

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年7月26日 (26.07.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/083403 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 49/42 (2006.01) G01N 27/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/312024
- (22) 国際出願日: 2006年6月15日 (15.06.2006)
- (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2006-012600 2006年1月20日 (20.01.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 向畑 和男 (MUKAIBATAKE, Kazuo) [JP/JP]; 〒6048511 京都府

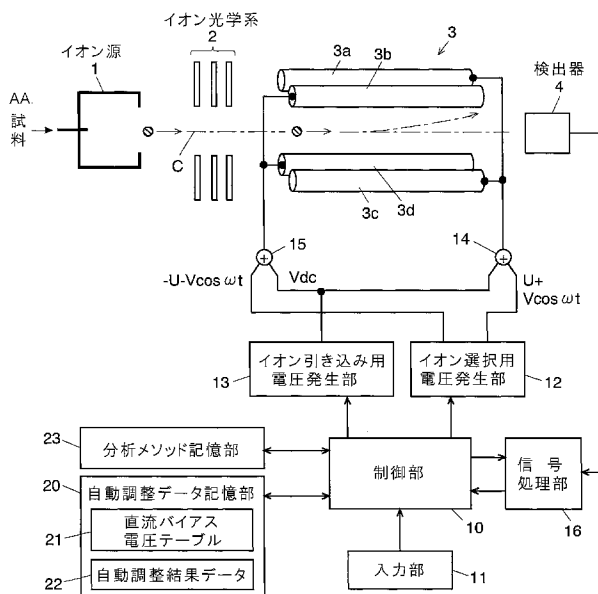
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 水谷 司朗 (MIZUTANI, Shiro) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 川名 修一 (KAWANA, Shuichi) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).

- (74) 代理人: 小林 良平 (KOBAYASI, Ryohei); 〒6008091 京都府京都市下京区東洞院通四條下ル元悪王子町37番地 豊元四條烏丸ビル7階 小林特許商標事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,

[続葉有]

(54) Title: QUADRUPOLE MASS SPECTROSCOPE

(54) 発明の名称: 四重極型質量分析装置



- AA... SAMPLE
- 1... ION SOURCE
- 2... ION OPTICAL SYSTEM
- 4... DETECTOR
- 10... CONTROL SECTION
- 11... INPUT SECTION
- 12... ION SELECTING VOLTAGE GENERATING SECTION
- 13... ION DRAWING VOLTAGE GENERATING SECTION
- 16... SIGNAL PROCESSING SECTION
- 20... AUTOMATIC REGULATION DATA STORAGE SECTION
- 21... DC BIAS VOLTAGE TABLE
- 22... AUTOMATIC REGULATION RESULT DATA
- 23... ANALYTIC METHOD STORAGE SECTION

(57) Abstract: A quadrupole mass spectroscope. A table (21) where a plurality of selectable scanning rates are made to correspond to appropriate DC bias voltages is stored in an automatic regulation data storage section (20). During automatic regulation, a control section (10) determines a DC bias voltage corresponding to each scan rate with reference to the table (21), fixes the output from an ion drawing voltage generating section (13) to the DC bias voltage, and finds out voltage conditions for maximizing a detection signal while varying other voltages applied to an ion optical system (2), for example. Optimal conditions are found for every scan rate and recorded in automatic regulation result data (22). When a target sample is analyzed, a DC bias voltage corresponding to a scan rate specified by an operator is determined from the table (21), optimal conditions are determined from the automatic regulation result data (22) and scan measurement conditions are determined based on them. Consequently, degradation in detection sensitivity can be suppressed when the scan rate of scan measurement is increased.

[続葉有]

WO 2007/083403 A1



LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、四重極質量分析装置に関する。

選択可能な複数の走査速度に適切な直流バイアス電圧を対応付けたテーブル(21)を予め自動調整データ記憶部(20)に記憶させておく。自動調整時には制御部(10)はテーブル(21)を参照して各走査速度に対応した直流バイアス電圧を求め、イオン引き込み用電圧発生部(13)の出力をこれに固定し、それ以外の例えばイオン光学系(2)への印加電圧等を変化させながら検出信号が最大となるような電圧条件を見い出す。そして、走査速度毎に最適条件を見つけて自動調整結果データ(22)に記録する。目的試料の分析時には、オペレータが指定した走査速度に応じた直流バイアス電圧をテーブル(21)から求め、自動調整結果データ(22)から最適条件を求め、それらに基づいてスキャン測定条件を決める。

これにより、スキャン測定 of 走査速度を大きくした場合における検出感度の低下を抑えることができる。

明 細 書

四重極型質量分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、イオンを質量電荷比 m/z に応じて分離する質量分析器として四重極質量フィルタを用いた四重極型質量分析装置に関する。

背景技術

[0002] 質量分析装置の1つとして、イオンを質量電荷比に応じて分離する質量分析器に四重極質量フィルタを用いた四重極型質量分析装置が知られている。図11(a)は一般的な四重極型質量分析装置の概略構成図である。四重極型質量分析装置では、例えば電子衝撃イオン化イオン源等のイオン源1において試料分子をイオン化し、発生したイオンをイオンレンズ等のイオン光学系2により収束(場合によっては加速)させて4本のロッド電極から成る四重極質量フィルタ3の長軸方向の空間に導入する。四重極質量フィルタ3の4本のロッド電極には、イオン選択のためにそれぞれ直流電圧と高周波電圧とを重畳した電圧が印加され、その電圧に応じて特定の質量電荷比を有するイオンのみがその長軸方向の空間を選択的に通り抜け、それ以外のイオンは途中で発散してしまう。そして、四重極質量フィルタ3を通り抜けてきたイオンを検出器4に導入して、イオン量に応じた電気信号を取り出す。

[0003] 四重極質量フィルタ3を通過するイオンの質量電荷比は、基本的に該フィルタ3へ印加する高周波電圧の振幅成分及び直流電圧に応じて変化するため、この電圧値が時間経過に伴って増加又は減少するように走査することにより、検出器4に到達するイオンの質量電荷比を所定の質量範囲に亘って走査することができる。これが、四重極型質量分析装置におけるスキャン測定である。また、四重極質量フィルタ3にイオンを引き込むべくその前段のイオン光学系2との間の空間に適宜の直流電場が形成されるように、四重極質量フィルタ3の各ロッド電極には共通のイオン引き込み用のバイアス電圧(直流電圧)が、上記イオン選択用の電圧にさらに重畳される。

[0004] スキャン測定における質量電荷比の走査速度は、マススペクトルにおける質量分解能やGC/MSやLC/MSでマスクロマトグラム又はトータルイオンクロマトグラムを作

成する際の時間分解能を左右する。そのため一般に、走査速度は分析条件パラメータの1つとして、分析目的や試料の種類等に応じてオペレータが適宜設定できるようになっている。従来の四重極型質量分析装置では、走査速度を変えた場合でも、四重極質量フィルタ3の各ロッド電極に印加されるイオン引き込み用のバイアス電圧は一定であった。そのため、次のような問題があった。即ち、図11 (b) に示すように、四重極質量フィルタ3の長軸方向の空間(空間長L)を通り抜けるための所要時間がtであるとする、この時間tはイオンが四重極質量フィルタ3の入口に到達した時点で各イオンが持つ運動エネルギーに依存する。上述したようにスキャン測定時には四重極質量フィルタ3へのイオン選択用電圧は連続的に変化するように走査されるため、上記イオンが長軸方向の空間を通り抜ける間にも上記印加電圧は変化しており、走査速度が大きいほど時間t期間内の電圧変化量 ΔV は大きくなる。

- [0005] イオンの通過時間に比べて走査時間が十分に長く、電圧変化量 ΔV が無視できる程度に小さい場合には實際上問題は発現しない。ところが、走査速度を大きく(走査時間を短く)すると、四重極質量フィルタ3内をイオンが通過する際の電圧変化量 ΔV が大きくなる。そして、電圧変化量 ΔV が無視できない程度に大きくなると、本来、四重極質量フィルタ3を通り抜けるべきイオンの一部が通り抜けられなくなり、検出器4に到達するイオン量が少なくなる。そのために走査速度を大きくすると検出感度が低下するという問題があった。
- [0006] こうした問題に対し、特許文献1に記載の質量分析装置では、走査速度に応じて四重極質量フィルタ3の各ロッド電極に印加されるイオン引き込み用のバイアス電圧を変化させることで、四重極質量フィルタ3内をイオンが通過する際の走査電圧の変化の影響を軽減するようにしている。即ち、スキャン測定の走査速度が大きい場合に四重極質量フィルタ3に導入されるイオンが持つ運動エネルギーが大きくなるように、イオン引き込み用のバイアス電圧を変化させる。これにより、走査速度を大きくした場合でも検出感度が低下することを回避することが可能である。
- [0007] ところで、四重極型質量分析装置では、四重極質量フィルタ3に或るイオン選択用電圧を印加する際の目的とするところのイオンの質量電荷比と実際に四重極質量フィルタ3を通り抜けて検出器4に到達したイオンの質量電荷比とのずれを修正したり、

或いは、イオン源1、イオン光学系2など各部に印加される電圧の最適値を見い出したりするために自動調整(オートチューニング)機能が備わっている(例えば特許文献2など参照)。自動調整を実行する自動調整モードでは、質量校正用の標準試料が用いられ、その標準試料中の成分の質量分析を実行することで該成分に対応した質量電荷比がマススペクトル上で所定位置に来るように調整を行ったり、或いは、その成分に対する検出信号が最大になるように各部の印加電圧を調整したりして、そのときの情報を記憶装置に格納する。

[0008] 上記のような自動調整は分析対象の未知試料の分析に先立って実行され、オペレータが質量範囲や走査速度などの分析条件パラメータを設定すると、上記記憶装置に格納されている情報に基づいて適切な電圧印加パターンや各部への印加電圧が設定され、その条件の下で分析が実行されるようになっている。

[0009] ところが、上述した従来の四重極型質量分析装置においては、自動調整の実行時には走査速度に応じた適切なイオン引き込み用バイアス電圧が考慮されていない。そのため、実際の未知試料分析時に走査速度に応じてイオン引き込み用バイアス電圧を変化させたとしても、目的イオンの検出信号が最大になるようにするという観点において、四重極質量フィルタ3とイオン光学系2との間の空間における直流電場が最適な状態になっているとは限らない。したがって、質量電荷比の走査速度が大きな値に設定されたときに検出感度が犠牲になるおそれがあった。

[0010] また、特許文献1に記載のように走査速度に応じて四重極質量フィルタ3の各ロッド電極に印加されるイオン引き込み用バイアス電圧を変化させる構成としても、全質量範囲において高い検出感度を確保することは困難である。その理由について説明する。いまイオンの初期エネルギーを無視すると、四重極質量フィルタ3を通過するイオンの飛行速度 v は理論的に次の式で表される。

$$(1/2)mv^2 = eE \quad \dots(1)$$

ここで E はイオン引き込み用バイアス電圧、 m はイオンの質量、 e は素電荷(1.602×10^{-19})である。したがって、

$$v = (2eE/m)^{1/2} \quad \dots(2)$$

となり、イオンが空間長 L の四重極質量フィルタ3を通過するに要する時間 t は、

$$t=L/v=L/(2eE/m)^{1/2}=L\times(m/2eE)^{1/2} \quad \dots(3)$$

となる。

[0011] ここで走査速度と1質量単位(ここでは1m/zとする)を測定するに要する時間との関係は図12に示すようになる。例えば走査速度が15000[amu/sec]であるときには1質量単位当たりの測定時間は66.67[μ sec]となり、これは、イオンが四重極質量フィルタ3を通り抜けるのに66.67[μ sec]よりも長い時間を要すると検出器4へのイオンの到達がデータの測定周期に間に合わずに感度低下を引き起こすことを意味している。上記(2)式で明らかなようにイオン速度vは質量mが大きいほど遅くなるから、質量電荷比が相対的に小さなイオンでは検出感度が得られても、質量電荷比が相対的に大きなイオンでは検出感度が低下するおそれが高いことになる。イオン引き込み用バイアス電圧を高くすることでイオンの通過時間を短くすれば、上記のような検出感度の低下は避けられるものの、ロッド電極による四重極電場内でのイオンの振動回数の減少や運動エネルギーのばらつきによって質量スペクトルの質量分解能が悪化するおそれがある。

[0012] 特許文献1:特開2002-25498号公報

特許文献2:特許第3478169号公報(段落[0018])

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は上記課題を解決するために成されたものであり、その第1の目的とするところは、質量電荷比の走査速度を大きくした場合でも、確実に高い検出感度を達成することができる四重極型質量分析装置を提供することにある。

[0014] また本発明の第2の目的とするところは、走査速度を大きくした場合でも特に質量電荷比の大きな領域においてイオンの検出感度を向上させることができ、質量電荷比の小さな領域では高い質量分解能を確保することができる四重極型質量分析装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 上記第1の目的を達成するために成された第1発明は、試料分子をイオン化するイオン源と、該イオン源で発生したイオンのうち特定の質量電荷比を有するイオンを選

択的に通過させる四重極質量フィルタと、前記イオン源で発生したイオンを前記四重極質量フィルタに輸送するために両者の間に設けられるイオン光学系と、前記四重極質量フィルタを通過したイオンを検出する検出器と、を具備する四重極型質量分析装置において、

a)前記四重極質量フィルタへのイオンの引き込み用の直流電場を該四重極質量フィルタと前記イオン光学系との間に形成するために、該四重極質量フィルタに直流バイアス電圧を印加するための電圧印加手段と、

b)前記四重極質量フィルタでの質量電荷比の走査速度と該走査速度に応じた適切な直流バイアス電圧との関係を示すバイアス電圧情報を予め記憶しておく記憶手段と、

c)各部への印加電圧を自動調整する自動調整モードにおいて、或る1つ又は複数の走査速度を設定して前記記憶手段に記憶されている前記情報に基づいて直流バイアス電圧を求め、その直流バイアス電圧を前記電圧印加手段により四重極質量フィルタに印加する条件の下で前記検出器で得られる検出信号の信号強度が最大になるような電圧条件を見出してこれを記録する調整実行手段と、

d)オペレータにより走査速度が分析条件の1つとして設定されたときに、前記記憶手段に記憶されている前記バイアス電圧情報に基づいて得られる直流バイアス電圧と、前記調整実行手段により見い出された電圧条件とを設定して、目的試料に対する分析を実行する分析実行手段と、

を備えることを特徴としている。

[0016] また上記第2の目的を達成するために成された第2発明は、試料分子をイオン化するイオン源と、該イオン源で発生したイオンのうち特定の質量電荷比を有するイオンを選択的に通過させる四重極質量フィルタと、前記イオン源で発生したイオンを前記四重極質量フィルタに輸送するために両者の間に設けられるイオン光学系と、前記四重極質量フィルタを通過したイオンを検出する検出器と、を具備する四重極型質量分析装置において、

a)前記四重極質量フィルタへのイオンの引き込み用の直流電場を該四重極質量フィルタと前記イオン光学系との間に形成するために、該四重極質量フィルタに直流バ

イアス電圧を印加するための電圧印加手段と、

b)前記四重極質量フィルタでの質量電荷比の走査速度及び分析対象とするイオンの質量電荷比と、それらに応じた適切な直流バイアス電圧との関係を示すバイアス電圧情報を予め記憶しておく記憶手段と、

c)走査速度が分析条件の1つとして設定された下で、前記記憶手段に記憶されている前記バイアス電圧情報に従って設定された走査速度に対応して且つ質量走査による質量電荷比の変化に応じて直流バイアス電圧を変化させるように前記電圧印加手段を制御しつつ目的試料に対する質量分析を実行する分析実行手段と、
を備えることを特徴としている。

発明の効果

[0017] 第1発明に係る四重極型質量分析装置では、四重極質量フィルタでの質量電荷比の走査速度と該走査速度に応じた適切な直流バイアス電圧との関係を示すバイアス電圧情報が、例えばテーブル形式で予め記憶手段に記憶されている。このバイアス電圧情報は、本装置がメーカーから出荷される前の調整段階において予めメーカー側で設定しておくようにすればよい。また、選択可能な複数の走査速度のそれぞれの走査速度において四重極質量フィルタに印加する直流バイアス電圧を変化させつつ検出器による検出信号をモニタすることにより信号強度が最大となる直流バイアス電圧値を見出す操作を繰り返すことにより、バイアス電圧情報を求めて記憶手段に記憶させるバイアス電圧情報取得手段を備える構成としてもよい。

[0018] いずれにしても自動調整の実行前には記憶手段にバイアス電圧情報が記憶されているので、自動調整モードにおいて調整実行手段は上記バイアス電圧情報を用いて実行しようとする走査速度に対応した直流バイアス電圧を求める。そして、その直流バイアス電圧を電圧印加手段により四重極質量フィルタに印加する条件の下で検出器で得られる検出信号の信号強度が最大になるような電圧条件を見出し、これを自動調整結果として記録する。このとき、好ましくは、選択可能な複数の走査速度に対応してそれぞれ適切な直流バイアス電圧を求め、四重極質量フィルタに印加する直流バイアス電圧を変化させながら各走査速度毎の自動調整を実行するとよい。そして、目的試料の分析に際してオペレータが分析条件の1つとして走査速度を設定

すると、分析実行手段は、記憶手段に記憶されているバイアス電圧情報に基づいて適切な直流バイアス電圧を求めるとともに、調整実行手段により見いだされた電圧条件を設定して、目的試料に対する分析を実行する。

[0019] これによれば、四重極質量フィルタにおいてイオン選択用電圧の走査速度に対応した最適又はそれに近い直流バイアス電圧が設定された条件の下で、各部の電圧条件などを自動的に最適又はそれに近い状態に設定するための自動調整が実行される。また、目的試料の分析の際にもオペレータが設定した走査速度に対応した適切な直流バイアス電圧が自動的に設定される。したがって、オペレータは自動調整の際の直流バイアス電圧設定について特に意識することなく、適切な直流バイアス電圧の下で試料の分析を実行することができる。これにより、走査速度を大きくした場合にも検出感度を良好に維持することができる。

[0020] また特に自動調整時に、選択可能な複数の走査速度に対応してそれぞれ適切な直流バイアス電圧を求め、その条件の下で各走査速度毎の自動調整を実行する構成としておけば、オペレータがいずれの走査速度を選択した場合でも最適な状態となるように四重極質量フィルタの直流バイアス電圧を設定して目的試料の分析を行うことができる。

[0021] 第2発明に係る四重極型質量分析装置では、記憶手段に格納されているバイアス電圧情報は、四重極質量フィルタでの質量電荷比の走査速度に応じて適切な直流バイアス電圧を設定可能な情報であるとともに、同じ走査速度であっても質量電荷比に応じて異なる(同じ場合もあり得る)直流バイアス電圧を設定可能な情報となっている。その情報の形式は第1発明と同様に例えばテーブル形式等とすることができ、本装置がメーカーから出荷される前の調整段階において予めメーカー側で設定しておくようにしてもよいし、或いは、後で各装置毎に実際に標準試料を用いた予備実験(或いは自動調整動作)により作成されるようにしてもよい。

[0022] いずれにしても或る走査速度が設定された条件の下で分析実行手段は、所定の質量範囲に亘る質量走査を設定された走査速度で以て実行するが、その際に記憶手段に記憶されているバイアス電圧情報に基づいて、設定された走査速度に対応し且つ走査による質量電荷比の変化(増加又は減少)に応じて直流バイアス電圧が順次

変化するように電圧印加手段を制御する。一般的な傾向としては、走査速度が大きいほど検出感度が低下するが、特に走査速度が相対的に大きな領域では分析対象のイオンの質量電荷比が大きくなると検出感度の低下が顕著になる。そこで、こうした走査速度の大小と質量電荷比の大小による検出感度の低下を補正するようなバイアス電圧情報を記憶手段に記憶させておき、分析実行手段はこれに基づいて四重極質量フィルタに印加する直流バイアス電圧を調整する。このようにして第2発明に係る四重極型質量分析装置によれば、走査速度を大きくした場合に従来よりも確実に検出感度を向上させることができる。

[0023] 但し、四重極質量フィルタへ印加する直流バイアス電圧を大きくしてイオンの通過速度を速めると、マススペクトルの質量分解能は低下することになる。そこで、好ましくは、前記記憶手段は、走査速度が相対的に大きい場合の検出感度の低下を補正するための直流バイアス電圧を設定するための第1バイアス電圧情報と、検出感度低下の補正の程度を抑えた又は補正を行わないような直流バイアス電圧を設定するための第2バイアス電圧情報とを併せ持つ構成とするとい。

[0024] この構成によれば、例えば比較的含有濃度の低い成分を分析対象とする場合には第1バイアス電圧情報を用いることにより検出感度の高いマススペクトルを取得することができ、一方、比較的含有濃度が高い成分を分析対象とする場合や特に高い質量分解能での分析が必要な場合に第2バイアス電圧情報を用いることにより質量分解能の高いマススペクトルを取得することができる。

[0025] さらにまた、第2発明に係る四重極型質量分析装置の実施態様として、所定質量範囲の質量走査を繰り返し行う場合に、前記分析実行手段は、前記記憶手段に保持されている第1及び第2のバイアス電圧情報に基づいて設定される直流バイアス電圧を切り替えながら質量分析を実行する構成とすることができる。具体的には例えば、1回又は複数回の質量走査毎に直流バイアス電圧の設定を第1バイアス電圧情報に基づくものと第2バイアス電圧情報に基づくものとで交互に切り替える構成とすることができる。これにより、1回の質量分析の実行によって質量分解能の高いマススペクトルと検出感度の高いマススペクトルとを並行して取得することができ、分析作業の効率化が図れるとともに試料の使用量も少なくて済む。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本発明の第1実施例による四重極型質量分析装置の要部の構成図。
[図2]第1実施例の四重極型質量分析装置における直流バイアス電圧テーブルの記憶内容を示す図。
[図3]本発明の第2実施例による四重極型質量分析装置の要部の構成図。
[図4]第2実施例の四重極型質量分析装置における直流バイアス電圧テーブルの記憶内容を示す図。
[図5]適切な質量分析が行える条件の下での走査速度と質量電荷比と四重極質量フィルタの直流バイアス電圧との関係を示す図。
[図6]図5に基づく走査速度一定(10000amu/sec)の場合の質量電荷比と直流バイアス電圧との関係を示す図。
[図7]図5に基づく質量電荷比一定(m/z 1000)の場合の走査速度と直流バイアス電圧との関係を示す図。
[図8]各種質量電荷比において直流バイアス電圧一定の下での検出感度の変化を実測した結果を示す図。
[図9]図8に示した検出感度の変化をなくすように直流バイアス電圧を調整した場合の直流バイアス電圧と走査速度との関係を示す図。
[図10]スキャン測定におけるモード切り替えの一例を示す図。
[図11]四重極型質量分析装置の原理構成図(a)、及びイオンの通過時間と四重極質量フィルタの直流バイアス電圧の変化量との関係を示す図(b)。
[図12]走査速度と1質量単位を測定するに要する時間との関係を示す図。

符号の説明

- [0027] 1…イオン源
2…イオン光学系
3…四重極質量フィルタ
3a、3b、3c、3d…ロッド電極
4…検出器
10…制御部

- 11…入力部
 - 12…イオン選択用電圧発生部
 - 13…イオン引き込み用電圧発生部
 - 14、15…電圧加算器
 - 16…信号処理部
 - 20…自動調整データ記憶部
 - 21…直流バイアス電圧テーブル
 - 22…自動調整結果データ
 - 23…分析メソッド記憶部
 - 24…直流バイアス電圧設定用テーブル
- 発明を実施するための最良の形態

[0028] [第1実施例]

以下、第1発明に係る四重極質量分析装置の一実施例(第1実施例)を図面を参照して説明する。図1は第1実施例による四重極型質量分析装置の要部の構成図である。

[0029] 図示しない真空室内部には、既に述べたように、イオン源1、イオン光学系2、四重極質量フィルタ3、及び検出器4が配設されている。四重極質量フィルタ3にあつては、4本のロッド電極3a、3b、3c、3dがイオン光軸Cを中心とする所定半径の円筒に内接するように配置され、イオン光軸Cを挟んで対向する2本を1組とするロッド電極が接続され、周方向に隣接するロッド電極には異なる電圧が印加されるようになっている。ロッド電極3a～3dに電圧を印加するために、イオン選択用電圧発生部12、イオン引き込み用電圧発生部13、及び2つの電圧加算器14、15が設けられ、イオン選択用電圧発生部12及びイオン引き込み用電圧発生部13は制御部10の制御の下に所定の電圧を発生する。制御部10には自動調整データ記憶部20と分析メソッド記憶部23とが接続され、自動調整データ記憶部20には直流バイアス電圧テーブル21と自動調整結果データ22とを含む。さらに制御部10にはオペレータが操作する入力部11も接続されている。

[0030] 制御部10は、CPU、メモリなどを含んで構成されるコンピュータを中心にその機能

が実現され、自動調整データ記憶部20や分析メソッド記憶部23はコンピュータに内蔵されるハードディスク等の記憶装置により具現化される。なお、図1では記載を省略しているが、イオン源1、イオン光学系2、検出器4にもそれぞれ所定の電圧を印加する必要がある、そのための電圧源が設けられ、制御部10はこうした電圧源も制御する機能を有する。

[0031] イオン選択用電圧発生部12は、互いに極性の異なる $\pm U$ なる2系統の直流電圧を発生する直流電源と、互いに位相が 180° 異なる $\pm V \cdot \cos \omega t$ なる交流電圧を発生する高周波電源とを含み、これら電圧をそれぞれ重畳して $\pm (U + V \cdot \cos \omega t)$ なる2系統の電圧を生成するものである。一方、イオン引き込み用電圧発生部13は、四重極質量フィルタ3の長軸方向の空間に効率良くイオンが導入されるように直流電場を形成するために、四重極質量フィルタ3の前段のイオン光学系2に印加される直流電圧との間の電圧差が適切になるように各ロッド電極3a~3dに印加すべき共通の直流バイアス電圧 V_{dc} を生成するものである。電圧加算器14はイオン選択用電圧 $U + V \cdot \cos \omega t$ と直流バイアス電圧 V_{dc} とを加算して $(V_{dc} + U) + V \cdot \cos \omega t$ なる電圧をロッド電極3a、3cに印加し、電圧加算器15はイオン選択用電圧 $-U - V \cdot \cos \omega t$ と直流バイアス電圧 V_{dc} とを加算し、 $(V_{dc} - U) - V \cdot \cos \omega t$ なる電圧をロッド電極3b、3dに印加する。

[0032] 上記のような電圧が各ロッド電極3a~3dに印加されたとき、四重極質量フィルタ3の長軸空間を通り抜け得るイオンの質量電荷比 m/z は理論的に次のようになる。

$$m/z = K (V / r^2 \omega^2) \quad \dots(4)$$

ここで K は定数であり、 r は各ロッド電極3a~3dの内接円の半径である。したがって、 V を変化させることにより質量電荷比 m/z を走査することが可能であるが、実際にはイオンの飛行の安定性を考慮して、スキャン測定時には、

$$U = a \cdot V + b \quad \dots(5)$$

ここで a 、 b は所定の定数の関係を維持しながら V を変化させる(したがって、 V の変化に伴い U も変化させることになる)。

[0033] スキャン測定時に質量電荷比の走査速度を小さく(速度を遅く)すれば質量分解能

は向上するが、その反面、所定時間当たりの繰り返し走査回数が少なくなるため時間分解能は低下する。そのため、ガスクロマトグラフや液体クロマトグラフの検出器とする場合、短時間だけ溶出する成分を見逃すおそれがある。そこで、分析目的や分析対象の試料の種類などによって適切な走査速度を設定することが好ましく、そのために、この実施例の質量分析装置では走査速度はSS1～SS10の10段階のいずれかを選択できるようになっている。

[0034] 図2は、第1実施例の四重極質量分析装置における直流バイアス電圧テーブル21の記憶内容を示す図である。直流バイアス電圧テーブル21には、上述したようにスキャン測定時に選択可能な10段階の走査速度にそれぞれ対応して適切な直流バイアス電圧 V_{dc} の値が保持されている。この走査速度と直流バイアス電圧との関係は本装置の製造メーカーが工場出荷前の調整段階で調べて直流バイアス電圧テーブル21に記憶させておくようにすることができる。

[0035] 次に上記構成を有する四重極型質量分析装置における特徴的な動作を説明する。

[0036] 一般に質量分析装置では使用に先立って調整作業が必要になる。そこで、オペレータは入力部11により自動調整の実行を指示する。制御部10はこの指示を受けると所定のプログラムに従って自動調整作業を実行する。このとき、制御部10はまず走査速度をSS1に設定し、直流バイアス電圧テーブル21を参照して走査速度SS1に対応した直流バイアス電圧 V_{dc1} を求める。そして、調整実行条件として、イオン引き込み用電圧発生部13の出力電圧は V_{dc1} に固定し、他の電圧条件、例えばイオン光学系2への印加電圧、イオン選択用電圧発生部12による出力電圧、検出器4への印加電圧などを適当に変化させるようにする。

[0037] イオン源1には含有成分の種類や濃度が既知である図示しない標準試料を導入し、イオン源1はこの標準試料に含まれる成分をイオン化する。イオン源1で生成されたイオンは、イオン源1とイオン光学系2との間の電位差により発生する電場によってイオン源1から引き出されてイオン光学系2に向かって加速される。そして、イオン光学系2により収束(或いはさらに加速)されたあとに、四重極質量フィルタ3の長軸方向の空間に導入される。そして、四重極質量フィルタ3を通り抜け得たイオンが検出器4

に到達し、検出器4はそのイオン量に応じた検出信号を出力する。

[0038] 分析対象のイオンの質量電荷比は一定であるから、上述したように各部の電圧条件が変化されて検出器4へのイオンの到達効率が変化すると検出信号も変化する。そこで、信号処理部16は検出信号を監視し、制御部10は検出信号が最大となったときの電圧条件を最適条件とみなして自動調整結果データ22に格納する。走査速度SS1に対する最適条件が求めたならば、次に走査速度をSS2に変更し、直流バイアス電圧テーブル21を参照して走査速度SS2に対応した直流バイアス電圧V_{dc2}を求める。そして、調整実行条件として、イオン引き込み用電圧発生部13の出力電圧はV_{dc2}に固定し、イオン光学系2への印加電圧、イオン選択用電圧発生部12による出力電圧、検出器4への印加電圧などを適当に変化させるようにする。そして上述したように走査速度SS1の場合と同様にして、走査速度SS2に対する最適条件を求めて自動調整結果データ22に格納する。

[0039] そして、これを走査速度SS10まで繰り返し、各走査速度SS1～SS10に対応した最適条件を求めてこれを自動調整結果データ22に記録しておく。以上により、自動調整が終了する。

[0040] 次に、目的試料に対するスキャン測定を行う際には、オペレータは入力部11より質量分析に必要なパラメータとして、質量範囲や走査速度などを入力設定する。走査速度については上述したようにSS1～SS10のいずれかを選択することになる。このように設定された分析条件は分析メソッド記憶部23の中にファイル形式で保存される。

[0041] 制御部10は走査速度が設定されると、直流バイアス電圧テーブル21を参照して対応する直流バイアス電圧を求め、イオン引き込み用電圧発生部13の出力電圧をこれに固定する。また、自動調整結果データ22により設定された走査速度に対応した最適条件の値を導出し、これに基づいてイオン光学系2や検出器4への印加電圧を決めるとともに、イオン選択用電圧発生部12により発生する電圧の初期値や電圧走査のためのパラメータ(例えば上記(5)式における定数a、bなど)を決定する。

[0042] 全般的には、走査速度が大きくなるほどイオン光学系2と四重極質量フィルタ3との間の直流電位差が大きくなり、イオンが四重極質量フィルタ3に導入される時点での

運動エネルギーが大きくなる。四重極質量フィルタ3の入口でイオンが有する運動エネルギーが大きいほど飛行速度は大きいから、長軸方向の空間を通り抜ける所要時間は短くなる。したがって、つまり、図11(b)でいうと電圧変化量 ΔV の傾きはそのままイオン通過時間 t が短くなるから、時間 t 内での実質的な電圧変化量は小さくて済み、その結果、イオンはこの電圧変化の影響を受けにくくなる。それによって、本来通過すべきイオンが通過し易くなり、検出器4に到達するイオン量が増加し検出感度は向上する。

[0043] 上記構成によれば、自動調整の際に各走査速度に対応して最適な直流バイアス電圧が設定された状態で自動調整が実行されて最適条件が求まり、実際の目的試料の分析時にもオペレータが指定した走査速度に応じた最適な直流バイアス電圧が設定されるとともにその下で調整された最適条件が設定されるので、四重極質量フィルタ3での目的イオンの通過が非常に良好に行われることになる。但し、自動調整時に各走査速度に対応して最適条件を求める必要があるため、自動調整に要する時間が長くなる危惧がある。そこで、自動調整時には標準的な走査速度を1つ決めておき、その走査速度に対応した直流バイアス電圧を求めてこれを設定して最適条件を見い出すようにしてもよい。この場合には、必ずしもオペレータが指定した走査速度に対応した直流バイアス電圧の下での自動調整ではないものの、実質的にはそれほど検出感度を損なわない分析が可能である。

[0044] また、上記第1実施例では直流バイアス電圧テーブルは予め自動調整データ記憶部に組み込まれており、ユーザーがこれを変更したり修正したりすることは想定していなかったが、装置の経年変化や部品の交換などにより装置の状態が変化した場合に直流バイアス電圧テーブル自体を変更したほうがより良好な分析が可能となることが考えられる。そこで、自動調整の一環として、或いは自動調整とは別に、検出器4による検出信号を監視しながら直流バイアス電圧を走査する機能を持たせ、検出信号が最大になるような直流バイアス電圧を見い出すことで直流バイアス電圧テーブルを作成する或いは更新するようにしてもよい。

[0045] [第2実施例]

次に第2発明に係る四重極質量分析装置の一実施例(第2実施例)を図面を参照

して説明する。図3は第2実施例による四重極型質量分析装置の要部の構成図である。図1に示した第1実施例の四重極質量分析装置と同一又は相当する構成要素には同一符号を付して詳細な説明を省略する。

[0046] 制御部10は所定質量範囲のスキャン測定を実行する際に、直流バイアス電圧設定用テーブル24から読み出したパラメータに従ってイオン引き込み用電圧発生部13を制御し、イオン引き込み用電圧発生部13は所定の直流バイアス電圧Vdcを電圧加算器14、15に与える。この第2実施例の四重極質量分析装置では、このときの直流バイアス電圧Vdcを走査速度のみならず走査によって順次変化する質量電荷比に応じて変化させるように制御を行うことで、検出感度を高めたり質量分解能を高めたりする。

[0047] ここで、適切な直流バイアス電圧の決め方について説明する。前述のように質量mのイオンの速度vは、イオン引き込み用の直流バイアス電圧E、素電荷eに対して次式で決まる。

$$(1/2)mv^2 = eE \quad \dots(1)$$

また、走査速度と1質量単位当たりの測定時間との関係は図12に示すようになる。これらから、四重極質量フィルタを通り抜けたイオンの検出器への到達がデータの測定周期に間に合うような条件(適切な質量分析条件)の下での直流バイアス電圧と走査速度と質量電荷比との関係を、計算により求めることができる。その計算結果を図5に示す。この図から明らかなように走査速度が1000、2000程度と小さい場合には、質量電荷比に応じて直流バイアス電圧を変える必要はない。これに対し、走査速度が大きい場合には、質量電荷比の増加に伴って直流バイアス電圧を増加させる必要がある。

[0048] 図6及び図7は図5を2次元的に切り出した図であり、図6は走査速度一定(10000amu/sec)の場合の質量電荷比と直流バイアス電圧との関係を示す図である。また図7は質量電荷比一定(m/z1000)の場合の走査速度と直流バイアス電圧との関係を示す図である。図7より、同一質量電荷比(ここではm/z1000)のイオンを分析するために走査速度の増加に対し直流バイアス電圧をほぼ2乗に比例して増加させる必要があることが分かる。一方、図6より、同一走査速度において、つまり或る走査速度(ここ

では10000amu/sec)で以て質量電荷比が増加するように変化させる(つまり質量走査を行う)際には直流バイアス電圧をほぼ直線的に増加させる必要があることが分かる。従来の四重極質量分析装置では図7に示すような直流バイアス電圧の変化の必要性は考慮されていたものの、図6に示すような直流バイアス電圧の変化の必要性は考慮されていなかった。

[0049] 図8は各種質量電荷比において直流バイアス電圧一定の下での検出感度の変化を実測した結果を示す図である。この図8から分かるように質量電荷比が増加すると検出感度が低下する。そこで、この検出感度の低下を補正してほぼ一定の検出感度を維持できるように直流バイアス電圧の調整を試みた場合の直流バイアス電圧と走査速度及び質量電荷比との関係を示すのが図9である。このような関係を予め実測し、走査速度と質量電荷比に対する適切な直流バイアス電圧を求めることにより、図4に示すようなテーブルを作成することができる。これを直流バイアス電圧設定用テーブル24の高速走査モード用24aとして保持しておけばよい。

[0050] なお、第1実施例で説明したように自動調整動作の実行によって上記のようなテーブルを作成することも可能であるが、装置毎の差が小さくしかも装置の長期間の使用による経時変化が殆どないものと考えられるので、通常、予め装置メーカー側で決めておくようにすることができる。

[0051] 上記のように感度低下を補正した直流バイアス電圧を印加すると、感度低下は免れるものの質量分解能が悪くなる。そこで、上記のような質量電荷比の増加による感度低下を補正しないような直流バイアス電圧を算出するためのテーブルも別途作成しておき、直流バイアス電圧設定用テーブル24の通常走査モード用24bとして設定しておく。そして、分析を実行する際に分析目的や質量範囲に応じてオペレータがいずれかのモードを選択するようにし、それによって制御部10は使用するテーブルを切り替えるようにするとよい。

[0052] また、同一の質量範囲を繰り返し走査するスキャン測定を行う場合には、図10に示すように、制御部10が1回の質量走査毎(又は複数回の質量走査毎)に高速走査モードと通常走査モードとを交互に切り替え、異なる直流バイアス電圧の設定を行えるようにしてもよい。こうして異なるモードに対応して収集されたデータによりそれぞれマ

スペクトルを作成するようにすれば、感度は比較的低いものの質量分解能の高いマススペクトルと質量分解能は比較的低いものの感度の高いマススペクトルとを1回の質量分析において同時に得ることができる。

[0053] なお、上記実施例は本発明の一例であり、本発明の趣旨の範囲で適宜に変形、追加、修正を行っても本願請求の範囲に包含されることは明らかである。

請求の範囲

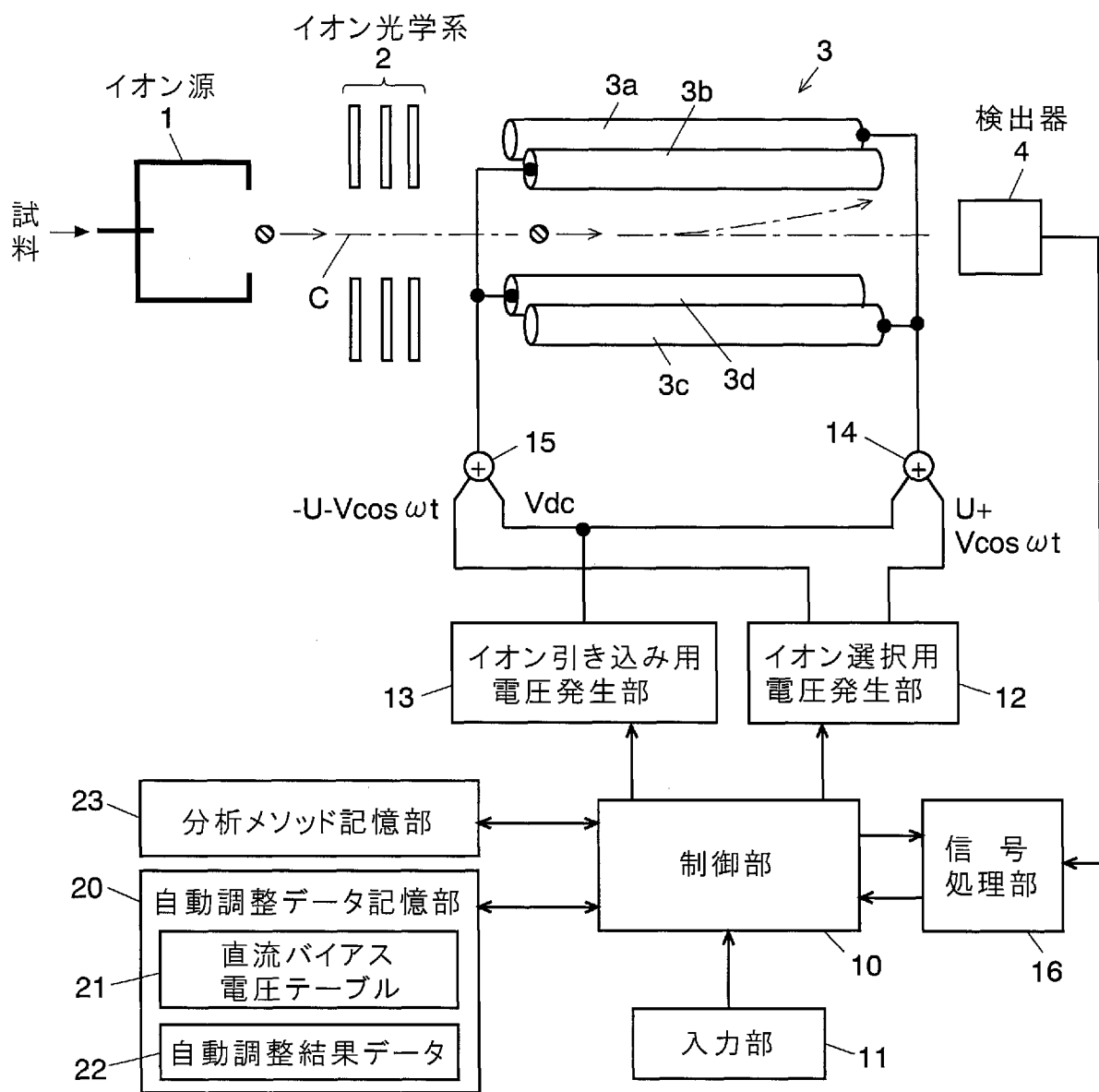
- [1] 試料分子をイオン化するイオン源と、該イオン源で発生したイオンのうち特定の質量電荷比を有するイオンを選択的に通過させる四重極質量フィルタと、前記イオン源で発生したイオンを前記四重極質量フィルタに輸送するために両者の間に設けられるイオン光学系と、前記四重極質量フィルタを通過したイオンを検出する検出器と、を具備する四重極型質量分析装置において、
- a)前記四重極質量フィルタへのイオンの引き込み用の直流電場を該四重極質量フィルタと前記イオン光学系との間に形成するために、該四重極質量フィルタに直流バイアス電圧を印加するための電圧印加手段と、
 - b)前記四重極質量フィルタでの質量電荷比の走査速度と該走査速度に応じた適切な直流バイアス電圧との関係を示すバイアス電圧情報を予め記憶しておく記憶手段と、
 - c)各部への印加電圧を自動調整する自動調整モードにおいて、或る1つ又は複数の走査速度を設定して前記記憶手段に記憶されている前記情報に基づいて直流バイアス電圧を求め、その直流バイアス電圧を前記電圧印加手段により四重極質量フィルタに印加する条件の下で前記検出器で得られる検出信号の信号強度が最大になるような電圧条件を見出してこれを記録する調整実行手段と、
 - d)オペレータにより走査速度が分析条件の1つとして設定されたときに、前記記憶手段に記憶されている前記バイアス電圧情報に基づいて得られる直流バイアス電圧と、前記調整実行手段により見いだされた電圧条件とを設定して、目的試料に対する分析を実行する分析実行手段と、
- を備えることを特徴とする四重極型質量分析装置。
- [2] 前記自動調整モードにおいて、選択可能な複数の走査速度に対応してそれぞれ前記記憶手段に記憶されている前記バイアス電圧情報を参照して適切な直流バイアス電圧を求め、前記四重極質量フィルタに印加する直流バイアス電圧を変化させつつ各走査速度毎の自動調整を実行することを特徴とする請求項1に記載の四重極型質量分析装置。
- [3] 選択可能な複数の走査速度のそれぞれの走査速度において前記四重極質量フィ

ルタに印加する直流バイアス電圧を変化させつつ前記検出器による検出信号をモニタすることにより信号強度が最大となる直流バイアス電圧値を見出す操作を繰り返すことにより、前記バイアス電圧情報を求めて前記記憶手段に記憶させるバイアス電圧情報取得手段を備えることを特徴とする請求項1又は2に記載の四重極型質量分析装置。

- [4] 試料分子をイオン化するイオン源と、該イオン源で発生したイオンのうち特定の質量電荷比を有するイオンを選択的に通過させる四重極質量フィルタと、前記イオン源で発生したイオンを前記四重極質量フィルタに輸送するために両者の間に設けられるイオン光学系と、前記四重極質量フィルタを通過したイオンを検出する検出器と、を具備する四重極型質量分析装置において、
- a)前記四重極質量フィルタへのイオンの引き込み用の直流電場を該四重極質量フィルタと前記イオン光学系との間に形成するために、該四重極質量フィルタに直流バイアス電圧を印加するための電圧印加手段と、
 - b)前記四重極質量フィルタでの質量電荷比の走査速度及び分析対象とするイオンの質量電荷比と、それらに応じた適切な直流バイアス電圧との関係を示すバイアス電圧情報を予め記憶しておく記憶手段と、
 - c)走査速度が分析条件の1つとして設定された下で、前記記憶手段に記憶されている前記バイアス電圧情報に従って設定された走査速度に対応して且つ質量走査による質量電荷比の変化に応じて直流バイアス電圧を変化させるように前記電圧印加手段を制御しつつ目的試料に対する質量分析を実行する分析実行手段と、
- を備えることを特徴とする四重極型質量分析装置。
- [5] 前記記憶手段は、走査速度が相対的に大きい場合の検出感度の低下を補正するための直流バイアス電圧を設定するための第1バイアス電圧情報と、検出感度低下の補正の程度を抑えた又は補正を行わないような直流バイアス電圧を設定するための第2バイアス電圧情報とを併せ持つことを特徴とする請求項4に記載の四重極型質量分析装置。
- [6] 所定質量範囲の質量走査を繰り返す行う場合に、前記分析実行手段は、前記記憶手段に保持されている第1及び第2のバイアス電圧情報に基づいて設定される直流

バイアス電圧を切り替えながら質量分析を実行することを特徴とする請求項5に記載の四重極型質量分析装置。

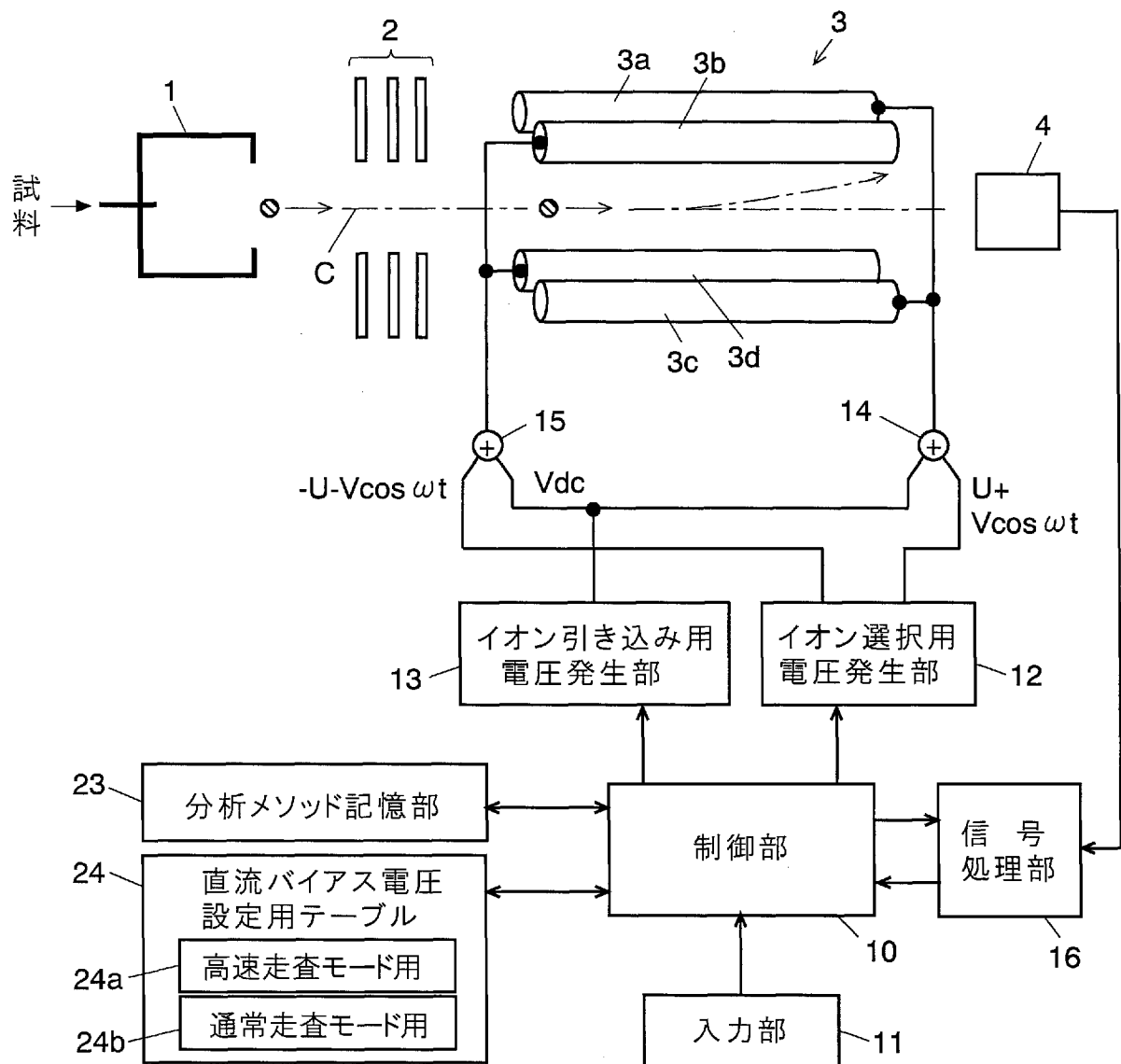
[図1]



[図2]

走査速度	直流バイアス電圧
SS1	Vdc1
SS2	Vdc2
SS3	Vdc3
SS4	Vdc4
⋮	⋮
SS10	Vdc10

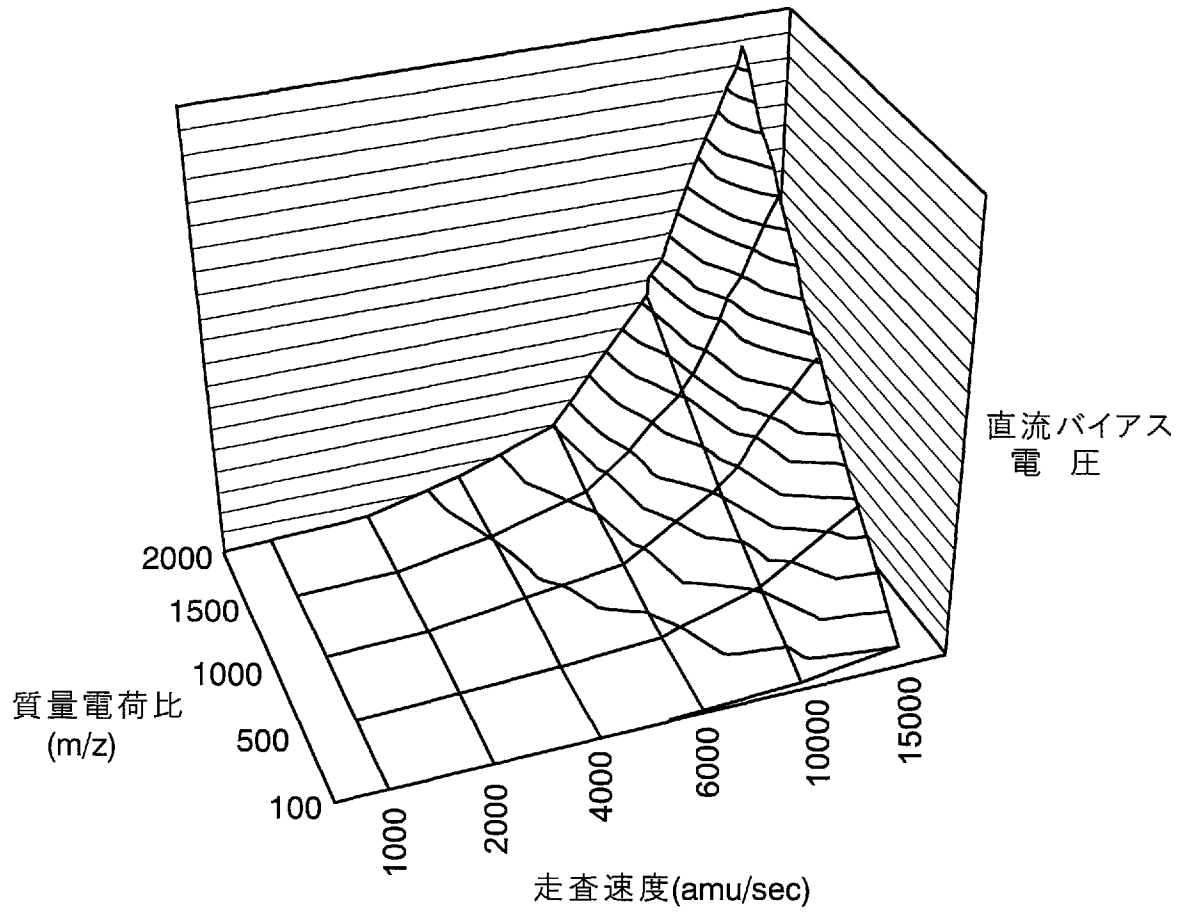
[図3]



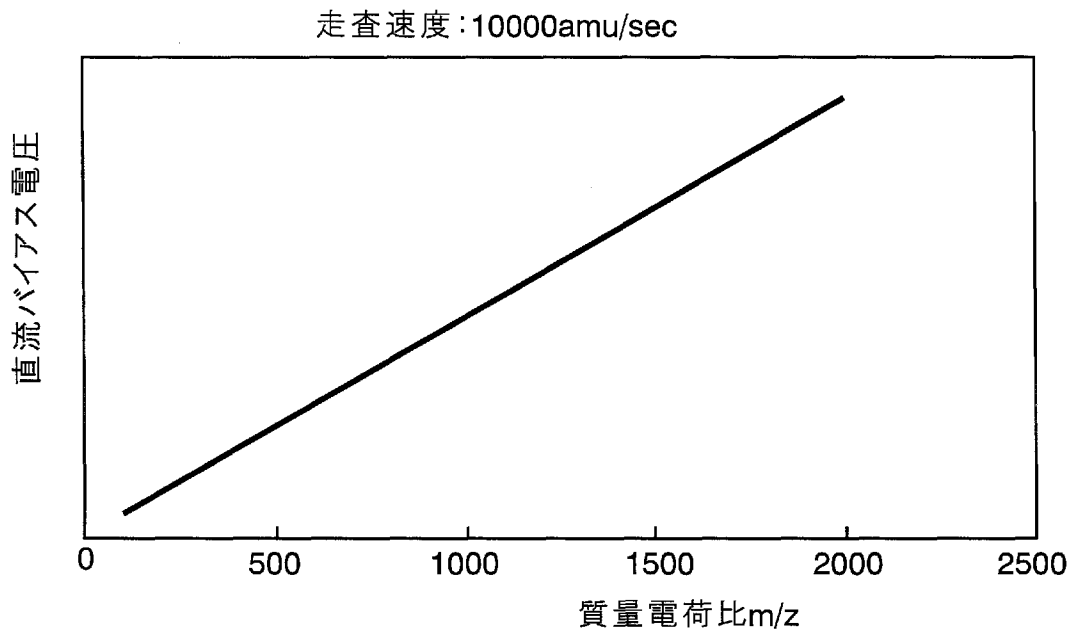
[図4]

走査速度	質量電荷比	直流バイアス電圧
SS1	m/z1 m/z2 ⋮	Vdc11 Vdc12 ⋮
SS2	m/z1 m/z2 ⋮	Vdc21 Vdc22 ⋮
⋮	⋮	⋮

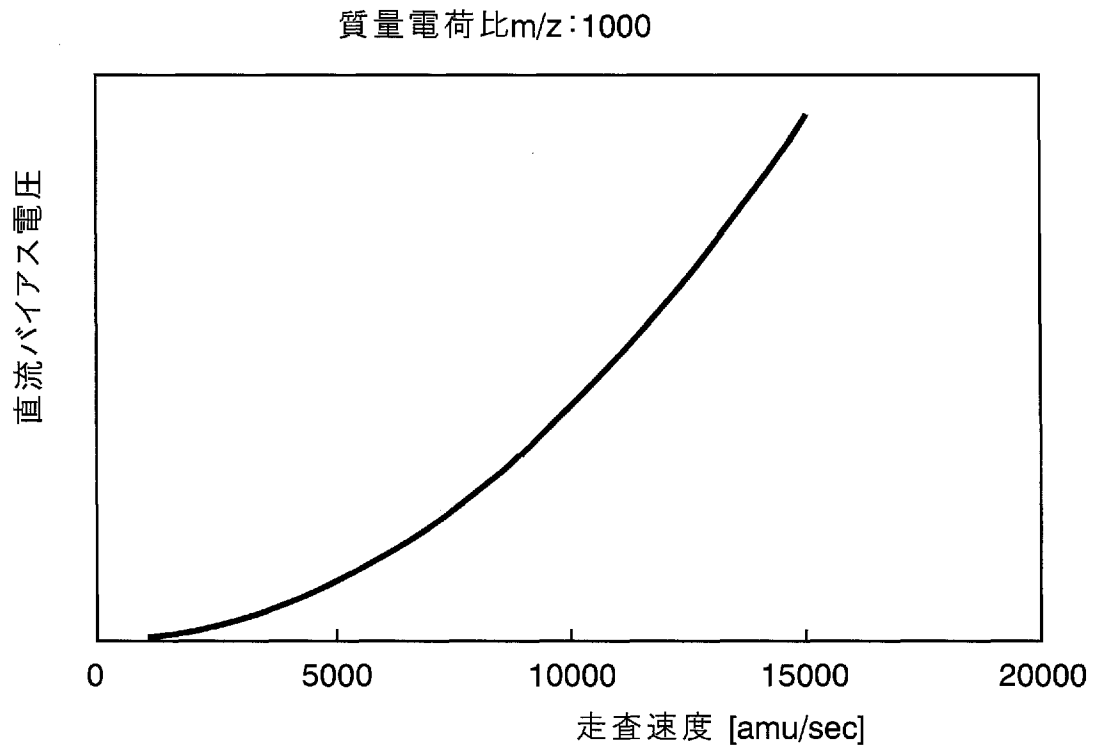
[図5]



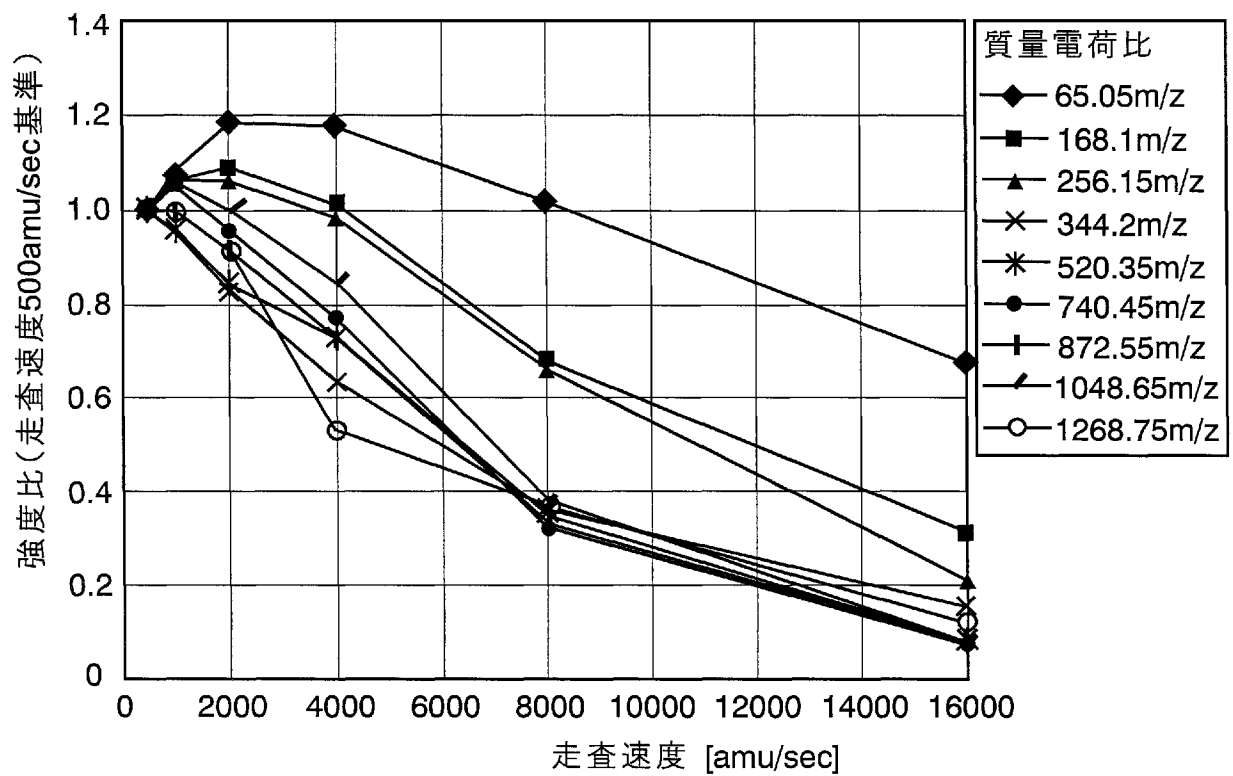
[図6]



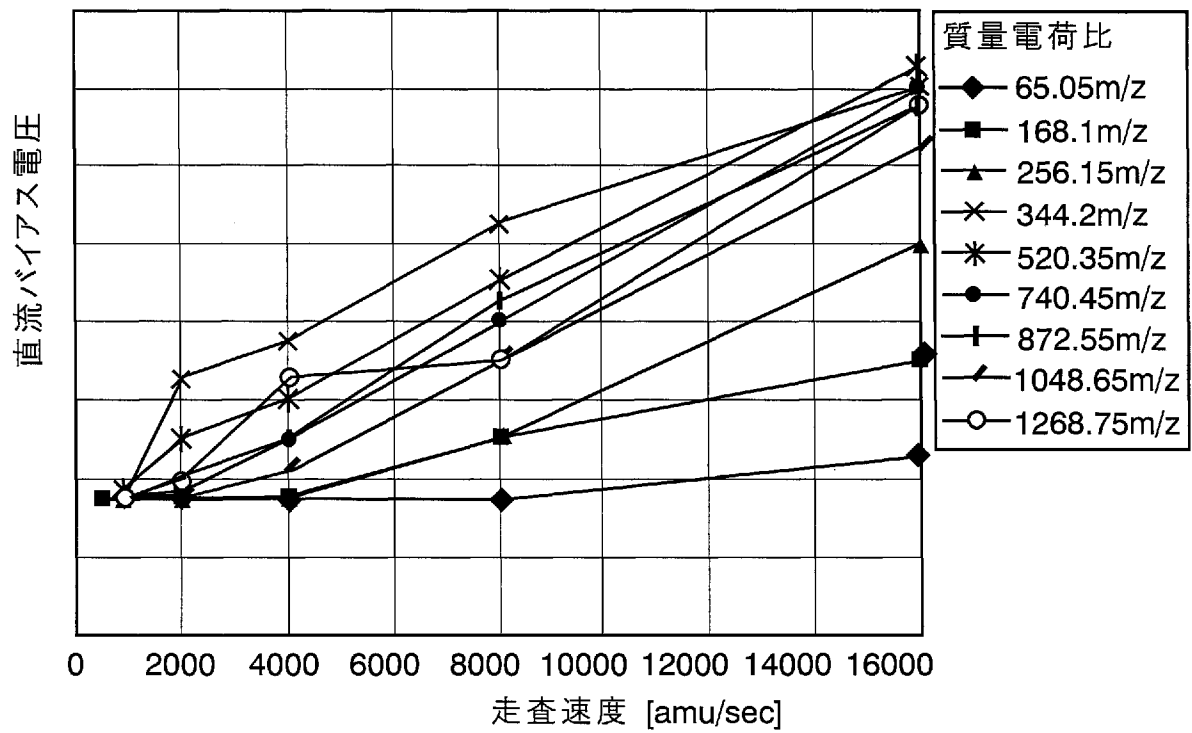
[図7]



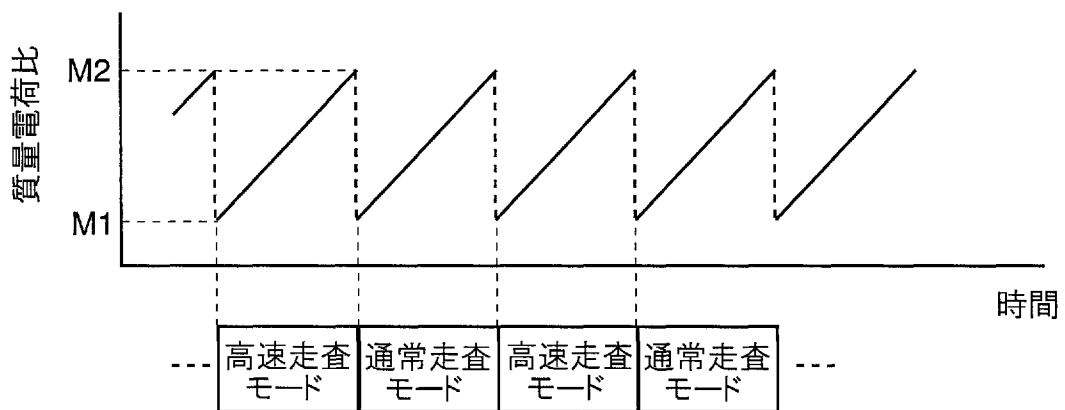
[図8]



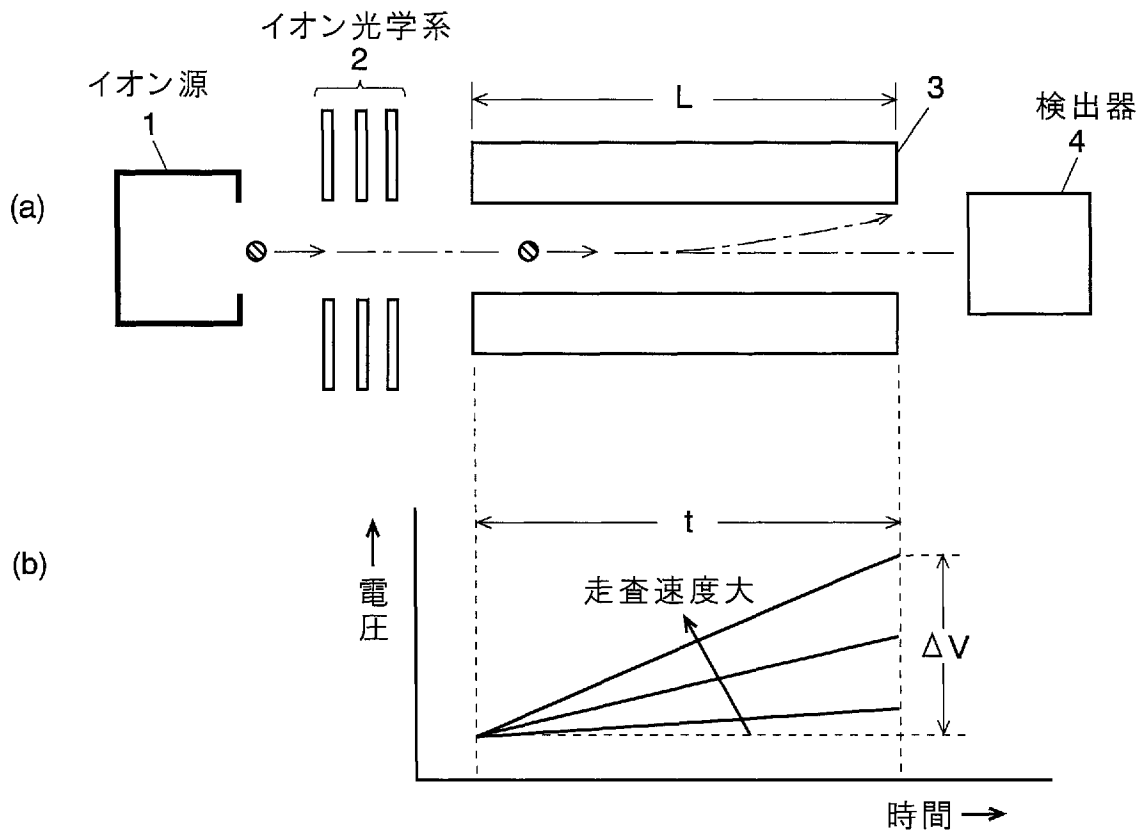
[図9]



[図10]



[図11]



[図12]

走査速度 [amu/sec]	1質量単位当たりの測定時間 [sec]
1000	1.000E-03
2000	5.000E-04
4000	2.500E-04
6000	1.667E-04
10000	1.000E-04
15000	6.667E-05

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/312024

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01J49/42(2006.01) i, G01N27/62(2006.01) i</i></p> <p>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) <i>H01J49/42, G01N27/62</i></p> <p>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 1996-2006</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>								
<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 align="center">X</td> <td> <p>JP 2002-025498 A (Shimadzu Corp.), 25 January, 2002 (25.01.02), Full text; all drawings (Family: none)</p> </td> <td align="center">1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	<p>JP 2002-025498 A (Shimadzu Corp.), 25 January, 2002 (25.01.02), Full text; all drawings (Family: none)</p>	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X	<p>JP 2002-025498 A (Shimadzu Corp.), 25 January, 2002 (25.01.02), Full text; all drawings (Family: none)</p>	1-6						
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>								
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>				
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>Date of the actual completion of the international search 12 September, 2006 (12.09.06)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 19 September, 2006 (19.09.06)</p>						
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>						
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>						

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. H01J49/42(2006.01)i, G01N27/62(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C)) 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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号
X	JP 2002-025498 A (株式会社島津製作所) 2002.01.25, 全文、全図 (ファミリーなし)		1-6
<input 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		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 12.09.2006		国際調査報告の発送日 19.09.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 松岡 智也 電話番号 03-3581-1101 内線 3273	21 3107