(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3694598号

(P3694598)

(45)発行日　平成17年9月14日(2005.9.14)　(24)登録日　平成17年7月1日(2005.7.1)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
H01J 49/10	H01J 49/10	
G01N 27/62	G01N 27/62	X
H01J 49/04	H01J 49/04	

請求項の数 9　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平10-292028
(22)出願日　平成10年10月14日(1998.10.14)
(65)公開番号　特開2000-123781(P2000-123781A)
(43)公開日　平成12年4月28日(2000.4.28)
審査請求日　平成13年12月6日(2001.12.6)

(73)特許権者　000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目６番６号
(74)代理人　100074631
弁理士　高田　幸彦
(74)代理人　100083389
弁理士　竹ノ内　勝
(72)発明者　加藤　義昭
茨城県ひたちなか市大字市毛８８２番地
株式会社　日立製作所　計測器事業部内

審査官　堀部　修平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】大気圧イオン化質量分析装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

試料溶液を大気圧雰囲気中で噴霧してイオンを生成するイオン生成手段と、

大気圧雰囲気中であり、且つ前記試料溶液の噴霧流の主軸上に設けられ、且つ前記イオン生成手段側に開口を有する箱状の粒子捕集器と、

前記イオン生成手段と前記粒子捕集器との間に配置され、前記イオン生成手段によって生成されたイオンを偏向するデフレクタと、

当該デフレクタによって偏向されたイオンを質量分析する質量分析計と、

前記質量分析計による測定前、測定中、測定後を問わず洗浄液で前記粒子捕集器を洗浄する洗浄手段と、を含むことを特徴とする大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項２】

請求項１において、

前記洗浄手段は、洗浄液を前記粒子捕集器の内部に向けて噴出することを特徴とする大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項３】

請求項２において、

前記粒子捕集器は、前記噴出された洗浄液を外部へ排出するドレインを備えることを特徴とする大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項４】

試料溶液を大気圧雰囲気中で噴霧してイオンを生成するイオン生成手段と、

大気圧雰囲気中であり、且つ前記試料溶液の噴霧流の主軸上に設けられ、前記イオン生成手段側に開口を有し、更に外部に連通したドレインを備えた箱状の粒子捕集器と、
前記イオン生成手段と前記粒子捕集器との間に配置され、前記イオン生成手段によって生成されたイオンを偏向するデフレクタと、
当該デフレクタによって偏向されたイオンを真空ポンプによって排気された領域で質量分析する質量分析計と、
洗浄液を前記粒子捕集器の内部に向けて噴射することで前記質量分析計による測定前、測定中、測定後を問わず、前記粒子捕集器を洗浄する洗浄手段と、を含み、
前記洗浄手段によって噴射された洗浄液は、前記ドレインによって外部へ排出されることを特徴とする大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項５】
試料溶液を噴霧する噴霧プローブと、
噴霧された試料溶液をイオン化するためにコロナ放電を発生するための針電極と、
前記噴霧プローブと針電極間に設けられ、噴霧プローブからの噴霧流を加熱する加熱手段と、
前記試料溶液の噴霧流の主軸上に設けられ、且つ前記イオン生成手段側に開口を有する箱状の粒子捕集器と、
前記イオン生成手段と前記粒子捕集器との間に配置され、前記イオン生成手段によって生成されたイオンを偏向するデフレクタと、
当該デフレクタによって偏向されたイオンを質量分析する質量分析計と、前記質量分析計による測定前、測定中、測定後を問わず洗浄液で前記粒子捕集器を洗浄する洗浄手段と、を含むことを特徴とする大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項６】
試料溶液を大気圧雰囲気中で噴霧してイオンを生成するイオン生成手段と、
大気圧雰囲気中であり、且つ前記試料溶液の噴霧流の主軸上に設けられ、且つ前記噴霧流を外部へ排出する筒状の排気ダクトと、
前記イオン生成手段と前記排気ダクトとの間に配置され、前記イオン生成手段によって生成されたイオンを偏向するデフレクタと、
当該デフレクタによって偏向されたイオンを質量分析する質量分析計と、を含み、
前記排気ダクトには、洗浄液を流すアスピレータが備えられ、前記洗浄液の流れによって前記排気ダクト内に進入した前記噴霧流を外部へ導き排気することを特徴とする大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項７】
試料溶液を大気圧雰囲気中で噴霧してイオンを生成するイオン生成手段と、
前記試料溶液の噴霧流の主軸上に設けられ、且つ前記噴霧流を外部へ排出する排気ダクトと、
前記イオン生成手段と前記排気ダクトとの間に配置され、前記イオン生成手段によって生成されたイオンを偏向するデフレクタと、
当該デフレクタによって偏向されたイオンを質量分析する質量分析計と、を含み、
前記排気ダクトは、少なくとも前記試料溶液の噴霧流が衝突する面を有する衝突部材と、当該衝突部材を駆動する手段と、前記噴霧流が衝突する位置とは異なる位置において前記衝突部材を洗浄する洗浄手段とが備えられることを特徴とする大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項８】
請求項７において、
前記衝突部材は、円盤状の形状であることを特徴とする大気圧イオン化質量分析装置。

【請求項９】
請求項７において、
前記衝突部材は、円周状のベルトであることを特徴とする大気圧イオン化質量分析装置。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は大気圧雰囲気中で試料をイオン化し質量分析する大気圧イオン化質量分析装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
環境中、食品中、あるいは生体中に存在する多くの有機化学物質の中からごく微量の有機化学物質を高感度に分析するために、液体クロマトグラフ直結質量分析装置（ＬＣ／ＭＳ装置）が普及してきた。これは、分離手段である液体クロマトグラフ（ＬＣ）と高感度定性、定量分析手段である質量分析計（ＭＳ）が結合した装置で、薬学、医学、化学、環境化学など、広い分野で使用されるようになってきた。
【０００３】
このＬＣ／ＭＳ装置で重要なことは、分離手段としてのＬＣの検出器であるＭＳが望ましくはＬＣ単独で構築された分析条件を全て受け入れ得ることである。しかし、実際にはＬＣ／ＭＳ装置の測定に当たってはこれが成立しないという大きな問題がある。
【０００４】
まず、ＬＣにおいては、分離や定量性などを改善し、更に再現性の良いデータを取得するために多くの不揮発性の無機塩、無機酸などを含む緩衝液が移動相として用いられる。代表的なものがリン酸緩衝液である。このリン酸緩衝液は、紫外線領域の吸収がないこと、広いＰＨ領域に使えることなどからＬＣでもっとも使われる緩衝液である。
【０００５】
一方、ＬＣ／ＭＳ装置では、この不揮発性塩（リン酸緩衝液など）が混入した移動相が使用できない。これは、ＬＣ／ＭＳ装置が噴霧、イオン化、気化を経て高真空の質量分析計により分析する装置であるということに由来する。すなわち、不揮発性の塩は噴霧の後、イオンサンプリングの細孔や細管の中に析出し、この孔を詰めてしまう。特にイオンサンプリング細孔、細管は気化した水が凝縮するのを防ぐため、摂氏200度程度に加熱されている。そのため、不揮発性の塩はこの細孔、細管内で析出が助長される。また、リン酸は加熱によりポリリン酸を生成する。このポリリン酸が急速に細孔、細管内で結晶成長し、細孔、細管を詰めてしまう。また細孔、細管を詰めないまでも、時々刻々析出する塩により、細孔、細管を通り、ＭＳに導入される試料イオンを含むガスの流量が刻々変化するためＬＣ／ＭＳ装置として安定な測定が期待できない。
【０００６】
そのため、ＬＣ／ＭＳ装置の場合、不揮発性の塩や酸、塩基は使用できず、不揮発性の緩衝液の代わりに揮発性の酸（酢酸など）、塩基（アンモニアなど）、塩（酢酸アンモンなど）を含む緩衝液を移動相として用い分析を行う。したがって、 ＬＣで構築し確立されたリン酸緩衝液の分析条件を放棄し、別の分析条件をわざわざＬＣ／ＭＳ装置のために新たに構築することが分析者に要求されてきた。
【０００７】
この問題を解決する手段がいくつか提案されている。
【０００８】
特開昭６１－１７５５６０号公報に記載された技術は、ＬＣで分離してＬＣ／ＭＳインターフェイスに導入される直前の試料溶液にキレート材を含む溶液を混合し、不揮発成分を沈殿させて除去し、揮発性成分のみを試料成分とともにＭＳへ送り込もうとするものである。この方式は、せっかくカラムで分離した成分が大きな反応、沈殿用の空間に拡散するため、分離性が大きく悪化してしまうという問題がある。また、沈殿とともに試料成分も沈殿物に吸着して取り除かれるため、実用的な高感度測定は到底達成できない。
【０００９】
特開平６－５２８２６号公報に記載された技術は、移動相中に有機溶媒を混合し、試料成分をオンラインで有機溶媒中に抽出し、この有機溶媒を有機ポリマー膜を通して、不揮発

性塩を含む水溶液から分離し、この有機溶媒をＭＳに送り込むものである。この方式の利点はオンラインで試料成分を抽出できる点にある。その一方、カラム分離後のデッドボリュームの増大による分離性能、感度の低下は避け難い。また、有機溶媒に移りにくい高極性化合物は測定対象になり得ない。

【００１０】

特開平６－２０１６５０号公報や特開平６－１８６２０３号公報には、不揮発性の塩を取り除き、試料成分を選択的にＬＣ／ＭＳインターフェイスに導入する別の手法が示されている。これにおいては、溶出する試料成分を一旦トラップカラムに捕捉した後、ＬＣ／ＭＳ装置の流路を切り替えてトラップカラムを水で洗浄し、不揮発性塩を取り除く。この後再びバルブを切り替えて有機溶媒により試料成分をトラップカラムから溶出させてＭＳに送り込む。この方式によれば、不揮発性塩を極めて効率よく取り除くことができる。また、試料成分全体を一旦捕捉し溶出するため、高感度測定ができるなど、利点が多い。その反面、装置が複雑、高価になり、特定の成分の脱塩はできても、クロマトグラフ全体（試料の全領域）にわたるオンラインの脱塩はできないという大きな欠点がある。

【００１１】

特開平5－３２５８８２号公報には、この問題を解決するため、前述の手法と異なる手法が提案されている。

【００１２】

ＬＣからの成分はＬＣ／ＭＳインターフェイスで噴霧され、イオン化される。イオンを含む噴出流は直進する。途中でイオンは電圧が印加されたデフレクタにより噴流中から偏向される。イオンはイオンサンプリング細孔から差動排気系中に取り込まれ、高真空の質量分析部に導かれ、質量分析される。噴霧流中の不揮発性塩は微細な液滴、微粒子又はそれらが凝集した固まりとなり、デフレクタの電界に影響されず直進して捕集プレートに衝突し、捕捉される。この方式はオンラインで不揮発性成分が取り除ける良い方法である。しかし、実際１０ｍＭのリン酸緩衝液を1ml/minの流量で流すと、一日の測定（8時間）でリン酸塩約１ｇが捕集プレートに蓄積する。この析出したリン酸塩は綿状の結晶となり、極めて比重が小さい。そのため捕収プレートは短時間でリン酸塩結晶であふれることになる。また、この結晶は極めてもろく、やわらかである。そのため、高速の噴霧ガス流により破砕され、イオンサンプリング細孔に吸い込まれ、細孔を詰めてしまうことがある。特開平５－３２５８８２号公報には捕集プレートを加熱して捕捉された物質を取り除こうとする試みも示されているが、リン酸や無機酸、塩基は加熱で取り除くことはできない。この方法では短時間の不揮発性塩を含む移動相の使用を可能であるが、長期間の安定測定は不可能である。

【００１３】

特開昭６１－９５２４４号公報には不揮発性塩を含む緩衝液を液体クロマトグラフの溶離液として用いるＬＣ／ＭＳ装置が開示されている。不揮発性塩が溶離液に含まれていると、噴霧用の加熱細管に塩が析出し、付着して、加熱細管が目詰まりを起こす。これは測定終了時、すなわち溶液の流れが停止した際に特に起こりやすい。この問題を解決するために、特開昭６１－９５２４４号公報に記載されたＬＣ／ＭＳ装置では測定終了時に加熱細管に溶離液に代えて塩を溶解する液を流してこの液で加熱細管内を洗浄し、析出した塩を洗い流している。また、不揮発性塩は質量分析部のサンプリング細孔電極をも詰まらせる。このため、非測定時においてサンプリング細孔に向けて塩を溶解する液を噴霧して、析出した塩を洗い流すことも提案されている。しかし、特開昭６１－９５２２４号公報に記載された技術では、不揮発性塩を測定中に洗い流すことができないため、長時間安定した測定を続けることができないという問題がある。また、サンプリング細孔に向けて洗浄液を噴射すると、洗浄液が質量分析部に入って、その内部の真空を維持するのが困難となる。

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は不揮発性塩の質量分析に対する影響を防止することができ、かつその防止

に当たって質量分析部の真空が損なわれることのない大気圧イオン化質量分析装置を提供することにある。

【００１５】

本発明の別の目的は不揮発性塩の質量分析に対する影響を実質的に受けることなしに安定した測定を行うことができる大気圧イオン化質量分析装置を提供することにある。

【００１６】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一つの観点によれば、 試料溶液を大気圧雰囲気中で噴霧してイオンを生成する手段と、大気圧雰囲気中において前記試料溶液の噴霧流の主軸上に設けられた粒子捕集器と、前記生成されたイオンであってかつ前記主軸からずれた軸を通るイオンを質量分析する質量分析計と、前記粒子捕集器を洗浄する手段とを含む大気圧イオン化質量分析装置に特徴がある。

【００１７】

本発明は、別の観点によれば、試料溶液を大気圧雰囲気中で噴霧してイオンを生成する手段と、大気圧雰囲気中において前記試料溶液の噴霧流の主軸上に設けられた排気ダクトと、前記主軸を通る前記噴霧流を前記排気ダクトを通して排出する手段とを含む大気圧イオン化質量分析装置に特徴がある。

【００１８】

本発明の上記及び他の目的及び特徴は図面を参照してなされる以下の説明から明らかとなるであろう。

【００１９】

【発明の実施の形態】

図１０は本発明が採用され得る大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置の一実施例を示す。溶液状の試料はＬＣ（液体クロマトグラフ）の試料注入口３４から注入され、移動相瓶３２からポンプ３３で送出される移動相の溶液（溶離液）とともに分析カラム３５に導入される。この分析カラム３５により試料は成分毎に分離される。移動相には水やメタノール、アセトニトリルなどの有機溶媒や、それらの混合溶液が用いられる。分離された試料成分は移動相の溶液とともに分析カラム３５を出て、ＬＣ／ＭＳ装置の大気圧イオン化インターフェイス部３６にキャピラリを通して導入される。

【００２０】

大気圧イオン化インターフエース部３６の噴霧器３７の先端部には３ｋＶから６ｋＶ程度の高電圧が印加される。ここで試料溶液はキャピラリと同軸方向に噴出する高速の窒素ガスと高電界により大気中に電荷を持った微小な液滴として噴出される。この微細な液滴は大気中のガス分子と衝突して更に微細化し、最終的にイオンが大気中に放出される。これがエレクトロスプレイイオン化法である。

【００２１】

真空室２３及び質量分析部２２は所定の真空度に維持されるように真空ポンプ３１、３２により差動排気される。イオンは真空室２３に導入され、更にその中に設けられた細孔や細管を通して質量分析部２２の質量分析計１９に導入されて質量分析され、データ処理装置２１によりマススペクトルやマスクロマトグラムなどが与えられる。制御装置５０はデータ処理装置２１に接続され、質量分析部２２、大気圧イオン化インターフエース３６、試料注入口３４からの試料注入、ポンプ３３などの制御を行う。

【００２２】

図１は図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置の一実施例を示す。不揮発性塩を含む溶液はポンプ１からＬＣ／ＭＳインターフェイスのエレクトロスプレイ用噴霧プローブ４に送り込まれる。噴霧プローブ４の先端には高電圧電源３から供給された３～６ｋＶ程度の直流高電圧が印加される。この高電圧によりプローブ４の先端付近に生成された高電界と噴霧用窒素ガス溜め２から送られた窒素ガスにより溶液はプローブ４の先端から大気中６に電荷を持った微細な液滴５として噴霧される。

【００２３】
電荷を持った微細な液滴は大気中６を飛行しながらガス分子と衝突してその液滴表面から液体の気化が行われるため、液滴は微細化していく。そのため、液滴中に含まれる試料イオンは最終的に大気中６に放出される。電源８からイオンと同極性の電圧が印加されたデフレクタ７はガスの流れ９の途中に置かれている。このデフレクタ７によりイオンは偏向を受け、ガスの流れから逸れた軌道１０を経て、イオンサンプリング細孔１７から、真空ポンプ３１で排気された質量分析部２２に入る。イオンはここでイオン収束レンズ１８により収束され、所定の真空に保たれた質量分析計１９に入射する。イオンはここで質量分散され検出器２０で検出され、データ処理器２１によりマススペクトルやマスクロマトグラムなどが与えられる。

【００２４】
一方、リン酸塩などは、気化できず液滴の中に凝縮され、最終的に電荷を持たない微細な粒子となる。この微粒子はデフレクタ７の影響を受けずにガスの流れ９に沿って直進する。この直進する試料溶液の噴霧流の主軸上に粒子捕集器１３が配置されている。粒子捕集器１３は箱型をなしており、該箱型の粒子捕集器は溶液試料の下流側であってかつ主軸及びその付近において開口している。したがって、主軸に沿って直進する噴霧流中の粒子は粒子捕集器１３に入り、その壁である粒子衝突部材に衝突するので、不揮発性塩の微粒子は粒子捕集器１３の壁に捕捉される。残りのガスはイオン化空間６から排出口３７を経て外部に排出される。捕捉された塩は粒子捕集器１３の壁上に結晶として析出する。実験によれば図４（後述）に示すように結晶はガス流９の上流方向に向かい、４２で示されるように円錐状に成長していく。この結晶は綿状で極めて柔らかく、かつ脆い。そのため、結晶の成長が進んだ場合ガスの流れの乱れや、振動により容易に崩壊することがある。そのため、粒子捕集器１３は崩壊した結晶を受け止める箱状であることが好ましい。粒子捕集器１３の上部には洗浄ノズル１１が設けられている。この洗浄ノズル１１には洗浄液がポンプ12から供給される。洗浄液は水であってもよいし、あるいは酢酸などの揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基、又は酢酸アンモンなどの塩を含む水などであってもよい。粒子捕集器１３に析出したリン酸塩などは非常に水に溶け易いため、結晶に洗浄水を散布すれば塩を溶解し洗い流すことができる。洗浄ノズル１１からは測定前、測定中、測定後を問わず粒子捕集器１３、特にその粒子衝突部材である壁をめがけて粒子洗浄液を噴出し、捕集された塩を洗い流すことができる。洗浄された液は粒子捕集器１３の下部に設けられたドレイン１４から外部に排出され、ビーカ１５などに貯えられる。

【００２５】
粒子捕集器１３は、これにノブ１６などを取り付け、図示の位置より簡単に外部に取り出せるようにしておけば、徹底した洗浄、クリーニングが可能になる。

【００２６】
これにより、イオンは不揮発性の塩と分離され、イオンサンプリング細孔１７を経て質量分析計１９に導入される。イオンサンプリング細孔は、細管でもよく、水など、溶媒の凝縮を防ぐため、200℃程度に加熱されている。実施例によれば、不揮発性塩はイオンサンプリング細孔１７に入る前に取り除かれるためイオンサンプリング細孔１７を詰めることはなく、したがって不揮発性塩の質量分析に与える影響は防止される。また、粒子捕集器１３に捕集された不揮発性塩は水などの洗浄液により洗い流され、更に洗浄時に質量分析部の高真空が損なわれることがないため、ユーザは特別のメインテナンスをせずに長時間に亘る安定した測定を続行することができる。

【００２７】
図２は図１０に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置のもう一つの実施例を示す。この実施例では、不揮発性塩の粒子捕集器１３はエレクトロスプレイ噴霧プローブ４とイオンサンプリング細孔１７の中間に置かれている。不揮発性塩を含む溶液はポンプ１により送り出され、高電圧電源３から供給される高電圧と噴霧ガス２により噴霧プローブ４の先端から大気中６に噴霧される。噴霧された液滴５は大気中６を直進し捕集器１３に入る。

【００２８】
図３は図２の粒子捕集器付近を拡大して示すものである。生成した噴霧流は図３に示す粒子捕集器１３の壁１３３に衝突し不揮発性塩はその壁１３３の表面に析出する。粒子捕集器１３は円筒（四角でもよい）状の箱の構造をしており、円筒の噴霧流上流側は噴霧ガスの入り口のため、開放されている。反対側の壁１３３には円筒の中心軸から同心円状に小さな円状の通気孔１３２が複数開口している。円筒の上側面にはこの捕集器を外部に取り出す場合のノブ１６１、１６２がついている。また、下側面には、粒子捕集器洗浄液を外部に排出するドレイン１４がついている。ドレイン１４からの洗浄液はビーカ１５に収容される。
【００２９】
イオンを含む噴霧流は粒子捕集器１３に入り、不揮発性塩は粒子が大きいため、慣性により直進し粒子捕集器箱１３の壁１３３に衝突し捕捉される。イオンを含む噴出流４０は通気孔１３２を通り、４１で示すように粒子捕集器１３の後ろに回り込む。イオンはイオンサンプリング細孔１７から質量分析計の差動排気系部２３に入り、収束レンズ２４により収束される。イオンは次の細孔１７１を経て質量分析部２２に入り、収束レンズ１８により収束され質量分析計１９により質量分散され検出器２０で検出される。図２、３、４に示すように粒子捕集器１３が噴霧プローブ４とイオンサンプリング細孔１７の中間に置かれる。噴霧プローブ４から噴出し、捕集器壁面に捕捉された不揮発性の塩は図４の４２に示すように通気孔１３２が設けられた壁１３３の中心付近に円錐状に堆積し析出してくる。この析出した塩は、ポンプ１２から送り込まれて噴出ノズル１１から噴出する洗浄液で洗い流されドレイン１４から外部のビーカ１５に排出される。
【００３０】
図５は図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置の更にもう一つの実施例を示す。
【００３１】
図１、２の実施例の場合、粒子捕集器１３に析出した不揮発性の無機塩４２の洗浄は捕集器１３の近傍に設けられた洗浄ノズル１１からの水の噴出によっている。ＬＣ／ＭＳ装置における分析の場合、測定開始時や測定終了時にはＬＣの分析カラムや紫外（ＵＶ）検出器（図示なし）は塩をきれいに水で洗い流し、最後に有機溶媒等で置換して置くことが推奨されている。これは不揮発性の塩がカラム内やＵＶ検出器のセル（図示なし）内で析出し、カラムや検出器をいためることを防ぐとともに、次の測定を速やかに開始するための予防的手段である。
【００３２】
このように測定の開始、又は停止時に水により系全体を洗浄することを利用して、無機塩の粒子捕集器１３の洗浄を行なわせることができる。洗浄液が貯えられた瓶４４から切り替えバルブ４３を経てポンプ１から洗浄液が噴霧プローブ４に送り込まれる。ここで、洗浄液は噴霧ガス２により大気中６に噴霧される。この場合、通常の分析の際に噴霧プローブ４の先端に印加される高電圧は切断されている。この状態では、噴霧された洗浄液の液滴は直進し、粒子捕集器１３の壁に衝突し、凝集し、塩を洗い流す。エレクトロスプレイのための高電圧は印加されたままでもよいが、高電圧を印加しないと噴霧される液滴の大きさ（径）が大きくなり、粒子捕集器１３に到達して洗浄に供される水の量が多くなる。また、噴霧ガス２の圧力を下げても噴霧される液滴の径を大きくすることができて析出した塩の洗浄を効果的にすることができる。
【００３３】
通常の分析の場合、切り替えバルブ４３を切り替えて無機塩が含まれた移動相４５に取り替えて測定を行なう。粒子捕集器１３の置かれる位置は図１と同じとして説明したが、この移動相の切り替えの方式と関係なく、図２の方式を用いてもよい。また洗浄の際に、洗浄用の液滴が効率よく粒子捕集器１３に送り込むため、噴霧プローブ４を粒子捕集器１３の方に移動することもできる。この場合、手動でもモータによる自動移動でもよい。
【００３４】

図６は図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置の別の実施例を示す。この実施例はイオン化方式が大気圧化学イオン化（ＡＰＣＩ）である場合のものである。ポンプ１から送出された無機塩を含む溶液は噴霧プローブ４９の先端から噴霧ガス２の助けにより大気中６に噴霧される。噴霧された液滴は噴霧流を円筒状に囲むように配置されたヒータ４６の加熱（摂氏３００度から５００度程度）により気化が促進される。噴霧流は更に下流方向に進み、高電圧電源４８から供給される３ｋＶから６ｋＶが印加されたコロナ放電針電極４７の先端から発生するコロナ放電によりイオン化される。イオンはデフレクタ７により偏向され、イオンサンプリング細孔１７から質量分析部に取り込まれ、質量分析計１９により質量分析される。無機塩は加熱ヒータ４６の加熱により気化せず、逆に凝集して結晶となって下流方向に運ばれ、粒子捕集器１３の壁面に捕捉される。捕捉された塩は噴出ノズル１１から送られる洗浄液により洗い流され、ドレイン１４を経て外部に排出される。

【００３５】

ここで、粒子捕集器１３は噴霧流の下流方向に配置し、イオンはデフレクタにより偏向される方式を示したが、粒子捕集器１３を図２に示した場合と同様に、コロナ放電の針電極４７とイオンサンプリング細孔１７の間に置いてもよい。また、洗浄を専用のノズルを用いるのではなく、噴霧プローブ４を通して、洗浄液を噴霧する方式にしてもよい。この場合、噴霧液滴が確実に粒子捕集器１３に到達するため、不揮発性塩の析出防止上、加熱ヒータ４６の温度は摂氏２００度以下にすることが望ましい。更に、コロナ放電の針電極に印加する高電圧は切断して置くことも望ましい。

【００３６】

粒子捕集器１３に析出した無機塩は大きく成長する前に洗浄により洗い流すことが望ましい。そのため、予め定められた測定回数を制御部５０に入力しておき、その測定回数毎に洗浄を自動的に行なうことも望ましい。

【００３７】

図７は図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置の別のもう一つの実施例を示す。

前述の実施例はいずれも、不揮発性の塩の粒子を壁に衝突させ、結晶を析出させた後、この結晶を洗浄液により洗浄して系外に排出している。生成する結晶は一般に綿状であったり、非常に脆い場合が多い。これらの結晶は噴霧流により機械的に破壊され、周辺を汚染する可能性がある。この結晶析出をさせずに系外に排出する別な方法をここに示す。噴霧流中に生成した不揮発性塩の微粒子は噴霧流の主軸に沿って直進する。噴霧流の下流側に円筒状の排気ダクト２４を設ける。この排気ダクトの先には液流（水流）ポンプ（アスピレータ）２６が設けられている。この水流ポンプへはポンプ２５から洗浄液である水が送り込まれ、排気ダクト２４から排気を行なっている。不揮発性塩は噴霧流に乗って進み、水流ポンプで排気される。不揮発性の塩はこの水流ポンプの水の中に容易に溶け込み大気中に放出されることはない。

【００３８】

ここで水流ポンプの代わりにダイアフラムポンプやファンによる排気も可能である。この場合、リン酸塩などはダイアフラムやファンのブレードに付着する可能性があるため、予め水などの洗浄できるトラップを通すか、水の中をバブリングさせて塩を取り除くことが望ましい。

【００３９】

また、小型の油回転ポンプなどを用いることができるが、この場合も不揮発性塩を取り除くトラップを前段に置くことが望ましい。

【００４０】

不揮発性塩は流れが滞る個所に析出し易い。そのため、粒子捕集器や排気ダクトなどもできるだけ単純な構造にして流れの澱みや乱流の発生を減らすことが望ましい。

【００４１】

図８は図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく

大気圧イオン化質量分析装置の更に別のもう一つの実施例を示す。

【００４２】

不揮発性塩の微粒子はガスの流れにしたがって直進し、排気ダクト２４の下流の置かれた回転円盤２７の表面に衝突し、結晶析出する。この回転円盤２７はモータ２８によりゆっくり回転している。衝突面は常に新しい面が出てくるため、回転円盤上に析出する結晶の量は限られてくる。回転円盤２７の下部には洗浄液が満たされたビーカ２９が置かれており、円盤はこの洗浄液の中に浸されている。そのため、回転円盤２７の上部では、不揮発塩の析出がされると同時に、下部では洗浄による塩の除去が行われる。したがって、不揮発性塩の衝突面は洗浄された新しい面となっている。

【００４３】

図９は図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置の他のもう一つの実施例を示す。この実施例は図８の実施例の一変形例といえる。不揮発性塩の衝突面は円盤でなく、無限軌道（ムービングベルト）３８である。この場合も図８の場合と同様に、上部で塩の壁面への析出が行われ、同時に下部で洗浄による塩の除去が行われる。

【００４４】

【発明の効果】

本発明によれば、不揮発性塩の質量分析に対する影響を防止することができかつその防止に当たって質量分析部の真空が損なわれることのない大気圧イオン化質量分析装置が提供される。

【００４５】

本発明によればまた、不揮発性塩の質量分析に対する影響を実質的に受けることなしに安定した測定を行うことができる大気圧イオン化質量分析装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図１】図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置の一実施例の構成図。

【図２】図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置のもう一つの実施例の構成図。

【図３】図2の粒子捕集器付近の拡大図。

【図４】図２の実施例における不揮発性塩の析出の説明図。

【図５】図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置の更にもう一つの実施例の構成図。

【図６】図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置の別の実施例の構成図。

【図７】図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置の別のもう一つの実施例の構成図。

【図８】図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置の更に別のもう一つの実施例の構成図。

【図９】図10に示される大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置に採用され得る本発明にもとづく大気圧イオン化質量分析装置の他のもう一つの実施例の構成図。

【図１０】本発明が採用され得る大気圧イオン化ＬＣ／ＭＳ装置の一実施例の構成図。

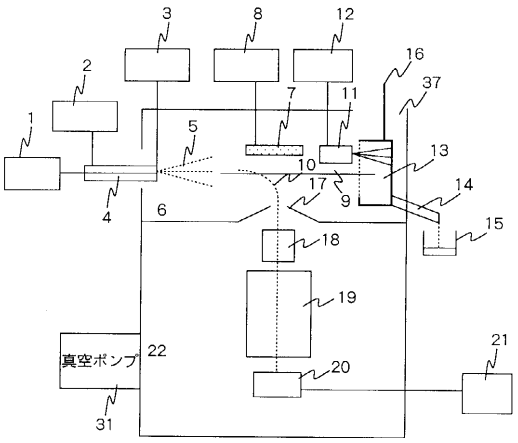
【符号の説明】

１、５、２５、３３：ポンプ、２：噴霧ガス、３：高電圧電源、４：噴霧プローブ、５：噴霧流、６：大気圧イオン源部、７：デフレクタ、８：デフレクタ電源、１１：噴出ノズル、１２：洗浄液、１３：粒子捕集器、１７：イオンサンプリング細孔、１８：イオン収束レンズ、１９：質量分析計、２０：検出器、２１：データ処理装置、２２：質量分析部、２３：作動排気系部、２４：排気ダクト、２６：水流ポンプ、２７：回転円盤、２８：モータ、３０、３１：真空ポンプ、３２：移動相溶液瓶、３４：注入口、３５：分析カラム、３６：大気圧イオン源、３７：噴霧器、３８：無限軌道、４２：不揮発性塩の析出、４３：切り替えバルブ、４４：洗浄液（水）、４５：不揮発性塩入の溶液、４６：加熱ヒ

ータ、４７：コロナ放電針電極、４８：コロナ放電電源、４９：ＡＰＣＩ噴霧プローブ、１３２：通気孔、１３３：壁（粒子衝突部材）。

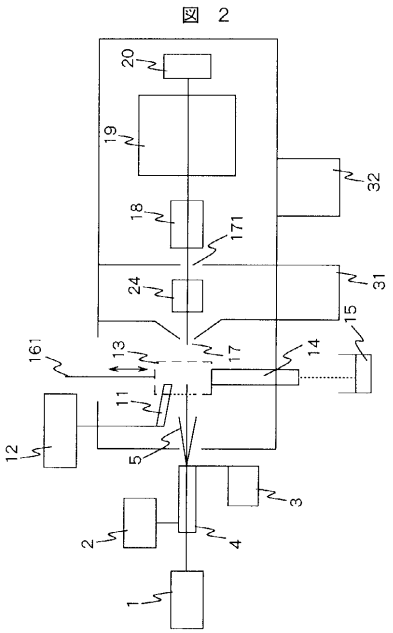
【図１】

図 1



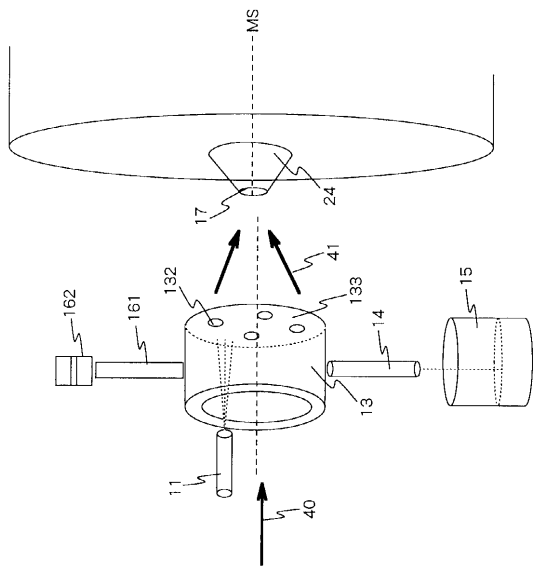
【図２】

図 2



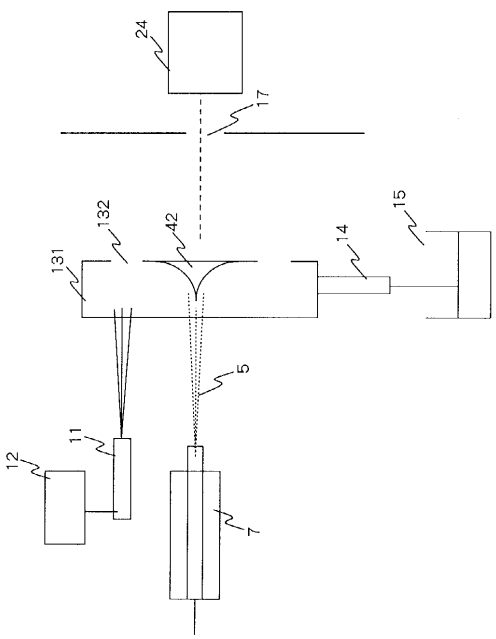
【図３】

図 3



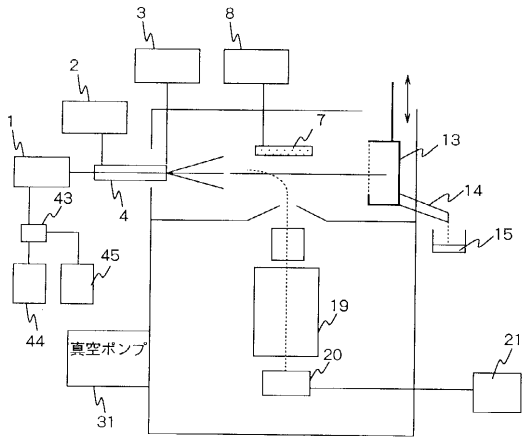
【図４】

図 4



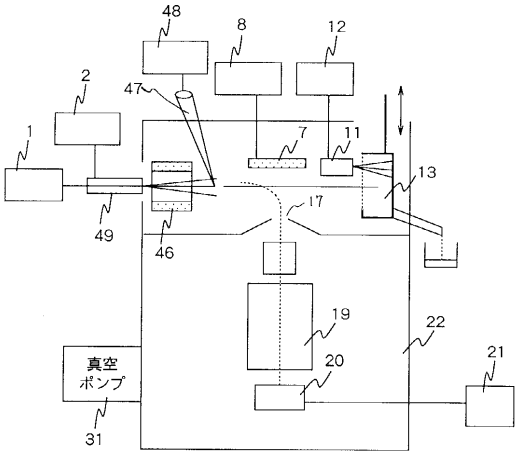
【図５】

図 5



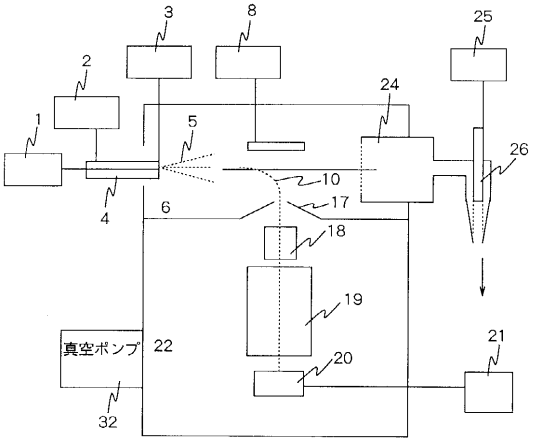
【図６】

図 6



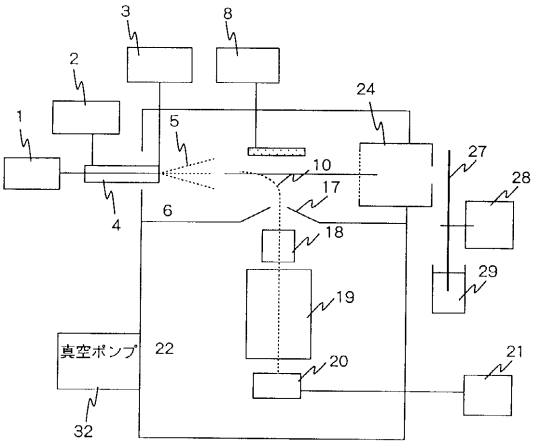
【図７】

図 7



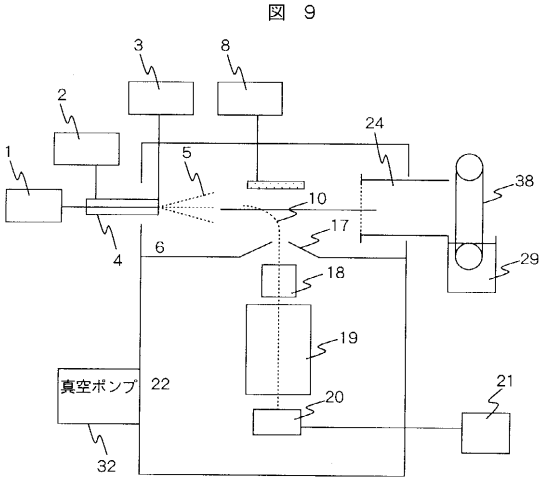
【図８】

図 8



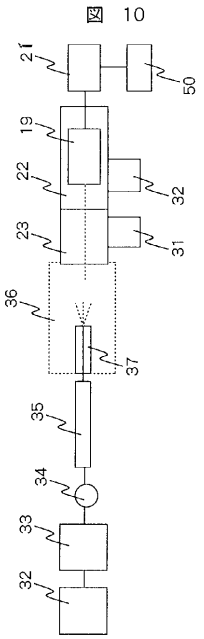
【図９】

図 9



【図１０】

図 10



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０５－３２５８８２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０９５２４４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１２５２７６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２７２４３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１５０８８０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０１２１８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０８５８３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０５５６０１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２３７３５４（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０７８６５２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01J 49/00 - 49/42