

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104303 A1

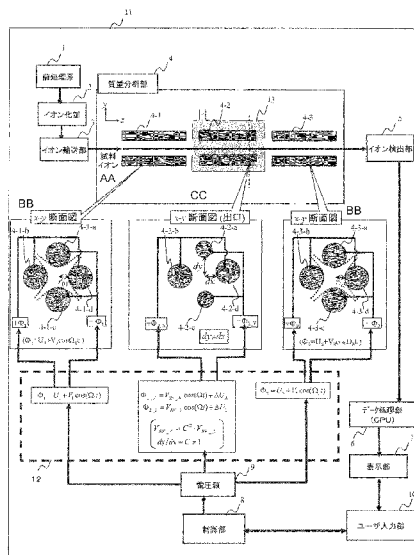
- (51) 国際特許分類:
H01J 49/42 (2006.01) G01N 27/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083150
- (22) 国際出願日: 2016年11月9日(09.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-245783 2015年12月17日(17.12.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社 日立ハイテクノロジーズ
(HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058717 東京都港区西新橋一丁目2番14号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉成 清美(YOSHINARI Kiyomi); 〒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). 照井 康(TERUI Yasushi); 〒1058717 東京都港区西新橋一丁目2番14号 株式会社 日立ハイテクノロジーズ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 戸田 裕二(TODA Yuji); 〒1008220 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KE, KG, 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, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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),

[続葉有]

(54) Title: MASS SPECTROMETER

(54) 発明の名称: 質量分析装置

[図1]



- 1 Preprocessing system
2 Ionization unit
3 Ion transport unit
4 Mass spectrometry unit
5 Ion detection unit
6 Data processing unit
7 Display unit
8 Control unit
9 Voltage source
10 User input unit
11 User input unit
AA Specimen ions
BB x-y cross section diagram
CC x-y cross section diagram (outlet)

(57) Abstract: Acceleration of decelerated ions and a reduction in the velocity dispersion width of decelerated ions are both achieved, whereby the sensitivity of detected ion sensitivity is improved and resolution is improved. The distance dx between at least one set of facing rod-shaped electrodes among rod-shaped electrodes (4-2-a) to (4-2-d) differs at the inlet part at which ions enter and the outlet part at which ions exit, and the distance dx between the at least one set of facing rod-shaped electrodes is gradually reduced or increased from the inlet part toward the outlet part.

(57) 要約: 減速イオンの加速と減速イオンの速度分散幅の低減を両立するで、検出イオン感度の向上と、分解能向上を両立させる。棒状電極(4-2-a)~(4-2-d)のうち少なくとも一組の対向する棒状電極間の距離 dx が、イオンが入射する入口部とイオンが出射する出口部において異なり、前記少なくとも一組の対向する棒状電極間の距離 dx を、入口部から出口部に向けて徐々に減少させるまたは増加させる。

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

技術分野

[0001] 本発明は、四重極型質量分析計を用いた質量分析システムに係り、特に、生体内試料の分析用途の場合など、高い感度及び高い分解能を必要とする質量分析に関する。

背景技術

[0002] 従来、少なくとも4本の棒状電極から成り、前記棒状電極に直流電圧 U と高周波（RF）電圧 $V_{RF}\cos(\Omega t + \Phi_0)$ とを印加された四重極型電極系を複数台、タンデム方式に連結させた質量分析システムでは、複数台の四重極型電極系のうちの1台はバッファガスを充填して、ターゲットイオンをバッファガスとの衝突で解離（Collision Induced Dissociation）する衝突室の役目を持つ。特に、衝突室内の四重極型電極系を通過するイオンは、バッファガスとの衝突により通過速度が減速するため、衝突室通過が遅延して質量分析結果であるマススペクトルにクロストークなどの悪影響を及ぼす可能性が高い。そのため、減速イオンを加速する目的でイオンの進行方向に向かってDC成分の電位勾配を生成する手段が採用されている。

[0003] 特許文献1では、衝突室におけるイオンの加速手段として、図5に示すように、棒状電極の径を徐々に変化させたものを交互に反対向きに4本の電極（4-2-a, 4-2-b, 4-2-c, 4-2-d）を配置させて、対向する電極（4-2-a, 4-2-c）に、RF電圧 $-V\cos\Omega t$ と微小DC電圧 ΔU_y を重畳印加しており、もう一方の対向する電極（4-2-b, 4-2-d）に、RF電圧 $+V\cos\Omega t$ と微小DC電圧 ΔU_x を重畳印加している。これにより、電極系の中心軸状にDC成分の電位勾配が生成される。このときの中心軸上での生成されるDC成分の電位ポテンシャルの数値解析結果を図6に示す。イオンの進行方向（ z 方向）に沿って、DC成分の電位ポテンシャルが傾斜していることが分かる。これにより内部を通過するイオンは加速される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：US5847386

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 図6に示すようにDC成分の電位勾配が生成される場合、内部を通過するイオンを進行する方向に加速する効果がある。このとき、内部を通過する、個数100のイオンの軌道及び速度を解析した結果を図7に示す。z方向の速度の解析結果を見ると、速度が大幅に振動しているのが分かる。図8に示すように、電極径の同じ4本の電極を平行に並べた通常の電極系の場合、図9に示すようにz方向の速度はバッファーガスとの衝突で減速はしているものの、図7のように振動はしていない。図5に示す体系の場合と図8に示す体系の場合の電極系出口におけるz方向速度 v_z をイオン毎にプロットした結果を図10に示す。図5に示す体系の場合の v_z の分散幅が、図8に示す体系の場合に比べ、約5倍程度広がっている。これは、イオンの通過時間の差、つまり、質量スペクトルの幅に密接に関係するため、分解能低下につながる可能性が高い。

[0006] 分解能低下につながる速度分散の原因を検討した結果を次に示す。図8の体系でイオンのZ方向速度が振動していないのに対して、図5の体系では振動する原因は、RF成分の電位ポテンシャルが、DC成分の電位勾配（図6）と同様に傾斜しているためと考える。図11にRF成分の中心軸上電位ポテンシャル解析結果を示す。z座標に応じてRF成分の電位ポテンシャルが変化している、つまり、z方向にもRF電界が生成されているため、z方向にイオンが振動し、出口でもイオンの速度が振動・分散すると考える。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明の第1の質量分析装置は、2n本の棒状電極と、前記棒状電極に直流電圧Uと高周波電圧 $V_{RF} \cos \Omega t$ とを印加して、前記棒状電極間に高周波の四重極以上の多重極電界を生成させる制御部と

を備えた質量分析装置であって、棒状電極のうち少なくとも一組の対向する棒状電極間の距離が、イオンが入射する入口部とイオンが出射する出口部において異なり、

前記少なくとも一組の対向する棒状電極間の距離が、入口部から出口部に向けて徐々に減少することを特徴としている。

[0008] また、本発明の第2の質量分析装置は、 $2n$ 本の棒状電極と、

前記棒状電極に直流電圧 U と高周波電圧 $V_{RF}\cos\Omega t$ とを印加して、前記棒状電極間に高周波の四重極以上の多重極電界を生成させる制御部とを備えた質量分析装置であって、

棒状電極のうち少なくとも一組の対向する棒状電極間の距離が、イオンが入射する入口部とイオンが出射する出口部において異なり、

前記少なくとも一組の対向する棒状電極間の距離が、入口部から出口部に向けて徐々に増加することを特徴としている。

発明の効果

[0009] イオンの進行方向のRF電界生成が抑制される（ z 方向のイオン振動が抑制される）ため、減速イオンの加速、及び、速度分散幅の低減が両立でき、これにより、高感度・高分解能分析を可能とする。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の第一実施例のタンデム型四重極質量分析装置の各電極配置、構造の概略図である。

[図2]本発明による質量分析データを計測する質量分析システム全体の概略図である。

[図3]四重極電場内におけるイオン安定透過領域図である。

[図4]本発明の第一実施例による、四重極電極系の構造と、電圧印加方法の概略図である。

[図5]対向する電極間距離を z 座標に応じて変更させる、従来の四重極電極系の構造と、従来の電圧印加方法の概略図である。

[図6]図4及び図5の体系における、中心軸上のDC成分の電位ポテンシャルを

、シミュレーションにより導出した結果をまとめた図である。

[図7]従来法による四重極電極内のイオン軌道と z 方向速度を解析した結果である。

[図8]対向する電極間距離を z 座標に応じて変更させないタイプの、従来の四重極電極系の構造と、従来の電圧印加方法の概略図である。

[図9]図8に示す体系における、四重極電極系内のイオンの z 方向速度を解析した結果である。

[図10]図5に示す体系（従来）の場合と、図14に示す体系（第二実施例）における、出口における z 方向速度を解析した結果である。

[図11]図5に示す体系（従来）の場合と、図14に示す体系（第二実施例）における、中心軸上のRF成分繊維ポテンシャルの z 座標依存性を求めた結果である。

[図12]四重極電極系とその後に続く出口電極との概略図である。

[図13]四重極系出口付近における中心軸上電位ポテンシャルを逆位相で解析した結果を表した図である。

[図14]本発明の第一実施例による、四重極電極系の構造と、電圧印加方法の概略図である。

[図15]図5に示す体系（従来）の場合と、図14に示す体系（第二実施例）における、 z 方向イオン速度を解析した結果を表した図である。

[図16]本発明の第三実施例による、四重極電極系の構造と、電圧印加方法の概略図である。

[図17]本発明の第三実施例による、四重極電極系の構造と、電圧印加方法の概略図である。

[図18]本発明の第三実施例による、四重極電極系の構造と、電圧印加方法の概略図である。

[図19]本発明の第四実施例による、四重極電極系の構造と、電圧印加方法の概略図である。

[図20]図5に示す体系（従来）の場合と、図14に示す体系（第二実施例）に

おける、Q2出口における中心軸($(x, y)=(0, 0)$)上の電位ポテンシャルの時間変化を解析した結果を表した図である。

発明を実施するための形態

[0011] 出口付近でz方向にイオンが振動することを抑制するような電位分布を生成する。このために、次の2つの手段が必要と考える。1つ目は、出口付近でRF成分の電位ポテンシャルがz座標に対してほぼ一定（変化が小さい、或いは変化しない）にすることで、z方向のRF電界生成を抑制する。

[0012] また、中心軸上のRF成分の電位ポテンシャルがゼロで無い場合、図13に示すように、中心軸上の電位も位相によって正の値、負の値と振動する。このときの出口における中心軸上の電位ポテンシャルの時間変化を解析した結果を図20（1）に示す。この場合、振幅173V程度でRF電圧周波数と同じ周波数で振動するのが分かる。図12に示すように、出口電極には、通常DC成分の電圧のみで、RF電圧は印加しないため、多重極電極系と出口電極間に、中心軸に生成されるRF電界と同等のRF電界が生成されてしまう。つまり、多重極電極系と出口電極間にも、z方向にイオンが振動するRF電界が生成されることになる。したがって、2つ目の手段としては、図20（2）に示すように、多重極電極系の出口付近における中心軸上の電位ポテンシャルのRF成分がゼロになるように電極形状・配置や電圧により調整する。

[0013] 以上のように、内部に傾斜状のDC電位ポテンシャルを生成する多重極電極系において、多重極電極系の出口付近において、RF成分の電位ポテンシャルがz座標に対してほぼ一定にし、さらに、出口付近の中心軸上のRF成分の電位ポテンシャルをゼロに近い値にすることで、イオンの進行方向のRF電界生成が抑制される（z方向のイオン振動が抑制される）ため、減速イオンの加速、及び、速度分散幅の低減が両立できる、高感度・高分解能分析可能な質量分析装置である。

[0014] 以下、図面を参照し、本発明の実施例について説明する。

まず、第一の実施例について、図1～4，6，11を用いて説明する。図1は第一実施例の特徴である、3段のQMSから成るタンデム型四重極質量分析装

置を示す図であり、図2は、本実施例の質量分析システムの全体構成図である。まず、質量分析システム11に対して、分析フローを示す。質量分析対象の試料は、ガスクロマトグラフィー（GC）又は液体クロマトグラフィー（LC）などの前処理系1にて、時間的に分離・分画され、次々とイオン化部2にて、イオン化された試料イオンは、イオン輸送部3を通して、質量分析部4に入射され、質量分離される。ここで、 m はイオン質量、 Z はイオンの帯電価数である。質量分析部4への電圧は、制御部8から制御されながら、電圧源9から印加される。最終的に分離され通過してきたイオンは、イオン検出部5で検出され、データ処理部6でデータ整理・処理され、その分析結果である質量分析データは表示部7にて表示される。この一連の質量分析過程（試料のイオン化、試料イオンビームの質量分析部4への輸送及び入射、質量分離過程、及び、イオン検出、データ処理、ユーザ入力部10の指令処理）の全体を制御部8で制御している。

[0015] ここで、質量分離部4は、図1に示すように、4本の棒状電極から成る四重極質量分析計（QMS）がほぼ同軸上に、3段連なって構成されている。ここで、4本以上の棒状電極から構成する多重極質量分析計としてもよい。また、図1に示すように、棒状電極の長手方向を z 方向、断面方向を x, y 平面とすると、棒状電極の x, y 断面図にて示すように、4本の棒状電極は、円柱電極でも良く、また、点線で示したような双極面形状をした棒状電極でも良い。

[0016] 質量分析部4における、 i 段目（ $i=1, 2, 3$ ）のQMSの4本の電極には、向かい合う電極を1組として、電極 $4-i-a$ と $4-i-c$ には、直流電圧と高周波電圧の重畳した電圧： $+(U_i + V_i \cos \Omega_i t)$ 、電極 $4-i-b$ と $4-i-d$ には、その逆位相の電圧： $-(U_i + V_i \cos \Omega_i t)$ が印加され、4本の棒状電極間には、次式に示す、高周波電界 E_{xi} , E_{yi} が生成される。

[0017] [数1]

【数1】

$$E_{xi} = -\frac{\partial \Phi_i}{\partial x} = -\frac{2(U_i + V_i \cos \Omega_i t)}{r_{0i}^2} \cdot x, \quad E_{yi} = -\frac{\partial \Phi_i}{\partial y} = +\frac{2(U_i + V_i \cos \Omega_i t)}{r_{0i}^2} \cdot y \quad (1)$$

[0018] ここで、 i はQMSの段目数を表し、ここでは、 $i=1, 2, 3$ である。イオン化された試料イオンは、この棒状電極間の中心軸(z 方向)に沿って導入され、(8)式の高周波電界の中を通過する。このときの x, y 方向のイオン軌道の安定性は棒状電極間でのイオンの運動方程式(Mathieu方程式)から導かれる次の無次元パラメータ a_i, q_i によって決まる。

[0019] [数2]

【数2】

$$a_i = \frac{8eZU_i}{\Omega_i^2 m r_{0i}^2} \quad (9)$$

$$q_i = \frac{4eZV_i}{\Omega_i^2 m r_{0i}^2} \quad (10)$$

[0020] ここで、無次元パラメータ a_i, q_i は、 i 段目のQMSにおける安定性パラメータである。

また、(9)、(10)式中の r_0 は対向するロッド電極間の距離の半値、 e は素電荷、 m/Z はイオンの質量対電荷比、 U はロッド電極に印加する直流電圧、 V, Ω は高周波電圧の振幅及び角振動周波数である。 r_0, U, V, Ω の値が決まると、各イオン種はその質量対電荷比 m/Z に応じて、図3の $a-q$ 平面上の異なる (a_i, q_i) 点に対応する。このとき、(9)、(10)の式から、各イオン種の異なる (a_i, q_i) 点は、次の(11)式の直線上に全て存在することになる。

[0021] [数3]

【数3】

$$a_i = \frac{2U_i}{V_i} q_i \quad (11)$$

[0022] x, y 両方向のイオン軌道に対し、安定解を与える a_i, q_i の定量的範囲(安定透過領域)を図3に示す。ある特定の質量対電荷比 m/Z を有するイオン種のみを棒状電極間に通過させ、その他のイオン種をQMSの外に不安定出射させて質量分離するためには、図3の安定透過領域の頂点付近と交わるように U, V 比を調整する必要がある(図3)。安定透過するイオンが振動しながら、棒状電極間を z 方向に通過するのに対して、不安定化イオンは振動が発散して

、x、y方向に出射する。この点を利用して、3段のQMSによるタンデム型四重極質量分析システムでは、1段目のQMS (Q1) では、特定の質量対電荷比 m/z を持つイオン種のみがQ1を通過するようにさせるため、図3に示すように、安定透過領域の頂点付近の点に操作点が来るように、電極への印加電圧を調整し、2段目のQMS (Q2) では、中性ガスなどのバッファーガスを充填させた衝突室13が設置されており、その中でQ1を通過した特定イオン種 (親イオン) を衝突解離 (Collision Induced Dissociation) などにより壊して解離イオン (娘イオン) を生成させ、3段目のQMS (Q3) で各種の娘イオンを質量スペクトル分析する。

[0023] 本実施例では、2段目のQMSの電極体系に対して、図4に示すように、棒状電極の径を徐々に変化させたものを交互に反対向きに4本の電極 (4-2-a, 4-2-b, 4-2-c, 4-2-d) を配置させて、対向する電極 (4-2-a, 4-2-c) に、RF電圧 $-V_{RF Y} \cdot \cos \Omega t$ と微小DC電圧 ΔU_y を重畳印加しており、もう一方の対向する電極 (4-2-b, 4-2-d) に、RF電圧 $+V_{RF X} \cdot \cos \Omega t$ と微小DC電圧 ΔU_x を重畳印加している。これにより、電極系の中心軸状にDC成分の電位勾配が生成される。このときの中心軸上での生成されるDC成分の電位ポテンシャルの数値解析結果を図6に示す。イオンの進行方向 (z方向) に沿って、DC成分の電位ポテンシャルが傾斜していることが分かる。これにより内部を通過するイオンは加速される。DC成分の電位ポテンシャルと同様、RF成分の電位ポテンシャルも傾斜する (図11)。

[0024] 本実施例では、2段目のQMSの電極体系の出口付近でz方向にイオンが振動することを抑制するような電位分布を生成させるため、2段目のQMSの電極体系の出口付近における中心軸上の電位ポテンシャルのRF成分がゼロになるように電圧を調整する。具体的には、図4に示すように、対向する電極ペアX (4-2-b, 4-2-d), Y (4-2-a, 4-2-c) 間の距離dx, dyの関係から、2段目のQMSの電極体系の入口、出口における、各々の距離dx, dyの関係を次式で表す場合、

[0025]

[数4]

【数4】

$$\text{入口: } \frac{dy}{dx} = C_{en} \quad (1)$$

$$\text{出口: } \frac{dy}{dx} = C_{ex} \quad (2)$$

$$\text{但し } C_{en} \neq C_{ex}$$

[0026] (2)、(3)式の関係に基づいて、対向する電極ペアX (4-2-b, 4-2-d), Y (4-2-a, 4-2-c) に印加するRF電圧の振幅値 V_{RF_X} , V_{RF_Y} を制御内容12にて設定する。

[0027] [数5]

【数5】

$$V_{RF\_Y} = C_{ex}^2 \cdot V_{RF\_X} \quad (3)$$

$$V_{RF\_Y} \propto C_{ex}^2 \cdot V_{RF\_X} \quad (4)$$

[0028] 尚、このとき、(3)式の変わりに(4)式のように比例関係に基づいて設定しても良い。このとき、2段目のQMSの電極体系の出口付近における中心軸上の電位ポテンシャルのRF成分がゼロになるため、出口付近でイオンの進行方向への振動が抑制され、速度分散幅が低減される。

[0029] 本実施例によれば、Q2の印加電圧を調整するだけで、DC成分の電位ポテンシャル勾配（イオン加速効果）を維持しながら、出口付近でイオンの進行方向への振動が抑制され、速度分散幅が低減され、高分解能分析が期待できると考える。

[0030] 次に、第二の実施例について、図11, 12, 14, 15, 20を用いて説明する。ここでは、図14に示すように、Q2の棒状電極4-2-a, 4-2-b, 4-2-c, 4-2-dにおいて、その両端、或いは、少なくとも、出口側をz方向に平行にする（対向する電極間距離dx, dyをz座標に対して一定にする）ことを特徴とする。つまり、これにより、出口付近でRF成分の電位ポテンシャルがz座標に対してほぼ一定（変化が小さい、或いは変化しない）にすることで、z方向のRF電

界生成を抑制する。この平行にする距離は、例えば、出口部から棒状電極の全体長さの $1/100$ 以上 $2/3$ 未満の距離とすることができる。

[0031] 第二の実施例の効果を図10, 11に示す。図11には、RF成分の電位ポテンシャルを示す。出口付近で z に対して、RF成分電位ポテンシャルが一定となっている。また、このとき、第一の実施例に示した(2)(3)式によるRF電圧振幅値の調整をしているため、図20(2)に示すように、出口でRF成分の電位ポテンシャルがゼロとなっている。Kのときの実際速度分布を解析した結果を図10に示した。白抜きのプロットに比べ、 z 方向速度の分散幅が約 $1/5$ 程度に低減していることを確認できる。図15(1), (2)には、従来の図5の電極系、本実施例での電極系での、Q2内部の z 方向イオン速度を解析した結果を各々示す。図15(1)によると、Q2の出口に向けイオンの z 方向速度が激しく振動している一方、図15(2)では、出口に向けイオンの z 方向速度が抑制されている様子を確認できる。

[0032] 以上のように、本実施例に依れば、出口付近でイオンの進行方向への振動が抑制され、速度分散幅が低減される効果がさらに期待できると考える。

[0033] 次に、第三の実施例について、図16, 17, 18を用いて説明する。ここでは、図4に示す電極形状以外にも、Q2の棒状電極4-2-a, 4-2-b, 4-2-c, 4-2-dにおいて、対向する電極間の距離を z 座標に応じて変化させる手段として、図16に示すように、円柱電極の径を大きく変えずに円柱電極自身を斜めに配置させるような電極体系でもよい。また、図17に示すように、全体のQ2の電極長さに対して、複数(2個以上)箇所分割するような、平行で短めの電柱型電極を複数セット準備して、各電極間距離を徐々にずらしながら、階段状に電極間距離が徐々に変化させるような体系としてもよい。また、図18に示すように、2組の対向電極のうち、1組については互いに平行に設置され、もう1組に対しては z 座標に応じて電極間距離を変化させる。つまり、図18のXの対向電極に関しては、電極間距離 dx は一定であり、Yの対向電極に関しては、電極間距離 dy は z 座標に応じて変化している。

[0034] 本実施例に拠れば、よりシンプルな電極を用いるため、製造上の精度向上

、コストダウン等の効果が期待できると考える。

[0035] 次に、第四の実施例について、図19を用いて説明する。ここでは、電極系として、図19に示すように、2組の対向電極ペアX, Yに対して、各々の電極間距離 dx , dy が $dx \neq dy$ となるような電極系であっても、Q2の出口では、ほぼ $dx = dy$ となるように配置されたことを特徴とする。本実施例によると、出口付近の体系に応じた、RF電圧振幅の補正が無くても上記実施例と同様の効果が有り、煩雑な電圧補正が不要になる。

符号の説明

[0036] 1は前処理系、2はイオン化部、3はイオン輸送部、4は質量分析部、4-1-a, 4-1-b, 4-1-c, 4-1-dは第一段目の四重極電極系における4本の棒状電極、4-2-a, 4-2-b, 4-2-c, 4-2-dは第二段目の四重極電極系における4本の棒状電極、4-3-a, 4-3-b, 4-3-c, 4-3-dは第三段目の四重極電極系における4本の棒状電極、は質量分析部、5はイオン検出部、6はデータ処理部、7は表示部、8は制御部、9は電圧源、10はユーザ入力部、11はタンデム型質量分析システム全体、12は印加電圧制御内容、13は衝突室、14は第二段目の四重極電極系の入口電極、15は第二段目の四重極電極系の出口電極。

請求の範囲

[請求項1]

2 n 本の棒状電極と、

前記棒状電極に直流電圧 U と高周波電圧 $V_{RF} \cos \Omega t$ とを印加して、前記棒状電極間に高周波の四重極以上の多重極電界を生成させる制御部とを備えた質量分析装置であって、

棒状電極のうち少なくとも一組の対向する棒状電極間の距離が、イオンが入射する入口部とイオンが出射する出口部において異なり、前記少なくとも 1 組の対向する棒状電極間の距離が、入口部から出口部に向けて徐々に減少することを特徴とする質量分析装置。

[請求項2]

2 n 本の棒状電極と、

前記棒状電極に直流電圧 U と高周波電圧 $V_{RF} \cos \Omega t$ とを印加して、前記棒状電極間に高周波の四重極以上の多重極電界を生成させる制御部とを備えた質量分析装置であって、

棒状電極のうち少なくとも一組の対向する棒状電極間の距離が、イオンが入射する入口部とイオンが出射する出口部において異なり、前記少なくとも 1 組の対向する棒状電極間の距離が、入口部から出口部に向けて徐々に増加することを特徴とする質量分析装置。

[請求項3]

請求項 2 に記載の質量分析装置であって、

前記棒状電極のうち、少なくとも 1 組の対向する棒状電極間の距離が、入口部から出口部に向けて徐々に減少し、別の 1 組の対向する棒状電極間の距離が、入口部から出口部に向けて徐々に増加し、

それぞれの組の電極が互いに 90 度回転した位置に配置されていることを特徴とする質量分析装置。

[請求項4]

請求項 1 または 2 に記載の質量分析装置であって、

棒状電極は、互いに対向する棒状電極を複数組備えて成り、

前記制御部は、電極組間で高周波電圧 $V_{RF} \cos \Omega t$ の振幅値 V_{RF} が異なるように、各電極組に対して高周波電圧 $V_{RF} \cos \Omega t$ を印加することを特徴とする質量分析装置。

- [請求項5] 請求項 1 または 2 に記載の質量分析装置であって、
出口部付近における、互いに対向する 2 組の電極間の距離を各々、 dx 、 dy とすると、
前記制御部は、 dx 、 dy の値に応じて、2 組の電極間のそれぞれの高周波電圧 $V_{RF} \cos \Omega t$ の振幅値 V_{RFx} 、 V_{RFy} が互いに異なるように制御することを特徴とする質量分析装置。
- [請求項6] 請求項 5 に記載の質量分析装置であって、
 $dy/dx=C$ とすると、
前記制御部は、 $V_{RFy}/V_{RFx} \propto C^2$ となるように振幅値 V_{RFx} 、 V_{RFy} を制御することを特徴とする質量分析装置。
- [請求項7] 請求項 5 に記載の質量分析装置であって、
 $dy/dx=C$ とすると、
前記制御部は、 $V_{RFy}/V_{RFx} = C^2$ となるように振幅値 V_{RFx} 、 V_{RFy} を制御することを特徴とする質量分析装置。
- [請求項8] 請求項 1 または 2 に記載の質量分析装置において、
前記棒状電極は、入口部から出口部に向けて傾斜して配置されていることを特徴とする質量分析装置。
- [請求項9] 請求項 1 または 2 に記載の質量分析装置であって、
出口部から棒状電極の全体長さの $1/100$ 以上 $2/3$ 未満の距離では、対向する電極が互いに平行に設置されることを特徴とする質量分析装置。
- [請求項10] 請求項 1 または 2 に記載の質量分析装置であって、
前記棒状電極は、入口部から出口部に向けて階段状に徐々に距離が変化することを特徴とする質量分析装置。
- [請求項11] 請求項 1 または 2 に記載の質量分析装置であって、
出口部付近では、対向する複数の電極組の電極間距離が略同一であることを特徴とする質量分析装置。
- [請求項12] 請求項 1 または 2 に記載の質量分析装置であって、

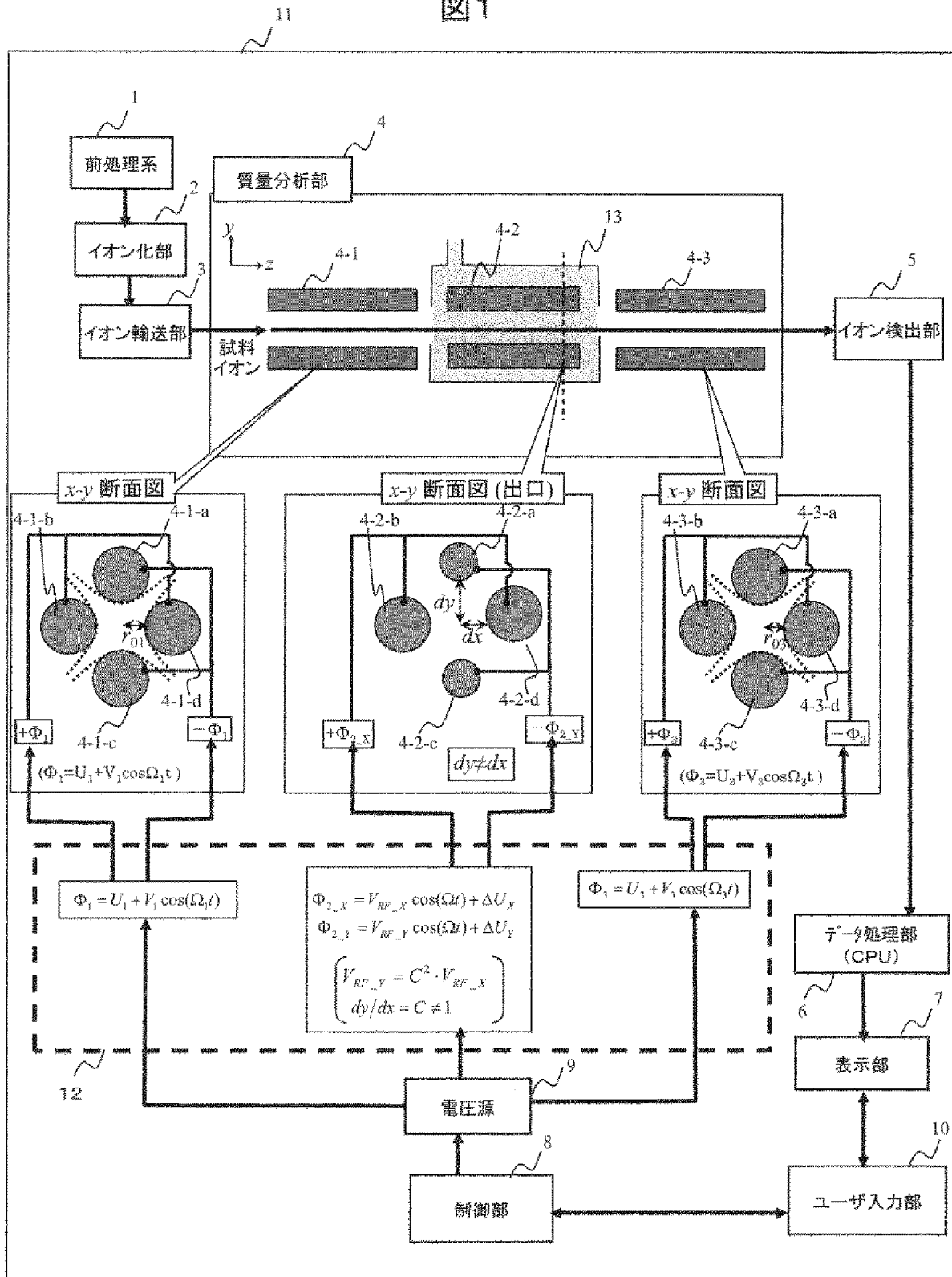
棒状電極のうち少なくとも 1 組の対向する棒状電極は電極間の距離が同一、かつ、平行に配置されていることを特徴とする質量分析装置。

[請求項13] 請求項 1 または 2 に記載の質量分析装置であって、
前記棒状電極が複数セット、タンデム状に連ねられて成り、
複数セットのうち、ガス衝突によりイオンを解離するための棒状電極において、棒状電極のうち少なくとも一組の対向する棒状電極間の距離が、イオンが入射する入口部とイオンが出射する出口部において異なることを特徴とする質量分析装置。

[請求項14] 請求項 1 または 2 に記載の質量分析装置であって、
出口部付近及び入口部付近の少なくともいずれかにおいて対向する電極が互いに平行に設置されることを特徴とする質量分析装置。

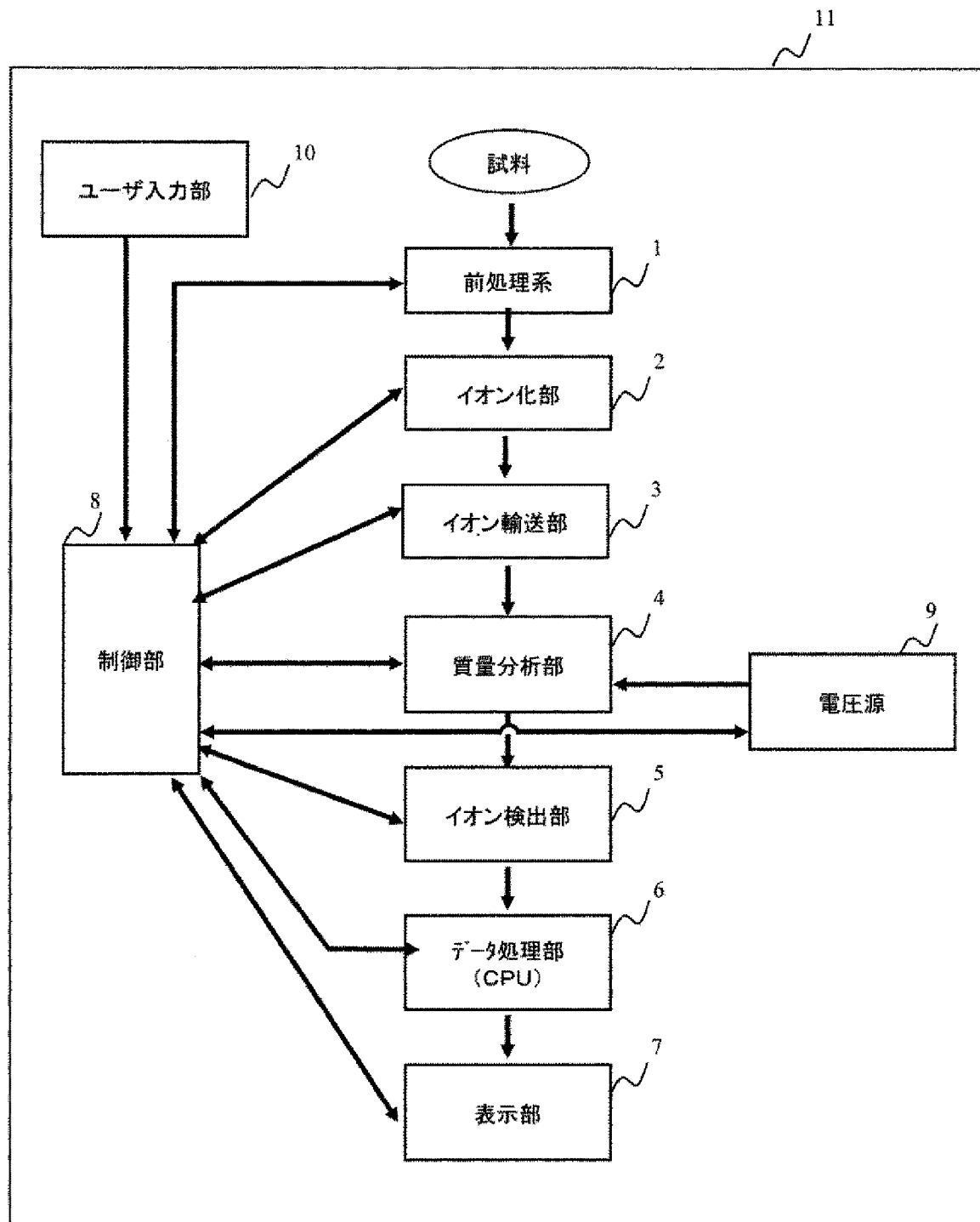
[図1]

図1



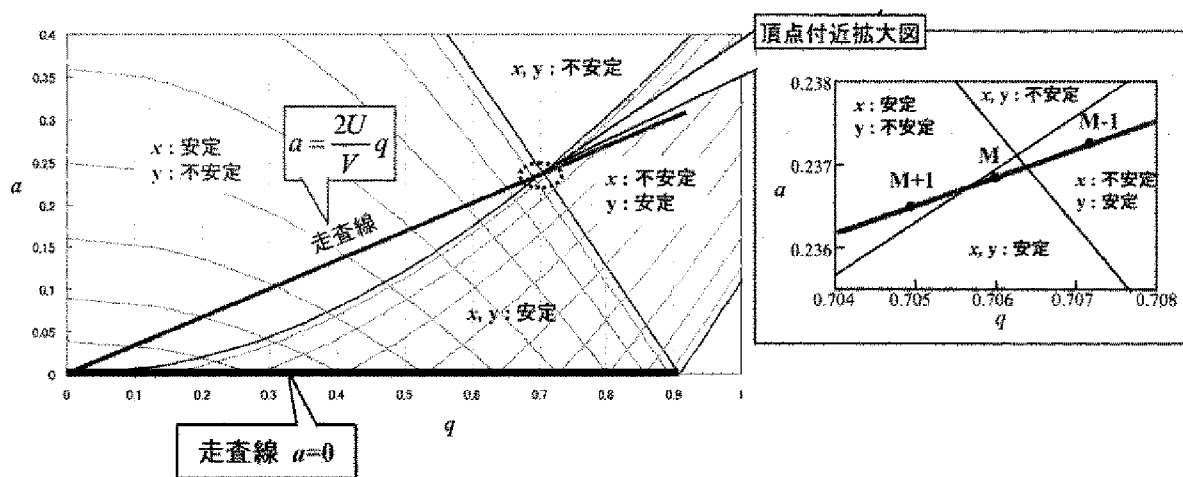
[図2]

図2



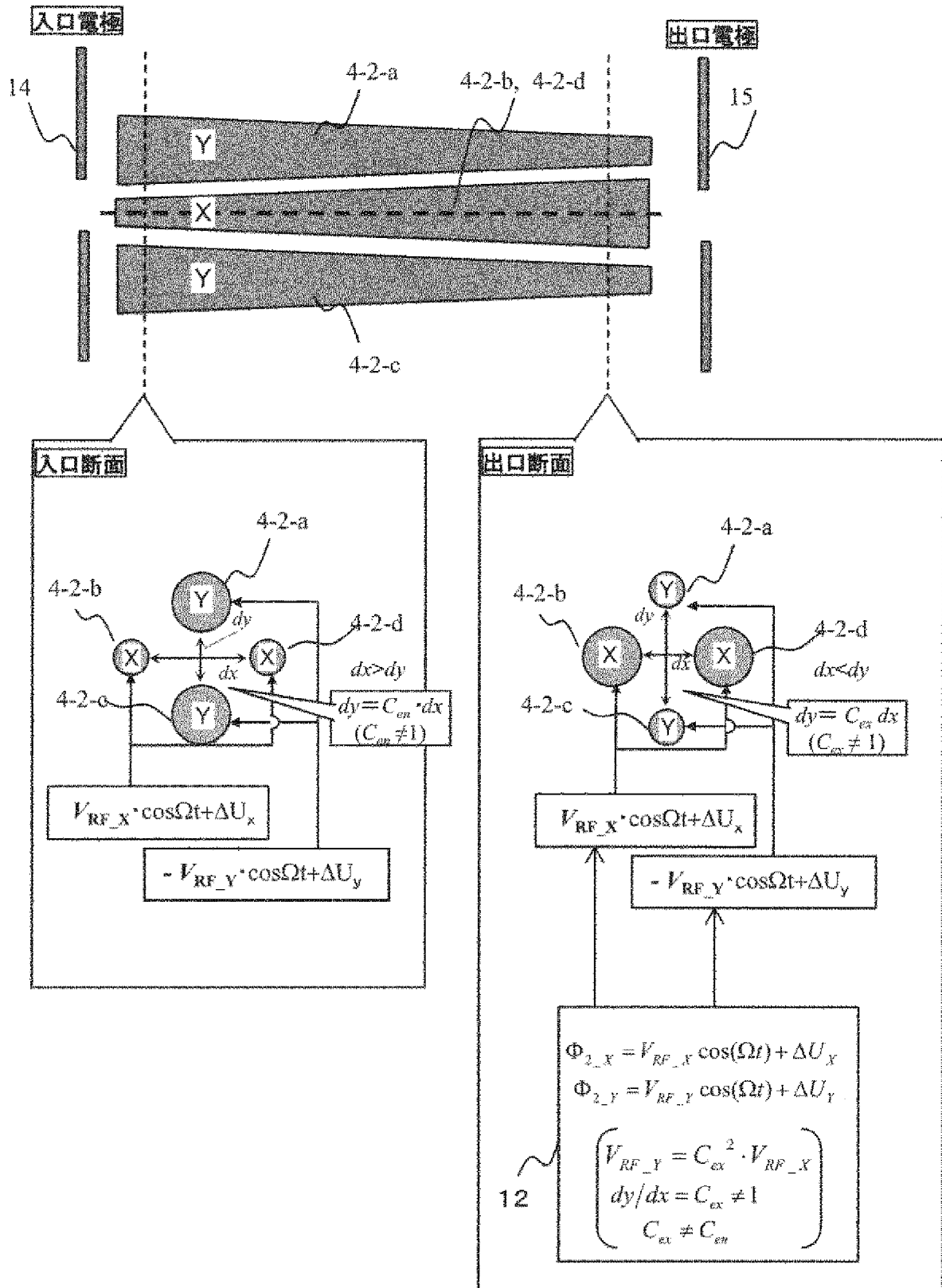
[図3]

図3



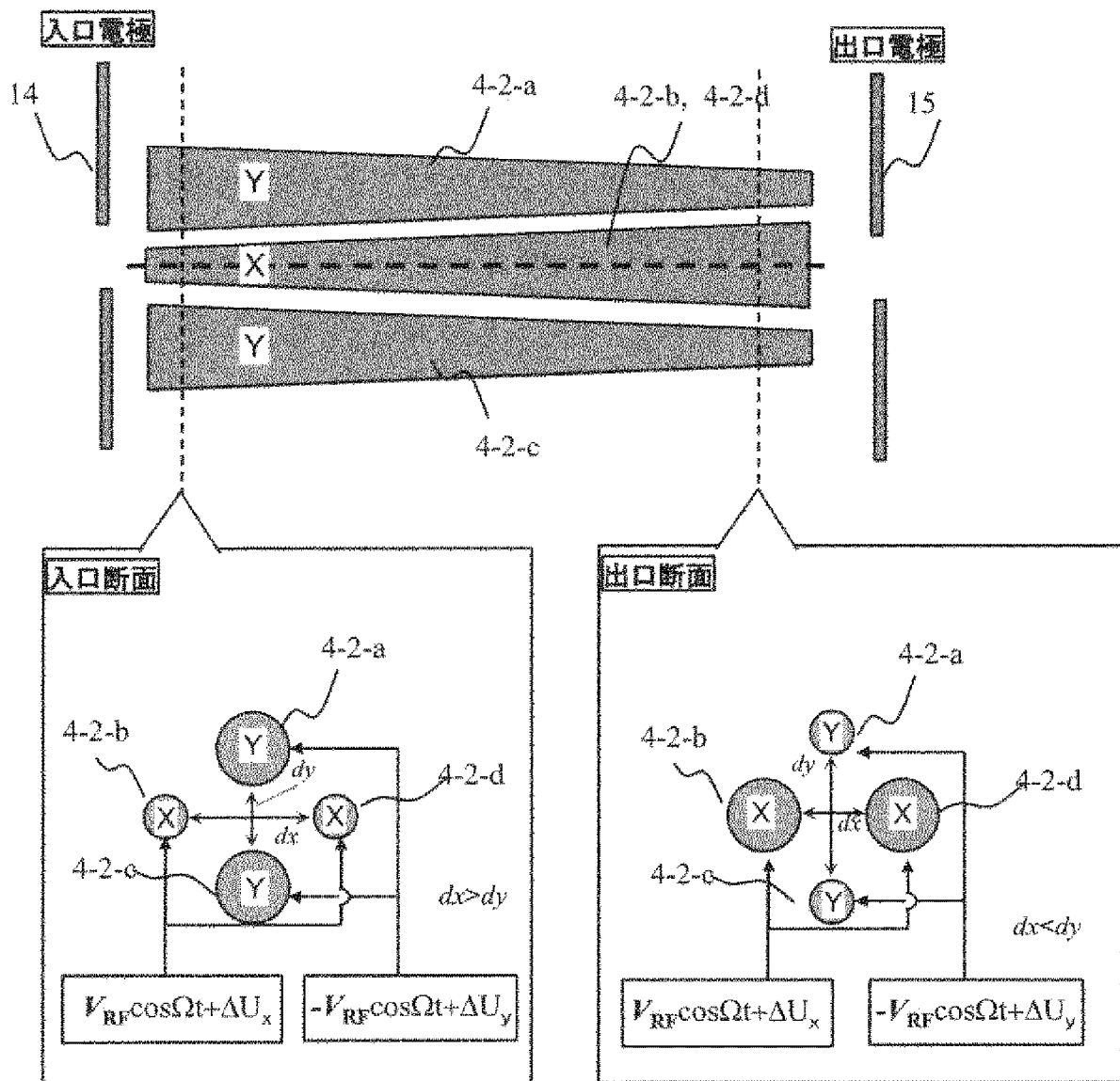
[図4]

図4



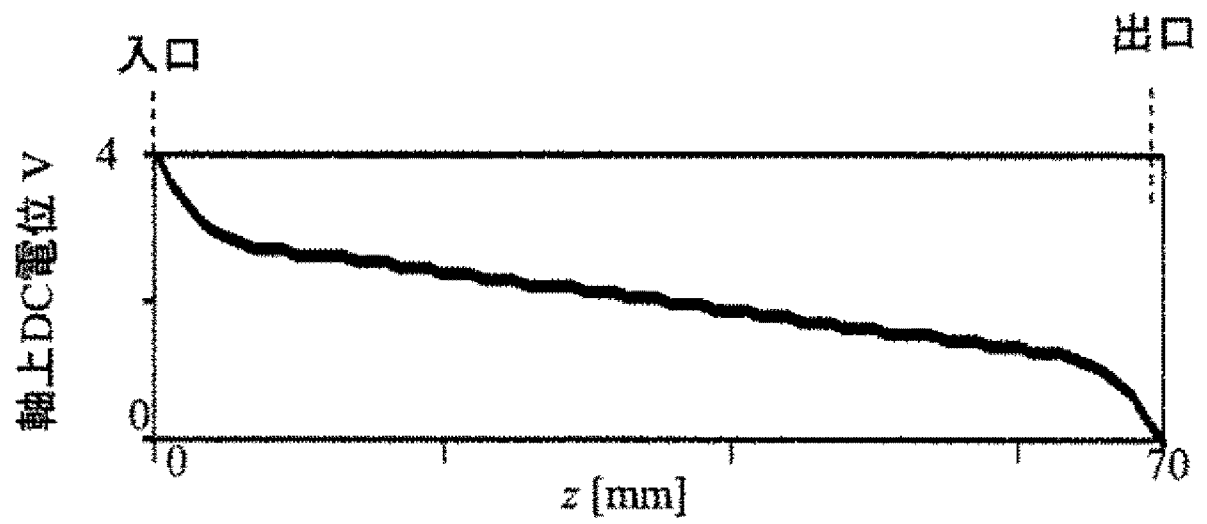
[図5]

図5



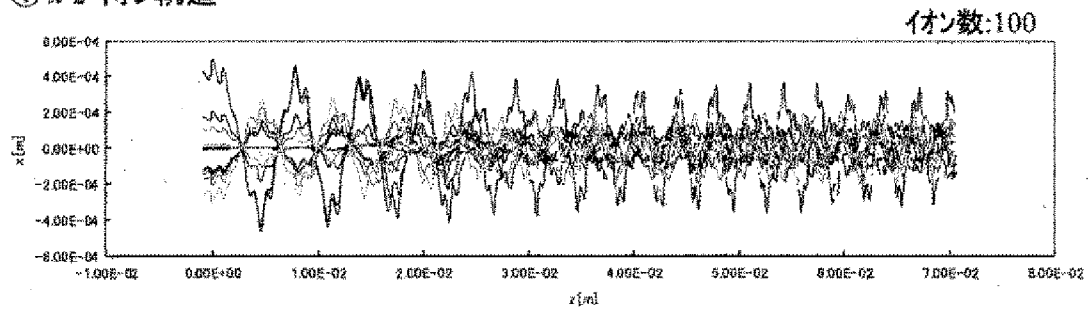
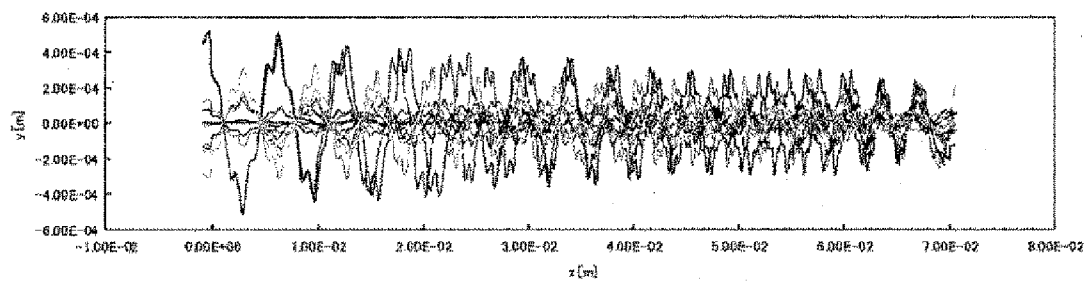
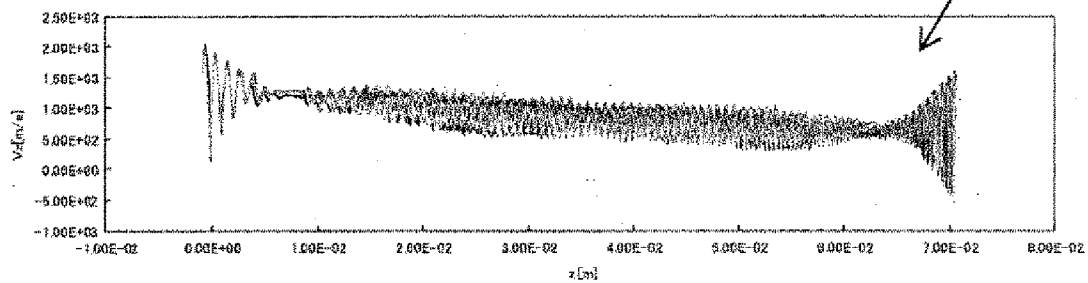
[図6]

図6



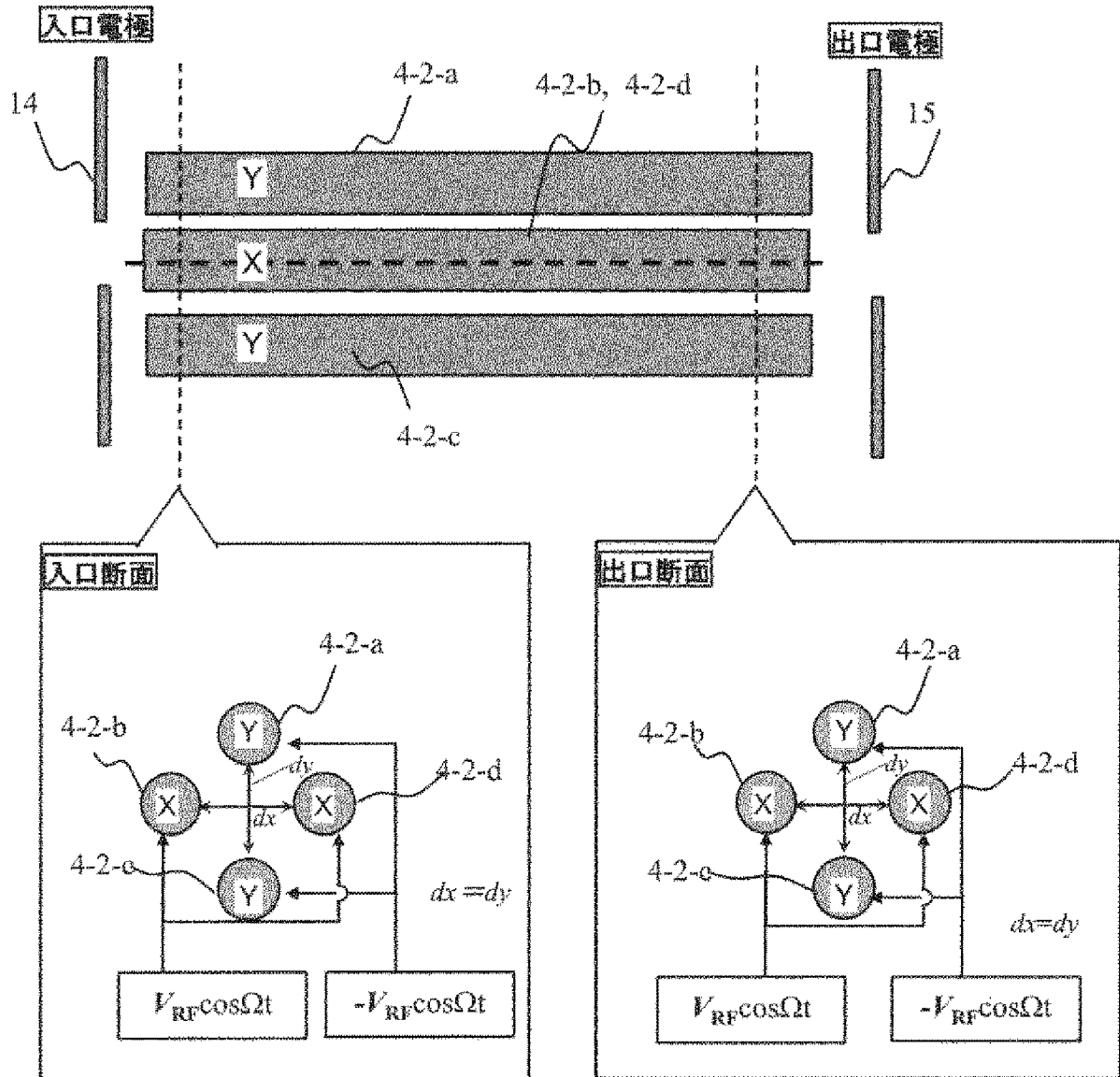
[図7]

図7

① x - z イオン軌道② y - z イオン軌道③ v_z - z イオン速度(z 方向)イオンの進行方向(z 方向)速度が振動

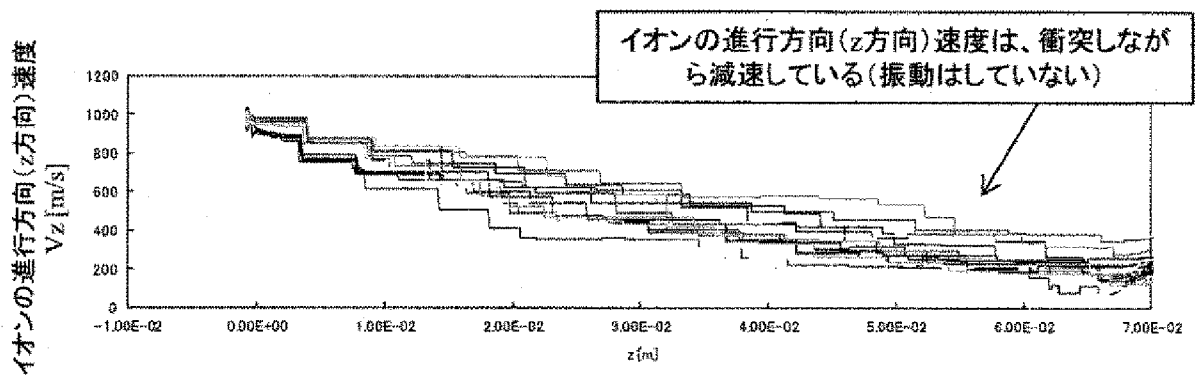
[図8]

図8



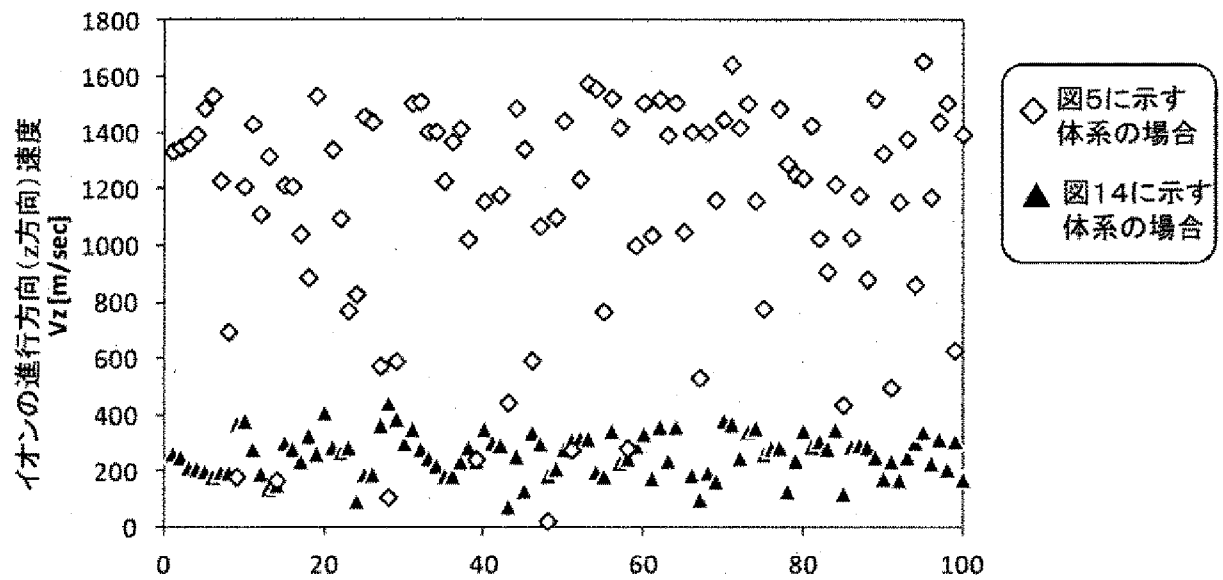
[図9]

図9



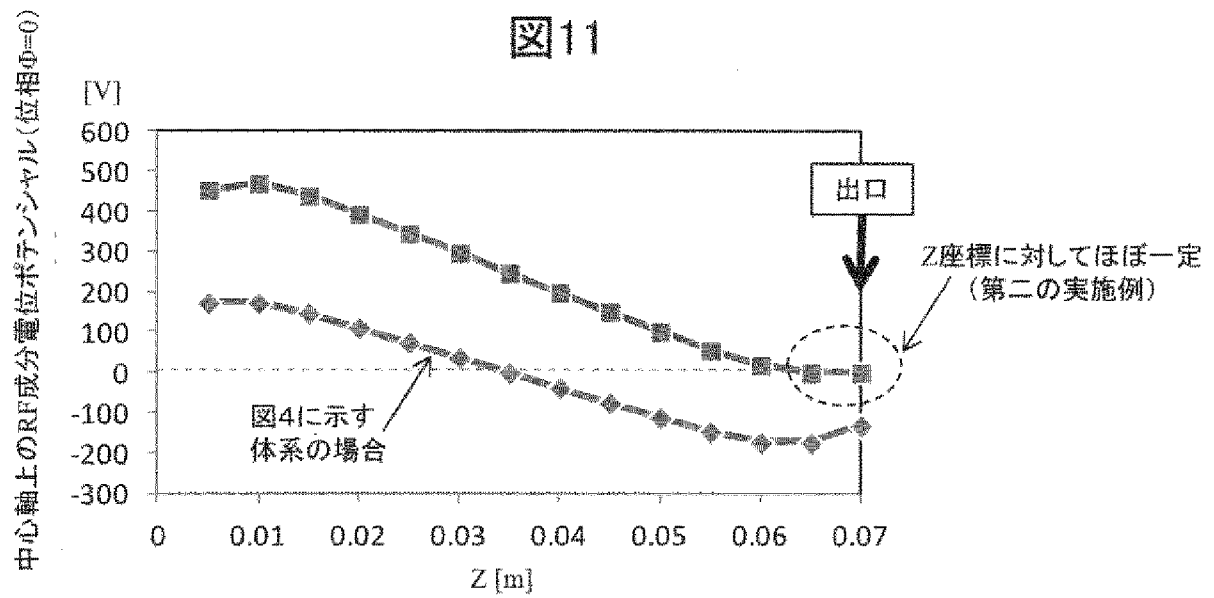
[図10]

図10



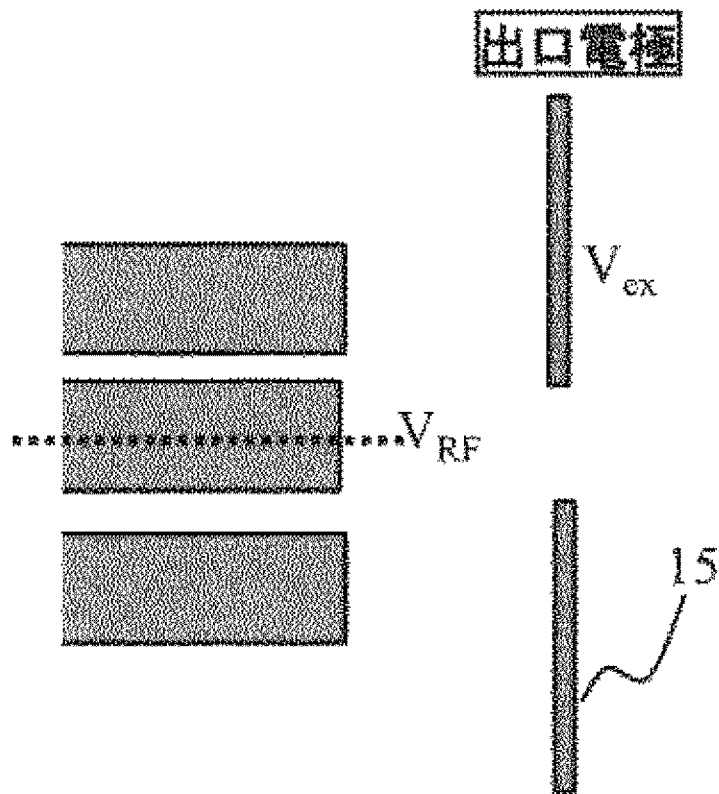
[図11]

図11



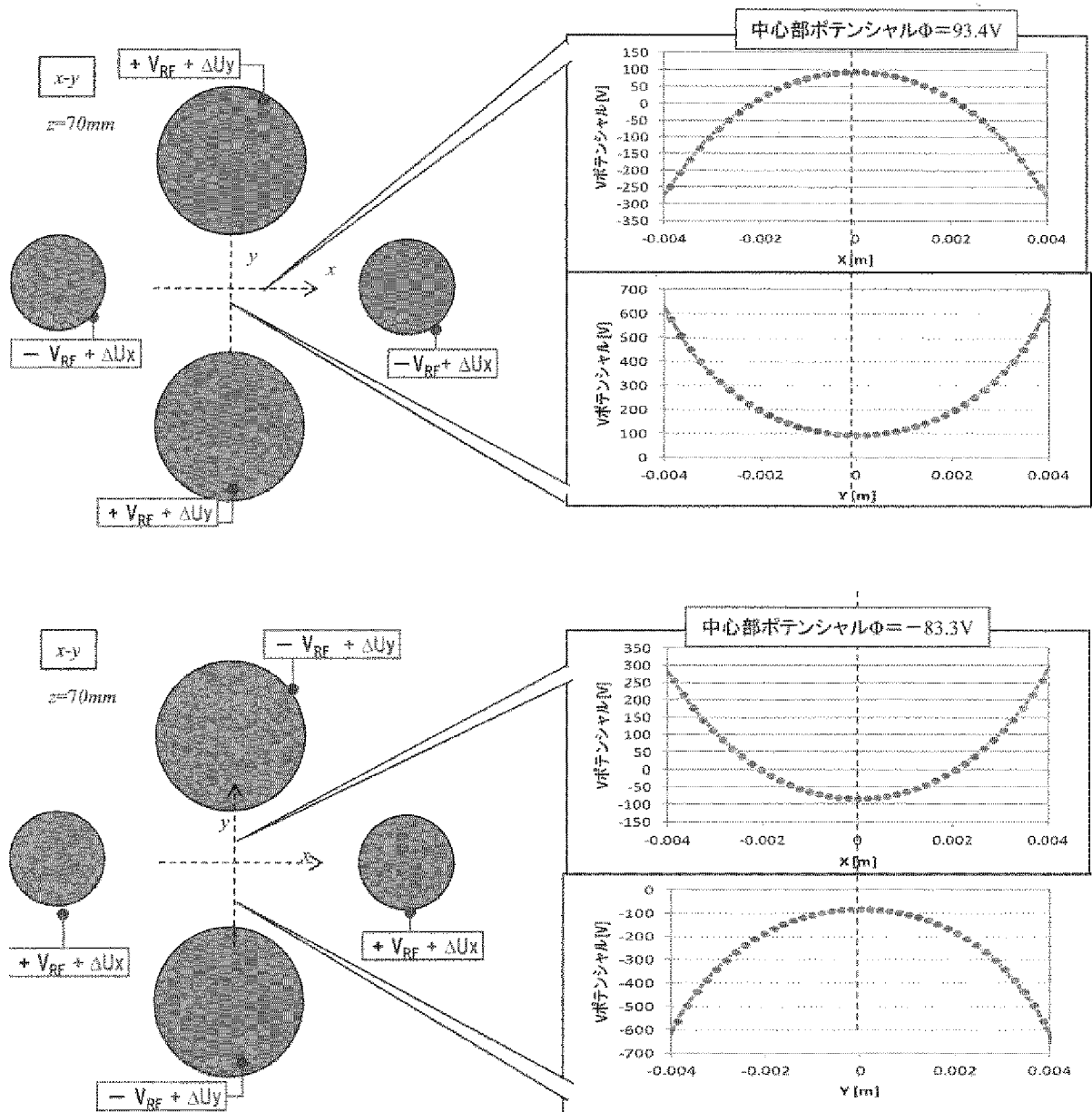
[図12]

図12

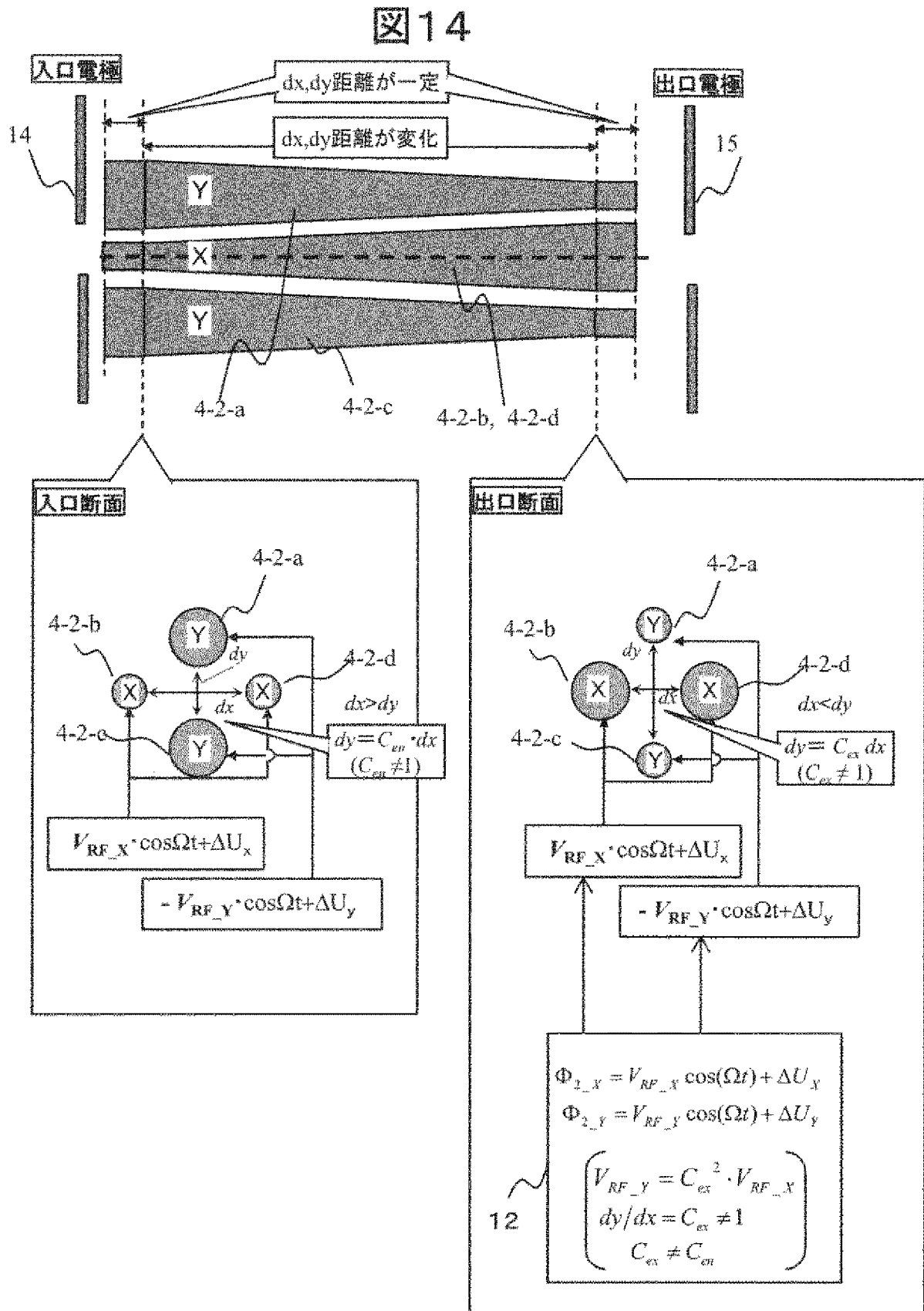


[図13]

図13



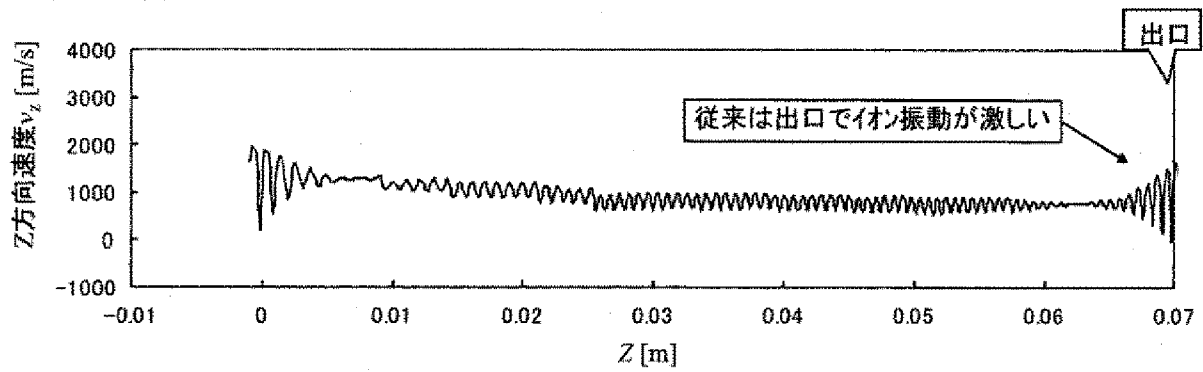
[図14]



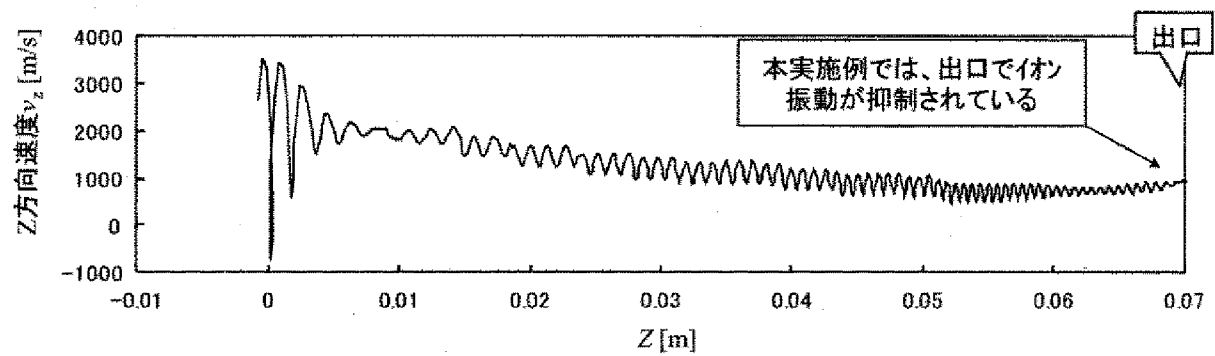
[図15]

図15

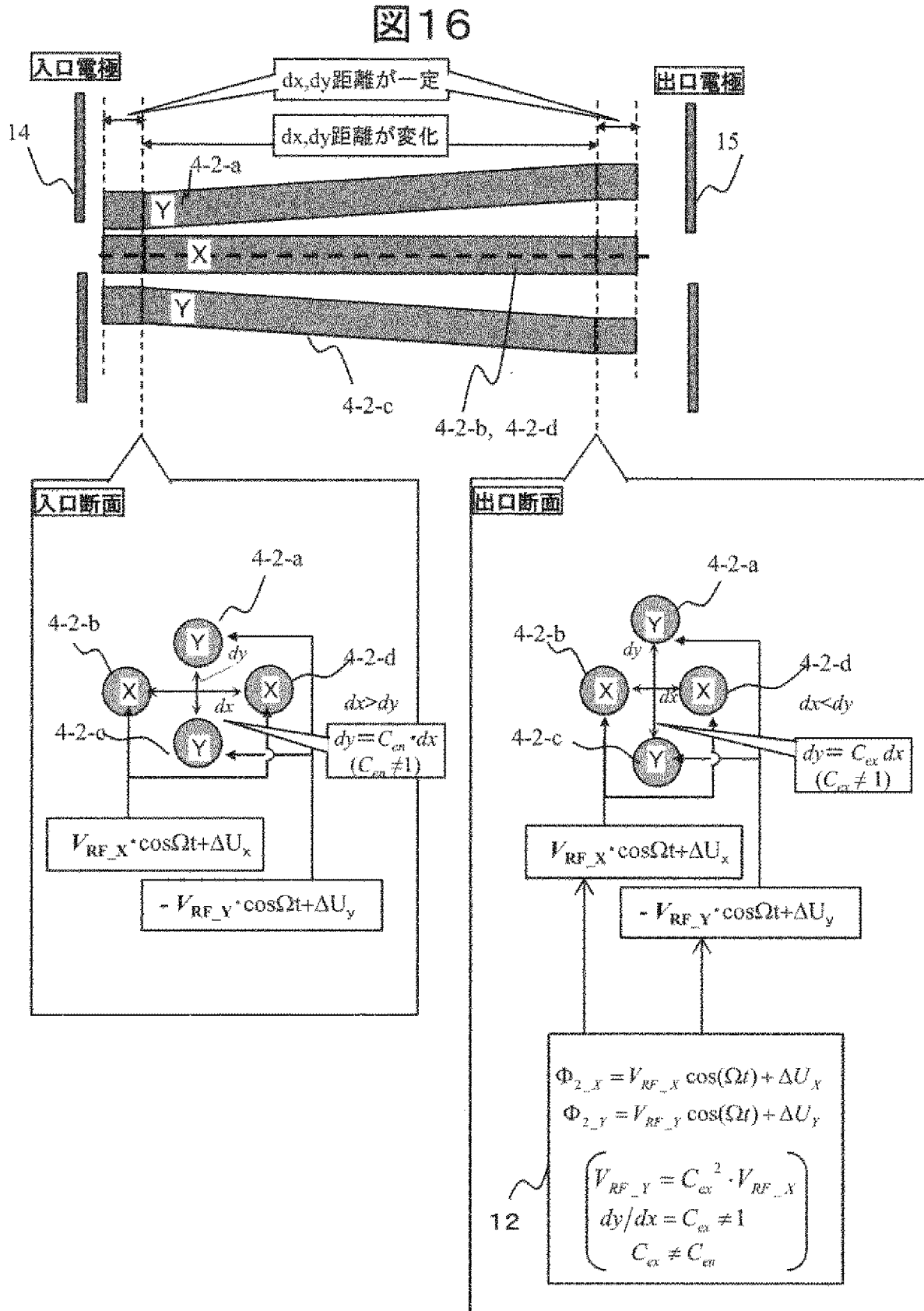
(1) 従来



(2) 本実施例

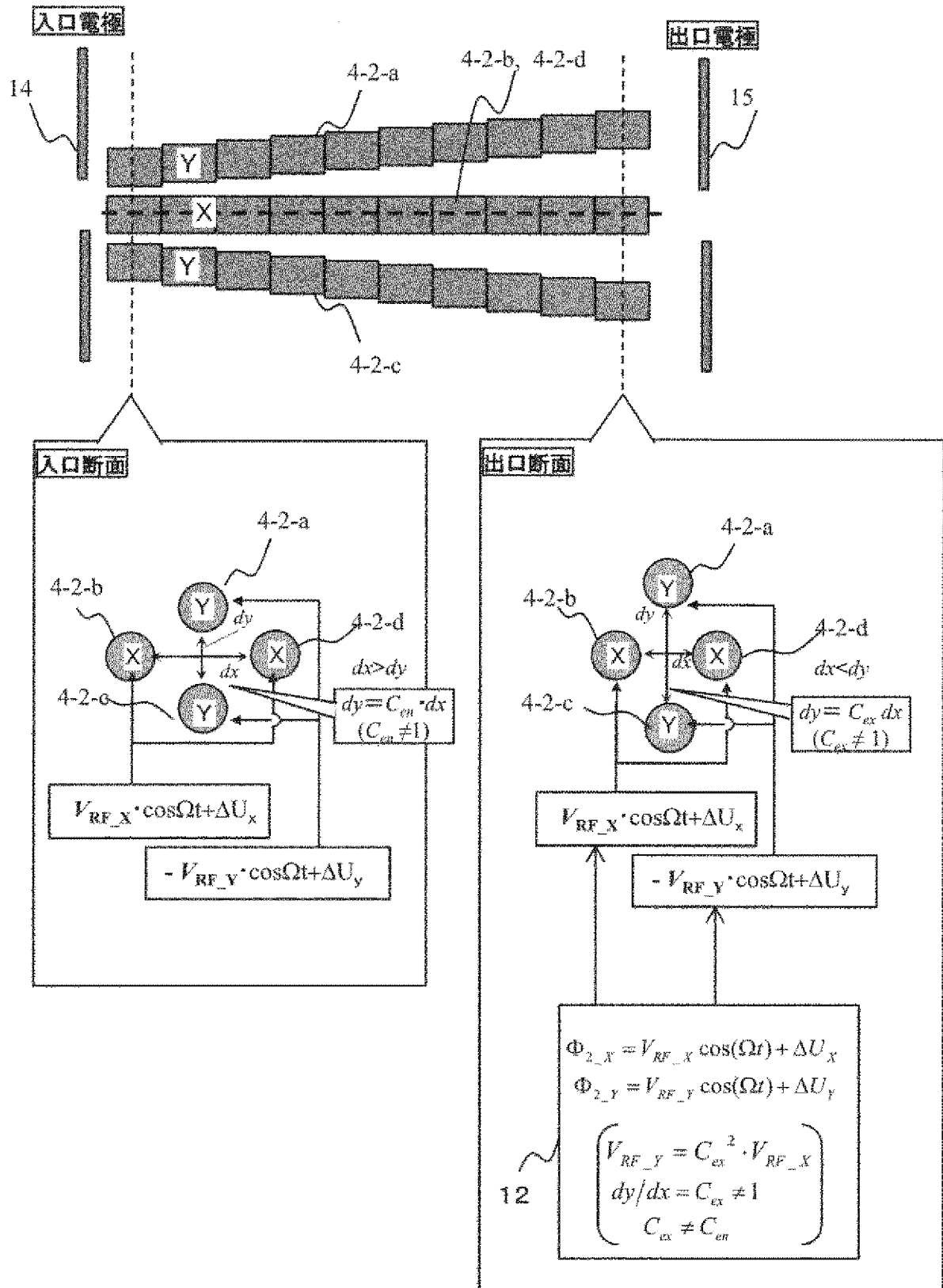


[図16]



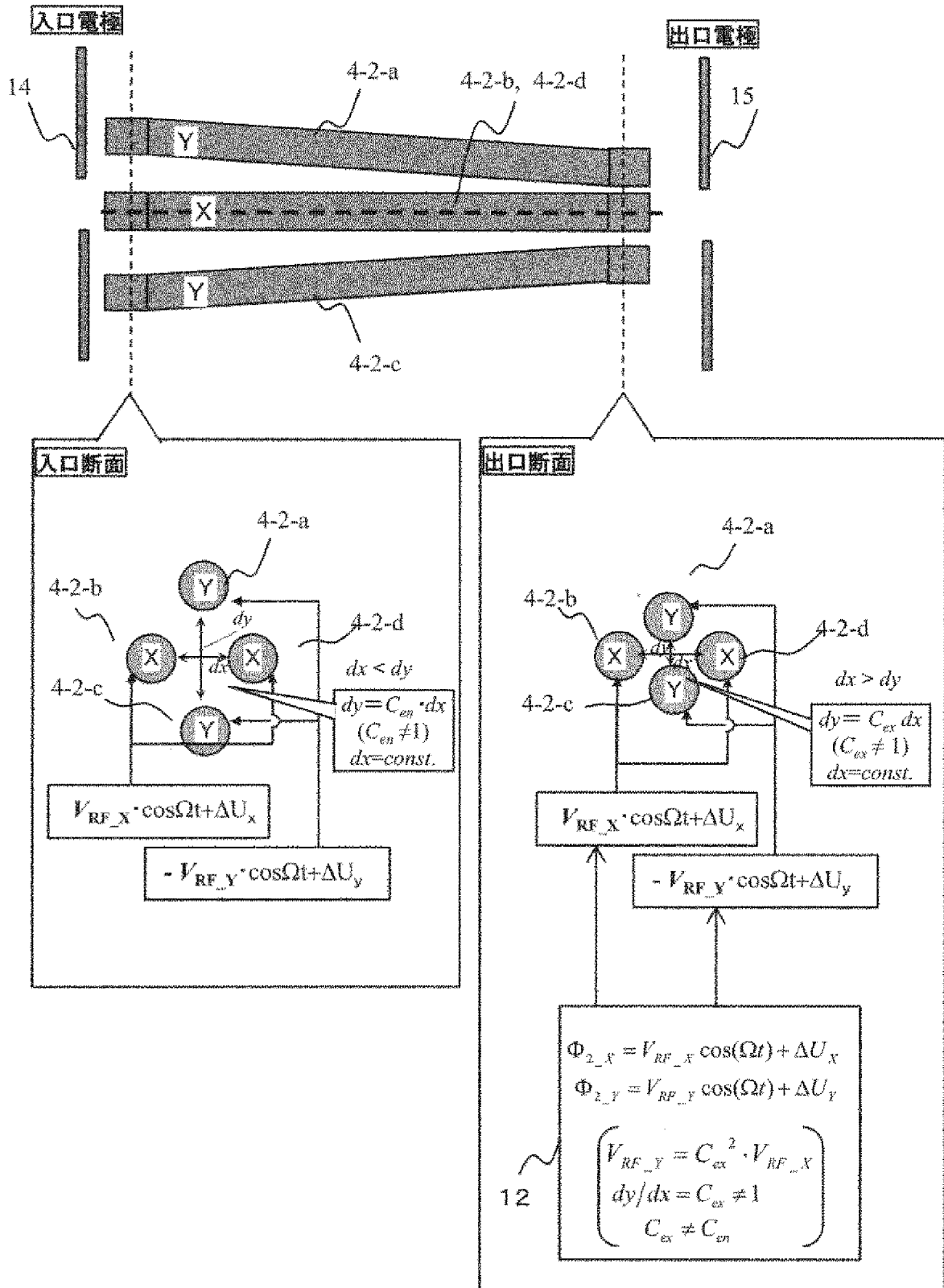
[図17]

図17



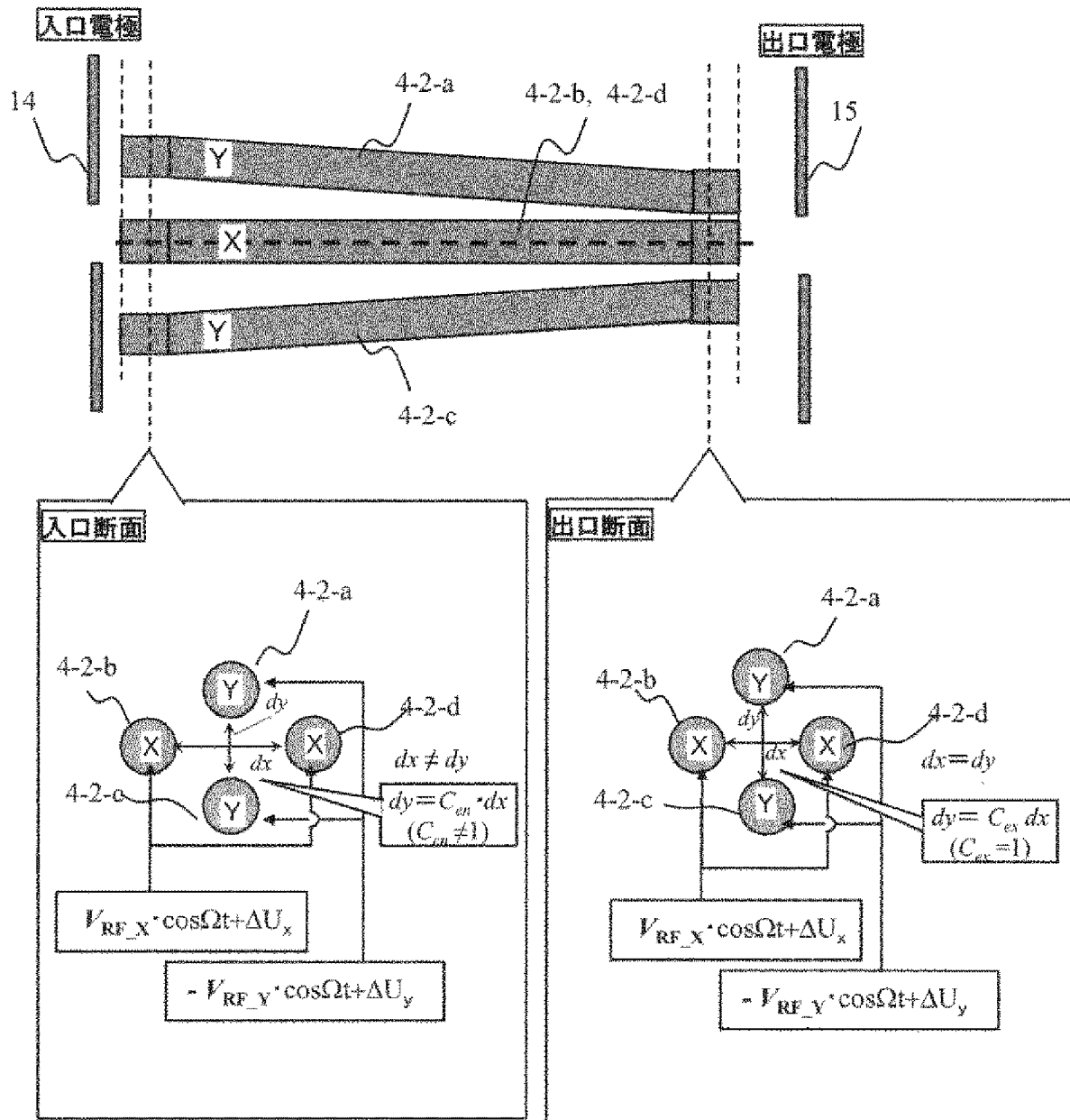
[図18]

図18



[図19]

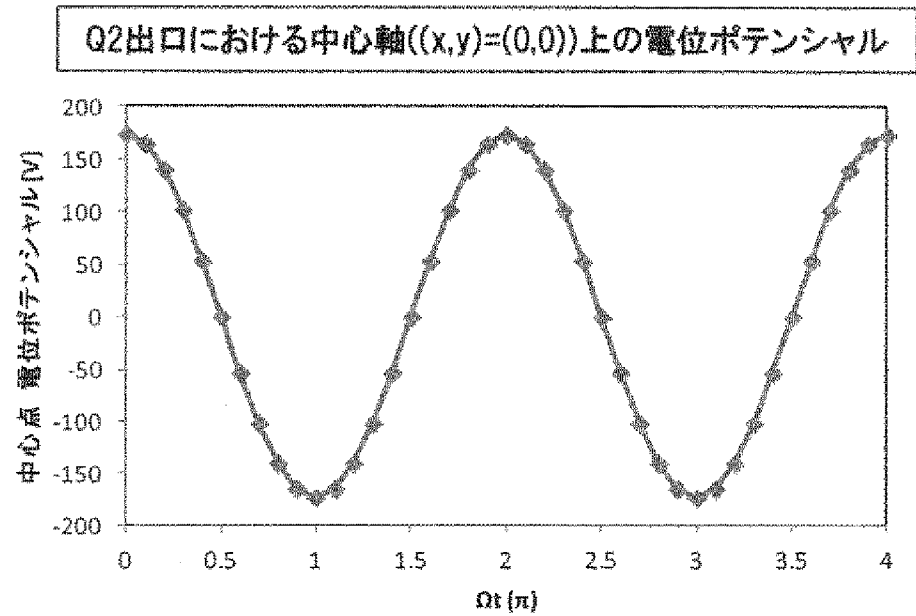
図19



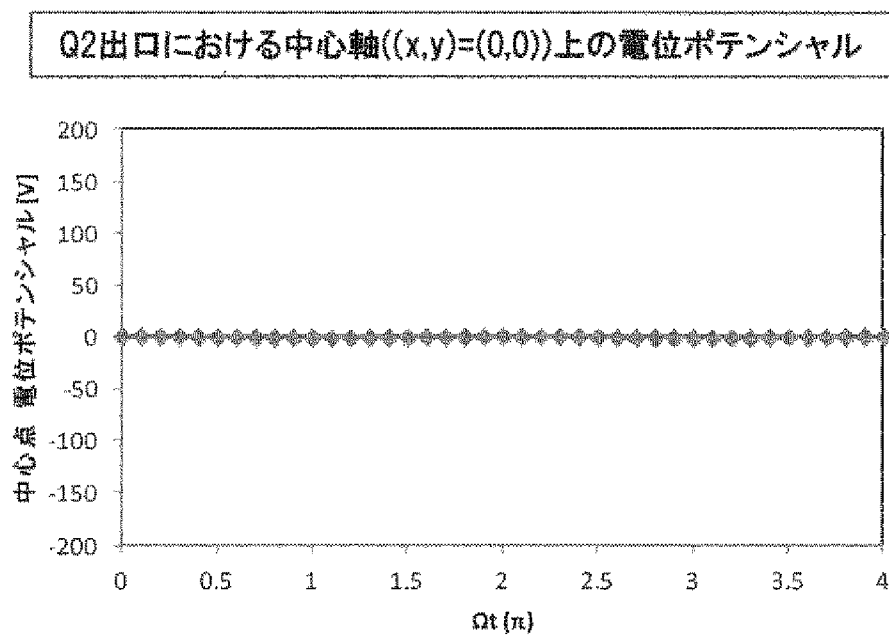
[図20]

図20

(1) 従来



(2) 第2の実施例



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01J49/42, G01N27/62

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-510946 A (MDS Health Group Ltd.), 21 September 1999 (21.09.1999), page 15, lines 1 to 25; fig. 1 to 9	1-3, 8, 13 4 5-7, 12
X A	JP 2015-507820 A (Thermo Fisher Scientific (Bremen) GmbH), 12 March 2015 (12.03.2015), paragraph [0028]; fig. 4	1, 9-11, 13-14 5-7, 12
Y	WO 2010/023706 A1 (Shimadzu Corp.), 04 March 2010 (04.03.2010), paragraph [0034] (Family: none)	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 January 2017 (31.01.17)

Date of mailing of the international search report
07 February 2017 (07.02.17)

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/JP2016/083150

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 2008-500684 A (MDS Inc., doing Business as MDS Sciex), 10 January 2008 (10.01.2008), paragraph [0045]; fig. 4	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2016/083150

JP 11-510946 A	1999.09.21	US 5847386 A column 5, lines 17 to 53; fig. 1 to 9 WO 1997/007530 A1 EP 843887 A1 AU 6653296 A CA 2229070 A
JP 2015-507820 A	2015.03.12	US 2015/0102215 A1 paragraph [0050]; fig. 4 GB 201122073 D0 WO 2013/093077 A2 DE 112012005395 T AU 2012356804 A CA 2858989 A CN 104011828 A
WO 2010/023706 A1	2010.03.04	(Family: none)
JP 2008-500684 A	2008.01.10	US 2005/0258362 A1 paragraph [0058]; fig. 4 WO 2005/117061 A1 EP 1749307 A1 CA 2557679 A

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 11-510946 A (エムディーエス ヘルス グループ リミテッド) 1999.09.21, 第15ページ第1-25行、第1-9図	1-3, 8, 13 4 5-7, 12
X A	JP 2015-507820 A (サーモ フィッシャー サイエントフィック (ブレーメン) ゲーエムベーハー) 2015.03.12, [0028]、図 4	1, 9-11, 13-14 5-7, 12

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

31.01.2017

国際調査報告の発送日

07.02.2017

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)

鳥居 祐樹

2 G

4 0 7 0

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
Y	WO 2010/023706 A1 (株式会社島津製作所) 2010. 03. 04, [0 0 3 4] (ファミリーなし)	4
A	JP 2008-500684 A (エムディーエス インコーポレイテッド ドウ ーイング ビジネス アズ エムディーエス サイエックス) 2008. 01. 10, [0 0 4 5]、図 4	12

JP 11-510946 A	1999. 09. 21	US 5847386 A, column 5 lines 17-53, Figs. 1-9 WO 1997/007530 A1 EP 843887 A1 AU 6653296 A CA 2229070 A
JP 2015-507820 A	2015. 03. 12	US 2015/0102215 A1, [0050], Fig. 4 GB 201122073 D0 WO 2013/093077 A2 DE 112012005395 T AU 2012356804 A CA 2858989 A CN 104011828 A
WO 2010/023706 A1	2010. 03. 04	(ファミリーなし)
JP 2008-500684 A	2008. 01. 10	US 2005/0258362 A1, [0058], Fig. 4 WO 2005/117061 A1 EP 1749307 A1 CA 2557679 A