REGULAR PAPER

磁場型高性能質量分析計のイオン光学**Ion Optics for the High Performance Mass Spectrometer of
Magnetic Sector Type**

松田 久*

Hisashi MATSUDA

(Received July 4, 1995)

Ion optical investigation on high performance mass spectrometer is described. The field arrangement QQQHQCQ (Q: Quadrupole, O: Octapole, H: Homogeneous magnetic sector, C: Cylindrical electric sector) is suitable for the design of mass spectrometers with ultra high resolution ($AF=926,000$) and with very large mass dispersion ($C/AM=4$). A zoom mass spectrometer is proposed by adjusting only the applied electric potentials to three quadrupoles without changing geometrical configuration. The image magnification can be changed from 0.046 to 0.187 continuously keeping small image aberrations. Very small size and high performance mass spectrometer is available by using double sector magnet. The correction of image aberrations by hexapole is discussed.

1. ま え が き

最近の磁場型質量分析計は高分解能、高感度であること、安定性と信頼性が高いことに特徴がある。このように、磁場型質量分析計の性能が良くなった理由の一つは、分析計を構成する扇形磁場や扇形電場に関するイオン光学が確立し、それに基づいて、設計が行われるようになったからである。

磁場型質量分析計の分解能と感度は、一般に反比例の関係にあるが、これらを同時に高めるには、イオン透過性が高く、収差の小さいイオン光学系を用いることが必要である。このようなイオン光学系として、Q レンズを利用した QQHQC (Q: 静電 Q レンズ, H: 一様磁場, C: 円筒電場) の配置をもつ二重収束質量分析計が提案された^{1), 2)}。この型の質量分析計では、磁場軌道半径 1.25 m の大型装置が大阪大学につくられ、計算どおりの高性能が得られることが示された³⁾。また、日本電子(株)から SX-102 型質量分析計として市販され、実用化されている。

その後、この型のイオン光学系にオクタポール(O)を加え、イオン光学系のパラメーターを細かく調節すれば、著しく性能を向上し得ることが分かった^{4)~7)}。さらにこの数年間、Q レンズを追加したり、扇形場を分割したりして、あらゆる可能性について検討した結果、今まで知られていなかった、新しい型の高性能磁場型質量分析計を実現しうるイオン光学系がいくつか見いだされた。これらの結果は、日本質量分析学会主催の、質量分析連合討論会でも報告し、その報告の要約は、それぞれ、予稿集に掲載されているが、詳しい計算結果は示されていない。ここで、今までに得られた結果を、まとめて報告したい。

* 大阪大学名誉教授 (〒665 宝塚市清荒神 2-27-19)

Emeritus Professor, Osaka University (2-27-19 Kiyoshikojin, Takarazuka 665, Japan)

Table 1. Subroutine Programs for Octapole and Hexapole

```

1200 'ELECTRIC OCTAPOLE'
1202 Z=OLE :F=OKE :FZ=F*Z :FZ2=FZ*Z :FZ3=FZ2*Z :FZ4=FZ3*Z :FZ5=FZ4*Z
1204 GOSUB 400 :B(1,1)=1! :B(1,2)=Z :B(2,2)=1! :B(1,50)=1! :B(1,51)=Z :B(2,51)=1!
1206 B(1,18)=FZ2*.5 :B(1,19)=FZ3*.5 :B(1,22)=FZ4*.25 :B(1,28)=FZ2*1.5
1208 B(1,29)=FZ3*.5 :B(1,30)=FZ4*.25 :B(1,31)=FZ5*.05
1210 B(1,37)=FZ3*.5 :B(1,38)=FZ4*.25 :B(1,39)=FZ5*.15
1212 B(2,18)=F*Z :B(2,19)=FZ2*1.5 :B(2,22)=FZ3 :B(2,28)=F*Z3!
1214 B(2,29)=FZ2*3! :B(2,30)=FZ3 :B(2,31)=FZ4*.25
1216 B(2,37)=FZ2*1.5 :B(2,38)=FZ3*2! :B(2,39)=FZ4*.75 :RETURN
1220 'ELECTRIC HEXAPOLE'
1222 HL=HLE :HK=HKE :HL2=HL*HL :HL3=HL2*HL :HK2=HK*HK
1224 GOSUB 400 :B(1,1)=1! :B(1,2)=HL :B(1,5)=-.5*HK*HL2 :B(1,6)=-HK/3!*HL3
1226 B(1,9)=-HK/12!*HL2*HL2 :B(1,15)=-B(1,5) :B(1,16)=-B(1,6) :B(1,17)=-B(1,9)
1228 B(1,18)=B(1,17)*HK :B(1,19)=B(1,18)*HL :B(1,21)=B(1,15) :B(1,24)=B(1,16)
1230 B(1,22)=B(1,19)/3!*HL :B(1,28)=B(1,18) :B(1,29)=-.1*HK2*HL2*HL3
1232 B(1,30)=B(1,29)/6!*HL :B(1,31)=B(1,29)/25.2*HL2 :B(1,33)=B(1,17)
1234 B(1,37)=-B(1,29)/6! :B(1,38)=B(1,30)*2/3! :B(1,39)=B(1,31)
1236 B(1,47)=B(1,5) :B(1,48)=B(1,6) :B(1,49)=B(1,9) :B(1,50)=1! :B(1,51)=HL
1238 B(1,52)=HK*HL2 :B(1,53)=B(1,16) :B(1,56)=B(1,16) :B(1,57)=-.5*B(1,16)*HL
1240 B(2,2)=1! :B(2,5)=-HK*HL :B(2,6)=-HK*HL2 :B(2,9)=-HK/3!*HL3
1242 B(2,15)=-B(2,5) :B(2,16)=-B(2,6) :B(2,17)=-B(2,9) :B(2,18)=B(2,17)*HK
1244 B(2,19)=5!/12!*HK2*HL2*HL2 :B(2,21)=B(2,15) :B(2,22)=-.5*B(1,18)*HL2
1246 B(2,24)=B(2,16) :B(2,28)=B(2,18) :B(2,29)=-.5*HK2*HL2*HL2
1248 B(2,30)=B(2,29)*HL/5! :B(2,31)=7!/126!*B(2,29)*HL2 :B(2,33)=B(2,18)
1250 B(2,37)=-HK2*HL2*HL2/12! :B(2,38)=-2!/3!*B(2,30) :B(2,39)=B(2,31)
1252 B(2,47)=B(2,5) :B(2,48)=B(2,6) :B(2,49)=B(2,9) :B(2,51)=1!
1254 B(2,52)=2!*HK*HL :B(2,53)=HK*HL2 :B(2,56)=B(2,53) :B(2,57)=B(2,17)
1256 RETURN

```

2. 計算方法と評価法

質量分析計の性能は、一般に装置の分解能と感度により評価される。磁場型質量分析計の分解能 R は

$$R = C/(Xs + \Delta d) \quad (1)$$

により与えられる。ここで、 C , X , s , および d は、それぞれ、質量分散、像倍率、イオン源スリット幅、およびコレクター・スリット幅で、 Δ は収差による像の拡がりの総量である。この式から、高分解能を得るためには、まず、収差 Δ を小さくすることが必要であることがわかる。さらに、同じ分解能では、 s の大きい方が感度が良くなるから、 X を小さくして、 C/X を大きくした方が良い。この他に、装置の幾何学的大きさや、マグネット重量なども、性能を評価するとき考慮しなければならない点である。

磁場型質量分析計の性能を数値で表すことができれば、非常に便利である。このため、収差評価数 AF と、性能評価数 PF を導入することが提案された⁶⁾。これらの詳しい定義は文献6に述べてあるが、数値が大きいほど、収差が小さく性能が良いことを表している。これにより、磁場型質量分析計では、イオン光学系の善し悪しを定量的に評価することができる。

軌道計算は、文献7に述べた、3次近似のパソコン・プログラムを用いて行った。記号なども文献7と同じであるので参照されたい。このプログラムにより、一つのイオン光学系の2次および3次の収差係数が、1秒以内で計算される。この結果から PF と AF の値を求めることができる。最終結果を表示するサブルーチンおよび AF を求めるサブルーチンは文献6に挙げてある。オクタポールとヘキサポールの B マトリックスを与えるサブルーチンを Table 1 に示す。オクタポールの長さを OLE, 強さを OKE, ヘキサポールの長さを HLE, 強さを HKE で表す。

高性能の質量分析計を設計するには、初めに、磁場、電場、Q レンズなどの配置を決めてプログラムをつくり、それから、イオン光学的パラメーターをいろいろと変化させて収差計算を行い、試行錯誤的に AF が大きくなるようなイオン光学系を探すのである。

3. 大質量分散と超高分解能

質量分析計の分解能を大きくするためには、質量分散 C が大きいほど有利であることはいままでもない。QQHQC の配置に、さらに、Q レンズとオクタポール (O) を加え、QQQOHQCQ の配列をもつ、Fig. 1 に示されるようなイオン光学系を考える。配列の最後の Q レンズ (Q5) の長さとお強さを適当に選ぶこ

Fig. 1. Schematic diagram of ultra high resolution mass spectrometer QQQOHQCQ. Horizontal and vertical ion trajectories are shown in the lower part.

とにより、スペースをあまりとらないで、質量分散係数の値を4～5倍程度大きくできることが判明した^{8),9)}。この際、都合の良いことに収差も小さくなり、非常に大きい AF の値を得ることが可能となる。このイオン光学系の軌道計算プログラムをTable 2に示す。

一例として、これまでの計算で収差の小さいQQQOHQC装置（文献5で報告したイオン光学系）にQ5レンズを追加した場合に、Q5レンズの長さ(Q5L)と強さ(Q5K)を変えたとき、 C と X の値がどのように変化するかをTable 3に示す。表には、装置の幾何学的な大きさを表す目安としてのイオン軌道全長 DLT および収差評価数 AF の値も挙げてある。また、Q5レンズは質量分散の大きさを変えるだけでなく、 y 方向のイオン軌道にも影響を与えるので、最終像位置における Y と B の値を参考のために示しておく（いずれの値も許容範囲内にある）。この表からわかるように、 C の値が4倍増大しても、 DLT の値は12%程度増えるだけである。電場から後のイオン軌道(x 方向)の変化をFig. 2に示す。Qレンズの発散作用により、質量のわずかにずれたイオンの軌道が、中心軌道から大きくずれていく様子がよくわかる。この場合、質量分散 C は像倍率 X に比例して増大するので、 C/X の値はほぼ一定である。

Table 3(c)の質量分析計は AF の値が最も大きく、926,000に達している。収差評価数 AF は主スリット幅0における理論分解能であるから、この1/4程度を実用分解能と考えてよい。したがって、このイオン光学系は200,000の分解能をもつ、超高分解能質量分析計として適している。また、(d)の装置は、質量分散係数の値が4に達する大分散質量分析計である。これらのイオン光学系の、パラメータと収差係数、およびイオン軌道をTable 4とTable 5に示す。

4. 可変像倍率（ズーム）質量分析計

高感度、高分解能質量分析計のイオン光学系を考える場合、一般に、像倍率が小さいほど、イオン源

Table 2. Computer Program for QQQOHQCQ Mass Spectrometer

```

10 CLEAR :DIM A(2,59), B(2,59), C(2,59) :DEFINT L,J
20 AM=1 :GM=.01 :GE=.035 :C1=0 :QL1=.2 :QL5=.7 :QR=.065 :OLE=.13
30 WM=45.9 :WE=94.48 :AE=.6966 :E1=-21.1 :E2=-29.65 :QK1=-4.77 :QK2=-2.88 :QK3=-3.18
40 RM1=-.670436 :RM2=-.46694 :RE1=-.722 :RE2=-.523 :QK4=-2.205 :QK5=-2.107 :QK6=-4.7
50 DL1=.05 :DL2=.27 :DL3=.3 :DL4=.95 :DLO=.1 :DL5=.55361 :DL6=.332 :DL7=.07
60 Q1=RE1 :Q2=RE2 :R1=RM1 :R2=RM2
100 G=GE/AE :H=GM/AM :M=QR :AE2=AE*AE :AE3=AE2*AE :AM2=AM*AM :AM3=AM2*AM
110 IE1A=.1549*G*G :IE1B=.152*G*G :IE4A=-.3027*G :IE4B=-.4535*G
120 IE5=.5657/G :IE6=-.002 :IE7=.05958*G :IE8=.002
130 IM1=2.6 *H*M :IM4=-1.04 *H
140 IQ1=.209 *M*M :IQ2=-.07678*M*M*M :IQ3=.05518*M*M*M :IQ4=-.3306*M
200 GOSUB 405 :A(1,1)=1 :A(1,2)=DL1 :A(2,2)=1 :A(1,50)=1 :A(1,51)=DL1 :A(2,51)=1
202 QK=QK1 :QL=QL1 :GOSUB 1100 :GOSUB 1000 :G1=A(1,1) :G2=A(1,2) :G3=A(1,50) :G4=A(1,51)
205 DL=DL2 :GOSUB 450 :G5=A(1,1) :G6=A(1,2) :G7=A(1,50) :G8=A(1,51)
210 QK=QK2 :GOSUB 1100 :GOSUB 1000 :ZX1=A(1,1) :ZA1=A(1,2) :ZY1=A(1,50) :ZB1=A(1,51)
220 DL=DL3 :GOSUB 450 :ZX2=A(1,1) :ZA2=A(1,2) :ZY2=A(1,50) :ZB2=A(1,51)
230 QK=QK3 :GOSUB 1100 :GOSUB 1000 :ZX3=A(1,1) :ZA3=A(1,2) :G9=A(1,50) :ZB3=A(1,51)
250 DL=DLO :GOSUB 450 :GOSUB 1200 :GOSUB 500
260 DL=DL4 :OLE=DLO :GOSUB 450 :ZM1=A(1,1) :Z1=A(1,50) :Z2=A(1,51) :Z6=A(1,2) :PRINT ZM
1, Z6, G9
265 GOSUB 700 :GOSUB 500
270 GOSUB 900 :GOSUB 500
280 GOSUB 750 :GOSUB 500 :ZM2=A(1,1) :Z3=A(1,50) :Z4=A(1,51) :Z7=A(1,2) :PRINT Z3, Z
4, Z7
310 DL=DL5 :GOSUB 450 :ZX4=A(1,1) :ZA4=A(1,2) :ZY4=A(1,50) :ZB4=A(1,51)
315 QK=QK4 :GOSUB 1100 :GOSUB 500 :ZX5=A(1,1) :Z8=A(1,2) :ZY5=A(1,50) :ZB5=A(1,51)
320 DL=DL6 :GOSUB 450 :ZX6=A(1,1) :Z9=A(1,2) :ZY6=A(1,50) :ZB6=A(1,51)
330 GOSUB 600 :GOSUB 500
335 GOSUB 800 :GOSUB 500
340 GOSUB 650 :GOSUB 500 :ZX7=A(1,1) :ZA7=A(1,2) :ZY7=A(1,50) :ZB7=A(1,51)
342 DL=DL7 :GOSUB 450 :ZX8=A(1,1) :ZA8=A(1,2) :ZY8=A(1,50) :ZB8=A(1,51)
345 QK=QK5 :QL=QL5 :GOSUB 1100 :GOSUB 500 :ZX9=A(1,1) :ZA9=A(1,2) :ZY9=A(1,50) :ZB9
=A(1,51)
350 DL=-A(1,2)/A(2,2) :GOSUB 450
360 DLT=(WE*AE*WM*AM)/180 :*.3 :1416*QL5+4 :QL1+DL1+DL2+DL3+DL4+DL5+DL6+DL7+DL
370 CX=-A(1,3)/A(1,1) :PRINT Z8, Z9, DLT, CX
375 PF=CX/(WM*.01745+.1)/DLT :.37 :.085/(ABS(Z4)+ABS(Z3)*.4+.1)
380 GOSUB 1300 :END
390 GOSUB 1310 :END
394 LPRINT USING "RESOLUTION(10% VALLEY) = #####.## " :RES010 :END
395 LPRINT USING "&
&:" Q1 Q2 Q3 MAGNET Q4 ELE
CT
Q5
396 LPRINT "X":USING "###.##":G1,G5,ZX1,ZX2,ZX3,ZM1,ZM2,ZX4,ZX5,ZX6,ZX7,ZX8,ZX9
397 LPRINT "A":USING "###.##":G2,G6,ZA1,ZA2,ZA3,Z6,Z7,ZA4,Z8,Z9,ZA7,ZA8,ZA9
398 LPRINT "Y":USING "###.##":G3,G7,ZY1,ZY2,G9,Z1,Z3,ZY4,ZY5,ZY6,ZY7,ZY8,ZY9
399 LPRINT "B":USING "###.##":G4,G8,ZB1,ZB2,ZB3,Z2,Z4,ZB4,ZB5,ZB6,ZB7,ZB8,ZB9:EN
D

```

Table 3. Variation of C , X , AF , DLT , Y , and B for Various Values of $QL5$ and $QK5$

	QL5	QK5	C	X	C/X	DLT	$AF/1000$	Y	B
a	0	0	0.846	0.169	5.00	5.62	458.6	0.611	-1.435
b	0.2	-2.5	1.717	0.340	5.05	6.10	702.7	0.333	0.195
c	0.7	-2.107	3.081	0.610	5.05	6.26	926.0	-0.681	0.874
d	1.0	-2.017	4.006	0.796	5.03	6.36	862.9	-0.906	1.008

スリットを大きくできるので有利である。しかし、スリットに入射するイオン群が光軸に対して角度(α)をもって広がっている場合には、磁極内のイオンビームは、像倍率に反比例した大きさに拡大されるので、像倍率を小さくしすぎると、 α の大きいイオンは有限の大きさの磁極を通過できず、かえって、検出できるイオン量が減るといふこともありうる。そこで、イオン源の種類に応じて、 α の大きいイオン源の場合は像倍率を大きく、 α の小さいイオン源では像倍率を小さく、自由に変えることができれば非常に便利である。このために、質量分析計の幾何学的な構造を全く変えないで、Q レンズに印加する電圧を変化させるだけで、広い範囲にわたって、像倍率を連続的に変えることのできる方法を考案した¹⁰⁾。

Fig. 3 に示すイオン光学系において、Q1, Q2, Q3 を通過するイオン軌道に注目されたい。y-方向のイオン軌道は、Q2 の中心部でクロスオーバーしている。ということは、Q2 の強さや極性を変えても、y-方向のイオン軌道には、あまり大きな変化が生じないということである。しかし、x-方向には、クロスオーバーがないので、Q2 はレンズ作用をもっている。したがって、Q2 の電圧や極性を変えること

Ion Optics for the High Performance Mass Spectrometer of Magnetic Sector Type

Fig. 2. Variation of ion trajectory and mass dispersion at the final image position for the different quadrupoles.

Table 4. Ion Optical Parameters and Aberration Coefficients of Ultra High Resolution Mass Spectrometer

```

20 AM=-.1 :GM=.01 :GE=.035 :CI=0! :QL1=.2 :QL5=.7 :QR=.065:OLE=.13
30 WM=-.45.9 :WE=94.48:AE=6986:EI=-22.1 :E2=-29.65:QK1=-4.77:QK2=-2.88:QK3=-3.18
40 RM1=-.670436:RM2=-.46694:RE1=-72.2:RE2=-.523:QK4=-2.205:QK5=-2.107:OK=4.7
50 DL1=-.05 :DL2=-27 :DL3=.3 :DL4=.95 :DLO=-.1:DL5=.55361 :DL6=.332 :DL7=.07

D1      A      C      D      Y      B      C/X      PF      DLT      DL8
0.6102  0.0000  -3.0814  0.0000  -0.6812  0.8735  5.0502  24.8210  6.2561  0.2806
AA      AD      DD      YY      YB      BB      GY1      GB1      GY2      GB2
0.007   0.008  -0.008  0.003  0.036  0.059  -0.591  -0.429  0.354  -1.097
AAA     AAD     ADD     DDD     AYY     AYB     ABB     DYY     DYB     DBB
-7.65   12.28   53.21  -2.12  -11.88  12.86  28.21  1.64  0.38  -1.12
XXX     XXA     XXD     XAA     XAD     XDD     XYY     XYB     XBB     AF
-2264.47-1402.15 375.52 -242.56 144.61 182.40 -54.59 40.64 100.59 926.01

Q1      Q2      Q3      MAGNET      Q4      ELECT      Q5
X 1.48 2.96 4.59 8.09 12.20 42.43 40.61 16.90 9.81 -0.14-10.61-9.18-1.22
A 0.29 0.77 1.26 2.29 3.48 12.17 11.67 4.87 2.84 -0.01-3.06-2.65-0.46
Y 0.57 -0.44 -1.09 -1.83 -1.94 -0.59 0.35 1.12 1.29 1.35 1.59 1.61 0.25
B 0.21 0.31 -0.34 0.29 0.20 -0.43 -1.10 -1.92 -2.02 -1.87 -1.35 -1.32 0.09

```

Table 5. Ion Optical Parameters and Aberration Coefficients of Mass Spectrometer with Very Large Mass Dispersion

```

20 AM=1:  GM=.01  GE=.035  C1=0!  Q1L=.2  Q1S=1!  QR=.065  OLE=.13
30 WM=45.7  WE=94.35  AE=.696  E1=-21!  E2=-29.65  QK1=-4.77  QK2=-2.88  QK3=-3.18
40 RM1=-.671133  RM2=-.4615  RE1=-.72  RE2=-.516  QK4=-2.2  QK5=-2.017  OK=4.7
50 DL1=-.05  DL2=-2.7  DL3=.3  DL4=.95  DLO=1  DLS=.55919  DL6=.332  DL7=.05

X      A      C      D      Y      B      C/X      PF      DLT      DL8
0.7958 0.0000 -4.0055 0.0000 -0.9060 1.0082 5.0333 24.5293 6.3570 0.1020
AA      AD      DD      YY      YB      BB      GY1      GB1      GY2      GB2
-0.003 0.011  -0.051 0.025 0.088 0.054 -0.591 -0.429 0.350 -1.094
AAA     AAD     ADD     DDD     AYY     AYB     ABB     DYY     DYB     DBB
5.43   10.82   69.85  -2.77  -19.05 20.81 34.96 3.09 -0.86 -1.01
XXX     XXA     XXD     XAA     XAD     XDD     XYY     XYB     XBB     AF
-2275.50-1253.18 435.09 -153.30 154.77 239.28 -82.90 66.05 125.29 862.86

      Q1      Q2      Q3      MAGNET      Q4      ELECT      Q5
X 1.48 2.96 4.59 8.09 12.20 42.43 40.74 16.86 9.79 -0.14-10.61 -9.59 0.21
A 0.29 0.77 1.26 2.29 3.48 12.17 11.71 4.86 2.83 -0.01 -3.06 -2.77 -0.13
Y 0.57 -0.44 -1.09 -1.83 -1.94 -0.59 0.35 1.13 1.29 1.36 1.60 1.61 -0.60
B 0.21 0.31 0.34 0.29 0.20 -0.43 -1.09 -1.92 -2.03 -1.88 -1.36 -1.34 0.70

```

Fig. 3. Schematic diagram of zoom mass spectrometer. Two different kind of ion trajectories are shown. Solid line (1), $X=0.046$; broken line (2), $X=0.119$.

により、 y -方向イオン軌道をほとんど変えることなく、 x -方向のイオン軌道のみを、大きく変化させることが可能となる。

以上のような考えに基づいて、軌道計算をしてみると、 $QK2$ の値を変えただけでは、2次および3次の収差係数が大きくなってしまふことがわかった。そこで、 $QK1$ と $QK3$ の値も連動して変化させると、収差のあまり大きくならない適当な組み合わせを、見いだすことができた。このようにして得られた QK 値と、他のイオン光学的特性をTable 6に示す。表の下部は、固定されているパラメーターの値である。この質量分析計では、 $Q1, Q2, Q3$ のレンズ電圧を変えるだけで、他の幾何学的構造やパラメーターを全く変えないで、 C/X の値を20から4まで連続的に変化させることができた。Fig. 3には、実線と破線で、二つの異なる状態、すなわち、像倍率0.046(1)の場合と0.119(2)の場合に対応するイオン軌道が示されている。この両軌道は、 y -方向ではほとんど変わらないが、 x -方向では大きく変化していることがわかる。

可変像倍率質量分析計のもう一つの例をTable 7に示す。これは、前節で述べた大質量分散を得るために、 $Q5$ レンズを追加したもので、質量分散係数 C が3という大きい値となっている。この場合、 C/X の変化する範囲はやや狭いが、収差が極めて小さく、収差評価数 AF の値はTable 6の装置に比べて、約5倍の大きさをもつ。このイオン光学系は、高分解能質量分析計として適している。

5. 小型高性能質量分析計

現在市販されている磁場型質量分析計は、高価で広いスペースを必要とし、重量も非常に大きい。一方、 Q マスは小型軽量で、ベンチトップ型質量分析計として、広く利用されているが、ミリマス測定ができるほど大きい分解能を得ることは困難である。そこで、ミリマス測定ができる程度の分解能をもつ、小型軽量の磁場型装置が実現できれば、質量分析の普及に役立つであろうと考えられる。このような小型装置のイオン光学系は、以前にも取り上げて、いくつかの提案もしたが^{11)~13)}、十分に満足すべき良い結果は得られていなかった。

Table 6. Ion Optical Character of Zoom Mass Spectrometer
 Variation of ion optical parameters with the change of values of QK1,
 QK2, and QK3

<i>C/X</i>	20.03	10.72	7.77	4.93
QK1	-6.5	-6.18	-5.8	-5.4
QK2	-6.5	-3.2	0.0	+3.5
QK3	-4.79	-5.0825	-5.2554	-5.583
<i>X</i>	0.0461	0.0862	0.119	0.1873
<i>C</i>	0.9242	0.9242	0.9242	0.9242
<i>Y</i>	0.9565	1.0463	0.8703	0.6766
<i>B</i>	-0.0797	-0.187	-0.4046	-0.7977
<i>AA</i>	0.014	0.064	0.0	-0.018
<i>AD</i>	-0.128	0.63	0.7	0.6
<i>DD</i>	-0.269	-0.269	-0.269	-0.269
<i>YY</i>	0.184	0.246	0.147	0.109
<i>YB</i>	-0.442	-0.451	-0.562	-0.568
<i>BB</i>	-0.414	-0.303	-0.314	-0.361
<i>AAA</i>	-11.73	590.63	390.85	213.23
<i>AAD</i>	86.04	-11.47	-14.59	-9.32
<i>ADD</i>	139.46	75.46	55.03	35.35
<i>DDD</i>	-3.0	-3.0	-3.0	-3.0
<i>AYY</i>	-92.91	-94.86	-66.01	-31.78
<i>AYB</i>	-94.37	-63.48	-26.44	-1.52
<i>ABB</i>	47.15	23.02	29.62	37.66
<i>DYY</i>	-5.78	-5.79	-5.62	-3.61
<i>DYB</i>	-16.29	-14.52	-13.13	-13.03
<i>DBB</i>	-2.27	-0.43	2.05	8.1
<i>PF</i>	107.2	56.9	35.7	16.5
<i>AF</i>	58670	37950	37050	44310

AM=1.; GM=.01; GE=.04; C1=0.; QL=.16; QR=.035; QK4=-2.558; WM=45.; WE=85.; AE=.665; E1=-27.; E2=-27.; RM1=-1.08217; RM2=-.166867; RE1=-.57; RE2=-.15; DL7=.6662; DL1=.42; DL2=.05; DL3=.16; DL4=.865; DL5=.8455; DL6=.15

今回、提案するイオン光学系の一つは、QQQHQCQの配列で、マグネットをできるだけ小さくしようと考えたものである。このため、磁場偏向角 WM を小さくするよう工夫した。この際、二重収束の条件から、電場偏向角 WE は WM と関連するので、実用性を考慮して $WM+WE=90^\circ$ となるようにした。また、イオン軌道全長 DLT を短くするため、負の大きい入射角 (-28°) をつけた。その結果、中間像位置における質量およびエネルギー分散は小さくなるが、このため扇形電場も小さくすることができた。小さくなった質量分散は、電場の後の $Q5$ レンズにより拡大される。この方針で、収差が小さくなるようにパラメーターを調節した結果を Table 8 に示す。このイオン光学系の配置は Fig. 4(D) に示されている。

次の提案は、軌道全長 DLT をできるだけ短くしようとするものである。扇形磁場の偏向角 WM を小

Table 7. Ion Optical Character of High Resolution Zoom Mass Spectrometer

C/X	8.89	7.84	4.39
QK1	-5.09	-4.95	-4.45
QK2	-1.5	0.0	+3.0
QK3	-3.9238	-3.97	-4.2521
<i>X</i>	0.3397	0.3854	0.6878
<i>C</i>	3.0196	3.0196	3.0196
<i>Y</i>	-0.7511	-0.7089	-0.6297
<i>B</i>	0.7961	0.8952	1.5922
<i>AA</i>	0.032	0.012	0.008
<i>AD</i>	-0.273	0.025	0.444
<i>DD</i>	-0.175	-0.175	-0.175
<i>YY</i>	0.062	0.055	0.017
<i>YB</i>	0.129	0.12	0.047
<i>BB</i>	0.125	0.132	0.242
<i>AAA</i>	-243.08	-3.48	240.77
<i>AAD</i>	26.28	12.33	-3.59
<i>ADD</i>	127.63	112.44	63.31
<i>DDD</i>	-4.14	-4.14	-4.14
<i>AYY</i>	-187.23	-162.61	-60.72
<i>AYB</i>	-175.55	-138.95	-50.57
<i>ABB</i>	71.49	80.75	129.19
<i>DYY</i>	-0.22	-0.18	-0.97
<i>DYB</i>	8.44	8.58	11.77
<i>DBB</i>	-1.99	-2.8	-10.62
<i>PF</i>	43.8	36.3	13.4
<i>AF</i>	280070	360650	255580

AM=1.; GM=.015; GE=.045; C1=0.; QL1=.2; QL5=.6; QR=.05; QK4=-2.15; WM=46.; WE=89.5; AE=.7434; E1=-21.8; E2=-29.; QK5=-1.796; RM1=-.70916; RM2=-.40774; RE1=-.565; RE2=-.466; DL8=.6072; DL1=.4; DL2=.05; DL3=.26; DL4=.92; DL5=.61122; DL6=.36; DL7=.1

さくすると、焦点距離が長くなる。この焦点距離は、負の入射角が大きいのほど短くなるが、あまり大きい角度は実用上使えない。そこで、扇形磁場を二分割し、4個の端面すべてに負の角度をつけることにした。すると Fig. 4(G) に示されるように、極めて小さい *DLT* をもつ小型装置を設計することができた。さらに、パラメーターを適当に選ぶと、*DLT* を小さくすると同時に、収差も十分小さくできることがわかった。この種のイオン光学系の一例のパラメーターと収差係数を Table 9 に示す。

これらの装置のイオン光学的特性を、市販の他の質量分析計と比較して Table 10 に示す。また、装置の幾何学的大きさを比較するために、Fig. 4 に、同じ磁場軌道半径で描いた配置図を示す。図につけた記号は、表の * をつけた列のものと一致させてある。この表に挙げた VG と KRATOS の数値は文献 14などを参考にした推定であることを断っておく。F の KRATOS の装置は、非一様磁場の採用により、極めて小さい *DLT* を実現しているが、C/X が小さいのが難点である。

Ion Optics for the High Performance Mass Spectrometer of Magnetic Sector Type

Table 8. Ion Optical Parameters and Aberration Coefficients of Mass Spectrometer with Small Magnet

20	AM=.	.GH=.02	.GE=.024	.CI=.01	.QLI=.16	.QLS=.16	.QR=.04	.HLE=.12
20	WM=27.8	.WE=62.2	.AE=-.4	.E1=-.281	.E2=-.281	.QK1=4.4	.QK2=-.55	.QK3=6.2775
40	RM1=-1.0378	RM2=.0		.RE1=-.326	.RE2=.132	.QK4=-2.38	.QK5=-2.85	HKE=.0001
50	DL1=-.04	.DL2=.04	.DL3=.244	.DL4=1.28802	.DLH=.1	.DLS=.85973	.DLG=.3824	.DLT=.05
X	A	C	D	Y	B	C/X	PF	DLT
0.1435	0.0000	-0.8140	-0.0000	0.5774	-0.3464	5.6725	49.6246	5.0222
AA	AD	DD	YY	YB	BB	G/Y	GB1	G/Y2
-0.016	-0.067	-0.581	0.001	-0.358	-0.315	-0.136	-0.761	0.428
AAA	AAD	ADD	DDD	AYY	AYB	ABB	DYY	DYB
1.52	-52.55	276.26	-12.67	-81.35	-81.67	68.41	-6.23	-24.65
XXX	XXA	XXD	XAA	XAD	XDD	XYX	XYB	XXB
266.51	605.84	-118.00	346.91	-166.75	243.10	-89.69	-76.86	57.93
Q1	Q2	Q3	MAGNET	Q4	ELECT	Q5		
X 0.76	0.65	0.64	1.28	2.45	20.17	19.21	4.63	2.20
A 0.18	0.21	0.50	1.38	2.80	23.54	22.44	5.46	2.63
Y 1.26	1.39	0.93	-1.10	-1.73	-0.14	0.43	1.64	1.74
R 0.22	0.28	0.28	-0.06	-0.23	-0.76	-1.17	-2.47	-2.53
								-2.24
								-1.90
								-1.86
								-1.55

Table 9. Ion Optical Parameters and Aberration Coefficients of Mass Spectrometer of Very Small Size

```

20 AM=.1 :GM=.0125:GE=.016 :C1=0:QL1=.1 :QL5=.1 :QR=.025 :HLE=.1 :DLM=.14
30 WM=20! :WE=71.4 :AE=.384 :EA=-.205 :EB=-.25 :QK1=6! :QK2=-13.5 :QK3=10.68
40 RM1=.1.26363:RM2=-.18013:RE1=-.206:RE2=-.295:QK4=3.62 :QK5=.0001 :HKE=.0001
50 DL1=.025:DL2=.0625:DL3=.1 :DL4=.62 :DLH=.1 :DL5=.44296:DL6=.3 :DL7=.05

X      A      C      D      Y      B      C/X      PF      DLT      DL8
AA      AD      DD      YY      YB      BB      GY1      GB1      GY2      GB2
-0.027      0.004      -0.251      0.001      0.026      0.028      -0.762      -0.409      0.532      -1.036
AAA      AAD      ADD      DDD      AYY      AYB      ABB      DYY      DYB      DBB
-6.54      1.68      147.25      -6.88      -29.88      -29.53      9.22      2.31      2.09      1.00
XXX      XXA      XXD      XAA      XAD      XDD      XYY      XYB      XBB      AF
-22.98      -53.80      -47.62      -34.65      -20.47      247.78      -86.90      -58.54      13.94      102.91

Q1      Q2      Q3      MAGNET      Q4      ELECT      Q5
X 0.82 0.62 0.84 1.71 3.78 27.46 26.15 8.24 4.67 -4.95 -7.70 -6.52 -4.17
A 0.12 0.16 0.42 0.99 2.25 16.50 15.74 4.98 2.83 -2.94 -4.62 -3.92 -2.52
Y 1.18 1.43 0.59 -1.12 -1.98 -0.76 0.53 1.31 1.40 1.39 1.38 1.38 1.37
R 0.13 0.21 0.14 -0.10 -0.25 -0.41 -1.04 -1.73 -1.77 -1.54 -1.18 -1.15 -1.07

```

Table 10. Comparison of Ion Optical Characters for Various Mass Spectrometers

	<i>C</i>	<i>C/X</i>	<i>WM</i>	<i>WE</i>	<i>AE</i>	<i>PF</i>	<i>AF/1000</i>	<i>DLT</i>	<i>*</i>
Bainbridge (1936)	1.0	1.0	60	127.3	1.0	0.87	7.4	6.73	
VG ZAB	1.233	0.80	55	81.5	1.28	1.19	16.2	8.12	A
3-sector	0.427	2.15	35	72.5	0.34	22.5	19.5	4.86	B
JEOL AX500	1.139	4.02	55	118	0.909	11.6	14.3	6.20	C
SX102	0.981	4.76	40	85	0.72	21.9	32.1	6.33	
GCmate	0.814	5.67	27.8	62.2	0.4	49.6	51.4	5.02	D
HITACHI M80	0.986	1.92	90	90	1.08	7.6	53.3	6.94	E
M4100	0.924	20.0	45	85	0.665	108	56.9	5.57	
KRATOS	0.418	0.62	60	60	0.56	2.3	—	3.80	F
Proposed	0.463	6.49	20–20	71.4	0.384	62.1	103	3.60	G

6. ヘクサポールの効果

これまで述べてきた高性能質量分析計の軌道計算では、扇形磁場の端面に適当な曲率をつけて、2次および3次の収差を補正している。しかし、実際には、磁場の端縁では端縁磁場の影響があり、理想境界を正確に定めることは、なかなか困難である。したがって、計算によって、磁場境界の曲率を正確に決めても、実際につくられた装置で計算どおりになっているという保証はない。このため、予想よりも収差が大きくなっている心配が常につきまとうのである。

一方、6 個の対称電極をもつヘキサポールは、1 次近似の軌道には影響がなく、2 次および 3 次の軌道

Fig. 4. Schematic diagrams of various types of mass spectrometers with the same magnet radius. The indicated symbol letters are the same as those of * column in Table 10.

Table 11. Effect of Hexapole for the Compensation of Image Aberration

	a	b	c
RM1	-1.0378	-1.0429	-1.0429
HKE	0	0	-0.111
AA	-0.016	6.824	0.896
AD	-0.067	-0.06	-0.172
DD	-0.581	-0.581	-0.582
YY	0.001	0.001	0.028
YB	-0.358	-0.36	-0.458
BB	-0.315	0.323	-0.235
AAA	1.52	-604.19	174.98
AAD	-52.55	-48.01	-48.14
ADD	276.26	276.23	276.03
DDD	-12.67	-12.66	-12.67
AYY	-81.35	-81.47	-84.06
AYB	-81.67	-82.25	-73.46
ABB	68.41	69.33	61.41
DYY	-6.23	-6.28	-8.99
DYB	-24.65	-25.07	-20.91
DBB	0.51	0.41	1.64
AF	51430	6750	34160

を修正するレンズ作用をもっている。これは、磁場端面の曲率と同様の効果である。その上、このレンズ作用は印加する電圧によって、自由にコントロールすることができる。扇形磁場の曲率は、一度つくれば変えることはできないが、ヘキサポールは何時でも制御できる利点をもっている。したがって、扇形磁場の近くにヘキサポールを置くことにより、磁場曲率の不正確さを補正することができる。

ヘキサポールによる補正の一例を Table 11 に示す。これは Fig. 4(D) の装置で、Q3 の後にヘキサポールを入れた場合の効果を計算したものである。この装置では、磁場の入口境界だけに曲率をつけている。初めの設計値と収差係数および AF の値を (a) に示す。もし、この曲率が設計値よりも 0.5% だけ大きい場合は、(b) のようになり、かなり大きい収差を生じる。これを、ヘキサポールに適当な電圧を加えて補正すると、(C) に示す値となり、設計値に近い値にもどることがわかる。実際には、ヘキサポールの電圧は、全く自由に変えられるから、実験的に、マスペクトルのピークを見ながら、調節することができる。

7. あとがき

磁場型質量分析計に関して、3 次近似の軌道計算が、パソコンで簡単にできるようになったので、高性能装置のイオン光学系について、詳しく探求してみた。電場、磁場、Q レンズ、ヘキサポール、オクタポールなどのいろいろな組み合わせにより、さまざまなイオン光学系が考えられるが、実際に計算してみると、収差が大きかったり、幾何学的な位置関係が悪かったりして、実用にならないものが大半である。しかし、なかには思いがけず良いものがあって、それらを今回報告させていただいた。

4 節の可変像倍率質量分析計に関連して、単収束質量分析計で、質量分散を可変とするズーム質量分析計が文献 15 に報告されている。これは扇形磁場の前後に静磁 Q レンズと静電 Q レンズを置き、その組合せ方を変えることによって質量分散を変化させるもので、4 節の場合とは自的と方法が異なっている。

今後の課題としては、装置の小型化の問題が重要であると思われる。高分解能の小型の質量分析計は、未だ十分に実用化されていない。この報告で述べた提案よりも優れたイオン光学系が見いだされることを願っている。装置を小さくするためには、扇形磁場の焦点距離を短くする必要がある。それを斜入射境界のレンズ作用を利用して行っているのが現状である。しかし、この方法では、マグネットのポールピースの形が悪くなり、無駄も増える。そこで、イオンの収束作用は Q レンズのみで行い、扇形磁場は質量分散をさせるためだけに使うことができれば好都合である。この方向でいろいろ試してみたが、収差が大きくなったり、収束性が十分でなかったりして、どうしても満足すべき結果が得られなかった。何か新しい工夫をしなければならぬと考えている。

文 献

- 1) H. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L825 (1981).
- 2) H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **66**, 209 (1985).
- 3) H. Matsuda, T. Matsuo, Y. Fujita, T. Sakurai, and I. Katakuse, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **91**, 1 (1989).
- 4) H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **100**, 31 (1990).
- 5) H. Matsuda, *Nucl. Instr. and Meth.*, **A298**, 199 (1990).
- 6) 松田 久, 質量分析, **40**, 283 (1992).
- 7) 松田 久, 質量分析, **37**, 149 (1989).
- 8) 松田 久, 1993 年度質量分析連合討論会講演予稿集, p. 18.
- 9) 松田 久, 1994 年度質量分析連合討論会講演予稿集, p. 184.
- 10) 松田 久, 1991 年度質量分析連合討論会講演予稿集, p. 44.

- 11) 松田 久, 質量分析, 33, 115 (1985).
- 12) H. Matsuda, *Nucl. Instr. and Meth.*, A258, 310 (1987).
- 13) 松田 久, 1995 年度質量分析連合討論会講演予稿集, p. 54.
- 14) C. Brunnee, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 76, 125 (1987).
- 15) H. H. Tuithof and A. J. H. Boerboom, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 20, 107 (1976).

Keywords

Mass spectrometer

Ion optics

High resolution

Large mass dispersion

Image aberration