# 多重周回飛行時間型質量分析計のための 誘導電荷検出器の開発

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻

博士前期課程2年

質量分析グループ

香月恒介

## 目次

1	はじめに	2
2	測定原理	4
2.1	誘導電荷検出	4
2.2	Charge-Sensitive Amplifier	7
2.3	多重周回飛行時間型質量分析計	10
2.4	周回中のイオンの非破壊検出..............................	14
3	実験	17
3.1	検出器の設計	18
3.2	回路	20
3.3	質量分析計:MULTUMII	23
3.4	実験:Ag の測定	25
4	信号処理	32
4.1	ベースライン変動の除去	32
4.2	周期成分の抽出	37
4.3	結果	40
5	まとめ	47
付録 A	コード例	49
A.1	微分係数を利用したピーク除去	49
A.2	分散を利用したピーク除去................................	52
A.3	周期成分 C(τ) の計算	55
A.4	補助関数....................................	58

## 1 はじめに

飛行時間型質量分析計 (Time-of-flight mass spectrometry: TOF-MS) と組み合わせる検 出器としては、MCP(Microchannel Plate) が一般的である [2]。

大阪大学で開発された多重周回飛行時間型質量分析計 MULTUM はイオンを同一軌道 上で多重周回させることによって、実効飛行距離を長くし、高い分解能を達成した質量分 析装置である。MULTUM では、イオン源で加速された試料イオンは、4 つのトロイダル 電場からなる MULTUM 内の軌道を多重周回し、 最終的に検出部の MCP(Microchannel Plate) に到達することで検出される。この MCP はイオンを衝突させて電流信号を得る、 直接・破壊型検出器の一種であり、高速かつ高感度なイオンの検出が可能であった。

一方、我々は新たに MULTUM に組み合わせる検出器として、誘導電荷検出器に注目した。これはイオンが導体近傍を通過する際に、導体に誘起される電荷を信号として得る検 出器である。MCP が直接イオンの衝突を検出するのに対して、誘導電荷検出器は間接・ 非破壊にイオンの通過を検出する。この誘導電荷検出器の質量分析計への応用としては、 Ion Trap [1] と組み合わせた例がある。

MULTUM の多重周回イオン光学系と、誘導電荷検出器を組み合わせることで、イオン の多重周回を、非破壊に観測することが可能になる。つまり、MCP では多重周回後、一 回のイオン検出のみであったのに対して、誘導電荷検出器ではイオンを周回毎に検出する ことができるのである。また、MCP から得られる信号の強度は、イオンが電極に衝突す る際の入射速度に依存していたため、検出信号の強度の定量性には問題があった。一方、 誘導電荷検出器に誘起される電荷量は、通過するイオンの電荷量にのみ依存するため、イ オンの電荷量を測定することが可能になるとも考えられている。加えて、MCP などの直 接検出法ではイオンの入射速度による検出限界があり、速度の小さいイオンの検出に問題 があったが、誘導電荷検出器はこの問題を解決するものとして期待されている。

検出器からの出力信号は周期性を含むものとなり、これまで MULTUM で得られていた TOF スペクトルとは異なる特性をもつものとなる。そこで、検出信号を利用してマススペクトルを得るためには、新たな信号解析処理が必要となる。

この研究では、MULTUM での新たな検出法を開発することを目指し、誘導電荷検出器 の製作と、検出信号の解析手法を開発を行った。検出電極にはアルミを円筒形に加工した ものを用いた。さらに検出電極に誘起される微弱な電荷を電圧信号に変換 / 増幅するため の回路を製作した。また、実際に試料を測定して得た信号から、マススペクトルを得るた めの信号処理プログラムを作成した。

## 2 測定原理

質量分析(mass spectrometry)とは、質量分析装置を用いてイオンの質量と価数の比 (*m*/*z*)と強度を測定する分析法で、分子の構造解析や、定量分析に用いられる。質量分析 装置では、試料をイオン化し、真空電磁場中を飛行させ、イオンの*m*/*z*による運動の違い によってイオンを分離させることで、*m*/*z*を測定する。

この研究で用いる多重周回飛行時間形質量分析計 MULTUM は、飛行時間型 (TOF: Time Of Flight) の質量分析装置の一種である。飛行時間型質量分析計では、同じ初期エネ ルギーをイオン源で受け取った粒子は、エネルギー保存則により、質量に依存した速度で 自由空間を飛行する。つまり、軽いイオンは重いイオンより先に、検出部へ到達すること になる。この速度の差は検出される時刻の差として検出される。

イオン源、質量分離部、検出部の三部から構成される質量分析装置であるが、そのなか で本研究の対象となるのは検出部である。

2.1 誘導電荷検出

2.1.1 静電誘導

正に帯電した物体を導体に近づけると、導体内に電場が形成され、伝導電子が移動す る。例えば、金属の近くに正電荷を置くと、金属内の自由電子が正電荷に引き寄せられる ので、正電荷に近い表面は正に帯電し、離れたところは負に帯電する。こうして金属内の 電荷分布が変化し、導体内の電場が打ち消されるまで、電子は移動する。この過程は静電 誘導と呼ばれる (Fig. 1)。

また、導体が接地した状態で正電荷が近づくと、導線を伝わって、導体の表面まで電子 が流れる。この電流を増幅することで、導体近傍の電荷の移動を検出するのが、誘導電荷 検出の原理である。

ガウスの法則によると、ある閉曲面を貫く電束は、その閉曲面内の電荷の総和に比例

4



Fig. 1 静電誘導

する。

$$\oint_C \boldsymbol{D} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \boldsymbol{Q} \tag{1}$$

このガウスの法則から、正電荷を囲む中空の導体に誘導される電荷量を考えてみる (Fig. 2)。平衡に達した導体内には電場が存在しないため、導体内にある閉曲面内の電荷の総和 はゼロで無ければならない。正電荷が +Q の電荷量を持つとすると、これを打ち消すため に、導体の内側の表面には -Q の電荷が誘導されたことになる。また、この導体が接地さ れていない場合、電荷量保存の法則から、導体の外側表面には +Q の電荷が分布する。



Fig. 2 導体に誘起される電荷量

2.1.2 円筒電極によるイオンの検出

飛行するイオンの通過を検出するのに、円筒状の電極を用いる。ここで、+Qの電荷量 をもつイオンが円筒の内側を通過するとする。このときの誘導電荷量は、-Qとはならな い。なぜなら、円筒は閉曲面でないため、入口と出口で電束の漏れが生じるからである (Fig. 3)。



Fig.3 円筒電極と電束の漏れ

この電束の漏れを概算して、イオンが円筒電極の中心に到達したときの誘導電荷量を 見積もってみる。円筒の長さを *L*、内径を *r* とする (Fig. 4)。図の円錐部分の立体角は、  $\Omega = 2\pi(1 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{(L/2)^2}})$ であり、これが二箇所あることと、全立体角が 4 $\pi$  であることか ら、電束の漏れの割合は、 $\frac{2\Omega}{4\pi} = (1 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{(L/2)^2}})$ となる。これから、円筒に誘起される電 荷量 q は、

$$q = -Q(\sqrt{1 - \frac{r^2}{(L/2)^2}})$$
(2)

となり、円筒の長さと内径の比によって決まることが分かる。例えば、L=30, r=8 とす ると、閉曲面の場合の約85%の電荷量が誘起される。これはイオンから等方的に電束が 出ているという仮定に基づく近似値であり、導体表面に誘起された電荷がつくる電場の影 響を考慮していない。実際にイオンが通過する際はこの電場の影響により、漏れはより少 なくなると考えられる。



Fig.4 電束の漏れの割合

#### 2.2 Charge-Sensitive Amplifier

検出電極に接続するプリアンプとして Charge-Sensitive Amplifier(CSA) を採用した。 検出器からの出力信号は、ナノ秒オーダーの時間幅をもつ微弱なパルスとなる。例え

ば、速度 1.0 × 10<sup>6</sup>[m/s] で飛行する正電荷が、前述の円筒電極 (L=30mm) を通過すると、 円筒内に正電荷が存在する時間は 30[ns] になる。この誘導電荷パルスを観測するために は、高速なプリアンプを用いて電圧に変換する必要がある。

こういった特性を満たし、X 線計測やガンマ線計測に用いられるプリアンプが、Charge-Sensitive Amplifier である。これはアンプと帰還コンデンサ、低ノイズの FET を組み合わ せた積分回路であり、電荷パルスを電圧パルスに変換して出力する。

Fig. 5 に今回採用した Amptek 社の Charge-Sensitive Amplifier A250F の回路図を示す。 この回路図では、検出器はコンデンサとして表してある。この回路は次のように動作す る。この検出器のキャパシタンスを  $C_d$  として、+Q の電荷を持つイオンが検出器を通過 すると、イオンに対応した電荷 –Q のパルスが発生する。同時にアンプの入力電位は下が り、アンプは負帰還なので、この入力電位と逆の電位が出力される。しかしここで、アン プのオープンループゲインが十分大きく、また非反転入力端子が接地されているため、反 転入力端子の電位は仮想接地と見なされ、瞬時にグランド電位となる。結局出力電圧  $V_0$ はコンデンサ  $C_f$  の両端の電圧と等しくなるので、次の式から求まる。



Fig. 5 Charge-Sensitive amplifier A250F(Amptek 社のデータシートより引用)

$$V_0 = \frac{Q}{C_f} \tag{3}$$

この式には検出電極のキャパシタンス *C<sub>d</sub>* が含まれていないため、CSA 回路の *C<sub>f</sub>* とイオンの電荷のみから出力電圧を求めることができる。これは、アンプのオープンループゲイン (差動利得)が非常に大きいためである。アンプのオープンループゲインを *G*、入力インピーダンスを *Z<sub>in</sub>、*jを虚数単位、ωを交流の角振動数とすると、次の式が成り立つ。

$$Z_{in} = \frac{\frac{1}{j\omega C_f}}{1 + G(j\omega)} \tag{4}$$

検出器で電荷Qが発生すると、入力電圧vin と出力電圧vout に関して次の式が成り立つ。

$$v_{in} = \frac{Q}{j\omega C_d + \{1 + G(j\omega)\}j\omega C_f},$$

$$v_{out} = G(j\omega) \cdot v_{in},$$

$$= G(j\omega) \cdot \frac{Q}{j\omega C_d + \{1 + G(j\omega)\}j\omega C_f}$$

$$= \frac{Q}{j\omega C_f + \frac{j\omega}{G(j\omega)}(C_f + C_d)}$$
(6)

ここで、G>>0のとき、分母の第二項を十分無視できるので、

$$v_{out} = \frac{Q}{j\omega C_f} \tag{7}$$

となり、検出電極のキャパシタンス C<sub>d</sub> に非依存であることが確かめられる。

また、実際の回路はコンデンサ $C_f$ を放電するための帰還抵抗 $R_f$ を含む積分回路(Fig.6)になっており、次の式から放電の時定数 $\tau$ が求まる。

$$\tau = C_f \cdot R_f \tag{8}$$

パルスの波形を保つために、時定数はパルスの時間幅に比べて十分に大きい必要がある。



Fig. 6 CSA 等価回路

次に、アンプの感度(ゲイン)と検出限界について考えてみる。入力された電荷量 Q[C] と出力電圧 [V] の関係式 (3) から、チャージゲイン *G*<sup>c</sup> は次のように求まる。

$$G_c = \frac{V_{out}}{Q} = \frac{1}{C_f} [V/C] \tag{9}$$

さらに、電気素量を  $e(\simeq 1.602 \times 10^{-19})$ [C] とすると、電子一個に対するゲインは次のようになる。

$$G_e = \frac{V_{out}}{Q} \times e = \frac{e}{C_f} [V/electron]$$
(10)

例えば、帰還コンデンサのキャパシタンスが  $C_f = 0.25[pF]$  であるとすると、 $G_c = 4[V/pC]$ であり、1[C] の電荷の入力に対して、0.64[ $\mu$ V] の出力が得られることになる。しかし、実際には検出器に何も入力していない時にもノイズが発生・混入しているので、ある量以下の入力では信号がノイズに隠れてしまい、検出することができない。ここで後段のアンプでさらに増幅するとしても、ノイズも同様に増幅されるので、入力信号は少なくともノイズレベルよりは大きくなければならない。これが検出限界である。

検出限界は、回路で発生するノイズの大きさから推定することが出来る。Charge-Sensitive Amplifier におけるノイズの要因は主に 2 つ挙げられる。入力 FET で発生する 熱雑音  $v_{n1}$ [V] と、帰還抵抗の熱雑音  $v_{n2}$ [V] である。これらはそれぞれ、ボルツマン定数 を K、温度を T[K]、FET の相互インダクタンスを gm、帯域幅を  $\Delta f$ [Hz] とすると、次の 式から求まる。

$$v_{n1} = \sqrt{\frac{3}{8} \frac{KT}{gm} \Delta f} \tag{11}$$

$$v_{n2} = \sqrt{4KTR_f\Delta f} \tag{12}$$

主にこの2つのノイズ成分の和からノイズの大きさは決定されるが、他に FET のリー ク電流によるショットノイズや回路全体のキャパシタンスに起因するノイズも存在してい る。そこで、実際の製品のデータシートに記載されているノイズ特性を利用するのが便利 である。

後述の実験では、入力信号が無いときのデータからノイズレベルを求め、最低何個のイ オンが検出器に入射すればそれを観測できるのか、検出限界を求めた。

#### 2.3 多重周回飛行時間型質量分析計

#### 2.3.1 飛行時間型質量分析計

一定の電場でイオンを加速し、検出器までの一定距離を飛行させる。軽いイオンの方が 早く検出器に到達し、逆にイオンが重いほど飛行時間は長くなる。その時間を計ること で、イオンの *m/z* が得られるというのが、飛行時間型質量分析計の測定原理である。 イオンの電荷量を q、質量を m とすると、加速電場の電圧が U であるとき、イオンが 受け取るエネルギーと運動エネルギーの関係は次のようになる。

$$E = qU = \frac{1}{2}mv^2\tag{13}$$

イオンの速度は次の式から求まる。

$$v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}} \tag{14}$$

ここで、電気素量 e と価数 z を用いて q = ez とした。このイオンが一定距離 L を飛行するのに必要な時間 T は次のようになる。

$$T = \sqrt{\frac{m}{2zeU}}L\tag{15}$$

ここで、飛行時間 T は質量 m に依存している。さらに次の式より、飛行時間からイオンの m/z を得る。

$$\frac{m}{z} = 2eU\left(\frac{T}{L}\right)^2\tag{16}$$

飛行時間型質量分析計を用いて飛行時間 T を得るには、イオンが飛行を開始した時刻 を知る必要がある。そのため、一般的に試料をイオン化して加速するためのイオン源とし ては、短時間のうちにパルス的にイオンを導入できるものが用いられる。

飛行時間型質量分析計の特徴は、飛行距離 *L* が長く s なるほど、質量の違うイオンの飛行時間の差が大きくなる点である。つまり、原理的には *L* を大きくすることで装置の性能を高めることができる。この性能を表すのが次の式で定義される分解能 *R* である。

$$R = \frac{T}{2\Delta t} \tag{17}$$

ここで、T は飛行時間、∆t は飛行時間スペクトル上でのイオンのピーク幅である。また、 これを *m*/*z* に変換したときの質量分解能が次の式で定められている。

$$R = \frac{M}{\Delta m} \tag{18}$$

ここで、M は質量、∆t はマススペクトル上でのイオンのピーク幅である。

直線形の飛行時間型質量分析計では、直線距離 L を延ばすことは装置全体の巨大化 にってしまう。この問題を解決し、分解能を高めた、多重周回飛行時間型質量分析計 MULTUM である。 2.3.2 MULTUM

我々の研究室で開発された多重周回飛行時間型質量分析計 MULTUM はイオンを同一 軌道上で多重周回させることによって、実効飛行距離を長くし、高い分解能を達成した質 量分析装置である。また、多重周回のイオン光学系が完全収束を満たし、周回軌道で初期 位置、初期角度と初期エネルギーが保存されるため、一周あたりの飛行時間は変化しな い。また、光学系が完全収束を満たしていないと、イオンビームは発散し、周回数が上が ることでイオン透過率と分解能が低下してしまう。[3]



Fig.7 MULTUMIIの8の字型のイオン軌道

1999 年の'MULTUM Linear plus'から開発が続けられているいくつかの MULTUM の実装の中から、本研究では検出器を導入する対象として、MULTUMII を採用した。 MULTUMII は4つのトロイダル電極からなる、八の字型のイオン軌道 (Fig.8) をもつ質量 分析計である。

MULTUMIIの周回長は1.308m である。MULTUMIIに接続されたイオン源から、パル ス的にイオンが加速され、イオン軌道上に導入される。軌道を多重周回したイオンは、最 終的に検出部の MCP(Microchannel Plate)で検出される。このとき、電極電圧の昇降に よって、イオン源からのイオンの入射と、検出器への排出を操作する。

パルス的にイオン化または加速された同種のイオン群は、ある初期時間幅をもって MULTUM のイオン軌道に導入される。MULTUM では、周回数が増えるにつれてパルス の形は変化するものの、時間幅は周回後も保たれる。これは完全収束性から導かれる重要 な特徴であり、誘導電荷検出で得られる信号を処理する段階ではこの事実を利用する。

2.3.3 MCP による検出法の問題点

現在の MULTUM の検出部に採用されている MCP は、微小な二次電子増倍管を束ねた 構造を持ち、イオンが電極に衝突した時に発生する二次電子を増幅することで、検出電流 を得ることができる。この構造によって、高速・高分解能かつ高感度なイオンの検出が可 能となっているが、MCP によるイオン検出には、次の二つの問題があることが知られて いる。

-つは、入射速度の小さい、重いイオンの検出感度に関する問題である。これは、イオンが金属に衝突したときに得られる電流または二次電子の生成量が、入射イオンの速度に依存するためである。特に電子増倍管やその応用である MCP の場合、イオンの入射速度が一定以上でないと、二次電子を得ることができない。イオンが加速電場で与えられたエネルギーが等しい場合、運動エネルギー<sup>1</sup>2mv<sup>2</sup>から、イオンの飛行速度vは、イオンの質量mに依存する。つまり、重いイオンは MCP に対する入射速度が小さくなる。そのため、重いイオンが MCP で検出できないことが起こりうるのである。質量分析計では、この問題に対して、イオンを検出器手前で再加速する、ポストアクセラレーションという手法が用いられることもあるが、加速後も十分な速度を持たない重いイオンは、やはり検出することができない。

もう一つの問題は、検出電流の強度の定量性に関する問題である。その理由は、イオン が電極に衝突する際の二次電子の生成効率はイオンの種類によって変化するため、検出信 号から衝突したイオンの電荷量を求めることが難しいためである。

他に、MULTUM と MCP の組み合わせ特有の問題として、イオンの追い抜き問題が ある。イオンの追い抜き問題とは、質量の離れたイオンを飛行させ距離を伸ばすうちに、 MULTUM のイオン軌道上で周回差がついてしまうことである。この周回差のついたイオ ンが検出器に到達すると、周回差のある重い(=遅い)イオンが、より長い距離を飛行し たはずのイオンより先に検出されてしまうことがある。質量分析計の終端でまとめてイ オンを検出する場合、この追い抜きは試料の成分等の他のパラメータを利用しなければ、 データ上識別することができない [4]。

これらの問題のうち、特に検出できる質量に上限があることと、追い抜きの問題がある ことによって MULTUM の広い質量範囲を高い分解能で測定可能であるという長所は制 限を加えられていた。我々は、誘導電荷検出器を MULTUM と組み合わせることで、これ らの問題を解決することができるのではないかと考えた。

#### 2.4 周回中のイオンの非破壊検出

本研究のメインテーマとなるのが、多重周回飛行時間型質量分析計と誘導電荷検出器の 組み合わせである。MULTUM のイオン周回軌道上の適当な位置に誘導電荷検出器を設置 することで、周回するイオンの通過を繰り返し検出する。誘導電荷検出器はイオンの運動 にはほとんど影響を与えないので、原理的にはイオンが MULTUM 内を周回する限り、何 度でもそのイオンの通過を検出することが可能である。また、MULTUM の後段に接続さ れた MCP 等の検出器と干渉することもないので、これまでの検出法と組み合わせて利用 することも可能である。



Fig. 8 MULTUMII内に設置する検出電極

この検出法の長所が、周回数が増えるほど S/N が向上する点にあることは本稿の冒頭に 述べた通りである。これまでの MCP を用いた検出法で、一回のイオン入射につき得られ るイオン検出信号は一つであったのに対し、誘導電荷検出では、同一のイオンを周回数分 検出することができる。このため、測定回数の増加による S/N の向上がのぞまれるので ある。

しかし、一回毎の検出効率に関しては、イオンの衝突を直接電流に変換して検出する MCP の方が優れている。誘導電荷検出で得られる信号は微弱であり、ノイズに影響され やすいため、一回の検出では MCP と同等の S/N を得ることができないのである。つま り、多重周回のによって誘導電荷検出を繰り返し行うだけでは、単純に MCP で得られる 信号の S/N を周回数分向上させることにはならないのである。

これを補って MCP 以上の検出効率を得るために、周回数を稼ぐことと、データの解析 方法を工夫することが重要となる。

周回数を稼ぐことについては、直接検出法よりも誘導電荷検出の方が有利である。なぜ なら、直接検出法では、MULTUMからのイオンの排出・検出の時刻を設定した上で測定 を行う必要があるのに対し、誘導電荷検出ではそもそもイオンを排出する必要がないの で、イオンの周回数の上限を定める必要もない。それによって、イオンが周回する限り検 出をつづけることができる。実際には、イオンは飛行中に真空チャンバー内の残留ガスな どによって散乱されるので、飛行距離の上限は存在する。これは、真空度に対応した平均 自由行程から見積もることができる。

データの解析方法については、ノイズ成分の多いデータから信号をうまく見つけて利用 できるような手法が必要である。多数の m/z をもつイオンが混在した試料をまとめて観 測・測定するので、データは複数のパルスを繰り返し含む連続した信号となる。そして周 回数が伸びるほど、データの長さも伸びる。後述の信号処理では、この繰り返し情報を利 用した解析手法を開発し、測定データに適用した。

2.4.1 検出法の長所

この検出法には、これまでの検出法に無い特徴が三つある。第一に、イオンの周回に関 する情報を得られることが挙げられる。検出一回ごとに得られる信号が、ピークと識別で きるほど十分な信号レベルであれば、質量の近い二つのイオン群が、周回を重ねて徐々に 飛行距離の差を広げていく様子を直接観測することが出来る。これは今までにシミュレー ション以外では視覚化することのできなかった情報である。この情報をうまく活用して、 例えば MCP で問題となっていた、イオンの追い抜き問題を克服することができると考え られる。

第二の特徴は、飛行する粒子数を推定できることである。検出器はイオン軌道に平行に 置かれた筒状電極であり、イオンが電極を通過する際に電極に誘起される電荷を、電圧信 号として測定する。式 (3)を逆算して、得られたパルスの電圧から、電荷量 qを求めるこ とができる。イオンの数を N とすると、電荷量は Q = ezN であるので、価数 z さえ分か れば、パルスに対応するイオン数を求めることができる。この特徴を利用すれば、たとえ ば、原子イオンの同位体比を測定することができると考えられる。これは、MCP では検 出電流の定量性に問題があったため、困難であった。

第三の特徴は、重い、速度の小さいイオンの検出に有利である点である。MCP では重 いイオンに対する検出限界があったが、誘導電荷検出では、得られる誘導電荷はイオンの 電荷量のみに依存し、イオンの速度に依存しない。つまり、重いイオンの検出に有利であ ると考えられる。

#### 2.4.2 検出法の短所

ところで、誘導電荷検出器は、イオンの質量に関する検出限界では有利であるものの、 電荷量の検出限界については圧倒的に不利である。MCP では、イオンの衝突で発生した 二次電子が次々に増幅され、検出電流が得られるが、誘導電荷検出器では、通過するイオ ンの電荷量以上の電荷は得られない。そのため、電荷量の検出限界については圧倒的に 不利である。検出される電荷量が少ないことは誘導電荷検出器のデメリットとの一つで ある。

他の欠点としては、時間分解能が悪いという点が挙げられる。MCP では、イオンの衝突から検出電流を得るまでの時間はナノ秒オーダーであるが、誘導電荷検出器では、イオンが導体近傍を通過する時間が誘導電荷パルスの時間幅となるため、導体の長さとイオンの飛行速度に依存してしまう。例えば、円筒電極の長さを 30mm として、5keV のエネル ギーを持つ Ag<sup>+</sup> イオンが通過するときは、得られるパルスは、約 500 ns 程度の時間幅と なり、重いイオンではさらに時間幅が広がってしまう。円筒電極の長さを短くすれば、パ ルスの時間幅は短くなるが、前述のとおり、これは漏れ電束による誘導電荷量の低下を招 く。そのため、単純に円筒を短くして分解能を高めることはできない。

ここまで説明した測定原理をふまえて、MULTUMに設置する誘導電荷検出器を設計・ 製作した。

## 3 実験

多重周回飛行時間型質量分析計 MULTUM のための誘導電荷検出器の設計と製作を行 い、Ag を測定する実験を行った。製作したのは、検出器、それを MULTUMII 内に組み込 むための機構と、信号増幅回路である。MULTUMII 内で利用できるスペースは限られて いたため、Fig.9 のように周回軌道の直線部分に検出電極を収める設計にした。この直線 部分の長さは 150mm であり、この部分は通常パイプで遮蔽されている。



Fig.9 MULTUMII内に設置する検出電極

検出器の設計と回路の実装では、微弱信号を扱うためノイズ対策が重要である。また、 今回の実験で採用した MULTUMII の電極系統は-5kV を基準電位としているため、検出 器と回路の両方で高電圧対策を施す必要があった。

#### 3.1 検出器の設計

中心となる検出電極は、アルミ円柱を加工して製作した。形状は円筒で、寸法は外形 20mm、内径 8mm、長さ 30mm である。内径を 8mm としたのは、MULTUMII のイオン ビームの径が同程度であるためである。これは数値計算の結果 [3] と、実際に可変幅のス リットをイオン軌道上に設置して得られた、イオンが周回可能なスリット幅の値から推定 した。また、測定原理で示したように (式:2)、長さ *L* と内径 *r* から求まる、イオンがこの 円筒の中心にあるときの電束の漏れは最大で 15% である。また、円筒の長さ *L* が長いほ ど、誘導電荷パルスの時間幅は大きくなる。



Fig. 10 製作した検出電極

イオンが円筒の外側から近づくときにも、電極に電荷が誘導されることによって、パル スの形は立ち上がりの部分がなまる。これを防ぎ、パルスの形を鋭く保つために、円筒 の両端に遮蔽プレートを設置する。また、この遮蔽プレートは、MULTUMの真空チャン バー内のノイズに対してアンテナとなっている円筒電極をシールドする効果がある。さら に、円筒電極はセラミックの碍子とポリカーボネイトのネジによって、この遮蔽プレート に固定されている。(Fig.11)

円筒電極の中心にはネジと端子で、信号線を固定してある。この信号線は電極と次の回

路を接続もので、できるだけ短い方がよい。これは信号が微弱であるので、信号線が長い と、そのキャパシタンスによる電力の損失が大きくなるためである。効率よく検出信号を 伝達するため、後続の Charge-Sensitive Amplifier を利用した電荷電圧変換回路を、真空 チャンバー内部に設置することにした。さらに検出電極と CSA 回路はコの字型の部品で 静電遮蔽してある。(Fig.12)





Fig. 11 検出電極と碍子、遮蔽プレート

Fig. 12 電極とCSA 回路の接続、静電遮蔽

検出器と CSA 回路は MULTUMII の上部プレートに固定される。MULTUMII のベース プレートに、板バネを接触させることでグランド電位を電極系統と等電位になるようにし た。また、検出器全体と上部プレートの間には、アクリルのブロックとポリカーボネイト のネジを挿んで-5kV の絶縁を保っている。(Fig.13, 14)



Fig. 13 検出電極と CSA 回路の取り付け



Fig. 14 上部プレートへの取り付け

#### 3.2 回路

回路は二部構成で、Charge-Sensitive Amplifier を利用したプリアンプと、後段のメイン アンプ回路からなる。前者は MULTUM の真空チャンバー内に、後者は MULTUM の外 側の大気圧下に置かれ、その間は真空フィードスルーによって接続される。また、CSA 回 路には MULTUMII の電極系統と同様に、-5kV のオフセット電圧が加えられている。そ のため、二つの回路の間は AC カップリングされている。

#### 3.2.1 プリアンプ: Charge-Sensitive Amplifier

誘導電荷を電圧に変換する CSA には Amptek 社の A250F を採用した。これは前段の FET:1FN152 をパッケージ内に収めた IC である。また、A250 用の評価ボード PC250F をそのまま用いた。この回路の特性は以下の通りである。

- 帰還抵抗 *R<sub>f</sub>*:1*G*Ω
- 帰還コンデンサ C<sub>f</sub>:0.25pF
- 出力: 0.64µV/electron
- 立ち上がり時間: <2.5ns(at 0pF)
- $J \uparrow \vec{X}$ : < 100 *electron*(20)

#### 3.2.2 メインアンプ:計装アンプ

プリアンプから得られる出力信号はそのままではエネルギーが小さいので、後段で増幅する必要がある。具体的には、オシロスコープや A/D ボードの入力インピーダンスが 50Ωのとき、信号の電圧は数 mV のオーダーまで増幅されていればよい。

前段の Charge-Sensitive Amplifier と同様に、メインアンプには 100MHz 以上の高速性 とノイズが少ないことが求められるが、他にこの実験で重要になるのが、同相ノイズ除去 性能である。CSA からの二本の信号線には-5kV のオフセット電圧が含まれており、この 信号線間の電圧を取り出す、つまり差動の出力を取り出すのと同時に、同相成分を除去し なければならない。なぜなら、MULTUM 周辺には、真空ポンプや電源、イオン源などの ノイズの発生源が存在していて、CSA 回路から出力された信号線にも同相ノイズが重畳 すると考えられるからである。

製作の初期段階では高速な OP アンプーつで差動増幅回路を製作したが、これは外部抵抗のマッチングが難しく、同相ノイズ除去性能も低かった。そこで、パッケージ内に抵抗が収まっており、外部抵抗値をマッチングさせる必要の無い、計装アンプ(Instrumentation Amplifier)を採用した。計装アンプとは、OP アンプを3つ組み合わせた回路を一つの IC パッケージに収めたもので、抵抗の個体によるばらつきや温度変化による抵抗値の変化を押さえることができるので扱いやすい [6]。

ここでは、高速でかつ同相除去性能の高い、ANALOG DEVICES 社の差動アンプ AD8129 を採用した。この IC は計装アンプの一種であり、ビデオ信号の伝送や高速な データ通信に使われる汎用の製品である。前段の二つの OP アンプで差動の入力信号に対 して差動の出力をとりだし、それを後段の OP アンプで単出力に変換している。このアン プの特性は以下の通りである。

- -3dB 帯域幅: 200MHz(G=10)
- コモンモード除去比 (CMRR) V<sub>CM</sub> = 3~ + 3.5V, V<sub>CM</sub> = 1Vp-p
  - $DC \sim 100 \text{kHz} : 96 \text{dB}$
  - 2MHz : 80dB
  - 10MHz : 70dB
- 入力ノイズ (10kHz~):4.5 nV/ √Hz

CSA 回路からの信号には-5kV の DC 成分が含まれており、これは AC カップリング して取り除く必要がある (Fig.16)。ここで耐圧 6kV のセラミックコンデンサ (2200pF)を 使って DC 成分を取り除く。さらに、コモンモード・チョークコイル (470uH) によって、 信号の同相成分を減らすようにした。コモンモード・チョークコイルは、向かい合った二 本のコイルによって同相成分を打ち消し合い、逆位相はそのままに通過させる素子である (Fig.15 のアンプ左側)。



Fig. 15 メインアンプ回路の実装



Fig. 16 AD8129 を中心としたメインアンプ回路

また、高電圧による放電対策として、基板を二層に分けた (Fig.17)。基板には三端子レ ギュレータを用いた二つの電源回路が搭載されており、一つはメインアンプ回路用の ±5V の電圧を、もう一つは CSA 回路用の ±6V 電圧を供給するためのものである。

ここで、CSA回路用の電源電圧は、-5kVのオフセット電位が基準となる。この-5006V



Fig. 17 回路の高電圧対策。上段は-5kV が基準電位となる

と-4994V の電圧を供給するのに、RECOM 社の DC-DC コンバータ RP1212D を使用し た。DC-DC コンバータに、外部電源からの +12V と基準電位-5kV を入力し、-5000V ±12V の電圧を得る。これをさらに、三端子レギュレータで ±6V に落として、-5000V ±6V の電圧を供給している。

高電圧のかかる配線には、耐圧 30kV の絶縁ケーブルを用いて、放電を防いでいる (Fig.17)。また、回路のケース内側には絶縁スプレーを塗布した。

3.3 質量分析計:MULTUMI

検出器を設置する質量分析計には、MULTUMII に Ga 一次イオン源とフェムト秒レー ザーを組み合わせたシステム (Fig. 18)を採用した。これは現在我々の研究グループで開 発されている実験装置で、極微量の試料を測定し微小領域の物質組成を調べることを目的 としている [5]。



Fig. 18 惑星探査用次世代超高感度極微量質量分析システム

#### 3.3.1 イオン化法

イオン化部では二段階のビーム照射を経て試料がイオン化される。まず、一次イオン 照射源である液体金属イオン源からガリウムイオンのビームを試料表面に照射し、ガリ ウムイオンを試料原子に衝突させる。すると、表面の原子がはじき飛ばされ、このうち 0.01 10% はイオンとなるものの、大部分は中性粒子である。次に第二段階として、この 中性粒子にフェムト秒レーザーを照射することでイオン化を行い、試料イオンを得る。

このイオン源の特徴は、中性粒子のレーザーによるイオン化(ポストイオン化)である。 第一段階のイオン衝撃で得られた少量のイオンは二次イオンと呼ばれ、さらにこの二次 イオンを分析する手法は二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry; SIMS) と呼ばれて広く利用されてきた。しかし、イオン衝撃で得られる粒子の大部分は中性粒子 であり、これは検出することができないので、SIMS では試料の大半を無駄に消費してし まうことになる。この問題を克服するのが、中性粒子を第二のビーム照射でイオン化す る手法、スパッタ中性粒子質量分析法 (Sputtered Neutral Mass Spectrometry; SNMS) であ り、このイオン源ではフェムト秒レーザーが第二のビーム照射に相当する。

また、イオン化効率の安定性も SNMS の利点である。イオン衝撃における二次イオン の生成メカニズムは未だ十分に解明されておらず、SIMS では、試料表面の原子の化学状 態によってイオン化効率が変化してしまう、マトリックス効果と呼ばれる問題を含んでい る。一方、SNMS では、二次イオンではなく、試料表面を離れた中性粒子をイオン化する ので、マトリックス効果を避けることができる。

#### 3.4 実験:Ag の測定

Ag を試料として、誘導電荷検出の実験を行った。実験条件を表1に示す。Ag イオンが 100 周くらい周回できるように、 MULTUMII の電極電圧を調整した。イオン源の各パ ラメータの設定、レーザー光学系については文献 [5] に詳しい。

一次イオン加速電圧	30	kV
レーザー出力	2.5	mJ
イオンの加速電圧	5	kV
MULTUMII チャンバー内気圧	$6.0 \times 10^{-5}$	Ра
サンプリングレート	500	MHz
検出信号の取り込み時間	2	ms
スペクトルの加算平均	500	回

表1 実験条件

測定の結果、138 周回分のイオン通過を確認できた。このときの MCP で得られた TOF スペクトルを Fig.23 に示す。検出器から得られた信号では、Fig.19 ~Fig.22 に示したよう に、周回を重ねる毎に、Ag の同位体ピーク(<sup>107</sup>Ag,<sup>109</sup>Ag)の間隔が広がっていく。さら に、1.5ms 付近 (Fig.21) では、二つのピークが重なる。これは、<sup>107</sup>Ag のイオンがが 107 周回目であるのに対し、<sup>109</sup>Ag は周回遅れになっているため 106 周回目であることを意味 する。またこの後、2ms付近まで信号を収集したところ、さらに飛行時間の差が広がるのが分かった。(Fig.22)



Fig. 20 62 周



Fig. 21 107 周 二つのイオン群が重なっているため、このパルスのレベルは一つのピー クにくらべて約二倍となる。



Fig. 22 138 周 左から、<sup>107</sup>Ag, <sup>109</sup>Ag



Fig. 23 MCP で得られた TOF スペクトル

一つのピークに注目して、その時間幅とレベルをみる。ここで、Fig.19のように、周回 数が少ない時刻では、イオン通過と関係ないノイズが重畳していたので、ベースライン の影響が少ないピークに注目した。このベースラインの処理に関しては信号処理で後述 する。

62 周に相当する 0.885ms 付近のピーク (Fig.20) について調べたところ、このパルス の立ち上がり / 立ち下がり時間はそれぞれ約 100ns であり、これらを含めたパルスの幅 は 500ns 程度であった。このパルスの平坦な部分は 300ns で、この時間にイオンが円 筒電極内を通過していると考えると、 $\frac{\Pi \hat{m} o \xi c L}{i k g V}$  = 通過時間 *t* であるから、イオン群は  $1.0 \times 10^{5}$ [m/s] 程度で飛行していることになる。

またこの 62 周での <sup>107</sup>Ag のピークの高さは約 4.8mV であった。後段のアンプのゲイン が 10 倍なので、CSA 回路からの出力は約 0.48mV であるとして、CSA 回路のキャパシ タンス  $C_f: 0.25pF$  と、式 (3)、 $V = \frac{Q}{C}$  から電荷数を概算すると、750 個相当のイオンが通 過していることになる。138 周回目の <sup>107</sup>Ag のピークの高さは CSA 出力換算で約 0.2mV であり、約 320 個までのイオンの通過をパルスとして確認できた。

CSA 回路からのノイズに関しては、イオン由来のピークがみられない、 1.942ms~1.945ms まで 3μs の 1500 点を調べた。この区間で最小二乗法を用いて 直線近似したデータ列 {*Y<sub>i</sub>*} を計算し、不偏分散 σ<sup>2</sup> を次式から求めた。

$$\sigma^2 = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=0}^{n} (y_i - Y_i)^2}$$
(19)

ここで、n はデータ点数 (ここでは 1500 点 )  $y_i$  は各データ点の値である。標準偏差の 推定値は  $\sigma = 1.01 \times 10^{-4}$ [V] と求まった。また、このデータは繰り返し取得した 500 個の データを加算平均することで、周期性のないノイズが相対的に減少している。そのため、 ノイズ成分の振幅はデーターつと比べて  $\frac{1}{\sqrt{500}} \sim \frac{1}{22.36}$  倍になっている。よって、データー 個のノイズは 2.26 ×10<sup>-3</sup>V である。この値を、イオンの電荷数の計算と同様に、CSA 回 路で発生する電荷数に換算すると、約 3000 個相当の電荷数となる。これをデータシート に記載されているノイズレベルと比較してみる。

まず、CSA 回路で発生するノイズは、A250F のデータシートの値から、20 で、100

~ 200 *electron*(RMS) の範囲内にあると考えられる。\*<sup>1</sup>ただし、この値は、Shaping Time  $2\mu s(500 \text{kHz})$  での値であり、ノイズが  $\sqrt{\Delta f}$  に比例することを考慮すると、オシロスコープの帯域 250MHz では、 $\frac{\sqrt{250(MHz)}}{\sqrt{500(kHz)}}$  ~ 約 44.7 倍になる。結局、この帯域でのノイズは、電子数換算で、2860~5720 個程度であり、実験で得られたノイズレベルはこの範囲に収まる。よって、このノイズレベルは CSA 回路によって決定される。

今回の実験ではデータ取り込みのサンプリングレートを 500MHz と設定したが、パル スの時間幅が 500ns 程度であることを考えると、パルスをデータ点 10 個で表すとして、 20MHz 程度のサンプリングレートに設定して、ノイズレベルを下げてもよかったと思う。 その場合 10MHz の帯域として、ノイズは <sup>1</sup>/<sub>5</sub> 倍になる。さらにその場合、加算平均の回数 を 20 回程度に下げることも可能であると考えられる。

 $<sup>^{*1}</sup>$ 検出電極のキャパシタンス  $C_f$ は不明だが、 $1\sim 10 \text{pF}$ と見積もった。

## 4 信号処理

実験で得られたパルスの繰り返しから、イオンの一周の飛行時間を求め、さらに m/z を に変換する。ここではまず、得られた Ag のデータから m/z の情報を得ることを目指し た。データ上では、各イオン由来のパルスは一定の周期ごとに現れる。そこで、データに 含まれる周期成分を抽出し、パルスの周期を求める手法を考えた。また、この手法を適用 するためには、データのベースラインを揃える必要がある。そこでまず、スペクトルの長 期変動(トレンド)やリンギングを除去するための前処理を行った。

#### 4.1 ベースライン変動の除去

検出器で得られる信号には、イオンの入射と無関係なノイズ成分が重畳する。これは大 別して2種類あり、一つは測定原理で述べたような、回路素子の熱雑音や、アナログーデ ジタル変換の量子化雑音を含めた回路全体で発生するノイズである。一方、これらの定常 的なノイズとは別に、イオン入射時刻付近と、イオンを排出する時刻の二箇所にみられる ベースラインの変動がある。これらは、MULTUMの電極の ON/OFF の際の 1kv 程度の 電圧の急激な変化や、イオン化部のレーザーの入射などが原因と思われる。後者のベース ラインの変動は、データの周期成分を求める処理段階で問題となる。

まず、イオンの入射と関係のない長期変動をとりのぞくために、実験で得られたデータ (Fig.24) と、イオンの入射を行わずに同じ条件下で取得したデータ (Fig.25) との差をとっ た。その結果、入射直後の 250µs までの振幅の大きい変動は減衰したものの、ベースライ ンの長期変動は残っている (Fig.26)。また、イオン入射直後のリンギング (Fig.27) も除 去されていない。

そこで、さらにこの減算後のデータを基に、ベースラインの変動のみを取り出し、もう 一度差分をとることにした。ここでは、イオンのピークと疑わしい部分を判別し、これら を除外したデータを得ることでベースラインの変動を取り出した。

ピーク判別の方法として次の二つの手法を組み合わせた。微分係数を用いた方法と、ノ

イズの標準偏差を利用した方法である。さらにピークと判定された区間を補間すること で、全体のベースライン変動を推定した。



Fig. 24 元のデータ



Fig. 25 イオンの入射が無いときのデータ



Fig. 26 二つのデータの差分を取り、長期変動を除去した結果



Fig. 27 イオン入射直後のリンギング。1~4 周回部分

4.1.1 微分係数を用いたピークの判別

まず、データの各点の微分係数を求める。各点を中心に、適当な範囲(ここでは 300 点)に最小二乗法を適用した。矩形波の微分が Fig.29 のような波形になることを利用し て、微分係数が適当なしきい値を超えた場合、これをピークの立ち上がり / 下がりと判定 する。この手法の実装をコード例(A.1)に示した。



Fig. 28 (Fig27)の区間の微分係数



Fig. 29 (Fig27)の区間のピークを取り除き、補間

4.1.2 統計値によるピークの判別

微分係数を用いた方法だけでは、振幅の小さいパルスを取りこぼしてしまう。このた め、次のようなデータの統計値を利用した方法でピークを判別した。まずパルスの無い区 間に対して、最小二乗法を適用し、その区間の標準偏差  $\sigma$  を求める。熱雑音が正規分布 であるとすると、各データ点の値は  $\pm \sigma$  の範囲に約 68.26%、 $\pm 2\sigma$  に約 95.44%、 $\pm 3\sigma$  に 99.74% の確率で含まれることになる。これを利用して、データ点が  $3\sigma$  の範囲をはみ出 している場合、これを異常な値 (イオンのピーク)と判定して、除外するのである。

この手法の実装をコード例(A.2)に示した。



Fig. 30 1200µs~1250µs 区間のピーク

最終的に、得られたトレンドデータを元のピークを含むデータから減算することで、トレンド除去されベースラインの揃ったデータを得た。補間に関しては、ピークを挟む両端の値と、微分係数が求まっていることから、これを利用して二点間を三次スプライン補間した。



Fig. 31 1200µs~1250µs 区間に対して分散によるピーク除去を行った結果



Fig. 32 (Fig27)の区間のトレンドとリンギングを取り除いた結果

## 4.2 周期成分の抽出

イオンは m/z に対応した一定の周期で検出器を通過するので、測定得られたデータに は、各ピークに対応した周期成分が含まれることになる。データの周波数成分を調べるの に最も一般的な方法として、FFT(Fast Fourier transform) が挙げられる。しかし、100 周 程度の繰り返しでは、データが有限であり、その範囲外の点をゼロとして打ち切る離散 フーリエ変換の特性から、周波数領域において十分な分解能が得られない。そのため、単純な FFT だけでは、イオンの一周あたりの飛行時間を求めることは難しい。

そこで、多重周回 TOF スペクトルに対して自己多重相関を適用する手法 [4] に着想を 得て、次の式のように周期成分の加算平均操作を考えた。

$$C(\tau) = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0 - \Delta t/2}^{t_0 + \Delta t/2} \frac{1}{n} \{ x(\tau + t_0) + x(2\tau + t_0) + x(3\tau + t_0) + \dots + x(n\tau + t_0) \}$$
(20)

まず、積分の中の加算操作に関して、sx(t) は時刻 t における離散信号を表しており、 $\tau$ は周期、 $t_0$  はイオンの周回開始時刻である。 $C(\tau)$  は、 間隔のデータ点 n 個の平均値を 表している。この加算平均を各周期  $\tau$  に対して行い、 $C(\tau)$  を求めることで、データに含ま れる周期成分を調べるのである。例えば、イオンのピークがスペクトル上に一定の間隔  $\tau_1$ で現れるとすると、 $C(\tau_1)$  はそれらのピークの平均値になるが、 $\tau_2$  の間隔のピークが存在 していない場合、 $C(\tau_2)$  の値はランダムノイズの平均値となり、0 に近づく。これによっ て、S/N の低い信号から、ピークの間隔を取り出すのである。(Fig.33)



Fig. 33 周期  $\tau_1, \tau_2$  に関しての加算平均。 $C(\tau_1)$  はピークの値が平均された値となり、  $C(\tau_2)$  はランダムノイズの値との平均となる。

さらに、効率よくピークの信号強度のみを選び出すために、 $C(\tau)$ の加算操作の過程で、  $x(n\tau + t_0)$ が、あるしきい値以下である場合、この周期  $\tau$ にはピークが存在しないと判定 し、 $C(\tau) = 0$ とする (Fig.33: $\tau_2$ )。ここで、しきい値には、ノイズの標準偏差  $\sigma$  を利用す る。これは、次のような理由による。

例えば、Fig.34 のように、ピークの振幅が小さい場合、ピーク領域内であっても、0 よ リ小さいデータ点が存在してしまう。そのため、 $x(\tau) < 0$  のとき、 $C(\tau)$  と判定してしま うと、小さいピークを取りこぼしてしまう。そこで、このしきい値の値を下げる必要が ある。ここで、図のように、 $x(\tau) < -\sigma$  とした場合、ピークのないデータ点に関しては、 15.89% の確率でゼロと判定される。つまり、ピーク周期以外の  $\tau$  に関しては、100 周分 の加算操作の間に 15 回以上、ゼロと判定される点が存在しうる。これによって、ノイズ の周期成分は除外でき、また、ピークの取りこぼしを防ぐことができる。実際のプログラ ムでは、 $-\alpha\sigma$  より x(t) が小さいときに、このデータ点はゼロであると判定した。この係 数  $\alpha$  を変化させることで、得られる  $C(\tau)$  がどう変化するかを結果に示した。



Fig. 34 ゼロ判定。例えば - σ 以上の値にはピークが存在しうる、とする。

また、 $C(\tau)$ の足し合わせ開始位置  $t_0 \approx t_0 \sim t_0 + \Delta t$ まで変化させて和をとることで、  $C(\tau)$ が十分な信号強度を得られるようにした (Fig.35)。さらにここまで基本的な処理手順 に、次の処理を加えた。



Fig. 35  $C(\tau)$ を計算するとき、足し合わせ開始位置を  $t_0 \sim t_0 + \Delta t$  まで変化させる。

ノイズが無い理想的な検出信号では、ピークの振幅は、周回数を上げるにしたがって、 指数関数的に減衰していくはずである。しかし、実験結果 (Fig.21) で示したように、異な る m/z のイオンに由来するピークが重なった場合、以前の周回のピークよりも一時的に振幅が大きくなったように見える。この振幅をそのまま加算してしまうと、複数の周期でこ のピーク値が重複して読み取られることになる。そこで、注目しているデータ点と、一周 期前のデータ点の振幅を比べることで、ピークの重なりを判定した。具体的には、一周回 前の値より標準偏差 σ 以上大きい値は重なりによるものとして、そのデータ点は一周回 前の値で代用した。

この手法の実装をコード例(A.3)に示した。

#### 4.3 結果

長期変動を除去したデータにこれまでの処理を適用して、 $C(\tau)$ を求めた。スキャン幅  $\Delta t$ をイオンのパルス幅  $\Delta t = 500ns$ より 100ns 広めに 600ns(=300 点) とした。まず最初 に、ゼロ判定のパラメータ  $\alpha$  として適当な値を求めるために、 $\alpha$ を変化させながら、137 周回の加算平均操作を行い、 $C(\tau)$ の変化を調べた (Fig.36)。

 $\alpha = 3.0 \sim 2.0$  では、ノイズの周期成分が拾われてしまい、 $C(\tau)$  に含まれている が、 $\alpha = 1.0 \sim 0$  では、二つのピーク以外の周期成分はゼロとなっている。ここでは、  $\alpha = 1.0, 0.5, 0$  を比較し, 0,0.5 では  $C(\tau)$  の強度が小さくなっていることから、パルス成分 の取りこぼしがあると考え、 $\alpha = 1$  とした。このとき得られた  $C(\tau)$  はノイズの周期取り 除かれてほぼ強度ゼロとなっていて、イオンのピークの周期成分のみを取り出せているこ とが分かる。

この  $\alpha = 1$  のときのデータの二つのピークがそれぞれ、<sup>107</sup>Ag と <sup>109</sup>Ag の一周あたりの 飛行時間に対応していると考えられる。(Fig.36:(c))。ピークの重心から求めた一周あたり の飛行時間はそれぞれ、<sup>107</sup>Ag は 13.936 $\mu$ s、<sup>109</sup>Ag は 14.066 $\mu$ s であった。



(a) 
$$\alpha = 0$$



(b) 
$$\alpha = 0.5$$







(d)  $\alpha = 1.5$ 41



(e) 
$$\alpha = 2.0$$



(f)  $\alpha = 2.5$ 



(g)  $\alpha = 3.0$ 

Fig. 36 *σ*の係数 *a* を変化させたときの *C*(τ) の変化

さらに、<sup>109</sup>Ag ( 質量 108.905 ) を基準にキャリブレーションを行い、飛行時間から m/z を求めたところ、<sup>107</sup>Ag の m/z は 106.92 と求まった。<sup>107</sup>Ag の質量は 106.905 であるの でそのずれは、0.01 程度であり、これらの二つのピークに関しては、一周あたりの飛行時 間から m/z 求めて、マススペクトルを求められることが分かった。

ここで、 $C(\tau)$ で加算する周回数を変えながら、<sup>107</sup>Ag のピーク半値幅  $\Delta m$ 、分解能と 二つのピークの面積比 ( $\frac{^{107}Ag}{^{109}Ag}$ )を求めた。この二つの同位体の天然存在比は  $^{107}Ag$ :<sup>109</sup>Ag 51.839:48.161 であり、 $\frac{^{107}Ag}{^{109}Ag}$  = 1.0764 である。

この結果(表 2,Fig.37)から、周回数が増えるにしたがって分解能が向上することが分か る。同じ測定で MCP から得られた TOF スペクトルの分解能は、5000 程度であったのに 対し、誘導電荷検出器と信号処理で得られた分解能は最大でも、1500 程度である。これ は、MCP の検出時間がナノ秒オーダーであるのに対し、誘導電荷検出器ではイオンが検 出器を通過する時間が検出時間となるためであり、この実験ではパルス幅から約 500ns で ある。

これを飛行時間分解能の定義  $R = \frac{T}{2\Delta t}$  で考える。MULTUM の一周の長さを L、検出器 の長さを  $l_0$  として、イオンの速度が v のとき、N 周回で  $R = \frac{(L \times N)/v}{2 \times (l_0/v)} = \frac{L \times N}{2 \times l_0}$  となる。ここで 時間幅  $\Delta t$  はイオンが検出器を通過する時間とした。実際の値 (L=1.307[m],  $l_0$ =0.03[m]) を代入すると、 $R = \frac{1.307 \times 137}{2 \times 0.03} \sim 3000$  となる。つまりこの検出器で得られる最大の分解能 は 3000 程度である。ここからさらに、イオンビームの広がりなどの原因によって、分解 能が 1500 程度にとどまっていると考えられる。

また、面積比に関しては、どのデータも<sup>107</sup>Agの方が<sup>109</sup>Agよりもピーク面積が大き く、<sup>107</sup>Agの存在比が高いことと一致するが、周回数を増やしても、天然存在比に近づか なかった。これは、加算する周回数を増やすことで*C*(*τ*)のピーク幅が小さくなり、分解 能が上がる一方で、ピークのデータ点数が少なくなることによって面積比計算に利用でき る点数が少なくなるためである。

cycle	$\Delta m$	resolution	面積比
20	0.60	180	1.048
40	0.29	370	1.085
60	0.16	670	1.057
80	0.12	890	1.168
100	0.09	1200	1.049
120	0.08	1300	1.042
137	0.07	1500	1.166

表2 周回数を変えたときの計算結果



(a) 20*cycle* 



(b) 40*cycle* 



(c) 60*cycle* 



(d) 80cycle



(e) 100*cycle* 



(f) 120cycle

Fig. 37 周回数によるピーク幅の変化

## 5 まとめ

本研究では、MULTUM のイオン軌道上に設置するための誘導電荷検出器を開発し、試料として Ag の測定を行った。さらに得られた検出信号からマススペクトルを得るための 解析手法を開発した。

この検出法は、一回の検出毎に得られる信号のレベルが低いため感度が低くなること と、イオンの通過で得られるパルス波形が円筒電極の長さに依存した時間幅を持つため、 分解能が低くなることが弱点と予想された。感度に関しては、今回の実験では、137周回 後の<sup>107</sup>Agイオンの粒子数は約 320 個であると推定され、最低でも約 320 個のイオンが 通過すれば、検出信号を得られることが分かった。

分解能に関しては、最大でも 1500 程度であり、これは検出時間の短い MCP よりも劣 る。例えば、パルスに対して微分を行うことで、パルスの立ち上がりと立ち下がりの部位 で時間幅の短いピークを得ることができるが、これを利用すれば、さらに高い分解能を得 ることが出来るかもしれない。また、分解能を上げる他の方法として、パルス波形が矩形 波と装置関数の畳み込みであることを利用し、逆にデコンボリューションすることで、装 置関数を取り去る方法がある。これは装置関数が、イオンの通過時間によって、つまり質 量によって幅を変えてしまうことが問題となるが、これは、全域で log をとることで、幅 を揃えることができるはずである。

今後、様々な試料の測定を行うことで、この検出法の利点を調べることが必要である。 例えば、*m/z*の大きいイオンの検出に関して、MCPの検出質量の上限と比べることや、組 成の複雑な試料に対して、この検出法での分解能を調べること等である。また、今回の検 出器の設計では、他にもう一つ検出電極を設置することが可能であり、複数個の検出器を 設置することで、S/Nの向上等が期待される。

47

## 参考文献

- W. Henry Benner. A gated electrostatic ion trap to repetitiously measure the charge and m/z of large electrospray ions. *Analytical Chemistry*, Vol. 69, No. 20, pp. 4162–4168, 1997.
- [2] Edmond de Hoffmann and Vincent Stroobant. Mass Spectrometry: Principles and Applications. Wiley-Interscience, 3 edition, 11 2007.
- [3] 奥村大輔. The investigation of the toroidal electric sector multi-turn time-of-flight mass spectrometer "MULTUM II". PhD thesis, 大阪大学, 3 2005.
- [4] 宮村拓也. マルチターン飛行時間型質量分析計の質量較正法の開発. Master's thesis, 大 阪大学, 3 2006.
- [5] 戸所竜太郎. ポストレーザーイオン化を用いた二次イオン質量分析システムの性能評価. Master's thesis, 大阪大学, 3 2008.
- [6] 岡村廸夫. 定本 OP アンプ回路の設計 再現性を重視した設計の基礎から応用まで. CQ 出版, 9 1990.

## 付録 A コード例

信号処理のために作成した、Pythonのコード例を以下に示す。標準ライブラリのみを 使用した。最小二乗法、スプライン補間とファイルの読み書きに関しては、A.4 にまとめ た。また、Python2.5 で動作確認を行った。

A.1 微分係数を利用したピーク除去

Listing 1 Peak Detection

```
#
#
    Peak detection1
    utilizing derivative values
#
#
from utils import *
import math, sys, os
#### parameter settings
start = 0.012e-3
end = 0.358e-3
threshold = 0.00005 # value for detecting peaks
rise = 0.4e-6 # rise time
pw = 2.80e-6 \# maximum pulse width to remove
####
filename = sys.argv[1]
xx, yy = loadData(filename)
out_filename = os.path.basename(filename).split(".")[0] + "_pd"
# convert time variables into sample
xinterval = xx[1] - xx[0]
start = int(round(start/xinterval))
end = int(round(end/xinterval))
pw = int(round(pw/xinterval))
rise = int(round(rise/xinterval))
```

```
N = len(xx)
aa = [0.0]*N # derivative list
L=300 # sample numbers for Least square
M = L//2
# prepare fixed constants for Least square(Linear)
X1 = ((L-1)*L)/2
X2 = ((L-1)*L*(2*(L-1)+1))/6
D = L * X2 - (X1 * * 2)
# obtain derivative list
step = N // 100
for i in xrange(M,N-M):
    a,b = LS(yy,i-M,L,X1,X2,D)
    aa[i] = a
    if i % step == 0:
        sys.stdout.write("\r: %s %%"%(int(float(i)/N * 100)))
        sys.stdout.flush()
sys.stdout.write("\r100%% : completed\n")
sys.stdout.flush()
# peak detection
i = start
pulselist = []
while i < end-M:</pre>
    # 1.detect a point that exceeds threshold
    if aa[i] < threshold:</pre>
        i+=1
        continue
    # 2.scan back to the edge (<rise time)</pre>
        x1 is where the pulse starts
    #
    min1 = aa[i]
    x1 = i
    for j in xrange(i+1,i+int(rise//2)):
        if aa[j] < min1:</pre>
            min1 = aa[j]
             x1 = j
```

```
# 3.do the same thing for the fall side
    i = x1 + pw
    while x1 + rise < i and aa[i] > -threshold:
        i+=-1
    # not found
    if i == x1 + rise:
        continue
    # 4.scan forward to the edge(x3)
    max1 = aa[i]
    x2 = i #pulse ends at x2
    for j in xrange(rise):
        i += 1
        if max1 < aa[i] and aa[i] < min1:</pre>
            max1 = aa[i]
            x2 = i
    i=x2+rise
    pulselist.append((x1,x2))
# print pulselist
print "found %s peaks" % len(pulselist)
# peak elimination & interpolation
yy2=yy[:]
for pulse in pulselist:
    x0, x1 = pulse[0], pulse[1]
    spline(yy2,x0,x1,rise)
# clear untouched region
for i in xrange(end,N):
    yy2[i] = 0
savefile(xx,yy2, out_filename+".txt")
savefile(xx,aa, out_filename+"_aa.txt")
```

## A.2 分散を利用したピーク除去

Listing 2 Peak Detection2

```
#
#
    Peak removal
#
    by examining starndard deviation
#
from utils import *
import math, sys, os
#### parameter settings
# noise deviation range(start->start+L)
start = 1.942E-3
end = 3.58E - 4
pw = 1.0e-6 \# minimum pulse width
# scan parameters in samples
step = 120
L = 800
####
filename = sys.argv[1]
xx, yy = loadData(filename)
out_filename = os.path.basename(filename).split(".")[0] + "_pd2"
# time unit conversion
xinterval = xx[1] - xx[0]
start = int(round(start/xinterval))
end = int(round(end/xinterval))
pw = int(round(pw/xinterval))
M = int(L//2)
N = len(xx)
yy2 = yy[:]
def scanNext(yy,i,pw,L,sd):
    # skip a possible peak region (pw +)
```

```
# by scanning the next stable region L
    next = n = i - pw - L + step
    min_sd = SD(yy,next,L)*3
    next += -int(L/10)
    skip = 1
    while True:
        if next < end+L:</pre>
            next = end+L
            break
        sd_temp = SD(yy,next,L)*3
        if sd_temp < min_sd:</pre>
          # index n for the region with the minimum sd
          min_sd = sd_temp
          n = next
        next += -int(L/10)
        skip += 1
        if skip > 20:
            next = n
            break
    return next
# peak detection and interpolation
# scan backward
sd = SD(yy2,start,L)*3
i = start - 1
a,b = LS2(yy2,i,L)
i += -step
while end+L < i:</pre>
    # examine "step" region ahead
    p = 0
    for ii in xrange(step):
        v = (yy2[i+ii] - (a*(ii-step)+b))
        if v < -sd or sd < v:
            p += 1
    if p > step * 0.01: # since 3*sd > 99%
        # peak found
        next = scanNext(yy2,i,pw,L,sd)
        a2,b2 = LS2(yy2,next,L)
```

```
# interpolation range
minX = next + L
maxX = i +step
#connection (x0,y0), (x1,y1)
x0 = next + M
y0 = a2 * M + b2
x1 = i+step + M
y1 = a * M + b
spline_(yy2,x0,x1,y0,y1,a2,a,minX,maxX)
a,b = a2,b2
i = next - step
else:# all the points are within sd*3, no peak
a,b = LS2(yy2,i,L)
i += -step//2
```

savefile(xx,yy2, out\_filename+".txt")

## A.3 周期成分 C(τ) の計算

Listing 3 Time estimation

```
#
#
    Main
#
from utils import *
import math, sys, os
#### parameter settings
# valid range
end = 1.942e-3
# t0 time constant
t0 = 2.177e-6
# length of the trajectory
L = 1.308
# length of the det
Ldet = 0.30
# length from where ions start to det
L0 = L * 0.8139
# range for obtaining starndard deviation
sd_start = 1.942e-3
sd_end = 1.945e-3
# define the level below -sd*c_sd as zero
c_sd = 1
minPeriod = 13e-6
maxPeriod = 16e-6
# sum from n cycle
startN = 0
```

```
endN = 120
scanSample = 300
####
filename = sys.argv[1]
xx, yy = loadData(filename)
out_filename = os.path.basename(filename).split(".")[0] + "_period"
# time unit conversion
xinterval = xx[1] - xx[0]
end = int(round(end/xinterval))
sd_start = int(round(sd_start/xinterval))
sd_end = int(round(sd_end/xinterval))
minKt = int(minPeriod/xinterval)
maxKt = int(maxPeriod/xinterval)
kt0 = int(t0/xinterval)
N = len(xx)
# pre-process
sd = SD(yy,sd_start,sd_end-sd_start)
# list to store the result
NN=(maxKt-minKt)
cc = [0.0]*NN
xx2 = [0.0] * NN
for k in xrange(NN):
    kt = k + minKt # offset for list cc,xx
    # number of terms (yy[kt] +...+ yy[endN*kt] )
    #endN = int((N-kt0)//kt)-1
    # possible velocity and time offset
    v = L/(kt*xinterval)
    t1 = L0/v
    K0 = int(t1/xinterval) + kt0
    #scanSample = int(round(kt*Ldet/L))
```

```
startI = -int(scanSample//2)
    endI = int(scanSample//2)
    for i in xrange(startI,endI):
        rr = 0.0
        prev = yy[i+startN*kt+K0]
        count = 1
        # sum up peaks
        for j in xrange(startN+1,endN):
            1 = i + j * kt + K0
            if 1 > end:
                break
            y = yy[1]
            # if the value is below the threshold,
            # it's not a peak
            if y < -sd*c_sd:</pre>
                rr = 0
                 break
            # if the value exceed the previous value + sd
            # it could be an overlapped peak, so cut it down
            elif y <= prev+sd:</pre>
                 rr += y
                prev = y
            else:
                rr += prev
            count += 1
        cc[k] += rr/count
    cc[k] /= (scanSample)
    xx2[k] = (kt)*xinterval
savefile(xx2,cc, out_filename+".txt")
```

A.4 補助関数

```
Listing 4 Utility functions
import re, sys, math
# Linear Least square
def LS(yy,i,L,X1,X2,D):
    Y1, XY = 0, 0
    for k in xrange(L):
        Y1 += yy[k+i]
        XY += yy[k+i] * k
    a = (L *XY - X1*Y1)/D
    b = (X2*Y1 - XY*X1)/D
    return a,b
#calculate X1,X2,D each time
def LS2(yy,i,L):
    Y1, XY = 0, 0
    X1 = ((L-1)*L)/2
    X2 = ((L-1)*L*(2*(L-1)+1))/6
    D = L * X2 - (X1 * * 2)
    for k in xrange(L):
        Y1 += yy[k+i]
        XY += yy[k+i] * k
    a = (L *XY - X1*Y1)/D
    b = (X2*Y1 - XY*X1)/D
    return a,b
# standard deviation
def SD(yy,start,L):
    #prepare constants for Least squares(Linear)
    X1 = ((L-1)*L)/2
    X2 = ((L-1)*L*(2*(L-1)+1))/6
    D = L * X2 - X1 * * 2
    a, b = LS(yy, start, L, X1, X2, D)
    mean = 0
    sd = 0
    for j in xrange(L):
```

```
mean += yy[j+start] - (a*j + b)
    mean /= L-1
    for j in xrange(L):
        sd += (yy[j+start] - (a*j + b) ) **2
    sd = math.sqrt(sd/L)
    return sd
def spline(yy,x0,x1,L):
    X1 = ((L-1)*L)/2
    X2 = ((L-1)*L*(2*(L-1)+1))/6
    D = L * X2 - (X1 * * 2)
    a1, b1 = LS(yy, x0-L, L, X1, X2, D)
    a2, b2 = LS(yy, x1, L, X1, X2, D)
    #3-order Spline interpolation
    i1 = x0 - int(L//2)
    i2 = x1 + int(L//2)
    y1 = a1*int(L//2) + b1
    y_2 = a_2 * int(L/2) + b_2
    h = i2 - i1
    A = y1
    B = a1
    temp = (y2 - y1 - B*h)
    C = (3*temp/h - (a2-a1))/h
    DD = (temp/(h^{**2}) - C)/h
    for j in xrange(x1-x0):
        x = int(L//2)+j
        yy[x0 + j] = A + B^*x + C^*(x^{**}2) + DD^*(x^{**}3)
    return a2,b2
# with parameters provided
def spline_(yy, x0,x1,y0,y1,a0,a1,minX,maxX):
    #3-order Spline interpolation
    h = x1 - x0
    A = v0
    B = a0
    temp = (y1 - y0 - B*h)
```

```
C = (3*temp/h - (a1-a0))/h
    DD = (temp/(h^{**2}) - C)/h
    for j in xrange(minX,maxX):
         x = j - x0
        yy[j] = A+B*x + C*(x**2)+DD*(x**3)
# File
# load file
def loadData(filename):
    file = open(filename,"rU")
    separator = " \setminus t"
    \mathbf{x}\mathbf{x} = []
    yy = []
    try:
         for line in file:
             try:
                  a = re.split(separator,line)
                  x = float(a[0])
                  y = float(a[1])
             except ValueError:
                 pass
             else:
                  xx.append(x)
                  yy.append(y)
    finally:
         file.close()
    return xx, yy
# save file
def savefile(xx,yy, filename):
    file = open(filename,"w")
    separator = " \setminus t"
    for i in range(len(xx)):
         line = 'xx[i]' + separator + 'yy[i]' + "\n"
         file.write(line)
    file.close()
```

## 謝辞

石原盛男先生には3年にわたり暖かく指導していただきました。本研究の機会を与えて いただき、感謝いたします。豊田岐聡先生には質量分析全般に関してご指導いただきまし た。野末泰夫先生は学部の頃から研究生活をサポートしてくださいました。

研究員の公文代康祐さんには、本研究全般、特に実験を指導していただきました。大変 お世話になりました。また、装置の設計と加工に関して、技術専門員の市原敏雄さんに指 導していただきました。技術職員の坂本道夫さんには、加工に関して助言とサポートを与 えてくださったことを感謝いたします。長尾博文さんも、金属加工を手伝ってくださいま した。研究員の青木順さんは、信号処理に関して助言をくださいました。村上大地さん は、図版作成を手伝ってくださいました。三原淳史さん、戸所竜太郎さんには、研究生活 を通してお世話になりました。最後に、質量分析グループのスタッフ、学生の皆様には毎 日の研究生活でお世話になりました。ご協力いただいた皆様に感謝いたします。

また、本研究は株式会社島津製作所との共同研究として行われました。上野良弘さん、 西口克さんには技術面で相談に乗っていただきました。島津製作所の方々に感謝いたし ます。