

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-227254
(P2007-227254A)

(43) 公開日 平成19年9月6日(2007.9.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 J 49/04 (2006.01)	HO 1 J 49/04	2 G O 4 1
HO 1 J 49/10 (2006.01)	HO 1 J 49/10	5 C O 3 8
GO 1 N 27/62 (2006.01)	GO 1 N 27/62	F

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2006-49035 (P2006-49035)	(71) 出願人	000001993 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
(22) 出願日	平成18年2月24日 (2006.2.24)	(74) 代理人	100098671 弁理士 喜多 俊文
		(74) 代理人	100102037 弁理士 江口 裕之
		(72) 発明者	中野 智仁 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
		F ターム (参考)	2G041 CA01 DA05 EA03 GA13 GA19 GA20 GA21 5C038 EE02 EF02 EF03 GG13

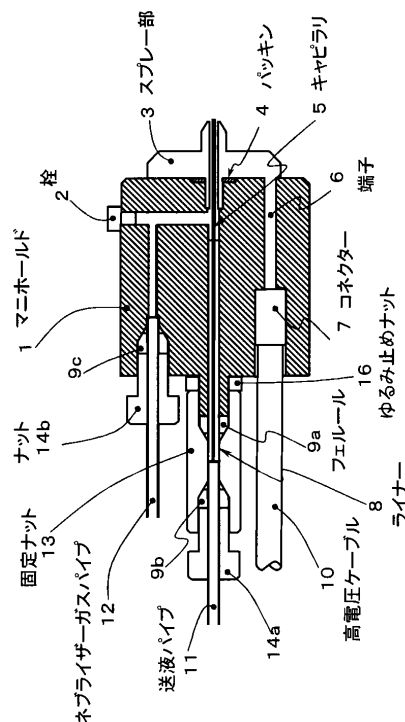
(54) 【発明の名称】 質量分析計

(57) 【要約】

【課題】 E S I 方式の質量分析計において、部品点数が少なく、絶縁性、耐薬品性に優れた E S I プローブを備えた質量分析計を提供する。

【解決手段】 送液流路系統とネブライザーガス流路系統を、P E E K を材料とするマニホールド 1 に形成し、マニホールド 1 に高電圧を印加されたスプレー部 3 を取り付け、マニホールド 1 内に具えたキャピラリ 5 をスプレー部 3 のノズルに配設する。マニホールド 1 にはスプレー部 3 と同体に具えられた端子 6 が挿入され、高電圧ケーブル 10 から高電圧がスプレー部 3 に印加される。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

大気圧あるいはそれに近い状態の空間にエレクトロスプレーイオンプローブから液体試料を噴射してイオン蒸散現象を生じさせるイオン化部を備え、このイオン化部で生成された試料イオンを分析部に導入する質量分析計において、エレクトロスプレーイオンプローブの試料液流路とネブライザーガス流路が電気絶縁性の樹脂製のマニホールドによって形成されていることを特徴とする質量分析計。

【請求項 2】

マニホールドは、その中心に開削された 1 個の貫通孔と、当該貫通孔の中心に配設された 1 個のキャピラリーにより二重構造に構成されるとともに、マニホールドの先端には前記貫通孔と連通する細孔に高電圧を印加される金属スプレー部が嵌着され、前記二重管構造の内管が試料液流路を構成し、その外層がネブライザーガス流路の一部を構成することを特徴とする請求項 1 記載の質量分析計。

10

【請求項 3】

樹脂製マニホールドに高電圧供給のための導通孔が設けられ、当該導通孔を通る高電圧ケーブルによって前記樹脂製マニホールドの先端に嵌着された金属製スプレー部に高電圧が印加されることを特徴とする請求項 2 記載の質量分析計。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、エレクトロスプレーイオン化方式による質量分析計に関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロスプレーイオン化法（以下、ESI と略称する）を利用して試料を大気圧下でイオン化して質量分析計に導く ESI 質量分析計は、液体クロマトグラフ直結形質量分析計（LC/MS）に広く用いられており、従来の電子衝撃イオン化法（EI）を利用したガスクロマトグラフ直結形質量分析計に比べ、そのイオン化機構において衝撃の少ない穏やかなイオン化手段を用いているため、試料をイオン化する際分解することなく、特にペプチド等の測定において擬分子イオンや多価イオンが観察し易い特徴を有し、GC 質量分析計では得られない多くの知見を有している。

30

【0003】

ESI 質量分析計における ESI プローブは液体クロマトグラフ（以下、LC と略称する）から供給される液体試料を送液する送液流路系統と、送液された液体試料を霧化するためのネブライザーガス流路系統と、送液流路先端に設けられた液体試料を霧化するスプレー部とによって構成される。スプレー部には直流の高電圧が印加されているため、生成した試料の霧滴は効率よくイオン化される。図 4 にスプレー部の模式的構造を示す。

【0004】

スプレー部 3 の先端は、図 4 に示すように細孔を有するノズルを形成しており、細孔の中心にはキャピラリー 5 が保持されている。スプレー部 3 はステンレスのような耐食性の高い金属で作られており、分析時には高圧電源 15 より 3 ~ 8 kV の高電圧が印加されている。キャピラリー 5 には LC から送液された液体試料が供給され、キャピラリー 5 の周囲にはネブライザーガスが供給される。ネブライザーガスの流速を最適に調節すると、スプレー部 3 のノズル先端に生ずる負圧によって液体試料がキャピラリー 5 の先端から霧散する。

40

【0005】

霧化された試料は最初、移動相に包まれた液滴になっており、しかもスプレー部 3 には高電圧が印加されているため、十分に帯電した状態となっている。この液滴が質量分析計の試料導入孔に達するまでの間に、液滴中の移動相は蒸発を続け液滴はさらに微細になってゆく。これによって液滴の電荷密度は急激に上昇し、遂にはクーロン力の反発により破裂をし、更に小さな液滴となる。この移動相の蒸発と破裂はくり返し行われる。試料は移動相溶液の中で移動相よりプロトンを得てイオンの状態として存在している。したがって

50

液滴が十分に小さくなり、移動相の表面張力より試料イオンと移動相のチャージによるクーロン反発が大きくなると、試料イオンは移動相より飛び出し（これをイオン蒸散現象と呼ぶ）試料分子イオンとなる。この分子イオンが質量分析計試料導入口に到達して、分析が行われる（例えば、特許文献 1 参照）。

【0006】

従来の E S I プローブの一例を図 5 に示す。この例においては、送液流路系統およびネブライザーガス流路系統ともに、金属パイプあるいは樹脂パイプを用いた配管構造を主体としている。LC から供給された液体試料は、電気絶縁性、耐薬品性に優れた P E E K を材料とした樹脂パイプ 26 に導入され、ジョイント 19 を介してステンレス製の送液パイプ 17 からスプレー部 3 の中心に保持されたキャピラリ 5（ステンレス製）に供給される。一方ネブライザーガスは、やはり P E E K を材料とした樹脂パイプ 27 に導入されジョイント 20 を介してネブライザーガスパイプ 18 を通じてスプレー部 3 に送られ、キャピラリ 5 の外側を流れてスプレー部 3 先端から噴出し、この時キャピラリ 5 先端から液体試料をスプレー部 3 前方に霧散させる。ジョイント 20 は金属製のホルダー 22 によって保持され、ホルダー 22 には高圧電源 15 からコネクタ 23 を介して高電圧が印加されている。ホルダー 22 とジョイント 20 とネブライザーガスパイプ 18 とスプレー部 3 は電氣的に導通しているため、スプレー部 3 は高電位となり、効率的に試料をイオン化する。

10

【0007】

スプレー部 3 に印加される高電圧から分析計自体および使用者を保護するために E S I プローブを電氣的に絶縁しなくてはならないが、これは、樹脂パイプ 26、27 の使用と、ホルダー 22 とケース 24 からケース 25 を絶縁する絶縁体 21（P E E K 製）の使用によって確保される。

20

【0008】

上例の E S I プローブの他に、図 6 に示すような送液流路系統とネブライザーガス流路系統をステンレスなどを用いた金属マニホールド 28 によって形成する方法も用いられている。金属マニホールド 28 には、液体試料を供給するキャピラリ 5 が具えられ、この周りにネブライザーガスが流れるように流路が形成されている。金属マニホールド 28 の前面にはスプレー部 3 が電氣的に導通状態で取り付けられており、高圧電源 15 からの電圧は、金属マニホールド 28 を介してスプレー部 3 に供給される。スプレー部 3 および金属マニホールド 28 の絶縁性は、樹脂カバー 29 によって金属マニホールド 28 を包むこと

30

【特許文献 1】特開平 6 - 76789 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記の従来法に於ける E S I プローブには、以下に述べるような問題点がある。

【0010】

図 5 に示した金属パイプおよび樹脂パイプを用いた配管構造を主体として形成される E S I プローブは、構造が非常に複雑になり、部品点数が多くなる。この原因は、送液流路系統およびネブライザーガス流路系統ともに、高電圧印加と絶縁性確保のために金属製パイプと樹脂製パイプを連結して使用しなければならないため、パイプの本数のみならず双方を結合するジョイント類の数が増加すること、また、ケース間の絶縁確保のために特別に絶縁体類を使用しなくてはならないことによる。部品手数が多くなることにより、部品製作のコストの上昇と、組み立て作業時間の増加によるコストの上昇が大きな問題となる。

40

【0011】

また、図 6 に示した金属マニホールド 28 を使用する方法は、配管材料の部品点数を削減することができる利点はあるものの、マニホールドの材料であるステンレスブロックに深く複雑な形状の穴加工を施すという難易度の高い作業を必要とする欠点がある。

50

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、上記の従来法の問題点を解決して、部品点数を最小限に抑え、部品材料コストおよび組み立てコストをできる限り小さくするESIプローブを提供するためのものであり、ESIプローブの試料液流路とネブライザーガス流路が電気絶縁性の樹脂製のマニホールドによって形成されていることを特徴とする。更に、より具体的には、樹脂製マニホールドは、その中心に開削された1個の貫通孔と、当該貫通孔の中心に配設された1個のキャピラリによって構成される二重管構造を有し、前記マニホールドの先端には、前記貫通孔と連通する細孔を有する、高電圧を印加される金属スプレー部が嵌着されており、前記二重管構造の内管が試料液流路を構成し、その外層がネブライザーガス流路の一部を構成することを特徴とする。

10

【0013】

また、より安全性を確保するため、樹脂製マニホールドには高電圧供給のための導通孔が設けられ、当該導通孔を通る高電圧ケーブルによって前記樹脂製マニホールドの先端に嵌着された金属製スプレー部に高電圧が印加されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

ESIプローブの部品点数を減少させること、機械加工性の高い材質を用いることによって部品材料費の低減、作業時間の短縮を実現することが可能となり、総体的に装置の製造コストを大きく削減することが可能となる。また、高電圧から分析計自体および使用者を保護し、より安全な作業を確実にする。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の目的は、ESIプローブの部品点数を減少させるとともに、加工時間の削減を実現する点にある。よって、本発明は、機械加工性の高い樹脂材料を用いて製作されたマニホールドによって構成される。以下に実施例を図1に従って説明する。

【実施例1】

【0016】

マニホールド1は、絶縁性、機械加工性が高く、耐薬品性に優れたPEEKを材料とする。マニホールド1は円筒形の材料から加工して製作され、図1はその中心軸を含む1平面における断面を示している。

30

【0017】

マニホールド1には、その中心において両端に貫通する第1の孔と、円筒面から第1の孔に直交して達する第2の孔と、周辺近傍において第1の孔に平行してマニホールド1の左端から第2の孔に達する第3の孔が開削されている。またマニホールド1の右端面には、ステンレス製のスプレー部3がパッキン4を挟んでネジによって固定されており、その中心部に開削されている孔がマニホールド1の中心の第1の孔と連通している。第1の孔にはキャピラリ5がその外側を囲繞するライナー8とフェルール9aと共に挿入されており、固定ナット13をマニホールド1の第1の孔の周囲の突起部の廻りのオネジに締め込んで、フェルール9aを介してライナー8を締め付けることによって、キャピラリ5を第1の孔の中心に保持する。

40

【0018】

キャピラリ5の左端には、ナット14aとフェルール9bによって締着された送液パイプ11の先端が接続されており、送液パイプ11を通してLCより送られた液体試料がキャピラリ5によってスプレー部3の先端にまで供給される。送液パイプ11の着脱はナット14aの着脱によって行われるが、この時固定ナット13が緩まないようにゆるみ止めナット16が取り付けられている。マニホールド1に開削された第3の孔にはネブライザーガスパイプ12がナット14bとフェルール9cによって接続されており、ネブライザーガスはマニホールド1の第3の孔から第2の孔を経由して、第1の孔のキャピラリ5の外側を通過してスプレー部3の先端から噴出する。マニホールド1の外周に開いた第2の孔

50

の口は、栓 2 によって密閉され、ネブライザーガスの漏洩が防止されている。

【0019】

更に、スプレー部 3 と同体に設けられた端子 6 がマニホールド 1 に開削された第 4 の貫通孔に挿入されており、この第 4 の孔の反対方向から挿入された高電圧ケーブル 10 がコネクタ 7 を介して端子 6 に接続されている。この結線を通じてスプレー部 3 に高電圧が付加される。

【0020】

上記の構造を持つ E S I プローブに液体試料とネブライザーガスの供給を開始すれば、液体試料はネブライザーガスによって霧化されるとともに、スプレー部 3 に印加された電圧によって効率よくイオン化されて、質量分析が遂行される。図 1 に示すように、本発明に係る E S I プローブは、絶縁性の高い P E E K を材料としたマニホールド 1 の採用のため、絶縁を確保するための特別の部品を必要とせずに、スプレー部 3 に印加された高電圧から分析計自体および使用者を保護することが可能である。また、図 1 に見られるように、本実施例における部品点数は、図 5 に示した従来法に比較して圧倒的に少ない。これによって部品の材料費と制作費を大きく低減することができる。

10

【0021】

また組み立ても非常に簡単であるため、作業時間も大きく短縮することが可能である。更に、高電圧ケーブル 15 をマニホールド 1 の内部に挿入できることによって、作業時の安全性がより確実となる。

また、マニホールド 1 の材料に使用した P E E K は、機械加工性に優れているため、図 6 に示した金属マニホールド 28 に比べて、作業がきわめて容易になるメリットがある。

20

【0022】

図 2 と図 3 に、本発明のマニホールドの他の実施例を示す。図 2 の実施例はネブライザーガスの導入路を図 1 の実施例とは 90 度異なる方向に取り付けたものである。また図 3 の実施例はネブライザーガスの導入路を図 1 の実施例から 45 度異なる方向に取り付けたものである。いずれの場合も図 1 の方法に比べてマニホールドに開削する孔の本数を 1 本少なくして、作業を単純化するものである。

【0023】

本発明の特徴は上記のとおりであるが、マニホールドの材質および形状は実施例に図示したものに限定されるものではない。材質は P E E K 以外にも機械加工性と電気絶縁性と耐薬品性の要求を満たすものであれば使用可能である。

30

【産業上の利用可能性】

【0024】

本発明は、E S I (エレクトロスプレーイオン化方式) の質量分析計に関する。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図 1】本発明に係る E S I プローブの第 1 の実施例を示す図である。

【図 2】本発明に係る E S I プローブの第 2 の実施例を示す図である

【図 3】本発明に係る E S I プローブの第 3 の実施例を示す図である

【図 4】E S I プローブのスプレー部の模式図である。

40

【図 5】従来法の E S I プローブの一例を示す概念図である。

【図 6】従来法の E S I プローブの他の例を示す概念図である。

【符号の説明】

【0026】

- 1 マニホールド
- 2 栓
- 3 スプレー部
- 4 パッキン
- 5 キャピラリ
- 6 端子

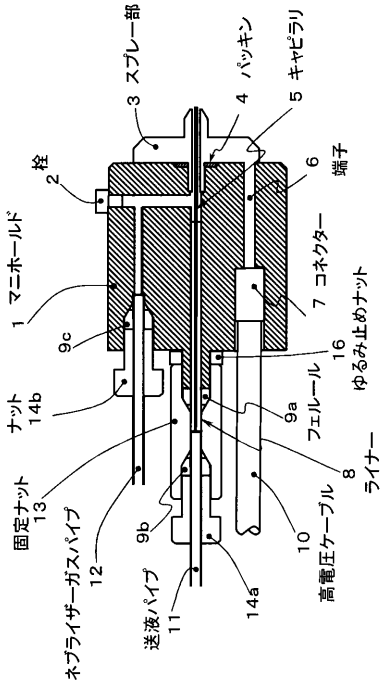
50

- 7 コネクター
- 8 ライナー
- 9 a フェルール
- 9 b フェルール
- 9 c フェルール
- 10 高電圧ケーブル
- 11 送液パイプ
- 12 ネブライザーガスパイプ
- 13 固定ナット
- 14 a、14 b ナット
- 15 高圧電源
- 16 ゆるみ止めナット
- 17 送液パイプ
- 18 ネブライザーガスパイプ
- 19、20 ジョイント
- 21 絶縁体
- 22ホルダー
- 23 コネクター
- 24、25 ケース
- 26、27 樹脂パイプ
- 28 金属マニホールド
- 29 樹脂カバー

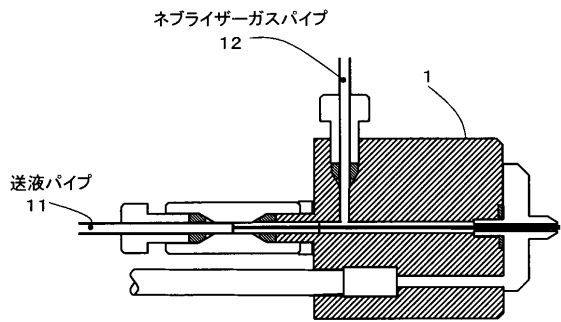
10

20

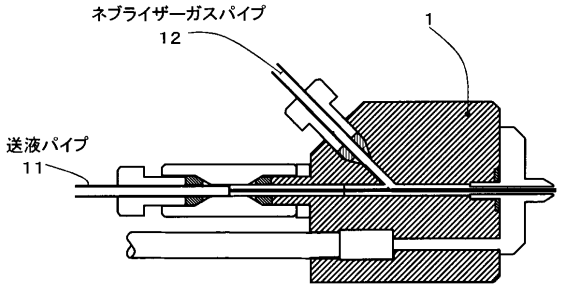
【 図 1 】



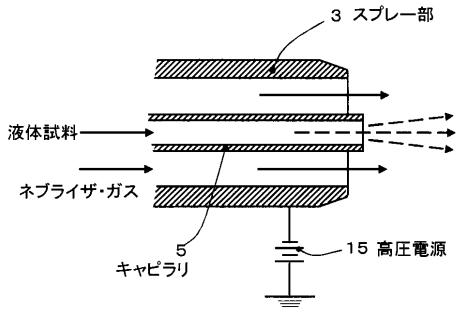
【 図 2 】



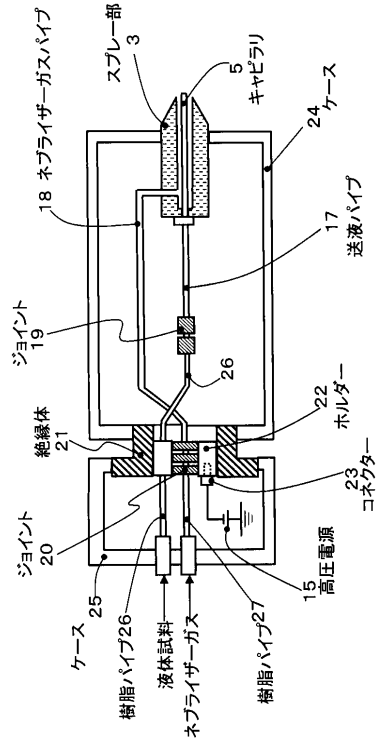
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

