

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年7月19日 (19.07.2007)

PCT

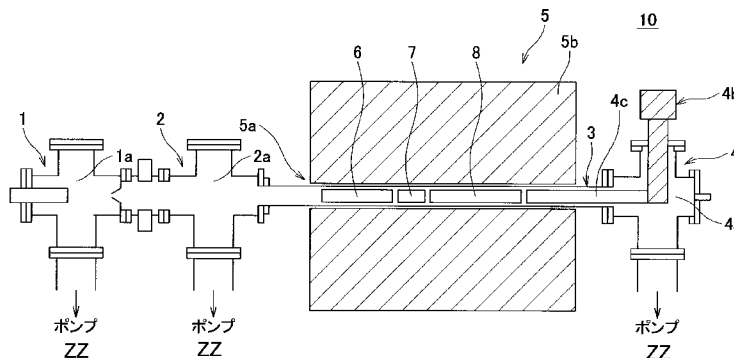
(10) 国際公開番号  
WO 2007/080857 A1

- (51) 国際特許分類:  
G01R 33/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/050102
- (22) 国際出願日: 2007年1月9日 (09.01.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-006887 2006年1月16日 (16.01.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立  
大学法人神戸大学 (NATIONAL UNIVERSITY COR-  
PORATION KOBE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6578501  
兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 富宅 喜代一  
(FUKE, Kiyokazu) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘  
区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo  
(JP).
- (74) 代理人: 梶 良之, 外 (KAJI, Yoshiyuki et al.); 〒  
5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番  
22号 リクルート新大阪ビル 梶・須原特許事務所  
Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護  
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

[続葉有]

(54) Title: GAS NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE APPARATUS

(54) 発明の名称: 気体核磁気共鳴装置



ZZ... PUMP

(57) Abstract: An NMR apparatus usable in the mass spectrometry/structure determination of gas sample, comprising sample vaporization unit (1) equipped with sample vaporization compartment (1a); ionization unit (2) equipped with ionization compartment (2a) and connected to one end of the sample vaporization unit (1) so that the ionization compartment (2a) communicates with the sample vaporization compartment (1a); long tube unit (3) connected to one end of the ionization unit (2) so that the interior thereof communicates with the ionization compartment (2a); cooling unit (4) equipped with cooling compartment (4a) and connected to one end of the long tube unit (3) so that the cooling compartment (4a) communicates with the interior of the long tube unit (3); superconducting magnet (5) equipped with pipe portion (5a) allowing passage of the long tube unit (3) therethrough and capable of applying magnetic field and gradient magnetic field in the axial direction of the long tube unit (3); ion guide (6) for deceleration of gas ion; mass spectrometry unit (7) for use in mass sorting of gas ion; and nuclear magnetic force amplification unit (8) for amplification of the nuclear magnetic force of gas ion.

(57) 要約: 試料気化室 1 a を有する試料気化部 1 と、イオン化室 2 a を有し、このイオン化室 2 a と試料気化室 1 a とが連通するように試料気化部 1 の一端と接続されているイオン化部 2 と、イオン化室 2 a と内部とが連通するようにイオン化部 2 の一端と接続されている長尺状筒部 3 と、冷却室 4 a を有し、この冷却室 4 a と長尺状筒部 3 内部とが連通するように長尺状筒部 3 の一端と接続されている冷却部 4 と、長尺

[続葉有]

WO 2007/080857 A1



OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

状筒部3が挿通される管部5aを有し、長尺状筒部3の軸方向に磁場及び勾配磁場を印加可能な超伝導マグネット5と、気体イオンを減速するイオンガイド6と、気体イオンの質量選別に利用される質量分析部7と、気体イオンの核磁気力を増幅する核磁気力増幅部8とを備え、気体試料の質量分析・構造決定に用いることができるNMR装置を提供する。

## 明 細 書

## 気体核磁気共鳴装置

## 技術分野

[0001] 本発明は、気体試料の質量分析・構造決定に用いることができる核磁気共鳴(以下、NMRとする)装置に関するものである。

## 背景技術

[0002] 一般的なNMR装置は、自然科学分野で液体や固体試料の分析・構造決定法の1つとして、研究や開発に広く利用されている(例えば、下記特許文献1参照)。

[0003] 特許文献1:特開2005-172597号公報

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、このような一般的なNMR装置で測定できる試料は、 $10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上の濃度を有するものにほぼ限られ、気体イオン試料への応用は原理的に困難であった。

[0005] そこで、本発明の目的は、気体試料の質量分析と構造決定とを同時に行うことができるNMR装置を提供することである。

## 課題を解決するための手段及び効果

[0006] 本発明のNMR装置は、試料気体をイオン化して気体イオンを生成するイオン化部と、前記イオン化部から内部に導入された前記気体イオンを質量選別する筒状のICRセルと、前記ICRセルを軸方向に挟むように設けられ、前記気体イオンを前記ICRセルに導入、保持又は排出する第1の電極対とを有しており、軸方向に所定磁場が印加された高真空空間内に設けられた質量分析部と、前記所定磁場が印加された高真空空間内において軸方向に所定勾配磁場がさらに印加されている部分に設けられ、前記質量分析部で質量選別された気体イオンが導入される筒状セルと、前記筒状セルを軸方向に挟むように設けられ、前記筒状セルの軸方向両端において、前記筒状セルの軸方向に対し垂直に、RF磁場を印加自在な2つのRFコイル対と、前記RF磁場の印加位置を軸方向に挟むように設けられ、前記質量分析部から前記気

体イオンを前記筒状セルに導入、保持又は排出する第2の電極対とを有しており、前記気体イオンの核磁気力を増幅する核磁気力増幅部とを備え、前記核磁気力増幅部で核磁気力が増幅された前記気体イオンのうち所定の核磁気共鳴周波数に合ったもののみ前記ICRセルに再導入し、イオン濃度と速度増分を測定するものである。なお、本願における速度増分とは、下記式で表される $\Delta V$ のことである。ここで、下記式において、 $N$ 、 $v_0$ 、 $M$ は順に、イオン束の往復回数、初速度とイオン質量である。 $L$ と $dB/dz$ は順に勾配磁場の有効長、勾配強度であり、 $\mu_z$ と $N_p$ は分子イオン内の化学的環境を同じくするプロトンの磁気モーメントと個数である。

$$[0007] \quad \Delta V = 2N(L/v_0)(1/M)\mu_z(dB/dz)N_p$$

[0008] 上記構成によれば、ICRセルで質量選別されてから核磁気力増幅部の筒状セル内に導入され、所定磁場及び所定勾配磁場内で並進運動する気体イオンの核磁気共鳴周波数に合った核スピンを、筒状セル端部付近に設置されている2つのRFコイル対によって反転させることで、筒状セル内を軸方向に往復させ加速(減速)することができ、気体イオンの磁気加熱及び磁気冷却を行うことができる。そして、気体イオンのうち所定の核磁気共鳴周波数に合ったものみの核磁気力が増幅された後にこれらをICRセルに再導入し、イオン濃度と速度増分を測定する。この速度増分は各共鳴周波数でのNMR吸収に比例しNMR信号と対応しているので、所定の核磁気共鳴周波数における気体イオンのNMRスペクトルを検出できたことになる。したがって、所望する核磁気共鳴周波数ごとに試料となる気体イオンの速度増分測定を行ってやれば、各核磁気共鳴周波数に対応したNMRスペクトルを検出できるので、気体試料の分析・構造決定に用いることができるNMR装置を提供できる。

[0009] 本発明のNMR装置は、前記第2の電極対を前記筒状セルの軸方向に挟み込む第3の電極対と、前記第3の電極対に電氣的に接続され、前記ICRセル内に存在する気体イオンを、前記核磁気力増幅部における前記気体イオンの増幅運動と同位相で前記筒状セルにパルス注入してイオン束密度を向上するよう制御する気体イオン注入制御手段とが設けられていることが好ましい。

[0010] 上記構成により、前記ICRセルから核磁気力増幅部に注入されるイオン束の幅を狭めてパルス化し、気体イオンの増幅運動と同位相で注入できるので、核磁気力増

幅部内のイオン束密度を向上することができる。その結果として、核磁気力増幅部における核磁気力増幅効果を向上させることができ、感度を向上させることができる。

- [0011] 本発明のNMR装置は、前記長尺状筒部の内部を冷却する冷凍機がさらに設けられており、前記核磁気力増幅部に導入される前の前記気体イオンがICRセルで捕捉されている間に冷却されるものであることが好ましい。これにより、核磁気力増幅部における気体イオンの核磁気力増幅効果を向上させることができ、より感度を向上させることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0012] 以下に、本発明の実施形態に係るNMR装置について説明する。図1は本発明の実施形態に係るNMR装置の主要部を示す模式構成図である。図2は、図1のNMR装置の質量分析部及び核磁気力増幅部を示す斜視図である。なお、図1においては、便宜のため、質量分析部及び核磁気力増幅部を簡素に表現している。

- [0013] 図1に示すように、NMR装置10は、試料気化室1aを有する試料気化部1と、イオン化室2aを有し、このイオン化室2aと試料気化室1aとが連通するように試料気化部1の一端と接続されているイオン化部2と、イオン化室2aと内部とが連通するようにイオン化部2の一端と接続されている長尺状筒部3と、冷却室4aを有し、この冷却室4aと長尺状筒部3内部とが連通するように長尺状筒部3の一端と接続されている冷却部4と、長尺状筒部3が挿通される管部5aを有し、長尺状筒部3の軸方向に磁場及び勾配磁場を印加可能な超伝導マグネット5と、気体イオンを減速するイオンガイド6と、気体イオンの質量選別に利用される質量分析部7と、気体イオンの核磁気力を増幅する核磁気力増幅部8とを備えている。また、試料気化室1a、イオン化室2a、冷却室4aにそれぞれ連通する管にポンプ(図示せず)がそれぞれ接続され、連通している内部空間全体を高真空状態にすることができるようになっている。

- [0014] 試料気化部1は、試料気化室1aにおいて、液体試料若しくは固体試料を気化させ、イオン化部2へと気化試料を導入する部位である。液体の蒸発は加熱して行う。固体の蒸発は、蒸発用レーザーを照射することによって行うが、これに限られず、他の方法を用いてもよい。

- [0015] イオン化部2は、イオン化室2aにおいて、試料気化室1aから導入された気化試料

- をイオン化する部位である。イオン化には、試料の状態によって、電子イオン化法、化学イオン化法などを用いることができるが、これらに限られない。
- [0016] なお、気化とイオン化とを同時若しくはほぼ同時に行う方法(例えば、脱離電子イオン化法、脱離化学イオン化法、高速原子衝撃法、エレクトロスプレーイオン化法など)を採用する場合には、試料気化部1及びイオン化部2をまとめて1つの部位としてもよい。また、最初から試料が気体の場合には、試料気化部1がないNMR装置10を用いてもよい。
- [0017] 長尺状筒部3は、超伝導マグネット5の管部5aに挿通され、ほぼ全体的に超伝導マグネットで発生する磁場が印加されるとともに、さらに所定箇所に勾配磁場が印加されるようになっている。内部には、イオンガイド6、質量分析部7、核磁気力増幅部8がイオン化部2方向から冷却部4方向にかけて並ぶように配置されている。
- [0018] 超伝導マグネット5は、管部5aを有した低温容器であるクライオスタット5bと、クライオスタット5b内に設けられ、管部5a内において軸方向に均一な磁場領域を実現する主磁場発生用コイル(図示せず)と、電流値を変化させることにより管部5a内の所定部分(図1の核磁気力増幅部8全体)において軸方向に勾配磁場を発生させる勾配磁場発生用コイル(図示せず)とを備えている。主磁場発生用コイルは、電源に接続されている巻きコイル型の超電導コイルであり、クライオスタット5bに設けられる冷却機(図示せず)又は液体ヘリウム槽(図示せず)における液体ヘリウムなどとの接触によって超伝導転移温度以下程度まで冷却されている。勾配磁場発生用コイルは、超伝導コイルからなるものでも、常電導コイルからなるものでもよいが、超伝導コイルからなるものである場合には、主磁場発生用コイルと同様に超伝導転移温度以下程度まで冷却する必要がある。
- [0019] イオンガイド6には、気体イオンの並進エネルギーを奪うためのパルス電圧の印加が可能である。この電圧の印加により、気体イオンを1eV以下に減速させることができ、質量分析部7における気体イオンの捕捉効率を向上させることができる。
- [0020] 質量分析部7は、網目状の1対の電極 $7a_1$ 、 $7a_2$ (第1の電極対)と、これらの電極 $7a_1$ 、 $7a_2$ に長尺状筒部3の軸方向に挟まれるICRセル7bとを備えている(図2における(A)-(B)間)。ICRセル7bは、4つの板状の電極 $7b_1$ 、 $7b_2$ 、 $7b_3$ 、 $7b_4$ からなる角筒状

セルである。なお、対向する電極 $7b_1$ 、 $7b_3$ が励起電極として使用される場合には、対向する電極 $7b_2$ 、 $7b_4$ が検出電極として使用され、逆に、対向する電極 $7b_1$ 、 $7b_3$ が検出電極として使用される場合には、対向する電極 $7b_2$ 、 $7b_4$ が検出電極として使用される。本実施形態においては、電極 $7b_1$ 、 $7b_3$ を励起電極、電極 $7b_2$ 、 $7b_4$ を検出電極とする。

- [0021] 核磁気力増幅部8は、網目状の電極 $8a_1$ 、 $8a_2$  (第3の電極対)と、網目状の電極 $8b_1$ 、 $8b_2$  (第2の電極対)と、RFコイル対 $8c_1$ 、 $8c_2$ と、RFコイル対 $8c_3$ 、 $8c_4$ と、角筒状のセル8dとを有しており、図2(C)－(F)間に示すように、質量分析部7から冷却部4方向に、電極 $8a_1$ 、電極 $8b_1$ 、RFコイル対 $8c_1$ 、 $8c_2$ 、角筒状のセル8d、RFコイル対 $8c_3$ 、 $8c_4$ 、電極 $8b_2$ 、電極 $8a_2$ の順になるように配置されている。なお、RFコイル対 $8c_1$ 、 $8c_2$ とRFコイル対 $8c_3$ 、 $8c_4$ とは、セル8dの両端のそばにおいて、気体イオンの通過領域を塞がないように該通過領域を挟むように設けられており、セル8dの軸方向と垂直にRF磁場を印加できるようになっている。セル8dは、4つの板状部材 $8d_1$ 、 $8d_2$ 、 $8d_3$ 、 $8d_4$ からなる角筒状セルである。なお、対向する板状部材 $8d_1$ 、 $8d_3$ 、板状部材 $8d_2$ 、 $8d_4$ のいずれかの対が電極対となっていればよい。
- [0022] 冷却部4は、冷却室4aと、冷却室4aを密封した状態で、上部から挿入されている冷凍機4bと、ICRセル7bを冷却する伝熱部材4cとを備えている。これにより、気体イオンが冷却されるので、核磁気力増幅部8における気体イオンの核磁気力増幅効果を向上させることができ、より感度を向上させることができる。
- [0023] 次に、NMR装置10の動作について説明する。まず、図示しないポンプを作動させ、NMR装置10内における試料気化室1a、イオン化室2a、長尺状筒部3内部、冷却室4aを高真空状態とする。また、超伝導マグネット5を作動させ、長尺状筒部3内部に所定の均一磁場を印加するとともに、セル8dに勾配磁場を印加しておく(図2の(D)－(E)間)。次に、試料気化部1の試料気化室1aにおいて、液体試料又は固体試料を加熱器又はレーザーなどを用いて気化する。そして、気化された試料をイオン化部2のイオン化室2aに噴射するなどして導入し、長尺状筒部3内に導入される前に電子イオン化法などのイオン化法を用いてイオン化し、気体イオンを生成する。生成された気体イオンは、長尺状筒部3内に導入されると、超伝導マグネット5による均一磁

場中でサイクロトロン運動を行う。その後、気体イオンはサイクロトロン運動を行いながら、長尺状筒部3内のパルス電圧が印加されたイオンガイド6に導入され、イオンガイド6を出てから質量分析部7の電極7a<sub>1</sub>に到達するまでの間に、1eV以下に減速される。その後、減速された気体イオンは、電圧が印加された電極7a<sub>1</sub>、7a<sub>2</sub>間に設けられているICRセル7b内に導入され、捕捉される。なお、イオンガイド6で減速された気体イオンのうち電極7a<sub>1</sub>の電圧を乗り越えたもののみが、ICRセル7b内に入ることができる。

[0024] ICRセル7bでは、励起電極である電極7b<sub>1</sub>、7b<sub>4</sub>に変動電場をかけて気体イオンを励起し、サイクロトロン運動のうち回転運動の半径を大きくして、検出電極である電極7b<sub>2</sub>、7b<sub>3</sub>に近づかせて、効率的に電極7b<sub>2</sub>、7b<sub>3</sub>に誘導電流を発生させる。このとき、検出電極である電極7b<sub>2</sub>、7b<sub>3</sub>間に流れる誘導電流を取り出して電圧に変換し、この電圧をアンプ(図示せず)で増幅して、オシロスコープなどの電気計測器(図示せず)で正弦波形として検出する。横軸が時間軸の正弦波形として検出されたデータから、フーリエ変換を用いて、周波数fを横軸とするスペクトルを得る。フーリエ変換後、式 $m/z = B/2\pi f$ (m:気体イオンの質量、z:気体イオンの価数、B:磁束密度、f:気体イオンの円運動の周波数)により、得られた周波数スペクトルの横軸を質量電荷比m/zに換算すると質量スペクトルを得ることができる。また、ICRセル7bでは、目的とする気体イオンの周波数以外の周波数の変動電場を励起電極である電極7b<sub>1</sub>、7b<sub>4</sub>に印加することで、目的とする気体イオン以外の励起された気体イオンをICRセル7bから追い出すことができる(質量選別)。ICRセル7b内に残った目的のイオンを電極7a<sub>2</sub>と電極8a<sub>1</sub>、8b<sub>1</sub>の電圧を降下させて核磁気力増幅部8へと導入される。なお、冷凍機4bによって、ICRセル7bを通過するまでに気体イオンは10K程度まで冷却される。

[0025] 次に、ICRセル7bを通過した気体イオン束の幅を狭める(パルス化する)ために、電極8a<sub>1</sub>、8a<sub>2</sub>に電圧を印加する。そして、気体イオンは、電圧が印加された電極8a<sub>1</sub>、8a<sub>2</sub>間に設けられているセル8d(8d<sub>1</sub>・8d<sub>3</sub>間、8d<sub>2</sub>・8d<sub>4</sub>間が0Vとなるように、例えば、8d<sub>1</sub> = -1V、8d<sub>2</sub> = 8d<sub>3</sub> = 1V、8d<sub>4</sub> = -1Vの電圧が印加されている。)内に導入される。なお、電極8a<sub>1</sub>は、気体イオンの速度選別にも使用し、下記のRF磁場の有効領域に波束が収まるよう速度分布を設定するため、パルス電場を印可する。またこのとき、気



体イオン注入制御装置(図示せず)によって新たに気体イオン束を質量分析部7からセル8dへ、前のイオン束の運動と同位相で重なるようにパルス的に打ち込んで、気体イオンの波束の密度を向上させる。その結果として、核磁気力増幅部8におけるイオン濃度を向上させることができ、感度を向上させることができる。

[0026] ここで、上述の気体イオン注入制御装置について説明する。気体イオン注入制御装置は、所定のプログラムを備えたコンピューターからなるものであり、NMR装置10の所定部位に命令が出せるように電氣的に接続されており、以下のような動作を行うことができる。まず、ICRセル7bで冷却された気体イオンを、電極7a<sub>2</sub>の電位を下げ、核磁気力増幅部8の側に解放する指令を出して実行させる(工程1)。次に、冷却温度で決まる最確速度の初速度( $v_0$ )を持った気体イオンは、電極8b<sub>1</sub>を0Vに設定し、電極8a<sub>1</sub>を初期設定の1Vから0Vに時間幅約10マイクロ秒程度だけ下げることにより、セル8dに気体イオンを取り込み、イオン束とする指令を出して各部に実行させる。 $v_0$ はあらかじめ測定した既知のものであって、電極8a<sub>1</sub>、8b<sub>1</sub>の開く時間(開始時間; $T_0$ )を基準として、単振動運動をする飛行距離と飛行時間からイオン束の位置・時間を算出する(工程2)。そして、気体イオンの再注入指令を行いNMR装置10に実行させることによりイオン束中の個数密度を倍増する場合は、先に注入したイオン束が一往復する時間を $v_0$ とセル8d長から割り出し、上記工程1、2の操作を繰り返す。取り込んだイオン束は、セル8d内で単振動運動を長時間繰り返す。上記のように、セル8d端にイオン束が到達する時間は $v_0$ から容易に割り出せ、RF磁場を付加してスピンを反転するタイミングはコンピューターの制御下で行う。なお、これらのタイミングは、あらかじめ予備実験で、詳細に調べておく。具体的には、気体イオン注入後、一定回数往復した気体イオンを、電極8a<sub>1</sub>、8b<sub>1</sub>の電位を下げICRセル7bに移してイオン個数を測定し、検量線等を作ることにより、セル8dでの基礎特性のデータを気体イオン注入制御装置のコンピューター内の記録装置に蓄積する。このデータを基に、気体イオン注入制御装置のコンピューターの制御下で測定を行う。

[0027] 次に、気体イオンがセル8dの終端に到達した時点でRFコイル対8c<sub>1</sub>、8c<sub>2</sub>とRFコイル対8c<sub>3</sub>、8c<sub>4</sub>に電圧を順次同期して印加し、RF磁場をセル8dの軸方向と垂直な方向に印加する。このような状態になると、セル8dの両端において、気体イオンの核ス

ピンがRF磁場によって反転されるので、気体イオンはセル8d内を軸方向に往復しながら徐々に加速され、核磁気力が増幅されていく。このような増幅を数回以上行った後、RFコイル対 $8c_1$ 、 $8c_2$ のRF磁場の印加を停止し、電極 $8a_1$ 、 $8b_1$ の電圧を所定の値に降下して、気体イオンのうち核磁気力の増幅作用で所定の運動エネルギーまたは速度以上になったもののみを質量分析部7のICRセル7bへ再導入する。言い換えると、特定周波数のRF磁場の吸収があるイオンだけが加速され、初期速度やそれ以下の速度を保ったイオンには反発される電圧が負荷されることによって、 $8b_1$ 、 $8a_1$ のゲートを乗り越えて通過し、ICRセル7bにトラップされる。そして、ICRセル7bにおいて、再導入された気体イオンのイオン濃度を検出する。このイオンは、核磁気共鳴条件を満たしRF電波を吸収したイオンのみであるのため、 $8a_1$ に負荷した電圧より求まる運動エネルギーから算出される速度増分とRF周波数の関係はNMRスペクトルと対応するので、NMRスペクトルを検出したことになる。なお、別の周波数で吸収が無い場合は、加速されないため、ICRセル7bに到達する気体イオンは0個となる。また、セル8dにおいて、10回程度の往復運動をおこなってやれば、イオン濃度は2000イオン程度になる。

なお、上記の速度増分は、電極 $8a_1$ に負荷した電圧を降下させ、ICRセル7bにイオンを導入する時間を種々変えて電極 $8a_1$ に到達時間を決めることによっても、求めることができる。

[0028] したがって、上述の動作を所望する核磁気共鳴周波数 $\omega$ で試料となる気体イオンに対して行い、各核磁気共鳴周波数 $\omega$ ごとにICRセル7bにトラップされたイオンの個数(N)を数え上げると同時に速度増分を求め、 $\omega$ と $\Delta V$ との関係を二次元プロットすると、各核磁気共鳴周波数に対応したNMRスペクトルが測定でき、気体試料の構造決定に役立てることができる。なお、イオンの個数を三次元目の座標として目盛り、三次元プロットすることもできる。

[0029] 本実施形態によれば、上述の作用・効果を有しており、気体試料の質量分析・構造決定に用いることができるNMR装置10を提供できる。

### 実施例

[0030] 次に、実施例を用いて本発明を説明する。本実施例では、上記実施形態のNMR

装置10と同様の装置について、下記のような条件で、 $\text{Mg}^{2+}(\text{CH}_3\text{OH})_3$  ( $\text{Mg}^{2+}$ -メタノールクラスター:図3参照)について、NMRスペクトルのシミュレーションを行った。

[0031] ここでは、クラスター中のプロトン共鳴周波数として、メタノール溶液中の $\text{Mg}^{2+}$ の文献値(60MHzNMR装置で測定したもの)(S. Nakamura and S. Meiboom, "Proton Magnetic Resonance Studies of the Solvation Shell of  $\text{Mg}^{2+}$  in Methanol2, J. American Chemical Society, 89, 1765 (1967).参照)を採用した。下記シミュレーション条件で、計算により測定量(速度増分  $\Delta V = 2N(L/v_0)(1/M)\mu_z(dB/dz)N_p$ )を求め、共鳴周波数に対してプロットしたグラフを図4に示す。なお、図4のグラフの面内の横軸と縦軸は共鳴周波数(ppm)と速度増分  $\Delta V$ に相当し、面に垂直な方向の軸はイオンの個数に相当、等高線図として示している。また、図4中の「83MHz」は、本シミュレーションにおけるNMR装置の低磁場2Tに基づいたプロトンの基準共鳴周波数を示している。

[0032] (シミュレーションに使用したソフトウェア)

Simion 3D (Ver 7.0:Idaho National Engineering and Environmental Laboratory 社製)

[0033] (シミュレーション条件)

イオン質量(m/z):60

高磁場:12T、低磁場:2T、勾配強度(dB/dz):50T/m、勾配磁場有効長(L):

0.25m

NMRセル長:0.5m

イオン並進初速度( $v_0$ ):50m/s

イオンのセル往復回数(N):20回

RF磁場域:0.025m×0.025m、RF磁場強度:0.02G(ガウス)

スペクトル分解能:1ppm

[0034] 上述したシミュレーションにおいては、 $\Delta V$ はクラスター中の化学的環境を同じくするプロトンの数( $N_p$ )に比例するものとなる。環境の異なるプロトンは3種類あり、(1)金属イオンに直接配位するメタノールの2個のO-Hプロトン、(2)配位したメタノールに水素結合した1個のO-Hプロトン、(3)9個の $\text{CH}_3$ プロトンである。図4のグラフに

示すように、これらのプロトンの共鳴ピークが3本得られた。したがって、本実施例によって、シミュレーション上、上記実施形態のNMR装置10と同様の装置を用いると、試料気体の共鳴ピークを得ることができることがわかった。

- [0035] なお、本発明は、特許請求の範囲を逸脱しない範囲で設計変更できるものであり、上記実施形態や実施例に限定されるものではない。例えば、上記実施形態のセル8dにおいては、4つの板状の電極を用いた角筒状セルとしたが、この角筒状セルの代わりに、4つの板状の電極がそれぞれ曲面を有しており、これらの電極を組み合わせた際、全体として略円筒状となるようなセルを用いてもよい。
- [0036] また、図示しないが、上記実施形態におけるイオン化室2a内に、センターホール付きイオン検出器(例えば、リング状のマイクロチャンネルプレートなどの光センサ)を、ICRセル7b側に検出面を向けるように設置して、上述した核磁気力増幅部8で加速後、ICRセル7bに再導入したイオンを、イオンガイド6を通して該イオン検出器に導いて、イオン計数を行ってもよい。これにより、ICRセル7bだけでの検出に比べ、イオン検出感度の向上を図ることができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0037] [図1]図1は本発明の実施形態に係るNMR装置の主要部を示す模式構成図である。
- [図2]図1のNMR装置の質量分析部及び核磁気力増幅部を示す斜視図である。
- [図3]本発明の実施例で用いた試料の構造式を示す図である。
- [図4]本発明の実施例で得られた結果を示すグラフである。

#### 符号の説明

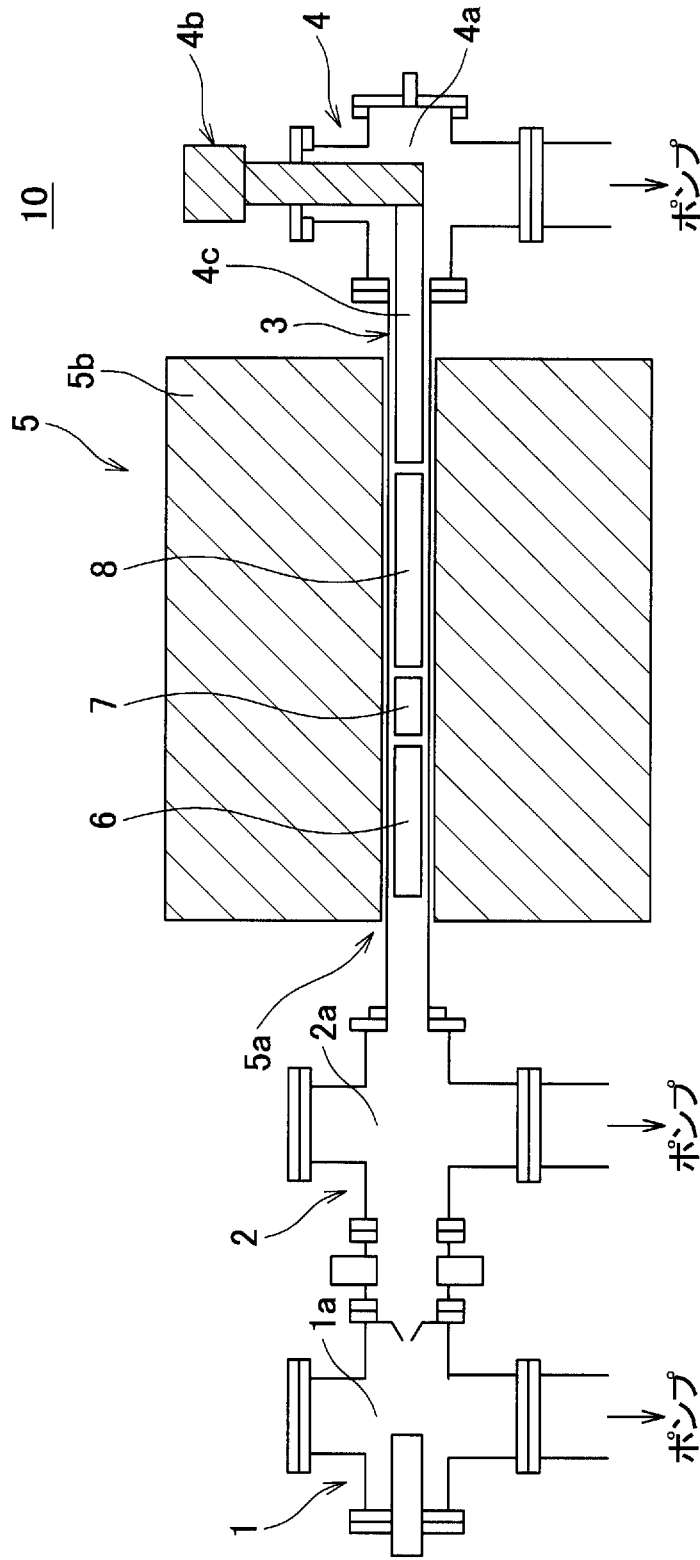
- [0038] 1 試料気化部  
1a 試料気化室  
2 イオン化部  
2a イオン化室  
3 長尺状筒部  
4 冷却部  
4a 冷却室

- 4b 冷凍機
- 4c 伝熱部材
- 5 超伝導マグネット
- 5a 管部
- 5b クライオスタット
- 6 イオンガイド
- 7 質量分析部
- 7a<sub>1</sub>、7a<sub>2</sub>、7b<sub>1</sub>、7b<sub>2</sub>、8a<sub>1</sub>、8a<sub>2</sub>、8b<sub>1</sub>、8b<sub>2</sub> 電極
- 7b ICRセル
- 8 核磁気力増幅部
- 8c<sub>1</sub>、8c<sub>2</sub> コイル対
- 8c<sub>3</sub>、8c<sub>4</sub> コイル対
- 8d セル
- 8d<sub>1</sub>、8d<sub>2</sub>、8d<sub>3</sub>、8d<sub>4</sub> 板状部材
- 10 NMR装置

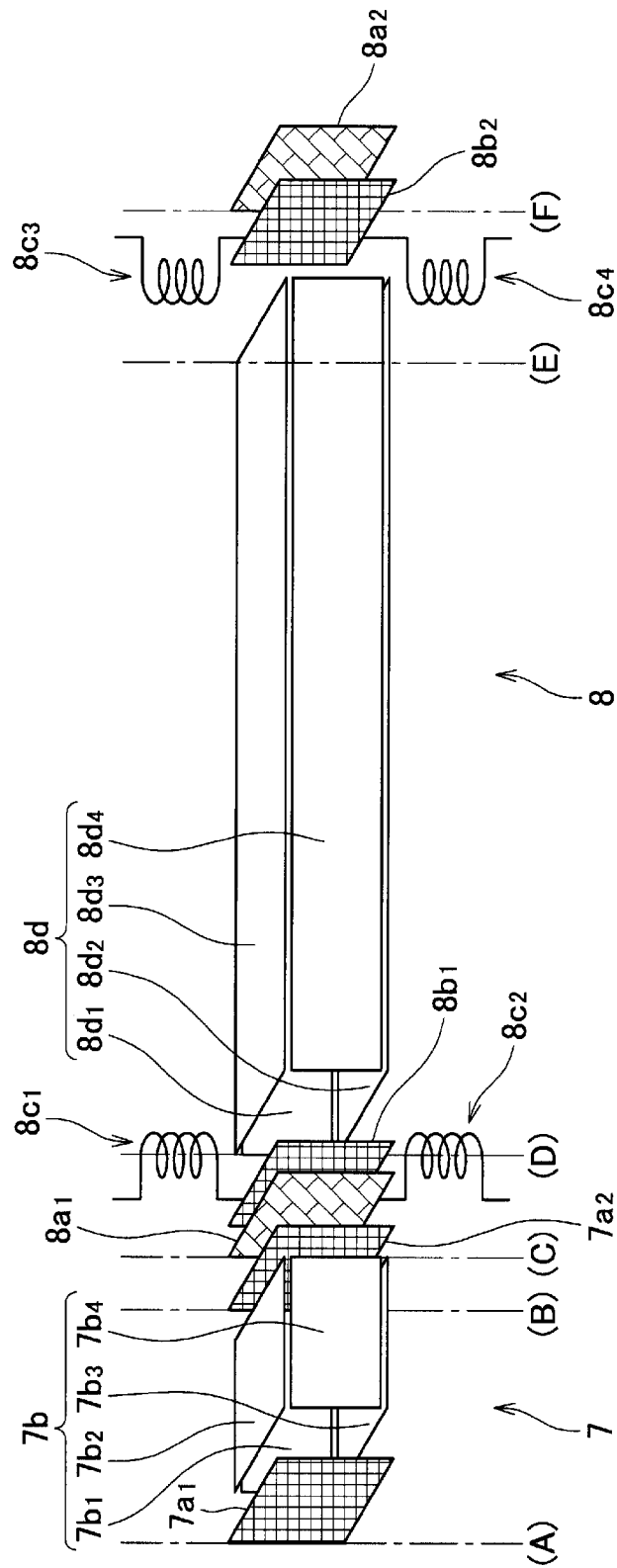
## 請求の範囲

- [1] 試料気体をイオン化して気体イオンを生成するイオン化部と、  
前記イオン化部から内部に導入された前記気体イオンを質量選別する筒状のICRセルと、前記ICRセルを軸方向に挟むように設けられ、前記気体イオンを前記ICRセルに導入、保持又は排出する第1の電極対とを有しており、軸方向に所定磁場が印加された高真空空間内に設けられた質量分析部と、  
前記所定磁場が印加された高真空空間内において軸方向に所定勾配磁場がさらに印加されている部分に設けられ、前記質量分析部で質量選別された気体イオンが導入される筒状セルと、前記筒状セルを軸方向に挟むように設けられ、前記筒状セルの軸方向両端において、前記筒状セルの軸方向に対し垂直に、RF磁場を印加自在な2つのRFコイル対と、前記RF磁場の印加位置を軸方向に挟むように設けられ、前記質量分析部から前記気体イオンを前記筒状セルに導入、保持又は排出する第2の電極対とを有しており、前記気体イオンの核磁気力を増幅する核磁気力増幅部とを備え、  
前記核磁気力増幅部で前記気体イオンのうち所定の核磁気共鳴周波数に合ったもののみ核磁気力が増幅され前記ICRセルに再導入し、イオン濃度と速度増分を測定することを特徴とする核磁気共鳴装置。
- [2] 前記第2の電極対を前記筒状セルの軸方向に挟み込む第3の電極対と、  
前記第3の電極対に電氣的に接続され、前記ICRセル内に存在する気体イオンを、前記核磁気力増幅部における前記気体イオンの増幅運動と同位相で前記筒状セルにパルス注入してイオン波束密度を向上するよう制御する気体イオン注入制御手段とが設けられていることを特徴とする請求項1記載の核磁気共鳴装置。
- [3] 前記長尺状筒部の内部を冷却する冷凍機がさらに設けられており、前記核磁気力増幅部に導入される前の前記気体イオンがICRセルで捕捉されている間に冷却されることを特徴とする請求項1又は2に記載の核磁気共鳴装置。

[図1]

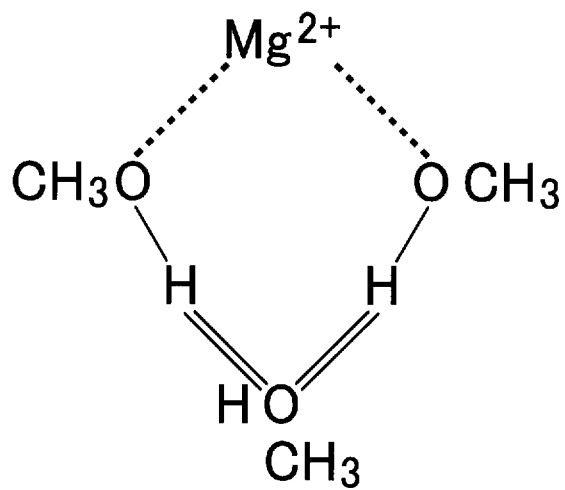


[図2]

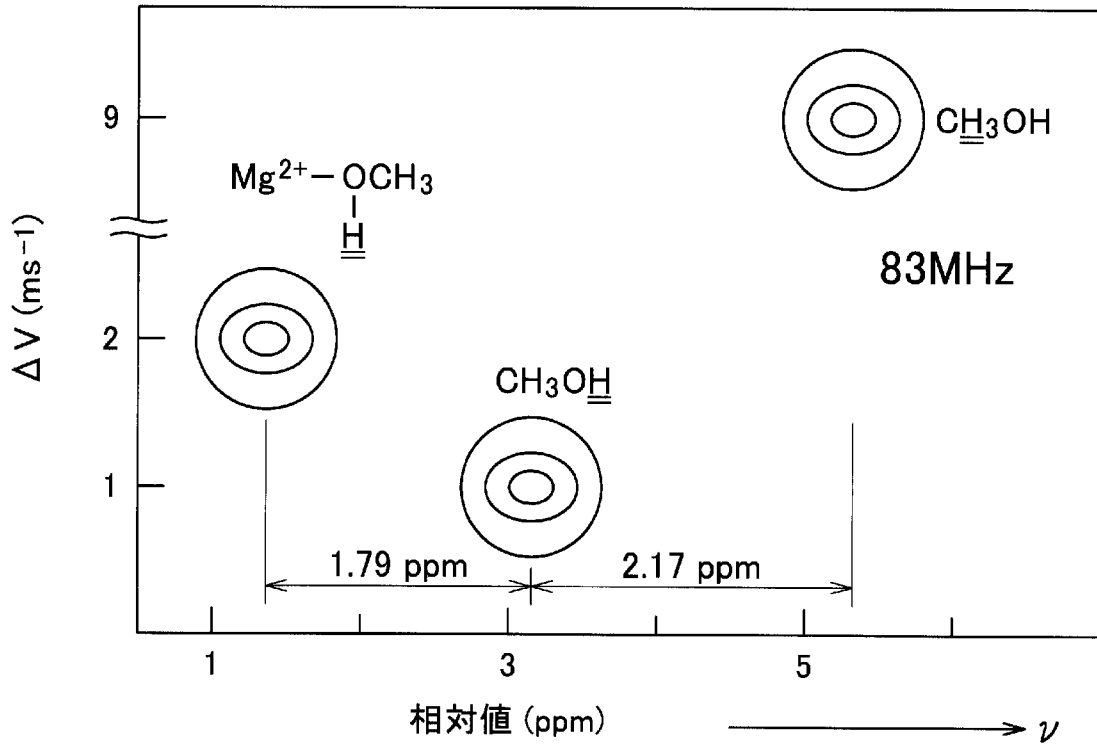




[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/050102

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G01R33/64 (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)

G01N24/00-24/14, G01R33/20-33/64, G01N27/62-27/70

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 48-21069 B1 (Varian Associates), 26 June, 1973 (26.06.73), Full text; all drawings & GB 1195572 A                      & DE 1673278 A & FR 1531956 A                      & US 3475605 A	1-3
A	JP 2-118441 A (Spectrospin AG), 02 May, 1990 (02.05.90), Full text; all drawings & EP 294683 A2                      & US 4855593 A & DE 3719018 A	1-3
A	JP 3-210463 A (Yokogawa Electric Corp.), 13 September, 1991 (13.09.91), Full text; all drawings (Family: none)	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 April, 2007 (03.04.07)	Date of mailing of the international search report 17 April, 2007 (17.04.07)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/050102

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 6-331578 A (Masao INOUE), 02 December, 1994 (02.12.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-3
A	I.I.Rabi et al., The Molecular Beam Resonance Method for Measureing Nuclear Magnetic Moments, PHYSICAL REVIEW, Vol.55, 15 March, 1939 (15.03.39), pp.526-535	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G01R33/64(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. G01N24/00-24/14, G01R33/20-33/64, G01N27/62-27/70

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 1971-2007年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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)  
 JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

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 請求の範囲の番号
A	JP 48-21069 B1 (バリアン・アソシエイツ) 1973.06.26, 全文全図 & GB 1195572 A & DE 1673278 A & FR 1531956 A & US 3475605 A	1-3
A	JP 2-118441 A (スペクトリシユピン・アーゲー) 1990.05.02, 全文全図 & EP 294683 A2 & US 4855593 A & DE 3719018 A	1-3
A	JP 3-210463 A (横河電機株式会社) 1991.09.13, 全文全図 (ファミリーなし)	1-3

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 03.04.2007	国際調査報告の発送日 17.04.2007
--------------------------	--------------------------

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) 田中 洋介 電話番号 03-3581-1101 内線 3292	2W	3009
---	--	----	------

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 請求の範囲の番号
A	JP 6-331578 A (井上雅夫) 1994. 12. 02, 全文全図 (ファミリーなし)	1-3
A	I. I. Rabi et al., The Molecular Beam Resonance Method for Measureing Nuclear Magnetic Moments, PHYSICAL REVIEW, Vol. 55, 1939. 03. 15, pp. 526-535	1-3