



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105190831 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380076420.1

(72)发明人 藤田慎二郎

(22)申请日 2013.05.08

(74)专利代理机构 上海市华诚律师事务所  
31210

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105190831 A

代理人 徐乐乐

(43)申请公布日 2015.12.23

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.11.06

H01J 49/42(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2013/062914 2013.05.08

(56)对比文件

JP 特开2002-117802 A, 2002.04.19,  
JP 特开2004-362982 A, 2004.12.24,  
CN 102834897 A, 2012.12.19,  
US 5298745 A, 1994.03.29,  
US 2012/0286148 A1, 2012.11.15,

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/181396 JA 2014.11.13

审查员 刘艳

(73)专利权人 株式会社岛津制作所  
地址 日本京都府京都市中京区西之京桑原  
町1番地

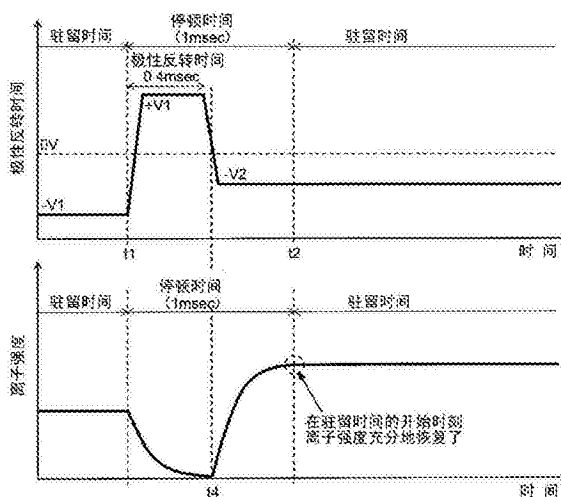
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54)发明名称

质谱仪

(57)摘要

质谱仪在进行SIM测量过程中,在为了切换测量对象离子的质荷比而对给四极杆滤质器及其他离子输送光学系统施加的施加电压进行切换用的停顿时间中,使施加给预四极杆滤质器的直流电压的极性暂时反转。又,根据停顿时间的长度,改变该电压极性反转时间,以使在下一驻留时间的开始时刻,离子强度充分地恢复。如果施加给预四极杆滤质器的施加电压的极性反转的话,因预四极杆滤质器表面附着的污垢等引起的绝缘性皮膜或绝缘性的支持构造体的电荷就将离散且充电得以消除。又,因为离子不通过,所以后段的主四极杆滤质器的充电也得以减轻。



1. 一种质谱仪,其在离子源与离子检测器之间具有通过电场的作用输送离子的一个以上的离子输送光学系统,所述质谱仪进行SIM测量或MRM测量,该SIM测量或MRM测量反复进行对具有预先指定的多个质荷比的离子依次进行质谱分析的循环,所述质谱仪的特征在于,包括:

a)电压产生部,其在进行所述SIM测量或MRM测量之际,对所述离子输送光学系统中的至少一个,施加与作为测量对象的离子的质荷比相应的直流电压;及

b)控制部,其对所述电压产生部进行控制,以使得在进行SIM测量或MRM测量过程中,当在测量对象离子的质荷比的切换前后,该测量对象离子的极性为相同时,在伴随着切换质荷比而停止由所述离子检测器进行的检测数据的收集的停顿时间中,所述电压产生部一面将施加给所述至少一个离子输送光学系统的直流电压进行切换,一面暂时施加与该切换前后的直流电压极性不同的直流电压、或与该切换前后的直流电压极性相同且绝对值比该切换前后的直流电压的任一个小的直流电压。

2. 根据权利要求1所述的质谱仪,其特征在于,

所述控制部对所述电压产生部进行控制,以使得在停顿时间中,所述电压产生部一面将施加给所述至少一个离子输送光学系统的直流电压进行切换,一面暂时施加与该切换前后的直流电压极性不同的直流电压。

3. 根据权利要求2所述的质谱仪,其特征在于,

所述控制部按停顿时间的长度,使暂时施加极性不同的直流电压的时间变化。

4. 根据权利要求1至3中的任一项所述的质谱仪,其特征在于,

所述至少一个离子输送光学系统是被相邻配置在将离子按质荷比进行分离的四极杆滤质器之前的离子输送光学系统。

5. 一种质谱仪,其在离子源与离子检测器之间具有通过电场的作用输送离子的一个以上的离子输送光学系统,所述质谱仪进行SIM测量或MRM测量,该SIM测量或MRM测量反复进行对具有预先指定的多个质荷比的离子依次进行质谱分析的循环,所述质谱仪的特征在于,包括:

a)电压产生部,其在进行所述SIM测量或MRM测量之际,对所述离子输送光学系统中的至少一个,施加与作为测量对象的离子的质荷比相应的振幅的高频电压;及

b)控制部,其对所述电压产生部进行控制,以使得在进行SIM测量或MRM测量过程中,在伴随对测量对象离子的质荷比进行切换而停止由所述离子检测器进行的检测数据的收集的停顿时间中,所述电压产生部一面将施加给所述至少一个离子输送光学系统的高频电压的振幅进行切换,一面使该振幅暂时变化成对离子没有聚束作用的振幅。

6. 根据权利要求5所述的质谱仪,其特征在于,

所述控制部按停顿时间的长度,使对离子没有聚束作用的振幅暂时变化的时间进行变化。

7. 根据权利要求5或6所述的质谱仪,其特征在于,

所述至少一个离子输送光学系统是被相邻配置在将离子按质荷比进行分离的四极杆滤质器之前的离子输送光学系统。

## 质谱仪

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种质谱仪。

### 背景技术

[0002] 在将质谱仪用作液相色谱仪的检测器的液相色谱质谱联用仪(LCMS)中,一般使用采用能够将液体试样直接离子化的大气压离子源的质谱仪。在这样的质谱仪中,试样的离子化在大致大气压气氛下进行,所生成的离子的质谱分析通过保持高真空气氛的分析室内所配置的四极杆滤质器等质量分析器来进行。又,为了保持分析室内的真空度,在大气压气氛的离子化室和分析室之间,设有阶段性地提高真空度的一个以上的中间真空室(也就是采用差动排气系统的结构),离子穿过将相邻的各室分隔开的隔墙上所形成的小直径的离子通过孔而被输送。

[0003] 又,为了高效率地输送离子,各中间真空室内设有通过电场的作用将离子聚束、根据情况而进行加速或减速的被称作离子透镜或离子导向器等离子输送光学系统。又,如上所述,在顶部具有将各室分隔开的隔墙上所形成的离子通过孔的取样锥及分离器等因为具有通过由所施加的适当的电压而形成的电场使离子聚束或者加速或减速的作用,所以也可以说是一种离子输送光学系统。另外,配置在分析室内的四极杆滤质器及设在其前段的粗滤器等也可以说是一种离子输送光学系统。这样,质谱仪包括通过电场的作用对离子的飞行轨道产生影响的多个离子输送光学系统。

[0004] 可是,在大气压离子化质谱仪中,除了作为分析对象的离子以外,来自溶剂等的中性粒子及溶剂未完全地汽化的细微液滴等多少会被导入至中间真空室及分析室。这种不需要的粒子常常附着于上述离子输送光学系统且堆积在其表面。如果离子输送光学系统的表面附着污垢或异物而形成绝缘性的皮膜的话,离子碰撞该部分时就容易产生充电(带电)(参见专利文献1等)。又,四极杆滤质器或离子导向器等通过被保持于由陶瓷或合成树脂等绝缘性材料构成的结构体上,而分别被固定于空间内的规定的位置,如果离子与这种绝缘性的结构体接触的话,还是会产生充电。如果这种充电过分的话,由于施加于离子输送光学系统的电压而离子通过空间所形成的电场则会产生混乱,离子难以通过或离子无法被适当地聚束或者加速,到达检测器的离子的数量将减少。即,随着测量进行,离子强度有可能会降低。

[0005] 图4的(a)是示出在采用四极杆型质谱仪的LCMS中,针对以规定时间间隔将标准试样反复导入时的该试样的离子的检测结果的色谱图。图中的峰值是来自标准试样的离子峰值,按道理,该峰值强度应该是不会变化的,但是随着时间的经过,也就是随着测量反复进行,峰值强度将会降低。根据本申请发明人的实验,该离子强度的降低可以推测主要是四极杆滤质器的充电所导致的。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1日本特开平8-7830号公报

## 发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 本发明正是为了解决上述问题而做出的,其目的在于,提供一种质谱仪,该质谱仪能够通过防止或减轻离子输送光学系统的充电,来防止或减轻时效性的离子强度的降低,进行高灵敏度的分析。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 由图4的(a)的实验结果可知,即使在测量中经过较短的时间,也产生了离子强度的降低。因此,要防止或减轻这种离子强度的降低,在进行测量过程中,以尽可能高的频度来消除充电或减轻其程度的办法成为必要。

[0013] 如上所述,对设置于质谱仪中的离子输送光学系统,为根据将离子聚束的情况进行加速或减速而适当地施加高频电压或直流电压,其电压值通常被设定为作为那时的测量对象的离子的质荷比或质荷比范围中最佳或与其接近的状态。例如,在四极杆型质谱仪中的选择性离子监测(Selected Ion Monitoring=SIM)测量或串联四极杆型质谱仪中的多重反应监测(Multiple Reaction Monitoring=MRM)多重反应监测)测量等情况下,依次进行对于具有预先规定的质荷比的离子的检测这种循环被重复进行,那时,被施加于离子输送光学系统的电压也被依次切换。这种电压的切换无法在瞬间进行,到切换后的电压稳定下来需要花费一些时间。因此,一般地,在用于导入离子强度等的检测数据的期间(驻留时间:Dwell time)之前,设置禁止导入检测数据的期间(停顿时间:Pause time),确保该停顿时间为电压稳定下来所需要的时间以上。本申请发明人着眼于在此停顿时间中不能进行数据的收集、及以高频度切实地设置停顿时间,想到在停顿时间中实施用于消除或减轻充电的动作,从而实现了本发明。

[0014] 即,为了解决上述问题而做出的本发明所涉及的第1实施方式为,一种质谱仪,其在离子源与离子检测器之间具有通过电场的作用输送离子的一个以上的离子输送光学系统,所述质谱仪进行SIM测量或MRM测量,该SIM测量或MRM测量反复进行对具有预先指定的多个质荷比的离子依次进行质谱分析的循环,所述质谱仪的特征在于,包括:

[0015] a)电压产生部,其在进行所述SIM测量或MRM测量之际,对所述离子输送光学系统中的至少一个,施加与作为测量对象的离子的质荷比相应的直流电压;及

[0016] b)控制部,其对所述电压产生部进行控制,以使得在进行SIM测量或MRM测量过程中,当在测量对象离子的质荷比的切换前后,该测量对象离子的极性为相同时,在伴随着切换质荷比而停止由所述离子检测器进行的检测数据的收集的停顿时间中,所述电压产生部一面将施加给所述至少一个离子输送光学系统的直流电压进行切换,一面暂时施加与这些直流电压极性不同的直流电压、或与这些直流电压极性相同且绝对值比这些直流电压的任一个小的直流电压。

[0017] 这里所说的“离子输送光学系统”包含所有通过直流电场、高频电场或将这些电场叠加的电场的作用,将离子聚束或发散或者加速或减速的要素。具体来说,例如,通常包含被称为离子透镜及离子导向器等的器件、具有离子通过孔的分离器、取样锥或者孔径电极等,并且还包含四极杆滤质器及设在其前段的预四极杆滤质器等。

[0018] 在本发明的第1实施方式所涉及的质谱仪中,优选地,所述控制部对所述电压产生

部进行控制,以使得在停顿时间中,所述电压产生部一面将施加给所述至少一个离子输送光学系统的直流电压进行切换,一面暂时施加与该切换前后的直流电压极性不同的直流电压。

[0019] 在该结构中,在基于控制部的控制下,在停顿时间中由电压产生部施加给离子输送光学系统的直流电压的极性被暂时反转时,该电压的极性与离子输送光学系统的表面所形成的不需要的绝缘性的皮膜或将该离子输送光学系统进行保持的绝缘性的支持构造体等的表面上积累的电荷为相同极性。为此,表面上积累的电荷或存在于表面附近的电荷因静电性的斥力而离散,充电被消除。在SIM测量或MRM测量中,因为停顿时间以较短的时间间隔出现,在每个停顿时间充电被消除,所以在测量进行过程中,起因于充电的离子强度的降低几乎不发生。

[0020] 又,如果在停顿时间中施加给离子输送光学系统的直流电压的极性暂时反转的话,则离子将难以通过(实际上几乎不可能通过)该离子输送光学系统。其结果,离子将几乎不能到达该离子输送光学系统的后段,该后段的离子输送光学系统自身及将其进行保持的绝缘性的支持构造体等的充电就会被减轻。

[0021] 又,在停顿时间中由电压产生部施加给离子输送光学系统的直流电压的极性不被反转,而与该停顿时间的前后的直流电压为同极性且比其哪个绝对值都小的直流电压被暂时施加的情况下,虽然无法得到如上所述由静电性的斥力而产生的电荷的离散效果,但因为离子难以通过该离子输送光学系统,所以其后段的离子输送光学系统自身及将其进行保持的绝缘性的支持构造体等的充电能够减轻。

[0022] 虽然要切实地消除充电,最好是让将直流电压的极性反转的时间长一些,但在停顿时间结束下一个驻留时间开始的时刻,需要离子能够充分地通过离子输送光学系统且使由离子检测器得到的离子强度充分地恢复。因此,在本发明的第1实施方式的质谱仪中,优选地,所述控制部可以按停顿时间的长度,使暂时施加极性不同的直流电压的时间变化。

[0023] 在该结构中,在停顿时间较短的情况下,通过缩短电压的极性反转时间,能够将离子强度恢复慢而引起的灵敏度降低抑制在最小限度,且能够消除充电。另一方面,通过在停顿时间较长的情况下延长电压的极性反转时间,能够使充电消除的效果充分地发挥。

[0024] 又,为了解决上述问题而做出的本发明所涉及的第2实施方式为,一种质谱仪,其在离子源与离子检测器之间具有通过电场的作用输送离子的一个以上的离子输送光学系统,所述质谱仪进行SIM测量或MRM测量,该SIM测量或MRM测量反复进行对具有预先指定的多个质荷比的离子依次进行质谱分析的循环,所述质谱仪的特征在于,包括:

[0025] a)电压产生部,其在进行所述SIM测量或MRM测量之际,对所述离子输送光学系统中的至少一个,施加与作为测量对象的离子的质荷比相应的振幅的高频电压;及

[0026] b)控制部,其对所述电压产生部进行控制,以使得在进行SIM测量或MRM测量过程中,在伴随对测量对象离子的质荷比进行切换而停止由所述离子检测器进行的检测数据的收集的停顿时间中,所述电压产生部一面将施加给所述至少一个离子输送光学系统的高频电压的振幅进行切换,一面使该振幅暂时变化成对离子没有聚束作用的振幅。

[0027] 在第2实施方式的质谱仪中,典型地且优选地为,在停顿时间中,暂时停止施加给所述至少一个离子输送光学系统的高频电压(使振幅为零)的结构。

[0028] 在该结构中,在基于控制部的控制下,如果在停顿时间中由电压产生部施加给离

子输送光学系统的高频电压被暂时停止的话,该离子输送光学系统中的离子的聚束作用就会没有,所以离子难以通过(实际上几乎无法通过)该离子输送光学系统。其结果,离子将几乎无法到达该离子输送光学系统的后段,该后段的离子输送光学系统自身及其进行保持的绝缘性的支持构造体等的充电就将会减轻。又,例如在某离子输送光学系统和下一段的离子输送光学系统之间存在直流性的电位差的情况下,如果在前段侧的离子输送光学系统被施加了高频电压的话,通过由此形成的电场的作用,有电位差的区域附近离子容易积累,且其与后段侧的离子输送光学系统及其支持构造体接触就容易产生充电。对此,如果暂时停止施加给前段侧的离子输送光学系统的高频电压,离子的聚束作用变得没有的话,存在直流性的电位差的区域中积累的离子将容易逸散,从而也能够获得后段侧的离子输送光学系统及其支持构造体的充电减轻这样的效果。

[0029] 第2实施方式的质谱仪也与第1实施方式的质谱仪同样地,按停顿时间的长度,使对离子没有聚束作用的振幅暂时变化的时间进行变化的结构即可。由此,在停顿时间较短的情况下,通过缩短使对离子没有聚束作用的振幅暂时变化的时间,能够将由离子强度恢复慢而引起的灵敏度降低抑制在最小限度,且能够消除充电。另一方面,在停顿时间较长的情况下,通过延长使对离子没有聚束作用的振幅暂时变化时间,能够使充电消除的效果充分地发挥。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明所涉及的质谱仪,在进行SIM测量或MRM测量过程中,能够消除或减轻离子输送光学系统自身或保持离子输送光学系统的支持结构体等的充电。从而,因为能够避免起因于充电的离子的通过量的减少,所以能够防止时效性的检测灵敏度或精度的降低,实现高灵敏度、高精度的分析。

## 附图说明

[0032] 图1是本发明的一实施例的四极杆型质谱仪的要部的概略结构图。

[0033] 图2是示出SIM测量时的测量顺序(对预四极杆滤质器施加的施加电压的时间的变化)的示意图。

[0034] 图3是对本实施例的装置和现有装置的停顿时间中的施加电压的差异进行说明的时序图。

[0035] 图4是示出现有装置(无直流电压极性反转)和本实施例的装置(有直流电压极性反转)中对于时间经过的离子强度变化的实测结果的色谱图。

[0036] 图5是在假设停顿时间为1[ms]、直流电压极性反转时间为0.8[ms]时,施加电压的变化和离子强度变化的示意图。

[0037] 图6是在假设停顿时间为1[ms]、直流电压极性反转时间为0.4[ms]时,施加电压的变化和离子强度变化的示意图。

[0038] 图7是在假设停顿时间为5[ms]、直流电压极性反转时间为4[ms]时,施加电压变化和离子强度变化的示意图。

[0039] 图8是本发明的别的实施例的四极杆型质谱仪中的高频电压的变化和离子强度变化的示意图。

## 具体实施方式

[0040] 下面,参照附图,对作为本发明的一实施例的四极杆型质谱仪进行说明。

[0041] 图1是本实施例的四极杆型质谱仪的要部的结构图。

[0042] 本实施例的四极杆型质谱仪在腔室1的内部,具有:离子化室2,其用于在大致大气压气氛下将试样中的化合物离子化;以及分析室5,其维持用于对离子进行质谱分析、检测的高真空气氛,而且,在离子化室2和分析室5之间,具有阶段性地提高真空度的第1中间真空室3及第2中间真空室4。离子化室2内配置有通过对液体状的试样进行静电喷雾,来对该试样中的化合物进行离子化的电喷雾离子化(ESI)探针6。第1中间真空室3及第2中间真空室4内分别配置有通过高频电场的作用,一面将离子聚束,一面进行输送的离子透镜8及多极离子导向器10。又,分析室5内沿离子光轴C配置有预四极杆滤质器12、主四极杆滤质器13、及离子检测器14。

[0043] 在该实施例的装置中,离子透镜8是将在离子光轴C方向上以规定间隔隔开地多根并排的假想的杆电极在离子光轴C的周围配置多根(例如4根)的结构。又,多极离子导向器10是将在离子光轴C方向上延伸的杆电极在离子光轴C的周围配置多根(例如8根)的结构。预四极杆滤质器12、主四极杆滤质器13均为将在离子光轴C方向上延伸的杆电极在离子光轴C的周围配置4根的结构,前者与后者相比杆电极较短。

[0044] 离子化室2和第1中间真空室3之间,通过被加热至适度的温度的加热毛细管7而连通;第1中间真空室3和第2中间真空室4之间,通过形成于分离器9的顶部上的微小的离子通过孔而连通;第2中间真空室4和分析室5之间,通过形成于孔径电极11上的微小的离子通过孔而连通。

[0045] 沿离子光轴C排列的离子透镜8、分离器9、多极离子导向器10、孔径电极11、预四极杆滤质器12、及主四极杆滤质器13分别施加有来自电源部21~26的直流电压、或将高频电压和直流电压合计的电压。因为这些均为通过电场(高频电场或直流电场)的作用,使离子聚束或发散、或者使离子加速或减速的系统,也就是一面控制离子的举动,一面输送离子的系统,所以广义地可以称为离子输送光学系统。此外,图1中虽然没有记载,但加热毛细管7等也可以适当地被施加电压。

[0046] 电源部21~26通过分析控制部30控制其动作。分析控制部30作为在本实施例的装置中承担特征性动作的功能块,包括测量顺序决定部31及测量参数存储部32。数据处理部35接收由离子检测器14得到的检测信号,制作例如质谱图、质量色谱图、总离子色谱图等,实施未知化合物的定性及目的化合物的定量等。控制部36承担比分析控制部30上位的系统控制及通过输入部37、显示部38的用户接口。此外,一般地,控制部36、数据处理部35、分析控制部30的至少一个是能够通过将个人计算机作为硬件资源,执行预先安装在该计算机中的专用的控制处理软件,来实现各自的功能的结构。

[0047] 对本实施例的四极杆型质谱仪中的一般性的质谱分析的动作进行概略地说明。

[0048] 例如,一旦从未图示的液相色谱仪的色谱柱析出的试样液被导入至电喷雾离子化探针6,则在该探针6的前端试样液就被给予电荷,并作为细微的液滴被喷雾到离子化室2内。带电液滴与周围的空气接触而被细微化,且液滴中的溶剂蒸发。在该过程中,液滴中的试样成分被给予电荷,且产生离子。由于加热毛细管7的两端面之间的差压,而形成从离子

化室2侧向第1中间真空室3流动的空气流。为此,产生的离子被吸入至加热毛细管7,并被送入到第1中间真空室3内。源自试样的离子由离子透镜8聚束并穿过分离器9顶部的离子通过孔被送至第2中间真空室4。进一步由离子导向器10聚束并穿过形成于孔径电极11上的离子通过孔被送至分析室5。

[0049] 在分析室5内,源自试样的离子经预四极杆滤质器12被导入主四极杆滤质器13。在主四极杆滤质器13的杆电极上施加有由电源部26将高频电压叠加到直流电压上的电压,仅具有与该电压相应的特定的质荷比的离子通过主四极杆滤质器13并到达离子检测器14。离子检测器14生成与到达的离子的量相应的离子强度信号,数据处理部35对将该离子强度信号数字化了的检测数据进行处理。

[0050] 在本实施例的四极杆型质谱仪中,与一般的装置同样地,可以按照用户(操作者)的输入设定,选择性地实施扫描测量及SIM测量等。在SIM测量的情况下,用户除了输入设定想同时测量的质荷比以外,也输入设定导入每一个离子的检测数据的驻留时间、及为了切换测量对象的质荷比而切换施加于主四极杆滤质器13等的电压用的停顿时间。不过,如果例如表示将多个测量对象的质荷比(也就是通道)作为一组的SIM测量的反复周期的循环时间由用户输入设定的话,则也可以根据该循环时间和通道数自动地计算出驻留时间和停顿时间。即,驻留时间和停顿时间并不限于由用户输入,也可以根据其他测量参数自动地计算出。

[0051] 图2是示出SIM测量之际,作为测量顺序所设定的、对预四极杆滤质器施加的施加电压的时间的变化的一例的示意图。在此例中,测量对象的质荷比为M1、M2、M3这三种(也就是说,通道数为3)。如图2所示,在一个驻留时间中,导入表示质荷比为M1、M2或M3的离子的强度的检测数据,在处于两个驻留时间之间的停顿时间中,进行例如用于将测量对象的质荷比从M1变更至M2、或从M2变更至M3的电压切换。通常,即使从分析控制部30发出电压切换的指示,到实际上主四极杆滤质器13的杆电极上的电压变化并且该电压值稳定为止也要花费时间。因此,将其估计在内后确保某种程度的富裕来确定停顿时间。

[0052] 如前所述,如果离子输送光学系统的表面附着有污垢或异物,离子碰撞到形成有绝缘性的皮膜的部分或用于保持离子输送光学系统的绝缘性的构造体的话,就会产生由该离子的电荷而引起的充电,对高效的离子的输送带来障碍。因此,在本实施例的装置中,为了防止或减轻这种充电,在进行SIM测量时,实施特征性地控制。对该控制进行详细地说明。

[0053] 图3是对本实施例的装置和现有装置的停顿时间中的施加电压的差异进行说明的时序图。其示出了施加给测量对象离子为正离子时的预四极杆滤质器12的直流电压(直流偏置电压)的变化。

[0054] 用于测量某通道中的离子的最佳直流电压为 $-V_1$ ,用于测量下一个通道中的离子的最佳直流电压为 $-V_2$ 。因此,在现有的装置中,在从对前一通道的驻留时间结束后,到下一驻留时间开始为止的停顿时间中,将施加给预四极杆滤质器12的直流电压从 $-V_1$ 切换到 $-V_2$ 。对此,在本实施例的装置中,在对前一通道的驻留时间结束后,到下一驻留时间开始为止的停顿时间中,使施加给预四极杆滤质器12的直流电压,从 $-V_1$ 变化至其值相同仅极性反转了的 $+V_1$ ,然后切换到 $-V_2$ 。

[0055] 这样,如果在停顿时间中,将施加给预四极杆滤质器12的直流电压的极性暂时反转的话,则由于该极性与预四极杆滤质器12的杆电极的表面(严密地说是形成在其表面上

的绝缘性皮膜)或将该预四极杆滤质器12进行保持的绝缘性构造体的表面上积累的(或存在于其表面附近)电荷变为相同极性,所以积累的电荷将离散且充电将被消除。又,如果将施加给预四极杆滤质器12的直流电压的极性暂时反转的话,因为通过由此所形成的电场的作用,离子几乎不通过预四极杆滤质器12,所以到达主四极杆滤质器13的离子量大大地减少(实际上几乎变成零),主四极杆滤质器13的杆电极的表面、将该主四极杆滤质器13进行保持的绝缘性构造体的表面的充电得以减轻。

[0056] 如上所述,图4的(a)是示出现有装置(无直流电压极性反转)中对于时间经过的离子强度变化的实测结果的色谱图;图4的(b)是在如图3所示的在停顿时间中使直流电压的极性反转的本实施例的装置中对于时间经过的离子强度变化的实测结果的色谱图。在停顿时间中,在直流电压的极性不反转的情况下,随着反复测量离子强度将明显地降低,但在停顿时间中,如果使直流电压的极性反转的话,则离子强度的降低几乎不产生。这可以推测是由于给预四极杆滤质器12施加的直流电压的极性反转,预四极杆滤质器12及主四极杆滤质器13周围的充电消除了的缘故。

[0057] 为了提高消除充电的效果,最好延长让直流电压的极性反转的时间(以下,称作“电压极性反转时间”)。但是,停顿时间原来为了与质荷比的切换对应地将电压进行切换而设置的期间,如果电压极性反转时间过长的话,由于在停顿时间中切换后的电压不充分地稳定等理由,则即使进入下一驻留时间,测量对象离子也有可能无法充分地通过预四极杆滤质器12及主四极杆滤质器13。图5是示出在设停顿时间为1[ms]、电压极性反转时间为0.8[ms]时,施加电压的变化和离子强度变化的图。又,图6是示出在设停顿时间为1[ms]、电压极性反转时间为图5时的1/2即0.4[ms]时,施加电压的变化和离子强度变化的图。

[0058] 如图5所示,由于在将给预四极杆滤质器12施加的施加电压的极性反转期间,离子无法通过预四极杆滤质器12,所以离子强度暂且大致变成零。施加电压恢复到原来的极性之后,离子强度开始增加,但在图5的例中,由于从电压极性反转时间的结束时刻到下一驻留时间的开始时刻为止的时间宽度过短,所以即便是驻留时间的开始时刻,离子强度也无法充分地恢复。在这种情况下,在数据处理部35中,由于将与离子强度充分地恢复之前的离子强度对应的检测数据作为有效数据导入,因而离子强度的精度或灵敏度就将会降低。对此,在图6的例中,由于电压极性反转时间较短,从电压极性反转时间的结束时刻到下一驻留时间的开始时刻为止的时间宽度被充分地确保,所以在驻留时间的开始时刻,离子强度充分地恢复了。在这种情况下,不会产生由使电压的极性反转而引起的离子强度的精度、灵敏度的降低。

[0059] 因此,为了不招致离子检测的精度或灵敏度降低而尽可能有效地消除充电,最好是根据停顿时间的长度,将电压极性反转时间设定为恰当的值。因此,在本实施例的四极杆型质谱仪中,测量参数存储部32对可设定的多个停顿时间的每一个,分别保持存储最佳的电压极性反转时间的表32a。每个停顿时间的最佳电压极性反转时间,例如由本装置的制造商预先实验性地调查并在装置出厂前存储到测量参数存储部32中即可。

[0060] 若为进行SIM测量而如上所述通过用户的输入等确定停顿时间的话,测量顺序决定部31就参照测量参数存储部32中所存储的表32a,来决定与所设定的停顿时间对应的最佳的电压极性反转时间。例如,停顿时间为1[ms]时,将电压极性反转时间确定为0.4[ms]即可。并且,测量顺序决定部31求出与SIM测量中的测量对象的质荷比相应的电压(在例如图

3、图6的例中为 $-V_1$ 、 $-V_2$ 等),根据驻留时间、停顿时间、循环时间等,来决定表示伴随一个循环中的时间经过的电压变化的测量顺序。又,对预四极杆滤质器12以外的施加电压也同样地决定测量顺序。并且,进行测量时,分析控制部30按照所决定的测量顺序对各电源部21~26进行控制,各电源部21~26向包含预四极杆滤质器12的离子输送光学系统施加电压。

[0061] 不过,在上述说明中,虽然设想用SIM测量连续对相同极性的离子(例如正离子)进行测量的情形,但也有对正离子和负离子交替地进行测量的情形。因为施加给各离子输送光学系统的直流电压的极性依赖于测量对象的离子的极性,在对正离子和负离子交替地进行测量的情况下,对于每个驻留时间切换施加电压的正负,在停顿时间中,让电压的极性反转是没有意义的。因此,仅在隔着停顿时间的前后的驻留时间中测量的离子的极性为相同的情况下,如上所述,在停顿时间中让施加电压的极性反转即可。

[0062] 图7是示出设停顿时间为长达5[ms],直流电压极性反转时间为4[ms]时的施加电压变化和离子强度变化的图。这样,若在停顿时间较长的情况下,在离子强度的恢复不延误的范围内,延长直流电压极性反转时间的话,则在电压极性反转时间中,由于可以更加切实地进行电荷的消失,则消除充电更为有效。

[0063] 此外,在上述实施例中,虽然对在停顿时间中使给预四极杆滤质器12施加的直流电压的极性反转的情形进行了说明,但显然为了消除或减轻其他的离子输送光学系统的充电,也可以在停顿时间中让给这些离子输送光学系统施加的直流电压的极性反转。

[0064] 又,也可以在停顿时间中不进行直流电压的极性反转,而仅仅使该直流电压的电压值(绝对值)变得小于隔着停顿时间的前后的驻留时间中的直流电压的电压值(绝对值)。在这种情况下,因为给离子输送光学系统施加的电压仍是与离子的极性为相反极性,所以虽然没有使充电的电荷离散的作用,但因为是在停顿时间中例如离子难以通过预四极杆滤质器12,所以与停止施加后述的高频电压的情形同样地,能够减轻后段的离子输送光学系统,也就是主四极杆滤质器13及其支持构造体的充电。

[0065] 又,不仅是在施加有直流电压的离子输送光学系统,而且是在主要为使离子聚束(根据情况或许使不要的离子发散)而施加有高频电压的离子输送光学系统中,为了消除或减轻配置在比该离子输送光学系统还后段的离子输送光学系统的充电,也可以在停顿时间中暂时将上述高频电压的振幅设为零(也就是停止施加高频电压)或将振幅减小至实质性地使离子的聚束作用变成没有的程度。

[0066] 在例如图1示出的四极杆型质谱仪中,一般地,给预四极杆滤质器12施加除了直流电压以外,与其后段的主四极杆滤质器13所施加的电压相同的高频电压。因此,如图8所示,在停顿时间中并且是相当于上述实施例中的电压极性反转时间的停止时间中,停止施加高频电压。于是,预四极杆滤质器12内的空间中的离子的聚束作用变得没有,离子将发散,因而离子将不会通过预四极杆滤质器12。又,如果在预四极杆滤质器12与主四极杆滤质器13之间存在直流性的电位差,由预四极杆滤质器12而形成有四极杆高频电场的话,则由于受到该电场的束缚,因而在上述电位差上容易积蓄离子,其与主四极杆滤质器13的支持构造体等接触而容易产生充电。对此,如上所述,如果停止给预四极杆滤质器12施加高频电压而使因电场而引起的束缚变得没有的话,则由于处于电位差的离子变得容易移动而其密度将降低,所以将会减轻主四极杆滤质器13的支持构造体等充电。

[0067] 这样,停止施加高频电压、或将振幅减小至实质使离子的聚束作用变成没有的程

度的时间的长度也优选为根据停顿时间的长度进行变更,这与上述实施例是相同的。

[0068] 又,上述实施例虽然是将本发明适用于通常的四极杆型质谱仪的例子,但本发明也可以适用于隔着碰撞池在其前后具备四极杆滤质器的串联四极杆型质谱仪。在这种情况下,不是在SIM测量中,而是在MRM测量中,在用于对用前后的四极杆滤质器选择的离子(先驱体离子及产物离子)的质荷比进行切换的停顿时间中,只要让施加给离子输送光学系统的直流电压的极性反转或停止施加高频电压即可。由此,显然与上述实施例起到同样的效果。

[0069] 另外,上述实施例均是本发明的一个例子,关于上述记载以外的点,显然即使在本发明的宗旨的范围内进行适当地变形、添加、修改,也包含在本申请的权利要求范围内。

[0070] 符号说明

[0071] 1…腔室

[0072] 2…离子化室

[0073] 3…第1中间真空室

[0074] 4…第2中间真空室

[0075] 5…分析室

[0076] 6…电喷雾离子化探针

[0077] 7…加热毛细管

[0078] 8…离子透镜

[0079] 9…分离器

[0080] 10…多极离子导向器

[0081] 11…孔径电极

[0082] 12…预四极杆滤质器

[0083] 13…主四极杆滤质器

[0084] 14…离子检测器

[0085] 21~26…电源部

[0086] 30…分析控制部

[0087] 31…测量顺序决定部

[0088] 32…测量参数存储部

[0089] 32a…表

[0090] 35…数据处理部

[0091] 36…控制部

[0092] 37…输入部

[0093] 38…显示部

[0094] C…离子光轴。

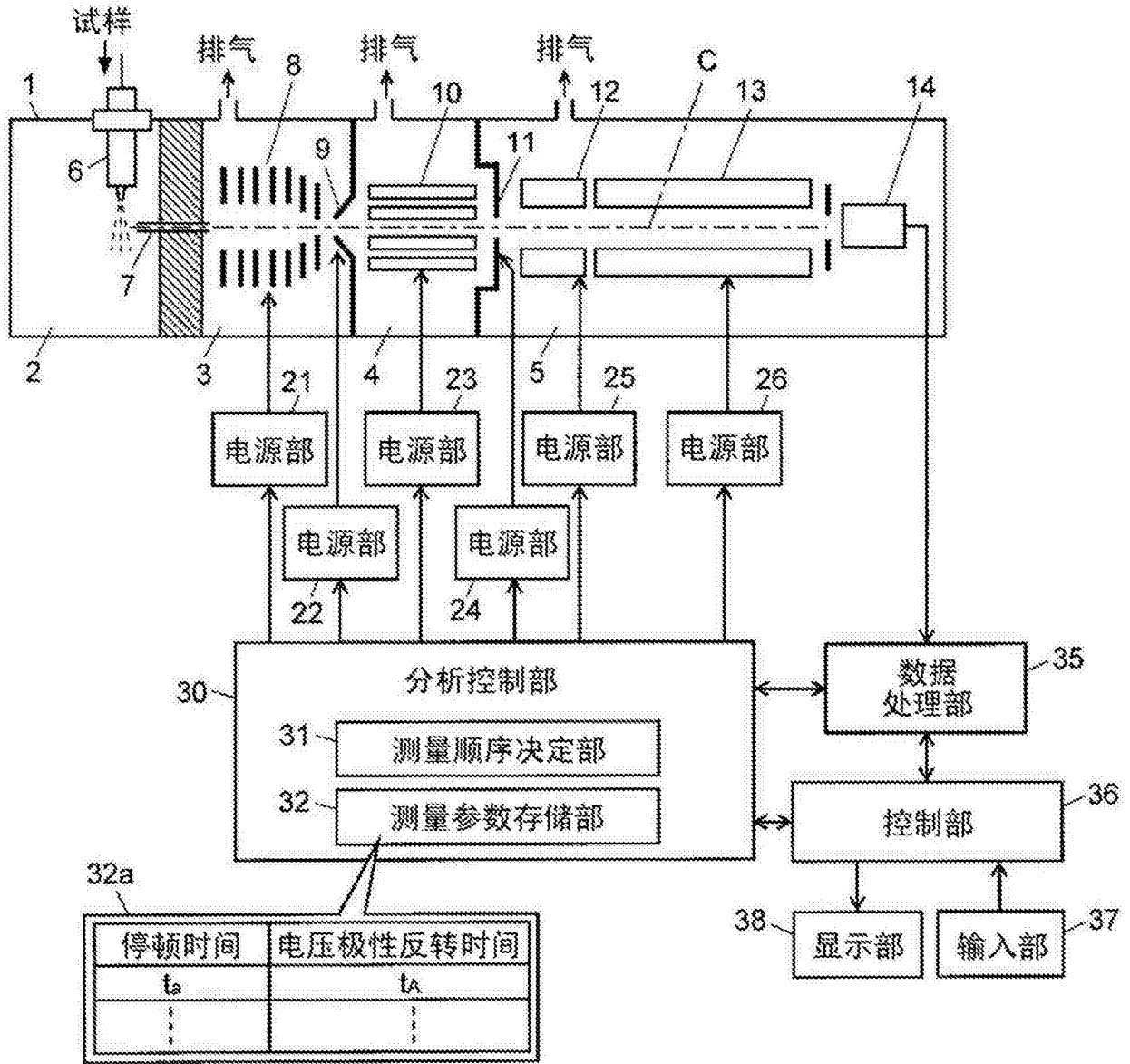


图1

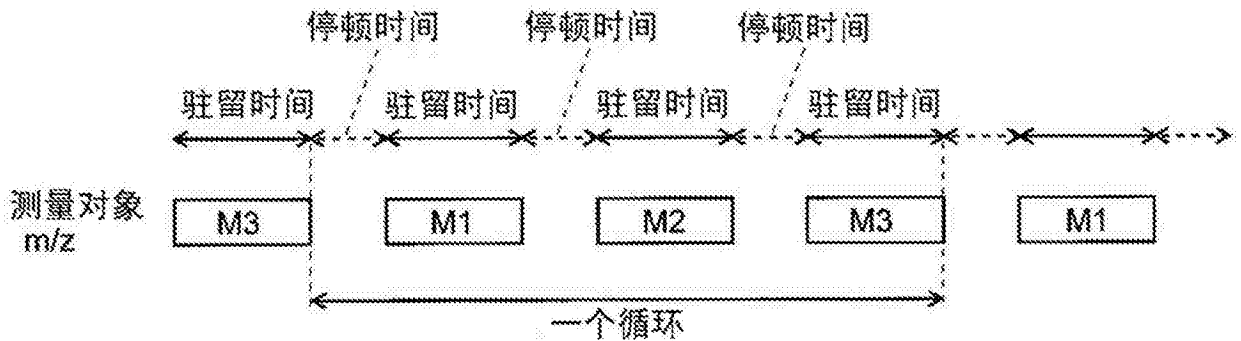


图2

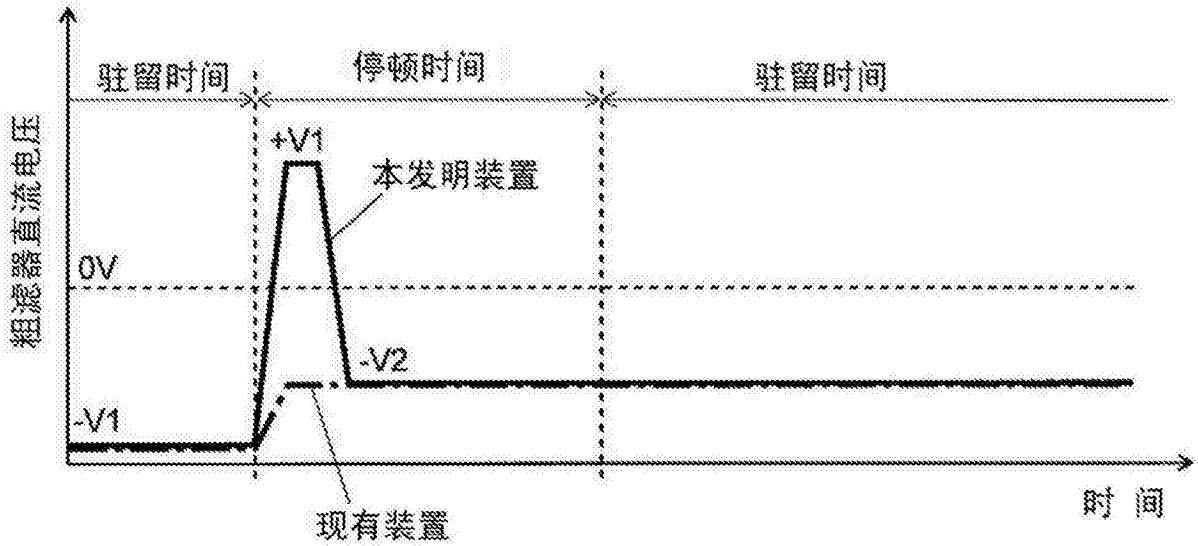


图3

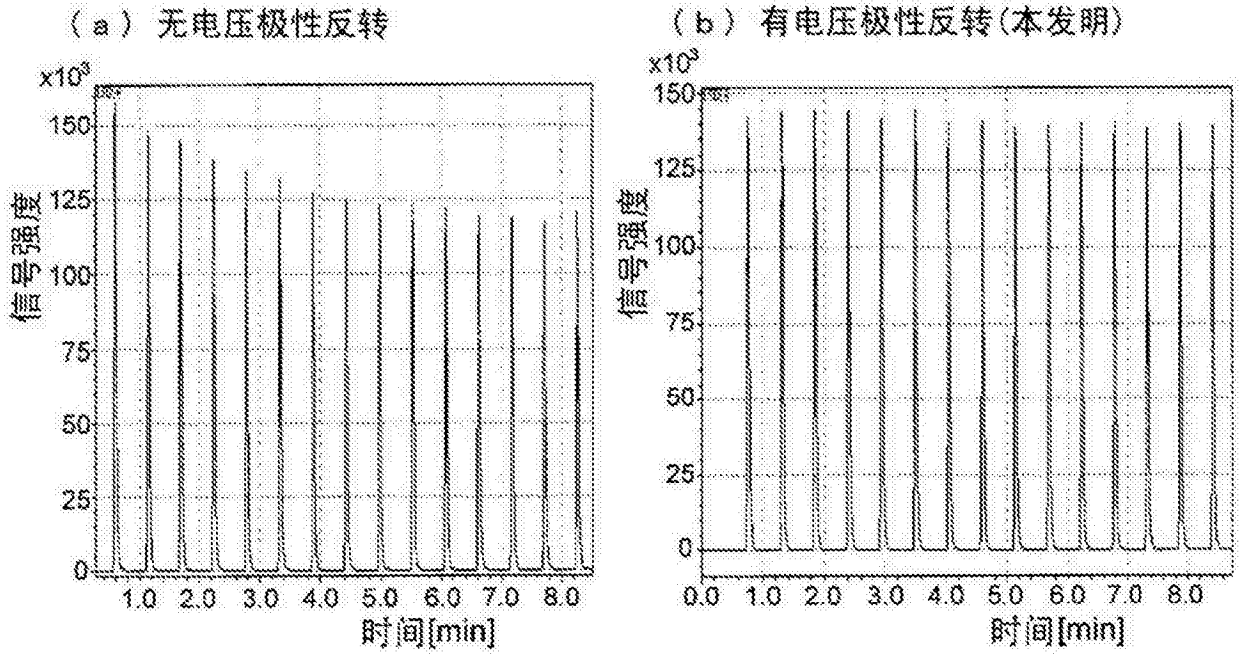


图4

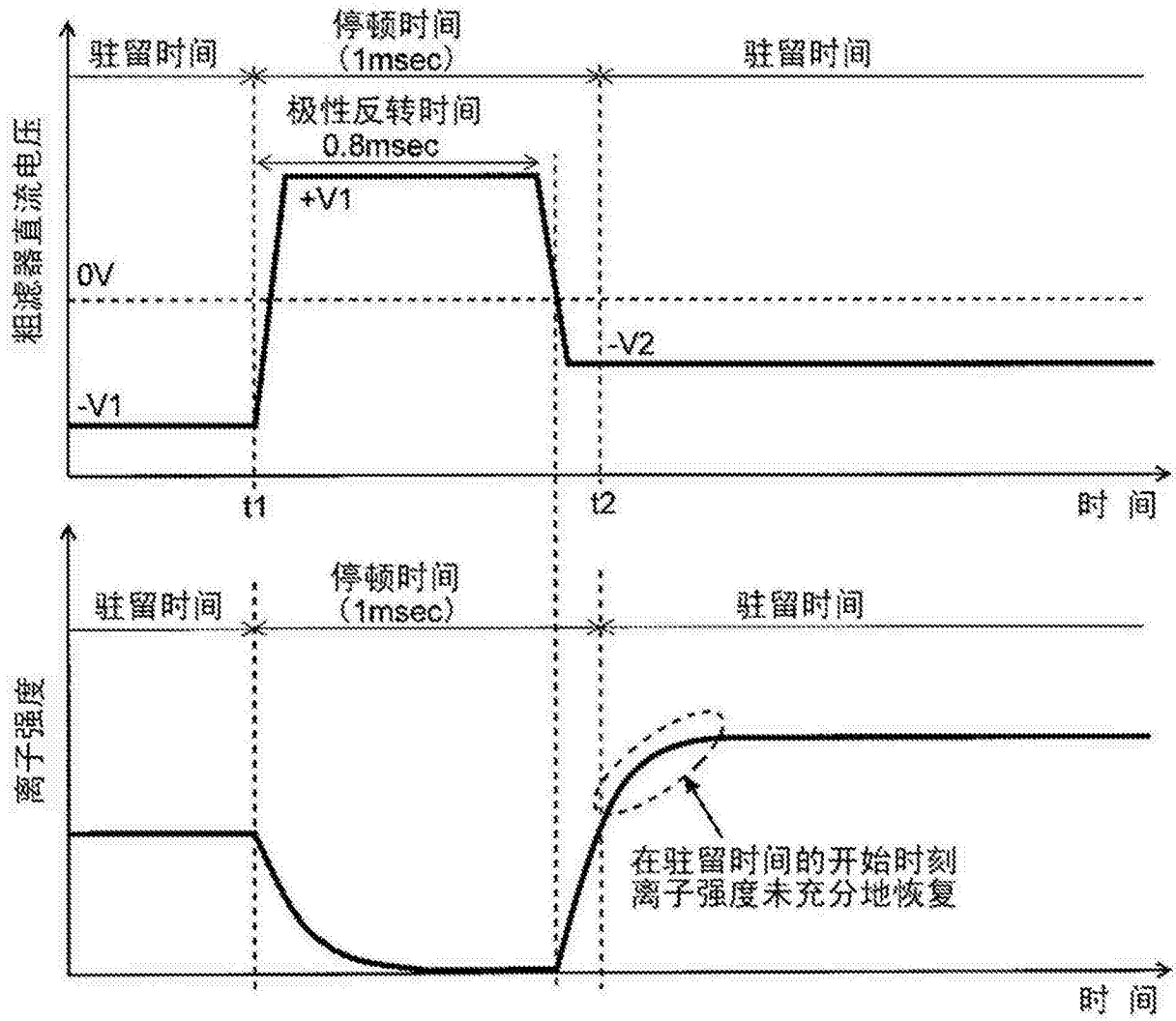


图5

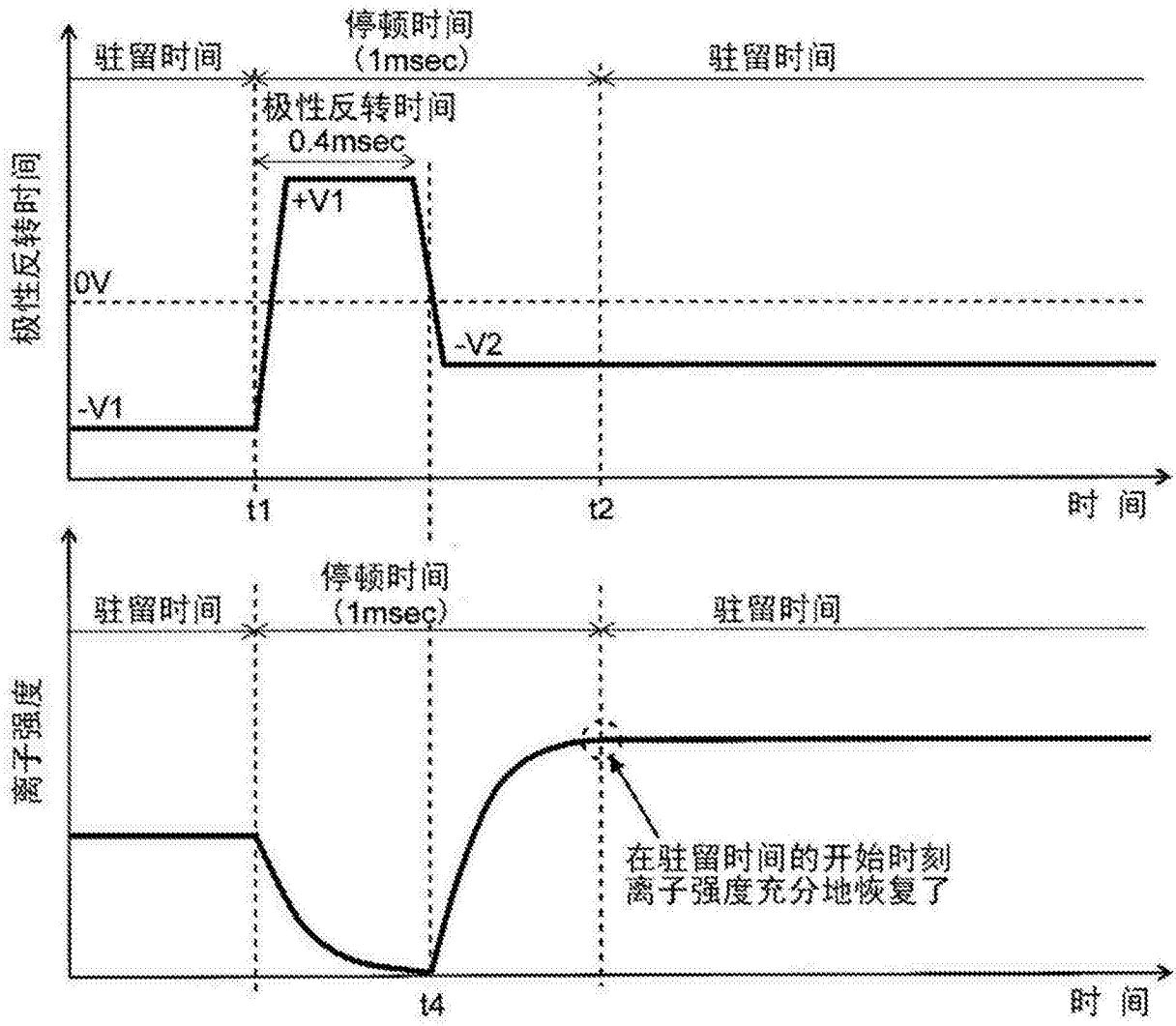


图6

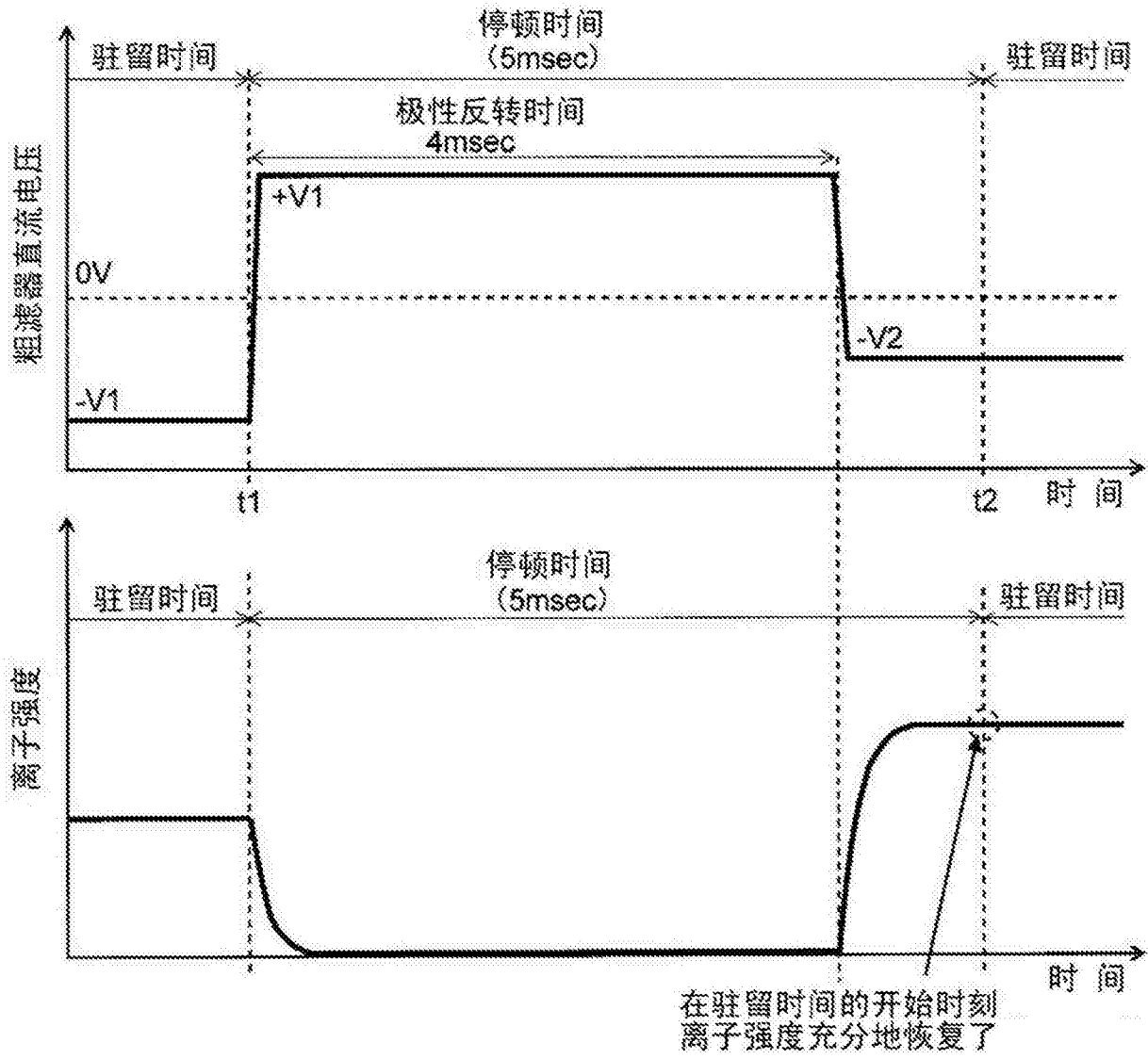


图7

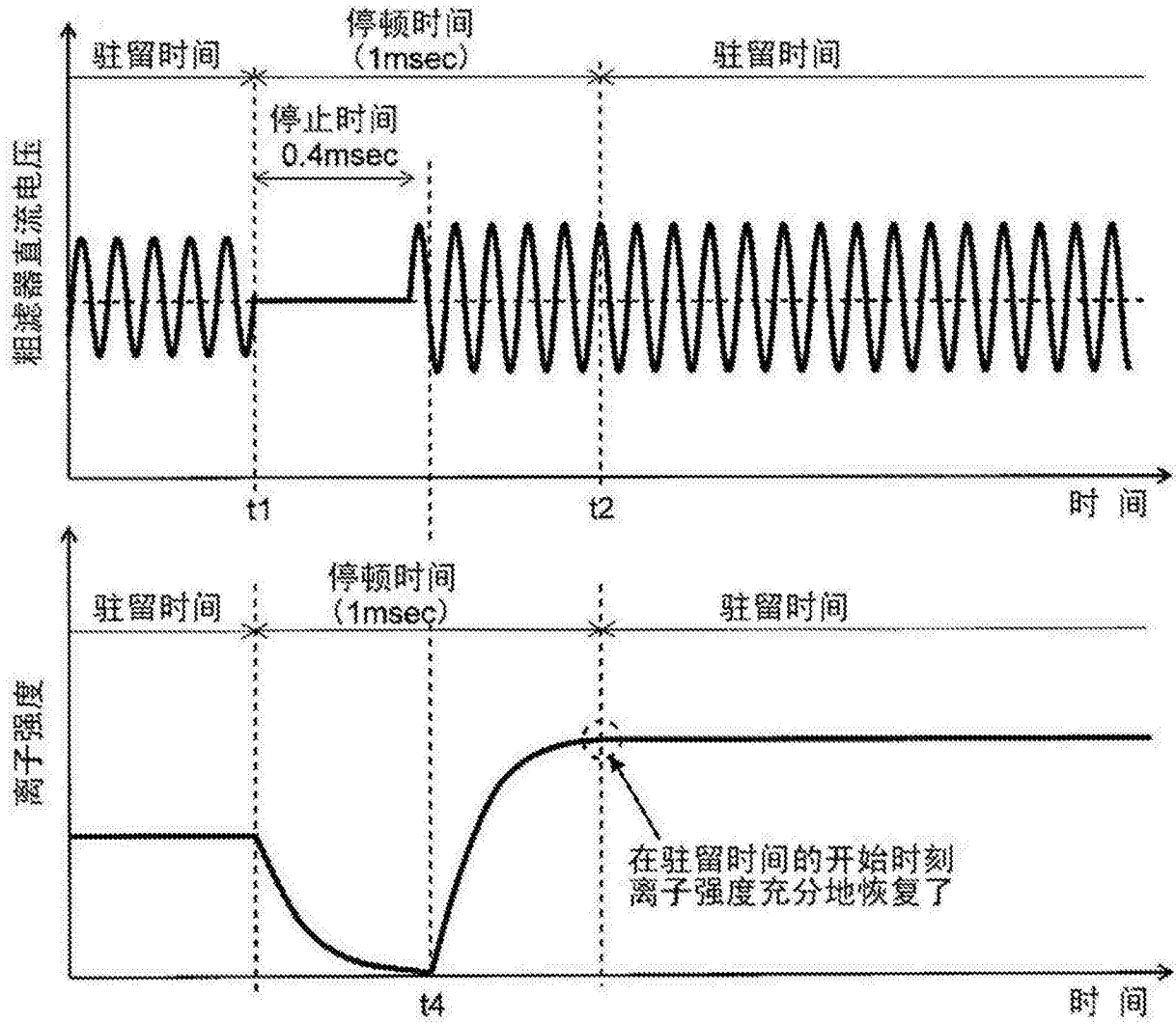


图8