



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103201821 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201180053862. 5

(22) 申请日 2011. 09. 06

(30) 优先权数据

2010-201261 2010. 09. 08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/070270 2011. 09. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/033094 JA 2012. 03. 15

(73) 专利权人 株式会社岛津制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 西口克 宫内真二 上野良弘

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇

(51) Int. Cl.

H01J 49/40(2006. 01)

G01N 27/62(2006. 01)

H01J 49/06(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2006-196216 A, 2006. 07. 27,

CN 101800151 A, 2010. 08. 11,

EP 0208894 B1, 1991. 10. 23,

US 2005/0098721 A1, 2005. 05. 12,

CN 1853255 A, 2006. 10. 25,

审查员 孙宁宁

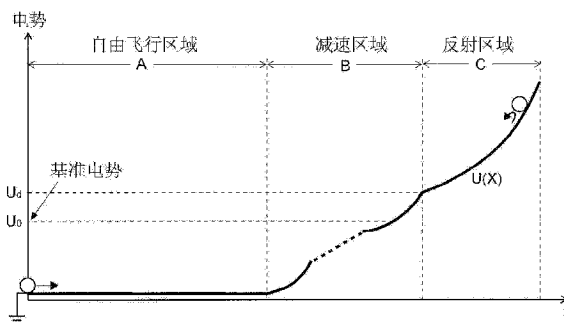
权利要求书4页 说明书23页 附图9页

(54) 发明名称

飞行时间型质量分析装置

(57) 摘要

提供一种 TOFMS, 其具备在确保设计上的高自由度的同时、具有相同 m/z 的离子的飞行时间不取决于能量的理想的反射器。反射器所形成的电场被虚拟地划分为用于使离子减速的减速区域 (B) 和用于使离子反射的反射区域 (C), 减速区域定为一段均匀减速电场、两段均匀减速电场等沿着中心轴的一种以上的电势分布。另一方面, 在减速区域的参数下从规定地点出发的某质量电荷比的离子经过自由飞行区域 (A)、减速区域而导入到反射区域, 用分析式或通过数值计算来确定反射区域的电场的电势分布, 使得在反射区域中折返而返回到原来的地点为止的总飞行时间等于具有在减速区域与反射区域的边界或减速区域内的规定地点折返的轨道的相同质量电荷比的离子的总飞行时间。



1. 一种飞行时间型质量分析装置,具备:能量赋予单元,其为了使分析对象的离子飞行而赋予固定的能量;以及飞行时间型的质量分离单元,其根据飞行时间的差异按每个质量电荷比对被赋予了该能量的离子进行分离,该飞行时间型质量分析装置的特征在于,

上述质量分离单元包括:自由飞行空间,在该自由飞行空间中离子不受电场的影响而自由地飞行;反射器,其包括多个电极,该多个电极用于通过电场的作用使在该自由飞行空间中飞行而来的离子反射而折返;以及电压施加单元,其对该反射器的各电极分别施加直流电压,

在该电压施加单元中,

对各电极施加电压,使得在沿着离子的行进方向将上述反射器所形成的静电场虚拟地划分为用于使导入的离子减速的减速区域和用于使经过该减速区域减速后的离子折返的反射区域的状态下,

上述减速区域中的静电场的沿着中心轴的电势分布为用一种函数定义的电势分布或者沿着中心轴用不同的多种函数定义的电势分布的组合,

上述反射区域中的静电场的沿着中心轴的电势分布为一种曲线状电势分布,即通过以下的方法确定的曲线状电势分布:以具有与基准电势 U_0 相等的初始能量的离子在包含上述自由飞行空间的路径上折返飞行时的总飞行时间和初始能量 E 为 $E > U_0$ 的离子在包含上述自由飞行空间的路径上折返飞行时的总飞行时间相等的方式确定上述反射区域中的离子的飞行时间 $T_r(E)$ 所要满足的条件式,使用下面的式子作为用于求出实现该飞行时间 $T_r(E)$ 那样的反射区域的曲线状电势分布 $U(x)$ 的反函数 $x(U)$ 的关系式,将该式中的积分运算设为使用了参数的分析式或由数值运算所得的数值解,其中,上述基准电势 U_0 设定为上述减速区域中的最大电势值 U_0 以下,上述参数规定上述减速区域中的静电场的电势分布,

数式 1

$$x(U) = \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T_r(E) dE}{\sqrt{U-E}}$$

其中, m 是作为目标的任意离子的质量。

2. 根据权利要求 1 所述的飞行时间型质量分析装置,其特征在于,

上述减速区域包括两段均匀减速电场,该两段均匀减速电场用不同的两种具有直线状电势梯度的函数定义,

将基准电势 U_0 设定为与减速区域的最大电势 U_d 相等,在设自由飞行空间的长度为 L 、减速区域中的第一段和第二段的均匀减速电场的长度相对于自由飞行空间的长度的比分别为 d_1 、 d_2 、而且设第一段的均匀减速电场的电势高度为 U_1 、第二段的均匀减速电场的电势高度为 U_2 、即 $U_d = U_1 + U_2$ 时,通过下面的式子的反函数 $x(U)$ 确定上述反射区域的静电场的沿着中心轴的曲线状电势分布,

数式 2

$$x(U) = \frac{L}{\pi} \left[\sqrt{\frac{U}{U_d}} - \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} + 2 \frac{d_1}{U_1} \left\{ \sqrt{UU_d} - (U+U_d) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right\} \right]$$

$$- 2 \left(\frac{d_1}{U_1} - \frac{d_2}{U_2} \right) \left\{ \sqrt{U U_2} - (U + U_2) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_2}} \right\} + \pi \frac{d_2}{U_2} U \quad \text{。}$$

3. 根据权利要求 2 所述的飞行时间型质量分析装置, 其特征在于, 设定为 $d_1 = d_2 = d$ 且 $0.01 < d < 0.5$ 的范围。

4. 根据权利要求 2 所述的飞行时间型质量分析装置, 其特征在于, 在设为 $d_1 = d_2 = d$ 、 $u_2 = U_2 / U_d$ 时, 确定 d 以满足下面的式子, 数式 3

$$d = \frac{u_2^{3/2} (\sqrt{u_2} + 1)}{4 (\sqrt{u_2} - u_2 + 1)} \quad \text{。}$$

5. 根据权利要求 1 所述的飞行时间型质量分析装置, 其特征在于,

上述减速区域包括两段均匀减速电场和辅助自由飞行空间, 其中, 该两段均匀减速电场用不同的两种具有直线状电势梯度的函数定义, 该辅助自由飞行空间配置在该两段均匀减速电场之间且不受电场的影响,

将基准电势 U_0 设定为与减速区域的最大电势 U_d 相等, 在设自由飞行空间的长度为 L 、设减速区域中的第一段均匀减速电场、辅助自由飞行空间及第二段均匀减速电场的长度相对于自由飞行空间的长度的比分别为 d_1 、 f 、 d_2 、设第一段均匀减速电场的电势高度为 U_1 、第二段均匀减速电场的电势高度为 U_2 、即 $U_d = U_1 + U_2$ 、而且 $u = U / U_d$ 、 $u_1 = U_1 / U_d$ 、 $u_2 = U_2 / U_d$ 时, 通过下面的式子的反函数 $x(u)$ 确定上述反射区域的静电场的沿着中心轴的曲线状电势分布,

数式 4

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d_2 \frac{u}{u_2} + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + 2 \frac{d_1}{u_1} \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} \right. \\ \left. + 2f \left\{ \sqrt{\frac{u}{u_2}} - \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{u u_2} - (u + u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \text{。}$$

6. 根据权利要求 5 所述的飞行时间型质量分析装置, 其特征在于, 在设 $d_1 = d_2 = d$ 时, 确定 d 以满足下面的式子,

数式 5

$$d = \frac{(2f + u_2^{3/2}) (\sqrt{u_2} + 1)}{4 (\sqrt{u_2} - u_2 + 1)} \quad \text{。}$$

7. 根据权利要求 1 所述的飞行时间型质量分析装置, 其特征在于,

上述能量赋予单元包括一段均匀加速电场, 另一方面, 上述减速区域包括两段均匀减速电场, 其中, 该一段均匀加速电场用在离子的行进方向上具有直线状的下行电势梯度的函数定义, 该两段均匀减速电场用不同的两种具有直线状电势梯度的函数定义,

将基准电势 U_0 设定为与减速区域的最大电势 U_d 相等, 在设均匀加速电场的最高电势为 U_a 、设自由飞行空间的长度为 L 、设均匀加速电场的长度、减速区域中的第一段均匀减速电场的长度及第二段均匀减速电场的长度相对于自由飞行空间的长度的比分别为 a 、 d_1 、 d_2 、设第一段均匀减速电场的电势高度为 U_1 、第二段均匀减速电场的电势高度为 U_2 、即 $U_d = U_1 + U_2$ 、

而且 $u=U/U_d$ 、 $u_1=U_1/U_d$ 、 $u_2=U_2/U_d$ 、 $u_a=U_a/U_d$ 时,通过下面的式子的反函数 $x(u)$ 确定上述反射区域的静电场的沿着中心轴的曲线状电势分布,

数式 6

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi \frac{d_2}{u_2} u + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2 \frac{d_1}{u_1} \right) \{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \} \right. \\ \left. - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] .$$

8. 根据权利要求 7 所述的飞行时间型质量分析装置,其特征在于,在设 $d_1=d_2=d$ 时,确定 d 以满足下面的式子,

数式 7

$$4d \frac{\sqrt{u_2} - u_2 + 1}{u_2^{3/2} (\sqrt{u_2} + 1)} = 1 - \frac{2a}{u_a} .$$

9. 根据权利要求 1 所述的飞行时间型质量分析装置,其特征在于,

上述减速区域包括一段均匀减速电场,该一段均匀减速电场用具有直线状电势梯度的函数定义,

将基准电势 U_0 设定为与减速区域的最大电势 U_d 相等,在设自由飞行空间的长度为 L 、设减速区域的长度相对于自由飞行空间的长度的比为 d 时,通过下面的式子的反函数 $x(U)$ 确定上述反射区域的静电场的沿着中心轴的曲线状电势分布,并且将 d 设定为 $0.2 < d < 0.8$ 的范围,

数式 8

$$x(U) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d \frac{U}{U_d} + (1+2d) \sqrt{\frac{U}{U_d}} - \left(1+2d+2d \frac{U}{U_d} \right) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right] .$$

10. 根据权利要求 9 所述的飞行时间型质量分析装置,其特征在于,将 d 设定为 0.25。

11. 根据权利要求 1 所述的飞行时间型质量分析装置,其特征在于,

上述能量赋予单元包括一段均匀加速电场,另一方面,上述减速区域包括一段均匀减速电场,该一段均匀加速电场用在离子的行进方向上具有直线状的下行电势梯度的函数定义,该一段均匀减速电场用具有直线状的电势梯度的函数定义,

将基准电势 U_0 设定为与减速区域的最大电势 U_d 相等,在设均匀加速电场的最高电势为 U_a 、设自由飞行空间的长度为 L 、设均匀加速电场的长度及减速区域的长度相对于自由飞行空间的长度的比分别为 a 、 d 、而且 $u=U/U_d$ 、 $u_a=U_a/U_d$ 时,通过下面的式子的反函数 $x(u)$ 确定上述反射区域的静电场的沿着中心轴的曲线状电势分布,

数式 9

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi du + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2d \right) \{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \} \right] .$$

12. 根据权利要求 11 所述的飞行时间型质量分析装置,其特征在于,将 d 设定为满足 $4d=1-(2a/u_a)$ 。

13. 根据权利要求 1 ~ 12 中的任一项所述的飞行时间型质量分析装置, 其特征在于, 上述电压施加单元通过电阻分压来对构成上述反射器的多个电极中的至少一个电极施加电压, 通过调整该电极和与之邻接的电极之间的间隔来得到期望的电势分布。

14. 根据权利要求 13 所述的飞行时间型质量分析装置, 其特征在于,

上述电压施加单元包括阶梯型的电阻分压电路, 通过电阻分压来对在上述反射器中构成上述反射区域的多个电极中的除了两端的电极以外的各电极分别施加电压。

飞行时间型质量分析装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种飞行时间型质量分析装置,更详细地说,涉及一种使用了反射器(reflectron)的飞行时间型质量分析装置。

背景技术

[0002] 飞行时间型质量分析装置(Time of Flight mass spectrometer,以下称为“TOFMS”)利用加速各种离子时的各离子的飞行速度取决于质量电荷比,测量使这些离子飞行固定距离时的各离子的飞行时间,根据该飞行时间计算每个离子的质量电荷比。在TOFMS中,离子的飞行速度取决于由电场等赋予的初始能量,因此,各离子的飞行时间具有能量决定性,离子团(具有相同质量电荷比的离子的集团)的初始能量幅度对装置的质量分辨率产生影响。因此,在TOFMS中,改善离子的飞行时间的能量收敛性是用于提高性能的大课题之一。

[0003] 对上述课题广泛已知的有效解决对策是利用通过反射电场使离子反射从而实现飞行时间的能量收敛的反射器。在反射器中,即使质量电荷比相同,能量越大(即速度越大)的离子越更深地进入反射电场而折返,因此,具有长的行程长度(飞行距离)。根据该行程长度的差异校正与离子的初始能量的偏差对应的飞行时间的偏差,来改善飞行时间的能量收敛性。另外,通过反射器使离子反射,由此能够在抑制装置整体的大小的同时延长飞行距离。在TOFMS中,飞行距离越长则质量分辨率越高,因此还具有能够通过使用反射器来在抑制装置的大小、成本的同时改善质量分辨率的优点。

[0004] 最简单的构造的反射器是使用一个具有固定的电场强度的均匀减速电场作为反射电场的一节反射器,但在一节反射器中,无法充分实现飞行时间的能量收敛性。因此,现在广泛使用的反射器是具有如下构造的两节反射器:将两种均匀减速电场组合来作为反射电场,在第二段的电场内使离子反射(参照非专利文件1)。在这两个均匀减速电场组合而成的两节反射器中,能够通过调整长度等尺寸和两种电场强度,来实现比一节反射器高的飞行时间的能量收敛性。因此,作为两节反射器是简单的构造并且能够达到比较高的性能的方法而被市场销售的几乎所有的TOFMS所采用。

[0005] 概要地说明提高如上所述的现有的TOFMS中的飞行时间的能量收敛性的途径。

[0006] 如上所述,一般投入到TOFMS的飞行空间中的离子的速度取决于初始能量,因此离子的飞行时间具有能量决定性。在现有的TOFMS中,为了在理论设计上评价该飞行时间的能量决定性,而用与离子的初始能量对应的级数展开来表现离子的飞行时间。在此,在任意的TOFMS中,针对质量为 m 、价数为 z 的离子,设初始能量为 U 。另外,对于相同种类(相同质量、相同价数)的离子,设作为基准的初始能量为 U_0 ,其飞行时间为 T_0 。这时,飞行时间 T_0 是包含装置尺寸等作为常数要素并且具有离子的质量电荷比 m/z 的变量的函数。与此相对地,使用基准离子的飞行时间 T_0 和基准初始能量 U_0 ,用下面的式子(1)表示具有任意的初始能量 U 的离子的飞行时间 T 。

[0007] 数式 1

[0008]

$$T = T_0 + T_1 \left(\frac{U - U_0}{U_0} \right) + T_2 \left(\frac{U - U_0}{U_0} \right)^2 + T_3 \left(\frac{U - U_0}{U_0} \right)^3 + \dots \quad \dots (1)$$

[0009] 式(1)是以与基准离子对应的能量位移的比例对飞行时间进行级数展开所得的表达。展开的各次的项的系数即 T_1 、 T_2 、……被称为飞行时间象差系数,用装置尺寸、电压条件等装置参数来表示。在该表达中减小飞行时间的能量决定性的方法与现存的象差理论同样地是以下的方法,即从低次的项起依次以尽可能多的次数对装置参数进行调整使得象差系数为零。例如在上述的使用了两段均匀减速电场的两节反射器中,通过对这两个均匀减速电场的长度和电场强度分别适当地进行调整,使二次以内的象差系数为零,能够实现二次的能量收敛。但是,在这样的两节反射器中,三次以上的高次的象差系数不为零,残留有由它们造成的飞行时间的能量决定性。因此,在离子的初始能量幅度大时,观测到的飞行时间峰幅度也变大,导致质量分辨率降低。

[0010] 除此以外,在专利文件1中,提出了以下的方法:与离子的进入深度成比例地使反射电场内的电场强度增加,即,使离子光轴上的电位分布为放射线状,由此使离子的运动为单振动,完全去除反射电场内的离子的飞行时间的能量决定性。该方法是原理上能够完全去除飞行时间的能量决定性的方法。但是,在该方法中,存在必须在反射电场边界上配置离子的出发点、检测器这样的实际的装置构造上的制约、困难,如果无法实现它时则无法得到充分的性能。对于这样的问题,在专利文件2中,提出了以下的方法:变更反射电场强度分布的函数形式,即使用自由空间将离子的出发点及检测器与反射电场隔开的情况下,也在更宽的能量范围内实现与一节反射器同等的飞行时间的能量收敛性。

[0011] 近年来,以 TOFMS 为首的质量分析装置的测量对象的物质逐渐多样化、复杂化,另外,要求进一步提高测量精度、灵敏度、分辨率等性能。针对这样的要求,在上述那样的现有的 TOFMS 中,无论何种手段,飞行时间的能量收敛性都不能说一定是足够的,与离子的初始能量幅度变宽相应地,观测到的飞行时间峰幅度也增大,导致质量分辨率降低。因此,为了得到高的质量分辨率,必须在离子的出发源实施将离子的初始能量幅度抑制得小的手段。但是,这样的手段也有局限,在包含反射器的飞行空间中提高飞行时间的能量收敛性对于改善 TOFMS 中的质量分辨率是非常重要的。

[0012] 专利文件1:日本特开昭59-123154号公报

[0013] 专利文件2:日本特开昭60-119067号公报

[0014] 非专利文件1:V. I. Karataev 以及其它两人,“New Method for Focusing Ion Bunches in Time-of-Flight Mass Spectrometers”, Soviet Physics Technical Physics, Vol. 16, 1972年, p. 1177 ~ 1179

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 本发明是为了解决上述问题而完成的,其主要目的在于提供一种飞行时间型质量分析装置,其在实际的装置的构造设计、电路设计上确保高的自由度,同时改善离子的飞行时间的能量决定性,由此能够实现高的质量分辨率。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 为了解决上述问题,在本发明所涉及的飞行时间型质量分析装置中,将由使离子反射的反射器形成的静电场的形状、即沿着中心轴的电势分布设为根据特征性方法导出的形状。

[0019] 即,为了解决上述问题而完成的本发明是一种飞行时间型质量分析装置,具备:能量赋予单元,其为了使分析对象的离子飞行而赋予固定的能量;以及飞行时间型的质量分离单元,其根据飞行时间的差异按每个质量电荷比对被赋予了该能量的离子进行分离,该飞行时间型质量分析装置的特征在于,

[0020] 上述质量分离单元包括:自由飞行空间,在该自由飞行空间中离子不受电场的影响而自由地飞行;反射器,其包括多个电极,该多个电极用于通过电场的作用使在该自由飞行空间中飞行而来的离子反射而折返;以及电压施加单元,其对该反射器的各电极分别施加直流电压,

[0021] 在该电压施加单元中,

[0022] 对各电极施加电压,使得在沿着离子的行进方向将上述反射器所形成的静电场虚拟地划分为用于使导入的离子减速的减速区域和用于使经过该减速区域减速后的离子折返的反射区域的状态下,

[0023] 上述减速区域中的静电场的沿着中心轴的电势分布为用一种函数定义的电势分布或者沿着中心轴用不同的多种函数定义的电势分布的组合,

[0024] 上述反射区域中的静电场的沿着中心轴的电势分布为一种曲线状电势分布,即通过以下的方法确定的曲线状电势分布:以具有与基准电势 U_0 相等的初始能量的离子在包含上述自由飞行空间的路径上折返飞行时的总飞行时间和初始能量 E 为 $E > U_0$ 的离子在包含上述自由飞行空间的路径上折返飞行时的总飞行时间相等的方式确定上述反射区域中的离子的飞行时间 $T_r(E)$ 所要满足的条件式,使用下面的式子 (2) 作为用于求出实现该飞行时间 $T_r(E)$ 那样的反射区域的曲线状电势分布 $U(x)$ 的反函数 $x(U)$ 的关系式,将该式 (2) 中的积分运算设为使用了参数的分析式或由数值运算所得的数值解,其中,上述基准电势 U_0 设定为上述减速区域中的最大电势值 U_0 以下,上述参数规定上述减速区域中的静电场的电势分布。

[0025] 数式 2

$$[0026] \quad x(U) = \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T_r(E) dE}{\sqrt{U-E}} \quad \dots (2)$$

[0027] 其中, m 是目标的任意离子的质量。

[0028] 在本发明的飞行时间型质量分析装置、即 TOFMS 中,典型的是反射器由沿着中心轴方向排列的多个环状电极构成,能够通过个别地调整施加到各环状电极的直流电压,使形成在该环状电极所围的空间中的静电场示出上述电势分布。其中,构成反射器的电极并不限于环状电极,只要能够在导入离子的空间中形成示出希望的电势分布的静电场,则该方式没有特别限制。另外,由施加到构成反射器的多个电极的电压形成的电势分布的形状还根据电极的配置、电极的形状等变化,因此例如还能够通过向适当地调整了邻接电极间隔的状态下的多个电极分别施加规定的直流电压,来实现希望的电势分布。

[0029] 在本发明所涉及的飞行时间型质量分析装置的反射器中,减速区域如果保证如下

事项则其途中的一部分也可以存在不存在电场的部分（即离子自由飞行的部分）、加速电场；减速区域整体上为减少离子的运动能量的系统，且被赋予规定的初始能量飞行而来的离子能够在减速的同时通过（即不会不到达反射区域就折返）。如果满足这样的条件，则对减速区域中的电势分布的形状等没有特别限制，能够基于设计上的方便等适当地确定。

[0030] 如果这样确定了减速区域中的静电场的电势分布，则例如能够除了根据该减速区域与反射区域之间的边界的电势值（换言之，减速区域中的最大电势值） U_d 以外，还根据用减速区域的长度或减速区域中的多种电势分布函数定义的使用了各电场的长度等参数的分析式，从上述 $x(U)$ 唯一地求出反射区域中的静电场的曲线状电势分布 $U(x)$ 。另外，在减速区域中的静电场的电势分布复杂的情况下等，也有时在分析上无法求出上述函数 $x(U)$ 中的积分，但在该情况下，通过具体的数值计算求解积分而得到数值解即可，能够唯一地求出反射区域中的静电场的曲线状电势分布 $U(x)$ 。

[0031] 即，在本发明中，并非将反射器所形成的静电场整体作为一个区域来处理，而是根据对离子的作用划分为减速区域和反射区域来考虑。而且，针对减速区域首先确定电势分布，进而在减速区域与反射区域之间的边界或者减速区域内与离子的初始能量无关地设定基准电势 U_0 ，该基准电势 U_0 为减速区域最大电势值 U_d 以下。确定反射区域的电势分布，使得从规定的地点出发的具有比 U_d 大的初始能量的某质量电荷比的离子经过自由飞行空间和减速区域导入到反射区域并在该反射区域中折返而返回到原来的地点为止的总飞行时间，与具有在减速区域与反射区域之间的边界或者减速区域内的基准电势值的地点折返的轨道的相同质量电荷比的离子的总飞行时间相等。由此，能够在设计上具有高的自由度的同时，理论上完全去除离子的飞行时间的能量决定性。

[0032] 如上所述，减速区域的电势分布的自由度大，但在实用上，在减速区域的电势分布函数为复杂的函数时，反射区域的电势分布函数的计算变得复杂。另外，在如上述那样并非通过分析解法而是通过具体的数值计算求解积分得到数值解的情况下，计算进一步变得复杂。因而，期望减速区域的电势分布函数为在作为飞行时间型质量分析装置而能够得到希望的性能（质量分辨率等）的范围内尽量简单的函数。

[0033] 如果考虑到如上述那样现存的 TOFMS 多数都采用了由两个均匀减速电场组合而成的两节反射器，则比较容易使用两段均匀减速电场作为减速区域。

[0034] 因此，作为本发明的飞行时间型质量分析装置的一个方式，能够构成为：

[0035] 上述减速区域包括用两段均匀减速电场，该两段均匀减速电场用不同的两种具有直线状电势梯度的函数定义，

[0036] 将基准电势 U_0 设定为与减速区域的最大电势 U_d 相等，在设自由飞行空间的长度为 L 、减速区域中的第一段和第二段的均匀减速电场的长度相对于自由飞行空间的长度的比分别为 d_1 、 d_2 、而且设第一段的均匀减速电场的电势高度为 U_1 、第二段的均匀减速电场的电势高度为 U_2 、即 $U_d = U_1 + U_2$ 时，通过下面的式子 (3) 的反函数 $x(U)$ 确定上述反射区域的静电场的沿着中心轴的曲线状电势分布。

[0037] 数式 3

[0038]

$$x(U) = \frac{L}{\pi} \left[\sqrt{\frac{U}{U_d}} - \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} + 2 \frac{d_1}{U_1} \left\{ \sqrt{UU_d} - (U+U_d) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{U_1} - \frac{d_2}{U_2} \right) \left\{ \sqrt{UU_2} - (U+U_2) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_2}} \right\} + \pi \frac{d_2}{U_2} U \right] \quad \dots (3)$$

[0039] 在上述方式中,优选将减速区域中的第一段和第二段的均匀减速电场的长度相对于自由飞行空间的长度的比 d_1 、 d_2 设为 $d_1 = d_2 = d$, 并且将 d 设定为 $0.01 < d < 0.5$ 的范围。通过设为这样的条件,减速区域的电场与反射区域的电场平滑地连接,实际的装置的制作变得容易。

[0040] 另外,如果评价电场的连续性和电场的微分系数的连续性来求出最理想的参数条件,作为在减速区域与反射区域之间的边界处电场平滑地连接的条件,则优选确定 d 以满足下面的式子 (4)。其中, $u_2 = U_2/U_d$ 。

[0041] 数式 4

$$d = \frac{u_2^{3/2} (\sqrt{u_2} + 1)}{4 (\sqrt{u_2} - u_2 + 1)} \quad \dots (4)$$

[0043] 另外,如上所述,也可以减速区域中存在电场不存在的部分,因此,作为本发明所涉及的飞行时间型质量分析装置的另一方式,能够构成为:

[0044] 上述减速区域包括两段均匀减速电场和辅助自由飞行空间,其中,该两段均匀减速电场用不同的两种具有直线状电势梯度的函数定义,该辅助自由飞行空间配置在该两段均匀减速电场之间且不受电场的影响,

[0045] 将基准电势 U_0 设定为与减速区域的最大电势 U_d 相等,在设自由飞行空间的长度为 L 、设减速区域中的第一段均匀减速电场、辅助自由飞行空间及第二段均匀减速电场的长度相对于自由飞行空间的长度的比分别为 d_1 、 f 、 d_2 、设第一段均匀减速电场的电势高度为 U_1 、第二段均匀减速电场的电势高度为 U_2 、即 $U_d = U_1 + U_2$ 、而且 $u = U/U_d$ 、 $u_1 = U_1/U_d$ 、 $u_2 = U_2/U_d$ 时,通过下面的式子 (5) 的反函数 $x(u)$ 确定上述反射区域的静电场的沿着中心轴的曲线状电势分布。

[0046] 数式 5

[0047]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d_2 \frac{u}{u_2} + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + 2 \frac{d_1}{u_1} \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} + 2f \left\{ \sqrt{\frac{u}{u_2}} - \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (5)$$

[0048] 在该结构中,在减速区域与反射区域之间的边界处电场平滑地连接的最理想条件是确定 d 以满足下面的式子 (6)。其中, $d = d_1 = d_2$ 。

[0049] 数式 6

$$[0050] \quad d = \frac{(2f + u_2^{3/2})(\sqrt{u_2} + 1)}{4(\sqrt{u_2} - u_2 + 1)} \quad \dots (6)$$

[0051] 另外,在上述方式中,没有考虑到为了使离子飞行而赋予能量的能量赋予单元的加速电势分布,但能够通过指定该加速电势分布,将离子在该加速部分中产生的飞行时间的偏差也包括在内导出对全体的飞行时间去除能量决定性那样的反射区域中的更恰当的电势分布。

[0052] 因此,本发明所涉及的飞行时间型质量分析装置的其它方式,能够构成为:

[0053] 上述能量赋予单元包括一段均匀加速电场,另一方面,上述减速区域包括两段均匀减速电场,其中,该一段均加速电场用在离子的行进方向上具有直线状的下行电势梯度的函数定义,该两段均匀减速电场用不同的两种具有直线状电势梯度的函数定义,

[0054] 将基准电势 U_0 设定为与减速区域的最大电势 U_d 相等,在设均匀加速电场的最高电势为 U_a 、设自由飞行空间的长度为 L 、设均匀加速电场的长度、减速区域中的第一段均匀减速电场的长度及第二段均匀减速电场的长度相对于自由飞行空间的长度的比分别为 a 、 d_1 、 d_2 、设第一段均匀减速电场的电势高度为 U_1 、第二段均匀减速电场的电势高度为 U_2 、即 $U_d = U_1 + U_2$ 、而且 $u = U/U_d$ 、 $u_1 = U_1/U_d$ 、 $u_2 = U_2/U_d$ 、 $u_a = U_a/U_d$ 时,通过下面的式子 (7) 的反函数 $x(u)$ 确定上述反射区域的静电场的沿着中心轴的曲线状电势分布。

[0055] 数式 7

[0056]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi \frac{d_2}{u_2} u + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2 \frac{d_1}{u_1} \right) \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (7)$$

[0057] 在该结构中,在减速区域与反射区域之间的边界处电场平滑地连接的最理想条件是在设 $d_1 = d_2 = d$ 时确定 d 以满足下面的式子 (8)。

[0058] 数式 8

$$[0059] \quad 4d \frac{\sqrt{u_2} - u_2 + 1}{u_2^{3/2} (\sqrt{u_2} + 1)} = 1 - \frac{2a}{u_a} \quad \dots (8)$$

[0060] 另一方面,也能够使用一段均匀减速电场代替使用两段均匀减速电场来作为减速区域。即,作为本发明所涉及的飞行时间型质量分析装置的又一方式,可以构成为:

[0061] 上述减速区域包括一段均匀减速电场,该一段均匀减速电场用具有直线状电势梯度的函数定义,

[0062] 将基准电势 U_0 设定为与减速区域的最大电势 U_d 相等,在设自由飞行空间的长度为 L 、设减速区域的长度相对于自由飞行空间的长度的比为 d 时,通过下面的式子 (9) 的反函数 $x(U)$ 确定上述反射区域的静电场的沿着中心轴的曲线状电势分布,并且将 d 设定为 $0.2 < d < 0.8$ 的范围。

[0063] 数式 9

[0064]

$$x(U) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d \frac{U}{U_d} + (1+2d) \sqrt{\frac{U}{U_d}} - \left(1+2d+2d \frac{U}{U_d} \right) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right] \quad \dots (9)$$

[0065] 在上述结构中,如果评价电场的连续性和电场的微分系数的连续性来求出最佳的条件,作为在减速区域与反射区域的边界处电场平滑地连接的条件,则 d 是 0.25。

[0066] 在该情况下,也能够通过指定加速电势分布,来导出对全体的飞行时间去能量依赖性那样的反射区域中的更恰当的电势分布。

[0067] 即,作为本发明所涉及的飞行时间型质量分析装置的又一方式,可以构成为:

[0068] 上述能量赋予单元包括一段均匀加速电场,另一方面,上述减速区域包括一段均匀减速电场,该一段均匀加速电场用在离子的行进方向上具有直线状的下行电势梯度的函数定义,该一段均匀减速电场用具有直线状的电势梯度的函数定义,

[0069] 将基准电势 U_0 设定为与减速区域的最大电势 U_d 相等,在设均匀加速电场的最高电势为 U_a 、设自由飞行空间的长度为 L 、设均匀加速电场的长度及减速区域的长度相对于自由飞行空间的长度的比分别为 a 、 d 、而且 $u = U/U_d$ 、 $u_a = U_a/U_d$ 时,通过下面的式子 (10) 的反函数 $x(u)$ 确定上述反射区域的静电场的沿着中心轴的曲线状电势分布。

[0070] 数式 10

[0071]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi du + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2d \right) \{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \} \right] \quad \dots (10)$$

[0072] 在该结构中,在减速区域与反射区域之间的边界处电场平滑地连接的最理想条件是将 d 设定为满足 $4d = 1 - (2a/u_a)$ 。

[0073] 如上所述,在本发明所涉及的飞行时间型质量分析装置中,为了形成希望的形状的电势分布,也可以向构成反射器的多个电极中的各个电极施加适当的电压,但个别地调整各电压值是很麻烦的,电压施加单元(电源装置)的成本也变高。因此,在本发明所涉及的飞行时间型质量分析装置中,可以构成为:上述电压施加单元通过电阻分压来对构成上述反射器的多个电极中的至少一个电极施加电压,通过调整该电极和与之邻接的电极之间的间隔来得到期望的电势分布。

[0074] 更为优选是,可以构成为:上述电压施加单元包括阶梯型的电阻分压电路,通过电阻分压来对在反射器中构成反射区域的多个电极中的除了两端的电极以外的各电极分别施加电压。特别地,通过将在阶梯型电阻分压电路中使用的电阻器设为相同的电阻值,能够进一步抑制成本,并且易于统一电阻温度系数等特性,有利于确保性能。

[0075] 此外,本发明所涉及的飞行时间型质量分析装置除了能够设为使用了一个自由飞行空间和一个反射器且离子的飞行轨道只有一个来回的所谓反射器飞行时间型质量分析装置以外,还能够设为多重反射的反射器飞行时间型质量分析装置,其将一个自由飞行空间和一个反射器作为一组,将两个反射器配置成隔着两组的两个自由飞行空间相对,使离子在两个反射器之间多次反射。

[0076] 另外,离子向反射器的减速区域的导入也可以不一定与反射器的中心轴方向一致。在离子的导入方向相对于中心轴方向倾斜的情况下,在反射区域折返后的离子路径

(回路)与朝向反射区域时的离子路径(去路)不一致,但只要空间的电势分布围绕中心轴旋转对称,即使去路和回路不一致,离子从静电场受到的作用也与去路和回路一致的情况相同,因此离子的动作也相同。

[0077] 发明效果

[0078] 根据本发明所涉及的飞行时间型质量分析装置,能够在理论上完全去除离子的飞行时间的能量决定性,因此与现有的装置相比,能够达到高的质量分辨率。另外,根据本发明所涉及的飞行时间型质量分析装置,能够某种程度自由地确定反射器的减速区域处的电势分布函数,因此,能够在实现离子的飞行时间的能量非决定性的同时带来装置设计的自由度,不仅设计变得容易,还能够使装置小型化、成本降低等。

附图说明

[0079] 图 1 是表示反射电场内的电势分布和离子的动作的概念图。

[0080] 图 2 是本发明所涉及的 TOFMS 中的飞行空间中的电势分布的概要图。

[0081] 图 3 是表示在本发明所涉及的 TOFMS 中通过仿真计算求出减速区域是一段均匀减速电场时的减速区域和反射区域的电势分布的结果的图。

[0082] 图 4 是表示在本发明所涉及的 TOFMS 中通过仿真计算求出减速区域是两段均匀减速电场时的减速区域和反射区域的电势分布的结果的图。

[0083] 图 5 是表示在本发明所涉及的 TOFMS 中通过仿真计算求出减速区域是两段均匀减速电场时的离子的飞行时间相对于初始能量变化的位移的结果的图。

[0084] 图 6 是在本发明所涉及的 TOFMS 中减速区域由两段均匀减速电场和用于将这些电场分离的辅助自由空间构成时的飞行空间中的电势分布的概要图。

[0085] 图 7 是在本发明所涉及的 TOFMS 中包含加速电势的飞行空间中的电势分布的概要图。

[0086] 图 8 是表示在本发明所涉及的 TOFMS 中加速区域是均匀加速电场而减速区域是一段均匀减速电场时的电势分布的图。

[0087] 图 9 是表示在本发明所涉及的 TOFMS 中加速区域是均匀加速电场而减速区域是两段均匀减速电场时的电势分布的图。

[0088] 图 10 是表示减速区域是两段均匀减速电场的情况下的改变第一段减速电场与第二段减速电场之间的边界的电压时的电势分布的图。

[0089] 图 11 是表示相对于图 10 所示的电压变化的 TOF 峰波形的仿真结果的图。

[0090] 图 12 是本发明的一个实施例的 TOFMS 的概要结构图。

[0091] 图 13 是表示本实施例的 TOFMS 中的反射器的构造的概要立体图。

[0092] 图 14 是表示反射器的构造的其它例子的概要立体图。

[0093] 图 15 是表示其它实施例的 TOFMS 中的反射器的构造的概要立体图。

[0094] 图 16 是表示图 15 的结构 TOFMS 中的其它例子的离子路径的概要侧面图。

具体实施方式

[0095] 首先,详细说明在本发明所涉及的 TOFMS 中由特征性的反射器形成的静电场的电势分布的设计方法。

[0096] 现在考虑从某地点出发的质量为 m 的离子由于任意的反射电场而反射并返回到原来的地点的运动。为了简化说明, 设离子的运动只是一维 (x 方向) 的运动, 设离子的初始能量为 E , 反射电场的电势分布函数为 $U(x)$ 。根据反射电场的电位分布函数 $V(x)$, 设为 $U(x) = zeV(x)$ 来给出该电势分布函数 $U(x)$ 。 z 是离子的价数, e 是基本电荷。此外, 设离子的出发点是原点 ($x = 0$), 反射电场的电势在原点是 0, 即 $U(0) = 0$ 。图 1 是表示反射电场内的电势分布和离子的动作的概念图。在图 1 中, 横轴是反射电场内的中心轴上的位置 x , 纵轴是电势 $U(x)$ 。

[0097] 根据力学的研究, 用下面的式子 (11) 表示离子从原点出发由于反射电场而反射并再次返回到原点为止所需要的时间。

[0098] 数式 11

$$[0099] \quad T(E) = \sqrt{2m} \int_0^{x_E} \frac{dx}{\sqrt{E - U(x)}} \quad \dots (11)$$

[0100] 如图 1 所示, 被赋予初始能量 E 的离子由于反射电场内的电势的梯度上升而减速同时行进, 在反射电场电势为与初始能量 E 相同的高度的位置 x_E 的地点处折返, 返回到原来的位置、即原点。上述式 (11) 是给出在赋予任意的电势时离子在反射电场内往返的飞行时间的式子。如果将位置 x 与电势 $U(x)$ 之间的关系反过来看, 则在给出了离子在反射电场内往返的飞行时间时, 能够得到下面的式子 (12) 作为给出实现该飞行时间的电势分布的式子。此外, 例如根据公知的文献 (ランダウ、リフシッツ著, 广重彻、水戸严译, “ランダウ = リフシッツ理论物理学教程, 力学 (增订第三版)”, 东京图书株式会社, 1997 年) 等的记载, 能够了解这样的关系。

[0101] 数式 12

$$[0102] \quad x(U) = \frac{1}{\pi \sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T(E)dE}{\sqrt{U - E}} \quad \dots (12)$$

[0103] $x(U)$ 能够掌握为给出电势能量为 U 的位置 x 的函数, 是式 (11) 中的电势分布函数 $U(x)$ 的反函数。因而, 如果给出 $x(U)$ 的函数, 则易于求出作为其反函数的 $U(x)$ 、即电势分布函数。

[0104] 现在作为简单的例子, 列举使用式 (12) 求出离子在反射电场内的往返运动的飞行时间不取决于能量那样的电势形状的例子。在设不取决于能量的飞行时间常数为 T_a 时, 将其代入式 (12), 能够得到下面的式子 (13)。

[0105] 数式 13

$$[0106] \quad x(U) = \frac{T_a}{\pi \sqrt{2m}} \int_0^U \frac{dE}{\sqrt{U - E}} \quad \dots (13)$$

[0107] 能够容易地执行式 (13) 的右边的积分运算, 其值是 $2\sqrt{U}$ 。由此, 求出的电势分布函数 $U(x)$ 为下面的式子 (14)。

[0108] 数式 14

$$[0109] \quad x(U) = \frac{T_a}{\pi} \sqrt{\frac{2U}{m}}$$

$$[0110] \quad U(x) = \frac{\pi^2 m}{2T_a} x^2 \quad \dots (14)$$

[0111] 该式 (14) 表示反射电场的电势分布为放射线状, 与在专利文件 1 中导出的内容一致。由此可知, 能够通过使用式 (12) 来求出给出期望的飞行时间的电势分布函数。如式 (14) 所示那样, 在希望作为代数式而得到电势分布结果的情况下, 需要能够分析地执行式 (12) 右边的积分。但是, 即使在无法分析地执行该积分的情况下, 也能够通过数值计算来执行积分而得到数值解。

[0112] 如上述例子那样, 如果使用式 (12), 则能够求出离子的飞行时间不具有能量决定性那样的反射电场的电势分布, 因此利用它, 能够克服因飞行时间的能量决定性造成的上述问题。现在考虑如通常的反射器 TOFMS 那样, 在反射器的前面设置没有电场的自由飞行区域 A, 并且将反射器所形成的反射电场划分为沿着中心轴具有一种以上的电位分布的减速区域 B 和具有一个曲线状电位分布的反射区域 C。当然, 减速区域 B 和反射区域 C 的划分只不过是电场对离子的作用的观点出发的划分, 并不是物理性的划分。

[0113] 与现有的反射器同样地, 在该离子光学系统中, 离子从自由飞行区域 A 内的某出发点出发, 经由自由飞行区域 A、减速区域 B, 在由反射区域 C 的电位分布和离子的初始能量决定的电势最高到达点处折返, 在与去路相反的方向上再次通过减速区域 B、自由飞行区域 A, 被检测器检测。图 2 示出这时的沿着中心轴的电势分布的概要。此外, 以自由飞行区域 A 的电位为基准 (例如接地电位), 测量离子光学系统的电位。

[0114] 现在, 适当地给出减速区域 B 的电位分布, 将其最大电势的值设为 U_d 。可以组合沿着中心轴具有多个不同的电势分布函数的区域来构成减速区域 B, 在其中可以存在不存在电场的自由飞行空间、部分的加速电场。即, 减速区域 B 只要其区域整体上使离子的运动能量减少就足够了, 可以部分地存在不使运动能量减少的部分、相反地提供运动能量的部分。但是, 在减速区域 B 中相接于与反射区域 C 之间的边界的部分必须是减速电场。因而, 减速区域 B 中的最大电势值 U_d 必然是减速区域 B 与反射区域 C 之间的边界处的电势。

[0115] 在上述那样的离子的折返的过程中, 以通过减速区域 B 进入到反射区域 C 的离子为对象, 将离子的初始能量表示为 $U_d + E$ 。这是根据减速区域 B 的最大电势 U_d 测量离子的能量所得的表达。

[0116] 在设处于基准电位的自由飞行区域 A 的长度的总和 (往返飞行的长度) 为 L 时, 通过下面的式子 (15) 计算离子在该自由飞行区域 A 中的飞行时间。

[0117] 数式 15

$$[0118] \quad T_0(U_d + E) = L \sqrt{\frac{m/z}{2}} \frac{1}{\sqrt{U_d + E}} \quad \dots (15)$$

[0119] 在离子的初始能量是 $U_d + E$ 时, 根据所给出的减速区域 B 的电势分布函数, 通过下面的式子 (16) 给出从减速区域 B 的开始点到在减速区域 B 内电势为 U_1 的地点为止的离子的飞行时间。

[0120] $T_d(U_d+E, U_1) \quad \dots (16)$

[0121] 在此, $U_1 \leq U_d$ 。根据减速区域 B 的电势分布函数的赋值方法, 能够分析地计算式 (16), 能够给出具体地分析式。另外, 即使在无法分析地计算式 (16) 的情况下, 也能够通过数值计算来得到其值。

[0122] 此外, 在减速区域 B 内部分地存在自由飞行空间、加速电场的情况下, 在上述电势 U_1 与该减速区域 B 内的自由飞行空间的电势、加速电场的出发点处的电势一致时, 减速区域 B 内的位置相对于电势不是唯一的。在该情况下, 式 (16) 基本上表示在离子从成为离子光学系统的基准电位的自由飞行区域 A 进入了减速区域 B 时到最初与上述电势一致的地点为止的飞行时间。

[0123] 设反射区域 C 的电势分布函数为 $U(x)$, 其反函数为 $x(U)$ 。在此, 坐标原点是反射区域 C 的开始点。针对用该函数表示的电势分布, 将初始能量是 U_d+E 的离子在反射区域 C 内往返的飞行时间表示为 $T_r(E)$ 。这时, 如果注意到去路和回路两次通过减速区域 B 的情况, 则通过式 (17) 计算离子经过自由飞行区域 A、减速区域 B 而在反射区域 C 折返并最终返回而来为止的总飞行时间 $T(E)$ 。

[0124] $T(E) = T_0(U_d+2E) + 2T_d(U_d+E, U_d) + T_r(E) \quad \dots (17)$

[0125] 在此, 作为与离子的运动初始条件无关的离子光学系统的参数, 将飞行时间基准电势 U_0 设定为 $0 < U_0 \leq U_d$ 。将具有与离子光学系统的飞行时间基准电势相等的初始能量的离子的飞行时间设为 $T_s(U_0)$, 将其称为基准飞行时间。由于 $U_0 \leq U_d$, 因此该离子描绘出在减速区域 B 的最大电势点和在减速区域 B 内电势为 U_0 的地点中的任意一个地点处折返的轨道。通过式 (18) 计算其飞行时间。

[0126] $T_s(U_0) = T_0(U_0) + 2T_d(U_0, U_0) \quad \dots (18)$

[0127] 现在, 设进入反射区域 C 的具有初始能量 U_d+E 的离子的总飞行时间与上述基准飞行时间 $T_s(U_0)$ 相等。即, 设为 $T(E) = T_s(U_0)$ 。这是表示与离子的初始能量无关地只由作为离子光学系统的参数的基准电势 U_0 决定离子的总飞行时间的条件式。这时, 根据式 (17) 和式 (18), 离子在反射区域 C 中的飞行时间为下面的式子 (19)。

[0128] $T_r(E) = T_0(U_0) - T_0(U_d+E) + 2\{T_d(U_0, U_0) - T_d(U_d+E, U_d)\} \quad \dots (19)$

[0129] 根据式 (12), 将实现这样的飞行时间的反射区域 C 的电势分布函数计算为下面的式子 (20)。

[0130] 数式 16

[0131]
$$x(U) = \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T_r(E) dE}{\sqrt{U-E}} \quad \dots (20)$$

[0132] 如上所述, 该式 (20) 在能够分析地执行右边的积分运算的情况下, 作为代数式而给出。另外, 即使在无法分析地执行该积分的情况下, 也能够通过数值计算来得到数值解。

[0133] 这样, 通过给出减速区域 B 的电势分布和作为离子光学系统的参数的基准电势, 根据式 (20) 导出反射区域 C 的电势分布, 能够构成具有离子的飞行时间不取决于初始能量的静电场的反射器。此外, 如后述那样, 在将基准电势的值设定为减速区域 B 的最大电势、即 $U_0 = U_d$ 时, 在计算上是方便的。

[0134] 接着, 说明基于上述的本发明所涉及的 TOFMS 中的反射器的静电场的一般化设计

方法的具体的离子光学系统的结构例。

[0135] [1] 减速区域由一段均匀减速电场构成的结构例

[0136] 首先,作为最简单的结构,设想以下的情况,即将减速区域 B 设为具有一种固定电场强度的一段均匀减速电场,将基准电势设为减速区域 B 的最大电势、即 $U_0 = U_d$ 。使用与自由飞行区域 A 的长度之比 d ,将均匀减速电场的长度表示为 Ld 。设自由飞行区域 A 的电位是零。在设离子的初始能量为 $U_d + E$ 时,用式 (21) 表示通过减速区域 B 所需要的时间。

[0137] 数式 17

[0138]

$$T_d(U_d + E, U_d) = L \frac{d}{U_d} \sqrt{2m/z} (\sqrt{U_d + E} - \sqrt{E}) \quad \dots (21)$$

[0139] 这时,与基准电势 $U_0 = U_d$ 对应的基准飞行时间是

$$[0140] \quad T_s(U_d) = T_0(U_d) + 2T_d(U_d, U_d)$$

[0141] 在反射区域 C 中折返的离子的飞行时间与基准飞行时间相等时,下面的式子成立,

$$[0142] \quad T_0(U_0 + E) + 2T_d(U_d + E, U_d) + T_r(E) = T_0(U_d) + 2T_d(U_d, U_d)$$

[0143] 由此,用下面的式子 (22) 表示反射区域 C 中的飞行时间。

$$[0144] \quad T_r(E) = T_0(U_d) - T_0(U_d + E) + 2\{T_d(U_d, U_d) - T_d(U_d + E, U_d)\} \quad \dots (22)$$

[0145] 这时,通过式 (20) 计算实现该飞行时间的反射区域 C 的电势形状,但在该情况下,能够分析地执行该式 (20) 中的积分运算,为下面的式子 (23)。

[0146] 数式 18

[0147]

$$\begin{aligned} x(U) &= \frac{1}{\pi \sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T_r(E) dE}{\sqrt{U - E}} \\ &= \frac{L}{\pi} \left[\pi d \frac{U}{U_d} + (1+2d) \sqrt{\frac{U}{U_d}} - \left(1+2d+2d \frac{U}{U_d}\right) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right] \quad \dots (23) \end{aligned}$$

[0148] 如上述式 (23) 那样,反射区域 C 的电势形状由自由飞行区域 A 的长度 L 、减速区域 B 的长度 d 以及基准电势值 $U_d (= U_0)$ 决定。对于这些参数的范围没有原理上的限制,如果装置的设计者在各种条件下决定这些参数,则能够根据式 (23) 求出用于实现能量非取决于飞行时间的反射区域 C 的电势分布函数。即,不需要如现有技术那样为了确保自由飞行区域 A 的长度而牺牲能量收敛性,能够具有大的自由度地构成理想的能量非取决反射器。

[0149] 图 3 是通过仿真计算求出减速区域 B 是一段均匀减速电场时的与若干个参数对应的电势形状。这是用去路、回路对自由飞行区域 A 的长度进行二等分并使减速区域 B 的长度的参数 d 从 0.1 变化到 0.5 时的结果。在该图中,用与基准电势之比表示电势。 $U/U_d = 1$ 为减速区域 B 与反射区域 C 之间的边界,但在考虑到装置的安装时,理想的是使隔着该边界的两侧的电势形状尽可能平滑地连接。将在后面详细地说明在边界处电势理想地连接时的条件。

[0150] [2] 减速区域由两段均匀减速电场构成的结构例

[0151] 在减速区域 B 由一段均匀减速电场构成的情况下,减速区域 B 和反射区域 C 的长

度比较长。这在装置的小型化上是不利的。因此,作为更实用的结构例,说明由具有互不相同的电势分布的两种均匀减速电场构成减速区域的情况。

[0152] 设构成减速区域B的第一段均匀减速电场B1所产生的电势为 U_1 ,第二段均匀减速电场B2所产生的电势为 U_2 。这时,两段均匀减速电场B1、B2所产生的减速区域B整体的最大电势为 $U_d = U_1 + U_2$ 。另外,将各段均匀减速电场B1、B2的长度分别设为 Ld_1 、 Ld_2 。在此, d_1 、 d_2 是各均匀减速电场B1、B2的长度与自由飞行区域A的长度之比。与上述例子同样地,考虑设基准电势为减速区域B的最大电势、即 $U_0 = U_d$ 的情况,设自由飞行区域A的电位为零。在设离子的初始能量为 $U_d + E$ 时,通过下面的式子(24)计算离子通过第一段均匀减速电场B1所需要的时间。

[0153] 数式 19

$$[0154] \quad T_1(U_d + E) = L \frac{d_1}{U_1} \sqrt{2m/z} (\sqrt{U_d + E} - \sqrt{U_2 + E}) \quad \cdots (24)$$

[0155] 另一方面,通过下面的式子(25)计算离子通过第二段均匀减速电场B2所需要的时间。

[0156] 数式 20

$$[0157] \quad T_2(U_d + E) = L \frac{d_2}{U_2} \sqrt{2m/z} (\sqrt{U_2 + E} - \sqrt{E}) \quad \cdots (25)$$

[0158] 与基准电势 $U_d (= U_0)$ 对应的基准飞行时间是

$$[0159] \quad T_s(U_d) = T_0(U_d) + 2T_1(U_d) + 2T_2(U_d)$$

[0160] 因此,用下面的式子(26)表示在反射区域C中折返的离子的飞行时间与基准飞行时间相等时的反射区域C中的飞行时间。

$$[0161] \quad T_r(E) = T_0(U_0) - T_0(U_d + E) + 2\{T_1(U_d) - T_1(U_d + E)\} + 2\{T_2(U_d) - T_2(U_d + E)\} \quad \cdots (26)$$

[0162] 根据式(18)计算实现该飞行时间的反射区域C的电势形状,在该例子中也能够分析地执行右边的积分运算。其结果为下面的式子(27)。

[0163] 数式 21

[0164]

$$\begin{aligned} x(U) &= \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_0^U \frac{T_r(E) dE}{\sqrt{U - E}} \\ &= \frac{L}{\pi} \left[\sqrt{\frac{U}{U_d}} - \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} + 2 \frac{d_1}{U_1} \left\{ \sqrt{UU_d} - (U + U_d) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_d}} \right\} \right. \\ &\quad \left. - 2 \left(\frac{d_1}{U_1} - \frac{d_2}{U_2} \right) \left\{ \sqrt{UU_2} - (U + U_2) \arctan \sqrt{\frac{U}{U_2}} \right\} + \pi \frac{d_2}{U_2} U \right] \quad \cdots (27) \end{aligned}$$

[0165] 在该例子中,也能够与离子光学系统的参数的设定有关地构成具有大的自由度的理想的能量非取决反射器。如根据对上述式(27)和式(23)的比较所了解的那样,在用两段均匀减速电场B1、B2构成减速区域B时,与如上所述用一段均匀减速电场构成减速区域B的情况相比,参数的个数多。这表示调整的自由度大。图4示出本离子光学系统中的电势

形状的若干个例子。在此,为了简化说明,示出将尺寸共同化为 $d_1 = d_2 = 0.05$ 并改变两段均匀减速电场 B1、B2 的电势比的例子。此外,图 4 与图 3 不同,省略了自由飞行区域 A 的记载,而只示出两段均匀减速电场 B1、B2 和反射区域 C 的电势形状。

[0166] 另外,为了验证本发明所涉及的 TOFMS 中的反射器的静电场的设计方法的效果,针对将第一段均匀减速电场 B1 与第二段均匀减速电场 B2 的电势比设为 7:3 的情况,通过仿真对多个初始能量分析离子的飞行时间与位移之间的关系。图 5 示出其结果。图 5 上的图表的横轴是离出发点的位移,纵轴是飞行时间。为了参考,下方并排表示电势形状。用去路和回路对自由飞行区域 A 进行二等分,设整体长度 L 为 1 (m)。另外,基准电势为 3.5 (keV)。在该情况下,以 3.5 (keV) 以上的电压加速后的离子进入到反射区域 C,飞行时间的能量决定性被除去。用点划线表示初始能量与基准电势相等的离子的运动,还示出具有其它若干个初始能量的离子的运动。根据其结果,能够确认初始能量不同的全部离子大致同时地返回到出发点的情况。表 1 示出离子的飞行时间的详细值。根据该结果,存在 0.007 (ns) 左右的因能量的差异造成的飞行时间的偏差幅度,但这是在仿真的误差范围内。因而,根据以上说明的方法,能够确认离子的飞行时间与能量的差异无关而相等。

[0167] 表 1

[0168]

| 初始能量 | 飞行时间 (μs) |
|------------|------------------|
| 7keV | 57.501 420 703 |
| +10% | 57.501 416 004 |
| -10% | 57.501 422 587 |
| 10keV | 57.501 419 381 |
| +10% | 57.501 422 799 |
| -10% | 57.501 418 411 |
| 15keV | 57.501 422 956 |
| +10% | 57.501 416 413 |
| -10% | 57.501 416 903 |
| 3.5keV(基准) | 57.501 423 523 |

[0169] [3] 减速区域由一段均匀减速电场或两段均匀减速电场构成时的减速区域与反射区域之间的边界处的理想的电场连接条件

[0170] 在本发明所涉及的 TOFMS 的离子光学系统中,减速区域 B 的电场与反射区域 C 的电场之间连接越是平滑,则在实际的装置中形成的电场越是接近理想状态,对于提高质量分辨率等性能是有利的。在此,将这样的电场的连接状态称为电场理想连接。在图 3 等中稍微说明了能够视为在减速区域 B 与反射区域 C 之间的边界处电场的连接平滑那样的参数

d 的范围,但在此说明电场理想连接的理论条件。作为其前提,依照上述的基本原理,通过分析或数值计算给出反射区域 C 的电势分布 $U(x)$ 的反函数 $x(U)$ 。

[0171] 用于在减速区域 B 与反射区域 C 之间的边界处电场平滑地连接的条件是在该边界上以下两个条件成立。

[0172] (i) 电场的连续性

[0173] (ii) 电场的微分系数的连续性

[0174] 能够根据电势的一阶微分评价 (i) 的电场连续性,根据电势的二阶微分评价 (ii) 的电场微分系数的连续性。能够根据其反函数 $x(U)$,分别如式 (28)、式 (29) 那样求出从反射区域 C 侧观察的边界处的电势的一阶微分和二阶微分。

[0175] 数式 22

$$[0176] \quad \frac{dU}{dx} = 1 / \frac{dx}{dU} \quad \cdots (28)$$

$$[0177] \quad \frac{d^2U}{dx^2} = - \frac{d^2x}{dU^2} / \left(\frac{dx}{dU} \right)^3 \quad \cdots (29)$$

[0178] 在分析地给出电势反函数 $x(U)$ 的情况下,还能够根据上述两个条件分析地求出用于电场理想连接的参数条件。另一方面,在通过数值计算求出电势分布的情况下,也能够通过数值计算求出满足上述两个条件的状态。

[0179] 作为一个例子,求出用于减速区域 B 由一段均匀减速电场构成的情况下的电场理想连接的参数条件。该情况下的反射区域 C 的电势分布函数如式 (9) 所示那样。在此,为了简化计算,在使用 $u = U/U_0$ 的无维数变量 u ,重写电势反函数的式子时,成为下面的式子 (30) 那样。

[0180] 数式 23

[0181]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi du + (1+2d) \left(\sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} \right) - 2du \arctan \sqrt{u} \right] \quad \cdots (30)$$

[0182] 式 (31)、式 (32) 表示计算所需的 $x(u)$ 的基于 u 的一阶微分和二阶微分的式子。

[0183] 数式 24

$$[0184] \quad \frac{dx}{du} = \frac{L}{\pi} \left[\pi d + \frac{\sqrt{u}}{2(1+u)} - 2d \arctan \sqrt{u} \right] \quad \cdots (31)$$

$$[0185] \quad \frac{d^2x}{du^2} = \frac{L}{\pi} \left[\frac{\sqrt{u}}{2(1+u)^2} + \frac{1-4d}{4\sqrt{u}(1+u)} \right] \quad \cdots (32)$$

[0186] 减速区域 B 与反射区域 C 之间的边界处的值是 $u = 0$ 时的值。由此,从反射区域 C 侧观察的边界处的电场强度 $U'(0)$ 为式 (33)。

[0187] 数式 25

$$[0188] \quad U'(0) = U_d / \left(\frac{dx}{dU} \right)_{u=0} = \frac{U}{Ld} \quad \cdots (33)$$

[0189] 另一方面,关于从减速区域 B 侧观察的边界处的电场强度,其前面的电场是均匀减速电场,因此为 U/Ld ,与从反射区域 C 侧观察的值相等。即,在该情况下,满足减速区域 B 与反射区域 C 之间的边界处的电场的连续性。

[0190] 接着,求出用于电场微分系数连续性的条件。关于从减速区域 B 侧观察的边界处的电场微分系数,由于其前面的电场是均匀减速电场,因此是零。因而,为了使电场理想连接成立,从反射区域 C 侧观察的边界处的电场微分系数为零即可。从式 (29) 可知,为了使从反射区域 C 侧观察的边界处的电场微分系数为零, d^2x/du^2 为零即可。从式 (32) 可知,在下面的式子成立时,在 $u = 0$ 时该条件成立。

[0191] $d = 1/4 = 0.25$

[0192] 根据以上内容,在减速区域 B 由一段均匀减速电场构成的情况下,用于使电场理想连接成立的参数条件是 $d = 0.25$ 。

[0193] 接着,求出用于减速区域 B 由两段均匀减速电场 B1、B2 构成时的电场理想连接的参数条件。该情况下的反射区域 C 的电势分布函数如式 (3) 所示那样。在此,与上述的一段均匀减速电场的情况同样地,为了简化计算,在设变量和参数为无维数、 $u = U/U_d$ 、 $u_1 = U_1/U_d$ 、 $u_2 = U_2/U_d$ 来重写电势反函数的式子时,为式 (34) 那样。

[0194] 数式 26

[0195]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d \frac{u}{u_2} + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + 2 \frac{d}{1-u_2} \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} - 2d \frac{2u_2-1}{u_2(1-u_2)} \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (34)$$

[0196] 在此,为了简化离子光学系统,设为 $d = d_1 = d_2$,根据定义设为 $u_1 = 1-u_2$ 。通过与上述的一段均匀减速电场的情况同样的计算,能够如下面的式子 (35) 那样求出用于电场理想连接的参数条件。

[0197] 数式 27

$$[0198] \quad d = \frac{u_2^{3/2} (\sqrt{u_2} + 1)}{4 (\sqrt{u_2} - u_2 + 1)} \quad \dots (35)$$

[0199] 另外,如以下说明的那样,在减速区域 B 的结构等变化的情况下,也能够通过同样的计算求出用于电场理想连接的条件。

[0200] [4] 在构成减速区域的两段均匀减速电场之间存在自由飞行区域时的结构例

[0201] 如上所述,也可以在减速区域 B 中部分地存在不存在电场的部分、加速电场。作为这样的结构例,说明由设置在中间的自由飞行空间 B3 和被该自由飞行空间 B3 分离的两个均匀减速电场 B1、B2 构成减速区域 B 的例子。这时的离子光学系统的参数如图 6 所示那样。即,与不存在自由飞行空间 B3 的上述例子同样地,设第一段均匀减速电场 B1 产生的电势为 U_1 ,第二段均匀减速电场 B2 产生的电势为 U_2 。另外,设各段均匀减速电场 B1、B2 的长度分别为 Ld_1 、 Ld_2 。自由飞行空间 B3 的长度也同样地,使用与自由飞行区域 A 的长度之比 f 而设为 Lf 。

[0202] 根据上述的本发明所涉及的 TOFMS 的原理, 如下面的式子 (36) 那样分析地求出反射区域 C 中的电势分布。

[0203] 数式 28

[0204]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d_2 \frac{u}{u_2} + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + 2 \frac{d_1}{u_1} \{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \} \right. \\ \left. + 2f \left\{ \sqrt{\frac{u}{u_2}} - \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (36)$$

[0205] 在此, 与上述的例子同样地, 将变量和参数设为无量纲。如果这样则参数个数过多而变得复杂, 因此, 在使两个均匀减速电场 B1、B2 的长度相等而设为 $d = d_1 = d_2$ 时, 式 (36) 能够改写为式 (37)。

[0206] 数式 29

[0207]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi d_2 \frac{u}{u_2} + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + 2 \frac{d}{1-u_2} \{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \} \right. \\ \left. + 2f \left\{ \sqrt{\frac{u}{u_2}} - \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} - 2d \frac{2u_2-1}{u_2(1-u_2)} \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (37)$$

[0208] 另外, 在求出这时的用于电场理想连接的条件时, 成为下面的式子 (38)。

[0209] 数式 30

$$[0210] \quad d = \frac{(2f + u_2^{3/2})(\sqrt{u_2} + 1)}{4(\sqrt{u_2} - u_2 + 1)} \quad \dots (38)$$

[0211] 在该结构中, 离子在因第一段减速电场 B1 而减速的状态下在自由飞行空间 B3 中飞行, 因此不增大装置尺寸而延长离子的飞行时间, 对实现小型并且高分辨率的装置是有利的。

[0212] [5] 还考虑到用于使离子飞行的加速电势分布时的例子

[0213] 在上述说明中, 以通过离子源等赋予固定的能量的离子被导入到包含反射器的飞行空间为前提, 但也能够还考虑对离子赋予能量的区域中的加速电势分布来求出反射区域 C 的电势分布。在对离子进行加速的区域中也产生离子的飞行时间的偏差, 因此, 如图 7 所概要地表示的那样, 如果考虑加速区域 D 中的离子的加速电势分布, 则能够导出能够对还包含该加速区域 D 的离子光学系统整体的飞行时间去除能量取决性的电势分布。

[0214] 首先, 考虑以下的情况, 即加速区域 D 的电势分布由一段均匀加速电场构成, 减速区域 B 由均匀减速电场构成。图 8 示出这时的电势分布的形状。加速区域 D 的长度使用与自由飞行区域 A 的长度之比 a 而设为 L_a , 设加速区域 D 中的最大电势为 U_a 。此外的参数与上述各例子相同。根据上述的本发明所涉及的 TOFMS 的原理, 能够如下面的式子 (39) 那样分析地求出反射区域 C 中的电势分布。与上述的例子同样地, 在此将变量和参数设为无量纲, 设为 $u = U/U_a$, $u_a = U_a/U_a$ 。

[0215] 数式 31

[0216]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi du + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2d \right) \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} \right] \quad \dots (39)$$

[0217] 另外,这时的用于电场理想连接的条件为下面的式子(40)。

$$[0218] \quad 4d = 1 - (2a/u_a) \quad \dots (40)$$

[0219] 接着,考虑以下的情况,即加速区域D的电势分布由一段均匀加速电场构成,减速区域B由两段均匀减速电场B1、B2构成。图9示出这时的电势分布的形状。参数与上述各例子相同。根据上述的本发明所涉及的TOFMS的原理,能够如下面的式子(41)那样分析地求出反射区域C中的电势分布。与上述的例子同样地,在此将变量和参数设为无量纲。

[0220] 数式32

[0221]

$$x(u) = \frac{L}{\pi} \left[\pi \frac{d_2}{u_2} u + \sqrt{u} - \arctan \sqrt{u} + \left(\frac{a}{u_a} + 2 \frac{d_1}{u_1} \right) \left\{ \sqrt{u} - (u+1) \arctan \sqrt{u} \right\} - 2 \left(\frac{d_1}{u_1} - \frac{d_2}{u_2} \right) \left\{ \sqrt{uu_2} - (u+u_2) \arctan \sqrt{\frac{u}{u_2}} \right\} \right] \quad \dots (41)$$

[0222] 另外,这时的用于电场理想连接的条件为下面的式子(42)。

[0223] 数式33

$$[0224] \quad 4d \frac{\sqrt{u_2} - u_2 + 1}{u_2^{3/2} (\sqrt{u_2} + 1)} = 1 - \frac{2a}{u_a} \quad \dots (42)$$

[0225] 此外,上述各例子是将减速区域B设为一段均匀减速电场的情况和设为两段均匀减速电场的情况,但很清楚的是只要减速区域B的电场满足上述条件,则使用相同的方法就会得到相同的结果,即与能量的差异无关而离子的飞行时间相等。

[0226] [6] 所允许的电势分布偏差的估计

[0227] 如上所述,根据上述反射器的静电场的设计方法,能够构成具有相同质量电荷比的离子的飞行时间不取决于能量的理想的反射器。另外,如上所述,由设计者给出减速区域B的电势分布(以及加速区域D的电势分布),针对该减速区域B(以及加速区域D)的电势分布,必然能够得到作为分析式或由数值计算得到的数值解的反射区域C的电势分布。另外,如上所述,通过选择考虑到减速区域B与反射区域C之间的边界处的电场的连接的平滑性等的适当的参数,来求出在安装上也不难实现的电势分布。

[0228] 但是,在实际的装置中,一般需要通过施加到有限个数的电极上的电压来形成表示作为目标的电势分布的静电场,而且也无法完全去除该电极的形状、配置等的机械误差、所施加的电压的误差、变动,因此,在严格的意义上,难以与作为目标的电势分布一致。即,无法避免实际形成的电势分布离通过分析式等求出的电势分布存在某种程度的偏差。因此,为了估计允许何种程度的偏差,而通过仿真计算求出相对于理想的状态下的施加电压的电压变化与所得到的TOF峰之间的关系。

[0229] 在此使用的离子光学系统不包括加速区域D,减速区域B由两段均匀减速电场构成。反射器如后述的图12、图13那样由多个电极构成,以位于第一段减速电场B1与第二段减速电场B2之间的边界处的电极为分界,将从反射器入口的最初的电极到位于上述边界

的电极为止称为前段部,将此后的全部电极(即还包括反射区域 C)称为后段部。在前段部和后段部中,分别通过理论计算、仿真来求出所要施加的最佳的电压值,对每个部分分别计算各电极的电压值相对比。

[0230] 现在,如图 10 所示,考虑以下的情况:虚拟地使施加到前段部的最前面的电极的电压值、即第一段减速电场 B1 的入口端的电压值和施加到后段部的最里面的电极的电压值、即反射区域 C 的末端的电压值固定,使第一段减速电场 B1 与第二段减速电场 B2 之间的边界处的电压值 V_{adj} 相对于理想的状态变动。在进行该变动时,也在前段部、后段部分别维持各电极的电压值相对比。图 11 示出电压值 V_{adj} 是最佳值时、相对于最佳值变化 $\pm 1\%$ 时、相对于最佳值变化 $\pm 2\%$ 时的 TOF 峰的仿真结果。

[0231] 在观察图 11 时,在 $\pm 1\%$ 变化时,能够得到大致与最佳值相同的形状的峰。在 $\pm 2\%$ 变化时,虽然在峰的下端形状中观察到一些恶化,但峰半值幅度能够维持大致与最佳值同等的值。在根据该结果进行估计时,如果着眼于质量分辨率等由峰半值幅度所决定的性能,则能够认为即使相对于理论上决定的最佳值产生 5% 左右的偏差也是足以能够得到允许的。另外,上述结果是由于两段均匀减速电场的边界处的电压值变化而电势分布变化的情况下的结果,但也能够扩大考虑到减速区域 B、反射区域 C 中的电势分布偏离理论地求出的电势分布的情况。例如,反射区域 C 的电势分布理论上是曲线状,但根据参数的选择方法,能够将相对于直线的最大变化量抑制得相当小。如果该最大变化量在上述那样的电势分布的偏差允许范围以内,则也能够用直线近似反射区域 C 中的电势分布,如后述那样,对装置的结构简化、成本降低是有利的。

[0232] 实施例

[0233] 接着,说明基于上述原理的本发明所涉及的 TOFMS 的一个实施例、其使用的反射器的具体结构例。图 12 是本实施例的 TOFMS 的概要结构图,图 13 是图 12 中的反射器 4 的概要立体图。

[0234] 在图 12 中,由离子源 1 生成的源自样本的离子由于由从加速电压源 7 对加速电极 2 施加的电压形成的电场而被赋予初始能量,投入到形成在飞行管 3 内的飞行空间中。在飞行管 3 内配置有由多个电极构成的反射器 4,由于该反射器 4 所形成的电场而各离子被减速、反射。反射而返回的离子到达检测器 5,检测器 5 输出与所到达的离子的量相应的检测信号。从反射器直流电压源 6 对构成反射器 4 的各电极分别施加规定的电压,由此,在反射器 4 内的空间中形成具有规定的电势形状的静电场(直流电场)。控制部 8 分别控制离子源 1、加速电压源 7、反射器直流电压源 6 等。另外,数据处理部 9 从控制部 8 获取离子的加速的定时信息、即离子的飞行出发时刻信息,以此为基准,根据各离子的检测信号测量飞行时间,将该飞行时间换算为质量电荷比 m/z ,由此制作质谱。

[0235] 如图 13 所示,反射器 4 由沿着中心轴 c 排列的多个(n 个)环状电极 41 构成。通过将反射器直流电压源 6 施加到环状电极 41 的直流电压 V_1 、 V_2 、 \dots 、 V_n 设定为预先计算出的规定值,来在环状电极 41 所围住的空间形成沿着中心轴 c 具有一种以上的电位分布的减速区域 B 和具有曲线状的电位分布的反射区域 C,实现除去了飞行时间的能量决定性的反射器。如果确定了构成反射器 4 的环状电极 41 的尺寸、配置等,则能够通过仿真计算(分析式或数值计算)求出施加到各环状电极 41 的电压和由此形成电场的电势分布。因而,如果如上述那样确定了期望的电势分布,则能够通过计算预先、即在装置的设计阶段求

出实现它的电压值。

[0236] 此外,构成反射器 4 的各环状电极 41 作为整体为围住一个空间的构造即可,具体的方式并不限于此。即,从中心轴 c 观察,即使开口部不是圆形,也可以是椭圆形、四角形、多角形等,另外,一个环状电极也可以由分割为多个的电极构成。

[0237] 另外,如图 13 所示,也可以不是从反射器直流电压源 6 对各环状电极 41 分别施加能够调整值的电压,而是构成为对各环状电极 41 施加利用阶梯电阻电路等进行电阻分压所得的电压。在该情况下,当然能够通过调整用于电阻分压的阶梯电阻电路的电阻值来调整对各环状电极 41 施加的电压,但为了简化结构并且确保高性能,理想的是使构成阶梯电阻电路的多个电阻的值统一。在电势分布是直线状的情况下,能够容易地利用使用了相同值的电阻的阶梯电阻电路。即,能够通过从使用了相同值的电阻的阶梯电阻电路分别对等间隔地配置的多个电极施加进行电阻分压所得的电压,来形成均匀减速电场。另一方面,在反射区域 C 中希望形成曲线状的电势分布的情况下,并非使邻接的电极的间隔固定而是适当地调整邻接的电极的间隔,能够从使用了相同值的电阻的阶梯电阻电路分别施加进行电阻分压所得的电压。当然,在如上述那样能够线性地近似反射区域 C 中的电势分布的情况下,不调整电极间隔(设为固定间隔),从使用了相同值的电阻的阶梯电阻电路分别施加进行电阻分压所得的电压即可。通过这样使用阶梯电阻电路,能够简化反射器直流电压源 6,降低其成本。

[0238] 在此,如图 13、图 14 所示,说明如下情况下的有效的电压值调整方法:反射器 4 由多个电极构成,减速区域 B 由两段均匀减速电场构成,而且满足用于电场理想连接的式(35)的条件。如上所述,在第一段均匀减速电场 B1 与第二段均匀减速电场 B2 之间的边界存在一个电极,以其为边界,在入口侧的前段部(均匀减速电场 B1)和出口侧的后段部(均匀减速电场 B2 和反射区域 C)中,分别通过理论计算或仿真得到施加到各电极的最佳的电压值,并且对每个部分分别计算各电极的电压值相对比。

[0239] 在实际的装置中,在前段部、后段部中,分别保持各电极的电压值相对比而使各电极的电压值稍微变化时,在考虑使离子的出发位置(加速电极 2 的位置)固定的情况下,能够改变观测到的 TOF 峰的半值幅度为最小那样的(即相同质量电荷比的离子的时间范围为最小那样的)检测器 5 的位置。理论上,这样维持各部的电压相对比而改变电压值意味着改变第一段均匀减速电场 B1 或第二段均匀减速电场 B2 的减速比 u_1 或 u_2 。此外,在如上所述利用阶梯电阻电路对各电极施加分压后的电压的结构的情况下,易于维持各部的电压相对比而改变各电极的电压值。

[0240] 如果满足电场理想连接的条件即式(35),则 u_1 或 u_2 的变化意味着给出减速电场的长度的无维数参数 d 的变化。但是,在实际的装置中,由参数 d 和自由飞行区域 A 的长度 L 决定的减速电场的实际长度 Ld 是固定的,因此实际上,在 Ld 是固定的条件下成为使 d 变化,实质上使 L 发生变化。即,在离子的出发点固定的情况下,与自由飞行区域 A 的长度 L 的变化相应地,理论上最佳的检测面的位置变化。当然,在实际的装置中,不只是离子出发点,检测面的位置也在将检测器 5 组装到装置中的时刻是固定的。因此,如上所述的对电极施加的电压值的变更造成 TOF 峰的半值幅度的变化。换言之,能够通过如上述那样调整对电极施加的电压值,来将 TOF 峰的半值幅度调整成最小。在实际的装置中,由于电极等构件的加工、组装时的偏差、所施加的电压的值的偏差等而性能降低,但特别在施加电压时使用

了阶梯电阻电路的情况下,能够通过只调整一个或少数的电压值来改善性能,可以说这在简化装置的调整上是很大的优点。

[0241] 此外,关于离子向反射器 4 的入射位置和方向,可以在中心轴 c 上沿着该中心轴 c 入射,使得离子的去路和回路在同一直线上,另外,也可以使离子相对于中心轴 c 具有角度地入射,使离子的去路和回路不重叠。

[0242] 图 14 是表示反射器 4 的其它结构例的图。在该反射器 4 中,在均匀减速电场的边界配置贯穿设置有离子通过用孔的平板电极 42 来形成减速区域 B,通过多个环状电极 41 形成反射区域 C。减速区域 B 由一种以上的均匀减速电场构成,在反射区域 C 中形成有具有根据减速区域 B 的电势形状导出的曲线状电势分布的电场。通过将平板电极 42 的离子通过用孔减小到离子束宽度左右,能够在邻接的平板电极 42 之间形成均匀的电场。在该例子中,在平板电极 42 中在预定的位置分别设置去路用的孔和回路用的孔,离子相对于中心轴 c 具有角度地入射,使得离子的往返的路径不同。能够通过离子轨道仿真来确定这时的孔的位置、形状。另外,也可以设置具有离子在不同的路径往返时能够通过的形状和大小的一个孔,来代替在平板电极 42 上设置两个孔。另外,在离子与中心轴 c 平行地入射并且往返的路径相同的情况下,在平板电极 42 上贯穿设置去路和回路都通过的一个孔即可。另外,也可以在邻接的平板电极 42 之间的空间中,以提高电场的均匀性为目的插入环状电极。

[0243] 在上述实施例的 TOFMS 中,使用上述的特征性结构的反射器,在使离子往返飞行后进行检测,但也可以不是这样的简单的反射型的结构,而是相对地设置两个上述结构的反射器,使离子多次往返飞行的多重反射型的结构的 TOFMS。图 15 是该情况下的构成为包括两个反射器的飞行空间的概要图。在图 15 中,两个反射器 4A、4B 分别相当于图 13 所示的反射器 4。该两个反射器 4A、4B 被相对配置成不与减速区域 B 相接的一侧的自由飞行区域 A 的边界面一致。离子从两个反射器 4A、4B 中的一个的外部沿着中心轴 c 被导入到反射器 4A、4B 内部和被它们夹在中间的空间中。

[0244] 在图 15 的结构例中,离子从反射器 4A 的外部(在图 15 中为左方)沿着中心轴 c 入射。这时,将施加到离子导入侧的反射器 4A 的各环状电极 41a 的电压设定为基准接地电位、或被调整为形成适合于离子导入的电场的值。在此,将施加到环状电极 41a 的电压是这样的状态的情况称为“断开(OFF)”。在导入到内部的离子被另一个反射器 4B 反射而进入离子导入侧反射器 4A 的减速区域 B 之前,对该离子导入侧反射器 4A 的各环状电极 41a 施加用于如上述那样作为能量非取决反射器而动作的规定的电压,在离子导入侧反射器 4A 中也使离子反射。在此,将施加到环状电极 41a 的电压是这样的状态的情况称为“接通(ON)”。通过像这样使离子在两个反射器 4A、4B 之间往返运动,来实质上在飞行空间内对离子进行捕获。

[0245] 在将这样往返了规定次数后的离子取出到外部时,将与离子导入侧相对的另一个反射器 4B 作为离子排出侧,按照规定的定时将施加到该离子排出侧的反射器 4B 的环状电极 41b 的电压设定为基准接地电位、或被调整为形成适合于离子排出的电场的值(即将环状电极 41b 设为“OFF”状态),如图 15 中箭头所示那样,将离子排出到飞行空间的外部(在图 15 中为右方)。然后,例如通过设置在该外部的未图示的检测器检测离子。在这样的多重反射型的结构中,还能够通过调整离子排出侧反射器 4B 的 ON/OFF 的定时、间隔,来选择性地只排出具有特定的质量电荷比的离子。

[0246] 在图 15 所示的结构中,离子在相对配置的两个反射器 4A、4B 之间在大致相同的路径上往返,但也可以多重反射使得离子的往返路径不重叠。图 16 示出该情况下的离子的路径的一个例子。在图 16 中,用虚线 P 表示的是在两个反射器 4A、4B 中不与减速区域 B 相接一侧的自由飞行区域 A 的边界面。在该结构中,离子在每次往返时,位置向与反射器 4A、4B 的中心轴垂直的方向逐渐偏离。因而,依照使离子入射到离子导入侧的反射器 4A 时的相对于中心轴 c 的角度,来确定往返次数、即飞行距离。

[0247] 此外,在图 15、图 16 的任意一个结构中,也可以在自由飞行区域 A 中以抑制离子轨道的发散为目的插入透镜等离子光学元件。另外,也能够使用两个图 14 所示的结构反射器,实现图 16 所示的多重反射的结构。

[0248] 另外,在图 15 所示的使用了两个反射器 4A、4B 的多重反射的结构的情况下,也可以在两个反射器 4A、4B 夹在中间的自由飞行区域 A 中设置离子无损型的检测器,无损地观测所通过的离子的强度,根据其观测信号通过例如傅立叶变换等对各质量电荷比的离子的运动周期进行分析,来进行质量分析。

[0249] 另外,也能够从外部对在被两个反射器 4A、4B 夹在中间的自由飞行区域中飞行的离子进行各种操作。例如,也可以向被两个反射器 4A、4B 夹在中间的自由飞行区域 A 中的一部分以与离子的飞行路径交叉的方式照射电子束,通过该电子束的作用使离子进行电子捕获解离而生成产物离子,使该产物离子进一步地飞行来进行质量分析。另外,也可以向被两个反射器 4A、4B 夹在中间的自由飞行区域 A 中的一部分以与离子的飞行路径交叉的方式照射反应电子束,通过该电子束的作用使离子进行电子转移解离而生成产物离子,使该产物离子进一步地飞行来进行质量分析。

[0250] 另外,在图 12 所示的 TOFMS 的实施例中,并没有特别提及离子源 1 的种类,但例如在样本是固体样本或粉状样本的情况下,能够使用 MALDI 离子源、或不使用矩阵的 LDI 离子源来作为离子源 1。另外,在样本是气体样本的情况下,也能够设为离子源 1 是 EI 离子源或 CI 离子源等,为在该 TOFMS 的前级连接了气相色谱仪的 GC-MS 的结构。另一方面,在样本是液体样本的情况下,也能够设为离子源 1 是 ESI 离子源、APCI 离子源、APPI 离子源等所谓的大气压离子源,为在该 TOFMS 的前级连接了液相色谱仪的 LC-MS 的结构。

[0251] 另外,也可以是以下的结构:与离子源的种类无关地,不是对从离子源引出的离子进行加速并投入到飞行管 3 内的飞行空间中,而是在三维四极型或线性型的离子阱中暂时捕获离子,在进行了离子冷却后一起对离子赋予初始能量并送入到飞行空间中。当然,也可以在这时在离子阱中进行离子分选和碰撞诱发解离的操作,将与特定的前体离子对应的产物离子送入到飞行空间中,以高分辨率进行质量分析。另外,一般离子阱中的质量分离能力不怎么高,因此也可以在前体分选和产物离子的质量分析两者中,分别使用利用了上述那样的结构的一个或两个反射器的飞行时间型质量分离器。

[0252] 另外,上述各实施例只不过是本发明的一个例子,关于在上述说明中提及的点以外的点,当然在本发明的主旨的范围内适当地进行变形、修改、追加也包含在本申请的权利要求中。

[0253] 附图标记说明

[0254] 1:离子源;2:加速电极;3:飞行管;4、4A、4B:反射器;41、41a、41b:环状电极;42:平板电极;5:检测器;6:反射器直流电压源;7:加速电压源;8:控制部;9:数据处理

部 ;A :自由飞行区域 ;B :减速区域 ;B1、B2 :均匀减速电场 B ;B3 :自由飞行空间 ;C :反射区域 ;D :加速区域 ;c :中心轴。

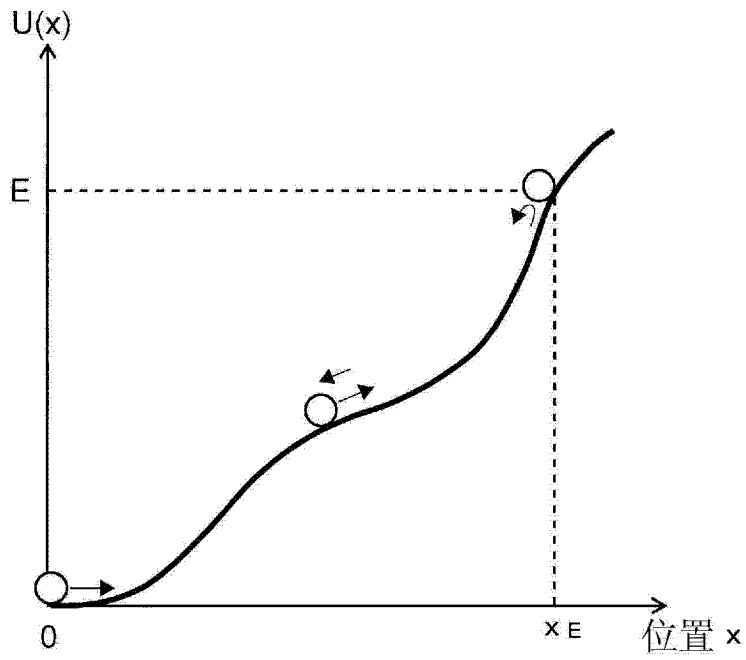


图 1

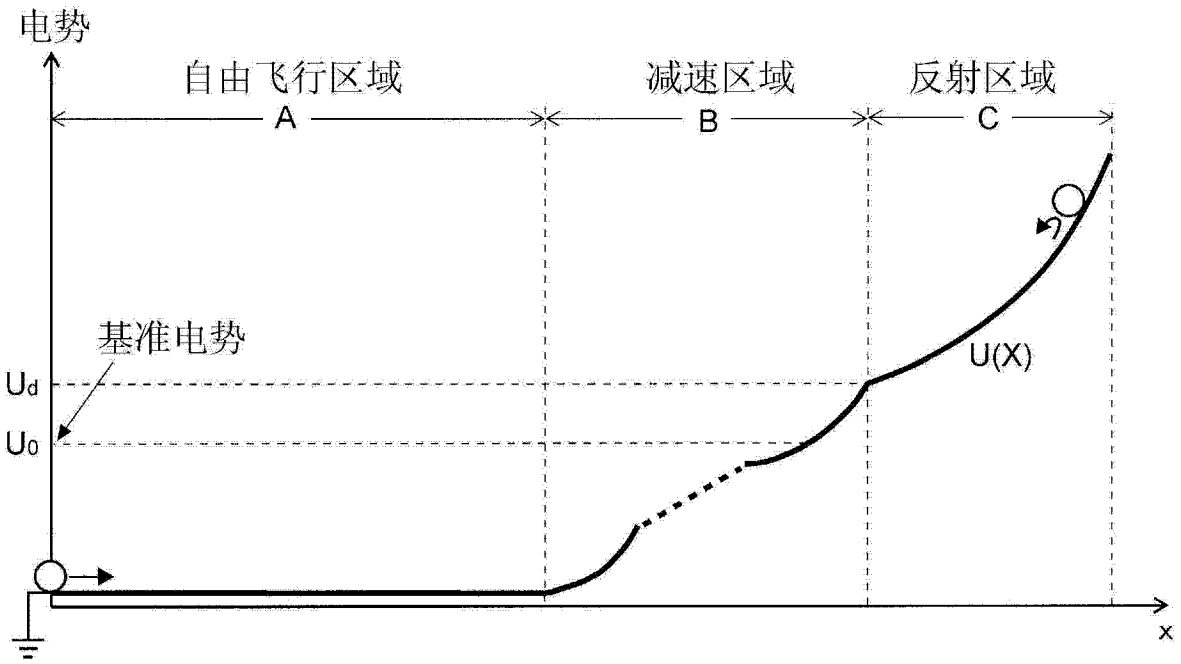


图 2

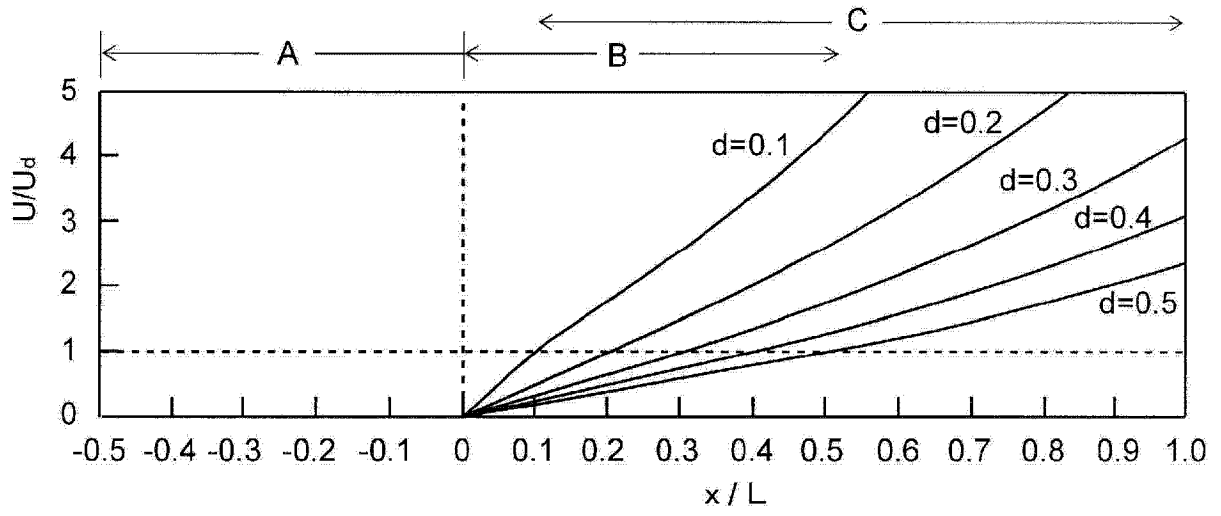


图 3

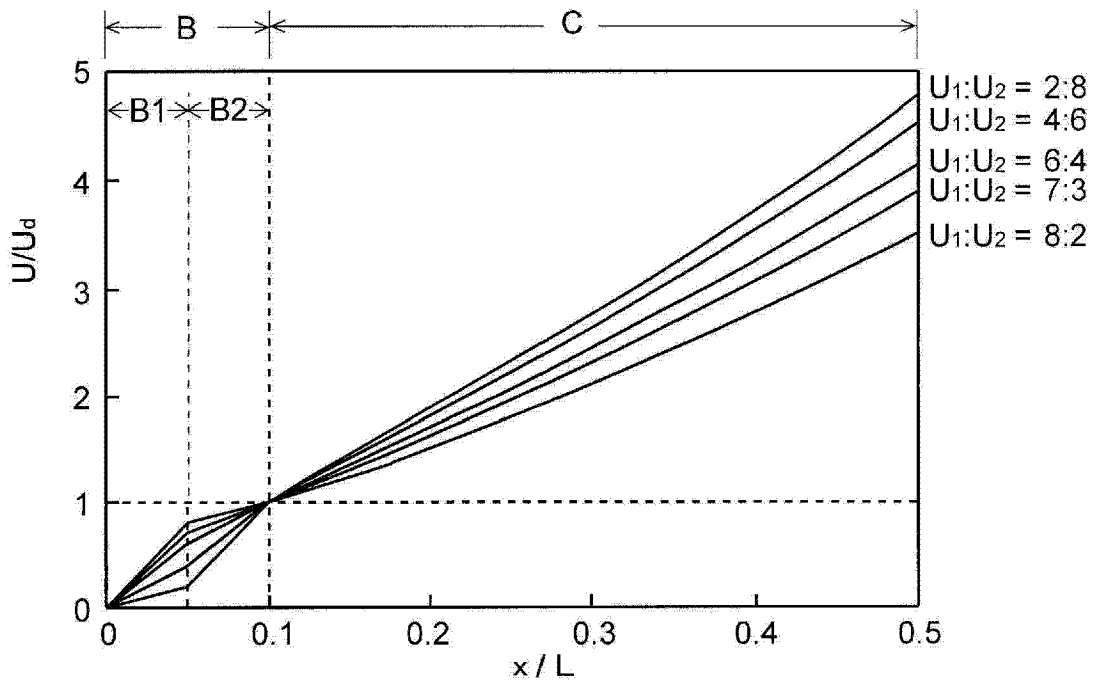


图 4

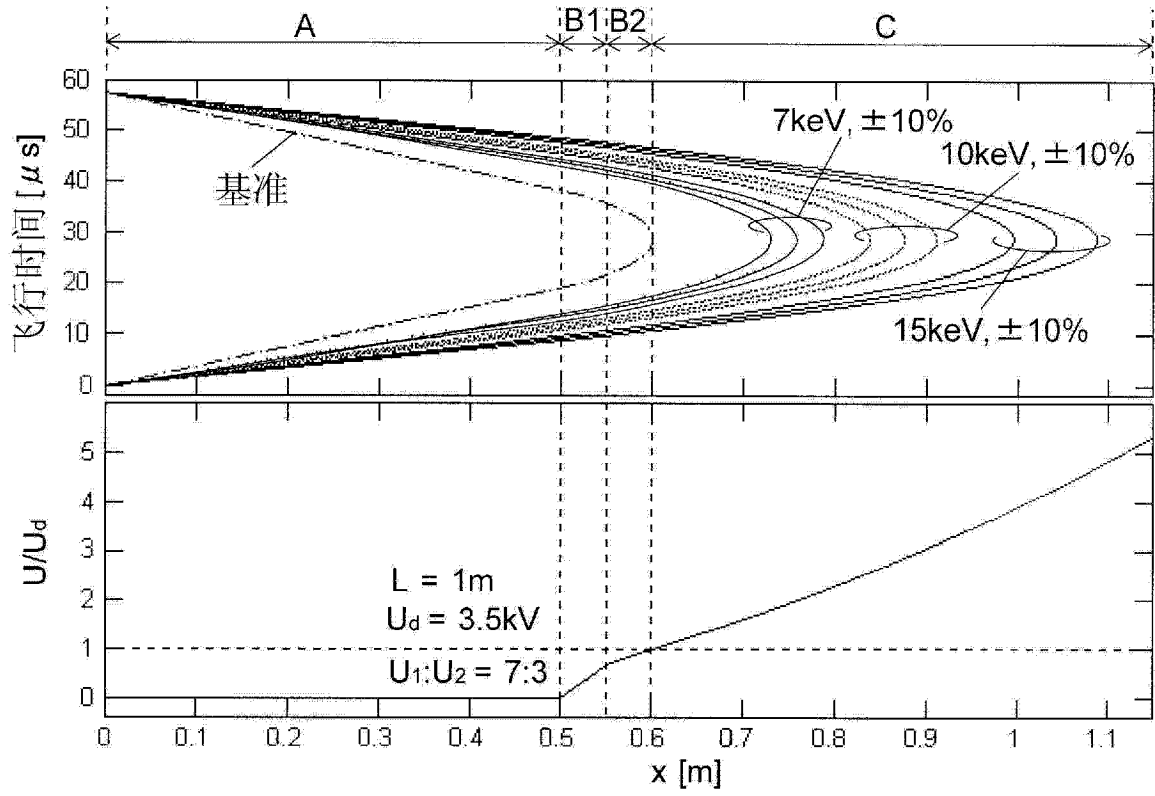


图 5

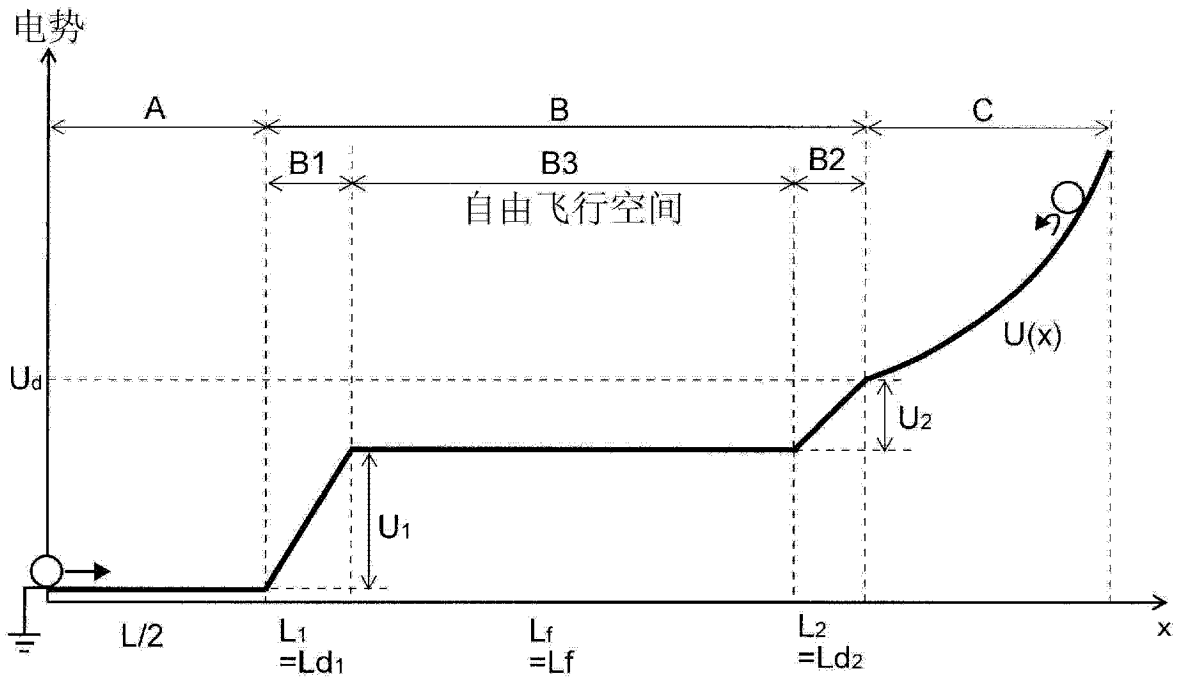


图 6

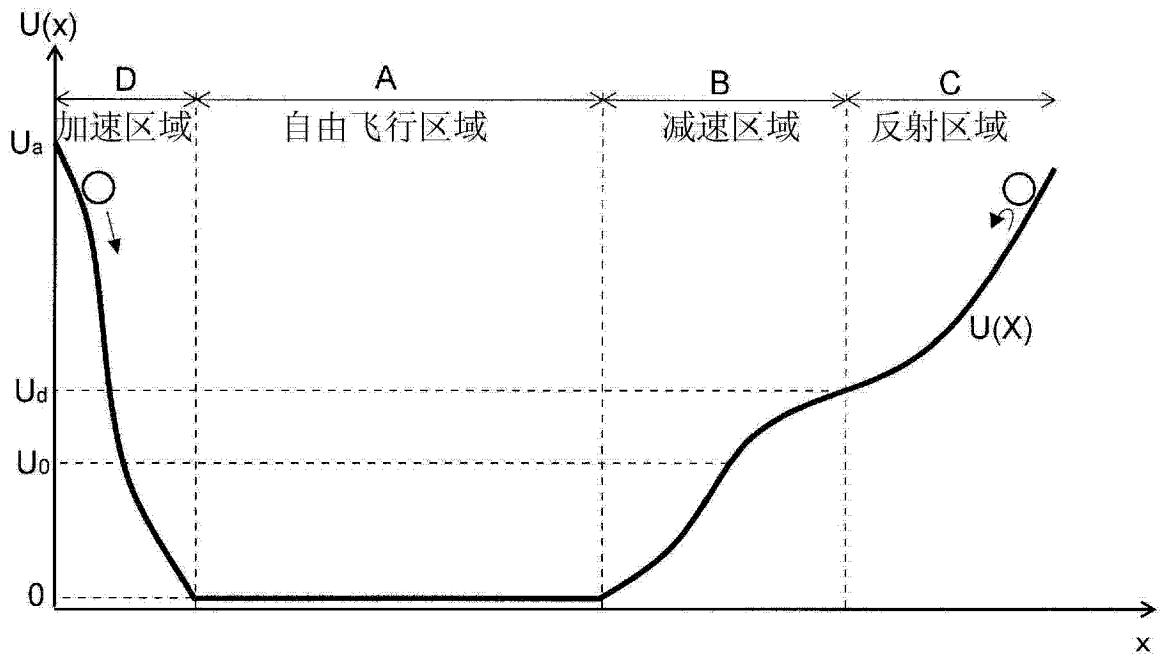


图 7

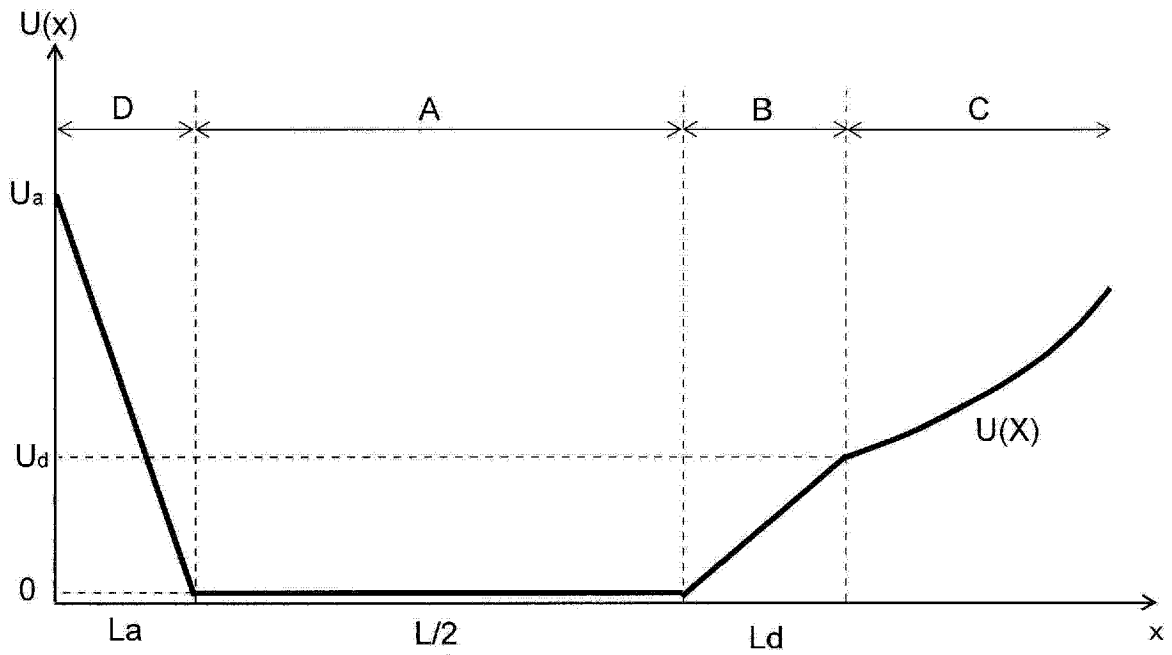


图 8

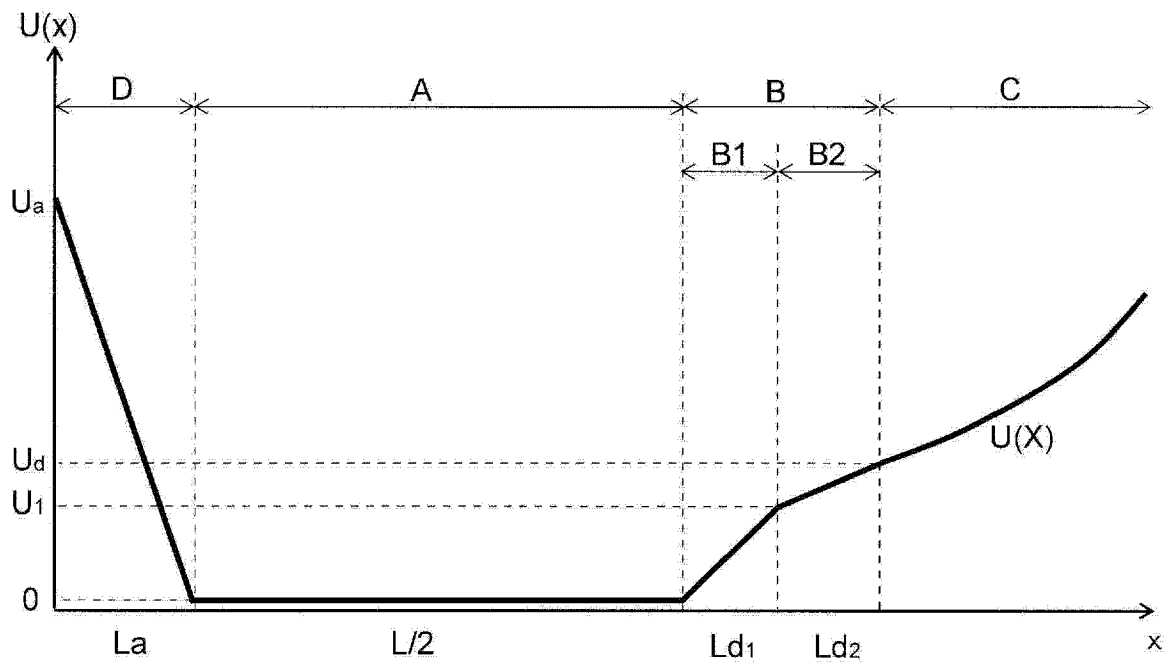


图 9

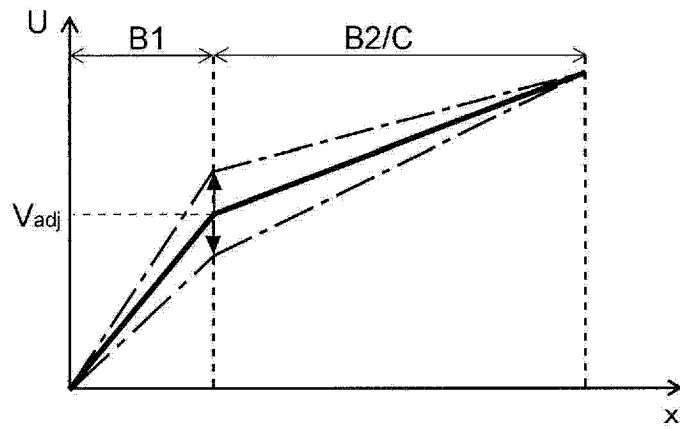


图 10

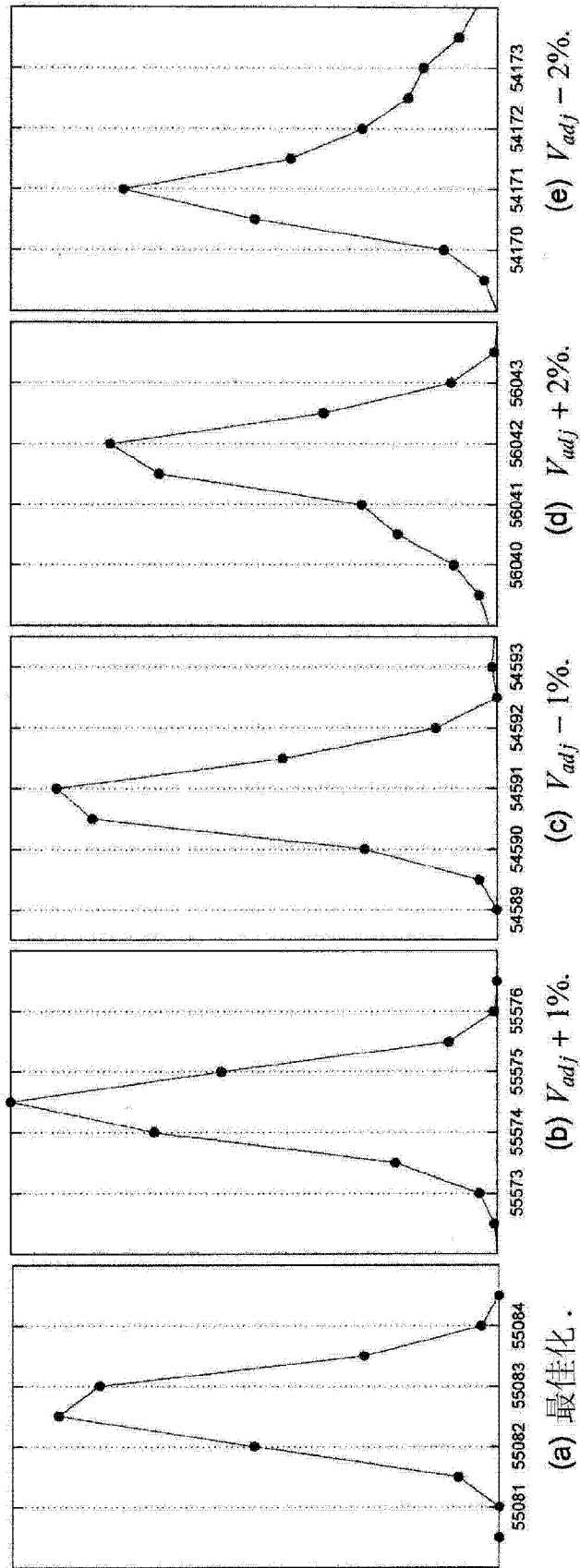


图 11

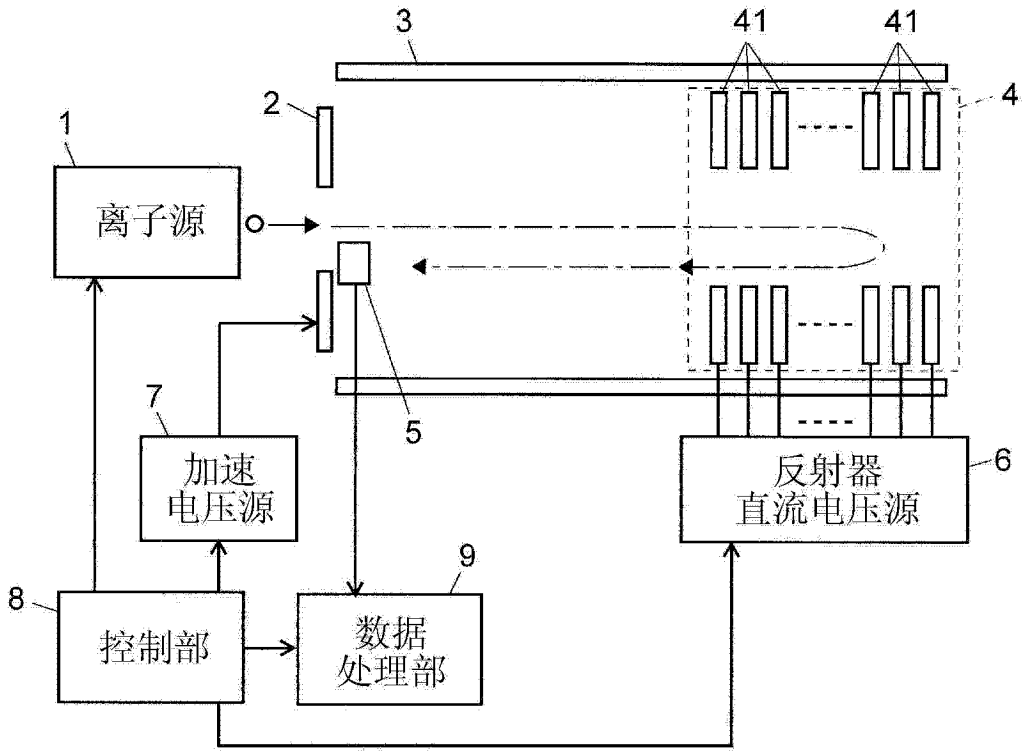


图 12

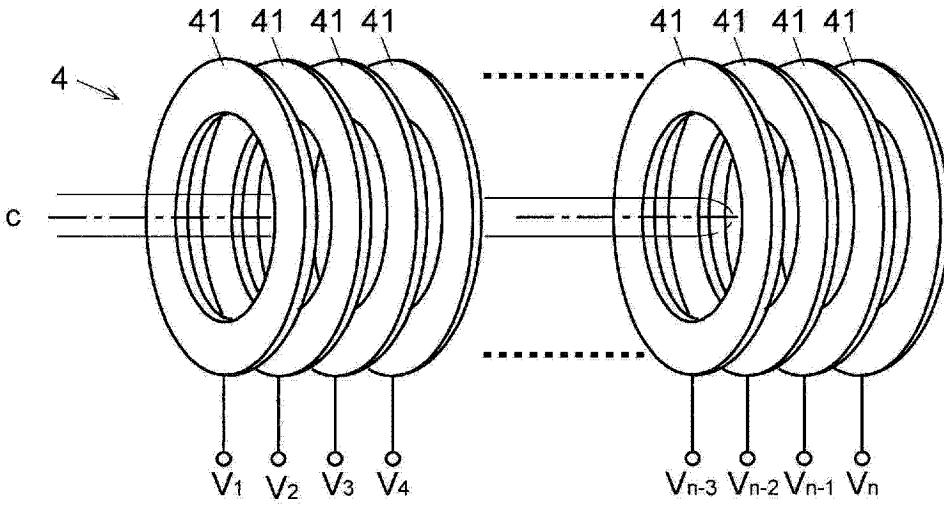


图 13

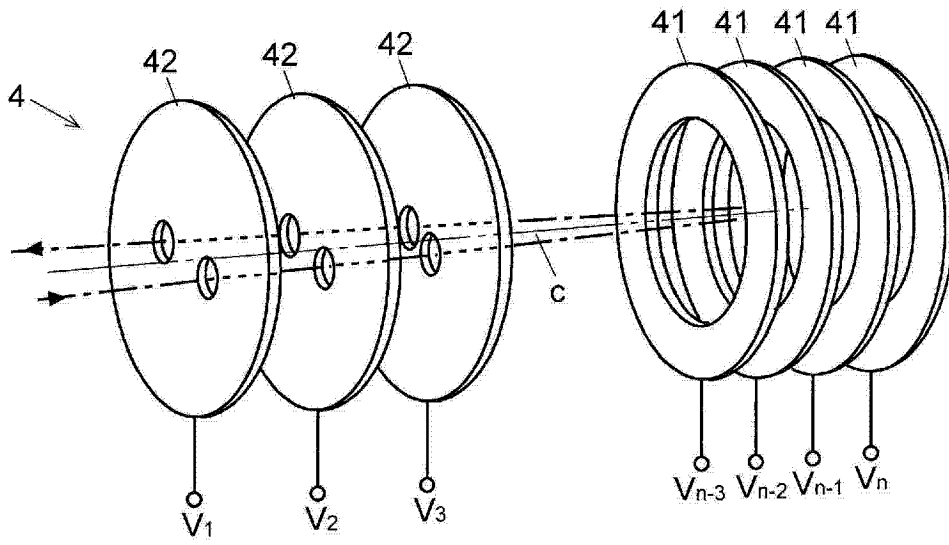


图 14

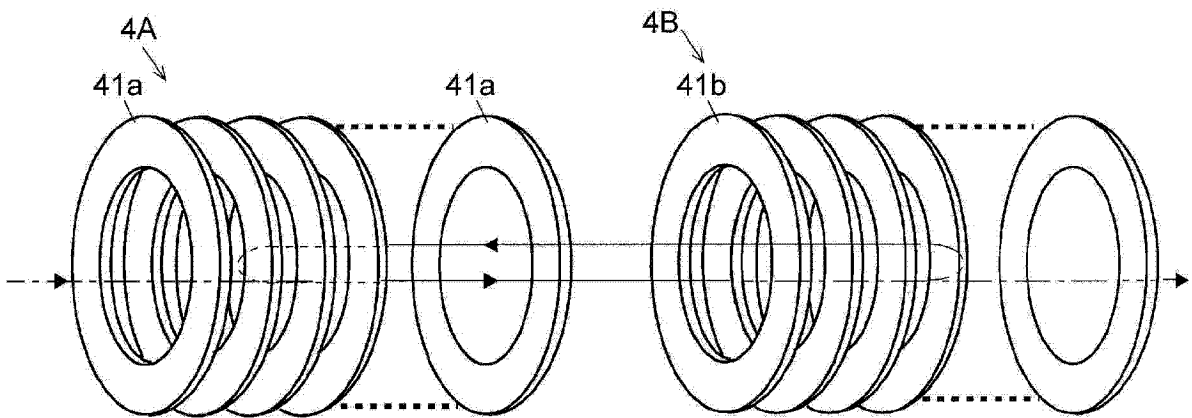


图 15

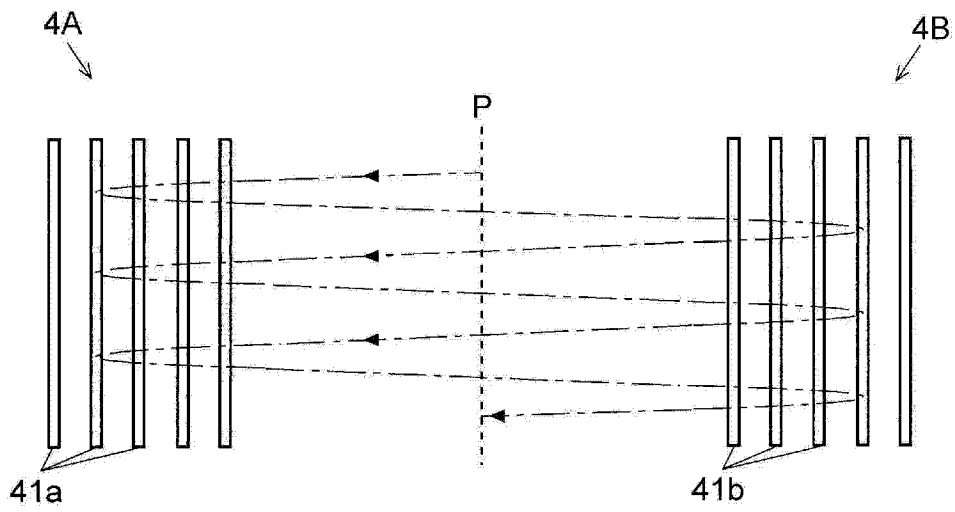


图 16