(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
2021年11月11日(11.11.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/224973 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 27/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/018600

(22) 国際出願日： 2020年5月8日(08.05.2020)

(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: ▲高▼倉 誠人 (**TAKAKURA, Masato**); 〒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). 畑 翔太 (**HATA, Shota**); 〒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).

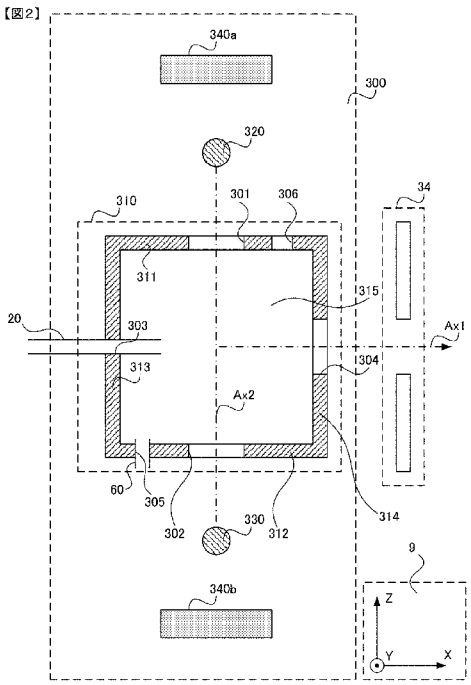
(74) 代理人: 中川 雅博, 外 (**NAKAGAWA Masahiro** et al.); 〒5640052 大阪府吹田市広芝町４番１号 江坂・ミタカビル３階 Osaka (JP).

(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, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(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計



(57) **Abstract:** This gas chromatograph mass spectrometer comprises a separation unit for separating a sample, and a mass spectrometry unit for performing mass spectrometry of a sample introduced from the separation unit, wherein the mass spectrometry unit is provided with a filament and an ionization chamber into which thermions from the filament and the sample from the separation unit are introduced, and the ratio of the total area of an opening in a side wall of the ionization chamber in units of square millimeters with respect to the volume of the interior of the ionization chamber in units of cubic millimeters is 1/30 or greater.

(57) 要約：ガスクロマトグラフ質量分析計は、試料を分離する分離部と、分離部から導入される試料を質量分析する質量分析部とを備えるガスクロマトグラフ質量分析計であって、質量分析部は、フィラメントと、フィラメントからの熱電子および分離部からの試料が導入されるイオン化室とを備え、単位を立方ミリメートルとしたイオン化室の内側の体積に対する、単位を平方ミリメートルとしたイオン化室の側壁における開口部の面積の合計の比率が、３０分の１以上である。

WO 2021/224973 A1

［続葉有］

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)）

明　細　書

発明の名称 ： ガスクロマトグラフ質量分析計

技術分野

[0001] 本発明は、ガスクロマトグラフ質量分析計に関する。

背景技術

[0002] ガスクロマトグラフ－質量分析計（Gas Chromatograph-Mass spectrometer；ＧＣ－ＭＳ）による分析では、ガスクロマトグラフ（Gas Chromatograph; ＧＣ）で分離された試料を効率よくイオン化することで、感度を高めることができる。ＧＣでは、ヘリウムガスまたは窒素ガス等がキャリアガスとして用いられ（特許文献１参照）、試料と共にイオン化室に導入される。電子衝撃イオン化法（Electron Ionizaion; ＥＩ）では、イオン化室に導入された試料に、イオン化室の外部に配置されたフィラメントから出射した熱電子が照射され、熱電子との反応により試料がイオン化される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開昭６１－２２５６４４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 窒素ガス等の分子量がヘリウムよりも大きい分子または原子を含むガスは、ヘリウムガス等と比較して、分子の大きさが大きく熱電子と衝突しやすい等の理由により、キャリアガスとして用いたときに分析の感度が低下する場合がある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の第１の態様は、試料を分離する分離部と、前記分離部から導入される前記試料を質量分析する質量分析部とを備えるガスクロマトグラフ質量分析計であって、前記質量分析部は、フィラメントと、前記フィラメントからの熱電子および前記分離部からの前記試料が導入されるイオン化室とを備

え、単位を立方ミリメートル（ｍｍ^3）とした前記イオン化室の内側の体積に対する、単位を平方ミリメートルとした前記イオン化室の側壁における開口部の面積 （ｍｍ^2）の合計の比率が、３０分の１以上であるガスクロマトグラフ質量分析計に関する。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、窒素ガス等の分子量がヘリウムよりも大きい分子または原子を含むガスをキャリアガスとして用いたときに、分析の感度の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図１は、一実施形態のＧＣ-ＭＳの構成を示す概念図である。

[図2]図２は、一実施形態に係るイオン化部を示す概念図である。

[図3]図３は、第６開口部を示す概念図である。

[図4]図４は、変形例に係るイオン化部の構成を示す概念図である。

[図5]図５は、変形例のＧＣ-ＭＳの構成を示す概念図である。

[図6]図６は、変形例に係るイオン化部の構成を示す概念図である。

[図7]図７は、比較例で得られたクロマトグラムである。

[図8]図８は、実施例で得られたクロマトグラムである。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、図を参照して本発明を実施するための形態について説明する。

[0009] －実施形態－

図１は、本実施形態のガスクロマトグラフ－質量分析計（ＧＣ－ＭＳ）１の構成を示す概念図である。ＧＣ－ＭＳ１は、測定部１００と情報処理部４０とを備える。測定部１００は、ガスクロマトグラフ（ＧＣ）１０と、試料ガス導入管２０と、質量分析部３０とを備える。ＧＣ１０は、キャリアガス流路１１と、試料導入部１２とを備える。質量分析部３０は、真空容器３１と、排気口３２と、真空排気系３３と、試料Ｓをイオン化してイオンＩｎを生成するイオン化部３００と、イオン調整部３４と、質量分離部３５と、検出部３６とを備える。イオン化部３００は、イオン化室３１０と、フィラメ

ント３２０と、トラップ電極３３０とを備える。

[0010] 測定部１００は、ガスクロマトグラフィおよび質量分離を含む２工程以上の分離操作により、試料の各成分を分離して検出する。

[0011] ＧＣ１０は、ＧＣ１０に導入された試料Ｓを、ガスクロマトグラフィにより分離する分離部として機能する。

[0012] キャリアガス流路１１は、キャリアガスの流路であり、キャリアガスを試料導入部１２に導入する（矢印Ａ１）。キャリアガスの組成は特に限定されないが、ＧＣ－ＭＳ１は、キャリアガスとして少なくとも窒素を使用可能である。以下で、窒素とは窒素分子を指す。試料導入部１２は、試料気化室等の試料を導入する室を備え、不図示のシリンジまたはオートサンプラー等の注入器により注入された試料を一時的に収容し、試料が液体の場合は気化させて、試料ガスを不図示の分離カラムに導入する（矢印Ａ２）。

[0013] ＧＣ１０は、分離カラムが取り付けられ、分離カラムにおいて試料Ｓを分離する。分離カラムに導入される際に、試料Ｓはガスまたはガス状となっているが、これを適宜試料ガスと呼ぶ。分離カラムの種類は特に限定されず、キャピラリーカラム等の任意のカラムを用いることができる。ＧＣ１０において分離された試料ガスの各成分は異なる時間に分離カラムから溶出し、試料ガス導入管２０を通って質量分析部３０のイオン化部３００に導入される。試料ガス導入管２０は、分離カラムと一体化していてもよい。

[0014] 質量分析部３０は、質量分析計を備え、イオン化部３００に導入された試料Ｓをイオン化し、質量分離して検出する。イオン化部３００で生成された試料Ｓに由来するイオンＩｎは、イオン光軸Ａｘ１に沿って移動する。

なお、試料Ｓに由来するイオンＩｎを所望の精度で質量分離して検出することができれば、質量分析部３０を構成する質量分析計の種類は特に限定されず、任意の種類の１以上の質量分析器を含むものを用いることができる。

[0015] 質量分析部３０の真空容器３１は、排気口３２を備える。排気口３２は、真空排気系３３と排気可能に接続されている。真空排気系３３は、ターボ分子ポンプ等の、10^{-2}Ｐａ以下等の低圧力が実現可能なポンプおよびその補

助ポンプを含む。図１では、真空容器３１の内部の気体が排出される点を矢印Ａ１０で模式的に示した。

[0016] 質量分析部３０のイオン化部３００は、イオン化部３００に導入された試料Ｓを電子衝撃イオン化（Electron Ionization;ＥＩ）によりイオン化する。イオン化室３１０には、試料ガス導入管２０が、試料ガスをイオン化室内に導入可能に接続されている。イオン化室３１０に導入された試料Ｓに、フィラメント３２０から出射された熱電子が照射される。図１では、当該熱電子の流れを矢印Ａ２０で模式的に示した。照射される熱電子の量は、イオン化室３１０を挟んでフィラメント３２０と反対側に配置されたトラップ電極３３０により検出される。

[0017] 試料Ｓに含まれる分子と熱電子とが接触すると、試料Ｓに含まれる分子がイオン化され分子イオンが生成する。熱電子のエネルギーにより、分子イオンが開裂しフラグメントイオンが生成する場合もある。分子イオンまたはフラグメントイオンを含む、試料Ｓに由来するイオンＩｎは、イオン化室３１０の外部に配置された電極に印加された電圧に基づく電磁気学的作用によりイオン化室３１０から出射される。例えば、イオン調整部３４に、検出するイオンＩｎと反対の極性の電圧が印加され、当該電圧に基づく引き出し用電場によりイオンＩｎが加速される。または、イオン化室内に配置された電極にイオンＩｎと同じ極性の電圧を印加することで、当該電圧に基づく押し出し用電場によりイオンＩｎが加速されても良い。

[0018] 図２は、イオン化部３００の構成を示す概念図である。イオン化部３００は、イオン化室３１０、フィラメント３２０およびトラップ電極３３０の他、磁石３４０ａおよび３４０ｂを備える。イオン化室３１０は、第１側壁３１１と、第２側壁３１２と、第３側壁３１３と、第４側壁３１４と、第５側壁３１５とを備える。イオン化室３１０は、この他に第５側壁３１５と向かい合う位置に配置された不図示の側壁である第６側壁を備える。以下では、単に側壁と述べた場合には、第１側壁３１１、第２側壁３１２、第３側壁３１３、第４側壁３１４、第５側壁３１５および第６側壁を区別せずに指す。

[0019] 図２では、Ｚ軸をフィラメント３２０とトラップ電極３３０とを結ぶ方向に設定し、Ｘ軸をイオン光軸Ａｘ１に沿った方向に設定し、Ｚ軸およびＸ軸に垂直にＹ軸を設定している（座標系９参照）。第１側壁３１１および第２側壁３１２は、ＸＹ平面に沿って配置されている。第３側壁３１３および第４側壁３１４はＹＺ平面に沿って配置されている。第５側壁３１５および第６側壁は、ＺＸ平面に沿って配置されている。

[0020] イオン化室３１０の第１側壁３１１には、第１開口部３０１と第６開口部３０６とが形成されている。第２側壁３１２には、第２開口部３０２と第５開口部３０５が形成されている。第２側壁３１２は、第１側壁３１１と、イオン光軸Ａｘ１を挟んで向かい合う位置に形成されている。第３側壁３１３には、第３開口部３０３が形成されている。第４側壁３１４には、第４開口部３０４が形成されている。

[0021] イオン化室３１０の側壁はステンレス等の金属により構成されている。イオン化室３１０の側壁の厚さは製造および分析において支障が無ければ特に限定されず、例えば数ｍｍ等にすることができる。熱電子を加速するため、第１側壁３１１を含むイオン化室３１０は、フィラメント３２０に対して＋数十Ｖ～数百Ｖの電圧が印加されている。この電圧は、イオン化の効率を上げる観点から適宜設定される。

[0022] イオン化室３１０は例えば直方体状または円筒状等とすることができる。しかし、フィラメント３２０から出射された熱電子を第１開口部３０１を通過させて試料Ｓに照射でき、当該照射により得られたイオンＩｎをイオン化室から出射できれば、イオン化室３１０の形状は特に限定されない。

[0023] 第１開口部３０１は、フィラメント３２０から出射された熱電子がイオン化室３１０の内部へと進入する際に通過する開口部である。第２開口部３０２は、フィラメント３２０から出射された熱電子がイオン化室３１０から出射される際に通過する開口部である。第１開口部３０１および第２開口部３０２は、軸Ａｘ２を中心軸として形成されている。軸Ａｘ２は、試料ガス導入管２０からの試料ガスの流れおよびイオン光軸Ａｘ１と略直交することが

好ましい。また、試料ガス導入管２０から排出された試料Ｓの流れが、軸Ａｘ２とイオン光軸Ａｘ１との交点を通るように試料ガス導入管２０が配置されることが好ましい。第１開口部３０１および第２開口部３０２の形状は、所望の効率でイオン化を行うことができれば特に限定されない。例えば、第１開口部３０１および第２開口部３０２は、円状、楕円状、正方形状または長方形状とすることができる。

[0024] 第３開口部３０３を通って、試料ガス導入管２０が配置されている。第３開口部３０３は、ＧＣ１０から試料ガスがイオン化室３１０に導入される際に通過する開口部である。第４開口部３０４をイオン光軸Ａｘ１が通過している。第４開口部３０４は、イオン化室３１０でイオン化された試料がイオン化室３１０から出射する際に通過する開口部である。

[0025] 第５開口部３０５は、較正用試料がイオン化室３１０に導入される際に通過する開口部である。第５開口部３０５を通って、較正用試料導入管６０が配置される。第５開口部３０５に較正用試料導入管６０は配置されず、イオン化室３１０の外部から拡散により較正用試料がイオン化室３１０の内部に導入される構成にしてもよい。較正用試料の種類は特に限定されないが、感度が高くなるように質量分析部３０の各部を調節する際に用いるＰＦＴＢＡ(Perfluorotributylamine)等とすることができる。

[0026] 第６開口部３０６は、キャリアガスのイオン化室３１０からの排出を促進するための開口部である。第６開口部３０６は、窒素ガスを排出するための窒素ガス排出口として機能する。窒素ガスのようにキャリアガスの分子の大きさがヘリウムと比較して大きいと、当該分子に熱電子が衝突してしまい、イオン化に寄与する熱電子の割合が減少するため、イオン化効率が減少する。この点は、窒素ガスのようにキャリアガスの分子量がヘリウムと比較して大きいことによりイオン化室３１０における滞留時間が長いことでより顕著となる。窒素ガス由来のイオンがノイズとして検出される場合もある。このような理由で、キャリアガスにおいて窒素ガスが使用されると、感度が低下する場合がある。第６開口部３０６から窒素ガスが排出されることで、感度

の低下を抑制することができる。

[0027] 図３は、第１側壁３１１に垂直な方向で、図２のＺ軸プラス側からマイナス側の向きに第６開口部３０６を見た場合の図である。この例では、第６開口部３０６は、第１側壁３１１において円形の開口部となっている。第６開口部３０６の面積Ｓ６は、単位を立方ミリメートル（ｍｍ^3）としたイオン化室３１０の内側の体積に対する、単位を平方ミリメートル（ｍｍ^2）としたイオン化室３１０の側壁における開口部の面積の合計の比率が、３０分の１以上となるように設定される。ここで、本実施形態では、イオン化室３１０の側壁における開口部の面積の合計は、第１開口部３０１、第２開口部３０２、第３開口部３０３、第４開口部３０４、第５開口部３０５および第６開口部３０６の面積の合計である。開口部の面積とは、例えば、開口部が形成された側壁に平行な面と当該開口部とが重なる面積の最小値とすることができる。

なお、第６開口部３０６は、イオン化室３１０の側壁の任意の位置に形成することができる。また、第６開口部３０６の形状は特に限定されない。

[0028] 第６開口部３０６の最大径Ｌ６は、２０ｍｍ未満であることが好ましく、２ｍｍ以上４ｍｍ未満がより好ましく、２．５ｍｍ以上３．５ｍｍ未満がさらに好ましく、３ｍｍがより一層好ましい。ここで、第６開口部３０６の最大径Ｌ６は、第６開口部３０６が形成された側壁に平行で第６開口部３０６の内壁の２点を結ぶ線分のうち、最も長い線分の長さとすることができる。第６開口部３０６はイオン化室３１０の側壁に複数配置してもよい。第６開口部３０６の最大径Ｌ６の下限は特に限定されず、例えば０．１ｍｍ以上とすることができる。

[0029] 図２に戻って、トラップ電極３３０は、熱電子を検出可能な任意の電極とすることができるが、フィラメントを含むことが好ましい。トラップ電極３３０は、不図示の電流計等と電気的に接続されており、トラップ電極３３０に到達した熱電子の量を測定可能に構成されている。トラップ電極３３０をフィラメントとすると、当該フィラメントを熱電子源とし、フィラメント３

２０をトラップ電極としてＥＩを行うこともできる。この場合、フィラメント３２０およびトラップ電極３３０は同一形状であることがより好ましい。

[0030] イオン化部３００に配置された磁石３４０ａおよび３４０ｂにより生成される磁場により、フィラメント３２０から出射された熱電子は、螺旋状の軌道に沿って移動する。これにより、熱電子と試料Ｓとが反応しやすくすることができ、イオン化の効率が高められる。

[0031] 図１に戻って、質量分析部３０のイオン調整部３４は、イオンガイド等のイオン輸送系を備え、電磁気学的作用により、イオンＩｎの流束を収束させる等して調整する。イオン調整部３４から出射されたイオンＩｎは質量分離部３５に導入される。

[0032] 質量分析部３０の質量分離部３５は、四重極マスフィルタを備え、導入されたイオンＩｎを質量分離する。質量分離部３５は、四重極マスフィルタに印加された電圧により、質量電荷比の値に基づいてイオンＩｎを選択的に通過させる。質量分離部３５の質量分離で得られたイオンＩｎは検出部３６に入射する。

[0033] 質量分析部３０の検出部３６は、イオン検出器を備え、入射したイオンＩｎを検出する。検出部３６は、入射したイオンＩｎの検出により得られた検出信号を、不図示のアナログ／デジタル（Analog/Digital;Ａ／Ｄ）変換器によりＡ／Ｄ変換し、デジタル化された検出信号を情報処理部４０に出力する（矢印Ａ２０）。以下では、検出部３６がイオンＩｎを検出して得た検出信号に基づくデータを測定データと呼ぶ。

[0034] 情報処理部４０は、電子計算機等の情報処理装置を備え、ＧＣ－ＭＳ１のユーザー（以下、単に「ユーザー」と呼ぶ）とのインターフェースとなる他、様々なデータに関する通信、記憶および演算等の処理を行う。情報処理部４０は、マウス、キーボードまたはタッチパネル等の入力装置を介してユーザーから分析条件等に関する情報を取得する。情報処理部４０は、ＣＰＵ（Central Processing Unit）等の処理装置ならびにメモリおよびハードディスク等の記憶媒体からなる制御部を備える。当該処理装置は、ハードディスク

等に記憶されたプログラムをメモリに読み込んで実行し、測定部１００を制御したり、測定データを処理する等、ＧＣ－ＭＳ１の動作の主体となる。測定データの処理の方法は特に限定されず、検出部３６が検出したイオンＩｎの保持時間と検出信号の強度が対応付けられたクロマトグラムに対応するデータを作成したり、試料Ｓに含まれる分子の同定または定量等を行うことができる。情報処理部４０は、表示モニタ等の表示装置を備え、処理装置による処理で得られた情報を表示する。

なお、測定部１００と情報処理部４０とを一体の装置として構成してもよい。

[0035] 本実施形態の質量分析装置１は、単位を立方ミリメートルとしたイオン化室３１０の内側の体積に対する、単位を平方ミリメートルとした前記イオン化室の側壁における開口部の面積の合計の比率が、３０分の１以上である。これにより、窒素ガスをキャリアガスとして用いたときに、イオン化室３１０における、窒素ガスの分圧を低くしたり、窒素の滞留時間を短くすることができ、窒素ガスによる感度の低下を抑制することができる。また、本実施形態の質量分析装置１は、第１～第５開口部の他に、第６開口部３０６を備える。第６開口部３０６は容易に加工することができ、感度の低下を抑制した質量分析装置１を実現することができる。

[0036] 次のような変形も本発明の範囲内であり、上述の実施形態と組み合わせることが可能である。以下の変形例において、上述の実施形態と同様の構造、機能を示す部位等に関しては、同一の符号で参照し、適宜説明を省略する。

[0037]（変形例１）

上述の実施形態では、第６開口部３０６をイオン化室３１０の側壁に形成する構成とした。しかし、第６開口部をイオン化室に形成せず、第１開口部、第２開口部、第３開口部、第４開口部および第５開口部の少なくとも一つの面積を広げる構成にしてもよい。

[0038] 図４は、本変形例のイオン化部３００ａの構成を示す概念図である。イオン化部３００ａは、イオン化室３１０の代わりにイオン化室３１０ａを備え

る点が上述のイオン化部３００とは異なっている。イオン化室３１０ａは、第６開口部３０６を備えず、第１側壁３１１の代わりに第１側壁３１１ａを備え、第１開口部３０１の代わりに第１開口部３０１ａを備える点で上述のイオン化部３００とは異なっている。

[0039] 第１開口部３０１ａは、第１側壁３１１ａに垂直な方向から見て円状、楕円状、正方形状または長方形状の開口部となっている。第１開口部３０１ａの面積は、単位を立方ミリメートル（mm^3）としたイオン化室３１０ａの内側の体積に対する、単位を平方ミリメートル（mm^2）としたイオン化室３１０ａの側壁における開口部の面積の合計の比率が、３０分の１以上となるように設定される。本変形例のＧＣ－ＭＳでも、窒素ガスをキャリアガスとして用いた場合における感度の低下を抑制することができる。

[0040] なお、トラップ電極３３０をフィラメントとして、フィラメント３２０をトラップ電極として用いることもできる構成とする場合には、第２開口部３０２の大きさも第１開口部３０１ａと同等になるように構成することが好ましい。また、単位を立方ミリメートル（mm^3）としたイオン化室３１０ａの内側の体積に対する、単位を平方ミリメートル（mm^2）としたイオン化室３１０ａの側壁における開口部の面積の合計の比率が、３０分の１以上となれば、いずれの１以上の開口部の大きさを変更してもよい。本変形例のように第１開口部３０１ａの大きさを変更する他、第２開口部３０２、第３開口部３０３、第４開口部３０４および第５開口部３０５の少なくとも一つの大きさを変更してもよい。

[0041]（変形例２）

上述の実施形態において、イオン化室の側壁に形成された開口部の面積が変更可能に制御される構成としてもよい。

[0042] 図５は、本変形例のＧＣ－ＭＳの構成を示す概念図である。ＧＣ－ＭＳ１は、測定部１００ａと情報処理部４０ａとを備える。測定部１００ａは、イオン化部３００の代わりにイオン化部３００ｂを備える点で上述の測定部１００とは異なっている。イオン化部３００ｂは、イオン化室３１０の代わり

にイオン化室３１０ｂを備える点で上述のイオン化部３００とは異なっている。情報処理部４０ａは、開口制御部４００を備える点で上述の情報処理部４００とは異なっている。

[0043] 図６は、イオン化部３００ｂの構成を示す概念図である。イオン化室３１０ｂは、第１側壁３１１の代わりに、開閉機構３６０が設置された第１側壁３１１ｂを備える点で上述のイオン化室３１０とは異なっている。開閉機構３６０は、アクチュエータとして構成され、蓋３６０ａと駆動装置３６０ｂとを備える。開閉機構３６０は、第６開口部３０６を開閉する開閉部として機能する。開閉機構は、開口制御部４００（図５）により制御される。開口制御部４００は、情報処理部４０ａの制御部に含まれる。例えば、ユーザーが第６開口部３０６の開閉を入力すると、開口制御部４００から制御信号が開閉機構３６０に送られる。駆動装置３６０ｂは、蓋３６０ａを移動させることにより第６開口部３０６の開閉を行う。このようにイオン化室３１０ｂの開口部の面積を制御することにより、ヘリウムおよび窒素等、分子量の異なるキャリアガスのそれぞれに適した条件で分析を行うことができる。

[0044] なお、開閉機構３６０の構成は、第６開口部３０６の面積を変化させることができれば特に限定されない。また、イオン化室３１０ｂに形成されている開口部の少なくとも一つは、その面積を変更可能に制御する構成にすることができる。第１開口部３０１、第２開口部３０２、第３開口部３０３、第４開口部３０４、第５開口部３０５および第６開口部３０６の少なくとも一つについて、開閉機構が設置され、開口部の面積を変化させるようにすることができる。

[0045]（変形例３）

上述の実施形態ではキャリアガスとして窒素ガスを使用可能に構成した。しかし、ＧＣ－ＭＳがヘリウムと比較して分子量の大きい分子または原子をキャリアガスとして用いる場合にも、上記と同様の効果を得ることができる。

[0046]（態様）

上述した複数の例示的な実施形態または変形例は、以下の態様の具体例であることが当業者により理解される。

[0047] （第１項）一態様に係るガスクロマトグラフ質量分析計は、試料を分離する分離部と、前記分離部から導入される前記試料を質量分析する質量分析部とを備えるガスクロマトグラフ質量分析計であって、前記質量分析部は、フィラメントと、前記フィラメントからの熱電子および前記分離部からの前記試料が導入されるイオン化室とを備え、単位を立方ミリメートル（mm^3）とした前記イオン化室の内側の体積に対する、単位を平方ミリメートルとした前記イオン化室の側壁における開口部の面積 （mm^2）の合計の比率が、３０分の１以上である。これにより、窒素ガス等の分子量がヘリウムよりも大きい分子または原子を含むガスをキャリアガスとして用いたときに、分析の感度の低下を抑制することができる。

[0048] （第２項）他の一態様に係るガスクロマトグラフ質量分析計では、第１項に記載のガスクロマトグラフ質量分析計において、前記イオン化室の前記側壁には、前記フィラメントからの熱電子が前記イオン化室に入射する際に通過する第１開口部と、前記熱電子が前記イオン化室から出射する際に通過する第２開口部と、前記分離部から前記試料が導入される際に通過する第３開口部と、イオン化された前記試料が前記イオン化室から出射する際に通過する第４開口部と、較正用試料が導入される際に通過する第５開口部との他に、少なくとも一つの第６開口部が形成され得る。これにより、分析の感度の低下を抑制することができるイオン化室を容易に加工することができる。

[0049] （第３項）他の一態様に係るガスクロマトグラフ質量分析計では、第２項に記載のガスクロマトグラフ質量分析計において、前記第６開口部の最大径は２０ｍｍ未満とすることができる。これにより、分析の感度の低下を抑制しつつ、開口部による悪影響を防ぐことができる。

[0050] （第４項）他の一態様に係るガスクロマトグラフ質量分析計では、第２項または第３項に記載のガスクロマトグラフ質量分析計において、第６開口部を開閉する開閉部を備えることができる。これにより、分子量の異なるキャリ

アガスのそれぞれに適した条件で分析を行うことができる。

[0051] （第５項）他の一態様に係るガスクロマトグラフ質量分析計では、第１項から第３項までのいずれかに記載のガスクロマトグラフ質量分析計において、前記イオン化室に形成されている開口部の少なくとも一つを開閉する開閉部を備えることができる。これにより、分子量の異なるキャリアガスのそれぞれにさらに適した条件で分析を行うことができる。

[0052] （第６項）他の一態様に係るガスクロマトグラフ質量分析計では、第１項から第５項までのいずれかに記載のガスクロマトグラフ質量分析計において、前記イオン化室は、電子衝撃イオン化が可能であり、キャリアガスとして窒素ガスを使用可能とすることができる。これにより、より確実に分析の感度の低下を抑制することができる。

[0053] 本発明は上記実施形態の内容に限定されるものではない。本発明の技術的思想の範囲内で考えられるその他の態様も本発明の範囲内に含まれる。

実施例

[0054] 以下に実施例を示すが、本発明は下記の実施例に限定されることを意図したものではない。

[0055] （比較例）

ＧＣとしてＧＣ－２０１０Ｐｌｕｓ（島津製作所）が搭載されたＧＣ－ＭＳであるＧＣＭＳ－ＴＱ８０４０（島津製作所）を用い、オクタフルオロナフタレンを含む試料をガスクロマトグラフィ／質量分析（Gas Chromatography/Mass Spectrometry;ＧＣ／ＭＳ）に供した。

[0056] ガスクロマトグラフィの条件

カラム： ＳＨ－Ｒｘｉ－５Ｓｉｌ ＭＳ（長さ：３０．０ｍ、内径：０．２５ｍｍ、膜厚：０．２５μｍ）（島津ジーエルシー）

試料気化室の温度： ２５０℃

キャリアガスの制御モード： 試料の注入口の圧力が設定値となるよう制御

キャリアガスの圧力： ２１．８ｋＰａ

全流量： ５０ｍＬ／ｍｉｎ．

パージ流量：　６ｍＬ／ｍｉｎ．

注入モード：　スプリットレス

カラムオーブン温度：　最初の１分を５０℃に保ち、４０℃／ｍｉｎ．の割合で２００℃まで上昇させ、１５℃／ｍｉｎ．の割合で２５０℃まで上昇させ、３分間２５０℃に保った。

[0057] 質量分析の条件

インターフェース温度：　２５０℃

イオン源温度：　２００℃

測定モード：　スキャン

スキャン範囲：　ｍ／ｚ　２００　－　３００

イベント時間：　０．２ｓｅｃ．

スキャンスピード：　５５５ｕ／ｓｅｃ．

[0058] 図７は、本比較例で得られたクロマトグラムを示す図である。クロマトグラムは、横軸に保持時間、縦軸に当該保持時間に溶出した試料の質量分析での検出信号の強度を示すグラフである。ピークＰ１は、オクタフルオロナフタレンに対応するピークである。オクタフルオロナフタレンに対応するピークを用い、ルートミーンスクエア（RMS）法によりノイズを定量して算出した信号対雑音比（Signal/Noise ratio;Ｓ／Ｎ比）は、７８．１８となった。

[0059] （実施例）

ＧＣ－２０１０Ｐｌｕｓが搭載されたＧＣ－ＭＳであるＧＣＭＳ－ＴＱ８０４０のイオン化室の側壁に３ｍｍの円形の穴をあけ、上述の第６開口部に対応する開口部を作成した。その他は、上記比較例と同様の条件でＧＣ／ＭＳを行った。Ｓ／Ｎ比を上記比較例と同様の方法で算出した。

[0060] 図８は、本実施例で得られたクロマトグラムを示す図である。ピークＰ２は、オクタフルオロナフタレンに対応するピークである。Ｓ／Ｎ比は、６９３．３４となった。

符号の説明

[0061] １，２…ＧＣ－ＭＳ、９…座標系、１０…ＧＣ、２０…試料ガス導入管、３

０…質量分析部、３１…真空容器、３３…真空排気系、３５…質量分離部、３６…検出部、４０，４０ａ…情報処理部、１００，１００ａ…測定部、３００，３００ａ，３００ｂ…イオン化部、３０１，３０１ａ…第１開口部、３０２…第２開口部、３０３…第３開口部、３０４…第４開口部、３０５…第５開口部、３０６…第６開口部、３１０，３１０ａ，３１０ｂ…イオン化室、３１１，３１１ａ，３１１ｂ…第１側壁、３１２…第２側壁、３１３…第３側壁、３１４…第４側壁、３１５…第５側壁、３２０…フィラメント、３３０…トラップ電極、３６０…開閉機構、４００…開口制御部、Ｉｎ…イオン、Ｌ６…第６開口部の最大径、Ｐ１，Ｐ２…オクタフルオロナフタレンに対応するピーク、Ｓ…試料、Ｓ６…第６開口部の面積。

請求の範囲

[請求項1] 試料を分離する分離部と、前記分離部から導入される前記試料を質量分析する質量分析部とを備えるガスクロマトグラフ質量分析計であって、

前記質量分析部は、フィラメントと、前記フィラメントからの熱電子および前記分離部からの前記試料が導入されるイオン化室とを備え、

単位を立方ミリメートル（ｍｍ^3）とした前記イオン化室の内側の体積に対する、単位を平方ミリメートルとした前記イオン化室の側壁における開口部の面積（ｍｍ^2）の合計の比率が、３０分の１以上である、ガスクロマトグラフ質量分析計。

[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計において、

前記イオン化室の前記側壁には、前記フィラメントからの熱電子が前記イオン化室に入射する際に通過する第１開口部と、前記熱電子が前記イオン化室から出射する際に通過する第２開口部と、前記分離部から前記試料が導入される際に通過する第３開口部と、イオン化された前記試料が前記イオン化室から出射する際に通過する第４開口部と、較正用試料が導入される際に通過する第５開口部との他に、少なくとも一つの第６開口部が形成されている、ガスクロマトグラフ質量分析計。

[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計において、

前記第６開口部の最大径は２０ｍｍ未満である、ガスクロマトグラフ質量分析計。

[請求項4] 請求項２または３に記載のガスクロマトグラフ質量分析計において、

前記第６開口部を開閉する開閉部を備える、ガスクロマトグラフ質量分析計。

[請求項5] 請求項１から３までのいずれか一項に記載のガスクロマトグラフ質

量分析計において、

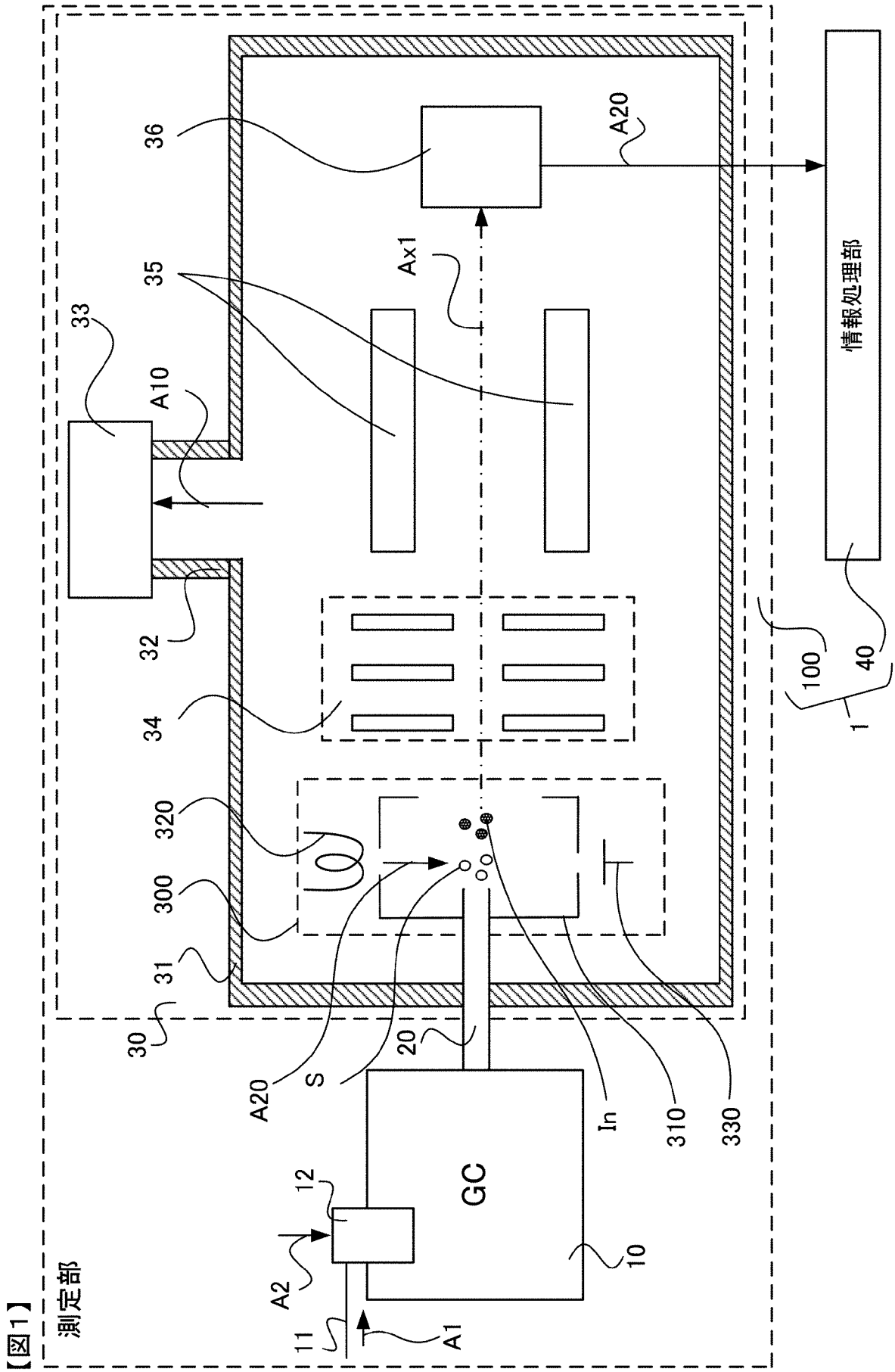
前記イオン化室に形成されている開口部の少なくとも一つを開閉する開閉部を備える、ガスクロマトグラフ質量分析計。

[請求項6] 請求項１から３までのいずれか一項に記載のガスクロマトグラフ質量分析計において、

前記イオン化室は、電子衝撃イオン化が可能であり、

キャリアガスとして窒素ガスを使用可能なガスクロマトグラフ質量分析計。

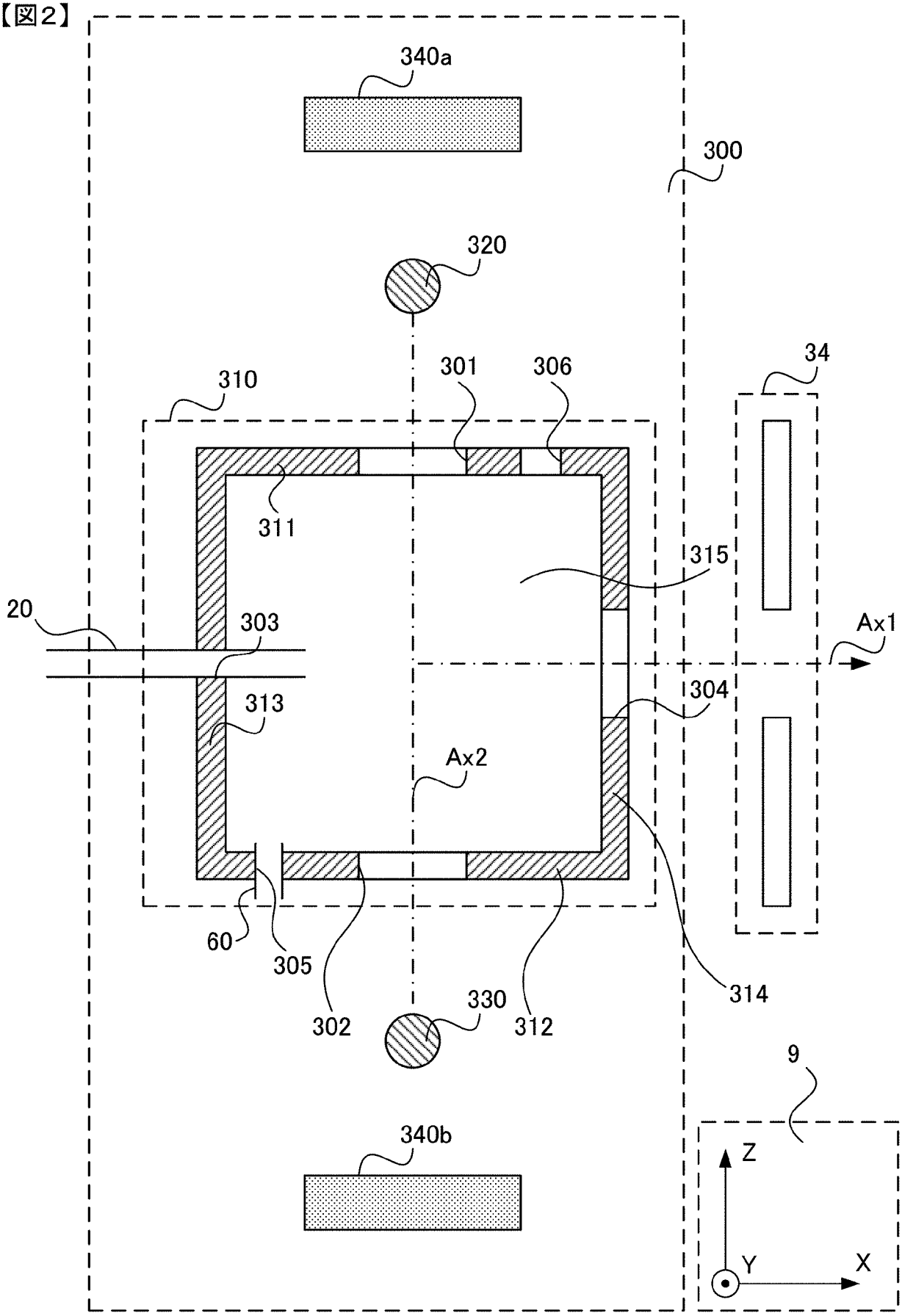
[図1]


測定部
GC
情報処理部
A1
A2
A10
A20
Ax1
S
In
10
11
12
20
30
31
32
33
34
35
36
40
100
300
310
320
330

【図1】

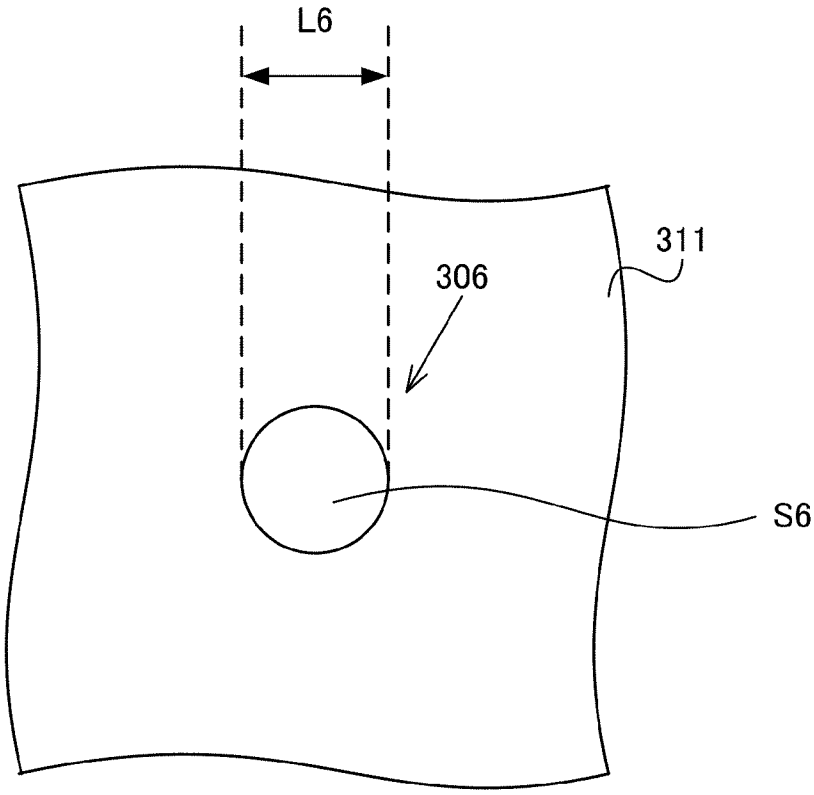
[図2]

【図2】


340a
300
320
34
301
306
310
311
315
20
303
Ax1
313
304
Ax2
60
305
314
302
330
312
9
340b
Z
Y
X

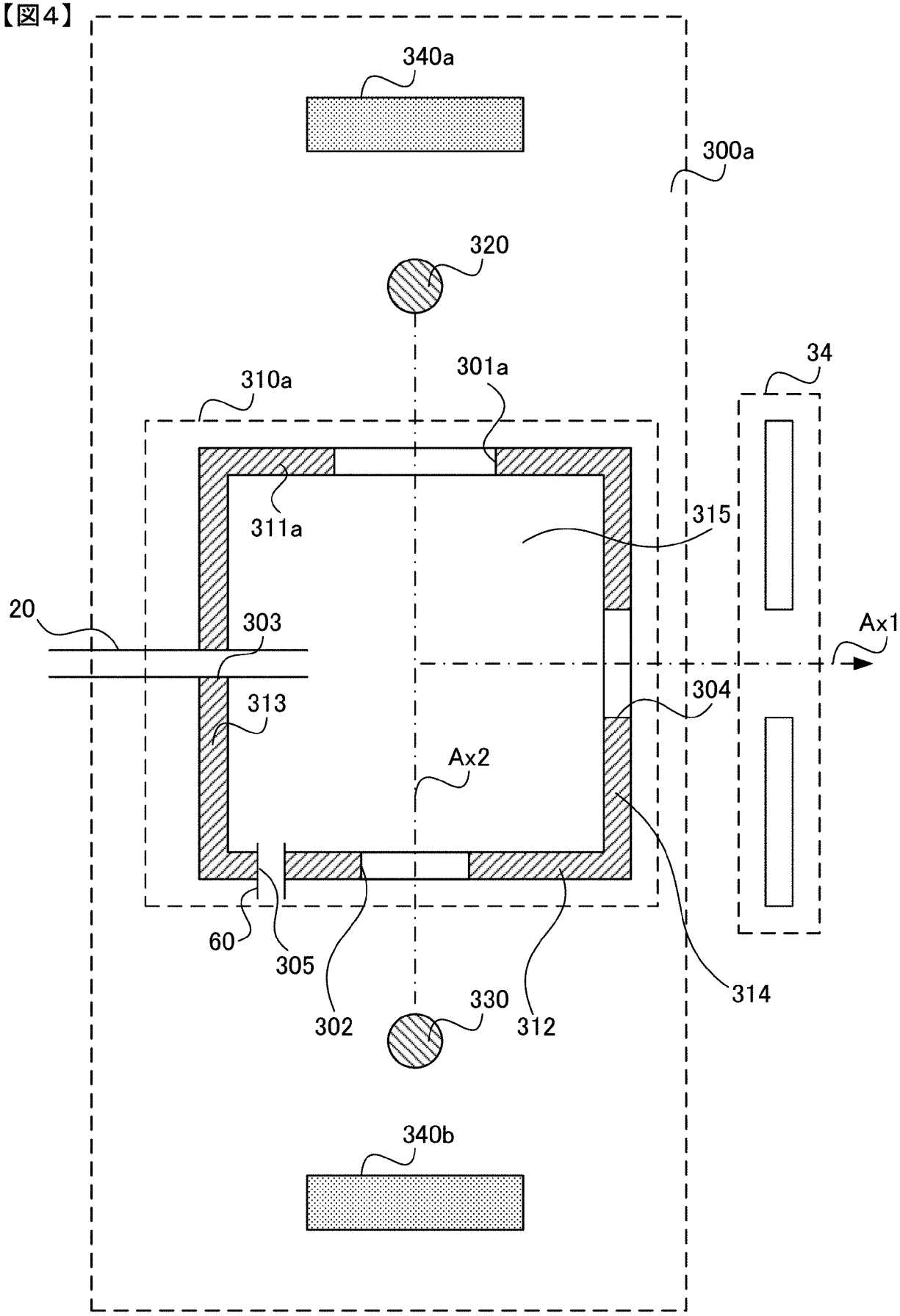
[図3]

【図3】

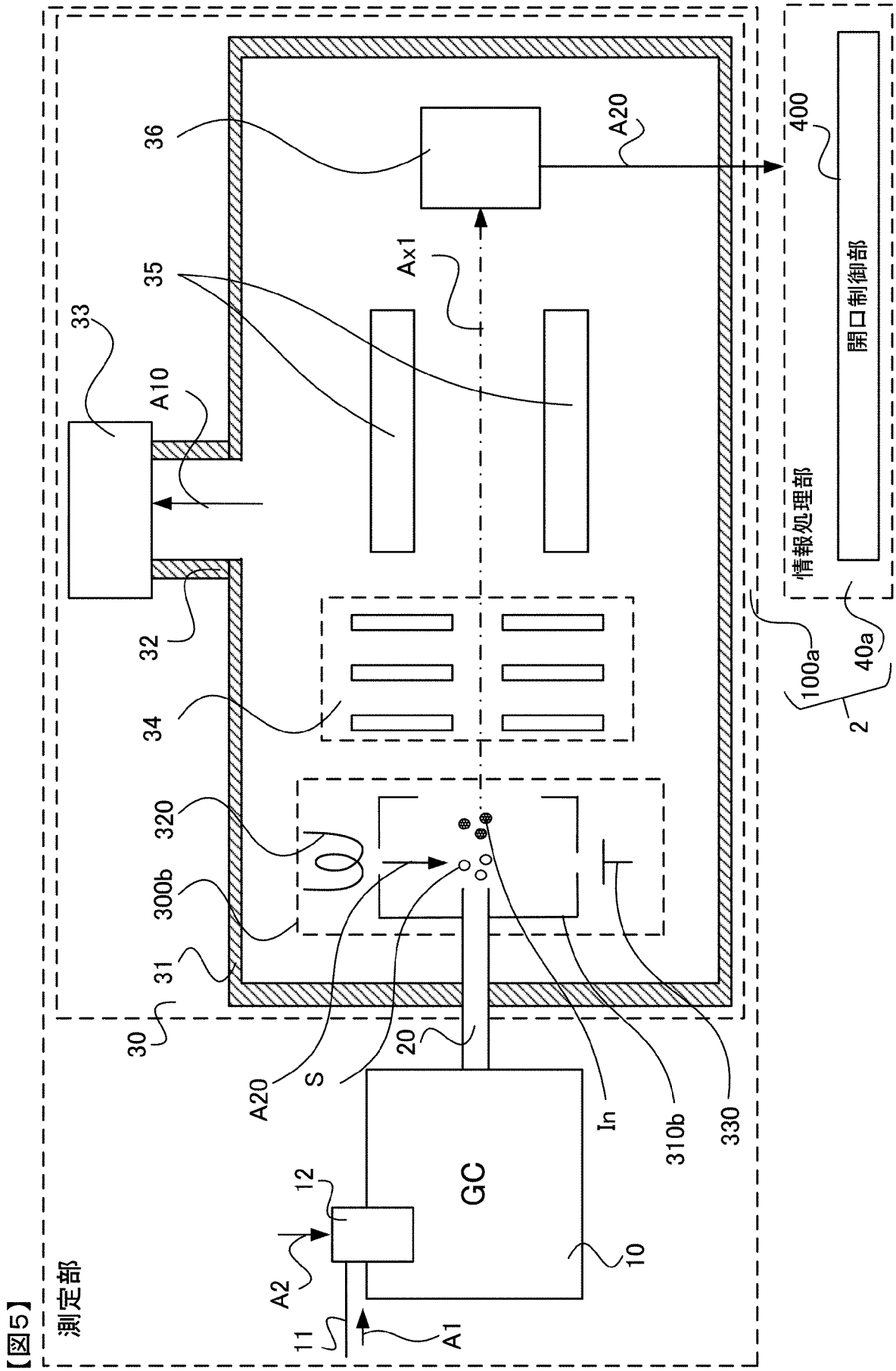


[図4]

【図4】


340a
300a
320
34
301a
310a
311a
315
20
303
Ax1
313
304
Ax2
60
305
302
330
312
314
340b

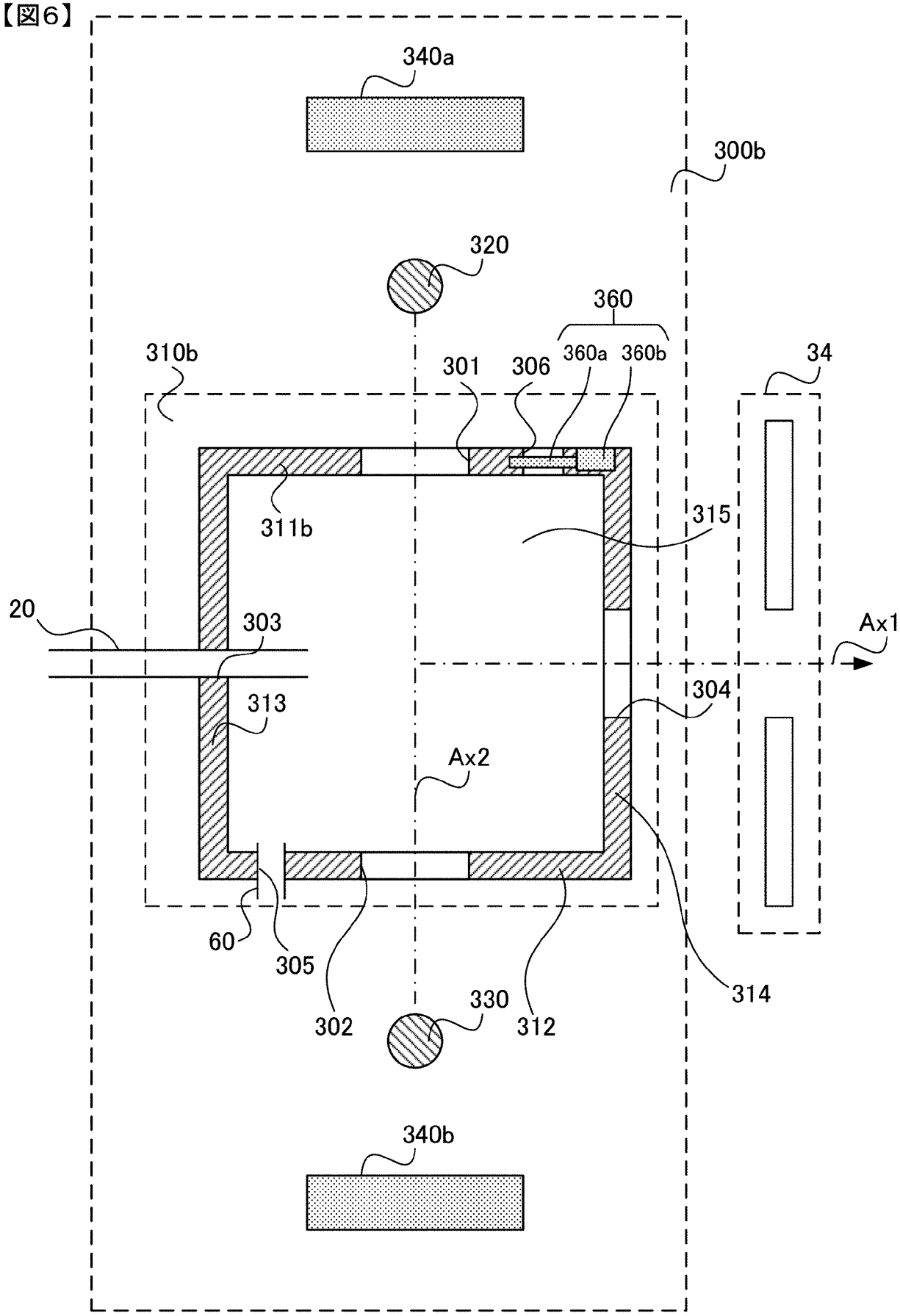
[図5]


測定部
GC
A1
A2
A10
A20
Ax1
S
In
10
11
12
20
30
31
32
33
34
35
36
300b
310b
320
330
400
開口制御部
情報処理部
100a
40a
2

【図5】

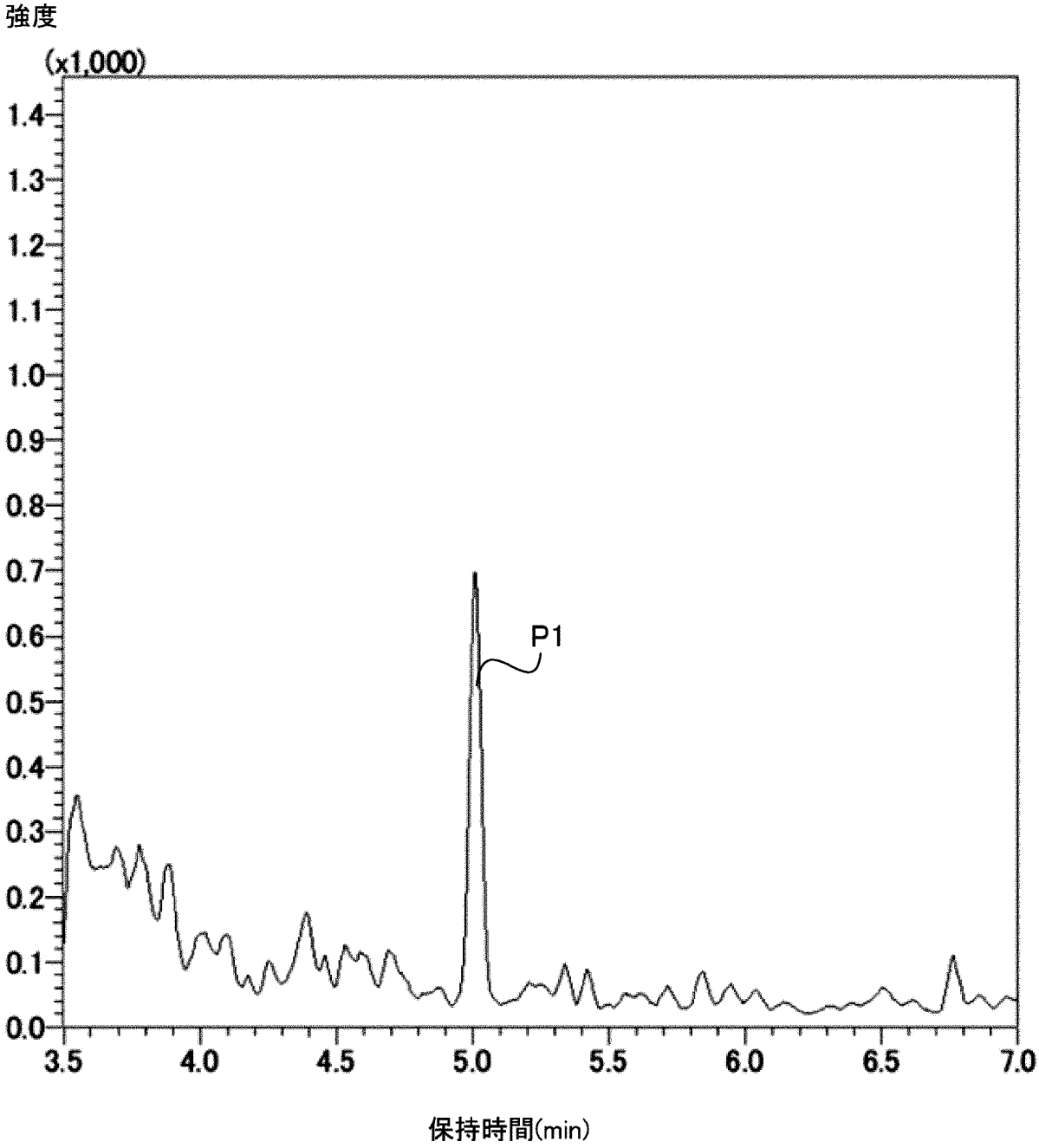
[図6]

【図6】


340a
300b
320
360
360a
360b
310b
301
306
34
311b
315
20
303
Ax1
313
304
Ax2
60
305
302
330
312
314
340b

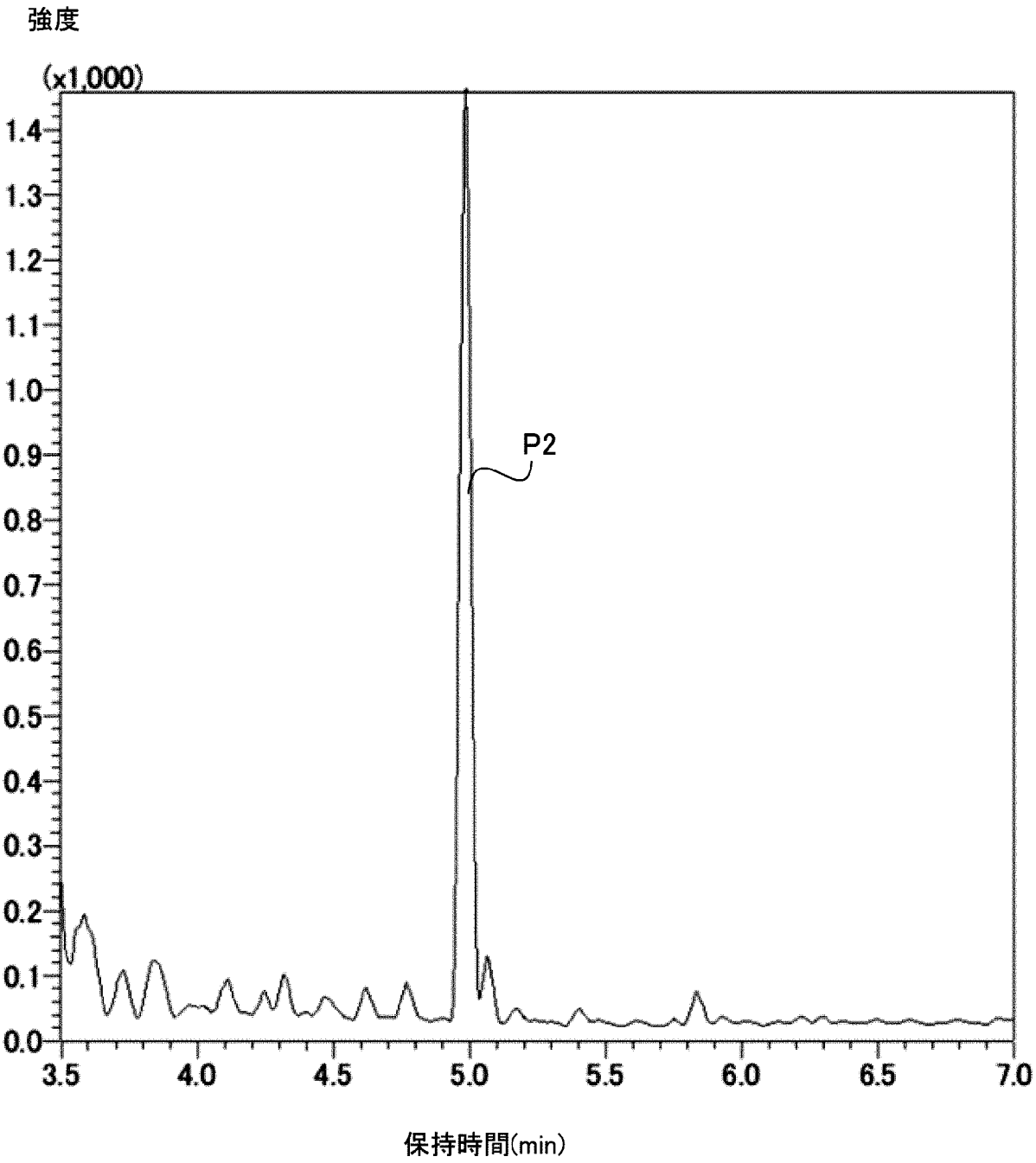
[図7]

【図７】


強度
(x1,000)
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
P1
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
保持時間(min)

[図8]

【図8】


強度
(x1,000)
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
P2
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
保持時間(min)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/018600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G01N27/62(2006.01)i
FI: G01N27/62G, G01N27/62C
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)
Int.Cl. G01N27/62-G01N27/70, G01N30/72, H01J49/00-H01J49/48

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2007/102204 A1 (SHIMADZU CORPORATION) 13 September 2007 (2007-09-13), paragraphs [0020]-[0022], [0028]-[0030], fig. 2	1-6
Y	JP 11-344472 A (HEWLETT PACKARD CO.) 14 December 1999 (1999-12-14), paragraphs [0036]-[0040], fig. 5	1-6
Y	JP 2003-270207 A (JEOL LTD.) 25 September 2003 (2003-09-25), paragraphs [0015], [0045], fig. 4	1-6
Y	JP 2001-126658 A (JEOL LTD.) 11 May 2001 (2001-05-11), paragraphs [0003], [0013], [0014], fig. 2	2-4
Y	WO 2018/100621 A1 (SHIMADZU CORPORATION) 07 June 2018 (2018-06-07), paragraph [0049], fig. 6	4-5
A	CN 107301945 A (GUANGZHOU HEXIN INSTR CO., LTD.) 27 October 2017 (2017-10-27), paragraph [0035], fig. 1	1-6

☐ 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 03 July 2020	Date of mailing of the international search report 21 July 2020
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/018600

WO 2007/102204 A1	13 September 2007	(Family: none)
JP 11-344472 A	14 December 1999	US 6037179 A column 7, line 35 to column 8, line 63, fig. 4B
JP 2003-270207 A	25 September 2003	(Family: none)
JP 2001-126658 A	11 May 2001	(Family: none)
WO 2018/100621 A1	07 June 2018	(Family: none)
CN 107301945 A	27 October 2017	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/018600

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G01N 27/62(2006.01)i
FI: G01N27/62 G; G01N27/62 C

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（ＩＰＣ））

G01N 27/62 - G01N 27/70, G01N 30/72, H01J 49/00 - H01J 49/48

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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
Y	WO 2007/102204 A1 (株式会社島津製作所) 13.09.2007 (2007-09-13) ＊ [0020]-[0022], [0028]-[0030], 図2 ＊	1-6
Y	JP 11-344472 A (ヒューレット・パッカード・カンパニー) 14.12.1999 (1999-12-14) ＊ [0036]-[0040], 図5 ＊	1-6
Y	JP 2003-270207 A (日本電子株式会社) 25.09.2003 (2003-09-25) ＊ [0015], [0045], 図4 ＊	1-6
Y	JP 2001-126658 A (日本電子株式会社) 11.05.2001 (2001-05-11) ＊ [0003], [0013]-[0014], 図2 ＊	2-4
Y	WO 2018/100621 A1 (株式会社島津製作所) 07.06.2018 (2018-06-07) ＊ [0049], 図6 ＊	4-5
A	CN 107301945 A (GUANGZHOU HEXIN INSTR CO LTD) 27.10.2017 (2017-10-27) ＊ [0035], 図1 ＊	1-6

☐ 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
“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	国際調査報告の発送日
03.07.2020	21.07.2020

名称及びあて先
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

権限のある職員（特許庁審査官）
高場　正光 2W 2910
電話番号 03-3581-1101 内線 3216

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/JP2020/018600

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2007/102204 A1	13.09.2007	（ファミリーなし）	
JP 11-344472 A	14.12.1999	US 6037179 A ＊第7欄第35行－第8欄第63行，図4B＊	
JP 2003-270207 A	25.09.2003	（ファミリーなし）	
JP 2001-126658 A	11.05.2001	（ファミリーなし）	
WO 2018/100621 A1	07.06.2018	（ファミリーなし）	
CN 107301945 A	27.10.2017	（ファミリーなし）	