REGULAR PAPER

飛行時間型質量分析計のイオン源として
用いるイオントラップの開発Development of an Ion Trap for an Ion Source of a
Time-of-Flight Mass Spectrometer公文代康祐^{*a)}・豊田岐聡^{a)}・岩本賢一^{b)}・奥村大輔^{a)}
石原盛男^{a)}・木村正廣^{c)}・交久瀬五雄^{a)}Kousuke KUMONDAI, Michisato TOYODA, Kenichi IWAMOTO, Daisuke OKUMURA,
Morio ISHIHARA, Masahiro KIMURA, and Itsuo KATAKUSE

(Received May 25, 2002; Accepted August 26, 2002)

We have constructed a new apparatus which is suitable for investigating ion-molecular reactions, by combining a laboratory-made cylindrical ion trap with a time-of-flight (TOF) mass spectrometer. The cylindrical ion trap electrodes were not a mass analyzer but a reaction cell and an ion source of a mass spectrometer. The TOF mass spectrometer, developed at Osaka University, has four electric sector electrodes and can give enough mass resolution to determine reaction products with high accuracy. Several electric circuits, RF power amplifier and high voltage switch circuit, designed for ion storage and ejection are also described. As tests we have measured TOF spectra of xenon ions and iodine ions. We have observed ion-molecular reactions of iodine ions in iodine vapor. Ions created by electron ionization were stored in the ion trap up to a few seconds. While they were stored, they react with background gas. After certain storage periods, ions were ejected into the analyzing part by pulse voltage and then mass resolved. Acquired mass resolutions ($m/\Delta m$) were about 650 and 500 for xenon and iodine, respectively. The data for iodine indicated that trimer ions I_3^+ comparable in amount to I_2^+ were produced through the reaction of I_2^+ ions with neutral I_2 molecules.

1. はじめに

イオントラップはイオンを真空中に孤立状態で長時間蓄積できるという機能や、装置が小型で軽量であるという特徴があり、さまざまな分野で広く利用されている。特にイオン-分子反応の分野では、反応の時間変化を直接観測できるというメリットからその有用性は高く、多くの研究で利用されている¹⁾。

イオントラップは原理上、それ自身に質量選択性があるので単独で質量分析を行うことが可能であり、市販されて

いる多くの装置ではこの方法を採用している¹⁾。この場合、内部に蓄積したイオン群を質量の小さい(大きい)ものから順次排出して質量分析する。しかし、イオンの排出される方向が一方方向ではないので感度に問題がある。また、質量分解能を高くするためには双曲面場を形成する必要がある。そのためにはトラップ電極を正確な双曲面に加工することが要求され、高度な製作技術を要する。

他方、ある質量範囲のイオン群をすべて蓄積し、蓄積しているイオン群をパルス的に一斉に出射することで飛行時間型質量分析計のイオン源として用いることも可能である。この場合、イオントラップはイオン群を蓄積するためだけに使用するので正確な双曲面場を形成する必要がなく、製作が容易な円筒電極による近似的な場で十分である。イオントラップ自身で質量分析を行う場合、イオンは両方のエンドキャップ電極に向かって排出されるため蓄積されたイオンの半分程度しか検出器に入射しない。これに対し、飛行時間型質量分析計との組合せではすべてのイオンを一方方向に排出するので感度が向上する。このタイプの装置としては、直線型の飛行時間型質量分析計と組合せた装置²⁾や、イオンミラーを用いた飛行時間型質量分析計と組合せた装置³⁾がある。イオントラップのメリットであるイオンの蓄積と飛行時間型質量分析計のメリットである感

^{*a)} 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 (☎560-0043 豊中市待兼山町 1-16)

Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University (1-16 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan)

^{b)} 大阪府立大学総合科学部物質科学科 (☎599-8531 堺市学園町 1-1)

Department of Material Sciences, College of Integrated Arts and Sciences, Osaka Prefecture University (1-1 Gakuen, Sakai, Osaka 599-8531, Japan)

^{c)} 高知工科大学知能機械システム工学科 (☎782-8502 高知県土佐山田町宮ノ口 185)

Department of Intelligent Mechanical Systems Engineering, Kochi University of Technology (185 Miyanoguchi, Tosayamada, Kochi 782-8502, Japan)

度の高さを併せ持ち、このタイプの装置は今後の発展が期待されている。

当研究グループでは過去にイオントラップと直線型の飛行時間型質量分析計を組合せ、色素分子イオンの光解離反応を観測した⁴⁾。しかし、質量分解能が低かったため、解離生成物を同定することができなかった。複雑な反応生成物を正確に決定するためには高い質量分解能が必要となる。そこで今回、直線型の代わりに大阪大学で過去に開発された6重収束飛行時間型質量分析計⁵⁾を用いてイオントラップ/飛行時間型質量分析計を製作し、性能評価のためヨウ素、キセノンについて測定を行ったのでその概要と結果を報告する。

2. 装置の概要

2.1 イオントラップ

製作したイオントラップ (Fig. 1) は円筒形のリング電極 (内径 20 mm, 外径 40 mm, 厚さ 9 mm) と2枚の円板形エンドキャップ電極 (直径 40 mm, 厚さ 3 mm) で構成される。組み込んだチャンバー内のスペースや、蓄積する質量範囲 ($m/z=10\sim500$ 程度), 印加する高周波電圧 (100 V $\sim$ 1 kV, 500 kHz $\sim$ 1 MHz 程度) から、このサイズとした。イオントラップのスタビリティ・ダイヤグラムは双曲面と円筒型でほとんど変わらないことが報告されており¹⁾, イオンの蓄積のみに使用する場合は製作が容易な円

Fig. 1. Photograph and schematic drawing of the ion trap and electron ionization system. V_F , V_A , and V_S indicate a floating voltage for two-stage acceleration, ion accelerating voltage and shutter voltage, respectively.

筒形で十分である。エンドキャップ電極中心にはイオン出射用の穴 (直径 2 mm) があいており、リング電極にはイオン化用電子線を導入するための穴 (直径 3 mm) があいている。また、イオン化用電子線を遮蔽するためのシャッター電極を取り付けた。電子線を通すことでリング電極内部の試料ガスをイオン化し、一定時間イオンを蓄積した後、分析部の反対側にあるエンドキャップ電極に高圧のパルス電圧を印加することでイオンを分析部に射出し、質量分析する。

2.2 分析部

反応生成物を正確に決定するには高い質量分解能が必要となる。例えば $m/z=500$ のイオンとその水素付加物を区別するには最低 500 の質量分解能が要求される。大阪大学で開発された扇形電場を用いた6重収束飛行時間型質量分析計⁵⁾は過去に電子イオン化型イオン源との組合せでキセノンをサンプルとして質量分解能 730 を達成しており⁵⁾, 要求する質量分解能を満たしているため、分析部に採用した。この質量分析計の分析部は四つのトロイダル電場 (円筒電場とマツダプレート⁶⁾の組合せで代用) から構成され、直径 41 cm の真空チャンバーに収まるサイズながら 1.7 m の飛行距離を実現している。また、6重収束 (エネルギーとイオン軌道に対して横方向の位置と角度についての時間収束, 横方向の角度とエネルギー, 縦方向の角度に対する空間収束) を満足しているため、高い質量分解能が得られるという特徴がある。Fig. 2 はこの装置にイオントラップを取り付けた概略図である。

2.3 高周波回路

先に述べたように、この装置では 100 V $\sim$ 1 kV, 500 kHz $\sim$ 1 MHz 程度の高周波 (RF) 電圧が必要となる。RF 電圧は波形発生器 (1940, エヌエフ回路設計ブロック (株)) からの出力を自作の RF アンプ (Fig. 3) で増幅した後、空芯トランス、共振回路 (Fig. 4) を通してリング電極に印加した。RF アンプは市販品もあるが、これらは使用帯域が広く、大部分が A 級, あるいは B 級アンプである。

Fig. 2. Schematic drawing of the ion trap/TOF mass spectrometer.

Fig. 3. Circuit diagram of the RF amplifier.

本装置では広い帯域を必要とせず、またリニアアンプである必要もないため 100 W クラスの C 級アンプで十分である。価格の面からも性能面からも市販品を購入する必要性は低いと考え、自作した。この回路系の概要を以下に述べる。

波形発生器からの信号を OP アンプで 2 倍に昇圧した後、パワー MOS FET コンプリメンタリソースフォロウ (2SK2221, 2SJ352) で電流ブーストし、伝送線トランスで 3 倍に昇圧する。さらにソースフォロウで電流ブーストして、最終段で伝送線トランスを用いて 2 倍に昇圧し、出力とする。このアンプの 500 kHz~1.5 MHz での電圧増幅率は、約 12 倍である。

アンプからの出力を自作の空芯トランス、共振回路 (Fig. 4) に入力し、アンプによる波形の歪みを取り除いた後、リング電極に印加する。この回路はコイル (1 次側 3 turn, 2 次側 50 turn, 直径 75 mm の空芯コイル) とバリコン (最大 50 pF) からなり、バリコンを調整して共振状態で使用する。なお、この回路では出力電圧の極大が共振

状態のほかにもう一つ存在し⁷⁾、その場合はインピーダンスが無限大にならず、アンプに負担がかかるため、入力信号と出力信号をオシロスコープで同時にモニターすることで共振状態になっていることを確認して使用した。この共振回路を通した後の電圧増幅率は、約 200 倍である。

2.4 パルス発生回路、スイッチ回路

飛行時間型質量分析計ではイオンが受ける加速電圧の変動が質量分解能に大きな影響を与える。例えば分析部に向かってトラップ電極内部を飛行中のイオンが、各測定のために異なる位相の RF 電圧により加減速されると、同じ質量電荷比のイオンでも獲得するエネルギーにばらつきが生ずる。その結果、信号の加算平均をとったときにピークの時間幅が広がり、質量分解能が低下する。これを防ぐ方法には、常に決まった RF 電圧の位相でパルス電圧を印加する⁸⁾、パルス電圧を印加する際に RF 電圧を止める⁹⁾、またはこの二つを組合せる¹⁰⁾ といった方式がある。今回は MOS FET (2SK1317, 2SJ181) を用いたスイッチ回路 (Fig. 4 下部) を共振回路とリング電極の間に挿入するこ

Fig. 4. Circuit diagram of the resonance circuit and RF switch.

Fig. 5. Circuit diagram of the high voltage switch.

とにより、イオン出射用パルス電圧を印加する際に RF 電圧を止める方法を採用した。

イオンが加速される際の空間的広がりによる飛行時間の広がりを抑えるため、イオンの加速には 2 段階加速法¹¹⁾を採用した。これはイオンを 2 段階の電場勾配によって加速し、初期位置が異なることによる飛行時間の違いを検出器

の位置で収束させる方法であり、トラップ電極内で空間的に広がったイオン群を加速するためには有効な手段である。なお、6重収束飛行時間型質量分析計ではメインスリットの位置で空間的な広がりによる飛行時間の広がりを収束させれば検出器でも収束するように設計されているため、加速電圧は計算上、メインスリットで収束する値とし

た。

6 重収束飛行時間型質量分析計におけるイオン出射用パルス電圧は 500 V 程度、電子線遮蔽用のパルス電圧は 300 V 程度が必要であり、パルスの立ち上がり時間がともに 100 ns 以下であることが要求される。これらの電圧を発生させるため、それぞれに電圧スイッチング回路 (Fig. 5) を自作した。この回路は MOS FET (2SK1317) を用いたプッシュプル形スイッチで、+HV と -HV の間で電位を切り替えることができる。また、フォトカプラで入出力が電氣的に絶縁されているため、回路全体をフロート電位にする必要がない。非常に安価に製作できるのも大きなメリットである。パルスの立ち上がり時間は約 100 ns であった。検出器はマイクロチャンネルプレート (F4655-10, 浜松ホトニクス(株)) を使用した。出力信号はデジタルオシロスコープ (LC564A, レクロイ・ジャパン(株)) により加算平均をとり、PC に取り込んだ。測定の各タイミングはパルスジェネレータ (555-8cG, セキテック(株)) でコントロールした。測定のタイムチャートを Fig. 6 に示す。

3. 実験

製作した装置でイオン-分子反応の観測が可能であることを確認するため、ヨウ素を試料として測定を行った。また、装置の質量分解能を調べるため、キセノンを試料とした測定も行った。試料はリークバルブを通して真空チャンパー内に導入した。

3.1 ヨウ素の測定

ヨウ素の観測におけるバックグラウンドの真空度は 9×10^{-5} Pa, ガス導入時の真空度は 7×10^{-4} Pa であった。イオン化用電子のフィラメント-シャッター間での加速エネルギーは 160 eV, 電子線を導入している時間 (以後、イオン化時間という) はトラップ内部のイオン量が最大となった 0.2 s とした。イオン閉じ込め用 RF 電圧は 800 V_{p-p}, 周波数は 750 kHz である。イオントラップと電子銃の 2 段加速用フロート電圧 (Fig. 1 の V_F) は 800 V, イオン出射用パルス電圧 (Fig. 1 の V_A) は 580 V であり、デジタルオシロスコープで 50 回の加算平均をとり、1 回の測定とした。電子線の遮蔽開始からイオン出射までの時間 (以

Fig. 6. Time chart of a measurement.

後、蓄積時間と呼ぶ) は 0 s, 0.5 s, 3.0 s とした。

3.2 キセノンの測定

キセノンの観測におけるバックグラウンドの真空度は 1×10^{-4} Pa, ガス導入時の真空度は 8×10^{-3} Pa であった。イオン化用電子のフィラメント-シャッター間での加速エネルギーは 160 eV, イオン化時間は 0.2 s, イオン閉じ込め用 RF 電圧は 680 V_{p-p}, 周波数は 750 kHz とした。イオントラップと電子銃のフロート電圧は 800 V, イオン出射用パルス電圧は 580 V であり、デジタルオシロスコープで 3,000 回の加算平均をとり、1 回の測定とした。イオンの蓄積時間は 0 s, 1 ms, 5 ms とした。

4. 結果と考察

4.1 ヨウ素の測定

上記の条件で測定したヨウ素イオンの飛行時間スペクトルを Fig. 7 に示す。蓄積時間が 0 s のときの I_2^+ のイオン強度が 1 になるように規格化している。Fig. 7(a) は蓄積時間が 0 s のときの飛行時間スペクトル, (b) は 0.5 s, (c) は 3.0 s 蓄積したときの飛行時間スペクトルである。この測定での質量分解能は I_2^+ のピークで 500 (FWHM) であった。

Fig. 7(b) からわかるように、0.5 s 蓄積したときのイオン強度は 60% 程度に減少している。また、図からわかるように、蓄積中にイオン-分子反応によりトライマイイオ

Fig. 7. TOF spectra of iodine obtained from several different storage time of (a) 0 s, (b) 0.5 s, (c) 3.0 s.

Fig. 8. TOF spectra of xenon obtained from several different storage time of (a) 0 s, (b) 1 ms, (c) 5 ms.

ン (I_3^+) が生成している。これは

の反応によって生成したものである。この反応は Hogness ら¹²⁾, Henglein ら¹³⁾ によって報告されているが、イオントラップを用いた実験でも同様の反応が起こっていることが確認できた。しかし、Hogness, Henglein らの研究とは実験条件が大きく異なり、得られる反応断面積、反応速度定数などを単純に比較することはできない。

4.2 キセノンの測定

上記の条件で測定したキセノンの飛行時間スペクトルを Fig. 8 に示す。なお、蓄積時間が 0 s のときの $^{132}\text{Xe}^+$ のイオン強度が 1 になるように規格化している。Fig. 8(a) は蓄積時間が 0 s のとき、(b) は 1 ms 蓄積したとき、(c) は 5 ms 蓄積したときの飛行時間スペクトルである。この測定での質量分解能は $^{129}\text{Xe}^+$ のピークで 650 (FWHM) であり、過去の測定で得られた値 (730) とほぼ同等の性能が得られた。

Fig. 8(b) からわかるように、1 ms 蓄積したときのイオン強度は 25% 程度に減少している。キセノンはヨウ素に比べてイオン化ポテンシャルが高い (I_2 : 9.4 eV, Xe: 12.1 eV) ため、残留ガスとの電荷移行の断面積が大きく、速く強度が減少したと思われる。

5. ま と め

イオン-分子反応の研究に適したイオントラップ/飛行時間型質量分析計を製作した。質量分解能はキセノンを試料とした測定で 650, ヨウ素を試料として行った測定で 500 であった。ヨウ素を試料とした測定において、蓄積中に起こるイオン-分子反応を観測することができた。以上の実験結果から今回製作した装置はイオン-分子反応の研究に十分な性能が得られることが確認できた。

また、衝突緩衝ガスや試料ガスの導入を容易にするため、差動排気可能なイオントラップ用チャンバーを製作中である。外部イオン源を取り付けるスペースも確保してあるので、生成したイオンのトラップ電極内への打ち込みも可能になる。これらの改良によってさまざまなイオン種におけるイオン-分子反応研究が可能になる。

文 献

- 1) R. E. March and R. J. Hughes, "Quadrupole Storage Mass Spectrometry," Wiley, New York (1989).
- 2) R. W. Purves and L. Li, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **8**, 1085 (1997).
- 3) V. M. Doroshenko and R. J. Cotter, *J. Mass Spectrom.*, **33**, 305 (1998).
- 4) M. Toyoda, M. Kimura, and T. Matsuo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 1321 (1997).
- 5) T. Sakurai, Y. Fujita, T. Matsuo, H. Matsuda, I. Katakuse, and K. Miseki, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **66**, 283 (1985).
- 6) H. Matsuda, *Rev. Sci. Instrum.*, **32**, 850 (1961).
- 7) K. Kumondai, M. Toyoda, M. Ishihara, and I. Katakuse, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* に投稿準備中.
- 8) R. M. Waldren and J. F. J. Todd, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics*, **29**, 315 (1979).
- 9) E. R. Mosburg, Jr., M. Vedel, Y. Zerega, F. Vedel, and J. André, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **77**, 1 (1987).
- 10) S. M. Michael, M. Chien, and D. M. Lubman, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 4277 (1992).
- 11) W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 1150 (1955).
- 12) T. R. Hogness and R. W. Harkness, *Phys. Rev.*, **32**, 784 (1928).
- 13) A. Henglein and G. A. Muccini, *Z. Naturforsch.*, **15a**, 584 (1960).

Keywords: Ion trap, Time-of-flight mass spectrometer, Ion-molecule reaction