(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3575441号
(P3575441)
(45)発行日　平成16年10月13日(2004.10.13)　(24)登録日　平成16年7月16日(2004.7.16)

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

請求項の数 3　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願2001-178165(P2001-178165)
(22)出願日　平成13年6月13日(2001.6.13)
(65)公開番号　特開2002-373617(P2002-373617A)
(43)公開日　平成14年12月26日(2002.12.26)
審査請求日　平成15年2月17日(2003.2.17)

(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　谷口　純一
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
(72)発明者　河藤　栄三
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】イオントラップ型質量分析装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

環状のリング電極と、該リング電極を挟むように配設された一対の入口側及び出口側エンドキャップ電極とでイオントラップを形成し、外部で発生したイオンを前記入口側エンドキャップ電極に設けた入射開口を通して前記イオントラップに導入するイオントラップ型質量分析装置に於いて、

イオンを前記イオントラップに導入する際に、該イオントラップの内部空間に、前記入射開口側が凹となる形状に湾曲した等電位面を有する静電場を形成するように、前記リング電極、並びに、前記入口側及び出口側エンドキャップ電極にそれぞれ所定の電圧を印加する電圧制御手段を備えることを特徴とするイオントラップ型質量分析装置。

【請求項２】

前記電圧制御手段は、前記リング電極及び出口側エンドキャップ電極へ略同一の直流電圧を印加するとともに、前記入口側エンドキャップ電極へは、イオンの極性が正である場合には前記略同一の直流電圧よりも低く、イオンの極性が負である場合には該略同一の直流電圧よりも高い直流電圧を印加することにより、前記静電場を形成することを特徴とする請求項１に記載のイオントラップ型質量分析装置。

【請求項３】

前記電圧制御手段は、前記イオン導入時に入口側エンドキャップ電極へ前記直流電圧を印加した後、所定のタイミングで該電圧をゼロ又はその近傍へ戻すことを特徴とする請求項２に記載のイオントラップ型質量分析装置。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はイオントラップ型質量分析装置に関し、更に詳しくは、イオントラップの外部で発生させたイオンをイオントラップに導入して捕捉するイオントラップ型質量分析装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
図３は一般的なイオントラップ型質量分析装置の要部の構成図である。イオントラップは、内面が回転１葉双曲面形状を有する１個の環状のリング電極２と、該リング電極２を挟むように対向して設けられた、内面が回転２葉双曲面形状を有する入口側エンドキャップ電極３、及び出口側エンドキャップ電極４とを含んで構成される。入口側エンドキャップ電極３のほぼ中央には熱電子又はイオン入射用の入口側開口５が穿孔されており、一方、出口側エンドキャップ電極４には上記開口５とほぼ一直線上にイオン放出用の出口側開口６が穿孔され、その外側には検出器９が設けられる。
【０００３】
イオントラップの内部空間（以下「イオントラップ空間」という）１でイオンを発生させる場合には、入口側開口５の外側に設けられた熱電子生成部７から放出された電子を該開口５を通過してイオントラップ空間１に導入し、外部より試料導入部８を介してイオントラップ空間１に導入した試料分子をイオン化する。リング電極２及びエンドキャップ電極３，４にそれぞれ適当な電圧を印加すると、イオントラップ空間１に四重極電場が形成されイオンをそこに閉じ込めておくことができる。こうしたイオン捕捉時には、通常、リング電極２には１ＭＨｚ程度の周波数の高周波交流（ＲＦ）電圧が印加され、エンドキャップ電極３，４はほぼゼロ電位に保たれる。このようにしてイオントラップ空間１にイオンを捕捉した後にリング電極２に印加している高周波交流電圧を適宜に走査すると、その電圧に応じた質量数を有するイオンが出口側開口６から順次放出されるので、このイオンを検出器９で検出しその検出信号を演算処理することによって質量スペクトルを作成することができる。或いは、イオントラップ空間１から排出されたイオンを別の質量分析装置（例えば、飛行時間型質量分析装置＝ＴＯＦ）に導入して、更に質量分解能の高い測定を行う場合もある。
【０００４】
ところで、例えば液体クロマトグラフの検出器としてこの質量分析装置を用いる場合、試料液を気化させたり溶媒を除去したりするために特殊なインターフェイスを必要とするため、上述したようにイオントラップ空間１でイオン化を行うのではなく、外部のイオン源で発生させたイオンを入口側開口５を通してイオントラップ空間１に導入することが行われる。
【０００５】
従来知られているイオントラップ型質量分析装置（例えばＷＯ９９／３９３７０公報など）では、イオントラップ空間１に外部から正イオンを導入する際には、入口側エンドキャップ電極３及びリング電極２を接地電位（通常ゼロ電位）にし、出口側エンドキャップ電極４にイオンと同極性である正の電圧を印加することによって減速用の静電場を形成するようにしている。
【０００６】
図４はこのような印加電圧によってイオントラップ空間１に形成される静電場の等電位面の模式図である。この図４は計算機シミュレーションにより静電場の等電位面を描出したものである。図示しない外部のイオン源から放出された各種のイオンのうち、相対的に低質量数のイオンは先行して入口側開口５からイオントラップ空間１に入射するが、図示するような静電場によって減速され、更には跳ね返されることにより出口側エンドキャップ電極４への衝突が回避される。その間に、高質量数のイオンが遅れて入口側開口５に到着しイオントラップ空間１へと導入される。こうした所望の高質量数イオンが完全に導入さ

れた時点で、出口側エンドキャップ電極４への印加電圧を接地電位とし、これと相前後してリング電極２へ印加すべきＲＦ電圧を急峻に立ち上げる。これにより、イオントラップ空間１に存在するイオンを確実に捕捉するようにしている。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このように出口側エンドキャップ電極４に電圧を印加して減速用の静電場を形成する方法では次のような問題がある。すなわち、図４に描いたように、静電場は入射して来るイオンに向かって凸形状の等電位面を有している。そのため、入口側開口５を通してイオントラップ空間１に導入されるイオンのうち、軸Ｃにほぼ沿って入射するイオンは等電位面にほぼ直交するように当たり適切に減速されるが、入口側開口５に斜めに入射したイオンは等電位面に対して大きな入射角度を持って当たることになるため、反射時の速度が充分に小さくならず、出口側エンドキャップ電極４への印加電圧を接地電位に切り替える際のエネルギの除去が充分に行われない。また、イオンがリング電極２の方向へと進行し、高質量数のイオンが導入される前にリング電極２に衝突してしまう可能性が高く、捕捉し得るイオンの質量範囲を広くすることが困難である。

【０００８】

すなわち、このような従来の方法では、イオンの捕捉効率、特に、先行してイオントラップ空間１に入る比較的低質量数のイオンの捕捉効率は必ずしも高くない。本発明はこのような課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、外部からイオントラップ空間にイオンを導入する場合に効率良くイオンを捕捉することができ、ひいては分析感度を改善することができるイオントラップ型質量分析装置を提供することにある。

【０００９】

【課題を解決するための手段、及び発明の実施の形態】

上記課題を解決するために、本発明に係るイオントラップ型質量分析装置では、外部からイオンを導入する際に、イオントラップ空間に、図２に示すように入口側開口５側が凹となる形状に湾曲した等電位面を有する静電場を形成しておく。これにより、イオントラップ空間に斜めに入射して来るイオンに於いても、そのイオンの軌道に対して等電位面が垂直に近い角度となるため、イオンを効果的に減速させて、遅れて入口側開口５に到達するイオンがイオントラップ空間に確実に入射するまでの時間を充分に確保することができるようになる。

【００１０】

このような電場を形成するために、本発明の一実施形態によるイオントラップ型質量分析装置では、リング電極、入口側エンドキャップ電極、及び出口側エンドキャップ電極にそれぞれ所定の電圧を印加する電圧制御手段を備え、該電圧制御手段は、前記リング電極及び出口側エンドキャップ電極へ略同一の直流電圧を印加するとともに、前記入口側エンドキャップ電極へは、イオンの極性が正である場合には前記略同一の直流電圧よりも低く、イオンの極性が負である場合には該略同一の直流電圧よりも高い直流電圧を印加することにより、前記静電場を形成する構成とすることができる。

【００１１】

更にまた、前記電圧制御手段は、前記イオン導入時に入口側エンドキャップ電極へ前記直流電圧を印加した後、所定のタイミングで該電圧をゼロ又はその近傍へ戻す構成とするとよい。ここで言う「所定のタイミング」とは例えば所望の高質量数のイオンがイオントラップ空間に導入されたタイミングであり、これは分析対象の質量範囲などに依存するものである。このように入口側エンドキャップ電極を上述したような電圧からゼロ又はその近傍へ戻せば、イオントラップ空間に存在しているイオンのエネルギを除去することができるので、その時点でイオントラップ空間に存在している低質量数から高質量数までのイオンをより確実に捕捉することができる。

【００１２】

【発明の効果】

この発明に係るイオントラップ型質量分析装置によれば、外部で生成したイオンをイオントラップ空間に導入して捕捉する際に導入されたイオンを無駄にすることなく、より確実に捕捉することができるので捕捉効率が大きく向上する。したがって、一旦捕捉したイオンをイオントラップ空間から排出して検出する際のイオン量が増加するので、分析感度や分析精度を向上させることができる。また、低質量数のイオンよりも遅れて到着する高質量数のイオンがイオントラップ空間に確実に導入されるまで待って捕捉動作を行うことができるので、分析対象のイオンの質量範囲を広げるのにも有利である。

【００１３】

【実施例】

以下、本発明の一実施例によるイオントラップ型質量分析装置について説明する。図１は本実施例によるイオントラップ型質量分析装置の要部の構成図である。なお、図３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く。

【００１４】

イオン源２１はイオントラップ空間１の外部において試料分子をイオン化するものであって、例えば液体試料を大気圧雰囲気中に噴霧してイオン化する大気圧化学イオン化法などによるイオン源である。このイオン源２１で発生されたイオンはイオンガイド（イオンレンズ）２２を通して輸送され、入口側エンドキャップ電極３の入口側開口５に向けて送り出される。なお、イオンガイド２２の形状は、円環形状体を複数並置した構成等、種々の構成とすることができる。リング電極２には交流電圧又は直流電圧を印加するためにＲＦ主電圧発生部１１が接続され、エンドキャップ電極３，４にもそれぞれ異なる電圧を印加できるように第１，第２なる２つの補助電圧発生部１２，１３がそれぞれ接続されており、これら補助電圧発生部１２，１３とＲＦ主電圧発生部１１とは電圧制御部１４により制御される。

【００１５】

この質量分析装置では、イオン源２１で生成されたイオンをイオントラップ空間１に入射（導入）して一旦捕捉し、その後の期間に出口側開口６から排出させ、そのイオンの質量数を分析する。質量分析には、イオンを順次放出させることによる方法や、出口側開口６の外側に接続した飛行時間型質量分析計で質量分離を行う方法など、様々な方法がある。

【００１６】

次に、イオンをイオントラップ空間１に導入する際の電圧制御について説明する。正イオンを導入する際に、電圧制御部１４は、リング電極２及び出口側エンドキャップ電極４への印加電圧Ｖ１，Ｖ３を共に０（Ｖ）とし、入口側エンドキャップ電極３にはそれよりも４（Ｖ）低い直流電圧Ｖ２＝－４（Ｖ）を印加するように、ＲＦ主電圧発生部１１及び第１、第２補助電圧発生部１２，１３を制御する。このような電圧が各電極２，３，４に印加されると、リング電極２と出口側エンドキャップ電極４とはその表面の電位が同じであるため、その両電極２，４で挟まれる空間には電界は存在せず、イオントラップ空間１には、図２に示すように等電位面が入射したイオンを包み込むように凹形状になった減速用の静電場が形成される。なお、図２に示す等電位面は、図４と同様に計算機シミュレーションによって描出したものである。もちろん、上記のような形状の電場を形成できさえすれば、各電極２，３，４への印加電圧は上記記載の値に限定されるものでないことは当然である。

【００１７】

この静電場は、入口側開口５を通って入射して来たイオンを減速させ、更には反射させる役目を有している。このような静電場に於いては、軸Ｃにほぼ沿って入口側開口５を入射して来るイオンは等電位面にほぼ直交するよう貫通しつつ適切に減速されイオントラップ空間１に滞留する。一方、図２に示すように入口側開口５を斜めに入射したイオンに対しても、等電位面は垂直に比較的近い角度となる。そのため、電場による減速効果が荷電粒子であるイオンに対して効果的に作用し、入口側エンドキャップ電極３への印加電圧Ｖ２を－４（Ｖ）→０（Ｖ）に切り替える際のエネルギ除去が効率よく行われる。また、等電位面でイオンが反射されたとしてもリング電極２に衝突するまでの時間が延びるため、高

質量数のイオンがイオントラップ空間１に到着するまでの時間に余裕ができ、捕捉可能なイオンの質量範囲を拡大することができる。

【００１８】

すなわち、イオン源２１で発生した各種イオン（様々な質量数を有するイオン）のうち、質量数が小さないわば軽いイオンは重いイオンよりも先行してイオントラップ空間１内に入り、上記のような静電場の影響を受ける。軽いイオンが上述したように減速され更に跳ね返されることによってイオントラップ空間１に滞留している間に、高質量数の重いイオンが遅れて入口側開口５に到達してイオントラップ空間１へと入る。上述したように斜め入射のイオンに対しても減速を適切に行うことによって、高質量数のイオンが入射するまでの時間的余裕を稼ぐことができる。そして、所望の上限質量数のイオンがイオントラップ空間１に入射したと見込まれるタイミングで、リング電極２にはＶ０・ｃｏｓωｔなるＲＦ主電圧が印加される。この電圧によって、イオントラップ空間１にはイオンを捕捉するための四重極電場が発生する。したがって、その時点でイオントラップ空間１に存在しているイオンは四重極電場に捕捉されて外部へは発散しない。また、このＲＦ主電圧の印加と相前後して、入口側エンドキャップ電極３への印加電圧Ｖ２を接地電位に切り替えてイオンのエネルギを除去することにより、イオンの捕捉効率は一層増加する。このようにして、本装置ではイオントラップ空間１に導入されたイオンを確実に捕捉し、質量分離やそのほかの分析に利用することができる。

【００１９】

なお、上記説明はイオントラップ空間１に正イオンを導入する場合の例であるが、負イオンを導入する場合であっても同様の方法をとることができることは容易に推測し得る。また、上記記載の装置は単に一例であって、本発明の趣旨の範囲で適宜変更や修正を行えることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一実施例によるイオントラップ型質量分析装置の要部の構成図。

【図２】本実施例のイオントラップ型質量分析装置に於けるイオン導入時のイオントラップ空間内の静電場の状態図。

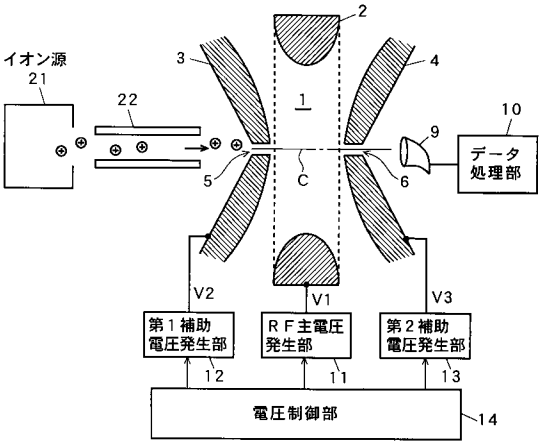
【図３】一般のイオントラップ型質量分析装置の要部の構成図。

【図４】従来のイオントラップ型質量分析装置に於けるイオン導入時のイオントラップ空間内の静電場の状態図。

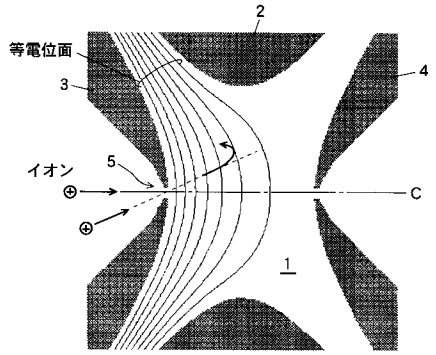
【符号の説明】

１…イオントラップ空間
２…リング電極
３…入口側エンドキャップ電極
４…出口側エンドキャップ電極
５…入口側開口
６…出口側開口
１１…ＲＦ主電圧発生部
１２，１３…補助電圧発生部
１４…電圧制御部

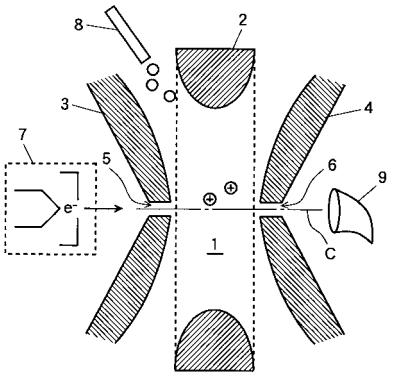
【図１】


イオン源
21
22
3
2
4
1
10
9
データ処理部
5
C
6
V2
V1
V3
第１補助電圧発生部
ＲＦ主電圧発生部
第２補助電圧発生部
12
11
13
電圧制御部
14

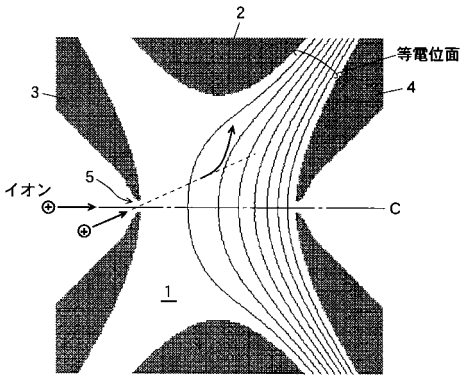
【図２】


2
等電位面
3
4
イオン
5
C
1

【図３】


8
2
3
4
7
5
6
9
e⁻
1
C

【図４】


2
等電位面
3
4
イオン
5
C
1

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平１１－０８３８０３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２０８６９２（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３６７５５９（ＪＰ，Ａ）
特表平１１－５１３１８７（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５０２０９５（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５０２０９７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01J 49/42