

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5027507号
(P5027507)

(45) 発行日 平成24年9月19日(2012.9.19)

(24) 登録日 平成24年6月29日(2012.6.29)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 J 49/42 (2006.01) HO 1 J 49/42
 GO 1 N 27/62 (2006.01) GO 1 N 27/62 L

請求項の数 62 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2006-527232 (P2006-527232)	(73) 特許権者	503030676
(86) (22) 出願日	平成16年9月1日(2004.9.1)		エムディーエス インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2007-507064 (P2007-507064A)		ドゥーイング ビジネス アズ エムディ
(43) 公表日	平成19年3月22日(2007.3.22)		ーエス サイエックス
(86) 国際出願番号	PCT/CA2004/001608		MDS INC., doing bus
(87) 国際公開番号	W02005/029533		iness as MDS SCIE X
(87) 国際公開日	平成17年3月31日(2005.3.31)		カナダ国 エル4ケイ 4ヴィー8 オン
審査請求日	平成19年8月14日(2007.8.14)		タリオ州 コンコード フォー ヴァリー
(31) 優先権主張番号	60/505,422		ドライヴ 71
(32) 優先日	平成15年9月25日(2003.9.25)	(73) 特許権者	500261455
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ザ ユニヴァーシティー オブ プリティ
			ッシュ コロンビア
			カナダ国 ヴィー6ティー 1ズィー1
			プリティッシュ コロンビア ヴァンクー
			ヴァー メイン モール 2036
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 選択された六重極成分を有する2次元の実質的四重極電場を提供するための方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

四重極電極系内に少なくともある程度のAC成分をもつ電位差を与えるために電圧供給手段に接続するための四重極電極系において、前記四重極電極系が、

(a) 四重極軸、

(b) 対をなすロッドのそれぞれが、前記四重極軸から隔てられ、前記四重極軸に平行して延びる、第1のロッド対

(c) 対をなすロッドのそれぞれが、前記四重極軸から隔てられ、前記四重極軸に平行して延びる、第2のロッド対、及び

(d) 前記第1のロッド対と前記第2のロッド対の間に前記少なくともある程度のAC成分をもつ電位差を与えるために前記第1のロッド対及び前記第2のロッド対の内の少なくとも1つを前記電圧供給手段に接続するための電圧接続手段、を有し、

よって、使用において、前記電圧供給手段及び前記電圧接続手段によって前記第1のロッド対及び前記第2のロッド対の内の少なくとも1つに前記少なくともある程度のAC成分をもつ電位差が与えられたときに、振幅が A_2 の四重極調和成分及び振幅が A_3 の六重極調和成分を有し、 A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きい、2次元の実質的四重極電場を発生させるために、前記第1のロッド対及び前記第2のロッド対を使用できることを特徴とする四重極電極系。

【請求項 2】

前記第 2 のロッド対が、前記第 1 のロッド対の一方のロッドに対して、前記第 1 のロッド対の他方のロッドに対するより、近づいていることを特徴とする請求項 1 に記載の四重極電極系。

【請求項 3】

前記第 2 のロッド対のロッドが、前記第 1 のロッド対のロッドより互いに近づいていることを特徴とする請求項 2 に記載の四重極電極系。

【請求項 4】

前記ロッドの全てが前記四重極軸から等距離にあることを特徴とする請求項 3 に記載の四重極電極系。

10

【請求項 5】

イオンを操作するための線形イオントラップにおいて、前記線形イオントラップが、請求項 1, 2, 3 または 4 に記載の四重極電極系、及び前記四重極電極系のそれぞれの末端に阻止電位を与えるための前記四重極電極系のそれぞれの末端の阻止電極、を備えることを特徴とする線形イオントラップ。

【請求項 6】

A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の 1 % より大きく、10 % より小さいことを特徴とする請求項 5 に記載の線形イオントラップ。

【請求項 7】

前記電圧供給手段が前記第 1 のロッド対に第 1 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧を供給するための第 1 の電圧源及び前記第 2 のロッド対に第 2 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧を供給するための第 2 の電圧源を有し、前記電圧接続手段が前記第 1 の電圧源に前記第 1 のロッド対を接続するための第 1 の電圧接続手段及び前記第 2 の電圧源に前記第 2 のロッド対を接続するための第 2 の電圧接続手段を有することを特徴とする請求項 5 に記載の線形イオントラップ。

20

【請求項 8】

請求項 5 に記載の線形イオントラップにおいて、さらに前記電圧供給手段を備え、前記 2 次元の実質的四重極電場が、振幅が A_1 の二重極調和成分を含み、前記電圧供給手段が、前記第 1 のロッド対のそれぞれのロッドに対する、前記それぞれのロッドに関連する第 1 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧を供給するための第 1 の電圧源及び前記第 2 のロッド対に第 2 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧を供給するための第 2 の電圧源を有し、

30

前記第 1 のロッド対の一方のロッドに対する前記関連する第 1 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧が、 A_3 に対して A_1 を減じるように、前記第 1 のロッド対の他方のロッドに対する前記関連する第 1 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧に対して選ばれ、

前記電圧供給手段が前記第 1 のロッド対のそれぞれのロッドを前記第 1 の電圧源に接続するための第 1 の電圧接続手段及び前記第 2 のロッド対のそれぞれのロッドを前記第 2 の電圧源に接続するための第 2 の電圧接続手段を有する、

40

ことを特徴とする線形イオントラップ。

【請求項 9】

イオンを選択するためのマスフィルタ型質量分析計において、前記質量分析計が、請求項 1 に記載の四重極電極系、前記四重極電極系に前記少なくともある程度の AC 成分をもつ電位差を与えるための電圧供給手段、及び

前記第 1 のロッド対及び前記第 2 のロッド対のイオン導入端において前記第 1 のロッド対と前記第 2 のロッド対の間にイオンを注入するためのイオン導入手段、を備えることを特徴とするマスフィルタ型質量分析計。

【請求項 10】

50

前記四重極電極系において前記第 2 のロッド対が、前記第 1 のロッド対の一方のロッドに対して、前記第 1 のロッド対の他方のロッドに対するより、近づいていることを特徴とする請求項 9 に記載のマスフィルタ型質量分析計。

【請求項 1 1】

前記四重極電極系において前記第 2 のロッド対のロッドが、前記第 1 のロッド対のロッドより互いに近づいていることを特徴とする請求項 1 0 に記載のマスフィルタ型質量分析計。

【請求項 1 2】

前記四重極電極系において前記ロッドの全てが前記四重極軸から等距離にあることを特徴とする請求項 1 1 に記載のマスフィルタ型質量分析計。

10

【請求項 1 3】

前記電圧供給手段が、

正イオンの選択のために前記第 1 のロッド対に前記第 2 のロッド対に対して正の選択された DC 電圧、及び

負イオンの選択のために前記第 1 のロッド対に前記第 2 のロッド対に対して負の選択された DC 電圧、

を与えるために使用できることを特徴とする請求項 1 0 に記載のマスフィルタ型質量分析計。

【請求項 1 4】

前記少なくともある程度の AC 成分をもつ電位差と前記正の選択された DC 電圧の比が分解能を選択するために選択可能であることを特徴とする請求項 1 3 に記載のマスフィルタ型質量分析計。

20

【請求項 1 5】

A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の 1 % より大きく、1 0 % より小さいことを特徴とする請求項 1 1 に記載のマスフィルタ型質量分析計。

【請求項 1 6】

前記電圧供給手段が、前記第 1 のロッド対に第 1 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧を供給するための第 1 の電圧源及び前記第 2 のロッド対に第 2 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧を供給するための第 2 の電圧源を有し、前記電圧接続手段が、前記第 1 の電圧源に前記第 1 のロッド対のそれぞれのロッドを接続するための第 1 の電圧接続手段及び前記第 2 の電圧源に前記第 2 のロッド対のそれぞれのロッドを接続するための第 2 の電圧接続手段を有することを特徴とする請求項 1 0 に記載のマスフィルタ型質量分析計。

30

【請求項 1 7】

前記 2 次元の実質的四重極電場が、振幅が A_1 の二重極調和成分を含み、

前記電圧供給手段が、前記第 1 のロッド対のそれぞれのロッドに対する、前記それぞれのロッドに関連する第 1 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧を供給するための第 1 の電圧源及び前記第 2 のロッド対に第 2 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧を供給するための第 2 の電圧源を有し、

前記第 1 のロッド対のそれぞれのロッドに対する前記関連する第 1 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧が、 A_3 の絶対値に対して A_1 の絶対値を減じるように、前記第 1 のロッド対の他方のロッドに対する前記関連する第 1 の少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧に対して選ばれ、

40

前記電圧接続手段が、前記第 1 の電圧源に前記第 1 のロッド対のそれぞれのロッドを接続するための第 1 の電圧接続手段及び前記第 2 の電圧源に前記第 2 のロッド対のそれぞれのロッドを接続するための第 2 の電圧接続手段を有する、

ことを特徴とする請求項 1 0 に記載のマスフィルタ型質量分析計。

【請求項 1 8】

前記 2 次元の実質的四重極電場が、振幅が A_1 の二重極調和成分を有し、前記電圧供給手段が A_1 の絶対値を減じるように前記第 1 のロッド対のそれぞれのロッドに相異なる少

50

なくともある程度のAC成分をもつ電圧を供給するために使用できることを特徴とする請求項13に記載のマスフィルタ型質量分析計。

【請求項19】

四重極ロッドセット内でイオンを処理する方法において、前記方法が、
イオンを処理するために、振幅が A_2 の四重極調和成分及び振幅が A_3 の六重極調和成分を有する2次元の実質的四重極電場であって、 A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きくなっている実質的四重極電場を確立及び維持する工程、及び
イオンを前記電場に導入する工程及び前記イオンに前記電場の四重極成分及び六重極成分のいずれをもかける工程、
を含むことを特徴とする方法。

10

【請求項20】

選択された質量対電荷比範囲内のイオンにそのようなイオンを前記ロッドセットの通過のために前記ロッドセット内に保持するための安定な軌跡を与え、前記選択された質量対電荷比範囲の外側のイオンにそのようなイオンを選択的に除去するための不安定な軌跡を与えるように、前記電場を選択する工程、
をさらに含むことを特徴とする請求項19に記載の方法。

【請求項21】

前記電場のイオン検出端において前記選択された質量対電荷比範囲内のイオンを検出する工程、
をさらに含むことを特徴とする請求項20に記載の方法。

20

【請求項22】

A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の1%より大きく、10%より小さいことを特徴とする請求項20に記載の方法。

【請求項23】

前記四重極ロッドセットが、
(a)四重極軸、
(b)対をなすロッドのそれぞれが、前記四重極軸から隔てられ、前記四重極軸に平行して延びる、第1のロッド対
(c)対をなすロッドのそれぞれが、前記四重極軸から隔てられ、前記四重極軸に平行して延びる、第2のロッド対、及び
(d)前記第1のロッド対と前記第2のロッド対の間に少なくともある程度のAC成分をもつ電位差を与えるために前記第1のロッド対及び前記第2のロッド対の内の少なくとも1つを電圧供給手段に接続するための電圧接続手段、
を備えることを特徴とする請求項20に記載の方法。

30

【請求項24】

前記方法が、
正イオンの選択のために、前記電圧接続手段によって与えられる、前記第1のロッド対のそれぞれのロッドに前記第2のロッド対のそれぞれのロッドに対して正の選択されたDC電圧を選択する工程、及び
負イオンの選択のために、前記電圧接続手段によって与えられる、前記第1のロッド対に前記第2のロッド対に対して負の選択されたDC電圧を選択する工程、
をさらに含むことを特徴とする請求項23に記載の方法。

40

【請求項25】

前記方法が分解能を選択するために前記少なくともある程度のAC成分をもつ電位差と前記正の選択されたDC電圧の比を選択する工程をさらに含むことを特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項26】

2次元イオントラップ型質量分析計におけるイオンの平均運動エネルギーを高める方法において、前記方法が、
(a)選択された質量対電荷比範囲内のイオンをトラップするために、振幅が A_2 の四

50

重極調和成分及び振幅が A_3 の六重極調和成分を有する 2 次元の実質的四重極電場であって、 A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の 0.1 % より大きくなっている実質的四重極電場を確立及び維持する工程、

(b) 前記選択された質量対電荷比範囲内のイオンをトラップする工程、及び

(c) 前記電場に励起電場を付加して、第 1 の選択された質量対電荷比部分範囲内のトラップされたイオンの前記平均運動エネルギーを高める工程であって、前記第 1 の選択された質量対電荷比部分範囲が、前記選択された質量対電荷比範囲内に含まれるもの、を含むことを特徴とする方法。

【請求項 27】

A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の 1 % より大きく、10 % より小さいことを特徴とする請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記工程 (a) が、

第 1 のロッド対のそれぞれのロッドに、少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧 V_1 を供給する工程、及び

第 2 のロッド対のそれぞれのロッドに、少なくともある程度の AC 成分をもつ電圧 V_2 を供給する工程、

を含み、

前記第 1 のロッド対及び前記第 2 のロッド対が前記電場の四重極軸を囲み、前記四重極軸に実質的に平行に延びる、

ことを特徴とする請求項 26 に記載の方法。

【請求項 29】

前記選択された質量対電荷比範囲内に含まれる第 2 の選択された質量対電荷比部分範囲内のトラップされたイオンに不安定な軌跡を与え、前記不安定な軌跡を有するイオンが前記イオントラップから射出されるように、前記励起電場を強める工程、及び

前記不安定な軌跡を有するイオンが前記イオントラップを出たときに検出される工程、をさらに含むことを特徴とする請求項 26 に記載の方法。

【請求項 30】

前記 2 次元イオントラップ型質量分析計に衝突ガスを供給する工程、及び

前記トラップされたイオンをフラグメント化するために前記励起電圧を付加する工程、をさらに含むことを特徴とする請求項 26 に記載の方法。

【請求項 31】

イオンを操作するための 2 次元の実質的四重極電場を発生させるために四重極電極系内に少なくともある程度の AC 成分をもつ電位差を与えるための電圧供給手段への接続のための前記四重極電極系の作成方法において、前記方法が、

(a) 前記電場に誘起されるべき選択された六重極成分を決定する工程、

(b) 第 1 のロッド対を設置する工程、

(c) 前記第 1 のロッド対に実質的に平行に第 2 のロッド対を設置する工程、及び

(d) 前記選択された六重極成分を含む前記電場を与えるように前記第 1 のロッド対及び前記第 2 のロッド対を構成する工程、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 32】

前記工程 (d) が前記選択された六重極成分を含む前記電場を与えるためにそれぞれのロッドに選択された形状を与える工程を含むことを特徴とする請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】

前記工程 (d) が前記選択された六重極成分を含む前記電場を与えるために、前記第 2 のロッド対のそれぞれのロッドを前記第 1 のロッド対の一方のロッドに対して、前記第 1 のロッド対の他方のロッドに対するより、近くに配置する工程を含むことを特徴とする請求項 31 に記載の方法。

【請求項 34】

10

20

30

40

50

前記第2のロッド対のロッドが前記第1のロッド対のロッドより互いに近づいていることを特徴とする請求項33に記載の方法。

【請求項35】

前記ロッドの全てが前記四重極電極系の四重極軸から等距離にあることを特徴とする請求項34に記載の方法。

【請求項36】

細長いロッドのセットを有し、前記ロッドセットが入射端及び射出端及び軸線を有する、質量分析計の動作方法において、前記方法が、

(a) 前記ロッドセットの前記入射端にイオンを通す工程、

(b) 前記ロッドセットの前記射出端に隣接する射出部材に障壁電場をつくり、前記ロッドセットの少なくとも前記射出端に隣接する前記ロッドセットの前記ロッド間にAC電場をつくることによって、前記ロッドセット内に前記イオンの内の少なくともいくらかをトラップする工程、

(c) 前記ロッドセットの前記射出端に隣接する引出し領域において前記AC電場と前記障壁電場が相互作用してフリンジ電場をつくる工程、及び

(d) 選択された質量対電荷比をもつイオンの少なくともいくらかを前記障壁電場を通過させて前記ロッドセットから軸方向に質量選択的に射出するために前記引出し領域内のイオンにエネルギーを与える工程、

を含み、

前記AC電場が、振幅が A_2 の四重極調和成分及び振幅が A_3 の六重極調和成分を有し、 A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きい、2次元の実質的四重極電場である

、

ことを特徴とする方法。

【請求項37】

A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の1%より大きく、10%より小さいことを特徴とする請求項36に記載の方法。

【請求項38】

前記軸方向に射出されるイオンの内の少なくともいくらかを検出する工程をさらに含むことを特徴とする請求項36に記載の方法。

【請求項39】

前記ロッドセットが、

(i) 四重極軸、

(ii) 対をなすロッドのそれぞれが、前記四重極軸から隔てられ、前記四重極軸に平行して延びる、第1のロッド対

(iii) 対をなすロッドのそれぞれが、前記四重極軸から隔てられ、前記四重極軸に平行して延びる、第2のロッド対、

を備え、

前記第1のロッド対及び前記第2のロッド対が、前記四重極軸に沿ういずれの点においても、前記第2のロッド対のそれぞれのロッドが前記第1のロッド対の一方のロッドに対して、前記第1のロッド対の他方のロッドに対するより、近づいているように配向される

、

ことを特徴とする請求項36に記載の方法。

【請求項40】

複数の動作モードをさらに有し、前記複数の動作モードのそれぞれが、複数のトラップ電圧副モードから選択されるトラップ電圧副モード、複数のDC電圧副モードから選択されるDC電圧副モード及び複数の励起副モードから選択される励起副モードを含むことを特徴とする請求項39に記載の方法。

【請求項41】

前記工程(b)が、前記第1のロッド対に第1のAC電圧を印加し、前記第2のロッドセットに第2のAC電圧を印加することによって、前記ロッドセットのロッド間に前記A

10

20

30

40

50

C 電場をつくる工程を含み、

前記複数のトラップ電圧副モードは、(i)前記第1のAC電圧の振幅が前記第2のAC電圧の振幅に等しいAC平衡副モード、(ii)前記第1のAC電圧の振幅が前記第2のAC電圧の振幅より大きい第1のAC不平衡副モード及び(iii)前記第1のAC電圧の振幅が前記第2のAC電圧の振幅より小さい第2のAC不平衡副モードからなる群から選ばれる、

ことを特徴とする請求項40に記載の方法。

【請求項42】

前記複数のDC電圧副モードが、(i)前記第2のロッド対に対して第1の正のDC電圧が前記第1のロッド対に印加される第1のDC副モード、(ii)前記第1のロッド対に対して第2の正のDC電圧が前記第2のロッド対に印加される第2のDC副モード及び(iii)前記第1のロッド対と前記第2のロッド対の間にゼロDC電圧が印加されるゼロDC副モードからなる群から選ばれることを特徴とする請求項40に記載の方法。

10

【請求項43】

前記複数の励起副モードが、(i)前記射出部材に射出補助AC電圧を与えることを含む第1の励起副モード、(ii)前記第1のロッド対のロッド間に第1の二重極励起AC電圧を与えることを含む第2の励起副モード、(iii)前記第2のロッド対のロッド間に第2の二重極励起AC電圧を与えることを含む第3の励起副モード、(iv)前記第1のロッド対と前記第2のロッド対の間に四重極励起AC電圧を与えることを含む第4の励起副モード、(v)前記射出部材に前記射出補助AC電圧を与え、前記第1のロッド対のロッド間に前記第1の二重極励起AC電圧を与えることを含む第5の励起副モード、(vi)前記射出部材に前記射出補助AC電圧を与え、前記第2のロッド対のロッド間に前記第2の二重極励起AC電圧を与えることを含む第6の励起副モード、(vii)前記射出部材に前記射出補助AC電圧を与え、前記第1のロッド対と前記第2のロッド対の間に補助四重極励起AC電圧を与えることを含む第7の励起副モード、(viii)前記第1のロッド対のロッド間に前記第1の二重極励起AC電圧を与え、前記第2のロッド対のロッド間に前記第2の二重極励起AC電圧を与える、ことを含む第8の励起副モード及び(ix)前記射出部材に前記射出補助AC電圧を与え、前記第1のロッド対のロッド間に前記第1の二重極励起AC電圧を与え、前記第2のロッド対のロッド間に前記第2の二重極励起AC電圧を与えることを含む第9の励起副モードからなる群の内の1つまたはそれより多くであるように選択されることを特徴とする請求項40に記載の方法。

20

30

【請求項44】

前記工程(d)が、前記少なくともいくつかのイオンを前記複数の励起副モードから選ばれた励起副モードによって発生された少なくとも1つの励起電場と共鳴させるために、前記AC電場の振幅をスキャンする工程を含むことを特徴とする請求項40に記載の方法。

【請求項45】

質量分析計システムにおいて、

(a)イオン源、

(b)主ロッドセットであって、前記イオン源からのイオンを通すための入射端及び前記主ロッドセットの軸線を横切るイオンを射出するための射出端を有する、主ロッドセット、

40

(c)前記主ロッドセットの前記射出端に隣接する射出部材、

(d)前記主ロッドセットのロッド間にAC電場をつくり、前記射出端に障壁電場をつくるために前記主ロッドセット及び前記射出部材に接続され電源手段であって、使用において、(i)前記主ロッドセット内に通された前記イオンの内の少なくともいくつかの前記ロッド間にトラップされ、(ii)前記AC電場と前記障壁電場の相互作用が前記射出端に隣接するフリンジ電場をつくる、電源手段、及び

(e)前記主ロッドセットのロッド及び前記射出部材の内の1つに接続されたAC電圧源であって、それによって前記AC電圧源及び前記電源手段の内の少なくとも1つが前記

50

フリンジ電場の近傍にトラップされているイオンを前記射出端から質量依存態様で軸方向に射出するものである A C 電圧源、
を備え、

前記 A C 電場が、振幅が A_2 の四重極調和成分及び振幅が A_3 の六重極調和成分を有する 2 次元の実質的四重極電場であって、 A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の 0.1 % より大きくなっている実質的四重極電場である、
ことを特徴とする質量分析計システム。

【請求項 46】

A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の 1 % より大きく、10 % より小さいことを特徴とする請求項 45 に記載の質量分析計システム。

10

【請求項 47】

前記軸方向に射出されたイオンの内の少なくともいくらかを検出するための検出器をさらに備えることを特徴とする請求項 45 に記載の質量分析計システム。

【請求項 48】

前記ロッドセットが、
(a) 四重極軸、
(b) 対をなすロッドのそれぞれが、前記四重極軸から隔てられ、前記四重極軸に平行して延びる、第 1 のロッド対
(c) 対をなすロッドのそれぞれが、前記四重極軸から隔てられ、前記四重極軸に平行して延びる、第 2 のロッド対、
を備え、

20

前記第 1 のロッド対及び前記第 2 のロッド対が、前記四重極軸に沿ういずれの点においても、前記第 2 のロッド対が前記第 1 のロッド対の一方のロッドに対して前記第 1 のロッド対の他方のロッドに対するより近づいているように配向される、
ことを特徴とする請求項 45 に記載の質量分析計システム。

【請求項 49】

前記電源手段が、前記ロッド間に前記 A C 電場をつくるために、前記第 1 のロッド対に第 1 の A C 電圧を供給するための第 1 の A C 電圧供給手段及び前記第 2 のロッド対に第 2 の A C 電圧を供給するための第 2 の A C 電圧供給手段を有することを特徴とする請求項 48 に記載の質量分析計システム。

30

【請求項 50】

複数の動作モードから選択される動作モードを選択するためのモード選択手段をさらに備え、前記複数の動作モードのそれぞれが、複数のトラップ電圧副モードから選択されるトラップ電圧副モード、複数の D C 電圧副モードから選択される D C 電圧副モード及び複数の励起副モードから選択される励起副モードを含むことを特徴とする請求項 49 に記載の質量分析計システム。

【請求項 51】

前記モード選択手段が前記複数のトラップ電圧副モードから前記選択されたトラップ電圧副モードを選択するためのトラップ電圧副モード選択手段を有し、

前記複数のトラップ電圧副モードは、(i) 前記第 1 の A C 電圧の振幅が前記第 2 の A C 電圧の振幅に等しい A C 平衡副モード、(ii) 前記第 1 の A C 電圧の振幅が前記第 2 の A C 電圧の振幅より大きい第 1 の A C 不平衡副モード及び(iii) 前記第 1 の A C 電圧の振幅が前記第 2 の A C 電圧の振幅より小さい第 2 の A C 不平衡副モードからなる群から選ばれることを特徴とする請求項 50 に記載の質量分析計システム。

40

【請求項 52】

前記モード選択手段が前記複数の D C 電圧副モードから前記選択された D C 電圧副モードを選択するための D C 電圧副モード選択手段を有し、

前記複数の D C 電圧副モードが、(i) 前記第 2 のロッド対に対して正の第 1 の D C 電圧が前記第 1 のロッド対に印加される第 1 の D C 副モード、(ii) 前記第 1 のロッド対に対して正の第 2 の D C 電圧が前記第 2 のロッド対に印加される第 2 の D C 副モード及び(

50

iii) 前記第1のロッド対と前記第2のロッド対の間にゼロDC電圧が印加されるゼロDC副モードからなる群から選ばれることを特徴とする請求項50に記載の質量分析計システム。

【請求項53】

前記モード選択手段が、前記複数の励起副モードから励起電圧副モードを選択するための励起副モード選択手段を有し、

前記複数の励起副モードが、(i)前記射出部材に射出補助AC電圧を与えることを含む第1の励起副モード、(ii)前記第1のロッド対のロッド間に第1の二重極励起AC電圧を与えることを含む第2の励起副モード、(iii)前記第2のロッド対のロッド間に第2の二重極励起AC電圧を与えることを含む第3の励起副モード、(iv)前記第1のロッド対と前記第2のロッド対の間に四重極励起AC電圧を与えることを含む第4の励起副モード、(v)前記射出部材に前記射出補助AC電圧を与え、前記第1のロッド対のロッド間に前記第1の二重極励起AC電圧を与えることを含む第5の励起副モード、(vi)前記射出部材に前記射出補助AC電圧を与え、前記第2のロッド対のロッド間に前記第2の二重極励起AC電圧を与えることを含む第6の励起副モード、(vii)前記射出部材に前記射出補助AC電圧を与え、前記第1のロッド対と前記第2のロッド対の間に補助四重極励起AC電圧を与えることを含む第7の励起副モード、(viii)前記第1のロッド対のロッド間に前記第1の二重極励起AC電圧を与え、前記第2のロッド対のロッド間に前記第2の二重極励起AC電圧を与えることを含む第8の励起副モード及び(ix)前記射出部材に前記射出補助AC電圧を与え、前記第1のロッド対のロッド間に前記第1の二重極励起AC電圧を与え、前記第2のロッド対のロッド間に前記第2の二重極励起AC電圧を与えることを含む第9の励起副モードからなる群の内の1つまたはそれより多くであるように選択されることを特徴とする請求項50に記載の質量分析計システム。

【請求項54】

前記2次元の実質的四重極電場が、振幅が A_4 の八重極調和成分を含み、 A_4 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きいことを特徴とする請求項1に記載の四重極電極系。

【請求項55】

前記2次元の実質的四重極電場が、振幅が A_4 の八重極調和成分を含み、 A_4 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きいことを特徴とする請求項19に記載の方法。

【請求項56】

前記2次元の実質的四重極電場が、振幅が A_4 の八重極調和成分を含み、 A_4 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きいことを特徴とする請求項26に記載の方法。

【請求項57】

前記工程(a)が、前記電場に含まれるべき選択された八重極成分を決定する工程を含み、

前記工程(d)が、前記選択された八重極成分を含む前記電場を与えるように前記第1のロッド対及び前記第2のロッド対を構成する工程を含む、ことを特徴とする請求項31に記載の方法。

【請求項58】

前記2次元の実質的四重極電場が、振幅が A_4 の八重極調和成分を含み、 A_4 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きいことを特徴とする請求項36に記載の方法。

【請求項59】

前記2次元の実質的四重極電場が、振幅が A_4 の八重極調和成分を含み、 A_4 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きいことを特徴とする請求項45に記載の質量分析計システム。

【請求項60】

前記第1のロッド対のロッド及び前記第2のロッド対のロッドの断面が実質的に円形であることを特徴とする請求項1に記載の四重極電極系、

【請求項61】

前記第1のロッド対のロッド及び前記第2のロッド対のロッドの断面が実質的に円形で

10

20

30

40

50

あることを特徴とする請求項 4 5 に記載の質量分析計システム。

【請求項 6 2】

前記ロッドの全てが前記四重極軸から等距離にあることを特徴とする請求項 4 8 に記載の質量分析計システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は全般的には四重極電場に関し、さらに詳しくは、質量分析計における使用のための改善された四重極電場を発生するための四重極電極系に関する。

【背景技術】

10

【0002】

質量分析計における四重極電極系の使用は知られている。例えば、特許文献 1 (ポール (Paul) 等) には、4 本のロッドが四重極軸を囲み、四重極軸に平行に延びる、四重極電極系が説明されている。対向するロッドは互いに接続され、2 つの共通端子の内の 1 つに接続される。次いで、最も一般的には、これらの端子の内の一方と接地の間に電位 $V(t) = + (U - V \cos \omega t)$ が印加され、他方の端子と接地の間に電位 $V(t) = - (U - V \cos \omega t)$ が印加される。これらの式において、 U は極 - 接地間 DC 電圧、 V は極 - 接地間ゼロ - ピーク AC 電圧、 ω は AC の角周波数である。AC 成分は通常無線周波数 (RF) 範囲にあって、一般には約 1 MHz であろう。

【0003】

20

線形四重極の構成においては、電場に歪みが生じ、よって電場は理想四重極電場にならないことがあり得る。例えば、完全四重極電場を生じさせるに必要な理想双曲線形ロッドを近似するために円形ロッドが多く使用される。円形ロッドをもつ四重極系における電位の計算は等価電荷法によって実施することができる - 例えば非特許文献 1 を見よ。一組の調和成分振幅を $A_0, A_1, A_2, \dots, A_n$ として与えれば、線形四重極における電位は、式 (1) :

【数 1】

$$\phi(x, y, z, t) = V(t) \times \phi(x, y) = V(t) \sum_n \phi_n(x, y) \quad (1)$$

30

【0004】

と表すことができる。

【0005】

X 及び Y 方向における電位の変化を表す電場調和成分 ϕ_n は式 (2) :

【数 2】

$$\phi_n(x, y) = \operatorname{Re} \left[A_n \left(\frac{x + iy}{r_0} \right)^n \right] \quad (2)$$

40

【0006】

と表すことができ、ここで $\operatorname{Re}[f(x + iy)]$ は複素関数 $f(x + iy)$ の実数部である。例えば、

【数 3】

$$\phi_0(x, y) = A_0 \operatorname{Re} \left[\left(\frac{x + iy}{r_0} \right)^0 \right] = A_0 \quad \text{定ポテンシャル} \quad (3)$$

【数 4】

$$\phi_1(x, y) = A_1 \operatorname{Re} \left[\left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^1 \right] = \frac{A_1 x}{r_0} \quad \text{二重極ポテンシャル} \quad (3.1)$$

【数 5】

$$\phi_2(x, y) = A_2 \operatorname{Re} \left[\left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^2 \right] = A_2 \left(\frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \right) \quad \text{四重極} \quad (4)$$

10

【数 6】

$$\phi_3(x, y) = A_3 \operatorname{Re} \left[\left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^3 \right] = A_3 \left(\frac{x^3 - 3xy^2}{r_0^3} \right) \quad \text{六重極} \quad (5)$$

【数 7】

$$\phi_4(x, y) = A_4 \operatorname{Re} \left[\left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^4 \right] = A_4 \left(\frac{x^4 - 6x^2y^2 + y^4}{r_0^4} \right) \quad \text{八重極} \quad (6)$$

20

【0007】

である。これらの定義において、X方向は、V(t)が正の場合に電位 A_n がより正になるように増大する、電極に向かう方向に対応する。

【0008】

上に示したように、 A_0 は定電位（すなわち X 及び Y に無関係）であり、 A_1 は二重極電位、 A_2 は電場の四重極成分、 A_3 は電場の六重極成分、 A_4 は電場の八重極成分であって、さらに高次の電場成分がまだあるが、実際の四重極において、さらに高次の成分の振幅は四重極項の振幅に比較して一般に小さい。

30

【0009】

四重極マスフィルタにおいて、イオンは四重極の軸に沿って電場に注入される。一般に、電場はこれらのイオンに複雑な軌跡を与え、軌跡は安定または不安定であるとして表すことができる。安定となる軌跡に対して、四重極軸に垂直な面内でのイオン運動の振幅は軸からロッドまでの距離 (r_0) より小さい範囲にとどまらなければならない。安定軌跡をもつイオンは四重極電極系の軸に沿って進み、四重極から別の処理段または検出装置に送られ得るであろう。不安定軌跡をもつイオンは四重極電極系のロッドと衝突し、送られることはないであろう。

40

【0010】

特定のイオンの運動は質量分析器のマッシュパラメータ a 及び q によって律せられる。正イオンに対し、これらのパラメータは端子 - 接地間に印加される電位の性質に、式 (7) :

【数 8】

$$a_x = -a_y = a = \frac{8eU}{m_{\text{イオン}} \Omega^2 r_0^2} \quad \text{及び} \quad q_x = -q_y = q = \frac{4eV}{m_{\text{イオン}} \Omega^2 r_0^2} \quad (7)$$

50

【0011】

のように関係付けられる。ここで e はイオンの電荷、 $m_{\text{イオン}}$ はイオン質量、 $\omega = 2\pi f$ で f は AC 周波数、 U は極 - 接地間 DC 電圧、 V はそれぞれの極 - 接地間ゼロ - ピーク AC 電圧である。異なる極対 - 接地間電圧によって電位が印加されれば、式 (7) において、 U 及び V はそれぞれ、ロッド対間の DC 電位及びゼロ - ピーク AC 電位の $1/2$ である。X 及び Y 方向のいずれにおいても安定なイオン運動を与える a と q の組合せは通常安定度図上に示される。

【0012】

マスフィルタとしての動作では、バックグラウンドガスによる散乱によるイオン損失を防止するため、四重極における圧力は比較的強く保たれる。一般に、圧力は 5×10^{-4} Torr (6.67×10^{-2} Pa) より強く、 5×10^{-5} Torr (6.67×10^{-3} Pa) より弱いことが好ましい。より一般的には、四重極マスフィルタは通常 1×10^{-6} Torr (1.33×10^{-4} Pa) から 5×10^{-4} Torr の圧力範囲で動作させる。さらに低い圧力を用いることができるが、 1×10^{-6} Torr 以下での散乱損失の減少は通常無視可能である。

【0013】

同様に、線形四重極をマスフィルタとして動作させる場合、DC 電圧及び AC 電圧 (U 及び V) は、上述したように、1つの特定の質量対電荷比をもつイオンがちょうど安定領域の先端内におかれるように調節される。すなわち、イオンは連続的に四重極の入射端に導入され、射出端で連続的に検出される。イオンは通常入射端及び射出端における阻止電位によって四重極内に閉じ込められることはない。これに対する例外は、非特許文献 2 及び非特許文献 3 に示されている。これらの文献は、分解能を改善するために四重極の入射端及び射出端においてイオンを電極から反射させて四重極を複数回通過させた実験を述べている。やはり四重極は低圧で動作させているが、これらの文献にはその圧力が述べられておらず、DC 電圧及び AC 電圧は注目するイオンが第 1 安定領域の先端におかれるように調節されている。

【0014】

対照的に、線形四重極をイオントラップとして動作させる場合、DC 電圧及び AC 電圧は通常、広い範囲の質量対電荷比をもつイオンが閉じ込められるように調節される。イオンが連続的に導入され、引き出されることはない。代わりに、イオンは初めトラップに注入される (あるいは、以下に説明されるように、別のイオンのフラグメント化によるかまたは中性種のイオン化によってトラップ内で生成される)。イオンは次いで、上述したように、トラップ内で処理され、続いて、質量選択スキャンによってトラップから取り出されるか、あるいはさらなる処理または質量分析のためにトラップから出される。イオントラップは四重極マスフィルタよりかなり高い圧力、例えば 3×10^{-3} Torr (0.4 Pa) のヘリウム (非特許文献 4) または 7×10^{-3} Torr (0.933 Pa) までの窒素 (非特許文献 5 及び非特許文献 6) で動作させることができる。一般に、イオントラップは 10^{-1} Torr (0.133 Pa) ないしそれより低い圧力、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ Torr ($1.33 \times 10^{-3} \sim 1.33$ Pa) の圧力範囲で動作させる。イオントラップは $10^{-4} \sim 10^{-2}$ Torr ($1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33$ Pa) の圧力範囲で動作させることがさらに好ましい。しかし、イオントラップは特殊な用途のためにより低い圧力 (例えば 10^{-9} ミリバール (10^{-7} Pa)) で動作させることもできる (非特許文献 7)。より高い圧力における動作に対しては、ガスをより高圧のソース領域からトラップに流し込むことができ、あるいは別のガス源及び流入口によってトラップに加えることができる。

【0015】

近年、2次元四重極イオントラップの安定境界におけるイオンの射出による質量選択スキャンの実施が注目されている (例えば、特許文献 2 (エム・イー・ビアー (M. E. Bier) 及びジョン・イー・ピー・サイカ (John E. P. Syka), 1995年5月30日公告) 及び非特許文献 4 を見よ)。2次元イオントラップにおいては、イオンは2次元四重極場

10

20

30

40

50

によって径方向に閉じ込められ、トラップの両端にある電極に印加される阻止電位によって軸方向に閉じ込められる。イオンは、イオンがそれぞれの安定限界に達し、射出されて質量スペクトルを生じるように、AC電圧を高めていくことによって、ロッドセットの1本または複数本のロッドの1つまたは複数のアパーチャを通して外部検出器に射出される。

【0016】

イオンは、以下で説明されるように、ロッドに補助または補足励起電圧を印加してイオンの運動周波数においてイオンを共鳴励起することによって、1本または複数本のロッドの1つまたは複数のアパーチャを通して射出することもできる。このことは、特定の q 値、例えば $q = 0.8$ でイオンを射出するために用いることができる。トラップAC電圧を調節することにより、様々な質量対電荷比をもつイオンが励起電圧によって共鳴させられ、射出されて質量スペクトルを生じる。あるいは、様々な質量をもつイオンを射出するために励起周波数を変えることができる。最も一般的には、1本または複数本のロッドを通してイオンを射出して質量スペクトルを生じさせるために、励起電圧及びトラップ電圧の周波数、振幅及び波形を制御することができる。

【0017】

質量分析(MS)の多くはイオンのフラグメント化及びその後のフラグメントの質量分析を含むであろう(縦連質量分析)。衝突ガスによる衝突誘起解離(CID)またはその他の手段(例えば、表面との衝突またはレーザーによる光解離)によっておこるイオンフラグメント化の前に特定の1つまたは複数の質量対電荷比をもつイオンの選択が用いられることが多い。これにより、得られるフラグメントイオンの同定が、特定の前駆体イオンのフラグメント化からつくられているから、容易になる。3連四重極質量分析計システムにおいて、イオンは四重極マスフィルタによって質量選択され、イオンガイド内でガスと衝突し、得られたフラグメントイオンの質量分析が別の四重極マスフィルタにおいて行われる。イオンガイドは通常、広い範囲の質量対電荷比をもつイオンを、下流の四重極質量分析器にイオンを送りながら、イオンガイドの軸を横切る方向に閉じ込めるために、AC電圧だけを電極間に印加して動作させる。3次元イオントラップ質量分析計において、イオンは3次元四重極電場によって閉じ込められ、前駆体イオンが他の全てのイオンを共鳴射出することによるかまたはその他の手段によって単離され、前駆体イオンが衝突ガスの存在の下で共鳴または別の手段によって励起され、続いてトラップ内で形成されたフラグメントイオンが射出されてフラグメントイオンの質量スペクトルを生じる。線形四重極イオントラップにイオンを閉じ込めることにより縦連質量分析を実施することもできる。広い範囲の質量対電荷比をもつイオンを閉じ込めるためにAC電圧だけを電極間に印加して四重極を動作させる。次いで、不要なイオンの共鳴射出またはその他の手段によって前駆体イオンを単離することができる。次いで前駆体イオンが衝突ガスの存在の下で共鳴励起されるかまたはその他の手段によって励起され、次いでフラグメントイオンが質量分析される。質量分析は、イオンが線形イオントラップを出て飛行時間型質量分析器のような別の質量分析器に入ることを可能にする(非特許文献5及び非特許文献6)ことによって、あるいはイオンを1本または複数本のロッドの1つまたは複数のアパーチャを通して外部のイオン検出器に射出する(特許文献2及び非特許文献4)ことによって、行うことができる。あるいは、フラグメントイオンを質量選択態様で軸方向に射出する(非特許文献8及び特許文献3(MDS社, 2001年1月23日公告))ことができる。述語 MS^n は、質量選択段階にイオンフラグメント化段階が続き、さらにイオン選択、イオンフラグメント化及び質量分析段階が続く、合計して n 段の質量分析段階を意味する。

【0018】

質量分析と同様に、CIDは、イオンを2次元または3次元に閉じ込める、無線周波数電場によってイオンを運動させることによって補助される。しかし、選択された質量対電荷比をもつイオンに安定な軌跡を与え、選択されない質量対電荷比をもつイオンに不安定な軌跡を与えるために電場を用いる、線形四重極マスフィルタにおける通常の質量分析とは異なり、CIDとともに用いられる四重極電場は、広い範囲の質量対電荷比をもつイオ

10

20

30

40

50

ンに安定であるが振動する軌跡を与えるようにはたらく。2次元イオントラップにおいて、この運動の共鳴励起は振動するイオンをフラグメント化するために用いることができる。しかし、イオンに与えられる振動軌跡にはトレードオフがある。振幅が非常に小さい運動がイオンに与えられる場合には、フラグメント化は僅かしかおこらないであろう。しかし、与えられる振動の振幅が大きくなるほど、おこるフラグメント化は多くなるであろうが、振動振幅が十分に大きければ、イオンの内のいくらかは不安定な軌跡を有することになり、失われるであろう。イオンフラグメント化とイオン射出の間には競合関係がある。したがって、フラグメント化を誘起するに十分なエネルギーをイオンに与えるが、イオンを失うほど大きなエネルギーは与えないためにはトラップ電場及び励起電場のいずれもが慎重に選択されなければならない。いくつかの動作モードをもつ計測器においては、MS / MSのためにイオンを共鳴励起するためのイオントラップとして線形四重極ロッドセットを用い、その他のモードでは同じロッドセットをマスフィルタとして用いることが望ましい計測器もある(非特許文献8)。

【特許文献1】米国特許第2939952号明細書

【特許文献2】米国特許第5420425号明細書

【特許文献3】米国特許第6177668号明細書

【非特許文献1】ダグラス(Douglas)等, Russian Journal of Technical Physics, 1999年, 第69巻, p.96-101

【非特許文献2】マーン・エイチ・アマド(Ma'an H. Amad)及びアール・エス・ハウク(R. S. Houk), 「マルチパス四重極質量分析器による高分解能質量分析(High Resolution Mass Spectrometry With a Multiple Pass Quadrupole Mass Analyzer)」, Analytical Chemistry, 1998年, 第70巻, p.4885-4889

【非特許文献3】マーン・エイチ・アマド及びアール・エス・ハウク, 「マルチパス四重極質量分析器による11,000~22,000の質量分解能(Mass Resolution of 11,000 to 22,000 With a Multiple Pass Quadrupole Mass Analyzer)」, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2000年, 第11巻, p.407-415

【非特許文献4】ジェイ・シー・シュワルツ(J. C. Schwartz), エム・ダブリュー・センコ(M. W. Senko), ジェイ・イー・ピー・サイカ(J. E. P. Syka), 「2次元四重極イオントラップ質量分析計(A Two-Dimensional Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer)」, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2002年, 第13巻, p.659~669; 2002年4月26日, エルスビア・サイエンス社(Elsevier Science Inc.)よりオンライン出版

【非特許文献5】ジェニファー・キャンベル(Jennifer Campbell), ビー・エイ・コリンズ(B. A. Collings)及びディー・ジェイ・ダグラス(D. J. Douglas), 「縦連質量分析能力をもつ新しい線形イオントラップ飛行時間システム(A New Linear Ion Trap Time of Flight System With Tandem Mass Spectrometry Capabilities)」, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1998年, 第12巻, p.1463~1474

【非特許文献6】ビー・エイ・コリンズ, ジェイ・エム・キャンベル(J. M. Campbell), ダンミン・マオ(Dunmin Mao)及びディー・ジェイ・ダグラス, 「改善された性能及びMS_n能力をもつ線形イオントラップ-飛行時間結合システム(A Combined Linear Ion Trap Time of Flight System With Improved Performance and MS_n Capabilities)」, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2001年, 第15巻, p.1777~1795

【非特許文献7】エム・エイ・エヌ・ラズヴィ(M. A. N. Razvi), エックス・ワイ・チュー(X. Y. Chu), アール・アルハイト(R. Alheit), ジー・ワース(G. Werth)及びアール・ブラメル(R. Blumel), 「ポルトラップ内のイオン雲の分数周波数集団パラメトリック共鳴(Fractional Frequency Collective Parametric Resonances of an Ion Cloud in a Paul Trap)」, Physical Review A, 1998年, 第58巻, p.R34~R37

【非特許文献8】ジェイ・ヘイガー(J. Hager), 「新しい線形イオントラップ質量分析

10

20

30

40

50

計 (A New Linear Ion Trap Mass Spectrometer) 」, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2002年, 第16巻, p.512-526

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

したがって、質量分析に対して同じ電場を用いることができる能力を失わずに、イオンフラグメント化に関してイオントラップのための2次元四重極電場を改善することが継続的に必要とされている。特に、線形イオントラップにおけるイオンフラグメント化に対して、フラグメント化を誘起するに十分にエネルギーが高いがイオン射出を防止するに十分に安定な振動運動を与える電場を提供する四重極電極系が望ましい。同じ電極系はマスフィルタとしての動作が可能であるべきである。

10

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の第1の態様の目的は改善された四重極電極系を提供することである。

【0021】

本発明のこの態様にしたがえば、四重極電極系内に少なくともある程度のAC成分をもつ電位差を与えるために電圧供給手段に接続するための四重極電極系が提供される。本四重極電極系は、(a)四重極軸、(b)対をなすロッドのそれぞれが四重極軸から隔てられ、四重極軸に平行して延びる、第1のロッド対、(c)対をなすロッドのそれぞれが四重極軸から隔てられ、四重極軸に平行して延びる、第2のロッド対及び(d)第1のロッド対と第2のロッド対の間に少なくともある程度のAC成分をもつ電位差を与えるために第1のロッド対及び第2のロッド対の内の少なくとも1つを電圧供給手段に接続するための電圧接続手段を備える。使用において、電圧供給手段及び電圧接続手段によって第1のロッド対及び第2のロッド対の内の少なくとも1つに少なくともある程度のAC成分をもつ電位差が与えられたときに、第1のロッド対及び第2のロッド対は振幅が A_2 の四重極調和成分及び振幅が A_3 の六重極調和成分を有し、 A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きい、2次元の実質的四重極電場を発生するために使用できる。

20

【0022】

本発明の第2の態様の目的は四重極マスフィルタにおける改善されたイオン処理方法を提供することである。

30

【0023】

本発明のこの第2の態様にしたがえば、四重極マスフィルタにおいてイオンを処理する方法が提供される。本方法は、(a)選択された質量対電荷比範囲内のイオンを処理するための、振幅が A_2 の四重極調和成分及び振幅が A_3 の六重極調和成分を有し、 A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きい、2次元の実質的四重極電場を確立及び維持する工程、及び(b)イオンを電場に導入する工程を含み、電場は選択された質量対電荷比範囲内のイオンに安定な軌跡を与えてそのようなイオンをマスフィルタ内に保持してマスフィルタを通過させ、選択された質量対電荷比範囲外のイオンに不安定な軌跡を与えてそのようなイオンを選択的に除去する。

40

【0024】

本発明の第3の態様の目的は2次元イオントラップ質量分析計においてイオンの平均運動エネルギーを高める改善された方法を提供することである。

【0025】

本発明のこの第3の態様にしたがえば、2次元イオントラップ質量分析計においてイオンの平均運動エネルギーを高める方法が提供される。本方法は、(a)選択された質量対電荷比範囲内のイオンをトラップするための、振幅が A_2 の四重極調和成分及び振幅が A_3 の六重極調和成分を有し、 A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きい、2次元の実質的四重極電場を確立及び維持する工程、(b)選択された質量対電荷比範囲内のイオンをトラップする工程、及び(c)第1の選択された質量対電荷比部分範囲内のトラップされたイオンの平均運動エネルギーを高めるために電場に励起電場を付加する工程を含

50

み、第1の選択された質量対電荷比部分範囲は選択された質量対電荷比範囲内にある。

【0026】

本発明の第4の態様の目的は、イオンの操作のための2次元の実質的四重極電場を発生させるため、四重極電極系内に少なくともある程度のAC成分をもつ電位差を与えるために電圧供給手段に接続するための四重極電極系を作成する改善された方法を提供することである。

【0027】

本発明の第4の態様にしたがえば、イオンの操作のための2次元の実質的四重極電場を発生させるため、四重極電極系内に少なくともある程度のAC成分をもつ電位差を与えるために電圧供給手段に接続するための四重極電極系を作成する方法が提供される。本方法は、(a)電場に誘起されるべき選択された六重極成分を決定する工程、(b)第1のロッド対を設置する工程、(c)第1のロッド対に実質的に平行に第2のロッド対を設置する工程、及び(d)選択された六重極成分を含む電場を提供するように第1のロッド対及び第2のロッド対を構成する工程を含む。

10

【0028】

本発明の第5の態様の目的は細長いロッドセットを有し、ロッドセットが入射端及び射出端及び軸線を有する、質量分析計を動作させる改善された方法を提供することである。

【0029】

本発明のこの第5の態様にしたがえば、細長いロッドセットを有し、ロッドセットが入射端及び射出端及び軸線を有する、質量分析計を動作させる方法が提供される。本方法は、(a)ロッドセットの入射端にイオンを通す工程、(b)ロッドセットの射出端に隣接する射出部材に障壁電位をつくり、ロッドセットの少なくとも射出端に隣接するロッドセットのロッド間にAC電場をつくることによってロッドセット内にイオンの内の少なくともいくらかをトラップする工程、(c)ロッドセットの射出端に隣接する引出し領域においてAC電場と障壁電場が相互作用してフリンジ電場を発生する工程及び(d)ロッドセットから障壁電場を通して選択された質量対電荷比をもつ少なくともいくらかのイオンを軸方向に質量選択的に射出するために引出し領域にあるイオンにエネルギーを与える工程を含む。AC電場は、振幅が A_2 の四重極調和成分及び振幅が A_3 の六重極調和成分を有し、 A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きい、2次元の実質的四重極電場である。

20

30

【0030】

本発明の第6の態様の目的は、細長いロッドセットを有し、ロッドセットが入射端及び射出端及び軸線を有する、質量分析計の改善された動作方法を提供することである。

【0031】

本発明のこの第6の態様にしたがえば、(a)イオン源、(b)主ロッドセットであって、イオン源からのイオンを通すための入射端及び主ロッドセットの軸線を横切るイオンを射出するための射出端を有する主ロッドセット、(c)主ロッドセットの射出端に隣接する射出部材、(d)使用時に、(i)主ロッドセットに通されたイオンの内の少なくともいくらかがロッドセット内にトラップされ、(ii)AC電場と障壁電場の相互作用が射出端に隣接するフリンジ電場をつくるように、主ロッドセットのロッド間にAC電場をつくり、射出端に障壁電場をつくるために主ロッドセット及び射出部材に接続される電源手段、及び(e)主ロッドセットのロッド及び射出部材の内的一方に接続されたAC電圧源を備え、AC電圧源及び電源手段の内の少なくとも1つがフリンジ電場の近傍にトラップされているイオンを射出端から質量依存態様で軸方向に射出する、質量分析計システムが提供される。AC電場は、振幅が A_2 の四重極調和成分及び振幅が A_3 の六重極調和成分を有し、 A_3 の絶対値が A_2 の絶対値の0.1%より大きい、2次元の実質的四重極電場である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

ここで、添付図面を参照して好ましい実施形態の詳細な説明を以下に与える。

50

【 0 0 3 3 】

図 1 を参照すれば、従来技術にしたがう四重極ロッドセット 1 0 が示されている。四重極ロッドセット 1 0 はロッド 1 2 , 1 4 , 1 6 及び 1 8 からなる。ロッド 1 2 , 1 4 , 1 6 及び 1 8 は、ロッドが半径 r_0 の内接円 C を有するように、軸 2 0 の周りに対称に配置される。理想的四重極電場をつくるためのロッド 1 2 , 1 4 , 1 6 及び 1 8 の断面は、理想的には双曲線形であり、無限の広がりをもつが、円形断面をもつロッドが普通用いられる。通常通り、対向するロッド 1 2 及び 1 4 が互いに接続されて端子 2 2 に接続され、対向するロッド 1 6 及び 1 8 が互いに接続されて端子 2 4 に接続される。電位 $V(t) = + (U - V \cos t)$ が端子 2 2 と接地の間に印加され、電位 $V(t) = - (U - V \cos t)$ が端子 2 4 と接地の間に印加される。質量分解のために、以下に説明されるように、通常通りマスフィルタとして動作させる場合、印加される電位は DC 成分及び AC 成分のいずれをも有する。マスフィルタまたはイオントラップとしての動作に対して、印加される電位は少なくともある程度の AC 成分をもつ。すなわち、AC は必ず印加されるであろうが、DC は印加されることが多いとはいえ、印加されるとは限らないであろう。知られているように、AC 電圧だけが印加される場合がある。正 DC 電位が結合されるロッドセットは正ロッドと称することができ、負 DC 電位が印加されるロッドセットは負ロッドと称することができる。

10

【 0 0 3 4 】

上述したように、特定のイオンの運動は質量分析器のマッシュパラメータ a 及び q によって律せられる。これらのパラメータは端子 2 2 及び 2 4 と接地の間に印加される電位の性質と式 (7) :

20

【 数 9 】

$$a_x = -a_y = a = \frac{8eU}{m_{\text{イオン}} \Omega^2 r_0^2} \quad \text{及び} \quad q_x = -q_y = q = \frac{4eV}{m_{\text{イオン}} \Omega^2 r_0^2} \quad (7)$$

【 0 0 3 5 】

のように関係付けられ、ここで、 e はイオンの電荷、 $m_{\text{イオン}}$ はイオン質量、 $\Omega = 2\pi f$ であって f は AC 周波数、 U は極 - 接地間 DC 電圧、 V はそれぞれの極 - 接地間ゼロ - ピーク AC 電圧である。X 方向及び Y 方向のいずれにおいても安定なイオン運動を与える a と q の組み合わせが図 2 の安定度図上に示される。安定領域に対する図 2 の表記は、ピー・エイチ・ドーソン (P. H. Dawson) 編, 「四重極質量分析及びその応用 (Quadrupole Mass Spectroscopy and Its Application) 」, (アムステルダム), エルスピア (Elsevier) , 1 9 7 6 年, p. 1 9 - 2 3 及び p. 7 0 からとられた。「第 1」安定領域は $(a, q) = (0.2, 0.7)$ 近傍の領域を指し、「第 2」安定領域は $(a, q) = (0.02, 7.55)$ 近傍の領域を指し、「第 3」安定領域は $(a, q) = (3, 3)$ 近傍の領域を指す。多くの (実際は無限の数の) 安定領域があることに留意することが重要である。所望の安定領域の選択及びそれぞれの領域における選択された先端または動作点は、目的とする用途に依存するであろう。

30

【 0 0 3 6 】

四重極電場内の方向 u におけるイオン運動は式 (8) :

40

【 数 1 0 】

$$u(\xi) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos[(2n + \beta)\xi] + B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin[(2n + \beta)\xi] \quad (8)$$

【 0 0 3 7 】

で表すことができ、ここで :

【数 1 1】

$$\xi = \frac{\Omega t}{2}$$

【0038】

であり、 t は時間であって、 C_{2n} は a 及び q の値に依存し、 A 及び B はイオンの初期位置及び初期速度に依存する（例えば、アール・イー・マーチ (R. E. March) 及びアール・ジェイ・ヒューズ (R. J. Hughes) 著、「四重極蓄積型質量分析 (Quadrupole Storage Mass spectrometry)」, (トロント), ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons), 1989年, p.41、を見よ)。の値がイオン振動の周波数を決定し、 β_x は a 及び q の値の関数である (ピー・エイチ・ドーンソン編, 「四重極質量分析及びその応用」, (アムステルダム), エルスビア (Elsevier), 1976年, p.70)。式 (8) から、二次元四重極電場内の X (x) 方向及び Y (y) 方向におけるイオン運動の角周波数は式 (9) :

10

【数 1 2】

$$\omega_x = (2n + \beta_x) \frac{\Omega}{2} \quad (9)$$

20

【0039】

及び式 (10) :

【数 1 3】

$$\omega_y = (2n + \beta_y) \frac{\Omega}{2} \quad (10)$$

【0040】

によって与えられ、ここで、 $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, 0$ x $1, 0$ y 1 であり、 β_x 及び β_y はそれぞれ X 方向及び Y 方向における運動に対してマシューパラメータ a 及び q によって決定される。

30

【0041】

線形四重極電場内に高次の電場調和成分が存在すると、いわゆる非線形共鳴がおり得る。例えば、ドーンソン及びウエットン (ピー・エイチ・ドーンソン及びエヌ・アール・ウエットン (N. R. Whetton), 「不完全電場による四重極質量分析計における非線形共鳴 (Non-Linear Resonances in Quadrupole Mass Spectrometers Due to Imperfect Fields)」, International Journal of Mass Spectroscopy and Ion Physics, 1969年, 第3巻, p.1-12) によって示されるように、非線形共鳴は式 (11) :

【数 1 4】

$$\frac{\beta_x}{2} K + (N - K) \frac{\beta_y}{2} = 1 \quad (11)$$

40

【0042】

が成立する場合に起こり、ここで、 N は電場調和成分の次数であり、 K は整数であって $N, N - 2, N - 4, \dots$ の値をとることができる。非線形共鳴を生じる x と y の組合せは安定度図上で直線をなす。非線形共鳴がおこると、他の場合には安定運動を有するであろうイオンが不安定運動を有し、四重極電場から失われ得る。これらの効果は、線形四重極がマスフィルタとして用いられる場合に比較して、線形四重極がイオントラップとして用いられる場合には一層強くなると考えられる。線形四重極がイオントラップとして用

50

いられる場合、非線形共鳴が発現するまでの時間がより長い。したがって、以前は、二次元四重極電場に存在する六重極及びその他のさらに高次の多重極成分のレベルは可能な限り小さくするべきであると考えられていた。

【 0 0 4 3 】

発明者等は、以下に説明するように、質量分析計に用いられる二次元四重極電場は、電場に六重極成分を付加することによって、マスフィルタとしてイオンを質量分析できる能力を失わずにイオンフラグメント化に関して改善することができると判断した。付加される六重極成分は計装誤差または測定誤差によって生じる六重極成分よりはるかに大きい。詳しくは、これらの誤差から生じる六重極成分は一般に0.1%より十分に小さい。対照的に、本発明にしたがう六重極成分 A_3 は一般に A_2 の1~6%の範囲にあり、 A_2 の20%ないしさらに大きくさえなり得る。したがって、主トラップ四重極電場に六重極成分を導入することによる利点を実現するためには、あるレベルの六重極電場不完全性が主トラップ四重極電場に意図的に導入されるが、その他の電場不完全性の導入は制限する、電極系を構成することが望ましい。かなりの六重極成分を線形四重極に意図的に導入し、同時にその他の高次調和成分からの寄与を最小限に抑えるための方法はこれまで発表されたことがない。以下に説明するように、六重極電場は、適する形状につくられた電極によるか、あるいは2本のYロッドのそれぞれを一方のXロッドに、他方のXロッドより、近づけるように逆方向に回転させた四重極系を構成することによって与えることができる。

10

【 0 0 4 4 】

発明者等はまた、以下に説明するように、質量分析計に用いられる二次元四重極電場は、電場に六重極成分及び八重極成分をとともに付加することによって、マスフィルタとしてイオンを質量分析できる能力を失わずにイオンフラグメント化に関して改善することができると判断した。この場合も、六重極成分及び八重極成分は、一般に計装誤差または測定後差によって導入される六重極成分または八重極成分についての上限である、0.1%より十分大きいであろう。以下に説明するように、八重極成分及び六重極成分のいずれをも含む実質的二次元四重極電場は、適する形状につくられた電極によるか、あるいは2本のYロッドのそれぞれを一方のXロッドに、他方のXロッドより、近づけるように逆方向に回転させ、YロッドとXロッドが異なる半径を有する四重極系を構成することによって与えることができる。

20

【 0 0 4 5 】

六重極成分を与えるための電極形状形成

六重極成分が付加された四重極電場は式(12)：

【数15】

$$\Phi(x, y, t) = \left[A_2 \left(\frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \right) + A_3 \left(\frac{x^3 - 3xy^2}{r_0^3} \right) \right] (U - V \cos \Omega t) \quad (12)$$

30

【 0 0 4 6 】

と表すことができ、ここで、 A_2 は四重極成分の振幅、 A_3 は六重極成分の振幅、 U は極-接地間に印加されたDC電圧、 V は極-接地間に印加されたゼロ-ピークAC電圧であって、

40

【数16】

$$\frac{r_0}{\sqrt{A_2}}$$

【 0 0 4 7 】

は、 $x = 0$ であって ω がAC電圧の角周波数であるときの、四重極軸からY電極までの距

50

極形状を示す。六重極成分の付加により、ロッドセットは変換 $y - y$ の下で対称であるが、変換 $x - x$ の下では対称ではない（これは図3及び4だけでなく式(12)及び式(12.1)からもわかる）。これは、(式(4)及び(6)からわかるように)上記の変換のいずれの下でも対称性が維持される電極及び電場を有する、八重極電場が付加される四重極と対照的である。

【0057】

式(12)から、 A_3 の符号の交換は数学的変換 $x - x$ と等価であることがわかる。したがって、六重極成分を $+A_3$ として構成されたロッドセットと六重極成分を $-A_3$ として構成されたロッドセットはY軸に関する鏡映だけが異なるであろう。これは図5と図6の比較によって明瞭に見ることができる。図5は $A_3 = +0.050$ の六重極電場が付加された四重極電場を与える電極を示し、図6は $A_3 = -0.050$ の六重極電場が付加された四重極電場を与える電極を示す。電極はY軸に関する鏡映だけが異なる。物理的には、系から電極を取り除き、入射端と射出端を入れ換えることによって、同じ変換を得ることができる。これは本質的にXロッド対とYロッド対に同じ電位が印加された同じロッドセットを与える。イオン軌跡の性質が変わるとは考えられず、したがって A_3 の符号の交換によってロッドセットの性能が変わるとは考えられない。これは、 A_4 の符号の交換がXロッドとYロッドの接続の交換に等価である、付加八重極電場の場合と対照的である。XロッドとYロッドは物理的に異なり、異なる電位が印加されるから、 A_4 の符号の交換はイオン軌跡の性質及びマスフィルタとしてのロッドセットの性能を変える。しかし、ロッド対間に印加されるDC電位の符号が反転されたとしても、付加六重極電場によりイオン軌跡が異なるとは考えられない。

【0058】

ロッド対の角変位による六重極成分付加

六重極電場が付加された四重極電場をつくるため、式(12.3)で与えられる形状をもつ電極を作成することができるが、これには費用がかかる。しかし、六重極電場は円形ロッドを有する四重極セットにも付加することができる。詳しくは、非特許文献1の図5に示されるように、1本のロッドへの角変位の導入により高次調和成分が導入され、最大の調和成分は A_3 項である。しかし、かなりの六重極成分が付加されるが、他の高次多重極からのかなりの寄与がある。

【0059】

YロッドをそれぞれXロッドの内の1本に向けて逆方向に回転させることによって六重極成分を四重極電場に付加することができる。図7を参照すれば、そのような回転を受けたYロッドを有する四重極ロッドセットの断面図が示されている。四重極ロッドセットは、Xロッド112及び114、Yロッド116及び118及び四重極軸120を有する。ロッド112、114、116、118は全て半径 r を有し、四重極軸から径方向に距離 r_0 にある。YロッドはXロッド112に向かい、Xロッド114から離れる方向に、角変位 θ だけ回転されている。角変位が小さい場合、電場に付加される六重極成分の絶対値はYロッドの角変位の絶対値に正比例する。

【0060】

2本のYロッドをXロッドに向けて回転させることによってつくられる調和成分の振幅が、 0° と 20° の間の角度に対して、図8に示される。この計算に対し、電場半径 r_0 に対するロッド半径 r の比を $r/r_0 = 1.1487$ としたが、これは、回転がゼロ(すなわち六重極を付加しない)ときに、この比が低レベルの高次調和成分を生じるからである(アール・イー・マーチ及びアール・ジェイ・ヒューズ著、「四重極蓄積型質量分析」, (トロント), ジョン・ワイリー・アンド・サンズ, 1989年, p.42)。調和成分振幅の計算方法は非特許文献1に与えられている。かなりの六重極成分(振幅 A_3) がつくられることがわかる。同様に、DC副成分及びAC副成分のいずれをも有する、かなりの二重極成分 A_1 も電場に付加される。しかし、二重極成分のAC副成分は四重極ACの周波数にあり、イオンを励起しないであろう。ロッド直径を変えるのではなく、2本のロッドを変位させることによって六重極が付加されるから、広い範囲の比 r/r_0 に対して

同様の結果が得られるが、1.1487以外の比では高次調和成分振幅が若干大きくなり得る。図9は0°と5°の間の回転に対する調和成分振幅をさらに詳細に示す。0.075までの六重極振幅を生じさせることができるが、さらに高次の多重極の振幅は小さいままである。例えば、2本のYロッドの3.0°の回転による振幅は、 $A_0 = 3.73 \times 10^{-5}$ 、 $A_1 = -3.68 \times 10^{-2}$ 、 $A_2 = 1.0011$ 、 $A_3 = 4.64 \times 10^{-2}$ 、 $A_4 = 2.77 \times 10^{-3}$ 、 $A_5 = -8.18 \times 10^{-3}$ 、 $A_6 = -1.098 \times 10^{-3}$ 、 $A_7 = -1.43 \times 10^{-3}$ 、 $A_8 = -1.54 \times 10^{-4}$ 、 $A_9 = 5.00 \times 10^{-4}$ 及び $A_{10} = -2.29 \times 10^{-3}$ である。

【0061】

六重極成分は2本のYロッドを直線的にXロッド方向に変位させることによって付加することもできる。変位が小さい場合、電場に付加される六重極成分の絶対値はYロッドの変位の絶対値に正比例する。調和成分振幅対変位のグラフは、高次調和成分の振幅が若干大きいことを除いて、図8と非常によく似ている。

【0062】

振幅 A_1 の二重極電位はXロッド112及び114のそれぞれに異なる電圧を印加することによって取り除くことができる。下の表は、 $r/r_0 = 1.1487$ であり、Xロッド112に向けてのYロッド116、118の角変位が3°であって、全てのロッドに絶対値が等しい電圧が印加されているのときの、0次から10次までの調和成分のそれぞれの振幅を第2列に示す。第3列は、幾何学的配置は同じであるが、Xロッド114並びにYロッド116及び118に印加される電圧の絶対値に対してXロッド112に印加される電圧の絶対値が1.0943倍に「上げられた」ときの振幅を示す。第4列は、Yロッド及びXロッド112が絶対値が同じ電圧を有し、Xロッド114の電圧が0.9099倍に「下げられた」ときの調和成分を示す。

【表1】

調和成分	等電圧	電圧	
		電圧上げ ロッド112×1.0943	電圧下げ ロッド114×0.9099
A_0	0.0003	0.0229	-0.02314
A_1	-0.03681	-0.000002	-0.00001609
A_2	1.001	1.025	0.9789
A_3	0.04368	0.057	0.05479
A_4	0.00277	0.0034	0.003276
A_5	-0.00818	-0.0091	-0.008702
A_6	-0.0011	-0.0014	-0.001351
A_7	-0.0014	-0.0016	-0.001017
A_8	-0.0015	-0.00007	-0.00007387
A_9	0.0005	0.004	0.0004207
A_{10}	-0.0023	-0.0024	-0.00226

【0063】

Xロッド112及び114に異なる電圧を印加することで二重極項が数桁以上小さくなることわかる。同時に高次多重極電場の振幅は小さいままである。振幅 A_0 の軸電位が電位にかなり付加されるが、これはロッドセット内のイオン運動に影響せず、イオンの注入及び引出しに影響するだけである。与えられたいかなる回転角に対しても、二重極の振幅 A_1 をゼロにするXロッド112の上げ電圧値及びXロッド114の下げ電圧値を見いだすことができる。

【 0 0 6 4 】

全てのロッドに等しい電圧を印加し、2本のYロッドがXロッド112に向けて角だけ回転させた場合、六重極成分の振幅は近似的に $A_3 = 0.01545$ で与えられる。二重極項をゼロにするためにXロッド112にかかる電圧が上げられ、Xロッド114にかかる電圧の絶対値はYロッド電圧の絶対値に等しい場合、高次調和成分の絶対値が若干変り、 A_3 は近似的に $A_3 = 0.0191$ で与えられる。二重極項をゼロにするためにロッド114にかかる電圧が下げられ、Xロッド112にかかる電圧の絶対値がYロッド電圧の絶対値に等しい場合、同じく調和成分振幅が変り、 A_3 は近似的に $A_3 = 0.0183$ で与えられる。

【 0 0 6 5 】

Xロッド114にかかる電圧の絶対値がYロッドに印加される電圧の絶対値に等しい場合、 $A_1 = 0$ とするためには、Xロッド112にかかる電圧が $1 + \beta_1$ 倍に上げられ、ここで β_1 は近似的に $\beta_1 = 0.0314$ で与えられる。Xロッド112にかかる電圧の絶対値がYロッド116, 118に印加される電圧の絶対値に等しい場合、 $A_1 = 0$ とするためには、Xロッド114にかかる電圧が $1 - \beta_2$ 倍に下げられ、ここで β_2 は近似的に $\beta_2 = 0.0302$ で与えられる。最後に、Xロッド112への電圧の増加及びXロッド114への電圧の減少は併用することができる。 $A_1 = 0$ とするためには、計算された増分 β_1 の分率がXロッド112に印加されれば(電圧が $1 + \beta_1$ に上げられれば)、計算された減分 β_2 の残余分率 $1 - \beta_2$ をXロッド114に印加する($1 - (1 - \beta_2)$ 倍する)ことができる。

【 0 0 6 6 】

イオンのフラグメント化

2次元四重極電場への六重極成分の付加により、電場から射出せずにイオンを長時間にわたり励起することが可能になる。一般に、イオン射出とイオンフラグメント化の間の競合において、これはイオンフラグメント化に有利である。

【 0 0 6 7 】

純四重極電場内のイオンが二重極電場で励起される場合、励起電圧には式(9)または式(10)で与えられる周波数が必要である。エム・シュダコフ(M. Sudakov), エヌ・コネンコフ(N. Konenkov), ディー・ジェイ・ダグラス及びティー・グレボーヴァ(T. Glebova), 「四重極励起による四重極電場に閉じ込められたイオンの励起周波数(Excitation Frequencies of Ions Confined in a Quadrupole Field With Quadrupole Excitation)」, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2000年, 第11巻, p. 10-18, に示されるように、イオンが四重極電場によって励起される場合、励起角周波数は式(13):

【数21】

$$\omega(m, k) = |m + \beta| \frac{\Omega}{K} \quad (13)$$

【 0 0 6 8 】

によって与えられ、ここで、 $K = 1, 2, 3, \dots$ であり、 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ である。もちろん、四重極電場に付加高次電場調和成分の小さな寄与がある場合、二重極または四重極の励起電場も高次調和成分からの小さな寄与を含むことがあり得る。

【 0 0 6 9 】

高次項を全く含まない単純四重極電場が電極系によって発生され、(1)イオン運動の励起がなく、(2)衝突ガスが存在し、(3)イオンが安定境界近傍にないq値を有していれば、イオンの運動エネルギー量は一般に減衰する。イオンは2次元四重極電場によって運動し、例えば、ディー・ジェイ・ダグラス及びジェイ・ビー・フレンチ(J. B. French), 「無線周波数四重極における衝突集束効果(Collisional Focusing Effects in Radio Frequency Quadrupoles)」, Journal of the American Society for Mass Spectrom

10

20

30

40

50

etry, 1992年, 第3巻, p.398-408に論じられているように、径方向及び軸方向においてエネルギーを失う。この結果、イオンは閉じ込められ、四重極の中心軸に向かって動き、フラグメント化は最小限である。イオンは電場内で振動するから、イオンの運動エネルギーはゼロと、時間とともに減少する最大値の間で変化する。イオン運動のそれぞれの周期にわたって平均された運動エネルギーは時間とともに減少する。

【0070】

イオンの平均運動エネルギーは、Xロッド対間またはYロッド対間に二重極励起電圧を印加することによって、時間の経過に対して維持することができ、イオンの運動を大きくすることができる。この場合、二重極励起電圧が印加されたロッド対の軸の方向においてイオンの変位の振幅がかなり大きくなるであろう。イオン変位の振幅が大きくなるにつれて、イオン運動のそれぞれの周期にわたって平均されたイオン運動エネルギーも大きくなるであろう。しかし、振幅が大きくなりすぎ、過剰な運動エネルギーがイオンに与えられると、イオンはいつかはロッドに衝突して、失われるであろう。イオンの励起は二重極励起電圧が印加されたロッド対の軸の方向にほとんど拘束されるから、他方のロッド対の軸の方向における振動の振幅は一般に小さいままである。イオンは、他方のロッドの内1本に衝突して失われるよりも、二重極励起電圧が印加されているロッドに衝突して失われるであろう。

10

【0071】

実質的四重極電場に六重極成分を付加することによって、二重極励起電圧を印加して、イオン射出を強めずに、イオンフラグメント化を強めることができる。すなわち、イオンの変位の振幅が大きくなるにつれて、イオンの共鳴周波数が励起周波数に対してシフトする。イオン運動の位相は励起周波数から外れ、よって電場によってイオンに与えられる運動エネルギーが減少して、イオンの運動の振幅が小さくなる。運動の振幅が小さくなると、イオンの励起周波数は再び励起電場の周波数と一致し、よってエネルギーが再びイオンに与えられて、イオン運動の振幅が再び大きくなる。純四重極電場が用いられる場合と同様に、イオンの運動は二重極励起電圧が印加されているロッドの軸の方向にほとんど拘束される。

20

【0072】

励起中、イオンはバックグラウンドガスとの活発な衝突によって内部エネルギーを蓄積し、最終的に、十分な内部エネルギーを獲得すると、フラグメント化する。したがって、フラグメント化を誘起するためには、イオンを電場から射出せずに、長時間イオンを励起できることが有利である。もちろん、六重極電場の大きさを電場の四重極成分に対して大きくしすぎてはならないことが当業者には理解されるであろう。

30

【0073】

四重極励起電場がロッドに印加された場合にも同様の結果が生じる。四重極電場に六重極成分が付加されていない場合、イオンがロッドに衝突して失われるまで、イオン振動の振幅は時間とともに徐々に大きくなる。さらに、イオン運動のそれぞれの周期にわたって平均されたイオンが受け取る運動エネルギーは徐々に大きくなる。しかし、二重極励起電圧が印加されている場合と異なり、四重極電圧が印加されている場合は、イオンは、失われる前に、四重極のXY平面内で運動する。

40

【0074】

実質的四重極電場に六重極成分が付加されると、補助的四重極励起により、イオンの変位は最大値に達するまで時間とともに徐々に大きくなる。イオンの変位の振幅が大きくなるにつれて、イオンの共鳴周波数はシフトし、イオン運動の位相が四重極励起電場の周波数から外れる。したがって、変位は小さくなり、イオンは運動の位相が四重極励起電場の周波数と合う方向に徐々に戻り、そうするとイオンの変位の振幅が再び大きくなる。イオンの振動の一周期にわたって平均された運動エネルギーはイオン運動の位相が四重極励起電場の周波数から外れるまで大きくなり、外れた時点において運動エネルギーは小さくなるが、イオンは運動の位相が四重極励起電場と合う方向に戻るから、再び大きくなる。四重極励起電場が印加されているから、イオンは四重極のXY平面内で運動する。したがっ

50

て、四重極励起では、二重極励起と同様に、電場への少量の六重極成分の付加によって、イオンをかなり長時間にわたって励起して、フラグメント化を誘起するためにイオンに与えることができる内部エネルギーを高めることが可能になる。

【 0 0 7 5 】

奇数次多重極電場を付加した場合、周波数シフトは一般に偶数次多重極電場を印加した場合より小さい。さらに詳しくは、六重極電場が付加されると、与えられた振動振幅についての周波数シフトは八重極電場が付加された場合より小さい。これは、式(5)及び式(6)から定性的にわかる。八重極成分が付加されているときのX方向における運動を考える。X方向にイオンにかかる力は、中心からの距離がXの正方向及び負方向のいずれにおいても大きくなるにつれて純四重極電場の力よりも急速に大きくなる。これにより、Xの正方向及び負方向のいずれにおいても振幅が大きくなるから、周波数の上方シフトが生じる。六重極成分が付加されていると、力はXの正方向において大きくなるが、Xの負方向では小さくなる。第1近似に対し、これらの2つの効果は相殺され、周波数シフトはない。しかしイオン運動をさらに詳細に考察すると、周波数シフトはまだある。A₃の正及び負の値のいずれに対しても、振幅が大きくなるにつれて共鳴周波数は低下する。

10

【 0 0 7 6 】

付加された八重極電場または六重極電場による周波数シフトは以下のようにして近似的に計算することができる。電位が角周波数Ωで振動している多重極電場内における質量がm_{イオン}のイオンの運動は、式(13.1)：

【数22】

20

$$V_{\text{実効}} = \frac{e|\bar{E}|^2}{4m_{\text{イオン}}\Omega^2} \quad (13.1)$$

【 0 0 7 7 】

で与えられる実効電位における運動として近似的にモデル化することができる。ここで電場の絶対値の二乗は式(13.2)：

【数23】

30

$$|\bar{E}|^2 = (E_x^2 + E_y^2) \quad (13.2)$$

【 0 0 7 8 】

で与えられ、E_x及びE_yはX方向及びY方向における電場の成分である。

【 0 0 7 9 】

したがって、八重極電場が付加された四重極電場における運動は、式(14)：

【数24】

$$V_{\text{実効}}(x, y) = \frac{qA_2^2 V}{4} \left(\frac{x^2 + y^2}{r_0^2} \right) + \frac{qA_2 A_4 V}{1} \left(\frac{x^4 - y^4}{r_0^4} \right) + \dots \quad (14)$$

40

【 0 0 8 0 】

で与えられる実効電位における運動として近似的にモデル化することができる。

【 0 0 8 1 】

式(14)において、xⁿy^mの形の項は、Y=0のときのX方向の運動についての周波数シフトの計算結果に影響しないことから、省略されている。Y=0のときのX方向の運動を考える。イオンにかかる力は式(15)：

【数 2 5】

$$F_x = -e \frac{\partial V_{\text{実効}}}{\partial x} = -\frac{eqA_2^2 V 2x}{4r_0^2} - \frac{4eqA_2 A_4 V x^3}{r_0^4} \quad (15)$$

【0082】

で与えられる。

【0083】

式(15)から、 x に関する運動方程式が式(16)：

【数 2 6】

10

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = -\alpha x^2 - \beta x^3 \quad (16)$$

【0084】

として与えられる。ここで、

【数 2 7】

$$\ddot{x} = \frac{d^2 x}{dt^2}$$

【数 2 8】

20

$$\omega_0^2 = \frac{eqA_2^2 V_{\text{RF}} 2}{4m_{\text{イオン}} r_0^2}$$

【数 2 9】

$$\alpha = 0$$

【0085】

30

及び

【数 3 0】

$$\beta = \frac{4eqA_2 A_4 V_{\text{RF}}}{m_{\text{イオン}} r_0^4}$$

【0086】

である。ランダウとリフシッツは、運動が式(16)で定められる場合、 a をイオン振動の振幅として、式(17)：

40

【数 3 1】

$$\Delta\omega = \left(\frac{3\beta}{8\omega_0} - \frac{5\alpha^2}{12\omega_0^3} \right) a^2 \quad (17)$$

【0087】

で与えられる大きさの、 ω_0 からの共鳴周波数シフトがあることを示した(エル・ランダウ(L. Landau)及びイー・エム・リフシッツ(E. M. Lifshitz)著, 「力学(Mechanics

50

」, (オックスフォード (Oxford)), 第3版, パーガモン・プレス (Pargamon Press), 1966年, p.84-87)。及び に八重極項によって生じる周波数シフト ω_4 を代入すれば、式(18) :

$$\Delta\omega_4 = 3 \frac{A_4}{A_2} \left(\frac{a^2}{r_0^2} \right) \omega_0 \quad (18)$$

【0088】

を得る。例えば、 $A_4/A_3 = 0.02$, $a = r_0$ であれば、 $\omega_4 = 0.060 \omega_0$ である。

10

【0089】

付加六重極成分が存在し、電位が式(12)で与えられている場合、イオン運動は式(19) :

【数33】

$$V_{\text{実効}} = \frac{qA_2^2(x^2+y^2)}{4r_0^2} V + \frac{3qA_2A_3x^3}{4r_0^3} V + \frac{9qA_3^2(x^3+y^4)}{16r_0^4} + \dots \quad (19)$$

20

【0090】

で与えられる実効電位における運動として近似的に表すことができる。ここでも、 $x^n y^m$ の項は、 $Y=0$ のときのX方向運動についての周波数シフト計算結果に影響しないことから、省略されている。式(19)を用いてイオンの運動方程式(19.1) :

【数34】

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = -\frac{9eqA_2A_3}{4m_{\text{イオン}}r_0^3} Vx^2 - \frac{36eqA_3^2}{16m_{\text{イオン}}r_0^4} Vx^3 \quad (19.1)$$

30

【0091】

が導かれる。

【0092】

式(16)と比較して、式(19.2)

【数35】

$$\alpha = \frac{9}{2} \left(\frac{A_3}{A_2} \right) \frac{\omega_0^2}{r_0} \quad \text{及び} \quad \beta = \frac{9A_3^2}{2A_2^2} \frac{\omega_0^2}{r_0^2} \quad (19.2)$$

40

【0093】

を得る。

【0094】

項による周波数シフトは式(19.3) :

【数 3 6】

$$\Delta\omega_{\alpha} = -\frac{5}{12} \frac{81A_3^2}{4A_2^2} \frac{a^2}{r_0^2} \omega_0 \quad (19.3)$$

【0095】

となる。

【0096】

$A_3 = 0.020$, $A_2 = 1.00$, $a = r_0$ であれば、この項による周波数シフトは 10
 $= -3.38 \times 10^{-3} \omega_0$ である。項による周波数シフトは式(19.4) :

【数 3 7】

$$\Delta\omega_{\beta} = \frac{3\beta}{8\omega_0} a^2 = \frac{27A_3^2}{16A_2^2} \frac{a^2}{r_0^2} \omega_0 \quad (19.4)$$

【0097】

となり、同じパラメータ値に対して $= +6.75 \times 10^{-4} \omega_0$ である。

【0098】

X方向の運動に対する総合周波数シフトは $-2.71 \times 10^{-3} \omega_0$, すなわち2%八重極電場による周波数シフトの約1/2である。 20

【0099】

Y方向の運動は式(19.5) :

【数 3 8】

$$\ddot{y} + \omega_0^2 y = -\frac{36eqA_3^2}{16m_{イオン} r_0^4} Y y^3 \quad (19.5)$$

30

【0100】

で定められ、式(19.6) :

【数 3 9】

$$\Delta\omega_{\gamma} = \frac{27A_3^2}{16A_2^2} \frac{a^2}{r_0^2} \omega_0 \quad (19.6)$$

【0101】

の上方周波数シフトがある。 40

【0102】

$A_3 = 0.020$, $A_2 = 1.00$, $a = r_0$ であれば、このシフトは $+1.35 \times 10^{-3} \omega_0$, すなわちX周波数における総合シフトの約1/4である。

【0103】

マスフィルタとしての動作

上述したかなりの六重極成分を有する四重極電場は四重極マスフィルタとして有用であり得る。術語「四重極マスフィルタ」は本明細書において、例えばピー・エイチ・ドーン編, 「四重極質量分析及びその応用」, (アムステルダム), エルスピア, 1976年, p.19-22に説明されているように、通常に作動されて質量スキャンを生じる線形四重極を意味して用いられる。電圧U及びVは、選択された質量対電荷比をもつイオンが図 50

2に示される第1領域のような安定領域の先端のちょうど内側にあるように、調節される。質量がより大きなイオンはより小さな a , q 値を有し、安定領域の外側にある。質量がより小さなイオンはより大きな a , q 値を有し、同じく安定領域の外側にある。したがって、選択された質量対電荷比をもつイオンが四重極を通して四重極の出口にある検出器に送られる。次いで、別の質量対電荷比をもつイオンを通すために電圧 U 及び V が変えられる。こうして質量スペクトルをつくることができる。あるいは、よく知られているように、異なる質量対電荷比の間で「飛越」させるために四重極を用いることができる。ロッドに印加されるAC電圧に対するDC電圧の比(U/V)を変えることによって分解能を調節することができる。

【0104】

マスフィルタとしての動作に対しては、線形四重極における電位を可能な限り純四重極電場に近づけるべきであると考えられていた。電位への高次多重極項の付加により数学的に表される電場歪は一般に望ましくないと見なされていた(例えば、ピー・エイチ・ドーソン及びエヌ・アール・ウエットン, 「不完全電場による四重極質量分析計における非線形共鳴」, *International Journal of Mass Spectroscopy and Ion Physics*, 1969年, 第3巻, p.1-12、及びピー・エイチ・ドーソン, 「四重極マスフィルタのイオン光学特性 (Ion Optical Properties of Quadrupole Mass Filters)」, *Advances in Electronics and Electron Optics*, 1980年, 第53巻, p.153-208、を見よ)。経験的に、円形ロッドを用いて理想的双曲線形ロッドを近似している製造業者は、少量の12極電位及び20極電位を付加する幾何学的配置によって、より高い分解能が得られ、12極電位を最小化する幾何学的配置で構成された四重極より短いテールをもつピークが得られることを見いだしていた。これは最適化された幾何学的配置によって12極項及び20極項による望ましくない効果の相殺によることが示された。しかし、付加された高次多重極項はまだ、四重極項に比較して非常に小さな絶対値(約 10^{-3})を有している(ディー・ジェイ・ダグラス及びエヌ・ブイ・コネンコフ, 「円形ロッドをもつ四重極マスフィルタのピーク形状への6次及び10次空間調和成分の影響 (Influence of the 6th and 10th Spatial Harmonics on the Peak Shape of a Quadrupole Mass Filter with Round Rods)」, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2002年, 第16巻, p.1425-1431)。

【0105】

発明者等はかなりの(一般に A_2 の2~10%の間の)六重極成分を含む、上述したような、実質的四重極電場を考察した。質量分析への電場不完全性の効果に関する以前の文献の全てからすれば、これらのロッドセットで従来の態様での質量分析が可能であるとは考えられないであろう。

【0106】

図10は純四重極電場並びに $A_3 = +0.02$ 及び $A_3 = -0.02$ の六重極成分を含む四重極電場による、通過イオン数のシミュレーションを示す。このシミュレーションについては、初めに径方向熱速度をもつ1000個の一価イオンを半径0.1mmの平板ディスクに一様に分布させた。これらのイオンを、1eVの軸方向エネルギーを付加した、200mm長の2次元の公称四重極電場に通した。両端におけるフリンジ電場効果は無視した。

【0107】

イオンを、見かけの質量が607.2Daと610.2Daの間で公称分解能が1000のスカン線に沿ってランダムに分布するように、安定座標に割り当てた。最も直接的な比較のため、全てのシミュレーションに対して同じ質量ウィンドウを用い、質量ウィンドウはどのピークも頭が切れないように十分に広く選んだ。公称四重極電位に付加された-2%, 0%及び+2%の六重極成分に対応する3回のシミュレーションを行った。多重極拡張に関し、四重極係数は全ての場合において $A_2 = 1.0$ とし、六重極係数を $A_3 = -0.02$, 0.00 及び $+0.02$ の値にとった。このシミュレーションについては、Xロッドに正DC電圧を印加し、Yロッドに負DC電圧を印加した。

10

20

30

40

50

【0108】

公称四重極電位に $\pm 2\%$ の六重極成分を付加したときのRF/DC性能のシミュレーション結果が図10に示される。曲線400は純四重極電場による通過イオン数及びピーク形状を示す。曲線402及び404はそれぞれ、振幅が $A_3 = +0.020$ 及び $A_3 = -0.020$ の六重極成分を付加した四重極電場による通過イオン数を示す。 $A_3 = -0.020$ 及び $A_3 = +0.020$ に対応するピーク形状は上の議論から期待されるように同じである。図11は、 $A_3 = +0.020$ 及び $A_3 = -0.020$ の電場による1個のイオンの軌跡を示す。(a)は $A_3 = +0.020$ のときのX方向運動を示し、(b)は $A_3 = -0.020$ のときのX方向運動を示す。Xの符号を入れ換えれば、軌跡は同じになるであろう。(c)にY方向の運動が示され、軌跡は $A_3 = +0.020$ 及び $A_3 = -0.020$ に対して同じである。

10

【0109】

図10において、六重極成分の付加によってピークの広がりが生じていることがわかる。しかし、六重極電場が付加された四重極に対しては、分解能が純四重極電場の分解能と同等な狭いピークを、DC電圧が正しい極性で与えられていれば、ロッド対間に印加されるAC電圧に対するDC電圧の比を大きくすることによって生じさせることができる。これは、純四重極電場についてのピーク形状B、振幅 $A_3 = +0.020$ の六重極電場が付加され、Xロッドに正DC電圧が印加され、Yロッドに負DC電圧が印加された四重極電場によるピーク形状C、及び振幅 $A_3 = +0.020$ の六重極電場が付加され、Xロッドに負DC電圧が印加され、Yロッドに正DC電圧が印加された四重極電場によるピーク形状Eを示す、図12に示される。このシミュレーションについては、10000個の質量が609の一価の正イオンのイオンリストを作成した。300Kの窒素ガスによる熱化に続いて、イオンの軸座標をゼロにリセットし、イオンの軸方向熱エネルギーに1eVを加えた。これらのイオンを2次元200mmAC/DCマスフィルタに通した。六重極成分が0%の場合に対して、純四重極における分解能1000に対する0.1677の理論DC/AC比を維持した。正DC電圧がXロッドに印加された、六重極成分が2%の場合に対しては、純四重極の場合と同等の半値ピーク幅を得るためにDC/AC比を0.1680に高めた。DC/AC = 0.1680に対するスキャン線は純四重極の第1安定領域と交差しない。計算の効率を改善するため、用いた質量ウインドウは608.2Daから610.2Daの範囲の幅に縮小して図12のデータを得た。図12から、AC/DC比が正しく設定されていれば、六重極電場が付加された四重極電場により、純四重極電場の分解能と同等の分解能をもつピークが生じ得ることがわかる。図12において、純四重極電場によって生じるピークの半値における分解能は1150であり、六重極電場の付加によるピークの分解能は1130である。六重極電場が付加される場合、安定度図の境界が若干外側にシフトすることから、DC/AC比を高める必要がある。Xロッドに負DC電圧が印加された場合、純四重極電場によって生じる分解能及び通過イオン数と同等の分解能及び通過イオン数をもつピークを正イオンに対して得ることはできない。図12において、Xロッドに負DC電圧が印加され、Yロッドに正DC電圧が印加された場合には、広いピークEが得られた。このピークを得るため、DCレベルを低めた。DC電圧を高めることによって分解能を高めようとしても、通過イオン数を減少させるだけであった。負イオンに対して純四重極電場と同等のピーク形状及び通過イオン数を得るためには、DC電圧の極性を反転させるべきである。すなわち、Xロッドに負DC電圧を印加し、Yロッドに正DC電圧を印加するべきである。

20

30

40

【0110】

軸方向射出

本発明の別の好ましい実施形態にしたがえば、本明細書に参照として含まれる、2001年1月23日に公告されたMDS社(MDS Inc.)の特許文献3に説明されるように、六重極成分が質量分析計に与えられた2次元の実質的四重極電場に含められる。すなわち、本発明の態様は軸方向射出を利用する質量分析計に有用に適用することができる。

【0111】

50

図13を参照すれば、軸方向射出を可能にするように構成された質量分析計システム210が示されている。システム210は試料をイオン源214に供給する試料源212(通常は液体クロマトグラフのような液体試料源)を備える。イオン源214は、エレクトロスプレイ、イオンスプレイまたはコロナ放電装置あるいはその他のイオン源とすることができる。1989年8月29日に公告されたコーネル・リサーチ・ファウンデーション社(Cornell Research Foundation Inc.)への米国特許第4861988号の明細書に示されるタイプのイオンスプレイ装置が適している。

【0112】

イオン源214からのイオンはアパーチャプレート218のアパーチャ216を通して導かれる。プレート218は、カーテンガス源220からカーテンガスが供給される、ガスカーテンチャンバ219の壁の1つを形成する。カーテンガスは、アルゴン、窒素またはその他の不活性ガスとすることができる。イオンは次いでオリフィスプレート224のオリフィス222を通過して、ポンプ228によって約1 Torr (1.33×10^2 Pa)の圧力まで排気された第1段真空チャンバ226に入る。

10

【0113】

次いでイオンは、スキマプレート232に取り付けられた、スキマのスキマオリフィス230を通過して、ポンプ236によって約2ミリTorr (0.27 Pa)の圧力まで排気された主真空チャンバ234に入る。

【0114】

主真空チャンバ234は4本組の線形四重極ロッド238を収める。ロッド238の射出端240の約2mm先に射出レンズ242が配置される。レンズ242は単にアパーチャ244を有するプレートであり、(例えば質量分析計に通常用いられるタイプのチャンネル型電子増倍管とすることができる)通常の検出器246に向けてイオンにアパーチャ244を通過させる。

20

【0115】

ロッド238はロッド間にAC電圧を印加する主電源250に接続される。電源250並びに、イオン源214、アパーチャプレート218及びオリフィスプレート224、スキマプレート232、及び射出レンズ242のための電源は、共通の基準接地に接続される(接続は図示されていない)。

【0116】

例として、正イオンに対し、イオン源214は一般に+5000Vにすることができ、アパーチャプレート218は+1000Vにすることができ、オリフィスプレート224は+250Vにすることができ、スキマプレート232は接地(0V)にすることができ、ロッドに印加されるDCオフセット電圧は-5Vにすることができ、装置の軸は参照数字252で示される。

30

【0117】

したがって、イオン源214から装置に通された、注目するイオンは、電位を下って移動し、ロッド238に入ることができる。ロッド238に印加された主AC電場内で安定なイオンは、バックグラウンドガスとの数多くの運動量散逸衝突を受けながら、装置の長さに沿って進む。しかし、一般には-2VDCのトラップDC電圧が射出レンズ242に印加される(正イオンに対しては-5Vのロッドオフセット電圧について3Vの障壁となる)。スキマ232と射出レンズ242の間のイオン通過効率は通常非常に高く、100%に達し得る。主真空チャンバ234に入り、射出レンズ242に進むイオンは、バックグラウンドガスとの数多くの衝突によって熱化され、軸252の方向の正味の速度はほとんど有していない。イオンは、イオンを径方向に閉じ込める、主AC電場からの力も受ける。印加されるAC電圧は一般に(質量スキャンを行わなければ)ロッド対間で約450Vピーク-ピーク程度であり、その周波数は約816kHz程度である。ロッド238に分解DC電場は印加されない。

40

【0118】

ロッド238に印加されるDC電圧より高いDCオフセット電圧を印加することによ

50

て軸方向DC電位障壁が射出レンズ242につくられると、ロッド238に印加されるAC電場内で安定なイオンは有効にトラップされる。

【0119】

しかし、射出レンズ242の近傍の領域254にあるイオンは、射出レンズの近くでの主AC電場及びDC電場の終端の性質によってかなり歪められた電場を受けるであろう。一般にフリンジ電場と称される、そのような電場には、トラップされているイオンの径方向自由度と軸方向自由度を結合する傾向があるであろう。これは、互いに独立ではない、イオン運動の軸方向成分と径方向成分が存在するであろうことを意味する。これは、イオン運動の軸方向成分と径方向成分が結合されていないかまたは最小限に結合されている、射出レンズ及びフリンジ電場から遠く離れたロッド構造238の中央における状況と対照的である。

10

【0120】

トラップされているイオンの径方向自由度と軸方向自由度をフリンジ電場が結合するから、射出レンズ242への適切な周波数の低電圧補助AC電場の印加によって、質量依存スキャンを行ってイオンをロッド238を備えるイオントラップから軸方向に外に出すことができる。補助AC電場は、説明の目的のために主電源250の一部をなすとして図示されている、補助AC電源256によって与えることができる。

【0121】

補助AC電場は射出レンズ242に印加されるトラップDC電圧に付加され、径方向イオン運動及び軸方向イオン運動のいずれをも励起する。イオンが射出レンズ242における軸方向DC電位障壁を乗り越えるに十分にイオンを励起し、よってイオンが矢印258の方向にほぼ軸方向に出て行くことができる補助AC電場が見いだされる。射出レンズ242の近傍における電場の偏向によって、軸方向イオン運動と径方向イオン運動の上述した結合が生じ、よって軸方向射出が可能になる。これは、上述した状況と異なる、径方向永年運動の励起は一般に径方向射出を生じるであろうし、軸方向永年運動の励起は一般に軸方向射出を生じるであろう、従来の3次元イオントラップに存在する状況と対照的である。

20

【0122】

したがって、低電圧補助AC電場の周波数をスキャンすることによって、順次質量依存態様でのイオン射出を達成することができる。補助AC電場の周波数が射出レンズ242近傍にあるイオンの共鳴周波数と一致すると、イオンはエネルギーを吸収し、径方向/軸方向運動結合によって射出レンズに存在する電位障壁を横切ることができるようになるであろう。イオンが軸方向に出ると、イオンは検出器246によって検出されるであろう。イオンが射出された後、射出端近傍の領域254の上流にある他のイオンが領域254に入り、次のACスキャンによって励起される。

30

【0123】

ロッドに印加されるAC電場が六重極成分が付加されていない実質的四重極電場である場合、射出レンズに印加される補助AC電場の周波数をスキャンすることによるイオン射出が、細長いロッド構造238全体のトラップ容積を空にしないので、望ましい。ロッド238に対する通常の質量選択不安定性スキャンモードにおいては、ロッドにかかるAC電圧が徐々に高められ、低質量から高質量にかけてそれぞれのイオンのq値が0.908に達したときに、イオンがロッドの全長に沿って射出されるであろう。それぞれの質量選択不安定性スキャン後は、トラップ容積を再充填するために必要な時間が経過するまで別の分析を実施できない。対照的に、上述したように補助AC電圧が射出レンズに印加される場合、通常イオン射出は射出レンズ近傍だけでおこるであろう。これは、射出レンズ近傍が、軸方向イオン運動と径方向イオン運動の結合がおこり、補助AC電圧が印加される場所であることによる。ロッドの上流部分260はその後の分析のために他のイオンを保存するためにはたらく。射出レンズ近傍の容積254をイオンで再充填するために必要な時間はトラップ容積全体を再充填するに必要な時間より必ず短いであろう。

40

【0124】

50

別の形態として、射出レンズ 2 4 2 に印加される補助 A C 電圧をスキャンする代わりに、以下で説明されるように、射出レンズ 2 4 2 にかかる補助 A C 電圧を固定し、ロッド 2 3 8 に印加される主 A C 電圧の振幅をスキャンすることができる。これはトラップ条件を変えてしまうが、軸方向射出には約 0.2 ~ 0.3 の q 値しか必要ではなく、径方向射出には約 0.908 の q 値が必要である。したがって、A C 電圧が適切な振幅範囲にわたってスキャンされるならば、おそらくは極めて低質量のイオンを除き、ロッドセット内の領域 260 において径方向に射出されて失われるイオンがあるとしても僅かではない。

【 0 1 2 5 】

また別の形態として、ロッド 2 3 8 に印加される A C 電圧または射出レンズ 2 4 2 に印加される補助 A C 電圧をスキャンする代わりに、上述した態様でイオンを軸方向に射出するであろう変化するフリンジ電場をつくるために、別の補足または補助の A C 二重極電圧または A C 四重極電圧を（図 1 3 の破線の接続 2 5 7 で示されるように）ロッド 2 3 8 に印加し、スキャンすることができる。あるいは、X ロッド対間に二重極励起電圧を印加することができ、同時に Y ロッド対間に二重極励起電圧をさらに印加することができる。これは、ロッドに印加される A C 電圧によって与えられるトラップ電場が付加六重極成分を有する場合に特に有利である。すなわち、通常のロッドセットでは、線形トラップに閉じ込められたイオンの内の約 20 % しか軸方向に射出することができず、残りの 80 % はロッドに衝突して失われるようである（非特許文献 8）。しかし、上述したように、付加六重極電場を有する線形四重極では、イオンをロッドに衝突させるにはより大きな励起電圧が必要であり、イオンをロッドに衝突させずに継続的に励起することができる。すなわち、軸方向に射出されるイオンのパーセンテージが高められ、ロッドに衝突するイオンのパーセンテージが低められる。

【 0 1 2 6 】

あるいは、上述した 3 つの手法（すなわち、射出レンズ 2 4 2 に印加される補助 A C 電場をスキャンする手法、固定補助 A C 電圧を射出レンズ 2 4 2 に印加しながらロッドセット 2 3 8 に印加される A C 電圧をスキャンする手法、及びレンズ 2 4 2 にかかる A C 電圧及びロッド 2 3 8 にかかる A C 電圧に加えてロッドセット 2 3 8 に 1 つまたは複数の補助 A C 電圧を印加する手法）の内のいくつかまたは全てを、射出レンズ 2 4 2 にある D C 電位障壁を通してイオンを軸方向に質量依存態様で射出するために併用することができる。

【 0 1 2 7 】

状況に応じて、ロッド間に不平衡 A C 電圧が印加されたほうがよい場合がある。別の状況では、ロッド間に一般には 0.5 ~ 50 V の D C 電圧も与えることが有利である（ジェイ・ハイガー、「2.4 mm 長 R F 限定四重極質量分析計の性能最適化及びフリンジ電場改変 (Performance Optimization and Fringing Field Modification of a Twenty-Four Millimeter Long RF Only Quadrupole Mass Spectrometer)」, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1999 年, 第 13 巻, p. 740 を見よ。また特許文献 3 も見よ）。これは状況による。したがって、異なる状況においては異なる動作モードがとられ得るから、可能な限り多くの異なる動作モードを有することが有利である。

【 0 1 2 8 】

付加六重極電場を有する本発明にしたがうロッドセットは中心軸の周りの 4 回対称性をもたないから、4 回対称性をもつ通常のロッドセットによるよりも軸方向射出に対して多くの動作モードがある。励起は、射出アパーチャへの電圧として、X ロッド間または Y ロッド間の二重極励起として、あるいは、同時に二重極励起が Y ロッド間に印加される、X ロッド間に印加される四重極励起または二重極励起として、印加することができる。さらに、トラップ電場は、A C 電圧が平衡または不平衡の A C 限定とすることができ、あるいは、X ロッドに印加される正 D 電圧または Y ロッドに印加される正 D C 電圧による D C 成分を含むことができる。正イオンに関するいくつかの動作モードを下の表に示す。

【表 2】

トラップ電圧	ロッド間DC	励起モード
AC平衡	なし	アパーチャ
AC不平衡；大きいVが Xロッドに与えられる	+Xロッド	二重極Xロッド
AC不平衡；大きいVが Yロッドに与えられる	+Yロッド	二重極Yロッド
		四重極
		アパーチャ及びXロッド に印加される 補助AC電圧
		アパーチャ及びYロッド に印加される 補助AC電圧
		アパーチャ及び全ロッド に印加される 補助AC四重極電圧
		二重極Xロッド及び 二重極Yロッド
		二重極Xロッド及び 二重極Yロッド及び アパーチャに印加される 補助AC電圧

10

20

30

【0129】

原理的には、3つのトラップ電圧の内のいずれかをロッド間にDC電圧を印加する3つの方法の内のいずれかと併用でき、9つの励起モードの内のいずれかとともに使用できよう。したがって、正イオンに対して $3 \times 3 \times 9 = 81$ の動作モードがある。これらのモードのそれぞれで、AC振幅をスキャンしてイオンを1つまたは複数のAC励起電場と順次に共鳴させるか、あるいは、変調周波数をスキャンすれば、同様に、そのような周波数が射出レンズの近傍にあるFRINGE電場内のイオンの共鳴周波数と一致したときに、イオンはエネルギーを吸収し、検出のために軸方向に射出されるであろう。したがって、軸方向にイオンを質量選択的に射出するために、 $81 \times 2 = 162$ のスキャン方法がある。

【0130】

図示される装置は、ロッド238に印加される主AC閉込電場に入るイオンがイオン自体の残留運動量によって射出レンズ242に向けて送られて最終的に軸方向に射出される、連続態様で動作させることができる。すなわち、射出レンズ近傍の引出し空間に到達したイオンは、それぞれのイオンのバックグラウンドガスとの数多くの衝突によって既に状態調節されており、通常のイオントラップでのほとんどで必要とされるような、顕在的冷却時間（及び付帯する遅延）は必要とされない。イオンが領域260に入ると同時に、イオンは上述した質量依存態様で領域254から軸方向に射出される。

【0131】

また別の形態として、4本のロッド238の全てに印加される（与えられる例では-5Vの）DCオフセット電圧を射出レンズ242に印加されたAC電圧と同じ周波数で変調

40

50

することができる。この場合、DCオフセット電圧の変調は、フリンジ領域にAC電場を生じる点で、射出レンズへのAC電圧の印加と等価であるから、射出レンズ242にAC電圧を印加する必要がない。もちろん、DC電位障壁はそれでも射出レンズ242に与えられる。DCオフセット電圧の変調の振幅は、そうでなければ射出レンズ242に印加されるであろうAC電圧の振幅と同じであろう。すなわち、DCオフセット電圧の変調の振幅は軸方向に射出されるイオン信号を最適化するように設定される。次いで、AC振幅をスキャンしてイオンをDC電圧変調によってつくられるAC電場と順次に共鳴させるか、または、同様に、変調周波数をスキャンすれば、そのような周波数が射出レンズの近傍にあるフリンジ電場内のイオンの共鳴周波数と一致したときに、イオンはエネルギーを吸収し、検出のために軸方向に射出されるであろう。イオンが注入されてロッド内にトラップされてしまってからロッドオフセットを変調することが、そうしなければ変調がイオン注入を妨害し、このプロセスがバッチプロセスになってしまうであろうから、好ましい。これはAC電圧が射出レンズにかけられるときに可能な、この場合は(射出レンズにかかるAC電場はイオン注入に影響しないから)イオンが領域260に入ると同時に引出し領域254からイオンを射出することができる、連続プロセスと対照的である。

10

【0132】

四重極電場及び六重極電場がともに付加された四重極

六重極電場及び四重極電場がともに付加された四重極を構成することもできる。この場合、イオン運動の振幅が大きくなるにつれてイオン運動の周波数もシフトする。周波数シフトは付加された六重極電場及び八重極電場の振幅の符号及び絶対値に依存するであろう。

20

【数40】

$$\Phi(x, y, t) = \left[A_2 \left(\frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \right) + A_3 \left(\frac{x^3 - 3xy^2}{r_0^3} \right) + A_4 \left(\frac{x^4 - 6x^2y^2 + y^4}{r_0^4} \right) \right] (U - V \cos \Omega t) \quad (19.7)$$

【0133】

与えられる。この電場を与えるロッド形状は式(19.8)：

【数41】

$$\left[A_2 \left(\frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \right) + A_3 \left(\frac{x^3 - 3xy^2}{r_0^3} \right) + A_4 \left(\frac{x^4 - 6x^2y^2 + y^4}{r_0^4} \right) \right] = \pm \text{定数} \quad (19.8)$$

30

【0134】

にしたがって計算される。 $A_2 = +0.96$ 、 $A_3 = +0.02$ 及び $A_4 = +0.02$ の四重極についての電極を示す例が、図14に示される。式(19.8)の解は式(19.7)の電場を正確に与えるであろう。しかし、円形(円柱)電極で電極系を構成することが、そのような電極は低費用で高精度に作成することができるから、好ましい。

40

【0135】

式(19.7)において、 A_2 、 A_3 及び A_4 のそれぞれは正または負とすることができる。同様に、Xロッドに印加されるDC電圧も正または負とすることができる(式(7)における正または負のマッシュパラメータaと等価)。したがって、 $2^4 = 16$ 通りの A_n 及びDC電圧極性の組合せが可能である。しかし、全てが物理的に異なるわけではない。例えば、全ての A_n の符号を変えることはaの符号を変えることと等価である。

【0136】

2002年8月5日に出願された、マイケル・シュダコフ(Michael Sudakov)、チュアン・ファン・ディン(Chuan-Fan Ding)及びディー・ジェイ・ダグラスの、名称を「実

50

質的四重極電場を発生するための改善された形状寸法 (Improved Geometry for Generating a Substantially Quadrupole Field) 」とする、米国特許出願第 10 / 2 1 1 2 3 8 号の明細書に説明されているように、一方の対の直径が他方の対の直径と異なるロッドでロッドセットを構成することによって四重極電場に八重極成分を付加することができる。例えば、Yロッドの直径がXロッドの直径より大きければ、正の八重極成分 ($A_4 > 0$) が存在し、他の全ての高次多重極成分は小さいままである。

【 0 1 3 7 】

一方の対のロッドの直径が他方の対のロッドの直径と異なるロッドセットを構成し、次いで一方の対のロッドを他方の対の内の 1 本のロッドに向けて回転させることによって、四重極電場に八重極成分及び六重極成分を付加することができる。大径ロッドを小径ロッドの内の 1 本に向けて回転させることができ、あるいは小径ロッドを大径ロッドの内の 1 本に向けて回転させることができる。

10

【 0 1 3 8 】

図 1 5 を参照すれば、角度 θ をなすそのような回転を受けた Yロッドを有する四重極ロッドセットが断面図で示されている。四重極ロッドセットは、Xロッド 3 1 2 及び 3 1 4、Yロッド 3 1 6 及び 3 1 8、及び四重極軸 3 2 0 を有する。Yロッドの半径は r_y であり Xロッドの半径は r_x である。全てのロッドは中心軸 3 2 0 から距離 r_0 にあり、 $r_x = r_0$ である。Yロッドの半径は Xロッドの半径より大きい ($r_y > r_x$)。Yロッドを Xロッドに向けて回転させると、振幅 A_1 の二重極電位がつくられる。これは、一方のロッド対の 2 本のロッドを他方のロッド対の内の 1 本のロッドに向けて回転させることによって四重極電場に六重極電場が付加される場合について上述したように、Xロッド 3 1 4 並びに Yロッド 3 1 6 及び 3 1 8 に印加される電圧の絶対値に対して Xロッド 3 1 2 にかかる電圧の絶対値を大きくすることによって取り除くことができる。

20

【 0 1 3 9 】

図 1 6 ~ 2 0 は、約 0.5° と 3.5° の間の回転角 θ に対する高次空間調和成分の振幅を総括して示す。これらの図において、Xロッド半径に対する Yロッド半径の比 r_y / r_x はそれぞれ、1.20、1.40、1.60、1.80 及び 2.00 である。それぞれの回転角に対して、 A_1 を小さくするように、Xロッド 3 1 4 並びに Yロッド 3 1 6 及び 3 1 8 に対して Xロッド 3 2 1 に印加される電圧の比を選んだ。次いで角度を若干調節して $A_1 < 1 \times 10^{-5}$ とした。すなわち A_1 をゼロに極めて近づけた。したがって、図 1 6 ~ 2 0 は $A_1 = 0$ の場合についての調和成分の振幅を示す。図 1 6 ~ 2 0 は $+0.02 \sim +0.06$ の範囲の八重極成分が与えられ得ることを示す。望ましければ、より大きな八重極成分を付加することができよう。八重極成分はロッド半径比によってほとんど決定され、回転角ではわずかしが変化しない。同時に、図示される角度範囲に対しては ($\theta = 0$ における) 0 から $+0.06$ の範囲の六重極成分が回転によって導入される。大径ロッドを小径ロッドに向けて回転させる場合には六重極成分及び八重極成分が同じ (この場合は正の) 符号を有する。

30

【 0 1 4 0 】

図 1 6 を参照すれば、Xロッド半径に対する Yロッド半径の比が 1.2 のときの高次空間調和成分の振幅が、様々な回転角 θ に対するグラフにプロットされている。詳しくは、直線 3 2 2 は六重極調和成分 A_3 が回転角 θ の増大とともにほぼ直線的に大きく増大することを示す。対照的に、直線 3 2 4 で示されるように、八重極成分の振幅 A_4 は角 θ の増大とともに若干増大するだけである。それぞれが様々な高次電場成分の振幅 A_6 、 A_8 、及び A_7 を表す、直線 3 2 6、3 2 8 及び 3 3 0 は θ の増大に対して実質的に変化しないままである。直線 3 3 2 で示されるように、 θ の増大にともない振幅 A_5 は負で絶対値が若干大きくなる。

40

【 0 1 4 1 】

図 1 7 を参照すれば、Xロッド半径に対する Yロッド半径の比が 1.4 であるの四重極について回転角 θ に対する高次空間調和成分についての調和成分振幅がプロットされている。直線 3 2 3 で示されるように、六重極電場成分の振幅 A_3 は回転角 θ の増大とともに

50

ほぼ直線的に大きく増大する。直線 3 2 5 で示されるように、八重極成分の振幅 A_4 は回転角の増大とともに極めてわずかに増大する。それぞれが振幅 A_8 、 A_6 、及び A_7 を表す、直線 3 2 7、3 3 4 及び 3 3 1 は実質的に平坦であり、これらの振幅は回転角が増大しても実質的に同じままであることを示す。直線 3 3 3 で示されるように、回転角の増大にともない振幅 A_5 は負で絶対値が若干大きくなる。

【 0 1 4 2 】

図 1 8 には X ロッド半径に対する Y ロッド半径の比が 1.6 の場合の高次空間調和成分の振幅が回転角に対して示されている。図 1 8 に示されるように回転角に対する高次空間調和成分振幅の関係は図 1 6 及び 1 7 における関係と実質的に同じである。詳しくは、六重極成分振幅 A_3 を表す直線 3 3 6 は比較的急峻な勾配を有し、回転角の増大とともに A_3 がかなり増大することを示す。八重極成分振幅 A_4 を表す直線 3 3 8 は極めて緩やかな勾配しか有しておらず、回転角の増大による八重極成分振幅 A_4 の増大が極めて僅かであることを示す。それぞれが振幅 A_8 及び A_6 を表す直線 3 4 0 及び 3 4 6 は実質的に平坦であり、これらの振幅は回転角の増大に対してほとんど変化しないままであることを示す。振幅 A_7 及び A_5 を表す直線 3 4 2 及び 3 4 4 はわずかに負の勾配を有し、回転角の増大とともにこれらの振幅が負で絶対値が若干増大することを示す。

10

【 0 1 4 3 】

図 1 9 には X ロッド半径に対する Y ロッド半径の比である 1.8 の四重極について回転角に対する高次空間調和成分の振幅がプロットされている。回転角に対する高次空間調和成分振幅の関係は図 1 8 で説明した関係と同様である。詳しくは、六重極成分振幅 A_3 を表す直線 3 4 8 は急峻な勾配を有し、回転角の増大とともに振幅 A_3 が顕著に増大することを示す。八重極成分振幅 A_4 を表す直線 3 5 0 は極めて緩やかな勾配を有し、回転角の増大にともなう A_4 の増大が僅かでしかないことを示す。それぞれが振幅 A_8 及び A_6 を表す直線 3 5 2 及び 3 5 8 は実質的に平坦であり、これらの振幅は回転角の増大の結果実質的に変化しないままであることを示す。振幅 A_5 及び A_7 を表す直線 3 5 4 及び 3 5 6 はわずかに負の勾配を有し、これらの振幅が負で回転角の増大の結果絶対値が若干大きくなることを示す。

20

【 0 1 4 4 】

図 2 0 を参照すれば、X ロッド半径に対する Y ロッド半径の比が 2.0 の場合の回転角に対する高次空間調和成分の振幅がプロットされている。回転角に対する高次空間調和成分振幅の関係は図 1 9 で説明した関係と同様である。詳しくは、六重極成分振幅 A_3 を表す直線 3 6 0 は急峻な勾配を有し、回転角の増大とともに振幅 A_3 が顕著に増大することを示す。八重極成分振幅 A_4 を表す直線 3 6 2 は極めて緩やかな勾配を有し、回転角の増大にともなう A_4 の増大が僅かでしかないことを示す。それぞれが振幅 A_8 及び A_6 を表す直線 3 6 4 及び 3 7 0 は実質的に平坦であるが、振幅 A_5 及び A_7 を表す直線 3 6 6 及び 3 6 8 はわずかに負の勾配を有し、回転角の増大の結果、これらの振幅が変化しないままであるか、または負で絶対値が若干大きくなることを示す。

30

【 0 1 4 5 】

図 2 1 を参照すれば、四重極軸 4 2 0 の周りに角度の回転を受けた Y ロッドを有する別の四重極ロッドセットが断面図で示されている。本四重極ロッドセットは、X ロッド 4 1 2 及び 4 1 4、Y ロッド 4 1 6 及び 4 1 8、及び四重極軸 4 2 0 を有する。Y ロッドの半径は r_y であり、X ロッドの半径は r_x である。全てのロッドは中心軸 4 2 0 から距離 r_0 にあり、 $r_y = r_0$ である。この場合は、X ロッドの半径が Y ロッドの半径より大きい ($r_x > r_y$)。Y ロッドは X ロッド 4 1 2 に向けて回転させてある。図 2 2 ~ 2 6 は、図 2 1 の四重極に対しそれぞれ 1.20、1.40、1.60、1.80 及び 2.0 の r_x / r_y 比について、様々な回転角に対する高次調和成分の振幅を示す。それぞれの回転角に対して、 A_1 を小さくするように X ロッド 4 1 4 並びに Y ロッド 4 1 6 及び 4 1 8 に対する X ロッド 4 1 2 に印加される電圧の比を選んだ。次いで角度を若干調節して $A_1 < 1 \times 10^{-5}$ とした。すなわち A_1 をゼロに極めて近づけた。したがって、図 2 2 ~ 2 6 は $A_1 = 0$ の場合についての調和成分の振幅を示す。図 2 2 ~ 2 6 は - 0.02 ~ - 0.06 の

40

50

範囲の八重極成分を示す。望ましければ、より大きな八重極成分を付加することができよう。八重極成分はロッド半径比によってほとんど決定され、回転角ではわずかにしか変化しない。同時に、図示される角度範囲に対しては ($\theta = 0$ における) 0 から $+0.06$ の範囲の六重極成分が回転によって導入される。しかし、この場合は、八重極成分と六重極成分が逆の符号 ($A_3 > 0$ 及び $A_4 < 0$) を有する。

【0146】

図22に、Yロッド半径に対するX半径ロッドの比が1.2の場合の図21に示される回転角 θ に対する高次空間調和成分の振幅がプロットされている。六重極成分振幅 A_3 を表す直線422は正の比較的急峻な勾配を有し、回転角 θ の増大にともない A_3 がかなり増大することを示す。八重極成分振幅 A_4 を表す直線424は極めて緩やかな勾配しか有しておらず、回転角 θ の増大にともない A_4 が負で絶対値がやや小さくなることを示す。振幅 A_5 を表す直線426は僅かな負の勾配を有し、回転角 θ の増大にともない振幅 A_5 が負で絶対値が若干大きくなることを示す。それぞれが振幅 A_8 , A_7 及び A_6 を表す直線432, 434及び428は比較的平坦であり、回転角 θ の増大に対してこれらの振幅は小さいままであることを示す。

10

【0147】

図23に、Yロッド半径に対するXロッド半径の比が1.4の場合の回転角 θ に対する高次空間調和成分の振幅がプロットされている。六重極成分振幅 A_3 を表す直線436は比較的急峻な勾配を有し、回転角 θ の増大にともない A_3 が正比例してかなり増大することを示す。八重極成分振幅 A_4 を表す直線438は極めて緩やかな勾配しか有しておらず、回転角 θ の増大にともない A_4 が負で絶対値がやや小さくなることを示す。それぞれが振幅 A_5 及び A_6 を表す直線440及び442は緩やかな負の勾配を有し、回転角 θ の増大にともないこれらの振幅が負で絶対値が若干大きくなることを示す。それぞれが振幅 A_7 及び A_8 を表す直線444及び446は実質的に平坦なままであり、これらの振幅は回転角 θ に関して小さいままであることを示す。

20

【0148】

図24を参照すれば、Yロッド半径に対するXロッド半径の比が1.6の場合の回転角 θ に対する高次空間調和成分の振幅がプロットされている。六重極成分振幅 A_3 を表す直線450は正の比較的急峻な勾配を有し、回転角 θ の増大にともない A_3 がかなり増大することを示す。八重極成分振幅 A_4 を表す直線452は極めて緩やかな正の勾配を有し、回転角 θ の増大にともない A_4 が負で絶対値がやや小さくなることを示す。それぞれが振幅 A_5 及び A_6 を表す直線454及び456は緩やかな負の勾配を有し、回転角 θ の増大にともないこれらの振幅が負で絶対値が若干大きくなることを示す。それぞれが振幅 A_7 及び A_8 を表す直線458及び460は実質的に平坦であり、これらの振幅は回転角 θ が増大しても小さいままであることを示す。

30

【0149】

図25を参照すれば、Yロッド半径に対するXロッド半径の比が1.8の場合の回転角 θ に対する高次空間調和成分の振幅がプロットされている。六重極成分振幅 A_3 を表す直線464は比較的急峻な正の勾配を有し、回転角 θ の増大にともない振幅 A_3 がかなり増大することを示す。八重極成分振幅 A_4 を表す直線462は極めて緩やかな勾配しか有しておらず、回転角 θ の増大にともない A_4 が負で絶対値がやや小さくなることを示す。それぞれが振幅 A_5 及び A_6 を表す直線466及び468は緩やかな負の勾配を有し、回転角 θ の増大にともないこれらの振幅が負で絶対値が若干大きくなることを示す。それぞれが振幅 A_7 及び A_8 を表す直線470及び472は実質的に平坦であり、これらの振幅は回転角 θ が変化しても小さいままであることを示す。

40

【0150】

図26を参照すれば、Yロッド半径に対するXロッド半径の比が2.0の場合の回転角 θ に対する高次空間調和成分の振幅がプロットされている。直線476は六重極成分振幅 A_3 を表し、比較的急峻な勾配を有しており、回転角 θ の増大にともない振幅 A_3 がかなり増大することを示す。八重極成分振幅 A_4 を表す直線474は極めて緩やかな勾配しか

50

有しておらず、回転角の増大にともない A_4 が負で絶対値がやや小さくなることを示す。それぞれが振幅 A_5 及び A_6 を表す直線478及び480は緩やかな負の勾配を有し、負で回転角の増大にともないこれらの振幅が絶対値が若干大きくなることを示す。それぞれが振幅 A_7 及び A_8 を表す直線482及び484は実質的に平坦であり、これらの振幅は回転角が増大しても小さいままであることを示す。

【0151】

四重極電場と六重極電場を併用する質量分析

八重極電場と六重極電場がともに付加された四重極マスフィルタは、付加される多重極電場及び印加されるDC電圧の符号が正しければ、質量分析に用いることができる。両符号の A_3 項及び A_4 項を含む四重極についてピーク形状のシミュレーションを行った。シミュレーションは論文、ディー・ジェイ・ダグラス及びエヌ・ブイ・コネンコフ、「円形ロッドをもつ四重極マスフィルタのピーク形状への6次及び10次空間調和成分の影響」、2002年、第16巻、p.1425-1431に説明されるようにして行った。

【0152】

図27は純四重極電場についてのピーク形状490及び振幅 $A_4 = +0.020$ の八重極電場が付加され、 $a > 0$ である、四重極電場（振幅 $A_2 = 1$ ）についてのピーク形状492を示す。本明細書に参照として含まれる、2002年8月5日に出願された、マイケル・シュダコフ、チュアン・ファン・ディン及びディー・ジェイ・ダグラスの、名称を「実質的四重極電場を発生するための改善された形状寸法」とする、米国特許出願第10/211238号の明細書に説明されているように、そのような付加八重極電場はYロッドの直径がXロッドの直径より大きなロッドセットを用いることによってつくることができる。正イオンに対しては、正DC電圧がXロッドに印加されれば、付加八重極電場によるピーク形状は純四重極電場のピーク形状と同様の通過イオン数及び分解能を有する。同じ通過イオン数及び分解能を得るには a の値を若干小さくする必要がある。

【0153】

八重極電場が付加された四重極電場に対しては、 $A_2 > 0$ である場合に、 A_4 の符号について2つの選択肢があり、 a の符号について（または、等価的に印加DC電圧の極性について）2つの選択肢があつて、総合して4つの可能な組合せがある。しかし、これらの全てが物理的に異なるわけではない。 A_2 、 A_4 かつ $A_2 > 0$ である場合、電場は以下のように説明される。

【0154】

(1) $A_4 > 0$, $a > 0$

電場は、正電極方向で四重極電場より強くなり、負電極方向で弱くなる。

【0155】

(2) $A_4 > 0$, $a < 0$

電場は負電極方向で強くなり、正電極方向で弱くなる。

【0156】

(3) $A_4 < 0$, $a > 0$

電場は負電極方向で強くなり、正電極方向で弱くなる。

【0157】

(4) $A_4 < 0$, $a < 0$

電場は正電極方向で強くなり、負電極方向で弱くなる。

【0158】

すなわち、(1)及び(4)が物理的に等価であり、(2)及び(3)が物理的に等価である。これらはx方向とy方向が入れ換わる点だけが異なる。2002年8月5日に出願された、マイケル・シュダコフ、チュアン・ファン・ディン及びディー・ジェイ・ダグラスの、名称を「実質的四重極電場を発生するための改善された形状寸法」とする、米国特許出願第10/211238号の明細書に示されているように、正イオンに対しては(1)及び(4)の場合にのみ良好なピーク形状及び通過イオン数が得られ、負イオンに対しては(2)及び(3)の場合にのみ良好なピーク形状及び通過イオン数が得られる。図2

7のピーク492は(1)の場合に対応する。六重極成分も付加される場合には、4つの場合の全てが異なる。

【0159】

図28は、ピーク形状494及びピーク形状496を示す。ピーク形状494は、八重極振幅 $A_4 = +0.020$ が付加され、六重極振幅 $A_3 = +0.02$ が付加された四重極電場による正イオンに対するピーク形状である。ピーク形状496は、八重極振幅 $A_4 = +0.020$ が付加され、六重極振幅 $A_3 = -0.02$ が付加された四重極電場による正イオンに対するピーク形状である。付加六重極によるピーク形状及び通過イオン数は、八重極電場だけが付加された四重極のピーク形状及び通過イオン数(図27)に非常に似ている。さらに、正及び負の六重極項についてのピーク形状は基本的に同じである。式(19.7)を吟味すると、置換 $x \rightarrow -x$ を行うことによって六重極項の符号を変え得ることが示される。この時に八重極項の符号は変わらない。したがって、八重極成分が付加されたロッドセットは、正及び負の A_3 について、これらはY軸に関する鏡映であることだけが異なるから、同じピーク形状を示すと考えられる。

10

【0160】

図29は、 $A_2 = +1.0$, $A_4 = +0.02$, $a = -0.246$ 及び $A_3 = 0$ のときの正イオンに対するピーク形状498及び、 $A_2 = +1.0$, $A_4 = +0.02$, $a = -0.246$ 及び $A_3 = +0.02$ のときの正イオンに対するピーク形状500を示す。上述したように、 a についての負値は、正DC電圧がYロッドに接続され、負DC電圧がXロッドに接続されることを意味する。付加六重極成分がない場合、これは上の(2)の場合に相当し、ピーク498は2つのピークにひどく分裂している。 $A_3 = +0.02$ の六重極成分が付加された場合のピーク500は分裂しておらず、分解能及び通過イオン数が改善されている。分解能($R_{1/2} = 287$)は図28($A_2 = +0.02$, $A_3 = 0$)の分解能と同等である。通過イオン数は六重極電場を含まない同じ電場及び同様の分解能における純四重極電場(図27)の通過イオン数の約3倍である。

20

【0161】

図30は、2つのピーク形状502及び504を示す。ピーク形状502及び504はいずれも正イオンに対するピーク形状である。ピーク形状502については、 $A_2 = +1.0$, $A_3 = +0.020$, $A_4 = +0.020$ 及び $a = -0.246$ である。ピーク形状504については、 $A_2 = +1.0$, $A_4 = +0.02$, $a = -0.246$ 及び $A_3 = -0.020$ である。期待通り、正及び負の A_3 に対してピーク形状は同じであり、いずれの場合にも六重極成分が付加されずに形成された分裂ピーク(図29, ピーク498)よりもピーク形状及び通過イオン数が改善される。

30

【0162】

図31は正イオンに対するピーク形状506及び508を示し、いずれのピークもひどく分裂している。ピーク形状506については、 $A_2 = 1.0$, $A_4 = -0.02$, $A_3 = -0.02$ 及び $a = +0.247$ である。ピーク形状508については、 $A_2 = 1.0$, $A_4 = -0.02$, $A_3 = +0.020$ 及び $a = -0.247$ である。六重極電場がない場合には、 $A_2 = 1$, $A_4 = +0.02$, $a = -0.246$ の場合(図30)に等価なひどい分裂ピークがある。六重極電場が付加されると、もはや図30の場合と等価ではない。異なる電場がつけられ、ひどい分裂ピークはそのままである。しかし、正及び負の A_3 ではやはり等価なピーク形状が与えられる。

40

【0163】

図32は正イオンに対するピーク形状510及びピーク形状512を示す。ピーク形状510については、 $A_2 = 1.00$, $A_4 = -0.020$, $a = -0.2365$ 及び $A_3 = +0.02$ である。ピーク形状512については、 $A_2 = 1.00$, $A_4 = -0.020$, $a = -0.2365$ 及び $A_3 = -0.02$ である。六重極電場がない場合、これらは上の(4)の場合に相当し、良好なピーク形状及び分解能を生じる。六重極電場の付加により、ピークが分裂し、得られる分解能は劣る。

【0164】

50

図 27 ~ 32 の結果は下の表のように要約することができる。

【表 3】

図	A_2	A_4	a	A_3	ピーク A_3 無	ピーク A_3 有
27	1	+0.020	+0.2365	0	良好	
28	1	+0.020	+0.2365	± 0.020	良好	良好 通過イオン数向上
29	1	+0.020	-0.2460	+0.020	分裂	良好
30	1	+0.020	-0.2460	± 0.020	分裂	良好
31	1	-0.020	+0.2470	± 0.020	分裂	分裂
32	1	-0.020	-0.2360	± 0.020	良好	分裂

10

【0165】

上述したように、 A_3 の符号はピーク形状に影響しない。4つの可能性が図 28 (A_4, a) = (+, +)、図 30 (A_4, a) = (+, -)、図 31 (A_4, a) = (-, +) 及び図 32 (A_4, a) = (-, -) に示される。六重極成分が付加される場合には、 a の符号にかかわらず、 A_2 及び A_4 の符号が同じ場合にのみ、良好なピーク形状が得られることがわかる。

20

【0166】

図 27 ~ 32 のデータは付加六重極電場を有する系への八重極電場の付加の効果を考察することによって下の表のように要約することもできる。

【表 4】

図	A_2	A_4	a	A_3	無 A_4 時ピーク	有 A_4 時ピーク
27	1	+0.020	+0.2365	0	良好	
28	1	+0.020	+0.2365	± 0.020	良好	良好
29	1	+0.020	-0.246	+0.020	不良	良好
30	1	+0.020	-0.246	± 0.020	不良	良好
31	1	-0.020	+0.247	± 0.020	良好	分裂
32	1	-0.020	-0.236	± 0.020	不良	分裂

30

【0167】

正イオンでは、六重極電場が存在する場合、上述したように、Xロッドに正DC電圧が印加されれば ($a > 0$)、良好なピーク形状及び通過イオン数を得ることができる。正DC電圧がYロッドに印加されれば ($a < 0$)、通過イオン数及び分解能は劣る。しかし、正DC電圧がYロッドに印加され、正八重極成分が電場に付加されれば (図 30)、良好なピーク形状及び通過イオン数が回復される。負八重極成分が付加されれば (図 32)、ひどく分裂したピークが生じる。

40

【0168】

さらに高次の多重極電場の付加によってマスフィルタの動作を改善することができる。例えば図 33 は、それぞれ純四重極電場及び十六重極電場 ($n = 8$) が付加された四重極電場によって得られたピーク形状 516 及び 514 を示す。十六重極電場の付加により同じ分解能に対して通過イオン数が約 4 倍に増大する。

【0169】

軸方向射出とともに用いられる本発明の別の変形及び改変が可能である。例えば、本口

50

ッドセットを、特許文献3の図2に示されるようにデューティサイクルを改善するために別のイオントラップと組み合わされた、質量選択軸方向射出のためのイオントラップとして用いることができる。軸方向射出をともなう本ロッドセットは、特許文献3の図4に示されるように、 $2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ($2.67 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)のような低圧において動作させることもできる。さらに、軸方向射出をともなう本ロッドセットは、フラグメントイオンを生成し、続いて質量分析のためにフラグメントイオンを軸方向に射出するための衝突セルとして用いることができる。イオンを比較的高エネルギーで注入して、バックグラウンドガスによるかまたは本ロッドセット内でのイオンの共鳴励起によりフラグメント化をおこさせることでフラグメントイオンを形成することができる。軸方向射出のために用いられる同じロッドセットを安定度図の先端におけるイオンの質量選択をともなうマスフィルタとして動作させることが望ましい場合もある(非特許文献8)。六重極電場が付加されたロッドセットは、上述したように、マスフィルタとして動作させることができる。

10

【0170】

上述の議論は円柱ロッド及び形状寸法が正確なロッドを扱っているが、当業者には、本発明が他のロッド形状を用いても実施され得ることが理解されるであろう。また、ロッドは、例えば米国特許第4328420号明細書に説明されるように、ワイアで構成することもできよう。また、直線中心軸を有する四重極電極系に関して上で説明したが、当業者には、曲線中心軸を有する四重極電極系を用いても本発明を実施できることが理解されるであろう。そのような改変または変形の全ては、本明細書に添付される特許請求の範囲によって定められる本発明の範囲内にあると考えられる。

20

【図面の簡単な説明】

【0171】

【図1】四重極ロッドセットを簡略な斜視図で示す

【図2】四重極質量分析計に対する様々な安定領域をもつ通常の安定度図を示す

【図3】0%、2%、5%及び10%の六重極成分を有する実質的四重極電場を与えるに適する電極形状を示すグラフである

【図4】+2.0%の六重極成分を有する実質的四重極電場を与えるに適する電極形状を示すグラフである

【図5】+5.0%の六重極成分を有する実質的四重極電場をつくるに適する電極形状を示すグラフである

30

【図6】-5.0%の六重極成分を有する実質的四重極電場をつくるに適する電極形状を示すグラフである

【図7】実質的四重極電場に六重極成分を付加するに適する、Yロッドの、一方のXロッドに向かい、他方のXロッドから離れる方向への回転を示す断面図である

【図8】0°と20.0°の間の角度についての、調和成分振幅対2本のYロッドの角変位のグラフである

【図9】0°と5.0°の間の角度についての、調和成分振幅対2本のYロッドの角変位のグラフである

【図10】純四重極電場、+2.0%の六重極電場が付加された四重極電場及び-2.0%の六重極電場が付加された四重極電場をもつマスフィルタによる通過イオン数のグラフである

40

【図11】+2.0%及び-2.0%の六重極電場が付加された四重極電場によるX及びY方向におけるイオンの軌跡を示す

【図12】純四重極電場、+2.0%の六重極電場が付加された四重極電場及びXロッドに印加された正DC並びに+2.0%の六重極電場が付加された四重極電場及びXロッドに印加された負DCによる、四重極マスフィルタのピーク形状及び通過イオン数を示す

【図13】軸方向射出にかかわる本発明の態様を実施することができる質量分析計システムの概念図である

【図14】2%の六重極電場及び2%の八重極電場を有する実質的四重極電場をつくるに

50

適する電極形状を示すグラフである

【図15】Yロッドの、一方のXロッドに向かい、他方のXロッドから離れる方向への回転を示し、Xロッドに対して大きくされたYロッドの半径も示す断面図である

【図16】Xロッド半径に対するYロッド半径の比が1.2の図15の四重極電場についての回転角の変化に対する高次空間調和成分振幅の変化をプロットしたグラフである

【図17】Xロッド半径に対するYロッド半径の比が1.4の図15の四重極電場についての回転角の変化に対する高次空間調和成分振幅の変化をプロットしたグラフである

【図18】Xロッド半径に対するYロッド半径の比が1.6の図15の四重極電場についての回転角の変化に対する高次空間調和成分振幅の変化をプロットしたグラフである

【図19】Xロッド半径に対するYロッド半径の比が1.8の図15の四重極電場についての回転角の変化に対する高次空間調和成分振幅の変化をプロットしたグラフである

10

【図20】Xロッド半径に対するYロッド半径の比が2.0の図15の四重極電場についての回転角の変化に対する高次空間調和成分振幅の変化をプロットしたグラフである

【図21】Yロッドの、一方のXロッドに向かい、他方のXロッドから離れる方向への回転を示し、Xロッドの半径がYロッドの半径に対して大きくされている断面図である

【図22】Yロッド半径に対するXロッド半径の比が1.2の図21の四重極電場についての回転角の変化に対する高次空間調和成分振幅の変化をプロットしたグラフである

【図23】Yロッド半径に対するXロッド半径の比が1.4の図21の四重極電場についての回転角の変化に対する高次空間調和成分振幅の変化をプロットしたグラフである

【図24】Yロッド半径に対するXロッド半径の比が1.6の図21の四重極電場についての回転角の変化に対する高次空間調和成分振幅の変化をプロットしたグラフである

20

【図25】Yロッド半径に対するXロッド半径の比が1.8の図21の四重極電場についての回転角の変化に対する高次空間調和成分振幅の変化をプロットしたグラフである

【図26】Yロッド半径に対するXロッド半径の比が2.0の図21の四重極電場についての回転角の変化に対する高次空間調和成分振幅の変化をプロットしたグラフである

【図27】純四重極電場をもつマスフィルタ及び振幅が $A_4 = +0.020$ の八重極電場が付加された四重極電場をもつマスフィルタによる通過イオン数のグラフである

【図28】振幅が $A_2 = 1.0$ で $a = 0.2365$ の四重極電場、振幅が $A_3 = +0.02$ の六重極電場及び振幅が $A_4 = +0.02$ の八重極電場をもつマスフィルタ、及び $a = 0.2365$ 、振幅が $A_3 = -0.02$ の六重極電場及び振幅が $A_4 = +0.02$ の八重極電場を有する四重極電場をもつマスフィルタによる通過イオン数のグラフである

30

【図29】+2%の六重極電場及び+2%の八重極電場が付加された、 $a = -0.246$ の四重極電場をもつマスフィルタ、及び+2%の八重極電場が付加された、 $a = -0.246$ の四重極電場をもつマスフィルタによる通過イオン数のグラフである

【図30】-2%の六重極電場及び+2%の八重極電場が付加された、 $a = -0.246$ の四重極電場をもつマスフィルタ、及び+2%の八重極電場が付加された、 $a = -0.246$ の四重極電場をもつマスフィルタによる通過イオン数のグラフである

【図31】+2%の六重極電場及び-2%の八重極電場が付加された、 $a = 0.247$ の四重極電場をもつマスフィルタ、及び、-2%の六重極電場及び-2%の八重極電場が付加された、 $a = 0.247$ の四重極電場をもつマスフィルタによる通過イオン数のグラフである

40

【図32】+2%の六重極電場及び-2%の八重極電場が付加された、 $a = -0.2365$ の四重極電場をもつマスフィルタ、及び、-2%の六重極電場及び-2%の八重極電場が付加された、 $a = -0.2365$ の四重極電場をもつマスフィルタによる通過イオン数のグラフである

【図33】 $a = 0.2365$ で2%の十六重極電場が付加された四重極電場をもつマスフィルタ、及び $a = 0.237$ の純四重極電場をもつマスフィルタによる通過イオン数のグラフである

【符号の説明】

【0172】

50

- 1 0 四重極ロッドセット
- 1 2 , 1 4 , 1 6 , 1 8 ロッド
- 2 0 軸
- 2 2 , 2 4 端子
- 1 1 2 , 1 1 4 Xロッド
- 1 1 6 , 1 1 8 Yロッド
- 1 2 0 四重極軸

【図1】

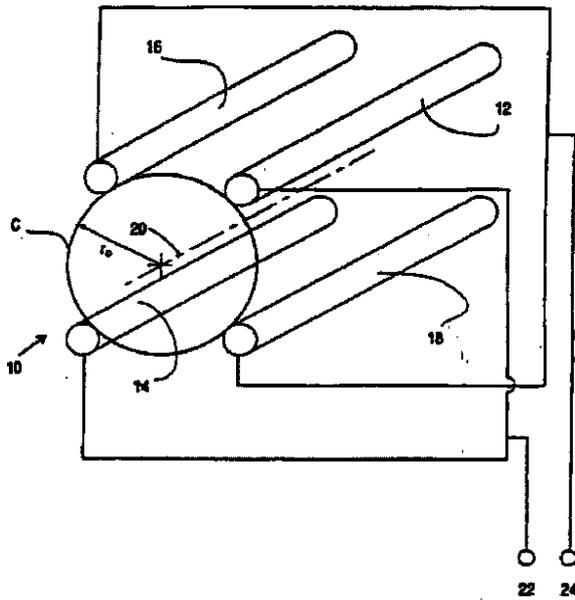
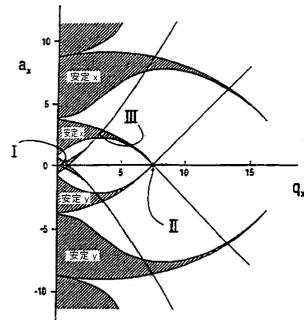
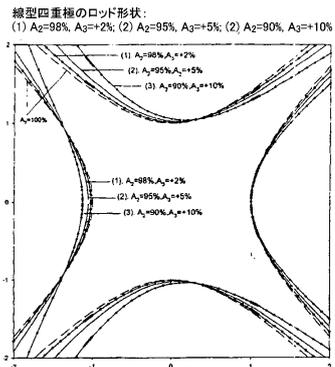


FIG. 1

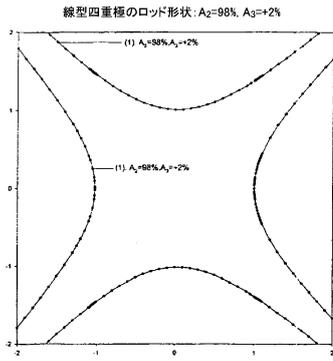
【図2】



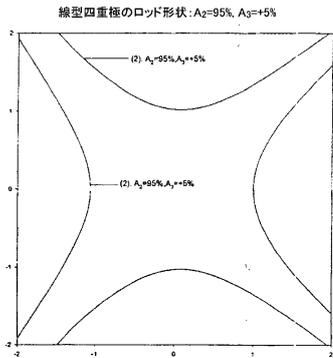
【図3】



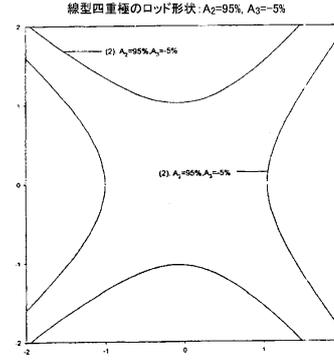
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】

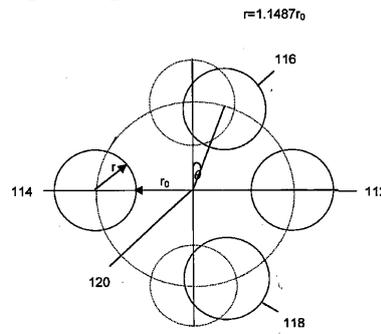
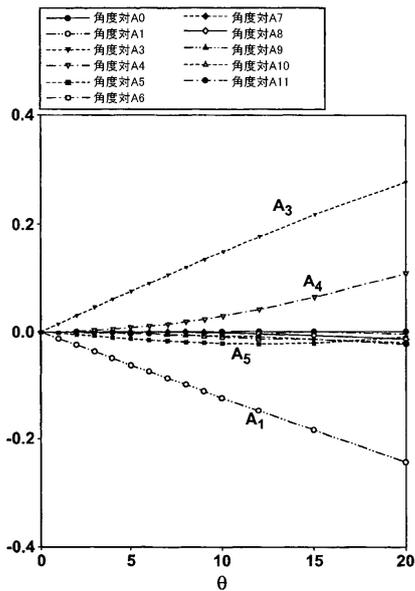
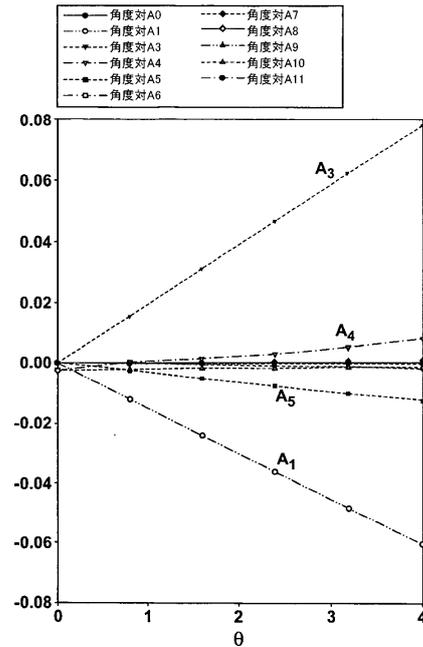


FIG. 7

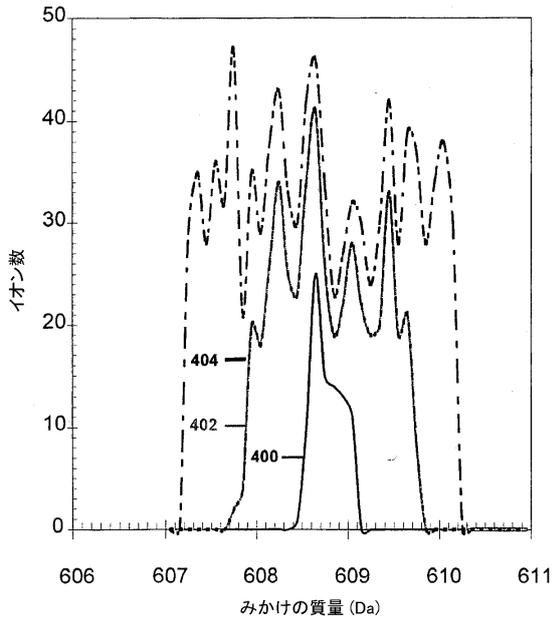
【 図 8 】



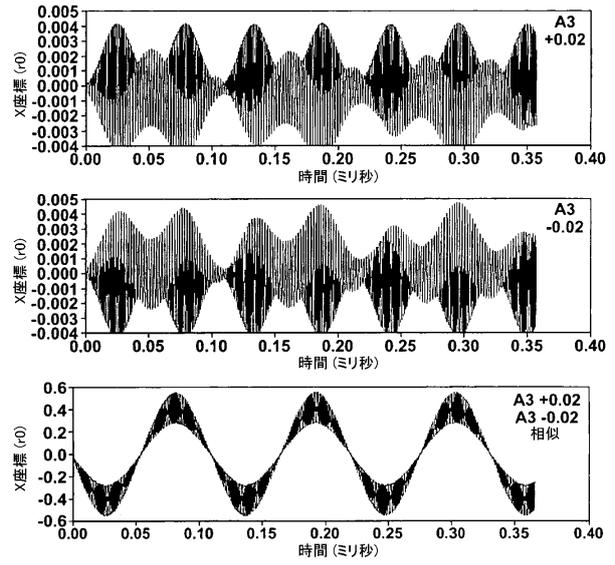
【 図 9 】



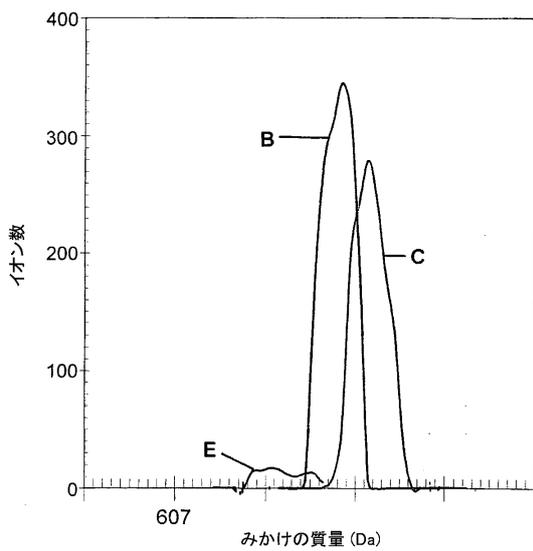
【図10】



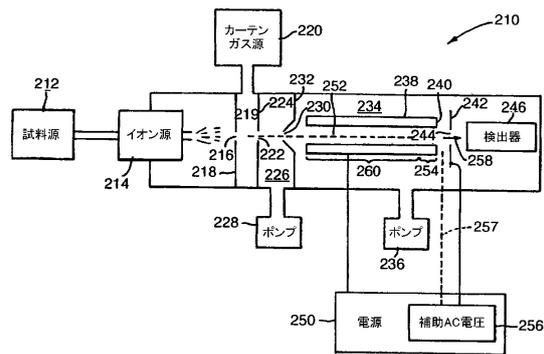
【図11】



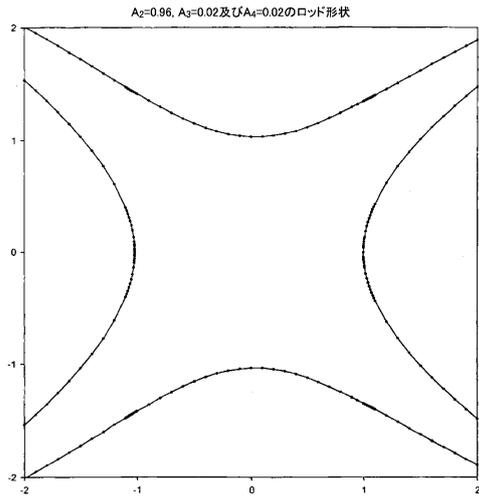
【図12】



【図13】



【図14】



【図15】

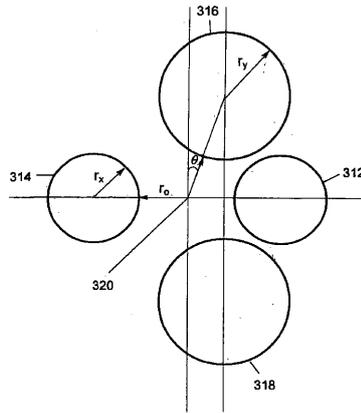
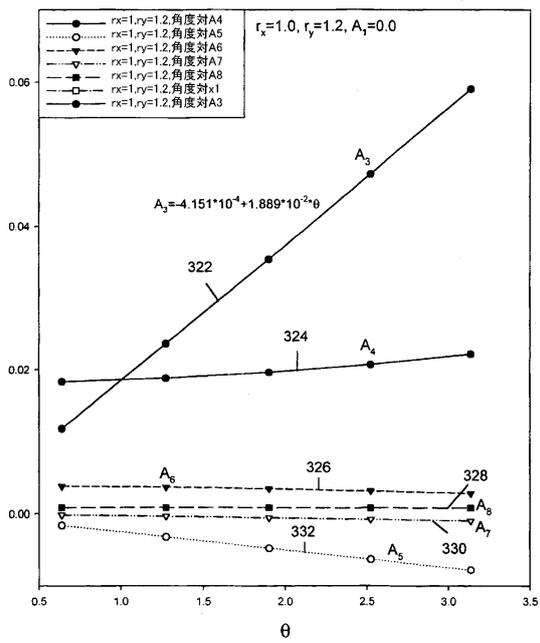
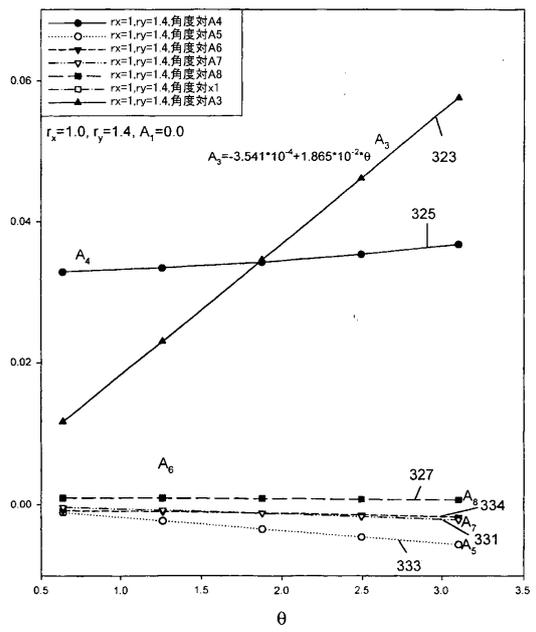


FIG. 15

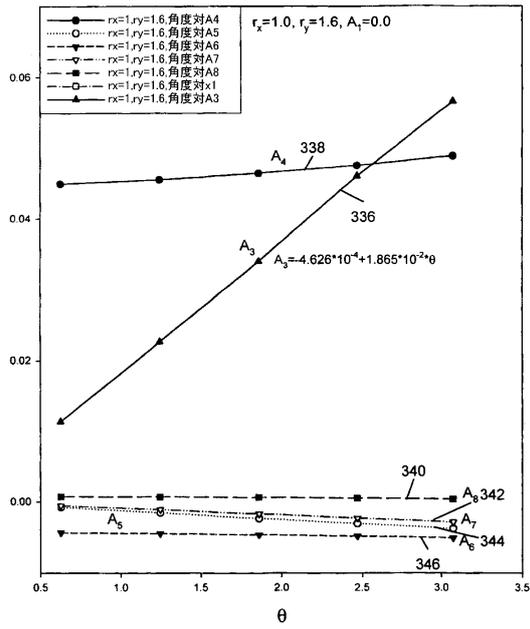
【図16】



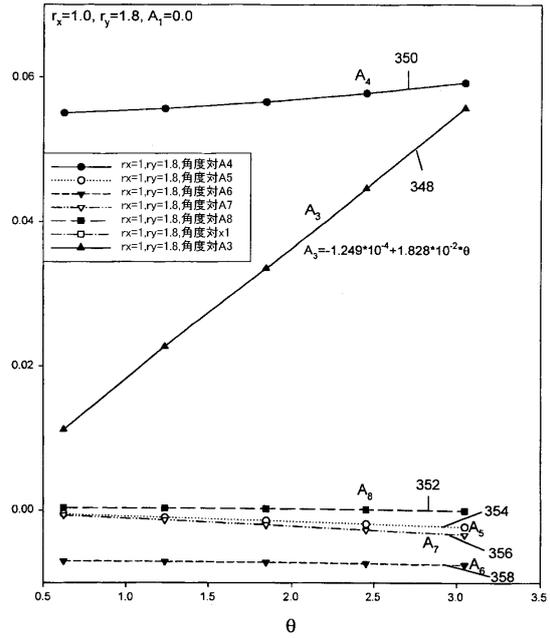
【図17】



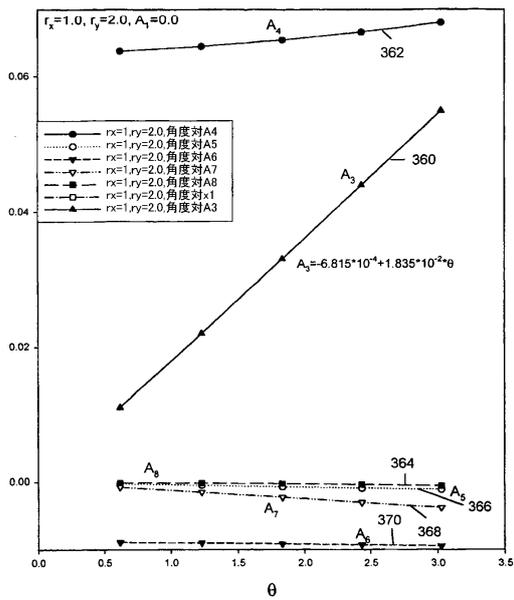
【 図 18 】



【 図 19 】



【 図 20 】



【 図 21 】

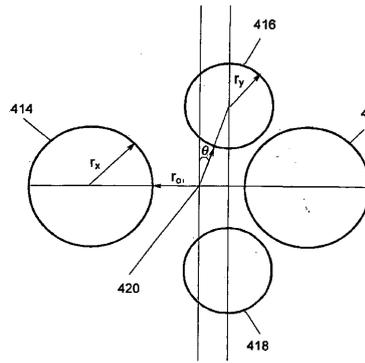
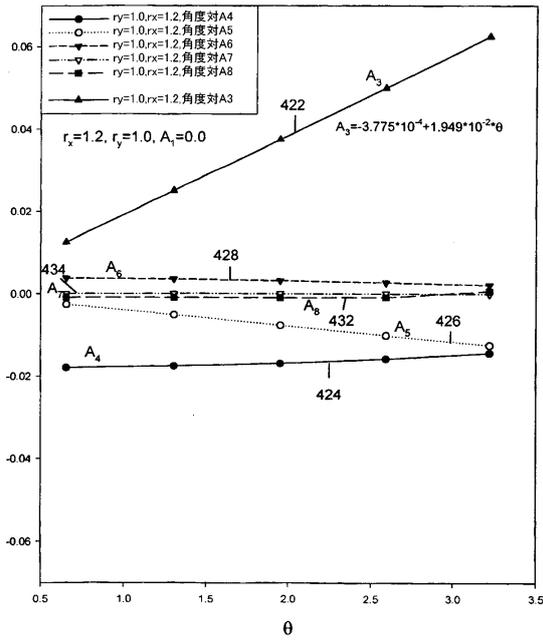
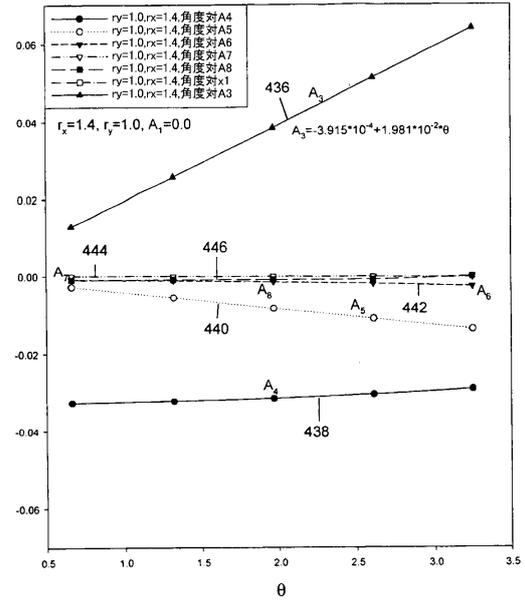


FIG. 21

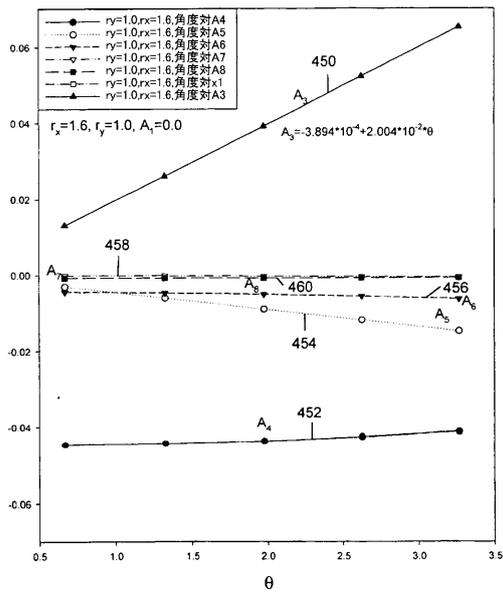
【 2 2 】



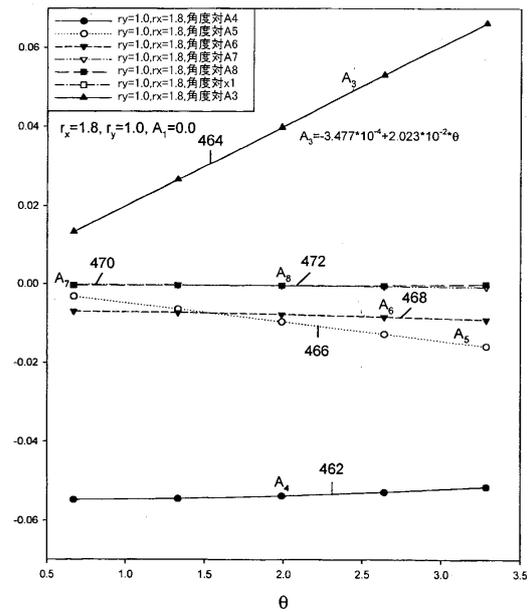
【 2 3 】



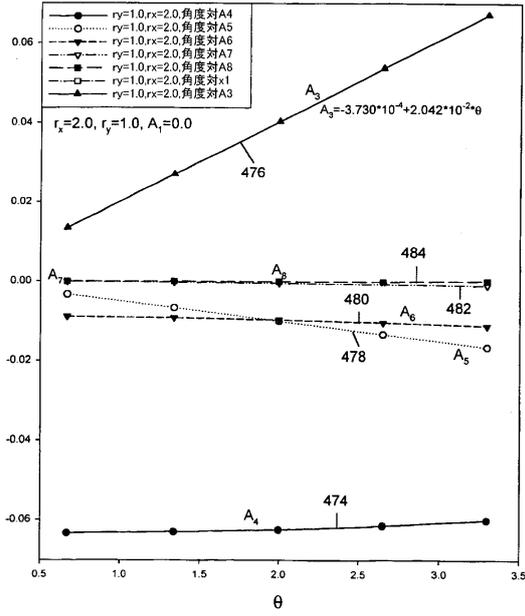
【 2 4 】



【 2 5 】



【 26 】



【 27 】

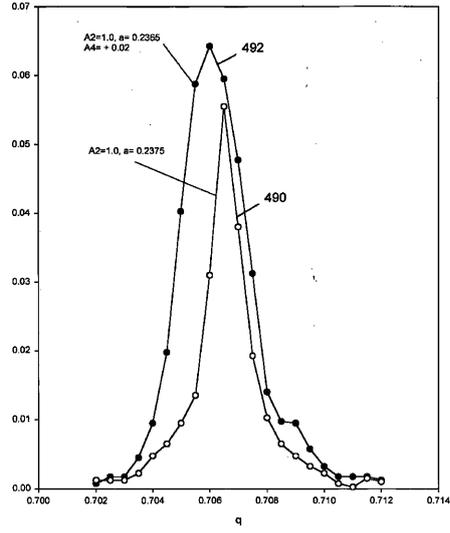


FIG. 27

【 28 】

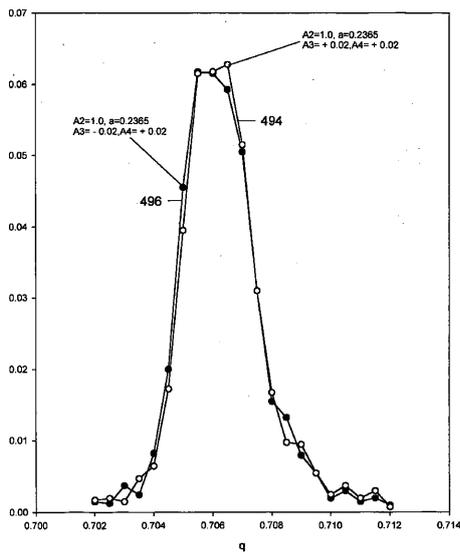


FIG. 28

【 29 】

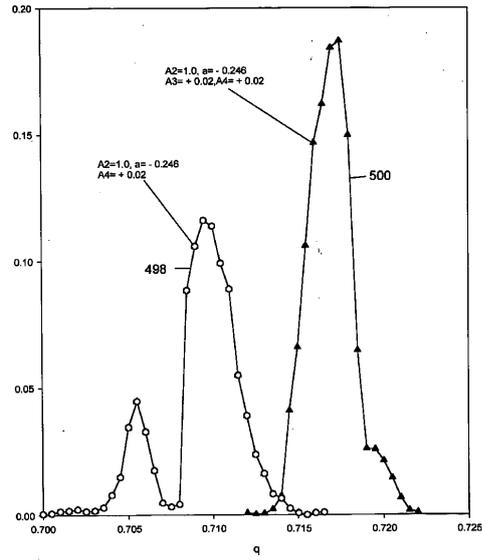


FIG. 29

【 30 】

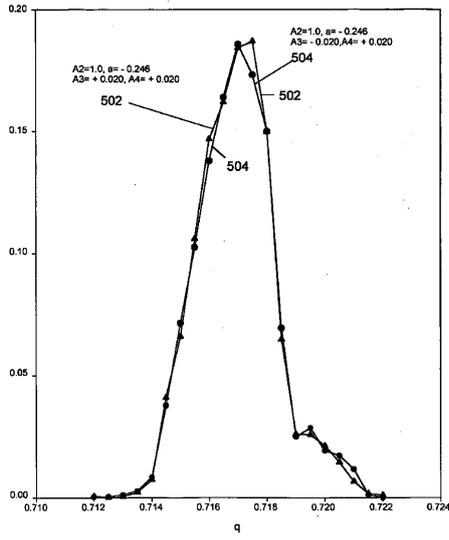


FIG. 30

【 31 】

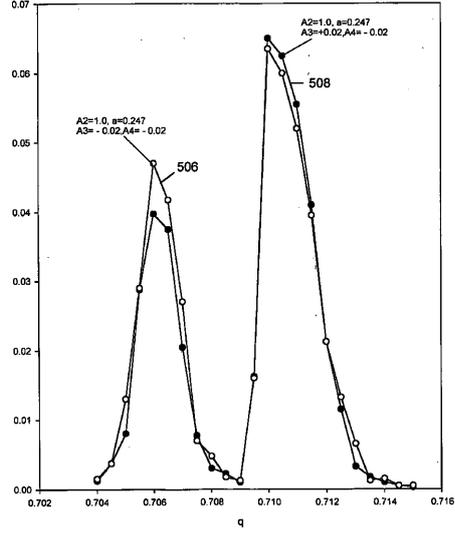


FIG. 31

【 32 】

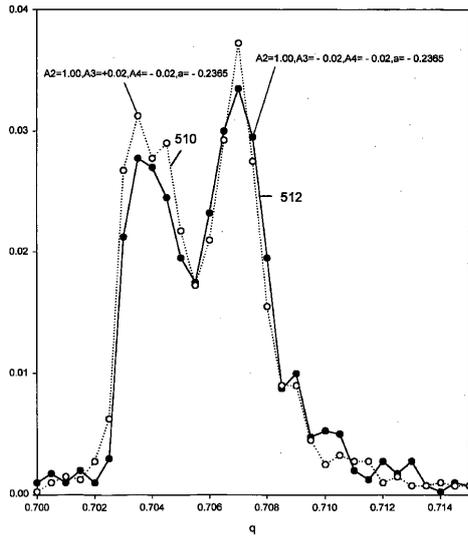


FIG. 32

【 33 】

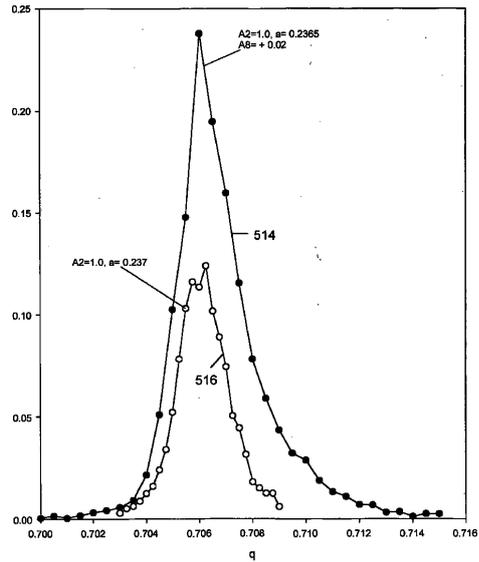


FIG. 33

フロントページの続き

- (74)代理人 100073184
弁理士 柳田 征史
- (74)代理人 100090468
弁理士 佐久間 剛
- (72)発明者 ダグラス, ドナルド ジェイ
カナダ国 ヴィー5ズィー 1ティー1 プリティッシュコロンビア州 ヴァンクーヴァー ダブ
リュ シックスティーンズ アヴェニュー 105-876
- (72)発明者 デイン, チュアン-ファン
カナダ国 ヴィー5エヌ 3ビー6 プリティッシュコロンビア州 ヴァンクーヴァー イー32
アヴェニュー 1742
- (72)発明者 ロンドリー, フランク
カナダ国 ケイ9ジェイ 6エックス6 オンタリオ州 ピーターボロー アールアールナンバー
5 カントリー ロード 11 2560

審査官 石田 佳久

- (56)参考文献 特開平10-069881(JP, A)
特表2002-518810(JP, A)
特開2003-234082(JP, A)
特表2005-535080(JP, A)
J. Franzen, SIMULATION STUDY OF AN ION CAGE WITH SUPERIMPOSED MULTIPOLE FIELDS, Intern
ational Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1991年 5月15日, Vol. 1
06, p. 63-78

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01J 49/42
G01N 27/62
Science Direct