

(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
2017年9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/154062 A1

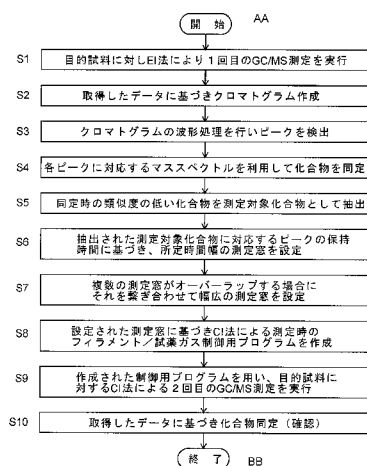
- (51) 国際特許分類:
G01N 30/72 (2006.01) G01N 30/02 (2006.01)
G01N 27/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056928
- (22) 国際出願日: 2016年3月7日(07.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 坂本 雄紀 (SAKAMOTO, Yuki); 〒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). 住吉 崇史 (SUMIYOSHI, Takashi); 〒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). 平松 良朗 (HIRAMATSU, Yoshiro); 〒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: 特許業務法人京都国際特許事務所 (KYOTO INTERNATIONAL PATENT LAW OFFICE); 〒6008091 京都府京都市下京区東洞院通四条下ル元恵王子町37番地 豊元四条烏丸ビル Kyoto (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.
- (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

[続葉有]

(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



- S1 Carry out first GC/MS measurement of the target sample using EI
S2 Create a chromatogram on the basis of the obtained data
S3 Carry out waveform processing on the chromatogram and detect peaks
S4 Use the mass spectrum corresponding to each peak to identify compounds
S5 Extract compounds for which the similarity during identification was low as compounds to be measured
S6 Set measurement windows of prescribed time widths on the basis of the retention times of the peaks corresponding to the extracted compounds to be measured
S7 If a plurality of measurement windows overlap, join the measurement windows together to form a wide measurement window
S8 Create a program for filament/reagent gas control during measurement using CI on the basis of the set measurement windows
S9 Use the created control program to carry out second GC/MS measurement of the target sample using CI
S10 Identify (confirm) compounds using the obtained data
AA Start
BB End

(57) Abstract: In the present invention, GC/MS measurement of a target sample is carried out under ionization using electron ionization (EI) (S1). Peaks are detected on a chromatogram based on the obtained data, and for each peak, a compound is identified through the comparison of the mass spectrum corresponding to the peak with a compound database (S2-S4). Compounds for which the similarity during identification was low are extracted as compounds to be measured, measurement windows are set so as to include the retention times of the peaks corresponding to the compounds, and a control program is created for carrying out chemical ionization (CI) only within the measurement windows (S5-S8). GC/MS measurement of the target sample is carried out while according to the control program, control is carried out so that within the measurement windows, a reagent gas is supplied to the inside of an ionization chamber and a filament for generating thermoelectrons is lit, and during time ranges outside of the measurement windows, the supply of the reagent gas is stopped and the filament is turned off (S9). Reagent gas ions are not generated during time ranges outside of the measurement windows, so adhesion of the ions to the inside of the ionization chamber, and the like, can be reduced, and stable measurement over a long period of time is possible.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/154062 A1



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

目的試料に対し EI 法によるイオン化の下での GC/MS 測定を行う (S1)。得られたデータに基づくクロマトグラム上でピークを検出し、各ピークに対応するマススペクトルを化合物 DB に照合して化合物を同定する (S2-S4)。同定の際の類似度の低い化合物を測定対象化合物として抽出し、該化合物に対応するピークの保持時間を含むように測定窓を設定し、測定窓内でのみ CI 法によるイオン化が行われるような制御プログラムを作成する (S5-S8)。そして、この制御プログラムに従い、測定窓内ではイオン化室内へ試薬ガスを供給するとともに熱電子生成用のフィラメントを点灯させ、その以外の時間範囲では試薬ガスの供給を停止するとともにフィラメントを消灯させるように制御を行いつつ、目的試料に対する GC/MS 測定を行う (S9)。測定窓以外の時間範囲では試薬ガスイオンが発生しないので、イオン化室内等への該イオンの付着を軽減することができ、長期間に亘る安定した測定が可能となる。

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し、さらに詳しくは、電子イオン化法によるイオン化と化学イオン化法によるイオン化とを選択的に行うことが可能であるイオン源を質量分析装置のイオン源として用いたガスクロマトグラフ質量分析装置に関する。

背景技術

[0002] ガスクロマトグラフの検出器として質量分析装置を用いたガスクロマトグラフ質量分析装置（以下「GC-MS」と略す）では一般に、ガスクロマトグラフのカラムにおいて時間的に分離された各種化合物を質量分析装置のイオン源でイオン化し、それにより生成されたイオンを質量電荷比に応じて分離して検出する。イオン源ではガス状である試料に含まれる化合物をイオン化する必要があり、一般的には、電子イオン化法（以下「EI法」と称す）又は化学イオン化法（以下「CI法」と称す）によるイオン源が利用されている。

[0003] 一般に、EI法では、フィラメントにより生成した熱電子を加速して試料ガス中の成分分子に接触させる。すると、その成分分子から電子が放出され、該分子はイオン化される。一般に、EI法により生成されたイオンは過剰な内部エネルギーをもつため、開裂を生じてフラグメントイオンを発生し易い。このため、様々なフラグメントイオンが観測されるマススペクトルのスペクトルパターンをデータベース（スペクトルライブラリ）と照合することで成分の同定を行うことができる。また、開裂状態に基づいて、元の分子の構造を調べることができる。

[0004] 一方、CI法では、イオン化室内にメタン、イソブタン等の試薬ガスを導入し、この試薬ガスに熱電子を接触させて試薬ガスイオンを発生させる。そして、この試薬ガスイオン雰囲気中に成分分子を導入し、化学反応を生じさ

せることによって該成分分子をイオン化する。C I法ではイオン化が比較的穏やかに行われるため、開裂が生じていない分子関連イオン（例えば分子に1個のプロトンが付加したイオンなど）が主として観測されるマスペクトルが得られる。このため、目的とする化合物の分子量の情報を得る目的で特に有用なイオン化法である。また、求まった分子量から化合物の推定が可能である場合もある。なお、一般にC I法という場合には上記のような原理で正イオンが生成される場合を指すが、類似した原理で負イオンを生成させる方法もあり、これは負化学イオン化法と呼ばれる。この負化学イオン化法も広い意味では一種のC I法であるので、以下の説明では、C I法は負化学イオン化法も含むものとする。

[0005] 上述したようにE I法とC I法とではイオン化の原理が異なるため、同じ化合物に対して得られるマスペクトルが異なることが多い。そのため、目的によってE I法とC I法とを使い分けたいという要望も強い。こうした要望に応えるために、従来、試薬ガスの供給／停止の切替えやイオン化に関連した各電極への印加電圧の変更などの制御のみによって、E I法とC I法との切り替えが可能なE I／C I兼用のイオン源が利用されている（特許文献1、2など参照）。

[0006] GC-MSにおいてE I法が利用される場合、上述したように、得られたマスペクトルのスペクトルパターンに基づく化合物の同定がしばしば行われる。こうした測定は、例えば農産品中の残留農薬の多成分一斉分析、或いは、環境水中の環境ホルモン物質の多成分分析などに特に有用である。しかしながら、全ての化合物が高い確度で同定されるとは限らず、化合物の種類や試料の状態等によっては、同定された化合物に対するスペクトルパターンの類似度があまり高くなかったり或いは同定結果に疑義があったりすることがある。そこで、同じ試料についてE I法によるGC/MS測定とC I法によるGC/MS測定とをそれぞれ実行し、両者の結果を合わせて試料に含まれる様々な化合物を最終的に同定するという方法が採られることも多い。こうした場合、上記のようなE I／C I兼用のイオン源を搭載したGC-MS

は有用である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平5－89822号公報

特許文献2：特開平11－307041号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来のGC－MSでは次のような問題があった。

上述したようにCI法では比較的密閉性の高いイオン化室内に試薬ガスを導入し、該試薬ガスを熱電子によってイオン化する。通常、試薬ガスイオンの濃度が高いほうがイオン化効率が高いため、通常、イオン化室内に導入される試薬ガスの量は多い。そのため、イオン化室内には成分分子のイオン化に寄与しない過剰な量の試薬ガスイオンが存在する。こうした試薬ガスイオンの多くはイオン化室に形成されているイオン射出孔等の開口を通して真空雰囲気中に保たれるチャンバ内に排出されるが、一部はイオン化室の内壁やイオン化室内に配置されているリペラ電極などに付着する。そうした状況が進行すると、イオン化室の内部に形成される電場の状態などが変化してしまい、その影響でイオン化効率が低下したり或いはイオン化室内で生成されたイオンが適切にイオン射出孔から射出されなくなったりして、検出感度の低下や測定の実現性の低下を引き起こすことがある。

[0009] 特にGC－MSの場合には、GCのカラムで時間的に分離された各種の化合物を、時間経過に伴って質量分析装置で順次検出するため、単体の質量分析装置に比べてイオン源が動作している時間が長い。そのために、イオン化室内等に付着する試薬ガスイオンが多くなり、上述したような問題が起こり易い。

[0010] 本発明は上記課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、CI法によるイオン化を行う際の過剰な試薬ガスイオンのイオン

化室内等への付着を軽減し、それによって長期間に亘り安定した、つまりは高感度、高精度の測定を維持することができるガスクロマトグラフ質量分析装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために成された本発明は、試料ガスが供給されるイオン化室と、熱電子を生成する熱電子生成部と、前記イオン化室内に試薬ガスを供給する試薬ガス供給部と、を有し、前記熱電子生成部で生成された熱電子を前記イオン化室内に供給された試料ガス中の成分に接触させて該成分をイオン化する電子イオン化法によるイオン化と、前記熱電子生成部で生成された熱電子を、前記試薬ガス供給部により前記イオン化室内に供給された試薬ガスに接触させて該試薬ガスをイオン化し、その試薬ガスイオンの作用により試料ガス中の成分をイオン化する化学イオン化法によるイオン化と、を切り替えて行うことが可能なイオン源、を具備する質量分析装置をガスクロマトグラフの検出器として用いたガスクロマトグラフ質量分析装置において、

a)前記イオン源で電子イオン化法によるイオン化を行い、目的試料に対し所定の時間範囲に亘るガスクロマトグラフ質量分析を実行することにより得られたクロマトグラムに基づいて、化学イオン化法によるイオン化の下でのガスクロマトグラフ質量分析を実行すべき時間範囲を決定し、その時間範囲を示す情報を含む制御情報を作成する制御情報作成部と、

b)前記制御情報に基づいて、前記時間範囲中には前記試薬ガスを前記イオン化室内に供給するように前記試薬ガス供給部を制御し且つ熱電子が生成されるように前記熱電子生成部を制御し、前記時間範囲外には前記イオン化室内への試薬ガスの供給を停止するように前記試薬ガス供給部を制御し及び／又は熱電子の生成を停止するように前記熱電子生成部を制御することで、前記イオン源で化学イオン化法によるイオン化を行い、前記目的試料に対してガスクロマトグラフ質量分析を実行する分析制御部と、

を備えることを特徴としている。

- [0012] 本発明に係るガスクロマトグラフ質量分析装置における質量分析装置のイオン源は、上述したようなE I / C I 兼用のイオン源である。また、該質量分析装置の質量分離器の構成は特に問わず、シングルタイプの質量分析装置でも三連四重極型質量分析装置のようなタンデム型質量分析装置でもよい。
- [0013] 本発明に係るガスクロマトグラフ質量分析装置において、典型的には、分析制御部はまず、イオン源においてE I 法によるイオン化を行うように熱電子生成部等の各部を制御し、目的試料に対して所定の時間範囲に亘るガスクロマトグラフ質量分析を実行する。これによって、所定の時間範囲に亘るクロマトグラムが得られる。また、質量分析装置においてスキャン測定が行われる場合には、所定の質量電荷比範囲のマスペクトルが時間経過に伴い順次得られる。
- [0014] 目的試料に複数の化合物が含まれている場合には、通常、クロマトグラムには各化合物に対応したピークが複数現れる。そこで、制御情報作成部は、得られたクロマトグラムに現れる複数のピークの一部又は全てが含まれるように、C I 法によるイオン化の下でのGC / MS測定を実行すべき時間範囲を決定する。この時間範囲は一つである場合も複数である場合もあり得る。そして、その一又は複数の時間範囲を示す情報を含む制御情報を作成する。そうした制御情報が作成されたあと、例えばユーザーの指示を受けて分析制御部は、その制御情報に基づいて熱電子生成部及び試薬ガス供給部を制御しつつ、目的試料に対するC I 法によるイオン化の下でのGC / MS測定を実行する。
- [0015] 即ち、制御情報作成部で決定された時間範囲中には試薬ガスをイオン化室内に供給するように試薬ガス供給部を制御するとともに、熱電子が生成されるように熱電子生成部を制御する。それによって、その時間範囲にはイオン化室内で試薬ガスイオンが生成され、イオン化室に導入された試料ガス中の成分はイオン化されて質量分析に供される。一方、上記時間範囲以外の時間には、イオン化室内への試薬ガスの供給を停止するか、熱電子の生成を停止するか、或るいはその両方を実施する。それによって、上記時間範囲外には

イオン化室内で試薬ガスイオンが生成されなくなるから、イオン化室内等への試薬ガスイオンの付着も生じない。即ち、質量分析を行いたい成分が試料ガス中に存在するときのみC I法によるイオン化が行われるので、試料ガス中の成分の種類に拘わらず又は成分の有無に拘わらず常にC I法によるイオン化が行われている従来のGC-MSに比べて、C I法によるイオン化が実質的に行われる時間をかなり短縮することができ、それによってイオン化室内等への試薬ガスイオンの付着を軽減することができる。

[0016] 本発明に係るガスクロマトグラフ質量分析装置の制御情報作成部における時間範囲の決定の仕方はいくつかの態様が考えられる。

例えば分析目的が試料中の化合物の同定や所定の化合物が含まれるか否かの確認である場合、E I法によるイオン化を行うことで得られたクロマトグラムやマススペクトルから高い確度で同定された又は存在の有無が確認された化合物については、C I法によるイオン化の下でのGC/MS測定を実行する必要はない。換言すれば、化合物の同定結果が不確かであったりその結果に疑義があったりする化合物（又はその化合物が同定されているピーク）についてのみC I法によるイオン化の下でのGC/MS測定を実行すればよい。

[0017] そこで、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態様は、前記クロマトグラム上で検出されるピークの位置情報又は該ピークの位置における質量分析で得られたマススペクトル情報に基づいてそのピークに対応する化合物を同定する化合物同定部と、をさらに備え、

前記制御情報作成部は、前記化合物同定部による同定結果に基づき、化学イオン化法によるイオン化の下でのガスクロマトグラフ質量分析を実行すべき化合物を抽出し、その化合物に対応するピークの位置から前記時間範囲を決定する構成とすることができる。

[0018] ここで、C I法によるイオン化の下でのGC/MS測定を実行すべき化合物を抽出する際に、自動的にその抽出処理を実行する場合とユーザー自身が判断して抽出を行う場合とがあり得る。

即ち、一つの態様として、前記制御情報作成部は、前記化合物同定部による同定の際に求まる同定の確度を示す指標値を判定することにより、化学イオン化法によるイオン化の下でのガスクロマトグラフ質量分析を実行すべき化合物を抽出する構成とすることができる。「同定の確度を示す指標値」とは例えば、実測のマススペクトルとデータベースに格納されている標準マススペクトルとのスペクトルパターンの類似度などである。

この構成によれば、同定結果の不確実性が高い化合物に対応するピークの保持時間の付近を時間範囲として自動的に設定することができる。

[0019] 一方、別の態様として、前記化合物同定部による同定結果をユーザーに提示する結果提示部をさらに備え、前記制御情報作成部は、前記結果提示部による結果の提示に対するユーザーの指示に基づいて、化学イオン化法によるイオン化の下でのガスクロマトグラフ質量分析を実行すべき化合物を抽出する構成としてもよい。

この構成によれば、例えば同定結果の不確実性が高くても重要度の低い化合物については抽出せず、逆に同定結果の確度は高くても重要度が高い化合物については敢えて抽出する等、ユーザーの判断に基づく化合物の取捨選択が可能である。

[0020] なお、化合物の同定とは関係なく、例えばユーザーがクロマトグラム上で任意のピークを指定することで、C I法によるイオン化の下でのGC/MS測定を実行すべき時間範囲を決定するようにしてもよい。例えば、化合物の種類に拘わらず試料中で量の多い化合物についてC I法によるイオン化の下でのGC/MS測定を行いたいような場合には、こうした方法でユーザーが任意に化合物を抽出できると便利である。

[0021] また具体的には、前記制御情報作成部は、抽出された化合物に対応するピークの保持時間又はピークの開始点・終了点から前後に所定の時間幅を確保することで前記時間範囲を決定する構成とするとよい。この所定の時間幅はデフォルトとして決まってもよいし、ユーザーが適宜に設定できるようにしてもよい。

[0022] さらにまた、その場合に、前記制御情報作成部は、抽出された複数の化合物に対応する時間的に隣接するピークの保持時間の差が所定の時間幅よりも小さい場合、該ピークの間は前記時間範囲の一部として該時間範囲を決定する構成とするよい。

この構成では、試料中の化合物の数が多く、複数の化合物の保持時間が近接している場合に、それら複数の化合物の保持時間を含む幅広い時間範囲が設定される。熱電子生成部は典型的にはフィラメントと該フィラメントに電流を供給する電源部とから成り、熱電子の生成を停止するにはフィラメントへの電流の供給を停止すればよいが、フィラメントの点灯と消灯とが頻繁に繰り返されるとフィラメントが消耗し易くなる。これに対し、上記構成によれば、短時間の間におけるフィラメントの点灯・消灯の繰り返しを減らすことができるので、フィラメントの消耗を抑えその寿命を延ばすことができる。

[0023] また、GC-MSでは、予め用意された複数の試料を自動的に交換しながら連続的な分析が行われることも多い。そうした連続分析では、一つの分析毎に分析条件が設定されるようになっているため、例えば或る一つの試料についてのCI法によるGC/MS測定に引き続いて、同一の又は別の試料についてのEI法によるGC/MS測定が実行される場合もある。

[0024] そこで、本発明に係るガスクロマトグラフ質量分析装置のさらに別の態様として、

前記分析制御部は、一つの試料に対する化学イオン化法によるイオン化の下での分析の実行中又は実行前に、該一つの試料の分析に引き続いて別の分析を実行する場合には該別の分析で用いられるイオン化法を認識し、該別の分析で用いられるイオン化法が電子イオン化法である場合又は前記一つの試料の分析に引き続いて実行される分析がない場合には、遅くとも前記質量分析装置において前記一つの試料の分析が終了した時点で前記イオン化室内への試薬ガスの供給を停止するように前記試薬ガス供給部を制御し及び／又は熱電子の生成を停止するように前記熱電子生成部を制御する構成とするよい。

。

[0025] この構成では、例えば連続分析に際して分析制御部は、或る一つの試料に対するC I法によるイオン化の下での分析の実行中又は実行前に、次の分析で用いられる分析条件の一つとして設定されているイオン化法を認識する。そして、次の分析がC I法によるイオン化の下での分析である場合、つまりはイオン化室への試薬ガスの導入が不要であるイオン化法の場合には、質量分析装置において上記或る一つの試料に対するC I法によるイオン化の下での分析が終了した時点、つまりはイオン源でのイオン化が不要になった時点で、例えばイオン化室内への試薬ガスの供給を速やかに停止するように試薬ガス供給部を制御する。また、連続分析の中の最後の分析又は連続分析でなく単一の分析である場合には、上記或る一つの試料に対するC I法によるイオン化の下での分析の次の分析は存在しない。その場合にも、分析制御部は、質量分析装置において上記或る一つの試料に対するC I法によるイオン化の下での分析が終了した時点で、例えばイオン化室内への試薬ガスの供給を速やかに停止するように試薬ガス供給部を制御する。

[0026] これにより、イオン源においてC I法によるイオン化が不要になった時点以降には、イオン化室内で試薬ガスイオンが生成されなくなる。それによって、イオン化室内等への試薬ガスイオンの付着を一層軽減することができる。

なお、GC-MSに限らず、C I法とE I法とを切替え可能なイオン源を備えた単体の質量分析装置であっても自動的に一連の連続分析を行う場合や複数の分析を順番に行う場合に、上記構成の手法を利用した制御を行うことで、同様の効果を得ることができる。

発明の効果

[0027] 本発明に係るガスクロマトグラフ質量分析装置によれば、C I法によるイオン化の下での質量分析が必要とされる又は該イオン化の下での質量分析を行いたい化合物が現れる保持時間を含む所定の時間範囲でのみ、イオン化室内で試薬ガスイオンが生成される。それによって、イオン化室内壁やリペラ

電極などへの試薬ガスイオンの付着を軽減して、高い検出感度、高い測定再現性を長期間に亘り維持することができる。また、イオン化室の洗浄等のメンテナンスも減らすことができるので、装置の稼働率が高まり、分析コストを削減することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の一実施例であるGC-MSの要部の構成図。

[図2]本実施例のGC-MSにおける特徴的な測定の制御及び処理のフローチャート。

[図3]本実施例のGC-MSにおけるCI用制御プログラム自動作成処理の説明図。

[図4]本発明の他の実施例であるGC-MSの要部の構成図。

[図5]他の実施例のGC-MSにおける特徴的な測定の制御動作の説明図。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明の一実施例であるGC-MSについて、添付図面を参照して説明する。図1は本実施例のGC-MSの要部の構成図である。

[0030] ガスクロマトグラフ1において、カラムオープン10内に配設されたキャピラリカラム13の入口端には試料気化室11が設けられ、He等のキャリアガスは試料気化室11を通してキャピラリカラム13に送られる。試料気化室11は加熱されており、測定が開始され、インジェクタ12により微量の液体試料が試料気化室11内に滴下されると、この液体試料は短時間で気化してキャリアガス流に乗りキャピラリカラム13に送り込まれる。試料に含まれる各種の化合物はキャピラリカラム13を通過する間に時間方向に分離され、質量分析装置2へ順次導入される。

[0031] 質量分析装置2において、図示しない真空ポンプにより真空排気される真空チャンバ20内には、イオン源21、レンズ電極22、四重極マスフィルタ23、イオン検出器24が配設されている。イオン源21はEI/CI兼用イオン源であり、化合物を含む試料ガスが導入されるイオン化室211と、熱電子を生成するフィラメント212と、途中にバルブ214が設けられ

た試薬ガス流路 2 1 3 と、を含む。フィラメント電源部からフィラメント 2 1 2 に所定の電流が供給されると、該フィラメント 2 1 2 は加熱されて熱電子を生成する。

- [0032] E 1 法によるイオン化が行われる場合には、バルブ 2 1 4 が閉鎖（オフ）された状態でフィラメント 2 1 2 に電流が供給される。熱電子は図示しない電極やイオン化室 2 1 1、フィラメント 2 1 2 自体などに印加されている直流電圧によって形成される電場によって加速され、イオン化室 2 1 1 内に入射する。すると、この熱電子との接触により、イオン化室 2 1 1 内に導入された試料ガス中の化合物がイオン化される。一方、C 1 法によるイオン化が行われる場合には、バルブ 2 1 4 が開放（オン）された状態でフィラメント 2 1 2 に電流が供給される。これにより、試薬ガス流路 2 1 3 を通して試薬ガスがイオン化室 2 1 1 内に供給され、該試薬ガスに熱電子が接触することにより試薬ガスイオンが生成される。この試薬ガスイオンと試料ガス中の化合物とが化学反応を生じ、化合物由来のイオンが生成される。E 1 法、C 1 法いずれの場合でも、イオン化室 2 1 1 内で生成された化合物由来のイオンは、イオン化室 2 1 1 内に配置されているリペラ電極により形成される電場の作用によりイオン化室 2 1 1 内から図 1 中で右方向へと射出される。
- [0033] イオン化室 2 1 1 から出たイオンはレンズ電極 2 2 により形成される電場の作用により収束され、四重極マスフィルタ 2 3 に送り込まれる。四重極マスフィルタ 2 3 を構成する 4 本のロッド状電極にはそれぞれ直流電圧と高周波電圧とを重畳した所定の電圧が印加され、その電圧に応じた質量電荷比 m/z を持つイオンのみが選択的に該フィルタ 2 3 を通過してイオン検出器 2 4 に到達する。四重極マスフィルタ 2 3 のロッド状電極へ印加する電圧を所定の範囲で変化させることにより、該フィルタ 2 3 を通過するイオンの質量電荷比を所定の質量電荷比範囲で走査することができる。イオン検出器 2 4 は入射したイオンの量に応じた検出信号を出力し、この信号は図示しないアナログデジタル変換器でデジタル化されてデータ処理部 3 に入力される。

- [0034] データ処理部 3 は、機能ブロックとして、データ格納部 3 0、クロマトグ

ラム作成部 3 1、ピーク検出部 3 2、化合物同定部 3 3、化合物データベース 3 4、C I 用制御プログラム自動作成部 3 5 などを含む。化合物データベースは、多数の化合物に対応付けて標準的なマススペクトル（E I 法によるフラグメントスペクトル）が予め格納されたものである。分析制御部 4 は後述する測定を実行するために各部を制御する。また、入力部 6 や表示部 7 が接続された中央制御部 5 は、予め定められた制御プログラムに従って各部を統括的に制御するべく分析制御部 4、データ処理部 3 に指示を与えるとともに、分析結果などを表示部 7 により表示する。なお、通常、中央制御部 5 やデータ処理部 3 は、汎用のパーソナルコンピュータをハードウェア資源とし、該コンピュータにインストールした所定の制御・処理プログラムを該コンピュータで実行させることによりその機能を実現するものとすることができる。

[0035] 次に、本実施例の GC-MS における特徴的な測定動作及び処理について、図 2、図 3 を参照しつつ説明する。図 2 は本実施例の GC-MS における特徴的な測定の制御及び処理の一例を示すフローチャート、図 3 は C I 用制御プログラム自動作成処理の説明図である。ここでは、多数の化合物を含む目的試料中の各化合物を同定したい場合を例に挙げて説明する。

[0036] まず、本実施例の GC-MS において、目的試料に対し E I 法によるイオン化の下での GC/MS 測定を 1 回目の GC/MS 測定として実施する（ステップ S 1）。即ち、ユーザーが入力部 6 から所定の操作を行うと、中央制御部 5 による指示を受けた分析制御部 4 はイオン源 2 1 において E I 法によるイオン化が行われるようにバルブ 2 1 4 及びフィラメント電源部 2 5 を制御するとともに、それ以外のガスクロマトグラフ 1 及び質量分析装置 2 の各部を制御する。これにより、ガスクロマトグラフ 1 においてはインジェクタ 1 2 から目的試料が試料気化室 1 1 内に滴下され、気化した目的試料がカラム 1 3 を通過する間に該試料中の各種化合物が時間的に分離されて順次イオン源 2 1 に導入される。

[0037] イオン源 2 1 において、バルブ 2 1 4 は閉鎖され、フィラメント 2 1 2 で

生成された熱電子との接触によってイオン化室 2 1 1 内に導入された試料由来の化合物はイオン化される。四重極マスフィルタ 2 3 は所定の質量電荷比範囲のスキャン測定を繰り返すように駆動される。それによって、時間経過に伴い、所定の質量電荷比範囲のマススペクトルを構成するデータが繰り返しデータ処理部 3 に入力され、このデータはデータ格納部 3 0 に格納される。

[0038] 1 回目の GC / MS 測定が終了すると（ただし、終了する前でも構わない）、クロマトグラム作成部 3 1 は収集されたデータに基づいてクロマトグラム（トータルイオンクロマトグラム）を作成する（ステップ S 2）。ピーク検出部 3 2 は作成されたクロマトグラムに対し所定の波形処理を行ってピークを検出し、各ピークのピークトップの時間、ピーク開始点・終了点の時間などのピーク情報を取得する（ステップ S 3）。

[0039] 複数の化合物由来のピークの一部が重なることもあるが、基本的には、クロマトグラム上で観測される一つのピークには一つの化合物が対応する。そこで、化合物同定部 3 3 は、ステップ S 3 で検出された各ピークについて、そのピークトップの時間つまりは保持時間に得られた実測のマススペクトルをデータ格納部 3 0 から取得し、化合物データベース 3 4 に格納されているマススペクトルと照合することで化合物の同定を行う（ステップ S 4）。具体的には、実測のマススペクトルと化合物データベース 3 4 中の標準マススペクトルとのスペクトルパターンの類似度を所定のアルゴリズムに従って算出し、類似度が最も高い標準マススペクトルに対応付けられている化合物を同定候補として選択する。したがって、クロマトグラム上のピーク毎に化合物の同定候補が類似度とともに求まる。当然のことながら、類似度が高く正解の化合物であると高い確度で推定される化合物もあれば、類似度が低く正解であるか否か疑義のある化合物もある。いずれにしても、全てのピークの同定結果（化合物及び類似度）は例えば一覧のリスト等として表示部 7 の画面上に表示される。

[0040] ユーザーは表示された同定結果を確認し、CI 法によるイオン化の下での

GC/MS測定を行うための制御プログラムの自動作成処理を実施したければ入力部6でその旨を指示する。すると、C1用制御プログラム自動作成部35が以下のような処理を実行する。

まず、ステップS4で得られた同定結果の中で予め設定された条件を満たす化合物を測定対象化合物として抽出する。この条件とは適宜に定めることができるが、ここでは、化合物同定の際に算出された類似度が所定閾値以下であるもの、つまりはE1法によるイオン化の下で得られたマススペクトルのスペクトルパターンでは十分な確度で同定が行われなかった化合物を測定対象化合物として抽出する（ステップS5）。この類似度を判定する閾値はデフォルト値でもよいが、ユーザーが任意に設定できるようにしてもよい。

[0041] 次に、抽出された測定対象化合物の実際の保持時間、つまりは該化合物に対応付けられているピークのピークトップの時間を中心に、その前後にそれぞれ所定の保持時間許容幅 ΔT を確保した、時間幅が $2\Delta T$ である測定窓を設定する（ステップS6）。この保持時間許容幅 ΔT もデフォルト値であってもよいが、ユーザーが任意に設定できるようにしてもよい。さらに、ピーク毎に設定した測定窓の一部がオーバーラップする場合、或いは、オーバーラップしないまでも隣接する二つのピークの保持時間の差が所定の許容値（保持時間差許容値）以下である場合には、その隣接する複数のピークに対する複数の測定窓を繋げることで幅広い測定窓に修正する（ステップS7）。

[0042] 図3(a)は、上述したようなGC/MS測定によって得られるクロマトグラムの一例である。この例では、ピーク検出処理によって、A、B、C、Dの四つのピークが検出されており、それらの保持時間(RT)はそれぞれ、10.0min、10.2min、10.8min、11.3minである。この四つのピークについてそれぞれ化合物同定を行った結果、ピークCについては高い確度で、つまりは高い類似度で化合物が同定されたのに対し、そのほかの三つのピークA、B、Dについては低い類似度でしか化合物が同定されなかった（同定候補が挙げられなかった）ものとする。この場合、この三つのピークA、B、Dに対してそれぞれ同定候補となった化合物が上記測定対

象化合物となる。

[0043] ステップS 6 の処理により、例えばピークDに対応する測定対象化合物については、保持時間11.3minに対し $\Delta T = 0.3$ minの測定窓が設定される。その結果、図3(b)に示すように、ピークDを含むような11.0min~11.6minの時間範囲の測定窓が設定される。一方、ピークAとピークBとの保持時間の差は0.2minであるため、それらの測定窓の一部はオーバーラップする。そのため、ステップS 7 の処理により、ピークA、ピークBの両方を含む9.7min~10.5minの時間範囲の測定窓が設定される。なお、ここでは、ピークAとピークBとの保持時間の差が0.3min以上、例えば0.4minであっても、保持時間差許容値を0.5minとした場合には、ピークA、ピークBの両方を含む幅広い時間範囲の測定窓が設定される。

[0044] そして、全ての測定対象化合物について測定窓が設定されたならば、C I 法によるイオン化の下でのGC/MS測定の際の制御プログラムを作成する(ステップS 8)。即ち、測定窓の開始時点で試薬ガスの供給を開始するとともにフィラメント212を点灯し、測定窓の終了時点で試薬ガスの供給を停止するとともにフィラメント212を消灯するような制御プログラムを作成する。図3(b)の例では、9.7min~10.5min及び11.0min~11.6minの測定窓が設定されているから、図3(c)に示すように、9.7min及び11.0minの時点で試薬ガスの供給を開始するとともにフィラメント212を点灯し、10.5min及び11.6minの時点で試薬ガスの供給を停止するとともにフィラメント212を消灯するような制御プログラムが作成される。こうして作成された制御プログラムは中央制御部5又は分析制御部4へ送られる。

[0045] そのあと自動的に又はユーザーの指示を受けて、分析制御部4は上記制御プログラムに従ってバルブ214及びフィラメント電源部25をそれぞれ制御しながら、上記目的試料に対しC I 法によるイオン化の下でのGC/MS測定を2回目のGC/MS測定として実施する(ステップS 9)。例えば図3(c)に示した制御プログラムに従った制御が行われた場合、9.7~1

0. 5min及び11. 0～11. 6minの時間範囲には、バルブ214が開放されると共にフィラメント電源部25からフィラメント212に電流が供給されて該フィラメント212が点灯し、イオン源21ではCI法によるイオン化が行われる。このとき、イオン源21にはステップS5で測定対象化合物として抽出された化合物を含む試料ガスが導入されるから、該化合物がイオン化され、そのイオンが質量分析される。一方、それ以外の時間範囲には、バルブ214が閉鎖されると共にフィラメント212は消灯されるため、イオン化室211内で試薬ガスイオンは発生しない。

[0046] 質量分析装置2のイオン源21では上述したように限られた時間範囲にのみイオン化が行われ、それにより生成されたイオンに対する質量分析が行われる。これにより得られたマススペクトルデータはデータ格納部30に格納される。クロマトグラム作成部31はこの得られたデータに基づいてクロマトグラムを作成し、ピーク検出部32はクロマトグラム上で目的の化合物に対応するピークを検出する。そして化合物同定部33は検出されたピークに対応する化合物を同定する（ステップS10）。

[0047] 具体的に、化合物同定部33は検出されたピークのピークトップの位置におけるマススペクトルから目的化合物の分子関連イオンピーク、典型的には目的化合物にプロトンが付加したプロトン付加イオンピーク（又は目的化合物にプロトンが脱離したプロトン脱離イオンピーク）を見つけ、そのピークの質量電荷比から目的化合物の分子量を推定する。そして、この分子量を化合物データベース34に照合することにより、その目的化合物についてステップS4で推定された同定候補が適切であるか否かを判定する。また、その同定候補よりもさらに確度の高い化合物がある場合には、その化合物を新たな同定候補として抽出するようにしてもよい。

[0048] こうして、EI法によるイオン化の下で行われたGC/MS測定の結果からは十分に高い確度で同定されなかったピーク（未知化合物）のみを、引き続くCI法によるイオン化の下で行われたGC/MS測定の結果に基づいて同定することができる。CI法によるイオン化の下でのGC/MS測定にお

いては、既にE I法によるイオン化の下で行われたGC/MS測定の結果から十分に高い確度で同定された化合物がイオン源21に導入される期間には、C I法によるイオン化は行われない。そのため、イオン化室211内に試薬ガスイオンが充満する時間はかなり限定され、イオン化室211の内壁面やリペラ電極などへの試薬ガスイオンの付着を軽減することができる。

[0049] 上述したように、ステップS4で得られた同定結果から測定対象化合物を抽出するための条件は適宜に定めることができる。上記例では、同定の確度つまりは同定の信頼性が低いものを抽出したが、同定の確度とは関係なく、例えばクロマトグラム上のピークの面積値やピークトップの高さ値などが所定の閾値を超えるもの、即ち含有量が多いものを抽出する、或いは逆に含有量が少ないものを抽出するなどしてもよい。

[0050] また、自動的に測定対象化合物を抽出するのではなく、ユーザーが手動で測定対象化合物を選択できるようにしてもよい。その場合、例えばステップS4の処理の結果として表示部7の画面上に表示されたピーク同定結果（化合物及び類似度）のリスト上で、ユーザーが任意のピーク又は同定結果を入力部6で指示すると、それが測定対象化合物として選択されるようにするとよい。また、クロマトグラムを併せて表示し、そのクロマトグラム上のピークをクリック操作等により指示することで、該ピークに対応する同定結果が測定対象化合物として選択されるようにするとしてもよい。

[0051] また上記実施例では、C I法によるイオン化の下でのGC/MS測定を行わない場合に、イオン化室211への試薬ガスの供給を停止するとともにフィラメント212を消灯していたが、少なくともいずれか一方の制御を行えばよい。例えば、試薬ガスの供給を継続したままフィラメント212を消灯すれば、イオン化室211内に試薬ガスは充満するものの試薬ガスはイオン化されず、C I法によるイオン化は行われない。また、フィラメント212を点灯したまま試薬ガスの供給を停止すれば、イオン化室211内で試薬ガスイオンは生成されないの、C I法によるイオン化は行われない。

[0052] 次に、本発明の他の実施例であるGC-MSについて図4、図5を参照し

て説明する。図4は本実施例のGC-MSの要部の構成図、図5はこのGC-MSにおける特徴的な測定の制御動作の説明図である。図4において図1に示したGC-MSと同じ又は相当する構成要素には同じ符号を付し、特に要しない限り説明を省略する。

[0053] 本実施例のGC-MSでは、ガスクロマトグラフ1は、予め用意された複数の試料を適宜選択して測定対象の試料としてインジェクタ12に吸引させるオートサンブラ14を備える。これにより、本実施例のGC-MSは複数の試料に対する連続分析を自動的に実施可能である。また、分析制御部4は、次分析イオン化法判定部41及び連続分析条件記憶部42を機能ブロックとして備える。

[0054] 連続分析を行う際にはそれに先立って、ユーザーはその連続分析中の各分析における測定条件を入力部6から設定する。この測定条件には、イオン化法の選択、つまりはEI法、CI法、NCI法のいずれを用いるのかの情報を含む。また、上記実施例で説明したような、EI法の下での分析に引き続いて同じ試料に対しCI法の下での分析を実行するような手法を一つの分析に対する測定条件として設定することもできる。こうして設定された測定条件はそれぞれ測定メソッドと名付けされたファイルに格納され、連続分析条件記憶部42に保存される。もちろん、同じ測定メソッドを複数の分析に対して適用することもできる。

[0055] 連続分析が開始されると、分析制御部4は予め決められた順序で測定メソッドに格納されている測定条件を読み出し、その測定条件に従って各部を制御することでGC/MS測定を実行する。例えばイオン化法としてCI法が選択されていれば、分析制御部4は、質量分析装置2での分析の開始とともに試薬ガスをイオン化室211内に供給するように開放し、フィラメント電源部25からフィラメント212に電流を供給して該フィラメント212を点灯させる。

[0056] また、これと並行して次分析イオン化法判定部41は、現在実施している分析の次の分析に対応する測定メソッドに格納されている測定条件を読み出

し、イオン化法がC I法であるかE I法であるかを判定する。そして、現在実施している分析のイオン化法がC I法であり、次の分析のイオン化法がE I法である場合には、質量分析装置2において現在実施している分析が終了したならばすぐに、例えば予め決められた分析実行時間が経過したならばすぐに、イオン化室211内への試薬ガスの供給を停止するようにバルブ214を閉鎖しフィラメント212を消灯させる。

[0057] また、現在実施している分析のイオン化法がE I法であり、次の分析のイオン化法がC I法である場合には、質量分析装置2において次の分析が開始されるときにイオン化室211内への試薬ガスの供給を開始するようにバルブ214を開放しフィラメント212を点灯させる。さらにまた、現在実施している分析のイオン化法がC I法であって且つその分析が連続分析中の最後の分析である場合、即ち、次の分析が設定されていない場合にも、質量分析装置2において現在実施している分析が終了したならばすぐに、イオン化室211内への試薬ガスの供給を停止するようにバルブ214を閉鎖しフィラメント212を消灯させる。

[0058] 図5に示すように、分析1から分析nまでのn個の分析を順番に実行するように連続分析が設定されており、最初の分析と2番目の分析とではC I法によるイオン化、3番目の分析ではE I法によるイオン化が設定されている場合には、質量分析装置2において1番目の分析が開始される時点から2番目の分析が開始される時点までの間、試薬ガスがイオン化室211内に供給され、2番目の分析が終了するとすぐに試薬ガスの供給は停止される。また、連続分析中の最後の分析が終了するとすぐに試薬ガスの供給は停止される。

このような制御を行うことで、イオン化室211内で試薬ガスイオンが生成される時間をより確実に抑制し、イオン化室211の内壁面やリペラ電極などへの試薬ガスイオンの付着を軽減することができる。

[0059] もちろん、一連の連続分析においてのみならず、ユーザーにより設定された単一の分析を決められたスケジュールに従って順番に行う際にも、上記と

同様の制御を行うようにすることができる。

[0060] なお、上記実施例はいずれも本発明の一例であるから、上述した変形例以外に、本発明の趣旨の範囲で適宜修正や変更、追加を行っても本願特許請求の範囲に包含されることは当然である。

符号の説明

[0061] 1 … ガスクロマトグラフ
1 0 … カラムオープン
1 1 … 試料気化室
1 2 … インジェクタ
1 3 … キャピラリカラム
1 4 … オートサンブラ
2 … 質量分析装置
2 0 … 真空チャンバ
2 1 … イオン源
2 1 1 … イオン化室
2 1 2 … フィラメント
2 1 3 … 試薬ガス流路
2 1 4 … バルブ
2 2 … レンズ電極
2 3 … 四重極マスフィルタ
2 4 … イオン検出器
2 5 … フィラメント電源部
3 … データ処理部
3 0 … データ格納部
3 0 … 中央制御部
3 1 … クロマトグラム作成部
3 1 … 分析制御部
3 2 … データ処理部

- 3 2 …ピーク検出部
- 3 3 …化合物同定部
- 3 4 …化合物データベース
- 3 5 …C I 用制御プログラム自動作成部
- 4 …分析制御部
 - 4 1 …次分析イオン化法判定部
 - 4 2 …連続分析条件記憶部
- 5 …中央制御部
- 6 …入力部
- 7 …表示部

請求の範囲

[請求項1]

試料ガスが供給されるイオン化室と、熱電子を生成する熱電子生成部と、前記イオン化室内に試薬ガスを供給する試薬ガス供給部と、を有し、前記熱電子生成部で生成された熱電子を前記イオン化室内に供給された試料ガス中の成分に接触させて該成分をイオン化する電子イオン化法によるイオン化と、前記熱電子生成部で生成された熱電子を、前記試薬ガス供給部により前記イオン化室内に供給された試薬ガスに接触させて該試薬ガスをイオン化し、その試薬ガスイオンの作用により試料ガス中の成分をイオン化する化学イオン化法によるイオン化と、を切り替えて行うことが可能なイオン源、を具備する質量分析装置をガスクロマトグラフの検出器として用いたガスクロマトグラフ質量分析装置において、

a)前記イオン源で電子イオン化法によるイオン化を行い、目的試料に対し所定の時間範囲に亘るガスクロマトグラフ質量分析を実行することにより得られたクロマトグラムに基づいて、化学イオン化法によるイオン化の下でのガスクロマトグラフ質量分析を実行すべき時間範囲を決定し、その時間範囲を示す情報を含む制御情報を作成する制御情報作成部と、

b)前記制御情報に基づいて、前記時間範囲中には前記試薬ガスを前記イオン化室内に供給するように前記試薬ガス供給部を制御し且つ熱電子が生成されるように前記熱電子生成部を制御し、前記時間範囲外には前記イオン化室内への試薬ガスの供給を停止するように前記試薬ガス供給部を制御し及び／又は熱電子の生成を停止するように前記熱電子生成部を制御することで、前記イオン源で化学イオン化法によるイオン化を行い、前記目的試料に対してガスクロマトグラフ質量分析を実行する分析制御部と、

を備えることを特徴とするガスクロマトグラフ質量分析装置。

[請求項2]

請求項1に記載のガスクロマトグラフ質量分析装置であって、

前記クロマトグラム上で検出されるピークの位置情報又は該ピークの位置における質量分析で得られたマススペクトル情報に基づいてそのピークに対応する化合物を同定する化合物同定部と、をさらに備え、

前記制御情報作成部は、前記化合物同定部による同定結果に基づき、化学イオン化法によるイオン化の下でのガスクロマトグラフ質量分析を実行すべき化合物を抽出し、その化合物に対応するピークの位置から前記時間範囲を決定することを特徴とするガスクロマトグラフ質量分析装置。

[請求項3] 請求項2に記載のガスクロマトグラフ質量分析装置であって、
前記制御情報作成部は、前記化合物同定部による同定の際に求まる同定の確度を示す指標値を判定することにより、化学イオン化法によるイオン化の下でのガスクロマトグラフ質量分析を実行すべき化合物を抽出することを特徴とするガスクロマトグラフ質量分析装置。

[請求項4] 請求項2に記載のガスクロマトグラフ質量分析装置であって、
前記化合物同定部による同定結果をユーザーに提示する結果提示部をさらに備え、
前記制御情報作成部は、前記結果提示部による結果の提示に対するユーザーの指示に基づいて、化学イオン化法によるイオン化の下でのガスクロマトグラフ質量分析を実行すべき化合物を抽出することを特徴とするガスクロマトグラフ質量分析装置。

[請求項5] 請求項2～4のいずれか1項に記載のガスクロマトグラフ質量分析装置であって、
前記制御情報作成部は、抽出された化合物に対応するピークの保持時間又はピークの開始点・終了点から前後に所定の時間幅を確保することで前記時間範囲を決定することを特徴とするガスクロマトグラフ質量分析装置。

[請求項6] 請求項5に記載のガスクロマトグラフ質量分析装置であって、

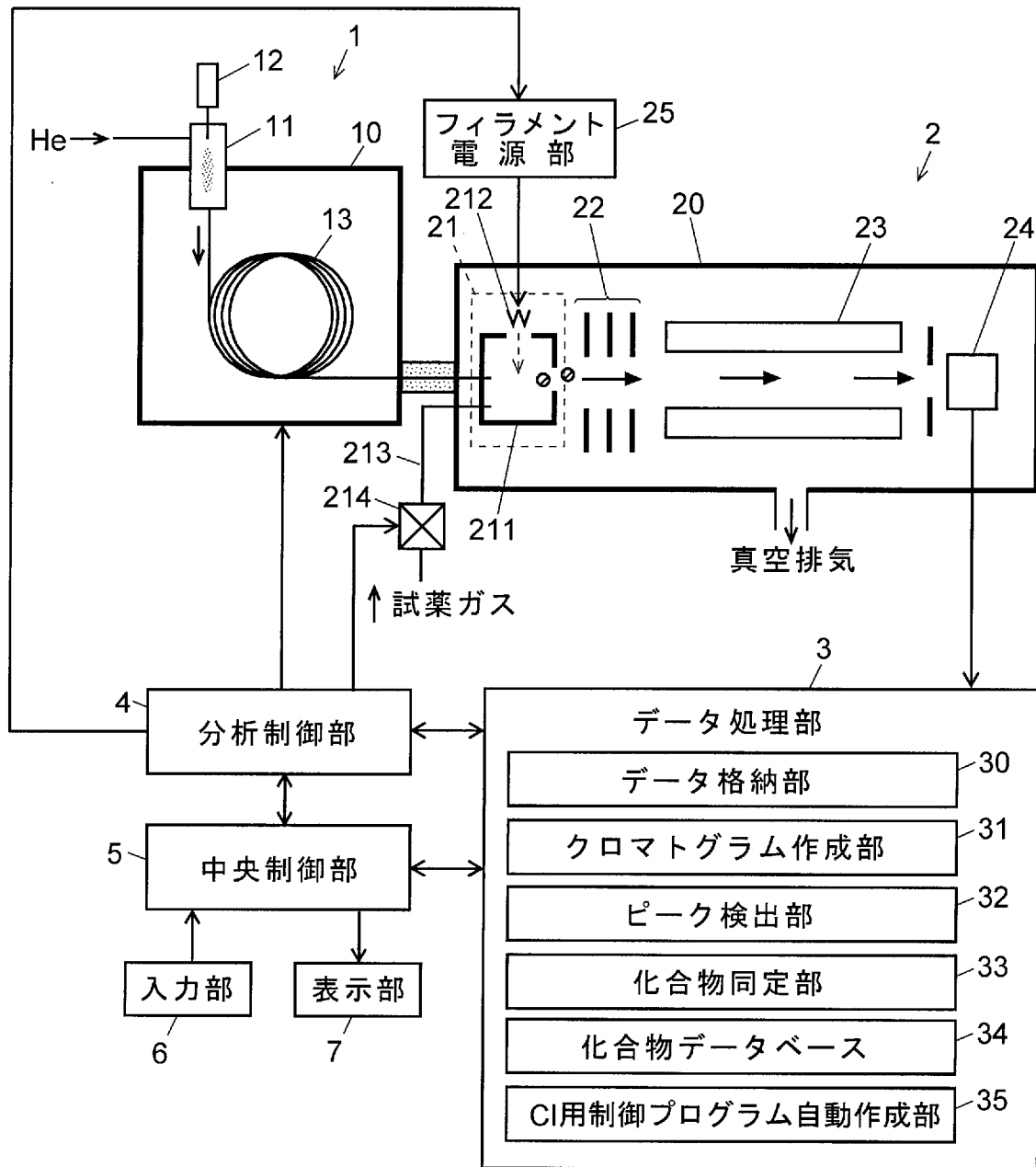
前記制御情報作成部は、抽出された複数の化合物に対応する時間的に隣接するピークの保持時間の差が所定の時間幅よりも小さい場合、該ピークの間は前記時間範囲の一部として該時間範囲を決定することを特徴とするガスクロマトグラフ質量分析装置。

[請求項7]

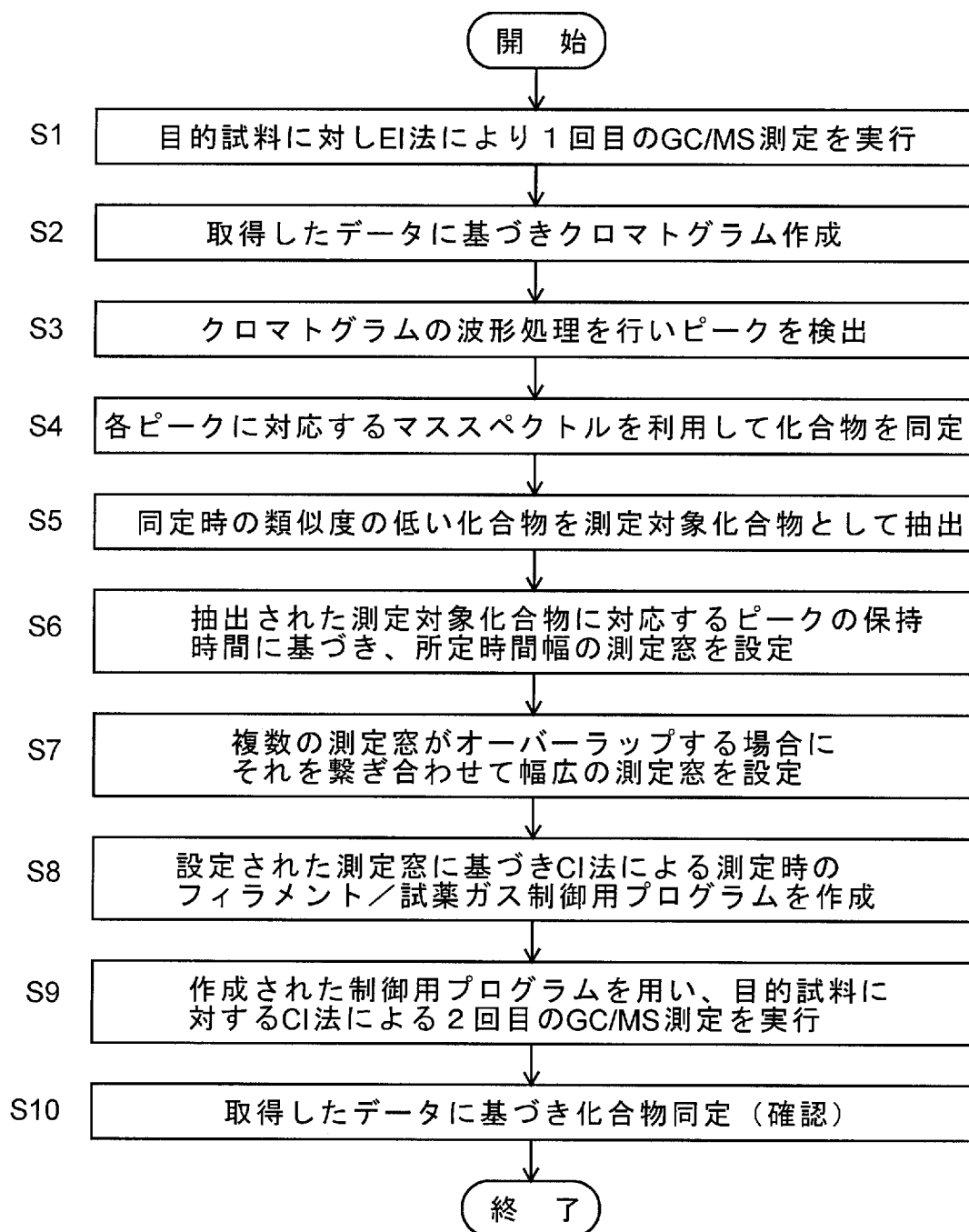
請求項1に記載のガスクロマトグラフ質量分析装置であって、

前記分析制御部は、一つの試料に対する化学イオン化法によるイオン化の下での分析の実行中又は実行前に、該一つの試料の分析に引き続いて別の分析を実行する場合には該別の分析で用いられるイオン化法を認識し、該別の分析で用いられるイオン化法が電子イオン化法である場合又は前記一つの試料の分析に引き続いて実行される分析がない場合には、遅くとも前記質量分析装置において前記一つの試料の分析が終了した時点で前記イオン化室内への試薬ガスの供給を停止するように前記試薬ガス供給部を制御し及び／又は熱電子の生成を停止するように前記熱電子生成部を制御することを特徴とするガスクロマトグラフ質量分析装置。

[図1]

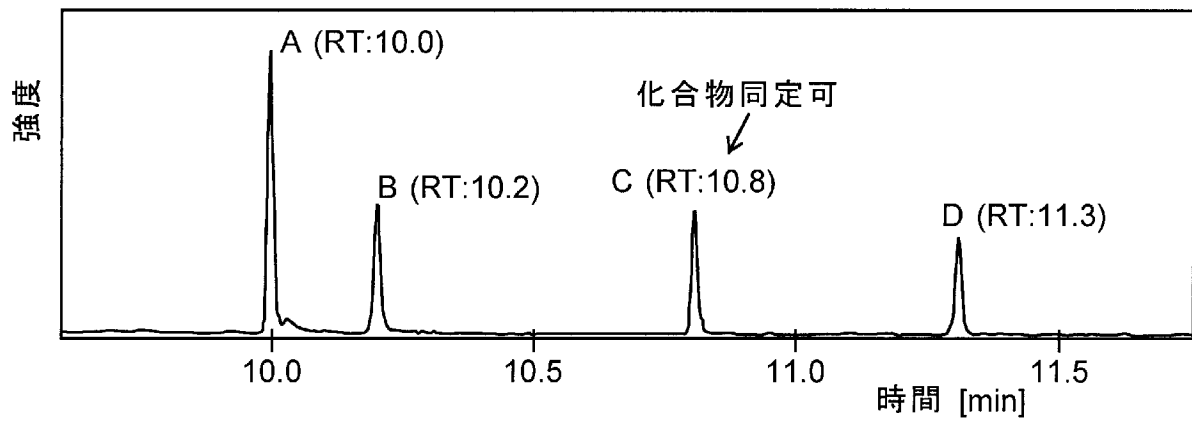


[図2]

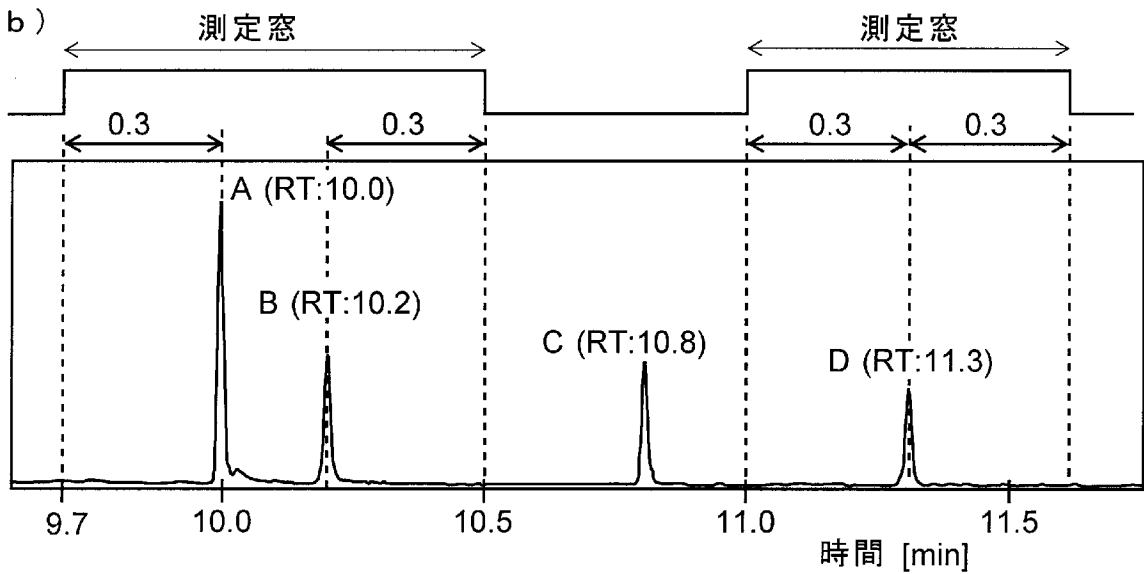


[図3]

(a)



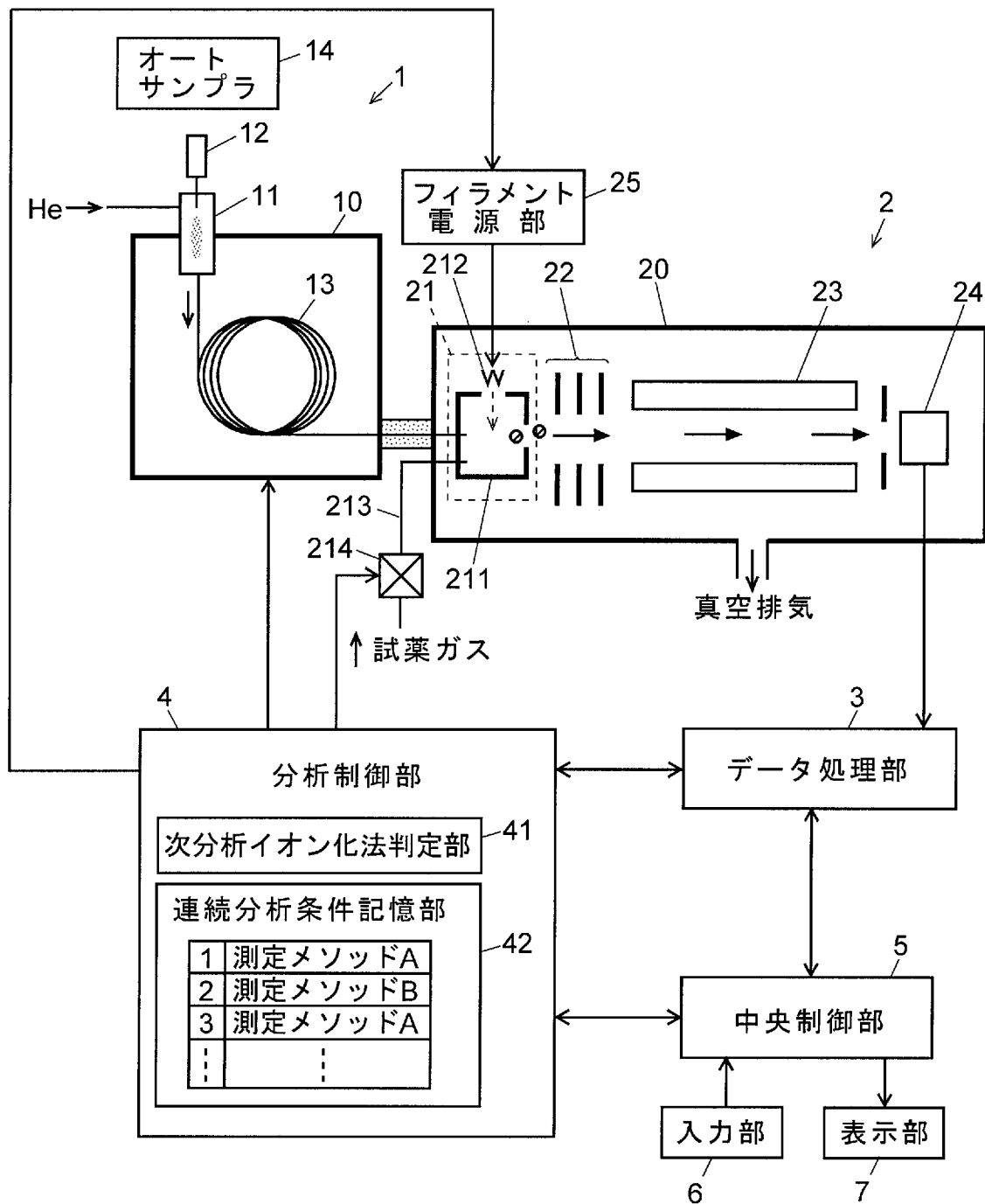
(b)



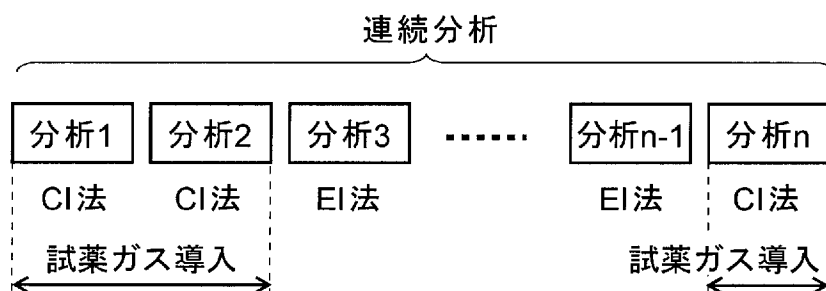
(c)

時間[min]	処理内容
9.7	試薬ガスON / フィラメントON
10.5	試薬ガスOFF / フィラメントOFF
11.0	試薬ガスON / フィラメントON
11.6	試薬ガスOFF / フィラメントOFF

[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N30/72(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, G01N30/02(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)

G01N30/72, G01N27/62, G01N30/02

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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-36739 A (Hitachi, Ltd.), 19 February 2009 (19.02.2009), paragraphs [0031] to [0042] & US 2009/0039250 A1 paragraphs [0050] to [0061]	1-7
A	JP 5-89822 A (JEOL Ltd.), 09 April 1993 (09.04.1993), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 11-307041 A (Shimadzu Corp.), 05 November 1999 (05.11.1999), entire text (Family: none)	1-7

☐ 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

28 April 2016 (28.04.16)

Date of mailing of the international search report

17 May 2016 (17.05.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N30/72(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, G01N30/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N30/72, G01N27/62, G01N30/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-36739 A (株式会社日立製作所) 2009.02.19, [0031] - [0042] & US 2009/0039250 A1, [0050] - [0061]	1-7
A	JP 5-89822 A (日本電子株式会社) 1993.04.09, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 11-307041 A (株式会社島津製作所) 1999.11.05, 全文（ファミリーなし）	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「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）
「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

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.04.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田中 秀直

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

2 J

5705