

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01J 49/40

(11) 공개번호 특1999-0067163
(43) 공개일자 1999년08월 16일

(21) 출원번호	10-1998-0703112		
(22) 출원일자	1998년04월29일		
번역문제출일자	1998년04월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1997/03029	(87) 국제공개번호	WO 1998/09316
(86) 국제출원출원일자	1997년08월29일	(87) 국제공개일자	1998년03월05일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 아일랜드 중국 대한민국		
(30) 우선권 주장	96-228283	1996년08월29일	일본(JP)
	96-228284	1996년08월29일	일본(JP)
	96-230866	1996년08월30일	일본(JP)
	96-230867	1996년08월30일	일본(JP)
	96-228284	1996년08월29일	일본(JP)
	96-230866	1996년08월30일	일본(JP)
	96-230867	1996년08월30일	일본(JP)
(71) 출원인	닛폰 고칸 가부시키키가이샤 시모가이치 요이치 일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1-1-2		
(72) 발명자	미야자와 쿠니오 일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1-1-2 닛폰고칸(주)내 미야모토 히토시 일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1-1-2 닛폰고칸(주)내 이마사카 도타로 일본 후쿠오카현 후쿠오카시 히가시구 하코자키 6-10-30큐슈 다이가쿠고가쿠 부 내		
(74) 대리인	이병호		

심사청구 : 없음

(54) 레이저 이온화 질량 분석 장치 및 질량 분석 방법

요약

본 발명은 분자 제트를 형성하는 펄스 밸브를 구비한 시료 도입부(1)와, 펄스 레이저 빔 발전기(2)와, 해당 레이저 빔에 의해서 이온화된 분자의 질량을 분석하는 질량 분석계(4)를 가지며, 상기 펄스 레이저 발전기가 피크 출력 1MW 이상의 초단 펄스 레이저 빔을 발전할 수 있는 질량 분석 장치, 진공 이온화실(3)이 터보 분자 펌프에 의해 배기되는 질량 분석 장치, 상기 시료 도입부의 노즐(12)이 2 이상의 핀홀 노즐로 이루어지는 질량 분석 장치를 제공한다. 본 발명의 장치는 고감도이면서 동시에 고정밀도이며, 콤팩트하게 할 수 있기 때문에 연소 배기 가스 등의 신속한 분석에 위력을 발휘한다.

명세서

기술분야

본 발명은 레이저 빔의 조사에 의해서 피측정물인 시료 분자를 이온화하여, 그 이온의 질량 스펙트럼을 측정함으로써 시료의 질량 분석을 행하는 레이저 이온화 질량 분석 기술에 관한 것이다.

배경기술

석탄, 중유 등의 연소 배기 가스, 도시 쓰레기나 산업 폐기물의 소각 배기 가스, 플라스틱 열분해 생성 가스 등에는, 미량이지만 질소산화물, 유황산화물, 방향족 화합물, 염소계 유기 화합물, 염소화 방향족 화합물, 기타 할로겐계 화합물 등의 화합물이 함유되어 있고, 대부분의 경우 이들 2종 이상이 함께, 즉 혼합 상태로 존재한다. 이들 화합물의 신속한 측정 기술의 하나로, 측정 대상 화합물에 대해서 검출의 선택성이 있는 레이저 다광자 이온화 질량 분석에 의한 방법이 있다.

혼합 가스 시료를 레이저 다광자 이온화 질량 분석으로 측정하는 기술의 일 예가 Analytical Chemistry지. 제66권, 1062 내지 1069 페이지(1994년)에 소개되어 있다. 즉, 통상의 시료 도입에 의한 레이저 다광자 이온화, 질량 분석 기술에서는 각각의 화합물에 대응하는 피크(peak)가 중복되고, 정량화가 곤란하다. 그래서, 구멍 직경이 작은 시료 도입 밸브를 통하여 가스 시료를 진공의 이온화실에 도입하고, 그것에 레이저를 조사하여 이온화하고, 질량 분석계로 측정한다. 그 때, 가스 시료가 단일 팽창하여 절대 0도 근처까지 냉각되기 때문에, 각각 화합물의 분자의 진동·회전이 억제된다. 따라서, 각각의 화합물에 대응하는 피크가 뾰족해지며, 각각 분리하기 때문에, 정량화가 용이하게 된다. 이 방법은 도입한 분자의 속도가 음속의 수십배 정도이므로, 초음속 분자빔 분광 분석, 또는 초음속 분자 제트 분광 분석이라고 불릴 때도 있다. 또한, 이 문헌에는 표준 레이저 빔 조사(irradiation) 시간은 10ns로 기재되어 있다.

이 초음속 분자 제트의 시료 도입에서는, 일반적으로 이온화실의 고진공을 유지하기 위해서, 가스 시료를 연속적 또는 펄스적으로 도입할 때, 단위 시간당 도입량을 적게 하지 않으면 안된다고 하는 제한이 있다. 이 때문에, 측정 대상 시료의 양이 매우 적으므로, 전체적으로 감도가 저하하는 문제가 있다. 이 대책으로서, 레이저 빔 조사의 에너지를 증가하는 것이 생각된다. 그러나, 레이저 빔 에너지를 증가시키면, 측정 대상 분자가 분해, 즉 프래그멘테이션(fragmentation)을 발생하여, 정확한 정량이 불가능한 문제가 생긴다.

또한, 상기의 측정 대상물이 미량인 것에 기인한 감도 저하의 대책으로서, Review Science Instrumentation, 제67권, 410 내지 416페이지(1996년)에 기재되어 있는 바와 같이, 슬릿상의 노즐을 사용하여, 레이저 빔이 통과하는 곳만 많아지도록 시료를 도입하는 방법이 있다. 이 방법은 평면상으로 분출한 분자 제트에 동일 평면상에서 바로 옆으로부터 레이저 빔을 조사하여, 분자와 레이저 빔의 상호 작용의 공간을 증가시키고, 이온 생성량을 증가시키도록 하는 것이다.

그러나, 이 방법은 효과는 있지만, 원리적으로는 슬릿의 개구부의 크기와 조사 레이저 빔의 직경(크기)에 비례한 공간에 이온이 생성하여 존재한다. 즉, 슬릿 개구부를 크게 하는 것은 질량 분석계에 보내졌을 때의 분자 이온의 공간 분포와 관련되어 있으며, 이온 생성량에 비례한 몫 만큼, 시그널/노이즈의 비(S/N 비)의 증대로 이어지지 않는다. 또한, 슬릿 노즐은 배기계로 걸리는 부담을 고려하면, 극단적으로는 슬릿의 개구부를 크게 할 수 없다. 즉, 시그널에 기여하는 것은, 슬릿 개구부의 장축에 따른 중심 부분에서, 그 외주에 시그널에 기여하지 않는 분자가 존재하여 진공도를 저하시키는 원인이 된다. 또한, 분자 제트의 냉각이 나쁘므로, 오히려 감도, 즉 S/N 비가 저하할 우려도 있다. 이러한 사실은, 슬릿 노즐 뿐만 아니라, 핀홀 노즐에서도 대량의 시료 도입을 목적으로 개구부를 크게 하였을 때에 발생하는 문제이기도 하다.

따라서, 시료 유량을 증가시키지 않고서는 감도가 향상할 수 없고, 이것이 후단의 질량 분석계의 진공도를 저하시켜, 장치 보호의 안전 장치가 작동하여 질량 분석계의 정지를 야기한다. 특히, 펄스적으로 시료를 도입하면 압력 변동이 크므로, 감도 향상을 목표로 하여 배기계 능력의 한계 부근에서 측정하고 있을 때에 이 문제는 현저하였다.

또한, 이러한 초음속 분자 제트를 만들기 위해서는, 이온화실, 또는 관련되는 부위 등을 고진공으로 하지 않으면 안되며, 일본화학회편, 제4판, 실험화학 강좌, 제8권, 119페이지(1993년)에 기재되어 있는 바와 같이, 배기에는 일반적으로 확산 펌프, 즉 오일 확산 펌프가 널리 사용되고 있었다. 또한, 오일 회전 펌프를 사용하는 경우도 있으며, 이 쌍방을 병용하는 경우도 있었다. 그런데, 오일 확산 펌프나 오일 회전 펌프는, 통상, 배기 속도는 빠르지만, 즉 고진공은 유지할 수 있지만, 펌프에서 사용하고 있는 오일이 극히 소량이기에는 하지만 이온화실에 존재한다. 이것이 펄스 레이저 빔의 조사에 의해 그대로 이온화하거나, 또는 분해 반응 등을 거쳐서 이온화하여, 백그라운드 증가의 원인이 되는 문제가 있었다.

본 발명의 목적은 초음속 분자 제트에 의한 시료 도입의 레이저 다광자 이온화 질량 분석 기술에 있어서, 고감도로 검출할 수 있으며 더욱이 안정하게 측정할 수 있는 장치 및 방법을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 다른 목적은 초음속 분자 제트에 의한 시료 도입의 레이저 다광자 이온화 질량 분석 기술에 있어서, 시료의 대량 도입은 꺾이지만, S/N 비를 저하시키지 않음으로써 고감도로 검출할 수 있는 장치를 제공하는 것에 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 초음속 분자 제트에 의한 시료 도입의 레이저 다광자 이온화 질량 분석 기술에 있어서, 백그라운드를 저감하여, 이로써 신호 강도를 증대하는 측정 장치를 제공하는 것에 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은 예의 검토를 한 결과, 분자의 프래그멘테이션은 조사한 레이저 빔의 에너지에 의존하지만, 분자의 이온화는 레이저 빔의 피크(peak) 출력과 관련이 있는 것을 발견하였다. 피크 출력이 큰 초단 펄스 레이저 빔을 조사하면, 분자가 프래그멘테이션을 일으키는 한계 에너지를 초과하여 레이저 빔 에너지를 크게 하지 않더라도, 이온화 효율을 향상할 수 있는 것을 알 수 있었다. 즉, 큰 피크 출력의 레이저 빔을 이용하면, 분자의 프래그멘테이션을 억제하면서, 분자 이온 생성량을 증대시킬 수 있다.

따라서, 상기 과제는 분자 제트를 형성하는 펄스 밸브를 구비한 시료 도입부와, 펄스 레이저 빔 발진기와, 해당 발진기로부터 발생한 레이저 빔이 통과할 수 있는 창을 갖는 진공 이온화실 또는 상당하는 부위와, 해당 레이저 빔에 의해서 이온화된 분자의 질량을 분석하는 질량 분석계를 가지며, 상기 펄스 레이저 빔 발진기가 피크 출력 1MW 이상의 초단 펄스 레이저 빔을 발진할 수 있는 것을 특징으로 하는 레이저 이온화 질량 분석 장치에 의해서 해결된다.

또한, 시료 가스를, 분자 제트를 형성할 수 있는 펄스 밸브에 의해 진공이온화실 또는 상당하는 부위에 분사하여 펄스상 분자 제트를 형성하고, 해당 분자 제트에 피크 출력 1MW 이상인 초단 펄스 레이저 빔을 조사하여 이온화하며, 해당 레이저 빔에 의해서 이온화된 분자의 질량을 분석하는 것을 특징으로 하는 질량 분석 방법에 의해서 해결된다.

상기 과제는 또한, 분자 제트를 형성하는 노즐을 구비한 시료 도입부와, 펄스 레이저 빔 발진기와, 해당 발진기로부터 발생한 레이저 빔이 통과할 수 있는 창을 갖는 진공 이온화실 또는 상당하는 부위와, 해당 레이저 빔에 의해서 이온화된 분자의 질량을 분석하는 질량 분석계를 가지며, 상기 시료 도입부의 노즐이 20이상의 핀홀 노즐로 이루어져 있는 것을 특징으로 하는 레이저 이온화 질량 분석 장치에 의해서 해결된다.

본 발명자들은 또한, 분자 제트의 중심 부분은 방향성이 있으며, 일치하는 분자의 흐름이기 때문에 이온화하면 시그널(감도 향상)에 기여하지만, 외주의 분자는 그다지 방향성도 없이 시그널에 기여하지 않는 것을 발견하였다. 그래서, 스키머(skimmer)에 의해, 외주의 분자를 제거하여, 질량 분석계에 보내지 않으면 시료를 많이 도입하더라도 질량 분석계의 배기계에 걸리는 부하가 경감된다.

따라서, 상기 과제는 분자 제트를 형성하는 슬릿 노즐을 구비한 시료 도입부와, 펄스 레이저 빔 발진기와, 해당 발진기로부터 발생한 레이저 빔이 통과할 수 있는 창을 갖는 진공 이온화실 또는 상당하는 부위와, 해당 레이저 빔에 의해서 이온화된 분자의 질량을 분석하는 질량 분석계를 가지며, 상기 슬릿 노즐과 진공 이온화실의 사이를 막아 해당 분자 제트의 주변 부분의 분자류의 진공 이온화실로의 진입을 저지하는 슬릿 스키머가 설치되어 있는 것을 특징으로 하는 레이저 이온화 질량 분석 장치에 의해서 해결된다.

그런데, 오일 프리(oil-free)의 터보 분자 펌프는 일반적으로 배기 속도가 낮기 때문에 단지 단순히 펌프를 사용한 것만으로는 연속적인 측정을 하고자 하면 이온화실에 시료가 다소 남기 때문에, 시료, 또는 시료의 분해물 등이 이온화하여 측정되어 백그라운드(배기)가 높아지는 문제가 있었다. 본 발명에 있어서는 또한, 터보 분자 펌프의 사용에 추가하여 시료 도입 수단으로서 작동 시간이 짧은 펄스 밸브를 병용함으로써 시료 도입량을 터보 분자 펌프의 능력에 적합하게 하여, 백그라운드를 저감시키는 것에 성공하였다.

따라서, 상기 과제는, 분자 제트를 형성하는 펄스 밸브를 구비한 시료 도입부와, 펄스 레이저 빔 발진기와, 해당 발진기로부터 발생한 레이저 빔이 통과할 수 있는 창을 갖는 진공 이온화실 또는 상당하는 부위와, 해당 레이저 빔에 의해서 이온화된 분자의 질량을 분석하는 질량 분석계를 가지며, 상기 진공 이온화실을 배기하는 펌프에 터보 분자 펌프가 사용되는 것을 특징으로 하는 레이저 이온화 질량 분석 장치에 의해서 해결된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한 실시예인 장치의 구성을 나타내는 도면.

도 2는 실시예 1에서 얻어진 클로로벤젠의 분자 이온 피크 강도의 변화를 나타내는 그래프.

도 3은 실시예 2에서 얻어진 클로로벤젠의 분자 이온 피크 강도의 변화를 나타내는 그래프.

도 4는 실시예 2에서 얻어진 브로모벤젠의 분자 이온 피크 강도의 변화를 나타내는 그래프.

도 5는 실시예 2에서 얻어진 요오드벤젠의 분자 이온 피크 강도의 변화를 나타내는 그래프.

도 6은 본 발명의 다른 실시예인 장치의 구성을 나타내는 도면.

도 7은 도 6의 장치를 사용하여 측정된 α -클로로페놀의 이온 강도의 경시 변화와 레이저 빔 커트시의 검출계의 신호(단시간 시료 도입 · 터보 분자 펌프 배기)를 나타내는 그래프.

도 8은 α -클로로페놀의 이온 강도의 경시 변화와 레이저 빔 커트시의 검출계의 신호(단시간 시료 도입 · 오일 확산 펌프 배기)를 나타내는 그래프.

도 9는 α -클로로페놀의 이온 강도의 경시 변화와 레이저 빔 커트시의 검출계의 신호(통상 시료 도입 · 터보 분자 펌프 배기)를 나타내는 그래프.

도 10은 본 발명의 다른 실시예인 장치의 구성을 나타내는 도면.

도 11은 이 장치의 시료 도입부, 펄스 레이저 빔 발진기 및 진공 이온화실부분의 단면도.

도 12는 도 10의 장치를 사용하여 얻어진 클로로벤젠의 질량 스펙트럼(mass spectrum)을 나타내는 그래프.

도 13은 본 발명의 다른 실시예인 장치의 구성을 나타내는 도면.

도 14는 이 장치의 시료 도입부, 슬릿 스키머, 펄스 레이저 빔 발진기 및 진공 이온화실 부분의 단면도.

도 15는 상기 장치에서 사용한 2종 슬릿 스키머의 슬릿 부분의 단면도.

도 16은 도 13의 장치를 사용하여 얻어진 클로로벤젠의 질량 스펙트럼을 나타내는 그래프.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|-----------|-----------------|
| 1: 시료 도입부 | 11: 펄스 밸브 |
| 12: 노즐 | 13: 분자 제트 |
| 14: 스키머 | 15: 구멍부 |
| 16: 분자 제트 | 17: 전실 |
| 18: 슬릿 | 2: 펄스 레이저 빔 발진기 |
| 21: 렌즈 | 22: 펄스 레이저 빔 |

- | | |
|------------------------|----------------------|
| 3: 진공 이온화실 | 31: 창 |
| 4: 질량 분석계 | 40: 진공실 |
| 41: 격벽 | 42: 리펠러(ripeller) 전극 |
| 43: 가속 전극 | 44: 이온 통과 구멍 |
| 45: 이온 리플렉터(reflector) | 46: 검출기 |
- 51: 배기계(오일 확산 펌프, 오일 회전 펌프 또는 터보 분자 펌프)
 52: 배기계(오일 확산 펌프, 오일 회전 펌프 또는 터보 분자 펌프)
 53: 배기계(터보 분자 펌프)

실시예

시료 도입부는, 초음속 분자 제트를 만들어낼 수 있도록 노즐 또는 오리피스를 구비하고 있는 펄스 밸브를 사용한다. 펄스 밸브는 엔진의 연료 분사 등에서 사용되고 있으며, 일본화학회편, 제4판, 실험화학강좌, 제8권, 127 내지 129 페이지(1993년)에 기재되어 있는 바와 같이, 통상, 스프링으로 밀봉면에 가압되고 있는 플랜저가, 후방의 솔레노이드(전극 코일)로의 순간적인 통전에 의해서, 전자기적으로 후방에 당겨지고 그 사이만 개구하는 것이다. 또한, Gentry-Giese 타입의 펄스 밸브, 피에조(piezo) 소자를 이용하여 개폐하는 펄스 밸브도 개발되어 있어, 이들도 이용할 수 있다.

본 발명에 있어서는, 이온화하기 위해서 레이저 빔과 측정 대상 화합물 분자가 상호 작용하는 시간은 펄스 레이저 빔의 발진 시간에 의존하므로 사용하는 펄스 레이저 빔의 발진시간(조사시간)과 같은 정도까지라면 매우 단시간에 작동하는 펄스 밸브가 바람직하다. 구체적인 작동 시간으로서는, 하한이 0.1 μ s 이상, 바람직하게는 1 μ s 이상, 보다 바람직하게는 10 μ s 이상, 특히 바람직하게 50 μ s 이상이고, 상한은 5ms 이하, 바람직하게는 2ms 이하, 보다 바람직하게는 500 μ s 이하, 특히 바람직하게는 200 μ s 이하이다. 그래서, 시판되는 펄스 밸브의 작동 시간이 긴 경우에는, 스프링 길이를 길게 하여, 동시에 강도를 올리고, 또한 코일의 전기 저항을 작게 하여 큰 전류를 흘릴 수 있도록 하는 동시에 작동 전압을 크게 하면, 보다 단시간에 작동하는 밸브로 할 수 있다. 노즐의 개구부는 통상의 둥근 구멍외에 슬릿이라도 좋다. 개구부의 크기는 초음속 분자 제트를 만들어낼 수 있도록 정해지고, 이것은 진공 이온화실의 배기 능력 등에 의존하지만, 개구 면적으로 0.01 내지 1mm² 정도, 특히 0.2 내지 0.5mm² 정도가 통상 적당하다.

시료 도입부의 노즐에 2 이상의 핀홀 노즐 또는 슬릿 노즐을 사용하는 경우에는, 시판되는 질량 분석 장치에 사용되고 있는 것을 노즐부를 교환하는 것만으로 그대로 사용할 수 있다. 시료 도입 형식은 연속적인 도입, 펄스적인 도입중의 어느 쪽이라도 상관없지만, 펌프 등 배기계에 걸리는 부담을 감안하면 펄스적인 도입 쪽이 바람직하다. 펄스 밸브는 상술한 것이 바람직하다.

각 핀홀 노즐은 동일한 밸브 등에 장착되어 있어도 좋으며, 별개의 밸브에 장착되어 있어도 좋다. 즉, 시료 도입부의 밸브 등은 하나이거나 복수라도 좋다. 각 노즐의 개구부의 크기는 초음속 분자 제트를 만들어낼 수 있도록 정해지며, 이것은 진공 이온화실의 배기 능력 등에 의존하지만, 지름으로 0.05 내지 3mm 정도, 특히 0.1 내지 1mm 정도가 통상 적당하다. 각 노즐의 간격은 5 내지 200mm 정도, 통상 20 내지 50mm 정도로 좋다. 노즐의 수가 3개 이상인 경우에는 직선상으로 배치되어 있어도 좋으며, 랜덤이라도 좋다. 노즐의 방향은 각 노즐로부터 분사되는 분자 제트가 리펠러 전극 바로앞으로부터 가속 전극까지의 사이, 바람직하게는 리펠러 전극 부근에서 교차하도록 하는 것이 좋다. 즉, 여기서 중요한 것은, 이온화한 분자가 공간적으로 확장되지 않기 때문에, 이를 위해서는 질량 분석계의 입구부, 즉 리펠러 전극이 있는 곳에서 가능한한 공간적으로 작아질 필요가 있다. 이 구체적인 방법으로서, 리펠러 전극 부근의 위치에서 2개 이상의 노즐로부터 분출한 분자 제트를 교차시키는 것이 좋다.

2 이상의 핀홀 노즐을 사용하는 경우에는, 스키머는 사용하지 않아도 되지만, 사용한 쪽이 다른 분자 제트를 흘뜨리는 정도가 약간이기는 하지만 감소하고, 또한 질량 분석계의 배기계에 걸리는 부담을 감소시키므로 바람직하다. 스키머는 노즐과, 진공 이온화실 사이를 막아 분자 제트의 주변 부분의 분자류의 진공 이온화실로의 진입을 저지하여 분자 제트의 중앙 부분만을 통과시키도록 설치되고, 따라서, 원칙적으로 노즐의 개구부와 스키머의 개구부는 중심이 거의 일치하도록 설치된다. 분자 제트를 형성하는 노즐의 토출구와 스키머의 슬릿의 간격은 2 내지 300mm 정도, 특히 7 내지 100mm 정도가 적당하다. 스키머의 개구 직경은 0.1 내지 1mm 정도, 특히 0.2 내지 0.8mm 정도가 적당하다. 슬릿을 통과한 분자 제트가 확산되지 않도록 하는 점에서 시료 도입측으로 돌출시켜 형성하는 것이 바람직하다. 스키머는 개구부 이외는 진공 이온화실과의 사이를 통과시키지 않도록 막는다. 스키머의 재질은 SUS, 알루미늄 등의 금속, 유리, 내열성 플라스틱 등을 사용할 수 있다. 스키머로 커트된 분자 제트 부분이 진공 이온화실로 가지 않도록 배기 수단을 설치한다.

슬릿 노즐의 슬릿의 크기는 초음속 분자 제트를 만들어낼 수 있도록 정해지며, 이것은 배기 능력 등에 의존하지만, 통상 폭이 0.01 내지 1.0mm 정도, 특히 0.1 내지 0.8mm 정도, 길이가 5 내지 200mm 정도, 특히 10 내지 30mm 정도, 폭: 길이의 비가 1:5 내지 1:1000 정도, 특히 1:10 내지 1:300 정도이다. 노즐의 장착 방법으로서, 예를 들면 상술한 Review Science Instrumentation, 제67권, 410 내지 416페이지(1996년)에 기재되어 있는 것과 같은 슬릿 노즐 및 밸브, 즉 슬릿과 이것을 밀봉하는 코드가 부착된 압착기를 3개의 시판되는 밸브 펄스의 구동 기구에서 작동하도록 한 것이 있다. 또한, 나머지 길이가 길지 않는 것, 즉 30mm 정도 이하인 것이라면 구동 기구를 하나로 할 수 있다.

슬릿 노즐을 사용하는 경우에는, 슬릿 노즐과 진공 이온화실의 사이를 막아 해당 분자 제트의 주변 부분의 분자류의 진공 이온화실로의 진입을 저지하는 슬릿 스키머를 설치한다. 이 스키머의 슬릿은 시료 도입부의 노즐로부터 토출된 분자 제트의 중앙 부분만을 통과시키도록 설치되고, 따라서, 원칙적으로 노즐의 슬릿과 스키머의 슬릿은 중심이 거의 일치하도록 설치된다. 분자 제트를 형성하는 슬릿 노즐의 토출구와 슬릿 스키머의 슬릿과의 간격은 3 내지 30mm 정도, 특히 7 내지 25mm 정도가 적당하다. 스키머의

슬릿은 슬릿 노즐의 폭과 길이 이상의 폭과 길이로 하는 것이 좋으며, 최대라도 2배 이내가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 1.2 내지 1.5배이다. 스키머의 슬릿의 폭은 0.01 내지 1.2mm 정도, 특히 0.1 내지 1.0mm 정도, 길이가 5 내지 200mm 정도, 특히 10 내지 30mm 정도, 폭:길이의 비가 1:4 내지 1:1000 정도, 특히 1:10 내지 1:150정도가 적당하다. 본 발명은 스키머의 슬릿이 평판상의 스키머에 슬릿이 형성되며, 또는 슬릿이 진공 이온화실측으로 돌출하고 있는 것이라도 효과를 갖지만, 슬릿을 통과한 분자 제트가 확산하지 않거나, 또는 수축·충돌하여 흐름을 흐뜨러지지 않도록 하는 점에서 시료 도입부측으로 돌출시켜서 형성하는 것이 바람직하다. 돌출 형상은 슬릿 양측면이 기단부로부터 슬릿 선단을 향하여 직평면상 또는 오목면상으로 접근해가는 형상이 바람직하다. 슬릿 선단 중심과 슬릿 양면 기단의 사이의 각도는 20 내지 70도 정도, 특히 40 내지 50도 정도가 바람직하다. 스키머는 슬릿 이외는 진공 이온화실과의 사이를 연결시키지 않도록 막는다. 스키머의 재질은 SUS, 알루미늄 등의 금속, 유리, 내열성 플라스틱 등을 사용할 수 있다. 슬릿 스키머로 커트된 분자 제트 부분이 진공 이온화실로 가지 않도록 배기 수단을 설치한다.

펄스 레이저 빔 발전기는 고출력의 펄스 레이저 빔을 발전할 수 있으면 특히 한정되지 않지만, 예를 들면 나노초 오더의 펄스 레이저 빔을 발전하는 것이라면, 다음과 같은 것을 사용할 수 있다. 즉, 색소 레이저가 가장 일반적으로 사용된다. 이것은, 엑시머 레이저, 또는 야그 레이저를 펄핑 광원으로 사용하며, 레이저 색소의 교환에 의해 330 내지 1000nm까지 연속적으로 파장을 변화시킬 수 있다. 최근에는 광파라메트릭 발진 레이저가 시판되며, 색소 레이저 대신에 이것을 사용하여 발전하는 것도 가능하다. 또한, 색소의 배파 발생, 믹싱 등을 이용하면 220nm까지 발생 영역을 확대할 수 있다. 펄스 레이저 빔에 대해서는, 대별하여 XeCl 엑시머 레이저 여기 펄스 색소 레이저 및 증폭용 KrF 엑시머 레이저로 구성되는 시스템으로 발전할 수 있다. 이것은, 나노초 색소 레이저를 쿼칭(quenching)하고 또한 쇼트 캐버티 레이저를 여기하여, 과포화 흡수체를 통과시키고, 9ps의 펄스를 발생한다. 이 광펄스는 색소 앰프로 증폭하여, 분포 귀환형 색소 레이저의 펄스광으로서 사용한다. 최종적으로는, 자외선 영역의 파장, 펄스 초 오더로 최대 20mJ 정도의 출력 펄스 레이저 빔이 얻어지는 것이다. 또, 펄스 레이저부의 발전을 차단하면 나노초 오더의 레이저 빔도 발전할 수 있다.

본 발명에 있어서는, 펄스 레이저 빔 발전기에 의해 발전된 피크 출력 1MW 이상의 초단 펄스 레이저 빔을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직한 피크 출력은 10MW 내지 100GW이며, 특히 바람직하게는 100MW 내지 10GW이다. 여기에 피크 출력이란 레이저 빔의 강도를 나타내는 것으로, 레이저 빔 에너지(J)/발전 시간(s)이다.

이 피크 출력을 높이는 방법으로서, 1펄스의 레이저 빔 발전 시간을 보다 짧게 하는 방법과 레이저 출력을 높이는 방법이 있다. 조사 시간에 대해서는, 분자가 프래그먼테이션하지 않는 레이저 빔 에너지로 피크 출력을 가능한 한 크게한 쪽이 이온화 효율이 증대하므로, 짧으면 짧을수록 바람직하다. 한편, 이론적으로 고찰하면, 레이저 다광자 이온화라고 하는 것은 측정 대상 화합물의 분자가 기저 상태에서부터 여기 상태의 에너지차에 상당하는 에너지를 갖는 광자에 의해 여기 상태로 천이하고 또한 광자의 에너지에 의해 이온화하는 과정이다. 그래서, 여기 상태로 체재하는 시간인 여기 수명을 목표로서, 분자가 극단으로 분해하지 않을 정도의 강력 펄스 레이저 빔을 조사하면, 이온화 효율이 향상하여 이온 생성량이 현저하게 커진다. 바람직한 조사 시간은 여기 수명의 3배 이하, 보다 바람직하게는 2배 이하, 특히 바람직하게는 동일 정도 이하이다. 한편, 바람직한 조사 시간의 하한은 1/10000 이상, 보다 바람직하게는 1/4000 이상, 특히 바람직하게는 1/2000 이상이다. 일반적으로는, 바람직한 조사 시간은 100 내지 500fs 정도, 보다 바람직하게는 200 내지 300fs 정도이다.

레이저 빔 에너지에 대해서도, 이론적으로는 큰 쪽이 피크 출력을 크게 할 수 있으므로 분자가 분해하지 않는 범위에서 클수록 바람직하지만, 레이저 빔의 빔의 중심과 그 외측에서는 밀도에 약간 차가 있을 때도 있기 때문에, 분자 제트에 조사되었을 때에 생기는 프래그먼테이션도 공간적으로 분포할 수 있는 경우도 있으므로, 다소 레이저 빔 에너지를 작게 하더라도 효과는 얻어지는 경우도 있다. 바람직한 펄스 레이저 빔 에너지는 5mJ 이하, 보다 바람직하게는 4mJ 이하, 특히 바람직하게는 3mJ 이하이다. 한편, 바람직한 하한은 1mJ 이상이고, 보다 바람직하게는 2mJ 이상이다.

조사하는 레이저 빔의 파장은, 원리적으로는 각각의 측정 대상 분자 고유의 기저 상태와 여기 상태의 에너지차에 대응하는 것, 즉 공명 파장이 바람직하지만, 비공명 파장도 이온화하므로 충분한 효과를 얻을 수 있다.

레이저 빔의 집광에 대해서는, 조금도 한정되는 것은 없지만, 통상의 빔 단면이 원형, 또는 특수 렌즈(실린드릭 렌즈)를 사용할 수 있는 평면상 등 여러가지의 형상을 사용할 수 있다.

레이저 빔의 조사 위치에 대해서는 분자 제트가 다른 분자 제트의 영향을 받기 전이 바람직하다. 이것은, 분자 제트끼리가 교차하기 시작하면, 분자 흐름이 변하거나, 분자 운동을 시작하기도 하기 때문에, 분자 제트로 하는 의미가 없어져, S/N 비가 저하하기 때문이다. 또, 분자가 이온 상태가 되면, 다른 분자 제트에 유래하는 분자와 다소 상호 작용하더라도, S/N 비가 저하하는 것은 그다지 없다. 스키머를 부가하면, 분자 흐름이 일치하는 시그널에, 여기하는 분자만을 집어내고, 또한 분자 제트의 직경을 좁히기 때문에, 분자 제트간의 간섭이 지연되므로, 레이저 빔의 조사 위치·형상의 자유도가 확장되는 경우도 있다.

이온화실은 고진공을 형성할 수 있는 구조를 하고 있으며, 레이저 빔을 통과하는 재료로 만들어져 있는 창을 설치하면 좋다. 진공 이온화실과 질량 분석계의 진공실이 연장되어 경계가 없는 경우도 있다. 그 경우, 이온화가 행해지는 부위가 진공 이온화실에 상당하는 부위가 된다.

또한, 질량 분석계로서는, 비행 시간형, 4중극형, 2중수축형 등 어떠한 형식이라도 사용할 수 있다.

이온화실, 이것에 인접하는 질량 분석계 또한 슬릿 스키머가 막아진 분자 제트 토출부에는 기름 회전 펌프, 메커니컬 부스터 펌프, 오일 확산 펌프, 터보 분자 펌프 등을 접속하여 10^{-6} 내지 10^{-8} torr 정도로 유지할 수 있도록 한다.

이온화실은, 오일 프리의 터보 분자 펌프에 의해 진공으로 하는 것이 좋다.

터보 분자 펌프는, 원판에 비스듬하게 슬릿을 넣은 회전 날개와 슬릿의 기울기가 반대인 고정 날개가 교대로 놓여진 구조로, 통상 흡기구가 상부에, 배기구가 하측에, 또한 회전 날개의 축이 수직으로 배치되어 있다. 회전 날개가 분자의 병진 속도와 같은 정도의 속도로 고속 회전(2000 내지 7000rpm)하고 있어, 분자는 회전 날개에 충돌하여 하류를 향하여 때려 떨어뜨려지고, 배기구로 연결된다. 압축비(흡기압에 대한 배기압의 비) 펌프 성능의 목표가 되지만, 분자량이 큰 탄화 수소에 대한 압축비가 높기 때문에, 오일 프리의 청정한 진공을 얻을 수 있다. 진공실내의 진공도는 이 터보 분자 펌프에 의해서 10^{-6} 내지 10^{-8} torr 정도로 하고, 그것에 따른 부력의 펌프가 선택된다.

또한, 질량 분석계의 진공실의 배기수단에도 터보 분자 펌프를 사용하는 것이 바람직하다.

시료의 도입에 대해서는, 통상 이온화실(또는 상당하는 부위), 또는 스키머를 썼을 때 전실이 10torr 이하로 유지되고 있기 때문에, 가스상으로만 되어 있으면 통상압 부근의 압력으로 충분하여 이것이 구동력으로 되어 도입되기 때문에, 특히 가압하지 않아도 좋지만, 고압의 시료를 직접 도입하더라도 조금도 지장이 없다. 또한, 잘 알려져 있는 바와 같이 감압하면 분자 제트의 밀도가 높아지고, 약간이기는 하지만 감도가 향상하는 경우도 있으므로, 바람직할 때도 있다.

분자 이온의 질량수 결정과 검출에 대해서는 질량 분석계를 통상의 작동 상태에서 운전하면 되고, 기록에 대해서는 일반적인 디지털 오실로스코프, 레코더로 할 수 있다.

실시예 1

도 1에 도시하는 레이저 이온화, 질량 분석 장치를 제작하였다. 이 장치에 사용한 부품의 대부분은 시판품이고, 시료 도입부(1)에는 General Valve 사제의 펄스 밸브(PN91-47-900(85kg/cm²))를, 펄스 레이저 빔 발전기(2)에는 색소 레이저를 사용한 Lambda Physik 사제의 LPD500fs 형의 레이저 시스템을, 질량 분석계(4)는 길이 450mm의 비행관을 갖는 비행 시간형의 것을, 검출기(46)에는 하마마쓰 포토닉스(주)제의 F1094형 마이크로 채널 플레이트를, 그리고, 기록계(도시되지 않음)에는 Lecroy 사제의 9360형 디지털 오실로스코프를 사용하였다. 펄스 밸브(11)의 노즐(12)의 개구는 내경 0.8 mm의 둥근 구멍이었다.

질량 분석계의 진공실(40)은 190 l/s의 배기 속도의 일본 진공 기술(주)제의 UTM150형 터보 분자 펌프로 진공하였다. 또한, 레이저 빔 조사에 의한 이온화실(3)은 배기 속도가 1200 l/s의 일본 진공 기술(주)제의 ULK-06A형의 오일 확산 펌프로 배기하였다.

발전기(2)로부터 발생한 펄스 레이저 빔(22)은 렌즈(21)로 집광 되어 창(31)으로부터 진공 이온화실(3)로 들어간다. 한편, 시료 가스는 시료 도입부(1)의 펄스 밸브(11)에 의해서 간헐적으로 도입되어, 노즐(12)로부터 분사되어 분자 제트(13)가 형성된다. 이 분자 제트(13)는 진공 이온화실(3)로 들어간다. 그래서 이 분자 제트(13)에 레이저 빔(22)이 조사되어 이온화되고, 질량 분석계(4)에 들어간다. 질량 분석계(4)내에서, 우선 리펠러 전극(42)에 의해서 분자 제트류의 방향이 90도 바뀌어지고, 이어서, 고전압 가속 전극(43)에 의해서 가속된다. 더욱이, 격벽(41)에 설치되어 있는 이온 투과구멍(44)을 통과하고, 이온검출기(46)에서 각 이온이 검출된다. 이 검출 신호가 디지털 오실로스코프에 의해서 계측된다.

시료 가스에는 클로로벤젠을 사용하여 질량 분석을 하였다.

레이저 빔의 펄스폭 및 발전 파장을 바꿔 4ns 내지 1ps, 1 내지 1000MW의 레이저 빔을 발전시켰다. 파장은 248nm으로 하였다.

클로로벤젠을 아르곤 가스와 동시에 일정 농도로 흘리고, 펄스 밸브에 의해 분자 제트 상태에서 진공 이온화실에 도입하였다. 에너지가 1mJ와 4mJ로 피크 출력을 1MW, 10MW, 100MW 및 1000MW로 바꾼 레이저 빔을 조사하여 이온화하였다. 이 때의 레이저 빔 조사 시간은 1ps 내지 4ns의 범위이었다. 시료 도입과 동기시켜 펄스 레이저 빔을 조사하여 생성한 이온은 비행시간형 질량 분석계의 마이크로 채널 플레이트로 검출하여, 디지털 오실로스코프로 200회 적산하여 스펙트럼을 얻었다. 결과를 도 2에 도시한다.

비교예 1

실시예 1과 동일한 장치를 사용하여 펄스초 레이저부의 발전을 차단하여 에너지가 1mJ와 4mJ에서 피크 출력이 각각 100KW 및 400KW의 밸브 레이저 빔을 조사한(조사시간 10ns) 것 이외는 실시예와 동일한 실험을 하였다. 도 2에 결과를 도시한다.

도 2에 도시한 측정에서는 프래그먼테이션은 관측되지 않고 분자 이온만이 관측되었다. 밸브 레이저 빔의 에너지가 4mJ로 피크 출력이 400KW의 이온 강도(상대치)는 약 0.4로, 에너지 1mJ에서 피크 출력 1MW의 이온 강도는 약 0.5이기 때문에, 이온 강도는 20% 이상 증가하고 있으며, 레이저 빔의 에너지가 아닌 피크 출력에 의존하고 있는 것이 분명하다. 또한, 동일 펄스 레이저 빔 에너지로서는, 비교예 의하여 피크 출력을 크게한 쪽이, 측정되는 이온 강도가 커지고, 피크 출력과 함께 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

실시예 2

실시예 1과 동일한 장치를 사용하여, 펄스초 오더의 펄스 색소 레이저 빔은, Lambda Physik사제의 LPD500fs 형의 레이저 시스템에 의해 발휘시키었다. 또한, 파장은 실시예 1과 동일하게 248nm으로 하였다.

클로로벤젠, 브로모벤젠 및 요오드벤젠은 아르곤가스와 동시에 일정 농도의 초음속 분자 제트로 고진공의 이온화실에 도입하여, 각각의 분자의 여기 수명을 고려하여, 피크 출력과 조사 에너지를 0.2 내지 1.5mJ로 바꾼 레이저 빔을 500fs, 150fs 조사하여 이온화하였다. 덧붙여서, 이 때의 피크 출력은 0.4 내지 10GW이었다. 생성 이온은 비행 시간형 질량 분석계의 마이크로 채널 플레이트로 검출하여, Lecroy 사제의 9360형 디지털 오실로스코프로 200회 적산하여 스펙트럼을 얻었다. 결과를 도 3, 도 4 및 도 5에 도시한다.

비교예 2

또한 실시예 2와 동일한 장치를 사용하여, 펄스초 레이저부의 발진을 차단하여 15ns의 레이저 빔을 조사한 것 이외는 실시예 2와 동일한 실험을 하였다. 도 3 내지 도 5에 결과를 도시한다.

여기서, 클로로벤젠의 여기 수명은 600ps이고, 레이저 빔 조사 시간의 500fs, 150fs, 15ns는 각각 1/1200, 1/4000, 25배에 상당하여, 브로모벤젠의 여기, 수명은 30ps에서 각각 1/60, 1/200, 500배에 상당하고, 또한 동일하게 요오드벤젠의 여기 수명은 400fs 정도로 보고되어 있기 때문에, 각각 약 1/1.3, 약 1/2.7, 약 37500배에 상당한다. 도 5로부터 분명한 바와 같이 대략 여기 수명과 동일한 정도의 쫓기의 조사시간으로 효과가 있는 것을 인정되며, 도 3과 도 4로부터 여기 수명의 1/10000의 조사 시간까지 효과가 있는 것을 알 수 있다. 또한, 이들 도면으로부터, 여기 수명을 목표로하여 레이저 빔을 조사하면, 현저한 이온화 효율 향상 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다.

또한, 실시예 1, 실시예 2는 펄스 레이저 빔의 발진 조건만을 바꾼 것 이외, 즉 레이저 빔의 피크 출력, 조사 시간 및 에너지를 바꾼 것 이외는 동일한 장치, 동일 조건으로 행하고 있으므로, 이온 강도는 상대치이기는 하지만 비교할 수 있다. 따라서, 도 2 및 도 3으로부터, 펄스 레이저 빔의 조사에 있어서, 분자의 프래그먼테이션이 일어나지 않는 범위의 에너지로 피크 출력을 증가해 가면, 이온화 효율이 향상하여 가는 것을 알 수 있다. 즉, 도 3의 레이저 빔 에너지가 1mJ로, 조사시간이 500fs, 150fs는 피크 출력이 2GW(2000MW), 6.7GW(6700MW)에 상당한다. 이 때의 이온 강도는 각각 1.5 및 1.7로 판독된다. 여기서 도 2를 보면, 레이저 빔 에너지 1mJ의 이온 강도는 피크 출력의 증가와 동시에 증가하고, 1000 MW일 때는 1.4로 되어 있다. 피크 출력의 증가에 의해 이온화 효율이 향상되고 있는 것은 분명하다.

이상의 실시예 1, 2와 비교예 1, 2의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의하면, 피크 출력이 큰 초단 펄스 레이저 빔 조사에 의해 이온화 효율이 향상하지만, 조사시간이 짧기 때문에 조사 에너지가 커지지 않고 극단적인 프래그먼테이션을 야기하지 않기 때문에, 고감도 검출이 가능하게 되며, 정량(검출) 하한을 저하할 수 있는 효과가 있다.

실시예 3

도 6에 도시하는 레이저 이온화 질량 분석 장치를 제작하였다. 이 장치에 사용한 부품의 대부분은 시판품이고, 시료 도입부(1)에는 General Valve사제의 펄스 밸브(PN91-47-900(85kg/cm²))를, 펄스 레이저 빔 발진기(2)에는 Spectra-Physics사제 MOP0-730형의 레이저 시스템을, 질량 분석계(4)는 길이1200mm의 비행관의 리플렉트론 타입의 비행시간형의 것을, 검출기(46)에는 하마마쓰포토닉스(주)제의 F1094형 마이크로 채널플레이트를, 그리고, 기록계(도시되어 있지 않다.)에는 Lecroy사제의 9360형 디지털 오실로스코프를 사용하였다. 펄스 밸브(11)의 노즐(12)의 개구는 내경 0.8mm의 둥근 구멍이었다.

질량 분석계의 진공실(40)과 레이저 빔 조사에 의한 이온화실(3)은 모두 190 ℓ/S의 배기 속도의 일본 진공 기술(주)제의 UTM150형 터보 분자 펌프로 진공으로 하였다.

발진기(2)로부터 발생한 펄스 레이저 빔(22)은 렌즈(21)에서 집광되어 창(31)에서 진공 이온화실(3)에 들어간다. 한편, 시료 가스는 시료 도입부(1)의 펄스 밸브(11)에 의해서 간헐적으로 도입되어, 노즐(12)로부터 분사되어 분자 제트(13)가 형성된다. 이 분자 제트(13)는 진공 이온화실(3)에 들어간다. 그리고 이 분자 제트(13)에 레이저 빔(22)이 조사되어 이온화되며, 질량 분석계(4)에 들어간다. 질량 분석계(4)내에서, 먼저 리플러 전극(42)에 의해서 분자 제트의 유동 방향이 90도 바뀌어지고, 이어서, 고전압 가속 전극(43)에 의해서 가속된다. 그 후, 이온 통과 구멍(44)을 통과한다. 또한, 이온 반사경(45)에서 반사되어 이온검출기(46)에서 각 이온이 검출된다. 이 검출 신호가 디지털 오실로스코프에 의해서 계측된다.

시료 가스에는 o-클로로페놀을 사용하여 질량 분석을 하였다.

나노초 오더의 펄스 레이저 빔은, 파장을 278.5 nm으로 하여, 펄스폭을 5 ns로 하였다. 또한, 펄스 레이저 빔 에너지는 1mJ로 하였다.

아르곤 가스를 흘리고 있는 500ml의 플라스크에 일정량의 o-클로로페놀을 적하하였다(초기 농도 200ppm 정도). 적하를 1회/20분으로 하였다. 또한, 일부분 취하도록 하는 형으로 플라스크 출구에 접속한 상술한 펄스 밸브를 10회/초의 비율로 200 μs 개구하여 초음속 분자 제트로 고진공의 이온화실에 도입하였다. 동기시켜 펄스 레이저 빔을 조사하여 생성한 이온은 비행 시간형의 마이크로 채널 플레이트로 검출하여, 디지털 오실로스코프로 스펙트럼을 얻어, 경시 변화를 기록하였다. 또한, 최후에 o-클로로페놀의 적하를 끝내고나서 20분 경과한 부분에서 레이저 빔을 컷하였다. 결과를 도 7에 도시한다.

비교예 3

실시예 3과 동일한 장치를 사용하여, 이온화실을 배기 속도가 1200 ℓ/s인 일본 진공 기술(주)제의 ULK-06A 형의 오일 확산 펌프로 배기한 것 이외는 실시예와 같은 실험을 하였다. 도 8에 결과를 도시한다.

비교예 4

펄스 밸브에 자동차용 엔진의 연료 분사 밸브를 개조한 것(개구 시간 1.5 ms)을 사용한 것 이외는 실시예와 동일한 장치를 사용하여, 실험을 하였다. 도 9에 결과를 나타낸다.

도 7 내지 도 9에 있어서, 레이저 빔을 컷하면 이온이 생성하지 않기 때문에 영점 레벨에 상당하고, 또한 진동(변동)은 검출계의 노이즈이다. 비교예 3에 비교하여, 실시예 3에서는 백그라운드가 내려 가고 있는 동시에, 시료를 대량으로 도입하지 않기 때문에, 변동이 적게 노이즈가 감소하고 있는 것이 분명하다. 즉, 고감도의 검출을 할 수 있는 것을 알 수 있다. 이 효과는, 원리적으로는 터보분자 펌프를 이용하여, 개구 시간을 통상보다 짧게 하면 나타날 것이지만, 현저하게 되는 것은 개구 시간을 500 μs 이하로 하였을 때이다.

이상의 실시예 3과 비교예 3,4의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의하면, 시료 도입 시간을

짧게 하여, 또한 이온화실의 배기에 오일 프리 펌프를 사용하기 때문에, 오일 또는 잔존 시료에 기인하는 백그라운드를 저감할 수 있기 때문에 고감도 검출이 가능해지며, 정량(검출) 하한을 저하할 수 있는 효과가 있다.

실시예 4

도 10 내지 도 11에 도시하는 레이저 이온화 질량 분석 장치를 사용한 부품의 대부분은 시판품이고, 시료 도입부(1)에는 General Valve 사제의 펄스 밸브(PN 91-47-900(85kg/cm²))를, 펄스 레이저 빔 발전기(3)에는 Spectra-Physics 사제 MOP0-730형의 레이저 시스템을, 질량 분석계(4)는 길이 1200mm의 비행관의 리플렉트론 타입의 비행시간형인 것을, 검출기(46)에는 하마마쯔 포토닉스(주)제의 F 1094형 마이크로채널 플레이트를, 그리고, 기록계(도시되어 있지 않음)에는 Lecroy 사제의 9360형 디지털 오실로스코프를 사용하였다.

시료 도입부에는 도 11에 도시하는 펄스 밸브(11)를 장착하였다. 이 펄스 밸브(11)는 스테인리스(stainless)제로 2개의 개구경 0.2mm의 핀홀 노즐(12)이 중심점간 30 mm의 간격을 두고 설치되어 있다.

스키머(14)는 스테인리스제로 두께가 0.8 mm고, 구멍 직경이 0.3 mm이며, 그 선단의 외벽의 각도가 55. 내벽의 각도가 45. 인 것을 사용하였다. 스키머의 위치는 노즐로부터 25mm로 하였다. 같은 형의 2개의 노즐과 스키머에 의해 얻어지는 분자 제트를, 질량 분석계의 리펠러 전극 위치로 교차하도록, 서로의 분자 제트가 교차하는 각도를 20.로 되도록 배치하여, 2개의 노즐을 레이저 빔과 동기하여 함께 작동시켰다.

발전기(2)로부터 발생한 펄스 레이저 빔(22)은 렌즈(21)로 집광되어 창(31)으로부터 진공 이온화실(3)로 들어간다. 한편, 시료 가스는 시료 도입부(1)의 펄스 밸브(11)에 의해서 간헐적으로 도입되어, 노즐(12)로부터 분사되어 분자제트(13)가 형성된다. 이 분자 제트(13)는 스키머(14)에 충돌하고, 그 중심 부분만이 스키머(14)의 구멍부(15)를 통과하여 진공 이온화실(3)로 들어간다. 그래서 이 분자 제트(16)에 레이저 빔(22)이 조사되어 이온화되며, 질량 분석계(4)에 들어간다. 레이저 빔(22)의 조사 방향은 2개의 분자 제트가 만드는 평면과 동일한 평면에 있고, 2개의 분자 제트의 대상축에 대하여 직각으로 한다. 질량 분석계(4)의 진공실(40)내에서, 우선 리펠러 전극(42)에 의해서 분자 제트(16)의 방향이 90도 구부러지고, 이어서 고압 가속 전극(43)에 의해서 가속된다. 또한, 이온 리플렉터(45)로 반사되어 이온 검출기(46)에서 각 이온이 검출된다. 이 검출 신호가 디지털 오실로스코프에 의해서 계속된다. 스키머(14)로 구분된 전실(17), 진공 이온화실(3) 및 질량 분석계의 진공실(40)에는 각각 배기계가 접속되어 있고 내부를 진공 상태로 유지하고 있다.

시료 가스에는 클로로벤젠을 사용하여 질량 분석을 하였다. 이 때의 레이저 빔 에너지는 2mJ, 조사 시간은 5ns, 파장은 269.8nm으로 하였다. 클로로벤젠은 아르곤 가스와 동시에 일정 농도의 초음속 제트로 고진공의 이온화실(4)에 도입하였다. 생성한 이온은 마이크로채널 플레이트로 검출하여, 디지털 오실로스코프로 10회 적산하여 스펙트럼을 얻었다. 결과를 도 12에 도시한다.

비교예 5

한쪽의 노즐을 작동시키지 않은 것 이외는 실시예 4와 동일한 장치를 사용하여, 동일한 실험을 하였다. 도 12에 얻어진 결과를 나타낸다.

도 12로부터, 실시예 4와 비교예 5에서는 피크폭에는 변화가 없는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 4는 2개의 노즐을 사용하여 비교예 5와 비교하여 2배의 시료를, 도입하고 있기 때문에, S/N 비가 2배로 되어 있는 것이 분명하다. 따라서, 대량의 시료를 도입할 수 있고, 피크폭은 넓어지지 않기 때문에, 시료를 도입한 양에 직접 비례한 고감도화를 꾀할 수 있는 것, 즉 도입 장치는 그 밖의 부분과 비교하여 상당히 작으므로 분석 장치, 특히 배기계를 콤팩트화한 채로 고감도화를 꾀할 수 있는 것을 의하고 있다.

이상의 실시예 4와 비교예 5의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의하면, 질량 분석계의 능력을 올리지 않고서, 즉 염가로 콤팩트한 질량 분석계에서 다량의 시료를 도입할 수 있으므로, 레이저 이온화 질량 분석 장치가 콤팩트한 채로 감도 향상을 꾀할 수 있는 효과가 있다.

실시예 5

도 13 및 도 14에 도시하는 레이저 이온화 질량 분석 장치를 제작하였다. 이 장치에 사용한 부품의 대부분은 시판품이고, 시료 도입부(1)에는 General Valve 사제의 펄스 밸브(PN 91-47-900(85kg/cm²))를, 펄스 레이저 빔 발전기(2)에는 Spectra-Physics 사제 MOP0-730형의 레이저 시스템을, 질량 분석계(4)는 길이 200mm의 비행관의 리플렉트론 타입의 비행시간형을, 검출기(46)에는 하마마쯔 포토닉스(주)제의 F1094형 마이크로채널 플레이트를, 그리고, 기록계(도시되어 있지 않음)에는 Lecroy 사제의 9360형 디지털 오실로스코프를 사용하였다.

시료 도입부의 슬릿 노즐(12)는 SUS제로 슬릿 개구부의 크기가 0.1mm×10mm인 것을 제작하였다.

슬릿 스키머(14)는 도 15에 도시한 단면의 2종을 제작하였다. 슬릿 선단 중심과 슬릿 양면 기단 사이의 각도를 하나는 40. , 또 하나는 50.로 하였다. 이 스키머(14)는 알루미늄제로 최대두께 1.2 mm이고, 슬릿 선단은 뾰족하며, 슬릿(18) 개구부의 크기는 0.2mm×12mm로 하였다. 이 슬릿 스키머(14)의 위치는 노즐(12)로부터 25mm로 하여, 노즐(12)과 스키머(14)의 장축 방향이 함께, 또한 중심이 합치하도록 설치하였다.

발전기(2)로부터 발생한 펄스 레이저 빔(22)은 렌즈(21)에서 집광되어 창(31)으로부터 진공 이온화실(3)에 들어간다. 한편, 시료 가스는 시료 도입부(1)의 펄스 밸브(11)에 의해서 간헐적으로 도입되며, 슬릿 노즐(12)로부터 분사되어 분자 제트(13)가 형성된다. 이 분자 제트(13)는 슬릿 스키머(14)에 충돌하여, 그 중앙 부분만이 스키머(14)의 슬릿(18)을 통과하여, 거의 평행류만이 진공 이온화실(3)에 들어간다. 그래서 이 분자 제트(16)에 레이저 빔(22)이 조사되어 이온화되며, 질량 분석계(4)에 들어간다. 질량 분석계(4)내에서, 먼저 리펠러 전극(42)에 의해서 분자 제트(16)의 방향이 90도 굽혀지고, 이어서 고전압

가속 적극(43)에 의해서 가속된다. 그 후, 이온 통과 구멍(44)을 통과하고, 또한, 이온 리플렉터(45)에서 반사되어 이온 검출기(46)에서 각 이온이 검출된다. 이 검출 신호가 디지털 오실로스코프에 의해 측정된다. 슬릿 스키머(14)에서 구획된 전실(17), 진공 이온화실(3) 및 질량 분석계의 진공실(40)에는 각각 배기계가 접속되어 있고 내부를 진공 상태로 유지하고 있다.

시료 가스에는 클로로벤젠을 사용하여 질량 분석을 하였다. 이 때의 레이저 빔 에너지는 2mJ, 조사시간은 5ns, 파장은 269.8nm으로 하였다. 클로로 벤젠은 아르곤 가스와 동시에 일정 농도의 초음속 제트로 고진공의 이온화실(3)에 도입하였다. 생성한 이온은 마이크로 채널 플레이트로 검출하여, 디지털 오실로스코프로 10회 적산하여 스펙트럼을 얻었다. 결과를 도 16에 도시한다.

비교예 6

슬릿 스키머를 부가하지 않는 것 이외는 실시예 5와 동일한 장치를 사용하여, 동일한 실험을 하였다. 이 때의 분자 제트는 도 14에 점선으로 나타나도록 분사된, 도 16에 얻어지는 결과를 나타낸다.

도 16으로부터, 슬릿 스키머를 사용하더라도 시그널의 강도가 거의 감소하지 않는 것을 알 수 있다. 슬릿 스키머를 사용하면, 원리적으로는 분자제트의 외주 부분의 분자, 즉 시그널 기여하지 않는 여분인 분자는 멈추고, 이온화실 및 질량 분석계로 진행하지 않는 것은 분명하다. 따라서, 이 결과는, 슬릿 스키머의 부가에 의해서 강도가 손실되지 않고, 질량 분석계의 진공도의 변동을 억제하는 동시에 동일한 시료량 도입의 경우의 진공도를 향상시키고 있다. 이것은 슬릿 스키머의 유무로 질량 분석계의 진공도를 동일하게 유지하는 것이라면, 슬릿 스키머를 부가한 쪽이 시그널에 기여하는 분자 흐름이 일치하는 다량의 시료를 도입할 수 있으며, 고감도화를 꾀할 수 있는 것을, 의미하고 있다.

이상의 실시예 5와 비교예 6의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의하면, 질량 분석의 능력을 올리지 않고, 즉 염가인 콤팩트한 질량 분석계로 시료를 도입할 수 있기 때문에, 레이저 이온화 질량 분석 장치가 콤팩트한 채로 감도 향상을 꾀할 수 있는 효과가 있다.

산업상이용가능성

이상과 같이, 본 발명과 관계되는 레이저 이온화 질량 분석 장치 및 질량 분석 방법은, 피크 출력이 큰 초단 펄스 레이저 빔 조사에 의해 이온화 효율이 향상하지만, 조사 시간이 짧기 때문에 조사 에너지가 커지지 않고 극단의 프래그먼테이션을 일으키지 않으므로, 고감도 검출이 가능해지고, 정량(검출) 하한을 저하시킬 수 있다. 또한, 시료 도입 시간을 짧게 하고, 또한 이온화실의 배기에 오일 프리 펌프를 사용하기 때문에, 오일 또는 잔존 시료에 기인하는 백그라운드를 저감할 수 있기 때문에 고감도 검출이 가능해지고, 정량(검출)하한을 저하시킬 수 있다. 더욱이, 염가인 콤팩트한 질량 분석계로 다량의 시료를 도입할 수 있기 때문에, 레이저 이온화 질량 분석 장치가 콤팩트한채로 감도 향상을 꾀할 수 있다. 따라서, 석탄, 중유 등의 연소 배기 가스, 도시 쓰레기나 산업폐기물의 소각 배기 가스, 플라스틱 열분해 생성 가스 등에 함유되어 있는 질소산화물, 유황산화물, 방향족 화합물, 염소계 유기화합물, 염소화 방향족 화합물, 그 외 할로겐계 화합물 등의 신속한 분석에 적합하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

분자 제트를 형성하는 펄스 밸브를 구비한 시료 도입부와, 펄스 레이저 빔 발진기와, 해당 발진기로부터 발생된 레이저 빔을 통과할 수 있는 창을 가진 진공 이온화실 또는 상당하는 부위와, 해당 레이저 빔에 의해서 이온화된 분자의 질량을 분석하는 질량 분석계를 가지며, 상기 펄스 레이저 발진기가 피크 출력 1MW 이상인 초단 펄스 레이저 빔을 발진할 수 있는 것을 특징으로 하는 레이저 이온화 질량 분석 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 진공 이온화실을 배기하는 펌프에 터보 분자 펌프가 사용되고 있는 것을 특징으로 하는 레이저 이온화 질량 분석 장치.

청구항 3

시료 가스를 분자 제트를 형성할 수 있는 펄스 밸브에 의해 진공 이온화실 또는 상당하는 부위에 분사하여 펄스상 분자 제트를 형성하며, 해당 분자 제트에 피크 출력 1MW 이상의 초단 펄스 레이저 빔을 조사하여 이온화하고, 해당 레이저 빔에 의해서 이온화된 분자의 질량을 분석하는 것을 특징으로 하는 질량 분석 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 펄스 레이저 빔의 에너지가 5mJ 이하이며, 조사 시간이 측정 대상 분자의 여기 수명의 3배 내지 1/1000배인 질량 분석 방법.

청구항 5

분자 제트를 형성하는 펄스 밸브를 구비한 시료 도입부와, 펄스 레이저 빔 발진기와, 해당 발진기로부터 발생된 레이저 빔이 통과할 수 있는 창을 갖는 진공 이온화실 또는 상당하는 부위와, 해당 레이저 빔에 의해서 이온화된 분자의 질량을 분석하는 질량 분석계를 가지며, 상기 진공 이온화실을 배기하는 펌프에 터보 분자 펌프가 사용되고 있는 것을 특징으로 하는 레이저 이온화 질량 분석 장치.

청구항 6

분자 제트를 형성하는 노즐을 구비한 시료 도입부와, 펄스 레이저 빔 발진기와, 해당 발진기로부터 발생된 레이저 빔이 통과할 수 있는 창을 갖는 진공 이온화실 또는 상당하는 부위와, 해당 레이저 빔에 의해

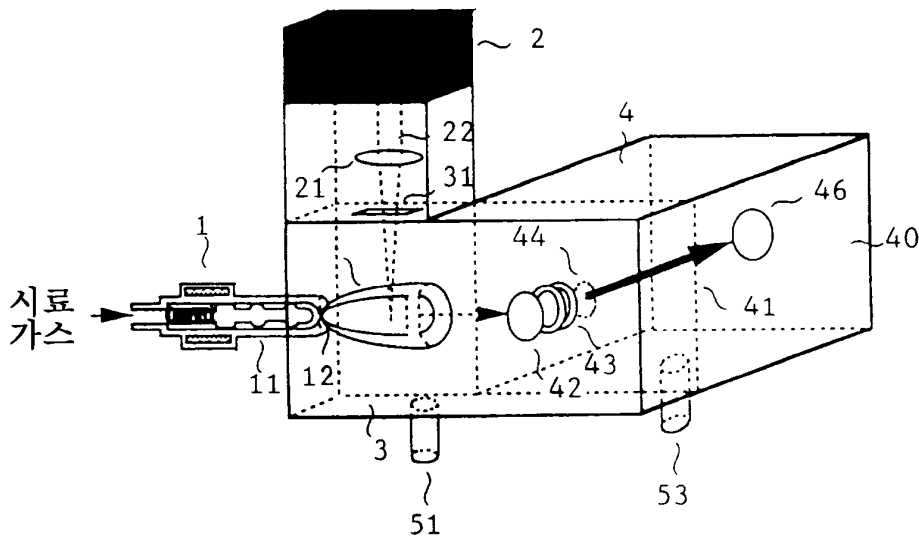
서 이온화된 분자의 질량을 분석하는 질량 분석계를 가지며, 상기 시료 도입부의 노즐이 20이상인 핀홀 노즐로 이루어져 있는 것을 특징으로 하는 레이저 이온화 질량 분석 장치.

청구항 7

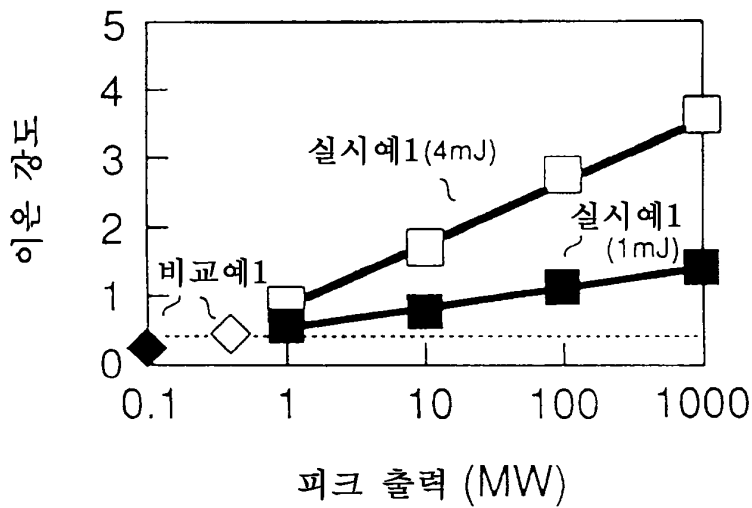
분자 제트를 형성하는 슬릿 노즐을 구비한 시료 도입부와, 펄스 레이저 빔 발전기와, 해당 발전기로부터 발생된 레이저 빔이 통과할 수 있는 창을 가진 진공이온화실 또는 상당하는 부위와, 해당 레이저 빔에 의해서 이온화된 분자의 질량을 분석하는 질량 분석계를 가지며, 상기 슬릿 노즐과 진공 이온화실의 사이를 막아 해당 분자 제트의 주변 부분의 분자류의 진공 이온화실로의 진입을 저지하는 슬릿 스킴어를 설치하고 있는 것을 특징으로 하는 레이저 이온화 질량 분석 장치.

도면

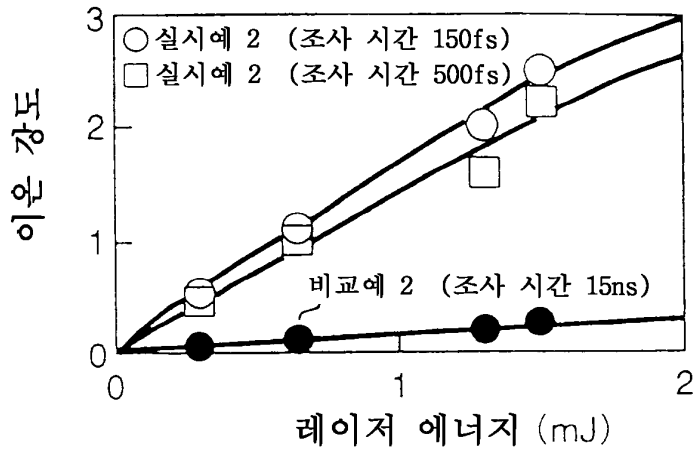
도면1



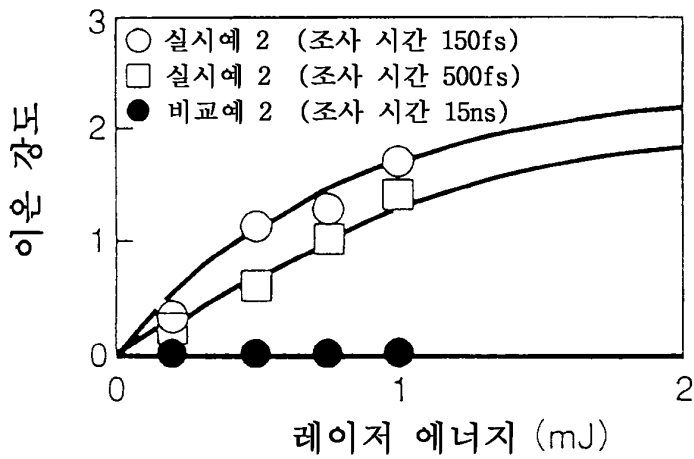
도면2



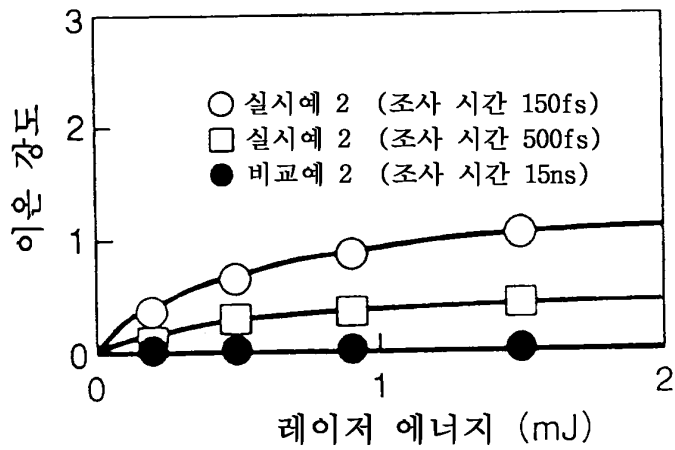
도면3



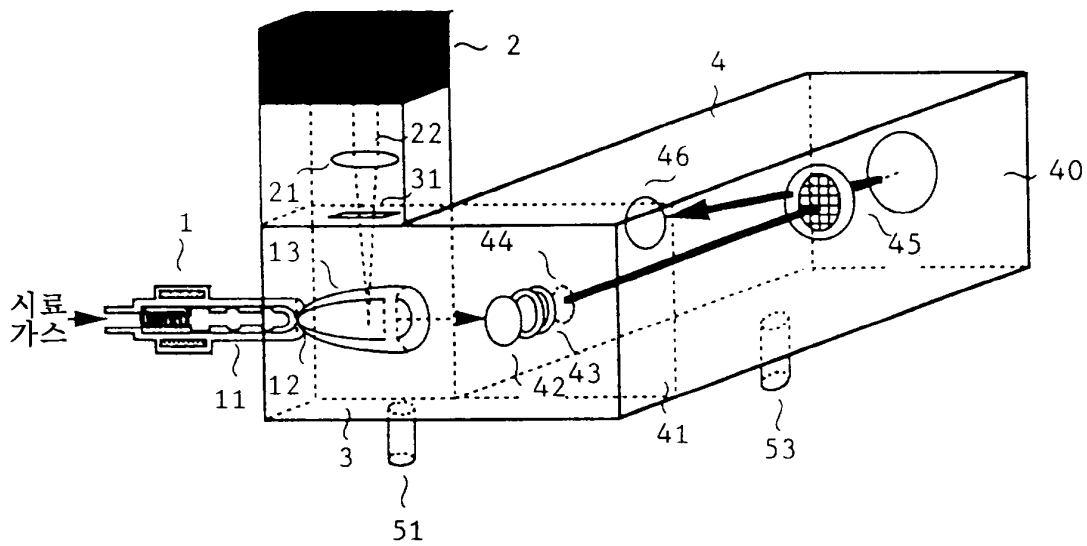
도면4



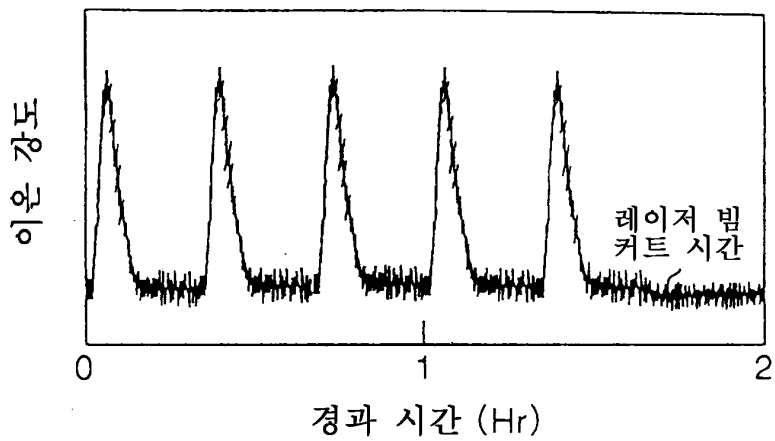
도면5



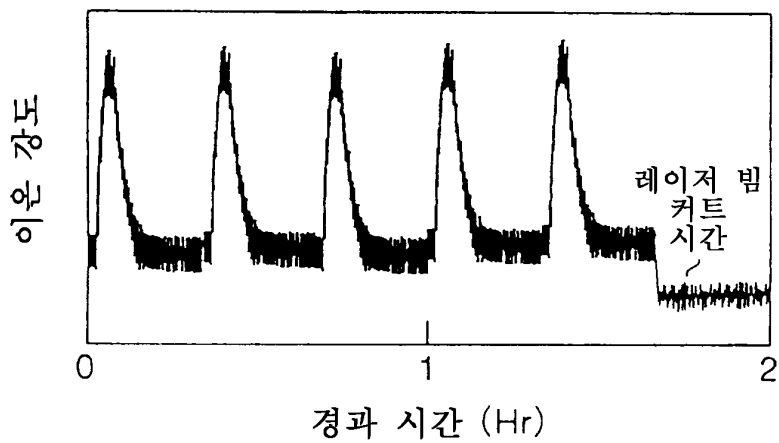
도면6



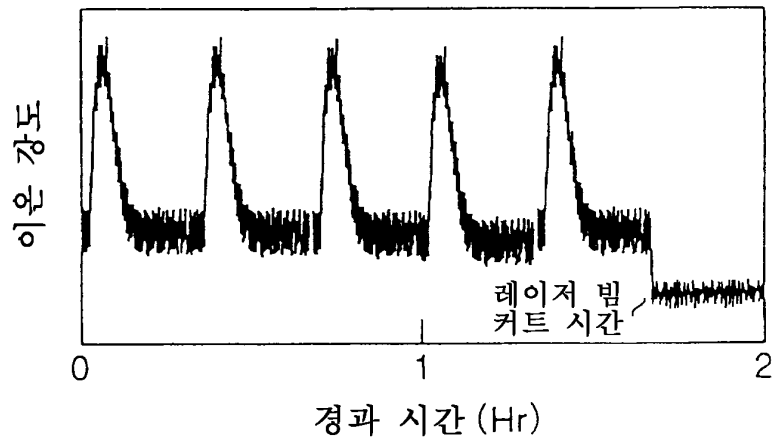
도면7



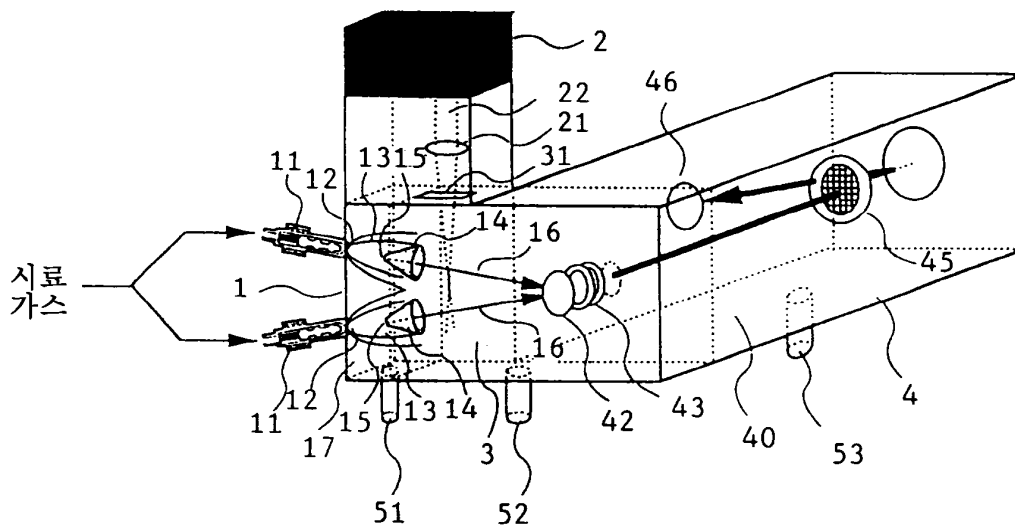
도면8



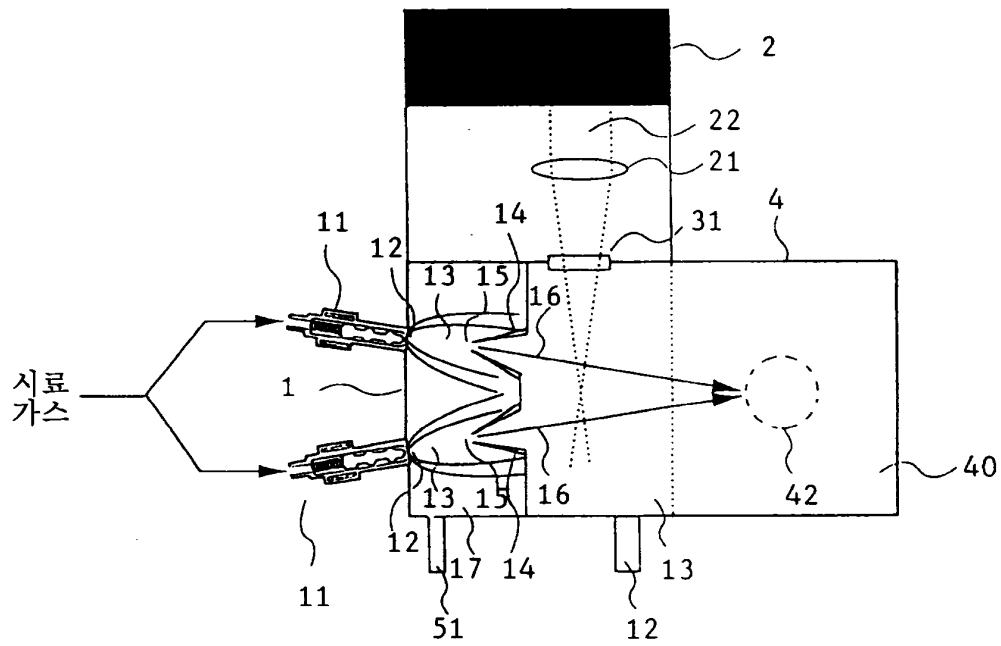
도면9



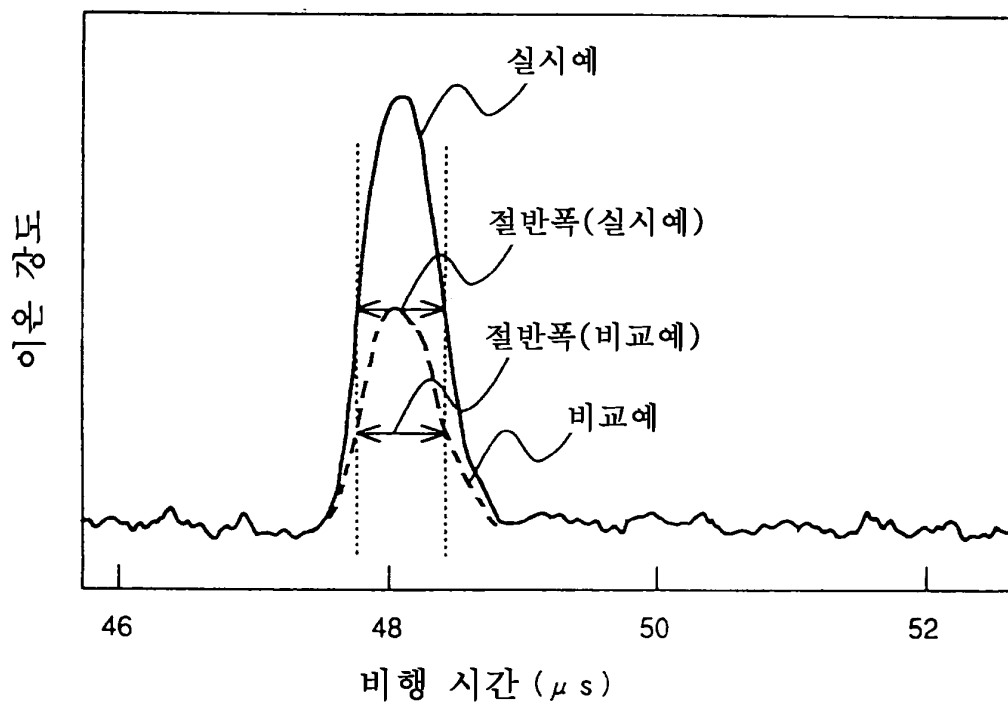
도면10



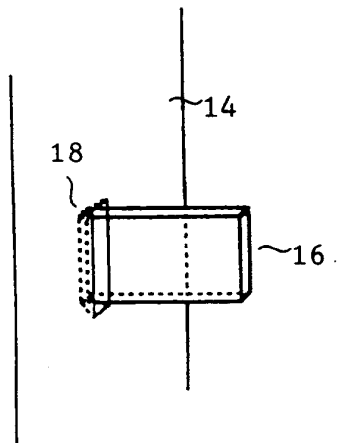
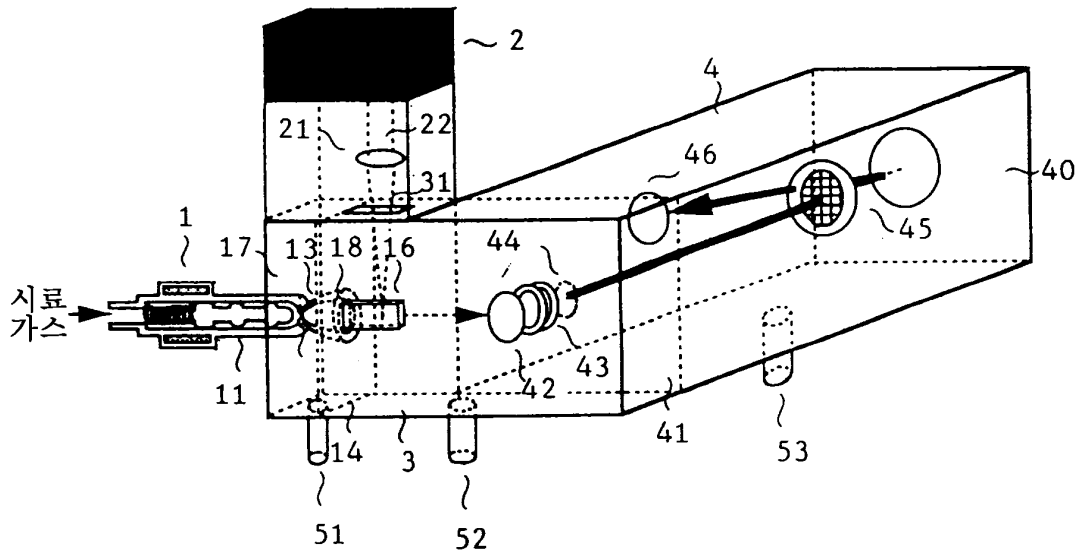
도면11



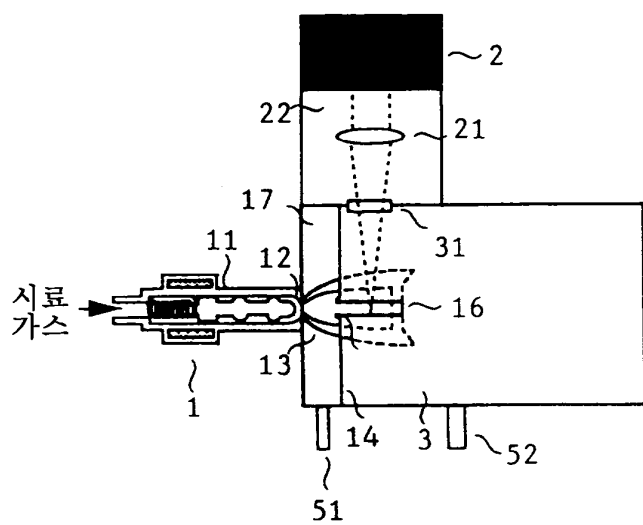
도면12



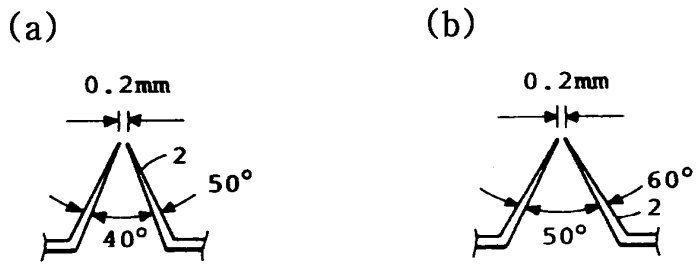
도면 13



도면 14



도면 15



도면 16

