

(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
2019年11月21日(21.11.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/220554 A1

(51) 国際特許分類:
H01J 49/40 (2006.01)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/018853

(22) 国際出願日: 2018年5月16日(16.05.2018)

(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).

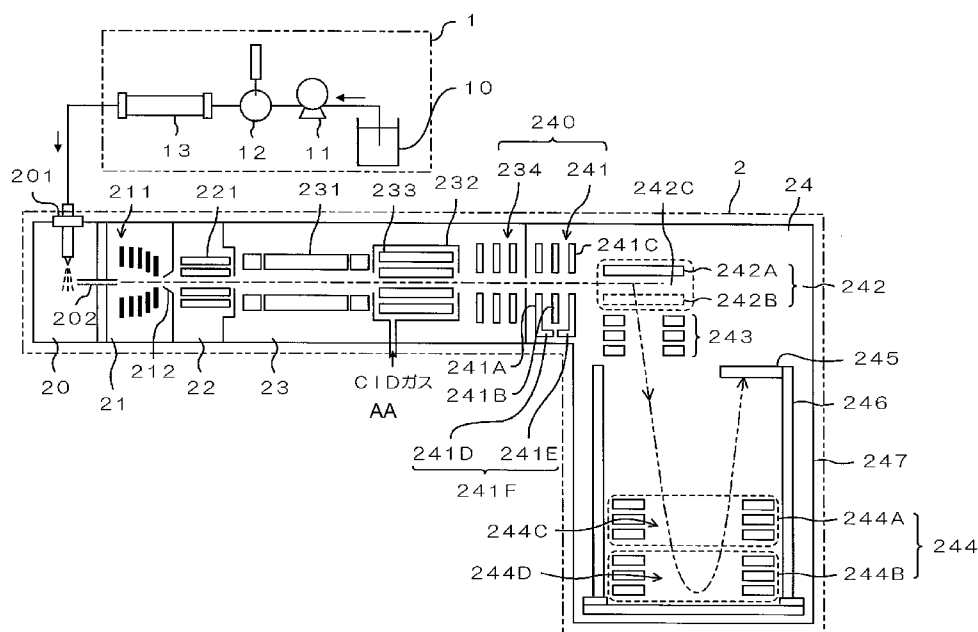
(72) 発明者: 工藤 朋也 (**KUDO, Tomoya**); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 奥村 大輔 (**OKUMURA Daisuke**); 〒6048511 京都

(74) 代理人: 吉本 力, 外 (**YOSHIMOTO, Tsutomu et al.**); 〒5410059 大阪府大阪市中央区博労町3丁目4-15 心斎橋谷本ビル M E L O N 国際特許事務所 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, 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,

(54) Title: TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETER

(54) 発明の名称: 飛行時間型質量分析装置



AA CID Gas

(57) Abstract: A transfer electrode portion (240) is configured by coaxially arranging a plurality of electrodes (241A, 241B, 241C) formed in a circular shape. Ions are made to pass through the inside of the plurality of electrodes (241A, 241B, 241C), to each of which a voltage is applied, and led to an orthogonal acceleration region (242C). A flight tube (246) is applied with a voltage having a higher absolute value than the voltage applied to each of the plurality of electrodes (241A, 241B, 241C), and ions accelerated in the orthogonal acceleration region (242C) are introduced into a flight space

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))

formed thereinside. A shield portion (241F) is provided between the transfer electrode portion (240) and the flight tube (246) and prevents an electric field derived from the voltage applied to the flight tube (246) from entering into the transfer electrode portion (240).

(57) 要約: トランスファー電極部 (240) は、環状に形成された複数の電極 (241A, 241B, 241C) を同軸上に並べて構成され、それぞれ電圧が印加された複数の電極 (241A, 241B, 241C) の内側にイオンを通過させ、当該イオンを直交加速領域 (242C) へと導く。フライトチューブ (246) は、複数の電極 (241A, 241B, 241C) に印加される電圧よりも絶対値が高い電圧が印加され、内部に形成された飛行空間内に、直交加速領域 (242C) で加速されたイオンが導入される。シールド部 (241F) は、トランスファー電極部 (240) とフライトチューブ (246) との間に設けられ、フライトチューブ (246) に印加される電圧に由来する電場がトランスファー電極部 (240) に進入するのを抑制する。

明 細 書

発明の名称： 飛行時間型質量分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、直交加速領域に入射するイオンを当該イオンの入射方向に対して直交方向に加速し、その加速されたイオンを飛行空間内に導くことにより、当該飛行空間内におけるイオンの飛行時間に基づいて当該イオンの質量電荷比を分析する直交加速方式の飛行時間型質量分析装置に関するものである。

背景技術

[0002] 飛行時間型質量分析装置（TOFMS：Time of Flight Mass Spectrometer）としては、直交加速方式でイオンを加速させるものが知られている（例えば、下記特許文献1参照）。この種の飛行時間型質量分析装置には、トランスファー電極部、直交加速部及びフライトチューブなどが備えられている。

[0003] トランスファー電極部は、環状に形成された複数の電極を同軸上に並べて構成されている。これらの各電極に電圧が印加されることにより、各電極の内側には電場が形成され、この電場を通過してイオンが直交加速部へと導かれる。直交加速部には、トランスファー電極部から入射するイオンを当該イオンの入射方向に対して直交方向に加速する直交加速領域が形成されている。

[0004] 直交加速領域で加速されたイオンは、フライトチューブ内の飛行空間へと導かれ、当該飛行空間内を飛行した後、検出器で検出される。これにより、検出器に到達するまでのイオンの飛行時間が測定され、その飛行時間に基づいてイオンの質量電荷比 m/z が算出される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6202214号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] トランスファー電極部を構成する各電極には、例えば数10V程度の電圧が印加される。一方、フライトチューブには、例えば7kV程度の高電圧が印加される。通常、フライトチューブに印加される電圧の極性は検出対象のイオンの極性に依りて異なり、正イオン検出時には-7kV、負イオン検出時には+7kVの電圧が印加される。いずれにしても、トランスファー電極部を構成する少なくとも一部の電極に印加する電圧よりも、絶対値が例えば10倍以上の高電圧がフライトチューブに印加されることになる。直交加速方式の飛行時間型質量分析装置では、トランスファー電極部とフライトチューブとが比較的近い位置に配置されているため、フライトチューブに印加される高電圧に由来する電場が、トランスファー電極部に進入し、トランスファー電極部における電場に変動が生じるという問題があった。

[0007] 上記のようなトランスファー電極部における電場の変動が生じた場合、トランスファー電極部を通過するイオンが曲げられてしまい、分解能の低下、感度の低下、測定精度の低下などが生じる。トランスファー電極部への電場の進入を少なくするために、各電極間の距離を小さくすることも考えられるが、電極の枚数が多くなって製造コストが高くなったり、部品の公差が累積することにより測定精度が悪化したりする原因になる。

[0008] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、フライトチューブに印加される電圧に起因して、トランスファー電極部における電場に変動が生じるのを防止することができる飛行時間型質量分析装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] (1) 本発明に係る飛行時間型質量分析装置は、直交加速領域に入射するイオンを当該イオンの入射方向に対して直交方向に加速し、その加速されたイオンを飛行空間内に導くことにより、当該飛行空間内におけるイオンの飛行時間に基いて当該イオンの質量電荷比を分析する直交加速方式の飛行時間型質量分析装置であって、トランスファー電極部と、フライトチューブと、シールド部とを備える。前記トランスファー電極部は、環状に形成された複

数の電極を同軸上に並べて構成され、それぞれ電圧が印加された前記複数の電極の内側にイオンを通過させ、当該イオンを前記直交加速領域へと導く。前記フライトチューブは、前記複数の電極に印加される電圧よりも絶対値が高い電圧が印加され、内部に形成された前記飛行空間内に、前記直交加速領域で加速されたイオンが導入される。前記シールド部は、前記トランスファー電極部と前記フライトチューブとの間に設けられ、前記フライトチューブに印加される電圧に由来する電場が前記トランスファー電極部に進入するのを抑制する。

[0010] このような構成によれば、トランスファー電極部とフライトチューブとの間に設けられたシールド部により、フライトチューブに印加される電圧に由来する電場がトランスファー電極部に進入するのを抑制することができる。これにより、フライトチューブに印加される電圧に起因して、トランスファー電極部における電場に変動が生じるのを防止することができる。

[0011] (2) 前記シールド部は、前記複数の電極の一部により形成されていてもよい。

[0012] このような構成によれば、トランスファー電極部を構成する複数の電極の一部を利用してシールド部を形成することができる。これにより、シールド部を別部材として設ける必要がないため、製造コストを低減することができる。

[0013] (3) 前記飛行時間型質量分析装置は、真空チャンバをさらに備えていてもよい。前記真空チャンバには、分析時に真空状態となる真空室が内部に形成され、当該真空室内に前記複数の電極のうち少なくとも1つの電極と前記フライトチューブとが設けられている。この場合、前記シールド部は、前記少なくとも1つの電極と前記フライトチューブとの間に設けられていてもよい。

[0014] このような構成によれば、同一の真空室内に設けられている少なくとも1つの電極とフライトチューブとの間で、シールド部により、フライトチューブに印加される電圧に由来する電場がトランスファー電極部に進入するのを

抑制することができる。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、フライトチューブに印加される電圧に由来する電場がトランスファー電極部に進入するのを抑制することができるため、フライトチューブに印加される電圧に起因して、トランスファー電極部における電場に変動が生じるのを防止することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態に係る飛行時間型質量分析装置を備えた液体クロマトグラフ質量分析装置の構成例を示す概略図である。

[図2A]トランスファー電極部の第2電極部の第1変形例を示す概略図である。
。

[図2B]トランスファー電極部の第2電極部の第2変形例を示す概略図である。
。

[図2C]トランスファー電極部の第2電極部の第3変形例を示す概略図である。
。

[図2D]トランスファー電極部の第2電極部の第4変形例を示す概略図である。
。

発明を実施するための形態

[0017] 1. 液体クロマトグラフ質量分析装置の全体構成

図1は、本発明の一実施形態に係る飛行時間型質量分析装置を備えた液体クロマトグラフ質量分析装置の構成例を示す概略図である。この液体クロマトグラフ質量分析装置は、液体クロマトグラフ部1及び質量分析部2を備えている。

[0018] 液体クロマトグラフ部1は、移動相容器10、ポンプ11、インジェクタ12及びカラム13などを備えている。移動相容器10には、移動相が貯留されている。ポンプ11は、移動相容器10内の移動相をインジェクタ12へと送り出す。インジェクタ12では、移動相容器10からの移動相に対して、所定量の試料が注入される。試料が注入された移動相はカラム13に導

入され、カラム 1 3 を通過する過程で試料中の各成分が分離される。カラム 1 3 で分離された試料中の各成分は、質量分析部 2 に順次供給される。

[0019] 質量分析部 2 は、飛行時間型質量分析装置（TOFMS : Time of Flight Mass Spectrometer）により構成されており、イオン化室 2 0、第 1 中間室 2 1、第 2 中間室 2 2、第 3 中間室 2 3 及び分析室 2 4 などが内部に形成されている。イオン化室 2 0 内は、略大気圧となっている。第 1 中間室 2 1、第 2 中間室 2 2、第 3 中間室 2 3 及び分析室 2 4 は、それぞれ真空ポンプ（図示せず）の駆動により真空状態（負圧状態）とされる。イオン化室 2 0、第 1 中間室 2 1、第 2 中間室 2 2、第 3 中間室 2 3 及び分析室 2 4 は、互いに連通しており、この順序に従って段階的に真空度が高くなるように構成されている。

[0020] イオン化室 2 0 には、例えば E S I（Electro Spray Ionization）スプレーからなるスプレー 2 0 1 が設けられている。液体クロマトグラフ部 1 から供給される試料中の各成分を含む試料液は、スプレー 2 0 1 により、電荷が付与されながらイオン化室 2 0 内に噴霧される。これにより、試料中の各成分由来のイオンが生成される。ただし、質量分析部 2 で用いられるイオン化法は、E S I に限らず、例えば A P C I（Atmospheric Pressure Chemical Ionization）又は P E S I（Probe Electro Spray Ionization）などの他のイオン化法が用いられてもよい。

[0021] 第 1 中間室 2 1 は、小径の管からなる加熱キャピラリ 2 0 2 を介して、イオン化室 2 0 に連通している。また、第 2 中間室 2 2 は、小孔からなるスキマー 2 1 2 を介して、第 1 中間室 2 1 に連通している。第 1 中間室 2 1 及び第 2 中間室 2 2 には、それぞれイオンを収束させつつ後段へ送るためのイオンガイド 2 1 1、2 2 1 が設けられている。

[0022] 第 3 中間室 2 3 には、例えば四重極マスフィルタ 2 3 1 及びコリジョンセル 2 3 2 などが設けられている。コリジョンセル 2 3 2 の内部には、アルゴン又は窒素などの C I D（Collision Induced Dissociation）ガスが連続的又は間欠的に供給される。コリジョンセル 2 3 2 内には、多重極イオンガイ

ド 2 3 3 が設けられている。

[0023] 第 2 中間室 2 2 から第 3 中間室 2 3 に流入するイオンは、四重極マスフィルタ 2 3 1 により質量電荷比に応じて分離され、特定の質量電荷比を有するイオンのみが四重極マスフィルタ 2 3 1 を通過する。四重極マスフィルタ 2 3 1 を通過したイオンは、プリカーサイオンとしてコリジョンセル 2 3 2 内に導入され、C I D ガスと接触して開裂されることにより、プロダクトイオンが生成される。生成されたプロダクトイオンは、多重極イオンガイド 2 3 3 により一時的に保持され、所定のタイミングでコリジョンセル 2 3 2 から放出される。

[0024] 第 3 中間室 2 3 及び分析室 2 4 には、これらの室内を跨るようにトランスファー電極部 2 4 0 が設けられている。トランスファー電極部 2 4 0 は、第 3 中間室 2 3 に設けられた 1 つ又は複数の第 1 電極 2 3 4 と、分析室 2 4 に設けられた 1 つ又は複数の第 2 電極 2 4 1 とを含む。第 1 電極 2 3 4 及び第 2 電極 2 4 1 は、それぞれ環状に形成され、同軸上に並べて配置されている。コリジョンセル 2 3 2 から放出されたイオン（プロダクトイオン）は、トランスファー電極部 2 4 0 において複数の電極 2 3 4, 2 4 1 の内側を通過することにより収束される。

[0025] 分析室 2 4 には、上記第 2 電極 2 4 1 の他、直交加速部 2 4 2、加速電極部 2 4 3、リフレクトロン 2 4 4、検出器 2 4 5 及びフライトチューブ 2 4 6 などが設けられている。フライトチューブ 2 4 6 は、例えば両端部が開放された中空状の部材であり、その内部にリフレクトロン 2 4 4 が配置されている。

[0026] 直交加速部 2 4 2 には、トランスファー電極部 2 4 0 からイオンが入射する。直交加速部 2 4 2 は、互いに間隔を隔てて対向する 1 対の電極 2 4 2 A, 2 4 2 B を備えている。1 対の電極 2 4 2 A, 2 4 2 B は、トランスファー電極部 2 4 0 からのイオンの入射方向に対して平行に延びており、これらの電極間には直交加速領域 2 4 2 C が形成されている。

[0027] 一方の電極 2 4 2 B は、複数の開口を有するグリッド電極により構成され

ている。直交加速領域 242C に入射するイオンは、当該イオンの入射方向に対して直交方向に加速され、一方の電極 242B の開口を通過して、加速電極部 243 へと導かれる。本実施形態において、直交加速部 242 は、分析対象となるイオンを射出するイオン射出部を構成している。直交加速部 242 から射出されるイオンは、加速電極部 243 によりさらに加速され、フライトチューブ 246 内に導入される。フライトチューブ 246 には、トランスファ電極部 240 の各電極 234, 241 に印加される電圧よりも絶対値が高い電圧が印加される。

[0028] フライトチューブ 246 内に設けられたリフレクトロン 244 は、1 つ又は複数の第 1 電極 244A と、1 つ又は複数の第 2 電極 244B とを含む。第 1 電極 244A 及び第 2 電極 244B は、それぞれ環状に形成され、フライトチューブ 246 の軸線に沿って同軸上に並べて配置されている。第 1 電極 244A 及び第 2 電極 244B には、それぞれ異なる電圧が印加される。

[0029] フライトチューブ 246 内に導入されたイオンは、フライトチューブ 246 内に形成された飛行空間内に導かれ、当該飛行空間内を飛行した後に検出器 245 に入射する。具体的には、フライトチューブ 246 内に導入されたイオンは、第 1 電極 244A の内側に形成された第 1 領域（第 1 ステージ）244C で減速された後、第 2 電極 244B の内側に形成された第 2 領域（第 2 ステージ）244D で反射されることにより、U 字状に折り返されて検出器 245 に入射する。

[0030] イオンが直交加速部 242 から射出された時点から、検出器 245 に入射するまでの飛行時間は、イオンの質量電荷比に依存する。したがって、直交加速部 242 から射出される各イオンの飛行時間に基づいて、各イオンの質量電荷比を算出し、マススペクトルを作成することができる。

[0031] 2. トランスファ電極部の具体的構成

本実施形態におけるトランスファ電極部 240 は、分析室 24 側に 3 つの第 2 電極 241（電極 241A, 241B, 241C）を備えている。分析室 24 は、分析時に真空状態となる真空室を構成しており、当該真空室に

各電極 2 4 1 A, 2 4 1 B, 2 4 1 C 及びフライトチューブ 2 4 6 が設けられている。上記真空室（分析室 2 4）は、真空チャンバ 2 4 7 内に形成されている。

[0032] 同軸上に並ぶ 3 つの電極 2 4 1 A, 2 4 1 B, 2 4 1 C のうち、中央の電極 2 4 1 B を挟んで両側の 2 つの電極 2 4 1 A, 2 4 1 C は、それらの一部が屈曲又は湾曲した形状となっている。

[0033] 具体的には、電極 2 4 1 A は、フライトチューブ 2 4 6 側の端部が電極 2 4 1 B 側に L 字状に屈曲されており、これにより突出片 2 4 1 D が形成されている。突出片 2 4 1 D の先端は、電極 2 4 1 B のフライトチューブ 2 4 6 側の端部近傍に位置しているが、電極 2 4 1 B には接触しないように離間している。

[0034] また、電極 2 4 1 C は、フライトチューブ 2 4 6 側の端部が電極 2 4 1 B 側に L 字状に屈曲されており、これにより突出片 2 4 1 E が形成されている。突出片 2 4 1 E の先端は、電極 2 4 1 B のフライトチューブ 2 4 6 側の端部近傍、かつ、突出片 2 4 1 D の端部近傍に位置しているが、各電極 2 4 1 A, 2 4 1 B には接触しないように離間している。

[0035] このように、各電極 2 4 1 A, 2 4 1 B, 2 4 1 C は、フライトチューブ 2 4 6 側において互いに近接しているが、電極間で放電しない程度に離間している。各突出片 2 4 1 D, 2 4 1 E は、同一直線状に延びており、中央の電極 2 4 1 とフライトチューブ 2 4 6 との間を遮るように配置されている。

[0036] 上記のようにして配置された各突出片 2 4 1 D, 2 4 1 E は、フライトチューブ 2 4 6 に印加される電圧に由来する電場がトランスファー電極部 2 4 0 に進入するのを抑制するためのシールド部 2 4 1 F を構成している。すなわち、トランスファー電極部 2 4 0 の各電極 2 3 4, 2 4 1 に印加される電圧よりも絶対値が高い電圧が印加されるフライトチューブ 2 4 6 の周辺には、トランスファー電極部 2 4 0 にまで到達する電場が形成される。この電場をシールド部 2 4 1 F で遮ることにより、当該電場がトランスファー電極部 2 4 0 におけるイオンの通過領域まで進入しないように構成されている。

[0037] このように、本実施形態では、シールド部 241F がトランスファー電極部 240 と一体的に形成されることにより、トランスファー電極部 240（各電極 241A, 241B, 241C）とフライトチューブ 246 との間にシールド部 241F が設けられている。

[0038] 3. 作用効果

（1）本実施形態では、トランスファー電極部 240 とフライトチューブ 246 との間に設けられたシールド部 241F により、フライトチューブ 246 に印加される電圧に由来する電場がトランスファー電極部 240 に進入するのを抑制することができる。これにより、フライトチューブ 246 に印加される電圧に起因して、トランスファー電極部 240 における電場に変動が生じるのを防止することができる。

[0039] （2）また、本実施形態では、トランスファー電極部 240 を構成する複数の電極 241A, 241B, 241C の一部を利用してシールド部 241F を形成することができる。これにより、シールド部 241F を別部材として設ける必要がないため、製造コストを低減することができる。

[0040] （3）特に、本実施形態では、同一の真空室内（分析室 24 内）に設けられている少なくとも 1 つの電極 241A, 241B, 241C とフライトチューブ 246 との間で、シールド部 241F により、フライトチューブ 246 に印加される電圧に由来する電場がトランスファー電極部 240 に進入するのを抑制することができる。

[0041] 4. 第 1 変形例

図 2A は、トランスファー電極部 240 の第 2 電極 241 の第 1 変形例を示す概略図である。この第 1 変形例では、分析室 24 側に設けられた 3 つの第 2 電極 241（電極 241A, 241B, 241C）のうち、イオンの通過方向 D における最も上流側の電極 241A のみが屈曲又は湾曲した形状となっている。

[0042] 具体的には、電極 241A は、フライトチューブ 246 側の端部が電極 241B 側に L 字状に屈曲されており、これにより突出片 241G が形成され

ている。突出片 241 G の先端は、電極 241 C のフライトチューブ 246 側の端部近傍に位置しているが、電極 241 B, 241 C には接触しないように離間している。このようにして配置された突出片 241 G は、フライトチューブ 246 に印加される電圧に由来する電場がトランスファー電極部 240 に進入するのを抑制するためのシールド部 241 F を構成している。

[0043] 5. 第2変形例

図 2 B は、トランスファー電極部 240 の第 2 電極 241 の第 2 変形例を示す概略図である。この第 2 変形例では、分析室 24 側に設けられた 3 つの第 2 電極 241 (電極 241 A, 241 B, 241 C) のうち、イオンの通過方向 D における最も下流側の電極 241 C のみが屈曲又は湾曲した形状となっている。

[0044] 具体的には、電極 241 C は、フライトチューブ 246 側の端部が電極 241 B 側に L 字状に屈曲されており、これにより突出片 241 H が形成されている。突出片 241 H の先端は、電極 241 A のフライトチューブ 246 側の端部近傍に位置しているが、電極 241 A, 241 B には接触しないように離間している。このようにして配置された突出片 241 H は、フライトチューブ 246 に印加される電圧に由来する電場がトランスファー電極部 240 に進入するのを抑制するためのシールド部 241 F を構成している。

[0045] 6. 第3変形例

図 2 C は、トランスファー電極部 240 の第 2 電極 241 の第 3 変形例を示す概略図である。この第 3 変形例では、分析室 24 側に設けられた 3 つの第 2 電極 241 (電極 241 A, 241 B, 241 C) のうち、イオンの通過方向 D における最も上流側の電極 241 A と最も下流側の電極 241 C が屈曲又は湾曲した形状となっている。

[0046] 具体的には、電極 241 A は、フライトチューブ 246 側の端部が電極 241 B 側に L 字状に屈曲されており、これにより突出片 241 K が形成されている。突出片 241 K の先端は、電極 241 C の近傍に位置しているが、電極 241 B, 241 C には接触しないように離間している。

[0047] また、電極 2 4 1 C は、フライトチューブ 2 4 6 側の端部が電極 2 4 1 B 側に L 字状に屈曲されており、これにより突出片 2 4 1 L が形成されている。突出片 2 4 1 L は、突出片 2 4 1 K に対して平行に延びており、突出片 2 4 1 K には接触しないように離間している。

[0048] このようにして配置された突出片 2 4 1 K, 2 4 1 L は、フライトチューブ 2 4 6 に印加される電圧に由来する電場がトランスファー電極部 2 4 0 に進入するのを抑制するためのシールド部 2 4 1 F を構成している。複数の突出片 2 4 1 K, 2 4 1 L が、フライトチューブ 2 4 6 側からの電場の進入方向に並べて配置されているため、トランスファー電極部 2 4 0 への電場の進入を効果的に抑制することができる。

[0049] 7. 第 4 変形例

図 2 D は、トランスファー電極部 2 4 0 の第 2 電極 2 4 1 の第 4 変形例を示す概略図である。この第 4 変形例では、分析室 2 4 側に設けられた 3 つの第 2 電極 2 4 1 (電極 2 4 1 A, 2 4 1 B, 2 4 1 C) のうち、イオンの通過方向 D における中央の電極 2 4 1 B のみが屈曲又は湾曲した形状となっている。

[0050] 具体的には、電極 2 4 1 B は、フライトチューブ 2 4 6 側の端部に、電極 2 4 1 A 側及び電極 2 4 1 C 側にそれぞれ突出する突出片 2 4 1 M が形成されることにより、T 字状に構成されている。一方の突出片 2 4 1 M の先端は、電極 2 4 1 A のフライトチューブ 2 4 6 側の端部近傍に位置し、他方の突出片 2 4 1 M の先端は、電極 2 4 1 C のフライトチューブ 2 4 6 側の端部近傍に位置しているが、各突出片 2 4 1 M は電極 2 4 1 A, 2 4 1 C には接触しないように離間している。このようにして配置された突出片 2 4 1 M は、フライトチューブ 2 4 6 に印加される電圧に由来する電場がトランスファー電極部 2 4 0 に進入するのを抑制するためのシールド部 2 4 1 F を構成している。

[0051] 8. その他の変形例

トランスファー電極部 2 4 0 が分析室 2 4 側に備えた電極 (第 2 電極 2 4

1) の数は、3つに限らず、2つであってもよいし、4つ以上であってもよい。第2電極241が2つである場合には、一方の第2電極241によりシールド部241Fが構成されてもよい。また、第2電極241が4つ以上である場合には、両端に配置された2つの第2電極241によりシールド部241Fが構成されてもよいし、いずれか1つ又は複数の第2電極241によりシールド部241Fが構成されてもよい。

[0052] シールド部241Fは、トランスファー電極部240と一体的に形成された構成に限らず、トランスファー電極部240とフライトチューブ246との間に、別部材としてシールド部が設けられていてもよい。この場合、シールド部は、例えばトランスファー電極部240とフライトチューブ246との間に設けられた板状の部材であってもよいし、トランスファー電極部240の周囲を覆う円筒状の部材であってもよい。

[0053] トランスファー電極部240は、第3中間室23及び分析室24に跨るように設けられた構成に限らず、分析室24にのみトランスファー電極部240（第2電極241）が設けられた構成であってもよい。

[0054] 本発明に係る飛行時間型質量分析装置は、液体クロマトグラフ部1と接続されることにより液体クロマトグラフ質量分析装置として構成されるものに限らず、例えばMALDI（Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization）を用いた構成などのように、液体クロマトグラフ部1と接続されない構成であってもよい。

符号の説明

- [0055] 1 液体クロマトグラフ部
2 質量分析部
234 第1電極
240 トランスファー電極部
241 第2電極
241A～241C 電極
241D, 241E 突出片

- 2 4 1 F シールド部
- 2 4 1 G ~ 2 4 1 M 突出片
- 2 4 2 直交加速部
- 2 4 2 C 直交加速領域
- 2 4 4 リフレクトロン
- 2 4 6 フライトチューブ
- 2 4 7 真空チャンバ

請求の範囲

[請求項1] 直交加速領域に入射するイオンを当該イオンの入射方向に対して直交方向に加速し、その加速されたイオンを飛行空間内に導くことにより、当該飛行空間内におけるイオンの飛行時間に基いて当該イオンの質量電荷比を分析する直交加速方式の飛行時間型質量分析装置であって、

環状に形成された複数の電極を同軸上に並べて構成され、それぞれ電圧が印加された前記複数の電極の内側にイオンを通過させ、当該イオンを前記直交加速領域へと導くトランスファー電極部と、

前記複数の電極に印加される電圧よりも絶対値が高い電圧が印加され、内部に形成された前記飛行空間内に、前記直交加速領域で加速されたイオンが導入されるフライトチューブと、

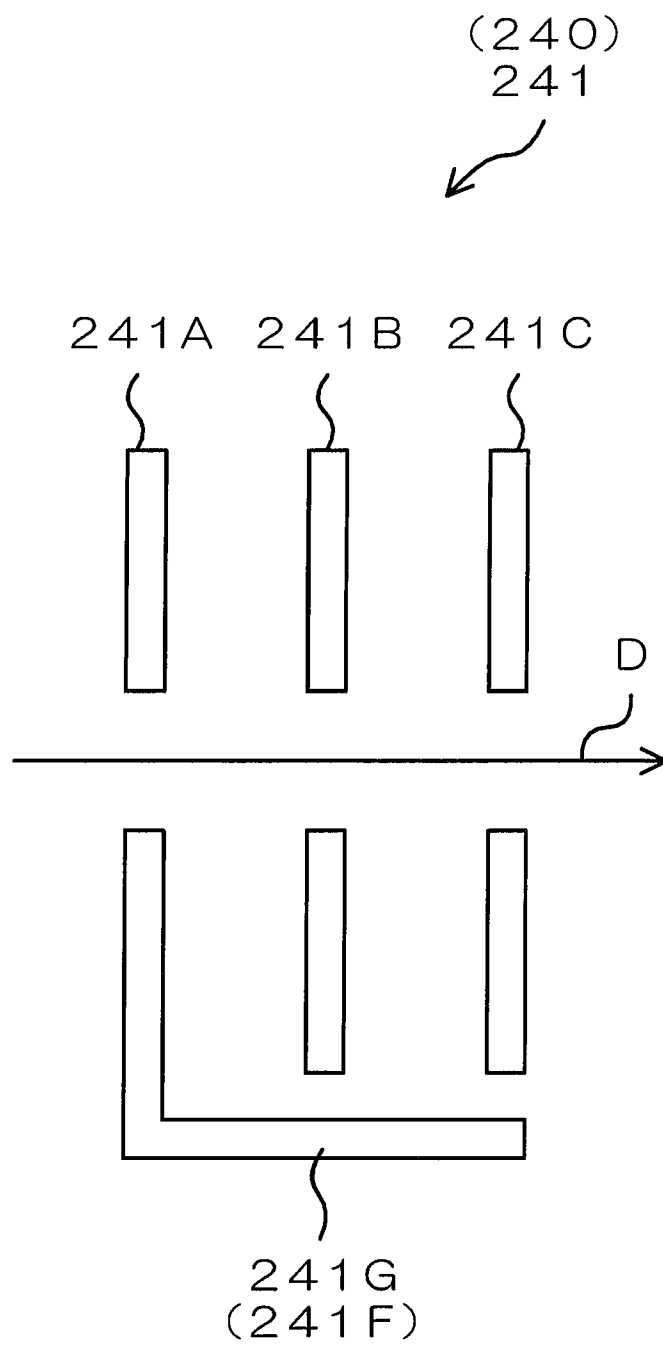
前記トランスファー電極部と前記フライトチューブとの間に設けられ、前記フライトチューブに印加される電圧に由来する電場が前記トランスファー電極部に進入するのを抑制するシールド部とを備えることを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

[請求項2] 前記シールド部は、前記複数の電極の一部により形成されていることを特徴とする請求項1に記載の飛行時間型質量分析装置。

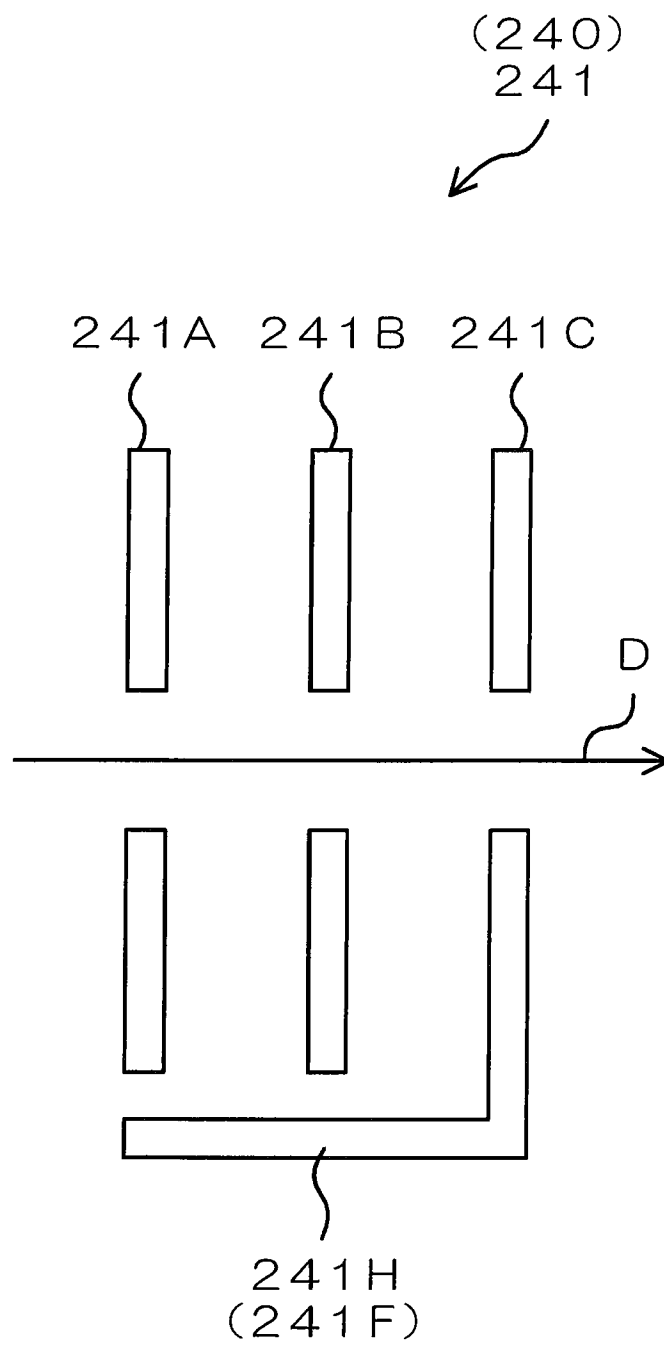
[請求項3] 分析時に真空状態となる真空室が内部に形成され、当該真空室内に前記複数の電極のうち少なくとも1つの電極と前記フライトチューブとが設けられた真空チャンバをさらに備え、

前記シールド部は、前記少なくとも1つの電極と前記フライトチューブとの間に設けられていることを特徴とする請求項1に記載の飛行時間型質量分析装置。

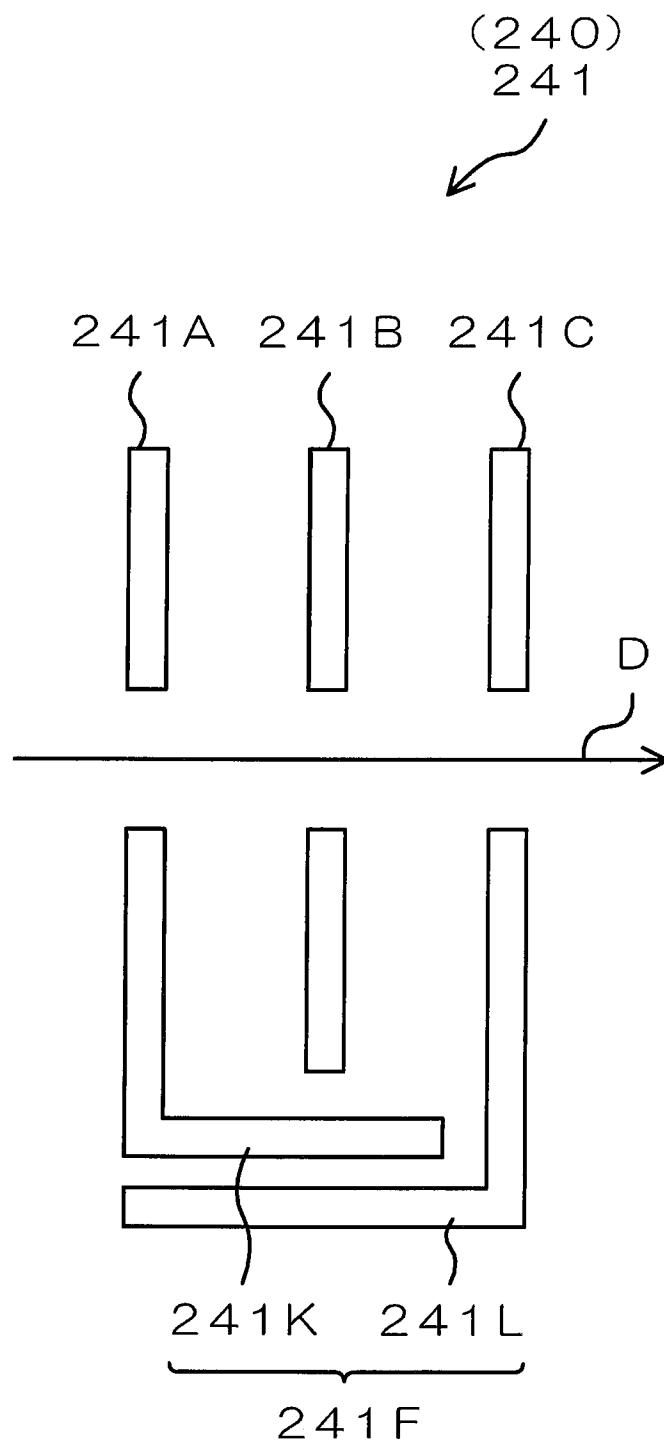
[図2A]



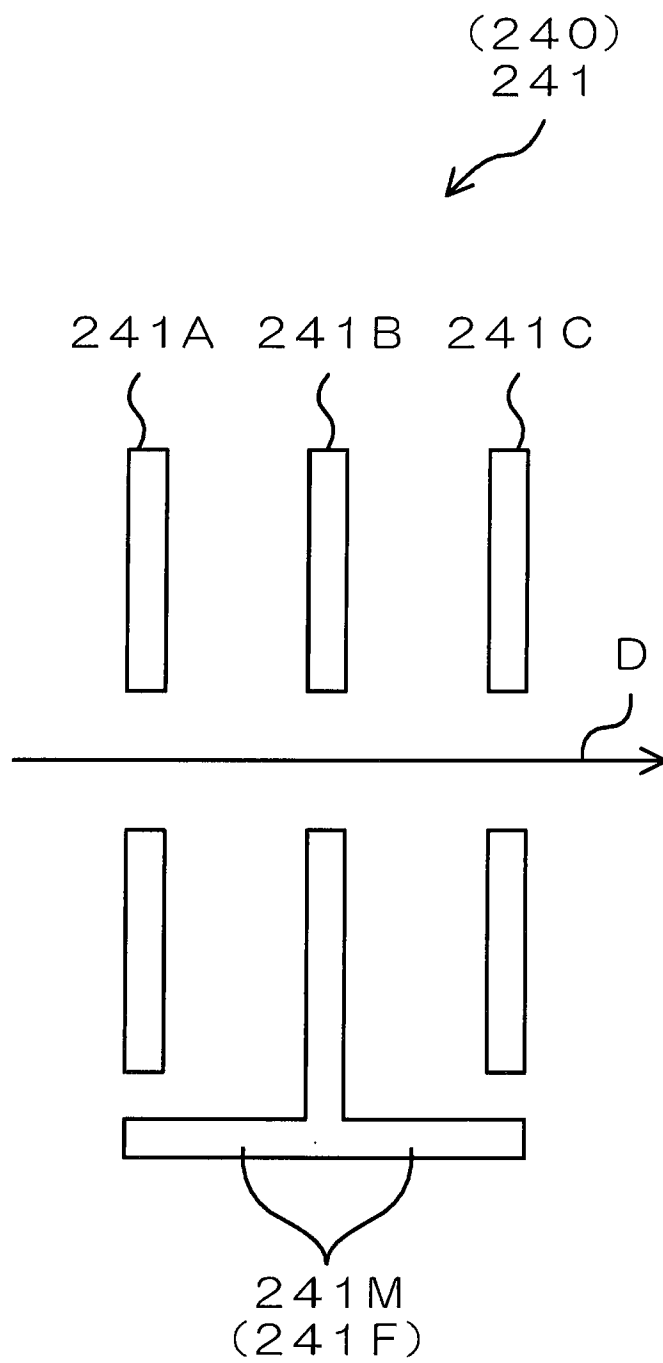
[図2B]



[図2C]



[図2D]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/018853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01J49/40 (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)

Int.Cl. H01J49/40

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
A	JP 2001-523378 A (ANALYTICA OF BRANFORD, INC.) 20 November 2001 & US 5654544 A & US 5847385 A & WO 1998/007179 A1 & EP 917727 A1 & DE 69733477 T & AU 3914397 A & CA 2262615 A	1-3
A	US 5869829 A (ANALYTICA OF BRANFORD, INC.) 09 February 1999 & JP 11-513176 A & WO 1998/000224 A1 & EP 853489 A1 & AU 3594097 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
--	---

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 02.08.2018	Date of mailing of the international search report 21.08.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/018853

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-527971 A (DH TECHNOLOGIES DEVELOPMENT PTE. LTD.) 04 July 2013 & US 2013/0214148 A1 & WO 2011/138669 A2 & EP 2567397 A2 & CN 102971827 A	1-3
A	US 2016/0005583 A1 (BRUKER DALTONIK GMBH) 07 January 2016 & GB 2530840 A & DE 102014009900 A & CN 105244252 A	1-3
A	US 2011/0186730 A1 (HELMHOLTZ-ZENTRUM GEESTHACHT ZENTRUM FUR MATERIAL-UND KUSTENFORSCHUNG GMBH) 04 August 2011 & EP 2355129 A1	1-3
A	JP 2005-183328 A (HITACHI HIGH TECH CORPORATION) 07 July 2005 (Family: none)	1-3
A	JP 2018-502429 A (KRATOS ANALYTICAL LIMITED) 25 January 2018 & US 2017/0352527 A1 & GB 2533608 A & WO 2016/102140 A1 & EP 3238227 A1 & CN 107251187 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01J49/40(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（IPC））

Int.Cl. H01J49/40

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	JP 2001-523378 A（アナリチカ オブ ブランフォード，インコーポレーテッド）2001.11.20， & US 5654544 A & US 5847385 A & WO 1998/007179 A1 & EP 917727 A1 & DE 69733477 T & AU 3914397 A & CA 2262615 A	1-3
A	US 5869829 A（ANALYTICA OF BRANFORD，INC.）1999.02.09， & JP 11-513176 A & WO 1998/000224 A1 & EP 853489 A1 & AU 3594097 A	1-3

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

02.08.2018

国際調査報告の発送日

21.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

杉田 翠

2G

3811

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

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
A	JP 2013-527971 A (ディーエイチ テクノロジーズ デベロップメント プライベート リミテッド) 2013.07.04, & US 2013/0214148 A1 & WO 2011/138669 A2 & EP 2567397 A2 & CN 102971827 A	1-3
A	US 2016/0005583 A1 (BRUKER DALTONIK GMBH) 2016.01.07, & GB 2530840 A & DE 102014009900 A & CN 105244252 A	1-3
A	US 2011/0186730 A1 (HELMHOLTZ-ZENTRUM GEESTHACHT ZENTRUM FUR MATERIAL-UND KUSTENFORSCHUNG GMBH) 2011.08.04, & EP 2355129 A1	1-3
A	JP 2005-183328 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2005.07.07, (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2018-502429 A (クラトス・アナリティカル・リミテッド) 2018.01.25, & US 2017/0352527 A1 & GB 2533608 A & WO 2016/102140 A1 & EP 3238227 A1 & CN 107251187 A	1-3