

(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
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/002502 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 49/26 (2006.01) H01J 49/06 (2006.01)
G01N 27/62 (2006.01) H01J 49/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067291
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 16 日(16.06.2015)
- (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 2014-138445 2014 年 7 月 4 日(04.07.2014) JP
- (71) 出願人: 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: 山本 昭夫(YAMAMOTO Akio); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 利根 正純(TONE Masazumi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号 株式会社日立製作所内

Tokyo (JP). 渡辺 敏光(WATANABE Toshimitsu); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 大月 繁夫(OOTSUKI Shigeo); 〒1058717 東京都港区西新橋一丁目 2 4 番 1 4 号 株式会社日立ハイテクノロジーズ内 Tokyo (JP). 加島 一樹(KAJIMA Kazuki); 〒1058717 東京都港区西新橋一丁目 2 4 番 1 4 号 株式会社日立ハイテクノロジーズ内 Tokyo (JP).

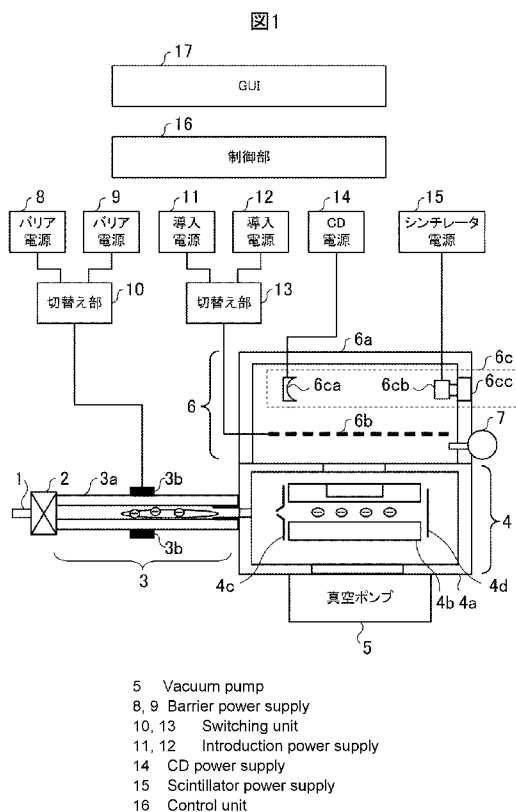
(74) 代理人: 特許業務法人 湘洋内外特許事務所 (SHOYO INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 〒2200004 神奈川県横浜市西区北幸二丁目 1 5 番 1 号 東武横浜第 2 ビル 6 階 Kanagawa (JP).

(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,

[続葉有]

(54) Title: MASS SPECTROMETER AND MASS-SPECTROMETRY METHOD

(54) 発明の名称: 質量分析装置および質量分析方法



(57) Abstract: This invention obtains appropriate mass-spectrometry results by performing mass spectrometry in a state in which ionization efficiency is increased. Using a voltage supplied by barrier power supplies (8, 9), an ionization unit (3) ionizes a sample. An ion-trapping unit (4b) captures ions from the sample ionized by the ionization unit (3), and a detection unit (6c) detects said ions. Using a voltage supplied by introduction power supplies (11, 12), the ions captured by the ion-trapping unit (4b) are introduced into the detection unit (6c) by an introduction unit (6b). During a first period, a control unit (16) switches the polarities of the voltage supplied to the ionization unit (3) and the voltage supplied to the introduction unit (6b), and during a second period that follows the first period, the control unit (16) controls the polarities of the voltage supplied to the ionization unit (3) and the voltage supplied to the introduction unit (6b) on the basis of the number of ions detected using the switched polarities.

(57) 要約: イオン化効率がより高い状態で質量分析を行い、適切な質量分析結果を得る。イオン化部(3)は、バリア電源(8, 9)から供給される電圧によって試料をイオン化する。イオントラップ部(4b)は、イオン化部(3)によってイオン化された試料のイオンを捕捉する。検出部(6c)は、イオンを検出する。導入部(6b)は、イオントラップ部(4b)により捕捉されたイオンを、導入電源(11, 12)から供給される電圧によって、検出部(6c)に導入する。制御部(16)は、第1の期間において、イオン化部(3)に供給される電圧および導入部(6b)に供給される電圧の極性を切り替え、切り替えた極性におけるイオンの検出量に基づいて、第1の期間に続く第2の期間において、イオン化部(3)に供給される電圧および導入部(6b)に供給される電圧の極性を制御する。



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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：質量分析装置および質量分析方法

技術分野

[0001] 本発明は、質量分析装置および質量分析方法に関するものである。本発明は2014年7月4日に出願された日本国特許の出願番号2014-138445の優先権を主張し、文献の参照による織り込みが認められる指定国については、その出願に記載された内容は参照により本出願に織り込まれる。

背景技術

[0002] 特許文献1には、従来よりもコストの低減が可能であって信頼性が高く、しかも出力電圧の極性の切り換えも比較的高速に行える高電圧電源装置と、こうした電源装置を用いた質量分析装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開番号WO2007/029327号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 質量分析装置は、試料をイオン化して分析を行うが、試料がプラスにイオン化されるかマイナスにイオン化されるかは試料の種類により異なる。そのため、試料をイオン化する際、試料によってはイオン化効率が悪く、適切な質量分析結果を得られない場合がある。

[0005] なお、特許文献1では、分析対象が正イオンであるか負イオンであるかによって、印加する電圧を切替える。そのため、分析対象によっては、イオン化効率が悪く、適切な質量分析結果を得られない場合がある。例えば、正イオン化される分析対象には、正電圧を印加し、負イオン化される分析対象には、負電圧を印加するが、分析対象によっては、逆の電圧を印加した方が、イオン化効率がよい場合もある。

[0006] そこで本発明は、イオン化効率がより高い状態で質量分析を行い、適切な

質量分析結果を得る技術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

[0007] 本願は、上記課題の少なくとも一部を解決する手段を複数含んでいるが、その例を挙げるならば、以下の通りである。上記課題を解決すべく、本発明に係る質量分析装置は、第1の電源と、前記第1の電源から供給される電圧によって試料をイオン化するイオン化部と、前記イオン化部によってイオン化された前記試料のイオンを捕捉するイオントラップ部と、イオンを検出する検出部と、第2の電源と、前記イオントラップ部により捕捉されたイオンを、前記第2の電源から供給される電圧によって前記検出部に導入する導入部と、第1の期間において、前記イオン化部に供給される電圧および前記導入部に供給される電圧の極性を切り替え、切り替えた極性におけるイオンの検出量に基づいて、前記第1の期間に続く第2の期間において、前記イオン化部に供給される電圧および前記導入部に供給される電圧の極性を制御する制御部と、を有する。

発明の効果

[0008] 本発明では、イオン化効率がより高い状態で質量分析を行い、適切な質量分析結果を得ることができる。上記した以外の課題、構成、および効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]第1の実施の形態に係る質量分析装置のブロック構成例を示した図である。

[図2]質量分析装置の概略動作を説明するフローチャートである。

[図3]質量分析装置のタイミングチャートの例を示した図である。

[図4]イオン検出部から得られるイオン強度の例を示した図である。

[図5]質量分析装置の動作例を示したフローチャートである。

[図6]制御部のハードウェア構成例を示した図である。

[図7]第2の実施の形態に係るバリア電源の回路例を示した図である。

[図8]質量分析装置のタイミングチャートの例を示した図である。

[図9]質量分析装置の動作例を示したフローチャートである。

[図10]第3の実施の形態に係るバリア電源の回路例を示した図である。

[図11]バリア電源から出力されるパルス電圧の電圧波形を説明する図である。

[図12]質量分析装置のタイミングチャートの例を示した図である。

[図13]質量分析装置の動作例を示したフローチャートである。

[図14]第4の実施の形態に係る表示装置の画面例を示した図である。

[図15]第5の実施の形態に係る質量分析装置のブロック構成例を示した図である。

[図16]質量分析装置のタイミングチャートの例を示した図である。

[図17]第6の実施の形態に係る質量分析装置のブロック構成例を示した図である。

[図18]第7の実施の形態に係る質量分析装置のブロック構成例を示した図である。

発明を実施するための形態

[0010] 試料中に含まれる微量物質の成分を判定する装置として質量分析装置がある。近年では、質量分析装置は、オンサイトでの違法薬物や爆発物の探知装置としての市場が拡大している。質量分析装置は、分析対象である試料中の分子をイオン化し、電場および磁場の一方または両方を利用して質量分離し、分離されたイオンを検出器で検出する。一般的に、違法薬物は正イオン化されやすく、爆発物などは負イオン化されやすい等、試料によってイオン化の極性が異なる。

[0011] 質量分析装置には、定量分析を行うための据え置き型や、オンサイトで迅速測定を行うための可搬型など、用途に応じていくつかの種類がある。据え置き型は、LC（液体クロマトグラフ）部で分析対象物の成分を分離し、MS（質量分析）部で定性および定量分析を行う方式が一般的である。また、据え置き型は、イオン源にESI（エレクトロスプレー法）を用いる方式やAPCI（大気圧化学イオン化法）を用いる方式が主流である。

[0012] 一方、可搬型では、小型高効率化に有利なイオン源であるバリア放電を用いる方式が近年検討され始めている。このバリア放電は、試料を導入した大気圧に近い気圧の放電部に、誘電体バリアを介してパルス状あるいは正弦波状の高電圧を印加して放電電流を流し、試料中の分子をイオン化する。

[0013] [第1の実施の形態]

図1は、第1の実施の形態に係る質量分析装置のブロック構成例を示した図である。図1に示すように、質量分析装置は、キャピラリ1と、バルブ2と、イオン化部3と、質量分析部4と、真空ポンプ5と、イオン検出部6と、圧力検出部7と、バリア電源8、9と、切替え部10、13と、導入電源11、12と、CD (Conversion Dynode) 電源14と、シンチレータ電源15と、制御部16と、GUI (Graphical User Interface) 17とを有している。図1に示す質量分析装置は、例えば、バリア放電によって試料をイオン化する、可搬型の装置である。

[0014] キャピラリ1には、大気および分析する試料が導入される。キャピラリ1に導入された大気および試料は、バルブ2を介してイオン化部3に送られる。

[0015] バルブ2は、開閉して、キャピラリ1に導入された大気および試料を間欠的にイオン化部3に送る。

[0016] イオン化部3は、誘電体容器3aと、電極3bとを有している。誘電体容器3aには、バルブ2を介して、キャピラリ1に導入された大気および試料が送られる。

[0017] 電極3bは、誘電体容器3aの外側に設けられ、切替え部10から出力される電圧が供給される。電極3bは、切替え部10から供給される電圧によって、誘電体容器3a内に放電電流を流し、キャピラリ1から導入された試料をイオン化する。すなわち、イオン化部3は、バリア放電によって、キャピラリ1から導入された大気に放電電流を流し、試料を電離（反応イオン生成）する。

[0018] 質量分析部4は、チャンバー4aと、イオントラップ部4bと、インキャ

ップ電極 4 c と、エンドキャップ電極 4 d とを有している。チャンバー 4 a は、内部を真空にするための容器であり、内部にイオントラップ部 4 b と、インキャップ電極 4 c と、エンドキャップ電極 4 d とを有している。

[0019] イオントラップ部 4 b は、イオン化部 3 によってイオン化された試料のうち、所定の質量のイオンを補足する。イオントラップ部 4 b は、捕捉するイオンの所定の質量を、可変（掃引）することができる。

[0020] インキャップ電極 4 c およびエンドキャップ電極 4 d は電界を形成し、イオントラップ部 4 b 内にイオンを蓄積させる。

[0021] 真空ポンプ 5 は、イオン化部 3 の誘電体容器 3 a、質量分析部 4 のチャンバー 4 a、およびイオン検出部 6 のチャンバー 6 a の内部を排気する。

[0022] イオン検出部 6 は、チャンバー 6 a と、導入部 6 b と、検出部 6 c とを有している。検出部 6 c は、CD 6 c a と、シンチレータ 6 c b と、光電子倍增管 6 c c とを有している。

[0023] チャンバー 6 a は、内部を真空にするための容器であり、内部に導入部 6 b と、検出部 6 c とを有している。

[0024] 導入部 6 b は、例えば、メッシュ（電極）であり、切替え部 1 3 から電圧が供給される。導入部 6 b は、イオントラップ部 4 b によって捕捉されたイオンを、切替え部 1 3 から供給される電圧によって引き付け、検出部 6 c へ導入する。

[0025] 検出部 6 c の CD 6 c a は、導入部 6 b によって導入されたイオンのイオン量に応じた 2 次電子を放出する。シンチレータ 6 c b は、CD 6 c a によって放出された 2 次電子を光に変換する。光電子倍增管 6 c c は、シンチレータ 6 c b によって変換された光を増幅し、電気信号に変換する。すなわち、イオントラップ部 4 b によってトラップ（捕捉）されたイオンは、導入部 6 b によって検出部 6 c に導入される。そして、検出部 6 c は、イオントラップ部 4 b によって捕捉されたイオンの量を検出する。検出部 6 c によって検出されたイオン量の電気信号は、制御部 1 6 へ出力される。

[0026] 圧力検出部 7 は、誘電体容器 3 a およびチャンバー 4 a、6 a 内の圧力を

検出する。

- [0027] バリア電源 8, 9 は、誘電体容器 3 a 内で放電を起こすためのパルス電圧を出力する。バリア電源 8 は、正のパルス電圧を出力し、例えば、「+ 3 k V」のパルス電圧を出力する。バリア電源 9 は、負のパルス電圧を出力し、例えば、「- 3 k V」のパルス電圧を出力する。
- [0028] 切替え部 1 0 は、制御部 1 6 の制御に応じて、バリア電源 8, 9 から出力されるパルス電圧の一方を電極 3 b に出力する。すなわち、イオン化部 3 の電極 3 b には、正負のどちらか一方のパルス電圧が供給される。
- [0029] 導入電源 1 1, 1 2 は、イオントラップ部 4 b から検出部 6 c にイオンを導入するための電圧を出力する。導入電源 1 1 は、正の電圧を出力し、例えば、「+ 1 k V」の電圧を出力する。導入電源 1 2 は、負の電圧を出力し、例えば、「- 1 k V」の電圧を出力する。
- [0030] 切替え部 1 3 は、制御部 1 6 の制御に応じて、導入電源 1 1, 1 2 から出力される電圧の一方を導入部 6 b に出力する。すなわち、イオン検出部 6 の導入部 6 b には、正負のどちらか一方の電圧が供給される。
- [0031] C D 電源 1 4 は、C D 6 c a に電圧を供給する。C D 電源 1 4 は、例えば、「- 5 k V」の電圧を C D 6 c a に供給する。
- [0032] シンチレータ電源 1 5 は、シンチレータ 6 c b に電圧を供給する。シンチレータ電源 1 5 は、例えば、「+ 5 k V」の電圧をシンチレータ 6 c b に供給する。
- [0033] 制御部 1 6 は、質量分析装置の全体の動作を制御する。例えば、制御部 1 6 は、検出部 6 c によって検出されたイオン量に基づいて、切替え部 1 0, 1 3 の切替え動作を制御する。また、制御部 1 6 は、例えば、C D 電源 1 4 およびシンチレータ電源 1 5 の電圧の出力タイミングを制御する。また、制御部 1 6 は、例えば、バルブ 2、イオン化部 3、質量分析部 4、真空ポンプ 5、イオン検出部 6、および圧力検出部 7 の動作を制御する。
- [0034] G U I 1 7 は、例えば、ユーザから操作を受けたり、所定の情報を表示装置に表示したりする。

[0035] 図2は、質量分析装置の概略動作を説明するフローチャートである。質量分析装置は、例えば、ユーザから試料の分析開始の指示があると、以下のフローチャートを実行する。キャピラリ1には、大気および試料が導入されているとする。

[0036] まず、制御部16は、バルブ2を閉じる（ステップS1）。

[0037] 次に、制御部16は、真空ポンプ5によって、誘電体容器3aおよびチャンバー4a, 6a内を排気し、低圧にする（ステップS2）。例えば、制御部16は、真空ポンプ5によって、誘電体容器3a内を「100Pa」にし、チャンバー4a, 6a内を「0.1Pa」にする。

[0038] 次に、制御部16は、バルブ2を開く（ステップS3）。これにより、誘電体容器3aには、キャピラリ1から、大気および試料が導入される。

[0039] 次に、制御部16は、ステップS3においてバルブ2を開いた後、誘電体容器3a内が所定の気圧（例えば、1000Pa等の低圧）になると、バリア放電を行う（ステップS4）。例えば、制御部16は、切替部10を制御して、バリア電源8, 9の一方の電圧を電極3bに出力し、バリア放電を行う（電極3bに出力する電圧の極性制御については以下で説明する）。制御部16は、誘電体容器3a内でバリア放電を行うことで、導入された低圧の大気を電離（反応イオン生成）し、この反応イオンにより試料をイオン化する。

[0040] 次に、制御部16は、バリア放電の開始後、バルブ2を閉じる（ステップS5）。これにより、誘電体容器3aおよびチャンバー4a, 6a内は、真空ポンプ5によって、不要な大気が排出される。また、誘電体容器3aでイオン化された試料は、イオントラップ部4bに導入され、蓄積される。

[0041] 次に、制御部16は、イオントラップ部4bで蓄積された試料のイオンを、導入部6bを介して検出部6cに導入し、イオンの質量を検出する（ステップS6）。例えば、制御部16は、切替部13を制御して、導入電源11, 12の一方の電圧を導入部6bに出力し、イオントラップ部4bで蓄積されたイオンを検出部6cに導入し、イオンの質量を検出する（導入部6b

に出力する電圧の極性制御については以下で説明する)。これにより、制御部 16 は、試料に含まれる薬物等を検出できる。

[0042] なお、以下で説明するが、質量分析装置は、プリアンプル期間 T1 と測定期間 T2 との 2 つのフェーズを有する。質量分析装置は、2 つのフェーズのそれぞれにおいて、上記の概略動作を 1 または 2 以上実行する。質量分析装置は、上記の概略動作を 2 以上実行する場合は、ステップ S6 の処理の後、ステップ S3 の処理へ移行する。

[0043] 図 3 は、質量分析装置のタイミングチャートの例を示した図である。図 3 の一点鎖線に示すように、質量分析装置は、プリアンプル期間 T1 と測定期間 T2 との 2 つのフェーズを有する。質量分析装置は、プリアンプル期間 T1 において、バリア放電とイオン導入の電圧極性の組合せのうち（電極 3b に印加する電圧極性と、導入部 6b に印加する電圧極性の組合せのうち）、どの組合せにおいて、イオン化効率が最もよいかを判定する。質量分析装置は、プリアンプル期間 T1 において判定したバリア放電とイオン導入の電圧極性の組み合わせで、測定期間 T2 において、試料の質量を検出する。

[0044] 図 3 に示す波形 W1 は、真空ポンプ 5 のオンおよびオフタイミングを示している。真空ポンプ 5 は、波形 W1 に示す「OFF」では排気を行わず、「ON」で排気を行う。

[0045] 波形 W2 は、バルブ 2 の開閉タイミングを示している。バルブ 2 は、波形 W2 に示す「閉」で弁を閉じ、「開」で弁を開く。

[0046] 波形 W3 は、切替え部 10 がイオン化部 3 の電極 3b に出力するパルス電圧のタイミングを示している。切替え部 10 は、波形 W3 に示す「OFF」のとき、バリア電源 8, 9 から出力される正負のパルス電圧を電極 3b に出力しない。切替え部 10 は、波形 W3 に示す「正」のとき、バリア電源 8 から出力される正のパルス電圧を複数電極 3b に出力する。切替え部 10 は、波形 W3 に示す「負」のとき、バリア電源 8 から出力される負のパルス電圧を複数電極 3b に出力する。なお、波形 W3 の測定期間 T2 に示す「+3 kV」は、切替え部 10 が正のパルス電圧を電極 3b に出力していることを示

し、具体値で示したものである。

[0047] 波形W4は、CD電源14がCD6caに出力する電圧の印加タイミングを示している。CD電源14は、波形W4に示す「OFF」のとき、電圧をCD6caに出力せず、「-5kV」のとき、例えば、「-5kV」の電圧をCD6caに出力する。

[0048] 波形W5は、シンチレータ電源15がシンチレータ6cbに出力する電圧のタイミングを示している。シンチレータ電源15は、波形W5に示す「OFF」のとき、電圧をシンチレータ6cbに出力せず、「+5kV」のとき、例えば、「+5kV」の電圧をシンチレータ6cbに出力する。

[0049] 波形W6は、切替え部13が導入部6bに出力する電圧のタイミングを示している。切替え部13は、波形W6に示す「OFF」のとき、導入電源11、12から出力される正負の電圧を導入部6bに出力しない。切替え部13は、波形W6に示す「正」のとき、導入電源11から出力される正の電圧を導入部6bに出力する。切替え部13は、波形W6に示す「負」のとき、導入電源11から出力される負の電圧を導入部6bに出力する。なお、波形W6の測定期間T2に示す「-1kV」は、切替え部13が負の電圧を導入部6bに出力していることを示し、具体値で示したものである。

[0050] 波形W7は、光電子倍增管6ccの光を検出するタイミングを示している。光電子倍增管6ccは、波形W7に示す「OFF」のとき、光を検出せず、「ON」のとき、光を検出する。

[0051] 波形W8は、誘電体容器3aおよびチャンバー4a、6a内の気圧の状態を示している。誘電体容器3aおよびチャンバー4a、6a内の気圧は、波形W2に示すバルブ2の開閉に応じて、上がったたり下がったりしている。

[0052] 真空ポンプ5は、図3に示す時刻t1において、誘電体容器3aおよびチャンバー4a、6aの排気を開始する。真空ポンプ5は、波形W1の「ON」に示すように、排気開始後、質量分析が終了するまで、誘電体容器3aおよびチャンバー4a、6aの排気を行う。真空ポンプ5が排気を開始すると、波形W8に示すように、誘電体容器3aおよびチャンバー4a、6a内の

気圧は低下する（真空度は高くなる）。

[0053] 誘電体容器 3 a およびチャンバー 4 a, 6 a の真空度が、波形 W 8 に示す閾値 t_h に達すると、時刻 t_2 , t_3 における波形 W 2 に示すように、バルブ 2 が一定期間開く。バルブ 2 が開くことにより、誘電体容器 3 a およびチャンバー 4 a, 6 a の真空度は低下する。そして、この期間において、キャピラリ 1 から誘電体容器 3 a に、大気および試料が導入される。

[0054] バルブ 2 は、時刻 t_3 の後、閉じられ、誘電体容器 3 a およびチャンバー 4 a, 6 a の内部は、真空ポンプ 5 によって再び排気される。これにより、誘電体容器 3 a およびチャンバー 4 a, 6 a の真空度は、波形 W 8 の時刻 t_3 - 時刻 t_6 に示すように再び高くなる。

[0055] なお、バルブ 2 は、その後においても、波形 W 2, W 8 に示すように、誘電体容器 3 a およびチャンバー 4 a, 6 a の真空度が閾値 t_h に達すると、一定期間開き、その後閉じるという動作を繰り返す。そして、キャピラリ 1 から誘電体容器 3 a に大気および試料が導入される。

[0056] 切替え部 1 0 は、プリアンプル期間 T 1 の波形 W 3 に示すように、バルブ 2 の「開」期間の後半から、「閉」期間の前半にかけて、パルス電圧を電極 3 b に出力する。これにより、イオン化部 3 の誘電体容器 3 a 内では、バリア放電が行われる。バリア放電によってイオン化された試料のイオンは、イオントラップ部 4 b にトラップされる。

[0057] 正および負の極性電圧によるバリア放電は、波形 W 3 に示すように、プリアンプル期間 T 1 において行われる。測定期間 T 2 では、プリアンプル期間 T 1 において判定された極性電圧でバリア放電が行われる。例えば、図 3 の測定期間 T 2 では、正の極性電圧が判定された例（+ 3 k V）を示している。

[0058] 切替え部 1 3 は、時刻 t_4 , t_5 における波形 W 6 に示すように、バリア放電終了後（電極 3 b への電圧印加の終了後）、一定期間電圧を導入部 6 b に出力する。これにより、イオントラップ部 4 b で捕捉されたイオンは、導入部 6 b によって、検出部 6 c に導入される。

- [0059] 正および負の極性電圧によるイオン導入は、波形W6に示すように、プリアンプル期間T1において行われる。測定期間T2では、プリアンプル期間T1において判定された極性電圧でイオン導入が行われる。例えば、図3の測定期間T2では、負の極性電圧が判定された例（ -1 kV ）を示している。
- [0060] CD電源14は、時刻 t_4 、 t_5 における波形W4に示すように、バリア放電の終了後、一定期間電圧をCD6caに出力する。同様に、シンチレータ電源15は、時刻 t_4 、 t_5 における波形W5に示すように、バリア放電の終了後、一定期間電圧をシンチレータ6cbに出力する。そして、光電子倍增管6ccは、時刻 t_4 、 t_5 における波形W7に示すように、バリア放電終了後、光を検出する。
- [0061] 質量分析装置は、時刻 t_6 における波形W8に示すように、誘電体容器3aおよびチャンバー4a、6aの真空度が再び閾値 t_h を超えると、上記で説明した動作を繰り返す。
- [0062] イオントラップ部4bは、時刻 t_4 から時刻 t_5 の一定期間内に、捕捉するイオンの質量を掃引する。従って、光電子倍增管6ccからは、掃引した各質量に対するイオン量（イオン強度）の結果が得られる。
- [0063] 図4は、イオン検出部から得られるイオン強度の例を示した図である。イオントラップ部4bは、上記したように、捕捉するイオンの質量を掃引する。例えば、イオントラップ部4bは、捕捉するイオンの質量を、図4の横軸の左側（質量小）から右側（質量大）へ掃引する。
- [0064] ここで、試料に物質A、B、Cが含まれているとする。この場合、図4に示すように、物質A、B、Cの質量におけるイオン強度は強くなる（イオン検出部6で検出されるイオン量は多くなる）。従って、制御部16は、イオントラップ部4bで捕捉された各質量に対するイオンのイオン強度を測定することにより、試料に含まれる物質を判定することができる。
- [0065] 図3の説明に戻る。制御部16は、プリアンプル期間T1において、切替部10を制御し、バリア電源8、9から電極3bに出力するパルス電圧の

極性を切替える。また、制御部 16 は、プリアンプル期間 T1 において、切替え部 13 を制御し、導入電源 11, 12 から導入部 6b に出力する電圧の極性を切替える。

[0066] 例えば、制御部 16 は、図 3 の点線枠 D1 ~ D4 に示すように、プリアンプル期間 T1 において、バリア電源 8, 9 および導入電源 11, 12 から出力される電圧の極性を、正と負、負と負、正と正、負と正の 4 つの組み合わせで切り替える。

[0067] 制御部 16 は、バリア電源 8, 9 および導入電源 11, 12 の電圧極性の全ての組み合わせを切替えると、切替えた各極性でのイオンの検出量（イオン強度）に基づき、プリアンプル期間 T1 に続く測定期間 T2 において、電極 3b および導入部 6b に出力する電圧の極性を判定する。

[0068] 例えば、制御部 16 は、図 3 に示す点線枠 D1 ~ D4 のそれぞれの電圧極性の組み合わせにおいて、イオン検出部 6 から出力されるイオン強度を積分する。例えば、図 3 に示す点線枠 D1 ~ D4 のそれぞれの電圧極性の組み合わせにおいて、図 4 に示すようなイオン強度が得られ（電圧極性の組み合わせによっては、図 4 に示すようなピークが現れないものがある）、制御部 16 は、点線枠 D1 ~ D4 のそれぞれで得られるイオン強度を、それぞれ積分する。制御部 16 は、点線枠 D1 ~ D4 のそれぞれのイオン強度の積分値が、所定の閾値を超えたか否かを判定し、所定の閾値を超えたイオン強度の電圧極性の組み合わせを判定する。そして、制御部 16 は、判定した電圧極性で、測定期間 T2 において試料の質量分析を行う。

[0069] 例えば、図 3 に示す点線枠 D1 の電圧極性の組み合わせにおいて、積分したイオン強度が所定の閾値を超えたとする。この場合、制御部 16 は、図 3 の測定期間 T2 の点線枠 D5, D6 に示すように、バリア放電の電圧極性を「正」（図 3 中では「+3 kV」と図示）に設定し、イオン導入の電圧極性を「負」（図 3 中では「-1 kV」と図示）に設定して、測定期間 T2 において試料の質量分析を行う。

[0070] このように、バリア電源 8, 9 および導入電源 11, 12 から出力される

電圧の極性を切替えるのは、バリア放電およびイオン導入の電圧極性の組み合わせにより、イオン化効率の異なる物質があるためである。例えば、電極 3 b に正の電圧を印加した場合でも、物質によっては、正イオンにイオン化される物質と、負イオンにイオン化される物質とがあるためである。より具体的には、バリア放電の電圧極性とイオン導入の電圧極性のある組み合わせでは、図 4 に示したようなイオン強度が得られるが、別の電圧極性の組み合わせでは、図 4 に示したようなイオン強度が得られない場合があるためである（図 4 のように物質 A, B, C のイオン強度が大きなピークを示さない場合があるためである）。

[0071] なお、測定期間 T 2 における質量分析の動作は、プリアンプル期間 T 1 で説明した動作と同様である。ただし、測定期間 T 2 では、プリアンプル期間 T 1 で判定した電圧極性のバリア放電およびイオン導入で試料の質量分析を行う。また、制御部 1 6 は、イオン検出部 6 から出力されるイオン量を、プリアンプル期間 T 1 のように積分せず、各質量に対するイオン量を、例えば、メモリなどの記憶装置に記憶する。例えば、制御部 1 6 は、図 4 に示したようなデータを記憶装置に記憶する。そして、制御部 1 6 は、イオン量の多かった質量から、試料に含まれている物質を判定する。例えば、制御部 1 6 は、測定期間 T 2 において、図 4 に示すようなデータが得られた場合、試料には、物質 A, B, C が含まれていると判定する。

[0072] また、質量分析装置は、適切な質量分析結果を得るため、測定期間 T 2 において複数回質量分析を行ってよい。例えば、図 3 では、点線枠 D 5, D 6 に示すように、質量分析装置は、複数回質量分析を行っている。

[0073] また、プリアンプル期間 T 1 で判定される電圧極性の組み合わせは、複数得られる場合もある。例えば、所定の閾値を超えるイオン強度の積分値は、複数存在する場合もある。例えば、図 3 に示す点線枠 D 1, D 3 でイオン強度の積分値が所定の閾値を超える場合もある。

[0074] この場合、制御部 1 6 は、得られた複数の電圧極性の組み合わせで、測定期間 T 2 において試料の質量分析を行う。例えば、制御部 1 6 は、イオン検

出された電圧極性の組み合わせが2通りあった場合（例えば、点線枠D 1，D 3の電圧極性があった場合）、測定期間T 2では、2通りの電圧極性の組み合わせで質量分析を行う（例えば、点線枠D 1，D 3の2通りの電圧極性で質量分析を行う）。また、制御部1 6は、プリアンプル期間T 1でイオンが検出されない場合は、プリアンプル期間T 1を複数回実施するかまたはそのまま測定を終了してもよい。

[0075] また、制御部1 6は、イオン強度の積分値が所定の閾値を超えたか否かによって、電圧極性の組み合わせを判定するとしたが、これに限られない。例えば、制御部1 6は、図3に示す点線枠D 1～D 4のそれぞれにおけるイオン強度の積分値のうち、イオン強度の積分値が最も大きかった電圧極性の組み合わせを判定する。そして、制御部1 6は、イオン強度の積分値の最も大きかった電圧極性の組み合わせで、測定期間T 2において試料の質量分析を行ってもよい。この場合、判定される電圧極性の組み合わせは、1つとなる。

[0076] また、制御部1 6は、イオン強度を積分せずに、例えば、図3に示す点線枠D 1～D 4のそれぞれの電圧極性の組み合わせにおいて、最も大きいイオン強度が所定の閾値を超えたか否かによって、電圧極性の組み合わせを判定してもよい。例えば、点線枠D 1において、図4に示すイオン強度が得られたとする。図4の物質Bのイオン強度は、所定の閾値を超えているとする。この場合、制御部1 6は、点線枠D 1の電圧極性（バリア放電「正」、イオン導入「負」の電圧極性）を判定する。

[0077] 図5は、質量分析装置の動作例を示したフローチャートである。質量分析装置は、例えば、キャピラリ1に試料が導入され、ユーザからGUI 17を介して、分析開始の指示があると、図5に示すフローチャートの処理を実行する。ステップS 11～S 18は、例えば、プリアンプル期間T 1での処理に対応し、ステップS 22～S 29は、測定期間T 2での処理に対応する。ステップS 19～S 21は、プリアンプル期間T 1の最後または測定期間T 2の最初のどちらで処理を行ってもよい。

- [0078] まず、制御部 16 は、イオン化部 3 の電極 3 b に正のパルス電圧を出力し（バリア放電+）、導入部 6 b に負の電圧を出力するように（イオン導入-）、切替え部 10, 13 の切替えを制御する（ステップ S 11）。
- [0079] 次に、イオン検出部 6 は、ステップ S 11 で印加された電圧において、各質量における（掃引した質量における）イオンを検出する（ステップ S 12）。制御部 16 は、イオン検出部 6 で検出される、各質量におけるイオン量を積分する。
- [0080] 次に、制御部 16 は、イオン化部 3 の電極 3 b に負のパルス電圧を出力し（バリア放電-）、導入部 6 b に負の電圧を出力（イオン導入-）するように、切替え部 10, 13 の切替えを制御する（ステップ S 13）。
- [0081] 次に、イオン検出部 6 は、ステップ S 13 で印加された電圧において、各質量におけるイオンを検出する（ステップ S 14）。制御部 16 は、イオン検出部 6 で検出される、各質量におけるイオン量を積分する。
- [0082] 次に、制御部 16 は、イオン化部 3 の電極 3 b に正のパルス電圧を出力し（バリア放電+）、導入部 6 b に正の電圧を出力（イオン導入+）するように、切替え部 10, 13 の切替えを制御する（ステップ S 15）。
- [0083] 次に、イオン検出部 6 は、ステップ S 15 で印加された電圧において、各質量におけるイオンを検出する（ステップ S 16）。制御部 16 は、イオン検出部 6 で検出される、各質量におけるイオン量を積分する。
- [0084] 次に、制御部 16 は、イオン化部 3 の電極 3 b に負のパルス電圧を出力し（バリア放電-）、導入部 6 b に正の電圧を出力（イオン導入+）するように、切替え部 10, 13 の切替えを制御する（ステップ S 17）。
- [0085] 次に、イオン検出部 6 は、ステップ S 17 で印加された電圧において、各質量におけるイオンを検出する（ステップ S 18）。制御部 16 は、イオン検出部 6 で検出される、各質量におけるイオン量を積分する。
- [0086] 次に、制御部 16 は、イオン検出部 6 によって、イオンが検出されたか否か判定する（ステップ S 19）。例えば、制御部 16 は、ステップ S 12, S 14, S 16, S 18 で積分したイオン量が、所定の閾値を超えたか否か

判定する。制御部 16 は、イオンを検出できたと判定した場合（S 19 にて「Y e s」の場合）、ステップ S 21 の処理へ移行する。制御部 16 は、イオンを検出できなかったと判定した場合（S 19 にて「N o」の場合）、ステップ S 20 の処理へ移行する。なお、制御部 16 は、イオン検出ができた と判定した場合、イオン検出ができた電圧極性の組み合わせを取得する。

[0087] 制御部 16 は、ステップ S 19 において、イオンを検出できなかったと判定した場合（S 19 にて「N o」の場合）、プリアンプル期間 T 1 の処理を所定回数行ったか否か判定する（ステップ S 20）。すなわち、制御部 16 は、イオンを検出できなかった場合、予め決められた所定回数に達するまで、プリアンプル期間 T 1 の処理を行う。制御部 16 は、プリアンプル期間 T 1 の処理を所定回数行ったと判定した場合（S 20 にて「Y e s」の場合）、質量分析処理を終了する。制御部 16 は、プリアンプル期間 T 1 の処理を所定回数行っていないと判定した場合（S 20 にて「N o」の場合）、ステップ S 11 の処理へ移行する。

[0088] 制御部 16 は、ステップ S 19 において、イオンを検出できたと判定した場合（S 19 にて「Y e s」の場合）、イオン検出できた電圧極性の組み合わせが 1 つであるか否か判定する（ステップ S 21）。制御部 16 は、イオン検出できた電圧極性の組み合わせが 1 つであると判定した場合（S 21 にて「Y e s」）、ステップ S 22 の処理へ移行する。制御部 16 は、イオン検出できた電圧極性の組み合わせが 1 つでない（複数である）と判定した場合（S 21 にて「N o」）、ステップ S 26 の処理へ移行する。

[0089] 制御部 16 は、ステップ S 21 において、イオン検出ができた電圧極性の組み合わせが 1 つであると判定した場合（S 21 にて「Y e s」の場合）、ステップ S 19 にて取得した 1 つの電圧極性の組み合わせが、測定期間 T 2 において、切替え部 10, 13 から出力されるように設定する（ステップ S 22）。

[0090] 次に、イオン検出部 6 は、各質量におけるイオンを検出する（ステップ S 23）。イオン検出部 6 によって検出された、各質量におけるイオンのイオ

ン量（例えば、図４に示すようなデータ）は、制御部１６によって、例えば、メモリなどの記憶装置に記憶される。

[0091] 次に、制御部１６は、所定回数、質量分析を行ったか否か判定する（ステップＳ２４）。制御部１６は、所定回数、質量分析を行ったと判定した場合（Ｓ２４にて「Ｙｅｓ」）、ステップＳ２５の処理へ移行する。制御部１６は、所定回数、質量分析を行っていないと判定した場合（Ｓ２４にて「Ｎｏ」）、ステップＳ２２の処理へ移行する。

[0092] 制御部１６は、ステップＳ２４において、所定回数、質量分析を行ったと判定した場合（Ｓ２４にて「Ｙｅｓ」の場合）、ステップＳ２３において記憶装置に記憶したイオン量を出力する（ステップＳ２５）。例えば、制御部１６は、各質量におけるイオン量（例えば、図４に示したようなグラフ）を表示装置に出力する。

[0093] 制御部１６は、ステップＳ２１において、イオン検出ができた電圧極性の組み合わせが複数であると判定した場合（Ｓ２１にて「Ｎｏ」の場合）、ステップＳ１９にて取得した複数の電圧極性の組み合わせが、測定期間Ｔ２において、切替え部１０，１３から出力されるように設定する（ステップＳ２６）。

[0094] 次に、イオン検出部６は、複数の電圧極性のそれぞれの組み合わせにおいて、各質量におけるイオンを検出する（ステップＳ２７）。イオン検出部６によって検出された、各質量におけるイオンのイオン量（例えば、図４に示すようなデータ）は、制御部１６によって、例えば、メモリなどの記憶装置に記憶される。

[0095] 次に、制御部１６は、所定回数、質量分析を行ったか否か判定する（ステップＳ２８）。制御部１６は、所定回数、質量分析を行ったと判定した場合（Ｓ２８にて「Ｙｅｓ」）、ステップＳ２９の処理へ移行する。制御部１６は、所定回数、質量分析を行っていないと判定した場合（Ｓ２８にて「Ｎｏ」）、ステップＳ２６の処理へ移行する。

[0096] 制御部１６は、ステップＳ２８において、所定回数、質量分析を行ったと

判定した場合（S 2 8 にて「Y e s」の場合）、ステップ S 2 7 において記憶装置に記憶したイオン量を出力する（ステップ S 2 9）。例えば、制御部 1 6 は、各質量におけるイオン量（例えば、図 4 に示したようなグラフ）を表示装置に出力する。

[0097] 図 6 は、制御部のハードウェア構成例を示した図である。制御部 1 6 および G U I 1 7 は、例えば、図 6 に示すような、C P U（Central Processing Unit）等の演算装置 2 1 と、R A M（Random Access Memory）などの主記憶装置 2 2 と、H D D（Hard Disk Drive）等の補助記憶装置 2 3 と、有線又は無線により通信ネットワークと接続するための通信インターフェイス（I / F）2 4 と、マウス、キーボード、タッチセンサーやタッチパネルなどの入力装置 2 5 と、液晶ディスプレイなどの表示装置 2 6 と、D V D（Digital V ersatile Disk）などの持ち運び可能な記憶媒体に対する情報の読み書きを行う読み書き装置 2 7 と、を備えるコンピュータ 2 0 によって実現することができる。

[0098] 例えば、制御部 1 6 の機能は、補助記憶装置 2 3 などから主記憶装置 2 2 にロードされた所定のプログラムを演算装置 2 1 が実行することで実現される。G U I 1 7 は、例えば、演算装置 2 1 が入力装置 2 5 を利用することで実現される。また、G U I 1 7 は、例えば、演算装置 2 1 が表示装置 2 6 を利用することで実現される。制御部 1 6 と、その他の機器との通信は、例えば、演算装置 2 1 が通信 I / F 2 4 を利用することで実現される。

[0099] なお、上記の所定のプログラムは、例えば、読み書き装置 2 7 により読み取られた記憶媒体からインストールされてもよいし、通信 I / F 2 4 を介してネットワークからインストールされてもよい。

[0100] また、制御部 1 6 および G U I 1 7 の一部またはすべての機能は、例えば、演算装置、記憶装置、駆動回路などを備える A S I C（Application Specific Integrated Circuit）等により実現してもよい。

[0101] このように、質量分析装置の制御部 1 6 は、プリアンプル期間 T 1 において、バリア電源 8, 9 および導入電源 1 1, 1 2 から出力される電圧の極性

を切り替え、切り替えた極性におけるイオンの検出量に基づいて、プリアンブル期間 T 1 に続く測定期間 T 2 において、バリア電源 8, 9 および導入電源 1 1, 1 2 から出力される電圧の極性を制御する。これにより、制御部 1 6 は、イオン化効率のより高い電圧極性の組み合わせを判定でき、判定した電圧極性で質量分析を行い、適切な質量分析結果を得ることができる。

[0102] また、制御部 1 6 は、プリアンブル期間 T 1 で判定した電圧極性の組み合わせで、測定期間 T 2 においてイオン検出することで、測定期間 T 2 の短縮や測定の安定化を実現できる。

[0103] また、制御部 1 6 は、プリアンブル期間 T 1 において、バリア電源 8, 9 および導入電源 1 1, 1 2 から出力される電圧の極性を、正と負、負と負、正と正、負と正の 4 つの組み合わせで切り替えることで、例えば、薬物や爆発物、化学物質などの様々な種類の試料を検出することが可能である。

[0104] また、質量分析装置は、バリア放電によって試料をイオン化するので、オンサイトにおいてもイオン化効率がより高い状態で質量分析を行い、適切な質量分析結果を得ることができる。

[0105] なお、上記では、プリアンブル期間 T 1 において、電極 3 b の電圧極性と導入部 6 b の電圧極性との組み合わせをステップ S 1 1, S 1 3, S 1 5, S 1 7 の順で行ったが、これに限るものではなく、他の順で行っても同様の効果が得られる。

[0106] また、制御部 1 6 は、C D 6 c a に供給する電圧の極性を切替えるようにしてもよい。例えば、制御部 1 6 は、導入部 6 b に供給する電圧の極性と同一極性の電圧を C D 6 c a に供給するようにしてもよい。これによっても、同様の効果が得られる。

[0107] また、質量分析する試料の対象が、例えば、予め決まっている場合には、4 通りの電圧極性ではなく、これより少ない予め決められた電圧極性でイオン検出を行ってもよい。例えば、違法薬物は正イオン化するものが多い。この場合、例えば、バリア放電を「正」、イオン導入を「負」とした電圧極性と、バリア放電を「負」、イオン導入を「負」とした電圧極性との 2 通りの

電圧極性で、イオン検出を行ってもよい。

[0108] また、上記では、イオン検出を行うのに、プリアンプ期間 T_1 と測定期間 T_2 とに分けているが、これに限るものではない。例えば、プリアンプ期間 T_1 の4通りの電圧極性の組み合わせを、測定期間 T_2 においてもそのまま継続しても、同様の効果が得られる。より具体的には、質量分析装置は、図3に示したプリアンプ期間 T_1 の処理のみを、所定回数繰り返すようにしてもよい。

[0109] また、制御部16は、導入部6bの電圧を、正負の電圧のどちらか一方に固定し、CD6caの電圧極性を変えるようにしてもよい。または、導入部6b、導入電源11、12、および切替え部13を省略して、制御部16は、CD6caの電圧極性を変えるようにしてもよい。これによっても、同様の効果が得られる。

[0110] [第2の実施の形態]

第2の実施の形態では、イオン化部3の電極3bに出力するパルス電圧の周波数を変更する。以下では、第1の実施の形態と異なる部分について説明し、第1の実施の形態と同じ部分については、第1の実施の形態の符号を用いて説明する。

[0111] 図7は、第2の実施の形態に係るバリア電源の回路例を示した図である。

図7に示すように、バリア電源8は、駆動部31と、スイッチング部32と、高圧モジュール33と、コンデンサC3とを有している。

[0112] 駆動部31は、増幅器A1と、抵抗R1～R3と、トランジスタTr1と、コンデンサC1とを有している。駆動部31は、増幅器A1の非反転入力端子に入力される電圧によって、高圧モジュール33のトランスT1の1次側端子（トランジスタTr1のエミッタと接続されている端子）の電圧を変え、高圧モジュール33の出力電圧の振幅を制御する。

[0113] スwitchング部32は、コンデンサC2と、トランジスタTr2とを有している。トランジスタTr2のゲートには、コンデンサC2を介して、クロックが入力される。クロックは、矩形波の繰り返しパルスであり、図7に示

すように、ハイレベル期間（ T_{on} ）とローレベル期間（ T_{off} ）とを有する。クロックの周波数 f は、「 T_{on} 」と「 T_{off} 」を用いると、次の式（１）で示される。

$$[0114] \quad f = 1 / (T_{on} / T_{off}) \quad \cdots (1)$$

[0115] クロックは、例えば、制御部 16 から出力される。制御部 16 は、バリア電源 8 に出力するクロックの「 T_{on} 」および「 T_{off} 」を変えることにより、バリア電源 8 から出力されるパルス電圧の周波数を可変する。なお、クロックのデューティ比 D は、次の式（２）で示される。

$$[0116] \quad D = \{T_{on} / (T_{on} + T_{off})\} \times 100 \quad \cdots (2)$$

[0117] フライバック方式高圧回路では、「 T_{on} 」期間において、トランス T_1 の 1 次側端子 t_{p1} から、トランジスタ Tr_2 に電流が流れ、共振用のコンデンサ C_3 に電荷がチャージされる。「 T_{off} 」期間になると、コンデンサ C_3 にチャージされた電荷が、トランス T_1 の 1 次側端子 t_{p1} に向かって流れる。

[0118] 高圧モジュール 33 は、トランス T_1 と、抵抗 R_4 、 R_5 とを有している。トランス T_1 の 1 次側の電圧は、「 T_{on} 」期間および「 T_{off} 」期間に流れる電流変化によって、電圧が変化する。トランス T_1 の 1 次側の電圧は、トランス T_1 の 2 次側に伝達される。トランス T_2 の 2 次側からは、巻線比に応じたパルス電圧が出力される。

[0119] すなわち、バリア電源 8 は、駆動部 31 に入力される電圧によって、出力するパルス電圧の振幅を可変することができる。また、バリア電源 8 は、スイッチング部 32 に入力されるクロックの周波数によって、出力するパルス電圧の周波数を可変することができる。なお、バリア電源 9 も、図 7 と同様の回路を有するが、負のパルス電圧を出力する部分が異なる。

[0120] 物質によっては、電極 3b に供給されるパルス電圧の周波数によって、イオン化効率が異なってくる。すなわち、試料によっては、最適なパルス周波数が異なってくる。このため、試料にどのような成分が含まれているか分からない場合は、複数のパルス周波数でイオン化を行うことが、イオン化効率

の高効率化やイオン検出感度の向上の点で有利である。

[0121] 図8は、質量分析装置のタイミングチャートの例を示した図である。図8では、図3と異なる部分について説明する。

[0122] バリア電源8, 9は、制御部16から出力されるクロックの周波数に応じて、切替え部10に出力するパルス電圧の周波数を可変する。例えば、バリア電源8, 9は、「10kHz」、「20kHz」、および「5kHz」の3種類の周波数のパルス電圧を出力する。

[0123] 図8に示す波形W11は、切替え部10から電極3bに出力される正のパルス電圧の波形を示している。波形11に示すように、電極3bには、3種類の周波数のパルス電圧が供給される。

[0124] 図8に示す波形W12は、切替え部10から電極3bに出力される負のパルス電圧の波形を示している。波形12に示すように、電極3bには、3種類の周波数のパルス電圧が供給される。

[0125] なお、イオントラップ部4bは、パルス電圧の各周波数において、質量を掃引する。また、制御部16は、測定期間2においても、各バリア放電において、複数の周波数のパルス電圧を出力する。例えば、図8の例の場合、制御部16は、測定期間2の各バリア放電においても、3種類の周波数のパルス電圧を出力する。また、制御部16は、測定期間2において、例えば、各周波数で得られたイオン量のうち、最もイオン化効率のよかった周波数のイオン量を記憶装置に記憶するようにする。

[0126] 図9は、質量分析装置の動作例を示したフローチャートである。図9において、図5と同じ処理には同じ符号が付してある。図9では、図5と異なる処理について説明する。

[0127] 制御部16は、ステップS11において、イオン化部3の電極3bに正のパルス電圧を出力し（バリア放電+）、導入部6bに負の電圧を出力するように（イオン導入-）、切替え部10, 13の切替えを制御した後、ステップS11aにおいて、バリア電源8から、異なる周波数のパルス電圧が出力されるように制御する。これにより、例えば、図8に示す点線枠D1のバリ

ア放電では、波形W 1 1 に示すような異なる周波数のパルス電圧が電極 3 b に出力される。

[0128] 制御部 1 6 は、ステップ S 1 3 a, 1 5 a, 1 7 a においても上記と同様に、異なる周波数のパルス電圧が電極 3 b に出力されるようにバリア電源 8, 9 を制御する。

[0129] 制御部 1 6 は、ステップ S 2 2 a, S 2 6 a において、異なる周波数のパルス電圧が電極 3 b に出力されるようにバリア電源 8, 9 を制御する。すなわち、制御部 1 6 は、測定期間 T 2 においても、異なる周波数のパルス電圧が電極 3 b に出力されるようにバリア電源 8, 9 を制御する。

[0130] イオン検出部 6 は、ステップ S 2 3 a, S 2 7 a において、各周波数での各質量（掃引した質量）におけるイオンを検出する。制御部 1 6 は、例えば、イオン検出部 6 によって検出された各周波数での各質量におけるイオン量のうち、イオン化効率の最もよかった周波数のイオン量を記憶装置に記憶する。

[0131] このように、制御部 1 6 は、イオン化部 3 の電極 3 b に出力されるパルス電圧の周波数を変更する。これにより、質量分析装置は、例えば、薬物や爆発物、化学物質などの様々な種類の試料を適切に検出することが可能となる。

[0132] なお、上記では、パルス電圧の周波数を 1 0 k H z、2 0 k H z、および 5 k H z で切り替えるとしたが、これに限るものではなく、他の周波数を用いることもできる。

[0133] [第 3 の実施の形態]

第 3 の実施の形態では、イオン化部 3 の電極 3 b に出力するパルス電圧の波形を変更する。以下では、第 1、第 2 の実施の形態と異なる部分について説明し、第 1、第 2 の実施の形態と同じ部分については、第 1、第 2 の実施の形態の符号を用いて説明する。

[0134] 図 1 0 は、第 3 の実施の形態に係るバリア電源の回路例を示した図である。図 1 0 において、図 7 と同じものには同じ符号が付してある。以下では、

図 7 と異なる部分について説明する。

[0135] 図 10 に示すように、バリア電源 8 は、容量を可変することができる可変容量コンデンサ VC1 を有している。可変容量コンデンサ VC1 の容量は、例えば、制御部 16 によって可変される。

[0136] バリア電源 8 は、スイッチング部 32 に入力されるクロックのデューティ比と、可変容量コンデンサ VC1 の容量（共振容量）とによって、出力するパルス電圧の電圧波形を変えることができる。制御部 16 は、バリア電源 8 に出力するクロックの「Ton」および「Toff」を変えることにより、クロックのデューティ比を可変することができる。

[0137] 図 11 は、バリア電源から出力されるパルス電圧の電圧波形を説明する図である。図 11（A）には、単峰パルス波形の例が示してある。図 11（B）には、双峰パルス波形の例が示してある。図 11（C）には、振動パルス波形の例が示してある。

[0138] 図 11（A）に示す単峰パルス波形は、例えば、図 10 の回路において、駆動部 31 に入力されるクロックの周波数を「 f 」、駆動部 31 に入力されるクロックのデューティ比を「 D 」、および可変容量コンデンサ VC1 の容量を「 C 」とすると、「 $f = 10\text{ kHz}$ 」、「 $D = 55\%$ 」、および「 $C = 1000\text{ pF}$ 」とすることにより得られる。

[0139] 図 11（B）に示す双峰パルス波形は、例えば、図 10 の回路において、「 $f = 10\text{ kHz}$ 」、「 $D = 75\%$ 」、および「 $C = 4700\text{ pF}$ 」とすることにより得られる。

[0140] 図 11（C）に示す振動パルス波形は、例えば、図 10 の回路において、「 $f = 10\text{ kHz}$ 」、「 $D = 90$ 」、および「 $C = 1000\text{ pF}$ 」とすることにより得られる。

[0141] なお、「 f 」、「 D 」、および「 C 」の設定はこれに限るものではなく、その他適当な設定値により、上記した 3 種類の波形を生成することができる。

[0142] 図 12 は、質量分析装置のタイミングチャートの例を示した図である。図

12では、図3と異なる部分について説明する。

[0143] バリア電源8, 9は、制御部16から出力されるデューティ比および共振容量に応じて、切替え部10に出力するパルス電圧の電圧波形を可変する。例えば、バリア電源8, 9は、「単峰パルス波形」、「双峰パルス波形」、および「振動パルス波形」の3種類のパルス電圧を出力する。

[0144] 図12に示す波形W21は、切替え部10から電極3bに出力される正のパルス電圧の波形を示している。波形21に示すように、電極3bには、3種類の電圧波形のパルス電圧が供給される。

[0145] 図12に示す波形W22は、切替え部10から電極3bに出力される負のパルス電圧の波形を示している。波形22に示すように、電極3bには、3種類の電圧波形のパルス電圧が供給される。

[0146] なお、イオントラップ部4bは、パルス電圧の各電圧波形において、質量を掃引する。また、制御部16は、測定期間2においても、各バリア放電において、複数の電圧波形のパルス電圧を出力する。例えば、図12の例の場合、制御部16は、測定期間2の各バリア放電においても、3種類の電圧波形のパルス電圧を出力する。また、制御部16は、測定期間2において、例えば、各電圧波形で得られたイオン量のうち、最もイオン化効率のよかった電圧波形のイオン量を記憶装置に記憶するようにする。

[0147] 図13は、質量分析装置の動作例を示したフローチャートである。図13において、図5と同じ処理には同じ符号が付してある。図13では、図5と異なる処理について説明する。

[0148] 制御部16は、ステップS11において、イオン化部3の電極3bに正のパルス電圧を出力し（バリア放電+）、導入部6bに負の電圧を出力するように（イオン導入-）、切替え部10, 13の切替えを制御した後、ステップS11bにおいて、バリア電源8から、異なる電圧波形のパルス電圧が出力されるように制御する。これにより、例えば、図12に示す点線枠D1のバリア放電では、波形W21に示すような異なる電圧波形のパルス電圧が電極3bに出力される。

[0149] 制御部 16 は、ステップ S 13 b, 15 b, 17 b においても上記と同様に、異なる電圧波形のパルス電圧が電極 3 b に出力されるようにバリア電源 8, 9 を制御する。

[0150] 制御部 16 は、ステップ S 22 b, S 26 b において、異なる電圧波形のパルス電圧が電極 3 b に出力されるようにバリア電源 8, 9 を制御する。すなわち、制御部 16 は、測定期間 T 2 においても、異なる電圧波形のパルス電圧が電極 3 b に出力されるようにバリア電源 8, 9 を制御する。

[0151] イオン検出部 6 は、ステップ S 23 b, S 27 b において、各電圧波形での各質量（掃引した質量）におけるイオンを検出する。制御部 16 は、例えば、イオン検出部 6 によって検出された各電圧波形での各質量におけるイオン量のうち、イオン化効率の最もよかった電圧波形のイオン量を記憶装置に記憶する。

[0152] このように、制御部 16 は、イオン化部 3 の電極 3 b に出力されるパルス電圧の電圧波形を変更する。これにより、質量分析装置は、例えば、薬物や爆発物、化学物質などの様々な種類の試料を適切に検出することが可能となる。

[0153] なお、第 2 の実施の形態および第 3 の実施の形態のそれぞれで、パルス電圧の周波数および電圧波形を変更する例を説明したが、これらを組み合わせることもできる。例えば、制御部 16 は、図 12 に示す波形 W 21 の 3 つ電圧波形のそれぞれにおいて、周波数を「10 kHz」、「20 kHz」、および「5 kHz」と変えるようにしてもよい。

[0154] [第 4 の実施の形態]

第 4 の実施の形態では、バリア放電およびイオン導入の電圧極性を、ユーザによって設定できるようにする。また、バリア放電の周波数および電圧波形を、ユーザによって設定できるようにする。

[0155] 図 14 は、第 4 の実施の形態に係る表示装置の画面例を示した図である。図 14 に示すように、質量分析装置の表示装置 26 には、設定部 41 ~ 44 と、ボタン 45 とが表示される。図 14 に示す画面例は、例えば、質量分析

装置の電源を投入すると表示装置 2 6 に表示される。

[0156] 表示装置 2 6 は、例えば、画面上にタッチパネルが設けられている。ユーザは、画面上のタッチパネルをタップすることによって、設定部 4 1 ～ 4 4 の設定内容を変更することができる。また、制御部 1 6 は、開始のボタン 4 5 がタップされると、設定部 4 1 ～ 4 4 に設定された設定内容で質量分析を行う。

[0157] 設定部 4 1 は、ユーザから、バリア放電の電圧極性の設定を受付ける。例えば、ユーザは、設定部 4 1 内に表示されている「+」または「-」の部分をつまみ替えることにより、バリア放電の電圧極性を設定することができる。より具体的には、ユーザは、設定部 4 1 に示している最左の「+」部分をタップすると、「+」および「-」が表示され、その中から、設定する電圧極性を選択することができる。なお、設定部 4 1 の最左の「+」は、例えば、図 3 の点線枠 D 1 のバリア放電の電圧極性を設定し、その右隣の「-」は、点線枠 D 2 のバリア放電の電圧極性を設定し、その右隣の「+」は、点線枠 D 3 のバリア放電の電圧極性を設定し、最右の「-」は、点線枠 D 4 のバリア放電の電圧極性を設定する。

[0158] 設定部 4 2 は、ユーザから、イオン導入の電圧極性の設定を受付ける。例えば、ユーザは、設定部 4 2 内に表示されている「+」または「-」の部分をつまみ替えることにより、イオン導入の電圧極性を設定することができる。より具体的には、ユーザは、設定部 4 2 に示している最左の「-」部分をタップすると、「+」および「-」が表示され、その中から、設定する電圧極性を選択することができる。なお、設定部 4 2 の最左の「+」は、例えば、図 3 の点線枠 D 1 のイオン導入の電圧極性を設定し、その右隣の「-」は、点線枠 D 2 のイオン導入の電圧極性を設定し、その右隣の「+」は、点線枠 D 3 のイオン導入の電圧極性を設定し、最右の「-」は、点線枠 D 4 のイオン導入の電圧極性を設定する。

[0159] 設定部 4 3 は、ユーザから、バリア放電のパルス電圧の周波数を受付ける。例えば、ユーザは、設定部 4 3 内に表示されている「10 kHz」、「2

0 kHz」、または「5 kHz」の部分をクリックすることにより、バリア放電のパルス電圧の周波数を設定することができる。より具体的には、ユーザは、設定部43に示している「10 kHz」の部分をクリックすると、「10 kHz」、「20 kHz」、および「5 kHz」が表示され、その中から、設定するパルス電圧の周波数を選択できる。なお、設定部43の最左の「10 kHz」は、図8の波形W11、W12の左側部分のパルス電圧の周波数を設定し、その右隣の「20 kHz」は、波形W11、W12の真中部分のパルス電圧の周波数を設定し、最右の「5 kHz」は、波形W11、W12の右側部分のパルス電圧の周波数を設定する。

[0160] 設定部44は、ユーザから、バリア放電のパルス電圧の電圧波形を受付ける。例えば、ユーザは、設定部44内に表示されている「単峰」、「双峰」、または「振動」の部分をクリックすることにより、バリア放電のパルス電圧の電圧波形を設定することができる。より具体的には、ユーザは、設定部44に示している「単峰」の部分をクリックすると、「単峰」、「双峰」、および「振動」が表示され、その中から、設定するパルス電圧の電圧波形を選択できる。なお、設定部44の最左の「単峰」は、図12の波形W21、W22の左側部分のパルス電圧の電圧波形を設定し、その右隣の「双峰」は、波形W21、W22の真中部分のパルス電圧の電圧波形を設定し、最右の「振動」は、波形W21、W22の右側部分のパルス電圧の電圧波形を設定する。

[0161] 制御部16は、ユーザによってボタン45がクリックされると、質量分析を開始するとともに、設定部41～44に設定された設定内容で、質量分析を行う。制御部16は、例えば、GUI17を介して、設定部41～44に入力された情報を受付ける。

[0162] このように、バリア放電およびイオン導入の電圧極性、バリア放電のパルス電圧の周波数、およびバリア放電のパルス電圧の電圧波形を切替え可能にすることにより、ユーザの使い勝手が向上する。

[0163] なお、バリア放電およびイオン導入の電圧極性の設定は、4組すべて設定

しなくてもよい。例えば、質量分析する試料の対象が予め決まっている場合には、ユーザは、4通りの電圧極性ではなく、これより少ない組み合わせを設定するようにしてもよい。バリア放電の周波数および電圧波形についても同様である。

[0164] [第5の実施の形態]

図15は、第5の実施の形態に係る質量分析装置のブロック構成例を示した図である。図15において、図1と同じものには同じ符号を付し、その説明を省略する。

[0165] 図15の質量分析装置は、図1の質量分析装置に対し、導入部6bと、導入電源11、12と、切替え部13とが省略されている。そして、図15の質量分析装置は、CD電源51と、切替え部52とを有している。図15の質量分析装置では、検出部6cのCD6caに、図1に示した導入部6bの機能を持たせている。

[0166] CD電源51は、例えば、「+5kV」の正の電圧を出力する。なお、CD電源14は、図1で説明したように、例えば、「-5kV」の負の電圧を出力する。

[0167] 切替え部52は、制御部16の制御に応じて、CD電源14、51から出力される電圧の一方をCD6caに出力する。

[0168] 図15の質量分析装置の概略動作について説明する。図15の質量分析装置の概略動作は、図2のフローチャートに示す概略動作と同様であるが、ステップS6の動作が異なる。以下では、処理が異なるステップS6について説明する。

[0169] 制御部16は、イオントラップ部4bで蓄積された試料のイオンを、検出部6cに導入し、イオンの質量を検出する（ステップS6）。例えば、制御部16は、切替え部52を制御して、CD電源14、51の一方の電圧をCD6caに出力し、イオントラップ部4bで蓄積されたイオンを検出部6cに導入し、イオンの質量を検出する（電圧の極性制御については以下で説明する）。これにより、制御部16は、試料に含まれる薬物等を検出できる。

[0170] 図16は、質量分析装置のタイミングチャートの例を示した図である。図16の一点鎖線に示すように、質量分析装置は、プリアンプル期間T1と測定期間T2との2つのフェーズを有する。質量分析装置は、プリアンプル期間T1において、バリア放電とイオン導入（電極3bとCD6ca）の電圧極性の組合せのうち、どの組合せにおいて、イオン化効率が最もよいかを判定する。質量分析装置は、プリアンプル期間T1において判定したバリア放電とイオン導入の電圧極性の組み合わせで、測定期間T2において、試料の質量を検出する。

[0171] 図16に示す波形W1, W2, W3, W5, W7, W8は、図3の波形W1, W2, W3, W5, W7, W8と同様である。図16の波形W4は、切替部52がCD6caに出力する電圧のタイミングを示している。切替部52は、波形W4に示す「OFF」のとき、CD電源14, 51から出力される正負の電圧をCD6caに出力しない。切替部52は、波形W4に示す「負」のとき、CD電源14から出力される負の電圧をCD6caに出力し、波形W4に示す「正」のとき、CD電源51から出力される正の電圧をCD6caに出力する。なお、波形W4の測定期間T2に示す「-5kV」は、切替部52が負の電圧をCD6caに出力していることを示し、具体値で示したものである。

[0172] 制御部16は、プリアンプル期間T1において、切替部10を制御し、バリア電源8, 9から電極3bに出力するパルス電圧の極性を切替える。また、制御部16は、プリアンプル期間T1において、切替部52を制御し、CD電源14, 51からCD6caに出力する電圧の極性を切替える。

[0173] 例えば、制御部16は、図16の点線枠D1~D4に示すように、プリアンプル期間T1において、バリア電源8, 9およびCD電源14, 51から出力される電圧の極性を、正と負、負と負、正と正、負と正の4つの組み合わせで切り替える。

[0174] 制御部16は、バリア電源8, 9およびCD電源14, 51の電圧極性の全ての組み合わせを切替えると、切替えた各極性でのイオンの検出量（イオ

ン強度)に基づき、プリアンプル期間T1に続く測定期間T2において、電極3bおよびCD6caに出力する電圧の極性を判定する。

[0175] 例えば、制御部16は、図16に示す点線枠D1～D4のそれぞれの電圧極性の組み合わせにおいて、イオン検出部6から出力されるイオン強度を積分する。例えば、図16に示す点線枠D1～D4のそれぞれの電圧極性の組み合わせにおいて、図4に示すようなイオン強度が得られ(電圧極性の組み合わせによっては、図4に示すようなピークが現れないものがある)、制御部16は、点線枠D1～D4のそれぞれで得られるイオン強度を、それぞれ積分する。制御部16は、点線枠D1～D4のそれぞれのイオン強度の積分値が、所定の閾値を超えたか否かを判定し、所定の閾値を超えたイオン強度の電圧極性の組み合わせを判定する。そして、制御部16は、判定した電圧極性で、測定期間T2において試料の質量分析を行う。

[0176] 例えば、図16に示す点線枠D1の電圧極性の組み合わせにおいて、積分したイオン強度が所定の閾値を超えたとする。この場合、制御部16は、図16の測定期間T2の点線枠D5, D6に示すように、バリア放電の電圧極性を「正」(図3中では「+3kV」と図示)に設定し、イオン導入の電圧極性を「負」(図3中では「-5kV」と図示)に設定して、測定期間T2において試料の質量分析を行う。

[0177] このように、質量分析装置の制御部16は、プリアンプル期間T1において、イオン化部3に供給される電圧およびCD6ca(電子放出部)に供給される電圧の極性を切り替え、切り替えた極性におけるイオンの検出量に基づいて、プリアンプル期間T1に続く測定期間T2において、イオン化部3に供給される電圧およびCD6caに供給される電圧の極性を制御する。これにより、制御部16は、イオン化効率のより高い電圧極性の組み合わせを判定でき、判定した電圧極性で質量分析を行い、適切な質量分析結果を得ることができる。

[0178] [第6の実施の形態]

図17は、第6の実施の形態に係る質量分析装置のブロック構成例を示し

た図である。図 17 の質量分析装置は、図 15 の質量分析装置のイオン源を、バリア放電を用いる方式から、E S I (Electrospray Ionization : エレクトロスプレー法) を用いる方式にしているところが異なる。図 17 において、図 15 と同じものには同じ符号を付し、その説明を省略する。

[0179] E S I は、液体試料を気化させつつイオン化するイオン源の一手法である。図 17 の質量分析装置は、液体試料が通されるキャピラリ 61 a を備えた E S I イオン源 61 と、E S I イオン源 61 でイオン化された試料を質量分析部 4 に導入する導入部 62 と、E S I 電源 63, 64 と、制御部 16 の制御に応じて、E S I 電源 63, 64 から出力される電圧をキャピラリ 61 a に供給する切替え部 65 とを有している。

[0180] E S I 電源 63, 64 の出力電圧は、切替え部 65 で切り替えられてキャピラリ 61 a に印加される。E S I 電源 63 は、例えば、「 -3 kV 」の負の電圧をキャピラリ 61 a に供給し、E S I 電源 64 は、例えば、「 $+3\text{ kV}$ 」の正の電圧をキャピラリ 61 a に供給する。

[0181] 図 17 の質量分析装置のタイミングチャートは、図 16 に示した図 15 の質量分析装置のタイミングチャートと同様である。ただし、図 17 の質量分析装置では、図 16 の波形 W3 は、切替え部 65 が E S I イオン源 61 のキャピラリ 61 a に出力する電圧のタイミングを示す。

[0182] 切替え部 65 は、波形 W3 に示す「OFF」のとき、E S I 電源 63, 64 から出力される正負の電圧をキャピラリ 61 a に出力しない。切替え部 65 は、波形 W3 に示す「正」のとき、E S I 電源 64 から出力される正の電圧をキャピラリ 61 a に出力する。切替え部 65 は、波形 W3 に示す「負」のとき、E S I 電源 63 から出力される負の電圧をキャピラリ 61 a に出力する。なお、波形 W3 の測定期間 T2 に示す「 $+3\text{ kV}$ 」は、切替え部 65 が正の電圧をキャピラリ 61 a に出力していることを示し、具体値で示したものである。

[0183] 図 16 の波形 W3 では、制御部 16 は、E S I 電源 63, 64 および C D 電源 14, 51 から出力される電圧の極性を、正と負、負と負、正と正、負

と正の4つの組み合わせで切り替えている。しかし、イオン源にESIを用いる方式では、イオン源への印加電圧と生成イオンとが同極性になる場合が多いことが知られている。そこで、イオン源にESIを用いる方式では、波形W3の電圧が正極性の場合、波形W4の電圧を負極性に設定し、波形W3の電圧を負極性の場合、波形W4の電圧を正極に設定してもよい。すなわち、制御部16は、プリアンプ期間T1において、ESI電源63, 64およびCD電源14, 51から出力される電圧の極性を、正と負、負と正の2つの組み合わせで切り替えてもよい。

[0184] このように、質量分析装置の制御部16は、プリアンプ期間T1において、ESIのイオン化部に供給される電圧およびCD6caに供給される電圧の極性を切り替え、切り替えた極性におけるイオンの検出量に基づいて、プリアンプ期間T1に続く測定期間T2において、ESIのイオン化部に供給される電圧およびCD6caに供給される電圧の極性を制御する。これにより、制御部16は、イオン化効率のより高い電圧極性の組み合わせを判定でき、判定した電圧極性で質量分析を行い、適切な質量分析結果を得ることができる。

[0185] なお、上記では、CD電源14, 51を切り替える方式について説明したが、第1の実施の形態で示したように、導入部6b（たとえばメッシュ部）を備え、導入電源11, 12を切り替える方式でも同様の効果が得られる。

[0186] [第7の実施の形態]

図18は、第7の実施の形態に係る質量分析装置のブロック構成例を示した図である。

図18の質量分析装置は、図15の質量分析装置のイオン源を、バリア放電を用いる方式から、APCI（Atmospheric Pressure Chemical Ionization：大気圧化学イオン化法）を用いる方式にしているところが異なる。図18において、図15と同じものには同じ符号を付し、その説明を省略する。

[0187] APCIは、液体試料を気化し、コロナ放電によりイオン化するイオン源の一手法である。図18の質量分析装置は、針電極71と、対向電極72と

、試料気化部 7 3 と、イオン化された試料を質量分析部 4 に導入する導入部 7 4 と、A P C I 電源 7 5, 7 6 と、制御部 1 6 の制御に応じて、A P C I 電源 7 5, 7 6 から出力される電圧を針電極 7 1 に供給する切替え部 7 7 とを有している。

[0188] A P C I 電源 7 5, 7 6 の出力電圧は、切替え部 7 7 で切り替えられて針電極 7 1 に印加される。針電極 7 1 と対向電極 7 2 との間にコロナ放電領域 A 1 1 が形成され、試料気化部 7 3 から導入される試料をこの領域でイオン化する。A P C I 電源 7 5 は、例えば、「 -3 kV 」の負の電圧を針電極 7 1 に供給し、A P C I 電源 7 6 は、例えば、「 $+3\text{ kV}$ 」の正の電圧を針電極 7 1 に供給する。

[0189] 図 1 8 の質量分析装置のタイミングチャートは、図 1 6 に示した図 1 5 の質量分析装置のタイミングチャートと同様である。ただし、図 1 8 の質量分析装置では、図 1 6 の波形 W 3 は、切替え部 7 7 が針電極 7 1 に出力する電圧のタイミングを示す。

[0190] 切替え部 7 7 は、波形 W 3 に示す「OFF」のとき、A P C I 電源 7 5, 7 6 から出力される正負の電圧を針電極 7 1 に出力しない。切替え部 7 7 は、波形 W 3 に示す「正」のとき、A P C I 電源 7 6 から出力される正の電圧を針電極 7 1 に出力する。切替え部 7 7 は、波形 W 3 に示す「負」のとき、A P C I 電源 7 5 から出力される負の電圧を針電極 7 1 に出力する。なお、波形 W 3 の測定期間 T 2 に示す「 $+3\text{ kV}$ 」は、切替え部 7 7 が正の電圧を針電極 7 1 に出力していることを示し、具体値で示したものである。

[0191] 図 1 6 の波形 W 3 では、制御部 1 6 は、A P C I 電源 7 5, 7 6 および C D 電源 1 4, 5 1 から出力される電圧の極性を、正と負、負と負、正と正、負と正の 4 つの組み合わせで切り替えている。しかし、イオン源に A P C I を用いる方式では、イオン源への印加電圧と生成イオンとが同極性になる場合が多いことが知られている。そこで、イオン源に A P C I を用いる方式では、波形 W 3 の電圧が正極性の場合は、波形 W 4 の電圧を負極性に設定し、波形 W 3 の電圧が負極性の場合は、波形 W 4 の電圧を正極性に設定してもよい。

。すなわち、制御部 16 は、プリアンプル期間 T1 において、APCI 電源 75, 76 および CD 電源 14, 51 から出力される電圧の極性を、正と負、負と正の 2 つの組み合わせで切り替えてもよい。

[0192] このように、質量分析装置の制御部 16 は、プリアンプル期間 T1 において、APCI のイオン化部に供給される電圧および CD 6ca に供給される電圧の極性を切り替え、切り替えた極性におけるイオンの検出量に基づいて、プリアンプル期間 T1 に続く測定期間 T2 において、APCI のイオン化部に供給される電圧および CD 6ca に供給される電圧の極性を制御する。これにより、制御部 16 は、イオン化効率のより高い電圧極性の組み合わせを判定でき、判定した電圧極性で質量分析を行い、適切な質量分析結果を得ることができる。

[0193] なお、上記では、CD 電源 14, 51 を切り替える方式について説明したが、第 1 の実施の形態で示したように、導入部 6b (たとえばメッシュ部) を備え、導入電源 11, 12 を切り替える方式でも同様の効果が得られる。

[0194] 以上、本発明について実施形態を用いて説明したが、質量分析装置の構成は、質量分析装置の構成を理解容易にするために、主な処理内容に応じて分類したものである。構成要素の分類の仕方や名称によって、本願発明が制限されることはない。質量分析装置の構成は、処理内容に応じて、さらに多くの構成要素に分類することもできる。また、1 つの構成要素がさらに多くの処理を実行するように分類することもできる。また、各構成要素の処理は、1 つのハードウェアで実行されてもよいし、複数のハードウェアで実行されてもよい。

[0195] また、上述したフローチャートの各処理単位は、質量分析装置の処理を理解容易にするために、主な処理内容に応じて分割したものである。処理単位の分割の仕方や名称によって、本願発明が制限されることはない。質量分析装置の処理は、処理内容に応じて、さらに多くの処理単位に分割することもできる。また、1 つの処理単位がさらに多くの処理を含むように分割することもできる。

[0196] また、本発明の技術的範囲は上記実施形態に記載の範囲には限定されない。上記実施形態に多様な変更または改良を加えることが可能であることが当業者には明らかである。また、本発明は、質量分析装置による質量分析方法として提供することもできる。

符号の説明

[0197] 1 : キャピラリ、2 : バルブ、3 : イオン化部、3 a : 誘電体容器、3 b : 電極、4 : 質量分析部、4 a : チャンバー、4 b : イオントラップ部、4 c : インキャップ電極、4 d : エンドキャップ電極、5 : 真空ポンプ、6 : イオン検出部、6 a : チャンバー、6 b : 導入部、6 c : 検出部、6 c a : CD、6 c b : シンチレータ、6 c c : 光電子倍增管、7 : 圧力検出部、8 , 9 : バリア電源、10 : 切替え部、11 , 12 : 導入電源、13 : 切替え部、14 : CD電源、15 : シンチレータ電源、16 : 制御部、17 : GUI、T1 : プリアンブル期間、T2 : 測定期間、31 : 駆動部、32 : スイッチング部、33 : 高圧モジュール、C1 : コンデンサ、VC1 : 可変容量コンデンサ、51 : CD電源、52 : 切替え部、61 : ESIイオン源、61 a : キャピラリ、62 : 導入部、63 , 64 : ESI電源、65 : 切替え部、71 : 針電極、72 : 対向電極、73 : 試料気化部、74 : 導入部、75 , 76 : APCI電源、77 : 切替え部。

請求の範囲

[請求項1]

第1の電源と、

前記第1の電源から供給される電圧によって試料をイオン化するイオン化部と、

前記イオン化部によってイオン化された前記試料のイオンを捕捉するイオントラップ部と、

イオンを検出する検出部と、

第2の電源と、

前記イオントラップ部により捕捉されたイオンを、前記第2の電源から供給される電圧によって前記検出部に導入する導入部と、

第1の期間において、前記イオン化部に供給される電圧および前記導入部に供給される電圧の極性を切り替え、切り替えた極性におけるイオンの検出量に基づいて、前記第1の期間に続く第2の期間において、前記イオン化部に供給される電圧および前記導入部に供給される電圧の極性を制御する制御部と、

を有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であって、

前記制御部は、前記第1の期間において、前記第1の電源から前記イオン化部に供給される電圧および前記第2の電源から前記導入部に供給される電圧の極性を、正と負、負と負、正と正、負と正の4つの組み合わせで切り替える、

ことを特徴とする質量分析装置。

[請求項3]

請求項1に記載の質量分析装置であって、

前記制御部は、前記イオン化部に供給される電圧および前記導入部に供給される電圧の極性を入力装置から受付ける、

ことを特徴とする質量分析装置。

[請求項4]

請求項1に記載の質量分析装置であって、

前記制御部は、前記第1の期間および前記第2の期間において、前

記イオン化部に供給される電圧の周波数を変更する、
ことを特徴とする質量分析装置。

[請求項5] 請求項4に記載の質量分析装置であって、
前記制御部は、前記イオン化部に供給される電圧の周波数を入力装置から受付ける、
ことを特徴とする質量分析装置。

[請求項6] 請求項1に記載の質量分析装置であって、
前記制御部は、前記第1の期間および前記第2の期間において、前記イオン化部に供給される電圧の電圧波形を変更する、
ことを特徴とする質量分析装置。

[請求項7] 請求項6に記載の質量分析装置であって、
前記制御部は、前記イオン化部に供給される電圧の電圧波形を入力装置から受付ける、
ことを特徴とする質量分析装置。

[請求項8] 請求項1に記載の質量分析装置であって、
前記イオン化部は、バリア放電によって前記試料をイオン化する、
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であって、
前記制御部は、前記第1の期間において、前記第1の電源から前記イオン化部に供給される電圧および前記第2の電源から前記導入部に供給される電圧の極性を、正と負、負と正の2つの組み合わせで切り替える、
ことを特徴とする質量分析装置。

[請求項10] 第1の電源と、
前記第1の電源から供給される電圧によって試料をイオン化するイオン化部と、
前記イオン化部によってイオン化された前記試料のイオンを捕捉するイオントラップ部と、

イオンを検出する検出部と、

第2の電源と、

前記イオントラップ部により捕捉されたイオンを、前記第2の電源から供給される電圧によって前記検出部に導入する導入部と、

を有する質量分析装置の質量分析方法であって、

制御部によって、第1の期間において、前記イオン化部に供給される電圧および前記導入部に供給される電圧の極性を切り替え、切り替えた極性におけるイオンの検出量に基づいて、前記第1の期間に続く第2の期間において、前記イオン化部に供給される電圧および前記導入部に供給される電圧の極性を制御する、

ことを特徴とする質量分析方法。

[請求項11]

第1の電源と、

前記第1の電源から供給される電圧によって試料をイオン化するイオン化部と、

前記イオン化部によってイオン化された前記試料のイオンを捕捉するイオントラップ部と、

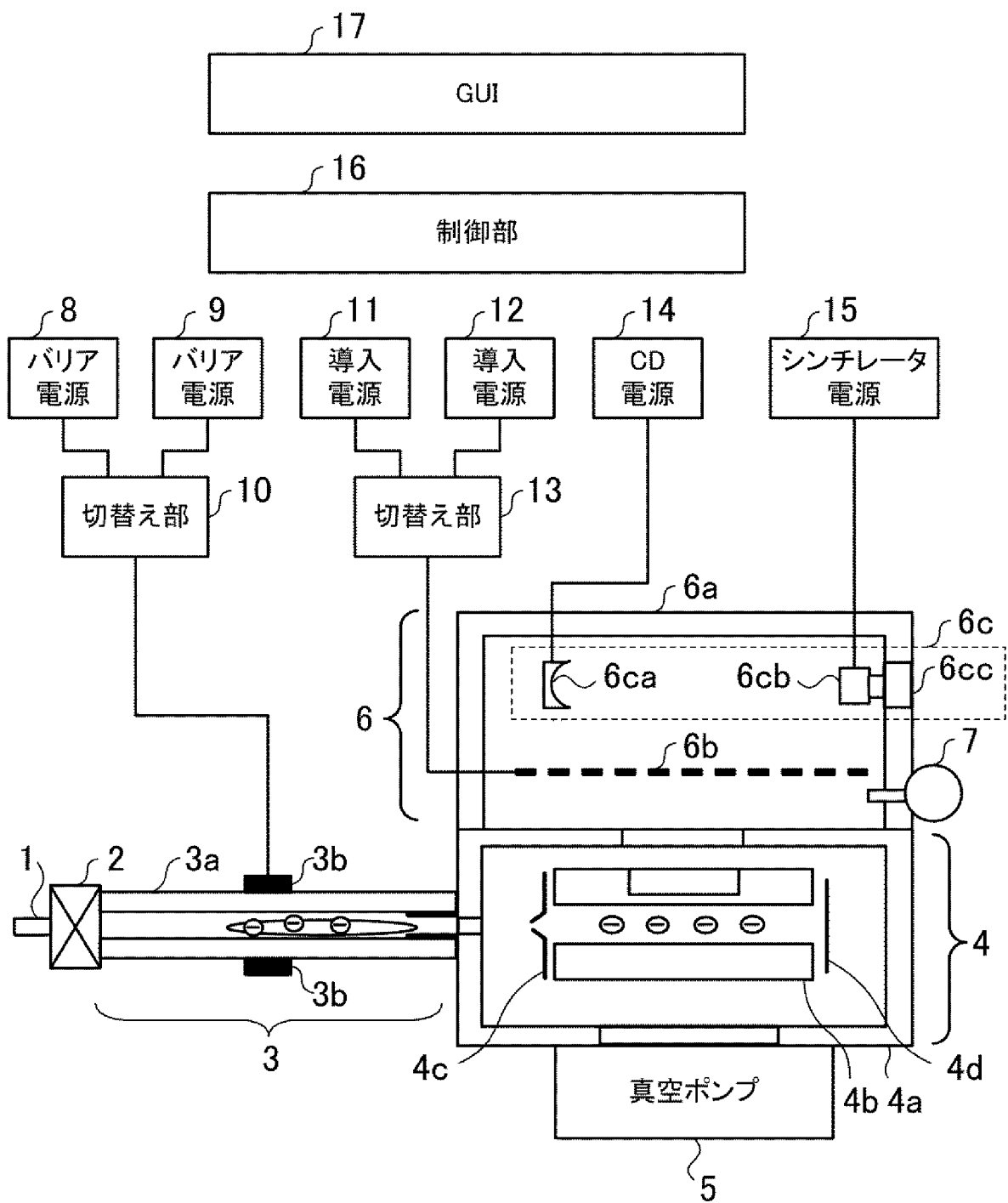
第2の電源と、

前記第2の電源から供給される電圧が供給され、前記イオントラップ部により捕捉されたイオンのイオン量に応じた2次電子を放出する電子放出部と、

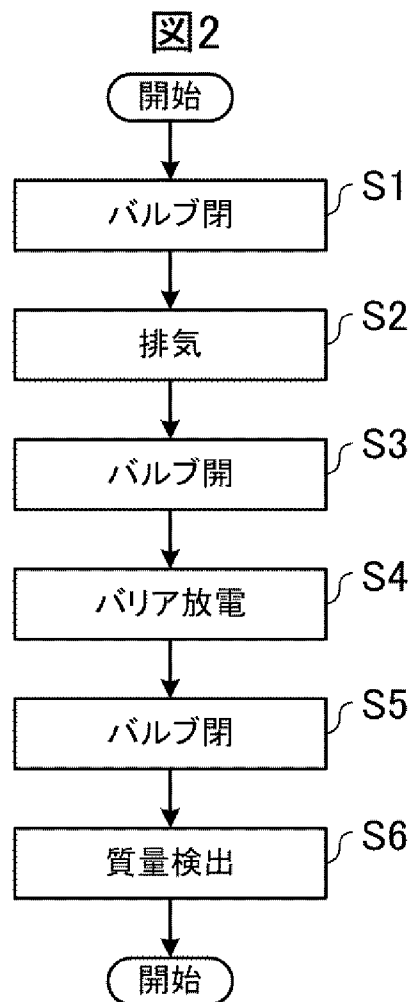
第1の期間において、前記イオン化部に供給される電圧および前記電子放出部に供給される電圧の極性を切り替え、切り替えた極性におけるイオンの検出量に基づいて、前記第1の期間に続く第2の期間において、前記イオン化部に供給される電圧および前記電子放出部に供給される電圧の極性を制御する制御部と、

を有することを特徴とする質量分析装置。

图 1

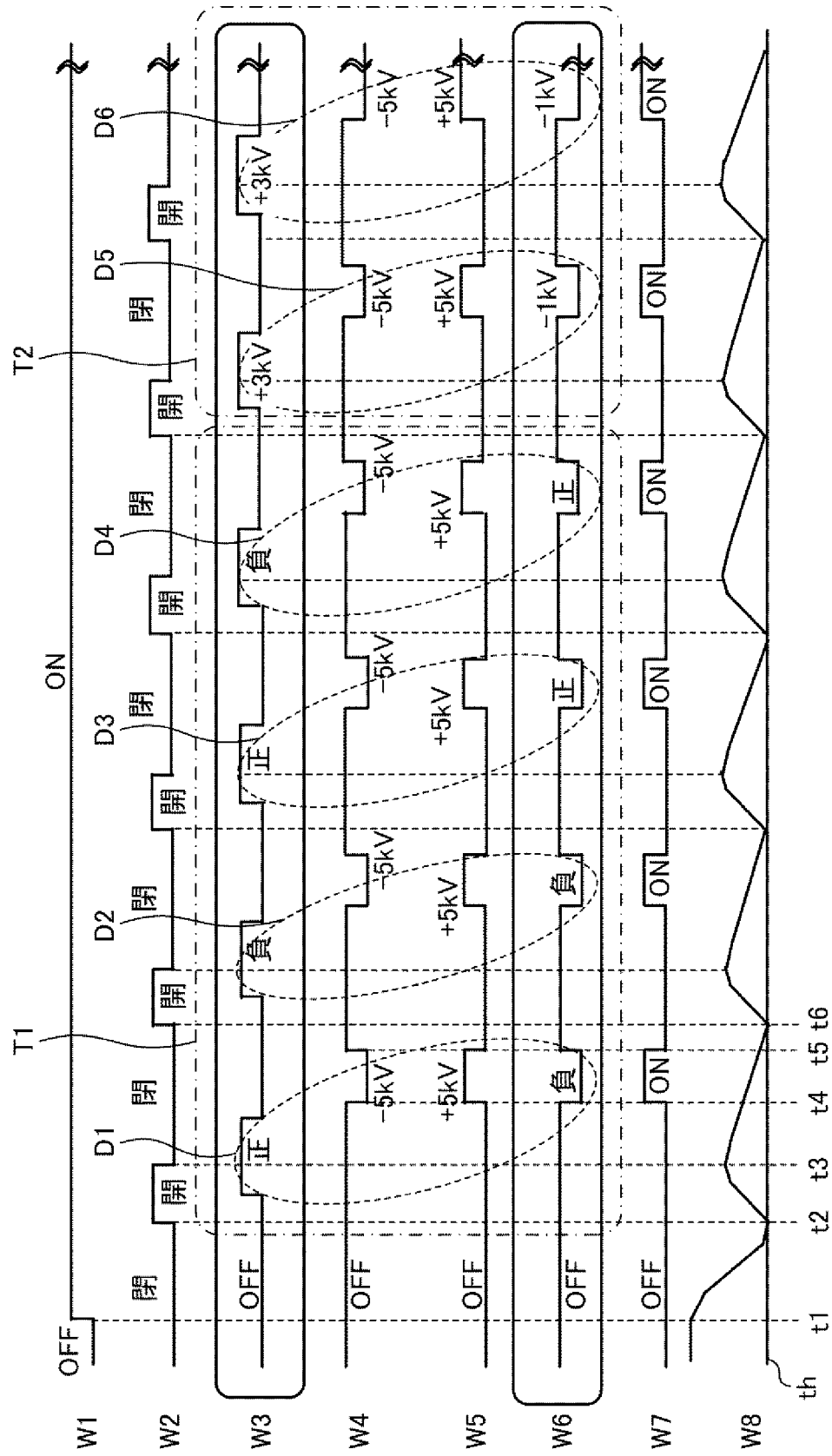


[図2]



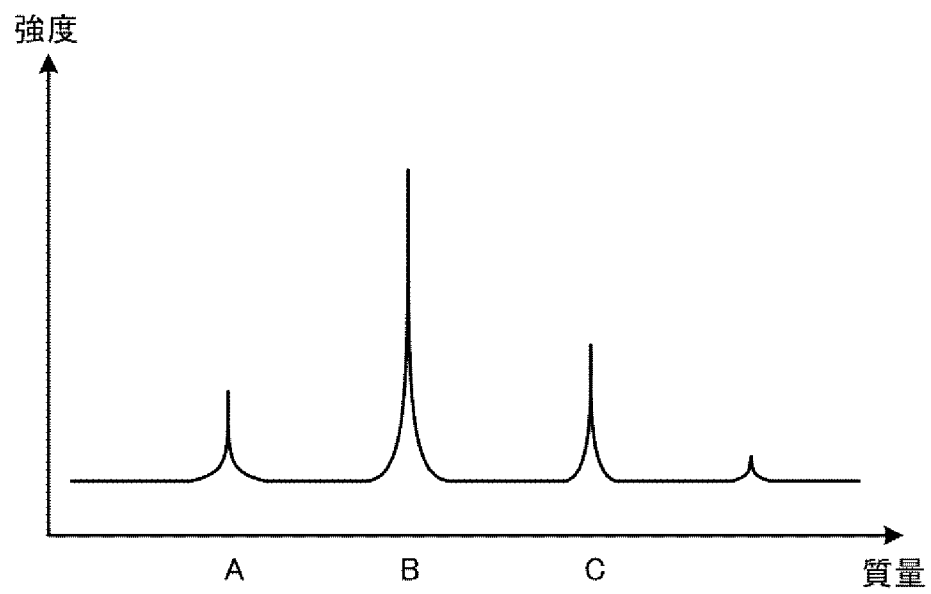
[図3]

図3



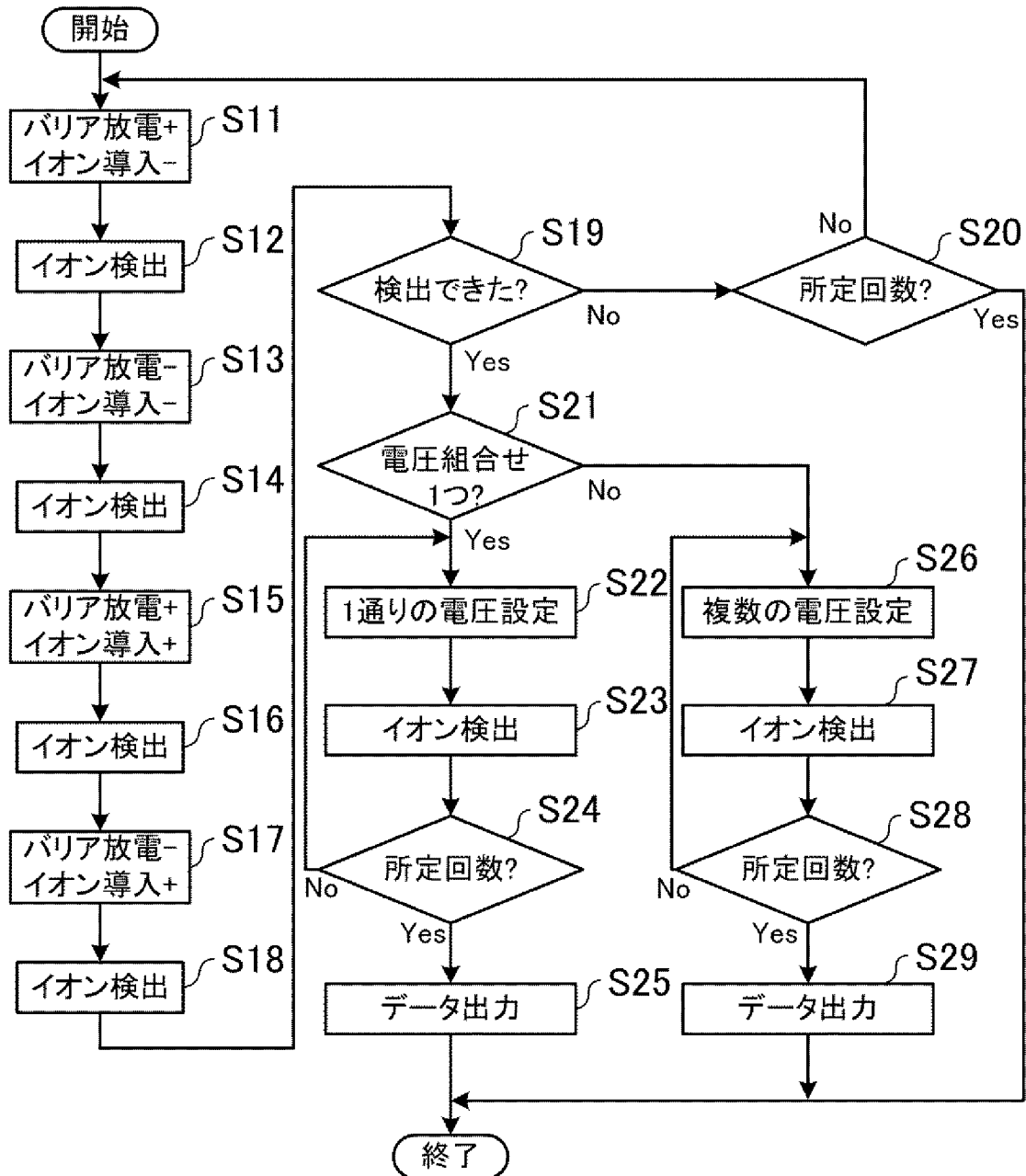
[図4]

図4



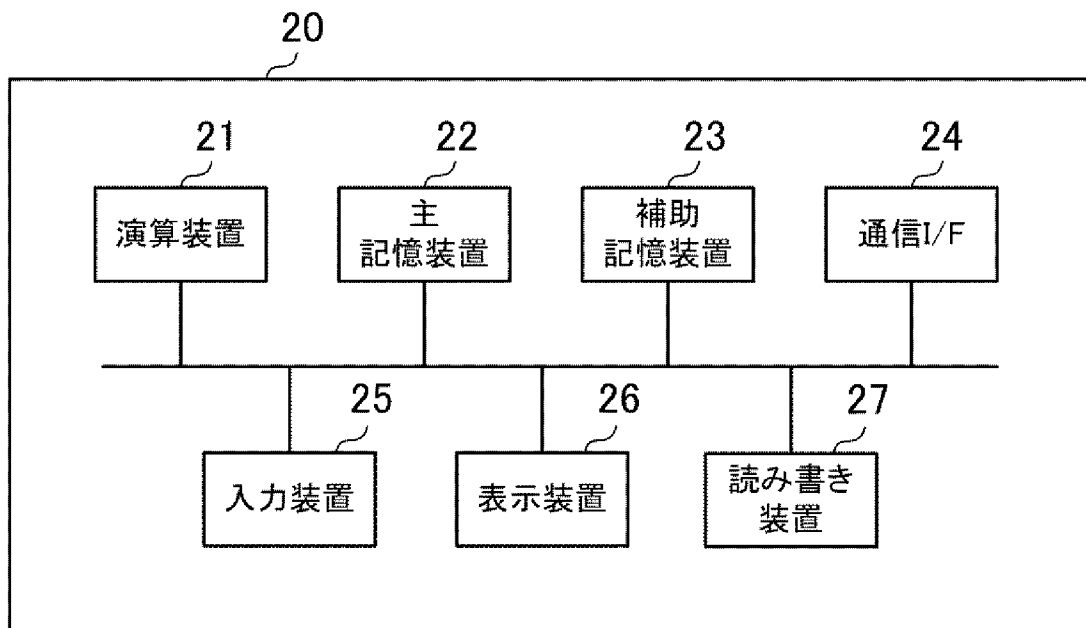
[図5]

図5



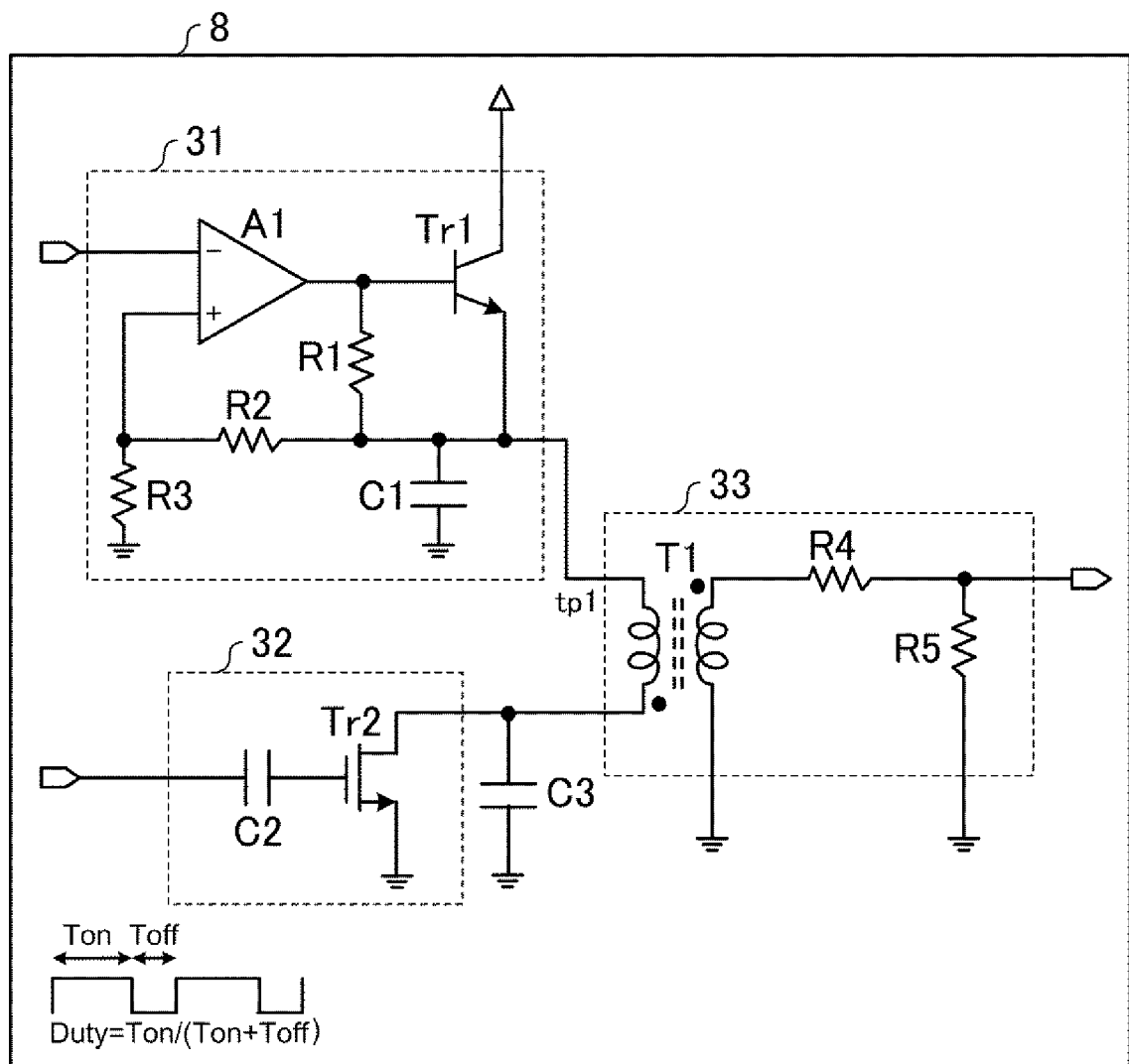
[図6]

図6

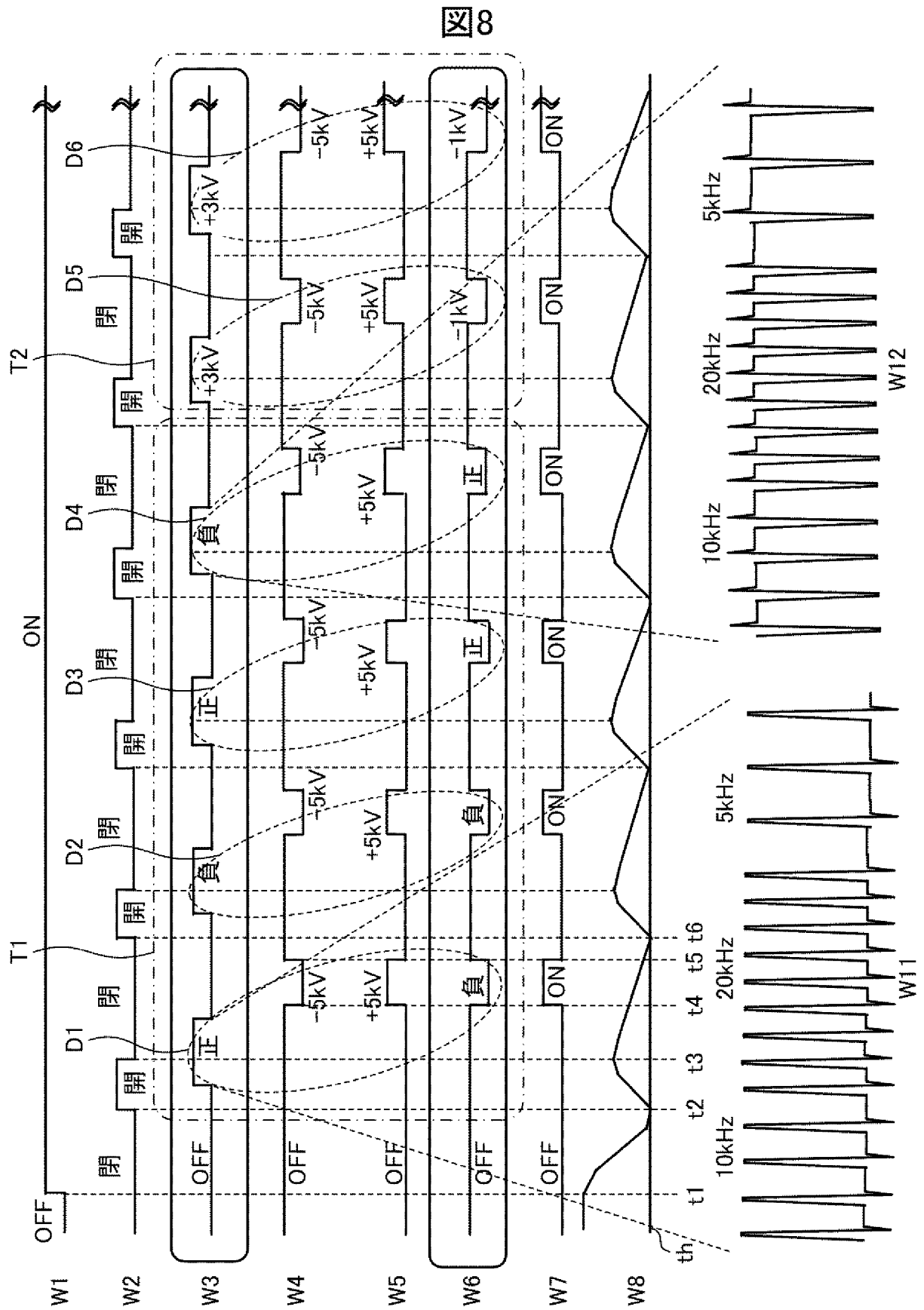


[図7]

図7

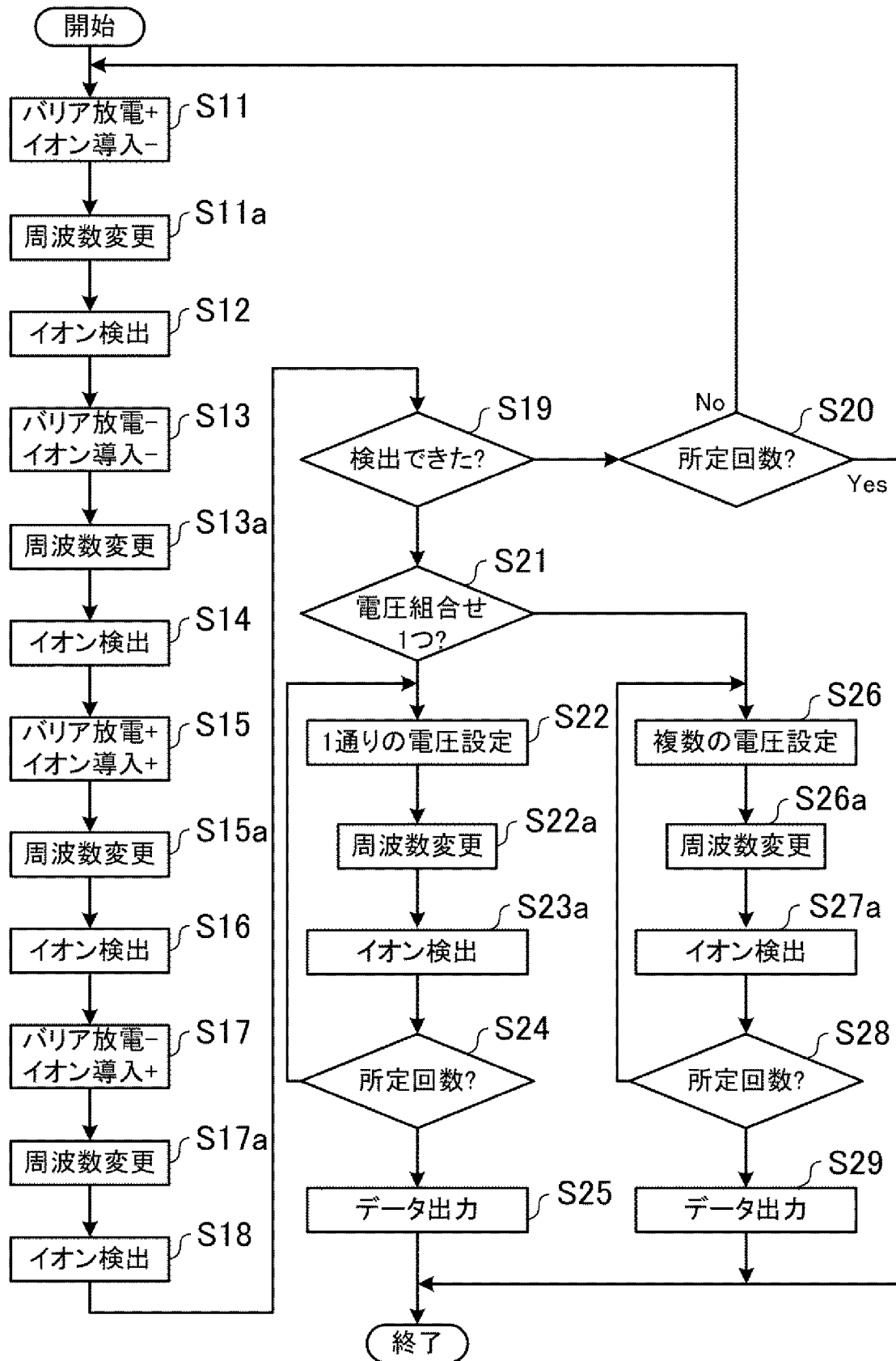


[図8]



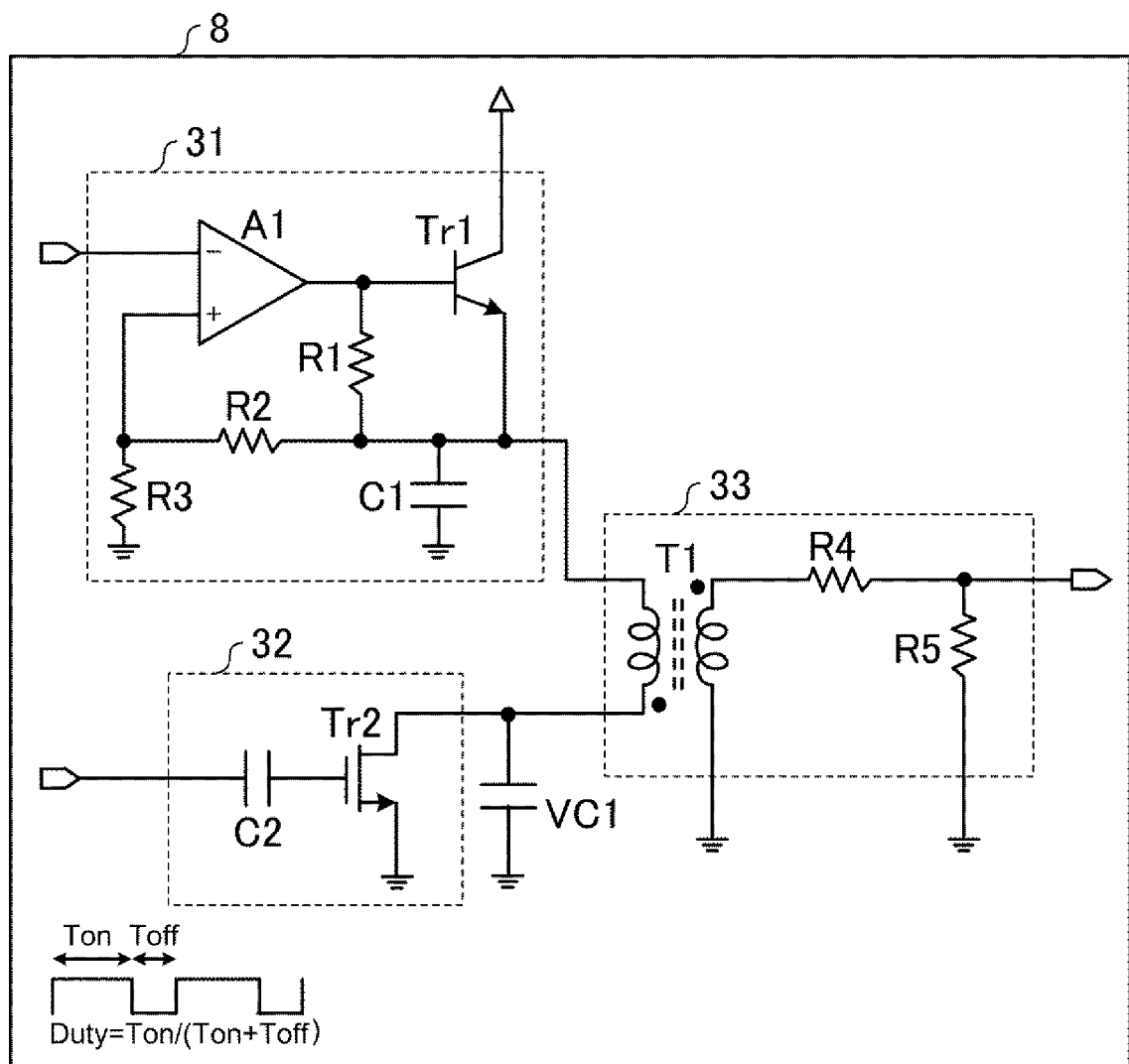
[図9]

図9



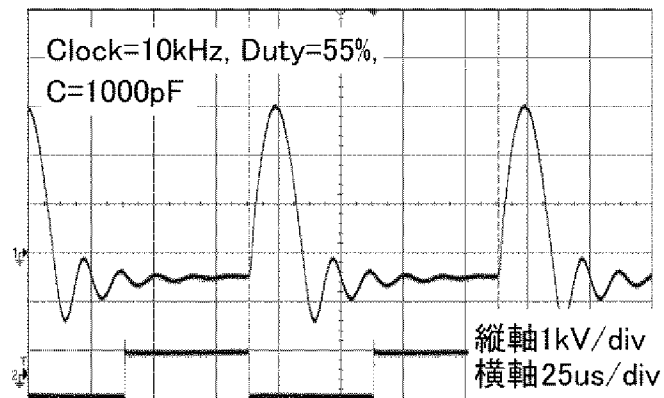
[図10]

図10

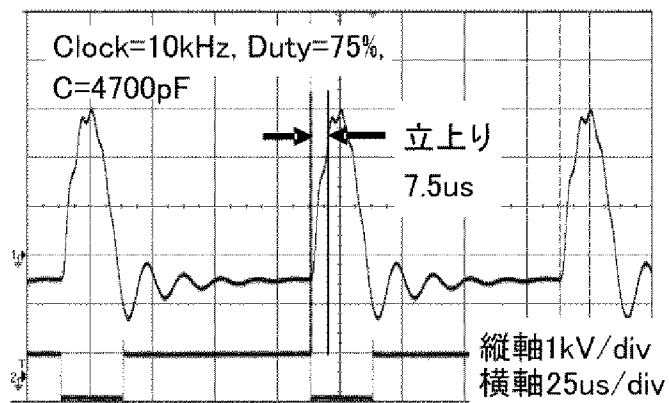


[図11]

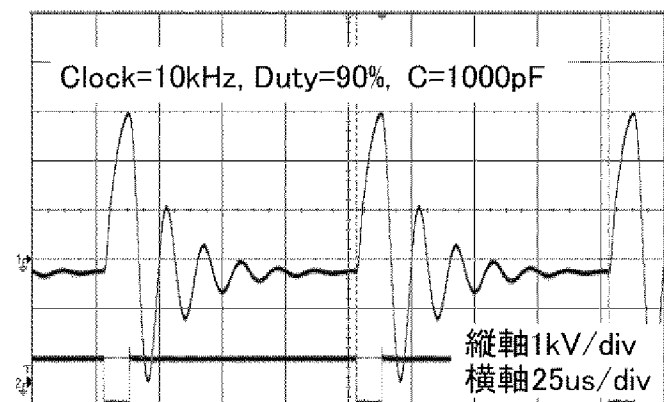
図11



(A)



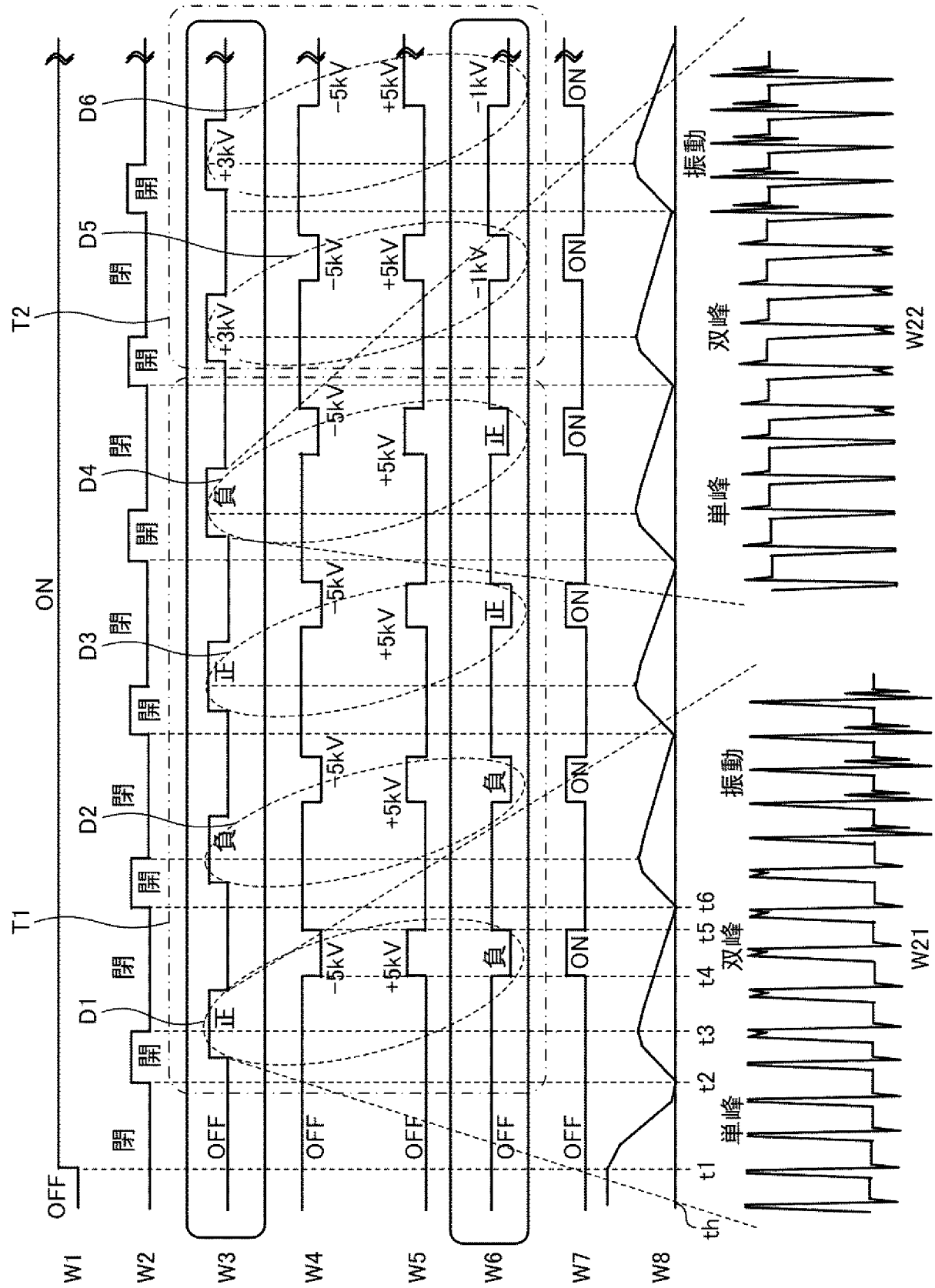
(B)



(C)

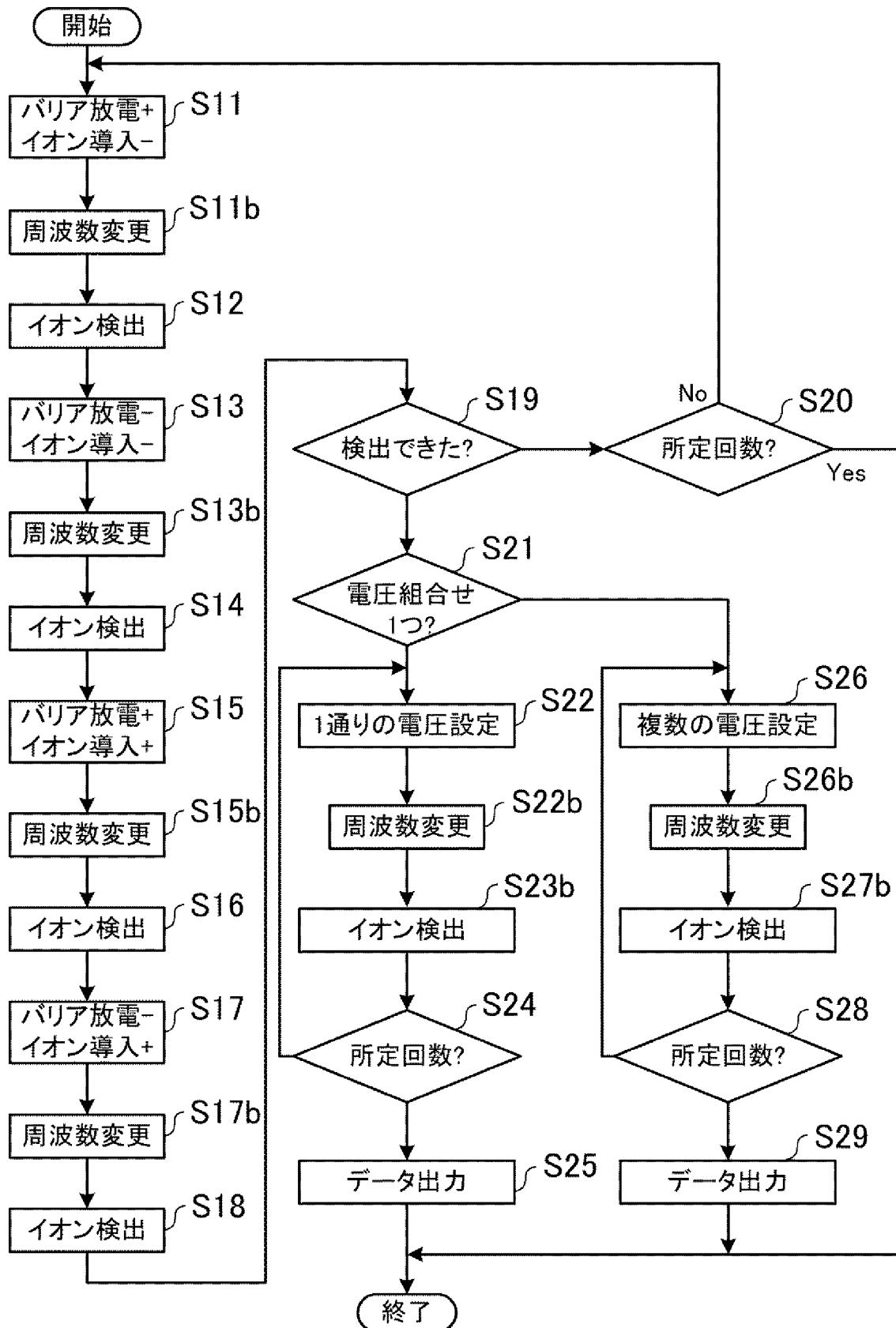
[図12]

図12



[図13]

図13



[図14]

図14

26

バリア放電電圧極性 41

+	-	+	-
---	---	---	---

イオン導入電圧極性 42

-	-	+	+
---	---	---	---

バリア放電電圧周波数 43

10kHz	20kHz	5kHz
-------	-------	------

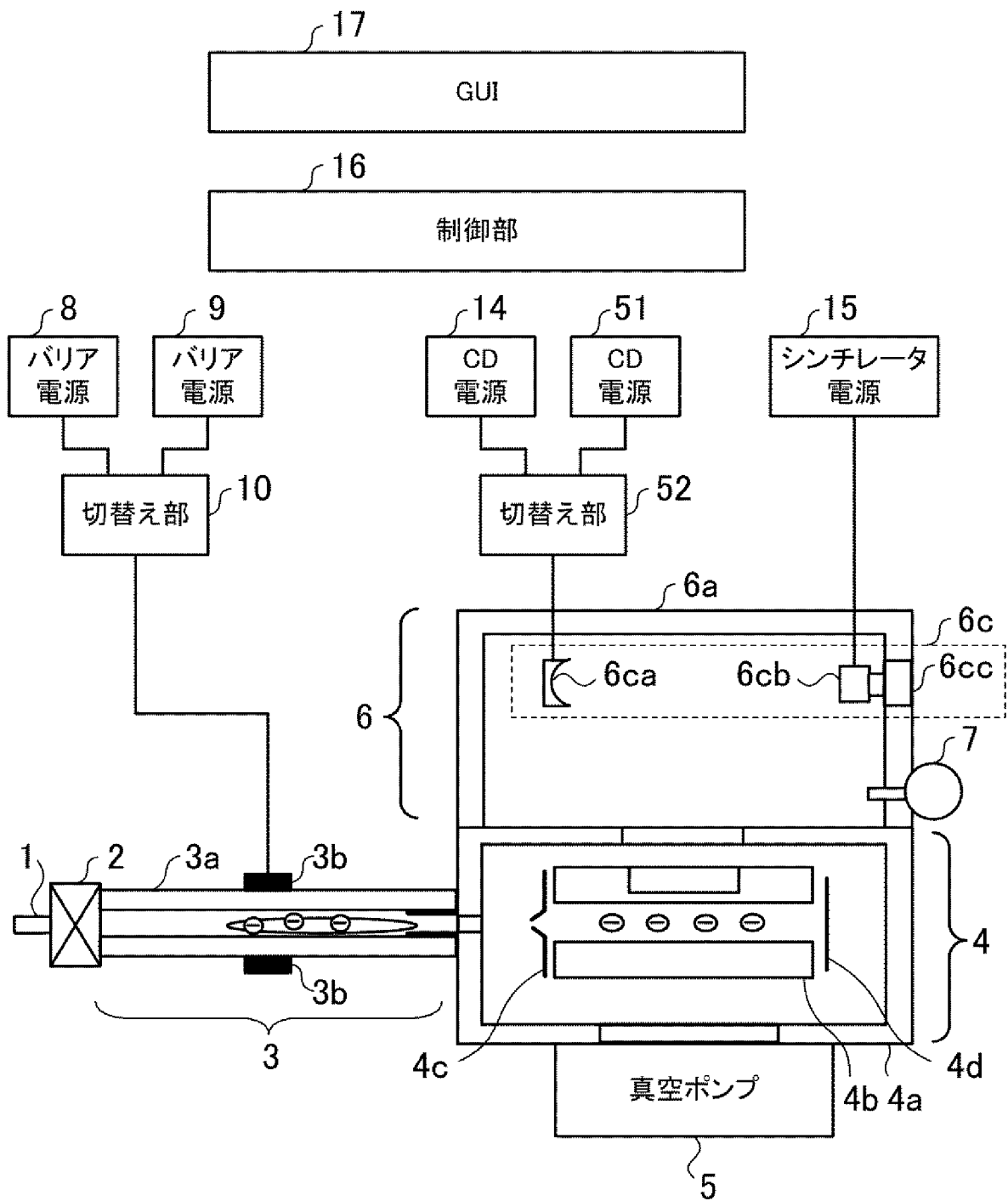
バリア放電電圧波形 44

単峰	双峰	振動
----	----	----

開始 45

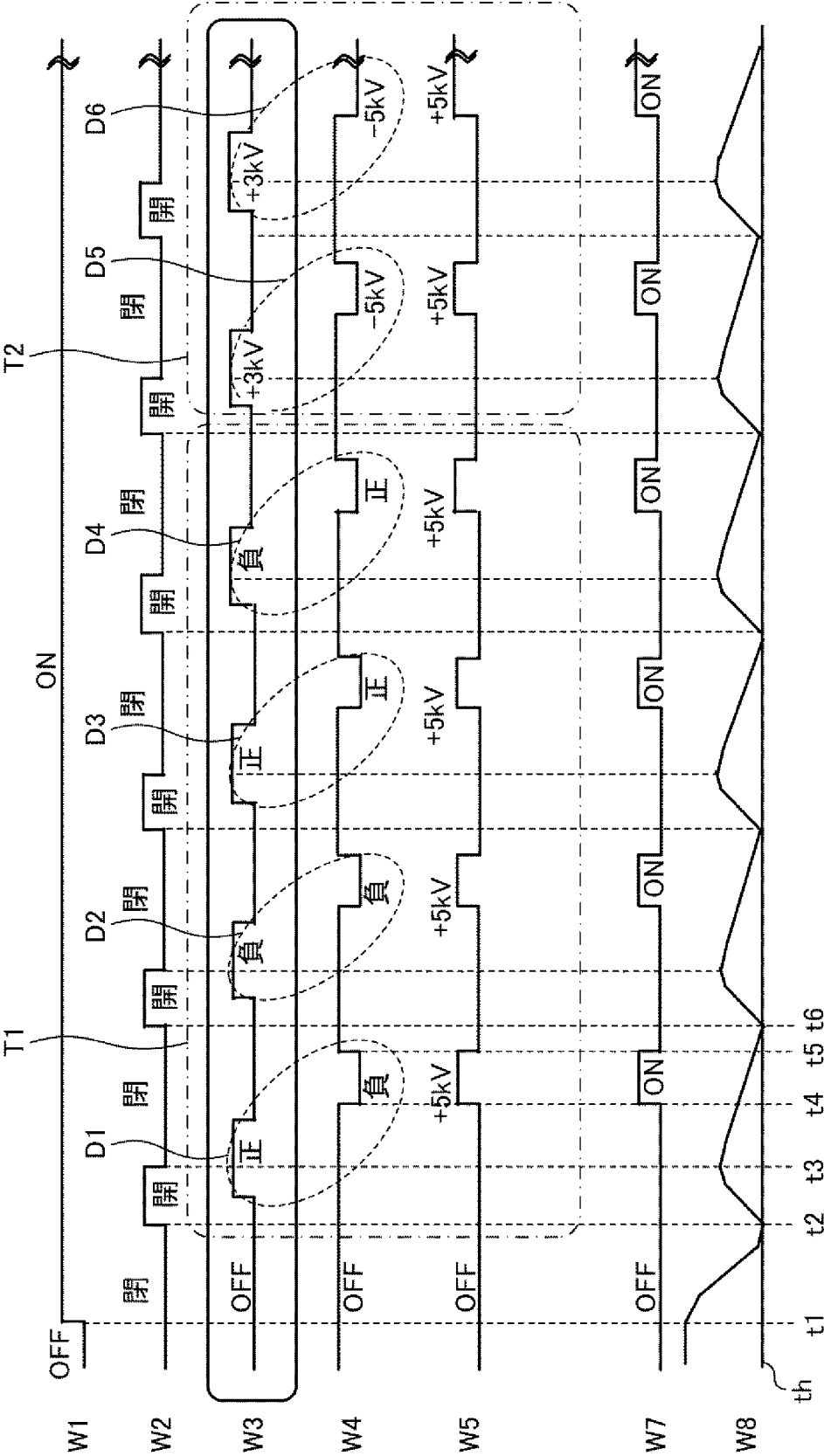
開始

图 15



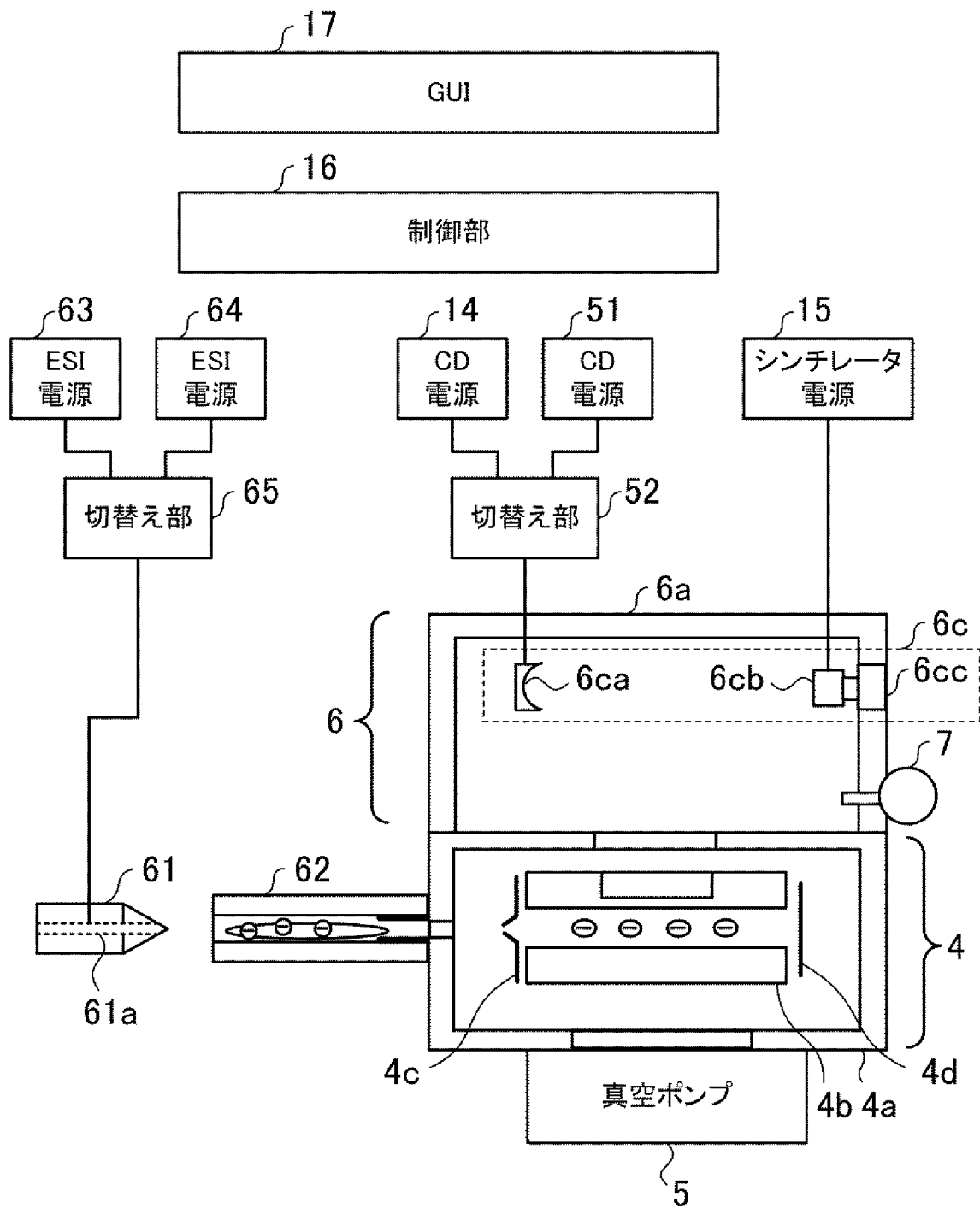
[図16]

図16



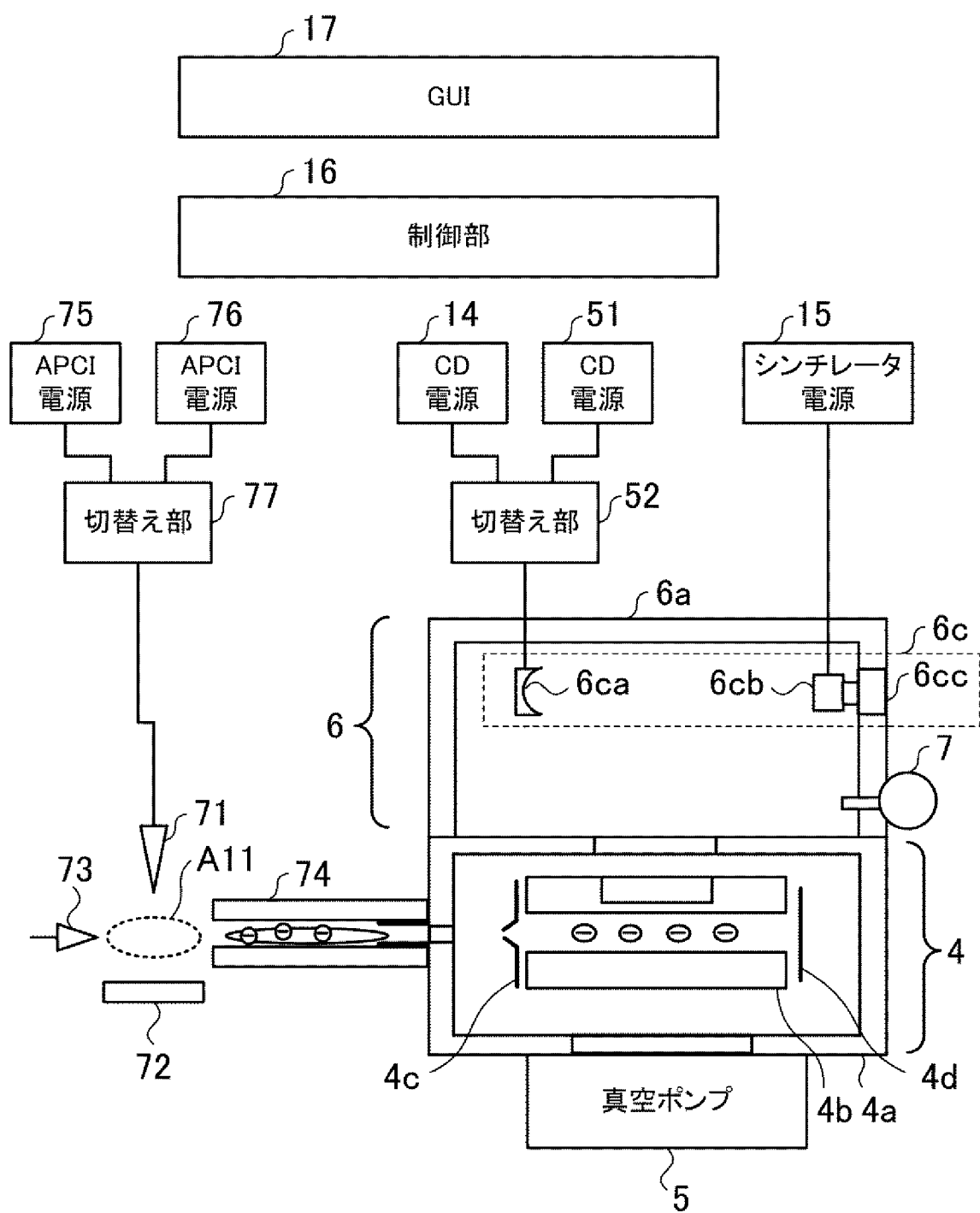
[図17]

図17



[図18]

図18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J49/26(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, H01J49/06(2006.01)i, H01J49/10(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)

H01J49/26, G01N27/62, H01J49/06, H01J49/10

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 2000-111526 A (Hitachi, Ltd.), 21 April 2000 (21.04.2000), paragraphs [0016] to [0053]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-11
Y	JP 2003-242925 A (Hitachi High-Technologies Corp.), 29 August 2003 (29.08.2003), column 6, lines 10 to 19; fig. 1 & US 2003/0155507 A1 & DE 10256488 A	1-11
Y	JP 2009-14476 A (Shimadzu Corp.), 22 January 2009 (22.01.2009), paragraphs [0001] to [0003] (Family: none)	3, 5, 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
03 July 2015 (03.07.15)

Date of mailing of the international search report
14 July 2015 (14.07.15)

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/JP2015/067291

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 2011/089912 A1 (Hitachi High-Technologies Corp.), 28 July 2011 (28.07.2011), paragraphs [0018] to [0029]; fig. 1 to 2 & JP 5622751 B2 & US 2012/0292501 A1 & WO 2011/089912 A1 & EP 2530702 A1 & CN 102725818 A	4-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01J49/26(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, H01J49/06(2006.01)i, H01J49/10(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. H01J49/26, G01N27/62, H01J49/06, H01J49/10

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 2000-111526 A（株式会社日立製作所）2000.04.21, 段落0016-0053, 図1-3（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 2003-242925 A（株式会社日立ハイテクノロジーズ）2003.08.29, 6欄10-19行, 図1 & US 2003/0155507 A1 & DE 10256488 A	1-11
Y	JP 2009-14476 A（株式会社島津製作所）2009.01.22, 段落0001-0003（ファミリーなし）	3, 5, 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 3 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 7 . 2 0 1 5

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）

桐畑 幸▲廣▼

2 G

9 6 0 6

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	W0 2011/089912 A1 (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2011.07.28, 段落 0 0 1 8 - 0 0 2 9, 図 1 - 2 & JP 5622751 B2 & US 2012/0292501 A1 & W0 2011/089912 A1 & EP 2530702 A1 & CN 102725818 A	4 - 8