

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-37962
(P2013-37962A)

(43) 公開日 平成25年2月21日(2013.2.21)

(51) Int. Cl. F I テーマコード(参考)
 HO 1 J 49/10 (2006.01) HO 1 J 49/10 2 G 0 4 1
 GO 1 N 27/62 (2006.01) GO 1 N 27/62 G 5 C 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2011-174462 (P2011-174462)
 (22) 出願日 平成23年8月10日 (2011. 8. 10)

(71) 出願人 505155528
 公立大学法人横浜市立大学
 神奈川県横浜市金沢区瀬戸22番2号
 (74) 代理人 100098121
 弁理士 間山 世津子
 (74) 代理人 100107870
 弁理士 野村 健一
 (72) 発明者 高山 光男
 神奈川県横浜市金沢区瀬戸22番2号 公立大学法人横浜市立大学内
 (72) 発明者 関本 泰子
 神奈川県横浜市金沢区瀬戸22番2号 公立大学法人横浜市立大学内
 Fターム(参考) 2G041 CA01 DA10 DA18 EA05
 5C038 GG06 GG08 GH04 GH11 GH15

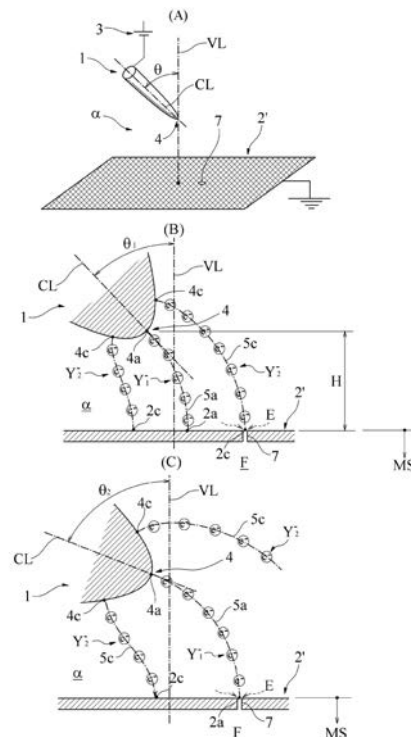
(54) 【発明の名称】 大気圧コロナ放電イオン化システム及びイオン化方法

(57) 【要約】

【課題】 試料物質の同定にとって重要となる反応イオン種の特定又は制御を可能にする大気圧コロナ放電イオン化システム及びイオン化方法を提供する。

【解決手段】 針電極(1)の先端部が大気圧下のイオン化領域()に配置される。大気成分又は溶媒分子は、針電極のコロナ放電によりイオン化して反応イオン(Y⁻)を生成する。試料イオン(M+Y⁻)が試料分子(M)と反応イオンとの反応により生成し、質量分析装置(MS)のオリフィス(7,11,21)に導入される。針電極は、曲面に成形された先端面(4)を備える。針電極の相対位置又は相対角度の設定により先端面及びオリフィスの相対位置が設定され、或いは、イオン化領域に発生する電場又は電界の電位勾配が制御され、これにより、オリフィスに流入する反応イオンのイオン種が特定され又は制御される。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

針電極の先端部を大気圧下のイオン化領域に配置し、該針電極のコロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成し、試料分子と前記反応イオンとの反応により生成した試料イオンを質量分析装置のオリフィスに導入する大気圧コロナ放電イオン化システムにおいて、

曲面に成形された先端面を前記針電極に設けるとともに、前記オリフィスに対する前記針電極の相対位置及び／又は相対角度を可変設定可能に支持する針電極支持手段によって前記針電極を支持し、

前記針電極支持手段による前記針電極の相対位置及び／又は相対角度の設定によって、前記先端面と前記オリフィスとの相対位置を設定し、前記オリフィスに流入する反応イオンのイオン種を特定し又は制御するようにしたことを特徴とする大気圧コロナ放電イオン化システム。

10

【請求項 2】

針電極の先端部を大気圧下のイオン化領域に配置し、該針電極のコロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成し、試料分子と前記反応イオンとの反応により生成した試料イオンを質量分析装置のオリフィスに導入する大気圧コロナ放電イオン化システムにおいて、

曲面に成形された先端面を前記針電極に設けるとともに、該針電極に印加される電圧を可変設定可能な電圧制御手段に前記針電極を接続し、

20

前記先端面と前記オリフィスとの間に発生する電場又は電界の電位勾配を前記電圧制御手段によって設定して、前記オリフィスに流入する反応イオンのイオン種を特定し又は制御するようにしたことを特徴とする大気圧コロナ放電イオン化システム。

【請求項 3】

前記針電極に印加される電圧を可変設定可能な電圧制御手段に該針電極を接続し、

前記針電極支持手段によって前記針電極の相対位置又は相対角度を設定するとともに、前記先端面と前記オリフィスとの間に発生する電場又は電界の電位勾配を電圧制御手段によって設定して、前記オリフィスに流入する反応イオンのイオン種を特定し又は制御するようにしたことを特徴とする請求項 1 に記載の大気圧コロナ放電イオン化システム。

【請求項 4】

前記針電極に負電圧を印加し、前記針電極の先端部を大気圧下の負コロナ放電により発光させることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の大気圧コロナ放電イオン化システム。

30

【請求項 5】

針電極の先端部を大気圧下のイオン化領域に配置し、該針電極のコロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成し、試料分子と前記反応イオンとの反応により生成した試料イオンを質量分析装置のオリフィスに導入する大気圧コロナ放電イオン化方法において、

前記針電極の先端面を曲面に成形し、

前記オリフィスに対する前記針電極の相対位置及び／又は相対角度を可変設定可能に該針電極を支持し、

40

前記針電極の相対位置及び／又は相対角度の設定によって、前記先端面と前記オリフィスとの相対位置を設定して、前記オリフィスに流入する反応イオンのイオン種を特定し又は制御することを特徴とする大気圧コロナ放電イオン化方法。

【請求項 6】

針電極の先端部を大気圧下のイオン化領域に配置し、該針電極のコロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成し、試料分子と前記反応イオンとの反応により生成した試料イオンを質量分析装置のオリフィスに導入する大気圧コロナ放電イオン化方法において、

前記針電極の先端面を曲面に成形し、

50

前記針電極に印加される電圧を可変設定可能な電圧制御手段に該針電極を接続し、
前記先端面と前記オリフィスとの間に発生する電場又は電界の電位勾配を前記電圧制御手段によって設定して、前記オリフィスに流入する反応イオンのイオン種を特定し又は制御することを特徴とする大気圧コロナ放電イオン化方法。

【請求項 7】

前記針電極に印加される電圧を可変設定可能な電圧制御手段に該針電極を接続し、
前記針電極の相対位置及び / 又は相対角度の設定によって、前記先端面と前記オリフィスとの相対位置を設定するとともに、前記先端面と前記オリフィスとの間に発生する電場又は電界の電位勾配を前記電圧制御手段によって設定して、前記オリフィスに流入する反応イオンのイオン種を特定し又は制御することを特徴とする請求項 5 に記載の大気圧コロナ放電イオン化方法。

10

【請求項 8】

前記針電極に負電圧を印加し、大気圧下の負コロナ放電により前記針電極の先端部を発光せしめることを特徴とする請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の大気圧コロナ放電イオン化方法。

【請求項 9】

前記針電極に印加される電圧を第 1 制御因子として規定し、前記先端面と前記オリフィスとの相対位置を第 2 制御因子として規定し、第 1 及び第 2 制御因子を変数とした関数に基づいて前記イオン種を特定し又は制御することを特徴とする請求項 5 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の大気圧コロナ放電イオン化方法。

20

【請求項 10】

請求項 1 乃至 4 に記載された大気圧コロナ放電イオン化システムと、該システムによって生成した試料イオンが導入されるオリフィスを備えた質量分析装置とを有する質量分析システムにおいて、

前記オリフィスは、該オリフィスの流路長を設定変更するための流路長設定変更手段を有することを特徴とする質量分析システム。

【請求項 11】

請求項 5 乃至 9 に記載された大気圧コロナ放電イオン化方法によって生成した試料イオンを質量分析装置のオリフィスに導入する質量分析方法において、

前記オリフィスの流路長を設定変更することにより、前記質量分析装置の分析部に流入する試料イオンのイオン種を特定し又は制御することを特徴とする質量分析方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は大気圧コロナ放電イオン化システム及びイオン化方法に関するものであり、より詳細には、針電極の大気圧コロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成する大気圧コロナ放電イオン化システム及びイオン化方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

針電極の大気圧コロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成する大気圧コロナ放電イオン化法が知られている。大気圧コロナ放電イオン化法は、例えば、特開2000-180659号公報（特許文献1）に記載されるように、針電極（ニードル電極）の大気圧コロナ放電によって大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成するイオン化法として知られている。即ち、大気圧下のコロナ放電を用いた大気圧コロナ放電イオン化法は、水、アセトニトリル、メタノール等の溶媒蒸気や、大気成分（ N_2 、 O_2 ）をコロナ放電によりイオン化して反応イオンを生成し、反応イオンを気化試料中の試料分子と反応せしめて試料イオンを生成し、試料イオンを質量分析装置のオリフィスに導入するイオン化法である。試料物質は、質量分析装置の分析部により得られるマススペクトルの解析により同定される。

40

50

【0003】

コロナ放電を利用したイオン化法に関する先行技術文献（学術論文）として、以下の非特許文献1～4が挙げられる。

【0004】

非特許文献1（「Atmospheric pressure ionization mass spectrometry: Corona discharge ion source for use in liquid chromatograph-mass spectrometer-computer analytical system」）及び非特許文献2（「Determination of sulfa drugs in biological fluids by liquid chromatography/mass spectrometry」）には、ヒーターを備えたガラス管を液体クロマトグラフ（LC）の溶液出口に配設し、ガラス管中で溶液試料を気化するようにした質量分析方法が記載されている。ガラス管中で気化した試料分子は拡散移動し、針電極の正コロナ放電によりイオン化される。

10

【0005】

非特許文献3（「Characteristics of a liquid chromatograph/atmospheric pressure ionization mass spectrometer」）には、大気圧中で溶液試料を加熱噴霧するヒーターを液体クロマトグラフ（LC）の溶液出口に配設し、溶液試料の分子構造を分解することなく、溶液試料を急速加熱して瞬間的に噴霧・気化し、正電極コロナ放電によって試料分子をイオン化させる質量分析方法が記載されている。

【0006】

非特許文献4（「Analysis of solids, liquids, and biological tissues using solid probe introduction at atmospheric pressure on commercial LC/MS instruments」）には、エレクトロスプレーイオン化法（ESI）又は大気圧化学イオン化法（APCI）を液体クロマトグラフ（LC）の溶液出口に適用した質量分析方法が記載されている。質量分析すべき試料（固体、液体、生体試料等）は、「melting point capillary」として記載された棒状体の先端に塗布され、噴霧蒸気によって気化する。気化した試料は、正電極コロナ放電によってイオン化し、質量分析装置の分析部に供給される。

20

【0007】

上記特許文献1及び非特許文献1～4に記載されたイオン化法は、いずれも、正電極コロナ放電による試料分子のイオン化を意図したものであり、負電極コロナ放電による試料分子のイオン化を意図したものではない。これは、負電極コロナ放電により生成する反応イオン種には再現性がなく、反応イオン種を制御することもできないと考えられてきたためである。

30

【0008】

即ち、従来の大気圧イオン化法においては、正電圧を針電極に印加し、反応イオンとして主にプロトン（ H^+ ）を正コロナ放電によりイオン化領域に生成するようにして実施されてきた。このように正コロナ放電を用いた大気圧イオン化法によれば、反応イオンと試料分子との反応により得られる試料イオンのマススペクトルを解析することにより、比較的容易に試料物質を同定することができる。

【0009】

他方、大気圧イオン化法において負電圧を針電極に印加して負コロナ放電により反応イオンを生成した場合、反応イオン種を特定又は制御し難く、試料分子に適合した反応イオン種の生成を確認することができないことから、質量分析装置によって得られたマススペクトルを合理的に解析することができず、従って、負コロナ放電を用いた大気圧イオン化法においては、試料物質を同定することが極めて困難であった。このため、負コロナ放電を用いた大気圧イオン化法による質量分析は、その再現性を確保し難く、その実用化は極めて困難であると考えられてきた。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2000-180659号公報

【非特許文献】

50

【 0 0 1 1 】

【非特許文献1】D.I.Carroll, et al. 「Atmospheric pressure ionization mass spectrometry: Corona discharge ion source for use in liquid chromatograph-mass spectrometer-computer analytical system」 (Analytical Chemistry, 47 (1975) 2369)

【非特許文献2】J.D.Henion, et al. 「Determination of sulfa drugs in biological fluids by liquid chromatography/mass spectrometry」 (Analytical Chemistry, 54 (1982) 451)

【非特許文献3】M.Sakairi, H.Kambara 「Characteristics of a liquid chromatograph/atmospheric pressure ionization mass spectrometer」 (Analytical Chemistry, 60 (1988) 774)

10

【非特許文献4】C.N.McEwen, et al. 「Analysis of solids, liquids, and biological tissues using solid probe introduction at atmospheric pressure on commercial LC/MS instruments」 (Analytical Chemistry, 77 (2005) 7826)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

しかしながら、大気圧コロナ放電を用いたイオン化法において、大気圧コロナ放電により発生する反応イオンのイオン種を特定し又は制御する手法を確立することができれば、負コロナ放電を用いたイオン化法のみならず、正コロナ放電を用いたイオン化法においても、質量分析しようとする有機化合物試料の官能基等の物理化学的性質に適合した反応イオンを選択的に試料分子に結合せしめた試料イオンを生成することが可能となり、反応イオンのイオン種に基づいて試料分子を同定することも可能となり、質量分析を行う上で極めて有益であると考えられる。

20

【 0 0 1 3 】

本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、針電極の大気圧コロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成するイオン化システム及びイオン化方法において、試料物質の同定にとって重要となる反応イオン種の特定又は制御を可能にするイオン化システム及びイオン化方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【 0 0 1 4 】

上記目的を達成すべく、本発明は、針電極の先端部を大気圧下のイオン化領域に配置し、該針電極のコロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成し、試料分子と前記反応イオンとの反応により生成した試料イオンを質量分析装置のオリフィスに導入する大気圧コロナ放電イオン化システムにおいて、

曲面に成形された先端面を前記針電極に設けるとともに、前記オリフィスに対する前記針電極の相対位置及び/又は相対角度を可変設定可能に支持する針電極支持手段によって前記針電極を支持し、

前記針電極支持手段による前記針電極の相対位置及び/又は相対角度の設定によって、前記先端面と前記オリフィスとの相対位置を設定し、前記オリフィスに流入する反応イオンのイオン種を特定し又は制御するようにしたことを特徴とする大気圧コロナ放電イオン化システムを提供する。

40

【 0 0 1 5 】

本発明は又、針電極の先端部を大気圧下のイオン化領域に配置し、該針電極のコロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成し、試料分子と前記反応イオンとの反応により生成した試料イオンを質量分析装置のオリフィスに導入する大気圧コロナ放電イオン化システムにおいて、

曲面に成形された先端面を前記針電極に設けるとともに、該針電極に印加される電圧を可変設定可能な電圧制御手段に前記針電極を接続し、

前記先端面と前記オリフィスとの間に発生する電場又は電界の電位勾配を前記電圧制御

50

手段によって設定して、前記オリフィスに流入する反応イオンのイオン種を特定し又は制御するようにしたことを特徴とする大気圧コロナ放電イオン化システムを提供する。

【0016】

他の観点より、本発明は、針電極の先端部を大気圧下のイオン化領域に配置し、該針電極のコロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成し、試料分子と前記反応イオンとの反応により生成した試料イオンを質量分析装置のオリフィスに導入する大気圧コロナ放電イオン化方法において、

前記針電極の先端面を曲面に成形し、

前記オリフィスに対する前記針電極の相対位置及び/又は相対角度を可変設定可能に該針電極を支持し、

前記針電極の相対位置及び/又は相対角度の設定によって、前記先端面と前記オリフィスとの相対位置を設定して、前記オリフィスに流入する反応イオンのイオン種を特定し又は制御することを特徴とする大気圧コロナ放電イオン化方法を提供する。

【0017】

本発明は更に、針電極の先端部を大気圧下のイオン化領域に配置し、該針電極のコロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成し、試料分子と前記反応イオンとの反応により生成した試料イオンを質量分析装置のオリフィスに導入する大気圧コロナ放電イオン化方法において、

前記針電極の先端面を曲面に成形し、

前記針電極に印加される電圧を可変設定可能な電圧制御手段に該針電極を接続し、

前記先端面と前記オリフィスとの間に発生する電場又は電界の電位勾配を前記電圧制御手段によって設定して、前記オリフィスに流入する反応イオンのイオン種を特定し又は制御することを特徴とする大気圧コロナ放電イオン化方法を提供する。

【0018】

本発明者の研究によれば、負電圧を印加した針電極の先端面を回転双曲面等の曲面に成形した場合、相互離間した先端面上の各電位点が放出する電子は、異種の反応イオンを生成する。例えば、負コロナ放電により大気成分をイオン化した場合、先端面の最先端に位置する第1電位点が放出する電子は、 NO_x^- 及び CO_x^- を生成し、第1電位点から離間した第2電位点が放出した電子は、 HO^- を生成する。このような反応イオン種の相違は、第1及び第2電位点に生じる電位勾配の相違に起因すると考えられる。

【0019】

また、反応イオンは、針電極先端面の各電位点と、質量分析装置のオリフィス部材の各電位点との間に発生する電気力線に沿って移動する性質を有する。他方、針電極の角度又は位置を変化又は変位させて針電極先端面とオリフィス部材との相対位置を変化させると、針電極先端面の各電位点とオリフィス部材の各電位点との間の電位勾配が変化する。針電極先端面とオリフィス部材との間のイオン化領域における電位勾配は、針電極に印加される電圧を変化させることによっても変化する。従って、イオン化領域における反応イオンの移動の軌跡を針電極先端面及びオリフィスの相対位置、或いは、針電極に印加される電圧によって特定し又は制御することができる。

【0020】

本発明の上記構成によれば、針電極は、オリフィスに対する相対位置又は相対角度を可変設定可能に支持され、或いは、針電極に印加される電圧を可変設定可能な電圧制御手段に接続される。針電極の相対位置又は相対角度を変化させ、或いは、電圧の変化によりイオン化領域の電位勾配を変化させることにより、オリフィスの位置と関連した針電極先端面の電位点を変更し、変更後の電位点において発生する反応イオンをオリフィスに導入することができる。反応イオンの移動の軌跡は、試料イオンの移動の軌跡と同一視できるので、このような電位点の変更により、オリフィスに導入すべき試料イオンを変化させることができる。従って、本発明によれば、針電極の相対位置又は相対角度を変化させ、或いは、電圧の変化によりイオン化領域の電位勾配を変化させることにより、オリフィスに導入すべき反応イオン種(従って、試料イオン種)を特定し又は制御することができる。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、針電極の大気圧コロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成するイオン化システム及びイオン化方法において、試料物質の同定にとって重要となる反応イオン種の特定又は制御を可能にするイオン化システム及びイオン化方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1(A)は、本発明に係る針電極と平面電極との位置関係を示す斜視図であり、図1(B)は、針電極の先端部の輪郭を示す断面図であり、図1(C)は、針電極の先端面とオリフィスとの位置関係を示す拡大断面図である。

10

【図2】図2(A)及び図2(B)は、オリフィスを備えた質量分析装置のオリフィスプレートに対する針電極の相対位置を例示する断面図である。

【図3】図3は、針電極の角度設定による反応イオン種の制御又は設定方法を示す斜視図及び部分拡大断面図である。

【図4】図4は、針電極と質量分析装置との位置関係を示す断面図である。

【図5】図5は、針電極及び質量分析装置を含む質量分析システムの全体構成を概略的に示すシステム構成図である。

【図6】図6は、流路長を延長したオリフィス構造を有する質量分析システムの構成を概略的に示すシステム構成図である。

20

【図7】図7は、図6に示す質量分析システムのシステム構成を概念的に示す概略斜視図である。

【図8】図8は、針電極の位置及び角度を可変設定するための三軸マニピュレータの構成を示す概略斜視図である。

【図9】図9は、本発明に係る大気圧コロナ放電イオン化システムの作用を確認するための実験において使用された実験装置の構成を概念的に示す断面図である。

【図10】図10は、図9に示す実験装置を用いたイオン化実験によって得られた大気イオンのイオン種を示す図表である。

【図11】図11は、安息香酸のマススペクトルを示す線図である。

【図12】図12は、フェニルエチルアミンのマススペクトルを示す線図である。

30

【図13】図13は、フェニルアラニンのマススペクトルを示す線図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明の好適な実施形態によれば、針電極に印加される電圧は、 $+1.5 \sim +5.0$ kV、 $-1.5 \sim -5.0$ kVの範囲内で設定変更される。好ましくは、上記針電極に負電圧が印加される。針電極の先端部は、大気圧下の負コロナ放電により発光する。更に好ましくは、上記オリフィスの流入端と針電極の先端部との間の距離は、 $3 \sim 5$ mmの範囲内で設定変更され、オリフィスの中心軸線と針電極の中心軸線との相対角度は、 $0 \sim 90$ 度の角度範囲内で設定変更される。

【0024】

40

本発明の更に好適な実施形態によれば、針電極に印加される電圧が第1制御因子として規定され、先端面とオリフィスとの相対位置が第2制御因子として規定され、反応イオンのイオン種は、第1及び第2制御因子を変数とした関数に基づいて特定され又は制御される。

【0025】

本発明の好適な実施形態に係る質量分析システムは、上記構成の大気圧コロナ放電イオン化システムと、該システムによって生成した試料イオンが導入されるオリフィスを備えた質量分析装置とから構成される。好ましくは、オリフィスは、オリフィスの流路長を設定変更するための流路長設定変更手段を有する。オリフィスの流路長は、例えば、 $1 \sim 100$ mmの範囲内で設定変更される。オリフィス内の流路において反応イオン及び試料イオ

50

ンの更なる反応を進行せしめることができるので、オリフィスの流路長を設定変更することにより、質量分析装置の分析部に流入する試料イオンのイオン種を更に制御することができる。例えば、流路長設定変更手段として、オリフィスの流路長が異なる複数のオリフィス部材と、これらのオリフィス部材を選択的且つ交換可能に質量分析装置に配設するためのオリフィス部材取付け機構とが用いられる。変形例として、オリフィスの流路長を可変設定可能な機構をオリフィス部材に設けても良い。

【0026】

図1(A)は、本発明に係る針電極と平面電極との位置関係を示す斜視図である。図1(B)は、針電極の先端部の輪郭を示す断面図であり、図1(C)は、針電極の先端面とオリフィスとの位置関係を示す拡大断面図である。なお、図1(B)は、1000倍の顕微鏡拡大により撮像された針電極先端部の輪郭を図面化したものである。

10

【0027】

図1を参照して、本発明の原理を以下に説明する。

【0028】

図1(A)には、電源3の陰極に接続された針電極1と、質量分析装置のオリフィスプレートに相当する平面電極2とが示されている。電源3は、針電極1の電圧を可変設定可能な電圧制御手段(図示せず)を有する。平面電極2は接地される。針電極1の先端部は、大気圧下の負コロナ放電により発光し、電子を放出する。針電極1及び平面電極2の間のイオン化領域に存在する大気成分、或いは、イオン化領域に供給された溶媒分子は、針電極1の先端面から放出された電子によりイオン化し、反応イオンを生成する。

20

【0029】

図1(A)に示すように、針電極1の中心軸線CLは平面電極2に直交する。図1(B)及び図1(C)に示す如く、針電極1の先端面4は、回転双曲面、放物面、楕円面、或いは、所定曲率の湾曲面等の曲面に成形される。図1(C)には、先端面4上の負電位点4a、4b、4c、4dが示されている。負電位点4aは、針電極1の中心軸線CL上に位置する。負電位点4a、4b、4c、4dは、先端面4に沿って互いに離間する。先端面4と平面電極2との間に発生した電場又は電界の電気力線5及び等電位面6が、一点鎖線及び破線で図1(C)に概念的に示されている。

【0030】

負電位点4a、4b、4c、4dから発生する電気力線5a、5b、5c、5dが、図1(C)に示されている。電気力線5a、5b、5c、5dは、先端面4及び等電位面6に対して垂直に交差するので、電気力線5a、5b、5c、5dの軌跡は、一義的に定まる。電気力線5a、5b、5c、5dと交差する平面電極2上の各電位点が、基準(接地)電位点2a、2b、2c、2dとして図1(C)に示されている。

30

【0031】

先端面4の負電位点4a、4b、4c、4dから放出された電子によって生成した負の反応イオンは、電位勾配に従って運動する。反応イオンは、負電位点4a、4b、4c、4dと基準電位点2a、2b、2c、2dとの間に発生する電気力線5a、5b、5c、5dに沿って移動し、基準電位点2a、2b、2c、2dに到達する。例えば、先端面4の負電位点4a、4cから放出された電子によって負電位点4a、4cに夫々生成した負の反応イオン Y^{-}_1 、 Y^{-}_2 は、電気力線5a、5cに沿って移動し、基準電位点2a、2cに到達する。

40

【0032】

本発明者の実験によれば、負電位点4a、4cが放出した電子は、異種の反応イオン Y^{-}_1 、 Y^{-}_2 を生成する。例えば、負コロナ放電により大気成分をイオン化する場合、負電位点4aが放出する電子は、 NO_x^{-} 及び CO_x^{-} を生成し、負電位点4aから0.01~0.02mm程度離間した負電位点4cが放出する電子は、 HO^{-} を生成する。このような反応イオン種の相違は、負電位点4a、4cの電位勾配(従って、イオン化領域の電界強度)に起因すると考えられる。条件によっては、負電位点4a、4b、4c、4dの各々において異種の負反応イオンを生成することも可能である。

50

【0033】

前述のとおり、電気力線5は先端面4及び等電位面6に対して垂直に交差するので、電気力線5a、5b、5c、5dの軌跡は、負電位点4a、4b、4c、4d及び基準電位点2a、2b、2c、2dの相対的な位置関係及び電位差によって決定される。前述の如く、負電位点4a、4cにおいて生成した反応イオン Y^{-}_1 、 Y^{-}_2 は、電気力線5a、5cに沿って移動して基準電位点2a、2cに到達するので、質量分析装置のオリフィス7(図1(C)に破線で示す)を基準電位点2aに配置した場合、反応イオン Y^{-}_1 がオリフィス7に流入し、他方、オリフィス7を基準電位点2cに配置すると、反応イオン Y^{-}_2 がオリフィス7に流入する。従って、負電位点4a、4b、4c、4d及び基準電位点2a、2b、2c、2dの電位勾配(イオン化領域の電界強度)と、先端面4及びオリフィス7の相対位置とを適切に設定することにより、オリフィス7に流入する反応イオン種を特定し又は制御することができる。

10

【0034】

次に、本発明の好適な実施形態に係る大気圧コロナ放電イオン化システムについて説明する。

【0035】

図2(A)及び図2(B)は、オリフィス7を備えた質量分析装置MSのオリフィスプレート2'に対する針電極1の相対位置を例示する断面図である。オリフィスプレート2'は、前述の平面電極2に相当する。

【0036】

針電極1の負電位点4aと質量分析装置MSのオリフィス7とが針電極1の中心軸線CL上に整列した状態が、図2(A)に示されている。針電極1は電源3の陰極に接続される。オリフィスプレート2'は質量分析装置MS内の真空領域Fと大気圧下のイオン化領域とを区画する。負電位点4aから放出された電子によって負電位点4aに生成した反応イオン Y^{-}_1 は、電気力線5aに沿って移動して基準電位点2aに到達し、基準電位点2aに位置するオリフィス7に流入する。

20

【0037】

針電極1を平面電極2と平行に距離Dだけ変位させた状態が図2(B)に示されている。距離Dは、正電位点2a、2cの間の距離に相当する寸法に設定され、従って、オリフィス7は、基準電位点2aから基準電位点2cに相対変位する。負電位点4cから放出された電子によって負電位点4cに生成した反応イオン Y^{-}_2 が、電気力線5cに沿って移動して基準電位点2cに到達するので、オリフィス7には、反応イオン Y^{-}_2 が流入する。

30

【0038】

かくして、距離Dの設定によって定まる針電極1及びオリフィス7の相対位置に相応して、オリフィス7に流入する反応イオン種を特定し又は制御することができる。なお、オリフィス7は、大気圧下のイオン化領域と質量分析装置MS内の真空領域Fとの間に配置されるので、図2(A)及び図2(B)に破線矢印で示すように、イオン化領域の空気(大気)が空気流Eとしてオリフィス7内に常時流入する。反応イオン Y^{-}_1 、 Y^{-}_2 の運動は、空気流Eの影響を受けるので、距離Dは、空気流Eの影響を考慮して設定することが望ましい。

40

【0039】

図3は、針電極1の角度設定による反応イオン種の制御又は設定方法を示す斜視図及び部分拡大断面図である。

【0040】

図3(A)には、針電極1の中心軸線CLと、平面電極2の垂線VLとの相対角度が示されている。図3(B)には、相対角度を角度 θ_1 に設定したときに発生する電気力線5a、5cが示されている。負電位点4cから放出された電子によって負電位点4cに生成した反応イオン Y^{-}_2 は、電気力線5cに沿って移動して基準電位点2cに到達し、基準電位点2cに位置するオリフィス7に流入する。

50

【 0 0 4 1 】

図 3 (C) に示す如く相対角度 θ を角度 θ_2 に増大させると、針電極 1 と平面電極 2 との間の電界又は電場が変化するので、電気力線 5 a、5 c の軌跡が変化し、この結果、基準電位点 2 a がオリフィス 7 の位置に相対変位する。従って、オリフィス 7 には、負電位点 4 a から放出された電子によって生成した反応イオン Y^- が流入する。

【 0 0 4 2 】

かくして、相対角度 θ の設定によって定まる針電極 1 及びオリフィス 7 の相対位置に基づいて、オリフィス 7 に流入する反応イオン種を特定し又は制御することができる。なお、図 3 (B) 及び図 3 (C) に示すように、イオン化領域 5 の空気 (大気) が空気流 E としてオリフィス 7 内に常時流入するので、反応イオン Y^- 、 Y^- の運動は空気流 E の影響を受ける。このため、空気流 E の影響を考慮して相対角度 θ を設定することが望ましい。

10

【 0 0 4 3 】

イオン化領域 5 の電界又は電場は、針電極 1 と平面電極 2 との離間距離によっても変化する。図 3 (B) には、垂線 V L 方向に測定した負電位点 4 a とオリフィス 7 との離間距離 H が示されている。電気力線 5 a、5 c の軌跡は、距離 H の変化によって変化する。距離 H の設定によって定まる針電極 1 及びオリフィス 7 の相対位置に基づいて、オリフィス 7 に流入する反応イオン種を特定し又は制御することができる。

【 0 0 4 4 】

また、電気力線 5 a、5 c の軌跡は、針電極 1 とオリフィスプレート 2' との間の電位勾配によっても変化する。従って、針電極 1 に印加される電圧に基づいて、オリフィス 7 に流入する反応イオン種を特定し又は制御することができる。

20

【 0 0 4 5 】

図 4 は、針電極 1 と質量分析装置 M S との位置関係を示す断面図であり、図 5 は、針電極 1 及び質量分析装置 M S を含む質量分析システムの全体構成を概略的に示すシステム構成図である。

【 0 0 4 6 】

質量分析装置 M S は、オリフィス 1 1 を有するオリフィスプレート 1 0 を備える。針電極 1 は電源 3 の陰極に接続され、オリフィスプレート 1 0 は接地される。針電極 1 の先端面 4 は、オリフィス 1 1 の開口部 1 2 と対向する位置に配置され、オリフィス 1 1 の中心軸線上に位置する。オリフィス 5 1 を備えたスキマー 5 0 が質量分析装置 M S の機内領域に配設される。オリフィスプレート 1 0 とスキマー 5 0 との間には、低真空領域 5 2 が区画され、スキマー 5 0 の後方には、高真空領域 5 3 が区画される。低真空領域 5 2 の吸引ポート 5 4 には、ロータリー・ポンプ R P の吸引圧力が作用し、高真空領域 5 3 の吸引ポート 5 5 には、ターボ・モレキュラー・ポンプ T M P の吸引圧力が作用する。図 5 に示すように、リングレンズ 5 6 が低真空領域 5 2 に配設され、イオンガイド 5 9 が高真空領域 5 3 に配設される。

30

【 0 0 4 7 】

針電極 1 の先端面 4 とオリフィス 1 1 の開口部 1 2 との間に位置するイオン化領域 5 には、試料分子 M が供給される。試料分子 M は、外部気化器 (図示せず) によって予め試料を気化してなる試料ガス流の形態でイオン化領域 5 に供給される。イオン化領域 5 は大気開放されており、針電極 1 の先端面 4 は、大気圧下の負コロナ放電により発光する。先端面 4 上の負電位点から放出された電子は、イオン化領域 5 の大気成分をイオン化し、 NO_x^- 、 CO_x^- 、 HO^- 等の反応イオン Y^- がイオン化領域 5 に生成する。試料分子 M は、反応イオン Y^- と反応し、試料イオン $M + Y^-$ を生成する。試料イオン $M + Y^-$ は、先端面 4 及び開口部 1 2 の間の電気力線に沿って移動し、開口部 1 2 内に流入し、オリフィス 1 1、5 1 及びイオンガイド領域を介して質量分析装置 M S の質量分析部 (図示せず) に流入する。イオン化領域 5 における試料イオン $M + Y^-$ の軌跡は、反応イオン Y^- の軌跡と同一視することができる。

40

【 0 0 4 8 】

50

図4には、X軸及びZ軸と、X軸に対する針電極1の角度が示されている。X軸は、オリフィス11の中心軸線と一致する水平軸線である。また、図4には、先端面4の最先端部(図1に示す負電位点4a)とオリフィス11の開口部12との離間距離Hが示されている。前述のとおり、角度及び θ 又は距離Hを変化させることにより、オリフィス12に流入する反応イオン Y^- のイオン種(従って、試料イオン $M+Y^-$ のイオン種)を変化させることができる。同様に、針電極1に印加される電圧を変化させ、或いは、先端面4をY軸(図示せず)の方向に変位させることにより、オリフィス12に流入する反応イオン Y^- のイオン種(従って、試料イオン $M+Y^-$ のイオン種)を特定し又は制御することができる。

【0049】

図6は、異なるオリフィス構造を有する質量分析システムの構成を概略的に示すシステム構成図である。図7は、図6に示す質量分析システムのシステム構成を概念的に示す概略斜視図である。各図において、図5に示す各構成要素又は構成部材と実質的に同一の構成要素又は構成部材には、同一の参照符号が付されている。

【0050】

図6及び図7に示す質量分析装置MS'は、管状オリフィス部材20及び管状レンズ58を備える。管状オリフィス部材20のオリフィス21は、比較的長い流路長Jを有する。図5に示す質量分析システムと同じく、針電極1の角度、先端面4とオリフィス21との相対位置、或いは、針電極1に印加される電圧を変化させることにより、オリフィス21に流入する反応イオン Y^- のイオン種(従って、試料イオン $M+Y^-$ のイオン種)を特定し又は制御することができる。

【0051】

オリフィス21の流路23は、反応イオン Y^- 及び試料イオン $M+Y^-$ の更なる反応を進行せしめる反応域として働き、従って、流路23内を流動する反応イオン Y^- 及び試料イオン $M+Y^-$ のイオン種は、流路23内で更に変化する。流路23内における反応イオン Y^- 及び試料イオン $M+Y^-$ の反応は、流路長Jによって相違し、従って、スキマー50のオリフィス51に供給される試料イオン $M+Y^-$ のイオン種を流路長Jの設定によって特定し又は制御することができる。

【0052】

なお、前述の実施形態においては、試料分子Mは、試料ガス流の形態でイオン化領域に供給されるが、図7及び図8に破線で示す如く、ヒーター方式、エレクトロスプレー方式、レーザー方式又は超音波方式等の外部気化器40をイオン化領域内、或いは、イオン化領域の近傍に配置し、このような外部気化器によって試料Sを気化しても良い。

【0053】

図8は、針電極1の位置及び角度を可変設定するための三軸マニピュレータの構成を示す概略斜視図である。

【0054】

針電極1は、X軸方向、Y軸方向及びZ軸方向に変位可能に三軸マニピュレータ30によって支持される。マニピュレータ30は、質量分析装置の支持部60上に支持された基台31と、基台31上にX軸方向に変位可能に支持された第1キャリア32と、第1キャリア32上にY軸方向に変位可能に支持された第2キャリア33と、第2キャリア33上に立設された支柱34に上下変位可能に支持された第3キャリア35と、Y軸方向の中心軸線廻りに矢印R方向に回転可能に支持された回転保持具37とから構成される。マニピュレータ30は、各キャリア32、33、35をX軸、Y軸又はZ軸方向に夫々変位させる操作部(図示せず)を備えるとともに、回転保持具37を回転させる操作部(図示せず)を備える。針電極1を保持する保持具9が、回転保持具37の凹所38内に収容される。保持具9は、回転保持具37の係止具39を締付けることにより、凹所38内に固定される。

【0055】

針電極1は保持具9の先端部部分から突出する。針電極1の先端面4は、イオン化領域

10

20

30

40

50

を介してオリフィス部材 20 のオリフィス 21 に対向する。マニピュレータ 30 の各操作部の操作により、各キャリヤ 32、33、35 を X 軸、Y 軸又は Z 軸方向に変位させ、或いは、回転保持具 37 を回転させることができ、従って、オリフィス 21 に対する先端面 4 の相対位置、或いは、針電極 1 の角度を任意に可変設定することができる。

【0056】

試料分子 M が試料ガス流の形態でイオン化領域 に供給され、或いは、イオン化領域 又はその近傍に配置された外部気化器 40 (破線で示す) によって気化した試料の試料分子 M がイオン化領域 に供給される。針電極 1 の先端面 4 の負コロナ放電により先端面 4 に生成した反応イオン Y^- (図 7) が試料分子 M (図 7) と反応して試料イオン $M + Y^-$ (図 7) が生成する。試料イオン $M + Y^-$ は、先端面 4 及びオリフィス 21 の間の電気力線に沿って移動してオリフィス 21 内に流入する。

10

【0057】

マニピュレータ 30 によって針電極 1 を X 軸、Y 軸又は Z 軸方向に変位させ、或いは、針電極 1 の角度を変化させることにより、前述の如く先端面 4 及びオリフィス 7 の相対位置を可変設定し、これにより、オリフィス 7 に流入する反応イオン種 Y^- (図 7)、従って、試料イオン $M + Y^-$ のイオン種 $M + Y^-$ (図 7) を特定し又は制御することができる。

【0058】

図 9 は、本発明に係る大気圧コロナ放電イオン化システムの作用を確認するための実験において使用された実験装置の構成を概念的に示す断面図である。

20

【0059】

実験装置は、針電極 1 及び質量分析装置 MS を有する。実験装置は更に、オリフィス 11 の中心軸線に対する針電極 1 の角度 及び平行移動距離 D を可変設定可能に支持する前述の三軸マニピュレータ (図示せず) を備える。図 9 には、針電極 1 を基準位置に配置した状態が示されており、針電極 1 の先端面 4 は、その基準位置においてオリフィス 11 の中心軸線上に位置する。実験において、針電極 1 に印加される電圧は、電源 3 の出力設定により設定され、針電極 1 の先端面 4 とオリフィス 11 との相対位置は、角度 及び距離 D の設定により設定された。また、試料分子 M をイオン化領域 に適宜供給可能な気化試料供給手段 (図示せず) が実験装置と関連して用意された。

【0060】

本発明者は、図 9 に示された実験装置を使用して大気を大気圧コロナ放電によりイオン化し、イオン化領域 に生成する大気イオンのイオン種を分析した。実験において、針電極 1 の角度 は 0 度に固定され、距離 D は、0 mm、1.0 mm、5.0 mm に設定変更された。また、針電極 1 に印加される電圧は、-1.7 kV、-2.7 kV、-3.5 kV に設定変更された。

30

【0061】

図 10 は、上記実験装置を用いたイオン化実験によって得られた大気イオンのイオン種を示す図表である。図 10 に示すように、印加電圧の設定値と距離 D の設定値とに基づいて、大気イオンのイオン種を特定し又は制御し得ることが本発明者のイオン化実験により確認された。

40

【0062】

本発明者は更に、測定試料として、酸性化合物 (安息香酸 benzoic acid)、塩基性化合物 (フェニルエチルアミン phenylethylamine) 及び両性化合物 (アミノ酸: フェニルアラニン phenylalanine) を用い、各試料を上記実験装置により質量分析した。質量分析において、距離 D は 0 mm に固定され、角度 は、0 度及び 90 度 (/ 2) に設定変更され、電圧は、-1.9 kV、-2.7 kV 又は -3.1 kV に設定変更された。なお、図 1 及び図 3 から理解し得るように、角度 = 0 度に設定した場合、先端面 4 とオリフィス 11 との間に高い電界強度 (電位勾配) が発生し、角度 = 90 度 (/ 2) に設定した場合、相対的に低い電界強度 (電位勾配) が先端面 4 とオリフィス 11 との間に発生する。

【0063】

50

図11～図13は、質量分析により得られた安息香酸、フェニルエチルアミン及びフェニルアラニンのマススペクトルを示す線図である。

【0064】

図11(A)及び図13(A)に示されるように、酸性のカルボン酸を有する安息香酸及びアミノ酸は、電界強度が比較的低い条件 ($\phi = \phi_0 / 2$) において生成する大気イオン O_2^- と選択的に結合反応して分子量関連イオン $[M+O_2]^-$ を生成するが、塩基性のフェニルエチルアミンは、大気イオン O_2^- とは反応しない。また、図13(A)に示されるように、アミノ酸は、大気イオン HCO_3^- 及びカルボン酸系大気イオン $HCOO^-$ と反応する。

【0065】

電界強度が比較的高い条件 ($\phi = 0$) で生成する大気イオン (HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , HNO_3^- , COO^-) に対する反応においては、安息香酸は大気イオン HCO_3^- と反応し (図11(B))、フェニルエチルアミンは大気イオン NO_3^- と反応し (図12)、アミノ酸は大気イオン HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , HNO_3^- と反応する (図13(B))。

【0066】

かくして、電界強度 (電位勾配) に依存して生成する大気イオンと各試料との反応には、有機化合物の化学的性質 (及び化学構造) に起因した試料固有の選択性があることが上記質量分析により判明した。このように反応の選択性が存在することは、化学的性質が異なる未知化合物の官能基を未知化合物固有の反応性に基づいて推定し得ることを意味する。従って、本発明のイオン化システム及びイオン化方法は、未知化合物の計測に応用し得るものであり、極めて有用である。

本方法を用いて未知化合物の質量を決定するには、以下の手順で解析を実行する。未知化合物の質量を m とおき、まず弱い電界強度の条件 (A) で質量分析を行う。次いで、強い電界強度の条件 (B) で質量分析を行う。

条件 (A) では、分子量関連イオン $[M+O_2]^-$ を生成する可能性がある。同時に、 $[M+HCOO]^-$ 及び $[M+HCO_3]^-$ も生成する可能性がある。これらの分子量関連イオンの質量はそれぞれ $x=m+32$, $y=m+45$, $z=m+61$ になる。これらのイオンの質量差、 $13=45-32$ 及び $29=61-32$ に相当するイオンの信号があるかどうかを確認し、もし質量 x , y , z のイオンの存在を確認できれば、直ちに未知化合物の質量 m を決定できる。しかし、これらに相当するイオン x , y , z の一部しか観測できない場合は、下記の解析も実行する。

条件 (B) では、分子量関連イオン $[M+HCO_3]^-$ 、 $[M+NO_2]^-$ 、 $[M+NO_3]^-$ などを生成する可能性がある。この場合も上記と同様に質量差を考慮した解析を実行すると未知化合物の質量を決定できる。最後に条件 (A) と (B) の両方を考慮して質量 m の妥当性を確認する。

【0067】

以上、本発明の好適な実施例について詳細に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の範囲内で種々の変形又は変更が可能である。

【0068】

例えば、上記実施例においては、針電極に負電圧が印加されるが、針電極に正電圧を印加しても良い。

【0069】

また、上記実施例においては、針電極の支持手段として三軸マニピュレータを例示したが、針電極の支持手段として他の構造の支持手段を採用しても良い。

【0070】

更に、針電極の電圧制御手段として、公知の電圧制御装置又は電圧制御回路を適宜採用することができる。

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明は、針電極の大気圧コロナ放電により大気成分又は溶媒分子をイオン化して反応イオンを生成するイオン化システム及びイオン化方法に好ましく適用される。本発明によ

10

20

30

40

50

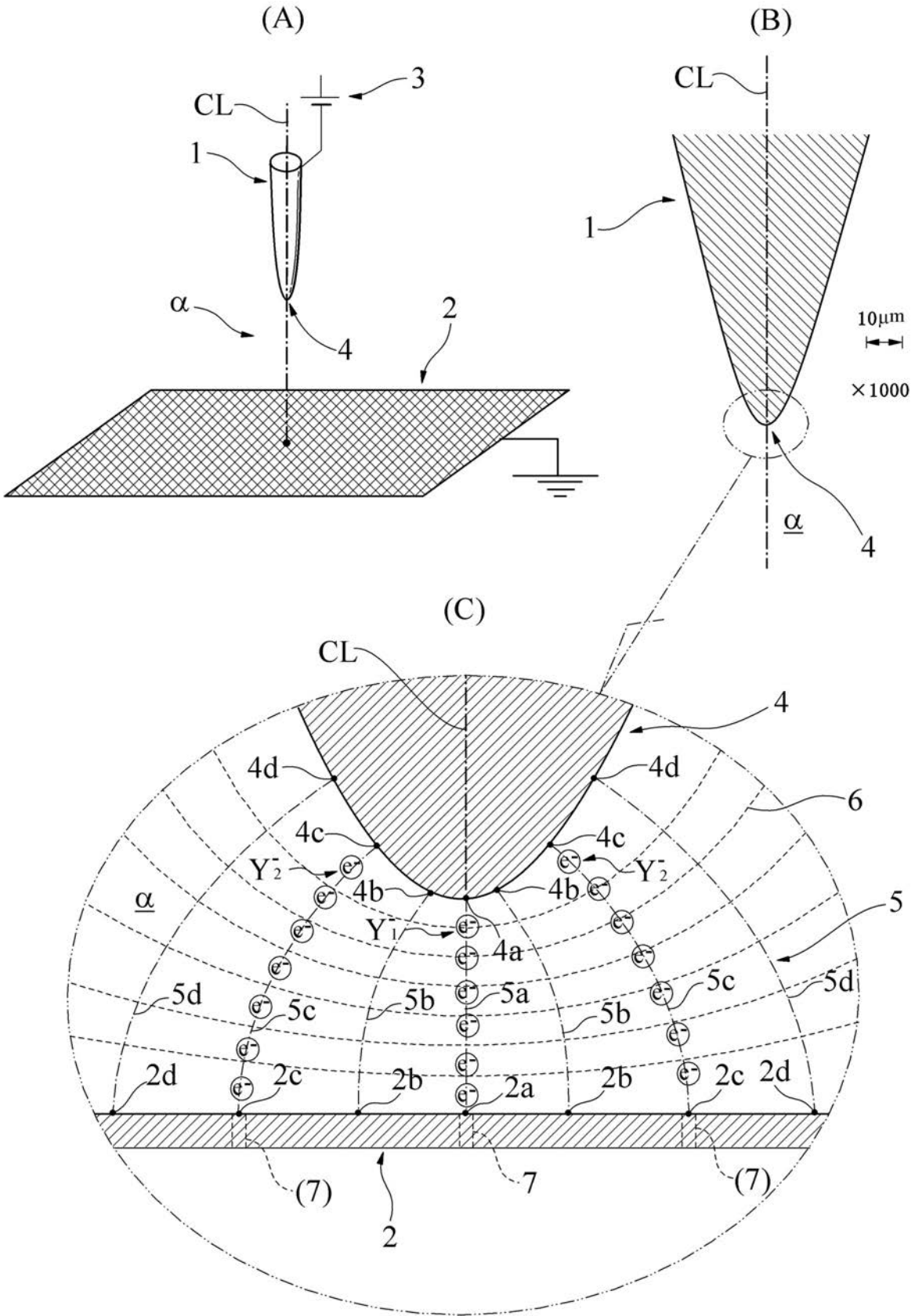
れば、負コロナ放電による反応イオン種の特定又は制御が可能となるとともに、試料物質の同定において重要な反応イオン種を針電極の位置及び角度、或いは、電圧によって特定し又は制御することができるので、その実用的価値は、顕著である。

【符号の説明】

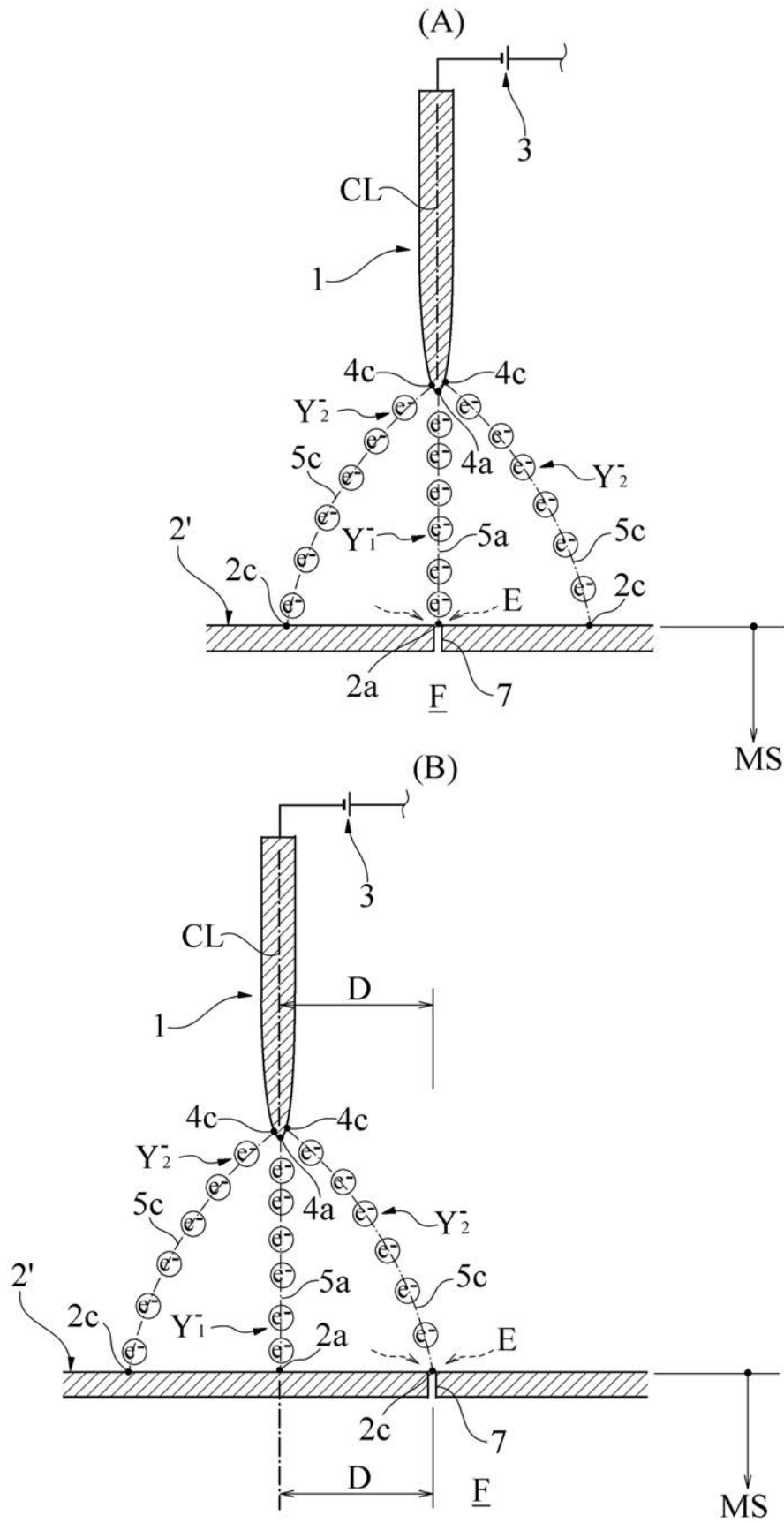
【 0 0 7 2 】

- 1 針電極
- 2 平面電極
- 2'、10 オリフィスプレート
- 2a ~ 2d 基準（接地）電位点
- 3 電源 10
- 4 先端面
- 4a ~ 4d 負電位点
- 5、5a ~ 5d 電気力線
- 6 等電位面
- 7、11、21 オリフィス
- 30 三軸マニピュレータ
- 相対角度
- D、H 距離
- M 試料分子
- Y⁻ 反応イオン 20
- イオン化領域
- MS 質量分析装置
- F 真空領域

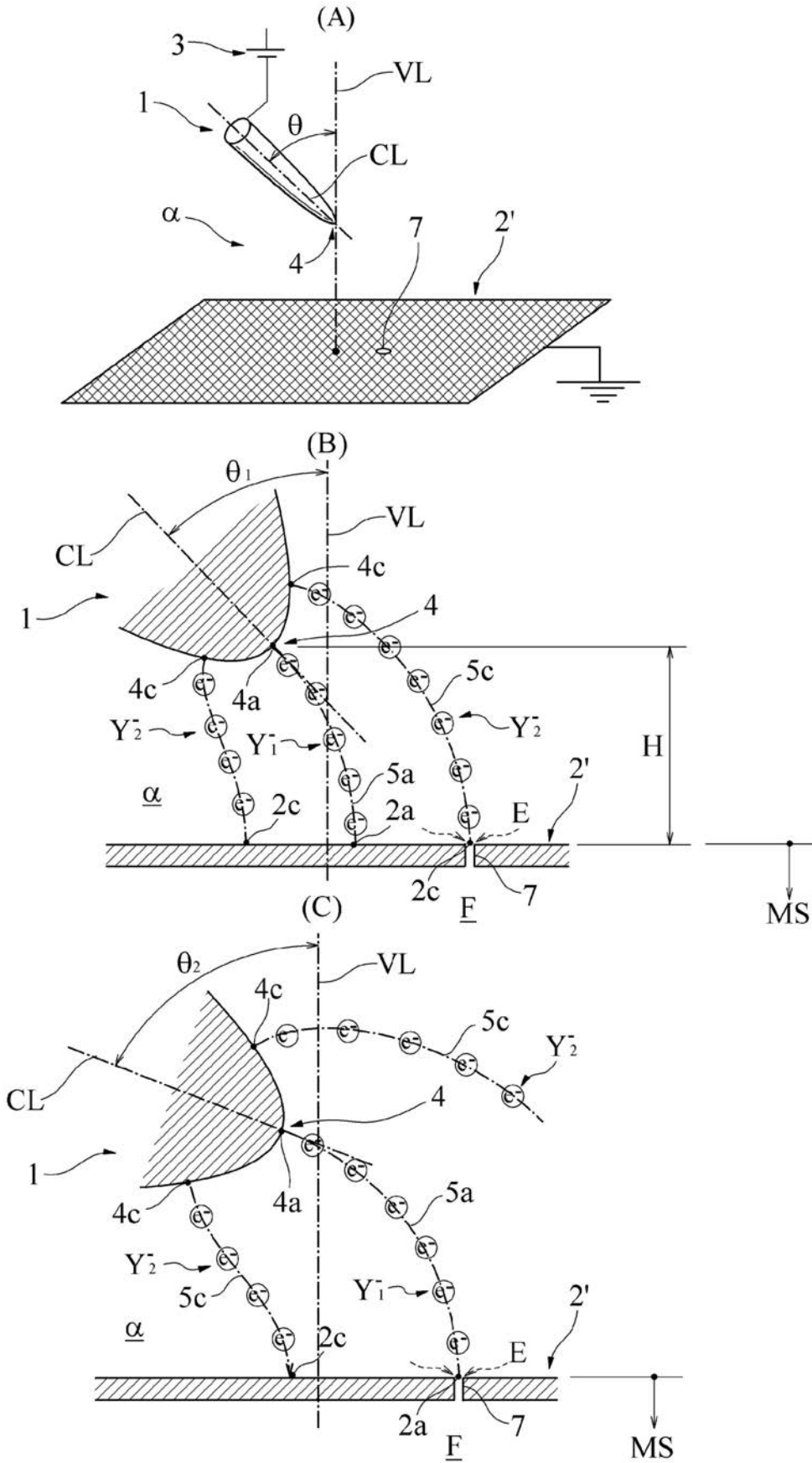
【図1】



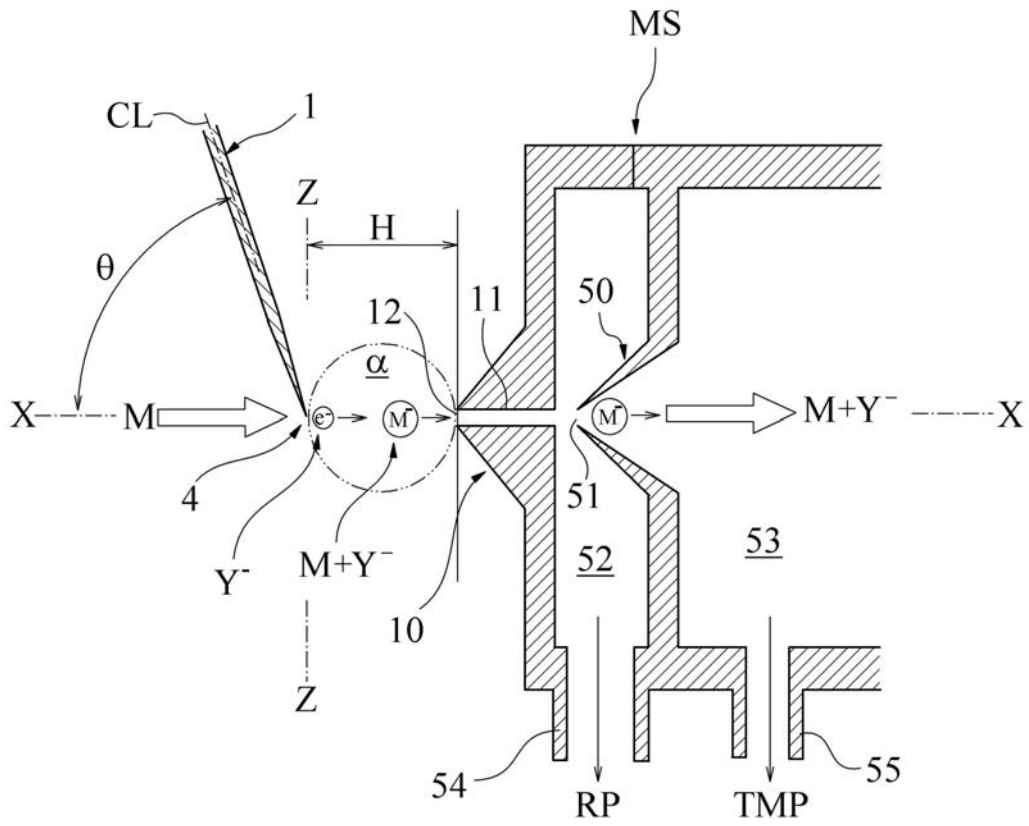
【 図 2 】



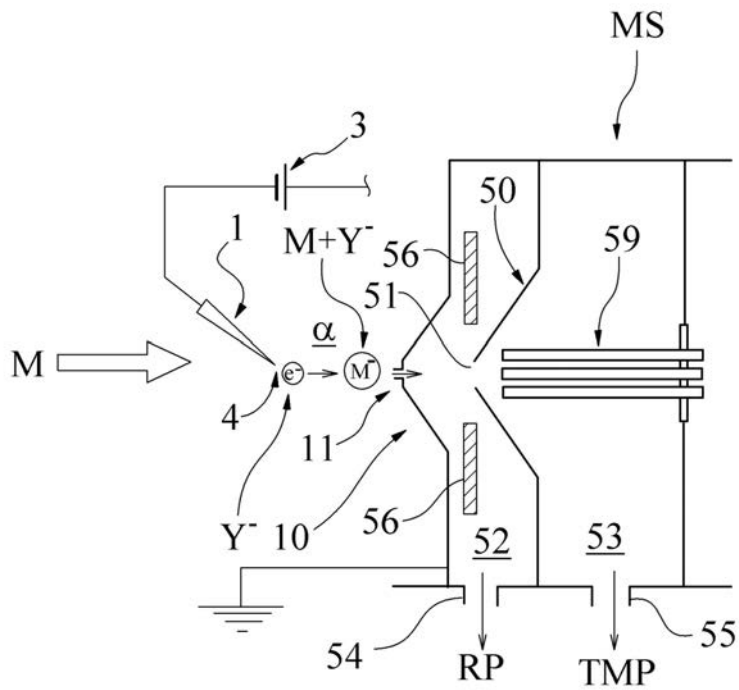
【図3】



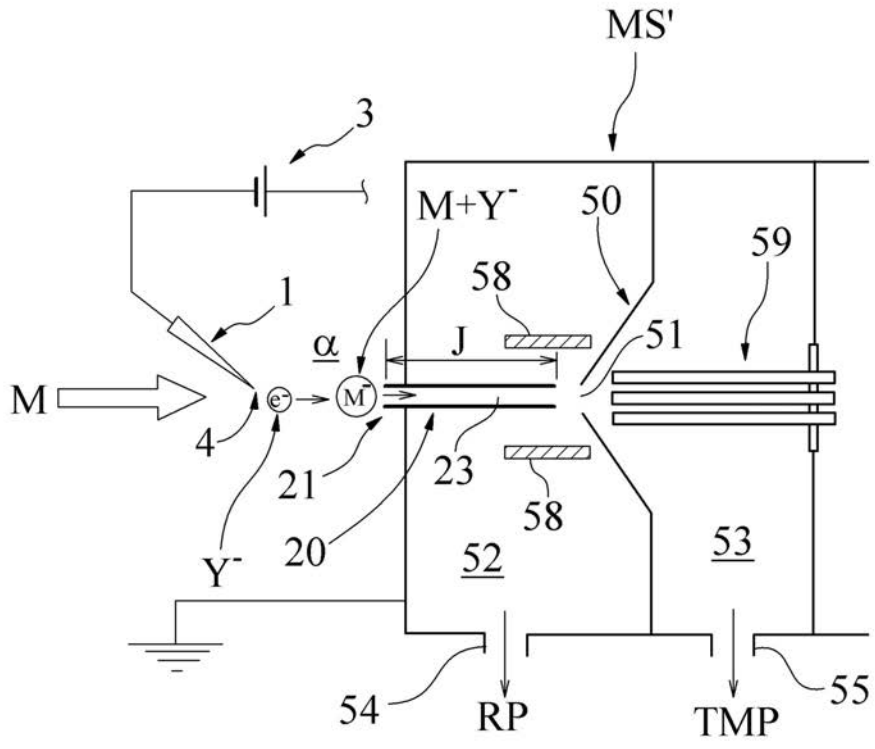
【図4】



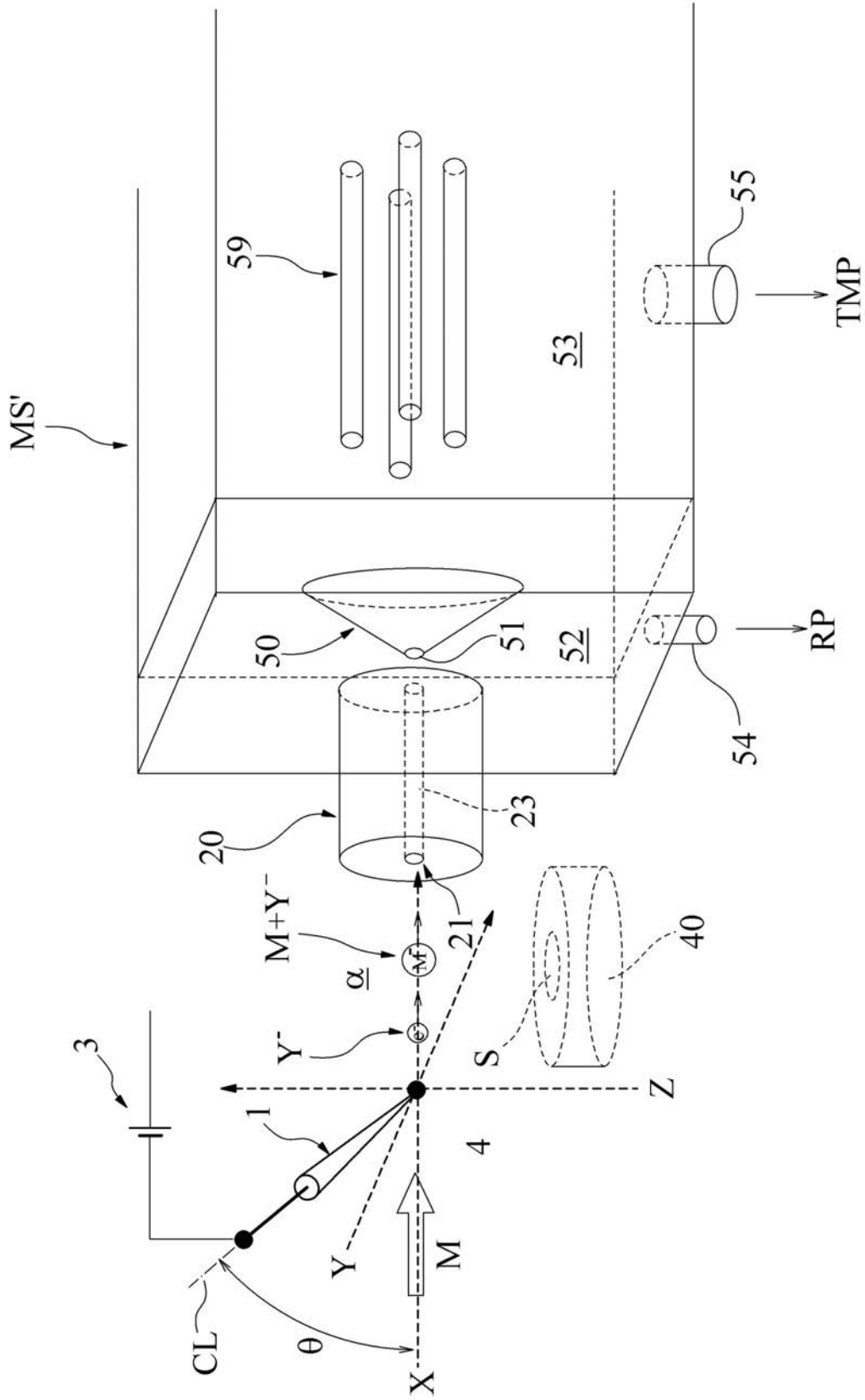
【図5】



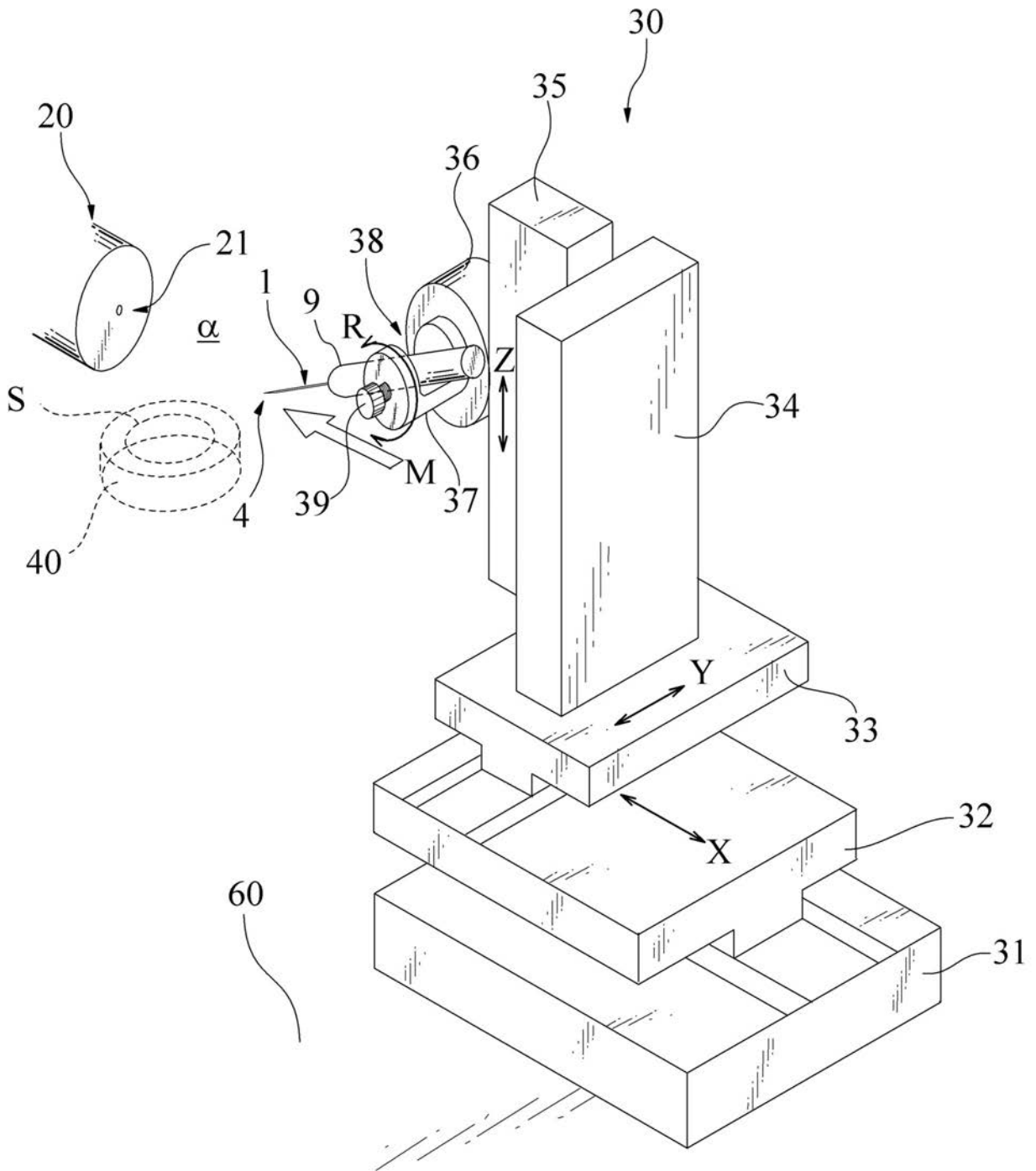
【 図 6 】



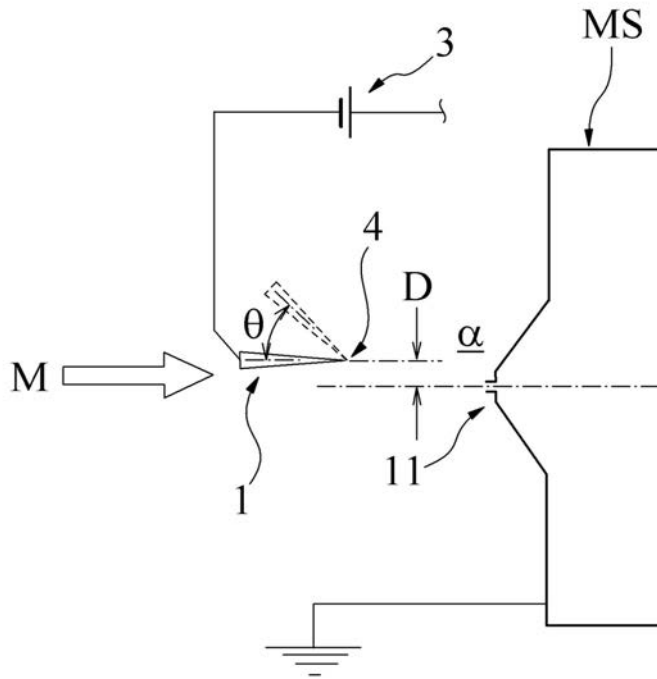
【図 7】



【 図 8 】



【 図 9 】

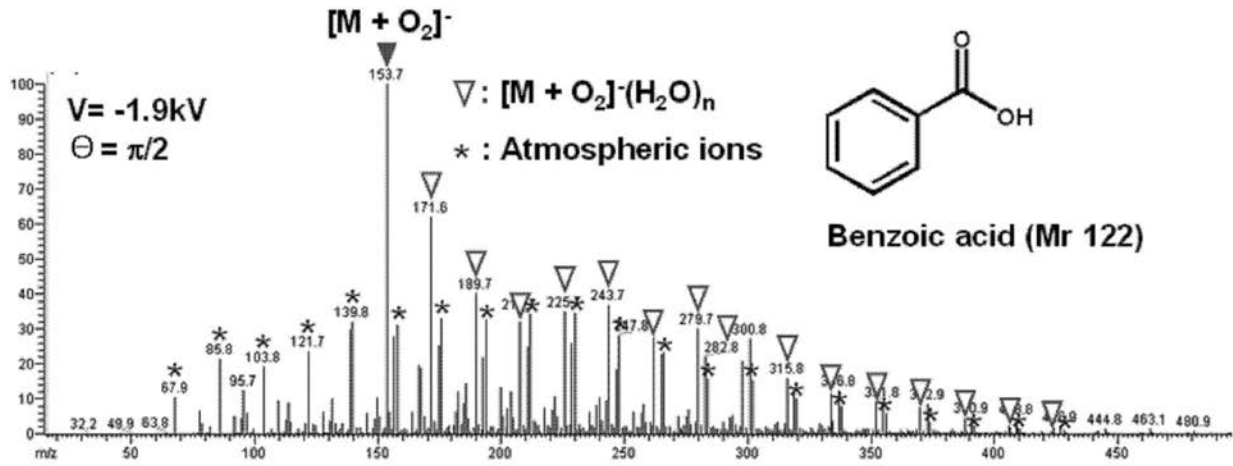


【 図 1 0 】

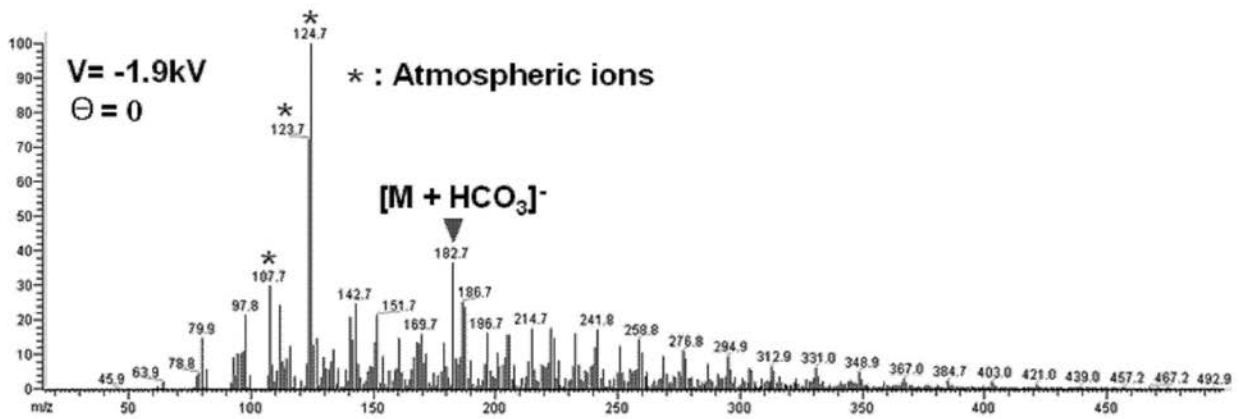
質量 <i>m/z</i>	イオン種	電圧 [kV] 相対位置D [mm]	相対存在度 [%]								
			-1.7 kV			-2.7 kV			-3.5 kV		
			0	+1.0	+5.0	0	+1.0	+5.0	0	+1.0	+5.0
14	CH ₂ ⁺		0.4	-	-	0.9	0.5	1.5	1.3	0.6	1.8
16	O ⁺		1.4	-	-	0.6	0.4	0.2	0.4	2.0	8.6
17	HO ⁺		3.8	42	41.5	0.7	42.3	36.7	0.4	23.7	26.1
20	Could not be assigned		-	-	-	0.1	-	-	0.2	0.3	-
27	HCN ⁺		21.3	15.3	7.1	9.6	19.7	20.4	7.5	35.9	24.1
28	CO ⁺		9.4	3.7	-	6.8	5.7	1.0	6.5	9.3	1.5
29	HCO ⁺		2.9	0.4	-	5.0	1.2	0.7	6.6	1.5	1.1
31	HNO ⁺		1.0	0.4	-	1.5	0.5	1.4	1.2	0.4	1.3
33	HO ₂ ⁺		3.3	0.4	0.5	0.9	0.8	0.7	0.3	2.1	1.4
35	HO(H ₂ O)		1.5	18.1	21.0	-	8.7	7.3	-	3.0	4.8
43	Could not be assigned		1.0	4.8	4.5	0.5	5.7	5.4	0.2	3.1	3.6
44	N ₂ O ⁺ or CN ⁺ (H ₂ O)		8.9	3.6	-	3.5	5.1	-	2.0	6.5	0.1
45	HCN ⁺ (H ₂ O) or HCO ₂ ⁺		2.1	2.3	4.0	0.5	1.4	3.4	0.1	1.5	3.1
46	NO ₂ ⁺ or CO ⁺ (H ₂ O)		10.2	4.5	4.2	4.0	3.8	10.3	2.4	4.0	11.7
47	HCO ⁺ (H ₂ O)		2.3	0.2	-	2.2	0.3	0.1	1.4	0.2	0.2
49	HNO ⁺ (H ₂ O)		0.6	-	-	0.3	-	-	0.1	-	-
59	Could not be assigned		-	0.7	3.8	-	0.6	2.7	-	0.5	2.0
60	CO ₃ ⁺		0.8	-	-	3.5	0.2	0.7	8.3	0.2	1.1
61	HCO ₃ ⁺		3.6	0.7	0.5	1.5	1.4	1.1	0.7	1.3	0.7
62	NO ₃ ⁺ or N ₂ O ⁺ (H ₂ O) or CN ⁺ (H ₂ O) ₂		3.5	0.4	-	3.0	0.6	2.6	2.7	0.6	3.1
63	HNO ₃ ⁺ or HCN ⁺ (H ₂ O) ₂ or HCO ₂ ⁺ (H ₂ O)		1.1	-	-	1.6	0.1	-	1.4	0.1	0.1
75	Could not be assigned		3.9	-	-	6.4	-	-	3.6	-	0.3
76	CO ₄ ⁺		1.5	-	-	6.7	-	-	10.3	0.1	0.2
77	HCO ₄ ⁺		0.9	-	-	0.4	-	-	0.2	0.1	-
78	CO ₃ ⁺ (H ₂ O)		0.9	-	-	0.5	-	-	0.2	-	-
79	HCO ₃ ⁺ (H ₂ O) or NO ₂ ⁺ (HO ₂)		0.9	-	-	2.0	-	-	1.2	-	-
89	HO ⁺ (H ₂ O) ₄		-	1.8	6.6	-	0.6	2.1	-	2.5	1.8
90	NO ₂ ⁺ (CO ₂)		3.2	-	-	5.3	-	0.5	7.0	0.2	0.7
91	Could not be assigned		6.0	0.7	6.3	17.3	0.3	1.0	16.6	0.2	0.4
92	NO ₂ ⁺ (NO ₂)		1.7	-	-	12.2	0.1	0.2	14.5	0.1	0.2
93	Could not be assigned		0.2	-	-	0.5	-	-	0.7	-	-
94	CO ₄ ⁺ (H ₂ O)		0.7	-	-	0.4	-	-	0.4	-	-
107	HCO ₂ ⁺ (CO ₂)(H ₂ O)		0.3	-	-	0.3	-	-	0.8	-	-
108	NO ₃ ⁺ (NO ₂) or NO ₂ ⁺ (CO ₂)(H ₂ O)		0.7	-	-	1.3	-	-	0.8	-	-

【 図 1 1 】

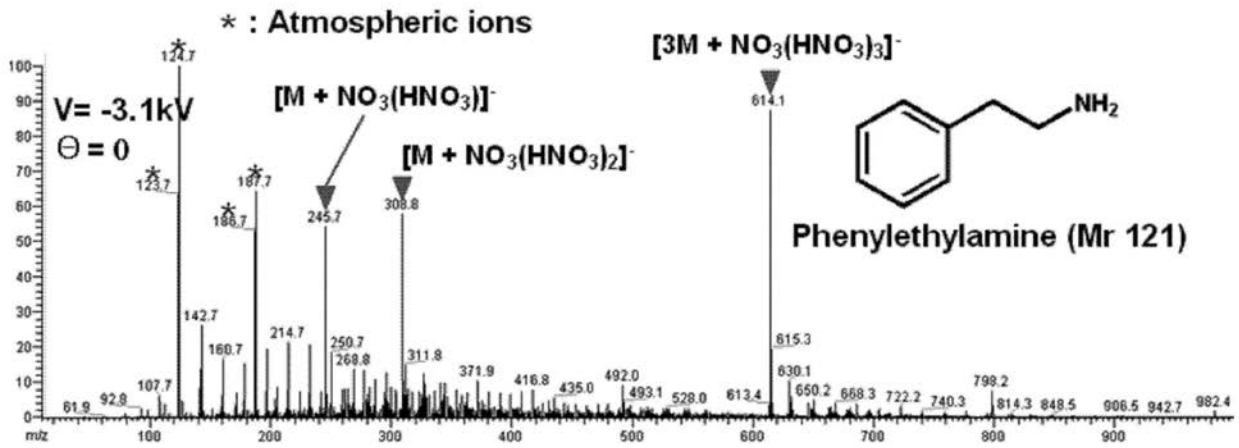
(A)



(B)

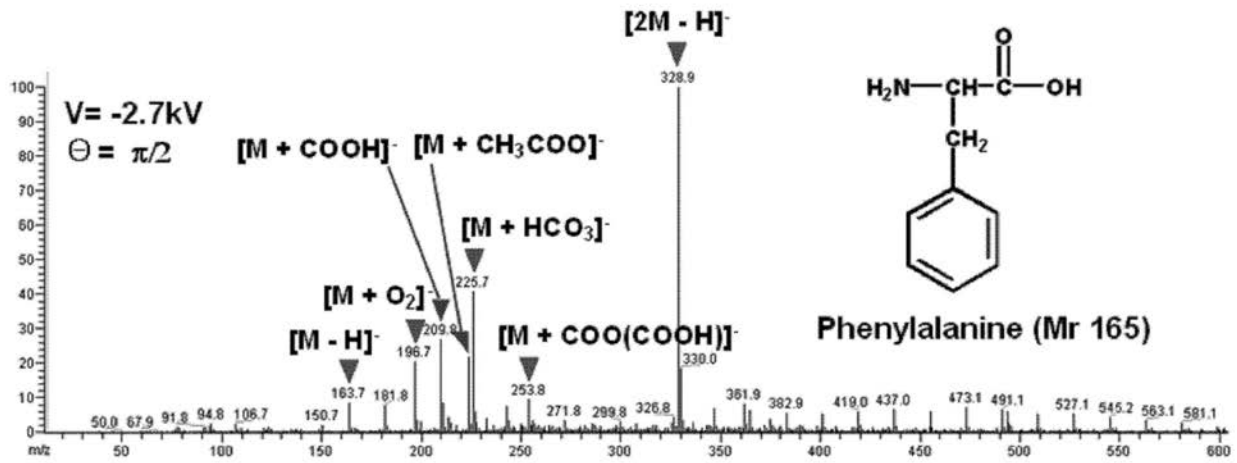


【 図 1 2 】



【 図 1 3 】

(A)



(B)

