

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4001100号  
(P4001100)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月24日(2007.8.24)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>HO 1 J 49/40</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 J	49/40
<b>GO 1 N 27/62</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 1 N	27/62 E
		GO 1 N	27/62 K

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-384621 (P2003-384621)	(73) 特許権者	000001993
(22) 出願日	平成15年11月14日(2003.11.14)		株式会社島津製作所
(65) 公開番号	特開2005-149869 (P2005-149869A)		京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
(43) 公開日	平成17年6月9日(2005.6.9)	(74) 代理人	100095670
審査請求日	平成18年2月6日(2006.2.6)		弁理士 小林 良平
		(72) 発明者	山口 真一
			京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
			社島津製作所内
		(72) 発明者	石原 盛男
			大阪府豊中市北緑丘2-1-21-130
			1
		(72) 発明者	豊田 岐聡
			大阪府茨木市畑田町9番35-603
		審査官	松岡 智也
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 質量分析装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 筒形状の飛行空間を形成するために、周方向に複数に分割された同心円状の内側電極と外側電極とを一对とする円筒電極が所定間隔離して配置されて成る第1電極部と、

b) 前記第1電極部の隣接する円筒電極の間に設けられ、イオンの飛行軌道を前記円筒電極の軸方向にずらすべく偏向電場を形成するための第2電極部と、

c) 第2電極部に印加する電圧を制御する手段であって、第2電極部を通過するイオンを前記円筒電極の軸方向にずらすことで螺旋状の飛行軌道を形成するような電圧を印加する第1モードと、第2電極部を通過するイオンを前記円筒電極の軸方向にずらすと略同一の周回軌道を形成するような電圧を印加する第2モードとの切り替えを行う飛行制御手段と、

を備えることを特徴とする質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は質量分析装置に関し、更に詳しくは、飛行時間型の質量分析装置に関する。

【背景技術】

【0002】

飛行時間型質量分析装置(以下、TOFMS(=Time Of Flight Mass Spectrometer)と呼ぶ)では、一般的に、電場により加速したイオンを電場及び磁場を有さない飛行空間内

10

20

に導入し、検出器に到達するまでの飛行時間に応じて各種イオンを質量数毎に分離する。或る質量数差を有する２種類のイオンに対する飛行時間の差はイオンの飛行距離が長いほど大きくなるから、質量分解能を高くするためにはできるだけ飛行距離を長く確保することが好ましい。しかしながら、一般に、装置のサイズなどの制約によって直線的な飛行距離を長くすることは困難であるため、従来より、飛行距離を実効的に長くするような各種の構成が提案されている。

【 0 0 0 3 】

例えば特許文献 1 に記載の装置では、複数のトロイダル型扇形電場を用いて長円形の周回軌道を形成し、この軌道に沿ってイオンを多数回繰り返し周回させることで飛行距離を長くしている。こうした T O F M S では、イオンが周回軌道を周回する回数（周回数）が多いほど飛行距離が長くなり、それに伴って飛行時間も全体として長くなるため、一般的には、周回数を多くするほど質量分解能が向上する。

10

【 0 0 0 4 】

しかしながら、上記のように周回軌道を繰り返し飛行させる構成では、質量数の小さなイオンほど速い速度で軌道を周回するため、周回を繰り返す間に質量数の小さなイオンが周回遅れを生じた質量数の大きなイオンに追いついたり追い越したりしてしまう。こうして異なる周回数を以て周回したイオンが混在して検出器に到達した場合、イオンの周回数が分からない限りそのイオンの質量数を推定することができない。

【 0 0 0 5 】

そこで、こうした問題を避けるために、同一の周回軌道ではなく、周回毎にイオン軌道を徐々にずらして偏平な螺旋状の飛行軌道を形成する構成が、特許文献 2、3 で提案されている。特許文献 2 に記載の T O F M S では、複数の分割された円筒電場を連ねることで多角形状に周回可能な飛行空間を形成し、入射端の円筒電場に導入する際のイオンの入射軌道の角度を工夫することで、イオンが周回する毎に円筒電場の軸方向にずれてゆくようにしている。一方、特許文献 3 に記載の T O F M S では、同様の多角形状の飛行空間を有する構成において、隣接する 2 個の分割円筒電場の間に偏向電場を設け、その偏向電場によって通過するイオンを円筒電場の軸方向に徐々にずらすようにしている。こうしてイオン軌道を螺旋状とすると各周回毎にイオンの到達位置が少しずつ円筒電場の軸方向にずれるため、円筒電場の所定位置からイオンを出射させて検出器に導くと、所定回数だけ円筒電場を周回したイオンを分離して検出器に導入することができる。

20

30

【 0 0 0 6 】

しかしながら、こうした構成の T O F M S では、基本的に偏向電場を発生させる電極の構成やイオンを出射させる位置などによって検出器に導入されるイオンの周回数が決まってしまう。質量分解能はこの周回数に依存するから、装置の構成によって質量分解能が固定化されることになり、質量数がきわめて近いイオン同士を十分に分離することができないおそれがある。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 1 9 5 3 9 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 2 4 3 3 4 5 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 8 6 1 2 9 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明はかかる課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、異なる周回数のイオンを分離できるという螺旋状の飛行軌道の利点を活かしつつ、低廉なコストで質量分解能を任意に設定することができる質量分析装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決するために成された本発明に係る質量分析装置は、

50

a)筒形状の飛行空間を形成するために、周方向に複数に分割された同心円状の内側電極と外側電極とを一对とする円筒電極が所定間隔離して配置されて成る第1電極部と、

b)前記第1電極部の隣接する円筒電極の間に設けられ、イオンの飛行軌道を前記円筒電極の軸方向にずらすべく偏向電場を形成するための第2電極部と、

c)第2電極部に印加する電圧を制御する手段であって、第2電極部を通過するイオンを前記円筒電極の軸方向にずらすことで螺旋状の飛行軌道を形成するような電圧を印加する第1モードと、第2電極部を通過するイオンを前記円筒電極の軸方向にずらすと略同一の周回軌道を形成するような電圧を印加する第2モードとの切り替えを行う飛行制御手段と、

を備えることを特徴としている。

10

#### 【0010】

具体的な一態様として、前記第1電極部はその周方向に複数に分割された略同心円状の内側電極と外側電極とから成る円筒電極であり、その複数の円筒電極は、最後端の円筒電場を出射したイオンが、最初にイオンが入射した円筒電場に再び入射するように、所定間隔離して連ねて配置されることで略多角形筒状の飛行空間を形成して成る構成とすることができる。

#### 【0011】

本発明に係る質量分析装置において、飛行制御手段は第2モードでは例えば第2電極部への印加電圧をゼロにする。これによって第2電極部による偏向電場が存在しなくなり、偏向電場を通過するイオンに対する電場の作用はなくなる。そのため、イオンは偏向電場を通過する際に飛行空間の軸方向にずれず、理想的には筒形状の飛行空間内で同一の軌道、つまり軸方向に直交する平面に含まれる軌道上を周回する。このときには異なる周回数を以て周回しているイオンが混在してしまう可能性があるため、例えば上記飛行軌道に乗せるイオンの質量範囲を限定することで異なる周回数のものが混在することを避ける必要があるが、その代わりに、周回数を非常に多くすることで飛行距離を長くし、質量分解能を高くすることができる。

20

#### 【0012】

一方、飛行制御手段は第1モードでは、第2電極部への印加電圧を所定電圧に設定することで所定の偏向電場を生じさせる。これによって第2電極部を通過するイオンに対して飛行空間の軸方向にずらす力が作用し、イオンは偏向電場を通過する毎に上記軸方向に徐々にずれ、飛行空間内で螺旋状の飛行軌道が形成される。第1電極部の高さは装置の構成に応じて決まっているため、イオンが螺旋状に周回した場合には周回数に限界があってそれに応じて飛行距離にも限界があるが、その代わりに周回毎のイオンは分離可能である。したがって、そうして所定回数だけ螺旋状に周回したイオンを飛行空間から取り出して検出器に導入することができる。

30

#### 【0013】

すなわち、本発明に係る質量分析装置では、イオンが上記飛行空間内に導入されて飛行し始めた後に、飛行制御手段により第1モードと第2モードとを適宜切り替えて、入射されたイオンが同一周回軌道を回るか、或いは螺旋状の軌道を回るかを、各周回毎に制御することができる。質量分解能を高くしたい場合には同一周回軌道を回る機会を増やせばよく、質量分解能を低くしたい場合には同一周回軌道を回る機会を減らす又はなくせばよい。実際には、例えば、質量分解能を設定すると、それに応じて第1モードと第2モードとの適切な切り替えのプログラムを選択し、このプログラムに従って第2電極部へ印加する電圧を制御するような構成とすることができる。

40

#### 【0014】

なお、第2電極部に印加される電圧とイオン軌道との関係は、飛行空間へのイオンの入射方向にも依存する。すなわち、上記飛行空間の軸方向に直交する面に対して或る角度を有して飛行空間へイオンが入射される場合には、偏向電場が存在しないという条件の下でイオンは螺旋状軌道に沿って飛行する。したがって、この場合には、イオンを同一周回軌道に導くために偏向電場を発生させ、偏向電場がなければ飛行空間の軸方向にずれるイオ

50

ンを逆方向にずらすことで同一周回軌道へと導くようにするとよい。

【発明の効果】

【0015】

このように本発明に係る質量分析装置によれば、螺旋状の軌道に沿ってイオンが飛行するように構成された飛行時間型質量分析装置において、煩雑である機械的構成の変更や追加なしに、分析目的等に応じて質量分解能を適宜に変更することができる。したがって、質量数のきわめて近いイオン同士も適切に分離して高い精度で質量分析を行うことができ、また高い質量分解能を要しない場合には短い時間で効率的に質量分析を行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0016】

まず、本発明に係る質量分析装置の特徴であるイオンの飛行制御について、図2の原理構成図を参照して説明する。図2(a)はイオンを飛行させる飛行空間の上面図、図2(b)及び(c)は図2(a)中に示すイオンの飛行軌道Pに沿った概略断面図である。

【0017】

この構成では、同心の二重円筒体を縦半分に切断した形状の内側電極11a、12aと外側電極11b、12bとを一对とする円筒電極11、12が、図示するように所定間隔離して配置されている。この円筒電極11、12に所定の電圧が印加されることによってその内部には円筒電場E1、E2が形成され、この円筒電場E1、E2内でイオンは図2(a)に示すように略円形状に湾曲して飛行する。また、両円筒電極11、12の間の空間ではイオンは円筒電場E1、E2の影響を殆ど受けることなく、ほぼ直線状に飛行する。したがって、円筒電場E1、E2の作用により、イオンの中心軌道は図2(a)中にPで示すようになる。

20

【0018】

一方、両円筒電極11、12の間には、イオンを円筒電場E1、E2の軸方向にずらすための偏向電極20、21、22、23が配置されている。各偏向電極20、21、22、23は、円筒電場E1、E2の軸方向に並ぶ一对の平行平板型の電極が同じ軸方向に複数段に設けられたものである。この一对の平行平板型電極に所定の電圧が印加されることで、その電極間にそれぞれ、イオンを円筒電場E1、E2の軸方向にずらすための偏向電場が形成される。なお、偏向電極20、21、22、23において複数段の平板型電極の対にはそれぞれ異なる電圧(電圧値及び印加時間)を印加することが可能であるように構成されており、それによってイオンを円筒電場E1、E2の軸方向にずらすための偏向電場を各段毎に自由に制御することができる。

30

【0019】

また図示しないが、両円筒電極11、12の間には上記飛行軌道にイオンを入射するための入射側ゲート電極と、上記飛行軌道を周回したイオンをその軌道から離脱させて検出器に導くための出射側ゲート電極とが配置されている。ここでは、イオンは図2(b)に描く矢印Aの方向に、つまり最も上段の周回軌道P1に入射されるものとし、図2(c)に描く矢印Bの方向に、つまり最も下段の周回軌道PEから出射されるものとする。

【0020】

40

いま、図2(a)に示すようにイオンが入射されたとき、偏向電極20、21、22、23への印加電圧をゼロとすると偏向電場が発生しない。そのため、最上段の周回軌道P1に導入されたイオンはその軌道上を回り続ける。また、その下段の周回軌道上を飛行しているイオンが存在する場合には、そのイオンはその同一の軌道上を回り続ける。すなわち、図2(b)に描いたような、円筒電場E1、E2の軸方向に直交する平面に含まれる飛行軌道をとる。こうした飛行軌道を周回している限りイオンは出射ゲート電極に到達しないので、理論的には限りなく飛行を続けることができ、飛行距離を非常に長くすることができる。但し、同一飛行軌道上に異なる質量数のイオンが存在する場合には、その質量数によってイオンの飛行速度が相違するため、周回途中で追いつきや追い越しが生じてしまい、周回数の異なるイオンが混在して分離不能となり得る。

50

## 【0021】

次に、偏向電極20、21、22、23へ所定の電圧Vを印加した場合を考える。これによって各偏向電極20、21、22、23に含まれる平行平板型電極には偏向電場が発生し、通過するイオンに対して円筒電場E1、E2の軸方向にずらすような力を与える。そのため、イオンの飛行軌道は図2(c)に示すように、各周回毎に1段ずつ下方の平行平板型電極に移行するような軌跡を描き、全体として螺旋状に下降する飛行軌道となる。この軌道に沿って飛行するイオンは最終的に必ず出射ゲート電極に到達し、軌道を離れて検出器へと導入される。但し、この場合には、入射したイオンが出射するまでの周回数が決まっているため、飛行距離が一定であり、それによって質量分解能が決まってしまう。

## 【0022】

本実施例による質量分析装置では、分析対象である各種のイオンが最上段の周回軌道P1に導入された後、偏向電極20、21、22、23へ印加する電圧を適宜に制御し(必要に応じて同一偏向電極20、21、22、23内の各段の平行平板型電極対に異なる電圧を印加し)、偏向電場を発生させたり逆に消滅させたりすることによって、図2(a)に示すような同一軌道上でイオンを飛行させたり、或いは図2(c)に示すように螺旋状軌道上でイオンを飛行させたりする。それによって、イオンが入射されてから出射するまでの飛行距離を任意に(但し離散的である)変化させることができるから、質量分解能を変更することができる。

## 【0023】

続いて、上記原理を利用した本発明の一実施例である質量分析装置について、図面を参照して説明する。図1は本実施例による質量分析装置の概略構成図であり、飛行空間3については図2(a)と同様の上面図として記載している。

## 【0024】

本実施例の質量分析装置の構成では、同一形状の6個の円筒電極11、12、13、14、15、16はそれぞれ、同心二重円筒体を回転角度60°で切断した形状となっており、それら円筒電極11~16を軸Oを中心にして等回転角度離間して配置している。これによって略六角筒形状の飛行空間3が形成され、その飛行空間3内を通過するイオンの中心軌道は図1中にPで示すようになる。円筒電極13、14の間には、上記説明と同様の構成の偏向電極20、21が設けられ、ここを通過するイオンを軸Oの方向にずらすことができるようになっている。また、円筒電極11、16の間にはイオン源1で生成されたイオンを飛行空間3内に導入するための入射側ゲート電極2と、飛行空間3からイオンを導出して検出器5へと送るための出射側ゲート電極4とが、軸O方向に離れた所定位置に設けられている。円筒電極11~16の配置などは図2と相違するものの、基本的な構成及び飛行軌道は同様である。

## 【0025】

各円筒電極11~16には同一の円筒電場E1~E6を発生するように飛行軌道用電圧発生部6から所定の電圧が印加され、偏向電極20、21には偏向電圧発生部7から所定の電圧が印加される。こうした各電圧発生部6、7による印加電圧はコンピュータ等を中心に構成される制御部8により制御される。なお、前述したように、偏向電圧発生部7は、円筒電場E1~E6の軸O方向に並べられた偏向電極20、21の各段にそれぞれ異なる電圧を印加することが可能である。

## 【0026】

イオン源1は分析対象であるイオン化した分子を飛行空間3に導入するためにイオンに運動エネルギーを付与するものであって、イオン化法は特に限定されない。例えば、本質量分析装置がGC/MSに利用される構成においては、イオン源1は電子衝撃イオン化法や化学イオン化法によって気体分子をイオン化するものである。また、本質量分析装置がLC/MSに利用される構成においては、イオン源1は大気圧化学イオン化法やエレクトロスプレーイオン化法によって液体分子をイオン化するものである。さらにまた、分析対象分子がタンパク質などの高分子化合物である場合にはMALDI(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization:マトリクス支援レーザー脱離イオン化法)を利用するとよい

10

20

30

40

50

。一方、検出器 5 は例えば光電子増倍管などであって、入射したイオンの数（又は量）に応じた信号（イオン強度信号）を図示しないデータ処理部に出力する。

【 0 0 2 7 】

上記質量分析装置における基本的な分析動作は次の通りである。この装置では、分析目的などに応じて予め質量分解能を設定し、分析を開始する。分析が開始されると、制御部 8 は所定のプログラムに従って飛行軌道用電圧発生部 6 と偏向電圧発生部 7 とを制御する。このとき、偏向電圧発生部 7 に対する制御は質量分解能に応じて相違し、それによって偏向電極 2 0、2 1 による偏向電場は一定であったり変化したりする。この制御部 8 の制御の下にイオン源 1 は分析対象であるイオンに運動エネルギーを付与し、これによってイオンはイオン源 1 から引き出されて飛行を開始する。イオン源 1 から出たイオンは入射側ゲート電極 2 を介して飛行空間 3 に入る。

10

【 0 0 2 8 】

飛行空間 3 に入ったイオンは基本的にイオン中心軌道 P に沿って飛行するが、偏向電極 2 0、2 1 を通過する際に軸 O 方向のずれを与えられる場合と与えられない場合とがあり得る。偏向電場が存在していれば上述したようにイオンは軸 O 方向にずれて螺旋状軌道に乗り、偏向電場が存在していなければ同一軌道を再び周回する。こうして、偏向電圧発生部 7 から偏向電極 2 0、2 1 に印加される電圧の状態によってイオンの飛行軌道が決まり、出射側ゲート電極 4 に到達するまでの飛行距離も変わってくる。そして、飛行空間 3 内を飛行して最終的に出射側ゲート電極 4 に到達したイオンは、円筒電場 E 1 ~ E 6 による拘束を離れ検出器 5 へと向かう。

20

【 0 0 2 9 】

検出器 5 ではイオンが入射するとその数に応じた電流が流れ、これがイオン強度信号として出力される。各イオンの飛行速度はその質量数に依存するから、イオン源 1 を発して検出器 5 に到達するまでの間に各イオンは質量数に応じて位置ズレを生じ、時間的にズレて検出器 5 に到達する。飛行距離が長いほど各イオンのズレは大きくなるため、飛行距離が長いと質量分解能は高くなる。すなわち、制御部 8 は偏向電圧発生部 7 を介して偏向電極 2 0、2 1 へ印加する電圧を制御することで、設定された質量分解能に応じた飛行距離が得られるようにし、それによって設定された質量分解能での質量分析を実現する。

【 0 0 3 0 】

なお、上記実施例は本発明の一実施例であって、本発明の趣旨の範囲で適宜に修正、変更、追加などを行っても本願発明に包含されることは明らかである。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 1 】

【 図 1 】本発明の一実施例による質量分析装置の概略構成図。

【 図 2 】本発明に係る質量分析装置のイオン飛行制御を説明するための原理構成図であり、( a ) は飛行空間の上面図、( b ) 及び ( c ) は ( a ) 中に示すイオンの飛行軌道 P に沿った概略断面図。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 2 】

- 1 ... イオン源
- 2 ... 入射側ゲート電極
- 3 ... 飛行空間
- 4 ... 出射側ゲート電極
- 5 ... 検出器
- 6 ... 飛行軌道用電圧発生部
- 7 ... 偏向電圧発生部
- 8 ... 制御部
- 1 1 ~ 1 6 ... 円筒電極
- 1 1 a、1 2 a ... 内側電極
- 1 1 b、1 2 b ... 外側電極

40

50



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-308193(JP,A)  
特開平11-185697(JP,A)  
特開2000-243345(JP,A)  
特開2000-243346(JP,A)  
特開2003-086129(JP,A)  
特開2001-143655(JP,A)  
特開2001-143654(JP,A)  
特開2004-158360(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01J 49/40  
G01N 27/62