

(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
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

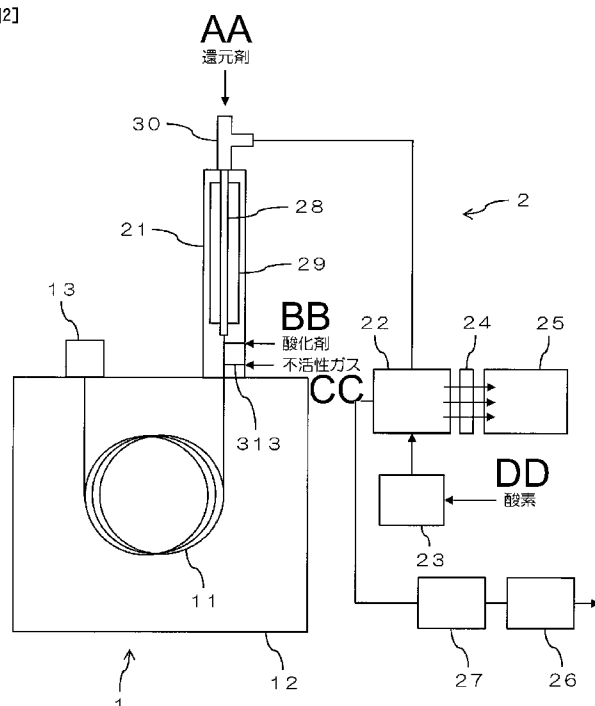
WO 2018/168599 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/76 (2006.01) G01N 30/88 (2006.01)
G01N 30/74 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008727
- (22) 国際出願日: 2018年3月7日(07.03.2018)
- (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 2017-049513 2017年3月15日(15.03.2017) JP
- (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: 堀池 重吉 (HORIIKE, Shigeyoshi); 〒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).
片所 功 (KATASYO, Isao); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 吉本 力, 外 (YOSHIMOTO, Tsutomu et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町4丁目5-7 東亜ビル いざなぎ国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: REACTION DEVICE FOR CHEMILUMINESCENCE DETECTOR, CHEMILUMINESCENCE DETECTOR EQUIPPED WITH SAME, AND CHEMILUMINESCENCE DETECTION METHOD

(54) 発明の名称: 化学発光検出器用反応装置及びこれを備えた化学発光検出器、並びに、化学発光検出方法

【図2】



AA Reducing agent
BB Oxidizing agent
CC Inert gas
DD Oxygen

(57) Abstract: A reaction device 21 is provided with a reaction tube 28 and an inert gas supply channel 313. The reaction tube 28 is formed from an alumina sintered body and oxidizes and reduces a sample gas therewithin. The inert gas supply channel 313 allows supply of inert gas into the reaction tube 28. Accordingly, contamination that hinders activation of the alumina sintered body can be reduced, and thus, the aging time can be shortened.

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 反応装置 2 1 は、反応管 2 8 と、不活性ガス供給路 3 1 3 とを備える。反応管 2 8 は、アルミナの焼結体により形成され、内部で試料ガスを酸化及び還元させる。不活性ガス供給路 3 1 3 は、反応管 2 8 内に不活性ガスを供給する。これにより、アルミナの焼結体を活性化させる際の妨げとなる汚染を軽減することができるため、エージングの時間を短縮することができる。

明 細 書

発明の名称：

化学発光検出器用反応装置及びこれを備えた化学発光検出器、並びに、化学発光検出方法

技術分野

[0001] 本発明は、反応セル内で生じた化学発光を検出部で検出する化学発光検出器に用いられ、前記反応セルに導入される前の試料ガスを酸化及び還元させる化学発光検出器用反応装置及びこれを備えた化学発光検出器、並びに、化学発光検出方法に関するものである。

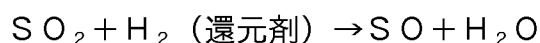
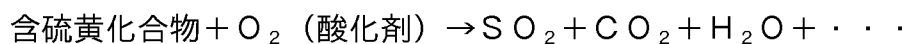
背景技術

[0002] クロマトグラフィー分離と組み合わせて試料中のヘテロ原子である硫黄の含有量を定量するために、高い化合物選択性を実現する化学発光を応用した検出器が利用されている。例えば、硫黄化合物の化学発光を利用した硫黄検出方法は、従来から複数存在している。古くは炎光光度計（F P D : Flame Photometric Detector）、近年では、さらに高性能化した硫黄化学発光検出器（S C D : Sulfur Chemiluminescence Detector）が知られている（例えば、下記特許文献 1 及び 2、非特許文献 1 参照）。

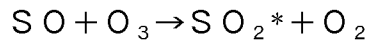
[0003] F P D を用いた分析では、水素炎中で生成される二原子の硫黄分子の励起種 S_2^* の化学発光が、光増倍管などからなる検出部で検出される。そのため、二次反応を利用している欠点として、検量線は非線形になる。一方、S C D を用いた分析では、例えば含硫黄化合物の酸化及び還元により生じる硫黄化合物と、オゾンとの反応により、二酸化硫黄の励起種 SO_2^* の化学発光が生じ、その化学発光が光増倍管などからなる検出部で検出される。

[0004] 以下に、S C D を用いた分析の反応例を示す。

＜反応装置における反応＞



<反応セルにおける反応>



クロマトグラフィー分離後の試料ガスは、反応装置において酸化及び還元された後、反応セルへと導かれ、反応セル内で生じた SO_2^* の化学発光がSCDにより検出される。SCDは、FPDよりも感度と直線応答に優れているため、炭素と硫黄の選択性が改善される。

[0005] 図1は、SCD2を用いた分析装置の構成例を示す概略図である。この分析装置には、ガスクロマトグラフ1と、当該ガスクロマトグラフ1により分離された試料成分を検出するSCD2とが備えられている。

[0006] ガスクロマトグラフ1は、カラム11、カラムオープン12及び試料導入部13などを備えている。カラム11は、例えばキャピラリカラムからなり、分析中はカラムオープン12内で加熱される。試料導入部13は、内部に試料気化室を備えており、この試料気化室内で気化された試料（試料ガス）がキャリアガスとともにカラム11内に導入される。試料ガス中の試料成分（化合物）は、カラム11を通過する過程で分離され、SCD2へと導かれる。

[0007] SCD2は、反応装置21、反応セル22、オゾナイザー23、フィルタ24、検出部25、ポンプ26及びスクラバ27などを備えている。反応装置21は、カラム11から導入される試料ガスを酸化及び還元させる。例えば、試料ガス中の試料成分の一例である含硫黄化合物は、酸化剤としての O_2 を用いて反応装置21内で酸化されることにより、 SO_2 が生成される。そして、生成された SO_2 は、還元剤としての H_2 を用いて反応装置21内で還元されることにより、SOが生成される。このようにして生成されるSOは、オゾンとの反応により化学発光が可能な硫黄化合物である。ただし、酸化剤は O_2 に限られるものではなく、還元剤は H_2 に限られるものではない。

[0008] 反応装置21には、反応管28、加熱機構29及びジョイント部30などが備えられている。反応管28は、例えばセラミックス製のチューブであり

、カラム 11 を通過した試料ガスは、酸化剤と混合された上で反応管 28 内に流入する。反応管 28 は、その周囲に設けられた加熱機構 29 により加熱される。ジョイント部 30 は、例えば T 字状の流路が内部に形成された T ジョイントにより構成されている。ジョイント部 30 は、還元剤を反応管 28 内に流入させるとともに、反応管 28 を通過した試料ガスを反応装置 21 から流出させる。すなわち、カラム 11 からの試料ガスは、反応管 28 内において酸化及び還元された後、ジョイント部 30 から反応セル 22 へと導かれる。

[0009] 反応セル 22 には、オゾナイザー 23 からオゾンが供給される。オゾナイザー 23 では、酸素から無声放電によりオゾンが生成される。反応装置 21 から反応セル 22 内に導かれた試料ガスは、オゾナイザー 23 から供給されるオゾンと反応セル 22 内で混合される。そして、反応セル 22 内での反応により、励起された二酸化硫黄が生じ、化学発光が観察される。反応セル 22 内で生じた化学発光は、フィルタ 24 を介して、例えば光増倍管からなる検出部 25 により検出される。これにより、二酸化硫黄の発光量に応じた検出信号が検出部 25 から出力され、その検出信号に基づいて試料ガス中の硫黄含有量を定量することができる。

[0010] 反応装置 21 から反応セル 22 への試料ガスの導入は、反応セル 22 に接続されたポンプ 26 の作用により行われる。すなわち、ポンプ 26 の吸引動作により、反応装置 21 から反応セル 22 内に試料ガスが導かれ、反応セル 22 内においてオゾンと反応した後の試料ガスは、ポンプ 26 を介して排出される。反応セル 22 とポンプ 26 との間には、スクラバ 27 が介装されており、反応セル 22 からの試料ガスは、スクラバ 27 によりオゾンが除去された上で排出される。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献 1：米国特許第 5 9 3 5 5 1 9 号明細書

特許文献 2：米国特許第 6 1 3 0 0 9 5 号明細書

非特許文献

[0012] 非特許文献1 : Journal of Catalysis vol. 24 (1972) pp. 115-120

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 反応装置21の反応管28は、例えば高純度のアルミナの焼結体により形成されている。アルミナの焼結体を活性化させるためには、初回使用時に、いわゆるエージングを行う必要がある。すなわち、焼結体におけるアルミナの結晶間には、焼結体の緻密性を向上するためにアルカリ金属又はアルカリ土類金属などからなる添加剤が添加されているが、初回使用時には、その添加剤が還元剤と反応して検出器の出力が大きくなるため、感度が安定するまで待つこと（エージング）が必要となる。

[0014] 反応管28は消耗品であり、経時劣化又は汚染によって活性が変化した場合には、試料成分の感度低下として症状が現れるため、反応管28の交換が必要となる。この場合、反応管28を交換すれば、感度を回復させることが可能であるが、必要とされるエージングの時間に大きなばらつきがある。そのため、エージングの時間は比較的長い時間に設定する必要がある、分析を開始するまでの待ち時間が長くなるという問題がある。

[0015] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、エージングの時間を短縮することができる化学発光検出器用反応装置及びこれを備えた化学発光検出器、並びに、化学発光検出方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] (1) 本発明に係る化学発光検出器用反応装置は、反応セル内で生じた化学発光を検出部で検出する化学発光検出器に用いられ、前記反応セルに導入される前の試料ガスを酸化及び還元させる化学発光検出器用反応装置であって、反応管と、不活性ガス供給路とを備える。前記反応管は、アルミナの焼結体により形成され、内部で試料ガスを酸化及び還元させる。前記不活性ガス供給路は、前記反応管内に不活性ガスを供給する。

- [0017] このような構成によれば、アルミナの焼結体により形成された反応管内に、酸化剤、還元剤及び不活性ガスを供給して、内部で試料ガスを酸化及び還元させることができる。したがって、例えば焼結体におけるアルミナの結晶間に存在する添加剤が還元剤と反応した場合などであっても、その際に生じる放出物を不活性ガスにより効率よく排出させることができる。これにより、アルミナの焼結体を活性化させる際の妨げとなる汚染を軽減することができるため、エージングの時間を短縮することができる。
- [0018] (2) 前記不活性ガス供給路からの不活性ガスが、酸化剤とともに前記反応管内に供給されてもよい。
- [0019] このような構成によれば、反応管内に酸化剤が流入する流路を利用して、不活性ガスを反応管内に供給することができる。したがって、簡単な構成で反応管内に効率よく不活性ガスを供給することができる。
- [0020] (3) 前記不活性ガス供給路からの不活性ガスが、還元剤とともに前記反応管内に供給されてもよい。
- [0021] このような構成によれば、反応管内に還元剤が流入する流路を利用して、不活性ガスを反応管内に供給することができる。したがって、簡単な構成で反応管内に効率よく不活性ガスを供給することができる。
- [0022] (4) 前記不活性ガスが、窒素又は希ガスであってもよい。
- [0023] このような構成によれば、反応性が低い窒素又は希ガスが、不活性ガスとして反応管内に供給されるため、アルミナの焼結体を活性化させる際の妨げとなる汚染を効果的に軽減することができる。
- [0024] (5) 本発明に係る化学発光検出器は、前記化学発光検出器用反応装置と、前記反応管内で酸化及び還元された試料ガスが流入する反応セルと、前記反応セル内で生じた化学発光を検出する検出部とを備える。
- [0025] (6) 本発明に係る化学発光検出方法は、試料ガスを酸化及び還元させて反応セルに導入し、前記反応セル内で生じた化学発光を検出部で検出する化学発光検出方法であって、アルミナの焼結体により形成された反応管内に、酸化剤、還元剤及び不活性ガスを供給して、内部で試料ガスを酸化及び還元さ

せることを特徴とする化学発光検出方法。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、反応管内に供給される不活性ガスにより、アルミナの焼結体を活性化させる際の妨げとなる汚染を軽減することができるため、エージングの時間を短縮することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1] S C Dを用いた分析装置の構成例を示す概略図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る反応装置を備えた分析装置の構成例を示す概略図である。

[図3]反応装置の構成例を示す断面図である。

[図4]不活性ガスの流量、S C Dの感度及び選択比の関係を示す図である。

[図5]S C Dの感度が安定するまでの時間と到達感度の関係を示す図である。

[図6]反応装置の変形例を示す分析装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0028] 1. 反応装置の構成

図2は、本発明の一実施形態に係る反応装置21を備えた分析装置の構成例を示す概略図である。分析装置における反応装置21以外の構成は、上述した図1と同様の構成であるため、反応装置21以外の構成については詳細な説明を省略する。

[0029] 本実施形態では、反応装置21内に窒素又は希ガスなどからなる不活性ガスが供給される点のみが、図1の構成とは異なっている。希ガスは、例えばヘリウムガス又はアルゴンガスなどである。不活性ガスは、酸化剤と同じく反応管28の上流側で反応装置21内に供給され、酸化剤とともに反応管28内に供給される。

[0030] 図3は、反応装置21の構成例を示す断面図である。反応装置21は、化学発光検出器の一例であるS C D2に用いられる。すなわち、反応装置21は、反応セル22内で生じた化学発光を検出部25で検出する化学発光検出器に用いられ、反応セル22に導入される前の試料ガスを酸化及び還元させ

る化学発光検出器用反応装置である。

[0031] 反応装置 21 には、図 1 を用いて説明した反応管 28、加熱機構 29 及びジョイント部 30 の他に、本体 31、流入管 32 及び流出管 33 などが備えられている。反応管 28、加熱機構 29 及びジョイント部 30 は、本体 31 に取り付けられている。

[0032] 本体 31 は、一直線上に延びる細長い中空状の部材であり、その内部を同一軸線上に延びるように反応管 28 が取り付けられるとともに、反応管 28 の外周を取り囲むように円筒状のヒータからなる加熱機構 29 が取り付けられる。反応管 28 は、例えば長さが 30～40 cm、内径が 2～4 mm である。また、ジョイント部 30 は、本体 31 の一端部（上端部）において、反応管 28 の端部に連通するように取り付けられる。

[0033] 本体 31 の他端部（下端部）、すなわちジョイント部 30 側とは反対側の端部には、カラム 11 に連通する導入路 311 が形成されている。カラム 11 を通過した試料ガスは、導入路 311 から本体 31 内に導入され、反応管 28 内に流入する。また、本体 31 の下端部には、導入路 311 の他に、酸化剤が流入する酸化剤流入路 312 と、本体 31 内に不活性ガスを供給する不活性ガス供給路 313 とが形成されている。これにより、導入路 311 から本体 31 内に導入される試料ガスは、酸化剤流入路 312 から流入する酸化剤、及び、不活性ガス供給路 313 から流入する不活性ガスが混合された上で、反応管 28 内に流入するようになっている。

[0034] 加熱機構 29 は、反応管 28 を外側から加熱することにより、反応管 28 内に流入する酸化剤及び不活性ガスが混合された試料ガスを加熱する。加熱機構 29 の温度は、例えば 800～1000℃である。反応管 28 内には、流入管 32 から還元剤が流入するようになっており、反応管 28 内に試料ガス、酸化剤、還元剤及び不活性ガスが供給されて、内部で試料ガスが酸化及び還元される。

[0035] 反応管 28 及び流入管 32 は、それぞれアルミナの焼結体により形成されている。焼結体におけるアルミナの結晶間には、焼結体の緻密性を向上する

ためにアルカリ金属又はアルカリ土類金属などからなる添加剤が添加されている。反応管 28 及び流入管 32 は、いずれも一直線上に延びる細長いチューブであるが、流入管 32 の方が反応管 28 よりも小径である。流入管 32 は、一方の端部（下端部）が反応管 28 内の途中まで到達するように、その一部が反応管 28 内に挿入されている。これにより、流入管 32 がインナーチューブ、反応管 28 がアウトチューブを構成しており、流入管 32 の外周面と反応管 28 の内周面との間には空間が形成されている。

[0036] ジョイント部 30 は、例えばステンレス鋼などの金属により形成された円筒状の部材であり、内部にガスの流路が形成されている。具体的には、試料流入路 301、還元剤流入路 302 及び流出路 303 などがジョイント部 30 内に形成されている。試料流入路 301 は、ジョイント部 30 の一端部（下端部）から軸線に沿って延びている。還元剤流入路 302 は、ジョイント部 30 の他端部（上端部）から軸線に沿って延びており、ジョイント部 30 の中央部において試料流入路 301 に連通している。流出路 303 は、ジョイント部 30 の外周面から軸線に対して直交方向に延びており、ジョイント部 30 の中央部において試料流入路 301 及び還元剤流入路 302 に連通している。

[0037] このように、ジョイント部 30 内には、試料流入路 301、還元剤流入路 302 及び流出路 303 により構成される T 字状の流路が形成されている。ただし、試料流入路 301、還元剤流入路 302 及び流出路 303 がジョイント部 30 内で連通するような構成であれば、例えば試料流入路 301 と還元剤流入路 302 が互いに直交方向に延びるような流路であってもよいし、T 字状に限らず、Y 字状などの他の形状の流路がジョイント部 30 内に形成されていてもよい。

[0038] 試料導入路 301 には、反応管 28 におけるカラム 11 側とは反対側の端部（上端部）が挿入されている。これにより、試料流入路 301 には、加熱機構 29 側から試料ガスが流入するようになっている。還元剤流入路 302 には、その入口に導入部材 34 が取り付けられており、当該導入部材 34 を

介して還元剤流入路 302 内に還元剤が流入する。還元剤流入路 302 には、上述の流入管 32 の一端部（上端部）が挿入されているが、流入管 32 はジョイント部 30 よりも長いため、流入管 32 の他端部（下端部）は、試料流入路 301 を通って、ジョイント部 30 の外側において反応管 28 内に挿入されている。具体的には、流入管 32 の他端部（下端部）は、反応管 28 における加熱機構 29 に取り囲まれた部分にまで挿入されている。

[0039] したがって、還元剤流入路 302 に流入する還元剤は、流入管 32 を通って反応管 28 内に供給され、反応管 28 内において試料ガス、酸化剤及び不活性ガスと混合される。反応管 28 内では、試料ガス、酸化剤、還元剤及び不活性ガスが混合された状態で反応することにより、試料ガスが酸化及び還元され、酸化及び還元された後の試料ガスが、流入管 32 の外周面と反応管 28 の内周面との間の空間を通して試料流入路 301 に流入する。

[0040] 試料流入路 301 は、流入管 32 の外周に沿って流出路 303 まで延びている。流出路 303 には、一端部が反応セル 22 に連通する流出管 33 の他端部が取り付けられている。これにより、試料流入路 301 内に流入する酸化及び還元された後の試料ガスは、流出路 303 を通って流出管 33 から流出する。

[0041] ジョイント部 30 における試料流入路 301 の入口、及び、還元剤流入路 302 の入口には、それぞれグラファイト製のシール部材 35, 36 が設けられている。これらのシール部材 35, 36 は、いわゆるフェルールであり、外周面に円錐台状のテーパ面を有する環状の部材により構成されている。

[0042] シール部材 35 は、試料流入路 301 の入口と反応管 28 の一端部（下端部）との隙間を閉塞している。一方、シール部材 36 は、還元剤流入路 302 の入口と流入管 32 の一端部（上端部）との隙間を閉塞している。これらのシール部材 36 により、ジョイント部 30 内の気密性が向上し、ジョイント部 30 内のガスが外部に漏れたり、外部の空気がジョイント部 30 内に流入したりすることを抑制できる。反応管 28 の他端部（下端部）には、一端部（上端部）と同じくシール部材 37 が設けられている。このシール部材 3

7は、本体31と反応管28の他端部（下端部）との隙間を閉塞している。

[0043] 以上のように、本実施形態では、アルミナの焼結体により形成された反応管28内に、酸化剤、還元剤及び不活性ガスを供給して、内部で試料ガスを酸化及び還元させることができる。したがって、例えば焼結体におけるアルミナの結晶間に存在する添加剤が還元剤と反応した場合などであっても、その際に生じる放出物を不活性ガスにより効率よく排出させることができる。これにより、アルミナの焼結体を活性化させる際の妨げとなる汚染を軽減することができるため、エージングの時間を短縮することができる。

[0044] 特に、本実施形態では、反応管28内に酸化剤が流入する流路を利用して、不活性ガスを反応管28内に供給することができる。したがって、簡単な構成で反応管28内に効率よく不活性ガスを供給することができる。ただし、不活性ガスは、酸化剤とは異なる流路から本体31内に供給されて、反応管28の手前で酸化剤と混合されるような構成に限らず、例えば予め酸化剤と混合された上で、本体31内に供給されてもよい。

[0045] また、本実施形態では、反応性が低い窒素が、不活性ガスとして反応管28内に供給されるため、アルミナの焼結体を活性化させる際の妨げとなる汚染を効果的に軽減することができる。このような効果は、不活性ガスとして希ガスを用いた場合にも同様に奏することができる。

[0046] 2. 実施例

図4は、不活性ガスの流量、SCD2の感度及び選択比の関係を示す図である。図4には、反応管28の温度を800℃に加熱し、酸化剤としての酸素を10mL/min、還元剤としての水素を80mL/minで導入するとともに、不活性ガスとして窒素を導入した場合の結果が示されている。

[0047] この例では、不活性ガスの流量を徐々に増加させた後、徐々に減少させ、再び上昇させることにより、SCD2における硫黄の感度、及び、硫黄と炭化水素の選択比（硫黄の感度／炭化水素の感度）について、それぞれの経時的变化を観察した。その結果、不活性ガスの流量の増加に伴って、硫黄の感度及び選択比が上昇することが確認できた。

[0048] 不活性ガスの流量を徐々に減少させると、タイムラグはあるものの、硫黄の感度及び選択比が低下することが確認できた。その後、不活性ガスの流量を再度上昇させたときには、硫黄の感度及び選択比が再度上昇することが確認できた。

[0049] 図5は、SCD2の感度が安定するまでの時間と到達感度の関係を示す図である。図4には、酸化剤としての酸素のみを反応管28内に流入させた場合と、不活性ガスとしての窒素が混合された酸化剤（酸素）を反応管28内に流入させた場合とが示されている。酸化剤に混合させる不活性ガス（窒素）の流量は、40 mL/minである。

[0050] この結果から、酸化剤のみを反応管28内に流入させたときには、分析装置を起動してから約80時間経過するまで、SCD2の感度が安定しない場合があることが確認できた。このような場合を想定して、酸化剤のみを反応管28内に流入させるような構成の場合には、SCD2の感度が安定するまでの時間（エージング時間）として、80時間を超える長い時間を設定する必要がある。

[0051] これに対して、不活性ガスが混合された酸化剤を反応管28内に流入させたときには、最終的に到達するSCD2の感度にはばらつきがあるものの、いずれの実験結果においても15時間以内にSCD2の感度が安定した。したがって、不活性ガスが混合された酸化剤を反応管28内に流入させるような構成の場合には、エージング時間を15時間以下の短い時間に設定することができる。

[0052] 3. 変形例

図6は、反応装置21の変形例を示す分析装置の概略図である。分析装置における反応装置21以外の構成は、上述した図2と同様の構成であるため、反応装置21以外の構成については詳細な説明を省略する。

[0053] この例では、反応装置21内に窒素又は希ガスなどからなる不活性ガスが供給される点は図1の場合と同様であるが、酸化剤ではなく、還元剤とともに不活性ガスが反応管28内に供給されるようになっている点が図1の場合

と異なっている。具体的には、不活性ガスを供給する不活性ガス供給路 3 1 4 がジョイント部 3 0 に形成されており、ジョイント部 3 0 に流入する還元剤に、不活性ガス供給路 3 1 4 から流入する不活性ガスが混合された上で、反応管 2 8 内に流入するようになっている。この点を除けば、反応装置 2 1 における他の構成は図 3 と同様である。

[0054] このような構成によれば、反応管 2 8 内に還元剤が流入する流路を利用して、不活性ガスを反応管 2 8 内に供給することができる。したがって、簡単な構成で反応管 2 8 内に効率よく不活性ガスを供給することができる。ただし、不活性ガスは、還元剤とは異なる流路からジョイント部 3 0 内に供給されて、反応管 2 8 の手前で還元剤と混合されるような構成に限らず、例えば予め還元剤と混合された上で、ジョイント部 3 0 内に供給されてもよい。

符号の説明

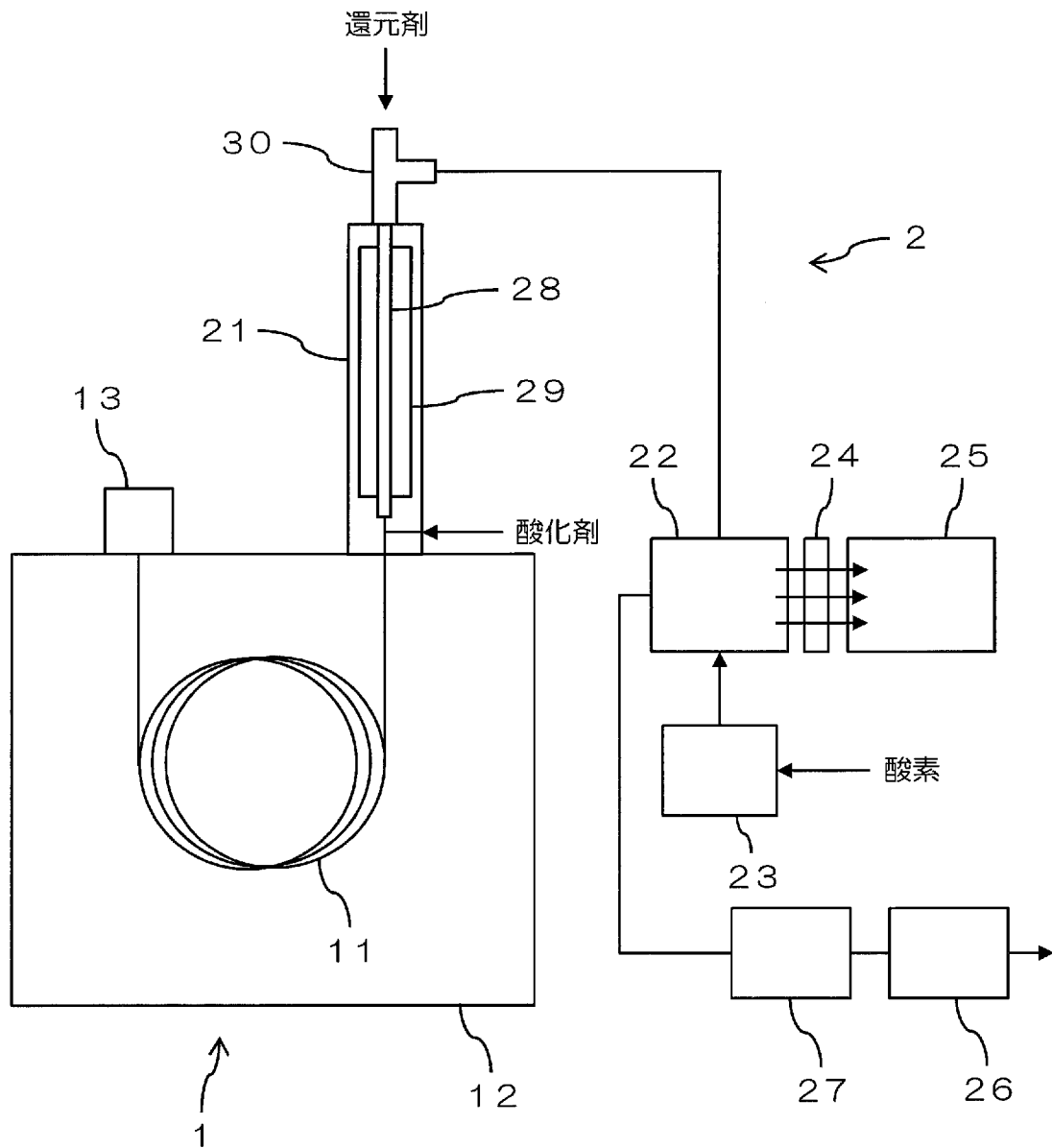
- [0055] 1 ガスクロマトグラフ
2 S C D
1 1 カラム
1 2 カラムオープン
1 3 試料導入部
2 1 反応装置
2 2 反応セル
2 3 オゾナイザー
2 4 フィルタ
2 5 検出部
2 6 ポンプ
2 7 スクラバ
2 8 反応管
2 9 加熱機構
3 0 ジョイント部
3 1 本体

- 3 2 流入管
- 3 3 流出管
- 3 4 導入部材
- 3 5 ～ 3 7 シール部材
- 3 0 1 試料流入路
- 3 0 2 還元剤流入路
- 3 0 3 流出路
- 3 1 1 導入路
- 3 1 2 酸化剤流入路
- 3 1 3 不活性ガス供給路
- 3 1 4 不活性ガス供給路

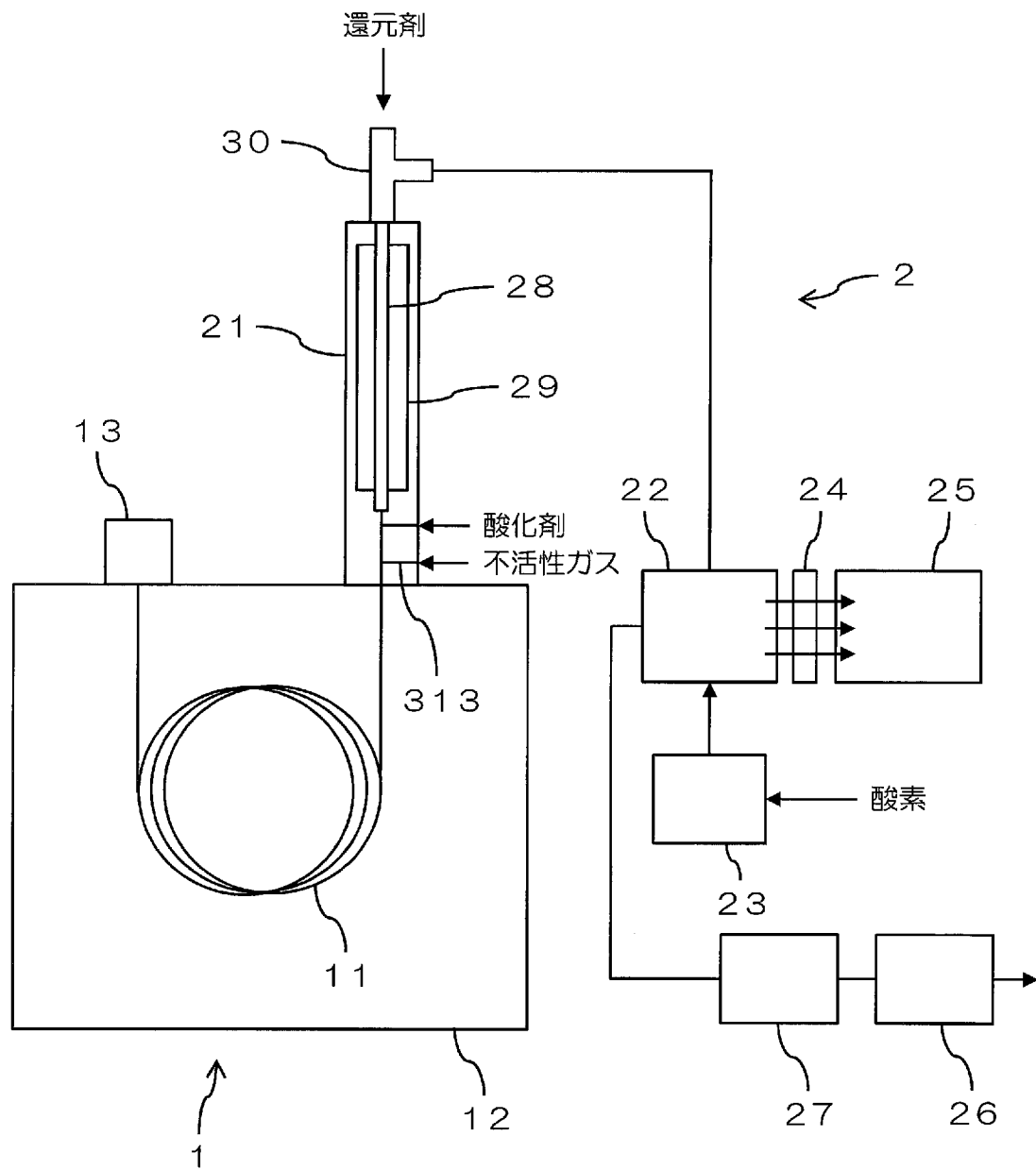
請求の範囲

- [請求項1] 反応セル内で生じた化学発光を検出部で検出する化学発光検出器に用いられ、前記反応セルに導入される前の試料ガスを酸化及び還元させる化学発光検出器用反応装置であって、
- アルミナの焼結体により形成され、内部で試料ガスを酸化及び還元させる反応管と、
- 前記反応管内に不活性ガスを供給する不活性ガス供給路とを備えることを特徴とする化学発光検出器用反応装置。
- [請求項2] 前記不活性ガス供給路からの不活性ガスが、酸化剤とともに前記反応管内に供給されることを特徴とする請求項1に記載の化学発光検出器用反応装置。
- [請求項3] 前記不活性ガス供給路からの不活性ガスが、還元剤とともに前記反応管内に供給されることを特徴とする請求項1に記載の化学発光検出器用反応装置。
- [請求項4] 前記不活性ガスが、窒素又は希ガスであることを特徴とする請求項1に記載の化学発光検出器用反応装置。
- [請求項5] 請求項1に記載の化学発光検出器用反応装置と、
- 前記反応管内で酸化及び還元された試料ガスが流入する反応セルと、
- 前記反応セル内で生じた化学発光を検出する検出部とを備えることを特徴とする化学発光検出器。
- [請求項6] 試料ガスを酸化及び還元させて反応セルに導入し、前記反応セル内で生じた化学発光を検出部で検出する化学発光検出方法であって、
- アルミナの焼結体により形成された反応管内に、酸化剤、還元剤及び不活性ガスを供給して、内部で試料ガスを酸化及び還元させることを特徴とする化学発光検出方法。

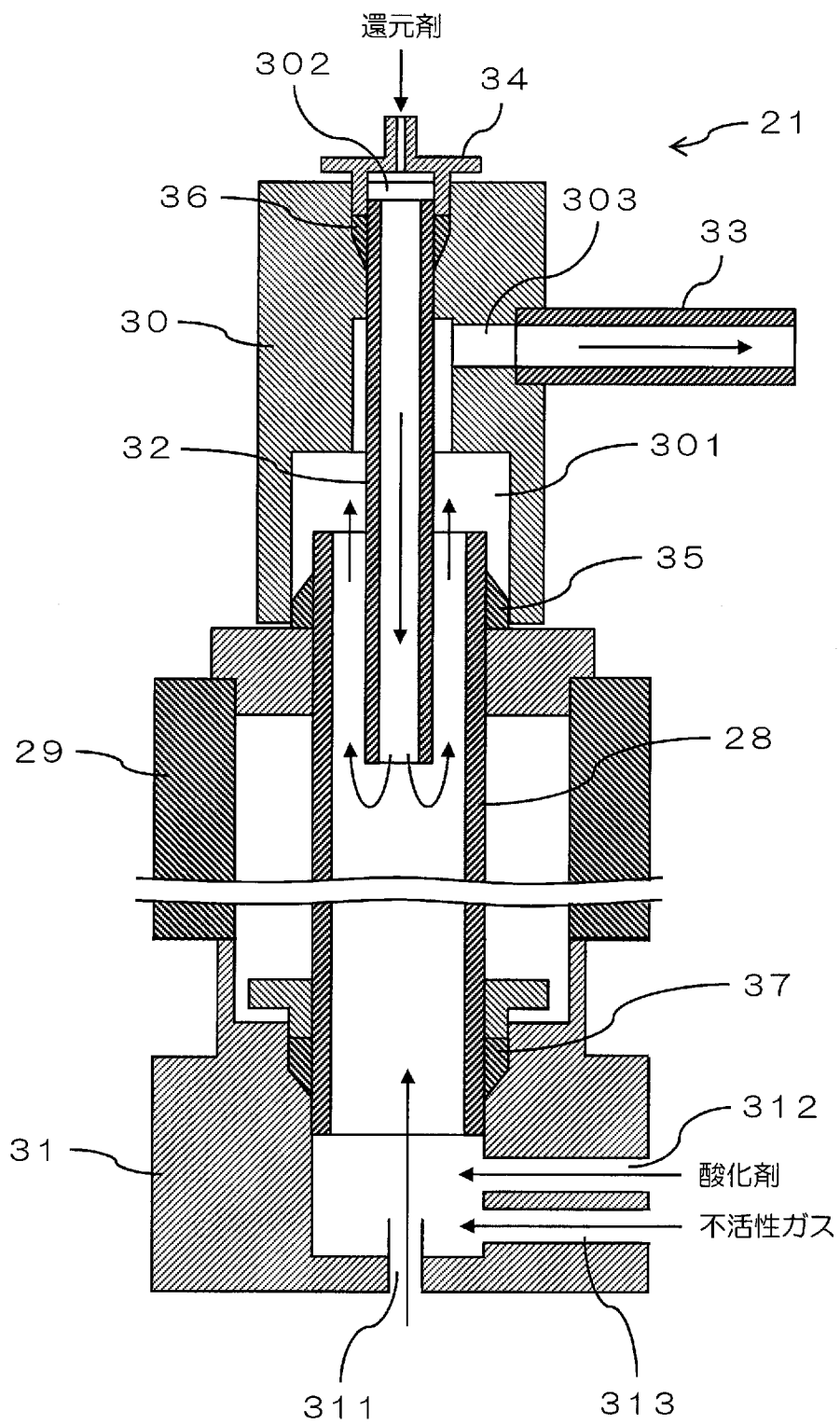
[図1]



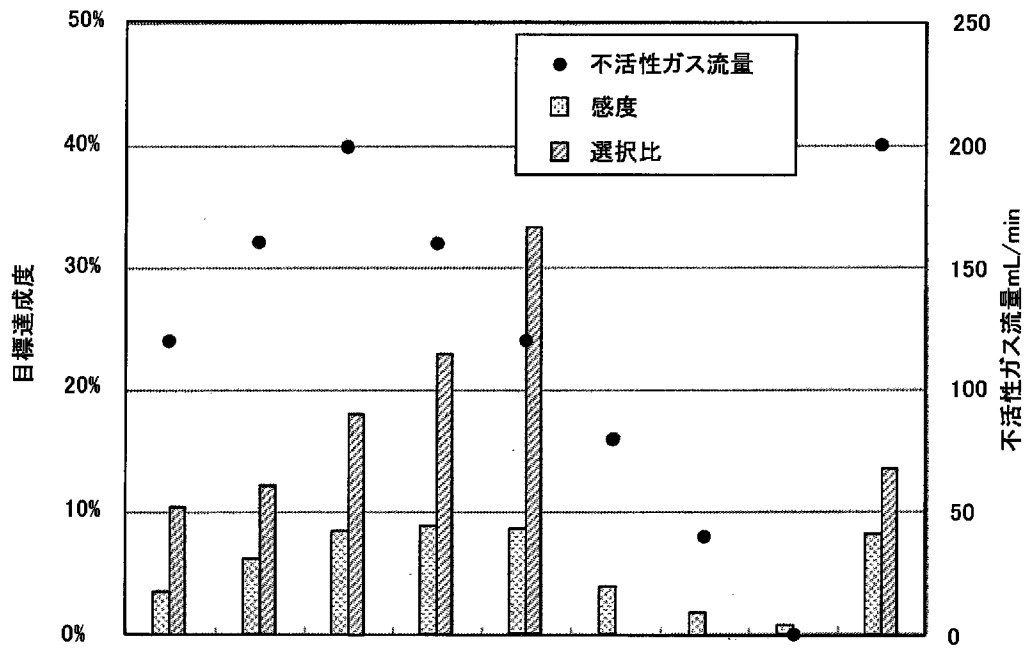
[図2]



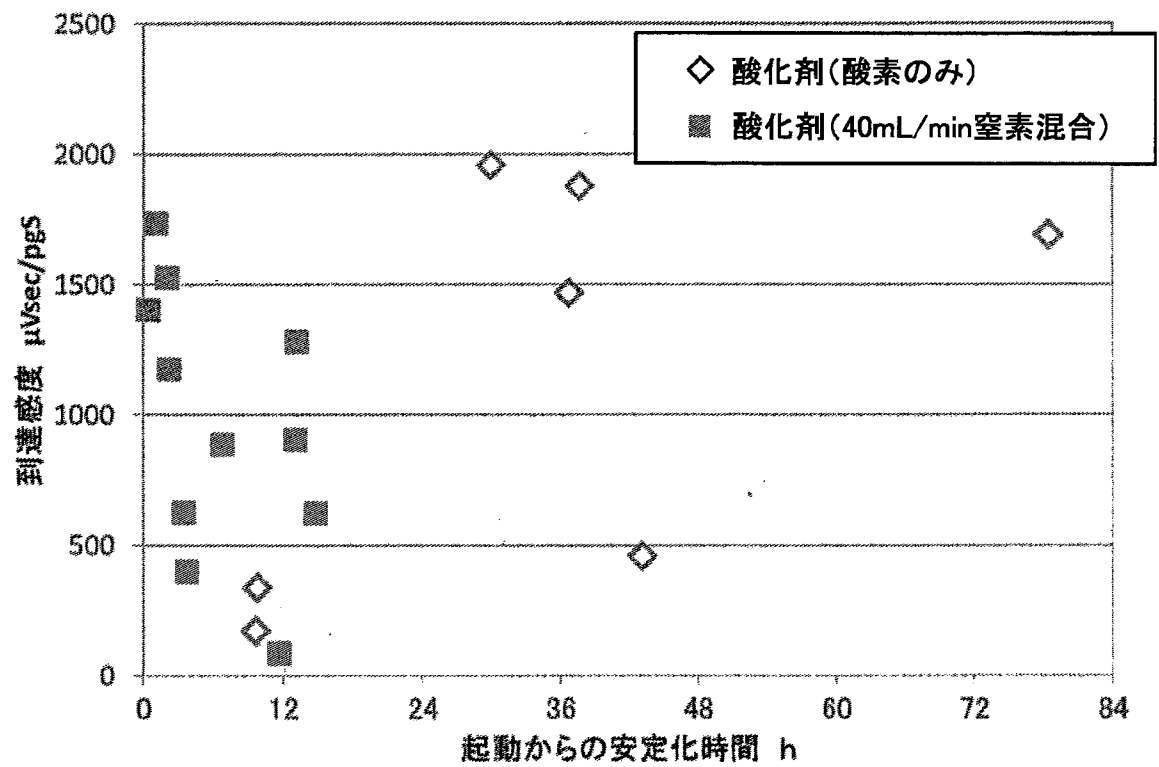
[図3]



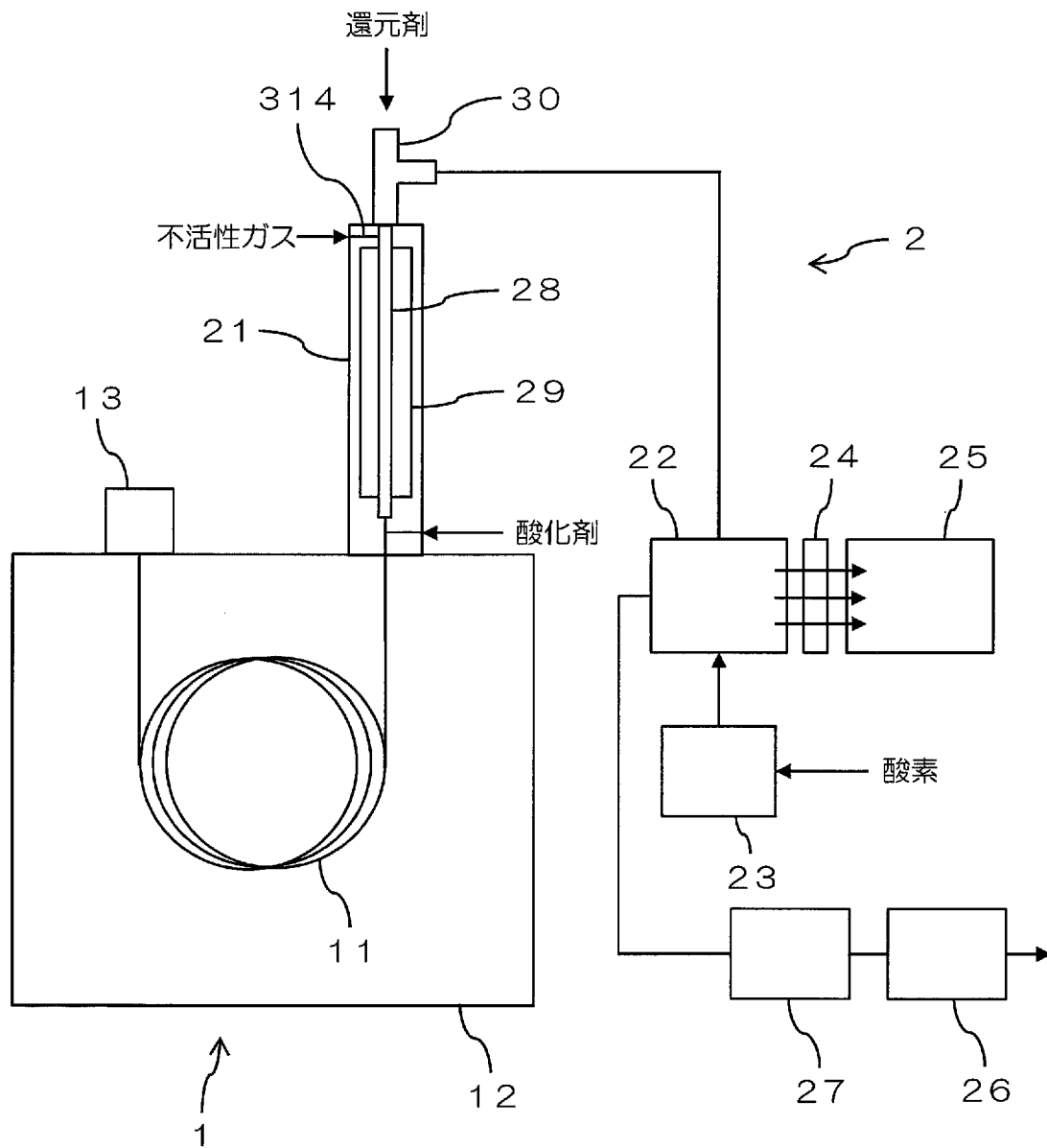
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01N21/76 (2006.01) i, G01N30/74 (2006.01) i, G01N30/88 (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)

Int.Cl. G01N21/00-21/83, G01N30/74, G01N30/88

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	KHALAFALLA, S. E. et al., "Active Sites for Catalytic Reduction of SO ₂ with CO on Alumina", Journal of Catalysis, 1972, 24, 115-120	1-6
A	JP 2015-187588 A (SHIMADZU CORP.) 29 October 2015 (Family: none)	1-6
A	JP 2013-242158 A (SHIMADZU CORP.) 05 December 2013 (Family: none)	1-6

☒ 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

17 May 2018 (17.05.2018)

Date of mailing of the international search report

29 May 2018 (29.05.2018)

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/JP2018/008727

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6130095 A (SHEARER) 10 October 2000 (Family: none)	1-6
A	JP 5-504835 A (SIEVERS INSTRUMENTS, INC.) 22 July 1993 & US 5310683 A & US 5330714 A & US 5501981 A & US 5227135 A & WO 1991/008472 A1 & WO 1994/020835 A1 & EP 502121 A1	1-6
A	US 5935519 A (BENNER et al.) 10 August 1999 & US 5661036 A & US 5424217 A & US 5310683 A & US 5330714 A & US 5501981 A & US 5227135 A & WO 1990/006508 A1 & WO 1994/020835 A1 & EP 502843 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N21/76(2006.01)i, G01N30/74(2006.01)i, G01N30/88(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 (IPC))

Int.Cl. G01N21/00-21/83, G01N30/74, G01N30/88

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	KHALAFALLA, S. E. et al., Active Sites for Catalytic Reduction of SO ₂ with CO on Alumina, Journal of Catalysis, 1972, 24, 115-120	1-6
A	JP 2015-187588 A (株式会社島津製作所) 2015.10.29, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-242158 A (株式会社島津製作所) 2013.12.05, (ファミリーなし)	1-6

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

17.05.2018

国際調査報告の発送日

29.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

伊藤 裕美

2W

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

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	US 6130095 A (SHEARER) 2000. 10. 10, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 5-504835 A (シーバーズ インストルメンツ、インコーポレイテッド) 1993. 07. 22, & US 5310683 A & US 5330714 A & US 5501981 A & US 5227135 A & WO 1991/008472 A1 & WO 1994/020835 A1 & EP 502121 A1	1-6
A	US 5935519 A (BENNER et al.) 1999. 08. 10, & US 5661036 A & US 5424217 A & US 5310683 A & US 5330714 A & US 5501981 A & US 5227135 A & WO 1990/006508 A1 & WO 1994/020835 A1 & EP 502843 A1	1-6