

(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8月16日(16.08.2018)

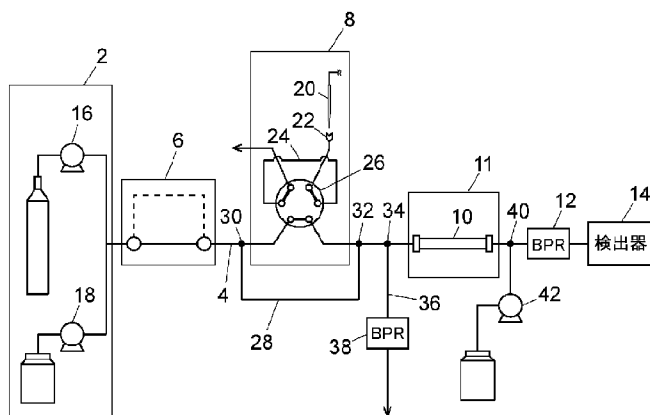


(10) 国際公開番号
WO 2018/146826 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 30/32 (2006.01) *G01N 30/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010937
- (22) 国際出願日: 2017年3月17日(17.03.2017)
- (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:
62/458107 2017年2月13日(13.02.2017) US
- (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: 藤戸 由佳(FUJITO Yuka); 〒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). 小倉 泰郎 (OGURA Tairo); 〒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). 田中 健一郎(TANAKA Kenichiro); 〒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 大輔 (NOGUCHI Daisuke); 〒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,

(54) Title: SUPERCRITICAL FLUID DEVICE

(54) 発明の名称: 超臨界流体装置



14 Detector

(57) Abstract: This supercritical fluid device is provided with an analysis flow path, a liquid feeding unit for feeding a mobile phase to compose a supercritical fluid in the analysis flow path, a back pressure control unit for controlling the pressure inside the analysis flow path so that the mobile phase in the analysis flow path is in a supercritical state, a sample introduction device having a sample holding unit for holding a sample and a switching valve for switching between a state in which the sample holding unit is introduced into the analysis flow path and a state in which the sample holding unit is not introduced into the analysis flow path, a bypass flow path that has one end that is connected at a position upstream from the sample introduction device and another end that is connected at a position on the analysis flow path downstream from the sample introduction device, and an analysis column that is provided at a position downstream from the position on the analysis flow path at which the other end of the bypass flow path is connected and separates the sample introduced

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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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))

by the sample introduction device.

(57) 要約 : 超臨界流体装置は、分析流路と、超臨界流体を構成する移動相を前記分析流路中で送液する送液部と、前記分析流路内の移動相が超臨界状態となるように前記分析流路内の圧力を制御する背圧制御部と、試料を保持する試料保持部、及び前記試料保持部を前記分析流路に導入した状態と導入しない状態との間で切り替える切替バルブを有する試料導入装置と、一端が前記試料導入装置よりも上流の位置に接続され、他端が前記分析流路における前記試料導入装置よりも下流の位置に接続されたバイパス流路と、前記分析流路上における前記バイパス流路の前記他端が接続されている位置よりも下流に設けられ、前記試料導入装置により導入された試料を分離する分析カラムと、を備えている。

明 細 書

発明の名称：超臨界流体装置

技術分野

[0001] 本発明は、超臨界流体クロマトグラフ（SFC）やオンライン超臨界流体抽出（SFE）－SFCシステムなどの超臨界流体装置に関するものである。

背景技術

[0002] 超臨界流体を利用する装置として、超臨界流体の流れる分析流路中に試料を注入し、その試料を分析カラムで分離して分析する超臨界流体クロマトグラフ（以下、SFC）や、試料が収容された抽出容器に超臨界流体を導入して成分を抽出する超臨界流体抽出（以下、SFE）が知られている。

[0003] さらには、SFCとSFEとを一体化させたSFE－SFCシステムが提案され、実施もなされている（特許文献1参照。）。SFE－SFCシステムでは、SFEにおいて抽出された試料成分をオンラインでSFCの分析カラムへ導入し、その試料成分の分離分析を行なうことができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016/031008号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のSFCやSFE－SFCシステムには、超臨界流体が流れる分析流路中に試料を導入するための試料導入装置が設けられている。一般的に、試料導入装置は、注入された試料を一時的に保持するサンプルループなどの試料保持部を備え、その試料保持部を分析流路の途中に介在させるか否かを6方バルブなどの切替バルブによって切り替えるように構成されている。試料を保持した試料保持部を分析流路の途中に介在させることで、試料が分析流路中に導入される。

[0006] SFCやSFE-SFCシステムでは、分析流路内の圧力を分析カラムの下流に設けられた背圧制御部（BPR）によって一定に制御している。しかし、試料導入装置の切替バルブの切替え時、特に、分析流路中へ試料を導入する際の切替バルブの切替え時に、分析流路内の圧力が変動し、移動相流量の安定性が一時的に低下するという問題がある。

[0007] そこで、本発明は、試料導入装置の切替バルブの切替え時の圧力変動による影響を緩和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

[0008] 本発明に係る超臨界流体装置は、分析流路と、超臨界流体を構成する移動相を前記分析流路中で送液する送液部と、前記分析流路内の移動相が超臨界状態となるように前記分析流路内の圧力を制御する背圧制御部と、試料を保持する試料保持部、及び前記試料保持部を前記分析流路に導入した状態と導入しない状態との間で切り替える切替バルブを有する試料導入装置と、一端が前記試料導入装置よりも上流の位置に接続され、他端が前記分析流路における前記試料導入装置よりも下流の位置に接続されたバイパス流路と、前記分析流路上における前記バイパス流路の前記他端が接続されている位置よりも下流に設けられ、前記試料導入装置により導入された試料を分離する分析カラムと、を備えたものである。

[0009] 本発明は、SFE-SFCシステムに対しても適用することができる。すなわち、本発明の超臨界流体装置は、分析流路上における前記バイパス流路の前記一端が接続されている位置よりも上流に、前記送液部からの移動相によって試料成分を抽出する超臨界抽出部が設けられていてもよい。

[0010] SFE-SFCシステムでは、SFEにおいて試料成分の抽出をした後のタイミングで、試料導入装置によって標準試料を分析流路中に導入し、分析を行なうことがある。この場合、標準試料を分析流路中に導入する際の試料導入装置の切替バルブの切替えにより、分析流路内の圧力が変動し、分析結果に影響を与えることが懸念される。

[0011] これに対し、本発明では、送液部からの移動相の一部が試料導入装置を介

さないで分析カラム側へ導かれるようにバイパス流路が設けられているので、標準試料を分析流路中に導入する際の試料導入装置の切替バルブの切替えによる分析流路内の圧力変動が緩和され、分析結果への影響が抑制される。

[0012] 特許文献1の[0027]にも記載されているように、SFEでは抽出の速度を優先させるため、超臨界流体（移動相）の流量を多くすることが望ましい一方で、SFCでは分析カラムによる分離を優先させるため、分析カラム内の流量を小さくすることが望ましいことから、流量について、SFEとSFCはトレードオフの関係にある。したがって、単純にSFEとSFCをオンラインにすると、SFEの抽出速度とSFCの分離のいずれかを犠牲にする必要がある。

[0013] この問題を解決するために、特許文献1にも開示されているように、SFE-SFCシステムにおける分析カラムの上流で分析流路を分岐させ、SFEを経た移動相をスプリットすることが提案され、実施もなされている。分析カラムの上流で移動相をスプリットすることで、分析カラムに流入する移動相の流量を小さくすることができ、SFEでの高い抽出速度とSFCでの高い分離性能の両立を図ることができる。

[0014] そこで、本発明の超臨界流体装置は、前記分析流路における前記バイパス流路の前記他端が接続されている位置よりも下流で前記分析カラムよりも上流の位置で前記分析流路から分岐したスプリット流路をさらに備えていることが好ましい。そうすれば、超臨界流体部での抽出速度と分析カラムでの分離性能を高いレベルで実現することができる。

[0015] ここで、分析カラムの上流で移動相をスプリットするスプリット流路を備えている場合、分析結果の再現性を高めるためには、分析カラム側へ流れる移動相の流量とスプリット流路側へ流れる移動相の流量の比率、すなわちスプリット比を安定させる必要がある。このスプリット比は分析流路内の圧力変動による影響を大きく受けるが、本発明では、試料導入装置の切替バルブの切替えによる圧力変動を緩和するバイパス流路が設けられているので、スプリット比の乱れが抑制され、分析結果の再現性の低下を抑制することがで

きる。

[0016] また、試料導入装置により導入された標準試料が分析流路のスプリット流路との分岐部分を通過する際に、流体の粘性の違い等によってスプリット比が変動し、移動相の流量が変動してしまうという懸念がある。しかし、本発明では、バイパス流路の他端が分析流路のスプリット流路との分岐部分よりも上流に接続されているため、試料導入装置により導入された標準試料がバイパス流路からの移動相によって希釈され、分析流路中において標準試料がより広がった状態となる。これにより、試料導入装置により導入された標準試料が分析流路のスプリット流路との分岐部分を通過する際のスプリット比の変動が抑制され、移動相の流量の変動が抑制される。

発明の効果

[0017] 本発明の超臨界流体装置では、一端が試料導入装置よりも上流の位置に接続され、他端が分析流路における試料導入装置よりも下流の位置に接続されたバイパス流路を備えているので、試料導入装置の切替バルブの切替えによる分析流路内の圧力変動が緩和され、分析流路を流れる移動相の流量が安定し、分析結果の再現性が向上する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]超臨界流体装置の一実施例を示す概略構成図である。
[図2]同実施例の抽出準備時の状態を示す概略構成図である。
[図3]同実施例の静的抽出時の状態を示す概略構成図である。
[図4]同実施例の動的抽出時の状態を示す概略構成図である。
[図5]同実施例の標準試料注入準備時の状態を示す概略構成図である。
[図6]同実施例の標準試料注入時の状態を示す概略構成図である。
[図7]同実施例の分析時の状態を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明に係る超臨界流体装置の一実施例について、図面を用いて説明する。

[0020] まず、図1を用いて一実施例の超臨界流体装置の構成について説明する。

この実施例の超臨界流体装置は、超臨界流体によって試料成分を抽出する超臨界流体抽出（SFE）と、超臨界流体を用いて試料を分析カラムにおいて成分ごとに分離し分析する超臨界流体クロマトグラフ（SFC）とが一体化してなるSFE-SFCシステムである。

[0021] この実施例の超臨界流体装置は、主として、分析流路4中で移動相を送液する送液部2、超臨界流体抽出部6、試料注入装置8、分析カラム10、背圧制御部（BPR）12及び検出器14を備えている。

[0022] 送液部2は、液体状態の二酸化炭素を送液するための送液ポンプ16とメタノールなどのモディファイアを送液する送液ポンプ18を備えている。送液部2は、移動相として、二酸化炭素とモディファイアを所定の比率で又はその比率を変化させながら送液するものである。送液部2により送液される移動相中の二酸化炭素は、BPR12によって分析流路4内の圧力が所定圧力に制御されることによって超臨界状態となり、超臨界流体として分析流路4を流れる。

[0023] 分析流路4上における送液部2の下流に超臨界流体抽出部6が設けられている。超臨界流体抽出部6は、図1においては示されていないが、試料を収容した抽出容器44（図2参照）に送液部2からの移動相を導入し、分析対象の成分を抽出するものである。図1において超臨界流体抽出部6の構成が簡略的に示されているが、その構成は例えば特許文献1に開示されたSFEユニットと同様の構成でよい。抽出容器44から抽出された試料成分は分析カラム10へ導入されて分離される。

[0024] 分析流路4上における超臨界流体抽出部6の下流に試料導入装置8が設けられている。試料導入装置8は、試料の吸入と吐出を行なうニードル20、そのニードル20を挿入してニードル20からの試料注入を行なう注入ポート22、注入ポート22を介して注入された試料を一時的に保持するサンプルループ24（試料保持部）、及びそのサンプルループ24を分析流路4の一部として導入した状態と分析流路4から切り離れた状態のいずれかの状態に切り替える切替バルブ26を備えている。

- [0025] 分析流路4における超臨界流体抽出部6と試料導入装置8との間の位置30に、バイパス流路28の一端が接続されている。バイパス流路28の他端は、分析流路4における試料導入装置8の下流の位置32に接続されている。バイパス流路28は超臨界流体抽出部6を経た送液部2からの移動相の一部を、試料導入装置8を介さずに試料導入装置8の下流側へ流す流路である。バイパス流路28の流路抵抗は、試料導入装置8側を流れる移動相流量とバイパス流路28を流れる移動相流量との比率、すなわち分析流路4の位置30でのスプリット比が1:3~1:10となるように設計されることが好ましい。
- [0026] 分析流路4上における試料導入装置8の下流に分析カラム10が設けられ、分析カラム10よりもさらに下流にBPR12が設けられている。BPR12のさらに下流に検出器14が設けられている。分析カラム10はカラムオープン11内に收容されており、一定温度に維持されている。分析流路4における分析カラム10とBPR12との間の位置40に、メイクアップポンプ42によってメイクアップ液を送液するメイクアップ流路が接続されている。
- [0027] 分析流路4は、バイパス流路28の他端が接続されている位置32よりも下流で分析カラム10よりも上流の位置34で、分析カラム10側の流路とスプリット流路36に分岐している。分析流路4から分岐したスプリット流路36上には、分岐部分34におけるスプリット比を調節するためのBPR38が設けられている。BPR38により、分析カラム10側へ流れる移動相の流量とスプリット流路36側へ流れる移動相の流量との比率（スプリット比）が、例えば1:99になるように調節される。
- [0028] 図2から図7を用いて、この実施例の超臨界流体装置の動作の一例について説明する。
- [0029] まず、図2に示されているように、超臨界流体抽出部6で試料抽出を行なうために、試料を收容した抽出容器44を超臨界流体抽出部6に設置し、所定温度に加温する。その後、図3に示されているように、抽出容器44の入

口を送液部 2 に接続するとともに出口を分析流路 4 に接続しない状態にして、送液部 2 から移動相（超臨界流体）を送液して抽出容器 4 4 に超臨界流体を充てんし、試料成分の静的抽出を行なう。

[0030] 試料成分の静的抽出が終了した後、図 4 に示されているように、抽出容器 4 4 の出口を分析流路 4 に接続して、試料成分の動的抽出を行なう。このとき、試料導入装置 8 の切替バルブ 2 6 は、サンプルループ 2 4 を分析流路 4 から切り離した状態となる。試料成分の動的抽出では、抽出容器 4 4 から抽出された試料成分が送液部 2 からの移動相によって分析流路 4 及びバイパス流路 2 8 を流れ、分岐部分 3 4 に到達する。分岐部分 3 4 において試料成分を含む移動相は所定の比率でスプリットされ、一部が分析カラム 1 0 に導入され、残りの部分がスプリット流路 3 6 を介して廃棄される。分析カラム 1 0 に導入された試料成分はさらに成分ごとに分離された後、B P R 1 2 を経て検出器 1 4 に導入され、検出される。

[0031] 上記の動的抽出中に、分析流路 4 に標準試料を導入する。標準試料は図示されていないバイアルに收容されており、ニードル 2 0 がそのバイアルから標準試料を吸入し、図 5 に示されているように、ニードル 2 0 から注入ポート 2 2 を介してサンプルループ 2 4 に標準試料を注入する。注入ポート 2 2 を介して注入された標準試料は、サンプルループ 2 4 内に滞留する。

[0032] サンプルループ 2 4 に標準試料を注入した後、図 6 に示されているように、切替バルブ 2 6 を切り替えて、サンプルループ 2 4 が分析流路 4 の一部として導入された状態にする。

[0033] このとき、分析流路 4 に導入される前のサンプルループ 2 4 内と分析流路 4 内には圧力差があるため、切替バルブ 2 6 を切り替えたときに、分析流路 4 内で圧力変動が生じる。分析流路 4 内で圧力変動が生じると、分析流路 4 内の圧力を所定圧力に維持するように B P R 1 2 が動作するため、分岐部分 3 4 でのスプリット比が変動し、分析カラム 1 0 側へ流れる移動相の流量が変動する。

[0034] しかし、送液部 2 からの移動相の一部は試料導入装置 8 を介さずにバイパ

ス流路 28 を流れるため、切替バルブ 26 の切替え時の圧力変動はバイパス流路 28 が設けられていない場合よりも小さいものとなる。これにより、分析流路 4 の分岐部分 34 におけるスプリット比の変動幅もより小さく抑制され、分析カラム 10 側へ流れる移動相の流量変動が抑制される。これにより、検出器 14 で得られるクロマトグラムのピーク面積の再現性が向上する。

[0035] また、バイパス流路 28 が設けられていることにより、送液部 2 からの移動相の一部が、バイパス流路 28 を流れて試料導入装置 8 の下流の位置 32 で、試料導入装置 8 によって導入された標準試料を含む移動相と合流する。これにより、試料導入装置 8 によって導入された標準試料が位置 32 で合流するバイパス流路 28 からの移動相によって希釈され、分析流路 4 内においてより広がりをもったものとなる。そして、位置 32 で希釈された標準試料を含む移動相が分岐部分 34 を通過することになる。

[0036] 移動相中における標準試料の濃度が高い場合、分岐部分 34 を通過する液の粘性の変化等の影響により分岐部分 34 でのスプリット比が変化することが懸念されるが、この実施例では、分岐部分 34 の上流の位置 32 において標準試料がバイパス流路 28 からの移動相によって希釈されるため、分岐部分 34 でのスプリット比の変動が抑制される。

[0037] 図 4 から図 6 に示した試料成分の動的抽出と標準試料の導入により、試料成分と標準試料が分析カラム 10 に導入される。その後、図 7 に示されているように、抽出容器 44 を分析流路 4 から切り離し、試料成分の抽出を完了し、分析カラム 10 での試料成分の分離と検出器 14 による検出を行なう。分析カラム 10 から溶出速度を向上させる場合には、BPR 38 を閉じてスプリット流路 36 の流量をゼロにし、分析カラム 10 を流れる移動相の流量を高める。

[0038] 本発明者らは、バイパス流路 28 を設けた場合と設けなかった場合について、検出器 14 の検出信号のクロマトグラムのピーク面積の再現性について検証を行なった。その結果、バイパス流路 28 を設けなかった場合のピーク面積再現性（ピーク面積の %RSD）は 8.8~17.6 であったのに対し

、バイパス流路28を設けた場合のピーク面性再現性は2.6~3.8であった。すなわち、この検証では、バイパス流路28を設けることによってピーク面積再現性を2.5倍~6.5倍改善することができることを確認した。なお、この検証では、試料導入装置8側へ流れる移動相流量とバイパス流路28側へ流れる移動相流量の比率、すなわち分析流路4の位置30におけるスプリット比が1:3~1:10程度になるように設計した。

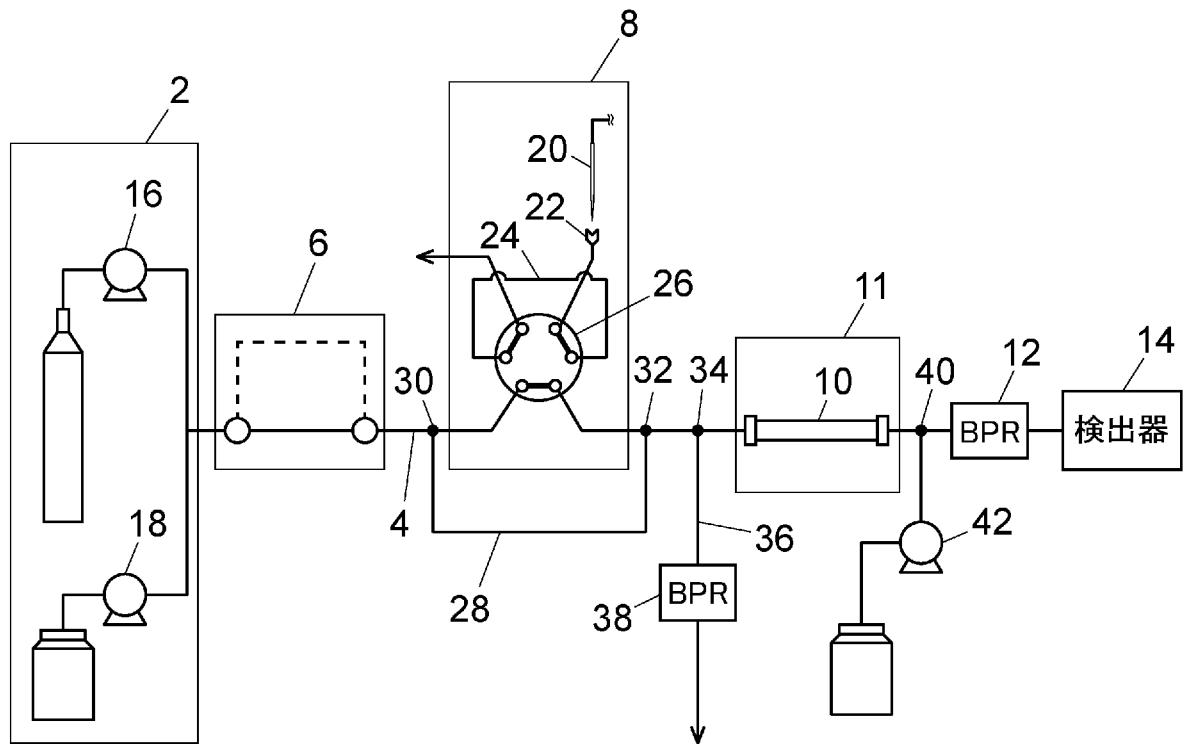
符号の説明

[0039]	2	送液部
	4	分析流路
	6	超臨界流体抽出部
	8	試料導入装置
	10	分析カラム
	11	カラムオープン
	12, 38	背圧制御部 (BPR)
	14	検出器
	16, 18	送液ポンプ
	20	ニードル
	22	注入ポート
	24	サンプルループ (試料保持部)
	26	切替バルブ
	28	バイパス流路
	34	分岐部分
	36	スプリット流路
	42	メイクアップポンプ
	44	抽出容器

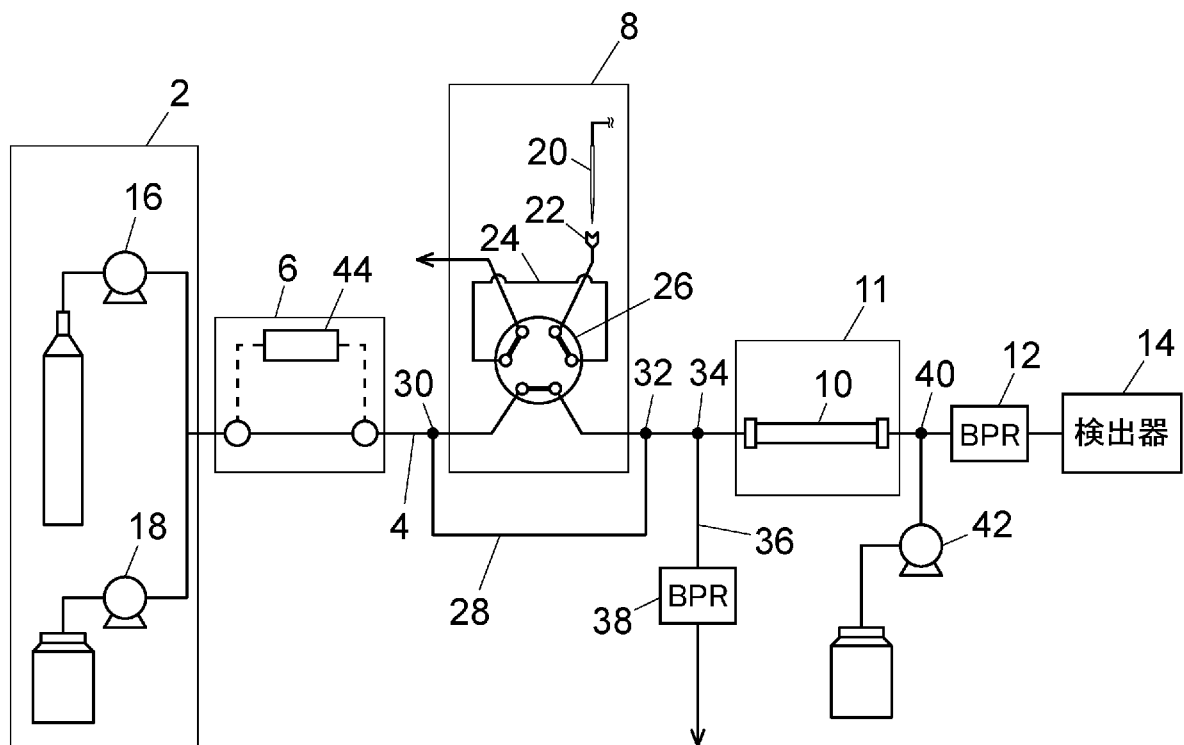
請求の範囲

- [請求項1] 分析流路と、
超臨界流体を構成する移動相を前記分析流路中で送液する送液部と、
、
前記分析流路内の移動相が超臨界状態となるように前記分析流路内の圧力を制御する背圧制御部と、
試料を保持する試料保持部、及び前記試料保持部を前記分析流路に導入した状態と導入しない状態との間で切り替える切替バルブを有する試料導入装置と、
一端が前記試料導入装置よりも上流の位置に接続され、他端が前記分析流路における前記試料導入装置よりも下流の位置に接続されたバイパス流路と、
前記分析流路上における前記バイパス流路の前記他端が接続されている位置よりも下流に設けられ、前記試料導入装置により導入された試料を分離する分析カラムと、を備えた超臨界流体装置。
- [請求項2] 前記分析流路上における前記バイパス流路の前記一端が接続されている位置よりも上流に、前記送液部からの移動相によって試料成分を抽出する超臨界抽出部が設けられている請求項1に記載の超臨界流体装置。
- [請求項3] 前記分析流路における前記バイパス流路の前記他端が接続されている位置よりも下流で前記分析カラムよりも上流の位置で前記分析流路から分岐したスプリット流路をさらに備えている請求項2に記載の超臨界流体装置。

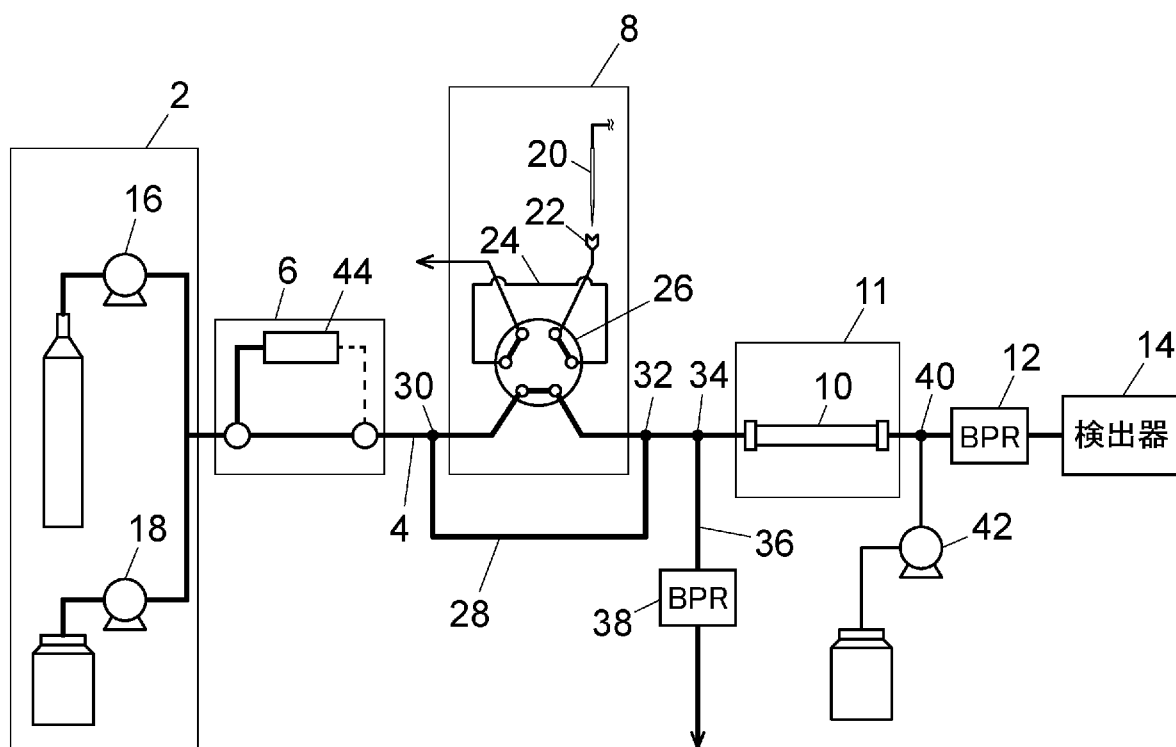
[図1]



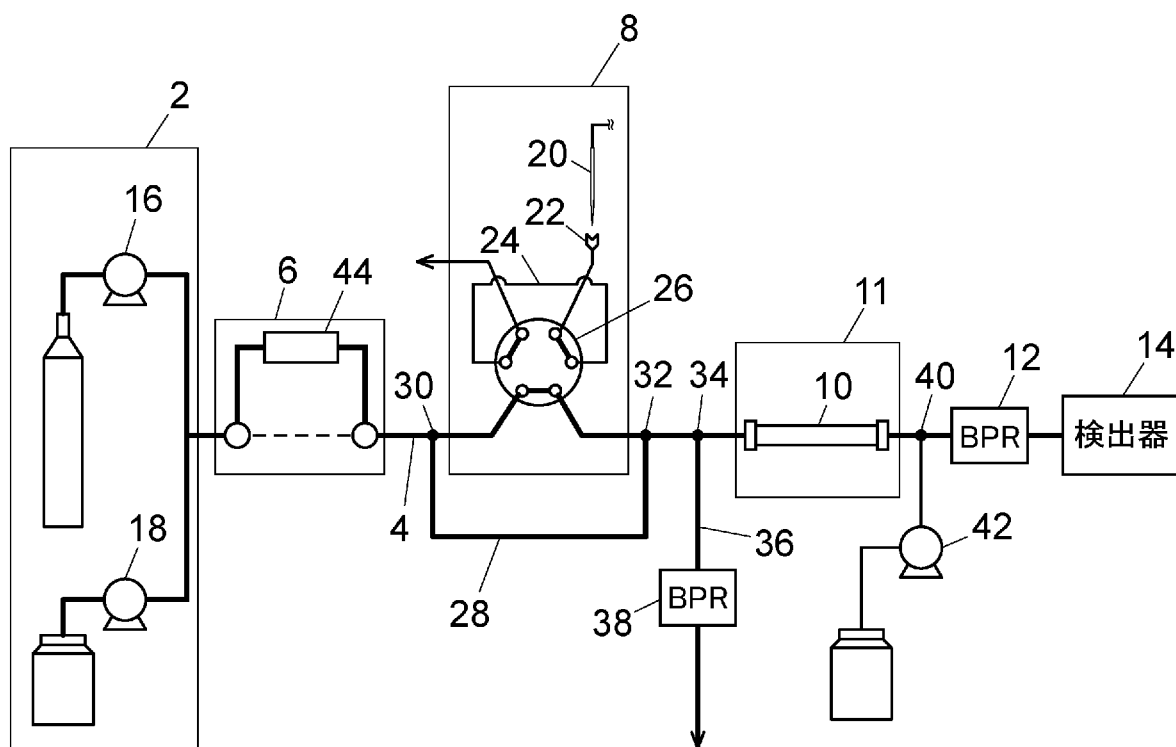
[図2]



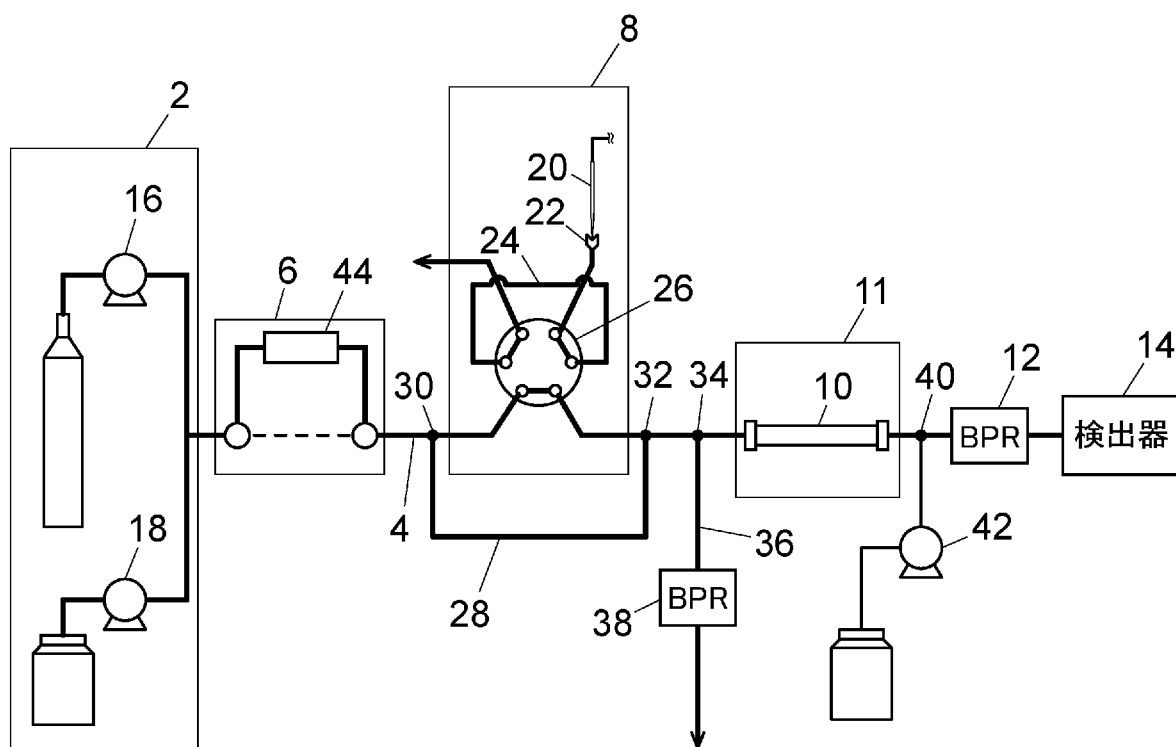
[図3]



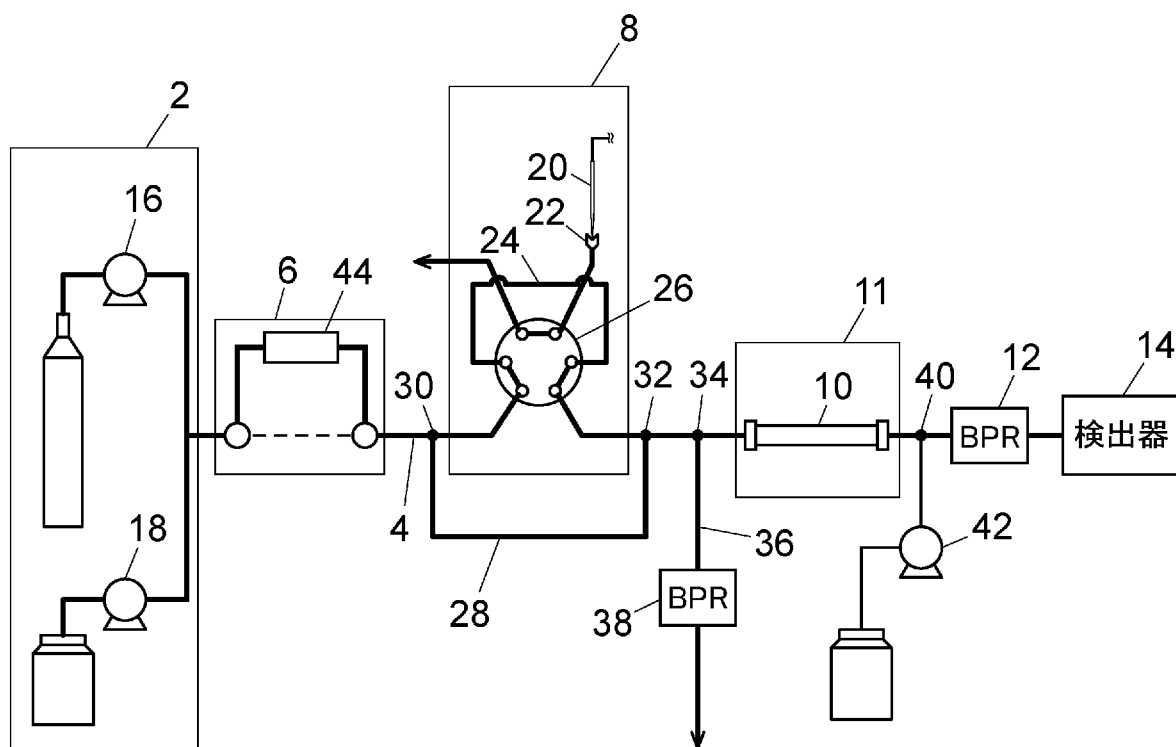
[図4]



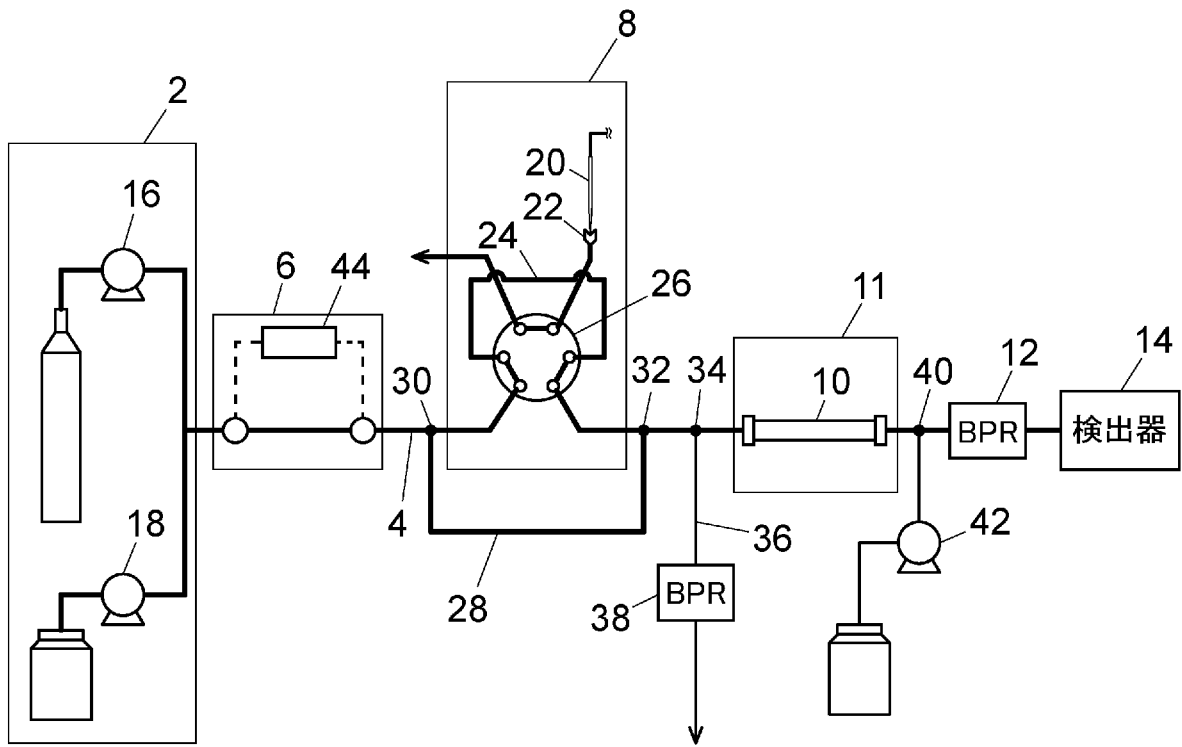
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 G01N30/32(2006.01)i, G01N30/02(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)
 G01N30/32, G01N30/02

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2010-101875 A (JASCO Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), claim 1; paragraphs [0014] to [0015]; fig. 2 (Family: none)	1 2-3
X Y	WO 2015/183290 A1 (AGILENT TECHNOLOGIES, INC.), 03 December 2015 (03.12.2015), paragraphs [0023] to [0039]; fig. 1, 2 & US 2017/0100682 A1	1 2-3
Y	WO 2016/031008 A1 (Shimadzu Corp.), 03 March 2016 (03.03.2016), claims; paragraph [0016]; fig. 1 to 2 (Family: none)	2-3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 30 May 2017 (30.05.17)	Date of mailing of the international search report 13 June 2017 (13.06.17)
---	---

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/JP2017/010937

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 2016/0187304 A1 (AGILENT TECHNOLOGIES, INC.), 30 June 2016 (30.06.2016), claims (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G01N30/32(2006.01)i, G01N30/02(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. G01N30/32, G01N30/02		
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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年		
国際調査で利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	JP 2010-101875 A（日本分光株式会社）2010.05.06, [請求項 1], [0014]-[0015], [図2]（ファミリーなし）	1 2-3
X Y	WO 2015/183290 A1（AGILENT TECHNOLOGIES, INC.）2015.12.03, [0023]-[0039], FIG. 1, FIG. 2 & US 2017/0100682 A1	1 2-3
Y	WO 2016/031008 A1（株式会社島津製作所）2016.03.03, [請求の範 囲], [0016], [図1]-[図2]（ファミリーなし）	2-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 30.05.2017	国際調査報告の発送日 13.06.2017	
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） 大瀧 真理 電話番号 03-3581-1101 内線 3252	2J 9812

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2016/0187304 A1 (AGILENT TECHNOLOGIES, INC.) 2016.06.30, Claims (ファミリーなし)	1-3