

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3831415号
(P3831415)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月21日(2006.7.21)

(51) Int.C1.

F 1

GO 1 N 21/73 (2006.01)
GO 1 N 27/62 (2006.01)GO 1 N 21/73
GO 1 N 27/62

G

請求項の数 26 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平10-529512
 (86) (22) 出願日 平成9年12月22日(1997.12.22)
 (65) 公表番号 特表2001-507449 (P2001-507449A)
 (43) 公表日 平成13年6月5日(2001.6.5)
 (86) 國際出願番号 PCT/CA1997/001007
 (87) 國際公開番号 WO1998/029896
 (87) 國際公開日 平成10年7月9日(1998.7.9)
 審査請求日 平成16年12月21日(2004.12.21)
 (31) 優先権主張番号 08/778,593
 (32) 優先日 平成9年1月3日(1997.1.3)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 08/974,957
 (32) 優先日 平成9年11月20日(1997.11.20)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
 エムディーエス インコーポレーテッド
 カナダ国 エム9ダブリュ 6ジェイ6
 オンタリオ州 エトビコーク インターナ
 ショナル ブルヴァード 100
 (74) 代理人
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者
 フレンチ, ジョン ビー
 カナダ国 エル6ジェイ 1イー9 オン
 タリオ州 オークヴィル カーソン レイ
 ン 530

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】乾燥器付噴霧室

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分析器用の試料を作成するための装置において：

(a) 液体試料及び霧化ガスを受け取り、前記ガスと混合された前記霧化液体の液滴の、前もって定められた方向に向けられる、末広がりに拡大する噴霧をつくりだすための、液体噴射管及び霧化ガス噴射管を有する霧化器；

(b) 前記霧化器に連結され、前記噴霧を受け取るための流入端及び流出端を有する噴霧室；

(c) 前記噴霧室内の少なくとも1つのポートに連結されたシースガス源；および

(d) 前記シースガスを加熱するための加熱器；
を備えてなり、

前記流出端は、前記液滴からの、前記霧化ガスと混合された試料を分析器に導くための、前記分析器との結合に適合した出口を含み、

前記シースガスを前記噴霧室に導入するための前記噴霧室内の少なくとも1つのポートが、前記噴霧室の壁となる円筒外管、及び前記外管内にある、実質的に不浸透性の材料で形成される円筒内部バッフルを含む前記シースガスを導入する手段に連結されており、

前記バッフルと前記外管の間に、前記ポートが連結された輪形隙間が形成され、前記バッフルが前記流入端及び流出端とともに前記噴霧に対する内部空間の境界を定め、前記輪形隙間が前記内部空間と通じており、

前記バッフルが、前記噴霧室の前記流入端との間に隙間を形成する端を有し、前記シース

ガスが前記隙間を通って流されるようにすると共に、開口を有し、前記開口を通して前記シースガスが流れるようにし、よって前記シースガスが前記内部空間の長さ方向の少なくとも一部に沿って流され、

使用時に、前記噴霧の末広がりの周辺を取り囲むガスが前記噴霧に引き込まれ、かつ前記出口を通って流出するように、前記液体試料と、前記霧化ガスと、前記シースガスとの混合物を形成し、それによって、前記噴霧の周辺を取り囲むガスの供給が十分ではない場合には、前記噴霧からの霧化ガス及び液滴を前記前もって定められた方向と反対方向に再循環させ次いで前記噴霧に戻し、またそれによって、再循環された前記噴霧内の液滴が前記シースガスによって少なくともある程度乾燥され、よって前記噴霧の周辺にある液滴の凝集を低減させるように構成されることを特徴とする装置。 10

【請求項 2】

前記シースガスを導入するポートが、前記シースガスを、前記霧化器を包囲するパターンで導入する手段に連結されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の装置。

【請求項 3】

前記シースガスを導入するポートが、前記シースガスの少なくともいくらかを前記霧化器に近接した前記噴霧室に導入するように構成されていることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の装置。

【請求項 4】

前記シースガス加熱器が、前記シースガスを100から230の範囲の温度に加熱するように構成されていることを特徴とする請求の範囲第1項から第3項いずれか1項記載の装置。 20

【請求項 5】

前記シースガス加熱器が前記噴霧室を包囲していることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項いずれか1項記載の装置。

【請求項 6】

前記噴霧室の長さが約10cmより短いことを特徴とする請求の範囲第1項から第5項いずれか1項記載の装置。

【請求項 7】

前記噴霧室の長さが約7.6cmであることを特徴とする請求の範囲第6項記載の装置。

【請求項 8】

アルゴンを前記霧化ガス及び前記シースガスの両方として供給するアルゴンガス供給手段を備えていることを特徴とする請求の範囲第1項から第7項いずれか1項記載の装置。 30

【請求項 9】

前記噴霧室がドレインを含まず、前記噴霧室に流入し得た前記噴霧内の前記試料の100パーセントが乾燥されることを特徴とする請求の範囲第1項から第8項いずれか1項記載の装置。

【請求項 10】

前記分析器がプラズマトーチを含むことを特徴とする請求の範囲第1項から第9項いずれか1項記載の装置。

【請求項 11】

前記噴霧が前記噴霧室内で蒸発して部分的に乾燥した試料及び霧化ガス及びシースガスからなる複合流をつくり、前記複合流は中央コア及び周辺部を有し、前記装置はスプリッターを含み、前記スプリッターは前記中央コアを受け取り前記中央コアを前記プラズマトーチに導くための中央管を有し、前記スプリッターは前記複合流の前記周辺部を受け取り前記周辺部を廃気部に導くための前記中央管を取り囲む外部管をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第10項記載の装置。 40

【請求項 12】

分析器用の試料を作成するための方法において：

(a) 試料液体及び霧化ガスの噴流から、あらかじめ定められた方向に末広がりの形状を有する液体噴霧をつくる工程； 50

(b) シースガスを用意する工程 ;

(c) 前記噴霧内の液滴を少なくとも部分的に乾燥する温度で前記シースガスを加熱する工程 ;

(d) 前記加熱したシースガスの流れを前記噴霧内に導いて、前記試料液体と、前記霧化ガスと、前記シースガスとの混合物を形成する工程 ;

を有してなり、それによって前記噴霧の液滴の凝集を低減することを特徴とする方法。

【請求項 13】

前記噴霧が流入端及び流出端を有する噴霧室で形成され、前記液滴が前記噴霧室の流出端に到達するまでに前記液滴が全て乾燥されるように前記ガスの流量及び前記シースガスの温度を調節することを特徴とする請求の範囲第12項記載の方法。 10

【請求項 14】

前記液滴から乾燥された固体粒子、並びに前記シースガス及び前記霧化ガスをプラズマトーチに導く工程を含むことを特徴とする請求の範囲第13項記載の方法。

【請求項 15】

前記シースガスが、前記噴霧を包囲するパターンをもって供給されることを特徴とする請求の範囲第12項から第14項いずれか1項記載の方法。

【請求項 16】

前記噴流が源泉を有し、前記シースガスの少なくともいくらかが前記源泉に近接する前記噴霧内に導かれることを特徴とする請求の範囲第12項から第15項いずれか1項記載の方法。 20

【請求項 17】

前記噴霧を部分的に乾燥して、部分的に乾燥した噴霧並びに霧化ガス及びシースガスの複合流を形成し、前記複合流は中央コア及び周辺部を有し、前記中央コアを前記プラズマトーチに向かって導き前記周辺部を廃気部に導くことを特徴とする請求の範囲第14項記載の方法。

【請求項 18】

(a) 流入端及び流出端を有する噴霧室内で噴霧をつくり、前記噴霧が前記流入端から前記流出端に向かってあらかじめ定められた方向にある形状で広がっていること；

(b) 前記液滴が前記噴霧室の前記流出端に到達するまでに前記液滴が全て乾燥されて乾燥固体粒子を形成し、それによって前記試料液体の水分が前記噴霧室の前記流出端において完全に蒸気化しているように、前記ガスの流量及び前記シースガスの温度を調節すること； 30

(c) 前記液滴からの乾燥固体粒子、並びに前記シースガス及び前記霧化ガス並びに前記水蒸気からなる第1の流れをメンブレン乾燥器を通し、前記第1の流れから少なくともいくらかの水蒸気が取り除かれた第2の流れをつくること；

(d) 前記第2の流れをプラズマトーチに導くこと；

を特徴とする請求の範囲第12項記載の方法。

【請求項 19】

前記試料液体が溶媒として水を含み、前記メンブレン乾燥器が前記流れから前記水蒸気の内少なくとも90%を取り除くことを特徴とする請求の範囲第18項記載の方法。 40

【請求項 20】

前記メンブレンが、ペルフルオロ-3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテン-スルホン酸で形成されていることを特徴とする請求の範囲第19項記載の方法。

【請求項 21】

前記シースガスが、前記噴霧を包囲するパターンをもって供給されることを特徴とする請求の範囲第18項から第20項いずれか1項記載の方法。

【請求項 22】

前記噴流が源泉を有し、前記シースガスの少なくともいくらかが前記源泉に近接する前記噴霧内に導かれることを特徴とする請求の範囲第18項から第21項いずれか1項記載の方法。 50

【請求項 2 3】

前記噴霧が毎分少なくとも $100 \mu l$ の流量の試料から供給され、前記噴霧からの前記乾燥固体粒子の全てが前記トーチに導かれることを特徴とする請求の範囲第 18 項から第 2 項いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 2 4】

前記流量が毎分 100 から $250 \mu l$ の間にあることを特徴とする請求の範囲第 2 3 項記載の方法。

【請求項 2 5】

前記シースガスを 100 から 230 の範囲の温度に加熱することを特徴とする請求の範囲第 1 2 項から第 2 4 項いずれか 1 項記載の方法。 10

【請求項 2 6】

前記シースガスを 130 から 200 の範囲の温度に加熱することを特徴とする請求の範囲第 2 5 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】**発明の背景**

プラズマトーチを用いる分析器は、液体試料に含まれる成分の分析に長年利用されてきた。一般に液体試料は、空気霧化を用いて、噴霧室内で噴霧されて液滴の微細な霧を形成する。前記霧からの微細液滴及び液滴が蒸発した後に残る微細固体粒子はプラズマトーチに導入され、そこで液分が蒸気化しイオン化される。分析は一般に、前記トーチからイオンを受け取るために質量分析計またはその他の質量分析器をトーチに連結することによるか、あるいは分光学により、すなわちプラズマから放射される光の光学的分析により、行われる。 20

上述の種類の装置においては、噴霧器及び噴霧室を適切に設計することが最適な結果を得るために重要である。設計が悪いと低強度信号しか得られないか、あるいは噴霧開始時の信号立上がり時間が長くなりすぎるか、あるいは新しい試料を導入する前に噴霧室をきれいに掃除するための洗い流し（ウォッシュアウト）時間が長くなりすぎる。さらに、導入された試料の大部分が無駄になる噴霧室もある。

プラズマトーチへの液体試料の供給に用いられる装置の一例が、本発明の発明者の内の 2 人である、ジョン B. フレンチ (John B. French) 及びバーナード イートキン (Bernard Etkin) の米国特許第 5,345,078 号に示されている。しかし前記装置では、試料を大きさ及び間隔が一様な液滴の流れにする必要がある。これは、例えば米国特許第 4,861,988 号に示されるような、霧化された試料を単に噴霧するよりもある場合には複雑で利便性の低い手法である。 30

米国特許第 5,170,052 号は、霧化ガスを用いて試料液体から霧を形成し、前記霧をコロナ放電内に噴射する方法を示している。この特許に示されている技法は、液体を噴霧化するために用いられるガスを加熱するという、分析されるべき分子を破壊し、また微細なオリフィスの詰まりを生じさせかねない、望ましくない手順を含んでいる。

米国特許第 5,477,048 号は、粗大液滴は運動量により選別されてドレインに廃棄され、一方急激に曲がることができる微細液滴はプラズマトーチに導かれる、従来形態の霧化器を示している。この手法は、大量の試料を無駄に捨て、比較的低強度の信号しかつくれないという欠点を有している。前記手法はまた強い記憶効果を生み、ゆえに新しい試料溶液を導入できるようになるまで長時間で完全なウォッシュアウトが必要となる。 40

従って本発明の目的は、信号レベルを向上でき、信号立上がり時間及びウォッシュアウト時間を短縮し、また記憶効果を小さくできる、新しい噴霧室及び噴霧方法を提供することである。この新しい噴霧室及び方法はプラズマトーチを用いる分析器だけでなく、その他の種類の分析器、例えば大気圧イオン化を用いる質量分析器にも用いることができるという利点がある。別の態様において、本発明は乾燥器付の新しい噴霧室の使用に関する。

発明の概要

本発明は、態様の 1 つにおいて、分析器用試料を作成する装置であって：

(a) 液体試料及び霧化ガスを受け取るための、及び前もって定められた方向に向けられ 50

た、前記ガスと混合された前記霧化液体の液滴の末広がりに広がる噴霧をつくりだすための、液体スプレーチューブ及び霧化ガススプレーチューブを有する霧化器；

(b) 前記霧化器に連結され、前記噴霧を受け入れるための流入端及び流出端を有する噴霧室；

(c) 前記霧化ガスと混合された前記液滴からの試料を前記分析器に導くための、前記分析器との結合に適合する出口を有する前記流出端；

(d) 周囲を有し、また前記周囲を囲むガスを前記噴霧内に引き込む傾向の特性を有し、それによって前記周囲を囲むガスの供給が不十分な場合に、霧化ガス及び前記噴霧からの液滴を前記もって定められた方向に対向する方向に再循環させ次いで前記噴霧内に戻す傾向の特性を有する前記噴霧；

(e) 前記噴霧室内にシースガスを導入するための少なくとも1つのポート、及び前記ポートに連結されたシースガス源；

(f) 前記シースガスを加熱するための加熱器；

(g) 再循環させられている前記噴霧中の液滴を少なくとも部分的に乾燥し、それによって前記噴霧の前記周囲における液滴の凝集を低減する程度の前記シースガス温度；
を含む装置を提供する。

本発明は、別の態様において、分析器用試料を作成する方法であって：

(a) 前記試料液体及び霧化ガス噴流から、末広がりの形状を有する、液体噴霧をつくること；

(b) 前記噴霧は周囲を有し、また前記周囲を囲むガスを前記噴霧内に引き込む傾向の特性を有し、それによって前記周囲に供給されるガスが不十分な場合に、霧化ガス及び前記噴霧からの液滴を前もって定められた方向に対向する方向に再循環させ次いで前記噴霧内に戻す傾向の特性を有すること；

(c) シースガス流を前記噴霧に導くこと；

(d) 前記シースガスを加熱すること；

(e) 前記シースガスの温度が、再循環させられている前記噴霧中の液滴を少なくとも部分的に乾燥し、それによって前記噴霧の前記周囲における液滴の凝集を低減する程度であること；

を含む方法を提供する。

本発明は、また別の態様において、分析器用試料を作成する方法であって：

(a) 前記試料液体及び霧化ガス噴流から、末広がりの形状を有する、水性液体噴霧をつくること；

(b) 前記噴霧は周囲を有し、また前記周囲を囲むガスを前記噴霧内に引き込む傾向の特性を有し、それによって前記周囲に供給されるガスが不十分な場合に、霧化ガス及び前記噴霧からの液滴を前もって定められた方向に対向する方向に再循環させ次いで前記噴霧内に戻す傾向の特性を有すること；

(c) シースガス流を前記噴霧に導くこと；

(d) 前記シースガスを加熱すること；

(e) 前記シースガスの温度が、再循環させられている前記噴霧中の液滴を少なくとも部分的に乾燥し、それによって前記噴霧の前記周囲における液滴の凝集を低減する程度であること；

(f) 前記ガスの流量及び前記シースガスの前記温度が、前記液滴の全てが前記噴霧室の前記流出端に到達するまでに乾燥されて乾燥固体粒子を形成するように調節され、それによって前記試料液体の水分の全てが前記噴霧室の前記流出端において完全に蒸気化していること；

(g) 前記液滴からの乾燥固体粒子、並びに前記シースガス及び霧化ガス並びに前記水蒸気からなる第1の流れをメンブレン乾燥器に通し、少なくともいくらかの水蒸気が前記第1の流れから除去された第2の流れをつくること；

(h) 前記第2の流れをプラズマトーチに導くこと；
を含む方法を提供する。

10

20

40

50

本発明のさらなる態様は、添付図面とともになされる以下の説明から明らかになる。

【図面の簡単な説明】

図1は、従来技術による通常の誘導結合プラズマ分析器の略図である。

図2は、従来の噴霧器による液滴直径の相対分布を示すグラフである。

図3Aは、従来の噴霧室の略図である。

図3Bは、別の形態の従来の噴霧室を示す略図である。

図4Aは、既知の高効率霧化器の略図である。

図4Bは、別の既知の高効率霧化器の略図である。

図4Cは、従来のクロスフロー型霧化器の略図である。

図5は、図4A, 4B及び4Cの霧化器による液滴寸法の分布を示すグラフである。

10

図6Aは、図4Aの霧化器による代表的なエアロゾル噴霧及び前記噴霧内に引き込まれる周囲ガスを示す略図である。

図6Bは、噴霧室に閉じ込められた再循環しているエアロゾルを示していることを除き、図6Aと同様の図である。

図7Aは、本発明に従う噴霧室を示す側面断面図である。

図7Bは、図7Aの線7B-7Bに沿った断面図である。

図8Aは、噴霧に対する流れ比を示すグラフである。

図8Bは、噴流の形状を示すグラフである。

図8Cは、噴流の速度分布を示すグラフである。

図9Aは、本発明に従う噴霧室の改変された実施の形態を示す側面断面図である。

20

図9Bは、図9Aの線9B-9Bに沿った断面図である。

図10は、分析装置に組込まれた図7A及び7Bの噴霧室の略図である。

図11は、いくつかの霧化器に対して図3Aの従来の噴霧室及び本発明に従う噴霧室を用いたときの信号応答を示すグラフである。

図12は、いくつかの霧化器に対して図3A及び3Bの噴霧室並びに本発明に従う噴霧室を用いたときの信号応答を示す、図11と同様のグラフである。

図13は、図4Aに示した種類の高効率霧化器を用いたとき、及び、図3A及び3Bの噴霧室並びに本発明に従う噴霧室を用いたときの信号ウォッシュアウト時間を示すグラフである。

図14は、図4Aの霧化器及び図3Aの噴霧室及び本発明に従う噴霧室を用いたときのマトリックス効果を示すグラフである。

30

図15は、図7A, 7Bの噴霧室の一応用形態を示す側面断面図である。

図16は、図15の線16-16に沿った断面図である。

図17は、分析装置に乾燥器とともに組込まれた本発明の噴霧室を示す略図である。

図18から22は、図17の装置を用いたときの種々の元素に対する信号強度対霧化器捕集流量のグラフである。

図23は、図17の装置を用いたときの信号ウォッシュアウト時間を示すグラフである。

望ましい実施の形態の詳細な説明

噴霧室を用いた従来の分析装置20を示す図1をまず参照する。分析装置20は、(代表的には毎分約1m³の)液体試料入力を液体試料源24から、また霧化ガス(代表的には毎分約11のアルゴン)を霧化ガス源26から受け取る霧化器22を含む。霧化器22は噴霧室30内に円錐形のエアロゾル噴霧28をつくりだす。大径液滴はエアロゾル噴霧28からドレイン32を介して廃液として排出され、一方溶剤は完全にまたは部分的に微細エアロゾル液滴から蒸発し、小さな乾燥固体粒子及び微細液滴が残る。(もしあれば)液滴、乾燥固体粒子及び霧化ガスの混合物は噴射管34に入り、プラズマトーチ36内に噴射される。

40

プラズマトーチ36は周知の誘導結合型のものであり、外部プラズマ管40を取り巻いている誘導コイル38に供給されるRF電力によりエネルギーを与えられる。通常のように、プラズマ点火特性を改善するために小流量の補助ガス(通常アルゴン)が補助ガス源42から中間管44を通してプラズマ46に供給され、一方高温から前記管40を保護する

50

ために外周流ガス（通常は同じくアルゴン）がガス源 4 8 からプラズマ管 4 0 の壁に接して流される。

前記プラズマからのイオンは、分析のためにスキマー 5 0 を介して質量分析器（例えば質量分析計、イオントラップ、あるいは飛行時間型分圧真空計）のような検出器 5 2 に供給される。あるいはプラズマは、同じく分析のために、光学分析器 5 4 を用いて光学的に観測することもできる。

図 1 に示した種類の装置に用いられる従来の噴霧室にともなう問題は、前記試料噴霧のほとんどが、プラズマ 4 6 が利用できない、大径液滴の形態をとっていることである。大径液滴は排出されなければならないので、廃棄物処理にともなう問題が生じ、また信号レベルが低下することになる。さらに、噴霧室の内部は液体で濡れているので、新しい試料から正しいデータが得られるようになるまでのウォッシュアウト時間が長く、記憶効果が非常に大きい。

曲線 5 6 が代表的な従来のクロスフロー型霧化器による液滴寸法分布を示している図 2 を次に参照する。大部分の液滴の直径が、10 μm より直径の小さい液滴がプラズマ 4 6 で最も有用であるので望ましくない、ほぼ 10 ないし 20 μm であることがわかる。図 2 の曲線の下の面積を計算すれば、噴霧中の直径が 10 μm より小さい液滴の割合は全霧化量の 20 ないし 30 % にすぎないことがわかる。後に説明されるように、液体が噴霧室のような閉込空間内に噴霧されると液滴は凝集して径が大きくなる傾向をもつので、前記割合の量ですら通常はプラズマ 4 6 に到達しない。

図 3 A は、現在広く用いられ、“スコット (S c o t t) 型複路” 噴霧室として知られる従来の噴霧室 6 0 を示している。この噴霧室 6 0 は霧化器 2 2 から噴霧 2 8 を受け取る内管 6 2 を収めている。内管 6 2 は開放流出端 6 4 を有し、下部ドレイン 7 0 をもつ遠端 6 8 を有する外管 6 6 により取り巻かれている。外管 6 6 はまた、トーチ噴射管 3 4 に連結された上部出口管 7 2 も有する。スコット噴霧室 6 0 内では、微細液滴及び乾燥小固体粒子は内管 6 2 から出口 7 2 への旋回を成し遂げることができ、内管 6 2 と外管 6 6 との間の輪形隙間 7 4 内で、あるいは前記隙間に到達するまでに微細液滴のほとんどが蒸発する。微細液滴及び固体粒子からなる試料は次いで、トーチ 3 6 に導かれる。大径液滴は遠端 6 8 に打ち当たりドレイン 7 0 を介して排出される。スコット型複路噴霧室 6 0 は現用の噴霧室の中ではおそらく最も一般的に使用されているが、多量の液体試料を無駄にし、さらに、後に説明するように液滴の混合及び衝突が高頻度でおこり、それによって凝集が生じて望ましくない大径液滴を形成する。

図 3 B は、断面が円形で、上部及び下部円錐構造物 8 2 , 8 4 を有する従来のサイクロン型噴霧室 8 0 を示している。霧化器 2 2 が一般に噴霧室 8 0 の中央部すなわち最大径部分 8 6 で接線方向に噴霧し、前記室内の空間にサイクロン運動をおこさせる。小液滴は軽いので主ガス流によって運ばれて、頂部まで上昇し外に出る。エアロゾル（蒸気、液滴及び固体粒子）は出口開口 8 8 及び噴射管 3 4 を介してプラズマトーチ 3 6 に導かれる。大径液滴は遠心力の作用の下で室 8 0 の境まで進み、壁に打ち当たり、下部円錐構造物 8 4 の壁を伝って底部ドレイン 9 0 に流れ落ちる。前記サイクロン型噴霧室にともなう問題は、室内の流れが層流ではなく乱流であり、よって液滴が互いに多数回の衝突を行い、望ましくない、合体すなわち大きく成長する傾向があることである。さらにまた、前記乱流により壁面のほとんど及び前記室内に位置している霧化器 2 2 の先端が濡れ、ウォッシュアウト時間が長くなる。

図 4 A はマインハルト (M e i n h a r d) 高効率霧化器あるいは“HEN”として知られる従来型霧化器 9 4 を示している。この霧化器はややピストルに似た形状をしており、液体試料源 2 4 から液体試料を受け取る内径の非常に小さな中央管 9 6 を有し、また末端 1 0 2 でテープが付けられて中央管 9 6 の周りに非常に小さな環状オリフィスをつくる外周管 1 0 0 を有する。ガス源 2 6 からの霧化ガスが外周管 1 0 0 に送り込まれる。HEN 霧化器 9 4 は用いられる試料によっては詰まる傾向があるものの、比較的微細な液滴をつくりだす。

図 4 B はセタック (C e t a k) 超小型同心霧化器あるいは“MCN”として知られる別

10

20

30

40

50

の従来型霧化器 104 を示している。MCN 霧化器もまた、液体試料が供給され同心外管 108 で囲まれる小内径中央管 106 を含むが、外管の自由端 110 にテーパは付けられていない。MCN 霧化器 104 は前記 HEN 霧化器よりやや詰まりにくいが、若干大きめの液滴をつくりだす。

図 4 C は、最も一般的に用いられているタイプである、従来のクロスフロー型霧化器 112 を示している。クロススロー型霧化器 112 は、液体試料が供給される管 114 を含み、この管 114 は図示されていないポンプにより前記試料をオリフィス 116 からの液流内に方向付ける。管 118 からの交叉する方向へのアルゴンまたはその他の所望の霧化ガスの噴流が試料を霧化してエアロゾル噴霧 28 をつくる。クロスフロー型霧化器 112 の長所は、上述した 3 種の霧化器の内で最も詰まりにくいことであるが、他の 2 種の霧化器よりも大径の液滴をつくりだす傾向がある。

図 5 は、上述した初めの 2 種の霧化器、及びクロスフロー型霧化器と同様のエアロゾル特性を有する同心型霧化器である従来の TR-30-A3 霧化器でつくられた噴霧の液滴寸法分布を示すグラフである。図 5 のグラフは、霧化器ノズルから（ただしクロスフロー型霧化器 112 については霧化ガス管 118 の出口から測定して）ほぼ 1 cm のところで噴霧軸から半径方向にとられた距離の関数としての液滴寸法分布を示している。TR-30-A3 霧化器は毎分 1 ml の正規流量で動作させ、一方 MCN 及び HEN 霧化器 104, 94 はそれぞれの正規流量毎分 50 μl で動作させている。TR-30-A3, MCN 及び HEN 霧化器についての曲線はそれぞれ 120, 122, 124 で示されている。

いずれの場合においても、噴霧パターンの周辺に近づくほど液滴寸法が大きくなることがわかる。噴霧の周辺で液滴寸法が大きくなる理由の 1 つは、後に説明するように、この領域では液滴が混合し合体する傾向があることである。

前記噴霧パターンの軸の周りの環のそれぞれについて、環の面積が $2\pi r^2$ (ここで r は半径であり、 r は環の幅である) で与えられることを考えれば、各環の面積は半径が大きくなるとともに増加し、よって大径液滴の数も増加する。図 2 の曲線 120 で示されるように、TR-30-A3 霧化器に関して、噴霧された全試料のほぼ 70ないし 80% は直径が 10 μm をこえる液滴の形態になっていることは、上記の結果である。曲線 122 及び 124 で示される MCN 及び HEN 霧化器ではかなり改善されているが、直径が 10 μm 以上の液滴の割合はまだ大きい。

液体試料噴霧管 132 及び同軸霧化ガス管 134 を含む霧化器 130 によりつくられるエアロゾル噴霧のある特性を示す図 6 A 及び 6 B を、次に参照する。図 6 A においては、エアロゾル噴霧 136 は閉じ込められておらず、自由ガス（例えばアルゴン）によって取り囲まれ、前記自由ガスの一部は矢印 138 に示されるように前記噴霧内に引き込まれている。噴霧は閉じ込められていないので、噴霧のいかなる部分においても再循環はおこらない。所要の引込み量は全て周囲のガスから供給される。

図 6 B に示されるようにエアロゾル噴霧が噴霧室 140 で形成される場合は、引き込まれる自由ガスが存在せず、よって噴霧 136 は所要の再循環ガスを供給するために噴霧自体の一部を送り返す。再循環パターンは図 6 B に 142 で示されている。残念ながら、噴霧 136 の周辺にある液滴が再循環する霧化ガスとともに（いずれも噴霧の方向と対向する方向に）再循環して戻され、次いでいずれもが主噴霧 136 の速度よりかなり遅い速度をもって主噴霧 136 に合流することがわかった。より高速で移動している主噴霧 136 の液滴に再循環して合流した低速で移動する液滴は、液滴間の衝突を助長し増大させ、もとは小径の液滴どうしを合体させて大径液滴にしてしまう。大径液滴は蒸発に時間がかかり、プラズマ 46 で利用できないことから、既に述べたように、上記のような大径液滴の存在は極めて望ましくない。

液滴の前記再循環及び合体はまた、記憶効果も付け加える。再循環している液滴は、噴霧室 140 の壁を濡らすだけでなく、霧化器の先端 146 も濡らし、新しい試料からのデータが最適になるまでに必要なウォッシュアウト時間を長くする。

本発明に従う噴霧室 150 を示す図 7 A 及び 7 B を次に参照する。噴霧室 150 は一般に、テーパの付けられた（例えば湾曲した）流入端 154 をもつ円筒外壁 152 を有し、前

10

20

30

40

50

記流入端 154 は従来型霧化器 158 が挿入される軸上開口 156 を有する。霧化器 158 はいかなる従来型霧化器であってもよいが、上述したように M C N または H E N 霧化器が望ましい。

霧化器 150 はまた、トーチ噴射管 34 を受け入れる、テーパの付けられた出口壁 160 も含む。霧化器 158, 噴霧室 150, 及び噴射管 34 は全て同じ軸上にあることが望ましいが、同軸上になくともよい。

噴霧室 150 は内壁すなわち外壁 152 と同心で流出壁 160 と封止部 164 で接合するバッフル 162 をさらに含む。一般には霧化器 158 に用いられるガスと同じアルゴンである、シースガスがシースガス源 166 から管 170 を介して外壁 162 と内壁 152 の間の輪形隙間 168 に送り込まれる。シースガスは、例えば外壁 152 の周りに巻き付けられたテープヒーター 172 により、加熱されて、図 7A に示されるように内壁 162 の右側と外壁 152 との間の隙間 174 から内壁 162 の内側の噴霧室空間に入る。

ガス源 166 からのシースガスはエアロゾル噴霧 156 による引込みに必要なガスのいくぶんかを提供する働きをする。しかしエアロゾル噴霧 156 の所要引込み量の全てを実際に満たすに十分な補助ガスを供給するほどではない。従って、矢印 176 で示されるように噴流内部からの再循環がやはりあるはずである。

前記噴霧に引き込まれるガスの、(a) 前記シースガス及び(b) 噴霧自体から再循環するガスからの供給相対比率を考察すると、噴霧の周辺への周囲ガスの引込みは複雑な現象であることがわかった。この現象は数多くの要因に影響される。前記要因には、前記噴霧に含まれる液体の流量、噴霧の円錐頂角、及び噴霧軸に沿った噴霧源からの距離がある。図 8 は、噴流円錐頂角が 30° 及び噴射アルゴン流量が 0.21 / 分で、液体試料流量がゼロ (曲線 178) 及び液体試料流量が 1 m1 / 分 (曲線 179) のときの、噴射オリフィスからの距離に対する噴霧 “流れ比” の変化を示す理論曲線である。噴霧の “流れ比” は、前記噴霧のいかなる部分にも再循環が無い状態における比：

噴霧に引き込まれたガスの流量

噴霧を作り出すために用いられた霧化ガスの流量

として定義される。室 150 のような噴霧室において、シースガスが十分に供給されるならば、噴霧に引き込まれるガスは理想的にはガス源 166 からの前記シースガスにより完全に供給されるはずである。しかし図 8A に示されるように、実際はそのようになっていないのが通常である。

図 8A に示されるように、曲線 178 では、オリフィスからの距離が 40 mm に過ぎない位置での前記流れ比はほぼ 70 であることがわかる。すなわち、前記噴流に引き込まれるガスの量は、噴流自体の本来の流量の 70 倍である。前記噴流が液体コアを有する場合、すなわち試料流がある場合でも、曲線 179 で示されるように流れ比はほとんど変わらないこともわかる。

図 8A は理論曲線であり、流れ比、すなわち噴流に引き込まれるガス量を少なめに見ていると考えられる。下の表 1 は、噴射ノズル寸法、前記噴射ノズルから下流側への距離 “x”、噴流流量 Q_0 (リットル / 分)、初期噴流速度 U (メートル / 秒)、噴流円錐半径すなわち r 半径 (これは軸方向速度が最大速度の 1 / 2 となる半径である)、選ばれた点 “x” における引込みにより増加した噴流流量 Q 、及び増分すなわち AUG を示す、一部は実験からの、また一部は計算によるデータを含む。室に閉じ込められてはいない噴流で試験した。

10

20

30

40

表1 - 霧化器データ

事例番号	ノズルA (mm ²)	X (cm)	Q 0 (1/m)	U (m/s)	r 半値 (mm)	Q (1/m)	A U G
3	0.008	1	0.3	27.1	1.06	9.62	31.07
4	0.008	1	0.5	29	1	9.96	18.91
5	0.008	1	0.75	27.4	1.04	9.75	12.00
6	0.008	1	0.3	20.4	0.872	11.02	35.73
7	0.00785	0.25	0.3	56.9	0.357	3.24	9.81
8	0.00785	0.5	0.3	40	0.5	5.6	17.68
9	0.00785	1	0.3	20.6	0.93	12.15	39.05
10	0.00785	2	0.3	15.7	2.3	22.5	74
11	0.00785	3	0.3	10.9	3.54	33.6	111

表1によれば、噴射オリフィスからほんの3 cm下流で、引込みによりガスが追加されて、流量が0.31 / 分から33.61 / 分に増加している、すなわち増分が100倍をこえていることがわかる。このことは、室に閉じ込められている場合には、噴流が必要とする引込み量のほとんどをシースガスで供給するのは実際的ではないこと、及び大量の引込みが事実上避けられないことを示している。

おそらく非常に大量のガス引込みのために、オリフィスからの距離の関数として噴流の境界を示している図8Bの噴流“境界”180で示されるように、噴流円錐頂角はオリフィスからの距離とともに増加する。

しかし驚くべきことには、噴流の速度分布の形状は図8Cに示されるように、オリフィスの極めて近くから始めて噴射オリフィスからの距離を変えても、実質的に同じであることがわかった。図8Cにおける曲線181から185はそれぞれ表1の事例7から11についての噴流の速度分布を示す。(速度分布は半径の関数としての速度分布を示す。ここでuは半径rにおける軸方向速度、Uは中央軸に沿った軸方向速度、r半値は上述したようにu = U / 2となる半径である。)オリフィスからほんの0.25 mmにおける速度分布の形状がオリフィスから3 cmにおける速度分布の形状と同じであるという事実は、噴射ガスと引込みガスとの混合がオリフィスに非常に近いところであっても、細部にわたってほぼ徹底的に乱流になっていることを示す。混合は、図7Aに186で示されるような、噴射ノズル近くにあるドーナツ形の渦により促進される。従って、加熱されたシースガスは液滴が飛び出てくる初期段階で液滴寸法を減少させる効果を有する。このことは、これから説明するように、極めて重要な要因である。

液滴は従来型噴霧室内で再循環させられる場合、再循環する液滴は噴射により飛び出してきた液滴より低速度で噴流に再び入り、前記飛び出してきた液滴と衝突する傾向がある。液滴が衝突すると液滴は合体してより大きな液滴となり、他の液滴と衝突する可能性がさらに大きくなる。この結果、液滴が噴霧室の壁を濡らし、また霧化器ノズルを濡らす傾向が強くなり、したがって蒸発に長時間かかり、記憶効果を生じさせウォッシュアウト時間を増加させることになる。

液滴が飛び出してすぐに、加熱シースガスを噴流と急速に混合することにより液滴寸法を小さくできれば、液滴が再循環されるまでに寸法は小さくなり、あるいは完全に蒸発して固体粒子になることさえある。液滴が小さくなるほど衝突断面積がより大きな液滴に比べて小さくなり、合体してより大きな液滴になる可能性は小さくなる。液滴が乾燥されて固体粒子になると、(煙のように - 大きさが一般に1ミクロンより小さい)固体粒子は液滴と衝突する可能性がさらに小さくなり、たとえ衝突したとしても、液滴の大きさは実質的に増加しない。また固体粒子は噴霧室あるいはノズルの壁に付着せず、よって記憶効果を強めることがない。噴霧室の壁も霧化器の先端146も濡れることないので、以下でわかるように、記憶効果は実際にかなり弱められる。

また液滴が小さくなるほど、より多くの試料をプラズマに投入できる。プラズマが蒸発さ

せなければならない液分が少ないほど、プラズマはより短くなり、より安定になる。すなわちプラズマが消えてしまう可能性がより小さくなる。

本発明の望ましい実施の形態において、霧化器のガス流量（HEN霧化器22のような高効率霧化器については、通常80psiで0.51/分）は、80psiで0.21/分まで低減される。作り出される噴霧に霧化器ガス流量の減少による悪影響は全くない（実際には前記変更により得られる噴霧がより微細な液滴を有する）ことがわかった。前記トーチ噴射管34は流量が約11/分のガスを受け入れができるから、噴霧ガス流量の低減はシースガス流量を約0.81/分に設定できることを意味する。よってシースガス流量/霧化器ガス流量比は約4である。もちろん、この比は前記流れ比よりはるかに小さい。シースガスは、図に示されるように、噴霧136の周辺領域に周辺領域の全周から直接供給することが望ましいが、このことは、前記混合が極めて徹底的で迅速であることから、本質的ではない。

上述したように、霧化ガスを加熱することは検体内の分子を破壊し、霧化器の詰まりを生じさせては望ましくない。試料液体が加熱されると同じ問題が生じる。しかし、シースガスは前記問題をおこさずに（テープヒーター172により）加熱することができ、既に論じたようにシースガスの熱は、熱が必要とされる、すなわち（液滴が大きくなる機会をもつ前に）噴射オリフィスないしその近傍で、噴霧136に直接入力される。分析される材料により、シースガスは100ないし230の範囲の、望ましくは130から200の間の温度に加熱される。これにより、以下で示されるように、良好な結果が得られる。

図7A及び7Bの噴霧室150のもう1つの特徴は、長さが比較的短いことである。図7Aの寸法は、組立てたプロトタイプの代表的寸法を示している。本プロトタイプにおいては、噴霧室の長さは76mmに過ぎないことがわかる。この長さは従来型噴霧室の長さの約1/3である。長さが短くなるほど、液滴どうしが衝突する機会は少なくなり、壁の表面が濡れることが少なくなつて、記憶効果がより小さくなるという利点がある。さらに距離が短ければ噴霧の広がりが小さくなるから、より強度の高い信号をより容易に得ることができる。噴霧された液滴は、流出端壁160に打ち当たりこれを濡らす前に、完全に蒸発していることが望ましいが、前記完全な蒸発は試料の流量、並びに噴霧器及びシースガスの流量、及びシースガスの温度を適切に設定することにより達成される。また噴霧室が小さくなるほどウォッシュアウトすべき体積は小さくなり、ウォッシュアウト時間がさらに短縮されることを意味する。

前記噴霧中の液滴が噴霧室の流出端に到達するまでに液滴を完全に蒸発させることができれば、シースガスが噴霧室に入る前にシースガスを加熱することの利点は特に重要になる。液滴が大きくなると、液滴が蒸発する時間は指數関数的に増加しなければならないことがわかった。指數関数的増加の大きな理由は、液滴の体積、よって液分を蒸発させるに必要なエネルギー、は液滴の半径の3乗で増加するが、液滴の表面積（表面を介して入力されるエネルギーが液滴を蒸発させる）は前記半径の2乗でしか増加しないことである。従っていったん液滴が大きくなると、長さが比較的短い噴霧室の中で前記大きくなった液滴を完全に蒸発させるに十分なエネルギーを液滴に入力することは事実上不可能となる。さらなる問題は、液滴が大きくなる凝集過程は噴射オリフィスの下流で非常に急速に進み、より小さな液滴を掃き集める（すなわちより小さな液滴と合体する）傾向が強くなることである。

噴霧室に入るシースガスが加熱されず、噴霧室の加熱された壁からしか熱を取り込むことができない場合には、取り込まれる熱は液滴を蒸発させるにはかならずしも有効でないことがわかった。このことは、シースガスが前記壁から熱を取り込む場合には、壁に衝突した液滴からでた水蒸気でシースガスが飽和することも一因であろう。しかし、上述したように、シースガスが加熱された状態で噴霧室に入る場合は、噴霧室内の乱流が加熱されたシースガスを噴霧と急速に混合する。前述したように、前記加熱ガスと噴霧との急速混合は、液滴が凝集し大きくなる機会をもつより前に、液滴を急速に蒸発させるか、あるいは少なくとも大きさ、すなわち凝集傾向を急速に小さくする。従って上述の方法は、パラメ

10

20

30

40

50

ータを適切に調節することにより、液滴が噴霧室の端に到達するより前に液滴を完全に蒸発させることができる。

図 9 A 及び 9 B は、150 a で示される、噴霧室 150 の改変形であり、前記内壁すなわちバッフル 162 がシースガスを通すことのできる壁 162 a で置き換えられている。一般に壁 162 a はフィルタに普通用いられる種類の多孔質セラミック材料でつくられ、矢印 190 で示されるように、前記壁の長さ方向に沿ってシースガス流を噴霧 156 中に供給できるようにする。流入壁 154 と内壁 162 a との間の間隙 174 は全く必要ではないが、そうしたければ、噴霧の発端部にシースガスを別途供給できるようにするために、前記のような間隙を与えることもできる。

比較試験において、図 7 A, 7 B 及び図 9 A, 9 B の型式は同等にうまく働き、前記 2 つの型式の間に有意な差はないことがわかった。 10

次に、図 1 に示した代表的な分析装置に組込まれた噴霧室 150 を示す図 10 を参照する。図 10 においてプライム (') の付けられた参照数字は図 1 で符合する数字が付けられた構成部品に該当する。図 10 の型式においては、補助ガス及びプラズマガスがガス源 42', 48' からやはり供給される。しかし噴射管 34' に毎分ほぼ 11 が供給されるアルゴンは、霧化器 22' から毎分約 0.21 またはシースガス源 166 から毎分 0.81 の流量で噴霧室 150 から供給される。

図 10 の装置で、霧化器と噴霧室の 4 通りの異なる組合せに対して質量分析器 52' を用いた質量分析計で得られた信号を示す図 11 を次に参照する。霧化器液体試料捕集量を 1 分あたりのマイクロ l を単位にして横軸にとり、一方縦軸は (3 % 酸化セリウムで最適化された) ロジウム強度を 10 ppb (ppb は 10 億分の 1) あたりの cps (1 秒あたりのカウント数) で示す。 20

曲線 200 は、図 3 A に 60 で示した種類のスコット型噴霧室と組み合せられた従来のクロスフロー型霧化器 112 で得られた信号応答を示す。霧化器捕集量の全範囲にわたって信号応答が比較的低いことがわかるであろう。

曲線 202 は、図 3 A に 60 で示した種類のスコット型噴霧室と組み合せられた (図 4 A に 94 で示したような) HEN 霧化器を用いて得られた信号応答を示す。高効率霧化器は実質的に強度の高い信号をつくりだが、根本的に霧化器捕集量がより多くなるほど得られる信号の強度がより高くなることがわかる。 30

曲線 204 は、図 4 A の HEN 霧化器 94 を図 3 A のスコット型噴霧室 60 とともに用い、さらにスコット型噴霧室 60 の外壁 66 を完全にテープヒーターで巻き、外側領域のガスをほぼ 140 に加熱した場合を示している。試料流量が 1/10 になっても、信号強度は曲線 202 より大きく改善されていることがわかる。

曲線 206 は、図 4 A の HEN 霧化器 94 を図 7 A, 7 B の噴霧室 150 とともに用いた場合を示している。毎分 100 μ l の霧化器捕集量で得られる信号強度が曲線 204 よりも (約 115,000 cps からほぼ 170,000 cps まで) 大きく改善されていることがわかる。

図 12 は噴霧室と霧化器の様々な組合せに対する、図 11 と同様の、信号応答曲線をさらに一そろい示す。図 12 でも同じく、横軸は霧化器液体試料捕集量を μ l 毎分で示し、一方縦軸は 3 % 酸化セリウムの存在の下でのロジウム強度を 10 ppb あたりの cps で示している。 40

図 12において、曲線 210 は従来のクロスフロー型霧化器と図 3 A のスコット型噴霧室 60 により得られた信号応答を示す。曲線 212 はスコット型噴霧室 60 とともに用いられた HEN 霧化器 94 に対する応答を示す。上記 2 つの曲線は図 11 の曲線 200, 202 と同じである。曲線 214 は、図 7 に示された噴霧室 150 とともに用いた図 4 B に 104 で示された種類の MCN 霧化器に対する、シースガスを 155 に加熱したときの応答を示す。

曲線 216 はスコット型噴霧室 60 とともに用いた HEN 霧化器に対する、噴霧室 60 の外壁を 140 に加熱したときの、図 11 の曲線 204 に該当する応答を示す。

曲線 218 は図 4 B に 80 で示した種類のサイクロン型噴霧室とともに用いた HEN 霧化 50

器 9 4 に対する、サイクロン型噴霧室の外壁を 1 4 0 に加熱したときの、応答を示す。曲線 2 2 0 は図 7 A の噴霧室 1 5 0 とともに用いた H E N 霧化器 1 0 4 に対する、噴霧器の外壁を同じく 1 5 5 に加熱したときの、応答を示す。曲線 2 2 0 は図 1 0 の曲線 2 0 6 に該当する。

一方は本発明の噴霧室 1 5 0 を用い、他方は 1 4 0 に加熱したサイクロン型噴霧室 8 0 を用いているが、いずれも H E N 霧化器を用いている、曲線 2 1 8 及び 2 2 0 で得られた信号強度は（本発明の噴霧室 1 5 0 の方が若干の改善を提供してはいるが）ほぼ同じであることがわかる。しかし図 1 3 に関連して説明されるように、本発明の噴霧室 1 5 0 ではウォッシュアウト時間が大きく改善されている。

図 1 3 は H E N 霧化器 9 4 を 3 種の異なる噴霧室とともに用いた装置についての試料ウォッシュアウト応答を示す。ウォッシュアウト時間を横軸にとり、一方縦軸はロジウムを 1 0 p p b 当りの c p s で示す。試料流量及びウォッシュアウト流量は毎分 6 0 μ l とした。

曲線 2 2 4 は図 7 A の噴霧室 1 5 0 とともに用いた H E N 霧化器 9 4 に対する、シースガスを 1 4 0 に加熱したときの、信号応答を示す。噴霧室 1 5 0 の容積は 2 0 m l であった。ウォッシュアウトの間、前記霧化器を通る試料溶液流は蒸留水流で置き換えられ、この結果前記試料溶液と蒸留水との間の境界面は（従来と同様に）移動することになる。曲線 2 2 4 から、信号強度は点 2 2 6 （5 2 5 秒にほぼ等しい時間）における 1 0 0 , 0 0 c p s から点 2 2 8 （5 3 5 秒にほぼ等しい時間）における 1 0 0 c p s 未満にまで降下することがわかる。すなわち、ウォッシュアウト時間はほぼ 1 0 秒である。

前記 H E N 霧化器をサイクロン型噴霧室 8 0 とともに、前記噴霧室内のガスを 1 4 0 に加熱して用いた場合には、曲線 2 3 0 で示されるように、前記信号強度が 1 0 0 c p s 未満にまで降下するためのウォッシュアウト時間はほぼ 2 0 秒に、すなわち噴霧室 1 5 0 のウォッシュアウト時間の約 2 倍にまで増加する。

曲線 2 3 2 は、H E N 霧化器 9 4 を図 3 A に示した種類のスコット型噴霧室 6 0 とともに、前記噴霧室の輪形間隙 7 4 のガスを 1 4 0 に加熱して用いた場合に得られたウォッシュアウト時間を示す。信号強度は、少なくとも実験した時間範囲では、1 0 0 c p s の基線にまで降下しないことがわかる。このことは従来のスコット型噴霧室で生じる厳しい記憶効果を説明している。

図 1 3 では、サイクロン型噴霧室は加熱された場合について示されているが、実際上当該分野で仕事をしている者はサイクロン型噴霧器の加熱は通常行わず、代わりに存在する水蒸気の全てを凝集させるために冷却する傾向がある。しかし加熱は、液滴の再循環及びその結果としての霧化器先端への試料の付着を低減する。

前記ウォッシュアウト時間の結果と同様な結果が、問題にしている前記 3 種の噴霧室を用いた信号立上がり時間について生じた。

図 1 4 は、H E N 霧化器 9 4 及び図 7 A に示した種類の噴霧室 1 5 0 を用いてマトリックス効果を示す。ロジウムの 1 0 p p b 溶液をマトリックス元素としてのタリウム 1 , 0 0 0 p p m とともに用いた。曲線 2 3 8 は図 7 A の噴霧室 1 5 0 とともに用いた H E N 霧化器 9 4 に対するマトリックス効果を示し、一方曲線 2 4 0 は図 3 A に示したようなスコット型噴霧室 6 0 とともに H E N 霧化器 9 4 を用いた場合のマトリックス効果を示す。噴霧室 1 5 0 は 1 5 0 に加熱したが、スコット型噴霧室 6 0 は加熱していない。マトリックス元素の存在は分析信号を抑圧することにより通常前記信号を低下させるが、前記噴霧室の加熱はスコット型噴霧室と比較して重大な問題を生じなかった。いずれの場合にもほぼ 9 0 % の信号が抑圧されたが、前記 2 つの曲線 2 3 8 , 2 4 0 の間に有意な差はなかった。

次に、例えば試料流量が H E N または M C N 霧化器が通常受け入れられる流量よりかなり大きい場合に用いることができる構成を示す、図 1 5 及び 1 6 を参照する。例えばクロスフロー型霧化器は、通常毎分 1 m l の試料流量を、前記液体試料を霧化するための毎分 1 リットルのアルゴンとともに使用する。このような大流量はトーチ噴射管が受け入れることができず、従って図 1 5 , 1 6 に示されるようなスプリッター構成が用いられる。

10

20

30

40

50

図15は、噴霧室250に噴霧している、クロスフロー型霧化器112を略図的に示している。上述したように、試料流量は毎分1m1、また霧化ガス流量は毎分1リットルとする。流量が毎分4リットルのシースガス（通常アルゴン）が管254及び（図示されていない）ガス源から外部管252を介して導入される。管252は噴霧室250の内壁255と同軸であり、前記内壁を囲んでいる。外部管252を取り巻くテープヒーター256が、前記シースガスをほぼ150まで加熱する。シースガスは、図7Aと同様に、間隙260で、前記噴霧258の発端部の周辺領域を囲んで噴霧に合流する。これにより前記噴霧の引込み所要量が低減され、また前述したように再循環させられるなどの液滴の大きさも小さくなる。

噴霧とシースガスの前記複合ガスは噴霧室250に沿って矢印262の方向に進み、点264に至るまでに完全にまたは部分的に乾燥される。点264において、前記トーチ噴射管34として働くスプリッター管266が導入される。噴霧室250に沿って流れる前記ガス（霧化ガス、シースガス、及び乾燥固体粒子の複合）のコア268はスプリッター管266を通ってトーチ内に進む。スプリッター管266と内壁255との間の外環270は、廃気管272により取り出される。図15及び16の実施の形態においては、液滴の蒸発は管255, 266の長さに沿っておこるが、管266はプラズマが必要とするより若干少ない量のガスしか吸い込まないので、管266の壁は乾燥したままでいる。図15, 16に示された構成は、クロスフロー型霧化器と組み合わされた従来のスコット型噴霧室と比べて、実質的に強度の高い信号をつくる。例えは前記構成は強度がクロスフロー型霧化器と組み合わされた従来のスコット型噴霧室の2倍の信号をつくることができる。

図15, 16の実施の形態はまた、シースガス流量をトーチが受け入れることができる流量より多くしたい場合に、図7A, 7B, 9A, 9Bの噴霧室並びにHEN, MCNあるいはその他の高効率霧化器とともに用いることもできる。

上述の実施の形態は、検体が噴霧室内に毎秒1m1まで噴霧されるが、検体のほとんどは無駄になりプラズマには一般的には毎分約25μ1しか到達しない従来の分析器及び噴霧室のほとんどとは異なっていることに注目されたい。本発明の実施例のほとんどでは検体中の水分の実質的に全てがプラズマに到達する。前記水分は完全に蒸気化された形態であり、従ってプラズマを消す可能性はほとんどないが、投入水蒸気量の増加は信号内の酸化物信号強度を高める効果を有し、これは望ましくない。さらに、プラズマは限られた量のガスしか受け入れることができないから、プラズマへの水蒸気入力量が増加すれば、相応してプラズマへのアルゴン入力量は減少しなければならない。霧化ガス流量を少なくすると噴霧をつくることが困難になるので、霧化ガス流量を少なくすることはできないから、このことはシースガス流量を減らさなければならないことを意味する。しかし、シースガスが減少すると噴霧に入力される熱が少くなり、従って液滴の蒸発が不十分になってしまう。結果として、噴霧中につくられた水蒸気の全て（及び噴霧中の全試料）がプラズマ中に導かれる本発明の噴霧室は一般的に、霧化器捕集量を毎分約80ないし100μ1より多くして働かせることはできない。

噴霧室150とトーチ36の間にメンブレン乾燥器を用いることにより、前記霧化器捕集量を多くできることが発見されている。このような構成が図17に示されている。図17は上述の位置に乾燥器300を示している。前記乾燥器300は普通のナフィオン（NAFION）（デュポン（Dupont）社の登録商標（TM））メンブレン乾燥器である。ナフィオン（TM）の材料は、ペルフルオロ-3、6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテニースルホン酸である。ナフィオン（TM）メンブレン乾燥器は、“スペクトロチミカ・アクタ（Spectrochimica Acta）”誌、分冊B、第51巻（1996年）、1491～1503ページ（エルスビア・サイエンス出版社（Elsevier Science B.V.））に記述されているように、脱溶媒用として周知である。上記の記事で説明されているように、ナフィオン（TM）のような材料は水分子を誘引し、誘引された水分子は次いでメンブレンの壁を拡散して通り抜け、乾燥した向流追出ガスにより取り除かれる。

前記乾燥器300は、ナフィオン（TM）でつくられた一組の乾燥管302を含む。乾燥管

10

20

30

40

50

302の本数はいくらでも所望の本数であつてよい。代表的な実施の形態においては前記乾燥管は50本であるが、この本数は100, 200あるいはそれ以上に多くすることができる。乾燥管の長さは好きなように選べるが、代表的な実施の形態では2フィートであり、また内径はそれぞれ0.023インチである。

乾燥管302はハウジング304内に収められ、入口多岐管306及び出口多岐管308で終端している。検体溶液からの、液滴は含まず完全に蒸気化した水蒸気及び乾燥微小固体粒子のみを含むガス流が、噴霧室150から入口多岐管306に入り、乾燥管302を通過し、次いで出口多岐管308からトーチ36内に進む。少なくとも噴霧室150から入口多岐管306に通じる管の周り及び入口多岐管自体の周りに巻きつけられたテープヒーター310が、前記ガス流が乾燥器300に流れる間に凝集を絶対におこさないように、ガス流温度を十分高く保つ。

追出ガス源312からの追出ガス（一般にアルゴンあるいは窒素）は、乾燥器300の追出ガス入口314に入り、追出ガス出口316を通して出ていく。前記追出ガスは室温で入口314に入り、流れる方向は乾燥管302を通って流れる試料ガスの方向と対向し、それによって乾燥管302の壁を拡散して通り抜けてきた水蒸気を“追い出す”すなわち除去する。追出ガスは、前記集められた水蒸気の凝集を防止するために乾燥器上流側の1/3にある（図17で317と印された）テープヒーター310により加熱され、一般的に約70の温度で前記追出ガス出口を出ていく。上記のような乾燥器の効率は一般的に90%から96%をこえる。すなわち、試料ガスがトーチ36に到達するまでに試料ガス中の水蒸気のほとんどが除去される。

乾燥器300に液滴を全く入れてはならないということが、極めて重要であることがわかった。噴霧室の後に乾燥器を用いた例は過去にもあるが感度の向上は全く見られておらず、本発明の発明者等は、必ずしも明らかではないが、液体の水がいくらか（小液滴の形態で）乾燥器に入ったために感度の向上が見られなかつたものと判断している。乾燥器に入る水滴の大きさは、ある範囲にある。この範囲の上限の大きさの液滴は前記乾燥管の壁に衝突して濡らし、そこで乾いて前記壁上に検体を残す。残された検体は偽信号を発生し、記憶効果をつくりだす。液滴のいくらかが合体して乾燥管302の非常に細い管路を詰まらせることもある。非常に小さな液滴な乾燥管を通過してトーチを溶媒で投入過剰にし、酸化物信号強度を高める。本発明の噴霧室を用いれば、前記水分は乾燥器300に入るまでに完全に蒸発することができ、また蒸発し、よって改善された結果が得られる。

改善された結果が、本発明の噴霧室をナフィオン(™)乾燥器とともに用いたときの（1m1/分で作動している霧化器をもつ従来型噴霧室と比較した）感度向上率を示す、下の表2に示されている。表2では、本発明の乾燥器付噴霧室は霧化器捕集量毎分250μlで作動し、作動霧化ガス流量は50psiでアルゴン毎分0.3リットル、アルゴンシースガスは170で毎分0.75リットルとした。噴霧器はマイナスハルトHEN(™)噴霧器とし、前記乾燥器300は長さ2フィートの乾燥管を50本用い、各乾燥管の内径は0.23インチ、また追出ガスの出口温度は70で追出ガス流量はアルゴン毎分5リットルとした。

下の表2から、霧化器捕集量が非常に少なくとも（例えば毎分31μl）結果には改善が認められることがわかる。毎分100μlをこえる捕集量で霧化器を動作させることには、たとえつくられた乾燥試料の全てがトーチに導かれるとしても、なんの困難もないことがわかる。霧化器捕集量が多い（毎分250μl）時、前記向上率は検出元素に依存して約15倍ないし25倍であった。全ての場合で、酸化物信号強度は3.0%より小さかつた。霧化器捕集量を（得られる乾燥試料を全てトーチに導いて）さらに増加させることさえもできると思われる。

10

20

30

40

表2 - 感度の向上

流量 (μ l/分)	Ba	Ce	Mg	Pb	Rh
31	1.84	1.75	2.65	1.98	1.73
62	3.86	3.71	5.76	4.16	3.61
94	5.71	5.34	8.16	6.01	5.42
125	7.67	7.06	11.23	8.11	7.25
156	9.84	8.80	14.97	10.21	9.21
187	12.41	11.01	18.61	12.34	11.58
218	14.70	12.86	22.51	14.44	13.67
250	16.74	14.73	25.20	17.14	15.55

次に、元素 Ba, Ce, Mg, Pb 及び Rh についての信号強度 (c p s) 対流量 (マイクロリットル毎分) 曲線を示す図 18 から 22 を参照する。これらの曲線は全て上述の条件の下でとられた。全ての場合において、通常大流量 (例えば毎分 100 μ l より大きい流量) で遭遇した酸化物問題をおこさずに、毎分約 31 μ l から毎分 250 μ l までの流量で、感度が直線的に増加することがわかる。

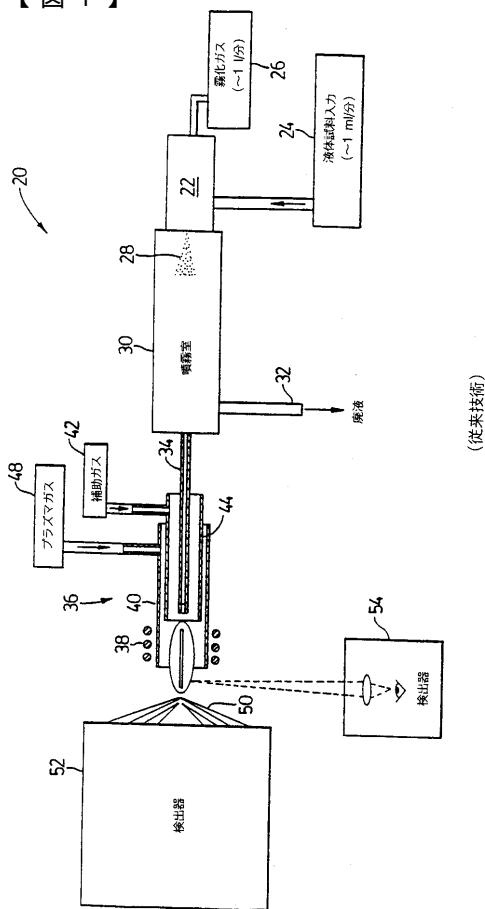
(乾燥器 300 の付いた) 図 17 の装置に関するウォッシュアウト曲線を示す図 23 を次に参照する。前記曲線の開始時及び終了時の領域 320 及び 322 はいかなる検体も含んでいない溶液を用いて得られた。バックグラウンドには“スパイクだらけ”であるが、平均強度は一定である。

図 23においては、時間 $t_1 = 200$ 秒に Ce の 10 p p b 溶液が導入され、324 で示されるような 326 の強度までの急速な立上がりが生じ、時間 $t_2 = 450$ 秒まで強度は一定のままであった。時間 t_2 に前記 Ce 溶液はなんの検体も含まない (従ってウォッシュアウト効果をもたらす) 溶液と取り換えられた。曲線分 328 で示されるように、信号強度は急速にまた比較的直線的にバックグラウンドレベル 322 まで低下した。与えられた例ではウォッシュアウト時間は 60 秒であった。直線で急傾斜の前記線分 328 は、噴霧室 150 の内部及び前記霧化器の先端 146 が凝集がなく乾いていること、また壁の濡れ及び付随する記憶効果は認められず、噴霧室内空間容積分のウォッシュアウトにともなう時間のみがウォッシュアウト時間に寄与していることの証拠である。従来の (超音波霧化装置と一緒にして市販されているような) 脱溶媒器は必ず、上記凝集、濡れ及び付随する記憶効果にともなう、かなり劣悪な (長時間の) ウォッシュアウト特性を有していたので、上記のことは本発明の非常に重要な様相である。

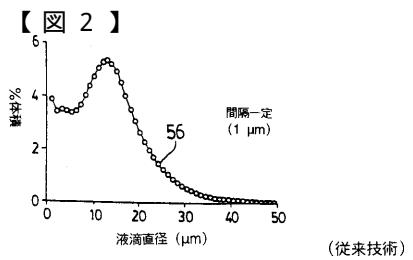
ナフィオン (TM) が前記乾燥器 300 に望ましい材料であるが、使用される検体溶媒によつてはその他の材料を用いることができる。例えば、日本の宇部興産で製造されているようなポリイミドメンブレンを使用してもよいし、あるいはまたセタックから市販されているゴアテックス (GORETEX) (TM) PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) メンブレンを使用してもよく、あるいはある条件の下ではシリコンゴムメンブレンでさえ用いることができる。

本発明の望ましい実施の形態を説明したが、種々の変更をなし得ることは当然であり、本発明の範囲にあるそのような変更は全て添付する請求の範囲に含まれるように考えられている。

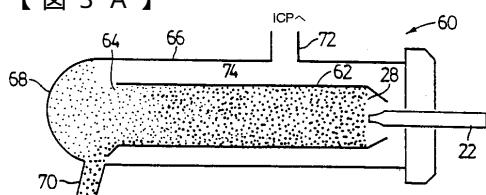
【図1】



【図2】

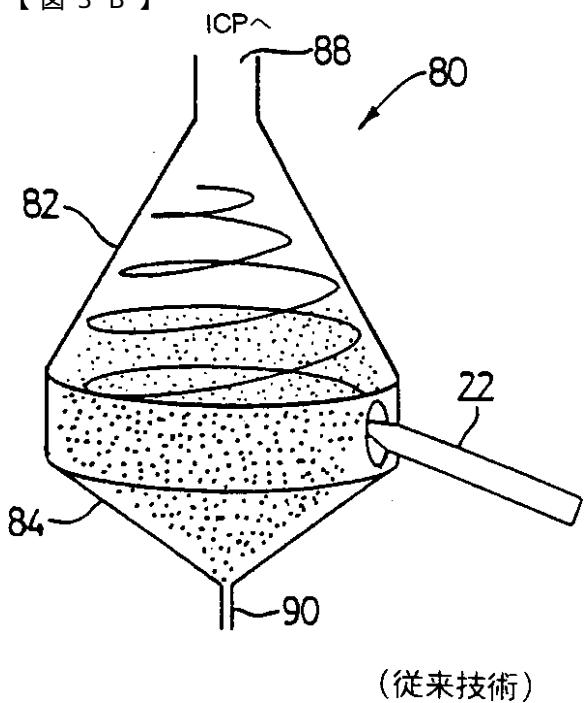


【図3 A】



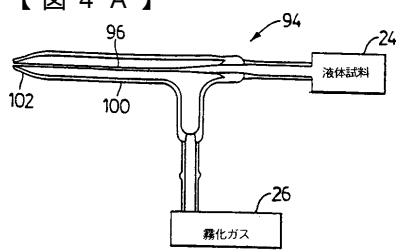
(従来技術)

【図3 B】



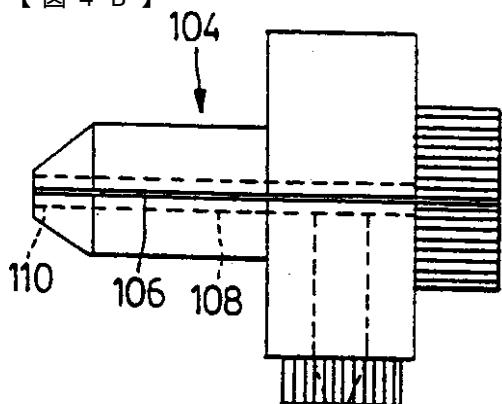
(従来技術)

【図4 A】



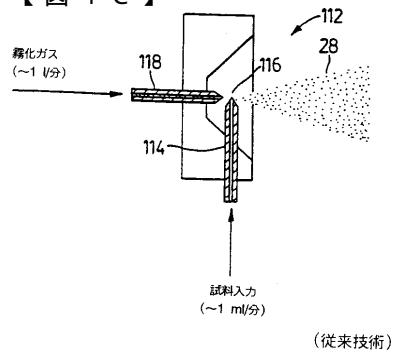
(従来技術)

【図4 B】

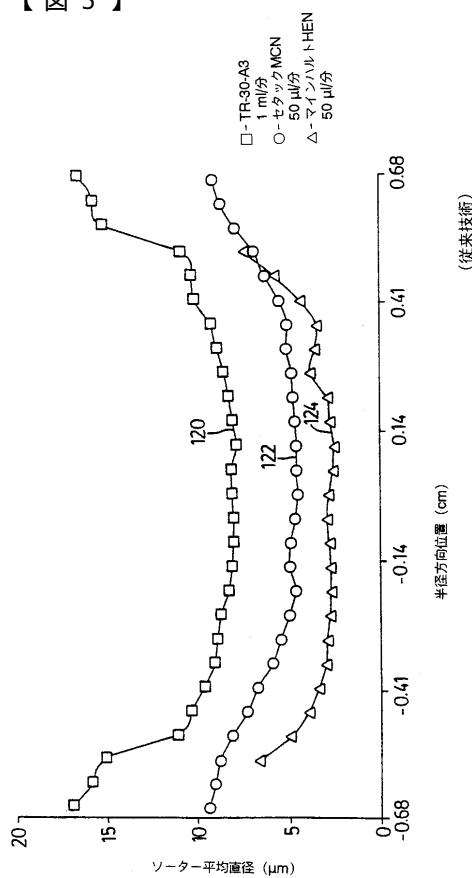


(従来技術)

【図 4 C】



【図 5】



【図 6 A】

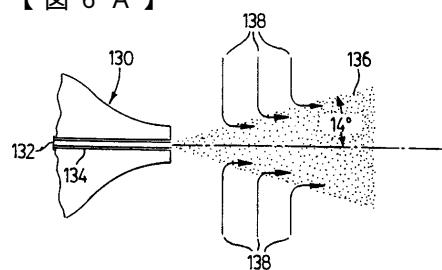


FIG. 6A

【図 6 B】

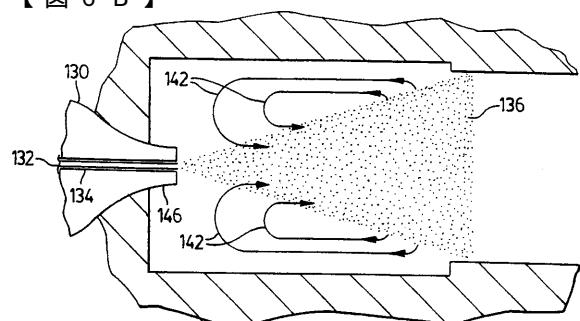
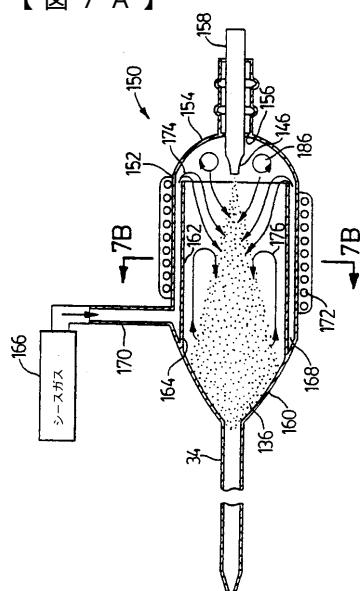
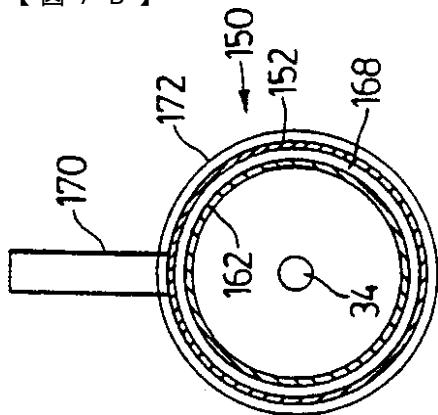


FIG. 6B

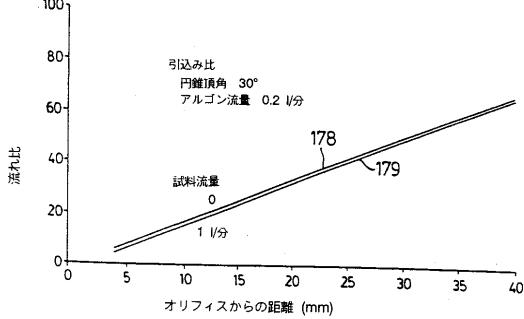
【図 7 A】



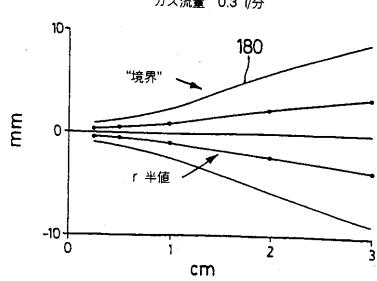
【図 7 B】



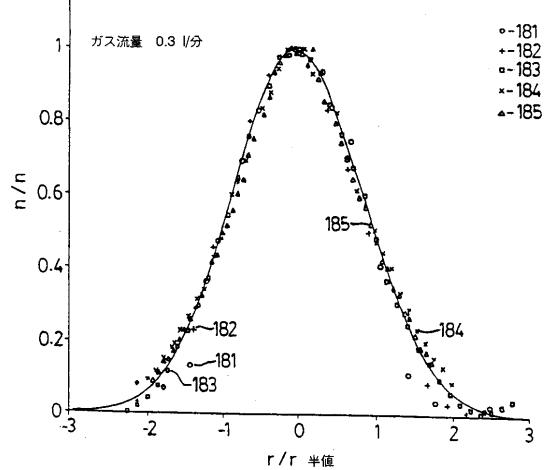
【図 8 A】



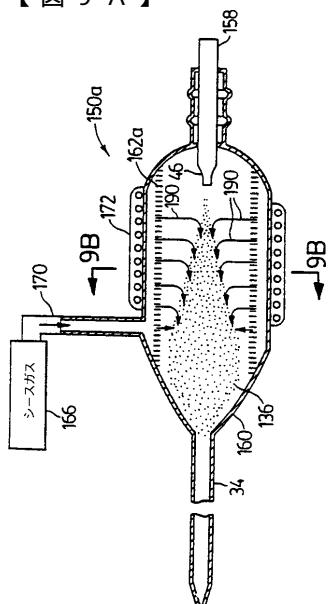
【図 8 B】



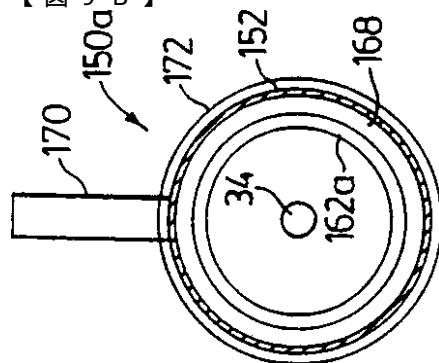
【図 8 C】



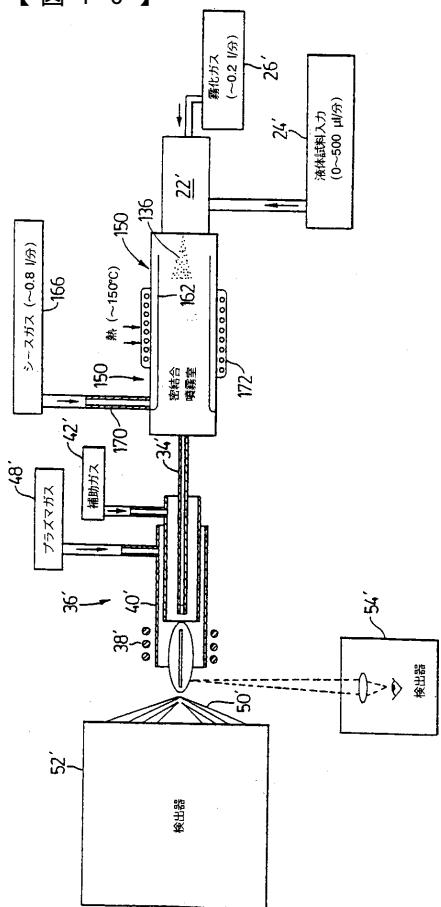
【図 9 A】



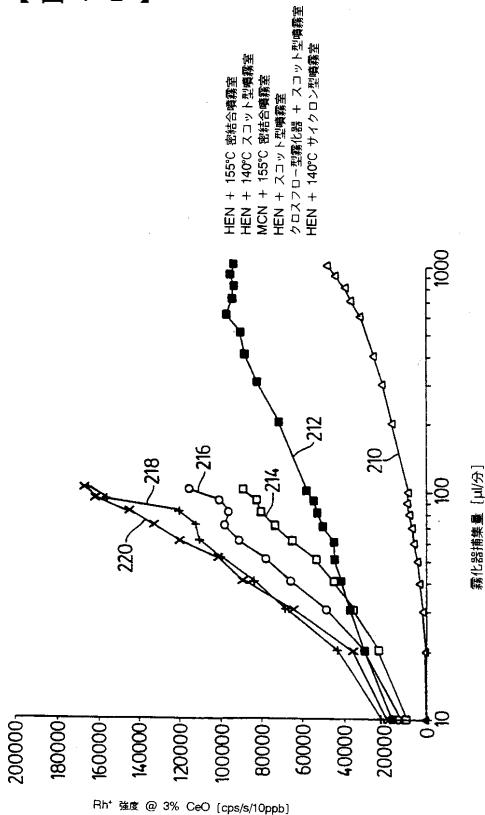
【図 9 B】



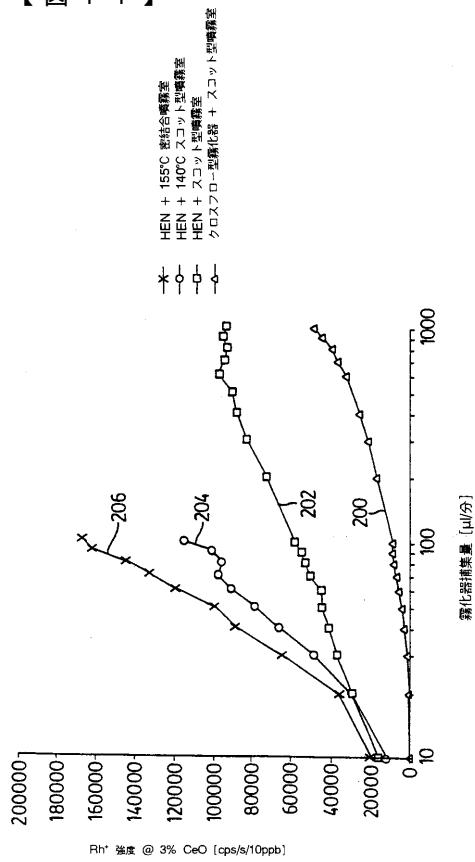
【 図 1 0 】



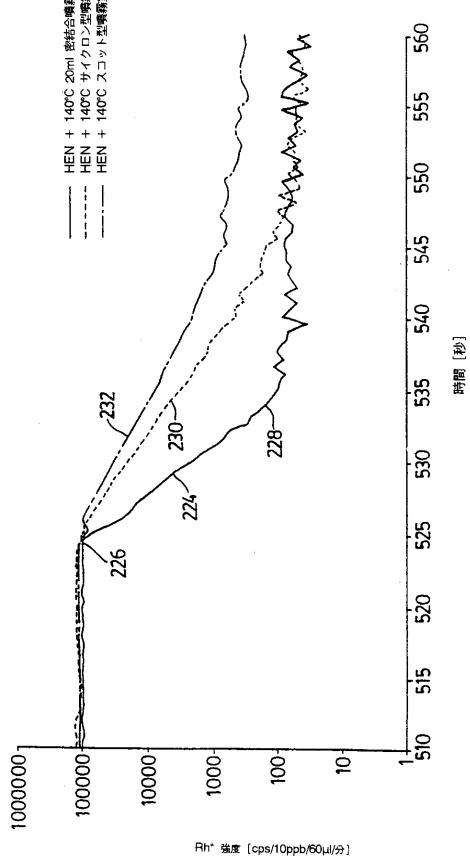
【 図 1 2 】



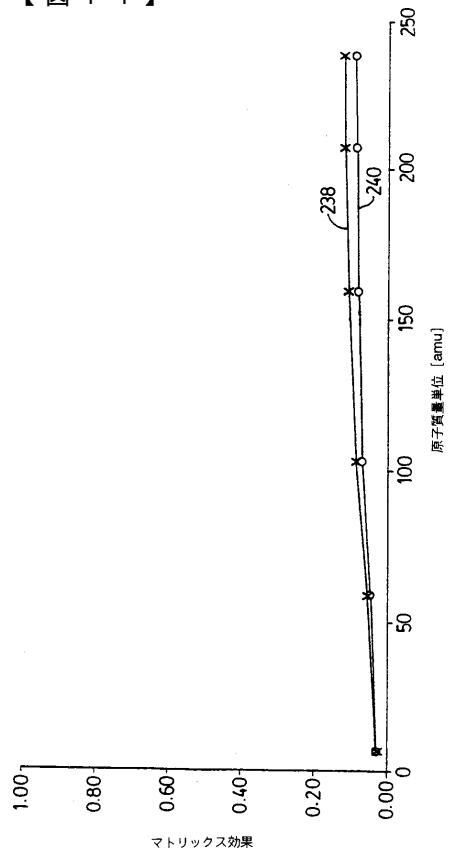
【 図 1 1 】



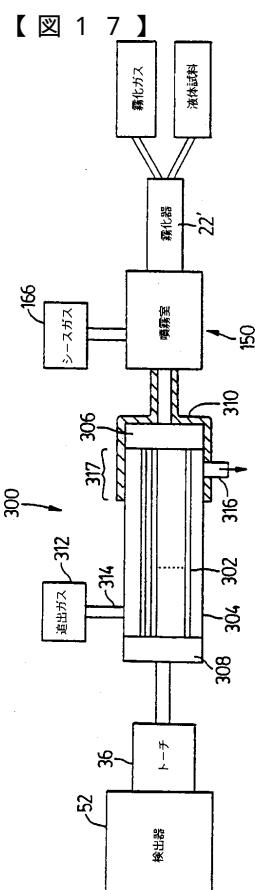
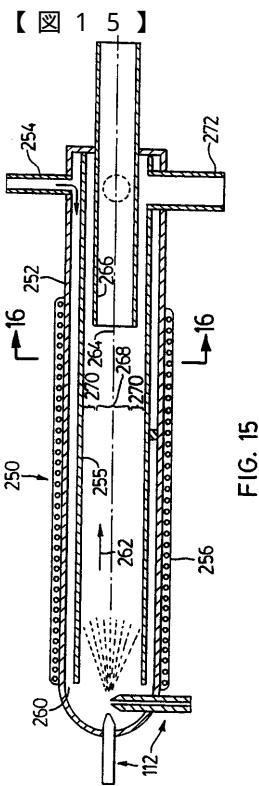
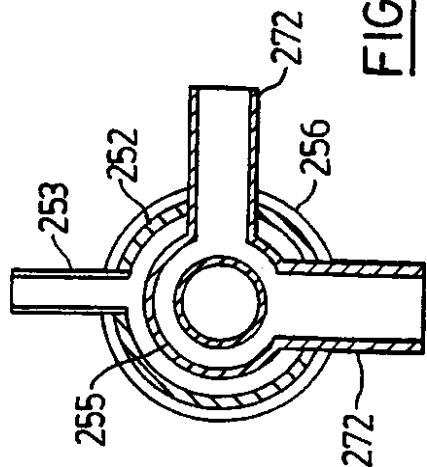
【 図 1 3 】

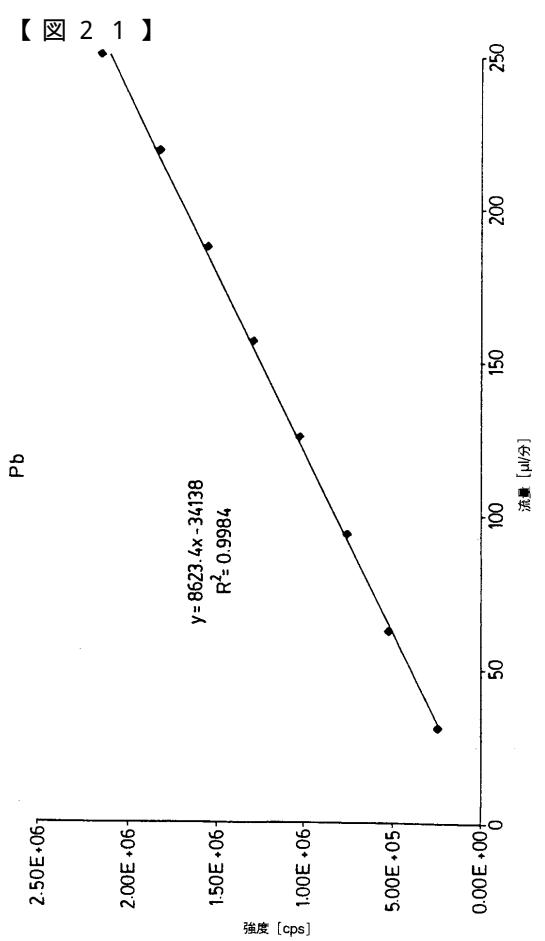
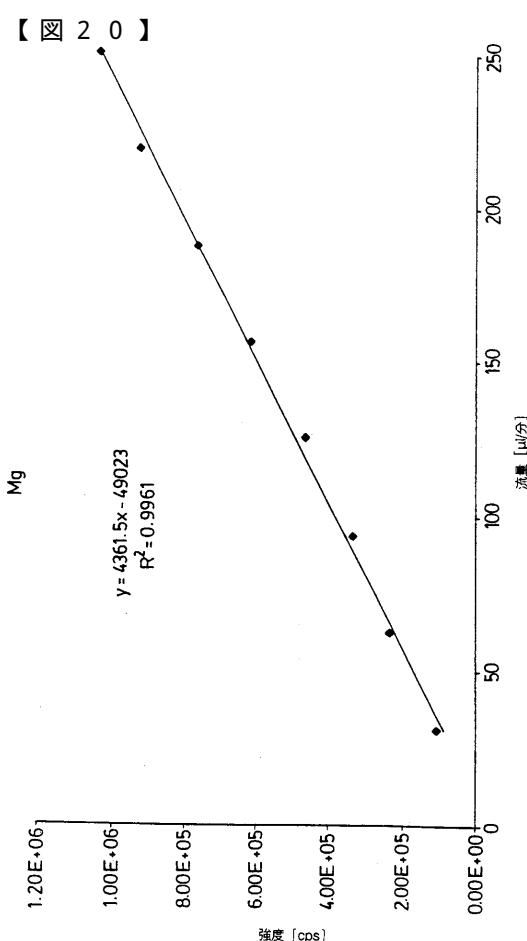
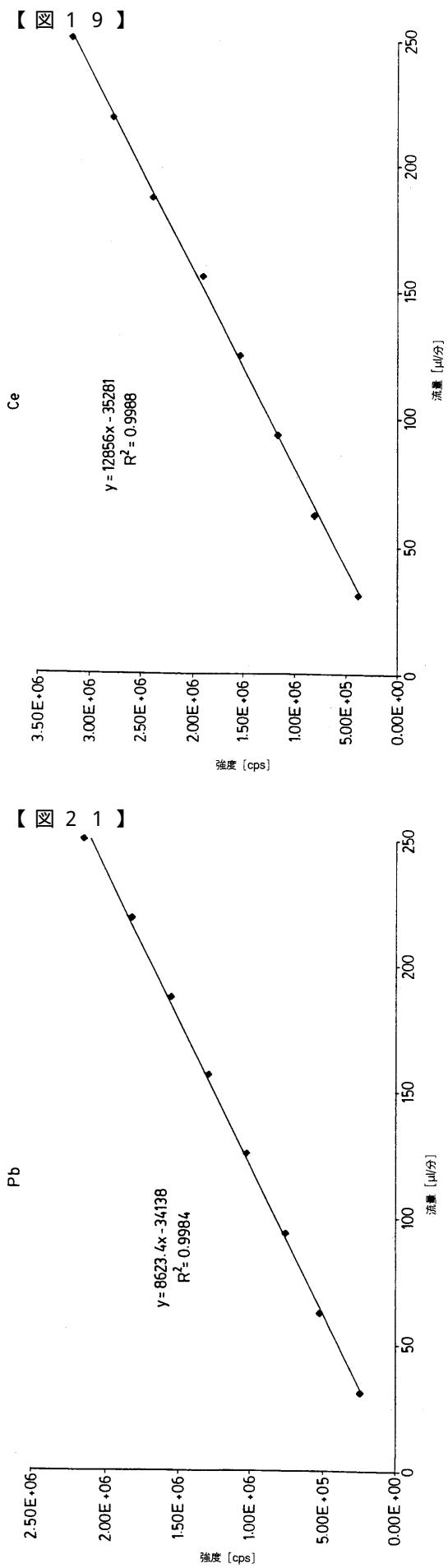
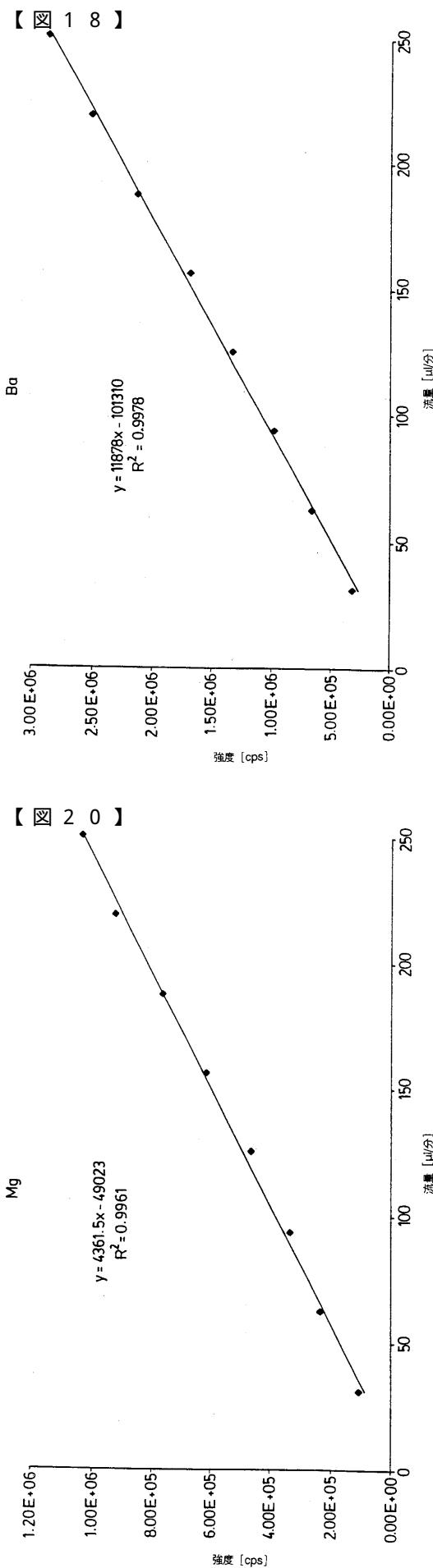


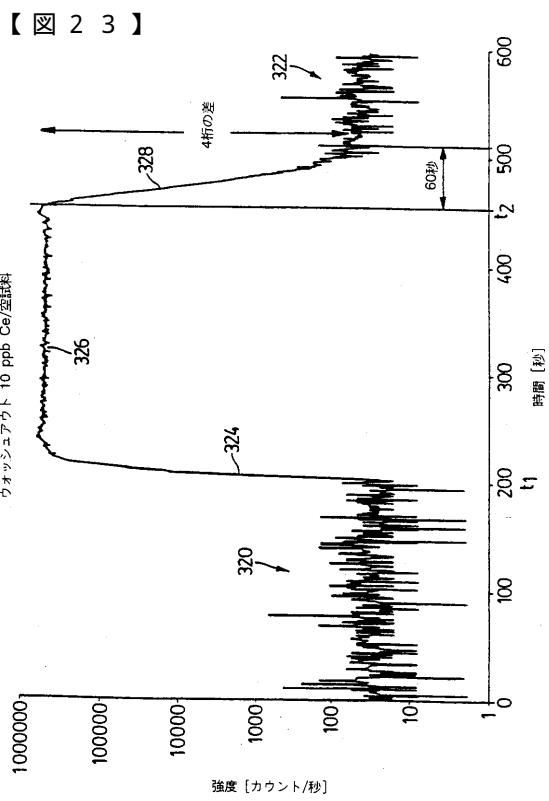
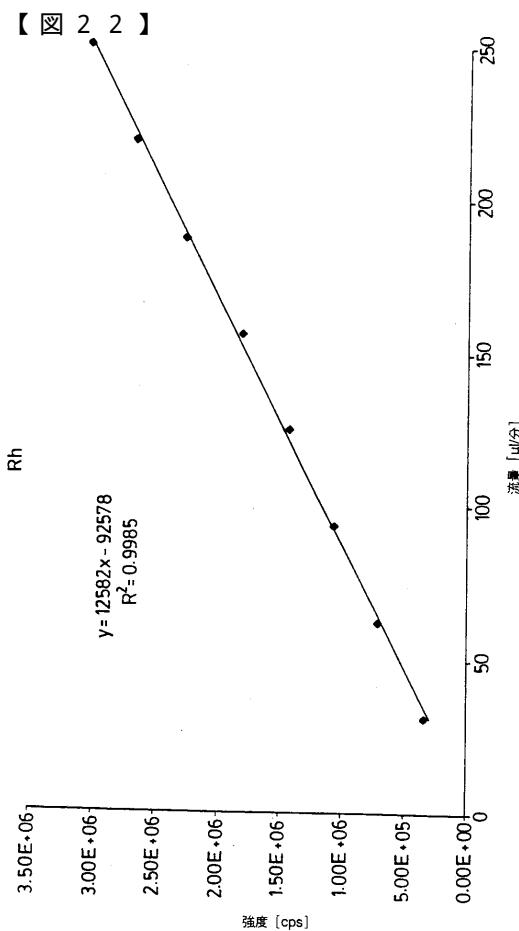
【図 1 4】



【図 1 6】







フロントページの続き

(72)発明者 エトキン , バーナード
カナダ国 エム2エヌ 6ビー6 オンタリオ州 ノース ヨーク ファッション ローズウェイ
10 アパートメント 308

(72)発明者 ジョン , レイモンド
カナダ国 エム3ビー 1ケー3 オンタリオ州 ノース ヨーク パーク グレン ドライヴ
2

(72)発明者 ルジェール , ガイ
カナダ国 エル4エヌ 7ジェイ6 オンタリオ州 バリー ウェザーラップ クレセント 39

審査官 横井 亜矢子

(56)参考文献 特開平06-102245 (JP, A)
特開平06-215725 (JP, A)
米国特許第04958529 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G01N 21/00 - 21/01
G01N 21/17 - 21/74
G01N 27/62
H01J 49/04