

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-150032

(P2012-150032A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
GO 1 N 30/46 (2006.01)	GO 1 N 30/46 A	
GO 1 N 30/26 (2006.01)	GO 1 N 30/26 M	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2011-9590 (P2011-9590)  
 (22) 出願日 平成23年1月20日 (2011.1.20)

(71) 出願人 000006507  
 横河電機株式会社  
 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号  
 (72) 発明者 小山 順司  
 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横  
 河電機株式会社内

(54) 【発明の名称】 カラムシステムおよびこのカラムシステムを用いた成分測定方法

(57) 【要約】

【課題】 タイミング調整のための時間短縮を実現する。

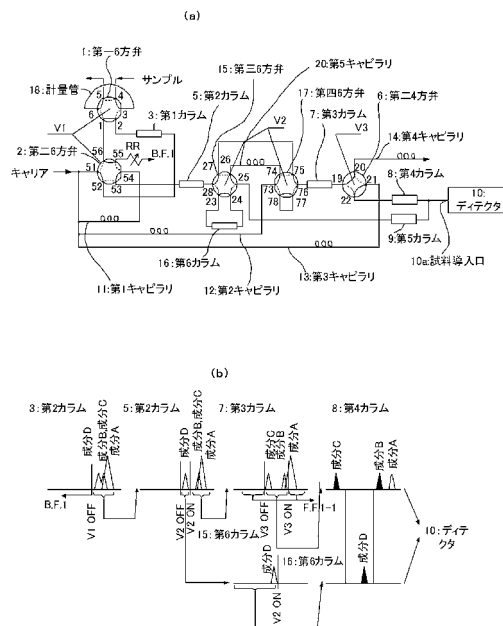
【解決手段】 複数成分のうち分離速度の遅い非測定成分を除く手段と、

前記非測定成分を除いた測定成分の中で他の複数の測定成分より分離速度の遅い成分を初期段階でトラップする手段と、

前記トラップする手段より後段に配置され、前記測定成分の中で前記分離速度の遅い成分より早く分離する他の複数の測定成分をそれぞれ分離する分離手段と、

前記ディテクタに導入される成分に重複しないタイミングで前記トラップした分離速度の遅い成分を前記ディテクタに導入する手段を有している。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

サンプルをキャリアによって搬送し、前記サンプルに含まれる複数成分を搬送の途中に設けられたカラムにより分離して順次ディテクタに導入して成分測定を行うカラムシステムにおいて、

前記複数成分のうち分離速度の遅い非測定成分を除く手段と、

前記非測定成分を除いた測定成分の中で他の複数の測定成分より分離速度の遅い成分を初期段階でトラップする手段と、

前記トラップする手段より後段に配置され、前記測定成分の中で前記分離速度の遅い成分より早く分離する他の複数の測定成分をそれぞれ分離する分離手段と、

前記ディテクタに導入される成分に重複しないタイミングで前記トラップした分離速度の遅い成分を前記ディテクタに導入する手段を有することを特徴とするカラムシステム。

10

## 【請求項2】

サンプルをキャリアによって搬送し、前記サンプルに含まれる複数成分を搬送の途中に設けられたカラムにより分離して順次ディテクタに導入して成分測定を行うカラムシステムを用いた測定方法において、前記複数成分のうち非測定成分を除いた測定成分の中で他の複数の測定成分より分離速度の遅い成分を初期段階でトラップし、該分離速度の遅い成分より早く分離する他の複数の測定成分が後段のカラムからそれぞれ分離されて前記ディテクタに導入される成分に重複しないタイミングで前記トラップした分離速度の遅い成分を前記ディテクタに導入することを特徴とするカラムシステムを用いた成分測定方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガスクロマトグラフィなどのカラムシステムおよびこのカラムシステムを用いた成分測定方法に関し、分析時間の短縮化を図ったカラムシステムおよびこのカラムシステムを用いた成分測定方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

環境分析、石油化学分析、香料分析等の分野では、多種類の微量成分が含まれる複雑な組成の試料中の各成分を分離して高い感度で定量分析する必要がある。しかしながら、一般的なガスクロマトグラフ装置（以下、GCと呼ぶ）では、一本のカラムで複数の成分に完全には分離できず、十分な定量分析ができない場合も多い。また、一本のカラムで複数成分の定量分析をしようとする成分によって分離時間が異なるので測定時間が分離してカラムから出てくるまでに長時間かかる場合がある。

30

## 【0003】

図2(a, b)は測定時間の短縮化を図った従来のカラムシステムの一例を示すシステム構成図(a)および各カラムでの分離状態を示すタイムチャート(b)である。

図2(a)において、1はサンプルが流入する第一方弁、2はキャリアが流入する第二方弁であり、第一方弁のポート2と第二方弁2のポート52を結んで第1カラム3が配置されている。また、第一方弁のポート1と第二方弁2のポート56は配管により接続されている。

40

## 【0004】

4は第一方弁であり、この4方弁のポート15と第二方弁2のポート53を結んで第2カラム5が配置されている。6は第二方弁であり、この第二方弁のポート19と第一方弁のポート16との間には第3カラム7が配置されている。

## 【0005】

10はディテクタで、このディテクタの試料導入口(以下、導入口)10aと第二方弁6のポート22を結んで第4カラム8が接続され、更にディテクタの導入口10aと第一方弁4のポート18を結んで第5カラム9が配置されている。

また、第二方弁2のポート51と54を結んで第1キャピラリ11が接続され、同じく第二方弁

50

弁2のポート51と第一方弁4のポート17を結んで第2キャピラリが12が接続され、同じく第二方弁2のポート51と第二方弁6のポート21を結んで第3キャピラリが13が接続されている。

なお、図1(a)に示す装置は恒温槽内に配置され所定の温度に維持されている。

【0006】

上述の構成において、非測定モード時には第一、第二方弁1,2及び第一、第二方弁4,6は実線で示すオフの状態となっており、第二方弁2のポート51に流入したキャリアはポート52 第1カラム3 第一方弁1のポート2 1 第二方弁2のポート56 55を經由してリソトリフタ(流量調節弁)RRから放出されている。また、第1キャピラリ11に流入したキャリアは第二方弁のポート54 53 第2カラム5 第一方弁のポート15 16 第3カラム7 10 第二方弁6のポート19 20を經由して第4キャピラリ14から放出されている。

10

【0007】

また、第2キャピラリ12に流入したキャリアは第一方弁4のポート17 18 第5カラム9 ディテクタ10を經由して放出されている。

また、第3キャピラリ13に流入したキャリアは第二方弁5のポート21 22 第4カラム8 ディテクタ10を經由して放出されている。

また、第一方弁1に流入するサンプルはポート4 3 計量管18 ポート6 5を經由して放出されている。

【0008】

次に測定モード時には第一、第二方弁1,2が図示しない制御装置が発するV1の指令に基づいて同時に点線で示すオンの状態に切替わる。このとき第一方弁、第二方弁4は4,6はオフの状態となっている。その結果、第二方弁2に流入したキャリアはポート51 56 第一方弁1のポート1 ポート6 計量管18 ポート3 2 第1カラム3 第二方弁のポート52 53 第2カラム5 第一方弁4のポート15 16 第3カラム7 第二方弁6のポート19 20 第4キャピラリ14を經由して放出されている。

20

【0009】

ここで、サンプルには各カラムで分離される成分のうち比較的早く分離される非測定成分を含む成分A、成分Aに続いて分離される成分B、成分Bより遅く分離される成分C、成分Cより更に遅く分離される成分Dおよび成分Dより遅く分離される非測定成分を含んでいるものとする。

30

【0010】

第二方弁2ではサンプルに含まれる成分A~Dのサンプルが第1カラムを通過した段階でバルブV1から第二方弁2に対してのオンオフの切換えを行って図(b)のタイムチャートに示すように、サンプルが第1カラム3を通過した段階でキャリアをポート51 52 第1カラム3 第一方弁1のポート2 1 第二方弁2のポート56 55を經由して流し、バックフラッシュを行ってA~Dの成分以外の成分の除去を行う。

【0011】

第一方弁4はオフ状態となっており第2カラム5を通過した成分A~Cはポート15 16を経て第3カラム7に流入する。このとき第二方弁6はオフ状態となっており、分離の早いA成分を含む非測定成分はポート19 20を経て第4キャピラリ14からフォアフラッシュされる。その後第二方弁6はオン状態とされA成分を含む非測定成分以外のB,C成分は第3キャピラリ13からポート21 22を経て流入するキャリアに運ばれてポート19 22 第4カラムを經由してディテクタ10に流入する。

40

【0012】

一方、第一方弁4は成分A~Cが通過後にバルブV2によりオン指令が発され、分離の遅いD成分は第1キャピラリ11 第二方弁2のポート54 53 第2カラム5を介して流入するキャリアに運ばれて15 18を経て第5カラム9に流入する。

【0013】

ここで、図2(b)に示すように第4カラム8と第5カラム9における成分B、C、Dの分離速度の関係(成分Aはフォアフラッシュにより除去されている)は、はじめに成分Bがディテク

50

タ10に流入し、次に成分Dが、最後に成分Cが流入するように調整される。

このように、分離の遅い成分Dを第2カラム5の段階で分離して第一四方弁4と第2キャピラリ13を介して第4カラム8から分離するB、C成分の間に割り込ませることにより全体としての成分分析の速度を向上させることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開2006-064646号公報

【特許文献2】特開2010-271241号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

上述のように、プロセスガスクロマトグラフィーでは、カラムを用いてサンプルを分離し、また成分によって使用するカラムをバルブV1~V3を用いて切り替え、測定成分をその他の成分と分離して検出器へと導入する。

その場合、異なるルートからの成分が重ならないようにするため、タイミングカラムと呼ばれる1/8インチパイプを第5カラム9の前段に挿入し、ディテクタ10へ導入するタイミングを調節する方法が採用されていた。

【0016】

しかしながら、タイミングカラムを挿入する方法では、タイミング調整のためにタイミングカラムの長さを変える必要がある。長さを変えるためには、温度コントロールしている恒温槽のヒーターを落として、タイミングカラムを取り替える必要があり、再び恒温槽の温度を安定させるまでには時間がかかるという課題があった。

【0017】

従って本発明は、カラムシステムを変更し、従来第2カラムと第3カラムの間に配置された第一四方弁の代わりに第三、第四6方弁を挿入して第三6方弁に接続した第6カラム内に成分を保持することにより、恒温槽を開けることなくタイミング調整のための時間短縮を可能としたカラムシステムを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は上記課題を解決するためになされたもので、請求項1に記載のカラムシステムにおいては、

サンプルをキャリアによって搬送し、前記サンプルに含まれる複数成分を搬送の途中に設けられたカラムにより分離して順次ディテクタに導入して成分測定を行うカラムシステムにおいて、

前記複数成分のうち分離速度の遅い非測定成分を除く手段と、

前記非測定成分を除いた測定成分の中で他の複数の測定成分より分離速度の遅い成分を初期段階でトラップする手段と、

前記トラップする手段より後段に配置され、前記測定成分の中で前記分離速度の遅い成分より早く分離する他の複数の測定成分をそれぞれ分離する分離手段と、

前記ディテクタに導入される成分に重複しないタイミングで前記トラップした分離速度の遅い成分を前記ディテクタに導入する手段を有することを特徴とする。

【0019】

請求項2においては、カラムシステムを用いた測定方法において、

サンプルをキャリアによって搬送し、前記サンプルに含まれる複数成分を搬送の途中に設けられたカラムにより分離して順次ディテクタに導入して成分測定を行うカラムシステムを用いた測定方法において、前記複数成分のうち非測定成分を除いた測定成分の中で他の複数の測定成分より分離速度の遅い成分を初期段階でトラップし、該分離速度の遅い成分より早く分離する他の複数の測定成分が後段のカラムからそれぞれ分離されて前記ディテクタに導入される成分に重複しないタイミングで前記トラップした分離速度の遅い成分

10

20

30

40

50

を前記ディテクタに導入することを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

以上説明したことから明らかなように本発明の請求項1、2によれば、複数成分のうち分離速度の遅い非測定成分を除く手段と、

前記非測定成分を除いた測定成分の中で他の複数の測定成分より分離速度の遅い成分を初期段階でトラップする手段と、

前記トラップする手段より後段に配置され、前記測定成分の中で前記分離速度の遅い成分より早く分離する他の複数の測定成分をそれぞれ分離する分離手段と、

前記ディテクタに導入される成分に重複しないタイミングで前記トラップした分離速度の遅い成分を前記ディテクタに導入する手段を有しているので、恒温槽を開けることなくタイミング調整のための時間短縮を実現することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明のカラムシステムの構成図である。

【図2】従来のカラムシステムの構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

図1(a, b)は本発明のカラムシステムを示すもので、システム構成図(a)および各カラムでの分離状態を示すタイムチャート(b)である。これらの図において、図2と同一要素には同一符号を付して重複する説明は省略する。

20

【0023】

本発明においては、従来のカラムシステムを構成する第2カラムと第3カラムの間に配置されていた第一四方弁4(図2参照)を除去し、替りに第三六方弁15及び第四六方弁17を配置して第三六方弁15のポート23と24の間に第6カラム16を配置している。第三六方弁のポート26と第四六方弁17のポート74を結ぶ第5キャピラリ20はバルブ切換え時のキャリア流量調整のための抵抗として機能する。

【0024】

上述の構成において、非測定モード時には第一、第二六方弁1,2及び第一、第二四方弁4,6は実線で示すオフの状態となっており、第二六方弁2のポート51に流入したキャリアはポート52 第1カラム3 第一六方弁1のポート2 ポート 1 第二六方弁2のポート56 55を經由してリストリフタ(流量調節弁)RRから放出されている。また、第1キャピラリ11に流入したキャリアは第二六方弁のポート54 53 第2カラム5 第三六方弁15のポート28 27 第四六方弁17のポート75 76 第3カラム7 第二四方弁6のポート19 20を經由して第4キャピラリ14から放出されている。

30

【0025】

また、第2キャピラリ12に流入したキャリアは第四六方弁17のポート73 74 第三六方弁15のポート26 25 第5カラム9 ディテクタ10を經由して放出されている。第2キャピラリ12は第四六方弁切換え時のキャリア流量調整のための抵抗として機能する。

また、第3キャピラリ13に流入したキャリアは第二四方弁6のポート21 22 第4カラム8 ディテクタ10を經由して放出されている。第3キャピラリ13は第二四方弁切換え時のキャリア流量調整のための抵抗として機能する。

40

また、第一六方弁1に流入するサンプルはポート4 3 計量管18 ポート6 5を經由して放出されている。

【0026】

次に測定モード時には第一、第二六方弁1,2が図示しない制御装置が発するV1の指令に基づいて同時に点線で示すオンの状態に切替わる。このとき第三六方弁15、第四六方弁17はオフの状態となっている。その結果、第二六方弁2に流入したキャリアはポート51 56 第一六方弁1のポート1 ポート6 計量管18 ポート3 2 第1カラム3 第二六方弁のポート5 2 53 第2カラム5 第三六方弁15のポート28 27 第四六方弁のポート75 76 第3カラム

50

第二方弁6のポート19 20 第4キャピラリ14を経由して放出されている。

【0027】

ここで、第二方弁2ではサンプルに含まれる成分A~Dのサンプルが第1カラム3を通過した段階でバルブV1から第二方弁2に対してオンオフの切換えを行って図(b)のタイムチャートに示すように、サンプルが第1カラム3を通過した段階でキャリアを第二方弁のポート51 52 第一カラム3 第一方弁のポート2 1 第二方弁2のポート56 55を経由して流し、バックフラッシュを行ってA~Dの成分以外の成分の除去を行う。

【0028】

第三方弁15、第四方弁17はオフ状態となっており、第2カラム5を通過した成分A~Cはポート28 27 第四方弁17のポート75 76を経て第3カラム7に流入する。このとき第2カラムから遅れて出てくる成分Dを第三方弁15をオンとしてポート28 23側に流してトラップ手段としての第6カラム16を通過させ、ポート24 25 第5カラム9を経てディテクタ10に流入するが、この成分Dは成分Bよりも遅く成分Cよりも早くディテクタ10に流入するように調整される。

10

【0029】

即ち、第3カラム7では成分Aを含む非測定成分が早く分離されて出てくるが、これらの成分はオフ状態の第二方弁6のポート19 20 第4キャピラリ14からフォアフラッシュされる。その後第二方弁6はオン状態とされ、遅れて分離される成分B、Cは第3キャピラリ13を介して導入されるキャリアにより第二方弁6のポート19 22 第四カラム8を経てディテクタ10に流入する。

20

【0030】

上述の構成によれば、バルブの切り替えにより、カラム内に成分を保持して検出器へ導入するタイミングの調整を可能とした。その結果、従来用いていたタイミングカラムと呼ばれるパイプの長さを調節するために恒温槽を開けることが不要になり、恒温槽を開けることによる温度低下を防止することができ、タイミング調整のための時間短縮が可能になる。

【0031】

なお、以上の説明は、本発明の説明および例示を目的として特定の好適な実施例を示したに過ぎない。例えば本実施例ではガスクロマトグラフィに適用した例について説明したが液クロマトグラフィであってもよい。

30

従って本発明は、上記実施例に限定されることなく、その本質から逸脱しない範囲で更に多くの変更、変形を含むものである。

【符号の説明】

【0032】

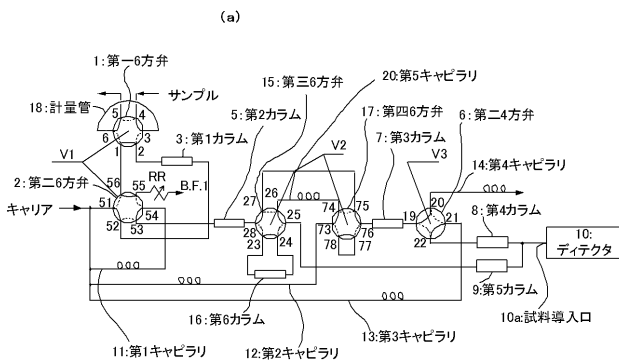
- 1 第一方弁
- 2 第二方弁
- 3 第1カラム
- 4 第一方弁
- 5 第2カラム
- 6 第二方弁
- 7 第3カラム
- 8 第4カラム
- 9 第5カラム
- 10 ディテクタ
- 11 第1キャピラリ
- 12 第2キャピラリ
- 13 第3キャピラリ
- 14 第4キャピラリ
- 15 第三方弁
- 16 第6カラム

40

50

- 17 第四方弁
- 18 計量管
- 20 第五キャピラリ

【 図 1 】



【 図 2 】

