



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

アルカリ金属導入装置 (1) は、アルカリ金属ガスを使用する実験に供されるものであり、破碎専用チャンバー (10) および真空チャンバー (20) と、破碎専用チャンバー (10) および真空チャンバー (20) の内部を真空引きする真空ポンプ (60a) ・ (60b) と、破碎専用チャンバー (10) の内部において、アンプル (16) に封入されたアルカリ金属を、そのアンプル (16) を変形させて外部に露出させるアンプル破碎部 (18) と、真空チャンバー (20) の内部に配設され、アンプル (16) の導入が可能なコリジョンセル (40) と、アンプル (16) に封入されたアルカリ金属が、変形されたアンプル (16) の外部に露出する露出位置と、アンプル (16) がコリジョンセル (40) に導入される導入位置との間でアンプル (16) を移動させるアンプル導入部 (12) と、を備える。それゆえ、ユーザビリティに優れたアルカリ金属導入装置を提供することができる。

明 細 書

発明の名称： アルカリ金属導入装置、及びアルカリ金属導入方法 技術分野

[0001] 本発明は、ユーザビリティに優れたアルカリ金属導入装置、及びアルカリ金属導入方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI法)やエレクトロスプレーイオン化法(ESI法)などのソフトイオン化法の開発が進展しており、タンパク質やペプチドなどの生体高分子の分析に質量分析が用いられるようになってきた。

[0003] 現在、これらの生体高分子の構造解析には、タンデム質量分析法(MS/M S法: mass spectrometer/mass spectrometer法)が広く利用されている。タンデム質量分析法では、一般的に2台の質量分析装置を接続し、1台目の質量分析装置は、所定の質量電荷比(m/z)を有するイオンを選択し、次に、衝突室内で、その選択されたイオンをターゲットガスと衝突させて解離(Collision-induced dissociation)させる。そして、2台目の質量分析装置は、生成したフラグメントイオンを質量分析し、アミノ酸配列などの構造情報を取得する。

[0004] ここで、ターゲットガスは、一般的に希ガスが用いられる。なお、数少ないケースであるものの、ターゲットガスとしてアルカリ金属ガスが使用されることもあり、その例が、例えば非特許文献1～3に開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1: 大阪府立大学大学院理学系研究科物質科学専攻物質設計分野
2005年度修士論文 北口明宏氏「励起中性脂肪酸エステルの解離および多価イオンの電子移動解離」

非特許文献2: 長尾博文, et al., J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 57 (2009)

123-132.

非特許文献3 : S. Hayakawa, et al., Rapid Commun. Mass Spectrom., 22 (2008) 567-572.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、ターゲットガスとしてアルカリ金属ガスを用いた場合、図 1 1 を参照して説明する以下の問題が生じる。
- [0007] 図 1 1 は、リン酸化ペプチド（アミノ酸配列：YGGMHRQETpVDC, p はリン酸基）の構造解析結果を示すグラフであり、図 1 1 (a) は、ターゲットガスとして希ガスを用いたときの構造解析結果を、図 1 1 (b) は、ターゲットガスとしてアルカリ金属ガスを用いたときの構造解析結果を示す。なお、両図ともに、横軸は質量電荷比 (m/z) を、縦軸はピーク強度 (arbitrary unit : 任意単位、以下「a. u. 」と略す。) を示す。
- [0008] 図示するとおり、図 1 1 (a) では、おもに 750 (m/z) のみにおいて図中 $[M+2H]^{2+}$ で示される、解離せずに残ったプリカーサーイオンのピークが観測される。これに対して、図 1 1 (b) では、750 (m/z) 以外の質量電荷比においても多数のフラグメントイオンのピークが観測される。つまり、アルカリ金属ガスをターゲットガスとすることにより、数多くのフラグメントイオンのピークを生成させることができる。そして、これらのフラグメントイオンは、互いのピーク間隔から、アミノ酸配列や修飾基の種類、位置を特定させる重要な情報源となるものである。従って、ターゲットガスとしてアルカリ金属ガスを使用することにより、希ガスを使用したときには得ることができない種々の構造情報を取得でき、構造解析の精度を格段に向上させることができる。すなわち、構造解析を行う際のターゲットガスとして、アルカリ金属ガスは希ガスに対して優位性を有し、このことは、非特許文献 2、3 にも記載されている。
- [0009] このように、構造解析を行ううえで、アルカリ金属ガスは希ガスに対して優位性を有する。それにも係らず、ターゲットガスとして一般的に希ガスが

用いられるには理由がある。そのことを図 12 により説明する。図 12 は、ターゲットとしてアルカリ金属ガスを用いた MS/MS 法における、従来のアルカリ金属導入装置 100 を説明するための概略図である。

[0010] 従来のアルカリ金属導入装置 100 は、アルカリ金属 112 が導入されるリザーバー 102 と、アルカリ金属ガスが流れるパス 104 と、真空チャンバー 106 と、パス 104 に配設された、アルカリ金属ガスを加熱するヒーター 108 と、図示しない真空ポンプ 110 と、を備える。なお、これらの詳細は非特許文献 3 に開示されているため、ここでの詳細説明は省略する。

[0011] アルカリ金属ガスを真空容器内で扱うアルカリ金属導入装置 100 では、アルカリ金属 112 を安全にリザーバー 102 内に導入し、そのアルカリ金属 112 をヒーター 108 で加熱することにより、アルカリ金属ガスとして気化させ、その気化ガスを真空チャンバー 106 に導入する必要があった。そのためには、まず、アルカリ金属 112 を封入したアンプルを窒素雰囲気下および乾燥条件下で破碎する必要がある。そして、真空チャンバー 106 における真空状態を解除して、その破碎したアンプルからアルカリ金属 112 を素早くリザーバー 102 内に導入し、そのうえで、真空チャンバー 106 を真空ポンプ 110 により真空引きするという手順を取っていた。

[0012] しかしながら、従来のアルカリ金属導入装置 100 は、窒素雰囲気下でアンプルを破碎する工程をアルカリ金属導入装置 100 の系外で行っていた。

[0013] より具体的に説明すると、まずアルカリ金属導入装置 100 全体を透明ビニール袋で覆い、その中の空気を窒素ガスで置換する。次に、アルカリ金属 112 を封入したアンプルの端部を破碎し、アルカリ金属をアンプルの外部に露出させる。そして、アンプルごと、アルカリ金属 112 をリザーバー 102 に導入する。

[0014] このため、窒素雰囲気下で破碎したアンプルをリザーバー 102 内に導入するときに、アルカリ金属 112 が空気中に残存する水分と反応してしまい、アルカリ金属 112 が発火するなどの危険が生じていた。また、発火以外にも、アルカリ金属 112 が作業者の手に付着した場合には火傷を引き起こ

す、アルカリ金属 1 1 2 が床にこぼれた場合には、アルカリ金属であるがゆえに水をかけて清掃することができない、といった数多くの問題があった。

[0015] このように、アルカリ金属の取り扱いの困難性ゆえに、ターゲットガスとしてアルカリ金属ガスの優位性が認められつつも、希ガスが用いられている。

[0016] 本願発明は、前記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、ユーザビリティに優れたアルカリ金属導入装置、及びアルカリ金属導入方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明に係るアルカリ金属導入装置は、上記の課題を解決するために、アルカリ金属ガスを使用する実験に供されるアルカリ金属導入装置であって、

中空のチャンバーと、

上記チャンバーの内部を真空引きする真空形成部と、

上記チャンバーの内部において、封入容器に封入されたアルカリ金属を、その封入容器を変形させて外部に露出させる外部露出部と、

上記チャンバーの内部に配設され、上記封入容器の導入が可能な容器導入室と、

上記アルカリ金属が、変形された上記封入容器の外部に露出する露出位置と、上記封入容器が上記容器導入室に導入される導入位置との間で上記封入容器を移動させる容器移動部と、を備えることを特徴としている。

[0018] また、本発明に係るアルカリ金属導入方法は、上記の課題を解決するために、

アルカリ金属ガスを使用する実験に供されるアルカリ金属導入方法であって、

アルカリ金属を封入した封入容器が中空のチャンバーに配設された状態で、そのチャンバーを真空引きする真空ステップと、

上記真空ステップの後に、上記アルカリ金属を、その封入容器を変形させ

て外部に露出させる外部露出ステップと、

上記外部露出ステップの後に、上記アルカリ金属が、変形された上記封入容器の外部に露出する露出位置と、上記チャンバーの内部に配設され、上記封入容器を導入可能な容器導入室に上記封入容器が導入される導入位置との間で上記封入容器を移動させる容器移動ステップと、を含むことを特徴としている。

[0019] 従来のアルカリ金属ガスを使用する実験において、例えばタンデム質量分析法では、ターゲットガスとしてアルカリ金属ガスを使用する方が、希ガスを使用するよりも構造解析の精度を格段に向上させることが知られている。それにも係らず、ターゲットガスとしては希ガスの方が一般的である。これは、アルカリ金属の取り扱いの困難性に起因するものであり、アルカリ金属と空気中の水分との反応によって生じる発火や手に付着したときの火傷などが、ターゲットガスとしてのアルカリ金属の使用または普及を阻害してきた。

[0020] この点、本発明に係るアルカリ金属導入装置（アルカリ金属導入方法）では、真空形成部（真空形成ステップ）が、中空のチャンバーの内部を真空引きする。そして、外部露出部（外部露出ステップ）が、チャンバーの内部において、封入容器に封入されたアルカリ金属を、その封入容器を変形させて外部に露出させる。さらに、容器移動部（容器移動ステップ）が、アルカリ金属が変形された上記封入容器の外部に露出する露出位置と、チャンバーの内部に配設され、封入容器を導入可能な容器導入室に封入容器が導入される導入位置との間で封入容器を移動させる。従って、本発明に係るアルカリ金属導入装置（アルカリ金属導入方法）は、アルカリ金属を封入容器の外部に露出させた状態で、その封入容器を容器導入室に導入することができる。

[0021] つまり、本発明に係るアルカリ金属導入装置（アルカリ金属導入方法）では、外部露出部（外部露出ステップ）が、チャンバーの内部において、封入容器に封入されたアルカリ金属を、その封入容器を変形させて外部に露出させる。このとき、中空のチャンバーの内部を真空形成部（真空形成ステップ

）によって真空引きしておくことにより、チャンバー内部の水分をチャンバーの外部に排出しておくことができる。これにより、アルカリ金属とチャンバー内部の水分とが反応することによって生ずる発火を回避することができる。

[0022] さらに、封入容器に封入されたアルカリ金属は、チャンバーの内部において、外部露出部（外部露出ステップ）によってその封入容器が変形されることにより外部に露出される。このため、作業者の手などにアルカリ金属が付着し、その作業者に火傷を負わすリスクも排除することができる。

[0023] 従って、取り扱いの困難性ゆえに敬遠されてきたアルカリ金属を安全に容器導入室に導入することができるため、本発明に係るアルカリ金属導入装置（アルカリ金属導入方法）を、タンデム質量分析法等のアルカリ金属ガスを使用する実験に供するという選択肢を作業者に与えることができる。そして、本発明に係るアルカリ金属導入装置（アルカリ金属導入方法）をタンデム質量分析法に供した場合には、希ガスに対するアルカリ金属ガスの構造解析上の優位性を最大限に享受することができる。

[0024] 加えて、本発明に係るアルカリ金属導入装置（アルカリ金属導入方法）では、アルカリ金属を封入した封入容器が容器導入室に直接導入される。そのため、容器導入室を、タンデム質量分析法における選択イオンとターゲットガスとが衝突する衝突室（以下、「コリジョンセル」と称する場合もある。）として使用した場合には、アルカリ金属は衝突室の内部に直接導入されることになる。このことは、図１２を参照して説明したパスが不要となることを意味する。

[0025] つまり、従来用いられているアルカリ金属導入系では、アルカリ金属を一旦リザーバーに導入し、そこで気化されたアルカリ金属ガスが、パスを介して真空チャンバー内の衝突室に導かれていた。これに対して、本発明に係るアルカリ金属導入装置（アルカリ金属導入方法）では、上記構成とすることにより、そのパスを省略することができ、装置の簡略化、コストダウンという効果を併せて奏することができる。さらに、パスを省略することにより、

複雑な温度制御や、アルカリ金属ガスを衝突室に導くまでの間のアルカリのロス無くすという利点も享受することができる。

[0026] さらに、本発明に係るアルカリ金属導入装置では、
上記容器移動部は、上記封入容器が導入される上記容器導入室の導入口を密閉する容器密閉部を有することが好ましい。

[0027] 上記構成とすることにより、本発明に係るアルカリ金属導入装置では、容器導入室の導入口は、上記容器密閉部によって密閉される。従って、上記容器導入室に上記封入容器が導入された後に、当該容器導入室で何らかの処理が行われたとしても、その処理による結果物が容器導入室の外部に漏洩する事態は避けられ、さらに安全性の高い装置が作業者に提供される。

[0028] さらに、本発明に係るアルカリ金属導入装置では、
上記容器導入室の内部を昇温することが可能な昇温機構を備えることが好ましい。

[0029] 容器導入室には、アルカリ金属を封入した封入容器が導入される。そのアルカリ金属は、上記外部露出部によって封入容器の外部に露出している。

[0030] 従って、本発明に係るアルカリ金属導入装置は、上記容器導入室の内部を昇温することが可能な昇温機構を備えることにより、封入容器の外部に露出したアルカリ金属を気化させることができる。

[0031] それゆえ、アルカリ金属ガスを使用する実験において、例えばタンデム質量分析法では、ターゲットガスとしてアルカリ金属ガスを使用することができ、希ガスを使用するよりも構造解析の精度を格段に向上させることができる。

[0032] さらに、上記構成を備えることにより、次のような効果も奏することもできる。

[0033] 従来のアルカリ金属導入系では、衝突室に配設された加熱ヒータに加え、さらにパスに配設された加熱ヒータをも用いてアルカリ金属ガスの温度調整（ガス密度の調節）を行っていた。そのため、アルカリ金属をリザーバー内に安全に導入できたとしても、アルカリ金属ガスの密度を高い応答性で、し

かも正確に調整することはできなかった。その結果、目標とするアルカリ金属ガスの密度になるまでに数時間を要するという事態、あるいは、調整を誤ってアルカリ金属ガスの密度が一気に高くなった場合には、アルカリ金属を大量に無駄にするという事態が頻繁に発生していた。

[0034] これに対して、本発明に係るアルカリ金属導入装置は、上述したように従来のアルカリ金属導入系に必要であったパスが不要となり、アルカリ金属を容器導入室に直接導入することができる。そして、本発明に係るアルカリ金属導入装置は、容器導入室の内部を昇温することが可能な昇温機構を備える。

[0035] そのため、本発明に係るアルカリ金属導入装置は、容器導入室内でのアルカリ金属ガスのガス圧を、上記昇温機構のみによって制御することができるため、格段に高い応答性で制御することができる。そして、その結果、調整を誤ってアルカリ金属を大量に無駄にするという事態も避けることができる。

[0036] さらに、本発明に係るアルカリ金属導入装置では、
上記容器導入室の内部を冷却することが可能な冷却機構を備えることが好ましい。

[0037] 従来のアルカリ金属導入系では、パスおよび衝突室に設けられた加熱ヒータは存在していたものの、昇温したガスを冷却する機構は存在していなかった。

[0038] 従って、調整を誤ってアルカリ金属ガスの密度が一気に高くなる事態に対して、何ら対策を講じることができず、アルカリ金属ガスが自然に冷却していくのを待つしかなかった。そして、そのことがアルカリ金属の無駄な消費につながっていた。

[0039] これに対して、本発明に係るアルカリ金属導入装置は、上記容器導入室の内部を冷却することが可能な冷却機構を備える。

[0040] 従って、本発明に係るアルカリ金属導入装置は、アルカリ金属ガスが目標温度を超えた場合には、冷却機構によってアルカリ金属ガスを迅速に冷却す

ることができる。つまり、さらに高い応答性でアルカリ金属ガスのガス圧を制御することができ、その結果、アルカリ金属の無駄な消費を抑えることができるという効果を奏する。

- [0041] さらに、本発明に係るアルカリ金属導入装置では、
上記昇温機構は、加熱ヒータを利用して上記容器導入室を昇温する機構であり、
上記冷却機構は、液体窒素を利用して上記容器導入室を冷却する機構であることが好ましい。

- [0042] 加熱ヒータおよび液体窒素を用いた温度制御は、プラント等で使用されている技術であり、目標設定温度から ± 0.5 度以内の範囲での高速制御が可能である。

- [0043] そこで、その技術を本分野に適用することにより、容器導入室内でのアルカリ金属ガスのガス圧を高速制御することができる。つまり、加熱ヒータを利用した加熱機構および液体窒素を利用した冷却機構を利用することにより、目標設定温度から ± 0.5 度以内の範囲での高速制御が可能となり、いわば「熱による高速スイッチ」を実現することができる。そして、その「高速スイッチ」のスイッチング動作により、ガス量を緻密に制御でき、アルカリ金属をパルス的に消費するといった態様も実現される。

- [0044] このように、本発明に係るアルカリ金属導入装置は、上記構成を備えることにより、アルカリ金属の消費量を最適に制御することができるという効果を奏する。

発明の効果

- [0045] 本発明に係るアルカリ金属導入装置は、以上のように、中空のチャンバーと、上記チャンバーの内部を真空引きする真空形成部と、上記チャンバーの内部において、封入容器に封入されたアルカリ金属を、その封入容器を変形させて外部に露出させる外部露出部と、
上記チャンバーの内部に配設され、上記封入容器の導入が可能な容器導入室と、上記アルカリ金属が、変形された上記封入容器の外部に露出する露出

位置と、上記封入容器が上記容器導入室に導入される導入位置との間で上記封入容器を移動させる容器移動部と、を備える構成である。

[0046] また、本発明に係るアルカリ金属導入方法は、以上のように、アルカリ金属を封入した封入容器が中空のチャンバーに配設された状態で、そのチャンバーを真空引きする真空ステップと、上記真空ステップの後に、上記アルカリ金属を、その封入容器を変形させて外部に露出させる外部露出ステップと、上記外部露出ステップの後に、上記アルカリ金属が、変形された上記封入容器の外部に露出する露出位置と、上記チャンバーの内部に配設され、上記封入容器を導入可能な容器導入室に上記封入容器が導入される導入位置との間で上記封入容器を移動させる容器移動ステップと、を含む構成である。

[0047] それゆえ、ユーザビリティに優れたアルカリ金属導入装置、及びアルカリ金属導入方法を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0048] [図1]本発明に係るアルカリ金属導入装置の概略図である。

[図2]タンデム質量分析法の概略フローを説明するための図である。

[図3]アンプルの写真である。

[図4]アンプル破碎部として採用しうる種々の構成を示す図であり、(a)は、アンプル上部にY字型の楔(くさび)を引っ掛けて、その楔を回転する方法を、(b)は、アンプル上部を鋭利なもので勢いよく突く(貫通させる)方法を、(c)は、アンプル上部を螺子などで締め上げる方法を、(d)は、アンプル上部を上左右から圧力を加えて粉碎する方法を、(e)は、アンプル上部を何らかの物体で勢いよく突く方法を、(f)は、アンプル上部を刃物のようなもので傷付け破碎する方法を、それぞれ示す。

[図5]アンプルホルダーとコリジョンセルとの係合方法を説明するための図である。

[図6]ストッパー、および保護用キャップを説明するための概略図である。

[図7]ストッパーの一実施例を説明するための図である。

[図8]アルカリ金属導入方法を説明するためのフローチャートである。

[図9] アルカリ金属ガスをターゲットガスとしたときのアンジオテンシン I I の構造解析結果を示すグラフである。

[図10] 加熱ヒータをON/OFFしたときの、プリカーサーイオンの強度変化を示すグラフである。

[図11] リン酸化ペプチドの構造解析結果を示すグラフであり、(a)は、ターゲットガスとして希ガスを用いたときの構造解析結果を、(b)は、ターゲットガスとしてアルカリ金属ガスを用いたときの構造解析結果を示す。

[図12] ターゲットとしてアルカリ金属ガスを用いたMS/MS法における、従来のアルカリ金属導入装置を説明するための概略図である。

発明を実施するための形態

[0049] 以下、図面を参照しつつ、本発明に係るアルカリ金属導入装置1、及びアルカリ金属導入方法について説明する。以下の説明では、同一の部品および構成要素には同一の符号を付してある。それらの名称および機能も同じである。従って、それらについての詳細な説明は繰り返さない。

[0050] 以下、アルカリ金属導入装置1について説明する。なお、説明の流れを考慮して、アルカリ金属導入装置1の適用例を図2にて説明し、次に、図1によりアルカリ金属導入装置1の概略構成を説明する。

[0051] [アルカリ金属導入装置1の適用例]

以下、アルカリ金属導入装置1をタンデム質量分析法(MS/MS法)に適用したケースを図2により説明する。図2は、タンデム質量分析法の概略フローを説明するための図である。

[0052] 図示するように、タンデム質量分析法では、一般的に2台の質量分析装置を衝突室(以下、「コリジョンセル」と称する場合もある。)を介して接続する。1台目(MS-1)の質量分析装置は、所定の質量電荷比(m/z)を有するイオンを選択し、次に、その選択されたイオンを、コリジョンセルでターゲットガスと衝突させて解離させる。そして、2台目の質量分析装置(MS-2)は、生成したフラグメントイオンを質量分析し、アミノ酸配列などの構造情報を取得する。

- [0053] このように構成されたタンデム質量分析法において、アルカリ金属導入装置 1 は、ターゲットガスとなるアルカリ金属をコリジョンセルに導入するために用いられる。つまり、アルカリ金属導入装置 1 によってアルカリ金属がコリジョンセルに導入され、そのアルカリ金属は、加熱されることにより気化する。その気化したアルカリ金属ガスが、コリジョンセルにおいてターゲットガスとして用いられる。
- [0054] 以上、タンデム質量分析法の概略フローを説明した。ここで、アルカリ金属導入装置 1 は、他の用途にも適用することができ、例えば粒子衝突の実験等に適用される。その一例としては、2 次イオン質量分析装置等の表面分析装置、光電子増倍装置、ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor : 国際熱核融合実験炉) における二重荷電交換反応などが挙げられる。各々を端的に説明すると以下の通りである。
- [0055] 表面分析装置とは、例えば 1 次イオン、中性粒子、レーザ光等のビームを試料表面に照射することにより試料表面から 2 次イオン、中性粒子等のエネルギー粒子を放出させ、この放出された粒子のエネルギー、質量等を測定するものである。アルカリ金属導入装置 1 は、上記試料表面に照射するアルカリ金属イオンの発生源として使用される。
- [0056] 光電子増倍装置は、単一現象では効率の低い光検出器に対して、入射光を光電変換面との間で多重反射させることで、見かけ上の光検出効率を向上させることができるものである。アルカリ金属導入装置 1 は、ガラス面に蒸着成長または塗布されるアルカリ金属（光電変換面材料）の供給源として使用される。
- [0057] ITER における二重荷電交換反応とは、次のようなものである。すなわち、D-T 核融合反応により生成されるアルファ粒子の計測法の 1 つとして、ビーム中性化法が提案されている。このビーム中性化法では、核融合炉内に磁場によって閉じ込められたプラズマに He^0 ビームを入射し、 He^0 とアルファ粒子との二重荷電交換反応でアルファ粒子を中性化し、閉じ込め磁場から取り出して計測することで、アルファ粒子の空間・速度分布を計測する

。He⁰ビームの生成は、He⁻ビームの自発脱離により行い、He⁻ビームの生成はHe⁻イオン源から引き出されたHe⁻ビームをアルカリ金属ガスセルに通してアルカリ金属ガスとの二重荷電交換反応により行う。つまり、アルカリ金属導入装置1は、上記アルカリ金属ガスの供給源として使用される。

[0058] このように、アルカリ金属導入装置1は、種々の用途に適用可能である。

[0059] 次に、そのアルカリ金属導入装置1の具体的な構成等を説明する。なお、以下では、アルカリ金属導入装置1がタンデム質量分析法に適用されるものとして説明する。

[0060] [アルカリ金属導入装置1の概略構成]

次に、アルカリ金属導入装置1の概略構成を図1により説明する。図1は、アルカリ金属導入装置1の概略図である。

[0061] アルカリ金属導入装置1は、タンデム質量分析法の一部に組み込まれており、コリジョンセル40の内部にアルカリ金属を導入するときに用いられる。

[0062] そのアルカリ金属導入装置1は、破碎専用チャンバー（チャンバー）10と、アンプル導入部（容器移動部）12と、アンプル破碎部（外部露出部）18と、真空チャンバー（チャンバー）20と、ゲートバルブ30と、コリジョンセル（容器導入室）40と、温度制御機構50と、真空ポンプ（真空形成部）60a・60bと、位置調節装置70と、を備える。

[0063] ここで、破碎専用チャンバー10、ゲートバルブ30、及び真空チャンバー20は、鉛直方向の下側からその順に配置されている。ただし、破碎専用チャンバー10、ゲートバルブ30、及び真空チャンバー20は、水平方向、あるいは、水平方向に対して斜角をもって配置された構成で実現されてもよい。

[0064] 破碎専用チャンバー10は、内部が中空に形成されている。その破碎専用チャンバー10には、少なくとも、アンプル導入部12及びアンプル破碎部18が設けられている。

[0065] アンプル導入部12は、アンプル（封入容器）16に封入されたアルカリ

金属が、アンプル破碎部 18 によってアンプル 16 が変形されることにより外部に露出される露出位置と、アンプル 16 がコリジョンセル 40 に導入される導入位置との間でアンプル 16 を移動させるものである。そのため、アンプル導入部 12 は、アンプル 16 をコリジョンセル 40 に導入する方向（図中の A 方向）、および、コリジョンセル 40 からアンプル 16 を離す方向（図中の B 方向）に可動に設けられている。そのアンプル導入部 12 は、導入軸 13 と、アンプルホルダー 14 とを備える。

[0066] なお、アンプル導入部 12 は、後述するアンプルホルダー 14 にアンプル 16 を差し込むときに破碎専用チャンバー 10 から取り出される必要があるため、破碎専用チャンバー 10 と着脱可能に設けられる。

[0067] ここで、上記のアンプル 16 について、図 3 を用いて説明する。図 3 は、アンプル 16 の写真である。

[0068] アンプル 16 は、市販されているものであってよく、その内部にはアルカリ金属が封入されている。図示するように、アンプル 16 は、略円筒形のアンプル下部 16a と、その上部に設けられたアンプル上部 16b とからなる。そして、アンプル 16 は、アンプル上部 16b に外力を付加すると、アンプル下部 16a とアンプル上部 16b との境界部 16c において折れやすく形成されている。これにより、アンプル 16 の内部に封入されたアルカリ金属を外気に露出させることができる。

[0069] なお、アンプル 16 に封入されるアルカリ金属は、その種類は特に限定されず、リチウム、ナトリウム、セシウム、フランシウム等の何れの種類であってもよい。

[0070] 導入軸 13 は、棒状に形成されており、その先端部にアンプルホルダー 14 が着脱可能に係止されている。ここで、アンプル 16 の端部が破碎される位置、つまり、アンプル 16 に封入されたアルカリ金属がアンプル破碎部 18 によってアンプル 16 が変形されることにより外部に露出される位置を露出位置とする。また、アンプル 16 がコリジョンセル 40 に導入される位置を導入位置とする。このとき、棒状に形成された導入軸 13 は、少なくとも

露出位置から導入位置までの距離以上の長さを有することになる。

- [0071] また、図 1 では、導入軸 13 は、破碎専用チャンバー 10、ゲートバルブ 30、真空チャンバー 20 が接続された方向（図 1 中の AB 方向）に平行に、破碎専用チャンバー 10 に設けられている。しかしながら、アンプル 16 に封入されたアルカリ金属がアンプル 16 の外部に露出する露出位置と、アンプル 16 がコリジョンセル 40 に導入される導入位置との間でアンプル 16 が移動するのであれば、導入軸 13（及び、アンプル導入部 12）は、どのような形状、構成で実現されてもよい。
- [0072] アンプルホルダー 14 は、アルカリ金属を封入したアンプル 16 を保持するものであり、導入軸 13 の先端部に設けられている。
- [0073] ここで、アンプルホルダー 14 がアンプル 16 を保持する方法は特に限定されない。ただし、アンプルホルダー 14 は、アンプル 16 を保持しつつ、コリジョンセル 40 に係合される。そして、そのコリジョンセル 40 は、アンプル 16 に封入されたアルカリ金属を気化するために加熱される。そのため、アンプルホルダー 14 及びコリジョンセル 40 は、係合部が十分に密閉され、コリジョンセル 40 内部の気密性を確保する必要がある。
- [0074] そこで、アンプルホルダー 14 及びコリジョンセル 40 の互いの係合部は、例えば、アンプルホルダー 14 は雄螺子、コリジョンセル 40 は雌螺子に形成されている。その場合、導入軸 13 を回転させることにより、アンプルホルダー 14 をコリジョンセル 40 に螺合させ、アンプルホルダー 14 及びコリジョンセル 40 が互いに係合されたときに、係合部が十分に係合されている状況を作り出すことができる。
- [0075] 次に、アンプル導入部 12 及びコリジョンセル 40 の位置関係について説明する。なお、ゲートバルブ 30 は「開」の状態に保持されているものとする。
- [0076] 上述したように、アンプル導入部 12 は、アンプル 16 をコリジョンセル 40 に導入するものである。従って、アンプル導入部 12 を A 方向に移動させることにより、コリジョンセル 40 に形成された開口部（不図示）にアン

プルホルダー 14 が係合（螺合）する。それゆえ、コリジョンセル 40 の上記開口部は、導入軸 13 の軸線上に位置するように位置決めされている。

[0077] なお、装置の振動等により位置ずれが生ずる場合もある。そのような場合には、アルカリ金属導入装置 1 の内部または外部に設けられた位置調節装置 70 が、コリジョンセル 40 の位置を調節する。これにより、上記位置ずれは調節される。そのような位置調節装置としては、公知の位置調節装置を使用することができるため、ここでの詳細説明は省略する。

[0078] 次に、アンプル破碎部 18 について説明する。

[0079] アンプル破碎部 18 は、破碎専用チャンバー 10 の内部において、アンプル 16 に封入されたアルカリ金属を、アンプル 16 を変形させて、アンプル 16 の外部に露出させるためのものであり、アンプル 16 が破碎専用チャンバー 10 の内部に配設された状態で、アンプル 16 を破碎する。これにより、アンプル 16 に封入されたアルカリ金属を、アンプル 16 を変形させることによりアンプル 16 の外部に露出させる。そのアンプル破碎部 18 は、破碎専用チャンバー 10 と一体に形成された構成、あるいは、破碎専用チャンバー 10 と着脱可能な構成で実現される。

[0080] ここで、アンプル破碎部 18 として採用しうる種々の構成を図 4 により説明する。

[0081] 同図（a）は、アンプル上部 16 b に Y 字型の楔（くさび）を引っ掛けて、その楔を回転する方法を示す。

[0082] 同図（b）は、アンプル上部 16 b を鋭利なもので勢いよく突く（貫通させる）方法を示す。

[0083] 同図（c）は、アンプル上部 16 b を螺子などで締め上げる方法を示す。

[0084] 同図（d）は、アンプル上部 16 b を上左右から圧力を加えて粉碎する方法を示す。

[0085] 同図（e）は、アンプル上部 16 b を何らかの物体で勢いよく突く方法を示す。

[0086] 同図（f）は、アンプル上部 16 b を刃物のようなもので傷付け破碎する

方法を示す。

- [0087] このように、アンプル破碎部 18 は、種々の方法で実現することができ、アルカリ金属導入装置 1 は、何れの方法も採用することができる。なお、アンプル破碎部 18 は、同図に開示された以外の方法で実現することも当然に可能である。
- [0088] 真空チャンバー 20 は、内部が中空に形成されている。その真空チャンバー 20 の内部には、コリジョンセル 40 が配設されている。
- [0089] ゲートバルブ 30 は、下面が破碎専用チャンバー 10 と連結し、上面が真空チャンバー 20 と連結している。すなわち、破碎専用チャンバー 10 および真空チャンバー 20 は、ゲートバルブ 30 を介して連結している。そして、ゲートバルブ 30 は、「開」のときに破碎専用チャンバー 10 と真空チャンバー 20 とを連通し、「閉」とすることにより、その連通を遮断する。
- [0090] コリジョンセル 40 は、真空チャンバー 20 の内部に配設されている。そして、コリジョンセル 40 は開口部（不図示）を有し、アンプル導入部 12 を A 方向に移動させ、導入軸 13 を回転させることにより、その開口部とアンプルホルダー 14 が係合（螺合）するように位置決めされている。つまり、コリジョンセル 40 の上記開口部は、導入軸 13 の軸線上に位置するように位置決めされている。
- [0091] そのコリジョンセル 40 の目的は、いわゆる一般的なコリジョンセルと同一であるため、ここでの詳細説明は省略する。
- [0092] 温度制御機構 50 は、液体窒素容器 52 と、冷却ライン（冷却機構）54 と、加熱ライン（昇温機構）56 とを備える。
- [0093] 液体窒素容器 52 は、その内部に液体窒素が貯蔵されるとともに、液体窒素の温度が上昇しないように十分な保温が施されている。
- [0094] 冷却ライン 54 は、液体窒素容器 52 とコリジョンセル 40 との間に設けられた配管ラインである。液体窒素は、図示しないポンプにより、液体窒素容器 52 からコリジョンセル 40 に通液され、コリジョンセル 40 の内部温度を冷却し、その後、液体窒素容器 52 に返液される。

- [0095] 加熱ライン56は、コリジョンセル40に設けられた加熱ヒータ用の電気ケーブルであり、その加熱ヒータは、コリジョンセル40の内部温度を昇温するために用いられる。
- [0096] 加熱ヒータおよび液体窒素を用いた温度制御は、本分野に適用された例はないものの、プラント等で使用されている技術であり、コリジョンセル40の内部温度を目標温度の ± 0.5 度の範囲内で温度制御が可能である。なお、その詳細は、その温度制御が公知技術であるため説明を省略する。
- [0097] ここで、上記では、冷却ライン54には液体窒素が通液されるものとして説明した。しかしながら、冷却ライン54は、液体窒素ではなく、例えば液体ヘリウムやドライアイス等を使用する構成で実現されてもよい。
- [0098] 真空ポンプ60aは、破碎専用チャンバー10の内部を真空引きするためのものであり、真空ポンプ60bは、真空チャンバー20の内部を真空引きするためのものである。
- [0099] なお、ここでは、真空ポンプ60aおよび真空ポンプ60bの2台の真空ポンプがあるものとして説明している。しかしながら、真空ポンプ60aおよび真空ポンプ60bは、1台の真空ポンプを共用とする構成で実現されてもよい。
- [0100] また、一般的に、中空容器の真空引きには、真空ポンプに加え、専用配管、バルブ、真空バッファタンクなどが使用される。しかしながら、中空容器の真空引きは、公知の技術であるため、その詳細説明は省略する。
- [0101] ここで、破碎専用チャンバー10は、真空ポンプ60aによって内部を真空引きされるため、図1には不図示であるものの、真空ポンプ60aに接続する配管が接続されている。同様に、真空チャンバー20は、真空ポンプ60bによって内部を真空引きされるため、図1には不図示であるものの、真空ポンプ60bに接続する配管が接続されている。
- [0102] 位置調節装置70は、アルカリ金属導入装置1の内部または外部に設けられ、真空チャンバー20の内部に配設されたコリジョンセル40が振動等により位置ずれした場合に、その位置を元の位置に調節するためのものである。

。

[0103] 以上、アルカリ金属導入装置 1 の概略構成を説明した。ここで、アルカリ金属導入装置 1 の各部の材質は、アルカリ金属を扱う装置ゆえにステンレス鋼を使用することが好ましい。しかしながら、使用される材質は、ステンレス鋼以外の材質であってもよい。

[0104] また、上記では、アルカリ金属導入装置 1 は、破碎専用チャンバー 10 と、真空チャンバー 20 と、ゲートバルブ 30 とを備え、破碎専用チャンバー 10 および真空チャンバー 20 は、ゲートバルブ 30 を介して連結しているものとして説明した。

[0105] しかしながら、アルカリ金属導入装置 1 は、ゲートバルブ 30 を有していない構成、すなわち、破碎専用チャンバー 10 と真空チャンバー 20 とが一体化された構成で実現されていてもよい。

[0106] [アンプルホルダー 14 とコリジョンセル 40 との係合方法について]

次に、アンプルホルダー 14 とコリジョンセル 40 との係合方法について、図 5 を用いて説明する。図 5 は、アンプルホルダー 14 とコリジョンセル 40 との係合方法を説明するための図である。なお、図 1 を参照して行った説明と同じ内容については、その説明を省略する。

[0107] 上述したように、アンプルホルダー 14 は、アンプル 16 を保持しつつ、コリジョンセル 40 に係合（密嵌）される。そして、そのコリジョンセル 40 は、アンプル 16 に封入されたアルカリ金属を気化するために加熱される。従って、アンプルホルダー 14 及びコリジョンセル 40 は、その係合部が十分に係合され、コリジョンセル 40 の気密性を確保する必要がある。

[0108] そこで、アンプルホルダー 14 及びコリジョンセル 40 の互いの係合部は、例えば、アンプルホルダー 14 は雄螺子、コリジョンセル 40 は雌螺子に形成されていることが好ましい。図 5 はその様子を示す。

[0109] 上記構成により、アンプルホルダー 14 とコリジョンセル 40 とが螺合し、アンプルホルダー 14 及びコリジョンセル 40 は、その係合部が十分に係合されている状況を作り出すことができる。それゆえ、温度制御機構 50 が

コリジョンセル４０の内部の温度調節をする際に、コリジョンセル４０の内部に外気が流入して、あるいはコリジョンセル４０の内部の空気が流出して、温度調節が困難になるという事態は防止される。

[0110] 〔その他の構成について（ストッパー８０ａ・８０ｂ、保護用キャップ８２）〕

次に、アルカリ金属導入装置１のその他の構成であるストッパー８０ａ・８０ｂ、および保護用キャップ８２について、図６、図７を用いて説明する。図６は、ストッパー８０ａ・８０ｂ、および保護用キャップ８２を説明するための概略図である。なお、図１を参照して行った説明と同じ内容については、その説明を省略する。

[0111] 上述したように、アンプル１６は、破碎専用チャンバー１０において、アンプル破碎部１８によって破碎される。このとき、後述するように、破碎専用チャンバー１０は真空ポンプ６０ａによって真空引きされる。そのため、真空に対する手段を講じなければ、アンプル導入部１２、及びアンプル破碎部１８は吸引される場合もあり、最悪の場合には破損等の原因となる。

[0112] そこで、その対策として、アンプル導入部１２及びアンプル破碎部１８と破碎専用チャンバー１０との当接部あるいはその近辺に、ストッパー８０ａ・８０ｂを設けることが好ましい。そのストッパー８０ａ・８０ｂは、公知のいかなる技術によって実現されるものであってよい。

[0113] 図７は、ストッパー８０ａ・８０ｂの一実施例を説明するための図である。図示するように、導入軸１３にはストッパー８０ａが、アンプル破碎部１８のシャフト部にはストッパー８０ｂがそれぞれ設けられている。このとき、ストッパー８０ａ・８０ｂは、ハンドルタイプが使用されており、ハンドルを回すことにより、導入軸１３やアンプル破碎部１８のシャフト部を固定し、動作しないようにする。

[0114] 次に、図６により保護用キャップ８０について説明する。上述したように、アンプル１６は、破碎専用チャンバー１０において、アンプル破碎部１８によって破碎される。このとき、アンプル１６の破片が落下することにより

、破碎専用チャンバー１０とアンプル導入部１２との接合部に使用されるＯリングを傷付ける虞がある。そこで、そのＯリングの上部に覆い被さる位置に、Ｏリングをカバーするための保護用キャップ８２が設けられる。

[0115] これにより、アンプル１６の破片は保護用キャップ８２上に落下するものの、Ｏリング上への落下は防止され、Ｏリングを保護することができる。そのような保護用キャップ８２としては、公知のいかなる技術により実現されてよい。

[0116] 〔アルカリ金属導入方法のフロー（動作）説明〕

次に、本発明に係るアルカリ金属導入方法を図８により説明する。図８は、アルカリ金属導入方法を説明するためのフローチャートである。

[0117] まず、Ｓ１０では、アンプルホルダー１４にアンプル１６が差し込まれる。このとき、アンプル導入部１２は、破碎専用チャンバー１０から完全に引き抜かれた状態であり、所望のアルカリ金属が封入されたアンプル１６が作業によってアンプルホルダー１４に差し込まれる。

[0118] 次に、Ｓ２０では、アンプル１６を保持したアンプル導入部１２が破碎専用チャンバー１０に挿入される。このとき、アンプル１６は後ほどアンプル破碎部によって破碎されるため、作業者は、破碎専用チャンバー１０に設けられた透明窓から覗き込み、破碎される所定の位置（露出位置）までアンプル１６を挿入する。

[0119] なお、破碎専用チャンバー１０に透明窓がない場合であっても、導入軸１３にマークを付けておき、そのマークの位置までアンプル導入部１２を破碎専用チャンバー１０に挿入することにより、アンプル１６が露出位置に位置決めされるようにすることもできる。

[0120] 続いて、Ｓ３０では、ゲートバルブ３０を「閉」とする。これにより、破碎専用チャンバー１０と真空チャンバー２０との間の連通が遮断される。なお、破碎専用チャンバー１０と真空チャンバー２０とが一体化された構成で実現されている場合には、ゲートバルブ３０が存在しないため、その場合はこのステップは省略される。

- [0121] その後、S 4 0では、破碎専用チャンバー1 0を真空ポンプ6 0 aによって、真空チャンバー2 0を真空ポンプ6 0 bによって、それぞれ真空引きする。これにより、破碎専用チャンバー1 0および真空チャンバー2 0内部の水分を外部に排除することができる。
- [0122] そして、S 5 0では、上記の露出位置に位置決めされたアンプル1 6をアンプル破碎部1 8が破碎する。
- [0123] より詳細に説明すると、アンプル1 6は、アンプル上部1 6 bに外力を付加することにより、アンプル下部1 6 aとアンプル上部1 6 bとの境界部1 6 cで折れやすくなっている。そのため、アンプル破碎部1 8がアンプル上部1 6 bに外力を加えることにより、アンプル下部1 6 aとアンプル上部1 6 bとを境界部1 6 cで折り、これにより、アンプル1 6の内部に封入されたアルカリ金属をアンプル1 6の外部に露出させる。
- [0124] このとき、破碎専用チャンバー1 0の内部は真空中に保持されているため、破碎専用チャンバー1 0内部に水分は殆ど存在せず、それゆえ、アンプル1 6の外部に露出したアルカリ金属と破碎専用チャンバー1 0内部の水分とが反応して発火する事態は回避される。
- [0125] 次に、S 6 0では、ゲートバルブ3 0を「開」とする。これにより、破碎専用チャンバー1 0と真空チャンバー2 0とが連通する。
- [0126] なお、S 4 0のステップにて、真空チャンバー2 0も真空中に保持されており、真空チャンバー2 0内部に水分は存在しない状態である。そのため、ゲートバルブ3 0が「開」となったとしても、アンプル1 6の外部に露出したアルカリ金属と真空チャンバー2 0内部の水分とが反応して発火する事態は回避される。
- [0127] 続いて、S 7 0では、アンプル1 6がコリジョンセル4 0に導入される。これは、図1のA方向にアンプル導入部1 2を押し込むことにより、アンプル1 6がコリジョンセル4 0に導入されるというものである。
- [0128] なお、アンプルホルダー1 4とコリジョンセル4 0との係合方法については図5により説明したため、その詳細説明は省略する。

[0129] その後、S 8 0では、コリジョンセル4 0の内部温度が温度制御機構5 0によって目標温度に制御される。

[0130] なお、制御温度は、アンプル1 6に封入されたアルカリ金属の種類や、コリジョンセル4 0にて気化されたアルカリ金属ガスの目的とするガス密度等によって相違する。ただし、液体窒素と加熱ヒータとを組み合わせで行う温度制御技術は、本分野では使用されていないものの、プラント等で利用されている技術であって、コリジョンセル4 0の内部温度を目標温度の ± 0.5 度の範囲内で制御することが可能である。

[0131] 以上、本発明に係るアルカリ金属導入方法を説明した。

[0132] ここで、S 2 0～S 8 0の各ステップは、手動で行ってもよいが、すべて自動化制御あされるものであってもよい。

[0133] なお、実験に先立ち、2台の質量分析装置のアルカリ金属導入系および反応室内に付着している水分子を除去するために、アルカリ金属導入系および反応室を加熱（Bake Out）しておくことが好ましい。この操作により質量分析装置内部の不純物によるバックグラウンドノイズを減らすことができ、さらに、反応室内にアルカリ金属ガスが導入された時に、水分子と反応してアルカリ金属が不要に消費されることを防ぐことができるためである。

[0134] [アルカリ金属導入装置1、アルカリ金属導入方法によって得られる効果]

以下、アルカリ金属導入装置1、およびアルカリ金属導入方法によって得られる効果を説明する。

[0135] アルカリ金属導入装置1は、アルカリ金属ガスを使用する実験に供されるものであり、破碎専用チャンバー1 0および真空チャンバー2 0と、破碎専用チャンバー1 0および真空チャンバー2 0の内部を真空引きする真空ポンプ6 0 a・6 0 bと、破碎専用チャンバー1 0の内部において、アンプル1 6に封入されたアルカリ金属を、そのアンプル1 6を変形させて外部に露出させるアンプル破碎部1 8と、真空チャンバー2 0の内部に配設され、アンプル1 6の導入が可能なコリジョンセル4 0と、アルカリ金属が、変形され

たアンプル 16 の外部に露出する露出位置と、アンプル 16 がコリジョンセル 40 に導入される導入位置との間でアンプル 16 を移動させるアンプル導入部 12 と、を備える。

[0136] また、本発明に係るアルカリ金属導入方法は、アルカリ金属ガスを使用する実験に供され、アルカリ金属を封入したアンプル 16 が破碎専用チャンバー 10 に配設された状態で、その破碎専用チャンバー 10 を真空引きする真空ステップと、真空ステップの後に、アルカリ金属を、アンプル 16 を変形させて外部に露出させる外部露出ステップと、外部露出ステップの後に、アルカリ金属が、変形されたアンプル 16 の外部に露出する露出位置と、チャンバーの内部に配設され、アンプル 16 を導入可能なコリジョンセル 40 にアンプル 16 が導入される導入位置との間でアンプル 16 を移動させる容器移動ステップと、を含むことを特徴としている。

[0137] 従来のアルカリ金属ガスを使用する実験において、例えばタンデム質量分析法では、ターゲットガスとしてアルカリ金属ガスを使用する方が、希ガスを使用するよりも構造解析の精度を格段に向上させることが知られている。それにも係らず、ターゲットガスとしては希ガスの方が一般的である。これは、アルカリ金属の取り扱いの困難性に起因するものであり、アルカリ金属と空気中の水分との反応によって生じる発火や手に付着したときの火傷などが、ターゲットガスとしてのアルカリ金属の使用または普及を阻害してきた。

[0138] この点、アルカリ金属導入装置 1（及び、本発明に係るアルカリ金属導入方法）では、真空ポンプ 60a・60b（真空形成ステップ）が、破碎専用チャンバー 10 および真空チャンバー 20 の内部を真空引きする。そして、アンプル破碎部 18（外部露出ステップ）が、破碎専用チャンバー 10 の内部において、アンプル 16 に封入されたアルカリ金属を、そのアンプル 16 を変形させて外部に露出させる。さらに、アンプル導入部 12（容器移動ステップ）が、アルカリ金属が変形されたアンプル 16 の外部に露出する露出位置と、真空チャンバー 20 の内部に配設され、アンプル 16 を導入可能な

コリジョンセル 40 にアンプル 16 が導入される導入位置との間でアンプル 16 を移動させる。従って、アルカリ金属導入装置 1 は、アルカリ金属をアンプル 16 の外部に露出させた状態で、そのアンプル 16 をコリジョンセル 40 に導入することができる。

[0139] つまり、アルカリ金属導入装置 1 では、アンプル破碎部 18（外部露出ステップ）が、破碎専用チャンバー 10 の内部において、アンプル 16 に封入されたアルカリ金属を、そのアンプル 16 を変形させて外部に露出させる。このとき、破碎専用チャンバー 10 の内部を真空ポンプ 60 a（真空形成ステップ）によって真空引きしておくことにより、破碎専用チャンバー 10 内部の水分をチャンバーの外部に排出しておくことができる。これにより、アルカリ金属と破碎専用チャンバー 10 内部の水分とが反応することによって生ずる発火を回避することができる。

[0140] さらに、アンプル 16 に封入されたアルカリ金属は、破碎専用チャンバー 10 の内部において、アンプル破碎部 18（外部露出ステップ）によってアンプル 16 が変形されることにより外部に露出される。このため、作業者の手などにアルカリ金属が付着し、その作業者に火傷を負わすリスクも排除することができる。

[0141] 従って、取り扱いの困難性ゆえに敬遠されてきたアルカリ金属を安全にコリジョンセル 40 に導入することができるため、アルカリ金属導入装置 1 を、タンデム質量分析法等のアルカリ金属ガスを使用する実験に供するという選択肢を作業者に与えることができる。そして、アルカリ金属導入装置 1 をタンデム質量分析法に供した場合には、希ガスに対するアルカリ金属ガスの構造解析上の優位性を最大限に享受することができる。

[0142] 加えて、アルカリ金属導入装置 1 では、アルカリ金属を封入したアンプル 16 がコリジョンセル 40 に直接導入される。そのため、コリジョンセル 40 を、タンデム質量分析法における選択イオンとターゲットガスとが衝突する衝突室として使用した場合には、アルカリ金属は衝突室の内部に直接導入されることになる。このことは、図 12 を参照して説明したパス 104 が不

要となることを意味する。

- [0143] つまり、従来用いられているアルカリ金属導入装置 100 では、アルカリ金属を一旦リザーバー 102 に導入し、そこで気化されたアルカリ金属ガスが、パス 104 を介して真空チャンバー 106 内の衝突室に導かれていた。これに対して、アルカリ金属導入装置 1 では、上記構成とすることにより、パスを省略することができ、装置の簡略化、コストダウンという効果を併せて奏することができる。さらに、パス 104 を省略することにより、複雑な温度制御や、アルカリ金属ガスを衝突室に導くまでの間のアルカリのロスを無くすという利点も享受することができる。
- [0144] さらに、アルカリ金属導入装置 1 では、アンプル導入部 12 は、アンプル 16 が導入されるコリジョンセル 40 の導入口を密閉するアンプルホルダー 14 を有する構成である。
- [0145] 上記構成とすることにより、アルカリ金属導入装置 1 では、コリジョンセル 40 の導入口は、アンプルホルダー 14 によって密閉される。従って、コリジョンセル 40 にアンプル 16 が導入された後に、コリジョンセル 40 で何らかの処理が行われたとしても、その処理による結果物がコリジョンセル 40 の外部に漏洩する事態は避けられ、さらに安全性の高い装置が作業者に提供される。
- [0146] さらに、アルカリ金属導入装置 1 では、コリジョンセル 40 の内部を昇温することが可能な加熱ライン 56 を備える構成である。
- [0147] コリジョンセル 40 には、アルカリ金属を封入したアンプル 16 が導入される。そのアルカリ金属は、アンプル破碎部 18 によってアンプル 16 の外部に露出している。
- [0148] 従って、アルカリ金属導入装置 1 は、コリジョンセル 40 の内部を昇温することが可能な加熱ライン 56 を備えることにより、アンプル 16 の外部に露出したアルカリ金属を気化させることができる。
- [0149] それゆえ、アルカリ金属ガスを使用する実験において、例えばタンデム質量分析法では、ターゲットガスとしてアルカリ金属ガスを使用することがで

き、希ガスを使用するよりも構造解析の精度を格段に向上させることができる。

[0150] さらに、上記構成を備えることにより、次のような効果も奏することもできる。

[0151] 従来のアルカリ金属導入装置 100 では、衝突室に配設された加熱ヒータ 108 に加え、さらにパス 104 に配設された加熱ヒータ 108 をも用いてアルカリ金属ガスの温度調整（ガス密度の調節）を行っていた。そのため、アルカリ金属をリザーバー 102 内に安全に導入できたとしても、アルカリ金属ガスの密度を高い応答性で、しかも正確に調整することはできなかった。その結果、目標とするアルカリ金属ガスの密度になるまでに数時間を要するという事態、あるいは、調整を誤ってアルカリ金属ガスの密度が一気に高くなった場合には、アルカリ金属を大量に無駄にするという事態が頻発していた。

[0152] これに対して、アルカリ金属導入装置 1 は、上述したように、従来のアルカリ金属導入装置 100 に必要であったパス 104 が不要となり、アルカリ金属をコリジョンセル 40 に直接導入することができる。そして、アルカリ金属導入装置 1 は、コリジョンセル 40 の内部を昇温することが可能な加熱ライン 56 を備える。

[0153] そのため、アルカリ金属導入装置 1 は、コリジョンセル 40 内でのアルカリ金属ガスのガス圧を、加熱ライン 56 のみによって制御することができるため、格段に高い応答性で制御することができる。そして、その結果、調整を誤ってアルカリ金属を大量に無駄にするという事態も避けることができるという効果を奏する。

[0154] さらに、アルカリ金属導入装置 1 では、コリジョンセル 40 の内部を冷却することが可能な冷却ライン 54 を備える構成である。

[0155] 従来のアルカリ金属導入装置 100 では、パス 104 および衝突室に設けられた加熱ヒータ 108 は存在していたものの、昇温したガスを冷却する機構は存在しなかった。

[0156] 従って、調整を誤ってアルカリ金属ガスの密度が一気に高くなる事態に対して、何ら対策を講じることができず、アルカリ金属ガスが自然に冷却していくのを待つしかなかった。そして、そのことがアルカリ金属の無駄な消費につながっていた。

[0157] これに対して、アルカリ金属導入装置 1 は、コリジョンセル 40 の内部を冷却することが可能な冷却ライン 54 を備える。

[0158] 従って、アルカリ金属導入装置 1 は、アルカリ金属ガスが目標温度を超えた場合には、冷却ライン 54 によってアルカリ金属ガスを迅速に冷却することができる。つまり、さらに高い応答性でアルカリ金属ガスのガス圧を制御することができ、その結果、アルカリ金属の無駄な消費を抑えることができるという効果を奏する。

[0159] さらに、アルカリ金属導入装置 1 では、加熱ライン 56 は、加熱ヒータを利用してコリジョンセル 40 を昇温する機構であり、冷却ライン 54 は、液体窒素を利用してコリジョンセル 40 を冷却する機構である。

[0160] 加熱ヒータおよび液体窒素を用いた温度制御は、プラント等で使用されている技術であり、目標設定温度から ± 0.5 度以内の範囲での高速制御が可能である。

[0161] そこで、その技術を本分野に適用することにより、コリジョンセル 40 内でのアルカリ金属ガスのガス圧を高速制御することができる。つまり、加熱ヒータを利用した加熱ライン 56 および液体窒素を利用した冷却ライン 54 を利用することにより、目標設定温度から ± 0.5 度以内の範囲での高速制御が可能となり、いわば「熱による高速スイッチ」を実現することができる。そして、その「高速スイッチ」のスイッチング動作により、ガス量を緻密に制御でき、アルカリ金属をパルス的に消費するといった態様、すなわち、アルカリ金属の消費量を最適に制御することができるという効果を奏する。

〔実施例〕

以下、図 9、図 10 により、アルカリ金属導入装置 1 の実施例、及び得られる効果を説明する。

- [0162] 図9は、アルカリ金属ガスをターゲットガスとしたときのアンジオテンシンⅠⅠの構造解析結果を示すグラフである。なお、横軸は質量電荷比 (m/z) を、縦軸はピーク強度 (a. u.) を示す。また、使用したアルカリ金属はセシウムであった。
- [0163] 本実施例では、アンジオテンシンⅠⅠ（アミノ酸配列：Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe）という標準生体サンプルを用いて、アルカリ金属導入装置1による性能評価を行った。なお、アルカリ金属導入装置1の動作は、図8を参照して説明した方法に基づくものである。
- [0164] 実験の結果、破碎専用チャンバー10および真空チャンバー20内部に真空状態を形成することができ、アルカリ金属と破碎専用チャンバー10および真空チャンバー20内部の水分との反応に起因する発火は発生しなかった。また、コリジョンセル40にアルカリ金属を問題なく導入することができた。
- [0165] アルカリ金属がコリジョンセル40に導入された後、コリジョンセル40内の目標温度を130度に設定し、加熱ライン56および冷却ライン54を用いて温度制御を行なった。その結果、目標の温度（130度）に僅か数分で達し、温度の安定度も ± 0.5 度以内であった。
- [0166] 図9は、そのときのアンジオテンシンⅠⅠの構造解析結果を示すグラフであり、アンジオテンシンⅠⅠのイオンをアルカリ金属ガス（ターゲットガス）に衝突させて、構造解析を試みた結果を示すグラフである。
- [0167] 同図に示すように、ターゲットガスとの衝突によって生じたフラグメントイオンが観測され、それらのピーク間からアミノ酸配列を決定することができた。また、温度の安定度も ± 0.5 度以内と一定に保持されていたことから、安定してデータを取得することができた。
- [0168] その後、加熱ライン56の加熱ヒータをOFFにし、冷却ライン54の液体窒素ラインだけをONにすると、コリジョンセル40内部の温度はものの数分で100度以下まで低下し、それによりアルカリ金属の気化を止めることができた。その結果が図10に示されている。図10は、加熱ヒータをO

NおよびOFFしたときの、プリカーサーイオンの強度変化を示すグラフである。なお、横軸は飛行時間(us)を、縦軸はピーク強度(a.u.)を示す。

[0169] 同図から分かるように、加熱ヒータをOFFにすることにより、アルカリ金属ガスのピーク強度は急激に低下する。また、コリジョンセル40内の温度制御は迅速に行われる。従って、ヒータON/OFFにより、アルカリ金属の消費の無駄を最小限に抑えることができる。なお、本実施例には記載していないものの、加熱ヒータのON/OFFのみならず、液体窒素ラインのON/OFFによっても同様の効果が得られる。

[0170] このように、本実施例は、加熱ヒータおよび液体窒素を用いた温度制御を行うものであり、この技術は、プラント等で使用され、目標設定温度から±0.5度以内の範囲での高速制御が可能である。

[0171] それゆえ、冷却ライン54および加熱ライン56のON/OFF制御により、コリジョンセル40内でのアルカリ金属ガスのガス圧を高速制御することができ、いわば「熱による高速スイッチ」を実現することができる。そして、その「高速スイッチ」のスイッチング動作により、ガス量を緻密に制御でき、アルカリ金属をパルス的に消費するといった態様も実現される。その結果、アルカリ金属の消費の無駄を最小限に抑えることができる。

〔その他（カートリッジ化等）〕

上記では、アンプル16は、市販されているものであってよく、図3により説明した形状や特徴を有するものとして説明した。

[0172] しかしながら、アンプル破碎部18がアンプル16を破碎する態様・程度によっては、アンプル16に封入されたアルカリ金属が破碎専用チャンバー10内にこぼれ落ちることも有りうる。その場合、破碎専用チャンバー10がアルカリ金属によって腐食したり、破碎専用チャンバー10の内部に水酸化物が析出し、汚れが蓄積するといった事態も想定される。

[0173] この点、アンプル16が着脱自在の蓋を有するカートリッジ等で構成されていれば、アンプル破碎部18と同様の機能、つまり、当該カートリッジに

封入されたアルカリ金属を、そのカートリッジの外部に露出させる機能を有する蓋開閉部（外部露出部）によって上記蓋を開けることができ、それにより、アルカリ金属が破碎専用チャンバー 10 内にこぼれ落ちるといった問題は解決される。

[0174] それゆえ、カートリッジ化されたアルカリ金属が将来的に市販されることがあっても、アルカリ金属導入装置 1 を好適に適用することができる。

[0175] さらに、アンプル 16 がカートリッジ化され、あるいは、図 8 を参照して説明した S 20 ～ S 80 の各ステップが自動制御されるような場合には、作業者が熟練していなくとも、アルカリ金属導入装置 1 を安全に使用することができる。このことは、アルカリ金属の取り扱いの困難性ゆえに熟練者のみに作業者が制限されていた従来のアルカリ金属導入装置 100 と対照をなすものであり、ターゲットガスとしてのアルカリ金属ガスの使用を普及させる上で、大いに役立つものである。

[0176] このように、アルカリ金属導入装置 1 は、従来のアルカリ金属導入装置 100 に比べて、格段に改善された利用性の高さを有すると言える。

[0177] 本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。すなわち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0178] 本発明は、ユーザビリティに優れたアルカリ金属導入装置、及びアルカリ金属導入方法に関し、特に、タンパク質やペプチドなどの生体高分子を分析する質量分析装置に好適に用いることができる。

符号の説明

- [0179]
- 1 アルカリ金属導入装置
 - 10 破碎専用チャンバー（チャンバー）
 - 12 アンプル導入部（容器移動部）
 - 13 導入軸（容器移動部）

- 1 4 アンプルホルダー（容器密閉部）
- 1 6 アンプル（封入容器）
- 1 6 a アンプル下部（封入容器）
- 1 6 b アンプル上部（封入容器）
- 1 6 c 境界部（封入容器）
- 1 8 アンプル破砕部（外部露出部）
- 2 0 真空チャンバー（チャンバー）
- 3 0 ゲートバルブ
- 4 0 コリジョンセル（容器導入室）
- 5 0 温度制御機構
- 5 2 液体窒素容器
- 5 4 冷却ライン（冷却機構）
- 5 6 加熱ライン（昇温機構）
- 6 0 a ・ 6 0 b 真空ポンプ（真空形成部）
- 7 0 位置調節装置
- 8 0 a ・ 8 0 b ストッパー
- 8 2 保護用キャップ

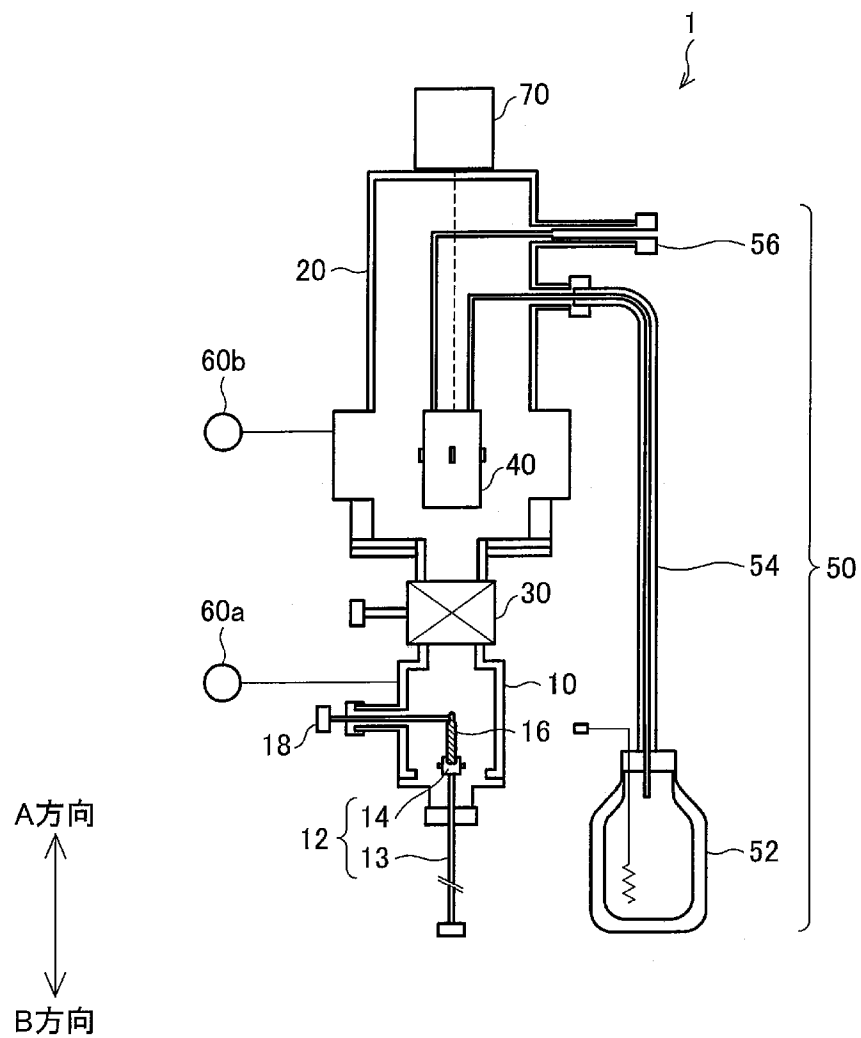
請求の範囲

- [請求項1] アルカリ金属ガスを使用する実験に供されるアルカリ金属導入装置であって、
 中空のチャンバーと、
 上記チャンバーの内部を真空引きする真空形成部と、
 上記チャンバーの内部において、封入容器に封入されたアルカリ金属を、その封入容器を変形させて外部に露出させる外部露出部と、
 上記チャンバーの内部に配設され、上記封入容器の導入が可能な容器導入室と、
 上記アルカリ金属が、変形された上記封入容器の外部に露出する露出位置と、上記封入容器が上記容器導入室に導入される導入位置との間で上記封入容器を移動させる容器移動部と、を備えることを特徴とするアルカリ金属導入装置。
- [請求項2] 上記容器移動部は、上記封入容器が導入される上記容器導入室の導入口を密閉する容器密閉部を有することを特徴とする請求項1に記載のアルカリ金属導入装置。
- [請求項3] 上記容器導入室の内部を昇温することが可能な昇温機構を備えることを特徴とする請求項1または2に記載のアルカリ金属導入装置。
- [請求項4] 上記容器導入室の内部を冷却することが可能な冷却機構を備えることを特徴とする請求項3に記載のアルカリ金属導入装置。
- [請求項5] 上記昇温機構は、加熱ヒータを利用して上記容器導入室を昇温する機構であり、
 上記冷却機構は、液体窒素を利用して上記容器導入室を冷却する機構であることを特徴とする請求項4に記載のアルカリ金属導入装置。
- [請求項6] アルカリ金属ガスを使用する実験に供されるアルカリ金属導入方法であって、
 アルカリ金属を封入した封入容器が中空のチャンバーに配設された状態で、そのチャンバーを真空引きする真空ステップと、

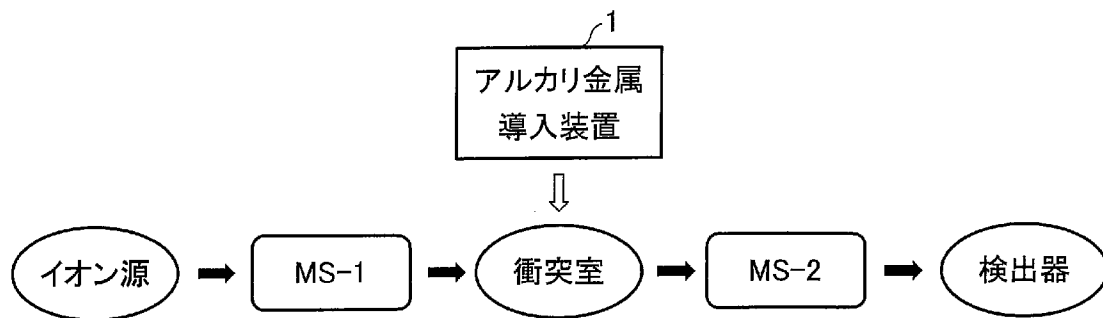
上記真空ステップの後に、上記アルカリ金属を、その封入容器を変形させて外部に露出させる外部露出ステップと、

上記外部露出ステップの後に、上記アルカリ金属が、変形された上記封入容器の外部に露出する露出位置と、上記チャンバーの内部に配設され、上記封入容器を導入可能な容器導入室に上記封入容器が導入される導入位置との間で上記封入容器を移動させる容器移動ステップと、を含むことを特徴とするアルカリ金属導入方法。

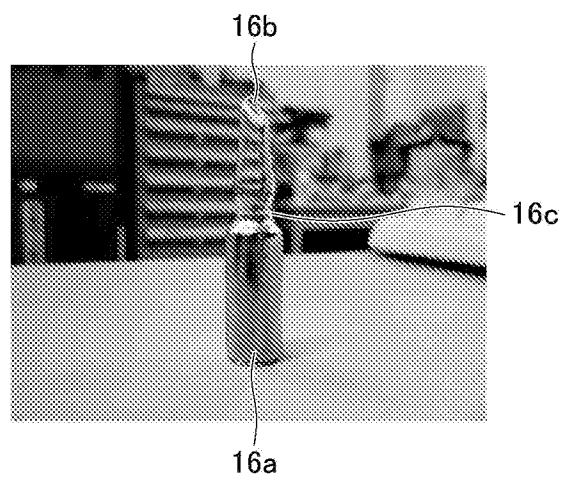
[図1]



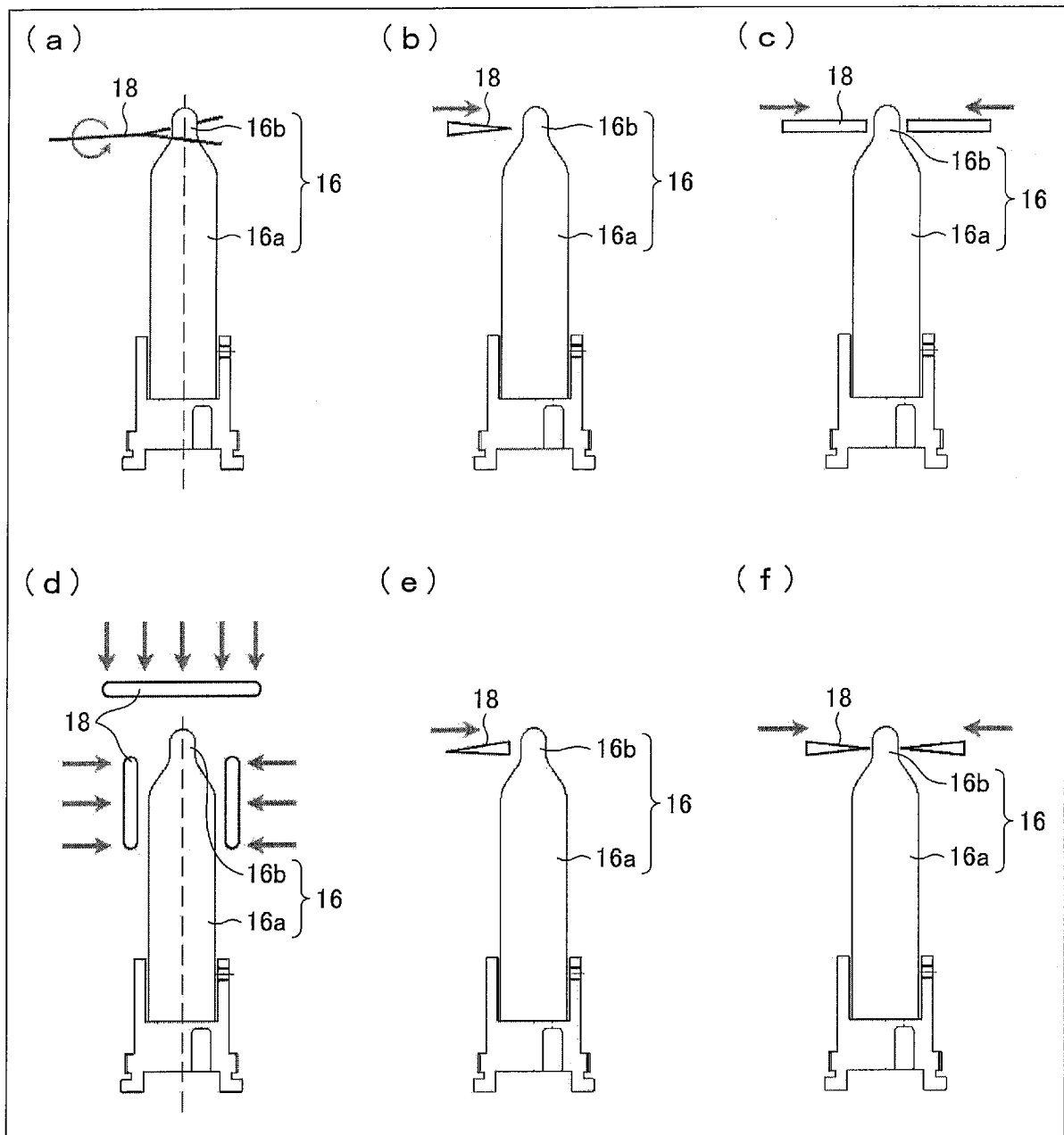
[図2]



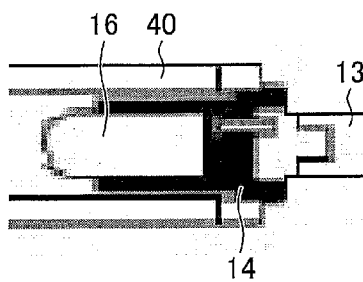
[図3]



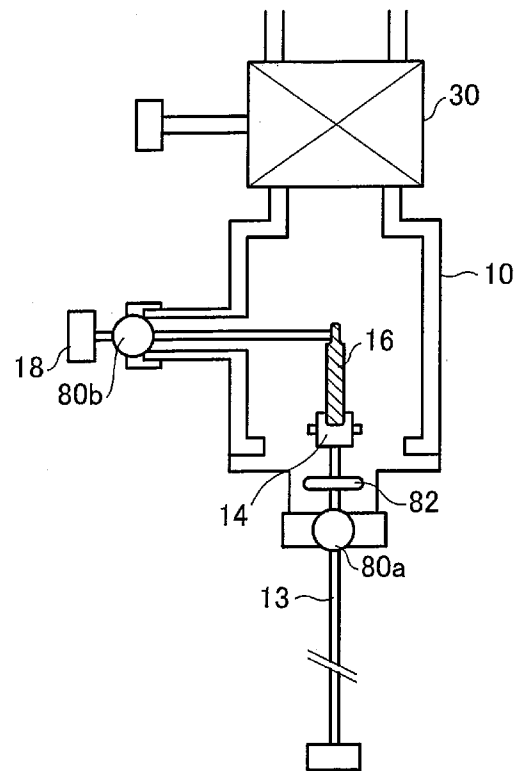
[図4]



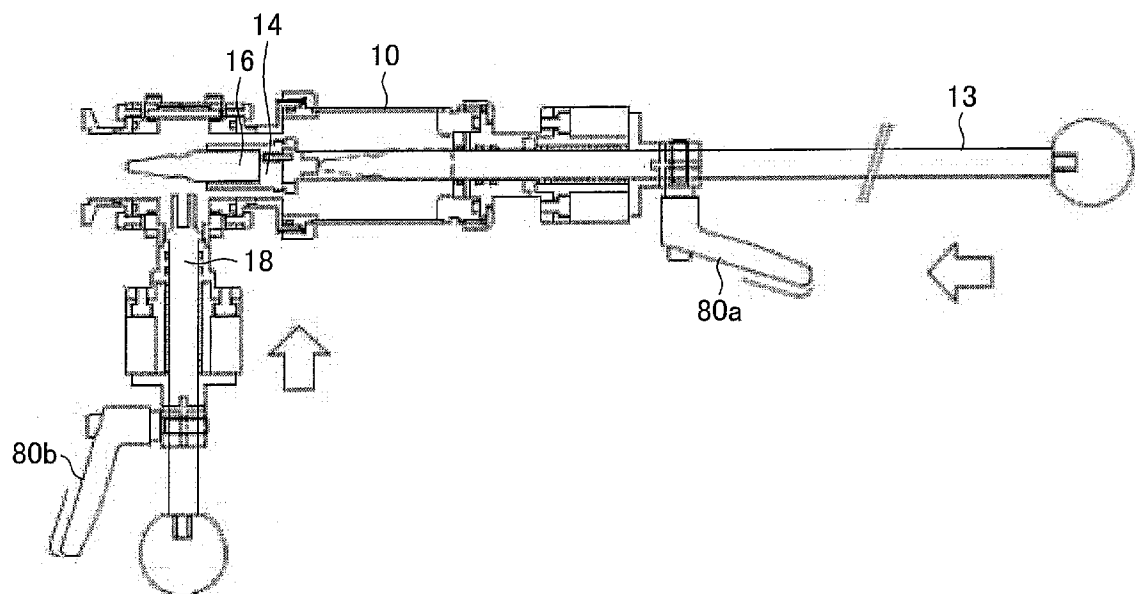
[図5]



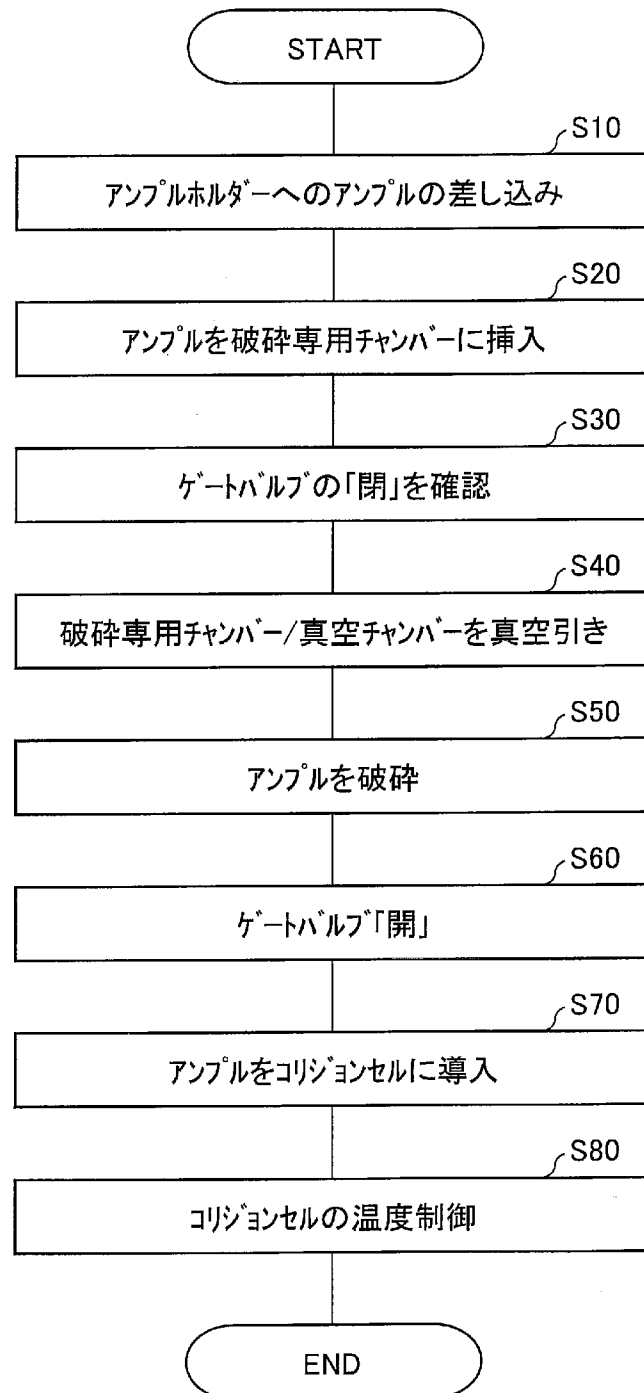
[図6]



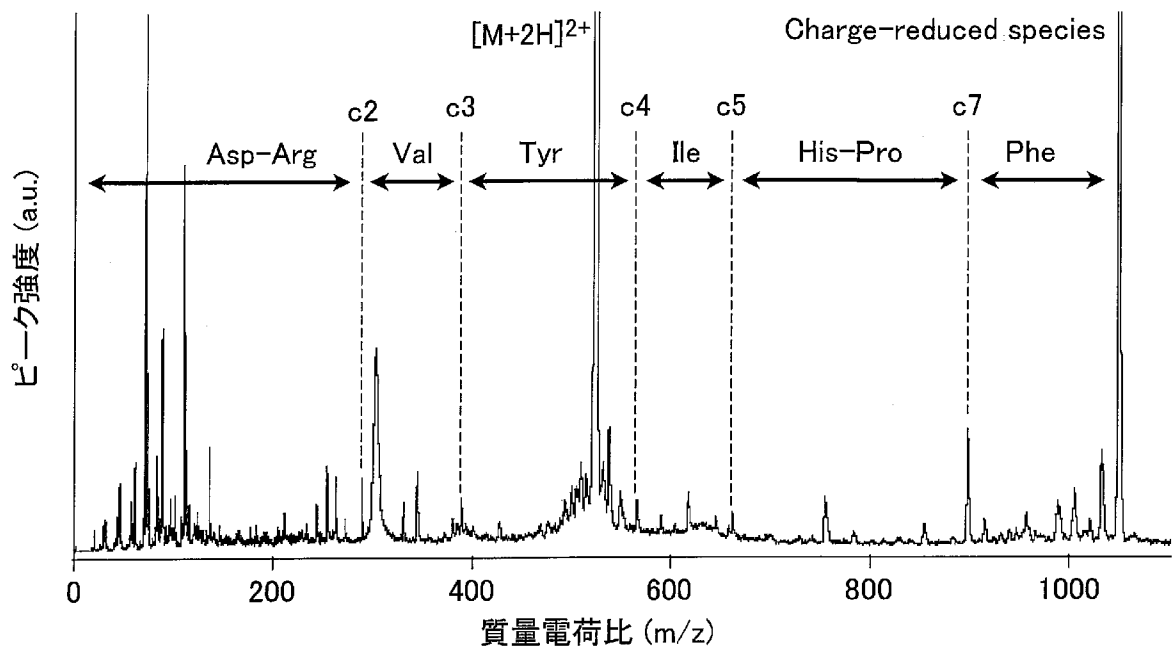
[図7]



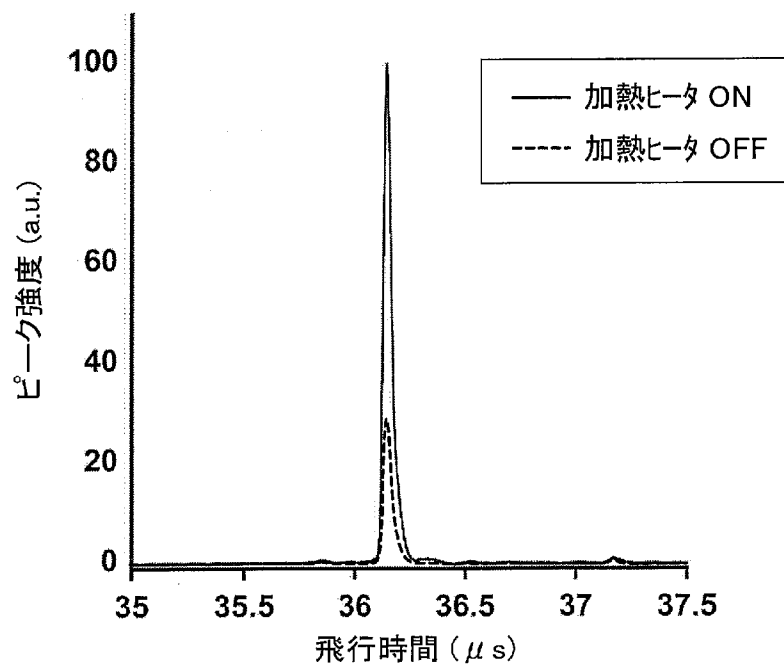
[図8]



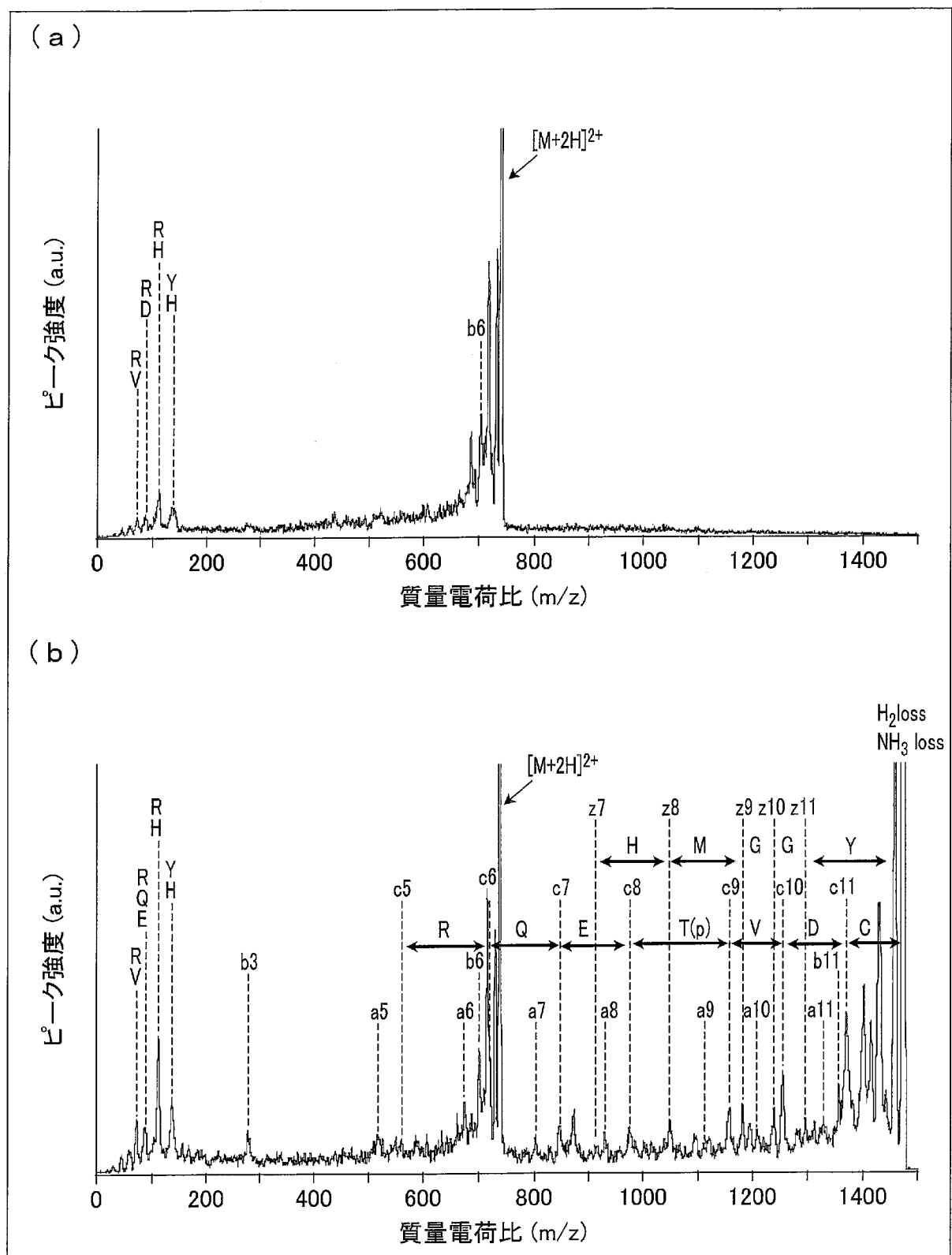
[図9]



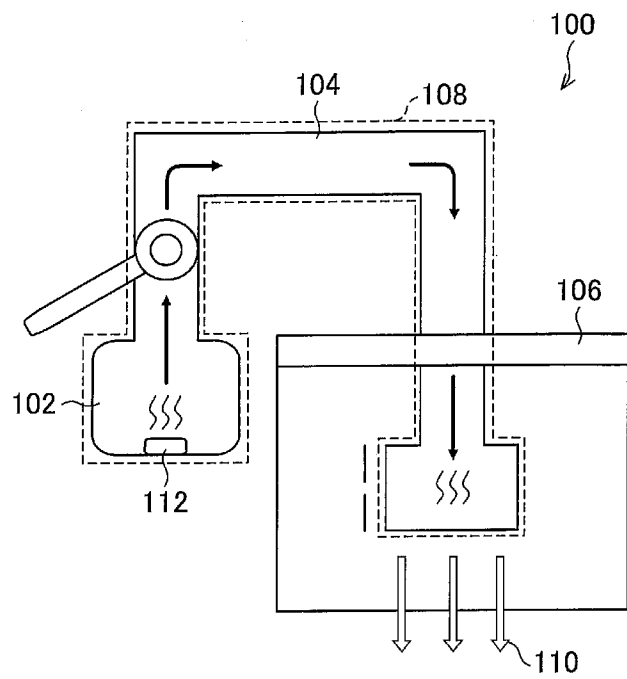
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J49/14(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, H01J9/12(2006.01)i, H01J40/06(2006.01)i, H01J43/10(2006.01)i, H01J49/26(2006.01)i, H01J49/42(2006.01)i, H05H1/00(2006.01)i

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)

H01J49/14, G01N27/62, H01J9/12, H01J40/06, H01J43/10, H01J49/26, H01J49/42, H05H1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), Wiley InterScience

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hirofumi NAGAO et al., "Development of a Tandem Mass Spectrometry Instrument for Probing High-Energy Electron Transfer Dissociation", Mass Spectrom. Soc. Jpn., vol.57, no.3 (2009), pages 123 to 132	1-6
P, A	Hirofumi Nagao et.al., "Development of a tandem time-of-flight mass spectrometer with an electrospray ionization ion source", Journal of Mass Spectrometry, Volume 45, Issue 8.(2010.08) p.937-943	1-6
A	JP 2003-315313 A (Osaka Industrial Promotion Organization), 06 November 2003 (06.11.2003), entire text; fig. 1, 2 (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2011 (12.04.11)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051294

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-241390 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 08 September 2000 (08.09.2000), paragraphs [0021] to [0064]; fig. 1, 2 & US 6373051 B1 & GB 2347012 A	1-6
A	JP 2006-322802 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 30 November 2006 (30.11.2006), paragraphs [0021] to [0064]; fig. 1, 2 & US 2006/0263300 A1	1-6
A	WO 2004/066339 A1 (Hamamatsu Photonics Kabushiki Kaisha), 05 August 2004 (05.08.2004), paragraphs [0075] to [0118]; fig. 4 to 9 & US 2006/0049755 A1 & EP 1598844 A1 & WO 2004/066339 A1 & DE 602004029235 D & CN 1717766 A	1-6
A	JP 63-195762 U (NEC Corp.), 16 December 1988 (16.12.1988), entire text; fig. 1, 2 (Family: none)	1-6
A	Osamu KANEKO, "Sho Tokushu 4.2 Application of Negative Ions for Nuclear Fusion Research", Journal of Plasma and Fusion Research, vol.72, no.11, (1996.11), pages 1150 to 1155	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01J49/14(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, H01J9/12(2006.01)i, H01J40/06(2006.01)i, H01J43/10(2006.01)i, H01J49/26(2006.01)i, H01J49/42(2006.01)i, H05H1/00(2006.01)i			
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.Cl. H01J49/14, G01N27/62, H01J9/12, H01J40/06, H01J43/10, H01J49/26, H01J49/42, H05H1/00			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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) JSTPlus(JDreamII) Wiley InterScience			
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 請求項の番号	
A	長尾博文他「高エネルギー電子移動解離が可能なタンデム質量分析装置の開発」Mass Spectrom. Soc. Jpn., Vol.57, No.3. (2009) p.123-132	1-6	
PA	Hirofumi Nagao et.al., "Development of a tandem time-of-flight mass spectrometer with an electrospray ionization ion source", Journal of Mass Spectrometry, Volume 45, Issue 8. (2010.08) p.937-943	1-6	
☒ 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」 国際出願日前の出願または特許であるが、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 12.04.2011		国際調査報告の発送日 19.04.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 長井 真一	2G 9117
		電話番号 03-3581-1101 内線 3226	

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 請求項の番号
A	JP 2003-315313 A (財団法人大阪産業振興機構) 2003. 11. 06 全文、図 1, 2 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-241390 A (日本原子力研究所) 2000. 09. 08 [0021]-[0064], 図 1, 2 & US 6373051 B1 & GB 2347012 A	1-6
A	JP 2006-322802 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006. 11. 30 [0021]-[0064], 図 1, 2 & US 2006/0263300 A1	1-6
A	WO 2004/066339 A1 (浜松ホトニクス株式会社) 2004. 08. 05 [0075]-[0118], 図 4-9 & US 2006/0049755 A1 & EP 1598844 A1 & WO 2004/066339 A1 & DE 602004029235 D & CN 1717766 A	1-6
A	JP 63-195762 U (日本電気株式会社) 1988. 12. 16 全文、図 1, 2 (ファミリーなし)	1-6
A	金子修「小特集 4. 2 負イオンの核融合への応用」プラズマ・核 融合学会誌, 第 72 巻第 11 号 (1996. 11) p. 1150-1155	1-6