技術報告

TECHNICAL REPORT

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴分析における
イオンの選択的励起Mass Selective Excitation of Cyclotron Motion of Ions in Fourier
Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Spectrometry片倉 久雄*[†]・井上 雅夫*

Hisao KATAKURA and Masao INOUE

(平成元年9月12日受理)

Recent progress in electronics has made it possible for us to utilize commercial instruments in building an excitation and data sampling system for Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) spectrometry.

An arbitrary waveform generator was used to excite mass-selected ions trapped in an FT-ICR cell and a digital oscilloscope was used to sample and process signals of resonant ions. Excitation waveforms were synthesized from sinusoidal waves of specific frequencies to excite the ions of various mass-to-charge ratios. Simultaneous excitation/ejection experiment was performed by varying amplitude of each frequency component in the excitation waveform. The arbitrary waveform generator has been proved to be useful for SWIFT (stored waveform inverse Fourier transform) experiment as an interface between the computer and the FT-ICR spectrometer.

1. はじめに

一様な磁場 B 中にある、質量 m 電荷 q のイオンは、磁場に垂直な面内で角周波数 $\omega_c = qB/m$ の円運動を行う。 $f_c = \omega_c/2\pi$ はサイクロトロン共鳴周波数と呼ばれている。磁場に垂直に f_c の交流電場を印加すると、イオンはサイクロトロン共鳴を起こし円運動は励起・加速され回転半径が増す。フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴 (FT-ICR) 質量分析計は、Fig. 1 に示すような共鳴

セル内に、電子線衝撃あるいはその他のイオン化法で生成したイオンをトラップし、交流電場により一定期間励起した後、同位相で大きい半径で回転するイオンが誘起する信号を検出し A/D 変換し、コンピュータでフーリエ変換処理して質量スペクトルを得るものであり、気相におけるイオン化学の研究装置として、また高分解能の質量分析計として近年注目を集めている¹⁾。FT-ICR はコンピュータにより制御され、Fig. 2 に示すようなパルスシーケンスにより動作する。

* 電気通信大学電子物性工学科 (東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1)

Department of Applied Physics and Chemistry, The University of Electro-Communications (1-5-1 Chofugaoka, Chofu-shi, Tokyo 182, Japan)

[†] 横河電機株式会社研究開発 3 部 (東京都武蔵野市中町 2-9-32)

Corporate R & D Dept. III, Yokogawa Electric Corporation (2-9-32 Nakacho, Musashino-shi, Tokyo 180, Japan)

Fig. 1. Schematic drawing of the cylindrical FT-ICR trapped ion cell.

Fig. 2. FT-ICR pulse sequence and the motion of ions in the cross section of the cell. The magnetic field direction is perpendicular to the paper.

FT-ICR 質量分析計を製作する際のいくつかの技術的な問題点のうちに、イオンの励起と励起されたイオンの信号処理がある。現在の質量分析が扱うイオンの質量数は、1 から数万にわたっている。FT-ICR で用いる磁場で、この質量数に対応するサイクロトロン共鳴周波数は数 100 Hz から数 10 MHz になる。このように広い質量数の範囲にわたるイオンを同時に励起できる交流波形は、幅が極端に狭く、振幅の非常に大きいデルタ関数に近い波形となり実用には適さない。そこで通常の FT-ICR では正弦波を用い、その周波数を短時間で掃引している。この場合、イオンの励起エネ

ルギーは一樣ではなく、また共鳴周波数以外の交流電場は、イオンの磁場方向の振動を誘起するという問題もあった^{2,3)}。

最近では、あらかじめ励起するイオンの周波数スペクトルをつくり、それをコンピュータで逆フーリエ変換し、励起に必要な周波数成分のみから成る、時間領域の交流波形を作ってイオンを励起する方法 (Stored Waveform Inverse Fourier Transform: SWIFT) も研究されている^{4,5)}。一方、イオンの信号処理の技術的な問題として、A/D 変換器のサンプリングレートがスペクトル中に含まれるイオンの最高のサイクロトロン共鳴周波

Fig. 6. Illustration of SWIFT procedure: (a) and (b) real and imaginary part of the frequency-domain spectrum; (c) time-domain waveform obtained by inverse Fourier transform; (d) window function for time-domain apodization; (e) final time-domain waveform.

ころを $\sin(T * \alpha)$ とする。ただし、 $\alpha = F/10 \text{ MHz}$ にする。

質量数 132 を単独で励起した結果を Fig. 5(a) に示す。この他、129, 131, 134, 136 についても、同様に選択的な励起が確認できた。

4.1.5 複数のイオンの励起、励起・除去同時実験 2種類のイオンを同時に励起する実験を行った。質量数 134 と 136 の共鳴周波数を重ね合わせて励起したときのスペクトルを Fig. 5(b) に示す。Ch1: 134, Ch2: 136 の共鳴周波数とし、SUM モード (Ch1 と Ch2 のプログラム内容を足し合わせて、Ch1 から出力する機能) で使用。こうすると、Ch1, Ch2 のアッテネータを別々に調整できて便利である。質量数 134, 136 以外のイオンは励起されていないことがわかる。

この時さらに、片方の励起の振幅を大きくしてセル内から除去することを試みた。136 を除去して、134 の得られたスペクトルを Fig. 5(c) に示す。また逆に、134 の除去と 136 の励起を同時に行うことも確認できた。AG2100 上のプログラムで同様なことをしても、同じ結果が得られるはずである。

次に、5種類のイオンの同時励起を、固定周波

数の重ね合わせで行ってみた。プログラムで

$$\begin{aligned} &1/3 \cdot \sin(f_{129}) + 1/3 \cdot \sin(f_{131}) + 1/3 \cdot \sin(f_{132}) \\ &+ \sin(f_{134}) + \sin(f_{136}) \end{aligned}$$

と等価な設定を行ったところ、Fig. 5(d) のように、一応複数のスペクトルが得られたが、Fig. 4 とはだいぶ様子が異なっている。特に励起していないはずの質量数 130 のスペクトルが得られているが、これは 131 の励起周波数が厳密でなかったため、近傍の 130 に影響を与えたものと思われる。共鳴周波数の厳密さ、励起のエネルギー、励起期間の最適化、それぞれの周波数の位相条件など、パラメータを絞って定めれば、より妥当な結果になるとは思われるが、とりあえず複数のイオンの励起は可能であるという感触はつかめた。

4.1.6 まとめ 任意波形発生器を用いて、固定周波数の重ね合わせでイオンの励起を試み、以下の結果が得られた。

- ① 複数のイオンの中から、1種類だけ選択的に励起することができた。
- ② 複数のイオンの中から、2種類同時に励起することができた。
- ③ 複数のイオンの中から、2種類同時に励起、一方に過剰なエネルギーを与えて除去するこ

Fig. 5. Mass spectra of xenon obtained by mass selective excitation: (a) excitation by a synthesized waveform with single frequency component ($m/z=132$); (b) excitation by a waveform with two frequency components ($m/z=134$ and 136); (c) excitation/ejection by a waveform with two frequency components ($m/z=134$ detected and 136 ejected); (d) excitation with five frequency components ($m/z=129, 131, 132, 134$ and 136).

- ②複数のイオンを励起→固定周波数重ね合わせ
- ③励起・除去を同時に行う→除去するイオンの振幅を大きくして重ね合わせる。

4.1.2 実験条件 キセノンを試料に用い、Table 1 の条件で実験を行った。

4.1.3 掃引励起 参考用として、従来行われていた掃引励起 ($23 V_{pp}$, $400\sim 620$ kHz, 1 ms 掃引) により得られたスペクトルを Fig. 4 に示す。Xe⁺ の同位体、質量数 $129, 131, 132, 134, 136$ の5本のピークが観測された。

4.1.4 1種類のイオンのみ励起 固定周波数励起で、単独のイオンのみ励起・検出できることを確認した。AG2100 で固定周波数正弦波を発生させる。出力はアンプで増幅し、調整は内蔵のアッテネータで行う。固定周波数発生の手順は以下のとおり。

- ①基準周波数のプログラミング (例えば、ク

ロック 10 MHz で 500 kHz の正弦波を 800 μ s の期間中、 400 周期出力する場合)

Size 8000;

For 0 To $800 * \pi$ {

Ch1 (Sin(T));※

}

Norm ();

End;

- ② STATUS 画面で、クロック周波数を変えながら、ICR 時間領域信号をモニタして、スペクトルが得られるよう調整する。DL3120 はリアルタイムの FFT 機能があるのでたいへん効率よく実験が行える。この時、出力が大きいとイオンがセル内から除去されてしまうので、適当にアッテネータを調節する。信号がでたときのクロック周波数を F とすると、 $F/10$ MHz $\times 500$ kHz が共鳴周波数ということになる。プログラムするには、※のと

励起用信号発生器 (AG2100 (横河電機))——クロックレート最大 100 MHz, 10 ビット D/A コンバータを搭載。最大出力 $2 V_{pp}$ が得られ, AG 2100 単体で波形のプログラムが可能。掃引波形などが容易に出力できる (GP-IB 制御。ゲートモードで外部ゲートに同期)。

データ収集器 (DL3120 (横河電機))——最大サンプリングレート 25 MHz, 12 ビット A/D コンバータを搭載。最大メモリ長 512 kW (2 チャンネル使用時 256 kW)。垂直感度 2 mV/div という、高速・高分解能で大容量のデータをサンプリングできるものである。また 2000 点までの FFT 機能もあり、スペクトルのリアルタイムなモニタとしても威力を発揮する (GP-IB 制御。外部トリガーモード)。

ホストコンピュータ (PC-9801 VX (日本電気))——RAM を 4 M バイト増設し、RAM ディスクとして用い、高速のファイル処理を実現している。また数値演算プロセッサを搭載し、高速演算を可能としている。(8192 点の FFT が約 30 秒) ホストコンピュータは、以下の三つの処理を行う。

- ①パルス・ジェネレータの設定 (実験シーケンスの設定およびその保存)。
- ②データ収集器制御 (各種測定パラメータの設定。データ転送)。
- ③データ解析 (FFT 処理。スペクトル表示、データ保存)。

3. イオンの励起

FT-ICR でイオンの励起・加速は主に三つの目的に用いられる。第 1 はイオンに半径の大きいコヒーレントな回転運動を起こさせ、検出電極にイオンの信号を誘起させる。第 2 に特定のイオンを強く励起し、電極と衝突させ、そのイオンを選択的に系から除く。第 3 に励起後の運動エネルギーを利用して、セル内の中性分子と衝突分解させ、断片イオンのスペクトルからイオンの構造を推定する。MS/MS の実験を行うためである。

今回、イオンの励起用信号源に任意波形発生器を使用し、固定周波数正弦波の重ね合わせと

Table I. Conditions for Excitation Experiment.

Pressure	1×10^{-7} Torr
Electron acceleration voltage	50 eV
Filament current	4.5 A
Trapping voltage	+10 V
Sampling	2 MHz
	8192 points

Fig. 4. Mass spectrum of xenon registered by frequency sweep experiment.

SWIFT により、イオンの選択的な励起および除去を行う実験を試みた。

選択的な励起が可能になると、MS/MS や二重共鳴の実験が容易に実現でき、FT-ICR の応用の発展が大いに期待できる。

4. 実 験

4.1. 固定周波数正弦波の重ね合わせ

4.1.1 実験方法 励起したいイオンの共鳴周波数を重ね合わせたものを、励起信号として用いる。これによって、励起したいイオン、したくないイオンの選択性が向上し、しかも励起エネルギーを各イオンごとに制御できるので、特定のイオンだけ、過大エネルギーを与えることによって、セル内から除去できる。励起と除去を同時に行うことも可能である。また、AG2100 は本体のみで、重ね合わせ信号の設定ができるので、逆フーリエ変換などの波形作成プログラムが必要ではなく、簡便ではあるが、イオンの選択的な励起・除去には有効な手段であると思われる。今回は、次の 3 種類の方法の実験を試みた。

- ①1 種類のイオンのみ励起→単一周波数固定励起

Fig. 3. Block diagram of the FT-ICR spectrometer.

数の2倍以上でなければならないこと、またFT-ICRの質量スペクトルの分解能は、時間領域の観測時間に比例するため、デジタル変換後の信号を長時間取り込むことのできる、大容量のメモリーが必要となることなどがある。

従来市販の電子計測器でFT-ICRの要求を満足するものではなく、これらの回路はFT-ICR分析計のメーカーによるものか、あるいは研究室で自作せざるを得なかった^{6,7)}。しかし、近年の電子計測器の発展には目を見張るものがあり、最近になって、FT-ICRの装置に利用できるものが現れ始めた。今回、最新の任意波形発生器AG2100とデジタルオシロスコープDL3120（共に横河電機製）を利用できる機会を得たので、これらを用いたシステムを構成し、イオンの励起と検出の実験を行った。特に任意波形発生器により、イオンの選択的励起が簡便に行えることがわかったので、ここに紹介したい。

2. 装 置

FT-ICR質量分析計は、5テスラの超伝導電磁石を利用して、研究室で製作したものである。装置の概要は既に発表済みなので⁸⁾、今回は磁石系、共鳴セル、真空系は省略し、制御・検出系のみに

ついて述べることにする。

2.1. 制御・検出系

実験シーケンスを発生するパルス・ジェネレータ、各種電源、励起用の信号発生器、ICR時間領域信号を検出、増幅するアンプ類、および高速のA/Dコンバータを備えたデータ収集器、そしてこれらを制御し、時間領域信号をFFTし、スペクトルの表示、データの保存などを行うホストコンピュータから構成される（Fig. 3）。

ホストコンピュータ以外は、ほとんど研究室内での自作であるが、励起用信号源とデータ収集器に、任意波形発生器とデジタルオシロスコープを使用し、新しい実験手法への応用および実験効率の面で、たいへん良好な結果が得られた。今回用いた制御・検出系の主な仕様は以下のとおりである。

パルス・ジェネレータ（自作）——CPUに68000を用いたインテリジェントタイプのパルスシーケンサ。最小パルス3.2 μ sから0.4 μ sの分解能でパルスを発生することができる。16チャンネルの出力が可能で、クエンチ、電子ビーム、励起、検出などのゲートパルスを供給する。ホストコンピュータによって設定を行う（RS-232Cによって制御）。

Fig. 7. Time-domain SWIFT waveform (left) and mass spectra (right); (a) excitation of ions from $m/z = 129 \sim 136$; (b) excitation of a single ion $m/z = 131$; (c) excitation of two ions $m/z = 129$ and 131.

とができた (励起・除去同時)。

④5種類のイオンを同時に励起できそうな見通しを得た。

今回の実験から、固定周波数の重ね合わせを用いて、選択的なイオンの励起・除去が可能であるという、原理確認が行えた。今後さらに、条件の最適化をはかり実験を進めていきたい。

4.2. SWIFT

4.2.1 実験方法⁵⁾

①周波数領域で励起したいスペクトルの周波数データを作成する。

②振幅情報を実部、位相情報を虚部として、逆フーリエ変換する。

③時間領域信号に窓関数をかけて、電場の急峻な変化を回避する。

以上の作業は、ホストコンピュータ上で行う。SWIFT データ作成の流れを Fig. 6 に示す。

④できた時間領域のデータを AG2100 へ転送する。

これで励起用信号はできたことになるが、AG 2100 のクロック周波数、データ点数などを十分考慮した上で、計算・データ作成する必要がある。

る。

4.2.2 実験条件 キセノンを試料に用い Table 1 の条件で実験を行った。

4.2.3 全範囲励起 質量数 129~136 の全範囲を励起範囲として、SWIFT データを作成した (540~590 kHz)。励起信号と、それによる実験結果を Fig. 7(a) に示す。これは、従来の掃引励起と等価である。

4.2.4 1 種類のイオンのみ励起 質量数 131 のイオンのみ励起した結果を Fig. 7(b) に示す。この他、129, 132, 134, 136 についても、同様に選択的な励起が確認できた。1 種類のイオンの励起は、割合容易に行えることがわかった。

4.2.5 複数のイオンの選択的励起 Fig. 7(c) に質量数 129 と 131 の 2 種類のイオンを選択的に励起して得られたスペクトルを示す。この他の組合せでも励起を試みたが、励起していないはずの 129 が検出されたりして、うまくいかなかった。ただし、実験条件をもっと厳密に設定すれば、選択的励起は可能であると思われる。

4.2.6 まとめ 今回は、波形作成プログラム、データ転送などの実験環境を整備し、我々の FT-ICR 装置で SWIFT が可能であることが示せた。SWIFT による実験で、広範囲の励起 (質量数 129~136) と、狭い範囲の励起が確認でき、複数のイオンの選択的な励起にも、肯定的な見通しが得られた。今後、もっと詳しい実験条件の検討を行ってきたい。

5. む す び

FT-ICR 分析計におけるイオンの選択的な励起・除去の実験に、任意波形発生器が利用できるかどうかを検討した。任意波形発生器により複数の固定周波数の正弦波を重ね合わせた波形を発生させ、同時に複数のイオンを選択的に励起あるいは除去することができ、この方法の有効性が確認できた。現在イオンの選択的な励起には SWIFT

を用いる方法が主に報告されているが、この方法では励起範囲の周波数領域のデータを逆フーリエ変換処理する必要がある。任意波形発生器によればこのような手続きなしに直接励起波形を発生させることができ、逆フーリエ変換に要する計算時間がなく、短時間に励起波形を作成することができ実験効率が向上する。また波形の変更、修正などの自由度も大きい。今回の実験から、任意波形発生器の利用によって、FT-ICR 分析計の操作性および実験の効率が向上することが期待される。今後さらに実験を進め、最適条件などを検討していきたい。

最後に任意波形発生器およびデジタルオシロスコープを貸与していただいた横河電機の塚田氏、藤田氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 井上雅夫, ぶんせき, 1988, 490.
- 2) S. K. Huang, D. L. Rempel, and M. L. Gross, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **72**, 15 (1986).
- 3) W. J. van der Hart and W. J. van de Guchte, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **82**, 17 (1988).
- 4) A. G. Marshall, T.-C. L. Wang, and T. L. Ricca, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7893 (1985).
- 5) L. Chen, T.-C. L. Wang, T. L. Ricca, and A. G. Marshall, *Anal. Chem.*, **59**, 449 (1987).
- 6) J. H. J. Dawson, in "Ion Cyclotron Resonance Spectrometry II," ed. by H. Hartmann and K.-P. Wanczek, Springer-Verlag, Berlin, 1982, p. 331.
- 7) Y. Fujisawa and M. Inoue, private communication (1989).
- 8) 井上雅夫・藤原 真・小野山 勝・後藤 豊, 質量分析, **35**, 42 (1987).

Keywords

Fourier transform ion cyclotron resonance spectrometry
Fourier transform mass spectrometry
Arbitrary waveform generator
Stored waveform inverse Fourier transform