(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3月12日(12.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/049693 A1

(51) 国際特許分類:
H01J 49/42 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/033080

(22) 国際出願日： 2018年9月6日(06.09.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 株式会社島津製作所 (**SHIMADZU CORPORATION**) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町１番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 西口 克 (**NISHIGUCHI, Masaru**); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町１番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 永井 冬紀，外 (**NAGAI, Fuyuki** et al.); 〒1080075 東京都港区港南一丁目６番４１号 品川クリスタルスクエア ９０１ 永井特許事務所 Tokyo (JP).

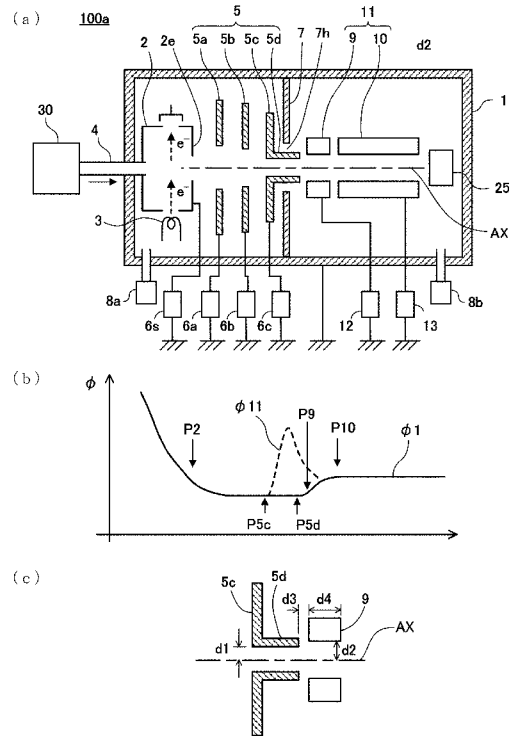
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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,

(54) **Title:** QUADRUPOLE MASS SPECTROMETER

(54) 発明の名称： 四重極質量分析装置

【図1】



(57) **Abstract:** This quadrupole mass spectrometer (100) comprises: a quadrupole mass filter (21) having pre-rods; an ionization chamber (2); and ion optical systems (5, 15) that guide ions generated in the ionization chamber (2) to the pre-rods (9, 19) of the quadrupole mass filter (21). The potential of an emitting-side electrode (5c) of the ion optical systems (5, 15) is lower than the potential of the ionization chamber (2) and the pre-rods (9, 19) of the quadrupole mass filter (21), and there is no structure having higher potential than the emitting-side electrode (5c) that decelerates ions between the emitting-side electrode (5c) and the pre-rods (9, 19).

(57) 要約：四重極質量分析装置（１００）は、プリロッドを有する四重極マスフィルタ（２１）と、イオン化室（２）と、イオン化室（２）で生成されるイオンを四重極マスフィルタ（２１）のプリロッド（９、１９）に誘導するイオン光学系（５、１５）を備え、イオン光学系（５、１５）の射出側電極（５ｃ）のポテンシャルは、イオン化室（２）および四重極マスフィルタ（２１）のプリロッド（９、１９）のポテンシャルよりも低く、射出側電極（５ｃ）とプリロッド（９、１９）との間には、イオンを減速させる、射出側電極（５ｃ）よりも高いポテンシャルを有する構造物が存在しない。

WO 2020/049693 A1

［続葉有］

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 四重極質量分析装置

技術分野

[0001]　本発明は四重極質量分析装置に関する。

背景技術

[0002]　小型で感度および分析スループットに優れた質量分析装置として、四重極質量分析装置が広く利用されている。四重極質量分析装置は、中心軸を囲んで配置された四重極マスフィルタと呼ばれる４本のロッド電極（メインロッド）に直流電圧と交流電圧を印加して、所定のｍ／ｚ（質量電荷比）のイオンのみを通過させるような振動電場を発生させることにより、質量分析を行う装置である。

[0003]　高精度な分析を行うためには、分析対象のイオンを四重極マスフィルタに効率良く入射させる必要がある。そこで、イオン源であるイオン化室と四重極マスフィルタとの間に、静電レンズからなるイオン光学系を配置し、イオン化室で生成されたイオンをイオン光学系により収束させて四重極マスフィルタに導いている。

　また、四重極マスフィルタのメインロッドの上流側に、プリロッドと呼ばれるロッド電極を配置するとともに、プリロッドから射出されるイオンビームのエミッタンスとメインロッドのアクセプタンスとをマッチングさせることにより、分析対象のイオンの四重極マスフィルタへの入射効率を向上させた四重極質量分析装置も提案されている（特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開２０１７／０９４１４６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　特許文献１の四重極質量分析装置においては、四重極マスフィルタへのイ

オンの入射効率は改善する。しかし、より高精度な分析のためには、特許文献１の四重極質量分析装置ではイオンの入射効率はまだ不十分であり、さらなる入射効率の改善が求められている。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の第１の態様による四重極質量分析装置は、プリロッドを有する四重極マスフィルタと、イオン化室と、前記イオン化室で生成されるイオンを前記四重極マスフィルタの前記プリロッドに誘導するイオン光学系を備え、前記イオン光学系の射出側電極のポテンシャルは、前記イオン化室および前記四重極マスフィルタの前記プリロッドのポテンシャルよりも低く、前記射出側電極と前記プリロッドとの間には、前記イオンを減速させる、前記射出側電極よりも高いポテンシャルを有する構造物が存在しない。

本発明の第２の態様による四重極質量分析装置は、第１の態様による四重極質量分析装置において、前記イオン光学系および前記四重極マスフィルタの中心軸と前記射出側電極との間隔は、前記中心軸と前記プリロッドとの間隔の半分以下であり、前記射出側電極と前記プリロッドとの間隔は、前記プリロッドの前記中心軸方向の長さの半分以下であることが好ましい。

本発明の第３の態様による四重極質量分析装置は、第２の態様による四重極質量分析装置において、前記イオン光学系と前記四重極マスフィルタとを仕切り、前記イオン光学系の中心軸の部分にイオン通過孔が形成されている隔壁を備え、前記イオン光学系の前記射出側電極の少なくとも一部は、前記隔壁とは非接触に前記イオン通過孔の内部に、前記イオン光学系の中心軸を囲んで配置されていることが好ましい。

本発明の第４の態様による四重極質量分析装置は、第１から第３までのいずれかの態様による四重極質量分析装置において、前記イオン化室は、キャリアガスにより搬送される分析対象をイオン化するガス試料イオン化室であることが好ましい。

本発明の第５の態様による四重極質量分析装置は、第１から第３までのいずれかの態様による四重極質量分析装置において、前記イオン化室はＣＩＤ

セルであり、前記イオン光学系は、前記ＣＩＤセルで生成されたプロダクトイオンを前記四重極マスフィルタの前記プリロッドに誘導するとともに、さらに、前記ＣＩＤセルに供給するプリカーサーイオンを生成する第２イオン化室と、前記プリカーサーイオンを選別する第２四重極マスフィルタと、前記第２イオン化室で生成される前記プリカーサーイオンを前記第２四重極マスフィルタに誘導する第２イオン光学系と、を備えることが好ましい。

本発明の第６の態様による四重極質量分析装置は、第５の態様による四重極質量分析装置において、前記第２イオン化室は、キャリア液体により搬送される分析対象をイオン化する液体試料イオン化室であることが好ましい。

本発明の第７の態様による四重極質量分析装置は、第５の態様による四重極質量分析装置において、前記第２四重極マスフィルタはプリロッドを有し、前記第２イオン光学系の射出側電極のポテンシャルは、前記第２イオン化室および前記第２四重極マスフィルタの前記プリロッドのポテンシャルよりも低いことが好ましい。

本発明の第８の態様による四重極質量分析装置は、第７の態様による四重極質量分析装置において、前記第２イオン化室は、キャリアガスにより搬送される分析対象をイオン化するガス試料イオン化室であることが好ましい。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、四重極マスフィルタへのイオンの入射効率を改善し、高感度および高精度の四重極質量分析装置を実現できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、第１実施形態の四重極質量分析装置の構成を示す概略図であり、図１（ａ）は四重極質量分析装置の側断面図、図１（ｂ）は図１（ａ）に示した装置における中心軸ＡＸ上のポテンシャルを表すグラフ、図１（ｃ）は図１（ａ）に示した装置の一部分の拡大図。

[図2]図２は、変形例の四重極質量分析装置の構成を示す概略図であり、図２（ａ）は四重極質量分析装置の側断面図、図２（ｂ）は図２（ａ）に示した装置における中心軸ＡＸ上のポテンシャルを表すグラフ、図２（ｃ）は図２

（ａ）に示した装置の一部分の拡大図。

[図3]図３は、第２実施形態の四重極質量分析装置の構成を示す概略図。

[図4]図４は、第３実施形態の四重極質量分析装置の構成を示す概略図。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書において、「ポテンシャル」とは、電荷を有するイオンに対して作用する電気的なポテンシャルであり、正の電荷を持つイオンに対しては電位と同義であり、負の電荷を持つイオンに対しては電位とは逆符号の量を表す。

[0010] （第１実施形態の四重極質量分析装置）

図１は、第１実施形態の四重極質量分析装置１００の構成を示す概略図である。図１（ａ）は四重極質量分析装置１００の側断面図を表し、図１（ｂ）は四重極質量分析装置１００における中心軸ＡＸ上のポテンシャルを表わすグラフであり、図１（ｃ）は図１（ａ）に示した装置の一部分の拡大図を表す。

四重極質量分析装置１００においては、真空容器１の内部にイオン化室２、イオン光学系５、隔壁７、四重極マスフィルタ１１、及びイオン検出器２５が中心軸ＡＸに沿って設けられている。

[0011] この四重極質量分析装置１００の前段には、ガスクロマトグラフ装置３０が設けられており、ガスクロマトグラフ装置３０から流出する試料ガスが、接続管４を経由してイオン化室２内へと供給される。イオン化室２はキャリアガスにより搬送される分析対象を電子衝撃法によりイオン化するガス試料イオン化装置の一例である。フィラメント３で発生した熱電子が加速され、イオン化室２に導入された試料分子（又は原子）にこの熱電子が接触することによって試料分子はイオン化される。

[0012] 発生したイオンは、イオン化室２とイオン光学系５の間に印加された電位差によりイオン化室２から引き出されてイオン光学系５に入射する。そしてイオンは、イオン光学系５により収束されて、プリロッド９に入射する。

イオン光学系５は、一例として入射側電極５ａ、中段電極５ｂ、射出側電

極５ｃの３つの電極からなる静電レンズである。

[0013] 四重極マスフィルタ１１は、それぞれ４本のロッド電極からなるプリロッド９とメインロッド１０とを含み、プリロッド９には電源１２から交流電圧が、メインロッド１０には電源１３から直流と交流が重畳された電圧が印加される。四重極マスフィルタ１１のイオン軸はイオン光学系５の光軸と一致しており、両軸を併せて中心軸ＡＸと呼ぶ。

[0014] 隔壁７は、真空容器１の内部のうち、要求される真空度の異なるイオン光学系５が配置される空間と四重極マスフィルタ１１が配置される空間とを仕切る隔壁である。隔壁７の中心軸ＡＸおよびその近傍に相当する部分には、イオンが通過するためのイオン通過孔７ｈが形成されている。

本第１実施形態においては、イオン光学系５の射出側電極５ｃのうちの中心軸ＡＸに近い部分である略円筒状の突起部５ｄは、イオン通過孔７ｈの内部にイオン光学系５の中心軸ＡＸを囲んで、隔壁７とは非接触に配置されている。

隔壁７により仕切られた真空容器１内の両空間は、それぞれ真空ポンプ８ａ、８ｂにより排気されている。

[0015] イオン光学系５の各電極５ａ～５ｃには、電源６ａ～６ｃによりそれぞれ異なる電圧が印加されている。なお、一般に真空容器１は、取り扱いが容易なようにグランド電位に保たれている。従って、真空容器１の内壁に取り付けられている隔壁７も、グランド電位に保たれている。

また、イオン化室２の出口側２ｅにも、電源６ｓにより所定の電圧が印加されている。

[0016] 図１（ｂ）は、四重極質量分析装置１００における中心軸ＡＸ上のポテンシャルφ１を表わすグラフであり、すなわち、イオン光学系５の各電極５ａ～５ｃに印加された電圧とプリロッド９に印加された電圧が中心軸ＡＸ上形成するポテンシャルφ１を表している。

上述のとおり、分析対象が陽イオンの場合にはポテンシャルφ１は電位と同義であり、分析対象が陰イオンの場合にはポテンシャルφ１は電位とは逆

符号となる。

[0017] 本第１実施形態においては、イオン光学系５の射出側電極５ｃのポテンシャルを、イオン化室２および四重極マスフィルタ１１のプリロッド９のポテンシャルよりも低く設定している。これにより、中心軸ＡＸ上のポテンシャルφ１は、イオン化室２の出口（位置Ｐ２）からイオン光学系５の射出側電極５ｃの入射側の端部（位置Ｐ５ｃ）に向かって低下する。一方、射出側電極５ｃの入射側端部（位置Ｐ５ｃ）から、突起部５ｄの射出側端部（位置Ｐ５ｄ）の間は、中心軸ＡＸの周囲を射出側電極５ｃの突起部５ｄが取り囲むため、ポテンシャルφ１はほぼ一定値となっている。中心軸ＡＸ上のポテンシャルφ１は、プリロッド９の入射面（位置Ｐ９）以降では、プリロッド９に印加されている電圧により上昇する。そして、メインロッド１０の入射面（位置Ｐ１０）以降は、ほぼ一定値となる。

[0018] 従って、イオン化室２を出たイオンは、イオン光学系５の射出側電極５ｃ（位置Ｐ５ｃ）までの経路においてポテンシャルφ１の傾斜により加速され、その後、減速されることなく突起部５ｄの内部を通過する。そして、プリロッド９に入射し、プリロッド９に印加されている電圧により減速される。

本第１実施形態においては、イオンは、イオン光学系５により加速された後、ほとんど減速されることなくプリロッド９に入射する。従って、プリロッド９に入射する時点でのイオンビームの速度を速め、これによりイオンビームの発散角を小さくすることができる。この結果、プリロッド９に入射する時点でのイオンビームのエミッタンスを、プリロッド９のアクセプタンスの範囲内に近づけることができる。このため、本第１実施形態では、イオンビームを効率良くプリロッド９内に導入することができる。

[0019] 図１（ｂ）中に破線で示したポテンシャルφ１１は、比較のために、従来の一般的なイオン光学系における中心軸ＡＸ上のポテンシャルを示す。従来においては、イオン光学系５と四重極マスフィルタ１１がそれぞれ配置される空間を遮蔽するためのイオン通過孔７ｈを有する隔壁７自体を、イオン光学系５の射出側電極とすることが一般的であった。

しかしこの場合、隔壁７は上述のとおりグランド電位に保たれているため、ポテンシャルφ１１に示したとおり、プリロッド９の直前に隔壁７による大きなポテンシャル障壁が生じる。そして、イオンビームは隔壁７による障壁（ポテンシャルφ１１）により大きく減速され、大きな発散角でプリロッド９に入射することとなる。その結果、従来のイオン光学系を通過したイオンビームのエミッタンスは、その大部分がプリロッド９のアクセプタンスの範囲内に収まらず、プリロッド９に進入できないイオンの比率が高くなってしまう。

[0020] 本第１実施形態においては、上述のとおりイオン光学系５の射出側電極５ｃの一部である筒状の突起部５ｄは、隔壁７に形成されているイオン通過孔７ｈの内部に、隔壁７とは非接触に、中心軸ＡＸを囲んで配置されている。このため、グランド電位である隔壁７が形成する電場は、突起部５ｄに遮蔽され、中心軸ＡＸ上およびその近傍のポテンシャルに悪影響を及ぼすことがなく、射出側電極５ｃとプリロッド９との間においてイオンを減速させることがない。また、隔壁７以外にも、射出側電極５ｃとプリロッド９との間には、イオンを減速させる、射出側電極５ｃよりも高いポテンシャルを有する構造物が存在しない。すなわち、射出側電極５ｃよりも高いポテンシャルを有する構造物であって、射出側電極５ｃとプリロッド９との間のイオンの経路上にイオンを減速させるポテンシャルを形成する構造物が存在しない。従って、本第１実施形態においては、好ましいエミッタンスを保ってイオンビームをプリロッド９に入射させることができ、イオンビームを効率良くプリロッド９内に導入することができる。

[0021] 図１（ｃ）は図１（ａ）に示した四重極質量分析装置１００のうちの射出側電極５Ｃ、およびプリロッド９の部分の拡大図を示している。

イオンを、プリロッド９の入射面（位置Ｐ９）まで減速させず、プリロッド９の内部で減速させるためには、イオン光学系５の射出側電極５ｃ、プリロッド９、および中心軸ＡＸの位置関係が、以下の条件を満たすことが好ましい。

すなわち、中心軸ＡＸと射出側電極５Ｃ（突起部５ｄ）との中心軸ＡＸに垂直な方向の間隔ｄ１は、中心軸ＡＸとプリロッド９との間隔ｄ２の半分以下であることが好ましい。また、射出側電極５ｃ（突起部５ｄ）とプリロッド９との中心軸ＡＸ方向の間隔ｄ３は、プリロッド９の中心軸ＡＸ方向の長さｄ４の半分以下であることが好ましい。

[0022] ここで間隔とは端部から端部までの距離であり、例えば、射出側電極５ｃ（突起部５ｄ）とプリロッド９との間隔ｄ３とは、突起部５ｄの右端からプリロッド９の左端までの距離である。また、突起部５ｄは、上述のように中心軸ＡＸを囲んで配置される略円筒状の部材であるので、中心軸ＡＸと射出側電極５Ｃ（突起部５ｄ）との中心軸ＡＸに垂直な方向の間隔ｄ１は、突起部５ｄの内径の半分に等しい。

[0023] 上記の位置関係の条件を満たすことにより、プリロッド９の入射面（位置Ｐ９）と突起部５ｄの射出端（位置Ｐ５ｄ）でのポテンシャルφ１をほぼ等しくすることができる。この結果、イオンをプリロッド９の入射面まで減速させずにプリロッド９に入射させることができ、より効率良くイオンをプリロッド９に導入することができる。

[0024]（四重極質量分析装置の変形例）

図２（ａ）は、変形例の四重極質量分析装置１００ａの構成を示す概略図である。変形例の四重極質量分析装置１００ａの構成は、大部分が上述の第１実施形態の四重極質量分析装置１００と共通している。そのため、共通部分には、同一の符号を付して、適宜説明を省略する。

[0025] 変形例の四重極質量分析装置１００ａにおいては、イオン光学系５の射出側電極５ｅは、隔壁７ａとともに、真空容器１内のイオン光学系５が配置される空間と四重極マスフィルタ１１が配置される空間を仕切る隔壁の一部をなしている。ただし、上述のように、真空容器１は通常グランド電位に設定されるので、隔壁７ａはグランド電位に設定されてしまう。そこで、本変形例においては、イオン光学系５の射出側電極５ｅと隔壁７ａとの間にセラミック等からなる気密性の絶縁部材７ｂを設け、射出側電極５ｅと隔壁７ａと

を電気的に絶縁している。そして、電源６ｓからイオン化室２の出口に印加されるポテンシャルおよび電源１２からプリロッド９に印加されるポテンシャルよりも低いポテンシャルが、電源６ｃから射出側電極５ｅに印加されている。そして、射出側電極５ｅとプリロッド９との間には、イオンを減速させる、射出側電極５ｅよりも高いポテンシャルを有する構造物が存在しない。

[0026] 図２（ｂ）は変形例の四重極質量分析装置１００ａにおける中心軸ＡＸ上のポテンシャルφ２を表わすグラフである。本変形例においても、中心軸ＡＸ上のポテンシャルφ２は、イオン化室２の出口（位置Ｐ２）からイオン光学系５の射出側電極５ｅ（位置Ｐ５ｅ）に向かって低下する。中心軸ＡＸ上のポテンシャルφ２は、プリロッド９の入射面（位置Ｐ９）以降では、プリロッド９に印加されている電圧により上昇する。そして、メインロッド１０の入射面（位置Ｐ１０）以降は、ほぼ一定値となる。

[0027] このため、イオン化室２を出たイオンは、イオン光学系５の射出側電極５ｅ（位置Ｐ５ｅ）までの経路においてポテンシャルφ２の傾斜により加速され、ほとんど減速されることなくプリロッド９に入射し、プリロッド９に印加されている電圧により減速される。

従って、本変形例においてもプリロッド９に入射する時点でのイオンビームのエミッタンスを、プリロッド９のアクセプタンスの範囲内に近づけることができ、このため、イオンビームを効率良くプリロッド９内に導入することができる。

[0028] 図２（ｂ）中に破線で示したポテンシャルφ１２は、比較のために、従来のとおり絶縁部材７ｂを設けず、従って射出側電極５ｅがグランド電位である場合の中心軸ＡＸ上のポテンシャルφ１２を表している。この場合には、プリロッド９の直前にグランド電位である射出側電極５ｅによる大きなポテンシャル障壁が生じる。そして、イオンビームは射出側電極５ｅにおいて大きく減速され、大きな発散角でプリロッド９に入射することとなる。その結果、従来のイオン光学系を通過したイオンビームのエミッタンスは、その大

部分がプリロッド９のアクセプタンスの範囲内に収まらず、プリロッド９に進入できないイオンの比率が高くなってしまう。

[0029] 図２（ｃ）は図２（ａ）に示した変形例の四重極質量分析装置１００ａのうちの射出側電極５ｅおよびプリロッド９の部分の拡大図を示している。

イオンを、プリロッド９の入射面（位置Ｐ９）まで減速させず、プリロッド９の内部で減速させるためには、イオン光学系５の射出側電極５ｅ、プリロッド９、および中心軸ＡＸの位置関係が、以下の条件を満たすことがさらに好ましい。

すなわち、中心軸ＡＸと射出側電極５ｅとの中心軸ＡＸに垂直な方向の間隔ｄ５は、中心軸ＡＸとプリロッド９との間隔ｄ２の半分以下であることが好ましい。また、射出側電極５ｅとプリロッド９との中心軸ＡＸ方向の間隔ｄ６は、プリロッド９の中心軸ＡＸ方向の長さｄ４の半分以下であることが好ましい。

[0030] 上記の位置関係の条件を満たすことにより、プリロッド９の入射面（位置Ｐ９）と射出側電極５ｅ（位置Ｐ５ｅ）でのポテンシャルφ２をほぼ等しくすることができる。この結果、イオンをプリロッド９の入射面まで減速させずにプリロッド９に入射させることができ、より効率良くイオンをプリロッド９に導入することができる。

[0031] 上述の第１実施形態および変形例の四重極質量分析装置１００、１００ａにおいて、ガス試料イオン化装置は、上述の電子衝撃法を採用したイオン化室２に限られるわけではなく、化学イオン化法による装置を用いても良い。

また、試料をイオン化する装置として、ガス試料をイオン化するイオン化室２ではなく、ＥＳＩ、ＡＰＣＩ、ＡＰＣＩ等の液体試料をイオン化する装置を使用することもできる。

[0032]（第１実施形態および変形例の効果）

上述の第１実施形態および変形例によれば、次の作用効果が得られる。

（１）第１実施形態および変形例の四重極質量分析装置は、プリロッド９を有する四重極マスフィルタ１１と、イオン化室２と、イオン化室２で生成さ

れるイオンを四重極マスフィルタ１１のプリロッド９に誘導するイオン光学系５を備え、イオン光学系５の射出側電極５ｃ、５ｅのポテンシャルはイオン化室２および四重極マスフィルタ１１のプリロッド９のポテンシャルよりも低く、射出側電極５ｃ、５ｅとプリロッド９との間には、イオンを減速させる、射出側電極５ｃ、５ｅよりも高いポテンシャルを有する構造物が存在しない構成を有している。

この構成により、イオンは、イオン光学系５により加速された後、ほとんど減速されることなくプリロッド９に入射する。すなわち、プリロッド９に入射するイオンビームの速度を速め、イオンビームの発散角を小さくすることができる。これにより、プリロッド９に入射する時点でのイオンビームのエミッタンスを、プリロッド９のアクセプタンスの範囲内に近づけることができ、イオンを効率良くプリロッド９内に導入することができる。その結果、四重極マスフィルタ１１へのイオンの入射効率を改善し、高感度および高精度の四重極質量分析装置１００、１００ａを実現できる。

[0033] （２）さらに、イオン光学系５および四重極マスフィルタ１１の中心軸ＡＸと射出側電極５ｃ、５ｅとの間隔ｄ１、ｄ４は、中心軸ＡＸとプリロッド９との間隔ｄ２の半分以下であり、射出側電極５ｃ，５ｅとプリロッド９との間隔ｄ３、ｄ５は、プリロッド９の中心軸ＡＸ方向の長さｄ４の半分以下である構成とすることで、イオンをプリロッド９の入射面まで減速させずにプリロッド９に入射させることができ、より効率良くイオンをプリロッド９に導入することができる。

[0034] （３）さらに、イオン光学系５と四重極マスフィルタ１１とを仕切り、イオン光学系５の中心軸ＡＸの部分にイオン通過孔７ｈが形成されている隔壁７を備え、イオン光学系５の射出側電極５ｃの少なくとも一部（突起部５ｄ）は、隔壁７とは非接触にイオン通過孔７ｈの内部に、イオン光学系５の中心軸ＡＸを囲んで配置されている構成とすることで、隔壁７に印加されているグランド電位が中心軸ＡＸに及ぼす影響が、突起部５ｄにより遮蔽される。このため、隔壁７に絶縁機構を設ける必要がなく、隔壁７および装置全体の

低コスト化が図れる。

（４）さらに、イオン化室２を、キャリアガスにより搬送される分析対象をイオン化するガス試料イオン化室とすることで、ガスクロマトグラフ装置３０から供給されるガス状の試料に対して、効率の良い四重極質量分析装置を実現できる。

[0035]（第２実施形態の四重極質量分析装置）

図３は、第２実施形態の四重極質量分析装置１００ｂの構成を示す概略図である。

第２実施形態の四重極質量分析装置１００ｂの構成のうちの多くの部分は、上述の第１実施形態の四重極質量分析装置１００と共通するので、共通部分には同一の符号を付して説明を適宜省略する。

[0036] 第２実施形態の四重極質量分析装置１００ｂにおいて、イオン光学系１５、四重極マスフィルタ２１の構成は、それぞれ上述の第１実施形態の四重極質量分析装置１００のイオン光学系５、四重極マスフィルタ１１の構成と同一である。また、イオン光学系１５、四重極マスフィルタ２１にそれぞれ電圧を供給する電源１６ａ～１６ｃおよび電源２２、２３の構成も、それぞれ上述の第１実施形態の四重極質量分析装置１００の電源６ａ～６ｃおよび電源１２、１３と同一である。

[0037] 隔壁１７は、真空容器１のうち、要求される真空度の異なるイオン光学系１５が配置される空間と四重極マスフィルタ２１が配置される空間とを仕切る隔壁である。上述の第１実施形態の隔壁７と同様に、隔壁１７の中心軸ＡＸおよびその近傍に相当する部分には、イオンが通過するためのイオン通過孔１７ｈが形成されている。そして、上述の第１実施形態と同様に、イオン光学系１５の射出側電極１５ｃのうちの中心軸ＡＸに近い部分である略円筒状の突起部１５ｄは、イオン通過孔１７ｈの内部にイオン光学系１５の中心軸ＡＸを囲んで、隔壁１７とは非接触に配置されている。

[0038] 第２実施形態の四重極質量分析装置１００ｂにおいては、イオン光学系１５よりも上流側に、前段の四重極マスフィルタ４２およびＣＩＤ（collision

-induced dissociation）セル１４が配置され、いわゆるトリプル四重極質量分析装置となっている。従って、イオン光学系１５が輸送するイオンは、主にＣＩＤセル１４内で生成されたプロダクトイオンである。

[0039] 液体クロマトグラフ装置３１から供給される液体状の試料は、導入配管３２によりエレクトロスプレー３３に導かれる。エレクトロスプレー３３は、液体状の試料に電荷を付与しながら窒素等のネブライザーガスと共に液体試料イオン化室３４内に噴霧する。噴霧された液体状の試料は、液体試料イオン化室３４内で蒸発と分裂を繰り返して試料分子のイオンとなる。

[0040] なお、液体試料イオン化室３４での分析対象のイオン化方法は、上述のエレクトロスプレー３３を用いたＥＳＩ法（Electrospray ionization）に限られるわけではない。例えば、大気圧化学イオン化法（Atmospheric pressure chemical ionization, ＡＰＣＩ）や大気圧光イオン化法（Atmospheric Pressure Photoionization Source, ＡＰＣＩ）により液体試料をイオン化しても良い。

なお、本第２実施形態においては、ＣＩＤセル１４を第１イオン化室とも呼び、液体試料イオン化室３４を第２イオン化室とも呼ぶ。四重極マスフィルタ１１を第１四重極マスフィルタと、前段の四重極マスフィルタ４２を第２四重極マスフィルタとも呼ぶ。

[0041] 液体試料イオン化室３４内で生成されたイオンは、細径の加熱キャピラリ３５を通って第１中間真空室３６に入る。そして、イオンは第１中間真空室３６内に設けられているイオンガイド３７に導かれて、さらに第２中間真空室３８に入る。第２中間真空室３８にもイオンガイド３９が設けられており、イオンはイオンガイド３９に導かれてプリロッド４０およびメインロッド４１からなる前段の四重極マスフィルタ４２に入射する。

[0042] 前段の四重極マスフィルタ４２を通過したイオン（プリカーサーイオン）は、ＣＩＤセル１４に入射し、ＣＩＤセル１４に供給されているアルゴンや窒素等の不活性ガス（コリジョンガス）と衝突する。衝突によりプリカーサーイオンは、化学結合の弱い部分で開裂し、プロダクトイオンが生成される

。ＣＩＤセル１４で生成されたプロダクトイオンは、ＣＩＤセル１４とイオン光学系１５の間に印加された電位差によりＣＩＤセル１４から引き出されてイオン光学系１５に入射する。プロダクトイオンは、イオン光学系１５により収束されて、四重極マスフィルタ２１のプリロッド１９に入射する。そして所定の質量電荷比を持つイオンのみが四重極マスフィルタ２１のメインロッド２０を通過してイオン検出器２５に検出される。

[0043] イオンガイド３７、３９の光軸、および前段の四重極マスフィルタ４２のイオン軸は、イオン光学系５の光軸および四重極マスフィルタ１１のイオン軸である中心軸ＡＸと一致している。

真空容器１内の、第１中間真空室３６、第２中間真空室３８、および前段の四重極マスフィルタ４２が設置される空間は、それぞれ真空ポンプ８ｅ、８ｆ、８ｇにより減圧されている。

[0044] イオン光学系１５の射出側電極１５ｃには、上述の第１実施形態と同様に、四重極マスフィルタ２１のプリロッド１９に印加されるポテンシャル、および電源１６ｓからＣＩＤセル１４の出口側に印加されるポテンシャルよりも低いポテンシャルが、電源１６ｃから印加される。このため、本第２実施形態においても、ＣＩＤセル１４を出たイオンは、イオン光学系１５により加速された後、ほとんど減速されることなくプリロッド１９に入射する。従って、プリロッド１９に入射する時点でのイオンビームの速度を速め、イオンビームの発散角を小さくすることができる。この結果、プリロッド１９に入射する時点でのイオンビームのエミッタンスを、プリロッド１９のアクセプタンスの範囲内に近づけることができる。このため、本第２実施形態においても、イオンを効率良くプリロッド１９内に導入することができる。

[0045] （第３実施形態の四重極質量分析装置）

図４は、第３実施形態の四重極質量分析装置１００ｃの構成を示す概略図である。

第３実施形態の四重極質量分析装置１００ｃの構成のうちの多くの部分は、上述の第１実施形態の四重極質量分析装置１００、または第２実施形態の

四重極質量分析装置１００ｂと共通するので、共通部分には同一の符号を付して説明を適宜省略する。

[0046] 第３実施形態の四重極質量分析装置１００ｃは、イオン化室２、イオン光学系５、隔壁７、四重極マスフィルタ１１、電源６ａ～６ｓ、電源１２、１３、および真空ポンプ８ａ、８ｂの構成は、上述の第１実施形態の四重極質量分析装置１００と同一である。そして、ＣＩＤセル１４、イオン光学系１５、隔壁１７、四重極マスフィルタ２１、電源１６ａ～１６ｓ、電源２２、２３、および真空ポンプ８ｃ、８ｄの構成は、上述の第２実施形態の四重極質量分析装置１００ｂと同一である。

なお、図４では、ガスクロマトグラフ装置３０は図示を省略している。

[0047] すなわち、第３実施形態の四重極質量分析装置１００ｃは、いわゆるトリプル四重極質量分析装置であり、イオン化室２で生成されたプリカーサーイオンはイオン光学系５により四重極マスフィルタ１１に導かれる。そして四重極マスフィルタ１１を通過した特定の質量電荷比を有するイオンはＣＩＤセル１４に入射され、ＣＩＤセル１４でプロダクトイオンが生成される。ＣＩＤセル１４で生成されたプロダクトイオンはイオン光学系１５により四重極マスフィルタ２１に導かれ、特定の質量電荷比を有するイオンのみが四重極マスフィルタ２１を通過して、イオン検出器２５に検出される。

[0048] なお、本第３実施形態においては、ＣＩＤセル１４を第１イオン化室とも呼び、イオン化室２を第２イオン化室とも呼ぶ。四重極マスフィルタ２１を第１四重極マスフィルタと、四重極マスフィルタ１１を第２四重極マスフィルタとも呼ぶ。また、イオン光学系１５を第１イオン光学系と、イオン光学系５を第２イオン光学系とも呼ぶ。

[0049] なお、上述の第２実施形態および第３実施形態においても、イオン光学系５、１５は、図２に示した変形例のイオン光学系５と同様に、射出側電極５ｅが絶縁部材７ｂを介して隔壁７ａに保持されている構成であっても良い。

また、いずれの実施形態および変形例においても、イオン光学系５、１５は３つの電極からなる静電レンズに限られるわけではなく、より多くの電極

を含むイオン光学系であってもよい。

[0050] （第２実施形態および第３実施形態の効果）

上述の第２実施形態および第３実施形態によれば、次の作用効果が得られる。

（５）第２実施形態および第３実施形態の四重極質量分析装置は、上述の第１実施形態または変形例の四重極質量分析装置の構成において、第１イオン化室はＣＩＤセル１４であり、イオン光学系１５は、ＣＩＤセル１４で生成されたプロダクトイオンを四重極マスフィルタ２１のプリロッド１９に誘導する。そしてさらに、ＣＩＤセル１４に供給するプリカーサーイオンを生成する第２イオン化室（液体試料イオン化室３４、イオン化室２）と、プリカーサーイオンを選別する第２四重極マスフィルタ（前段の四重極マスフィルタ４２、四重極マスフィルタ１１）と、第２イオン化室で生成されるプリカーサーイオンを第２四重極マスフィルタに誘導する第２イオン光学系（イオンガイド３７、３９、イオン光学系５）を備えている。この構成により、ＣＩＤセル１４で生成されたプロダクトイオンを効率良く四重極マスフィルタ２１に導入することができる。その結果、四重極マスフィルタ２１へのイオンの入射効率を改善し、高感度および高精度の四重極質量分析装置１００ｂ、１００ｃを実現できる。

[0051] （６）さらに、第２イオン化室を、キャリア液体により搬送される分析対象をイオン化する液体試料イオン化室３４とすることで、液体クロマトグラフ装置３１から供給される液体状の試料に対して、効率の良い四重極質量分析装置を実現できる。

（７）さらに、第２四重極マスフィルタ１１はプリロッド９を有し、第２イオン光学系（イオン光学系５）の射出側電極５ｃのポテンシャルは、第２イオン化室（イオン化室２）および第２四重極マスフィルタ（四重極マスフィルタ１１）のプリロッド９のポテンシャルよりも低い構成とすることで、トリプル四重極質量分析装置の前段側の四重極マスフィルタ１１および後段側の四重極マスフィルタ２１の双方において、イオンの入射効率を改善するこ

とができる。

[0052] 本発明は上記実施形態の内容に限定されるものではない。本発明の技術的思想の範囲内で考えられるその他の態様も本発明の範囲内に含まれる。

符号の説明

[0053] １００，１００ａ～ｃ…四重極質量分析装置、１…真空容器、２…ガス試料イオン化室（イオン化室）、３…フィラメント、４…接続管、５，１５…イオン光学系、６ａ～６ｓ，１６ａ～１６ｓ…電源、８ａ～８ｇ…真空ポンプ、１１、２１…四重極マスフィルタ、９，１９…プリロッド、１０，２０…メインロッド、２５…イオン検出器、１４…ＣＩＤセル、３０…ガスクロマトグラフ装置、３１…液体クロマトグラフ装置、３３…エレクトロスプレー（ＥＳＩ）、３４…液体試料イオン化室（イオン化室）、３７，３９…イオンガイド、４２…前段の四重極マスフィルタ

請求の範囲

[請求項1] プリロッドを有する四重極マスフィルタと、

イオン化室と、

前記イオン化室で生成されるイオンを前記四重極マスフィルタの前記プリロッドに誘導するイオン光学系を備え、

前記イオン光学系の射出側電極のポテンシャルは、前記イオン化室および前記四重極マスフィルタの前記プリロッドのポテンシャルよりも低く、

前記射出側電極と前記プリロッドとの間には、前記イオンを減速させる、前記射出側電極よりも高いポテンシャルを有する構造物が存在しない、四重極質量分析装置。

[請求項2] 請求項１に記載の四重極質量分析装置において、

前記イオン光学系および前記四重極マスフィルタの中心軸と前記射出側電極との間隔は、前記中心軸と前記プリロッドとの間隔の半分以下であり、

前記射出側電極と前記プリロッドとの間隔は、前記プリロッドの前記中心軸方向の長さの半分以下である、四重極質量分析装置。

[請求項3] 請求項２に記載の四重極質量分析装置において、

前記イオン光学系と前記四重極マスフィルタとを仕切り、前記イオン光学系の中心軸の部分にイオン通過孔が形成されている隔壁を備え、

前記イオン光学系の前記射出側電極の少なくとも一部は、前記隔壁とは非接触に前記イオン通過孔の内部に、前記イオン光学系の中心軸を囲んで配置されている、四重極質量分析装置。

[請求項4] 請求項１から請求項３までのいずれか一項に記載の四重極質量分析装置において、

前記イオン化室は、キャリアガスにより搬送される分析対象をイオン化するガス試料イオン化室である、四重極質量分析装置。

[請求項5] 請求項１から請求項３までのいずれか一項に記載の四重極質量分析装置において、

前記イオン化室はＣＩＤセルであり、前記イオン光学系は、前記ＣＩＤセルで生成されたプロダクトイオンを前記四重極マスフィルタの前記プリロッドに誘導するとともに、

さらに、前記ＣＩＤセルに供給するプリカーサーイオンを生成する第２イオン化室と、

前記プリカーサーイオンを選別する第２四重極マスフィルタと、

前記第２イオン化室で生成される前記プリカーサーイオンを前記第２四重極マスフィルタに誘導する第２イオン光学系とを備える、

四重極質量分析装置。

[請求項6] 請求項５に記載の四重極質量分析装置において、

前記第２イオン化室は、キャリア液体により搬送される分析対象をイオン化する液体試料イオン化室である、四重極質量分析装置。

[請求項7] 請求項５に記載の四重極質量分析装置において、

前記第２四重極マスフィルタはプリロッドを有し、

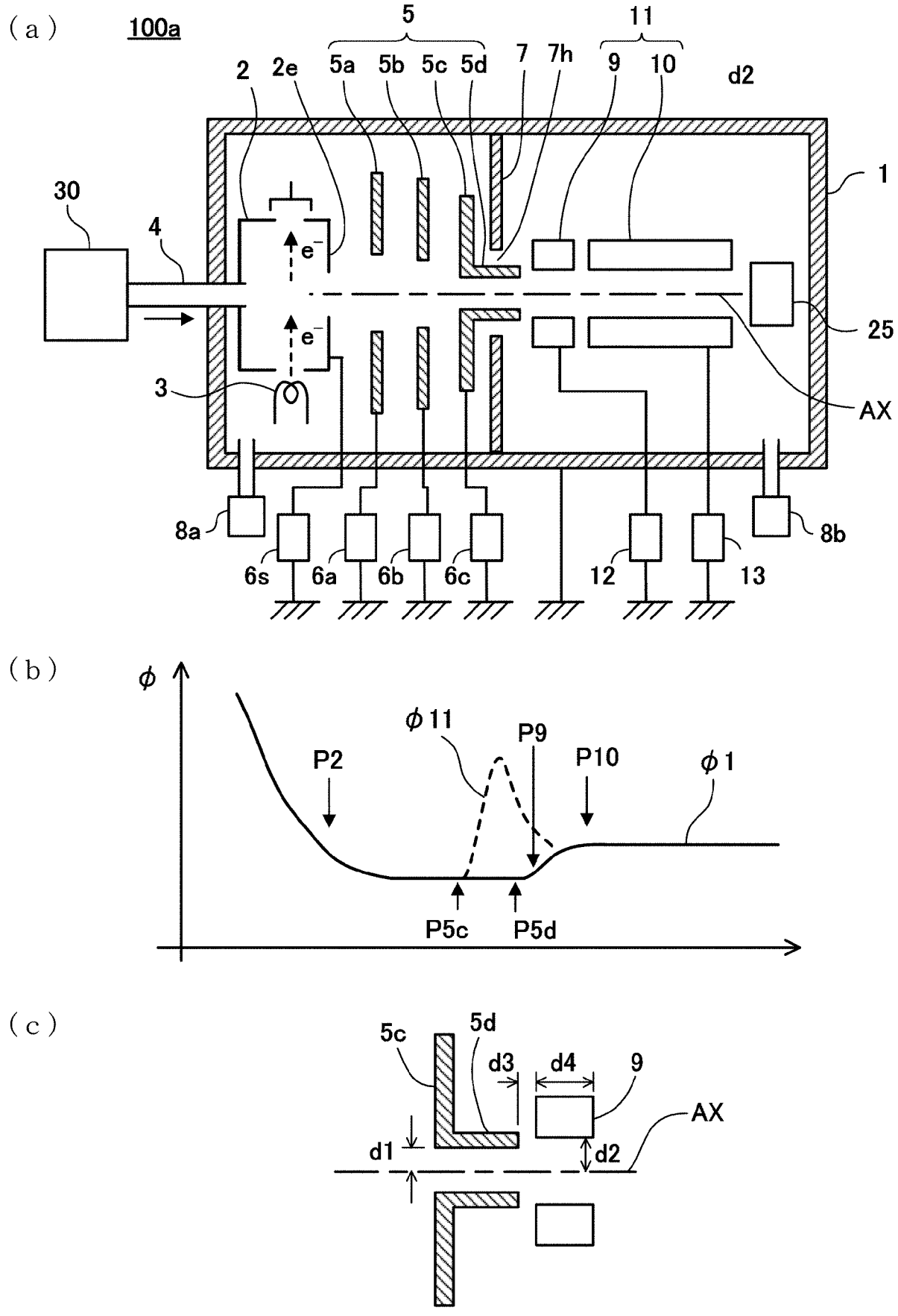
前記第２イオン光学系の射出側電極のポテンシャルは、前記第２イオン化室および前記第２四重極マスフィルタの前記プリロッドのポテンシャルよりも低い、四重極質量分析装置。

[請求項8] 請求項７に記載の四重極質量分析装置において、

前記第２イオン化室は、キャリアガスにより搬送される分析対象をイオン化するガス試料イオン化室である、四重極質量分析装置。

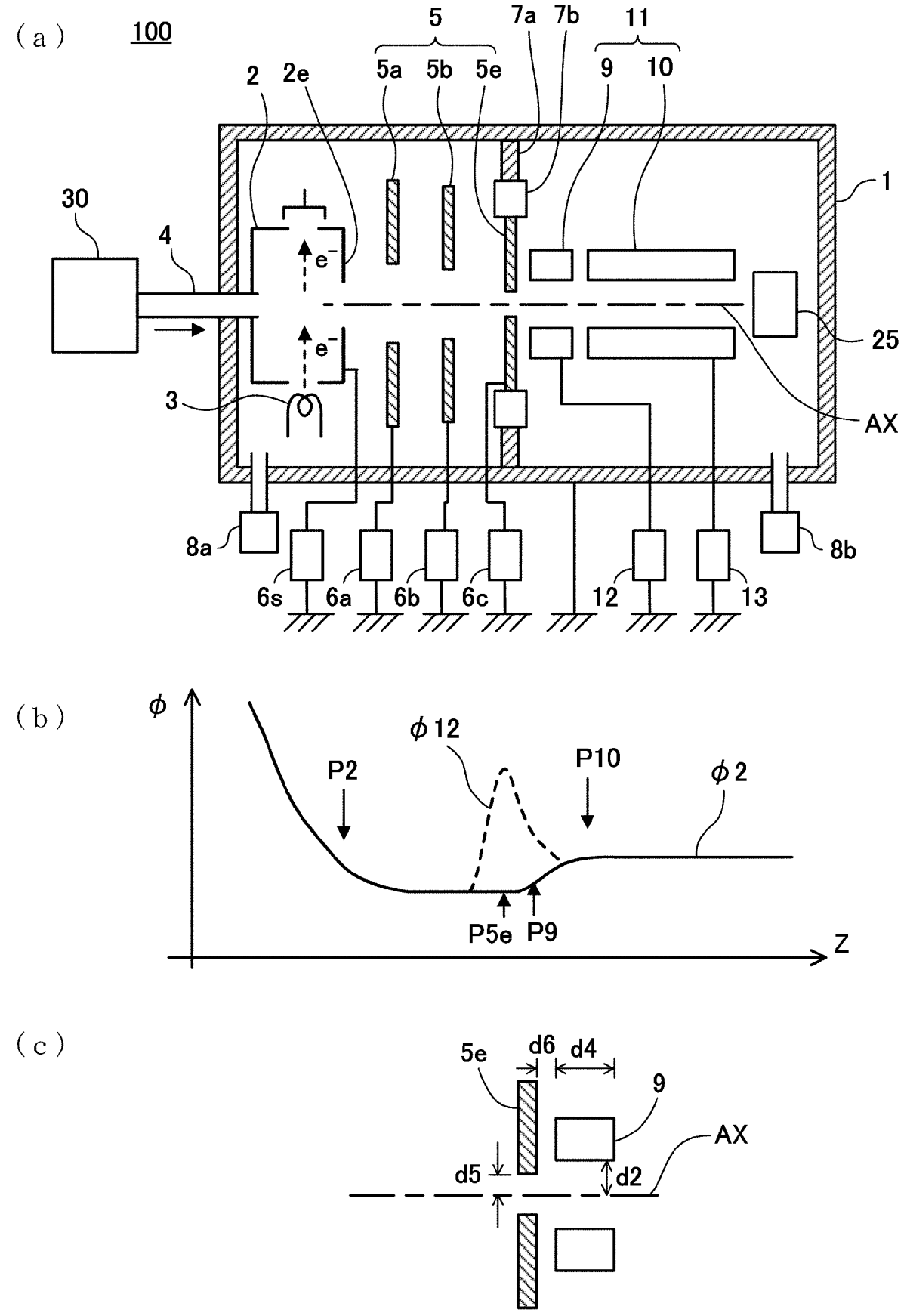
[図1]

【図1】


(a)
100a
5
11
2
2e
5a
5b
5c
5d
7
7h
9
10
d2
1
30
4
e⁻
e⁻
3
25
AX
8a
8b
6s
6a
6b
6c
12
13
(b)
ϕ
ϕ11
P9
P2
P10
ϕ1
P5c
P5d
(c)
5c
5d
d3
d4
9
AX
d1
d2

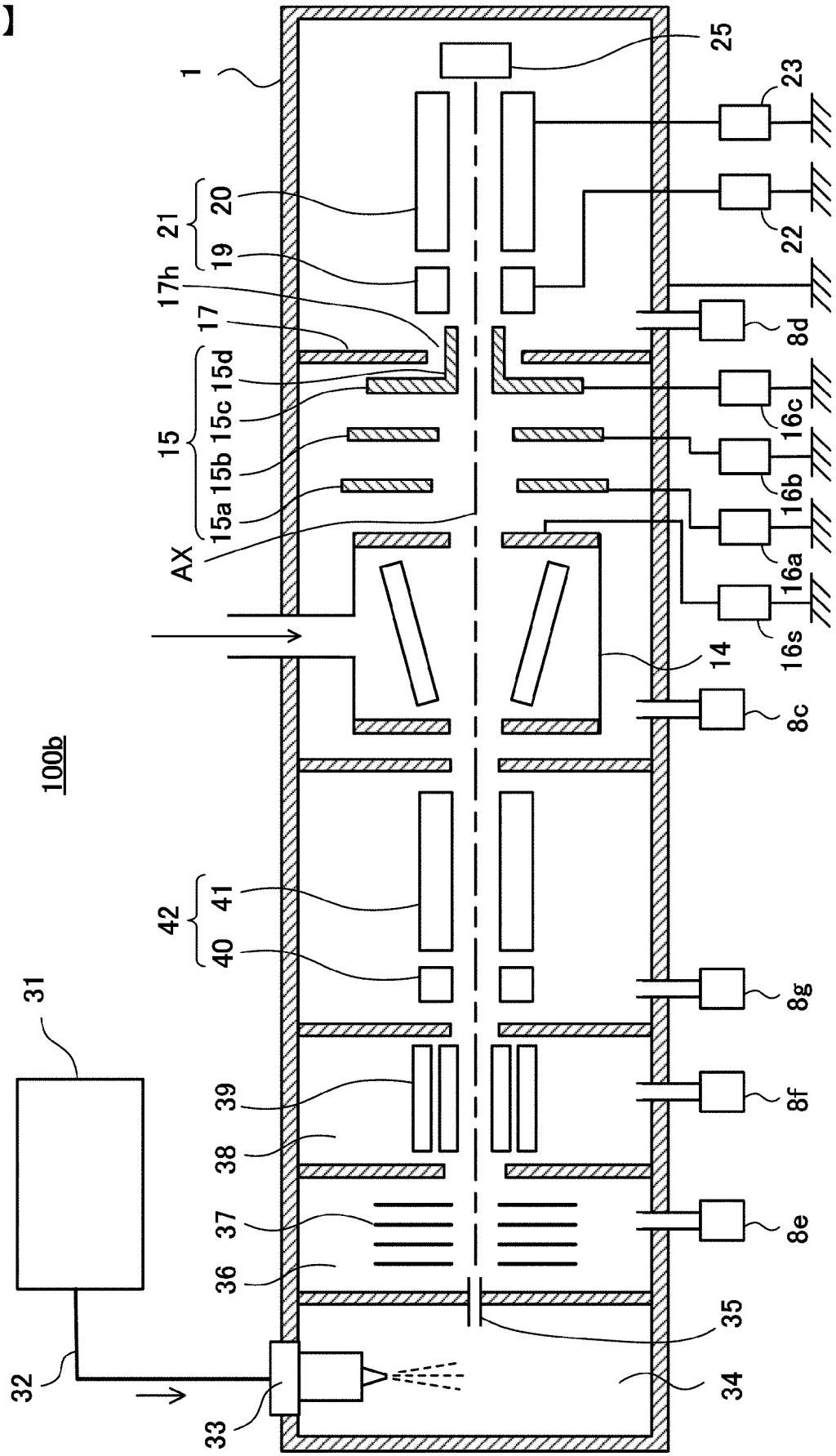
[図2]

【図2】


(a)
100
5
7a
7b
11
2
2e
5a
5b
5e
9
10
30
4
1
e⁻
e⁻
25
3
AX
8a
8b
6s
6a
6b
6c
12
13
(b)
ϕ
ϕ12
P2
P10
ϕ2
P5e
P9
Z
(c)
5e
d6
d4
9
AX
d5
d2

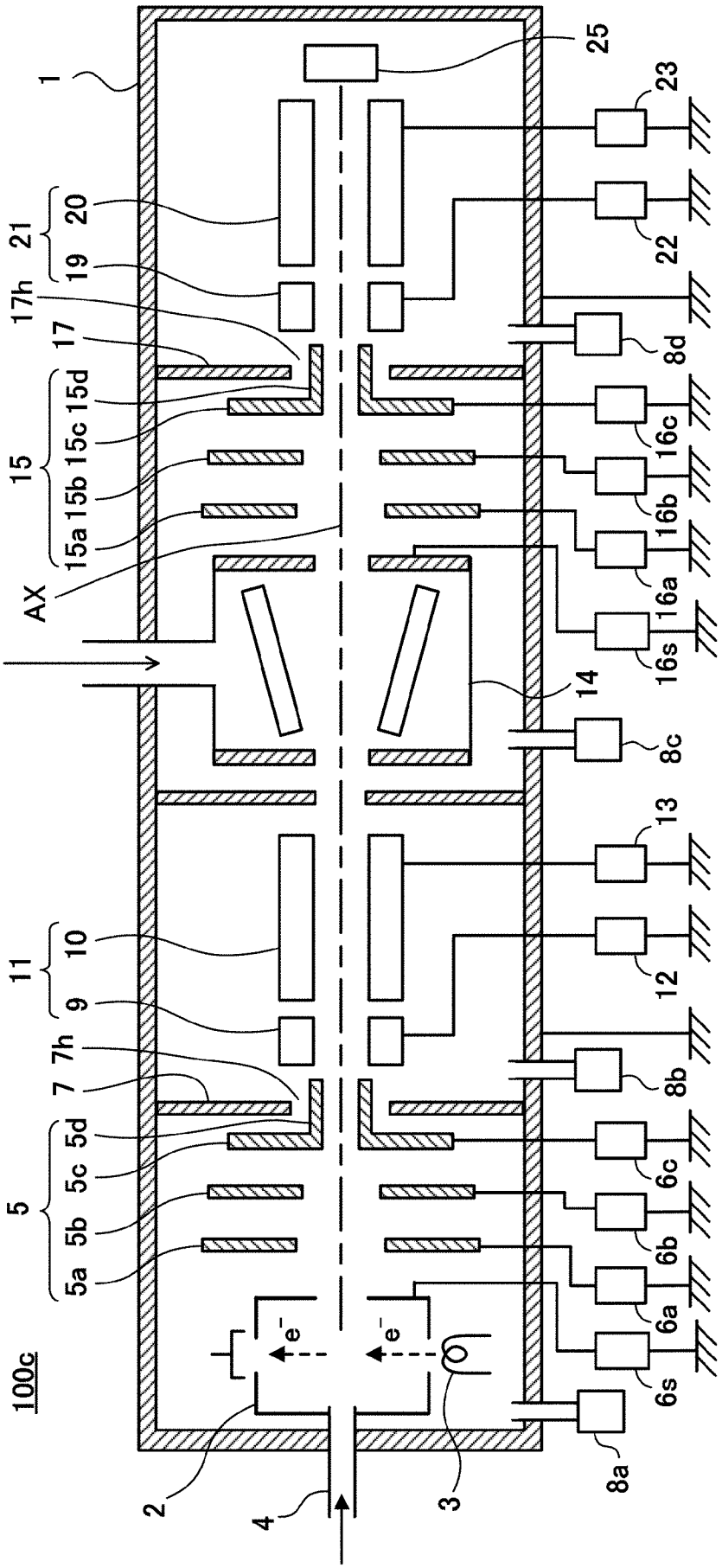
[図3]

【図3】


100b
1
25
23
22
21
20
19
17h
17
15
15d
15c
15b
15a
AX
8d
16c
16b
16a
16s
14
8c
42
41
40
31
39
38
37
36
35
34
33
32
8g
8f
8e

[図4]

【図4】


100c
1
2
3
4
5
5a
5b
5c
5d
7
7h
9
10
11
13
12
14
15
15a
15b
15c
15d
17
17h
19
20
21
22
23
25
AX
6a
6b
6c
6s
8a
8b
8c
8d
16a
16b
16c
16s
e⁻
e⁻

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/033080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H01J49/42(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. H01J49/42, G01N27/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 7-245080 A (HITACHI, LTD.) 19 September 1995, paragraphs [0004]-[0009], fig. 2 (Family: none)	1, 4 2-3, 5-8
Y A	WO 2017/094146 A1 (SHIMADZU CORP.) 08 June 2017, paragraphs [0007], [0008] (Family: none)	1, 4 2-3, 5-8
A	JP 2006-278024 A (SHIMADZU CORP.) 12 October 2006, paragraph [0016], fig. 1 (Family: none)	1-8
A	WO 2016/027833 A1 (SHIMADZU CORP.) 25 February 2016, paragraphs [0044]-[0054], fig. 2 & US 2017/0271140 A1, paragraphs [0062]-[0073], fig. 2	1-8
A	WO 2018/055707 A1 (SHIMADZU CORP.) 29 March 2018, paragraph [0029], fig. 2 (Family: none)	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
26.11.2018	04.12.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３３０８０

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

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 7-245080 A（株式会社日立製作所）1995.09.19, 段落[０００４]－[０００９]、図２（ファミリーなし）	1,4 2-3,5-8
Y A	WO 2017/094146 A1（株式会社島津製作所）2017.06.08, 段落[０００７]－[０００８]（ファミリーなし）	1,4 2-3,5-8
A	JP 2006-278024 A（株式会社島津製作所）2006.10.12, 段落[００１６]、図１（ファミリーなし）	1-8

☑　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	国際調査報告の発送日
２６．１１．２０１８	０４．１２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｇ　７８５８
山口　敦司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2016/027833 A1（株式会社島津製作所）2016.02.25, 段落[００４４]－[００５４]、図２ & US 2017/0271140 A1,段落[００６２]－[００７３]、図２	1-8
A	WO 2018/055707 A1（株式会社島津製作所）2018.03.29, 段落[００２９]、図２（ファミリーなし）	1-8