デジタル制御四極子形質量分析計の開発*

山室 和弘^{*1}・高橋 直樹^{*1}・水谷 直樹^{*1}
湯山 純平^{*1}・林 友直^{*2}

(受理2003年11月12日, 掲載決定2004年2月14日)

Development of the Digitally Controlled Quadrupole Power Supply System

Kazuhiro YAMAMURO^{*1}, Naoki TAKAHASHI^{*1}, Naoki MIZUTANI^{*1},
Junpei YUYAMA^{*1} and Tomonao HAYASHI^{*2}^{*1}ULVAC Inc., 2500 Hagisono Chigasaki, 253-8543 Kanagawa^{*2}Chiba Institute of Technology, Research Institute, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275-0016 Chiba

(Received November 12, 2003, Accepted February 14, 2004)

The digitally controlled radio frequency (RF) output circuit for the quadrupole mass spectrometer is reported. The circuit does not include the nonlinear negative feedback circuit that reduces the accuracy for the control of RF output voltage. The mass spectra for residual gasses, Kr and Xe, those mass resolution at 10% peak height of less than 0.5 ($M/z = 1$ to 66) and less than 1 ($M/z = 80$ to 132), respectively, were obtained with this circuit. The separation of the peaks for ^4He and D_2 , that corresponding to the mass resolution less than 0.0256, were also observed by using the second stability zone of Mathew's equation.

1. はじめに

四極子形質量分析計は, 平行に配置された2対の円柱又は双曲柱から構成される。2対の対向電極のそれぞれには, 直流 (DC) 電圧 U と無線周波数 (RF) 電圧 $V \cdot \cos \omega t$ を重畳した, 極性の異なる電圧 ($\phi_+ = U + V \cdot \cos \omega t$ と $\phi_- = -U - V \cdot \cos \omega t$) が印加される。 U と RF 電圧の振幅 (V) 及び四極子電極に内接するフィールド半径 (r_0) を決定すると, ある質量電荷数比 (M/z) のイオンのみが四極子電極内で安定した軌道を飛行することを利用して, 質量分離が行われる。近接する質量電荷数比のイオンを個別のピークとして検出するためには, 高精度 (10^{-3} 以下) に製作された四極子電極が必要である¹⁾。また, 電極に印加する電圧が高精度 ($\Delta V/V \approx 10^{-4}$) に制御される必要がある¹⁾。高精度に出力電圧を制御するために, 通常は, アナログ負帰還回路を有する

制御方式が用いられる (Fig. 1(a))。発振回路で発生された数 MHz の高周波電圧は, 変調回路に導入される。変調回路では, 高周波電圧が鋸歯状波によって変調される。この鋸歯状波は, CPU 制御の DA コンバータで作られたアナログ信号である。鋸歯状波によって変調された高周波電圧は, 増幅回路と同調回路を通して, 分析に必要な電圧 (振幅) に増幅される。そして, 鋸歯状波を増幅することによって作られた DC 電圧と重畳されて分析管に印加される。しかし, RF 電圧の変調回路が非線形回路なので, アナログ信号の増幅率と変調回路の増幅率とが一致せず, 分析管に印加される RF 電圧を正確に印加することができない。電圧を必要な振幅に制御するためには, RF 電圧を検波することで四極子電極に印加されている電圧を検出し, CPU からの鋸歯状波の信号と比較, 制御する必要がある。四極子電極に印加される電圧が大きいためにそのままでは検波できないので, 抵抗分割などで検波可能な電圧まで降圧され, 検波回路から DC 電圧として検出される。検出された信号は CPU からの鋸歯状波と比較され, 分析管に印加されて

* 平成15年11月12日 第44回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 株式会社アルバック (〒253-8543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500)^{*2} 千葉工業大学研究所 (〒275-0016 千葉県習志野市津田沼2-17-1)

いる RF 電圧が大きいときは小さく、小さいときは大きくするように、負帰還制御が行われている。しかし、この方法でも、検波回路の非線形性のために、RF 電圧の振幅の増幅率と、検波回路からの信号が一致せず、四極子電極に印加されている電圧を正確に制御することができない。

本報告では、出力電圧を制御する方法として、制御回路から非線形回路を排除し、デジタル信号により直接電圧を制御する四極子形質量分析計電源を開発したこと、及び、実際に質量スペクトルを測定した結果から、出力電圧を高精度に制御できていることが明らかになったことを報告する。四極子形質量分析計を用いて ^4He と D_2 の分離が可能であることが報告されている^{2,3)}。デジタル電源の精度を示す指針として、第 2 安定領域を使用した ^4He と D_2 の分離試験を行い、通常よりも低周波数でこれらのピークの分離が可能であったことも報告する。

2. デジタル制御回路

デジタル制御回路の概略を **Fig. 1(b)** に示す。発振回路からの RF 電圧を可変増幅率増幅器で振幅変調し、増幅回路、同調回路を経て、DC 電圧と重畳して四極子電極に印加する。可変増幅率増幅器は CPU からデジタル信号で増幅率を変化させることが可能な増幅回路である。可変増幅率回路による変調は、制御信号に対して線形性が良いために、従来回路のように四極子電極に印加

Fig. 1 Schematic diagram of a radio frequency output circuit for the quadrupole mass spectrometer, (a) a typical system with a negative feedback circuit, (b) the digital controlled system without negative feedback circuit.

している電圧を検波する必要がなく RF 電圧の振幅を正確に制御できる。従って、検波回路が不要となり、回路自体も簡単な構成にすることができた。また、RF 電圧と DC 電圧の制御が独立して行えるので、従来では個別の回路が必要であった第 1 安定領域と第 2 安定領域との切り替えが、CPU へのパラメータ変更のみで可能となる。

3. 質量スペクトル

デジタル制御方式電源を用いて、質量スペクトルを測定した。フィールド半径 3 mm, ポール長 125 mm (MSQ100, ULVAC Inc.) の四極子電極を使用した。RF 電圧の周波数は 2 MHz であった。B-A 形イオン源を用い、その動作条件は、グリッド電位 (イオンの四極子電極に対する入射エネルギーに相当) +15 V, イオン化のための電子の加速電圧 (フィラメント電位とグリッド電位との差) +50 V であった。

排気速度 $0.05 \text{ m}^3/\text{s}$ のターボ分子ポンプで SUS304 製の真空容器を排気し、到達圧力約 $5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ (GI-N7, ULVAC Inc.) の時に、質量電荷数比 (M/z) が 20 以下で得られた質量スペクトルを **Fig. 2** に示す。 $M/z = 18$ を主ピークとする超高真空領域の典型的な質量スペクトルが得られた。質量分解能は、ピーク強度の 10% のところで $\Delta M = 0.5$ であった。

Kr 及び Xe を導入し、それぞれの一価イオンで得られた質量スペクトルを **Fig. 3(a)**, **Fig. 4(a)** に示す。Kr の安定同位体存在比 ($\text{Kr}80 : 82 : 83 : 84 : 86 = 2.25 : 11.6 : 11.5 : 57 : 17.3$)⁴⁾ に対応したスペクトル (**Fig. 3(a)**) と, Xe の安定同位体存在比 ($\text{Xe}128 : 129 : 130 : 131 : 132 : 134 : 136 = 1.91 : 26.4 : 4.1 : 21.2 : 26.9 : 10.4 : 8.9$)⁴⁾ に対応するスペクトル (**Fig. 4(a)**) が得ら

Fig. 2 The Mass spectrum for residual gases. The mass resolution is less than 0.5.

Fig. 3 The Mass spectra for Kr, (a) Kr^+ , and (b) Kr^{2+} . The mass resolution is less than 1 for Kr^+ and 0.5 for Kr^{2+} , respectively.

Fig. 4 The Mass spectra for Xe, (a) Xe^+ , and (b) Xe^{2+} . The mass resolution is less than 1 for Xe^+ and 0.5 for Xe^{2+} , respectively.

Fig. 5 The mass spectrum for $M/z=1$ to 4 obtained by using the second stability zone of Mathew's equation.

れた。また、Kr, Xe の 2 価イオン (Fig. 3 (b), Fig. 4 (b)) においても、全てのピークが分離されていること、同位体存在比に対応するスペクトルが得られていることがわかる。Fig. 2 及び Fig. 3 (b) における $M/z=41$

($82/2 \sim 42$ ($84/2$), Fig. 4 (b) における $M/z=64$ ($128/2$) ~ 66 ($132/2$) から、少なくとも $M/z < 66$ においてピーク強度の 10% のところでの ΔM は 0.5 程度である。また、 $M/z=80$ (Kr^+) 以上 136 (Xe^+) 以下の質量範囲

Fig. 6 The Mass spectrum for ${}^4\text{He}$ and D_2 obtained by using the second stability zone of Mathew's equation.

では、 $\Delta M < 1$ であった。従来方式の電源を用いた場合、 $M/z = 130$ 程度で得られる分解能としては $\Delta M = 1$ 程度であるので、デジタル電源では、出力電圧が高精度に制御されていることが予想される。

4. 第2安定領域での測定

4種混合ガス (${}^3\text{He} : \text{HD} : {}^4\text{He} : \text{D}_2 = 1 : 1 : 1 : 1$) を導入し、 $M/z = 1 \sim 4$ の範囲を走査して得られた質量スペクトルをFig. 5に示す。ここで用いられた四極子電極及び電源、周波数は前節で用いられたものと同じ物である。質量電荷数比に合わせた電圧の調整ができないために質量電荷数比3と4でピークの高さが異なっているが、第2安定領域でも質量スペクトルが測定できた。

$M/z = 4$ 付近を走査し、 ${}^4\text{He}$ と D_2 のスペクトルの分離状況を示した結果がFig. 6に示されている。 ${}^4\text{He}$ の質量4.0026 uと、 D_2 の質量4.0282 uのピークを分離して観察することができた。このことから、分解能として、 $\Delta M = 0.0256$ 以上が得られた。従来型の制御方式で同じ分析管を用いた測定では、これらのピークの分離観察を行うために、5 MHz以上の周波数が必要であった。周波数2 MHzで分離観察が行えたことは、デジタル制御方式によって、出力電圧が高精度に制御できていることを示すものと思われる。

5. ま と め

従来の制御方式にある非線形性部を取り除くことにより、負帰還制御を不要としたデジタル制御四極子形質量分析計電源を開発した。質量分解能は、 $M/z = 1 \sim 136$ の間で $\Delta M < 1$ が得られ、従来方式以上の性能を有していることがわかった。また、第1安定領域と第2安定領域を切り替えての測定が、CPUへのパラメータ変更のみで可能であることも示した。特に第2安定領域を用いた測定では、従来方式より低い周波数のRF電圧で ${}^4\text{He}$ と D_2 の分離測定が可能であった。これらの結果は、デジタル制御電源が出力電圧を高精度に制御していることを示すものである。

〔文 献〕

- 1) P. H. Dawson, Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications, (AIP press, 1995).
- 2) 廣木成治, 阿部哲也, 村上義夫: 真空, **36** (1993) 319.
- 3) S. Hiroki, T. Abe and Y. Murakami: Rev. Sci. Instrum., **63** (1992) 3874.
- 4) 理科年表, 丸善株式会社.