

円形ロッドの四重極マスフィルターに対する周辺電場効果のコンピューター シミュレーション

石田秀信*

Computer Simulation Study of Fringing Field Effect on a Circular Quadrupole Mass Filter

Hidenobu Ishida

Fringing field effect on a circular quadrupole mass filter with a pre-rod is studied using computer simulation, to investigate the mechanism of formation of undesired mass peak shapes such as precursor peaks and peak separations. Some fringing field effect functions are given not only for quadrupole potential between an aperture and a pre-rod, but also for rod bias and DC potential bias voltage between the pre-rod and main rod.

Peak profiles are calculated for a relative low mass number, 69 and mass resolution of about 100. The result for this case shows no peak separation and no precursor peaks when the fringing field functions derived potential field calculations are used. The peak height depends on the aperture-rod distance. And some precursor peaks and a peak separation are observed when the fringing field function is deformed to loosen the slope. This means precursor peaks and peak separations may appear depending on fringing field distribution, even if the main rod is assembled exactly.

1. はじめに

ガスクロマトグラフ質量分析装置として広く使われている四重極ロッド型質量分析装置は、四重極ロッド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ロッド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、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。

そしてマススペクトルの形が物質によって異なることから、一般に未知物質の定性分析に広く利用されている。

しかしながら、実際には測定したマススペクトルには、ピーク分裂やプリカーサーピークなどのピークプロファイル不良で、正確な分析を阻害する場合は、しばしば起こる。その原因として四重極ロッドの加工精度、組立精度などが問われているが、いまのところ詳しい不良原因はいまのところ解明されていない。

* 経営情報工学科

その一方で、文献によれば、これらピーク不良の発生の原因は実際使用されるロッドの内部の電場が理想的な四重極場でないことに起因している。ピーク分裂は、ロッドの幾何学的な組み立て誤差による3次か4次のオーダーの電場の非線形成分の発生で説明されてきた¹⁻³⁾。

そして、プリカーサーピークについてはロッドの組み立て誤差では説明できず、ロッド断面が円形の場合、6次のオーダーの非線形電場成分に起因すると報告されており、ロッド断面が双曲形の場合にはプリカーサーピークは見られないとされている⁴⁾。しかしながらこのような説明は、質量分解能が200-400と比較的高く、しかも、ロッドの長さも電場のサイクル時間を基準に100-200サイクル長と十分な長さがないと認められない⁵⁾。しかしながら、経験的には、質量分解能100程度と低く、ロッド長50サイクル長程度の円形ロッドでもプリカーサーがしばしば観測される。それゆえ、上のような説明は非線形共鳴理論にもとづく定性的な説明の域を出ず、単に可能性を指摘したに過ぎず、十分納得のいくものではない。ましてや、ロッド端付近での周辺電場の影響を考慮した説明は、これまで一度もなされてこなかった。

そこで、本研究では、質量分解能は100程度と比較的低く、ロッド長さも50サイクル長程度の比較的短い場合について、コンピュータシミュレーションにより、ピークプロファイルに対するロッド端の周辺電場の影響を調べ、ピークプロファイル不良の原因を探った。

2. イオンの運動方程式

周辺電場が無視できる場合のイオンの運動方程式はよく知られている。

この場合、円柱ロッドの四重極マスフィルターに対し、各ロッド電極に±1の単位電圧を加えたときに内部に発生する電位は、次式のように表わされている⁶⁾。

$$\begin{aligned}\phi(x, y) &= \frac{a_2}{r_0^2} (x^2 - y^2) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{r_0^n} \operatorname{Re}(x + iy)^n, \quad n = 2 + 4s \\ &= \frac{a_2}{r_0^2} (x^2 - y^2) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{r_0^n} \phi_n(x, y)\end{aligned}\quad (1)$$

ここで、 x, y はロッド断面の平面座標で原点はロッドに内接する円の中心にとられる。 x あるいは y 軸はそれぞれ+あるいは-電位のかかったロッドの中心をとる軸である。そして r_0 はロッドに内接する円の半径である。四重極マスフィルターを動作させるときは、直流を含む高周波電圧 $\pm(U - V \cos \omega t)$ を印加するので、電位はこの高周波電圧を乗じたものとなる。

ロッド内部を通過するイオンの運動方程式は、以下のように表わすことができる⁶⁾。

$$\begin{aligned}\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2e \cdot a_2}{mr_0^2} [U - V \cos \omega t] x &= -\frac{e}{m} [U - V \cos \omega t] \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{r_0^n} \frac{\partial \phi_n(x, y)}{\partial x} \\ \frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{2e \cdot a_2}{mr_0^2} [U - V \cos \omega t] y &= -\frac{e}{m} [U - V \cos \omega t] \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{r_0^n} \frac{\partial \phi_n(x, y)}{\partial y} \\ \frac{d^2 z}{dt^2} &= 0\end{aligned}\quad (2)$$

ここで z 軸は、ロッドの内接円中心を通る、四重極ロッドの中心軸である。この方程式は変数変換

$$\xi = \frac{\omega t}{2}, \quad \tilde{x} = \frac{\sqrt{a_2}}{r_0} x, \quad \tilde{y} = \frac{\sqrt{a_2}}{r_0} y, \quad \tilde{z} = \frac{\sqrt{a_2}}{r_0} y \quad (3)$$

をつかって標準的な形に改められる⁶⁾。

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \tilde{x}}{d\xi^2} + [a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0)] \tilde{x} &= -\frac{1}{2} [a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0)] \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{a_2^{n/2}} \frac{\partial \phi_n(\tilde{x}, \tilde{y})}{\partial \tilde{x}} \\ \frac{d^2 \tilde{y}}{d\xi^2} - [a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0)] \tilde{y} &= -\frac{1}{2} [a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0)] \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{a_2^{n/2}} \frac{\partial \phi_n(\tilde{x}, \tilde{y})}{\partial \tilde{y}} \\ \frac{d^2 \tilde{z}}{d\xi^2} &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、

$$a = \frac{a_2}{r_0^2} \left(\frac{8e}{m\omega^2} \right) U, \quad q = \frac{a_2}{r_0^2} \left(\frac{4e}{m\omega^2} \right) V \quad (5)$$

つぎにロッド端付近でのイオンの運動方程式について考える。ロッド端近傍での電位ポテンシャル $F(x, y, z, t)$ についてつぎのような近似モデルが提唱されている^{7,8)}。

$$F(x, y, z, t) = \phi(x, y, z, t)z, \quad 0 < z < 1 \quad (6)$$

ここで、 z 軸の長さの単位は内接円半径 r_0 である。このモデルは、ロッド端電場の影響を無視した電位 ϕ に補正関数 z を乗じただけのモデルである。Hunter(1989)ら⁹⁾は、このモデルを改良して

$$F(x, y, z, t) = f(z)\phi(x, y, z, t) \quad (7)$$

で表した。この $f(z)$ の具体的な形は、個々に電位をコンピュータで計算して決める。この研究では、後者のモデルを採用した。このとき、イオンの運動方程式は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2e \cdot a_2}{mr_0^2} f(z) [U - V \cos \omega t] x &= -\frac{e}{m} f(z) [U - V \cos \omega t] \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{r_0^n} \frac{\partial \phi_n(x, y)}{\partial x} \\ \frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{2e \cdot a_2}{mr_0^2} f(z) [U - V \cos \omega t] y &= -\frac{e}{m} f(z) [U - V \cos \omega t] \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{r_0^n} \frac{\partial \phi_n(x, y)}{\partial y} \\ \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{e}{m} \frac{df(z)}{dz} \frac{a_2(x^2 - y^2)}{r_0^2} [U - V \cos \omega t] &= -\frac{e}{m} \frac{df(z)}{dz} [U - V \cos \omega t] \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a_n}{r_0^n} \phi_n(x, y) \end{aligned} \quad (8)$$

3. マスフィルター

計算対象のマスフィルターについて説明する。マスフィルターはロッドすなわちメインロッドの先頭に、長さの短いロッド、いわゆるプリロッドを取り付けたものが広く使われている。Fig.1 にその模式図を示す。

ロッドに対する計算パラメータは、メインロッド長さ 160.67mm, プリロッド長さ 18.182 mm, ロッド半径 $R=5.8171$ mm, 内接円半径 $r_0=5.0727$ mm, アパーチャ半径 1.268mm(=0.25 r_0)、印加電場の周波

数 1.1MHz で、ロッドバイアス電圧は 0V の場合と -3.5V の場合を取り扱った。入射イオンは 1 価の + イオンで、その質量は $m=69$ で、質量分解能は $m/\Delta m \sim 100$ 程度とした。そして入射イオンの入射エネルギーは、ロッドバイアス電圧 0V の場合、-4.5eV で、ロッドバイアスを -3.5eV 印加した場合は、1eV である。いずれの場合もメインロッドに入射する時点でのイオンのエネルギーは 4.5eV 程度で、したがって、メインロッドの長さをサイクル長に換算すれば 50 サイクル長程度である。なお、アパーチャ半径は目的に応じて変更し計算を行ったが、特に断らない限り上の値を用いている。

アパーチャを抜けロッドに入射するイオンは、z 軸に平行で、場所的にも一様な分布で入射すると仮定した。アパーチャとプリロッド間の距離 d は、 $d = 0.25r_0, 0.5r_0, 1.0r_0$ の 3 通りの場合をとり扱った。

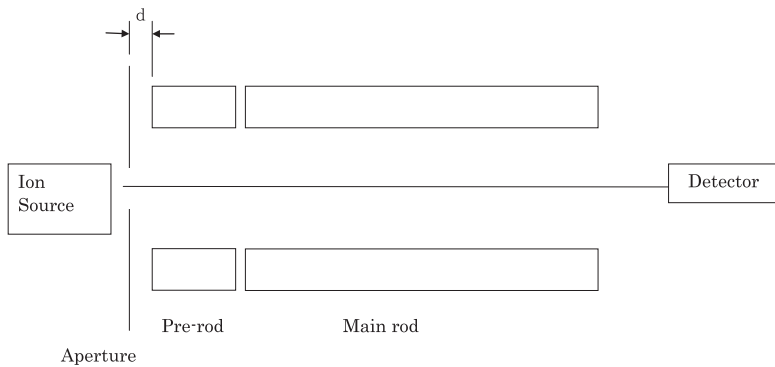


Fig.1 schematic diagram of a quadrupole mass filter

3. 周辺電場モデル

周辺電場を考慮すべき箇所は、アパーチャとプリロッド間とプリロッド・メインロッド接続部とがある。アパーチャとプリロッド間の周辺電場については、プリロッドにかかる高周波電場およびバイアス電圧のそれぞれについて周辺電場のモデルを考える必要がある。また、メインロッド終端部分もあるが簡単のためここでは無視した。

それぞれの箇所について、周辺電場関数 $f(z)$ のモデル関数を用意した。

まず、アパーチャとプリロッド間でのプリロッドにかかる高周波電場に対するモデル関数として、下に示す Hunter(1989)らの与えた近似関数を採用した⁹⁾。

$$f(z) = 1 - \exp(-a_0 z - b_0 z^2) \quad , \quad z > 0 \quad (9)$$

原点はアパーチャ位置である。式中、係数 a_0, b_0 の値はアパーチャ・プリロッド間の距離 d に依存するが、 $d = 0.25r_0, 0.5r_0, 1.0r_0$ いずれの場合も Hunter(1989)⁹⁾らの値をそのまま用いた。

次に、プリロッド・メインロッド接続部分については、プリロッドにかかる電圧はメインロッドと異なり高周波成分のみの印加となる。したがってその差電圧に対して周辺電場が発生する。この場合での周辺電場関数は、電場計算プログラムで周辺電場の分布を計算し、その結果にできるだけ合うようにモデル関数のパラメータを調整した。モデル関数として次のようなものを用意した。

$$f_1(z) = \begin{cases} 0.5 \cdot \exp(a_1 z - b_1 z^2), & z \leq 0 \\ 1 - 0.5 \cdot \exp(-a_2 z - b_2 z^2), & z \geq 0 \end{cases} \quad (10)$$

ここで、 $z=0$ はプリロッドとメインロッドの中間点である。

最後に、ロッドバイアス電圧に対するアパーチャ - プリロッド間での周辺電場に関して、モデル関数として次のようなものを用意した。

$$f_2(z) = \begin{cases} 0.5 \cdot \exp(a_3(z-z_0) - b_3(z-z_0)^2 + c_3(z-z_0)^3), & z \leq z_0 \\ 1 - 0.5 \cdot \exp(-a_4(z-z_0) - b_4(z-z_0)^2), & z \geq z_0 \end{cases} \quad (11)$$

ここで、 $z=0$ はアパーチャ位置である。

Fig.2 および Fig3 には、電場計算で得られた電位ポテンシャルにパラメータフィットさせて得られた(9)あるいは(10)式の形の $f_1(z)$ および $f_2(z)$ のプロットを图示している。

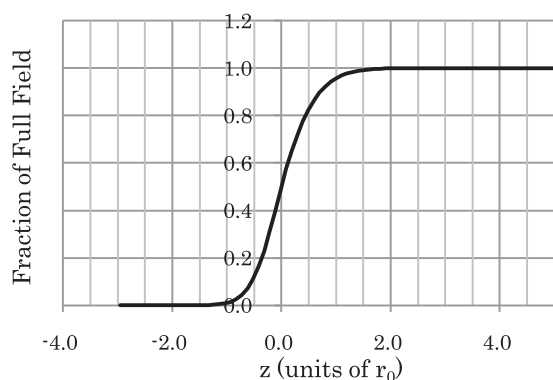


Fig.2 Plot of $f_1(z)$. $z=0$ locates at the midpoint between the pre-rod and main rod

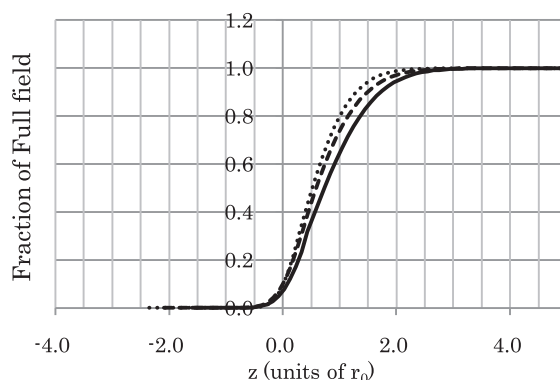


Fig.3 Plot of $f_2(z)$ for the cases $d=0.25r_0, 0.5r_0$ and r_0 , represented by lines \cdots , $---$ and $—$, respectively. $z=0$ locates at the aperture

4. 計算

本研究では、(8)式で表わされる周辺電場の影響を考慮したイオンの運動方程式を直接コンピュータで数値的に解いて、ロッド内のイオンの軌道を求め、イオンのロッド透過率を計算した。電場は 20 重極成分まで考慮した。入射するイオンは約 500 個で、入口アパーチャの円形領域内に均等に分布させ、そこからイオンをロッド軸方向に入射させた。また、電場の位相は 1 周期を 20 分割し、各位相に対し 500 個のイオンの軌道を計算し、合計約 10000 個のイオンの軌道計算を行った。そして、その中からロッドを通過するイオン個数を数え、ロッド透過率を割り出した。この計算を質量分解能 100 程度の走査線上にあるパラメータ q, a の各値に対して行い、最終的に q を横軸とするマスピークプロファイルを求めた。

最初にプリロッドのある場合とない場合を、ロッドバイアス印加のある場合とない場合と組み合わせ 4 通りの組み合わせを作り、それぞれの場合でイオンの透過率がどのように違いがあるか検討を行って見た。Fi.g.4 は、その結果を示す。

この図において、4 通りの組み合わせそれぞれについて、アパーチャ・ロッド間の距離の依存性を比較している。プリロッドを取り付けない場合は、アパーチャとロッド間の距離は近づけた方がイオン透過率が高く、一方、プリロッドを取り付けた場合はアパーチャとロッド間の距離は遠ざけた方がイオン透過率が高いことがわかる。透過率の最も高いのは、ロッド・アパーチャ間距離が $1.0r_0$ で、プリロッド付き、ロッドバイアス有りの場合で、透過率が最低の場合よりも 5 倍ほど大きな値を示す。

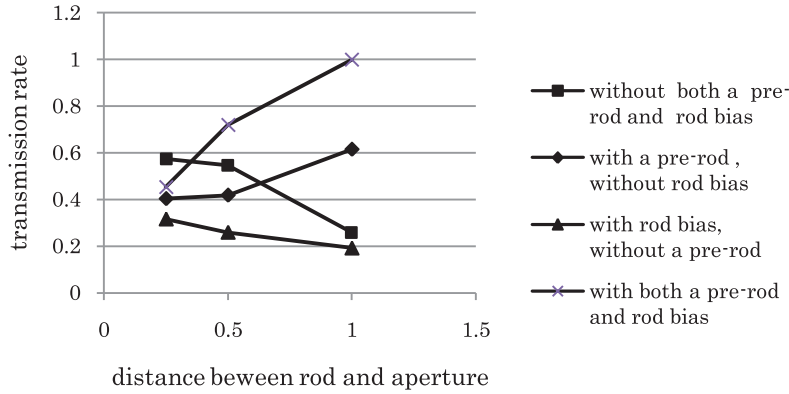


Fig.4 Dependence of the transmission rate on the aperture-pre-rod distance d for 4 cases without both a pre-rod and rod bias, with a pre-rod and without rod bias, with rod bias and with a pre-rod, and with both a pre-rod and rod bias, represented by lines with dot marks $\blacksquare, \blacklozenge, \blacktriangle$ and \times , respectively. These lines are calculated for the aperture size is $0.15r_0$ and $q=0.7040$.

つぎに、プリロッド付き、ロッドバイアス有りのロッド条件で、マスピークプロファイルを計算した。Fig.5 にその結果しめす。アパーチャーロッド間の距離を変え 3 通りの計算を行った。いずれの場合も、ピーク分裂は見られないし、プリカーサーピークのようなプロファイル異常は認められなかった。

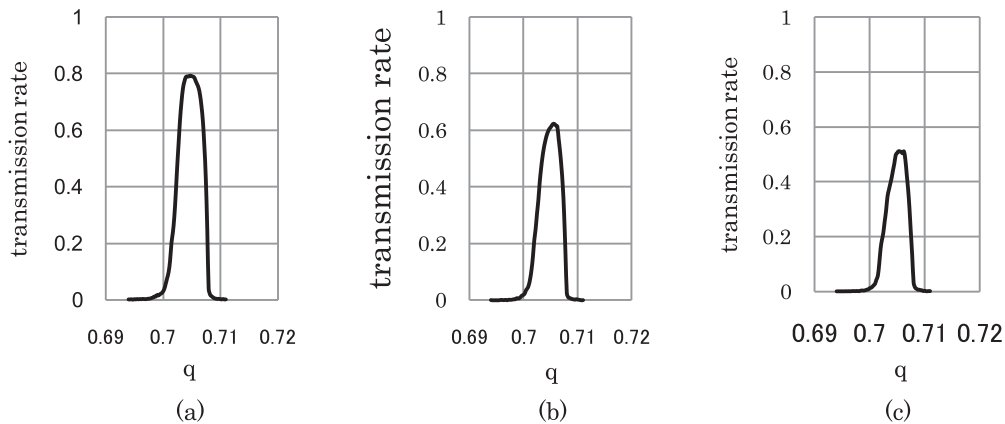


Fig.5 Plots of the transmission rate curves calculated using the fringing effect functions $f(z)$, $f_1(z)$ and $f_2(z)$. (a) $d=1.0r_0$, (b) $d=0.5r_0$ and (c) $d=0.25r_0$.

以前、円形ロッドであるがために、非線形共鳴に起因したプリカーサーピークが現れる可能性が指摘されたが⁴⁾、現在の場合は質量分解能は 100 程度と比較的低く、ロッド長さも 50 サイクル長程度であるので、プリカーサーピークが見えないとしても不思議ではない。なお、この結果をみると、アパーチャー-プリロッド間の距離が変わってもピーク高さは大きく変動するが、ピークプロファイルそのものは大きく変わらない。しかし、アパーチャー-プリロッド間の距離を変えて周辺電場の様子を変えるとピーク高さが大きく変わることから、周辺電場がピーク形成に大きな影響を与えていることが予想される。

上の議論は、ロッドの組み立て誤差はないものとして計算した結果である。ロッドの組み立て誤差がある場合、さらには、アパーチャを含めたマスフィルター系全体の組み立て誤差があった場合、はたしてどういう結果になるかが興味深い。しかし、このような場合を取り扱うには問題が複雑すぎるので、ここでは問題を単純化し、周辺電場を多少変形させ結果がどのように変わるかを調べてみた。

さきに用いた周辺電場関数 $f(z)$ や $f_1(z)$ を多少変形さて、下に示す形の関数を使ってみた。Fig.6 に

示すように、 $f(z)$ の代わりとして曲線こう配がやや緩いタイプを用意した。 $f_1(z)$ の代わりについても同様に、Fig.7に示すように同じものを用意した。

$$f_3(z) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{z - z_1}{\sqrt{(z - z_1)^2 + c^2}} \right) \quad (12)$$

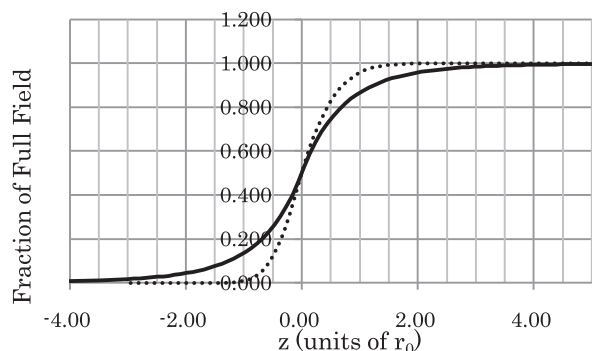


Fig.6 Plots of another two types of $f_3(z)$ represented by a solid line, compared with a dotted line of the plot of $f(z)$ in fig.2. $z=0$ locates at the midpoint between the pre-rod and main rod.

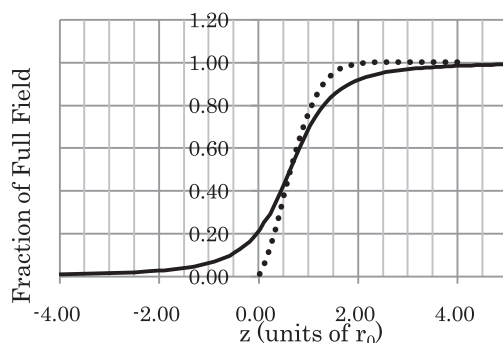


Fig.7 Plot of two types of $f_3(z)$ represented by a solid line, compared with a dotted line reproduced using the exponential function $f(z)$ given by Hunter et al.(1989). $z=0$ locates at the aperture.

Fig.8 以下に、これらの場合について得られた結果を示す。Fig.8は、プリロッド - メインロッド間の周辺電場関数を Fig.6に示す傾斜の緩やかな関数に置き換えてみた場合のピークプロファイルを示す。

それぞれ、アパーチャープリロッド間距離 d を3通りに変え計算しているが、(a) $d=1.0r_0$ や(b) $d=0.5r_0$ 場合にプリカーサーピークが見える。(c) $d=0.25r_0$ の場合はプロファイルの左肩に多少変形が残る。この結果は、メインロッドの組み立て誤差がなくても、メインロッドの前の電場の分布によってはプリカーサーピークが出現することを意味する。

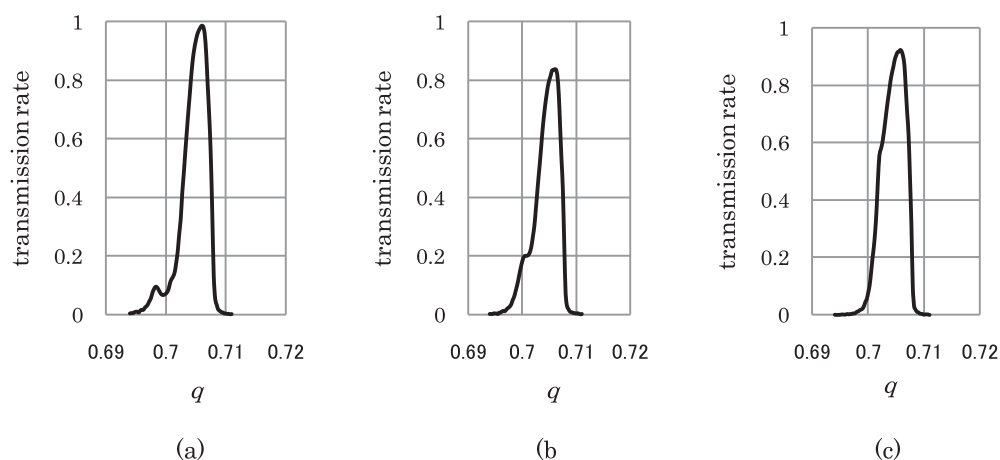


Fig.8 Plots of the transmission rate curves calculated using $f_3(z)$ instead of $f_1(z)$ without change of $f(z)$. (a) $d=1.0r_0$, (b) $d=0.5r_0$ and (c) $d=0.25r_0$.

さらに、これに追加して、プリロッド先端の周辺電場関数 $f(z)$ を Fig.7に示すこう配の緩やかなモデ

ル関数（実線）で置き換えたところ、Fig.9 にしめすように、プリカーサーピークに加え、ピーク割れが生じる結果が得られた。

以上のことから、周辺電場が何らかの原因で異常があると、それがプリカーサーピークやピーク割れの生じる可能性のあることが明らかになった。

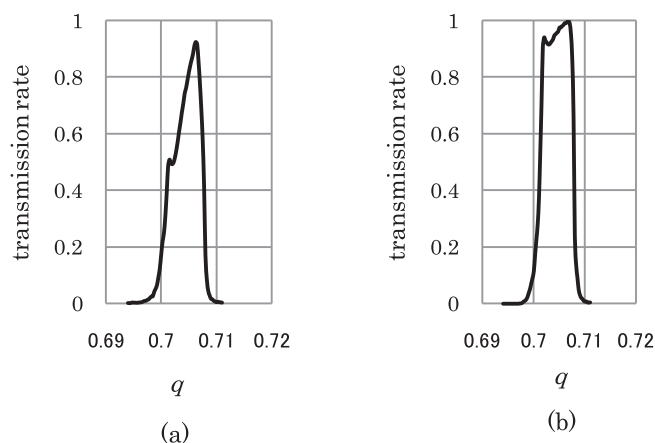


Fig.9 Plots of the transmission rate curves calculated replacing both $f(z)$ and $f_1(z)$ to the same $f_3(z)$. (a) $d=1.0r_0$, (b) $d=0.5r_0$ and (c) $d=0.25r_0$.

5. まとめ

ピーク割れやピーク分裂などのピークプロファイルの不良の発生する原因の一つとして、プリロッド周辺の電場の異常が上げられることがわかってきた。

これまで、こういったピーク不良の議論は、メインロッドの方に目が向けられており、組み立て誤差に起因するとか、円形であるがための系統的なものであるなどの説明がなされてきたが、今回、プリカーサー周辺の電場効果を取り入れた検討を行うことによって、メインロッドの組み立てには異常はなくても、プリロッドや、アパーチャの組み込み方によってもピーク不良が発生する可能性のあることがわかった。

しかしながら、具体的にどのような場合にこうした状況が発生するのかまでは、今回の研究では踏み込めなかった。おそらく、メインロッド、プリロッドの組み立て誤差が大きく影響しているものと予想しているが、詳細な検討は今後の課題である。

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) P.H.Dawson and N.R.Whetten, J. Vac. Sci. Tech.,**7**,440(1969).
- 5) J.R.Gibson and S.Taylor, Rapi. Commun. Mass Spectrom.,**17**,1071(2003)
- 6) D.J.Douglass and N.V.Konenkov, Rapi. Commun. Mass Spectrom.,**16**,1425(2002)
- 7) P.H. Dawson, in Quadrupole Mass Spectrometry and its Application, Elsevier, Amsterdam(1976)
- 8) P.H.Dawson, Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys.,**17**,423(1975)
- 9) K.L.Hunter and B.J.McIntosh, J.Mass Spectrom. Ion Processis,**87**,157(1989)

(平成 21 年 3 月 31 日受理)