(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3570393号

(P3570393)

(45)発行日　平成16年9月29日(2004.9.29)　(24)登録日　平成16年7月2日(2004.7.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01J 49/06	H01J	49/06	
G01N 27/62	G01N	27/62	G
H01J 49/42	G01N	27/62	L
	H01J	49/42	

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願2001-133783(P2001-133783)
(22)出願日　平成13年5月1日(2001.5.1)
(65)公開番号　特開2002-329474(P2002-329474A)
(43)公開日　平成14年11月15日(2002.11.15)
審査請求日　平成15年1月20日(2003.1.20)

(73)特許権者　000001993
株式会社島津製作所
京都府京都市中京区西ノ京桑原町１番地
(74)代理人　100095670
弁理士　小林　良平
(72)発明者　糸井　弘人
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

審査官　村田　尚英

最終頁に続く

(54)【発明の名称】四重極質量分析装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

イオン源と、該イオン源で発生したイオンのうち、特定の質量数を有するイオンを選別する四重極質量フィルタと、その選別されたイオンを検出する、コンバージョンダイノードを有する検出器とを具備する四重極質量分析装置に於いて、

a)前記四重極質量フィルタと検出器との間に配設されたイオン収束手段と、

b)該イオン収束手段に、目的イオンの帯電電荷と逆極性であって、且つ該目的イオンの収束効率が最大となる収束電圧のよりもその絶対値が大きな所定電圧を印加する電圧印加手段と、

を備えることを特徴とする四重極質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は四重極質量分析装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】

四重極質量分析装置では、イオン源で発生した各種の質量数を有するイオンを四重極質量フィルタに導入し、目的とする特定の質量数を有するイオンのみを通過させ、そのイオンを検出器により検出してイオン数に応じた検出信号を得る。目的イオン以外のイオンの多くは四重極質量フィルタで発散してしまうが、四重極質量フィルタによる電場の影響を受

けない中性子等の非荷電粒子や、途中の電場によっても発散されずに通過してしまう目的イオン以外の一部の荷電粒子などのエネルギ粒子は検出器に到達し得る。このようなエネルギ粒子は分析に於いてはノイズ成分の一つであるから、分析感度を高めるには、このような不所望のエネルギ粒子が検出器に導入されないようにすることが望ましい。

【０００３】

従来の四重極質量分析装置に於いては、主として四重極質量フィルタを通過する非荷電粒子を排除するため、イオンの光軸上から検出器をずらして配置する、いわゆるオフアクシス（Ｏｆｆ－Ａｘｉｓ）構造が知られている。更には、こうしたオフアクシスの効果を増大させるために、四重極質量フィルタの出口にイオンを収束するためのいわゆるイオン収束レンズを配置し、そのイオン収束レンズのイオン通過開口径を絞るとともに、目的イオンの収束効率が最大となるように、つまり検出器へのイオンの導入効率が最良となる収束電圧をイオン収束レンズに印加することにより、目的イオンの検出効率を向上させることも試みられている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、たとえ検出器への目的イオンの導入効率が改善されても、ノイズの低減効果という点では必ずしも満足がいくものではなく、近年の分析感度の向上の要求に対しては、上記のような従来の改善方策では限界があった。

【０００５】

本発明はこのような点に鑑みて成されたものであって、その目的とするところは、従来よりも更なるノイズの低減を図ることによって分析感度を改善することができる四重極質量分析装置を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本願発明者は、上述した如く四重極質量フィルタの出口にイオン収束レンズを設け、該レンズで収束した目的イオンを検出器に導入する構成に於いて、イオン収束レンズに印加する収束電圧と、検出器で検出されるイオン強度、及び、検出器におけるノイズ強度との関係を実験に基づいて詳細に検討した。その結果、イオンの収束効率は或る収束電圧に於いて最良となり、それより電圧（絶対値）を大きくしてゆくと徐々に収束効率が低下してゆくものの、ノイズ強度はその収束効率の低下を上回る割合で低下してゆくことを見い出した。すなわち、総合的なＳ／Ｎ比として評価した場合、目的イオンの収束効率が最良となるような収束電圧よりも大きな所定の収束電圧をイオン収束レンズに印加したときに最良の状態が得られる、という結論に至った。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

このような実証に基づいて成された本発明は、上記課題を解決するために、イオン源と、該イオン源で発生したイオンのうち、特定の質量数を有するイオンを選別する四重極質量フィルタと、その選別されたイオンを検出する、コンバージョンダイノードを有する検出器とを具備する四重極質量分析装置に於いて、

a)前記四重極質量フィルタと検出器との間に配設されたイオン収束手段と、

b)該イオン収束手段に、目的イオンの帯電電荷と逆極性であって、且つ該目的イオンの収束効率が最大となる収束電圧のよりもその絶対値が大きな所定電圧を印加する電圧印加手段と、

を備えることを特徴としている。

【０００８】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施形態による四重極質量分析装置を図面を参照して説明する。図１はこの四重極質量分析装置の要部の構成図である。真空状態に維持される図示しない分析室内部には、イオン源１、前段のイオン収束レンズ２、四重極質量フィルタ３、及び、上記イオン収束手段である後段のイオン収束レンズ４が、イオン光軸Ｃに沿って略一直線上に

配設されている。また、イオン収束レンズ４の後段には上記検出器として、イオン光軸Ｃを挟んで、コンバージョンダイノード５と、入口にシールド電極６を備えた二次電子増倍管７とが配設されている。

【０００９】

ここでは、イオン収束レンズ４は、第１、第２なる２枚のレンズ電極４１、４２から成るいわゆるバイポーラ型のレンズ構成であって、第１レンズ電極４１は目的イオンを効率良く取り込むために、四重極質量フィルタ３の四本のロッド状電極の内接円の直径とほぼ同一の内径の開口を有する。また、第２レンズ電極４２はノイズの原因となるエネルギ粒子を遮断するために、第１レンズ電極４１よりも小さな径の開口を有する。

【００１０】

上記構成の四重極質量分析装置に於いて、イオン源１では、前段の例えばガスクロマトグラフのカラムから溶出した試料分子又は原子を、電子衝撃法等のイオン化法によってイオン化する。なお、この例では、イオン源１は電子衝撃法を利用したものであるが、他の例えば化学イオン化法によるものでもよい。発生した各種イオンは、イオン源１から引き出され、イオン収束レンズ２で収束及び加速されて四重極質量フィルタ３の長軸方向の空間に導入される。四重極質量フィルタは四本のロッド状電極（図１中では二本のみを記載している）を有し、隣接する二本の電極には、互いに位相が１８０°シフトした電圧±（Ｕ＋Ｖ・ｃｏｓωｔ）が電圧印加部８より印加される。

【００１１】

四重極質量フィルタ３に導入された各種イオンはロッド状電極に印加された電圧により発生する電場によって振動し、電圧Ｕ、Ｖに応じた質量数を有するイオンのみがその長軸方向の空間を通り抜け、それ以外の質量数を有するイオンは途中でイオン光軸Ｃを大きく逸れて発散してしまう。このようにして四重極質量フィルタ３を通り抜けたイオンのみが後段のイオン収束レンズ４の第１レンズ電極４１の開口を通り、第２レンズ電極４２の開口に収束される。

【００１２】

このようにイオンを適宜に収束させるために、第１、第２レンズ電極４１、４２に印加される電圧については後述する。コンバージョンダイノード５には、正イオンを検出するときは負極性の、負イオンを検出するときには正極性の高電圧が印加される。

【００１３】

例えば正イオンを検出するときの概略動作は次の通りである。四重極質量フィルタ３を通過したイオンは、第１、第２レンズ電極４１、４２により収束されてその開口を通り抜けた後、コンバージョンダイノード５に印加されている電圧に誘引されて図１に示すように軌道を曲げて衝突する。すると、コンバージョンダイノード５から二次電子（図１中のe^-）が放出され、二次電子は下方向に進み二次電子増倍管７に到達する。そして、二次電子増倍管７の内部で増幅されて、始めに飛び込んだ二次電子の数に応じた、つまりはコンバージョンダイノード５に到達したイオンの数に応じた検出信号が取り出される。

【００１４】

従来の四重極質量分析装置では、通常、イオン収束レンズ４への印加電圧は、イオンの収束効率が最大となるような条件、すなわち、二次電子増倍管７での検出信号が最大になるような条件に設定されている。それに対し、本装置では、次のようにしてイオン収束レンズ４への印加電圧が決められている。

【００１５】

図２は本願発明者が行った実験の結果を示すグラフであり、第１レンズ電極４１への印加電圧を四重極質量フィルタ３への中心電位にほぼ等しい電圧としたときの、第２レンズ電極４２への印加電圧（この場合には正イオンを検出するので印加電圧の極性は負である）とイオン検出信号レベル及びノイズレベルとの関係を測定したものである。図２に明らかなように、約－２８０Ｖの印加電圧に於いてイオンの収束効率が最大になることによってイオン検出信号は最大となり、印加電圧の絶対値をそれ以上に増加させてゆくと徐々に低下してゆく。これに対しノイズのレベルは、最大のイオン収束効率（つまりイオン検出信

号）を与える印加電圧に於いて最小になるのではなく、そこから印加電圧の絶対値を増加させてゆくと上述した検出信号の低下の度合を上回る割合で更に減少してゆく、という現象が現れている。

【００１６】

すなわち、イオンの収束効率を最良にするように印加電圧を設定するという従来の方法は、イオンの検出信号を最大にするという点では意味があるものの、Ｓ／Ｎ比を最大にするという観点では不充分であり、印加電圧の絶対値を更に大きくしたところに最大のＳ／Ｎ比を与える点があることをこの度新たに見い出すに至った。図２に示す結果では、－７５０Ｖ付近に於いてＳ／Ｎ比は最大になるから、図１の構成では、電圧印加部８により第２レンズ電極４２にこのような電圧を印加すれば、二次電子増倍管７で得られる検出信号のＳ／Ｎ比はほぼ最良になる。また、それよりも印加電圧を増加させてゆくとＳ／Ｎ比は減少してゆき、やがてコンバージョンダイノード５との電位差が不充分になり、イオンが適切に曲がるような所望の軌道が得られなくなって、その結果、イオンの検出効率が極端に低下するようになる。したがって、この例での、好ましい印加電圧の絶対値の下限は２８０Ｖ程度であり、一方、上限はコンバージョンダイノード印加電圧又はその電圧との関係で決まる値となる。

【００１７】

このようにイオン収束レンズ４への印加電圧をイオン収束効率が最大になる条件よりも大きくすることによってノイズが低下する、という現象の明確なメカニズムは未だ解明されていないが、推測し得る一つの理由は次のようなものである。

【００１８】

四重極質量フィルタ３を通過してイオン収束レンズ４に入る段階で電荷を有していない非荷電粒子は、イオン収束レンズ４やコンバージョンダイノード５による電場の影響を受けないため、イオン収束レンズ４への印加電圧を変化させてもそれによるノイズの増減への影響は殆どないものと思われる。それに対し、目的イオン以外の不所望の荷電粒子はイオン収束レンズ４を通過した時点で運動エネルギが小さいと、コンバージョンダイノード５による電場の影響で軌道を曲げ易く、結果的にノイズの要因となり易い。上述したようにイオン収束レンズ４への印加電圧を大きくすると、こうした荷電粒子を一段と加速してコンバージョンダイノード５と二次電子増倍管７との間の空間へと送り出すことになり、結果的に、それらの電場の影響を受けにくくなってコンバージョンダイノード５や二次電子増倍管７に到達せず、ノイズを減少させることができるのではないかと考えられる。

【００１９】

以上述べたように、本四重極質量分析装置によれば、検出信号のＳ／Ｎ比を改善し、これまでよりも一段と分析感度を向上させることができる。

【００２０】

なお、上記図２に示した印加電圧の条件はその装置の構成に依存するものであるから、実際にその装置でＳ／Ｎ比が最大となるような印加電圧の値を探し、その値の近辺になるように電圧印加部８を調整することが好ましい。

【００２１】

また、上記実施例は正イオンを検出するものであるが、負イオンを検出する場合でも印加電圧の極性を反転させれば同様の方法を用いることができる。また、イオン収束レンズ４の構成は上記構成に限るものではなく、三枚又はそれ以上の枚数のレンズ電極を用いたいわゆるユニポーラ型の構成やそのほかの構成であっても、電圧を印加してイオン収束を行うものであれば適用が可能である。また、イオンの検出器はコンバージョンダイノードを用いたものでなくともよく、また二次電子増倍管の代わりにシンチレータと光検出器との組み合わせなどの他の検出器を用いた構成でもよい。

【００２２】

更に、イオン収束レンズに電圧を印加する手段としては、当然、イオン収束レンズのみに独立して電圧を印加するものでもよいが、構成をより簡単にするという点から言えば、コンバージョンダイノードや二次電子増倍管に印加する高電圧を適宜に分圧して供給する構

成としてもよいし、更にまた前段のイオン収束レンズ２などへの電圧と共用化してもよい。

【００２３】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の四重極質量分析装置によれば、検出器における検出信号の強度は必ずしも最大ではないものの、検出信号のＳ／Ｎ比は最大かほぼそれに近い状態になる。したがって、従来の装置よりも検出限界が下がり、高感度の分析が可能となる。

【図面の簡単な説明】

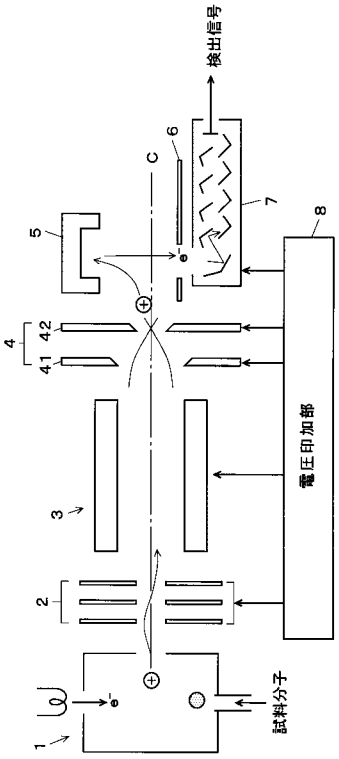
【図１】本発明の一実施形態による四重極質量分析装置の要部の構成図。

【図２】本実施形態の四重極質量分析装置における第２レンズ電極への印加電圧とイオン検出信号レベル及びノイズレベルとの関係を測定した結果を示すグラフ。

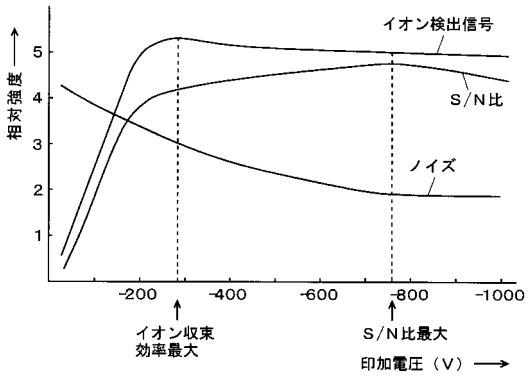
【符号の説明】

１…イオン源
２…イオン収束レンズ
３…四重極質量フィルタ
４…イオン収束レンズ
４１…第１レンズ電極
４２…第２レンズ電極
５…コンバージョンダイノード
６…シールド電極
７…二次電子増倍管
８…電圧印加部

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平１０－１１６５８３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１３８６２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２６７４９７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０４４６６３（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０３５４３６（ＪＰ，Ａ）
実開平０３－０５３７４２（ＪＰ，Ｕ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01J 49/06