ロッド電極間に挿入した板状電極を用いたリニアイオントラップからのイオン排出方法の開発

Development of an Ejection Method from a Linear Ion Trap Using Plate Electrodes Inserted between Rod Electrodes

長尾博文^{1*}・加納英朗²・岩本賢一³・豊田岐聡^{1,2}

Hirofumi NAGAO, Hideaki KANOU, Kenichi IWAMOTO, and Michisato TOYODA

¹ 大阪大学科学教育機器リノベーションセンター *Renovation Center of Instruments for Science Education and Technology, Osaka University, Toyonaka, OSAKA, JAPAN*

² 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 *Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, OSAKA, JAPAN*

³ 大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻 *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, Sakai, JAPAN*

An ejection method from a linear ion trap, which has the capability to achieve the spatial and temporal focusing of ion beams, is described. The linear ion trap consists of plate electrodes that are inserted between the rod and extraction electrodes. When a pulse voltage is applied to the plate electrodes and extraction electrodes, the trapped ions are ejected from the gap between the rod electrodes. To evaluate the performance of the method, the linear ion trap was combined with a linear time-of-flight mass spectrometer. The results demonstrated that ions were ejected from the gap, and that they could be temporally focused.

(Received September 8, 2010; Accepted October 18, 2010)

1. はじめに

イオントラップ型質量分析計は大きく分けて四重極イオントラップ^{1)~5)}とリニアイオントラップ^{6)~11)}の二つに分類され、飛行時間型質量分析計と接続したハイブリッド質量分析計が広く用いられている^{1)~11)}。

四重極イオントラップの場合には、Fig. 1(a)に示すように、イオンの蓄積後にエンドキャップ電極にパルス的に電圧を印加することで、イオンを飛行時間質量分析計方向に排出するのが一般的である。

近年では、四重極イオントラップよりもイオンの入射効率がよく(約10倍)、またトラップ容量が大きい(約20倍)という理由^{12), 13)}で、リニアイオントラップと飛行時間型質量分析計を組み合わせた装置がいくつか報告されている^{6)~11)}。リニアイオントラップの場合、Fig. 1(b)に示すよ

うに、4本のロッド電極両端のエンドキャップ電極に排出用電圧を印加しても、排出電場がトラップ内部に十分到達しない。その結果、ロッドの軸方向への排出では、蓄積されたイオンを一つのまとまったイオンパケットとして排出することができず、飛行時間型質量分析計との接続には適さない。そこでこれらの装置では、Fig. 1(c)に示すように、イオンの蓄積後にリニアイオントラップの軸方向にいったん排出し、それらのイオンを直交加速法^{14), 15)}により飛行時間型質量分析計に打ち込むという手段がとられている。しかし、この場合、軸方向にいったん排出されたイオンビームは、直交加速される前に質量(速度)の違いにより空間的に広がり、これらの広がったイオンをすべて検出するためには、分析部と検出部が大きくなるという短所がある。

そこで本研究では、リニアイオントラップのイオン排出時にイオンを空間的に広がらないように排出し、さらに飛行時間収束も可能とする新しい排出する方法を考案したので、その原理および実験結果について報告する。

2. リニアイオントラップからの新規排出法

2.1 新規排出法の原理

ここでは、Fig. 1(d)に示すようなトラップ軸と直交する

* Correspondence to: Hirofumi NAGAO, *Renovation Center of Instruments for Science Education and Technology, Osaka University, 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, JAPAN*, e-mail: nagao@mass.phys.sci.osaka-u.ac.jp

長尾博文, 大阪大学科学教育機器リノベーションセンター,
〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

Fig. 1. Ion trap/time-of-flight mass spectrometer. (a) Axial ion ejection from a quadrupole ion trap. (b) Axial ion ejection from a linear ion trap. (c) Orthogonal ion acceleration after axial ion ejection from a linear ion trap. (d) Orthogonal ejection from a linear ion trap.

方向へ排出する方法について考える。トラップ軸と直交する方向へ排出する方法として、Fig. 2(a)に示すように、ロッド電極の一つにイオン排出用の穴をあけ、ロッド電極に排出用のパルス電圧を印加する方法が考えられる。しかし、この方法では、穴のあいたロッド電極が、イオンの閉じ込め用ポテンシャルを乱してしまう可能性が高い¹²⁾。またロッド電極の構造が複雑になるため、加工が難しくなる。さらに、ロッドに印加する電圧についても、イオン閉じ込め用高周波 (radio frequency: RF) 電圧と排出用パルス電圧の2種類の電圧を速やかに切り替えて印加できるようにしなければならないため、電源回路が複雑になる。

別の方法として、Fig. 2(b)に示すように、ロッド電極の間隙からイオンを排出させる方法が考えられる。この方法を実現するためには、トラップ内部に蓄積されたイオンに対して、ロッドの間隙へと向かわせるような排出電場を印加する必要がある。しかし、仮にこのような電圧をリニアイオントラップの外部から印加したとしても、ロッド電極に囲まれたイオン蓄積領域には十分に電場が到達しないため、イオンを効率良く排出することは困難である。そこで、Fig. 2(c)に示すように、ロッド電極の間隙に電極板 (挿入

Fig. 2. Ejection of ions from a linear ion trap. (a) Ejection from an opening in a hole opened in the rod electrode. (b) Ejection from a gap between rod electrodes by applying a pulsed voltage to the external electrodes of the trap. (c) Ejection from a gap between rod electrodes by applying pulsed voltages to the plate electrodes inserted between the rod electrodes.

極板) を挿入し、これに排出用パルス電圧を印加することで、イオンをロッド電極の間隙から排出する方法を考案した¹⁶⁾。リニアイオントラップでは、隣り合うロッド同士に180度異なる位相の電圧が印加されており、ロッド電極の間隙では電位が時間的に変化せず一定である。そのため、ロッド電極の中間位置に極板を挿入し、その電位をロッドの中間電位にしておけば、理論上はイオンの蓄積に影響を及ぼすことはない¹¹⁾。イオンの排出時には、挿入極板に排出用パルス電圧を印加することで、ロッドに囲まれたイオン蓄積領域に排出用電場を十分に到達させることができるため、イオンの効率の良い排出が可能となる。また電源回路についても、挿入極板に RF 電圧を印加する必要がなく、

印加する電圧は排出用パルスのみになるため非常に単純である。

2.2 製作したリニアイオントラップ

試作した直交排出型リニアイオントラップの概略図および写真を Fig. 3 に示す。装置はロッド電極、挿入電極 (a, b1, b2, c1, c2), 引き出し電極 (d1, d2) から構成されている。

ロッド電極は加工の容易さから円柱で代用し、ロッド内接円半径：ロッド半径の比は 1:1.147 を採用した¹⁷⁾。ロッド電極の内接円半径は 5 mm, ロッド電極半径は 5.74 mm である。ロッド電極の間に挿入する電極板 (厚みはすべて 1.0 mm) は a, b1, b2, c1, c2 の 5 枚あり、ロッド電極の内接円に接するように配置した。またイオンを効率良く引き出して加速するために、四角い筒状の d1, d2 電極を配置した。次に各電極の役割について説明する。

リニアイオントラップからイオンを飛行時間型質量分析計へ払い出す際には、イオンビームを空間的・時間的に収束させる必要がある。リニアイオントラップからイオンを空間的に収束させる既存の技術として、C-trap のように電

極 (柱状電極) に曲率をもたせる方法があるが、この場合、装置形状が非常に複雑なものとなるという問題がある^{18), 19)}。そこで、本装置では、b1, b2 電極へ印加する電圧を調整することによって、排出されるイオンパケットの y 方向の広がりや、また c1, c2 電極へ印加する電圧を調整することによって x 方向の広がりを抑える (空間収束) ことができる構造となっている (Fig. 3 参照)。

また、時間収束に関して、電極 a, d1, d2 に印加する電圧を調整することで、二段加速法²⁰⁾ (1 段目: a-d1 間, 2 段目: d1-d2 間) を用いて、任意の位置でイオンを時間収束させることができる構造となっている。本装置では、リニアイオントラップの中心電位は GND であり、二つの箱型電極 d1, d2 には、二段加速を実現するために負電圧を印加する。しかしながら、二段加速されたイオンが電極 d2 を通り抜け、検出器に向けて飛行する際、フライトチューブが GND 電位であると減速されてしまうので、d2 電極にはポテンシャルリフト^{5), 21)~23)}の機能をもたせた。ポテンシャルリフトは金属の筒でできており、筒の電位を変化させても筒を通過中のイオンの速度には影響を及ぼさないという原理を利用したものである。本実験の場合は、イオン通過中にポテンシャルリフトの電位を負電位から GND に切り替えた。

3. 実験

リニアイオントラップ内に蓄積されたイオンを、ロッド間隙から排出できるのかを評価するために、Fig. 4 に示す

Fig. 3. Schematic drawing and photograph of the new type of linear ion trap.

Fig. 4. Experimental setup used to evaluate the linear ion trap.

Fig. 5. Timing chart used in evaluating the linear ion trap.

ような実験系を構築した。リニアイオントラップ-マイクロチャンネルプレート (F4655-13, 浜松ホトニクス, 浜松) 間のイオンの飛行距離はおよそ 800 mm である。

本実験におけるタイミングチャートを Fig. 5 に示す。本実験ではキセノンガスを連続的にトラップ真空容器内に導入し、電子イオン化法により Xe イオンをリニアイオントラップ内部で生成した。電子イオン化における電子の照射時間は、電子源とリニアイオントラップのエンドキャップ電極の間に設置されている電極にパルス電圧を印加することで、自由に調整可能である。本実験における電子のエネルギーは 70 eV で、照射時間は 50 ms である。Xe 導入前の真空度は 9×10^{-5} Pa であり、Xe 導入時の真空度は 2×10^{-4} Pa であった。イオン生成後、150 ms 間トラップした後、RF 電圧 (1,639 kHz, 200 V_{0-p}) を停止し、瞬時に挿入極板および引き出し電極に高電圧を印加することで、検出器方向にイオンを排出した。イオンの排出時に RF 電圧を停止してから加速を行う理由は、RF 電圧が印加されたままの状態ではイオンの排出を行うと、排出されるイオンの加速エネルギーが RF 電場によって変化してしまうからである。電極 a, b, c, d1, d2 に印加した電圧は、それぞれ 666 V, 201 V, 704 V, -501 V, -1,518 V である。Xe イオンが d2 電極を通過中 (delay time: 2.3 μ s) に、d2 電極の電位を -1,518 V から GND 電位に切り替えた。測定の繰り返しは 100 Hz で、検出器からのシグナルをオシロスコープ (TL364, Lecroy, USA) で 100 回積算を行った。

4. 結果と考察

挿入極板を入れた場合と入れない場合のイオントラップのイオンの蓄積状態を軸方向への引き出しで比較した結果、強度の減少が 5 割程度あるものの、ロッド間に極板を挿入した状態でもイオンをトラップすることが可能であった。強度の減少については、①理想的な位置に極板が挿入されていない、②バッファガスを入れていないためにイオンがクーリングされず、挿入極板に衝突することでイオ

ンが消失している、③挿入極板の厚みがトラップに悪影響を及ぼしている、などの可能性がある。Fig. 6 に Xe イオンの飛行時間 (time of flight: TOF) スペクトルを示す。リニアイオントラップのロッド間隙から引き出されたイオンは、四つの穴を通過して検出器に到達した。それぞれの同位体ピークの高さも Xe の同位体比とほぼ一致している。またピーク幅 (半値幅) に関しても 13 ns に抑えることができているために、時間収束も行えている。

5. ま と め

リニアイオントラップのロッド間に挿入極板を差し込み、それにパルス電圧を印加することで、イオンをロッド間隙からパルスの排出する方法を考案した。製作したリニアイオントラップを飛行時間型質量分析計と接続させて性能評価を行った結果、リニアイオントラップから出たイオンを検出器の位置で 13 ns の時間幅に収めることに成功した。

謝 辞 大阪大学大学院理学研究科技術部の市原敏雄氏には、装置の製作において多大なるご協力をいただきました。本研究は、平成 21-23 年度科学研究費補助金若手研究 (A)、平成 21-23 年度消防防災科学技術研究推進制度によりました。

文 献

- 1) S. M. Michael, M. Chien, and D. M. Lubman, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 4277 (1992).
- 2) K. P. Aicher, M. Muller, U. Wilhelm, and J. Grotemeyer, *Eur. J. Mass Spectrom.*, **1**, 331 (1995).
- 3) J. Qin, J. M. Steenvoorden, and B. T. Chait, *Anal. Chem.*, **68**, 1784 (1996).
- 4) V. M. Doroshenko and R. J. Cotter, *J. Mass Spectrom.*, **33**, 305 (1998).
- 5) K. Iwamoto, H. Nagao, and M. Toyoda, *Eur. J. Mass Spectrom.*, **15**, 249 (2009).
- 6) J. M. Campbell, B. A. Collings, and D. J. Douglas, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **12**, 1463 (1998).
- 7) B. A. Collings, J. M. Campbell, D. Mao, and D. J. Douglas, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **15**, 1777 (2001).
- 8) V. S. Rakov, O. V. Borisov, and C. M. Whitehouse, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **15**, 1794 (2004).
- 9) Y. Hashimoto, H. Hasegawa, and I. Waki, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **19**, 1485 (2004).
- 10) Y. Hashimoto, I. Waki, K. Yoshinari, T. Shishika, and Y. Terui, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **19**, 221 (2005).
- 11) Y. Hashimoto, H. Hasegawa, H. Satake, T. Baba, and I. Waki, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **17**, 1669 (2006).
- 12) J. C. Schwartz, M. W. Senko, and J. E. P. Syka, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **13**, 659 (2002).
- 13) J. W. Hager, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **16**, 512 (2002).
- 14) J. H. J. Dawson and M. Guilhaus, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **3**, 155 (1989).
- 15) O. A. Mirgorodskaya, A. A. Shevchenko, I. V. Chernushkevich, A. F. Dodonov, and A. I. Miroshnikov, *Anal. Chem.*, **66**, 99 (1994).
- 16) 特許名称: リニアイオントラップ質量分析装置, 発明者: 豊田岐聡, 岩本賢一, 木村健二, 出願番号: 特願 2007-19693, 出願日: 2007 年 1 月 30 日, 出願人: MSI.TOKYO

Fig. 6. TOF spectrum of Xe ions generated by electron ionization.

- (株)
- 17) D. R. Denison, *J. Vac. Sci. Technol.*, **8**, 266 (1971).
- 18) J. V. Olsen, L. M. F. de Godoy, G. Li, B. Macek, P. Mortensen, R. Pesch, A. Makarov, O. Lange, S. Horning, and M. Mann, *Mol. Cell. Proteom.*, **4**, 2010 (2005).
- 19) A. Makarov, E. Denisov, O. Lange, and S. Horning, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **17**, 977 (2006).
- 20) W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 1150 (1955).
- 21) D. Okumura, K. Kumondai, S. Yamaguchi, M. Toyoda, M. Ishihara, and I. Katakuse, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **48**, 357 (2000).
- 22) M. Ishihara, Japan Patent. No. 3,354,427, September 27 (2002).
- 23) D. Suckau, A. Resemann, M. Schuerenberg, P. Hufnagel, J. Franzen, and A. Holle, *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 952 (2003).

Keywords: Linear ion trap, Time-of-flight mass spectrometer, New ejection method