TECHNICAL REPORT

大気圧イオン化法を用いた直交加速型飛行時間
質量分析計の収差とスペクトル分解能Aberrations and Spectral Resolution in Orthogonal Acceleration
Time-of-Flight Mass Spectrometer Using Atmospheric
Pressure Ionization Technique貫名義裕^{*a)}・加藤裕志^{a)}

Yoshihiro KAMMEI and Hiroshi KATO

(Received August 18, 2000; Accepted October 11, 2000)

Discussion on the spectral mass resolution is made on an orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer, which consists of a two-stage acceleration and a one-stage reflecting mirror, coupled with an atmospheric pressure ionization technique. Even though taking the second order space focusing as well as the turn-around effect into account, the mass resolution is lowered by the influence of several optical parameters such as the diameter of the orifice located after an external ion source, the beam deflection by a grid, and the charging-up voltage in an ion storage. It is found that both the charging-up effect and the beam deflection by the grid located in the two-stage ion acceleration region can be corrected in some extent by selecting a suitable mirror voltage. However, the most influential parameter is the beam diameter at an orifice. This influence on the mass resolution cannot be corrected.

1. はじめに

飛行時間質量分析計 (TOFMS) は時間アレイ方式の高感度な質量分析計である。測定可能な質量範囲は原理上無限大であり、広範囲のマスペクトルを 10^{-4} 秒オーダの短時間に測定できるなどの優れた特長がある^{1)~3)}。近年の高速デジタルエレクトロニクスの急速な発展に伴って TOFMS の高性能化が図られ、卓上サイズのものでありながら分解能 10,000 が得られるようになってきている。最近では、液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) に TOFMS を組み合わせたものが市販されている。さらに、誘導結合プラズマ (ICP) と組み合わせた ICP/TOFMS も開発されている⁴⁾。

LC/MS で用いられるエレクトロスプレー化法 (ESI) や ICP/MS で使用される ICP イオン化法は、大気圧下で試料を連続的にイオン化する技法である。この連続イオン化法と TOFMS を組み合わせる場合には、生成されたイオンを一時的に決められた空間に滞留させるためのイオン溜を設けなければならない。さらに、その中に蓄積されたイオンを短時間に排出できる機能も必要となる⁵⁾。質量分析場を掃引している磁場型質量分析計や四重極型質量分析計のイオン利用効率は 0.1 % 前後であるが、このようなイオン

溜の付加により TOFMS のイオン利用効率を数%~10% に向上できる。イオン溜として Paul 型トラップ⁶⁾、7) やリニア型 RF 四重極⁸⁾ も提案されているが、イオンの導入と排出が技術的に容易な直交加速 (orthogonal acceleration: OA) 方式が広く用いられている^{9), 10)}。

OA/TOFMS では、イオン溜を自由走行させるイオンの加速電圧は原理上できる限り低い方が望ましい¹¹⁾。しかし、イオンは空間的に拡がりやすくなる。また、ESI や ICP などの大気圧イオン化法を用いる場合には、試料イオンとともに溶媒や大気ガスあるいはプラズマ用ガス由来のイオンや中性分子が大量にイオン溜に流入するので、イオン溜を構成する平行な 2 枚の電極間に帯電電位差を発生する。この電位差がイオンの自由走行を妨げ、イオンは光軸方向に偏向される。このため、TOF 光軸方向に初期速度を与えられたイオンが再び入射位置に戻るのに要する時間は、主に 1 次収差となって飛行時間の拡がりをもたらし、いわゆるターンアラウンド効果 (turn-around effect)¹²⁾ による分解能の低下を引き起こす。

高分解能を志向した 2 次の空間収束性を満たすミラー反射型 TOFMS¹³⁾ としては、2 段加速+2 段反射型、1 段加速+2 段反射型、および 2 段加速+1 段反射型の 3 種類がある。これらの分光器には、各部の電場を一樣に保つためにイオン透過率 80% 前後の金属製グリッドが用いられている。特に反射部の段数が多くなるほどイオンのグリッド通過回数が多くなり、分光器全体のイオン透過率は低下

^{*a)} 日本電子(株) (☎196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2)
JEOL Ltd. (Musashino 3-1-2, Akishima, Tokyo 196-8558, Japan)

する。これら3種類の分光器の中でグリッドの通過回数が最も少ないのは2段加速+1段反射型である。

我々は大気圧イオン化法と組み合わせ、広い質量範囲にわたり高感度かつ高分解能を志向したOA/TOFMSの設計に当たって、ターンアラウンド効果とポストアクセル検出器^{14), 15)}を考慮した2段加速+1段反射型の分光器について、パラメータの最適化および分解能に関しての性能限界を解析的に検討した。

2. 動作原理と収差解析

2段加速部と1段反射部をもつOA/TOFMSの模式図をFig. 1に示す。外部イオン源で生成されたイオンは、オリフィス(orifice)を經由してイオン溜として機能する第1加速部に導入される。第1加速部を自由走行しているイオンの飛行方向に対して直交するパルス電圧を出射プレート(push-out plate)に印加すると、イオンは分光器の光軸方向に出射される。イオンは第2加速部で更に加速され、自由空間、反射部、自由空間、およびポストアクセル部を経て検出器に到着する。

質量(m)、電荷(qe)をもつイオンを電圧(U_0)で加速すると速度は $v_0 = \sqrt{2qeU_0/m}$ となり、距離(L)を飛行する時間は $T = L/v_0$ となる。しかし、イオンは空間的な拡がりや初期速度の拡がりをもって分布している。そのため、同一質

量のイオンであっても飛行時間に拡がり(ΔT)が生じるので、分解能(R)は式(1)で示されるようになる。

$$R = \frac{T}{2\Delta T} \quad (1)$$

2.1 ターンアラウンド効果を考慮した収束条件

イオンの空間的な拡がりや初期速度の拡がりをそれぞれ変数 k と ξ で表すと、飛行時間 $T(k, \xi)$ は飛行距離 $L(k, \xi)$ の関数として式(2)で表される。

$$T(k, \xi) = \frac{L(k, \xi)}{v_0} \quad (2)$$

Fig. 1bに示すようにオリフィスの中心を原点にとり、イオンがイオン溜を走行する方向を x 軸、分光器の光軸方向を z 軸とする。変数 k はイオンの空間的な位置のずれ(z)をグリッドG1の x 軸との間隔(d_f)で、変数 ξ はイオンの初期速度(v_z)を分光器の自由空間における速度(v_0)で、それぞれ無次元化して式(3)、式(4)のように表す。

$$k = \frac{d_f - z}{d_f} \quad (3)$$

$$\xi = \frac{v_z}{v_0} \quad (4)$$

ミラー反射型分光器では、イオンの空間的な拡がりや初期速度の拡がりが同時に収束する一般解は存在しない²⁾。しかし、イオン位置と初期速度との間に相関関係が設定できれば、同時に収束させることができる¹⁶⁾。外部イオン源で発生したイオンは、通常RFマルチポールイオンガイド^{17), 18)}によって室温レベルの運動エネルギーにクーリングされ、オリフィスに印加された引き出し電圧(U_x)で再加速され、イオン溜である第1加速部を自由飛行する。ここで、 x 軸とイオンの走行方向との角を θ 、 $x = x_f$ 位置における x 軸方向の速度成分を v_x とすれば、イオンの z 軸方向の速度成分(v_z)は式(5)で表される。

$$v_z = v_x \tan \theta = z v_x / x_f \quad (5)$$

このとき、 ξ は k の関数となり、式(6)が得られる。

$$\xi(k) = w(1 - k) \quad (6)$$

ここで $w = (d_f/x_f)(v_x/v_0)$ である。 v_x は U_x に対応する速度と考えることができるので、 $w = (d_f/x_f)\sqrt{U_x/U_0}$ となる。これらの関係からターンアラウンド効果を考慮した実効飛行距離は式(7)で表すことができる。

$$L(k, \xi(k)) = L(K, 0) - p\xi(k) \quad (7)$$

ここで、 $K = k + \xi(k)^2/\alpha_f$ 、 $p = 2d_f/\alpha_f$ 、 $\alpha_f = U_f/U_0$ である。また U_f, d_f は U_1, d_1 と比例関係 $U_f/d_f = U_1/d_1$ にある。

空間に関する収差は式(7)の級数展開により計算でき、 n 次の収差係数は $L^{(n)} = (\partial^n L(k, \xi(k))/\partial k^n)_{k=1}$ となる。1次から5次までの収差係数をTable 1に示す。1次収束条件は $L^{(1)} = 0$ 、2次収束条件は $L^{(1)} = 0$ および $L^{(2)} = 0$ から求めることができる。

2.2 2段加速+1段反射型の分光器への適用

イオンの空間的な拡がりや初期速度の拡がりとの間に式(5)の比例関係を仮定することにより、ターンアラウンド効果を考慮した2次収束条件と高次収差を導くことができた。今回、我々はこの結果をFig. 1aに示す2段加速+

Fig. 1. Schematic diagram of OA/TOFMS and its ion storage.

Table 1. Aberration Coefficients with Considering the Turn-around Effect

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial L(k, \xi(k))}{\partial k}\right)_{k=1} &= \left(\frac{\partial L(K, 0)}{\partial K}\right)_{K=1} + pw \\
\left(\frac{\partial^2 L(k, \xi(k))}{\partial k^2}\right)_{k=1} &= \left(\frac{\partial^2 L(K, 0)}{\partial K^2}\right)_{K=1} + \frac{2w^2}{\alpha_f} \left(\frac{\partial L(K, 0)}{\partial K}\right)_{K=1} \\
\left(\frac{\partial^3 L(k, \xi(k))}{\partial k^3}\right)_{k=1} &= \left(\frac{\partial^3 L(K, 0)}{\partial K^3}\right)_{K=1} + \frac{6w^2}{\alpha_f} \left(\frac{\partial^2 L(K, 0)}{\partial K^2}\right)_{K=1} \\
\left(\frac{\partial^4 L(k, \xi(k))}{\partial k^4}\right)_{k=1} &= \left(\frac{\partial^4 L(K, 0)}{\partial K^4}\right)_{K=1} + \frac{12w^2}{\alpha_f} \left(\frac{\partial^3 L(K, 0)}{\partial K^3}\right)_{K=1} + \frac{12w^4}{\alpha_f^2} \left(\frac{\partial^2 L(K, 0)}{\partial K^2}\right)_{K=1} \\
\left(\frac{\partial^5 L(k, \xi(k))}{\partial k^5}\right)_{k=1} &= \left(\frac{\partial^5 L(K, 0)}{\partial K^5}\right)_{K=1} + \frac{20w^2}{\alpha_f} \left(\frac{\partial^4 L(K, 0)}{\partial K^4}\right)_{K=1} + \frac{60w^4}{\alpha_f^2} \left(\frac{\partial^3 L(K, 0)}{\partial K^3}\right)_{K=1}
\end{aligned}$$

1 段反射型にポストアクセル検出器も考慮した分光器に対して適用した。このときの実効飛行距離 $L(k, 0)$ は式 (8) で表される。

$$\begin{aligned}
L(k, 0) &= \frac{2d_f}{\alpha_f} \sqrt{k\alpha_f} + \frac{2d_2(\sqrt{k\alpha_f + \alpha_2} - \sqrt{k\alpha_f})}{\alpha_2} \\
&+ \frac{d_3}{\sqrt{k\alpha_f + \alpha_2}} + \frac{4d_4\sqrt{k\alpha_f + \alpha_2}}{\alpha_4} \\
&+ \frac{2d_5(\sqrt{k\alpha_f + \alpha_2 + \alpha_5} - \sqrt{k\alpha_f + \alpha_2})}{\alpha_5} \quad (8)
\end{aligned}$$

ここで、分光器の各部の距離を d_i ($i=f, 1, 2, 3, 4, 5$)、対応する電圧を U_i 、イオンの加速電圧 $U_0 = U_f + U_2$ で無次元化したポテンシャルを $\alpha_i = U_i/U_0$ とした。式 (8) を式 (7) に代入し、 $L^{(1)}=0, L^{(2)}=0$ の条件から式 (9) が導かれる。ここで $x = \sqrt{\alpha_f}$ である。

$$\begin{aligned}
f(x) &= (x^2 - 1) \left\{ \left(d_3 + \frac{d_5}{(1 + \alpha_5)^{3/2}} \right) x^8 + (d_f + d_2) x^5 \right. \\
&\quad \left. + 2d_f w x^4 - d_f x^3 - 8d_f w^3 \right\} \quad (9)
\end{aligned}$$

この方程式 $f(x)=0$ を満足する $0 < x < 1$ の実根は一義的に得られる。 $x = \sqrt{\alpha_f}$ から $\alpha_1 = \alpha_f d_1/d_f$, $\alpha_2 = 1 - \alpha_f$ が計算でき、 α_4 は式 (10) から得られる。

$$\begin{aligned}
\alpha_4 &= -2d_4\alpha_f / \left\{ \frac{d_f}{\alpha_f^{1/2}} + \frac{d_2(\alpha_f - \alpha_f^{1/2})}{\alpha_2} - \frac{d_3\alpha_f}{2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{d_5\alpha_f}{\alpha_5} \left(\frac{1}{(1 + \alpha_5)^{1/2}} - 1 \right) + \frac{2d_f w}{\alpha_f} \right\} \quad (10)
\end{aligned}$$

式 (9) に所望の U_0 と U_5 を与えれば、2 次収束条件の電圧 $U_1 = \alpha_1 U_0$, $U_2 = \alpha_2 U_0$ が、式 (10) から $U_4 = \alpha_4 U_0$ が得られる。

3. 結果と考察

2 段加速 + 1 段反射型の OA/TOFMS について、ターンアラウンド効果を考慮した 2 次収束条件と高次収差を導いた。導出した式を用いて、スペクトルのシミュレーションを行い、卓上サイズの分光器における光学パラメータの最適化と期待できる分解能を評価した。なお、分解能は半値幅 (FWHM: full width at half maximum) で評価した。

3.1 光学パラメータの選定

TOFMS では飛行距離を長くするほど高い分解能が得られる。今回は卓上サイズとして $d_3 = 1,000$ mm とし、実

Table 2. Optical Parameters of OA/TOFMS Used for Spectrum Simulations

TOFMS parameters	Ion storage parameters
$d_1 = 10$ mm	$x_f = 100$ mm
$d_f = 5$ mm	$x_w = 40$ mm at $x=80-120$ mm
$d_2 = 70$ mm	$2s_0 = 3.2$ mm at $x=80$ mm
$d_3 = 1,000$ mm	$U_x = 20$ V
$d_4 = 250$ mm	
$d_5 = 0$ mm	
$U_0 = 5,000$ V	
$U_5 = 0$ V	

効飛行距離 $L=2$ m 未満の分光器をモデルに議論する。加速部の距離 (d_1, d_2) を短かくとれば、高次収差が増大してスペクトルの裾が広がる。しかし、第 1 加速部の電圧が高くなるためターンアラウンド時間が短縮されて、半値幅での分解能は向上する。ただし、出射プレートに印加する 10 ns オーダの高速ライズタイムを有する市販のパルス電源の電圧振幅は 1 kV 程度が上限であり、これが d_1, d_2 を制限する。オリフィス位置 (x_f) を長くとると入射イオンの開き角 (θ) はスリット幅 ($2s_0$) で制限されて分解能は向上するが、イオンの利用効率は低下する。分光器の加速電圧 (U_0) を高くすると、第 1 加速部における放電の問題が新たに生じる。これらの規制条件を考慮して Table 2 に示す光学パラメータを選択した。

3.2 ターンアラウンド効果の影響

ターンアラウンド効果を考慮した 2 次収束条件 ($\xi \neq 0$) から計算した加速部と反射部の電圧および収差係数を Table 3 に示す。比較のために $\xi=0$ としてターンアラウンド効果を無視した 2 次収束条件の結果も示した。 $\xi \neq 0$ における反射場の電圧 (U_4) は $\xi=0$ のときよりも約 3% 高くなり、主に一次収差に現れるターンアラウンド効果を打ち消している。一方、 $\xi \neq 0$ の加速部の電圧 U_1 と U_2 は共に 0.1%, 0.01% 低下している。これは、(7) 式に基づいて最初 $k > 1$ ($z < 0$) に位置したイオンがターンアラウンド時間のハーフウェイを終了した時点で $v_z = 0$ となる $K = k + \xi(k)^2/\alpha_f$ の位置へシフトすること、その間に $k < 1$ ($z > 0$) に位置するイオンの v_z が増加することによって、増大する 2 次収差を打ち消しているためである。Table 1 に示した式からも明らかのように、ターンアラウンド効果による高次収差の分解能への影響は小さく、無視できるといえ

Table 3. Calculation Results of Second Order Space Focusing

Focusing condition	$\xi \neq 0$	$\xi = 0$
Focusing voltages (Volt) ^a		
U_1	564.66	565.34
U_f	282.33	282.67
U_2	4,717.7	4,717.3
U_4	7,033.1	6,832.8
Aberration coefficients ^b		
L^c	1,866.1	1,886.9
$L^{(1)}/1!$	0	0.5594
$L^{(2)}/2!$	0	0.0000
$L^{(3)}/3!$	0.3799	0.3769
$L^{(4)}/4!$	-0.2639	-0.2620
$L^{(5)}/5!$	0.1863	0.1849

^a Focusing voltages are calculated with optical parameters shown in Table 2.

^b $L^{(n)}$ is calculated on a condition of $\xi \neq 0$.

^c Effective flight path (mm).

Fig. 2. Simulated spectra of second order focusing with considering the turn-around effect (real lines) and without it (dotted lines).

る。

Table 2 と Table 3 の光学パラメータを用いて、ターンアラウンド効果を考慮した条件 ($\xi \neq 0$) とターンアラウンド効果を見逃した条件 ($\xi = 0$) で計算したスペクトルを Fig. 2 に示す。このとき、イオンはオリフィスの中心の一点 ($x=0, z=0$) から放出され、スリット $2s_0$ を通過したイオンの分布がスリット幅に対して 3σ のガウス分布をもつと仮定した。また、 $x=x_f$ 上に分布したイオンのみに限定して計算した。 $\xi=0$ の条件における分解能は 5,800 であるが、 $\xi \neq 0$ の条件での分解能は 445,000 となり著しく改善されている。しかし、このように高い分解能は実際の分光器では得られない。この要因について、卓上サイズの OA/TOFMS に期待される分解能 10,000 を前提にして以下検証する。

3.3 分解能を支配する要因

3.3.1 イオン溜の長さの影響 ターンアラウンド効果を考慮した 2 次収束条件は、 $x=x_f$ 上に分布したイオンに

Fig. 3. Influence of a push-out plate length (x_w): three spectra shown by dotted lines are obtained from ions located at $x=x_f$ (a), $x_f-x_w/2$ (b), and $x_f+x_w/2$ (c), respectively; a spectrum shown by a real line is obtained from ions distributing between the full length of $x_w=40$ mm.

Fig. 4. Influence of orifice diameters ($2r_0$): three spectra shown by dotted lines are obtained from ions injected at orifice positions of $z=0$ (a), $-r_0$ (b), $+r_0$ (c), respectively; a spectrum shown by a real line is obtained from ions injected with the full diameter of orifice ($2r_0$).

対してのみ成立している。OA/TOFMS ではイオンの利用効率は出射プレート長に比例する。いま、出射プレート長を $x_w=40$ mm とし、 x_f を中心に $\pm x_w/2=20$ mm の幅に分布したイオンによるスペクトルを Fig. 3 に示す。スペクトルの分解能は 183,000 となり、Fig. 1 に比べ半分以下に低下した。しかし、依然として高い分解能を示すことから出射プレート長の分解能への影響は小さいといえる。

3.3.2 オリフィス径の影響 Fig. 2 および Fig. 3 のスペクトルは、オリフィス上の一点 ($x=0, z=0$) から放出されたイオンのみを対象に計算した。しかし、オリフィス径 ($2r_0$) はイオンガイドからイオンを取り出すために、有限の大きさをもっている。 $2r_0$ のすべての点から放出されるイオンの拡がりや分布は、原点 ($x=0, z=0$) と同じであると仮定し、 $2r_0=0.5$ mm, $x_w=40$ mm として計算したスペクトルを Fig. 4 に示す。スペクトルの分解能は 16,900 とな

Fig. 5. Spectral resolution vs. orifice diameters ($2r_0$).

り、Fig. 3 に比べ 1/10 以下に低下した。これは $2r_0$ 内の異なる z 位置から放出されたイオンに異なる d_f を与えることに対応するので、 $2r_0$ が大きくなるにつれて 1 次収差が大きくなり、分解能は低下することになる。オリフィス径と分解能の関係を Fig. 5 に示した。分解能 10,000 を得るためには、 $2r_0 \leq 0.8$ mm に制限する必要があることがわかる。

3.3.3 グリッドの影響 2 段反射部をもつ TOFMS において、グリッドの分解能に及ぼす影響はすでに議論されている^{16), 19)}。今回、2 段加速+1 段反射型 TOFMS におけるグリッドの影響について、Bergman らの方法¹⁹⁾を用いて検討した。TOFMS 光軸方向の速度成分 (v_z) に対して垂直な速度成分の変化量 (Δv_x) は、式 (11) で表される。

$$\Delta v_x = \frac{\Delta E q e}{2 m v_z} \left(x - \frac{a}{2} \right) \quad (11)$$

ここで、 ΔE はグリッド両側の電場強度の差、 m はイオン質量、 $q e$ は電荷、 a はグリッドの間隔、 x はグリッドからの距離である。 Δv_x は v_z に逆比例するので、イオンの速度が小さいほどグリッドの影響が大きくなる。Fig. 1 の分光器において、グリッド G2, G3, G4 を通過するイオンは最高速度である自由空間の速度 (v_0) をもつ。したがって、イオンが加速途中で v_0 より小さい速度となるグリッド G1 が分解能に最も大きい影響を与える。G1 によって発生するイオンの z 軸方向のエネルギー変化を第 1 加速部におけるイオンの初期位置のずれ (Δz) に換算した。Table 3 に示した電圧およびグリッド間隔 0.254 mm (100 line/inch Grid) を用いたとき、 $\Delta z = 0.00327$ mm となる。この値から、グリッド G1 が分解能に与える影響は $2r_0 = 0.8$ mm としたときのオリフィス径の影響と比較して無視できる量といえる。

3.3.4 帯電の影響 荷電粒子を扱う分光器にとって最も厄介な問題は帯電の影響である。特に大気圧イオン化法を用いた場合、第 1 加速部を構成する 2 枚の平行な電極が帯電すると微少の電位差 (U_c) が z 方向に発生する。この U_c による電場は、第 1 加速部を低速で自由走行しているイオンを z 方向に加速し、式 (5) で規定した v_z と z の比例関係を崩す。

Fig. 6. Simulated spectra with and without charging-up voltage difference (U_c) occurring in the ion storage. These three are calculated under the conditions of $U_c = 0$ and $x_f = 100$ mm (a), $U_c = 0.2$ V and $x_f = 100$ mm (b), and $U_c = 0.2$ V and $x_f = 72$ mm (c), respectively.

Table 4. Second Order Focusing Voltages vs. Virtual Orifice Positions (x_f)^a

x_f	U_1	U_f	U_2	U_4	L
50	564.03	282.01	4,718.0	7,245.7	1,845.3
75	564.44	282.22	4,717.8	7,102.6	1,859.2
100	564.66	282.33	4,717.7	7,033.1	1,866.1
125	564.79	282.40	4,717.6	6,992.1	1,870.3
150	564.88	282.44	4,717.6	6,965.0	1,873.1

^a Focusing voltages are calculated with optical parameters shown in Table 2.

OA/TOFMS では、出射プレートに U_1 を印加したときに形成される一様な電場領域のみを使用して、その中に存在するイオンのみを分光器に出射する。イオン溜の有効長 $x_w = 40$ mm の両端に $2d_1 = 20$ mm をとり、出射プレートとグリッド G1 の電極の全長を 80 mm とした。この電極間に一様に U_c が発生したと仮定して計算したスペクトルを Fig. 6 に示す。 $U_c = 0$ のとき対称で分解能 16,900 のスペクトル (a) が、 $U_c = 0.2$ V では非対称なスペクトル (b) になり、分解能は 7,100 になった。

しかし、 U_c の発生を前提とした 2 次収束条件を与えれば、分解能を改善できる可能性がある。式 (5) から仮想のオリフィス位置 x_f を逆算し $x_f = 72$ mm の新たな 2 次収束条件を与えて計算したスペクトル (c) は、非対称な形状も改善されて、分解能は 9,000 まで回復した。いろいろな x_f に対する 2 次収束条件を Table 4 に示す。 U_c が大きくなるほどターンアラウンド効果は大きくなり、 U_c の発生によって低下した分解能は U_4 を更新することによってある程度まで補償できるといえる。

3.3.5 ポストアクセル検出器の影響 加速部で $q e U_0$ の運動エネルギーに加速されたイオンは自由空間を飛行して検出器に到着する。イオン検出器近傍で $q e U_0$ の n 倍の電圧を与えて再加速すれば、2 次電子増倍管を使用したイオン検出器でも高質量イオンの高感度検出が可能になる。ポストアクセル部の空間 $d_5 = 10$ mm とし式 (9), (10) から求めた各部の電圧を Table 5 に示す。ポストアクセル部を考慮したときの 2 次収束条件も U_1 , U_2 , および U_4 の電圧パラメータを更新することによって回復できることがわ

Table 5. Second Order Focusing Voltages vs. Post-Accelerating Voltages^a

U_5	U_1	U_f	U_2	U_4	L
0 ^b	563.96	281.98	4,718.0	6,945.9	1,885.1
5,000	564.41	282.21	4,717.8	6,979.4	1,879.9
10,000	564.52	282.26	4,717.7	6,993.6	1,877.5
15,000	564.57	282.29	4,717.7	7,001.6	1,876.0
20,000	564.60	282.30	4,717.7	7,006.8	1,875.0

^a Focusing voltages are calculated with optical parameters shown in Table 2 and at $d_5=10$ mm.

^b Focusing voltages are calculated on conditions of $d_3=1,010$ mm and $d_5=0$.

かる。

4. ま と め

連続イオン化法と組み合わせた OA/TOFMS は、イオンの検出効率が 10% オーダーに達する高感度のタイムアレイ式 MS である。しかし、イオンは数十 V 程度の低い電圧でイオン溜めに導入しなければならないこと、入手可能な高圧パルス電源の電圧振幅は 1 kV 以下であること、放電防止のために分光器のイオン加速電圧を高くできないことなどの設計上の制約がある。このような観点から、分光系の最適化にはターンアラウンド効果の考慮が不可欠である。我々は、高感度を目的として 2 段加速+1 段反射型の分光器を選択し、これにポストアクセル機能も加味した OA/TOFMS の収束条件を解析的に導出し、実際の分光器で直面する問題について検討した。分解能 10,000 を目標とした卓上型 OA/TOFMS では、イオン溜の長さでグリッドの影響は小さく、分解能を支配する最大の要因はオリフィス径であることがわかった。さらに、イオン溜である第 1 加速部の電極間にわずかな帯電電位差が発生すると、1 次の空間収束性が崩れ、分解能が低下する。これは、反射場の電圧を帯電電位差から逆算した値に更新することによってある程度補償できることがわかった。

2 段加速+2 段反射型の分光器における 2 段反射部のグリッドが分解能に及ぼす影響は、今回検討した 2 段加速+1 段反射型の分光器を用いれば解消できる。このとき、2 段加速部のグリッドが分解能に影響を与えるが、その影響はオリフィス径の影響に比べて無視できる量であった。このように大気圧イオン化法と組み合わせた 2 段加速+1 段反射型の OA/TOFMS は、イオン透過率のみならず分解能の観点からも有効かつ高性能が期待できる。

謝 辞 本研究をまとめるに当たり東京工業大学の長倉繁麿名誉教授に多くの技術的な助言をいただきました。また、筆者の一人(加藤)は、本研究を支援していただいた東京農工大学大学院 BASE の中田宗隆教授に感謝いたします。

文 献

- 1) W. E. Stephens, *Phys. Rev.*, **69**, 691 (1946).
- 2) S. Hayakawa, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **41**, 121 (1993).
- 3) R. J. Cotter, "Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research," American Chemical Society, Washington, D. C. (1997).
- 4) D. P. Myers and G. M. Hieftje, Proceedings of the 41st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, p. 954 (1993).
- 5) G. E. Yefchak, C. G. Enke, and J. F. Holland, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **87**, 313 (1989).
- 6) V. W. Paul and H. Steinwedel, *Z. Naturforsch.*, **8a**, 448 (1953).
- 7) S. M. Michael, M. Chien, and D. M. Lubman, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 4277 (1992).
- 8) J. D. Prestage, G. J. Dick, and L. Maleki, *J. Appl. Phys.*, **66**, 1013 (1989).
- 9) A. F. Dodonov, I. V. Chernushevich, and V. V. Laiko, Proceedings of 12th International Mass Spectrometry Conference, p. 153 (1991).
- 10) J. G. Boyle and C. M. Whitehouse, *Anal. Chem.*, **64**, 2084 (1992).
- 11) J. H. J. Dawson and M. Guilhaus, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **3**, 155 (1989).
- 12) W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 1150 (1955).
- 13) V. I. Karataev, B. A. Mamyrin, and D. V. Shmikk, *Zh. Tekh. Fiz.*, **41**, 1498 (1971).
- 14) L. A. Dietz and J. C. Sheffield, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4361 (1975).
- 15) R. J. Beuhler and L. Friedman, *Nucl. Instrum. Methods*, **170**, 309 (1980).
- 16) V. V. Laiko and A. F. Dodonov, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **8**, 720 (1994).
- 17) R. E. March and R. J. Hughes, "Quadrupole Storage Mass Spectrometry," Wiley, New York (1989).
- 18) A. N. Krutchinsky, A. V. Loboda, V. L. Spicer, R. Dworschak, W. Ens, and K. G. Standing, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **12**, 508 (1998).
- 19) T. Bergman, T. P. Martin and H. Schaber, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 347 (1989).

Keywords: Time-of-flight mass spectrometer, Orthogonal acceleration, Turn-around effect, Space focusing