# 飛行時間型質量分析計の新しい信号取得システムの 開発と性能評価

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 質量分析研究室 岸原 範明 目次

第1章	はじめに	3
第2章	原理	6
2.1	飛行時間型質量分析	6
	2.1.1 概要	6
	2.1.2 基本原理	6
2.2	アナログ信号	7
2.3	パルスカウント	7
2.4	新しい信号取得システム	7
	2.4,1 ピークの分岐・・・・・	8
	2.4.2 ピークの蓄積	9
第3章	信号取得システムの設計・製作	11
3.1	アナログスイッチ回路の設計・作製	11
3.2	積分回路の設計・作製	13
3.3	データ集録	15
	3.3.1 装置説明	15
	3.3.2 装置の制御とデータ集録プログラミング	17
	3.3.3 データ集録手順	17
3.4	パルスディレイジェネレータ	19
o <b>-</b>		

第4章	信号取得システム性能評価実験	21
4.1	ファンクションジェネレータによる疑似信号	21
	4.1.1 装置説明	21
	4.1.2 ピークの分岐	23
	4.1.3 ピークの蓄積	25
	4.1.4 積分回路の線形性	27
	4.1.5 信号取得回路の動作確認	29
	4.1.6 信号取得回路の線形性	31
	4.1.7 USB-6251のデータ集録	33
	4.1.8 各チャンネルの出力信号強度の違い	35
4.2	飛行時間型質量分析計による信号	37
	4.2.1 装置説明	37
	4.2.2 飛行時間型質量分析計の信号生成	42
	4.2.3 ピークの分岐	43
	4.2.4 ピークの蓄積	45
	4.2.5 同位体比測定	46
4.3	ダイナミックレンジ評価	52

# 第5章 まとめ

# 第1章 はじめに

我々の研究室では超高感度極微量質量分析システムの開発が行われている[1]。本システムを用いて、小惑星から地球に持ち帰られた極微量の試料の組成比や同位体比を測定することにより、新たに初期太陽系の頃の情報を得られることが期待されている。

超高感度微量質量分析システムには、試料に一次イオンビームを照射してサンプルから スパッタされた中性粒子をフェムト秒レーザーでポストイオン化して質量分析する二次中 性粒子質量分析法 (sputtered neutral mass spectrometry :SNMS) が用いられている。 イオン化した粒子の質量分析には飛行時間型質量分析計 (time-of-flight mass spectrometry :TOFMS) が採用されている。

しかし、一般にTOFMSはイオン信号の強度測定におけるダイナミックレンジが狭く、 定量分析には不向きとされている。なぜなら、TOFMSの信号は100MHzオーダーのイオン 信号であるために、数GHzのサンプリングレートをもつ高速なアナログ/デジタル変換器 (analog-to-digital converter :ADC)で検出器からのアナログ信号をデジタル信号に変 換する必要がある[2]。しかし、高速ADCには縦の強度を分割する量子化ビット数が8bit のものが大半である。よって、アナログ出力強度は0から255の数値に変換されるため に、TOFMSのダイナミックレンジは255となる。しかし実際の宇宙化学の分野ではダイナ ミックレンジは三桁から五桁が必要とされている[3]。また、TOFMSの定量分析には、パ ルスカウントという方法がある。これはイオンが来た時間を測定する方法だが、1ビット のダイナミックレンジしかなく、同時に来たイオンが何個であろうと区別することできな い。

そこで、我々の研究室ではこの問題を解決するために、飛行時間型質量分析計からの新 しい信号取得システムを考案した。新しいシステムは三つの要素で構成される。第一に、 アナログスイッチを用いて検出器から出力される信号の中から組成比測定や同位体比測定 するピーク信号を一つ一つの信号として分岐する。図.1に概要を示す。第二に、各々の ピーク信号をそれぞれの積分回路に入力して、イオン量に比例する出力信号を蓄積する。 図.2に概要を示す。このアナログスイッチ回路と積分回路を組み合わせた回路を信号取 得回路と呼ぶことにする。最後に、蓄積された信号をサンプリングレートが遅くても量子 化ビット数の高いADCでデジタル信号に変換してデータを取得する。図.3に概要を示

3

す。 本システムを用いて信号を取得することによりダイナミックレンジが向上する可能性 がある。

本研究は、信号取得システムを開発し、TOFMSに適用可能であることを確認し、ダイ ナミックレンジの評価を行うことで本システムの有用性を実証することを目的とする。



図.1 アナログスイッチで信号の分岐



図.3 ADCでデジタル信号変換

# 第2章 原理

2章では、飛行時間型質量分析計の原理と信号の保存システムとその問題点を説明し、 その問題を解決するための新しい信号処理システムとその原理を紹介する。

# 2.1 飛行時間型質量分析

#### 2.1.1 概要

飛行時間型質量分析計とは、一定の電場でイオンを加速して検出器までの一定距離を飛 行させると、軽いイオンが早く検出器に到達して重いイオンが遅く検出器に到達する。つ まり、質量の違いによる検出器の到達時間で質量分析することができる。TOFMSのおも な長所は、一回のイオン化事象から完全なマススペクトルが得られ、その所要時間は数十 ミリ秒以内である。そして、非常に高い透過率を持つので高感度が達成される。

#### 2.1.2 基本原理

イオンの質量をm、価数をz、電気素量をeとし、加速電圧Vで加速させると、エネル ギー保存則から次の式が成り立つ。

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeV \tag{1}$$

速度vを求めると次のようになる。

$$v = \sqrt{\frac{2zeV}{m}}$$
(2)

速度vを持ったイオンは、電場等の影響がない自由空間を飛行する。その距離をLとすると、飛行時間tは次のようになる。

$$t = \frac{L}{v}$$
(3)

よって、m/zは次のように表される。

$$\frac{m}{z} = 2eV \left(\frac{t}{L}\right)^2 \tag{4}$$

LおよびVを一定にして飛行時間tを測定すると、m/zを求める事ができる。

# 2.2 アナログ信号

飛行時間型質量分析計では、イオンは非常に短い時間幅で検出器に衝突し、きわめて高 速に時間変化する信号を発生させる。検出器のアナログ出力は、コンピュータの記録領域 に保存してデータ処理できるように、数GHzのサンプリングレートの8ビットADCが必要 である。よって、ダイナミックレンジが狭くなる。その狭いダイナミックレンジを改善す るために、通常は数十回から数百回の信号を平均する。しかし検出器に来る頻度が低いイ オンの場合、平均されることによりS/N比 (signal-to-noise ration) が小さくなり、信号 を判別できなくなる。

#### 2.3 パルスカウント

パルスカウントには、時間/デジタル変換器(time-to-digital converter : TDC)とい うものがある。これはイオンが来た時間をデジタル変換するものだが、1ビットのダイナ ミックレンジしかない。そこで、多数のスペクトルを積算して信号を統計処理することに より、ダイナミックレンジを改善する。しかし、検出器に同時に来たイオンが何個であろ うともTDCは区別することができないので、定量分析や同位体分布の時にイオン強度が強 い場合に適応できない。

#### 2.4 新しい信号取得システム

ADCは検出される頻度が低いイオンの測定には不向きであり、TDCは検出される頻度 が高いイオンの測定には不向きである。そこで考案した新しい信号取得システムは、アナ ログスイッチを用いて検出器から出力される信号の中から組成比測定や同位体比測定する ピーク信号を一つ一つの信号として分岐して、それぞれの積分回路に入力する。積分回路 では、入力された電荷量に比例する出力信号が蓄積される。蓄積された信号は高速な ADCでデジタル変換する必要がなく、量子化ビット数の高いADCでデジタル信号に変換 してデータを取得することが可能になる。よって、ダイナミックレンジが向上し、検出頻 度が低いイオンも高いイオンも同時に測定できるシステムとなっている。以下に信号取得 システムの構成要素である信号取得回路の原理を説明する。

7

#### 2.4.1 ピークの分岐(CMOSアナログスイッチ)

検出器の信号から測定するピーク信号を分岐するのはアナログスイッチを用いて行う。

CMOSアナログスイッチとは、アナログ信号の入出力を制御信号によってスイッチ ON・OFFする素子である。この素子を制御信号によって、測定したいピークが来たとき だけ、スイッチをONにしてピーク信号を回路に入力し、そのとき以外はスイッチをOFF にすることによって、測定したいピーク信号だけを取り出すことができる。

COMSアナログスイッチとは伝送ゲート(transmission gate)とも呼ばれており、リ レースイッチに置き換わる重要な回路である。図.4にCMOSアナログスイッチの基本回路 を示す。pMOSとnMOSが並列接続されており、pMOS,nMOS両方がON状態になると入 出力間は低抵抗となり、入出力のいずれの方向にも信号を伝送することができる。アナロ グスイッチをON状態にするには、pMOSのゲートをGND、nMOSのゲートを+Vddにす る。OFF状態にするには、pMOSに+Vdd、nMOSをGNDにする。

制御信号



図.4 CMOSアナログスイッチの基本回路

# 2.4.2 ピークの蓄積(積分回路)

アナログスイッチを通過したピーク信号を蓄積するのには、オペアンプを用いた積分回 路で行う。 図.5 に積分回路を示す。

積分回路とは入力電圧を積分した値に比例した電圧を出力する回路である[4]。つまり 電荷量の値に比例した電圧を出力する、  $V_{out}=-\frac{1}{RC}\cdot \int V_{in}dt$ 



図.5 積分回路

2011年1月21日金曜日

入力電圧をVin、電流をI、抵抗をR、コンデンサーをCとすると出力電圧Voutは、

$$V_{out} = -\frac{1}{C} \int_0^t I dt \tag{5}$$

となる。つまり、出力には入力電流を積分した結果が現れます。オペアンプが正常に働いている限り反転入力端子はバーチュアル・グラウンドになっているので、*I=V<sub>in</sub>/R*が成り立つ。これを(5)式に代入すると、

$$V_{out} = -\frac{1}{CR} \int_0^t V_{in} dt \tag{6}$$

となり、入力した信号の積分に値に比例した電圧を出力することがわかる。

ー度入力された電圧は蓄積された状態のままになるので、実際にこの積分回路を本シス テムに導入するには、一回の測定毎に蓄積された電荷を放電しなくてはならない。そこ で、コンデンサーに並列に抵抗を入れて、蓄積された電荷を放電するシステムを取り入れ る。回路を図.6に示す。  $Vout=-\frac{1}{RC}\cdot\exp\left(-\frac{1}{R'C}t\right)\int V_{in}\exp\left(\frac{1}{R'C}t\right)dt$ 



図.6 放電システムを取り入れた積分回路

2011年1月21日金曜日

これを積分回路と同様に解く。入力電圧を $V_{in}$ 、電流をI、抵抗をR、放電のための抵抗  $R'、コンデンサーをCとして解くと、出力電圧<math>V_{out}$ は、

$$V_{out} = -\frac{1}{CR} \exp\left(-\frac{1}{CR'}\right) \int_0^t V_{in} \exp\left(\frac{1}{CR'}t\right) dt$$
<sup>(7)</sup>

となる。放電する時定数*CR*'よりもピークの入力時間*t* が非常に小さい (*t*<<*CR*') として近似する、

$$V_{out} = -\frac{1}{CR} \int_0^t V_{in} dt \tag{8}$$

となり、入力した値に比例した電圧を出力することがわかる。よって、積分回路のコンデ ンサーに貯まった電荷を放電させる抵抗を入れることにした。その時、ピークの入力時 間、つまりピークの裾から裾までの時間、飛行時間型質量分析計のピークの場合は数十ns に対して、放電システムの時定数が十分に大きくなるように回路を設計する必要がある。

蓄積された信号は高速でデジタル変換する必要がないので、数MHzの16ビットADCで デジタル変換できるようなる。

# 第3章 信号取得システムの設計・製作

3章では信号取得回路の設計における、アナログスイッチとオペアンプの選択基準など を説明し、回路図や実装写真を示す。また、デジタル変換するためのADCの装置説明と装 置の制御とデータ集録手順を説明する。最後にシステムの全体図を示す。

# 3.1 アナログスイッチ回路の設計・作製

本研究のアナログスイッチには、アナログデバイセズ社のCMOSアナログスイッチ ADG751を用いた。図7にADG751のファンクションブロックダイアグラムを示す。 ADG751は低電圧SPST(単極単投)スイッチである。T型スイッチ配置で構成されるた め、オンの状態で周波数応答を維持しながら、オフの状態で高いオフ・アイソレーション を持つ。+1.8~+5.5Vの電源電圧範囲で動作する。制御信号が+Vddのときはスイッチ がOFF、GNDのときはスイッチがONになる。オフ・アイソレーション -75 dB,帯域幅 300 MHz,オン抵抗 15Ω,スイッチング時間ton 9 ns, toFF 3 ns,リーク電流±0.01 nAであ る。



図.7 ADG751

アナログスイッチADG751を用いたアナログスイッチ回路の回路図を図8(a)に示す。実 装写真を図8(b)に示す。スイッチの前にオフセット電圧をカットするハイパスフィルタを 設置した。アナログスイッチは並列に設置して上からch1, ch2とした。Vc1, Vc2にはス イッチの制御信号を入力する。

(a)





図.8 (a)アナログスイッチ回路, (b)実装写真

# 3.2 積分回路の設計・作製

一つの積分回路でピーク信号の蓄積をする場合、オペアンプにはスルーレートが高いも のを選ぶ必要がある。しかし、そのような超高速オペアンプは一般的にノイズが大きかっ たり、電源電圧範囲が狭くなってしまい出力を上げることができない。よって、ピーク信 号を蓄積するには、積分回路を二つ組み合わせた回路を設計し、作製することにした。二 段にした意図としては、一段目の積分回路で入力されるピークをなまらせ、二段目の積分 回路で放電時間を延ばすためである。

今回は、以下に示すアナログデバイス社の2種類のオペアンプを用いて積分回路を作製 して性能評価を行った。オペアンプを選ぶ基準として、積分回路の放電時間を長くするた めに大きな抵抗をバイアスに使っているため、ノイズが大きくならないようにバイアス電 流が小さいものを選んだ。

一段目には、入力バイアス電流が非常に小さく、帯域幅が145MHzのAD8065を使用した。AD8065 Fast FETアンプはFET入力の電圧帰還型アンプである。基本性能は、入力ノイズ電圧 7 nV/√Hz、入力バイアス電流 1 pA、帯域幅 145 MHz、スルーレート180 V/ µsである。

二段目には、入力バイアス電流が非常に小さいAD8033を使用した。AD8033 Fast FETアンプはFET入力の電圧帰還型アンプである。基本性能は入力ノイズ電圧11nV/√ Hz、入力バイアス電流 1 pA、 帯域幅 80 MHz、スルーレート 80 V/µsである。

一段目のAD8065はAD8033よりスルーレートが速いので使用した。また二段目の AD8033はAD8065より放電時間を長くすることが可能であっため使用した。表.1に使用 したオペアンプの比較表を示す。

積分回路の回路図と実装写真を図.9に示す

オペアンプ	AD8065	AD8033
入力ノイズ電圧	7 nV/√Hz	ll nV/√Hz
入力バイアス電流	l pA	l pA
帯域幅	145 MHz	80 MHz
スルーレート	180 V/µs	80 V/µs

表.1 オペアンプ比較





図.9 (a)積分回路の回路図, (b)実装写真

# 3.3 データ集録

サンプリングレートが遅くても量子化ビット数の高いADCとしてナショナルインスツル メンツ社 (National Instrument : NI)のDAQ (Data Acquisition) デバイスUSB-6251 を同社のLabVIEW (Laboratory Virtual Engineering Workbench) ソフトウェアを用い てプログラミングして使用することにした。

# 3.3.1 装置説明

図10にUSB-6251を示す。USB-6251はサンプリングレート1.25 MS/s、量子化ビット数 16bit。アナログ入力レンジは±10, ±5, ±2, ±1, ±0.5, ±0.2, ±0.1 Vを選択できる。8チャ ンネルのアナログ入力チャンネルを備えている。多チャンネルの電圧測定では、マルチプ レクサ(MUX)で高速に回線の切り替えを行うことで実現している。したがって各チャンネ ル間には、回線の切り替えにより時間0.8µsのずれが生じる。



図.10 USB-6251

#### 3.3.2 USB-6251の制御とデータ集録プログラミング

USB-6251でのデータ取得方法を8回平均を例に紹介する。 測定の集録モードは一回の 測定で測定開始から入力信号をn回サンプリングするNサンプルでデータ取得を行う。入 力はANALOG INPUT AIOにする。浮動型信号ソースに基準化シングルエンドを使用す る。開始トリガはDIGTAL ND TIMING I/OのPFI O/P1.0にパルスディレイジェネレータ の矩形波を入力して同期させて、エッジの立ち上がりから測定開始するように設定した。 一回の測定を8回おこなってから、それぞれのデータを指標付けをし、足し合わせて8で 割ったデータを、波形グラフとファイルに保存するように設定した。測定の前にファイル の保存先とファイル名を設定できるようにした。

#### 3.3.3 データ集録手順

①図11のブロックダイアグラムからDAQアシスタントのプロパティーを開く。 ②図12で各チャンネルの信号入力範囲を決定する。

(信号入力範囲:±10V,±5V, ±2V,±1V,±0.5V,±0.2V,±0.1V)

③DAQアシスタントプロパティを閉じる

④図13のフロントパネルのレート(1チャンネル測定なら1.25M、2チャンネル測定なら
625k)とサンプル数(測定開始から各チャンネルでサンプリングする数)を決定する。
⑤図13フロントパネルの実行ボタンを押す。

⑥保存先とファイル名を問われるので、入力して決定すると測定が開始される。



図.11 LabVIEWのプロックダイアグラム



図.12 DAQアシスタントのプロパティ



図.13 LabVIEWのフロントパネル

# 3.4 パルスディレイジェネレータ

バークレーヌクレオニクス社 (BNC)のパルスディレイジェンレータの565モデルを使用した。図.14に使用したバルスディレジェネレータを示す。用途としては、アナログスイッチの制御信号とUSB-6251の測定開始トリガに使用した。 その他にファンクションジェネレータのトリガとオシロスコープのトリガにも使用した。

565モデルは、0.5ns間隔でパルスの波形や遅延時間を調整できるものが8チャンネル備 え付けられいる。外部からのトリガーにより繰り返し周期の設定やパルスディレイジェネ レータで繰り返しの設定を行える。



図.14 パルスディレイジェネレータ

# 3.5 信号取得システムの全体図

信号取得システムとして、二つの信号を測定することができるように、信号取得回路を 並列に二つ並べた2チャンネルのシステムを作製した。以下に、図.15に信号取得回路の 回路図と図.16にシステムの全体図を示す。



図.15 信号取得回路



図.16 システムの全体図

# 第4章 回路性能評価

第4章では、信号取得システムの性能評価を行う。4.1ではファンクションジェネレー タで生成した疑似信号を用いてシステムの動作確認と性能評価を。4.2では実際の飛行 時間型質量分析計の信号を用いて性能評価を行った。4.3ではファンクションジェネ レータを用いてシステムのダイナミックレンジ評価を行った。

# 4.1 ファンクションジェネレータの疑似信号

初めは信号取得システムの動作確認として、実際の飛行時間型質量分析計の信号を使用 するのではなく、ファンクションジェネレータの疑似信号を使用することにした。これ は、回路の動作確認実験が容易に行えると判断したからである。

#### 4.1.1 装置説明

#### 4.1.1.1 ファンクションジェネレータ

飛行時間型質量分析計の信号の代わりにファンクションジェネレータで生成した疑似信 号を用いて信号取得システムの開発を行った。

ファンクションジェネレータとは、任意の周波数と波形をもった電圧信号を生成するこ とができる装置である。本研究では、岩通計測社のFG-350を用いた。図.17にFG-350の 写真を示し、生成した疑似信号と実際のTOF信号を比較する。図17.(b)より、疑似信号の 半値幅は24nsであり、図.17(c)のTOFスペクトルの半値幅が25nsであるので、十分に飛行 時間型質量分析計の疑似信号として扱えると判断した。

21





図.17 (a)ファンクションジェネレータ, (b)疑似信号, (c)TOF信号

4.1.1.2 デジタルオシロスコープ

今回使用したデジタルオシロスコープはレクロイ社のLeCroy waveSuffer 452である。 このオシロスコープは帯域幅500MHz、サンプリングレート2GS/s、量子化ビット数8ビッ トである。デジタルオシロスコープを図.18に示す。



図.18 デジタルオシロスコープ

#### 4.1.2 ピークの分岐

疑似信号をスイッチがONの状態のときだけ、分岐することができるか実験を行った。 ファンクションジェネレータで疑似信号を生成し、アナログスイッチ回路に入力して出力 信号をオシロスコープで測定した。



#### 実験条件

スイッチのチャンネルは1 chのみ使用し、ピークが入力される時間は固定した。(a) スイッチONの状態でピークが入力するタイミングと、(b) スイッチOFF状態でピークが 入力するタイミングで測定をした。(a) のスイッチONのタイミングは400~600 nsの 間、200 ns間である。(b) のスイッチONのタイミングは600~800 ns、200 ns間ONで ある。図.19に入力信号を示す。

#### 結果と考察

結果を図.20に示す。

スイッチがONの状態では、入力信号と同じタイミングで疑似信号を分岐し、分岐する ことができた。スイッチがOFFの状態では、入力信号を通すことはなかった。また、ス イッチが切り替わるときにリンギングが観測された。



図.20 出力信号(a)スイッチON,(b)スイッチOFF

# 4.1.3 ピークの蓄積

ファンクションジェネレータで疑似信号を生成し、積分回路に入力して出力信号をオシ ロスコープで測定した。



#### 実験条件

ファンクションジェネレータで生成した疑似信号を積分回路に入力して回路からの出力 信号をデジタルオシロスコープで測定した。図21に入力信号を示す。

#### 結果と考察

結果を図.22に示す。図.22(a)は積分回路の蓄積、図.22(b)は放電を表す。

疑似入力信号が積分回路に入力されると同時に積分され始めて、いったん蓄積されてか ら放電されている。また、サンプリングレート1.25MHzでデジタル変換したとしても信号 が蓄積されて放電していくようすを観測できると考えれる。





図.22 出力信号(a) 積分回路の蓄積, (b)放電

# 4.1.4 積分回路の線形性

入力された電荷量に対する出力信号強度を比較する。

#### 実験条件

ファンクションジェネレータの疑似信号の強度を変化させることで、入力する電荷量を 変化させた。積分回路からの出力信号はオシロスコープで測定し、入力電荷量に対する出 力信号のピーク強度をプロットした。

#### 結果と考察

結果を図.23に示す。

入力された電荷量に対する出力信号強度には線形性が認められ、積分回路が正常に動作していることが確認できた。





# 4.1.5 信号取得回路の動作確認

アナログスイッチ回路と積分回路がそれぞれ正常に動作しているのが確認できたので、 二つを組み合わせた信号取得回路の動作確認をする。



#### 実験条件

ファンクションジェネレータで生成した疑似信号を回路に入力してアナログスイッチ回路で分岐したピークを積分回路に入力した場合と、疑似信号の入力をせずにスイッチの切り替えだけを行った場合の出力信号をデジタルオシロスコープで測定した。図.24に入力信号を示す。

#### 結果と考察

結果を図.25に示す。

疑似信号を入力した場合は、入力信号が蓄積されているのを測定することができた。し かし、疑似信号を入力しなくても積分回路に信号が蓄積されている。これはスイッチの切 り替えのときに観測されたリンギングがリーク電流として積分回路に蓄積されていると考 えられる。

よって、スイッチの切り替えだけを行った場合の出力信号をバックグラウンドとして、 信号を入力した出力信号から差し引くことにより入力信号のみが蓄積されている出力信号 を得ることができるか検証するために、次の4.1.4では信号取得回路の線形性の実験を行 うことにした。



図.25 出力信号(a)入力信号あり,(b)入力信号なし,(c)重ね合わせ,(d)差分

#### 4.1.6 信号取得回路の線形性

4.1.5でスイッチの切り替えによる信号の蓄積をバックグラウンドとして差し引くこ とができるか検証する。

#### 実験条件

ファンクションジェネレータの疑似信号の強度を変化させることで、入力する電荷量を 変化させた。積分回路からの出力信号はオシロスコープで測定し、入力電荷量に対して、 信号取得回路の出力信号強度からスイッチの切り替えのみ行った出力信号をバックグラウ ンドといて差し引いた強度をプロットした。

#### 結果と考察

結果を図.26に示す。図.26(a)は1V未満、図.26(b)全体を示す。

出力信号強度が1V未満の場合には線形性があるが、1V以上になると直線からずれて 少しずつ増えている。入力電荷量が大きくなればなるほど出力電圧強度が大きくなってい く。この現象は積分回路のみの線形性(4.1.4参照)では確認されていないため、アナ ログスイッチに依存するもの考えられる。アナログスイッチ素子のON抵抗の電圧依存性 と思われる。

出力信号強度が1V未満の場合は、線形の近似曲線から入力電荷量を求めて、1V以上の場合は、スムース回帰曲線をもとに出力電圧強度から入力電荷量を求めることにする。 このスムース曲線とはデータにスムースな曲線を実現するために、幾何学的なウェイトを現在のデータに適用し、±10%のデータ範囲を持っている。

31



#### 4.1.7 USB-6251のデータ集録

信号取得回路からの出力信号をADCのUSB-6251でデジタル変換してデータ集録する。



#### 実験条件

ファンクションジェネレータで入力信号を生成し、信号取得回路からの出力信号を USB-6251で測定した。入力信号を図.27に示す。アナログスイッチのリーク電流の影響を 無くすために、ファンクションジェネレータの疑似信号がスイッチON時間に入力されな いように設定した場合の出力信号をUSB-6251でバックグラウンドとして測定した。

#### 結果と考察

図.28(a)と(b)にUSB-6251で測定した出力信号を示す。図.28のプロットした点が測定さ れたデータであり、折れ線で表したグラフである。オシロスコープで測定した波形と同じ 波形を測定することができた。



図.27 入力信号







図.28 USB-6251測定(a)重ね合わせ,(b)差分

# 4.1.8 各チャンネルの出力信号強度の違い

各チャンネルに同じ入力信号を入力して場合の積分回路の応答を確かめた。



#### 実験条件

ファンクションジェネレータの疑似信号の強度を変化させることで、入力する電荷量を 変化させた。信号取得回路からの出力信号はUSB-6251で測定し、入力電荷量に対して、 各チャンネルの信号取得回路の出力信号強度からスイッチの切り替えのみ行った出力信号 をバックグラウンドといて差し引いた強度をプロットした。

#### 結果と考察

結果を図.29に示す。図.29(a)チャンネル1、図.29(b)チャンネル2を示す。

4.1.6と同様に、出力信号強度が1V未満の場合には線形性があるが、1V以上になる と直線からずれて少しずつ増えている。入力電荷量が大きくなればなるほど出力電圧強度 が大きくなっていく。各チャンネルの積分回路の応答に少しの違いがあった。これは積分 回路のコンデンサーの誤差によるものと考えられる。

出力信号強度が1V未満の場合は、線形の近似曲線から入力電荷量を求めて、1V以上の場合は、スムース回帰曲線をもとに出力電圧強度から入力電荷量を求めることにする。 表.2に各チャンネルの入力電荷量に対する出力信号強度を示す。

チャンネル	Intensity(V)/Charge(C)
ch1	$6.86 \times 10^{9}$
ch2	$7.00 \times 10^{9}$

表.2 各チャンネルの出力強度の違い

#### 補正方法

出力信号強度が1V以下の線形性がある範囲では、ch1とch2の入力電荷量に対する出 力強度比を比較するために、ch2の強度をch1の強度に補正することにした。ch2の強 度を6.86×10<sup>9</sup>/7.00×10<sup>9</sup>=0.98倍にすることで、出力強度を比較することができる。表. 3に補正出力強度を示す。



表.3 各チャンネル補正出力強度

図.29 入力電荷に対する各チャンネルの出力強度(a)ch 1,(b)ch 2

# 4.2 飛行時間型質量分析計の信号

ファンクションジェネレータの疑似信号で信号取得システムの動作確認をして正常に動 作していることを確認したので、実際に飛行時間型質量分析計からの信号を用いて、動作 実験をするとともに、同位体比測定した。

#### 4.2.1 装置説明(小型・高分解能マルチターン飛行時間型質量分析装置)

MSI TOKYOが開発した小型・高分解能マルチターン飛行時間型質量分析装置 (infiTOF)は、同一飛行空間を複数回周回させることで、長い飛行距離を得て、小型で ありながら高い質量分解能を達成することができる飛行時間型質量分析計である。

飛行時間型質量分析計は主に三つの要素で構成されている。一つ目は試料をイオン化す るイオン源である。二つ目はイオン化した試料を飛行させる質量分析部である。最後に、 飛行させた試料を検出する検出器である。全体図を図.30に示す[5]。



図.30 infi-TOF装置の全体図

2011年1月22日土曜日

#### 4.2.1.1 イオン源

イオン源には電子イオン化法(electron ionization : EI)が採用されている[6]。EIで は、フィラメントから放出される熱電子e<sup>-</sup>を加速し、気体試料に衝突させてイオン化す る。数十電子ボルト(eV)程度の比較的高い運動エネルギーを持った電子が中性種に衝突す ると、電子はそのエネルギーの一部を中性種に与える。エネルギー授受が効率的に起こっ た場合、中性種が受け取るエネルギーは自らの電子を放出するのに充分な大きさとなる。 中性種が電子を一つ放出することにより、正のラジカルイオンが生成する。

$$M + e^{-} = M^{+} * + 2e^{-}$$
(9)

EIは、主に中性種から一価のイオンを生成する。EIでイオン化した試料は電場で加速され て質量分析部に導入される。

#### 4.2.1.2 質量分析部 (MULTUM-SII)

質量分析部には飛行時間型質量分析計"MULTUM-SII"が採用されている[7]。試料は入 射電極から入力され、マルチターン飛行時間型質量分析計で質量分析後、出射電極から排 出される。この出射電極のトリガーを利用して、オシロスコープの測定開始時間や、信号 取得システムの測定開始時間とスイッチONのタイミングを決めた。図.31にMULTUM-S II とタイミングチャートを示す。



図.31 (a)MULTUM-S II, (b)タイミングチャート

### 4.2.1.3 検出器 (二次電子増倍管)

検出器には二次電子増倍管 (secondary electron multiplier : SEM) が採用されており、検出されるイオン量に比例した電流が得られる [8]。図.32にSEMを示す。

金属面(ダイノード)や半導体の表面に高速のイオンがぶつけると二次電子が放出され る。二次電子放出面と向かい合う電極に高い正電位を印可すると、すべての二次電子は電 極に向けて加速され電極表面と衝突し、それぞれの二次電子が電極面から数個の電子を放 出される。これを一段として、各段に約 100 Vの電位差を印可した12~18段でねずみ算 式に電子は、高感度のプリアンプで検出するのに十分な大きさの電流になる。このような 検出器をと呼ばれる。SEMの増幅率は印加電圧に依存するが10<sup>6</sup>~10<sup>8</sup>の範囲である。





#### 4.2.1.4 プリアンプ

SEMから出力した電流は直近のプリアンプで電圧信号に変換され、ADCによって信号 強度の値として記録される。本研究では、SEMから出力される電流を信号取得システムに 適用するためにプリアンプを作製し、検出器からの電流を電圧に変換をして回路に信号を 入力した。プリンプのゲインは5に設定した。プリアンプの回路図を図.33に示す。アナ ログデバイス社のスルーレートが1000V/μsの高速オペアンプAD8007を使用した。 AD8007は歪みとノイズが小さい電流帰還型アンプである。入力ノイズ電圧2.7 nV/√Hz、 入力バイアス電流 6 μA、帯域幅 650 MHz、スルーレート 1000 V/μsである。

入力ノイズ電圧	2.7 nV/√Hz
入力バイアス電流	6 μA
帯域幅	650 MHz
スルーレート	1000 V/µs
電源電圧範囲	5.8~12 V





図.33 プリアンプ回路図

# 4.2.2 飛行時間型質量分析計の信号生成

飛行時間型質量分析計からの信号を得るために、Xeガスを試料に質量分析を行った。 Xeは同位体の数が多く、オシロスコープで積算回数を増やせば同位体比を測定すること ができる。よって、オシロスコープの同位体比と信号取得システムの同位体比を比較する ことが可能であるため、試料に選んだ。



#### 実験条件

試料内にXeガスを導入しながら、真空度は4.5×10<sup>-5</sup>に保ちつつ、フィラメントの電流 量は3800 mAでXeをイオン化した。イオン化したXeはイオン源で5 kVで加速され、入射 電極からMULTUM-S Ⅱに導入される。MULTUM-S Ⅱ内を7周回した後に、出射電極か ら二次電子増倍管に出射させたイオンを検出した。図に検出器からの信号をプリアンプで 電圧変換したTOF信号をオシロスコープで測定した。図.34にTOF信号を示す。



#### 4.2.3 ピークの分岐

飛行時間型質量分析計のピーク信号をスイッチがONの状態のときだけ、分岐すること ができるか実験を行った。分岐するピーク信号は<sup>128</sup>Xe,<sup>129</sup>Xe,<sup>131</sup>Xe,<sup>132</sup>Xe,<sup>134</sup>Xeの5つに した。Xe同位体の信号を一旦スイッチを通してオシロスコープで測定したデータからス イッチのタイミングを決定した。スイッチ後のTOF信号を図.35に示す。



図.35 スイッチ後のTOF信号

#### 実験条件

アナログスイッチでピークを分岐するタイミングを図.32をもとに決定した。スイッチ のタイミングを表.5に示す。スイッチON時間は、<sup>128</sup>Xeの強度が低いため600ns間に設定 し、それ以外は300ns間に設定した。

同位体	<sup>128</sup> Xe	<sup>129</sup> Xe	<sup>131</sup> Xe	<sup>132</sup> Xe	<sup>134</sup> Xe
スイッチON(μs)	3.7~4.3	4.4~4.7	5.2~5.5	5.6~5.9	6.4~6.7

表.5 アナログスイッチでのXe同位体の分岐

各同位体をアナログスイッチで分岐した信号を図.36に示す。

同位体の各ピークをそれぞれ分岐することができた。グラフの両端のリンギングは、ス イッチが切り替わることでおこるノイズである。



図.36 ピークの分岐((a) <sup>128</sup>Xe,(b)<sup>129</sup>Xe, (c) <sup>131</sup>Xe, (d) <sup>132</sup>Xe, (e) <sup>134</sup>Xe

#### 4.2.4 ピークの蓄積

飛行時間型質量分析計の分岐したピーク信号を積分回路に蓄積できるのか実験を行った。蓄積するピーク信号は<sup>129</sup>Xeにした。



#### 実験条件

スイッチ切り替え時のリーク電流の積分回路へ影響を無くすために、ピークを入力した 状態の信号とピークを入力しなかった状態の信号を測定した。ピークなしの測定はEIイオ ン源のフィラメントに流す電流を0mAにし、試料のイオン化を止めて行った。

#### 結果と考察

結果を図.37に示す。

ピーク入力なしの出力信号をバックグラウンドとして、ピーク入力ありの出力信号から 差し引くことで、スイッチのノイズの影響を無くすことができた。ピークが蓄積されてか ら、放電されている出力信号を得ることできた。

また、同位体Xeのなかで、存在度が一番大きい<sup>129</sup>Xeの出力信号強度が1V以下である ことから、各チャンネルの出力強度補正は線形近似曲線で行うことにした。



図.37 (a)ピーク入力ありとピーク入力なしの出力信号, (b)差分

### 4.2.5 同位体比测定

新しい信号取得システムを適用して同位体比測定をおこなった。同位体比測定するピー クの組み合わせを、(a)<sup>128</sup>Xe,<sup>129</sup>Xe, (b)<sup>129</sup>Xe,<sup>131</sup>Xe, (c)<sup>132</sup>Xe,<sup>134</sup>Xeの3組にした。



#### 実験条件

実験条件をタイミングチャートを図.38に示す。3組の同位体をそれぞれch1,ch2に入力 して、それぞれの出力をUSB-6251で測定した。積算回数は1000回で測定回数は5回、こ のデータから平均と標準偏差を求めた。



# 図.38 タイミングチャート

#### バックグラウンド取得方法

測定したいピークの直前でバックグラウンドを取得することにした。直前でバックグラ ウンドを取ることで、測定したいピークよりも早く到達するピークの積分回路に対する影 響をバックグラウンドとして取り込み、差し引く事によって、前のピークの影響を無くす 事が出来ると考えたからである。バックグラウンドの取得方法を図.39に示す。 入力信号 を取得時間よりも、200 ns早くスイッチを切り替えて、バックグラウンドを取得した。



図.39 (a)信号取得タイミングチャート, (b)バックグラウンド取得タイミングチャート 2011年1月24日月曜日

47

結果

測定した出力信号を図.40に示す。



図.40 出力信号 (a)<sup>128</sup>Xe,<sup>129</sup>Xe, (b)<sup>129</sup>Xe,<sup>131</sup>Xe, (c)<sup>132</sup>Xe,<sup>134</sup>Xe

出力ピークの形状は一緒になるはずなので、4.2.4で得られた出力信号を図.37の出力 信号に合わせることで出力ピーク強度を決定することにした。合わせる場所は立ち上がり からではなく、立ち上がった場所から合わせることにした。なぜなら立ち上がりの場所が 同時になるとは限らないからである。合わせた出力信号を図.41に示す。



 $\boxtimes$ .41 (a)<sup>128</sup>Xe,<sup>129</sup>Xe, (b)<sup>129</sup>Xe,<sup>131</sup>Xe, (c)<sup>132</sup>Xe,<sup>134</sup>Xe

次に、各チャンネルの出力信号強度補正をする。ch2の強度を0.98倍する(4.1.8参 照)。結果を表.6に示す。

表.6 補正強度と相対強度比 (a)<sup>128</sup>Xe,<sup>129</sup>Xe, (b)<sup>129</sup>Xe,<sup>131</sup>Xe, (c)<sup>132</sup>Xe,<sup>134</sup>Xe (a)

同位体	補正ピーク強度(mV)	相対強度比(%)
<sup>128</sup> Xe	$38.1 \pm 1.3$	$7.3{\pm}0.2$
<sup>129</sup> Xe	518.2±2.8	100

(b)

同位体	補正ピーク強度(mV)	相対強度比(%)
<sup>129</sup> Xe	515.7±3.4	100
<sup>131</sup> Xe	411.6±3.4	79.8±0.5

(c)

同位体	補正ピーク強度(mV)	相対強度比(%)
<sup>132</sup> Xe	$527.3 \pm 4.3$	100
<sup>134</sup> Xe	$203.4 \pm 3.1$	$38.6 \pm 0.5$

#### オシロスコープとの比較

デジタルオシロスコープで測定したTOF信号(1000回積算)の各ピークの面積から求 めた相対強度比と信号取得システムから得た相対強度比を比較した。結果を表.7に示す。

表.7 オシロスコープとの比較 (a)128Xe,129Xe, (b)129Xe,131Xe, (c)132Xe,134Xe (a)

同位体	相対強度比(%)オシロスコープ	相対強度比(%)新システム
<sup>128</sup> Xe	$7.2{\pm}0.2$	$7.3{\pm}0.2$
<sup>129</sup> Xe	100	100

(b)

同位体	相対強度比(%)オシロスコープ	相対強度比(%)新システム
<sup>129</sup> Xe	100	100
<sup>131</sup> Xe	80.6±1.0	79.8±0.5

(c)

同位体	相対強度比(%)オシロスコープ	相対強度比(%)新システム
<sup>132</sup> Xe	100	100
<sup>134</sup> Xe	$38.4{\pm}0.6$	$38.6 {\pm} 0.5$

考察

表.7より、オシロの相対強度比と一致した。新しいデータ取得システムを用いて定量分 析がおこなえることがわかった。よって、飛行時間型質量分析計に本システムを適用する ことができた。

今後、ノイズの低減や積算回数を増やすことで、さらに精度の良い定量分析が行える可 能性がある。

# 4.3 ダイナミックレンジ評価

1回の測定におけるダイナミックレンジの評価を行う。入力電荷量に対する出力信号の 最大値と検出限界値を求めて、その入力電荷量を比較することでダイナミックレンジを評 価する。



#### 実験条件

最大値はファンクションジェネレータの疑似信号の強度を変化させることで、出力強度 がUSB-6251の最大入力信号範囲±10Vになるように入力する電荷量を変化させたて求め る。

検出限界はS/N比が3dB以上、つまり出力強度がノイズ強度の2倍になるように入力す る電荷量を変化させて求める。ベースラインの信号を図.39に示す。ベースラインとは入力 信号なしの1回のバックグラウンドから入力信号なしの1000回平均したバックグラウ ンドを引いたものである。図.42よりノイズは±6mVの範囲にあるので、12mVをしきい 値として設定する。12mVを超えた場合に信号が入力されたと判断できる。12mVを超え ない場合は0として扱うため、蓄積してもノイズが増えない。



結果を図.43に示す。最大入力電荷量は9.67×10<sup>-10</sup> Cであった。最小入力電荷量は 9.07×10<sup>-13</sup> Cであった。

1回の測定でのダイナミックレンジは 9.67×10<sup>-10</sup>/9.07×10<sup>-13</sup>=1.07×10<sup>3</sup>であり、1 回の測定で1と1.07×10<sup>3</sup>を見分けることができる。つまり、検出器に1個のイオンが来 た時に、9.07×10<sup>-13</sup> Cの電荷量を出すように検出器のゲインを設定すると、同時に検出器 に1.07×10<sup>3</sup>個のイオンが来ても測定することができる。



図.43 入出力信号(a)最大值,(b)検出限界值.

# 第5章 まとめ

飛行時間型質量分析計からの新しい信号取得システム回路の考案し、開発を行った。 ファンクションジェネレータで生成した疑似信号を入力することでシステムの動作確認を おこない、システムが動作していることを確認した。次に、小型・高分解能マルチターン 飛行時間型質量分析装置を用いて試料Xeガスの同位体比の測定し、オシロスコープのデー タと比較することで、システムが飛行時間型質量分析計に適用することが可能であること を確認をした。最後に、ファンクションジェネレータで生成した疑似信号でシステムのダ イナミックレンジ評価をおこない、1回の測定でのダイナミックレンジは、1.07×10<sup>3</sup>で ありダイナミックレンジが向上していることを確認した。つまり、検出器に一個のイオン が来た時に、9.07×10<sup>-13</sup> Cの電荷量を出すように検出器のゲインを設定すると、検出器に 1.07×10<sup>3</sup>個のイオンが同時に来ても測定することができることができる。よって、新し い信号取得システムはパルスカウンタとして、イオン一個ずつ数えることもでき、同時に 1.07×10<sup>3</sup>個のイオンが来たとしても区別することもできる。

また、信号取得回路のノイズを軽減することでさらなるダイナミックレンジの向上が期 待できる。具体例として、アナログスイッチ回路と積分回路の間にバッファーを入れるこ とで積分回路に対するアナログスイッチ回路のリーク電流の影響を小さくして、出力信号 のノイズを軽減することができると思われる。 謝辞

本研究をすすめるにあたってご協力いただいた皆様に心よりお礼を申し上げます。石原 盛男先生には、この研究に携わる機会を与えていただき、また研究に対する多くの助言を いただきました。豊田岐聡先生には、質量分析全般に関してご教授いただきました。新間 秀一先生には、実験のご指導いただきました。研究員の江端新吾さんには、宇宙地球学の 知識、研究姿勢や実験をご指導いただきました。研究員の長尾博文さんには研究生活に対 する助言を頂きました。最期に、質量分析研究室のスタッフ、学生の皆様には、毎日の研 究生活でお世話になりました。心から感謝いたします。

# 参考文献

- [1] Ishihara, M.; Ebata, S.; Kumondai, K.; Mibuka, R.; Uchino, K.; Yurimoto, H. Surf. Interface Anal. 2010, 42, 1598–1602.
- [2] Schuerch, S.; Schaer, M.; Boernsen, K.O.; Schlunegger, U.P. *Biol. Mass Spectrom.* **1994**, 23, 695–700.
- [3]小沼直樹.新装宇宙化学-コンドライトから見た原子太陽系,サイエンスハウス,11987.
- [4] 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.
- [5] Shimma, S.; Nagao, H.; Aoki, J.; Takahashi, K.; Miki, S.; Toyoda, M. Anal. Chem. 2010, 82, 8456-8463 1125-1142.
- [6] Field, F.H.; Franklin, J.L. *Electron Impact Phenomena and the properties of Gaseous Ions*; 1st ed.; Academic Press: New York, 1957.
- [7] Ichihara, H.; Uchida, s.; Ishihara, M.; Katakuse, I.; Toyoda, M. J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. **2007**, 55, 363-368.
- [8] Busch, K.L. The Electron Multiplier. Spectroscopy 2000, 15, 28-33.