

Quadrupole Ion Trap とは何か？ どんな特徴があるのか？

質量分析分野では、ここ10数年の間に イオンを一時的に溜め込む(Trapする)手法が次々に考案・改良されています。例えば、Quadrupole Ion Trap (QIT), Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance (FTICR), Linear Ion Trap, Orbitrap,...。本論では、歴史の最も古いQITに対し、その厳密な原理・複雑な数式を出来る限り使わずに、分かり易く説明します。

1. QITの構造

図1は、質量分析に使用されていたQIT(軸対称回転体)の手前1/4周分を切り取り、中身を見えるようにした、ディスプレイ用モデルです(高さ10cm弱)。

3つの電極(下から お碗を伏せた形のEnd-Cap Electrode (Bottom), ドーナツ状のRing Electrode, 下部電極とMirror ImageになるEnd-Cap Electrode (Top))から構成されており、黄色透明で円筒状の絶縁物が挿入されています。

回転対称軸を含む断面(図1から更に1/4周分を切り取った)で見ると、内側表面が双曲線を形成した4つの電極で出来ていると見なされるので、3次元四重極型イオントラップ(3-Dimensional Quadrupole Ion Trap: 3-D QIT) 略してQITと名づけられています。

イオンはEnd-Cap Electrode (Bottom)の頂上に空けられた小さい穴から導入され、一旦QIT内で溜め込まれた後、End-Cap Electrode (Top)回転対称(z)軸上の穴から引き出され、質量分離が実行されます。

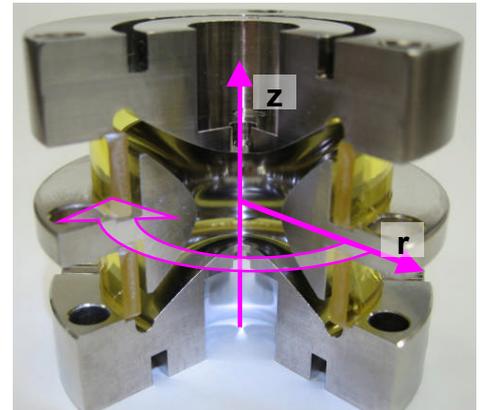


図1 QIT Display Model

2. なぜイオンをTrapできるのか？

イオンは電荷を持っているので、逆極性(正イオンの場合 負の電位)の方向へ引き寄せられます。また、小さいながらも重さを持っているので、重力で次第に落ちて行きます(重力は電荷による引力よりも数桁小さいので通常は無視)。質量分析は真空中で行いますが、完全な真空ではなく、薄いながらもイオン以外の粒子が共存する($10^{-6} \sim 10^{-1}$ Pa*)ので、それとの衝突により軌道が歪められたり弾き飛ばされる場合があります。このような悪条件の中でもイオンを空中で保持Trapできる方法の1つが、QITです。

QITでは、イオンをTrapするため、図1上下のEnd-Cap Electrodeは接地(0V)し、Ring Electrodeに高周波RF**電圧(10kHz~1 MHz)を加えます。電極が理想的な回転双曲面(式(1))である場合、イオンは式(3)で表される運動を行います。

$$\text{回転双曲面: } \pm \frac{r^2}{r_0^2} \mp \frac{z^2}{z_0^2} = 1, \quad 2z_0^2 = r_0^2 \quad \text{--- 式(1)}$$

$$\text{空間内電位: } \phi_0 = U + V \cos \Omega t \quad \text{として}$$

$$\phi = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(r^2 - 2z^2) + \frac{\phi_0}{2} \quad \text{--- 式(2)}$$

運動方程式:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} - \frac{4e}{mr_0^2}(U + V \cos \Omega t)z = 0$$

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{2e}{mr_0^2}(U + V \cos \Omega t)r = 0 \quad \text{--- 式(3)}$$

m : イオン質量 r_0 : リング電極内径 e : イオン電荷

U : 駆動電圧DC成分 V : 駆動波形AC成分 Ω : 角周波数

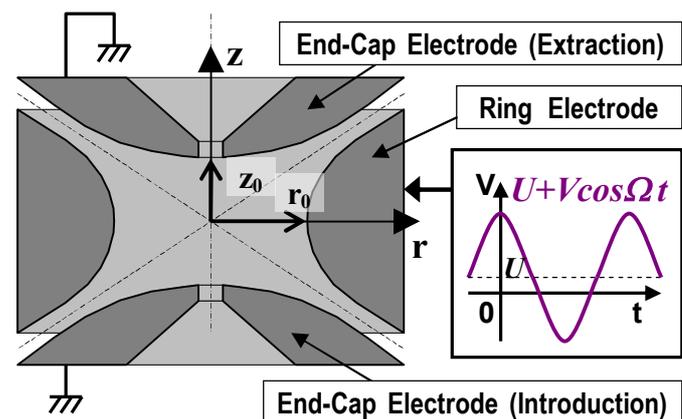


図2 QIT断面と印加電圧の概略図

上記の「複雑な式を用いずに、直感的に分かる説明」を以下に示します。ここでは、正イオンを溜め込む場合を想定します。

Ring Electrodeに正電圧が印加されている時間帯(図3-1)は、Ring Electrodeに反発して上下のEnd-Cap Electrodeに押しやられます。また、Ring Electrodeに負電圧が印加されている時間帯(図3-2)は、Ring Electrodeに吸い寄せられます。イオンがいずれの電極にも衝突しないタイミングで(高速に)電圧を切り替える、すなわち高周波RF(高)電圧を印加することによって、イオンを(真)空中に保持することができます。

* Pa(Pascal): 圧力の単位 標準大気圧 = 101,325 Pa = 1013.25 hPa

** RF(Radio Frequency): 使用する高周波が、放射電波Radio周波数Frequencyになるため、RFと呼ばれています

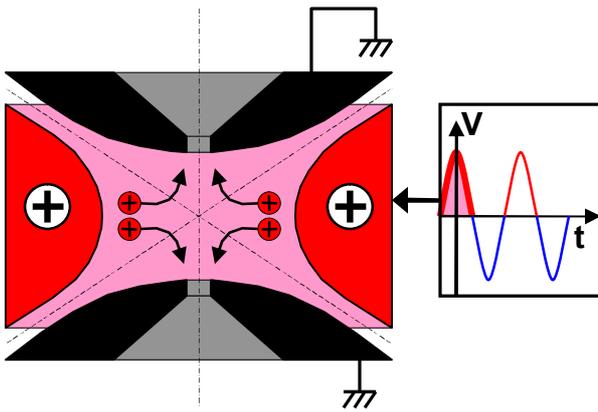


図3-1 Ring電極に正電圧印加時の正イオン挙動

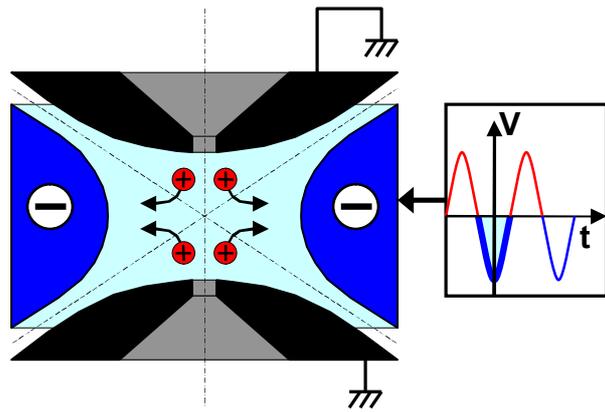


図3-2 Ring電極に負電圧印加時の正イオン挙動

この様に高周波電圧を印加することにより、QIT内にはイオンを保持する(時間平均的な)Potentialが形成されることになります。これをPseudo Potential擬似ポテンシャル(電位の壁)と名付けています。

高周波を印加し続ける限り、イオンはQIT内で各々の振幅を維持しながら(複合的な)単振動(振り子運動に相当する振る舞い)を続けますが、QIT内にHe等の(モーメントムが)小さく希薄($10^{-4} \sim 10^{-2}$ Pa)な不活性ガスを導入すると、(ガスとの断続的・ソフトな衝突を繰り返し)イオンの持つ運動エネルギーがガスに分け与えられ(続け)、イオンは擬似ポテンシャルの底に落ちていく、すなわち、様々な m/z 値を持つイオンが冷却され、QITの中心に集まって行きます。

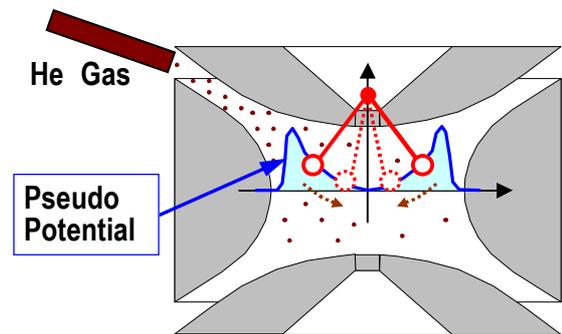


図4 Pseudo PotentialとHeによる Ion Cooling

3. なぜ特定の m/z イオンのみをQIT内に残せるのか？

イオンは電荷を持っているので、特定の周波数(電気的な振動)に共振して振動します。ここではイオンをモデル化し、図4に習って振り子に置き換えて考えると、[イオンの m/z の違い] → [弦の長さの違い]、となります。

[m/z 値が小さい/大きい] → [弦の長さが短く/長く 共振周波数が高い/低い]

共振周波数の異なる振り子が多種類、水平の弦に繋がれ、それに高周波(RF)が与えられている、となります(図5参照)。この高周波振動は最も弦の短い振り子における共振周波数よりも高くているため、全ての振り子は微細な振動は受けますが、共振して振幅を大幅に増加させることはありません。

注) QITでは通常、 H^+ 、 Li^+ イオンを捕捉できません。共振周波数が極めて高く、Ring電極に加えるRF周波数を超えるため、電極表面に衝突する等のために、(長時間の)捕捉が不可能となるからです。この現象を Low Mass Cut-Offと呼びます。

この水平の弦に、残したい振り子以外が共振する振動(周波数)を重畳させます。すると、残したい振り子(図5の5つの振り子の内で真ん中)以外は全て振幅を増大させます。

QIT内のイオンでは、残したいイオン以外が全て擬似ポテンシャルの壁を越えてQIT内から排除されます。実際のQITでは、End-Cap電極上下に位相が180度異なる合成波形を加えて、特定 m/z イオン以外を排除します(図6)。

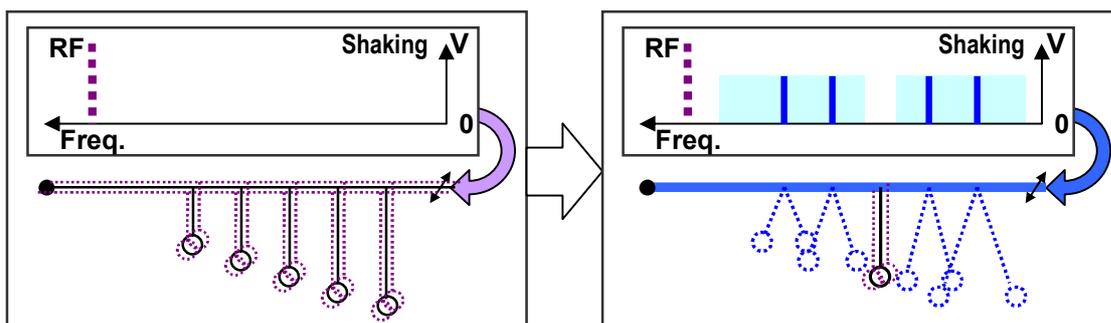


図5 高周波印加のみの状態(左)と 共振周波数相乗時の状態(右)

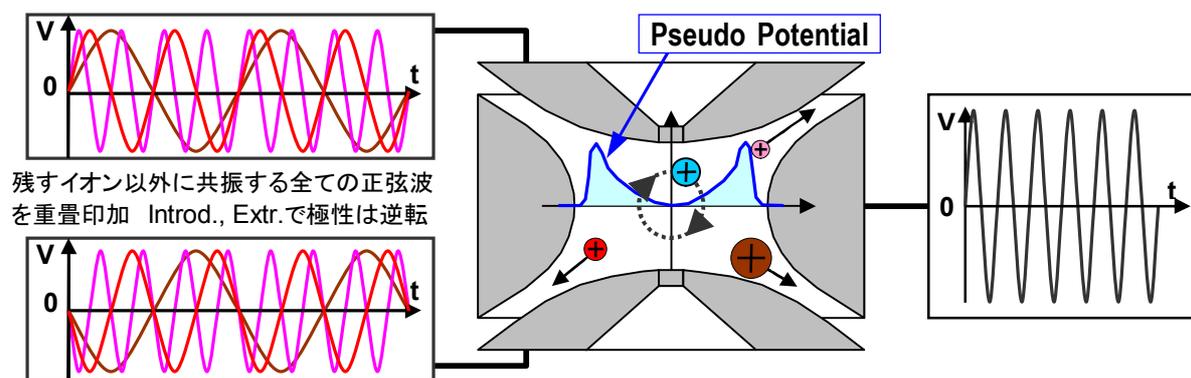


図6 Ring電極からの高周波RF印加(右)と 両End-Cap電極からの共振周波数重畳印加(左)

4. なぜQITで MS/MS(/MS...) MSⁿ が可能なのか？

前段では、MS/MS(/MS...)に不可欠な最初の手順である、分解すべきイオンPrecursor Ionを選び それ以外の不要なイオンを排除する方法の解説でした。本段では、選出後に残ったイオンを分解させる手順を解説します。

前段では、残すべきイオンに共振する以外の周波数を両End-Cap電極に加えましたが、分解イオンProduct Ionを発生させるためには、残したイオンに共振する周波数を印加し、イオンの運動を活発にします。同時に、QIT内にAr,Kr,Xe等の(モーメントムが)大きい希薄($10^{-3} \sim 10^{-2}$ Pa)な不活性ガスを導入すると、このガスと衝突して分解イオンを発生させることができます。分解生成したイオンは、元のイオンとは異なる共振周波数を持つ(1価イオンならば高周波側にShiftする)ため、それ以上活性化されず、同時に存在するHeガスによって冷却されます。

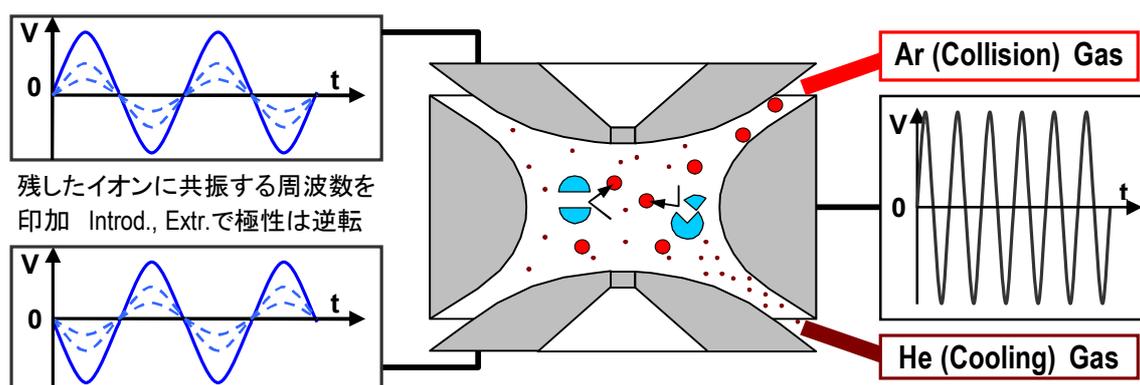


図7 分解イオンProduct Ion生成と 冷却 Ion Cooling

この様にして生成させたイオンを上部から順次排出し検出すれば、MS/MSスペクトルの測定になります。MSⁿを行うためには、

イオン導入 → イオン初期冷却 → 不要イオン排除 → 分解イオン生成 → イオン冷却 → イオン排出によるスペクトル測定
 中間の、不要イオン排除 → 分解イオン生成 → イオン冷却 を (n-1)回繰り返せば良い(MS測定の場合はスキップする)こととなります。MSⁿを行うことにより、化合物の内部構造を(詳細に)知ることができます。

5. QITとTOF-MSの利点を組み合わせた MALDI/ESI-QIT-TOF-MS

上記概略説明の通り、QIT-MS (排出イオンをスキャン測定)はMSⁿ測定可能を最大の特徴としていますが、質量範囲・分解能・精度・測定速度、etc.はTOF-MSが勝っています(表1 参照)。

表1 QIT-MS と TOF-MS 特徴比較表

	実質的な質量範囲	分解能FWHM	質量精度 ppm	感度	測定速度	Prec.Resol	MS/MS	MS ⁿ
QIT-MS	△ m/z: ~5,000	△ ~5,000	△ 50 - 200	○	△	◎	◎	◎
TOF-MS	◎ m/z: ~500,000	○ > 10,000	○ 2 - 50	○	◎	△	○	×

QITの利点とTOF-MSの利点を組み合わせた装置が製品として発売されています。MALDIイオン化用が(製品名)AXIMA-QIT/Resonance、ESIイオン化用が(製品名)LCMS-IT-TOFです。

両装置では、MALDI/ESIイオンをQITに導入後、MS測定時にはイオン冷却のみQIT内で行い、 MS^n 測定時にはProduct Ion生成・冷却も含めてQIT内で行い、その後のスペクトル測定はTOF-MSで行うことにより、質量範囲・分解能・精度・速度を高性能に、かつ MS^n 測定をも可能にしています。



図8 AXIMA-QIT™ (内部を半透明表示)

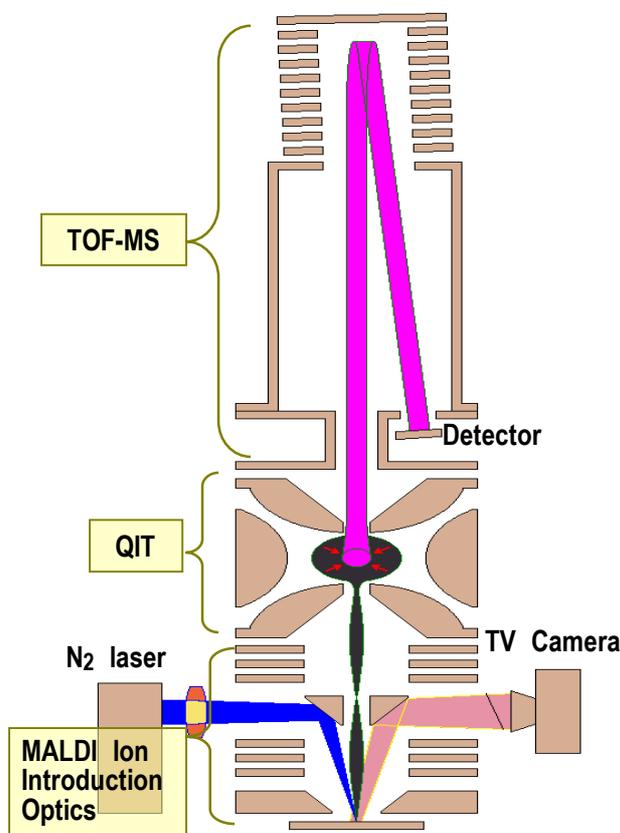


図9 AXIMA-QIT/Resonance™ 概略図



図10 LC-ESI-QIT-TOFMS System (黒いカバー部分を含む右側が[製品名]LCMS-IT-TOF)

こぼれ話: Paul Trapとは? Ion Trapとは?

本Technical Reportで紹介したQITは 正式な学術名ですが、**Paul** Trapとも呼ばれています。QITの原理を発明したのが、Wolfgang Paul (1989年ノーベル物理学賞受賞)だからです。

また、従来 QITを単にイオントラップIon Trap (IT)と称する場合がありますが、序文にあるように、最近、イオンをトラップする手法が多種類生まれてきたため、他のトラップ手法と区別するために、QITと記述することが推奨されています。