

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3967694号
(P3967694)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月8日(2007.6.8)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 J 49/40 (2006.01)	HO 1 J 49/40	
GO 1 N 27/62 (2006.01)	GO 1 N 27/62	C
GO 1 N 27/64 (2006.01)	GO 1 N 27/62	K
HO 1 J 49/06 (2006.01)	GO 1 N 27/64	C
	HO 1 J 49/06	

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-182468 (P2003-182468)	(73) 特許権者	000004271
(22) 出願日	平成15年6月26日(2003.6.26)		日本電子株式会社
(65) 公開番号	特開2005-19209 (P2005-19209A)		東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号
(43) 公開日	平成17年1月20日(2005.1.20)	(72) 発明者	佐藤貴弥
審査請求日	平成18年3月27日(2006.3.27)		東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本電子株式会社内
		(72) 発明者	貫名義裕
			東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本電子株式会社内
		(72) 発明者	岩永光恭
			東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本電子株式会社内
		(72) 発明者	小林達次
			東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本電子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 飛行時間型質量分析装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

試料ガスのイオン化効率を高めるソースマグネットを備えた電子衝撃イオン源と、電子衝撃イオン源で発生したイオンを滞在させるイオン溜と、イオン溜からイオンをパルス的に加速して取り出すために、該イオン溜を挟んで対向配置されるイオン押し出しプレートおよびグリッドと、グリッドを介してイオン溜から取り出されたイオンを質量分離する飛行時間型分光部と、質量分離されたイオンを検出するイオン検出器とを備えた飛行時間型質量分析装置において、前記電子衝撃イオン源とイオン溜との間に、電子衝撃イオン源からイオン溜へと進行するイオンがソースマグネットの磁場により受ける偏向方向と、同じ方向にイオンを偏向し得る第1の偏向手段と、偏向されたイオンを遮断するために、第1の偏向手段とイオン溜との間に配置される遮断手段とを備えたことを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【請求項2】

前記遮断手段は、差動排気スリットであることを特徴とする請求項1記載の飛行時間型質量分析装置。

【請求項3】

前記差動排気スリットは、電圧を印加できる構造になっていることを特徴とする請求項2

記載の飛行時間型質量分析装置。

【請求項 4】

前記遮断手段の後段に、前記ソースマグネットと、前記第 1 の偏向手段とによって惹起されたイオンの偏向を是正する第 2 の偏向手段を備えたことを特徴とする請求項 1 記載の飛行時間型質量分析装置。

【請求項 5】

前記第 2 の偏向手段と、イオン溜との間に、イオンビームの広がりを規制する、入射スリットを備えたことを特徴とする請求項 4 記載の飛行時間型質量分析装置。

【請求項 6】

前記入射スリットは、加熱機構を備えたことを特徴とする請求項 5 記載の飛行時間型質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微量有機化合物の定量分析、定性一斉分析、および試料イオンの構造解析分野に用いられる高性能ガスクロマトグラフ質量分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子衝撃 (E I) イオン源を装備するガスクロマトグラフ質量分析装置には、主に、磁場型質量分析装置と四重極型質量分析装置がある。

【0003】

磁場型質量分析装置では、E I イオン源で生成したイオンに、通常、数キロボルトオーダーの高いイオン加速電圧を与え、質量分析部方向にイオンを飛行させる。イオンは、自由空間もしくは Q レンズなどのレンズ系を経た後、分光部において、次のような関係式に基づき、偏向される。

【0004】

$$m/z = K \cdot B^2 / V_a$$

ここで、 m/z は、イオンの質量電荷比、 B は、磁場の磁束密度、 V_a は、イオン加速電圧、 K は、定数である。

【0005】

したがって、磁束密度 B をある値に固定して、ある特定の質量電荷比を持つイオンのみを、検出器に到達させれば、そのイオンの定量分析を行なうことができ、また、磁束密度 B を掃引すれば、質量スペクトルが得られ、定性一斉分析を行なうことができる。

【0006】

一方、四重極型質量分析装置では、E I イオン源で生成したイオンを、数十ボルト程度の低加速電圧下で、飛行させる。四重極型質量分析装置の分析部は、文字通り、4 本の平行な金属棒 (形状には、双曲面を持つ場合や、円筒面を持つ場合がある) から成り、それぞれに、高周波の交流電圧と直流電圧とを重畳して与えることにより、質量分離を行なう。イオンは、次のような関係式に基づいて、特定の質量電荷比を持つイオンのみが、分析部を通過する。

【0007】

$$m/z = K \cdot V_f / f^2$$

ここで、 m/z は、イオンの質量電荷比、 V_f は、高周波の振幅電圧、 f は、高周波の周波数、 K は、定数である。

【0008】

磁場型質量分析装置、四重極型質量分析装置ともに、E I イオン源は、イオン化室、ソースマグネット、フィラメント、および、数枚の電極から成るアインツェルレンズ系で構成されているが、これら数枚のアインツェルレンズ電極は、いずれも、イオン軌道軸を中心とした、円形の開口部を持つ、一枚の構造を取っている。

【0009】

10

20

30

40

50

【特許文献1】

特開昭62-168328号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年、E I イオン源を搭載した、ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析装置が開発されている。その分光器には、直交加速型飛行時間型質量分析装置が使用される。飛行時間型質量分析装置は、イオンに、一定の加速電圧を与えたときに、その飛行速度が、イオンの質量によって異なることを利用して、質量分離し、イオン検出器への到達時間の違いに基づいて、質量スペクトルを記録する。

【0011】

イオン検出器には、時間分解能の高い、マイクロ・チャンネル・プレート(MCP)が、良く利用される。直交加速型飛行時間型質量分析装置の場合、そのイオン加速部に導入されたイオンは、その質量電荷比の如何に関わらず、すべて、イオン検出器に到達する。

【0012】

そのため、ガスクロマトグラフ装置から、大量(毎分1~2ml)に流入する、ヘリウムガスなどのキャリアガスが、電子衝撃によって、大量にイオン化されると、そのイオン電流量は、試料イオンのイオン電流量に対して、100倍~1000倍に達する。

【0013】

この大量のキャリアガスイオンがMCPに到達すると、MCPの飽和により、数十マイクロ秒~数ミリ秒の不感時間が発生して、質量スペクトルデータの欠落を生じるばかりでなく、MCPの寿命を縮めるなどの問題を引き起こす。

【0014】

従来の磁場型質量分析装置や、四重極型質量分析装置では、ある特定の質量電荷比を持つイオンのみを、検出器に到達させ、質量分離する方式のため、分析条件を適切に設定することにより、ガスクロマトグラフ装置のキャリアガスイオンを、検出器に到達させないようにすることが可能であったので、これらの問題は、飛行時間型質量分析装置に特有の問題であることが分かる。

【0015】

また、低加速でイオンを取り扱う場合、電極に汚れが付着することによる、帯電の影響も、無視できなくなる。

【0016】

例えば、図1は、直交加速型飛行時間型質量分析装置の構成を示す図である。直交加速型飛行時間型質量分析装置は、外部イオン源1と、第1および第2の隔壁および図示しない真空ポンプによって構成される差動排気壁10と、該差動排気壁10の第1の隔壁上に設けられた第1のオリフィス2と、該差動排気壁10内に置かれたリングレンズ3と、該差動排気壁10を構成する第2の隔壁上に設けられた第2のオリフィス4と、イオンガイド5が置かれた中間室11と、収束レンズおよび偏向器から成るレンズ群6、イオン押し出しプレートと加速レンズ(グリッド)から成るランチャー7、イオンを反射するリフレクター8、およびイオン検出器9などのイオン光学系を構成する構成物が置かれた測定室13とを備えている。

【0017】

このような構成において、外部イオン源1において試料から生成したイオンは、まず最初に、第1のオリフィス2を通過して差動排気壁10に導入される。そして、差動排気壁10内で拡散しようとするイオンは、差動排気壁10内のリングレンズ3によって集束され、第2のオリフィス4を通過して中間室11に導入される。中間室11に導入されたイオンは、中間室11内で運動エネルギーを落とし、イオンガイド5から発生する高周波電界によってイオンビーム径を小さくして、高真空な測定室13へと誘導される。中間室11と測定室13を仕切る隔壁には、第3のオリフィス12が設けられている。イオンガイド5から誘導されてきたイオンは、この第3のオリフィス12によって、丸い一定の径を持ったイオンビームに整形されて、測定室13に導入される。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

測定室 1 3 の入口には、収束レンズと偏向器とから成るレンズ群 6 が設置されている。測定室 1 3 に入ってきたイオンビームは、レンズ群 6 によりビームの拡散や偏向を是正された後、ランチャー 7 に導入される。ランチャー 7 内には、イオン押し出し電極とグリッドが対向配置されて成るイオン溜と、該イオン溜の軸方向に対して直交する方向に並ぶ加速レンズとが設置されている。

【 0 0 1 9 】

イオンビームは、最初、図 2 に示すように、20 ~ 50 eV の極めて低いエネルギー状態で、イオン押し出し電極 1 4 とグリッド 1 5 および加速レンズ 1 6 によって挟まれたイオン溜 1 7 に向けて、平行に導入される。イオン溜 1 7 内を平行に移動する一定の長さを持ったイオンビーム 1 8 は、イオン押し出しプレート 1 4 に、図 3 に示すような、イオンの極性と同じ極性の、数 kV 程度のパルス状の加速電圧を印加することにより、イオンビーム 1 8 の進入軸方向 (X 軸方向) とは垂直な方向 (Z 軸方向) にパルス状に加速され、イオンパルス 1 9 となって、イオン溜 1 7 と対向する位置に設けられた図示しないリフレクターに向けて飛行を開始する。

10

【 0 0 2 0 】

垂直方向に加速されたイオンは、測定室 1 3 に導入されたときの X 軸方向の速度と、それとは垂直な方向にイオン押し出し電極、グリッド、及び加速レンズによって与えられた Z 軸方向の速度とが足し合わされるため、完全な Z 軸方向ではなく、わずかに斜めを向いた Z 軸方向に飛行し、リフレクター 8 で反射されて、イオン検出器 9 に到達する。

20

【 0 0 2 1 】

直交加速型飛行時間型質量分析装置では、イオン溜 1 7 に、極めて低い加速エネルギーでイオンを導入しなければならない原理上、イオン源部でのイオンの加速電圧は、可能な限り、低く設定した方が有利である。このような、低速でのイオンの導入が、大量のキャリアガスイオンで行なわれると、イオンが空間的な広がりを持つため、イオン押し出し電極 1 4 やグリッド 1 5 と接触し、これらの電極の帯電を助長する結果となる。

【 0 0 2 2 】

直交加速型飛行時間型質量分析装置の場合、質量分離は、イオン検出器への到達時間の違いに基づいて行なわれるため、装置の感度と分解能は、イオンの、イオン溜内での、初期位置や、初期運動エネルギーの均一性に依存する。従って、イオン溜に不均一な帯電があると、その帯電の影響を受けて、低加速で導入されたイオンの、イオン溜内での、初期位置や、初期運動エネルギーに、ばらつきを生じ、装置の感度と分解能に、著しい低下や、経時変化を招く結果となる。

30

【 0 0 2 3 】

本発明の目的は、上述した点に鑑み、ガスクロマトグラフ装置から大量に導入され、イオン源で大量にイオン化される、キャリアガス由来のイオンの多くを、イオン溜の手前でカットすることのできる、飛行時間型質量分析装置を提供することにある。

【 0 0 2 4 】

【 課題を解決するための手段 】

この目的を達成するため、本発明の飛行時間型質量分析装置は、
試料ガスのイオン化効率を高めるソースマグネットを備えた電子衝撃イオン源と、
電子衝撃イオン源で発生したイオンを滞在させるイオン溜と、
イオン溜からイオンをパルスのに加速して取り出すために、該イオン溜を挟んで対向配置されるイオン押し出しプレートおよびグリッドと、
グリッドを介してイオン溜から取り出されたイオンを質量分離する飛行時間型分光部と、
質量分離されたイオンを検出するイオン検出器と
を備えた飛行時間型質量分析装置において、
前記電子衝撃イオン源とイオン溜との間に、
電子衝撃イオン源からイオン溜へと進行するイオンがソースマグネットの磁場により受ける偏向方向と、同じ方向にイオンを偏向し得る第 1 の偏向手段と、

40

50

偏向されたイオンを遮断するために、第1の偏向手段とイオン溜との間に配置される遮断手段と

を備えたことを特徴としている。

【0025】

また、前記遮断手段は、差動排気スリットであることを特徴としている。

【0026】

また、前記差動排気スリットは、電圧を印加できる構造になっていることを特徴としている。

【0027】

また、前記遮断手段の後段に、前記ソースマグネットと、前記第1の偏向手段とによって惹起されたイオンの偏向を是正する第2の偏向手段を備えたことを特徴としている。 10

【0028】

また、前記第2の偏向手段と、イオン溜との間に、イオンビームの広がりを規制する、入射スリットを備えたことを特徴としている。

【0029】

また、前記入射スリットは、加熱機構を備えたことを特徴としている。

【0030】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。図3は、本発明にかかる飛行時間型質量分析装置のイオン源部からイオン溜近傍にかけての一実施例を示した図である。このうち、(a)は、イオン源部からイオン溜近傍にかけてを、Y軸方向から眺めた図、(b)は、イオン源部からイオン溜近傍にかけてを、Z軸方向から眺めた図である。 20

【0031】

図中、20は、EIイオン源のイオン化室である。ここで、ガスクロマトグラフ装置から導入された試料ガスを、図示しないフィラメントから、Y軸方向に向けて放出される熱電子線により、イオン化する。イオン化室20の外壁には、1対のソースマグネット21が、Y軸方向に対向配置されている。ソースマグネット21の役割は、主に、図示しないフィラメントから発生する熱電子線の広がりを抑制し、試料ガスのイオン化効率を高めることである。また、生成したイオンに対して、Z軸方向への偏向をも与えている。

【0032】

イオン化室20の後段には、複数枚の電極から成る静電レンズ系22が配置されている。図3は、電極が3枚から成る例を示している。これらの電極群のうち、少なくとも1枚を、中央から2つに分割し、イオンの光軸(X軸)を挟んで、Z軸方向に対向配置させる。図3の例では、イオン化室20側から数えて、2枚目の電極が、分割配置されている。他の電極は、中央に、X軸を貫通させる開口部を備えた構造をしている。 30

【0033】

静電レンズ系22の後段には、静電レンズ系22が置かれた部屋と、イオン溜26が置かれた部屋とを仕切る隔壁上に、差動排気スリット23が配置されている。差動排気スリット23の中央部には、X軸を貫通させる円形、または、Y軸方向に長く、Z軸方向に短い矩形、または、Y軸方向に長く、Z軸方向に短い楕円状の開口部を持っている。 40

【0034】

尚、開口部のY軸方向に長い形状は、イオン源20内において、熱電子線が放出される方向(Y軸方向)と一致させるためである。また、開口部のZ軸方向に短い形状は、ソースマグネット21と静電レンズ系22の分割電極によってZ軸方向に偏向されたイオンを、容易に遮断するためである。

【0035】

差動排気スリット23の後段には、前記ソースマグネット21と、前記静電レンズ系22とによって、Z軸方向に惹起されたイオンの偏向を是正するための、Z軸方向に対向配置された、少なくとも1対の電極から成る、静電偏向器24が、配置されている。

【0036】

また、静電偏向器 24 の後段には、中央部に、X 軸を貫通させる円形、または、Y 軸方向に長く、Z 軸方向に短い矩形、または、Y 軸方向に長く、Z 軸方向に短い楕円状の開口部を持ち、イオンビームの広がりを規制するための入射スリット 25 と、入射スリット 25 を通過したイオンを蓄積して、後段の図示しない飛行時間型分光部に向けて、イオンを加速するイオン溜 26 とが、配置されている。

【0037】

このような構成において、本実施例は、以下のように動作する。まず、ガスクロマトグラフ装置から供給される試料ガスは、イオン化室 20 内にある、図示しないフィラメントから出る Y 軸方向の熱電子線により、イオン化される。熱電子線は、イオン化室 20 を挟んで、Y 軸方向に対向配置された、ソースマグネット 21 の磁場により、広がりを抑制され

10

【0038】

生成した試料イオンは、イオン化室 20 と、静電レンズ系 22 との電位差によって、イオン化室 20 から引き出される。このとき、試料イオンの中に混じっている、ガスクロマトグラフ装置のキャリアガスに由来する、例えば、質量の小さなヘリウムイオンなどは、質量の大きな、他の試料イオンよりも顕著に、ソースマグネット 21 の作る磁場により、Z 軸方向の偏向を受ける。

【0039】

静電レンズ系 22 の中で、イオンの光軸 (X 軸) を挟んで、Z 軸方向に対向配置された分割電極 22 a、22 b には、電位差を設け、ソースマグネット 21 の作る磁場による偏向

20

【0040】

この目的のため、生成したイオンが正イオンで、イオンビーム軸が、ソースマグネット 21 で、分割電極 22 a の方向に偏向されている場合は、分割電極 22 a の側を、分割電極 22 b の側よりも低い電位に設定する。

【0041】

また、生成したイオンが正イオンで、イオンビーム軸が、ソースマグネット 21 で、分割電極 22 b の方向に偏向されている場合は、分割電極 22 b の側を、分割電極 22 a の側よりも低い電位に設定する。

【0042】

また、生成したイオンが負イオンで、イオンビーム軸が、ソースマグネット 21 で、分割電極 22 a の方向に偏向されている場合は、分割電極 22 a の側を、分割電極 22 b の側よりも高い電位に設定する。

30

【0043】

また、生成したイオンが負イオンで、イオンビーム軸が、ソースマグネット 21 で、分割電極 22 b の方向に偏向されている場合は、分割電極 22 b の側を、分割電極 22 a の側よりも高い電位に設定する。

【0044】

ソースマグネット 21 と、静電レンズ系 22 の分割電極 22 a、22 b によって偏向されたイオンの内、偏向度の著しい、質量の小さな、ヘリウムイオンなどは、差動排気スリット 23 の壁部に衝突して遮断され、後段のイオン溜 25 までは、到達することができない。

40

【0045】

一方、ソースマグネット 21 と、静電レンズ系 22 の分割電極 22 a、22 b によって偏向されたイオンの内、偏向度のさほど大きくなかった、質量の大きな、試料イオンは、差動排気スリット 23 の開口部を通過した後、後段に置かれた、Z 軸方向に対向配置された、少なくとも 1 対の電極から成る、静電偏向器 24 により、ソースマグネット 21 と、静電レンズ系 22 の分割電極 22 a、22 b とによって惹起された、イオンビームの Z 軸方向の偏向を、イオン溜 26 の光軸 (X 軸) と一致するように、是正される。

【0046】

50

イオンビーム軸を是正された試料イオンは、入射スリット25で、イオンの広がりを規制されて、イオン溜26に導入される。イオン溜26に導入されたイオンは、イオン押し出しプレート27に、イオンの極性と同じ極性を持つ、数百～数千V程度のパルス高電圧を印加することにより、グリッド28（Z軸方向）側に加速され、図示しない飛行時間型分光部を飛行して、図示しないイオン検出器に到達して、検出される。

【0047】

図4は、Z軸方向に二分割された、静電レンズ電極22a、22bに、印加される電圧を、同じ値に設定し、両者の間に電位差を設けなかった場合と、異なる値に設定し、両者の間に電位差を設けた場合とを、観測されたマススペクトルで比較したものである。

【0048】

このうち、(a)と(b)とが、Z軸方向に二分割された、静電レンズ電極22a、22bに、同じ値の電圧を印加し、両者の間に電位差を設けなかった場合、(c)と(d)とが、Z軸方向に二分割された、静電レンズ電極22a、22bに、異なる電圧を印加し、両者の間に電位差を設けた場合の、マススペクトルを示している。

【0049】

また、(a)と(c)は、ヘリウムイオン($m/z = 4$)、(b)と(d)は、カラム固定相由来のピーク($m/z = 281$)に注目したスペクトルである。

【0050】

これらのマススペクトルは、検出器(MCP)の感度を定めるMCP電圧が、それぞれ、(a)2.1kV、(b)2.5kV、(c)2.6kV、(d)2.6kVと、異なっているため、感度が一様でない。MCP電圧と感度(イオン強度)との関係は、

MCP電圧	感度
2.1kV	1
2.5kV	22
2.6kV	37

である。

【0051】

(a)と(c)のマススペクトルの内、左端のピークが、ヘリウムイオンである。それぞれのヘリウムイオンのピーク強度は、

(a) 441×10^3 (MCP電圧: 2.1kV)

(c) 347×10^3 (MCP電圧: 2.5kV)

であるから、MCPの感度の違いを考慮すると、静電レンズ電極22a、22bに、電位差を設けることで、ヘリウムイオンの96%をカットすることができたことになる。

【0052】

また、(b)と(d)のマススペクトルを比較した結果、質量分解能が、従来の飛行時間型質量分析装置に比べて、約1.5倍、向上したことが分かった。

【0053】

尚、本発明には、変形例が可能である。例えば、差動排気スリット23を、電圧を印加できる構造の電極にしても良い。それにより、ヘリウムイオンを衝突させて遮断したことに由来する、帯電の影響を打ち消すことができる。

【0054】

また、入射スリット25に、加熱機構を設けても良い。入射スリット25を加熱することにより、入射スリット25への汚れの付着を防ぎ、長時間、安定に動作させることができる。

【0055】

【発明の効果】

本発明の結果、ガスクロマトグラフ装置から大量に導入され、イオン源で大量にイオン化される、キャリアガス由来のイオンの多くを、イオン溜の手前でカットすることが可能になった。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

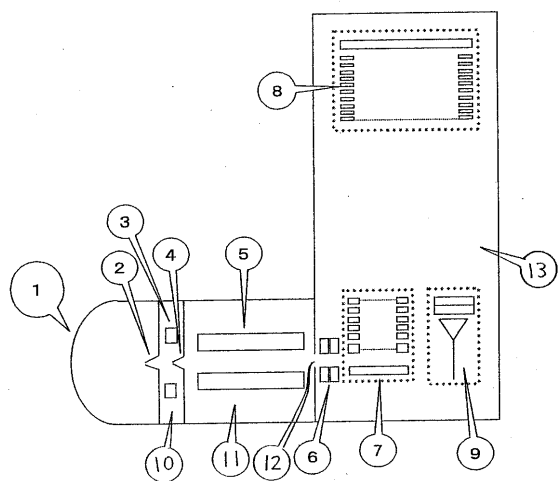
- 【図1】 従来の飛行時間型質量分析装置を示す図である。
- 【図2】 従来の飛行時間型質量分析装置のイオン溜近傍を示す図である。
- 【図3】 本発明にかかる飛行時間型質量分析装置のイオン溜周辺の一実施例を示す図である。
- 【図4】 本発明によって測定されたマススペクトルを示す図である。

【符号の説明】

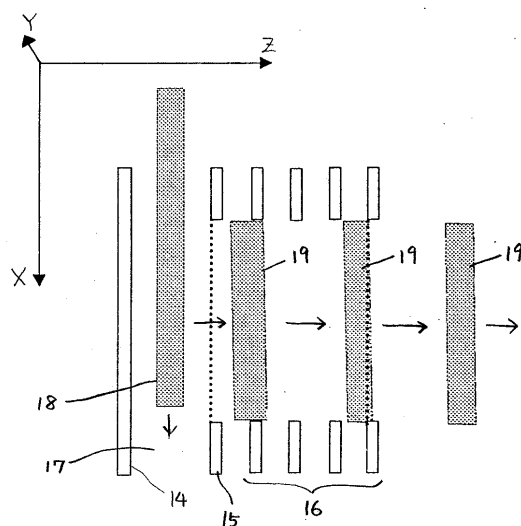
- 1・・・外部イオン源、2・・・第1のオリフィス、3・・・リングレンズ、4・・・第2のオリフィス、5・・・イオンガイド、6・・・レンズ群、7・・・ランチャー、8・・・リフレクター、9・・・イオン検出器、10・・・差動排気壁、11・・・中間室、12・・・第3のオリフィス、13・・・測定室、14・・・イオン押し出しプレート、15・・・グリッド、16・・・加速レンズ、17・・・イオン溜、18・・・イオンビーム、19・・・イオンパルス、20・・・イオン化室、21・・・ソースマグネット、22・・・静電レンズ系、23・・・差動排気スリット、24・・・静電偏向器、25・・・入射スリット、26・・・イオン溜、27・・・イオン押し出しプレート、28・・・グリッド。

10

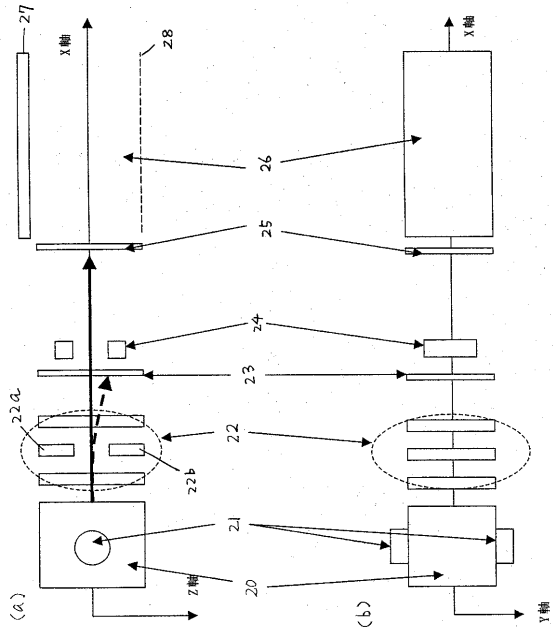
【図1】



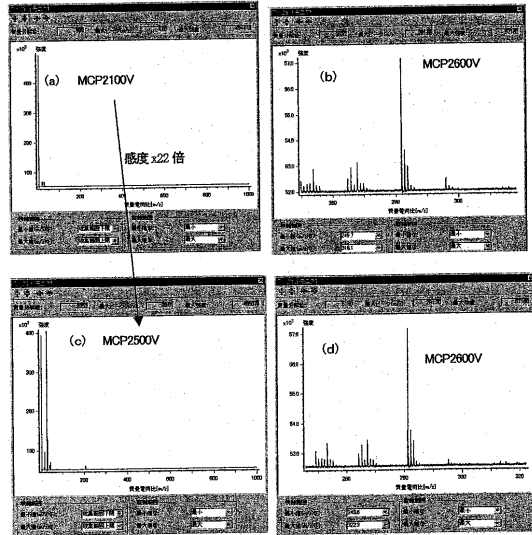
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

審査官 山口 敦司

- (56)参考文献 特開昭62-168328(JP,A)
特開2000-260388(JP,A)
特開2000-251831(JP,A)
特開2003-123685(JP,A)
特開平05-062643(JP,A)
特表平04-501189(JP,A)
特開平10-172504(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01J 49/40

G01N 27/62

G01N 27/64

H01J 49/06