

(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
2022年9月22日(22.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/196486 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 21/27 (2006.01) G01N 21/3577 (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/010262

(22) 国際出願日: 2022年3月9日(09.03.2022)

(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 2021-045180 2021年3月18日(18.03.2021) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川波 肇 (KAWANAMI Hajime); 〒3058560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 小平 哲也 (KODAIRA Tetsuya); 〒3058560 茨城県つくば市梅園 1

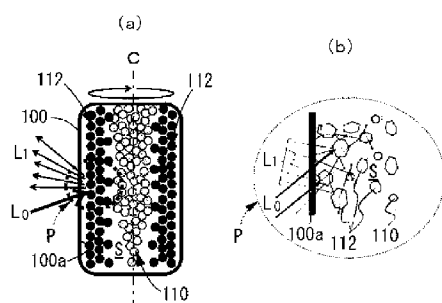
- 1 - 1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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, 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,

(54) Title: METHOD FOR MEASURING OPTICAL SPECTRUM AND DEVICE FOR MEASURING SAME

(54) 発明の名称: 光学スペクトルの測定方法及びその測定装置



(57) Abstract: The present invention provides a measurement method, as well as a device therefor, that makes it possible to measure an optical spectrum with high sensitivity, high accuracy, and stability even for a solution containing bubbles, without being affected by the generation or growth of the bubbles. The device is used to provide a cell with a solution having particles of a diffuse reflecting material added thereto and to measure the optical spectrum of the solution. The device includes: a rotary mechanism that performs rotational stirring about a rotation axis so as to form a dispersed flow of the particles of the diffuse reflecting material along an optical window of the cell; and an optical system that provides incident light through the optical window, that acquires diffuse reflection light scattered by the particles of the diffuse reflecting material, and that measures the optical spectrum thereof. With this device, particles of a diffuse reflecting material are added to a solution, and rotational stirring is performed about the rotation axis so as to form a dispersed flow of the particles of the diffuse reflecting material along the optical window of the cell. Incident light is provided through the optical window, diffuse reflection light scattering from the particles of the diffuse reflecting material is acquired, and the optical spectrum thereof is measured.



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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：気泡を含む溶液であっても該気泡の発生や成長の影響を受けることなく、高感度、高精度且つ安定した光学スペクトルの測定を行うことの可能な測定方法及びその装置を提供する。装置は拡散反射材粒子を加えられた溶液をセルに与えて該溶液の光学スペクトルを測定するものである。セルの光学窓に沿って拡散反射材粒子の分散流れを形成させるように回転軸の周りで回転撹拌させる回転機構と、光学窓を介して入射光を与え且つ拡散反射材粒子で散乱してくる拡散反射光を得てその光学スペクトルを測定する光学系と、を含む。かかる装置において、溶液に拡散反射材粒子を加え、セルの光学窓に沿って拡散反射材粒子の分散流れを形成させるように回転軸の周りで回転撹拌させる。この光学窓を介して入射光を与え且つ拡散反射材粒子で散乱してくる拡散反射光を得てその光学スペクトルを測定する。

明 細 書

発明の名称：光学スペクトルの測定方法及びその測定装置

技術分野

[0001] 本発明は、溶液の光学スペクトルの測定方法及びその測定装置に関し、特に、気泡を含む溶液の光学スペクトルの測定方法及びその測定装置に関する。

背景技術

[0002] ギ酸 (HCOOH) を適当な触媒下で分解すると、一酸化炭素 (CO) をほとんど発生させずに、選択的に水素 (H_2) 及び二酸化炭素 (CO_2) を得ることができる。例えば、特許文献1では、金属錯体からなる液体触媒を用い、反応を耐圧容器中で行うことで高圧の水素と二酸化炭素を得る方法を開示している。ここで、反応溶液中に溶解させた金属錯体触媒の劣化状態などをin-situ (その場) 観察するには、溶液の光学スペクトルを測定することが提案される。一方、かかる反応系の溶液では、生成する気泡 (ガス泡) による光の散乱及び／又は反射があるため、透過型又は反射型のいずれの光吸収スペクトルの測定方法であっても、受光系において十分かつ安定した光強度を得られず、信号対ノイズ比 (S/N 比) の低い信号となって、正確な測定をすることが難しい、微量な変化の検出が難しいといった問題がある。

[0003] ここで、光吸収スペクトルの測定における S/N 比を高める方法が数多く提案されている。例えば、特許文献2では、積分球を使って集光し光吸収強度を上げて光吸収スペクトルを測定する方法が開示されている。また、非特許文献1では、一般的に、粉体や固体試料の測定を対象とする拡散反射法において、液体である油脂を粉体の表面に含浸させて乾燥させ、その表面を鏡面加工した上で拡散反射法により油脂からの反射光強度を高めて光吸収スペクトルを測定する方法について述べている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-124730号公報

特許文献2：特開平5-118911号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：藤沢健、「溶液試料滴下拡散反射法による鉱油系潤滑油の定量分析」、長野県工業技術総合センター研究報告、No.14, p.M1～M6, 2019年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記したように、ギ酸の分解反応のようにガスを発生させる反応系では、溶液中に含まれる気泡によって該溶液の正確な光吸収スペクトルの測定が難しくなる。また、気泡（ガス泡）は反応容器の内表面から発生し、その場に付着して成長し、そして最終的には脱離していく。即ち、時間的且つ空間的に気泡の体積や密度、そして分布状態が変化する。そのため、受光系の光感度を高めたとしても、波長掃引型の測定や、経時変化を追跡する繰り返し（インターバル）測定のような、一定の時間を要する測定においては、時間的且つ空間的な気泡の変化が測定データに反映され安定かつ正確な測定が難しい。

[0007] 本発明は、上記したような事情を鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、溶液の光学スペクトルの測定方法及びその測定装置において、新規な手法を提案するもので、気泡を含む溶液であっても該気泡の発生や成長の影響を受けることなく、高感度、高精度且つ安定した光学スペクトルの測定を行うことの可能な測定方法及びその装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本願発明者らは、一般的には粉体や固体試料の分光分析法である拡散反射法の概念と測定方法を根本から考え直し、かつ、鋭意研究した結果、液体試料、特に、ガスを発生させる反応系の溶液であっても、時間的且つ空間的に検出信号を安定化させ、しかも、信号強度を高めることのできる測定方法と装置を提供できることを見いだした。

[0009] 詳細には、従来の拡散反射法による光学スペクトルの測定では、一般的に被測定物は粉体であるが、この粉体が色を有しておりそのため光を吸収し、且つ、個々の粒子が光散乱の担い手として機能する。この際、粒子間には空気などの無色透明なガス（気体）、もしくは脱気による真空状態が介在する。ここで、本願発明では、前記した従来の拡散反射法概念とは逆に、被測定物である溶液自身が色を有する、つまり、光吸収を有し、溶液内に無色透明な粉体粒子を分散させることで光を拡散又は反射させるという基本着想に想到した。すなわち、従来の拡散反射法と比較すると、ポジとネガの関係とも言える。かかる着想を基軸に、後述する回転攪拌法を組み合わせ、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明による方法は、セルに与えられた溶液の光学スペクトルの測定方法であって、前記溶液に拡散反射材粒子を加え、前記セルの光学窓に沿って前記拡散反射材粒子の分散流れを形成させるように回転軸の周りで回転攪拌させるとともに、前記光学窓を介して入射光を与え且つ前記拡散反射材粒子で散乱してくる拡散反射光を得てその光学スペクトルを測定することを特徴とする。

[0011] かかる特徴によれば、光学窓近傍の溶液で測定を行って、それ以外の溶液部分の状態に影響を受けず、高感度、高精度且つ安定した光学スペクトルの測定を行うことができるのである。従来、分光分析が出来なかった高濃度溶液、懸濁液においても測定が可能であって、しかも、紫外～可視～近赤外～赤外といった幅広い波長範囲の光学スペクトルの測定が可能である。

[0012] 上記した発明において、前記拡散反射材粒子で散乱してくる前記拡散反射光を集光する集光手段を含むことを特徴としてもよい。かかる特徴によれば、反射光強度を高めることができ、高感度且つ高精度で光学スペクトルの測定を行うことができるのである。

[0013] 上記した発明において、前記溶液は気泡を含み、前記回転攪拌による遠心力により前記気泡を前記回転軸の周囲に偏在させることを特徴としてもよい。また、前記気泡は前記溶液の反応により生じることを特徴としてもよい。

かかる特徴によれば、気泡を含む溶液であっても該気泡の発生や成長の影響を受けることなく、高感度且つ高精度で光学スペクトルの測定を行うことができるのである。

[0014] また、本発明による装置は、拡散反射材粒子を加えられた溶液をセルに与えて該溶液の光学スペクトルを測定する装置であって、前記セルの光学窓に沿って前記拡散反射材粒子の分散流れを形成させるように回転軸の周りで回転撹拌させる回転機構と、前記光学窓を介して入射光を与え且つ前記拡散反射材粒子で散乱してくる拡散反射光を得てその光学スペクトルを測定する光学系と、を含むことを特徴とする。

[0015] かかる特徴によれば、光学窓近傍の溶液で測定を行うことができ、それ以外の溶液部分の状態に影響を受けず、高感度、高精度且つ安定した光学スペクトルの測定を行うことができるようになるのである。従来、分光分析が出来なかった高濃度溶液、懸濁液においても測定が可能となり、しかも、紫外～可視～近赤外～赤外といった幅広い波長範囲の光学スペクトルの測定が可能である。

[0016] 上記した発明において、前記拡散反射材粒子で散乱してくる前記拡散反射光を集光する集光手段を含むことを特徴としてもよい。かかる特徴によれば、反射光強度を高めることができ、高感度、高精度且つ安定した光学スペクトルの測定を行うことができるのである。

[0017] 上記した発明において、前記溶液は気泡を含み、前記回転撹拌による遠心力により前記気泡を前記回転軸の周囲に偏在させるように回転機構を制御する制御部を含むことを特徴としてもよい。かかる特徴によれば、気泡を含む溶液であっても該気泡の発生や成長の影響を受けることなく、高感度、高精度且つ安定した光学スペクトルの測定を行うことができるのである。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明による測定の原理を示す図である。(b)は(a)の部分Pを模式的に拡大して示した図である。

[図2]本発明による装置を模式的に表した平面図である。

[図3]本発明による装置の要部の平面図である。

[図4]本発明による装置の要部の側面図である。

[図5]本発明の1つの実施例による波長に対する吸光度のグラフである。

[図6]本発明の1つの実施例による各波長における溶液濃度に対する吸光度のグラフである。

[図7]比較例による波長に対する吸光度のグラフである。

[図8]比較例による各波長における溶液濃度に対する吸光度のグラフである。

[図9]本発明の1つの実施例による溶液の各濃度における（a）波長に対する吸光度、（b）その縦軸を拡大したグラフである。

[図10]本発明の1つの実施例による各波長における（a）溶液濃度に対する吸光度、（b）その縦軸を拡大したグラフである。

[図11]本発明の1つの実施例による拡散反射材の各濃度における（a）波長に対する吸光度、（b）その縦軸を拡大したグラフである。

[図12]本発明の1つの実施例による各波長における（a）拡散反射材の量に対する吸光度、（b）その縦軸を拡大したグラフである。

[図13]本発明の1つの実施例による拡散反射材の各量における光吸収スペクトルのグラフである。

[図14]本発明の1つの実施例に用いられる触媒の構造式である。

[図15]本発明の1つの実施例による各測定時間における（a）波長に対する吸光度、（b）その横軸を拡大したグラフである。

[図16]本発明の1つの実施例による（a）イリジウム錯体の各濃度における波長に対する吸光度、（b）各波長におけるイリジウム錯体の濃度に対する吸光度のグラフである。

[図17]本発明の1つの実施例による（a）波長に対する吸光度、（b）測定時間に対する吸光度のグラフである。

[図18]波長に対する吸光度のグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 図1（a）に示すように、ギ酸の分解反応のようなガスを発生させる反応

系の溶液Sにおいて、気泡110を均一に分散させるためには、回転攪拌槽100の中で溶液Sを回転軸の周囲に高速で回転攪拌させることが考慮される。ここで、溶液S中には、溶媒よりも密度の高い拡散反射材粒子112を入れて懸濁させておく。すると、遠心力により、密度の低い気泡110が回転攪拌槽100の回転軸（中心軸）Cの周囲に集まる一方、密度の高い拡散反射材粒子112が回転攪拌槽100の外壁100aに沿って偏在し分散流れを形成するとともに、気泡110が空間的に分離される。かかる状態で、入射光（プローブ光） L_0 を透明な外壁100aを介して回転攪拌槽100に入射させ、拡散反射材粒子112によって散乱される反射光（拡散反射光） L_1 を集光し光学スペクトルを測定することで、気泡110の影響を受けずにその測定が可能となるのである。なお、拡散反射材粒子112の濃度が高ければ、光反射をさせる粒子間距離を短くさせる結果、粒子間に存在する溶液による光吸収が見かけ上弱まって拡散反射スペクトルに反映されることになる。これについては、実施例にて後述する。

[0020] 上記した方法では、反応時にガス発生し気泡110を生じる、生じないに関わらず、従来、光学スペクトルの測定が出来なかった高濃度の溶液、懸濁液などでも測定が可能である。入射光 L_0 も、紫外～可視～近赤外～赤外など、幅広い波長範囲の光を用いて光学スペクトルの測定をでき、これまで測定できなかった反応や溶液の光学スペクトルの測定が可能となる。また、主溶媒として水を、発生ガスとして水素を、一例として挙げられるが、この組み合わせに限定されるものではなく、酵素反応や炭酸水からの二酸化炭素の発生を始め、メタン、硫化水素、酸素など、溶液と混合状態となるガス（気泡）が存在する系での光学スペクトルの測定に適用可能である。また、溶媒も水に限らず、無機、有機、及びそれらの混合溶液等についても適用できる。

[0021] 図1（b）は、図1（a）を部分的に拡大したもので、拡散反射材粒子112による光の拡散について模式的に示したものである。これによれば、溶液Sへの入射光 L_0 、または、ある拡散反射材粒子112によって反射又はこれを透過した光は、更に、他の拡散反射材粒子112にて反射又はこれを透

過することを繰り返していく。ここで、拡散反射材粒子 112 は、入射光 L_0 などに対して光吸収を生じない透明な材質であるから、該粒子 112 を透過する光は減衰しない。つまり、光の減衰は、拡散反射材粒子 112 の粒子間に存在する溶液 S によるものとなるのである。

[0022] そのため、拡散反射材粒子 112 の濃度が高くなると、平均粒子間距離が小さくなり、溶液 S の光吸収による光の減衰は生じにくくなり、見かけ上、得られるスペクトルの光吸収強度は弱めに観察される。一方、拡散反射材粒子 112 の濃度が低くなると、見かけ上、光吸収強度は強めに観察される。これらのことから、拡散反射材粒子 112 の濃度を低くし過ぎると、該拡散反射材粒子 112 による拡散反射の頻度が下がり、気泡 110 の影響を相対的に増大させることになる。また、溶液 S を入射光 L_0 が通過し回転攪拌槽（セル）の反対側に到達してしまうことも生じうる。このため、光吸収強度の波長依存性における測定精度が低下する恐れを考慮すべきである。これについては後述する。

[0023] 図 2 には、上記した回転攪拌槽 100 をセル 30 として収容する測定装置の概念を示した。装置 1 は、光源 10a を含む光源部 10、反射鏡 11 及び 12、セル 30 を収容するサンプル室 20、分光部 40 から構成され、光源部 10 の光源 10a から反射鏡 11 を介して入射光（プローブ光） L_0 をサンプル室 20 のセル 30 に導く。また、セル 30 からの反射光 L_1 について反射鏡 12 を介して分光部 40 へと導いて分光分析を行うものである。

[0024] 図 3 及び 4 には、セル 30 の周囲のより詳細な光学系の構成を示した。入射光 L_0 及び反射光 L_1 のそれぞれの光路中には第 2 の反射鏡 11a 及び 12a を挿入され、試料室 25 からセル 30 へ、また、分光部 40 へと光路を形成している。

[0025] ここで、光源部 10 の光源 10a については、測定目的に合わせて選択され、紫外～可視～近赤外～赤外光の各領域又はこれらに跨がった領域の波長の光を発生させる光源である。光源としては、ハロゲンランプ、重水素ランプ、キセノンランプ、グローバーランプ等の光源のほか、レーザーなどの単

色、高輝度、高コヒーレンスな光源など、目的に応じて選択可能である。

[0026] 光源 10a からの光は、反射鏡 11 によって集光され、セル 30 に照射可能である。必要に応じて、反射鏡 11 に代わり、レンズ、光ファイバ等を間に介していても良い。セル 30 内の溶液 S と拡散反射材粒子 112 の混合物からなる試料からは、入射光 L_0 の照射に伴い、反射光 L_1 が発せられる。これを反射鏡 12 のような集光手段によって可能な限り大きな立体角にて集光することにより、検出感度を高めることができる。なお、光照射時と同様に、レンズや光ファイバ等により拡散反射光 L_1 を集光してもよい。集光された光は分光部 40 に導入され、波長に対応した光強度を検出される。分光部 40 はその目的に応じて、例えば、蛍光・ラマン散乱スペクトル測定では低迷光の高性能二重分光器や高感度な二次元検出器等、目的に応じて選択され得る。

[0027] なお、光源部 10 からの入射光 L_0 をセル 30 内の試料（溶液）S に照射し、その反射光 L_1 を分光して光強度を検出するが、例えば、光吸収スペクトル測定では、白色光をセル 30 に照射して分光するのではなく、分光された単色光をセル 30 に照射する公知の測定方法であってもよい。また、蛍光測定でも単色光の照射ができるが、分光部 40 においても分光機能を与えることになる。更に、赤外光の領域での光吸収スペクトルでは、干渉計（典型的には、マイケルソン干渉計）を通過した変調光を入射光 L_0 として用いてもよい。

[0028] ここでは、凹面型の反射鏡 12 を用いているが、セル 30 内の試料からの拡散反射光 L_1 を集光し、分光部 40 に導く目的において、反射鏡 12 に代わり、硫酸バリウムやアルミナ等の白色粉末体を塗布した、または、アルミニウム、金などの金属をコーティングした積分球を用いて、更に大きな立体角にて拡散反射光 L_1 を集光しても構わない。ただし、溶液（試料）の光吸収が強い場合、セル 30 内の溶液（試料）からの反射光 L_1 に、セル 30 の表面からの反射光 L_2 （特に、図 4 参照）が混入することを防止し、測定精度を向上させることも求められる。

[0029] 一般に平坦な固体粉末に光照射させる場合には、拡散反射光は立体角 2π

で放射される。故に、セル 30 内の溶液に光照射が可能である限り、入射角には条件はない。また、検出される反射光 L_1 の方向についても同様である。ただし、反射光 L_1 の強度分布の角度依存性は、通常の平滑平面の連続体物質における光反射のように、入射角と反射角とが一致した場合に最大となるため、その角度近傍の拡散反射光 L_1 を集光することが好ましい。このとき、セル 30 の表面からの正反射光の反射角に近い場合、前記した通り、正反射光の混入に注意を払う必要がある。

[0030] サンプル室 20 は、セル 30 の温度と圧力を一定に保持することができる部屋（空間）であり、サンプル室 20 とセル 30 が一体となっても良く、その温度と圧力の範囲は、測定に必要な温度や圧力条件、セル 30 に導入する媒体などに応じて適宜、選択できる。

[0031] 例えば、セル 30 の温度を冷却するのに、クライオスタットなどを用いて液体ヘリウム、液体窒素、液体酸素、液体二酸化炭素などで温度制御し、 -269°C 、 -196°C 、 -183°C 以上の各温度において制御可能である。この際、測定対象である溶液が固化（凍結）しないことが必要である。また熱媒として、例えば、ダウサム A やシリコーン油、水などで温度制御し、 257°C 、 150°C 、 100°C 以下の各温度において制御可能である。

[0032] また、圧力も真空ポンプによって、 10^{-5}Pa 、 0.1Pa 、 10Pa 、 $1.01325 \times 10^5\text{Pa}$ （常圧）以上の負圧に制御できる。更に、加圧ポンプによって、 1MPa 、 10MPa 、 100MPa 、 1GPa 、 1PPa （ペタパスカル）の正圧にも制御できる。

[0033] サンプル室 20 の内壁は、アルミニウム素材などの金属あるいは金属光沢をもつ高反射率材料であることを選択できる。例えば、拡散反射材粒子 112 の密度が低い場合、セル 30 に導入された入射光 L_0 は拡散反射材粒子 112 で散乱されにくく、セル 30 を入れたサンプル室 20 の内表面に到達する可能性がある。近赤外～可視～紫外光領域の場合、アルミニウムによりこの光を反射させ、光照射されるセル 30 の表面に戻せば、反射光強度を高めることができる。換言すれば、サンプル室 20 の内壁を積分球として機能を併

せ持つようにできる。但し、気泡 110 の発生量が多い場合や、気泡 110 のサイズが大きい場合、反射光強度が時間的に揺らぐ恐れがある。

[0034] サンプル室 20 の中にあるセル 30 の形は、少なくとも、入射光 L_0 の入射する面を球面、平面、柱面のいずれかの形状にすることが好ましく、球形、四角柱形、三角柱形、円筒形など、測定に必要な条件に応じて選択できる。更に、上記したように、拡散反射測定では、セル 30 の表面からの反射光 L_2 が目的とする溶液 S からの拡散反射光 L_1 と同一光路上に乗らず、分光部 40 に導かれないようにする必要がある。この条件を満たした上で、拡散反射材料粒子 112 が沈降しない高速な攪拌を可能とする場合には、回転対称軸を有する円筒状（円柱状）のセルがより好適となる。なお、球面は反射光 L_2 が広がりやすく、拡散反射光 L_1 と同一光路となりやすいため、入射光 L_0 とセル 30 の相対角などの光路設計を十分に考慮する必要がある。

[0035] サンプル室 20 の中にあるセル 30、あるいはセル 30 の入射光 L_0 の照射される光学窓部の材質は、使用する波長に対して透明であればよく、特に限定されないが、一般的に分光用窓部材として使用されているもの、そして溶媒に対して化学的に安定であればよい。例えば、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス、合成石英ガラス、無蛍光石英ガラス、ブラック石英ガラス、赤外用合成石英ガラス、カルコゲナイトガラス、プラスチック（主成分がポリスチレン（PS）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリアクリル酸（PAA）など）、硫化亜鉛（ZnS）、セレン化亜鉛（ZnSe）、臭沃化タリウム（KRS-5）、フッ化カルシウム（CaF₂）、フッ化バリウム（BaF₂）、臭化カリウム（KBr）、サファイヤ（Al₂O₃）、ダイヤモンド（C）、ゲルマニウム（Ge）、シリコン（Si）などを適宜用いることができる。

[0036] セル 30 の中の溶液（媒体）S は、反応系に応じては様々であり、それぞれの溶液に対応して拡散反射材料粒子 112 の材質を選択するが、測定する波長範囲に対して、拡散反射材料粒子 112 自身が光吸収しない透明粉末材料からなることが必要である。また、拡散反射材料粒子 112 による拡散反射光を

観測することから、溶液Sの屈折率と大きく異なる屈折率を有する材料であることが好ましい。更に、用いる溶媒に対して化学的に安定で、反応に影響を与えない材質を適宜選択すべきである。例えば、各種セラミックス（アルミナ、ジルコニア、シリカ、セリア、カルシア、チタニア、酸化ハフニウム、マグネシア、酸化バリウム、酸化タングステン、チタン酸バリウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、ヒドロキシアパタイト）、各種塩（塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化バリウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム）、珪藻土、カーボン、各種ガラス（石英、ソーダ石灰ガラス、クリスタルガラスなど）、各種プラスチック（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリスチレン（PS）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリアクリル酸（PAA）など）、ポリマ微粒子など、あるいはこれらの複合材料などを用いることができる。更に、これらの素材からなる拡散反射材粒子112と、他の機能性粒子を適宜組み合わせて溶液Sに分散させて用いてもよい。

- [0037] 拡散反射材粒子112の粒径サイズは、測定する波長範囲において効果的に拡散反射する大きさであることが求められる。粒径サイズが波長よりも小さくなると、拡散反射材粒子112の粒子表面での鏡面反射による散乱では無く、ミー散乱やレイリー散乱の影響が生じる。そのため、波長に応じて適宜選択されるが、拡散反射材粒子112の粒径サイズは測定する波長と同程度か、それよりも大きいものが好適である。一方、大きすぎると、攪拌による溶液Sへの分散が困難となり沈降してしまう。また、拡散反射を生じる多重反射と透過が有限サイズのセル30内で得られない場合もある。この場合、拡散反射光の強度が弱くなって、拡散反射としても近似できない場合も生じ得る。このため、粒径サイズの大きな拡散反射材粒子112を用いる場合、入射光L₀に対してセル30の深さ方向のサイズ、セル30に照射される入

射光 L_0 のスポットサイズ、検出される拡散反射光 L_1 のセル30の表面での範囲を調整するなど、工夫を必要とする。典型的には、例えば、測定に紫外～可視光の190～700nmの波長を用いる場合、拡散反射材粒子112の粒径サイズは、1 μ m程度であればよい。また、近赤外～赤外線波長を用いる場合には、700nm～約1000 μ m（1mm）程度であればよい。そのため、通常、各種セラミックス等の粉体のサイズである1 μ m～1000 μ mのいずれかのサイズあるいはサイズ幅をもった粒子であればよい。

[0038] セル30の中に入れる拡散反射材粒子112の濃度については、拡散反射材粒子112の濃度が高くなると、拡散反射光 L_1 の強度が強くなり、測定感度を向上させ、且つ、気泡110の影響を低減できるが、一方で、溶液Sの量が減じられて光学スペクトル自体を得にくくさせる。そのため、反応条件に応じて適宜濃度を調整して用いることが好ましい。典型的には、反応溶液に0.001重量%以上100重量%以下の範囲で最適な濃度条件を選択して用いることができる。

[0039] セル30の内部の溶液Sを回転攪拌させて遠心力を発生させ、気泡110の分離を促進させ得るが、必要な回転数は、反応溶液の粘度やガス発生量に依存する。典型的には、1～10000回転/分の範囲の範囲で適宜調整することができる。

[0040] セル30の内部の溶液Sの回転攪拌は、制御部で制御される回転機構で与えられ、特にその方法は限定されないが、例えば、マグネットスターラからなる攪拌子32及び攪拌ユニット33を含む。もしくは、メカニカルスターラを用いる方法、セル30を回転させる方法など、各種方法を用い得る。

[0041] セル30の内部の溶液Sを回転攪拌することで、セル30の内壁に気泡110が付着することを抑制できる。また、攪拌により、溶液Sを機械的に刺激するため、静置状態では気泡110の発生しやすいセル30の内壁に限らず、気泡110が溶液Sの全体で生じる。このことは、気泡110が成長することを抑制し、成長した大きな気泡110が測定に影響を与えることを抑制する。つまり、小さな気泡110が多数発生するが、回転攪拌によりセル

30内部の回転中心に集まることとなり、仮に、拡散反射材粒子112と同程度のサイズかそれ以下の気泡110は、拡散反射材粒子112に混在しこれと同様の働きを与えることにもなり得る。

- [0042] セル30内の拡散反射材粒子112や発生する気泡110は、溶液Sの攪拌に伴って、微視的には動的变化を起こす。これは拡散反射光 L_1 の時間的な強度揺らぎを与えることになり得るが、ここでは、分光部40における検出された反射光 L_1 を時間平滑化処理しその時定数を0.1～1秒とすれば、後述する実施例の観測感度では、特に問題とならないことが確認された。これは、入射光 L_0 の照射されるセル30の表面での面積、及び、入射光 L_0 がセル30内に侵入する深さが充分にあって、前記した動的变化が空間的且つ時間的に平均化されている状況である。なお、上記したように、有限個の大きな気泡110が入射光 L_0 の光路である空間領域内に存在する場合に、平均化可能な動的变化とは見なせないこともあり得る。

実施例

- [0043] 実施例1：（色素：アリザリン溶液の測定）

染料として知られるアリザリンの水溶液に、アルミナの粉体からなる拡散反射材粒子を加えた上で、石英製円筒形セルに入れ、攪拌、懸濁させながら拡散反射スペクトルの測定を行った。ここで、アルミナは水に対して不溶で溶液（溶媒）に対して化学的に安定であり、且つ、アルミナと水の屈折率はそれぞれ1.77及び1.33であって大きな屈折率差を有し、アルミナ粒子を分散させた水溶液は白濁状態となる。すなわち、上記した拡散反射材粒子に好適な要求を満たすものである。なお、ここでは、アルミナを用いた代表例を示したが、同等の材料からなる拡散反射材粒子でも同様の結果が得られている。

- [0044] 詳細には、アリザリン2.56mgを25mLの炭酸水素ナトリウム水溶液（和光純薬株式会社製）に溶解させた上で、それぞれ0.249、0.189、0.122、0.0387、0.0104mmol/Lの各溶液に調製した。各溶液には、拡散反射材として200mgの α -アルミナの粉体（

粒子サイズ：平均粒子径約 $1\ \mu\text{m}$ 、株式会社高純度化学研究所製）を加えた。これを順次、外径 $\phi\ 25\text{mm}$ 、内径 $\phi\ 23.5\text{mm}$ 、長さ 200mm の石英製円筒形セルに収容し、温度を 18°C に設定した上で、テフロン（登録商標）製攪拌子（円柱形 $\phi\ 5\text{mm} \times$ 長さ 20mm ）で 800 回転／分の速度で攪拌、懸濁させて反射光スペクトルの測定を行った。なお、 100% の拡散反射率については、 α -アルミナ粉体のみを前記した円筒形セルに入れて測定を行って得た。また、 0% の拡散反射率については、散乱光路の途中に遮蔽板を配置し、分光光度計の検出器に散乱光が入らないようにして測定を行って得た。測定された拡散反射スペクトルを、アリザリンなしの炭酸水素ナトリウム水溶液のみの拡散反射スペクトルで除し、その値を Kubelka-Munk 式 ($KM = (1 - r)^2 / 2r$) に従って、拡散反射率 r を吸収係数に比例する無次元量である吸光度 (KM : Kubelka-Munk) に変換処理した。

[0045] 分光には、アジレント・テクノロジー株式会社製 Cary 5000 UV-Vis 分光光度計を用いた。照射光の照射面積はセル表面にて約 $\phi\ 5\text{mm}$ に調整し、ミラーのサイズは直径 100mm の凹面鏡である。測定範囲は 900nm から 200nm の波長範囲であり、スキンスピードを $100\text{nm}/\text{min}$ とした。

[0046] 一方、比較例として、拡散反射材を加えないアリザリンの水溶液を石英製角形セルに入れて透過型の測定を行った。上記同様に、アリザリン 2.27mg を 25mL の炭酸水素ナトリウム水溶液（和光純薬株式会社製）に溶解させ希釈し、それぞれ 0.0378 、 0.0189 、 0.00378 、 0.00189 、 0.000378mmol/L の各溶液を調製した。各溶液は、一辺の長さ 10mm の石英製角形セルに収容し、温度を 18°C に設定した上で、アジレント・テクノロジー株式会社製 Cary 60 UV-Vis 分光光度計を用いて透過光吸収スペクトルの測定を行った。

[0047] 図 5 には、測定された拡散反射スペクトルから前記した Kubelka-Munk の式にて変換処理し得られた光吸収スペクトルを示した。また、図 6 には、これら光吸収スペクトルから 520nm 、 330nm 、 261nm の各波長にお

ける吸光度を縦軸に、溶液濃度を横軸に設定して、濃度依存性を表すグラフを示した。更に、比較例として、図7及び8には、一般的な透過型セルにて測定された光吸収スペクトル、濃度依存性を表すグラフを示した。これらから分かるように、実施例においても、比較例の一般的な透過型セルを用いて測定された透過光吸収スペクトルと対応した結果を得られた。また、濃度による信号強度も同様に直線的に増加し、一般的な透過型セルを用いた透過光吸収スペクトルの測定を反映していた。つまり、本発明の方法により、従来と同様の光吸収スペクトルの測定を行い得ることが分かる。

[0048] 実施例2：（基質濃度依存性）

実施例1と同様に、硝酸コバルト（II）水溶液に、 α -アルミナの粉体からなる拡散反射材を加えた上で、石英製円筒形セルに入れ、攪拌、懸濁させながら反射光スペクトルの測定を行った。

[0049] 20.039gの水に拡散反射材として200mgの α -アルミナの粉体（株式会社高純度化学研究所製）を分散させた。そして、硝酸コバルト（II）6水和物（和光純薬株式会社製）を各37.77、56.43、83.47、165.16mg加えた溶液を調製した。実施例1と同様に、各溶液を順次、石英製円筒形セルに収容し、温度を18℃に設定した上で、テフロン製攪拌子で800回転／分の速度で攪拌、懸濁させてアジレント・テクノロジー株式会社製Cary 5000 UV-Vis分光光度計で拡散反射スペクトルの測定を行った。測定された拡散反射スペクトルは、アルミナのための拡散反射スペクトルで除し、その値を上記したKubelka-Munkの式に従って、拡散反射率 r を吸収係数に比例する無次元量である吸光度（KM）に変換処理した。

[0050] 図9には、測定された拡散反射スペクトルから変換処理を施した光吸収スペクトルを示した。なお、図9（b）は（a）における吸光度を示す縦軸を拡大したものである。なお、図の300nmに現れる吸収ピークは硝酸イオン（ NO_3^- ）、500nmの吸収はコバルトイオン（ Co^{2+} ）によるものである。また、図10には、波長221、305、527nmにおける硝酸コバルト溶液の濃度と吸光度をプロットしたグラフを示した。これらから、濃

度に対して信号強度が比例関係にあることが分かる。なお、図10(a)では、一定の光強度(約20KM)以上で飽和する傾向にあるようにも見えるが、これは分光器のダイナミックレンジによるものである。

[0051] 実施例3：(拡散反射材濃度)

硝酸コバルト(II)水溶液に、 α -アルミナの粉体からなる拡散反射材の量を変化させて、石英製円筒形セルに入れ、攪拌、懸濁させながら反射スペクトルの測定を行った。

[0052] 硝酸コバルト(II)6水和物(和光純薬株式会社製)164.59ミリグラムを20.029gの水に溶解させた上で、拡散反射材として α -アルミナの粉体(株式会社高純度化学研究所製)を、それぞれ51、102、153、203、303、403mg加えた溶液(α -アルミナの量比で、それぞれ、0.25、0.50、0.75、1.00、2.00wt%に対応)を作成した。また、 α -アルミナの粉体を加えず、硝酸コバルト(II)のみの溶液も作成した。各溶液は、上記同様、石英製円筒形セルに入れて測定を行った。測定された硝酸コバルト(II)を含む溶液の拡散反射スペクトルを、アルミナのみの硝酸コバルト(II)を加えていない溶液のみで測定した拡散反射スペクトルで除し、その値をKubelka-Munkの式に従って、拡散反射率 r を吸収係数に比例する無次元量である吸光度(KM)に変換処理した。

[0053] 図11には、変換処理した光吸収スペクトルを示した。図11(b)は(a)における光強度を示す縦軸を拡大したものである。拡散反射材としてのアルミナを入れていない溶液では、拡散反射光をほとんど得られていない。そのため、測定領域全体でS/N比の低いスペクトルを得られた。特に、320nm以下の波長領域では、硝酸イオンに相当するスペクトルを得られなかった。一方、拡散反射材を0.25wt%(アルミナ50mg/水20g)以上与えた場合、硝酸コバルト(II)に起因する拡散反射スペクトルを得られている。

[0054] 図12には、波長221、305、527nmにおける硝酸コバルト溶液の濃度と吸光度をプロットしたグラフを示した。図12(a)および、その

縦軸を拡大した図 1 2 (b) のように、拡散反射材としてのアルミナを 0.5 w t % 以上含む溶液では、濃度依存性を示すことが分かる。

[0055] ここでは、硝酸コバルト溶液の濃度は不変であるにもかかわらず、 α -アルミナの濃度が高くなるにつれて、見かけ上の吸光度（光吸収強度）が徐々に低下する傾向が観察される。前記したように、拡散反射材粒子間の平均距離の変化が原因である。なお、水溶液中のコバルトイオンによる光吸収はそもそもそれほど強くなく、且つ、0.5 w t % 以下のアルミナの濃度では、拡散反射材粒子の寄与が小さいために溶液セルの裏面にまで入射光が到達し、拡散反射スペクトルが精度よく測定できず、光吸収が弱めになっていると考えられる。すなわち、正確な拡散反射スペクトルの測定には、拡散反射材粒子の好適な濃度が存在する。

[0056] なお、図 1 3 には、拡散反射材としてのアルミナの濃度毎の光吸収スペクトルの強度（拡散反射率）を示したが、これから分かるように、拡散反射材の濃度毎に光吸収スペクトルの強度のベースライン補正をすることが必要である。

[0057] 実施例 4 : (ギ酸の分解反応)

図 1 4 に示すイリジウム錯体からなる触媒を用いて、ギ酸水溶液に、 α -アルミナの粉体からなる拡散反射材を加えた上で、石英製円筒形セルに入れ、攪拌、懸濁させながらギ酸を分解させて二酸化炭素と水素を得ながら拡散反射スペクトルの測定を行った。

[0058] 拡散反射材として 200 m g の α -アルミナの粉体（株式会社高純度化学研究所製）を 3.7 m o l / L のギ酸水溶液 20 g に分散させ、イリジウム錯体（図 1 4 参照） 5.68 m g を溶解させ、石英製円筒形セルに収容した。このセルを 50℃ に温度調整し、内部をテフロン製攪拌子で 1000 回転 / 分の速度で攪拌した。気泡の発生を確認した後、所定の時間（0、14、50、88 分）経過後、拡散反射スペクトルの測定を行った。得られたスペクトルは、Kubelka-Munk 式によって変換処理し、光吸収スペクトルを得た。

[0059] 図 1 5 には、変換処理した光吸収スペクトルを示した。なお、図 1 5 (b)

) は (a) の横軸を拡大したグラフである。

[0060] また、異なる触媒濃度での測定も行った。詳細には、拡散反射材として 200 mg の α -アルミナの粉体（株式会社高純度化学研究所製）を 0.1 mol/L のギ酸水溶液 20 g に分散させ、イリジウム錯体（図 14 参照）5.12 mg、更に、4.80 mg を追加（合計 9.92 mg）して溶解させ、上記同様、石英製円筒形セルに収容し、50℃に温度調整、テフロン製攪拌子で 1000 回転/分の速度で攪拌し、10 分後に測定を行った。得られたスペクトルは、Kubelka-Munk 式によって変換処理し、光吸収スペクトルを得た。

[0061] 図 16 (a) には、触媒であるイリジウム錯体の各濃度における光吸収スペクトルを示し、図 16 (b) には、240、330、299、259 nm の各波長での吸光度をプロットしたグラフを示した。これから分かるように、触媒の濃度と吸光度との間には比例関係が見られる。

[0062] 図 17 (a) には、触媒であるイリジウム錯体の溶液のみの光吸収スペクトルに、ギ酸が完全に分解されて気泡を発生しなくなった溶液の光吸収スペクトルを重ねて示した。更に、図 17 (b) には、ギ酸の吸収に相当する 222 nm の波長の吸光度の時間変化を示した。これより、ギ酸の分解による減少の様子が吸光度と比例的な関係にあることが分かる。つまり、触媒によるギ酸分解の経過を本方法で観察できることが分かる。

[0063] 更に、図 18 には、透過法での測定との比較を示した。触媒濃度が異なるため（本方法： 5.00×10^{-4} mol/L、透過法： 1.00×10^{-4} mol/L、及び、 2.50×10^{-4} mol/L）、光スペクトル吸収強度が異なるが、そのスペクトル線図の形状はほぼ同じであり、本方法で透過法同様に測定できることが分かる。

[0064] ここまで、本発明による代表的な実施形態及びこれに基づく改変例について説明したが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではなく、当業者であれば、添付した特許請求の範囲を逸脱することなく、種々の代替となる実施例を見出すことができるであろう。

符号の説明

[0065]	1	装置
	1 0	光源部
	1 0 a	光源
	1 1、1 2	反射鏡
	2 0	サンプル室
	3 0	セル
	4 0	分光部
	1 0 0	回転攪拌槽
	1 1 0	気泡
	1 1 2	拡散反射材粒子

請求の範囲

- [請求項1] セルに与えられた溶液の光学スペクトルの測定方法であって、
前記溶液に拡散反射材粒子を加え、前記セルの光学窓に沿って前記
拡散反射材粒子の分散流れを形成させるように回転軸の周りで回転攪
拌させるとともに、前記光学窓を介して入射光を与え且つ前記拡散反
射材粒子で散乱してくる拡散反射光を得てその光学スペクトルを測定
することを特徴とする溶液の光学スペクトルの測定方法。
- [請求項2] 前記拡散反射材粒子で散乱してくる前記拡散反射光を集光する集光
手段を含むことを特徴とする請求項1記載の光学スペクトルの測定方
法。
- [請求項3] 前記溶液は気泡を含み、前記回転攪拌による遠心力により前記気泡
を前記回転軸の周囲に偏在させることを特徴とする請求項1又は2に
記載の光学スペクトルの測定方法。
- [請求項4] 前記気泡は前記溶液の反応により生じることを特徴とする請求項3
記載の光学スペクトルの測定方法。
- [請求項5] 前記セルは回転対称軸を有する円筒状であって、前記回転対称軸を
前記回転軸に一致させていることを特徴とする請求項1乃至4のうち
の1つに記載の光学スペクトルの測定方法。
- [請求項6] 前記拡散反射材粒子は、前記入射光に対して光吸収を有さず、前記
溶液と異なる屈折率を有する透明粉末材料からなることを特徴とする
請求項1乃至5のうちの1つに記載の光学スペクトルの測定方法。
- [請求項7] 前記光学スペクトルは、光吸収スペクトルであることを特徴とする
請求項1乃至6のうちの1つに記載の光学スペクトルの測定方法。
- [請求項8] 前記光学スペクトルは、蛍光・ラマン散乱スペクトルであることを
特徴とする請求項1乃至6のうちの1つに記載の光学スペクトルの測
定方法。
- [請求項9] 拡散反射材粒子を加えられた溶液をセルに与えて該溶液の光学スペ
クトルを測定する装置であって、

前記セルの光学窓に沿って前記拡散反射材粒子の分散流れを形成させるように回転軸の周りで回転撹拌させる回転機構と、

前記光学窓を介して入射光を与え且つ前記拡散反射材粒子で散乱してくる拡散反射光を得てその光学スペクトルを測定する光学系と、を含むことを特徴とする溶液の光学スペクトルの測定装置。

[請求項10] 前記拡散反射材粒子で散乱してくる前記拡散反射光を集光する集光手段を含むことを特徴とする請求項9記載の光学スペクトルの測定装置。

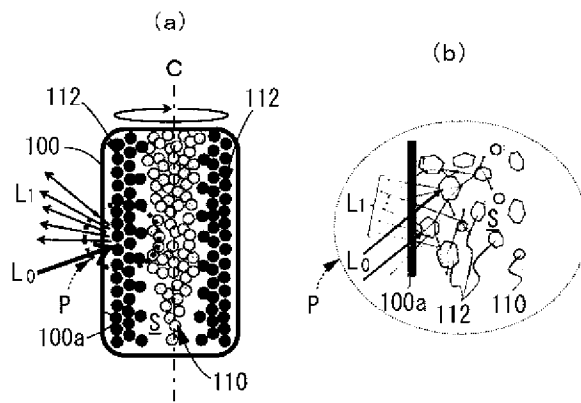
[請求項11] 前記溶液は気泡を含み、前記回転撹拌による遠心力により前記気泡を前記回転軸の周囲に偏在させるように回転機構を制御する制御部を含むことを特徴とする請求項9又は10に記載の光学スペクトルの測定装置。

[請求項12] 前記セルは回転対称軸を有する円筒状であって、前記回転対称軸を前記回転軸に一致させていることを特徴とする請求項9乃至11のうちの1つに記載の光学スペクトルの測定装置。

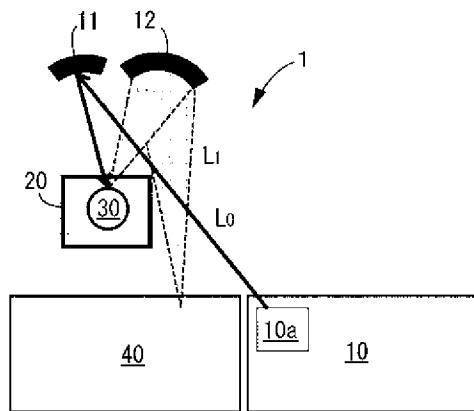
[請求項13] 前記光学スペクトルは、光吸収スペクトルであることを特徴とする請求項9乃至12のうちの1つに記載の光学スペクトルの測定装置。

[請求項14] 前記光学スペクトルは、蛍光・ラマン散乱スペクトルであることを特徴とする請求項9乃至12のうちの1つに記載の光学スペクトルの測定装置。

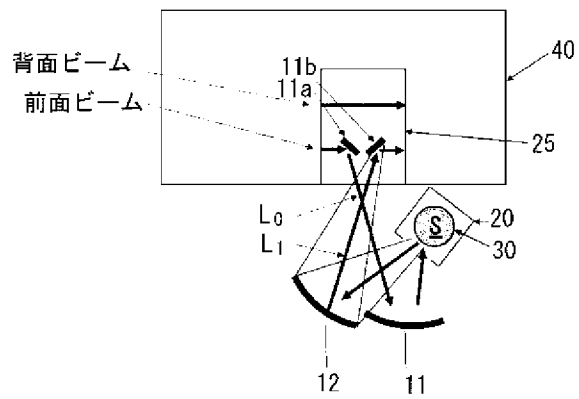
[図1]



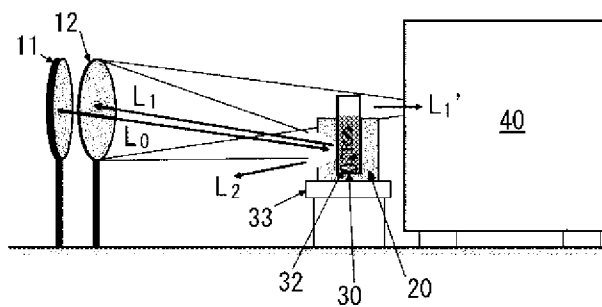
[図2]



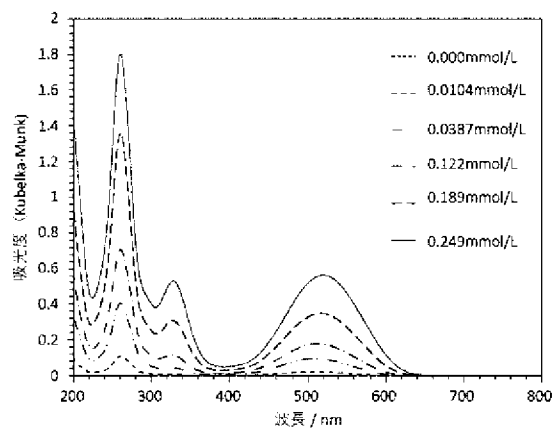
[図3]



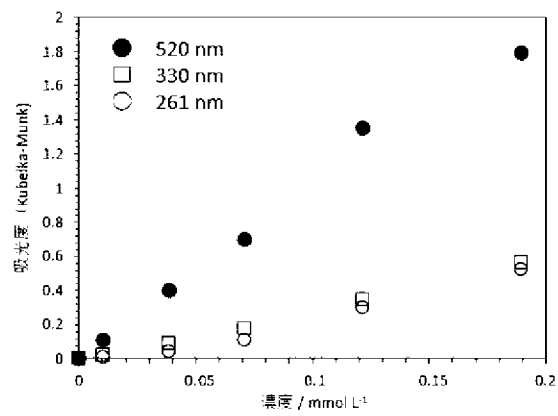
[図4]



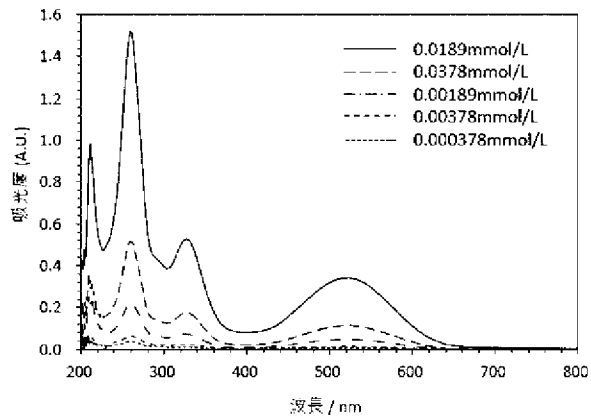
[図5]



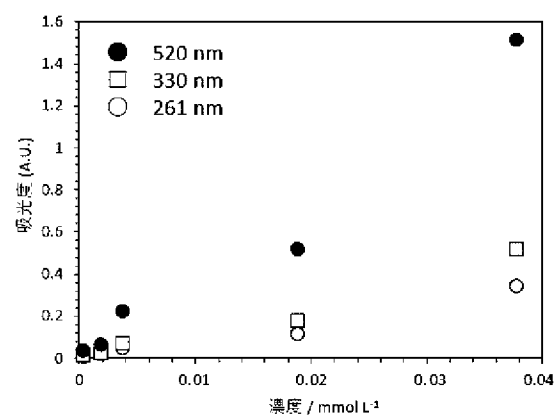
[図6]



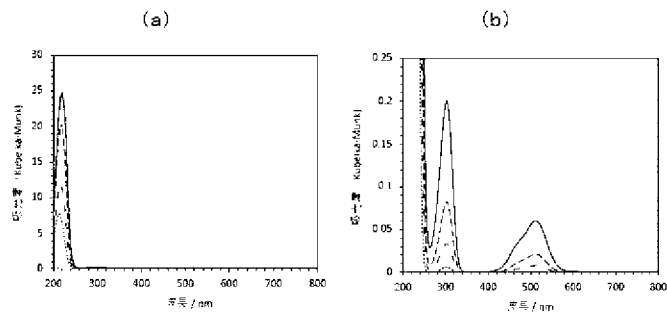
[図7]



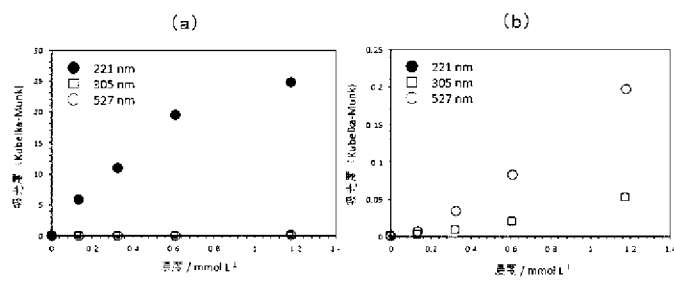
[図8]



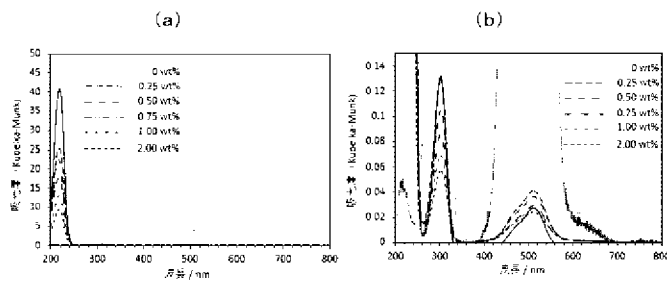
[図9]



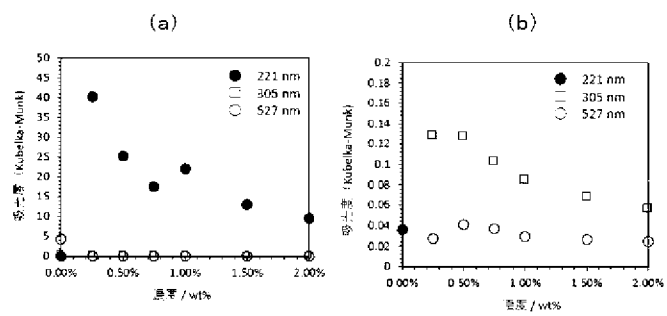
[図10]



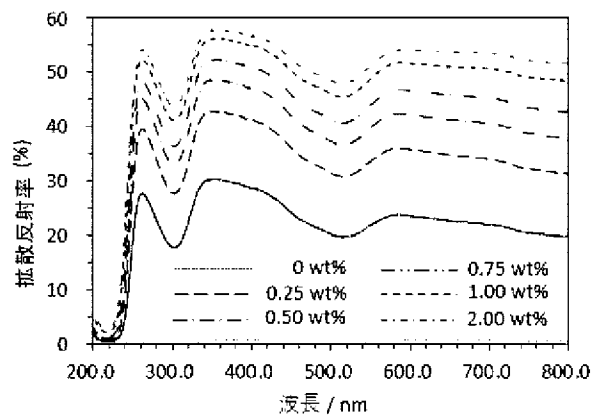
[図11]



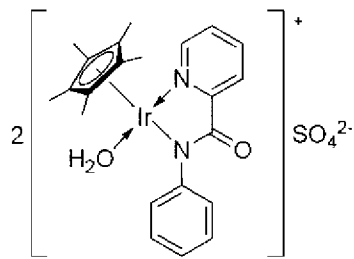
[図12]



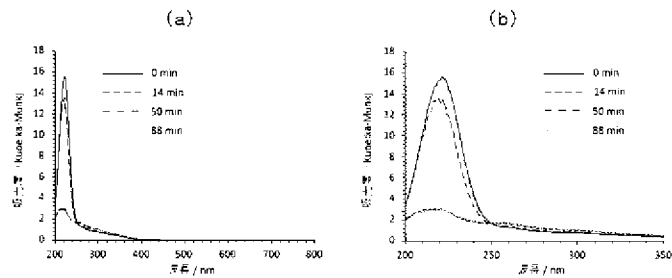
[図13]



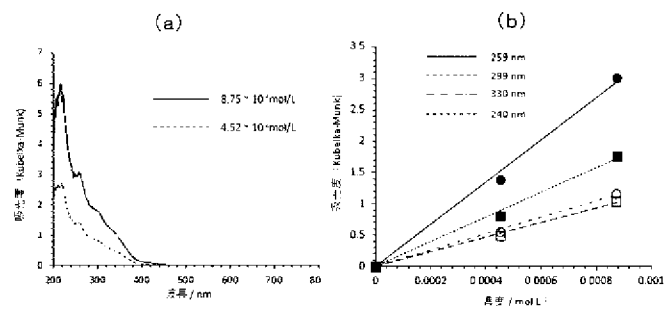
[図14]



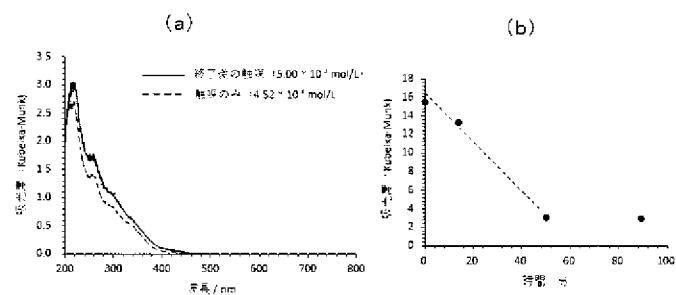
[図15]



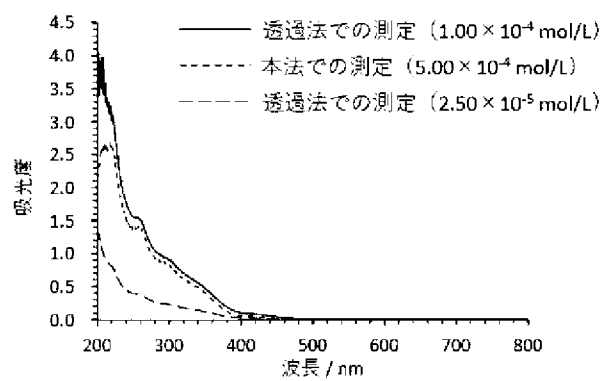
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/010262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 21/27**(2006.01)i; **G01N 21/3577**(2014.01)i

FI: G01N21/27 B; G01N21/3577

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)

G01N21/00-21/61

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-57591 A (SHIMADZU CORP.) 26 March 2015 (2015-03-26) paragraphs [0015]-[0017], [0027], [0031], fig. 1-3	1-2, 5, 7-10, 12-14
A		3-4, 6, 11
Y	JP 7-55697 A (FUJITSU LTD.) 03 March 1995 (1995-03-03) paragraphs [0004], [0011]-[0015], fig. 1	1-2, 5, 7-10, 12-14
Y	JP 2001-349819 A (ROHM & HAAS CO.) 21 December 2001 (2001-12-21) paragraphs [0063], [0064]	1-2, 5, 7-10, 12-14
Y	JP 9-89657 A (KONICA CORP.) 04 April 1997 (1997-04-04) paragraphs [0031], [0032]	1-2, 5, 7-10, 12-14
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 126481/1975 (Laid-open No. 46787/1977) (YAMADA, Haruka) 02 April 1977 (1977-04-02), pages 1, 2, drawings	1-2, 5, 7-10, 12-14
A	WO 2011/004781 A1 (HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORP.) 13 January 2011 (2011-01-13)	1-14

☐ 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

16 May 2022

Date of mailing of the international search report

31 May 2022

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/010262

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-57591	A	26 March 2015	US 2015/0369727 A1 paragraphs [0018]-[0020], [0043], [0047], fig. 1-3	
JP	7-55697	A	03 March 1995	(Family: none)	
JP	2001-349819	A	21 December 2001	US 2001/0046048 A1 paragraphs [0063], [0064] EP 1143235 A1 AU 2983601 A BR 101216 A	
JP	9-89657	A	04 April 1997	US 5712703 A column 7, lines 10-33	
JP	52-46787	U1	02 April 1977	(Family: none)	
WO	2011/004781	A1	13 January 2011	JP 2013-213831 A JP 2015-7649 A US 2012/0141330 A1 US 2014/0377853 A1 US 2015/0198525 A1 EP 2453224 A1 CN 102472710 A CN 104535536 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 21/27(2006.01)i; G01N 21/3577(2014.01)i FI: G01N21/27 B; G01N21/3577		
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）） G01N21/00-21/61		
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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
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 A	JP 2015-57591 A (株式会社島津製作所) 26.03.2015 (2015-03-26) 段落 [0015] - [0017]、[0027]、[0031]、図1-3	1-2, 5, 7-10, 12-14 3-4, 6, 11
Y	JP 7-55697 A (富士通株式会社) 03.03.1995 (1995-03-03) 段落 [0004]、[0011] - [0015]、図1	1-2, 5, 7-10, 12-14
Y	JP 2001-349819 A (ローム アンド ハース カンパニー) 21.12.2001 (2001-12-21) 段落 [0063] - [0064]	1-2, 5, 7-10, 12-14
Y	JP 9-89657 A (コニカ株式会社) 04.04.1997 (1997-04-04) 段落 [0031] - [0032]	1-2, 5, 7-10, 12-14
Y	日本国実用新案登録出願50-126481号(日本国実用新案登録出願公開52-46787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 (山田晴河) 02.04.1977 (1977-04-02) 第1-2頁、図面	1-2, 5, 7-10, 12-14
A	W0 2011/004781 A1 (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 13.01.2011 (2011-01-13)	1-14
☐ 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 16.05.2022		国際調査報告の発送日 31.05.2022
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） 越柴 洋哉 2W 4462 電話番号 03-3581-1101 内線 3258

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/JP2022/010262

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-57591	A	26.03.2015	US 2015/0369727 A1 段落 [0018] - [0020]、[0043]、 [0047]、図1-3	
JP	7-55697	A	03.03.1995	(ファミリーなし)	
JP	2001-349819	A	21.12.2001	US 2001/0046048 A1 段落 [0063] - [0064]	
				EP 1143235 A1	
				AU 2983601 A	
				BR 101216 A	
JP	9-89657	A	04.04.1997	US 5712703 A 第7欄第10-33行	
JP	52-46787	U1	02.04.1977	(ファミリーなし)	
WO	2011/004781	A1	13.01.2011	JP 2013-213831 A	
				JP 2015-7649 A	
				US 2012/0141330 A1	
				US 2014/0377853 A1	
				US 2015/0198525 A1	
				EP 2453224 A1	
				CN 102472710 A	
				CN 104535536 A	