

(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3月24日(24.03.2016)



(10) 国際公開番号

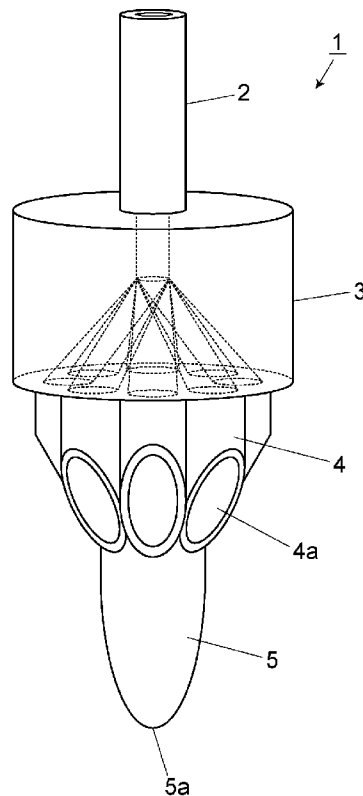
WO 2016/042618 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 19/00 (2006.01) G01N 30/02 (2006.01)
B01J 3/00 (2006.01) G01N 30/80 (2006.01)
G01N 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/074539
- (22) 国際出願日: 2014年9月17日(17.09.2014)
- (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: 後藤 洋臣(GOTO Hiroomi); 〒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). 梶山 理沙(KAJIYAMA Risa); 〒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). 森 隆弘(MORI Takahiro); 〒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: 野口 繁雄(NOGUCHI Shigeo); 〒5560016 大阪府大阪市浪速区元町2丁目8-1 ラポール難波9階 野口特許事務所 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),

[続葉有]

(54) Title: GAS-LIQUID SEPARATOR AND SUPERCRITICAL FLUID DEVICE

(54) 発明の名称: 気液分離器及び超臨界流体装置



(57) Abstract: The gas-liquid separator according to an embodiment of the present invention separates a moving phase comprising a gas and a liquid into a gas and a liquid. The gas-liquid separator according to an embodiment of the present invention is provided with an introduction flow channel where the moving phase is introduced and multiple discharge flow channels connected to said introduction flow channel. Gas and liquid are discharged from the discharge ports of said discharge flow channels.

(57) 要約: 本発明の実施形態の気液分離器は気体と液体とを含む移動相を気体と液体に分離するものである。本発明の実施形態の気液分離器は、移動相が導入される導入流路と、上記導入流路に接続された複数の吐出流路と、を備えている。上記吐出流路の吐出口から気体及び液体が吐出される。

WO 2016/042618 A1

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))

明 細 書

発明の名称： 気液分離器及び超臨界流体装置

技術分野

[0001] 本発明は、気液分離器及び超臨界流体装置に関するものである。

背景技術

[0002] 超臨界流体クロマトグラフ装置（SFC：Super-Critical Fluid Chromatography）や超臨界流体抽出装置（SFE：Super-Critical Fluid Extraction）では、10MPa（メガパスカル）以上の超臨界流体又は液体状態のCO₂が背圧調整器（BPR：Back Pressure Regulator）通過後に大気圧に減圧され気化する。分取機能を備えたSFCやSFEでは、例えばCO₂とモディファイアの混合流体に溶解しているサンプルをBPR通過後に捕集する。気化したCO₂はその体積が400倍にもなるため、出口配管から流出する流体は飛散し、サンプルが失われるという問題が生じる。

[0003] この問題を解決するため、気体（CO₂）と液体（モディファイア、主にはMeOH）を分離し、液体のみを回収する気液分離器が必要となる。このような気液分離器は例えば特許文献1～7に開示されている。

[0004] SFCやSFEにおいてカラムを通過した後の分取対象はクロマトピーク群として現れる。クロマトピーク群におけるピークの一つ一つはフラクションと呼ばれる。多数のフラクション（ピーク）は例えば秒単位で近接した状態で分離している。このフラクションすべてを採取する必要がある。

[0005] フラクションの採取にはフラクションコレクタが用いられる。例えば通常の液体クロマトグラフ（LC：liquid chromatograph）で用いられるフラクションコレクタは、空間的に多数並べられた捕集瓶（例えば試験管など）に吐出口のついたヘッドをX-Y方向に移動させることによって多数のフラクションを捕集瓶に滴下する。

[0006] ここでフラクションの分取方式を例えば3つに分けて説明する。

1つ目の分取方式は、複数の採集瓶に対して採集瓶ごとに気液分離器を設

ける方式である。この方式は例えば特許文献 1, 3, 7 に開示されている。多数のフラクションはバルブによって流路を切り替えられて気液分離器を介して採集瓶に導かれる。1 つの気液分離器には 1 つのフラクションしか通過しない。したがって、この方式は、デッドボリュームの大きさや、クロスコンタミネーション（例えばピーク個々がブロードになったりして互いに交じり合うこと）は問題とはならない利点がある。しかし、例えば市販の切り替えバルブは 6 方が最大であり、それ以上の個数のフラクション（分取対象クロマトピーク）を分取するためには複数段数にバルブを接続する必要がある、系が大規模複雑化するという問題が生じる。

[0007] 2 つ目の分取方式は、捕集瓶内で気液分離を行う方式である。この方式は、デッドボリュームがゼロであるので、クロスコンタミネーションの問題は発生しない利点がある。この方式は例えば特許文献 2 に開示されている。特許文献 2 に開示された方式は、切り替えバルブを使用せずに、LC 用フラクションコレクタと同様に空間的に多数並んだ回収バイアルにフラクション排出プローブを移動させることによって多数のフラクションの分取が可能である。しかし、特許文献 2 に開示された方式はプローブの X-Y 方向の移動の時間的前後にプローブ先端を Z 方向に移動させ、回収バイアルとプローブ先端の脱着を行う必要がある。このため、特許文献 2 に開示された方式は、そのデッドタイムの間はフラクションの分取は行えず、非常に近接したフラクションを分取することは困難である。

[0008] 3 つ目の分取方式は、フラクションコレクタの上流側の流路に 1 つの気液分離器を有するタイプである。この方式は、フラクションコレクタに液体のみを送液するので、従来の LC のような分取が可能である。この方式は例えば特許文献 4, 6, 7 に開示されている。

[0009] 装置構成の簡略性を担保しつつ、多数のフラクションを取得可能な装置とするためには、上記 3 つ目の分取方式が好ましいと考えられる。しかし、特許文献 4 のようにドリッパと呼ばれる内径拡大管が用いられると、特許文献 5 で示されるように管内径拡大部で旋回流が発生し、時間的に近接した複数

のフラクションが互いに交じり合うクロスコンタミネーションが発生する。管の中に旋回流が発生すると、1周目と2周目や、2周目と3周目では、流れが上下で隣接する。この流れに多数のフラクションが流れると、時間的に異なる成分が互いに交じり合うことが容易に想像できる。特許文献6における旋回流や、特許文献7の多孔質フィルタにおける滞留も、同様にクロスコンタミネーションを引き起こす。

[0010] また、特許文献4の内管、特許文献6のチャンバ、特許文献7のチャンバなどにおけるデッドボリュームによってピークがブロードになる。このことからクロスコンタミネーションが発生する。また、残留成分が次の分取時に混入するキャリーオーバーも問題となる。例えば特許文献4のように、容量が大きいチャンバ内壁を移動相が通過する構造は好ましくない。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特表2009-5440422号公報
特許文献2：特開2010-78532号公報
特許文献3：特許第4918641号公報
特許文献4：特表2012-508882号公報
特許文献5：特表2009-5440422号公報
特許文献6：米国特許出願公開第2013/0180404号明細書
特許文献7：国際公開第2012/167180号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] さて、サンプルを含む液体成分の飛散の問題を引き起こす主たる要因は、大気圧となり400倍に膨張したCO₂の線速度が非常に速いことである。線速度が非常に速いため、スプレーと同様の現象によって液体はミスト状に飛散する（以下スプレー現象と呼ぶ。）。線速度は流体が流れる配管の断面積に反比例する。

[0013] そこで、特許文献 1, 4 では線速度を抑制することを目的として管の内径を拡大している。しかし、全てのフラクションが 1 つの気液分離器を通過する場合には、旋回流や不要なデッドボリュームによるクロスコンタミネーションの問題が発生する。

[0014] また、デッドボリュームのうち流体が通常流れない部分に飛散したサンプルが次の分取時に流出してくるキャリーオーバーの問題を回避するために、残留サンプルを除去するための洗浄の必要が生じる。例えば 3 mm (ミリメートル) 以上の内径を持つ配管に 10 ml/min (ミリリットル/分) 程度の低流量の移動相を流すと、配管内面には移動相が通過する (濡れる) 部分と通過しない (濡れない) 部分が形成される。濡れない部分に付着したサンプルはキャリーオーバーの原因となる。

[0015] 本発明は、気体と液体を含む移動相を気体と液体に分離する際にクロスコンタミネーションやキャリーオーバーを発生させずに流体の線速度を抑制することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明の実施形態の気液分離器は、気体と液体を含む移動相を気体と液体に分離する気液分離器であって、移動相が導入される導入流路と、上記導入流路に接続された複数の吐出流路と、を備え、上記吐出流路の吐出口から気体及び液体が吐出されるものである。

[0017] 本発明の実施形態の超臨界流体装置は、ポンプと、背圧調整器と、本発明の実施形態の気液分離器と、を備え、上記ポンプによって液体と超臨界流体又は液化気体を含む移動相が送液され、上記背圧調整器を通過した移動相が上記気液分離器に導入されるものである。

発明の効果

[0018] 本発明の実施形態の気液分離器及び超臨界流体装置は、気体と液体を含む移動相を気体と液体に分離する際にクロスコンタミネーションやキャリーオーバーを発生させずに流体の線速度を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]気液分離器の一実施形態を説明するための概略的な斜視図である。

[図2]超臨界流体装置の一実施形態を説明するための概略的な構成図である。

[図3]カラムを通過した後のクロマトピークの一例を説明するための図である。

。

[図4]配管から吐出される気体と液体の流れの様子の説明図である。

[図5]直径3 mm以下の比較的細い内径を持つ管を壁面に添わせて液体の回収実験を行った結果を示す図である。

[図6]内径が細い管、太い管の気液混合流体の流れの様子を説明するための図である。

[図7]気液分離器の他の実施形態を説明するための概略的な断面図である。

[図8]実施形態の気液分離器を備えたフラクションコレクタの一例を説明するための概略的な斜視図である。

[図9]気液分離器の流路分岐部材の構造の一例を説明するための概略的な分解斜視図である。

[図10]気液分離器の流路分岐部材の構造の他の例を説明するための概略的な分解斜視図である。

[図11]気液分離器の他の実施形態の構造を説明するための概略的な分解斜視図である。

[図12]気液分離器のさらに他の実施形態の構造を説明するための概略的な分解斜視図である。

[図13]図11に示された機構に基づいて実際に試作した気液分離器を示す画像である。

[図14]図13の気液分離器を用いて気液分離後の液体回収率を評価した結果を示す図である。

[図15]配管の材質に起因する液体回収率の違いを評価した結果を示す図である。

[図16]超臨界流体装置の他の実施形態を説明するための概略的な構成図である。

[図17]超臨界流体装置のシステム準備動作を説明するためのフローチャートである。

[図18]移動相の冷却の効果を検証した実験結果を示す図である。

[図19]気液分離器の直前にオリフィスを設置したときと配置しなかったときの液体回収率の温度依存性を評価した結果を示す図である。

[図20]オリフィスを有する冷却器の一例を説明するための概略的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の実施形態の気液分離器は、導入流路を複数の吐出流路に分岐して流れ断面積を大きくしている。これにより、本発明の実施形態の気液分離器は、気体と液体を含む移動相を気体と液体に分離する際にクロスコンタミネーションやキャリーオーバーを発生させずに流体の線速度を抑制することができる。

[0021] 本発明の実施形態の気液分離器に導入される気体と液体とを含む移動相には、液体と超臨界流体又は液化気体を含む流体の超臨界流体又は液化気体の一部又は全部が気化した気液混合流体が含まれる。

[0022] ところで、例えば特許文献4、6、7に開示されているように気液分離器として内径拡大管が用いられる場合、濡れの問題や飛散の問題を考慮した内径拡大管の最適内径は移動相の流量に依存する。したがって、移動相の流量に応じて内径拡大管の内径を変更する必要があるという問題があった。また、1種類の内径を採用した場合には対応流量に対するダイナミックレンジが小さく、流量を変更した際にサンプル回収率が悪化するという問題があった。

[0023] 本発明の実施形態の気液分離器は、導入流路を複数の吐出流路に分岐して流れ断面積を大きくしているので、対応流量に関するダイナミックレンジを小さくすることなく、線速度を抑制することができる。本発明の実施形態の気液分離器は、内径拡大管と比較して、液体の回収率を高く保持できる対応流量レンジが広い。

[0024] 本発明の実施形態の気液分離器は、例えば、上記吐出流路の吐出口から吐出された液体が付着して移動する外壁面を有する液体捕集部材をさらに備えているようにしてもよい。この実施形態の気液分離器では、吐出流路の吐出口から吐出された液体が液体捕集部材の外壁面を移動するので、デッドボリュームが小さくなる。この実施形態の気液分離器は、不要なデッドボリュームが存在しないため、洗浄が容易となる。

[0025] 本発明の実施形態の気液分離器において、上記液体捕集部材の外観形状は、例えば、円柱形状又は円錐形状である。ただし、上記液体捕集部材の外観形状は、円柱形状及び円錐形状に限定されず、他の形状であってもよい。

[0026] また、本発明の実施形態の気液分離器において、例えば、上記液体捕集部材の内部に上記吐出流路の少なくとも一部分が形成されており、上記液体捕集部材の上記外壁面に上記吐出流路の上記吐出口が形成されているようにしてもよい。

[0027] 本発明の実施形態の気液分離器において、例えば、上記吐出流路の内径は2 mm以下であるようにしてもよい。ただし、上記吐出流路の内径は2 mm以下より大きくてもよい。

[0028] 本発明の実施形態の超臨界流体装置において、例えば、上記背圧調整器と上記気液分離器の間に冷却器が接続されているようにしてもよい。移動相が冷却器によって冷却された移動相が気液分離器に導入されることにより、移動相が気液分離された後の液体の蒸発が抑制されて回収率が向上する。ただし、本発明の実施形態の超臨界流体装置は上記冷却器を備えていなくてもよい。

[0029] 上記冷却器は例えばオリフィスを有している。オリフィスは流路の内径を絞ることにより、移動相を冷却する。上記冷却器としてオリフィスが用いられることにより、簡単な構造で移動相を冷却することができる。

[0030] 本発明の実施形態の超臨界流体装置は、例えば、上記ポンプと上記背圧調整器の間に接続された試料注入器と、上記試料注入器と上記背圧調整器の間に接続されたカラムと、上記カラムと上記背圧調整器の間に接続された検出

器と、をさらに備えているようにしてもよい。本発明の実施形態の気液分離器はクロスコンタミネーションやキャリーオーバーを防止できるので、この実施形態の超臨界流体装置はクロスコンタミネーションを防止でき、近接した多数のフラクションを分取可能となる。

[0031] さらに、本発明の実施形態の超臨界流体装置は、例えば、上記気液分離器に導入される直前の移動相の温度、上記冷却器の温度又は上記気液分離器の温度を検出するための温度検出器と、上記温度検出器が検出した温度をモニタリングした結果が規定値以下になったことを判断して上記試料注入器を動作させる制御部と、を備えているようにしてもよい。ここで、気液分離器に導入される直前の移動相の温度とは、冷却器と気液分離器の間における移動相の温度を意味する。

[0032] 図面を参照しながら本発明の一実施形態を説明する。

図1は、気液分離器の一実施形態を説明するための概略的な斜視図である。図2は、超臨界流体装置の一実施形態を説明するための概略的な構成図である。まず、図2を参照して、超臨界流体装置の構成について説明する。

[0033] 図2に示された超臨界流体装置は、気液分離器を備えた超臨界流体クロマトグラフ装置（SFC）である。SFCでは、例えば、比較的低温度、低圧力で超臨界状態が得られるCO₂が移動相として用いられる。また、移動相には、測定試料の溶解性を高めるためにモディファイア（主にはMeOH）が混合される。このため、CO₂ポンプ101から得られる液体CO₂とモディファイア102がCO₂ポンプ103とモディファイアポンプ104にてそれぞれ送液され、ミキサー105にて混合される。

[0034] オートサンプラ106（試料注入器）によって試料を注入された流体はカラムオープン107内に設置されたカラム108を通る。試料は時間的に分離される。時間的に分離された試料は例えば紫外線（UV：ultraviolet）検出器109によって検出される。

[0035] ポンプ以降の流路の圧力は圧力制御バルブ110（背圧調整器、BPR）によって10MPa程度以上に一定に保たれる。移動相は圧力制御バルブ1

10通過後に大気圧に減圧される。その後、UV検出器109によって検出したタイミングを基準にして、フラクションコレクタ111により、所望の成分がそれぞれ採集瓶に回収される。

[0036] 図3は、カラムを通過した後のクロマトピークの一例を説明するための図である。図3において、縦軸はピーク強度（任意単位）、横軸は時間を示す。

図3に示されたものが分取対象であるクロマトピーク群である。これらのピークの一つ一つはフラクションと呼ばれる。多数のフラクション（ピーク）が例えば秒単位で近接した状態で分離している。SFCでは、例えばこれらのフラクションすべてを取得する必要がある。

[0037] フラクションコレクタ111内の配管出口からは気化により体積が400倍に膨張したCO₂が勢い良く噴出する。一般には、サンプルを含んだMeOHがスプレー現象により飛散し、サンプルの回収率が低下する。この実施形態のSFCは、サンプルの回収率を向上させるために、圧力制御バルブ110とフラクションコレクタ111の間の流路又はフラクションコレクタ111内に、図1に示された気液分離器1を備えている。

[0038] 気液分離器1について図1を参照して説明する。

気液分離器1は、例えば移動相（CO₂+モディファイア）を気体と液体に分離するものである。気液分離器1は、入口管2（導入流路）、流路分岐部材3、複数の吐出流路4及び誘液柱5（液体捕集部材）を備えている。入口管2には、例えば気体状態のCO₂とモディファイア（液体）を含む移動相が導入される。複数の吐出流路4は流路分岐部材3を介して入口管2に接続されている。

[0039] 吐出流路4の吐出口4aは誘液柱5の外壁面に接して配置されている。誘液注5は円柱形状である。吐出流路4の吐出口4aから吐出された液体は誘液注5の外壁面に付着して先端部5aへ移動する。

[0040] 気液分離器1は、入口管2から流入する移動相を、流路分岐部材3を通過させることで複数の吐出流路4に分岐する。吐出流路4の内径は比較的細く

、例えば2 mm以下である。気液分離器1は、吐出流路4の吐出口4 aから吐出される液体であるモディファイアを誘液柱5の外壁面に伝わせて誘液柱5の先端部5 aから滴下する。移動相の線速度が十分に遅いと、図1に示されるように棒状又は平面状の部材の表面に液体を沿わせることで、ある流量までは飛散なく液体のみを滴下することが可能である。

[0041] 図4は、配管から吐出される気体と液体の流れの様子の説明図である。

配管201から気液混合流体が吐出する際、液体はコアンダ効果と呼ばれる現象により配管201に接した壁202の壁面に絡めとられ、壁面を伝って流れる。他方、気体は壁面とは無関係に自由空間に放出される。これにより、気体と液体の分離が実行される。

[0042] 図4に示されたような系であっても、流体の線速度が非常に大きいと、スプレーと同様に液体は気体に乗じて飛散してしまう。したがって、流体の線速度を十分に低下させる必要がある。

[0043] 流体の線速度を低下させるためには、流体が流れる断面積を増大させることが有効である。しかし、管内径を拡大すると、前述の特許文献4の説明で述べたように旋回流によるクロスコンタミネーションの問題が発生する。

[0044] そこで、図1に示された気液分離器1では、旋回流を発生させない状態で流れ断面積を拡大するために、比較的細い内径を持つ複数の配管（吐出流路4）に分岐する。分岐後の配管の吐出口4 aが誘液柱5の外壁を伝って流れることもこの実施形態の有益な特徴である。

[0045] 配管吐出口を壁面に沿わせて気液分離を行う場合、体積が400倍にもなる気体CO₂を液体の流れに乱れの影響を与えないように十分広い空間を用いて逃がしてやる必要があり、気液分離チャンバは十分に大きくする必要がある。

[0046] しかし、特許文献1や特許文献4のようにチャンバの内壁に液体を伝わせる場合、チャンバの大きさはそのまま流路のデッドボリュームとなり、ピークのブロード化によるクロスコンタミネーションの問題が発生する。

[0047] そこで、図1に示された気液分離器1では、液体を誘液柱5の外壁を伝わ

せるようにした。これにより、気液分離器 1 を覆うように配置されるチャンバを十分に大きくとっても、流れのデッドボリュームとはならない。

[0048] 以上で述べた気液分離の原理の要点について再度まとめる。

(1) コアング効果に基づき、配管出口を壁面に沿わせると液体のみが壁面を流れ、気液分離される。

(2) しかし流体線速度が大きいと、液体は気体に乗じてスプレーされ、飛散消失してしまう。

(3) 流体線速度を抑制するためには流れ断面積を増大させることが有効である。

(4) しかし流れ断面積を増大させるために管内径を拡大すると旋回流によりクロスコンタミネーションの問題が生じる。

(5) 旋回流を発生させないで流れ断面積を拡大する目的で、比較的細い内径を持つ複数の配管に分岐する。

(6) 分岐された複数の配管の吐出口は柱の外壁に沿わせることで実質的な流路デッドボリュームを小さくする。

[0049] 次に、スプレー現象による液体の飛散を抑制可能な線速度を実験により見積もった結果について説明する。ここでは、ある流量に対してどの程度の内径を持つ配管を用い、何本に分岐すれば回収率が低下しない線速度に抑制できるかを検証した。

[0050] 図 5 は、直径 3 mm 以下の比較的細い内径を持つ管を壁面に添わせて液体の回収実験を行った結果を示す図である。図 5 のグラフにおいて、横軸は流量を示し、縦軸は EtOH 回収率を示している。

[0051] それぞれの管内径 ($\phi 1\text{ mm}$ 、 $\phi 1.5\text{ mm}$ 、 $\phi 2\text{ mm}$ 、 $\phi 3\text{ mm}$) に対して、ある閾値流量までは高い回収率を示した。そして、ある閾値流量を超過すると、流量の増大に応じて回収率が低下する。

[0052] 例えば $\phi 1.5\text{ mm}$ では、流量 10 ml/min までは飛散なく液体を回収可能（線速度が十分に遅い）である。しかし、それ以上の流量に対しては回収率が低下する。つまり、吐出流路が 1 本では、分取 SFC で必要な $10\sim$

150 ml/minといった大流量領域では高い回収率は期待できない。そこで、移動相が導入される導入流路を複数本の吐出流路に分岐し、吐出流路1本当たりの流量を減らす（線速度を遅くする）ことによって、大流量に対応する。

[0053] ここで、細い内径の複数の配管に分岐することによるもう一つのメリットについて説明する。細い内径を持つ配管には、低流量側に関して利点がある。例えば0.1 ml/minの低流量であっても、気液混合流体は配管の内面全てを濡らしながら管内を通過する。

[0054] 図6は、内径が細い管、太い管の気液混合流体の流れの様子を説明するための図である。

図6(a)に示した内径が比較的細い管301は、液体の表面張力により配管内壁全てを濡らすように液体303が流れ、気体302は気泡となって流れる。

図6(b), (c)に示した管311は内径が比較的太い管である。(b)に示すように流量が大きい場合には、粘度の低い気体312は管311の中心部を流れ、液体313は管311の内壁全てを濡らすように流れる。しかし、(c)に示すように流量が小さい場合には、液体313は液滴化し、管311の内壁の一部しか流れない。

[0055] このため、特許文献1や特許文献4のように内径が比較的太い管を用いた場合には、流量が小さい場合にはサンプルが気液分離器内壁に付着してコンタミネーションの原因となる。また、サンプルを変えた際に、残留している前回のサンプルが溶出してくる現象、いわゆるキャリーオーバーの問題も発生する。

[0056] 以上で説明したように、直径1.5 mmの内径を持つ管のダイナミックレンジを0.1~10 ml/minとすれば、これを例えば15本使用することによりダイナミックレンジが1.5~150 ml/minの気液分離器が実現される。

[0057] 図7は、気液分離器の他の実施形態を説明するための概略的な断面図であ

る。

気液分離器 10 は例えばフラクシオンコレクタの上流に設置されるものである。気液分離器 10 は、図 1 に示された入口管 2、流路分岐部材 3、複数の吐出流路 4 及び誘液柱 5 を有する気液分離器を収納するチャンバ 6 を備えている。気液分離器 10 では、チャンバ 6 内が例えば数気圧程度に加圧されることによってフラクシオンコレクタに液体を送液する駆動力が得られる。

[0058] 気液分離デバイスの誘液柱 5 の先端部 5 a から滴下した液体は、受け口 7 によって回収され、液体出口 8 からフラクシオンコレクタに送液される。気化した CO_2 はチャンバ 6 内に満たされ、 CO_2 排出口 6 a から排出される。チャンバ 6 には洗浄のための廃液ポート 6 b も具備されている。気液分離器 10 は、例えば図 1 に示された SFC において圧力制御バルブ 110 とフラクシオンコレクタ 111 の間の流路に配置される。

[0059] ここで気液分離器 10 の特徴は、従来技術と異なり、気液分離を行うチャンバ 6 の内壁をサンプル流体が通過しないことである。したがって、チャンバ 6 の大きさそのものはデッドボリュームとはならない。つまり、多量の気化 CO_2 の流れを阻害しないためにチャンバ 6 を大きくしても、サンプルを含む液体は誘液柱 5 の外壁のみを伝い通過する。この場合、デッドボリュームは、どの構造体の容積でもなく、誘液柱 5 を伝う液体の体積になる。したがって、極めて小さなデッドボリュームとなり、前述のクロスコンタミネーションの問題は回避される。また、仮に気体 CO_2 に乗じてサンプルが飛散してチャンバ 6 の内壁に付着しても、付着したサンプルは洗浄の際に廃液ポート 6 b から排出されるだけであり、次回分取時のキャリーオーバーとはならない。

[0060] 図 8 は、実施形態の気液分離器を備えたフラクシオンコレクタの一例を説明するための概略的な斜視図である。

フラクシオンコレクタ 401 は、気液分離器 402 と、X-Y ステージ 403 と、捕集瓶保持部 404 を備えている。

[0061] 気液分離器 402 は、入口管 402 a（導入流路）、複数の吐出流路 40

2 b、誘液ブロック及び誘液柱4 0 2 c（液体捕集部材）及びカバー4 0 2 dを備えている。入口管4 0 2 aには移動相が導入される。複数の吐出流路4 0 2 bは入口管4 0 2 aに接続されている。吐出流路4 0 2 bの吐出口4 aは誘液ブロック及び誘液柱4 0 2 cの外壁面に接して配置されている。カバー4 0 2 dは吐出流路4 0 2 bと誘液ブロック及び誘液柱4 0 2 cの周囲に配置されている。

[0062] X-Yステージ4 0 3は吐出ヘッド4 0 3 aをX-Y方向に移動させる。吐出ヘッド4 0 3 aには気液分離器4 0 2と移送管4 0 5が接続されている。捕集瓶保持部4 0 4に複数の捕集瓶4 0 6が配列されている。フラクシオンコレクタ4 0 1は、例えば図1に示されたSFCにおいてフラクシオンコレクタ1 1 1として用いられる。

[0063] 移送管4 0 5から吐出ヘッド4 0 3 aを介して気液分離器4 0 2に送られる移動相は気液分離器4 0 2で気液分離される。分離された液体は、気液分離器4 0 2の誘液ブロック及び誘液柱4 0 2 cから捕集瓶4 0 6に滴下される。実施形態の気液分離器は例えば数cmオーダーの小さなサイズで実現可能である。したがって、気液分離器4 0 2をフラクシオンコレクタ4 0 1の吐出ヘッド4 0 3 aに設置することが可能である。

[0064] 図9は、気液分離器の流路分岐部材の構造の一例を説明するための概略的な分解斜視図である。

流路分岐部材3は、例えば、流体導入部材3 1とシール部材3 2と分岐部材3 3を備えている。

[0065] 流体導入部材3 1は中央に直径1 mm程度の貫通穴を備えている。シール部材3 2は、流体導入部材3 1と同様に中央に直径1 mm程度の貫通穴を備えている。シール部材3 2の厚みは例えば0.2 mm程度である。分岐部材3 3は、天面の中央に設けられた直径1 mm程度の1つの穴と、底面に設けられた複数の穴を備えている。天面の穴と底面の穴は連通している。流体導入部材3 1とシール部材3 2と分岐部材3 3はネジで締結されている。

[0066] 流体導入部材3 1と分岐部材3 3の材質は、耐薬性とシール性の観点から

例えばSUS316やPEEKなどが好ましい。シール部材32の材質は、流体導入部材31や分岐部材33の材質よりもやわらかいもの、例えば超高分子ポリエチレンやカルレッツ（登録商標）などが好ましい。

[0067] 図10は、気液分離器の流路分岐部材の構造の他の例を説明するための概略的な分解斜視図である。

図10に示された流路分岐部材3は、図9に示された流路分岐部材3の分岐部材33に替えて分岐部材34を備えている。

[0068] 分岐部材34は、分岐部材33のように穴が斜めに開けられているのではなく、平面方向に形成された溝34aと、その溝の端部に設けられた貫通穴によって形成された分岐流路を備えている。分岐部材34は、分岐部材33と比較してデッドボリュームが小さい。また、分岐部材34は吐出流路の配管を鉛直に接続することが可能である。分岐部材34は、接続される吐出流路の配管の長さを短くでき、さらにデッドボリュームを小さくできる。一方で、分岐部材34の溝34aが均一な深さで形成されて溝34aの底面が水平になっている場合には、特に流量が非常に小さいときに、滞留によるクロマトピークの拡大やクロスコンタミネーションが懸念される。

[0069] 図11は、気液分離器の他の実施形態の構造を説明するための概略的な分解斜視図である。

気液分離器11は、導入流路（図示は省略）、流路分岐部材3、複数の吐出流路41及び誘液柱5を備えている。導入流路、流路分岐部材3及び誘液柱5の構造は、図1に示された気液分離器11のものと同一である。なお、図11において流路分岐部材3は一体的に図示されているが、例えば、具体的な構造は図9又は図10に示された構造である。

[0070] 気液分離器11において、流路分岐部材3に複数の吐出流路41の配管が接続されている。吐出流路41の吐出口41aは誘液柱5の外壁に接している。吐出流路41の最適な本数は吐出流路41の内径に依存しては決定される。例えば、図5の実験結果に基づいて、内径が1.5mmの吐出流路41が15本接続される。図11には図示されていないが、流路分岐部材3と複数

の吐出流路 4 1 の接続は、例えば、一般的な配管締結に用いられるフェルールとメイルナットによりなされる。

[0071] 吐出流路 4 1 の吐出口 4 1 a の先端から誘液柱 5 の先端部 5 a までの長さが短すぎると液体が十分に気体流と分離されない。そこで、吐出口 4 1 a の先端から誘液柱 5 の先端部 5 a までの長さは 50 mm 以上の長さが確保されていることが好ましい。

[0072] また、吐出流路 4 1 の吐出口 4 1 a の先端について、隣り合う吐出流路 4 1 を近接させすぎると、その隙間を毛管現象によって吐出液体が上側に遡って流れ、クロスコンタミネーションが発生する虞がある。これを回避するために、隣り合う吐出口 4 1 a の隙間は 2 mm 程度以上の間隔が確保されることが好ましい。

[0073] 図 1 2 は、気液分離器のさらに他の実施形態の構造を説明するための概略的な分解斜視図である。

気液分離器 1 2 は、導入流路（図示は省略）、流路分岐部材 3 及び液体捕集部材 5 1 を備えている。導入流路及び流路分岐部材 3 の構造は、図 1 0 に示された気液分離器 1 1 のものと同じである。

[0074] 液体捕集部材 5 1 は例えば円錐形状のブロックで形成されている。液体捕集部材 5 1 の内部に貫通穴からなる吐出流路 5 1 a が形成されている。吐出流路 5 1 a の吐出口 5 1 b は液体捕集部材 5 1 の側壁面（外壁面）に配置されている。液体捕集部材 5 1 の側壁面には、吐出口 5 1 b と先端部 5 1 d の間の位置に溝 5 1 c が形成されている。吐出流路 5 1 a の吐出口 5 1 b から吐出された液体は、液体捕集部材 5 1 の側壁面に付着して先端部 5 1 d 側へ移動し、先端部 5 1 d から滴下する。なお、溝 5 1 c は必ずしも形成されていなくてもよい。

[0075] 液体捕集部材 5 1 を備えた気液分離器 1 2 は、図 1 1 に示された気液分離器 1 1 と比較して部品点数を大幅に削減できる。また、気液分離器 1 2 では、上述の隣り合う吐出口の隙間を考慮する必要がなくなる。したがって、隣り合う吐出口 5 1 b の間隔を小さくすることができ、液体捕集部材 5 1 の外

径、ひいては気液分離器 1 2 をコンパクトに製作することが可能である。

[0076] また、溝 5 1 c は液体の流れの迷流を防止する。溝 5 1 c の配置は液体の流量が小さい場合に特に有益である。

[0077] なお、流路分岐部材 3 と液体捕集部材 5 1 の間をシールするために、図示は省略されているが、超高分子ポリエチレンやカルレッツ（登録商標）のようなシートが流路分岐部材 3 と液体捕集部材 5 1 の間に挟まれることが好ましい。

[0078] 図 1 3 は、図 1 1 に示された機構に基づいて実際に試作した気液分離器を示す画像である。図 1 4 は、図 1 3 の気液分離器を用いて気液分離後の液体回収率を評価した結果を示す図である。図 1 4 において、縦軸は液体回収率を示し、横軸は導入流路における移動相の流量を示している。導入流路及び分岐流路の配管の内径は直径 1.5 mm である。分岐流路の各配管の吐出口は 10° に切断されている。分岐本数を 4 本、6 本、8 本とした場合の流量 10~150 ml/min における液体回収率を評価した。

[0079] 6 本以上の分岐本数により、150 ml/min の大流量においても気体と液体が分離され、95% 以上の液体回収率が得られた。また、流量 40 ml/min 以下では液体回収率が低下している様子が見られる。これは使用した配管の内面粗さに起因し、気液分離器の本質的な特性ではない。

[0080] 図 1 5 は、配管の材質に起因する液体回収率の違いを評価した結果を示す図である。図 1 5 において、縦軸は回収率を示し、横軸は材質を示している。各材質の配管について、配管は 1 本、流量は 2.5 ml/min（8 本では 20 ml/min に相当する）の条件で評価を行った。

[0081] 図 1 5 で最も左側に示す SUS (Ra 3.2) と示すものは、図 1 4 の実験で使用した配管であり、80% と低い回収率を示している。最も右側に示したテフロン（登録商標）チューブを用いた実験では 100% の回収率が得られた。

[0082] 一般的な SUS 管とテフロン（登録商標）チューブの違いは、濡れ性と表面粗さである。テフロン（登録商標）は撥水性が良く濡れ性が悪い。SUS

は濡れ性が良い。また、SUSは表面粗さが粗く、Ra 3.2 程度である。テフロン（登録商標）の引き抜きチューブはRa 0.02 程度である。

[0083] 濡れ性がよい3M社製コーティング剤ノベックをSUS管内面に塗布した実験結果、及び濡れ性がよい塩化ビニルチューブを用いた実験結果では、高い回収率を示した。このことから、SUSの濡れ性がよいこと自体は問題なく、低流量で回収率が低下する原因ではないと考えられる。また、同じSUS管の内面を研磨し、Raを0.4、0.1、0.05と平滑度を高めた結果、有意に液体回収率が向上した。流体が低速である場合、流路内面の粗い構造により液滴が飛び散り、CO₂とともに飛散して消失しているものと考えられる。

[0084] 以上の結果より、図14において低流量域で液体回収率が低下した原因は管の内面平滑度であると考えられる。また、分岐後の流路内面をRa 0.05以下程度の平滑度にすれば、低流量域においても高い液体回収率が得られるものと考えられる。

[0085] 図14の実験結果は、気液分離器直前の移動相の温度を10℃に保温して得られた結果である。超臨界流体装置では、カラム又は抽出容器を通過する流体を超臨界状態にするために通常40℃程度以上に移動相が加熱される。

しかし、移動相の温度が高いと、モディファイアの蒸発による消失により、回収率が低下する。そこで、気液分離器に導入される移動相を低温にすることが好ましい。

[0086] 図16は、超臨界流体装置の他の実施形態を説明するための概略的な構成図である。

この実施形態の超臨界流体装置は、図2に示された構成と比較して、冷却器112と温度検出器113とシステムコントローラ120（制御部）とモニタ121が追加されたものである。温度検出器113は冷却器112の温度を検出する。

[0087] システムコントローラ120はSFCの動作には必須ではないが、各種自動操作を行う上で、通常付属されている。システムコントローラ120が行

うシステムの準備について図 17 のフローチャートを用いて説明する。ここで言うシステムの準備とは、オートサンプラ 106 が分取されるサンプルを注入してよい状態となるまでの動作のことである。

[0088] 図 17 は、超臨界流体装置のシステム準備動作を説明するためのフローチャートである。

[0089] システムコントローラ 120 は、まず CO₂ポンプ 103 の冷却、カラムオープン 107 の加熱、冷却器 112 の冷却を行う（ステップ S1）。

[0090] システムコントローラ 120 は、図示しない温度検出器を用いて CO₂ポンプ 103 の温度が十分に低下したかどうかを判断する（ステップ S2）。

[0091] システムコントローラ 120 は、CO₂ポンプ 103 の温度が規定値（例えば 5℃）以下になった後、CO₂ポンプ 103 及びモディファイアポンプ 104 を動作させて CO₂とモディファイアの送液を開始する（ステップ S3）。

[0092] システムコントローラ 120 は、温度検出器 113 を用いて冷却器 112 の温度をモニタリングし、温度検出器 113 が検出した温度が規定値（例えば 5℃）を下回ったか否かを判断する（ステップ S4）。

[0093] システムコントローラ 120 は、冷却器 112 の温度が規定値を下回ったと判断したとき、オートサンプラ 106 の試料注入動作を開始する（ステップ S5）。ステップ S5 で、システムコントローラ 120 は、インジェクション動作の開始の他、モニタ 121 に分取操作が可能な状態となった表示させてもよいし、システムコントローラ 120 や冷却器 112、フラクションコレクタ 111 の表示インジケータを点灯させてもよいし、これらの動作の組み合わせを行ってもよい。

[0094] 図 17 の超臨界流体装置において、フラクションコレクタ 111 内の気液分離器の温度を検出する温度検出器が設けられていてもよい。また、冷却器 112 とフラクションコレクタ 111 の間の流路に気液分離器が設けられ、その気液分離器の温度を検出する温度検出器が設けられていてもよい。また、気液分離器に導入される直前の移動相の温度を検出する温度検出器が設けられていてもよい。そのような温度検出器は、例えば冷却器 112 と気液分

離器の間の流路の温度を検出する位置に配置される。システムコントローラ 120 はこれらの温度検出器が検出した温度をモニタリングした結果が規定値以下になったことを判断してオートサンプラ 106 を動作させる。

[0095] 図 18 は、移動相の冷却の効果を検証した実験結果を示す図である。図 18 において、縦軸は液体回収率を示し、横軸は移動相の温度を示す。この実験結果は、図 13 に示した分岐配管系ではなく、流路断面積を簡易的に拡大する内径 6 mm、長さ 15 cm のチューブを接続して実施した結果である。ただし、温度と液体回収率の関係を示す結果としては差支えない。

[0096] モディファイアであるメタノールを 20% 含む CO_2 の流量を 10 ml/min 、 20 ml/min 、 50 ml/min 、 100 ml/min 、 150 ml/min にし、各流量において温度を $10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ に設定したときのメタノールの回収率を求めた。

[0097] 冷却器 112 の設定温度が 10°C のときは全ての流量条件において 100% のメタノール回収率が得られた。設定温度の上昇に伴って回収率が低下した。流量が大きい場合は、流量が小さい場合に比べて回収率の低下する割合が小さく、冷却器 112 の設定温度から受ける影響は小さいことがわかった。

[0098] CO_2 の流量が大きい場合は CO_2 の気化に伴う気化熱と断熱膨張によって流体が積極的に冷却される。したがって、冷却器を用いた場合と同様にメタノールの蒸発が十分に抑制され、回収率が向上したと考えられる。

[0099] 以上の結果から、 CO_2 の流量が比較的大きい場合（例えば $50 \text{ ml/min} \sim 150 \text{ ml/min}$ ）には、 CO_2 の気化熱と断熱膨張による冷却効果によってモディファイアの蒸発を抑制することができ、試料の回収率の向上が図れることが確認された。

[0100] その一方で、 CO_2 の流量が比較的小さい場合（例えば $5 \text{ ml/min} \sim 50 \text{ ml/min}$ ）では、冷却器 112 においてペルチェ素子や低温高温水槽などを用いた強制冷却が有効となる。強制冷却の手段以外にも、オリフィスなどを利用して短い距離で瞬時に CO_2 を気化させれば、比較的大きな冷却効

果が得られ、強制冷却に替わる冷却器とすることができる。

[0101] 図 19 は、気液分離器の直前にオリフィスを設置したときと配置しなかったときの液体回収率の温度依存性を評価した結果を示す図である。図 19 において、縦軸は液体回収率を示し、横軸は温度を示す。

[0102] メタノールの流量を 1 ml/min 、 CO_2 の流量を 4 ml/min とし、流出するメタノールの回収率を評価した。冷却器 112 とフラクションコレクタ 111 の間に、何も設置しなかった場合と、内径 $50\text{ }\mu\text{m}$ (マイクロメートル) の開口径を持つオリフィスを設けた場合の、液体回収率の冷却器 112 の設定温度依存性を評価した。

[0103] オリフィスなしの場合では、温度が 20°C のときのメタノール回収率は 63% であったが、設定温度が高くなるにしたがってメタノール回収率は徐々に低下し、設定温度が 50°C のときには 10% の回収率しか得られなかった。その一方、オリフィスありの場合では、回収率が温度に依存せず 90% 一定であった。かかる結果から、流体の温度を強制冷却せずともオリフィスを用いて瞬時に CO_2 を気化させることによる冷却効果を利用することによってモディファイアの回収率が向上することが確認された。

[0104] オリフィスを用いた冷却器は、例えば図 16 における冷却器 112 の位置に配置される。圧力制御バルブ 110 からの配管とフラクションコレクタ 111 へ続く配管との接続部にオリフィスを冷却器として設けるとよい。

[0105] 図 20 は、オリフィスを有する冷却器の一例を説明するための概略的な断面図である。

冷却器 61 はオリフィス 62a を有する継手 62 を備えている。入口管 63 と出口管 64 は継手 62 を介して接続されている。入口管 63 はメイルナット 65 及びフェルール 66 によって継手 62 に接続されている。出口管 64 はメイルナット 67 及びフェルール 68 によって継手 62 に接続されている。

[0106] 継手 62 内において入口管 63 の端部と出口管 64 の端部の間にオリフィス 62a が配置されている。オリフィス 62a の内径は入口管 63 の内径及

び出口管 6 4 の内径よりも小さい。オリフィス 6 2 a によって移動相の流路の内径が絞られている。

[0107] 入口管 6 3 の継手 6 2 とは反対側の端部は例えば背圧調整器に接続される。出口管 6 4 の継手 6 2 とは反対側の端部は例えば気液分離器に接続される。

[0108] 冷却器 6 1 に移動相（例えば超臨界 CO_2 + モディファイア）が流されると、オリフィス 6 2 a によって短い距離で瞬時に CO_2 が気化され、気体の CO_2 を含む移動相（気液混合流体）が冷却される。

[0109] 以上、本発明の実施形態を説明したが、上記実施形態における構成、配置、数値等は一例であり、本発明はこれに限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の範囲内で種々の変更が可能である。

符号の説明

[0110] 1, 10, 11, 12, 402 気液分離器
2, 402a 入口管（導入流路）
4, 41, 51a, 402b 吐出流路
4a, 41a, 51b 吐出口
5, 402c 誘液柱（液体捕集部材）
51 液体捕集部材
61, 112 冷却器
62a オリフィス
103, 104 ポンプ
106 オートサンプラ（試料注入器）
108 カラム
109 検出器
110 圧力制御バルブ（背圧調整器）
112 冷却器
113 温度検出器
120 制御部

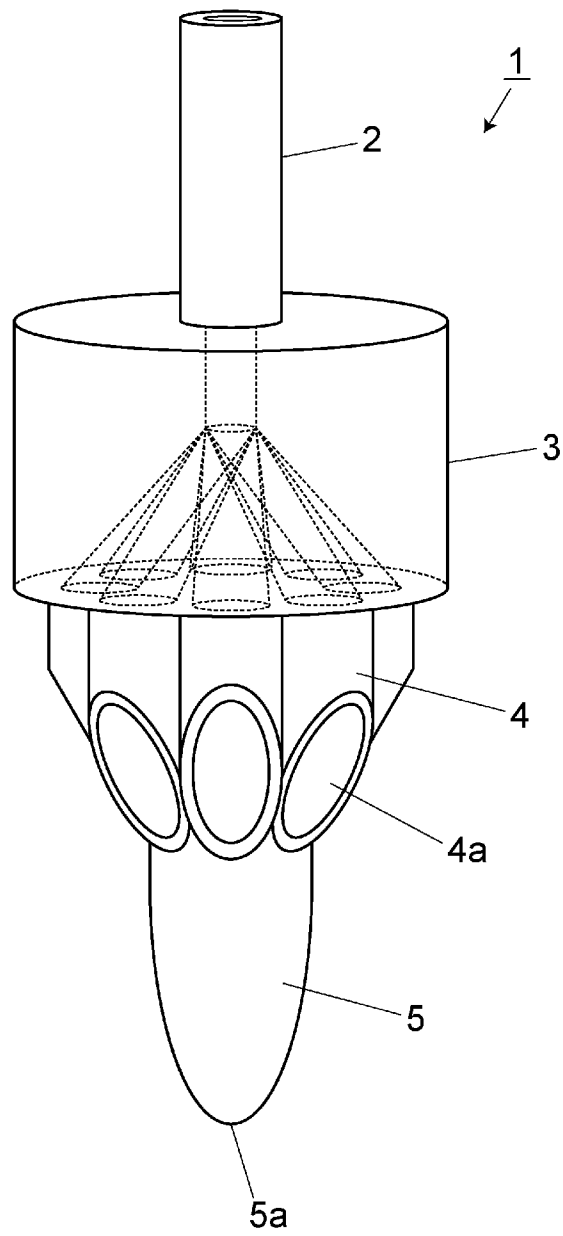
請求の範囲

- [請求項1] 気体と液体とを含む移動相を気体と液体に分離する気液分離器であって、
移動相が導入される導入流路と、
前記導入流路に接続された複数の吐出流路と、を備え、
前記吐出流路の吐出口から気体及び液体が吐出される気液分離器。
- [請求項2] 前記吐出流路の吐出口から吐出された液体が付着して移動する外壁面を有する液体捕集部材をさらに備えている請求項1に記載の気液分離器。
- [請求項3] 前記液体捕集部材は円柱形状又は円錐形状である請求項2に記載の気液分離器。
- [請求項4] 前記液体捕集部材の内部に前記吐出流路の少なくとも一部分が形成されており、
前記液体捕集部材の前記外壁面に前記吐出流路の前記吐出口が形成されている請求項2又は3に記載の気液分離器。
- [請求項5] 前記吐出流路の内径は2 mm以下である請求項1から4のいずれか一項に記載の気液分離器。
- [請求項6] ポンプと、背圧調整器と、請求項1から5のいずれか一項に記載の気液分離器と、を備え、
前記ポンプによって液体と超臨界流体又は液化気体を含む移動相が送液され、前記背圧調整器を通過した移動相が前記気液分離器に導入される超臨界流体装置。
- [請求項7] 前記背圧調整器と前記気液分離器の間に冷却器が接続されている請求項6に記載の超臨界流体装置。
- [請求項8] 前記冷却器はオリフィスを有する請求項7記載の超臨界流体装置。
- [請求項9] 前記ポンプと前記背圧調整器の間に接続された試料注入器と、
前記試料注入器と前記背圧調整器の間に接続されたカラムと、
前記カラムと前記背圧調整器の間に接続された検出器と、をさらに

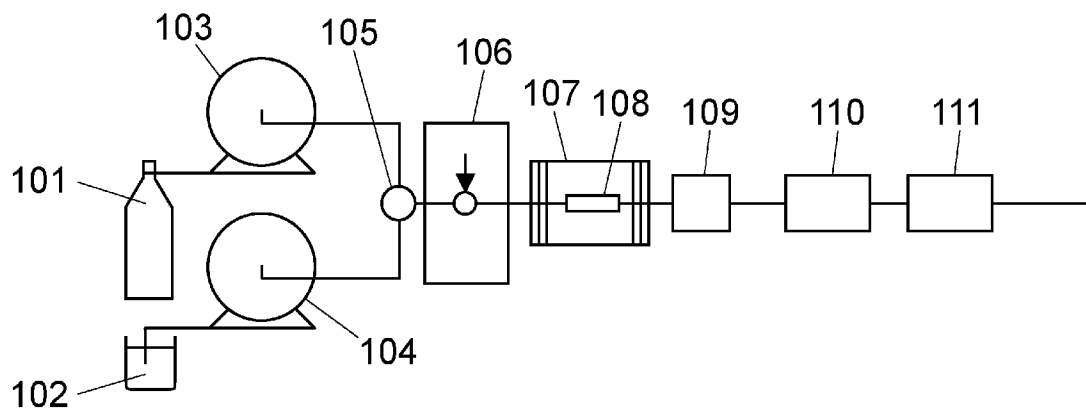
備えた請求項 7 又は 8 に記載の超臨界流体装置。

- [請求項10] 前記気液分離器に導入される直前の移動相の温度、前記冷却器の温度又は前記気液分離器の温度を検出するための温度検出器と、
- 前記温度検出器が検出した温度をモニタリングした結果が規定値以下になったことを判断して前記試料注入器を動作させる制御部と、をさらに備えている請求項 9 に記載の超臨界流体装置。

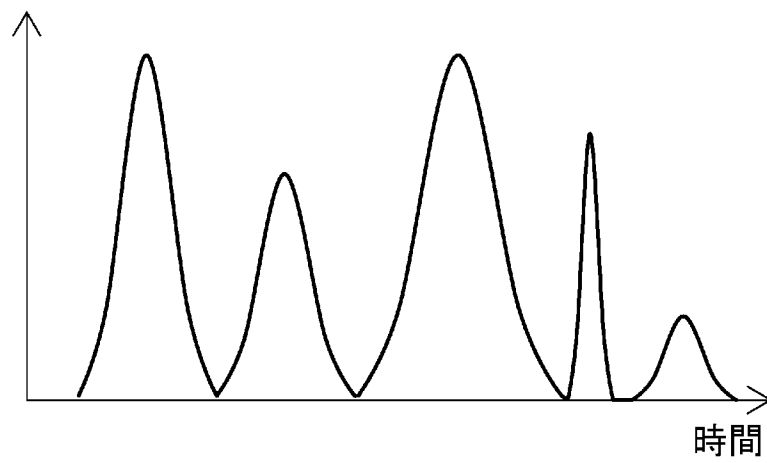
[図1]



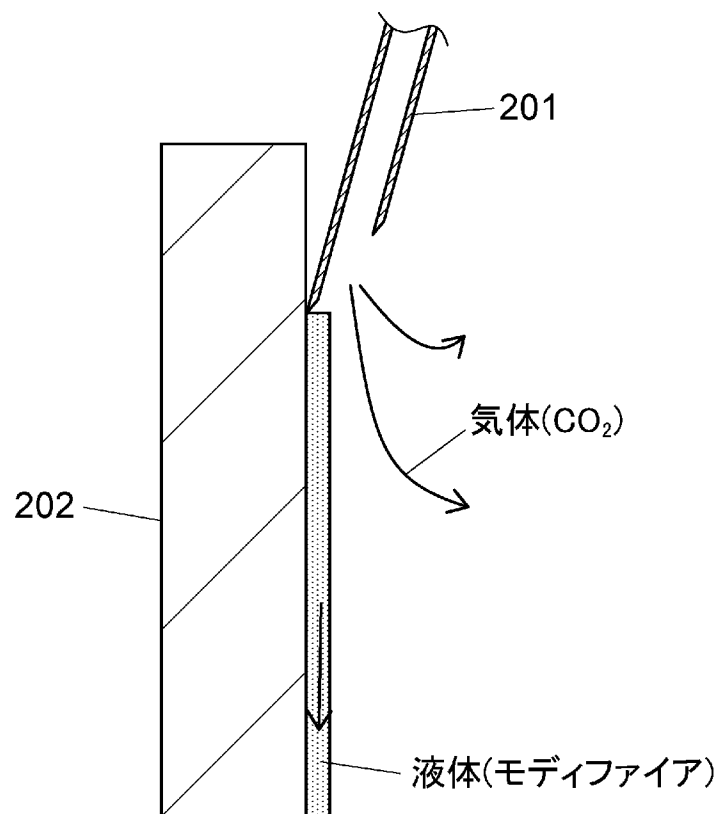
[図2]



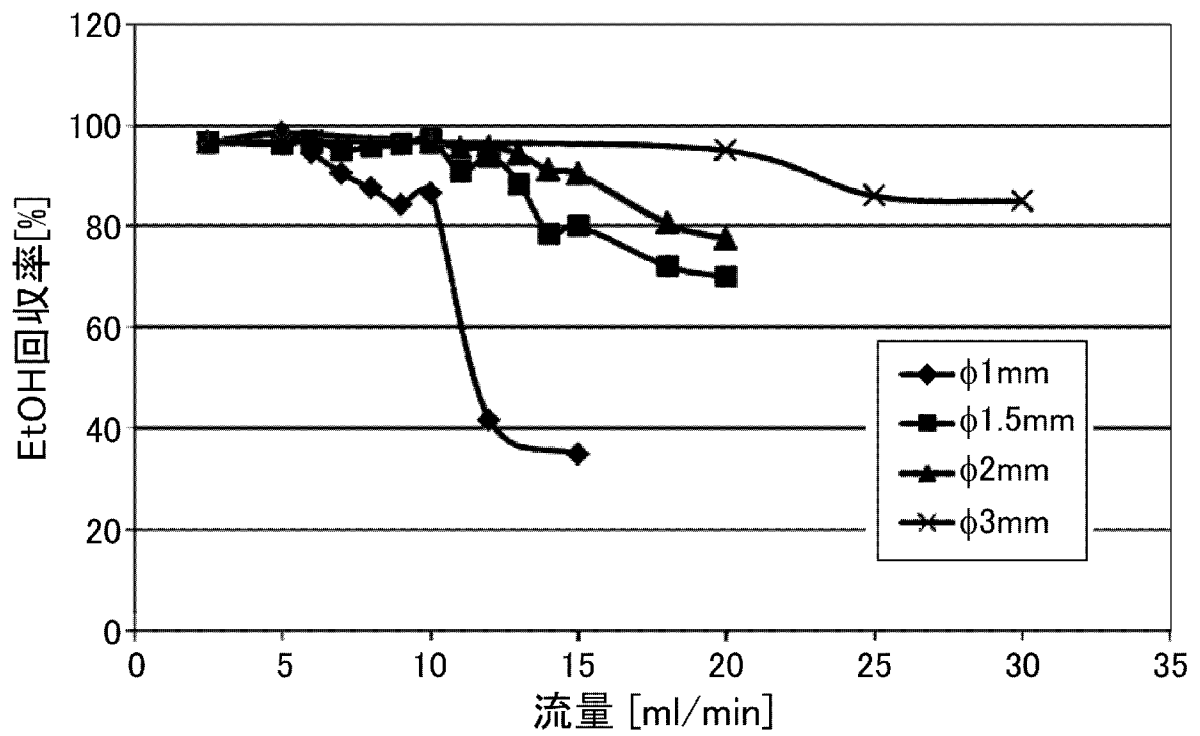
[図3]



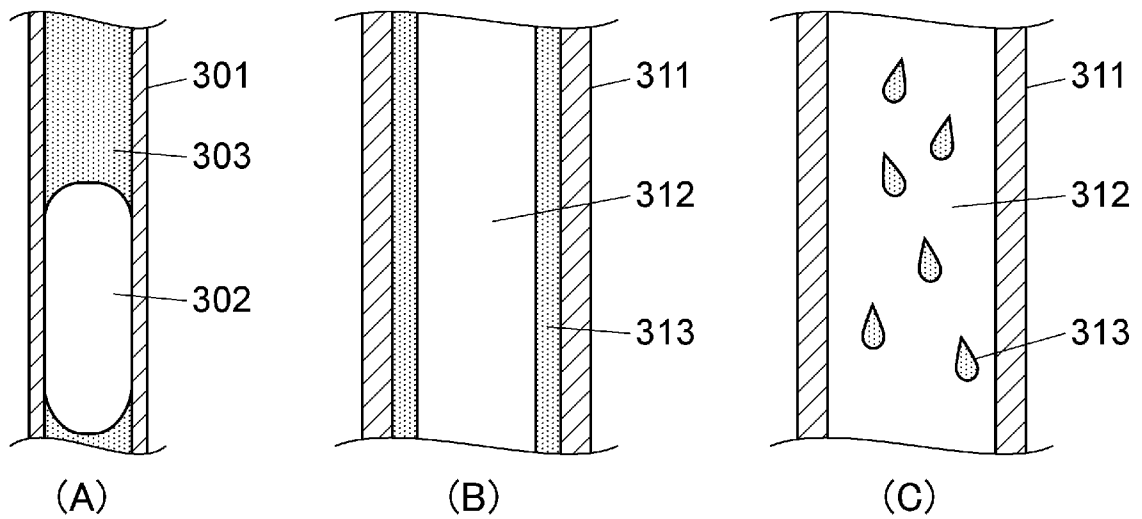
[図4]



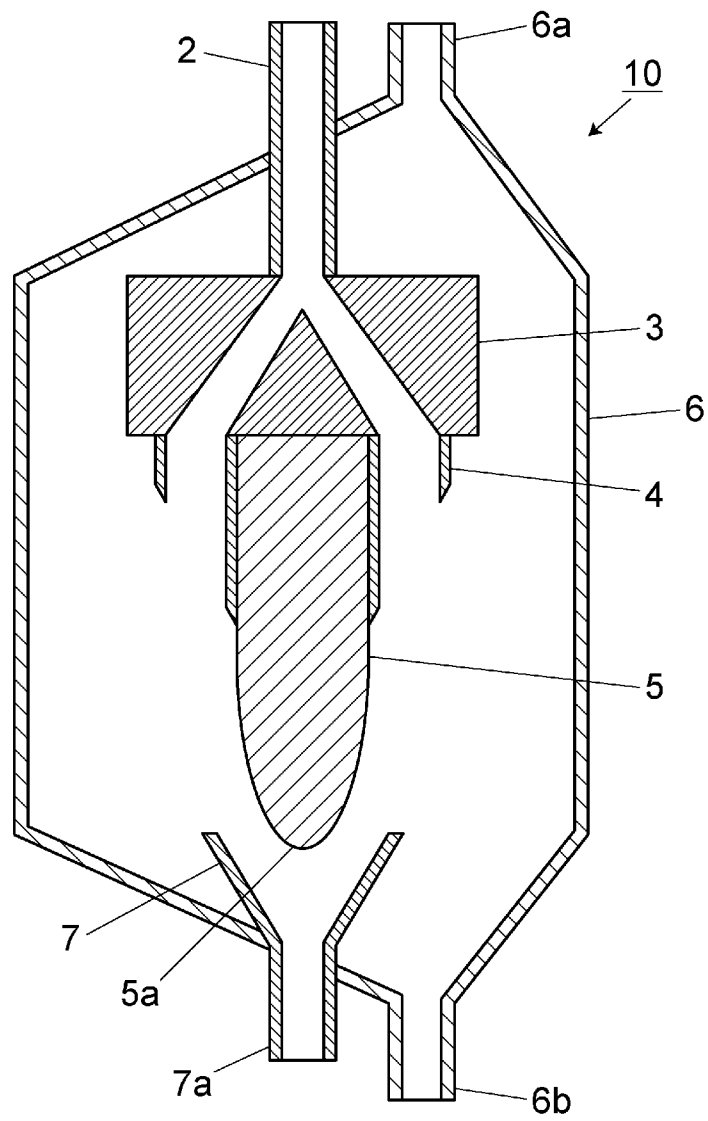
[図5]



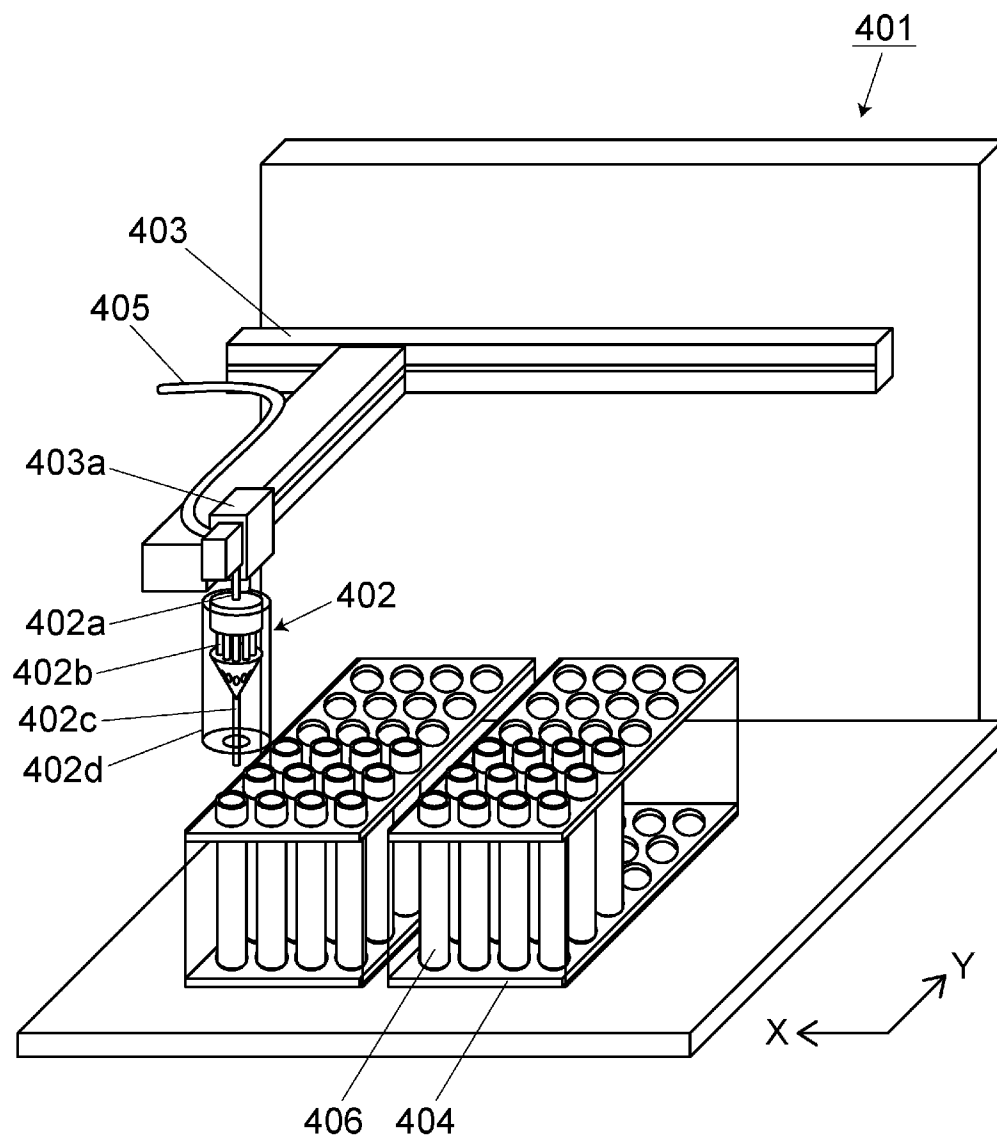
[図6]



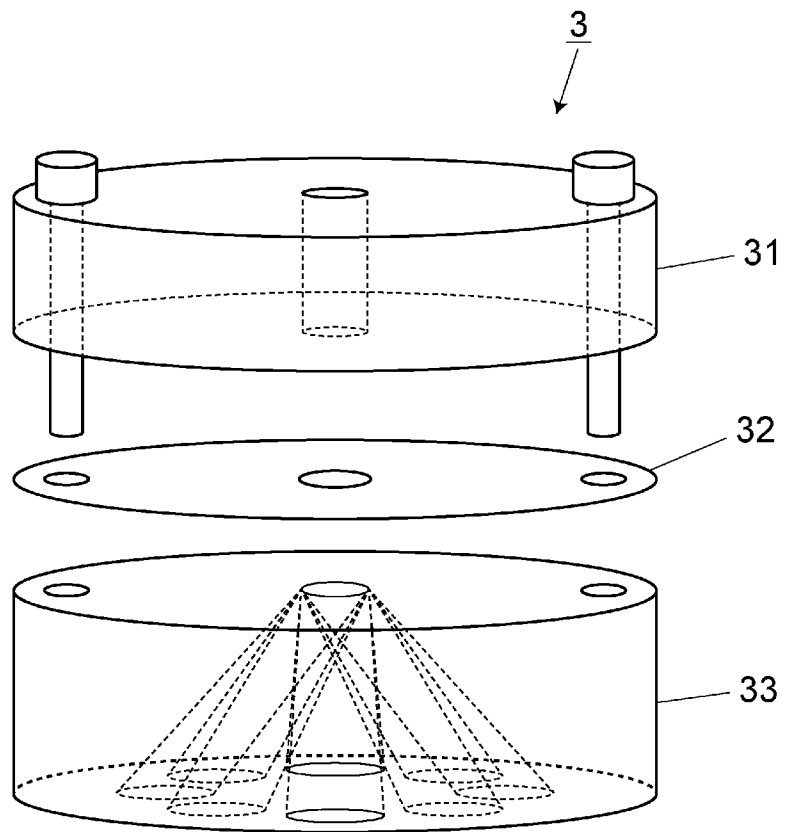
[図7]



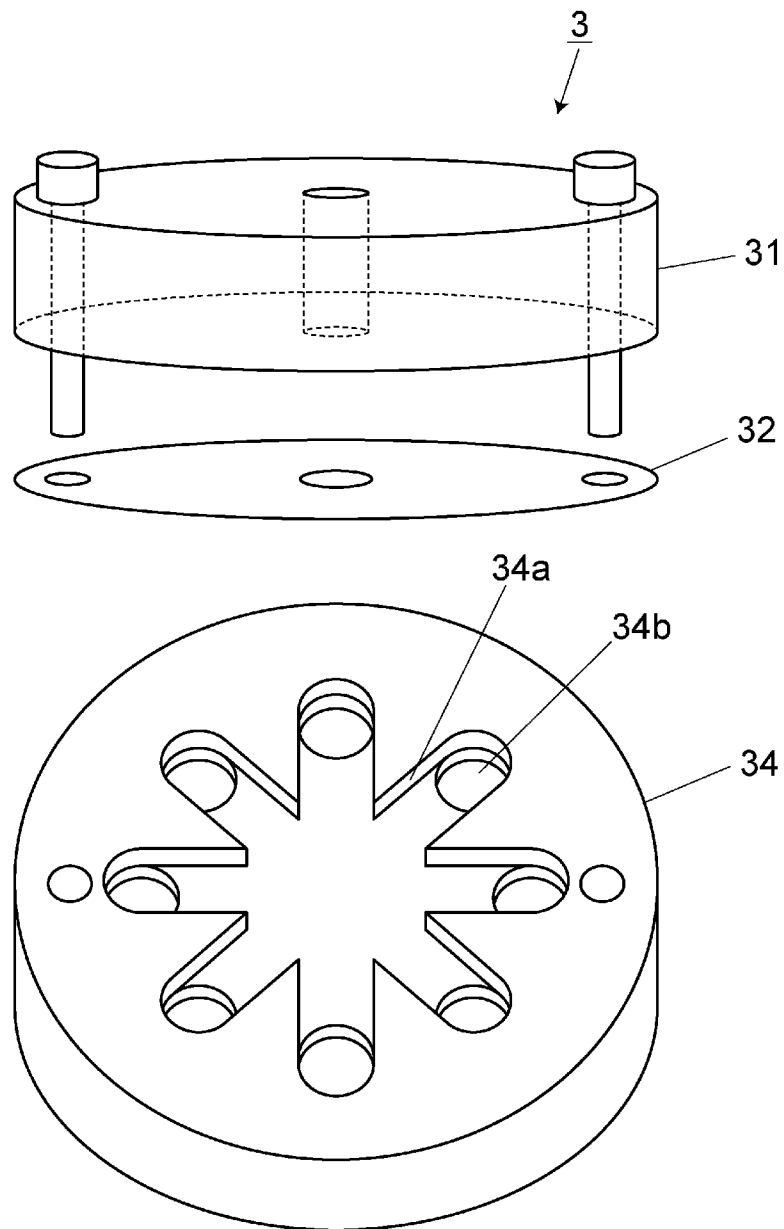
[図8]



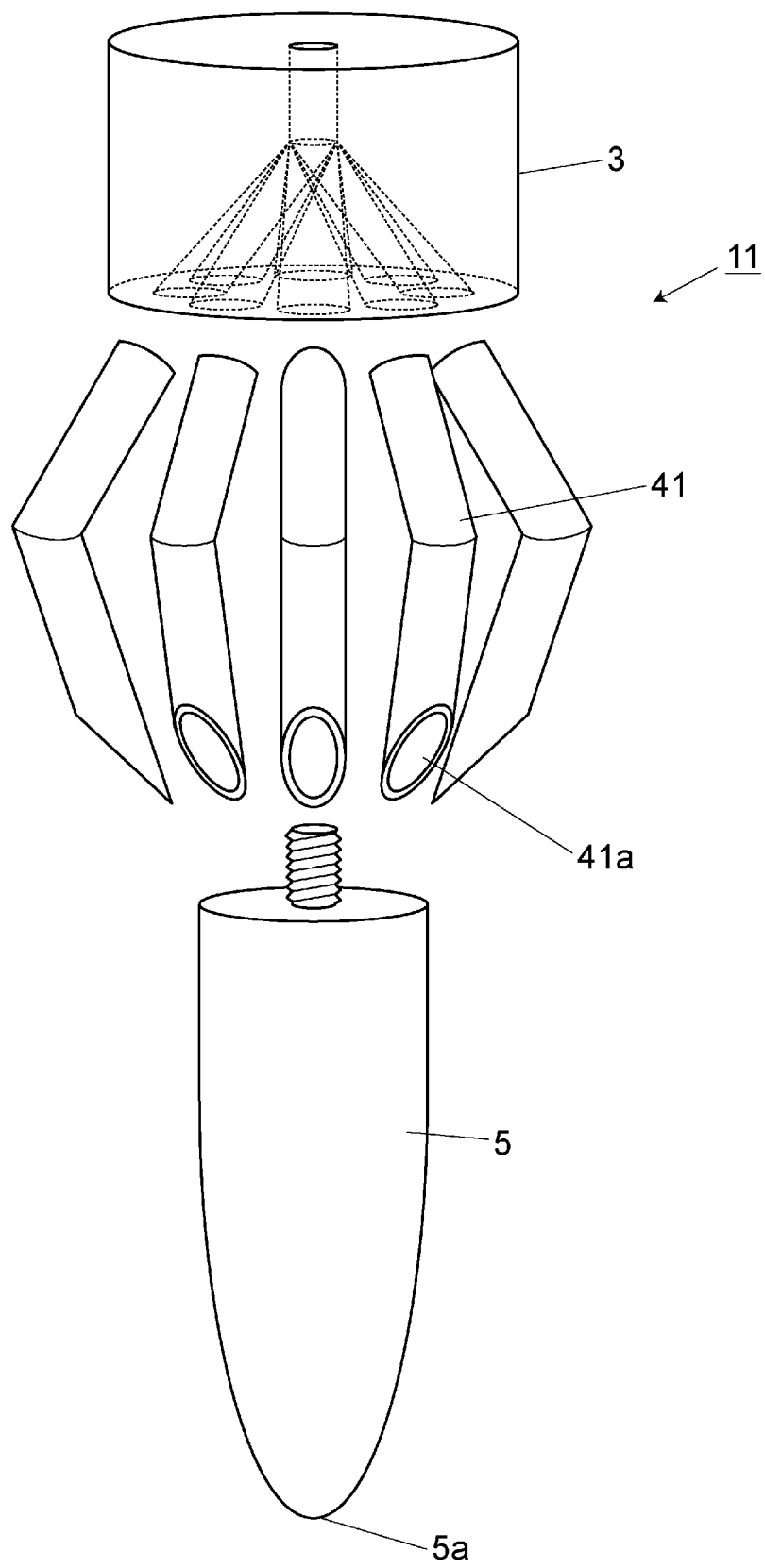
[図9]



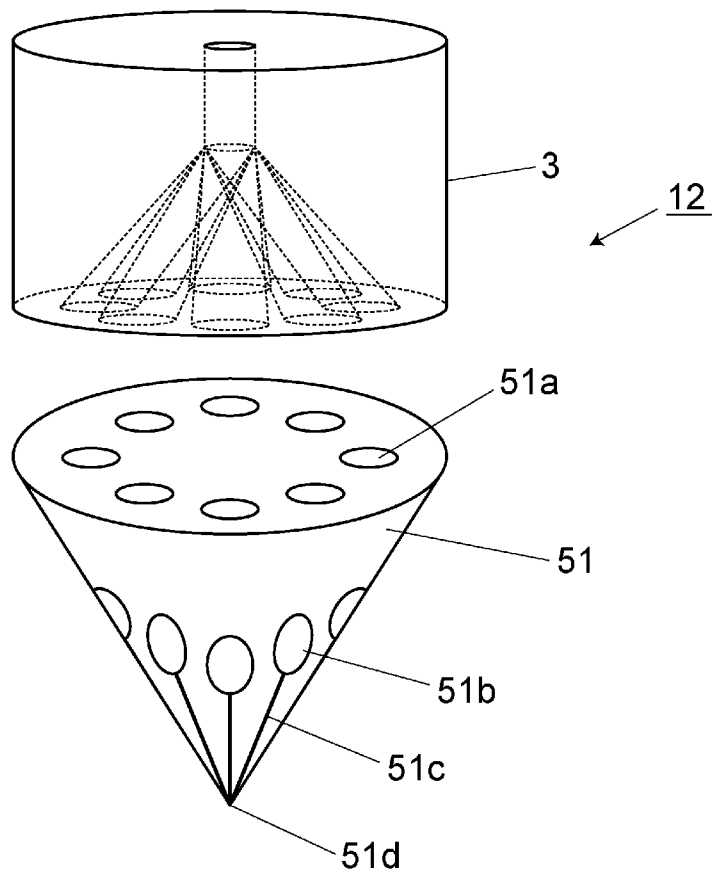
[図10]



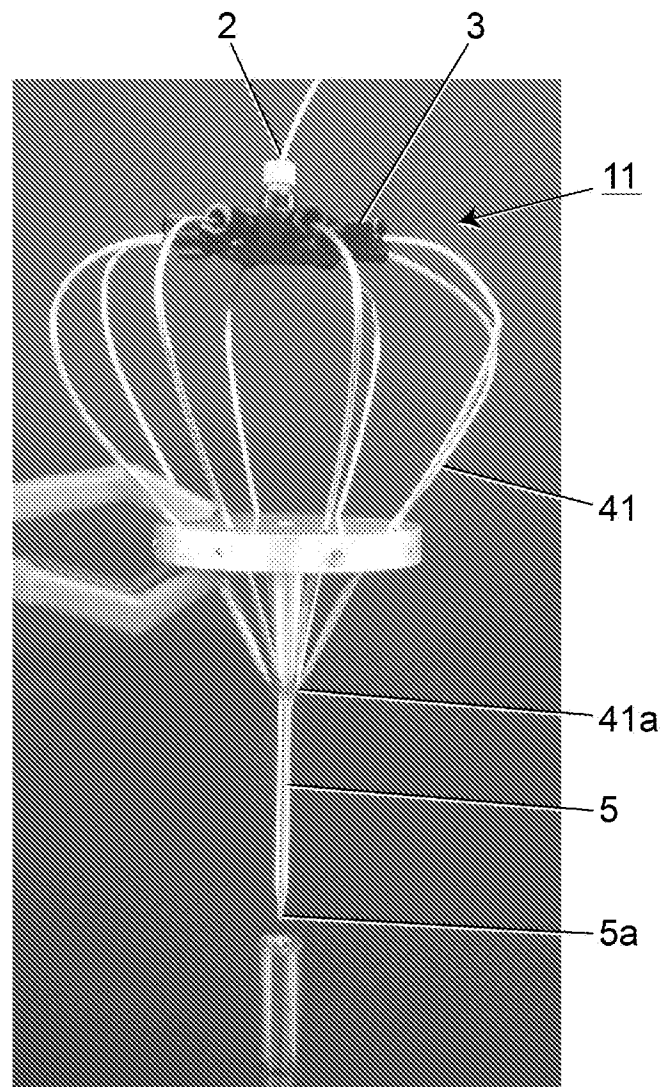
[図11]



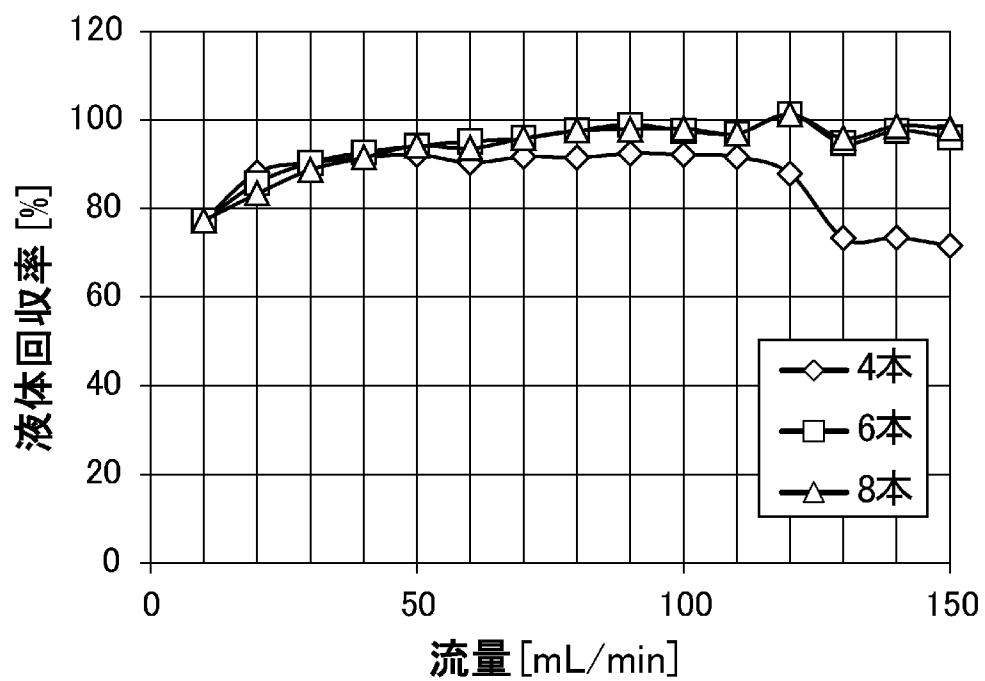
[図12]



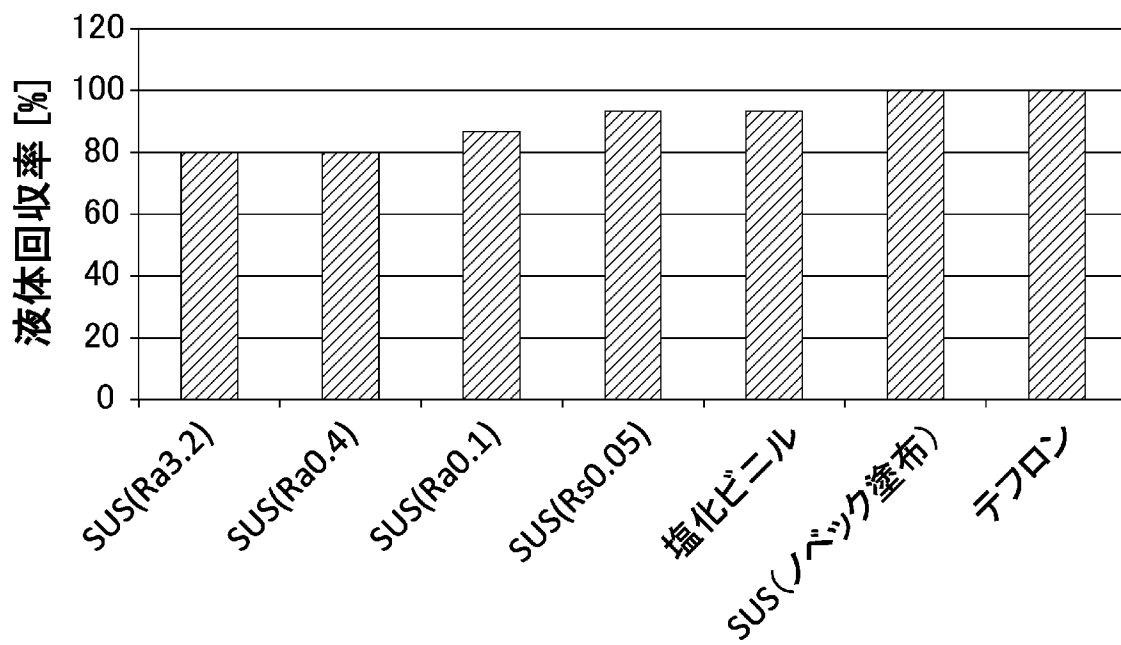
[図13]



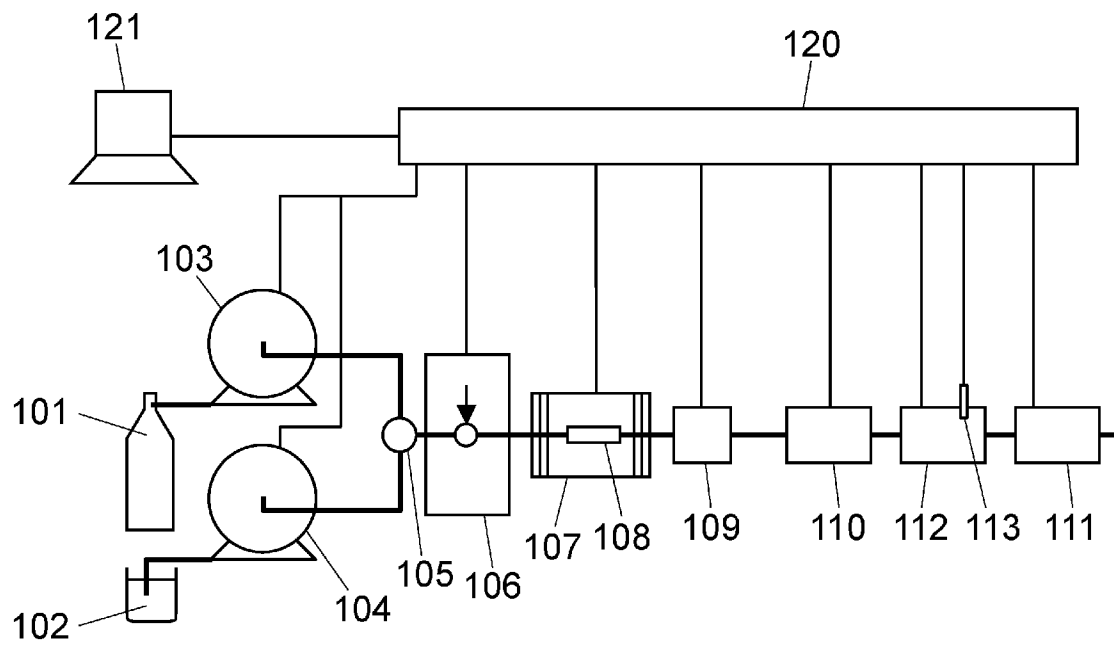
[図14]



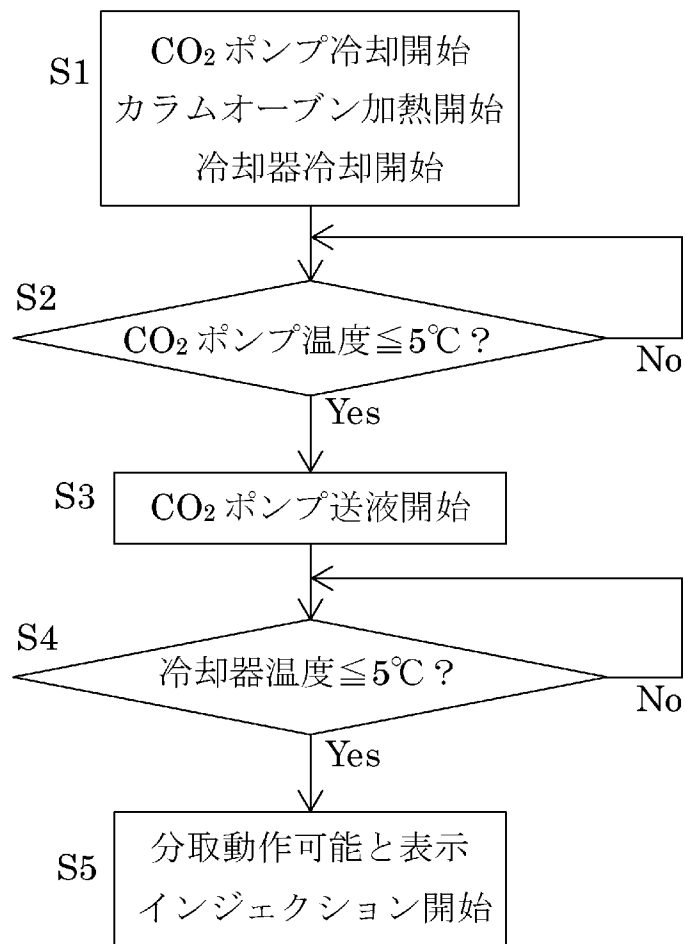
[図15]



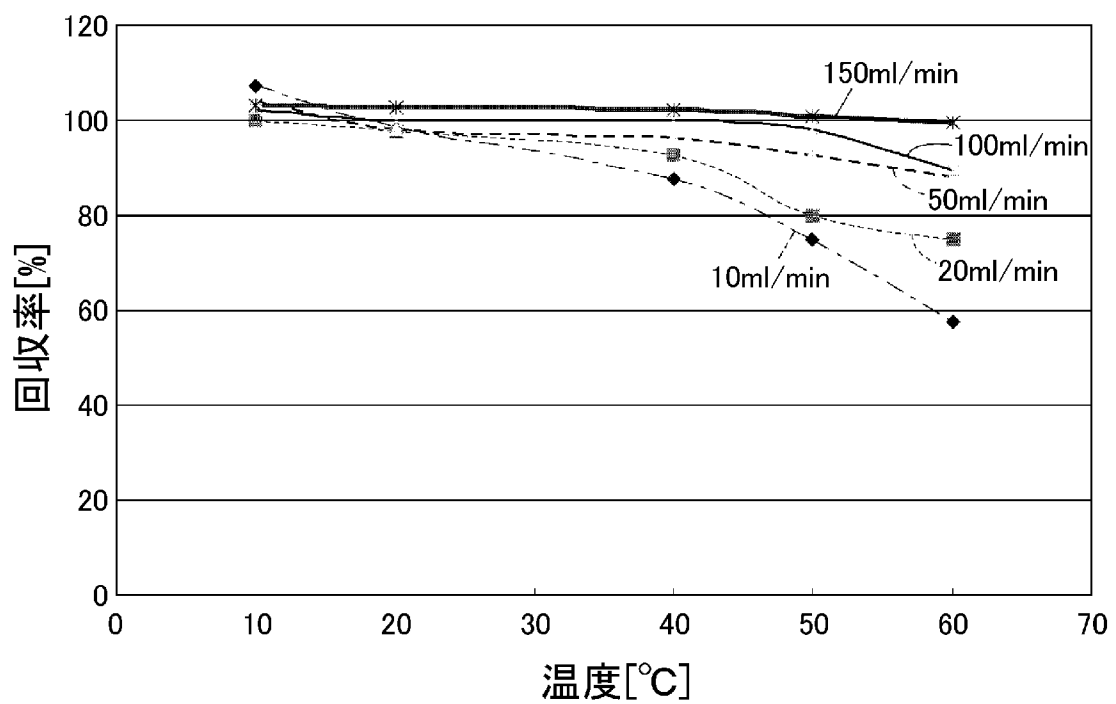
[図16]



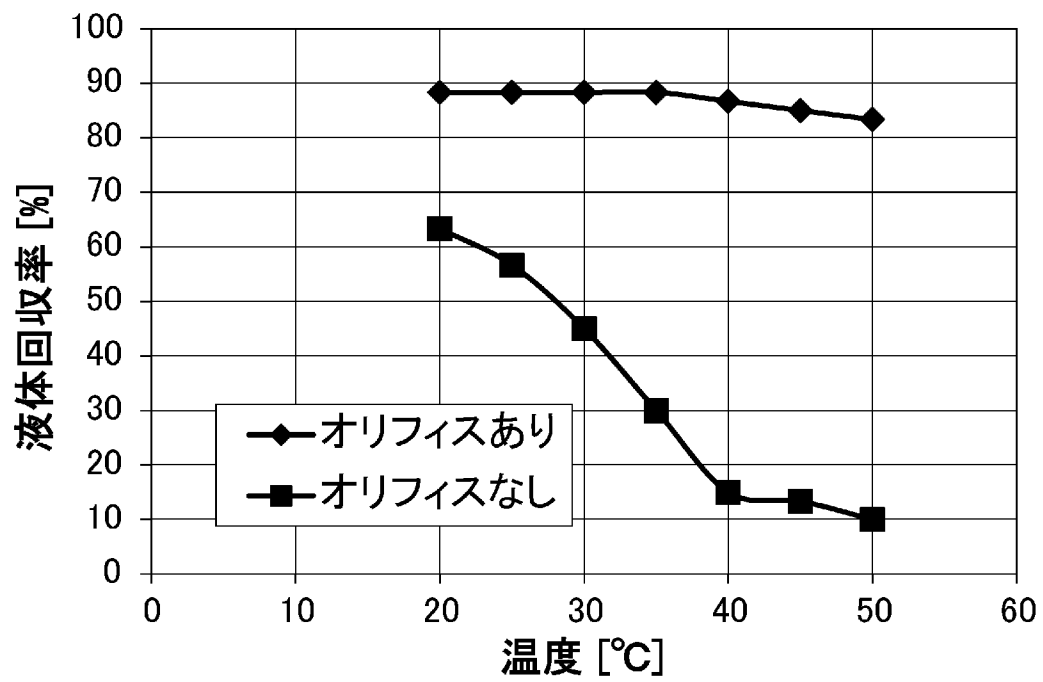
[図17]



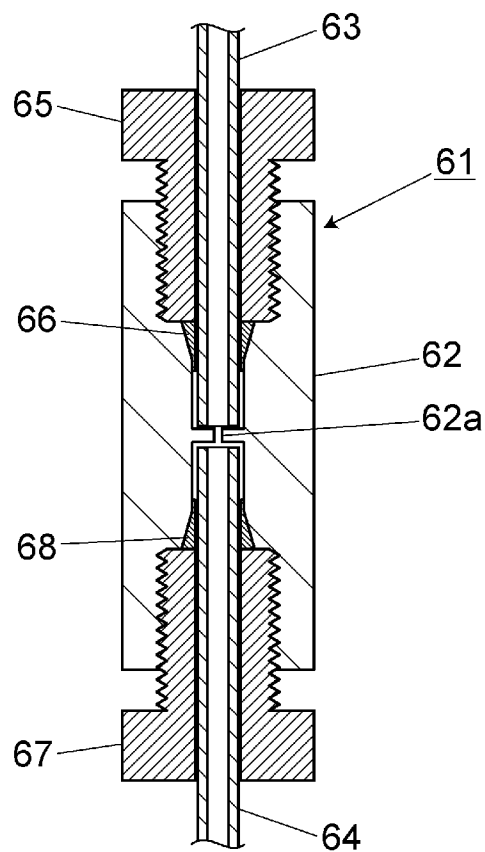
[図18]



[図19]



[図20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D19/00(2006.01)i, B01J3/00(2006.01)i, G01N1/10(2006.01)i, G01N30/02(2006.01)i, G01N30/80(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)

B01D19/00, B01J3/00, G01N1/10, G01N30/02, G01N30/80

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.
X A	JP 63-221812 A (Matsushita Refrigeration Co.), 14 September 1988 (14.09.1988), page 1, left column, line 14 to right column, line 2; fig. 8 (Family: none)	1 2-10
X A	JP 2000-320933 A (Mitsubishi Electric Corp.), 24 November 2000 (24.11.2000), claims 1, 3; paragraphs [0001], [0021], [0041] to [0043]; fig. 1, 11, 12 (Family: none)	1 2-10



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

10 December 2014 (10.12.14)

Date of mailing of the international search report

19 May 2015 (19.05.15)

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/JP2014/074539

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 2007-120972 A (JASCO Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), claims 1, 2, 5 to 7; paragraphs [0001], [0006] to [0009], [0012] to [0014], [0019] to [0022], [0024] to [0046], [0056] to [0082], [0085] to [0098]; fig. 1, 3 to 7, 9, 10 (Family: none)	1-10
A	JP 5-66220 A (JEOL Ltd.), 19 March 1993 (19.03.1993), claim 1; paragraphs [0001], [0010] to [0015], [0029] to [0037], [0039]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-10
A	WO 2014/083639 A1 (Shimadzu Corp.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims 1, 2, 6, 7; paragraphs [0001], [0006], [0012], [0015], [0021] to [0030], [0032], [0038]; fig. 1 to 3, 5, 7 (Family: none)	1-10
A	JP 2005-195398 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 July 2005 (21.07.2005), claims 5, 6; paragraphs [0001] to [0006], [0008] to [0011], [0013], [0014], [0034] to [0068], [0073], [0074]; fig. 1 to 3 & US 2006/0249458 A1 & US 2010/0038299 A1 & WO 2005/066623 A1 & EP 1703280 A1 & KR 10-2006-0123511 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01D19/00(2006.01)i, B01J3/00(2006.01)i, G01N1/10(2006.01)i, G01N30/02(2006.01)i, G01N30/80(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. B01D19/00, B01J3/00, G01N1/10, G01N30/02, G01N30/80			
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	
X A	JP 63-221812 A（松下冷機株式会社）1988.09.14, 第1頁左欄第14行～右欄第2行、第8図（ファミリーなし）	1 2 - 1 0	
X A	JP 2000-320933 A（三菱電機株式会社）2000.11.24, [請求項1]、[請求項3]、[0001]、[0021]、[0041]～[0043]、[図1]、[図11]、[図12]（ファミリーなし）	1 2 - 1 0	
☒ 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 0 . 1 2 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 1 9 . 0 5 . 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） 増田 健司 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	4 Q 4 1 5 6

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 2007-120972 A (日本分光株式会社) 2007.05.17, [請求項1]、 [請求項2]、[請求項5]～[請求項7]、[0001]、[0006] ～[0009]、[0012]～[0014]、[0019]～[00 22]、[0024]～[0046]、[0056]～[0082]、[0 085]～[0098]、[図1]、[図3]～[図7]、[図9]、[図 10] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 5-66220 A (日本電子株式会社) 1993.03.19, [請求項1]、[0 001]、[0010]～[0015]、[0029]～[0037]、 [0039]、[図1]、[図2] (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2014/083639 A1 (株式会社島津製作所) 2014.06.05, [請求項1]、 [請求項2]、[請求項6]、[請求項7]、[0001]、[0006]、 [0012]、[0015]、[0021]～[0030]、[0032]、 [0038]、[図1]～[図3]、[図5]、[図7] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-195398 A (ダイセル化学工業株式会社) 2005.07.21, [請 求項5]、[請求項6]、[0001]～[0006]、[0008]～ [0011]、[0013]、[0014]、[0034]～[0068]、 [0073]、[0074]、[図1]～[図3] & US 2006/0249458 A1 & US 2010/0038299 A1 & WO 2005/066623 A1 & EP 1703280 A1 & KR 10-2006-0123511 A	1-10