

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-362902
(P2004-362902A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int. Cl.⁷

H01J 49/40
G01N 27/62
H01J 49/06

F I

H01J 49/40
G01N 27/62
H01J 49/06

テーマコード(参考)

5C038

K

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-158814 (P2003-158814)
(22) 出願日 平成15年6月4日(2003.6.4)

(71) 出願人 000004271
日本電子株式会社
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号
(72) 発明者 岩永光恭
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本電子株式会社内
(72) 発明者 小林達次
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本電子株式会社内
Fターム(参考) 5C038 FF01 FF07 FF10

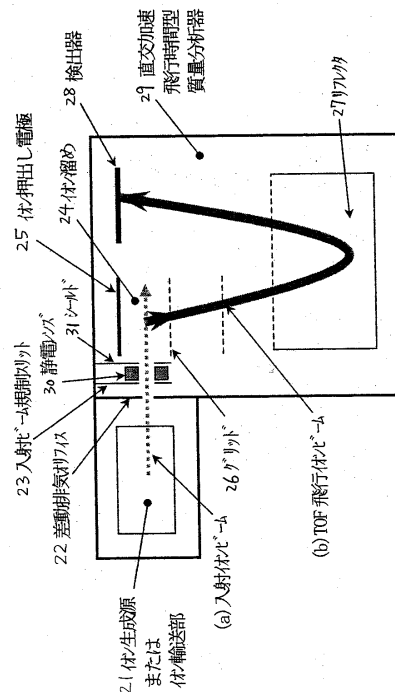
(54) 【発明の名称】 飛行時間型質量分析装置

(57) 【要約】

【課題】 ガスクロマトグラフ装置で分離された試料ガスのイオンをイオン溜に導入しても、分解能が低下しない飛行時間型質量分析装置を提供する。

【解決手段】 クロマトグラフ装置から流出する試料をイオン化するイオン源と、イオン源の後段に置かれ、生成したイオンを誘導するイオンガイドと、イオンガイドの後段に置かれ、誘導されたイオンを高真空領域に取り込む差動排気オリフィスと、差動排気オリフィスの後段に置かれ、取り込まれたイオン流の形状を規制する入射ビーム規制スリットと、入射ビーム規制スリットの後段に置かれ、1対の対向する平行平板電極で構成されるイオンビーム収束・偏向手段と、イオンビーム収束・偏向手段の後段に置かれ、イオンビーム収束・偏向手段からの洩れ電界を遮蔽する電界シールドと、電界シールドの後段に設けられたイオン溜とを備えた。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クロマトグラフ装置から流出する試料をイオン化するイオン源と、イオン源の後段に置かれ、生成したイオンを誘導するイオンガイドと、イオンガイドの後段に置かれ、誘導されたイオンを高真空領域に取り込む差動排気オリフィスと、差動排気オリフィスの後段に置かれ、取り込まれたイオン流の形状を規制する入射ビーム規制スリットと、入射ビーム規制スリットの後段に置かれ、1対の対向する平行平板電極で構成されるイオンビーム収束・偏向手段と、イオンビーム収束・偏向手段の後段に置かれ、イオンビーム収束・偏向手段からの洩れ電界を遮蔽する電界シールドと、電界シールドの後段に設けられたイオン溜と、イオン溜内のイオンに、所定の運動エネルギーを与えて、イオン溜の軸方向と交差する方向に、パルス的にイオンを押し出して、イオンの飛行時間を分析する飛行時間型分光部と、飛行時間型分光部を通過して飛来するイオンパルスを検出するイオン検出部とを備えたことを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

10

【請求項 2】

前記イオン源は、E I イオン源、またはC I イオン源であることを特徴とする請求項 1 記載の飛行時間型質量分析装置。

20

【請求項 3】

前記入射ビーム規制スリットは、肉厚 0.1 mm 以下、端面の表面粗さ 1 μm 以下の薄板で構成され、イオン流の断面形状を、イオン溜へのイオン導入方向 (X 軸方向) と、イオン溜のイオン押し出し方向 (Z 軸方向) とに直交する、Y 軸方向に長い矩形状に、規制していることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の飛行時間型質量分析装置。

【請求項 4】

前記イオンビーム収束・偏向手段を構成する平行平板電極は、イオン溜を構成する電極と同じ配置 (XY 平面に平行な配置) で、複数対、設けられていることを特徴とする請求項 1、2、または 3 記載の飛行時間型質量分析装置。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、クロマトグラフ装置により分離された試料を分析する飛行時間型質量分析装置に関する。

【0002】

【従来技術】

質量分析装置は、試料から生成するイオンを真空中で飛行させ、飛行の過程で質量の異なるイオンを分離して、スペクトルとして記録する装置である。質量分析装置には、扇形磁場を用いてイオンの質量分散を行なわせる磁場型質量分析装置、四重極電極を用いて質量によるイオンの選別 (フィルタリング) を行なわせる四重極質量分析装置 (QMS)、質量によるイオンの飛行時間の違いを利用してイオンを分離する飛行時間型質量分析装置 (TOFMS; time of flight MS) などが知られている。

40

【0003】

これらの質量分析装置の内、磁場型質量分析装置と QMS は、連続的にイオンを生成するタイプのイオン源に適合しているのに対し、TOFMS は、パルス状にイオンを生成するタイプのイオン源に適合している。従って、連続型のイオン源を TOFMS に利用しようとするれば、イオン源の利用のしかたに工夫が必要である。直交加速型飛行時間型質量分析装置 (OA-TOFMS; orthogonal acceleration TOFMS) は、連続型のイオン源からパルス状のイオンを射出することができるよう工夫され

50

たTOFMSの一例である。

【0004】

図1に、典型的なOA-TOFMSの構成を示す。OA-TOFMSは、電子衝撃(EI)イオン源、化学イオン化(CI)イオン源、電界脱離(FD)イオン源、エレクトロスプレイ(ESI)イオン源、高速原子衝撃(FAB)イオン源などの連続型の外部イオン源1と、第1および第2の隔壁および図示しない真空ポンプによって構成される差動排気壁10と、該差動排気壁10の第1の隔壁上に設けられた第1のオリフィス2と、該差動排気壁10内に置かれたリングレンズ3と、該差動排気壁10を構成する第2の隔壁上に設けられた第2のオリフィス4と、イオンガイド5が置かれた中間室11と、収束レンズおよび偏向器から成るレンズ群6、イオン押し出しプレートと加速レンズ(グリッド)から成るランチャー7、イオンを反射するリフレクター8、およびイオン検出器9などのイオン光学系を構成する構成物が置かれた測定室13とを備えている。

10

【0005】

このような構成において、外部イオン源1において試料から生成したイオンは、まず最初に、第1のオリフィス2を通過して差動排気壁10に導入される。そして、差動排気壁10内で拡散しようとするイオンは、差動排気壁10内のリングレンズ3によって集束され、第2のオリフィス4を通過して中間室11に導入される。中間室11に導入されたイオンは、中間室11内で運動エネルギーを落とし、イオンガイド5から発生する高周波電界によってイオンビーム径を小さくして、高真空な測定室13へと誘導される。中間室11と測定室13を仕切る隔壁には、第3のオリフィス12が設けられている。イオンガイド5から誘導されてきたイオンは、この第3のオリフィス12によって、丸い一定の径を持ったイオンビームに整形されて、測定室13に導入される。

20

【0006】

測定室13の入口には、収束レンズと偏向器とから成るレンズ群6が設置されている。測定室13に入ってきたイオンビームは、レンズ群6によりビームの拡散や偏向を是正され、ランチャー7に導入される。ランチャー7内には、イオン押し出しプレートとグリッドが対向配置されて成るイオン溜と、該イオン溜の軸方向に対して直交する方向に並ぶ加速レンズとが設置されている。

【0007】

イオンビームは、最初、図2に示すように、イオン押し出しプレート14とグリッド15および加速レンズ16によって挟まれたイオン溜17に向けて平行に進入する。イオン溜17内を平行に移動する一定の長さを持ったイオンビーム18は、イオン押し出しプレート14にパルス状の加速電圧を印加することにより、イオンビーム18の進入軸方向(X軸方向)とは垂直な方向(Z軸方向)にパルス状に加速され、イオンパルス19となって、イオン溜17と対向する位置に設けられた図示しないリフレクターに向けて飛行を開始する。

30

【0008】

垂直方向に加速されたイオンは、測定室13に導入されたときのX軸方向の速度と、それとは垂直な方向にイオン押し出しプレート、グリッド、及び加速レンズによって与えられたZ軸方向の速度とが足し合わされるため、完全なZ軸方向ではなく、わずかに斜めを向いたZ軸方向に飛行し、リフレクター8で反射されて、イオン検出器9に到達する。

40

【0009】

イオンの加速の過程では、イオンの質量の大小にかかわらず、同じ電位差がイオンに作用するため、軽いイオンほど速度が速くなり、重いイオンほど速度が遅くなる。その結果、イオンの質量の違いがイオン検出器8に到達するまでの到達時間の違いとなって現れ、イオンの質量の違いをイオンの飛行時間の違いとして分離することができる。

【0010】

このようにして、連続型のイオン源1から生成したイオンビームを、イオン押し出しプレート、グリッド、及び加速レンズから成るランチャー7によってパルス状に加速することにより、連続型のイオン源を、パルス状のイオン源に対して適合性を持つTOFMSに適

50

用することができる（特許文献１）。

【００１１】

図１に示した構成のＯＡ－ＴＯＦＭＳは、試料源に、液体クロマトグラフ装置を採用した、液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析装置として、既に、実用化されている。

【００１２】

【特許文献１】

特開２００２－１１７８０２号公報

【００１３】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析装置として実用化されているＯＡ－Ｔ
 ＯＦＭＳを、ガスクロマトグラフ装置と結合させて、ガスクロマトグラフ飛行時間型質量
 分析装置として、利用しようとする、単に、液体クロマトグラフ装置を、ガスクロマト
 グラフ装置と置き換えただけでは、十分な性能が出ないことが、明らかになっている。 10

【００１４】

すなわち、ガスクロマトグラフ装置から流出する試料ガスは、キャリアガスとともに、真
 空中では、きわめて広がりやすい性質を持っている。そのため、イオン溜に導入された試
 料イオンが、イオン溜内で広がってしまい、測定室１３を飛行するイオンパルスの時間幅
 がぼやけ、分解能が低下するという問題があった。

【００１５】

本発明の目的は、上述した点に鑑み、ガスクロマトグラフ装置で分離された試料ガスのイ
 オンをイオン溜に導入しても、分解能が低下しない飛行時間型質量分析装置を提供するこ
 とにある。 20

【００１６】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するため、本発明の飛行時間型質量分析装置は、
 クロマトグラフ装置から流出する試料をイオン化するイオン源と、
 イオン源の後段に置かれ、生成したイオンを誘導するイオンガイドと、
 イオンガイドの後段に置かれ、誘導されたイオンを高真空領域に取り込む差動排気オリフ
 ィスと、
 差動排気オリフィスの後段に置かれ、取り込まれたイオン流の形状を規制する入射ビーム 30
 規制スリットと、
 入射ビーム規制スリットの後段に置かれ、１対の対向する平行平板電極で構成されるイオ
 ンビーム収束・偏向手段と、
 イオンビーム収束・偏向手段の後段に置かれ、イオンビーム収束・偏向手段からの洩れ電
 界を遮蔽する電界シールドと、
 電界シールドの後段に設けられたイオン溜と、
 イオン溜内のイオンに、所定の運動エネルギーを与えて、イオン溜の軸方向と交差する方
 向に、パルス的にイオンを押し出して、イオンの飛行時間を分析する飛行時間型分光部と
 、
 飛行時間型分光部を通して飛来するイオンパルスを検出するイオン検出部と 40
 を備えたことを特徴としている。

【００１７】

また、前記イオン源は、ＥＩイオン源、またはＣＩイオン源であることを特徴としている
 。

【００１８】

また、前記入射ビーム規制スリットは、肉厚０．１ｍｍ以下、端面の表面粗さ１μｍ以下
 の薄板で構成され、イオン流の断面形状を、イオン溜へのイオン導入方向（Ｘ軸方向）と
 、イオン溜のイオン押し出し方向（Ｚ軸方向）とに直交する、Ｙ軸方向に長い矩形状に、
 規制していることを特徴としている。

【００１９】

また、前記イオンビーム収束・偏向手段を構成する平行平板電極は、イオン溜を構成する電極と同じ配置（XY平面に平行な配置）で、複数対、設けられていることを特徴としている。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。図3は、本発明にかかる飛行時間型質量分析装置の一実施例を示した図、図4は、そのイオン溜近傍を拡大した図である。図を簡略化するため、試料ガス供給源のガスクロマトグラフ装置を省略すると共に、図1に示した、外部イオン源1、差動排気壁10、中間室11の3者を、イオン生成・輸送部21として、1つにまとめた。また、差動排気オリフィス22は、図1の第3のオリフィス12に対応している。外部イオン源には、EIイオン源やCIイオン源が用いられる。

10

【0021】

本実施例が、図1と異なる点は、差動排気オリフィス22から、イオン溜24に到るまでの部分である。イオン生成・輸送部21から送られてきた試料イオンは、差動排気オリフィス22を通して、直交加速飛行時間型質量分析器（飛行時間型分光部）29へ導かれる。直交加速飛行時間型質量分析器29へ入射してきた試料イオンは、きわめて広がりやすいので、新たに設けた入射ビーム規制スリット23で、イオンビームの形状を規制するようにした。

【0022】

入射ビーム規制スリット23は、肉厚0.1mm以下、より好ましくは、0.05mm以下、また、端面の表面粗さは、1 μ m以下の、ナイフエッジ状の金属薄板1対を、対向配置させて構成され、イオンビームの断面形状を、イオン溜24へのイオン導入方向（X軸方向）と、イオン溜24のイオン押し出し方向（Z軸方向）とに直交する、Y軸方向に長い矩形に、規制している。スリット幅は、横幅が10～30mm程度、間隙の幅が3mm程度である。

20

【0023】

入射ビーム規制スリット23の端面の表面粗さを、1 μ m以下に鏡面研磨仕上げすることは、ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析装置が、高い分解能を獲得する上で、きわめて重要である。この端面の凹凸が、1 μ m以上になると、ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析装置の装置分解能は低下する。

30

【0024】

図5は、入射ビーム規制スリット23の端面の表面粗さを、5～20 μ mに設定した場合と、1 μ m以下に設定した場合の、イオンビームの断面形状と、装置分解能を示したものである。図から明らかなように、入射ビーム規制スリット23の端面の表面粗さを、5～20 μ mに設定すると、装置分解能が、4800程度しか得られないのに対し、入射ビーム規制スリット23の端面の表面粗さを、1 μ m以下に設定すると、装置分解能が、6300程度まで向上する。

【0025】

図5の写真A、Bは、イオン溜24内のイオンビームに直交させて、蛍光板を配置させ、イオンビームの断面形状を撮影したものである。装置分解能の差は、この図4の写真A、Bが示すように、イオンビームの断面形状における、矩形の歪みの大小に起因している。すなわち、写真Aの矩形が、入射ビーム規制スリット23の端面の凹凸の影響で、大きく歪んでいるのに対し、写真Bの矩形は、理想的な形をしている。この差が、装置分解能の値に反映している。この歪みは、入射ビーム規制スリット23の、端面の表面粗さの違いが、そのまま反映されたものである。

40

【0026】

入射ビーム規制スリット23の後段には、静電レンズ30が配置されている。静電レンズ30は、入射ビーム規制スリット23で整形されたイオンビームが、再び広がらないようにするために、イオンビームを収束させる働きをしている。すなわち、静電レンズ30は、イオン溜24を構成する電極である、イオン押し出し電極25やグリッド26と同じよ

50

うに、XY平面に平行な、X軸方向とY軸方向に長い、1対の平行な平板電極で構成されている。そして、イオンの極性と同じ極性の電圧を印加することにより、押力を与え、イオンビームを横長い矩形形状に収束させている。

【0027】

また、静電レンズ30は、2つの平行平板電極に印加する電圧強度に、差を設けることにより、入射イオンビーム軸(c)を、Z軸方向に偏向させ、イオン溜24の中心光軸(d)と一致するように、イオン溜24内でのイオンビームの位置の微調整をする役割も果たしている。

【0028】

したがって、1対の平行な平板電極で構成された静電レンズ30は、アインツェルレンズと偏向器を兼ねた、イオンビームを制御する重要な働きをしていると言える。従来は、イオンが自由飛行していた自由空間に、イオンビーム幅の広がりを抑制し、かつ、進行方向も、X軸と平行になるように偏向させる、イオンビーム収束・偏向手段として、静電レンズ30を、新たに設けたことにより、ガスクロマトグラフ装置からもたらされる、広がりやすいイオンビームを、横長い矩形形状の断面形状に制御することを可能にした。

【0029】

静電レンズ30の後段には、静電レンズ30からの洩れ電界を遮蔽する、電界シールド31が設けられている。電界シールド31の後段では、静電レンズ30からの洩れ電界が抑制されるので、従来のOA-TOFMSと同様に、イオンビームは、イオン溜24に向けて、自由飛行する。

【0030】

イオン溜24内に導入されたイオンビームを、イオン押し出し電極25に、高電圧パルスを印加して、グリッド26側に押し出し、直交加速飛行時間型質量分析器(飛行時間型分光部)29で、質量の異なるイオン種ごとに、飛行時間を分析する段階については、従来の、図1に示したOA-TOFMSの場合と、まったく同じである。

【0031】

尚、本発明には、さまざまな変形例が可能である。例えば、図3および図4では、イオンビームを収束・偏向させる静電レンズ30として、XY平面に平行な、X軸方向とY軸方向に長い、1対の平行な平板電極を使用した。これは、1対に限定されるものではない。

【0032】

例えば、図6に示すように、2対の平行平板電極を設けても良い。もし、2対の静電レンズが置かれていれば、最初の静電レンズで、Z軸方向にイオンビームを偏向させた後に、2番目の静電レンズで、その逆方向にイオンビームを偏向させることで、最初の静電レンズによる偏向で、イオン溜24の中心光軸(d)に対して、入射イオンビーム軸(c)が、斜めの角度(斜め入射)になってしまっているのを、再び、イオン溜24の中心光軸(d)に対して、平行な角度(平行入射)になるように、入射イオンビーム軸(c)を補正することができる。平行平板電極は、3対以上あっても良いことは、言うまでもない。

【0033】

また、入射ビーム規制スリット23は、図7(a)に示すように、ナイフエッジ状の金属薄板1対を、対向配置させて構成されるものばかりでなく、図7(b)に示すように、Z軸方向に短い、長方形の金属薄板に、エッチングで、矩形のイオン通過口を設けたものであっても良い。この場合、薄板の肉厚は、0.1mm以下、より好ましくは、0.05mm以下、また、端面の表面粗さは、1μm以下であることが望ましい。また、イオン通過口の形状は、ほぼ矩形形状であれば良く、四隅が、必ずしも直角である必要はない。例えば、四隅は、楕円状であっても良いことは、言うまでもない。

【0034】

また、本発明は、ガスクロマトグラフ装置を試料源とする場合ばかりでなく、液体クロマトグラフ装置を試料源とする場合にも、適用することができることは、言うまでもない。

【0035】

10

20

30

40

50

【発明の効果】

本発明の結果、クロマトグラフ装置で分離された試料のイオンをイオン溜に導入しても、分解能が低下しないガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析装置を提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】従来の飛行時間型質量分析装置を示す図である。

【図 2】従来の飛行時間型質量分析装置を示す図である。

【図 3】本発明の一実施例を示す図である。

【図 4】本発明の一実施例におけるイオン溜近傍の拡大図である。

【図 5】入射ビーム規制スリットと装置分解能の関係を示す図である。

10

【図 6】本発明の別の実施例を示す図である。

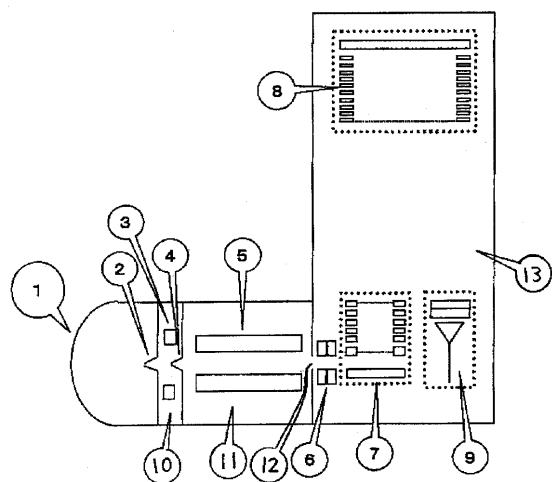
【図 7】本発明の別の実施例を示す図である。

【符号の説明】

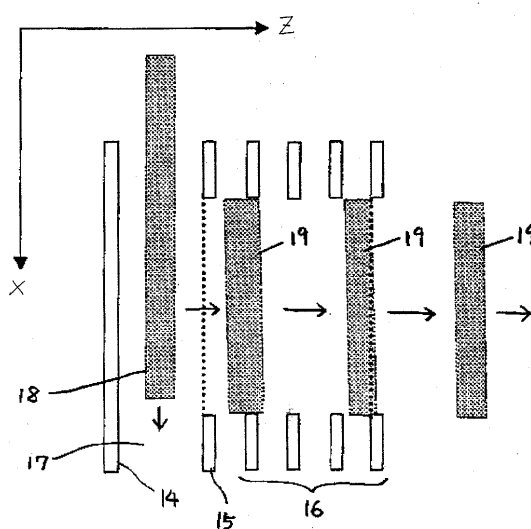
1・・・外部イオン源、2・・・第1のオリフィス、3・・・リングレンズ、4・・・第2のオリフィス、5・・・イオンガイド、6・・・レンズ群、7・・・ランチャー、8・・・リフレクター、9・・・イオン検出器、10・・・差動排気壁、11・・・中間室、12・・・第3のオリフィス、13・・・測定室、14・・・イオン押し出しプレート、15・・・グリッド、16・・・加速レンズ、17・・・イオン溜、18・・・イオンビーム、19・・・イオンパルス、21・・・イオン生成・輸送部、22・・・差動排気オリフィス、23・・・入射ビーム規制スリット、24・・・イオン溜、25・・・イオン押し出し電極、26・・・グリッド、27・・・リフレクター、28・・・イオン検出器、29・・・直交加速飛行時間型質量分析器（飛行時間型分光部）、30・・・静電レンズ、31・・・シールド。

20

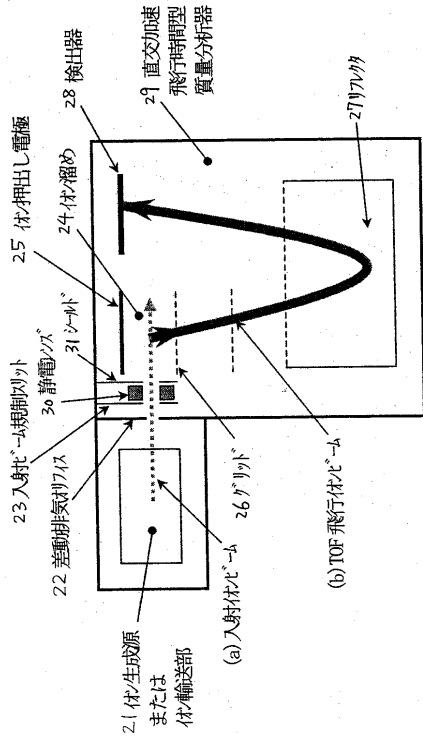
【図 1】



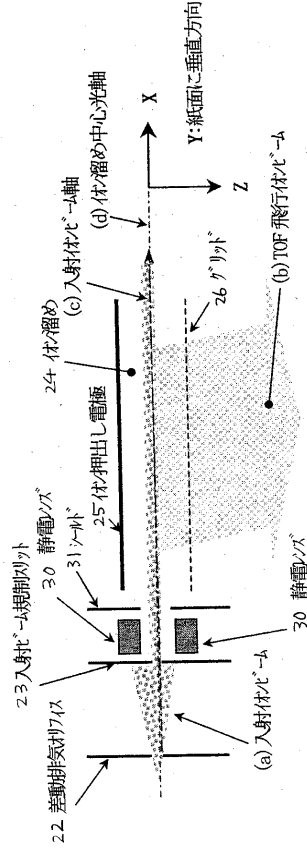
【図 2】



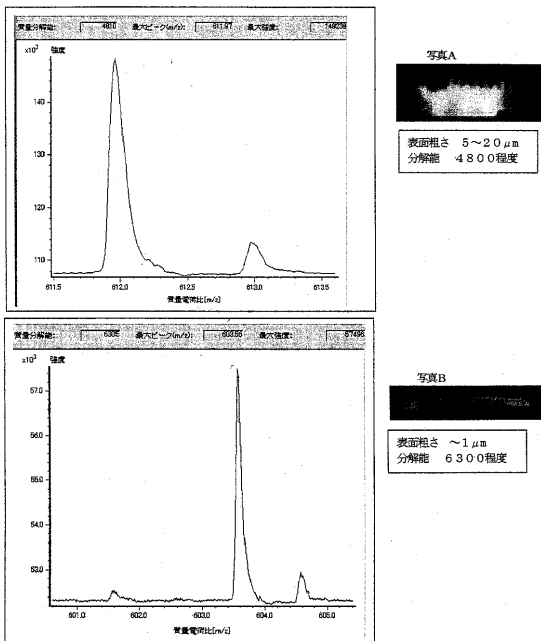
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

