温度）と同一、又は、それよりも低い温度に設定されることにより、カラム1の温度が徐々に低下する。そして、カラム1

が35℃以下となった後、他の全ての基準（カラム1及び試料気化室5の温度など）が満たされたときに、ガスクロマトグラフの電源がオン状態からオフ状態に切り替えられ、キャリアガスの供給が停止される。

[0047] 従来のように、カラム1の温度が35℃以下になった時点でキャリアガスの流量を減少させるような構成の場合には、図7に二点鎖線で示すようにキャリアガスの消費量が多くなる。これに対して、本実施形態のようにガスクロマトグラフの電源の停止操作があった時点でキャリアガスの流量を基準流量以下まで急激に減少させれば、キャリアガスの消費量を効果的に削減することができる。

[0048] 図8は、試料気化室設定切替の変形例を示したフローチャートである。また、図9は、図8の変形例におけるカラム1の温度とキャリアガスの流量の変化の一例を示した図である。この例では、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった場合に、キャリアガスの目標流量を基準流量以下の一定の流量まで急激に減少させるのではなく、基準流量以下の流量まで段階的に減少させるようになっている。キャリアガスの流量を段階的に減少させる際の段階数Nは、例えば作業者が操作部50を操作することにより、任意の値に予め設定しておくことができる。

[0049] 操作受付部13によりガスクロマトグラフの電源の停止指示が受け付けられた場合には、第2温度センサ72からの検出信号に基づいてカラム1の温度 T_{cc} が確認される（ステップS501）。そして、カラム1の温度 T_{cc} に基づいて、試料気化室5に供給するキャリアガスの目標流量が基準流量以下の流量まで段階的に減少される。具体的には、カラム1の温度 T_{cc} と段階数Nとに基づいて、各段階においてキャリアガスの流量を切り替える際のカラム1の切替基準温度 T_s （ $S=1\sim N$ ）が算出される（ステップS502）。

[0050] 図9の例では、カラム1の温度 T_{cc} が435℃、第2基準温度が35℃、段階数Nが「5」の場合を示しており、カラム1の温度 T_{cc} と第2基準温度との差（ $435-35=400$ ℃）を段階数Nで除算した値（ $400/5=80$ ℃）が、切替基準温度 T_s （ $S=1\sim 5$ ）の差分として算出される。これ

により、図9の例では、切替基準温度 T_s ($S = 1 \sim 5$) が以下の通り算出される。

$$T_1 = 435 - 80 = 355^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 355 - 80 = 275^\circ\text{C}$$

$$T_3 = 275 - 80 = 195^\circ\text{C}$$

$$T_4 = 195 - 80 = 115^\circ\text{C}$$

$$T_5 = 115 - 80 = 35^\circ\text{C}$$

[0051] その後、 $S = 1$ に設定され (ステップS503)、カラム1の温度 T_{cc} が切替基準温度 T_1 となるまで (ステップS505でYesとなるまで)、第2温度センサ72からの検出信号に基づいてカラム1の温度 T_{cc} が継続的に確認される (ステップS504)。そして、カラム1の温度 T_{cc} が切替基準温度 T_1 となった時点で (ステップS505でYes)、キャリアガスの目標流量 F_1 が設定されることにより、キャリアガスの流量 F_{ic} が減少する。

[0052] その後は S が順次インクリメントされることにより (ステップ507)、 $S = N$ となるまで (ステップS508でYesとなるまで)、ステップS504～S508の処理が繰り返される。これにより、カラム1の温度 T_{cc} が切替基準温度 T_s ($S = 1 \sim N$) となる度に、キャリアガスの目標流量 F_s ($S = 1 \sim N$) が設定され、キャリアガスの流量 F_{ic} が段階的に減少する。なお、カラム1の温度 T_{cc} とキャリアガスの目標流量 F_s ($S = 1 \sim N$) との関係は予め定められており、当該関係に基づいて目標流量 F_s が設定される。

[0053] $S = N$ となった後は (ステップS508でYes)、図6のステップS402以降と同様の処理が行われる。すなわち、キャリアガスの流量 F_{ic} が目標流量 F_{it} ($= F_s$) 以下となるまで (ステップS403でYesとなるまで)、流量センサ60からの検出信号に基づいてキャリアガスの流量 F_{ic} が継続して確認され (ステップS402)、キャリアガスの流量 F_{ic} が目標流量 F_{it} 以下となった場合に (ステップS403でYes)、温度制御部14により試料気化室5の目標温度 T_{it} が設定される (ステップS404)。

[0054] その後、試料気化室5の温度 T_{ic} が目標温度 T_{it} 以下となるまで (ステッ

プS 4 0 6でY e sとなるまで)、第3温度センサ7 3からの検出信号に基づいて試料気化室5の温度 T_{1c} が継続的に確認される(ステップS 4 0 5)。そして、試料気化室5の温度 T_{1c} が目標温度 T_{1T} 以下、すなわち第3基準温度以下となった場合には(ステップS 4 0 6でY e s)、図3のステップS 1 0 5の判定が行われる。このステップS 1 0 5の判定において、全ての基準が満たされていない場合には(ステップS 1 0 5でN o)、ステップS 4 0 5~S 4 0 6の処理が再度繰り返される。

[0055] このように、上記変形例では、ガスクロマトグラフの電源の停止操作があった場合に、キャリアガスの流量が基準流量以下まで段階的に減少するため、カラム1及び検出器4の温度を低下させながらキャリアガスの流量を徐々に減少させることができる。このとき、カラム1の温度に基づいてキャリアガスの流量を徐々に減少させるため、カラム1が損傷するのを防止しつつ、図9に二点鎖線で示すような従来の場合と比較して、キャリアガスの消費量を効果的に削減することができる。

[0056] 図10は、ガスクロマトグラフに対する指示操作がない場合の制御部10による処理の流れを示したフローチャートである。ガスクロマトグラフの電源がオン状態のときには、作業者による操作部50の操作がない状態のまま一定時間が経過するか否かが監視される。

[0057] そして、作業者による操作部50の操作がなく、操作受付部13によりガスクロマトグラフに対する指示操作が受け付けられないまま(ステップS 6 0 1でN o)、一定時間が経過した場合には(ステップS 6 0 2でY e s)、カラム1内へのキャリアガスの供給を維持したまま、温度制御部14によりカラム1の目標温度 T_{cT} が自動的に設定される(ステップS 6 0 3)。このとき設定されるカラム1の目標温度 T_{cT} は、分析時のカラム1の温度よりも低い温度であり、その温度で長時間維持されてもブリードなどのカラム1の損傷が生じない程度の温度(例えば室温)である。

[0058] このように、本実施形態では、作業者が長時間にわたってガスクロマトグラフに対する指示操作を行わない場合に、カラム1の温度が自動的に低下す

るため、カラム 1 が損傷するのを効果的に防止することができる。ただし、図 10 に示すような処理は、図 3 ～図 6 及び図 8 に示すような処理を行わないガスクロマトグラフにも適用可能である。

[0059] 以上の実施形態では、試料気化室 5 に供給されるキャリアガスの流量が基準流量以下となった状態で、カラム 1 の温度が第 1 基準温度以下となり、検出器 4 の温度が第 2 基準温度以下となり、かつ、試料気化室 5 の温度が第 3 基準温度以下となった場合に、ガスクロマトグラフの電源がオン状態からオフ状態に切り替えられるような構成について説明した。しかし、このような構成に限らず、試料気化室 5 の温度を基準としないような構成であってもよい。この場合、試料気化室 5 に供給されるキャリアガスの流量が基準流量以下となった状態で、カラム 1 の温度が第 1 基準温度以下となり、かつ、検出器 4 の温度が第 2 基準温度以下となった場合に、ガスクロマトグラフの電源がオン状態からオフ状態に切り替えられるような構成であってもよい。

符号の説明

[0060]	1	カラム
	2	カラムオープン
	3	試料導入部
	4	検出器
	5	試料気化室
	6	ガス供給流路
	7	パージ流路
	8	スプリット流路
	10	制御部
	11	流量制御部
	12	電源制御部
	13	操作受付部
	14	温度制御部
	21	ヒータ

2 2	ファン
3 0	ガス供給部
4 0	電源装置
5 0	操作部
6 0	流量センサ
7 1	第 1 温度センサ
7 2	第 2 温度センサ
7 3	第 3 温度センサ

請求の範囲

[請求項1]

試料気化室において気化された試料をキャリアガスとともにカラム内に導入し、前記カラム内を通過する過程で分離された試料成分を検出器で検出するガスクロマトグラフであって、

前記カラムの温度を検出する第1温度センサと、

前記検出器の温度を検出する第2温度センサと、

前記試料気化室に供給するキャリアガスの流量を制御する流量制御部と、

前記ガスクロマトグラフに対する指示操作を受け付ける操作受付部と、

前記ガスクロマトグラフの電源を切り替える電源制御部とを備え、

前記流量制御部は、前記操作受付部により前記ガスクロマトグラフの電源の停止操作が受け付けられた場合に、前記試料気化室に供給するキャリアガスの流量を減少させ、

前記電源制御部は、前記試料気化室に供給されるキャリアガスの流量が基準流量以下となった状態で、前記第1温度センサにより検出される前記カラムの温度が第1基準温度以下となり、かつ、前記第2温度センサにより検出される前記検出器の温度が第2基準温度以下となった場合に、前記ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替えることを特徴とするガスクロマトグラフ。

[請求項2]

前記試料気化室の温度を検出する第3温度センサをさらに備え、

前記電源制御部は、前記試料気化室に供給されるキャリアガスの流量が基準流量以下となった状態で、前記第1温度センサにより検出される前記カラムの温度が第1基準温度以下となり、前記第2温度センサにより検出される前記検出器の温度が第2基準温度以下となり、かつ、前記第3温度センサにより検出される前記試料気化室の温度が第3基準温度以下となった場合に、前記ガスクロマトグラフの電源をオン状態からオフ状態に切り替えることを特徴とする請求項1に記載の

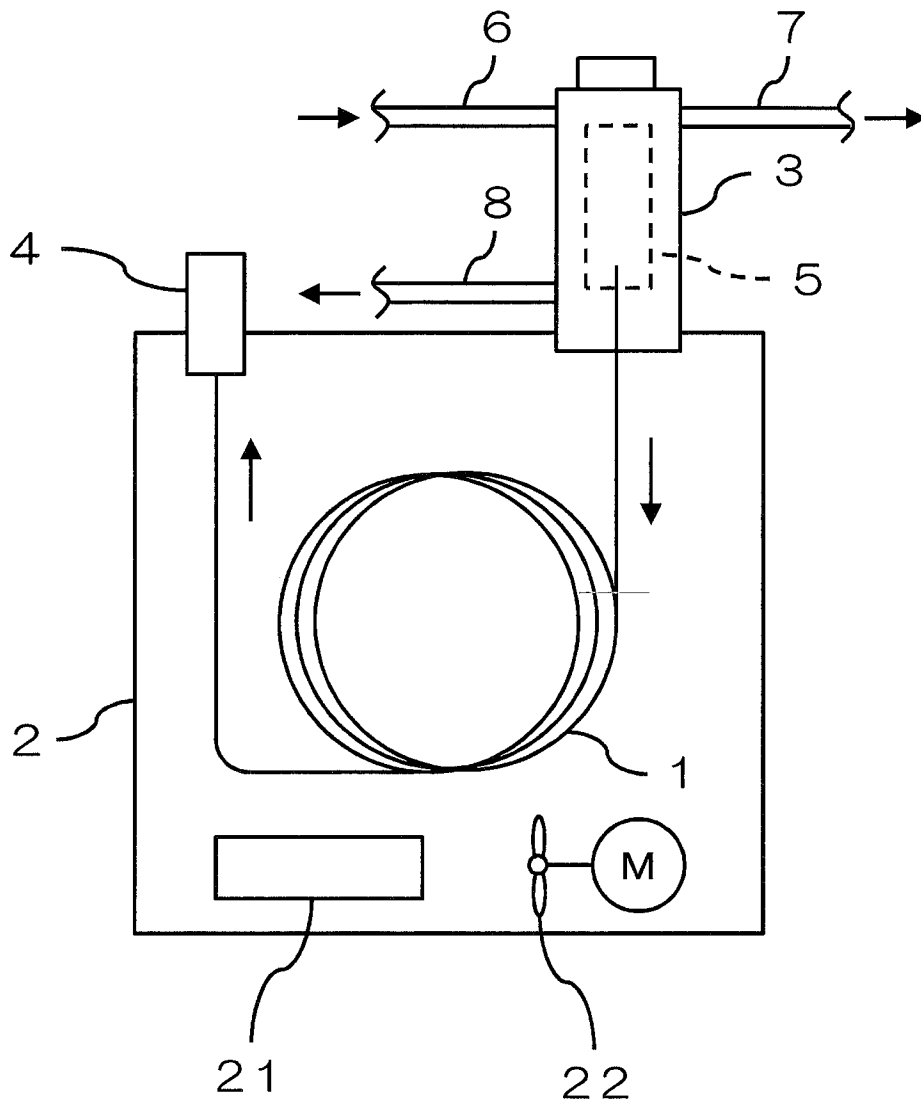
ガスクロマトグラフ。

[請求項3] 前記流量制御部は、前記操作受付部により前記ガスクロマトグラフの電源の停止操作が受け付けられた場合に、前記試料気化室に供給するキャリアガスの目標流量を前記基準流量以下の一定の流量に設定することを特徴とする請求項1又は2に記載のガスクロマトグラフ。

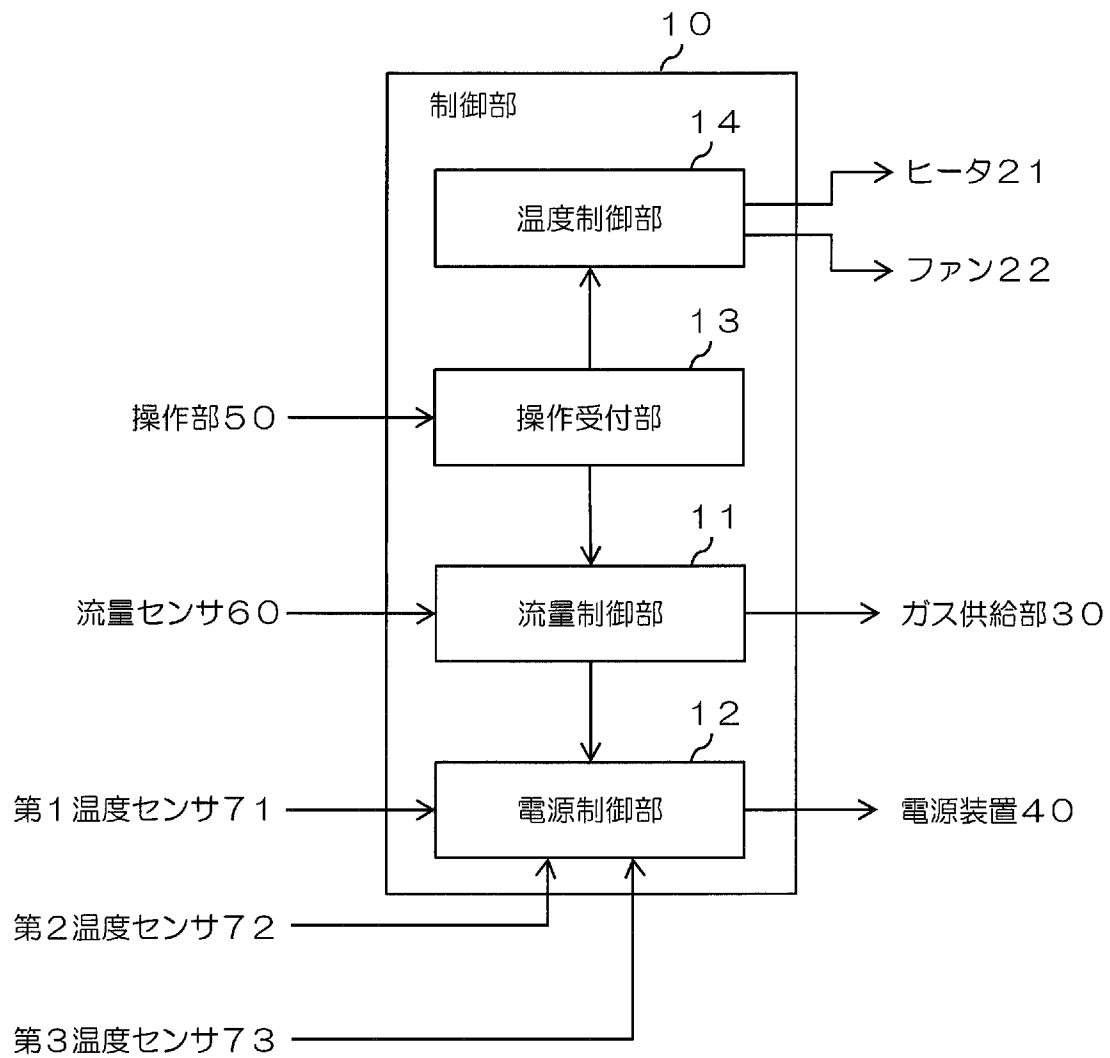
[請求項4] 前記流量制御部は、前記操作受付部により前記ガスクロマトグラフの電源の停止操作が受け付けられた場合に、前記第1温度センサにより検出される前記カラムの温度に基づいて、前記試料気化室に供給するキャリアガスの目標流量を前記基準流量以下の流量まで段階的に減少させることを特徴とする請求項1又は2に記載のガスクロマトグラフ。

[請求項5] 前記ガスクロマトグラフの電源がオン状態のときに、前記操作受付部により前記ガスクロマトグラフに対する指示操作が受け付けられないまま一定時間が経過した場合に、前記カラムの目標温度を自動的に低下させる温度制御部とをさらに備えたことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のガスクロマトグラフ。

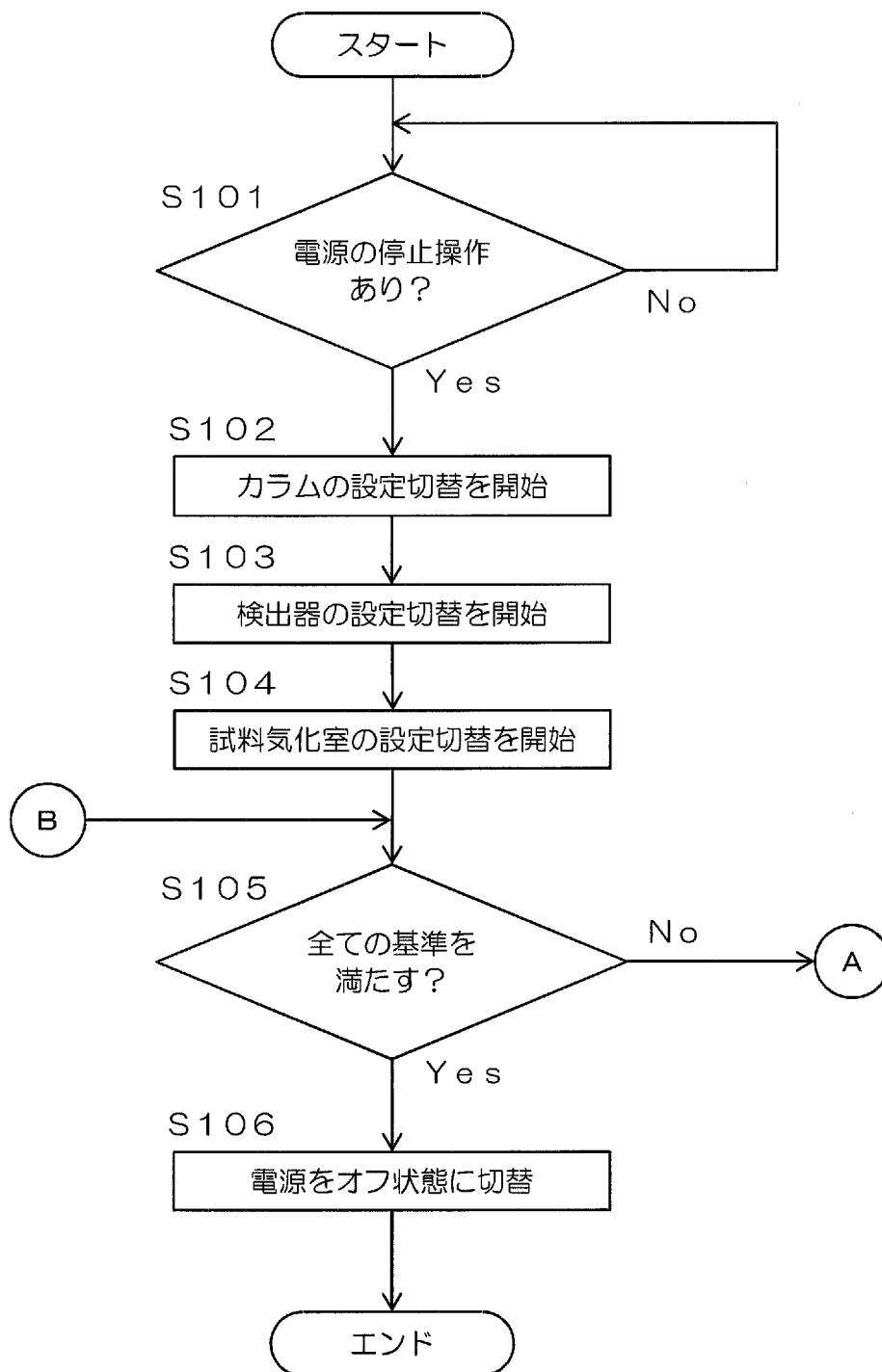
[図1]



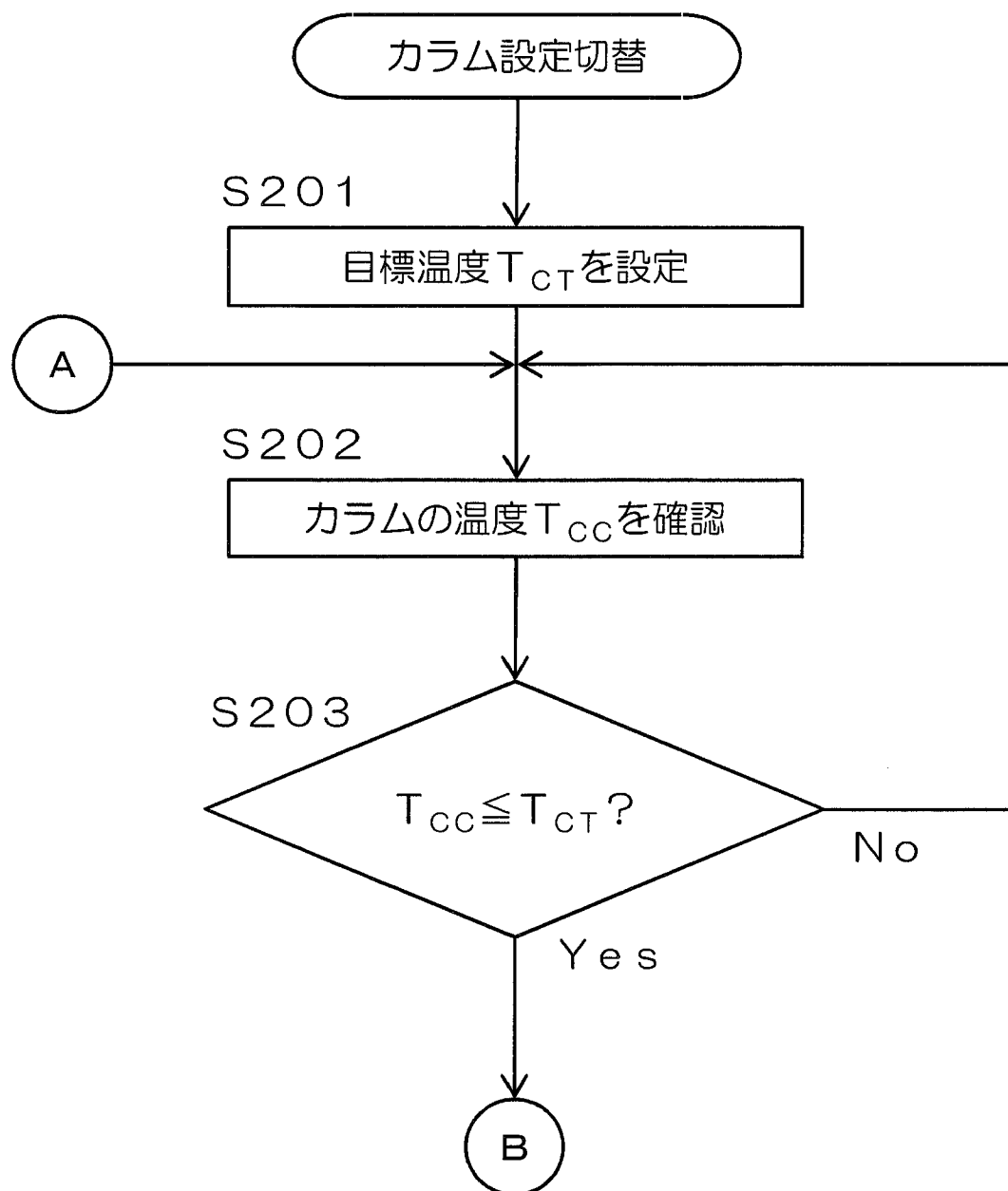
[図2]



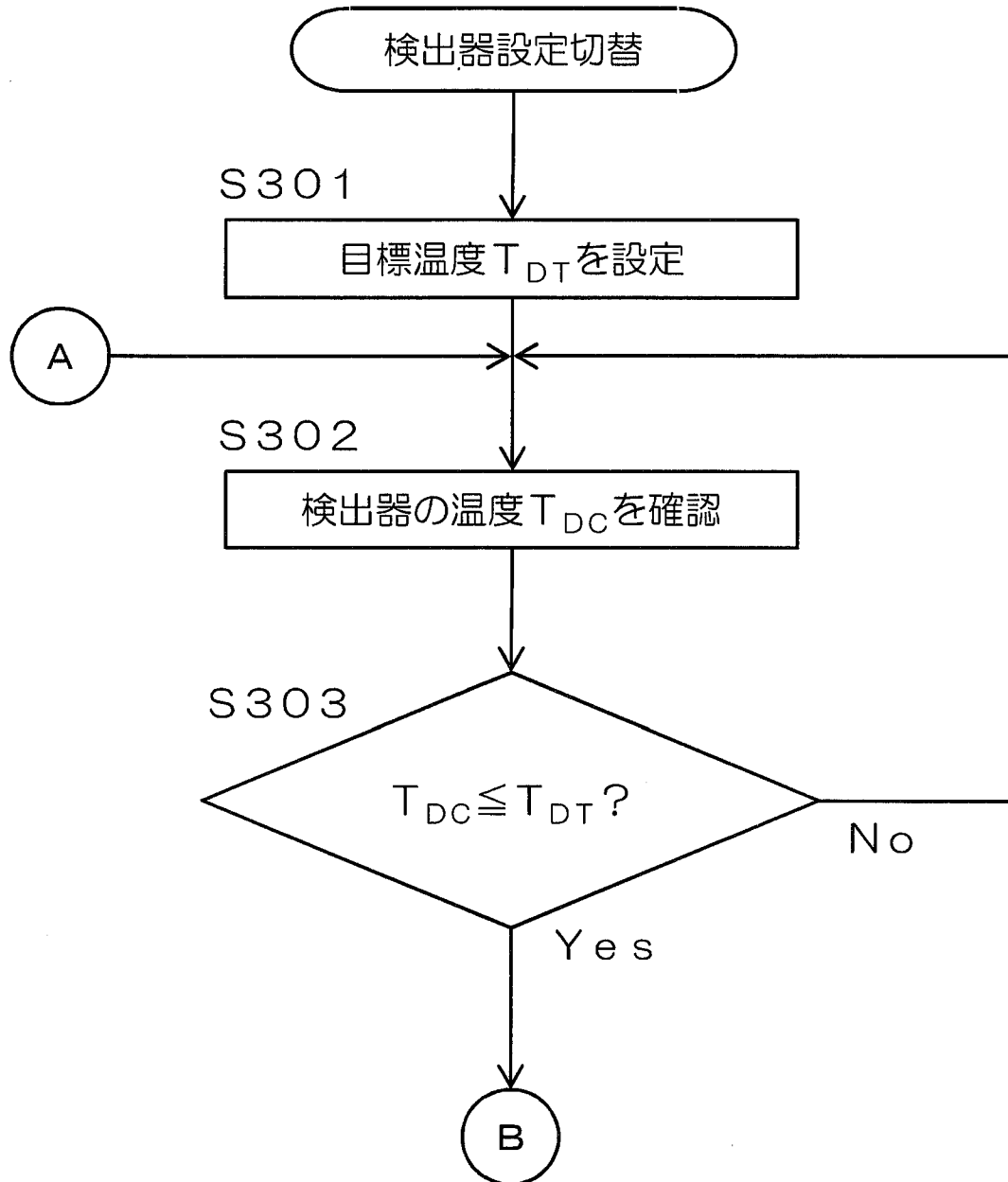
[図3]



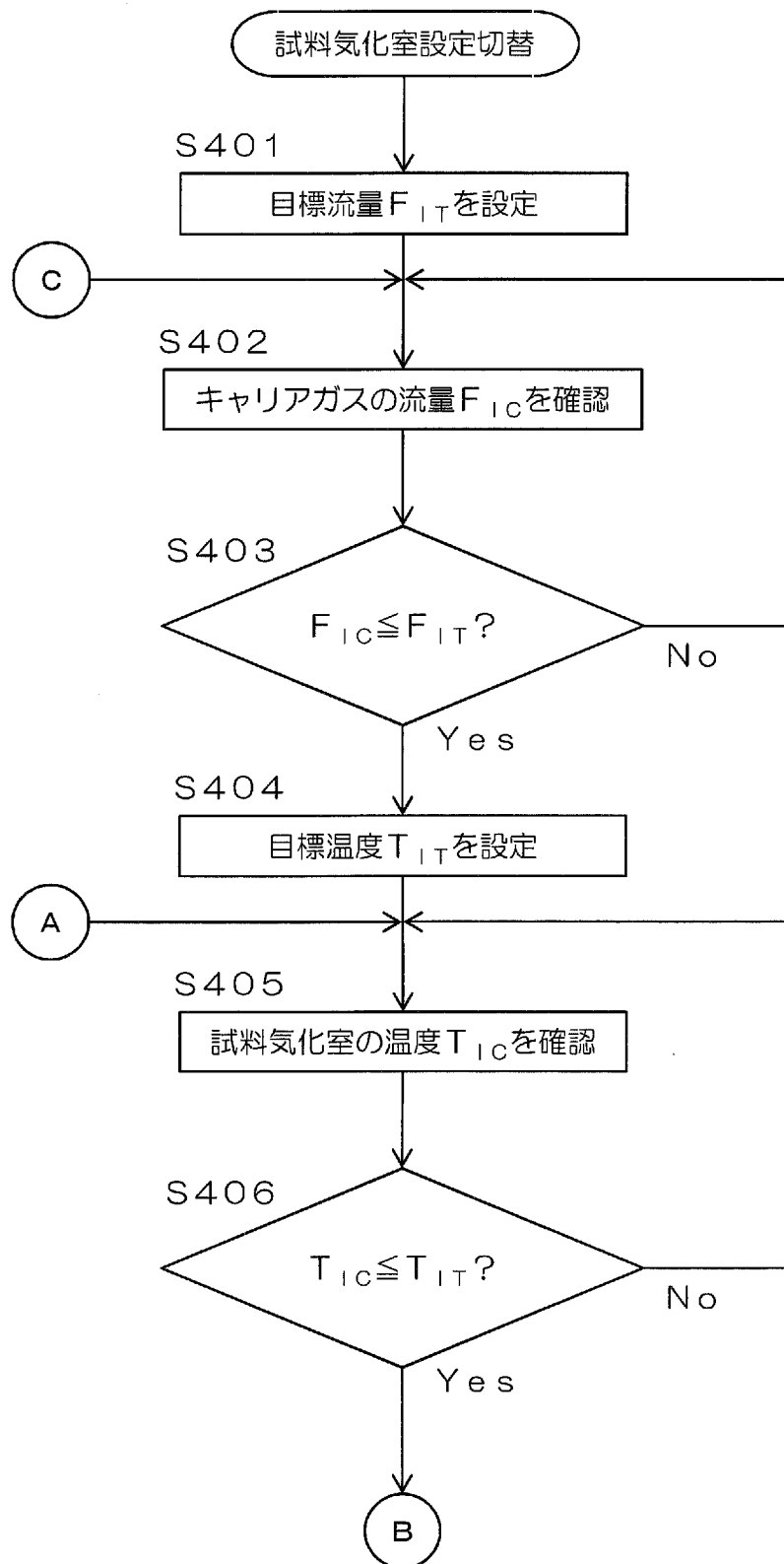
[図4]



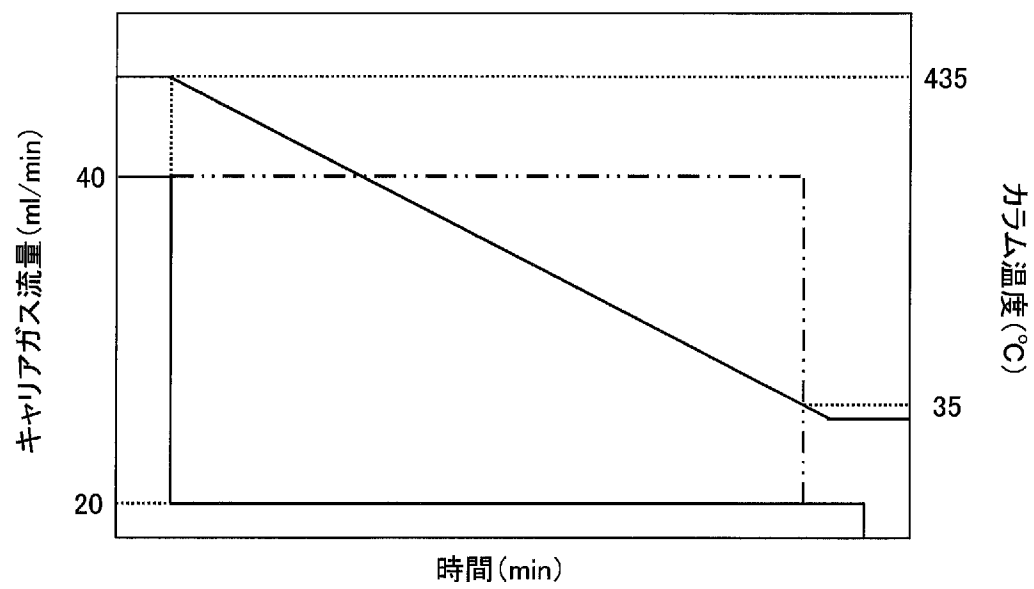
[図5]



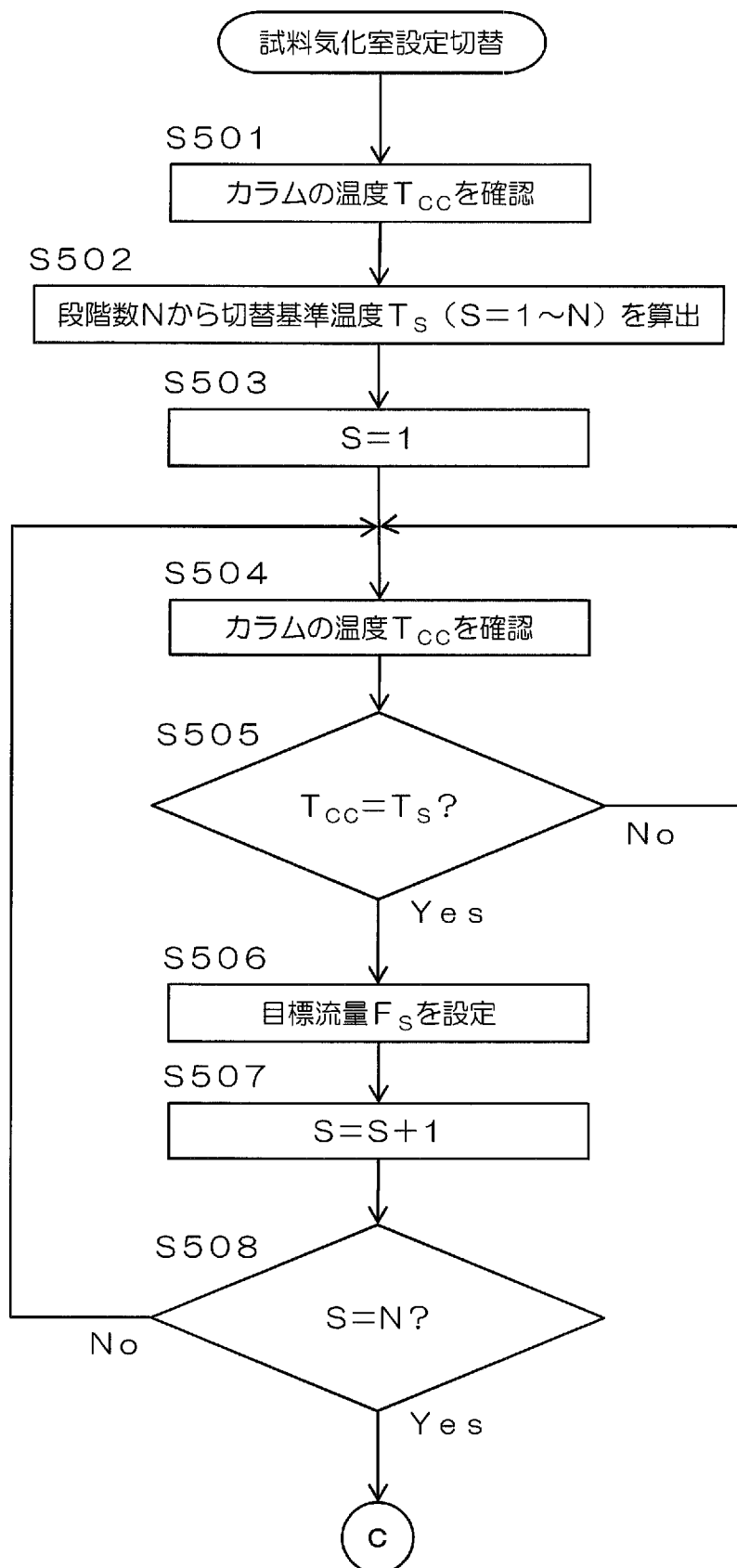
[図6]



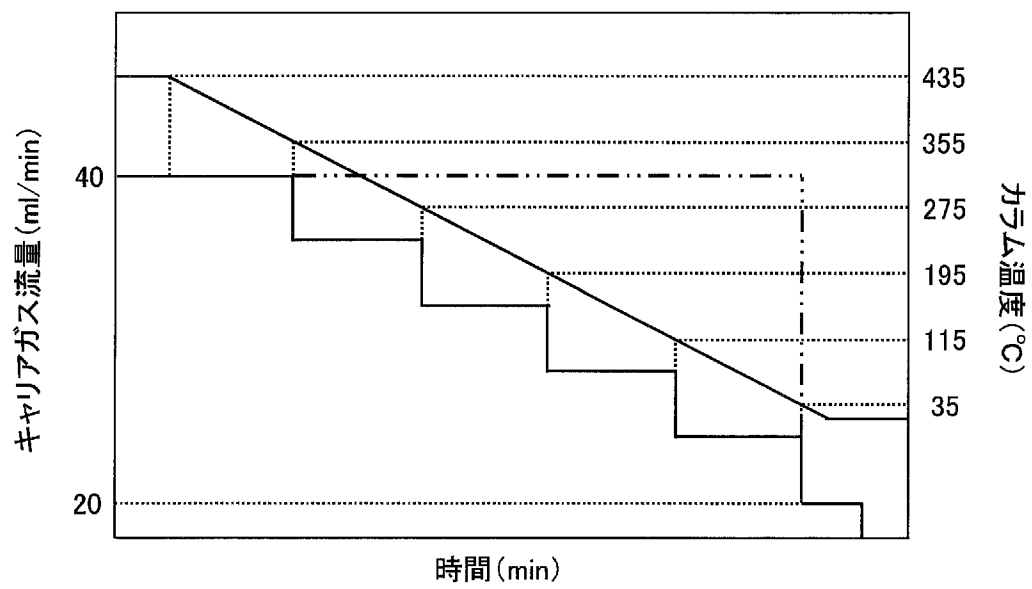
[図7]



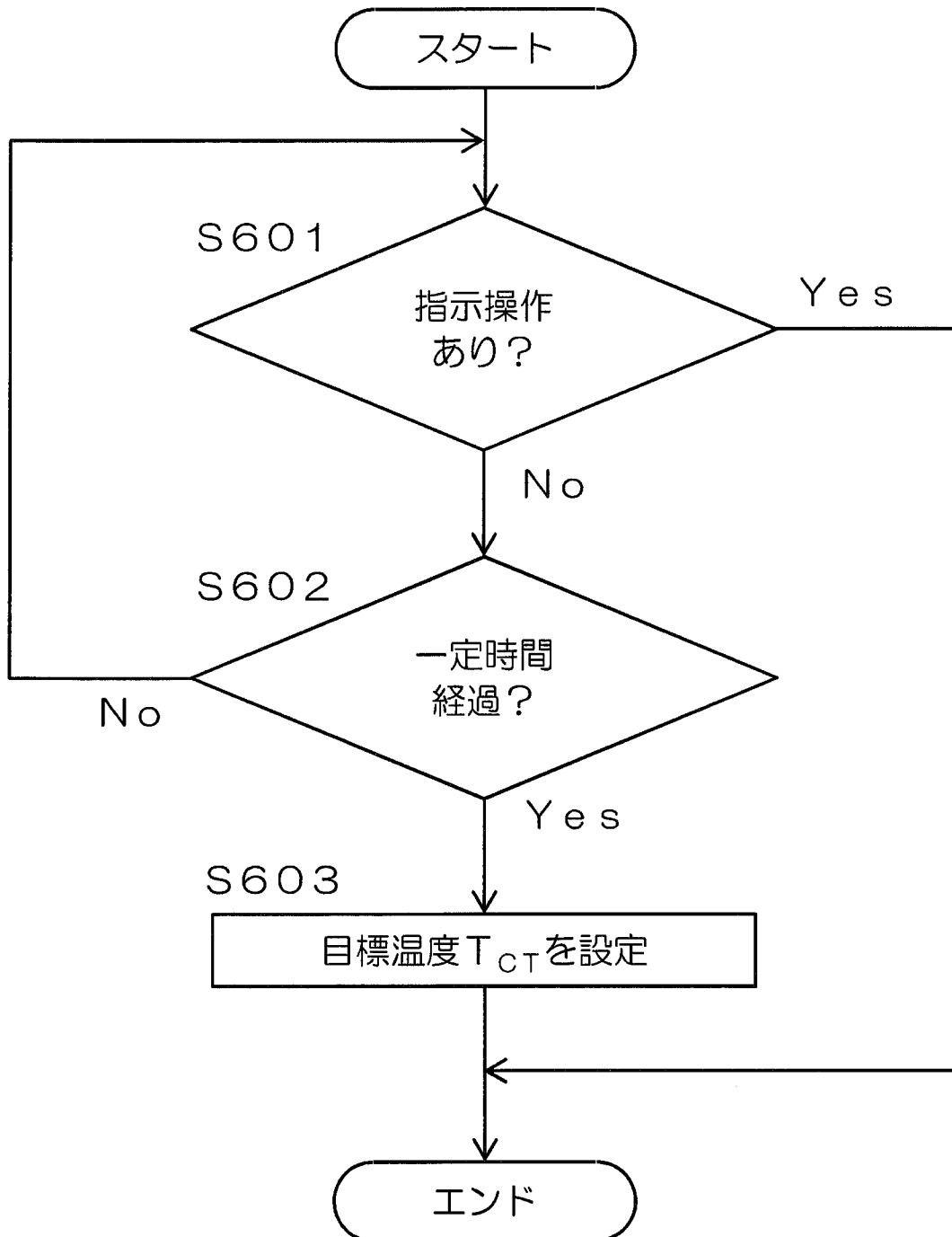
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N30/02(2006.01)i, G01N30/32(2006.01)i, G01N30/54(2006.01)i, G01N30/86(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)

G01N30/02, G01N30/32, G01N30/54, G01N30/86

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2000-304751 A (Shimadzu Corp.), 02 November 2000 (02.11.2000), paragraphs [0011] to [0022] (Family: none)	1-5
Y	JP 4-138359 A (Shimadzu Corp.), 12 May 1992 (12.05.1992), page 2, lower right column, line 11 to page 3, lower left column, line 14 (Family: none)	1-5

☒ 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
13 April 2015 (13.04.15)

Date of mailing of the international search report
21 April 2015 (21.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051990

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 128496/1978 (Laid-open No. 46217/1980) (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 26 March 1980 (26.03.1980), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N30/02(2006.01)i, G01N30/32(2006.01)i, G01N30/54(2006.01)i, G01N30/86(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. G01N30/02, G01N30/32, G01N30/54, G01N30/86

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	JP 2000-304751 A（株式会社島津製作所）2000.11.02, 【0011】－【0022】（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 4-138359 A（株式会社島津製作所）1992.05.12, 第2頁右下欄第11行－第3頁左下欄第14行（ファミリーなし）	1-5

☒ 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 3 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 4 . 2 0 1 5

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）

後藤 大思

2 J

5 2 6 1

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
Y	日本国実用新案登録出願 53-128496 号 (日本国実用新案登録出願公開 55-46217 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 (住友金属工業株式会社) 1980. 03. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5