報 文

ORIGINAL PAPERS

Q レンズと一様磁場を組合せた単収束質量分析計

Single Focusing Mass Spectrometer Consisting of Electric Quadrupole Lenses and Magnetic Field

胡 肇恒^{*,**}・松田 久^{*}
Hu Zhao-Heng and Hisashi Matsuda

(昭和56年11月24日受理)

Ion optics of various different types of mass spectrometers consisting of electric quadrupole lenses and magnetic field are proposed. Aberration coefficients ($A_{\alpha\alpha}$, $A_{\alpha\beta}$, $A_{\beta\beta}$) and the width of magnet gap (g) are calculated and compared. High resolving power, high transmission and a narrow magnet gap can be obtained by mass spectrometers consisting of a pair of electric quadrupole lenses and a magnetic sector field. The apparatus with $r_m = 20$ cm and 5 cm are discussed.

質量分析計の3個の重要な性能は分解能とイオン透過率と質量数範囲である。しかし、イオン軌道の長さ、と磁場の重量も質量分析計の是非を判断する重要な要素である。本文は松田の論文¹⁻³⁾に基づいて、高分解能、高感度、大質量数範囲をもつ小型質量分析計の提案について考察する。Fig. 1に示されるような扇形一様磁場を考える。パラメーター記号もFig. 1に示されている。

一般に磁場型質量分析計の分解能 R は

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{A_r}{A_{\alpha s} + \Delta + d} \quad (1)$$

により与えられる。ここで s と d はイオン源および検出器のスリット幅、 A_r は質量分散係数、 A_{α} は像倍率で Δ は収差による像の拡がりである。質量数 m_0 のイ

Fig. 1. Magnetic sector field and ion optical parameters.

オンの像面における X 方向の位置座標 x_f は次式によりあらわされる。

$$x_f = A_{\alpha} + A_{\alpha\alpha}\alpha + A_{\alpha\alpha}\alpha^2 + A_{\alpha\beta}y^2 + A_{\beta\beta}\beta^2 \quad (2)$$

*大阪大学教養部(豊中市待兼山町1-1)

College of General Education, Osaka University (1-1 Machikaneyama, Toyonaka 560, Osaka)

**中国科学院科学儀器廠(中国・北京)より来日研究中

On leave from Scientific Instrument Factory, Chinese Academy of Sciences, (Peking, China)

ここで x と y はイオンがスリット s に入射するときの軌道平面内およびそれに垂直な方向における光軸からのずれ、 α と β は光軸に対するビームの傾きの角である。単収束装置を考えるからイオンのエネルギーのずれ δ はないものとする。一般に d は x_f と等しいようにする。したがって(2)式の係数の値が大きくなると分解能が悪くなる。収差 A が小さいときは A_y/A_x の値を大きくすれば高分解能、高感度が得られる。

Y 方向の位置座標 y_f は

$$y_f = A_y y + A_\beta \beta \quad (3)$$

により与えられる。ここで A_y と A_β は Y 方向のビームの広がりを与える係数である。一様磁場で直角入射の場合は Y 方向に収束性はなくイオンビームの Y 方向の広がりを制限するのは磁極出口である。磁界分布を均一でなくすることによって磁界への入出角を調節すると、 X 方向と同時に Y 方向の収束性をもたせることができる。しかし、磁場に入射するまではイオンは直進するので、イオン源から磁場までの距離が長ければやはり大きな磁極間隔が必要となる。特にFDイオン源の開発により質量数が数千、数万の分子イオンの分析が可能となったのでこのために非常に強い磁場が必要である。それで磁極間隔はできるだけ狭い方が有利である。磁極間隔を狭くするためにQレンズと磁場を組合せた質量分析計は一つのよい提案だと

思う。

本論文ではQレンズと一様磁場を組合せた単収束質量分析計について、イオン源からのイオンの入射条件を一定にしたとき、磁極内の Y 方向の広がりを計算し、これらのイオンを通過させるに必要な磁極間隔(g)を求めた。同時に最終像の Y 方向の長さ(h)、 A_y/A_x の値、および2次収差係数を求め、高性能質量分析計を設計する資料とした。

イオンの入射条件としては $|\alpha| \leq 0.01$, $|\beta| \leq 0.005$, $|y| \leq 2.5 \text{ mm}$ を仮定した。また、軌道半径10cmの装置についての g と h を g_{10} , h_{10} , 20cmの装置について g_{20} , h_{20} であらわす。

Qレンズは4個の円形な電極を配置したものである。QLとQRはそれぞれQレンズの電極の長さで電極の内接円の半径である。本文例でイオンに対して X 方向に発散、 Y 方向に収束作用がある。比較のためにイオン光学系について $r_m=1$ とし、端縁場については軌道計算プログラム“TRIO”⁴⁾において $NM1=NM2=2$ に相当する磁極、 $NQE1=NQE2=1$ 相当するQレンズ電極の構造を仮定した。

まず扇形磁場を対称に用いる単収束質量分析計の像倍率、質量分散係数および2次収差係数をTable Iに示す。この場合では $A_y/A_x=1$ である。 A_y/A_x が小さくなると、同じ分解能を得るためにはスリット幅 s を小さくしなければならず、したがって感度が悪くなるという欠点が生じる。高感度の装置をつくるには

Table I. Aberration Coefficients and Vertical Focusing Character of Various Single Focusing Mass Spectrometers^a

	a	b	c	d	e	f	g
ϕ_m	50	60	70	80	90	100	110
$L_1=L_2$	2.145	1.732	1.428	1.192	1.0	0.839	0.700
A_x	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_y	1	1	1	1	1	1	1
$A_{\alpha\alpha}$	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{yy}	-1.02	-1.03	-1.03	-1.03	-1.04	-1.04	-1.05
$A_{y\beta}$	-5.32	-4.68	-4.25	-3.96	-3.76	-3.62	-3.52
$A_{\beta\beta}$	-8.10	-6.57	-5.71	-5.22	-4.95	-4.82	-4.80
A_y	1.13	1.11	1.10	1.09	1.09	1.08	1.08
A_β	5.48	4.75	4.26	3.93	3.70	3.53	3.41
$g_{10}(\text{mm})$	8.16	7.95	7.84	7.79	7.80	7.82	7.88
$h_{10}(\text{mm})$	11.10	10.29	9.76	9.39	9.13	8.95	8.81
$g_{20}(\text{mm})$	11.23	10.70	10.53	10.43	10.41	10.45	10.53
$h_{20}(\text{mm})$	16.58	15.04	14.02	13.32	12.85	12.47	12.22

^aIn all cases $r_m=1$, $\varepsilon_1=\varepsilon_2=0$, $r_m/R_1=r_m/R_2=0$ and magnet gap distance $d=0.05$.

Table II. Examples of Ion Optical System QH^a

	a	b	c	d	e	f	g
ϕ_m	50	60	70	80	90	100	110
QK	-1.15	-1.2	-1.32	-1.35	-1.56	-1.65	-1.7
QL	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
L_1	0.2	0.25	0.3	0.32	0.45	0.4	0.4
L_2	1.6	1.15	0.8	0.63	0.35	0.25	0.2
L_3	2.243	1.837	1.564	1.238	1.179	0.951	0.718
A_x	-0.940	-0.927	-0.908	-0.830	-0.945	-0.869	-0.785
A_y	1.037	1.045	1.064	1.025	1.092	1.055	1.008
$A_{x\alpha}$	-1.26	-1.34	-1.47	-1.56	-1.48	-1.57	-1.66
A_{yy}	-0.21	-0.29	-0.42	-0.47	-0.60	-0.66	-0.69
$A_{y\beta}$	0.11	-0.02	0.36	0.49	-0.09	0.35	0.71
$A_{\beta\beta}$	-6.19	-4.77	-3.75	-3.44	-3.18	-3.01	-3.02
A_y	-0.88	-0.75	-0.89	-0.80	-0.50	-0.60	-0.64
A_β	4.71	4.00	3.42	3.10	3.00	2.79	2.65
A_y/A_x	-1.10	-1.13	-1.17	-1.24	-1.15	-1.21	-1.28
$g_{10}(\text{mm})$	3.50	3.71	3.76	3.98	4.47	4.82	4.86
$h_{10}(\text{mm})$	9.11	7.75	7.85	7.10	5.72	5.79	5.84
$g_{20}(\text{mm})$	5.36	5.21	4.94	5.04	5.61	5.58	5.58
$h_{20}(\text{mm})$	13.82	11.75	11.29	10.20	8.50	8.56	8.50

^aValues of parameters and aberration coefficients are given. In all cases $r_m=1$, $\epsilon_1=\epsilon_2=0$, $r_m/R_1=r_m/R_2=0$, $d=0.028$ and $QR=0.07$.

Table III. Examples of Ion Optical System QQH^a.

	a	b	c	d	e	f	g
ϕ_m	35	40	45	50	55	60	70
r_m/R_1	-1.502	-1.974	-2.389	-2.814	-3.261	-3.498	-3.636
$QK1$	-2.25	-2.25	-2.25	-2.45	-2.45	-2.25	-2.25
$QK2$	-2.49	-2.51	-2.70	-2.80	-2.75	-2.70	-2.60
L_1	0.45	0.50	0.45	0.45	0.45	0.50	0.45
L_2	1.30	1.24	1.10	0.925	0.95	1.10	1.15
L_3	0.60	0.60	0.60	0.575	0.50	0.50	0.45
L_4	1.381	1.237	1.147	1.072	1.011	0.917	0.787
A_x	-0.095	-0.082	-0.070	-0.070	-0.070	-0.064	-0.064
A_y	0.382	0.392	0.411	0.429	0.447	0.455	0.482
$A_{x\alpha}$	0.03	-0.02	0.02	0.00	-0.02	0.00	0.01
A_{yy}	-0.27	-0.08	0.00	0.08	0.17	0.17	0.24
$A_{y\beta}$	0.22	0.16	0.15	0.15	0.12	0.17	0.05
$A_{\beta\beta}$	-0.17	0.03	-0.18	-0.35	-0.05	-1.00	-1.39
A_y	0.44	0.19	0.24	0.17	0.13	0.03	0.25
A_β	-3.78	-3.74	-4.50	-4.14	-3.85	-4.30	-3.87
A_y/A_x	-4.00	-4.77	-5.34	-6.11	-6.37	-7.15	-7.53
$g_{10}(\text{mm})$	3.66	3.72	3.22	3.59	3.82	3.37	3.68
$h_{10}(\text{mm})$	5.96	4.69	5.72	4.96	4.52	5.83	5.08
$g_{20}(\text{mm})$	3.79	3.89	3.73	3.92	4.03	3.79	3.81
$h_{20}(\text{mm})$	9.74	8.43	10.22	9.10	8.37	10.12	8.95

^aValues of parameters and aberration coefficients are given. In all cases $r_m=1$, $r_m/R_2=0$, $\epsilon_1=0$, $\epsilon_2=-40^\circ$, $d=0.022$, $QL=0.3$ and $QR=0.07$.

A_7/A_x の値を大きくする方が有利である。

一個の Q レンズと一様磁場を組合せた単収束質量分析計の収差係数を Table II に示す。この表からこれらの装置では磁極間隙 (g_{20}) が約 50% 狭めることができる。この場合 g を小さくするように Q レンズを配置すると A_7/A_x の値は 1 の程度であって、感度の増大はあまり期待できない。 A_7/A_x を大きくしようとすると g も大きくなり磁極間隙を広くしなければならない。Fig. 2 は Table II の b 例として示した質量分析計の配置図とイオン軌道である。

つぎに 2 個の Q レンズを適当な距離において一様磁場と組合せた単収束質量分析計の収差係数を Table III に示す。この表からわかるように磁極間隙がもっと狭くできるばかりでなく A_7/A_x の値も数倍大きくなる。さらに r_m/R_1 および ϵ_s の値を適当に選ぶことにより収差係数も大いに減少することができる。d 例では磁極間隙は $r_m=20\text{cm}$ のとき従来装置 (Table I) に比べて約 35% 狭くなる。イオン源スリットの X 方向の幅 s を 0.1 mm とするとき Table I の a 例と比べると (1), (2) 両式によって計算した分解能は 300 から 2,500 まで引き上げることができる。Table III d の装置の配置図を Fig. 3 に示す。

実際に装置をつくる時磁極端面に曲りをつけず、直線境界とする方が製作が容易である。また 2 個の Q レンズに同一の電圧を加える方が簡単となる。Table IV にはそのような装置の例を示す。

Table V に示した値は $r_m=5\text{cm}$ の小型装置として適当と考えられる例である。 $s=0.1\text{mm}$, $\alpha=\pm 0.01$, $\beta=\pm 0.005$, $y=\pm 1.5\text{mm}$ という仮定をして (2) 式によって計算した Δ の値は $2\mu\text{m}$ 以下である。それで分解能は 1,000 を出すことができる。(3) 式によって計算した磁極間隙の幅はわずかに 2.1 mm 必要である。イオン軌道の長さは 22.7 cm である。この装置では幅 0.1 mm, 長さ 3 mm のイオ

ン源スリットから X 方向に 0.02, Y 方向に 0.01 の開き角をもって発射するイオンの全体を検出することができる。したがって半径 5 cm の小型装置で高感度、高分解能を得ることができる。質量数範囲に関しては加速電圧を 1,000 volt, 磁場の強さを 15,000 gauss と仮定した場合質量数 250 まで分析できる。減速イオン

Fig. 2. Schematic drawing of a mass spectrometer consisting of a single quadrupole lens and a magnetic field (example b in Table II). Horizontal (X) and Vertical (Y) ion trajectories are also shown.

Fig. 3. Schematic drawing of new mass spectrometer (example d in Table III). The ion trajectories are also shown.

Table IV. Examples of Ion Optical System QQH^a

	a	b	c	d	e	f
ϕ_m	50	50	50	60	60	60
ε_1	-14	0	-17.5	-16.2	0	-21.5
ε_2	-14	-24.2	0	-16.2	-24.6	0
$QK1=QK2$	-2.95	-2.95	-2.98	-2.88	-2.85	-2.87
L_1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
L_2	0.92	0.90	0.89	1.00	0.89	1.02
L_3	0.75	0.75	0.81	0.63	0.63	0.65
L_4	1.672	1.608	2.274	1.228	1.296	1.54
A_x	-0.160	-0.133	-0.222	-0.137	-0.121	-0.187
A_r	0.745	0.666	1.050	0.693	0.663	0.918
$A_{\alpha\alpha}$	0.14	-0.06	-0.09	-0.05	0.07	-0.06
A_{yy}	-0.59	-0.64	-0.66	-0.59	-0.65	-0.68
$A_{y\beta}$	0.02	0.14	-0.05	0.13	0.27	-0.14
$A_{\beta\beta}$	-1.81	-1.18	-2.73	-1.69	-1.26	-2.24
A_y	0.36	0.51	0.64	0.20	0.30	0.38
A_β	-3.81	-3.88	-4.17	-3.21	-3.41	-3.19
A_r/A_x	-4.66	-5.02	-4.73	-5.06	-5.49	-4.91
$g_{10}(\text{mm})$	4.00	4.14	3.88	4.23	4.43	4.14
$h_{10}(\text{mm})$	5.62	6.46	7.37	4.20	4.91	5.09
$g_{20}(\text{mm})$	4.28	4.42	4.47	4.35	4.52	4.27
$h_{20}(\text{mm})$	9.41	10.33	11.53	7.41	8.32	8.28

^aValues of parameters and aberration coefficients are given. In all cases $r_m=1$, $r_m/R_1=r_m/R_2=0$, $d=0.024$, $QL=0.25$ and $QR=0.07$.

Table V. Examples of Miniature Mass Spectrometer System QQH^a

	a	b
ϕ_m	45	50
r_m/R_1	-2.387	-2.709
$QK1$	-2.10	-2.23
QK	-2.45	-2.65
L_1	0.45	0.45
L_2	1.1	0.925
L_3	0.59	0.39
L_4	1.268	1.210
A_x	-0.072	-0.077
A_r	0.411	0.462
$A_{\alpha\alpha}$	-0.02	0.01
A_{yy}	0.00	0.01
$A_{y\beta}$	0.11	0.09
$A_{\beta\beta}$	-0.15	-0.14
A_y	0.26	0.45
A_β	-4.30	-4.44
A_r/A_x	-5.68	-5.98
$g_5(\text{mm})$	2.00	2.09
$h_5(\text{mm})$	2.93	3.60

^aValues of parameters and aberration coefficients are given. In all cases $r_m=1$, $r_m/R_2=0$, $\varepsilon_1=0$, $\varepsilon_2=-40^\circ$, $d=0.05$, $QL=0.35$ and $QR=0.15$.

源⁵⁾を使用すれば質量数範囲を増すことができるであろう。Table Vに示すように2個のQ レンズと $\phi_m=50^\circ$ あるいは 45° の磁場を組合せた場合に単収束質量分析計として、もっともすぐれた性能の得られることがわかる。

最後にこの共同研究の機会を与えられた日本文部省ならびに中国科学院に感謝の意を表す次第である。

文 献

- 1) 松田 久, 質量分析, **29**, 161 (1981).
- 2) H. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L 825 (1981).
- 3) 松田 久, 日本質量分析学会 第29回 年会, 161 (1981).
- 4) T. Matsuo, H. Matsuda, Y. Fujita, and H. Wollnik, *Mass Spectrosc.*, **24**, 19 (1976).
- 5) I. Katakuse, T. Matsuo, H. Nakabushi, and H. Matsuda, *Mass Spectrosc.*, **25**, 211 (1977).

Keywords

Single focusing mass spectrometer
Quadrupole lens