INTEGRATED PAPER

らせん状のイオン軌道を利用した飛行時間質量分析計の開発

Development of a Time-of-Flight Mass Spectrometer Utilizing a Spiral Ion Trajectory

佐藤貴弥

Takaya SATOH

日本電子株式会社 JEOL Ltd., Akishima, TOKYO, JAPAN

A novel time-of-flight mass spectrometer that utilizes a spiral ion trajectory was developed. In this mass spectrometer, the ions sequentially pass through four toroidal electrostatic sectors and revolve along a figure-eight-shaped orbit on a particular projection plane. Each toroidal electrostatic sector has eight stories, and during multiple revolutions, the ion trajectory shifted perpendicular to the projection plane in every cycle, thereby generating a spiral trajectory. Two prototypes, orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer (OA-TOFMS) and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometer (MALDI-TOFMS) were made and tested. The total flight path lengths were 20 and 17 m for OA-TOFMS and MALDI-TOFMS, respectively. By adopting an ion optical system that has a flight path length more than five times longer than that of the commonly used reflectron ion optical system, the m/z -dependent mass resolving power was reduced while improving the mass accuracy of the mass measurements.

(Received April 7, 2009; Accepted June 23, 2009)

1. 序 論

飛行時間質量分析法 (time-of-flight mass spectrometry) では、イオン加速部に存するさまざまな m/z 値をもつイオン群を、ある時間始点から印加されるパルス電圧で加速し、検出面までの一定距離を飛行させる。検出面までの飛行時間は、イオンの m/z 値の平方根に反比例するため、 m/z 値の小さいイオンから順次検出面に到達し、イオン群を m/z 値で分離することができる。

飛行時間質量分析計 (time-of-flight mass spectrometer: TOFMS) の質量分解能は、同一の m/z 値をもつイオン群 (イオンパケット) の検出面での飛行時間分布 ΔT (すなわち検出面での飛行方向のイオンパケットの空間的な広がりである)、およびその重心値 T (=飛行時間) を用いて $T/2\Delta T$ で表現することができる。TOFMS は 1964 年に発明されて以来¹⁾、 T を大きくすること、 ΔT を小さくすることにより質量分解能の向上が図られてきた。1955 年にはイオン源での初期条件の分布を飛行軸方向に収束させる加速方法が開発され、 ΔT を小さくすることが可能となり質量分解能が向上した²⁾。また 1970 年初頭には、その加速方法

による収束位置を始点とし、イオンミラー³⁾ や扇形電場⁴⁾ で構成される運動エネルギー収束性をもつイオン光学系を後段に配することで、飛行距離すなわち飛行時間 T を増加させ、また ΔT の矮小化に寄与することで、質量分解能が向上している。現在の市販装置のほとんどはイオンミラーを利用しており飛行距離 1~3 m である。近年では高精度な機械加工技術、安定した高電圧電源技術、高速での高電圧スイッチング技術、高速デジタル計測技術なども ΔT を小さくすることに貢献している。

さらなる質量分解能の向上のために、飛行距離を延長する TOFMS も提案され、製作評価されている。一つは同一イオン軌道を複数回飛行させるマルチリフレクティング型 (多重反射型)⁵⁾ やマルチターン型 (多重周回型)^{6), 7)} のイオン光学系がある。またもう一つには、イオンミラーの繰り返しを多段にしたジグザグ型⁸⁾、マルチターン型イオン光学系の軌道を周回ごとにわずかにずらしたらせん軌道型のイオン光学系がある⁹⁾⁻¹¹⁾。マルチリフレクティング型やマルチターン型イオン光学系は、コンパクトな空間内に理論上無限大の飛行距離を実現できる点で優れている。しかし、同一軌道を飛行させるため、飛行速度の大きいイオン (m/z 値の小さいイオン) が、飛行速度の小さいイオン (m/z 値の大きいイオン) を追い越すので、質量範囲が限定されてしまう問題点がある。ジグザグ型やらせん軌道型のイオン光学系は、この追い越しの問題を解決でき、かつ従来のイオンミラーを利用するタイプに比べて高分解能、高質量精度を実現することができる。

Correspondence to: Takaya SATOH, JEOL Ltd., Musashino 3-1-2, Akishima, Tokyo 196-8558, JAPAN, e-mail: taksatoh@jeol.co.jp

佐藤貴弥, 日本電子株式会社, 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

本研究は 2008 年度日本質量分析学会奨励賞を受賞した。

本稿では、筆者がこれまでに開発を行ってきたらせん状のイオン軌道を利用した TOFMS (らせん軌道 TOFMS) の開発について述べる。

2. らせん軌道 TOFMS の開発思想

飛行距離 (すなわち飛行時間 T) を延長することで質量分解能の向上を図るためには、 ΔT が増加しないように検出面においてイオンパケットの飛行軸方向の分布を最小化することも重要である。またイオン源から検出器を見込む立体角が小さくなるため、感度低下を防ぐためには、飛行方向に対して垂直な面におけるイオンパケットの発散を抑えることも重要となる。このような条件を満たすイオン光学系として、大阪大学で発明された “perfect focusing” と “マルチターン”¹²⁾ の組み合わせがある。このイオン光学系は実験装置が製作され、TOFMS として世界最高質量分解能を実現しており、らせん軌道 TOFMS への応用には最適と考えられた。

マルチターン型のイオン光学系をらせん軌道状に展開するためには、1 周回ごとにイオン軌道を周回面とは垂直方

向にずらしていく必要がある。これには、大きく分けて 2 種類の方法が考えられる。第 1 には、扇形電場へのイオンの入射角度を扇形電場端面に対して垂直に保ち、1 周回ごとにデフレクタなどの偏向手段でずらしていく方法であり、第 2 には入射角度を扇形電場端面に対して斜めにし、その角度をもってイオン軌道をずらしていく方法である。前者は、各周回にデフレクタを配置する必要があり、物理的な構造が複雑になるうえ、デフレクタでの偏向によるイオンパケットの広がりには保障されないという欠点も存在する。逆に後者の最大の利点は、軌道をずらすための構造物が不要なことである。その反面、斜め入射によるマルチターン型のイオン光学系からのずれが懸念されるが、進入角度を数度と浅く保つことでその影響を小さくすることができると予想された。筆者は、イオン光学系の物理的構造をシンプルにしたいとの考えのもと後者を選択した。

前述の大阪大学で開発された “perfect focusing” と “マルチターン” の組み合わせを実現した装置として、円筒電場と八つの四重極レンズを組み合わせた MULTUM Linear plus⁶⁾ と、円筒電場と 2 枚のマツダプレートを組み

Fig. 1. Schema of the ion optical system utilizing a spiral ion trajectory. (a) The configuration of the four toroidal electrostatic sectors is shown along with beam defining slit, detector, and spiral ion trajectory. (b) Extended figure of TES1 (without outer electrode) which shows configuration of Matsuda plates inside TES. (Reprinted with permission from ref. 11, ©2007 Elsevier.)

合わせたトロイダル電場四つで構成された MULTUM II⁷⁾がある。らせん軌道型のイオン光学系へは後者を採用した。前者は周回数×8の四重極レンズを配置する必要があるのに対し、後者はトロイダル電場を階層状にすることができれば、それ以外に構造物を必要としないシンプルなイオン光学系を実現できるためである。

以上のことをまとめると、らせん軌道型のイオン光学系を次の方式で実現した。

- ▶ MULTUM II のイオン光学系をベースにする。
- ▶ イオンは階層状トロイダル電場端面に対し、数度の角度で入射させる。
- ▶ らせん軌道は、円筒電場内に等間隔に3次元的に加工したマツダプレート配置した階層状トロイダル電場で実現する。

イオン光学系の概略図を Fig. 1 に示す。Y 方向は1周回ごとにイオン軌道がずれていく方向であり、今回の試作では水平方向に設定した。イオン光学系は同一の四つの階層状トロイダル電場 (toroidal electrostatic sector: TES) 1~4 で構成した。TES は、内側電極と外側電極の間隔 L_x に、等しい空間 L_y を設けて並べられた (周回数+1) 枚のマツダプレートで構成されている。Fig. 1a の TES1 は外側電極を外した状態を示しており、Fig. 1b に TES1 の拡大図を示した。イオンは L_x と L_y とで形成される空間の中心を飛行する。同階層の TES1~4 を順次通過し、TES4 通過後、TES1 の次階層へ入射する。それを周回数分繰り返すことで、らせん状のイオン軌道を描き検出器に到達する (Fig. 1a 中八の字線がイオン軌道)。マツダプレートの厚さを L_m 、周回軌道長を L_c とすると、1 周回ごとに Y 方向にずれる距離は、 $L_y + L_m$ であり、階層状トロイダル電場への入射角 θ は、1 周回の軌道長 L_c を用いて、

$$\tan \theta = (L_y + L_m) / L_c \quad (1)$$

とあらわすことができる。

TES1~4 への印加電圧は、内側電極電圧、外側電極電圧、マツダプレート電圧の3種類であり、それぞれ TES 1~4 のすべてのマツダプレート、TES1~4 の各内側電極および各外側電極に供給されている。

TES1 の第1層の直前には、イオンビームを規制するために規制スリットを設けている。これはマツダプレートと円筒電場で形成するトロイダル電場が円筒電場、マツダプレートで構成される空間の中間地点付近のみで有効なためである。

3. 試作機的设计仕様

前項の設計思想に基づき、電子イオン化法 (electron ionization: EI) およびエレクトロスプレーイオン化法 (electrospray ionization: ESI) と接続した垂直加速飛行質量分析計 (orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer: OA-TOFMS)、およびマトリクス支援レーザー脱離/イオン化法 (matrix-assisted laser desorption/ionization: MALDI) と接続した MALDI-飛行時間質量分析計 (MALDI-TOFMS) の試作を行った。両者においてポジティブイオンのみを測定した。以降にその設計仕様について説明するが、両者の比較を Table 1 にもまとめた。

まず OA-TOFMS の仕様について述べる。OA-TOFMS のイオン加速部を Fig. 2 に示す。このイオン加速部は EI、ESI との接続で共通であり、各イオン源からイオン加速部までの輸送は、EI との接続ではレンズ系、ESI ではイオンガイドで行った。イオン加速部には、接地電位から +30 V の電位差で加速された連続イオンビームが、押し出し電極と接地電極 (接地電位) の中間位置に入射する。入射したイオンビームは、押し出し電極と接地電極間に 1 kHz で印加される +0.7 kV のパルス電圧にて TES1 方向に加

Table 1. Comparison Table of Two Types of Time-of-flight Mass Spectrometer, OA-TOFMS and MALDI-TOFMS, Using Spiral Ion Trajectory

		OA-TOFMS	MALDI-TOFMS
最大飛行距離		20 m	17 m
入射角 θ		2.2 deg	1.6 deg
加速電圧		+7.4 kV	+20.0 kV
階層状トロイダル電場形状	回転半径	50 mm	80 mm
	回転角度	157.1 deg	157.1 deg
	円筒電場間隔 L_x	10 mm	16 mm
	1 周回の長さ L_c	1,308 mm	2,093 mm
	マツダプレート間距離 L_y	40 mm	50 mm
	マツダプレート厚 L_m	10 mm	8 mm
	最大周回数	15 cycle	8 cycle
印加電圧	内側電極	+1,477 V	+4,000 V
	外側電極	-1,477 V	-4,000 V
	マツダプレート	+610 V	+850 V
規制スリット幅	電極ギャップ方向	1 mm	1 mm
	マツダプレート方向	6 mm	1 mm
検出器		14,882 option1 移動機構有	DM167

Fig. 2. Schema of acceleration region of OA-TOFMS. The ion beam from ion source was orthogonally accelerated. The incident angle to first layer of TES1 was adjusted by deflector after the acceleration. (Reprinted with permission from ref. 9, ©2005 Elsevier.)

Fig. 3. Schema of the MALDI ion source. This diagram includes acceleration region comprising of MALDI target, grid electrode and grounded electrode 1, and the Einzel lens system comprising the lens electrode, and grounded electrodes 1 and 2. (Reprinted with permission from ref. 11, ©2007 Elsevier.)

速される。そのためイオンパケットの形状は、イオン源からの輸送方向に長い。接地電極以降は、リング状の9枚の加速用電極がある。最終電極に -7.0 kV の電圧が印加されており、接地電極と最終電極の間の8枚の電極は、隣り合う電極同士を同抵抗値で接続し、電位を比例配分した。つまり OA-TOFMS での加速電圧は、 $+7.4$ kV であり、TOFMS イオン光学系内のイオン軌道中心電位は、 -7.0 kV である。イオン加速部への入射イオンビームの加速電圧 $+30$ V とそれに垂直方向への加速電圧 $+7.4$ kV から、イオンは 3.6 度の角度をもって飛行する。しかし後述するように TES1 第1層への入射角度は 2.2 度であるので、イオン加速部直後に配置したデフレクタにてイオン軌道の補

正を行った。

OA-TOFMS の階層状トロイダル電場は、MULTUM II の構造と同じとし、軌道中心回転半径 50 mm、回転角度 157.1 度、内側/外側電極間の間隔を 10 mm とした。1周回の距離は 1.308 m である。OA-TOFMS では検出器に移動機構を付加し、周回数単位で飛行距離が変更可能である。その最大周回数は 15 周回であり、最大飛行距離は 20 m 程度である。マツダプレート厚 L_m は 10 mm、マツダプレート間隔 L_y は 40 mm とした。つまり、式 (1) からイオンの階層状トロイダル筒電場への入射角度は 2.2 度である。階層状トロイダル電場の内側電極、外側電極、マツダプレートにはそれぞれイオン軌道中心電位から $-1,477$ V、

+1,477 V, +610 V の電圧を印加した。階層状トロイダル電場の第 1 層入射前の規制スリットは 1×6 mm とした。スリット幅はマツダプレート方向に長くしており、イオン加速部からのイオンを有効に利用できる。検出器には、ETP 社製 TOFMS 用 2 次電子増倍管 14,880 option1 を用いた。その応答速度は 3 ns (full width at half maximum: FWHM) である。

次に MALDI-TOFMS の仕様を述べる。Fig. 3 に MALDI-TOFMS のイオン加速部を示す。イオン加速部はサンプルプレート、グリッド電極、接地電極 1 で構成されている。MALDI-TOFMS では遅延引き出し法を採用しており、レーザー照射直後はサンプルプレートおよびグリッド電極には +20 kV の電圧が印加されている。レーザー照射から遅れること数百 ns 後にグリッド電極電圧を +17 kV の電位に変化させることでイオンの加速を開始する。接地電極 1 を通過後、レンズ電極および接地電極 2 で構成されるレンズ系で収束され、TES1 第 1 層へ向かう。TES1 第 1 層への入射角度は後述のように 1.6 度であるが、イオン加速部を水平 (Y 方向) から 1.6 度傾けることで実現している。

MALDI-TOFMS では、階層状トロイダル電場の回転角度 157.1 度はそのままとし、軌道中心回転半径 80 mm、内側/外側電極間の間隔を 16 mm とすることで、周回軌道 L_c を OA-TOFMS の 1.6 倍の 2.093 m とした。また、マツダプレート間隔 L_y を 50 mm、マツダプレート厚 L_m を 8 mm とし、周回数は 8 周回 (飛行距離は 17 m) とした。式 (1) からイオンの階層状トロイダル筒電場への入射角度は 1.6 度である。階層状トロイダル電場の内側電極、外側電極、マツダプレートにはそれぞれイオン軌道中心電位 (接地電位) から +4,000 V, -4,000 V, +750 V の電圧を印加した。階層状トロイダル電場の第 1 層入射前の規制スリットは、 1×1 mm とした。検出器には、ETP 社製 TOFMS 用 2 次電子増倍管 DM167 を用いた。その応答速度は 1 ns (FWHM) である。

4. OA-TOFMS の基本性能

EI, ESI と接続した場合の、 m/z 値と質量分解能の関係を Fig. 4 に示す。EI の場合、パーフルオロクロセン (PFK) $[F(CF_2)_nF]$ を、ESI の場合、トリフルオロ酢酸ナトリウムをイオン化した。結果、 m/z 100 で質量分解能 20,000 (FWHM), $m/z > 1,000$ で 40,000~50,000 (FWMH) を達成した。

次に OA-TOFMS としての質量精度を次の方法で評価した。まず EI でイオン化したパーフルオロクロセンの m/z 69~381 の 18 本のピークについて、観測飛行時間と組成式から得られる計算 m/z 値を 1~4 次の多項式 (2) でフィッティングし、次数に応じて係数 $a \sim e$ を算出する (例えば、3 次式であれば、 a, b, c, d を算出する)。

$$\sqrt{m/z} = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4 \quad (2)$$

次に得られた多項式 (2) にそれぞれのピークの観測飛行時間を代入し、観測 m/z 値を算出する。最後に観測 m/z 値と計算 m/z 値の誤差を各点で求め、その rms (root mean square) 値を各次数について算出した。同様の手順で ESI にてイオン化したトリフルオロ酢酸ナトリウムの m/z 703~3,014 の 18 本のピークを用いて質量精度の評価を行い、結果を Table 2 にまとめた。EI, ESI とともに次数で大きな違いはなく誤差は 0.3~0.5 ppm を実現した。

Table 2. Comparison between the Theoretical and Calibrated m/z Values in Terms of the Root Mean Square (rms) Values Using Different Numbers of Terms up to the Fourth Order for the Calibration Equations. Eighteen Peaks of m/z and m/z Was Used for EI and ESI, Respectively

	Order			
	1st	2nd	3rd	4th
EI	0.5 ppm	0.5 ppm	0.4 ppm	0.4 ppm
ESI	0.4 ppm	0.3 ppm	0.3 ppm	0.3 ppm

Fig. 4. Relationship between the mass resolving power and m/z value utilizing EI and ESI.

Fig. 5. Variation in peak area and height of PFK (m/z 69) and reserpine (m/z 609) from EI and ESI ion source, respectively.

Fig. 6. The variation in mass resolving power (FWHM) of five standard peptides by adjusting the delay time at Bradykinin1-9, P14R and ACTH18-39. (Reprinted with permission from ref. 11, ©2007 Elsevier.)

TOFMS の原理では、飛行時間は m/z 値の平方根に比例するため 1 次式の関係である。しかし、さまざまな要因で発生する系統誤差により高次項での補正が必要となる場合が多い。しかしながら本試作では、1 次項ですでに良好な質量精度が得られており、飛行時間は m/z 値の平方根に良い直線性があることが示された。このことは、少ない点数でのキャリブレーションが可能であることを示唆している。

検出器の位置を変更することで周回数を変更し、EI でイオン化した CF_3^+ (m/z 69), ESI でイオン化した $C_{33}H_{41}N_2O_9^+$ (m/z 609) のピークの高さと面積値の推移を調査した結果を示す (Fig. 5)。両者の結果はほぼ同等であった。1 周回後 (すなわち規制スリットで制限はされている) から 15 周回後で面積値はほぼ変化しないため、この間のイオン透過率は 100% を達成しているといえる。

しかしながら、周回を重ねるに従ってピーク幅が広がるため、高さとしては 60~70% 程度に減衰した。

5. MALDI-TOFMS の基本性能

次に MALDI-TOFMS の基本性能評価について述べる。 m/z 値と質量分解能の関係を Fig. 6 に示す。試料は、bradykinin1-9, angiotensin II, angiotensin I, P14R[†], adrenocorticotrophic hormone (ACTH)18-39 の混合物であり、それぞれのプロトン付加イオンのモノアイソトピックイオンの計算 m/z 値は、757.3991, 1,046.5418, 1,296.6848, 1,533.8576, 2,465.1983 である。マトリクスには α -CHCA を用いた。Fig. 6 は、遅延引出法の条件を、

[†]P14R: Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-Arg

Table 3. Comparison between the Theoretical and Calibrated m/z Values in Terms of the Root Mean Square (rms) Values of 37 Peaks Using Different Numbers of Terms up to the Fourth Order for the Calibration Equations

Order			
1st	2nd	3rd	4th
1.2 ppm	0.8 ppm	0.8 ppm	0.8 ppm

Table 4. Search Result of Protein Identification by Peptide Mass Fingerprinting Using MASCOT (Reprinted with permission from ref. 11, ©2007 Elsevier.)

試料量 (fmol)	シーケンスカバー率 (%)	マッチしたペプチド数	スコア
50	75	52	570
10	64	41	390
5	54	36	351
1	43	28	255
0.5	46	31	306
0.1	18	12	92

bradykinin1-9, angiotensin I, ACTH18-39 で質量分解能が最高となるように最適化した場合について、各ペプチドの質量分解能を示している。遅延引き出し法を用いているため、最適化に利用した m/z 値とそのペプチドの m/z 値の差が大きくなるほど質量分解能が低下する傾向にある。本装置でもその傾向はあるものの、 m/z 757 で 33,000 ~ 43,000, m/z 2,465 で 60,000 ~ 80,000 と高い質量分解能を維持することができる。

ポリプロピレングリコールをイオン化して観測された m/z 679 ~ 2,769 の 37 本のピークを用いて OA-TOFMS の場合と同様の方法で、質量精度について調査した結果を Table 3 に示す。MALDI-TOFMS の場合、1 次式と 2 次式の間で改善が観測され、2 次式 ~ 4 次式では大きな変化はなかった。1 次式と 2 次式での質量精度の改善は、1 次式の場合に補正できなかった、遅延引出法による系統誤差が、2 次式で補正できたためであることがわかった。

MALDI-TOFMS の感度を牛血清アルブミンのトリプシン消化物を用いて調査した。ターゲットプレートへの試料量を 50 fmol から 0.1 fmol まで変化させて、ペプチドマスフィンガープリンティング法により評価した。結果を Table 4 に示す。データベース検索には MASCOT を用いた。その結果、試料量 50 fmol では、シーケンスカバー率 75% (マッチしたペプチド数 52)、スコア 570、試料量 0.1 fmol でもシーケンスカバー率 18% (マッチしたペプチド数 12)、スコア 92 を達成することができた。

6. おわりに

現在、飛行時間質量分析計は、単独の質量分析計として、あるいは、ハイブリッド型の質量分析計として普及している。飛行時間質量分析計は、マスペクトルを得るためにスキャンする必要がなく、また高速な測定が可能であることが特徴である。現在も、多数の研究者あるいは装置メーカーが高速化、高精度化、小型化など多様な方向性で性能向上を行っている。本研究は、そのうち高精度化に寄与するものである。

謝 辞 本稿は、筆者が日本電子(株)にて行った“らせん軌道 TOFMS”の開発をまとめたものです。装置の設計、試作に際して、多大なご協力をいただきました質量分析計開発関係者に感謝いたします。OA-TOFMS の試作につきましては、経済産業省平成 16 年度地域新規産業創造技術開発補助事業により行いました。また、在学中のご指導、日本電子入社後の本研究の実施にあたり、ご指導・ご協力をいただきました、松田名誉教授、交久瀬名誉教授、石原准教授、豊田准教授をはじめとします大阪大学大学院理学研究科物理学専攻質量分析グループの皆様にご感謝いたします。

文 献

- 1) W. E. Stephens, *Phys. Rev.*, **69**, 691 (1946).
- 2) W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 1150 (1955).
- 3) B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin, *Sov. Phys. JETP*, **37**, 45 (1973).
- 4) W. P. Poschenrieder, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.*, **6**, 357 (1972).
- 5) H. Wollnik and A. Casares, *Int. J. Mass Spectrometry*, **227**, 217 (2003).
- 6) M. Toyoda, M. Ishihara, S. Yamaguchi, H. Ito, T. Matsuo, R. Reinhard, and H. Rosenbauer, *J. Mass Spectrom.*, **35**, 163 (2000).
- 7) D. Okumura, M. Toyoda, M. Ishihara, and I. Katakuse, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 349 (2003).
- 8) M. Yavor, A. Verentchikov, J. Hasin, B. Kozlov, M. Gavrik, and A. Trufanov, *Physics Procedia*, **1**, 391 (2008).
- 9) T. Satoh, H. Tsuno, M. Iwanaga, and Y. Kammei, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **16**, 1969 (2005).
- 10) T. Satoh, H. Tsuno, M. Iwanaga, and Y. Kammei, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **54**, 11 (2006).
- 11) T. Satoh, T. Sato, and J. Tamura, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **18**, 1318 (2007).
- 12) M. Ishihara, M. Toyoda, and T. Matsuo, *Int. J. Mass Spectrom.*, **197**, 179 (2000).

Keywords: Time-of-flight mass spectrometer, Spiral ion trajectory, MALDI, Orthogonal acceleration