

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015 年 12 月 30 日(30.12.2015)



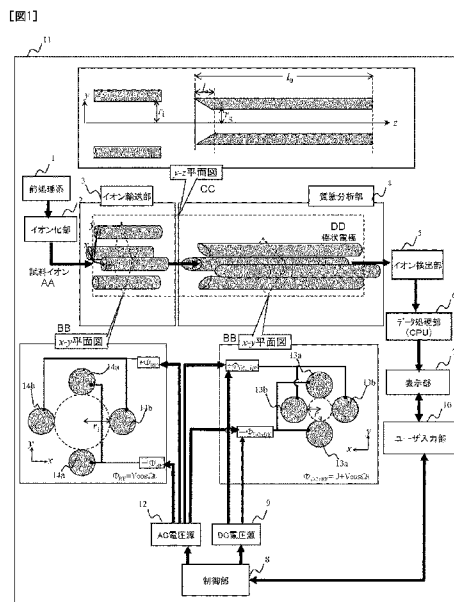
(10) 国際公開番号  
**WO 2015/198721 A1**

- (51) 国際特許分類:  
H01J 49/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063411
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 11 日(11.05.2015)
- (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 2014-129806 2014 年 6 月 25 日(25.06.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社 日立ハイテクノロジーズ  
(HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058717 東京都港区西新橋一丁目 2 4 番 1 4 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉成 清美 (YOSHINARI Kiyomi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 照井 康 (TERUI Yasushi); 〒1058717 東京都港区西新橋一丁目 2 4 番 1 4 号 株式会社 日立ハイテクノロジーズ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 井上 学, 外 (INOUE Manabu et al.); 〒1008220 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 株式会社日立製作所内 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: MASS SPECTROMETER

(54) 発明の名称: 質量分析装置



- 1... PREPROCESSING SYSTEM  
2... IONIZATION PART  
3... ION TRANSPORT PART  
4... MASS SPECTROMETRY UNIT  
5... ION-DETECTING PART  
6... DATA-PROCESSING UNIT (CPU)  
7... DISPLAY UNIT  
8... CONTROL UNIT  
9... DC VOLTAGE SOURCE  
10... USER INPUT UNIT  
11... AC VOLTAGE SOURCE  
AA... SAMPLE ION  
BB... X-Y PLAN VIEW  
CC... Y-Z PLAN VIEW  
DD... ROD-SHAPED ELECTRODES

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a mass spectrometer with which it is possible to improve the ionic permeability ratio of the entrance to an ion transport part (3) or the entrance to a mass spectrometry part, and to obtain a high-sensitivity mass spectrum. To resolve the above problems, the present invention is provided with electrodes in order to reduce the electric-field distortion that is caused by ion loss and occurs at the entrance to the ion transport part (3) or the entrance to a mass spectrometry part (4), the electrodes being arranged so that the radius ( $r_i$ ) of a circle inscribed within the electrodes (14a, b) of the ion transport part (3) is larger than the radius ( $r_q$ ) of a circle inscribed within the electrodes (13a, b) of the mass spectrometry part (4), and the entrance to the electrodes of the mass spectrometry part (4) having a tapered configuration. This means reduces the sharply fluctuating (peak-shaped) distribution of electric potential generated near the entrance to the ion transport part (3) and the entrance to the mass spectrometry part (4); i.e., reduces the electric-field distortion occurring at the end parts of the electrodes. Therefore, the ionic permeability ratio near the entrance to the ion transport part (3) and near the entrance to the mass spectrometry part (4) is greatly improved, and high-sensitivity mass spectrometry is possible.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/198721 A1



(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の目的は、イオン輸送部 (3) 入り口、乃至は、入り口のイオン透過率を向上させて、高感度なマスペクトルを取得可能な質量分析装置を提供することである。本発明では、上記課題を解決するため、イオン輸送部 (3) 入り口、乃至は、質量分析部 (4) 入り口に生成される、イオン損失の原因である電界歪みを軽減させるため、イオン輸送部 (3) の各電極 (14 a、b) の内接円半径 ( $r_i$ ) が質量分析部 (4) の各電極 (13 a、b) の内接円半径 ( $r_q$ ) より大きくなるように配置し、また、質量分析部 (4) の電極の入り口形状がテーパ形状である電極を備え、この手段により、イオン輸送部 (3) 入り口付近、及び、質量分析部 (4) 入り口付近にて、生成されていた電位ポテンシャルの急激な増減 (ピーク状) 分布、つまり、電極端部に生成される電界歪みが軽減されるため、イオン輸送部 (3) 入り口付近、及び、質量分析部 (4) 入り口付近のイオン透過率が大幅に向上し、高感度な質量分析が可能となる。

## 明 細 書

発明の名称：質量分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、四重極型質量分析計を用いた質量分析装置に係り、特に、生体内試料の分析用途の場合など、高い感度を必要とする質量分析装置に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、少なくとも4本の棒状電極から成り、前記棒状電極に直流電圧 $U$ と高周波電圧 $V_q \cos(\Omega_q t + \phi_0)$ とを印加された四重極型質量分析計を用いた質量分析装置では、特定の質量対電荷比  $m/z$  を持つイオン種を質量選択・分離する質量分析部に試料からのイオンビームを入射させる際の、イオン損失の低下を目的に、質量分析部の前段に、質量分析部とは別に、少なくとも4本の棒状或いは板状電極から成り、高周波電圧 $V_i \cos(\Omega_i t + \phi_0)$ のみを印加された、イオン輸送部（イオンガイド部）が設置される場合が多い。

[0003] そのとき、イオン輸送部の電極のうち、対向電極間の最短距離を直径とする内接円の半径を $r_i$ とし、質量分析部の電極のうち、対向電極間の最短距離を直径とする内接円の半径を $r_q$ とする場合、 $r_i = r_q$ となるように配置され、また、電圧に関しては、 $V_i = V_q$ 、 $\Omega_i = \Omega_q$ となるように電圧印加されている。以降、対向電極間の最短距離を直径とする内接円のことを棒状電極間の内接円と称する。

[0004] また、特許文献1に記載されているように、イオン輸送部の電極に対して、イオンがイオン輸送部を入射する位置での、棒状電極間の内接円の半径を $r_{i1}$ とし、イオンがイオン輸送部を出射する位置での、棒状電極間の内接円の半径を $r_{i2}$ とした場合、 $r_{i1} > r_{i2}$ の関係が成り立つように、イオン輸送部電極が配置されていることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-238616公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 質量選択・分離対象の質量対電荷比  $m/z$  を走査して、質量対電荷比  $m/z$  毎にイオン検出数（マススペクトル）を出力して、質量分析する装置において、特に試料に含まれる微量成分を質量分析する場合など、最終的にイオンがカウント検出されるまでの間にイオン軌道が不安定化によるイオン数の損失が低いことが要求される。従来は、図3に示すように、イオンガイド部の入り口、質量分析部の入り口にて、電位ポテンシャル分布として、ピーク状電位ポテンシャル障壁ができ、電界の歪みが発生して、イオン軌道が不安定化して、イオン損失が発生していた。

[0007] イオン損失は、主に以下で発生することが、シミュレーションの結果明らかになった。

[0008] イオン輸送部（イオンガイド）の入り口でのイオン損失

質量分析部（四重極質量分析部）の入り口でのイオン損失

イオン損失とは、イオン輸送部や質量分析部の内側を通過するはずのイオンの軌道が不安定になり、イオン輸送部や質量分析部の外側に排出されてしまい、最終的に検出されるイオン数（検出感度）が低下してしまうことを言う。このイオン損失の原因は、電位ポテンシャル分布において、図5に示すようにピーク状のポテンシャル障壁が発生し、イオン軌道が不安定化するためと考える。上記の課題を解決するためには、イオン輸送（イオンガイド）部の入り口、質量分析部の入り口に生成される、ピーク状電位ポテンシャル障壁による電界の歪みを軽減する必要がある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明の質量分析装置は、特定の質量電荷比  $m/z$  を持つイオン種のみを通過させる、少なくとも4本の第1の棒状電極を含む質量分析部と、前記第1の棒状電極に印加する電圧を調整・制御する制御部と、第1の棒状電

極を通過したイオンを検出する検出部と、を備え、第1の棒状電極の少なくとも一方の端部における内接円の大きさは、第1の棒状電極の他の部分の内接円の大きさよりも大きい。

[0010] 例えば、本発明では、四重極質量分析装置において、前記の課題を解決するため、主に以下の(1)－(2)などの手段によって、イオン輸送部の入り口および質量分析部の入り口付近に生成される電位分布に対して、急激に増減する電位分布（ピーク状分布）を軽減させることにより、検出されるイオン数（検出感度）を向上させる装置である。

[0011] (1) イオン輸送部（イオンガイド）の複数ある棒状電極の内接円の半径を $r_i$ とし、質量分析部（四重極質量分析部）の複数ある棒状電極の内接円の半径を $r_q$ とした場合、 $r_i > r_q$ の関係が成り立つように、イオンガイドおよび四重極質量分析部の電極を配置する。

[0012] (2) 質量分析部（四重極質量分析部）の複数ある棒状電極に対して、イオンが入射する入り口付近の電極形状を、イオン入射する方向とは逆向きに、内接円径が徐々に広がるような傾斜（テーパ）形状を持つ。

### 発明の効果

[0013] 本発明は、質量分析部入り口付近にて、生成されていた電位ポテンシャルの急激な増減（ピーク状）分布、つまり、電極端部に生成される電界歪みが軽減されるため、質量分析部入り口付近のイオン透過率が大幅に向上し、高感度な質量分析が可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明のイオン輸送部および質量分析部の各電極配置、構造の概略図である。

[図2]本発明による質量分析データを計測する質量分析装置全体の概略図である。

[図3]四重極電場内におけるイオン安定透過領域図である。

[図4]イオンガイド、及び、質量分析部の、従来の電極配置・形状の場合に、生成される電位ポテンシャル分布とイオン不安定化損失累計数を、シミュレ

ーションにより導出した結果をまとめた図である。

[図5]イオンが、イオン輸送部4本以上の棒状電極間を、入射する際に、安定に通過、或いは、不安定に出射する際の概念図である。

[図6]本発明の第一実施例による、イオンガイド、及び、質量分析部の電極配置・形状の場合に、生成される電位ポテンシャル分布とイオン不安定化損失累計数を、シミュレーションにより導出した結果をまとめた図である。

[図7]本発明の第一実施例における、質量分析部の電極入り口形状に対して、別の形態の電極形状を表す概念図である。

[図8]本発明の第二実施例による、イオン輸送部の各電極の入り口端部形状を表す概念図である。

[図9]本発明の第二実施例による、イオン輸送部の各電極の入り口及び出口の端部形状を表す概念図である。

[図10]本発明の第三実施例による、イオン輸送部および質量分析部の各電極に印加する電圧制御方法の概略図である。

[図11]本発明の第四実施例における、質量分析部の電極入り口端部の可動方式の概念図である。

[図12]本発明の第四実施例における、質量分析部の電極入り口端部の可動方式の概念図である。

## 発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面を参照し、本発明の実施例について説明する。

### 実施例 1

[0016] まず、第一の実施例について、図1～7を用いて説明する。図1は第一実施例の特徴である、イオン輸送部（イオンガイド）および質量分析部（四重極質量分析部）を示す図であり、図2は、本実施例の質量分析装置の全体構成図である。まず、質量分析装置11の分析フローを示す。

[0017] 質量分析対象の試料は、ガスクロマトグラフィー（GC）又は液体クロマトグラフィー（LC）などの前処理系1にて、時間的に分離・分画され、次々とイオン化部2にて、イオン化された試料イオンは、イオン輸送部3を通

って、質量分析部4に入射され、質量分離される。ここで、 $m$ はイオン質量、 $z$ はイオンの帯電価数である。質量分析部4への電圧は、制御部8から制御されながら、DC電圧源9から印加される。分離されたイオンは、イオン検出部5で検出され、データ処理部6でデータ整理・処理され、その分析結果である質量分析データは表示部7にて表示される。この一連の質量分析過程－試料のイオン化、試料イオンビームの質量分析部3への輸送及び入射、質量分離過程、及び、イオン検出、データ処理、ユーザ入力部10の指令処理の全体を制御部8で制御している。

[0018] ここで、イオン輸送部3及び質量分析部4は、4本の棒状電極から成る四重極質量分析計としているが、4本以上の棒状電極から構成する多重極質量分析計としてもよい。また、図1に示すように、棒状電極の長手方向を $z$ 方向、断面方向を $x$ ,  $y$ 平面とすると、棒状電極の $x$ ,  $y$ 断面図にて示すように、4本の棒状電極は、円柱電極でも良く、また、点線で示したような双極面形状をした棒状電極でも良い。

[0019] 質量分析部4における4本の電極には、向かい合う電極を1組として、2組の電極13a, 13bには、直流電圧と高周波電圧の重畳した電圧の逆位相の電圧、 $+(U+V\cos\Omega t)$ 、 $-(U+V\cos\Omega t)$ が印加され、4本の棒状電極間には、  
(1)式に示す、高周波電界 $E_x$ ,  $E_y$ が生成される。

[0020] [数1]

$$E_x = -\frac{\partial\Phi}{\partial x} = -\frac{2(U+V\cos\Omega t)}{r_0^2} \cdot x, \quad E_y = -\frac{\partial\Phi}{\partial y} = +\frac{2(U+V\cos\Omega t)}{r_0^2} \cdot y \quad (1)$$

[0021] イオン化された試料イオンは、この棒状電極間の中心軸( $z$ 方向)に沿って導入され、(1)式の高周波電界の中を通過する。このときの $x$ ,  $y$ 方向のイオン軌道の安定性は棒状電極間でのイオンの運動方程式(Mathieu方程式)から導かれる次の無次元パラメータ $a$ ,  $q$ によって決まる。

[0022] [数2]

$$a = \frac{8eU}{\Omega^2 m r_0^2} \quad (2)$$

[0023] [数3]

$$q = \frac{4eV}{\Omega^2 m r_0^2} \quad (3)$$

[0024] ここで、価数 $z=1$ としている。 $z \neq 1$ の場合は(2)、(3)式中の。 $r_0$ は対向するロッド電極間の距離の半値、 $e$ は素電荷、 $m$ はイオン質量、 $U$ はロッド電極に印加する直流電圧、 $V$ 、 $\Omega$ は高周波電圧の振幅及び角周波数である。 $r_0$ 、 $U$ 、 $V$ 、 $\Omega$ の値が決まると、各イオン種はその質量数 $m$ に応じて、図3の $a$ - $q$ 平面上の異なる $(a, q)$ 点に対応する。このとき、(2)、(3)の式から、各イオン種の異なる $(a, q)$ 点は、(4)式の直線上に全て存在することになる。

[0025] [数4]

$$a = \frac{2U}{V} q \quad (4)$$

[0026]  $x$ 、 $y$ 両方向のイオン軌道に対し、安定解を与える $a$ 、 $q$ の定量的範囲（安定透過領域）を図3に示す。ある特定の質量数 $M$ を有するイオン種のみを棒状電極間に通過させ、その他のイオン種をQMSの外に不安定出射させて質量分離するためには、図3の安定透過領域の頂点付近と交わるように $U$ 、 $V$ 比を調整する必要がある（図3）。安定透過するイオンが振動しながら、棒状電極間を $z$ 方向に通過するのに対して、不安定化イオンは振動が発散して、 $x$ 、 $y$ 方向に出射する。(4)式の直線は質量走査線と呼ばれ、質量走査線の傾き（ $U/V$ 比）を維持しながら、 $U$ 、 $V$ 値を順次走査することで、棒状電極間を安定透過して質量分離されるイオン種の質量数 $M$ が走査される。

[0027] [数5]

$$U = \frac{m r_0^2 \Omega^2}{8e} a \quad (5)$$

[0028] [数6]

$$V = \frac{m r_0^2 \Omega^2}{4e} q \quad (6)$$

[0029] このとき、(2)、(3)式を変形した(5)、(6)式から、通常は、イオン質量 $m$ に比例させて、 $U, V$ 値を増加させて、イオン種の質量数 $M$ が走査される。

[0030] 一方、イオン輸送部3（イオンガイド）では、4本の電極には、向かい合う電極を1組として、2組の電極14a, 14bには、各々逆位相の高周波電圧のみの電圧、 $+V\cos\Omega t$ 、 $-V\cos\Omega t$ が印加され、4本の棒状電極間には、(7)式に示す、高周波電界 $E_x$ 、 $E_y$ が生成される。

[0031] [数7]

$$E_x = -\frac{\partial\Phi}{\partial x} = -\frac{2(V\cos\Omega t)}{r_0^2} \cdot x, \quad E_y = -\frac{\partial\Phi}{\partial y} = +\frac{2(V\cos\Omega t)}{r_0^2} \cdot y \quad (7)$$

[0032] イオン輸送部には、直流電圧が印加されないため、 $U=0$ となり、(4)式から、イオン輸送部の場合の質量走査線は、(8)式となる。

[0033] [数8]

$$a = 0 \quad (8)$$

[0034] 従って、図3に示すように、安定透過領域と $a=0$ の走査線の交わる領域に相当するすべてのイオン種が、理論上透過できるはずである。しかし、実際には、図4に示すように、イオン輸送部3（イオンガイド）の入り口には、急激なポテンシャルの増減（ピーク状）分布が生成され、それにより、イオンガイド入り口でイオンの一部が不安定化して、イオンガイドを通過しないため、イオン数が損失し、検出感度の低下を招く。イオンガイド部或いは質量分析部の電極入り口付近で、イオンの一部が不安定化する様子の概念図を図5に示した。

[0035] 本実施例では、図1に示すようにイオンガイド部の4本乃至はそれ以上の本数の電極の内接円の半径 $r_i$ が質量分析部の4本以上の棒状電極の内接円半径 $r_q$ より大きくなるように、それぞれの電極を配置することを特徴とする。

[0036] [数9]

$$r_i > r_q \quad (9)$$

[0037] さらに、質量分析部の各棒状電極の入り口端部の形状が、図1に示すように、テーパ形状になっていることを特徴とする。このテーパ形状は、図1のy-z平面図に示すように、イオン入射する方向とは逆向きに、内接円径が徐々に広がるような傾斜（テーパ）形状を持つことを特徴とする。これにより、図6に示すように、イオンガイド及び質量分析部の入り口付近に生成される電位ポテンシャルの急激な増減（ピーク状）分布が軽減しており、それに伴い、イオンガイド及び質量分析部入り口付近でのイオン損失率が大幅に低下している、つまり、イオン透過率が大幅に向上していることをシミュレーションにより確認できた。従って、本実施例により、イオンガイド及び質量分析部の入り口付近に生成される電位ポテンシャルの急激な増減（ピーク状）分布が軽減し、イオン感度が向上することが期待できると考える。ここで、質量分析部の入り口における各電極形状は、テーパ形状の代わりに、図7のように、入り口側の方が広がるように、外側に向けて曲がったような電極形状でも良い。また、図1の場合でも、図7のような場合でも、テーパ形状の部分の長さ $l_a$ 、及び、曲率を持っている部分の長さ（z方向長さ） $l_b$ は、質量分離精度を維持するため、電極の全体長さが $l_0$ とすると、 $l_0/3$ 以下が望ましい。

[0038] [数10]

$$l_a \leq l_0/3 \quad (10)$$

## 実施例 2

[0039] 次に、第二の実施例について、図8, 9を用いて説明する。ここでは、図8に示すように、イオン輸送部（イオンガイド部）においても、入り口端部の電極断面形状が傾斜形状を持つような電極形状であることを特徴とする。本実施例によると、第一の実施例での、質量分析部の電極入り口付近の場合と同様に、イオン輸送部の入り口付近で、電位ポテンシャルの急激な増減（ピーク状）分布が軽減され、イオン軌道の不安定化が阻止され、安定透過する効果が期待できる。図9に示すように、イオン輸送部、質量分析部の電極において、入り口端部のみならず、出口端部に対しても、テーパ形状にする

ことで、出口部分の急激な電位分布の増減による電界の歪みが軽減され则认为、出口部分においてもイオン透過率向上の効果があると考ええる。

### 実施例 3

[0040] 次に、第三の実施例について、図10を用いて説明する。ここでは、図10に示すように、イオン輸送（イオンガイド）部の電極に印加する高周波電圧 $\pm V_i \cos(\Omega_i t + \phi_0)$ と、質量分析部の電極に印加する、直流電圧 $U$ と高周波電圧 $V_q \cos(\Omega_q t + \phi_0)$ の重畳電圧 $\pm (U + V_q \cos(\Omega_q t + \phi_0))$ に対して、イオン輸送（イオンガイド）部3の電極に印加する高周波電圧の振幅値 $V_i$ と、質量分析部の電極に印加する、高周波電圧 $V_q \cos(\Omega_q t + \phi_0)$ の振幅値 $V_q$ との間に、次の関係が成り立つように印加する。

[0041] [数11]

$$V_i < V_q \quad (11)$$

[0042] イオン輸送部の電位分布の急激な増減を軽減するために、イオン輸送部の各電極の内接円半径 $r_i$ を、質量分析部の各電極の内接円半径 $r_q$ より大きくするといった第一の実施例に比べ、本実施例では、イオン輸送部の各電極の内接円半径 $r_i = r_q$ の状態、印加電圧の調整のみで、イオン輸送部の電位分布の急激な増減を軽減可能である。このとき、印加電圧で微調整が可能である分、イオン種毎にイオン透過率が異なる場合などに、イオン種毎の調整が可能となり、分析対象の質量対電荷比の広い範囲（マスレンジ）で、イオン感度の向上が期待できると考える。

### 実施例 4

[0043] 次に、第四の実施例について、図11, 12を用いて説明する。ここでは、図11, 12に示すように、質量分析部の各電極の入り口端部におけるテーパ形状、或いは、折れ曲がり形状部分が可動式であることを特徴とする。つまり、各電極の入り口端部におけるテーパ形状、或いは、折れ曲がり形状部分の角度を微調整できることから、イオン種毎にイオン透過率が異なる場合などに、イオン種毎の調整が可能となり、分析対象の質量対電荷比の広い範囲（マスレンジ）で、イオン感度の向上が期待できると考える。また、イオン輸

送（イオンガイド）部への近接距離も調整可能となるため、イオン輸送部－質量分析部の間でのイオン損失がさらに抑制される可能性があると考える。

### 符号の説明

- [0044]
- 1 前処理系
  - 2 イオン化部
  - 3 イオン輸送部
  - 4 質量分析部
  - 5 イオン検出部
  - 6 データ処理部
  - 7 表示部
  - 8 制御部
  - 9 DC電圧源
  - 10 ユーザ入力部
  - 11 質量分析装置
  - 12 AC電圧源
  - 13a, b, c, d 電極
  - 14a, b, c, d 電極

## 請求の範囲

- [請求項1] 特定の質量電荷比 $m/z$ を持つイオン種のみを通過させる、少なくとも4本の第1の棒状電極を含む質量分析部と、
- 前記第1の棒状電極に印加する電圧を調整・制御する制御部と、
- 第1の棒状電極を通過したイオンを検出する検出部と、を備えた、質量分析装置において、
- 第1の棒状電極の少なくとも一方の端部における内接円の大きさは、第1の棒状電極の他の部分の内接円の大きさよりも大きく、
- 第1の棒状電極の少なくとも一方の端部は、互いに対向する部分が切り欠かれた傾斜形状を持つことを特徴とする、質量分析装置。
- [請求項2] 特定の質量電荷比 $m/z$ を持つイオン種のみを通過させる、少なくとも4本の第1の棒状電極を含む質量分析部と、
- 前記第1の棒状電極に印加する電圧を調整・制御する制御部と、
- 第1の棒状電極を通過したイオンを検出する検出部と、を備えた、質量分析装置において、
- 第1の棒状電極の少なくとも一方の端部における内接円の大きさは、第1の棒状電極の他の部分の内接円の大きさよりも大きく、
- 第1の棒状電極の少なくとも一方の端部は、外側に折れ曲がった形状を持つことを特徴とする、質量分析装置。
- [請求項3] 特定の質量電荷比 $m/z$ を持つイオン種のみを通過させる、少なくとも4本の第1の棒状電極を含む質量分析部と、
- 前記第1の棒状電極に印加する電圧を調整・制御する制御部と、
- 第1の棒状電極を通過したイオンを検出する検出部と、を備えた、質量分析装置において、
- 第1の棒状電極の少なくとも一方の端部における内接円の大きさは

、第1の棒状電極の他の部分の内接円の大きさよりも大きく、

第1の棒状電極の少なくとも一方の端部は、互いに対向する部分が切り欠かれ、丸みを持っていることを特徴とする、質量分析装置。

[請求項4] 請求項1に記載の質量分析装置において、

第1の棒状電極の少なくとも一方の端部は、可動式であることを特徴とする、質量分析装置。

[請求項5] 請求項1に記載の質量分析装置において、

第1の棒状電極の両端部における内接円の大きさは、第1の棒状電極の他の部分の内接円の大きさよりも大きいことを特徴とする、質量分析装置。

[請求項6] 請求項1において、

さらに、イオンを輸送する、イオンガイド部を備えることを特徴とする、質量分析装置。

[請求項7] 請求項6において、

イオンガイド部は、少なくとも2枚の板状電極を備えることを特徴とする、質量分析装置。

[請求項8] 請求項6において、

イオンガイド部は、少なくとも4本の第2の棒状電極を備えることを特徴とする、質量分析装置。

[請求項9] 請求項8において、

イオンガイド部を構成する第2の棒状電極に内接する内接円の大きさの方が、質量分析部を構成する第2の棒状電極に内接する内接円の大きさよりも大きいことを特徴とする、質量分析装置。

[請求項10] 請求項8において、

イオンガイド部を構成する第2の棒状電極の少なくとも一方の端部における内接円の大きさは、第2の棒状電極の他の部分の内接円の大きさよりも大きいことを特徴とする、質量分析装置。

[請求項11] 請求項10において、

第2の棒状電極の少なくとも一方の端部は、互いに対向する部分が切り欠かれた傾斜形状を持つことを特徴とする、質量分析装置。

[請求項12] 請求項10において、

第2の棒状電極の少なくとも一方の端部は、外側に折れ曲がった形状を持つことを特徴とする、質量分析装置。

[請求項13] 請求項10において、

第2の棒状電極の少なくとも一方の端部は、互いに対向する部分が切り欠かれ、丸みを持っていることを特徴とする、質量分析装置。

[請求項14] 請求項10において、

第2の棒状電極の少なくとも一方の端部は、可動式であることを特徴とする、質量分析装置。

[請求項15] 特定の質量電荷比 $m/z$ を持つイオン種のみを通過させる、少なくとも4本の第1の棒状電極を含む質量分析部と、

前記第1の棒状電極に印加する電圧を調整・制御する制御部と、

第1の棒状電極を通過したイオンを検出する検出部と、

イオンを輸送する、イオンガイド部と、を備えた、質量分析装置において、

イオンガイド部は、少なくとも4本の第2の棒状電極または少なくとも2枚の板状電極を含んでおり、

イオンガイド部を構成する電極間の最短距離は、質量分析部を構成する電極間の最短距離よりも大きいことを特徴とする、質量分析装置。

[請求項16] 特定の質量電荷比 $m/z$ を持つイオン種のみを通過させる、少なくとも4本の第1の棒状電極を含む質量分析部と、

前記第1の棒状電極に印加する電圧を調整・制御する制御部と、

第1の棒状電極を通過したイオンを検出する検出部と、

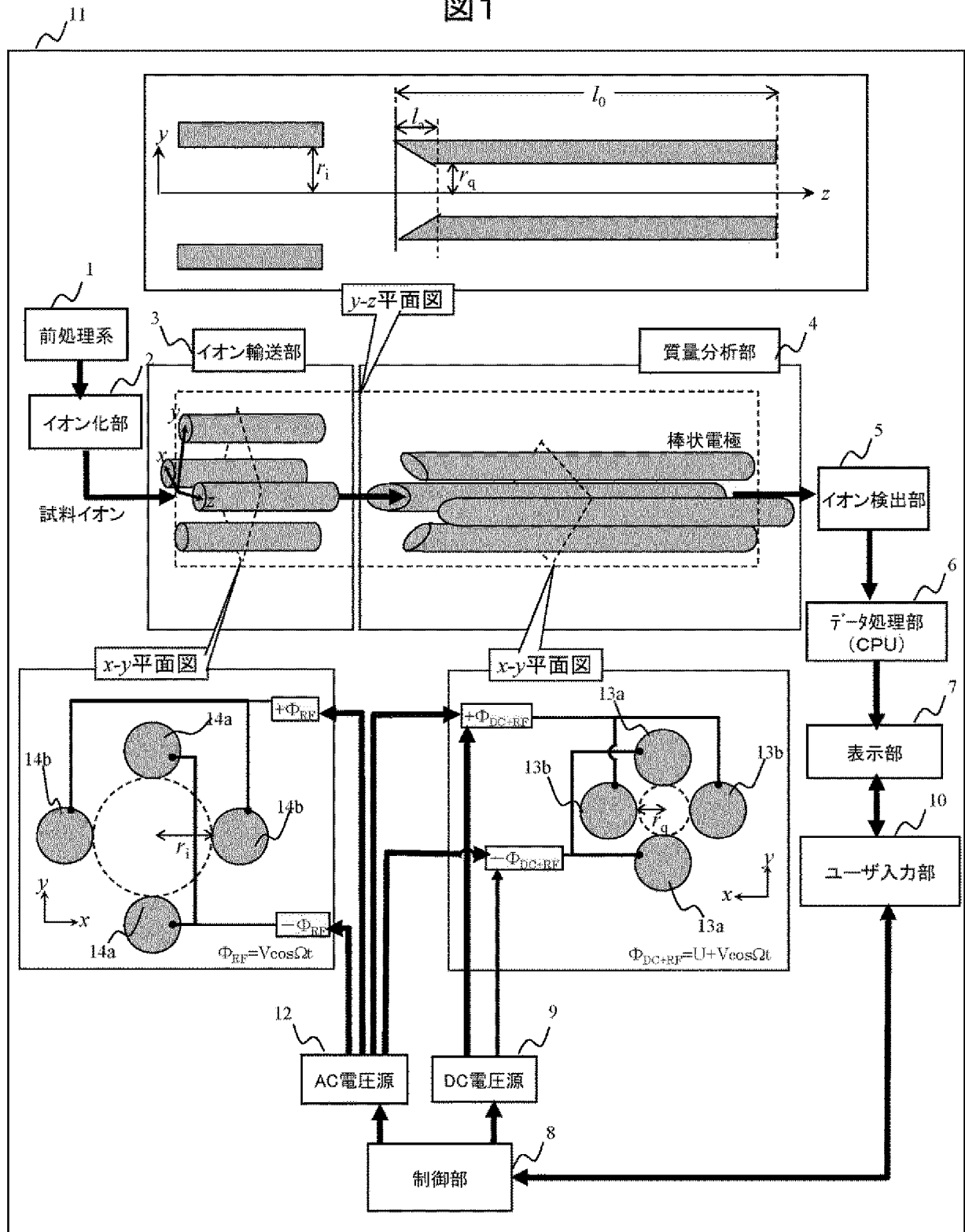
イオンを輸送する、イオンガイド部と、を備えた、質量分析装置において、

イオンガイド部は、少なくとも4本の第2の棒状電極または少なくとも2枚の板状電極を含んでおり、

イオンガイド部を構成する電極に印加する高周波電圧の振幅値よりも、質量分析部を構成する電極に高周波電圧の振幅値の方が大きいことを特徴とする、質量分析装置。

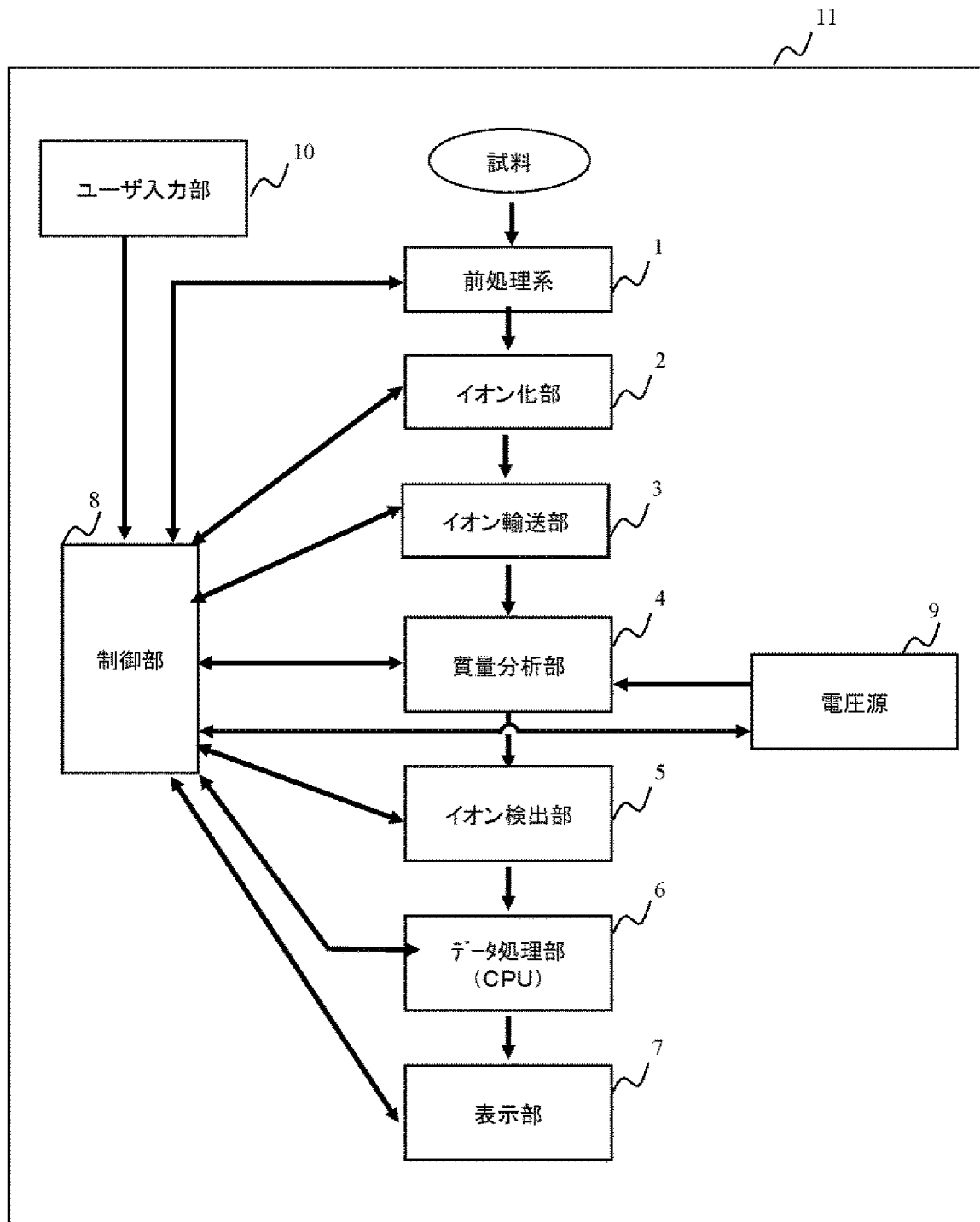
[図1]

図 1



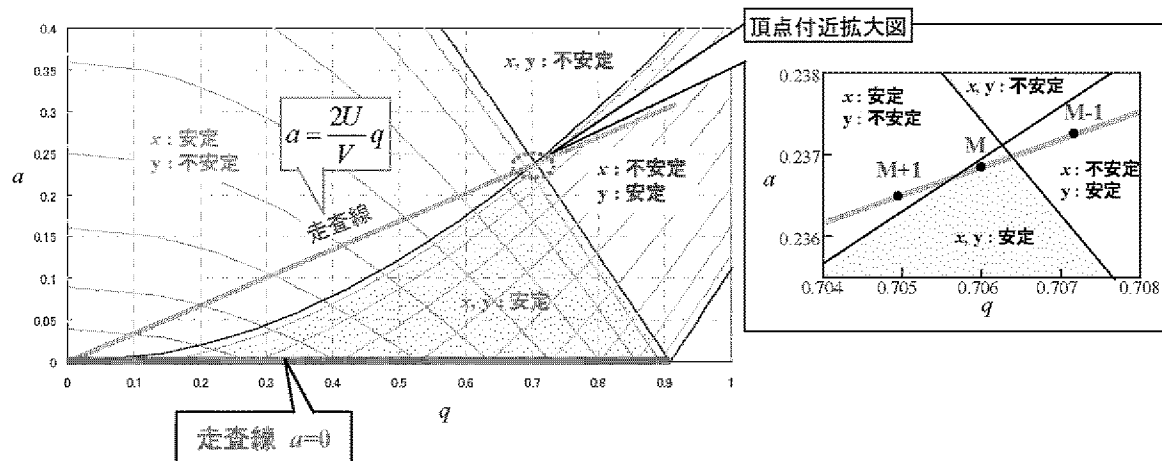
[図2]

図2



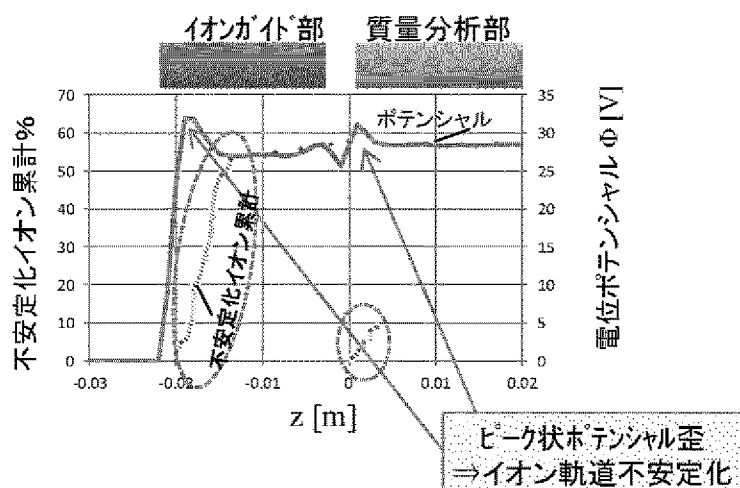
[図3]

図3



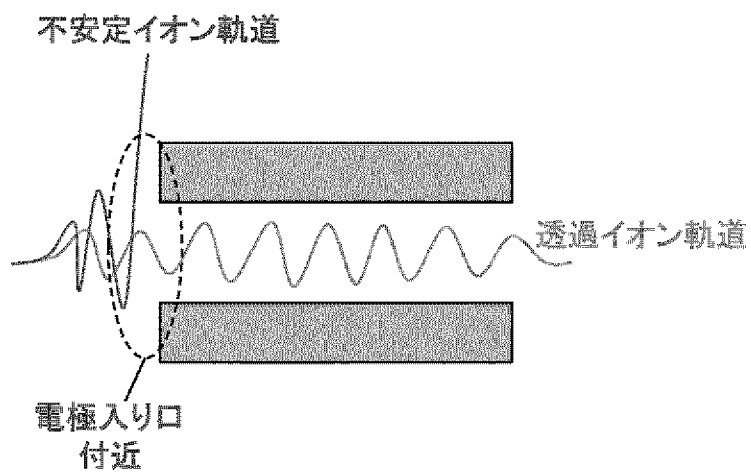
[図4]

図4



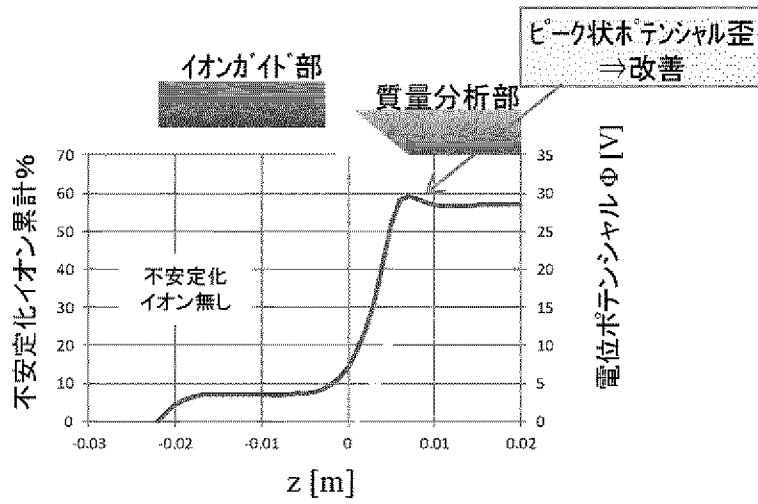
[図5]

図5



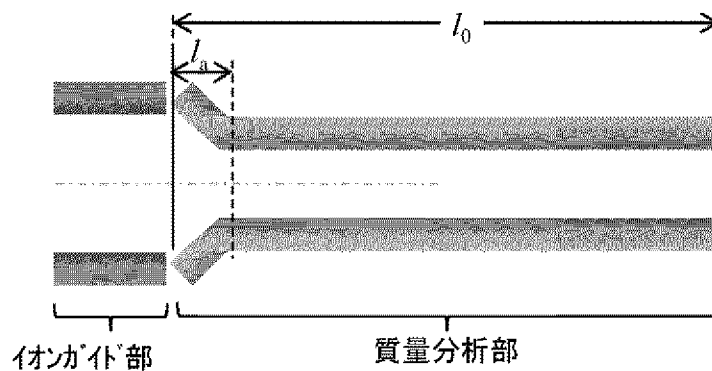
[図6]

図6



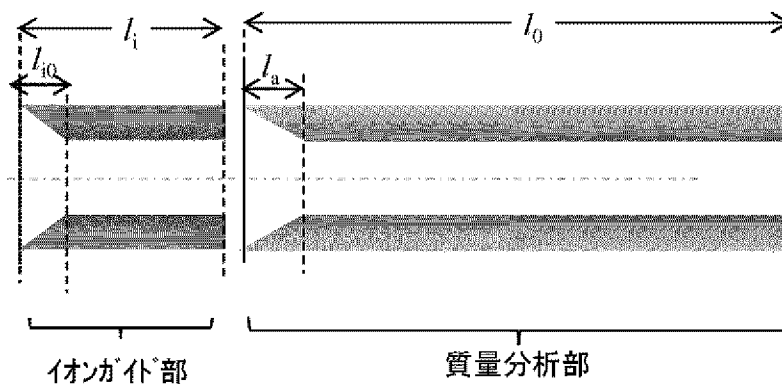
[図7]

図7



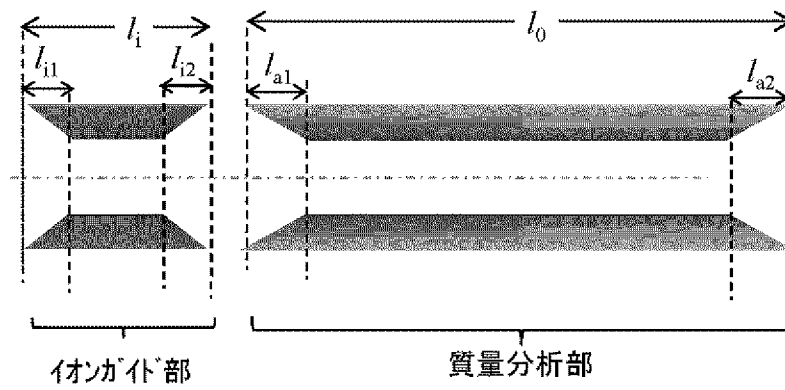
[図8]

図8



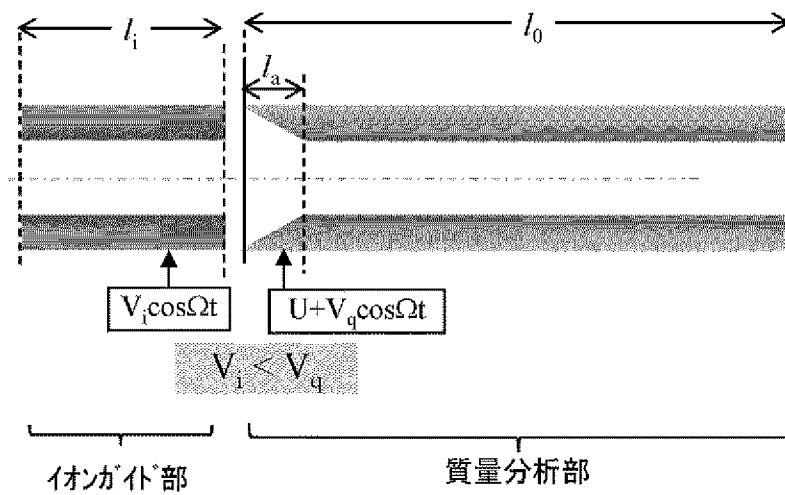
[図9]

図9



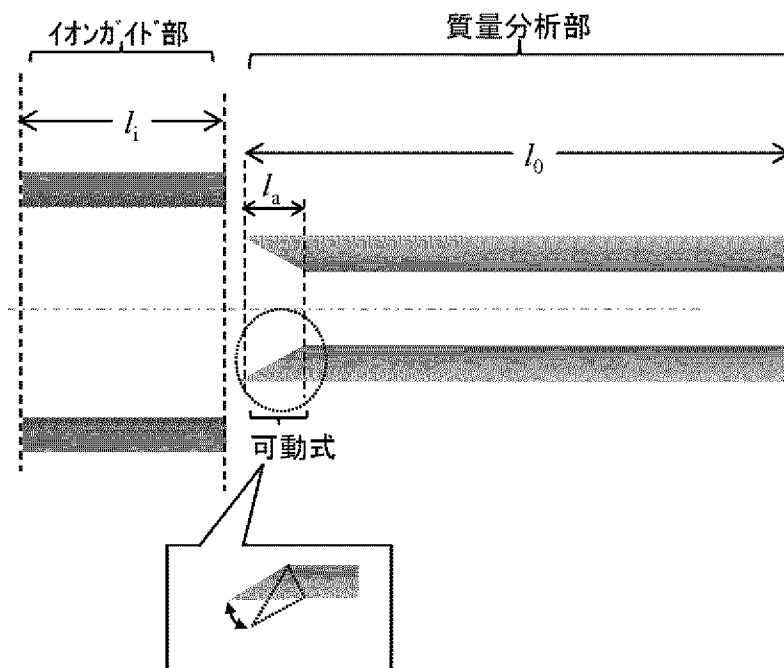
[図10]

図10



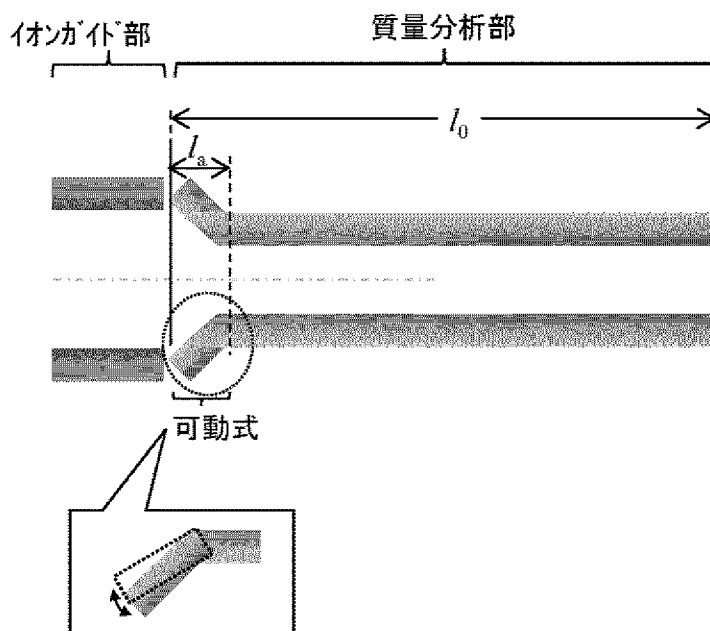
[図11]

図11



[図12]

図12



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063411

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J49/42(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)

H01J49/42

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 | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | JP 3-74042 A (JEOL Ltd.),<br>28 March 1991 (28.03.1991),<br>page 2, lower left column to page 3, upper<br>right column; fig. 1 to 3<br>(Family: none)                            | 2<br>1, 3-16          |
| Y         | WO 2013/057822 A1 (Shimadzu Corp.),<br>25 April 2013 (25.04.2013),<br>paragraphs [0043] to [0046]; fig. 3 to 6<br>& EP 2770523 A1 & CN 103890902 A                               | 15-16                 |
| Y         | JP 2002-502085 A (Analytica of Branford, Inc.),<br>22 January 2002 (22.01.2002),<br>paragraphs [0008], [0094] to [0102]<br>& US 6753523 B1 & WO 1999/038193 A1<br>& EP 1057209 A | 15-16                 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"T" 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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 June 2015 (22.06.15)

Date of mailing of the international search report  
30 June 2015 (30.06.15)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063411

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2009/081445 A1 (Shimadzu Corp.),<br>02 July 2009 (02.07.2009),<br>paragraphs [0041] to [0045]; fig. 7 to 8<br>& US 2010/0171035 A1 & EP 2124246 A1                                                                   | 16                    |
| Y         | JP 2009-535761 A (Micromass UK Ltd.),<br>01 October 2009 (01.10.2009),<br>paragraphs [0170] to [0174]; fig. 9A to 9B<br>& US 2009/0302209 A1 & WO 2007/125354 A2<br>& EP 2013895 A2 & CN 101479828 A<br>& HK 1132839 A1 | 16                    |
| A         | JP 2004-14177 A (Shimadzu Corp.),<br>15 January 2004 (15.01.2004),<br>entire text; all drawings<br>& US 2005/0143711 A1 & EP 1541103 A1<br>& KR 10-2005-0058481 A & CN 1684652 A                                        | 1-16                  |
| A         | WO 2013/093077 A2 (THERMO FISHER SCIENTIFIC<br>(BREMEN) GMBH),<br>27 June 2013 (27.06.2013),<br>fig. 13 to 14<br>& GB 2497799 A & DE 112012005395 T5<br>& CN 104011828 A & CA 2858989 A1                                | 1-16                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                     |                                                       |                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. H01J49/42(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                     |                                                       |                |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. H01J49/42                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                     |                                                       |                |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2015年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2015年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2015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）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                     |                                                       |                |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                     |                                                       |                |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 3-74042 A（日本電子株式会社）1991.03.28, 第2頁左下欄～第3頁右上欄、第1～3図（ファミリーなし）                                                                      |                                                       | 2<br>1, 3-16   |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | WO 2013/057822 A1（株式会社島津製作所）2013.04.25, 段落[0043]－[0046]、図3－6 & EP 2770523 A1 & CN 103890902 A                                       |                                                       | 15-16          |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | JP 2002-502085 A（アナリティカ オブ ブランフォード インコーポレーテッド）2002.01.22, 段落[0008]、[0094]－[0102] & US 6753523 B1 & WO 1999/038193 A1 & EP 1057209 A |                                                       | 15-16          |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                     |                                                       |                |
| 国際調査を完了した日<br>22.06.2015                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                     | 国際調査報告の発送日<br>30.06.2015                              |                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>遠藤 直恵<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3226 | 2G 3701        |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                   |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリ*        | 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<br>請求項の番号 |
| Y                     | WO 2009/081445 A1 (株式会社島津製作所) 2009.07.02, 段落[0041]–[0045]、図7–8 & US 2010/0171035 A1 & EP 2124246 A1                                                               | 16             |
| Y                     | JP 2009-535761 A (マイクロマス ユーケー リミテッド) 2009.10.01, 段落[0170]–[0174]、図9A–9B & US 2009/0302209 A1 & WO 2007/125354 A2 & EP 2013895 A2 & CN 101479828 A & HK 1132839 A1 | 16             |
| A                     | JP 2004-14177 A (株式会社島津製作所) 2004.01.15, 全文、全図 & US 2005/0143711 A1 & EP 1541103 A1 & KR 10-2005-0058481 A & CN 1684652 A                                          | 1-16           |
| A                     | WO 2013/093077 A2 (THERMO FISHER SCIENTIFIC (BREMEN) GMBH) 2013.06.27, 図13–14 & GB 2497799 A & DE 112012005395 T5 & CN 104011828 A & CA 2858989 A1                | 1-16           |