

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3688010号
(P3688010)

(45) 発行日 平成17年8月24日(2005.8.24)

(24) 登録日 平成17年6月17日(2005.6.17)

(51) Int. Cl.⁷

GO 1 N 27/62

F I

GO 1 N 27/62

Z

請求項の数 17 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平7-105740	(73) 特許権者	591018305
(22) 出願日	平成7年4月28日(1995.4.28)		マイン セイフティ アプライアンス カンパニー
(65) 公開番号	特開平8-54373		MINE SAFETY APPLIAN CES COMPANY
(43) 公開日	平成8年2月27日(1996.2.27)		アメリカ合衆国15238ペンシルベニア 州ピッツバーグ、ガンマ ドライブ 12 1
審査請求日	平成14年3月8日(2002.3.8)	(74) 代理人	100082049 弁理士 清水 敬一
(31) 優先権主張番号	08/235484	(72) 発明者	バイロン・エル・カーナハン アメリカ合衆国15237-4341ペン シルベニア州ピッツバーグ、プラント ア ベニュー 9783
(32) 優先日	平成6年4月29日(1994.4.29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン移動度分光計

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a. 試料媒体を伝達する少なくとも一つの入口と、少なくとも一つの出口とを有するハウジングと、

b. ハウジング内に配設された分析器とを含み、
ハウジングは、

i. 互いに離間して縦方向に配置されてキャリアガスソースに連通しかつキャリアガスが流れる縦方向の分析ギャップとなる空間を形成する少なくとも第一の電極及び第二の電極と、

ii. 入口に連通して分析ギャップに並置されかつ試料媒体をイオン化するイオン化ソースと、

iii. 分析ギャップとイオン化ソースとの間にキャリアガスの一部が流れる開口を形成しかつ非イオン化試料媒体が分析ギャップ内に流入することを防止するイオン孔と、

iv. イオン孔の近傍に配設された第三の電極と、

v. イオン孔から隔置された分析ギャップからの少なくとも一つの出口開口と、

vi. 第一の電極及び第二の電極から隔置されかつ分析ギャップからのイオンを測定するイオン検出器と、

vii. 第一の電極と第二の電極とに接続され、

A. 第一の電極、第二の電極及び第三の電極に対して直流電圧を印加しかつ

B. 分析ギャップ内をキャリアガスが流れる際に、第一の電極及び第二の電極に対

10

20

して周期的非対称電位を印加して、横向き電場を生成する電気制御装置とを含み、
第一の電極及び第二の電極は、円筒状でありかつ同軸に整列して配置することを特徴とするイオン移動度分光計。

【請求項 2】

第一の電極及び第二の電極は、平坦である請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

【請求項 3】

第三の電極は、イオン化ソースを含む請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

【請求項 4】

電気制御装置は、第一の電極及び第二の電極間に 100 Hz 以下の低周波脈流電圧から成る第三のバイアス電位を印加する請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

10

【請求項 5】

イオン化ソースは、放出器、光イオン化装置、コロナ放電イオン化装置、電子噴射及び熱イオン化装置から成る群から選択される請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

【請求項 6】

イオン化ソースは、第二の電極と同軸に整列されかつ第二の電極から隔置されてイオン孔を形成するイオン化室を含む請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

【請求項 7】

ハウジングは、分析ギャップに連通しかつキャリアガスソースに接続される第二の入口を含む請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

【請求項 8】

ハウジングは、キャリアガスソースに接続された第一の入口と、試料媒体に接続された第二の入口とを有する請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

20

【請求項 9】

周期的非対称電位は、5 kV/cm ~ 30 kV/cm の電場を生成する請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

【請求項 10】

非対称電圧の非対称性の値は、波形

$$V = V_0 [(1 - \alpha) \cos \omega t + \alpha \cos 2 \omega t]$$

に対して、0.1 ~ 0.7 の間である請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

【請求項 11】

イオン化ソースは、第二の電極と同軸に整列しかつ第二の電極と共存する領域に電気シールドを含むコロナ放電イオン化ソースから構成される請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

30

【請求項 12】

分析器は、試料媒体に連通するイオン化室を含み、イオン化ソースは、イオン孔に隣接して配設されるイオン化室内に配設される請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

【請求項 13】

イオン化室、イオン化ソース、第三の電極及び第一の電極は、互いに相対的にイオン孔を通るイオンを加速する電位に設定される請求項 1 2 に記載のイオン移動度分光計。

【請求項 14】

イオン化ソース、第三の電極及び第一の電極は、互いに相対的にイオン孔を通るイオンを加速する電位に設定される請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

40

【請求項 15】

電気制御装置は、直流補正電位と周期的非対称電位に直列に加えられる 100 Hz 以下の低周波のバイアス電圧を印加する請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

【請求項 16】

電気制御装置は、イオン化室とイオン化ソースとの間の電位差を変化させるために調整可能である請求項 1 2 に記載のイオン移動度分光計。

【請求項 17】

周期的非対称電位は、一般式

50

【数 1】

$$\int_0^T V^3(t) dt \neq 0$$

に従う波形を有する請求項 1 に記載のイオン移動度分光計。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、イオン移動度分光測定法と、特に微量レベルの種類の種類の量的及び質的分析を可能にするイオン移動度分光計に関するものである。

【0002】

10

【従来の技術】

イオン移動度分光測定法 (Ion Mobility Spectrometry) (「IMS」という) は、一般に、質的分析手段としてよく知られている。基本的に、IMS は、加えられる静電場内で、大気圧のガス中をドリフトするために要する時間差によってイオンを分離する。イオン化ソース、例えば線放射器を含むイオン化領域内に試料媒体ガスのみ又はキャリアガスと結合した試料媒体ガスが向けられ、ドリフト領域内に加速されて、そこでイオンの質量、電荷及び大きさに基づいて分離される。これらのイオンは、その後電位計アンプのような検出器によって記録される。IMS 装置の重要な変形は、イオン化ゾーンとイオン検出領域との間に分析領域を備えるために、二つの電極を使用する横向き電場補正 IMS 装置である。上記分析領域は、ある種のイオンが分析領域を横切って電位計のような検出器に達するように、電位の選択された組合せに設定される。

20

【0003】

質的分析のためのイオン分離を提供するために横向き電場 IMS を使用するロシア発明者証第 966583 号は、特に興味深い。固定された電気極性である分析領域に交流非対称電場を加えることにより、改良された分離が達成される。これに説明されるように、イオン速度 V_d 、イオン移動度 k 及び電場の強さ E は、 $V_d = k \times E$ により関係付けられる。イオン移動度 k は、 k_i が調査中のイオンの種類に基づく係数であるとき、以下の方程式

$$k = k_0 + k_2 E^2 + k_4 E^4 + \dots \quad (1)$$

により表わされる。分析領域に非対称交流電場を加えることにより、 T を電場の周期、 t を現在時、 $E = 0$ のときの k_0 をイオン移動度とすると、平均ドリフト速度は、

30

【数 2】

$$V_d = k_0 \cdot 1/T \int_{t+T}^t E(t) dt + k_2 \cdot 1/T \int_{t+T}^t E^3(t) dt + \dots \quad (2)$$

になる。平均ドリフト速度は、非対称交流電場内にて式(2)から式(1)により与えられる k に対する展開式の二次及びそれより高次の項に依存することがわかる。発明者は、 E^+ 、 E^- がそれぞれ正の極性及び負の極性を表わすとき、 $E^+ / E^- = 2$ である場合に、最大ドリフト速度が達成され得ることを開示している。

【0004】

40

インターナショナル・ジャーナル・オブ・マス・スペクトロメトリー・アンド・イオン・プロセス (International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes) の 128 号 (1993 年刊) の 143 ~ 148 頁には、高周波電場を使用する濃厚な空気ガス媒体中のイオン分離方法が開示されている。開示された方法は、高周波 (2 MHz) の非対称電場の使用と異なる構成の装置を除いて、発明者証第 966583 号の開示に基づく。上記文書は、第三アミンのしきい値検出が、 3×10^{-11} から 3×10^{-10} g / リッターであるガス空気混合体内の微量のアミンを検出する方法を開示している。分析によるスペクトルを記録する時間は 10 秒である。開示された装置は、携帯可能なガス分析器として製造できることが説明されている。

【0005】

50

他の装置も提案されている。例えば、米国特許第3699333号明細書は、イオン形成領域及び検出領域の間に位置するドリフト領域にイオン分子反応を使用する微量ガスの分類検出方法及び装置を開示している。米国特許第3935452号明細書は、4重極移動度分光計を説明している。この装置は、その間に双極電場が加えられる4重極電極の間に向けられるガス及びイオンが混合されたキャリアガスを使用する。

【0006】

更に、最近では、イオン移動度計測器の検出可能性の下限における改良が報告されている。米国特許第5218203号明細書は、試料媒体ガスがドリフト領域に入ることを制限し、ドリフト領域への試料媒体ガスイオンを限定する装置が開示されている。この装置は、好ましくは、大気圧以上で動作する。

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、広範囲のイオンの種類に亘って、拡張されたダイナミックレンジを備えられるガス分析器を提供することにある。本発明の他の目的は、分離の第二及び第三の手段を備えるIMS分析器を提供することにある。また、本発明の目的は、携帯可能に製造でき、約 10^{-11} g / リッターのしきい値感度で空気中の微量レベルの種類を検出できるイオン分光計を提供することにある。また、本発明の目的は、実際のソースから10 cm以上まで離れた距離での種類の分析を提供することにある。本発明の他の目的は、検出が非常に低いしきい値限度で所望される薬物、爆発性又は他の化学薬品の遠隔検出用分析器を提供することにある。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

一般的に、本発明は、約 10^{-11} g / リッターの範囲での種類の検出のために携帯可能な形式で構成できるイオン移動度分光計を提供する。好適な実施例では、本発明は、キャリアガスソースに接続された第一の入口(16)と、試料媒体に接続される第二の入口(17)と、媒体用の出口(18)とを有するハウジング(11)を含む。多くの場合、試料媒体は、ガス又は蒸気であるが、蛋白質、ウイルス、有機ポリマー等の固体も試料媒体にできる。出口(18)に取り付けられた小さなポンプによって、第二の入口(17)及び出口(18)を通り試料媒体ガスを分光計内に供給できることが好ましい。この構成は、爆薬又は薬剤の検出に使用する小型の携帯可能な検出器として分光計を使用する場合に特に有用である。

30

【0009】

互いに隔置された第一の電極(21)及び第二の電極(22)を備えた分析器(12)がハウジング(11)内に配設される。ガス流を通過させる縦方向の分析ギャップ(25)を与える空間を第一の電極(21)と第二の電極(22)との間に形成することが好ましい。円筒状の分光計の形状に基づいて、平行な又は同心状に配設された第一の電極(21)及び第二の電極(22)によって分析ギャップ(25)が形成される。分析ギャップ(25)は、再循環ループからの第二の入口(17)、即ちキャリアガスソースに直接連通する。分析ギャップ(25)の第二の入口(17)とは、反対側の端部にイオン出口(37)が配設される。

【0010】

【作用】

イオン化ソースは、試料媒体の入口(17)及び分析ギャップ(25)と並列に配設される。イオン化ソースにより作られたイオンが分析ギャップ(25)内に好ましくは電場の作用のもとで移動できるように、イオン化ソースと分析ギャップ(25)の間を連絡するために、イオン孔(29)は開口を形成する。好適な実施例では、非イオン化試料媒体の分析ギャップ(25)への侵入を排除するために、少量のキャリアガスは、イオン孔(29)を通過して分析ギャップ(25)から離れるように促進される。イオン化装置(30)は、放出器、光イオン化装置、コロナ放電イオン化装置、電子噴射器又は熱イオン化装置でもよい。イオンキッカー(又はイオン化ソースから分析ギャップ(25)内へのイオン移動に加えられるべき電場を供給する装置)は、イオン孔(29)に隣接して配設される。イオンキッカーは、第三の電極(32)でもよく、またイオン化構造体の一部であってもよい。

40

50

【0011】

本発明では、第一の電極(21)及び第二の電極(22)に第一の電位及び第二の電位を加えるために、電気制御装置(50)は、第一の電極(21)及び第二の電極(22)に接続される。通常イオン化ソースである第三の電極(32)は、イオン孔(29)に近接して配設され、電気制御装置(50)に接続される。第一の電位差は、第一の電極(21)及び第二の電極(22)間に発生されかつ一定又は徐々に変化する一方向に補正する電位(以下、「補正電圧」という)である。この電位差の極性は、検出すべき種類に基づく。第一の電位に直列である第二の電位は、第一の電極(21)と第二の電極(22)との間に加えらるる非対称周期的電位である。第一の電位及び第二の電位は、分析ギャップ(25)内のイオンの横向き振動を引き起こす。分析ギャップ(25)の全長を横切るイオンは、検出及び測定のためにイオン出口(37)を通過して外に出る。

10

【0012】

イオン検出器(40)はイオン出口(37)に隣接して配設され、好ましくはイオン出口(37)に隣接して配設された集電極板(41)を含む。分析ギャップ(25)を出たイオンは集電極板(41)上で検出され測定される。特別の種類検出が求められる場合には、所望の種類検出による信号を発生するために、バイアス電圧を印加した集電極板(41)を電位計アンプに接続できる。他方、種類存在の検出に本発明を使用する場合には、記録装置に接続されたとき、補正電圧に対するイオン電流の記録(以下、イオノグラムという)が集電極板(41)の出力から得られる。好適な実施例の分光計は、携帯性又は取扱いを容易にするために、非常に小型で軽量のハウジング(11)内に収められる。より重要なことには、補正及び非対称周期的電位の制御は、分離に関する管理制御を提供し、装置のダイナミックレンジを拡大するために、イオンキッカーのバイアスを使用できる。

20

【0013】

【実施例】

本発明の他の利点は、添付の図面に関連する好適な実施例の以下の詳細な説明により、明らかになる。以下、本発明によるイオン移動度分光計の実施例を図1～図8について説明する。

図1に示すように、本発明の横向きイオン移動度分光計10は、好ましくはシールドのため又はコモン電位を受ける、アルミニウム、しんちゅう、金属コーティングを備えたレクサン(Lexan)(登録商標)等の軽量材料から作られたハウジング11を含む。好適な実施例では、ハウジング11は直径約65mm、長さ250mmの円筒状である。それぞれ支持部材13及び14によって同心状に支持された分析器12がハウジング11内に配設される。本発明の一実施例では、分析器12は平坦であり、他の好適な実施例では円筒状である。支持部材13及び14は、テフロン(Teflon)(登録商標)、セラミック又は同様の堅い材料等の絶縁材料から作られる。

30

【0014】

ハウジング11は、第一の入口16及び第二の入口17と、第一の出口18及び第二の出口19とを含む。第一の入口16及び出口19は、分析すべき種類を搬送し及び/又は希釈するために、乾燥空気等のキャリアガスソースに連通する。多くの場合、キャリアガスは、ハウジング11の外側に配置されるが、携帯可能な分光計の場合には、第一の入口16と第二の出口19との間に形成される閉鎖ループと、閉鎖ループの間に備えられた濾過媒体とを共に構成できる。後者の場合には、ハウジング11に対する唯一の入口及び出口が必要とされる。第二の入口17は、試料媒体とされる媒体ソースに接続される。媒体ソースは、検出及び分析用の試料媒体を得るために、ハウジング11と第二の入口17に取り付けられた可撓性を有するプローブを含む。好ましくは、第二の入口17及び分析器12とを介して試料媒体とされるガスを引くために、少なくとも一つのポンプが第一の出口18に接続される。図示しないが、ポンプは分析器12内に僅かな負圧を発生できる渦巻き式、ダイヤフラム式、真空式等のポンプでもよい。携帯可能な構成では、ポンプは、小型の再充電可能な電池(図示せず)により給電される。

40

【0015】

50

分析器 1 2 は、それぞれ支持部材 1 3 及び 1 4 の間に延び、これらにより支持される第一の電極 2 1 を含む。第二の電極 2 2 は支持部 2 3 及び 2 4 によって第一の電極 2 1 内で同心状に正確に整列される。平坦な構成では、第一の電極 2 1 及び第二の電極 2 2 は、互いに平行の関係に隔置された伸長された平板である。円筒状の分析器では、第一の電極 2 1 及び第二の電極 2 2 は円筒状であり、第一の電極 2 1 内に第二の電極 2 2 が同心状に配設される。このような配置では、支持部 2 3 及び 2 4 はそれぞれ好ましくはサファイアからなり、テフロン（登録商標）部材内に配置された複数例えば二組の三つの絶縁ボールを含む。第一の電極 2 1 及び第二の電極 2 2 の間の空間に分析ギャップ 2 5 が形成される。分析ギャップ 2 5 を形成する空間は 1 ~ 3 mm、好ましくは約 2 mm であり、8 ~ 10 mm の長さを有する。図 1 に示すように、第一の電極 2 1 及び第二の電極 2 2 が円筒状の場合には、第一の電極 2 1 の好ましい内径は 18 mm であり、第二の電極 2 2 の好ましい外径は 14 mm である。

10

【0016】

イオン化ソースは、分析ギャップ 2 5 に対して整列されかつ隔置される。好適な実施例では、イオン化ソースは、イオン化室 2 8 を含む。イオン化室 2 8 は、試料媒体の流れからキャリアガスの流れを分離するように構成される。図 1 に示す配置では、イオン化室 2 8 は、キャリアガスの運搬のために、電極 2 1 と共に通路 2 6 を形成する。通路 2 6 は、拡散器 3 1 を含み、この実施例では、イオン化室 2 8 は、好ましくは第二の電極 2 2 より僅かに（例えば 0.01 ~ 0.02 mm だけ）小さい直径である。イオン化室 2 8 と分析ギャップ 2 5 との間の空間は、試料媒体のイオン化された種類が分析ギャップ 2 5 内に移動できるイオン孔 2 9 である。イオン孔 2 9 は、ほぼ 0.5 ~ 4 mm の幅である。入口 1 7 からの試料媒体は、イオン化室 2 8 に向けられ、イオン化装置 3 0 によりイオン化される。陰イオン及び陽イオンを生成するイオン化装置 3 0 は、トリチウム等のソースイオン化装置又はコロナ放電、電子噴射又は光イオン化ソース等の電子イオン化装置から構成できる。イオン化ソースは、正規代理店の許可を必要とするが、これらは追加の電力要求を回避できる点において携帯可能な器具にとって重要である。電力が重要でない場合には、携帯性が望まれるとき、電子イオン化又は光イオン化を利用することが好ましい。図 1 に示すように、イオン化装置 3 0 は、絶縁材料から作られかつ試料媒体の通過を許す複数の開口 3 4 を有するスペーサ 3 3 によって、第二の電極 2 2 に対して隣接しかつ隔置されて支持された第三の電極 3 2 に接続される。この実施例では、イオン化装置 3 0 は、第三

20

30

【0017】

分析ギャップ 2 5 からの少なくとも一つの開口 3 7、好ましくは複数例えば 8 個の開口 3 7 が第二の支持部材 1 4 に隣接して第一の電極 2 1 の端部に設けられる。好ましくはテフロン（登録商標）、セラミック又は同様の堅い材料等の絶縁材料から作られたプラグ 3 8 が開口 3 7 に隣接して配設される。円筒状の構成では、環状のプラグ 3 8 は、分析ギャップ 2 5 内の試料媒体が開口 3 7 以外の部分で排出されことを防止する。開口 3 7 に並んでイオン検出器 4 0 が配設される。

【0018】

イオン検出器 4 0 は、開口 3 7 の軸に対して垂直に又は角度のオフセット（90度 ~ 45度）状態に配設された集電極板 4 1 を含む。絶縁材料から作られかつ中を通して集電極板 4 1 に接続された少なくとも一つのリード 4 3 を有する環状の検出器リング 4 2 によって集電極板 4 1 を開口 3 7 上に片持ち梁状に張り出すとよい。電気移動により集電極板 4 1 に向かってイオンの加速を補助するために使用される円板状電極 4 6 を第二の支持部材 1 4 上にて開口 3 7 に隣接して配設するとよい。開口 3 7 を出るイオン種類は、集電極板 4 1 により検出される。前以て選択された種類のしきい値レベルの検出による信号を発生するため又は特別の試料媒体の成分を決定するためのイオノグラムを用意するために、集電極板 4 1 は、ディスプレイ又は記録手段に電氣的に接続される。また好ましくは、イオンの検出器への流れを加速するために、電位により検出器 4 0 にバイアスを印加するとよい。

40

50

【0019】

第一の電極21及び第二の電極22との間の電位を発生させ制御する電気制御装置50が備えられる。第一の一方向補正電圧は、電気制御装置50によりライン51を介して一般に回路コモン電位で作動する第一の電極21に供給されかつライン52により第二の電極22に印加される。例えば、供給される電圧は、 $\pm 10 \sim \pm 300$ ボルトの範囲内である。更に、電気制御装置50からライン52を介して第二の電極22に非対称周期的電位が(一方向補正電位と直列に)印加される。電気制御装置50は、当該分野で公知のNiCd電池又はLi陽極電池等の携帯可能な再充電可能な電源を含んでもよい。非対称波形電位の発生は、インバータ等を含む通常の回路を使用して達成できる。電極に加えらる電位を変化させるために、ポテンショメータ、手動又は自動掃引又は走査を使用できる。特別のイオン種類を分離し又は計測するために、電気制御装置50は必要な電氣的条件を提供するように構成される。

10

【0020】

図2は、イオン化を生ずるコロナ放電を使用する本発明の好適な実施例を示す。この実施例では、第三の電極32を介して電力制御装置50に接続されるイオン化装置30のコロナ放電ワイヤ60の先端に隣接して試料媒体のイオン化はコロナ放電によって生ずる。双方向波形、好ましくは非対称高電圧RF波形によってコロナ放電ワイヤ60が運転される。このRFが分析に干渉して第二の電極22に影響を与えることを排除するシールド電極64が含まれる。シールド電極64は、絶縁体66により支持される。好ましくは、試料媒体の乱流を低減し又は排除するために、丸いアルミニウム又は同様の金属である前縁部67が絶縁体66の前面に取り付けられる。前縁部67は、第三の電極32と同じ電位に保持される。更に、放電を起こすために非対称波形を使用する場合、それぞれ第一の電極21と第二の電極22との間に加えらる非対称電位を発生させる波形の極性と同じこの波形の極性を有することが重要である。

20

【0021】

コロナイオン化を作動させる好ましい構成では、非対称高電圧RF波形が使用される。2kVのピーク電圧が有利であることが判明した。シールド電極64、電極32及びコロナ放電ワイヤ60は、陽イオンに対して、約+20Vから+300Vの直流電圧、陰イオンに対して、約-20Vから+600Vの直流電圧である同じ直流電圧に設定される。これは、イオン化室28のイオンをイオン孔29から分析ギャップ25内へ強制的に移動させる作用を有する。

30

【0022】

動作の第一の好ましい構成では、試料媒体は入口17を通り分光計10内に引き込まれる。試料媒体は、例えば塩素、トルエン、ベンゼン等のある種のガスの存在、TNTのような爆薬、同様の他のイオン化可能な物質の存在を検出するために、試料媒体とされる周囲の空気でもよい。第一の出口18に負圧を生ずる小型ポンプの負圧効果によって、第二の入口17からイオン化室28内に試料媒体が引き込まれる。試料媒体がイオン化室28に引き込まれると同時に、第一の入口16を通りキャリアガスが空間26内に導入される。キャリアガスは、イオンが分析ギャップ25内に向かって長手方向に移動するバルク運搬機構として作用する。分析ギャップ25を通る層流を維持するようにキャリアガスを導入することが好ましい。空間26は、分析ギャップ25に直接に連通するイオン化室28を包囲する環状室である。キャリアガスは、除湿された空気であるのが好ましい。この場合、2.5~5.0リッター/分の流量で第一の入口16に導入されるキャリアガスは、0.5~3.5リッター/分の速度で、出口19から排出される。残りの流れは、イオン孔29を通り試料媒体と共に出口18から排出されることが好ましい。この流れの速度は、分析ギャップ25の長さに基づいて、分析ギャップ25内にて約0.1~1.3秒の分析時間を提供する。しかしながら、時間が長過ぎる場合には、拡散及び電荷移動のような損失作用のために、問題のイオンは一つも検出されない。

40

【0023】

イオン化室28内に供給される試料媒体は、イオン化ソース又はイオン化装置30によ

50

リオン化される。イオン化ソース30が、トリチウムの場合には、コロナ放電によるイオン化の場合と同様に、陽イオン及び陰イオンが発生する。この場合、放射性ソース物質がイオン化装置30に装填され、イオン化装置30は、第三の電極32を介して電力制御装置50に接続される。イオン化室28、(第三の電極32を介して)イオン化装置30と第二の電極22とに電位を加えると、イオン化室28で形成されたイオンは、イオン孔29を通過して分析ギャップ25内に移動される。陽イオンに関して電極に加えられる電位では、イオン化室28は、回路コモン電圧であり、イオン化装置30及び第三の電極32は、+20Vから+300Vの直流電圧であり、第二の電極22は、補正電圧、例えば-1と-100Vの間の直流電圧である。陰イオンに関して電極に加えられる電位では、イオン化室28は、回路コモン電圧であり、イオン化装置30及び第三の電極32は、-200Vから-600Vの直流電圧であり、第二の電極22は、補正電圧例えば+1と+100Vの間の直流電圧である。第二の電極22と第三の電極32の間に導入されるシールド電極64を除き、コロナ放電イオン化作動に、これらの同じ電圧の構成が適用される。この場合、イオン化装置30、第三の電極32及びシールド電極64は、同じ直流電圧に維持され、コロナワイヤ30の先端でのコロナ絶縁破壊を誘導する付加的な高電圧RF電位がイオン化装置30と電極32に印加される。

【0024】

電気制御装置50により第二の電極22に加えられる非対称周期的電位の作用により、イオンは一度空気流に直角な方向に分析ギャップ25内で移動する。非対称周期的電位の振幅は、問題のイオン種類に基づいて1~6kVの範囲、好ましくは約2~5kVの範囲、より一層好ましくは約3kVである。非対称電圧の振幅を設定した後、補正電圧を一定に保持でき又はイオン種類の分離を提供するようにスキャンできる。

【0025】

本発明の周期的非対称電圧の非対称性は、好適な実施例の波形に関して、約0.1~0.7(1=対称)の間の値を有する。波形は、以下の式

$$V = V_0 [(1 - \alpha) \cos \omega t + \alpha \cos 2 \omega t]$$

により与えられる。しかしながら、一般式

【数3】

$$\int_0^T V^3(t) dt \neq 0$$

に従う限り、他の波形も使用できる。

【0026】

高電場での第二の電圧の非対称性とイオン移動度の非直線性のために、イオンは、異なる速度で分析ギャップ25にて横向きに移動する。電圧を補正しないと、非対称電場により、イオンが分析ギャップ25の壁(電極)に突き当たる。移動度が一方向補正電圧によって近似的に補正されたイオンは開口37に達し、検出器40への記録のために排出される。米国特許第3,668,388号明細書に記載されるように、検出器40はイオンの電位計記録を含んでもよい。

【0027】

第一の電極21及び第二の電極22との間の前記電圧に直列に加えられる低周波(~100Hz)の「脈流」電圧から成る第三のバイアス電圧が、円筒状分析器12での分離を向上させることが判明した。この電位は、第一の電極21及び第二の電位22の間の有効ギャップを狭くして、ほぼ補正されるイオンに対してギャップ25内にある実際のポテンシャル井戸の深さを低減する傾向がある。

【0028】

イオン化装置30に加えられるバイアス電圧を変更することにより、器具の感度及びダイナミックレンジを調整できる。例えば図8に示すように、イオン化室28とイオン化装置30との間のバイアスが、-20~-30Vの直流電圧であるとき、Cl₂に対するセンサの応答は最大となる。しかしながら、この電圧を-600Vまで増大させることにより、感度は低減され、ダイナミックレンジは増大する。この調整は、センサの分離に関し

10

20

30

40

50

て逆方向の作用を有しない。

【 0 0 2 9 】

式(1)によれば、第一の電極21と第二の電極22との間に加えるべき第二の補正電圧の振幅は、問題のイオン種類と、第一の電極21と第二の電極22との間に加えられる第一の非対称周期的電圧の振幅に基づく。与えられたイオン種類に関して、非対称電圧の振幅が増大するにつれて、その種類に関して要求される補正電圧の振幅は、同様に増大する。周期的非対称電圧の大きさと補正に必要な一定の電圧との機能的関係は、関係するイオン種類の同一性に基づく。第二の入口17から供給される試料媒体が、問題となるいくつかの種類を含むとき、器具の有効分離は、周期的非対称電圧の振幅を変化させ、イオンスペクトル/イオノグラム¹⁰の形状変化を監視することにより、増大できる。

【 0 0 3 0 】

この手順の例を図5及び図6に示す。図5の曲線Aは、試料媒体の流れが100ppmのo-キシレンを含む場合のイオノグラムである。図5の曲線Bは、試料媒体の流れが100ppmのo-キシレンと10ppbのDMMPの組合せを含む曲線Aに関して存在するのと同じ条件の下で記録されたイオノグラムである。曲線Aでは、o-キシレンは6Vの補正電圧で、イオノグラムに強い特徴を生ずる。曲線Bに示すように、DMMPによる特徴は、殆ど同じ補正電圧にて生ずる。図5の曲線Bでは、o-キシレンとDMMPに関する特徴を分離することは困難であり、この特徴は、試料媒体の元の流れ成分の量的及び質的分析の双方を妨げる。図6では、周期的非対称電圧の振幅が増大され、o-キシレン及びDMMPの双方に関係するイオンの伝導は、より高い補正電圧を要求する。しかしながら、o-キシレンの特徴に対する補正電圧の変化(6~8.2V)は、DMMPの特徴に対する対応する変化(6.1から9.5V)より大幅に小さく、これによりこれら二つの種類を分離し、元の試料媒体の流れ成分の分析を可能にする。²⁰

【 0 0 3 1 】

図3~図6に示すイオノグラムは、本発明の利点を示す種々のガスに対する分光計10の応答を示す。これらの図では、ベンゼンとキシレンの有機化合物と共に種々の濃度のジメチルメチルホスホン酸塩(DMMP)を使用した。これらの結果に基づいて、DMMPに対する検出の下限が0.1ppb以下であると決定された。

【 0 0 3 2 】

図3の中央の曲線Aは、清浄な空気中に10ppb以下のDMMPの場合のスペクトル³⁰である。スペクトルB及びCは、それぞれ、DMMPにより分光計10をテストした前後での清浄な空気のイオノグラムを表わす。図4では、イオノグラムは、10ppbのDMMPと5ppmのベンゼンを有する試料媒体の流れを表わす。6Vの直流電圧付近のDMMPのピークと7.5Vの直流電圧付近のベンゼンのピークが明示される。トルエンによる同様のテストは、同様に分離されたイオノグラムを生じた。

【 0 0 3 3 】

図7は、空気中のDMMPに関する二つのイオノグラムを示す。図7aでは、試料媒体は、通常のトリチウム放出器によりイオン化され、図7bでは、図2に示すコロナ放電イオン化装置によりイオン化が行われた。図7bでは、電極32を介して約2kVのピーク振幅を有する非対称高電圧を放電ワイヤ60に印加して、コロナ放電を形成した。シールド電極64と第三の電極32とを同一直流電圧+20Vに維持した。⁴⁰

【 0 0 3 4 】

本発明の好適な実施例を図示しかつ説明したが、本発明の実施態様は、添付の請求項の範囲内にて他の構成、実施例により具体化できる。

【 0 0 3 5 】

【 発明の効果 】

本発明では広範囲のイオンの種類に亘って拡張されたダイナミックレンジを備えたガス分析器を得ることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明のイオン分光計の断面図

10

20

30

40

50

【図2】 コロナ放電を使用してイオン化を行う本発明の他の実施例を示す断面図

【図3】 空気中に10ppbのジメチルメチルホスホン酸塩(DMMP)を含む試料媒体のガス流のイオノグラム

【図4】 空気中に5ppmのベンゼンと10ppbのジメチルメチルホスホン酸塩(DMMP)を含む試料媒体のガス流のイオノグラム

【図5】 空気中に100ppmのo-キシレンを含む試料媒体のガス流(曲線A)と、空気中に100ppmのo-キシレンと10ppbのDMMPを含む試料媒体のガス流(曲線B)のイオノグラム

【図6】 空気中に100ppmのo-キシレンと10ppbのDMMPを含む試料媒体のガス流(曲線A)と、非対称周期的電位の振幅が図5の曲線Bの値に比較して増大した場合のイオノグラム

10

【図7】 空気中に10ppbのDMMPを含み、放射によりイオン化された試料媒体のガス流のイオノグラム

【図8】 空気中のppbの塩素に対する本発明の反応を示すグラフ

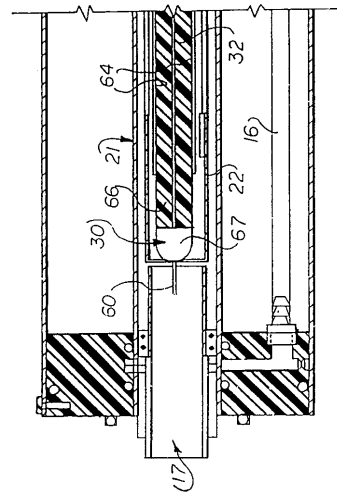
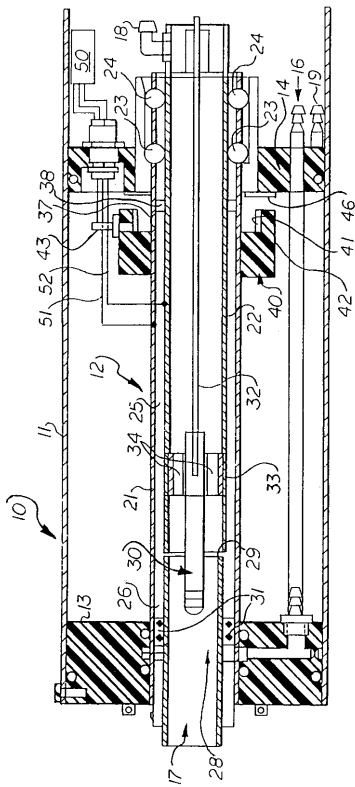
【符号の説明】

10・・・イオン移動度分光計、 11・・・ハウジング、 12・・・分析器、 13、14・・・支持部材、 16・・・第一の入口、 17・・・第二の入口、 18・・・第一の出口、 19・・・第二の出口、 21・・・第一の電極、 22・・・第二の電極、 23、24・・・支持部、 25・・・分析ギャップ、 26・・・通路、 28・・・イオン化室、 29・・・イオン孔、 30・・・イオン化装置、 31・・・拡散器、 32・・・第三の電極、 33・・・スペーサ、 34、37・・・開口、 38・・・プラグ、 40・・・イオン検出器、 41・・・集電極板、 42・・・検出器リング、 43・・・リード、 46・・・円板状電極、 50・・・電気制御装置、 51、52・・・ライン、 60・・・コロナ放電ワイヤ、 64・・・シールド電極、 66・・・絶縁体、 67・・・前縁部、

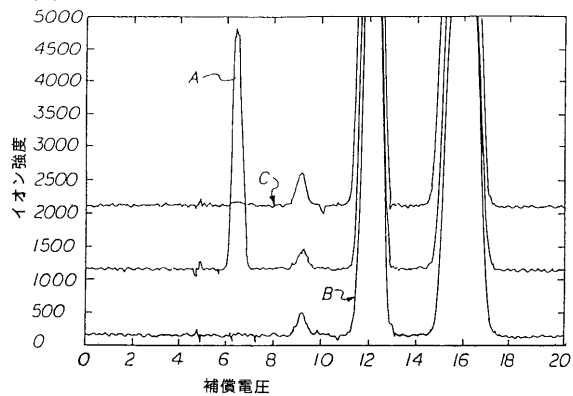
20

【図1】

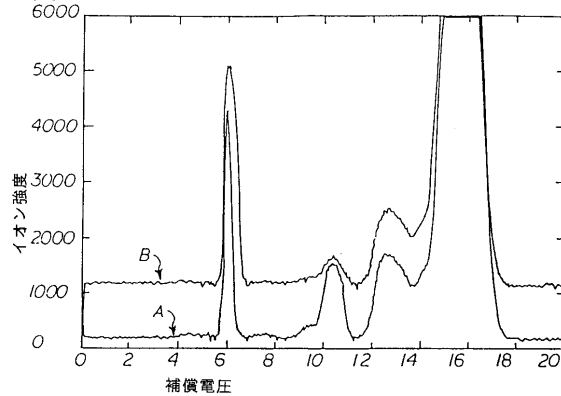
【図2】



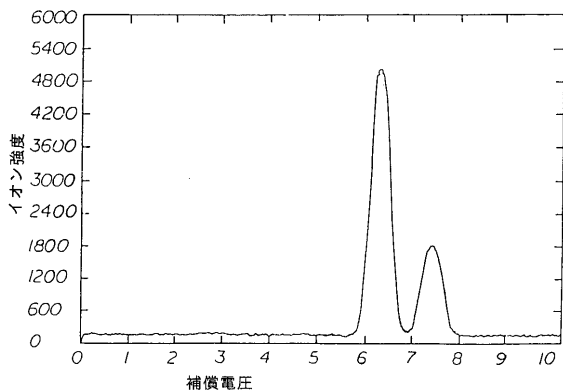
【図3】



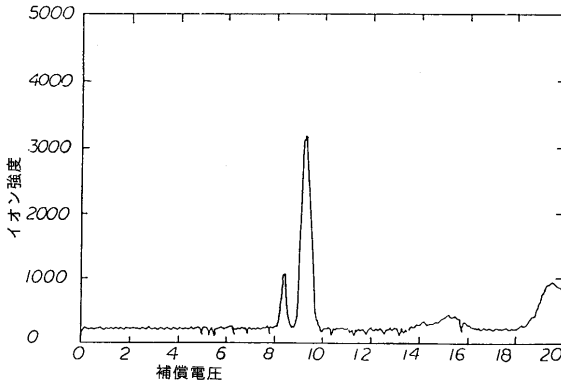
【図5】



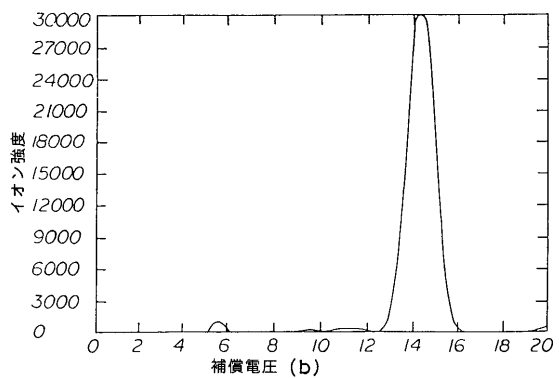
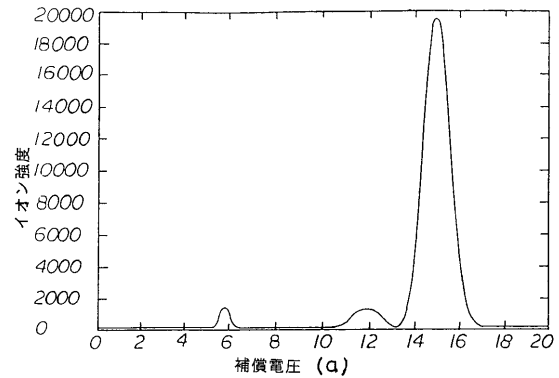
【図4】



【図6】

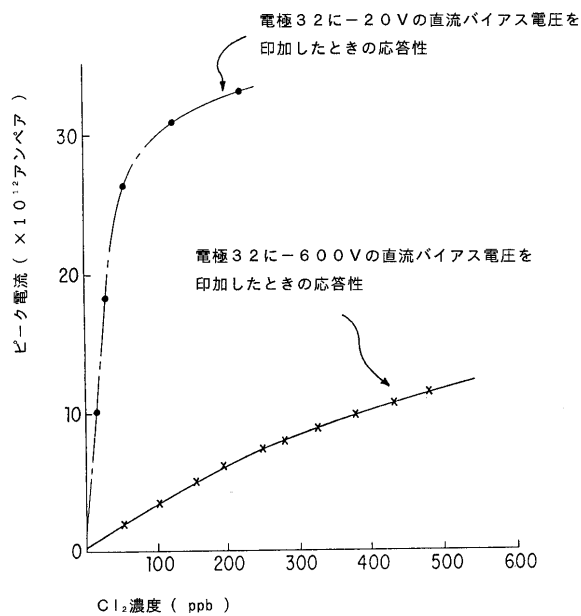


【図7】



【図8】

Cl₂に対するIMSセンサ応答特性



フロントページの続き

(72)発明者 アレクサンダー・エス・タラソフ

アメリカ合衆国16046ペンシルベニア州マーズ、オックスフォード コート 1515

審査官 高 場 正光

(56)参考文献 米国特許第03624389(US,A)

仏国特許出願公開第02583167(FR,A1)

I.A.Buryakov, 他3名, A New method of separation of multi-atomic ions by mobility at a tmospheric prssure using high-freque, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1993年10月29日, Vol.128, No.3, pp.143-148

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G01N27/62-27/70

H01J49/00-49/48

JICSTファイル(JOIS)