(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4133631号
(P4133631)
(45)発行日　平成20年8月13日(2008.8.13)　(24)登録日　平成20年6月6日(2008.6.6)

(51)Int.Cl.　　F I
H01J 49/10 (2006.01)　　H01J 49/10
G01N 27/62 (2006.01)　　G01N 27/62　F

請求項の数 19　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2003-190067(P2003-190067)
(22)出願日　平成15年7月2日(2003.7.2)
(65)公開番号　特開2004-139962(P2004-139962A)
(43)公開日　平成16年5月13日(2004.5.13)
審査請求日　平成18年3月27日(2006.3.27)
(31)優先権主張番号　特願2002-237793(P2002-237793)
(32)優先日　平成14年8月19日(2002.8.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000004271
日本電子株式会社
東京都昭島市武蔵野３丁目１番２号
(72)発明者　山口健太郎
千葉県千葉市稲毛区天台３－７－２
(72)発明者　小林達次
東京都昭島市武蔵野三丁目１番２号　日本電子株式会社内

審査官　松岡　智也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エレクトロスプレー質量分析装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

霧化ノズルの軸線と、サンプリングオリフィスの軸線とが交差する、エレクトロスプレーイオン源を備えた質量分析装置において、

移動可能なコールドスプレー方式の脱溶媒室を備え、該脱溶媒室を、エレクトロスプレーイオン化モード時には噴霧軸上から外し、コールドスプレーモード時には噴霧軸上の位置にセット可能にしたことを特徴とするエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項２】

前記霧化ノズルは、試料導入部から供給される溶液試料を導くキャピラリーと、該キャピラリーの外周を同軸状に取り囲み、ガス導入部から導入されるネブライジングガスを導くパイプとから成ることを特徴とする請求項１記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項３】

前記ネブライジングガスの温度は、エレクトロスプレーイオン化モード時には室温、コールドスプレーモード時には室温～－５０℃に設定されていることを特徴とする請求項２記載の質量分析装置。

【請求項４】

前記霧化ノズルは、加熱用ヒータが埋め込まれた、筒状の脱溶媒室の内側に、ほぼ同軸状に挿入されて開口しており、該筒状の脱溶媒室は、加熱乾燥ガスを導入するためのガス導入部を備えていることを特徴とする請求項１記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項５】

前記霧化ノズルと、サンプリングオリフィスとの間の電位差は、１ｋＶ～３ｋＶであることを特徴とする請求項４記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項６】

観測したいイオンが、正イオンの場合は、サンプリングオリフィス側の電位の方を低く設定し、逆に、観測したいイオンが、負イオンの場合は、サンプリングオリフィス側の電位の方を高く設定することを特徴とする請求項５記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項７】

前記霧化ノズルから、試料とネブライジングガスの混合液滴が静電噴霧されるときの溶液試料の流量は、毎分１～１０００マイクロリットルであることを特徴とする請求項１記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項８】

前記筒状の脱溶媒室には、エレクトロスプレーイオン化モード時、ガス導入部から、加熱乾燥ガスが導入され、この加熱乾燥ガスと、脱溶媒室の内壁に埋め込まれたヒータによる加熱とにより、液滴の乾燥と脱溶媒化が行われることを特徴とする請求項４記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項９】

前記ヒータによる、筒状の脱溶媒室の加熱温度は、＋１００～３００℃であることを特徴とする請求項８記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項１０】

前記加熱乾燥ガスの温度は、＋１００～３００℃であることを特徴とする請求項８記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項１１】

前記筒状の脱溶媒室は、コールドスプレーモード時、ガス導入部から導入される加熱乾燥ガスが停止されるとともに、脱溶媒室の内壁に埋め込まれている加熱用ヒータの電力がオフになり、溶媒付加を伴う多価分子イオンを生成することを特徴とする請求項４記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項１２】

前記筒状の脱溶媒室には、コールドスプレーモード時、ガス導入部から、冷却されたガスが供給されることを特徴とする請求項１１記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項１３】

前記筒状の脱溶媒室の温度は、コールドスプレーモード時、室温、またはそれ以下であることを特徴とする請求項１１または１２記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項１４】

前記脱溶媒室の温度は、コールドスプレーモード時、室温～０℃であることを特徴とする請求項１記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項１５】

前記脱溶媒室は、屈曲した流路を備え、霧化ノズル側の開口から液滴を導入し、該屈曲した流路を通って、サンプリングオリフィスと対向する出口から、試料イオンを排出するものであることを特徴とする請求項１記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項１６】

前記脱溶媒室は、断熱のため、細い支持棒により支持されていることを特徴とする請求項１記載の質量分析装置。

【請求項１７】

前記脱溶媒室は、マイクロヒータ、ペルチェ素子、センサ等の温度制御手段を備えていることを特徴とする請求項１記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項１８】

サンプリングオリフィスの温度は、エレクトロスプレーイオン化モードでは、＋８０℃、コールドスプレーモードでは、室温に設定されていることを特徴とする請求項１記載のエレクトロスプレー質量分析装置。

【請求項１９】
コールドスプレーモード時に生成する、試料濃度に対するイオンの量は、エレクトロスプレーイオン化モード時に生成する、試料濃度に対するイオンの量の１／１００～１／１０００であることを特徴とする請求項１記載のエレクトロスプレー質量分析装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はエレクトロスプレー質量分析装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
液体クロマトグラフ（ＬＣ）装置から送出されたり、溶液溜などに入っていたりする溶液試料を、毛管状の金属製キャピラリーに送り、ＬＣポンプによる加圧や毛管現象により、キャピラリー内に吸い上げ、キャピラリーと質量分析装置の対向電極との間に数ｋＶの高電圧を印加して、キャピラリーと質量分析装置の対向電極との間に発生する電界の作用で、キャピラリー内の溶液試料を静電噴霧して荷電液滴とし、荷電液滴を乾燥、或いは冷却して、質量分析装置に導いて、分析することが提案されている。
【０００３】
このようなエレクトロスプレー質量分析装置は、試料分子のイオン化に際して、熱をかけたり、高エネルギー粒子を衝突させたりしない、非常にソフトなイオン化法であるため、ペプチド、タンパク質、核酸などの、極性の強い生体高分子を、ほとんど破壊することなく、多価イオンとして、容易にイオン化することが可能であり、しかも、多価イオンなので、分子量が１万以上のものでも、比較的小型な質量分析装置で、測定することが可能である、という優れた特徴を備えている。
【０００４】
【特許文献１】
特開2002-15697号公報。
【０００５】
【特許文献２】
特開2000-285847号公報。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
ところで、エレクトロスプレー質量分析法には、静電噴霧した荷電液滴の、試料分子の周囲に集まってクラスター状になっている溶媒分子を、加熱により気化させる、通常のＥＳＩ（Electro Spray Ionization）イオン源を用いた分析法（特許文献１）と、イオン化の際に、静電噴霧された液滴、又は、電圧印加無しのスプレーで発生させた液滴を冷却して、溶媒の除去を極力抑え、溶媒の付加を伴った分子イオンを生成させ、低温の脱溶媒室で、液滴溶媒を除去するように構成された、コールドスプレーイオン源を用いた分析法（特許文献２）とがあるが、これまで、それぞれ専用のイオン源を用いていた。そのため、ＥＳＩモードと、コールドスプレーモードでの、連続した測定を行うことはできず、２つのイオン源を用意しなければならず、装置が高価になるとともに、分析が煩雑となっていた。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明は、上記課題を解決しようとするもので、安価な装置により、ＥＳＩモードと、コールドスプレーモードでの連続した測定を、行なえるようにすることを目的とする。
【０００８】
そのために、本発明は、霧化ノズルの軸線と、サンプリングオリフィスの軸線とが交差する、エレクトロスプレーイオン源を備えた質量分析装置において、
移動可能なコールドスプレー方式の脱溶媒室を備え、該脱溶媒室を、エレクトロスプレーイオン化モード時には噴霧軸上から外し、コールドスプレーモード時には噴霧軸上の位置

にセット可能にしたことを特徴とする。
【０００９】
また、前記霧化ノズルは、試料導入部から供給される溶液試料を導くキャピラリーと、該キャピラリーの外周を同軸状に取り囲み、ガス導入部から導入されるネブライジングガスを導くパイプとから成ることを特徴とする。
【００１０】
また、前記ネブライジングガスの温度は、エレクトロスプレーイオン化モード時には室温、コールドスプレーモード時には室温～－５０℃に設定されていることを特徴としている。
【００１１】
また、前記霧化ノズルは、加熱用ヒータが埋め込まれた、筒状の脱溶媒室の内側に、ほぼ同軸状に挿入されて開口しており、該筒状の脱溶媒室は、加熱乾燥ガスを導入するためのガス導入部を備えていることを特徴とする。
【００１２】
また、前記霧化ノズルと、サンプリングオリフィスとの間の電位差は、１ｋＶ～３ｋＶであることを特徴している。
【００１３】
また、観測したいイオンが、正イオンの場合は、サンプリングオリフィス側の電位の方を低く設定し、逆に、観測したいイオンが、負イオンの場合は、サンプリングオリフィス側の電位の方を高く設定することを特徴とする。
【００１４】
また、前記霧化ノズルから、試料とネブライジングガスの混合液滴が静電噴霧されるときの溶液試料の流量は、毎分１～１０００マイクロリットルであることを特徴とする。
【００１５】
また、前記筒状の脱溶媒室には、エレクトロスプレーイオン化モード時、ガス導入部から、加熱乾燥ガスが導入され、この加熱乾燥ガスと、脱溶媒室の内壁に埋め込まれたヒータによる加熱とにより、液滴の乾燥と脱溶媒化が行われることを特徴とする。
【００１６】
また、前記ヒータによる、筒状の脱溶媒室の加熱温度は、＋１００～３００℃であることを特徴している。
【００１７】
また、前記加熱乾燥ガスの温度は、＋１００～３００℃であることを特徴している。
【００１８】
また、前記筒状の脱溶媒室は、コールドスプレーモード時、ガス導入部から導入される加熱乾燥ガスが停止されるとともに、脱溶媒室の内壁に埋め込まれている加熱用ヒータの電力がオフになり、溶媒付加を伴う多価分子イオンを生成することを特徴とする。
【００１９】
また、前記筒状の脱溶媒室には、コールドスプレーモード時、ガス導入部から、冷却されたガスが供給されることを特徴とする。
【００２０】
また、前記筒状の脱溶媒室の温度は、コールドスプレーモード時、室温、またはそれ以下であることを特徴とする。
【００２１】
また、前記脱溶媒室の温度は、コールドスプレーモード時、室温～０℃であることを特徴している。
【００２２】
また、前記脱溶媒室は、屈曲した流路を備え、霧化ノズル側の開口から液滴を導入し、該屈曲した流路を通って、サンプリングオリフィスと対向する出口から、試料イオンを排出するものであることを特徴とする。
【００２３】

また、前記脱溶媒室は、断熱のため、細い支持棒により支持されていることを特徴とする。

【００２４】

また、前記脱溶媒室は、マイクロヒータ、ペルチェ素子、センサ等の温度制御手段を備えていることを特徴とする。

【００２７】

また、サンプリングオリフィスの温度は、エレクトロスプレーイオン化モードでは、＋８０℃、コールドスプレーモードでは、室温に設定されていることを特徴している。

【００２８】

また、コールドスプレーモード時に生成する試料イオンの量は、エレクトロスプレーイオン化モード時に生成する試料イオンの量の１／１００～１／１０００であることを特徴とする。

【００２９】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【００３０】

図１は、ＥＳＩモードで使用する場合のエレクトロスプレー質量分析装置の説明図、図２は、コールドスプレーモードで使用する場合のエレクトロスプレー質量分析装置の説明図である。

【００３１】

本発明のエレクトロスプレー質量分析装置は、１つの装置で、ＥＳＩモードでの分析と、コールドスプレーモードでの分析を、可能にしたことを特徴としている。

【００３２】

図１は、ＥＳＩモードでの使用を示しており、パイプにジョイントを取り付けた構造の試料導入部１には、図示しないシリンジポンプ等から、溶液試料が供給されて、キャピラリー３へ導かれる。キャピラリー３の外周を同心・同軸状に取り囲むパイプ４へは、ガス導入部２から、窒素ガス等、不活性ガスから成る、室温のネブライジングガスが導入され、その先端は、霧化ノズルを形成している。霧化ノズルの先端は、図示しない加熱用ヒータが内壁に埋め込まれた、筒状をした、第１の脱溶媒室５の内側に、ほぼ同心・同軸状に挿入されて開口している。そして、図示しない電源により、筒状をした、第１の脱溶媒室５の内壁と、霧化ノズルとの間に与えられている、１ｋＶ～３ｋＶ程度の電位差により、霧化ノズルの先端から、試料とネブライジングガスの混合液滴が静電噴霧される。このときの溶液試料の流量は、毎分１～１０００マイクロリットル程度である。第１の脱溶媒室５には、ガス導入部６から、＋１００～３００℃程度に加熱された加熱乾燥ガスが導入されており、この加熱乾燥ガスと、図示しないヒータにより＋１００～３００℃程度に加熱された、第１の脱溶媒室５の内壁からの輻射熱とによって、試料液滴の溶媒分子を気化させて、液滴の乾燥と脱溶媒化が行われる。

【００３３】

操作ノブ７から延びる、支持棒の先端に取り付けられている、第２の脱溶媒室９は、コールドスプレーモードで使用する脱溶媒室であり、ＥＳＩモードでは、引っ込められて、噴霧軸上から外れているため、脱溶媒された試料分子イオンは、第２の脱溶媒室９に邪魔されずに、＋８０℃程度に加熱された、サンプリングオリフィス１０の方へ飛翔する。

【００３４】

サンプリングオリフィス１０とスキマーオリフィス１１の間は、図示しないロータリーポンプで２００Ｐａ程度に排気され、さらにスキマーオリフィス１１内は、１Ｐａ程度と、より高真空に排気されているため、脱溶媒された試料分子イオンは、サンプリングオリフィス１０から吸い込まれ、さらにスキマーオリフィス１１内に吸い込まれて、イオンガイド１２を通して、10^{-3} Ｐａ程度の高真空に維持された分析室に導かれる。

【００３５】

なお、サンプリングオリフィス１０と、霧化ノズルとの間の電位差は、１ｋＶ～３ｋＶ程

度、また、サンプリングオリフィス１０と、第１の脱溶媒室５との間の電位差は、ゼロ～数百Ｖ程度に設定される。そして、観測したいイオンが、正イオンの場合は、サンプリングオリフィス１０側の電位の方を低く設定し、逆に、観測したいイオンが、負イオンの場合は、サンプリングオリフィス１０側の電位の方を高く設定する。

【００３６】

図２は、コールドスプレーモードでの使用を示している。このモードにおいては、操作ノブ７を押入操作することにより、第２の脱溶媒室９を、噴霧軸の軸線上の位置に移動させてセットする。その結果、霧化ノズル先端から噴霧された液滴が、第２の脱溶媒室９の内部へ導かれるようになっている。

【００３７】

キャピラリー３には、試料導入部１を通して、溶液試料が導入される。キャピラリー３の外周を、同心・同軸状に取り囲むパイプ４へは、ガス導入部２から、室温～－５０℃程度に冷却された冷却窒素ガス、より好ましくは、室温～－１０℃程度に冷却された冷却窒素ガスが導入され、キャピラリー３とパイプ４とで、霧化ノズルが構成される。霧化ノズルの先端は、筒状をした、第１の脱溶媒室５の内側に、ほぼ同心・同軸状に挿入されて開口している。

【００３８】

そして、図示しない電源により、筒状をした、第１の脱溶媒室５の内壁と、霧化ノズルとの間に与えられている、１ｋＶ～３ｋＶ程度の電位差により、霧化ノズルの先端から、溶液試料と冷却窒素ガスの混合液滴が、静電噴霧、又は、電圧印加しない状態で噴霧される。このときの溶液試料の流量は、毎分１～１０００マイクロリットルである。このとき、ガス導入部６では、液滴が暖まらないようにするために、通常、加熱乾燥ガスの導入が停止される。あるいは、加熱乾燥ガスの代わりに、冷却制御された低温乾燥ガスを供給しても良い。

【００３９】

また、このモードでは、第１の脱溶媒室５は、その内壁に埋め込まれている図示しないヒータの電力がオフになり、加熱が行なわれないため、室温、またはそれ以下の温度を維持しており、脱溶媒の機能はもたず、噴霧された液滴の溶媒の除去を極力抑えて、溶媒付加を伴う、多価分子イオンを生成させる機能だけを有している。

【００４０】

次いで、低温の液滴を、その後段の、冷却ネブライジングガス自身により室温～０℃程度に冷却された、第２の脱溶媒室９に導いて、低温のネブライジングガスとともに、室壁に衝突させる。そして、屈曲した流路を通り抜ける過程で、液滴を微小に粉砕し、液滴を加熱することなく、溶媒の一部を、気化して除去させる。その結果生成される、試料分子イオンの量は、通常のＥＳＩ法の場合に比べ、試料濃度に対して、１／１００～１／１０００と少なく、試料濃度に対する分析感度は良くないが、試料分子イオンは、通常の、加熱によるＥＳＩ法では失われてしまうような、壊れやすい分子構造を、低温のために、維持している。

【００４１】

第２の脱溶媒室９は、霧化ノズル側の開口から液滴を導入し、屈曲した流路を通って、サンプリングオリフィス１０と対向する出口から、試料分子イオンを排出するものであるため、第２の脱溶媒室９の霧化ノズル側の、開口の位置の微調整が、不可欠であり、噴霧の当たり面を微調整して、最適な位置を探せるように、ＸＹマニピュレータが設けられている。

【００４２】

この第２の脱溶媒室９は、低温を維持するため、細い支持棒８により支持されている。外部の熱が、支持棒８を通して、操作ノブ７側から流入しないようにしており、支持棒８は、断熱材の働きをしている。

【００４３】

第２の脱溶媒室９から排出された試料イオンは、図示しないロータリーポンプで２００Ｐ

ａ程度に排気された、サンプリングオリフィス１０内に吸い込まれ、さらに１Ｐａ程度に排気された、スキマーオリフィス１１内に吸い込まれた後、イオンガイド１２を通して、10^{-3}Ｐａ程度の高真空に維持された分析室に導かれる。

【００４４】

なお、コールドスプレーモードでは、サンプリングオリフィス１０の温度は、室温に近い値、すなわち、図示しないヒータがオフの状態に設定される。

【００４５】

また、電位差の設定は、コールドスプレーモードの場合も、ＥＳＩモードの場合と同様、サンプリングオリフィス１０と、霧化ノズルとの間の電位差は、１ｋＶ～３ｋＶ程度、また、サンプリングオリフィス１０と、第１の脱溶媒室５との間の電位差は、ゼロ～数百Ｖ程度に設定される。また、コールドスプレーモードの場合のみに設定される、サンプリングオリフィス１０と、第２の脱溶媒室９との間の電位差は、ゼロ～数百Ｖ程度である。そして、観測したいイオンが、正イオンの場合は、サンプリングオリフィス１０側の電位の方を低く設定し、逆に、観測したいイオンが、負イオンの場合は、サンプリングオリフィス１０側の電位の方を高く設定する。

【００４６】

ＥＳＩモード、および、コールドスプレーモードにおける、各部の温度設定を、図３に、また、各部の電位差設定を、図４に、それぞれ示しておく。

【００４７】

なお、本願発明は上記実施の態様に限定されるものではなく、いろいろな変形が可能である。例えば、コールドスプレーモードで使用する第２の脱溶媒室９の操作ノブは、必ずしも、サンプリングオリフィス１０に対向する方向から、操作するものに、限定されるものではない。どの方向から操作するようにしてもよく、要は、ＥＳＩモードでは噴霧軸上から外し、コールドスプレーモードでは噴霧軸上にセットして噴霧される液滴が取り込め、サンプリングオリフィス１０へ向けて脱溶媒分子を排出できるように移動させることができれば、その取り付け位置は、任意である。

【００４８】

また、第２の脱溶媒室９を噴霧軸上の位置へ移動させてセットし、霧化ノズルを動かしたり、あるいは、第２の脱溶媒室９と霧化ノズルの両方を動かしたり、また、噴霧される液滴の流れを目で確かめたり、あるいは、質量分析装置で検出されたスペクトルの強度を質量分析装置の画面でモニターしたりして、霧化ノズルと第２の脱溶媒室９との位置関係が、最適な位置関係となるように、調整するようにしても良い。

【００４９】

また、霧化ノズルの噴霧軸とサンプリングオリフィス１０の開口軸との成す角度は、図１や図２の例のように、常に、９０°に限定されるものではない。例えば、０°～９０°の範囲の、任意の角度で傾斜させてもよく、その場合には、霧化ノズルから噴霧される液滴が、第２の脱溶媒室９へ取り込まれて、サンプリングオリフィス１０へ向けて、脱溶媒分子を排出できるように、しさえすればよい。

【００５０】

また、第２の脱溶媒室９に、マイクロヒータ、ペルチェ素子、センサ等の温度制御手段を内蔵させて、精密に温度コントロールしてもよい。

【００５１】

また、第２の脱溶媒室９の出口の開口軸は、サンプリングオリフィス１０の開口軸と同軸でなくてもよい。

【００５２】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、ＥＳＩモードとコールドスプレーモードでの連続した測定が、操作ノブの簡単な押し引き操作で可能であり、２つのイオン源を用意しなくてすむので安価となり、また、ＥＳＩモード時にはコールドスプレーモード用の脱溶媒室は引っ込められるため、液滴の付着による汚れが少なく、洗浄も容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　ＥＳＩモードで使用する場合のエレクトロスプレー質量分析装置の説明図である。

【図２】　コールドスプレーモードで使用する場合のエレクトロスプレー質量分析装置の説明図である。

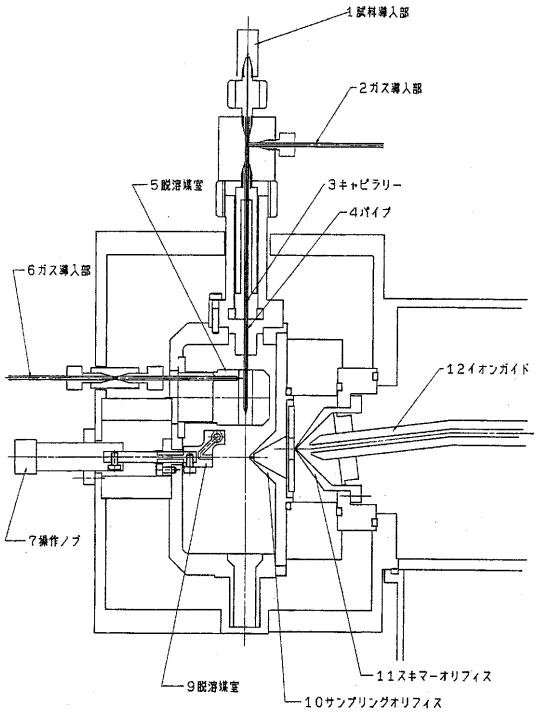
【図３】　ＥＳＩモードと、コールドスプレーモードにおける、各部の設定温度を例示する図である。

【図４】　各部の設定電位差を例示する図である。

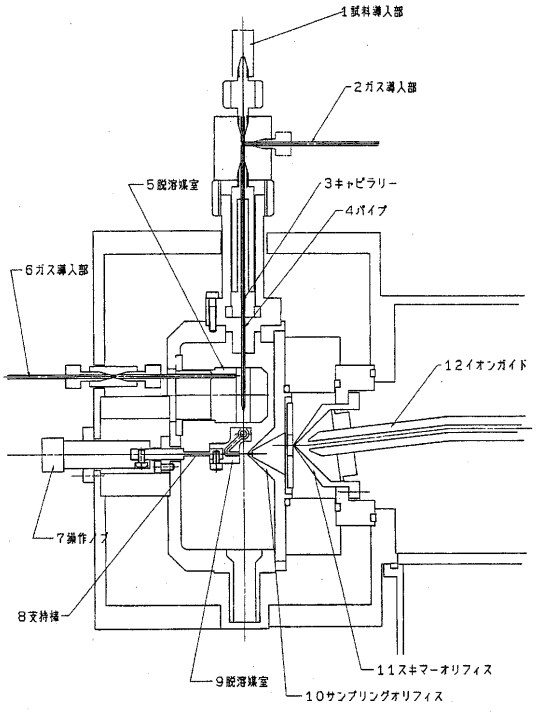
【符号の説明】

１…試料導入部１、２…ガス導入部、３…キャピラリー、４…パイプ、５…第１の脱溶媒室、６…ガス導入部、７…操作ノブ、８…支持棒、９…第２の脱溶媒室、１０…サンプリングオリフィス、１１…スキマーオリフィス、１２…イオンガイド。

【図１】



【図２】



【図３】

温度設定表

	ＥＳＩモード	コールドスプレーモード
ネブライジングガス	室温	室温～－50℃
第1の脱溶媒室	100～300℃	～室温
加熱乾燥ガス	100～300℃	使用せず（または、冷却乾燥ガスを使用）
第2の脱溶媒室	使用せず	室温～0℃
サンプリングオリフィス	80℃	～室温

【図４】

電位差設定表

霧化ノズルとサンプリングオリフィスとの間	1kV～3kV
第1の脱溶媒室とサンプリングオリフィスとの間	ゼロ～数百V
第2の脱溶媒室とサンプリングオリフィスとの間	ゼロ～数百V

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平１０－０５５７７６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０２／１０１７８８（WO，Ａ１）
特開平１１－０８７３５６（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０１５６９７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２８５８４７（ＪＰ，Ａ）
山口健太郎，"ＣＳＩ－ＭＳと分子の造型"，単一分子・原子レベルの反応制御　第７回シンポジウム－３期チーム（平成９年度採択）研究成果報告－講演要旨集，日本，科学技術振興事業団，２００３年　1月，p.71-74
小沼純貴，"コールドスプレーイオン化法による不安定有機化合物の分析"，第５２回質量分析総合討論会　講演要旨集，日本質量分析学会，２００４年　6月，p.352-353

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01J 49/10-49/12
G01N 27/62
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)
Science Direct
ACS PUBLICATIONS
CiNii