

マルチターン飛行時間型質量分析計 「MUTUM Linear plus」の性能評価

交久瀬研究室

奥村 大輔

February, 2002

CONTENTS

| | |
|---|----|
| <u>1. Introduction</u> | 1 |
| <u>2. Time-of-Flight mass spectrometry</u> | 3 |
| 2-1. Principle | 3 |
| 2-2. Mass resolution | 4 |
| 2-3. Two-stage acceleration method | 4 |
| 2-4. Electric sector field | 6 |
| <u>3. Multi-turn TOF mass spectrometer</u> | 8 |
| 3-1. Concept | 8 |
| 3-2. Transfer matrix method | 8 |
| 3-3. Perfect focus condition | 9 |
| <u>4. Instruments and Operation system</u> | 15 |
| 4-1. Instruments | 15 |
| 4-2. Operation system | 17 |
| <u>5. Experimental</u> | 19 |
| 5-1. Mass resolution | 19 |
| 5-2. Mass calibration | 28 |
| 5-3. Isotopic ratio | 35 |
| <u>6. Acknowledgments</u> | 39 |
| <u>7. Reference</u> | 40 |

1. Introduction

本研究では惑星探査を目的として開発されたマルチターン飛行時間型質量分析計に関して、その装置の特徴ゆえに生じる問題を理論的に検討し、実験を行った。

宇宙探査用の機器は、その性能を犠牲にすることなく小型・軽量化する必要がある。特に惑星探査においては、地球の重力圏を離脱する必要がある。そのため打ち上げ可能な探査機の重量が地球周回軌道上の衛星などに比べて半分程度（500kg程度）になってしまう。また、惑星の重力圏に留まるための減速用の燃料分だけ搭載可能な機器の重量が少なくなる。その結果、現在のロケット技術では、惑星探査機は平均的に地球の低高度衛星などに比べ数倍重量効率が悪くなる。そのため、探査機に搭載する各装置それぞれに対して小型化、グラム単位での軽量化が求められる。日本で初めての火星探査機「のぞみ」の場合、探査機の総重量は255.86kgで観測機器は33kg（14個）である。[1]

惑星探査において質量分析計の役割は、惑星大気の組成・同位体比測定、惑星表層の鉱物の組成・同位体比組成、有機物の検出・同定などがあげられる。このような測定に関して質量分析計は最適な分析装置である。本研究室では、ヨーロッパ宇宙機関（ESA）の彗星探査ロゼッタミッションに搭載する小型・軽量・高分解能質量分析計の開発に携わってきた。サイズ350×300×80mm、重量1.9kg以下、分解能は3000程度の性能が要求され、これを満足する質量分析計としてマルチターン飛行時間型質量分析計を製作した。

筆者はマルチターン飛行時間型質量分析計「MULTUM Linear plus」の性能評価として、エネルギー収差が分解能に及ぼす影響、質量較正法、同位体比測定法について検討した。分解能については既に100周回で1万8000を得ることが実験により確かめられていた。しかし、イオン光学の計算から更なる分解能の向上が予想されるので実験により確かめた。またマルチターン飛行時間型質量分析計はこれまでにない質量分析計であるので、この装置に適した質量較正法が必要であり、今回の研究に至った。同位体比測定について

は、探査機搭載を視野にいた方法を検討し実験を行った。2章では飛行時間型質量分析計の原理，イオンの加速法，電場のレンズ作用など本研究を進めるにあたっての必要事項について述べる。3章ではマルチターン飛行時間型質量分析計「MULTUM Linear plus」の装置概要，イオン光学系について，4章にではイオン源，検出部，データ取得法などを示した。5章では上記3種類の実験，結果を述べる。

2. Time of Flight Mass Spectrometer

本研究を進めるにあたって必要な飛行時間型質量分析計に関する原理, 方法について以下に述べる.

2-1. Theory

飛行時間型質量分析 (TOF/MS) の原理を以下に述べる. イオン化領域で生成されたイオン (質量 m , 電荷 q) を電圧 V で加速すると, エネルギー保存則から次の式が成り立つ.

$$qV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2-1)$$

したがって飛行距離を L とすると, イオンの飛行時間 T は次のように書ける.

$$T = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2qV}} \quad (2-2)$$

上式から異なる質量電荷比を持つイオンは, その飛行時間が異なり質量分離されることが分かる. Fig.2-1 に一般的な飛行時間型質量分析計の概略図を示す. イオン源部は電子イオン化 (EI) の場合, フィラメント (a) と生成されたイオンを加速するためのグリッド (b) からなる. 加速されたイオンは自由空間 (c) を飛行中に質量分離され, 検出器 (d) で検出される. 加速から検出までの時間を測定し, 飛行時間とイオン量の情報を得る.

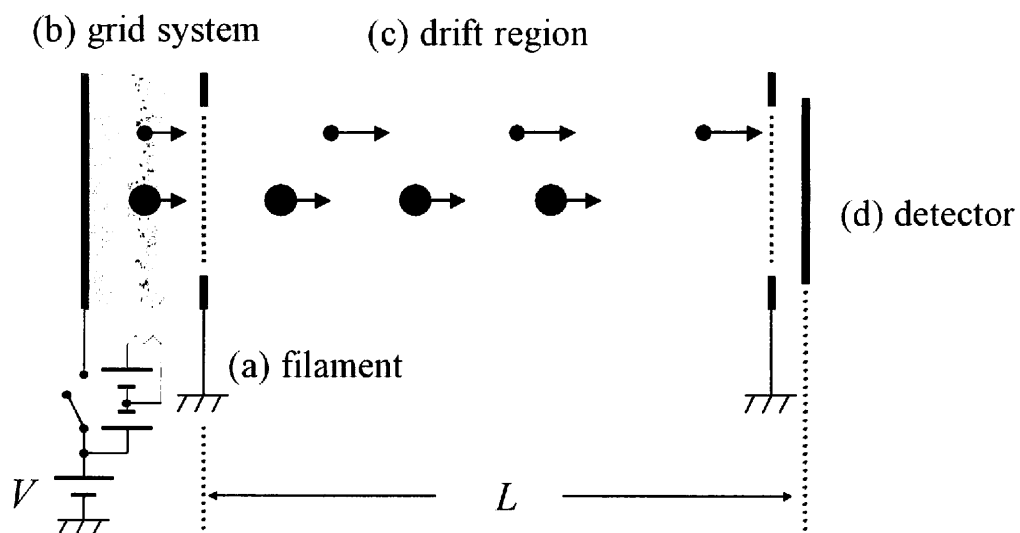


Fig.2-1 A schematic diagram of Time-of-Flight mass spectrometer.

2-2. Mass resolution

TOF/MS では質量分解能は次のように定義される.

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2\Delta t} \quad (2-3)$$

ここで T は飛行時間であり, Δt は通常飛行時間スペクトルのピーク半値幅 (FWHM) をとる. (2-3) 式から分解能を向上させるには飛行時間を延ばすか, Δt を小さくすればよいことがわかる. Δt を小さくする方法は数多く考案されており次のようなものがある. 二段加速法[2][3], タイムラグ法[4], 直交引出し法[5], 扇形電場[6]やイオンミラー[7]を用いる方法などがあげられる. 二段加速法と扇形電場を用いる方法は次の節で述べる. タイムラグ法, 直交引出し法はどちらもイオンの熱運動による飛行時間の拡がりを減らす方法である. イオンミラーを用いるとエネルギーのばらつきによる飛行時間の拡がりを収束させることが出来る.

一方で, 飛行時間を延ばすには飛行距離を伸ばすか, 加速電圧を低くする方法が考えられる. しかし加速電圧を低くした場合, イオン源から効率よくイオンを引出せないために感度の低下を招いたり, Δt が大きくなってしまいうので, 飛行距離を伸ばす方がよい.

2-3. Two stage acceleration

イオン源で生成されたイオンは空間的な分布を持つ. 電場方向に分布を持っていると, イオン源において獲得するエネルギーに違いが生じる. 検出器から遠い位置で生成したイオン (A) は, 検出器に近い方のイオン (B) に比べ, 同じ質量電荷比を持つにも関わらず速い速度を持つことになる. その結果, 速いイオンは遅いイオンにある位置で追いつく. この現象を空間収束という. しかしこの空間収束がでたらめな位置で満たされた場合には, 検出器に到着するイオンは時間的に拡がった状態になるので, Δt が大きくなり分解能が低下する. したがって分解能を向上させるには, 検出器の位置で空間収束を満たすようにする必要がある. Fig.2 はその様子をあらわした図である.

二段加速を行った場合の検出面で空間収束を満たす条件について考える. 各領域での飛行時間は次のように書ける.

イオン化領域:
$$T_s = \sqrt{\frac{2m}{qE_s}} \sqrt{s} \quad (2-4)$$

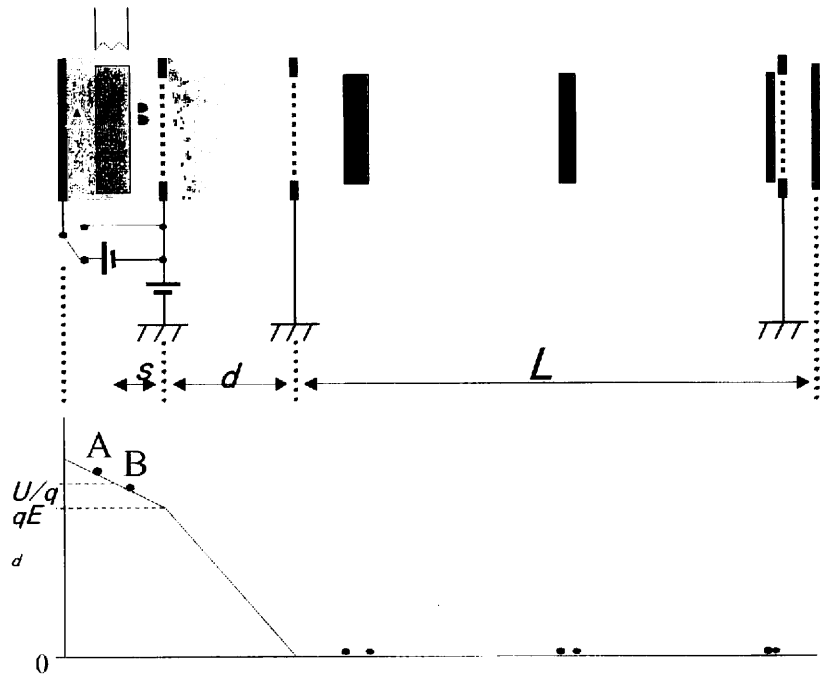


Fig.2-2 Two-stage acceleration

二段目の加速領域:
$$T_d = \frac{\sqrt{2m}}{qE_d} (\sqrt{U} - \sqrt{qsE_s}) \quad (2-5)$$

自由空間:
$$T_L = \sqrt{\frac{m}{2U}} L \quad (2-6)$$

したがって全飛行時間は s の関数として

$$T = T_s + T_d + T_L = T(s) \quad (2-7)$$

と書ける. 一次近似では, $\frac{dT(s)}{ds} = 0$ を満たすとき, 初期位置の違いによらず全飛行時間が同一になる. (2-4)-(2-6)式を用いて計算すると空間収束条件を満たす s, d, L, k の関係は次のように書ける.

$$L = 2sk^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{1}{k + k^{\frac{1}{2}}} \frac{d}{s} \right) \quad (2-8)$$

ここで $U = qsE_s + qdE_d$, $k = \frac{sE_s + dE_d}{sE_s}$, E_s はイオン化領域の電場の強さ, E_d は二段目の加速領域の電場の強さである. この収束条件は質量電荷比によらな

い. s, d はイオン源の構造で決まる. この場合も E_d/E_s を選ぶことで検出器の位置 L で空間収束を満たすことができる. なお一段加速の場合, $k=1$ となるので (2-8) 式に代入すると, $L=2s$ となる. しかしこの値は質量分析計として現実的ではないので, 本研究では二段加速法を用いた.

2-4. Electric sector field

Fig. 2-4.1に示すようにイオンが自由空間から扇形電場に入射し, 自由空間に出射する場合を考える. イオンの軌道方程式を解いて結像の条件を求めると次の等式が導ける.

$$\frac{r_0}{k} \sin k\phi + (l_1 + l_2) \cos k\phi - \frac{l_1 l_2}{r_0} k \sin k\phi = 0 \quad (2-9)$$

ここで l_1 (l_2) は物点 (像点) と扇形電場の入口 (出口) との距離, r_0 は扇形電場の中心軌道半径, x 方向では $k = \sqrt{2-c}$, y 方向では $k = \sqrt{c}$ と書いて

て, $c = \frac{r_0}{R}$, R は中心軌道を通る等電位線の曲率半径である.

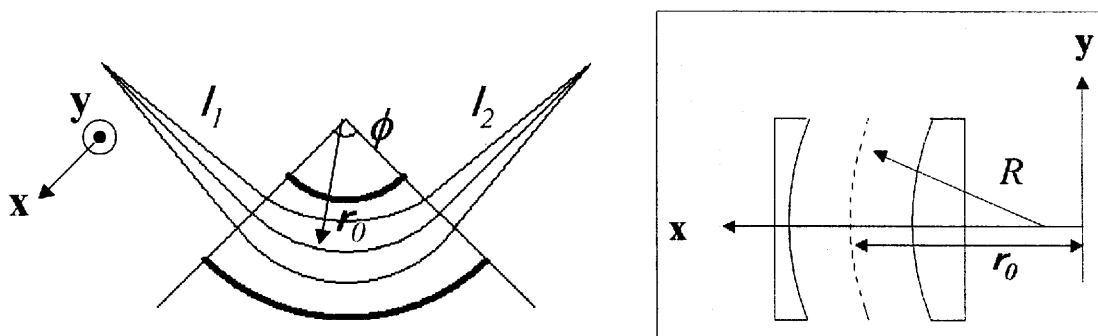


Fig. 2-4.1. Definition of physical parameters and cross section of an electric sector.

g を扇形電場の境界と焦点との距離とすると, g は $l_1 = \infty$ のときの l_2 であるから (2-9) 式より,

$$g = \lim_{l_1 \rightarrow \infty} l_2 = \lim_{l_1 \rightarrow \infty} \frac{l_1 \frac{r_0}{k} \cot k\phi + \frac{r_0^2}{k^2}}{l_1 - \frac{r_0}{k} \cot k\phi} = \frac{r_0 \cos k\phi}{k \sin k\phi} \quad (2-10)$$

と書ける. また対称性から $l_1 = h$ (主面と場の境界との距離) としたときには $l_2 = h$ となるので,

$$h = \frac{r_0(\cos k\phi - 1)}{k \sin k\phi} \quad (2-11)$$

となり、焦点距離は、

$$f = g - h = \frac{r_0}{k \sin k\phi} \quad (2-12)$$

である。(2-9) 式から l_1 , l_2 , g , f は

$$(l_1 - g)(l_2 - g) = f^2 \quad (2-13)$$

という関係があることが分かる。これは厚い光学レンズの Newton の公式である。このように l_1 , l_2 , c , ϕ , r_0 を適切に選ぶことにより、扇形電場にレンズ作用をもたせて質量分析計に用いることが出来る。

また飛行時間型質量分析計に用いると、エネルギーの拡がりによるパケット幅の増大を防ぐことが出来る。エネルギーの大きいイオンは外側の軌道を通り、エネルギーの小さいイオンは内側の軌道を通ることにより、検出器の位置に同時に到着させることが出来る。このように扇形電場を用いると角度、位置、エネルギーによるイオンの拡がりを空間的・時間的に収束させることが可能である。「MULTUM Linear plus」では9個の状態を同時に収束させている。

3.MUTUM Linear plus

3-1. concept

惑星探査用の機器は小型・軽量でかつ高性能を維持しなければならない。質量分析計についても同様である。磁場型質量分析計では、磁石を用いるためにその重量が重くなってしまふ。一方、飛行時間型質量分析計では必ずしも磁場を用いる必要は無いので、軽量の質量分析計を実現できる。また、検出質量範囲が原理上無限であり、質量走査を必要とせず高感度であるので惑星探査用の質量分析計として適している。

飛行時間型質量分析計の質量分解能は、 Δt が一定ならば飛行距離に比例することは第2章2-2で述べた。直線的に飛行距離を伸ばして装置が大きくなってしまつては探査機に搭載できなくなつてしまふ。小型・軽量で飛行距離を長くするためには閉じた軌道を複数回周回させればよい。しかし、周回中にイオンが空間・時間的に拡がっていつては感度・分解能の低下を招いてしまふ。そこで、完全時間・空間収束条件（以下パーフェクトフォーカスと呼ぶ）をみたすことが必要になってくる。そのような条件は次に述べる Transfer matrix 法によって記述すると理解しやすい。

3-2. Transfer matrix method

質量 m_0 、エネルギー U_0 、速度 $v_0 = (2U_0/m_0)^{1/2}$ を持つ optical axis を飛行するイオンを仮定し、任意の軌道を飛行するイオンの質量、エネルギー、速度をそれぞれ、 $m = m_0(1 + \gamma)$ 、 $U = U_0(1 + \delta)$ 、 $v = v_0((1 + \delta)/(1 + \gamma))^{1/2}$ と書く。

後者のイオン軌道は位置ベクトル $(x, \alpha, y, \beta, \gamma, \delta, l)$ を用いてあらわすこと

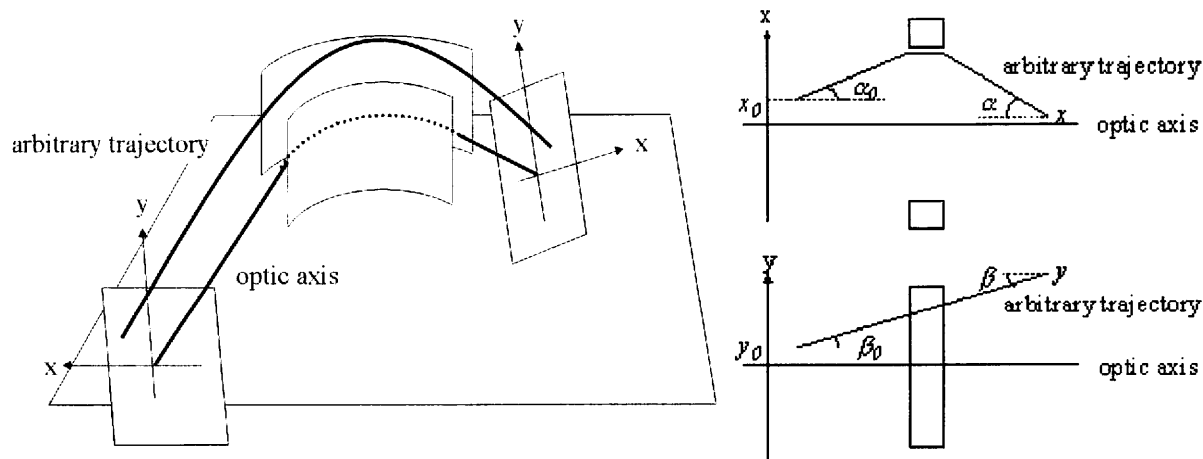


Fig.3-2.1. Definition of the elements of a ion optical vector

が出来る．位置ベクトルは光軸からの微小なずれである (Fig.3-2.1)．空間を飛行した後の位置ベクトル $(x, \alpha, y, \beta, \gamma, \delta, l)$ と最初の位置ベクトル $(x_0, \alpha_0, y_0, \beta_0, \gamma_0, \delta_0, l_0)$ の関係を Transfer matrix で記述する．一次近似の Transfer matrix と位置ベクトルの関係は次のように書ける．

$$\begin{bmatrix} x \\ \alpha \\ y \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle x|x \rangle & \langle x|\alpha \rangle & 0 & 0 & \langle x|\gamma \rangle & \langle x|\delta \rangle & 0 \\ \langle \alpha|x \rangle & \langle \alpha|\alpha \rangle & 0 & 0 & \langle \alpha|\gamma \rangle & \langle \alpha|\delta \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle y|y \rangle & \langle y|\beta \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle \beta|y \rangle & \langle \beta|\beta \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \langle l|x \rangle & \langle l|\alpha \rangle & 0 & 0 & \langle l|\gamma \rangle & \langle l|\delta \rangle & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_0 \\ \alpha_0 \\ y_0 \\ \beta_0 \\ \gamma_0 \\ \delta_0 \\ l_0 \end{bmatrix} \quad (3-1)$$

Transfer matrix の各要素は c-value (2章2-4), n-value, 扇形場の角度, 中心軌道半径, 飛行距離などで記述される．Transfer matrix は質量分析計を構成する各要素ごとに求められているので, 複雑な装置であっても各 Transfer matrix の積でその装置の Transfer matrix を求めることが出来る．

3-3. Perfect focus condition and MULTUM Linear plus

イオンは様々な, 位置・角度・エネルギーを持って飛行している．同一飛行空間を周回させる場合には収差によってイオンが広がってしまうと, 周回を重ねるにつれて分解能・感度の低下を招く．そこで, 周回を重ねてもイオンが空間的・時間的に広がらない光学系が必要になる．すなわち周回後のイオンが, 周回軌道に入射したときと同じ状態に戻ってこればよい．それゆえ, パーフェクトフォーカスの条件を Transfer matrix であらわすと次のようになる．

$$R = \begin{bmatrix} \pm 1 & \underline{0} & 0 & 0 & 0 & \underline{0} & 0 \\ \underline{0} & \pm 1 & 0 & 0 & 0 & \underline{0} & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 & \underline{0} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \underline{0} & \pm 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \underline{0} & \underline{0} & 0 & 0 & \langle l|\gamma \rangle & \underline{0} & 1 \end{bmatrix} \quad (3-2)$$

ここで $\underline{0}$ はゼロにしなければならない項で, 0は定義からゼロの項である．「MULTUM Linear plus」ではQレンズと扇形電場のみを用いているので,

$\langle x|\gamma\rangle=0$ と $\langle\alpha|\gamma\rangle=0$ は常に成り立つ. x 方向については, 方向収束 $\langle x|\alpha\rangle=0$, エネルギー収束 $\langle x|\delta\rangle=0$, 像倍率については反転していても良いので $\langle x|x\rangle=\pm 1$, 角度についても $\langle\alpha|x\rangle=0$, $\langle\alpha|\delta\rangle=0$, $\langle\alpha|\alpha\rangle=\pm 1$. y 方向についても同様に, 方向収束 $\langle y|\beta\rangle=0$, 像倍率 $\langle y|y\rangle=\pm 1$, 角度に関しても $\langle\beta|y\rangle=0$, $\langle\beta|\beta\rangle=\pm 1$ である. 飛行時間は x , α , δ によらず収束しなければならないので, $\langle l|x\rangle=\langle l|\alpha\rangle=\langle l|\delta\rangle=0$ となる. このように, パーフェクトフォーカスを満たすには9個の項を同時にゼロにしなければならない. これは非常に困難ではあるが, 質量分析計を構成する扇形電場やQレンズを対称に配置することによって比較的容易に9個の収束条件を満たす光学系を見つけることができる[8][9].

周回部のイオン光学系「MULTUM」の模式図を Fig. 3-3.1 に transfer matrix と各部分のパラメーターを Table. 3-3.1 に示す. 各パラメーターについては参考文献[10]に詳しい. パーフェクトフォーカスは4つの扇形電場と8つのQレンズで, 1周単位で満たされている. x 方向に関しては0.5周単位でも満たされている.

また周回部へのイオンの入出射のために, 直線型の飛行時間型質量分析計を組み合わせている (Fig. 3-3.2). この光学系を「MULTUM Linear plus」と呼んでいる. 直線部分でのイオンの空間的な広がりを収束させるためにQレンズトリプレットを用いている. 周回部内のQレンズトリプレットは印加電

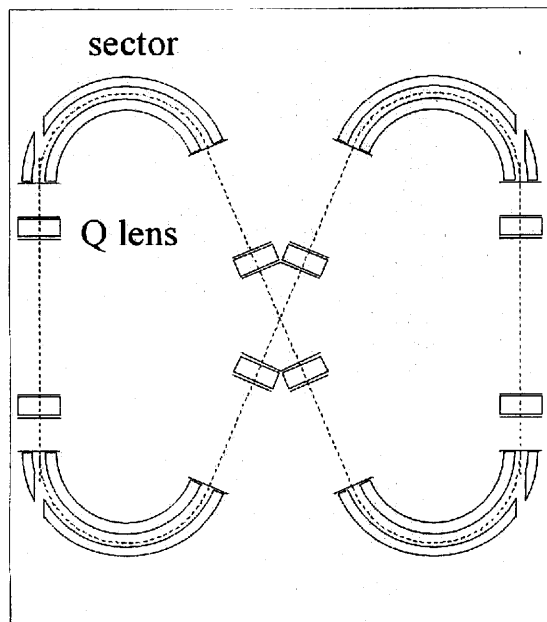


Fig. 3-3.1.
The ion optical system of “MULTUM”.

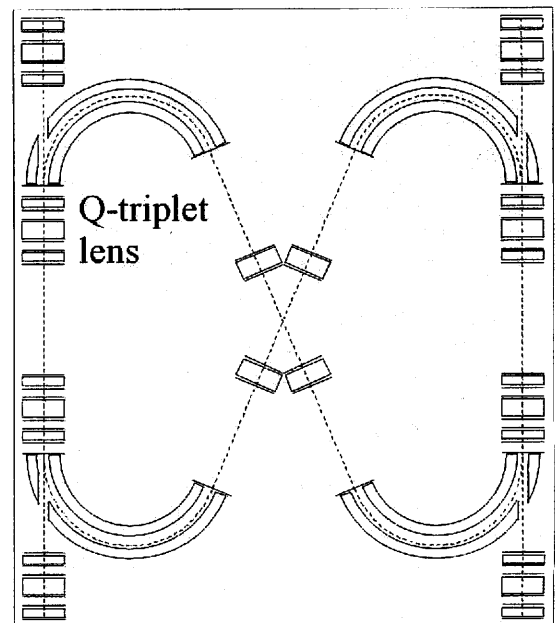


Fig. 3-3.2.
The ion optical system of “MULTUM Linear plus”

```

Drift Space          DL = 0.0461
Electrostatic Q-lens entrance      QR= 0.0050  NQ1= 2
Electrostatic Q-lens               QKE=-36.1600  QLE= 0.0100
Electrostatic Q-lens exit          QR= 0.0050  NQ2= 2
Drift Space          DL = 0.0218
Toroidal ESA entrance  RO1= 0.0000  GAP= 0.0038  NE1= 2
Toroidal ESA          AE = 0.0500  WE = 156.87  C1 = 0.0000  C2 = 0.0000
Toroidal ESA exit     RO2= 0.0000  GAP= 0.0038  NE2= 2
Drift Space          DL = 0.0661
Electrostatic Q-lens entrance      QR= 0.0050  NQ1= 2
Electrostatic Q-lens               QKE=-21.0220  QLE= 0.0100
Electrostatic Q-lens exit          QR= 0.0050  NQ2= 2
Drift Space          DL = 0.0300
Deflection Is In Reverse Sense
Drift Space          DL = 0.0300
Electrostatic Q-lens entrance      QR= 0.0050  NQ1= 2
Electrostatic Q-lens               QKE=-21.0220  QLE= 0.0100
Electrostatic Q-lens exit          QR= 0.0050  NQ2= 2
Drift Space          DL = 0.0661
Toroidal ESA entrance  RO1= 0.0000  GAP= 0.0038  NE1= 2
Toroidal ESA          AE = 0.0500  WE = 156.87  C1 = 0.0000  C2 = 0.0000
Toroidal ESA exit     RO2= 0.0000  GAP= 0.0038  NE2= 2
Drift Space          DL = 0.0218
Electrostatic Q-lens entrance      QR= 0.0050  NQ1= 2
Electrostatic Q-lens               QKE=-36.1600  QLE= 0.0100
Electrostatic Q-lens exit          QR= 0.0050  NQ2= 2
Drift Space          DL = 0.0461
Drift Space          DL = 0.0461
Electrostatic Q-lens entrance      QR= 0.0050  NQ1= 2
Electrostatic Q-lens               QKE=-36.1600  QLE= 0.0100
Electrostatic Q-lens exit          QR= 0.0050  NQ2= 2
Drift Space          DL = 0.0218
Toroidal ESA entrance  RO1= 0.0000  GAP= 0.0038  NE1= 2
Toroidal ESA          AE = 0.0500  WE = 156.87  C1 = 0.0000  C2 = 0.0000
Toroidal ESA exit     RO2= 0.0000  GAP= 0.0038  NE2= 2
Drift Space          DL = 0.0661
Electrostatic Q-lens entrance      QR= 0.0050  NQ1= 2
Electrostatic Q-lens               QKE=-21.0220  QLE= 0.0100
Electrostatic Q-lens exit          QR= 0.0050  NQ2= 2
Drift Space          DL = 0.0300
Deflection Is In Reverse Sense
Drift Space          DL = 0.0300
Electrostatic Q-lens entrance      QR= 0.0050  NQ1= 2
Electrostatic Q-lens               QKE=-21.0220  QLE= 0.0100
Electrostatic Q-lens exit          QR= 0.0050  NQ2= 2
Drift Space          DL = 0.0661
Toroidal ESA entrance  RO1= 0.0000  GAP= 0.0038  NE1= 2
Toroidal ESA          AE = 0.0500  WE = 156.87  C1 = 0.0000  C2 = 0.0000
Toroidal ESA exit     RO2= 0.0000  GAP= 0.0038  NE2= 2
Drift Space          DL = 0.0218
Electrostatic Q-lens entrance      QR= 0.0050  NQ1= 2
Electrostatic Q-lens               QKE=-36.1600  QLE= 0.0100
Electrostatic Q-lens exit          QR= 0.0050  NQ2= 2
Drift Space          DL = 0.0461

```

A-MATRIX

| | x | α | γ | δ | xx | x α | xy | x δ | $\alpha\alpha$ | $\alpha\gamma$ |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|------------|--------------|------------|----------------|----------------|
| x | 0.99997 | -0.00003 | 0.00000 | 0.00002 | 0.36379 | 41.32706 | 0.00000 | -0.00425 | 0.00143 | 0.00000 |
| α | 0.00230 | 0.99996 | 0.00000 | 0.00005 | -0.15294 | -0.67270 | 0.00000 | -138.66237 | -20.65630 | 0.00000 |
| T | 0.00010 | 0.00000 | 0.64177 | 0.00000 | -118.47670 | 0.02916 | 0.00005 | 4.91923 | -0.03545 | 0.00000 |
| | $\alpha\delta$ | $\gamma\gamma$ | $\gamma\delta$ | $\delta\delta$ | yy | y β | $\beta\beta$ | | | |
| x | 0.15697 | 0.00000 | 0.00000 | -0.00001 | 0.00001 | -0.00301 | 0.00000 | | | |
| α | 0.01607 | 0.00000 | 0.00000 | -1.31361 | -0.00021 | 0.00000 | -0.00003 | | | |
| T | -0.00070 | -0.16044 | 0.00000 | 0.33455 | 60.12567 | -0.00001 | 0.20528 | | | |
| | y | β | | | | | | | | |
| y | -0.99996 | 0.00000 | | | | | | | | |
| β | 0.00052 | -0.99998 | | | | | | | | |

Total length = 1.284

Table 3-3.1. Physical parameters and the total transfer matrix of "MULTUM".

圧をかえることによって、「MULTUM」のQレンズとしても用いることができる。

コンピュータプログラム「TRIO-DRAW」[7]を用いてシミュレーションした「MULTUM Linear plus」のイオン軌道を Fig. 3-3.3 に示す。図の棒線1～2内がイオン光学系「MULTUM」に相当するである。イオン源を出たイオンはQレンズトリプレット二組を通過し周回部に入射する。イオンは棒線1～2の飛行空間で周回を重ね、点線部または棒線2から出射しQレンズトリプレット二組を通過し検出器に至る。参考のために「MULTUM Linear plus」の Transfer matrix を Table. 3-3.2 に示す。

A-MATRIX

| | x | α | γ | δ | xx | x α | x γ | x δ | $\alpha\alpha$ | $\alpha\gamma$ |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------|------------|--------------|------------|----------------|----------------|
| x | 0.99844 | -0.00004 | 0.00000 | -0.00002 | -0.36741 | -43.54789 | 0.00000 | -0.00290 | -0.00167 | 0.00000 |
| α | 0.00228 | 0.99844 | 0.00000 | -0.00005 | 0.12951 | 0.63596 | 0.00000 | -52.36781 | 21.76635 | 0.00000 |
| T | -0.00009 | 0.00000 | 0.89613 | -0.21436 | -28.32325 | 0.02897 | -0.00005 | -4.65554 | 0.35873 | 0.00000 |
| | $\alpha\delta$ | $\gamma\gamma$ | $\gamma\delta$ | $\delta\delta$ | yy | y β | $\beta\beta$ | | | |
| x | -0.19279 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00002 | -0.00001 | 0.00001 | 0.00000 | | | |
| α | 0.01607 | 0.00000 | 0.00000 | -1.31361 | 0.00011 | 0.00000 | 0.00004 | | | |
| T | 0.00074 | -0.21403 | -0.10718 | 0.49532 | 253.43349 | 0.00731 | 0.84392 | | | |
| | y | β | | | | | | | | |
| y | -0.99846 | 0.00000 | | | | | | | | |
| β | 0.00044 | -0.99846 | | | | | | | | |

Total length = 1.7122

Table. 3-3.2. The total transfer matrix of “MULTUM Linear plus” .

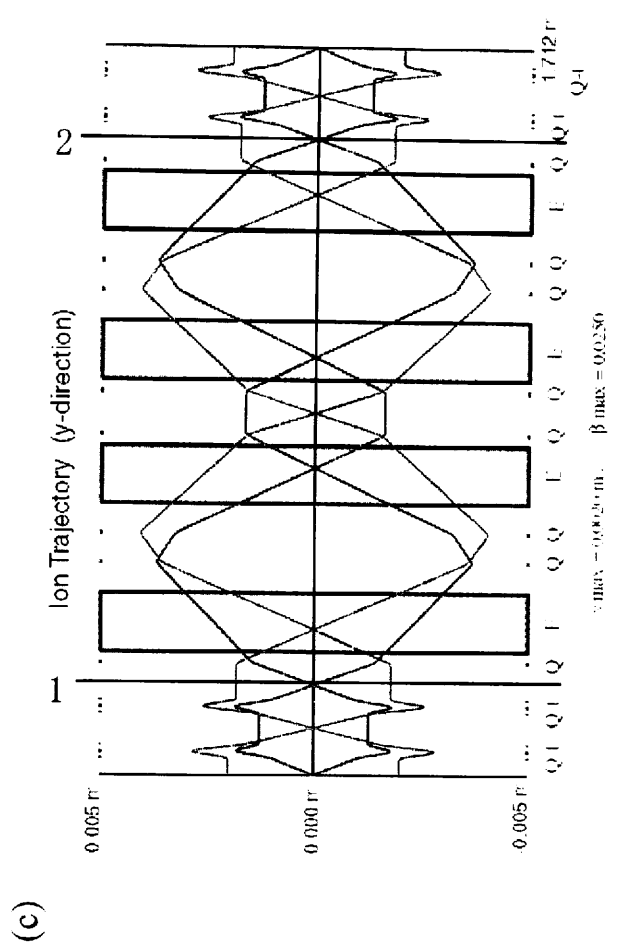
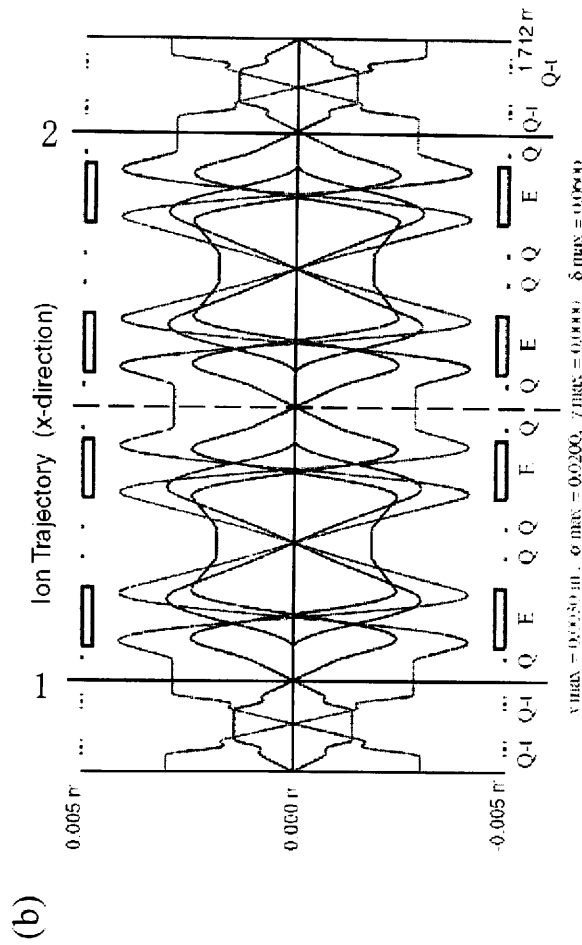
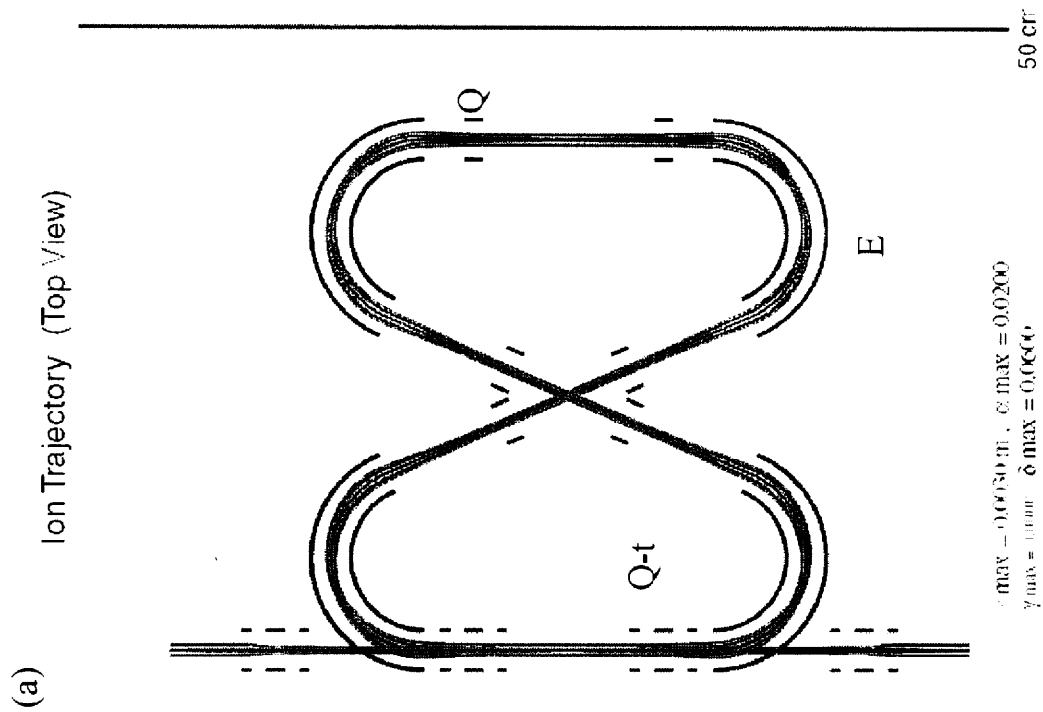


Fig. 3-3.3. The ion trajectories of “MULTUM Linear plus” for 1 cycle plus linear mode. (a) top view, (b) x direction, (c) y direction, where E is cylindrical electric sector, Q is quadrupole lens, Q-t is quadrupole triplets lens.

また飛行時間の収束性を示したのが Fig. 3-3.4 である. 飛行時間も 0.5 周単位で完全収束している. このように空間・時間に関して収差をなくすことによってイオン透過率・ Δt を一定に保ったまま飛行時間を伸ばすことが可能である.

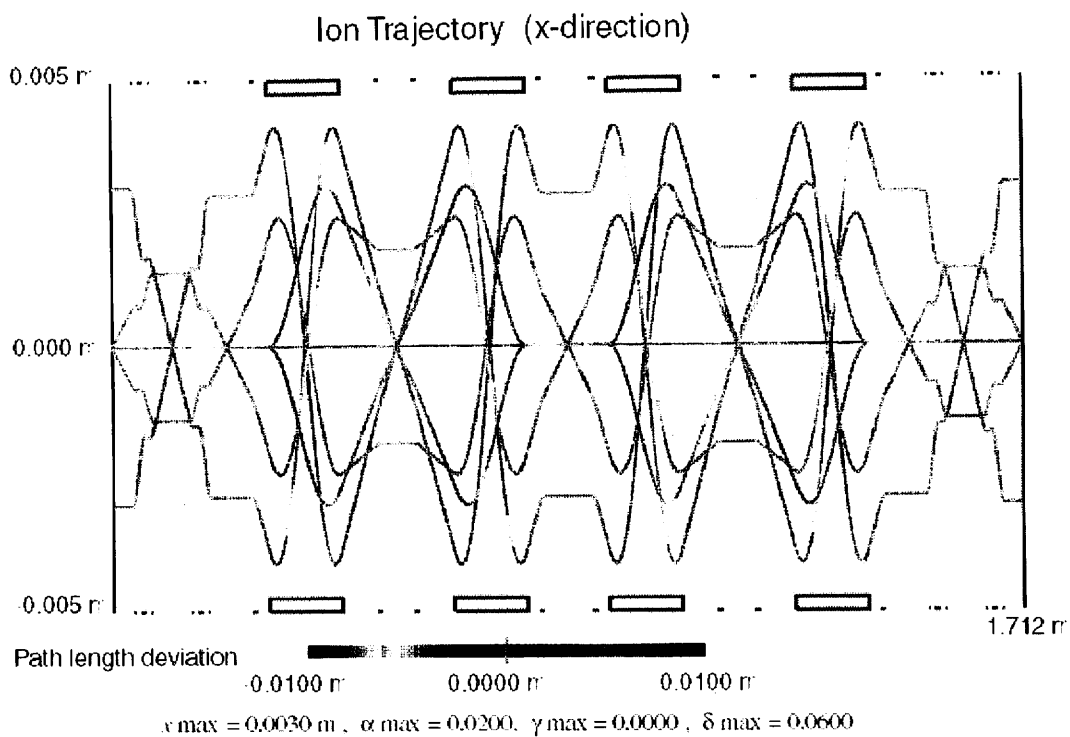


Fig. 3-3.4. A schematic drawing of flight path length deviation.

4. Instruments and Operation system

4-1. Instruments

Ion source

Wiley and McLaren タイプの二段加速 EI イオン源を用いた。イオン源のサイズは、イオン化領域は 6 mm，二段目の加速領域は 8 mm である。「MULTUM Linear plus」では周回部においては完全空間・時間収束しているが、直線部分においては飛行時間のエネルギー収束性がないため、二段加速イオン源でエネルギー収束させる必要がある。

MULTUM Linear plus

分析部「MULTUM Linear plus」の概略図と写真を Fig. 4-1.1, Fig. 4-1.2 に示す。扇形電場の中心軌道半径は 50 mm，偏向角 156.87° ，周回部の飛行距離は 1.284 m である。Q レンズは内接円の半径が 5 mm，長さ 10 mm である。また直線部は 0.428 m である。Q レンズ，円筒電極などはすべて 400 mm \times 400 mm のプレート上に固定されていて，600 mm \times 700 mm \times 200 mm の真空容器内に収められている。 α -slits と β -slits は図の位置に配置してある。

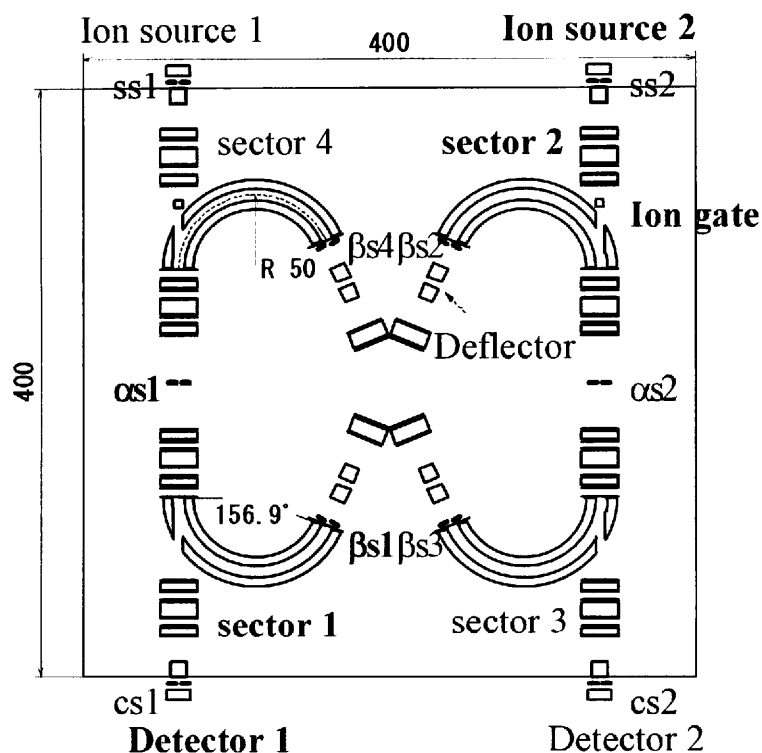


Fig. 4-1.1. A schematic drawing of “MULTUM Linear plus”.

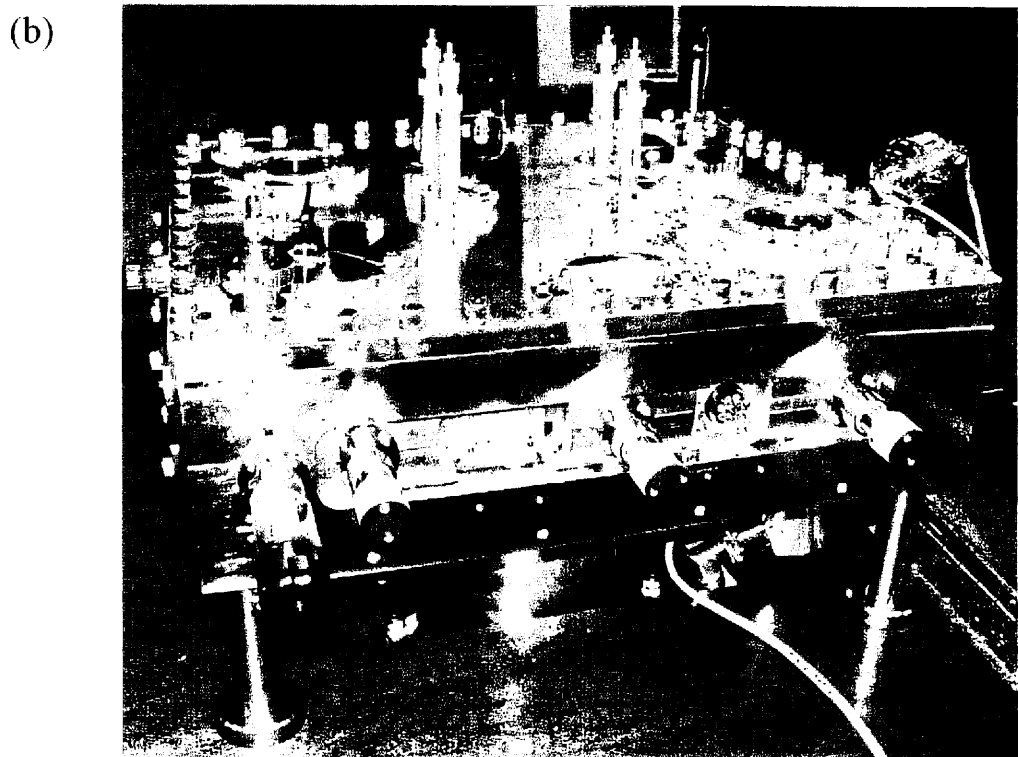
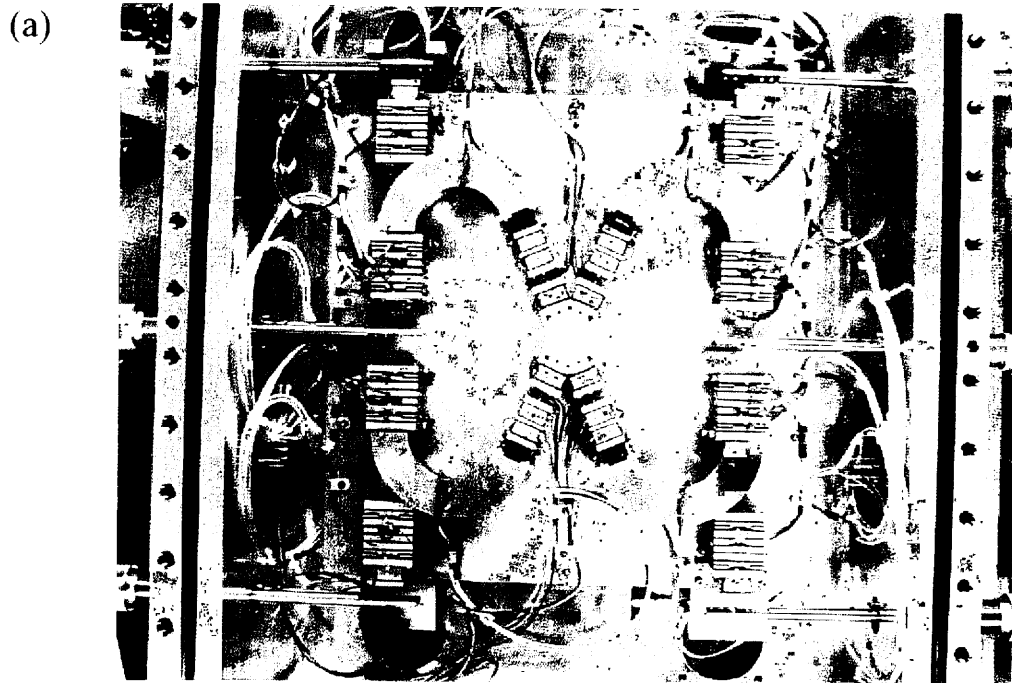


Fig. 4-1.2. Photo of "MULTUM Linear plus" (a) in the vacuum chamber and (b) its appearance.

Detector

検出器は Fig. 4-1.1 の detector 1 の位置にとりつけてある二段のマイクロチャンネルプレート (MCP) (F4655-10, Hamamatsu, Shizuoka, Japan) を用いた.

Data acquisition

MCPに入射したイオンは電子に変換され, 約 10^5 倍に増幅される. その電流をデジタルオシロスコープ (LC564A, LeCroy Japan, Osaka, Japan) に取り込み適宜処理し, コンピューターに取り込む. サンプルングレート, 加算回数, 縦軸のレンジなど実験精度に関わる値を, 実験の目的に応じて適切に選んだ.

4-2. Operation system

「MULTUM Linear plus」電場電圧の切り替えタイミングの模式図を Fig. 4-2.1 に示す. oscillator (FG-350, IWATSU ELECTRIC CO, LTD) で繰り返しの周期を決めて, digital pattern generator (CompuGen T30, Gage Applied Sciences, Montreal, Canada) に入力する. digital pattern generator から電圧の切り替えタイミングの信号を, イオン源, イオンゲート, セクター電極, Q レンズの各パルサーに入力する.

以下 Fig. 4-2.1 の ion source 2 と detector 1 を用いた場合について述べる. イオンをパルス電圧で加速する. このときのパルスは同時にデジタルオシロスコープに入力され, トリガーとなり飛行時間を計測し始める. 周回部では, 周回を重ねると軽いイオンが重いイオンを追い抜いてしまい, スペクトルが煩雑になる. これを防ぐために, イオンが周回軌道に入射する前にイオンゲート追い抜きのおこらない範囲のイオンのみ周回部へ入射させる. イオンを周回部に入射させるときは sector 2 は接地電位である. その後イオンは sector 3, sector 4 を経て sector 1 に至る. sector 3, sector 4 は常に一定の電圧を印加してある. sector 1 には初め電圧を印加しておく. イオンが sector 2 に戻ってくるまでに sector 2 に電圧を印加すれば, その後イオンは周回を重ねることが出来る. 希望の周回を重ねた後, sector 1 を接地電位にすることで, イオンは周回部を出射し検出器に至る. sector の電圧を切り替える際に Q レンズの電圧も同時に切り替える. 入出射の時は Q レンズトリプレット, 周回中は Q レンズとなる電圧に切り替える.

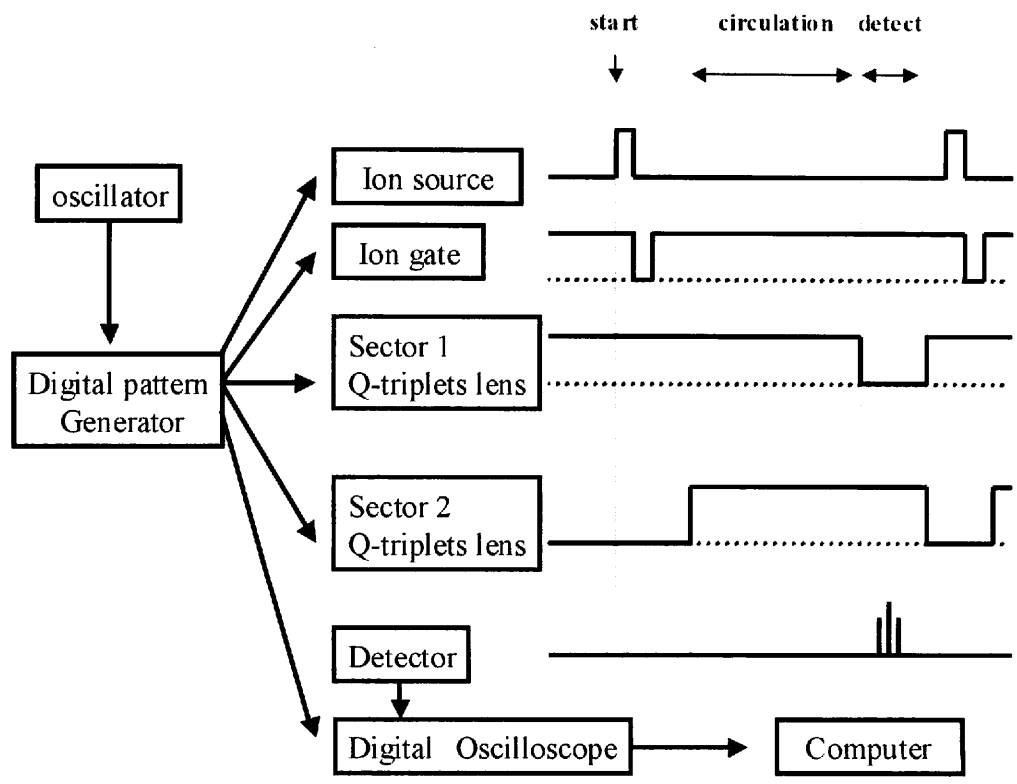
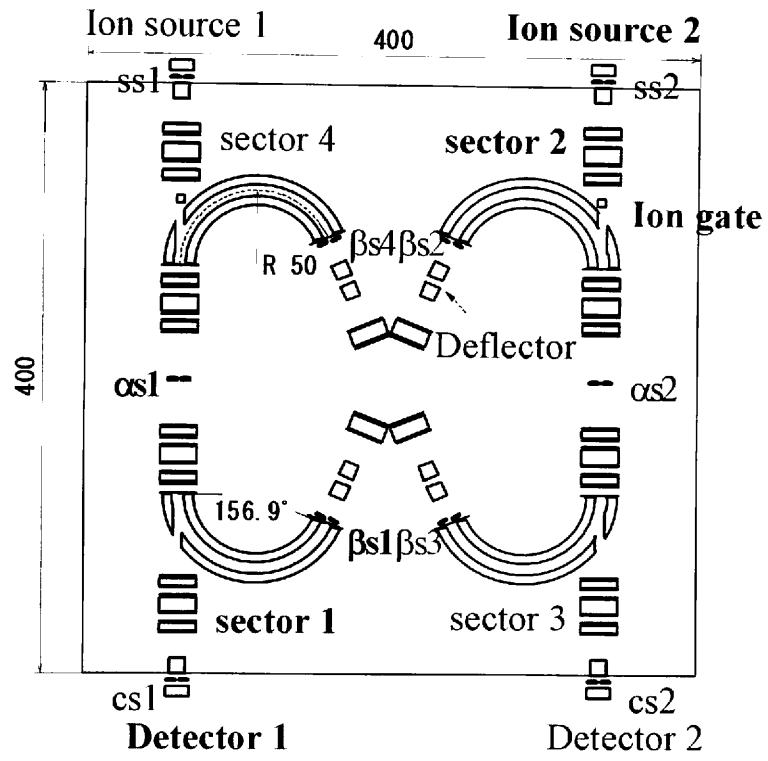


Fig. 4-2.1. A schematic diagram of "MULTUM Linear plus" and block diagram of pulse control system.

5. Experimental

本研究において、マルチターン飛行時間型質量分析計「MULTUM Linear plus」の性能評価として、エネルギー収差が分解能に及ぼす影響・質量較正法・同位体比測定法について検討した。以下それぞれについて順に述べる。

5-1. Mass resolution

これまでに周回数が増える（飛行距離が伸びる）につれて分解能が向上していくことが確認され、100周回後に分解能1.8万を達成していた[12]。しかし、それ以上分解能は向上しなかった。

イオン光学の計算より、分解能が頭打ちした理由としてエネルギーの高次収差の影響が考えられる。そこで今回、エネルギースリットを狭めてイオンのエネルギー幅を制限して更に分解能が向上するか実験を行った。

Measurement of N_2 and CO

大気と一酸化炭素の測定を試料として実験を行った。一酸化炭素の混合ガスをリークバルブを通してイオン源に導入し、EIでイオン化を行った。実験条件は以下の通りである。

| parameter | value | unit |
|------------------------------|----------------------|---------|
| filament current | 4.14 | A |
| electron energy | 70 | eV |
| through current | 220 | μA |
| pulse voltage | 230 | V |
| float voltage | 1330 | V |
| vacuum pressure | 6.9×10^{-5} | Pa |
| vacuum pressure (background) | - | Pa |

オシロスコープのサンプリングレートは4GS/s. 100Hzの繰り返し測定を行った。5000回の加算平均を取った。

Result and Discussion

β スリットはエネルギーの拡がりを切る位置に取り付けてある (Fig.3-3.3, Fig.3-3.5)。今回 $\beta s1$ の幅をかえて N_2^+ と CO^+ の飛行時間スペクトルを0.5から201.5周までとった。Fig.5-1.1に各スリット幅での51.5周の飛行時間ス

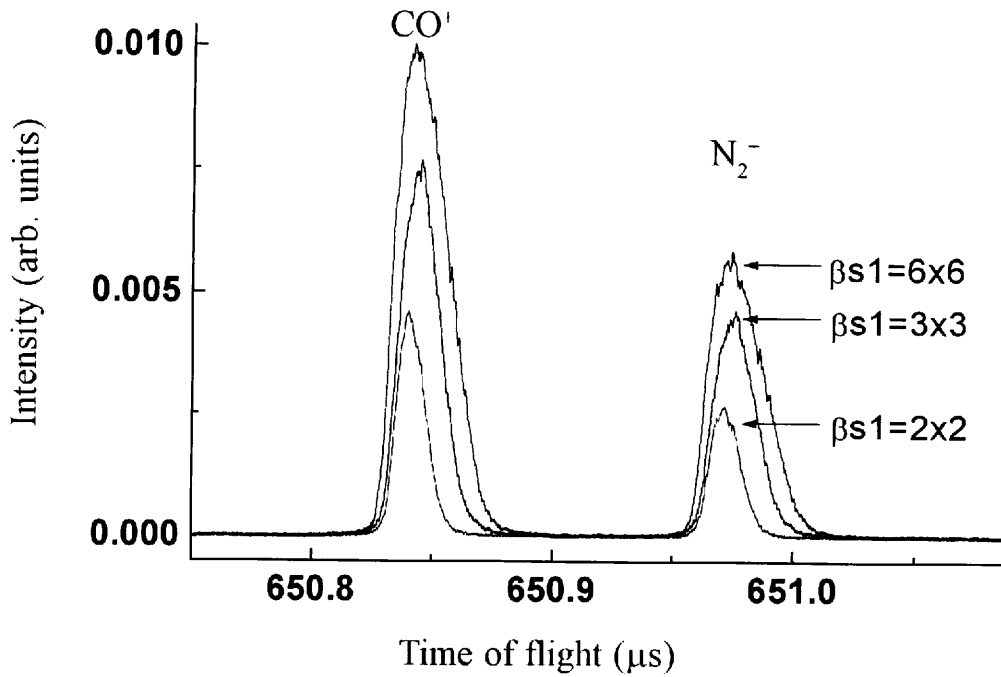


Fig.5-1.1. TOF spectra of N_2^+ and CO^+ after 51.5 cycles with changing the width of β_{s1} .

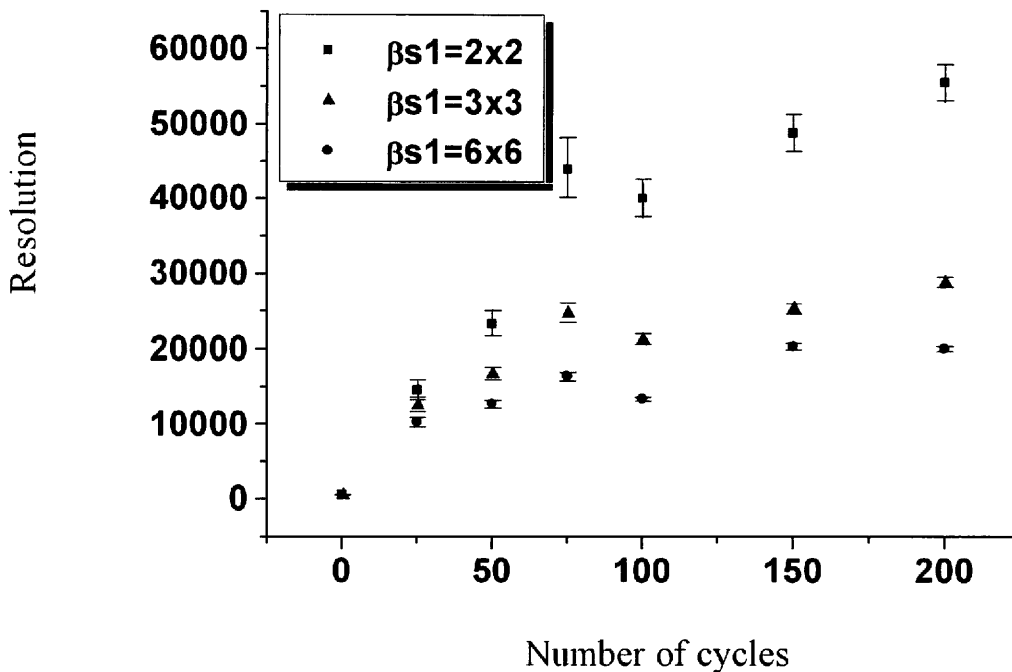


Fig.5-1.2. The relation between the number of cycles and mass resolution of N_2^+ from 0.5 cycles to 201.5 cycles with changing the width of β_{s1} .

ベクトルを, Fig.5-1.2に周回数と分解能 (N_2^+ のFWHMで定義) の関係を示す. $\beta s_1=6 \times 6$ のときの分解能は過去の実験と一致した. βs_1 の幅を狭めることによって分解能が向上し, $\beta s_1=2 \times 2$ のとき, 201.5周後に分解能55000を達成した. この実験結果についてイオン光学系のシミュレーションと比較検討した.

(2-3)式をイオンの飛行距離を用いてあらわすと,

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2\Delta l} = \frac{L/v}{2\Delta l/v} = \frac{L}{2\Delta l} \quad (5-1.1)$$

ここで v は中心軌道を通るイオンの速度である.

一方 $\Delta l = \langle l|x \rangle x_0 + \langle l|\alpha \rangle \alpha_0 + \langle l|\delta \rangle \delta_0 + l_{2nd} + \dots$ と書けるが, 「MULTUM Linear plus」の場合一次の項は収束している (ゼロ) ので最初のイオンパケット幅を Δl_i とし て二次項まで考えると, $\Delta l = l_{2nd} + \Delta l_i v$ と書ける. l_{2nd} は次のように書ける.

$$\begin{aligned} l_{2nd} = & \langle l|xx \rangle x_0^2 + \langle l|x\alpha \rangle x_0\alpha_0 + \langle l|x\delta \rangle x_0\delta_0 \\ & + \langle l|\alpha\alpha \rangle \alpha_0^2 + \langle l|\alpha\delta \rangle \alpha_0\delta_0 + \langle l|\delta\delta \rangle \delta_0^2 \\ & + \langle l|yy \rangle y_0^2 + \langle l|y\beta \rangle y_0\beta_0 + \langle l|\beta\beta \rangle \beta_0^2 \end{aligned}$$

Transfer matrix の係数の値を代入すると,

$$\begin{aligned} l_{2nd} = & -118.477x_0^2 + 0.029x_0\alpha_0 + 4.919x_0\delta_0 \\ & - 0.035\alpha_0^2 + 0.335\delta_0^2 \\ & + 60.126y_0^2 + 0.205\beta_0^2 \end{aligned} \quad (5-1.2)$$

また定義より $\langle l|\gamma \rangle = \frac{L}{2}$ であるので N 周回したときの分解能は次のように書ける.

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{\langle l|\gamma \rangle \times N}{l_{2nd} \times N + \Delta l_i v} \quad (5-1.3)$$

ソーススリット幅より, $x_{0,max} = \pm 0.00025m$, $y_{0,max} = \pm 0.0005m$, $\alpha_{0,max} = \beta_{0,max} = \pm 0.005rad$, である. イオンの加速電圧より $\delta_{0,max} = \pm 0.076$ である. Δl_i は 0.5 周のピーク半値幅から 11ns と見積もった.

(5-1.2) 式より l_{2nd} を与える主要な項は δ_0^2 であり, 他の項より 2桁大きい しかし, $\delta_{0,max} = \pm 0.076$ を代入すると分解能は 400 になってしまい, 実験結

果とかけはなれている. Fig.5-1.3に周回数とイオン強度の関係を示した. 真空チャンバー内の真空度から考えると, 最初のイオン量の減少は説明できない. つまり最初, 数周程度では入射時に大きな拡がりをもったイオンが電極にぶつかって失われると考えられる. 周回を重ねているイオンのエネルギー幅は狭いといえる. $x_{0,max} = \pm 0.00025m$, $y_{0,max} = \pm 0.0005m$, $\alpha_{0,max} = \beta_{0,max} = \pm 0.005rad$ を (5-1.2) 式に代入して I_{2nd} をもとめ, (5-1.3) 式を $\beta s1 = 6 \times 6$ のときの実験結果にあわせて δ を見積もると, $\delta_{max} = \pm 0.009$ となる. イオン

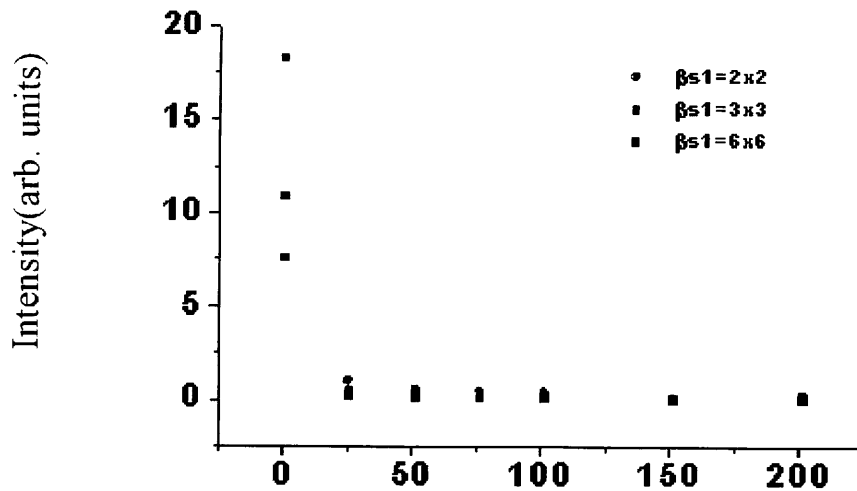


Fig.5-1.3. The relation between the number of cycles and intensity of ions.

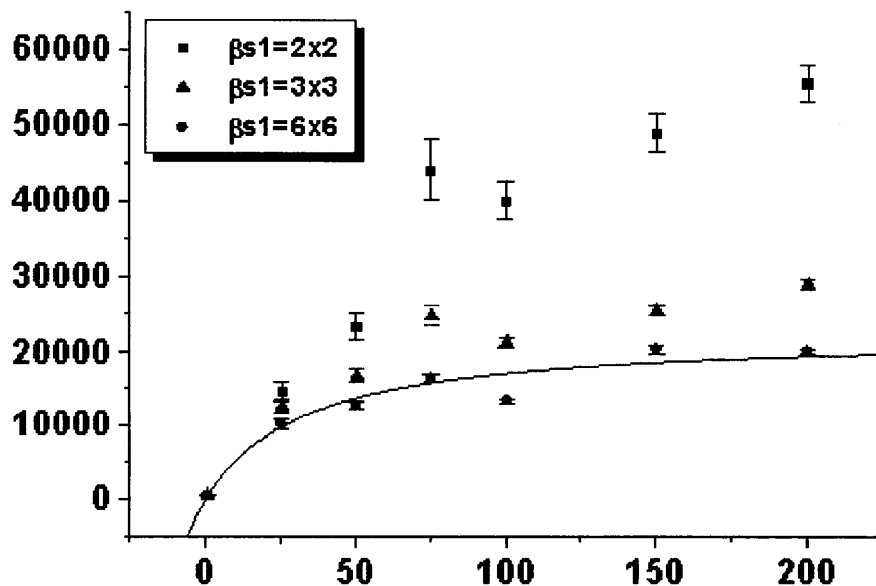


Fig.5-1.4. Result of calculated mass resolution and experimental result.

源内での拡がりに直すと $\pm 0.035\text{mm}$ となる. イオン源の幅が 6mm なので妥当な値であるといえる. δ_0 のみ考えた場合スリット幅を狭めたときには分解能は δ_0^2 に比例するが, 今回の実験結果ではそのような値を示さなかった. これは δ_0 が小さくなってくると他の項が I_{2nd} に寄与してくるという可能性がある. またパーフェクトフォーカスが満たされていない場合一次項の影響が考えられるが, 現在の装置ではそれを確かめることはできなかった.

筆者はさらに分解能を向上させるために, 以下の条件で実験を行った.

| parameter | value | unit |
|------------------------------|---------------------------------|---------------|
| filament current | 4.14 | A |
| electron energy | 75 | eV |
| through current | 200 | μA |
| pulse voltage | 417 | V |
| float voltage | 1300 | V |
| vacuum pressure | $6.2\text{-}6.6 \times 10^{-5}$ | Pa |
| vacuum pressure (background) | 3.3×10^{-5} | Pa |

オシロスコープのサンプリングレートは 2GS/s . 飛行時間の測定は毎秒100回. 5000回の加算平均を取った. $\alpha s1=0.45$, $\beta s1=2 \times 2$, $\beta s1=6 \times 6$ として N_2^+ と CO^+ の飛行時間スペクトルを 1.5 から 501.5 周までとった (Fig. 5-1.6).

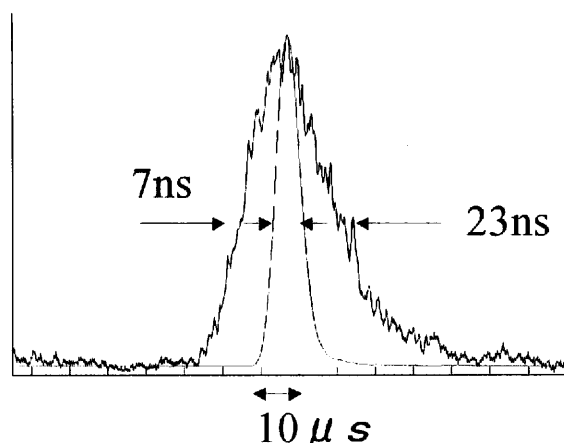


Fig. 5-1.5. A Comparison peak of N_2^+ with space focusing condition and non focusing condition.

二段加速の収束条件を満たさない加速電圧比にすることによってイオン強度、分解能ともに飛躍的に向上した。Fig. 5-1.5は201.5周のときの N_2^+ のピークを比較したものである。ピーク幅の比較がしやすいように二段加速の収束条件を満たすピークの高さを32倍に拡大した。また飛行時間と分解能の関係をFig. 5-1.7に示す。先の実験では $\beta_{s1}=6 \times 6$ のばあい76.5周回後の分解能15000に対し、この実験では56000であった。また501.5周回させることに成功し分解能220000を達成した。 $\beta_{s1}=2 \times 2$ にした場合には501.5周回後には飛行時間型質量分析計では世界最高となる分解能350000を達成した。また周回を重ねてもピークのFWHMは殆ど変わらず7~9nsであった。今回なぜこのような高分解能を得ることが出来たか未だ結論に達していない。一つの要因としてターンアラウンドタイムが考えられるのでそれについて述べる。

turn around time

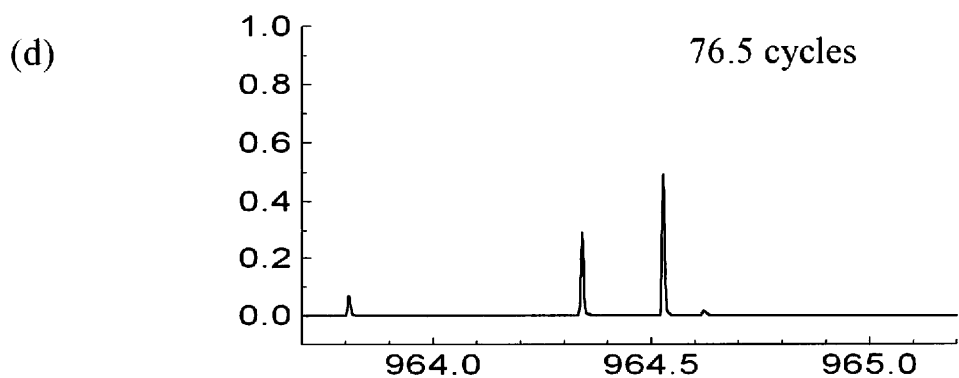
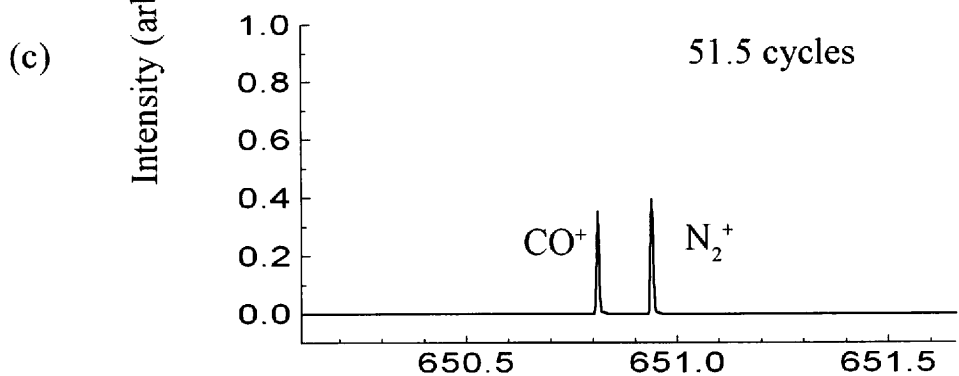
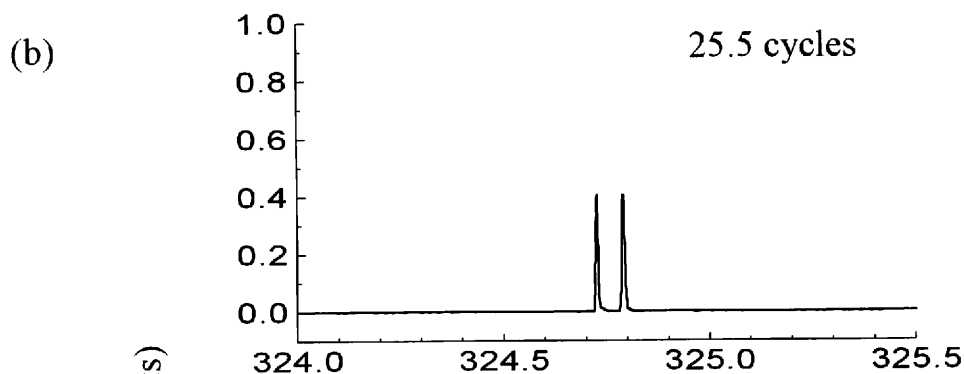
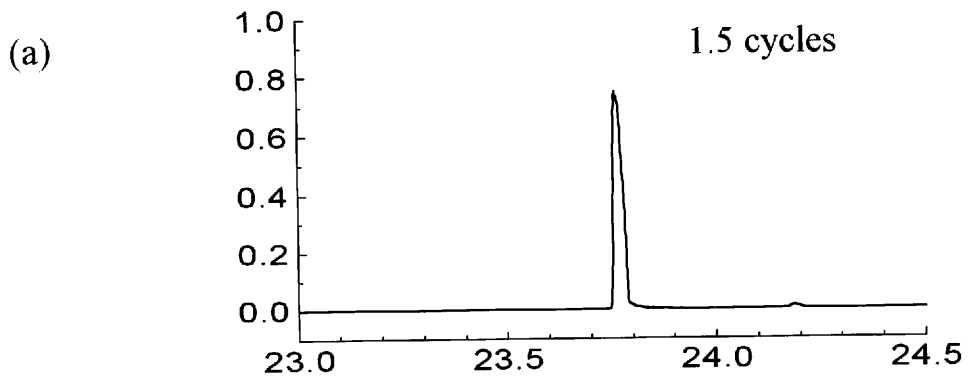
イオン源内でのイオンの熱運動を考える。イオンはあらゆる方向に、

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}mv^2 \quad (5-1.5)$$

の運動エネルギーをもっている。 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。ここで簡単のため、等ポテンシャル面にあり、熱運動による電場方向の速度が互いに逆向きのイオンを考える。電場と逆向きの速度を持つイオンはその向きをかえて、初期位置に戻ってくるまでにある時間を要する。この時間をターンアラウンドタイムと呼ぶ。同じ加速エネルギーを持つイオンはこの時間間隔だけ離れて飛行することになる。パルス電圧が理想的に立ち上がるとすると、ターンアラウンドタイムは次のように書ける。

$$t = \frac{1}{qE} \sqrt{3mkT} \times 2 \quad (5-1.6)$$

E は電場強度、 m はイオンの質量、 q はイオンの電荷である。 $E=230/0.006$ V/m, $T=400$ K, $m/z=28$ の場合について求めると9.0 nsとなる。501.5周回まで周回させた場合は $E=417/0.006$ V/mなので、このとき5.0 nsとなる。他の条件が全く同じ時にピークが5.0 ns細くなるということである。このターンアラウンドタイムによる飛行時間の拡がり(5-1.3)式の Δt_i に寄与するものである。 Δt_i が4.0ns減ったとしても上記の分解能を説明することはできない。



Time of flight (μs)

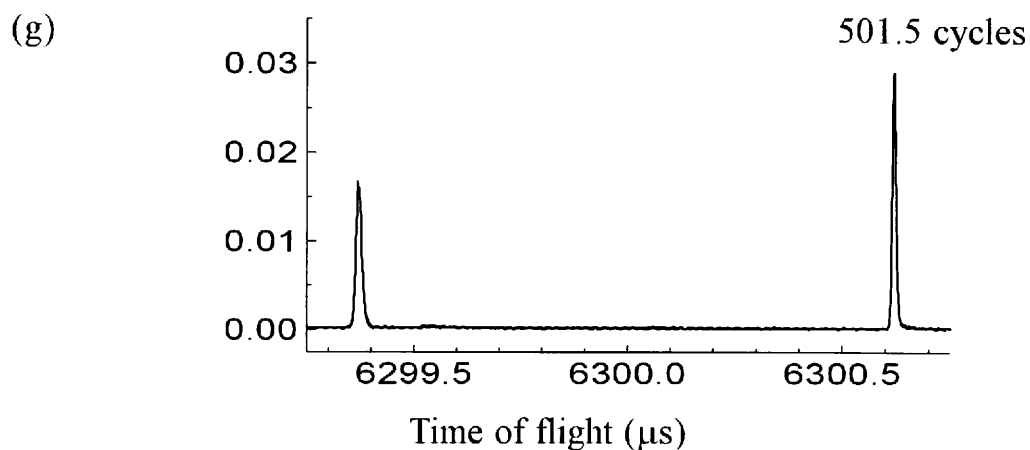
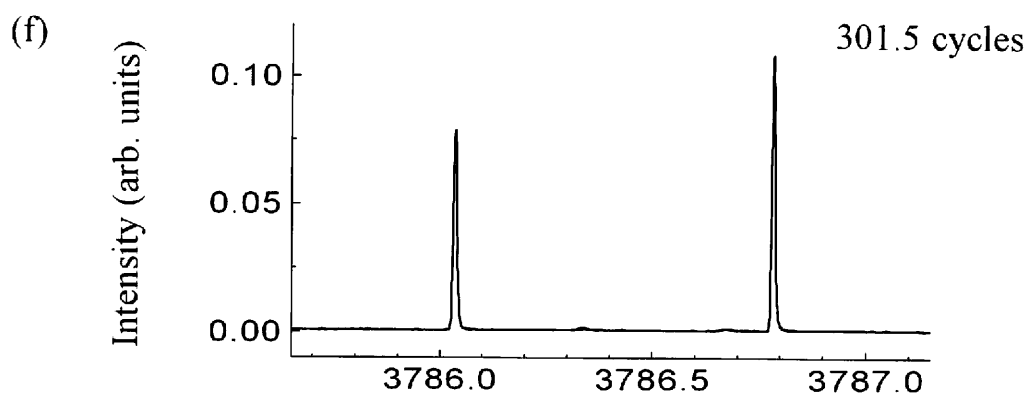
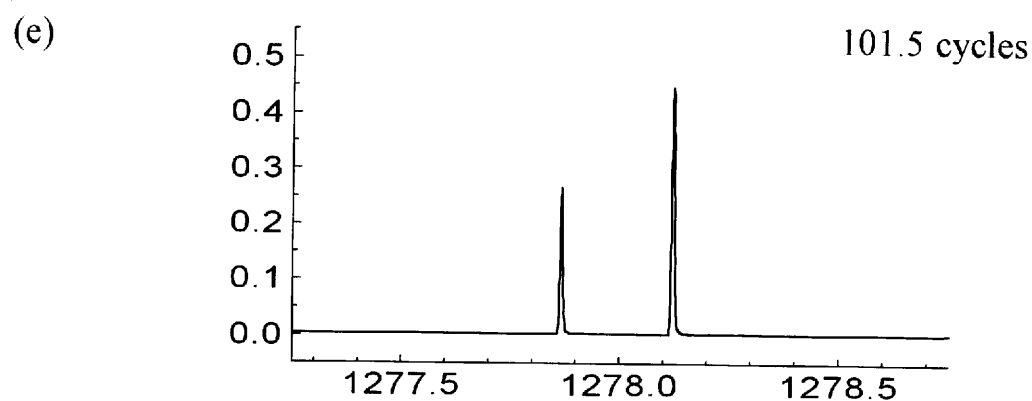
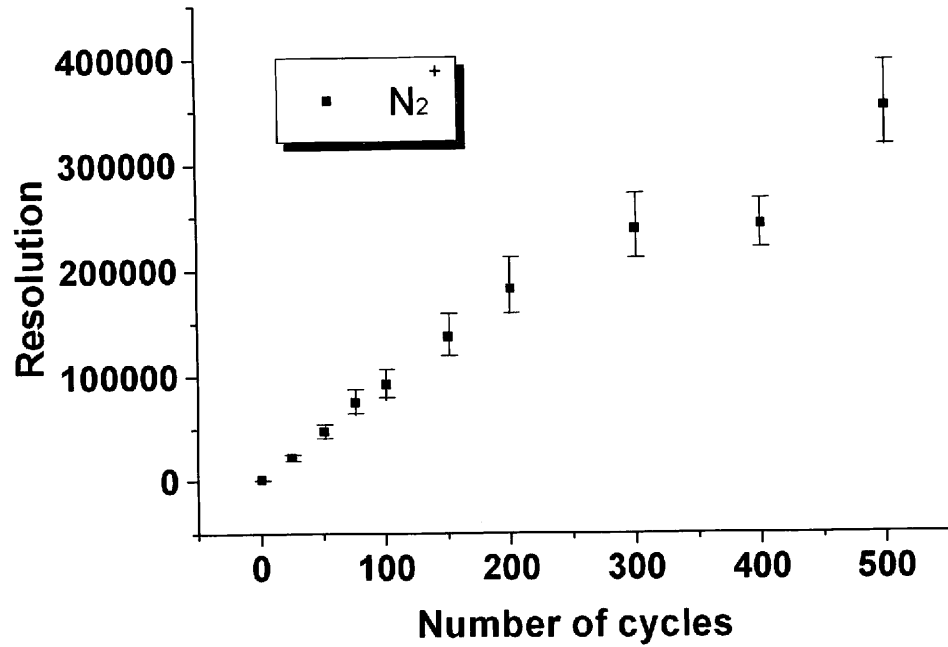


Fig.5-1.6. TOF spectra of N_2 and CO . The full scale of transverse axis is $1.5 \mu\text{s}$ for all spectrum. The number of cycles and flight pass length is respectively (a) 1.5 cycles, 2.354 m (b) 25.5 cycles, 33.170 m (c) 51.5 cycles, 66.554 m (d) 76.5 cycles, 98.654 m (e) 101.5 cycles, 130.754 m (f) 301.5 cycles, 387.554 m (g) 501.5 cycles, 644.354 m .

(a)



(b)

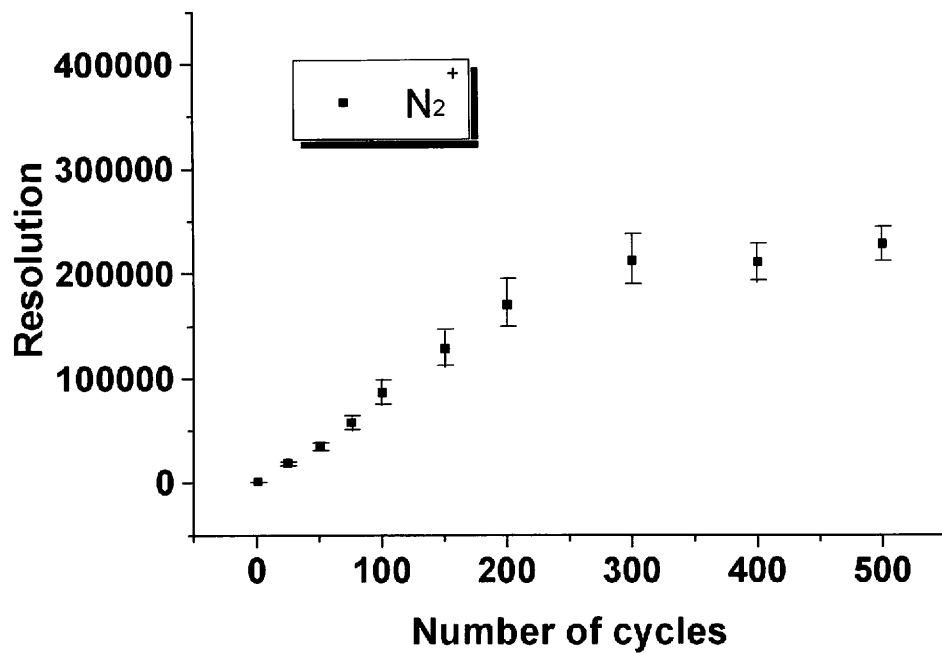


Fig. 5-1.7. The relation between time of flight and mass resolution of N_2^+ . The condition of each slits is following, (a) $ss1: 0.5*1$, $\alpha1: 0.45$, $\beta1: 2*2$, (b) $ss1: 0.5*1$, $\alpha1: 0.45$, $\beta1: 6*6$.

5-2. Mass calibration

直線タイプの飛行時間型質量分析計の場合、全てのイオンに対して飛行時間は次のように書ける。

$$T = A\sqrt{\frac{m}{q}} + B \quad (5-2.1)$$

ここで A は比例定数、 B は systematic constant である。この場合、既知のピークが二つあれば A と B を決めることができ、他のイオンの質量較正が可能である。

マルチターン飛行時間型質量分析計の場合では、周回数を重ねると速度の速いイオンが速度の遅いイオンを追い抜いてしまう。その結果、(5-2.1)式の A が質量電荷比によって異なり、定数ではなくなってしまう。そこで特別な方法が必要となってくる。本研究では質量較正の方法を二つ考え、実験を行って質量較正精度について検討を行った。

Theory 1

第一の方法は、直線タイプの飛行時間型質量分析計同様、既知のイオンと未知のイオンが同じ距離を飛行する場合の方法である。(5-2.1)式から

$$m = \frac{q}{A^2} (T^2 - 2TB + B^2)$$
$$m = m_{ref} \left(\frac{T^2}{T_{ref}^2} + 2 \frac{T(T_{ref} - T)}{T_{ref}^3} B + \dots \right) \quad (5-2.2)$$

ここで m_{ref} 、 T_{ref} は既知のイオンの質量と飛行時間である。実験結果から B は約 150ns である。マルチターンの場合飛行時間を伸ばすことが出来るので第一項に比べて第二項は十分小さくなる。したがって既知のピークが一つあれば質量較正が可能である。飛行時間を伸ばすほど、 B の影響をなくすことが出来るので質量較正の精度を向上させることが出来る。

Experimental 1

方法 1 では 5-1 節と同じデータを用いた。 N_2^+ を既知のピークとして CO^+ の質量を計算した。

Result and Discussion 1

結果を Table. 5-2.1 に示す。質量較正結果は文献値とのずれを原子質量単位と文献値に対する百万分率であらわした。(a)~(c)は $\beta s1$ の幅をかえて行っ

た実験である。(d)は質量分解能 350000 を達成したときのデータである。

B の影響について検討した。25.5周の場合に(5-2.2)の第二項は第一項に比べて 10^{-7} 程度の値を示す。このため今回の質量校正結果に B の影響はない事がわかった。

(a)

| Number of cycles | 25.5 | 50.5 | 76.5 | 101.5 | 151.5 | 201.5 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Calculated mass | 27.994249 | 27.994348 | 27.994557 | 27.994444 | 27.994313 | 27.994432 |
| Deviation(mu) | -0.132 | -0.0176 | 0.190 | 0.078 | -0.051 | 0.065 |
| Deviation(ppm) | -4.72 | -0.63 | 7.10 | 2.77 | -1.80 | 2.35 |

(b)

| Number of cycles | 25.5 | 50.5 | 76.5 | 101.5 | 151.5 | 201.5 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Calculated mass | 27.994294 | 27.994329 | 27.994522 | 27.994375 | 27.994294 | 27.994401 |
| Deviation(mu) | -0.072 | -0.037 | 0.156 | 0.009 | -0.072 | 0.035 |
| Deviation(ppm) | 2.56 | -1.33 | 5.59 | 0.32 | -2.58 | 1.24 |

(c)

| Number of cycles | 25.5 | 50.5 | 76.5 | 101.5 | 151.5 | 201.5 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|
| Calculated mass | 27.994294 | 27.994336 | 27.994499 | 27.994386 | 27.994350 | 27.995 |
| Deviation(mu) | -0.072 | -0.030 | 0.137 | 0.020 | -0.016 | - |
| Deviation(ppm) | -2.56 | 1.09 | 4.74 | 0.71 | -0.58 | - |

(d)

| Number of cycles | 25.5 | 51.5 | 76.5 | 101.5 | 151.5 | 201.5 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Calculated mass | 27.994554 | 27.994570 | 27.994774 | 27.994431 | 27.994659 | 27.994540 |
| Deviation(mu) | 0.186 | 0.203 | 0.406 | 0.063 | 0.291 | 0.172 |
| Deviation(ppm) | 6.73 | 7.31 | 14.59 | 2.32 | 10.46 | 6.22 |
| Number of cycles | 301.5 | 401.5 | 501.5 | - | - | - |
| Calculated mass | 27.994530 | 27.994514 | 27.994498 | - | - | - |
| Deviation(mu) | 0.162 | 0.146 | 0.130 | - | - | - |
| Deviation(ppm) | 5.84 | 5.03 | 4.73 | - | - | - |

Table. 5-2.1 The results of mass calibration. We defined the theoretical mass of CO^+ referring to Chronological Scientific Tables 2001 (G.Audi and A.H.Wapstra, Nuclear Physics A565(1993)1) and express the error in milli atomic mass unit and ppm.(a)(d) $\beta_s=2*2$ (b) $\beta_s=3*3$ (c) $\beta_s=6*6$

Theory 2

第二の方法は、各イオンの一周あたりの飛行時間から質量較正を行う方法である。 T_{cycle} を一周あたりの飛行時間、 T_{linear} を直線部分の飛行時間、周回数を N とすると全飛行時間は、

$$T = T_{cycle}N + T_{linear} + B \quad (5-2.3)$$

と書ける。 O_2^+ 、 N_2^+ 、 OH^+ について(5-2.3)式をグラフ化したのがFig.5-2.1である。このグラフで切片は $T_{linear} + B$ であり、傾きが T_{cycle} である。本研究では傾きは最小二乗法により求めた。以下このグラフ作成までの実験方法を具

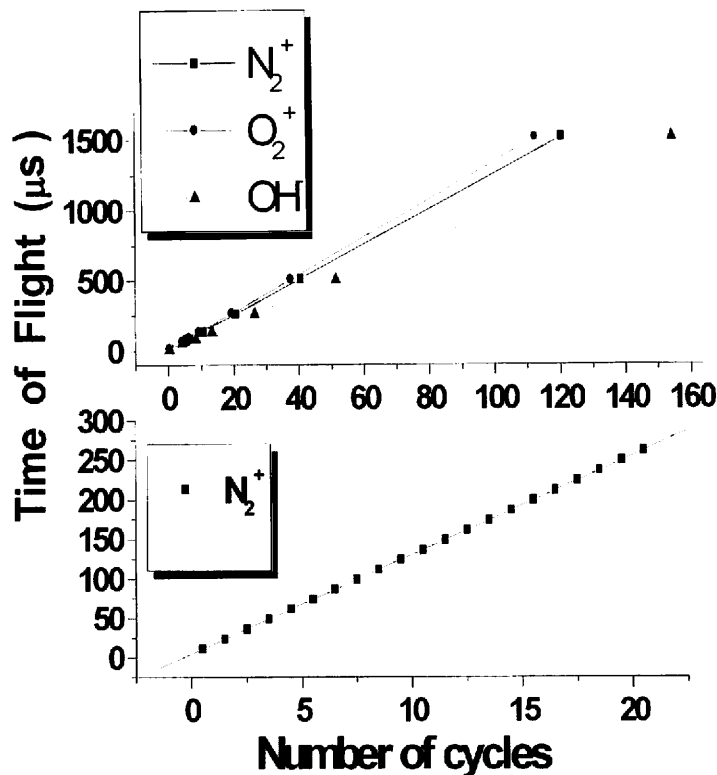


Fig.5-2.1. Relation of the number of cycles and flight time.

体的に説明する。まず0.5周と各イオンについて、周回数を数えることができる範囲で飛行時間スペクトルをとる。この二つの飛行時間スペクトルから各イオンの一周あたりの飛行時間を求める。これはイオンを多数回周回させるときに、各イオンについて周回数を数える必要をなくするためである。この段階で求めた一周あたりの飛行時間の誤差が大きいと多周回での正確な周回数の情報を得ることができないが、後に示すように今回の質量較正結果から数万周程度までなら周回数の読み誤りはありえないことが分かった。

次に多数回周回させたときのピークの同定法について説明する。多数回周

回させたときは追い抜きが生じてしまうのでスペクトルは煩雑になり、飛行時間スペクトルをとったときに、ピークとイオンの対応がつかない。そこでイオンゲートを用いてピークの同定を Fig.5-2.2 のように行った。0.5 周では追い抜きは生じないのでイオンゲートで、あるイオンを周回部に入射させないでおくと、0.5 周の飛行時間スペクトルで消えたピークは 100.5 周でも消える。各周回でピークを同定し、先に求めた一周あたりの飛行時間から周回数を計算し Fig.5-2.1 のグラフを得る。

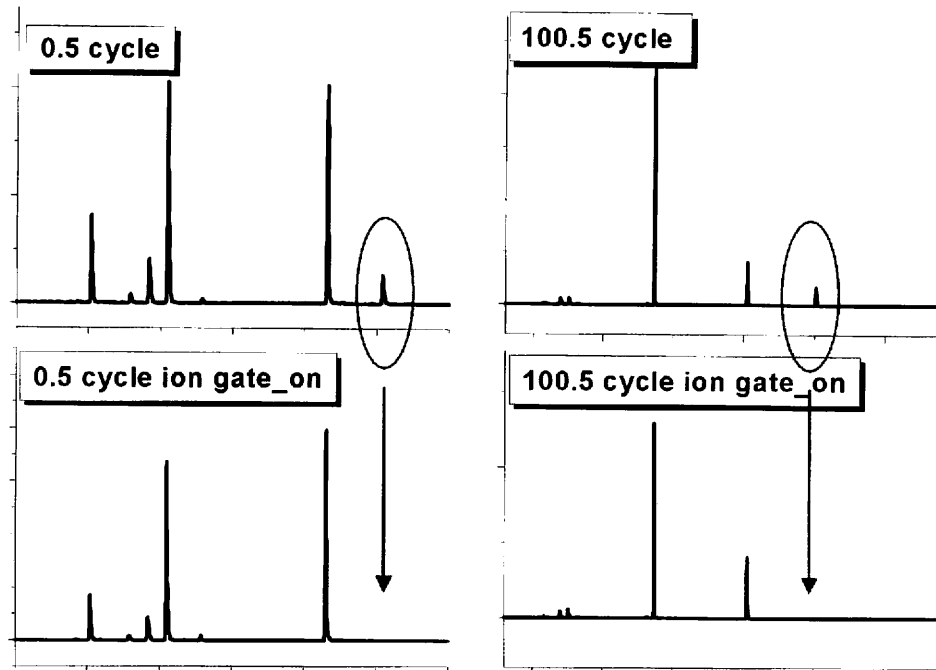


Fig.5-2.2. A method of peak identification.

このグラフの傾きから質量較正を行う。添え字 *ref* を質量較正の基準となるサンプルとすると、 T_{cycle} と m は次式のように書ける。

$$T_{cycle} = A \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (5-2.4)$$

$$m = m_{ref} \frac{(T_{cycle})^2}{(T_{cycle})_{ref}^2} \quad (5-2.5)$$

(5-2.4) (5-2.5) 式には B と T_{linear} は含まれていない。この方法を用いると周回数が異なり、飛行距離が違うにもかかわらず質量較正が可能である。ただし飛行時間スペクトルを数回とる必要がある。

Experimental 2

サンプルは真空容器内の残留ガスを用いた。ピーク強度の強いイオン， O_2^+ ， N_2^+ ， H_2O^+ ， OH^+ ， N^+ について方法2を適用して質量較正を行った。実験条件は以下に示す通りである。

| parameter | value | unit |
|------------------------------|----------------------|---------|
| filament current | 3.93 | A |
| electron energy | 69 | eV |
| through current | 420 | μA |
| pulse voltage | 400 | V |
| float voltage | 1300 | V |
| vacuum pressure | - | Pa |
| vacuum pressure (background) | 3.6×10^{-5} | Pa |

オシロスコープのサンプリングレートは 2GS/s. 飛行時間の測定は毎秒100回. 3000回の加算平均を取った.

Result and Discussion 2

実験の質量較正結果を Table. 5-2.1 に示す. 実験は2回行った. *印は同じ実験での結果をあらしてあり, Fitting 欄に記載してある周回数の範囲で質量較正を行った.

| | N^+ | OH^+ | H_2O^+ | N_2^+ | O_2^+ |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| Reference | 14.002525 | 17.002191 | 18.010016 | 28.005599 | 31.989281 |
| Calculated mass | *14.002825 14.002280 | *17.002518 17.002038 | *18.010197 18.009995 | - | *31.988630 31.998678 |
| Deviation (mu) | *0.300 -0.245 | *0.326 0.152 | *0.181 0.022 | - | *-0.650 0.602 |
| Deviation (ppm) | *21.4 -17.5 | *19.2 -9.0 | *10.1 -1.1 | - | *-20.3 -18.8 |
| Fitting (cycle) | 6.5-213.5 | 5.5-193.5 | 5.5-188.5 | 4.5-151.5 | 4.5-141.5 |

Table. 5-2.1. The experimental results of mass calibration.

この方法での質量較正に対する誤差として、各飛行時間スペクトルが異なる時間に得られることが原因として挙げられる。なぜなら、質量分析計の各状態の時間変化が質量較正結果に与える影響が大きいからである。各電圧の短期変動は加算平均を取ることで回避できるが、実験中の長期変動を考えた場合は T_{cycle} に誤差を生じることになる。また方法1では各イオンは同時測定されており、電圧の変動は影響しない。このために方法1の質量較正精度が方法2の精度よりもよかったと考えることができる。そこでCO⁺に方法2を適用して質量較正を行った。その結果をTable.5-2-.2に示す。

また直線タイプの飛行時間型質量分析計での質量較正精度と比較するため、(5-2.1)式を用いて0.5周の飛行時間スペクトルの質量較正を行った。較正用のイオンはN₂⁺, N⁺を用いた。(5-2.1)式でA=2.10576, B=0.15427となり、O₂⁺, H₂O⁺, OH⁺の質量はそれぞれ、32.0471, 18.0071, 16.99011となる。誤差は原子質量単位でそれぞれ、0.0578, -0.0029, -0.0121である。また較正用のイオンをN₂⁺のみで、つまり第一の方法で質量較正を行った場合の誤差はこれ以上になることは計算するまでもない。

この結果と比較すると、方法1は飛行時間を延ばすことができるというマルチターン飛行時間型質量分析計の長所を生かした方法であることが確認できた。同時測定を行うことができ、飛行時間を延ばすことで、既知のピークと飛行時間スペクトル一つのみで質量較正が可能である。しかし同時測定を行える質量範囲が狭くなるという欠点がある。

方法2については飛行距離が違ってもかかわらず質量較正が可能であることが確認できた。この方法では数回の飛行時間スペクトルをとらなければならないという欠点がある。しかし測定質量範囲が広いときには、各イオンについて同じ飛行距離を飛行させて質量較正を行うよりは実験効率が良くなる。

各イオンについてTable. 5-2.1のFitting欄に記載してある各周回数の飛行時間スペクトルと0.5周の飛行時間スペクトルから質量較正を行った。つまり、 $T_{cycle} = (T_N - T_{0.5})/N$ として質量較正を行った。その結果を、縦軸に質量のずれの絶対値を縦軸に、飛行時間を横軸にしてFig.5-2.3に示す。飛行時間が大きくなると質量較正精度が向上するという結果を得た。したがって飛行時間の大きいスペクトルを数多くとることによって、一周あたりの飛行時間 T_{cycle} を精度よく求めることができるはずである。

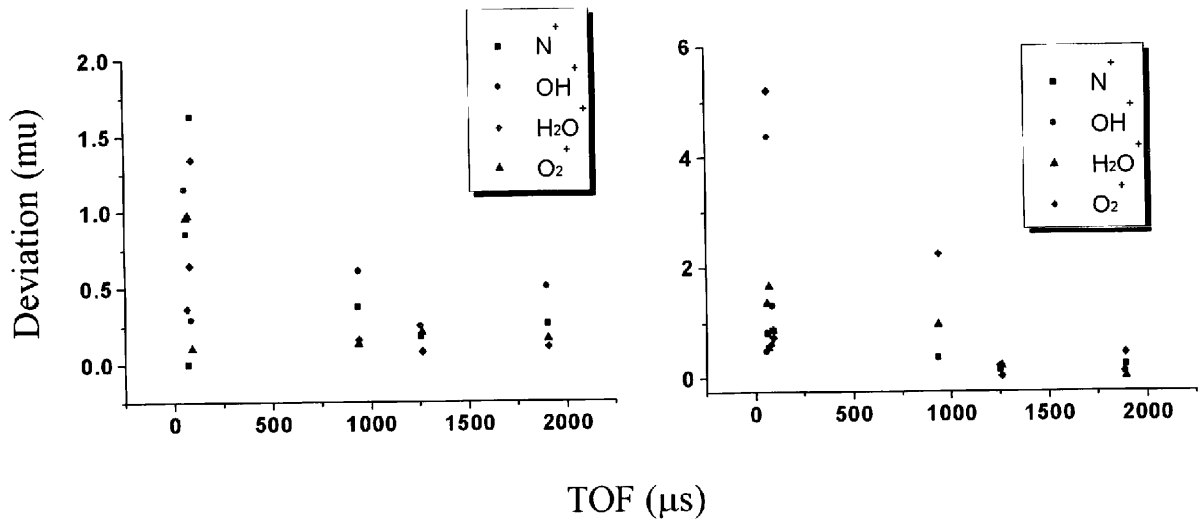


Fig. 5-2.3. The relation between absolute value of deviation (mu) and time of flight

5-3. Isotopic ratio

物質形成時の同位体分別，放射壊変，生物の寄与などにより同位体比は変動する．それゆえ惑星表面物質，惑星大気同位体比や元素組成を測定すれば，その惑星の形成過程や進化過程を知る手がかりとなる．地球上では地球以外の惑星の情報を得るために隕石などの同位体比を質量分析計で測定している．その同位体比測定精度は 0.01-0.001%が要求される．しかしそれらの装置は定量性の良い磁場型質量分析計で，しかも同時測定を行うために複数の検出器を用いている．したがってそれらの装置はサイズ，重量的に探査機搭載には不向きである．そのため我々の装置で同位体比がどの程度精度よく測れるか知ることは重要である．

装置の同位体比測定精度を評価するには，同位体比測定の再現性，装置の質量分別効果，サンプル量による定量性などを議論しなければならないが，まず最初に評価しなければならないのは再現性である．今回本装置でどの程度の再現性があるか実験を行った．

Theory

データ取得にいたるまでの概略図をFig. 5-3. 1に示す．MCPからの信号はデジタルオシロスコープ内の8ビットA/D変換機でデジタルの電圧値に変換される．電圧値はオシロスコープの加算回路(32ビット)で積算され我々はその平均をとる．コンピューターには16ビットの値をとりこむ．

オシロスコープのADコンバーターのダイナミックレンジが8ビットというのは大変重要な問題である．オシロスコープのスクリーンを Fig. 5-3. 2に示す．一マスあたりの電圧値は2 mVから1Vまで連続的に変化させる

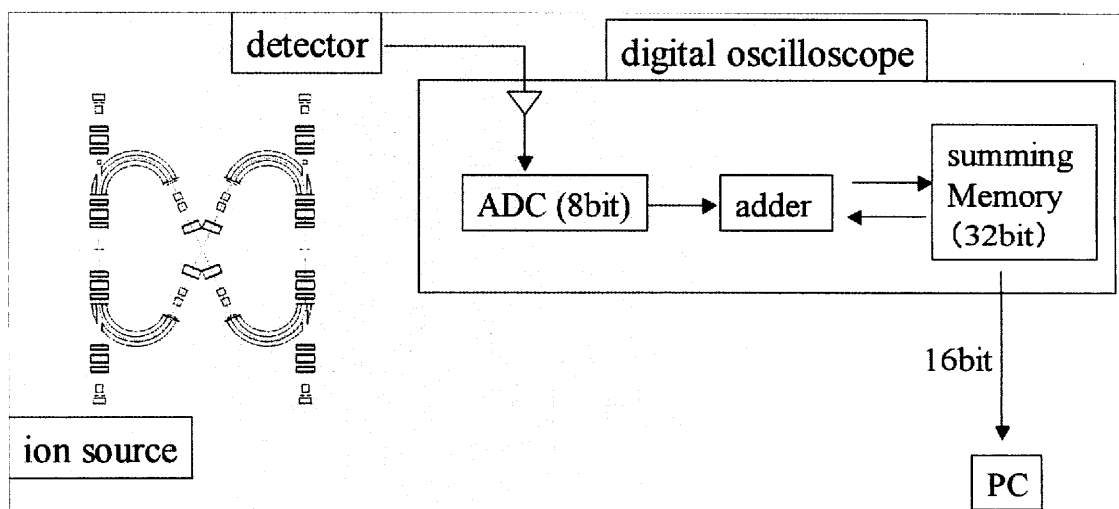


Fig.5-3.1. A schematic diagram of data acquisition system and TOF mass spectra.

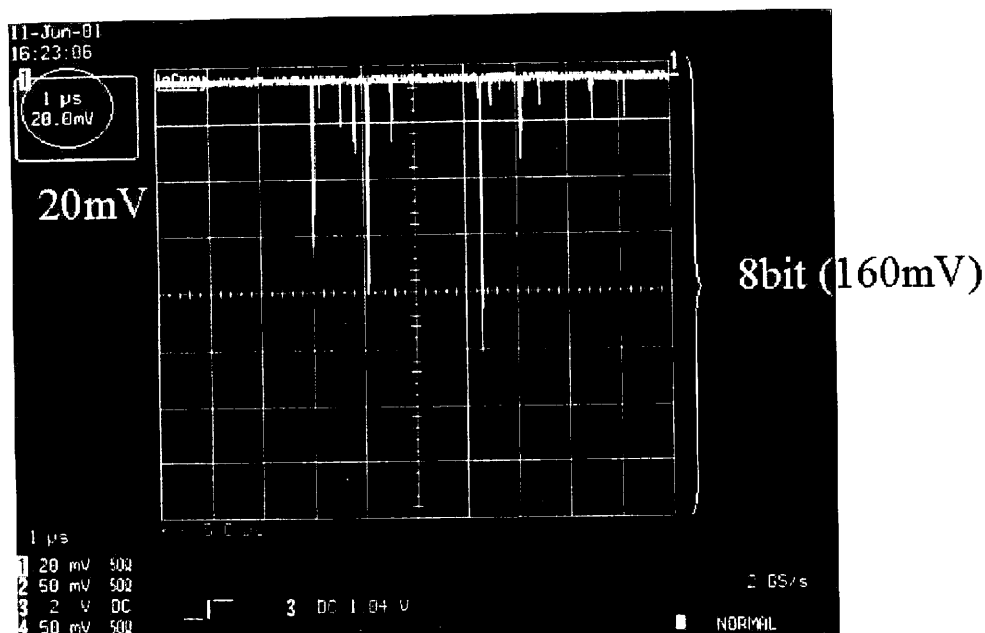


Fig.5-3.2. A screen of the digital oscilloscope.

ことが出来る。図では、20 mV となっているので、フルレンジで 160 mV である。つまりデジタル値の間隔は $160/255 = 0.627$ mV となる。

同位対比が $1/255$ 以下であった場合に問題が生じる。キセノンを例にとって説明すると、同位体比 $^{124}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ は約 $1/270$ である。 $^{124}\text{Xe}^+$ が毎回の測定で観測されたとする。一個のイオンを測定したときの強度はゲインにもよるが、本実験においては 2 mV 程度である。この場合 $^{132}\text{Xe}^+$ は縦軸のフルレンジを越えてしまう電圧値を示すことになる。逆に $^{132}\text{Xe}^+$ がフルレンジ以下で毎回観測されたとすると $^{124}\text{Xe}^+$ はデジタル値として観測されないことになる。この場合同位体比は真値を示さないこれを解決するためにはサンプル量と検出器のゲインを適切な値に設定する必要がある。まず最初にサンプル量を減らし、 $^{124}\text{Xe}^+$ が毎回観測されないような量にする。一つのイオンを観測したときに適当な値を示すぐらいにゲインを調節する。次に $^{132}\text{Xe}^+$ がフルレンジを超えないぎりぎりの範囲までレンジを変える。これは 8 ビットを有効活用するためである。

この方法であると、同位体比がこれ以上大きい場合にサンプル量を減らしすぎると十分な統計量を稼ぐのに多大な時間を要する。この場合には出力を分岐してオシロスコープのチャンネルを 2 チャンネル使う方法を取る。チャンネルごとにレンジを変えてやれば、同位体存在度の小さいイオンではデジタル値の間隔を小さくすれば、精度の良い測定が可能である。今回この方法も試みたが、高周波数の出力分岐が困難であったため、同位体比の測定には至らなかった。その様子を Fig.5-3.3 に示す。

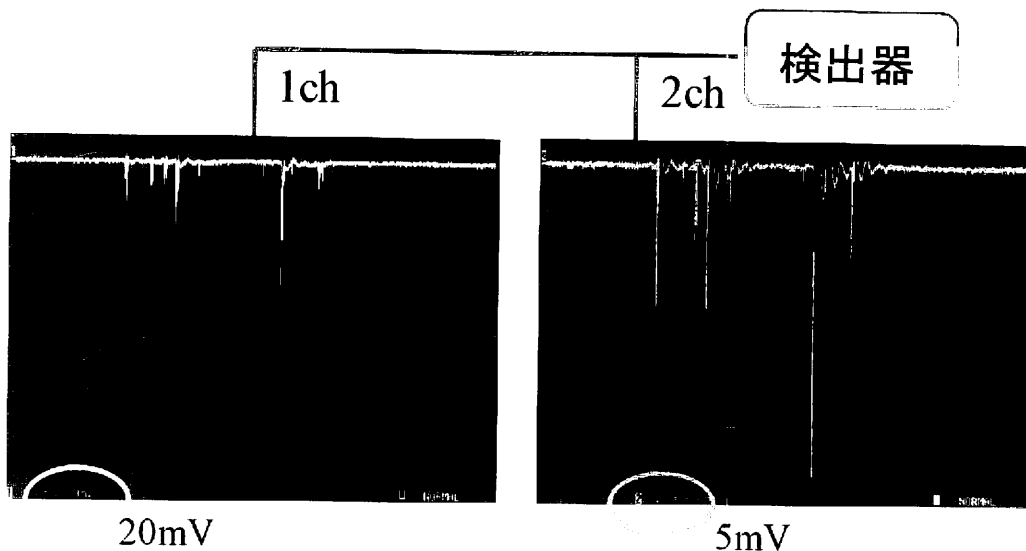


Fig.5-3.3. Prallel branch of output signals.

Experimental

以上のことに注意して実験を行った。同位体比測定 of 安定度を実験によってもとめた。サンプルはキセノンを用いた。実験条件は以下に示す通りである。

| parameter | value | unit |
|------------------------------|----------------------|---------|
| filament current | 4.00 | A |
| electron energy | 73 | eV |
| through current | 420 | μ A |
| pulse voltage | 320 | V |
| float voltage | 1404 | V |
| vacuum pressure | 5.4×10^{-5} | Pa |
| vacuum pressure (background) | - | Pa |

オシロスコープのサンプリングレートは 2GS/s. 毎秒 100 回の繰り返し測定を行った。60000 回の加算平均をとった。

Result and Discussion

9.5 周で 10 回の測定をおこなった結果を Table. 5-3.1 に示す。同位体比は文献値・実験にともに $^{132}\text{Xe}^+$ に対する比である。比の安定性については 10 回測定したときの標準偏差であらわした。安定性が統計量によるものであるとすると、同位体存在度を反映した結果となるはずである。しかし今回

| | reference | average of ratio | stability of ratio |
|-------------------|-----------|------------------|--------------------|
| ^{124}Xe | 0.00335 | 0.00154 | 4.4% |
| ^{126}Xe | 0.00335 | 0.00201 | 2.7% |
| ^{128}Xe | 0.0714 | 0.0571 | 1.1% |
| ^{129}Xe | 0.983 | 0.883 | 1.1% |
| ^{130}Xe | 0.154 | 0.148 | 0.9% |
| ^{131}Xe | 0.788 | 0.784 | 0.4% |
| ^{132}Xe | 1 | 1 | |
| ^{134}Xe | 0.388 | 0.366 | 0.4% |
| ^{136}Xe | 0.330 | 0.260 | 0.8% |

Table. 5-3.1. Result of measuring isotopic ratio after 9.5 cycles.

そのような傾向は見られなかった。今回の実験では $^{132}\text{Xe}^+$ は平均的に毎回2, 3個観測された。60000回の加算平均を取っているため、 $^{129}\text{Xe}^+$ と $^{132}\text{Xe}^+$ の計数による統計誤差は0.3%程度である。したがって統計量は十分であり実験結果は統計量による誤差ではない。検出器についていくつか問題点をあげる。MCPの検出面は無数の細孔からなっているためゲインの均一性が問題になる。1.5kVという低加速における検出効率の問題。バイアス電流の安定性などが挙げられる。特に我々が注目しているのがMCPのリカバリータイムが遅いことによるゲインの非再現性である。リカバリータイムが遅いことによりゲインの再現性が失われると観測されるイオン強度にも再現性がなくなる。現在リカバリータイムの速いエレクトロンマルチプライヤーを用いて実験中である。

今後は検出器の問題、異なる周回での安定性の評価、標準サンプルを用いた同位体比測定精度を検証していく。

6. Acknowledgments

本研究を進めるにあたってご協力頂いた交久瀬研究室の皆様にご感謝します。豊田岐聡先生には、実験手法、データ解析方法など多くのことを一から教えて頂きました。石原盛男先生には実験結果の考察にあたって貴重なコメント、アドバイスを頂きました。交久瀬五雄先生、伊藤啓行先生には貴重な数多くの助言、ご指導を頂きました。また交久瀬研究室の学生の皆様にも様々なアドバイスを頂きました。

本研究内容で数多くの学会、シンポジウムでの発表の機会を与えて下さったことに深く感謝します。

2002年2月1日 奥村大輔

7. Reference

- [1] 宇宙と天文 No. 2, 誠文堂新光社
- [2] W. C. Wiley and I. H. McLaren, Rev. Sci. Instr. 26 (1955), 1150
- [3] C. Weichharedt et al, Mass Spectrometry Rev. 15 (1996), 139
- [4] W. C. Wiley and I. H. McLaren, Rev. Sci. Instr. 26 (1955), 1150
- [5] J. H. J. Dawson and M. Guilhaus, Rapid Commun. Mass Spectrom. 3(1989), 155
- [6] W.P. Poschenrieder, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. 9(1972), 357
- [7] V. I. Karataev, B. A. Mamyrim, and D. V. Shmikk, Sov. Phys. Tech. Phys. 16(1972), 1177
- [8] T. Sakurai, T. Matsuo and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc. 63 (1985), 273
- [9] M. Ishihara, M. Toyoda, T. Matsuo, Int. J. Mass Spectrom. 197 (2000), 179
- [10] T. Matsuo, H. Matsuda, Y. Fujita and H. Wollnik, Mass Spectroscopy. 24, 1(1976) 19
- [11] M. Toyoda and T. Matsuo, Advances in Mass Spectrometry, 14 (1998), E03_3500
- [12] Michisato Toyoda, Doctoral Dissertation.