

(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  
2018年6月21日(21.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/109920 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01J 49/40 (2006.01) H01J 49/06 (2006.01)  
G01N 27/62 (2006.01) H01J 49/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087512
- (22) 国際出願日: 2016年12月16日(16.12.2016)
- (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: 上野良弘(UENO, Yoshihiro); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番

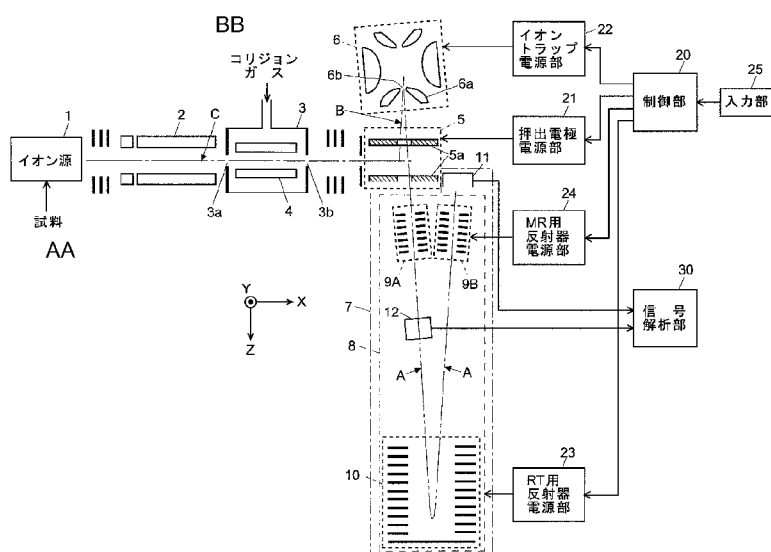
地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 古橋 治(FURUHASHI, Osamu); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 立石 勇介(TATEISHI, Yusuke); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人京都国際特許事務所 (KYOTO INTERNATIONAL PATENT LAW OFFICE); 〒6008091 京都府京都市下京区東洞院通四条下ル元恵王子町37番地 豊元四条烏丸ビル Kyoto (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,

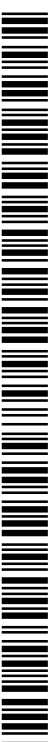
(54) Title: MASS SPECTROMETRY DEVICE

(54) 発明の名称: 質量分析装置



- 1 Ion source
- 20 Control unit
- 21 Expelling-electrode power supply unit
- 22 Ion-trap power supply unit
- 23 RT-reflector power supply unit
- 24 MR-reflector power supply unit
- 25 Input unit
- 30 Signal analyzing unit
- AA Sample
- BB Collision gas

(57) Abstract: A time-of-flight mass spectrometry unit (7) and an ion trap (6) are provided on either side of an ion expelling unit (5) that is capable of ejecting ions in a direction substantially perpendicular to a direction in which the ions are introduced. In a flight space (8) of the time-of-flight mass spectrometry unit (7), a pair of MR reflectors (9A, 9B) are provided on either side of a main reflector (10), and a non-destructive sub-ion detector (12) is also provided. When in a Q-TOF mode, ions ejected from the ion expelling unit (5) are caused to fly along a flight path (A) and are detected by a main ion detector (11). When in an MR-TOFMS mode, ions discharged from the ion expelling unit (5) are trapped by the



WO 2018/109920 A1

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, 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, 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))

---

ion trap (6), and ions ejected from the ion trap (6) are introduced into the flight path (A), are caused to go back and forth a plurality of times between the pair of MR reflectors (9A, 9B), and are then detected by the main ion detector (11). When in an FT-MS mode, ions going back and forth between the pair of MR reflectors (9A, 9B) are detected by the sub-ion detector (12), and the resulting detection signal is subjected to Fourier transform to obtain a mass spectrum. This enables measurements with different mass resolutions and measurement periods by using a single device.

(57) 要約 : イオンをその導入方向と略直交する方向に射出することが可能なイオン押出部 (5) を挟んで両側に、飛行時間型質量分析部 (7) とイオントラップ (6) とを設ける。飛行時間型質量分析部 (7) の飛行空間 (8) 内には、主反射器 (10) を挟んで一对のMR用反射器 (9A、9B) と非破壊型の副イオン検出器 (12) を配置する。Q-TOFモード時には、イオン押出部 (5) から射出したイオンを飛行軌道 (A) に沿って飛行させて主イオン検出器 (11) で検出する。MR-TOFMSモード時には、イオン押出部 (5) から吐き出したイオンをイオントラップ (6) に捕捉し、該イオントラップ (6) から射出したイオンを飛行軌道 (A) に導入し、一对のMR用反射器 (9A、9B) 間を複数回往復動させたあとに主イオン検出器 (11) で検出する。FT-MSモード時には、一对のMR用反射器 (9A、9B) 間を往復動するイオンを副イオン検出器 (12) で検出し、その検出信号をフーリエ変換してマススペクトルを取得する。これにより、質量分解能と測定周期が異なる測定が一台の装置で可能となる。

## 明 細 書

発明の名称：質量分析装置

技術分野

[0001] 本発明は質量分析装置に関し、さらに詳しくは、飛行時間型質量分析器を備えた質量分析装置に関する。

背景技術

[0002] 飛行時間型質量分析装置（以下「TOFMS」と称す）では一般に、試料成分由来のイオンに一定の運動エネルギーを付与して一定距離の空間を飛行させ、その飛行に要する時間を計測して該飛行時間からイオンの質量電荷比を算出する。そのため、イオンを加速して飛行を開始させる際に、イオンの位置やイオンが持つ初期エネルギーにばらつきがあると、同一質量電荷比を持つイオンの飛行時間にばらつきが生じ質量分解能や質量精度の低下に繋がる。こうした課題を解決する手法の一つとして、イオンビームの入射方向と直交する方向にイオンを加速して飛行空間に送り込む直交加速式TOFMS（以下「OA-TOFMS」と称す）が知られている。

[0003] OA-TOFMSは、試料成分由来のイオンビームの導入方向と直交する方向にイオンをパルス的に加速する構成であるため、連続的に導入される試料に含まれる成分をイオン化する様々なイオン源、例えばエレクトロスプレイイオン源などの大気圧イオン源や電子イオン源などとの組合せが可能である。また最近では、化合物の構造解析等を行うために、試料成分由来のイオンから特定の質量電荷比を有するイオンを選択する四重極マスフィルタ、及びその選択されたイオンを衝突誘起解離等により解離させるコリジョンセルと、OA-TOFMSとを組み合わせたQ-TOF型質量分析装置も広く利用されている（非特許文献1参照）。現在市販されているQ-TOF型質量分析装置では一般にリフレクトロン型のTOFMSが利用されており、測定周期は10kHz程度、つまり1回の測定の所要時間は100 $\mu$ sec程度である。また、質量分解能は最高で50000程度である。

[0004] 質量分析を利用して生体高分子化合物の構造解析を行う等、測定目的によっては上記質量分解能では不十分なことがある。リフレクトロン型TOFMSよりも高い質量分解能が得られるものとして、多重周回型TOFMS（以下「MT-TOFMS」と称す）又は多重反射型TOFMS（以下「MR-TOFMS」と称す）が知られている。前者は楕円形状、8字形状などの周回軌道に沿ってイオンを複数回周回させるものであり、後者は直線的な往復軌道に沿ってイオンを複数回往復動させるものである（非特許文献2参照）。これらTOFMSではいずれも、飛行空間のスペースを抑えながら、長い飛行距離を確保して高い質量分解能を得ることができる。例えば、実用化されているMR-TOFMSでは、測定周期は100Hz程度で、質量分解能は最大100000程度である。

[0005] さらに一層高い質量分解能を達成できる質量分析装置として知られているのがフーリエ変換型質量分析装置（以下「FT-MS」と称す）である。上記OA-TOFMSやMT-TOFMS、MR-TOFMSではいずれも所定の飛行距離を飛行して来たイオンをイオン検出器に導入して検出する。これに対しFT-MSでは、同じ軌道を周回（又は往復）し続けるイオンを非破壊型のイオン検出器でその周回毎に繰り返し検出する。質量電荷比が等しいイオンは同じ周波数（振動数）で以て運動するため、様々な質量電荷比を有するイオンが混在した状態であるときに得られる検出信号は様々な周波数の信号が重畳したスペクトル信号となる。そこで、FT-MSでは、こうしたスペクトル信号に対してフーリエ変換処理を行うことでマススペクトルを得る。

[0006] なお、FT-MSでは、イオンを磁場の作用で周期運動させるICR（イオンサイクロトロン共鳴）セルを用いたものがよく知られているが、オービトラップや多重周回飛行時間型質量分析器、多重反射飛行時間型質量分析器など、電場を利用してイオンを周期運動させるものも知られている（特許文献1参照）。一般的なFT-MSでは、測定周期は10Hz程度とかなり長いですが、質量分解能は最大500000程度と、Q-TOFMSの10倍程度の

高い質量分解能を実現することができる。

[0007] 上述したように質量分析装置では、通常、測定周期と質量分解能とはトレードオフの関係にある。そのため、測定の目的等に応じた測定周期と質量分解能が得られる質量分析装置が選択される。例えば液体クロマトグラフ（LC）やガスクロマトグラフ（GC）で分離された成分を含む試料を質量分析装置で測定する場合には、成分の検出漏れをなくすため或いはクロマトグラムピーク波形の精度を高めるために、短い測定周期で測定を繰り返す必要がある。そのため、そうした場合には、質量分解能を或る程度犠牲にしつつ測定周期が短いQ-TOFMSが使用されることが多い。一方、測定周期や測定のスループットよりも質量分解能が重視される測定では、MT-TOFMS、MR-TOFMS、FT-MSなどが使用される。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2007-280655号公報

### 非特許文献

[0009] 非特許文献1：「飛行時間型質量分析」、[online]、アジレント・テクノロジー株式会社、[平成28年11月17日検索]、インターネット<URL: [http://www.chem-agilent.com/pdf/low\\_5990-9207JAJP.pdf](http://www.chem-agilent.com/pdf/low_5990-9207JAJP.pdf)>

非特許文献2：「短寿命原子核の高精度質量測定法MRTOFを開発 ー数ミリ秒の飛行で数百万分の一の高精度を高効率で実現ー」、[online]、独立行政法人理化学研究所、[平成28年11月17日検索]、インターネット<URL: [http://www.riken.jp/pr/press/2013/20130717\\_1/#fig2](http://www.riken.jp/pr/press/2013/20130717_1/#fig2)>

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 上記従来の質量分析装置では、測定周期と質量分解能とを或る程度調整できる場合もあるが、基本的にはその方式によって、換言すれば装置の構成によって、測定周期と質量分解能とがほぼ決まる。そのため、様々な目的で様

々な試料を測定したい或いは測定する必要がある場合には、上述したような様々な方式の質量分析装置を揃えておく必要がある。しかしながら、これら質量分析装置はかなり高価なものであるため、方式の異なる複数の質量分析装置を揃えておくことはユーザにとって経済的な負担がかなり大きい。また、方式の異なる複数の質量分析装置を揃えておくと、装置の管理や保守も面倒であり、設置場所の確保の点でも問題がある。

[0011] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、測定の目的等に応じて、質量分解能はそれほど高くないものの測定周期の短い高速測定と、逆に測定周期は長いものの非常に高い質量分解能が得られる高分解能測定と、測定周期、質量分解能がともに高速測定と高分解能測定との間である測定と、を1台の装置で以て切り替えて実現することができる質量分析装置を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するために成された本発明の第1の態様の質量分析装置は、

- a) 試料成分由来のイオンを輸送するイオンガイドと、
- b) 該イオンガイドにより輸送されて来るイオンをそのイオンの進行方向とは異なる第1の方向に射出する動作と、前記輸送されて来るイオンを該イオンの進行方向と前記第1の方向のいずれとも異なる第2の方向に偏向させる動作と、を選択的に行うイオン押出部と、
- c) 該イオン押出部から前記第1の方向に射出されたイオンが飛行する飛行空間、及び、該飛行空間を飛行したイオンが到達する位置に設けられた第1の検出部、を含む飛行時間型質量分析部と、
- d) 前記イオン押出部から前記第2の方向に進行するイオンを捕捉して一時的に保持するとともに、該保持したイオンを前記飛行時間型質量分析部の前記飛行空間に向けて射出するイオン捕捉部と、
- e) 前記イオン押出部から前記第1の方向に射出されたイオンが前記第1の検出部に到達するまでの間の飛行軌道に沿って配置された一対のイオン光学

素子であり、該飛行軌道に沿ってその一対のイオン光学素子の間でイオンが往復動するようにそれぞれ反射電場を形成する一対のイオン反射部と、

f)前記一対のイオン反射部の間を飛行するイオンを非接触且つ非破壊で検出する第2の検出部と、

g)前記イオン押出部から前記第1の方向にイオンを射出し前記飛行空間中を飛行させて前記第1の検出部で検出する第1の分析モードと、前記イオン押出部から前記第2の方向にイオンを進行させ前記イオン捕捉部に捕捉したあと、該イオン捕捉部からイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一対のイオン反射部で一又は複数回往復動させたあとに前記第1の検出部で検出する第2の分析モードと、前記イオン押出部から前記第2の方向にイオンを進行させ前記イオン捕捉部に捕捉したあと、該イオン捕捉部からイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一対のイオン反射部で複数回往復動させつつ前記第2の検出部で繰り返し検出する第3の分析モードと、のいずれかを選択的に行うように各部を制御する制御部と、

h)前記第1及び第2の分析モードにおいては前記第1の検出部で得られた検出信号に基づいてイオンの質量情報を求める一方、前記第3の分析モードにおいては少なくとも前記第2の検出部で得られた検出信号に基づくフーリエ変換演算によりイオンの質量情報を求める信号解析部と、

を備えることを特徴としている。

[0013] 本発明に係る第1の態様の質量分析装置において、前記イオン捕捉部は高周波電場の作用によりイオンを捕捉するイオントラップである構成とすることができ、このイオントラップは3次元四重極型イオントラップ、リニアイオントラップのいずれでもよい。

[0014] また上記課題を解決するために成された本発明の第2の態様の質量分析装置は、

a)試料成分由来のイオンを輸送するイオンガイドと、

b)該イオンガイドにより輸送されて来るイオンをそのイオンの進行方向とは異なる方向に射出するイオン押出部と、

c) 該イオン押出部から射出されたイオンが飛行する飛行空間、及び、該飛行空間を飛行したイオンが到達する位置に設けられた第1の検出部、を含む飛行時間型質量分析部と、

d) 前記イオン押出部から射出されたイオンが前記第1の検出部に到達するまでの間の飛行軌道に沿って配置された一対のイオン光学素子であり、該飛行軌道に沿ってその一対のイオン光学素子の間でイオンが往復動するようにそれぞれ反射電場を形成する一対のイオン反射部と、

e) 前記一対のイオン反射部の間を飛行するイオンを非接触且つ非破壊で検出する第2の検出部と、

f) 前記イオン押出部からイオンを射出し前記飛行空間中を飛行させて前記第1の検出部で検出する第1の分析モードと、前記イオン押出部からイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一対のイオン反射部で一又は複数回往復動させたあとに前記第1の検出部で検出する第2の分析モードと、前記イオン押出部からイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一対のイオン反射部で複数回往復動させつつ前記第2の検出部で繰り返し検出する第3の分析モードと、のいずれかを選択的に行うように各部を制御する制御部と、

g) 前記第1及び第2の分析モードにおいては前記第1の検出部で得られた検出信号に基づいてイオンの質量情報を求める一方、前記第3の分析モードにおいては少なくとも前記第2の検出部で得られた検出信号に基づくフーリエ変換演算によりイオンの質量情報を求める信号解析部と、

を備えることを特徴としている。

[0015] 本発明に係る第1及び第2の態様の質量分析装置において、イオンガイドは例えば高周波電場の作用により試料成分由来のイオンを収束させつつ後段へと輸送する。このイオンガイドにより輸送されるイオンは試料成分由来であればその種類を問わず、試料中の化合物をイオン化することで得られた各種の分子関連イオン、イオン化の過程で生成されたフラグメントイオン、それらイオンを例えば衝突誘起解離などにより解離することで生成されたプロ



ダクトイオン、などを含む。イオンガイドにより輸送されて来たイオンはイオン押出部に導入される。ここまでのイオンの経路は第1乃至第3の分析モードに共通である。

[0016] 本発明に係る第1の態様の質量分析装置においてイオン押出部からイオンが射出される第1の方向、及び、本発明に係る第2の態様の質量分析装置においてイオン押出部からイオンが射出される方向はいずれも、イオン押出部へのイオン導入方向に対し略直交する方向とすることが好ましい。また、本発明に係る第1の態様の質量分析装置においてイオン押出部で偏向されてイオンが進行する第2の方向は、上記第1の方向とほぼ正反対の方向とすればよい。

[0017] 本発明に係る第1の態様の質量分析装置において、第1の分析モードを実行するべく制御部が各部を制御するとき、イオン押出部は電場の作用により、導入されたイオンを第1の方向に射出する。上述したように第1の方向がイオン押出部へのイオン導入方向に対し略直交する方向である場合、イオン押出部は飛行時間型質量分析部の飛行空間にイオンを送り込む直交加速部として機能する。イオン押出部から所定のエネルギーを付与されて射出されたイオンは飛行空間中を飛行し、その間に質量電荷比に応じて各イオンには位置の差がついて第1の検出部に到達する。信号解析部は第1の検出部による検出信号に基づいて各イオンの飛行時間を求め、飛行時間を質量電荷比に換算することで質量情報を取得する。試料成分由来の特定の質量電荷比を有するイオンを四重極マスフィルタで選択し、その選択されたイオンを解離させてイオンガイドを通してイオン押出部に導入する構成の質量分析装置の場合、上記第1の分析モードはQ-TOFMSに相当する分析を行うモードである。

[0018] 本発明に係る第1の態様の質量分析装置において、第2の分析モードを実行するべく制御部が各部を制御するとき、イオン押出部は電場の作用により、導入されたイオンを第2の方向に吐き出す。このイオンはその第2の方向に位置するイオン捕捉部に導入される。イオン捕捉部は電場の作用によりイ

オンを捕捉して一時的に保持し、該保持したイオンを所定のタイミングで飛行時間型質量分析部の飛行空間に向けて射出する。上述したように第2の方向が第1の方向とほぼ正反対の方向である場合、イオン捕捉部は該イオン捕捉部へイオンが導入された方向と反対方向にイオンを射出することで、イオンをイオン押出部を素通りさせて飛行空間へと送り込むことができる。

[0019] 第2の分析モードでは、イオン捕捉部から射出されたイオンが飛行空間に導入され、該イオンが一对のイオン反射部のうち飛行軌道上でイオン押出部に近い側のイオン反射部を通過したあと、該一对のイオン反射部はそれぞれイオンを反射させる電場を形成する。すると、イオンは一对のイオン反射部の間で飛行軌道に沿って往復動する。そして、一对のイオン反射部のうち飛行軌道上で第1の検出部に近い側のイオン反射部における反射電場がなくなると、イオンは該イオン反射部を通過して第1の検出部に到達する。イオンは一对のイオン反射部の間で1又は複数回往復動するからその分だけ飛行距離は長くなり、質量分解能が向上することになる。上述した、試料成分由来の特定の質量電荷比を有するイオンを四重極マスフィルタで選択し、その選択されたイオンを解離させてイオンガイドを通してイオン押出部に導入する構成の質量分析装置の場合、上記第2の分析モードはMR-TOFMSに相当する分析を行うモードである。

[0020] 本発明に係る第1の態様の質量分析装置において、第3の分析モードでは制御部は基本的に第2の分析モードと同様に各部を制御する。そのため、飛行空間に導入されたイオンは一对のイオン反射部の間で往復動する。ただし、第2の分析モードでは第2の検出部が実質的に機能していないのに対し、第3の分析モードでは、第2の検出部は少なくともイオンが1往復する間に1回イオンを検出し検出信号を出力する。信号解析部は第2の検出部による検出信号に基づいて得られるスペクトル信号に対しフーリエ変換を行って各イオンの質量情報を取得する。即ち、上述した、試料成分由来の特定の質量電荷比を有するイオンを四重極マスフィルタで選択し、その選択されたイオンを解離させてイオンガイドを通してイオン押出部に導入する構成の質量分

析装置の場合、上記第3の分析モードはFT-MSに相当する分析を行うモードである。

[0021] また本発明に係る第1の態様の質量分析装置において、前記制御部はさらに、前記イオン押出部から前記第1の方向にイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一対のイオン反射部で一又は複数回往復動させたあとに前記第1の検出部で検出する分析モードを選択的に行うように各部を制御する構成とすることができる。

このときの分析モードでは、イオンをイオン捕捉部に捕捉せずにイオン押出部から直接飛行空間に向けて射出するので、第2の分析モードに比べれば質量分解能が若干犠牲になるものの、イオン捕捉部でのイオン捕捉を行わない分、MR-TOFMSに相当する分析の測定周期を短縮することができる。

[0022] また本発明に係る第1の態様の質量分析装置において、前記制御部はさらに、前記イオン押出部から前記第1の方向にイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一対のイオン反射部で複数回往復動させつつ前記第2の検出部で繰り返し検出する分析モードを選択的に行うように各部を制御する構成とすることができる。

このときの分析モードでも、イオンをイオン捕捉部に捕捉せずにイオン押出部から直接飛行空間に向けて射出するので、第3の分析モードに比べれば質量分解能が若干犠牲になるものの、イオン捕捉部でのイオン捕捉を行わない分、FT-MSに相当する分析の測定周期を短縮することができる。

[0023] また本発明に係る第1の態様の質量分析装置において、前記制御部はさらに、前記イオン押出部から前記第2の方向にイオンを進行させ前記イオン捕捉部に捕捉したあと、該イオン捕捉部からイオンを射出し前記飛行空間中を飛行させて前記第1の検出部で検出する分析モードを選択的に行うように各部を制御する構成とすることもできる。

この分析モードでは、イオンをイオン捕捉部に一旦捕捉し該イオン捕捉部から飛行空間に向けて射出するので、第1の分析モードに比べれば測定周期

が若干長くなるものの、Q-TOFMSに相当する分析の質量分解能を向上させることができる。

このように分析モードのバリエーションをさらに多く用意しておくことで、目的とする測定周期、質量分解能により近い分析モードをユーザが選択することが可能となる。

[0024] 本発明に係る第1の態様の質量分析装置では、第2及び第3の分析モードの際にイオン捕捉部をイオン射出源として飛行時間を算出するのに対し、本発明に係る第2の態様の質量分析装置では、第1乃至第3の分析モードのいずれにおいてもイオン押出部がイオン射出源となる。一般に、イオン捕捉部に一旦イオンを捕捉したほうが飛行時間のエネルギー収束性を高めることが容易であるため、質量情報の精度を高めるには第1の態様の質量分析装置のほうが有利である。一方、第2の態様の質量分析装置では、イオン捕捉部を設ける必要がなく、またイオン押出部は一方向にのみイオンを射出する構成とすればよいので、コスト的には第2の態様の質量分析装置のほうが有利である。

[0025] また本発明に係る第1又は第2の態様の質量分析装置において、好ましくは、前記飛行時間型質量分析部は前記一対のイオン反射部とは異なる主イオン反射部を有するリフレクトロン型の飛行時間型質量分析部であり、前記一対のイオン反射部は、前記飛行軌道上で前記主イオン反射部を挟んだ両側に対向して配置される構成とするよい。

この構成によれば、比較的狭い飛行空間でありながら高いエネルギー収束性を実現することができる。

### 発明の効果

[0026] 本発明に係る質量分析装置によれば、一台の装置で、Q-TOFMSに相当する分析、MR-TOFMSに相当する分析、及びFT-MSに相当する分析を選択的に実行することができる。即ち、測定目的等に応じて、測定周期はかなり長いもののきわめて高い質量分解能を実現できる測定と、質量分解能は相対的に低いものの短い測定周期での測定とを、選択的に行うことが

できる。これにより、異なる方式の複数台の質量分析装置を揃える経済的な負担が軽減されるとともに、管理・保守の煩雑さがなくなり、また装置の設置スペースも小さくて済む。

### 図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明に係る質量分析装置の一実施例の概略構成図。

[図2]本実施例の質量分析装置におけるQ-T-O-Fモード実行時の動作説明図

。

[図3]本実施例の質量分析装置におけるMR-T-O-Fモード実行時の動作説明図。

[図4]本実施例の質量分析装置におけるMR-F-Tモード実行時の動作説明図

。

### 発明を実施するための形態

[0028] 本発明に係る質量分析装置の一実施例について、添付図面を参照して説明する。

図1は本実施例の質量分析装置の概略構成図である。

[0029] 本実施例の質量分析装置は、真空中に維持される図示しないチャンバの内部に、イオン源1と、四重極マスフィルタ2と、内部にイオンガイド4を備えるコリジョンセル3と、イオン押出部5と、イオントラップ6と、飛行空間8及び主イオン検出器11を含む飛行時間型質量分析部7と、を備える。また、本実施例の質量分析装置は、制御・処理系の機能ブロックとして、制御部20と、イオントラップ電源部22と、押出電極電源部21と、MR用反射器電源部24と、RT用反射器電源部23と、入力部25と、信号解析部30と、を備える。

[0030] イオン源1は例えば電子イオン化(EI)法により試料ガス中の試料成分をイオン化するものである。もちろん、イオン化法はEI法に限るものでなく、任意のイオン化法を用いることができる。なお、イオン源1として、エレクトロスプレーイオン化(ESI)法などの大気圧イオン化法によるイオン原を用いる場合には、該イオン源1は大気圧下に置かれる。

- [0031] 四重極マスフィルタ 2 は X 軸方向に延伸するイオン光軸 C を囲むように配置された 4 本のロッド電極を含み、その 4 本のロッド電極で囲まれる空間に導入されたイオンを質量電荷比に応じて分離し、特定の質量電荷比（又は質量電荷比範囲）を有するイオンを選択的に通過させる。
- [0032] コリジョンセル 3 はイオン導入口 3 a、イオン導出口 3 b を有する箱状体であり、その内部には Ar 等のコリジョンガスが導入される。イオン導入口 3 a を経てコリジョンセル 3 内に入ったイオンは適宜のエネルギーを有してコリジョンガスに接触し、衝突誘起解離（CID）により解離され種々のプロダクトイオンが生成される。
- [0033] イオン押出部 5 はイオン光軸 C を挟んで対向して配置された、X-Y 平面内で延展する一对の平板状の押出電極 5 a を含む。一对の押出電極 5 a はイオンが通過可能な開口をそれぞれ有する。或いは、押出電極 5 a の少なくとも一部がメッシュ状であってもよい。押出電極電源部 2 1 はこの押出電極 5 a にパルス状の直流電圧を印加するものであり、イオン光軸 C に沿ってコリジョンセル 3 側から押出電極 5 a 間の空間にイオンが導入されている状態で該押出電極 5 a に所定の電圧が印加されると、それによって形成される電場の作用により、イオンはイオン光軸 C と略直交する方向に吐き出される。イオンの極性と押出電極 5 a に印加される電圧の極性との関係に応じて、イオンは互いにほぼ逆向きの二方向（図 1 において Z 軸に沿った正方向又は負方向）のいずれかに吐き出される。
- [0034] イオントラップ 6 は、イオン押出部 5 からイオンが放出される一方向の延長上に配置されており、この例では、図 1 において Y 軸方向に延伸する軸を取り囲むように配置された内面が断面双曲線である 4 本のロッド電極を含むリニアイオントラップである。イオントラップ 6 は 3 次元四重極型のイオントラップでもよい。イオントラップ 6 を構成するロッド電極の一つのロッド電極 6 a にあって、イオン押出部 5 から吐き出されたイオンを受け入れ可能である位置には、イオン入出射口 6 b が形成されている。イオントラップ電源部 2 2 はイオントラップ 6 を構成する各ロッド電極にそれぞれ高周波電圧

、直流電圧又はその両方を印加するものであり、イオン入出射口6bを通してイオントラップ6内部に導入されたイオンを高周波電場の作用で捕捉することができる。

[0035] 飛行時間型質量分析部7はリフレクトロン型の構成であり、イオン押出部5から射出されたイオン又は上記イオントラップ6から射出されイオン押出部5を通過して来たイオンを折り返し飛行させるように、飛行空間8内の所定位置に電場の作用によってイオンを反射する主反射器10が配置されている。主反射器10は平板状のバックプレートと複数枚のリング電極から成り、RT用反射器電源部23から各電極にそれぞれ印加される直流電圧により反射電場が形成される。この主反射器10によって反射されたイオンが到達する位置、つまりは飛行空間8内の飛行軌道Aの延長上に主イオン検出器11が配置されている。

[0036] また飛行軌道Aに沿って、主反射器10の両側に、一对のMR用反射器9A、9Bが配置されている。MR用反射器9A、9Bはそれぞれ複数のリング状電極を含む。MR用反射器電源部24からMR用反射器9A、9Bの各電極にそれぞれ印加される直流電圧により、各MR用反射器9A、9Bにおいては主反射器10側から到達するイオンをほぼ鏡面的に反射させる（ただし、イオンの速度によって反射する位置は異なる）反射電場が形成される。また、飛行軌道Aに沿って一对のMR用反射器9A、9Bの間には、通過する（飛行する）イオンを非接触・非破壊で検出する副イオン検出器12が配置されている。

[0037] 主イオン検出器11及び副イオン検出器12による検出信号はいずれも信号解析部30に入力され、それぞれデジタルデータに変換されたあとに所定の解析処理が実行されることでマススペクトルが作成される。

なお、図面が煩雑になるのを避けるため、図1では、四重極マスフィルタ2やイオンガイド4等にそれぞれ電圧を印加するための回路ブロックの記載を省略しているが、これらが設けられていることは当然である。

[0038] 本実施例の質量分析装置では、操作者（ユーザ）が入力部25で所定の指

示を行うことで、次に述べる三つの分析モードのいずれかの測定を実施することができる。以下、各分析モードにおける測定動作を詳述する。

[0039] (i) Q-TOFモード

図2は本実施例の質量分析装置におけるQ-TOFモード時の動作説明図である。図2（及び後出の図3、図4）は図1に示した本実施例の質量分析装置の構成要素のうち説明に必要なもののみを抜き出したものである。

Q-TOFモードは文字通り、Q-TOF型質量分析装置と同等の測定を実施するモードである。

[0040] 試料成分由来のイオンがイオン源1で生成され、そのうち特定の質量電荷比を有するイオンが四重極マスフィルタ2で選択されてプリカーサイオンとしてコリジョンセル3に導入される。このプリカーサイオンはコリジョンセル3においてコリジョンガスを接触して解離し、各種のプロダクトイオンが生成される。イオンガイド4は簡易的なリニアイオントラップの機能を有しており、生成されたプロダクトイオンを一時的に蓄積し、所定のタイミングで後段へと送り出す。イオン光軸Cに沿ってイオン群がイオン押出部5に導入されたあとの所定のタイミングで、押出電極電源部21は所定の直流電圧を推出電極5aに印加する。すると、これにより形成される電場によってイオンはZ軸に沿った正方向（図1で下向き）に力を受け、所定のエネルギーを有して飛行空間8に射出される。射出される直前にイオンはX軸に沿った正方向に進行しているため、該イオンが実際に射出される方向はZ軸方向ではなく、Z軸方向からやや傾いた方向になる。

[0041] このQ-TOFモードでは、反射器9A、9Bの各電極に電圧は印加されないため、反射器9A、9Bは存在しないのと同様である。また副イオン検出器12もイオンの飛行の障害にはならない。そのため、イオン押出部5から射出されたイオンは飛行軌道Aに沿って進み、主反射器10において反射電場によって折り返され、最終的に主イオン検出器11に到達し検出される。主イオン検出器11による検出信号を受けた信号解析部30は、イオン押出部5においてイオンが射出された時点を開始点として各イオンの飛行時間を



求め、飛行時間を質量電荷比に換算することでマススペクトルを作成する。

[0042] (ii) MR-TOFモード

図3は本実施例の質量分析装置におけるMR-TOFモード時の動作説明図である。

試料成分由来のプリカーサイオンがコリジョンセル3内で解離され、生成されたプロダクトイオンがイオン光軸Cに沿ってイオン押出部5に導入されるまでのイオンの挙動は上記Q-TOFモードと同じである。

[0043] イオン群がイオン押出部5に導入されたあとの所定のタイミングで、押出電極電源部21は所定の直流電圧を押出電極5aに印加する。このときに印加される電圧の極性はQ-TOFモードとは逆である。そのため、これにより形成される電場によってイオンはZ軸に沿った負方向（図1において上向き）に力を受けて吐き出される。そのため、イオンは概ね軌道Bに沿って進み、イオン入出射口6bを通してイオントラップ6の内部に入る。イオントラップ6の内部に入ったイオンは、イオントラップ電源部22からイオントラップ6の各ロッド電極に印加される高周波電圧により形成される電場によって捕捉される。なお、イオン押出部5からのイオン吐出し時に大きなエネルギーをイオンに与えると、イオントラップ6でイオンが捕捉されずに通り抜けたり消失したりするおそれがある。そのため、このときには、イオン押出部5においてイオンに与えるエネルギーをQ-TOFモード時に比べて小さくしておくことが好ましい。

[0044] イオントラップ6に捕捉されたイオンは例えば該イオントラップ6内に供給されるクーリングガスに接触してクーリングされる。そして、イオントラップ電源部22からイオントラップ6に印加される直流高電圧によって、捕捉されていた各種イオンはイオン入出射口6bを通して一斉に射出される。このとき、イオン押出部5には電場は形成されておらず、イオンはイオン押出部5を素通りして飛行空間8に入り、飛行軌道Aに沿って進む。イオン群がイオン押出部5に近い側のMR用反射器（以下「第1MR用反射器」という）を通り過ぎたあとであって、該イオン群が主反射器10で反射されて主

イオン検出器 11 に近い側の MR 用反射器（以下「第 2 MR 用反射器」という） 9 B に達するまでの間に、MR 用反射器電源部 24 は第 1、第 2 MR 用反射器 9 A、9 B の各電極にそれぞれ所定の電圧を印加する。これにより、第 1、第 2 MR 用反射器 9 A、9 B にはそれぞれ反射電場が形成される。

[0045] 飛行軌道 A に沿って飛行するイオンが第 2 MR 用反射器 9 B に到達すると反射電場によって反射され、飛行軌道 A を逆戻りする。また、戻って来たイオンが第 1 MR 用反射器 9 A に到達すると、反射電場によって反射される。このように、イオンは第 1 MR 用反射器 9 A と第 2 MR 用反射器 9 B との間の飛行軌道 A 上に閉じ込められることになり往復動する。そして、イオンが第 2 MR 用反射器 9 B に到達したときに反射電場がなくなっていると、該イオンは第 2 MR 用反射器 9 B を通り抜けて主イオン検出器 11 に到達し検出される。主イオン検出器 11 による検出信号を受けた信号解析部 30 は、イオン押出部 5 においてイオンが射出された時点を起点として各イオンの飛行時間を求め、想定される往復回数に基づく飛行距離を一つの条件として飛行時間を質量電荷比に換算することでマススペクトルを作成する。

[0046] (iii) FT-MS モード

図 4 は本実施例の質量分析装置における FT-MS モード時の動作説明図である。

イオントラップ 6 から射出された分析対象のイオンが MR 用反射器 9 A、9 B の間の飛行軌道 A に導入されるまでの動作は MR-TOFMS モード時と同じである。イオンの挙動自体は MR-TOFMS モード時と同じであるが、この FT-MS モードでは、イオンが繰り返し往復動する際に副イオン検出器 12 は一方向（例えば第 1 MR 用反射器 9 A から主反射器 10 へと向かう方向）に通過するイオンを検出する。副イオン検出器 12 はイオンが飛行軌道 A に導入された以降、ほぼ連続的にイオンを検出し検出信号を出力する。信号解析部 30 は副イオン検出器 12 による検出信号をデジタルデータに変換して所定時間蓄積し、このデータに対してフーリエ変換演算を行うことで各イオンの質量情報が反映されたマススペクトルを作成する。

[0047] また、必要な測定が終了したならば、MR-TOFMSモードと同様に第2MR用反射器9Bの反射電場を解除し、イオンを順に主イオン検出器11に到達させて検出するようにしてもよい。この場合、信号解析部30は主イオン検出器11による検出信号に基づいてもマススペクトルを作成することができる。

[0048] 上述したように本実施例の質量分析装置では、操作者の指示により、Q-TOFモード、MR-TOFモード、FT-MSモードという三種類の測定のいずれかを選択的に実施することができる。質量分解能はFT-MSモードが最も高く、MR-TOFモード、Q-TOFモードの順に低くなる。逆に測定周期はQ-TOFモードが最も短く、MR-TOFモード、FT-MSモードの順に長くなる。操作者は必要な質量分解能と測定周期に応じていずれかのモードを任意に選択することができる。もちろん、自動的にモードを切り替えるようにしても構わない。

[0049] また、上記Q-TOFモード、MR-TOFモード、FT-MSモードという三種類のモードのほかに、イオンを一旦イオントラップ6に保持し、イオントラップ6からイオンを射出して主イオン検出器11で検出するモード（変形Q-TOFモード）、イオン押出部5から射出したイオンを直接飛行空間8に導入し、MR用反射器9A、9Bの間で一又は複数回反射させたあとに主イオン検出器11で検出するモード（変形MR-TOFモード）、及び、イオン押出部5から射出したイオンを直接飛行空間8に導入し、MR用反射器9A、9Bの間で反射させつつ副イオン検出器12で検出するモード（変形FT-MSモード）、のうちの少なくとも一つを追加的に設けてもよい。このように分析モードのバリエーションを増やしておくことで、ユーザの選択の幅が広がり、目的により則した分析を行うことができる。

[0050] なお、上記実施例は本発明の一例に過ぎず、本発明の趣旨の範囲で適宜、変更や修正、追加を行っても本願特許請求の範囲に包含されることは当然である。

## 符号の説明

- [0051] 1 …イオン源
- 2 …四重極マスフィルタ
  - 3 …コリジョンセル
    - 3 a …イオン導入口
    - 3 b …イオン導出口
  - 4 …イオンガイド
  - 5 …イオン押出部
    - 5 a …押出電極
  - 6 …イオントラップ
    - 6 a …ロッド電極
    - 6 b …イオン入出射口
  - 7 …飛行時間型質量分析部
  - 8 …飛行空間
  - 9 A、9 B …MR用反射器
  - 10 …主反射器
  - 11 …主イオン検出器
  - 12 …副イオン検出器
  - 20 …制御部
    - 21 …押出電極電源部
    - 22 …イオントラップ電源部
    - 23 …RT用反射器電源部
    - 24 …MR用反射器電源部
    - 25 …入力部
  - 30 …信号解析部

## 請求の範囲

### [請求項1]

- a) 試料成分由来のイオンを輸送するイオンガイドと、
- b) 該イオンガイドにより輸送されて来るイオンをそのイオンの進行方向とは異なる第1の方向に射出する動作と、前記輸送されて来るイオンを該イオンの進行方向と前記第1の方向のいずれとも異なる第2の方向に偏向させる動作と、を選択的に行うイオン押出部と、
- c) 該イオン押出部から前記第1の方向に射出されたイオンが飛行する飛行空間、及び、該飛行空間を飛行したイオンが到達する位置に設けられた第1の検出部、を含む飛行時間型質量分析部と、
- d) 前記イオン押出部から前記第2の方向に進行するイオンを捕捉して一時的に保持するとともに、該保持したイオンを前記飛行時間型質量分析部の前記飛行空間に向けて射出するイオン捕捉部と、
- e) 前記イオン押出部から前記第1の方向に射出されたイオンが前記第1の検出部に到達するまでの間の飛行軌道に沿って配置された一対のイオン光学素子であり、該飛行軌道に沿ってその一対のイオン光学素子の間でイオンが往復動するようにそれぞれ反射電場を形成する一対のイオン反射部と、
- f) 前記一対のイオン反射部の間を飛行するイオンを非接触且つ非破壊で検出する第2の検出部と、
- g) 前記イオン押出部から前記第1の方向にイオンを射出し前記飛行空間中を飛行させて前記第1の検出部で検出する第1の分析モードと、前記イオン押出部から前記第2の方向にイオンを進行させ前記イオン捕捉部に捕捉したあと、該イオン捕捉部からイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一対のイオン反射部で一又は複数回往復動させたあとに前記第1の検出部で検出する第2の分析モードと、前記イオン押出部から前記第2の方向にイオンを進行させ前記イオン捕捉部に捕捉したあと、該イオン捕捉部からイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一対のイオン反射部で複数回往復動させつつ前記第2

の検出部で繰り返し検出する第3の分析モードと、のいずれかを選択的に行うように各部を制御する制御部と、

h)前記第1及び第2の分析モードにおいては前記第1の検出部で得られた検出信号に基づいてイオンの質量情報を求める一方、前記第3の分析モードにおいては少なくとも前記第2の検出部で得られた検出信号に基づくフーリエ変換演算によりイオンの質量情報を求める信号解析部と、

を備えることを特徴とする質量分析装置。

[請求項2]

請求項1に記載の質量分析装置であって、

前記イオン捕捉部は高周波電場の作用によりイオンを捕捉するイオントラップであることを特徴とする質量分析装置。

[請求項3]

請求項1に記載の質量分析装置であって、

前記制御部はさらに、前記イオン押出部から前記第1の方向にイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一对のイオン反射部で一又は複数回往復動させたあとに前記第1の検出部で検出する分析モードを選択的に行うように各部を制御することを特徴とする質量分析装置。

[請求項4]

請求項1に記載の質量分析装置であって、

前記制御部はさらに、前記イオン押出部から前記第1の方向にイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一对のイオン反射部で複数回往復動させつつ前記第2の検出部で繰り返し検出する分析モードを選択的に行うように各部を制御することを特徴とする質量分析装置。

[請求項5]

請求項1に記載の質量分析装置であって、

前記制御部はさらに、前記イオン押出部から前記第2の方向にイオンを進行させ前記イオン捕捉部に捕捉したあと、該イオン捕捉部からイオンを射出し前記飛行空間中を飛行させて前記第1の検出部で検出する分析モードを選択的に行うように各部を制御することを特徴とする質量分析装置。

## [請求項6]

- a) 試料成分由来のイオンを輸送するイオンガイドと、
- b) 該イオンガイドにより輸送されて来るイオンをそのイオンの進行方向とは異なる方向に射出するイオン押出部と、
- c) 該イオン押出部から射出されたイオンが飛行する飛行空間、及び、該飛行空間を飛行したイオンが到達する位置に設けられた第1の検出部、を含む飛行時間型質量分析部と、
- d) 前記イオン押出部から射出されたイオンが前記第1の検出部に到達するまでの間の飛行軌道に沿って配置された一対のイオン光学素子であり、該飛行軌道に沿ってその一対のイオン光学素子の間でイオンが往復動するようにそれぞれ反射電場を形成する一対のイオン反射部と、
- e) 前記一対のイオン反射部の間を飛行するイオンを非接触且つ非破壊で検出する第2の検出部と、
- f) 前記イオン押出部からイオンを射出し前記飛行空間中を飛行させて前記第1の検出部で検出する第1の分析モードと、前記イオン押出部からイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一対のイオン反射部で一又は複数回往復動させたあとに前記第1の検出部で検出する第2の分析モードと、前記イオン押出部からイオンを射出して前記飛行空間に導入し、前記一対のイオン反射部で複数回往復動させつつ前記第2の検出部で繰り返し検出する第3の分析モードと、のいずれかを選択的に行うように各部を制御する制御部と、
- g) 前記第1及び第2の分析モードにおいては前記第1の検出部で得られた検出信号に基づいてイオンの質量情報を求める一方、前記第3の分析モードにおいては少なくとも前記第2の検出部で得られた検出信号に基づくフーリエ変換演算によりイオンの質量情報を求める信号解析部と、

を備えることを特徴とする質量分析装置。

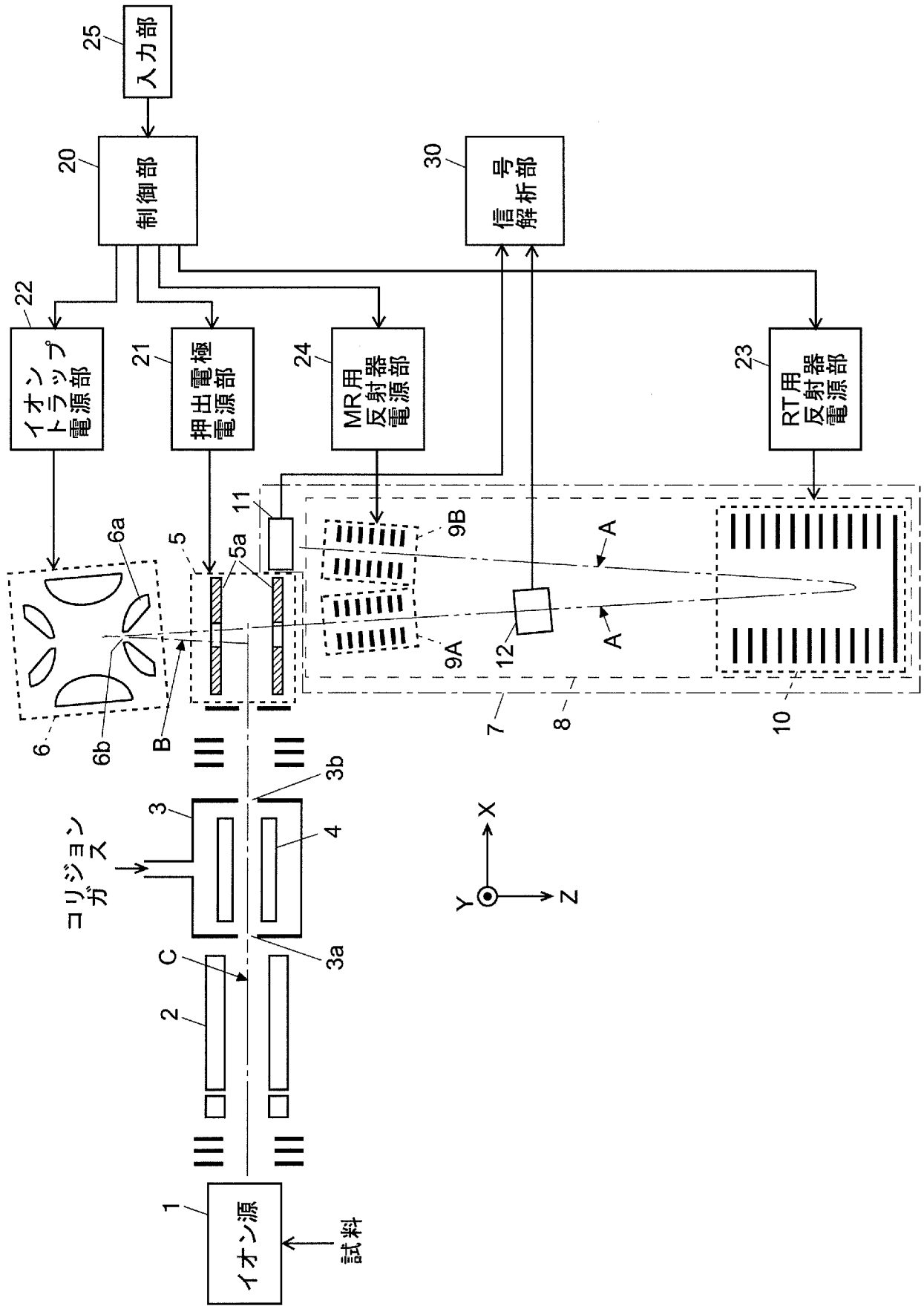
## [請求項7]

請求項1又は6に記載の質量分析装置であって、

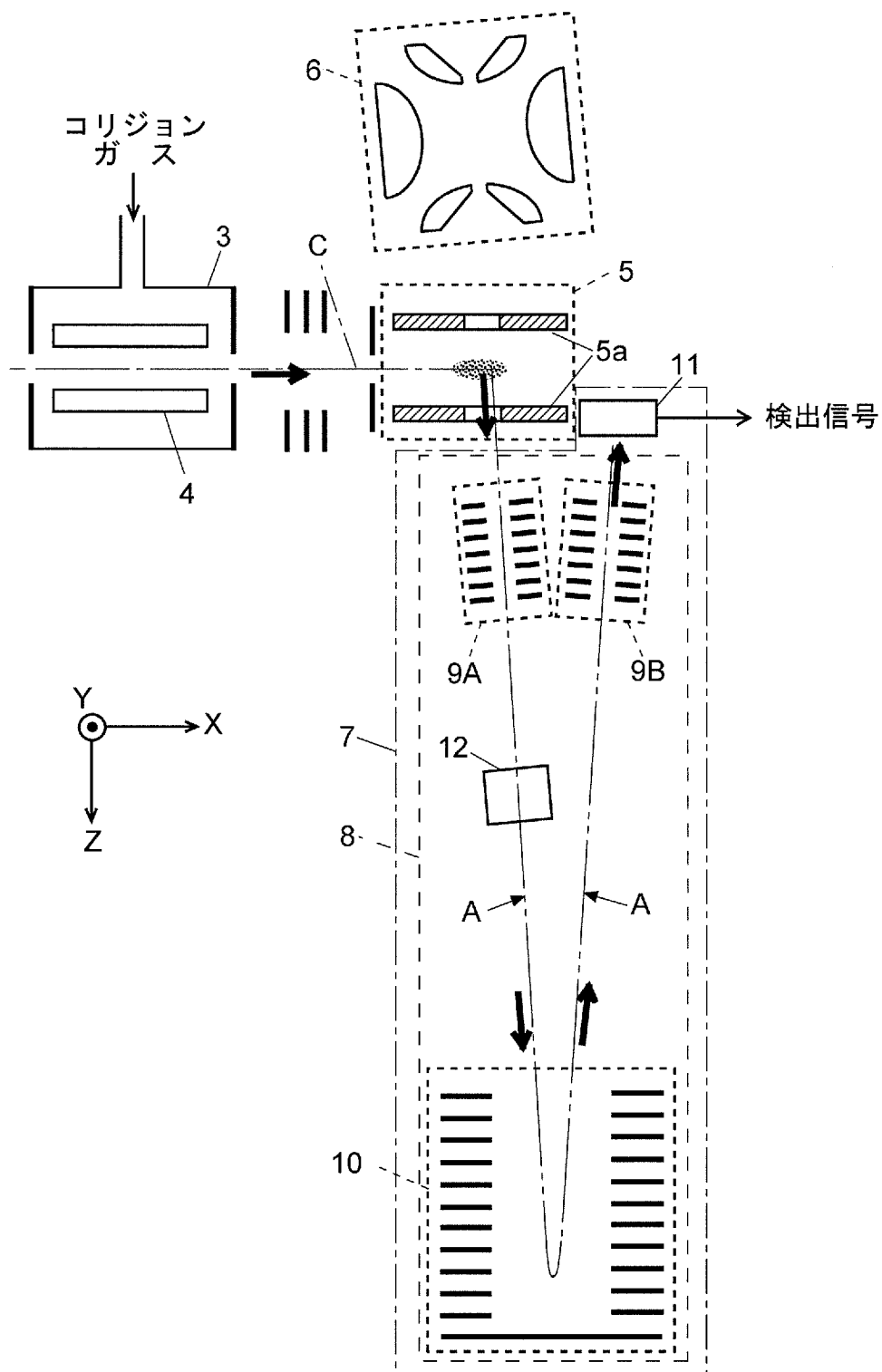
前記飛行時間型質量分析部は前記一对のイオン反射部とは異なる主イオン反射部を有するリフレクトロン型の飛行時間型質量分析部であり、前記一对のイオン反射部は、前記飛行軌道上で前記主イオン反射部を挟んだ両側に対向して配置されていることを特徴とする質量分析装置。



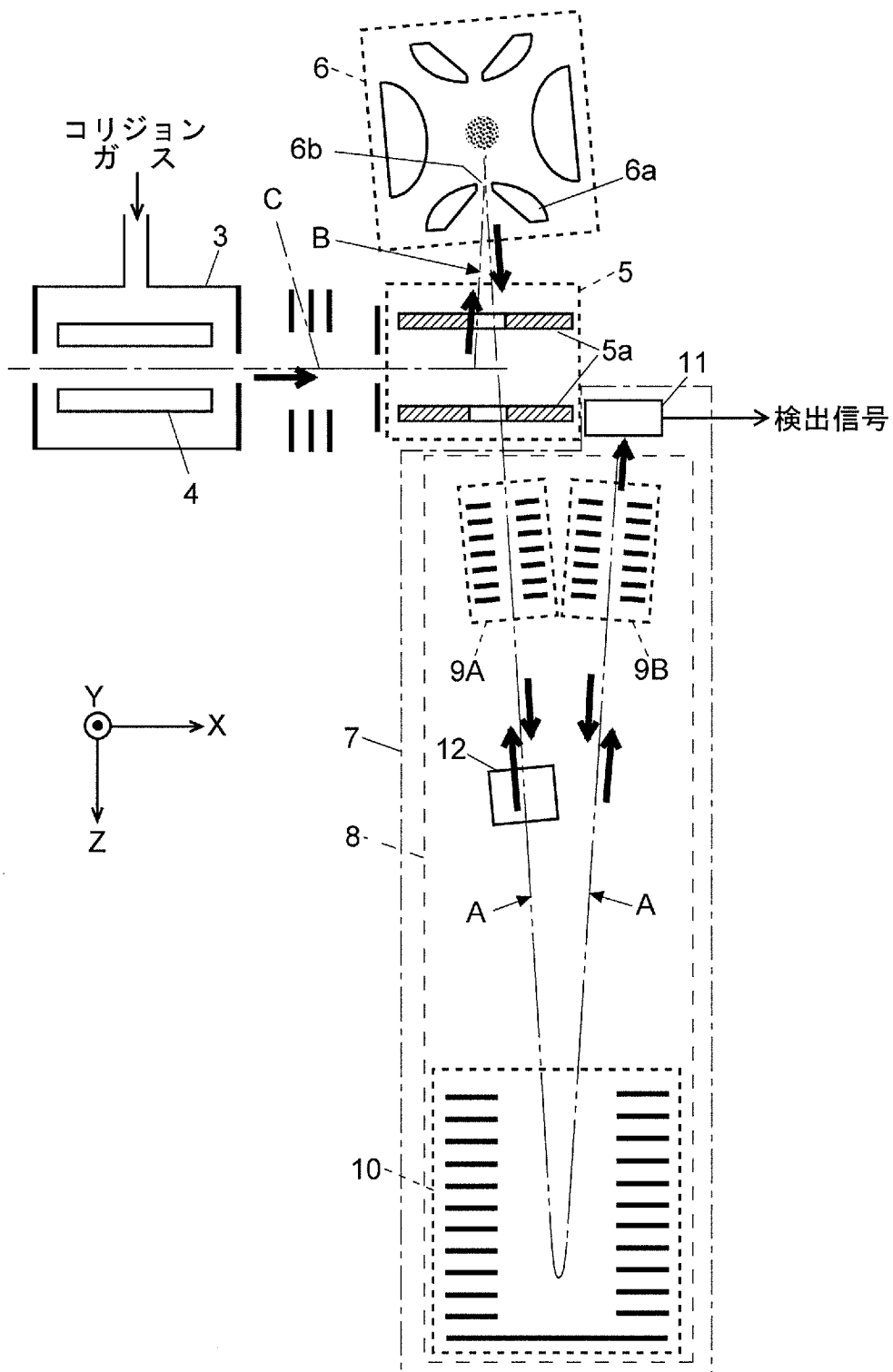
[図1]



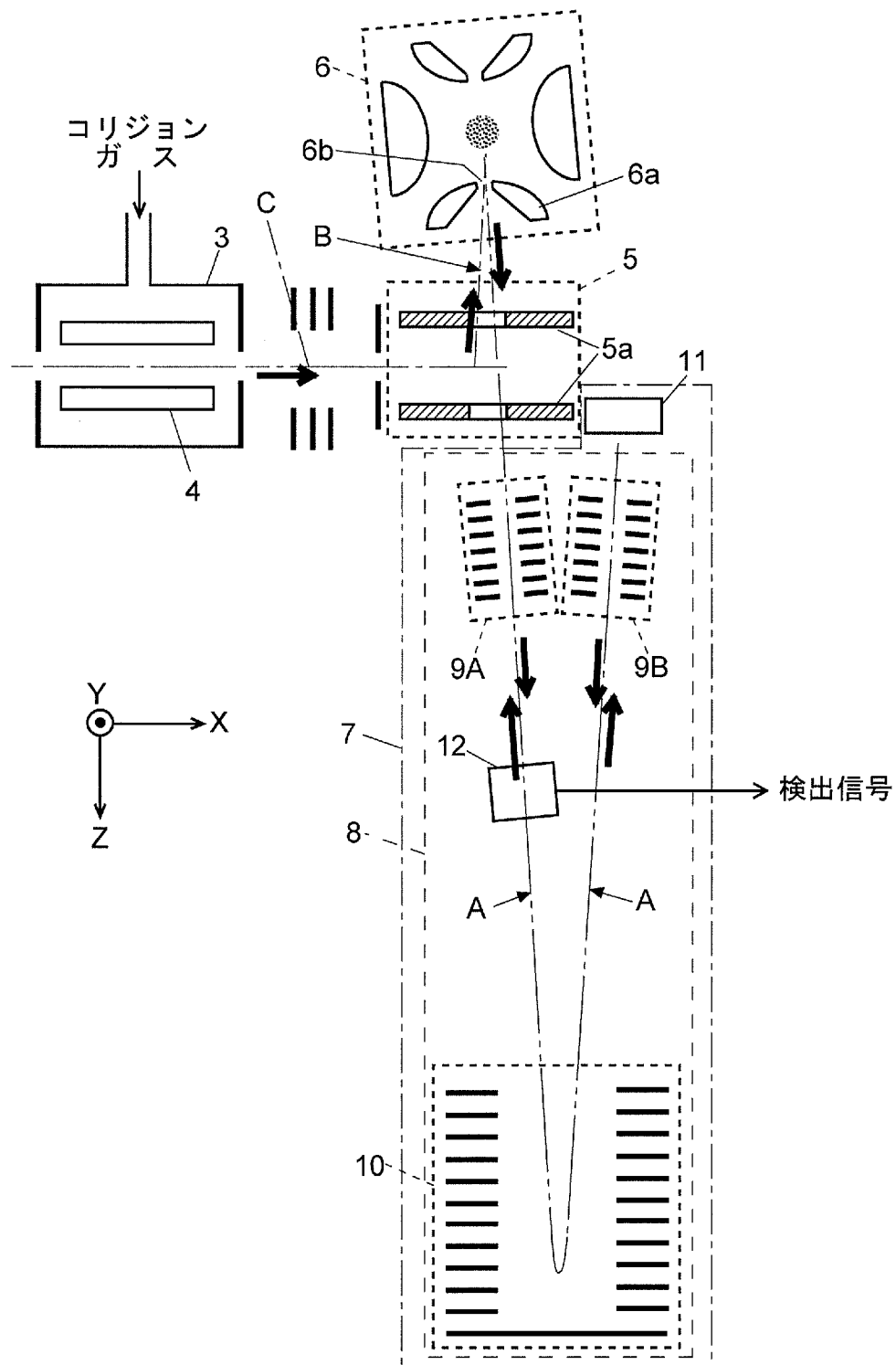
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087512

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01J49/40(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, H01J49/06(2006.01)i, H01J49/42(2006.01)i</i>  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>H01J49/40, G01N27/62, H01J49/06, H01J49/42</i>  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017</i>  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-184347 A (Shimadzu Corp.), 28 June 2002 (28.06.2002), paragraphs [0013] to [0024]; fig. 3 to 6 (Family: none)	1-6 7
Y A	WO 2012/033094 A1 (Shimadzu Corp.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraphs [0082], [0091] to [0099]; fig. 12, 15 to 16 & JP 5482905 B2 & US 2013/0168547 A1 paragraphs [0135] to [0136], [0145] to [0153]; fig. 12, 15, 16 & EP 2615623 A1 & CN 103201821 A	1-6 7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 06 March 2017 (06.03.17)		Date of mailing of the international search report 14 March 2017 (14.03.17)
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/JP2016/087512

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-528892 A (Leco Corp.), 11 July 2013 (11.07.2013), entire text; all drawings & JP 2016-6795 A & US 2013/0056627 A1 whole document & US 2016/0240363 A1 & GB 2478300 A & GB 201003447 D0 & WO 2011/107836 A1 & DE 112010005323 T & CN 102939638 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01J49/40(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i, H01J49/06(2006.01)i, 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. H01J49/40, G01N27/62, H01J49/06, H01J49/42										
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 <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>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>			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
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									
国際調査で使用了電子データベース (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 2002-184347 A (株式会社島津製作所) 2002.06.28, 段落0013-0024、図3-6 (ファミリーなし)	1-6 7								
Y A	WO 2012/033094 A1 (株式会社島津製作所) 2012.03.15, 段落0082、0091-0099、図12、15-16 & JP 5482905 B2 & US 2013/0168547 A1 ([0135]-[0136], [0145]-[0153], Figures 12, 15, and 16 & EP 2615623 A1 & CN 103201821 A	1-6 7								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 06.03.2017	国際調査報告の発送日 14.03.2017									
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) 佐藤 仁美 電話番号 03-3581-1101 内線 3226	2G 4073								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-528892 A (レコ コーポレイション) 2013.07.11, 全文、 全図 & JP 2016-6795 A & US 2013/0056627 A1 (whole document) & US 2016/0240363 A1 & GB 2478300 A & GB 201003447 D0 & WO 2011/107836 A1 & DE 112010005323 T & CN 102939638 A	1-7