

(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
2011年4月7日(07.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/039909 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/05 (2006.01) G01N 30/74 (2006.01)
G01N 21/17 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/004072
- (22) 国際出願日: 2010年6月18日(18.06.2010)
- (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 2009-225879 2009年9月30日(30.09.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 日立ハイテクノロジーズ(HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058717 東京都港区西新橋一丁目2番14号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 塚田修大(TSUKADA, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒3120034 茨城県ひたちなか市堀口832番地2 株式会社 日立製作所 機械研究所内 Ibaraki (JP). 富樫盛典(TOGASHI, Shigenori) [JP/JP]; 〒3120034 茨城県ひたちなか市堀口832番地2 株式会社 日立製作所 機械研究所内 Ibaraki (JP). 長岡嘉浩(NAGAOKA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒3120034 茨城県

ひたちなか市堀口832番地2 株式会社 日立製作所 機械研究所内 Ibaraki (JP). 庄司智広(SHOJI, Tomohiro) [JP/JP]; 〒3128504 茨城県ひたちなか市大字市毛882番地 株式会社 日立ハイテクノロジーズ 那珂事業所内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 井上学(INOUE, Manabu); 〒1008220 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 株式会社 日立製作所内 Tokyo (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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

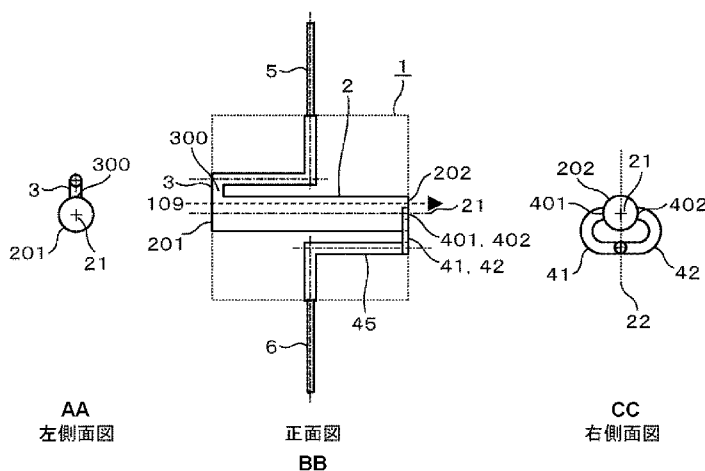
[続葉有]

(54) Title: FLOW CELL, DETECTOR, AND LIQUID CHROMATOGRAPH

(54) 発明の名称: フローセル, 検出器, および液体クロマトグラフ

[図3]

図 3



AA LEFT SIDE VIEW
BB FRONT VIEW
CC RIGHT SIDE VIEW

(57) Abstract: In liquid chromatographs, chromatograms are expanded by flow cells, and accuracy of analysis is reduced. Disclosed is a flow cell in which a direction of detecting light and a direction along which a fluid to be measured flows are parallel to each other and in which directions of flows between a detecting portion and outflow channels and those between the detecting portion and inflow channels change, capable of reducing the expansion of a chromatogram using the following means. First, a plurality of outflow channels (41, 42) are arranged such that distances between corners of flows and outlets become short. Secondly, a plurality of inflow channels (31, 32) are arranged so as to be axisymmetric with respect to a central plane (22) of a detecting portion (2) such that jets flowing into the detecting portion (2) collide with each other. Thirdly, a plurality of inflow channels (33, 34) of which flow channel directions do not intersect with the center line (21) of the detecting portion (2) such that jets flowing into the detecting portion (2) swirl. Combinations of these structures can provide flow cells having chromatograms of which expansion is reduced.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/039909 A1



NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF), 添付公開書類:

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
SN, TD, TG).

液体クロマトグラフにおいて、フローセルによってクロマトグラムが拡がり、分析精度が低下する。検出光の方向と被測定液の流れの方向が平行であり、検出部と流出路、検出部と流入路のそれぞれで流れの方向が変化するフローセルにおいて、以下の手段でクロマトグラムの拡がりを小さくする。第一に、複数の流出路 4 1, 4 2 を配置し、流れの角と流出口との距離を短くする。第二に、検出部中心面 2 2 に対して線対称な複数の流入路 3 1, 3 2 を配置し、検出部 2 に流入する噴流を衝突させる。第三に、流路方向が検出部中心線 2 1 と交わらない複数の流入路 3 3, 3 4 を配置し、検出部 2 に流入する噴流を旋回させる。これらの構成を組み合わせることで、クロマトグラムの拡がりの小さいフローセルを得る。

明 細 書

発明の名称： フローセル、検出器、および液体クロマトグラフ 技術分野

[0001] 本発明は、フローセル、検出器、および液体クロマトグラフに関し、フローセルを流れる液体試料の吸光度を測定する液体クロマトグラフに関する。

背景技術

[0002] 液体クロマトグラフにおいて、分離カラムで分離したサンプルの検出に最も一般的に使用されているのは紫外吸収検出器である（非特許文献１）。吸光度は、ランベルト・ベールの法則（Lambert-Beer's law）より、

$$A = \varepsilon c l = \log I_0 / I \quad (1)$$

で表される。ここで、 A は吸光度、 ε はモル吸光係数、 c はモル濃度、 l は光路長、 I_0 は入射光量、 I は透過光量である。式（１）より、吸光度 A は光路長 l に比例する。また、吸光度測定の透過光量を測定する受光器のシグナルは受光量に比例し、ノイズは受光量の $1/2$ 乗に比例するため、 S/N 比は受光量の $1/2$ 乗に比例する。一方、受光器の受光量は照射面積に比例する。したがって、受光器の S/N 比は、照射面積の $1/2$ 乗に比例する。以上より、吸光度測定において物質の検出に必要な S/N 比を確保するには、ある程度以上の光路長と照射面積が必要である。

[0003] 液体クロマトグラフに用いられる配管の内径は 0.1 mm 程度であり、このサイズでは、吸光度測定に必要な光路長と照射面積を得ることはできない。そこで、検出に必要な光路長と照射面積を確保するために、それらに応じた流路長と流路幅を持つフローセルと呼ばれる流路が用いられる。

[0004] 特許文献１に、従来技術によるフローセル構造が記載されている。フローセルの流路は、検出光が当たる検出部と、上流配管から検出部に被測定液を流入させる流入路と、検出部から下流配管に被測定液を流出させる流出路からなる。検出部は $3 \sim 15\ \mu\text{l}$ の容積、 $3 \sim 10\text{ mm}$ の長さ、 $0.5 \sim 1.5\text{ mm}$ の内径を持っている。また、検出光の方向と被測定液の方向が平行であり、

検出部と流出路、検出部と流入路のそれぞれで流れの方向が大きく変化する。

[0005] 特許文献2では、被測定液を渦流生成路を通して検出部に流入させる構成により、検出部内で渦流を生じさせることで流路断面における濃度を均一化させるフローセルが開示されている。このフローセルも、従来技術によるフローセルと同様に、検出光の方向と被測定液の流れの方向が平行であり、検出部と流出路、検出部と流入路のそれぞれで流れの方向が大きく変化する。

[0006] 特許文献3，特許文献4，特許文献5では、複数の流入路により、検出部に均一に被測定液を流入させるフローセルが開示されている。このフローセルは、検出光の方向と被測定液の流れの方向は異なり、検出部と流出路、検出部と流入路のそれぞれで流れの方向がほとんど変化しない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平9－170981号公報

特許文献2：特開2001－099822号公報

特許文献3：特開平8－278247号公報

特許文献4：特開平9－127086号公報

特許文献5：特表2001－510568号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：津田孝雄、「化学セミナー クロマトグラフィー 第2版 分離のしくみと応用」、丸善、東京、1995.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明が開示しようとする課題は、検出光と被測定液の流れの方向が平行であり、検出部と流出路、検出部と流入路のそれぞれで流れの方向が変化する構成のフローセルにおいて、クロマトグラムの拡がりを低減することである。

- [0010] 特許文献 1 記載の従来技術のフローセルでは、流出路と検出部の接続部である流出口、および、流入路と検出部の接続部である流入口および流出口において、流れが淀む。淀みの中に入り込むサンプル分子は、入り込まないサンプル分子に比べて検出部に留まる時間が長いため、クロマトグラムが広がる。
- [0011] 流出口付近の淀みは、流れ方向の変化のために生じる。検出光の向きと被測定液の流れの向きが同じ場合、検出部の端面は検出光が透過する面となる。したがって、流出口は、検出部の側面に配置し、検出部から流出路にかけて流れの方向を変えなければならない。流れの方向が変化する場合、流路の角付近で流速が遅くなり、流れが淀む。したがって、流路の角が流出口から遠いほど、サンプル分子が検出部から抜け出すのに時間がかかる。
- [0012] 一方、流入口付近の淀みは、流路幅が急激に拡大することで流れが流路壁面から剥離し、その結果として生じる渦によって起こる。渦に入り込んだサンプル分子は、分子拡散によってのみ渦から抜け出る。分子拡散による移動速度は、サンプル分子と溶媒の間の物性である拡散係数によって決まり、流れの速度には依存しない。したがって、渦の大きさが大きいほど、サンプル分子が渦から抜け出すのに時間がかかり、その結果、検出部から抜け出す時間も長くなる。
- [0013] 特許文献 2 記載のフローセルでは、流入口付近では渦流が生じるため、従来フローセルよりも流れの淀みは小さい。しかし、流出口は従来フローセルと同様の構成であるため、流出口付近の流れの淀みも従来と同程度である。
- [0014] 特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5 記載のフローセルは、検出光の方向と被測定液の流れの方向が異なり、流入路と検出部の流れの方向が同一な構成である。流路幅が検出器よりも小さい流入路が検出部に複数本接続されているため、各流入口の間で渦が発生し、流れが淀む。
- [0015] 本発明の目的は、フローセルによるクロマトグラムの広がりが小さくすることである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明のフローセルは、検出光が照射される検出部と、検出部における試料の流れ方向と異なる方向に検出部に試料を流入させる流入部と、検出部における試料の流れ方向と異なる方向に検出部から試料を流出させる流出部とを備え、検出光の照射方向と検出部の試料の流れ方向が平行であるフローセルにおいて、流出部は、試料を検出部から複数方向へ流出する流路を有している。

発明の効果

[0017] 本発明によって、フローセルによるクロマトグラムの拡がりが小さくなる。それによって、液体クロマトグラフの分析精度が向上する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]液体クロマトグラフの構成図である。

[図2]クロマトグラムの模式図である。

[図3]本発明の2本の分岐流出路を持つフローセルの構成図である。

[図4]本発明の3本の分岐流出路を持つフローセルの構成図である。

[図5]本発明の全周流出路を持つフローセルの構成図である。

[図6]本発明の2本の分岐流入路と2本の分岐流出路を持つフローセルの構成図である。

[図7]本発明の2本の旋回流用流入路と2本の分岐流出路を持つフローセルの構成図である。

[図8]本発明の4本の旋回流用流入路と単一流出路を持つフローセルの構成図である。

[図9]フローセルのクロマトグラム拡がりのシミュレーション結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 検出光の方向と被測定液の流れの方向が平行であり、検出部と流出路、検出部と流入路のそれぞれで流れの方向が変化するフローセルにおいて、以下の手段によってクロマトグラムの拡がりを小さくする。

[0020] 第一の手段として、検出部内の流出口付近での流れの淀みを小さくするた

めに、複数の流出路を配置し、流れが淀む流路角から流出口までの距離を短くする。これによって、サンプル分子が検出部から抜け出す時間が短くなる。

[0021] 第二の手段として、検出部内の流入口付近での流れの淀みを小さくするために、検出部の中心に対して線対称な複数の流入路を配置し、流入路から検出部に流入する噴流を衝突させる。これによって、検出部の中心面に対して対称な流れが生じるために、従来のフローセルよりも渦が小さくなり、サンプル分子が渦から抜け出す時間が短くなる。

[0022] 第三の手段として、検出部内の流入口付近での流れの淀みを小さくするために、流入方向が検出部の中心と交わらない流入路を複数配置し、流入路から検出部に流入する噴流によって旋回流を生じさせる。これによって、一つの旋回流で生じる渦を別の旋回流によって打ち消すために、従来よりも渦が小さくなり、淀みからサンプル分子が渦から抜け出す時間が短くなる。

[0023] 第一、第二の手段、または、第一、第三の手段は組み合わせることも可能であり、それらの組み合わせによってさらにクロマトグラムの拡がりは小さくなる。

[0024] 図1を用いて液体クロマトグラフの構成を説明する。液体クロマトグラフは、送液ポンプ101、サンプルインジェクタ102、分離カラム103、検出器104、それらを接続する配管105、検出部104の測定結果を記録する記録機106、を備えている。検出器104は、フローセル1、光源108、受光器107を有する。光源108から出射した検出光109が、フローセル1内を流れる被測定液を透過し、受光器107に受光されることで、被測定液の吸光度が測定される。

[0025] 図2にクロマトグラム（吸光度の時間変化）の模式図を示す。本発明の目的は、記録機106に記録されるクロマトグラムの拡がりを、図2に示すように低減させることである。クロマトグラムの拡がりが低減することで、より微量のサンプルの検出が可能であり、液体クロマトグラフの分析精度が向上する。

実施例 1

- [0026] 図3から図5を用いて、本発明における第一の実施例について説明する。
- [0027] 図3は、検出部2、1本の単一流入路3、2本の分岐流出路41、42、分岐流出路の下流の合流流出路45より構成されるフローセルである。上流配管5からフローセル1に流入する被測定液は、単一流入路3から流入口300を通して検出部2に入り、検出部2から流出口401、402を通して分岐流出路41、42に流出し、その下流で合流して合流流出路45を通して、下流配管6に流れ込む。検出光109は、検出部の上流側端面201から入射し、下流側端面202から出射する。もしくは、検出光109は、検出部の下流側端面202から入射し、上流側端面201から出射する。
- [0028] この構成では、流出口が401、402の2箇所にあるため、流れの角から流出口までの距離が短い。その結果、角部から流出路までサンプル分子が移動する時間が短くなり、クロマトグラムの拡がりが小さくなる。流れの角と流出口との距離を最小にするには、流出路41、42の配置は、検出部中心面22に対して対称位置が好ましい。
- [0029] 図4は、3本の分岐流出路41、42、43が配置された構成である。流出路の数は3本に限らず、それ以上の本数の構成でもよい。
- [0030] 流出路が多くなるほど、流れの角と検出部内の流出口との距離が短くなるため、角部から流出路までサンプル分子が移動する時間が短くなる。流出路が3個以上配置される場合も、各流出路の配置は検出部2の中心線21に対して対称が望ましい。
- [0031] 図5は検出部2の周囲全てに全周流出路44を配置した構成である。図4に示した構成において、流出路の数を実質的に無限にしたものである。
- [0032] 本発明によれば、流れの角と流出口との距離が短くなることで、角部から流出路までサンプル分子が移動する時間が従来例と比べて小さくなり、クロマトグラムの拡がりが小さくなる。その結果、液体クロマトグラフの分析精度が向上する。

実施例 2

[0033] 図6を用いて、本発明における第二の実施例について説明する。

[0034] 図6は、検出部2、2本の分岐流入路31、32、2本の分岐流出路41、42で構成されるフローセルである。2本の分岐流入路31、32は検出部2の検出部中心面22に対して線対称に配置されている。上流配管5からフローセル1に流入する被測定液は、分岐流入路31、32から流入口301、302を通過して検出部2に入り、検出部2から流出口401、402を通過して、その下流で合流して合流流出路45を通過して、下流配管6に流れ込む。流出路の数は2本に限らず、従来フローセルと同様の単一の流出路、図4に示したような3本以上の複数、図5に示した検出部周囲全ての配置をとってもよい。検出光109は、検出部の上流側端面201から入射し、下流側端面202から出射する。もしくは、検出光109は、検出部の下流側端面202から入射し、上流側端面201から出射する。

[0035] 検出部内の流入口付近の淀みは、流路幅が急激に拡大することで流れが流路壁面から剥離して噴流となり、それに伴って渦が生じるために起こる。噴流が持続する長さが長いほど、渦は大きくなる。流入路が単一の従来フローセルでは、流入する噴流は検出部の壁面に衝突するまで消失しない。それに対して、本発明の構成では、分岐流入路31、32は検出部中心面22に対して線対称に配置されているため、それぞれから流入する噴流同士が検出部中心面22で衝突する。それによって、噴流は検出部中心面22で消失する。したがって、従来フローセルと比べて、噴流が維持する距離が短い。そのために、噴流に伴って生じる渦も小さくなる。結果として、サンプル分子が渦から抜け出す時間が短くなり、クロマトグラムの拡がりが小さくなる。

[0036] 図6に示す流入路と流出路がともに検出部中心に対して対称な配置のフローセルでは、検出光の光量分布が検出部の中心が最も強度が高い場合に、特にクロマトグラムの拡がりが小さい。この構成では、検出部内の流れ場は、中心の流速が大きく、壁面近くの流速が小さい。そのため、サンプル分子は主に検出部の中心を流れる。検出光の光量分布は、壁面近くに比べて、中心の方が大きいため、検出部の中心を流れるサンプル分子の検出濃度への寄与

が大きくなる。したがって、クロマトグラムの拡がりが小さくなる。

[0037] 本発明によれば、検出部内の流入口付近に生じる渦が従来例と比べて小さくなり、クロマトグラムの拡がりが小さくなる。その結果、液体クロマトグラフの分析精度が向上する。

実施例 3

[0038] 図7を用いて、本発明における第三の実施例について説明する。この実施例によって、検出部内の流入口付近の淀みが低減する。

[0039] 図7は、検出部2、2本の旋回流用流入路33、34、2本の分岐流出路41、42で構成されるフローセルである。上流配管5からフローセル1に流入する被測定液は、旋回流用流入路33、34から流入口303、304を通過して検出部2に入り、検出部2から流出口401、402を通過して分岐流出路41、42に流出し、その下流で合流して合流流出路45を通過して、下流配管6に流れ込む。2本の旋回流用流入路33、34の流入方向は検出部2の中心線21と交わらずオフセットしており、かつ検出部2の中心線21に対して点対称に配置されている。流出路の数は2本に限らず、従来フローセルと同様の単一の流出路、図4に示したような3本以上の複数、図5に示した検出部周囲全ての配置をとってもよい。検出光109は、検出部の上流側端面201から入射し、下流側端面202から出射する。もしくは、検出光109は、検出部の下流側端面202から入射し、上流側端面201から出射する。

[0040] 旋回流用流入路33、34から検出部に流入する流れは、液体の慣性によって噴流となる。旋回流用流入路33、34の流入方向は検出部2の中心線21と交わらないため、それぞれから流入する噴流は検出部2の壁面に沿って旋回する。旋回する噴流は検出部2内部の壁面に沿って流れるために、その摩擦によって短い距離で慣性が失われ、消失する。そのために、噴流に伴って生じる渦が小さくなる。また、流入路が2本であるとき、一方の流入路から流入する噴流が、もう一方の流入路から流入する噴流によって生じる渦を低減させるために、流入路が1本の場合よりも渦は小さくなる。結果とし

て、サンプル分子が渦から抜け出す時間が短くなり、クロマトグラムの拡がりが小さくなる。

実施例 4

[0041] 図 8 を用いて、本発明における第四の実施例について説明する。図 8 は、検出部 2、4 本の旋回流用流入路 3 3、3 4、3 5、3 6、単一流出路 4 で構成されるフローセルである。上流配管 5 からフローセル 1 に流入する被測定液は、旋回流用流入路 3 3、3 4 と、3 5、3 6 の検出部 2 の両端部に接続する流路から検出部 2 に入り、検出部 2 から単一流出路 4 に流出し、下流配管 6 に流れ込む。それぞれの流入方向は、図 7 の第三の実施例と同様に、検出部 2 の中心線 2 1 と交わらずオフセットしており、かつ検出部 2 の中心線 2 1 に対して点対称に配置されている。

[0042] 本発明によれば、検出部内の流入口付近に生じる渦が従来例と比べて小さくなり、クロマトグラムの拡がりが小さくなる。その結果、液体クロマトグラフの分析精度が向上する。

[0043] 図 9 に従来フローセルと上記実施例の図 3、図 6、図 7 で示したフローセルのクロマトグラム拡がりのシミュレーション結果を示す。クロマトグラム拡がりの指標は半値幅とし、従来フローセルの半値幅を 100% としたときの、図 3、図 6、図 7 で示したフローセルの半値幅の相対値を示している。いずれの実施例においても、従来フローセルよりもクロマトグラムの拡がりが低減していることがわかる。

符号の説明

- [0044] 1 フローセル
2 検出部
3 単一流入路
4 単一流出路
5 上流配管
6 下流配管
2 1 検出部中心線

2 2 検出部中心面
3 1, 3 2 分岐流入路
3 3, 3 4, 3 5, 3 6 旋回流用流入路
4 1, 4 2, 4 3 分岐流出路
4 4 全周流出路
4 5 合流流出路
1 0 1 送液ポンプ
1 0 2 サンプルインジェクタ
1 0 3 分離カラム
1 0 4 検出器
1 0 5 配管
1 0 6 記録機
1 0 7 受光器
1 0 8 光源
1 0 9 検出光
2 0 1 検出部上流側端面
2 0 2 検出部下流側端面
3 0 0, 3 0 1, 3 0 2 流入口
4 0 1, 4 0 2 流出口

請求の範囲

- [請求項1] 検出光が試料に照射される検出部と、前記検出部における前記試料の流れ方向と異なる方向に前記検出部に前記試料を流入させる流入部と、前記検出部における前記試料の流れ方向と異なる方向に前記検出部から前記試料を流出させる流出部とを備え、前記検出光の照射方向と前記試料の流れ方向とが平行であるフローセルにおいて、
- 前記流出部は、前記試料を前記検出部から複数方向へ流出させる流路を有することを特徴とするフローセル。
- [請求項2] 請求項 1 において、
- 前記流出部の流路は、前記複数方向へ流出した前記試料をその後合流させるように構成されたことを特徴とするフローセル。
- [請求項3] 請求項 2 において、
- 前記検出部からの前記試料の流出方向は前記検出光の照射方向と直交することを特徴とするフローセル。
- [請求項4] 請求項 2 において、
- 前記試料は前記検出部から放射状に流出することを特徴とするフローセル。
- [請求項5] 請求項 2 において、
- 前記流入部は、前記試料を前記検出部の手前で一旦分岐させ、前記検出部で合流させる流路から構成されており、前記検出部への前記試料の流入方向が、前記検出部の端面の中心に対してオフセットし、点対称であることを特徴とするフローセル。
- [請求項6] 請求項 1 において、
- 前記複数方向へ流出する流路の方向が 2 方向であり、
- 該流路の方向は、前記検出部の中心面に対して対称であることを特徴とするフローセル。
- [請求項7] 請求項 1 において、
- 前記複数方向へ流出する流路の方向が 3 方向以上であり、

該流路の方向は、前記検出部の端面の中心に対して対称であることを特徴とするフローセル。

[請求項8]

請求項7において、

前記試料は前記検出部から放射状に流出することを特徴とするフローセル。

[請求項9]

請求項1において、

前記検出部からの前記試料の流出方向は前記検出光の照射方向と直交することを特徴とするフローセル。

[請求項10]

請求項1において、

前記流入部は、前記試料を前記検出部の手前で一旦分岐させ、前記検出部で合流させる流路から構成されており、前記検出部への前記試料の流入方向が前記検出部の端面の中心と交差していることを特徴とするフローセル。

[請求項11]

請求項10において、

前記検出部への前記試料の流入方向が、前記検出部の端面の中心と直交することを特徴とするフローセル。

[請求項12]

請求項1において、

前記流入部は、前記試料を前記検出部の手前で一旦分岐させ、前記検出部で合流させる流路から構成されており、前記検出部への前記試料の流入方向が、前記検出部の端面の中心に対してオフセットし、点対称であることを特徴とするフローセル。

[請求項13]

検出光が照射される検出部と、前記検出部における試料の流れ方向と異なる方向に前記検出部に前記試料を流入させる流入部と、前記検出部における前記試料の流れ方向と異なる方向に前記検出部から前記試料を流出させる流出部とを備え、前記検出光の照射方向と前記検出部の前記試料の流れ方向が平行であるフローセルにおいて、

前記流入部は、前記検出部の手前で前記試料を一旦分岐させ、前記検出部で合流させるように前記検出部の両端部に接続する流路から構

成されており、前記検出部への前記試料の流入方向が、前記検出部の端面の中心に対してオフセットし、点対称であることを特徴とするフローセル。

[請求項14] 検出光が試料に照射される検出部と、前記検出部に前記試料を流入させる流入部と、前記検出部から前記試料を流出させる流出部とを有するフローセル、

前記検出部に対して前記検出光を照射する光源、

前記検出部を通過した前記検出光を受光する受光器を備えた検出器において、

前記検出部を流れる前記試料の流れ方向と前記検出光の照射方向とが平行であり、

前記流入部では、前記検出部の前記試料の流れ方向と異なる方向に前記検出部に前記試料を流入させ、

前記流出部では、前記検出部の前記試料の流れ方向と異なる複数方向に前記検出部から前記試料を流出させることを特徴とする検出器。

[請求項15] 請求項14において、

前記流出部では、前記複数方向へ流出した前記試料をその後合流させるように構成されたことを特徴とする検出器。

[請求項16] 供給液を送液する送液ポンプと、

前記供給液に測定対象を混合させるインジェクタと、

該インジェクタから送られる試料を分離する分離カラムと、

前記分離カラムで分離された前記試料に検出光を照射し検出する検出器と、

前記検出器で検出された前記検出光に基づいて前記試料の測定結果を記録する記録機とを備えた液体クロマトグラフにおいて、

前記検出器は、前記検出光を照射する光源、前記検出光を受光する受光器、前記試料の流れ方向と前記検出光の照射方向とが平行であるように前記試料が流れる検出部と、前記検出部に前記試料を流入させ

る流入部と、前記検出部から前記試料を流出させる流出部とを有するフローセルを備え、

前記流入部は、前記検出部の前記試料の流れ方向と異なる方向に前記検出部に前記試料を流入させ、

前記流出部は、前記検出部の前記試料の流れ方向と異なる複数方向に前記検出部から前記試料を流出させることを特徴とする液体クロマトグラフ。

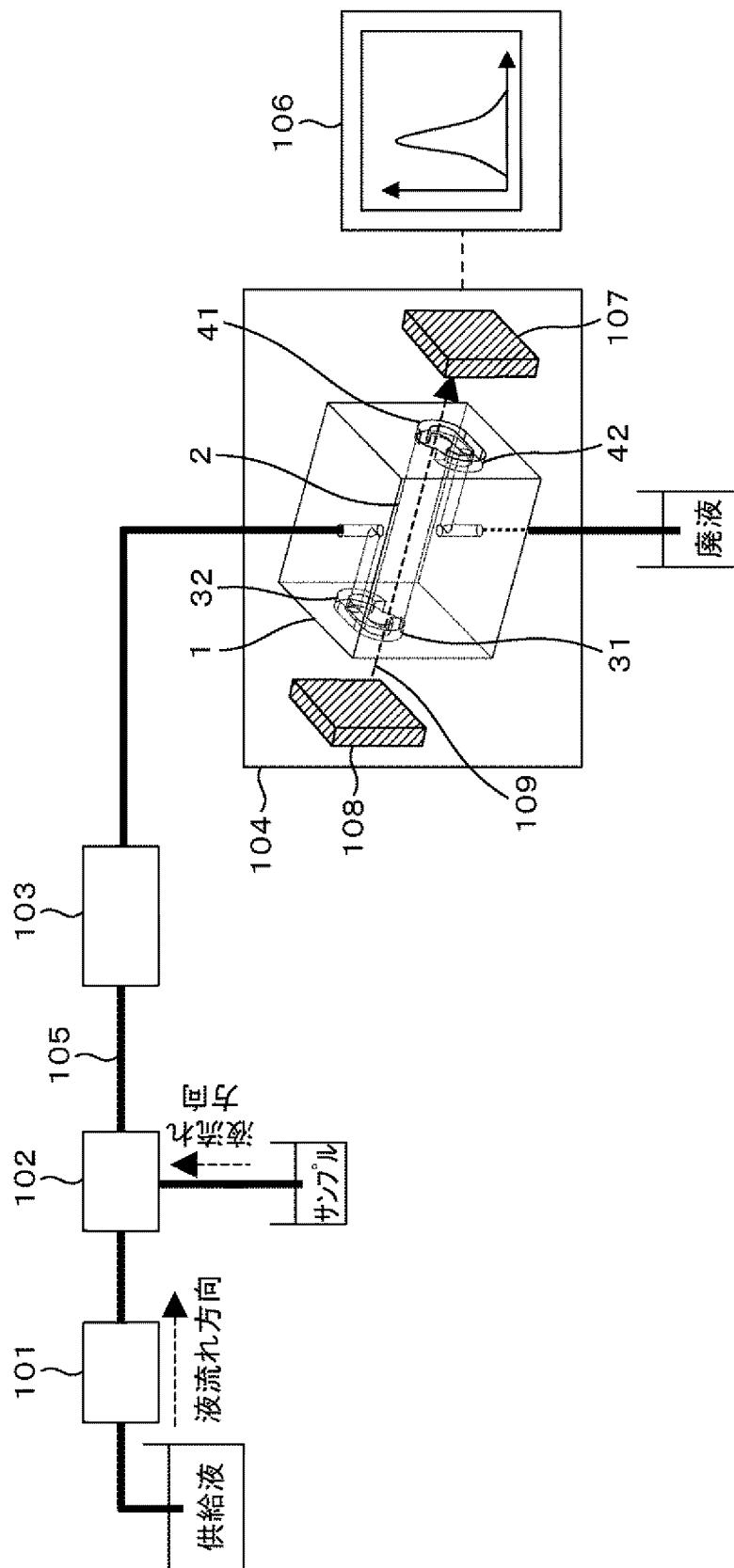
[請求項17]

請求項16において、

前記流出部では、前記複数方向へ流出した前記試料をその後合流させるように構成されたことを特徴とする液体クロマトグラフ。

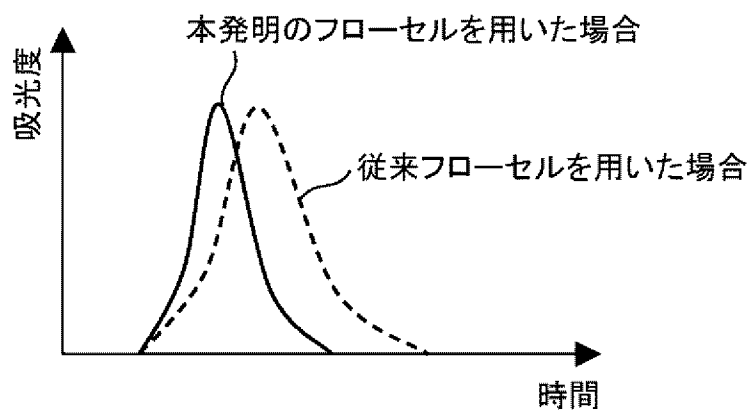
[図1]

図 1



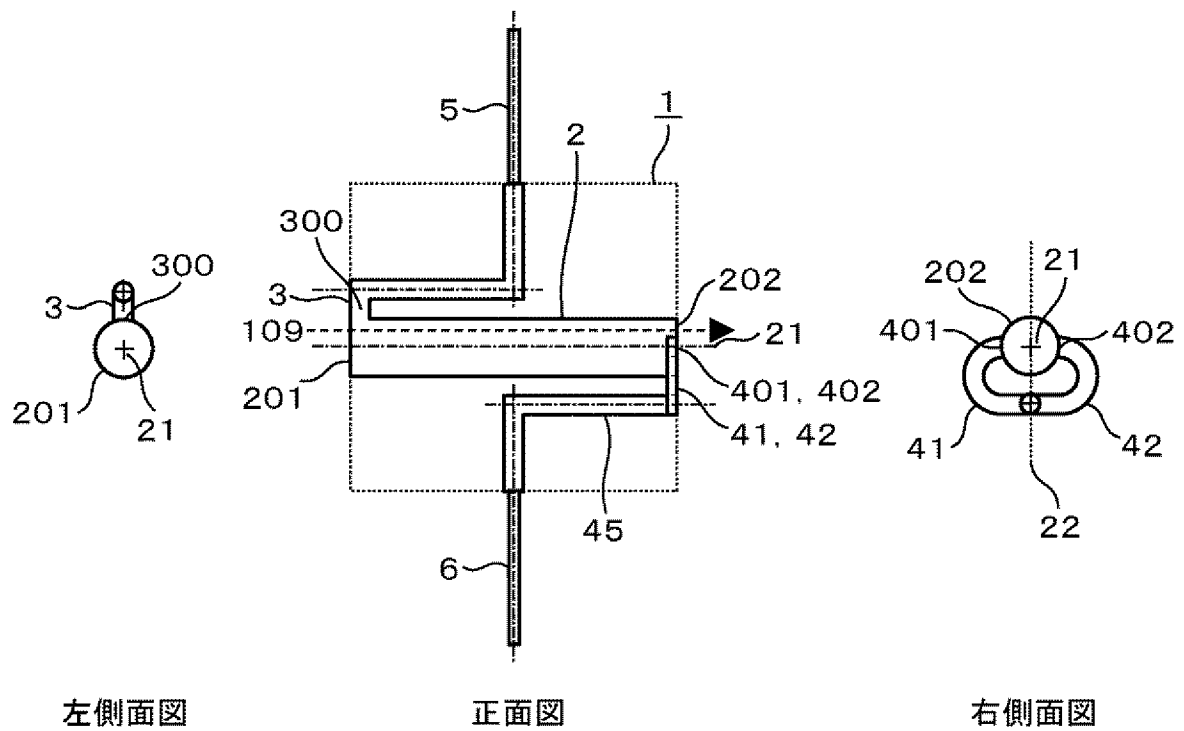
[図2]

図 2



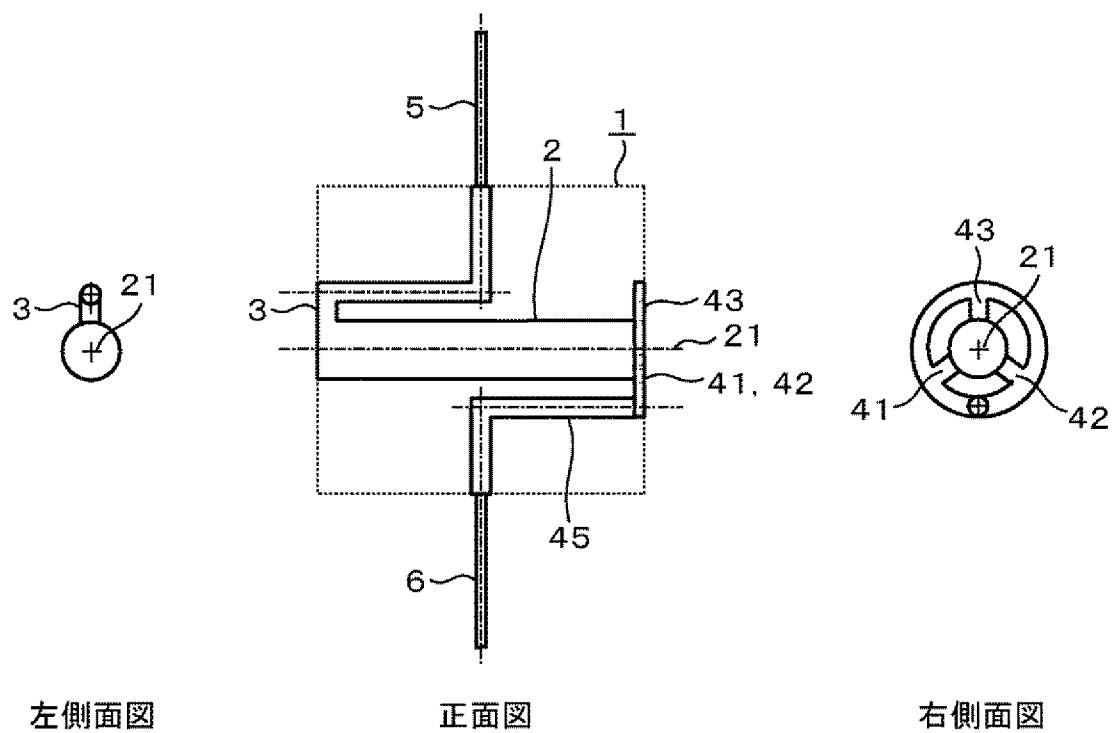
[図3]

図 3



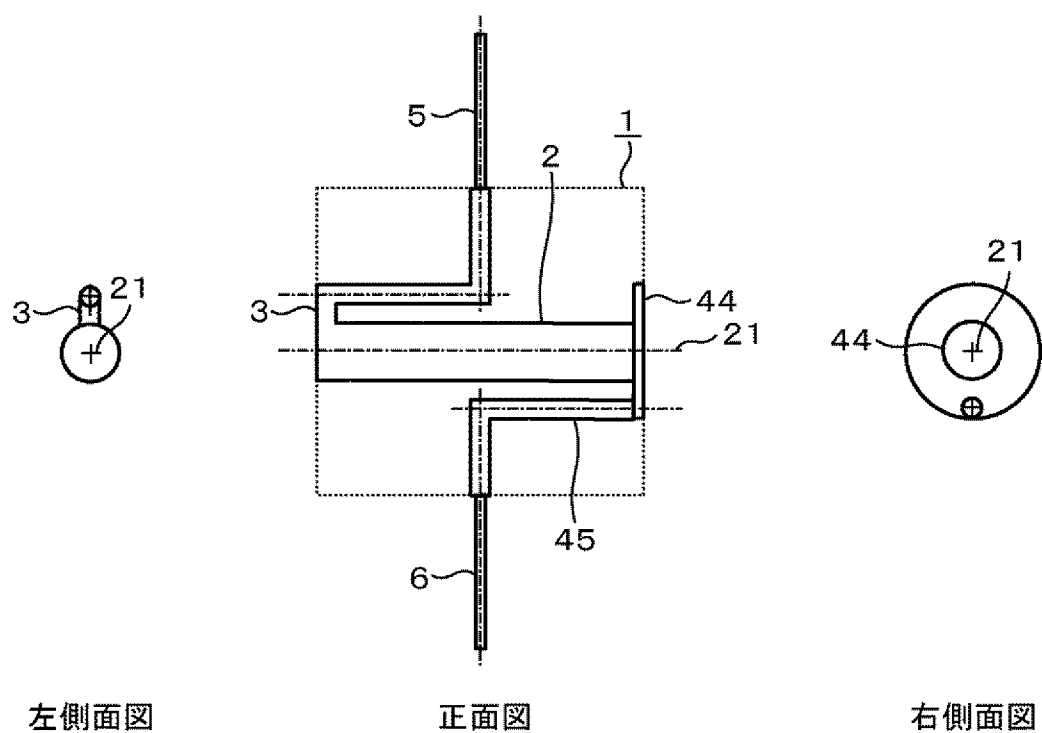
[図4]

図 4



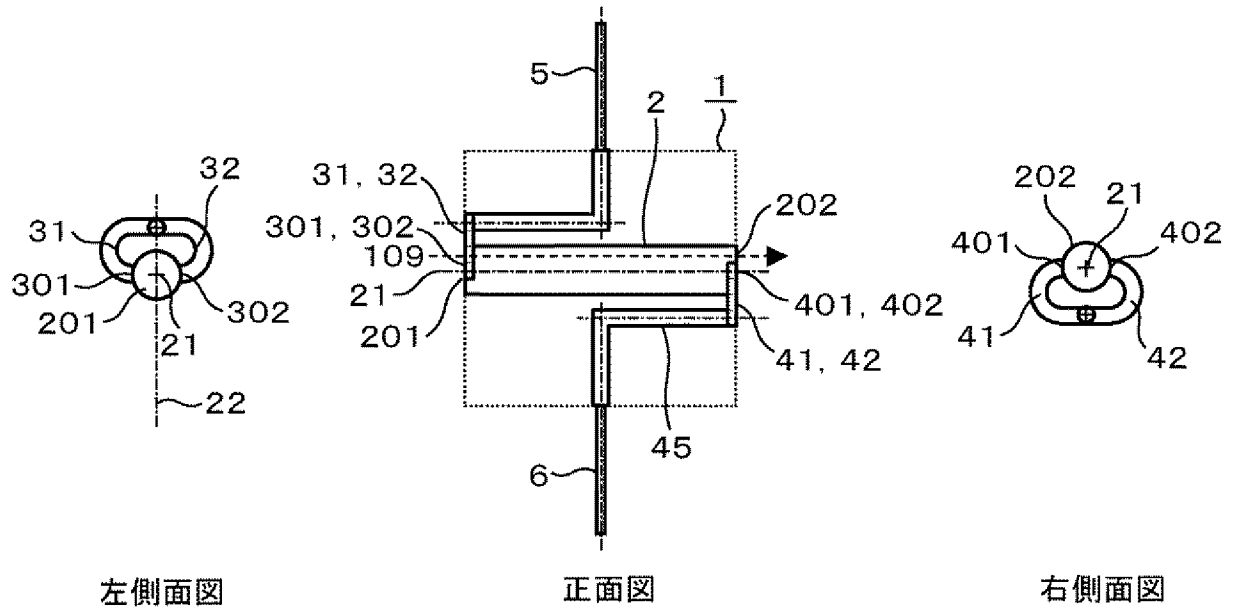
[図5]

図 5



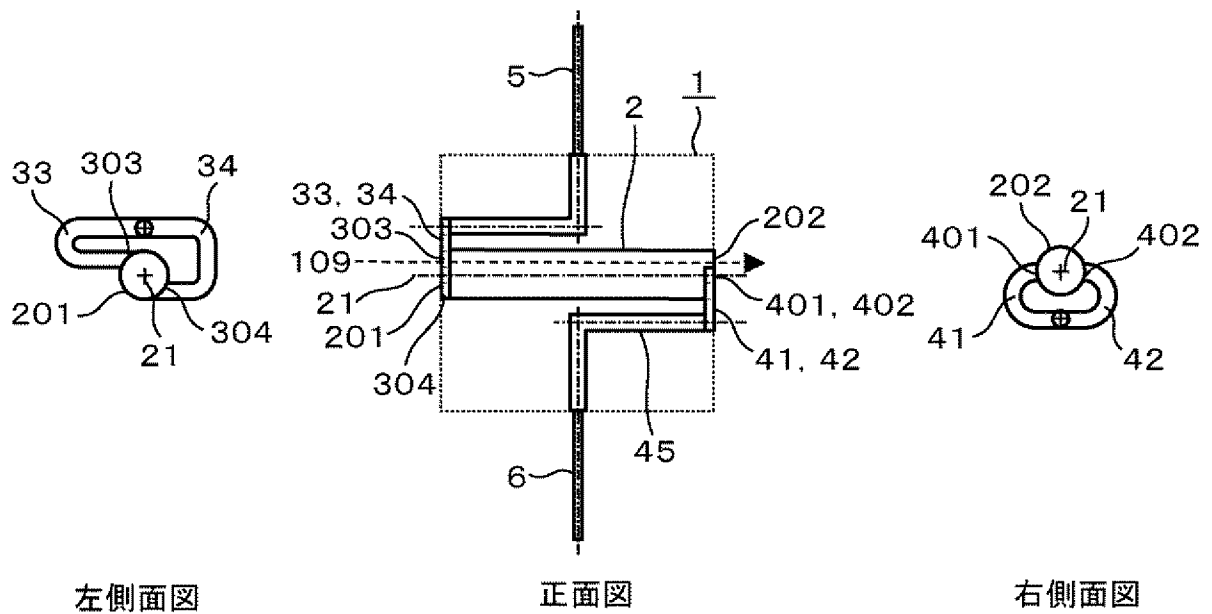
[図6]

図 6

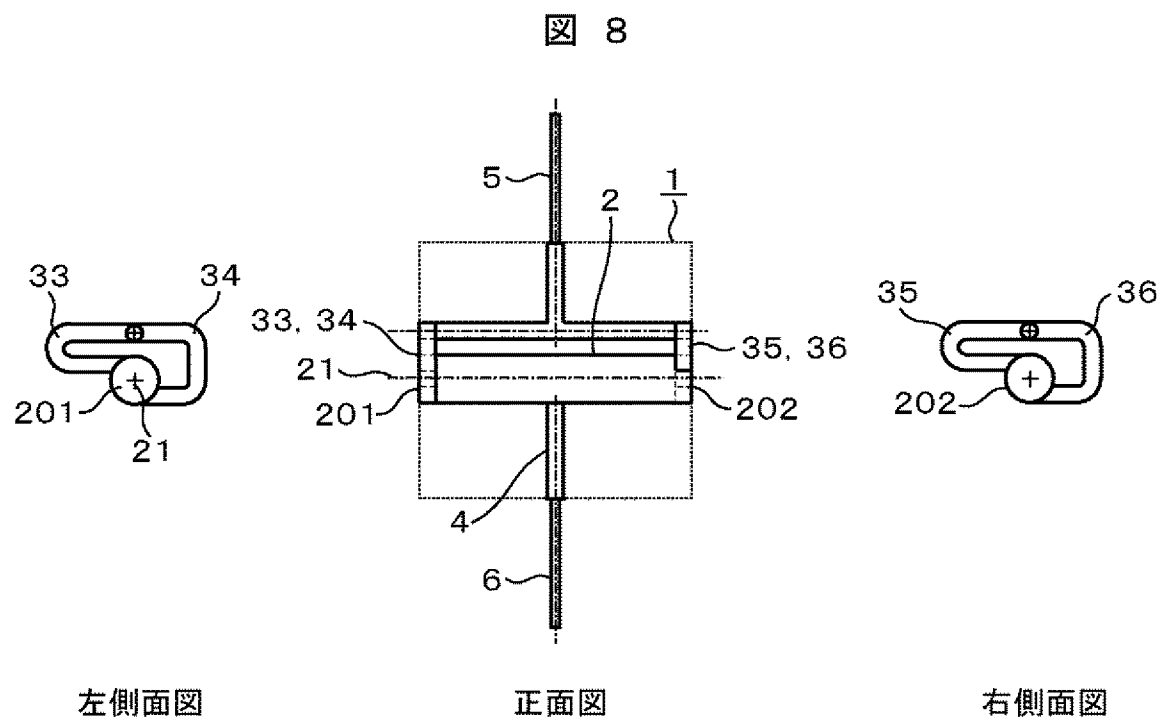


[図7]

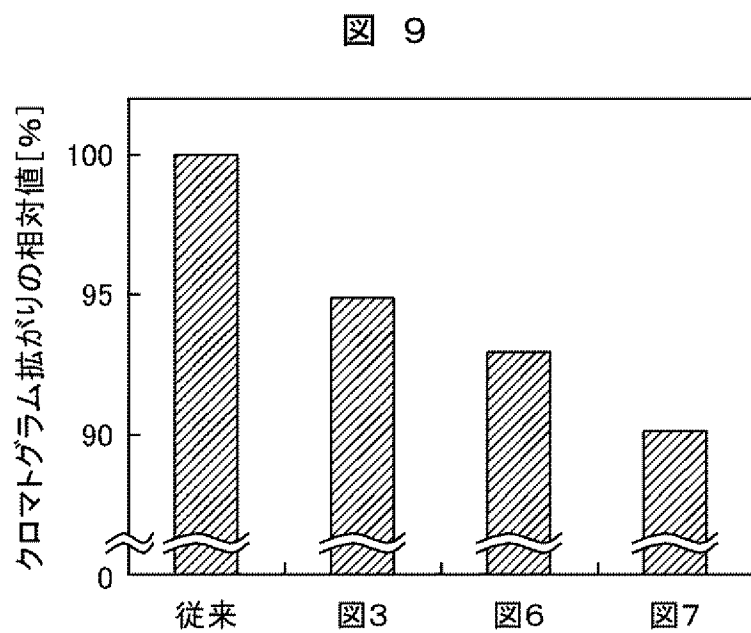
図 7



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/05(2006.01)i, G01N21/17(2006.01)i, G01N30/74(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)

G01N21/05, G01N21/17, G01N30/74

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 49-107792 A (Hitachi, Ltd.), 14 October 1974 (14.10.1974), claims; fig. 2, 3 (Family: none)	1-9, 12-17 10, 11
X	JP 47-011471 B (Girufodo Instrument Laboratories Inc.), 10 April 1972 (10.04.1972), claims; fig. 2, 3, 5 (Family: none)	1
X	JP 55-055238 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 23 April 1980 (23.04.1980), claims; fig. 4 (Family: none)	1



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
03 August, 2010 (03.08.10)Date of mailing of the international search report
17 August, 2010 (17.08.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N21/05 (2006.01)i, G01N21/17 (2006.01)i, G01N30/74 (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. G01N21/05, G01N21/17, G01N30/74

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 49-107792 A (日立製作所) 1974. 10. 14, 特許請求の範囲, 第2図, 第3図 (ファミリーなし)	1-9, 12-17 10, 11
X	JP 47-011471 B (ギルフオード・インスツルメント・ラボラトリー ズ・インコーポレーテッド) 1972. 04. 10, 特許請求の範囲, 第2図, 第3図, 第5図 (ファミリーなし)	1

☒ 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

0 3 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 8 . 2 0 1 0

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

河野 隆一郎

2 J

3 7 0 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

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
X	JP 55-055238 A (東京芝浦電気株式会社) 1980.04.23, 特許請求 の範囲, 第4図 (ファミリーなし)	1