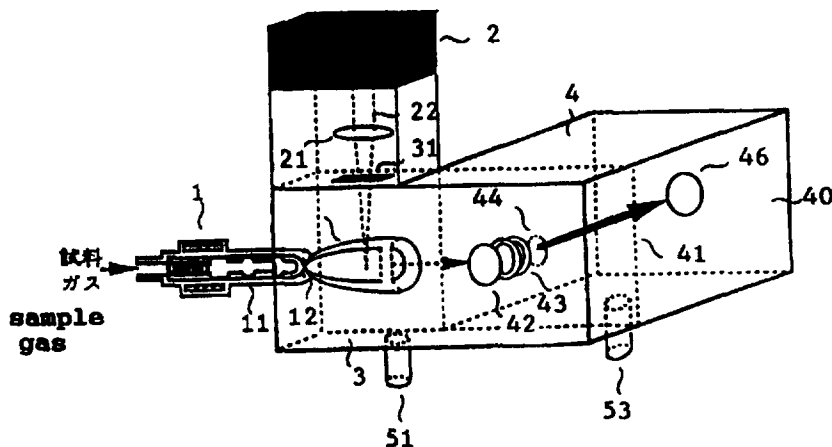




<p>(51) 国際特許分類6 H01J 49/40, 49/10, 49/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/09316</p> <p>(43) 国際公開日 1998年3月5日(05.03.98)</p>											
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03029</p> <p>(22) 国際出願日 1997年8月29日(29.08.97)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平8/228283</td> <td>1996年8月29日(29.08.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/228284</td> <td>1996年8月29日(29.08.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/230866</td> <td>1996年8月30日(30.08.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/230867</td> <td>1996年8月30日(30.08.96)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本鋼管株式会社(NKK CORPORATION)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>宮澤邦夫(MIYAZAWA, Kunio)[JP/JP] 宮本 等(MIYAMOTO, Hitoshi)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>今坂藤太郎(IMASAKA, Totaro)[JP/JP] 〒812 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番30号 九州大学 工学部内 Fukuoka, (JP)</p>	特願平8/228283	1996年8月29日(29.08.96)	JP	特願平8/228284	1996年8月29日(29.08.96)	JP	特願平8/230866	1996年8月30日(30.08.96)	JP	特願平8/230867	1996年8月30日(30.08.96)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 田中政浩(TANAKA, Masahiro) 〒104 東京都中央区八丁堀3丁目21番3号 ライオンズマンション八丁堀第2-607号室 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平8/228283	1996年8月29日(29.08.96)	JP											
特願平8/228284	1996年8月29日(29.08.96)	JP											
特願平8/230866	1996年8月30日(30.08.96)	JP											
特願平8/230867	1996年8月30日(30.08.96)	JP											

(54)Title: LASER IONIZATION MASS SPECTROSCOPE AND MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS METHOD

(54)発明の名称 レーザーイオン化質量分析装置及び質量分析方法



(57) Abstract

A mass spectroscope comprising a sample introducing section (1) having a pulse valve which forms a molecular jet, a pulse laser beam oscillator (2) and a mass spectrometer (4) which analyzes the mass of molecules ionized by the laser beam, wherein the pulse laser beam oscillator can oscillate an ultra-short pulse laser beam whose peak output is not lower than 1 MW. A mass spectroscope comprising a vacuum ionization chamber (3) evacuated by a turbo-molecular pump. A mass spectroscope comprising a nozzle (12) of a sample introducing section (1), including two or more pin-hole nozzles. A mass spectrometer comprising a slit nozzle and a slit skimmer (14). Such mass spectroscopes have a high sensitivity and a high precision and have a compact construction, so that they are very useful for quick analysis of combustion exhaust gas, etc.

(57) 要約

本発明は、分子ジェットを形成するパルスバルブを備えた試料導入部(1)と、パルスレーザー光発振器(2)と、該レーザー光によってイオン化された分子の質量を分析する質量分析計(4)を有し、前記パルスレーザー発振器が尖頭出力1 MW以上の超短パルスレーザー光を発振しうる質量分析装置、真空イオン化室(3)がターボ分子ポンプにより排気される質量分析装置、前記試料導入部のノズル(12)が2以上のピンホールノズルからなる質量分析装置、スリットノズルとスリットスキマー(14)が設けられた質量分析装置を提供する。本発明の装置は高感度かつ高精度であり、コンパクトにできるため燃焼排ガス等の迅速分析に威力を発揮する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴェニア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	モラウイ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		

明 細 書

レーザーイオン化質量分析装置及び質量分析方法

技術分野

本発明は、レーザー光の照射によって被測定物である試料分子をイオン化し、そのイオンの質量スペクトルを測定することで試料の質量分析を行うレーザーイオン化質量分析技術に関するものである。

背景技術

石炭、重油等の燃焼排ガス、都市ごみや産業廃棄物の焼却排ガス、プラスチック熱分解生成ガスなどには、微量ではあるが窒素酸化物、硫黄酸化物、芳香族化合物、塩素系有機化合物、塩素化芳香族化合物、その他ハロゲン系化合物などの化合物が含有されており、多くの場合これらの2種以上が一緒、すなわち混合状態で存在する。これらの化合物の迅速な測定技術のひとつに、測定対象化合物について検出の選択性のあるレーザー多光子イオン化質量分析による方法がある。

混合ガス試料をレーザー多光子イオン化質量分析で測定する技術の一例がAnalytical Chemistry誌、第66巻、1062～1069頁（1994年）に紹介されている。すなわち、通常の試料導入によるレーザー多光子イオン化質量分析技術では、各々の化合物に対応するピークがそれぞれ幅広のためピークが重なってしまい、定量化が困難である。そこで、孔径の小さな試料導入バルブを通してガス試料を真空のイオン化室に導入し、それにレーザーを照射してイオン化し、質量分析計で測定する。その際、ガス試料が断熱膨張して絶対零度近くまで冷却されるため、各々の

化合物の分子の振動・回転が抑制される。したがって、各々の化合物に対応するピークがシャープになり、それぞれ分離するため、定量化が容易になる。この方法は、導入した分子の速度が音速の数十倍程度であることから、超音速分子ビーム分光分析、あるいは超音速分子ジェット分光分析と呼ばれるときもある。また、この文献には標準的なレーザー光照射時間は10nsと記載されている。

この超音速分子ジェットの試料導入では、一般にイオン化室の高真空を維持するため、ガス試料を連続的あるいはパルスの導入する際、単位時間あたりの導入量を少なくしなくてはならないという制限がある。

10 このため、測定対象試料の量が極めて少ないので、全体的に感度が低下するという問題がある。この対策として、レーザー光照射のエネルギーを増加することが考えられる。しかしながら、レーザー光エネルギーを増やすと、測定対象分子が分解、すなわちフラグメンテーションを起こして、正確な定量ができないという問題が生ずる。

15 また、上記の測定対象物が微量であることによる感度低下の対策として、Review Science Instrumentation, 第67巻, 410~416頁 (1996年) に記載されているように、スリット状のノズルを使用して、レーザー光が通過する処のみ多くなるように試料を導入する方法がある。この方法は、平面状に噴出した分子ジェットに同一平面上で真横からレーザー光を照射して、分子とレーザー光との相互作用の空間を増やし、

20 イオン生成量を増加させようというものである。

しかしながら、この方法は効果はあるものの、原理的にはスリットの開口部の大きさと照射レーザー光の径(大きさ)に比例した空間にイオンが生成して存在する。すなわち、スリット開口部を大きくすることは質量分析計に送られたときの分子イオンの空間分布と関連しており、イ

- オン生成量に比例した分、シグナル／ノイズの比（S／N比）の増大に繋がらない。また、スリットノズルは排気系に掛かる負担を考慮すると、極端にはスリットの開口部を大きくできない。すなわち、シグナルに寄与するのは、スリット開口部の長軸に沿った中心部分で、その外周にシグナルに寄与しない分子が存在して真空度を低下させる原因となる。さらに、分子ジェットのコールドダウンが悪いので、かえって感度、つまりS／N比が低下する恐れもある。これらは、スリットノズルのみならず、ピンホールノズルでも大量の試料導入を目的として開口部を大きくしたときの問題でもある。
- したがって、試料流量を増やさなくては感度が向上できず、これが後段の質量分析計の真空度を低下させ、装置保護の安全装置が作動して質量分析計の停止を引き起こす。特に、パルス的に試料を導入すると圧力変動が大きいため、感度向上を目指して排気系能力の限界近くで測定しているときにこの問題は顕著であった。
- また、このような超音速分子ジェットを作るためには、イオン化室、あるいは関連する部位などを高真空にしなければならず、日本化学会編、第4版、実験化学講座、第8巻、119頁(1993年)に記載されているように、排気には一般に拡散ポンプ、すなわち油拡散ポンプがよく用いられていた。また、油回転ポンプなどを用いることもあり、この双方を併用することもあった。ところが、油拡散ポンプや油回転ポンプは、通常、排気速度は速いものの、すなわち高真空は維持できるものの、ポンプで使用しているオイルが極わずかではあるがイオン化室に存在する。これがパルスレーザー光の照射によりそのままイオン化したり、あるいは分解反応などを経てイオン化したりして、バックグラウンド増加の原因となるという問題があった。

本発明の目的は、超音速分子ジェットによる試料導入のレーザー多光子イオン化質量分析技術において、高感度で検出できしかも安定して測定できる装置および方法を提供することにある。

5 本発明の別の目的は、超音速分子ジェットによる試料導入のレーザー多光子イオン化質量分析技術において、試料の大量導入は図るが、S/N比を低下させないことによって高感度で検出できる装置を提供することにある。

10 本発明のさらに別の目的は、超音速分子ジェットによる試料導入のレーザー多光子イオン化質量分析技術において、バックグラウンドを低減し、これにより信号強度を増大する測定装置を提供することにある。

発明の開示

15 本発明者らは鋭意検討を行った結果、分子のフラグメンテーションは照射したレーザー光のエネルギーに依存するが、分子のイオン化はレーザー光の尖頭出力と関連があることを見い出した。尖頭出力の大きい超短パルスレーザー光を照射すると、分子がフラグメンテーションを起こす限界エネルギーを超えてレーザー光エネルギーを大きくしなくても、イオン化効率を向上できることが判った。すなわち、大きな尖頭出力のレーザー光を用いると、分子のフラグメンテーションを抑制しつつ、分子イオン生成量を増大することができる。

20 従って、上記課題は、分子ジェットを形成するパルスバルブを備えた試料導入部と、パルスレーザー光発振器と、該発振器から発せられたレーザー光が通過する窓を有する真空イオン化室または相当する部位と、該レーザー光によってイオン化された分子の質量を分析する質量分析計を有し、前記パルスレーザー光発振器が尖頭出力 1 MW以上の超短パル

スレーザ光を発振しうるものであることを特徴とするレーザーイオン化質量分析装置によって解決される。

また、試料ガスを、分子ジェットを形成しうるパルスバルブにより真空イオン化室または相当する部位に噴射してパルス状分子ジェットを形成し、該分子ジェットに尖頭出力 1 MW 以上の超短パルスレーザー光を照射してイオン化し、該レーザー光によってイオン化された分子の質量を分析することを特徴とする質量分析方法によって解決される。

上記課題はまた、分子ジェットを形成するノズルを備えた試料導入部と、パルスレーザー光発振器と、該発振器から発せられたレーザー光が通過しうる窓を有する真空イオン化室または相当する部位と、該レーザー光によってイオン化された分子の質量を分析する質量分析計を有し、前記試料導入部のノズルが 2 以上のピンホールノズルからなっていることを特徴とするレーザーイオン化質量分析装置によって解決される。

本発明者らはまた、分子ジェットの中心部分は方向性があり、揃った分子の流れであるためイオン化するとシグナル（感度向上）に寄与するが、外周の分子は余り方向性もなくシグナルに寄与しないことを見出した。そこで、スキマーにより、外周の分子を取り除き、質量分析計に送らなければ、試料を沢山導入しても質量分析計の排気系に掛かる負荷が軽くなる。

従って、上記課題は、分子ジェットを形成するスリットノズルを備えた試料導入部と、パルスレーザー光発振器と、該発振器から発せられたレーザー光が通過しうる窓を有する真空イオン化室または相当する部位と、該レーザー光によってイオン化された分子の質量を分析する質量分析計を有し、前記スリットノズルと真空イオン化室の間を仕切って該分子ジェットの周辺部分の分子流の真空イオン化室への進入を阻止するス

リットスキマーが設けられていることを特徴とするレーザーイオン化質量分析装置、によって解決される。

ところで、オイルフリーのターボ分子ポンプは一般に排気速度が低いためにただ単にこのポンプを用いるのみでは連続的な測定をしようとするとイオン化室に試料が多少残るので、試料、あるいは試料の分解物などがイオン化して測定されてバックグラウンドが高くなってしまおうという問題があった。本発明においてはまた、ターボ分子ポンプの使用に加えて試料導入手段として作動時間の短いパルスバルブを併用することによって試料導入量をターボ分子ポンプの能力に適合させ、バックグラウンドを低減させることに成功した。

従って、上記課題は、分子ジェットを形成するパルスバルブを備えた試料導入部と、パルスレーザー光発振器と、該発振器から発せられたレーザー光が通過しうる窓を有する真空イオン化室または相当する部位と、該レーザー光によってイオン化された分子の質量を分析する質量分析計を有し、前記真空イオン化室を排気するポンプにターボ分子ポンプが使用されていることを特徴とするレーザーイオン化質量分析装置によって解決される。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の一実施例である装置の構成を示す図である。

図 2 は実施例 1 で得られたクロロベンゼンの分子イオンピーク強度の変化を示すグラフである。

図 3 は実施例 2 で得られたクロロベンゼンの分子イオンピーク強度の変化を示すグラフである。

図 4 は実施例 2 で得られたブロモベンゼンの分子イオンピーク強度の

変化を示すグラフである。

図5は実施例2で得られたヨードベンゼンの分子イオンピーク強度の変化を示すグラフである。

図6は本発明の他の実施例である装置の構成を示す図である。

- 5 図7は図6の装置を用いて測定したo-クロロフェノールのイオン強度の経時変化とレーザー光カット時の検出系の信号（短時間試料導入・ターボ分子ポンプ排気）を示すグラフである。

- 10 図8はo-クロロフェノールのイオン強度の経時変化とレーザー光カット時の検出系の信号（短時間試料導入・油拡散ポンプ排気）を示すグラフである。

図9はo-クロロフェノールのイオン強度の経時変化とレーザー光カット時の検出系の信号（通常試料導入・ターボ分子ポンプ排気）を示すグラフである。

図10は本発明の他の実施例である装置の構成を示す図である。

- 15 図11はこの装置の試料導入部、パルスレーザー光発振器及び真空イオン化室部分の断面図である。

図12は図10の装置を用いて得られたクロロベンゼンのマススペクトルを示すグラフである。

図13は本発明の他の実施例である装置の構成を示す図である。

- 20 図14はこの装置の試料導入部、スリットスキマー、パルスレーザー光発振器及び真空イオン化室部分の断面図である。

図15は上記装置で使用した2種スリットスキマーのスリット部分の断面図である。

図16は図13の装置を用いて得られたクロロベンゼンのマススペクトルを示すグラフである。

- 1 ……試料導入部
- 11…パルスバルブ
- 12…ノズル
- 13…分子ジェット
- 5 14…スキマー
- 15…孔部
- 16…分子ジェット
- 17…前室
- 18…スリット
- 10 2 ……パルスレーザー光発振器
- 21…レンズ
- 22…パルスレーザー光
- 3 ……真空イオン化室
- 31…窓
- 15 4 ……質量分析計
- 40…真空室
- 41…隔壁
- 42…リペラー電極
- 43…加速電極
- 20 44…イオン通過孔
- 45…イオンリフレクター
- 46…検出器
- 51…排気系（油拡散ポンプ、油回転ポンプまたはターボ分子ポンプ）
- 52…排気系（油拡散ポンプ、油回転ポンプまたはターボ分子ポンプ）
- 53…排気系（ターボ分子ポンプ）

発明を実施するための最良の形態

試料導入部は、超音速分子ジェットを作り出せるようなノズルあるいはオリフィスを備えているパルスバルブを使用する。パルスバルブはエンジンの燃料噴射などで使用されており、日本化学会編、第4版、実験化学講座、第8巻、127～129頁(1993年)に記載されているように、通常、ばねでシール面に押さえ付けられているプランジャーが、後方のソレノイド(電磁コイル)への瞬間的な通電によって電磁氣的に後方に引き付けられてその間だけ開口するものである。また、Gentry - Giese
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

タイプのパルスバルブ、 piezo素子を用いて開閉するパルスバルブも開発されており、これらも利用できる。

本発明においては、イオン化するためにレーザー光と測定対象化合物分子が相互作用する時間はパルスレーザー光の発振時間に依存するので使用するパルスレーザー光の発振時間(照射時間)と同程度までなら極めて短時間に作動するパルスバルブが好ましい。具体的な作動時間としては、下限が0.1 μ s以上、好ましくは1 μ s以上、より好ましくは10 μ s以上、特に好ましくは50 μ s以上であり、上限は5 ms以下、好ましくは2 ms以下、より好ましくは500 μ s以下、特に好ましくは200 μ s以下である。そこで、市販のパルスバルブの作動時間が長い場合には、ばねの長さを長くして、同時に強度を上げて、またコイルの電気抵抗を小さくして大電流を流せるようにするとともに作動電圧を大きなものにすると、より短時間に作動するバルブとすることができる。ノズルの開口部は通常の円孔のほかスリットであってもよい。開口部の大きさは超音速分子ジェットを作り出せるように定められ、これは真空イオン化室の排気能力等に依存するが、開口面積で0.01～1 mm²程度、特に0.2～0.5 mm²程度が通

常適当である。

試料導入部のノズルに2以上のピンホールノズルあるいはスリットノズルを用いる場合には、市販の質量分析装置に使用されているものをノズル部を交換するだけでそのまま使用することができる。試料導入形式
5 は、連続的な導入、パルス的な導入の何れでも構わないが、ポンプなど排気系に掛かる負担を勘案するとパルス的な導入の方が好ましい。パルスバルブは上述のものが好ましい。

各ピンホールノズルは同一のバルブ等に装着されていてもよく、別個のバルブ等に装着されていてもよい。すなわち、試料導入部のバルブ等
10 は一つであっても複数であってもよい。各ノズルの開口部の大きさは超音速分子ジェットを作り出せるように定められ、これは真空イオン化室の排気能力等に依存するが、直径で0.05～3 mm程度、特に0.1～1 mm程度が通常適当である。各ノズルの間隔は5～200 mm程度、通常20～50 mm程度でよい。ノズルの数が3個以上の場合には直線状に配置されてい
15 てもよく、ランダムであってもよい。ノズルの向きは各ノズルから噴射される分子ジェットがリペラー電極手前から加速電極までの間、好ましくはリペラー電極付近で交わるようにするのがよい。すなち、ここで重要なことは、イオン化した分子が空間的に拡がらないということで、このためには質量分析計の入り口部、つまりリペラー電極の処でできる限
20 り空間的に小さくなっていることが必要である。この具体的な方法として、リペラー電極付近の位置で2つ以上のノズルから噴出した分子ジェットを交わらせるのがよい。

2以上のピンホールノズルを用いる場合には、スキマーは、用いなくてもよいが、用いた方が他の分子ジェットを乱す程度が若干ではあるが減少し、また質量分析計の排気系に掛かる負担が減らせるので好ましい。

スキマーは、ノズルと真空イオン化室の間を仕切って分子ジェットの周辺部分の分子流の真空イオン化室への進入を阻止し分子ジェットの中央部分のみを通過させるように設けられ、従って、原則としてノズルの開口部とスキマーの開口部は中心が略一致するように設けられる。分子ジェットを形成するノズルの吐出口とスキマーのスリットとの間隔は2～300mm程度、特に7～100mm程度が適当である。スキマーの開口径は0.1～1mm程度、特に0.2～0.8mm程度が適当である。スリットを通過した分子ジェットが拡散しないようにする点で試料導入側に突出させて形成することが好ましい。スキマーは開口部以外は真空イオン化室との間を連通させないように仕切る。スキマーの材質はSUS、アルミニウム等の金属、ガラス、耐熱性プラスチックなどを用いることができる。スキマーでカットされた分子ジェット部分が真空イオン化室に行かないよう排気手段を設ける。

スリットノズルのスリットの大きさは超音速分子ジェットを作り出せるように定められ、これは排気能力等に依存するが、通常幅が0.01～1.0mm程度、特に0.1～0.8mm程度、長さが5～200mm程度、特に10～30mm程度、幅：長さの比が1：5～1：1000程度、特に1：10～1：300程度である。ノズルの装着方法としては、例えば前述の Review Science Instrumentation, 第67巻, 410～416頁(1996年)に記載されているようなスリットノズルおよびバルブ、すなわちスリットとこれをシールするコードが付いた押さえを3つの市販のパルスバルブの駆動機構で作動するようにしたものがある。また、余り長さが長くないもの、すなわち30mm程度以下のものであれば駆動機構を1つにできる。

スリットノズルを用いる場合には、スリットノズルと真空イオン化室

の間を仕切って該分子ジェットの周辺部分の分子流の真空イオン化室への進入を阻止するスリットスキマーを設ける。このスキマーのスリットは試料導入部のノズルから吐出された分子ジェットの中央部分のみを通過させるように設けられ、従って、原則としてノズルのスリットとスキマーのスリットは中心が略一致するように設けられる。分子ジェットを形成するスリットノズルの吐出口とスリットスキマーのスリットとの間隔は3～30mm程度、特に7～25mm程度が適当である。スキマーのスリットはスリットノズルの幅と長さ以上の幅と長さとするのがよく、最大でも2倍以内が好ましい。さらに好ましくは1.2～1.5倍である。スキマーのスリットの幅は0.01～1.2mm程度、特に0.1～1.0mm程度、長さが5～200mm程度、特に10～30mm程度、幅：長さの比が1：4～1：1000程度、特に1：10～1：150程度が適当である。本発明はスキマーのスリットが平板状のスキマーにスリットが形成され、あるいはスリットが真空イオン化室側に突出しているものでも効果を奏するが、スリットを通過した分子ジェットが拡散しない、あるいは収束・衝突して流れを乱さないようにする点で試料導入側に突出させて形成することが好ましい。突出形状はスリット両側面が基端部からスリット先端に向って直平面状あるいは凹面状に接近していく形状が好ましい。スリット先端中心とスリット両面基端との間の角度は20～70度程度、特に40～50度程度が好ましい。スキマーはスリット以外は真空イオン化室との間を連通させないように仕切る。スキマーの材質はSUS、アルミニウム等の金属、ガラス、耐熱性プラスチックなどを用いることができる。スリットスキマーでカットされた分子ジェット部分が真空イオン化室に行かないよう排気手段を設ける。

パルスレーザー光発振器は、高出力のパルスレーザー光を発振できれ

ばとくに限定されるものではないが、例えばナノ秒オーダーのパルスレーザー光を発振するものであれば、次のようなものを用いることができる。つまり、色素レーザーが最も一般的に使用される。これは、エキシマーレーザー、あるいはヤグレーザーをポンピング光源として用い、レーザー色素の交換により330~1000nmまで連続的に波長を変化することができる。最近では光パラメトリック発振レーザーが市販され、色素レーザーの代わりにこれを用いて発振することもできる。また、色素の倍波発生、ミキシングなどを用いると220nmまで発生領域を拡大できる。フェムト秒オーダーのレーザー光については、大別してXeClエキシマーレーザー励起フェムト秒パルス色素レーザーならびに増幅用KrFエキシマーレーザーから構成されるシステムで発振できる。これは、ナノ秒色素レーザーをクエンチングしてさらにショートキャビティレーザーを励起し、過飽和吸収体を通過させ、9 psのパルスを生ずる。この光パルスは色素アンプで増幅し、分布帰還型色素レーザーのポンプ光として用いる。最終的には、紫外線領域の波長、フェムト秒オーダーで最大20mJ程度の出力のパルスレーザー光が得られるものである。なお、フェムト秒レーザー部の発振を遮るとナノ秒オーダーのレーザー光も発振できる。

本発明においては、パルスレーザー光発振器により発振された尖頭出力1 MW以上の超短パルスレーザー光を用いることが好ましい。好ましい尖頭出力は10MW~100GWであり、特に好ましくは100MW~10GWである。ここに尖頭出力とはレーザー光の強度を表すものであり、レーザー光エネルギー(J) / 発振時間(s)である。

この尖頭出力を高める方法としては、1パルスのレーザー光発振時間をより短くする方法とレーザー出力を高める方法がある。照射時間につ

いては、分子がフラグメンテーションしないレーザー光エネルギーで尖頭出力をできる限り大きくした方がイオン化効率が增大するので、短ければ短いほど好ましい。一方、理論的に考えてみると、レーザー多光子イオン化というのは測定対象化合物の分子が基底状態から励起状態のエネルギー差に相当するエネルギーを有する光子により励起状態に遷移してさらに光子のエネルギーによりイオン化するというプロセスである。そこで、励起状態に滞在する時間である励起寿命を目安として、分子が極端に分解しない程度の強力パルスレーザー光を照射すると、イオン化効率が向上してイオン生成量が顕著に多くなることになる。好ましい照射時間は励起寿命の3倍以下、より好ましくは2倍以下、特に好ましくは同程度以下である。一方、好ましい照射時間の下限は $1/10000$ 以上、より好ましくは $1/4000$ 以上、特に好ましくは $1/2000$ 以上である。一般的には、好ましい照射時間は $100\sim 500\text{fs}$ 程度、より好ましくは $200\sim 300\text{fs}$ 程度である。

レーザー光エネルギーについても、理論的には大きい方が尖頭出力を大きくできるので分子が分解しない範囲で大きいほど好ましいが、レーザー光のビームの中心とその外側では密度に若干差があるときもあるため、分子ジェットに照射されたときに生ずるフラグメンテーションも空間的に分布ができる場合もあるので、多少レーザー光エネルギーを小さくしても効果は得られることもある。好ましいパルスレーザー光エネルギーは 5 mJ 以下、より好ましくは 4 mJ 以下、特に好ましくは 3 mJ 以下である。一方、好ましい下限は 1 mJ 以上であり、より好ましくは 2 mJ 以上である。

照射するレーザー光の波長は、原理的には各々の測定対象分子固有の基底状態と励起状態のエネルギー差に対応するもの、すなわち共鳴波長

が好ましいが、非共鳴波長でもイオン化するので十分効果を得ることができる。

レーザー光の集光については、何ら限定されるものではなく、通常の
5 ビーム断面が円形、あるいは特殊レンズ（シリンドリカルレンズ）を用
いてできる平面状など種々の形状のものを用いることができる。

レーザー光の照射位置については分子ジェットが他の分子ジェットの
影響を受ける前が好ましい。これは、分子ジェット同士が交わり始めると、
分子流れが変わったり、分子運動をし始めたりするためで、分子ジ
10 ジェットにする意味がなくなり、S/N比が低下するためである。なお、
分子がイオン状態になったら、他の分子ジェットに由来する分子と多少
相互作用しても、S/N比が低下することは余りない。スキマーを付加
すると、分子流れの揃ったシグナルに寄与する分子のみを取り出せ、ま
た分子ジェットの径を絞れるため、分子ジェット間の干渉が遅くなるの
で、レーザー光の照射位置・形状の自由度が広がる場合もある。

15 イオン化室は高真空を形成しうる構造をしていて、レーザー光を透過
する材質で作られている窓を設けてあればよい。真空イオン化室と質量
分析計の真空室が連設されて仕切がない場合もある。その場合、イオン
化が行われる部位が真空イオン化室に相当する部位になる。

また、質量分析計としては、飛行時間型、四重極型、二重収束型など
20 何れの形式のものも用いることができる。

イオン化室、これに隣接する質量分析計さらにはスリットスキマーが
仕切られた分子ジェット吐出部には油回転ポンプ、メカニカルブースタ
ーポンプ、油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプなどを接続して 10^{-6} ~ 10^{-8}
torr程度に保持できるようにする。

イオン化室は、オイルフリーのターボ分子ポンプにより真空にするの

がよい。

ターボ分子ポンプは、円板に斜めにスリットを入れた回転翼とスリットの傾きが反対である固定翼とが交互におかれた構造で、通常吸気口が上部に、排気口が下部に、また回転翼の軸が垂直に配置されている。回転翼が分子の並進速度と同程度の速度で高速回転(2000~7000rpm)しており、分子は回転翼に衝突して下流に向かって叩き落とされ、排気口へと運ばれる。圧縮比(吸気圧に対する排気圧の比)がポンプ性能の目安となるが、分子量の大きな炭化水素に対する圧縮比が高いため、オイルフリーの清浄な真空を得ることができる。真空室内の真空度はこのターボ分子ポンプによって 10^{-6} ~ 10^{-8} torr程度にし、それに応じた能力のポンプが選択される。

また、質量分析計の真空室の排気手段にもターボ分子ポンプを使用することが好ましい。

試料の導入については、通常イオン化室(または相当する部位)、あるいはスキマーを用いたとき前室が 10^{-6} torr以下に保持されているので、ガス状になってさえいれば常圧付近の圧力で十分でこれが駆動力になり導入されるため、とくに加圧しなくてもよいが、高圧の試料を直接導入しても何ら支障はない。また、よく知られているように減圧すると分子ジェット密度が高くなり、若干ではあるが感度が向上する場合もあるので、好ましいときもある。

分子イオンの質量数決定と検出については質量分析計を通常の作動状態で運転すればよく、記録については一般的なデジタルオシロスコープ、レコーダーで行うことができる。

実施例 1

図 1 に示すレーザーイオン化質量分析装置を作製した。この装置に使用した部品の多くは市販品であり、試料導入部 1 には General Valve 社製のパルスバルブ (PN91-47-900 (85kg/cm²)) を、パルスレーザー光発振器 2 には色素レーザーを用いた Lambda Physik 社製の LPD 500fs 型のレーザーシステムを、質量分析計 4 は長さ 450mm の飛行管を有する飛行時間型のものを、検出器 46 には浜松ホトニクス(株)製の F1094 型マイクロチャンネルプレートを、そして、記録計 (図示されていない。) には Lecroy 社製の 9360 型デジタルオシロスコープを使用した。パルスバルブ 11 のノズル 12 の開口は内径 0.8 mm の円孔であった。

質量分析計の真空室 40 は 190 l / s の排気速度の日本真空技術(株)製の UTM 150 型ターボ分子ポンプで真空にした。また、レーザー光照射によるイオン化室 3 は排気速度が 1200 l / s の日本真空技術(株)製の ULK-06A 型の油拡散ポンプで排気した。

発振器 2 から発せられたパルスレーザー光 22 はレンズ 21 で集光されて窓 31 から真空イオン化室 3 に入る。一方、試料ガスは試料導入部 1 のパルスバルブ 11 によって間欠的に導入され、ノズル 12 から噴射されて分子ジェット 13 が形成される。この分子ジェット 13 は真空イオン化室 3 に入る。そこでこの分子ジェット 13 にレーザー光 22 が照射されてイオン化され、質量分析計 4 に入る。質量分析計 4 内で、まずリペラー電極 42 によって分子ジェット流の方向が 90 度変えられ、次いで、高電圧加速電極 43 によって加速される。さらに、隔壁 41 に設けられているイオン通過孔 44 を通り、イオン検出器 46 で各イオンが検出される。この検出信号がデジタルオシロスコープによって計測される。

試料ガスにはクロロベンゼンを用いて質量分析を行なった。

レーザー光のパルス幅および発振波長を変えて 4 ns ~ 1 ps、1 ~ 1000 MW のレーザー光を発振させた。波長は 248 nm とした。

クロロベンゼンをアルゴンガスとともに一定濃度で流し、パルスバルブにより分子ジェット状態で真空イオン化室に導入した。エネルギーが 5 1 mJ と 4 mJ で尖頭出力を 1 MW、10 MW、100 MW および 1000 MW と変えたレーザー光を照射してイオン化を行った。このときのレーザー光照射時間は 1 ps ~ 4 ns の範囲であった。試料導入と同期させてパルスレーザー光を照射して生成したイオンは飛行時間型質量分析計のマイクロチャンネルプレートで検出し、デジタルオシロスコープで 200 回積算 10 してスペクトルを得た。結果を図 2 に示す。

比較例 1

実施例 1 と同一の装置を用い、フェムト秒レーザー部の発振を遮ってエネルギーが 1 mJ と 4 mJ で尖頭出力がそれぞれ 100 kW および 400 kW のパルスレーザー光を照射した（照射時間 10 ns）以外は実施例と同じ実験 15 を行った。図 2 に結果を示す。

図 2 に示した測定ではフラグメントイオンは観測されずに分子イオンのみが観測された。パルスレーザー光のエネルギーが 4 mJ で尖頭出力が 400 kW のイオン強度（相対値）は約 0.4 で、エネルギーが 1 mJ で尖頭出力が 1 MW のイオン強度は約 0.5 であるので、イオン強度は 20% 以上 20 増加しており、レーザー光のエネルギーではなく尖頭出力に依存していることが明らかである。また、同じパルスレーザー光エネルギーでは、比較例より尖頭出力を大きくした方が測定されるイオン強度が大きくなっており、尖頭出力とともに増加していることが判る。

実施例 2

実施例 1 で用いた装置と同一のものを使用した。フェムト秒オーダー

のパルス色素レーザー光は、Lambda Physik社製のLPD 500fs型のレーザーシステムにより発振させた。また、波長は実施例1と同じく248nmとした。

クロロベンゼン、ブロモベンゼンおよびヨードベンゼンはアルゴンガスとともに一定濃度の超音速分子ジェットで高真空のイオン化室に導入し、それぞれの分子の励起寿命を考慮し、尖頭出力と照射エネルギーを0.2~1.5 mJで変えたレーザー光を500fs、150fs照射してイオン化を行った。因に、このときの尖頭出力は0.4~10GWであった。生成イオンは飛行時間型質量分析計のマイクロチャンネルプレートで検出し、

10 Lecroy社製の9360型 デジタルオシロスコープで200回積算してスペクトルを得た。結果を図3、図4および図5に示す。

比較例 2

実施例2と同一の装置を用い、フェムト秒レーザー部の発振を遮り15nsのレーザー光を照射した以外は実施例2と同じ実験を行った。図3~

15 図5に結果を示す。

ここで、クロロベンゼンの励起寿命は600psであり、レーザー光照射時間の500fs、150fs、15nsはそれぞれ1/1200、1/4000、25倍に相当し、ブロモベンゼンの励起寿命は30psでそれぞれ1/60、1/200、500倍に相当し、また同様にヨードベンゼンの励起寿命は400fs程度と報告されているため、それぞれ約1/1.3、約1/2.7、約37500倍に相当する。図5から明らかのように略励起寿命と同程度の短さの照射時間で効果が認められ、図3と図4から励起寿命の1/10000の照射時間まで効果があることが判る。また、これらの図から、励起寿命を目安にしてレーザー光を照射すると、顕著なイオン化効率向上効果が得られることが判る。

さらに、実施例 1、実施例 2 はパルスレーザー光の発振条件のみを替えた以外、すなわちレーザー光の尖頭出力、照射時間およびエネルギーを変えた以外は同一の装置、同一条件で行っているため、イオン強度は相対値ではあるが比較できる。したがって、図 2 および図 3 から、パルスレーザー光の照射に際して、分子のフラグメンテーションが起らない範囲のエネルギーで尖頭出力を増加して行くと、イオン化効率が向上して行くことが判る。すなわち、図 3 のレーザー光エネルギーが 1 mJ で、照射時間が 500fs、150fs は尖頭出力が 2 GW (2000MW)、6.7 GW (6700 MW) に相当する。このときのイオン強度はそれぞれ 1.5 および 1.7 と読み取れる。ここで図 2 を見てみると、レーザー光エネルギー 1 mJ のときのイオン強度は尖頭出力の増加とともに増加し、1000MW のときは 1.4 となっている。尖頭出力の増加によりイオン化効率が向上していることは明らかである。

以上の実施例 1、2 と比較例 1、2 の比較からわかるように、本発明によると、尖頭出力の大きな超短パルスレーザー光照射によりイオン化効率が向上するが、照射時間が短いために照射エネルギーが大きくならず極端なフラグメンテーションを引き起こさないため、高感度検出が可能となり、定量（検出）下限を低下できるという効果がある。

実施例 3

図 6 に示すレーザーイオン化質量分析装置を作製した。この装置に使用した部品の多くは市販品であり、試料導入部 1 には General Valve 社製のパルスバルブ (PN91-47-900 (85kg/cm²)) を、パルスレーザー光発振器 2 には Spectra-Physics 社製 MOP O-730 型のレーザーシステムを、質量分析計 4 は長さ 1200mm の飛行管のリフレクトロンタイプの飛行時間型のものを、検出器 46 には浜松ホトニクス(株)製の F

1094型マイクロチャンネルプレートを、そして、記録計（図示されていない。）にはL e c r o y社製の9360型デジタルオシロスコープを使用した。パルスバルブ11のノズル12の開口は内径0.8 mmの円孔であった。

5 質量分析計の真空室40とレーザー光照射によるイオン化室3はいずれも190 l / s の排気速度の日本真空技術(株)製のU T M150型ターボ分子ポンプで真空にした。

発振器2から発せられたパルスレーザー光22はレンズ21で集光されて窓31から真空イオン化室3に入る。一方、試料ガスは試料導入部1のパルスバルブ11によって間欠的に導入され、ノズル12から噴射されて分子
10 ジェット13が形成される。この分子ジェット13は真空イオン化室3に入る。そこでこの分子ジェット13にレーザー光22が照射されてイオン化され、質量分析計4に入る。質量分析計4内で、まずリペラー電極42によって分子ジェット流の方向が90度変えられ、次いで、高電圧加速電極43によって加速される。その後、イオン通過孔44を通る。さらに、イオン
15 リフレクター45で反射されてイオン検出器46で各イオンが検出される。この検出信号がデジタルオシロスコープによって計測される。

試料ガスにはo-クロロフェノールを用いて質量分析を行なった。

ナノ秒オーダーのパルスレーザー光は、波長を278.5nmとし、パルス幅を5 nsとした。また、パルスレーザー光エネルギーは1 mJとした。

20 アルゴンガスを流している500mlのフラスコに一定量のo-クロロフェノールを滴下した（初期濃度200ppm程度）。滴下を1回/20分とした。また、一部分取するような形でフラスコ出口に接続した上述のパルスバルブを10回/秒の割合で200 μ s開口して超音速分子ジェットで高真空のイオン化室に導入した。同期させてパルスレーザー光を照射して生成したイオンは飛行時間型のマイクロチャンネルプレートで検出し、デ

デジタルオシロスコープでスペクトルを得て、経時変化を記録した。さらに、最後にオークロフェノールの滴下を終えてから20分経過した処でレーザー光をカットした。結果を図7に示す。

比較例 3

- 5 実施例3と同一の装置を用い、イオン化室を排気速度が 1200 l/s の日本真空技術(株)製のULK-06A型の油拡散ポンプで排気した以外は実施例と同じ実験を行った。図8に結果を示す。

比較例 4

- 10 パルスバルブに自動車用エンジンの燃料噴射バルブを改造したもの(開口時間 1.5 ms)を用いた以外は、実施例と同一の装置を用い実験を行った。図9に結果を示す。

- 図7～9において、レーザー光をカットするとイオンが生成しないため零点レベルに相当し、また振れ(変動)は検出系のノイズである。比較例3に比べて、実施例3ではバックグラウンドが下がっているとともに、
15 試料を大量に導入してないため、変動が少なくノイズが減少していることが明らかである。すなわち、高感度の検出ができることが判る。この効果は、原理的にはターボ分子ポンプを用い、開口時間を通常より短くすると現れるはずではあるが、顕著になるのは開口時間を $500 \mu\text{s}$ 以下としたときである。

- 20 以上の実施例3と比較例3, 4の比較からわかるように、本発明によると、試料導入時間を短くし、またイオン化室の排気にオイルフリーポンプを用いるため、オイルあるいは残存試料に起因するバックグラウンドを低減できるので高感度検出が可能となり、定量(検出)下限を低下できるといふ効果がある。

実施例 4

図10～図11に示すレーザーイオン化質量分析装置を作製した。この装置に使用した部品の多くは市販品であり、試料導入部1にはGeneral Valve社製のパルスバルブ（PN91-47-900(85kg/cm²））を、パルスレーザー光発振器3にはSpectra-Physics社製MOP O-730型のレーザーシステムを、質量分析計4は長さ1200mmの飛行管のリフレクトロンタイプの飛行時間型のものを、検出器46には浜松ホトニクス(株)製のF1094型マイクロチャンネルプレートを、そして、記録計（図示されていない。）にはLeCroy社製の9360型デジタルオシロスコープを使用した。

試料導入部には図11に示すパルスバルブ11を装着した。このパルスバルブ11はステンレス製で2個の開口径0.2mmのピンホールノズル12が中心点間30mmの間隔をおいて設けられている。

スキマー14はステンレス製で肉厚0.8mmであり、孔径が0.3mmで、その先端の外壁の角度が55°、内壁の角度が45°のものを用いた。スキマーの位置はノズルから25mmとした。同じ形の2つのノズルとスキマーにより得られる分子ジェットを質量分析計のリペラー電極位置で交わるよう、互いの分子ジェットの交わる角度を20°となるように配置し、2つのノズルをレーザー光と同期して一緒に作動させた。

発振器2から発せられたパルスレーザー光22はレンズ21で集光されて窓31から真空イオン化室3に入る。一方、試料ガスは試料導入部1のパルスバルブ11によって間欠的に導入され、ノズル12から噴射されて分子ジェット13が形成される。この分子ジェット13はスキマー14に衝突し、その中心部分のみがスキマー14の孔部15を通過して真空イオン化室3に入る。そこでこの分子ジェット16にレーザー光22が照射されてイオン化

され、質量分析計 4 に入る。レーザー光²²の照射方向は 2 つの分子ジェット¹⁶の作る平面と同じ平面にあり、2 つの分子ジェットの対称軸に対して直角とする。質量分析計 4 の真空室⁴⁰内で、まずリペラー電極⁴²によって分子ジェット¹⁶の方向が 90 度曲げられ、次いで高電圧加速電極⁴³によって加速される。さらに、イオンリフレクター⁴⁵で反射されてイオン検出器⁴⁶で各イオンが検出される。この検出信号がデジタルオシロスコープによって計測される。スキマー¹⁴で仕切られた前室¹⁷、真空イオン化室³及び質量分析計の真空室⁴⁰にはそれぞれ排気系が接続されていて内部を真空状態に維持している。

10 試料ガスにはクロロベンゼンを用いて質量分析を行なった。このときのレーザー光エネルギーは 2 mJ、照射時間は 5 ns、波長は 269.8nm とした。クロロベンゼンはアルゴンガスとともに一定濃度の超音速ジェットで高真空のイオン化室⁴に導入した。生成したイオンはマイクロチャンネルプレートで検出し、デジタルオシロスコープで 10 回積算してスペ

15 クトルを得た。結果を図 12 に示す。

比較例 5

一方のノズルを作動させない以外は実施例 4 と同一の装置を用い、同一の実験を行なった。図 12 に得られた結果を示す。

20 図 12 から、実施例 4 と比較例 5 とではピーク幅には変化のないことが判る。また、実施例 4 は 2 つのノズルを使用して比較例 5 に比べて 2 倍の試料を導入しているため、S/N 比が 2 倍となっていることが明らかである。したがって、大量の試料を導入でき、ピーク幅は拡がらないので、試料を導入した量に直接比例した高感度化を図れること、すなわち導入装置はその他の部分に比べかなり小さいので分析装置、とくに排気系をコンパクト化したままで高感度化を図れることを意味している。

以上の実施例 4 と比較例 5 の比較からわかるように、本発明によると、質量分析計の能力を上げることなく、すなわち安価でコンパクト質量分析計で多量な試料を導入できるので、レーザーイオン化質量分析装置がコンパクトなまま感度向上が図れるという効果がある。

5 実施例 5

図 13 及び図 14 に示すレーザーイオン化質量分析装置を作製した。この装置に使用した部品の多くは市販品であり、試料導入部 1 には General Valve 社製のパルスバルブ (PN91-47-900(85kg/cm²)) を、パルスレーザー光発振器 2 には Spectra-Physics 社製
10 MOP0-730 型のレーザーシステムを、質量分析計 4 は長さ 1200mm の飛行管のリフレクトロンタイプの飛行時間型のものを、検出器 46 には浜松ホトニクス(株)製の F1094 型マイクロチャンネルプレートを、そして、記録計 (図示されていない。) には Lecroy 社製の 9360 型デジタルオシロスコープを使用した。

15 試料導入部のスリットノズル 12 は SUS 製でスリット開口部の大きさが 0.1 mm × 10 mm のものを作製した。

スリットスキマー 14 は図 15 示す断面のもの 2 種を作製した。スリット先端中心とスリット両面基端との間の角度を一つは 40°、もうひとつは 50° にした。このスキマー 14 はアルミニウム製で最大肉厚 1.2 mm であり
20 スリット先端は尖っており、スリット 18 開口部の大きさは 0.2 mm × 12 mm とした。このスリットスキマー 14 の位置はノズル 12 から 25 mm とし、ノズル 12 とスキマー 14 の長軸方向が一緒で、かつ中心が合致するように設置した。

発振器 2 から発せられたパルスレーザー光 22 はレンズ 21 で集光されて窓 31 から真空イオン化室 3 に入る。一方、試料ガスは試料導入部 1 のパ

ルスバルブ11によって間欠的に導入され、スリットノズル12から噴射されて分子ジェット13が形成される。この分子ジェット13はスリットスキマー14に衝突し、その中央部分のみがスキマー14のスリット18を通過し、略平行流のみが真空イオン化室3に入る。そこでこの分子ジェット16に
5 レーザー光22が照射されてイオン化され、質量分析計4に入る。質量分析計4内で、まずリペラー電極42によって分子ジェット16の方向が90度曲げられ、次いで高電圧加速電極43によって加速される。その後、イオン通過孔44を通り、さらに、イオンリフレクター45で反射されてイオン検出器46で各イオンが検出される。この検出信号がデジタルオシロスコープ
10 によって計測される。スリットスキマー14で仕切られた前室17、真空イオン化室3及び質量分析計の真空室40にはそれぞれ排気系が接続されていて内部を真空状態に維持している。

試料ガスにはクロロベンゼンを用いて質量分析を行なった。このときのレーザー光エネルギーは2 mJ、照射時間は5 ns、波長は269.8nmと
15 した。クロロベンゼンはアルゴンガスとともに一定濃度の超音速ジェットで高真空のイオン化室3に導入した。生成したイオンはマイクロチャンネルプレートで検出し、デジタルオシロスコープで10回積算してスペクトルを得た。結果を図16に示す。

比較例6

20 スリットスキマーを付加しない以外は実施例5と同一の装置を用い、同一の実験を行なった。このときの分子ジェットは図14に点線で示されるように噴射された、図16に得られた結果を示す。

図16から、スリットスキマーを用いてもシグナルの強度が殆ど減少していないことが判る。スリットスキマーを用いると、原理的には分子ジェットの外周部分の分子、すなわちシグナル寄与しない余分な分子は止

5 まり、イオン化室および質量分析計に進行しないことは明らかである。したがって、この結果は、スリットスキマーの付加によって感度を損なうことなく、質量分析計の真空度の変動を抑えるとともに同じ試料量導入の場合の真空度を向上している。これはスリットスキマーの有無で質量分析計の真空度を同じに保つのであれば、スリットスキマーを付加した方がシグナルに寄与する分子流れの揃った多量の試料を導入でき、高感度化を図れることを意味している。

10 以上の実施例 5 と比較例 6 の比較からわかるように、本発明によると、質量分析計の能力を上げることなく、すなわち安価でコンパクトな質量分析計で多量の試料を導入できるので、レーザーイオン化質量分析装置がコンパクトなまま感度向上が図れるという効果がある。

産業上の利用分野

15 以上のように、本発明にかかるレーザーイオン化質量分析装置および質量分析方法は、尖頭出力の大きな超短パルスレーザー光照射によりイオン化効率が向上するが、照射時間が短いために照射エネルギーが大きくならず極端なフラグメンテーションを引き起こさないので、高感度検出が可能となり、定量（検出）下限を低下できる。また、試料導入時間を短くし、またイオン化室の排気にオイルフリーポンプを用いるため、
20 オイルあるいは残存試料に起因するバックグラウンドを低減できるので高感度検出が可能となり、定量（検出）下限を低下できる。さらに、安価でコンパクト質量分析計で多量の試料を導入できるので、レーザーイオン化質量分析装置がコンパクトなまま感度向上が図れる。従って、石炭、重油等の燃焼排ガス、都市ごみや産業廃棄物の焼却排ガス、プラスチック熱分解生成ガスなどに含有されている窒素酸化物、硫黄酸化物、芳香

族化合物、塩素系有機化合物、塩素化芳香族化合物、その他ハロゲン系化合物などの迅速分析に適している。

請求の範囲

1. 分子ジェットを形成するパルスバルブを備えた試料導入部と、パルスレーザー光発振器と、該発振器から発せられたレーザー光が通過しうる窓を有する真空イオン化室または相当する部位と、該レーザー光によってイオン化された分子の質量を分析する質量分析計を有し、前記パルスレーザー発振器が尖頭出力 1 MW以上の超短パルスレーザー光を発振しうるものであることを特徴とするレーザーイオン化質量分析装置

2. 前記真空イオン化室を排気するポンプにターボ分子ポンプが使用されていることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のレーザーイオン化質量分析装置

3. 試料ガスを、分子ジェットを形成しうるパルスバルブにより真空イオン化室または相当する部位に噴射してパルス状分子ジェットを形成し、該分子ジェットに尖頭出力 1 MW以上の超短パルスレーザー光を照射してイオン化し、該レーザー光によってイオン化された分子の質量を分析することを特徴とする質量分析方法

4. パルスレーザー光のエネルギーが 5 mJ以下であり、照射時間が測定対象分子の励起寿命の 3 倍～1/10000倍である請求の範囲第 3 項記載の質量分析方法

5. 分子ジェットを形成するパルスバルブを備えた試料導入部と、パルスレーザー光発振器と、該発振器から発せられたレーザー光が通過し

うる窓を有する真空イオン化室または相当する部位と、該レーザー光によってイオン化された分子の質量を分析する質量分析計を有し、前記真空イオン化室を排気するポンプにターボ分子ポンプが使用されていることを特徴とするレーザーイオン化質量分析装置

5

6. 分子ジェットを形成するノズルを備えた試料導入部と、パルスレーザー光発振器と、該発振器から発せられたレーザー光が通過しうる窓を有する真空イオン化室または相当する部位と、該レーザー光によってイオン化された分子の質量を分析する質量分析計を有し、前記試料導入部
10 部のノズルが2以上のピンホールノズルからなっていることを特徴とするレーザーイオン化質量分析装置

7. 分子ジェットを形成するスリットノズルを備えた試料導入部と、パルスレーザー光発振器と、該発振器から発せられたレーザー光が通過
15 しうる窓を有する真空イオン化室または相当する部位と、該レーザー光によってイオン化された分子の質量を分析する質量分析計を有し、前記スリットノズルと真空イオン化室の間を仕切って該分子ジェットの周辺部分の分子流の真空イオン化室への進入を阻止するスリットスキマーが設けられていることを特徴とするレーザーイオン化質量分析装置

図 1

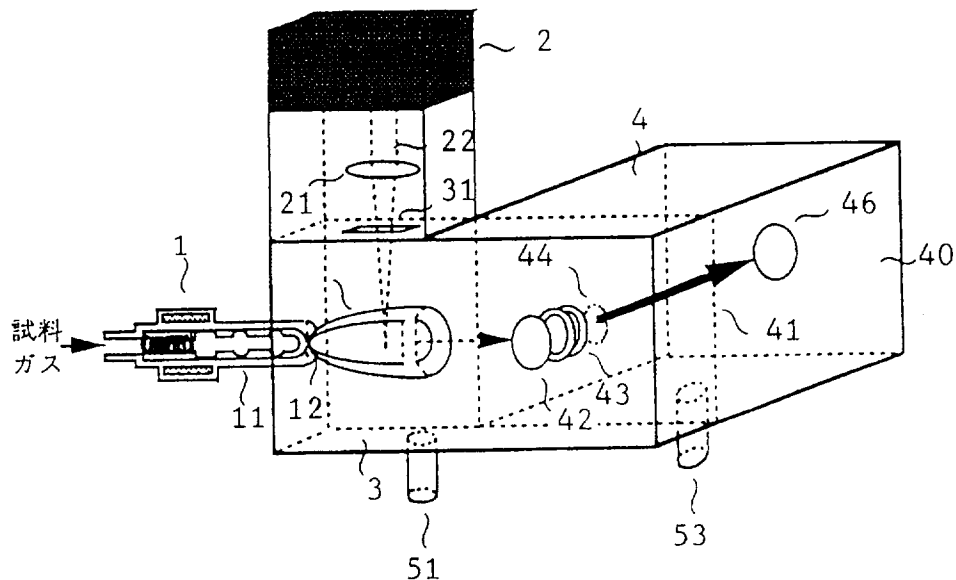


図 2

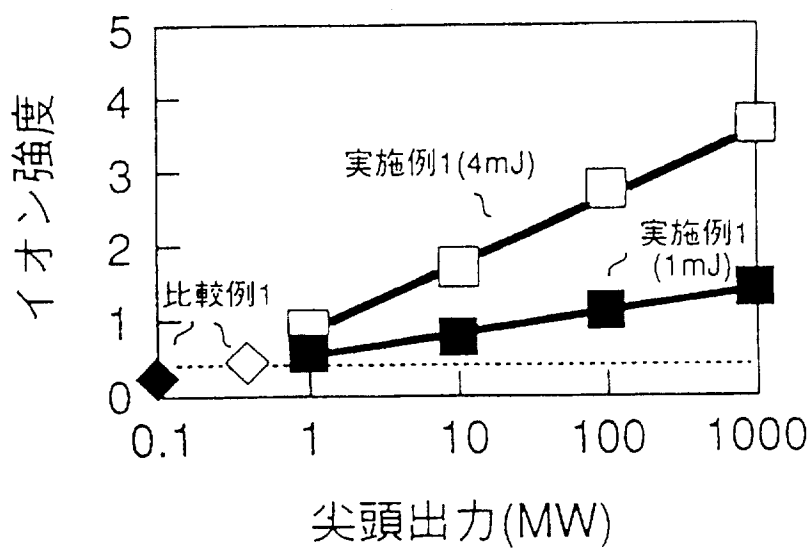


図 3

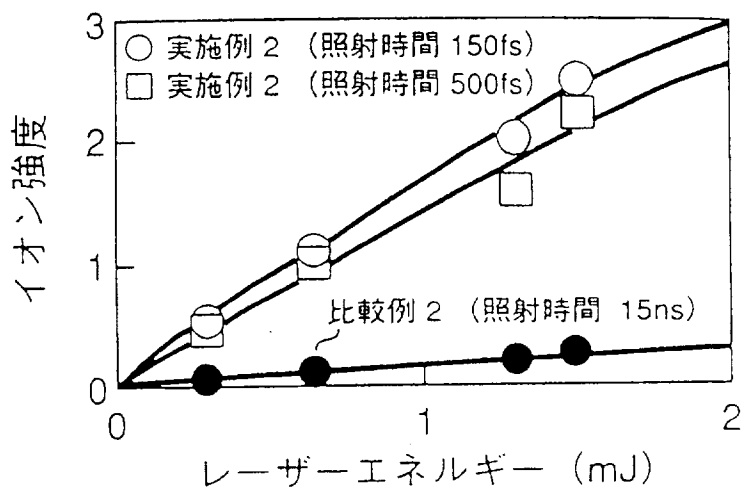


図 4

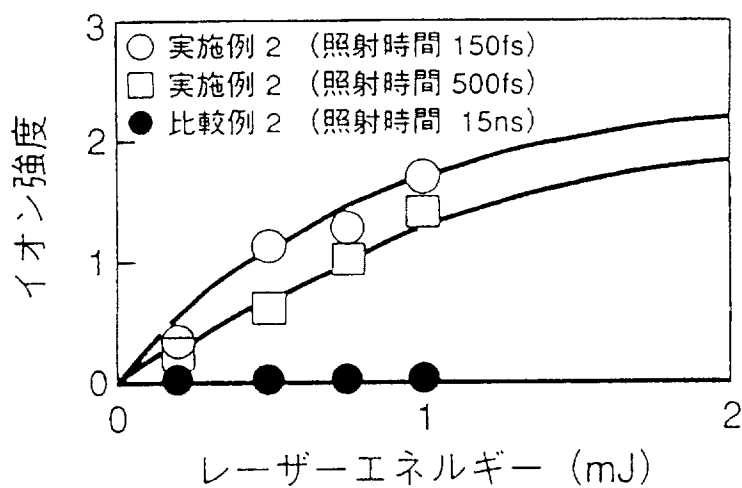


図 5

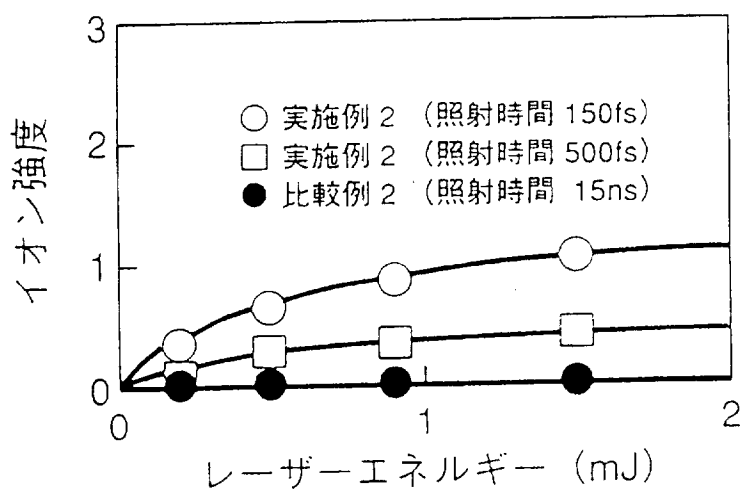


図 6

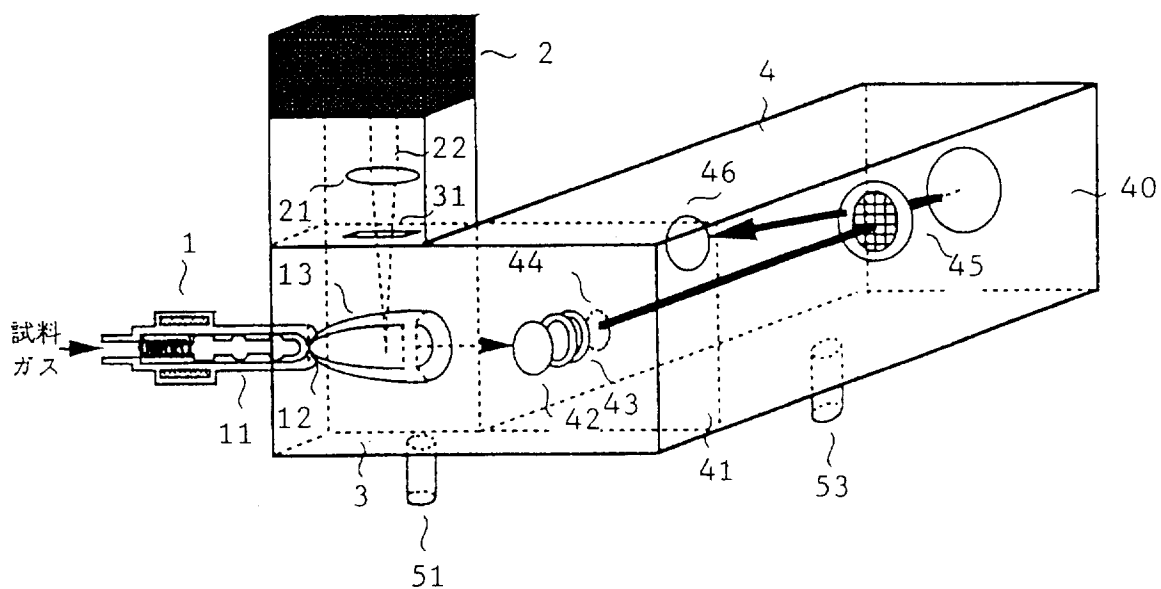


図 7

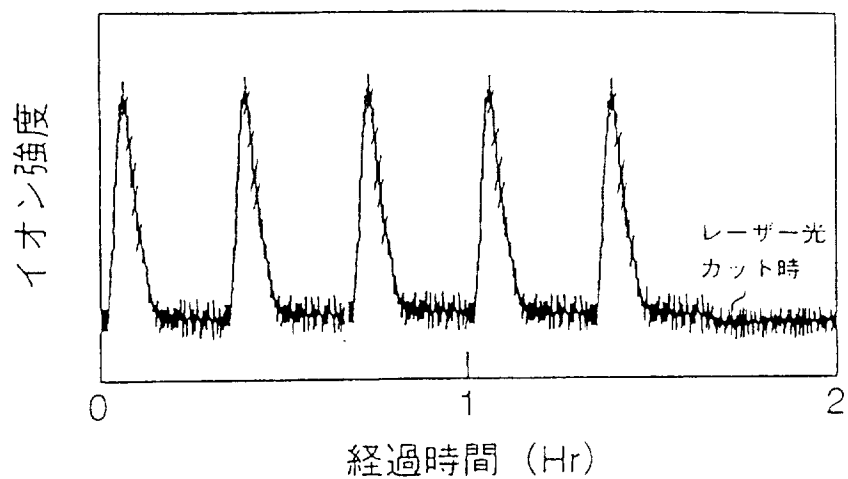
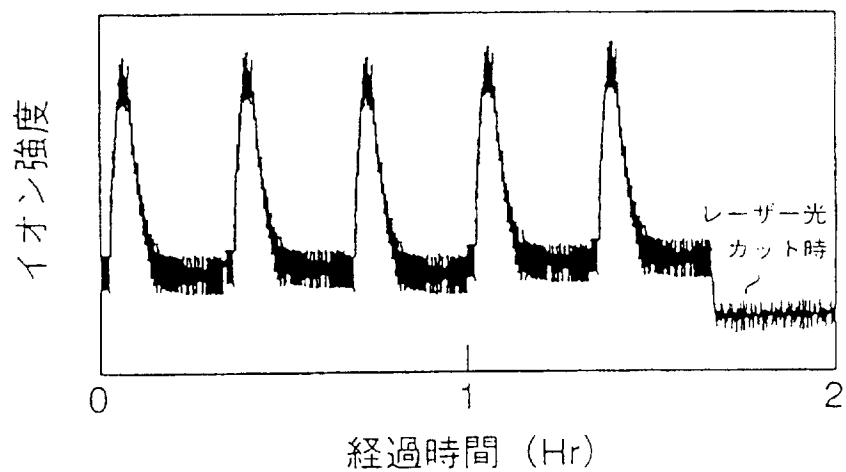


図 8



☒ 9

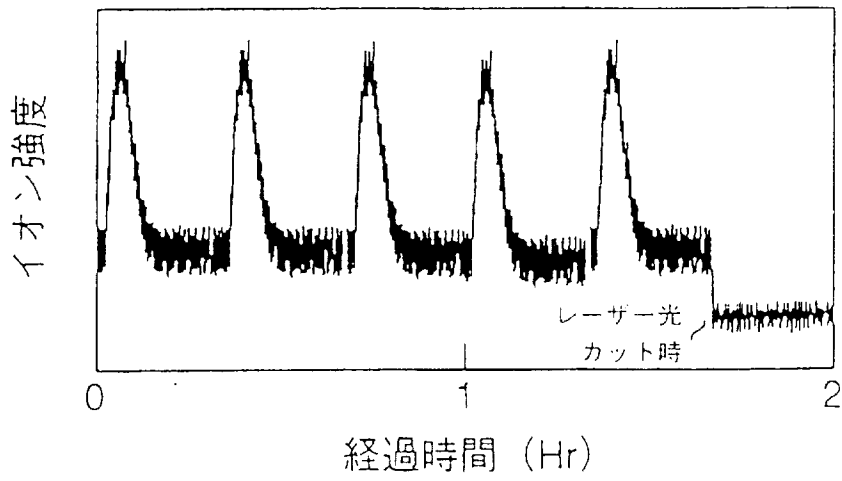


図 10

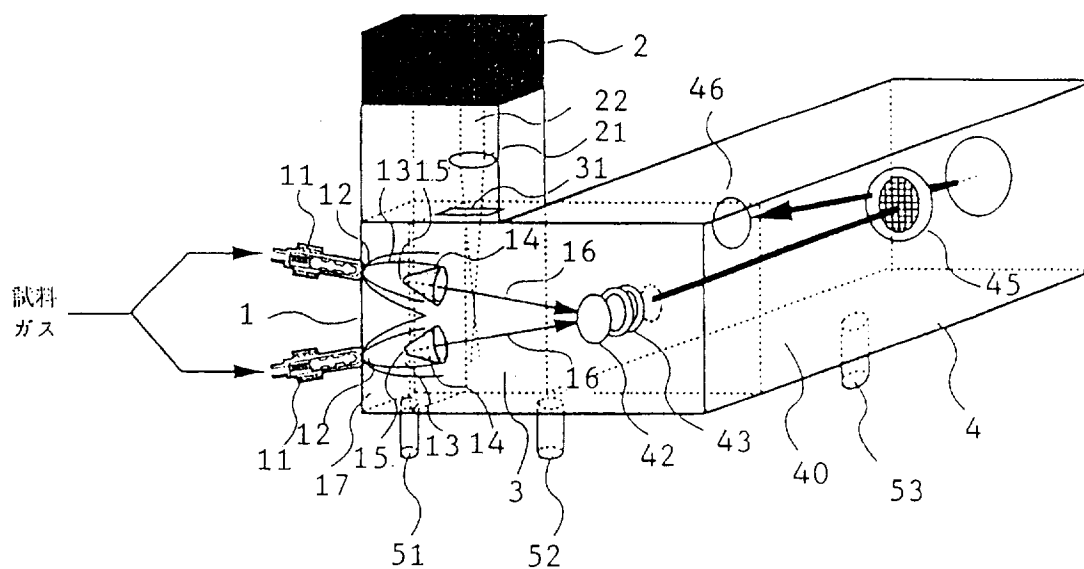


図 11

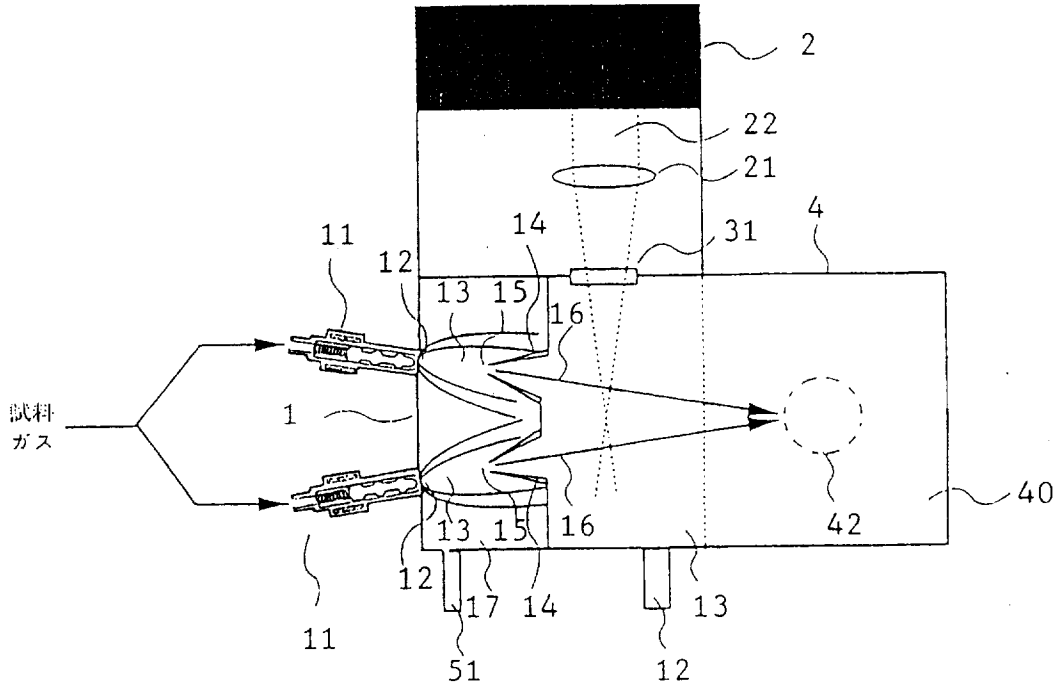


図 12

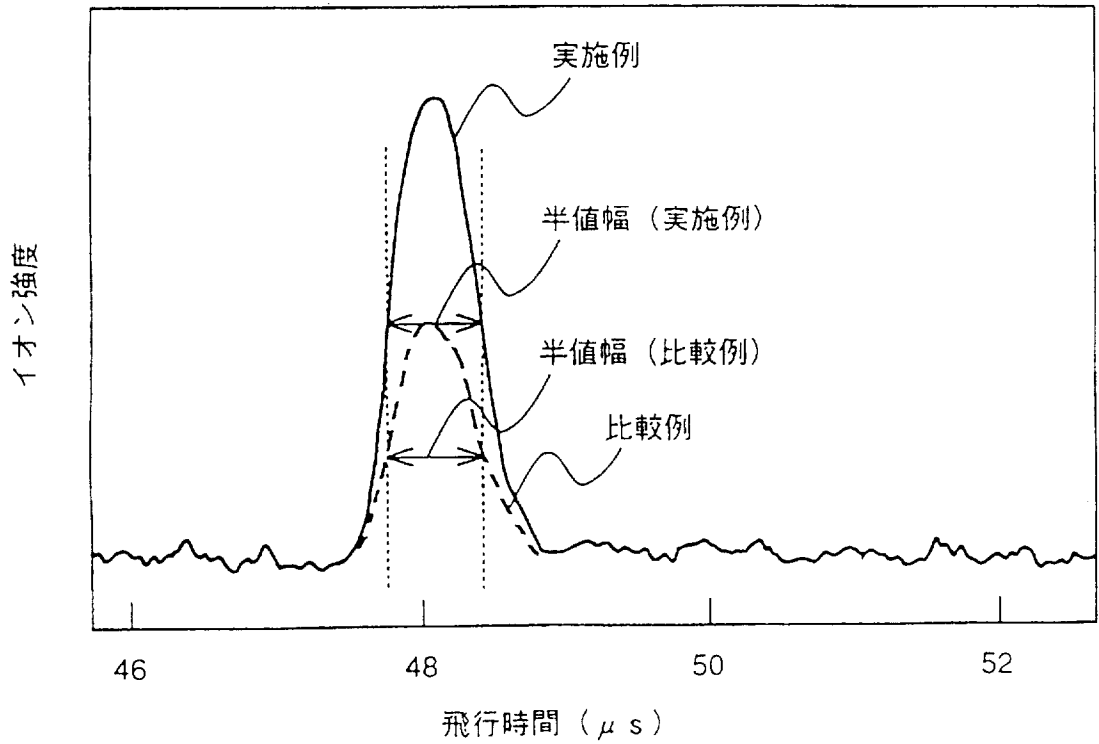


図 13

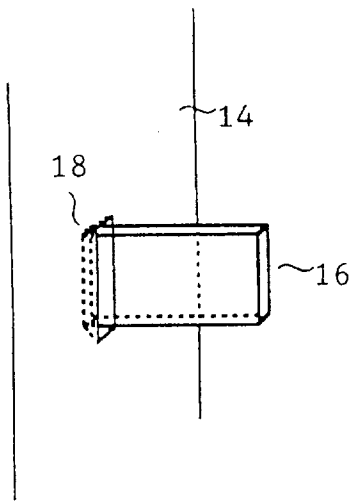
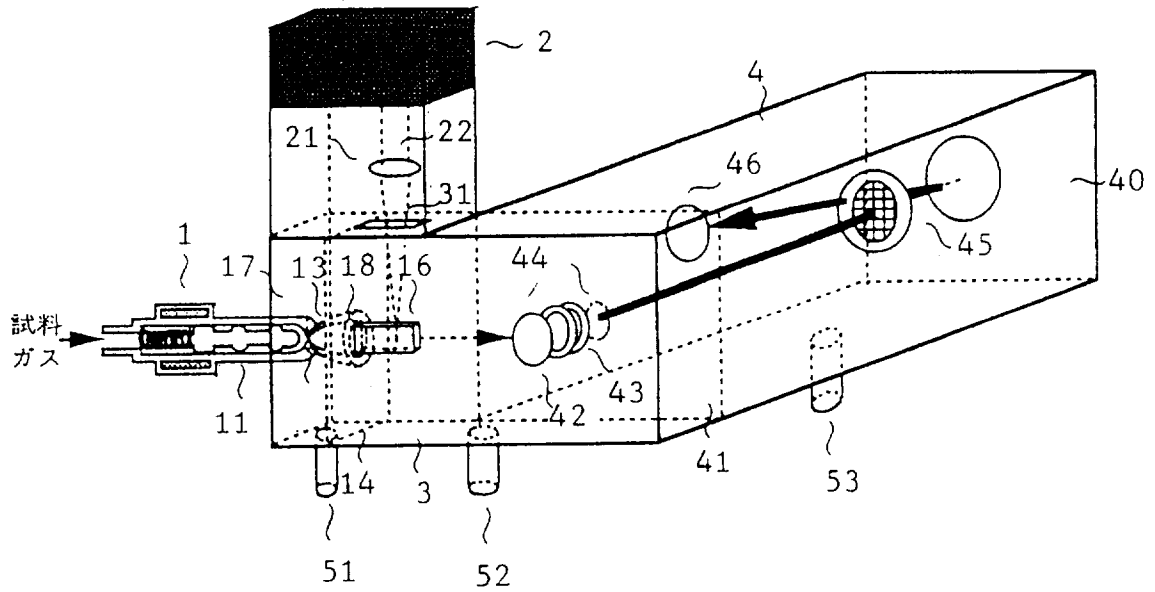


図 14

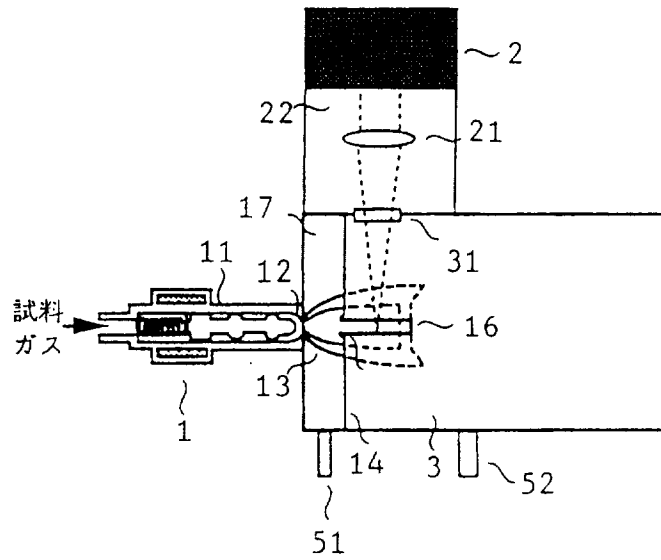


図 15

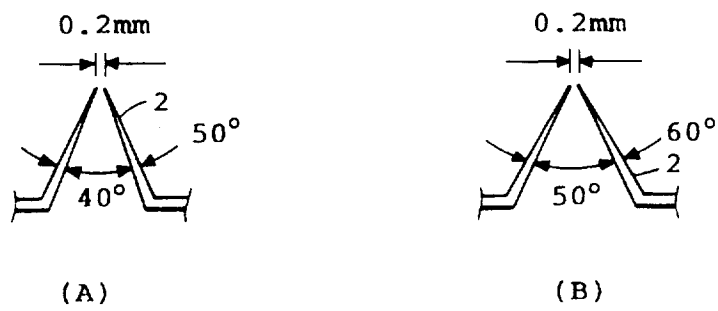
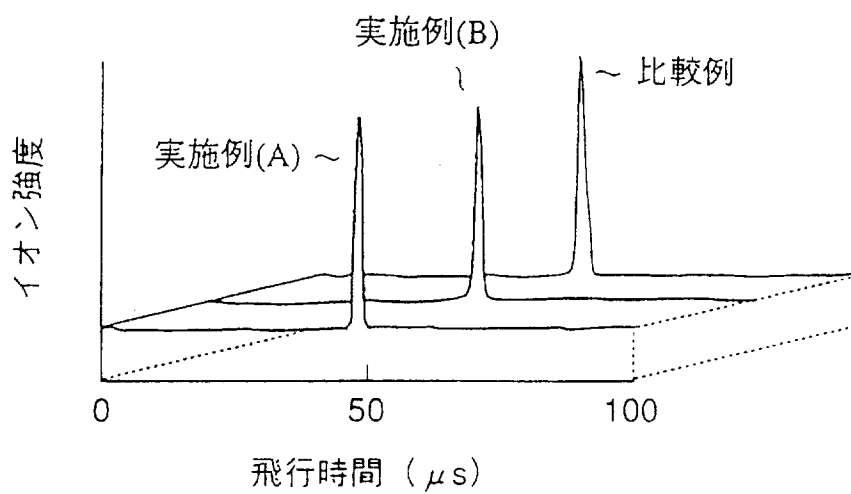


図 16



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ H01J49/40, H01J49/10, H01J49/24 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 ⁶ H01J49/00-49/48 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1940 - 1996 Jitsuyo Shinan Toroku Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Koho 1996 - 1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997 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.
Y	Analytical Chemistry, Vol. 66, No. 7, 1994, pages 1062 to 1069 Page 1063, right column, line 12 to page 1065, left column, line 30; Fig. 2	1 - 5
A	Page 1063, right column, line 12 to page 1065, left column, line 30; Fig. 2	6, 7
Y	JP, 6-201567, A (American Telephone & Telegraph Co.), July 19, 1994 (19. 07. 94), Full descriptions; Figs. 1, 2 & EP, 587369, A & CA, 2101237, A & US, 5382794, A	1 - 4
Y	EP, 723282, A (AT&T Corp.), July 24, 1996 (24. 07. 96), Full descriptions; Figs. 1, 2 & CA, 2167100, A & JP, 8-240566, A & US, 5631462, A	1 - 4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search November 18, 1997 (18. 11. 97)		Date of mailing of the international search report December 2, 1997 (02. 12. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-203468, A (Hitachi, Ltd. and another), August 9, 1996 (09. 08. 96), Par. No. (0031); Fig. 1 (Family: none)	2, 5
A	REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Vol. 67, No. 2, Feb. 1996, pages 410 to 416 Full descriptions; Fig. 1	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ H01J49/40, H01J49/10, H01J49/24

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. Cl⁶ H01J49/00-49/48

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	1940-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1997年
日本国登録実用新案公報	1994-1997年
日本国実用新案登録公報	1996-1997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 請求の範囲の番号
Y A	Analytical Chemistry, Vol. 66, No. 7, 1994, 第1062-1069頁 第1063頁右欄12行-第1065頁左欄30行, 第2図 第1063頁右欄12行-第1065頁左欄30行, 第2図	1-5 6, 7
Y	JP, 6-201567, A (アメリカン テレフォン アンド テレグラフ カムパニー) 19. 7月. 1994 (19. 07. 94) 全文, 図1-2 & EP, 587369, A & CA, 2101237, A & US, 5382794, A	1-4

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」先行文献ではあるが、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
18. 11. 97

国際調査報告の発送日
02.12.97

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100
 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)
 堀部 修平 印
 2G 9215
 電話番号 03-3581-1101 内線 3225

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 請求の範囲の番号
Y	EP, 7 232 82, A (AT&T Corp.) 24. 7月. 1996 (24. 07. 96) 全文, 図1-2 & CA, 2167100, A & JP, 8-240566, A & US, 5631462, A	1-4
Y	JP, 8-203468, A (株式会社日立製作所 外1名) 9. 8月. 1996 (09. 08. 96) 段落番号【0031】, 図1 (ファミリーなし)	2, 5
A	REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Vol. 67, No. 2, Feb. 1996, 第410-416頁 全文, 第1図	7