

ポータブル多重周回
飛行時間型質量分析計
‘ MULTUM S ’の開発

交久瀬研究室
内田 智

平成 17 年 2 月 10 日

目次

第1章	Introduction	2
第2章	Background	4
2.1	Introduction	4
2.2	トロイダル電場	4
2.3	Transfer Matrix 法	5
2.4	多重周回部のイオン光学系	6
第3章	多重周回部へのイオン入出射法の改良	11
3.1	改良点	11
3.2	入出射用セクターの選定	13
第4章	装置概要	20
4.1	分析部	20
4.1.1	セクターの製作	20
4.1.2	セクターの配置	22
4.2	イオン源	26
4.3	検出器とデータ取得	28
4.4	制御システム	28
4.5	装置全体図	28
第5章	性能評価	31
5.1	Introduction	31
5.2	実験1 (0周測定)	31
5.2.1	実験条件1	31
5.2.2	実験結果1	32
5.3	実験2 (多重周回測定)	33
5.3.1	実験条件2	33
5.3.2	実験結果2	34

5.4	実験 3 (Xe 同位体測定)	38
5.4.1	実験条件 3	38
5.4.2	実験結果 3	38
第 6 章	まとめ	41

第1章 Introduction

我々は、ポータブル型の高分解能飛行時間型質量分析計‘MULTUM S’の開発を行っている。この装置は、近年の多様な化学物質による環境破壊や人的被害に対して、以下の理由から十分な効果の期待できる装置であると考えている。環境問題は、人類の大きな問題の一つであることはいうまでもないが、アジア諸国の経済発展が目覚ましい昨今では一段と注目を集めている。この問題の対処法の一つとして、環境基準の早期構築がある。そのためには、汚染地域のマッピング、信頼性の高い分析データの蓄積と、それに基づいたリスク評価が必要である。効率のよいデータ蓄積には、高性能な分析機器によるモニタリングが最も基本的な手段である。信頼性の高いデータを現地で確認しながらサンプリングを行うことで、データ構築のスピードアップが期待できる。

また、同様の分析法は事故や災害による有毒ガスの発生やテロにおける化学兵器の使用に対しても有効である。被害を最小限に抑えるためには、有毒物質を早期に特定しなければならない。そのためには、被害現場での迅速な測定が必要である。しかしながら、被害が特に大きくなると予想される都市部では、車両搭載型の分析装置では持ち込むことが不可能である。高層ビルや地下街での現場測定を想定する場合、人が持つて移動することのできるサイズの高性能な分析装置が必要となる。

以上のような状況を考えたとき、質量分析装置は、質量から物質を直接定めることのできる点で有効である。質量分析装置は試料の原子や分子をイオン化して一定方向に加速するイオン源、イオンを質量分離する分析部、および質量分離されたイオンを検出する検出部とデータ解析部からなっている。現在一般的な質量分析計は、磁場型質量分析器、飛行時間型質量分析 (TOF-MS)、四重極質量分析計 (QMS) やフーリエ変換質量分析計 (FT-MS) などである。このなかで磁場型や FT-MS は非常に高い分解能をほこる。しかしながら、高性能の装置では大型の電磁石や超伝導磁石を用いなければならず小型軽量化には適さない。QMS は非常に小型の装置が製品としてすでに流通している。しかし、その原理上質

量の大きい物を測定するには非常に高い電圧が必要であり，耐圧や必要な電力を考えるとポータブルサイズで前述のような測定を行うことは難しい．一方 TOF-MS は原理上測定できる質量数に制限がなく，全質量範囲のイオンを同時に検出することが可能であり，高感度である．しかも，磁石を用いる必要がないため軽量化を行いやすい．ただし，分解能が飛行時間（距離）に比例するため小型化すると飛行時間（距離）が短くなり分解能は落ちてしまう．そこで我々は，多重周回型の TOF-MS を採用することでこの問題を解決した．

本論文では，このような目的の基に開発した新しい装置‘ MULTUMS ’のイオン光学系，装置概要，性能評価について述べる．

第2章 Background

2.1 Introduction

我々の研究室では、これまでに、彗星探査計画をきっかけに4個の円筒電場と28個のQレンズからなる多重周回飛行時間型質量分析計‘MULTUM Linear plus’を開発し、350,000の分解能を得た^[1]。次に、装置の光学的な簡略化を図り、Qレンズと扇形電場の組み合わせの代わりに4個のトロイダル電場のみを用いた‘MULTUM II’を開発した^[2]。今回開発する‘MULTUM S’では‘MULTUM II’の光学系を採用している。

2.2 トロイダル電場

トロイダル電場とは図2.1(a)のような電極によって与えられる電場である。中心軌道半径を r_e 、中心軌道を通る等電位線の曲率半径を R_e とすると

$$c = r_e/R_e \quad (2.1)$$

をトロイダル電場の c -value (電場定数) という。電極の形は $c = 0$ のときは円筒形、 $c = 1$ のときは球面である。‘MULTUM II’では、transfer matrix

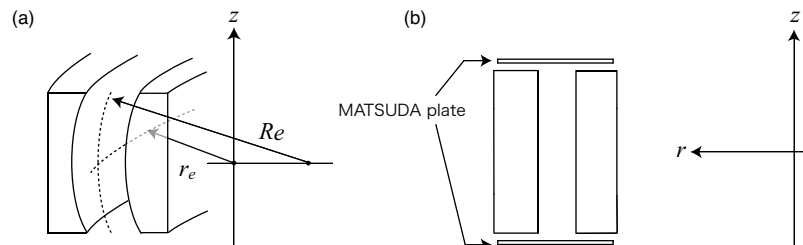


図 2.1: (a) c -value の定義, (b)MATSUDA plate

法を用いた軌道計算プログラム”TRIO”により c -value が $c = 0.0337$ と計算されている．しかし，この値は円筒電場 ($c = 0.0$) とほとんど変わらず，円筒電極の上下に MATSUDA plate を配置して $c = 0.0337$ を得た図 2.1(b)． c -value が小さい場合，MATSUDA plate に適当な電圧を印加することで，円筒電極が作る電場を任意のトロイダル電場に行うことができる．

2.3 Transfer Matrix 法

イオン光学系のコンピュータシミュレーションでは transfer matrix 法を用いて計算している．transfer matrix 法では，イオン軌道を中心軌道に沿った曲線座標上で計算し，イオン軌道を matrix を用いて表現する方法である．transfer matrix 法では，座標系を図 2.2 に示すようにとり，場を位置 x, y のべき級数に展開して軌道方程式を解く．

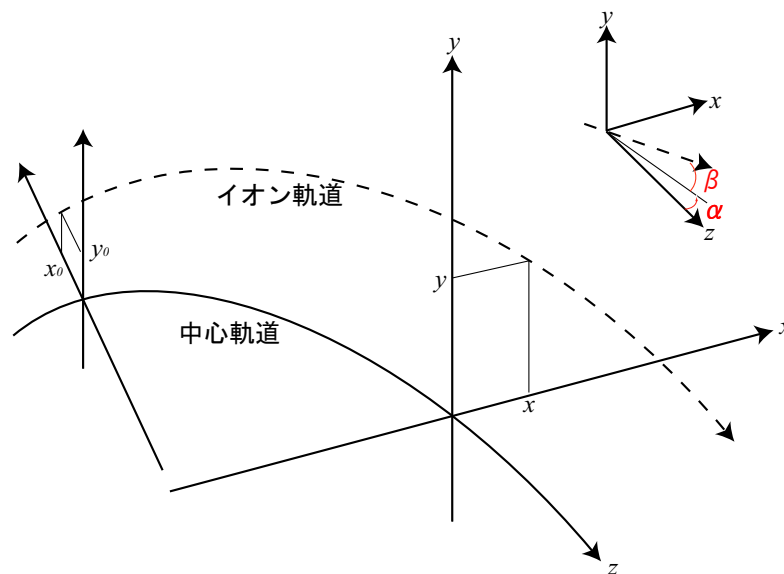


図 2.2: 座標系

これにより，transfer matrix 法では，場を通過後のイオンの位置ベクトルの各成分を初期の位置ベクトルのパラメータのべき級数で表現するこ

とができる．1次近似の transfer matrix を次に示す．

$$\begin{pmatrix} x \\ \alpha \\ y \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (x|x) & (x|\alpha) & 0 & 0 & 0 & (x|\delta) & 0 \\ (\alpha|x) & (\alpha|\alpha) & 0 & 0 & 0 & (\alpha|\delta) & 0 \\ 0 & 0 & (y|y) & (y|\beta) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (\beta|y) & (\beta|\beta) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ (l|x) & (l|\alpha) & 0 & 0 & R(l|\gamma) & (l|\delta) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ \alpha_0 \\ y_0 \\ \beta_0 \\ \gamma \\ \delta \\ l_0 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

ここで，ベクトル $(x_0, \alpha_0, y_0, \beta_0, \gamma_0, \delta_0, l_0)$ と $(x, \alpha, y, \beta, \gamma, \delta, l)$ は，それぞれ最初と最後の位置ベクトルである．また，質量分散 γ とエネルギー分散 δ は，

$$m = m_0(1 + \gamma) \quad (2.3)$$

$$U = U_0(1 + \delta) \quad (2.4)$$

と定義する． m, U はそれぞれ任意のイオンの質量，エネルギー，電荷である．また飛行時間のずれは， $l = v_0(T - T_0)$ であらわす．これは，中心軌道を通るイオンの飛行時間 T_0 と任意の軌道を通るイオンの飛行時間のずれ $(T - T_0)$ に中心軌道を通るイオンの速度 v_0 をかけて，飛行時間のずれを距離のずれとしてあらわしたものである．

transfer matrix 法では，イオンが多くの場合を順次通過するときの軌道は，それぞれの場に対応する変換マトリックスを順次左から掛けて，マトリックスの積をつくれれば求められるので，計算機プログラムに適している．

2.4 多重周回部のイオン光学系

前述したように，'MULTUM S' の多重周回部は' MULTUM II 'の光学系を採用した．ただし，サイズは $1/2$ にした．イオンを多重周回させるには，イオンが周回後に周回前とまったく同じ状態に戻ってくること，すなわち空間および飛行時間に関して完全収束していることが必要である．この条件を満たさなければ，周回を重ねるごとにイオンビームは発散し感度が低下する．また，周回させるごとに収差が増大し，イオンが広がっていくことにより，かえって分解能が低下してしまうと考えられる．この完全収束の条件は transfer matrix で次のように示される．

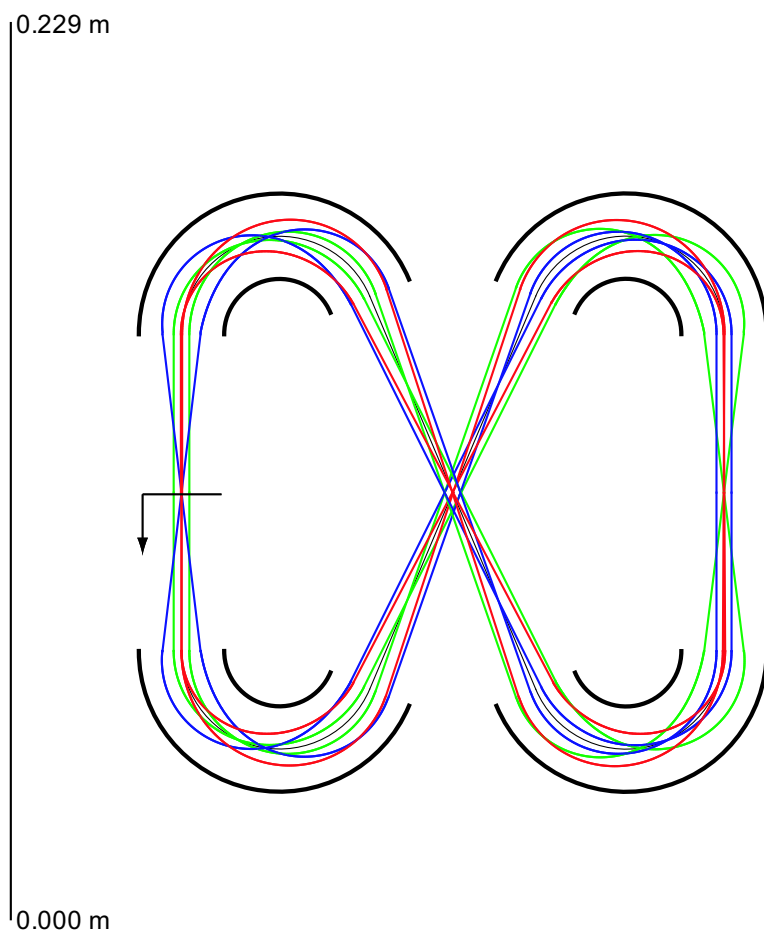
$$\begin{pmatrix} x \\ \alpha \\ y \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm 1 & \underline{0} & 0 & 0 & 0 & \underline{0} & 0 \\ \underline{0} & \pm 1 & 0 & 0 & 0 & \underline{0} & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 & \underline{0} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \underline{0} & \pm 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \underline{0} & \underline{0} & 0 & 0 & R(l\gamma) & \underline{0} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ \alpha_0 \\ y_0 \\ \beta_0 \\ \gamma \\ \delta \\ l_0 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

下線を引いたゼロ「0」が完全収束を満たすためにゼロにしなければならない要素であり，下線を引いてないゼロは，定義より常にゼロになるものである．したがって，完全収束条件を満たすためには9つの要素をゼロにしなければならないことになる．さらに周回後に拡がっていかないためには，対角要素が ± 1 であることも同時に要求される．ただし，式2.5中で「1」と書いてある対角要素は，定義により常に1である．

このように，'MULTUM II'の光学系を採用することで'MULTUM S'の多重周回部は完全収束条件を満たしている．表2.1に実際の計算結果をしめす．また，この時のイオン軌道を図2.3，図2.4に示す．

表 2.1: 'MULTUM S' の多重周回軌道における transfer matrix

	x	α	γ	δ	xx	$x\alpha$	$x\gamma$
x	-1.0000	0.0000	0.0000	0.0008	185.6	-0.0209	0.0000
α	-0.0730	-1.0000	0.0000	-0.0004	-95.21	-370.8	0.0000
l	-0.0001	-0.0016	0.3269	0.0001	-73.29	-0.3046	0.0000
	$x\delta$	$\alpha\alpha$	$\alpha\gamma$	$\alpha\delta$	$\gamma\gamma$	$\gamma\delta$	$\delta\delta$
x	0.1436	-0.1250	0.0000	-0.0472	0.0000	0.0000	0.0255
α	184.0	0.0047	0.0000	-0.1601	0.0000	0.0000	0.0763
l	0.1053	-0.0188	-0.0008	0.0823	-0.0817	0.0001	0.1841
	yy	$y\beta$	$\beta\beta$				
x	0.2433	-0.0003	-0.0055				
α	0.0832	14.04	-0.0041				
l	-0.0042	0.0115	-0.0002				
	y	β	yx	$y\alpha$	$y\gamma$	$y\delta$	βx
y	-1.000	0.0004	-12.46	0.0011	0.0000	-0.0047	-0.0458
β	-0.0100	-1.000	-1.5857	-0.4447	0.0000	0.1522	12.87
	$\beta\alpha$	$\beta\gamma$	$\beta\delta$				
y	-0.0100	0.0000	-0.0061				
β	-0.0010	0.0000	0.0056				



$$x_{\max} = 0.001, \quad \alpha_{\max} = 0.060, \quad \delta_{\max} = 0.100$$

図 2.3: 多重周回部のイオン軌道 (top view)

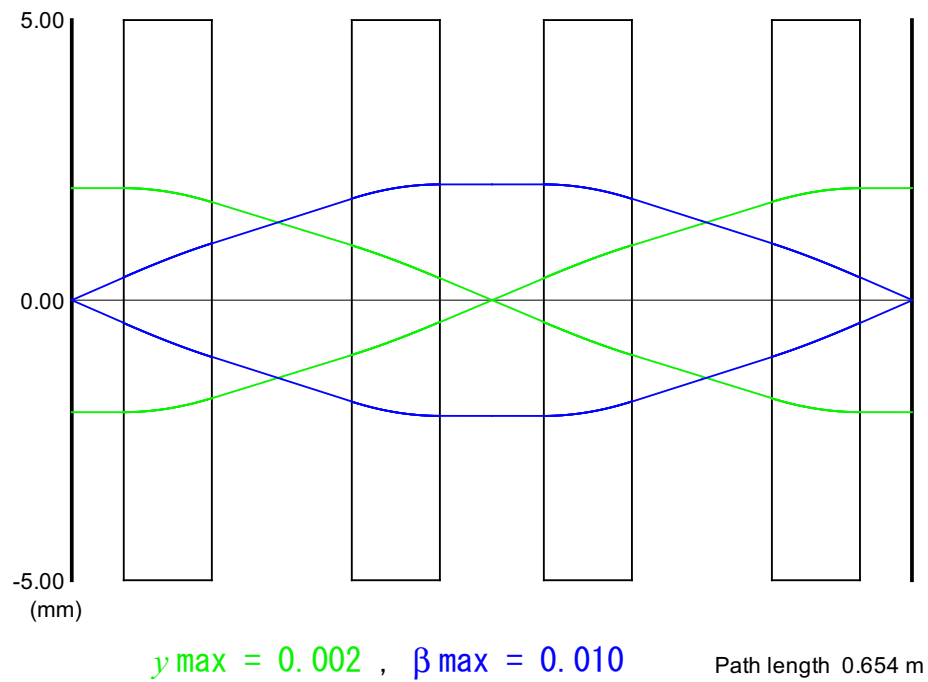
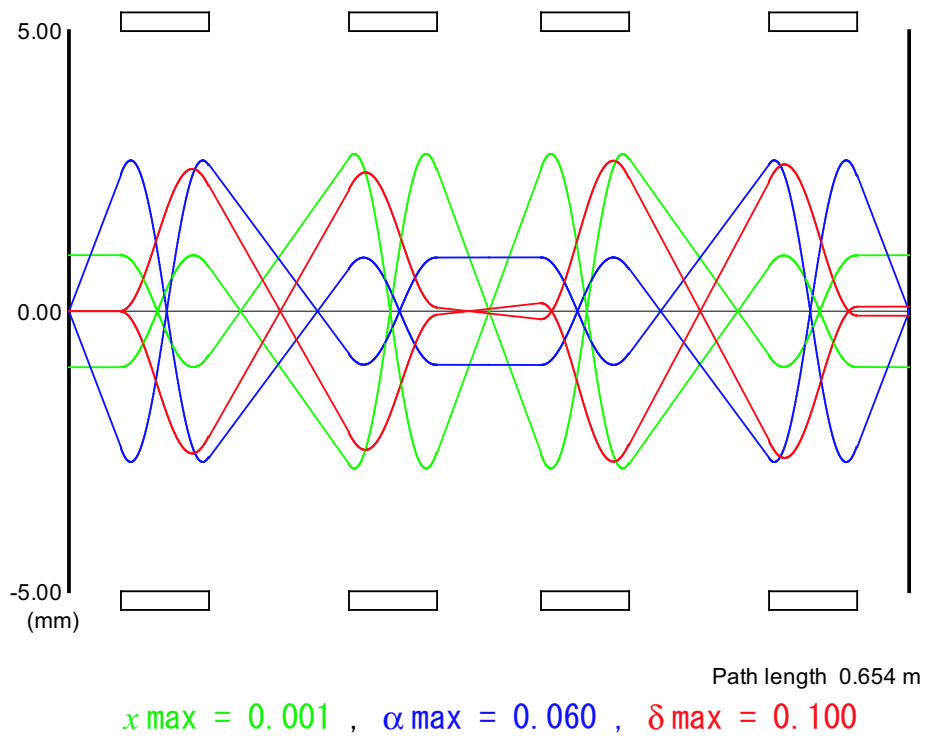


図 2.4: 多重周回部のイオンの中心軌道からのずれ (x-direction (上)) , (y-direction (下))

第3章 多重周回部へのイオン入出射法の改良

3.1 改良点

図3.1に示すように；MULTUM II'では、多重周回軌道にイオンパケットを入出射するために、外側のセクターに穴を開け図3.2で示すようなタイミングで電圧をパルス制御している。しかしながら、多重周回部はイオンパケットを何周も周回させるためのものであり、穴を開けたことによる局所的な電場の乱れや、電場電圧の切り替え直後の電圧変動は好ましくない。MULTUM II'では、そのイオン入出射より Sector1, 4の電圧をイオン入出射の際切り替えるため、安定なセクター電圧や一様な電場を得るのが難しい。

そこで、MULTUM S'では多重周回用とは別に、イオンの入出射用セクターを加えることでイオンを多重周回軌道に入出射しようと考えた。入出射用セクターをパルス制御することで多重周回用セクターは常に必要な一定電圧を印加し続けることができ、電圧変動が小さいことが期待できる。また；MULTUM S'のイオン入出射法では多重周回用セクターに穴を開ける必要がない。イオンパケットを多重周回させたとき；MULTUM II'では穴の開いたセクターのつくる電場を何度も通らなければならない。MULTUM S'でも入出射用セクターの穴を何回も通らなければならないが、周回中はアース電位であるので影響がない。入出射用セクターに電圧が印加されているのは、イオンを多重周回部に入射するときと、多重周回部から出射するときのそれぞれ一回ずつである。ゆえに；MULTUM II'に比べMULTUM S'では穴の開いたセクターのつくる電場によるイオンパケットへの影響は非常に少ないといえる。以上のことから、入出射用セクターを取り入れることでMULTUM S'ではMULTUM II'の入出射法の弱点が克服できる。

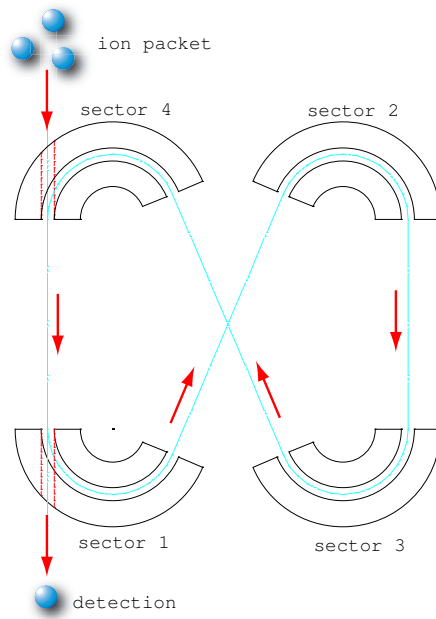


図 3.1: MULTUM II の模式図

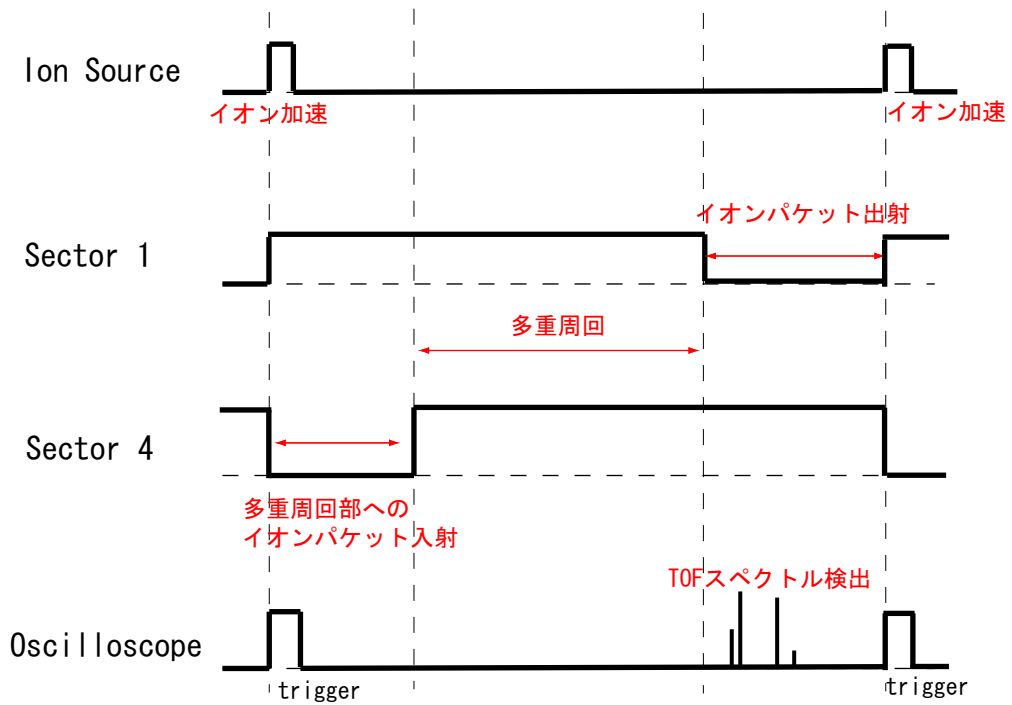


図 3.2: MULTUM II タイミングチャート

3.2 入出射用セクターの選定

我々は入出射用セクターの配置として、図 3.3 と図 3.4 にそれぞれ示している U 型と S 型について検討を行った。

製造の簡便さと、イオンを多重周回させずに測定を行ったとき（以下この測定を 0 周測定と呼ぶ）のイオンパケットの時間収束について検討した。

まず、製造を簡単にするため、入出射用セクターは中心角以外のパラメータを多重周回用セクターの値と同じにした。

次に、0 測定において分解能が高くなるようにセクターの光学的なパラメータを求めることを考えた。そのためには、イオンパケットの飛行時間が検出器上で位置およびエネルギー的に収束することが必要である。0 周測定で飛行時間が収束していれば、多重周回部は完全収束しているのでイオンを多重周回させたときにも飛行時間の収束性は有効である。これはイオン入出射にセクターを用いない 'MULTUM II' では不可能である。この収束条件を満たすような光学的なパラメータを見つけるため simplex 法を用いてコンピュータシミュレーションを行った。

その結果、U 型と S 型の光学的なパラメータをいくつか見つけ出した。表 3.1 と表 3.2 に求めた光学系の transfer matrix を、図 3.5 と図 3.7 にそのイオン軌道のイメージとパラメータをそれぞれ示す。

これに基づいて検討を行った結果、飛行時間の収束性と、セクターの配置スペースが充分なことから S 型のセクターを採用し、この製作を行うこととした。

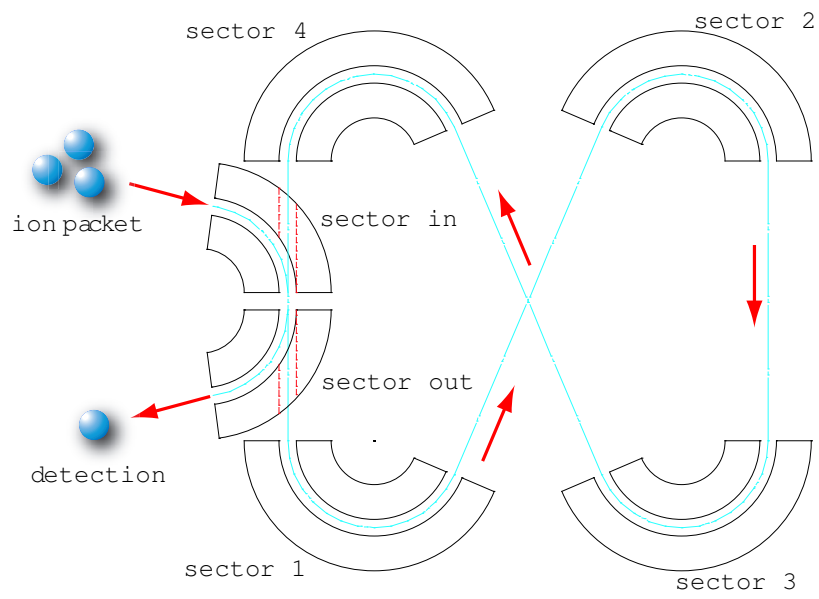


図 3.3: U-type の模式図

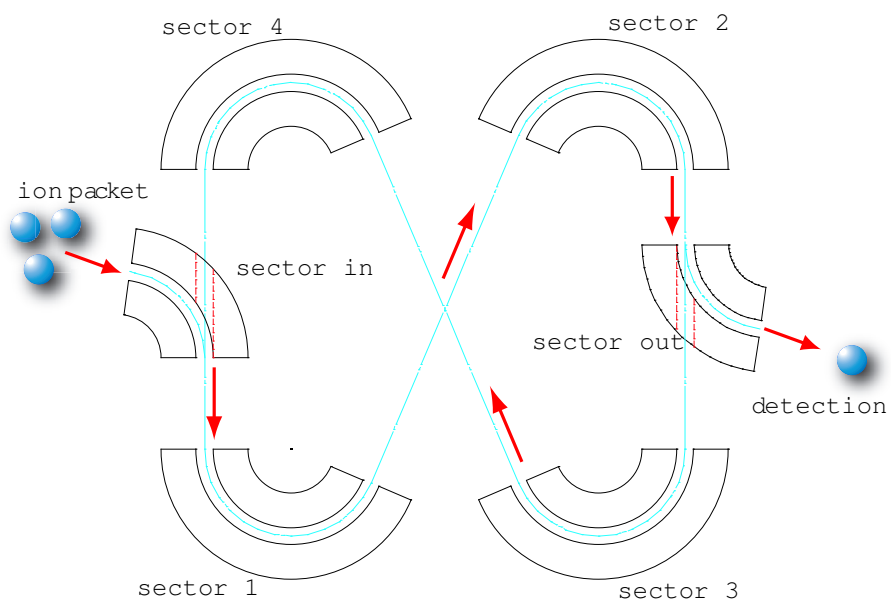


図 3.4: S-type の模式図

表 3.1: U-type 入出射用セクターの transfer matrix

	x	α	γ	δ
x	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
α	31.72	1.0000	0.0000	-0.4725
l	-0.9477	-0.0000	0.0962	0.0000
	y	β		
y	-1.000	0.0000		
β	-19.11	-1.000		

表 3.2: S-type 入出射用セクターの transfer matrix

	x	α	γ	δ
x	1.000	0.0618	0.0000	-0.0120
α	-0.0043	1.0000	0.0000	-0.0004
l	0.0000	-0.02405	0.2000	0.0000
	y	β		
y	-1.008	0.1334		
β	0.1199	-1.008		

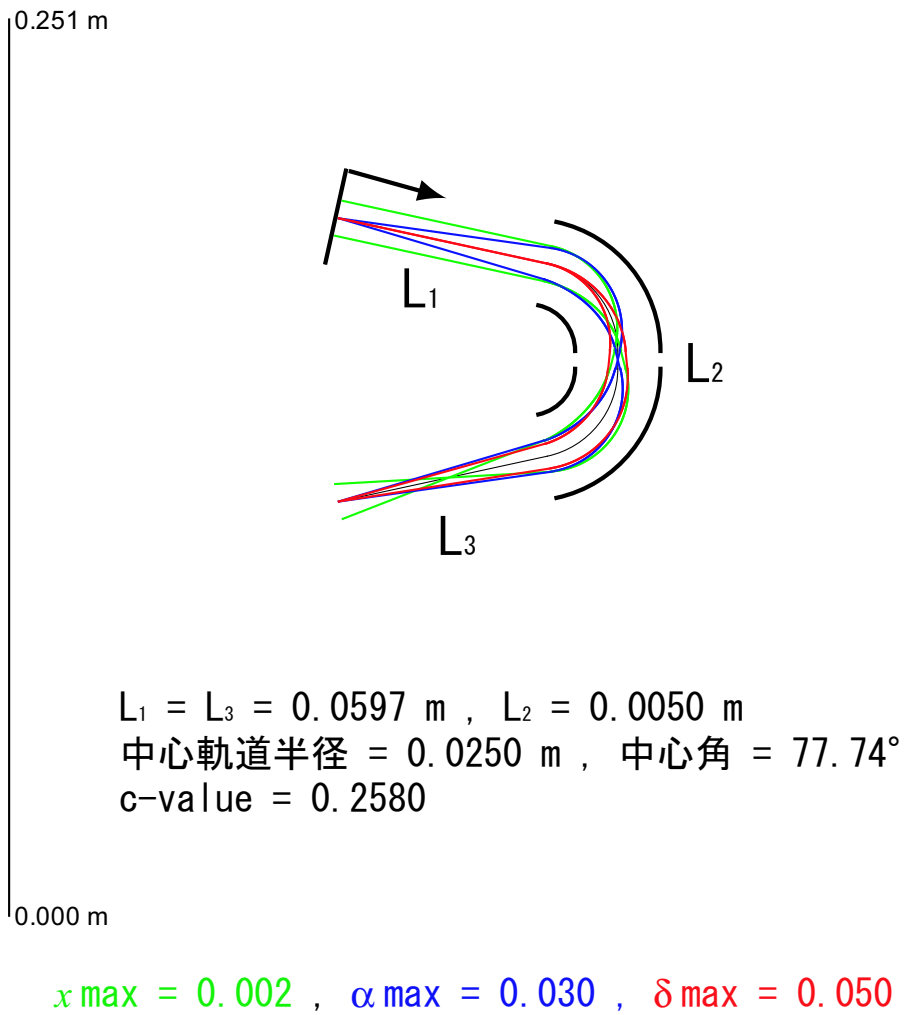


図 3.5: U-type 入出射用セクターを用いた時のイオン軌道 (top view)

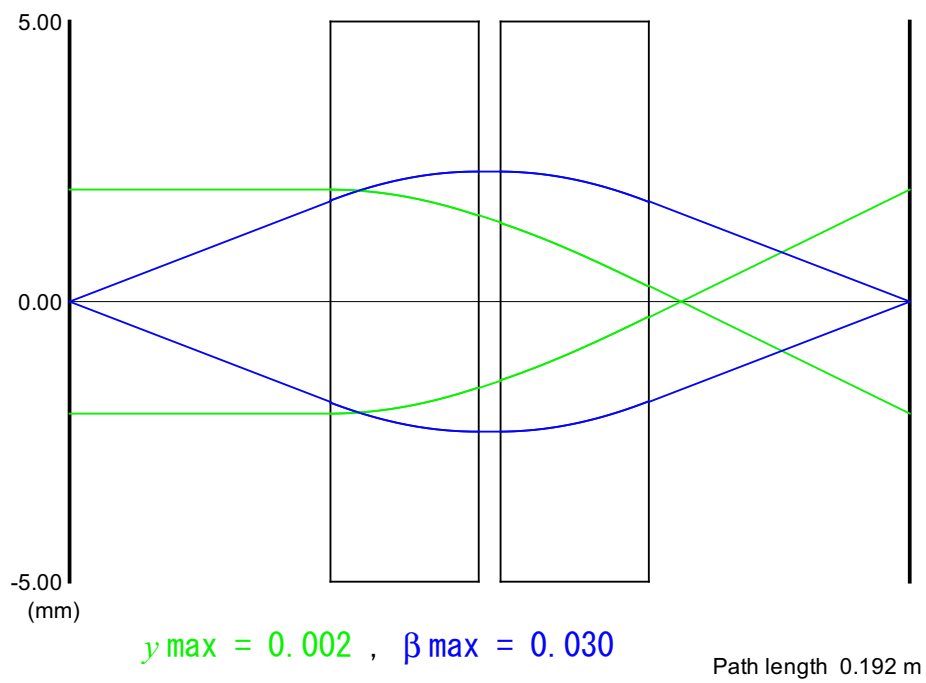
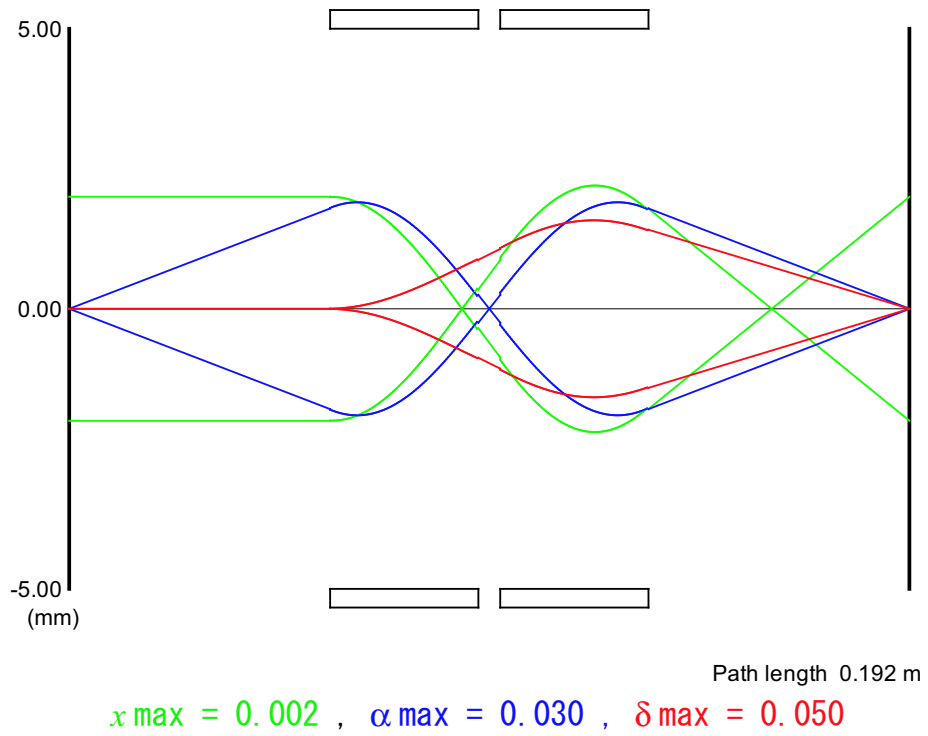
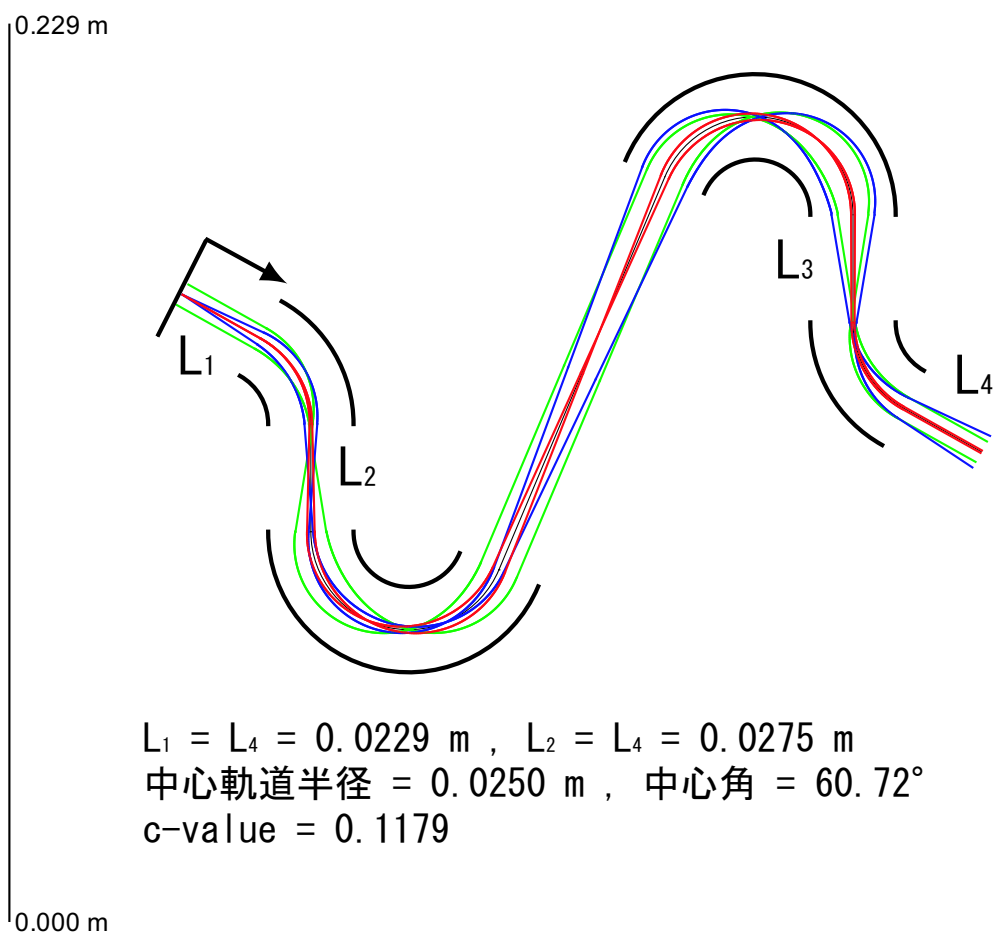


図 3.6: U-type 入出射用セクターを用いた時のイオンの中心軌道からのずれ (x-direction(上)) (y-direction(下))



$$x_{\max} = 0.001 \text{ , } \alpha_{\max} = 0.025 \text{ , } \delta_{\max} = 0.010$$

図 3.7: S-type 入出射用セクター入出射用セクターを用いた時のイオン軌道 (top view)

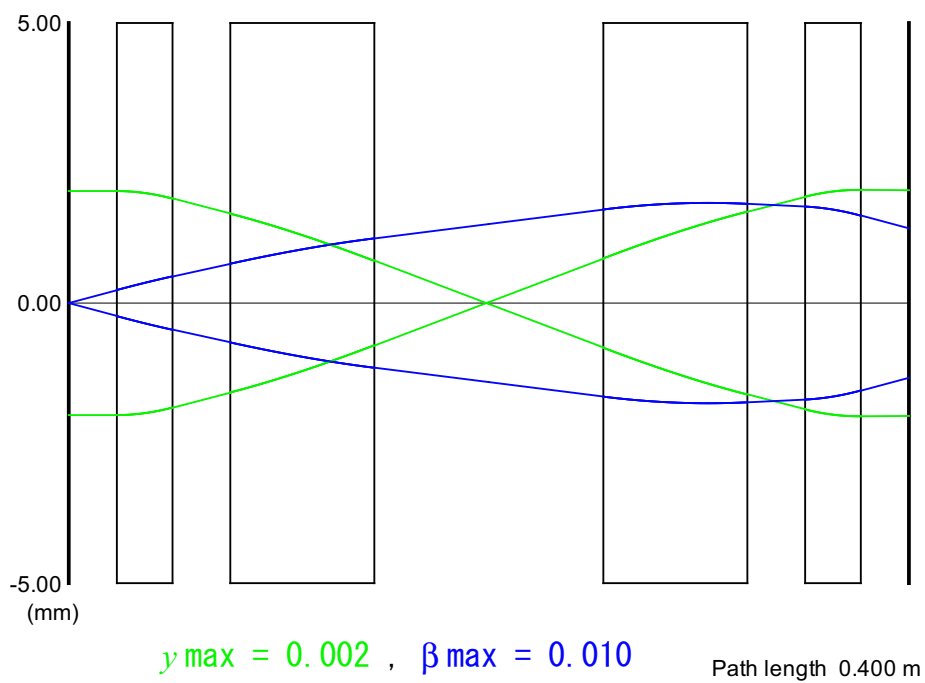
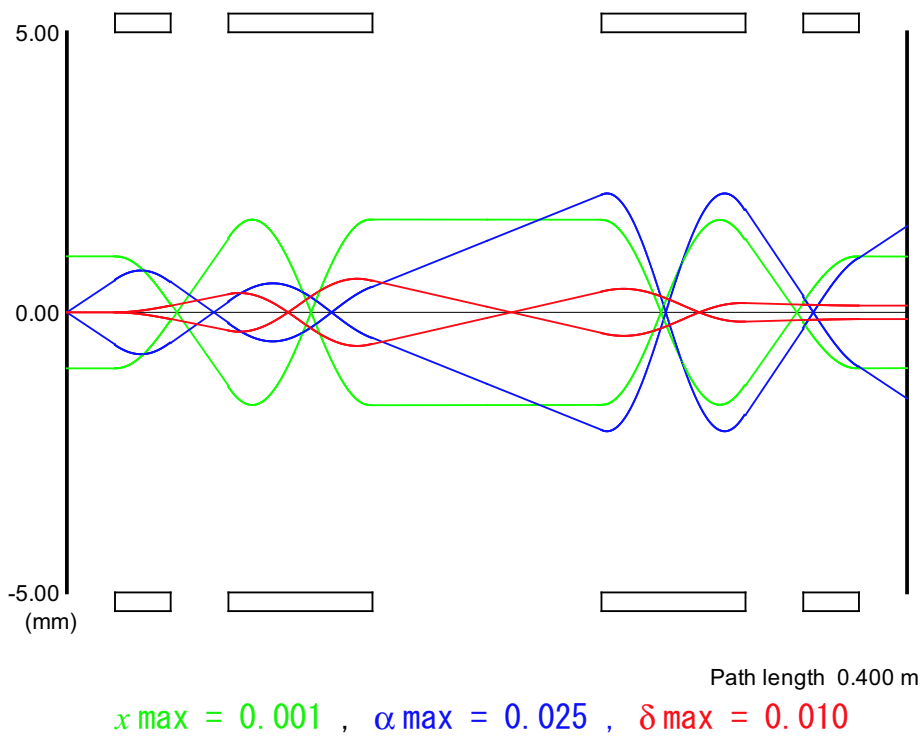


図 3.8: S-type 入出射用セクターを用いた時のイオンの中心軌道からのずれ (x-direction(上)) (y-direction(下))

第4章 装置概要

4.1 分析部

4.1.1 セクターの製作

イオン光学系‘MULTUM II’の1/2を基に，入出射用のS型セクターを加えた装置を設計・製作した．材料にはアルミニウムを用い原子核施設の金工室で加工を行った．セクターの上下にはトロイダル電場にするためのMATSUDAplateが取り付けられ，円筒電場の端縁部の幾何学的位置がTRIOの計算値と一致するように端縁場補正のためのシャントを取り付けた．また，セクターとMATSUDAplateを絶縁するためのスペーサ，セクターとベースプレートを絶縁するためのスペーサおよびそのスペーサを固定するためのワッシャーも自作した．セクターの設計図を図4.1と図4.2に示す．

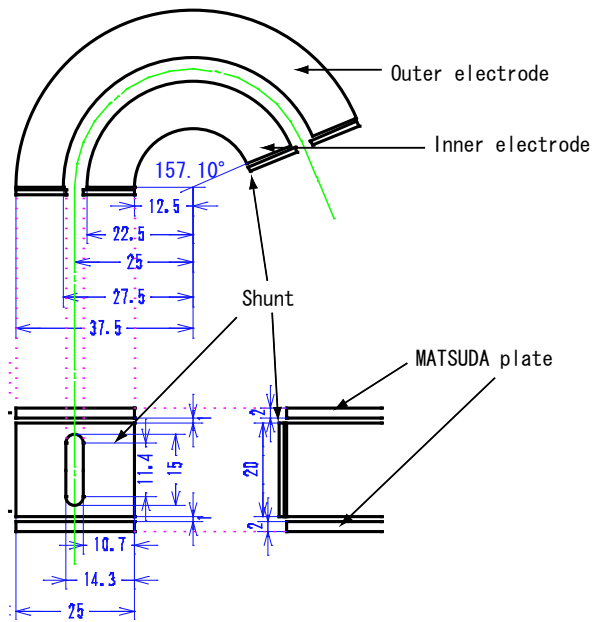


図 4.1: 多重周回部のセクター図

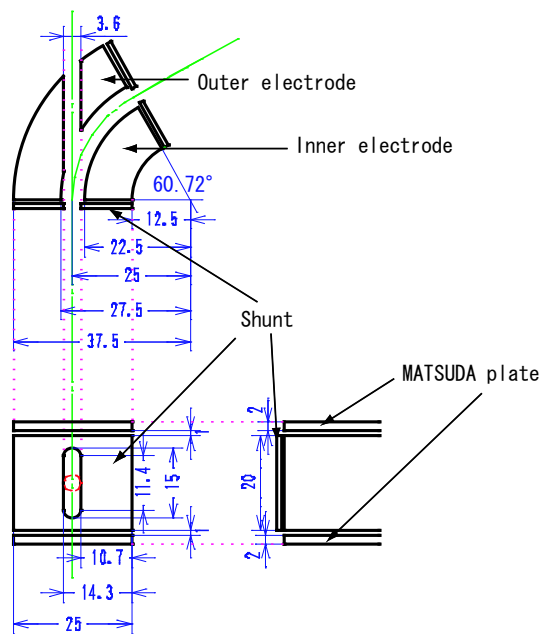


図 4.2: 入出射部のセクター図

4.1.2 セクターの配置

イオンパケットを多重周回させるためには、セクターの位置決めが非常に重要である。特に多重周回用セクターに関しては、わずかなずれでもイオンが何周もするために影響が大きい。セクターを配置するポイントは水平方向、高さ方向、回転方向の3つである。また、イオン源、検出器についてもセクターに対しての正確な配置は必要である。今回の製作では次のような配置法を用いた。まず、セクターをそれぞれ1つずつ扇形のプレート上に組み立てる。この扇形プレートにはセクターの曲率半径の中心にあたる場所に穴があげられている。これに対し、セクターを固定するベースプレート上にはフライス盤によってセクターの曲率半径の中心位置を正確に出しそこに穴を開けノックピンを打った。また、図4.3に示すように、イオン源や検出器の場所も同様に固定の螺子穴を開けて定めた。

この軸に扇形プレートの穴を固定し、軸に対して回転させることで水平方向と回転方向を調節した。また、イオン源から出るイオンビームがセクターの中心軌道を通り、検出器の中心で検出されるように高さ方向の調節を行った。具体的な高さの調節は、イオン源と検出器をベースプレートに固定している固定板の高さと、セクターと扇形プレートとの間のスペーサの長さを調節することにより行った。イオン源と検出器の固定板はそれぞれ図4.4と図4.5に設計図を示す。セクター1組を組み立てるのに用いた部品を図4.6に組みあがったセクターを図4.7に示す。

ベースプレートは20 cm × 20 cmである。ベースプレートに6つのセクターを配置した写真を図4.8に示す。装置全体は32cm×46cm×32cmの真空容器の中に納められている。



図 4.3: ベースプレートとセクターのノックピン (回転軸)

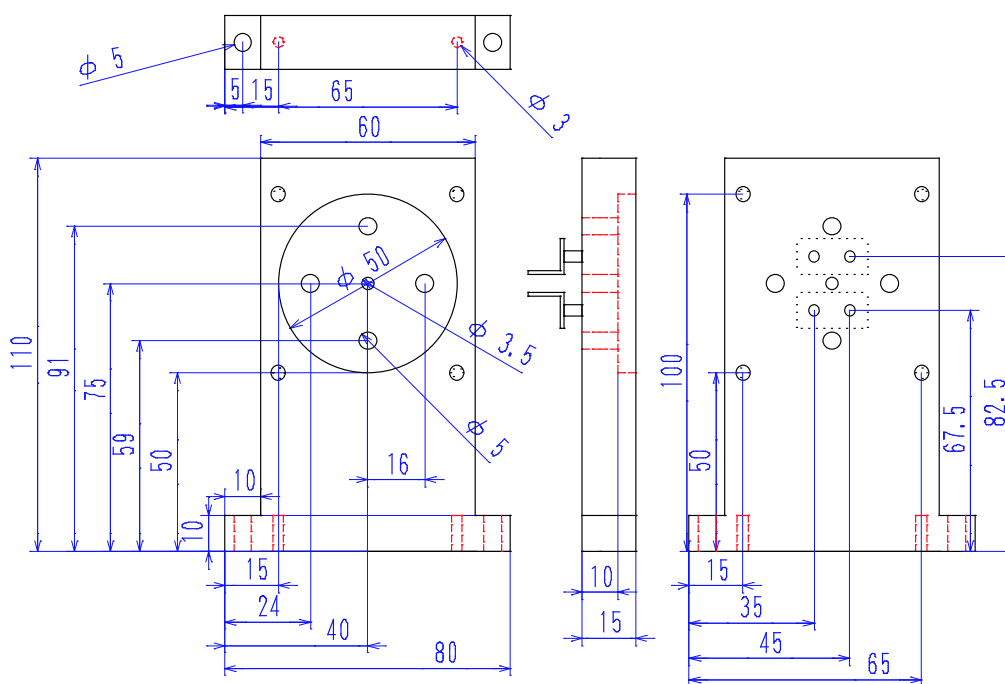


図 4.4: イオン源固定板設計図

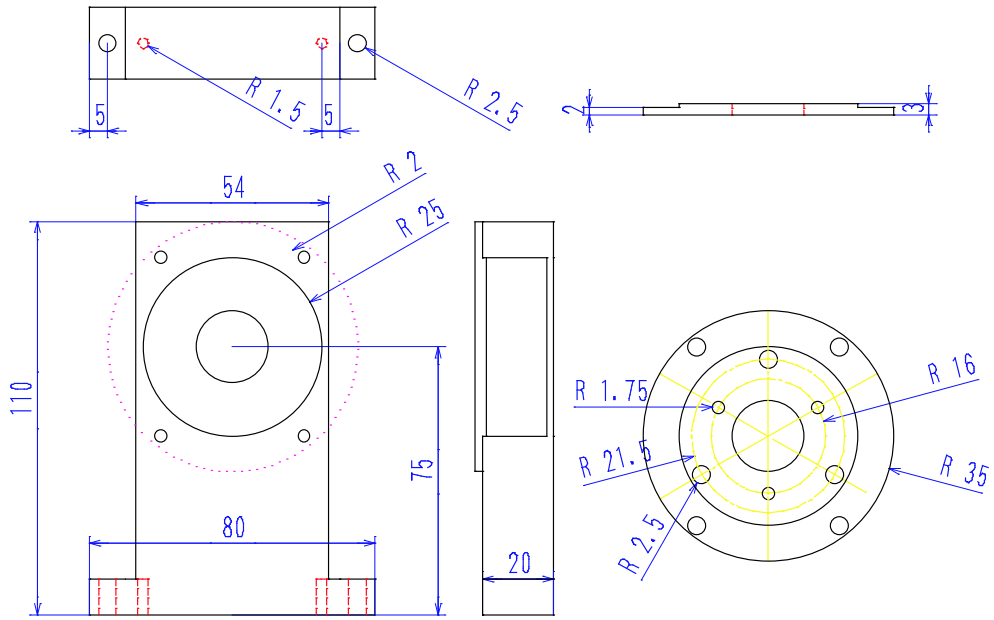


図 4.5: MCP 固定板設計図

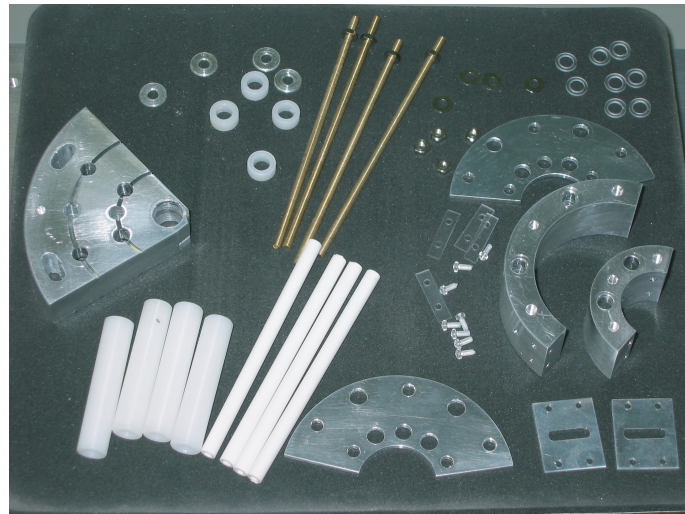


図 4.6: セクターの部品

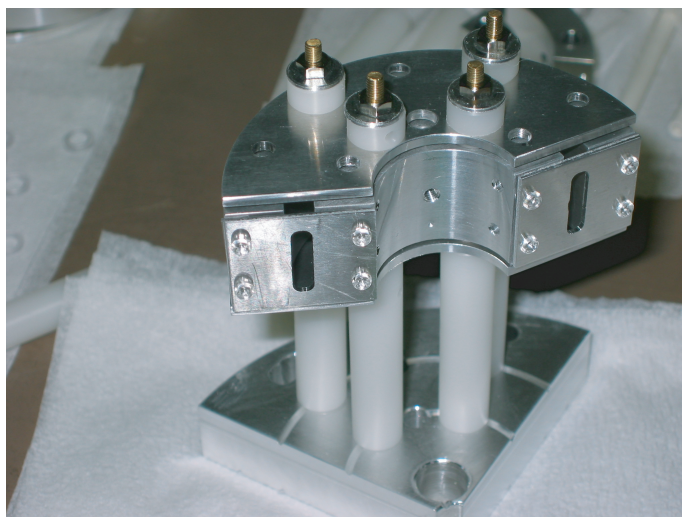


図 4.7: セクター

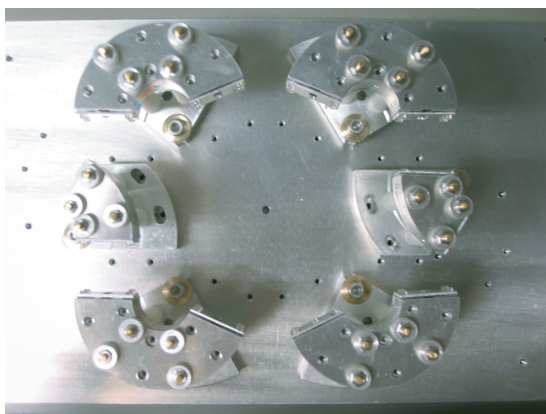


図 4.8: ベースプレートに固定した6個のセクター

4.2 イオン源

イオン源は Wiley-McLaren タイプの二段加速型 EI イオン源をもちいた^[3]。これは、電子衝撃によりイオン化したサンプルガスを分析部に向かって加速するために、パルス電圧を印加する push-out chamber とアース電位のプレートの間にもう一枚のプレートをおき、適当な電位を与えイオンを二段階に加速することで、イオンパケットのエネルギー収束する距離を調整することができるイオン源である。イオン源の幾何学的なパラメータを

のようにおいた時、イオンパケットの収束する距離を L とすると

$$L = 2S_0k_0^{3/2} \left(1 - \frac{D}{(k_0 + k_0^{1/2})S_0} \right) \quad (4.1)$$

とあらわされる。ここで k_0 は

$$k_0 = \frac{S_0E_s + DE_d}{S_0E_s} \quad (4.2)$$

で定義され、 E_s と E_d はそれぞれ図 4.9 の S と D に対応する電場である。今回用いたイオン源は $S_0=3.5\text{mm}$ 、 $S=6.0\text{mm}$ 、 $D=8.0\text{mm}$ である。二段加速法によるエネルギー収束距離は $L=75.0\text{mm}$ であり、これは、S 型の光学系軌道の始点でエネルギー収束するようにしている。

また、イオン源にはサンプルガス導入系も取り付けられている。図 4.10 にイオン源の写真を示す。

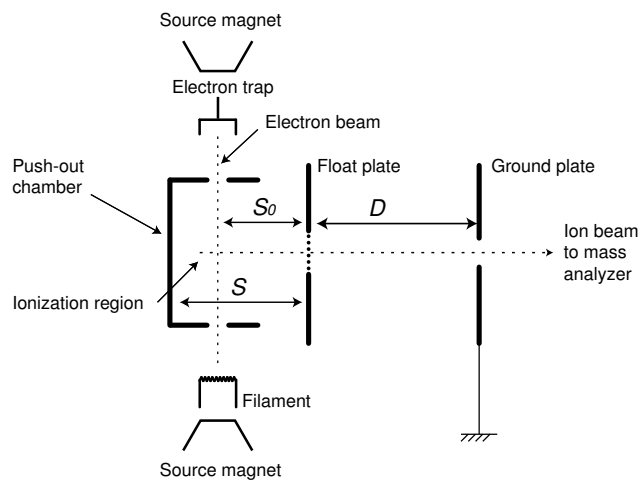


図 4.9: EI イオン源

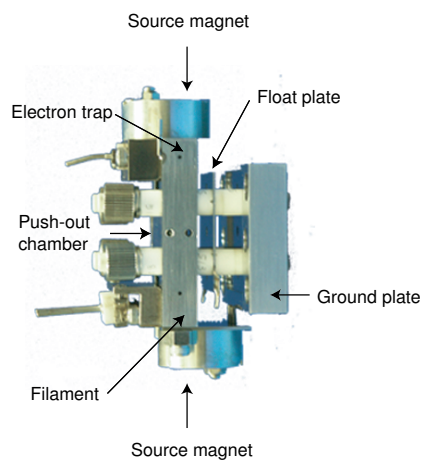


図 4.10: EI イオン源

4.3 検出器とデータ取得

検出器はマイクロチャンネルプレート(F4655-13, 浜松ホトニクス(株))をもちいた。検出器の前方には, 検出器に印加する電圧による電場の影響を少なくするため, メッシュを張っている。このメッシュは検出器の固定板に取り付けた。検出器による出力はデジタルオシロスコープで取り込み, デジタルオシロスコープ上で加算平均を行いコンピュータに取り込んだ。

4.4 制御システム

測定時は, 図 4.11 に示すようなタイミングチャートでセクター電圧をスイッチした。パルスのタイミングはデジタルパターンジェネレーター(Model 555 Pulse Generator, Berkeley Nucleonics, CA, USA)にて制御した。

イオン源でパルス化されたイオンパケットは, Sector in を通り周回部に入る。イオンが周回し戻ってくるまでに Sector in をアース電位に落とすことでイオンは Sector in の穴を通り抜け周回を続ける。希望の周回数イオンが周回した後, Sector out に所定の電圧を印加しイオンを検出器の方に出射し飛行時間スペクトルを得る。このように, この間多重周回用セクターは, これまでの装置とは異なり常に一定の電圧を印加し続けることができる。

4.5 装置全体図

装置の全体図とその写真を図.4.12 と図.4.13 に示す。

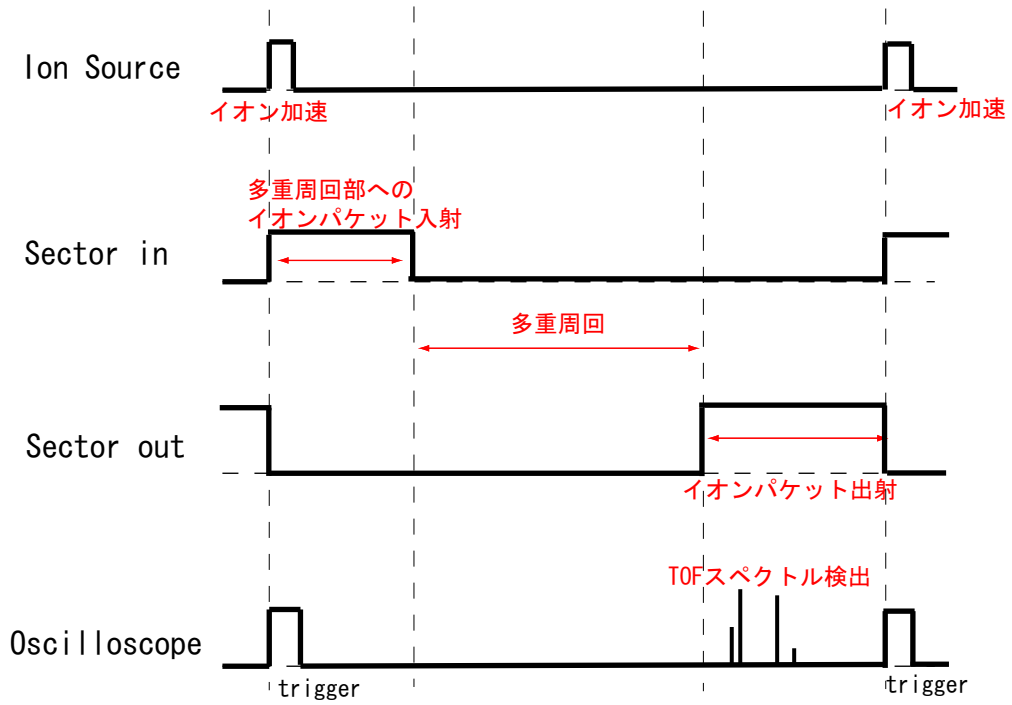


図 4.11: MULTUM S タイミングチャート

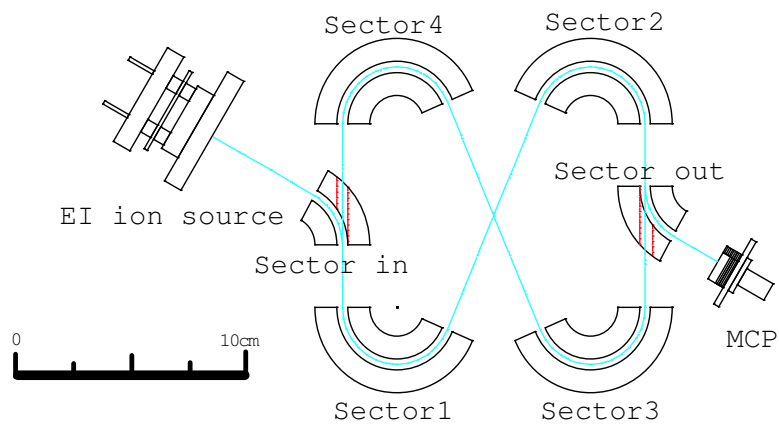


図 4.12: 全体図

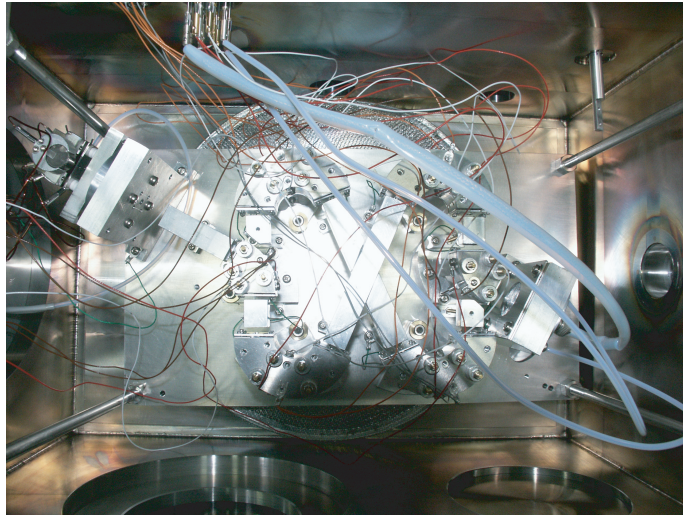


图 4.13: 全体图

第5章 性能評価

5.1 Introduction

この章では‘MULTUM S’の性能評価を行う。はじめに真空容器内の残留ガスをサンプルに測定をおこなった。まず0週測定を行い、イオンパケットが検出されることを確かめた。次に Sector in と Sector out の電圧をパルス制御に切り替えた。パルス幅や、パルス電圧を印加するタイミングを変化させたとき、検出される飛行時間スペクトルが変化に応じた状態を示すことを確認した。最後に、適当なタイミングで Sector in と Sector out の電圧をパルス制御することで、イオンパケットを多重周回させ検出することに成功した。また同様に Xe の同位体測定も行った。それぞれの実験条件とその結果得たスペクトルを示す。

5.2 実験1（0周測定）

5.2.1 実験条件1

真空容器内の残留ガスについて0周測定を行った。実験条件について表 5.1 に示す。

表 5.1: 残留ガスの 0 周測定における実験条件

electron energy	82	<i>eV</i>
emission current	800	μA
pulse voltage	300	<i>V</i>
total acceleration voltage	1.0	<i>kV</i>
back ground pressure	1.7×10^{-5}	<i>Pa</i>
voltage supplied to the MCP	-1.7	<i>kV</i>
sampling rate	500	<i>MS/S</i>
repetition rate	50	<i>Hz</i>
number of spectrum accumulated	1000	

5.2.2 実験結果 1

次に得られたスペクトルを図 5.1 に示す．最も強度の強いスペクトルは残留ガス中の H_2O である．このスペクトルの半値幅は $10.5 ns$ であり，その質量分解能は $R=240$ である．

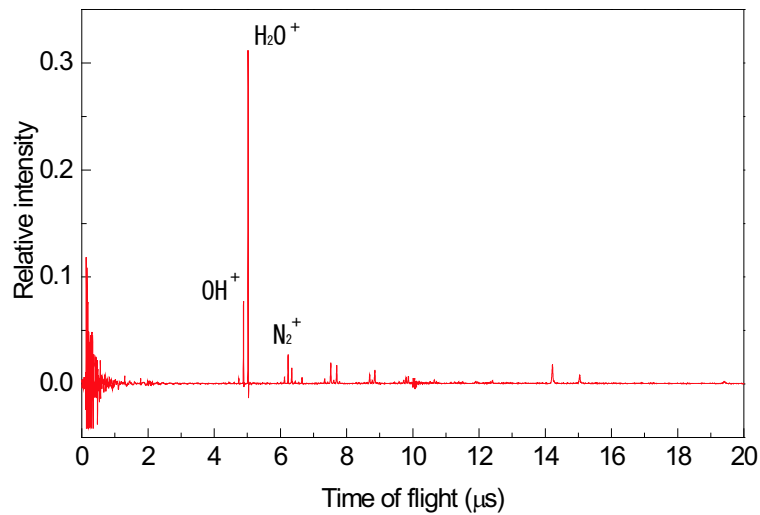


図 5.1: 0 周測定 of TOF スペクトル

5.3 実験 2 (多重周回測定)

5.3.1 実験条件 2

真空容器内の残留ガスについて多重周回測定を行った．今回の実験条件下で最も強度の強いスペクトルである H_2O を多重周回させた．実験条件について表 5.2 に示す．

表 5.2: 残留ガスの多重周回測定における実験条件

electron energy	82	<i>eV</i>
emission currents	800	μA
pulse voltage	270	<i>V</i>
total acceleration voltage	1.0	<i>kV</i>
back ground pressure	1.7×10^{-5}	<i>Pa</i>
voltage supplied to the MCP	-1.7	<i>kV</i>
sampling rate	500	<i>MS/S</i>
repetition rate	50	<i>Hz</i>
number of spectrum accumulated	1000	

5.3.2 実験結果 2

まず 0 周測定 of TOF スペクトルを図 5.2 に示す．この測定は， H_2O が多重周回した時のイオンパケットとそれ以外のイオンパケットとが，周回遅れなどの理由から判別が難しくなる状況避ける条件で行っている．具体的には，0 周測定において TOF スペクトル全体をモニターしながら H_2O より高質量側のスペクトルが見えなくなるように Sector in のパルス幅の調節を行った．この調整により， H_2O 以上のスペクトルは，Sector in 内部もしくは Sector in に入る前に Sector in の電位がアース電位になり多重周回軌道に乗ることができない．実際に，図 5.2 に示された 0 周測定 of TOF スペクトルには H_2O 以降のスペクトルが測定されていない．

次に 0~4 周と 10 周 of TOF スペクトルをそれぞれ Fig 5.3, 5.4, 5.5 5.6, 5.7, 5.8 に示す．それぞれのグラフの横軸の間隔は等しい．これらから OH と H_2O のスペクトルが周回を重ねるごとに分離されていることがわかる．

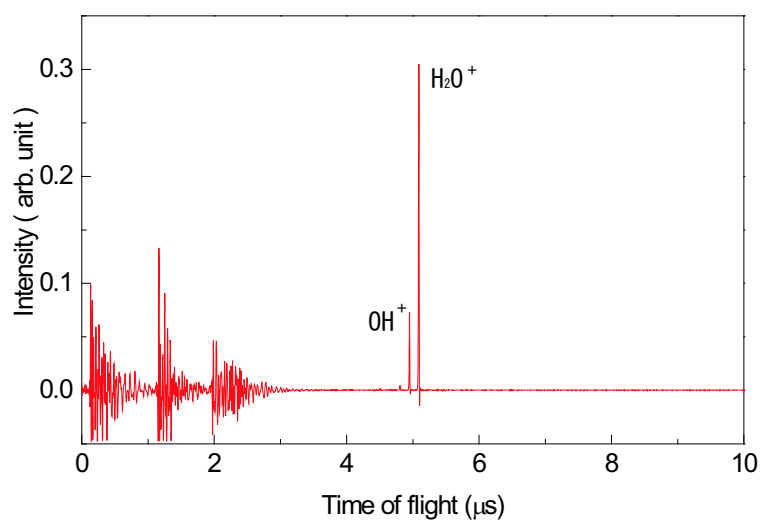


図 5.2: 0 周測定 of TOF スペクトル (全体)

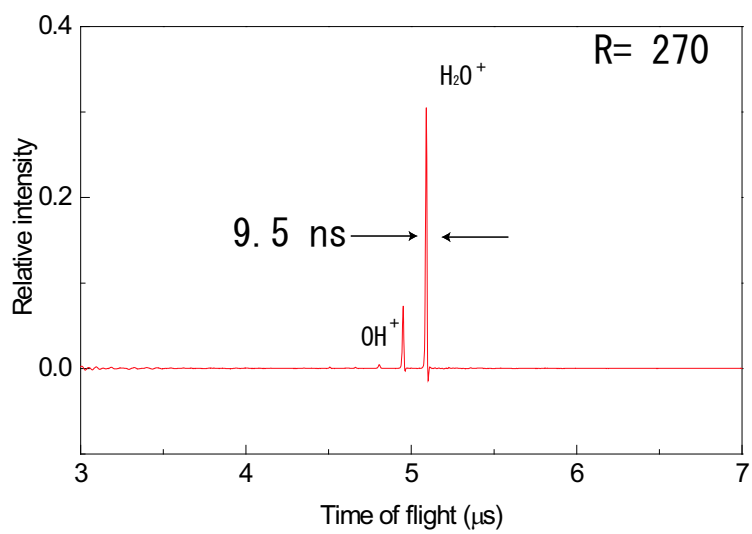


図 5.3: 0 周測定 of TOF スペクトル

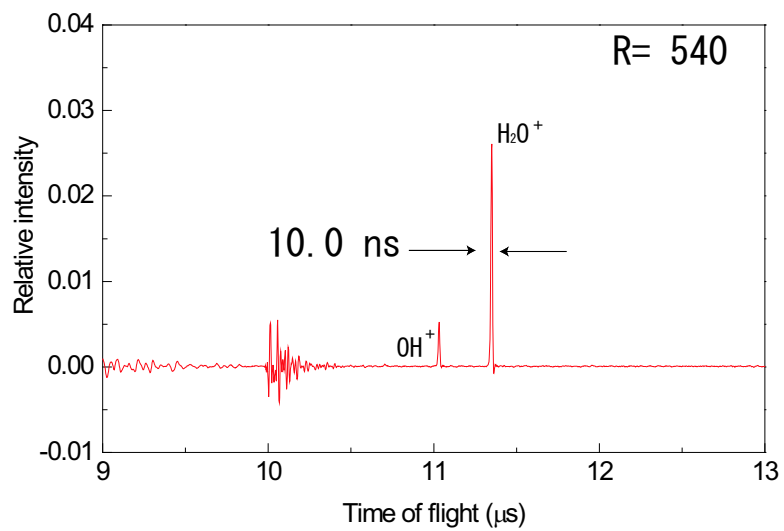


図 5.4: 1 周測定 of TOF スペクトル

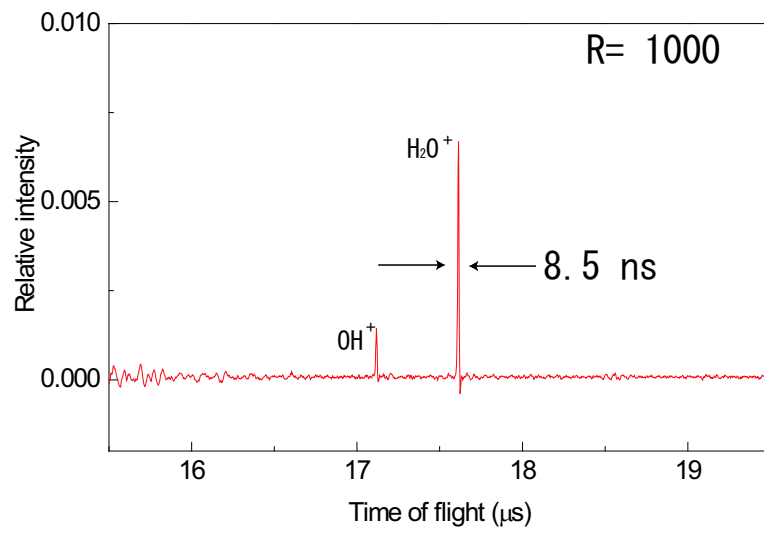


図 5.5: 2 周測定 of TOF スペクトル

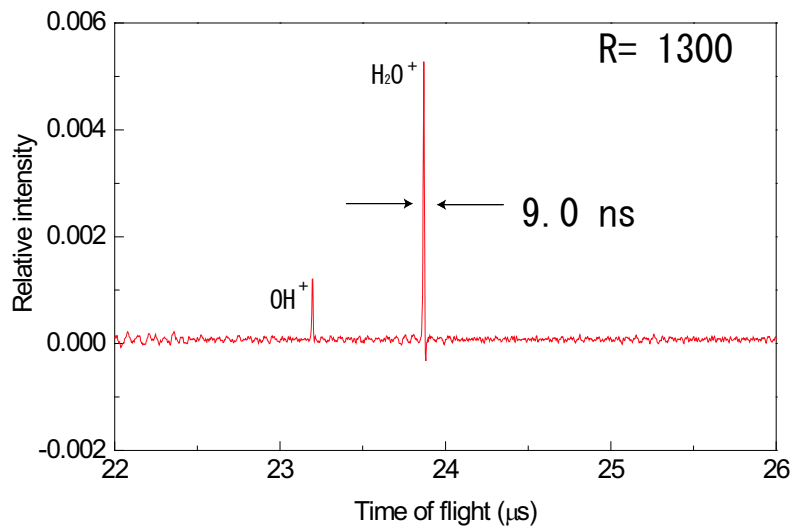


図 5.6: 3 周測定 of TOF スペクトル

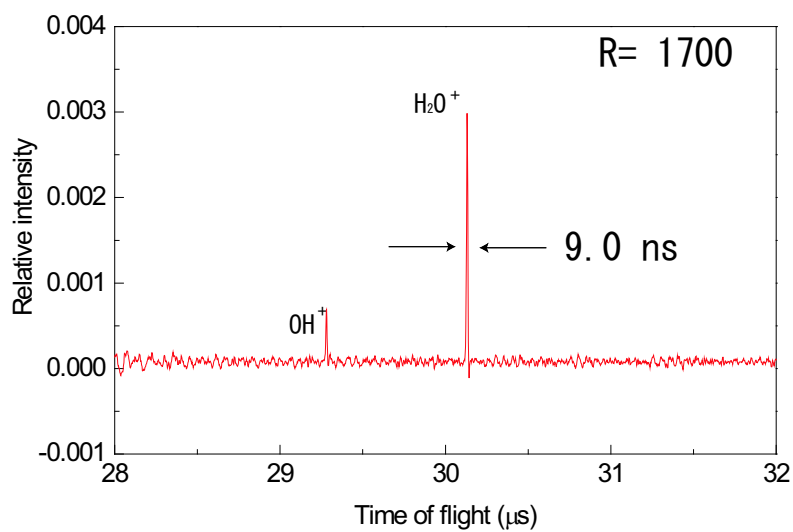


図 5.7: 4 周測定 of TOF スペクトル

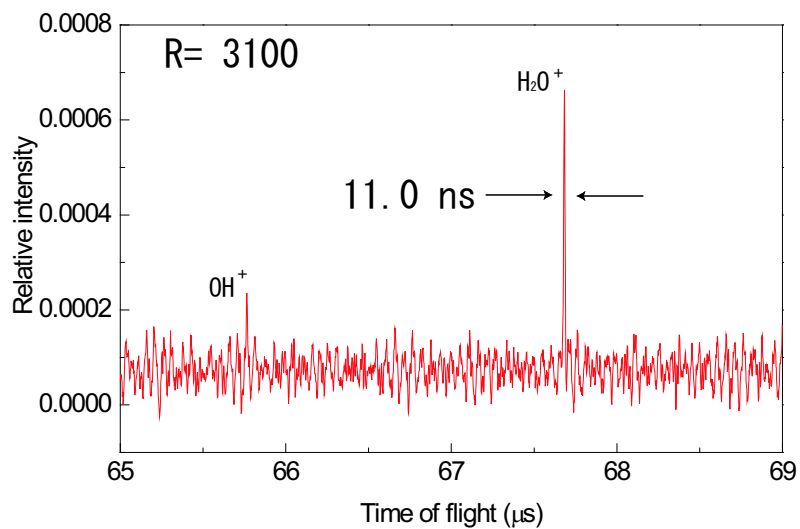


図 5.8: 10 周測定 of TOF スペクトル

5.4 実験 3 (Xe 同位体測定)

5.4.1 実験条件 3

サンプル導入系からイオン源のチャンバー内に Xe を導入し測定を行った。Xe 導入前の真空度は $2.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ だったが、Xe 導入後は $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ に変化した。実験条件について表 5.3 に示す。

表 5.3: Xe の同位体測定における実験条件

electron energy	70	<i>eV</i>
emission currents	4.0	<i>mA</i>
pulse voltage	350	<i>V</i>
total acceleration voltage	1.55	<i>kV</i>
back ground pressure	5.0×10^{-4}	<i>Pa</i>
voltage supplied to the MCP	-1.9	<i>kV</i>
sampling rate	2	<i>GS/S</i>
repetition rate	100	<i>Hz</i>
number of spectrum accumulated	5000	

5.4.2 実験結果 3

Xe の多重周回測定による TOF スペクトルを図 5.9 から図 5.12 に示す。0 周測定にあらわれているスペクトルは Xe の一価と二価のイオンである。一連のグラフから 0 周では完全には分離できていない Xe の同位体が、周回を重ねるごとにはっきりと分離されていることがわかる。また、示した分解能は $^{132}\text{Xe}^+$ のものである。

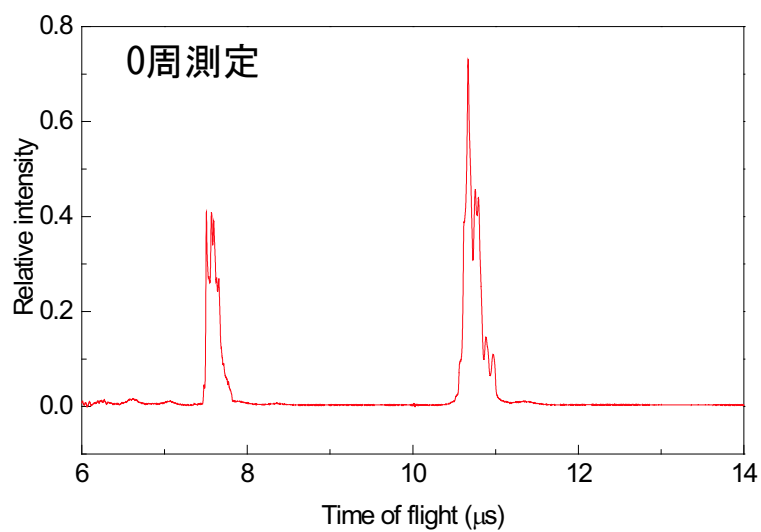


図 5.9: 0 周測定 of TOF スペクトル

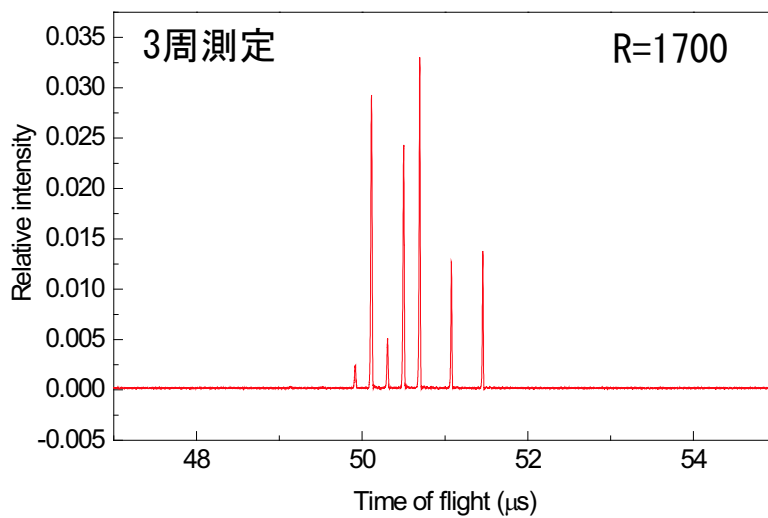


図 5.10: 3 周測定 of TOF スペクトル

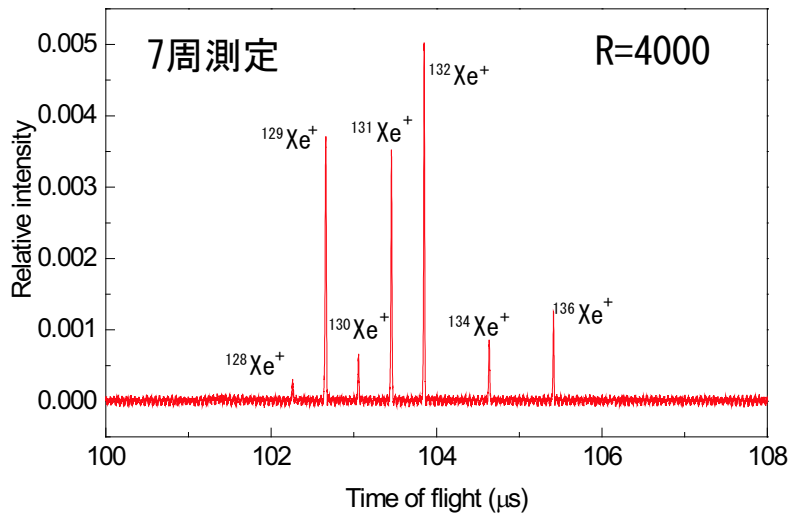


図 5.11: 7 周測定の TOF スペクトル

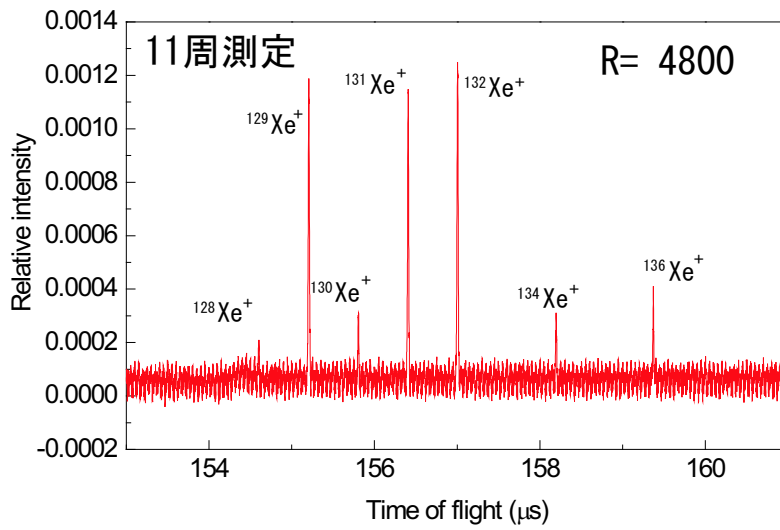


図 5.12: 1 1 周測定の TOF スペクトル

第6章 まとめ

ポータブル多重周回飛行時間型質量分析計‘MULTUM S’を設計・製作した。従来の多重周回型装置である‘MULTUM II’の光学系を採用し、ポータブル化のためそのサイズを縦横 1/2 倍にした。これにより、イオン源、分析部、検出器をすべて含めてもそのサイズは 20cm×36cm のプレート上に収めることができた。また、多重周回軌道へ入出射用セクターを用いて斜め方向からイオンパケットを入出射することにも成功した。この方法で、 H_2O イオンが 10 周することを確認した。残留ガスの測定から、図 6.1 のグラフを見ると周回数が増加しても半値幅は、ほぼ一定に保たれていることがわかる。このことから、イオンパケットを完全収束することに成功しているといえる。完全収束に成功したことから、図 6.2 が示すように、周回数に比例する形で分解能がよくなっている。以上のことから、本装置はハンドメイドにもかかわらず市販の TOF-MS の性能に匹敵する性能を示すことは、十分に可能であるといえるだろう。

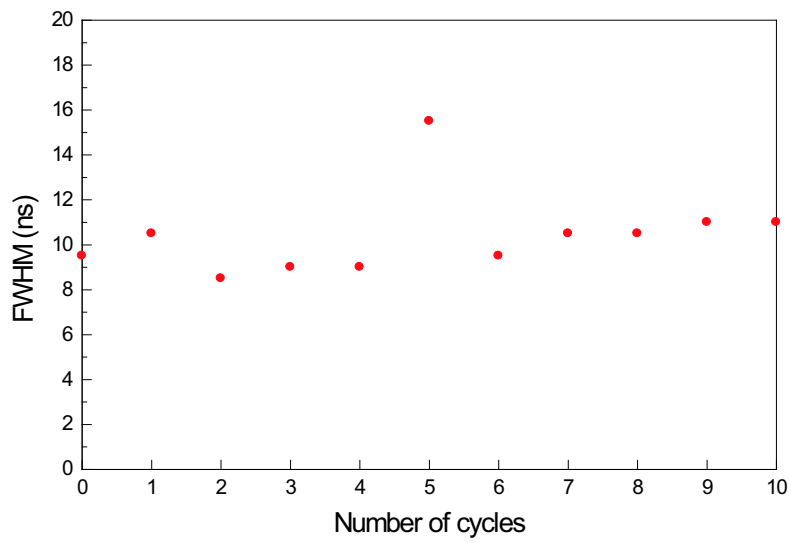


図 6.1: H₂O スペクトルの周回数に対する半値幅の変化

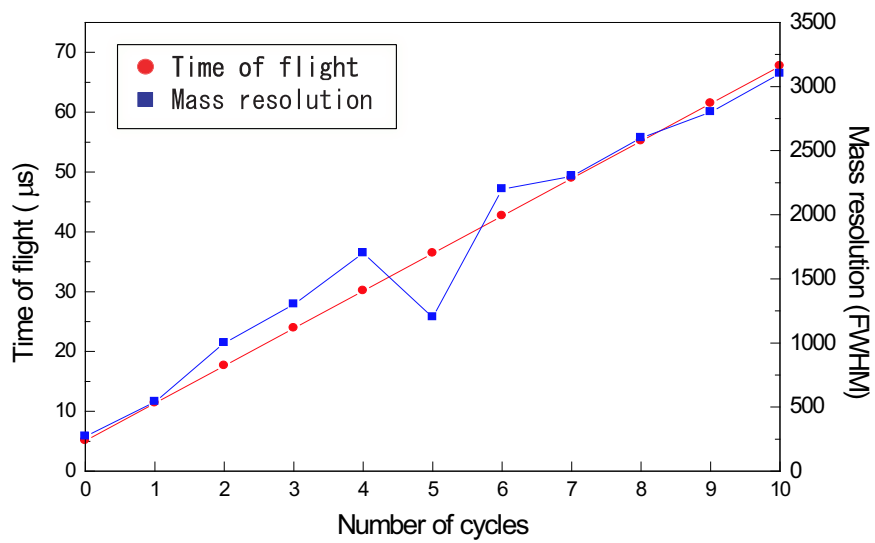


図 6.2: H₂O スペクトルの周回数に対する飛行時間および分解能の変化

謝辞

本研究において，交久瀬五雄教授には，貴重なご意見ご指導はもちろんのこと学生生活全般においても多大なご助力，助言をいただきました．石原盛男助教授には，質量分析における重要な理論をはじめ様々な装置の特性やコンピュータプログラムについても丁寧なご指導をいただきました．豊田岐聡助手には，実際の実験を進めるにあたり貴重な助言指導をいただきました．市原敏雄技官には，装置製作における作業全般において，丁寧な指導，助力はもとより，装置の最も重要となる部品については実際に製作していただきました．院生の奥村大輔さんには研究活動全般，装置の設計，立ち上げから実験の基礎にわたり丁寧な指導，助力をいただきました．院生の西口克さんにはイオン光学や実験の基礎，コンピュータシミュレーションについてなど様々なことを指導していただきました．院生の方々には実験のみならず研究活動全般において最も身近な立場から様々な指導をいただきました．交久瀬研究室の学生の皆様には様々な助言，助力をいただきました．

本研究を無事進めることができたのも，ご協力してくださった多くの方々のおかげであることを深く認識しています．ご協力してくださった皆様に心より感謝いたします．

2005年 2月
内田 智

参考文献

- [1] M Toyoda, D Okumura, M Ishihara and I Katakuse *J. Mass Spectrom.* **38** (2003), 1125-1142
- [2] D Okumura, M Toyoda, M Ishihara and I Katakuse *J. Mass Spectrom.Soc.Jpn.* **51** (2003), 349-353
- [3] W. C. Wiley and I. H. McLaren *J. Mass Spectrom.* **32** (1997), 4-11