

(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
2020年6月25日(25.06.2020)



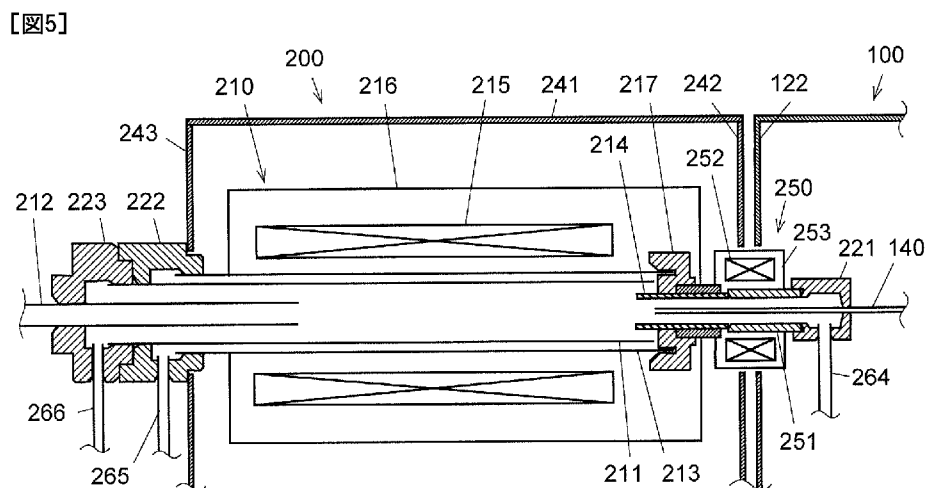
(10) 国際公開番号

WO 2020/129216 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/76 (2006.01) G01N 30/74 (2006.01)
G01N 30/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/047046
- (22) 国際出願日: 2018年12月20日(20.12.2018)
- (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: 鈴木 崇真 (SUZUKI, Takamasa); 〒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: 特許業務法人京都国際特許事務所 (KYOTO INTERNATIONAL PATENT LAW OFFICE); 〒6008091 京都府京都市下京区東洞院通四条下ル元恵王子町37番地 豊元四条烏丸ビル Kyoto (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, 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,

(54) Title: SULFUR CHEMILUMINESCENCE DETECTOR

(54) 発明の名称: 化学発光硫黄検出器



(57) Abstract: The present invention provides a sulfur chemiluminescence detector (SCD) provided with a heating furnace 210 having a combustion tube 211 and a heating means 215 for heating the combustion tube 211, wherein are provided: an inert gas introduction tube 214, the front end of which is inserted in the inlet-side end part of the combustion tube 211, and the outlet-side end part of a chromatograph column 140 being inserted therein from the rear end thereof; and inert gas supply means 264, 221, 251 for supplying an inert gas so that the inert gas flows from the rear end to the front end. By the inert gas (e.g., nitrogen) flowing through the inert gas introduction tube 214, the outlet-side end part of the column 140 can be prevented from being exposed to oxygen, and the occurrence of column bleed caused by decomposition products in the liquid phase is thereby suppressed, and a decrease in sensitivity of the SCD can be suppressed.

[続葉有]



WO 2020/129216 A1

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: 燃焼管 211 及び燃焼管 211 を加熱する加熱手段 215 を有する加熱炉 210 を備えた化学発光硫黄検出器 (SCD) において、前端が燃焼管 211 の入口側の端部に挿入され、後端からガスクロマトグラフのカラム 140 の出口側の端部が挿入される不活性ガス導入管 214 と、不活性ガス導入管 214 の内部に、不活性ガスを前記後端から前記前端に向かって流れるように供給する不活性ガス供給手段 264、221、251 とを設ける。不活性ガス導入管 214 を流れる不活性ガス (例えば窒素) により、カラム 140 の出口側の端部が酸素に晒されるのを防ぐことができ、これにより該液相の分解生成物に起因するカラムブリードの発生を抑えて、SCD の感度低下を抑制することができる。

明 細 書

発明の名称：化学発光硫黄検出器

技術分野

[0001] 本発明は、化学発光硫黄検出器 (Sulfur Chemiluminescence Detector) に関する。

背景技術

[0002] 化学発光硫黄検出器 (SCD) は、化学発光を利用して試料中の硫黄化合物を高感度に検出可能な検出器であり、通常、ガスクロマトグラフ (GC) と組み合わせて使用される (例えば、特許文献1を参照)。

[0003] GCのカラムで分離された試料成分を含むガス (試料ガス) は、SCDに設けられた加熱炉に導入される。加熱炉は、燃焼管と該燃焼管を加熱するヒータとを備えており、試料ガスが前記燃焼管の内部を通過する過程で酸化され、該試料ガス中の硫黄化合物から二酸化硫黄 (SO_2) が生成される。更に、この SO_2 が前記燃焼管の内部を通過する過程で還元されて SO_2 から一酸化硫黄 (SO) が生成される。この SO は、加熱炉の後段に設けられた反応セルに導入され、該反応セル内でオゾン (O_3) と混合される。その結果、SO と O_3 の反応によって二酸化硫黄の励起種 (SO_2^*) が生成される。この SO_2^* が化学発光を経て基底状態に戻る際の発光強度が、光検出器によって検出され、該発光強度から前記試料ガス中に含まれる硫黄化合物が定量される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-59876号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のようにSCDをGCと組み合わせて使用する際には、GCのカラムの出口端を、SCDの加熱炉内の前記燃焼管の入口に挿入した状態でガスク

ロマトグラフィーが行われる。このとき、前記燃焼管の入口付近の温度は450℃～500℃程度となる。

[0006] しかしながら、一般的なGC用カラムの耐熱温度は400℃程度であり、GC用カラムを耐熱温度以上の温度下で使用すると、カラムの固定相（液相）の一部が分解され、その分解生成物（環状シロキサン等）がカラムから溶出してカラムブリードとよばれるバックグラウンドシグナルを生じることが知られている。このカラムブリードはSN比を悪化させてSCDの感度低下を引き起こすため、カラムブリードを低減する有効な手段が求められている。

[0007] 本発明は、上記の点に鑑みて成されたものであり、その目的とするところは、カラムブリードを低減して該カラムブリードによる感度低下を抑制することのできるSCDを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために成された本発明に係る化学発光硫黄検出器（SCD）は、

燃焼管と、該燃焼管を加熱する加熱手段とを備えた加熱炉と、
前端が前記燃焼管の入口側の端部に挿入され、後端からガスクロマトグラフのカラムの出口側の端部が挿入される不活性ガス導入管と、
前記不活性ガス導入管の内部に、不活性ガスを前記後端から前記前端に向かって流れるように供給する不活性ガス供給手段と、
を有することを特徴としている。

[0009] カラムブリードの原因となる環状シロキサンは、カラムの液相が高温下で酸素に晒された場合に生成される。加熱炉の燃焼管には、カラムから溶出する試料ガスを酸化するための酸化剤として酸素（又は空気）が導入されるが、従来のSCDでは、燃焼管の入口側の端部にガスクロマトグラフのカラム（GCカラム）の出口側の端部が直接挿入されていたため、該GCカラムの液相が、前記燃焼管内部で酸素に晒されて、カラムブリードを生じていた。これに対し、上記本発明に係るSCDでは、燃焼管の入口側の端部に前記不

活性ガス導入管の前端が挿入され、GCカラムの出口側の端部は、該不活性ガス導入管の後端から挿入される。不活性ガス導入管には、その後端から前端に向かって不活性ガスが流されるため、GCカラムの出口側の端部の先端を該不活性ガス導入管の内部に位置させることにより、該GCカラムの液相が燃焼管内に存在する酸素に晒されることがない。その結果、本発明に係るSCDではカラムブリードの発生を抑えることができる。

[0010] なお、本発明における不活性ガスとしては、窒素を用いることが望ましいが、その他の不活性ガス（例えばヘリウム）を用いることも可能である。

[0011] また、上記本発明に係る化学発光硫黄検出器は、前記不活性ガス導入管の内部において、前記カラムの前記出口側の端部の先端が該不活性ガス導入管の前記前端よりも後退した位置に配置されるものとすることが望ましい。

発明の効果

[0012] 以上で説明したとおり、上記構成から成る本発明に係る化学発光硫黄検出器によれば、カラムブリードの発生を抑えることができ、これにより、該カラムブリードに起因する感度低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一実施形態によるSCDを備えたGCシステムの外観を示す正面図。

[図2]前記SCDの要部構成を示す図。

[図3]前記GCシステムの内部構成を模式的に示す正面図。

[図4]前記GCシステムの内部構成を模式的に示す上面図。

[図5]前記SCDの加熱炉付近の構成を示す断面図。

[図6]前記加熱炉の入口付近の構成を示す拡大断面図。

[図7]従来のSCDにおける加熱炉の入口付近の構成を示す断面図。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための構成について図面を参照しつつ説明する。

図1は、本実施形態による化学発光硫黄検出器（SCD）を備えたガスクロマトグラフシステム（GCシステム）の外観を示す正面図である。図2は、

本実施形態によるSCDの要部構成を示す図である。図3及び図4は、前記GCシステムの内部構造を示す模式図であり、図3は正面図、図4は上面図である。図5は、前記SCDの加熱炉付近の構成を示す断面図である。

[0015] GC100は、試料導入部110と、カラム140を収容して加熱するカラムオープン120と、制御基板（図示略）等が収容された制御基板収容部130とを備えている。カラムオープン120の前面は開閉可能な扉121となっており、制御基板収容部130の前面には操作パネル131が設けられている。

[0016] GC100では、試料導入部110においてキャリアガスの流れに試料が導入され、該試料を含むキャリアガスが、カラムオープン120に収容されたカラム140の入口端に導入される。前記試料は、カラム140を通過する過程で成分毎に分離され、分離された各試料成分を含むガス（以下「試料ガス」とよぶ）が順次カラム140の出口端から溶出する。

[0017] SCD200は、図2に示すように、加熱炉210、反応セル231、光学フィルタ232、発光検出部233、オゾン発生器234、オゾンスクラバ235、真空ポンプ236、フローコントローラ237、制御／処理部238、及びこれらを収容する筐体240（図1参照）を備えている。更に、SCD200は、GC100との境界に配置されて、GC100とSCD200とを連結するためのインターフェース250を備えている。

[0018] 図3及び図4に示すように、SCD200において加熱炉210は、SCD200の筐体240の上部前側に収容されており、反応セル231及びその他の構成要素（図3及び図4では省略）は、筐体240内部の残りの空間（例えば加熱炉210の下方や後方）に収容されている。なお、SCD200の筐体240のうち、加熱炉210が収容されている空間の上面は開閉可能な扉241（図1参照）となっている。

[0019] 加熱炉210は、図5に示すように、外部燃焼管211（本発明における「燃焼管」に相当）と、内部燃焼管212と、酸化剤供給管213と、不活性ガス導入管214と、ヒータ215（本発明における「加熱手段」に相当

）と、これらを収容するハウジング216とを備えている。以下、図5に示された各管路、すなわち外部燃焼管211、内部燃焼管212、酸化剤供給管213、不活性ガス導入管214、及び配管251（後述）の、図中の左側に位置する端部を各管路の「左端」とよび、図中右側に位置する端部を各管路の「右端」とよぶ。

[0020] 外部燃焼管211は、酸化剤供給管213の内部に、酸化剤供給管213と同軸に配置されており、不活性ガス導入管214は、その左端（本発明における「前端」）が外部燃焼管211の右端（本発明における「入口側の端部」）に挿入されている。また、内部燃焼管212は、その右端が外部燃焼管211の左端に挿入されている。なお、外部燃焼管211、内部燃焼管212、酸化剤供給管213、及び不活性ガス導入管214は、いずれもアルミナなどのセラミックで構成されている。

[0021] 酸化剤供給管213及び外部燃焼管211の右端には、コネクタ217が取り付けられ、不活性ガス導入管214はこのコネクタ217に挿通されている。なお、酸化剤供給管213及び外部燃焼管211の右端の開口部はコネクタ217によって閉鎖されているが、コネクタ217の左端面には溝が切られており、該溝を介して酸化剤供給管213と外部燃焼管211の間で気体の流通が可能となっている。不活性ガス導入管214の右端（本発明における「後端」）は加熱炉210のハウジング216から突出しており、GC100とSCD200の境界に配置されたインターフェース250の内部に設けられた配管251の左端に接続されている。なお、インターフェース250は、配管251に加えて、これを加熱するためのヒータ252と、配管251及びヒータ252を収容するハウジング253を備えており、SCD200の筐体240の右側壁242に設けられた開口242a及びGC100の筐体の左側壁122に設けられた開口122aに挿通されている。配管251の右端はインターフェース250のハウジング253から突出しており、該右端には第1ジョイント221が取り付けられている。この第1ジョイント221には、不活性ガス導入管214に不活性ガス（ここでは窒素

) を供給するための不活性ガス流路 264 が接続されている。なお、第 1 ジョイント 221 には、GC100 のカラム 140 を挿通するための孔 (図示略) が設けられている。カラム 140 の出口側の端部は、この孔から第 1 ジョイント 221 に挿通され、インターフェース 250 内の配管 251 を経て加熱炉 210 の内部、具体的には、不活性ガス導入管 214 の内部に差し込まれる。このとき、カラム 140 の出口端 (本発明における「出口側の端部の先端」) は、不活性ガス導入管 214 の前端よりも僅かに後退した位置に配置される。

[0022] 一方、酸化剤供給管 213、外部燃焼管 211、及び内部燃焼管 212 の左端は、加熱炉 210 のハウジング 216 から突出し、更に SCD200 の筐体 240 の左側壁 243 に設けられた開口 243a から外部に突出している。筐体 240 の外部において、酸化剤供給管 213 の左端には、第 2 ジョイント 222 が取り付けられており、この第 2 ジョイント 222 には、酸化剤供給管 213 に酸化剤 (ここでは酸素) を供給するための酸化剤流路 265 が接続されている。外部燃焼管 211 は、この第 2 ジョイント 222 に挿通されており、その左端には第 3 ジョイント 223 が取り付けられている。この第 3 ジョイント 223 には、外部燃焼管 211 に還元剤 (ここでは水素) を供給するための還元剤流路 266 が接続されている。内部燃焼管 212 は、この第 3 ジョイント 223 に挿通されており、その左端は反応セル 231 に至る移送管 270 に接続されている。

[0023] なお、移送管 270 は可撓性のチューブで構成されており、SCD200 の筐体 240 の外部で折り返して筐体 240 の左側壁 243 に設けられた別の開口 243b (図 4 参照) から再び筐体 240 の内部に進入し、筐体 240 内の反応セル 231 に接続されている。なお、図 5 では図示を省略しているが、SCD200 の左側壁 243 の外面には、開口 243a、243b を覆う位置に開閉可能なカバー 271 が設けられている。

[0024] 不活性ガス流路 264、酸化剤流路 265、及び還元剤流路 266 は、いずれもフローコントローラ 237 に接続されており、このフローコントロー

ラ237によって、不活性ガス供給源261、酸化剤供給源262、及び還元剤供給源263からそれぞれ不活性ガス流路264、酸化剤流路265、及び還元剤流路266に供給されるガスの流量が制御される。なお、不活性ガス供給源261、酸化剤供給源262、及び還元剤供給源263は、例えば、それぞれ窒素、酸素、及び水素を充填したガスボンベ等から成るものとすることができる。

[0025] 不活性ガス供給源261からフローコントローラ237を経て不活性ガス流路264に供給された窒素は、第1ジョイント221、及び配管251を経て不活性ガス導入管214の右端（後端）に流入し、不活性ガス導入管214の内部を右端（後端）から左端（前端）に向かって進行する。すなわち、本実施形態における不活性ガス流路264、第1ジョイント221、及び配管251が、本発明における「不活性ガス供給手段」に相当する。なお、本実施例では不活性ガスとして窒素を使用するが、その他の不活性ガス（例えばヘリウム）を使用することも可能である。

[0026] 酸化剤供給源262からフローコントローラ237を経て酸化剤流路265に供給された酸素は、第2ジョイント222を介して酸化剤供給管213の左端に流入し、酸化剤供給管213の内壁と外部燃焼管211の外壁との間の空間を右方に向かって進行する。酸化剤供給管213の右端に達した酸素は、コネクタ217の左端面に形成された溝（上述）から外部燃焼管211の内部に流入し、外部燃焼管211内を左方に向かって進行する。なお、本実施形態では、酸化剤として酸素を使用するものとするが、酸化剤として空気を使用することもできる。

[0027] 還元剤供給源263からフローコントローラ237を経て還元剤流路266に供給された水素は、第3ジョイント223を経て外部燃焼管211の左端に流入し、外部燃焼管211の内壁と内部燃焼管212の外壁との間の空間を右方に向かって進行する。内部燃焼管212の右端付近まで到達した水素は、そこから内部燃焼管212の中に引き込まれ、内部燃焼管212の内部を左方に向かって進行する。

[0028] GC100のカラム140の出口端から加熱炉210の内部に導入された試料ガスは、外部燃焼管211の右端にて酸素と混合され、外部燃焼管211の内部を左に向かって進行しつつ、高温で酸化分解される。このとき、試料成分が硫黄化合物である場合には、二酸化硫黄が生成される。酸化分解された試料成分を含むガスは、外部燃焼管211の左端付近から導入される水素と共に内部燃焼管212に引き込まれる。前記酸化分解された試料成分に二酸化硫黄が含まれる場合は、ここで二酸化硫黄が水素と反応して一酸化硫黄に還元される。内部燃焼管212を通過したガスは、移送管270を通じて反応セル231に導入される。

[0029] 移送管270から反応セル231に送られたガスは、反応セル231内でオゾンと混合される。このとき、一酸化硫黄とオゾンの反応によって生じる化学発光が光学フィルタ232を介して光電子増倍管等から成る発光検出部233で検出される。なお、前記オゾンは、酸化剤供給源262から酸素流路267を経て供給される酸素を用いてオゾン発生器234で生成され、反応セル231に供給される。このとき、酸素流路267を経てオゾン発生器234に供給される酸素の流量もフローコントローラ237によって制御される。反応セル231の下流には、オゾンスクラバ235と真空ポンプ236が設けられており、真空ポンプ236によって吸引された反応セル231内のガスは、オゾンスクラバ235によってオゾンを除去された上で、外部に排気される。

[0030] 発光検出部233からの検出信号は制御／処理部238に送られ、制御／処理部238にて該検出信号に基づいて試料ガス中の硫黄化合物の濃度が求められる。制御／処理部238は、例えばCPU、ROM、RAM、及び外部周辺機器などと通信するための入出力回路などを備えたマイクロコンピュータなどにより具現化することができ、例えばROMに格納された制御プログラムや制御用パラメータに従った演算処理を、CPUを中心に実行することによって、前記検出信号の処理や、各部の動作制御、具体的には、加熱炉210のヒータ215、インターフェース250のヒータ252、発光検出

部 2 3 3、オゾン発生器 2 3 4、真空ポンプ 2 3 6、及びフローコントローラ 2 3 7 等の制御が行われる。

[0031] なお、外部燃焼管 2 1 1 及び内部燃焼管 2 1 2 の内部での酸化還元反応を促進するため、ヒータ 2 1 5 によって、加熱炉 2 1 0 の内部は、最も高温になる領域で 5 0 0 °C 以上（望ましくは 7 0 0 °C ~ 1 2 0 0 °C）に加熱される。また、このとき加熱炉 2 1 0 の入口付近の温度は 4 5 0 °C ~ 5 0 0 °C 程度となる。

[0032] 上記入口付近の温度は、GC のカラム 1 4 0 として一般的に用いられるキャピラリーカラム、すなわち溶融石英管の内壁に固定相（液相）を塗布して成るカラムの耐熱温度（4 0 0 °C 程度）を超えており、このような温度下でカラム 1 4 0 の液相が酸素に晒された場合、該液相の一部が分解され、その分解生成物によってカラムブリードが引き起こされる。

[0033] 本実施形態の S C D における不活性ガス導入管 2 1 4 は、このカラムブリードを抑制するために設けられている。本実施形態の S C D における加熱炉の入口付近の拡大図を図 6 に、従来の S C D における加熱炉の入口付近の拡大図を図 7 に示す。なお、図 7 において、図 6 と同一又は対応する構成要素には下 3 桁が共通する符号を付している。

[0034] 従来の S C D では、図 7 に示すように、外部燃焼管 1 2 1 1 の右端（入口側の端部）にカラム 1 1 4 0 の出口側の端部が直接挿入されていたため、カラム 1 1 4 0 の液相が、酸化剤供給流路 1 2 1 3 によって外部燃焼管 1 2 1 1 の右端付近に導入される酸化剤（酸素又は空気）に晒され、これによりカラムブリードが引き起こされていた。これに対し、本実施形態に係る S C D では、図 6 に示すように、外部燃焼管 2 1 1 の入口側の端部に不活性ガス導入管 2 1 4 の前端が挿入されており、カラム 1 4 0 の出口端は不活性ガス導入管 2 1 4 の後端から該不活性ガス導入管 2 1 4 の内部に挿入され、該カラム 1 4 0 の先端は、不活性ガス導入管 2 1 4 の前端から僅かに後退した位置に配置されている。不活性ガス導入管 2 1 4 には、上記の通り、その後端から前端に向かって不活性ガス（窒素）が流されているため、カラム 1 4 0 の

出口端はこの不活性ガスの流れの中に配置されることとなり、外部燃焼管 211 内に存在する酸素や空気に晒されることがない。そのため、カラム 140 が高温下に配置されてもカラムブリードの発生を抑えることができ、SCD の感度低下を抑制することができる。

[0035] 更に、前記不活性ガスの流れによって外部燃焼管 211 における試料ガスの滞留時間を短くすることができるため、試料ガスに含まれる金属成分等によって外部燃焼管 211 が汚染されるのを防止する効果も達成される。

[0036] また、前記不活性ガスとして窒素を用いた場合には、不活性ガス導入管 214 の前端から外部燃焼管 211 内に供給される窒素により、外部燃焼管 211 及び内部燃焼管 212 の内部における酸化還元反応が促進され、その結果、SCD の感度が安定するという効果も得られる。

[0037] 以上、本発明を実施するための形態について具体例を挙げて説明を行ったが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨の範囲で適宜変更が許容される。例えば、上記実施形態では、横型の加熱炉（すなわち水平方向に延在する燃焼管を内蔵した加熱炉）を備えた SCD に本発明を適用する例を示したが、これに限らず、特許文献 1 に記載のような縦型の加熱炉（すなわち鉛直方向に延在する燃焼管を内蔵した加熱炉）を備えた SCD にも本発明を同様に適用することができる。

符号の説明

[0038] 100…GC

110…試料導入部

120…カラムオープン

130…制御基板収容部

140…カラム

200…SCD

210…加熱炉

211…外部燃焼管

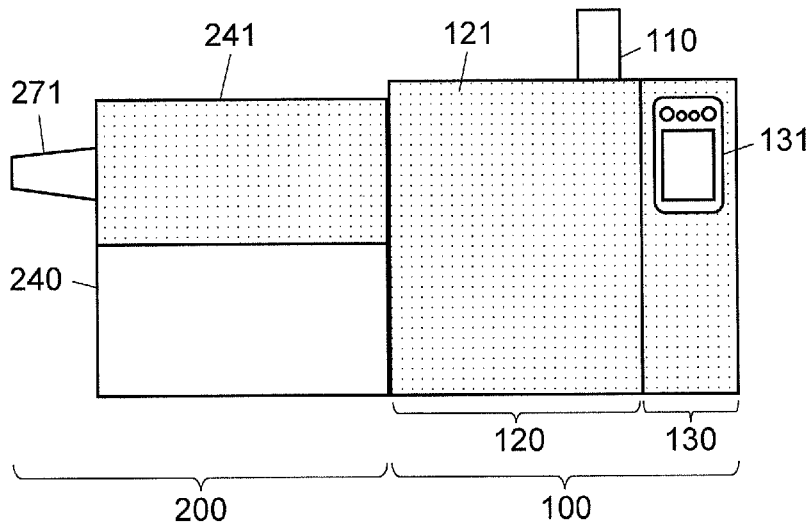
212…内部燃焼管

- 2 1 3 …酸化剤供給管
- 2 1 4 …不活性ガス導入管
- 2 1 5 …ヒータ
- 2 1 6 …ハウジング
- 2 3 1 …反応セル
- 2 3 2 …光学フィルタ
- 2 3 3 …発光検出部
- 2 3 4 …オゾン発生器
- 2 3 5 …オゾンスクラバ
- 2 3 6 …真空ポンプ
- 2 3 7 …フローコントローラ
- 2 3 8 …制御／処理部
- 2 4 0 …筐体
- 2 5 0 …インターフェース
 - 2 5 1 …配管
 - 2 5 2 …ヒータ
 - 2 5 3 …ハウジング

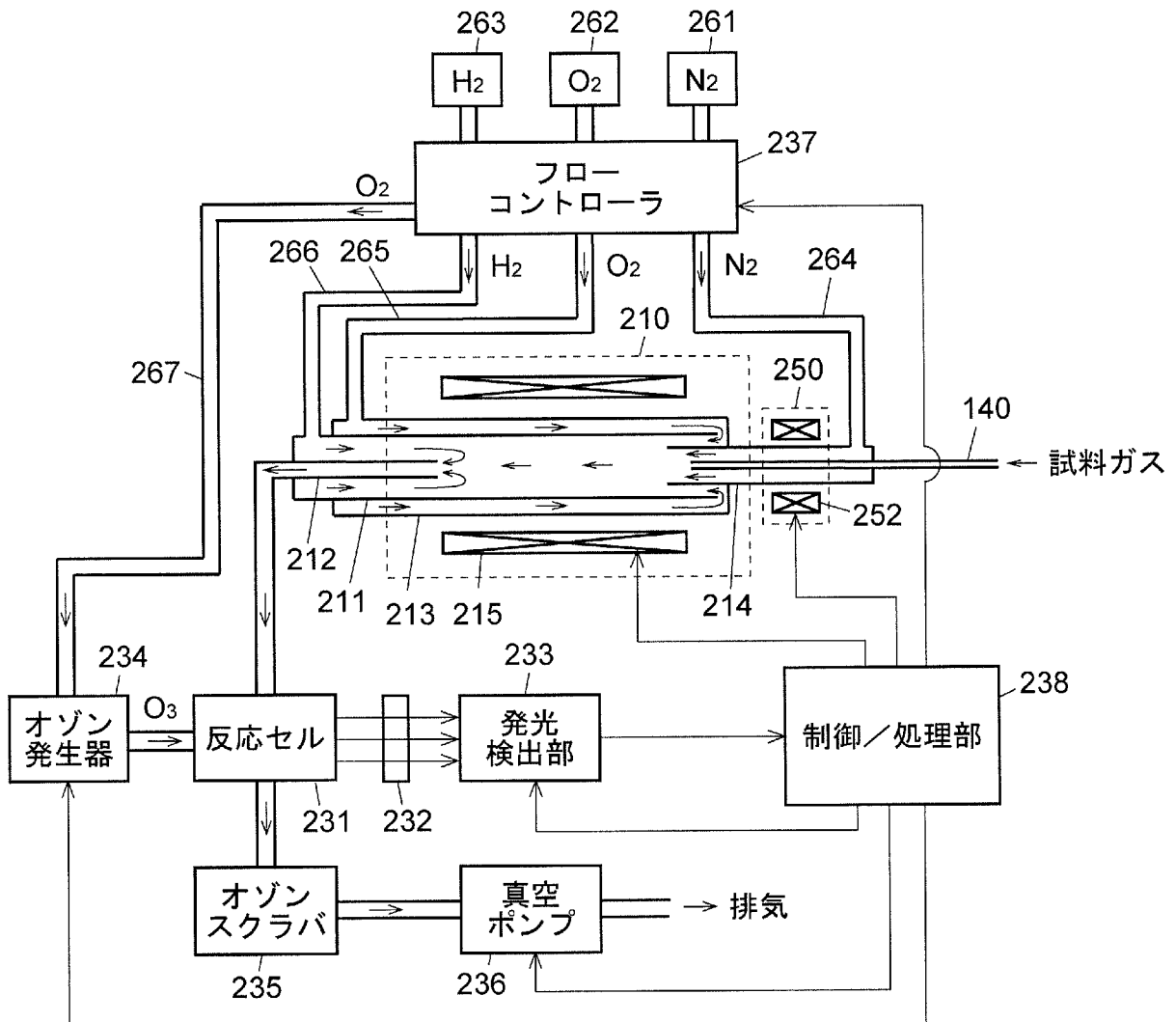
請求の範囲

- [請求項1] 燃焼管と、該燃焼管を加熱する加熱手段とを備えた加熱炉と、
前端が前記燃焼管の入口側の端部に挿入され、後端からガスクロマトグラフのカラムの出口側の端部が挿入される不活性ガス導入管と、
前記不活性ガス導入管の内部に、不活性ガスを前記後端から前記前端に向かって流れるように供給する不活性ガス供給手段と、
を有することを特徴とする化学発光硫黄検出器。
- [請求項2] 前記不活性ガスが窒素であることを特徴とする請求項1に記載の化学発光硫黄検出器。
- [請求項3] 前記不活性ガス導入管の内部において、前記カラムの前記出口側の端部の先端が該不活性ガス導入管の前記前端よりも後退した位置に配置されることを特徴とする請求項1に記載の化学発光硫黄検出器。

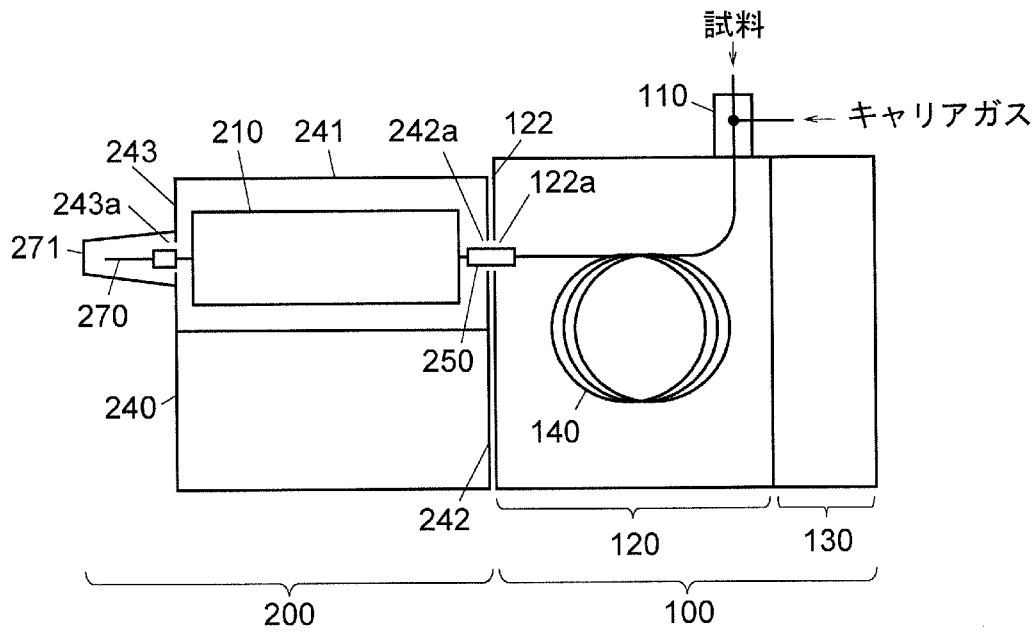
[図1]



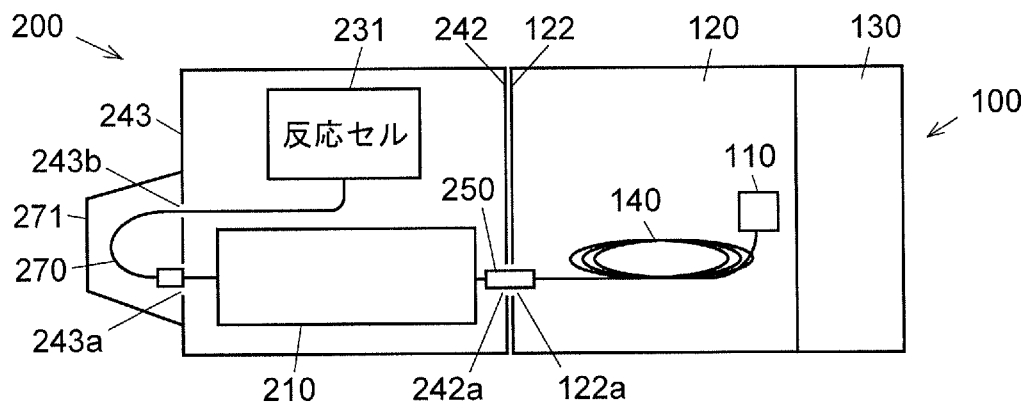
[図2]



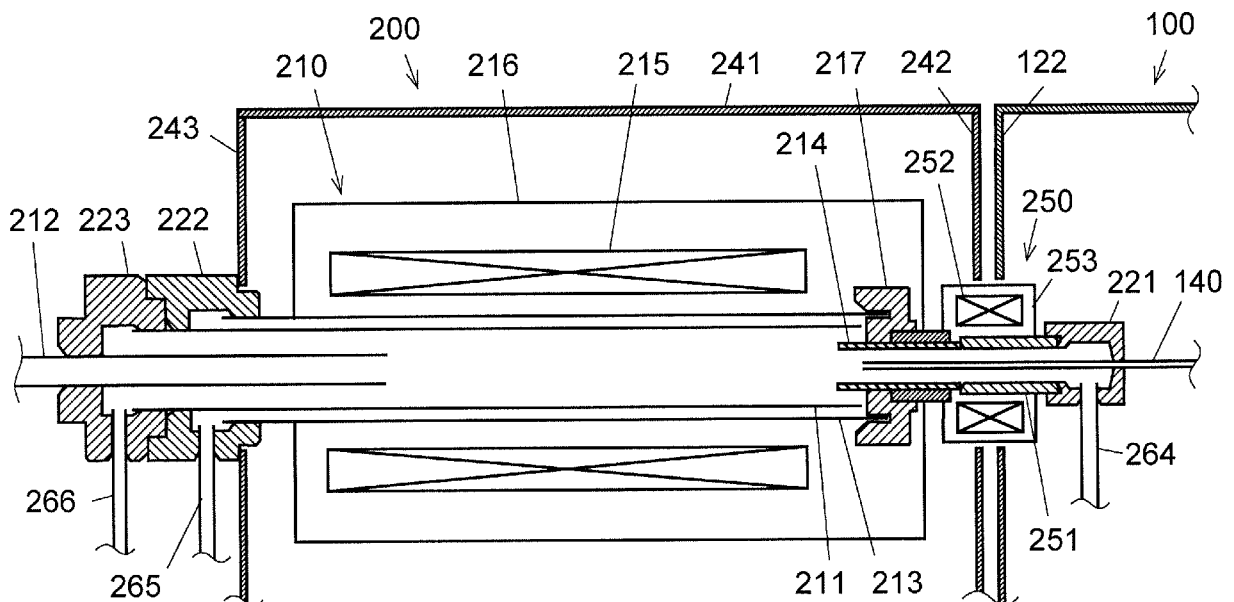
[図3]



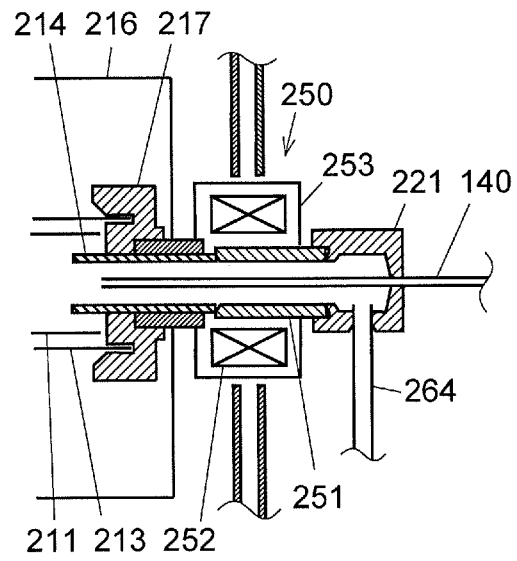
[図4]



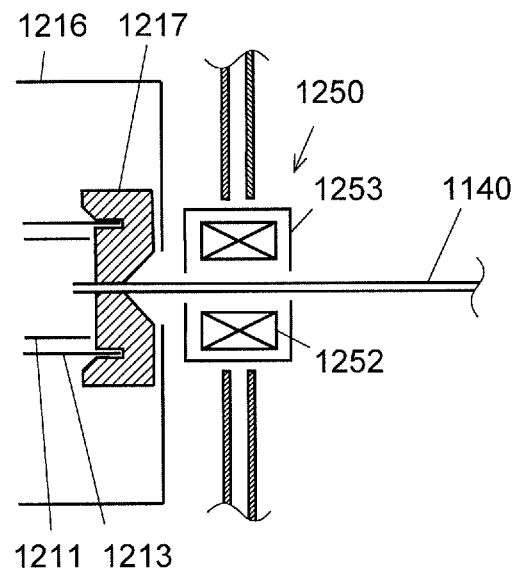
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/047046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01N21/76 (2006.01) i, G01N30/06 (2006.01) i, G01N30/74 (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. G01N21/75-83, G01N30/00-30/96

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
A	WO 2018/168599 A1 (SHIMADZU CORPORATION) 20 September 2018 (Family: none)	1-3
A	JP 2008-82808 A (DIA INSTRUMENTS CO., LTD.) 10 April 2008 (Family: none)	1-3
A	JP 2009-300203 A (MITSUBISHI CHEMICAL ANALYTECH CO., LTD.) 24 December 2009 (Family: none)	1-3

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 01.03.2019	Date of mailing of the international search report 19.03.2019
---	--

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/JP2018/047046

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 2015/083794 A1 (HORIBA STEC, CO., LTD.) 11 June 2015 & US 2016/0097747 A1	1-3
A	WO 2018/048300 A2 (AC ANALYTICAL CONTROLS B.V.) 15 March 2018 & NL 2017426 B1	1-3
A	AGILENT TECHNOLOGIES JAPAN, LTD., 硫黄化学発光検出器 (SCD) 簡易取扱説明書 [online], December 2007, [retrieved on 25 February 2019] Internet:<URL:https://www.chem-agilent.com/cimg/SC D.pdf>, non-official translation (Sulfur chemiluminescence detector (SCD) simple operation manual)	1-3

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, G01N30/06(2006.01)i, G01N30/74(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. G01N21/75-83, G01N30/00-30/96

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
A	WO 2018/168599 A1（株式会社島津製作所）2018.09.20, （ファミリーなし）	1-3
A	JP 2008-82808 A（株式会社ダイアインストルメンツ）2008.04.10, （ファミリーなし）	1-3
A	JP 2009-300203 A（株式会社三菱化学アナリテック）2009.12.24, （ファミリーなし）	1-3

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 01.03.2019	国際調査報告の発送日 19.03.2019
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 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	WO 2015/083794 A1 (株式会社堀場エステック) 2015.06.11, & US 2016/0097747 A1	1-3
A	WO 2018/048300 A2 (AC ANALYTICAL CONTROLS B.V.) 2018.03.15, & NL 2017426 B1	1-3
A	アジレントテクノロジー株式会社, 硫黄化学発光検出器 (SCD) 簡易取扱説明書 [オンライン], 2007.12, [検索日 2019.02.25] インターネット: <URL : https://www.chem-agilent.com/cimg/SCD.pdf >	1-3