(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2006-527465
(P2006-527465A)
(43)公表日　平成18年11月30日(2006.11.30)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01J 49/10	(2006.01)	H01J 49/10		2G041
G01N 27/62	(2006.01)	G01N 27/62	G	5C038
H01J 49/04	(2006.01)	H01J 49/04		

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 24 頁）

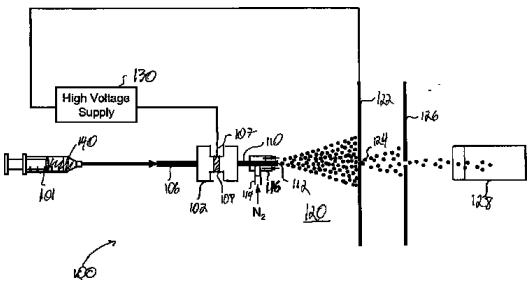
(21)出願番号　特願2006-515255 (P2006-515255)
(86)(22)出願日　平成16年6月4日 (2004.6.4)
(85)翻訳文提出日　平成18年1月27日 (2006.1.27)
(86)国際出願番号　PCT/US2004/018008
(87)国際公開番号　WO2004/108299
(87)国際公開日　平成16年12月16日 (2004.12.16)
(31)優先権主張番号　60/476,544
(32)優先日　平成15年6月6日 (2003.6.6)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　10/849,098
(32)優先日　平成16年5月19日 (2004.5.19)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　505449748
イーエスエー，　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　マサチューセッツ　０１８２４－４１７１，　チェルムスフォード，　アルファ　ロード　２２
(74)代理人　100078282
弁理士　山本　秀策
(74)代理人　100062409
弁理士　安村　高明
(74)代理人　100113413
弁理士　森下　夏樹
(72)発明者　グランガー，　マイケル　シー．
アメリカ合衆国　マサチューセッツ　０１５３２，　ノースバラ，　ブルーアー　ストリート　２５０

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポーラス電子スプレーエミッター

(57)【要約】
作用電極（１０８）を提供するポーラス導電材料（２０４）を含むフローセル（１０２）と、検体を含む溶剤（１４０）を提供するためにフローセルに接続された入口（１０６）と、溶剤をフローセルから排出するための、フローセルに接続された出口（１１０）と、出口の直前に配置された対向電極（１２２）と、作用電極（１０８）および対向電極（１２２）に結合された電圧源（１３０）とを含む、システムおよび方法が開示される。方法は、フローセル（１０２）へ入口（１０６）を介して、検体を含む溶剤（１４０）を提供することであって、フローセルが作用電極（１０８）を提供するポーラス導電材料（２０４）を含む、ことと、フローセルを、溶剤をフローセルから排出させるために出口（１１０）へ接続することと、出口の直前に対向電極を配置することと、電圧源から作用電極および／または対向電極（１２２）へ電圧を提供することとを含み得る。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１つの作用電極を提供する少なくとも１つのポーラス導電材料を含むフローセルと、
少なくとも１つの検体を包む溶剤を供給するための、該フローセルに接続された入口と、
該溶剤を該フローセルから排出するための、該フローセルに接続された出口と、
該出口の直前に配置された対向電極と、
該少なくとも１つの作用電極および該対向電極に結合された少なくとも１つの電圧源と、
を備える、装置。
【請求項２】
前記少なくとも１つの電圧源が、前記少なくとも１つの作用電極に結合された第１の電圧源、および前記対向電極に結合された別個の第２の電圧源を含む、請求項１に記載の装置。
【請求項３】
前記対向電極が、ギャップによって前記フローセルの前記出口から分離されている、請求項１に記載の装置。
【請求項４】
前記少なくとも１つの電圧源が、前記フローセルにおける前記溶剤の電気分解を引き起こす、請求項１に記載の装置。
【請求項５】
前記少なくとも１つの電圧源が、前記出口と前記対向電極との間に電界を生成し、該電界が、該対向電極の方へ前記溶剤の静電スプレーを助長している、請求項１に記載の装置。
【請求項６】
前記対向電極が、質量分光計への入口を備える、請求項１に記載の装置。
【請求項７】
前記質量分光計が、スプレーされた溶剤における少なくとも構成要素の一部を識別する、請求項６に記載の装置。
【請求項８】
前記少なくとも１つのポーラス導電材料が、ポーラスグラファイト、ポーラスカーボン、ポーラスガラスカーボン、ポーラス導電ダイヤモンド、およびポーラス金属電極のうちの少なくとも１つを含む、請求項１に記載の装置。
【請求項９】
前記出口が、電気的に非伝導性である、請求項１に記載の装置。
【請求項１０】
前記出口が、伝導性である、請求項１に記載の装置。
【請求項１１】
前記出口が、前記少なくとも１つの作用電極と電気的に通信する、請求項１の装置。
【請求項１２】
前記少なくとも１つの作用電極の特性が、前記溶剤の電気分解に作用する、請求項１に記載の装置。
【請求項１３】
前記少なくとも１つの作用電極の特性が、材料、形状、サイズ、および前記フローセル内の位置のうちの少なくとも１つを含む、請求項１２に記載の装置。
【請求項１４】
前記溶剤への電気分解の効果が、吸着作用、選択度、および効率のうちの少なくとも１つを含む、請求項１２に記載の装置。
【請求項１５】

前記少なくとも１つの作用電極における電流を測定するための、少なくとも１つのデバイスをさらに備える、請求項１に記載の装置。

【請求項１６】

少なくとも１つのポーラス導電材料を含むフローセルであって、該少なくとも１つのポーラス導電材料が少なくとも１つの作用電極を提供し、該フローセルが、少なくとも１つの基準電極をさらに含む、フローセルと、

少なくとも１つの検体を含む溶剤を該フローセルに提供するための、該フローセルに接続された入口と、

該溶剤を該フローセルから排出するための、該フローセルに接続された出口と、

該出口の直前に配置された対向電極と、

該少なくとも１つの作用電極に結合された少なくとも１つの第１の電圧源と、

を備える、装置。

【請求項１７】

前記少なくとも１つの第１の電圧源が、バッテリー、分圧器、ガルバノスタット、およびポテンショスタットデバイスのうちの少なくとも１つを含む、請求項１６に記載の装置。

【請求項１８】

前記少なくとも１つの第１の電圧源が、前記フローセルにおける前記溶剤の電気分解を引き起こす、請求項１６に記載の装置。

【請求項１９】

前記出口および前記対向電極のうちの少なくとも１つに電気的に接続された少なくとも１つの第２の電圧源をさらに備えている、請求項１６に記載の装置。

【請求項２０】

前記少なくとも第２の電圧源が、前記出口と前記対向電極との間に電界を生成し、該電界が該対向電極の方へ前記溶剤の静電スプレーを助長している、請求項１９に記載の装置。

【請求項２１】

前記少なくとも１つの作用電極および前記少なくとも１つの基準電極が、前記少なくとも１つの第１の電圧源に電気的に結合され、前記出口が、前記少なくとも１つの第２の電圧源に電気的に結合され、前記作用電極が該出口から電気的に分断されている、請求項１９に記載の装置。

【請求項２２】

前記フローセルが、少なくとも１つの補助電極をさらに備え、該少なくとも１つの補助電極が前記少なくとも１つの第１の電圧源に電気的に結合されている、請求項１６に記載の装置。

【請求項２３】

前記対向電極が、質量分光計への入口を備える、請求項１６に記載の装置。

【請求項２４】

前記質量分光計が、スプレーした溶剤における少なくとも構成要素の一部を識別する、請求項２３に記載の装置。

【請求項２５】

前記少なくとも１つのポーラス導電材料が、ポーラスグラファイト、ポーラスカーボン、ポーラスガラスカーボン、ポーラス導電ダイヤモンド、およびポーラス金属電極のうちの少なくとも１つを含む、請求項１６に記載の装置。

【請求項２６】

前記出口が、電気的に非伝導性である、請求項１６に記載の装置。

【請求項２７】

前記出口が、伝導性である、請求項１６に記載の装置。

【請求項２８】

前記出口が、前記少なくとも１つの作用電極と電気的に通信する、請求項１６の装置。

【請求項２９】
前記少なくとも１つの作用電極の特性が前記溶剤の電気分解に作用する、請求項１６に記載の装置。
【請求項３０】
前記少なくとも１つの作用電極の特性が、材料、形状、サイズ、および前記フローセル内の位置のうちの少なくとも１つを含む、請求項２９に記載の装置。
【請求項３１】
前記溶剤への電気分解の効果が、吸着作用、選択度、および効率のうちの少なくとも１つを含む、請求項２９に記載の装置。
【請求項３２】
前記少なくとも１つの作用電極における電流を測定するための、少なくとも１つのデバイスをさらに備える、請求項１６に記載の装置。
【請求項３３】
フローセルへ入口を介して溶剤を提供することであって、該溶剤が少なくとも１つの検体を含み、該フローセルが少なくとも１つの作用電極を提供する少なくとも１つのポーラス導電材料を含む、ことと、
該フローセルを、該溶剤を該フローセルから排出させるために出口へ接続することと、
該出口の直前に対向電極を配置することと、
少なくとも１つの電圧源から該少なくとも１つの作用電極および該対向電極のうちの少なくとも１つへ電圧を提供することと
を包含する、方法。
【請求項３４】
前記少なくとも１つの電圧源が、前記少なくとも１つの作用電極に結合された第１の電圧源、および前記対向電極に結合された別個の第２の電圧源を含む、請求項３３に記載の方法。
【請求項３５】
前記対向電極が、ギャップによって前記フローセルの前記出口から分離されている、請求３３に記載の方法。
【請求項３６】
前記少なくとも１つの電圧源が、前記フローセルにおける前記溶剤の電気分解を引き起こす、請求項３３に記載の方法。
【請求項３７】
前記少なくとも１つの電圧源が、前記出口と前記対向電極との間に電界を生成し、該電界が、該対向電極の方へ前記溶剤の静電スプレーを助長している、請求３３に記載の方法。
【請求項３８】
前記対向電極が、質量分光計への入口を備える、請求項３３に記載の方法。
【請求項３９】
前記質量分光計が、スプレーした溶剤における少なくとも構成要素の一部を識別する、請求項３８に記載の方法。
【請求項４０】
前記少なくとも１つのポーラス導電材料が、ポーラスグラファイト、ポーラスカーボン、ポーラスガラスカーボン、ポーラス導電ダイヤモンド、およびポーラス貴金属電極のうちの少なくとも１つを含む、請求項３３に記載の方法。
【請求項４１】
前記出口が、電気的に非伝導性である、請求項３３に記載の方法。
【請求項４２】
前記出口が、伝導性である、請求項３３に記載の方法。
【請求項４３】
前記出口が、前記少なくとも１つの作用電極と電気的に通信する、請求項３３の方法。

【請求項４４】
前記少なくとも１つの作用電極の特性が、前記溶剤の電気分解に作用する、請求項３３に記載の方法。
【請求項４５】
前記少なくとも１つの作用電極の特性が、材料、形状、サイズ、および前記フローセル内の位置のうちの少なくとも１つを含む、請求項４４に記載の方法。
【請求項４６】
前記溶剤への電気分解の効果が、吸着作用、選択度、および効率のうちの少なくとも１つを含む、請求項４４に記載の方法。
【請求項４７】
前記少なくとも１つの作用電極における電流を測定するための少なくとも１つのデバイスを、前記少なくとも１つの作用電極に結合することをさらに包含する、請求項３３に記載の方法。
【請求項４８】
フローセルへ入口を介して溶剤を提供することであって、該溶剤が少なくとも１つの検体を含み、該フローセルが少なくとも１つの作用電極を提供する少なくとも１つのポーラス導電材料を含み、該フローセルが少なくとも１つの基準電極をさらに備える、ことと、
該フローセルを、該溶剤を該フローセルから排出させるために出口へ接続することと、
該出口の直前に対向電極を配置することと、
少なくとも１つの第１の電圧源から該少なくとも１つの作用電極へ電圧を提供することと
を包含する、方法。
【請求項４９】
前記少なくとも１つの第１の電圧源が、バッテリー、分圧器、ガルバノスタット、およびポテンショスタットデバイスのうちの少なくとも１つを含む、請求項４８に記載の方法。
【請求項５０】
前記少なくとも１つの第１の電圧源が、前記フローセルにおける前記溶剤の電気分解を引き起こす、請求項４８に記載の方法。
【請求項５１】
前記出口および前記対向電極のうちの少なくとも１つに電気的に結合された少なくとも１つの第２の電圧源をさらに備えている、請求項４８に記載の方法。
【請求項５２】
前記少なくとも第２の電圧源が、前記出口と前記対向電極との間に電界を生じ、該電界が、該対向電極の方へ前記溶剤の静電スプレーを助長している、請求項５１に記載の方法。
【請求項５３】
前記少なくとも１つの作用電極および前記少なくとも１つの基準電極が、前記少なくとも１つの第１の電圧源に電気的に結合され、前記出口が、前記少なくとも１つの第２の電圧源に電気的に結合され、前記作用電極が該出口から電気的に分断されている、請求項５１に記載の方法。
【請求項５４】
前記フローセルが、少なくとも１つの補助電極をさらに備え、該少なくとも１つの補助電極が前記少なくとも１つの第１の電圧源に電気的に結合されている、請求項４８に記載の方法。
【請求項５５】
前記対向電極が、質量分光計への入口を備える、請求項４８に記載の方法。
【請求項５６】
前記質量分光計が、スプレーした溶剤における少なくとも構成要素の一部を識別する、請求項５５に記載の方法。

【請求項５７】
前記少なくとも１つのポーラス導電材料が、ポーラスグラファイト、ポーラスカーボン、ポーラスガラスカーボン、ポーラス導電ダイヤモンド、およびポーラス金属電極のうちの少なくとも１つを含む、請求項４８に記載の方法。
【請求項５８】
前記出口が、電気的に非伝導性である、請求項４８に記載の方法。
【請求項５９】
前記出口が、伝導性である、請求項４８に記載の方法。
【請求項６０】
前記出口が、前記少なくとも１つの作用電極と電気的に通信する、請求項４８の方法。
【請求項６１】
前記少なくとも１つの作用電極の特性が、前記溶剤の電気分解に作用する、請求項４８に記載の方法。
【請求項６２】
前記少なくとも１つの作用電極の特性が、材料、形状、ザイズ、および前記フローセル内の位置のうちの少なくとも１つを含む、請求項６１に記載の方法。
【請求項６３】
前記溶剤への電気分解の効果が、吸着作用、選択度、および効率のうちの少なくとも１つを含む、請求項６１に記載の方法。
【請求項６４】
前記少なくとも１つの作用電極における電流を測定するための少なくとも１つのデバイスを、前記少なくとも１つの作用電極に結合することをさらに包含する、請求項４８に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（関連出願の参照）
本出願は、２００３年６月６日に出願され、「ポーラス電子エミッター」と題された、シリアル番号第６０／４７６，５４４号の米国仮出願に関連し、その利益を請求する。
（技術分野）
公開された方法およびシステムは、一般に静電スプレーデバイスに関し、より詳しくは、ポーラス電気化学フローセルを使用する電子スプレーイオン源の組立部品に関する。
【背景技術】
【０００２】
電子スプレー（ＥＳ）プロセスは、一般に界面近くに関連する絶対評価期間において高電圧に維持されている小さなチューブまたは細孔を備える電子スプレーイオン源の中にサンプル液を流すことを含む。チューブまたは細孔の中に導入された液体は、チューブと界面との間の電界によって、細かい電気的にチャージされた飛沫（プルーム）として分散および噴出される。イオン化メカニズムは、一般に細かい電気的にチャージされた粒子からのイオンの大気圧での脱着を含む。電子スプレープロセスによって作成されたイオンは、次いで、質量分光計の質量分析などのような応用のために使用される。
【０００３】
電子スプレーイオン源は、二電極制御電流（ｔｗｏ－ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ　ｃｏｎｔｒｏｌｌｅｄ　ｃｕｒｒｅｎｔ）（ＣＣＥ）フローセルと類似した仕方で電気分解的に作用し、直列回路において電気化学セルを効果的に形成する。チャージされたＥＳ飛沫プルームが生成される（ＥＳエミッター）場所に、またはその近くに置かれる、金属細孔またはその他の導電性接触部は、システムにおいて、作用電極のように作動する。
【０００４】
従来の電子スプレーシステムにおける一つの問題は、ＥＳにて起こる電気化学反応（たとえば、電気分解反応）が形成され、質量分析計によって最終的に分析された気相イオン

に影響を与え得ることである。なぜなら、気相ガスイオンは、イオン源に、初期に流入することから、溶剤の構成を変化させ得、結果的に、不必要なイオン化された化合物（検体）を含んでしまう。これらの変化は、検体電気分解の中性の検体のイオン化または、溶剤にもともと存在する検体の質量またはチャージの変化となること、電解質のH^+またはOH^-が生成／エリミネーション、および／または溶剤へ／から特定の核種の導入／エリミネーションを介しての溶剤ｐＨにおける変化（例えば、ステンレススチールエミッターの侵食からのFe^{2+}イオンの導入）、を含むが、それらに限定されるものではない。

【０００５】

従来の電子スプレーシステムにおける他の問題は、電子スプレープロセスを介したイオン化の影響を最も受けやすい（したがって、ＥＳプロセスを介した分析に影響を最も受けやすい）化合物（例えば、検体）が、イオン化合物、および／または酸／塩基相互作用を経てイオン化する化合物であることである。中性および非分極化合物のような他の化合物は、ＥＳプロセスによってすぐにイオン化され得ず、したがってイオン化および電子スプレーされたものを分析するための化合物を必要とする装置および技術を使って、容易に処理および分析が出来得ない。

【０００６】

従来のＥＳシステムに関係するさらなる他の関心事は、エミッター電極の電位の制御に関する。システムがＣＣＥプロセスである時、エミッター電位は、溶剤の組成、フローレート、および印加電圧によって規定される。これらの要因が変化すると、エミッター電位も変化し、システムでの様々な電気化学反応の制御を困難にしている。ＥＳプロセスに作用する他の要因は、従来のエミッター電極デザインの使用から結果として生じている低検体電解効率である。多くの実例において、低エミッター検体の電解効率は、最適状態に及ばない信号強度および／または生成の分配量の結果として生じる。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【０００７】

作用電極を提供するポーラス導電材料を含むフローセルと、検体を含む溶剤を提供するためにフローセルに接続された入口と、溶剤をフローセルから排出するための、フローセルに接続された出口と、出口の直前に（ｐｒｏｘｉｍａｔｅ　ｔｏ）配置された対向電極と、作用電極および対向電極に結合された電圧源とを含む、システムおよび方法が開示される。

【０００８】

一部の実施形態において、電圧源は、フローセルにおいて溶剤の電解を引き起こし得る。他の実施形態では、電圧源は出口と対向電極との間に電界を生じさせ得る。そのように生じた電界は、対向電極に向かって溶剤の静電スプレーを助長し得る。一実施形態において、電圧源は、作用電極に結合された第１の電圧源、および対向電極に結合された別個の第２の電圧源を含む。

【０００９】

対向電極は、ギャップによってフローセルの出口から分離される。一部の実施形態において、対向電極はスプレーされた溶剤中の構成要素の少なくとも一部を識別し得る質量分光計への入口を備える。一部の実施形態では、例えば、対向電極はエミッターの一部であり得、および／または一部の実施形態でのスプレーは、対向電極からおよび／または空間中へ去って行き得る。

【００１０】

一部の実施形態にとって、ポーラス導電材料は、ポーラスグラファイト、ポーラスカーボン、ポーラスガラスカーボン、ポーラス導電ダイヤモンド、および／またはポーラス貴金属電極を含み得る。出口は、電気的に非伝導性または伝導性であり、および／または作用電極と通信し得る。

【００１１】

作用電極の特性は、溶剤の電気分解に作用（ａｆｆｅｃｔ）し得る。このような特性は

、材料、形状、サイズ、および／またはフローセル内部の位置を含み得る。一部の実施形態では、溶剤での電気分解効果は、吸着作用（ｓｕｒｆａｃｅ　ａｄｓｏｒｐｔｉｏｎ）選択度（ｓｅｌｅｃｔｉｖｉｔｙ）、および／または効率を含み得る。

【００１２】

開示されたシステムおよび方法の実施形態は、また、作用電極の電流を測定するためのデバイスを含む。

【００１３】

開示されたシステムおよび方法は、また、基準電極と、作用電極を提供するポーラス導電材料とを含むフローセルと、検体を含む溶剤をフローセルに提供するための、フローセルに接続された入口と、溶剤がフローセルから排出されるための、フローセルに接続された出口と、出口の直前に配置された対向電極と、作用電極に結合された第１の電圧源とを含む。

【００１４】

第１の電圧源は、バッテリー、分圧器、ガルバノスタット、および／またはポテンショスタットデバイスを含み得る。第１の電圧源は、フローセルにおいて溶剤の電気分解を引き起こさせ得る。

【００１５】

一部の実施形態は、出口、および／または対向電極に電気的に結合された第２の電圧源を含み得る。第２の電圧源は、出口と対向電極との間に電界を生じさせ得る。発生した電界は、対向電極の方へ溶剤の静電スプレーを助長し得る。

【００１６】

一部の実施形態では、作用電極および基準電極は第１の電圧源に電気的に結合し得、出口は第２の電圧源に電気的に結合し得、および作用電極は、出口から電気的に分断し（ｄｅｃｏｕｐｌｅｄ）得る。フローセルは、また、第１の電圧源に結合し得る補助電極を含み得る。

【００１７】

開示されたシステムに関連する方法もまた、開示される。ここで方法は、フローセルへ入口を介して、検体を含む溶剤を提供することであって、フローセルが作用電極を提供するポーラス導電材料を含む、ことと、フローセルを、溶剤をフローセルから排出させるために出口へ接続することと、出口の直前に対向電極を配置することと、少なくとも１つの電圧源から作用電極および／または対向電極へ電圧を提供することとを含む。

【００１８】

フローセルへ入口を介して検体を含む溶剤を提供することであって、フローセルが、基準電極と、作用電極を提供するポーラス導電材料とを含む、ことと、フローセルを、溶剤をフローセルから排出させるために出口へ接続することと、出口の直前に対向電極を配置することと、第１の電圧源から作用電極へ電圧を提供することとを包含する、方法が、また開示される。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】

全体的な理解を提供するために、所定の例示的な実施形態をここで説明する。しかしながら、ここに記載したシステムおよび方法は、他の適当な応用のためのシステムおよび方法を提供するために適応され、修正され、また、他の追加および修正が、ここに記載したシステムおよび方法の範囲から外れることなくなされることで、通常の当業者によって理解されるであろう。

【００２０】

別な方法で特定されない限り、例示された実施形態は、所定の実施形態の変更している項目の例示的な特徴を提供しているとして理解される。その結果、特徴、構成要素、モジュール、および／または、実例またはプロセスの局面は、開示されたシステムまたは方法から離れることなく結合、分離、交換、および／または、再配列される。

【００２１】

図１は、ポーラス電気化学フローセル１０２を使用している電子スプレーシステム１００の例示的な実施形態を示している。少なくとも１つの検体および／または少なくとも１つの溶剤を含んでいる検体溶剤１４０は、システム１００の入口１０６に導入される。溶剤１４０は、溶剤ポンプ１０１を使用して入口１０６の中に注入され得る。代替的に、溶剤１４０は、例えば、高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）を含めた、溶剤１４０に関するさまざまな化学的または物理的プロセスを行なう他のタイプの処理装置から提供され得る。

【００２２】

入口１０６によって受け取られた検体溶剤１４０は、そこに形成されたチャンネルを介して流れ、ポーラスセル１０２によって受け取られる。以下により詳しく記載されるように、溶剤１４０はポーラスセル１０２に入って通り抜け、および／または、少なくとも１つの作用電極１０８を提供するポーラス導電材料２０４に相互作用する（図２，３参照）。ここで提供したように、導電材料２０４は、ポーラスフローセル１０２のフロースルーチャンネルの交わっている部分に実質的に及び得、それによって、ポーラスセル１０２のポーラス導電性材料に相互作用するために全ての溶剤１４０を与えている。図１から示されるように、作用電極１０８は、電圧源１３０と電気的に結合され得る。電圧源１３０は、作用電極に界面電位を伝える。電圧は、出口１１０（そこを介して検体溶剤が１０２を出る）と対向電極１２２を分離しているエアギャップ１２０の高抵抗を介して、ポーラスセル１０２と対向電極１２２との間で降下し、出口１１０と対向電極１２２との間で電子スプレー作用を確立させるための電界を生成する。例えば一実施形態として、ポーラスセル１０２の電圧は４０００Ｖで保たれており、かつ、対向電極１２２の電圧は１０００Ｖで保たれている。結果として生じる３０００Ｖの電圧降下は、所定の検体の静電スプレーを行なうのに十分である。

【００２３】

作用電極１０８での界面電位は、電子スプレープロセス（例えば、中性および無極の化合物）を経て通常イオン化され得ないような検体を含んでいる、少なくとも一部の検体に電気分解作用を受けさせる、検体溶剤１４０に与えられ、それによって検体の量、または電荷、またはその両方を変化し、電子スプレープロセスによってエミッターから運び出され得る核種の生成をしている。異なった界面電圧において、異なった検体が、電気分解（例えば、電気化学的に酸化または還元した）されるため、作用電極１０８での特定の界面電圧は、溶剤１４０の所定の検体が電気分解およびイオン化され得るかどうかを決定する。溶剤１４０に対する作用電極の適用によって行われた電気分解プロセスを介してイオン化した検体は、出口１１０に提供され、出口の開口部１１２に導かれる。以下により詳しく記載されるように、溶剤が開口部１１２に達する時に、開口部１１２と対向電極１２２との間に存在する電界は、開口部１１２と対向電極１２２との間のエアギャップ１２０中に、少なくとも一部の検体をチャージされた飛沫としてスプレーさせる。

【００２４】

スプレーされた検体は、典型的な電子スプレープロセス（例えば、化合物のイオン化、特に、溶剤または気相酸／塩基反応によってすぐにイオン化された化合物のイオン化）によってイオン化された検体、および、通常、電子スプレープロセスによってイオン化されず、しかしながら、ポーラスフローセル１０２の作用電極１０８において行なわれる電気分解プロセスを介してイオン化される、少なくとも一部の検体を含む。スプレーされた飛沫が対向電極１２２に向かって拡散するとき、溶剤の溶媒の一部は蒸着し、飛沫は、より小さな飛沫となる、クーロン力分裂（ｆｉｓｓｉｏｎ）プロセスを受ける。このプロセスは、分裂した飛沫が脱溶媒和された気相イオンの対向電極に達するまで続けられる。

【００２５】

対向電極１２２には、矩形、円形などの様々な形状の金属極板がなり得、電子スプレープロセスを容易にするために、開口部１１２と対向電極１２２との間の電界を確定させるための対向電極１２２における電圧レベルを容易にするために、電圧源に接続されるか、電気的に接地され得る。図１に示すように、例示した対向電極１２２は、対向電極１２２

に達する一部の電子スプレー飛沫を通し得る開口部１２４を有する。図１から認識されるように、エアギャップ１２０中に電子スプレーされた検体溶剤１４０のチャージされたプルームの一部のみが、開口部１２４を通り抜ける。

【００２６】

ここで記載されたように、一部の実施形態において、先細になった先端部を有する融解シリカ毛細管（ｃａｐｉｌｌａｒｙ）のようなエミッタースプレー３０２（図３参照）が、電子スプレープロセスを容易にするために、出口１１０に取り付けられ得る。さらに、図１に示すように、不活性ガスを溶剤１４０のスプレーした飛沫中に導入するネブライザーガス源１１４が、随意に付けられた出口１１０、および／または、エミッタースプレー３０２に接続される。それによって、電子スプレーを容易にしている。理解されたように、気体のネブライザーは、電子スプレーされる溶剤の液体表面を機械的に分裂するために高速ガス供給で注入し、飛沫凝固を防ぐためのガスによって続いて分散される小さな飛沫を形成する。その結果、例えば、高流量レートの溶剤の電子スプレーを容易にしている。ネブライザーガス源１１４は、出口１１２および／またはエミッタースプレー３０２の縦軸と隣接および平行しているチューブ１１６中に、不活性ガス、例えば窒素（N_2）を、直接注入し得るが、別な方法で、チューブ１１６は、出口１１０および／またはエミッタースプレー３０２から隔離され得る。その結果、ネブライザー１１４によって供給された不活性ガスが、出口１１０および／またはエミッタースプレー３０２によって規定された溶剤の流れの経路中に入らない。代替的に、チューブ１１６は、出口１１０および／またはエミッター１１６を同軸的に包む。その結果、出口１１０および／またはエミッター１１２は、実質的にチューブ１１６の縦軸に沿ってチューブ１１６の内側に配置され得る。確認されるように、チューブ１１４の内側における出口１１０および／またはエミッタースプレー１１２の同軸の配置は、チューブ１１４の開口部から、開口部１１２および／またはエミッタースプレー３０２に存在している検体溶剤のスプレーされた混合物に注入されるガス気体の、実質的に一様な適用を可能にする。その結果、エアギャップ１２０中の飛沫の分散を高め、電子スプレープロセスを改善する。ガス気体を提供しているチューブ１１６のための他の構成、および／または、チューブ１１６と関連性のある出口１１０および／またはエミッタースプレー３０２の位置決めのための他の構造および配置が可能であることが、確認される。

【００２７】

対向電極１２２の開口部１２４から出てくる、チャージされた飛沫の試料の分析および検出は、オリフィス板１２６、スキマー電極（見えない）、質量分析および検出装置１２８を備える質量分光計１２８によって実行される。対向電極１２２に達した、電子スプレーされた検体飛沫は、開口部および他のタイプの装置および設備によってもたらされ得ること、また、質量分析装置の参照は、例示であり制限されないことは、認識される。図１の例示的な装置１００内の電気化学フローセル１０２のスプレー源への近接は、フローセル１０２内で電気化学反応を受ける、短命なイオン化検体が、電子スプレー装置に接続された検出および分析装置によって検出されることを許すことも、確認される。

【００２８】

図２は、図１に従うシステム１００とともに使われ得る、ポーラス電気化学セルの例示的な実施形態の断面側面図を提供しており、図３は、ＥＳＡ，Ｉｎｃによって作製された、ポーラス電気化学セル（それは、図１および／または図２において示されるそれらのポーラスフローセルと同一または異なり得る）の例示的な実施形態の拡大正面図を示している。一貫性のために、図２および図３のそれぞれにおける、図１に示すフローセル１０２の部品および構成要素と同一または類似している、ポーラスフローセル２００および３００の部品および構成要素は、ポーラスフローセル１０２と関連する部品／構成要素に使われるのと同一の参照数字が記されている。ポーラス電気化学セルの付加的な例は、「Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｓｙｓｔｅｍ」と題された米国特許第４，５５２，０１３号に開示され、その内容の全体は、ここで援用される。

【００２９】

図１および図２に示すように、ポーラス電気化学セル１０２の一実施形態は、例えばポリエーテル・エーテル・ケトン（ＰＥＥＫ）のような適当な材料から作られた、伸張したチューブ状の物体２０２を備え、金属分子、ポーラスグラファイトまたはカーボン、ポーラスガラスカーボン、ポーラス導電ダイヤモンド分子および／または他のタイプの導電材料のようなポーラス導電材料２０４を詰める。物体２０２の他の断面部分は、開示された方法およびシステムの範囲から外れることなく使われ得る。ここで提供されるように、導電材料２０４はポーラスセル１０２のために作用電極を提供する。例示されたボディ２０２は、試料溶剤１４０が通り抜けるフローチャンネルを規定している。図３を参照すると、作用電極１０８は、電気的コンタクト１０７によって適当な位置に保持されたポーラス導電材料２０４を備える。電気的コンタクト１０７は、図３の例示的な実施形態において電気的コンタクト１０７の中心のまわりに円形の開口を有する円形板をして形成され、その中に、ポーラス導電材料２０４が、はめ込まれる。導電材料２０４は、本体２０２によって規定されたフロースルーチャンネルの断面領域と実質的にマッチする表面を有し得、それによって、実質的に大部分の検体溶剤がポーラス導電材料２０４と接触および／または相互作用することが保証される。同様に、図３のポーラスフローセルの例示的な実施形態において、ポーラス導電材料２０４がフィットされ得る電気的コンタクト１０７の円形状の開口部の直径は、実質的に検体溶剤が通り抜ける、例示された本体２０２によって規定されたチャンネルの直径と同じである。電気的コンタクト１０７の、他の形状、配置、直径が可能であることが確認される。ポーラス導電材料２０４が、他の装置、部品を使用するのに適当であることも確認され、様々な導電材料２０４は、広範囲の、形状、配置、直径を想定し得、１つ以上の別々の位置において電気的コンタクト１０７と電気的に結合し得る。さらに、１つ以上の作用電極が導電性材料２０４によって形成または提供され得、１つ以上の導電材料２０４がそのような作用電極を形成するために、使用され得る。そのうえ、導電材料２０４に加えて、作用電極１０８もまた、様々な誘電材料で構成され得る。その上、導電材料２０４から形成された複数の作用電極は、ポーラスセル１０２の内部において多くの可能な配置で設置され得る。例えば、複数の作用電極が、ポーラスセル１０２の内部にカスケード配置で設置され得、その結果、作用電極は互いに隣接し、そのため、検体溶剤と相互作用しているポーラス導電材料の量を増加させる。したがって、ポーラスセル１０２によって実行される電気化学的プロセスを容易にしている。このような実施形態は、各々の作用電極において異なった界面電位を含み得る。

【００３０】

また図２において、電気的コンタクト２１１および２１３を介して、それぞれ電圧源または電圧制御装置（図２に示されず）と電気的に結合された基準電極２１０および補助電極２１２が、確認される。ここで明らかなように、基準電極２１０および補助電極２１２は、基準電極２１０と作用電極１０８との間の電位差を制御するために使用でき、そのため、作用電極１０８の界面電位を制御するために使用できる。しかしながら、基準および補助電極２１０，２１２の使用は、ポーラスセル１０２の動作に対して随意である。また、作用電極１０８の電流を計測するための電流計測装置が、随意に、作用電極１０８および／または基準電極２１０および／または補助電極２１２に結合される。

【００３１】

検体溶剤１４０は、入口１０６を介してポーラスセル１０２に入り込み得、一部の実施形態において、その入口１０６は、ポーラスセル１０２の一部分を形成し得る。その一方、他の実施形態において、入り口１０６は、ポーラスセル１０２に固定され得る独立した構成要素または付属品であり得る。例えば、図３で示されるように、入口１０６は、ねじ山を備えるシャフトに結合される円筒形のチューブからなり得、そのねじ山を備えるシャフトは、ポーラスセル１０２の側面に形成されるそれに対応するねじ山をそなえる開口部およびチャンネルに支えられる。それによって、入口１０６はポーラスフローセル１０２に取り付けられおよび固定される。入口１０６はそこを通り抜けるチャンネルを有し得、そのチャンネルを介し、検体溶剤１４０は、ポーラスセル１０２へと供給される。入口１０６は、伝導性または非伝導性材料で構成され得る。

【００３２】
入口１０６と同様に、出口１１０は、ポーラスフローセル１０２から出て行く検体１４０を受け入れ、ポーラスセル１０２の一部も形成し得、またはフローセル１０２に取り付けることができる別々の構成要素または付属品であり得る。したがって、図３において示されるように、出口１１０は、ねじ山（ｔｈｒｅａｄ）を備えるシャフトに固定される円筒形のチューブを備える。そのねじ山を備えるシャフトは、出口のチャンネルの壁上において規定される対応するねじ山を用いてフローセル１０２上に固定される。その出口のチャンネルの壁は、ポーラスフローセル１０２の本体２０２によって規定される。出口１１０もまた、出口１１０の縦軸に沿って延び得る内径および開口部を含み得、例えば、検体溶剤が出口１１０に入り込む場合、または出て行く場合に介する出口開口部１１２のような開口部を含む。出口１１０においてのねじ山を有する内径、および検体溶液が出口１１０を出て行く際に介する開口部１１２の両方は、電子スプレー操作を可能にする直径および長さなどを含んだ形状および寸法を有し得る。例えば、出口１１０の内径の形状は、開口部１１２に近い内径の直径が開口部１１２の内部に向かって円錐形に先鋭され得る開口部１１２に近い円錐形を有する内径の提供は、検体溶剤を開口部１１２の外へ噴出させ、スプレーさせることを可能にし、それによって、電子スプレー技術を容易にしている。

【００３３】
随意に、先細の先端を有する融解シリカ毛細管のようなスプレイエミッター３０２（図３に示す）は、溶剤がポーラスセル１０２および／または出口１１０を出る間の検体溶剤１４０の飛沫のスプレーを容易にするようにデザインされた形をしているチャンネルを介して、溶液を導くために、直接出口１１０に結合され得る。上記の随意のスプレーエミッターは、例えば、開口部１１２の形状、および／または出口１１０の内径の形状が電子スプレーによって無効になり得る場合、使用され得る。

【００３４】
操作において、検体溶剤１４０は、ポンプ１０１によって入口１０６の内部に注入され得、その後、ポーラスセル１０２に提供される。電圧源１３０によって生じる電圧は、電気的コンタクト１０７を介し、作用電極１０８に印加される。電圧は、出口１１０（またはエミッタースプレー３０２）と対向電極１２２との間において電界を生じさせ、それによって、電子スプレー電流が生じる。電圧はまた、ポーラスセル１０２の作用電極１０８の電位を生じさせる。電位値は、エミッター電極の構成および溶剤の構成のような要因に依存する。作用電極１０８の電位によって、検体溶剤１４０はその電位に対応する電気化学反応（例えば、電気分解反応）を受け得る。例えば、作用電極１０８において電圧レベルによる電位セットにおいて酸化され得る検体は、従って、酸化され得る。ポーラスフローセル１０２によって処理された検体溶剤１４０は、出口１１０および／またはエミッタースプレー３０２に提供される。出口１１０の開口部１１２（またはエミッタースプレー３０２の先端）において形成される電界は、ポーラスセル１０２においての電気化学反応によってイオン化されない少なくとも溶剤１４０の検体の一部をイオン化し、さらに、溶剤をスプレーさせる。ここで提供したように、一部のチャージされた検体は、ポーラスセル１０２において電気化学反応を介してイオン化された一部の検体を含むエアギャップにスプレーされる一部の帯電した検体は、対向電極１２２の開口部１２４に達し、その後、それらの検体は、質量分光計１２８および／または装置および／または設備の他のタイプによって処理される。

【００３５】
ここで提供したように、実施例の装置１００に印加した電圧は、作用電極１０８と対向電極１２２との間に存在する複数の負荷に分配される。これらの負荷は、検体溶剤１４０の電気的抵抗および、開口部１１２（または、もしひとつ使用されるなら、エミッタースプレーの先端）と対向電極１２２との間のエアギャップ１２０の電気的抵抗を含む。飛沫発生レート掛ける一飛沫あたりの平均電荷と規定された電子スプレー電流I_{ES}は、溶剤の組成および粘性率を含む様々な要因に依存している複素関数であり、従ってI_{ES}の値は変動する傾向がある。I_{ES}の値におけるこの変動は、電圧源１３０と対向電極１２２

との間に形成される電気回路の電圧分配においての変動を結果として招き、それは、作用電極１０８において測定される界面電位の値の変動を引き起こす。よって、作用電極１０８においての界面電位の制御が存在しない場合、作用電極１０８においての所定の時間内において発生する反応で発生している反応（例えば、電気分解反応）の、制御および／または測定が困難である。従って、どの検体が電子スプレープロセス、および／または、電子スプレー装置と繋がれている装置および設備（例えば、質量分析器）によるさらなるプロセスおよび分析を受けるか否かのコントロールおよび／または決定を困難にし得る。

【００３６】

図４は、ポーラス電気化学フローセル１０２を用いる電気スプレーエミッターの実施形態を示す。その実施形態において、作用電極における界面電位は、制御され得、従ってそれによって、作用電極１０８において発生している電気化学的反応の性質を効果的にする。図４の例示的な実施形態例において示される部品および構成要素は、図１、２、および３で示した部品および構成要素と同類または類似し、図１、図２、および図３の部品／構成要素に関して使用した同じ参照数字が記されている。理解されるように、図４の実施形態において電気コンタクト１０７を介して電圧源１３０に基準されるポテンショスタットに電気的に結合される作用電極１０８に加えて、図示されるポーラスフローセル１０２は、ポテンシャルスタット４０２に電気的に結合される基準電極２１０および補助電極２１２（図２においても図示される）をも含む。コンタクト１０７から延びる破線によって示されるように、作用電極は、ポテンショスタット４０２に代替的に結合され得る。

【００３７】

理解されるように、基準電極２１０の特徴の１つは、作用電極１０８での電位制御のために、基準電圧／接点を提供している。同様に、補助電極２１２は、ポーラスフローセル１０２と対向電極１２２との間の電圧降下に依存しない作用電極１０８での電圧降下の制御を容易にするために使用され得る。基準電極２１０と補助電極２１２の両方は、例えば、パラジウム（Ｐｄ）、プラチナ、および／またはこれらの材料の１つ以上を備える合金、および／または他の適する材料のような、適する導電材料から構成され得る。電極２１０および２１２は、作用電極１０８に対して流れをさかのぼって配置されると図４（および図２のポーラスセル２００の典型的な例示）に示される一方、基準電極２１０および補助電極２１２は、ポーラスセル１０２の異なる位置に配置され得ることは、認識される。例えば、基準電極２１０および補助電極２１２は、一部の実施形態において、作用電極１０８のいずれかの片側に位置され得る。さらに、基準電極２１０および補助電極２１２は、例えば、平行配置、傾斜した配置などを含んだ、作用電極１０８に対する様々な方法において配置される。そのうえ、基準電極２１０および／または補助電極２１２は、適当な導電材料またはリング電極からなる多数の電線として構成される。例えば図３に示されるように、基準電極３１０および補助電極３１２は、作用電極１０８の両側で対線（ｗｉｒｅ－ｐａｉｒ）電極配置される。

【００３８】

例えば、ポーラスフローセル１０２での補助電極２１２の寸法および／または位置および方向の決定時における一考慮は、検体の不必要な電気分解の結果生じる「逆反応」と呼ばれる制御の必要性である。電気化学セルの作用電極電位の制御において、補助電極での電位の比例変化が生じる。例えば、特定の検体の酸化を防ぐために作用電極電位を減少させることは、補助電極の電位を増加させ得、その結果として、作用電極において防がれた電気化学反応は、やはり補助電極２１２において発生し得る。補助電極の表面領域が、補助電極の表面と溶剤の大部分が接触する程度の大きな表面を有し、それに伴って検体の一部分が電気化学反応を受ける場合、逆反応の程度は、特に重要になる。例えば、補助電極が広範囲の表面領域を有する薄膜電気化学セルにおいて、逆反応の程度は重要であり、例えば、質量分光計による分析に対して、不必要な電界処理をされた検体を導く。よって、補助電極２１２および／または基準電極２１０は、結果的に逆反応を減少させるために狭い表面領域を有し、および／または流れる溶剤１４０との直接の接触から外される。

【００３９】

図４でさらに示されるように、ポテンショスタット４０２は、ポテンショスタット４０２が結合された電極において電圧制御を提供できる。理解されるように、ポテンショスタット４０２は、補助電極の出力電圧を発生するために使用することができ、作用電極１０８に提供される。作用電極１０８の最終的な界面電位は、作用電極１０８の接点電位を維持するために、基準電極２１０と比較され、代償作用として補助電極１０８にフィードバックされる。全システムは、外部の電圧、概して接地に基準する。しかしながら、図４に示されるように、外部電圧源（例えば、電圧源１３０）もまた、使われる。例えば、システム電圧が外部電圧源１３０である場合、作用電極１０８の電位（例えば、界面電位）は、間接的に設定され得、作用電極１０８と基準電極２１０との間の電位差によって実現される。確認されるように、コントロールされる点の電位を設定するための他の配置は使われ得る。ユーザーがコントロールするダイヤル、ノブおよび／または他の構成要素／装置は、ポーラスフローセル１０２（例えば、作用電極）の電位の制御を可能にするためのポテンショスタットの設定を調整するために使用することができる。ポテンショスタット４０２および／またはポーラスフローセル１０２においての電圧を制御するための電圧コントローラーの他のタイプは、演算増幅器またはプロセッサに基づく装置を用いて実施され得、そのプロセッサに基く装置は、メモリー素子（揮発性および不揮発性の）、外部との通信を可能にする周辺機器、そのプロセッサに基く装置とポーラスセル１０２との間の制御部、および／またはポーラスセル１０２においての電位を決定、調整および／または制御のための他の制御電気回路を備える。例えば、バッテリー、分圧器およびガルバノスタットを含む他の装置は、作用電極１０８の電圧を制御するために使用し得る。

【００４０】

図４に示された電圧源１３０は、作用電極１０８およびポテンショスタット４０２と電気的に結合され得る。ポテンショスタット４０２は、個々に電気コンタクト２１１および２１３を介し、基準電極２１０および補助電極２１２と電気的に結合され得、作用電極１０８と基準電極２１０との間の電位差の制御を可能にしている。従って、作用電極１０８での界面電位の制御を提供している。作用電極１０８は、ポテンショスタット装置４０２と電気的に結合され得、電圧源１３０に直接、結合される必要はない。電圧源１３０は対向電極１２２と電気的に接続されていることを示され、それによって、電圧源１３０、ポテンショスタット４０２、ポーラスフローセル１０２、エアギャップ１２０および対向電極１２２を含む電気回路を規定している一方で、対向電極１２２は、１つ以上の電圧源と電気的に結合され得、電圧源１３０と電気的に結合される必要はない。

【００４１】

図１に示される電子スプレー装置１００のように、ポーラス電気化学セル１０２の出口１１０は、ここで記載された電子スプレーを介して、エアギャップ１２０へイオン化された溶剤１４０を噴出し得る。ネブライズガス源１１４もまた、電子スプレープロセスを容易にするために使用され得る。対向電極１２２の開口部１２４に到達しているチャージされた検体はその後、質量分光計１２８およびそれに関連した装置、および／または他のタイプの装置および設備によって処理され得る。

【００４２】

操作において、検体溶剤１４０は、電子スプレー装置１００に関連し、ここで記載されたように、ポンプ１０１によって、入口１０６の中に注入される。注入された検体溶剤１４０は、その後はポーラスセル１０２に提供され得る。例えば、電圧１Ｖは、ポテンショスタット４０２によって、補助電極２１２に供給され得、特定の電位が、基準電極２１０を参照して、作用電極１０８にて、実現され得る。ポテンショスタット４０２は、例えば４０００Ｖの外部電圧電源１３０に基準とされる。例えばダイヤルおよびノブのような制御装置を使用し、基準電極２１０と作用電極１０８との間の電位レベルは、調整およびセットされ得る。作用電極１０８と基準電極２１０との間の電位のセットに依存し、検体溶剤１４０は、その電位に対応する電気化学反応（例えば、電気分解反応）を起こす。例えば、作用電極１０８でセットされた電位で酸化され得る検体は、それに応じて、酸化型になる。確認されるように、電圧源１３０によって供給された電圧は、電子スプレーを供給

するために、ポーラスフローセル１０２と対向電極１２２との間に、電界を生成するために使用される。ポーラスフローセル１０２によって処理された検体溶剤１４０は、出口１１０および／またはエミッタースプレー３０２に提供される。出口１１０（またはエミッタースプレー３０２の先端）の開口部１１２で形成された電界は、ポーラスセル１０２における電気化学反応によってイオン化されなかった溶剤１４０中の少なくとも一部の検体をイオン化させ、さらに、その溶剤をスプレーさせる。ここで提供されるように、エアギャップ１２０の内部にスプレーされた、チャージされた一部の検体（ポーラスセル１０２の電気化学反応を経てイオン化された検体の一部を含む）は、対向電極１２２の開口部１２４に達し、するとすぐに、これらの検体は、質量分光計１２８、または装置および装備の他のタイプによって処理される。

【００４３】

図５は、電子スプレー装置５００の実施形態を示す。ポーラスセルが出口および／またはエミッタースプレー装置と電気的に結合されていた図４の電子スプレー装置４００とは異なり、図５の配置５００において、ポーラスセル１０２は、エアギャップ１２０へ処理された検体溶剤を噴出するために使用されたエミッタースプレー３０２から電気的に分断される。電気的分断は、例えば、作用電極１０８と出口１１０との間を電気的に分断することを含め、電子スプレー装置５００における様々な箇所で確立され得ることは理解されたい。図５の配置は、エミッタースプレー３０２での電圧レベル変動によって影響されない作用電極電位の制御を提供することが可能である（それは、ここで提供されたように、電位変動は、例えば、スプレーされる検体溶剤の構成物および粘性を含んだ多数の要因によって影響される）。さらに、エミッタースプレー３０２および／または他の電子スプレー装置５００の一部から、ポーラスセル１０２を電気的に分断することによって、作用電極１０８と結合されるポテンショスタット４０２および／または他の電圧源によって提供された電圧レベルは、接地に基準され得（そのような電圧源は、エアギャップ１２０を介した広範な電解を確立するために使用される必要がないからである）、従って、ポーラスセル１０２がエミッタスプレー３０２から電気的に分断されていない場合、ユーザがさもなければ晒され得る、感電事故に晒されることはない。

【００４４】

操作中、検体溶剤１４０は、ポーラスセル１０２を溶剤に提供する、入り口１０６に注入され得る。ポテンショスタット装置４０２は、ポーラスセル１０２（例えば、実質上およそ±１００Ｖ間の範囲）、分圧器、非線形装置からなる制御回路構成（例えば、トランジスターおよび演算増幅器、および／または電圧コントローラーの他のタイプ）を動作させるために電圧レベルを生成する電圧源の１つであり得、作用電極１０８、および／または、必要に応じて、基準電極および／または補助電極（図５に示されてない）に結合される。しかしながら、１つ以上のポテンショスタット、および／または他の電圧源は、ポーラスセル１０２に結合され得ることは、理解されたい。ポテンショスタット４０２による電圧出力は、作用電極１０８の電位を確立するためのレベルに調整され得る。作用電極１０８において確立された電位は、その後、ポーラスセル１０２において生じ得る電気化学反応のタイプおよび性質を決定し得る。

【００４５】

従って、作用電極１０８にて確立された電位は、溶剤１４０における少なくとも一部の検体に、電気化学反応（例えば、電気分解）を起こさせることができ、その結果、検体の一部が、酸化型になり、および／または、そうでなければ、イオン化される。処理した検体溶剤１４０は、出口１１０を介してポーラスセル１０２から出ることができる。出口１１０は、電気的に接地され、それによって、エミッター３０２に機械的に接続される装置からポーラスセル１０２を、電気的に分離し、または分断する。

【００４６】

例えば、４０００Ｖの電圧を生成する高電圧源１３０は、エミッタースプレー３０２に結合され得、それによって、エミッタースプレー３０２の先端と対向電極１２２との間に電界を形成させる。補助電圧源はエミッタースプレー３０２に電気的に結合され得ること

は理解される。エミッタースプレー３０２の入力口は、開口部１１２を介して、出口１１０に機械的に結合され得、ポーラスフローセル１０２によって電気化学的に処理された、投与溶剤１４０に結合され得る。投与溶剤１４０は、エミッタースプレー３０２の排出口に向けられ、エミッタースプレー３０２の先端と対向電極１２２との間に形成される電界のために、検体溶剤１４０は電子スプレーされる。電子スプレーのプロセスを介して、ポーラスフローセル１０２によって酸化および／または他のイオン化された検体を含む、溶剤１４０におけるチャージされた検体の少なくとも一部は、対向電極１２２に向かって移動する。ネブライザーガス源１１４は、ここで提供されるように、電子スプレープロセスを容易にし得る。スプレーされた検体の一部は対向電極１２２の開口部１２４を通り抜け、その後、サンプルは、例えば、質量分光計１２８および／または他の設備および装置によって、処理および分析される。

【００４７】

ポーラスフローセルにおける電気化学反応の性質および程度を制御することによって、電子スプレー動作を容易にするため、ポーラスセルを使用することの効力を調べるために、水と５．０ｍＭのアンモニウムアセテート（NH_4OAc）および０．７５％の酢酸からなるアセトニトリルを１：１の割合で混合したものとして整えられたレセルピン溶剤のため、ポーラス電気化学セルの性能が試験された。レセルピンは、電子スプレーのイオン化に影響を受けやすく、結果として、対応する質量電荷比（ｍ／ｚ）６０９を有する、プロトン化されたレセルピンの核種（すなわち、（$M+H^+$））になる。付け加えて、レセルピンはまた、電気化学セルにおいて生じる電気分解反応を介してイオン化され得、イオン化の結果、質量電荷比６０７を有する一つの種、および／または質量電荷比６２５を有するイオン化された種となる。

【００４８】

これらの試験で使用されたレセルピン試料検体は、シリンジポンプを使い、ポーラス電気化学セルの中に供給される。電子スプレー性能テストを行なう際、使用されたポーラスセルは、ＰＥＥＫ本体を有するＥＳＡ株式会社のプロトタイプセルであり、直径１．６ｍｍおよび厚さ０．３８ｍｍ、２つのＰａｌｌａｄｉｕｍ擬基準電極のセット、および、２つのＰａｌｌａｄｉｕｍ補助電極のセットを有する、ポーラスカーボン作用電極（全体の４０％が有効性で、そのうちの９９％が平均０．８μｍの孔が開いている）からなる。２つの電極のセット（補助および基準）は、作用電極の片側に配置され、つなぎ合わされる。ポーラス電気化学セルは、融解シリカの毛細管状のエミッターの先細の先端が外径３．５ｃｍ３６０μｍ、内径５０μｍを有するＳＣＩＥＸ　ＡＰＩ　３６５　ＴｕｒｂｏｌｏｎＳｐｒａｙ　Ｓｏｕｒｃｅに結合され、さらにネブライズガス源に接続される。ポーラス電気化学セル（例えば、作用電極において）の電圧レベルは、ポテンショスタットによって制御される。

【００４９】

図６は、ポーラスフローセルについて、２つの異なったフローレート（２．５μＬ／分および３０μＬ／分）および界面電位において、それぞれの電子スプレー質量スペクトルを提供する。界面電位の範囲にわたり、フローレート２．５μＬ／分において、ポーラスフローセルを使用して得られた質量スペクトルを表す図６の質量スペクトルの頂点に示されるように、ポーラスセルは、制御された電気分解反応を示した。すなわち、低電位では、酸化が殆どなく、より高電位では、レセルピンの酸化はほとんど完全に近い。これは、低電位において、ｍ／ｚ６０９のみ（これは、陽子を得た親核の化合物、すなわち、$M+H^+$）、および、高電位において、酸化した核種ｍ／ｚ６０７およびｍ／ｚ６２５の混合物によって、証明される。

【００５０】

さらに、図６の質量スペクトルのボトムから示されるように、フローレート３０μＬ／分において、電気化学セルの電極へ流れる溶剤の短い露出時間にために、低電圧における反応と比較し、作用電極においては、一般に、低減された電気化学反応という結果になった。レセルピンの酸化（初めはｍ／ｚ６２５の種）もまた、完全に制御された。すなわち

、低電位では無酸化が維持され、高電位でほとんど完全に酸化が維持される。ここで提供されたように、相対的に補助電極の狭い表面領域であるために、低界面電位および高フローレートにて、ポーラスセルにおいて、レセルピンの酸化は生じず、その結果、その電極での電気分解の逆反応が生じるのを防いだ。

【００５１】

図７は、適用された界面電界にチャージするためのポーラスセルの応答時間反応を示し、ポーラスセルの電気化学制御能力を証明している。この試験のために使用された試料溶剤は、レセルピン２０μＭ、水とアセトニトリル（アンモニウム・アセテート（NH_4OAc）５．０ｍＭおよび酢酸０．７５％）を１：１で調合した混合物であり、フローレート３０μＬ／分でポーラスセルを通ってポンプされる。示されるように、レセルピンは、ｍ／ｚ６２５核種に酸化している大部分のレセルピン（７０６の曲線）およびｍ／ｚ６０７核種に酸化しているわずかな部分（７０２の曲線）を伴い、作用電極の電位が－１．７Ｖから１．３Ｖにステップされる場合、レセルピンは酸化型になる。作用電極の電位が－１．７Ｖにリセットされたとき、酸化（ｍ／ｚ６０７およびｍ／ｚ６２５核種に対応して）は殆ど生じない。さらに、図７から観察されるように、電位ステップの適用とその対応する記録された酸化との間の酸化応答時間は、２秒より少ない。したがって、図７によって表示されるように、ポーラスフローセルの作用電極電位の制御は、ポーラスセルにおいて生じる酸化の程度を実質的に制御するために使用され得、したがって、さもなければ、質量分光測定法分析、および／またはイオン源を必要とする分析の他のタイプのために利用可能であり得ない、化合物の分析および／またはイオン化したそれの核種を容易にする。さらに、異なる作用電極電位の適用に対応する応答時間は、相対的に速い。

【００５２】

図８は、ドーパミンについて作用電極電位の範囲以上の酸化生成物強度を示し、溶剤中の検体の酸化の制御に対するポーラスセルの性能の他の実施例を提供している（その後は、例えば質量分光装置を使用し、分析および研究され得る）。図８に関係する試験の実施で、５ｍＭのアンモニウム・アセテート（NH_4OAc）５０％メタノール水（およそ７のｐＨレベルを有する）中のドーパミン２０μＭを含む溶剤は、図６から図８に関係する試験に使用されたポーラスセルと同様に、ポーラスフローセルを介してポンプされ（すなわち、図５の例示的な実施形態に示す電子スプレー装置の配置に類似する）、上流にあり、電子スプレー源から分断された（すなわち、図５の例示的な実施形態において示された電子スプレー源装置の配置と同様に）。認識されるように、作用電極電位がプラス方向にスキャンされた場合、質量電荷比１５４（８０６の曲線）を有するドーパミンの強度レベルにおける減少は、質量電荷比１５０を有するドーパミンの強度レベルにおける増加と同時に発生（曲線８０２、質量電荷比１５４を有するドーパミンの４つの電子および４つの陽子を損失したドーパミンの核種と一致する）し、ドーパミンが、示された作用電極電位の範囲において酸化されたことを示している。

【００５３】

追加として、異なったフローレートでの検体の酸化を制御するため、ポーラスセルの能力を確かめるために、２．５μＬ／分から１６０μＬ／分の範囲のフローレートでドーパミンを酸化するためのポーラスセルの性能は、試験された。図９において、＋５００ｍＶで電気的に流れているポーラスセルでのフローレートに基づく、ドーパミンの酸化（Ｐａｌｌａｄｉｕｍ基準電極およびＡｇ／ＡｇＣｌ基準電極電位値の数値を調整することなく関連する）は、フローレートが増加される場合、質量電荷比１５０（曲線９０２、４つの電子および４つの陽子を失ったドーパミン核種と一致する）を有するドーパミンの酸化した核種の存在量は減少することを示している。存在度ｍ／ｚ１５０である酸化したドーパミンの核種の減少は、ドーパミン（９０６曲線、質量電荷比１５４に対応する）の電気化学的に還元された形におけるわずかな増加と同程度である。図９でさらに示されたように、４０μＬ／分よりも多いフローレートにおいて、ｍ／ｚ１５２の酸化したドーパミンの核種（曲線９０４、２つの電子および２つの陽子を失ったドーパミン核種に対応する）が観察され得る。しかしながら、高フローレートにおける存在度ｍ／ｚ１５２のドーパミン

は、存在度ｍ／ｚ１５４のおよそ１０％であり、おそらくその還元運動を伴う電極におけるドーパミン作用性の持続時間の競合の結果である。したがって、図９に示すように、ポーラスセルでの高フローレートの電気化学相互作用は、電気化学プロセスに関係する電極に対する検体溶剤の短時間の露出のために減少され、その結果、作用電極電位および／または溶剤フローレートを調節することによって、化合物（例えば、ドーパミン）の電気化学相互作用の程度は、制御され得、および／または完全に抑制される。

【００５４】

図６～図９が示すように、電子スプレープロセスにおいてポーラスセルを使用することは、電気化学セル内で起こっている電気化学反応の、性質および程度の制御を可能にする。この制御には、例えば動作している電極の電位を制御したり、ポーラスセルを介する溶剤のフローレートを制御すること等によって、例えば、所望しない電気化学反応を抑制すること（例えば、所望しない酸化という逆反応であり、この反応は、所望しない、検体化合物の酸化された核種を生じる。）が含まれる。電子スプレープロセスにおいて使用されるポーラスセル内で起こり得る電気化学反応の性質に対し、このような制御を行うことによって、質量分光計装置および／または他のタイプの装置および設備に供給され得る化合物（例えば、検体）のタイプに対し、より良い制御が得られる。

【００５５】

以上のように、本明細書において開示されたものは、作用電極を提供するポーラス導電材料を含むフローセルと、フローセルに接続されており検体を含む溶剤を供給する入口と、フローセルに接続されており検体がフローセルを出ることを可能にする出口と、出口の直前に配置された対向電極と、作用電極および対向電極へ結合された電圧源とを有する、システムおよび方法である。本方法は、検体を含む溶剤を、作用電極を提供するポーラス導電材料を含むフローセルへ入口を介して供給することと、溶剤がフローセルを出ることを可能にする出口にフローセルを接続することと、出口の付近に対向電極を配置することと、作用電極および／または対向電極へ電圧源から電圧を供給することとを包含し得る。

【００５６】

本明細書中に記載された方法およびシステムは、特定のハードウェアまたはソフトウェアの構成に制限されず、多数の計算または処理の動作環境において適用され得る。本方法およびシステムは、ハードウェア、またはハードウェアとソフトウェアとの組み合わせにおいて実行され、かつ／または、市販で入手可能なモジュールアプリケーションやデバイスから実行され得る。

【００５７】

他に指定しない限り、「実質的に」という単語の使用は、正確な関係、性能、配置、向き、および／またはその他の特徴、さらに、当技術において一般的な知識を有する者であれば理解できるように、開示された方法およびシステムに実質的に影響を及ぼさない程度のこれらの変更を含むものと解釈できる。

【００５８】

本明細書の全体を通じて、名詞を修飾する冠詞「ａ」または「ａｎ」の使用は、便宜上のものであると解釈でき、他に特に指定しない限り、修飾された名詞の単数形または複数形を含むものと解釈できる。

【００５９】

特定の実施形態に関連して本方法およびシステムを説明したが、本方法およびシステムはこれに限定されるものではない。上記の教示に鑑みて、明らかに、多数の修正および変更が明白となり得る。例えば、本明細書中で先に述べたように、図は単一の電圧源の使用を示しているが、作用電極、出口、対向電極、および／または、本明細書中に記載した電子スプレー装置の例示的な実施形態のその他の部品や構成要素に、２つ以上の電圧源が電気的に結合され得る。同様に、使用されたポテンショスタットのような２つ以上のポテンショスタットは、作用電極および／または基準電極および／または補助電極のうち、少なくとも１つに結合され得る。さらに、２つ以上の作用電極および／または基準電極および／または補助電極がポーラスセルに提供され得、このような電極全ては、他の名称および

／または用語で呼ばれ、または表記され得る。また、同じく本明細書中で先に述べたが、本明細書中に記載された、様々な非制限的な例示の実施形態を通じて実行された電子スプレープロセスを介して提供される、イオン源は、質量分光計装置および設備以外の様々なタイプの装置や設備へ提示され得る。

【００６０】

本明細書中に記載および図示された、細部、材料、部品の配置において、多数のさらなる変更が当業者によってなされ得る。したがって、以下の請求項は本明細書中で開示された実施形態に制限されず、特に説明した以外の方法による実行を含むことができ、法律の下で認められる限り広く解釈されるということが理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【００６１】

【図１】ポーラス電気化学フローセルを用いた電子スプレーシステムの一実施形態である。

【図２】図１のポーラス電気化学セルの一実施形態の側断面図である。

【図３】ポーラス電気化学フローセルの一実施形態の分解組立図である。

【図４】ポーラス電気化学フローセルを用いた電子スプレーシステムの第２の実施形態である。

【図５】ポーラス電気化学フローセルを用いた電子スプレーシステムの第３の実施形態である。

【図６】電子スプレー質量分光測定法によってレセルピンを分析した場合の、２つの異なるフローレートおよび異なる界面電位における、ポーラス電気化学フローセルの電子スプレー質量スペクトルを示す。

【図７】電子スプレー質量分光測定法によってレセルピンを分析した場合の、印加された界面電位に対するポーラス電気化学フローセルの応答時間反応を示す。

【図８】ポーラス電気化学フローセルを用いた場合の、作用電極電位の範囲を通じたドーパミンに対する酸化生成物強度を示す。

【図９】ポーラス電気化学フローセルを用いた場合の、フローレートに基づくドーパミンの酸化を示す。

【図１】

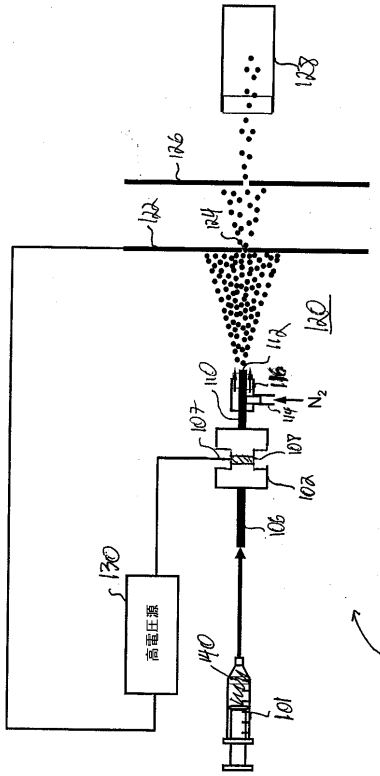


FIG. 1

【図２】

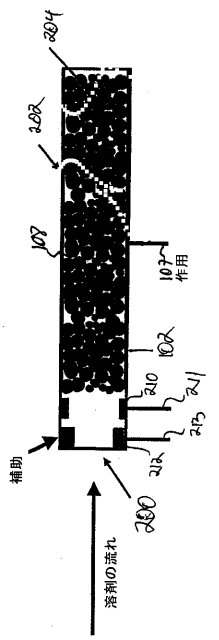


FIG. 2

【図３】

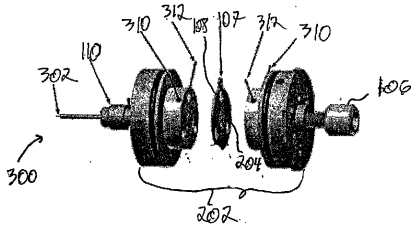


FIG. 3

【図４】

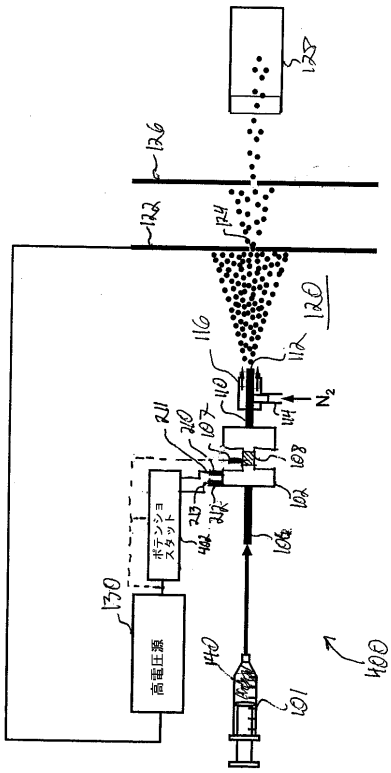


FIG. 4

【図５】

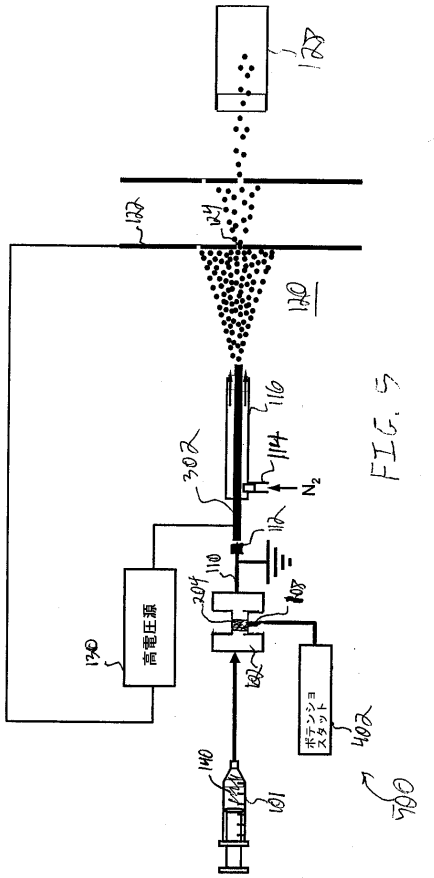


FIG. 5

【図６】

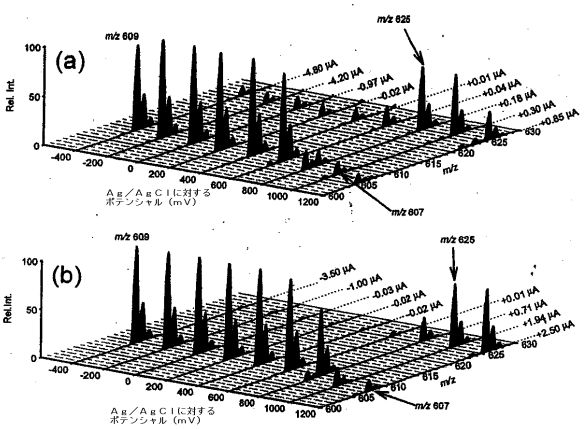


FIG. 6

【図７】

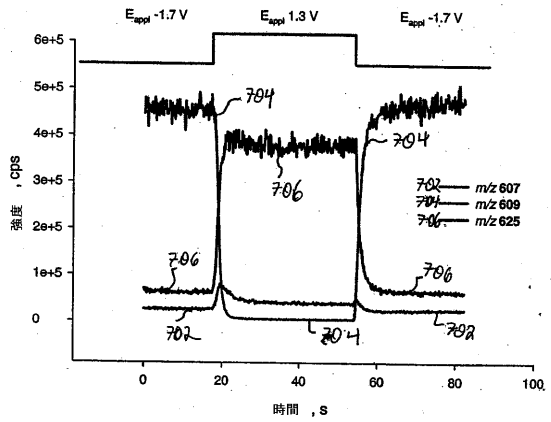


FIG. 7

【図８】

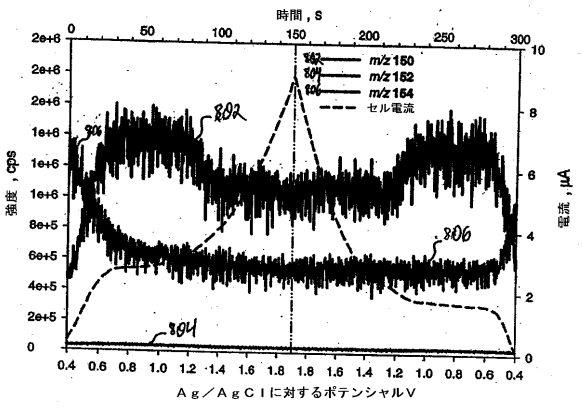


FIG. 8

【図９】

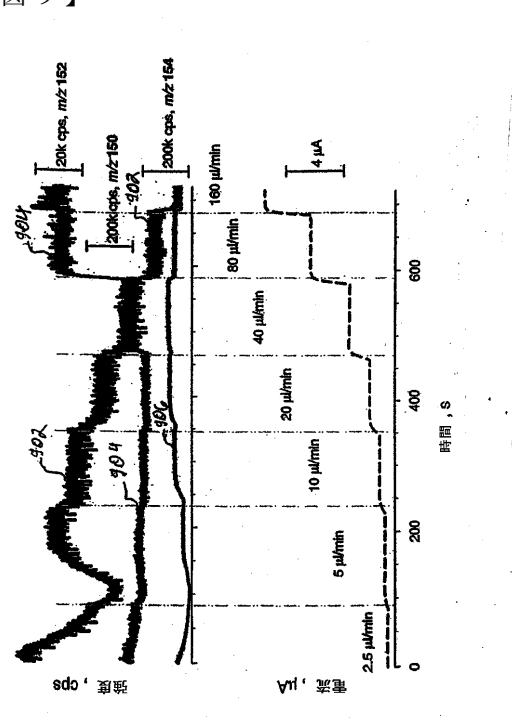

20k cps, m/z 152
200k cps, m/z 150
200k cps, m/z 154
160 µl/min
4 µA
80 µl/min
40 µl/min
20 µl/min
10 µl/min
5 µl/min
2.5 µl/min
0
200
400
600
時間 , s
電流 , µA
強度 , cps
901
902
903
904
905
906

FIG. 9

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US04/18008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(7) : H01J 49/10, 49/04; B01D 59/44
US CL : 250/288, 281, 282; 204/435; 436/161
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)
U.S. : 250/288, 281, 282; 204/435; 436/161

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
NONE

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EAST Search: BRS and IS&R

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	US 6,719,888 B1 (CHAN et al) 13 April 2004 (13.04.2004), column 4, lines 51-67; column 5, lines 1-9; column 7 lines 52-66; column 8, lines 19-30; Figure 1.	1-3, 11, 13, 15-17, 22, 28, 30, 32-35, 43, 47-49, 51, 53, 54, 60, 64
X	US 2003/0062475 A1 (KARST et al) 03 April 2003 (03.04.2003), claim 1; paragraphs 0001, 0003, 0006, 0020, 0028; Figure 1.	4-10, 12, 14, 18-21, 23-27, 29, 31, 36-42, 44-46, 50, 52, 55-59, 61-63
A	US 5,879,949 A (COLE et al) 09 March 1999 (09.03.1999), Abstract; column 7, lines 20-47.	1-64

☐ 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 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	Date of mailing of the international search report
05 January 2005 (05.01.2005)	15 MAR 2005
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer Nikita Wells Telephone No. (571) 272-2484

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 バン バーケル, ガリー ジェイ.
アメリカ合衆国 テネシー ３７７１６, クリントン, カユガ レーン １１６

Ｆターム(参考) 2G041 CA01 DA05 EA03 GA20 GA25
5C038 GG08