



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월31일
 (11) 등록번호 10-1763444
 (24) 등록일자 2017년07월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01J 49/10 (2006.01) G01N 27/64 (2006.01)
 G01N 27/68 (2006.01) H01J 49/14 (2006.01)
 H05H 1/24 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7021050
- (22) 출원일자(국제) 2011년02월09일
 심사청구일자 2015년10월19일
- (85) 번역문제출일자 2012년08월10일
- (65) 공개번호 10-2012-0135229
- (43) 공개일자 2012년12월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/053314
- (87) 국제공개번호 WO 2011/099642
 국제공개일자 2011년08월18일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2010-029157 2010년02월12일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2004233061 A*
 JP5098079 B2*
 W02009157312 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 고쿠리츠다이가쿠호징 야마나시다이가쿠
 일본 야마나시 고후시 다케다 4초메 4방 37고
- (72) 발명자
 히라오카 겐조
 일본 4008510 야마나시켄 고후시 다케다 4쵸메 4반 37고 고쿠리츠다이가쿠호징 야마나시다이가쿠내
- 첸 리 퉁
 일본 4008510 야마나시켄 고후시 다케다 4쵸메 4반 37고 고쿠리츠다이가쿠호징 야마나시다이가쿠내
- (74) 대리인
 장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 11 항

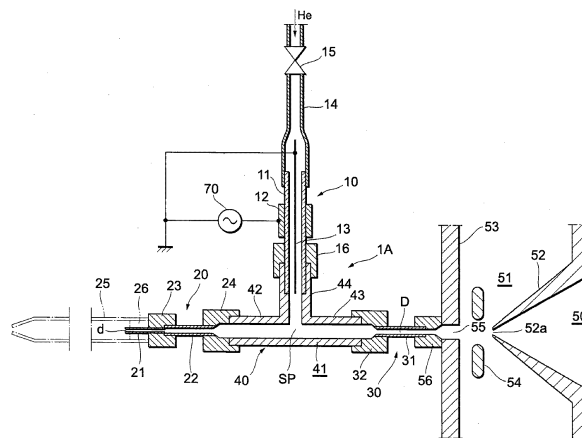
심사관 : 이양근

(54) 발명의 명칭 이온화 장치 및 이온화 분석 장치

(57) 요약

3개의 접속구를 갖는 T자관(41)의 일단부에 샘플링 노즐(21)이, 타단부에 분석 장치(50)로 연결되는 이온 공급관(31)이, 다른 하나의 단부에 배리어 방전관(11)이 접속되고, 그 중앙부가 이온화실(SP)이다. 이온화실(SP)은 폐쇄된 공간이고, 여기서 생성된 이온은, 이온 공급관(31)을 거쳐 분석 장치(50)로 도입된다. 이에 의해, 거의 모든 이온이 분석 장치 내부로 도입된다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

배리어 방전관부와, 시료 도입관부와, 이온 공급관부와, 폐쇄형의 이온화실을 형성하는 이온화실벽을 구비하고, 상기 배리어 방전관부는 유전체로 형성된 부분을 갖고, 그 유전체 부분의 외주면측과 내부에 각각 배치된 외측 전극 및 내측 전극을 구비하고,

상기 시료 도입관부는 그 일단부측에 외부로 연결되는 시료 도입구를 갖고,

상기 배리어 방전관부의 전방이며 상기 시료 도입관부의 타단부측으로부터 이온 공급관부의 일단부측을 향하는 공간이 상기 이온화실벽에 의해 둘러싸임으로써 외부와 차단된 상기 이온화실이 형성되고, 상기 이온화실에는 상기 배리어 방전관부의 전단부가 접속되고,

상기 이온 공급관부는 그 타단부측에 분석 장치와 연결되는 이온 공급구를 갖고 있는, 이온화 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온화실이 외부보다도 감압된 상태로 유지되는, 이온화 장치.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 시료 도입관부의 개구 단면의 면적이 상기 이온 공급관부의 개구 단면의 면적보다도 작은, 이온화 장치.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온화실벽이 3개의 접속구를 갖고, 각 접속구에 상기 배리어 방전관부의 전단부, 상기 시료 도입관부의 상기 타단부, 상기 이온 공급관부의 상기 일단부가 각각 접속되는, 이온화 장치.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 이온화실벽이 T자형의 관체인, 이온화 장치.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온화실벽과 상기 이온 공급관부가 전기적으로 절연되고, 이들 사이에 직류 전압이 인가되는, 이온화 장치.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 시료 도입관부가 도전체제 부분을 갖고, 이 도전체제 부분이 상기 배리어 방전관부 내에 상기 내측 전극으로서 삽입되어 있는, 이온화 장치.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 배리어 방전관부가 상기 이온 공급관부와 연결되고, 상기 이온 공급관부가 상기 이온화실벽을 겸하고 있는, 이온화 장치.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 이온화 장치와 상기 분석 장치를 구비한, 이온화 분석 장치.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 분석 장치는 상기 이온 공급구로 연결되는 감압실을 갖고, 상기 이온화실 내는 외기보다

도 감압된 상태로 유지되고, 상기 감압실은 상기 이온화실 내보다도 낮은 압력으로 유지되어 있는, 이온화 분석 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 분석 장치가 순차 단계적으로 감압하는 적어도 2단의 감압실을 구비하고 있는, 이온화 분석 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 배리어 방전을 이용한 이온화 장치 및 이온화 분석 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 배리어 방전을 이용한 이온화 분석 방법 및 장치의 예가 다음 문헌에 기재되어 있다.

[0003] Na Na, Chao Zhang, Mengxia Zhao, Sichun Zhang, Chengdui Yang, Xiang Fang and Xinrong Zhang, "Direct detection of explosives on solid surfaces by mass spectrometry with an ambient ion source based on dielectric barrier discharge", J.Mass Spectrom. 2007;42:1079-1085

[0004] Na Na, Mengxia Zhao, Sichun Zhang, Chengdui Yang, and Xinrong Zhang, "Development of a Dielectric Barrier Discharge Ion Source for Ambient Mass Spectrometry", J Am Soc Mass Spectrom. 2007, 18, 1859-1862

[0005] 이들 문헌에 기재된 이온화 분석 방법 및 장치는, 판상 전극과, 판상 전극의 표면 상에 배치된 글래스판과, 글래스판(판상 전극)의 면에 거의 수직으로 글래스판으로부터 이격되어 배치된 침상 전극을 구비하고, 판상 전극과 침상 전극 사이에 교류 고전압을 인가하여, 배리어 방전을 일으키는 것이다. 분석 대상물인 시료를 글래스판 상에 두고, 배리어 방전에 의해 발생하는 플라즈마 토치에 노출시킨다. 이에 의해 시료로부터 원자, 분자가 이탈하고 또한 이온화된다. 생성된 이온은 질량 분석 장치로 도입되어, 분석된다.

[0006] 상기한 문헌에 기재된 이온화 방법에서는 대기에 해방된 공간에 있어서 시료의 이온화가 행해진다. 따라서, 생성된 대부분의 이온은 대기로 발산되어 버려, 그 일부만이 질량 분석 장치에 도입되게 되어, 감도가 희생된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 고감도의 이온화 분석이 가능한 이온화 장치 및 이온화 분석 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명은 또한, 구조가 간소한 이온화 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 의한 이온화 장치는, 배리어 방전관부와, 시료 도입관부와, 이온 공급관부와, 폐쇄형의 이온화실을 형성하는 이온화실벽을 구비한다. 상기 배리어 방전관부는 유전체로 형성된 부분을 갖고, 그 유전체 부분의 외주면측과 내부에 각각 배치된 외측 전극 및 내측 전극을 구비한다. 상기 시료 도입관부는 그 일단부측에 외부로 연결되는 시료 도입구를 갖는다. 상기 배리어 방전관부의 전방이며 상기 시료 도입관부의 타단부측으로부터 이온 공급관부의 일단부측을 향하는 공간이 상기 이온화실벽에 의해 둘러싸임으로써 외부와 차단된 상기 이온화실이 형성된다. 상기 이온 공급관부는 그 타단부측에 분석 장치와 연결되는 이온 공급구를 갖는다.

[0010] 배리어 방전관부, 시료 도입관부, 이온 공급관부에 있어서의 관부의 단면은 원형에 한정되지 않고, 각형(다각형을 포함함), 타원형, 그 밖의 임의의 형상이라도 좋다. 배리어 방전관부의 전방이라 함은, 이온화실을 향하는 방향이다. 시료 도입관부의 시료 도입구의 구체적 일례는 샘플링 노즐이다. 이온 공급관부의 이온 공급구라 함은 분석 장치측으로부터 보면 이온 도입구에 상당한다.

[0011] 배리어 방전관부에 방전 가스가 흘러, 그 외측 전극과 내측 전극 사이에 고주파 고전압이 인가됨으로써, 배리어 방전이 일어나고, 이에 의해 준안정 여기종, 그 밖의 이온종이 생성되어, 이온화실로 보내진다(플라즈마는 이온

화실까지는 신장되지 않음). 한편, 시료 도입관부로부터는 검출해야 할 기체 또는 입자를 포함하는 기체가 이온화실로 도입된다(검출해야 할 기체 또는 입자가 포함되지 않는 경우도 있을 수 있음). 어쨌든, 이온화실에 있어서 페닝 이온화, 반응 이온화 등에 의해, 시료 도입관부로부터 도입되는 기체가 이온화된다. 생성된 이온은 이온 공급관부를 통해 이온 분석 장치로 이송되어, 분석된다.

- [0012] 이온화실은 폐쇄된 공간이며, 여기서 생성된 이온은 그 거의 전부가 이온 공급관부를 통해 분석 장치로 이송되므로, 감도를 희생시키는 일 없이 높은 감도로 분석이 가능해진다. 또한 이온화 장치의 구성도 간소하다.
- [0013] 일 실시 형태에서는, 상기 이온화실벽이 3개의 접속구를 갖고, 각 접속구에 상기 배리어 방전관부의 전단부, 상기 시료 도입관부의 상기 타단부, 상기 이온 공급관부의 상기 일단부가 각각 접속된다. 상기 이온화실벽의 구체에는, 예를 들어 T자형의 관체이다.
- [0014] 다른 실시 형태에서는, 상기 시료 도입관부가 도전체제 부분을 갖고, 이 도전체제 부분이 상기 배리어 방전관부 내에 상기 내측 전극으로서 삽입되어 있다. 그리고 상기 배리어 방전관부가 상기 이온 공급관부와 연결되고, 상기 이온 공급관부가 이온화실벽을 겸하고 있다. 구성이 매우 간소해진다.
- [0015] 바람직한 실시 형태에서는, 상기 이온화실이 외부보다도 감압된 상태로 유지된다.
- [0016] 일반적으로 분석 장치의 내부는 진공으로 유지된다. 외부(대기압)의 상태에서부터 급격하게 진공의 분석 장치 내로 이온이 도입되면, 큰 압력차로 인해 분석 장치 내의 이온 도입구 부근에서 이온이 급격하게 공간 전체에 넓게 발산되어 버릴 가능성이 있지만, 감압된 상태의 이온화실로부터 이온이 도입될 때에는 평온하게 분석 장치 내에 도입되게 되고, 또한 감압하이므로, 이온을 전장에서 효율적으로 결속할 수 있으므로, 이온의 포집 효율이 높아진다. 이에 의해 많은 이온이 분석을 위해 기여할 수 있게 되므로, 이온의 검출 효율이 높아진다.
- [0017] 이온화실 내를 감압한 상태로 유지하기 위한 다양한 방법이 있지만, 그 일례로서는, 상기 시료 도입관부의 (가장 좁은 개소의) 개구 단면의 면적을 상기 이온 공급관부의 (가장 좁은 개소의) 개구 단면의 면적보다도 작게 설정하는 것이다. 그렇게 함으로써, 폐쇄 공간의 압력을 대기압 이하의 진공(감압 상태)으로 배기하는 것이 가능해진다. 필요하다면, 배리어 방전관부로부터 이온화실로 유입되는 방전 가스의 유량을 조정하여, 이온화실의 압력을 적절한 값으로 유지할 수 있다.
- [0018] 일 실시 형태에서는, 상기 이온화실벽과 상기 이온 공급관부가 전기적으로 절연되고, 이들 사이에 직류 전압이 인가된다. 직류 전압의 전극은, 이온이 분석 장치로 보다 잘 도입되도록 이온의 극성에 따라서 정해진다.
- [0019] 본 발명은 또한, 이온화 장치와 상기 분석 장치를 구비한 이온화 분석 장치를 제공하고 있다.
- [0020] 일 실시 형태에서는, 상기 분석 장치는, 그 내부에, 상기 이온 공급구로 연결되는 1단 또는 복수단의 감압실을 갖는다. 상기 이온화실 내는 외기보다도 감압된 상태로 유지되고, 상기 감압실은 상기 이온화실 내보다도 낮은 압력으로 유지된다. 복수단의 감압실이 설치되는 경우에는, 단계적으로 감압된다. 이에 의해, 이온은 큰 압력차가 없는 2단계 또는 3단계 이상으로 단계적으로 감압된 진공 영역을 진행하여 분석 장치의 분석부로 매우 평온하게 도입되게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 제1 실시예의 이온화 장치를 분석 장치와 함께 도시하는 단면도이다.
- 도 2는 제2 실시예의 이온화 장치를 분석 장치와 함께 도시하는 단면도이다.
- 도 3은 제3 실시예의 이온화 장치를 분석 장치와 함께 도시하는 단면도이다.
- 도 4는 휴대형의 이온화 분석 장치를 도시하는 사시도이다.
- 도 5는 제4 실시예의 이온화 장치와 분석 장치를 도시하는 단면도이다.
- 도 6은 레몬의 분석 결과를 나타내는 질량 스펙트럼이다.
- 도 7은 마늘의 분석 결과를 나타내는 질량 스펙트럼이다.
- 도 8은 시나몬(분말)의 분석 결과를 나타내는 질량 스펙트럼이다.
- 도 9는 감기약 정제의 분석 결과를 나타내는 질량 스펙트럼이다.
- 도 10은 지문(부착물)의 분석 결과를 나타내는 질량 스펙트럼이다.

도 11은 HMTD 10ng의 분석 결과를 나타내는 질량 스펙트럼이다.

도 12는 HMTD 5pg의 분석 결과를 나타내는 질량 스펙트럼이다.

도 13는 블랭크의 질량 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 도 1은 제1 실시예에 의한 이온화 장치를 질량 분석 장치와 함께 도시하는 것이다. 이온화 장치와 질량 분석 장치(분석 장치)를 아울러 이온화 분석 장치라 한다.
- [0023] 질량 분석 장치로서는 비행 시간형 질량 분석계, 이온 트랩형 질량 분석계, 4중극 질량 분석계 등, 이온을 대기압으로부터 진공 중으로 도입하는 타입의 모든 질량 분석계를 사용할 수 있다. 이러한 종류의 타입의 질량 분석 장치는, 내부가 고진공(일례로서 10^{-5} Torr 이하)으로 유지되므로, 대기와의 사이에 큰 압력차가 존재한다. 일반적으로는 이 압력차(차동 배기)를 이용하여 외부로부터 이온을 질량 분석 장치 내로 도입한다(흡입한다).
- [0024] 이 실시예의 질량 분석 장치(50)는, 그 스키머(52)의 전방에 감압실(51)이 형성되어 있는 타입의 것이다. 감압실(51)은 플랜지(포위벽, 장치벽)[또는, 분석 장치(50)의 하우징의 일부](53)에 의해 형성되어 있다. 플랜지(53)에는, 스키머(52)의 이온 도입구(52a)에 대항하는 위치에 이온 도입구(55)가 형성되어 있다. 이들 이온 도입구(55와 52a) 사이에는, 감압실(51) 내에 있어서 링 렌즈(54)가 설치되고, 이온 도입구(55)로부터 감압실(51) 내로 도입된 이온은 이 렌즈(54)에 의해 결속되어 이온 도입구(52a)를 거쳐서 고진공 질량 분석 장치(50) 내로 도입된다. 감압실(51) 내의 압력은 일례를 들면 1Torr 정도이다.
- [0025] 이온화 장치(1A)는 상기한 질량 분석 장치(50)의 전방면에 장착된다. 이 실시예에서는 이온화 장치(1A)는 플랜지(53)의 전방면에 장착되어 있다.
- [0026] 이 실시예에서는 이온화 장치(1A)는, 외부로부터 차단된(후술하는 샘플링 노즐, 배리어 방전관의 밸브, 이온 공급구를 제외함) 폐쇄된 이온화실을 갖도록 구성되어 있다. 즉, 이온화 장치(1A)는 T자관(이온화실벽)(41)을 구비하고 있다. T자관(41)의 부분을 이온화실부(40)라 한다.
- [0027] T자관(41)은 3개의 제1, 제2, 제3 관부(42, 43, 44)가 서로 연통되도록 결합되어 형성되어 있다. 관부(42와 43)는 일직선상으로 연결되고, 관부(44)가 이들 관부(42와 43)의 결합부에 수직으로 결합되어 있다. 이들 관부(42와 43과 44)의 결합 부분의 내부 공간이 이온화실(SP)이다. 후술하는 바와 같이, 이온화실(SP)은 감압된 상태[대기압보다도 낮고, 감압실(51) 내의 압력보다도 높은 상태]로 유지된다.
- [0028] T자관(41)을 금속(도체)에 의해 제작하면, 후술하는 제2 실시예와 같이, 정(正) 또는 부(負)의 직류 전압을 인가하여, 이온을 분석 장치(50)의 방향으로 이동시키는 전기적 반발력을 발생시킬 수 있지만, 금속에 한정될 필요는 없고, 글래스 등의 절연체에 의해 형성해도 된다.
- [0029] 제1 관부(42)의 외부측 단부에는, 이음매(조인트)(24)에 의해 중간 파이프(22)가 접속되고, 또한 이 중간 파이프(22)에 이음매에 의해 샘플링 노즐(21)이 접속되어 있다. 샘플링 노즐(21)의 선단이 시료 도입구이다. 제2 관부(43)의 분석 장치측 단부에는 이음매(32)에 의해 이온 공급관(31)이 접속되고, 이 이온 공급관(31)이 이음매(어댑터)(56)에 의해 질량 분석 장치(50)의 외측 플랜지(53)에 결합되어 있다. 이온 공급관(31)의 분석 장치측 단부가 이온 공급구이며, 이음매(56)를 거쳐서 플랜지(53)의 이온 도입구(55)에 연결되어 있다. 이와 같이 하여, 샘플링 노즐(21)로부터 중간 파이프(22), T자관(41), 이온 공급관(31)을 거쳐서 이온 도입구(55, 52a)까지 연통되게 된다. 샘플링 노즐(21), 중간 파이프(22)의 부분을 시료 도입부(시료 도입관부)(20)라 하고, 이온 공급관(31)의 부분을 이온 공급부(이온 공급관부)(30)라 한다.
- [0030] 샘플링 노즐(21), 중간 파이프(22), 이온 공급관(31) 및 이음매(23, 24, 32, 56)는 모두 금속에 의해 제작할 수 있지만, 반드시 재질이 금속에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 샘플링 노즐에는, 금속 세관 외에, 실리카 튜브 등의 절연체의 사용도 가능하다.
- [0031] 제3 관부(44)에는 이음매(16)에 의해 배리어 방전관(11)이 접속되어 있다. 배리어 방전관(11)은 유전체(예를 들어, 글래스)체이다. 배리어 방전관(11)의 선단은 제1, 제2 관부(42, 43)까지는 돌출되어 있지 않다. 배리어 방전관(11)의 외주면에는 외측 전극(12)이 설치되고, 내부에는 직선 형상의 내측 전극(13)이 관(11)의 중심을 지나[관(11)의 내면과의 사이에 간극을 유지하여] 설치되어 있다[내측 전극(13)의 지지체에 대해서는 도시 생략]. 내측 전극(11)의 선단의 위치는 배리어 방전관(11)의 선단부의 위치와 동일한 정도이지만, 관(11)의 외

부로 돌출되어 있어도, 약간 내측으로 퇴입되어 있어도 좋다. 배리어 방전관(11)의 부분이 배리어 방전부(배리어 방전관부)(10)이다.

- [0032] 배리어 방전관(11)에는 방전 가스 공급관(튜브)(14)이 (필요하다면 이음매를 이용하여) 접속되어 있다. 이 공급관(14)의 도중에는 유량 조정 밸브(15)가 설치되고, 이 밸브(15)에 의해 방전 가스 실린더(도시 생략) 등(방전 가스 공급원)으로부터 공급되는 방전 가스(예를 들어, He 가스)의 공급량(유량)이 조정된다.
- [0033] 배리어 방전부(10)에 있어서, 외측 전극(12)과 내측 전극(13) 사이에, 고주파 고압 전원(70)에 의해 고주파수의 고전압이 인가된다. 이에 의해, 방전관(11)의 내부 및 그 전방[방전 가스가 흐르는 방향, 즉, T자관(41)의 측]에 배리어 방전이 발생한다. 배리어 방전은 이온화실[3개의 관부(42 내지 44)의 결합부의 내부 공간](SP)까지는 도달하지 않는다. 방전 가스에는 아르곤(Ar), 헬륨(He) 등의 희가스, 질소(N₂) 가스, 산소(O₂) 가스, 대기(공기) 등을 사용할 수 있다.
- [0034] 배리어 방전에 의해, 방전 가스(예를 들어, He)의 준안정 여기종, 열화(熱化)된 전자(열전자), 이온종 등이 생성되고, 이들은 방전 가스의 흐름에 의해 관부(44)를 통과하여 이온화실(SP)의 방향으로 이송되어 간다.
- [0035] 한편, 샘플링 노즐(21)로부터는 샘플 기체(대기를 포함하고 있어도 좋고, 고체, 액체 시료로부터 증발하였거나, 또는 이탈한 입자 등을 포함해도 좋고, 가스 크로마토그래프로부터의 기체, 그 밖의 분석해야 할 기체)(분석 대상 기체가 존재하지 않을 수도 있음)가 흡인되어, 중간 파이프(22), 관부(42)를 통해 이온화실(SP)로 유입된다. 이들 샘플 기체(원자, 분자 등)는, 배리어 방전에 의해 생성된 준안정 여기종, 이온종 등에 의해 이온화(페닝 이온화, 반응 이온화)된다. 전자 친화력이 정(正)인 분자에 있어서는, 열전자가 분자에 부착되어, 부이온이 효율적으로 생성된다. 이와 같이 하여, 이온화된 시료 이온은, 방전 가스 등의 흐름에 의해, 관부(43), 이온 공급관(31)을 거쳐서 이온 도입구(55)로부터 감압실(51)로 들어가고, 또한 이온 도입구(52a)를 거쳐서 질량 분석 장치(50) 내로 도입되어 질량 분석된다.
- [0036] 이 실시예의 구성의 이온화 장치는 다음의 2가지의 특징을 갖고 있다.
- [0037] 하나는, 상술한 바와 같이, 샘플링 노즐(21), 배리어 방전부(10)의 밸브(15) 및 이온 공급관(31)의 이온 공급구를 제외하고, 이온화실(SP)이 외부로부터 폐쇄되어 있는 것이다. 이로 인해, 이온화실(SP)에서 생성된 이온은 그 거의 전부가 (기벽과의 충돌에 의해 전하를 상실하는 것, 또한 정·부 이온끼리의 재결합에 의해 중성화되는 것을 제외하고) 분석 장치(50) 내로 도입된다고 하는 것이다. 이에 의해, 효율적으로 고감도의 분석이 가능해진다. 만일 이온화실(SP)의 일부 또는 전부가 대기에 개방되어 있었다고 하면, 이온은 대기로 발산되어, 분석 장치(50)로 도입되는 이온은 극소하게 되어 버린다. 폐쇄된 이온화실(SP) 및 이온 공급관(31)의 구조에 의해 상기한 문제점이 해결되어 있다.
- [0038] 다른 하나는, 이온화실(SP) 내가 감압되어 있으므로, 이온화실(SP)에서 생성된 이온이 평온하게 고진공의 분석 장치(50) 내로 도입된다고 하는 것이다. 이 실시예에서는, 분석 장치(50)의 전방단에도 감압실(51)이 있고, 그 압력은 이온화실(SP) 내의 압력과 분석 장치(50) 내의 압력 사이의 값으로 유지되어 있으므로, 이온화실(SP)로부터 순차 감압되어 분석 장치(50) 내에 이르게 된다. 따라서, 이온은 그 대부분이 확실하게 분석 장치(50) 내부에서 분석을 위해 이용되게 된다. 예를 들어, 대기압의 분위기로부터 이온이 급격하게 고진공의 분석 장치 내부로 흡인되었다고 하면, 이온은 큰 압력차로 인해 분석 장치 내부에서 발산되어 버릴 가능성이 있지만, 그러한 사태가 발생하는 것이 상기한 단계적 감압 구조에 의해 방지된다.
- [0039] 이온화실(SP) 내의 압력의 조정은, 예를 들어 다음과 같이 하여 행해진다. 샘플링 노즐(21)의 선단부(시료 도입구)의 내경(가장 가느다란 개소의 내경) d는, 이온 공급관(31)의 이온 공급구의 내경[이온 공급관(31)으로부터 플랜지(53)의 이온 도입구(55)까지의 경로에서 가장 가느다란 개소의 내경] D보다도 작게 설정된다(일례를 들면 d=0.2mm, D=0.8mm). 즉, 노즐(21)을 통해 유입되는 기체의 유량보다도 분석 장치(50) 내로 흡인되는 기체의 유량을 보다 크게 할 수 있다. 한편, 배리어 방전관(11)으로부터는 방전 가스가 이온화실(SP)로 유입된다. 따라서, 상술한 직경 d, D, 밸브(15)에 의해 조정되는 방전 가스의 유량 및 분석 장치 내를 진공으로 하는 진공 펌프의 능력을 조절함으로써, 이온화실(SP) 내를, 일정 감압 상태(예를 들어, 10 내지 100Torr 정도)로 유지할 수 있다. 이와 같이 하여, 이온화실(SP)과 감압실(51)의 2단계의 압력 조정이 행해진다. 요컨대, 이온화실의 유입측과 유출측의 교축을 적절하게 설정하여, 방전 가스 유량을 밸브(15)에 의해 조정한다고 하는 것이다.
- [0040] 샘플링 노즐(21)에는 스페이서(26)를 통해, 또는 이음매(23, 24)를 사용하여, 또는 중간 파이프(22) 혹은 관부(42)에 직접적으로, 연장 파이프(25)를 접속하면, 분석해야 할 기체의 채취의 공간적 범위가 넓어진다. 연장

파이프(25)는 길어도(예를 들어, 1m 이상이라도) 좋다. 연장 파이프(25)를 가요성 튜브로 할 수도 있다. 샘플링 노즐은 연장 파이프(25)의 선단에 설치해도 좋고, 도시한 바와 같이 이온화실(SP)의 부근에 설치해도 좋다.

[0041] 도 2는 다른 실시예를 도시하고 있다. 이 이온화 장치(1B)에 있어서는, 이온화실(SP)로부터 이온을 분석 장치(50) 내로 직접적으로 도입하기 위해, 연장관(이온 공급관)(33)을 플랜지(53)의 이음매(56)의 부분으로부터 이온화실(SP)까지 연장시키고 있다. 또한, 분석 장치(50)[또는 그 외벽 혹은 플랜지(53)]와 T자관(이온화실벽)(41) 사이에, 직류 전원(72)에 의해 직류 전압을 인가하고 있다. 그로 인해, T자관(41)의 관부(43)를 연장관(33)의 도중에 연결하는 이음매(32)와 연장관(33) 사이에 절연체(35)를 개재시켜, T자관(41)과 연장관(33)을 전기적으로 절연하고 있다. 이음매(32)를 절연체로 형성해도 좋다. 연장관(33)과 이음매(56)는 금속제이며, 플랜지(53)와 동일 전위이다.

[0042] 이온화실(SP) 내에서 발생하는 이온의 정, 부에 따라서 T자관(41)에 인가하는 전압의 정, 부를 바꾼다. 정이온인 경우에는 T자관(41)에 정전위를, 부이온인 경우에는 부전위를 부여한다. 마찬가지로, 플랜지(53)와 스키머(52) 사이에도 전위차를 부여하는 것이 바람직하다.

[0043] 다른 구성은 도 1에 도시하는 것과 동일하고, 도 1에 도시하는 것과 동일물에는 동일한 부호를 붙여 중복 설명을 피한다.

[0044] 도 3은 또 다른 실시예를 도시하고 있다.

[0045] 이 이온화 장치(1C)에 있어서는, T자관은 사용되지 않고, 분석 장치(50)의 플랜지(53)의 이온 도입구를 둘러싸도록 이온 공급관(이온 도입관)(36)이 직접적으로[또는 도시하지 않은 이음매(어댑터)에 의해] 설치되고, 그 내부가 이온화실(SP)로 되어 있다. 이온 공급관(36)의 이온 공급구와 플랜지(53)의 이온 도입구가 공용되고 있고, 이 부분의 내경 D가 링(36A) 등을 삽입함으로써 조정되어 있다.

[0046] 이온 공급관(36)에는 이음매(37)에 의해 배리어 방전관(11)이 장착되고, 배리어 방전관(11)의 내부와 이온 공급관(36)의 내부가 연통되어 있다. 배리어 방전관(11)의 전방에 이온화실(SP)이 있다.

[0047] 샘플링 노즐(26)을 갖는 시료 도입관(27)은 금속으로 형성되고, 배리어 방전관(11) 내의 중심부에 기밀 상태를 유지하여 삽입되고, 내측 전극(13)을 겹하고 있다. 샘플 도입관(27)의 분석 장치측 단부의 위치는 배리어 방전관(11)의 대응하는 단부의 위치와 거의 일치하고 있다(어느 하나가 다른 쪽보다도 약간 돌출되어 있어도 됨). 배리어 방전관(11)의 내면과 시료 도입관(27) 사이에는 당연히 간극이 있다. 배리어 방전관(11)은 도중에서 굴곡되고, 이음매(16)를 거쳐서 방전 가스 공급관(14)에 접속되어 있다.

[0048] 배리어 방전관(11)의 내측 전극(시료 도입관)[27(13)]과 외측 전극(12) 사이에는, 전원(70)에 의해 고주파 고전압이 인가되는 동시에, 발생하는 이온의 정부에 따라서 직류 전원(73)에 의해 직류 전압이 이것에 중첩하여 인가된다. 다른 구성은 도 1에 도시하는 것과 동일하다.

[0049] 이 실시예에 있어서도, 배리어 방전[배리어 방전은 이온화실(SP)까지는 신장되지 않음]에 의해 발생한 준안정 여기종 등에 의해, 샘플 도입관(27)에 의해 도입된 샘플이 이온화실(SP)에서 페닝 이온화 등의 이온화 과정에 의해 이온화되어, 분석 장치(50) 내로 도입된다. 이온화실(SP)은 적당한 감압 상태로 유지된다.

[0050] 상기 실시예에서는 분석 장치(50)에 감압실(51)이 설치되어 있지만, 이 감압실(51)은 반드시 설치하지 않아도 된다.

[0051] 도 4는 휴대용 이온화 분석 장치를 도시하고 있다. 이 이온화 분석 장치(60)는, 소형의 질량 분석 장치의 하우징에 필요한 조작반, 표시 장치를 설치하는 동시에, 상술한 이온화 장치[1A(또는 1B 혹은 1C)]를 장착한 것이다. 이온 도입관부에는 샘플링 노즐(25A)을 갖는 가요성 연장 튜브(25)가 접속되어 있다.

[0052] 도 5는 또 다른 실시예를 도시하는 것으로, 질량 분석 장치에 단계적으로 감압 구조를 갖게 한 것이다. 이 실시예에 있어서도, 이미 서술한 실시예에 있어서의 것과 동일물에는 동일한 부호를 붙여, 중복 설명을 가능한 한 피한다.

[0053] 질량 분석 장치(50)로서 4중극 질량 분석계가 나타내어져 있다. 이 질량 분석 장치(50)의 이온 공급측에, 상술한 플랜지(포위벽 내지는 장치벽)(53)를 사용하여 감압실(제1 감압실)(51)이 설치되어 있다. 분석 장치(50)의 하우징(50A)의 이온 공급측에 스키머(52)를 형성하여 제1 감압실(51)을 구획하였다고 표현할 수도 있다. 이 스키머(52)보다도 장치의 내부 부근에(이온 공급측과는 반대측) 또 하나의 스키머(56)가 스키머(52)와 간격을 두고 형성되고, 이들 스키머(52와 56) 사이에 제2 감압실(55)이 형성되어 있다. 스키머(56)에도 작은 이온 도입

구(56a)가 형성되어 있다.

- [0054] 분석 장치(50)의 내부에는, 링 렌즈(57), 4개의 로드 전극(59), 링 렌즈(58), 이온 검출기(60) 등이 배치되어 있다.
- [0055] 다이어프램 펌프(71)가 배기관(74)에 의해 제1 감압실(51)에 접속되고, 제1 감압실을 예를 들어 100 내지 200Torr 정도로 감압한다.
- [0056] 제2 감압실(55)은 배기관(75)에 의해 접속되는 로터리 펌프(72)에 의해 배기되고, 예를 들어 수 Torr 정도로 감압된다.
- [0057] 4개의 로드 전극(59)이 배치된 4중극 질량 분석계 본체 내부는, 배기관(76)을 통해, 예를 들어 터보 분자 펌프에 의해 10^{-5} Torr의 고진공으로 배기된다.
- [0058] 이와 같이 분석 장치(50)의 내부에 있어서 3단계로 압력을 저감하도록 하고 있으므로, 분석 장치(50)의 내부에서 이온이 발산되는 것을 방지할 수 있다.
- [0059] 이온화 장치(1D)에 있어서, 플랜지(53)에 설치된 이온 공급관(36)에 유전체체의 배리어 방전관(11)이 연결되고, 이 배리어 방전관(11)의 선단은 연결부(28)에 의해 폐쇄되어 있다. 이 연결부(28)를 통해 샘플 도입관(27)[검 샘플링 노즐(26)겸 내측 전극(13)]이 배리어 방전관(11)의 내부에 삽입되어 있다. 또한, 연결부(28)에 방전 가스 공급관(14)이 접속되어 있다.
- [0060] 도 3에 도시하는 실시예와 마찬가지로, 내측 전극(13)과 외측 전극(12) 사이에 고주파 고전압이 인가된다(도시 생략). 또한, 필요하다면 이들 사이에 직류 전압이 이온의 정부에 따라서 인가된다. 또한 필요하다면, 스키머(52, 56)를 절연체(81, 82, 83, 84)에 의해 분석 장치의 하우징(50A)으로부터 전기적으로 절연하고, 이들 스키머(52, 56)에도 이온을 장치 내부로 도입하기 쉽게 하기 위한 직류 전압을 인가하면 좋다. 또한, 이온 도입구(55)에 쇄선으로 나타내는 바와 같이 링(36A)을 설치하여, 제1 감압실(51)과 이온화실(SP)의 압력을 다르게 하면, 전체적으로 4단계의 감압 구조로 된다.
- [0061] 질량 분석 장치로서 4중극 질량 분석계를 사용하면 소형화가 가능하고, 도 5에 도시하는 이온화 분석 장치는, 도 4에 도시하는 가반형인 것으로서 구성하는 것이 가능하다.
- [0062] 도 6, 도 7, 도 8은 각각, 도 1에 도시하는 이온화 분석 장치에 있어서, 그 샘플링 노즐(21)의 선단에, 레몬, 마늘, 시나몬(분말)을 각각 근접시켰을 때에 얻어진 질량 스펙트럼을 나타내고 있다.
- [0063] 도 9 내지 도 13도 또한, 도 1에 도시하는 이온화 분석 장치를 사용한 분석 결과를 나타내는 것이다.
- [0064] 도 9는 감기약 정제의 직접 분석예이다. 시료 분자가 거의 프래그먼트 이온을 부여하지 않아, 소프트하게 이온화되어 있다. 이것은, He^+ 페닝 이온화의 특징이다.
- [0065] 도 10은 알루미늄 포일에 손가락을 대어 지문(부착물)을 남기고, 이것을 샘플링 노즐(21)에 근접시켜, 알루미늄 포일의 배후로부터 가열 질소를 분사하고 가열하여 기화된 증기 성분을 분석한 예이다. 부이온 모드에서의 측정이다. 젖산(lactic acid), 지방산 등의 부이온이 강하게 관측되어 있다.
- [0066] 도 11 및 도 12는, 수제 폭탄인 HMTD(Hexamethylenetriperoxidediamine) ($N(CH_2-O-O-CH_2)_3N$)의 분석예이다. 글래스 막대에 HMTD를 일정량 도포하고, 이것을 샘플링 노즐(21)에 근접시켜, 배후로부터 가열 질소 가스(150℃)를 분사하여 증기 분석하였다. 도 11은 10ng의 HMTD, 도 12는 5pg의 HMTD의 경우이다. HMTD가 5pg까지 검출되었다. 이 검출 한계는, 화학 이온화법(기상 이온 분자 반응)에 의한 검출 감도의 극한에 가까운 값으로, 본 발명의 우수성을 검증하고 있다. 도 13은 블랭크의 경우의 질량 스펙트럼이다.
- [0067] 상기 실시예와 같이, 샘플링 노즐을 사용하여 샘플을 채취하는 방법은, 매우 응용 범위가 넓다. 예를 들어, 매트릭스 지원 레이저 이탈 이온화의 레이저 조사 부분에 샘플링 노즐을 근접시키면, 대기압 MALDI의 고감도 이온 분석이 가능해진다. 그 밖에도, 레이저 가열이나, 전기 저항 가열 등에 의해 발생하는 증기 분석, 식품 증기 분석, 토양 분석, 마약 분석, 위법 약물 분석, 소변의 분석 등, 또한 건조 혈액 중의 환경 호르몬 분석(PCB, 가소제 등), 지문 분석, 식물로부터 발생하는 증기 분석, 호기 분석에 사용할 수 있다.
- [0068] 탐침을 시료(특히, 수분을 포함하는 모든 형태의 시료)에 찔러 탐침의 선단에 시료를 채취하고, 탐침에 고전압을 인가하여 이탈, 이온화하는 탐침 일렉트로 스프레이와 조합하여 상기 이온화 분석 장치를 사용할 수도 있다.

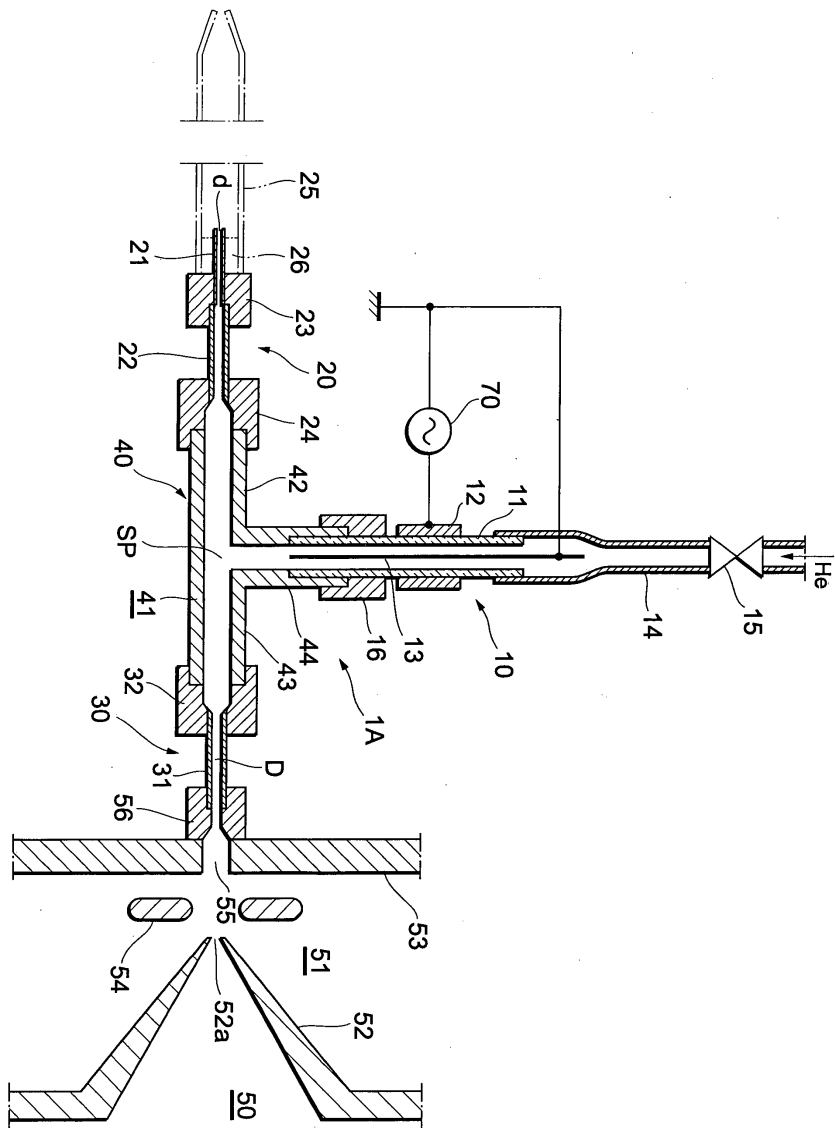
탐침 일렉트로 스프레이에서 발생한 이온 및 중성 가스를 상기 샘플링 노즐로 채취하여, 이온화 장치 내에서 중성 가스를 펄스 이온화한다. 이에 의해, 탐침 일렉트로 스프레이에서 발생한 이온과 동시에 중성 가스 성분도 이온화하여 검출할 수 있다. 일반적으로 일렉트로 스프레이에서는, 극성 분자가 검출되기 쉽고(질소 함유, 함유 산소 화합물), 무극성 분자(탄화수소 성분 등)는 이온화되기 어렵다. 상기 실시예의 방법은, 극성이 낮은 가스 성분을 이온화할 수 있으므로, 일렉트로 스프레이의 본질적 결점을 커버할 수 있는 획기적인 방법이다.

[0069] 또한 상기 실시예의 장치는 과산화수소(H_2O_2)의 검출에 적용할 수도 있다. 즉, 헬륨(He)을 방전 가스로서 흘리는 배리어 방전에 의해 높은 에너지를 갖는 준안정 여기종 He^* 가 형성되고, 이에 의해 대기 성분 가스(N_2 , O_2 등)가 여기 이온화되어, 전자가 방출된다. 생성된 전자가 산소 분자 O_2 에 부착되어, 산소 분자 부이온 O_2^- 이 생성된다. 이 산소 분자 부이온 O_2^- 은 이온화실(SP)로 흘러 간다.

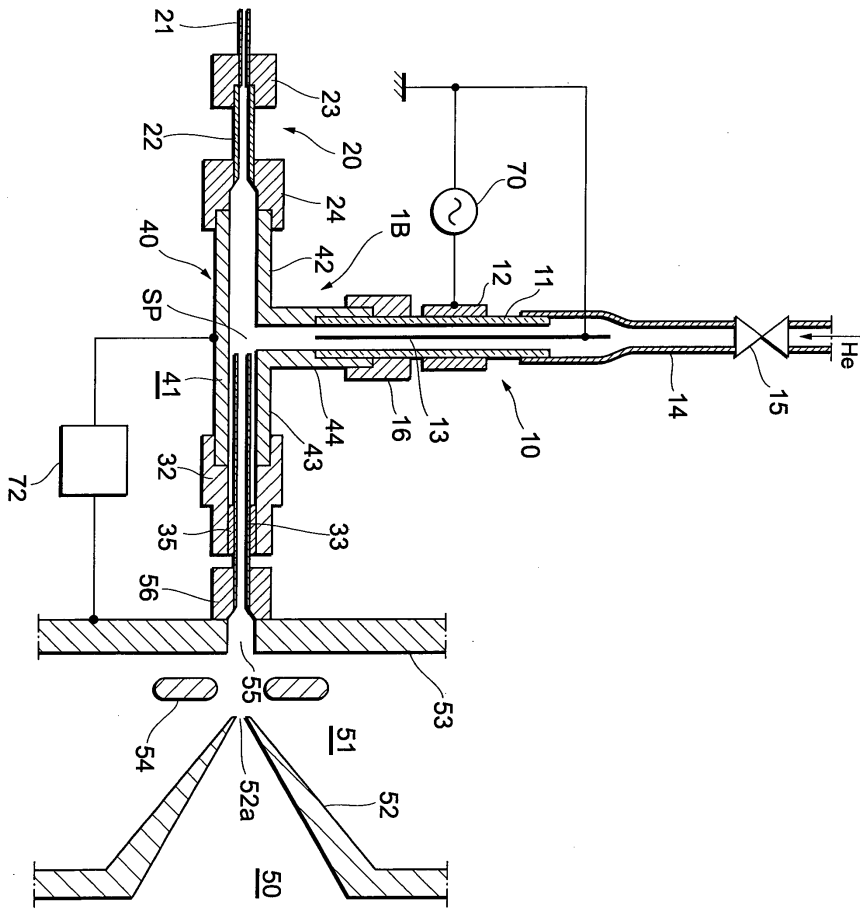
[0070] 한편, 샘플링 노즐(21)에 의해 채취된 기체 중에 과산화수소 H_2O_2 가 포함되어 있으면, 이 과산화수소도 이온화실(SP)로 보내진다. 이온화실(SP)에 있어서 산소 분자 부이온 O_2^- 이 과산화수소 H_2O_2 와 강한 결합을 형성하여, 산소 분자 부이온과 과산화수소의 클러스터 이온 $O_2^-(H_2O_2)$ 을 생성한다. 이 클러스터 이온은 이온 도입구[55, 52a(56a)]로부터 질량 분석 장치(50) 내로 도입되어, 검출된다. 즉, 과산화수소 H_2O_2 의 존재와 양을 산소 분자 부이온과의 클러스터 이온 $O_2^-(H_2O_2)$ 로서 검출하는 것이다.

도면

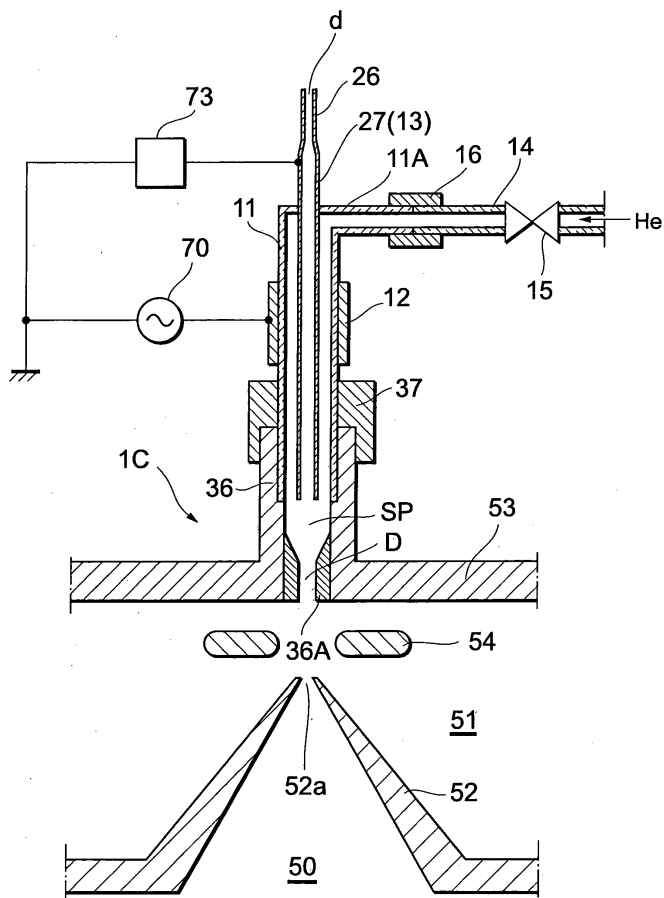
도면1



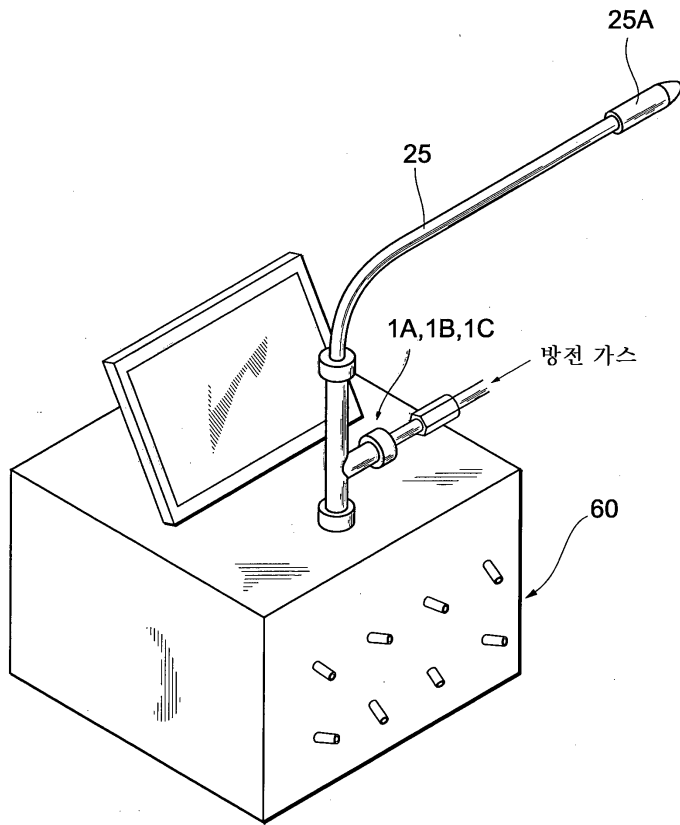
도면2



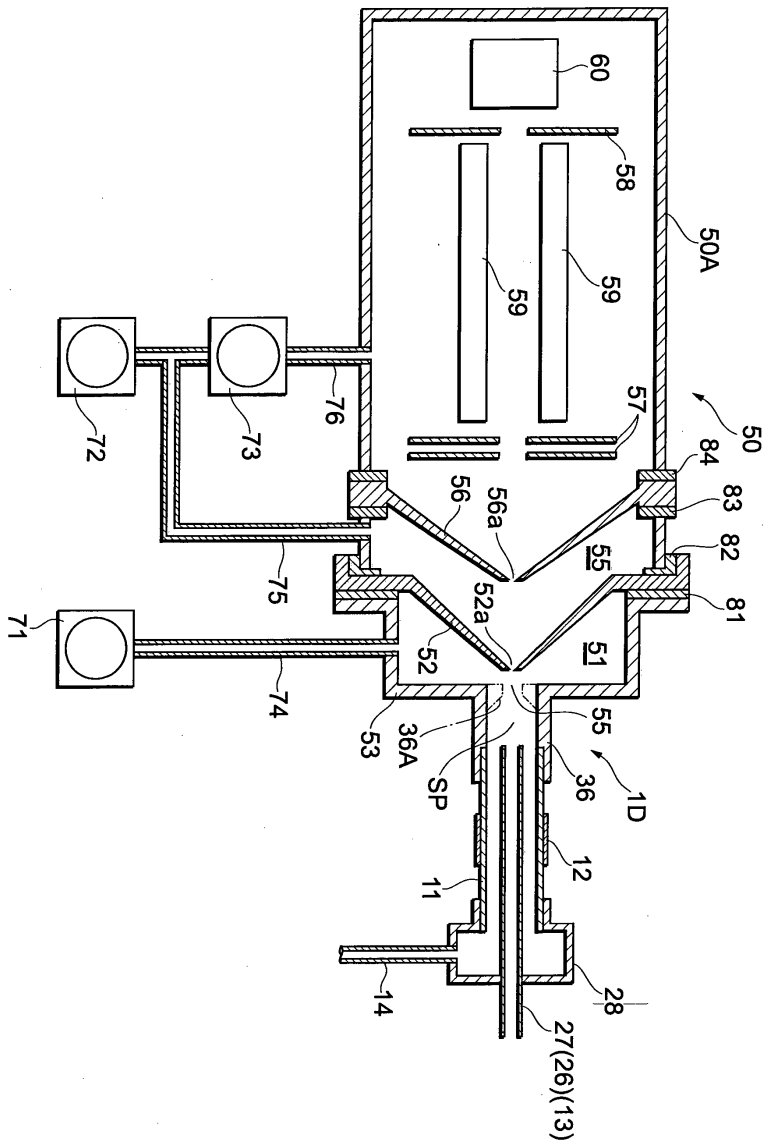
도면3



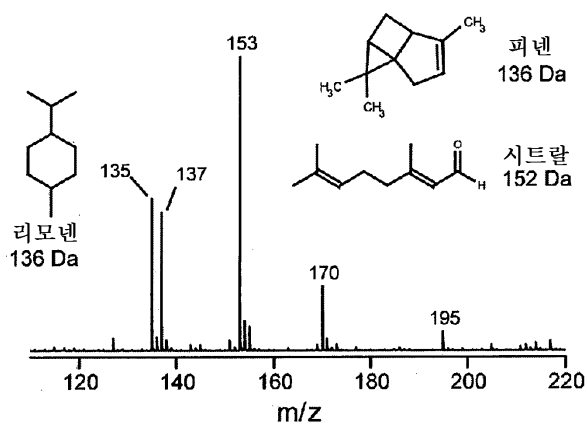
도면4



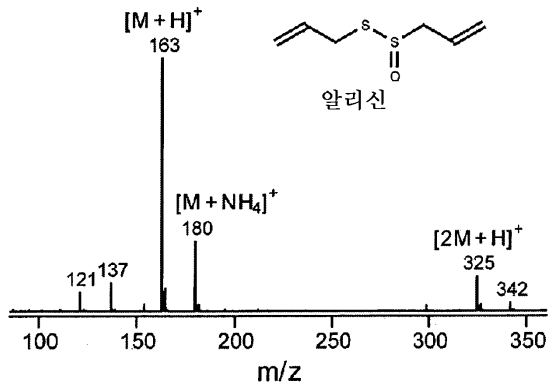
도면5



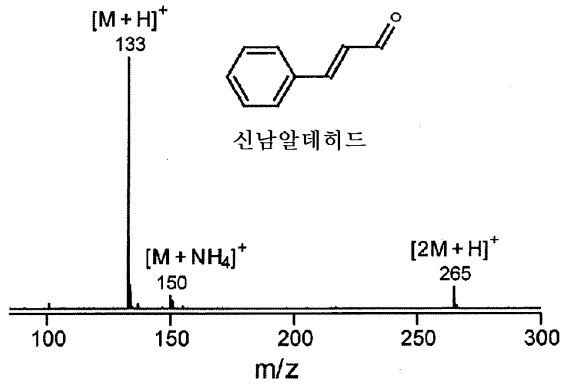
도면6



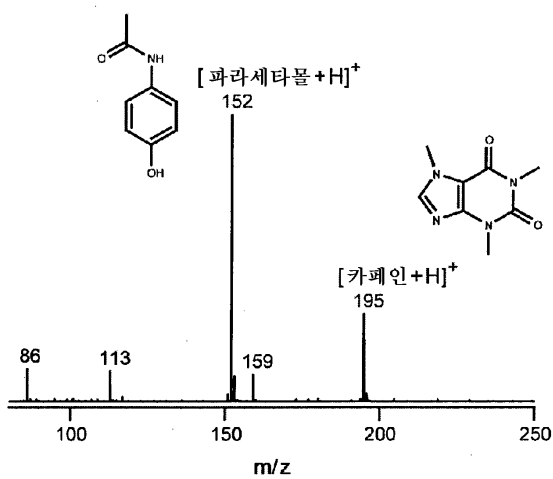
도면7



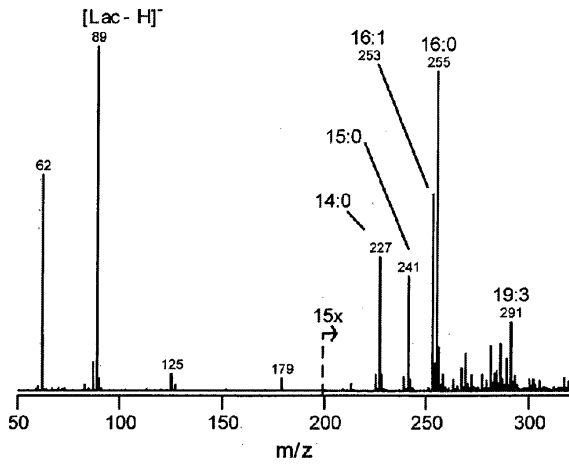
도면8



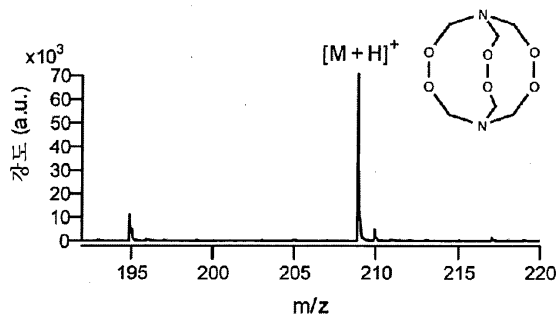
도면9



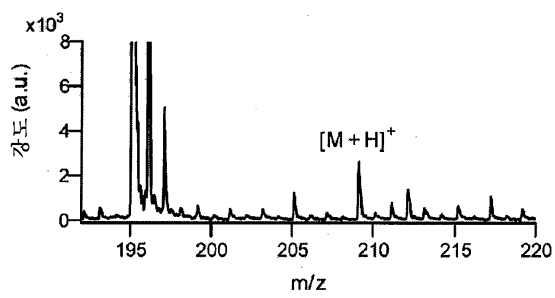
도면10



도면11



도면12



도면13

