(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3596368号
(P3596368)
(45)発行日　平成16年12月2日(2004.12.2)　(24)登録日　平成16年9月17日(2004.9.17)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01J 49/06	H01J	49/06	
G01N 27/62	G01N	27/62	X
G01N 30/72	G01N	30/72	C
H01J 49/04	H01J	49/04	

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平11-234615
(22)出願日　平成11年8月20日(1999.8.20)
(65)公開番号　特開2001-60447(P2001-60447A)
(43)公開日　平成13年3月6日(2001.3.6)
審査請求日　平成13年8月2日(2001.8.2)

前置審査

(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　100098671
弁理士　喜多　俊文
(74)代理人　100102037
弁理士　江口　裕之
(72)発明者　颯田　秀雄
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　堀部　修平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】質量分析装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
高圧側のイオン化室で試料をイオン化し、頂部に小径の孔を設けた円錐形状のスキマーを通して差圧により低圧側の分析室にイオンを引き込む質量分析装置において、イオン光軸方向に延伸し、該イオン光軸の周囲に互いに分離して所定の円に外接するように配設された偶数本の円柱状電極から成る多重極イオンガイドを前記分析室内のスキマーの後方直近に設けると共に、該スキマー円錐部の底面の径をアクセプタンス領域の径と同一かあるいはそれよりも小さくしたことを特徴とする質量分析装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ＩＣＰ－ＭＳ）、エレクトロスプレイ質量分析装置（ＥＳＩ－ＭＳ）、大気圧化学イオン化質量分析装置（ＡＰＣＩ－ＭＳ）等の比較的大気圧に近い圧力下で試料をイオン化する質量分析装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
図４は従来のＥＳＩ－ＭＳの一例を示す概略構成図、図５は図４中のスキマー周辺の拡大図である。この質量分析装置は、液体クロマトグラフ装置のカラムの出口端に接続されたノズル１１が配設されたイオン化室１０と、四重極フィルタ１９及びイオン検出器２０が配設された分析室１８との間に、それぞれ隔壁で隔てられた第１中間室１２及び第２中間

室１５が設けられている。イオン化室１０と第１中間室１２との間は細径の脱溶媒パイプ（ヒーテッドキャピラリ）１３を介して、第１中間室１２と第２中間室１５との間は、頂点に小径の通過孔（オリフィス）１６ａを有する円錐形状のスキマー１６を介してのみ連通している。

【０００３】

イオン化室１０内はノズル１１から連続的に供給される試料液の気化分子によりほぼ大気圧になっており、第１中間室１２内はロータリポンプ（ＲＰ）により約10^{2}Ｐａの低真空状態まで真空排気される。また、第２中間室１５内はターボ分子ポンプ（ＴＭＰ）により約10^{-1}～10^{-2}Ｐａの中真空状態まで真空排気され、分析室１８内はターボ分子ポンプ（ＴＭＰ）により約10^{-3}～10^{-4}Ｐａの高真空状態まで真空排気される。即ち、イオン化室１０から分析室１８に向かって各室毎に真空度を高くすることにより、分析室１８内が高真空状態に維持されるようにしている。

【０００４】

試料液はノズル１１からイオン化室１０内に噴霧（エレクトロスプレイ）され、液滴中の溶媒が蒸発する過程で試料分子はイオン化される。イオンが入り混じった微細液滴はイオン化室１０と第１中間室１２との圧力差により脱溶媒パイプ１３中に引き込まれ、脱溶媒パイプ１３を通過する過程で溶媒が蒸発して更にイオン化が進む。第１中間室１２内には対向する平板状の電極１４が設けられており、この電極１４により形成される電場によって脱溶媒パイプ１３を介してのイオンの引き込みを助けると共に、イオンをスキマー１６のオリフィス１６ａ近傍（後方焦点位置Ｆ）に収束させる。

【０００５】

収束されたイオンは、第１及び第２中間室１２、１５の間の差圧によってスキマー１６のオリフィス１６ａを通過し、イオンガイド（「イオンレンズ」又は「イオン輸送レンズ」とも言う）１７により収束及び加速された後に分析室１８へと送られる。分析室１８では、特定の質量数（質量ｍ／電荷ｚ）を有するイオンのみが四重極フィルタ１９中央の長手方向の空間を通り抜け、イオン検出器２０に到達して検出される。

【０００６】

上記構成においてイオンガイド１７は、飛行するイオンを電場によって収束しつつ加速するものであって、従来より種々の形状のものが提案されている。そのようなイオンガイドの一つとして、マルチポール型のイオンガイドが知られている。このイオンガイド１７は、複数の略円柱形状のロッド電極が直径ｄ１なる円に外接するように離間して配設された構成を有しており、隣接するロッド電極には、同一の直流電圧にそれぞれ位相が反転した高周波電圧が重畳された電圧が印加される。このような高周波電場により、イオン光軸Ｃの延伸方向に導入されたイオンは所定の周期で振動しながら進む。このため、イオンの収束効果が高く、より多くのイオンを後段の分析室１８へ送ることができる。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

上記第１及び第２中間室１２、１５において、できる限りイオンの通過効率を向上させるには、オリフィス１６ａからイオンガイド１７のロッド電極で囲まれる空間までの距離が短いことが好ましい。そのため、上記イオンガイド１７は、スキマー１６に対向する端面を、スキマー１６の傾斜面に合わせて斜めに切り落とした形状を有しており、その斜め端面部がスキマー１６の円錐部の中に突出するように配置されている。このため、ロッド電極の加工に手間を要し、コストが高いものとなる。

【０００８】

また、スキマー１６のオリフィス１６ａ周囲は試料分子などの付着により汚れてくるため、清掃のためにスキマー１６を着脱可能な構造としておく必要がある。しかしながら、上記構成では、スキマー１６又はイオンガイド１７をイオン光軸Ｃ方向にスライド移動可能な構造としておくか、或いは、スキマー１６をヒンジにより回動自在に取り付ける構造としておく必要があった。このため、スキマー１６やイオンガイド１７の取付構造が複雑になるという問題もあった。

【０００９】
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、その主たる目的は、高いイオン通過効率を維持しつつ、イオンガイドの構造やスキマーの取付構造を簡単にすることができる質量分析装置を提供することにある。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
上記課題を解決するために成された本発明は、高圧側のイオン化室で試料をイオン化し、頂部に小径の孔を設けた円錐形状のスキマーを通して差圧により低圧側の分析室にイオンを引き込む質量分析装置において、イオン光軸方向に延伸し、該イオン光軸の周囲に互いに分離して所定の円に外接するように配設された偶数本の円柱状電極から成る多重極イオンガイドを前記分析室内のスキマーの後方直近に設けると共に、該スキマー円錐部の底面の径をアクセプタンス領域の径と同一かあるいはそれよりも小さくしたことを特徴としている。
【００１１】
なお、上記スキマーの頂部の開き角度はイオンのみを効率良く採取するように定められ、一般的にはその角度は４０～６０°程度の範囲に設定される。
【００１２】
【発明の実施の形態】
本発明に係る質量分析装置の一実施形態を図１～図３を参照して説明する。図１は本実施形態による質量分析装置におけるスキマー周辺の構成図、図２はスキマーとイオンガイドとの位置関係を示す模式図である。
【００１３】
図１に示すように、この実施形態による質量分析装置では、イオンガイド１７を構成するロッド電極１７１、１７２（図２に示したロッド電極１７３、１７４も同様）は、スキマー１６に対向する端面が垂直に切り落とされたほぼ完全な円柱形状を有している。このイオンガイド１７の内接円１７ａの直径ｄ１はロッド電極１７１の径などによって一義的に決定される。一方、スキマー１６の頂部の開き角度θは、イオンの通過効率を考慮して決められる（通常４０～６０°程度）。そして、スキマー１６の円錐部１６ｂの底面１６ｄの直径ｄ２は、上記ｄ１とほぼ同一か、或いはｄ１よりも小さくなるように決められている。開き角度θと底面１６ｄの直径ｄ２が決まることによって、円錐部１６ｂの高さｄ４は自動的に決まる。
【００１４】
即ち、このようにしてスキマー１６とイオンガイド１７との関係を決定することにより、スキマー１６のオリフィス１６ａを通過して拡がりつつ進むイオンは、ほぼ漏れなくイオンガイド１７の内接円１７ａ内の空間に飛び込む。飛び込んだイオンは各ロッド電極１７１～１７４に印加されている電圧により形成される電場によって適当に収束され、後段の分析室内に送り込まれる。従って、イオンの通過効率が向上する。
【００１５】
ところで、上記イオンガイド１７では、実際には内接円１７ａ内の外周側に導入されたイオンは収束が適切に行われる確率が低く、必ずしもイオンの通過効率が良好ではない。即ち、図２に示す、光軸Ｃの周囲の直径ｄ３の範囲が、イオンの通過効率がきわめて高い領域、いわゆるアクセプタンス領域１７ｂである。図３（ａ）及び（ｂ）は、スキマー１６の位置と、スキマー１６の円錐部１６ｂの底面における径方向のイオンの密度分布とを示す図であり、更に図３（ｃ）は、そのイオンの密度分布に対するイオンガイド１７の位置を示す図である。
【００１６】
図３（ｂ）に示す通り、イオン光軸Ｃ付近でイオン密度は最大であって周辺にいくほど密度は大きく減衰するが、スキマー１６の周壁付近でも僅かながらイオンが存在する。図１の構成では、このようにスキマー１６の円錐部１６ｂの周壁近傍から飛び出たイオンはアクセプタンス領域１７ｂの外側に入り、イオンガイド１７を通過する可能性がきわめて小

さい。そこで、イオン通過効率を一段と上げるには、スキマー１６の円錐部１６ｂの底面の直径ｄ２をアクセプタンス領域１７ｂの径ｄ３とほぼ同一か或いはそれよりも小さくすることが好ましい。このような構成とすれば、スキマー１６のオリフィス１６ａを通過したイオンはそのほぼ全てがイオンガイド１７のアクセプタンス領域１７ｂに突入し、イオンガイド１７で適切に収束されて分析室１８に導入される確率がきわめて高くなる。

【００１７】

但し、スキマー１６の円錐部１６ｂの高さｄ４が小さ過ぎると、その頂部の開き角度θが上記条件の範囲であったとしても、イオン光軸Ｃから僅かに外れて進行する気化溶媒などを除去する作用が十分に機能しない。従って、実際には、スキマー１６の円錐部１６ｂの底面の直径ｄ２をアクセプタンス領域１７ｂの径ｄ３よりも遙かに小さくすることは困難であり、直径ｄ２をｄ３とほぼ同一にすることが適当である。

【００１８】

なお、上記実施例は一例であって、本発明の趣旨の範囲で適宜変形や修正を行えることは明らかである。

【００１９】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る質量分析装置によれば、差圧によってスキマーの通過孔を通して分析室側に引き込まれたイオンが、スキマーの円錐部の内周壁面に沿って広がりつつ進んだ場合でも、確実にイオンガイドで囲まれる空間内に送り込まれる。従って、より多くのイオンをイオンガイドで収束して質量分離器へと導入することができるので、分析感度や精度が向上する。

【００２０】

また、本発明に係る質量分析装置によれば、イオンガイドの端部がスキマーの円錐部に入り込んでいないので、イオンガイドを移動させることなく、スキマーを横方向（軸に垂直な方向）に移動させることができる。そのため、スキマーの着脱機構が簡単になる。更に、イオンガイドのロッド電極自体も、その端面を垂直に切り落とせばよいので、加工が容易であって安価になる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一実施形態による質量分析装置におけるスキマー周辺の構成図。

【図２】本実施形態におけるスキマーとイオンガイドとの位置関係を示す模式図。

【図３】本実施形態におけるスキマー及びイオンガイドと、スキマーを通過したイオンの密度分布との関係を示す図。

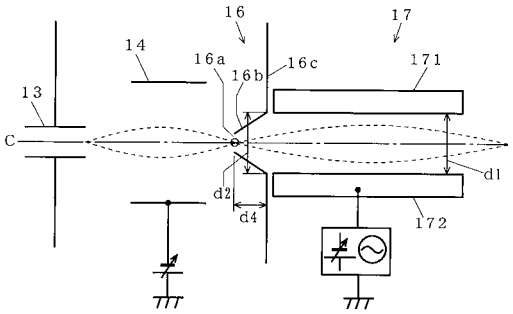
【図４】従来のＥＳＩ－ＭＳの一例を示す概略構成図。

【図５】図４中のスキマー周辺の拡大図。

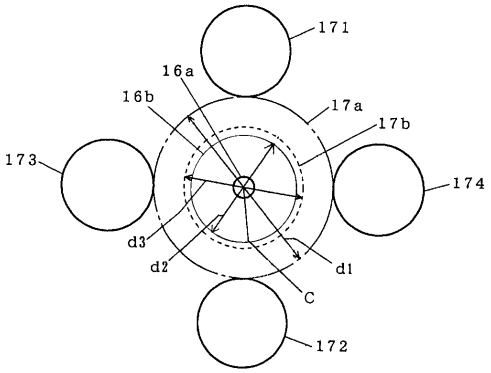
【符号の説明】

１０…イオン化室
１２…第１中間室
１３…脱溶媒パイプ
１５…第２中間室
１６…スキマー
１６ａ…オリフィス
１７…イオンガイド
１７１、１７２、１７３、１７４…ロッド電極
ｄ１…イオンガイドの内接円の直径
ｄ２…スキマーの円錐部の底面の直径
ｄ３…イオンガイドのアクセプタンス領域の直径
ｄ４…スキマーの円錐部の高さ

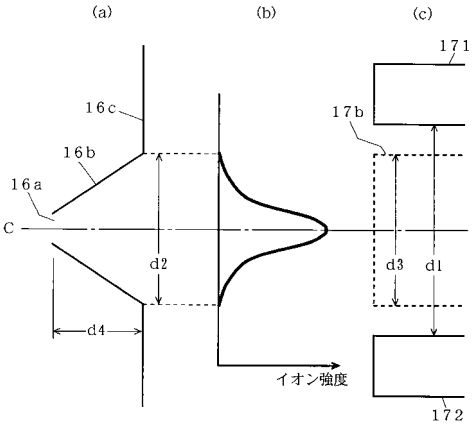
【図１】


16
17
14
16a
16b
16c
171
13
C
d1
d2
d4
172

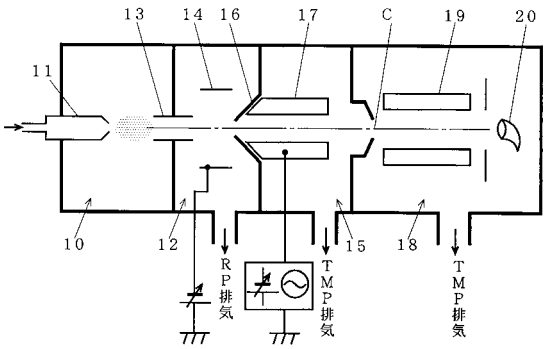
【図２】


171
16a
16b
17a
17b
173
174
d3
d2
d1
C
172

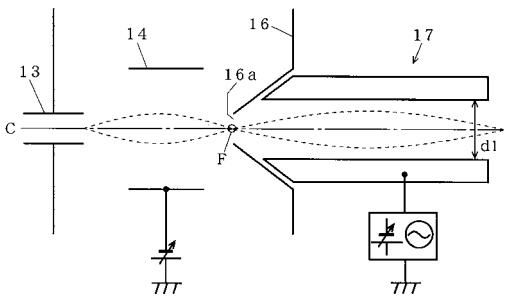
【図３】


(a)
(b)
(c)
171
16c
17b
16b
16a
C
d2
d3
d1
d4
イオン強度
172

【図４】


13
14
16
17
C
19
20
11
10
12
15
18
RP排気
TMP排気
TMP排気

【図５】


14
16
17
13
16a
C
F
d1

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０２－２７６１４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１９０７９５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１３８６２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２５１８４９（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２８５８４８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01J 49/00 - 49/42