

マルチターン飛行時間型質量分析計 における新しい質量較正法

質量分析グループ

宮村 拓也

2006年 2月

目次

1. はじめに	2
2. 飛行時間型質量分析計	3
3. マルチターン TOF-MS	7
4. 新しいキャリブレーション法	14
5. MULTUM Linear plus	23
6. 実験と結果	24
7. 考察	48
8. 謝辞	49
9. 参考文献	50

1. はじめに

質量分析計はイオンの質量を測定する装置である。イオンの質量を測定することで分子関連イオンの構造、つまり分子の構造や種類などを推定することができる。質量分析計はその特徴や目的から様々な種類があり、その中の一つに飛行時間型質量分析計（TOF-MS）が存在する。

TOF-MS は、試料をイオン化した後に加速し、自由空間を飛行する時間によって質量の異なるイオンを分離する分析計である。そのために質量分解能（質量の分離能力）を向上させるには加速電圧を上げてイオンの速度を大きくするか、飛行距離を伸ばし飛行時間を大きくすることが必要である。加速電圧には限界があり、無限に大きくすることは不可能である。また、従来の装置では飛行距離を伸ばすと装置自体が大型になってしまい飛行距離にも限界があった。そこで我々の研究室ではイオンが同一軌道を多重周回できる光学系を持つ多重周回型飛行時間型質量分析計（マルチターン TOF-MS）を開発した¹⁾²⁾。イオンを任意に周回させることができるとマルチターン TOF-MS ではイオンの飛行距離を大幅に伸ばすことが可能になった。「MULTUM Linear Plus」を用いて分解能 350,000 が達成されており³⁾、飛行時間型としては世界一の分解能を持つ装置である。

しかし、マルチターン TOF-MS では複数のイオンを同時に測定する際、イオンの周回中に追い越しが起こることが大きな問題である。一定の加速電圧で加速されたイオンの速度は質量により決定される。質量の異なる複数のイオンを測定する際、その速度差のためイオンを周回させるとイオンの追い越しが発生する。そのため、同一スペクトル上に周回数の違うピークが混在している。その結果、単一のスペクトルからでは飛行時間と質量の関係が一意的に決定できない。特に未知の質量のイオンが含まれている場合やイオンピークの数が膨大になった場合には単一のスペクトルからピークの同定、校正を行うことが非常に困難である。

この問題を解決するために従来とは異なる新しい質量キャリブレーションの方法を考えた。引き出し時間の異なる複数のスペクトル間のピークの相関関数を計算することで、各ピークがマルチターン TOF-MS を 1 周するのにかかる飛行時間を求める方法である。そして、各イオンの 1 周あたりの飛行時間から質量キャリブレーションを行うことが可能であり、その結果を実際のスペクトルに反映させることで各イオンの飛行距離などの情報を一意的に求めることができます。

きる。

2. 飛行時間型質量分析計

2-1 質量分析計 (Mass Spectrometer)

質量分析計とは原子や分子をイオン化し、その質量電荷比を測定する装置である。原子や分子の質量は非常に小さいので、電場や磁場を用いてイオン質量の測定を行う。質量分析計は大きく分けて、イオン化部、分析部、検出部の三部分に分けられる。試料の性質や分析計との相性、研究対象によって様々な組み合わせの質量分析計が存在している。

● イオン化部

質量分析計では電磁場を利用して分析するため質量を測定する前に試料をイオン化する必要がある。イオン化には試料に応じて様々な方法がある。電子イオン化法 (EI)、化学イオン化法 (CI)、高速原子衝撃イオン化法 (FAB)、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI)、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI)、プラズマ脱離イオン化法 (PD)、電解脱離イオン化法 (FD)、誘導結合プラズマイオン化法 (ICP)、大気圧化学イオン化法 (APCI) などである。これらのイオン化法はそれぞれに特徴があり、測定したい試料に応じて使い分けられている。

● 分析部

電磁力を用いてイオンを質量電荷比によって分離する部分が分析部である。主な質量分析計として四重極型、イオントラップ型、飛行時間型、磁場型、FT - ICR型などがある。試料の種類や目的により、様々なイオン化法と先にあげた様々な分析部が組み合わされて用いられている。

● 検出部

分析部で分離されたイオンを電気信号として検出する部分である。一般には MCP (マイクロチャンネルプレート) や二次電子増倍管などを用いて、信号を增幅させて検出する。分析部の種類や検出方法により得られるスペクトルも分析部の種類は変わる。

2-2 飛行時間型質量分析計 (Time of Flight-MS)

飛行時間型質量分析計(TOF-MS)は、1946年に Stephens により紹介され⁴⁾、1970年代以降のパルス技術の進歩により、さまざまな分野で有用な質量分析法として利用されるようになってきている。特に近年、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI)が開発され⁵⁾、難揮発性の高分子化合物のソフトなパルスイオン化が可能となり、飛行時間型質量分析計と組み合わせて、生体化合物の測定などに幅広く用いられるようになってきている。

一定の加速電圧で加速されたイオンは、質量電荷比に依存した飛行時間を持つ。したがって、イオンの飛行時間を測定することにより、質量電荷比を測定することが可能である。イオン源でイオンをパルスとして加速し、検出器に到着するイオン強度と飛行時間との関係 (TOF スペクトル) をオシロスコープで測定する。

2-2-1 TOF-MS の一般的な特徴

TOF-MS の長所としては

- 原理上測定できる質量に制限がなく、高質量のイオンの測定が容易
- 全質量範囲のイオンを検出することが可能なため高感度
- 測定時間が非常に短い (ms 以下)
- 装置が軽量である

などがあげられる。一方で、従来の装置では分解能が低いという欠点があった。近年では、分解能向上のために、二段加速式のイオン源⁶⁾⁷⁾や静電ミラー⁸⁾を用いて初期エネルギーの広がりによる飛行時間のばらつきを小さくする工夫がなされ分解能の高い装置が開発されている。

2-2-2 TOF-MS の原理

一般的に、TOF-MS の質量測定の原理は以下の通りである。

素電荷、イオンの質量、電荷数、加速電圧、自由空間内の速度をそれぞれ e 、 m 、 z 、 V 、 v としてエネルギー保存則より次の式を導くことができる。

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

自由空間の距離を L 、自由空間を飛行する時間を t とすると飛行時間 t は

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\left(\frac{1}{2eV}\right) \left(\frac{m}{z}\right)} \quad (2-2-2)$$

と表される。

この式より異なる質量電荷比を持つイオンは、その質量電荷比によって飛行時間が決まることがわかる。したがって、イオンの飛行時間を測定することにより質量電荷比を求めることができる。

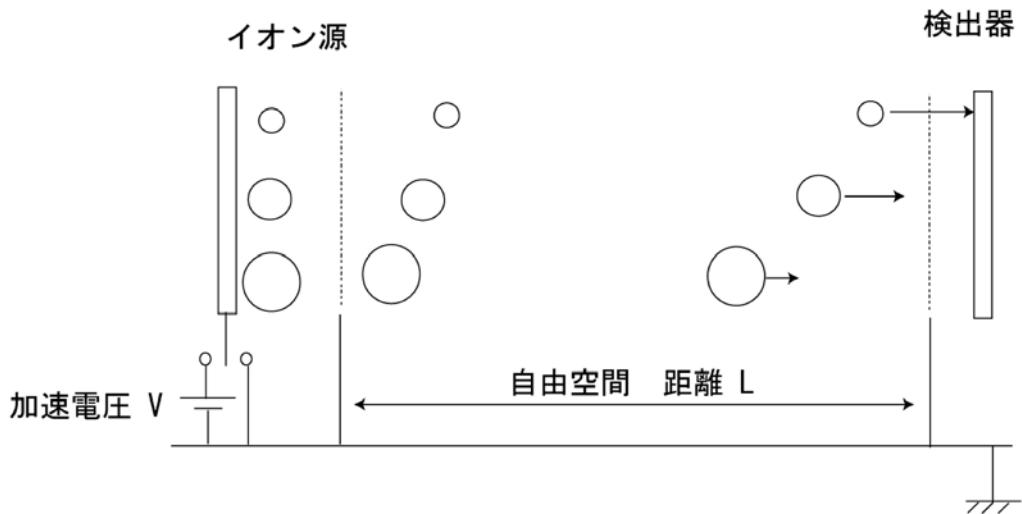


Fig. 2-2-1 TOF-MS の概略図

2-2-3 TOF-MS の分解能

質量分析における分解能とは、スペクトルに存在するイオンのピークをどれだけ細かく分離できるか、その分析計の性能のことである。単純に分解能が高い装置ほど小さな質量差のイオンのピークを分離することができる。

飛行時間型質量分析計の分解能 R はピークの飛行時間 t と半値幅 Δt によって表され、次のように定義されている。

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

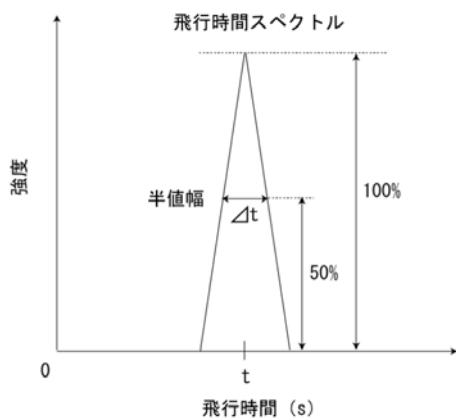


Fig. 2-2-2 分解能の定義

3. マルチターン TOF-MS

3-1 多重周回型飛行時間型分析計（マルチターン TOF-MS）

TOF-MSにおいて分解能を向上させるには(2-2-3)式より飛行時間を延ばす(t を大きくする)か、 Δt を小さくすればよい。飛行時間を延ばすには飛行距離を伸ばすか、加速電圧を低くすればよいはずである。しかし、加速電圧を低くすると、イオン源から効率よくイオンを引き出せないためにイオンの感度が低下したり、半地幅 Δt が大きくなってしまう。

そこで、我々の研究室では飛行距離を伸ばすためにイオンが8の字に同一軌道を多重周回する光学系‘MULTUM’を考え出した。‘MULTUM’では次節で説明されるパーフェクトフォーカスを満たす。そのために、マルチターン TOF-MSはイオンが同じ軌道を多重周回することにより、 Δt を一定にしながら t を大きくすることが可能である。そして、飛行時間を従来の装置よりも大きくすることで質量分解能を大きくすることが達成された。

光学系‘MULTUM’を応用して2000年にイオンが8の字軌道を描きながら周回することが可能な‘MULTUM Linear plus’を開発した。‘MULTUM Linear plus’はイオンの入出射、周回ができるように4個の円筒電場と28個のQレンズを持つ設計となっている。‘MULTUM Linear plus’ではイオンが2000周(飛行距離にすると約2.5km)周回したことが確認できた。質量分解能でも350000が達成され、飛行時間型としては世界最高の分解能を誇っている。

最近では、‘MULTUM Linear plus’の光学系を改良し、装置を簡略・軽量化した4個のトロイダル電場からなる‘MULTUM II’⁹⁾やさらに従来の四分の一サイズの小型装置‘MULTUM S’が開発されている。‘MULTUM II’では分析部とイオン源・検出器が独立した設計になっており、様々なイオン源を付け替えることができる。

3-2 イオン光学

マルチターン TOF-MS では飛行時間の収束が満たされながら、飛行距離を大きくすることが必要である。直線的に飛行距離を伸ばすと装置が大きくなってしまう。小型・軽量で飛行距離を長くするためには閉じた軌道を多重周回させればよい。しかし、周回中にイオンが空間的・時間的にひろがっていては感度・分解能の低下を招く。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する）を満たす光学系が必要である。パーフェクトフォーカスを満たす条件を Transfer matrix 法によって考えた。

3-2-1 Transfer matrix 法

光軸を Fig.3-2-2 のように定義する。その時、質量 m_0 、エネルギー U_0 、速度 $v_0 = (2U_0/m_0)^{1/2}$ を持つ光軸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、をそれぞれ $m=m_0(1+\gamma)$ 、 $U=U_0(1+\delta)$ と書く。

この時任意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が出来る。 x, α は光軸に対して水平方向の位置、角度のずれ、 y, β は鉛直方向の位置、角度のずれである。つまり、位置ベクトルは光軸からの各パラメーターの微小なずれである。空間を飛行した後の位置ベクトル $(x, \alpha, y, \beta, \gamma, \delta, l)$ と初期の位置ベクトル $(x_0, \alpha_0, y_0, \beta_0, \gamma_0, \delta_0, l_0)$ 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。

$$\begin{pmatrix} x \\ \alpha \\ y \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (x|x) & (x|\alpha) & 0 & 0 & (x|\gamma) & (x|\delta) & 0 \\ (\alpha|x) & (\alpha|\alpha) & 0 & 0 & (\alpha|\gamma) & (\alpha|\delta) & 0 \\ 0 & 0 & (y|y) & (y|\beta) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (\beta|y) & (\beta|\beta) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ (l|x) & (l|\alpha) & 0 & 0 & (l|\gamma) & (l|\delta) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ \alpha_0 \\ y_0 \\ \beta_0 \\ \gamma \\ \delta \\ l_0 \end{pmatrix} \quad (3-2-1)$$

ここで 1 となっているのは定義より 1 となるものである。またそれ以外の各要素は電場や磁場などの系のみに依存するパラメーターである。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 の積で装置全体の Transfer matrix を求めることが出来る。

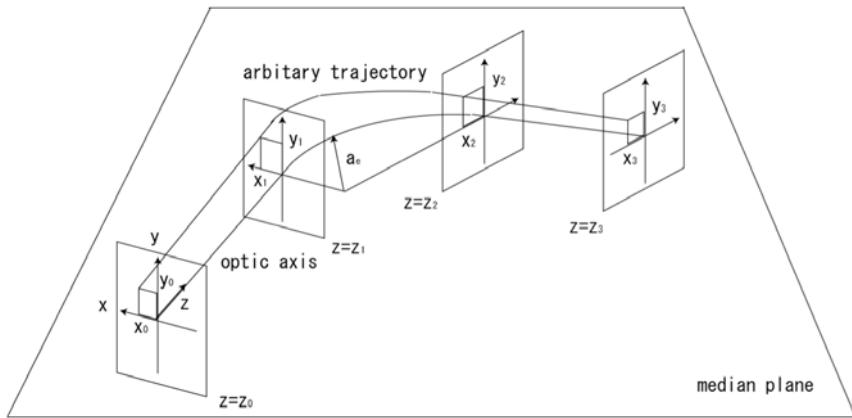


Fig. 3-2-2 光軸と任意のイオンのイオン軌道

3-2-2 イオン光学系 ‘MULTUM’

イオンは様々な位置・角度・エネルギーをもって飛行している。同一飛行空間を周回させる場合にはイオン軌道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前と同じ状態で周回すればよい。その条件を Transfer matrix で表すと次のようになる。

$$\begin{pmatrix} x \\ \alpha \\ y \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \pm 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pm 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & R(l|\gamma) & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ \alpha_0 \\ y_0 \\ \beta_0 \\ \gamma \\ \delta \\ l_0 \end{pmatrix} \quad (3-2-2)$$

ここで、「0」、「 ± 1 」は完全収束を満たすために0、 ± 1 にしなければならない要素である。Transfer matrix がこのようにあらされるときイオンは周回しても時間的・空間的に収束いている。この条件をパーフェクトフォーカス¹⁰⁾と名づけた。

イオン光学系の構成要素を対称的に配置することで、空間・時間に関する複数の収束を簡単に満たすことができた。その一つである完全収束条件を満たす閉軌道‘MULTUM’を見つけ出した。光学系‘MULTUM’は円筒電場4個とQレンズ8個を対称に配置し、イオンが8の字軌道を描く光学系であり、1周単位でパーフェクトフォーカスが満たされている。式(3-2-3)が実際のパラメー

ターである。先ほどと同じく「0」、「1」は、定義より常に「0」、「1」となるものである。

$$\begin{pmatrix} x \\ \alpha \\ y \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \\ l \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{ccccccc|c} -0.99996 & -0.00001 & 0 & 0 & 0 & -0.00160 & 0 & x_0 \\ 0.00805 & -0.99996 & 0 & 0 & 0 & -0.00033 & 0 & \alpha_0 \\ 0 & 0 & -1.00000 & 0.00076 & 0 & 0 & 0 & y_0 \\ 0 & 0 & -0.00445 & -1.00000 & 0 & 0 & 0 & \beta_0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \gamma \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \delta \\ 0.00000 & -0.00321 & 0 & 0 & 0.65388 & 0.00005 & 1 & l_0 \end{array} \right) \quad (3-2-3)$$

またイオン周回部へのイオンの入出射のために、直線型の TOF-MS を組み合わせている。直線部分でのイオンの空間的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。光学系 ‘MULTUM’ と組み合わせることでイオンの入出射が可能でパーフェクトフォーカスを満たす光学系を完成させた。Fig. 3-2-3 に ‘MULTUM’ の光学系を示した。

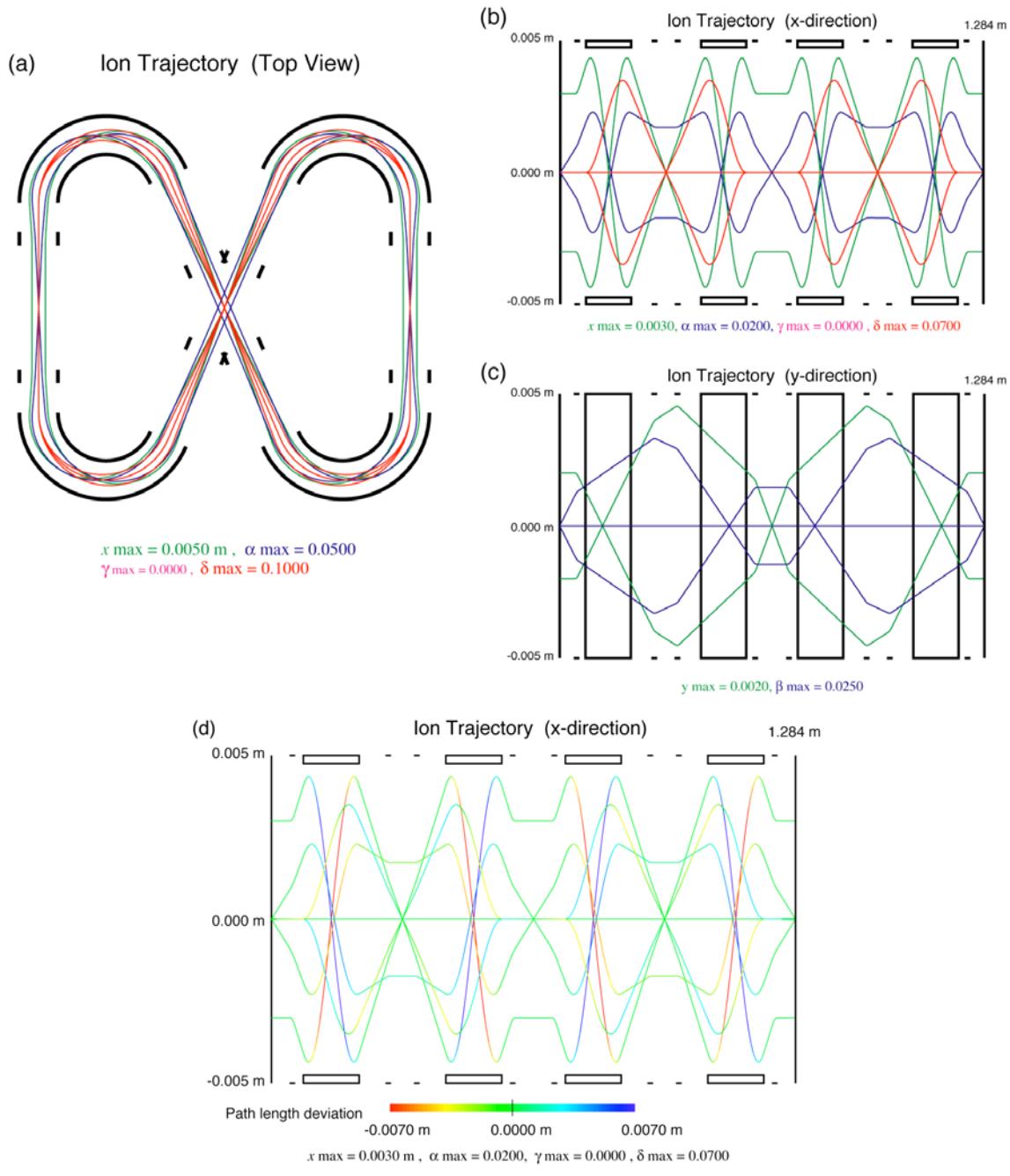


Fig. 3-2-3 ‘MULTUM’ のイオン軌道

3-3-2 マルチターン TOF-MS の操作法

マルチターン TOF-MS の操作法を説明するために光学系 ‘MULTUM’ を元に設計されたマルチターン TOF-MS である ‘MULTUM Linear Plus’ の分析部を例として考える。‘MULTUM Linear Plus’ の分析部の概略図は Fig. 3-3-1 で示されている。まず、イオン源 1 でイオン化されたイオン群がパルス電圧で加速する。イオンを入射させるために扇形電場 4 は接地電位である。扇形電場 4 に空いている穴を通じて、イオン群は周回部分に入る。扇形電場 1、2、3 とイオン軌道が曲げられて周回する。扇形電場 4 に来るまでに電圧を印加して扇形電場 4 でもイオン軌道をめげる。そしてすべての電場に電圧をかけることで、イオンは今の軌道を何度も繰り返し、8 の字を描くように閉じた軌道を何周も周回する。そしてイオンに希望の周回数だけ周回させたあと、扇形電場 3 の電圧をアース電位にし、イオンを検出器 2 へと向かわせてシグナルを検出する。電場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ている。入射字は Q レンズトリプレット、周回時には Q レンズとなる電圧に切り替える。Fig. 3-3-3 に示すタイミングチャートで装置全体の制御を行っている。

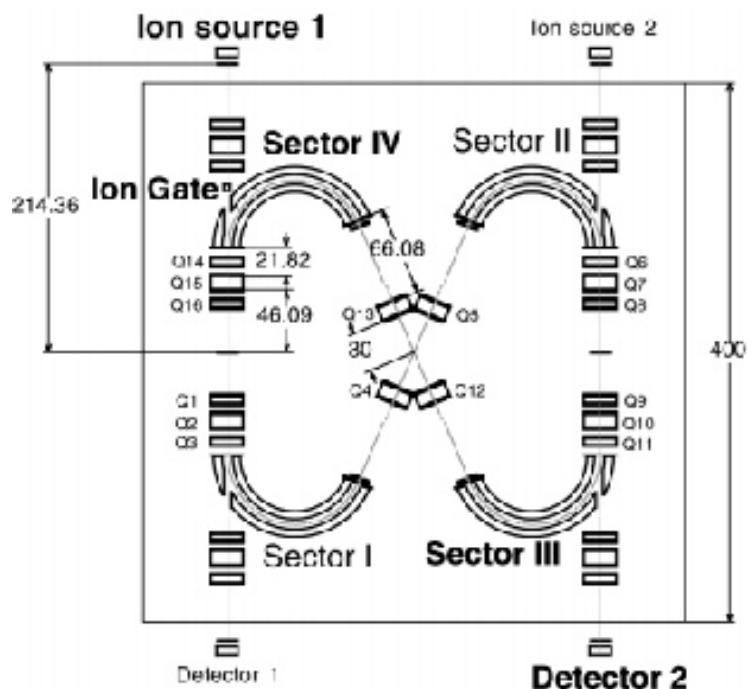


Fig. 3-3-1 ‘MULTUM Linear Plus’ の分析部の概略図

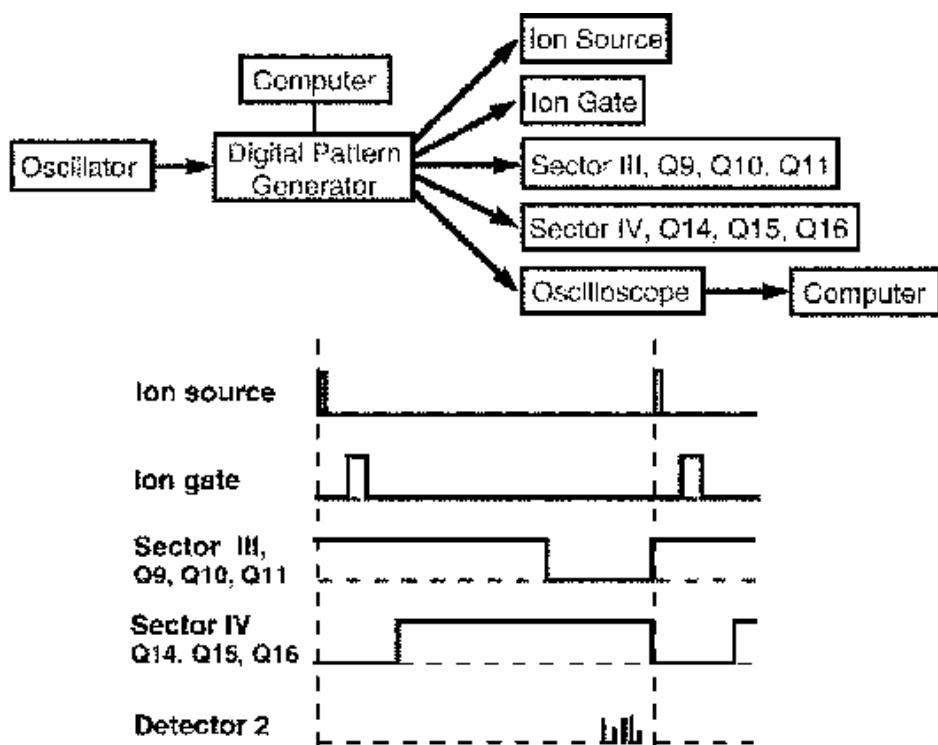


Fig. 3-3-2 システムを制御するタイミングチャート

この原理により、イオンの入射、出射のタイミングを自由に設定できる。パーフェクトフォーカスが達せられているのでイオンを収束させたまま周回させることができ、飛行距離を任意に伸ばすことができる。その結果、マルチタン TOF-MS では高い分解能が達成できる。

4. 新しい質量較正法

4-1 マルチターン TOF-MS の問題点

マルチターン TOF-MS の大きな問題点としては、周回時に起こりうるイオンの追い越しが挙げられる。

リニア型・リフレクトロン型の TOF-MS では飛行距離が一定であるために、検出器には軽いイオンが短い飛行時間で到達する。よって、飛行時間と質量の関係が一意的に決定できた。

しかし、マルチターン TOF-MS では、質量の異なる複数のイオンを測定する際、飛行距離を大きくするとイオンの速度差によってイオンの追い越しが発生する可能性がある。イオンの追い越しが発生すると、同一スペクトル上に飛行距離の違うイオンが存在することになる。つまり、各ピークに対して飛行時間と質量の関係が一意的に決定できなくなる。特に、未知の質量のイオンが含まれている場合やイオンピークの数が膨大になった場合には飛行時間スペクトルが複雑になり、飛行時間スペクトルから質量スペクトルへの変換が困難となる。

極端な場合、同じ飛行時間に質量の異なるピークが二つ重なってしまう可能性が存在し、単一の飛行時間スペクトルからではその詳細が全くわからないことになってしまう。Fig. 4-1-1 に実際に追い越しが起きているスペクトルを示した。Fig. 4-1-1 からだけでは、各ピークの質量を求めるることは不可能である。

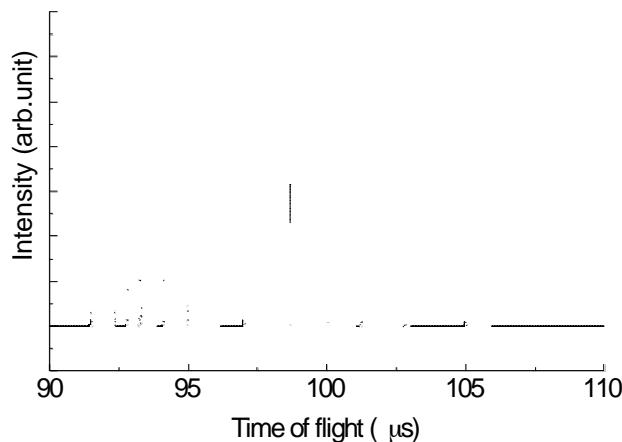


Fig. 4-1-1 追い越しの起きているスペクトル

4-2 問題点の解決法

先程述べたように追い越しのおこった TOF スペクトルの解析には大きな困難がともなう。そこで、本研究では新たに、マルチターン TOF-MS の性質を利用した新しい質量較正の方法を考えた。

4-2-1 マルチターン TOF-MS の性質

多重周回型の TOF-MS において装置の 1 周あたりの飛行距離を L_1 、またイオン源から検出器までの周回によらない部分の飛行距離を L_0 とする。イオンが周回するときの軌道は非常に安定していることから、イオンが分析部を周回する周回数を n として飛行距離 L は

$$L = L_0 + n \times L_1 \quad (4-2-1)$$

とあらわす事ができる。この式により出射セクター（セクター 3）のイオンの引き出しのタイミングを遅くして n を大きくしていくば飛行距離を伸ばしていくことが可能である。この時飛行時間 t は

$$t = \frac{L}{v} = \frac{L_0 + n \times L_1}{v} = (L_0 + n \times L_1) \sqrt{\frac{1}{2eV} \frac{z}{m}} \quad (4-2-2)$$

とあらわせる。ここであるイオンが周回部を一周するのにかかる飛行時間を T_i 、周回によらない部分の飛行時間を t_0 とすると

$$t = t_0 + n \times T_i \quad (4-2-3)$$

となる。式(4-2-3)からも周回数を増やしていくば式より飛行時間も大きくなることがわかる。しかし、実際のスペクトルからでは各ピークの周回数を一意的に判断するのは難しく、各イオンの飛行距離を判断することが難しい。飛行距離がわからなければ飛行時間から一意的に質量較正、イオンの同定を行うことが困難である。

そこで周回数のわからないまま、イオンの同定を行う方法を考えたい。今回は引き出し時間の異なる複数のスペクトルにおいて、各ピークの飛行時間の差に注目することにした。今イオン α の引き出し時間 τ_1 における飛行時間を $t_{\alpha 1}$ とする。一方同じイオンの異なる引き出し時間 τ_2 における飛行時間を $t_{\alpha 2}$ とす

ると $t_{\alpha 2}$ と $t_{\alpha 1}$ の差は

$$\Delta t_{\alpha} = t_{\alpha 2} - t_{\alpha 1} = (n_2 - n_1) \cdot T_{\alpha} = \Delta n \cdot T_{\alpha} \quad (4 \cdot 2 \cdot 4)$$

と表す事ができる。ここで引き出し時間 τ とはセクター 3 の電圧をオフにする時間、 n_1, n_2 は各イオンの周回数、 Δn は周回数の差である。式(4・2・4)もわかるように同一のイオンで飛行時間の差は 1 周するのにかかる時間 T の整数倍となる。

このことからスペクトル上で各ピークに対して飛行時間に関する周期性を見つけることができれば、1 周あたりの飛行時間を求めることができる。今回はイオンの周期性を調べるために自己相関関数を導入して、 T を求める方法を考えた。相関関数を計算することで、異なる周回数の飛行時間から一周当たりの飛行時間 T を求めることができる。

4・2・2 自己相関関数 (Correlation function)

先程も述べたように、マルチターン TOF-MS で得られる同一イオンの飛行時間はその払い出し時間によって $n \times T$ の差が生じる。言い換えるとスペクトルの飛行時間の差には T の周期性がある。ある時間変量 $f(t)$ (飛行時間スペクトル) における周期性を調べるために自己相関関数を考える。

自己相関関数の定義は、時間に対する不規則変量を $x(t)$ として、 τ 時間間隔たった変量の積の平均値

$$C(\tau) = \overline{x(t)x(t+\tau)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t)x(t+\tau) dt \quad (4 \cdot 2 \cdot 5)$$

で定義される。この自己相関関数を用いることで関数の周期性を調べることができる。

今一つの TOF スペクトルを $f(t)$ (飛行時間とイオン電流) であらわし、複数の引き出し時間から得られる TOF スペクトル $f_1(t), f_2(t) \dots f_n(t)$ と表す。それぞれのスペクトルは異なる周回数で引き出されたものである。そこで各 TOF スペクトルのピークの飛行時間の差に注目する。

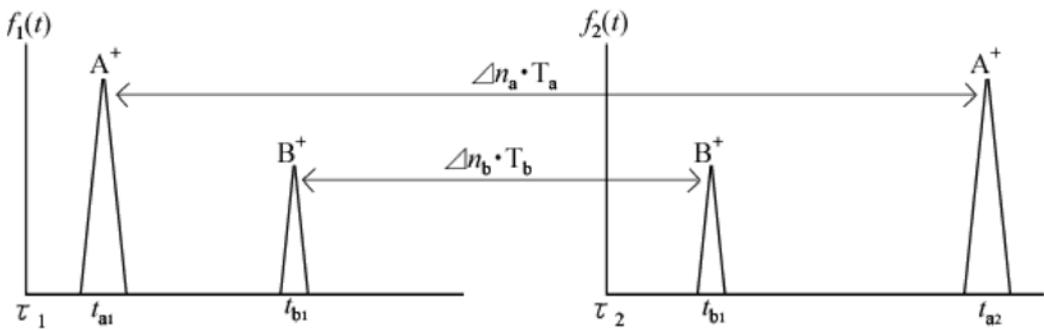


Fig. 4-2-1 同一イオンの TOF の差

Fig. 4-2-1 で示されたように同一イオンにおいて、払い出し時間の異なるイオンの飛行時間の差はそのイオンがマルチターン TOF-MS を 1 周するのにかかる飛行時間 T の整数倍（周回数の差）で表される。Fig.4-2-1 において Δn_i はイオン i の周回数の差である。同一イオンの飛行時間は共通の飛行時間 t_0 （周回部以外の飛行時間）と T の和で表される。つまりは各イオンの飛行時間に注目すると周期性があることがわかる。そのため複数の TOF スペクトルの相関関数を計算することで各ピークの T を調べることができる。

実際引き出し時間の異なる TOF スペクトル f_1, f_2, \dots, f_n に対して今回は多重相関関数 $C(T)$ を

$$C(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt[n]{f_1(t + t_0 + n_1 T) f_2(t + t_0 + n_2 T) \cdots f_n(t + t_0 + n_n T)} dt \quad (4-2-5)$$

と定義する。 n_i は f_i におけるイオンの周回数である。相乗平均で相関関数を考えているので、もし一つでも f_i が 0 であれば、他の f_i が有限値をとっても $C(T)$ の値は 0 となるからである。この $C(T)$ の値を求めたい T の範囲で計算することで 1 周あたりの TOF スペクトルを求めることができる。例えば、あるイオン A が存在するときを考える。すると f_1, f_2, \dots, f_n すべてが有限値をとる。この時、 $C(T_a)$ は有限の値をとる。しかしこれが存在しないとき、 f_1, f_2, \dots, f_n の中に 0 となるものが含まれており、 $C(T_a)$ は 0 になるのである。つまり複数のスペクトルから $C(T)$ の値を調べることで飛行時間 T_i をもつイオン i が存在するかどうかを調べることができ、各イオンが 1 周するのにかかる飛行時間 T を求めることができる。

また、周回によらない部分の飛行時間 t_0 が存在するため、1 周あたりの飛行時間が二倍になる場合でも（二つのイオン α, β があって、 $T_\alpha=2T_\beta$ となる場合）相関関数を計算するときにその違いを見分けることができる。

相関関数を計算する例として先程の二種類のTOFスペクトルを例にとって考えてみる。スペクトル上に存在するピーク A^+ 、 B^+ に関してはピークの周期性から $C(T_a)$ 、 $C(T_b)$ は有限値をとる。しかし、スペクトル上に存在しないピーク（仮に C^+ とする）は Fig. 4-2-2 からピークが存在せず、 $C(T_c) = 0$ となる。このことを利用して $C(T)$ を求めたい T の範囲で計算することで、実際にスペクトル上に現れるイオンの T を求めることができる。 T の値がわかれば、測定されたイオンの m/z を求めることができ、さらには各スペクトルにおける周回数の情報が容易に得られる。

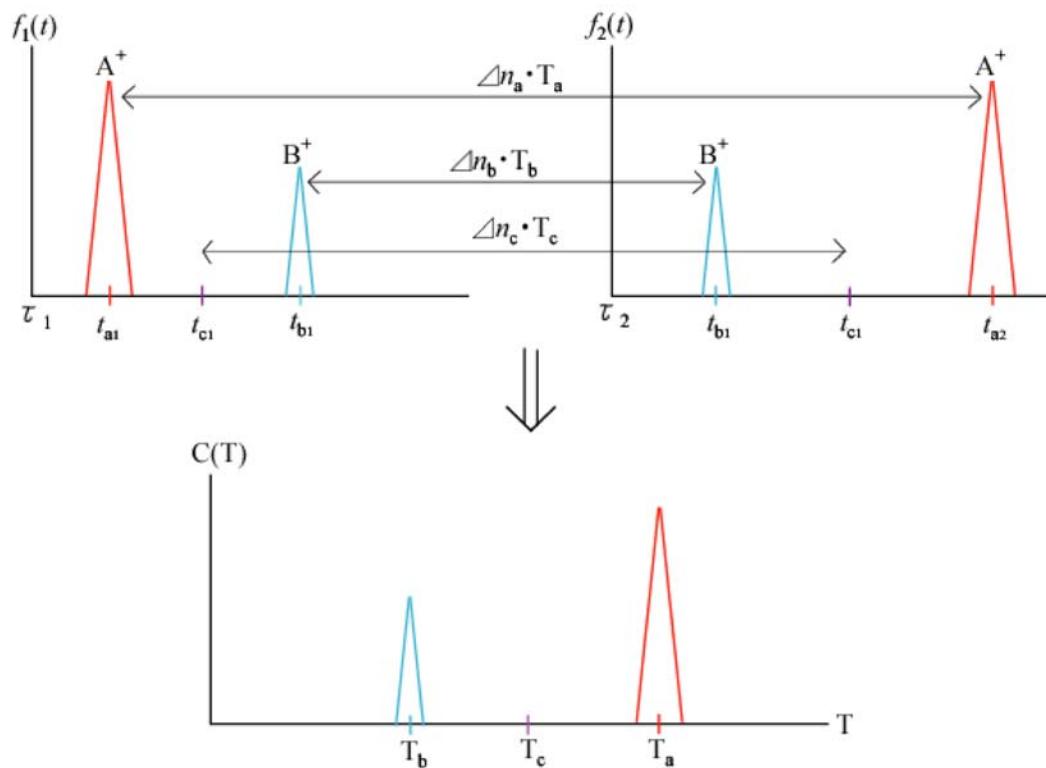


Fig. 4-2-2 相関の調べ方

4・3 扇形電場のスイッチングの影響

マルチターン TOF-MS では扇形電場を用いてイオンを周回させる。そのため、イオンの入出射には扇形電場のスイッチングが必要である。スイッチングのタイミングを任意に設定することで、イオンの飛行時間を延ばすことができるものがマルチターン TOF-MS の特徴である。しかし、スイッチングのタイミングによっては特定のイオンが扇形電場に衝突し検出されない場合もある。

4・3・1 MULTUM linear plus の設計

マルチターン TOF-MS の設計については先程述べたようになっている。イオン源から周回部にイオンを入射し、任意の飛行距離だけイオンを周回させる。その後に出射用の扇形電場をオフにして、イオンを検出器に出射する。しかし、このメカニズムのため出射のタイミングによっては本来あるはずのイオンが検出できない可能性がある。

多重周回型の装置である'‘MULTUM linear plus’’は Fig. 4・3・1 のような設計になっている。イオンを周回部から検出する時は扇形電場 3 の電圧を 0 にして検出器にイオンを出射する。もし、イオン出射時に扇形電場内にイオンが存在した場合、そのイオンは電場にぶつかり検出されなくなる。その結果本来あるはずのイオンが検出できなくなる。

複数の引き出し時間の異なるスペクトルを測定する際、特定のスペクトル上には存在するイオンがあるスペクトルでは存在しなくなる可能性がある。その結果、ピークの数がスペクトルによって変わり、解析が非常に困難になる。この問題は扇形電場を用いたタイプのマルチターン TOF-MS では常に起こりうる問題である。この問題は相関を調べる際ににおいて、大きな問題となる。

次節から '‘MULTUM linear plus’’において扇形電場のスイッチングの影響を受けない条件を考える。

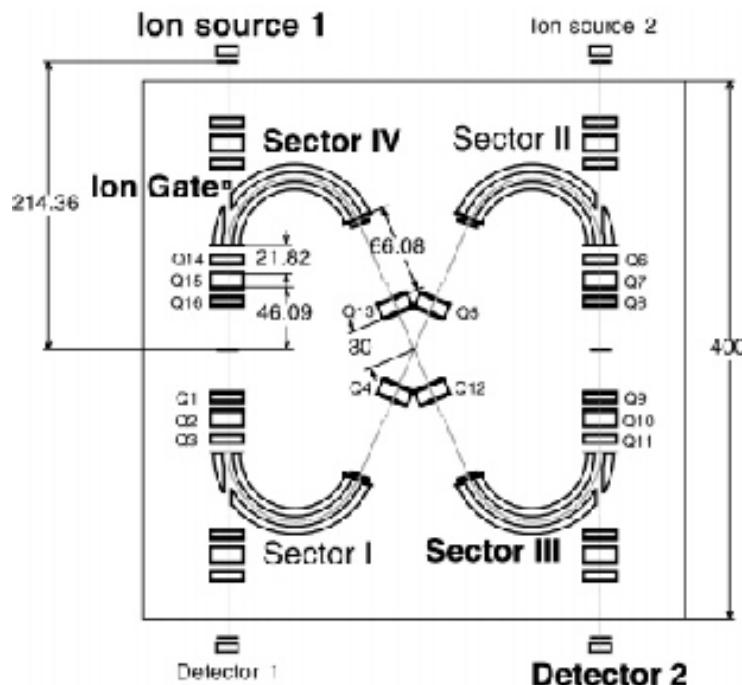


Fig. 4-3-1 ‘MULTUM Linear Plus’ の分析部の概略図

4-3-2 イオンの不感距離の推測

今イオンが扇形電場のスイッチングの影響を受けない距離を不感距離と名づける。‘MULTUM linear plus’ の光学系、イオンの加速電圧、出射用の扇形電場の電圧制御のタイミングによってある程度の範囲で出射セクターにぶつかるイオンが予想できる。イオンがイオン化された位置から扇形電場 3 の入り口までの距離が 946.4mm、出口までの距離は 1085.9mm である。イオンが扇形電場 3 内に存在するときにセクターの電圧を落としてしまうとイオンは扇形電場 3 にぶつかって検出できなくなる。

今 ‘MULTUM linear plus’ を用いてイオンを測定している。この時、セクターの引き出し時間 τ 、イオンの周回数を n とする。

$$(0.9464 + n \times L_i) \leq \tau \cdot \sqrt{2eV \cdot \frac{m}{z}} \leq (1.0859 + n \times L_i) \quad (4-3-1)$$

ある m/z に対して、 τ が上記の範囲内に入るとそのイオンは存在するが検出されずにセクターに衝突すると考えられる。(4-3-1)を満たさない τ の時、イオンは不感距離に存在すると言える。

4-3-3 イオンの不感時間の推測

式(4-3-1)よりイオンが扇形電場 3 のスイッチングの影響を受けない不感距離がわかった。しかし、TOF-MS で測定されるのは飛行時間であるため、イオンが扇形電場 3 の影響を受けない距離ではなく時間を知りたい。先程同様イオンが扇形電場 3 の影響を受けない飛行時間を不感時間と定義する。

式(4-3-1)を時間の形に変えるとある T 、 τ 、 n に対して

$$(0.73707 + n)\Gamma \leq \tau \leq (0.84572 + n)\Gamma \quad (4-3-2)$$

を満たすとき、そのイオンは扇形電場 3 に衝突すると予想できる。式(4-3-2)を満たさないときイオンの不感時間である。しかし、実際にはセクターの立ち上がり時間、扇形電場 3 が安定化するまでに時間がかかるので(4-3-2)式の条件では当てはまらない。扇形電場 3 の安定化にかかる時間を ϕ として

$$(0.73707 + n)\Gamma - \phi \leq \tau \leq (0.84572 + n)\Gamma + \phi \quad (4-3-3)$$

となる。このことを利用してイオン化された試料が測定されたスペクトル上に存在しているかが判断できる。

4-4 New calibration method

以上のこととを整理してマルチターン TOF-MS における新しい質量較正法の原理を説明する。

引き出し時間の異なる複数のスペクトル(f_1, f_2, \dots, f_n)を測定する。測定されたスペクトルから先程定義した相関関数スペクトル $C(T)$ を計算する。この際、各スペクトルに対してピークが扇形電場にぶつかっているどうかを式(4-3-3)から判断し、もしイオンが扇形電場 3 に遮られ検出できないスペクトルがあれば、そのスペクトルを除いたスペクトルからのみ相関関数を計算するようにしている。

そうして計算された T と $C(T)$ の関数（相関関数スペクトル）からイオンの質量電荷比や各スペクトルにおける周回数の情報が得られる。またこの結果から、従来では困難であったスペクトルの解析が一意的に行うことが可能になった。6 章で実際に得られるスペクトルに対しての結果を示した。

今までではイオングートを用いて測定するイオンの質量範囲を狭めることでイオンの追い越ししが起きないようにしてきた。しかし、試料の情報なしではイオングートの使用は困難である上、イオングートを使用することでイオンの軌道が不安定になる問題があった。相関を調べる方法により広い質量範囲で、試料の情報なしにピークの質量較正が行えるようになった。また実際の相関関数の計算での積分範囲は ∞ ではなく有限値で設定できる。その理由としては実際のスペクトルのピークの幅は有限であるため、ある程度の範囲を計算することで十分である。そこで先程の相関関数は

$$C(T) = \int_{-\Delta t}^{\Delta t} \sqrt[n]{f_1(t + t_0 + n_1 T) f_2(t + t_0 + n_2 T) \cdots f_n(t + t_0 + n_n T)} dt \quad (4-4-1)$$

とあらわすことができる。実際の計算時にはスペクトルに応じて計算する T 、 Δt の範囲を決めた。また計算には FORTRAN による自作のプログラムを用了。

5. MULTUM linear plus

この章では今回マルチターン TOF-MS として実験に用いた ‘MULTUM linear plus’ について簡単に説明する。

● イオン源

Fig.2-3-1 にイオン源の概略図を示す。これは Wiley-McLaren タイプの二段加速型 EI イオン源である。EI イオン化法の手順としては、まずタングステン製のフィラメントを加熱し、フィラメント表面から放出された熱電子に電位差を与えて気体試料に衝突させる。そして衝突によって生じたイオンに、パルス電圧を与えて分析部へと送り出す。また二段加速型のイオン源を用いることで、直線部での飛行時間に関するエネルギー収束を満たすようになっている。イオン源のサイズは $d_1=6\text{mm}$ 、 $D=8\text{mm}$ である。

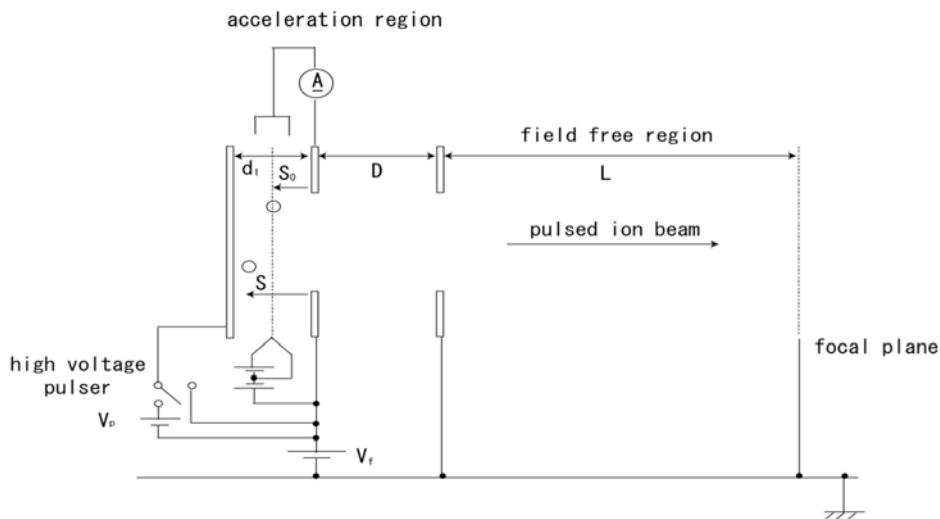


Fig. 5-1 二段加速型 EI イオン源

● 分析部

分析部はイオン光学系 ‘MULTUM’ に基づいて設計されている。半径 5cm、角度 156.87° 、電極間隔 7.5mm の四つの円筒電場が、対称的にイオン軌道が 8 の字を描くように配置され、長さ 10mm で内接円の直径が 10mm の Q レンズが内側と外側にそれぞれ 4 個ずつ配置されている。さらに直線部には、イオン軌道の拡がりを抑えるために 8 組の Q レンズトリプレットが配置されている。周回部、直線部の飛行距離はそれぞれ 1.284m、0.429m である。円筒電場には直径 6mm の穴があけられていて、直線部と周回部のイオンの入出射が容易に行

えるようになっている。周回部は 40cm×40cm のプレートに固定され、イオン源、検出器を含めた全体が 60cm×70cm×20cm の真空容器に納められている。装置の概略図、写真を Fig. 5-2、Fig. 5-3 に示した。

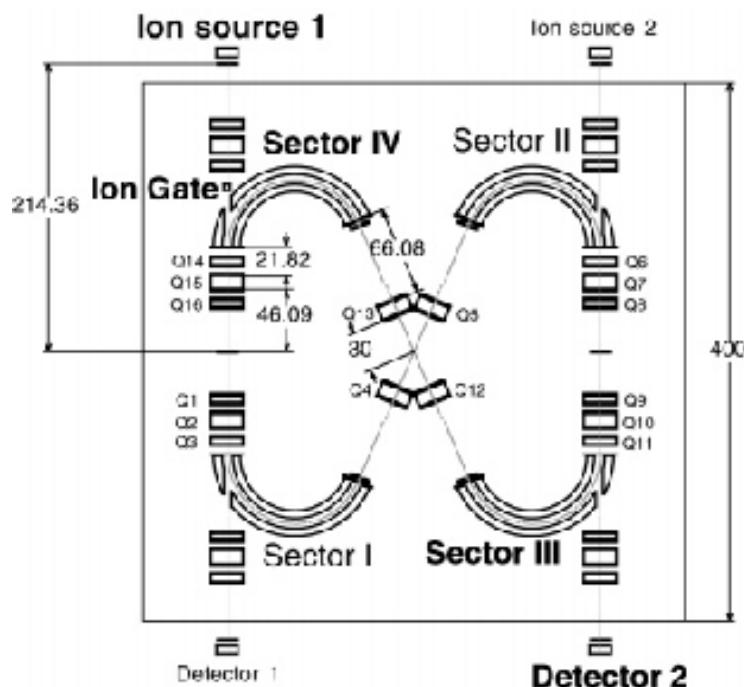


Fig. 5-2 ‘MULTUM Linear Plus’ の分析部の概略図

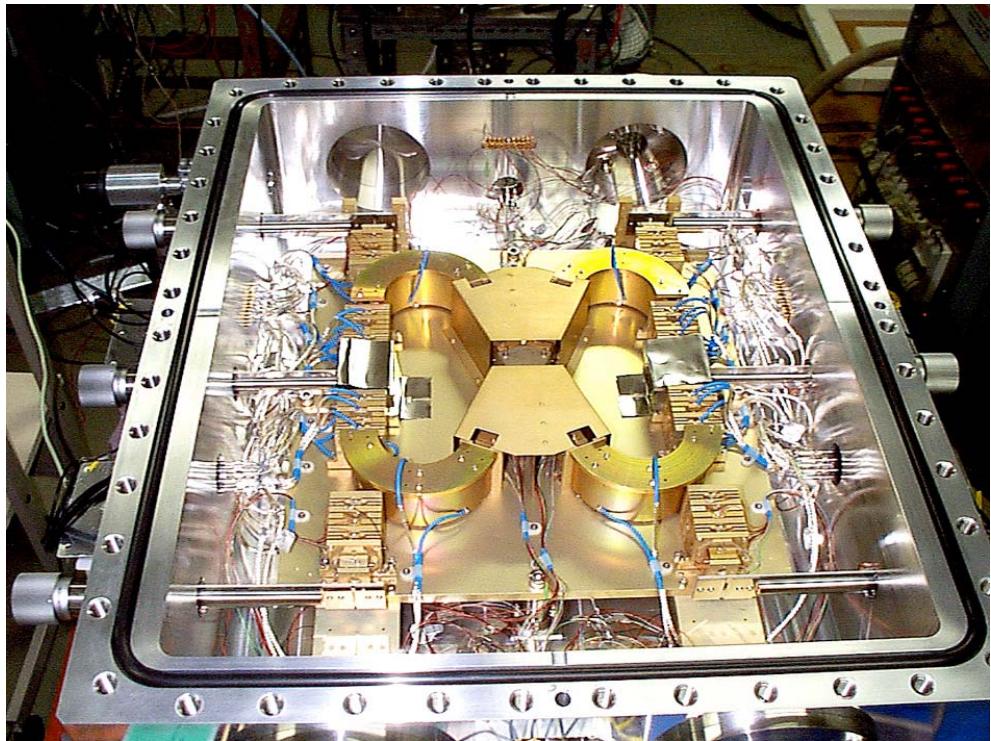


Fig. 5-3 ‘MULTUM Linear Plus’ の分析部の写真

この分析部を用いて、先程のマルチターン TOF-MS の原理を応用して任意に秘飛行距離を設定できる。その結果、従来の装置よりも飛行時間を大きくすることができます、高分解能が達成できる。

● 検出系

イオンが分析部から出射されると、今度は真空容器内に取り付けられたマイクロチャンネルプレート(F4655-10、浜松ホトニクス)に向かって飛行する。マイクロチャンネルプレートは $10\mu\text{m}$ 程度の内径を持つチャンネルトロンを平面的に束ねたもので、イオンが各チャンネルトロンに衝突すると、そこから二次電子が放出される。生成した二次電子はさらにつぎの二次電子を生み出し、ねずみ算式にその数を増やしていく。そして信号が 10^6 程度まで増幅されたのち、それを電圧としてデジタルオシロスコープ (LC564A、レクロイジャパン) に表示する。デジタルオシロスコープでサンプリングレート、加算回数、縦軸のレンジなどは実験に応じて適切に選んだ。

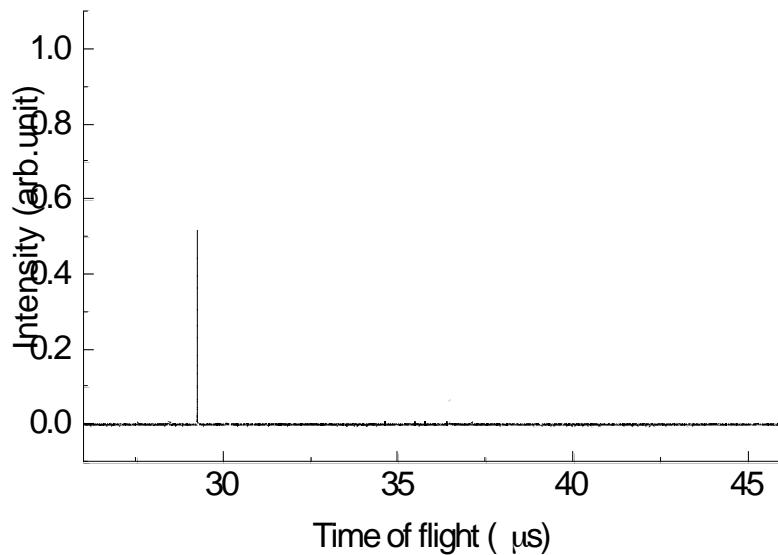
6. 実験と結果

今回、実験はすべてマルチターン TOF-MS である ‘MULTUM linear plus’ を用いて行った。イオン源は先程説明した E I イオン源、検出器には MCP を用いた。MCP に入射したイオンは増幅されデジタルオシロスコープに取り込み適宜処理した。

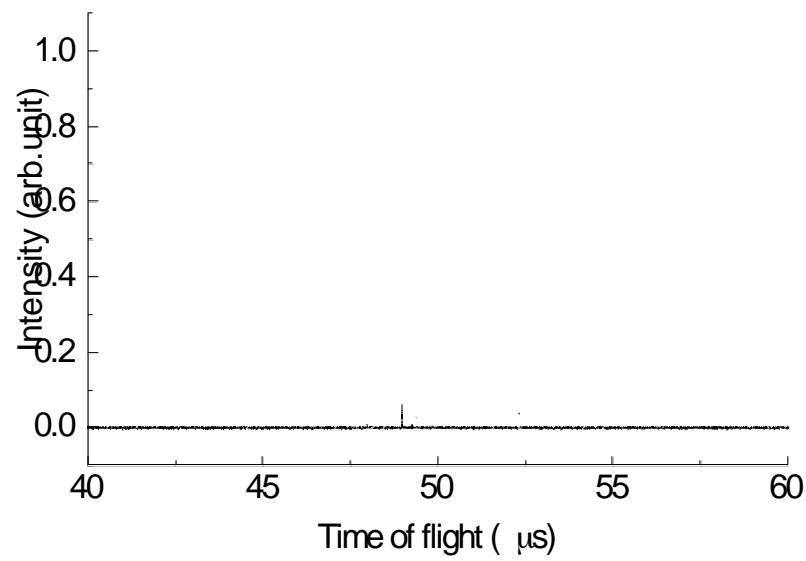
6・1 残留ガスの測定

真空容器内の残留ガスの測定を行った。実験条件は以下の通りである。今回は、引き出し時間が 26 、 40 、 51 、 $66 \mu\text{s}$ の四種類の TOF スペクトルを測定した。MCP の印加電圧は 2.3 kV 、オシロスコープのサンプリングレートは $2\text{GS}/\text{s}$ 、 1000 回の加算平均で各スペクトルを測定した。得られた各スペクトルを Fig. 6-1-1-(a)～(d) に示す。

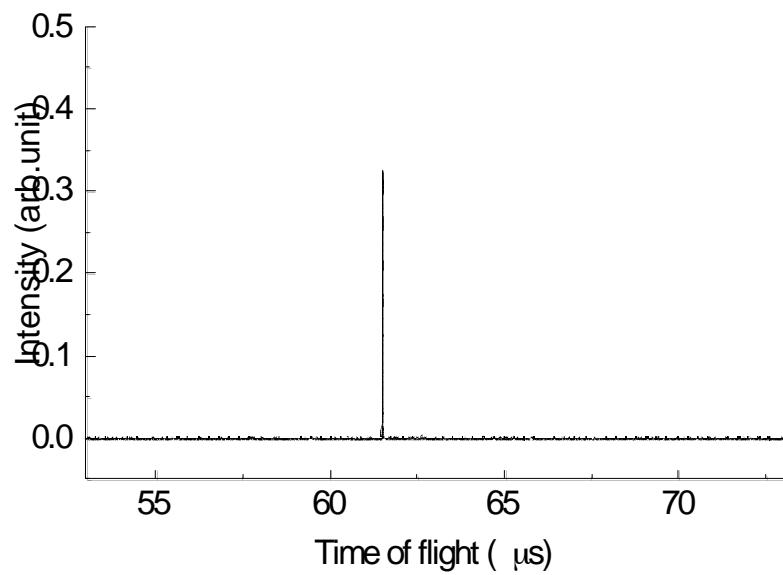
Firament current	5.10	A
Eletron energy	30	eV
Pulse voltage	360	V
Float voltage	1320	V
Vacuum pressure	1.37×10^{-5}	Pa



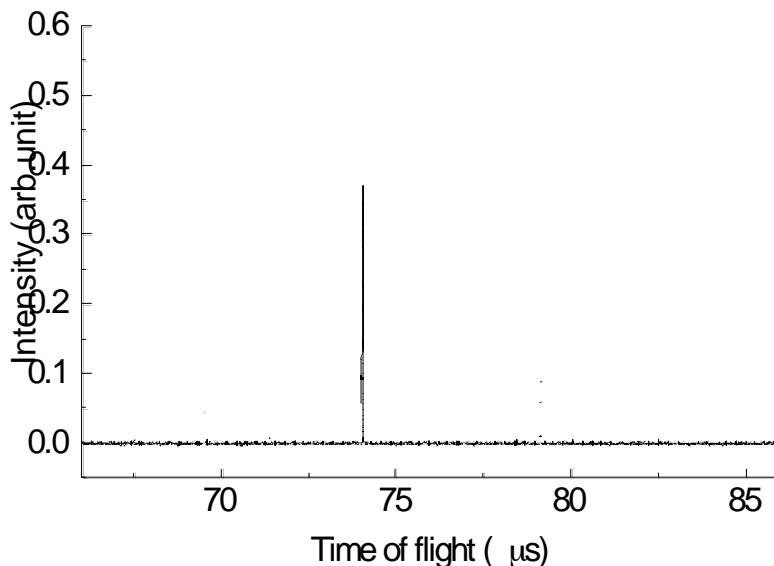
(a) 引き出し時間 $26 \mu\text{s}$



(b) 引き出し時間 $40 \mu\text{s}$



(c) 引き出し時間 $51 \mu\text{s}$



(d) 引き出し時間 $66 \mu s$

Fig. 6-1-1 残留ガスの TOF スペクトル

この 4 種類のスペクトルから C (T) を計算した。

$$C(T) = \int_{-\Delta t}^{\Delta t} \sqrt[4]{f_1(t + t_0 + n_1 T) f_2(t + t_0 + n_2 T) f_3(t + t_0 + n_3 T) f(t + t_0 + n_4 T)} dt$$

$$7.5 \mu s \leq T \leq 15 \mu s \quad dT = 0.5 ns \quad \Delta t = 500 ns$$

計算条件は上のとおりである。計算された相関関数スペクトルを Fig. 6-1-2 に示した。また求められた相関関数スペクトルのピーク重心値から各ピークの質量較正を行い、結果を Table. 6-1 に示した。

質量較正

直線型の TOF-MS では、イオンの飛行時間がそのイオンの質量と電荷から

$$tof = A \sqrt{\frac{m}{z}} + B$$

とあらわされる。ここで A は比例定数、B は systematic constant である。そのために A, B を求めるためには、二つの既知のピークの飛行時間が必要である。A, B の値から他のイオンの質量校正を行っていた。

しかし、マルチターン TOF-MS 1 周当たりの飛行時間は

$$T = A \sqrt{\frac{m}{z}}$$

とあらわされるために、一つの既知のピークの飛行時間から他のピークの質量較正を行うことが可能である。この方法を一点キャリブレーションと呼ぶ。今回はすべての実験に対して一点キャリブレーションで質量較正を行った。

各ピーク重心値を求め、 N_2^+ を質量キャリブラントとして用いて他のピークの質量を計算した。また各イオンの参照質量¹¹⁾との差もあわせて示した。今回参照質量の値はイオンの質量で示している。

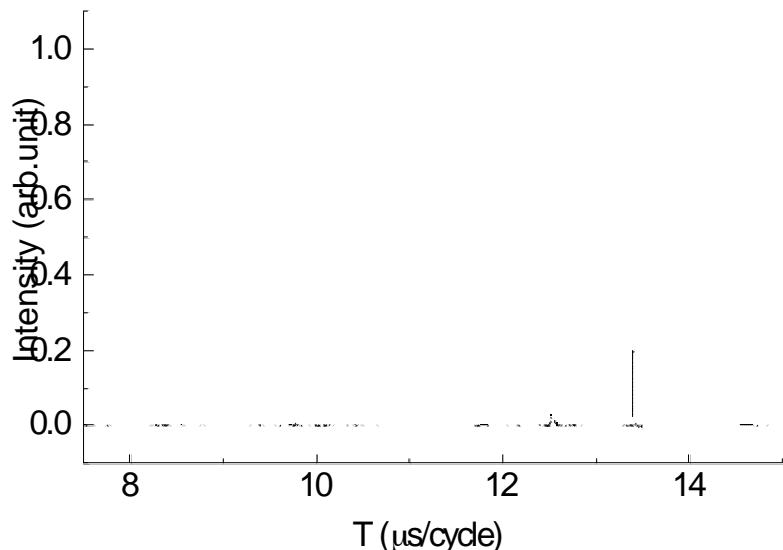


Fig. 6-1-2 相関関数スペクトル

	T(μs/cycle)	Caluculated mass	Reference mass	Deviation
OH^+	9.7706	17.0093	17.002191	-0.0071
H_2O^+	10.0534	18.0082	18.010016	0.0018
N_2^+	12.5372		28.005599	
O_2^+	13.3989	31.9876	31.989281	0.0017

Table. 6-1 質量較正の結果

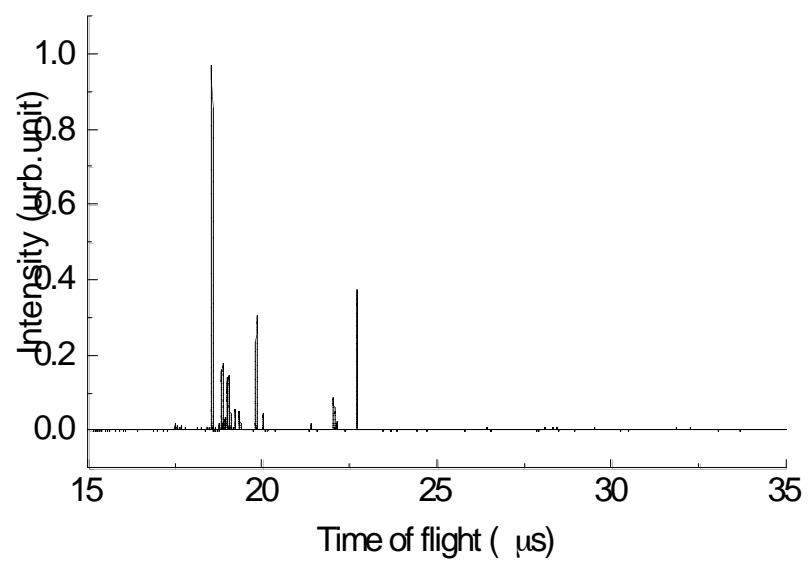
相関関数を計算するのに用いたスペクトルではイオンの追い越しが発生し、单一のスペクトルからでは周回数はわからない。イオンの追い越しが発生していても、複数の TOF スペクトルから相関関数を計算するだけで Fig. 6-1-2 のように一周あたりの飛行時間 T を求めることができた。マルチターン TOF-MS において、周回数の情報のないスペクトルからでも特殊な相関関数を計算することで一意的に質量較正を行える。また従来では困難であったピークの同定や各スペクトルにおける飛行距離の情報なども相関関数スペクトルから容易に得られる。

質量較正を行った結果である Table. 6-1 の値を見ると、質量誤差が $- \sim +$ ppm 以内に収まっている。この結果からも相関関数を計算する方法が質量較正法として十分であると言える。

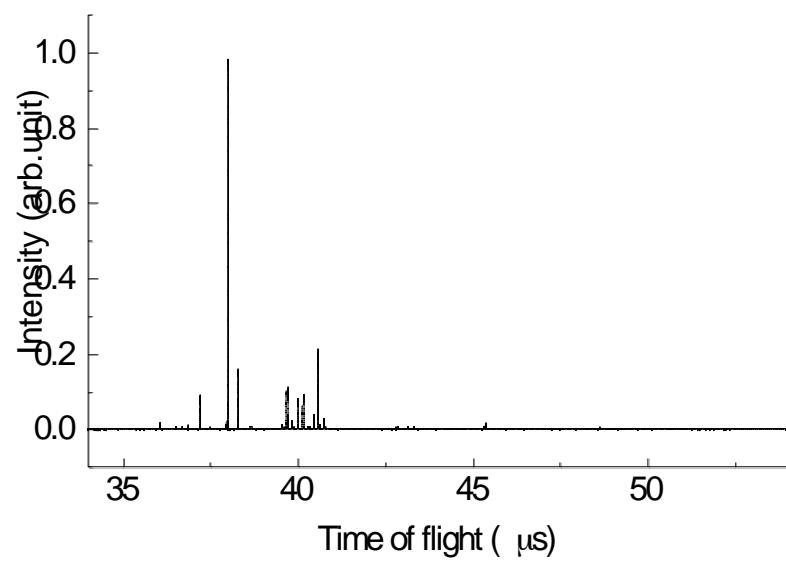
6-2 Xe と残留ガスの測定

残留ガスに加えて、Xe ガスを試料として実験を行った。Xe ガスをリークバルブを通してイオン源に導入してイオン化を行った。実験条件は以下のとおりである。引き出し時間が 15、34、55、73 μ s の四種類の TOF スペクトルを測定した。MCP の印加電圧は 2.3 kV、オシロスコープのサンプリングレートは 2GS/s、1000 回の加算平均で各スペクトルを測定した。得られた各スペクトルを Fig. 6-2-1 (a)～(d) に示す。

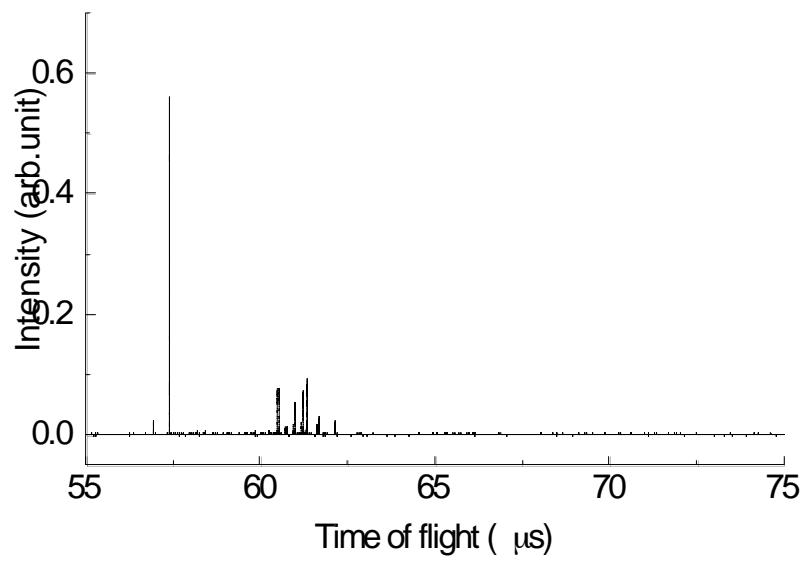
Firament current	5.12	A
Eletron energy	70	eV
Pulse voltage	500	V
Float voltage	2250	V
Vacuum pressure	1.56×10^{-4}	Pa
Background pressure	2.11×10^{-5}	Pa



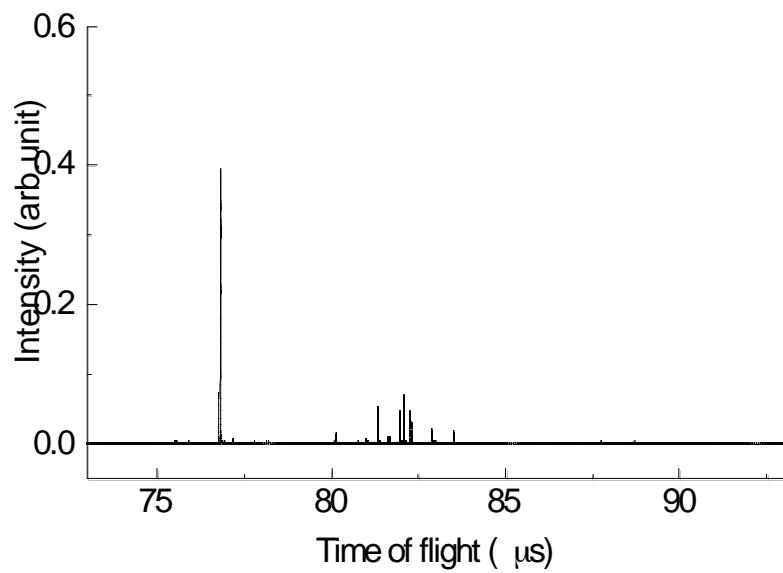
(a) 引き出し時間 $15 \mu\text{s}$



(b) 引き出し時間 $34 \mu\text{s}$



(c) 引き出し時間 $55 \mu\text{s}$



(d) 引き出し時間 $73 \mu\text{s}$

Fig. 6-2-1 残留ガスと Xe の TOF スペクトル

この 4 種類のスペクトルから C (T) を計算した。

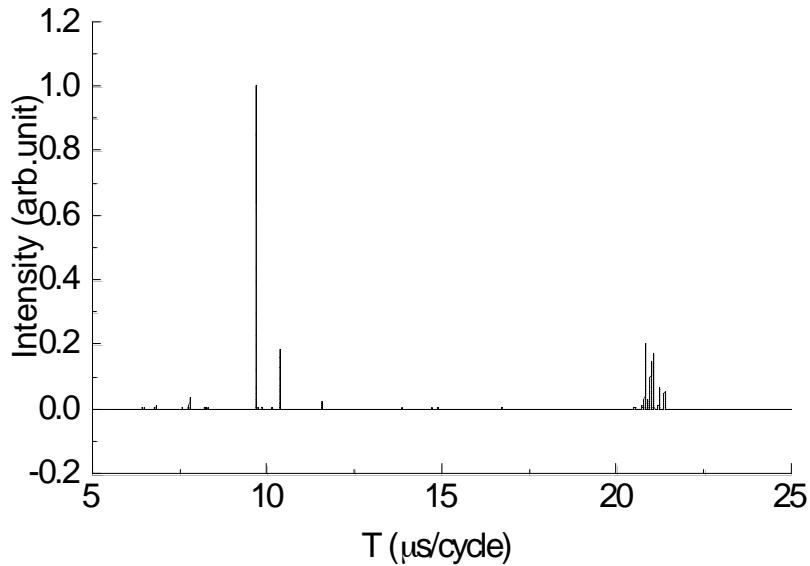
$$C(T) = \int_{-\Delta t}^{\Delta t} \sqrt[4]{f_1(t + t_0 + n_1 T) f_2(t + t_0 + n_2 T) f_3(t + t_0 + n_3 T) f(t + t_0 + n_4 T)} dt$$

$$5\mu s \leq T \leq 25\mu s \quad dT = 0.5ns \quad \Delta t = 50ns$$

計算条件は上のとおりである。計算された相関関数スペクトルを Fig. 6-2-2 に示した。また求められた相関関数スペクトルのピーク重心値から各ピークの質量較正を行い、結果を Table. 6-2-1 に示した。質量較正はピーク重心値と各ピークの参照質量の関係が

$$T = A \sqrt{\frac{m}{z}}$$

であることから、 $^{130}\text{Xe}^+$ を質量キャリブラン트用いて質量較正を行った。その結果から各ピークの質量を計算し、参照質量との差を示した。



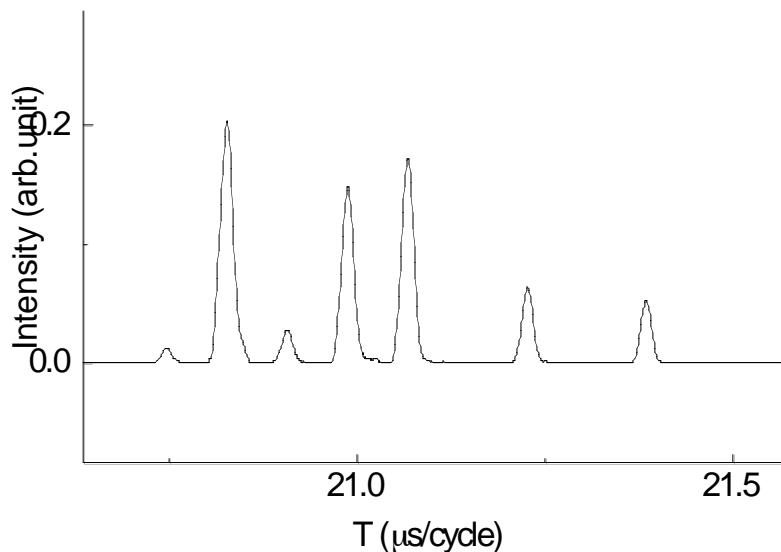


Fig. 6-2-2 Xe と残留ガスの相関関数スペクトル

	T(μ s/cycle)	Calculated mass	Reference mass	Deviation
N_2^+	9.7068	28.0027	28.005599	0.0029
O_2^+	10.3732	31.9796	31.989281	0.0097
$^{129}\text{Xe}^+$	20.8268	128.911	128.904231	-0.0068
$^{130}\text{Xe}^+$	20.9067		129.902956	
$^{131}\text{Xe}^+$	20.9878	130.9127	130.904534	-0.0082
$^{132}\text{Xe}^+$	21.0672	131.9051	131.903606	-0.0015
$^{134}\text{Xe}^+$	21.2263	133.9049	133.904846	-0.0001
$^{136}\text{Xe}^+$	21.3839	135.9008	135.906671	0.0059

Table.6-2-1 質量較正の結果

各パラメーターを適した値で相関関数を計算することで、Xe の同位体をきちんと分離することができ、残留ガスよりピークの多いスペクトルから相関関数を計算できた。 Table. 6-2-1 の質量較正を行った結果を見ても、各ピークの質量決定において 0.01 以下の質量誤差に収まっている。このことからも質量較正の結果としてはうまくいったと言える。残留ガスの実験に比べ質量誤差が大きくなっている原因は二つあると考えられる。一つは Xe^+ の質量が大きいため、

誤差も大きくなっている。二つ目はガスを導入しているために測定された TOF スペクトル上に他の微弱なピークが存在している。相関関数の計算から、それらのピークが Xe^+ と重なったときにピークの形が崩れて、ピークの裾が鈍くなっていると考えられる。そのために相関関数スペクトルのピークに影響を与え、質量誤差の大きさにあらわれていると思う。

また、相関関数を相乗平均で計算しているため、相関関数スペクトルの Xe の強度比と実際の同位体の強度比を比較するために $^{130}\text{Xe}^+ \sim ^{136}\text{Xe}^+$ までの強度を $^{129}\text{Xe}^+$ の強度で割った値を Table. 6-2-2 に示した。しかし、強度比に関して実際の値と違う理由としては、一つは、強度が一定ではなく多少のばらつきをもちらながら周回しているためである。二つは先程の電場のスイッチングの影響でピークの重心がずれていることが影響している。

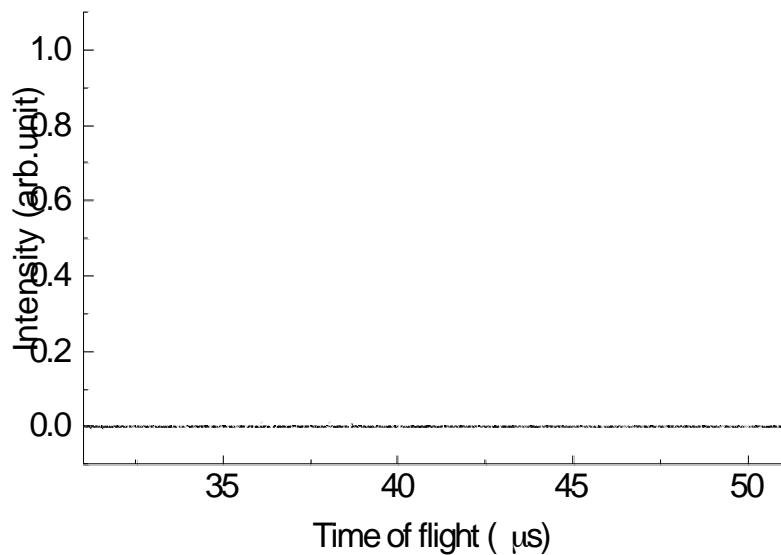
	Experiment	Reference
$^{130}\text{Xe}^+ / ^{129}\text{Xe}^+$	0.1371	0.1543
$^{131}\text{Xe}^+ / ^{129}\text{Xe}^+$	0.7278	0.8010
$^{132}\text{Xe}^+ / ^{129}\text{Xe}^+$	0.8488	1.0170
$^{134}\text{Xe}^+ / ^{129}\text{Xe}^+$	0.3131	0.3949
$^{136}\text{Xe}^+ / ^{129}\text{Xe}^+$	0.2572	0.3355

Table. 6-2-2 Xe^+ の強度比

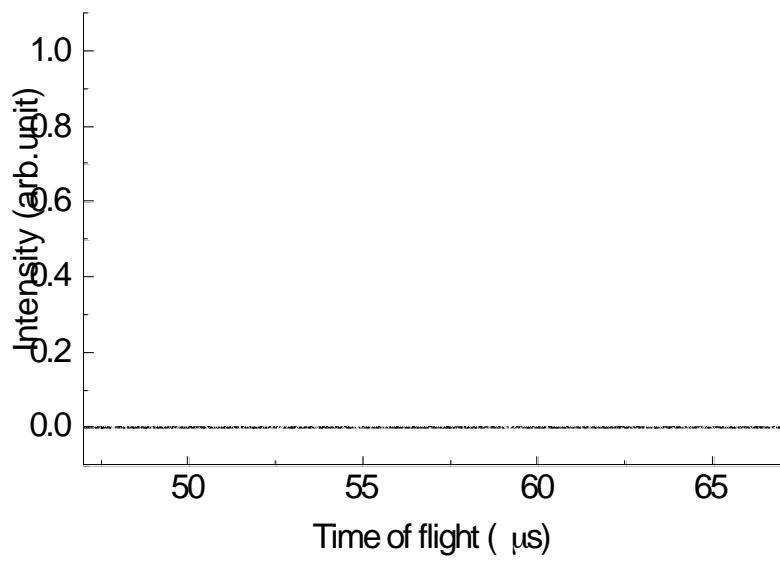
6-3 残留ガスの測定

真空他チャンバー内の残留ガスの測定を行った。今回は故意にイオンをセクターに衝突させたスペクトルも測定した。実験条件は以下の通りである。引き出し時間が 31、47、72、93 μ s の四種類の TOF スペクトルを測定した。MCP の印加電圧は 2.3 kV、オシロスコープのサンプリングレートは 2GS/s、1000 回の加算平均で各スペクトルを測定した。得られた各スペクトルを Fig. 6-3-1 (a) ~ (d) に示す。

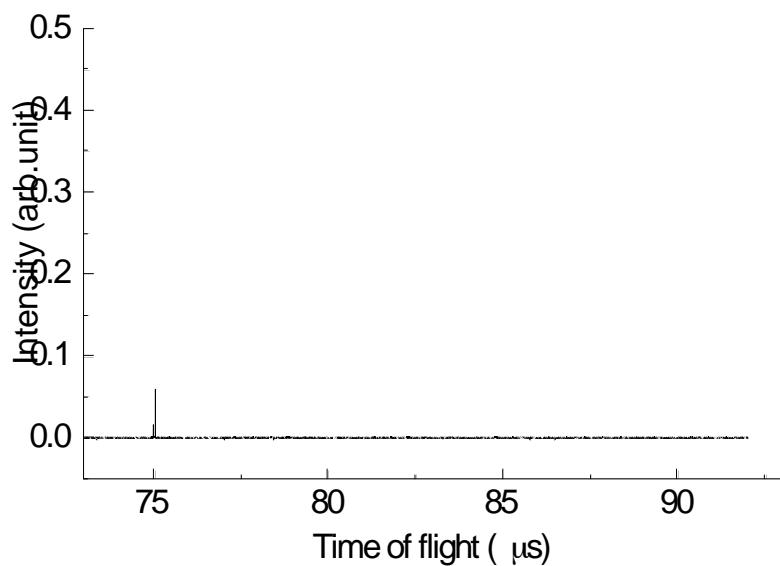
Firament current	5.11	A
Elettron energy	75	eV
Pulse voltage	545	V
Float voltage	2200	V
Vacuum pressure	1.60×10^{-5}	Pa



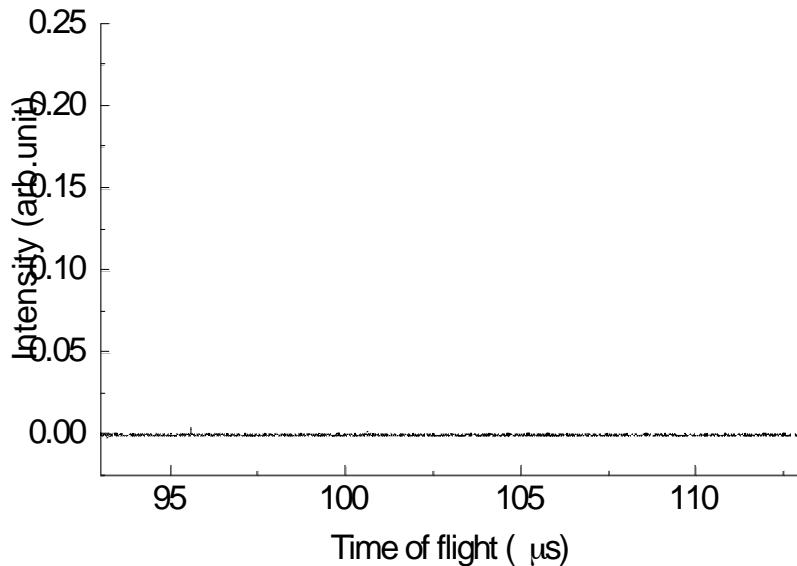
(a) 引き出し時間 31 μ s



(b) 引き出し時間 $47\mu\text{s}$



(c) 引き出し時間 $72\mu\text{s}$



(d) 引き出し時間 $93 \mu s$

Fig. 6-3-1 残留ガスの TOF スペクトル

この 4 種類のスペクトルから $C(T)$ を計算した。

$$C(T) = \int_{-\Delta t}^{\Delta t} \sqrt[4]{f_1(t + t_0 + n_1 T) f_2(t + t_0 + n_2 T) f_3(t + t_0 + n_3 T) f(t + t_0 + n_4 T)} dt$$

$$7.5 \mu s \leq T \leq 15 \mu s \quad dT = 0.5 ns \quad \Delta t = 500 ns$$

計算条件は上のとおりである。計算された相関関数スペクトルを Fig. 6-3-2 (a) に示した。4 種類のスペクトルから相関関数を計算しただけでは Fig. 6-3-2 (a) のように N_2^+ のピークが存在しない。これは N_2^+ が存在しないスペクトル (Fig. 6-3-1 (b)) を相関関数の計算に用いたためである。

そこで、先程の不感時間を考慮して相関関数を計算した。引き出し時間 τ 、式(4-3-3)から各スペクトルに対してイオンの有無を判別し、イオンが存在すると考えられるスペクトルからのみ $C(T)$ を計算した。

$$(0.73707 + n)\Gamma + \phi \leq \tau \leq (0.84572 + n)\Gamma + \phi$$

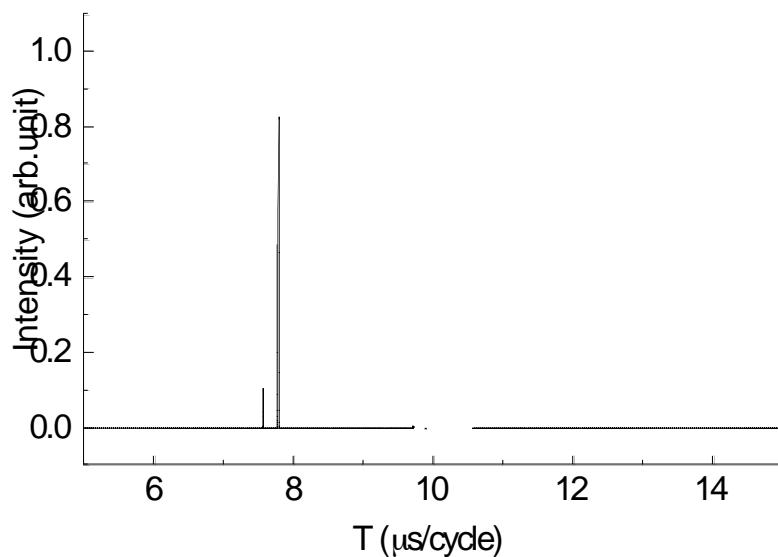
$$C(T) = \int_{-\Delta t}^{\Delta t} \sqrt[n]{f_1(t + t_0 + n_1 T) f_2(t + t_0 + n_2 T) \cdots f_n(t + t_0 + n_n T)} dt$$

$$7.5 \mu s \leq T \leq 15 \mu s \quad dT = 0.5 ns \quad \Delta t = 500 ns \quad \phi = 300 ns$$

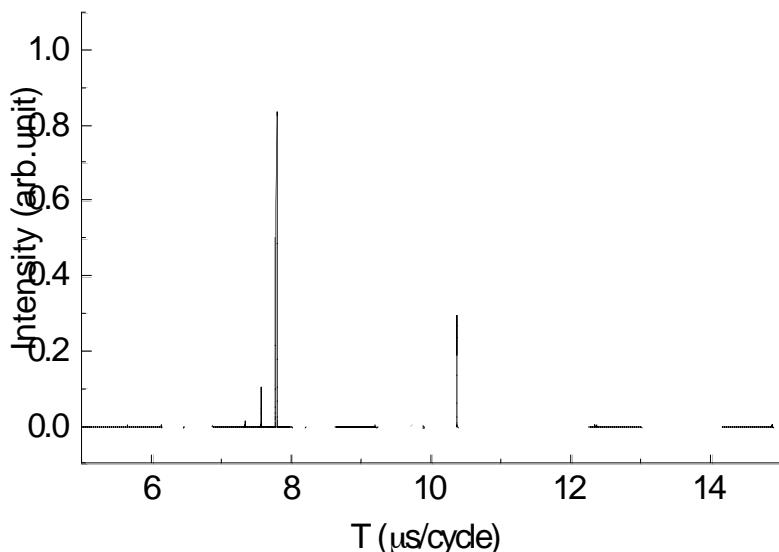
計算条件は上のとおりである。計算された相関関数スペクトルを Fig.4-3-2 (b) に示した。不感時間を考慮することで N_2^+ に対して相関関数を計算できた。また求められた相関関数スペクトルのピークから各ピークの質量較正を行い、結果を Table. 6-3 に示した。質量較正はピーク重心値と各ピークの参照質量の関係が

$$T = A\sqrt{\frac{m}{z}} + B$$

であることから、最小二乗法を用いて A 、 B を求めた。その結果とピーク重心値の値から各ピークの m/z を計算した。



(a) 不感時間を考慮しないスペクトル



(b) 不感時間を考慮したスペクトル

Fig. 6-3-2 相関関数スペクトル

	T(μ s/cycle)	Calculated mass	Reference mass	Deviation
OH^+	7.5664	17.0043	17.002191	0.0021
H_2O^+	7.7874	18.0121	18.010016	-0.0021
N_2^+	9.7103		28.005599	
O_2^+	10.3780	31.9895	31.989281	-0.0002

Table. 6-3 質量較正の結果

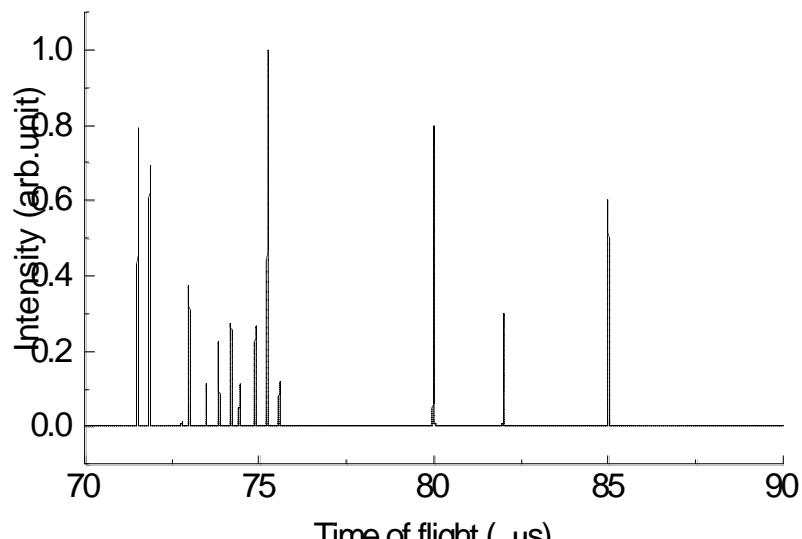
不感時間によりイオンの有無を判別して相関関数を計算することで、マルチターン TOF-MS における、スイッチングのタイミングによるイオンの扇形電場への衝突の問題を解決できた。

この方法であれば、マルチターン TOF-MS において、引き出し時間の異なるスペクトルをランダムに測定しても、そのスペクトルから条件を考えて相関関数を計算するだけで 1 周当たりの飛行時間スペクトルが得られる。相関関数を計算する方法を用いることで、従来では困難であったスペクトルの解析、質量較正を容易に行うことができる。

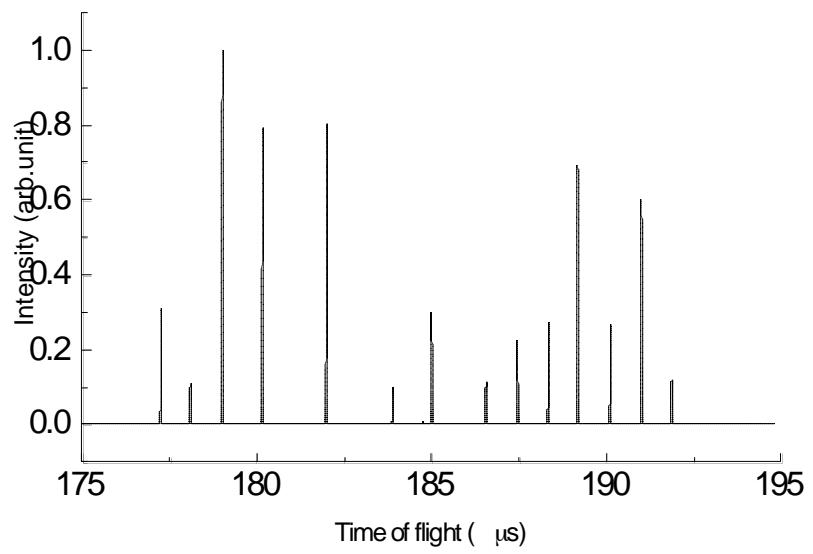
6-3 シミュレーションによる検証

‘MULTUM linear plus’ では測定できるスペクトルが限られている。そこでマルチターン TOF-MSにおいて、より複雑なスペクトルに対して新しいキャリブレーション法を行うために、スペクトルをシミュレーションで作成し、そのスペクトルに対してキャリブレーションを行った。今回ピークはガウス分布で作成し、各ピークの半値幅は 22ns、サンプルとしてマグネシウム、銅、鉛、金の同位体イオンを考えた。イオン量は各同位体の合計が同じになるようにしてある。またスペクトルを複雑にするために、わざと各スペクトルに対してサンプル以外にランダムなピークを三つ（スペクトル間の周期性がないピーク）加えてある。

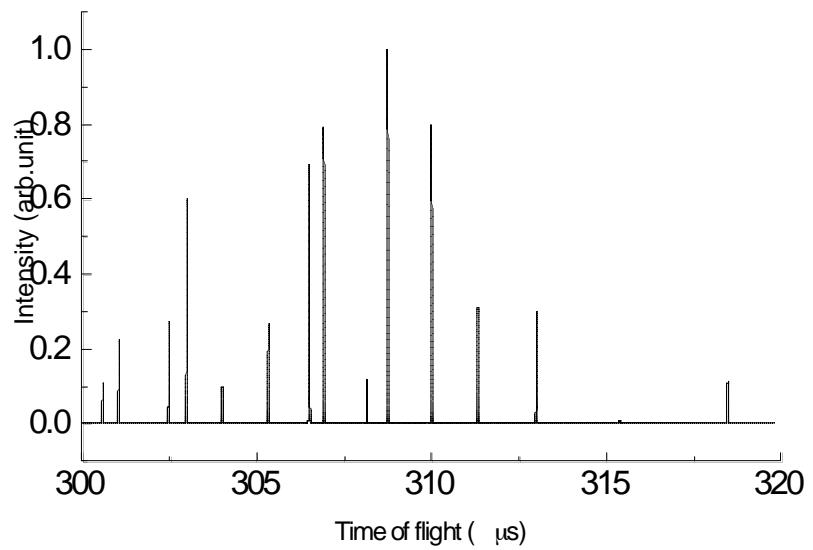
イオンの加速電圧は 2500V、飛行距離などはすべて ‘MULTUM linear plus’ の設計どおりで計算した。その条件で引き出し時間が 70、175、300、420 μs のスペクトルを作成した。それぞれを Fig. 6-4-1 (a)~(d)に示す。



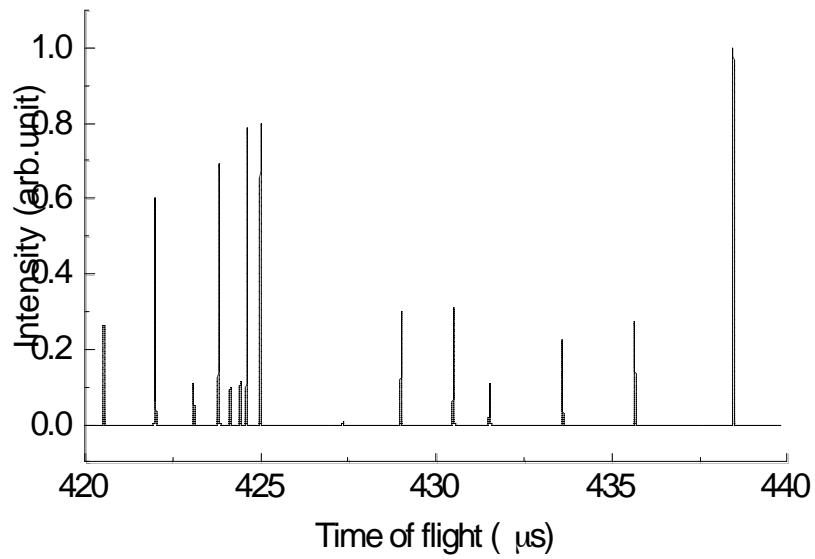
(a) 引き出し時間 $70 \mu\text{s}$



(b) 引き出し時間 $175 \mu\text{s}$



(c) 引き出し時間 $300 \mu\text{s}$



(d) 引き出し時間 $420 \mu s$

Fig. 6-4-1 シミュレーションによる TOF スペクトル

この 4 種類のスペクトルから $C(T)$ を計算した。

$$C(T) = \int_{-\Delta t}^{\Delta t} \sqrt[4]{f_1(t + t_0 + n_1 T) f_2(t + t_0 + n_2 T) f_3(t + t_0 + n_3 T) f_4(t + t_0 + n_4 T)} dt$$

$$5 \mu s \leq T \leq 35 \mu s \quad dT = 0.5 ns \quad \Delta t = 50 ns$$

計算条件は上のとおりである。計算された相関関数スペクトルを Fig.4-4-5 に示した。ピークの重心値と試料の同定を行った結果を Table.4-4 に示した。

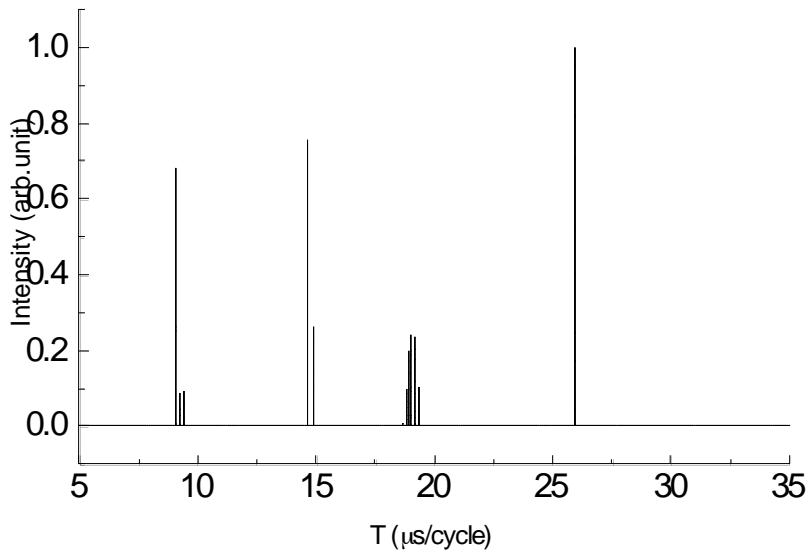


Fig. 6-4-2 相関関数スペクトル

	T(μ s/cycle)		T(μ s/cycle)
$^{24}\text{Mg}^+$	9.0536	$^{104}\text{Pb}^+$	18.8437
$^{25}\text{Mg}^+$	9.2405	$^{105}\text{Pb}^+$	18.9342
$^{26}\text{Mg}^+$	9.4230	$^{106}\text{Pb}^+$	19.0241
$^{63}\text{Cu}^+$	14.6648	$^{108}\text{Pb}^+$	19.2029
$^{65}\text{Cu}^+$	14.8958	$^{110}\text{Pb}^+$	19.3802
$^{102}\text{Pb}^+$	18.6616	$^{197}\text{Au}^+$	25.9445

Table. 6-4 各ピークの重心値

Fig. 6-4-1 (a)~(d)のようなピーク数が膨大かつイオンの追い越しが発生しているスペクトルからでも相関関数を計算すれば、各イオンがマルチターン TOF-MS を一周するのにかかる飛行時間 T を求めることができた。特に今回は、実際のスペクトルに周期性のないピーク（ダミーピーク）が存在しても相関関数スペクトルにはあらわれないことが確認できた。スペクトルをシミュレーションで作成したので各イオンの TOF の周期性、イオン量は理論値通りであった。その時、相関関数スペクトルのピークの重心値、強度も実際のシミュレーションと一致した。このことから、相関関数を計算するのに用いたプログラムが正しく作動していることも確認できた。

6-5 相関関数スペクトルのピーク幅と周回数の関係

相関関数スペクトルの半値幅について調べるために、イオンのピークをシミュレーションにより作成して結果を調べた。シミュレーションで作成したピークは $T=10 \mu s$ 、FWHM=20ns のガウス分布で作成した。そのイオンに関して周回ごとに相関関数と半値幅の関係を求めた。

今回は簡単のため二つのスペクトルのみで考え、相関関数を

$$C(T) = \int_{-\Delta t}^{\Delta t} \sqrt{f_1(t + n_1 T) f_2(t + n_2 T)} dt$$

で定義した。このとき $n_1=1$ で固定し、 n_2 の値を大きくしていく、その時の相関関数の半値幅の変化を見た。Fig. 6-5-1 にスペクトルの周回差 $\Delta n = n_2 - n_1$ と相関関数の半値幅のグラフを示した。

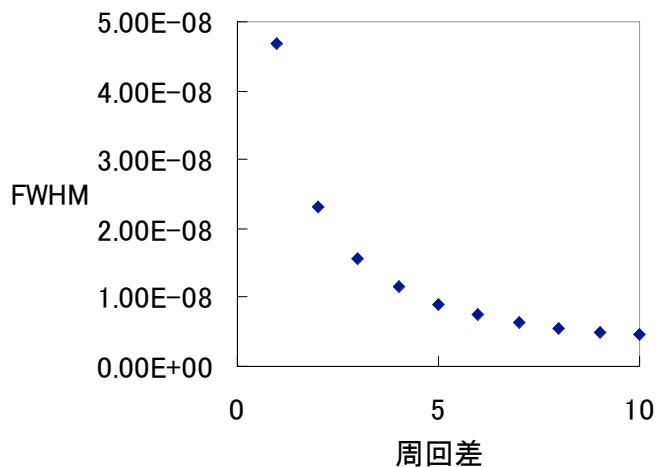


Fig. 6-5-1 シミュレーションのピークの周回差とピークの半値幅の関係

Fig. 6-5-1 からも明らかなように Δn が大きくなるにつれ半値幅は小さくなることが確認された。相関関数の半値幅を ΔT 、ピークの半値幅 Δt をとすると

$$\Delta T = \frac{A \times \Delta t}{n_2 - n_1} = \frac{A \times \Delta t}{\Delta n} \quad (6-5-1)$$

と表されることがわかった。このとき A は定数。今回はピークの半値幅がすべて Δt で一定であったために式のようになつた。

実験で得られるスペクトルに関してもピーク幅と周回数の関係を求めた。ピークは N_2^+ を用いて、実験条件は以下の通りである。

Firament current	5.10	A
Eletron energy	30	eV
Pulse voltage	360	V
Float voltage	1320	V
Vacuum pressure	1.37×10^{-5}	Pa

オシロスコープのサンプリングレートは 2GS/s、1000 回の加算平均で各スペクトルを測定した。 N_2^+ に対して周回数が $n_1=1$ 、 $n_2=2$ 、4、7、9、12 のピークに對して

$$C(T) = \int_{-\Delta t}^{\Delta t} \sqrt{f_1(t + n_1 T) f_2(t + n_2 T)} dt$$

を計算し、その半値幅と周回差の関係を Fig. 6-5-2 に示した。また各ピークの半値幅は 50ns 程度であった。

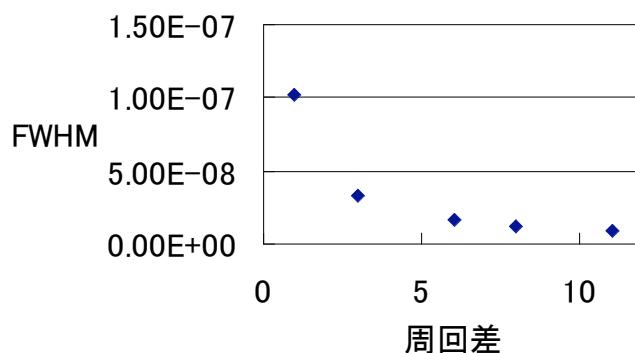


Fig. 6-5-2 N_2^+ の周回差とピークの半値幅の関係

Fig. 6-5-1、Fig. 6-5-2 を比べてわかるように、相関関数スペクトルのピークの半値幅は周回差に反比例していることがわかる。縦軸のスケールの違いはピークの半値幅（シミュレーションピークは約 22ns、 N_2^+ は約 50ns）によるものと考えられる。

結果より、周回差の大きいスペクトル間の相関を計算したピークの半値幅が周回差の小さいものよりも小さくなることが確認できた。相関関数スペクトルを飛行時間スペクトルと考えると、周回差が大きい場合、ピークの半値幅が小さくなるので分解能がよくなる。

7. 考察

6章の結果から、マルチターン TOF-MS における新しい質量較正法が有効であることが確認できた。イオンの追い越しが発生しているスペクトルでも、引き出し時間の異なる複数のスペクトル間の計算をするだけで周回数によらない1周当たりの TOF スペクトルが得られた。またイオンの不感時間を考慮することでイオンが扇形電場に衝突しているスペクトルからでも相関関数を計算できる。

この新しい方法によりマルチターン TOF-MS では困難であったスペクトルの解析が容易になった。従来では各スペクトルにおいて、各ピークの周回数を個々に判別し、質量較正・ピークの同定などをしていたためマルチターン TOF-MS に関する知識・経験が必要であった。また、極端にピーク数が多い場合はその解析が困難なことからイオンゲートを用いて故意に検出できる質量範囲を狭めていた。そのために測定する試料の情報が必要であった。

しかし、各ピークの相関を計算する方法ではマルチターン TOF-MS において得られるランダムなスペクトルから計算できる。さらに、イオンゲートを用いる必要が無いために広い質量範囲を同時に測定でき、さらに周回中の軌道を安定させることができる。また相関関数を計算するだけで1周当たりの TOF スペクトルが得られるため、測定試料の質量が一意的に求めることが可能である。そのため、マルチターン TOF-MS に関しての知識や試料の情報が無くても容易にスペクトルの解析が行えるようになった。

このピークの相関関数を計算する方法にも一つだけ問題がある。相関関数の特性上、周回中のイオンの軌道が非常に安定していることが必要である。周回軌道が不安定であったり、イオンの初期エネルギーの広がりが大きいとピークの飛行時間の周期性がずれ、相関関数スペクトルのピークの位置がずれたり、極端な場合はピークがあらわれない。「MULTUM Linear plus」のスペクトルからでは周回軌道の不安定性の詳細はわからない。しかし、イオン光学系「MULTUM」ではパーフェクトフォーカスが成り立っているので、装置の設計精度の向上、エレクトロニクスの進化により進化したマルチターン TOF-MS が開発されればこの問題は解決されると筆者は考える。

8. 謝辞

本研究を進めるにあたってご協力頂いた質量分析グループの皆様に感謝します。石原盛男先生には、研究に関しての原理・考察にあたって多くのことを教えていただきました。豊田岐聰先生には、実験手法などを教えていただきました。交久瀬五雄先生には貴重な助言、ご指導を頂きました。研究室の先輩である奥村大輔氏、西口克氏には実験手法、データ解析や研究に対する数多くのアドバイスを頂きました。また、質量分析グループの皆様に大変感謝をいたしております、ありがとうございました。

9. 参考文献

- 1) T. Matsuo, M. Ishihara, M. Toyoda, H. Ito S. Yamaguchi R. Roll and H. Rosenbauer, *Advances in Space Research*, **23** (1999), 341
- 2) M. Toyoda, M. Ishihara, S. Yamaguchi, H. Ito, T. Matsuo, R. Roll and H. Rosenbauer, *J. Mass Spectrom.*, **35** (2000), 163
- 3) M. Toyoda, M. Ishihara, D. Okumura, S. Yamaguchi and I. Katakuse *Adv. Mass Spectrom.* **15** (2001), 437
- 4) W. E. Stephens, *Phys. Rev.*, **69** (1946), 691
- 5) M. Karas, D. Backmann, U. Bahr, and F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **78** (1987), 53
- 6) W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.*, **26** (1955), 1150
- 7) C. Weichharedt et al, *Mass Spectrometry Rev.*, **15** (1996), 139
- 8) V. I. Karataev, B. A. Mamyrin, and D. V. Shmikk, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **16** (1972), 1177
- 9) D. Okumura, M. Toyoda, M. Ishihara, and I. Katakuse *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **51** (2003), 349
- 10) M. Ishikharra, M. Toyoda, T. Matsuo, *Int. J. Mass Spectrom.* **197** (2000), 179
- 11) 理科年表, 丸善株式会社