

(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
2011 年 1 月 20 日(20.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/007528 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 49/42 (2006.01) H01J 49/06 (2006.01)
G01N 27/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/004464
- (22) 国際出願日: 2010 年 7 月 9 日(09.07.2010)
- (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 2009-166279 2009 年 7 月 15 日(15.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉山 益之 (SUGIYAMA, Masuyuki) [JP/JP]; 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 橋本 雄一郎 (HASHIMOTO, Yuichiro) [JP/JP]; 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 永野 久志 (NAGANO, Hisashi) [JP/JP]; 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地

株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 長谷川 英樹 (HASEGAWA, Hideki) [JP/JP]; 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 高田 安章 (TAKADA, Yasuaki) [JP/JP]; 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 山田 益義 (YAMADA, Masuyoshi) [JP/JP]; 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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,

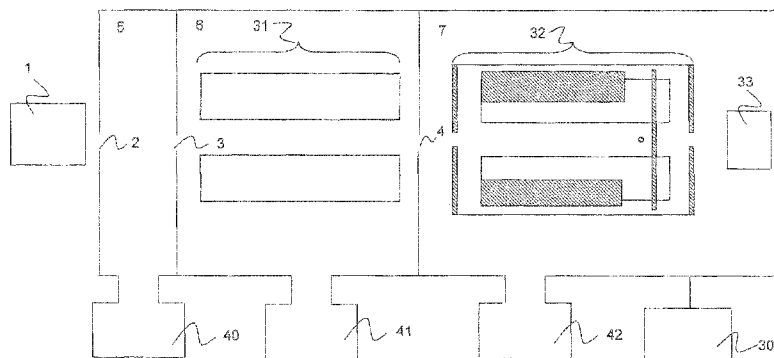
[続葉有]

(54) Title: MASS SPECTROMETER AND MASS SPECTROMETRY METHOD

(54) 発明の名称: 質量分析計及び質量分析方法

【図1】

図 1



(57) Abstract: In order to measure both positive ions and negative ions with high ion utilization efficiency, a mass spectrometer device provided with an ion source (1), an ion guide (31), and an ion trap (32), is configured so that while ions are being mass-selectively discharged from the ion trap, ions with the polarity opposite of that of the ions being trapped in the ion trap are introduced into the ion guide.

(57) 要約: 正イオンと負イオンの両方を高いイオン利用効率で測定することを課題とする。イオン源 (1) と、イオンガイド部 (31) と、イオントラップ (32) とを有する質量分析装置において、イオントラップから質量選択的にイオンを排出している間に、イオンガイド部に、イオントラップにトラップされているイオンと逆極性のイオンを導入する。

WO 2011/007528 A1



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：質量分析計及び質量分析方法

技術分野

[0001] 本発明は、質量分析計及びその動作方法に関する。

背景技術

[0002] イオントラップは広く用いられている質量分析装置で、イオンを蓄積した後、質量選択的に排出する。イオントラップの構成、測定方法については特許文献2～5に記載されている。イオントラップでは、質量分析を行っている間にイオン源から導入されたイオンは排除され、ロスとなるため、イオン利用効率が低いという課題があった。このイオントラップで質量分析を行っている間にイオン源から導入されたイオンを、質量分析に用いることができればイオントラップの感度を向上させることができる。イオントラップで質量分析を行っている間に、イオン源から導入されたイオンを多重極ロッドで形成された2次元多重極電界中に蓄積し、このイオンをイオントラップの蓄積工程に、イオントラップに導入することで、イオン利用効率を高める方法が特許文献1に記載されている。また、特許文献2にイオントラップにイオンを蓄積しながら、同時に質量選択的に排出することでイオン利用効率を高める方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：米国特許5 1 7 9 2 7 8
特許文献2：米国特許6 1 7 7 6 6 8
特許文献3：米国特許5 4 2 0 4 2 5
特許文献4：米国特許5 7 8 3 8 2 4
特許文献5：米国特許公開2 0 0 7 / 0 1 8 1 8 0 4

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の課題のひとつは、イオントラップ型質量分析装置で正イオンと負イオンの両方を交互に測定し、その際のイオン利用効率を高めることである。

[0005] 測定対象のイオン化効率が正負のいずれの極性で高いかが未知の場合、正イオン測定と負イオン測定の両方を行う必要がある。液体クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーで分離した試料を測定する場合などに、質量分析装置の正イオン測定と負イオン測定を交互に切り替えながら測定を行うと一回のクロマトグラムの測定で、正イオン測定と、負イオン測定のデータを取得することができる。しかし、極性の切り替えに時間がかかると、マスクロマトグラムを用いて定量分析を行う際に測定点が少なすぎ、そのため測定精度が低下してしまうという課題があった。

[0006] 特許文献 1 に記載の方法では、プレトラップを使用した測定シーケンスにおいて正イオンの利用について記載されているものの、逆極性のイオンを交互に測定する場合の記述はない。これではイオントラップで測定しているイオンと逆極性のイオンを多重極電界内に蓄積することはできない。また、特許文献 2 に記載の方法では、イオントラップに導入されたイオンの運動エネルギーが十分冷却されず、導入時の運動エネルギーが高いイオンが質量と無関係に排出されてノイズの原因となるため S/N が低い。特許文献 3 ～ 5 に記載の方法では、イオントラップで質量分析を行っている間に、イオン源から導入されたイオンは排除され、ロスとなるためイオン利用効率は低い。

課題を解決するための手段

[0007] イオンを生成するイオン源と、イオン源から導入された該イオンを輸送するイオンガイド部と、イオンをトラップし、質量選択的に排出するイオントラップ部を有する質量分析装置を用いて、イオントラップ部から質量選択的にイオンを排出している時間に、イオンガイド部に、イオントラップにトラップされているイオンと逆極性のイオンをトラップする。

[0008] 質量分析方法の例としては、イオンを生成するイオン源と、イオン源から導入されるイオンを輸送するイオンガイド部と、イオンガイド部から導入さ

れるイオンをトラップし、質量選択的に排出するイオントラップ部と、イオントラップ部から排出されたイオンを検出する検出器と、制御部とを有し、該制御部は、イオンガイド部とイオントラップ部の電圧制御により、イオントラップ部から質量選択的にイオンを排出している時間に、イオンガイド部に、イオントラップ部にトラップされているイオンと逆極性のイオンを導入する。

[0009] 質量分析方法の例としては、イオン源からイオンガイドに第1のイオンを導入する工程と、第1のイオンを、イオンガイドからイオントラップに導入する工程と、第1のイオンをイオントラップから排出して分析する分析工程と、分析工程において、イオンガイドに第1のイオンとは逆極性の第2のイオンを蓄積する工程とを有する。

[0010] イオンガイドからイオントラップへのイオンの導入の仕方としては、イオンガイド部とイオントラップ部との間に、イオンの通過を制御する電極を設け、イオンの通過を制御する電極の電位に対し、イオンガイド部の多重極ロッド電極のオフセット電位とイオントラップ部のオフセット電位の極性を逆極性にして、イオンをイオンガイドからイオントラップに導入してもよい。また、イオンの通過を制御する電極に交流電圧を印加して、交流電圧により形成される擬ポテンシャルの高さを、イオンガイド部のオフセット電位より低く、イオントラップ部のオフセット電位より高くして、イオンをイオンガイドからイオントラップに導入してもよい。他には、イオンガイド部とイオントラップ部の間に設けられ、イオンガイド部に隣接する第1の電極とイオントラップ部に隣接する第2の電極に逆極性の電圧を印加して、イオンをイオンガイド部からイオントラップ部に導入してもよい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、イオントラップ型質量分析装置で正イオンと負イオンの両方を交互に測定する際に高いイオン利用効率を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]質量分析装置の構成の一例。

[図2] イオンガイド部の構成の一例。

[図3] イオントラップ部の構成の一例。

[図4] 測定シーケンスの一例。

[図5] 質量スペクトル図。

[図6] 質量分析装置の構成の一例。

[図7] 測定シーケンスの一例。

[図8] 測定シーケンスの一例。

[図9] 安定性ダイアグラム。

[図10] イオントラップ部の一例。

[図11] 測定シーケンスの一例。

[図12] イオントラップ部の一例。

[図13] 測定シーケンスの一例。

[図14] イオントラップ部の一例。

[図15] 測定シーケンスの一例。

[図16] イオンガイド部の一例

[図17] 質量分析装置の構成の一例。

発明を実施するための形態

実施例 1

[0013] 図1は本発明の質量分析装置の一実施例を示す構成図である。なお、バッファガス等の導入機構は簡略化のために省いてある。エレクトロスプレーイオン源、大気圧化学イオン源、大気圧光イオン源、大気圧マトリックス支援レーザー脱離イオン源、マトリックス支援レーザー脱離イオン源などのイオン源1で生成されたイオンは第一細孔2を通して、第一差動排気部5に導入される。エレクトロスプレーイオン源、大気圧化学イオン源、大気圧光イオン源などのイオン源では針電極を2本用いて、そのうち一本に正の高電圧500V～8000V、もう一本に負の高電圧500V～8000Vを印加すれば両極性のイオンを同時に生成することができる。第一差動排気部5はポンプ40で排気されている。第一差動排気部5に導入されたイオンはイオ

ンガイド部の入口端電極 3 を通して第二差動排気部 6 に導入される。第二差動排気部 6 はポンプ 4 1 で排気され $10^{-4} \text{ Torr} \sim 10^{-2} \text{ Torr}$ ($1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 1.3 \text{ Pa}$) 程度の圧力に維持されている。第二差動排気部 6 にはイオンガイド部 3 1 が設置されている。

[0014] 図 2 にイオンガイド部 3 1 の構成を示す。イオンガイド部 3 1 は四重極ロッド電極 1 0 を有する。ここではイオンガイド部 3 1 の出口端電極 4 が、高真空室との真空隔壁、イオンガイド部の入口端電極 3 が第一差動排気部との真空隔壁を兼ねている。四重極ロッド電極 1 0 には R F 電源で生成した交互に位相の反転した R F 電圧が印加される。この R F 電圧の典型的な電圧振幅は数 $100 \sim 5000 \text{ V}$ 、周波数は $500 \text{ kHz} \sim 2 \text{ MHz}$ 程度である。図 2 (A) の構成では四重極ロッドの間隙に板状の羽根電極 1 1 が挿入される。羽根電極 1 1 は、羽根電極の端面と四重極中心との距離がイオンガイド部の入口で最も小さく出口に近いほど大きくなる形状をしている。羽根電極 1 1 に D C 電圧を印加することで、イオンガイド部の中心軸上に勾配電界を形成することができる。一方、図 2 (B) の構成では四重極ロッドの間隙に羽根電極が挿入されない。

[0015] 高真空室 7 はポンプ 4 2 で排気され 10^{-4} Torr 以下に維持されており、イオントラップ部 3 2 と検出器 3 3 が設置されている。図 3 にイオントラップ部 3 2 の構成の一例を示す。図示したイオントラップ部 3 2 は、入口端電極 2 7、出口端電極 2 8、及び四重極ロッド電極 2 0、および四重極ロッド電極の間隙に挿入された羽根電極 2 1、トラップワイヤ電極 2 4、引き出しワイヤ電極 2 5 より構成される。四重極ロッド電極 2 0 には R F 電源で生成した交互に位相の反転したトラップ R F 電圧が印加される。この R F 電圧の典型的な電圧振幅は数 $100 \sim 5000 \text{ V}$ 、周波数は $500 \text{ kHz} \sim 2 \text{ MHz}$ 程度である。また、四重極ロッドには一定電圧のオフセット電位 ($-100 \sim 100 \text{ V}$) が印加されることもあるが、以下の実施例では各電極へ印加される電圧の値として、このオフセット電位を 0 V としたときの値を示す。イオントラップ部 3 2 にはバッファーガスが導入され、 $10^{-4} \text{ Torr} \sim$

10^{-2} Torr ($1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 1.3 \text{ Pa}$) 程度に維持されている。イオントラップ部 32 の構成としては、ここではワイヤ電極を使用した例を示しているが、イオンをトラップし質量選択的に排出可能な構成であればよい。質量分析装置の各部の電圧、温度などは制御部 30 により制御できるようになっている。

[0016] 測定は各極性のイオンごとに、蓄積工程、冷却工程、質量スキャン工程、排除工程の 4 つのシーケンスを繰り返して行われる。図 4 に正イオンと負イオンを交互に測定する場合の測定シーケンスを示す。図 4 の前半 4 つのシーケンスは、イオンガイド部 31 に負イオンを蓄積し、イオントラップ部 32 で正イオンの質量分析を行う測定、後半 4 つのシーケンスはイオンガイド部 31 に正イオンを蓄積し、イオントラップ部 32 で負イオンの質量分析を行う測定に対応している。以下に、正イオン測定時の各電極への電圧印加について説明する。負イオン測定時には印加する電圧の極性を反転させればよい。

[0017] 蓄積工程では、前のシーケンスでイオンガイド部 31 に蓄積されたイオンと、蓄積工程にイオン源から導入されたイオンを、イオントラップ内に蓄積する。イオンガイド部の出口端電極 4 の電位を、イオンガイド部 31 のオフセット電位より低く設定して、イオンガイド部 31 からイオントラップ部の方向にイオンを排出する。イオントラップ部 32 の入口端電極 27 はイオンガイド部 31 のオフセット電位より低く設定する。他の電極への印加電圧の一例として、羽根電極 11 を 0 V、トラップワイヤ電極 24 を 20 V、引出しワイヤ電極 25 を 20 V、出口端電極 28 を 20 V 程度に設定する。四重極の径方向にはトラップ RF 電圧により擬ポテンシャルが形成される。また四重極電界の中心軸方向には入口端電極 27 と、トラップワイヤ電極 24 により DC ポテンシャルが形成される。このため、イオントラップ部 32 に導入されたイオンは、入口端電極 27、四重極ロッド電極 20、羽根電極 21、トラップワイヤ電極 24 に挟まれた領域 100 にトラップされる。蓄積工程の時間はイオン量に依存するが、通常 10 ~ 1000 ms 程度である。

[0018] 図2(A)のようにイオンガイド部31の四重極ロッド電極10の間に羽根電極11を挿入し、イオンガイド部31の中心軸上に勾配電界を形成するように羽電極形状を形成すれば、イオンガイド部31の圧力が高くても短時間(0.1~10ms)でイオンガイド部31にトラップされていたイオンをイオントラップ部32に移動させることができる。一方、図2(B)の構成では図2(A)の構成よりも部品点数が少なくなるという利点があるが、イオンガイド部31の圧力が高い場合には、入口端電極3付近のイオンがイオンガイド部31から排出されないという問題がある。イオンガイド部31にトラップされていたイオンをイオントラップ部に導入した後に、イオン源から導入されたイオンはイオンガイド部31を透過して、イオントラップ部32に導入される。

[0019] 冷却工程では、イオントラップ部32内にトラップされているイオンをバッファガスとの衝突により冷却する。これにより質量スキャン工程で、運動量大きいイオンが質量と無関係に排出されるのを防ぐことができる。イオントラップ部32の電圧印加の一例として、入口端電極27を10V、羽根電極21を0V、トラップ電極24を20V、引出し電極25を20V、出口端電極28を20V程度に設定する。イオンガイド部31の四重極ロッド電極に印加しているRF電圧振幅を0にして、イオンガイド部31にトラップされていた全てイオンを排除する。これにより、前のシーケンスでイオンガイド部31に導入されたイオンが、イオンガイド部31に停留するのを防ぐことができる。イオン源1及び、イオン源からイオンガイド部31の入口までの各電極の極性を反転させる。このイオン源の極性切り替えは質量スキャン工程で行ってもよいが、イオン源の安定化には電源の極性を切り替えてから1~10ms程度かかり、その間はイオンの蓄積を行うことができないためロスが発生する。イオンガイド部31でイオンを排除している冷却工程にイオン源の極性切り替えを行うことで、ロスを少なくすることができる。

[0020] 質量スキャン工程では羽根電極21の間に補助交流電圧(振幅0.01V

～100V、周波数10kHz～500kHz）が印加される。またトラップワイヤ電極24には1V～30V程度の電圧が印加される。トラップRF電圧振幅を変化させることでイオンを質量選択的に共鳴排出する。このとき排出されるイオンの m/z とトラップRF電圧振幅（V）の関係は以下の式で表される。

[0021] [数1]

$$m/z = \frac{4eV}{q_{ej} r_0^2 \Omega^2}$$

ここで e は電荷素量、 r_0 は、ロッド電極20と四重極中心との距離、 Ω はトラップRF電圧の角周波数である。また、 q_{ej} は、トラップRF電圧の角周波数 Ω と補助交流電圧角周波数 ω の比から一義的に算出できる数値である。

[0022] イオントラップ部32から質量選択的に排出されたイオンは検出器33で検出される。一方、イオンガイド部31にはイオントラップ部32で質量分析を行っているイオンと逆極性のイオンが導入される。イオンガイド部31に導入されたイオンは、軸方向には出口端電極4と入口端電極3の間のDCポテンシャル、径方向には四重極ロッド電極10で形成された擬ポテンシャルによってトラップされる。イオンガイド部31のRF電圧振幅を、分析対象より m/z が小さいイオンの q 値が0.9以上なる値に設定することで、分析対象より m/z が小さいイオンを排除し、スペースチャージの影響を低減することができる。また、検出器33で検出したイオンの総量から、イオントラップ部32のスペースチャージを起こさないように、イオンガイド部31にイオンを蓄積する時間にフィードバックをかけてもよい。

[0023] 排除工程ではイオントラップ部32のトラップRF電圧を0にして、トラップ外へとすべてのイオンを排出する。このとき排出されるイオンの軌道101を図3に模式的に示す。排除工程の時間は0.1～10ms程度である

。その後、イオントラップ部 3 2 と検出器 3 3 の各電極の極性を切り替える。イオン源 1 からイオンガイド部 3 1 までの各電極への印加電圧は質量スキャン工程と同じで、排除時間に導入されたイオンもイオンガイド部 3 1 にトラップされる。

[0024] 本発明の効果を説明する。まず、イオンガイド部 3 1 でのプレートラップを行わなかった場合のイオン利用効率を計算する。質量スキャン工程を s 、排除時間を e 、冷却工程を c 、蓄積時間 t とする。イオン源の安定化に要する時間を仮に 0 ms と仮定し、常に一定量のイオンがイオン源から導入されると仮定するとイオンの利用効率は、

[0025] [数2]

$$\frac{t}{e + c + t + s}$$

であり、質量スキャン工程、排除時間、冷却工程、イオントラップの蓄積時間以外にイオン源から導入されたイオンは排除されるため、イオン利用効率は（数 2）のように表される。スキャン工程 200 ms 、排除時間 5 ms 、冷却工程 10 ms 、蓄積時間 50 ms とするとイオン利用効率は 19% になる。

[0026] 次に本発明を適応した場合のイオン利用効率を示す。冷却工程以外にイオン源から導入されたイオンは全て、分析に用いることができる。

[0027] [数3]

$$\frac{t + s + e}{t + c + s + e}$$

イオン利用効率は（数 3）のように表される。スキャン工程 200 ms 、排除時間 5 ms 、冷却工程 10 ms 、蓄積時間 50 ms とするとイオン利用効

率は96%になる。冷却工程でイオンガイド部31にトラップされていたイオンの排除を行わない場合には冷却工程に導入されたイオンもすべて分析に用いることができるため、イオン利用効率は原理的には100%になる。しかし、イオン源1から導入されたイオンの一部がイオンガイド部31に停留し続ける場合があるため、イオン源で生成されたイオンの時間変動の情報、例えばLC-MSの保持時間の情報などは失われる。

[0028] 図5に本発明を実施して測定した質量スペクトルを示す。正負イオンの切り替え時間が0.5秒の条件で測定を行い、(A)正イオン測定でトリアセトトリパーオキサイド(TATP: Triacetone triperoxide)、(B)負イオン測定でペンタエリトリールテトラニトラート(PETN: Pentaerythritol tetranitrate)を検出している。いずれの質量スペクトルも測定対象の試料のイオンが高い感度で観測された。

実施例 2

[0029] 実施例2の装置構成を図6に示す。イオントラップ部32は高真空室7に配置されており、0.1 mTorr~10 mTorrに維持される。この構成ではイオンガイド部の出口端電極4が、イオントラップの入口端電極を兼ねているが、それ以外の構成は実施例1と同じである。測定シーケンスを図7に示す。イオン源からイオンガイド部31までの電圧印加については実施例1と同様である。また、イオントラップ部32の四重極ロッド電極のオフセット電位が変化したとき、イオントラップ部32の他の電極の電圧は、四重極ロッド電極20のオフセット電位との電位差が、実施例1の印加電圧と同じになるように、連動制御する。以下に、正イオン測定時の各電極への電圧印加について説明する。負イオン測定時には印加する電圧の極性を反転させればよい。正イオン測定時、蓄積工程では、イオントラップ部32のオフセット電位をイオンガイド部31の出口端電極4より1~20V程度低く、イオンガイド部31のオフセット電位をイオンガイド部31の出口端電極4より1~20V程度高く設定して、イオンガイド部31からイオントラッ

プ部 3 2 にイオンを導入する。また、冷却工程、質量スキャン工程では、イオントラップ部 3 2 のオフセット電位をイオンガイド部 3 1 の出口端電極 4 より 1 0 ～ 2 0 0 V 程度低く設定してイオンをイオントラップの内部にトラップする。一方、イオンガイド部 3 1 のオフセット電位は 1 0 ～ 2 0 0 V 程度高く設定して、イオン源から導入された負イオンをイオンガイド内部に蓄積する。検出器 3 3 に印加する電圧は、イオントラップ部 3 2 のオフセット電位の変化に合わせて制御してもよいが、一般に検出器 3 3 には - 2 k V ～ 6 k V の高電圧が印加されているのでオフセット電位に関わらず一定の電圧を印加しても、オフセット電位による影響はほとんどない。

[0030] 実施例 1 と比較して、装置構成が単純であり、電極の数が少なくて済むという利点がある。一方、測定シーケンスは多少複雑になる。

実施例 3

[0031] 実施例 3 では、実施例 2 と同様の装置を用いた場合のシーケンス操作の一例を示す。図 8 に測定シーケンスを示す、イオンガイド部の出口端電極 4 以外の制御シーケンスは実施例 1 と同様である。

[0032] イオンガイド部の出口端電極 4 に 1 0 0 k H z ～ 4 M H z の交流電圧を印加すると、出口端電極近傍に（数 4）で表される擬ポテンシャルが形成される。

[0033] [数 4]

$$\Psi = \frac{e}{4 m \Omega^2} \overline{E}^2$$

ここで e は電気素量、 m はイオンの m/z 、 Ω は交流電圧の周波数、 $\overline{E}$ は時間平均した電界である。

[0034] 質量スキャン工程、排除工程、冷却工程では出口端電極 4 の擬ポテンシャルの高さが、イオンガイド部 3 1 のオフセット電位よりも高くなるように設定し、イオン源 1 からイオンガイド部 3 1 に導入されたイオンを、イオンガ

イド部 31 にトラップする。蓄積工程ではイオンガイド部の出口端電極 4 の擬ポテンシャルの高さをイオンガイド部 31 のオフセット電位より低く、イオントラップ部 32 のオフセット電位より高く設定して、イオンガイド部 31 からイオントラップ部 32 にイオンを導入してイオントラップ内に蓄積する。擬ポテンシャルの高さはイオンの m/z に依存するため、測定するイオンの m/z の範囲に応じて交流電圧振幅を調整すれば、より広い m/z 範囲のイオンを高効率でトラップできる。蓄積工程において、パルスバルブから中性ガス（ヘリウム、窒素、アルゴンなど）をイオントラップ部 32 に導入すれば、イオンをトラップ内に蓄積するトラップ効率を上げることができる。

[0035] 実施例 1 と比較して、装置構成は単純になり、電極の数が少なくて済むという利点がある。一方、測定シーケンスは多少複雑になる。

実施例 4

[0036] 装置構成、測定シーケンスは実施例 1 と同様であり省略する。イオンガイド部にイオン源 1 からイオンが導入されている質量スキャン工程、排除工程、蓄積工程において、イオンガイド部 31 の四重極ロッド電極 10 に対向するロッド電極間が同位相、隣接するロッド電極間が逆位相となるように四重極 DC 電圧を印加する。このとき、イオンガイド部 31 に蓄積されるイオンの m/z の範囲は図 9 の安定性ダイアグラムの内部に限定される。ここで q 値は式 1 で与えられる値であり、 a 値は下記の（数 5）で与えられる値である。

[0037] [数 5]

$$a = \frac{8eU}{mr_0^2 \Omega^2}$$

イオンガイド部 31 のトラップ RF 電圧振幅と、四重極 DC 電圧振幅を制御することにより、イオンガイド部 31 に蓄積されるイオンの m/z 範囲を

、分析対象のイオンを含む範囲のみに限定することができる。また、四重極DC電圧を印加しなくとも、対向する四重極ロッド電極10、あるいは羽根電極11に特定の周波数の交流電圧を印加すれば、印加した周波数に共鳴する m/z のイオンを選択的にイオンガイド部31から排除することができる。また、対向する四重極ロッド電極10、あるいは羽根電極11に、分析対象の m/z 範囲外のイオンの共鳴周波数を複数重ね合わせた波形を印加することで、分析対象の m/z 範囲外のイオンを排除し、分析対象の m/z 範囲のイオンのみをイオンガイド中に蓄積することができる。

- [0038] イオントラップ部32に蓄積するイオン量が多すぎると、スペースチャージの影響で質量スペクトルの質量軸がシフトするなどの問題が生じるが、本実施例の方式では、イオンガイド部に蓄積するイオンの範囲を限定しているためスペースチャージの影響を避けることができる。

実施例 5

- [0039] イオントラップ部32以外の装置構成、および測定シーケンスは実施例1と同様であり省略する。イオントラップ部32は高真空室7に配置されており、 $10^{-4}\text{ Torr} \sim 10^{-2}\text{ Torr}$ ($1.3 \times 10^{-2}\text{ Pa} \sim 1.3\text{ Pa}$) に維持されている。図11にイオントラップ部32の測定シーケンスを示す。以下に、正イオン測定時の各電極への電圧印加について説明する。負イオン測定時には印加する電圧の極性を反転させればよい。
- [0040] 蓄積工程では、四重極ロッド電極20にトラップRF電圧(振幅100V～5000V、周波数500kHz～2MHz)を印加する。他の電極への印加電圧の一例として入口端電極27を5～20V、出口端電極28を10～50Vに設定する。四重極電界の径方向にはトラップRF電圧により擬ポテンシャルが、四重極電界の中心軸方向には入口端電極27と出口端電極28の間にDCポテンシャルが形成される。このためイオンガイド部31から導入されたイオンは入口端電極27、四重極ロッド電極20、出口端電極28に囲まれた領域100にトラップされる。次に質量スキャン工程では、対向する四重極ロッド電極20(a、c)間に補助交流電圧(振幅0.01V～1

V、周波数10kHz～500kHz）を印加する。

[0041] 他の電極への印加電圧の一例として入口端電極27を10～50Vに設定する。補助交流電圧によって径方向に励起されたイオンは四重極ロッド電極20の端と出口端電極28の間のFringing Fieldによって軸方向に排出される。図10中にこのとき排出されるイオンの軌道101を模式的に示す。出口端電極28の電圧が低すぎると、励起されていないイオンもイオントラップ部から排出され、高すぎると排出効率が低下する。このため、出口端電極28の電圧は補助交流電圧によって共鳴励起されたイオンのみがイオントラップ部から排出され、共鳴励起されていないイオンは排出されない電圧に設定する。典型的な電圧は5Vから30V程度である。トラップRF電圧振幅を低い方（100V～1000V）から高い方（500V～5000V）へとスキャンすることで質量スペクトルを得ることができる。質量スキャン時間の長さは10msから500ms程度であり、検出したい質量範囲にほぼ比例する。最後に、排除工程ではトラップRF電圧を0にして、トラップ外へとすべてのイオンを排出する。排除工程の時間は1ms程度である。

[0042] 実施例5の構成では実施例1に比べて、構造が単純になり部品点数が減少するという利点がある。一方、トラップされたイオンの内質量選択的に排出されるイオンの割合（排出効率）は実施例1のほうが高い。

実施例 6

[0043] イオントラップ部32以外の装置構成、および測定シーケンスは実施例1と同様であり省略する。イオントラップ部32は高真空室7に配置されており、バッファーガスが導入され、 $10^{-6}\text{ Torr} \sim 10^{-2}\text{ Torr}$ （ $1.3 \times 10^{-4}\text{ Pa} \sim 1.3\text{ Pa}$ ）に維持されている。図13にイオントラップ部の測定シーケンスを示す。以下に、正イオン測定時の各電極への電圧印加について説明する。負イオン測定時には印加する電圧の極性を反転させればよい。

[0044] 蓄積工程では、四重極ロッド電極20にトラップRF電圧（振幅100V～

5000 V、周波数500 kHz～2 MHz)を印加する。他の電極への印加電圧の一例として入口端電極27を5～20 V、出口端電極28を10～50 Vに設定する。四重極電界の径方向にはトラップRF電圧により擬ポテンシャルが、四重極電界の中心軸方向には入口端電極27と出口端電極28の間にDCポテンシャルが形成される。このため実施例5では、図12に示すように、導入されたイオンは入口端電極27、四重極ロッド電極20、出口側端電極28に囲まれた領域100にトラップされる。次に質量スキャン工程には、対向する一対の四重極ロッド電極間に補助交流電圧(振幅5 V～100 V、周波数10 kHz～500 kHz)を印加する。

[0045] 他の電極への印加電圧の一例を、図13に示す。入口端電極27を10～50 V、出口側端電極28を10～50 V程度に設定する。実施例6では質量スキャン工程の出口端電極28の電圧は蓄積工程と同じ電圧でもよい。補助交流電圧によって径方向に励起されたイオンは四重極ロッド電極2に空けられたスロット60を通して径方向に排出される。図12中にこのとき排出されるイオンの軌道101を模式的に示す。ここでは、検出器33は四重極ロッド電極20の外側に設けた。トラップRF電圧振幅を低い方(100 V～1000 V)から高い方(500 V～5000 V)へとスキャンすることで質量スペクトルを得ることができる。質量スキャン時間の長さは10 msから200 ms程度であり、検出したい質量範囲にほぼ比例する。最後に、排除工程ではトラップRF電圧を0にして、トラップ外へとすべてのイオンを排出する。排除工程の長さは1 ms程度である。

[0046] 実施例6の構成では実施例1に比べて、排出効率が高いという利点がある。一方、質量選択的に排出されるイオンのエネルギー分散は実施例1のほうが小さいので、後段のイオン光学系への導入効率は実施例1のほうが高くなる。

実施例 7

[0047] 図14に、イオントラップ部32の実施例7の装置構成を示す。イオントラップ部32以外の装置構成、および測定シーケンスは実施例1と同様で

あり省略する。イオントラップ部32は、入口端電極27、出口端電極28、及び四重極ロッド電極20、および四重極ロッド電極の間隙に挿入された羽根電極200により構成される。羽根電極200は、イオントラップの中心軸上のポテンシャルを最適化するような形状の電極を用いる。例えば羽根電極200は円弧様の窪みを有しており、円弧を持った辺が中心軸を向くように四重極ロッド電極203の間に挿入される。また羽根電極200は中心軸方向に2つに分割されている（200a、と200e、200bと200f、200cと200g、200dと200hのことを指す）。イオントラップ部32にはバッファーガスが導入され、 $10^{-4}\text{ Torr} \sim 10^{-2}\text{ Torr}$ ($1.3 \times 10^{-2}\text{ Pa} \sim 1.3\text{ Pa}$) に維持されている。図15にイオントラップ部の測定シーケンスを示す。以下に、正イオン測定時の各電極への電圧印加について説明する。負イオン測定時には印加する電圧の極性を反転させればよい。

- [0048] 蓄積工程では、四重極ロッド電極20にトラップRF電圧(振幅100V～5000V、周波数500kHz～2MHz)を印加する。また羽根電極200に10～100Vの直流電圧を印加する。他の電極への印加電圧の一例として入口端電極27を5～20V、出口端電極28を10～100Vに設定する。四重極電界の径方向にはトラップRF電圧により擬ポテンシャルが、四重極電界の中心軸方向には羽根電極200と四重極ロッド電極20間のDCバイアスによって調和ポテンシャルが形成される。このため実施例7では導入されたイオンは羽根電極200、四重極ロッド電極20に囲まれた領域100にトラップされる。次に質量スキャン工程では、羽根電極200に直流電圧(20～300V)に加えて補助交流電圧(振幅0.01V～1V、周波数10kHz～500kHz)を印加する。補助交流電圧の位相は径方向に隣接及び対向する羽根電極間(図中(200a、200b、200c、200d)及び(200e、200f、200g、200h))では同位相、軸方向で対向する羽根電極間(図中(200a、200e)、(200b、200f)、(200c、200g)及び(200d、200h))で逆

位相になるようにする。他の電極への電圧印加の一例として出口端電極 28 を 0 V ~ 10 V 程度、入口端電極 27 を 10 V ~ 100 V 程度に設定する。補助交流電圧によって質量選択的に励起されたイオンは軸方向に排出される。図 14 中にこのとき排出されるイオンの軌道 101 を模式的に示す。補助交流電圧の周波数を高い方 (300 ~ 500 kHz) から低い方 (10 ~ 50 kHz)、又は低いほうから高いほうにスキャンすることで質量スペクトルを得ることができる。質量スキャン工程の時間は 10 ms から 200 ms 程度であり、検出したい質量範囲にほぼ比例する。最後に、排除工程ではトラップ RF 電圧を 0 にして、トラップ外へとすべてのイオンを排出する。排除工程の時間は 1 ms 程度である。

- [0049] 実施例 7 の構成では実施例 1 に比べて、排出効率が高いという利点がある。一方、一度にトラップできるイオンの数は実施例 1 のほうが多くなる。

実施例 8

- [0050] 図 16 に実施例 8 のイオンガイド部 31 の構成を示す。イオンガイド部 31 以外の装置構成、及び測定シーケンスは実施例 1 と同様であり、省略する。イオンガイド部 31 の圧力は $10^{-4} \text{ Torr} \sim 10^{-2} \text{ Torr}$ ($1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 1.3 \text{ Pa}$) 程度に維持されている。実施例 8 のイオンガイド部 32 は実施例 1 のイオンガイド部の四重極ロッドの代わりに 2 枚以上のリング電極 400 を、リングの中心が同軸上になるように並べた構成になっている。隣り合うリング電極 400 で RF 電圧の位相が逆になるように RF 電圧を印加すると、イオンガイド部 31 の中心軸上にイオンを収束させる力が生じる。それぞれのリング電極に独立に DC 電圧を印加することで、イオンガイド部の中心軸上に任意の電界を形成することができる。中心軸上の電界形成の一例として、リング電極 400 に印加する DC 電圧を入口端電極 3 に近い電極ほど高く、出口端電極 4 に近づくほど順次低くなるように設定すれば、実施例 1 の (A) の構成と同様の効果をえることができる。
- [0051] 実施例 1 の構成と比較して、実施例 8 の構成ではより広い質量範囲のイオンを効率よく蓄積、透過できるという利点がある。一方、実施例 1 の方が構

造が単純で部品点数は少なくなる。

実施例 9

[0052] イオン源 1 から、イオントラップ部 32 までの装置構成、及び測定シーケンスは実施例 1 と同様であり、省略する。実施例 9 ではイオントラップ部 32 から質量選択的に排出されたイオンを衝突解離部 74 に導入する。衝突解離部 74 は、入口端電極 71、多重極ロッド電極 75、出口端電極 72 より形成され、内部は $1\text{ mTorr} \sim 30\text{ mTorr}$ ($0.13\text{ Pa} \sim 4\text{ Pa}$) 程度の窒素、Ar などが導入されている。細孔 70 から導入されたイオンは衝突解離部 74 で解離するこの際、イオンガイド部 32 のオフセット電位と多重極ロッド電極 75 のオフセット電位との電位差を $20\text{ V} \sim 100\text{ V}$ 程度に設定することにより効率的に衝突解離を進行することができる。解離生成したフラグメントイオンは、飛行時間型質量分析部 85 へと導入される。飛行時間型質量分析部は、 10^{-6} Torr 以下 ($1.3 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下) に維持される。なお、本実施例では、4 本のロッド状電極よりなる衝突解離室を例示しているが、ロッド電極の本数は 6 本、8 本、10 本またはそれ以上でも良いし、レンズ状電極を多数配置し、各々に位相の異なる RF 電圧を印加した構成であっても良い。

[0053] 飛行時間型質量分析部 85 はイオンレンズ 300、押し出し電極 301、引き出し電極 302、反射レンズ 303、検出器 304 からなる。飛行時間型分析部に導入されたイオンは、複数電極より構成されたイオンレンズ 300 によりイオン収束を行ったあと、押し出し電極 301 及び引き込み電極に 302 より構成される飛行時間型質量分析部の加速部へと導入される。加速部電源により押し出し電極 301、引き出し電極 302 の間に数 100 V ー数 $k\text{ V}$ の電圧を印加することにより、イオンはイオン導入方向と直行方向に加速される。直行方向に加速されたイオンはそのまま検出器に到るか、リフレクトロンと呼ばれる反射レンズを経て偏向したあと MCP などからなる検出器 304 に到達する。加速部の加速開始時間とイオンの検出時間との関係からイオンの質量数が計測可能である。

[0054] 本実施例 1 ～ 9 では、イオンガイド部 3 1 に四重極イオンガイドを用いたが、四重極以外の多重極、例えば六重極や八重極、三重極などでもよい。また、イオントラップ部 3 2 は、三次元四重極イオントラップでもよい。本発明は、前述の説明及び実施例に特に記載した態様以外でも実施できることは明らかである。そのため、本発明の多くの改変および変形が可能であり、したがってそれらも本件添付の特許請求の範囲内のものである。

符号の説明

[0055] 1…イオン源、2…第一細孔、3…イオンガイド部入口端電極、4…イオンガイド部出口端電極、5…第一差動排気部、6…第二差動排気部、7…高真空室、30…制御部、31…イオンガイド部、32…イオントラップ部、33…検出器、40…真空ポンプ、41…真空ポンプ、42…真空ポンプ、10…イオンガイド部四重極ロッド電極、11…羽根電極、27…イオントラップ部入口端電極、28…イオントラップ部出口端電極、21…羽根電極、24…トラップワイヤ電極、25…引き出しワイヤ電極、100…イオンがトラップされる領域、101…質量選択的に排出されるイオンの軌道、60…スリット、61…fringing field、200…羽根電極、400…リング電極、70…細孔、71…入口端電極、72…出口端電極、74…衝突解離部、75…四重極ロッド電極、300…イオンレンズ、301…押し出し電極、302…引き出し電極、303…リフレクター、304…検出器

請求の範囲

- [請求項1] イオンを生成するイオン源と、
 前記イオン源から導入される前記イオンを輸送するイオンガイド部と、
 前記イオンガイド部から導入されるイオンをトラップし、質量選択的に排出するイオントラップ部と、
 前記イオントラップ部から排出されたイオンを検出する検出器と、
 制御部とを有し、
 前記制御部は、前記イオンガイド部と前記イオントラップ部の電圧制御により、前記イオントラップ部から質量選択的にイオンを排出している時間に、前記イオンガイド部に、前記イオントラップ部にトラップされているイオンと逆極性のイオンを導入することを特徴とする質量分析装置。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の質量分析装置において、前記イオンガイド部が、多重極ロッド電極を有する多重極イオンガイドであることを特徴とする質量分析装置。
- [請求項3] 請求項 2 に記載の質量分析装置において、前記イオンガイド部が四重極ロッド電極を有し、対向するロッド電極間で同極性、隣接するロッド電極間で逆極性になるように静電圧が印加されることを特徴とする質量分析装置。
- [請求項4] 請求項 2 に記載の質量分析装置において、前記多重極ロッド電極間に D C 電圧が印加される羽電極を有し、前記羽電極の端面と前記多重極ロッド電極の中心軸との距離が、導入されるイオンの入口側よりも出口側の方が大きい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、前記イオンガイド部と前記イオントラップ部の間に、イオンの通過を制御する電極を有することを特徴とする質量分析装置
- [請求項6] 請求項 5 に記載の質量分析装置において、前記制御部は、前記イオ

ンの通過を制御する電極の電位に対し、前記イオンガイド部の多重極ロッド電極のオフセット電位と、前記イオントラップのオフセット電位の極性を逆極性にすることを特徴とする質量分析装置。

[請求項7] 請求項5に記載の質量分析装置において、前記イオンの通過を制御する電極に交流電圧が印加されることを特徴とする質量分析装置。

[請求項8] 請求項7に記載の質量分析装置において、前記制御部は、前記交流電圧により前記イオンの通過を制御する電極に形成される擬ポテンシャルの高さを、前記イオンガイド部のオフセット電位より低く、前記イオントラップ部のオフセット電位より高くすることを特徴とする質量分析装置。

[請求項9] 請求項1に記載の質量分析装置において、前記制御部は、前記イオンガイド部と前記イオントラップ部との間であって、前記イオンガイド部に隣接する第1の電極と、前記イオントラップ部に隣接する第2の電極に逆極性の電圧を印加することを特徴とする質量分析装置。

[請求項10] 請求項1に記載の質量分析装置において、前記イオントラップは多重極電極を有し、前記多重極ロッド電極には、ロッド電極の径方向にスロットが形成され、前記制御部は、前記ロッド電極に補助交流電圧を印加してイオンを径方向に励起することにより排出することを特徴とする質量分析装置。

[請求項11] 前記イオントラップ部は四重極ロッド電極を有し、前記イオントラップ部のイオンの入口側と出口側に、前記四重極ロッド電極の隣り合うロッド電極間に設けられた羽電極を有し、前記羽電極は、それぞれ入口側と出口側の端部が中心部よりも前記四重極のロッド中心との距離が短く形成されていることを特徴とする請求項1に記載の質量分析装置。

[請求項12] 請求項1に記載の質量分析装置において、前記イオンガイド部が、複数のリング電極を有し、隣り合うリング電極の間で逆位相になるようにRF電圧が印加されることを特徴とする質量分析装置。

- [請求項13] 前記イオントラップ部と前記検出器との間に、イオン解離部を有することを特徴とする請求項 1 記載の質量分析装置。
- [請求項14] イオン源と、イオンを輸送するイオンガイドと、前記イオンガイドからのイオンをトラップするイオントラップとを備えた質量分析装置を用いた質量分析方法であって、
前記イオン源から前記イオンガイドに第 1 のイオンを導入する工程と、
前記第 1 のイオンを、前記イオンガイドから前記イオントラップに導入する工程と、
前記第 1 のイオンを前記イオントラップから排出して分析する分析工程と、
前記分析工程において、前記イオンガイドに前記第 1 のイオンとは逆極性の第 2 のイオンを蓄積する工程とを有することを特徴とする質量分析方法。
- [請求項15] 前記イオン源の極性の切り替えを、前記イオンガイドに導入されたイオンの冷却時に行うことを特徴とする請求項 1 4 に記載の質量分析方法。
- [請求項16] 前記イオントラップに前記第 1 のイオンを導入する工程と、さらに、前記イオントラップに前記イオン源からイオンを導入する工程とを有することを特徴する請求項 1 4 記載の質量分析方法。
- [請求項17] 前記イオンガイドと前記イオントラップとの間に設けられたイオンの通過を制御する電極を用い、前記イオンの通過を制御する電極の電位に対し、前記イオンガイド部のオフセット電位と、前記イオントラップのオフセット電位の極性を逆極性にして、前記第 1 のイオンを前記イオンガイドから前記イオントラップに導入することを特徴とする請求項 1 4 記載の質量分析方法。
- [請求項18] 前記イオンガイドと前記イオントラップとの間に設けられたイオンの通過を制御する電極に交流電圧を印加し、形成される擬ポテンシャ

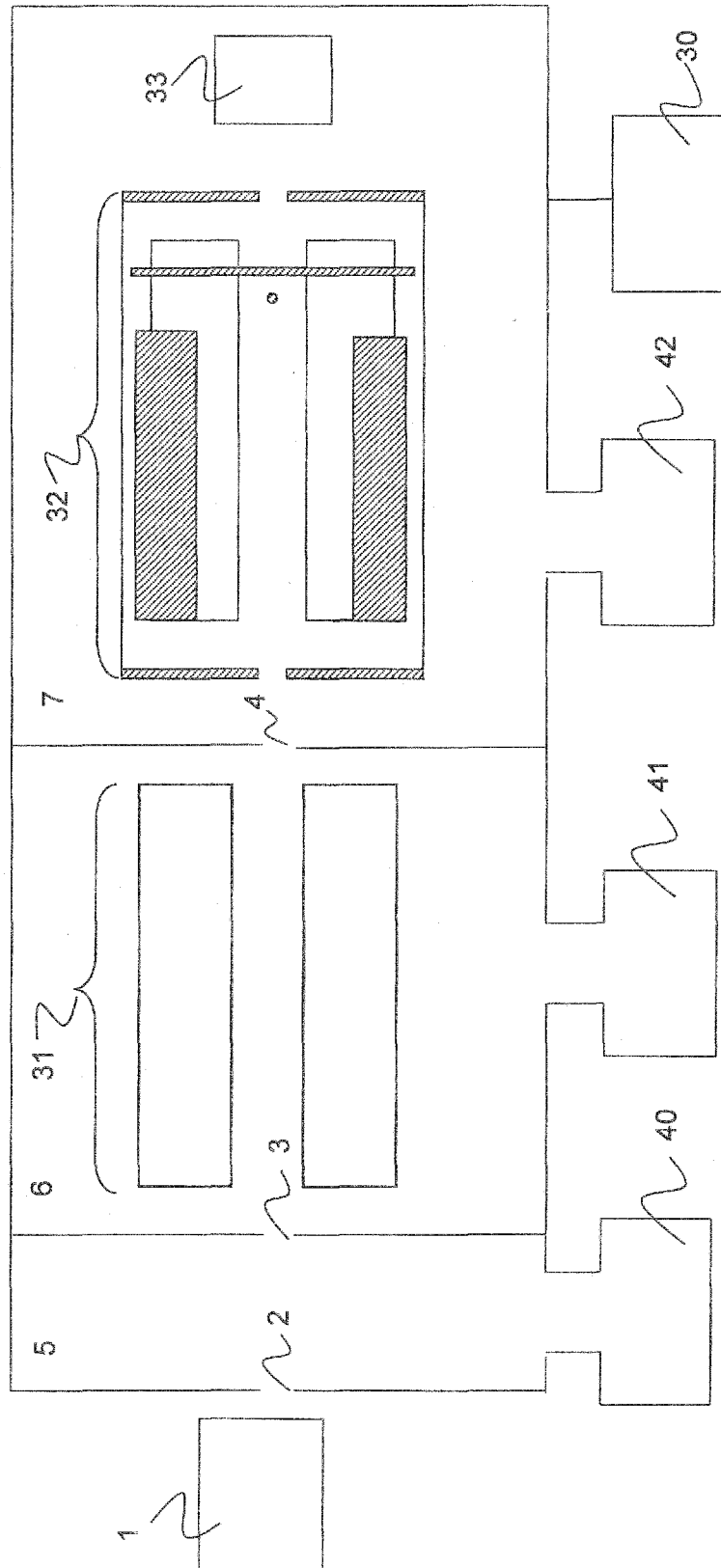
ルの高さを、前記イオンガイドのオフセット電位より低く、前記イオントラップのオフセット電位より高くすることにより、前記第1のイオンを前記イオンガイドから前記イオントラップに導入することを特徴とする請求項14記載の質量分析方法。

[請求項19] 前記イオンガイドと前記イオントラップとの間に設けられ、前記イオンガイドに隣接する第1の電極と、前記イオントラップに隣接する第2の電極に、逆極性の電圧を印加して、イオンを前記イオンガイドから前記イオントラップに導入することを特徴とする請求項14記載の質量分析方法。

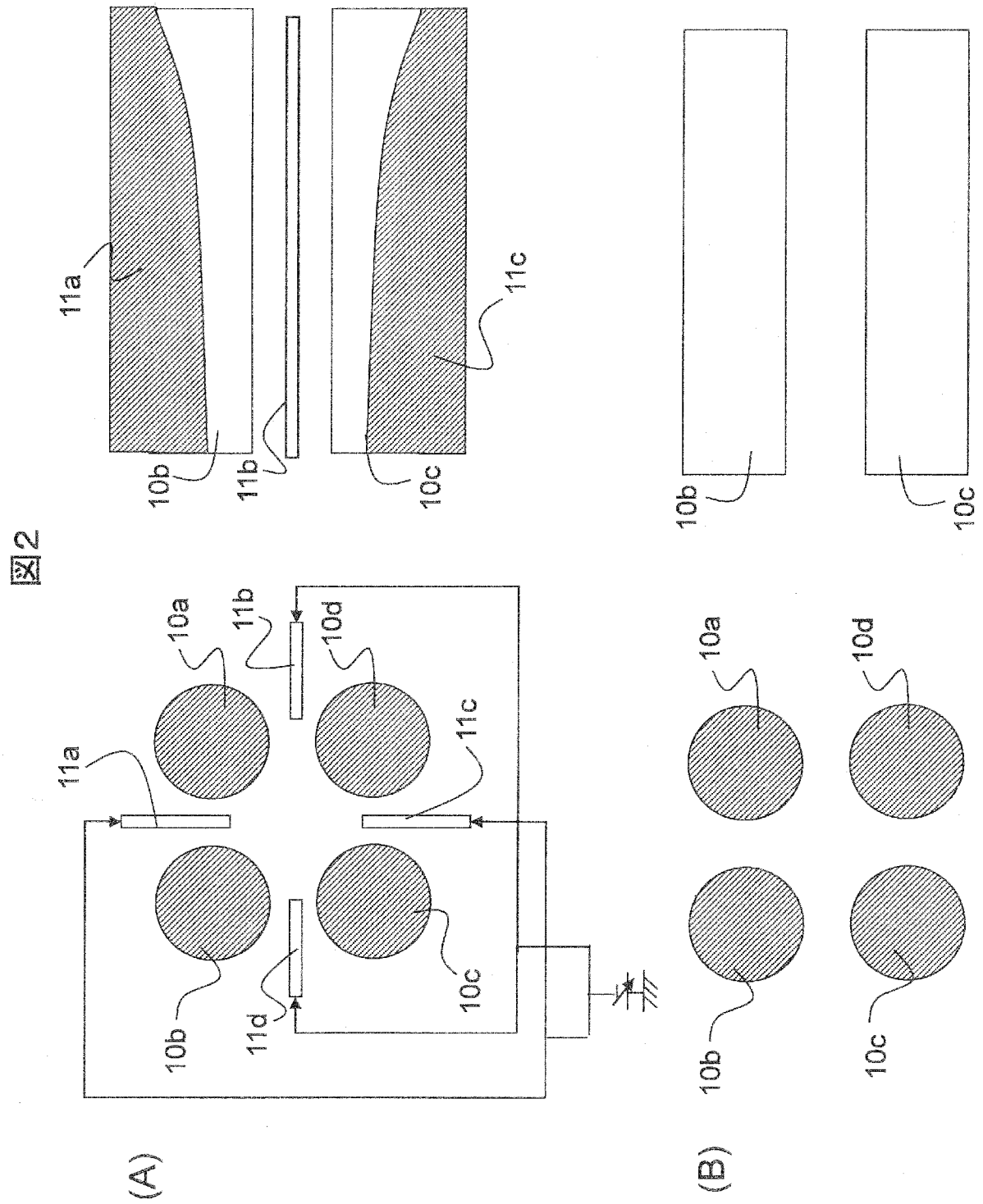
[請求項20] 前記イオントラップは、四重極ロッド電極とイオンが排出される出口端電極とを有し、前記出口端電極と前記四重極ロッド電極との間で形成されるフリンジングフィールドにより、径方向に共鳴励起したイオンを排出することを特徴とする請求項14記載の質量分析方法。

[図1]

図1

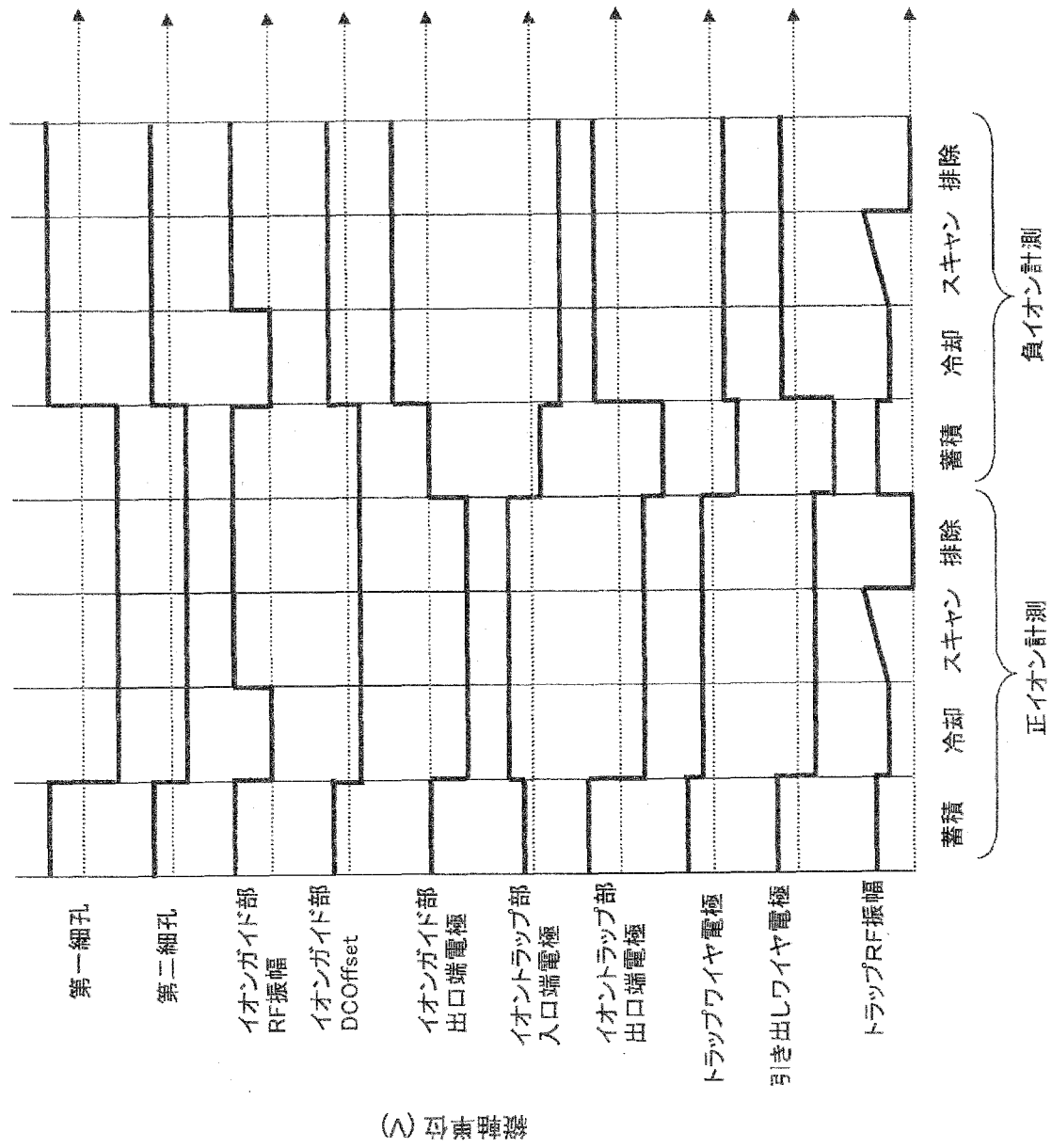


[図2]



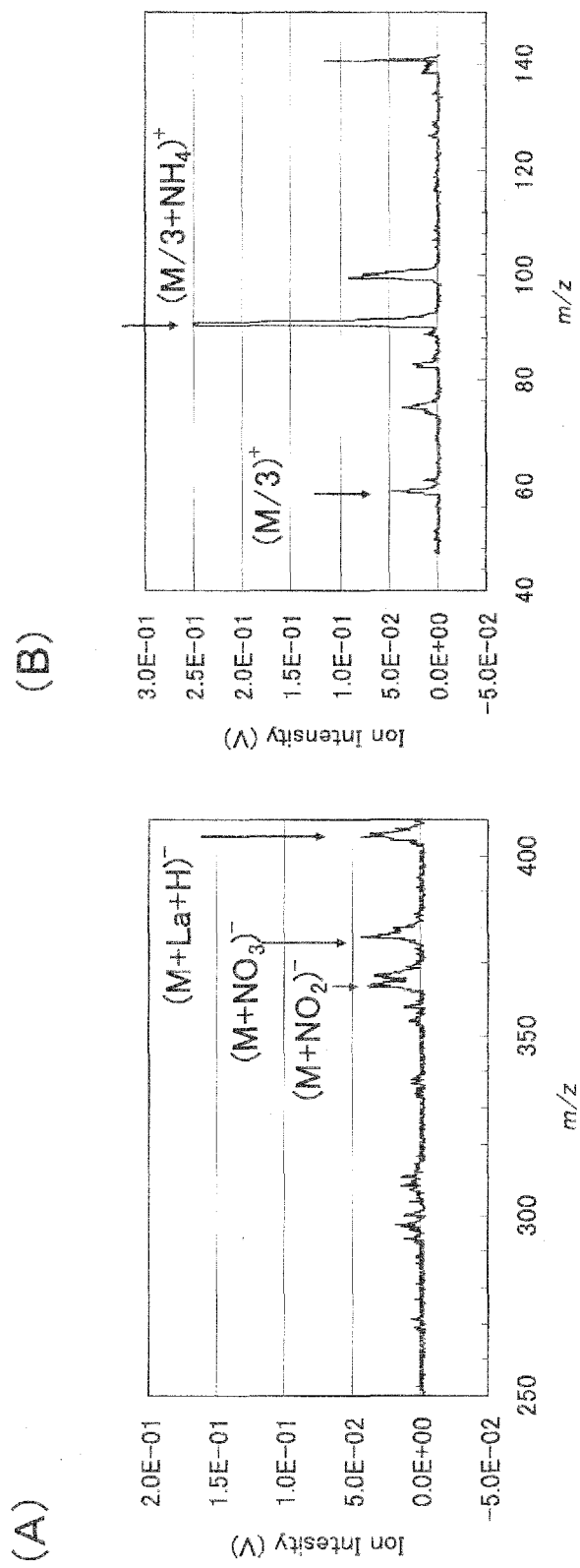
[図4]

図4



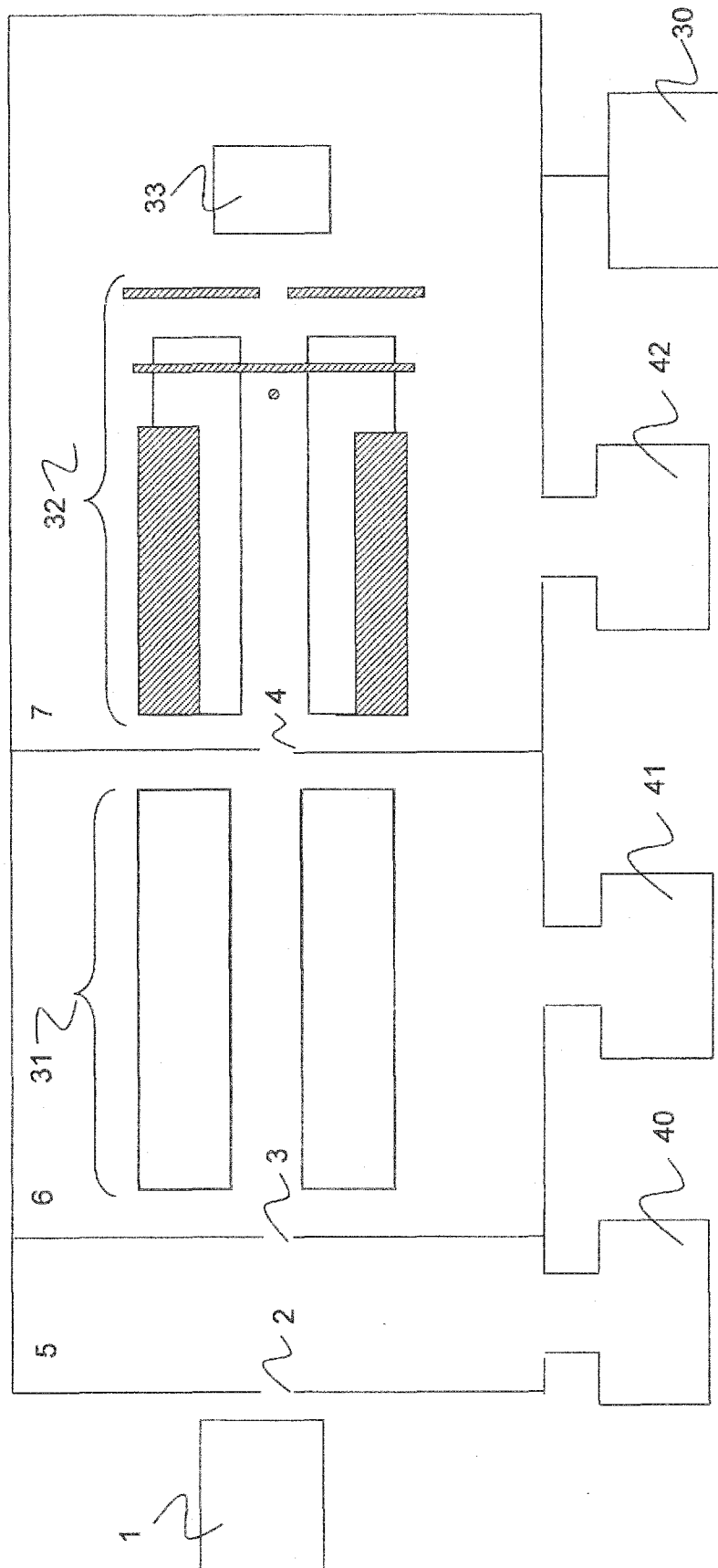
[図5]

図5



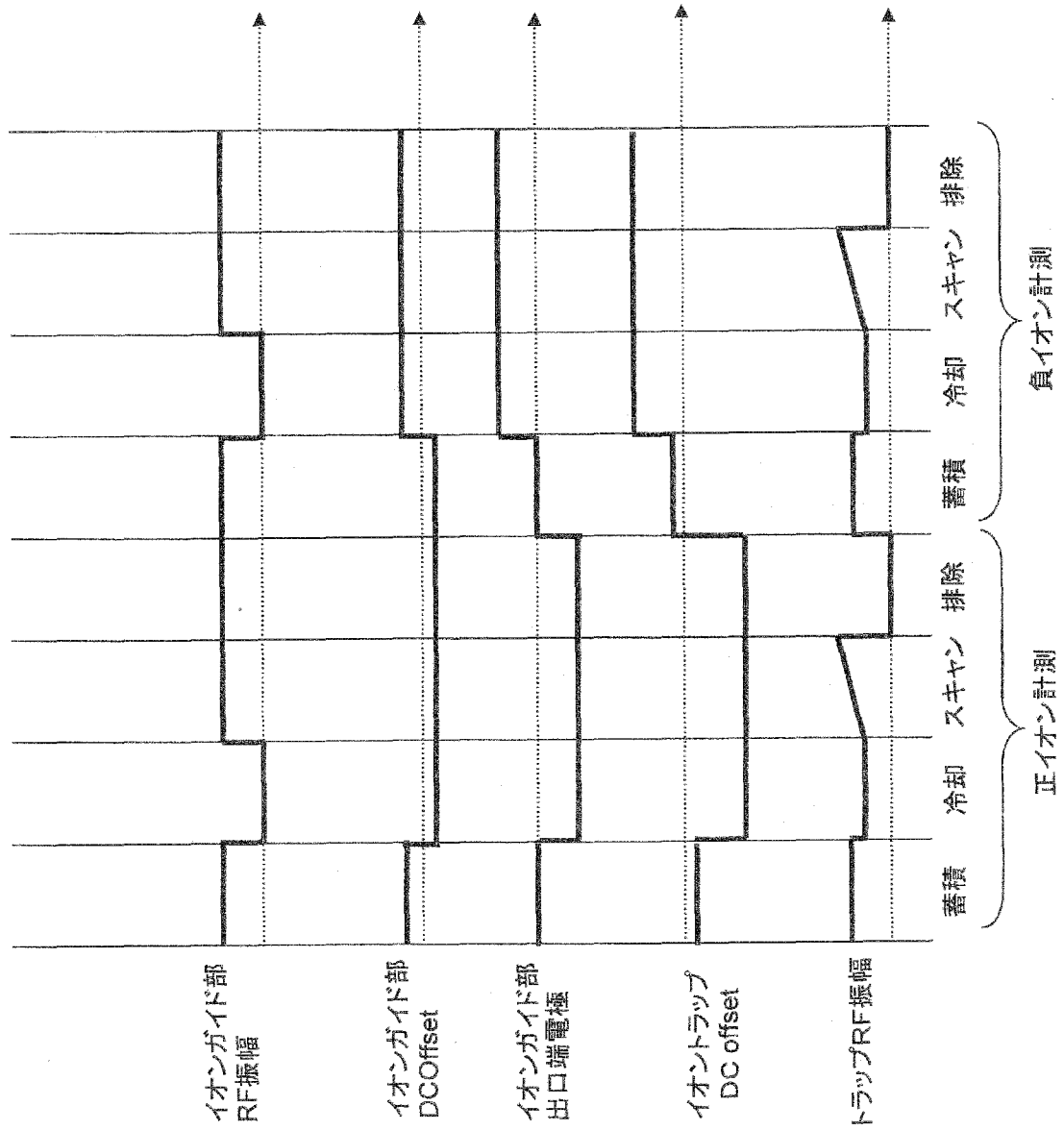
[図6]

図6



[図7]

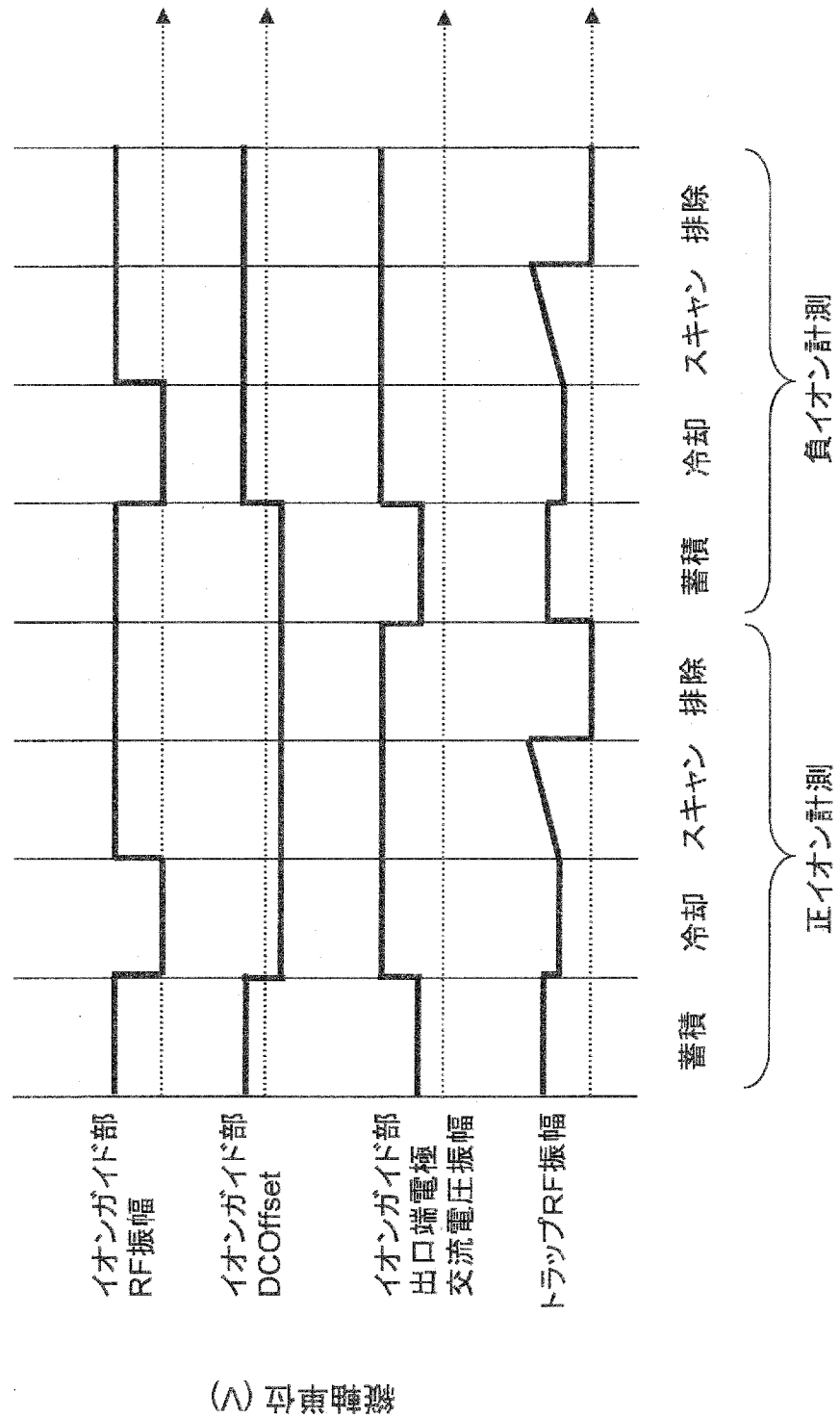
図7



(2) 電圧単位

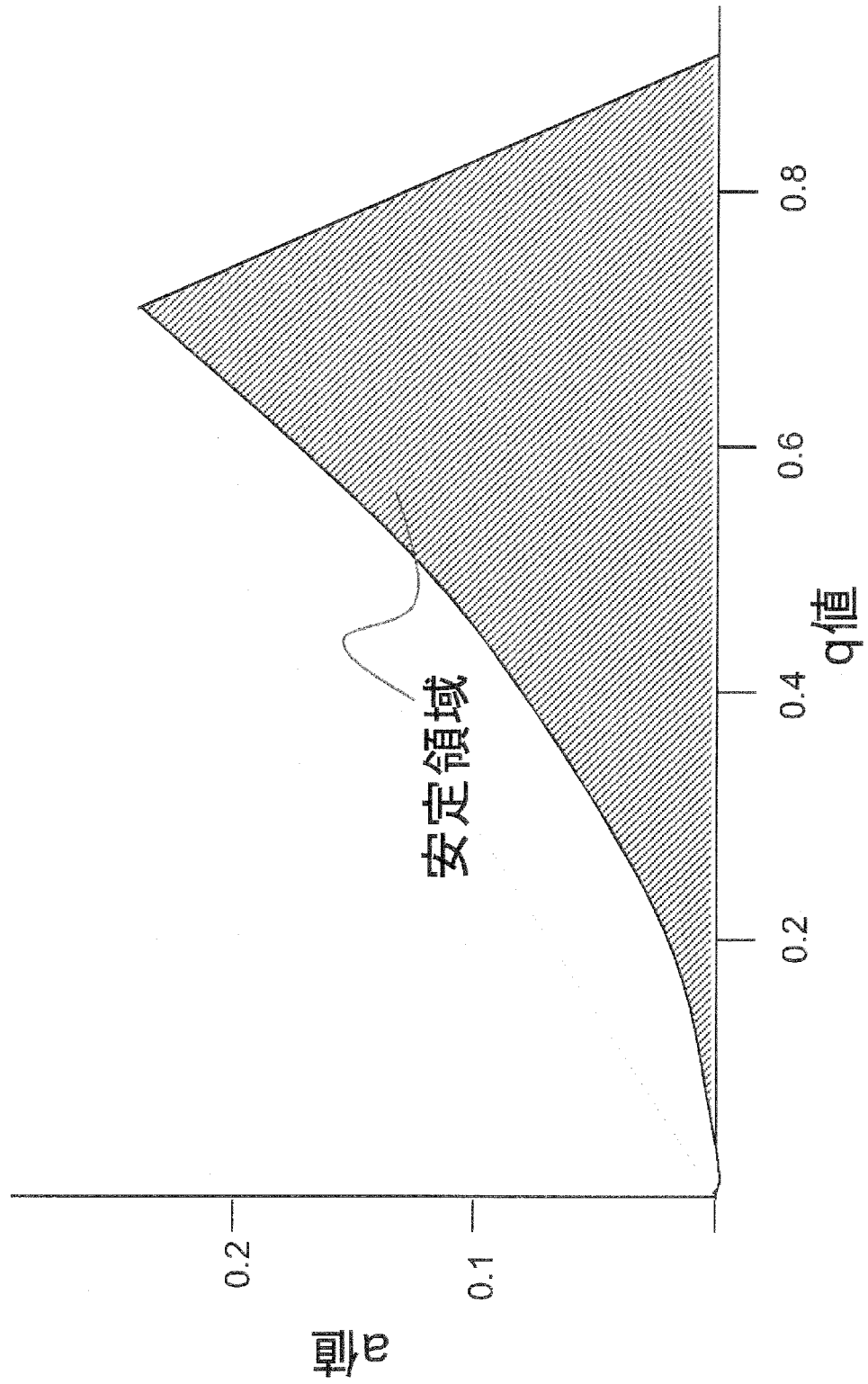
[図8]

図8



[図9]

図9



[図10]

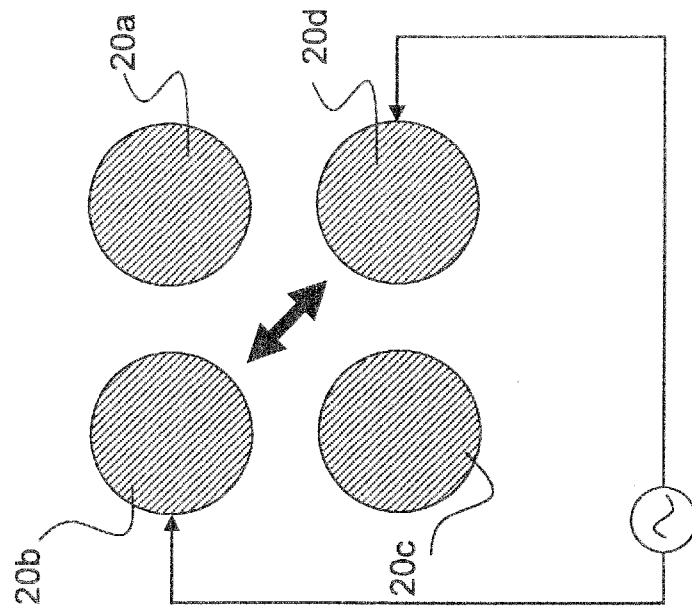
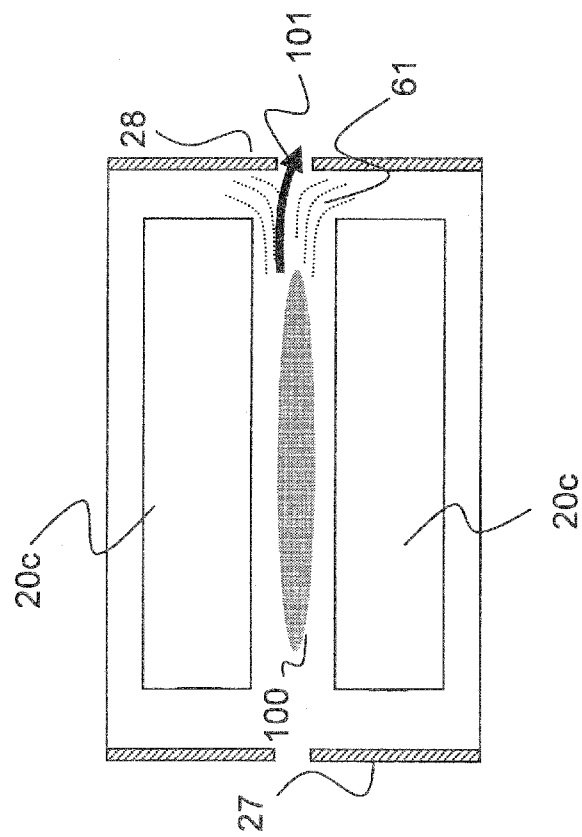
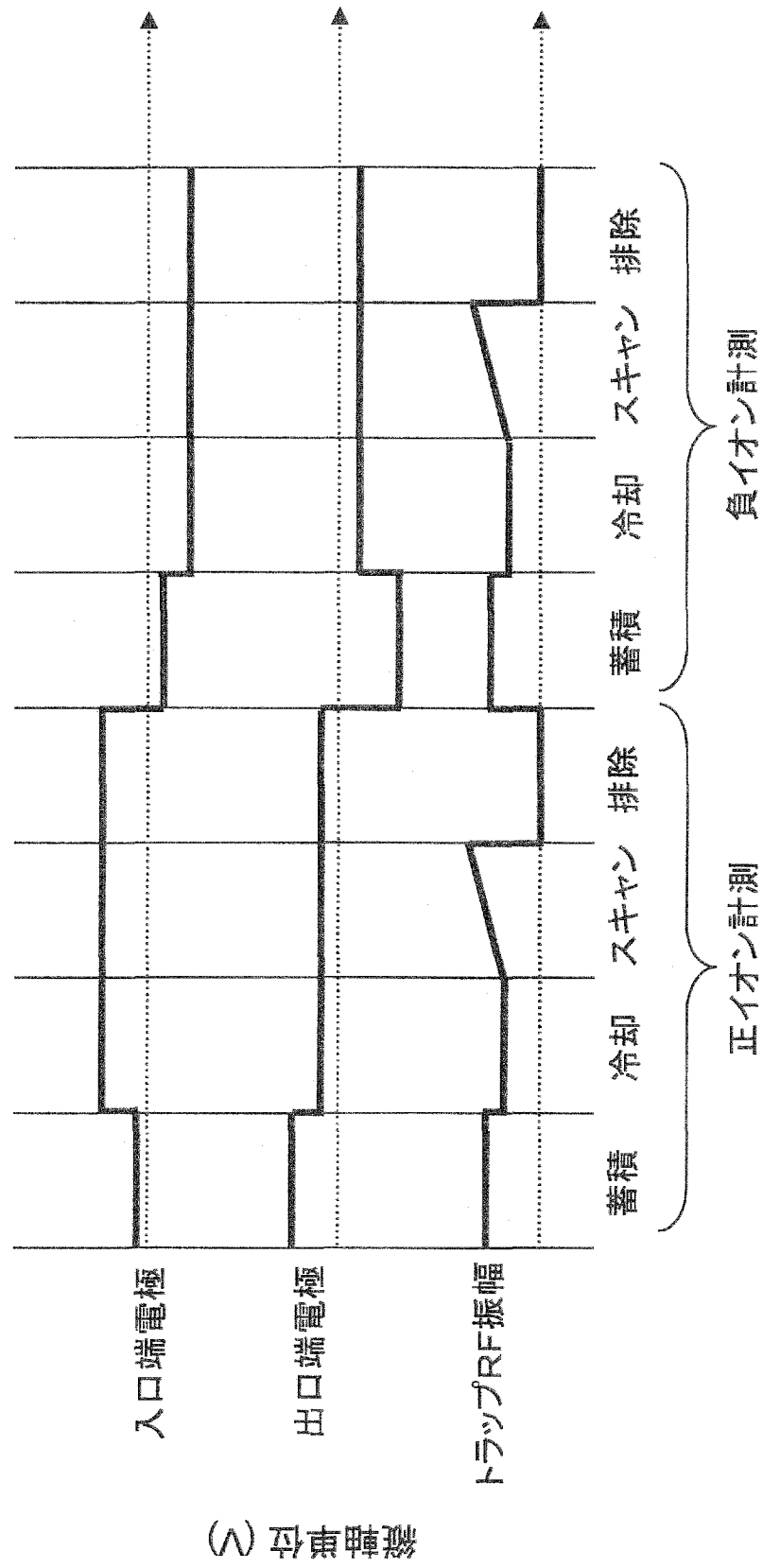


図10



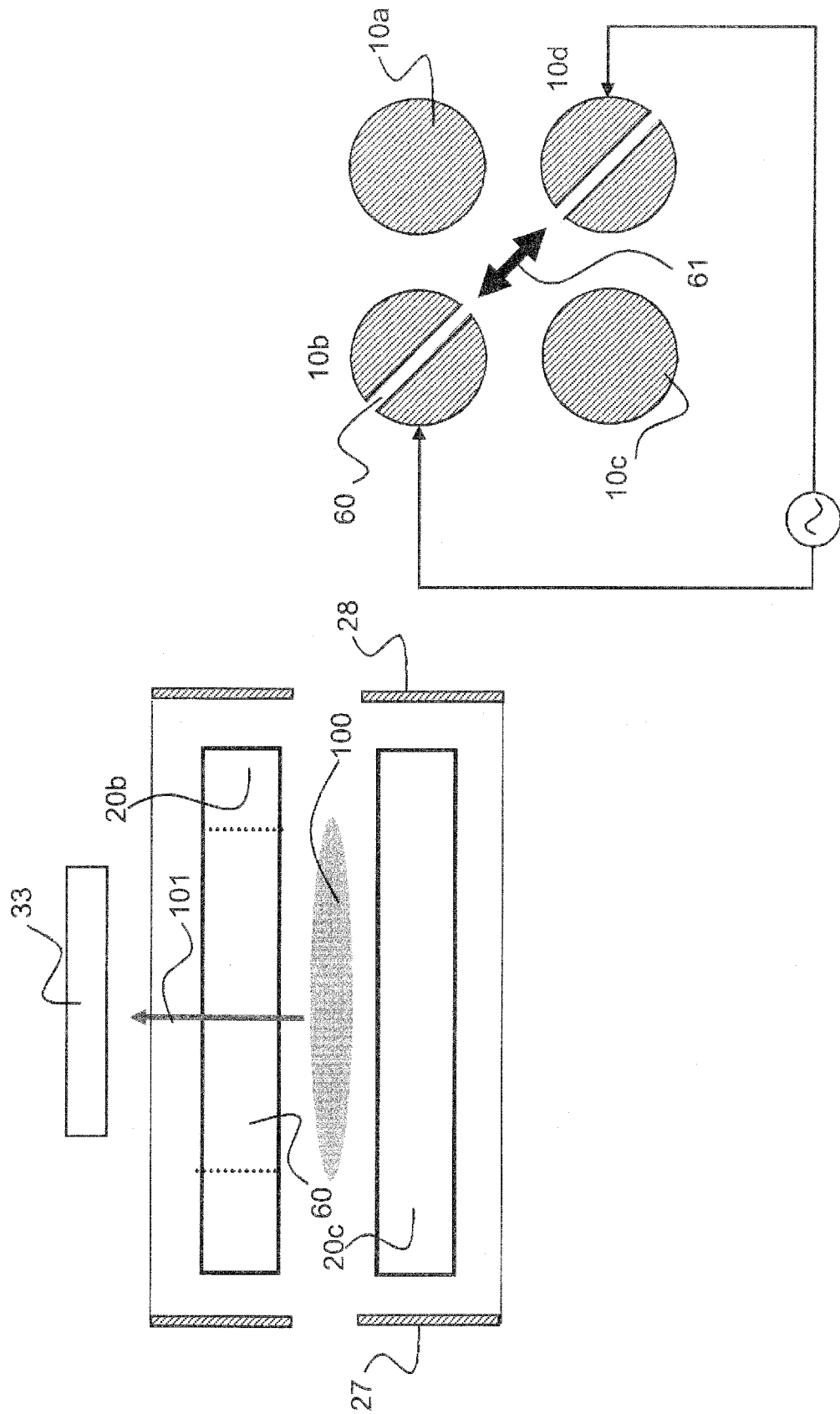
[図11]

図11



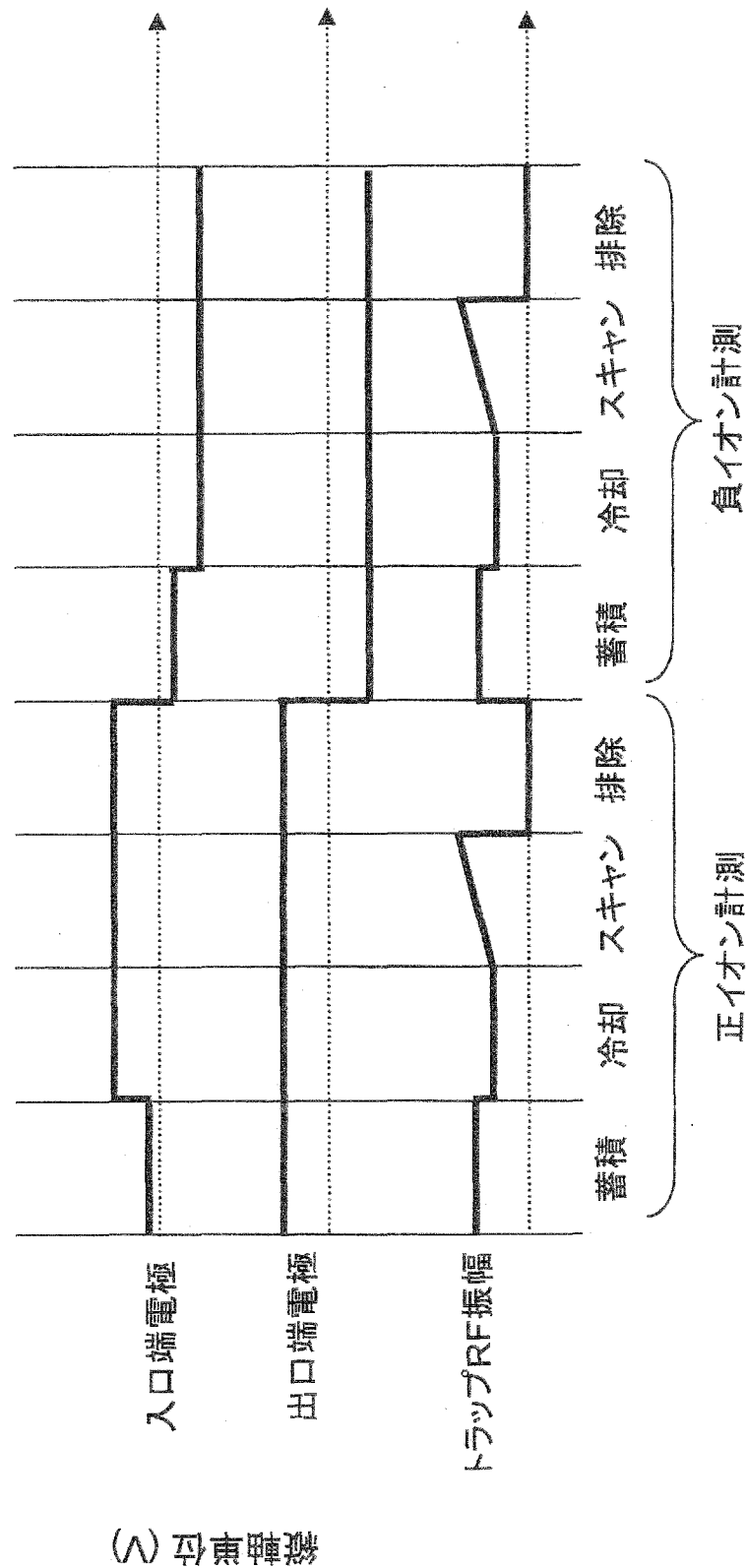
[図12]

図12



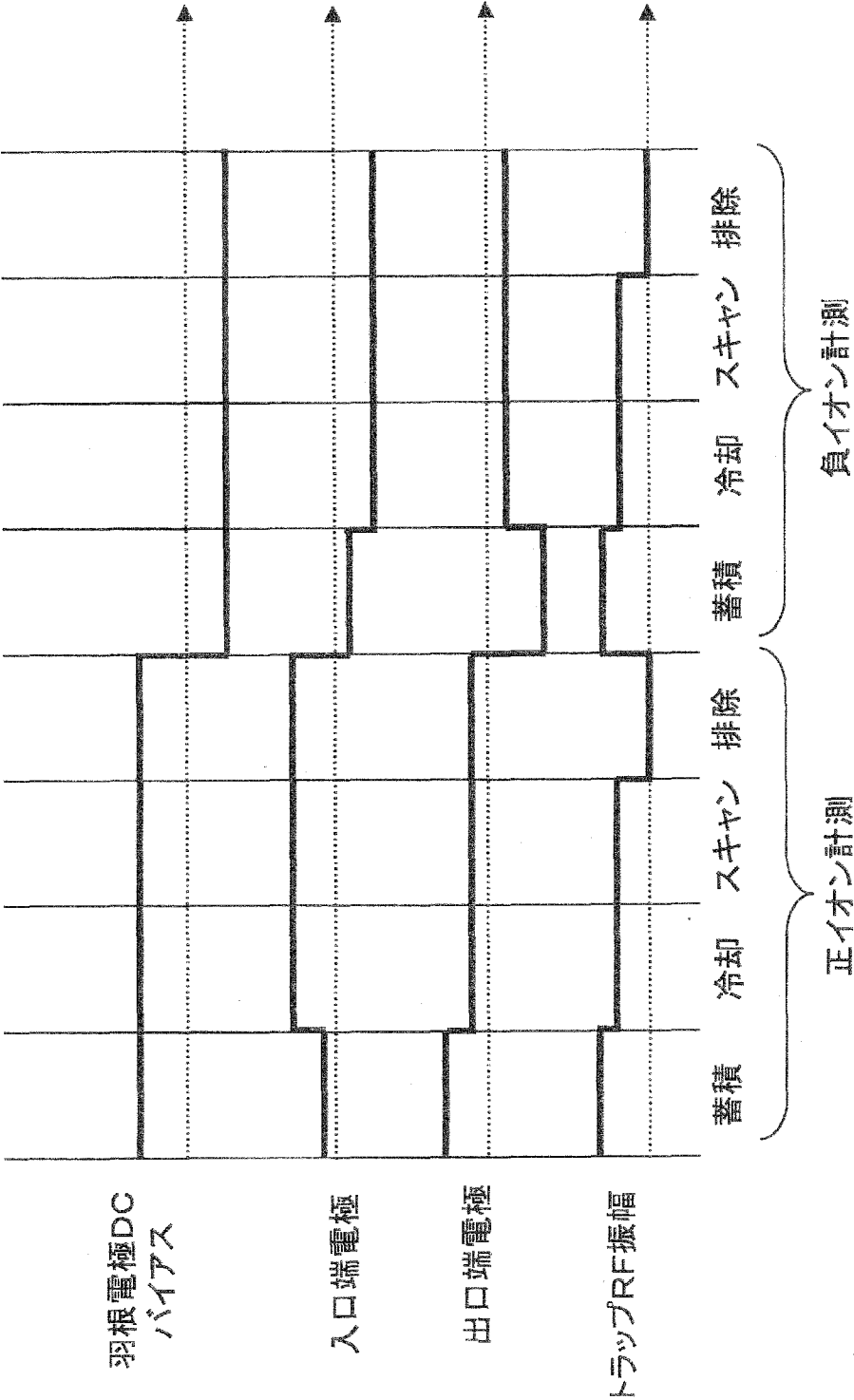
[図13]

図13



[図15]

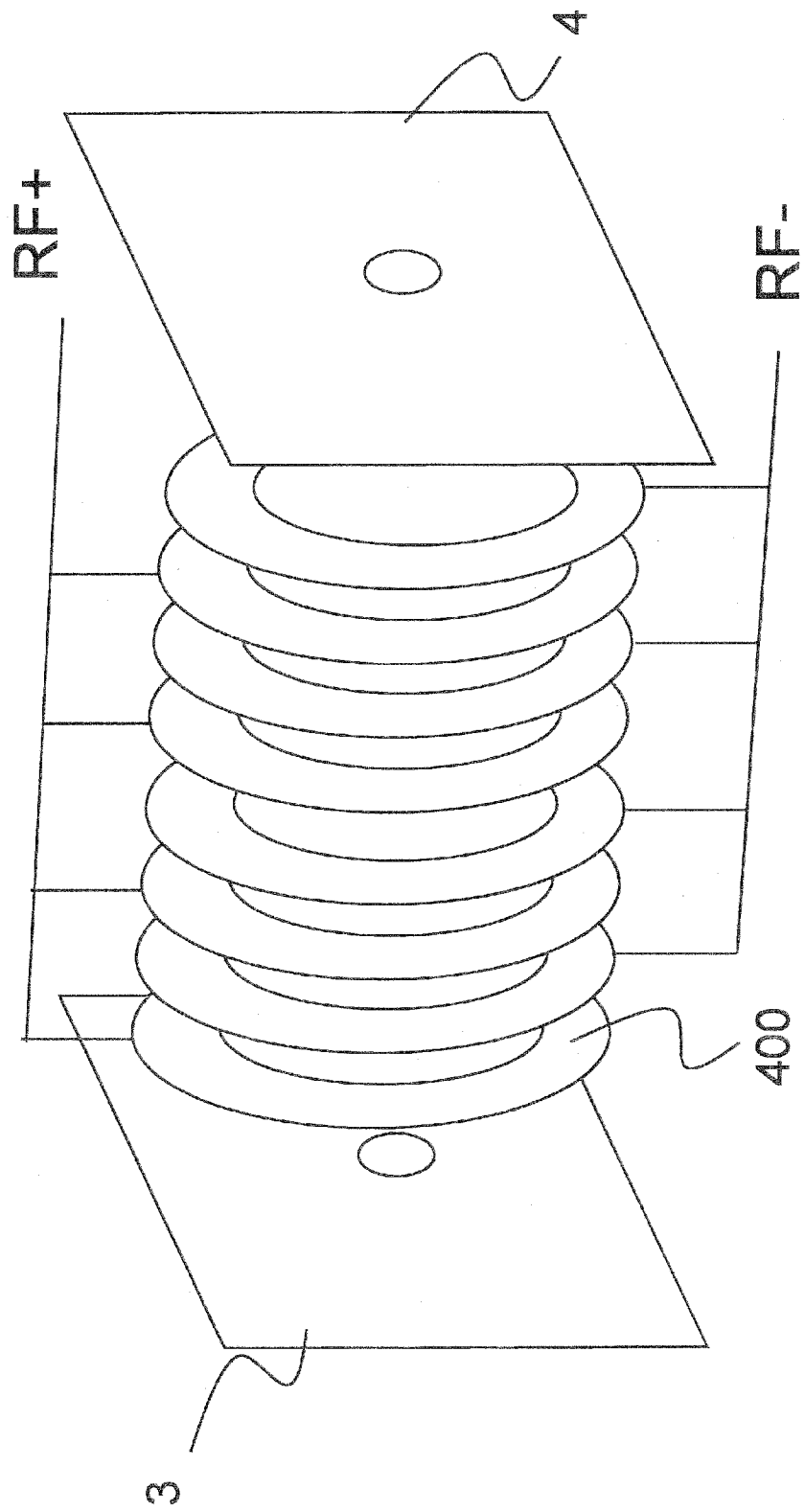
図15



縦軸単位 (V)

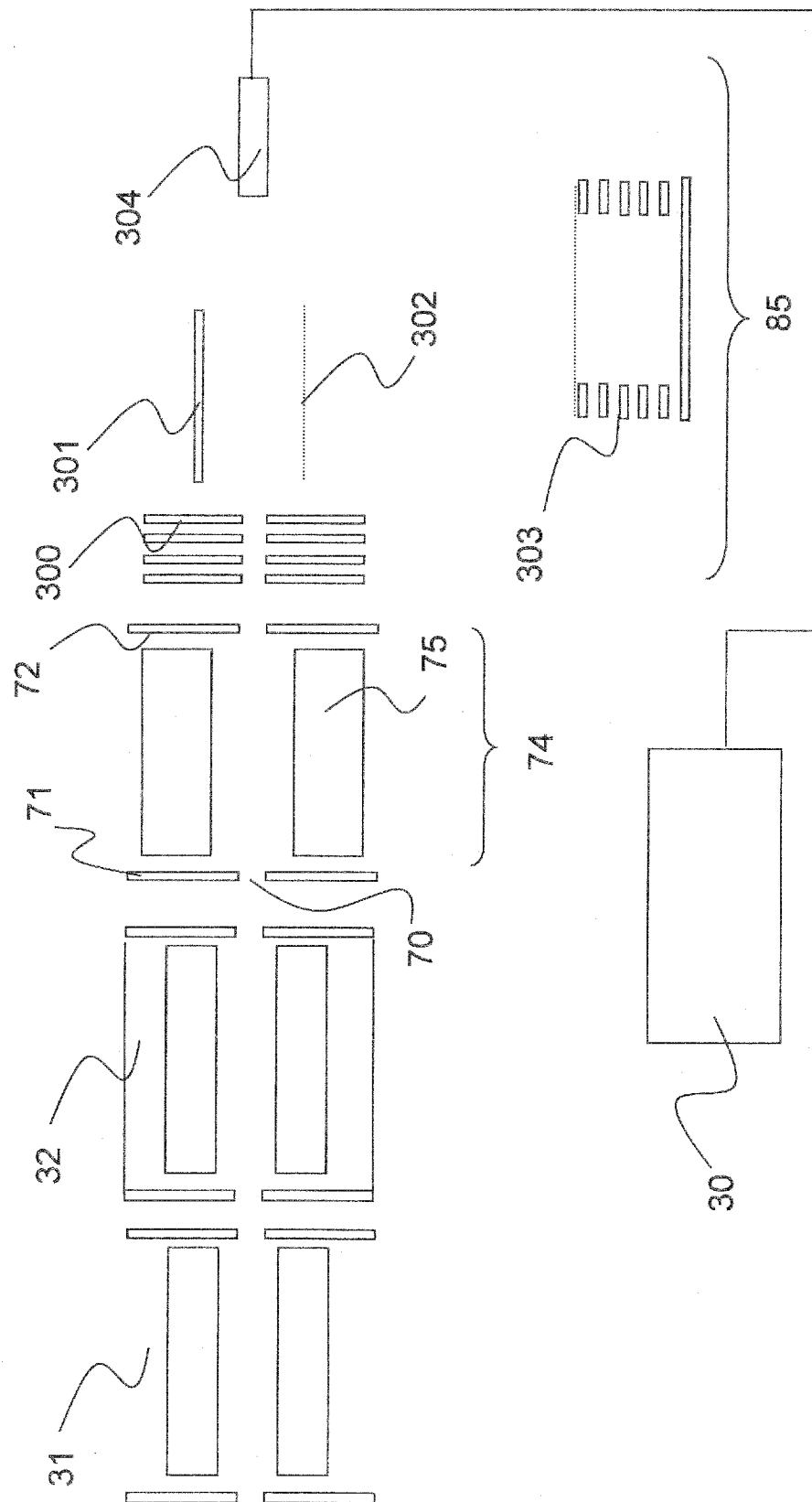
[図16]

図16



[図17]

図17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J49/42(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, H01J49/06(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, G01N27/62, H01J49/06

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 Y	JP 2007-232728 A (Hitachi, Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), paragraphs [0027] to [0042]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1, 5 2-4, 6, 12-13
Y	JP 2001-176444 A (JEOL Ltd.), 29 June 2001 (29.06.2001), paragraphs [0013] to [0014] (Family: none)	2-3, 6
Y	JP 2007-95702 A (MDS Health Group Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), paragraphs [0074] to [0076]; fig. 33 to 36 & US 5847386 A & EP 843887 A & WO 97/007530 A1 & AU 6653296 A & CA 2229070 A	2, 4

☒ 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
08 October, 2010 (08.10.10)Date of mailing of the international search report
19 October, 2010 (19.10.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004464

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 2008/071967 A2 (MICROMASS UK LTD.), 19 June 2008 (19.06.2008), page 29, line 33 to page 30, line 31; fig. 1 & US 2010/0032561 A1 & GB 2451149 A & EP 2092548 A & CA 2672525 A1	12
Y	JP 2009-117388 A (Hitachi, Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), paragraph [0032]; fig. 9 & US 2007/0181804 A1 & EP 1944791 A1 & WO 2007/052372 A1 & CN 101300659 A	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004464

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1 - 6, 12 - 13

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004464

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

This application involves six inventions which do not comply with the requirement of unity of invention on account of the following reason.

Invention 1: the inventions in claims 1 - 6, 12 - 13

Invention 2: the inventions in claims 7 - 8

Invention 3: the invention in claim 9

Invention 4: the invention in claim 10

Invention 5: the invention in claim 11

Invention 6: the inventions in claims 14 - 20

The matter common to the inventions in claims 1 - 20 is relevant to the matter set forth in claim 1.

However, the search revealed that the above-said common matter is not novel, since said common matter is disclosed in the document 1.

Document 1: JP 2007-232728 A (Hitachi, Ltd.), 13 September 2007
(13.09.2007),
paragraphs [0027] to [0042]; fig. 1 to 2
(Family: none)

As a result, the above-said common matter is not a special technical feature in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2, since said common matter does not make contribution over the prior art.

Therefore, there is no special technical feature common to all of the inventions in claims 1 - 20.

In conclusion, it is obvious that the inventions in claims 1 - 20 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01J49/42 (2006.01)i, G01N27/62 (2006.01)i, H01J49/06 (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. H01J49/42, G01N27/62, H01J49/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 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
X Y	JP 2007-232728 A（株式会社日立製作所）2007.09.13, 段落 0 0 2 7 - 0 0 4 2, 図 1 - 2 (ファミリーなし)	1, 5 2-4, 6, 12-13
Y	JP 2001-176444 A（日本電子株式会社）2001.06.29, 段落 0 0 1 3 - 0 0 1 4 (ファミリーなし)	2-3, 6

☒ 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、国際出願日以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

0 8 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 9 . 1 0 . 2 0 1 0

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

石田 佳久

2 G

4 0 6 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 2 6

C (続き) . 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
Y	JP 2007-95702 A (エムディーエス ヘルス グループ リミテッド) 2007.04.12, 段落0074-0076, 図33-36 & US 5847386 A & EP 843887 A & WO 97/007530 A1 & AU 6653296 A & CA 2229070 A	2, 4
Y	WO 2008/071967 A2 (MICROMASS UK LIMITED) 2008.06.19, 第29頁第33行-第30頁第31行, 図1 & US 2010/0032561 A1 & GB 2451149 A & EP 2092548 A & CA 2672525 A1	12
Y	JP 2009-117388 A (株式会社日立製作所) 2009.05.28, 段落0032, 図9 & US 2007/0181804 A1 & EP 1944791 A1 & WO 2007/052372 A1 & CN 101300659 A	13

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
（特別ページ参照）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1 - 6, 12 - 13

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(第 III 欄の続き)

以下の理由により、この出願は発明の単一性の要件を満たさない 6 の発明を含む。

発明 1 : 請求項 1 - 6 , 1 2 - 1 3 に係る発明

発明 2 : 請求項 7 - 8 に係る発明

発明 3 : 請求項 9 に係る発明

発明 4 : 請求項 1 0 に係る発明

発明 5 : 請求項 1 1 に係る発明

発明 6 : 請求項 1 4 - 2 0 に係る発明

請求項 1 - 2 0 に係る発明に共通する事項は、請求項 1 に記載された事項である。

しかしながら、調査の結果、この共通事項は文献 1 に開示されているから、新規でないことが明らかになった。

文献 1 : JP 2007-232728 A (株式会社日立製作所) 2007. 09. 13,
段落 0 0 2 7 - 0 0 4 2 , 図 1 - 2
(ファミリーなし)

結果として、この共通事項は、先行技術の域を出ないから、P C T 規則 1 3 . 2 の第 2 文の意味における特別な技術的特徴ではない。

したがって、請求項 1 - 2 0 に係る発明全てに共通する特別な技術的特徴はない。

よって、請求項 1 - 2 0 に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。