

(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
2020年12月3日(03.12.2020)



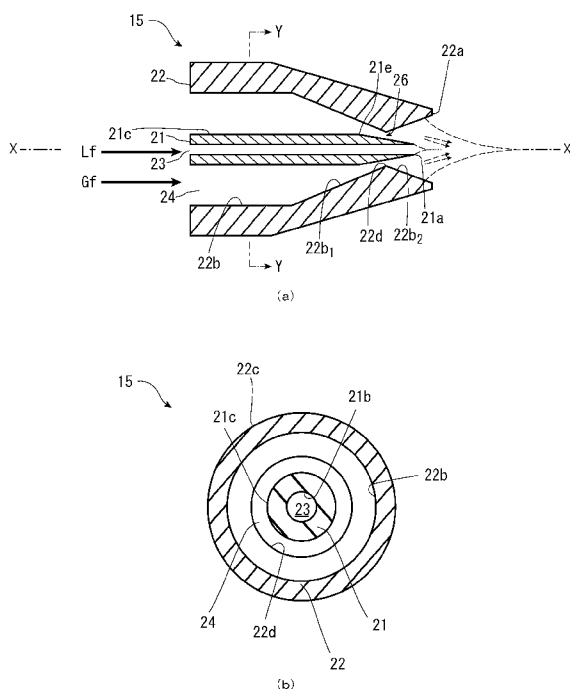
(10) 国際公開番号

WO 2020/241098 A1

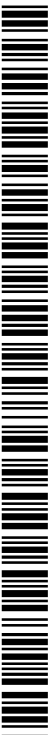
- (51) 国際特許分類:
G01N 27/62 (2006.01) *B05B 7/06* (2006.01)
B05B 5/025 (2006.01) *H01J 49/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/016540
- (22) 国際出願日: 2020年4月15日(15.04.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-097836 2019年5月24日(24.05.2019) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤井 紳一郎 (FUJII Shinichiro); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 稲垣 和三(INAGAKI Kazumi); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 宮下 振一(MIYASHITA Shinichi); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (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,

(54) Title: SPRAY IONIZATION DEVICE, ANALYSIS DEVICE, AND SURFACE COATING DEVICE

(54) 発明の名称: スプレーイオン化装置、分析装置および表面塗布装置



(57) Abstract: Provided in the present disclosure is a spray ionization device comprising: a first tube (21) that has a first flow path (23) in which a liquid can flow, the first tube (21) having a first outlet (21a) on one end thereof from which the liquid is sprayed; a second tube (22) that surrounds the first tube (21) with a gap therebetween and has a second flow path (24) in which a gas can flow, the second tube (22) having a second outlet (22a) on the one end thereof and the second flow path (24) being defined by the outer peripheral surface (21c) of the first tube (21) and the inner peripheral surface (22b) of the second tube (22); and an electrode capable of contacting the liquid flowing through the first flow path (23), the electrode being able to apply a voltage to the liquid by means of a power source connected to the electrode, wherein, at the one end, the second outlet (22a) is disposed further toward a tip end than the first outlet (21a), at least part of the inner peripheral surface of the second tube (22) gradually narrows in diameter toward the second outlet (22a), the inner peripheral surface (22b) of the second outlet (22a) has a diameter equal to or greater than the diameter of the opening of the first outlet (21a), and charged droplets of the liquid can be sprayed from the second outlet (22a).



WO 2020/241098 A1

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, 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)）

(57) 要約：本開示では、液体が流通可能な第1の流路(23)を有する第1の管体(21)であって、一端部にその液体を噴射する第1の出口(21a)を有する、第1の管体(21)と、第1の管体(21)を間隙を有して囲み、気体が流通可能な第2の流路(24)を有する第2の管体(22)であって、上記一端部に第2の出口(22a)を有し、第2の流路(24)は第1の管体(21)の外周面(21c)と第2の管体(22)の内周面(22b)とにより画成される、第2の管体(22)と、第1の流路(23)を流通する上記液体に接触可能な電極であって、上記電極に接続した電源により上記液体に電圧を印加可能な上記電極と、を備え、上記一端部において、第2の出口(22a)が第1の出口(21a)よりも先端に配置され、第2の管体(22)の内周面は第2の出口(22a)に向かって少なくとも一部が次第に縮径し、第2の出口(22a)の内周面(22b)の直径が第1の出口(21a)の開口径と等しいか大きく、第2の出口(22a)から上記液体の帯電液滴を噴射可能である、スプレーイオン化装置が提供される。

明 細 書

発明の名称：

スプレーイオン化装置、分析装置および表面塗布装置

技術分野

[0001] 本発明は、スプレーイオン化装置および分析装置に関する。

背景技術

[0002] 質量分析計は、物質を構成するイオンの質量電荷比毎に計数してイオン強度として物質の定量的な情報を得ることができる。質量分析計は、良好な信号雑音比のイオン強度が得られることでより精確な分析が可能となる。そのため、分析対象のイオン化あるいは帯電した物質が十分に導入されることが必要となる。

[0003] 液体試料をイオン化する方法としては、エレクトロスプレーイオン化法が挙げられる。エレクトロスプレーイオン化法では、細管中の試料溶液に数kVの高電圧を印可して、吐出口の先端に形成される液体コーン（いわゆる、テイラーコーン）を形成し、その先端から帯電液滴が放出され、帯電液滴の溶媒の蒸発により体積が減少し、分裂することで最終的に気相イオンを生成する。この手法では、帯電した液滴を形成できる溶液の吐出量が毎分1～10 μ Lであり、液体クロマトグラフィ法と組み合わせて使用するには吐出量が十分でない。

[0004] 帯電液滴の気化を促進するために、試料溶液の細管を囲む外管からガスを噴射して帯電液滴の発生および溶媒の気化を支援する手法としてガス噴霧支援エレクトロスプレーイオン化法が挙げられる（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第8809777号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献1に記載されるようなガス噴霧支援エレクトロスプレーイオン化法では、発生した帯電液滴の粒径が大きいため、加熱ガスを用いて溶媒の気化を促進させたり、板状のターゲットに衝突させたりして帯電液滴を微細化し、さらに、過大な帯電液滴を除去するために吐出方向と微細液滴化された帯電液滴を取り込む方向を直交させたりする手法を用いる必要があり、効率的に帯電液滴が得られないという問題がある。
- [0007] 本発明の目的は、上述した問題を解決するもので、噴射する帯電液滴の微細化とともに帯電した液滴が効率良く得られるスプレーイオン化装置、それを備える分析装置および表面塗布装置を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の一態様によれば、液体が流通可能な第1の流路を有する第1の管体であって、一端部にその液体を噴射する第1の出口を有する、上記第1の管体と、上記第1の管体を間隙を有して囲み、気体が流通可能な第2の流路を有する第2の管体であって、上記一端部に第2の出口を有し、上記第2の流路は上記第1の管体の外周面と上記第2の管体の内周面とにより画成される、上記第2の管体と、上記第1の流路を流通する上記液体に接触可能な電極であって、上記電極に接続した電源により上記液体に電圧を印加可能な上記電極と、を備え、上記一端部において、上記第2の出口が上記第1の出口よりも先端に配置され、上記第2の管体の内周面は上記第2の出口に向かって少なくとも一部が次第に縮径し、上記第2の出口の上記内周面の直径が上記第1の出口の開口径と等しいか大きく、上記第2の出口から上記液体の帯電液滴を噴射可能である、スプレーイオン化装置が提供される。
- [0009] 上記態様によれば、第1の管体の第1の出口から噴射された液体の液滴の流れは、第2の管体の第2の流路内を流通する気体によって覆われて収束する。これにより、第1の管体の第1の出口付近の第2の管体の内周面に液体の液滴が接触することを抑制して、目詰まりを回避することができる。さらに、噴射された液体の液滴の流れは気体によって収束されることで液滴が微

細化される。液体には電圧が電極により印加されることによって、噴射して微細化された液滴は帯電する。したがって、噴射する帯電液滴の微細化とともに帯電した液滴が効率良く得られるスプレーイオン化装置を提供できる。

[0010] 本発明の他の態様によれば、液体が流通可能な第1の流路を有する第1の管体であって、一端部に上記液体を噴射する第1の出口を有し、上記第1の管体と、上記第1の管体を間隙を有して囲み、気体が流通可能な第2の流路を有する第2の管体であって、上記一端部に上記第1の出口よりも先端に配置された第2の出口を有し、上記第2の流路は上記第1の管体の外周面と上記第2の管体の内周面とにより画成される、上記第2の管体と、上記第1の流路に流通する上記液体に接触可能な電極であって、上記電極に接続した電源により上記液体に電圧を印加可能な上記電極と、上記第2の出口を覆う網状部材、または上記第1の出口と上記第2の出口との間に上記第2の管体に設けられた開口部であって上記第1の出口の開口よりも狭い上記開口部とを備え、上記第2の出口から上記液体の帯電液滴を噴射可能なスプレーイオン化装置が提供される。

[0011] 上記態様によれば、第1の管体の第1の出口から噴射された液体は、第2の流路を流通した気体とともに網状部材に衝突し、または、第1の出口と開口部との間の領域において互いに高速度で衝突することで、液体の帯電した液滴が形成され、微細化されて開口部を介して第2の出口から噴射される。したがって、噴射する帯電液滴の微細化とともに帯電した液滴が効率良く得られるスプレーイオン化装置を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の第1の実施形態に係るスプレーイオン化装置の概略構成図である。

[図2]本発明の第1の実施形態の噴霧器のノズル部の断面図である。

[図3]電極の概略構成を示す断面図である。

[図4]本発明の第1の実施形態の噴霧器のノズル部の気体供給管の代替例を示す断面図である。

[図5]本発明の第1の実施形態の噴霧器の変形例1のノズル部の断面図である。

[図6]変形例1のノズル部の気体供給管の代替例の断面図である。

[図7]本発明の第1の実施形態の噴霧器の変形例2のノズル部の断面図である。

[図8]本発明の第2の実施形態に係るスプレーイオン化装置の噴霧器のノズル部の断面図である。

[図9]本発明の第2の実施形態の噴霧器の変形例1のノズル部を示す図である。

[図10]本発明の第2の実施形態の噴霧器の変形例2のノズル部の断面図である。

[図11]本発明の第2の実施形態に係るスプレーイオン化装置の変形例の概略構成図である。

[図12]本発明の第2の実施形態に係るスプレーイオン化装置の変形例の第2気体供給管の代替例を示す概略構成図である。

[図13]本発明の一実施形態に係る分析装置の概略構成図である。

[図14]実施例1、2および比較例の全イオン強度の測定例を示す図である。

[図15]実施例1および比較例の全イオン強度の他の測定例を示す図である。

[図16]実施例1および比較例の特定の信号強度の測定例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面に基づいて本発明の実施形態を説明する。なお、複数の図面間において共通する要素については同じ符号を付し、その要素の詳細な説明の繰り返しを省略する。

[0014] [第1の実施形態]

図1は、本発明の第1の実施形態に係るスプレーイオン化装置の概略構成図である。図2は、噴霧器のノズル部の断面図であり、(a)は図1のノズル部の拡大断面図、(b)は図2(a)に示すY-Y矢視図である。図3は、電極の概略構成を示す断面図である。

[0015] 図1～図3を参照するに、本発明の第1の実施形態に係るスプレーイオン化装置10は、噴霧器11と、噴霧器11に供給する試料液Lfを収容する容器12と、噴霧器11に供給する噴霧ガスGfを収容するボンベ13と、試料液Lfに電極18を介して高電圧を印加する高電圧電源14とを有する。スプレーイオン化装置10は、噴霧器11の一端部側（以下、噴射側とも称する。）に帯電した液滴を噴射するノズル部15が形成される。ノズル部15よりも他端部側（以下、供給側とも称する。）に試料液Lfおよび噴霧ガスGfが供給される。試料液Lfは容器12からポンプ17等により連続して供給するようにしてもよく、間欠的に供給するようにしてもよい。試料液Lfは、溶媒に分析対象を含んでもよく、例えば、溶解した成分、粒子状物質等を含んでもよい。噴霧ガスGfは、ボンベ13からバルブ16を介して供給口22sに供給される。噴霧ガスGfは、例えば、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスまたは空気を用いることができる。ボンベ13またはバルブ16と供給口22sとの間に噴霧ガスGfを加熱する加熱部19、例えば、ヒータ、ドライヤー等を設けてもよい。噴霧ガスGfを加熱することで噴射された試料液Lfの溶媒の気化を促進することができ、帯電した液滴をより効率良く得ることができる。

[0016] 噴霧器11は、液体供給管21と、液体供給管21を間隙を有して囲む気体供給管22とを有する。液体供給管21と気体供給管22とは二重管構造を有しており、同軸（中心軸X-X）であることが好ましい。

[0017] 液体供給管21は、供給側から噴射側に延在する。液体供給管21は、その内周面21bに画成された、管状の第1流路23を有し、噴射側のノズル部15において出口21aを有する。液体供給管21は、内周面21bの直径（内径）が $10\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ であることが好ましく、外周面21cの直径（外径）が $100\mu\text{m}$ ～ $400\mu\text{m}$ であることが好ましい。出口21aの開口径（直径）は、微細液滴化の点で、 $0.2\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0018] 液体供給管21は、ガラス製およびプラスチック製の誘電体材料から形成

されてもよい。液体供給管 21 には、後述するように電極 18 が設けられるが、その変形例として液体供給管 21 の一部を導電体材料から形成して電極 18 としてもよく、液体供給管 21 の全体を導電体材料、例えばステンレス鋼等の金属管から形成して電極 18 としてもよい。

[0019] 気体供給管 22 は、その内周面 22 b と液体供給管 21 の外周面 21 c とに画成された第 2 流路 24 を有し、ノズル部 15 において出口 22 a を有する。気体供給管 22 は、その内周面 22 b の直径（内径）がノズル部 15 よりも供給側で、特に限定されないが、例えば 4 mm である。

[0020] 気体供給管 22 は、ガラス製、プラスチック製等の誘電体材料から形成され、石英ガラス、特に熔融石英ガラス製であることが好ましい。

[0021] 気体供給管 22 は、噴霧ガス G f が加圧して供給口 22 s から供給され、第 2 流路 24 を流通して出口 22 a から噴射される。噴霧ガス G f の流量は、試料液 L f の流量に応じて適宜設定されるが、例えば 0.5 ~ 5 L / 分に設定される。

[0022] 高電圧電源 14 は、高電圧の直流または高周波交流電圧を発生可能な電源であり、噴霧器 11 を流通する試料液 L f に接触可能に配置された電極 18 に接続される。高電圧電源 14 は、例えば 4 kV の電圧を電極 18 に印加し、イオン化の観点から、0.5 kV ~ 10 kV の範囲の電圧を印加することが好ましい。高電圧電源 14 は、高周波交流電圧を発生する場合は、波形は特に制限されないが、正弦波、矩形波等であり、周波数は、化学反応を利用してイオン化を行う場合は、100 Hz ~ 1000 kHz であることが好ましい。

[0023] 電極 18 は、図 1 に示すように、液体供給管 21 の出口 21 a よりも供給側、例えば、液体供給管 21 の供給側の端部に設けられる。電極 18 は、図 3 (a) に示すように、第 1 流路 23 を流れる試料液 L f に接触可能に形成される。電極 18 は、その先端 18 a が液体供給管 21 の内周面 21 b と連続する面を形成するように設けてもよく、第 1 流路 23 内に突出するように設けてもよい。さらに、電極 18 は、試料液 L f に接触可能であれば、先端

18aが液体供給管21の内周面21bよりも後退するように設けてもよい。電極18の変形例として、図3(b)に示すように、電極118は、第1流路23内に試料液Lfがその内部を流通可能な円環部材118aを有してもよい。これにより、試料液Lfに高電圧を印加し易くなる。電極18, 118は、白金族元素、金、またはこれらの合金により形成することが、耐食性が優れる点で好ましい。また、電極18, 118は、チタン、タングステン等の一般的な電極として用いることのある金属材料によって形成してもよい。なお、上述したように、液体供給管21の一部または全部を導電体材料から形成して電極18としてもよい。例えば、液体供給管21の出口21aを導電体材料から形成して電極18としてもよい。

[0024] 気体供給管22は、ノズル部15において、出口22aが液体供給管21の出口21aよりも先端に配置される。気体供給管22は、その内周面の一部22b₁が、上流から下流に向かって次第に縮径するように形成され、これにより第2流路24の流路面積が次第に狭く形成される。ここで、流路面積は、中心軸Xに対して垂直な面において第2流路24が占める面積であり、図2(b)に示す気体供給管22の内周面22bと液体供給管21の外周面21cとに囲まれた面積である。さらに、気体供給管22は、その出口22aの内周面の直径が、液体供給管21の出口21aの開口径と等しいか大きくなるように形成される。このような構造により、液体供給管21の出口21aから噴射された試料液Lfの液滴は、その周囲を第2流路24内を流通する噴霧ガスGfによって覆われてX軸中心方向に収束しながらX軸方向に流れる。これにより、液体供給管21の出口21a付近において、試料液Lfの液滴は、気体供給管22の内周面22b₂に接触することが抑制され、ノズル部15における目詰まりを回避することができる。さらに、噴射された試料液Lf流れが噴霧ガスGfによって収束されることで液滴が微細化される。試料液Lfには高電圧電源14から供給される高電圧が電極18により印加されており、噴射して微細化された液滴は帯電している。このようにして、スプレーイオン化装置10は、微細化した帯電液滴を噴射できる。

- [0025] 噴霧器 11 は、ノズル部 15 において、第 2 流路 24 には、その流路面積が最小となる狭窄部 26 が設けられることが好ましい。狭窄部 26 は、気体供給管 22 の内周面 22 b が上流側から下流側に向かって次第に縮径し、内周面 22 b と液体供給管 21 の外周面 21 c との距離が最小となる部分 22 d において形成される。なお、液体供給管 21 の外周面 21 c が上流側から出口 21 a に向かって次第に縮径しているが、それよりも気体供給管 22 の内周面 22 b が X 軸方向に沿った単位長さ当たりの縮径する割合を大きく設定することで部分 22 d において狭窄部 26 が形成される。
- [0026] 狭窄部 26 において、気体供給管 22 の内周面の部分 22 d と液体供給管 21 の外周面 21 c との距離は $5\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ に設定することが好ましい。
- [0027] 狭窄部 26 は、液体供給管 21 の出口 21 a よりも上流に配置される。この配置により、狭窄部 26 において第 2 流路 24 を流れる噴霧ガス G f の圧力が高まり、狭窄部 26 を通過した噴霧ガス G f の流速（線速度）が増加して液体供給管 21 の出口 21 a から噴射される試料液 L f の液滴の微細化が促進される。さらに、液体供給管 21 の出口 21 a から噴射される液滴が第 2 流路 24 を逆流し狭窄部 26 に侵入することをいっそう抑制できる。これによって、液滴に含まれる成分、例えば塩の析出による狭窄部 26 の目詰まりを抑制でき、安定した噴射が可能となる。また、この配置により、出口 21 a から噴射される液滴がフローフォーカス効果によって、狭窄部 26 を設けていない場合よりも鋭角な（すなわち、噴射方向に対して横方向の広がりよりも狭い）噴射が可能となる。これによって、噴射された帯電した液滴のうち、気相イオンの発生効率を高めることができる。狭窄部 26 は、出口 21 a から、 $50\ \mu\text{m}$ ~ $2000\ \mu\text{m}$ だけ上流に設けられることが好ましい。
- [0028] 気体供給管 22 は、その出口 22 a 付近において、その内周面 22 b₂ が、狭窄部 26 の部分 22 d から出口 22 a に向かって次第に拡径するように形成してもよい。これにより第 2 流路 24 の流路面積が出口 22 a に向かって次第に広く形成される。これにより、噴霧ガス G f の流れが乱れるのを抑制

し、噴射された微細化した帯電液滴の流れが噴射方向に対して横方向に広がることを抑制できる。

[0029] 液体供給管 21 は、その外周面 21c が出口 21a に向かって外径が一定でもよく、図 2 (a) に示すように次第に縮径するように形成してもよい。外周面 21c の縮径が開始する位置 21e が狭窄部 26 よりも上流に形成されることが好ましい。これにより、噴霧ガス Gf の流れが液体供給管 21 の出口 21a に収束し易くなり、噴射された試料液 Lf の飛沫を抑制して効果的に液滴を形成できる。

[0030] 液体供給管 21 は、その出口 21a が、狭窄部 26 における気体供給管 22 の内周面 22b の直径よりも小さい開口径を有することが好ましい。これにより、狭窄部 26 を通過した噴霧ガス Gf が液体供給管 21 の出口 21a において試料液 Lf の液滴の流れを包むような流れを形成できる。

[0031] 気体供給管 22 の変形例を以下に説明する。図 4 は、噴霧器のノズル部の気体供給管の代替例を示す断面図である。図 4 (a) を参照するに、気体供給管 22 は、ノズル部 65 において、その内周面の少なくとも一部分 72b₂ が、狭窄部 26 の部分 22d から出口 72a に向かって次第に縮径するように形成して、気体供給管 22 の出口 72a の開口径 (D2) が液体供給管 21 の出口 21a よりも先端において、液体供給管の外周面 21c の (部分 21e よりも供給側における) 直径 D1 と等しいかそれよりも小さく形成することが好ましい。すなわち、 $D1 \geq D2$ の関係になるように形成する。これにより、フローフォーカス効果をいっそう高め、図 2 に示したノズル部 15 よりも、噴射された微細化した帯電液滴をより狭い角度の流れを形成できる。

[0032] 別の代替例として、図 4 (b) を参照するに、気体供給管 22 は、ノズル部 75 において、その内周面的一部分 72b₂ が、狭窄部 26 の部分 22d から下流に向かって次第に縮径し、液体供給管の出口 21a よりも先端において気体供給管 22 の内周面の直径が最小となる部分 82e を経て、さらに、液体供給管の出口 21a よりも先端で出口 82a に向かって内周面 82b₃ が

次第に拡径するように形成する。気体供給管 2 2 の内周面の直径が最小となる部分 8 2 e の開口径 D_3 が液体供給管の外周面 2 1 c の（部分 2 1 e よりも供給側における）直径 D_1 と等しいかそれよりも小さく形成する。すなわち、 $D_1 \geq D_3$ の関係になるように形成する。これにより、図 4 (a) のノズル部 6 5 と同じフローフォーカス効果が得られるとともに、次第に拡径する内周面 8 2 b₃ において試料液 L f の内容物がいっそう付着し難くなり、長時間の連続運転を行っても目詰まりし難くなる。

[0033] 以下、本発明の第 1 の実施形態に係る噴霧器の変形例を説明する。変形例において、図 2 に示したノズル部 1 5 と異なる構成について説明し、同様の構成については図 2 と同じ符号を付してその説明を省略する。また、説明を省略した同様の構成から奏される効果は変形例においても同様であり、記載を簡便にするためその効果の説明を省略する。

[0034] 図 5 は、本発明の第 1 の実施形態の噴霧器の変形例 1 のノズル部の断面図であり、(a) は拡大断面図、(b) は (a) に示す Y-Y 矢視図である。

[0035] 図 5 (a) および (b) を、図 1 と合わせて参照するに、第 1 の実施形態の変形例 1 の噴霧器は、液体供給管 2 1 と、気体供給管 1 2 2 と、液体供給管 2 1 と気体供給管 1 2 2 との間に液体供給管 2 1 を囲む保護管 1 2 7 と、液体供給管 2 1 を流通する試料液 L f に高電圧を印加する電極 1 8 とを有する。電極 1 8 は、図 1 および図 3 に示した構成と同様である。噴霧器は三重管構造を有しており、同軸（中心軸 X-X）であることが好ましい。

[0036] 液体供給管 2 1 は、図 1 および図 2 に示した液体供給管 2 1 と同様の構成を有する。気体供給管 1 2 2 は、第 2 流路 1 2 4 が、保護管 1 2 7 の外周面 1 2 7 c と気体供給管 1 2 2 の内周面 1 2 2 b とにより画成された空間であり、ここを噴霧ガス G f が流通する。なお、液体供給管 2 1 の外周面 2 1 c と保護管 1 2 7 の内周面により画成された空間には噴霧ガス G f は供給されない。

[0037] ノズル部 1 1 5 では、気体供給管 1 2 2 は、その内周面 1 2 2 b が図 2 に示した気体供給管 2 2 と同様の内周面 2 2 b の形状を有する。それにより、

変形例 1 の噴霧器を備えるスプレーイオン化装置は、微細化した帯電液滴を噴射できる。

- [0038] 保護管 127 は、噴射側の先端 127 a が液体供給管 21 の出口 21 a よりも供給側に配置される。ノズル部 115 において、保護管 127 の先端 127 a の外周面 127 c と気体供給管 122 の内周面の部分 122 b₁ とにより第 2 流路 124 の狭窄部 126 が形成されることが好ましい。これにより、第 2 流路 124 は、その流路面積が供給側から狭窄部 126 まで次第に縮小するように形成される。噴霧ガス G f が狭窄部 126 を通過することで流速が増加し、液体供給管 21 の出口 21 a から噴射される試料液 L f の帯電した液滴の流れをいっそう収束するとともに、液滴の微細化が促進される。
- [0039] 気体供給管 122 は、その内周面 122 b₂ の直径（内径）が狭窄部 126 から出口 122 a に向かって一定に形成されている。これにより、狭窄部 126 から噴射された噴霧ガス G f は、その流れを遮る部材がないので乱流の発生を抑制できる。なお、気体供給管 122 は、その内周面 122 b₂ が狭窄部 126 から出口 122 a に向かって次第に拡径するように形成してもよい。これにより、直径が一定の場合と同様の効果が得られる。
- [0040] 気体供給管 122 は、図 4 に示した構成を適用してもよい。図 6 は、変形例 1 のノズル部の気体供給管の代替例の断面図である。図 6 (a) を参照するに、気体供給管 122 は、ノズル部 165 において、その内周面の少なくとも一部分 172 b₂ が、狭窄部 126 の部分 122 d から出口 172 a に向かって次第に縮径するように形成して、気体供給管の出口の開口径 (D 5) が液体供給管 21 の出口 21 a よりも先端において、保護管 127 の外周面 127 c の直径 D 4 と等しいかそれよりも小さく形成する。すなわち、 $D 4 \geq D 5$ の関係になるように形成する。これにより、フローフォーカス効果をいっそう高め、噴射された微細化した帯電液滴をより狭い角度の流れを形成できる。
- [0041] 別の代替例として、図 6 (b) を参照するに、気体供給管 122 は、ノズル部 175 において、その内周面的一部分 172 b₂ が、狭窄部 126 の部分

122 dから下流に向かって次第に縮径し、液体供給管の出口21 aよりも先端において気体供給管122の内周面の直径が最小となる部分182 eを経て、さらに、出口182 aに向かって内周面182 b₃が次第に拡径するように形成する。気体供給管122の内周面の直径が最小となる部分182 eの開口径D6が保護管127の外周面127 cの直径D4と等しいかそれよりも小さく形成する。すなわち、 $D4 \geq D6$ の関係になるように形成する。これにより、図6 (a)のノズル部165と同じフローフォーカス効果が得られるとともに、内周面182 b₃において試料液L fの内容物がいっそう付着し難くなり、長時間の連続運転を行っても目詰まりし難くなる。

[0042] 液体供給管21は、出口21 aの開口径（直径）が狭窄部126における保護管127の先端127 aの外周面127 cの直径よりも小さいことが、噴霧ガスG fの流れにより試料液L fの液滴がフローフォーカス効果によって噴射方向に対して横方向の広がりよりも狭い噴射が可能になる点で、好ましい。

[0043] なお、ノズル部115は、狭窄部126の代わりに、図2に示した、液体供給管21の外周面21 cと気体供給管22の内周面の部分22 dにより形成した狭窄部26と同様の狭窄部を設けてもよい。その場合は、気体供給管122の内周面122 bが出口122 aに向かって次第に縮径する部分122 b₁、内径が最小となる部分122 dおよび内径一定になる部分122 b₂のいずれかの部分と液体供給管21の外周面21 cとにより狭窄部を形成してもよい。

[0044] 図7は、本発明の第1の実施形態の噴霧器の変形例2のノズル部の拡大断面図である。図7を参照するに、変形例2のノズル部215は、保護管127の噴射側の先端127 aにおいて、液体供給管21の外周面21 cと保護管127の内周面127 bとの間隙に閉塞部材228を有し、その間隙が閉塞部材228によって閉塞されている。ノズル部215は、閉塞部材228が設けられた以外は、図5に示した変形例1の噴霧器のノズル部215と同様の構成を有する。この構成により、狭窄部126を通過した噴霧ガスG fが

液体供給管 21 の外周面 21c と保護管 127 の内周面 127b との間隙に侵入することを閉塞部材 228 によって防止する。これにより、噴霧ガス Gf の乱流の発生を抑制して、試料液 Lf の帯電した液滴の流れを収束するとともに液滴の微細化が促進される。なお、閉塞部材 228 は、液体供給管 21 の外周面 21c と保護管 127 の内周面 127b との間隙の軸方向に沿った全体に設けてもよい。

[0045] [第 2 の実施形態]

本発明の第 2 の実施形態に係るスプレーイオン化装置は、図 1 に示した第 1 の実施形態に係るスプレーイオン化装置とほぼ同様の構成を有しており、同一の要素についてはその説明を省略する。

[0046] 図 8 は、本発明の第 2 の実施形態に係るスプレーイオン化装置の噴霧器のノズル部の断面図であり、(a) はノズル部の拡大断面図、(b) ノズル部を示す図 8 (a) の Y-Y 矢視図である。

[0047] 図 8 (a) および (b) を図 1 と合わせて参照するに、本発明の第 2 の実施形態に係るスプレーイオン化装置の噴霧器は、液体供給管 21 と、気体供給管 322 と、液体供給管 21 を流通する試料液 Lf に高電圧を印加する電極 18 とを有する。電極 18 は、図 1 および図 3 に示した構成と同様である。噴霧器は二重管構造を有しており、同軸（中心軸 X-X）であることが好ましい。液体供給管 21 は、図 1 および図 2 に示した第 1 の実施形態の液体供給管 21 とほぼ同様の構成を有する。液体供給管 21 は、その内周面により画成され軸方向に延在する第 1 流路 23 を有する。試料液 Lf は液体供給管 21 を流通し出口 21a から噴射される。気体供給管 322 は、図 1 および図 2 に示した気体供給管 22 とほぼ同様の構成を有する。気体供給管 322 は、その内周面 322b と液体供給管 21 の外周面 21c とにより画成され軸方向に延在する第 2 流路 324 を有する。噴霧ガス Gf は第 2 流路 324 を流通する。

[0048] ノズル部 315 において、液体供給管 21 の出口 21a は気体供給管 322 の出口 322a よりも供給側に配置される。気体供給管 322 は、その出

口322aと液体供給管21の出口21aとの間に、噴射口322dを有する。噴射口322dは、気体供給管322の内周面の直径が最小となる部分であり、液体供給管21の出口21aの開口よりも狭く形成される。例えば、噴射口322dの開口径は液体供給管21の出口21aの開口径よりも小さい。この構成により、液体供給管21の出口21aから噴射された試料液Lfは、第2流路324を流通した噴霧ガスGfと、出口21aと噴射口322dとの間の領域において高速度で衝突することで、試料液Lfの帯電した液滴が微細化して形成され、噴射口322dを介して出口322aから噴射される。

[0049] ノズル部315において、第2流路324には、その流路面積が最小となる狭窄部326が設けられることが好ましい。狭窄部326は、気体供給管322の内周面322bが上流側から下流側に向かって次第に縮径する部分322b₁で、液体供給管21の出口21aの外周面21cとの間の間隙により形成される。噴霧ガスGfは、狭窄部326において線速度が増加して、液体供給管21の出口21aと噴射口322dとの間の領域において、高速度で試料液Lfと衝突する、これによって、試料液Lfの帯電した液滴の微細化が促進される。さらに、狭窄部326から高速度で噴霧ガスGfが噴射されるので、試料液Lfの内容物が噴射口322d付近に付着し難くなり、目詰まりし難くなる。さらに、液体供給管21は供給側で片持ちの態様で支持されることにより、狭窄部326から高速度で噴霧ガスGfが噴射されると、液体供給管21の出口21aが噴射方向に対して垂直方向に振動し易くなる。そうすると、狭窄部326の間隙が時間的に変化し狭窄部326を通過した噴霧ガスGfの流速が変化して局所的により高速度で噴霧ガスが流れる。これにより、試料液Lfの内容物が噴射口322d付近にいつそう付着し難くなり、目詰まりし難くなる。

[0050] 以下、本発明の第2の実施形態に係る噴霧器の変形例を説明する。変形例において図8に示したノズル部315と異なる構成について説明し、同様の構成については図8または図2と同じ符号を付してその説明を省略する。ま

た、説明を省略した同様の構成から奏される効果は変形例においても同様であり、記載を簡便にするためその効果の説明を省略する。

[0051] 図9は、本発明の第2の実施形態の噴霧器の変形例1のノズル部を示す図であり、(a)は拡大断面図、(b)は噴射側からノズル部を視た図である。

[0052] 図9(a)および(b)を、図1と合わせて参照するに、第2の実施形態の噴霧器の変形例1は、液体供給管21と、気体供給管422と、液体供給管21を流通する試料液Lfに高電圧を印加する電極18とを有する。電極18は、図1および図3に示した構成と同様である。噴霧器は二重管構造を有しており、同軸(中心軸X-X)であることが好ましい。

[0053] 液体供給管21は、図8に示した第2の実施形態の液体供給管21と同様の構成を有し、出口21aから試料液Lfが噴射される。

[0054] 気体供給管422は、その内周面422bと液体供給管21の外周面21cとにより画成され軸方向に延在する第2流路424を有する。噴霧ガスGfは第2流路424を流通し出口422aから噴射される。

[0055] 気体供給管422の出口422aには、網状部材430が設けられている。網状部材430は、保持部材422hにより保持され、気体供給管422の出口422aの開口部を覆うように配置されている。網状部材430は、例えば、シート状のメッシュシートを用いることができる。メッシュシートは、誘電体材料を用いることができ、例えばナイロン繊維を用いることができる。

[0056] 網状部材430は、横線430xおよび縦線430yのそれぞれの間隔が例えば70 μ mであり、一つの目の開孔の縦および横のサイズが例えば35 μ mである。液体供給管21の出口21aと網状部材430との間隔は、例えば100 μ mに設定され、5 μ m~300 μ mに設定することが好ましい。

[0057] この構成により、液体供給管21の出口21aから噴射された試料液Lfの帯電した液滴は、第2流路424を流通した噴霧ガスGfとともに、網状

部材430に高速度で衝突することで、出口21aと網状部材430との間の領域において試料液Lfの帯電した液滴が微細化され、噴霧ガスGfにより網状部材430の開孔部を通過して噴射される。

[0058] 図10は、本発明の第2の実施形態の噴霧器の変形例2のノズル部の拡大断面図である。図10を、図1と合わせて参照するに、第2の実施形態の噴霧器の変形例2は、液体供給管21と、気体供給管522と、液体供給管21を流通する試料液Lfに高電圧を印加する電極18とを有する。電極18は、図1および図3に示した構成と同様である。噴霧器は二重管構造を有しており、同軸（中心軸X-X）であることが好ましい。

[0059] 液体供給管21は、図8に示した第2の実施形態の液体供給管21と同様の構成を有し、出口21aから試料液Lfが噴射される。気体供給管522は、その内周面522bと液体供給管21の外周面21cとにより画成され軸方向に延在する第2流路524を有する。噴霧ガスGfは第2流路524を流通し出口522aから噴射される。

[0060] ノズル部515において、気体供給管522の内周面522bは、液体供給管21の出口21aよりも先端の部分522kで縮径して内周面522b₁はX軸方向に対して垂直に曲折される。第2流路524は、液体供給管21の出口21aに向かうように曲折してなる曲折部524kが形成される。これにより噴霧ガスGfは曲折部524kで流れが液体供給管21の出口21aに向かうようになり、出口21aと噴射口522dとの間の領域で高速度で試料液Lfと衝突することで、試料液Lfの帯電した液滴が微細化される。

[0061] 気体供給管522の内周面522b₁は、X軸方向に対して垂直に曲折される以外に、噴霧ガスGfの流速等に応じて垂直よりも大きな角度でもよく、小さい角度でもよい。噴霧ガスGfが出口21aから液体供給管21の内部に侵入して試料液Lfの帯電した液滴と衝突することで、試料液Lfの帯電した液滴の微細化が促進される。

[0062] さらに、噴射口522dに、図9に示した変形例1の噴霧器の網状部材4

30を設けてもよい。これにより、試料液L_fの帯電した液滴の微細化がもっとも促進される。

[0063] 本発明の第2の実施形態に係るスプレーイオン化装置の噴霧器のさらなる変形例として、気体供給管を間隙を有して囲む第2気体供給管を設けてもよい。

[0064] 図11は、本発明の第2の実施形態に係るスプレーイオン化装置の変形例の概略構成図である。図11を参照するに、スプレーイオン化装置610は、噴霧器611が気体供給管322を囲む第2気体供給管628を有し、ノズル部315が図8に示したノズル部315を有する。第2気体供給管628には、ポンベ613からバルブ616を介して供給口628sにシースガスG_{f2}が供給される。

[0065] 第2気体供給管628は、気体供給管322の外周面322cと第2気体供給管628の内周面628bとにより画成され軸方向に延在する第3流路629を有する。第2気体供給管628の内周面628bは出口628aに向かって直径が一定になるように形成されている。第3流路629を流通するシースガスG_{f2}は、出口628aに向かって第2気体供給管628の内周面628bによって流れの広がり制限され、ノズル部315から噴射されて帯電した微細化液滴はシースガスG_{f2}に周囲を包まれる。これにより、帯電した微細化液滴は、噴射方向に軸に沿って、第2気体供給管628の出口628aから収束した帯電した微細化液滴が噴射される。このような構成により、噴霧器611は、ノズル部315が微細化液滴を十分に収束して噴射できない場合であっても、収束した微細化液滴を噴射できる。

[0066] バルブ616の下流に加熱部619を設けてシースガスG_{f2}を加熱ガスとして送気してもよく、第2気体供給管622を囲むようにリングヒータ等の加熱部（不図示）を気体供給管322の出口322aの下流側に設けてもよい。これらによって、液滴の脱溶媒を支援することが可能となる。

[0067] 噴霧器611には、図9に示したノズル部415および図10に示したノズル部515を採用でき、ノズル部315と同様の効果が得られる。

[0068] なお、噴霧器 6 1 1 には、第 1 の実施形態の、図 2 に示したノズル部 1 5、図 4 に示したノズル部 6 5 および 7 5、図 5 に示したノズル部 1 1 5、図 6 に示したノズル部 1 6 5 および 1 7 5、並びに図 7 に示したノズル部 2 1 5 を採用してもよい。

[0069] 第 2 気体供給管 6 2 8 の代替例を説明する。図 1 2 は、スプレーイオン化装置の変形例の第 2 気体供給管の代替例を示す概略構成図である。図 1 2 を参照するに、スプレーイオン化装置 7 1 0 の噴霧器 7 1 1 の第 2 気体供給管 7 2 8 は、その先端形状が、図 1 1 に示した第 2 気体供給管 6 2 8 の先端形状と異なる点以外は第 2 気体供給管 6 2 8 と構成が同様である。第 2 気体供給管 7 2 8 の内周面 7 2 8 b は出口 7 2 8 a に向かって次第に縮径するように形成されており、これに応じて、第 3 流路 7 2 9 の流路面積が次第に減少する。

第 3 流路 7 2 9 を流通するシースガス $G f_2$ は、出口 7 2 8 a に向かって第 2 気体供給管 7 2 8 の内周面 7 2 8 b によって流れが制限されて収束するように流れる。ノズル部 3 1 5 から噴射されて帯電した微細化液滴はシースガス $G f_2$ に周囲を包まれているので噴射方向に沿った軸の中心方向に収束して、第 2 気体供給管 7 2 8 の出口 7 2 8 a から収束した帯電した微細化液滴が噴射される。このような構成により、噴霧器 7 1 1 は、ノズル部 3 1 5 が微細化液滴を十分に収束して噴射できない場合であっても、収束した微細化液滴を噴射できる。

[0070] [分析装置]

図 1 3 は、本発明の一実施形態に係る分析装置の概略構成図である。図 1 3 を参照するに、分析装置 7 0 0 は、スプレーイオン化装置 1 0 とスプレーイオン化装置 1 0 からの微細化した帯電液滴を導入して質量分析等を行う分析部 7 0 1 とを有する。

[0071] スプレーイオン化装置 1 0 は、上述した第 1 および第 2 の実施形態のスプレーイオン化装置のうちから選択される。スプレーイオン化装置 1 0 は、試料液 $L f$ が噴射されて微細化した帯電液滴を分析部 7 0 1 に送る。微細化し

た帯電液滴は、溶媒の蒸発により試料液に含まれる成分の分子、クラスタ等が帯電した状態で分析部701に導入される。

[0072] 分析部701は、質量分析計の場合は、例えば、イオンレンズ、四重極マスフィルターおよび検出部（いずれも不図示）を有する。イオンレンズによってスプレーイオン化装置10で生成された試料液Lfの成分のイオンが収束され、四重極マスフィルターによって質量電荷比に基づいて特定のイオンが分離され、検出部により質量数毎に検出されその信号が出力される。

[0073] スプレーイオン化装置10は、試料液の成分のイオンを効率良く発生するので、微量成分のイオン源として用いることができる。分析装置700は、スプレーイオン化装置10をイオン源として備える液体クロマトグラフィー質量分析装置（LC/MS）である。

[0074] 以下、本発明の実施形態に係るスプレーイオン化装置の実施例1および2を用いた測定例を示す。比較例として、ガス噴霧支援エレクトロスプレーイオン化（ESI）法を適用したESIイオン源を用いた。

[0075] 実施例1は、第1の実施形態の変形例1のスプレーイオン化装置であり、図5に示したノズル部115を有する噴霧器を用いた。

[0076] 実施例2は、第2の実施形態の変形例1のスプレーイオン化装置であり、図9に示したノズル部415を有する噴霧器を用いた。液体供給管21の内径は110 μ m、気体供給管の内径は170 μ m、網状部材の一つの目の開孔の縦および横のサイズは35 μ mである。

[0077] 比較例は、米国AB SCIEX社製、質量分析計、モデルAPI2000に付属の噴霧器（ESIプローブ（イオン源））を用いた。

[0078] [測定例1：デオキシアデノシンーリン酸（dAMP）溶液の全イオン強度]

溶質としてデオキシアデノシンーリン酸（dAMP）を、溶媒として10%アセトニトリル水溶液を用いて、50ppm濃度のdAMP溶液を試料液とした。この試料液を3 μ L/minの流量で実施例1、2および比較例の噴霧器にシリンジポンプで送液した。実施例1および2には高電圧電源（A

B S C I E X社製、モデルA P I 2 0 0 0 装備品) を電極に接続して4.5 k Vの直流電圧を試料液に印加した。質量分析計 (A B S C I E X社製モデルA P I 2 0 0 0) により全イオンの強度を1回の測定当たり1秒間計数し5回測定して平均値および相対標準偏差 (R S D) (%) (=平均値/標準偏差×100) を算出した。噴霧ガスとして窒素ガスを用いて、実施例1および2は1 L/分、比較例は質量分析計のメーカー推奨値の設定値18で送気した。

[0079] 図14は、実施例1、2および比較例の全イオン強度の測定例を示す図である。図14には、全イオン強度の平均値およびRSDを示す。図14を参照するに、実施例1および2の全イオン強度の平均値は、それぞれ、 5.45×10^8 カウント、 1.06×10^8 カウントであり、比較例の 2.76×10^7 カウントに対してそれぞれ20倍、3.8倍の強度が得られた。このことから、実施例1および2の噴霧器が比較例よりも極めて効率良くイオン化でき、高シグナル値が得られたことが分かる。実施例1および2の全イオン強度のRSDは、それぞれ、1.3%、7.1%であり、比較例の43.2%に対して極めて小さいRSDが得られた。このことから、実施例1および2の噴霧器が比較例よりも極めて安定してdAMPのイオン化できたことが分かる。

[0080] [測定例2：アセトニトリル水溶液の全イオン強度]

試料液として10%アセトニトリル水溶液を $100 \mu\text{L}/\text{min}$ の流量で実施例1および比較例の噴霧器に送液して、測定例1と同じ質量分析計により全イオンの強度を1回の測定当たり1秒間計数し6回測定して平均値を算出した。噴霧ガスとして窒素ガスを用いて、実施例1では1 L/分および2 L/分の流量とし、25°Cおよび100°Cの温度とした。噴霧ガスの加熱にはドライヤーを用いた。比較例では、質量分析計に付属の加熱ガスノズルから100°Cおよび300°Cの窒素ガスを質量分析計のメーカー推奨値の設定値30で噴射した。実施例1には高電圧電源 (A B S C I E X社製、モデルA P I 2 0 0 0 装備品) を電極に接続して4.5 k Vの直流電圧を試料液に

印加した。

[0081] 図15は、実施例1および比較例の全イオン強度の測定例を示す図であり、(a)は噴霧ガスが25℃の場合で、(b)は噴霧ガスを加熱した場合を示す。

[0082] 図15(a)を参照するに、実施例1の全イオン強度の平均は、流量1および2L/分の場合、それぞれ 3.56×10^6 カウント、 7.60×10^6 カウントであり、比較例の 7.26×10^5 カウントに対してそれぞれ5倍、10倍の強度が得られた。このことから、実施例1の噴霧器が比較例よりも極めて効率良くイオン化でき、高シグナル値が得られたことが分かる。

[0083] 図15(b)を参照するに、全イオン強度の平均は、実施例1の噴霧ガス100℃、流量2L/分では 5.54×10^7 カウントであり、比較例の加熱ガス100℃および300℃のそれぞれ 8.79×10^6 カウント、 3.97×10^7 カウントに対して、それぞれ6倍、1.4倍の強度が得られた。このことから、噴霧ガスを加熱した場合でも、実施例1の噴霧器が比較例よりも極めて効率良くイオン化でき、高シグナル値が得られたことが分かる。

[0084] [測定例3：液体クロマトグラフィー質量分析法(LC-MS)への適用]
5 μ Lの50ppm濃度dAMP溶液をLCのインジェクターから導入し、10%アセトニトリル水溶液を溶離液として逆相系のカラム(Waters社製モデルXBridge BEH C18)を用いて送液し、実施例1および比較例の噴霧器により噴射して質量分析計(AB SCIEX社製モデルAPI2000)により、dAMP(質量電荷比 $m/z = 330$)の信号を得た。噴霧ガスとして窒素ガスを用いて、実施例1の噴霧器では2L/分の流量とした。噴霧ガスの加熱は測定例2と同様に行った。実施例1には高電圧電源(AB SCIEX社製、モデルAPI2000装備品)を電極に接続して4.5kVの直流電圧を試料液に印加した。

[0085] 図16は、実施例1および比較例のdAMPの信号強度の測定例を示す図である。図16を参照するに、実施例1の信号は、 3.9×10^6 カウントであり、比較例の100℃の加熱ガスの 6.5×10^5 カウントに対して6倍の

信号強度が得ら、さらに、比較例の300℃の加熱ガスの 1.8×10^6 カウントに対して2倍の信号強度が得られた。このことから、実施例1の噴霧器が比較例よりも極めて効率良くイオン化でき、高シグナル値が得られたことが分かる。

[0086] 以上、本発明の好ましい実施形態について詳述したが、本発明は係る特定の実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲に記載された本発明の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

[0087] 液体供給管は、その断面形状および流路が円形として説明したが、三角形、四角形、五角形、六角形、その他の多角形、楕円形等でもよい。気体供給管および第2気体供給管は、液体供給管の形状に応じて、外周面および内周面の形状をこれらの形状から選択できる。

[0088] 本発明のスプレーイオン化装置は、様々な装置のイオン源として用いることができ、例えば、微量試料分析分野においては、質量分析、例えば生体試料中分子の質量分析、元素分析、化学形態分析、荷電化粒子分析等に用いることができる。

[0089] また、本発明のスプレーイオン化装置は、表面加工および造粒分野では、帯電液滴の噴霧による表面塗布技術における表面塗布装置に用いることができ、懸濁液の帯電液滴の噴霧による粒子形成技術における粒子生成装置に用いることができる。

[0090] さらに、本発明のスプレーイオン化装置は、食品製造、医療、および農業分野では、帯電液滴の噴霧による気相または空間での化学反応により、滅菌、脱臭、集塵等および化学反応を利用した空間処理装置に用いることができる。

符号の説明

[0091] 10, 610, 710 スプレーイオン化装置
11, 611, 711 噴霧器
12 容器
13, 613 ポンペ

- 1 4 高電圧電源
- 1 5, 6 5, 7 5, 1 1 5, 1 6 5, 1 7 5, 2 1 5, 3 1 5, 4 1 5, 5
- 1 5 ノズル部
- 1 8, 1 1 8 電極
- 1 9, 6 1 6, 6 1 9 加熱部
- 2 1 液体供給管
- 2 2, 1 2 2, 3 2 2, 4 2 2, 5 2 2 気体供給管
- 2 3 第1流路
- 2 4, 1 2 4, 3 2 4, 4 2 4, 5 2 4, 第2流路
- 2 6, 1 2 6, 3 2 6 狭窄部
- 1 2 7 保護管
- 4 3 0 網状部材
- 6 2 8, 7 2 8 第2気体供給管
- 6 2 9, 7 2 9 第3流路
- 7 0 0 分析装置
- 7 0 1 分析部
- L f 試料液
- G f 噴霧ガス
- G f₂ シースガス

請求の範囲

- [請求項1] 液体が流通可能な第1の流路を有する第1の管体であって、一端部に該液体を噴射する第1の出口を有する、該第1の管体と、
- 前記第1の管体を間隙を有して囲み、気体が流通可能な第2の流路を有する第2の管体であって、前記一端部に第2の出口を有し、該第2の流路は該第1の管体の外周面と該第2の管体の内周面とにより画成される、該第2の管体と、
- 前記第1の流路を流通する前記液体に接触可能な電極であって、該電極に接続した電源により前記液体に電圧を印加可能な該電極と、
- を備え、
- 前記一端部において、前記第2の出口が前記第1の出口よりも先端に配置され、前記第2の管体の内周面は該第2の出口に向かって少なくとも一部が次第に縮径し、該第2の出口の該内周面の直径が該第1の出口の開口径と等しいか大きく、
- 前記第2の出口から前記液体の帯電液滴を噴射可能である、スプレーイオン化装置。
- [請求項2] 前記第2の流路は、前記第1の出口よりも他端部側に配置される狭窄部を有し、該他端部側から前記狭窄部までその流路面積が次第に縮小するように構成されてなる、請求項1記載のスプレーイオン化装置。
- [請求項3] 前記第1の管体は、前記第1の出口が、前記狭窄部における該第2の管体の内周面の直径よりも小さい開口径を有する、請求項2記載のスプレーイオン化装置。
- [請求項4] 前記第1の管体と前記第2の管体との間に、該第1の管体を囲み、前記一端部に第3の出口を有する第3の管体をさらに備え、
- 前記気体が流通可能な第2の流路は、前記第3の管体の外周面と該第2の管体の内周面とにより画成され、
- 前記一端部において、前記第3の管体の先端が前記第1の出口より

も他端部側に配置される、請求項 1 記載のスプレーイオン化装置。

[請求項5] 前記第 3 の管体は、その前記一端部における外周面の先端と前記第 2 の管体の内周面とにより他の狭窄部を形成してなる、請求項 4 記載のスプレーイオン化装置。

[請求項6] 前記第 2 の管体は、その内周面の少なくとも一部が、前記他の狭窄部の部分から第 2 の出口に向かって次第に縮径するように形成してなる、請求項 5 記載のスプレーイオン化装置。

[請求項7] 前記第 3 の管体は、前記一端部の先端において、その内周面と前記第 1 の管体の外周面との間が誘電体材料により閉塞されてなる、請求項 4 または 5 記載のスプレーイオン化装置。

[請求項8] 液体が流通可能な第 1 の流路を有する第 1 の管体であって、一端部に該液体を噴射する第 1 の出口を有し、該第 1 の管体と、

前記第 1 の管体を間隙を有して囲み、気体が流通可能な第 2 の流路を有する第 2 の管体であって、前記一端部に前記第 1 の出口よりも先端に配置された第 2 の出口を有し、該第 2 の流路は該第 1 の管体の外周面と該第 2 の管体の内周面とにより画成される、該第 2 の管体と、

前記第 1 の流路に流通する前記液体に接触可能な電極であって、該電極に接続した電源により前記液体に電圧を印加可能な該電極と、

前記第 2 の出口を覆う網状部材、または前記第 1 の出口と前記第 2 の出口との間に前記第 2 の管体に設けられた開口部であって前記第 1 の出口の開口よりも狭い該開口部とを備え、

前記第 2 の出口から前記液体の帯電液滴を噴射可能なスプレーイオン化装置。

[請求項9] 前記一端部において、前記第 2 の流路が前記第 1 の出口に向かうように曲折してなる曲折部を有する、請求項 8 記載のスプレーイオン化装置。

[請求項10] 前記第 2 の流路は、少なくとも一部が前記第 2 の出口に向けて狭窄されてなる狭窄部を有する請求項 8 記載のスプレーイオン化装置。

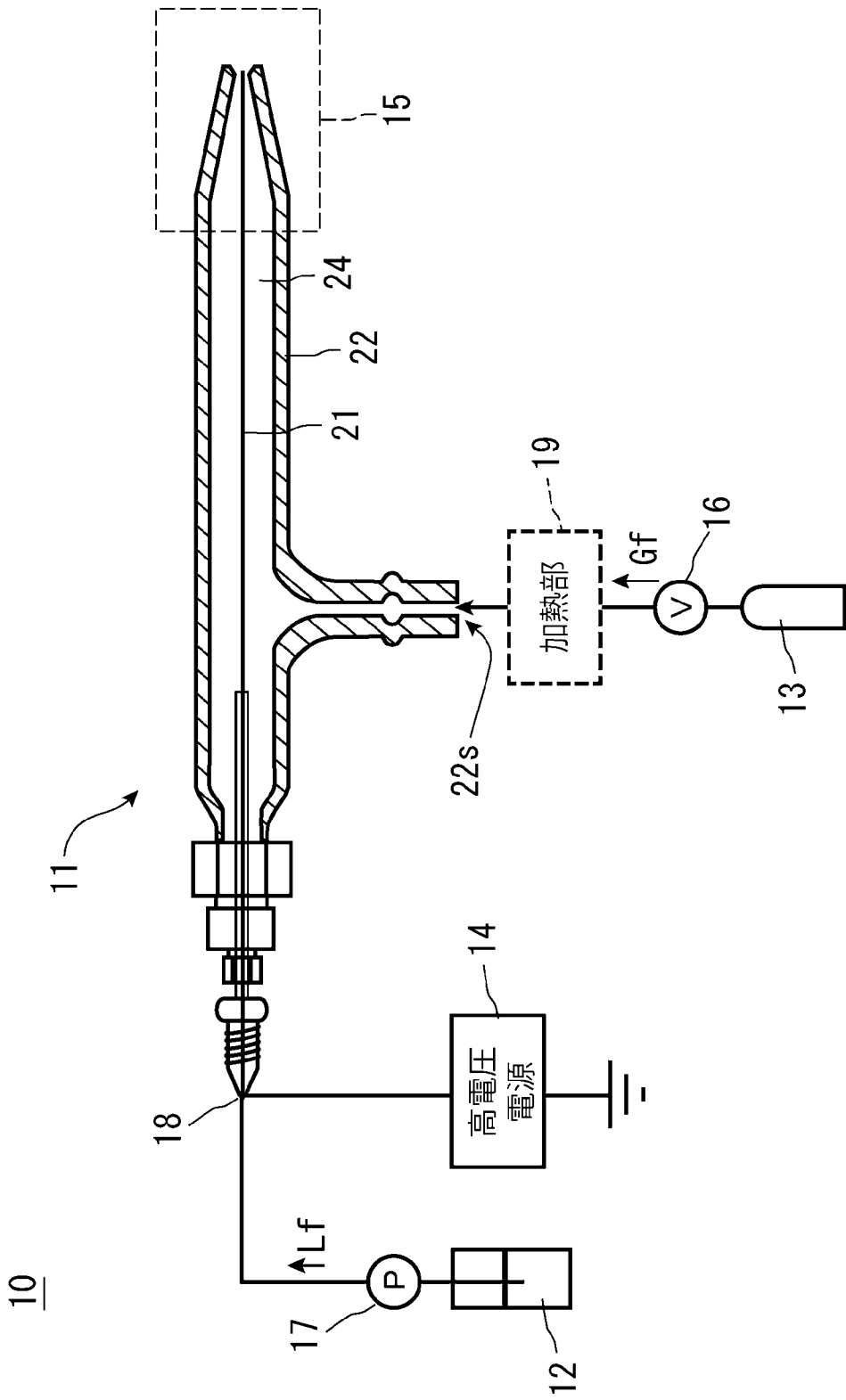
- [請求項11] 前記網状部材が設けられた場合に、前記第2の出口が前記第1の出口の開口よりも広い開口を有する、請求項8記載のスプレーイオン化装置。
- [請求項12] 前記気体の供給源と、
前記供給源と、前記第1の管体の他端部に設けられた供給口との間に、前記気体を加熱する加熱部とを更に備える、請求項1～11のうちいずれか一項記載のスプレーイオン化装置。
- [請求項13] 前記電極は、前記第1の流路に露出して設けられ、または、前記第1の管体の少なくとも一部を形成する導電体材料である、請求項1～12のうちいずれか一項記載のスプレーイオン化装置。
- [請求項14] 前記電極に接続された高電圧電源を更に備え、
前記高電圧電源が0.5kV～10kVの範囲の電圧を前記電極に印加する、請求項1～13のうちいずれか一項記載のスプレーイオン化装置。
- [請求項15] 前記第2の管体を間隙を有して囲み、第2の気体が流通可能な第3の流路を有する第4の管体であって、前記一端部に第3の出口を有し、該第3の流路は該第2の管体の外周面と該第3の管体の内周面とにより画成される、該第4の管体を更に備える、請求項1～14のうちいずれか一項記載のスプレーイオン化装置。
- [請求項16] 前記一端部において、前記第3の出口が前記第2の出口よりも先端に配置され、前記第4の管体の内周面は該第3の出口に向かって少なくとも次第に縮径してなる、請求項15記載のスプレーイオン化装置。
- [請求項17] 前記第2の気体、または、前記第2の出口から噴射された前記液体の帯電液滴とともにそれを包む前記第2の気体を加熱する第2の加熱部を更に備える、請求項15または16記載のスプレーイオン化装置。
- [請求項18] 請求項1～17のうちいずれか一項記載のスプレーイオン化装置と

、

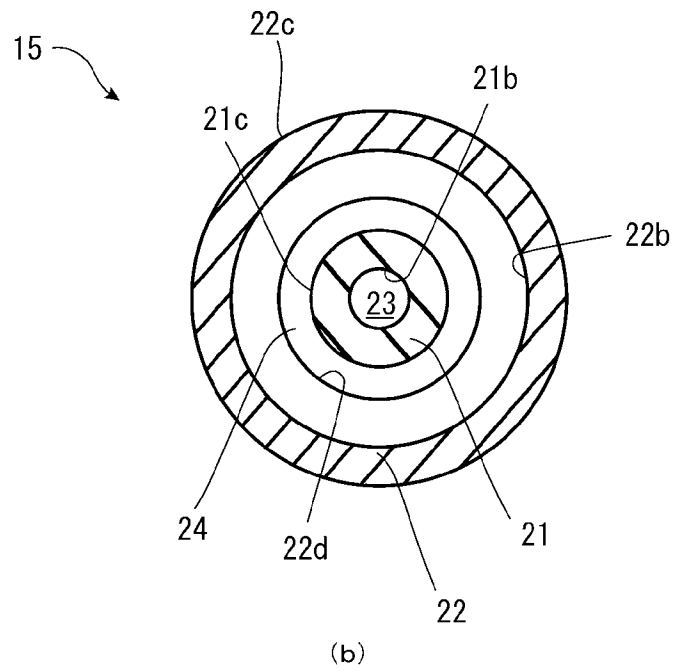
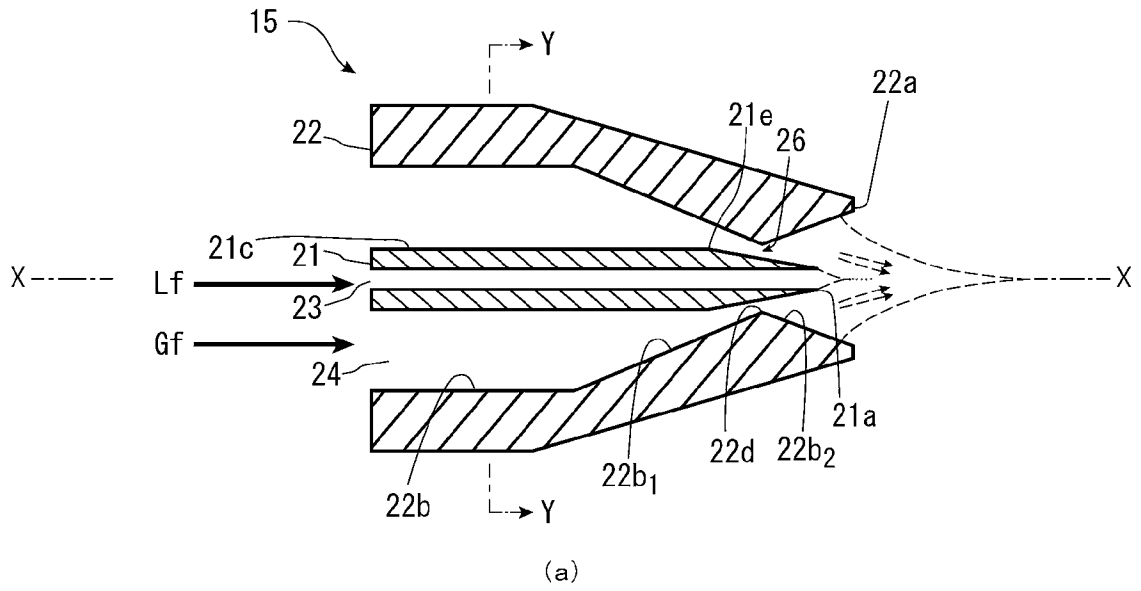
前記スプレーイオン化装置から噴霧された前記帯電液滴を導入して分析を行う分析部と、を備える分析装置。

[請求項19] 請求項1～17のうちいずれか一項記載のスプレーイオン化装置を備える表面塗布装置。

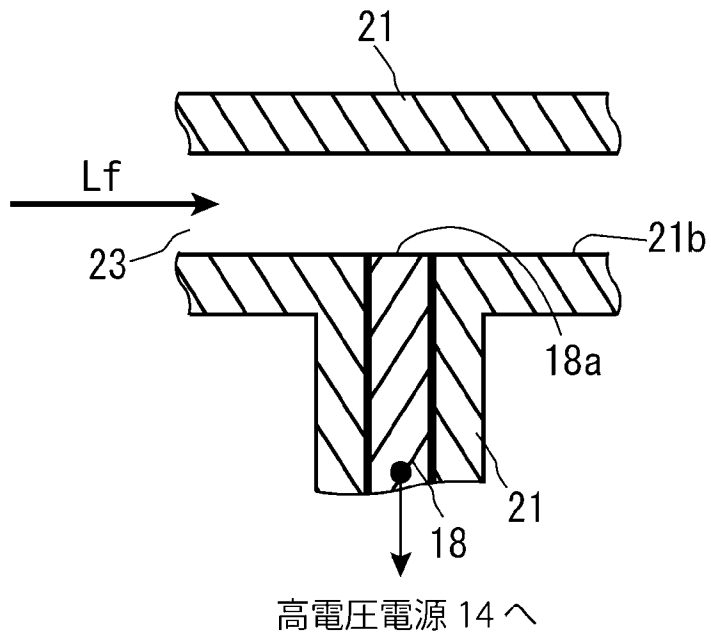
[図1]



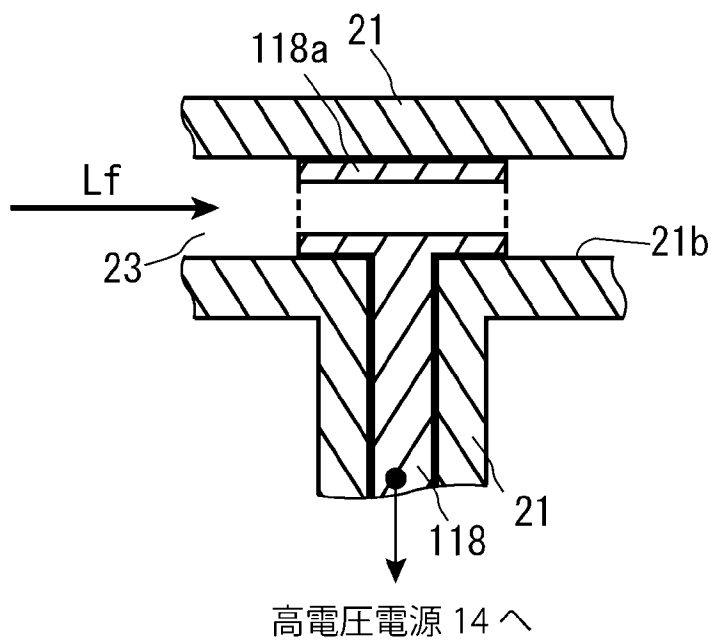
[図2]



[図3]

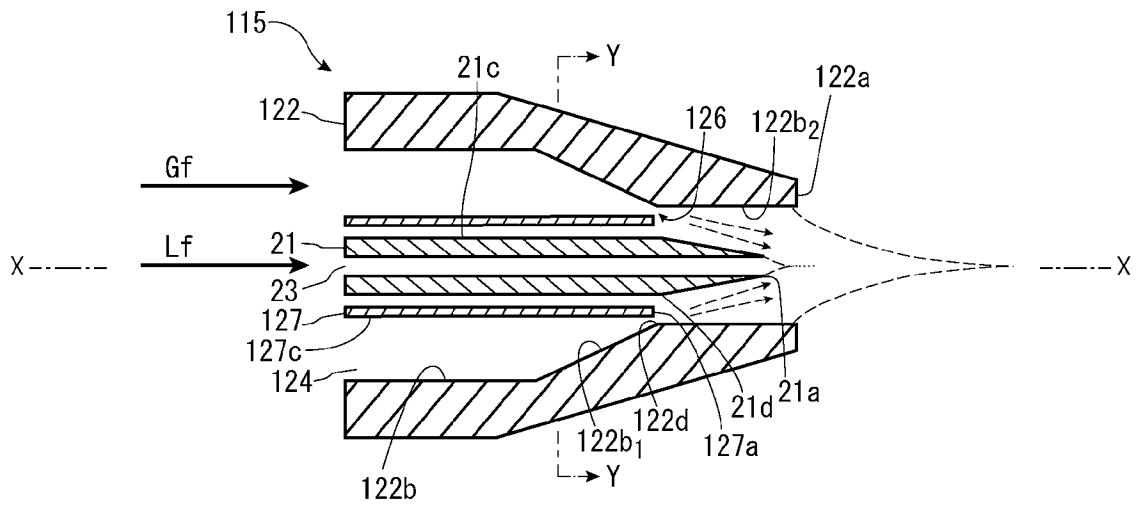


(a)

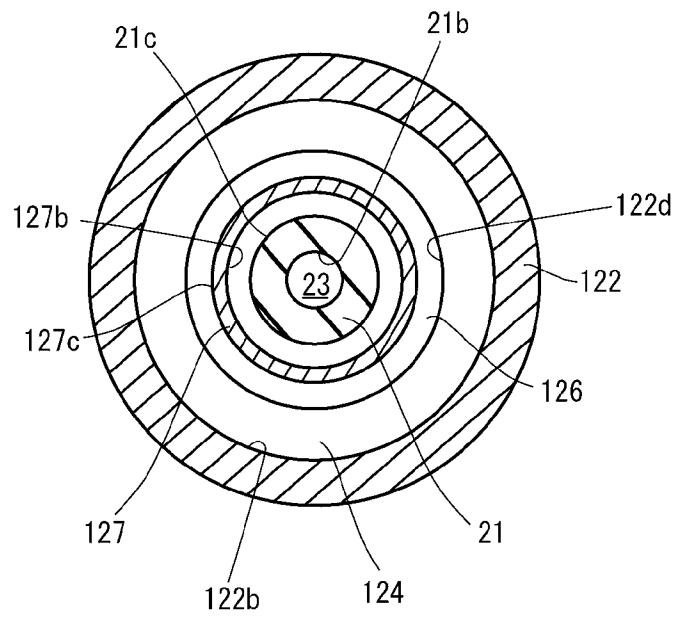


(b)

[図5]

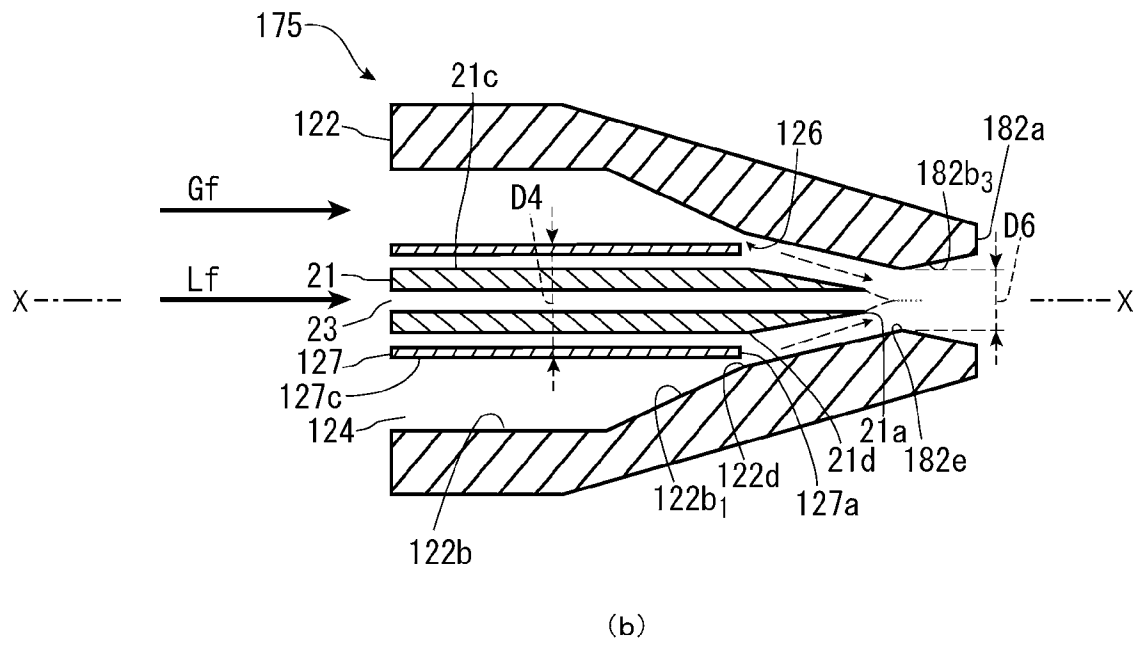
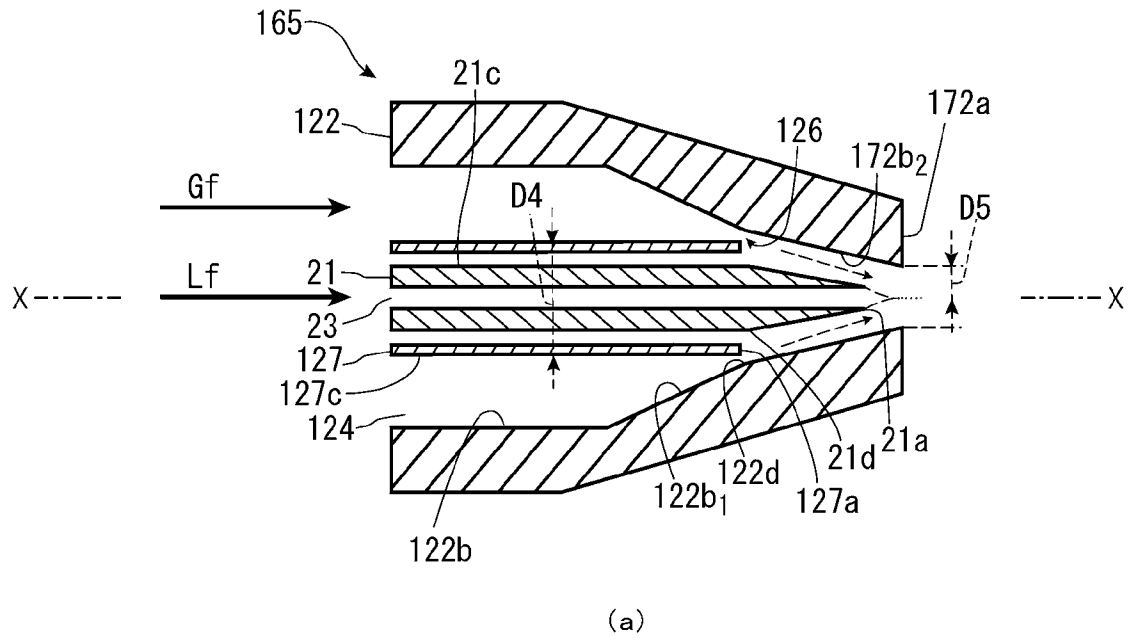


(a)

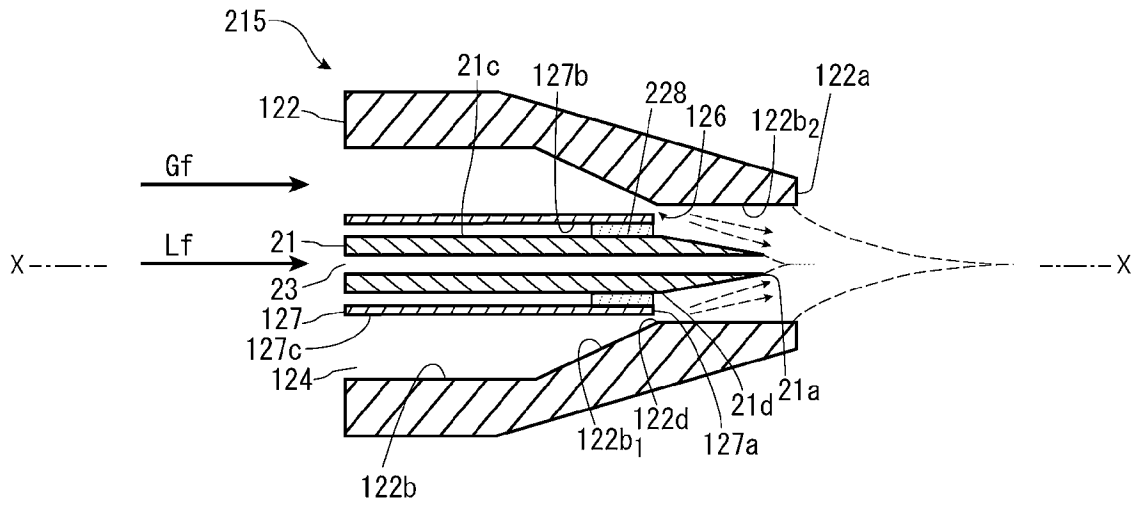


(b)

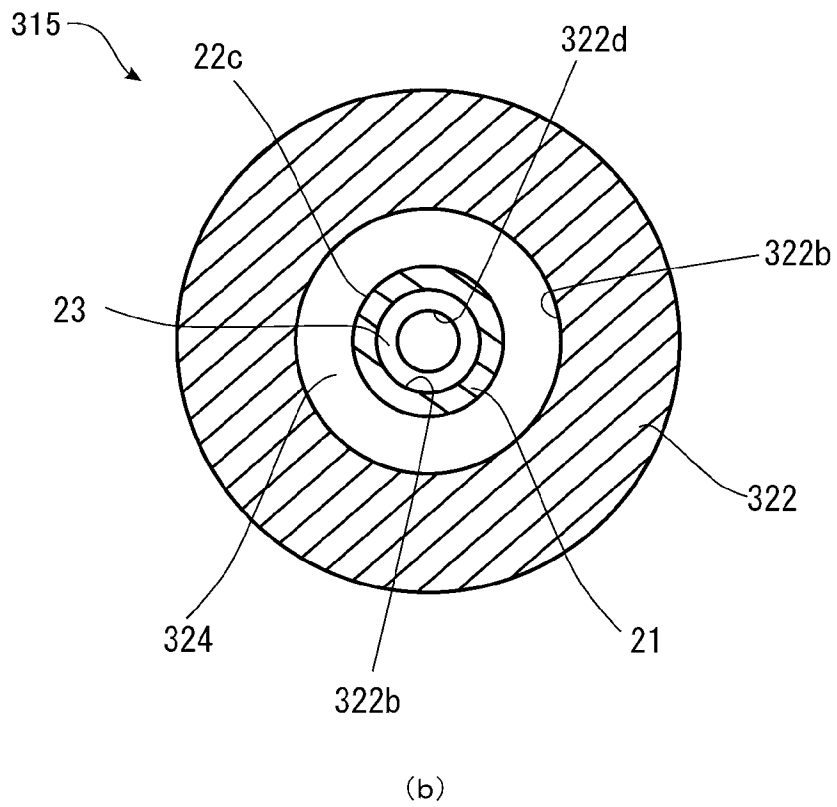
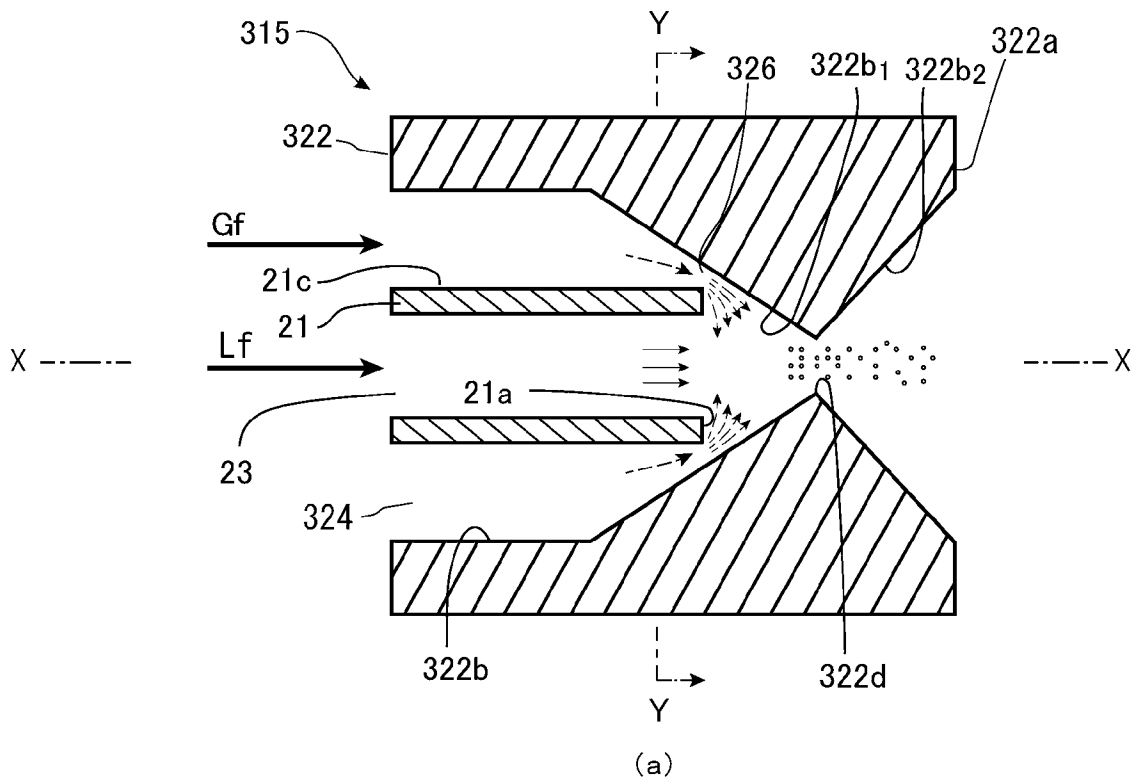
[図6]



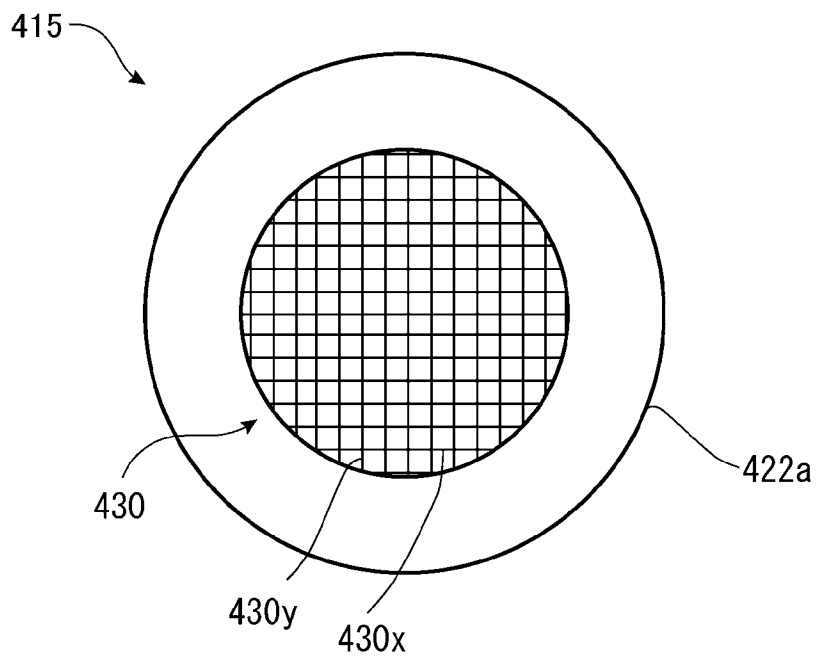
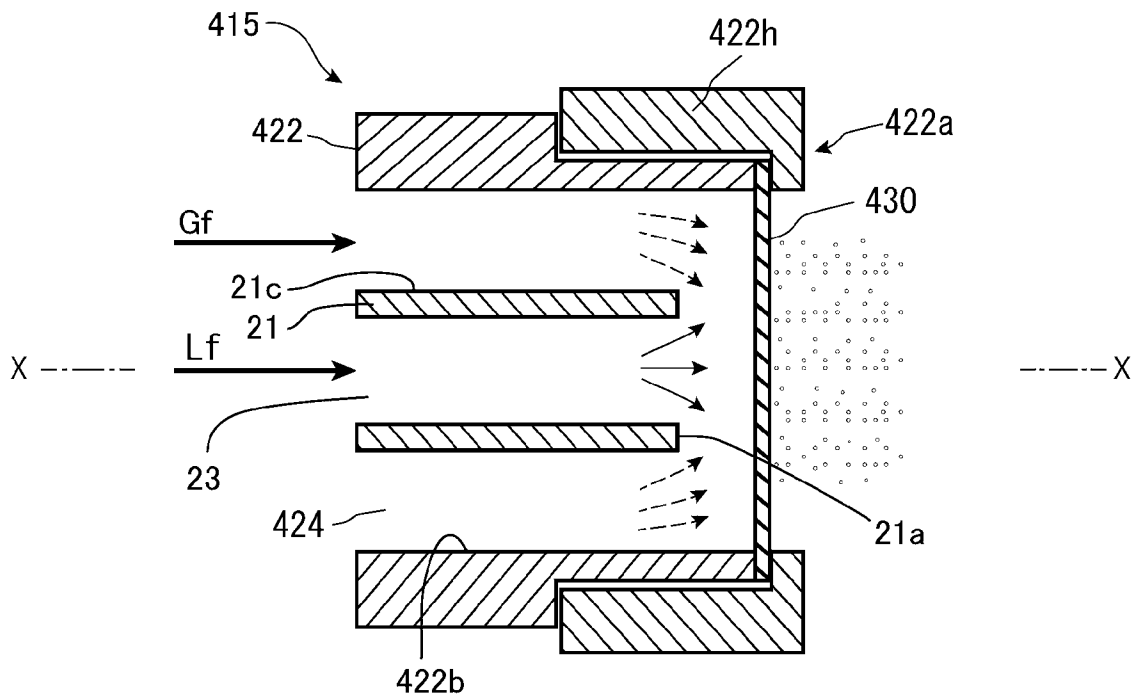
[図7]



[図8]

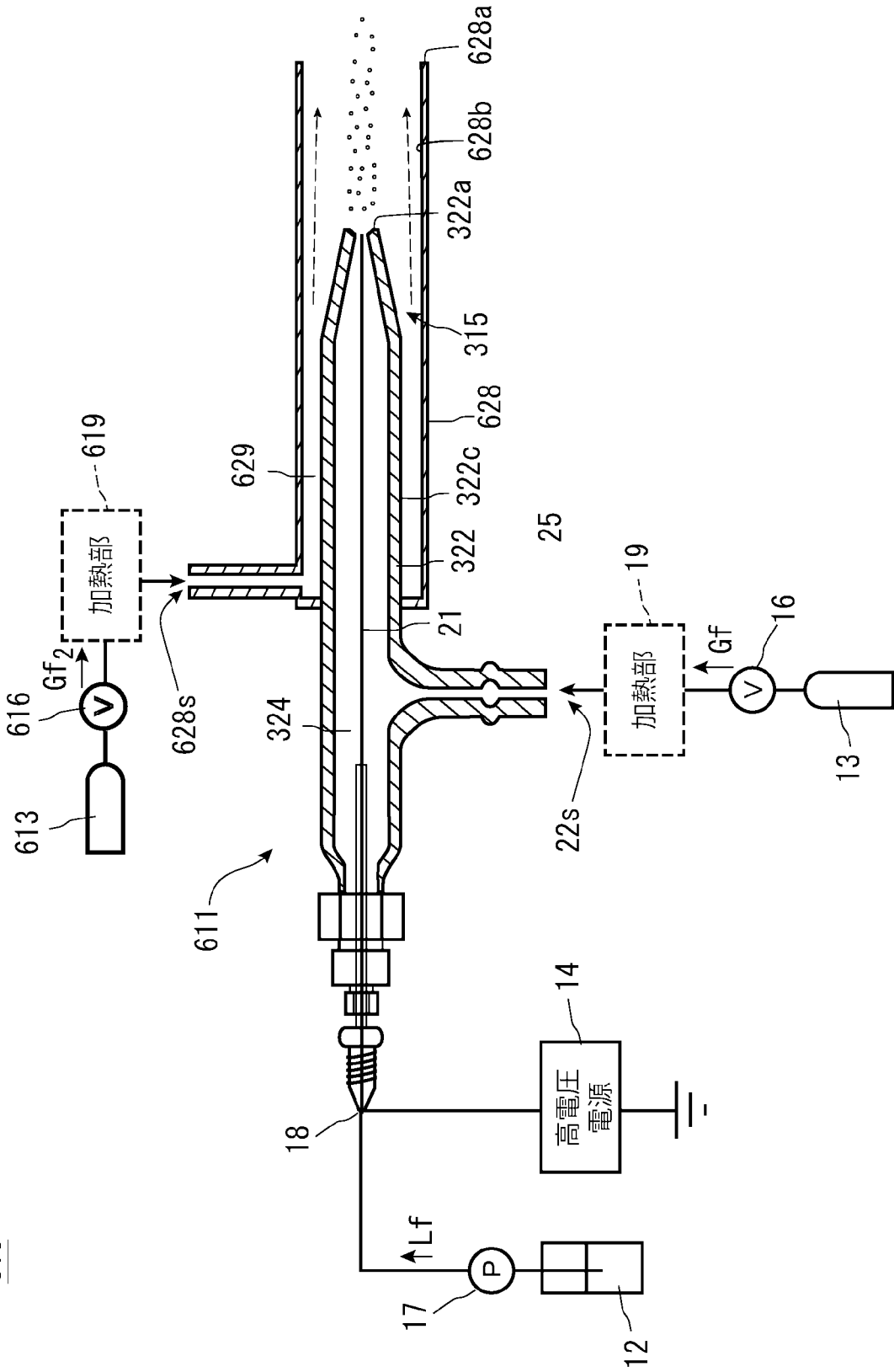


[図9]

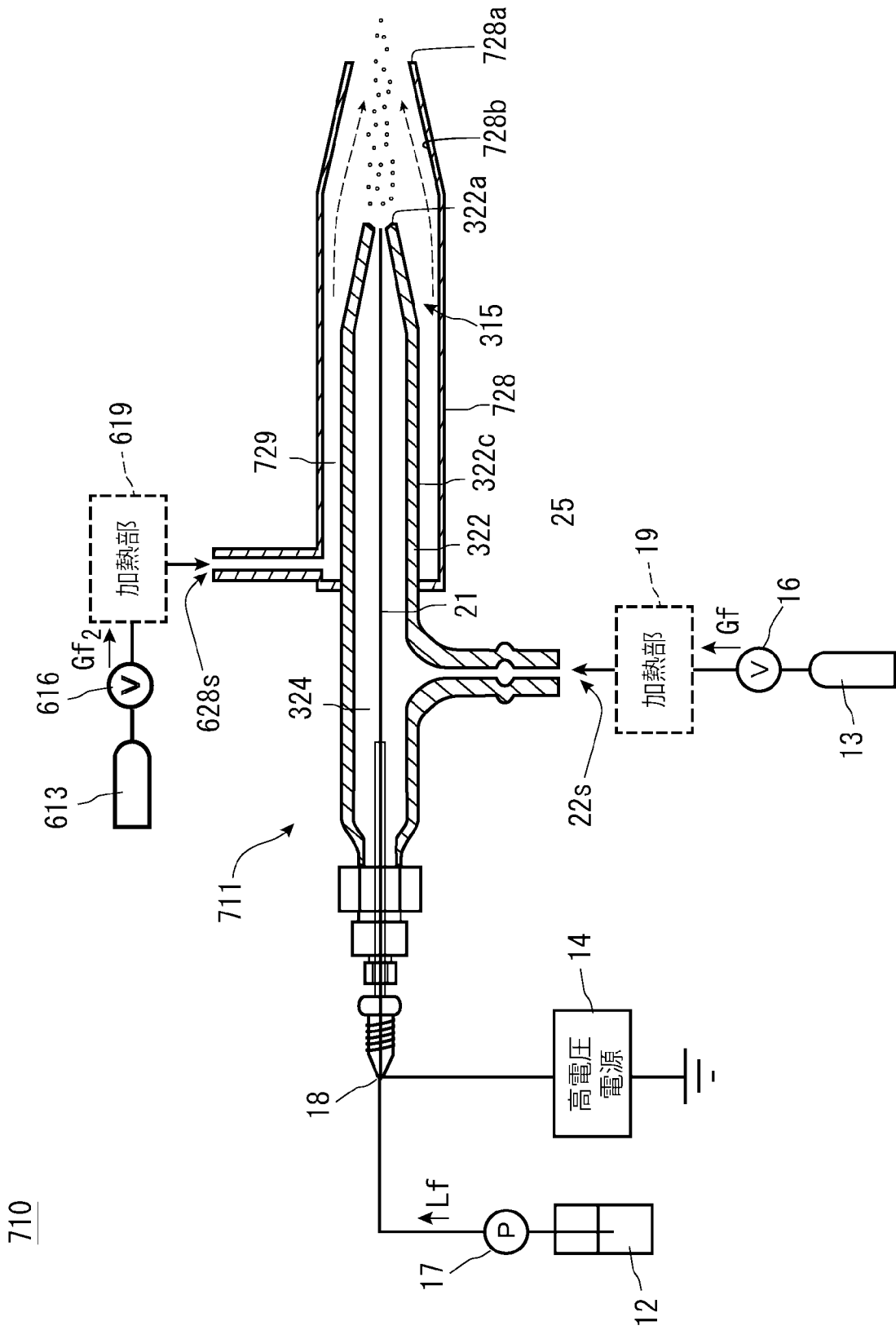


[図11]

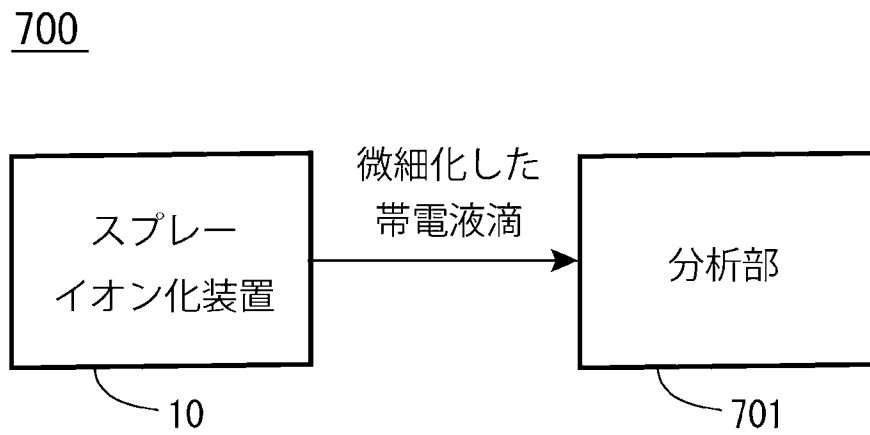
610



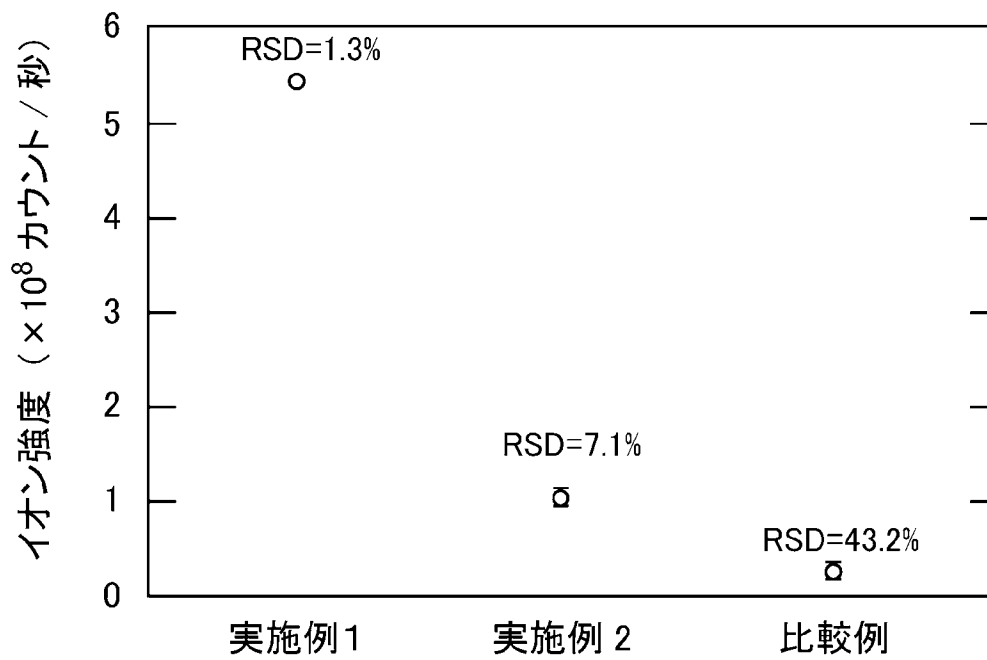
[図12]



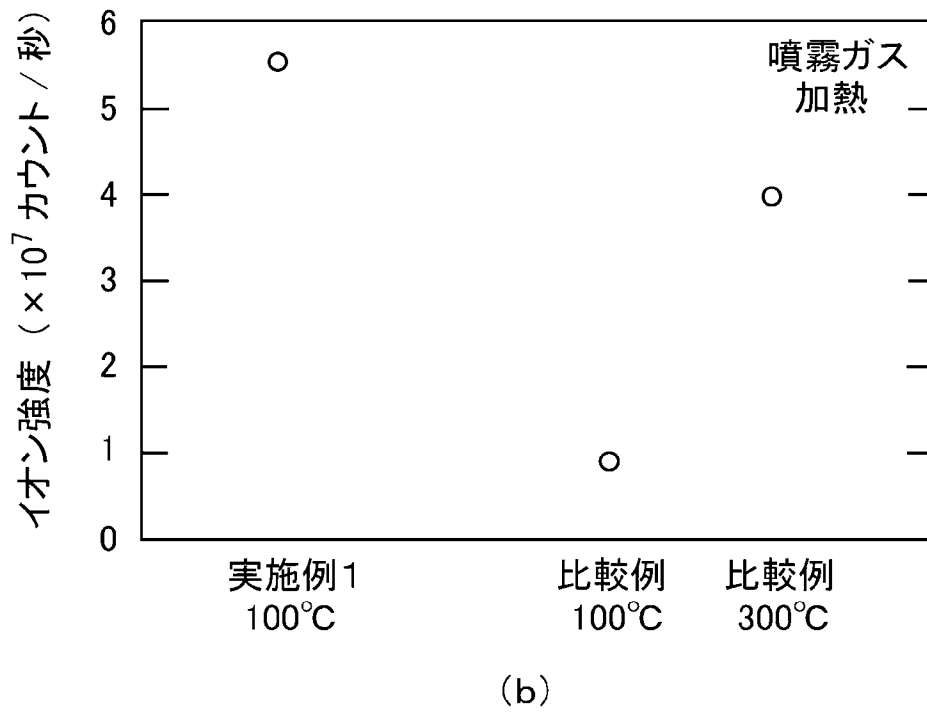
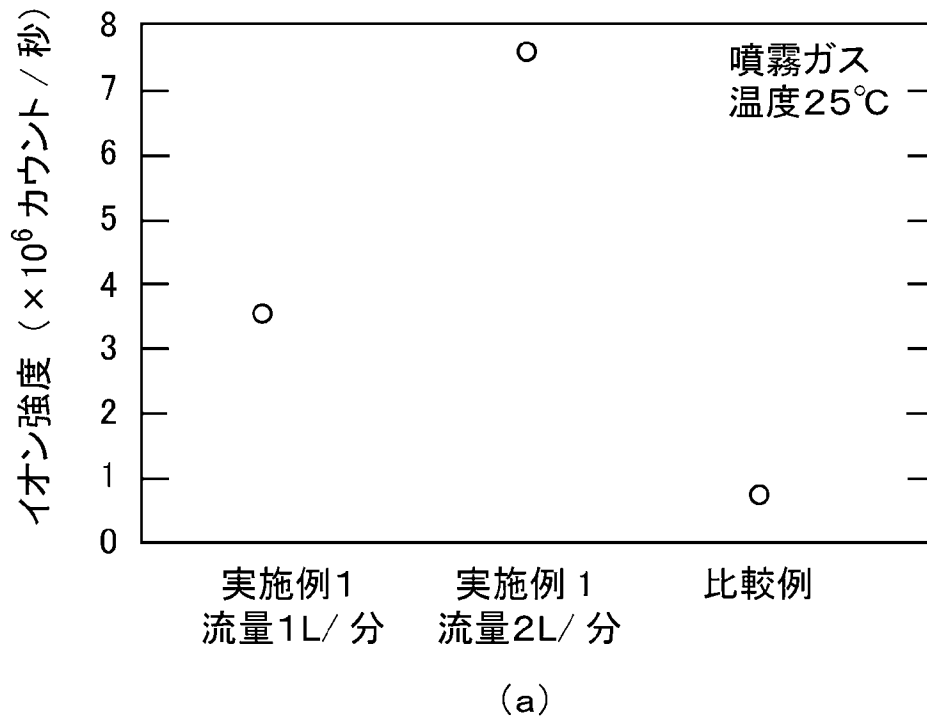
[図13]



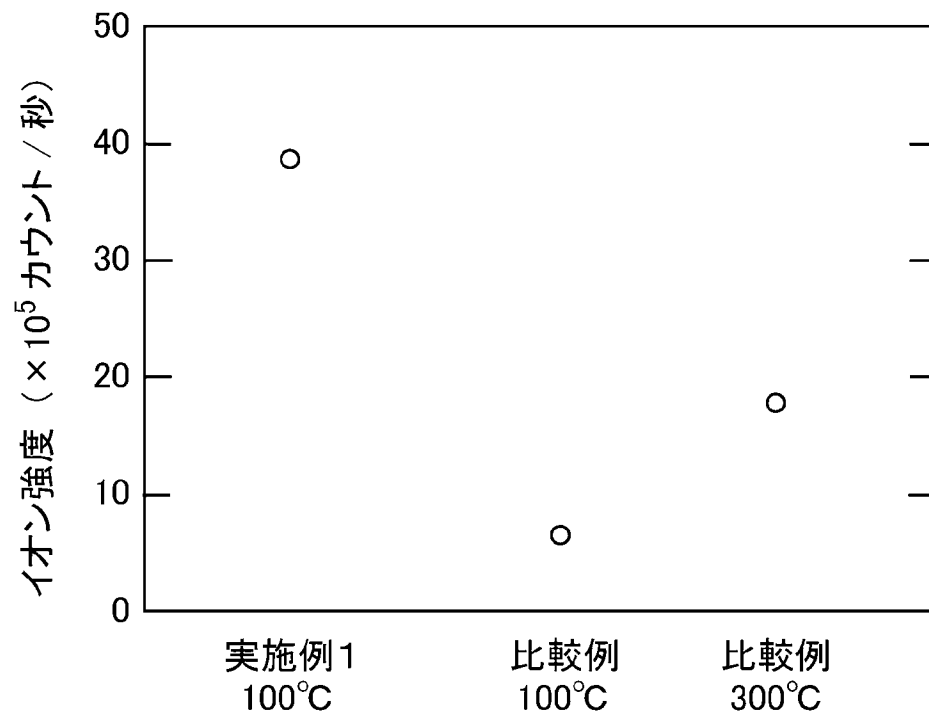
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/016540

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. G01N27/62 (2006.01) i, B05B5/025 (2006.01) i, B05B7/06 (2006.01) i, H01J49/16 (2006.01) i FI: H01J49/16700, G01N27/62G, B05B7/06, B05B5/025Z According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. G01N27/62, B05B5/025, B05B7/06, H01J49/16</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2020</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2020</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2020</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020	Registered utility model specifications of Japan	1996-2020	Published registered utility model applications of Japan	1994-2020										
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996																			
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020																			
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020																			
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020																			
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y A</td> <td>JP 2005-197141 A (SHIMADZU CORPORATION) 21.07.2005 (2005-07-21), paragraphs [0017], [0020], fig. 4</td> <td>1-3, 13-14, 18 8-12, 15-17, 19 4-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/065405 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04.04.2019 (2019-04-04), paragraph [0023], fig. 2</td> <td>8-10, 19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-130492 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY; ST JAPAN INC.) 04.07.2013 (2013-07-04), paragraphs [0025], [0027], fig. 3</td> <td>8, 11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 6-310088 A (HITACHI, LTD.) 04.11.1994 (1994-11-04), paragraph [0013]</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 8772709 B2 (BRUKER DALTONICS, INC.) 08.07.2014 (2014-07-08), column 8, line 52 to column 9, line 9, fig. 4</td> <td>15-17</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y A	JP 2005-197141 A (SHIMADZU CORPORATION) 21.07.2005 (2005-07-21), paragraphs [0017], [0020], fig. 4	1-3, 13-14, 18 8-12, 15-17, 19 4-7	Y	WO 2019/065405 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04.04.2019 (2019-04-04), paragraph [0023], fig. 2	8-10, 19	Y	JP 2013-130492 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY; ST JAPAN INC.) 04.07.2013 (2013-07-04), paragraphs [0025], [0027], fig. 3	8, 11	Y	JP 6-310088 A (HITACHI, LTD.) 04.11.1994 (1994-11-04), paragraph [0013]	12	Y	US 8772709 B2 (BRUKER DALTONICS, INC.) 08.07.2014 (2014-07-08), column 8, line 52 to column 9, line 9, fig. 4	15-17
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X Y A	JP 2005-197141 A (SHIMADZU CORPORATION) 21.07.2005 (2005-07-21), paragraphs [0017], [0020], fig. 4	1-3, 13-14, 18 8-12, 15-17, 19 4-7																		
Y	WO 2019/065405 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04.04.2019 (2019-04-04), paragraph [0023], fig. 2	8-10, 19																		
Y	JP 2013-130492 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY; ST JAPAN INC.) 04.07.2013 (2013-07-04), paragraphs [0025], [0027], fig. 3	8, 11																		
Y	JP 6-310088 A (HITACHI, LTD.) 04.11.1994 (1994-11-04), paragraph [0013]	12																		
Y	US 8772709 B2 (BRUKER DALTONICS, INC.) 08.07.2014 (2014-07-08), column 8, line 52 to column 9, line 9, fig. 4	15-17																		
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</td> <td style="width:50%; border:none;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.																
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.																			
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> * 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 </td> <td style="width:50%; border:none;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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																
* 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 15.06.2020		Date of mailing of the international search report 30.06.2020																		
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/016540

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/053851 A1 (SHIMADZU CORPORATION) 21.03.2019 (2019-03-21), paragraphs [0024]-[0026], fig. 4	4-7
A	JP 2005-190767 A (MASUJIMA, Tsutomu) 14.07.2005 (2005-07-14), paragraph [0024], fig. 5	4-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/016540

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

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

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

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

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

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 2005-197141 A

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

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

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/016540

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-7 and claims 12-19 as citing claims 1-7

Document 1 (refer to paragraph [0017] and fig. 4) discloses "an electrospray, wherein the outlet of a nebulizer gas guide 15 (second tube body) that allows nebulizer gas to pass therethrough is provided more distally than the outlet of a spray capillary 11 (first tube body) that allows a liquid specimen to pass therethrough, the nebulizer gas guide 15 has an inner peripheral surface having a diameter gradually reduced toward the outlet, and the diameter of the inner peripheral surface at the outlet is greater than the opening diameter of the outlet of the spray capillary 11". In light of document 1, claims 1-3 lack novelty, and thus do not have a special technical feature.

However, claim 4 that depends from claim 1 has the special technical feature of "further providing, between the first and second tube bodies, a third tube body that surrounds the first tube body and has a third outlet in the one end part, wherein the second flow path that allows the gas to flow therethrough is defined by the outer peripheral surface of the third tube body and the inner peripheral surface of the second tube body, and in the end part, the distal end of the third tube body is disposed on the other end part side relative to the first outlet". Claims 5-7 and claims 12-19 as citing claims 4-7 have the same technical feature as claim 4.

In addition, claims 12-19 as citing claims 1-3 have a link of invention to claim 1.

Accordingly claims 1-7 and claims 12-19 as citing claims 1-7 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 8-11 and claims 12-19 as citing claims 8-11

Claims 8-11 and claims 12-19 as citing claims 8-11 cannot be said to have the same or corresponding special technical features between these claims, and claims 1-7 and claims 12-19 as citing claims 1-7, classified as invention 1.

Accordingly claims 8-11 and claims 12-19 as citing claims 8-11 cannot be classified as invention 1.

Meanwhile, claims 8-11 and claims 12-19 as citing claims 8-11 have the special technical feature of "providing a mesh member that covers the second outlet, or an opening part that is provided to the second tube body and between the first and second outlets, and that is narrower than the opening of the first outlet"; thus these claims are classified as invention 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/016540

JP 2005-197141 A	21.07.2005	(Family: none)
WO 2019/065405 A1	04.04.2019	(Family: none)
JP 2013-130492 A	04.07.2013	US 2014/0353495 A1 paragraphs [0067], [0068], [0072], [0073], fig. 3 WO 2013/094093 A1 AU 2012355318 A1
JP 6-310088 A	04.11.1994	(Family: none)
US 8772709 B2	08.07.2014	EP 2688087 A2 paragraph [0050], fig. 4 CA 2808713 A1 SG 196709 A1
WO 2019/053851 A1	21.03.2019	(Family: none)
JP 2005-190767 A	14.07.2005	(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>G01N 27/62(2006.01)i; B05B 5/025(2006.01)i; B05B 7/06(2006.01)i; H01J 49/16(2006.01)i FI: H01J49/16 700; G01N27/62 G; B05B7/06; B05B5/025 Z</p>																																
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G01N27/62; B05B5/025; B05B7/06; H01J49/16</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																						
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																															
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																															
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																															
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y A</td> <td>JP 2005-197141 A (株式会社島津製作所) 21.07.2005 (2005 - 07 - 21) [0017]、[0020]、図4</td> <td>1-3, 13-14, 18 8-12, 15-17, 19 4-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/065405 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 04.04.2019 (2019 - 04 - 04) [0023]、図2</td> <td>8-10, 19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-130492 A (独立行政法人産業技術総合研究所、株式会社エス・テイ・ジャパン) 04.07.2013 (2013 - 07 - 04) [0025]、[0027]、図3</td> <td>8, 11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 6-310088 A (株式会社日立製作所) 04.11.1994 (1994 - 11 - 04) [0013]</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 8772709 B2 (Bruker Daltonics, Inc.) 08.07.2014 (2014 - 07 - 08) 第8欄第52行-第9欄第9行、第4図</td> <td>15-17</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			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 2005-197141 A (株式会社島津製作所) 21.07.2005 (2005 - 07 - 21) [0017]、[0020]、図4	1-3, 13-14, 18 8-12, 15-17, 19 4-7	Y	WO 2019/065405 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 04.04.2019 (2019 - 04 - 04) [0023]、図2	8-10, 19	Y	JP 2013-130492 A (独立行政法人産業技術総合研究所、株式会社エス・テイ・ジャパン) 04.07.2013 (2013 - 07 - 04) [0025]、[0027]、図3	8, 11	Y	JP 6-310088 A (株式会社日立製作所) 04.11.1994 (1994 - 11 - 04) [0013]	12	Y	US 8772709 B2 (Bruker Daltonics, Inc.) 08.07.2014 (2014 - 07 - 08) 第8欄第52行-第9欄第9行、第4図	15-17	* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
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 2005-197141 A (株式会社島津製作所) 21.07.2005 (2005 - 07 - 21) [0017]、[0020]、図4	1-3, 13-14, 18 8-12, 15-17, 19 4-7																														
Y	WO 2019/065405 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 04.04.2019 (2019 - 04 - 04) [0023]、図2	8-10, 19																														
Y	JP 2013-130492 A (独立行政法人産業技術総合研究所、株式会社エス・テイ・ジャパン) 04.07.2013 (2013 - 07 - 04) [0025]、[0027]、図3	8, 11																														
Y	JP 6-310088 A (株式会社日立製作所) 04.11.1994 (1994 - 11 - 04) [0013]	12																														
Y	US 8772709 B2 (Bruker Daltonics, Inc.) 08.07.2014 (2014 - 07 - 08) 第8欄第52行-第9欄第9行、第4図	15-17																														
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																															
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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																															
"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	"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																															
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																															
"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																																
<p>国際調査を完了した日</p> <p>15.06.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>30.06.2020</p>																															
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>鳥居 祐樹 2G 4070</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3226</p>																															

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	WO 2019/053851 A1 (株式会社島津製作所) 21.03.2019 (2019 - 03 - 21) [0024] - [0026]、図4	4-7
A	JP 2005-190767 A (升島 努) 14.07.2005 (2005 - 07 - 14) [0024]、図5	4-7

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 2005-197141 A

（発明1）請求項1-7，請求項1-7を引用する請求項12-19

文献1には「ネブライザガスが通過するネブライザガスガイド15（第2の管体）の出口が、液体試料の通過する噴霧キャピラリー11（第1の管体）の出口よりも先端に配置され、ネブライザガスガイド15の内周面は出口に向かって次第に縮径し、該出口の該内周面の直径が噴霧キャピラリー11の出口の開口径より大きいことを特徴としたエレクトロスプレー」が記載されており（[0017]、図4参照）、請求項1-3は、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

しかしながら、請求項1の従属請求項である請求項4は、「前記第1の管体と前記第2の管体との間に、該第1の管体を囲み、前記一端部に第3の出口を有する第3の管体をさらに備え、前記気体が流通可能な第2の流路は、前記第3の管体の外周面と該第2の管体の内周面とにより画成され、前記一端部において、前記第3の管体の先端が前記第1の出口よりも他端部側に配置される」という特別な技術的特徴を有しており、請求項5-7及び請求項4-7を引用する請求項12-19も、請求項4と同一の技術的特徴を有している。

また、請求項1-3を引用する請求項12-19は、請求項1に対して発明の連関性を有している。したがって、請求項1-7，請求項1-7を引用する請求項12-19を発明1に区分する。

（発明2）請求項8-11，請求項8-11を引用する請求項12-19

請求項8-11，請求項8-11を引用する請求項12-19は、発明1に区分された請求項1-7，請求項1-7を引用する請求項12-19と、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているとはいえない。

したがって、請求項8-11，請求項8-11を引用する請求項12-19は発明1に区分できない。

そして、請求項8-11，請求項8-11を引用する請求項12-19は、「前記第2の出口を覆う網状部材、または前記第1の出口と前記第2の出口との間に前記第2の管体に設けられた開口部であって前記第1の出口の開口よりも狭い該開口部とを備えている」という特別な技術的特徴を有しているのので、発明2に区分する。

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

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/016540

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-197141 A	21.07.2005	(ファミリーなし)	
WO 2019/065405 A1	04.04.2019	(ファミリーなし)	
JP 2013-130492 A	04.07.2013	US 2014/0353495 A1 [0067]-[0068], [0072]- [0073], Figure 3 WO 2013/094093 A1 AU 2012355318 A1	
JP 6-310088 A	04.11.1994	(ファミリーなし)	
US 8772709 B2	08.07.2014	EP 2688087 A2 [0050], Figure 4 CA 2808713 A1 SG 196709 A1	
WO 2019/053851 A1	21.03.2019	(ファミリーなし)	
JP 2005-190767 A	14.07.2005	(ファミリーなし)	