

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4211034号
(P4211034)

(45) 発行日 平成21年1月21日(2009.1.21)

(24) 登録日 平成20年11月7日(2008.11.7)

(51) Int.Cl.	F I
GO 1 N 30/16 (2006.01)	GO 1 N 30/16 L
GO 1 N 30/24 (2006.01)	GO 1 N 30/24 J
GO 1 N 30/20 (2006.01)	GO 1 N 30/20 N
GO 1 N 1/14 (2006.01)	GO 1 N 1/14 Z

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-397271 (P2003-397271)	(73) 特許権者	000215073
(22) 出願日	平成15年11月27日(2003.11.27)		津田 孝雄
(65) 公開番号	特開2005-156430 (P2005-156430A)		愛知県日進市香久山2-3102
(43) 公開日	平成17年6月16日(2005.6.16)	(73) 特許権者	396021896
審査請求日	平成18年8月7日(2006.8.7)		株式会社ケムコ
			大阪府高槻市八幡町1番23号
		(74) 代理人	100072213
			弁理士 辻本 一義
		(72) 発明者	津田 孝雄
			愛知県日進市香久山2-3102
		(72) 発明者	飯塚 英二
			愛知県名古屋市千種区今池3丁目18番5号
		(72) 発明者	宗末 眞徳
			大阪府松原市北新町6丁目178-11
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インジェクター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

微量試料を保持する試料保持室(7)が形成され、前記試料保持室(7)内に光線を入射させて通過した透過光により試料保持室(7)の位置検知を行って試料保持室(7)の位置制御をするようにしたことを特徴とするインジェクター。

【請求項2】

前記試料保持室(7)がローター(10)に形成され、前記試料保持室(7)内に光線を入射させて通過した透過光により試料保持室(7)の位置検知を行ってローター(10)の回転制御をするロータリー式とした請求項1記載のインジェクター。

【請求項3】

前記試料保持室(7)には光透過性を有するキャピラリーチューブ(6b)が配設された請求項1又は2記載のインジェクター。

【請求項4】

前記光透過性を有するキャピラリーチューブ(6b)としてヒューズドシリカキャピラリーチューブを用いた請求項3記載のインジェクター。

【請求項5】

前記試料保持室(7)の前のキャピラリー光伝導管(6a)として水とエタノールの混合溶液を満たした四フッ化エチレンチューブを用いた請求項1乃至4のいずれかに記載のインジェクター。

【請求項6】

前記ヒューズドシリカキャピラリーチューブの外壁に光透過性樹脂がコーティングされた請求項4又は5記載のインジェクター。

【請求項7】

前記キャピラリーチューブ(6b)の内壁に試料保持能力を有する固定相を付与した請求項3乃至6のいずれかに記載のインジェクター。

【請求項8】

前記光線としてレーザー光を用いた請求項4乃至7のいずれかに記載のインジェクター。

【請求項9】

前記試料保持室(7)への光線の入射により位置検出すると同時に入射光による試料保持室(7)の温度上昇にともなって試料を脱離させるような固定相を前記試料保持室(7)に形成した請求項1乃至8のいずれかに記載のインジェクター。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、ロータリー式などのインジェクターに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、液体クロマトグラフィーに広く用いられている微量試料注入器が知られている(例えば、特許文献1参照)。

20

【0003】

図7に示すように、この種のロータリー式インジェクターでは、ローター21に試料の溶離液流路(試料保持室22)と制御光路23とがそれぞれ形成されている。そして、前記制御光路23の透過光を光検出器で検知することにより、間接的に試料保持室22の位置検知をしてローター21の位置制御を行うことが考えられる。

【0004】

しかし、試料保持室22の内径は非常に小さくその後のキャピラリーカラムの導入部との位置制御がマイクロメートル・オーダーまで必要であり、より正確な位置制御が求められる。

30

【特許文献1】特開2000 186985号公報(第2~3頁、図4~6)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこでこの発明は、正確な位置制御を行うことができるインジェクターを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するためこの発明では次のような技術的手段を講じている。

【0007】

(1)この発明のインジェクターは、微量試料を保持する試料保持室が形成され、前記試料保持室内に光線を入射させて通過した透過光により試料保持室の位置検知を行って試料保持室の位置制御をするようにしたことを特徴とする。

40

【0008】

このインジェクターでは、微量試料を保持する試料保持室内に光線を入射させて通過した透過光により試料保持室の位置検知を行って試料保持室の位置制御をするようにしたので、隣接する制御光路の透過光を介して間接的に位置検知するのではなく、試料保持室自体の透過光により直接的に位置検知することが可能となり誤差を少なくすることができる。

【0009】

50

(2)前記試料保持室がローターに形成され、前記試料保持室内に光線を入射させて通過した透過光により試料保持室の位置検知を行ってローターの回転制御をするロータリー式としたこととしてもよい。

【0010】

このように構成すると、ローターに試料保持室が形成されたロータリー式として円滑な処理を行うことができる。

【0011】

(3)前記試料保持室には光透過性を有するキャピラリーチューブが配設されたこととしてもよい。

【0012】

このように構成すると、試料保持室内を光線が通過する際には、微量試料の流経路と共に光透過性を有するキャピラリーチューブ部分をも通過することとなり試料保持室内を通過する光透過量を増大させることができるので、試料保持室内の通過光の検知がより容易となる。

【0013】

(4)前記光透過性を有するキャピラリーチューブとしてヒューズドシリカキャピラリーチューブを用いたこととしてもよい。

【0014】

このように構成すると、PEEKチューブなどと比べてヒューズドシリカキャピラリーチューブはガラス製であって光透過性に優れたものであり、試料保持室内を通過する光透過量をより増大させることができ、インジェクターの直接的な位置検知においてより優れたものとなる。

【0015】

(5)前記試料保持室の前のキャピラリー光伝導管として水とエタノールの混合溶液を満たした四フッ化エチレンチューブを用いたこととしてもよい。

【0016】

このように構成すると、四フッ化エチレンチューブの壁面をクラッドとし混合溶液をコアとして光ファイバーを形成することができ光伝導性に優れるので、光線を効率よく試料保持室に照射することができる。

【0017】

(6)前記ヒューズドシリカキャピラリーチューブの外壁に光透過性樹脂がコーティングされたこととしてもよい。

【0018】

このように構成すると、キャピラリーカラムの外壁にコーティングされた光透過性樹脂により光線を輸送する能力が増大するのでその後の光検出器に到達する光透過量を向上させることができる。

【0019】

また、このような外壁に光透過性樹脂がコーティングされたヒューズドシリカキャピラリーチューブは、試料保持室7のキャピラリーチューブ6bの他に試料保持室7の後のキャピラリーカラム8などに用いることができる。

【0020】

(7)前記キャピラリーチューブの内壁に試料保持能力を有する固定相を付与したこととしてもよい。

【0021】

このように構成すると、試料保持室内に、その空間に充たされた媒体中での試料保持に加えて固定相に保持された試料の量も加えることができる。すなわち、試料保持室内に多量の試料を保持することができる。前記固定相として、例えばキャピラリーチューブ内壁にオクダデシルシランの化学修飾を施したものをを用いることができる。

【0022】

(8)前記光線としてレーザー光を用いてもよい。このように光線としてレーザー光を用

10

20

30

40

50

いると光の強度が強いためより正確に位置決めすることができる。

【0023】

(9) 前記試料保持室7への光線の入射により位置検出すると同時に入射光による試料保持室7の温度上昇にともなって試料を脱離させるような固定相を形成してもよい。

【0024】

入射光を受けた箇所は加熱されるが、固定相(例えばオクタデシルシラン)に保持させた分析試料を加熱により脱着することができる。すなわち入射光によって位置決めを行うと同時に固定相から試料を脱離させることができ、試料保持室内の空間により多くの試料を保持することができる。

【発明の効果】

10

【0025】

この発明は上述のような構成であり、次の効果を有する。

【0026】

試料保持室自体の透過光により直接的に位置検知することが可能となり誤差を少なくすることができるので、正確な位置制御を行うことができるインジェクターを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、この発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

【0028】

20

図1乃至図6に示すように、この実施形態のロータリー式のインジェクター1は、レーザー発生器2により発生させたレーザー光(光線)を、レンズ3と光ファイバー4と三方接手5とキャピラリー光伝導管6aとを介して試料保持室7(光透過性を有するキャピラリーチューブ6bが配設される)に入射させてキャピラリーカラム8へと送るようにしている。微量試料は、定圧ポンプ9により前記三方接手5を介して試料保持室7へと供給される。

【0029】

図1乃至図3に示すように、このロータリー式インジェクター1は、微量試料を保持する試料保持室7(図1及び図2参照)がローター10に形成されている。前記試料保持室7には中空キャピラリー管として、光透過性を有するキャピラリーチューブ6b(図2及び図3参照)を配設している。

30

【0030】

このように光透過性を有するキャピラリーチューブ6bとしてキャピラリー管を用いたが、好適にはヒューズドシリカキャピラリーチューブの外壁に紫外光透過性樹脂(光透過性樹脂)がコーティングされたものを用いることができる。

【0031】

このヒューズドシリカキャピラリーチューブの内壁にシリカゲルを形成させ、このシリカゲルにオクタデシルシランの化学修飾を行うこともできる。

【0032】

そして図2及び図3に示すように、前記試料保持室7内にレーザー光を入射させて通過した透過光により試料保持室7の位置検知を行って、試料保持室7を設置しているローター10の位置制御をするようにしている。前記試料保持室7は、制御光と溶離液(微量試料)の通路となる。

40

【0033】

前記試料保持室7の後のキャピラリーカラム8として、上記と同様に、ヒューズドシリカキャピラリーチューブの外壁に紫外光透過性樹脂(光透過性樹脂)がコーティングされたものを用いた。このキャピラリーカラム8として、光透過性樹脂であるCElectTM-UVT(商標)を用いることもできる。

【0034】

試料保持室7の前のキャピラリー光伝導管6aとして、水(光屈折率1.333)とエタノ

50

ール(光屈折率1.359)の混合溶液を満たした四フッ化エチレンチューブ(光屈折率1.29)を用いた。前記水とエタノールの混合溶液の比率を約50:50とすると、光通過量が増大した。前記四フッ化エチレンとして、例えばテフロン(登録商標)を用いることができる。

【0035】

次に、この実施形態のロータリー式インジェクターの使用状態を説明する。

【0036】

このロータリー式インジェクター1では、微量試料を保持する試料保持室7には光透過性を有するキャピラリーチューブ6bが配設されると共に、前記試料保持室7内にレーザー光を入射させて通過した透過光により試料保持室7の位置検知を行ってローター10の位置制御(回転制御)をするようにしたので、試料保持室7内を光が通過する際にはキャピラリーチューブ6b内の微量試料の流経路と共に光透過性を有するキャピラリーチューブ6bの壁部分をも光が通過することとなる。

10

【0037】

つまり図2及び図3に示すように、光透過性を有するキャピラリーチューブ6bにより試料保持室7内を通過する光透過量を増大させることができるので、試料保持室7内の透過光の検知がより容易となり、図7のように隣接する制御光路23の透過光を介して間接的に位置検知するのではなく、試料保持室7自体の透過光により直接的に位置検知することが可能となり誤差を少なくすることができ、正確な位置制御を行うことができるという利点がある。

20

【0038】

図3に示すように、前記光透過性を有するキャピラリーチューブ6bとしてヒューズドシリカキャピラリーチューブを用いるとこれはガラス製であるので、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)チューブなどと比べて光透過性に優れたものであり、ローター10の試料保持室7内を通過する光透過量を増大させることができ、インジェクター1の直接的な位置検知においてより優れたものとなる。

【0039】

また、前記ヒューズドシリカキャピラリーチューブに紫外光透過性樹脂(光透過性樹脂)がコーティングされたものを用いたので光を輸送する能力が高く、その後の光検出器に到達する光透過量をより増大させることができる。

30

【0040】

さらに、水(光屈折率1.333)とエタノール(光屈折率1.359)の混合溶液を満たした四フッ化エチレンチューブ(光屈折率1.29)を試料保持室7前のキャピラリー光伝導管6aとして用いたので、四フッ化エチレンチューブの壁面をクラッドとし混合溶液をコアとして光ファイバーを形成することができ光伝導性に優れ、キャピラリー光伝導管6aとして光を効率よく試料保持室7に照射することができる。

【実施例1】

【0041】

次に、この発明の構成をより具体的に説明する。

【0042】

図1乃至図3に示すように、ロータリー式インジェクター1のローター10に挿入するキャピラリーチューブ6bの材質の相違による試料保持室7の光透過量の違いを次のようにして評価した。前記キャピラリーチューブ6bとして、PEEKチューブとヒューズドシリカキャピラリーチューブを用いた。

40

【0043】

レーザー発生器2からのレーザー光(650~700nm)をレンズ3で集光し、光ファイバー4を介して三方接手5(ジョイント)へ導いた。導かれたレーザー光はキャピラリー光伝導管6aを通り、ローター10の試料保持室7(内径50~100 μ m)のキャピラリーチューブ6bに入射し、これを通過した透過光を光検出器により検知した。

【0044】

50

入射光は試料保持室7に設置した固定相（例えばオクタデシルシラン）を加熱し、固定相に吸着していた試料を脱離させるようにすることができる。すなわち、光線による加熱によって安息香酸メチルを脱離させることができた。

【0045】

このように試料保持室7にキャピラリーチューブ6bとしてヒューズドシリカキャピラリーチューブを配設すると光透過量が多くなり光の伝播に適していた。これはガラス製のヒューズドシリカキャピラリーチューブ内を光が通過する際、流経路内を通過する光以外にもガラスチューブ壁面乃至壁部分を通過する光があるためと考えられる。すなわち、試料保持室7にキャピラリーチューブ6bとしてヒューズドシリカキャピラリーチューブのような光透過性の優れたガラスチューブを埋設するとロータリー式インジェクター1の直接的な位置検知において有効である。

10

【実施例2】

【0046】

精密に回転角度を調整するために一定の光透過量を示すときの角度を調べた。

【0047】

ローター10に対し、半径5.8mmの位置に試料保持室7を形成した。前記試料保持室7の直径は100 μ mに設定し、相対するカラムの直径も100 μ mに設定した。

【0048】

図4に、実際にローター10を回転させたときの回転角度（ $-60^{\circ} \sim +60^{\circ}$ ）と光透過量（相対的な光の強度）との関係のグラフを示す。また図5に、光透過量が一定に達しないときは光の透過量を「0」とし一定以上のときは「1」とする信号に変換した、ローター10の回転角度（ $0^{\circ} \sim 1^{\circ}$ ）と一定の光強度以上を検出したときの応答との関係のグラフを示す。

20

【0049】

この場合、10%のずれ以下に対面する面のずれを保つには角度誤差を 0.05° 以下に保てばよかった。また試料保持室7とカラムの直径を共に30 μ mに設定した場合、10%以下の対面のずれを保つには 0.01° の範囲内で角度の調整が必要であった。

【0050】

そして、上記のような操作により正確な位置調整を行うことが可能であった。

【産業上の利用可能性】

30

【0051】

このインジェクターは試料保持室自体の透過光により直接的に位置検知することが可能で誤差を少なくすることができ正確な位置制御を行うことができるので、液体クロマトグラフィーに用いられる微量試料注入器を中心とした様々な用途に広く適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】この発明のインジェクターの実施形態を説明する模式図。

【図2】図1のインジェクターのローターを説明する模式図。

【図3】キャピラリーチューブの材質の相違による試料保持室の光透過量の違いを説明する模式図。

40

【図4】回転角度と相対的な光の強度との関係を示すグラフ。

【図5】ヒューズドシリカキャピラリーチューブの透過光のローターの回転角度の変化を示すグラフ。

【図6】インジェクターを含む微量試料注入システム全体を示す模式図。

【図7】従来のインジェクターのローターを説明する模式図。

【符号の説明】

【0053】

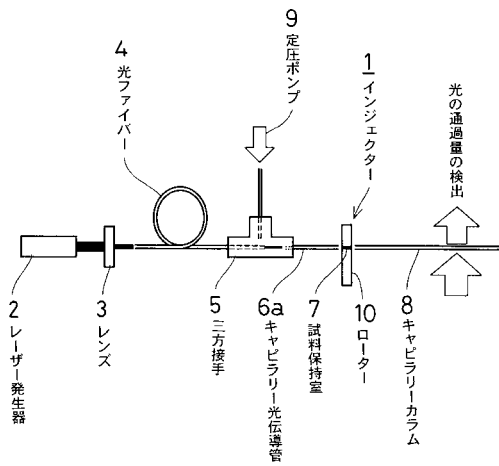
6a キャピラリー光伝導管

6b 光透過性を有するキャピラリーチューブ

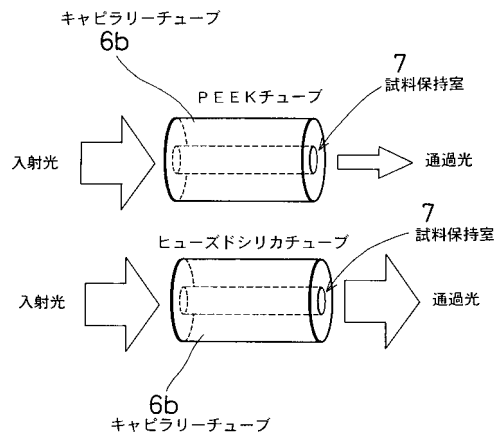
50

- 7 試料保持室
- 10 ローター

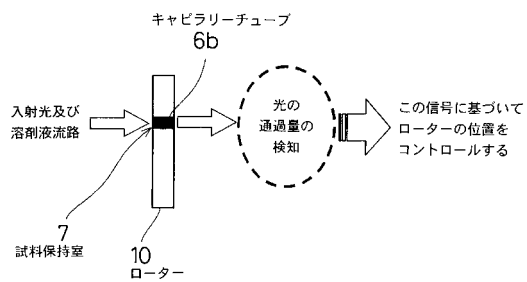
【図1】



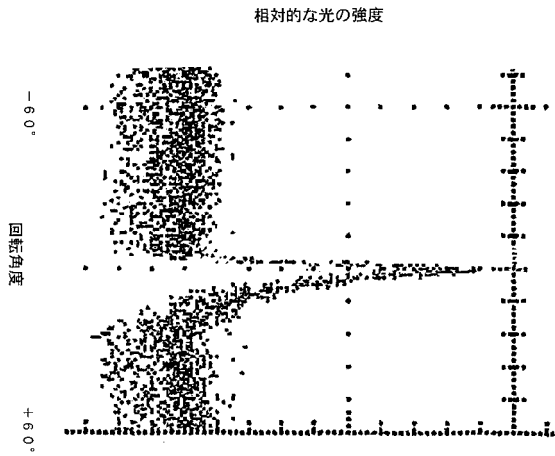
【図3】



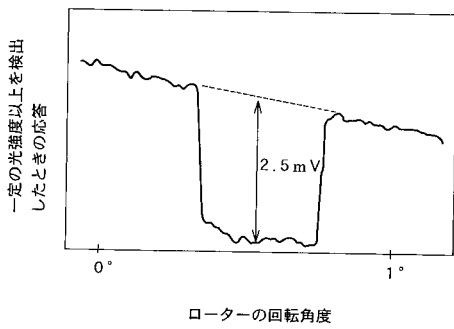
【図2】



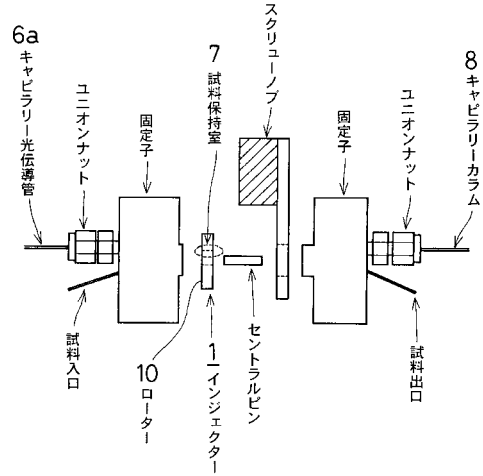
【 図 4 】



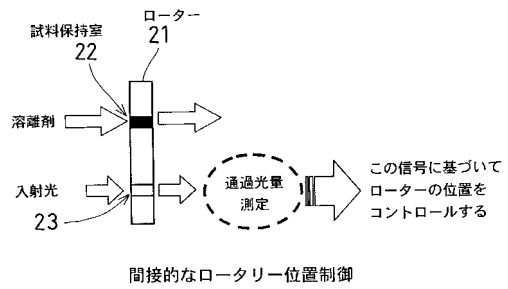
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

審査官 河野 隆一朗

- (56)参考文献 特開平11-173957(JP,A)
特開平05-312783(JP,A)
特開平08-005621(JP,A)
特開平05-273187(JP,A)
特開昭61-275639(JP,A)
特開2000-186985(JP,A)
特開2005-083505(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 30/16
G01N 1/10 - 1/44
G01N 30/20
G01N 30/24
G01N 35/00 - 35/08