

高性能双聚焦型质谱计的离子光学

松田 久

(日本大阪大学名誉教授 665 宝塚市清荒神 2-27-19)

对高性能质谱计的离子光学进行了研究。为了评估质谱计的特性,现引入一个性能因子 PF 和一个像差因子 AF 并给其定义。 PF 值定义为与 C/X (C 为质量色散; X 为像放大倍数)、扇形磁场偏转角、总路程长度和离子束通过磁极间隙等四个与传输有关的因子乘积。每个因子都是与 180° 磁分析器的值相比的比值。 AF 是通过入射离子束在 $\alpha, \delta, \gamma, \beta$ 散射 1% 的条件下模拟像而计算出的最大分辨本领。

带有 QQHQC 和 QQQHQC (Q 是四极透镜; H 是均匀扇形磁场; C 是圆柱形扇形电场)的最理想的高级聚焦和高性能的质谱计已获得。在这些质谱计中 PF 的数值达到 100 而 AF 数值达到 260,000。

1 前言

质谱计的性能,一般由装置的分辨本领导和灵敏度来评价。在离子光学中,磁场质谱计的分辨本领可用

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

来表示。式中 C, X, s, d 各为质量色散,像放大倍数,离子源狭缝宽度和收集器狭缝宽度, Δ 是由于像差而产生的像变宽的总量。为了得到高分辨本领,首先尽可能使 Δ 小,其次是必须使 $Xs + d$ 小。因为 Xs 是在没有像差情况下的像宽,所以为了检测出全部入射离子,必须使 $d \geq Xs$,在这种情况下如果使 s 变小,则因入射离子量减少,而引起灵敏度降低,因此使 X 减小则比较有利。其结果是在质谱计中,如果想让分辨本领和灵敏度两者都高,则使像差 Δ 小,质量色散和像放大倍数之比 C/X 大的离子光学系统是良好的系统。

为了使象差小,带有 CQH (C 为圆柱电场; Q 为静电 Q 透镜; H 为均匀磁场)的配置的二级双聚焦质谱计已经设计出来⁽¹⁾,这种型式的装置,磁场轨道半径 50cm 的质谱计在日本大阪大学已试制出来,并已证实其聚焦性能良好⁽²⁾。另外在澳大利亚堪培拉的澳大利亚国际大学,轨道 1m 的大型装置也制造出来,并被命名为 CHRIMP,其高分辨本领在同位素比测定中发挥着积极作用⁽³⁾。该离子光学系统的 C/X 值是 2 左右。

其次在使 C/X 值大的同时,为了使磁极的离子传输率良好,设计了具有 QQHQC 配置的离子光学系统⁽⁴⁾,只要适当地选择离子光学参数,就可以使 C/X 值变大到 4~8,2 次及 3 次像差系数也可以抑制到比较小的程度。磁场轨道半径 1.25m 的大型装置正在大阪大学制造⁽⁵⁾。

设计高性能的质谱计时,如果能把质谱计的性能用数值在数量上加以评价的话,那将

1994 年 2 月 5 日收

会非常方便。为此我们导入了质谱计的性能因子 PF (Performance Factor) 和像差因子 AF (Aberration Factor) 的方案⁽⁶⁾。关于对这些因子的定义在后面再详细说明。应该说 PF 和 AF 大的装置就是高性能的质谱计。这样一来,为了求得高性能的离子光学系统,其结果由于采用 QQQOHQC (O 是八极透镜) 的装置, C/X 值达到了 20, 像差非常小的系统也被找到⁽⁷⁾。在此之后,对 QQHQC 及 QQQHQC 配置的离子光学系统通过详细地研究 Q 透镜、磁场、电场等离子光学的参数同 PF 、 AF 的关系,了解到即使没有八极透镜,仍有优越性能的离子光学系统存在,在这里我们加以计算。

2 质谱计性能的数值评价法

在评价质谱计的性能时,除了分辨本领和灵敏度外,装置的几何尺寸、重量、制造所需的费用等也是应当考虑的重要因素。这些都是设计初期在决定离子光学系统时就应充分考虑。在这里作为质谱计的性能评价数 PF ,我想提出 4 项乘积构成的下式方案。

$$PF = \frac{C}{X} \cdot \frac{3.2416}{(0.01745WM + 0.1)} \cdot \frac{3.1416}{DLT} \cdot \frac{3.6416}{(0.4|GY2| + |GB2| + 0.1)} \quad (2)$$

上式中 C , X , WM 及 DLT 分别是质量色散,像放大倍数,磁场偏转角及轨道全长(在该场合,将磁场半径归化为 1), $GY2$ 和 $GB2$ 是 y 方向离子轨道方程式的 Y 和 B 在磁场出口处的值。 PF 在 180° 磁偏转质谱计的场合被定义为 1。

第 1 项是在前言中曾叙述的 C/X 值。 180° 磁质谱计和初期的双聚焦质谱计(例如 Bainbridge-Jordan 型)的 C/X 值是 1。如果把 C/X 值定为 20,并使像差充分小的话(后面叙述的 AF 值大),则使用 20 倍宽的离子源狭缝,也可得到相同的分辨本领,即灵敏度被提高了 20 倍。

第 2 项是有关磁铁大小的项。因为磁铁占有质谱仪器重量的大部分,假如性能相同,则磁铁变小就不是一个小的优点了,而且成本也会降低。作为磁铁大小的衡量标准,我们采用磁场偏转角 WM 。 WM 的角度单位用度来表示。数值为同 180° 磁铁的比值倒数。分母上所以加 0.1 是考虑到边缘磁场的影响。

第 3 项是有关装置整体大小的项,衡量质谱计大小是用离子轨道的全长 DLT 作为标准。

第 4 项是反比于磁极间隙内的离子束在 y 方向上扩展的项,如果离子束在 y 方向变细,则此项变大。如果取相同的磁极间隙的话,则此项大的质谱计,离子通过率就大,灵敏度就高。另外在离子入射条件相同时,可以将磁极间隙变窄,其结果磁铁的造价下降。

下面来定义像差因子 AF ,它是在后面叙述的一定条件下离子作入射,将离子源狭缝缩小到零极限时所得到的最大分辨本领。该值如果在给出入射离子束的 α, δ, y, β 的范围和 3 次以内的像差系数的情况下,则用计算机模拟即可求得(表 N 表示计算机程序)。入射条件为

$$-0.005 \leq \alpha, \delta, y, \beta \leq +0.005$$

即各值具有 1% 的扩展程度。图 1 表示 AF 值和实际测到的质谱峰形关系。图注中的 R 是

通过峰强度分布计算出的 90%。峰谷处的分辨本领值。由于像差所导致的质谱峰的底部扩展程度,用 AF 数的一半左右的分辨本领作测定时,不会有问题。但如果把分辨本领提高到 AF 的一半以上的话,则质谱峰的底部的扩展将会变得相当明显,当然缩小离子束峰形虽然变好,但同时也会损失了灵敏度。

3 轨道计算和高性能离子光学系统

轨道计算用文献 8 所给出的电脑程序进行。因为记号和顺序与文献 9 的完全相同,请参考文献 8。所用电脑是日本 NEC 公司生产的 PC-H98S/8,计算一次该程序约需 3 秒钟。求满足双聚焦的一组参数的 3 次像差系数,然后计算 PF 和 AF 值。为了使这些值变为最大,反复变换参数值,以期通过试行错误求得最佳的离子光学系统。

表 I 和表 II 给出 QQHQC 型用的和 QQQHQC 型用的电脑程序,程序是使用 BASIC 语言。必需的子程序一览表在文献 8 中给出。作为追加的子程序,表 III 表示轨道计算结果的子程序。表 IV 是求 AF 的子程序。表 V、VI、VII 是用 QQHQC 配置最终得到的高性能双聚焦质谱计。表 VIII、IX 是 QQQHQC 配置的离子光学系统的例子。在这些表中,开始前 4 行是 WM, WE 等离子光学的参数值,下面则是计算结果的打印输出。 X, A, C, D, Y, B 是 1 次展开系数。 AA, AD, DD, YY, YB, BB 是 2 次像差系数。 $AAA-XBB$ 是 3 次像差系数。 $C/X, PF, DLT, GY1, GB1, CY2, GB2$ 的值也被打印给出。 $GY1$ 和 $GB1$ 是在磁场入口处的 Y 和 B 值。另外, AF 值用 $AF/1000$ 给出。最后的 4 行表示 Q 透镜,磁场,电场等各要素在入口和出口处的 1 次展开系数 X, A, Y, B 值。用这些值可以描绘出离子轨道。

用打印机打印计算结果时,首先用 GO SUB 1400 求得 AF 值,用 LLIST20-50 记录参数,然后再用 GO TO 390 语句,如果还要知道离子轨道时可用 395 语句打印。

图 2 是 QQQHQC 装置配置图和 X 级及 Y 方向的离子轨道图。

表 X 表示各种双聚焦质谱计的 $C/X, WM, DLT, PF, AF$ 值比较。以初期双聚焦质谱计的 Bainbridge Jordan 型为例^[9],该型装置于 1936 年在美国哈巴托大学制造出来,1938 年在日本大阪大学也被制出。从离子光学上看,这种装置具有良好特性,例如 AF 值与 1957 年作为双聚焦而设计的汉添伯格-可尼格(Hintenberger-Konig)型相比具有较大的数值^[10]。之所以如此是由于汉添伯格型忽视了边缘场的影响,只考虑了在轨道平面内的离子轨道,而没有考虑离开轨道平面的离子群的 2 次像差 YY, YB, BB 。他设计的装置只改善了轨道平面的像差 AA, AD, DD ,他的装置由于从离子源狭缝到磁场的距离比 Bainbridge 装置长的多,因此受 YB, BB 所产生的 2 次像差的影响很大。如把 Hintenberger 装置反过来配置,即离子先进入磁场(这在 VG 公司的 ZAB 仪器中已被采用),由于从离子源到磁场距离虽只缩短了电场部分,但却使 YB, BB 变大,从而 AF 得到显著提高。

在 OSAKA CQH^[11]和 OSAKA QQHQC^[6]仪器上,因设计时考虑了边缘场的影响,因此 AF 值变得很大,另外 PF 值也得到 10~20 倍提高。现经多次改良,使 PF 值在 QQHQC-1 装置上达到 72,QQQHQC-1 装置上达到了 100。 AF 值也达到 250,000 以上。另外在 QQHQC-2 上 6 个 2 次像差系数全部达到零, AF 值为 320,000,显示出极好的聚焦性能。除此之外为了使磁铁减小,使 WM 减小到 40° 的例子也在表 X 中给出。

4 结束语

为了得到高性能双聚焦质谱计,把质谱计的离子光学特性用数值来表示,引入了性能因子 AF ,以期求得这些数值变大的离子光学系统。结果清楚地表明具有 QQHQC 及 QQQHQC 配置的装置都具有高性能。

在本论文中我们追求的是 AF 值在 100,000 以上像差小的离子光学系统,若实用分辨本领在 5,000~10,000 即可的情况下,可以使 AF 值变得更小,也可使 WM 小于 40° 。另外在本论文中所举的 QQQHQC 型装置,第 1Q 透镜的极性取 X 方向为正是由于离子源狭缝宽度即使扩大到 1mm 左右,在磁场内离子束也不会极端地扩散。第 1Q 透镜的极性若取 X 的负方向,则其余 3 个 Q 透镜的强度只要作电气调节,而其它几何构造完全不变就可设计自由改变像放大倍数的质谱计^[1]。像这样由于可通过对离子光学研究,考察具有各种特征的质谱计,这将给对质谱计寄与关心和需要的研究者们带来了希望。

最后对指出了在 QQHQC 装置中,当 C/X 值变大时,在磁场内的 X 系数也变得非常大的日本电子公司国广文夫先生表示感谢。

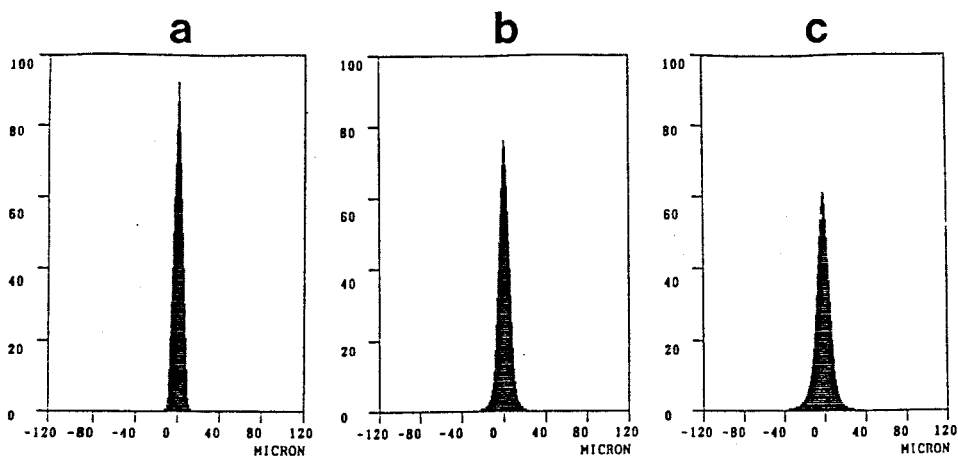


Fig. 1. Examples of the simulated peak shape of mass spectrum for different values of AF . AF : a. 280,000; b. 100,000; c. 50,000; R (90% valley): a. 51,000; b. 43,000; c. 32,000.

Table I. Computer program for QQQHC mass spectrometer

```

10 CLEAR :DIM A(2,59) , B(2,59) , C(2,59) :DEFINT L,J
20 AM=1! :GM=.015 :GE=.03 :C1=0! :QL1=.2 :QL2=.16 :QR=.04
30 WM=52! :WE=95.16 :AE=.7958 :E1=-19.5 :E2=-28.5 :QK1=-5.88 :QK2=-5.88
40 RM1=-.864325 :RM2=-.33176 :RE1=-.81 :RE2=-.87 :QK3=-2.447
50 DL1=.78 :DL2=.24 :DL3=.9 :DL4=.68262 :DL5=.32
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=2.8 *H*H :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!
210 QK=QK1 :QL=QL1 :GOSUB 1100 :GOSUB 1000 :ZX1=A(1,1) :ZA1=A(1,2) :ZY1=A(1,50) :ZB1
=A(1,51)
220 DL=DL2 :GOSUB 450 :ZX2=A(1,1) :ZA2=A(1,2) :ZY2=A(1,50) :ZB2=A(1,51)
230 QK=QK2 :QL=QL2 :GOSUB 1100 :GOSUB 1000 :ZX3=A(1,1) :ZA3=A(1,2) :G9 =A(1,50) :ZB3
=A(1,51)
260 DL=DL3 :GOSUB 450 :ZM1=A(1,1) :Z1=A(1,50) :Z2=A(1,51) :Z6=A(1,2) :PRINT ZM1,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=DL4 :GOSUB 450 :ZX4=A(1,1) :ZA4=A(1,2) :ZY4=A(1,50) :ZB4=A(1,51)
315 QK=QK3 :GOSUB 1100 :GOSUB 500 :ZX5=A(1,1) :Z8=A(1,2) :ZY5=A(1,50) :ZB5=A(1,51)
320 DL=DL5 :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)
350 DL=-A(1,2)/A(2,2) :GOSUB 450
360 DLT=(WE*AE+WM*AM)/180!*3.1416*QL1+2!*QL2+DL1+DL2+DL3+DL4+DL5+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) = #####.## " :RESO10 :END
395 LPRINT USING "&
" Q1 Q2 MAGNET Q3
ELECT "
396 LPRINT "X":USING "###.##":1! ,ZX1,ZX2,ZX3,ZM1,ZM2,ZX4,ZX5,ZX6,ZX7
397 LPRINT "A":USING "###.##":DL1,ZA1,ZA2,ZA3,Z6,Z7,ZA4,Z8,Z9,ZA7
398 LPRINT "Y":USING "###.##":1! ,ZY1,ZY2,G9 ,Z1,Z3,ZY4,ZY5,ZY6,ZY7
399 LPRINT "B":USING "###.##":DL1,ZB1,ZB2,ZB3,Z2,Z4,ZB4,ZB5,ZB6,ZB7:END
    
```

Table II. Computer program for QQQHC mass spectrometer

```

10 CLEAR :DIM A(2,59) , B(2,59) , C(2,59) :DEFINT L,J
20 AM=1! :GM=.015 :GE=.03 :C1=0! :QL1=.16 :QL2=.2 :QR=.04
30 WM=52.5 :WE=95.11 :AE=.7901 :E1=-17.45 :E2=-28.3 :QK1=3.25 :QK2=-8.11 :QK3=-6.8
40 RM1=-.79035 :RM2=-.366898 :RE1=-.745 :RE2=-.933 :QK4=-2.474
50 DL1=.05 :DL2=.172 :DL3=.1126 :DL4=1.04 :DL5=.64094 :DL6=.3239
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=2.8 *H*H :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 :QL=QL2 :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 :QL=QL1 :GOSUB 1100 :GOSUB 1000 :ZX3=A(1,1) :ZA3=A(1,2) :G9 =A(1,50) :ZB3
=A(1,51)
260 DL=DL4 :GOSUB 450 :ZM1=A(1,1) :Z1=A(1,50) :Z2=A(1,51) :Z6=A(1,2) :PRINT ZM1,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)
350 DL=-A(1,2)/A(2,2) :GOSUB 450
360 DLT=(WE*AE+WM*AM)/180!*3.1416*QL2+3!*QL1+DL1+DL2+DL3+DL4+DL5+DL6+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) = #####.## " :RESO10 :END
395 LPRINT USING "&
" Q1 Q2 Q3 MAGNET Q4
ELECT "
396 LPRINT "X":USING "###.##":1! ,G1,G5,ZX1,ZX2,ZX3,ZM1,ZM2,ZX4,ZX5,ZX6,ZX7
397 LPRINT "A":USING "###.##":DL1,G2,G6,ZA1,ZA2,ZA3,Z6,Z7,ZA4,Z8,Z9,ZA7
398 LPRINT "Y":USING "###.##":1! ,G3,G7,ZY1,ZY2,G9 ,Z1,Z3,ZY4,ZY5,ZY6,ZY7
399 LPRINT "B":USING "###.##":DL1,G4,G8,ZB1,ZB2,ZB3,Z2,Z4,ZB4,ZB5,ZB6,ZB7:END
    
```

Table III. Subroutine program for the print out of trajectory calculation

```

1300 'PRINT FINAL RESULT-B'
1301 PRINT USING "&
&";" X A C D Y B C/X PF
DLT DLB "
1302 PRINT USING "####.####":A(1,1).A(1,2).A(1,3).A(1,4).A(1,50).A(1,51),CX,PF,DL
T,DL
1304 PRINT USING "&
&";" AA AD DD YY YB BB GY1 GB
1 GY2 GB2 "
1305 PRINT USING "####.####":A(1,9).A(1,11).A(1,14).A(1,15).A(1,16).A(1,17),Z1,Z2
.Z3,Z4
1307 PRINT USING "&
&";" AAA AAD ADD DDD AYY AYB ABB DY
Y DYB DBB "
1308 PRINT USING "####.###":A(1,31).A(1,33).A(1,36).A(1,46).A(1,37).A(1,38).A(1,
39).A(1,47).A(1,48).A(1,49) :RETURN
1310 'LPRINT FINAL RESULT-B'
1311 LPRINT USING "&
&";" X A C D Y B C/X P
F DLT DL7 "
1312 LPRINT USING "####.####":A(1,1).A(1,2).A(1,3).A(1,4).A(1,50).A(1,51),CX,PF,L
LT,DL
1314 LPRINT USING "&
&";" AA AD DD YY YB BB GY1 G
B1 GY2 GB2 "
1315 LPRINT USING "####.####":A(1,9).A(1,11).A(1,14).A(1,15).A(1,16).A(1,17),Z1,Z
2,Z3,Z4
1317 LPRINT USING "&
&";" AAA AAD ADD DDD AYY AYB ABB D
YY DYB DBB "
1318 LPRINT USING "####.###":A(1,31).A(1,33).A(1,36).A(1,46).A(1,37).A(1,38).A(1,
39).A(1,47).A(1,48).A(1,49)
1319 LPRINT USING "&
&";" XXX XXA XXD XAA XAD XDD XYY X
YB XEB AF "
1320 LPRINT USING "####.###":A(1,18).A(1,19).A(1,21).A(1,22).A(1,24).A(1,27).A(1
.28).A(1,29).A(1,30),RESO10/1000! :RETURN

```

Table IV. Subroutine program for the calculation of AF

```

1400 DEFINT I
1410 DIM PA(240),PP(10),QQ(10)
1420 X=A(1,1) :C=ABS(A(1,3))
1430 AA=A(1,9) :AD=A(1,11) :DD=A(1,14) :YY=A(1,15) :YB=A(1,16) :BB=A(1,17)
1440 AAA=A(1,31) :AAD=A(1,33) :ADD=A(1,36) :DDD=A(1,46) :AYY=A(1,37)
1450 AYB=A(1,38) :ABB=A(1,39) :DYY=A(1,47) :DYB=A(1,48) :DBB=A(1,49)
1470 YMAX=.005 :AMAX=.005 :BMAX=.005 :DMAX=.005
1480 FOR I=1 TO 240 :PA(I)=0 :NEXT I
1490 FOR I=1 TO 10 :QQ(I)=.2*I-1.1 :PP(I)=(1.1-ABS(QQ(I)))/.6 :NEXT I
1500 FOR IA=1 TO 10 :QA=AMAX*QQ(IA) :FOR ID=1 TO 10 :QD=DMAX*QQ(ID)
1510 QA2=QA*QA :QD2=QD*QD
1520 T2=AA*QA2+AD*QA*QD+DD*QD2+AAA*QA*QA2+AAD*QA2*QD+ADD*QA*QD2+DDD*QD*QD2
1530 T3=YY*AYY*QA*DYY+QD :T4=YB*AYB*QA*DYB*QD :T5=BB*ABB*QA*DBB*QD
1540 FOR IY=1 TO 10 :QY=YMAX*QQ(IY)
1550 T6=T2+T3*QY*QY :T7=T4*QY :P2=PP(IA)*PP(ID)*PP(IY)
1560 FOR IB=1 TO 10 :QB=BMAX*QQ(IB) :T9=(T5*QB+T7)*QB+T6 :IX=T9*(1E+06)+120
1570 IF 1<IX AND IX<=240 THEN PA(IX)=PA(IX)+P2*PP(IB)
1580 NEXT IB,IY,ID,IA :FOR I=1 TO 240 :PA(I)=PA(I)/100! :NEXT I
1590 IF PA(1)>0 THEN PRINT " BAD FOCUS " :GOTO 1690
1600 IF PA(240)>0 THEN PRINT " BAD FOCUS " :GOTO 1690
1610 PAMAX=0!
1620 FOR I=1 TO 240 :IF PA(I)>PAMAX THEN PAMAX=PA(I)
1625 NEXT I
1630 PA10=.1*PAMAX :I=1
1640 I=I+1 :IF PA(I)-PA10 THEN GOTO 1640
1650 RS=I-1+(PA10-PA(I-1))/(PA(I)-PA(I-1)) :I=240
1660 I=I-1 :IF PA(I)-PA10 THEN GOTO 1660
1670 RE=I-(PA(I)-PA10)/(PA(I)-PA(I-1)) :RESO10=(1E+06)*C/(RE-RS)
1680 PRINT USING "RESOLUTION(10% VALLEY) = ####.### " :RESO10 :BEEP
1690 RETURN

```

Table V. Example of high performance mass spectrometer (QQHC-1)

20	AM=1!	:GM=.015	:GE=.03	:C1=0!	:QL1=.2	:QL2=.16	:QR=.04			
30	WM=52!	:WE=95.16	:AE=.7958	:E1=-19.5	:E2=-28.5	:QK1=-5.88	:QK2=-5.88			
40	RM1=-.864325	:RM2=-.33176	:RE1=-.81	:RE2=-.87			:QK3=-2.447			
50	DL1=.78	:DL2=.24	:DL3=.9	:DL4=.68262	:DL5=.32					
X	A	C	D	Y	B	C/X	PF	DLT	DL6	
	0.0481	-0.0000	-0.9700	-0.0000	1.1341	-0.2774	20.1571	71.8187	6.2320	0.5601
AA	AD	DD	YY	YB	BB	GY1	GB1	GY2	GB2	
	-0.000	0.003	-0.001	-0.001	-0.000	-0.003	-0.346	-0.922	0.469	-1.370
AAA	AAD	ADD	DDD	AYY	AYB	ABB	DYY	DYB	DBB	
	-6.84	1.84	90.08	-1.42	-69.96	-71.47	-5.80	0.53	-0.33	-0.79
XXX	XXA	XXD	XAA	XAD	XDD	XYY	XYB	XBB	AF	
	-135.15	-268.59	16.48	-140.43	17.36	93.63	-75.40	-77.54	-7.31	250.62
		Q1	Q2	MAGNET			Q3	ELECT		
X	1.00	1.77	3.88	7.30	41.78	44.22	15.24	9.48	-0.35	-12.09
A	0.78	1.62	3.70	7.00	40.15	42.52	14.67	9.14	-0.30	-11.63
Y	1.00	0.38	-0.89	-1.27	-0.35	0.47	1.27	1.35	1.32	1.19
B	0.78	0.46	-0.44	-0.79	-0.92	-1.37	-2.24	-2.27	-1.98	-0.78

Table VI. Example of high performance mass spectrometer (QQHC-2)

20	AM=1!	:GM=.015	:GE=.03	:C1=0!	:QL1=.2	:QL2=.16	:QR=.04			
30	WM=52!	:WE=95.22	:AE=.7958	:E1=-19.5	:E2=-28.5	:QK1=-5.88	:QK2=-5.7805			
40	RM1=-.862348	:RM2=-.33291	:RE1=-.792	:RE2=-.8708			:QK3=-2.4467			
50	DL1=.34	:DL2=.248	:DL3=.8965	:DL4=.68221	:DL5=.32					
X	A	C	D	Y	B	C/X	PF	DLT	DL6	
	0.0903	0.0000	-0.9696	0.0000	1.1406	-0.7462	10.7432	37.8972	5.7962	0.5594
AA	AD	DD	YY	YB	BB	GY1	GB1	GY2	GB2	
	-0.000	-0.000	-0.000	-0.000	-0.000	-0.000	-0.382	-0.753	0.428	-1.529
AAA	AAD	ADD	DDD	AYY	AYB	ABB	DYY	DYB	DBB	
	-3.68	3.15	47.32	-1.39	-36.65	-8.19	9.69	0.44	-0.52	-0.66
XXX	XXA	XXD	XAA	XAD	XDD	XYY	XYB	XBB	AF	
	-258.15	-285.18	39.03	-85.56	25.68	90.52	-75.19	-17.41	17.91	321.10
		Q1	Q2	MAGNET			Q3	ELECT		
X	1.00	1.77	3.96	7.33	41.06	43.44	14.97	9.31	-0.36	-11.86
A	0.34	0.84	2.03	3.80	21.41	22.67	7.83	4.88	-0.15	-6.19
Y	1.00	0.38	-0.93	-1.31	-0.38	0.43	1.20	1.29	1.27	1.18
B	0.34	0.29	-0.06	-0.24	-0.75	-1.53	-2.71	-2.77	-2.48	-1.26

Table VII. Example of high performance mass spectrometer (QQHC-3)

20	AM=1!	:GM=.015	:GE=.028	:C1=0!	:QL1=.2	:QL2=.18	:QR=.04			
30	WM=40!	:WE=77.8	:AE=.587	:E1=-17!	:E2=-25.7	:QK1=-5.5	:QK2=-4.6			
40	RM1=-1.05126	:RM2=-.030614	:RE1=-.412	:RE2=-.057			:QK3=-1.85			
50	DL1=.8	:DL2=.36	:DL3=1.166	:DL4=.97254	:DL5=.25					
X	A	C	D	Y	B	C/X	PF	DLT	DL6	
	0.0491	0.0000	-0.7455	0.0000	1.6042	-1.4800	15.1803	85.0262	6.1186	0.5148
AA	AD	DD	YY	YB	BB	GY1	GB1	GY2	GB2	
	-0.000	-0.003	-0.137	-0.002	-0.013	-0.015	-0.447	-0.986	0.170	-1.188
AAA	AAD	ADD	DDD	AYY	AYB	ABB	DYY	DYB	DBB	
	-0.65	4.25	162.46	-5.17	-116.48	-114.92	-50.79	1.26	-3.60	1.75
XXX	XXA	XXD	XAA	XAD	XDD	XYY	XYB	XBB	AF	
	-39.83	-82.05	4.29	-42.84	7.99	162.96	-118.70	-117.49	-52.14	107.90
		Q1	Q2	MAGNET			Q3	ELECT		
X	1.00	1.67	4.36	7.42	41.24	42.10	8.82	3.06	-4.59	-10.46
A	0.80	1.57	4.32	7.40	41.31	42.19	8.86	3.09	-4.56	-10.48
Y	1.00	0.45	-1.28	-1.65	-0.45	0.17	1.11	1.22	1.28	1.48
B	0.80	0.53	-0.69	-1.02	-0.99	-1.19	-2.06	-2.10	-2.00	-1.68

Table VIII. Example of high performance mass spectrometer (QQQHQC-1)

20 AM=1! :GM=.015 :GE=.03 :C1=0! :QL1=.16 :QL2=.2 :QR=.04
 30 WM=52.5:WE=95.11 :AE=.7901 :E1=-17.45:E2=-28.3:QK1=3.25:QK2=-8.11:QK3=-6.8
 40 RM1=-.79035 :RM2=-.366898 :RE1=-.745 :RE2=-.933 :QK4=-2.474
 50 DL1=.05 :DL2=.172 :DL3=.1126 :DL4=1.04 :DL5=.64094 :DL6=.3239

X	A	C	D	Y	B	C/X	PF	DLT	DL7
0.0477	0.0000	-0.9622	0.0000	1.5327	-0.1259	20.1639	99.8534	5.8016	0.5543
AA	AD	DD	YY	YB	BB	GY1	GB1	GY2	GB2
-0.000	-0.001	-0.001	-0.000	-0.000	0.000	-0.598	-0.679	-0.489	-0.975
AAA	AAD	ADD	DDD	AYY	AYB	ABB	DYY	DYB	DBB
-6.71	6.28	86.18	-1.37	-36.64	-36.67	11.71	0.39	0.43	-0.59
XXX	XXA	XXD	XAA	XAD	XDD	XYX	XYB	XBB	AF
-140.41	-310.94	15.12	-178.07	25.13	79.72	-44.62	-40.06	9.87	262.31

Q1 Q2 Q3 Q4 ELECT

X	1.00	0.87	0.59	1.09	1.99	4.75	37.38	38.30	13.73	8.56	-0.36	-10.73
A	0.05	0.20	0.33	1.09	2.09	5.10	40.36	41.38	14.85	9.27	-0.35	-11.60
Y	1.00	1.14	1.44	0.14	-1.13	-2.04	-0.60	0.49	1.43	1.55	1.54	1.54
B	0.05	0.22	0.43	0.13	-0.25	-0.58	-0.68	-0.97	-1.54	-1.55	-1.34	-0.49

Table IX. Example of high performance mass spectrometer (QQQHQC-2)

20 AM=1! :CM=.015 :GE=.03 :C1=0! :QL1=.16 :QL2=.2 :QR=.04
 30 WM=40! :WE=75.64 :AE=.6059 :E1=-17! :E2=-26! :QK1=3.2 :QK2=-7.55:QK3=-6.685
 40 RM1=-1.4053 :RM2=.016205 :RE1=-.368 :RE2=-.077 :QK4=-2.05
 50 DL1=.05 :DL2=.172 :DL3=.134 :DL4=1.2 :DL5=1.03628:DL6=.26

X	A	C	D	Y	B	C/X	PF	DLT	DL7
0.0521	0.0000	-0.7851	0.0000	1.6393	-1.4734	15.0757	99.2380	5.5972	0.5669
AA	AD	DD	YY	YB	BB	GY1	GB1	GY2	GB2
0.005	-0.003	-0.229	0.008	-0.057	-0.068	-0.523	-0.774	0.158	-1.098
AAA	AAD	ADD	DDD	AYY	AYB	ABB	DYY	DYB	DBB
-5.68	8.67	195.57	-6.24	-89.29	-88.58	19.30	-0.46	-7.69	0.81
XXX	XXA	XXD	XAA	XAD	XDD	XYX	XYB	XBB	AF
-12.91	-35.65	-0.86	-28.67	11.45	177.80	-90.28	-85.22	16.30	103.54

Q1 Q2 Q3 Q4 ELECT

X	1.00	0.87	0.60	1.00	1.87	4.23	36.66	38.22	7.02	2.51	-4.48	-9.83
A	0.05	0.20	0.33	1.01	2.01	4.65	40.56	42.29	7.80	2.82	-4.92	-10.87
Y	1.00	1.13	1.43	0.32	-1.06	-1.90	-0.52	0.16	1.25	1.35	1.40	1.54
B	0.05	0.22	0.43	0.19	-0.22	-0.52	-0.77	-1.10	-2.16	-2.21	-2.09	-1.73

Table X. Comparison of C/X, WM, DLT, PF, and AF for various types of mass spectrometer

	C/X	WM	DLT	PF	AF/1000
Bainbridge(1936)	1.0	60	6.73	0.87	7.4
Hintenberger(1957)	1.23	55	8.12	0.73	1.7
Reverse H.	0.80	55	8.12	1.18	16.3
OSAKA CQH(1974)	1.76	72.5	6.84	10.5	135.8
OSAKA QQHQC(1989)	4.53	41	6.11	19.9	54.8
QQHQC-1	20.16	52	6.23	71.8	250.6
QQHQC-2	10.74	52	5.80	37.9	321.1
QQHQC-3	15.18	40	6.12	85.0	107.9
QQQHQC-1	20.16	52.5	5.80	99.9	262.3
QQQHQC-2	15.08	40	5.60	99.2	103.5

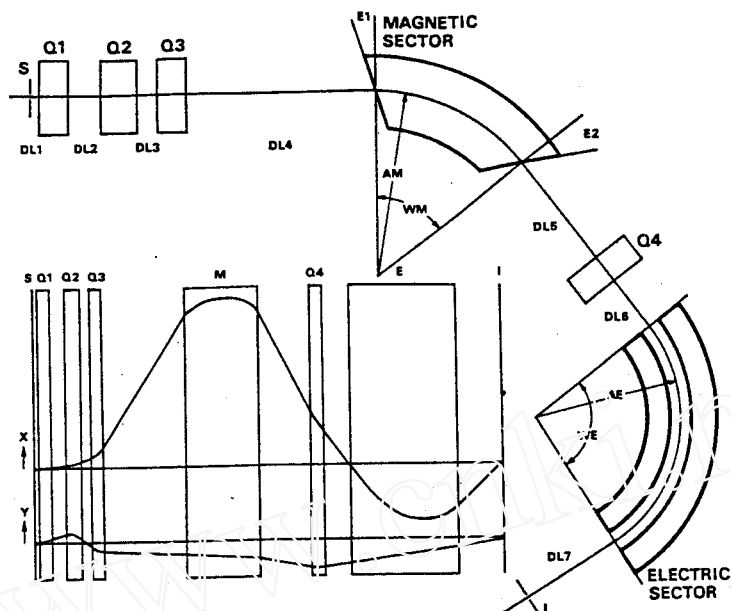


Fig. 2. Schematic diagram of high performance mass spectrometer QQQHC. Horizontal and vertical trajectories are also shown.

参 考 文 献

- 1) H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **14**, 219 (1974).
- 2) H. Matsuda, T. Matsuo, and N. Takahashi, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **25**, 229 (1977).
- 3) W. Compston, I. S. Williams, and S. W. Clement, 30th ASMS Meeting, Honolulu, 1982, p. 593.
- 4) H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **66**, 209 (1985).
- 5) H. Matsuda, T. Matsuo, Y. Fujita, T. Sakurai, and I. Katakuse, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **91**, 1 (1989).
- 6) H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **100**, 31 (1990).
- 7) H. Matsuda, *Nucl. Instr. and Meth.*, **A298**, 199 (1990).
- 8) 松田 久, 質量分析, **37**, 149 (1989).
- 9) K. T. Bainbridge and E. B. Jordan, *Phys. Rev.*, **50**, 282 (1936).
- 10) H. Hintenberger and L. A. König, *Z. Naturforsch.*, **12a**, 773 (1957).
- 11) 松田 久, 1991 年度質量分析連合討論会講演要旨集 (1991), p. 44.

(北京医科大学吴志儒译, 全译, 原文见松田 久.)

(日) 质量分析, 1992, 40(6) : 283

中国质谱学会 王梦瑞; 三环相模 吴曼校)