

ロッド変形した四重極マスフィルタに対するマスピーク

プロファイルの計算

石田秀信*

Calculation of Mass Peak Profiles for Quadrupole Mass Filter with Deformed Rod Arrangement

Hidenobu Ishida

Mass peak profiles for quadrupole mass filter with deformed rod arrangement are calculated to investigate profile defects such as unexpected peak separation and precursor peaks to adversely affect mass spectrometry. In this paper we treat rod deformed arrangement such as rhombus-positioned rod arrangement and square arrangement with different rod radius. The electrostatic potentials inside such rod arrangements are obtained as multipole expansions, the coefficients of which are calculated. Using these expansions, the motion equations of ions are calculated to get the mass peak profiles. The result shows that in the present case no peak separations and no precursor peaks appear. We conclude that rod deformation is not always to have a negative influence on mass peak analysis.

Keywords: GCMS, Quadrupole, Simulation

1. はじめに

4本のロッドからなる四重極マスフィルタを用いた質量分析装置は、マスフィルタに印加する直流電圧と高周波の電圧成分を適当に選ぶことでマスフィルタ内を通過させるイオンの質量を自由に選択でき、これら電圧成分を変えることで、縦軸にイオン数、横軸を質量とした分子イオン透過強度の曲線、いわゆる、マススペクトルが測定できる。試料物質は気化さえできればマススペクトルが測定でき、同定が可能になるので、有機、無機物質を問わず、未知物質の定性分析にこのタイプの質量分析装置が広く利用されている。マスフィルタのロッド断面の形状は双曲線が理想的であるが、実用的には円形ロッドが広く使われている。双曲ロッドではロッドで囲まれる領域に発生する電場は四重極の電場であるが、円形ロッドでは、ロッド半径とロッド間距離との関係を適当に調整することで、できるだけ四重極電場に近い電場を実現し、実用に供している。このように円形ロッドを使ったマスフィルタが広く利用されているが、その一方で、しばしばロッドの組み立て不良によるマスピークの分裂やプリカーサーピークなどの妨害成分が発生し、正確な分析を阻害する場合がある。こうしたことの原因について内部の電場が理想的な四重極場でないことが指摘されている[1-3]。

そこで、本研究では故意にロッドの組み立てを理想的な状態から外れていった場合に、マスピークのプロファイルがどのようなことが起こるかを計算機シミュレーションによって検証した。ロッドの理想的な組み立て状態というのは、4本の円形ロッドは外形寸法がまったく同じ（同一半径、同一長さ）で軸方向では互いに平行、断面方向では各ロッド中心が正確に正方形の各頂点

*経営情報工学科

に配置（正方形配置）している状態のことである。

本研究では、その正方形配置からひし形配置に変形していった場合や、正方形配置であっても、隣り合うロッド間は径が異なる（ただし対向するロッド同士の径は同じ）場合を取り上げ、そのような場合のマスピークのプロファイルがどのように変わるか計算を行った。

この計算を行うには、まず上の述べた場合のロッドに囲まれた内部領域での電場を知る必要がある。この電場を求めるため、電場を多重極成分の和として級数展開し、それら成分の係数を求める方法を開発した。その結果、得られた電場をもとにロッド内部でのイオンの運動の軌跡をランダムに与えた初期条件のもとで計算し、そこからイオンの平均透過率を求め、さらにロッドにかかる電圧を変えたときの平均透過率の変化でもってマスピークプロファイルを求めた。また、実際のマスフィルターには前段にイオンを効率よく透過させる目的でプリロッドが取り付けられているので、この点も考慮して計算した。イオンの平均透過率の計算は、10 万個から 100 万個のイオンをランダムに入射しマスフィルターを通り抜けるイオンの数から求めた。

この方法で、ひし形配置に変形したロッドに対し変形の度合いをいくつか変えてマスピークプロファイルを計算した。その結果、変形によって分析に妨害となるようなプリカーサーピークはいずれの場合も見られず、むしろ、ピーク高さが増して感度アップにつながるような結果が得られた。正方形配置であっても、隣り合うロッド間の径の異なる（ただし対向するロッドペア同士の径は同じ）場合に対してもマスピークプロファイルを計算したが、同様の結果が得られ、変形ロッドであってもそれが必ずしも分析性能を損なうものでないということが明らかになった。

2. 四重極GCMSの原理

Fig.1 に四重極 GCMS の装置の原理図を示す。気体試料が試料室でイオン化されイオン源(ion source)となる。その試料イオンはレンズ系(lenses)にて集光された後、4 本のロッドからなる四重極マスフィルター(quadrupole rods)内で質量選択され、あらかじめ設定した質量のイオンのみがロッドを通り抜け、検出器で検出される。また各ロッドの先頭には長さの短いプリロッド(pre-rods)がつけられ、イオンの収集効率を上げるために使われている。4 本のロッドの対向するロッドをペアとして、それぞれに符号の異なる、大きさの同じ電圧を印加するように設計されており (Fig.2)、このロッドに直流電圧および高周波の電圧成分を加えた電圧を印加する。

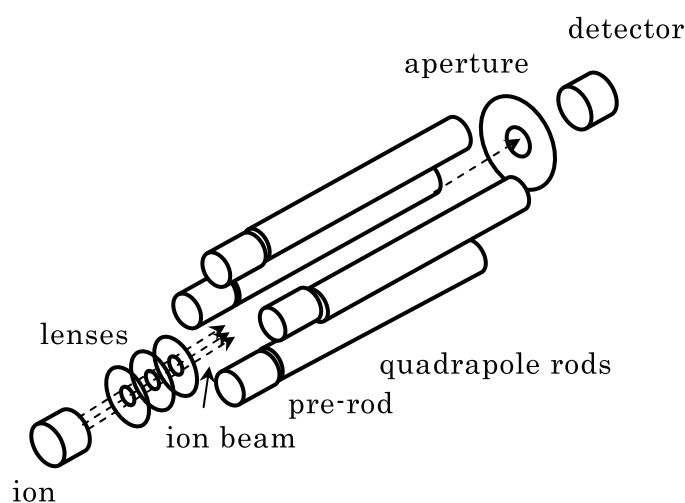


Fig. 1 Schematic diagram of typical quadrupole

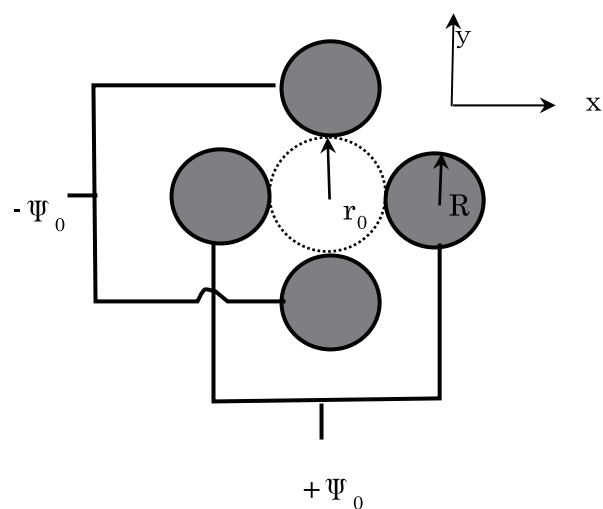


Fig. 2 Section diagram of the rods.

R:rod radius, r_0 :inner field radius,
 $+\Psi_0, -\Psi_0$; electric potentials.

$$\Psi_0(t) = U - V \cos(\omega t). \quad (1)$$

ここで、 U, V はそれぞれ直流成分、および高周波成分の振幅で、 ω は高周波の角周波数である。この直流と高周波の振幅の大きさを適当に組み合わせると、これらの大きさで決まる質量イオンのみが選別され、ロッドを通過できるようになる。

3. ロッド内部で発生する電場

3.1 理想的な円形ロッドの作る電場

ロッド形状が理想的な双曲型であれば、ロッド電極にそれぞれ $+V, -V$ の電圧を印加した時のロッド内部に発生する電場は典型的な四重極電位の分布を示すが、円形ロッドの作る電場は四重極成分に加え、12、20重極成分など高次の成分も加わってくる。解析的にはその電位ポテンシャルは下のような形で表すことができる。

$$\Phi = \sum_{\nu=0}^N a_s (r/r_0)^s \cos(s\theta), \quad s = 2 + 4\nu. \quad (2)$$

ここで、 r_0 は4本のロッドに内接する円の半径、 r, θ は注目している点の極座標である。原点は4本のロッドの中心軸にとる (Fig. 3参照)。G. E. Lee-Whitingら (1971) [4] の解析手法に従えば、多重極成分の係数 a_s は、容易に求めることができる。すなわち、彼らによれば、4本の各ロッドの作る電場ポテンシャルを考え、それをそれぞれのロッドの中心を原点とする極座標 (r_i, θ_i) で表して、求めるポテンシャルを次のような形で表す。

$$\Phi = \sum_{i=1}^4 (-1)^{i-1} \Psi_i(r_i, \theta_i). \quad (3)$$

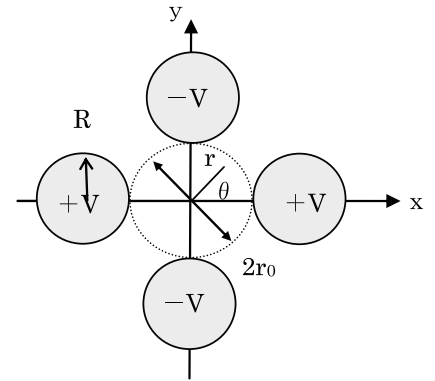


Fig. 3 configuration of an ideal circular rod

ここで、 $\Psi_i(r_i, \theta_i)$ は電場ポテンシャルの方程式 $\nabla^2 \Psi = 0$ の解で、次のような多重極展開で表す。

$$\Psi_i(r_i, \theta_i) = A_0 \log(r_i / R) + \sum_{n=1}^N A_n (R/r_i)^n \cos(n\theta_i), \quad i=1 \sim 4. \quad (4)$$

各多重極項は $\nabla^2 \Psi = 0$ を満たすので、後は境界条件を満たすように係数 A_n を決めれば解が求まる。右辺の第二項の和で多重極項は適当な次数の N 項までの和で打ち切る。ロッドの各極座標 (r_i, θ_i) の互いの幾何学的関係は分かっているので、(4) 式を、一番目のロッドの極座標 (r_1, θ_1) の変数のみで次のように展開しなおすことができる。

$$\Phi = A_0 \log(r_1 / R_1) + \sum_{s=1}^N A_s (R_1 / r_1)^s \cos(s\theta_1) + \sum_{s=1}^N E_s (r_1 / R_1)^s \cos(s\theta_1). \quad (5)$$

E_s は $(N+1)$ 個のパラメータ A_n の線形結合である。これを $E_s = M_{s0}A_0 + \sum_{n=1}^N (M_{sn} - \delta_{sn})A_n$ で表すとすれば、パラメータ A_n は、ロッド 1 の表面での境界条件、 $r_1 = R$ で電位が V であることから、これを上の式に代入して得られる線形一次方程式により決定される。すなわち、

$$\sum_{n=0}^N M_{sn} A_n = V \delta_{s0}, \quad s = 0, 1, \dots, N. \quad (6)$$

により決定される。そして、いったんこのパラメータ A_n が決まれば、(4) 式を内接円中心を原点とする極座標 (r, θ) で級数展開し、(3) 式を (2) 式のような形に改め係数 a_s を求めることができる。

$$a_s = 4 \left(\frac{r_0}{h} \right)^s \left\{ -\frac{A_0}{s} + \sum_{n=1}^N \binom{-n}{s} \left(\frac{R}{h} \right)^n A_n \right\}, \quad h = r_0 + R. \quad (7)$$

ここで

$$\binom{-n}{s} = \frac{(-n)(-n-1)(-n-2)\cdots(-n-s+1)}{s!}. \quad (8)$$

N は計算結果の精度が損なわれない程度に十分大きくとればよく、 $N=22$ 程度で級数は十分収束する。この係数 a_s は、電圧 V に比例し、そして、比 R/r_0 が与えられると一意的に決まる量である。Table 1 は、比 R/r_0 の値が異なる場合について、以上の方法を使い係数 a_s を計算した例を示す。

Table 1 Dependence of the coefficients a_s on R/r_0 ($V=1$)

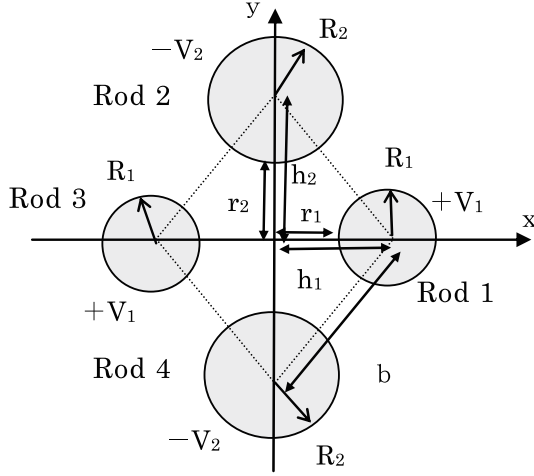
| R/r_0 | 1.12 | 1.13 | 1.14 | 1.14511 | 1.14675 | 1.15 |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| a_2 | 1.00108 | 1.00176 | 1.00242 | 1.00276 | 1.00286 | 1.00308 |
| a_6 | 0.001671 | 0.000999 | 0.000336 | 0 | -0.0001075 | -0.00032 |
| a_{10} | -0.00242 | -0.002435 | -0.002445 | -0.002449 | -0.002451 | -0.002453 |
| a_{14} | -3.0000E-04 | -2.9400E-04 | -2.8700E-04 | -2.8300E-04 | -2.8110E-04 | -2.8000E-04 |
| a_{18} | -2.5200E-05 | -2.3900E-05 | -2.2600E-05 | -2.2000E-05 | -2.1800E-05 | -2.1400E-05 |

3.2 ひし形変形ロッドの作る電場

前章の G. E. Lee-Whiting らの方法はロッドが正方形位置に配置した場合にしか適用できない。しかしこの方法を適当に拡張すれば、ひし形変形ロッドの作る電場の多重極成分を求めることができる。ここで扱うひし形変形ロッドは、もはや Fig. 3 に示すような正方形の 4 回軸対称ではなく、Fig. 4 に示すように 4 本の円形ロッドがサイズも含めて x, y の 2 軸対称な配置、いわゆるひし形に変形した配置をしている場合を考える。Table 2 にはそのディメンジョンを示す。ひし形の場合に拡張するために、式 (4) で表した各ロッドの電場ポテンシャルの表現を次のように改める。

$$\Psi_i(r_i, \theta_i) = A_0 + \log(r_i / R) + \sum_{n=1}^N A_n (R / r_i)^n \cos(n\theta_i), \quad i=1, 3, \quad (9)$$

$$\Psi_i(r_i, \theta_i) = B_0 + \log(r_i / R) + \sum_{n=1}^N B_n (R / r_i)^n \cos(n\theta_i), \quad i=2, 4. \quad (10)$$


Table 2 dimensions of rhombus-deformed rod arrangement

| | Rod 1,3 | Rod 2,4 |
|---|---------|---------|
| rod radius | R_1 | R_2 |
| length from each rod center to the original point | h_1 | h_2 |
| distance between rod to the original point | r_1 | r_2 |
| applied voltage | V_1 | $-V_2$ |

Fig.4 Arrangement of a circular rod positioned at the vertexes of a rhombus

すなわち、対向するロッド同士は同じ電場ポテンシャルの形を持つが、隣り合うロッド同士は違った形を持つ。したがってパラメータは A_n 、 B_n の $(2N+2)$ 個になる。このため、ロッド1の表面での境界条件を考えるだけではこれらパラメータが決定できず、さらにロッド2での表面での境界条件も考えないと決定できない。境界条件から、 $(2N+2)$ 個のパラメータ A_n 、 B_n を決定するために、(5)式と同様の考え方で、ポテンシャル Φ をロッド1の極座標系で展開した式と、ロッド2の極座標系で展開した式を次のような形で表す。

$$\Phi = A_0 \log(r_1 / R_1) + \sum_{s=1}^N A_s (R_1 / r_1)^s \cos(s\theta_1) + \sum_{s=1}^N E_s (r_1 / R_1)^s \cos(s\theta_1), \quad (11)$$

$$\Phi = -B_0 \log(r_2 / R_2) - \sum_{s=1}^N B_s (R_2 / r_2)^s \cos(s\theta_2) - \sum_{s=0}^N E'_s (r_2 / R_2)^s \cos(s\theta_2). \quad (12)$$

両式の右辺の第3項の和の係数 E_s 、 E'_s はそれぞれパラメータ A_n 、 B_n の線形結合で表されるので、これらに対し、それぞれ $(2N+2) \times (2N+2)$ 次元の行列 M を導入して

$$E_s = M_{s0} A_0 + \sum_{n=1}^N (M_{sn} - \delta_{sn}) A_n + \sum_{n=0}^N M_{s,N+1+n} B_n, \quad s = 0, 1, \dots, N, \quad (13)$$

$$E'_s = M_{N+1+s,N+1} B_0 + \sum_{n=0}^N M_{N+1+s,n} A_n + \sum_{n=1}^N (M_{N+1+s,N+1+n} - \delta_{sn}) B_n, \quad s = 0, 1, \dots, N. \quad (14)$$

の形で表すことにする。ロッド1,2の表面での境界条件 $\Phi(r_1 = R_1) = V_1$ 、 $\Phi(r_2 = R_2) = -V_2$ を式

(11), (12) に代入すればパラメータ A_n 、 B_n を決定する $(2N+2)$ 個の線形一次方程式が得られる。

$$\sum_{n=0}^N M_{sn} A_n + \sum_{n=0}^N M_{s,N+1+n} B_n = V_1 \delta_{s,0}, \quad \sum_{n=0}^N M_{N+1+s,n} A_n + \sum_{n=0}^N M_{N+1+s,N+1+n} B_n = -V_2 \delta_{s,0}. \quad (15)$$

パラメータ A_n 、 B_n がいったん決定されると、ロッド系中央を原点とする極座標系 (r, θ) で

表した電場のポテンシャルは次式を使って得られる。

$$\Phi = \sum_{\nu=0}^N a_s (r/r_1)^s \cos(s\theta), \quad s = 2\nu. \quad (16)$$

$$a_0 = 2A_0 \ln \frac{h_1}{R_1} - 2B_0 \ln \frac{h_2}{R_2} + 2 \sum_{n=1}^N \left\{ A_n \left(\frac{R_1}{h_1} \right)^n - B_n \left(\frac{R_2}{h_2} \right)^n \right\}. \quad (17)$$

sが2以上の場合は、

$$a_s = 2 \left(\frac{r_1}{h_1} \right)^s \left\{ -\frac{A_0}{s} + \sum_{n=1}^N \binom{-n}{s} \left(\frac{R_1}{h_1} \right)^n A_n \right\} - 2(-1)^\nu \left(\frac{r_1}{h_2} \right)^s \left\{ -\frac{B_0}{s} + \sum_{n=1}^N \binom{-n}{s} \left(\frac{R_2}{h_2} \right)^n B_n \right\}. \quad (18)$$

Table3に示す表は、ロッドがひし形に変形配置 ($h_1 \neq h_2$) した時の係数 a_s の値をロッド中心から原点までの長さの比 h_2/h_1 の値をいくつか変えて、以上のような方法で $s=0 \sim 18$ まで範囲で求めた結果を示す。

Table 3 Calculated samples of the electric field potential coefficients for some cases of $R_1=R_2$, but $h_1 \neq h_2$, where $R_1/r_1=1.14675, V_1=-V_2=1$. Each rod radius is equal, but the each rod center position is at each vertex of a rhombus.

| h_2/h_1 | 0.995 | 0.998 | 0.999 | 1.001 | 1.002 | 1.005 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| r_2/r_1 | 0.98927 | 0.99571 | 0.99785 | 1.00215 | 1.00429 | 1.01073 |
| a_0 | -0.0113746 | -0.00453255 | -0.0022634 | 0.00225764 | 0.00450954 | 0.0112308 |
| a_2 | 1.01409 | 1.00734 | 1.0051 | 1.00063 | 0.99841 | 0.99175 |
| a_4 | 4.3185E-04 | 1.6503E-04 | 8.1261E-05 | -7.8795E-05 | -1.5517E-04 | -3.7018E-04 |
| a_6 | -0.00053768 | -0.00027373 | -0.00018967 | -0.00002723 | 0.00005121 | 0.00027584 |
| a_8 | 2.6638E-04 | 1.0340E-04 | 5.1185E-05 | -5.0177E-05 | -9.9363E-05 | -2.4115E-04 |
| a_{10} | -0.0025931 | -0.0025061 | -0.0024782 | -0.0024237 | -0.0023971 | -0.0023202 |
| a_{12} | 4.1060E-05 | 1.5880E-05 | 7.8519E-06 | -7.6790E-06 | -1.5189E-05 | -3.6734E-05 |
| a_{14} | -2.9966E-04 | -2.8893E-04 | -2.8549E-04 | -2.7880E-04 | -2.7555E-04 | -2.6615E-04 |
| a_{16} | 4.1759E-06 | 1.6097E-06 | 7.9506E-07 | -7.7587E-07 | -1.5330E-06 | -3.6957E-06 |
| a_{18} | -2.3242E-05 | -2.2359E-05 | -2.2076E-05 | -2.1529E-05 | -2.1263E-05 | -2.0499E-05 |

この表で h_1 は Fig.4 でロッド 1 の中心から原点までの長さ、 h_2 はロッド 2 の中心から原点までの長さである。 h_2/h_1 の値は 0.995～1.005 の範囲で設定している。ロッドの半径はすべて同じものとする。またそこにかかる電圧も符号の違いを除けばすべて同じである。これからわかるように、偶数次の多重極成分は一般に 0 ではない。

3.3 ロッド間でロッド径が異なる場合の電場

ロッドは正方配置のままであるが、隣り合うロッドの径が異なる（ただし対向するロッドのペアのロッド径は同じ）場合についても、2軸対称電場であるので、3.2 章で説明した方法で多重極電場係数を求めることができる。Table4 に示す表は、ロッドペア間のロッド径の比 R_2/R_1 の異なる値をいくつか用意し、それに対する電場係数 a_s の値を求めた結果を示す。

Table 4 Calculated samples of the electric field potential coefficients for some cases of $R_1 \neq R_2$, but $h_1=h_2$, where $R_1/r_1=1.14675, V_1=-V_2=1$.

| R_2/R_1 | 0.995 | 0.998 | 0.999 | 1.001 | 1.002 | 1.005 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| a_0 | 5.0107E-04 | 2.0000E-04 | 9.9928E-05 | -9.9785E-05 | -1.9943E-04 | -4.9750E-04 |
| a_2 | 1.00268 | 1.00279 | 1.00283 | 1.0029 | 1.00294 | 1.00305 |
| a_4 | -4.8812E-04 | -1.9490E-04 | -9.7394E-05 | 9.7279E-05 | 1.9444E-04 | 4.8525E-04 |
| a_6 | 0.0000809 | -0.0000324 | -0.00007 | -0.000145 | -0.0001824 | -0.0002942 |
| a_8 | -1.7666E-05 | -6.9818E-06 | -3.4769E-06 | 3.4489E-06 | 6.8700E-06 | 1.6967E-05 |
| a_{10} | -2.4484E-03 | -2.4498E-03 | -2.4502E-03 | -2.4511E-03 | -2.4515E-03 | -2.4528E-03 |
| a_{12} | 3.7999E-06 | 1.5213E-06 | 7.6085E-07 | -7.6126E-07 | -1.5229E-06 | -3.8108E-06 |
| a_{14} | -2.8420E-04 | -2.8295E-04 | -2.8253E-04 | -2.8170E-04 | -2.8128E-04 | -2.8004E-04 |
| a_{16} | 8.1601E-07 | 3.2458E-07 | 1.6918E-07 | -1.6138E-07 | -3.2215E-07 | -8.0086E-07 |
| a_{18} | -2.2147E-05 | -2.1938E-05 | -2.1868E-05 | -2.1731E-05 | -2.1663E-05 | -2.1460E-05 |

この表で R_1 は Fig.4 でロッド 1,3 のロッド半径、 R_2 はロッド 2,4 のロッド半径でその比 R_2/R_1 の値は 0.995～1.005 の範囲で設定している。各ロッド中心から原点までの距離はすべて同じ同じものとする。またそこにかかる電圧も符号の違いを除けばすべて同じである。

4. マスプロファイルの計算

4.1 計算対象

今回計算対象とした四重極マスフィルターの模式図を Fig.5 に示す。入口のレンズ系の図は省略している。マスフィルターモデルの幾何学的なディメンジョンは、ロッド変形のない場合、Table 5 に示す通りで、これを基準に変形ロッドのディメンジョンを割り出している。メインロッド長さ 200mm、プリロッド長さ 20mm である。ロッド半径を $R=6.88\text{mm}$ 、内部電場半径 $r_0=6.0\text{mm}$ 、そして $R/r_0=1.14675$ を仮定している。また、入口アパーチャ半径は $1.2\text{mm}(=0.2r_0)$ 、出口アパーチャ半径は $4.2\text{mm}(=0.7r_0)$ 、イオン源は入り口アパーチャより $12\text{mm}(=2r_0)$ の距離にあるものとする。

Table 5 Characteristics of the present mass filter model with standard rod arrangement

| characteristics | | Dimensions | |
|---|-------|------------|-----|
| rod radius | R | 6.88 | mm |
| main rod length | L | 200 | mm |
| prerod length | | 20 | mm |
| inner field radius | r_0 | 6.0 | mm |
| R/r_0 | | 1.14675 | |
| entrance aperture radius | | $0.25r_0$ | |
| ext aperture radius | | $0.7r_0$ | |
| separation between prerod and main rods | | 1.0 | mm |
| radio frequency | ν | 1.0 | MHz |

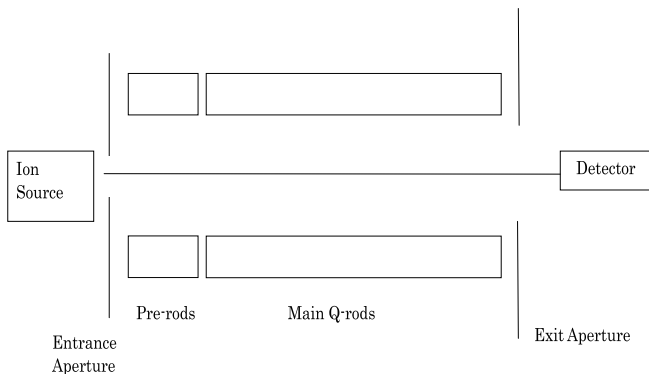


Fig. 5 schematic diagram of the present quadrupole mass filter model

4.2 計算方法

マスピークプロファイルは各質量数位置でのイオンの平均透過率の変化を表す曲線であるので、

そのためにロッドにランダムに入射した多数の試料イオンの運動軌跡を運動方程式から数値的に軌道計算し、そこからイオンの平均透過率を求める。

ひし形に変形したロッドのマスフィルターに対し各ロッド電極に(1)式で示すような直流+高周波電圧 $\Psi_0(t) = (U - V \cos(\omega t))$ 、あるいは $-\Psi_0(t)$ で各ロッドに電圧をかけたとき、ロッド間に発生する電位分布は、単位電圧をロッドに印加した時の電位分布を $\Phi(x, y)$ としたときに

$$\Psi(x, y, t) = \Psi_0(t) \Phi(x, y), \quad (19)$$

で与えられる。ひし形変形ロッドや対向しないロッドは径が異なるような場合には、Table 3 や Table 4 で示す係数 a_s を (16) 式に代入すればこの $\Phi(x, y)$ が求まる。

x, y はそのロッド断面内での x, y 座標で、Fig.4 に示すようにロッド系の中心を原点にとった直角座標系の成分である。マスフィルター内でのイオンの運動方程式は、 m をイオンの質量、 e をその電荷として、次のように電場ポテンシャルの勾配を使って得られる。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -e \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}}. \quad (20)$$

さらに、Fig.5 に示す計算モデルを対象にシミュレーションを行おうとする場合は、プリロッドやロッドの出入り口付近では電場が変形しており (19) 式の形でそのまま使うことはできない。そこで、ここではこれらの箇所の電場についてはモデル化し、適当なモデル関数で変形の度合いを表すこととした。

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi_0(z, t) \Phi(x, y) + \Psi_1(z). \quad (21)$$

ここで、 z 軸はロッドの中心軸に沿った方向を考えており、さらに

$$\Psi_0(z, t) = f_1(z)U - f(z)V \cos(\omega t), \quad \Psi_1(z, t) = -f_2(z)\Delta U, \quad (22)$$

とした。プリロッド、ロッドには負の共通なバイアス電圧 ΔU がかかっているものと仮定している。三つの関数 f, f_1, f_2 はロッドの内外の電場を滑らかにつなぐもので、その具体的な形として文献 (石田、2009) [5] に記載されているものを使った。

計算の対象としたイオンの質量数 m は 69 である。運動の初期条件として、イオンの入射エネルギーは 4.5eV、初期位置はイオン源の面内の任意の位置 (ただし入り口アパーチャーの制限範囲内) にあるとし、 x, y 方向の初期速度は 0 とした。また、その位置で印加される電場の高周波成分の位相も任意に与えた。この初期条件のもとでイオンの運動の軌跡を数値計算し、イオンが出口アパーチャを通り抜ければ、イオンがそのロッドを通過し検出器に検出されるものとする。

イオンの平均透過率を求めるには、イオンの初期位置をランダム (入り口アパーチャーの制限範囲内) に与え、印加電圧の高周波成分の位相もランダムに与えながら、数多くのイオンの運動軌跡を計算し、イオンがどのくらいの割合でロッドを通過するかを求めればよい。ここでは、お

よそ 10 万個から 100 万個のイオンに対して軌道計算し、平均透過率を計算した。

さらに、よく知られているマスピークプロファイルを得るには、ロッドに印加する電圧の直流成分の電圧 U と交流成分の電圧振幅 V の大きさを直線の関係で、安定領域と呼ばれる三角形の先端付近を走査しなければならない。その際、電圧 U と交流成分の電圧振幅 V の代わりにそれらを無次元化した量

$$a = \frac{1}{r_1^2} \left(\frac{8e}{m\omega^2} \right) U, \quad (23)$$

$$q = \frac{a_2}{r_1^2} \left(\frac{4e}{m\omega^2} \right) V, \quad (24)$$

がよく用いられる。ロッドが双曲型であればこの三角形は Mathieu 方程式の安定領域で、円形ロッドの場合も電場がほとんど双曲型の場合に近いので三角形の頂点は、パラメータ q の値でいえば 0.7 付近にある。したがって、この値の前後を Fig.6 に示すような直線に沿いながら三角形の頂点付近をスキャンし、イオンの平均透過率の変化を追っていけば、マスピークプロファイルが得られる。

Fig.7 には、ロッド変形のない標準的な正方形配置の円形ロッドに対するマスピークプロファイルを計算した結果を示す。このマスピークプロファイルを得るために $q=[0.69,0.71]$ の区間を 100 分割し、それぞれの分割した各点でのイオンの平均透過率を計算した。その各点でのイオンの平均透過率を得るため、一点あたり 131072 個のイオンの軌道計算を行った。なお、計算は Windows デスクトップコンピュータで行い、GPU をコンピュータに組み込んで計算の高速化[6]を図った。

5. 結果

5.1 ひし形変形ロッドのマスプロファイル

ひし形変形ロッドに対して、ロッド 2 の中心から原点までの距離 h_2 とロッド 1 の中心から原点までの距離 h_1 の比 h_2/h_1 を 0.995 から 1.005 までの値を適当にいくつか選び、 $m=69$ のイオンに対するマスピークプロファイルを計算した。その結果を Fig.8 に示す。 $h_2/h_1=1.000$ のプロファイルがひし形変形のない標準ロッドのプロファイルで Fig.7 と同じ曲線である。

横軸はパラメータ q 、縦軸はイオンの平均透過率 T である。曲線は、 $q=[0.69,0.71]$ の区間を 100 分割し、各 q に対する平均透過率を求めた。各平均透過率は 131072 個のイオンの軌道計算から求め、一つのピークプロファイルを得るのに約 1300 万個のイオンの軌道計算を行った。所要時間は 1 ピークプロファイルあたり 1100 秒であった。

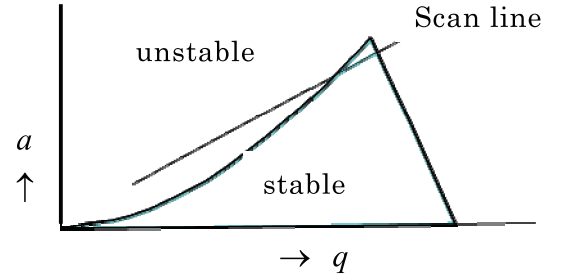


Fig.6 the stability diagram of ion's motion equation

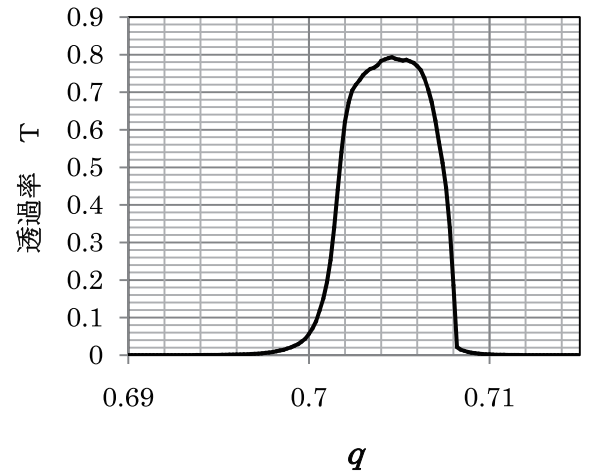


Fig.7 A Mass peak profile calculated for a mass filter with square rod arrangement. $M=69, R/r_0=1.14675$.

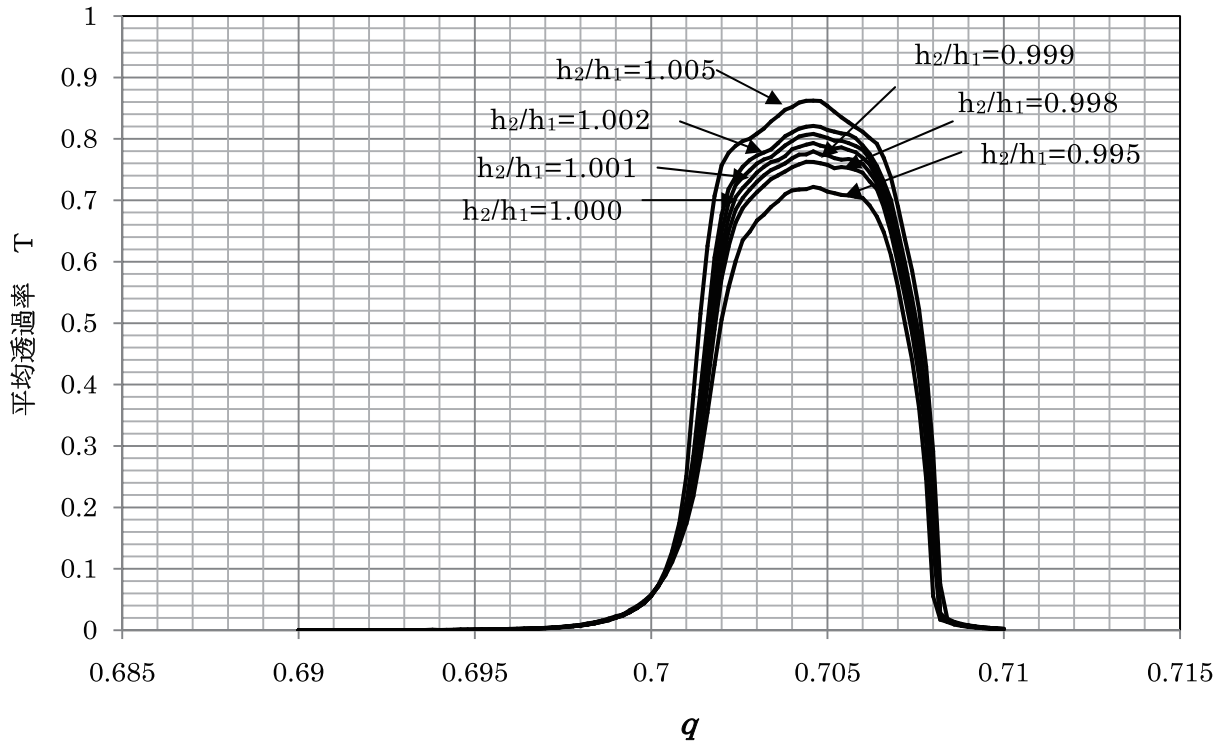


Fig.8 Mass peak profiles calculated for $h_2/h_1=0.995, 0.998, 0.999, 1.000, 1.001, 1.002$ and 1.005 .
 $M=69, R/r_1=1.14675$

この図の結果からわかるように、 h_2/h_1 の値が 1 より大あるいは小となっても、プロファイルにピーク分裂といった分析に不都合な形状は現れない。傾向として、 h_2/h_1 の値が 1 より小さいとピーク高さが標準($h_2/h_1=1.000$)の場合より低くなるが、1 より大きいと標準より最大 10%程度高くなっており、かえって感度向上しており分析には都合が良いようにも見える。

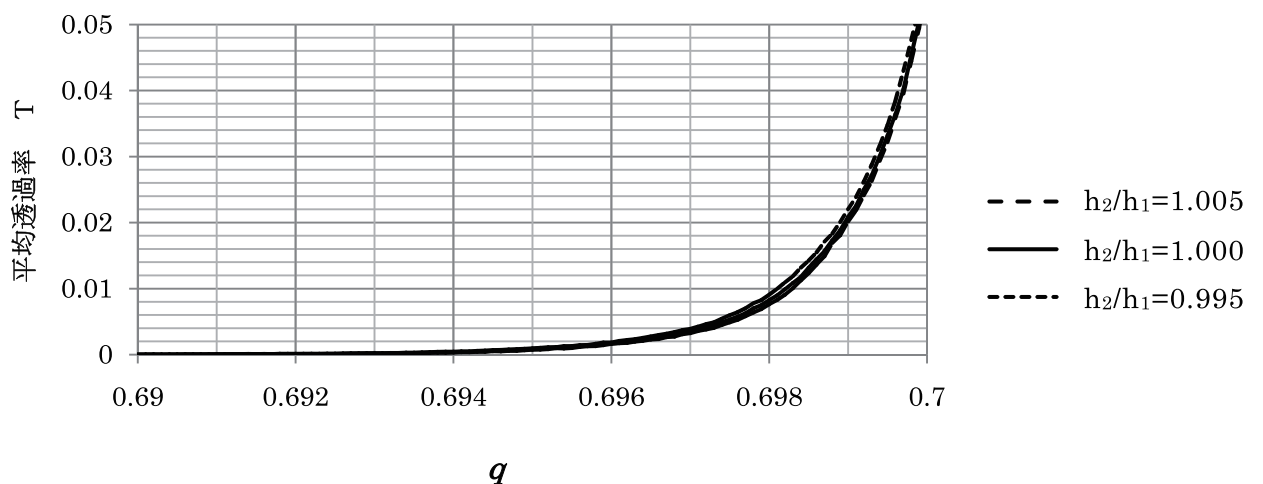


Fig.9 Calculated Mass peak profiles on the lower mass side for $h_2/h_1=0.995, 1.000$ and 1.005 .
 $M=69, R/r_1=1.14675$

さらに、プロファイルの左側の裾の部分に、プリカーサーピークのような分析妨害線が現れな

いか、計算を行ってみた。 $q=[0.69,0.7]$ の区間を 100 分割し、できるだけ滑らかな曲線を得るため、各点あたりの平均透過率を得るのに約 100 万個のイオンの軌道計算を行った。Fig.9 は $h_2/h_1=0.995, 1.000, 1.005$ に対して、その計算を行った結果を示している。曲線の滑らかさも 0.001%の変動内に収まっていると予想されるが、三つの曲線いずれの場合も、単調で滑らかに立ち上がっており、プリカーサーピークとなるような小さな突起は見られない。

以上のことから、ひし形変形したロッドの場合は、ピーク分裂も見られず、またプリカーサーピークを現れないなど分析に不都合な状況は現れないことが判明した。

5.2 ロッド間でロッド径が異なる場合

ロッドは標準の正方形配置のままであるが、隣り合うロッドの径が異なる（ただし対向するロッド同士のロッド径は同じ）場合についても、同じように計算を行い、得られたマスピークプロファイルについて検討を行った。

ロッド 1,3 のロッド半径を R_1 、ロッド 2,4 のロッド半径を R_2 とし、そのロッド半径の比 R_2/R_1 を 0.995 から 1.005 までの値を適当にいくつか選び、 $m=69$ のイオンに対するマスピークプロファイルを計算した。その結果を Fig.10 に示す。 $R_2/R_1=1.000$ のプロファイルが標準的なロッドのプロファイルである。

この図の結果からわかるように、 R_2/R_1 の値が 1 より大あるいは小となっても、プロファイルにピーク分裂といった分析に不都合な形状は現れない。 R_2/R_1 の値が 1 より変わるとピーク高さが変動する傾向は、ひし形変形ロッドの場合と変わらない。

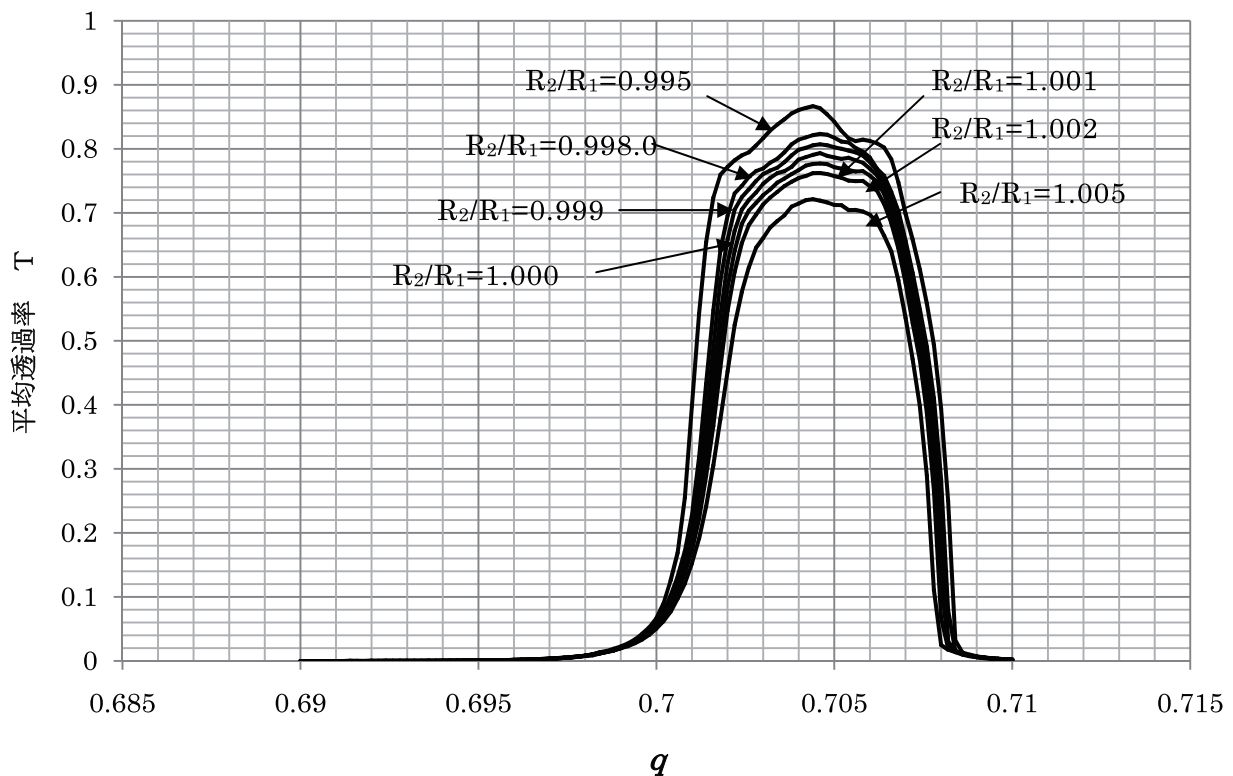


Fig.10 Calculated mass peak profiles for $R_2/R_1=0.995, 0.998, 0.999, 1.000, 1.001, 1.002$ and 1.005.
 $R_1/r_1=1.14675$

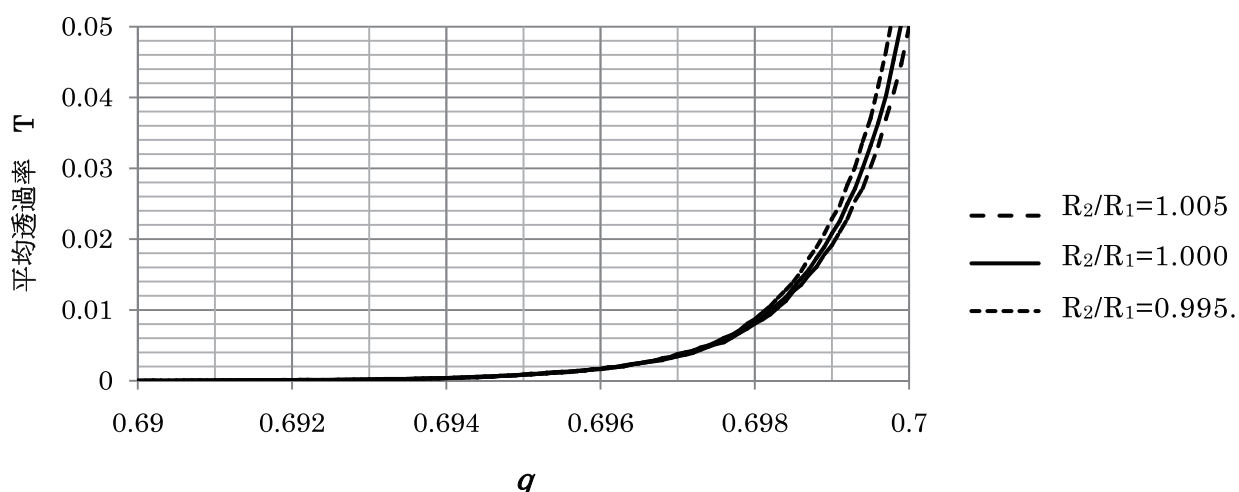


Fig.11 Calculated mass peak profiles on the lower mass side for $R_2/R_1 = 0.995$, 1.000 and 1.005 .
 $R_1/r_1 = 1.14675$

さらに、プロファイルの左側の裾の部分に、プリカーサーピークのような分析妨害線が現れないかについても検討してみた。計算は Fig.9 の場合と同様である。Fig.11 にその結果を示すが、 R_2/R_1 を多少変えたとしても、分析の妨害となるような小さな突起は見られないことが判明した。

6. まとめ

以上のことから、ひし形変形したロッドの場合やロッド間でロッド径が異なる（ただし対向するロッドの径は同じ）場合のいずれも、ピーク分裂も見られず、またプリカーサーピークを現れないなど分析に不都合な状況は現れないことが判明した。

従来、マスピークの分裂やプリカーサーピークなどの分析妨害成分の発生は理想的な四重極場でないことが原因と指摘されていた。しかし、本研究の結果からはロッド変形させて四重極場以外の成分を発生させても、必ずしも分析妨害となる成分が発生するとは限らないことが判明した。

本研究では、ロッド変形を二つの限られた場合に限って議論した。ロッド変形がマスピークプロファイルにどのような影響を及ぼすかについては、もっと一般的に変形した場合を扱う必要があり、今後、さらに詳しい検討を行う予定である。

文献

- [1] F.von Busch and W.Paul, Z.Physik 164,588(1961).
- [2] P.H.Dawson and N.R.Whetten, Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys.,2,45(1969).
- [3] P.H.Dawson and N.R.Whetten, Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys.,3,1(1969).
- [4] G.E.Lee-Whiting and L.Yamazaki, Nuclear Inst. and Methods.,9,319(1971).
- [5] 石田秀信、福井工業大学紀要 39 号、312(2009).
- [6] 石田秀信、福井工業大学紀要 42 号、324(2012).

(平成 25 年 3 月 31 日受理)