

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3656231号
(P3656231)

(45) 発行日 平成17年6月8日(2005.6.8)

(24) 登録日 平成17年3月18日(2005.3.18)

(51) Int. Cl.⁷

F I

GO 1 N 31/00
GO 1 N 1/00
GO 1 N 1/22
GO 1 N 31/12

GO 1 N 31/00 F
GO 1 N 1/00 I O 1 R
GO 1 N 1/00 I O 1 T
GO 1 N 1/22 A
GO 1 N 1/22 R

請求項の数 15 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-347798 (P2001-347798)
(22) 出願日 平成13年11月13日(2001.11.13)
(65) 公開番号 特開2002-202300 (P2002-202300A)
(43) 公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)
審査請求日 平成14年11月12日(2002.11.12)
(31) 優先権主張番号 09/714480
(32) 優先日 平成12年11月15日(2000.11.15)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 592071853
レコ コーポレイション
LECO CORPORATION
アメリカ合衆国 ミシガン州 49085
セントジョセフ レイクビュー アヴェ
ニュー 3000
(74) 代理人 100061284
弁理士 斎藤 侑
(74) 代理人 100088052
弁理士 伊藤 文彦
(72) 発明者 ブライアン ダブリュ. パック
アメリカ合州国 ミシガン州 49038
カロウマ ベック ロード 5324

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高精度窒素測定用分析システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

試料中の第1および第2分析物の濃度を測定するアナライザであって；試料を燃焼させて気体状燃焼副生成物にする炉と；第1分析物を検出する検出器に向けて前記燃焼副生成物を前記炉から掃き出す不活性キャリアガスの供給源と；前記検出器に接続され、前記不活性ガストリームから前記第1分析物を除去するスクラバと；前記スクラバに接続され、前記第2分析物を検出する第2検出器と；前記キャリアガスの供給源から、前記スクラバと前記第2検出器との接続部までを接続する導路と；前記供給源と前記第2検出器との間の前記導路に設けられた制御弁と；前記導路に接続された圧力トランスデューサと；前記トランスデューサ内の圧力の圧力を検出する前記圧力トランスデューサに接続された制御回路であって、前記第2分析物と比較して第1分析物の濃度が高いことに起因して前記スクラバが前記スクラバと前記第2検出器との間の流路内の圧力を下げる傾向にある場合に、前記供給源からの不活性ガスのフローを制御することによって前記圧力を実質的に一定に維持するように前記制御弁に印加される出力制御信号を供給する制御回路と、を備えるアナライザ。

【請求項2】

前記第1分析物が、濃度が500～50,000ppmの酸素である、請求項1に記載のアナライザ。

【請求項3】

前記第2分析物が、濃度が0.05～3,500ppmの窒素である、請求項2に記載の

アナライザ。

【請求項 4】

試料中の第 1 および第 2 分析物の濃度を測定するアナライザであって；試料を燃焼させて気体状燃焼副生成物にする炉と；第 1 分析物を検出する検出器に向けて前記燃焼副生成物を前記炉から掃き出す不活性キャリアガスの供給源と；前記検出器に接続され、前記不活性ガスストリームから前記第 1 分析物を除去するスクラバと；前記スクラバに接続され、前記第 2 分析物を検出する第 2 検出器と；前記キャリアガスの供給源から前記スクラバと前記第 2 検出器との接続部までを接続する導路と；前記供給源と前記第 2 検出器との間の前記導路に設けられた制御弁と；前記スクラバと前記第 2 検出器との間の前記導路に設けられた流量計と；前記導路内の流速を検出する前記流量計に接続された制御回路であって、前記第 2 分析物と比較して第 1 分析物の濃度が高いことに起因して前記スクラバが前記スクラバと前記第 2 検出器との間の流路内の流速を下げる傾向にある場合に、前記供給源からの不活性ガスのフローを制御することによって前記流速を実質的に一定に維持するべく前記制御弁に印加される出力制御信号を供給する制御回路と、を備えるアナライザ。

10

【請求項 5】

前記第 1 分析物が、濃度が 500 ~ 50,000 ppm の酸素である、請求項 4 に記載のアナライザ。

【請求項 6】

前記第 2 分析物が、濃度が 0.05 ~ 3,500 ppm の窒素である、請求項 5 に記載のアナライザ。

20

【請求項 7】

試料中の第 1 および第 2 分析物を燃焼と濃度測定のための分析用炉を有するアナライザに用いるフロー補償システムであって；第 1 分析物の濃度を検出する検出器および第 2 分析物の濃度を検出する検出器と；気体状燃焼副生成物を第 1 および第 2 分析物を検出する前記検出器に向けて前記炉から搬送するための、不活性キャリアガスの供給源および前記検出器間に延在する第 1 導路と；前記キャリアガスの供給源から、前記検出器間に延在する前記第 1 導路までを接続する第 2 導路と；前記第 2 導路に設けられた制御弁と；前記第 1 導路に接続された、前記検出器間に位置するセンサーと；前記第 1 導路内の圧力および流速のうち的一方を検出する前記センサーに接続された制御回路であって、前記第 2 分析物よりも第 1 分析物の濃度が高い試料を分析する間のフローを実質的に一定に維持するべく前記制御弁に印加される出力制御信号を供給する制御回路と、を備えるシステム。

30

【請求項 8】

前記第 1 分析物が、濃度が 500 ~ 50,000 ppm の酸素である、請求項 7 に記載のシステム。

【請求項 9】

前記第 2 分析物が、濃度が 0.05 ~ 3,500 ppm の窒素である、請求項 8 に記載のシステム。

【請求項 10】

前記センサーが、前記導路に接続された圧力トランスデューサである、請求項 7 に記載のシステム。

40

【請求項 11】

前記センサーが、前記第 1 導路に設けられた流量計である、請求項 7 に記載のシステム。

【請求項 12】

前記第 1 分析物が、濃度が 500 ~ 50,000 ppm の酸素である、請求項 10 に記載のシステム。

【請求項 13】

前記第 2 分析物が、濃度が 0.05 ~ 3,500 ppm の窒素である、請求項 12 に記載のシステム。

【請求項 14】

前記第 1 分析物が、濃度が 500 ~ 50,000 ppm の酸素である、請求項 11 に記載

50

のシステム。

【請求項15】

前記第2分析物が、濃度が0.05～3,500ppmの窒素である、請求項14に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分析機器に関し、より詳細には、溶融炉又は燃焼炉内で不活性キャリアガスを使用し、低濃度の1分析物を高濃度の他の分析物の存在下で測定する機器に関する。

【0002】

【従来の技術】

分析機器において、固体、液体、気体試料等の分析用試料は典型的には炉内で燃焼され、次いで、燃焼副生成物はヘリウム等の不活性気体によってオキシダイザ中に掃き出される。オキシダイザは、例えば炉からの一酸化炭素を二酸化炭素に変換し、後段で赤外検出できるようにする。二酸化炭素（試料の酸素含有量を表す）以外の物質を分析する場合は、二酸化炭素をキャリアストリームから洗浄して除去し、窒素等の残りの分析物が後段の検出器（スクラバの下流に位置する熱伝導度セル等）で測定できるようにすることが必要である。しかしこの種のシステムを用いた場合、二酸化炭素や他のガスをキャリアストリームから洗浄除去すると、キャリアガス及び残りの分析物が、残りの分析物を測定するための後段の検出器に近づくにつれて、その圧力及び流速が低下する。このように圧力が乱れ、それに伴い流速が乱れると、洗浄操作の後に続く分析物の測定が正確に行われず、酸素/窒素アナライザの場合、例えばスクラバの下流で熱伝導度セルにより測定される窒素に悪影響が及び、それによって読み取りに大きな誤差がでる可能性がある。例えばこの誤差は、酸素が50,000ppm（百万分率）と高濃度な試料中の濃度5ppmの窒素試料の場合、35ppmと高くなる可能性もある。

【0003】

分析物の分割ストリームを用いることでこの問題を克服する試みがなされてきたが、このシステムにはより複雑で高価なフローシステムが必要となり、また、2つの流路に分割される分析物の比を一定に保つのは困難である。さらに、キャリアガスの消費量と共に分析時間が著しく増大する。しかも得られる精度は向上してはいるものの、高濃度の分析物と組み合わせると低濃度の分析物を測定する場合はやはり誤差が解消できない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、キャリアガス分析物ストリームの圧力及びフローの乱れに影響されることなく、比較的low濃度の分析物をより高濃度の他の分析物の存在下で正確に測定できる比較的安価な分析システムが望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明のシステムは従来のアナライザの問題を解決するものであり、低濃度の分析物の正確な測定を可能にするように、検出器への分析物及び不活性ガスのストリームの圧力及び/又は流速を一定に保つべくキャリアガスに補給フローを供給する補償システムを提供するものである。本発明の一実施態様においては、スクラバとそれに続く検出器との間のガスフローストリームにおいて検出した圧力に応じて制御される弁を介してキャリアガスを導入し、これによって分析中の圧力を一定に保つ。本発明の別の実施態様においては、スクラバと検出器との間のガス流路に配置されたフロートランスデューサがフロー制御弁に接続されており、検出したガスフローの関数としてキャリアガスを導入することによって検出器へのガス流速を一定に保つ。いずれの実施態様も、最小限の部品を用いたフローシステムによって比較的low濃度の分析物（窒素等）を比較的高濃度の他の分析物（酸素等）の存在下で正確に測定することができる。この種のシステムによって、比較的low濃度の分析物がより高濃度の他の分析物の存在下で、著しく向上した精度で経済的に測定される。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

本発明の上記の特徴及びその他の技術、目的、及び利点は、添付の図面を参照しながら以下に述べる本発明の説明によって明らかになるであろう。

【 0 0 0 7 】

【 発明の実施の形態 】

図 1 に示す従来のアナライザ 1 0 は、ミシガン州セントジョセフ所在のレコ社 (Leco Corporation) より市販されている E F 4 0 0 炉 (但しこの炉は誘導炉、抵抗加熱炉、又は気体、液体若しくは固体試料を燃焼させる他の種類の炉であってもよい) 等の炉 1 2 を含む。不活性キャリアガス (ヘリウム等) 及び分析物 (酸素及び窒素等) の混合物が排出路 1 4 に搬送されて後段で検出されるよう、キャリアガストリームが炉に導入される。このガストリームは触媒 1 6 を通過し、触媒 1 6 で一酸化炭素 (C O) から変換された二酸化炭素 (C O₂) が後段の C O₂ 赤外検出器 2 0 で検出されることによって試料中の酸素含有量が測定される。流速を約 4 5 0 c c / 分に維持するように触媒変換器 1 6 と赤外検出器 2 0 との間にフローコントローラ 1 8 が設けられている。

10

【 0 0 0 8 】

二酸化炭素及び通常は他の分析物 (例えば窒素) をも含む導路 2 1 内の分析物のストリームがスクラバ 2 2 に流入し、二酸化炭素がスクラバ 2 2 で洗浄又は除去されることによって、導路 2 4 内の残りの窒素が熱伝導度セル 2 6 で検出される。ミシガン州セントジョセフ所在のレコ社で製造されている市販の機器 T C 4 3 6 D R に用いられている計装等の適切な計装を赤外検出器 2 0 及び熱伝導度セル 2 6 の出力 2 7 に接続することができ、例えば試料中の酸素及び窒素濃度をオペレータに読み取らせる。

20

【 0 0 0 9 】

図 2 は、アナライザからの読みを示し、また、図 1 のアナライザを用いた場合の不正確さを例示するものである。図 2 のグラフ 3 0 及び 3 2 の窒素濃度は 5 p p m であり、グラフ 3 0 の場合は酸素が存在しないため、スクラバ後に C O₂ が存在しない。従って、窒素濃度が例えば 5 p p m であるグラフ 3 0 では、熱伝導度セル 2 6 によって窒素が正確に読み取られている。例えば、熱伝導度セルによって検出したカウントの読みは、図 2 に示す曲線のピークにおいて 1 5 である。しかし酸素が存在すると C O₂ 濃度が高くなり、グラフ 3 2 に示すように、同じ 5 p p m の窒素でもセル 2 6 等の検出器の応答は全く違ってくる。グラフ 3 2 は酸素含有量が 1 . 7 6 % の 1 グラムの鋼試料のものである。この試料の実際の窒素濃度は 5 p p m であったが、得られた窒素濃度は 1 2 p p m であった。グラフ 3 2 からわかるように、双方の例で窒素濃度が同一である場合も、フローストリームから二酸化炭素を除去するスクラバ 2 2 における圧力及びフローの乱れがあると窒素の読み取りレベルが著しく増加 (4 7 カウント) する。従って、図 2 からわかるように、試料中に存在する酸素の量によっては、窒素検出に通常用いられる熱伝導度セルは、同一試料中の比較的 low 濃度の窒素に対し全く違った不正確な応答をする。

30

【 0 0 1 0 】

この問題を克服するべく、図 3 に示す分割比アナライザ 4 0 が採用されており、ここでも従来の炉 1 2 (各図において同一又は等価な要素には同一の参照符号を用いる) が用いられ、また、キャリアガストリームと共に一酸化炭素、窒素等の分析物の燃焼物を供給する排出導路 1 4 が設けられている。このストリームは接続部 1 5 で流路 1 7 及び 1 9 に分割されている。経路 1 7 は、フローコントローラ 1 8 から一酸化炭素赤外検出器 4 2 (信号 4 3 を出力する)、次いで触媒 4 4 (後段の赤外検出器 4 6 で検出されるよう一酸化炭素を二酸化炭素に変換する) を通過する。赤外検出器 4 6 は出力信号を導体 4 8 から分析機器 (T C 4 3 6 D R 等) に供給し、その結果をオペレータに示す。分割されたストリームの分岐 1 9 は、同一成分の気体状燃焼副生成物を含み、これらは、一酸化炭素を二酸化炭素に変換する触媒 4 5 を通過する。生成した二酸化炭素は後段のスクラバ 4 7 で洗浄されて系外に除去され、残りの分析物はフローコントローラ 4 9 を通過し、熱伝導度セル 5 0 に流入し、ここにおいてスクラバ 4 7 を通過したガストリームに残留している窒素等の分析物の濃度を読み取る。熱伝導度セルは、スクラバ 4 7 を通過したガストリーム中

40

50

の窒素等の分析物の濃度を表す出力信号をデジタル信号の形態（その例を図2に示す）で出力導体52に供給する。このシステムには高濃度の酸素が存在するが、検出器42は一酸化炭素に変換された酸素の初期濃度を示す。

【0011】

フローコントローラ18及び49を使用しているにも拘らず、図3のアナライザに示すようなスクラバ47は二酸化炭素の濃度に応じて背圧を低下させ、導路17及び19内の流速に影響を及ぼすであろう。したがって、導路17及び19内の流速比を一定に維持するのは困難である。さらに、分割フローシステムには多くの「配管」が必要となるためこのシステムは非常に複雑であり、したがって高価である。また、炉12からの分割ストリームによるガスの流量が減少することから分析時間は著しく増大する。このシステムの精度は図1のアナライザよりも向上しているが、低濃度のある分析物と高濃度の他の分析物とを含む試料を分析する場合は誤差を解消することができない。

10

【0012】

図1及び3のシステムに固有の不正確さ、ならびに図3に示す分割システムの複雑さやコストを解消することを目的とし、本発明のシステムは、洗浄後、又はそれとは別にガスフローの乱れが発生した後に下流の圧力及び流速を制御するためのキャリア補給ストリームを採用し、それによって、ストリームから第1分析物が洗浄除去された後の第2分析物に対するキャリアガス及び分析物のフローを実質的に一定に維持する。このシステムの動作原理は系内の分圧に関するドルトンの法則、即ち

$$\text{式1：洗浄前全圧} = P(\text{CO}_2) + P(\text{N}_2) + P(\text{He})$$

20

$$\text{式2：洗浄後全圧} = P(\text{N}_2) + P(\text{He})$$

に従う。

【0013】

上に示す等式からわかるように、例えば酸素/窒素アナライザの場合、二酸化炭素由来の分圧はスクラバにより除かれるため、スクラバ通過後の圧力は窒素及びヘリウムキャリアガス由来の圧力となる。この圧力は、酸素濃度が高い場合はストリーム中の二酸化炭素が多くなるため著しく減少するであろう。この圧力を一定に保ち、それによってフローを一定に保つために、図4及び5のシステムに示し、また以下に説明するように、スクラバ通過後に補給キャリアガスを導入する。これによって次の式が導かれる。

$$\text{式3：洗浄前圧力} = \text{補償後圧力}$$

30

$$= P(\text{He補給ストリーム}) + P(\text{N}_2) + P(\text{He})$$

ここで、ヘリウム補給ストリームとして表される圧力は、キャリアガスストリームから二酸化炭素を洗浄除去したことに起因する圧力降下を補償するものである。

【0014】

典型的な分析の場合、分析開始前のキャリアガスの熱伝導度セル26（図1及び3に示す）への流速は、通常圧力5psiで450cc/分となる。ガラス等の、酸化物（即ち酸素）濃度の高い試料を分析する場合、気体の80%近くがCO₂に変換されていると思われる状態で分析が開始され、そのCO₂が洗浄除去されると、スクラバ出口の圧力が5psiから約3psiに低下し、窒素等の残りの分析物が熱伝導度セル26を通過する流速が例えば90cc/分に低下する。その結果、従来熱伝導度セルでは、低濃度の窒素等の第2分析物を、誤差を含む高い値に読んでしまうこととなる。

40

【0015】

本発明の図4及び5のシステムでは、分析前に導入する補給ヘリウムのストリームを10ccとし、パージ用ヘリウム及び補給ヘリウムをフロー全体で約460cc/分とする。分析中は洗浄除去操作によって流速及び圧力の著しい低下（一例として、それぞれ90cc/分、3psi）が起こりやすくなるので、本発明の第1及び第2の実施態様では、補給用不活性ガスを供給することによりこの影響を補う。本発明のアナライザでは、例えば熱伝導度セルを通過する全体の流速を460cc/分に維持するように補給ヘリウムを370cc/分で導入するか、或いは圧力を5psiに維持し、本発明アナライザに用いられるセンサーの種類に応じて一定の流速を維持するものとする。これまで動作原理及び補

50

給キャリアストリームの例を説明してきたが、以下、本発明に係るアナライザについて説明する。

【0016】

図4に示す第1の実施態様では、炉12が用いられ、供給源60からヘリウム等のキャリアガスが供給される。ガスは供給源60から導路62を介して炉12に、また導路63を介して電子式比例制御弁64から第1導路65に導入される。第1導路65は、導路14内の燃烧副生成物の流路の途中にあるスクラバ22の出口側に設けられている。燃烧副生成物は、第1の実施態様の場合、触媒16、フローコントローラ18、及び、二酸化炭素濃度を検出することによって酸素濃度を検出する赤外検出器20を流れる。検出器20と検出器26との間に延在する導路65内の圧力は、回路68を制御するための電気制御信号を供給する圧力トランスデューサ66にて検出される。続いて回路68は、コントロールバルブ64を制御するための信号を供給し、二酸化炭素濃度に無関係に、従って前記式2及び3に示したようなスクラバ22の著しい圧力降下の傾向に無関係に、導路65内の圧力を比較的一定(例えば5psi)に維持する。

10

【0017】

よって、二酸化炭素由来の分圧が比較的高い場合は式2に示すように圧力降下が生じるが、導路63からのヘリウム補給ガスが増加することによって導路内の圧力が維持される。これにより、10,000cc/分のフロー制限器69を介して導路65に接続されている熱伝導度セル26を流れるガスの流速は、スクラバ22(触媒16)で二酸化炭素に変換した酸素濃度に無関係に比較的一定となる。酸素含有量が高い試料の場合は、例えば導路内の圧力が約5psiに維持されるように圧力が補償される。この補償がなければ圧力は約3psiまで降下するであろう。

20

【0018】

この動的補償の結果を図6に示すが、曲線70は、種々の濃度の酸素の存在下における5ppmの窒素に対する熱伝導度検出器26の出力信号を表すものである。図6からわかるように、固定量の少量の窒素の測定濃度は一定であり、比較的高濃度の酸素(即ち、50,000ppmまで)の存在下でも低濃度の窒素が正確に測定可能である。グラフ72は図1の従来技術の結果を表すものであるが、図1のシステムでは酸素濃度が約500ppmを超えると二酸化炭素の洗浄に起因する劇的な圧力降下が起こり、これを観測した熱伝導度検出器が誤って窒素濃度を高レベルに検出する。図3のシステムは、曲線70と72と中間の結果をもたらす。

30

【0019】

本発明の別の実施態様を図5に例示するが、これによって得られる結果は図6の曲線70に示される結果と実質的に同じである。圧力検出器66に替えて流量計76が電氣的出力信号を供給し、この信号は導体77によって制御回路78に導かれ、制御回路78は電気駆動式フロー制御弁74に出力信号を供給する。これによってスクラバ22(制御弁74)が炉12からのガスストリームから洗浄除去される二酸化炭素の量に应答し、流量計76を通過するガスのストリームが一定(例えば460cc/分)に維持される。このシステムでは、図4のシステムと同様、熱伝導度セル26はキャリアガス及び窒素等の分析物の混合物の一定の流速を観測し、高濃度の他の分析物(酸素等)を含むオリジナル試料中の分析物(窒素等)の存在を正確な出力の読みを提供して应答する。このシステムでは、窒素濃度が約0.05ppm程度と低くても正確に検出することができる。約3,500ppmを超える高濃度の窒素では補償が必要な誤差は生じない。

40

【0020】

本発明のシステムを、高濃度の酸素の存在下では比較的少量で存在する窒素に対する不正確さが生じる窒素/酸素アナライザに関して説明してきたが、本発明の不活性ガス補給システムは他のタイプのアナライザにも適用可能であって、そのようなアナライザとしては、2種以上の分析物を分離して検出することが要求されているにも拘らず、通常このような分離を行うと、ガスストリームから洗浄除去される比較的少量の分析物の存在下での他の分析物の検出が不正確になるアナライザを挙げることができる。従って、本発明の補償

50

システムを、分析物ストリームから H_2O が除去され、 CO_2 が洗浄除去される有機試料用 CHN アナライザに用いることができる。また、分析物ストリームから SO_2 が洗浄除去される $CHNS$ アナライザに用いることもできる。

【0021】

添付の請求の範囲に定義された本発明の範囲及び趣旨を逸脱しない限りにおいて、本明細書に記載した本発明の好ましい実施態様の各種変形が可能であることは当業者にとって明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のアナライザの概略図。

【図2】比較的低濃度の分析物が高濃度の他の分析物を含む試料中に含まれる場合に図1のアナライザを使用した結果の不正確さを例示する図。 10

【図3】図1のアナライザの不正確さを低減するべく分割流路を採用した従来のアナライザの概略図。

【図4】本発明の第1の実施態様のアナライザの概略図。

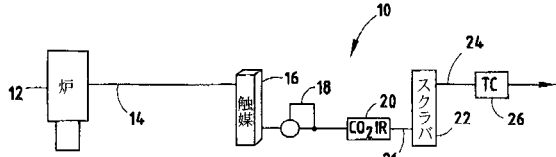
【図5】本発明の第2の実施態様のアナライザの概略図。

【図6】従来のアナライザと比較して、図4及び図5に示したアナライザを用いた分析結果を示す図。

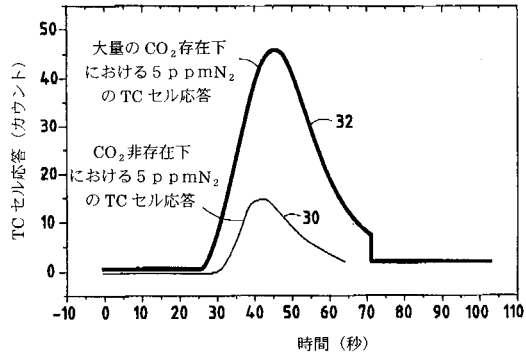
【符号の説明】

- 12 炉
- 62、63、65 導路 20
- 16 触媒
- 20 検出器
- 22 スクラバ
- 64 コントロールバルブ
- 66 圧力トランスデューサ
- 60 供給源

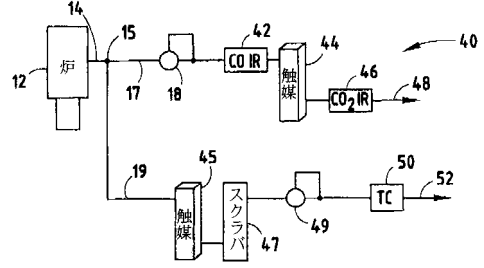
【 図 1 】



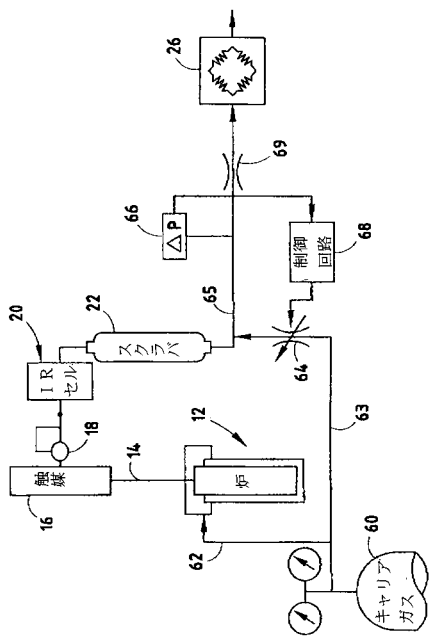
【 図 2 】



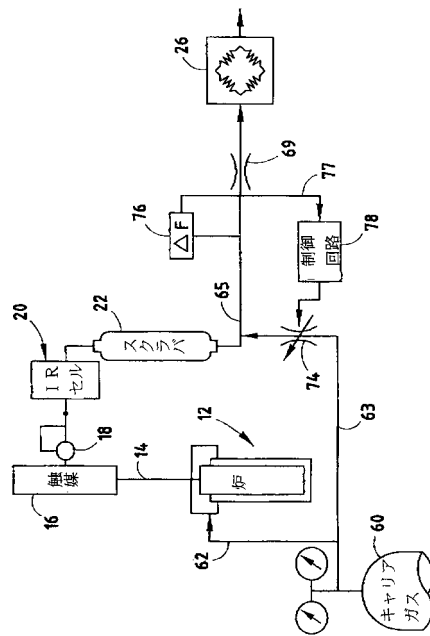
【 図 3 】



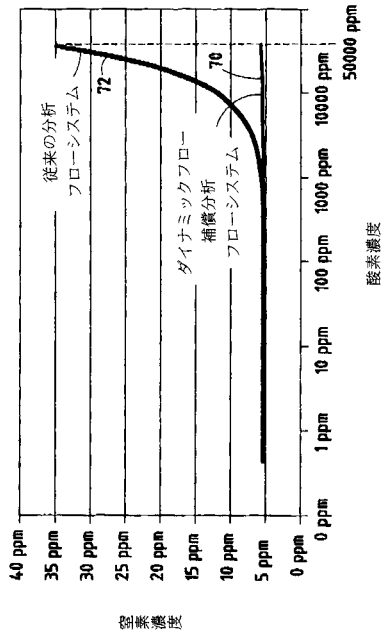
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

G 0 1 N 31/12

A

(72)発明者 カルロス ゲアラー

アメリカ合州国 ミシガン州 4 9 1 0 3 ベリエン スプリングス マグノウリヤ レイン 9
9 5 3

(72)発明者 ピーター エム． ウィリス

アメリカ合州国 ミシガン州 4 9 0 2 2 ベントン ハーバー マイアミ ロード 1 5 3 5

(72)発明者 ジョウエル シー． ミッチェル

アメリカ合州国 ミシガン州 4 9 1 0 6 ブリッジマン ヒンチマン 3 0 4 6

審査官 宮澤 浩

(56)参考文献 特開平 1 - 1 2 4 7 6 5 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 0 1 9 6 3 (J P , A)

特開昭 5 1 - 1 1 1 3 9 0 (J P , A)

特開昭 6 2 - 9 3 6 2 9 (J P , A)

実開平 2 - 9 5 8 3 4 (J P , U)

米国特許第 5 2 8 5 0 7 1 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

G01N 31/00

G01N 1/00 101

G01N 1/22

G01N 31/12