

(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
2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)



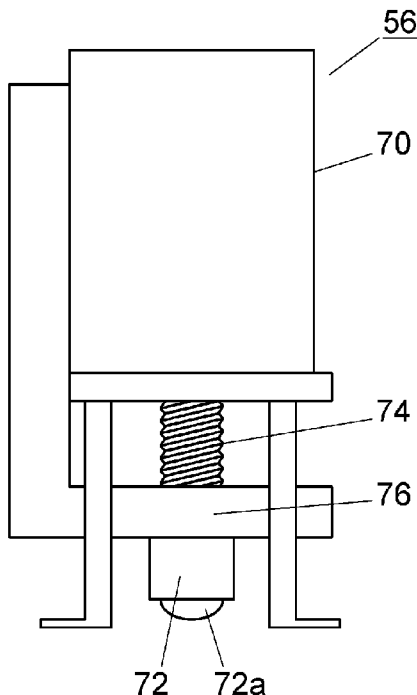
(10) 国際公開番号
WO 2015/029253 A1

- (51) 国際特許分類:
F16K 31/02 (2006.01) *F16K 31/04* (2006.01)
F16K 3/314 (2006.01) *G01N 30/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073546
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 2 日(02.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (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: 後藤 洋臣(GOTO Hiroomi); 〒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). 井上 統宏(INOUE Tsunehiro); 〒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). 森 隆弘(MORI Takahiro); 〒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). 阿部 浩久(ABE Hirohisa); 〒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: 野口 繁雄(NOGUCHI Shigeo); 〒5560016 大阪府大阪市浪速区元町 2 丁目 8-1 ラポール難波 9 階 野口特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: PRESSURE CONTROL VALVE AND SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPH

(54) 発明の名称: 圧力制御バルブ及び超臨界流体クロマトグラフ



(57) Abstract: This pressure control valve is provided with: a pressure adjustment space in which an opening at one end of an upstream flow path and an opening at one end of a downstream flow path are both formed communicating with one another; a valve mechanism which has a valve body driven in the direction for opening or closing the two aforementioned openings in the pressure adjustment space, and which changes, by the position of the valve body, the size of the gap that allows communication between the opening at one end of the upstream flow path and the opening at one end of the downstream flow path; an actuator which drives the valve body in one direction; and a control unit which controls operation of the actuator. The actuator includes a piezo mechanism which has a piezo element and changes the position of the valve body in one direction depending on the magnitude of the voltage applied to said piezo element, and a stepping mechanism which has a courser control resolution and wider dynamic range than the piezo mechanism, is provided with a stepping motor, and displaces the piezo element in the aforementioned one direction each time said stepping motor rotates one step.

(57) 要約: 圧力制御バルブは、互いに連通される上流側流路の一端の開口と下流側流路の一端の開口がともに形成されている圧力調整空間と、圧力調整空間内において前記両開口を開閉する方向の一方向に駆動される弁体を有し、弁体の位置によって上流側流路の一端の開口と下流側流路の一端の開口との間を連通させる隙間量を変化させるバルブ機構と、弁体を一方向に駆動するアクチュエータと、アクチュエータの動作を制御する制御部と、を備えている。アクチュエータは、ピエゾ素子を有し該ピエゾ素子への印加電圧の大きさによって一方向における弁体の位置を変化させるピエゾ機構と、ピエ

ゾ機構よりも粗い制御分解能と広いダイナミックレンジを有し、ステッピングモータを備え該ステッピングモータが 1 ステップ回転するごとにピエゾ素子を前記一方向へ変位させるステッピング機構を有するものである。

WO 2015/029253 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 圧力制御バルブ及び超臨界流体クロマトグラフ

技術分野

[0001] 本発明は、超臨界流体クロマトグラフの圧力制御に使用する圧力制御バルブに関し、特にその圧力制御バルブを駆動するアクチュエータに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、超臨界流体クロマトグラフィー（以下、SFC：Supercritical Fluid Chromatography）が注目されている。SFCは、二酸化炭素などに一定の温度及び圧力をかけて超臨界流体とし、その超臨界流体を溶媒として行なうクロマトグラフィーである。超臨界流体は液体と気体の両方の性質をもち、液体よりも拡散性が高く粘性が低いという特徴がある。かかる超臨界流体を溶媒として用いることで、高速・高分離・高感度での分析が可能となる。

[0003] 溶媒を超臨界状態に保つためには、一般的に流量を 3 ml/min 以下の微少流量とし、流路系の圧力を 10 MPa 以上にする必要がある。このため、SFC装置には、流路系を 10 MPa 以上の一定圧力で保つための圧力制御バルブが分析カラムの後段側に設けられている。

[0004] 圧力制御バルブとしては、入口流路の設けられた弁座とその入口流路を塞ぐ弁体との間の隙間を調整する方式のもの（特許文献1参照。）や、ダイヤフラムの駆動により流路幅を調整する方式のもの（特許文献2参照。）、入口流路の端部のオリフィス開口にニードルを挿入し、オリフィス開口へのニードルの挿入深さによってその隙間を調整する方式のもの（特許文献3参照。）などがある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平2－190761号公報

特許文献2：特開平3－172688号公報

特許文献3：特開平8－338832号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 圧力制御バルブはダイヤフラム等の弁体を駆動するアクチュエータも備えている。超臨界流体クロマトグラフでは、分析流路内の圧力を設定圧力にするために必要な弁体のストローク量（移動量）は、弁機構の構造にもよるが、一般的に数百 μm 程度である。しかし、分析流路内の圧力が設定圧力付近になると、ポンプの脈動等によって0.1MPa程度の小さな圧力変動が生じるため、分析流路内の圧力の高い安定性を実現するためには、その圧力変動を打ち消すように弁体を小刻みに動作させる必要がある。

[0007] 圧力制御バルブによって保持されるバルブ機構部分前後の圧力差 ΔP とバルブ機構部分の開口面積 S の関係は、ベルヌーイの定理より次式で表わされる。

$$\Delta P = Q_m^2 / 2 \rho S^2$$

Q_m は流体流量、 ρ は流体密度である。この式を用いて流体流量0.5～5ml/min、圧力10～40MPaの範囲において0.1MPa以下の分解能を実現するために必要な弁体の移動量制御の分解能を計算すると、圧力制御バルブのバルブ機構部分が例えば幅40 μm の矩形開口の開量を調節するものとした場合、弁体のストローク量は最大で50 μm 程度必要であると同時に弁体のストローク量をナノメートル単位で制御する分解能が必要ということになる。

[0008] ナノメートル単位の制御分解能を可能とするアクチュエータとして piezo 素子を利用したものが挙げられる。piezo 素子には一般に0～100Vの電圧が印加され、印加された電圧に比例する移動量を得ることができる。電圧の制御分解能は1/10000程度であることから、piezo 素子によってナノメートル単位の制御分解能を得ることは可能である。しかし、piezo 素子のダイナミックレンジは制御分解能の1000倍程度が限界であり、ナノメートル単位の制御分解能と50 μm 以上のダイナミックレンジを両立させる

ことは困難である。

[0009] かかる理由により、従来では、圧力制御バルブにはピエゾ素子を用いたアクチュエータよりもソレノイドを用いたアクチュエータが用いられている場合が多い。ソレノイドはピエゾ素子に比べてダイナミックレンジが広いものの制御分解能が悪いため、ポンプの脈動に起因する0.1 MPa程度の圧力変動に対応することは困難である。

[0010] そこで、本発明は、超臨界流体クロマトグラフへの使用に適したダイナミックレンジと、ポンプの脈動に起因する圧力変動を打ち消すことのできる制御分解能を兼備する圧力制御バルブを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明にかかる圧力制御バルブは、互いに連通される上流側流路の一端の開口と下流側流路の一端の開口がともに形成されている圧力調整空間と、圧力調整空間内において前記両開口を開閉する方向の一方向に駆動される弁体を有し、弁体の位置によって上流側流路の一端の開口と下流側流路の一端の開口との間を連通させる隙間量を変化させるバルブ機構と、弁体を一方向に駆動するアクチュエータと、アクチュエータの動作を制御する制御部と、を備え、アクチュエータは、ピエゾ素子を有し該ピエゾ素子への印加電圧の大きさによって一方向における弁体の位置を変化させるピエゾ機構と、ピエゾ機構よりも粗い制御分解能と広いダイナミックレンジを有し、ステッピングモータを備え該ステッピングモータが1ステップ回転するごとにピエゾ素子を前記一方向へ変位させるステッピング機構を有するものである。ステッピングモータによってピエゾ素子自体を変位させることができるので、必要に応じてピエゾ素子のダイナミックレンジが変更される。

[0012] 上記圧力制御バルブの好ましい実施の態様は、上流側流路内の圧力を計測する圧力センサをさらに備え、制御部が、圧力センサの計測値が設定された値になるようにピエゾ素子への印加電圧をフィードバック制御するフィードバック制御回路を備えたピエゾ制御手段を有するものである。これにより、

上流側流路内の圧力をピエゾ素子からなるピエゾ機構によって高精度に制御することができる。

[0013] さらに、制御部は、ピエゾ素子への印加電圧が、予め設定された下限値を下回ったときにステッピングモータを圧力調整空間の隙間量が縮小する方向に1ステップ回転させ、予め設定された上限値を上回ったときにステッピングモータを圧力調整空間の隙間量が拡大する方向に1ステップ回転させるように構成されたステッピングモータ制御手段を有することが好ましい。そうすれば、ピエゾ素子への印加電圧に応じてピエゾ素子の位置が自動的に変更され、上流側流路内の圧力を常にピエゾ機構の微細な制御分解能をもって制御することができる。

[0014] さらに、設定される分析条件ごとに予め定められたステッピングモータの開始位置情報を保持する開始位置情報保持部をさらに備え、制御部は、設定された分析条件と開始位置情報に基づいてステッピングモータの開始位置を割り出し、ステッピングモータをその開始位置にする開始位置調節手段をさらに備えていることが好ましい。

[0015] 分析の開始当初において、分析条件によっては、上流側流路内の圧力を設定値にするために、ステッピングモータを初期状態からある程度回転させる必要がある場合がある。ステッピングモータの適当なおおよその位置（一方又は他方の方向へのステップ数）は分析条件から割り出すことが可能である。そこで、分析条件ごとの最適なステッピングモータの位置の情報（開始位置情報）を保持させておき、その開始位置情報に基づいてステッピングモータの位置を調節することで、圧力を設定圧力に到達させるまでに要する時間を短縮することができる。

[0016] 本発明にかかる超臨界流体クロマトグラフは、分析流路と、分析流路に移動相を供給する移動相供給部と、分析流路中に試料を導入する試料導入部と、分析流路上で試料導入部よりも下流側に配置された分離カラムと、分析流路上で分離カラムよりも下流側に配置され、分離カラムで分離された試料成分を検出する検出器と、分析流路上で検出器よりも下流側に配置され、分析

流路内の圧力を移動相が超臨界状態となる圧力に制御する本発明の圧力制御バルブと、を備えたものである。

発明の効果

[0017] 本発明の圧力制御バルブでは、弁体を一方向に駆動するアクチュエータが、ダイナミックレンジは狭いが微細な制御分解能を有するピエゾ素子からなるピエゾ機構、及びピエゾ機構よりも粗い制御分解能と広いダイナミックレンジを有するステッピングモータからなるステッピング機構を備えているので、ピエゾ機構の微細な制御分解能を発揮できる範囲をステッピングモータによって拡大することができ、微細な制御分解能と広いダイナミックレンジの両立を図ることができる。

[0018] 本発明の超臨界流体クロマトグラフでは、本発明の圧力制御バルブを用いて分析流路内の圧力を制御するように構成されているので、分析流路内を移動相が超臨界状態となるような高い圧力状態にしつつ、ポンプの脈動に起因する圧力変動を打ち消してその圧力状態を高い安定性をもって維持することができる。分析流路内の圧力が高精度に安定するので、分析結果の再現性が向上する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]超臨界流体クロマトグラフの一実施例を概略的に示す流路図である。

[図2A]圧力制御バルブの一実施例を示す断面図である。

[図2B]同実施例のバルブ機構部分を拡大して示す断面図である。

[図2C]同実施例の圧力制御バルブの凹部の形状を弁体部材及び押付部材を取り外した状態で示す断面図である。

[図2D]同実施例の圧力制御バルブの凹部内を上から見た図である。

[図3]圧力制御バルブのさらに他の実施例を示す断面図である。

[図4]圧力制御バルブのさらに他の実施例を示す断面図である。

[図5]圧力制御バルブのさらに他の実施例を示す断面図である。

[図6]圧力制御バルブのさらに他の実施例を示す断面図である。

[図7]圧力制御バルブに用いられるアクチュエータの一実施例を示す正面図で

ある。

[図8]図7のアクチュエータの制御系統を示すブロック図である。

[図9]図7のアクチュエータのピエゾ素子の制御を示すフローチャートである。

[図10]図7のアクチュエータのステッピングモータの制御を示すフローチャートである。

[図11]ピエゾ印加電圧と分析流路内の圧力の時間変化を示すグラフである。

[図12]ピエゾ素子のフィードバック制御回路の一例を示す回路図である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 図1は超臨界流体クロマトグラフの一実施例を概略的に示す流路図である。

液体状態の二酸化炭素をポンプ6により送液する二酸化炭素送液流路2と、モディファイアであるメタノールをポンプ10により送液するメタノール送液流路4がミキサ14に接続されている。ミキサ14には分析流路16が接続されている。分析流路16上には、この分析流路16に試料を注入する試料注入部（オートサンブラ）18、分離カラム20、検出器22及び圧力制御バルブ24が配置されている。

[0021] 二酸化炭素とメタノールはミキサ14で混合され、移動相として分析流路16に導入される。二酸化炭素送液流路2、メタノール送液流路4及びミキサ14は移動相送液部を構成している。分析流路16は圧力制御バルブ24によって内圧が7MPa以上に制御されており、分析流路16に導入された移動相は超臨界流体の状態となる。試料注入部18により注入された試料は超臨界流体となった移動相によって分離カラム20に搬送され、成分ごとに分離され、検出器22及び圧力制御バルブ24を経て外部へ排出される。なお、圧力制御バルブ24の後段側に質量分析装置（MS）が接続されていてもよい。

[0022] 圧力制御バルブ24の一実施例について図2A、図2B、図2C及び図2Dを用いて説明する。

圧力制御ブロック 30 の互いに対向する側面に配管を接続するための配管接続部 31 及び 32 が設けられている。両配管接続部 31 と 32 は圧力制御ブロック 30 内に設けられた 1 本の内部流路 40 によって互いに接続されている。圧力制御ブロック 30 の材質は耐薬品性及び耐圧力性に優れた材料、例えばステンレス（SUS316）である。内部流路 40 の内径は例えば 0.1 ～ 0.3 mm 程度である。

[0023] 配管接続部 31 には分析流路の一部をなす配管 33 が挿入されメイルナット 34 によって固定されており、配管接続部 32 には配管 36 が挿入されメイルナット 38 によって固定されている。配管 33 は圧力制御室をなす内部流路 40 への入口流路であり、配管 36 は出口流路である。超臨界流体クロマトグラフの移動相は配管 33 から内部流路 40 に入り、配管 36 から外部へ排出される。

[0024] 内部流路 40 と平行をなす圧力制御ブロック 30 の一平面の内部流路 40 上の位置に、該平面に対して垂直な方向に掘り込まれた掘込穴 46 が設けられている。掘込穴 46 の底面は内部流路 40 近傍に達している。図 2C の二点鎖線の円で示されているように、掘込穴 46 の底面 47（凹部形成面）に凹部 42 が形成されている。凹部 42 はその開口 48 から底部に向かって収束する円錐形状に形成されている。凹部 42 は内部流路 40 を横切って 2 本の流路に分断しており、図 2D に示されているように、凹部 42 内を開口部 48 上から見ると、凹部 42 によって切り取られた流路 40 の 2 つの端部が凹部 42 の内側に見える。なお、凹部 42 の形状は円錐形状に限定されるものではなく、底部に向かって収束する形状であればよい。

[0025] 掘込穴 46 の底部に弁体部材 44 が配置されている。弁体部材 44 は平面形状が掘込穴 46 の平面形状とほぼ同じ大きさの円形である封止部 44a と、その封止部 44a の一平面の中央部から突起して凹部 42 と嵌合する形状の突起部 44b とを備えている。ここで、弁体部材 44 の突起部 44b 側の面（封止部 44a の突起部 44b が設けられている面）を前面、それとは反対側の面を背面とする。弁体部材 44 は前面が凹部 42 側を向き、突起部 4

4 b が凹部 4 2 に嵌め込まれている。封止部 4 4 a の突起部 4 4 a の周囲の面は掘込穴 4 6 の底面 4 7 に密着し、開口部 4 8 を封止している。

[0026] 圧力制御ブロック 3 0 には、弁体部材 4 4 を掘込穴 4 6 の底面 4 7 に押し付ける押付部材 5 0 がネジ 5 2 により装着されている。押付部材 5 0 は、平面形状が掘込穴 4 6 よりも大きい円形のフランジ部 5 0 a と、フランジ部 5 0 a の一平面の中央部から突起して掘込穴 4 6 と嵌合する円柱形状の先端部 5 0 b を備えている。先端部 5 0 b は掘込穴 4 6 内に挿入され、フランジ部 5 0 a の周縁部はネジ 5 2 によって圧力制御ブロック 3 0 に固定されている。先端部 5 0 b の先端面は弁体部材 4 4 の背面に接し、ネジ 5 2 の締結具合によって弁体部材 4 4 を掘込穴 4 6 の底面 4 7 側へ押し付ける力が調節される。

[0027] 押付部材 5 0 の中央部にフランジ部 5 0 a 及び先端部 5 0 b を貫通する貫通孔 5 1 が設けられている。貫通孔 5 1 の内側を円柱形状の押圧棒 5 4 が貫通し、押圧棒 5 4 の先端が弁体部材 4 4 の背面中央部に接している。押圧棒 5 4 は例えばピエゾアクチュエータなどのアクチュエータ 5 6 によって一方向（図において上下方向）に駆動される。押圧棒 5 4 がアクチュエータ 5 6 によって駆動されることで、押圧棒 5 4 の先端面が弁体部材 4 4 を押圧して弁体部材 4 4 を変形させ、それによって突起部 4 4 b が凹部 4 2 内で変位する。凹部 4 2 内において突起部 4 4 b が変位することで、凹部 4 2 と突起部 4 4 b との間の隙間の大きさが調節され、それによって内部流路 4 0 の一端から他端へと通じる開口面積の大きさが調節される。ここで、押圧棒 5 4 及びアクチュエータ 5 6 はバルブ駆動機構を構成している。

[0028] なお、押付部材 5 0 の構造は図 2 A に示されたものに限定されない。例えば、図 6 に示されているように、押付部材 5 0 を内側に押圧棒 5 4 を貫通させる貫通孔 5 1 を有するとともに外周面にネジの切られた円柱形状の部材とし、掘込穴 4 6 の内周面に押付部材 5 0 の外周面のネジと螺合するネジを切っておく。これにより、押付部材 5 0 を回転させることで、押付部材 5 0 の先端面が弁体部材 4 4 を底面 4 7 側へ押し付ける力を調節することができる。

。

[0029] 弁体部材 4 4 は封止部 4 4 a 及び突起部 4 4 b が耐性材料により一体成型されたものである。耐性材料とは、ポリブチレンテレフタレート、超高分子ポリエチレン、ポリエーテルエーテルケトンなど、超臨界流体クロマトグラフの溶媒に対して反応性をもたず（耐薬品性）、4 0 M P a 程度の圧力に対する耐性（耐圧性）及びドライアイスの衝突によっても損傷を受けない強度（耐衝撃性）を有し、さらに突起部 4 4 b を弾性変形により数十 μ m 程度変位させる弾力性を有する材料である。

[0030] なお、本発明の圧力制御バルブに用いられる弁体は上記の弁体部材 4 4 に限られるものではない。図 3 から図 5 は弁体として弁体部材 4 4 とは異なる構造を有するものを用いた実施例を示している。

[0031] 図 3 の弁体部材 6 0 は図 2 の弁体部材 4 4 と同一形状であるが、封止部 6 0 a と突起部 6 0 b が互いに異なる材料で構成されている。封止部 6 0 a は弾力性の大きいゴム材料（例えば、バイトン（登録商標）、カルレッツ（登録商標）、パーフロ（登録商標））で構成され、突起部 6 0 b は上述の耐性材料で構成されている。弁体部材 6 0 において内部流路 4 0 を流れる流体と接する部分は突起部 6 0 b だけであるため、突起部 6 0 b にのみ耐薬品性、耐圧性、耐衝撃性をもたせておけばよい。

[0032] S F C 内の圧力を安定させるために必要な ± 0.01 M P a という精度を実現するために必要な分解能は、ベルヌーイの定理より導いた次式（1）より求めることができる。ここで、 ΔP は圧力差、 Q_m は移動相流量、 ρ は流体密度、 d は流路内径（ $\equiv$ 弁体の位置）である。

$$\Delta P = (8 \cdot Q_m^2) / (\rho \pi^2 d^4) \quad (1)$$

[0033] 式（1）を用いて計算すると、 ± 0.01 M P a の精度を達成するためにはナノメートル単位の弁体の位置制御が必要となる。これはピエゾ素子による位置分解の限界に近い分解能である。そこで、図 3 の実施例のように、押圧棒 5 4 による押圧によって変形する封止部 6 0 a の材質を弾力性の大きいゴム材料とすることで、押圧棒 5 4 の変位量に対する突起部 6 0 b の変位量

の割合が小さくなり、突起部 60b の駆動制御の分解能を向上させることができる。

[0034] 図 4 の弁体部材 62 は弾力性の大きいゴム材料（例えば、バイトン（登録商標）、カルレッツ（登録商標）、パーフロ（登録商標））で構成された円板形状の部材である。弁体部材 62 の前面側に保護シート 63 が設けられている。保護シート 63 はポリブチレンテレフタレート、超高分子ポリエチレン、ポリエーテルエーテルケトンなどの耐性材料により構成されている。この場合、開口部 48 の内径よりも小さい外径を有する押圧棒 54 で弁体部材 62 の背面中央部を押圧することにより、弁体部材 62 及び保護シート 63 を大きく変形させて、保護シート 63 と凹部 42 との間の隙間の大きさを調節する。押圧棒 54 の先端形状は凹部 42 と嵌合する形状や半球状などである。弁体部材 62 が弾力性の大きいゴム材料を変形させる構造であるため、押圧棒 54 の変位量に対して保護シート 63 の表面の変位量の割合が小さくなり、保護シート 63 の表面の変位量制御の分解能を高くすることができる。なお、この実施例では、保護シート 63 は弁体部材 62 と別体として設けられているが、保護シート 63 を弁体部材 62 の表面にコーティングされた保護膜としてもよい。

[0035] なお、図 3 及び図 4 の実施例では、アクチュエータ 56 の駆動量に対する弁体の変位量を小さくして分解能を高める反面、ゴム材料がダンパーのように働くためにアクチュエータ 56 の駆動速度に対する内部流路 40 の開口面積の制御の応答性が低くなる。そこで、図 5 に示されているように、膜状の硬質シート 64 を弁体部材として使用し、硬質シート 64 で開口部 48 を封止するとともに、押圧棒 54 の先端で硬質シート 64 を変形させて内部流路 40 の開口面積を制御してもよい。硬質シート 64 はポリブチレンテレフタレート、超高分子ポリエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、オーステナイト系ステンレス（例えば SUS316）などの耐性材料により構成することができる。硬質シート 64 の厚みは例えば 50 μ m 程度である。

[0036] 図 5 の実施例では、硬質シート 64 の周縁部を、厚さ 0.5 ~ 1 mm 程度

のリング状の弾性部材 6 6 を介して押付部材 5 0 によって底面 4 7 に押し付けて、開口部 4 8 のシール性の向上を図っている。この場合の押圧棒 5 4 の先端形状は平面ではなく、硬質シート 6 4 を凹部 4 2 の内側に押し付けることが可能な形状、例えば半球状や先端の尖っていない円錐形状などである。

[0037] 次に、アクチュエータ 5 6 について図 7 を用いて説明する。

[0038] アクチュエータ 5 6 はステッピングモータ 7 0 と piezo 素子 7 2 を備えている。piezo 素子 7 2 は鉛直下向きに配置された変位部 7 2 a を鉛直方向に変位させるものである。piezo 素子 7 2 のダイナミックレンジは $10\ \mu\text{m}$ 程度であるが、ナノメートル単位の制御分解能を有する。すなわち、 $0\sim 100\text{V}$ の間で印加される電圧の大きさに応じて変位部 7 2 a の位置をナノメートル単位で制御することができる。変位部 7 2 a の先端は押圧棒 5 4 に接しており、piezo 素子 7 2 への印加電圧制御により圧力制御ブロック 3 0 内の凹部 4 2 と突起部 4 4 b との間の隙間をナノメートル単位で制御することができる。piezo 素子 7 2、変位部 7 2 a 及び押圧棒 5 4 は piezo 機構を構成している。piezo 素子 7 2 は piezo 保持部材 7 6 によって保持されている。

[0039] ステッピングモータ 7 0 は 1 パルスの正又は負の電圧が与えられると 1 ステップ分の角度だけ順方向に又は逆方向に棒ネジ 7 4 を回転させるものである。piezo 保持部材 7 6 は棒ネジ 7 4 と螺合しながら保持されており、棒ネジ 7 4 の回転に応じて上昇又は下降するようになっている。ステッピングモータ 7 0、棒ネジ 7 4 及び piezo 保持部材 7 6 はステッピング機構を構成している。

ここで、ステッピングモータ 7 0 の回転方向を、piezo 保持部材 7 6 を下降させる方向を順方向、piezo 保持部材 7 6 を上昇させる方向を逆方向と定義する。

[0040] アクチュエータ 5 6 の制御系統について図 8 を用いて説明する。

[0041] ステッピングモータ 7 0 と piezo 素子 7 2 は制御部 8 0 によって制御される。移動相の流量や分析流路 1 6 内の圧力などの分析情報は入力部 8 1 を介して分析者により制御部 8 0 に設定される。制御部 8 0 は設定された圧力値

(設定値)に基づき、分析流路 16 内の圧力が設定値になるように制御する。制御部 80 はステッピングモータ 70 及び piezo 素子 72 を制御するために piezo 制御手段 80 a、ステッピングモータ制御手段 80 b 及び開始位置調節手段 80 c を備えている。

[0042] piezo 制御手段 80 a は、分析流路 16 内の圧力が設定値になるように piezo 素子 72 への印加電圧を制御するように構成されている。図 1 において図示は省略されているが、分析流路 16 内の圧力を計測する圧力センサ 82 が設けられており、圧力センサ 82 の計測値は制御部 80 に取り込まれる。piezo 制御手段 80 a は圧力センサ 82 の計測値が設定値になるように piezo 素子 72 への印加電圧を出力する。

[0043] piezo 制御手段 80 a は図 12 に示されるフィードバック制御回路を含んでいる。このフィードバック制御回路は、圧力センサ 82 の計測値と設定値を演算増幅器 90 に入力し、その差分を一定倍率で増幅した値を piezo 印加電圧として出力するように構成されている。このフィードバック制御回路から出力される piezo 印加電圧が制御部 80 に取り込まれる。

[0044] ステッピングモータ制御手段 80 b は、piezo 素子 72 の駆動状況に応じてステッピングモータ 70 の位置を調整するように構成されている。piezo 素子 72 は圧力センサ 82 の計測値が設定値になるように制御されるが、環境温度や移動相の組成等が変化すると、圧力センサ 82 の計測値を設定値にするために必要な piezo 素子 72 の駆動量が変化し、piezo 素子 72 のダイナミックレンジを外れることがある。ステッピングモータ制御手段 80 b は、圧力センサ 82 の計測値を設定値にするために必要な駆動量が piezo 素子 72 のダイナミックレンジから外れそうなときにステッピングモータ 70 を駆動して piezo 素子 72 の位置を変更することで、piezo 素子 72 によって制御可能な変位量の範囲を変更する。

[0045] ステッピングモータ 70 を動作させるか否かは、piezo 素子 72 への印加電圧が予め設定された上限値（例えば 70 V）と下限値（例えば 30 V）の間にあるか否かにより判断する。ステッピングモータ制御手段 80 b は piezo

ゾ素子 7 2 への印加電圧を定期的にモニタし、ピエゾ素子 7 2 への印加電圧が上限値を超えている場合又は下限値を下回っている場合にステッピングモータ 7 0 を駆動し、ピエゾ素子 7 2 への印加電圧が常に上限値と下限値の間にあるように保つ。

[0046] 開始位置情報調節手段 8 0 c は、入力部 8 1 を介して入力された分析条件と開始位置情報保持部 8 8 に保持されている開始位置情報に基づいてステッピングモータ 7 0 を適当な開始位置に調節するように構成されたものである。入力部 8 1 を介して入力された分析条件から、分析流路 1 6 内の圧力を設定圧力にするために必要な駆動部 7 2 a のおおよそその変位量を割り出すことは可能であり、割り出した駆動部 7 2 a の変位量からステッピングモータ 7 0 の適切な位置（順方向又は逆方向へのステップ数）を割り出すことができる。開始位置情報保持部 8 8 には、設定される圧力や移動相の流量とステッピングモータ 7 0 の位置との関係に関する情報が開始位置情報として保持されており、開始位置情報調節手段 8 0 c は入力された分析条件と開始位置情報保持部 8 0 c の開始位置情報に基づいてステッピングモータ 7 0 の開始位置を割り出し、ステッピングモータ 7 0 をその開始位置まで駆動する。

[0047] ピエゾ素子 7 2 の制御について図 9 のフローチャートを用いて説明する。

ピエゾ素子 7 2 への印加電圧は、圧力センサ 8 2 の計測値が設定値と等しくなるように設定される。圧力センサ 8 2 の計測値を一定時間ごとに取り込み、取り込んだ圧力センサ 8 2 の計測値と設定値との差分をとってその差に応じた電圧をピエゾ素子 7 2 に印加する。

[0048] ステッピングモータ 7 0 の制御について図 1 0 のフローチャートを用いて説明する。

分析開始当初、設定された分析条件と開始位置情報保持部 8 8 の開始位置情報に基づいてステッピングモータ 7 0 の開始位置を割り出し、ステッピングモータ 7 0 をその開始位置に調節する。その後、ピエゾ駆動部 8 4 からピエゾ素子 7 2 への印加電圧を一定時間ごとに取り込む。取り込んだ印加電圧が上限値を超えている場合はステッピングモータ 7 0 を 1 ステップだけ進め

(順方向へ回転させ)、印加電圧が下限値を下回っている場合はステップングモータ 70 を 1 ステップだけ戻す (逆方向へ回転させる)。

[0049] なお、ステップングモータ 70 の制御頻度はピエゾ素子 72 の制御頻度と比べて十分に遅くしなければ、ピエゾ素子 72 の正常可動領域を反対側に超えて発振してしまうため、ステップングモータ 70 の制御を 10～100 m 秒に 1 回程度にすることが好ましい。

[0050] 図 7 のアクチュエータ 56 により臨界流体クロマトグラフの分析流路内の圧力を制御したときのピエゾ印加電圧と分析流路内圧力の時間変化を図 11 に示す。この図の A～E の各点はステップングモータ 70 が駆動された時点を示している。この測定では、ステップングモータ 70 の駆動の動機となるピエゾ印加電圧の上限値を 70 V、下限値を 30 V に設定し、分析流路内の圧力を 10 MPa に設定した。

[0051] A、B 及び C の点では、ピエゾ印加電圧が 70 V を超えたためにステップングモータ 70 が 1 ステップだけ順方向へ駆動され、ピエゾ素子 72 が 2 μ m だけ下降した。これにより、分析流路内の圧力を 10 MPa にするために必要なピエゾ素子 72 への印加電圧が低下している。D 及び E の点では、ピエゾ印加電圧が 30 V を下回ったためにステップングモータ 70 が 1 ステップだけ逆方向へ駆動され、ピエゾ素子 72 が 2 μ m だけ上昇した。これにより、分析流路内の圧力を 10 MPa にするために必要なピエゾ素子 72 への印加電圧が増加している。

[0052] 図 11 から、分析流路内の圧力が設定圧力 10 MPa に対し ± 0.01 MPa の範囲内で制御されていることがわかる。これは、ピエゾ素子 72 への印加電圧に応じてステップングモータ 70 がピエゾ素子 72 の位置を調節し、それによってピエゾ素子 72 が常に稼動範囲内で駆動されるためである。

符号の説明

[0053]

2	二酸化炭素送液流路
4	メタノール送液流路
6, 10	ポンプ

8	二酸化炭素	
1 2	メタノール（モディファイア）	
1 4	ミキサ	
1 6	分析流路	
1 8	試料注入部	
2 0	分離カラム	
2 2	検出器	
2 4	圧力制御バルブ	
3 0	圧力制御ブロック	
3 1, 3 2	配管接続部	
3 3, 3 6	配管	
3 4, 3 8	メイルナット	
4 0	内部流路	
4 2	凹部	
4 4, 6 0, 6 2, 6 4	弁体部材	
4 6	掘込穴	
4 7	掘込穴の底面	
4 8	開口部	
5 0	押付部材	
5 0 a	押付部材のフランジ部	
5 0 b	押付部材の先端部	
5 1	押付部材の貫通孔	
5 2	ネジ	
5 4	押圧棒	
5 6	アクチュエータ	
7 0	ステッピングモータ	
7 2	ピエゾ素子	
7 2 a	変位部	

- 7 4 棒ネジ
- 7 6 ピエゾ素子保持部
- 8 0 制御部
- 8 0 a ピエゾ制御手段
- 8 0 b ステッピングモータ制御手段
- 8 0 c 開始位置調節手段
- 8 1 入力部
- 8 2 圧力センサ
- 8 8 開始位置情報保持部
- 9 0 演算増幅器

請求の範囲

- [請求項1] 互いに連通される上流側流路の一端の開口と下流側流路の一端の開口がともに形成されている圧力調整空間と、
- 前記圧力調整空間内において前記両開口を開閉する方向の一方に駆動される弁体を有し、前記弁体の位置によって前記上流側流路の一端の開口と前記下流側流路の一端の開口との間を連通させる隙間量を変化させるバルブ機構と、
- 前記弁体を前記一方に駆動するアクチュエータと、
- 前記アクチュエータの動作を制御する制御部と、を備え、
- 前記アクチュエータは、圧電素子を有し該圧電素子への印加電圧の大きさによって前記一方における前記弁体の位置を変化させる圧電機構と、前記圧電機構よりも粗い制御分解能と広いダイナミックレンジを有し、ステッピングモータを備え該ステッピングモータが1ステップ回転するごとに前記圧電素子を前記一方へ変位させるステッピング機構を有する圧力制御バルブ。
- [請求項2] 前記上流側流路内の圧力を計測する圧力センサをさらに備え、
- 前記制御部は、前記圧力センサの計測値が設定された値になるように前記圧電素子への印加電圧をフィードバック制御するフィードバック制御回路を備えた圧電制御手段を有するものである請求項1に記載の圧力制御バルブ。
- [請求項3] 前記制御部は、前記圧電素子への印加電圧が、予め設定された下限値を下回ったときに前記ステッピングモータを前記圧力調整空間の前記隙間量が縮小する方向に1ステップ回転させ、予め設定された上限値を上回ったときに前記ステッピングモータを前記圧力調整空間の前記隙間量が拡大する方向に1ステップ回転させるように構成されたステッピングモータ制御手段を有するものである請求項2に記載の圧力制御バルブ。
- [請求項4] 設定される分析条件ごとに予め定められた前記ステッピングモータ

の開始位置情報を保持する開始位置情報保持部をさらに備え、

前記制御部は、設定された分析条件と前記開始位置情報に基づいて前記ステッピングモータの開始位置を割り出し、前記ステッピングモータをその開始位置にする開始位置調節手段をさらに備えている請求項 3 に記載の圧力制御バルブ。

[請求項5]

分析流路と、

前記分析流路に移動相を送液する移動相送液部と、

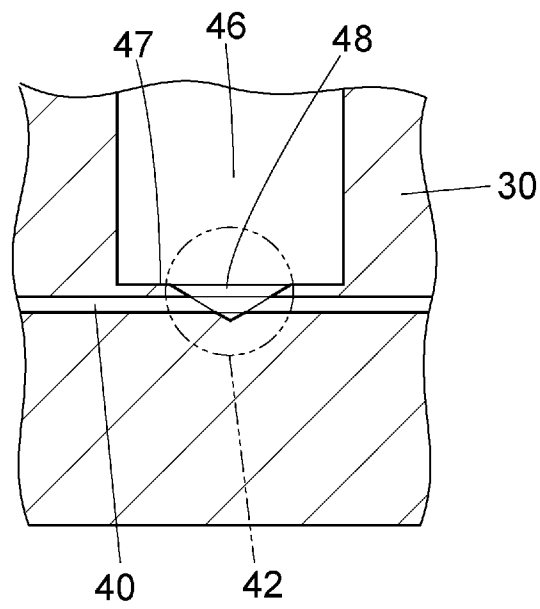
前記分析流路中に試料を導入する試料導入部と、

前記分析流路上で前記試料導入部よりも下流側に配置された分離カラムと、

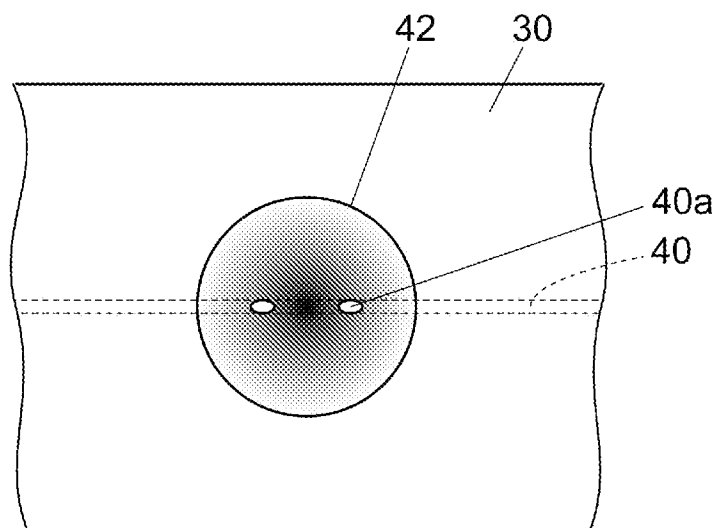
前記分析流路上で前記分離カラムよりも下流側に配置され、前記分離カラムで分離された試料成分を検出する検出器と、

前記分析流路上で前記検出器よりも下流側に配置され、前記分析流路内の圧力を前記移動相が超臨界状態となる圧力に制御する請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の圧力制御バルブと、を備えた超臨界流体クロマトグラフ。

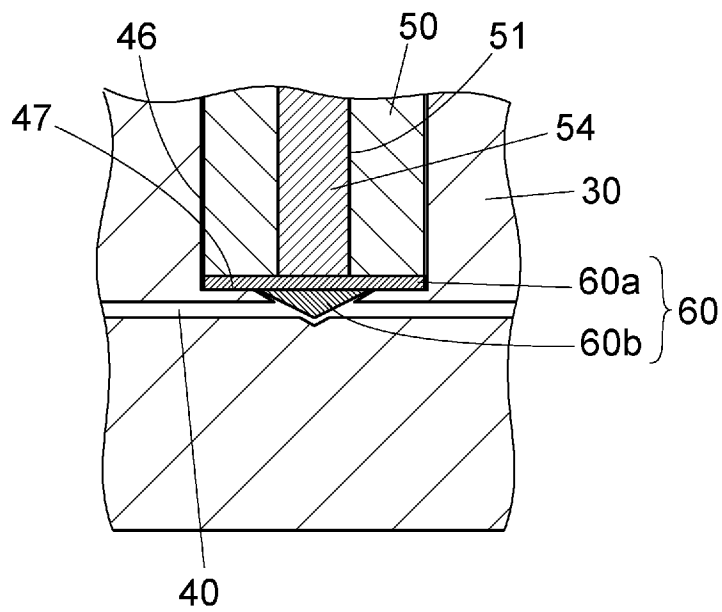
[図2C]



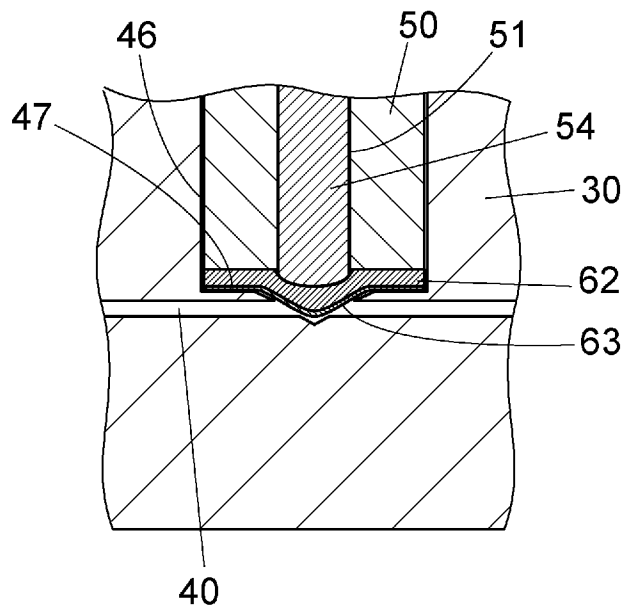
[図2D]



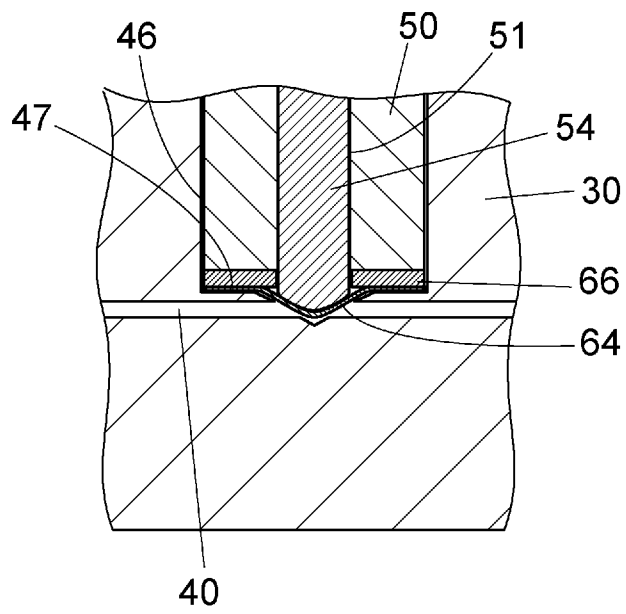
[図3]



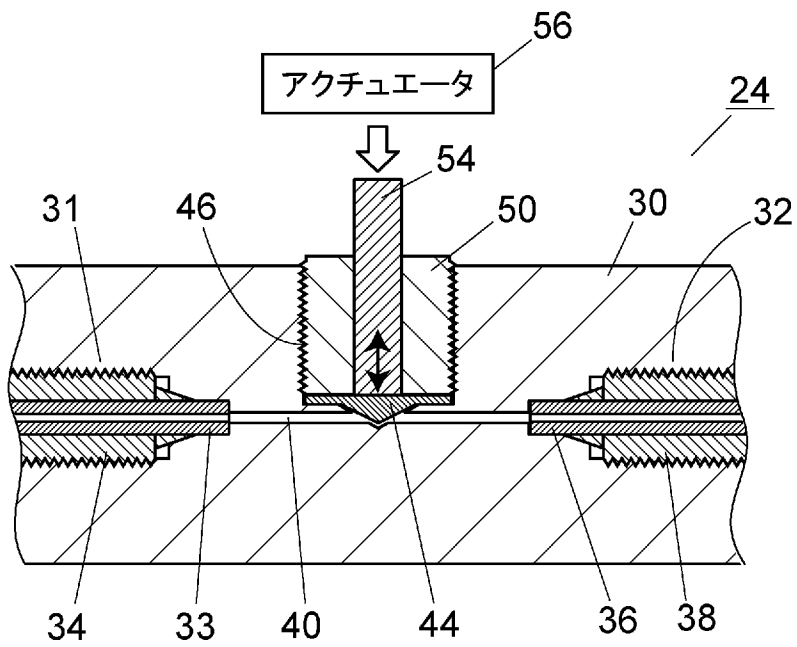
[図4]



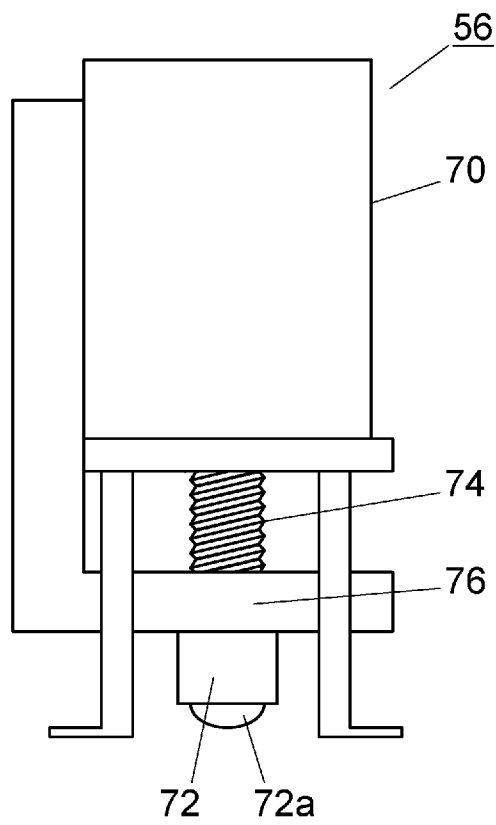
[図5]



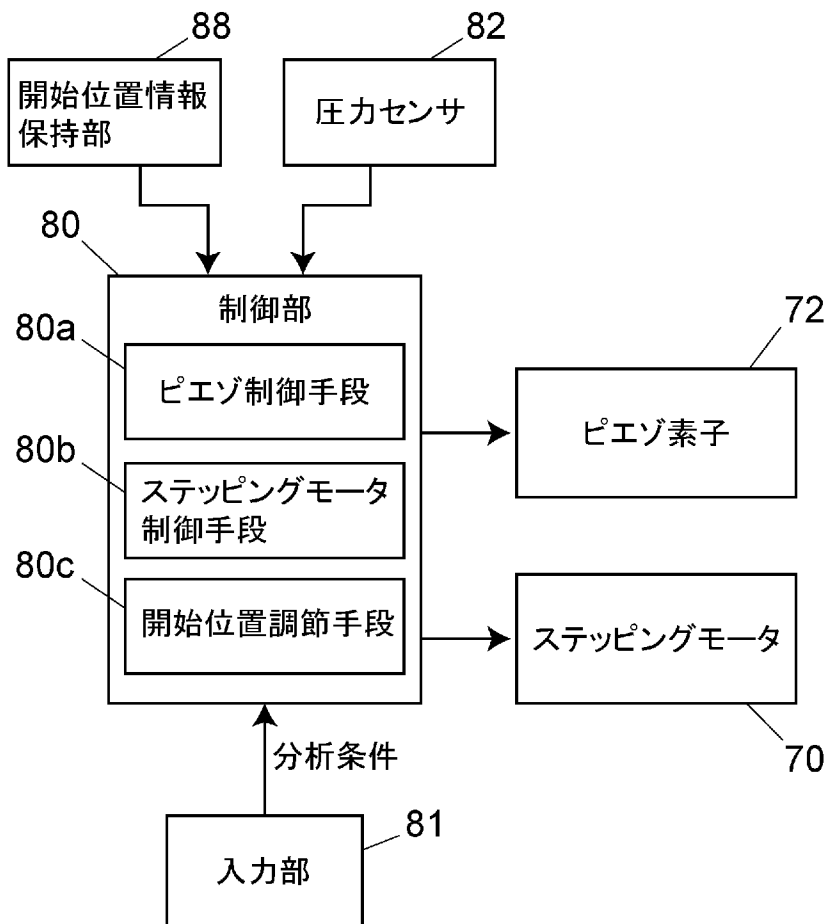
[図6]



[図7]

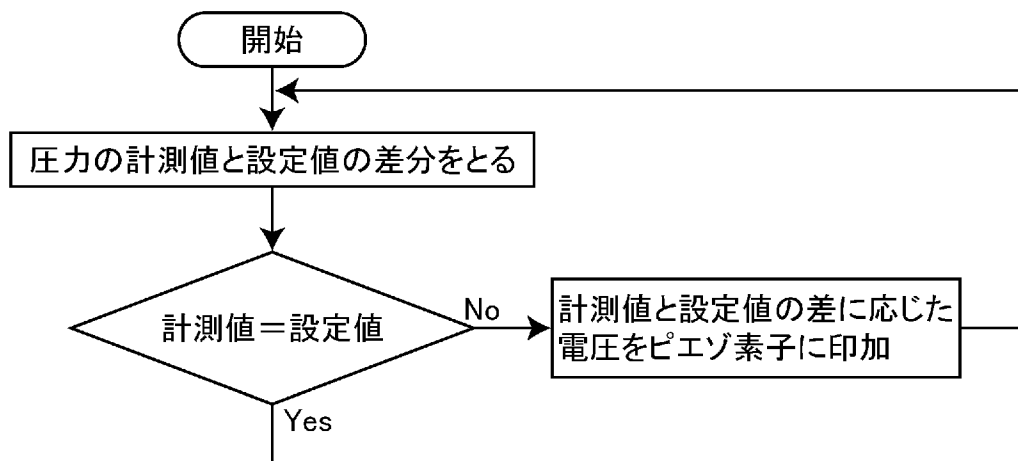


[図8]



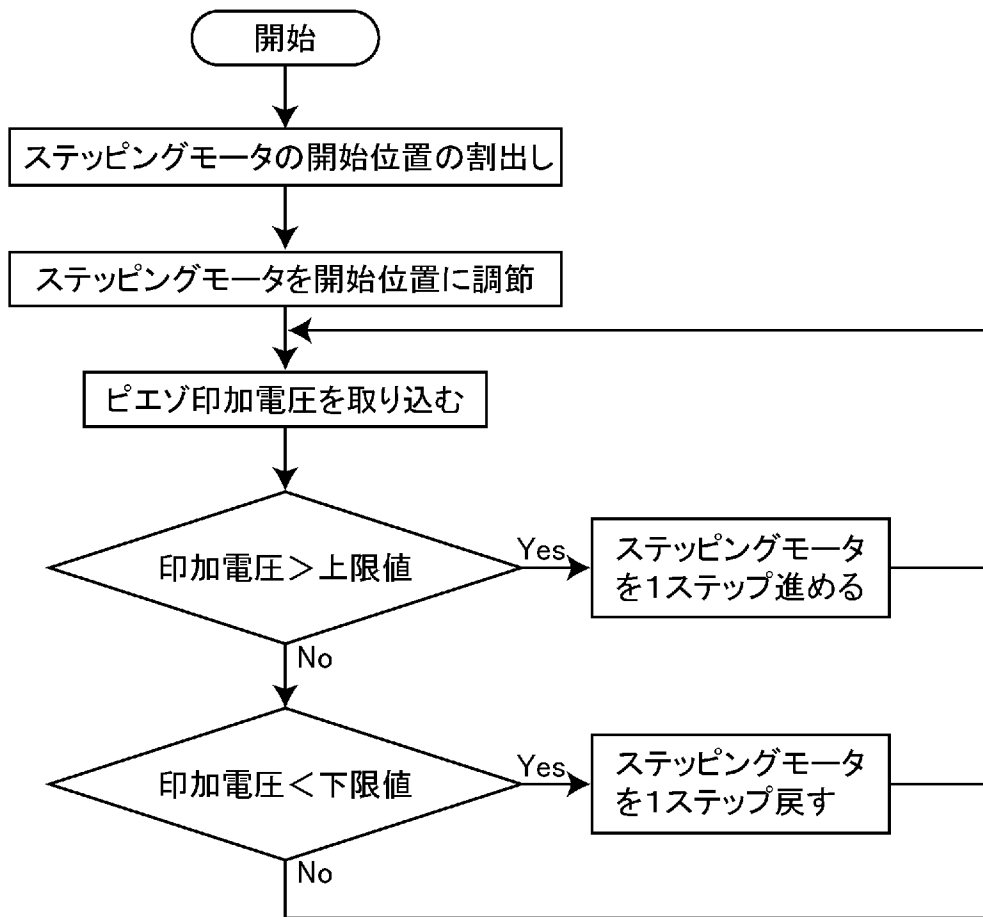
[図9]

圧電素子の制御

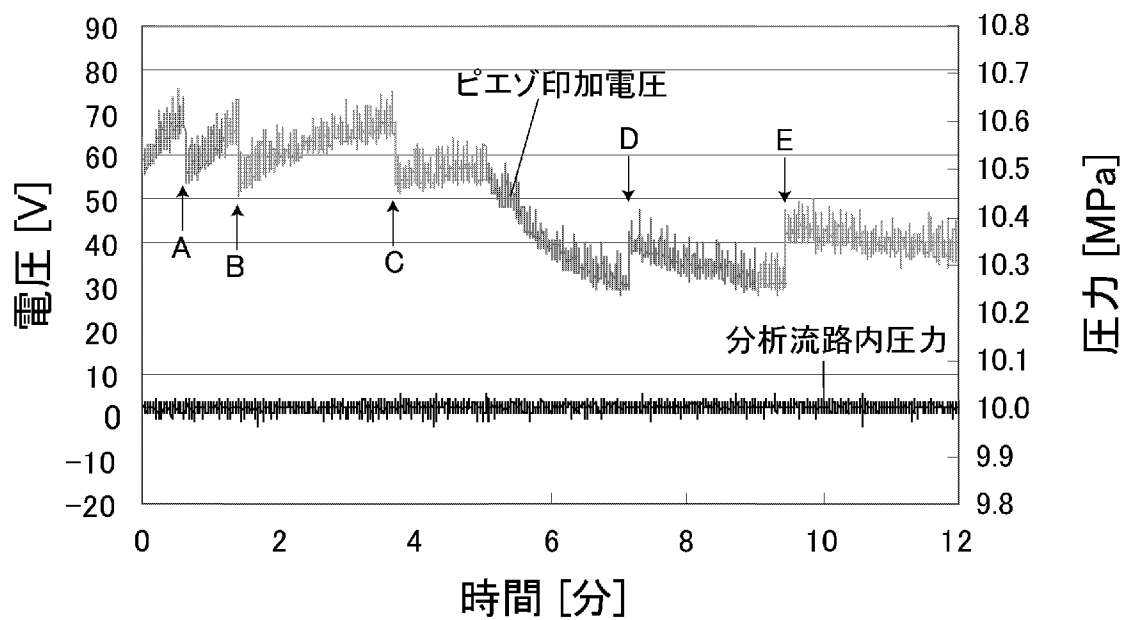


[図10]

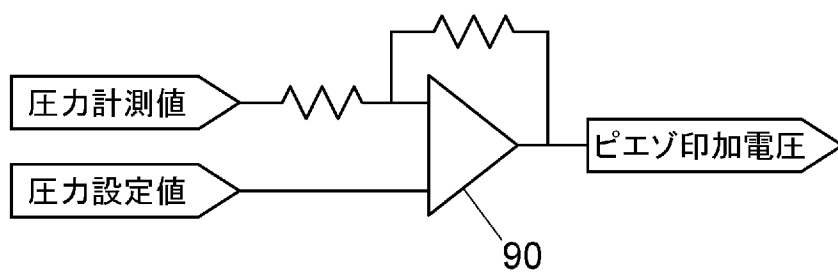
ステッピングモータの制御



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16K31/02(2006.01)i, F16K3/314(2006.01)i, F16K31/04(2006.01)i, G01N30/32(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)

F16K31/02, F16K3/314, F16K31/04, G01N30/32

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 Y A	JP 2011-118880 A (JASCO Corp.), 16 June 2011 (16.06.2011), paragraph [0033]; fig. 12 & US 2011/0094606 A1 & EP 2317310 A1	1-2 5 3-4
Y	JP 2-190761 A (JEOL Ltd.), 26 July 1990 (26.07.1990), page 1, right column, line 1 to page 2, upper left column, line 6; fig. 2 & US 5031448 A	5
A	JP 2001-280535 A (Saginomiya Seisakusho, Inc.), 10 October 2001 (10.10.2001), paragraphs [0041] to [0042]; fig. 1 to 6 (Family: none)	3-4

☒ 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
27 September, 2013 (27.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/042303 A1 (Denso Corp.), 28 March 2013 (28.03.2013), paragraph [0112] (Family: none)	3-4
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 185709/1986 (Laid-open No. 89483/1988) (Estic Corp.), 10 June 1988 (10.06.1988), specification, page 10, line 7 to page 11, line 3; fig. 2 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F16K31/02(2006.01)i, F16K3/314(2006.01)i, F16K31/04(2006.01)i, G01N30/32(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. F16K31/02, F16K3/314, F16K31/04, G01N30/32

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 Y A	JP 2011-118880 A（日本分光株式会社）2011.06.16, [0033], 図 12 & US 2011/0094606 A1 & EP 2317310 A1	1-2 5 3-4
Y	JP 2-190761 A（日本電子株式会社）1990.07.26, 第 1 頁右欄第 1 行 — 第 2 頁左上欄第 6 行, 第 2 図 & US 5031448 A	5
A	JP 2001-280535 A（株式会社鷺宮製作所）2001.10.10, [0041]-[0042], 図 1-6（ファミリーなし）	3-4

☒ 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

2 7 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

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）

吉田 昌弘

3 0

4 6 4 6

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

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	WO 2013/042303 A1 (株式会社デンソー) 2013.03.28, [0112] (ファミリーなし)	3-4
A	日本国実用新案登録出願61-185709号(日本国実用新案登録出願公開63-89483号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (株式会社エステック) 1988.06.10, 明細書第10頁第7行-第11頁第3行, 第2図 (ファミリーなし)	1-5