

# 手のひらサイズのマルチターン飛行時間型 質量分析計「MULTUM-S」の製作

## Construction of a Palmtop Size Multi-Turn Time-of-Flight Mass Spectrometer “MULTUM-S”

市原敏雄・内田 智・石原盛男・交久瀬五雄・豊田岐聡\*  
Toshio ICHIHARA, Satoshi UCHIDA, Morio ISHIHARA,  
Itsuo KATAKUSE, and Michisato TOYODA\*

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*

A small multi-turn time-of-flight (TOF) mass spectrometer “MULTUM-S” was constructed, whose basic ion optical design was half that of the multi-turn TOF mass spectrometer “MULTUM II,” which consists of four toroidal electric sectors. Two additional electric sectors were introduced to inject and eject ions. The size of the analyzer was 20×20 cm. It was demonstrated that the mass resolution increased with the number of ion cycles in the multi-turn part, and a resolution of 4800 was obtained for electron ionization (EI), which generated xenon ions after 11 cycles.

(Received July 19, 2007; Accepted August 10, 2007)

### 1. 序 論

近年、携帯可能な小型質量分析計の開発が、さまざまな研究機関や企業などで行われるようになってきている。小型質量分析計の用途としては、内分泌かく乱物質、農薬や温暖化ガスなどの環境物質のその場分析、ロケット搭載による惑星探査、火山ガスや海洋中の種々のガス分析、事件や事故現場の有毒ガス、爆発物や生物兵器などの検知、空港などでの麻薬・爆発物検知といった、応用面での可能性は無限にある。質量分析計の最大の利点は、検知対象を特定する必要がなく、さまざまな化学物質を同時に検知・同定でき、かつその定量も可能なことである。多種多様な物質がターゲットとなるような現場で、小型の質量分析計は威力を発揮すると考えられる。

小型の質量分析計としては、これまでに磁場型、イオントラップ型、四重極型、飛行時間型、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型の装置が開発されてきた。一般的には、装置の大きさと分解能には相関があり、小型の装置で高分解能を得ることは難しく、これまでは質量分解能は10~1000程度を得るのが限界であった。しかし、実験室

で測定する場合と異なり携帯して現場で測定する場合、十分な分離、精製、前処理などをできない場合が多く、低分解能の質量分析計では、夾雑物や近い質量の物質を分離できず、物質の同定/検知を正確に行えていない場合も多い。

大阪大学で開発されたマルチターン飛行時間型質量分析計は、同一飛行空間を複数回周回させることで、長い飛行距離を得て、小型でありながら高い質量分解能を達成することができる飛行時間型質量分析計である。これまでに、「MULTUM Linear plus」<sup>1)~3)</sup>、「MULTUM II」<sup>3)~5)</sup>などが製作され、その性能評価が行われてきた。MULTUM Linear plus では電子イオン化 (EI: electron ionization) イオン源を用いて  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}-^{14}\text{N}_2$  のダブルレットで質量分解能 35 万を達成し<sup>3)</sup>、MULTUM II でも同じく EI イオン源で 25 万以上の分解能を達成している<sup>6)</sup>。また、MULTUM II ではマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) イオン源を用いて、アンギオテンシン I ( $m/z$  1296.7) で分解能 7 万程度を達成しており、生体高分子の測定においても高分解能が得られることが示されている<sup>7)</sup>。MULTUM Linear plus, MULTUM II は、ともに電場セクター半径 5 cm で、イオン源と検出器を除いた分析部の大きさは 40 cm×40 cm 程度である。これらの装置も十分に小型で、かつ非常に高い質量分解能を得ることができているが、携帯するにはまだ大きすぎる。そこで、さらなる小型化を目指し、MULTUM II のイオン光学系を 1/2 に縮小した (電場セクター半径は 2.5 cm) 装置「MULTUM-S」を試作し、その性能評価を行った。本論文では、装置の概略と、性能

\* Correspondence to: Michisato TOYODA, *Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, JAPAN*, e-mail: toyodam@phys.sci.osaka-u.ac.jp  
豊田岐聡, 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 1-1

評価結果について報告する。

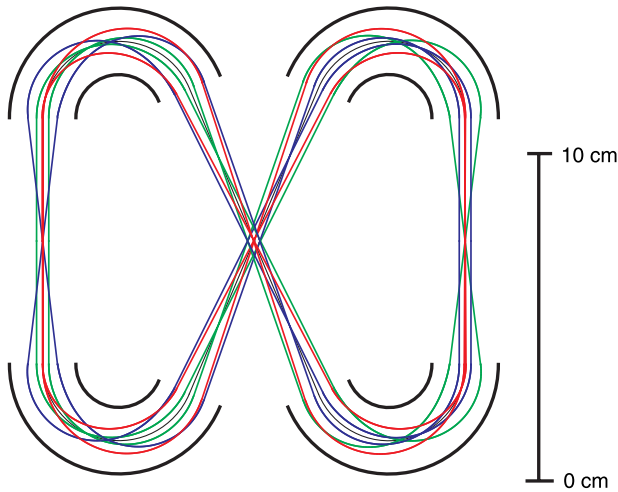
## 2. 小型マルチターン飛行時間型質量分析計「MULTUM-S」のイオン光学系と装置概要

マルチターン飛行時間型質量分析計で要求されるイオン光学系については、文献3と8に詳しく記述されている。マルチターン飛行時間型質量分析計の場合、周回を重ねる

ごとにイオンビームが発散して、イオン透過率が低下してしまうことが考えられる。また、周回させるごとに収差が増大し、イオンパッケージが広がっていくことにより、かえって分解能が低下してしまうことも考えられる。したがって、イオンが周回後に周回前と全く同じ状態に戻ってくる、すなわち空間および飛行時間に関して完全収束<sup>8)</sup>している必要がある。イオン光学系の構成要素（電場・Qレ

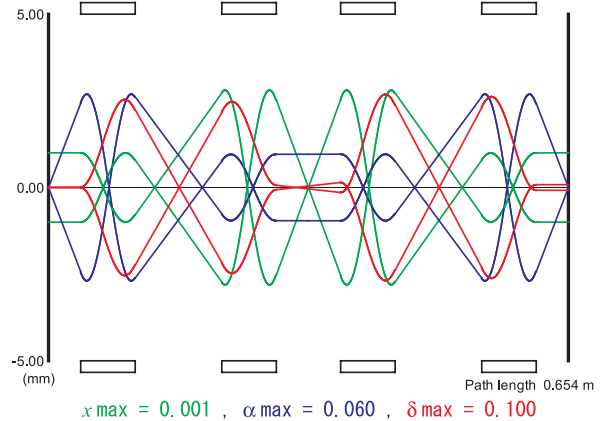
(a) Ion Trajectory (TOP - View)

Toroidal Electric Sector  
 Deflection radius : 25mm,  
 Deflection angle : 157.10°,  
 C1 = 0.0337, C2 = -0.0023



$x_{max} = 0.001$  ,  $\alpha_{max} = 0.060$  ,  $\delta_{max} = 0.100$

(b) Ion Trajectory (x-direction)



(c) Ion Trajectory (y-direction)

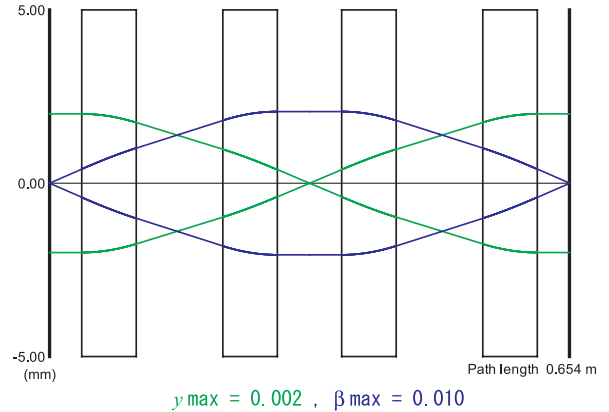


Fig. 1. Ion trajectories in a multi-turn TOF mass spectrometer with half the size of MULTUM II simulated using TRIO-DRAW.<sup>10)</sup>

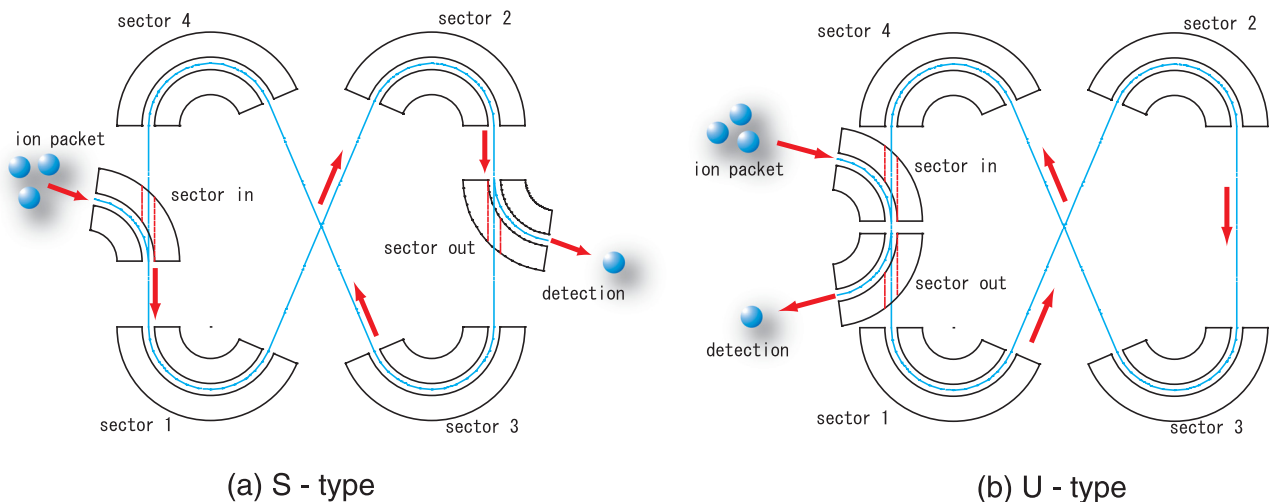


Fig. 2. Two methods for ion injection in and ejection from the multi-turn part: (a) S-type and (b) U-type.

レンズなど)を対称に配置することで、空間・飛行時間に関する複数の収束条件が満たされる<sup>8),9)</sup>。対称性を導入した場合について、完全収束を満たすための条件を系統的に調べ、完全空間・時間収束条件を満たす軌道が閉じた光学系を三つ見つけている<sup>3)</sup>。その中で、円筒電場セクター4個とQレンズ8個からなる光学系「MULTUM」と、四つのトロイダル電場セクターのみからなる光学系「MULTUM II」については実際に装置を製作し、周回により高分解能が得られることを示している<sup>3)</sup>。今回は、これら二つのイオン光学系の中から、Qレンズがないため部品数が少なく、小型化が比較的容易であると考えられるMULTUM IIのイオン光学系を採用し、既存のMULTUM IIを1/2に縮小した装置を試作することとした。Fig. 1はMULTUM IIを1/2に縮小した光学系のイオン軌道を、イオン軌道シミュレーションプログラム「TRIO-DRAW」<sup>10)</sup>でシミュレーションした結果である。さまざまな初期位置・角度・エネルギーをもったイオンは、周回後には出発した状態と全く同じ状態に戻ってきていることがわかる。飛行時間については図示していないが、さまざまな初期条件をもち、同時に出発した同じ $m/z$ をもつイオンは、周回後、同時刻に到着する。

これまでのMULTUM Linear plusやMULTUM IIでは、多重周回部分にイオンを入射するため、多重周回を用いる電場セクターの外側電極に穴をあけ、セクター電圧をパルス的に印加する方法を採用していた<sup>3)</sup>。しかし、こ

の方法では、より小さくなった電場セクター電極に穴を設けると、穴による場の乱れの影響が相対的に大きくなってしまふ。既存のMULTUM IIでは、穴による場の乱れを防ぐために、穴にグリッド(細線)を設けている。しかし、小型化すると、グリッドを設けることも難しくなる。そこで、今回開発した装置では、多重周回を用いる電場セクターとは別に、入出射専用の電場セクターを、多重周回用とは別に導入することにした。多重周回用の電場セクターの代わりに、入出射用電場セクターに穴をあけることになるが、この電場セクターには入出射時のみ電圧をかけ、周回時はアース電位に落とすので、電場の多少の乱れは、イオンの多重周回には影響がない。また、入出射用の電場セクターを別に設けることは、多重周回に必要な電場セクターに印加する電圧をスイッチングする必要がないというメリットもある。セクター電圧として数kVを印加しなければならないが、これを高速でスイッチングして、かつ、高い安定度を保つことは非常に困難である。これまでが開発してきたマルチターン飛行時間型質量分析計では、安定度(50 ppm以下)を保つために、複雑な高速スイッチング回路を採用している。入出射用の電場セクターは、それぞれ一度通過するだけであるので、多重周回部分ほど高い安定度は必要ない。また、多重周回部の印加電圧はすべて一定の直流電圧でよくなり、容易に高い安定度を維持できるようになる。

われわれは、入出射用電場セクターの配置として、Fig.

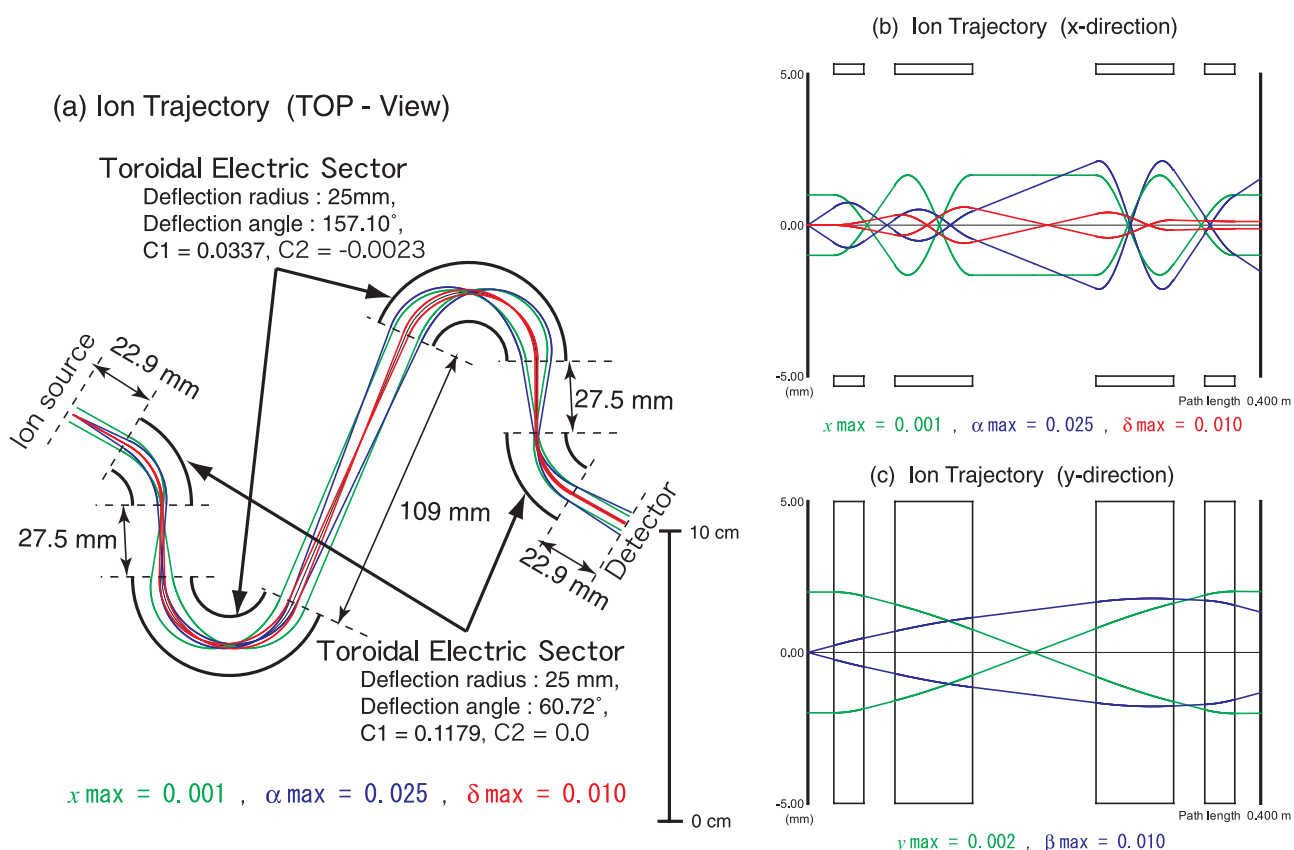


Fig. 3. Ion trajectories in the ion injection and ejection part of the multi-turn TOF mass spectrometer MULTUM-S simulated by TRIO-DRAW.<sup>10)</sup>

Table 1. Transfer Matrix Elements of the Ion Injection and Ejection Part of the Multi-turn TOF Mass Spectrometer MULTUM-S Simulated by TRIO-DRAW<sup>10)</sup>

$(x x) = 0.9998$	$(x \alpha) = 0.0618$	$(x \delta) = -0.0120$		
$(\alpha x) = -0.0043$	$(\alpha \alpha) = 0.9998$	$(\alpha \delta) = -0.0004$		
$(t x) = 0.0000$	$(t \alpha) = 0.0241$	$(t \delta) = 0.0000$	$(t \gamma) = 0.2000$	
$(x xx) = -277.0$	$(x x\alpha) = 0.006$	$(x x\delta) = 21.84$	$(x \alpha\alpha) = 0.277$	
$(x \alpha\delta) = 0.612$	$(x \delta\delta) = -0.073$	$(x yy) = 1.738$	$(x y\beta) = -0.653$	$(x \beta\beta) = 0.043$
$(\alpha xx) = -12.01$	$(\alpha x\alpha) = 552.9$	$(\alpha x\delta) = 599.0$	$(\alpha \alpha\alpha) = 17.08$	
$(\alpha \alpha\delta) = 15.17$	$(\alpha \delta\delta) = -3.598$	$(\alpha yy) = 0.796$	$(\alpha y\beta) = -13.76$	$(\alpha \beta\beta) = 0.910$
$(t xx) = 639.8$	$(t x\alpha) = 46.14$	$(t x\delta) = -0.520$	$(t \alpha\alpha) = 0.824$	
$(t \alpha\delta) = -0.199$	$(t \delta\delta) = -0.045$	$(t yy) = 0.504$	$(t y\beta) = -0.237$	$(t \beta\beta) = 0.067$

2 に示す S 型と U 型を検討した。S 型の光学系では、多重周回部分の半周分を入出射系の一部として用いている。製造の簡便さと、イオンを多重周回させない場合（入出射系部分のみ）の時間と空間の収束性について、シミュレーションにより検討した。まず、製造を簡単にするため、入出射用電場セクターは、偏向角以外のパラメーターについては、多重周回用セクターと同じ値にした。次に、入出射系部分の飛行時間の収束性および空間の収束性から、入出射用の電場セクターのパラメーターを決定することとした。多重周回させない場合に飛行時間が収束していれば、多重周回部についてはすでに完全収束条件を満たしている。イオンを多重周回させたときにも飛行時間の収束性は満たされることになる。検討の結果、U 型と S 型について、時間収束を満たすイオン光学系をそれぞれ複数見つけた。その中からイオン源と検出器のスペース、入出射電場セクターの配置スペースが十分とれることから、Fig. 3 に示す S 型の光学系を採用し、この製作を行うこととした。このイオン光学系のトータルトランスフォーマトリックスを Table 1 に示す。

### 3. 装置の製作

Fig. 4 に、今回製作したマルチターン飛行時間型質量分析計「MULTUM-S」の全体図を示す。周回用の電場セクターは、半径 25 mm、偏向角 157.10°、電極間の間隔は 5 mm、電極の高さは 20 mm である。トロイダル場の生成には、MULTUM II と同様に、円筒電場にマツダプレートを組み合わせる方式を採用している<sup>4), 11)</sup>。入出射用電場セクターも、製作上の容易さから半径、電極間の間隔は周回用と同じとし、偏向角はともに 60.72°である。

イオンを多重周回させるためには、加工精度や電場セクターの位置決め精度が非常に重要である。特に、多重周回用電場セクターに関しては、わずかなずれでもイオンが何周もするうちに、中心軌道からのずれが徐々に蓄積されてしまう。通常、精密な加工を行う場合には、NC (numerical control) 工作機械を使用するが、今回の加工を行った金工室には NC 工作機械がないため、専用の治具を製作し、位置決めピンを用いて汎用工作機械のみを用い、四つの電場セクターを加工した。加工精度は半径方向で±0.05 mm、偏向角で±0.1°である。また、電場セクターを配置するとき重要な点は、水平方向、高さ方向、回転方向の三つの

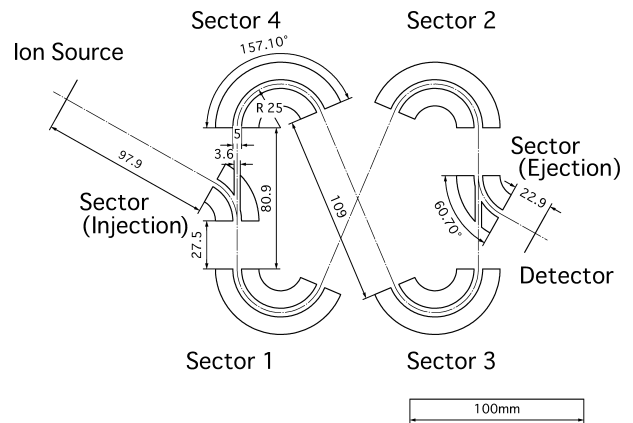


Fig. 4. Schematic drawing of MULTUM-S.

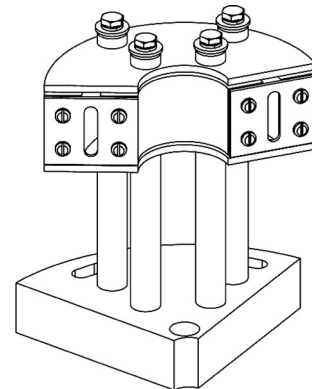


Fig. 5. Isometric drawing of the electric sector of MULTUM-S.

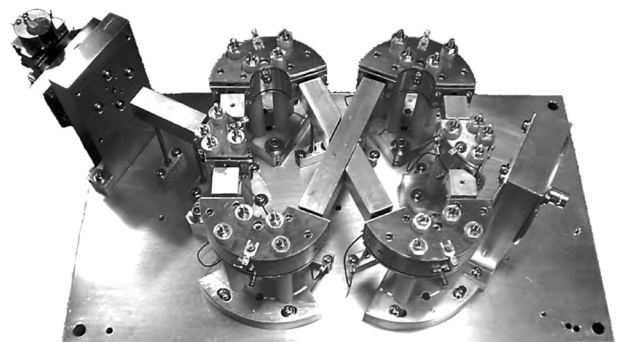


Fig. 6. Photograph of MULTUM-S.

位置決めである。また、イオン源、検出器についても電場セクターに対しての正確な配置が必要である。今回の製作では次のような配置法を用いた。

曲率半径の中心にあたる場所に穴をあけた扇形プレート上に、絶縁とノックピンの役割をするセラミックパイプを使い、電場セクターの部品を正確に組み立てた (Fig. 5)。これにより水平方向と高さ方向が確定できる。そして、すべ

ての部品を固定するベースプレート上にも、フライス盤を用い、電場セクターの曲率半径の中心位置を正確にだし、そこに穴をあけ位置決め兼固定用のノックピンを打った。ベースプレートと電場セクターのノックピン (回転軸) で扇形プレートの中心穴を固定し、軸に対して回転させることで向かい合う電場の端面同士の距離が決められた値になるように回転角度を調節して固定する。ベースプレート上

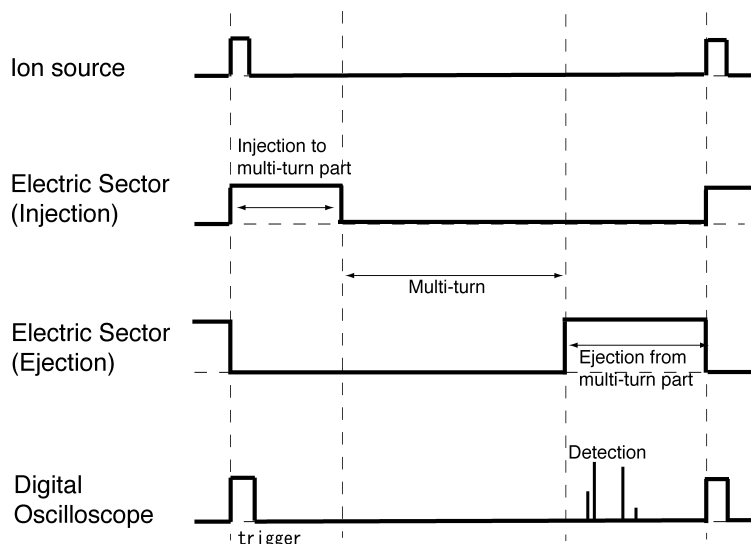


Fig. 7. Timing chart of the experimental events.

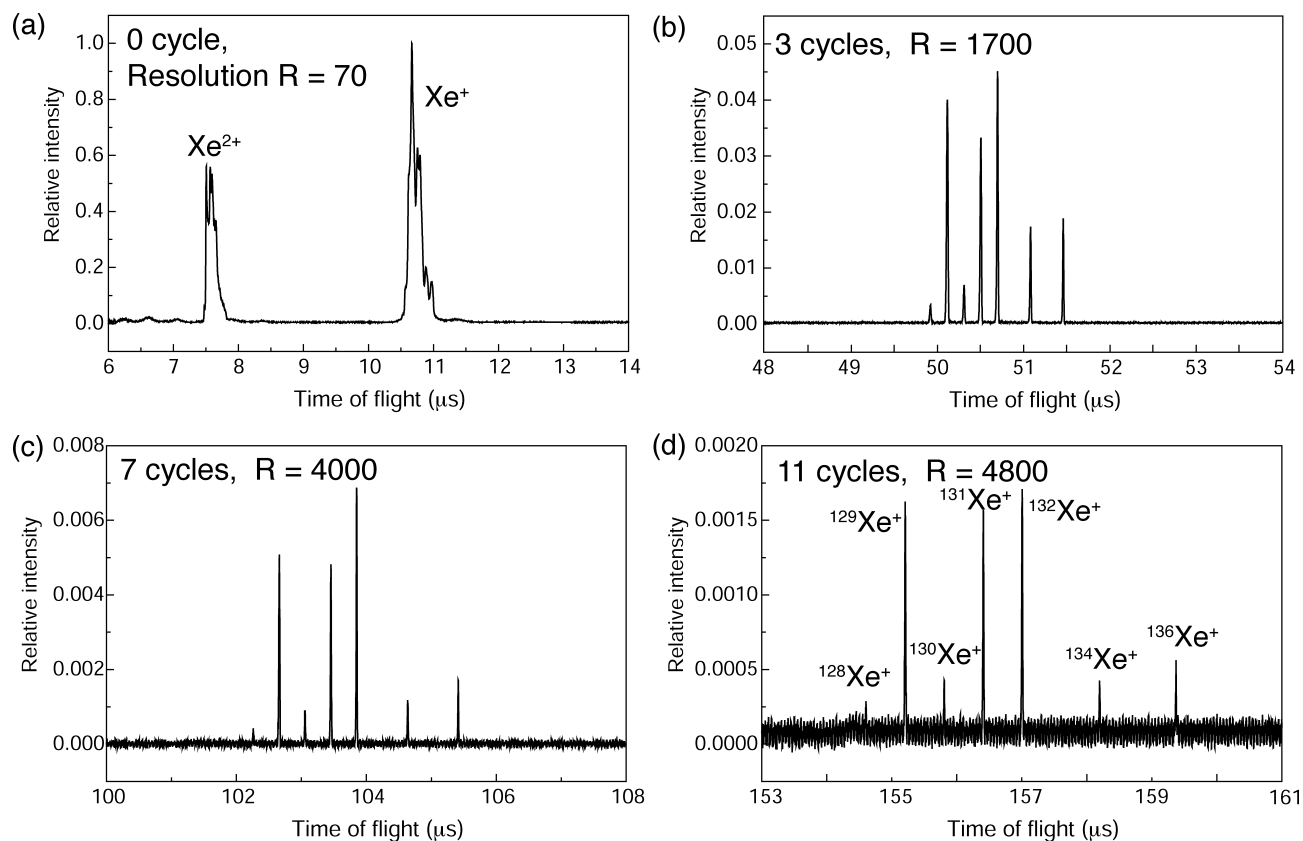


Fig. 8. TOF spectra of Xe acquired using four different flight path lengths: (a) 0 cycle, (b) 3 cycles, (c) 7 cycles, and (d) 11 cycles.

The mass resolution increased with the number of ion cycles in the multi-turn part, and a resolution of 4800 was obtained after 11 cycles. The ordinate is normalized so that the ion signal intensity of the  $\text{Xe}^+$  peak at 0 cycle is 1.

に六つの電場セクターを配置した写真を Fig. 6 に示す。

#### 4. 性能評価実験

測定時は、Fig. 7 に示すようなタイミングで入射用のセクター電圧をスイッチした。ディレイジェネレーター (Model 555 Pulse Generator, Berkeley Nucleonics, CA, USA) にて、スイッチのタイミングを制御した。

イオン源でパルス化されたイオンパケットは、入射電場セクターを通り周回部に入る。イオンが周回し戻ってくるまでに入射電場セクターに印加する電圧をアース電位に落とすことで、イオンは入射電場セクターにあけた穴を通り抜け周回を続ける。希望の周回数イオンを周回させた後、出射電場セクターに電圧を印加し、イオンを検出器のほうに出射し飛行時間スペクトルを得る。この間、多重周回用電場セクターには、常に一定の電圧を印加した。検出器からのシグナルは、デジタルオシロスコープで取り込み、5000 回加算平均を行った。

装置の性能評価は、キセノンガスを用いて電子イオン化により行った。電子の加速電圧は 70 eV、イオンの加速電圧 1.55 kV、キセノン導入時の真空度は  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa である。周回数 0 周、3 周、7 周、11 週の飛行時間スペクトルを Fig. 8 に示す。一連のスペクトルから、0 周では完全に分離できていない Xe の同位体が、周回を重ねるごとに分離され、ピーク幅はほぼ一定で、間隔が開いていく、すなわち分解能が向上していることがわかる。11 周回後に質量分解能 4800 を得ることができた。

一方、周回によりイオン信号強度は、大幅に減衰している。これまでに開発した MULTUM Linear plus, MULTUM II などでは、入射時に大きな空間・角度・エネルギーの拡がりをもったイオンが電場セクター電極などと衝突して失われるため、最初の数周でイオン信号強度は  $1/3 \sim 1/5$  に減少するが、その後は 1 周あたり 99% 以上のイオンが周回するという結果が得られている<sup>3)</sup>。しかし、今回製作した装置では、イオン信号強度は、3 周回後に約  $1/20$ 、10 周回後に約  $1/500$  程度まで大幅に減衰している。この大幅な減衰の理由について考察する。MULTUM Linear plus, MULTUM II の加工精度がどの程度かは不明であるが、これらの装置では、多重周回させるために、各電場セクターに印加する電圧を微妙に調整して最適化している。これは、電場セクターの配置のずれを電圧のバランスを変化させることで補正していると考えている。一方、MULTUM II より加工・組み立て精度を上げることを重視して製作した MULTUM-TOF/TOF<sup>12)</sup> では、組み立て精度は  $\pm 20 \mu\text{m}$  以下である。この装置の場合、各電極に計算値どおりの電圧を印加することで、問題なく多重周回させることができる。今回製作した MULTUM-S においても、電場セクターに印加する電圧の調整は試みているが、それでも周回による大幅なイオン信号強度の減少が見られたのは、汎用工作機のみで加工したことによる工作精度・組み立て精度不足が主な要因であると考えている。また、小型化により加工精度や電圧に対する精度の許容範囲が狭

くなったという可能性もある。これらの問題点を明らかにするために、現在、加工精度を向上させた装置の試作を検討中である。

#### 5. まとめ

携帯可能な高分解能質量分析計を目指し、従来のマルチターン飛行時間型質量分析計の縦横  $1/2$  倍のサイズの質量分析計を設計・製作した。装置の小型化に伴う問題点、および従来からの電源製作にかかわる技術的困難さを克服するため、新たに入射専用の電場セクターを追加したイオン光学系を考案し、その特性について検討した。この光学系を採用することにより、イオン源、分析部、検出器をすべて含めても、そのサイズは  $20 \text{ cm} \times 36 \text{ cm}$  のプレート上におさめることができた。NC 旋盤、NC フライス盤などを使用せず汎用工作機のみを用いて製作を行ったにもかかわらず、Xe イオンを 11 周 (飛行距離約 7 m) させることができ、このときの質量分解能は 4800 であった。今後、製作精度を向上させ、さらに真空ポンプとその電源を含めた電気系統の小型化により、携帯可能な高分解能飛行時間型質量分析計の開発につなげる予定である。

**謝辞** 当時、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博士後期課程の大学院生であった奥村大輔氏 (現(株)島津製作所) には、入射セクター電源の制御回路の製作にあたり、多大のご援助をいただきました。

#### 文 献

- 1) M. Toyoda, D. Okumura, S. Yamaguchi, M. Ishihara, I. Katakuse, and T. Matsuo, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **48**, 312 (2000).
- 2) M. Toyoda, M. Ishihara, S. Yamaguchi, H. Ito, T. Matsuo, R. Roll, and H. Rosenbauer, *J. Mass Spectrom.*, **35**, 163 (2000).
- 3) M. Toyoda, D. Okumura, M. Ishihara, and I. Katakuse, *J. Mass Spectrom.*, **38**, 1125 (2003).
- 4) D. Okumura, M. Toyoda, M. Ishihara, and I. Katakuse, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 349 (2003).
- 5) D. Okumura, M. Toyoda, M. Ishihara, and I. Katakuse, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **519**, 331 (2004).
- 6) D. Okumura, M. Toyoda, M. Ishihara, and I. Katakuse, *Eur. J. Mass Spectrom.*, **11**, 261 (2005).
- 7) D. Okumura, M. Toyoda, M. Ishihara, and I. Katakuse, *J. Mass Spectrom.*, **39**, 86 (2004).
- 8) M. Ishihara, M. Toyoda, and T. Matsuo, *Int. J. Mass Spectrom.*, **197**, 179 (2000).
- 9) T. Sakurai, T. Matsuo, and H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **63**, 273 (1985).
- 10) M. Toyoda and T. Matsuo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **427**, 375 (1999).
- 11) H. Matsuda and Y. Fujita, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **16**, 395 (1975).
- 12) M. Toyoda, A. E. Giannakopoulos, A. W. Colburn, and P. J. Derrick, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 074101 (2007).

**Keywords:** Multi-turn time-of-flight mass spectrometer, High resolution, Mobile