

(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
2022年1月20日(20.01.2022)



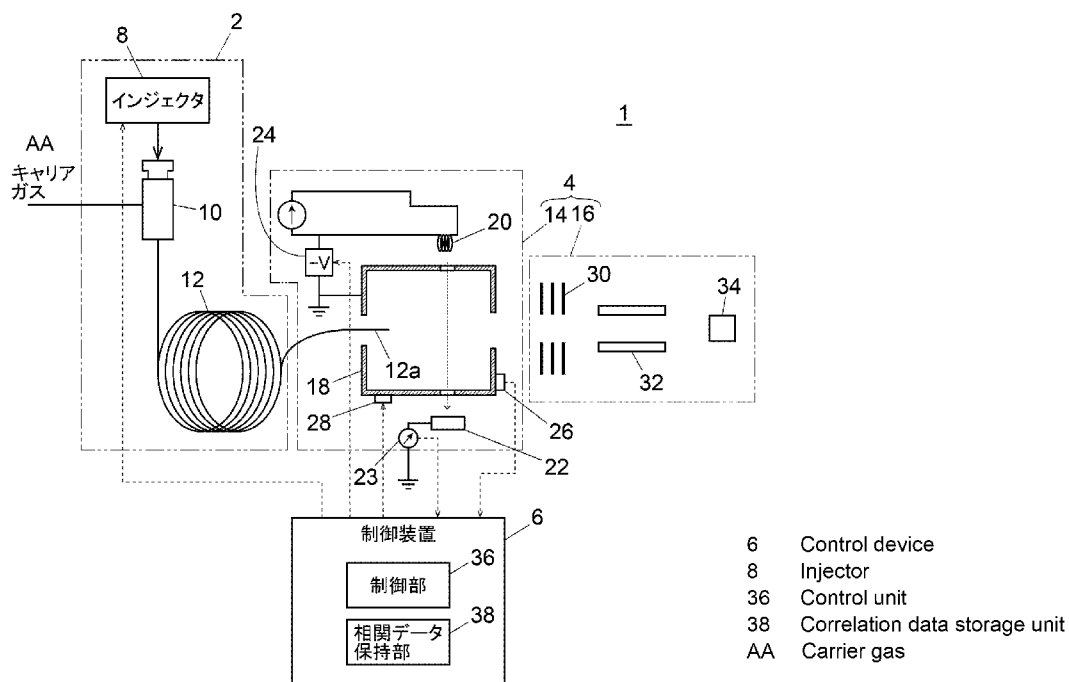
(10) 国際公開番号

WO 2022/014119 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 30/72 (2006.01) H01J 49/26 (2006.01)
H01J 49/10 (2006.01) G01N 27/62 (2021.01)
H01J 49/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/016773
- (22) 国際出願日: 2021年4月27日(27.04.2021)
- (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 2020-120450 2020年7月14日(14.07.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 原田 茂 捻 (HARADA Shigetoshi); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 野口 大 輔 (NOGUCHI Daisuke); 〒5560016 大阪府大阪市浪速区元町2丁目8-1 ラポール難波9階 野口特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) Title: GAS CHROMATOGRAPH MASS SPECTROMETER

(54) 発明の名称: ガスクロマトグラフ質量分析装置



(57) Abstract: A gas chromatograph mass spectrometer (1) comprises a gas chromatograph unit (2) for generating a sample gas from an introduced sample and using a separation column (12) to separate the components of the sample gas, a mass spectrometry unit (4) that comprises an ionization unit (14) for ionizing a component that has been discharged from an outlet (12a) of the separation column (12) of the gas chromatograph unit (2) and a detection unit (16) for detecting the component ionized by the ionization unit (14), and a control unit (36) for at least controlling the ionization unit. The

WO 2022/014119 A1

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

ionization unit (14) of the mass spectrometry unit (4) comprises an ion source box (18) having a space therein for ionizing the component discharged from the outlet (12a) of the separation column (12), a heater (28) for adjusting the temperature of the ion source box (18), and a filament (20) that is disposed outside the ion source box (18) and generates electrons for ionizing the component discharged from the outlet (12a) of the separation column (12). By controlling the output of the heater (28) according to the amount of heat produced by the filament (20) after applying a voltage to the filament (20), the control unit (36) adjusts the temperature of the ion source box (18), which has been affected by the heat produced by the filament (20), so as to make the same a prescribed temperature.

(57) 要約 : ガスクロマトグラフ質量分析装置 (1) は、注入された試料から試料ガスを生成し、前記試料ガス中の成分を分離カラム (12) によって分離するガスクロマトグラフ部 (2) と、前記ガスクロマトグラフ部 (2) の前記分離カラム (12) の出口 (12a) から出てきた成分をイオン化するためのイオン化部 (14)、及び前記イオン化部 (14) でイオン化された成分を検出するための検出部 (16) を有する質量分析部 (4) と、少なくとも前記イオン化部の制御を行なう制御部 (36) と、を備え、前記質量分析部 (4) の前記イオン化部 (14) は、前記分離カラム (12) の出口 (12a) から出てきた成分をイオン化するための空間を内部に有するイオン源ボックス (18) と、前記イオン源ボックス (18) の温度を調節するためのヒータ (28) と、前記イオン源ボックス (18) の外側に配置され、前記分離カラム (12) の出口 (12a) から出てきた成分をイオン化するための電子を生成するフィラメント (20) と、を備え、前記制御部 (36) は、前記フィラメント (20) へ電圧を印加した後で、前記フィラメント (20) の発熱の大きさに関連して前記ヒータ (28) の出力を制御することにより、前記フィラメント (20) から発せられる熱の影響を受けた前記イオン源ボックス (18) の温度を所定温度に調節するように構成されている。

明 細 書

発明の名称： ガスクロマトグラフ質量分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、ガスクロマトグラフ質量分析装置に関するものである。

背景技術

[0002] ガスクロマトグラフ質量分析装置は、試料ガス中の成分を分離カラムによって分離するガスクロマトグラフ部と、ガスクロマトグラフ部で分離された成分をイオン化し、イオン化された成分の質量 m と電荷 z の比 m/z を用いて分析する質量分析部と、を備えた装置である（特許文献1参照。）。

[0003] ガスクロマトグラフ部で分離された成分をイオン化するための方式の1つとして、E I（Electron Ionization）法が知られている。E I法は、ガスクロマトグラフ部からの成分に熱電子を衝突させてイオン化する方法である。E I法を採用するイオン化部には、イオン源ボックスと呼ばれる金属製のボックスが設けられ、イオン源ボックスの外側にイオン源ボックスを挟んでフィラメントとエミッション電極が配置されている。フィラメントに電圧を印加するとフィラメントで熱電子が生成され、その熱電子がイオン源ボックスの内部を横切ってエミッション電極に向かうように移動する。このとき、イオン源ボックス内に放出されたガスクロマトグラフ部からの成分に熱電子が衝突することで、ガスクロマトグラフ部からの成分がイオン化する。

[0004] ところで、ガスクロマトグラフ部に注入される試料には溶媒が含まれており、ガスクロマトグラフ部からは分析対象の成分よりも先に溶媒成分が出てくる。ガスクロマトグラフ部からの溶媒成分がイオン源ボックス内に放出されている間にフィラメントに電圧を印加していると、フィラメントがダメージを受けることがわかっている。そのため、ガスクロマトグラフ部からイオン源ボックス内への溶媒成分の放出が終了してから、フィラメントへの電圧印加を開始することが一般的である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2019-007927号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] イオン源ボックスの温度は、イオン源ボックス内でのイオン化効率に影響を与える。そのため、イオン源ボックスにはヒータと温度センサが取り付けられており、イオン源ボックスの温度が設定温度で維持されるように、フィードバック制御等の制御が行われる。

[0007] ガスクロマトグラフ部からイオン源ボックス内への溶媒成分の放出が終了した後でフィラメントへの電圧印加を開始すると、イオン源ボックスの温度がフィラメントから発せられる熱の影響を受けて上昇する。イオン源ボックスの温度がフィードバック制御されている場合でも、イオン源ボックスの温度が一時的に設定温度よりも高い温度にまで上昇することは避けられず、その間はイオン化効率に変動してしまうという問題があった。

[0008] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、イオン源ボックスの温度安定性を向上させることを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係るガスクロマトグラフ質量分析装置は、注入された試料から試料ガスを生成し、前記試料ガス中の成分を分離カラムによって分離するガスクロマトグラフ部と、前記ガスクロマトグラフ部の前記分離カラムの出口から出てきた成分をイオン化するためのイオン化部、及び前記イオン化部でイオン化された成分を検出するための検出部を有する質量分析部と、少なくとも前記イオン化部の制御を行なう制御部と、を備え、前記質量分析部の前記イオン化部は、前記分離カラムの出口から出てきた成分をイオン化するための空間を内部に有するイオン源ボックスと、前記イオン源ボックスの温度を調節するためのヒータと、前記イオン源ボックスの外側に配置され、成分をイオン化するための電子を前記空間へ向かって放出するフィラメントと、を

備え、前記制御部は、前記フィラメントへの電圧を印加した後で、前記フィラメントの発熱の大きさに関連して前記ヒータの出力を制御することにより、前記フィラメントから発せられる熱の影響を受けた前記イオン源ボックスの温度を所定温度に調節するように構成されている。

[0010] ここで、「前記フィラメントの発熱の大きさに関連して」前記ヒータの出力を制御することは、前記フィラメントへの印加電圧の大きさ、前記フィラメントを流れる電流の大きさ、及び、エミッション電流の大きさ、のいずれかに基づいて前記ヒータの出力を制御することを含む。

発明の効果

[0011] 本発明のガスクロマトグラフ質量分析装置によれば、フィラメントへ電圧を印加した後で、前記フィラメントの発熱の大きさに関連してヒータの出力を制御することにより、前記フィラメントから発せられる熱の影響を受けたイオン源ボックスの温度を所定温度に調節するので、イオン源ボックスの温度安定性が向上する。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]ガスクロマトグラフ質量分析装置の一実施例を示す概略構成図である。
[図2]同実施例の分析時におけるイオン源ボックスの温度制御の一例を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照しながら、本発明に係るガスクロマトグラフ質量分析装置の実施形態について説明する。

[0014] 図1に示されているように、ガスクロマトグラフ質量分析装置1は、ガスクロマトグラフ部2、質量分析部4及び制御装置6を備えている。質量分析部4は、イオン化部14及び検出部16からなる。なお、ガスクロマトグラフ部2及び質量分析部4は図示されていない筐体の内部に収容されており、少なくとも質量分析部4は真空状態に置かれている。

[0015] ガスクロマトグラフ部2は、インジェクタ8、試料気化部10及び分離カラム12を備えている。インジェクタ8は、図示しない試料バイアルから試

料を採取し、試料気化部10へ注入するものである。試料気化部10は、インジェクタ8によって注入された試料を気化させて試料ガスを生成し、キャリアガスによって分離カラム12へ試料ガスを搬送する。分離カラム12では、試料ガス中の成分が分離される。分離カラム12の出口12aは、後述するイオン化部14のイオン源ボックス18に配置されており、分離カラム12において分離された成分がイオン源ボックス18内の空間に放出される。

[0016] 質量分析部4のイオン化部14は、イオン源ボックス18、フィラメント20、エミッション電極22、電流計23、イオン化電源24、温度センサ26及びヒータ28を備えている。イオン源ボックス18は金属製のボックスであり、イオン源ボックス18の内部の空間に分離カラム12の出口12aからの成分が放出されるようになっている。フィラメント20とエミッション電極22は、イオン源ボックス18の外部においてイオン源ボックス18を互いの間に挟むように配置されている。イオン化電源24は、フィラメント20に電圧を印加するためのものである。温度センサ26及びヒータ28は、イオン源ボックス18の温度を調節するためにイオン源ボックス18に取り付けられている。

[0017] フィラメント20は、分離カラム12の出口12aから放出された成分分子をイオン化するための電子を生成するためのものである。フィラメント20で生成された電子はエミッション電極22へ向かってイオン源ボックス18内の空間を通過し、分離カラム12の出口12aからの放出された成分分子と衝突することによって成分分子をイオン化する。電流計23は、エミッション電極22に到達する電子量をエミッション電流として検出するためのものである。一般的に、イオン化電源24によってフィラメント20に印加される電圧は、電流計23によって検出されるエミッション電流が所定値で一定になるように制御される。

[0018] 質量分析部4の検出部16は、イオンレンズ30、四重極マスフィルタ24及びイオン検出器34を備えている。イオン化部14のイオン源ボックス

18内でイオン化された成分は、イオンレンズ30を経て四重極マスフィルタ32に導入され、四重極マスフィルタ32に印加されている電圧に応じた質量電化比を有するイオンのみが四重極マスフィルタ32を通り抜けてイオン検出器34により検出される。

[0019] 制御装置6は、ガスクロマトグラフ部2及び質量分析部4の動作制御を行なうためのものであって、CPU（中央演算装置）及び情報記憶装置を備えたコンピュータ回路によって実現される。制御装置6は、制御部36及び相関データ保持部38を備えている。制御部36は、CPUがプログラムを実行することによって得られる機能であり、相関データ保持部38は、情報記憶装置の一部の記憶領域によって実現される機能である。

[0020] 制御部36は、フィラメント20から発せられる熱の影響を考慮して、イオン化電源24によるフィラメント20への印加電圧（フィラメント20を流れる電流）及びヒータ28の出力を制御することにより、イオン源ボックス18の温度を所定温度に維持するように構成されている。この実施例では、フィラメント20を流れる電流の大きさと、フィラメント20からイオン源ボックス18の温度が受ける影響を打ち消すために必要なヒータ28の出力の補正量との相関が、予め行われた実験によって定義されており、その相関データが相関データ保持部38に保持されている。

[0021] 制御部36によって実現される分析時のイオン源ボックス18の温度制御を、図1とともに図2のフローチャートを用いて説明する。

[0022] 分析が開始される前の段階において、制御部36は、イオン源ボックス18の温度が設定された温度になるようにヒータ28の出力を制御しており、かつ、フィラメント20に電圧が印加されないようにイオン化電源24を制御している。なお、ヒータ28の出力の制御は、ヒータ28に印加される実効電圧を調節することにより行なう。

[0023] 分析が開始されると、制御装置6からインジェクタ8に対して試料を注入すべき指示が送信され、インジェクタ8が試料気化室10への試料を注入する（ステップ101）。制御部36は、試料注入が実行された後、所定時間

が経過した後でフィラメント20への電圧印加を開始する（ステップ102、103）。試料注入が実行された後、フィラメント20への電圧印加が開始されるまでの時間は、注入された試料に含まれていた溶媒成分のすべてが分離カラム12の出口12aから放出されるまでの時間であって、試料気化室10から分離カラム12の出口12aまでの内部容量とキャリアガスの流量とで決定されるものである。

[0024] フィラメント20への電圧印加が開始された後、制御部36は、フィラメント20を流れる電流の大きさを監視し、フィラメント20を流れる電流の大きさと、相関データ保持部38に保持されている相関データを用いて、フィラメント20から発せられる熱によるイオン源ボックス18の上昇温度を打ち消すために必要なイオン源ボックス18の温度制御の補正量を求める（ステップ104）。そして、制御部36は、求めた補正量を用いてイオン源ボックス18の温度制御の制御量（ヒータ28の出力）を補正する（ステップ105）。実際には、フィラメント20への電圧印加が開始された後の一定時間は、イオン源ボックス18の温度が徐々に上昇する。したがって、制御部36は、フィラメント20を流れる電流の大きさから求められる補正量を用いて、イオン源ボックス18の温度上昇を打ち消すように、ヒータ28に印加する実効電圧を徐々に低減する。

[0025] なお、イオン源ボックス18の温度変動は、フィラメント20の発熱量に関連して発生するものであるため、ヒータ28の出力の補正は、フィラメント20の発熱量に関連する、フィラメント20への印加電圧の大きさ、又は、エミッション電流の大きさに基づいて行なうこともできる。特に、フィラメント20を流れる電流は、フィラメント20から放出される電子量であるエミッション電流が一定になるように制御されるので、電流計23によって検出されるエミッション電流をヒータ28の出力の補正に用いることができる。その場合、相関データ保持部38には、予め実験によって取得されたエミッション電流の大きさとイオン源ボックス18が受ける影響を打ち消すために必要な温度制御の補正量との相関データが保持される。

[0026] 本発明者が行なった実験により、フィラメント20への電圧印加を開始した後のイオン源ボックス18の温度変化の態様には再現性があることがわかっていて、したがって、フィラメント20への印加電圧の大きさとイオン源ボックス18の温度変化のパターンを予め測定しておくことで、実際にフィラメント20へ電圧を印加し始めた後、イオン源ボックス18の温度がどのように変化していくのかを予測することができる。

[0027] 一般的に、イオン源ボックス18の温度を設定温度に維持するには、温度センサ26の信号に基づいたヒータ28の出力のフィードバック制御を行なう。しかし、フィラメント20に電圧が印加された後も温度センサ26の信号に基づいたヒータ28の出力のフィードバック制御を行なうと、イオン源ボックス18の温度は、一時的に上昇した後で設定温度に戻るといった挙動を示し、一時的にでもイオン化効率の変動が発生することになる。これに対し、この実施例のガスクロマトグラフ質量分析装置1では、イオン化部14のフィラメント20に電圧が印加された後のイオン源ボックス18の温度がどのように変化するかを予め予測し、実際にイオン源ボックス18の温度が上昇する前にヒータ28の出力を低減するので、ヒータ28の出力の単純なフィードバック制御と比較して、イオン源ボックス18の温度安定性を向上させることができる。

[0028] なお、フィラメント20への電圧印加を停止したときは、フィラメント20への電圧印加を開始したときとは逆に、イオン源ボックス18の温度が低下する。このときも、フィラメント20への電圧印加を開始したときと同様に、イオン源ボックス18の温度低下を予測してヒータ28の出力を補正し、イオン源ボックス18の温度を一定に保つことができる。この場合、関連データ保持部38には、フィラメント20への電圧印加を停止する直前の、フィラメント20への印加電圧の大きさ、フィラメント20を流れる電流の大きさ、及び、エミッション電流の大きさ、のいずれかとヒータ28の出力の補正量との相関を保持させておき、フィラメント20への電圧印加を停止されたときに、直前のフィラメント20への印加電圧の大きさ、フィラメン

ト20を流れる電流の大きさ、及び、エミッション電流の大きさ、のいずれかと相関データ保持部38に保持された相関とを用いて、ヒータ28の出力を補正する。

[0029] 以上において説明した実施例は本発明の実施形態の一例を示したに過ぎない。本発明に係るガスクロマトグラフ質量分析装置の実施形態は、以下に示すとおりである。

[0030] 本発明に係るガスクロマトグラフ質量分析装置の一実施形態では、注入された試料から試料ガスを生成し、前記試料ガス中の成分を分離カラムによって分離するガスクロマトグラフ部と、前記ガスクロマトグラフ部の前記分離カラムの出口から出てきた成分をイオン化するためのイオン化部、及び前記イオン化部でイオン化された成分を検出するための検出部を有する質量分析部と、少なくとも前記イオン化部の制御を行なう制御部と、を備え、前記質量分析部の前記イオン化部は、前記分離カラムの出口から出てきた成分をイオン化するための空間を内部に有するイオン源ボックスと、前記イオン源ボックスの温度を調節するためのヒータと、前記イオン源ボックスの外側に配置され、前記分離カラムの出口から出てきた成分をイオン化するための電子を生成するフィラメントと、を備え、前記制御部は、前記フィラメントへ電圧を印加した後で、前記フィラメントの発熱の大きさに関連して前記ヒータの出力を制御することにより、前記フィラメントから発せられる熱の影響を受けた前記イオン源ボックスの温度を所定温度に調節するように構成されている。

[0031] 上記一実施形態の第1態様では、前記フィラメントへの印加電圧の大きさ、前記フィラメントを流れる電流の大きさ、及び、前記フィラメントから発せられる電子量であるエミッション電流、のいずれかと前記イオン源ボックスの温度が前記フィラメントから受ける影響を打ち消すために必要な前記ヒータの出力の補正量との相関データを保持する相関データ保持部を備え、前記制御部は、前記相関データ保持部に保持されている前記相関データを用いて前記フィラメントから前記イオン源ボックスの温度が受ける影響を打ち消

すように前記ヒータの出力を補正するように構成されている。このような態様により、前記イオン源ボックスの温度が実際に変化する前に前記ヒータの出力が補正されるので、前記イオン源ボックスの温度安定性が向上する。

[0032] 上記一実施形態の第2態様では、前記制御部は、前記分離カラムの前記出口からの溶媒の流出が終了した後で前記フィラメントへの電圧印加を開始するように構成されている。このような態様により、気化した溶媒によって前記フィラメントが劣化することを防止できる。なお、この第2態様は、上記第1態様と組み合わせることができる。

[0033] 上記第2態様において、前記制御部は、前記ガスクロマトグラフ部において試料の注入が行われてからの経過時間に基づいて前記分離カラムの前記出口から溶媒の流出が終了したことを検知するように構成されていてもよい。

符号の説明

[0034]	1	ガスクロマトグラフ質量分析装置
	2	ガスクロマトグラフ部
	4	質量分析部
	6	制御装置
	8	インジェクタ
	10	試料気化室
	12	分離カラム
	14	イオン化部
	16	検出部
	18	イオン源ボックス
	20	フィラメント
	22	エミッション電極
	23	電流計
	24	イオン化電源
	26	温度センサ
	28	ヒータ

- 3 0 イオンレンズ
- 3 2 四重極フィルタ
- 3 4 イオン検出器
- 3 6 制御部
- 3 8 相関データ保持部

請求の範囲

- [請求項1] 注入された試料から試料ガスを生成し、前記試料ガス中の成分を分離カラムによって分離するガスクロマトグラフ部と、
- 前記ガスクロマトグラフ部の前記分離カラムの出口から出てきた成分をイオン化するためのイオン化部、及び前記イオン化部でイオン化された成分を検出するための検出部を有する質量分析部と、
- 少なくとも前記イオン化部の制御を行なう制御部と、を備え、
- 前記質量分析部の前記イオン化部は、
- 前記分離カラムの出口から出てきた成分をイオン化するための空間を内部に有するイオン源ボックスと、
- 前記イオン源ボックスの温度を調節するためのヒータと、
- 前記イオン源ボックスの外側に配置され、前記分離カラムの出口から出てきた成分をイオン化するための電子を生成するフィラメントと、を備え、
- 前記制御部は、前記フィラメントへ電圧を印加した後で、前記フィラメントの発熱の大きさに関連して前記ヒータの出力を制御することにより、前記フィラメントから発せられる熱の影響を受けた前記イオン源ボックスの温度を所定温度に調節するように構成されている、ガスクロマトグラフ質量分析装置。
- [請求項2] 前記フィラメントへの印加電圧の大きさ、前記フィラメントを流れる電流の大きさ、及び、前記フィラメントから発せられる電子量であるエミッション電流の大きさ、のいずれかと前記フィラメントから前記イオン源ボックスの温度が受ける影響を打ち消すために必要な前記ヒータの出力の補正量との相関データを保持する相関データ保持部を備え、
- 前記制御部は、前記相関データ保持部に保持されている前記相関データを用いて前記イオン源ボックスの温度が前記フィラメントから受ける影響を打ち消すように前記ヒータの出力を補正するように構成さ

れている、請求項 1 に記載のガスクロマトグラフ質量分析装置。

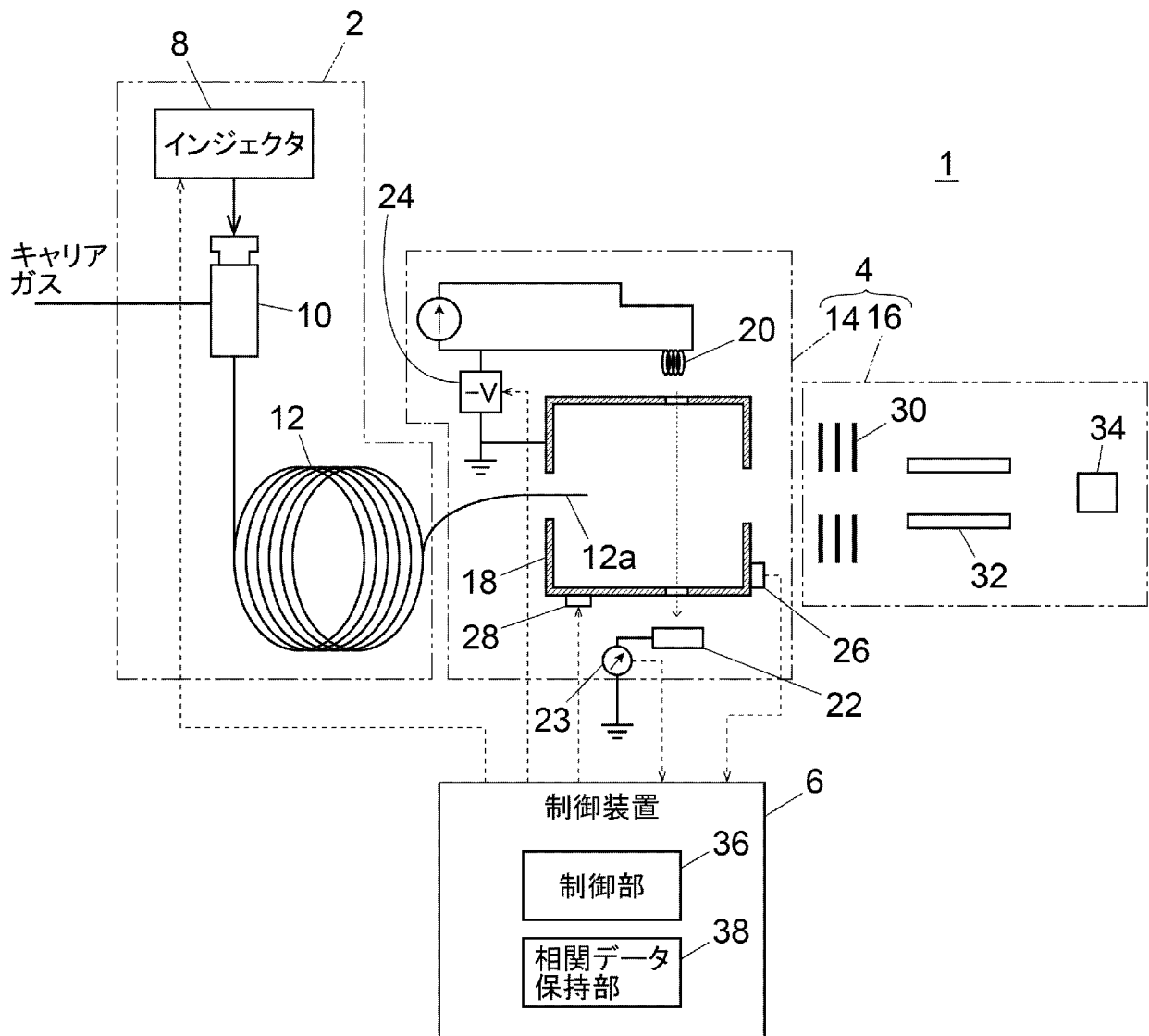
[請求項3]

前記制御部は、前記分離カラムの前記出口からの溶媒の流出が終了した後で前記フィラメントへの電圧印加を開始するように構成されている、請求項 1 に記載のガスクロマトグラフ質量分析装置。

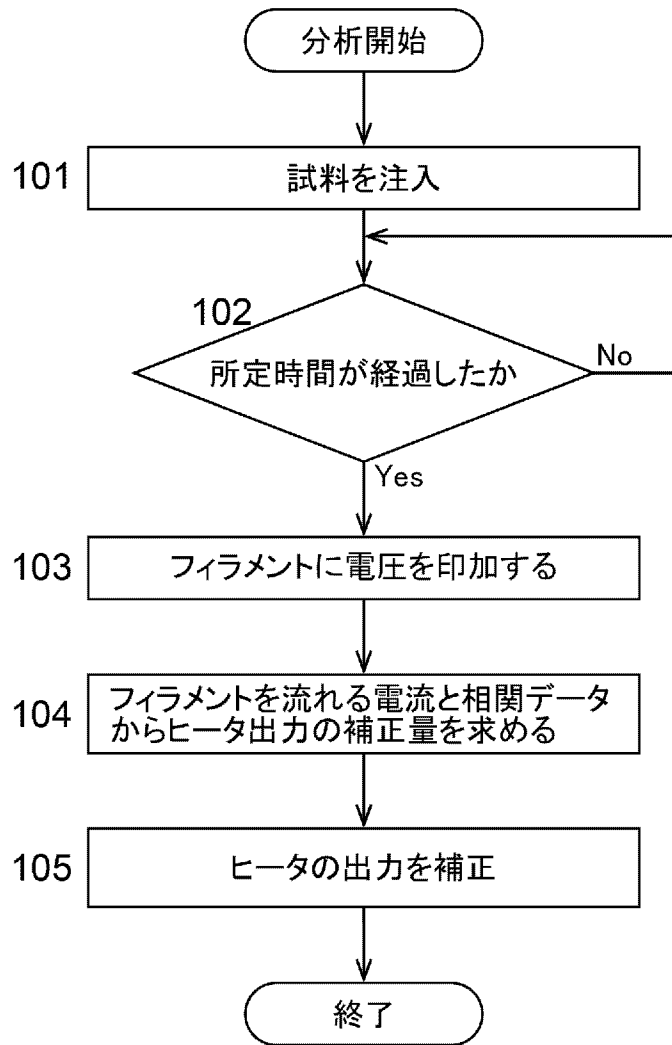
[請求項4]

前記制御部は、前記ガスクロマトグラフ部において試料の注入が行われてからの経過時間に基づいて前記分離カラムの前記出口から溶媒の流出が終了したことを検知するように構成されている、請求項 3 に記載のガスクロマトグラフ質量分析装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/016773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G01N 30/72</i> (2006.01)i; <i>H01J 49/10</i> (2006.01)i; <i>H01J 49/14</i> (2006.01)i; <i>H01J 49/26</i> (2006.01)i; <i>G01N 27/62</i> (2021.01)i FI: G01N27/62 C; G01N30/72 A; H01J49/14 700; H01J49/26; H01J49/10		
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) G01N30/72; H01J49/10; H01J49/14; H01J49/26; G01N27/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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.
Y	WO 2007/102224 A1 (SHIMADZU CORP.) 13 September 2007 (2007-09-13) paragraphs [0001]-[0003], [0020]-[0034], fig. 1-3	1, 3-4
Y	WO 2016/092696 A1 (SHIMADZU CORP.) 16 June 2016 (2016-06-16) paragraphs [0034]-[0044], fig. 1, 2	1, 3-4
Y	JP 2002-329475 A (SHIMADZU CORP.) 15 November 2002 (2002-11-15) paragraphs [0012]-[0026], fig. 1, 2	3-4
A	WO 2017/086393 A1 (ATONARP INC.) 26 May 2017 (2017-05-26)	1-4
A	JP 2018-32481 A (SHIMADZU CORP.) 01 March 2018 (2018-03-01)	1-4
A	JP 2018-32481 A (SHIMADZU CORP.) 26 December 2001 (2001-12-26)	1-4
A	JP 51-63683 A (HITACHI, LTD.) 02 June 1976 (1976-06-02)	1-4
A	US 10497548 B1 (AMIRAV, Aviv) 03 December 2019 (2019-12-03)	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 21 June 2021		Date of mailing of the international search report 06 July 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/016773

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2007/102224	A1	13 September 2007	US 2009/0090862 A1 paragraphs [0001]-[0003], [0022]-[0037], fig. 1-3 EP 1995764 A1	
WO	2016/092696	A1	16 June 2016	(Family: none)	
JP	2002-329475	A	15 November 2002	(Family: none)	
WO	2017/086393	A1	26 May 2017	JP 2018-139210 A US 2020/0251320 A1 EP 3379562 A1 CN 108352290 A	
JP	2018-32481	A	01 March 2018	(Family: none)	
JP	2001-357816	A	26 December 2001	(Family: none)	
JP	51-63683	A	02 June 1976	(Family: none)	
US	10497548	B1	03 December 2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>G01N 30/72(2006.01)i; H01J 49/10(2006.01)i; H01J 49/14(2006.01)i; H01J 49/26(2006.01)i; G01N 27/62(2021.01)i FI: G01N27/62 C; G01N30/72 A; H01J49/14 700; H01J49/26; H01J49/10</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G01N30/72; H01J49/10; H01J49/14; H01J49/26; G01N27/62</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																			
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2007/102224 A1 (株式会社島津製作所) 13.09.2007 (2007 - 09 - 13) Paragraphs 0001-0003, 0020-0034, Figures 1-3</td> <td>1,3-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2016/092696 A1 (株式会社島津製作所) 16.06.2016 (2016 - 06 - 16) Paragraphs 0034-0044, Figures 1-2</td> <td>1,3-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2002-329475 A (株式会社島津製作所) 15.11.2002 (2002 - 11 - 15) Paragraphs 0012-0026, Figures 1-2</td> <td>3-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/086393 A1 (アトナーブ株式会社) 26.05.2017 (2017 - 05 - 26)</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-32481 A (株式会社島津製作所) 01.03.2018 (2018 - 03 - 01)</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-357816 A (株式会社島津製作所) 26.12.2001 (2001 - 12 - 26)</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 51-63683 A (株式会社日立製作所) 02.06.1976 (1976 - 06 - 02)</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 10497548 B1 (AMIRAV, Aviv) 03.12.2019 (2019 - 12 - 03)</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求項の番号	Y	WO 2007/102224 A1 (株式会社島津製作所) 13.09.2007 (2007 - 09 - 13) Paragraphs 0001-0003, 0020-0034, Figures 1-3	1,3-4	Y	WO 2016/092696 A1 (株式会社島津製作所) 16.06.2016 (2016 - 06 - 16) Paragraphs 0034-0044, Figures 1-2	1,3-4	Y	JP 2002-329475 A (株式会社島津製作所) 15.11.2002 (2002 - 11 - 15) Paragraphs 0012-0026, Figures 1-2	3-4	A	WO 2017/086393 A1 (アトナーブ株式会社) 26.05.2017 (2017 - 05 - 26)	1-4	A	JP 2018-32481 A (株式会社島津製作所) 01.03.2018 (2018 - 03 - 01)	1-4	A	JP 2001-357816 A (株式会社島津製作所) 26.12.2001 (2001 - 12 - 26)	1-4	A	JP 51-63683 A (株式会社日立製作所) 02.06.1976 (1976 - 06 - 02)	1-4	A	US 10497548 B1 (AMIRAV, Aviv) 03.12.2019 (2019 - 12 - 03)	1-4
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 請求項の番号																											
Y	WO 2007/102224 A1 (株式会社島津製作所) 13.09.2007 (2007 - 09 - 13) Paragraphs 0001-0003, 0020-0034, Figures 1-3	1,3-4																											
Y	WO 2016/092696 A1 (株式会社島津製作所) 16.06.2016 (2016 - 06 - 16) Paragraphs 0034-0044, Figures 1-2	1,3-4																											
Y	JP 2002-329475 A (株式会社島津製作所) 15.11.2002 (2002 - 11 - 15) Paragraphs 0012-0026, Figures 1-2	3-4																											
A	WO 2017/086393 A1 (アトナーブ株式会社) 26.05.2017 (2017 - 05 - 26)	1-4																											
A	JP 2018-32481 A (株式会社島津製作所) 01.03.2018 (2018 - 03 - 01)	1-4																											
A	JP 2001-357816 A (株式会社島津製作所) 26.12.2001 (2001 - 12 - 26)	1-4																											
A	JP 51-63683 A (株式会社日立製作所) 02.06.1976 (1976 - 06 - 02)	1-4																											
A	US 10497548 B1 (AMIRAV, Aviv) 03.12.2019 (2019 - 12 - 03)	1-4																											
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																													
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																												
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																												
“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	“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																												
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																												
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																													
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>21.06.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>06.07.2021</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>佐藤 仁美 2W 4073</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3258</p>																												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/016773

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2007/102224	A1	13.09.2007	US 2009/0090862 A1 Paragraphs 0001-0003, 0022-0037, Figures 1-3 EP 1995764 A1	
WO	2016/092696	A1	16.06.2016	(ファミリーなし)	
JP	2002-329475	A	15.11.2002	(ファミリーなし)	
WO	2017/086393	A1	26.05.2017	JP 2018-139210 A US 2020/0251320 A1 EP 3379562 A1 CN 108352290 A	
JP	2018-32481	A	01.03.2018	(ファミリーなし)	
JP	2001-357816	A	26.12.2001	(ファミリーなし)	
JP	51-63683	A	02.06.1976	(ファミリーなし)	
US	10497548	B1	03.12.2019	(ファミリーなし)	