

手のひらサイズの質量分析計の開発



技術解説

市原 敏雄*

Development of a small size Multi-turn Time-of-Flight Mass Spectrometers 'MULTUM S'.

Key Words : Multi-turn time-of-flight mass spectrometer

1. はじめに

質量分析装置は、その名のとおりイオンの質量を測定する装置である。しかし質量分析計の用途は多岐にわたっている。質量分析計の特徴として、1) 同位体存在度の測定が可能なこと、2) 高感度であること、3) ガス、固体、無機物、有機物など測定対象の幅が広いこと4) タンデム質量分析 (MS/MS) により、分子の構造情報が得られること等が挙げられる。

同位体比測定では、隕石中の種々の元素の測定による太陽系起源の理解、地上の岩石や隕石の年代測定など宇宙科学や地球科学への応用等がある。また、地下から湧き出してくるガスの ^3He 、 ^4He 比の時間的変化から地震の予知が可能とも言われている。呼気ガス測定による肺機能測定やピロリ菌の検出、代謝物測定による病気の診断等、医学・薬学への応用などがある。

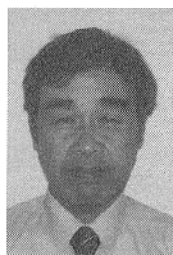
高感度を生かした測定では、微量のたん白質や糖、脂質の測定による生命科学や創薬への応用、内分泌かく乱物質 (環境ホルモン) 測定、水道水中の微量物質測定等がある。

MS/MS測定では1段目の質量分析計で質量分離し、そのイオンをガスとの衝突や光によって解離し、2段目の質量分析計でそのフラグメントを測定する

ことによって、たん白質のアミノ酸配列決定、糖鎖の構造決定のようにこれまで試験管の中で行われてきたことを質量分析計で高感度に行われるようになってきた。

質量分析計には磁場型、四重極型、イオントラップ型、飛行時間型、フーリエ変換イオンサイクロロン型等があり、それぞれ長所、短所を持っている。分解能は10程度から、数十万程度のものであり、用途によって分解能優先のもの、感度優先のものがある。これまでの質量分析装置は部屋の真ん中にデンと据えられているものが多く、価格も高いというのが常識であり、小型で携帯可能なものは、ごく例外的に製作されてきた。しかしながら小型で携帯可能な質量分析計の用途としては、内分泌かく乱物質や農薬、温暖化ガス等の環境物質のその場観測、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分析、テロや爆発物、地雷、生物兵器検出、空港での麻薬、爆発物検知と言うような応用面での可能性は無限にある。数年前に南極隕石に火星由来の隕石があり、微生物の痕跡らしいものが発見されたというニュースがあったが、火星由来と判断された根拠はバイキング計画で実際に火星に持っていった質量分析計による火星大気の希ガス分析結果と南極隕石の希ガス同位体比が一致したことである。

小型の質量分析計としては磁場型、イオントラップ型、四重極型、飛行時間型が主に作られてきたが、いずれも分解能に問題があった。しかしながら近年エレクトロニクスの発展やコンピュータの進歩によって、かつて飛行時間型質量分析計の弱点であった低分解能が克服されつつあり、高分解能かつ高感度の飛行時間型質量分析計が出現しつつある。飛行時間型質量分析計の分解能向上にはイオンパケットの縮小、検出器の応答時間の改良等色々あるが、一番



*Toshio ICHIHARA

1950年4月生

1973年私立大阪工業大学、応用化学科
現在、大阪大学、理学研究科、原子核実験施設、質量分析グループ、技術専門職員、学士、応用化学

TEL 06-6850-5515

FAX 06-6850-5515

E-mail : ichihara@mass.phys.sci.osaka-u.ac.jp

大きな効果が期待されるのは飛行時間の伸長である。したがって、分解能を上げようとすると加速電圧を落とすか、飛行距離を伸ばすか、あるいはこの両方を採用することである。加速電圧を落とすことはイオンの引き出し効率を下げ、エネルギー幅の加速エネルギーに対する割合を大きくし、分解能の低下や検出器でのイオン-電子交換効率の悪化等デメリットの方が大きい。一方、飛行距離を伸ばすことは装置の大型化につながる。しかし、同じ軌道を何回も周回させることが出来ると、小型でも飛行距離は伸ばすことが可能になる。私たちはこのような考えで、8字型の軌道を取るマルチターン飛行時間型質量分析計「MULTUM」¹⁾を設計製作し、分解能35万を達成した²⁾。この装置は電場半径5cmで、イオン源と検出器を除いた分析部の大きさは40cm×40cmの台の上に乗る程度のものである。そこで更なる小型で携帯可能な装置の原型モデルとしてこの装置の1/2モデルを製作することにした。

2. 装置概要

今回製作した、小型質量分析計の周回部分はMULTUM II³⁾のサイズを1/2にしたイオン光学系を採用した。図1に、イオン軌道シミュレーションの結果をしめす。MULTUM IIはトロイダル電場4個だけで完全収束条件を満たす光学系で、さまざまな初期位置・角度・エネルギーを持ったイオンは、周回後には出発した状態と全く同じ状態で戻ってきていることがわかる。飛行時間に関しても、さまざまな初期条件を持ち同時に出発したイオンは、周回後、同時刻に到着する。

これまでのMULTUMでは、多重周回部分にイオンを入射するため、多重周回に用いる扇形電場に

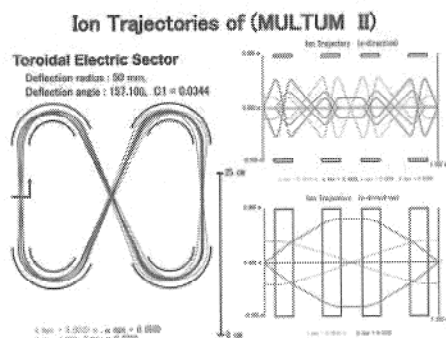


図1 MULTUM IIのイオン軌道

穴を開け、扇形電場電圧をパルス制御していた。しかし、この方法では、より小さくなった扇形電場の穴に、電場の乱れを補正するために細線(グリッド)を設ける事が難しい。そこで今回開発した装置では、多重周回に用いる扇形電場とは別の扇形電場をイオンの入射用に導入し、多重周回に用いる電場電圧は一定にしている。この時、入射用の電場と周回部分の2つの電場と出射用電場を使って時間フォーカスするように設計した。入射用扇形電場にイオン透過用の穴があいているが、この場は入射の時のみ電圧をかけ、周回時アース電圧に落としているので、電場の多少の乱れは問題がない。これにより、多重周回に必要な電場電源はパルスコントロールする必要がなくなり、電源の安定度を容易に高める事ができる。図2に今回開発した質量分析計の全体図を示す。

製作上の容易さから4つの電場と入射用電場の半径は同じにし(25mm)、しかも入射用電場の偏向角も同じにした。イオン源はWiley-McLarenタイプ二段加速型EIイオン源⁴⁾を用い、検出器にはマイクロチャンネルプレート(F4655-13, 浜松ホトニクス(株))を使用した。

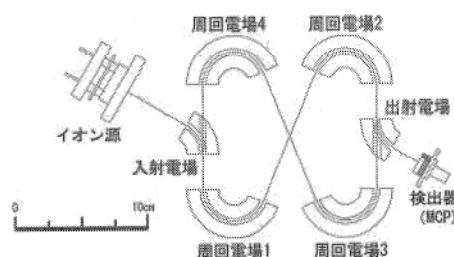


図2 製作した質量分析計の全体図

3. 装置製作

イオンバケットを多重周回させるためには、扇形電場の位置決めが非常に重要である。特に多重周回用扇形電場に関しては、わずかなずれでもイオンが何周もするうちにだんだん中心軌道からずれる影響が大きい。扇形電場を配置するポイントは水平方向、高さ方向、回転方向の3つである。また、イオン源、検出器についても扇形電場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。

まず、扇形電場をそれぞれ1つずつ扇形のプレート上に組み立てる。この扇形プレートには扇形電場の曲率半径の中心にあたる場所に穴あけた。これに対し、扇形電場を固定するベースプレート上にもフライス盤によって扇形電場の曲率半径の中心位置を正確に出し、そこに穴を開け位置決め用ノックピンを打った。イオン源や検出器の場所も同様に固定のネジ穴をあけて定めた。ベースプレートと扇形電場のノックピン(回転軸)で扇形プレートの穴を固定し、軸に対して回転させることで水平方向と回転方向を調節した。これらの方法を用いる事により、NC工作機械を使用せず、手持ちの汎用工作機械だけで製作することができた。ベースプレートに6つの扇形電場を配置した写真を図3に示す。

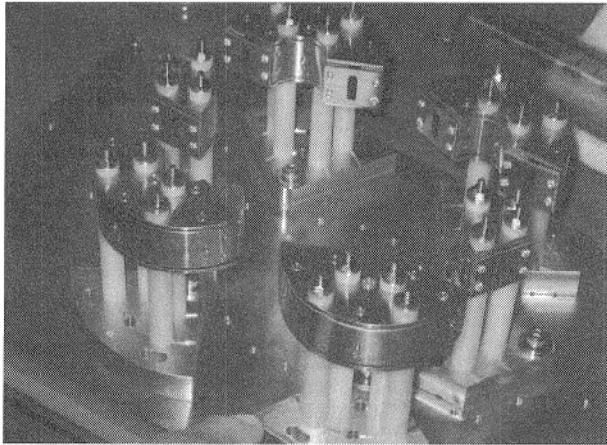


図3 ベースプレートに固定した6つの扇形電場

4. 実験結果

多重周回部への入射および周回後のイオンの取出しは各々の扇形電場に、図4に示すようなタイミングでパルス電圧を与えることで制御した。パルスのタイミングにはデジタルパターンジェネレーター(Model 555 Pulse Generator, Berkeley Nucleonics, CA, USA)を用いた。

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をアース電位に落とすことでイオンは入射電場にあけられた穴を通り抜け周回を続ける。

希望の周回数イオンが周回した後、出射電場に所定の電圧を印加しイオンを検出器の方に射出し飛行時間スペクトルを得る。この間、多重周回用扇形電

場には、常に一定の電圧を印加してある。

検出器からの出力はデジタルオシロスコープで取

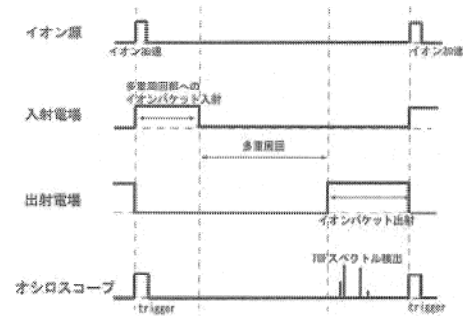


図4 タイミングチャート

り込み、5,000回加算平均を行った。

装置の性能評価は、Xeガスを用いて行った。電子の加速電圧は70eV、イオンの加速電圧1.55kV、Xe導入時の真空度は 5.0×10^{-4} Paで、イオンを11周させる事ができるのを確認した。この時の質量分解能 m/Dm は4,800であった。周回数0周, 3周, 7周, 11周の飛行時間スペクトルを図5に示す。0周測定にあらわれているスペクトルはXeの一価と二価のイオンである。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はっきりと分離されている事がわかる。イオン強度が大幅に減少しているが、この理由は汎用工作機のみを用いた事による4つの多重周回用電場の製作精度によるものと思われる。

5. おわりに

手のひらサイズの携帯型質量分析計を目指し、従来の多重周回型装置である'MULTUM II'の光学系を採用し、ポータブル化のためそのサイズを縦横1/2倍の質量分析計を設計製作した。これにより、イオン源、分析部、検出器をすべて含めてもそのサイズは20cm×36cmのプレート上に収めることができた。NC旋盤、NCフライス盤等を使用せず汎用工作機械のみを用いて工作を行ったにもかかわらず、Xeイオンが11周させる事ができるのを確認した。このときの質量分解能は4,800であり、従来の直線型飛行時間質量分析計では約7mに相当する。また、多重周回軌道へ入射用扇形電場を用いて斜め方向からイオンパケットを入射することにも成功した。

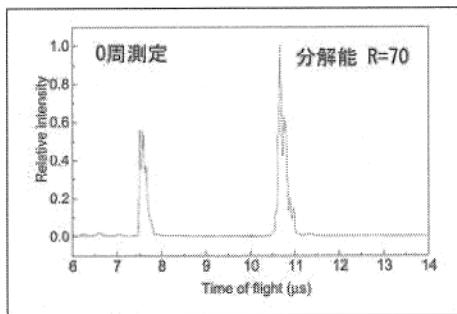
今後、製作精度を上げ、さらに真空ポンプとその電源を含めた電気系統の小型化により、充分携帯可能な飛行時間型質量分析計として将来活躍すると思われる。

謝 辞

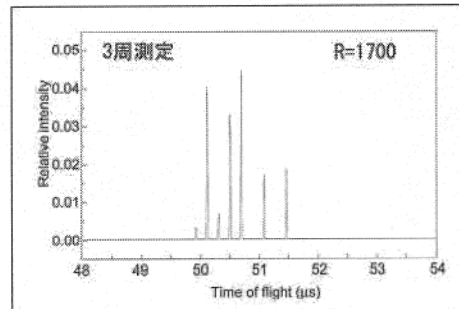
今回の開発は、内田 智(修士卒業)君の卒業研究としておこなわれ、入射イオン工学の設計と測定は彼の功績であります。また、豊田助教授、石原助教授等の開発されたMULTUMの光学系が大変優れたものである事が再確認できました。交久瀬五雄教授には今日まで工作機械の使い方からはじまり質量分析全般にわたってご指導いただきました。深く感謝いたします。

参考文献

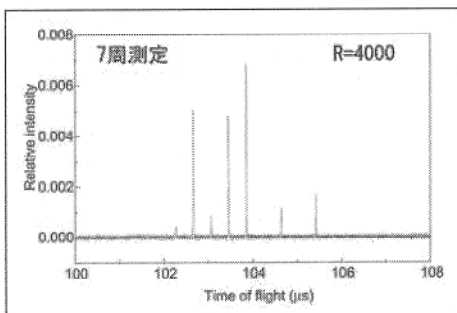
- 1) 豊田岐聡, 生産と技術, 52 (2000) , 63-66.
- 2) M. Toyoda, D. Okumura, M. Ishihara and I. Katakuse, J. Mass Spectrom., 38 (2003) , 1125-1142.
- 3) D. Okumura, M. Toyoda, M. Ishihara and I. Katakuse, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 51 (2003) , 349-353.
- 4) W. C. Wiley and I. H. McLaren, J. Mass Spectrom., 32 (1997) , 4-11.



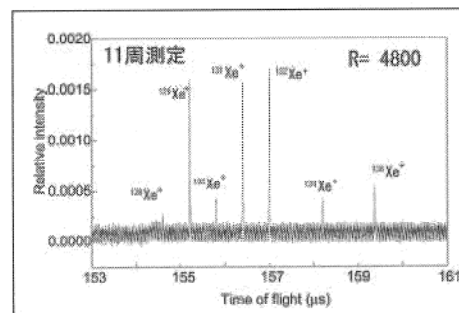
0周測定 R=70



3周測定 R=1700



7周測定 R=4000



11周測定 R=4800

図5 Xe同位体測定TOFスペクトル
(イオン強度は0周のXe⁺のピークの高さを1に規格化した。)