

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成28年7月28日(2016.7.28)

【公開番号】特開2015-179629(P2015-179629A)

【公開日】平成27年10月8日(2015.10.8)

【年通号数】公開・登録公報2015-063

【出願番号】特願2014-57018(P2014-57018)

【国際特許分類】

H 01 J 49/40 (2006.01)

H 01 J 49/10 (2006.01)

【F I】

H 01 J 49/40

H 01 J 49/10

【手続補正書】

【提出日】平成28年6月10日(2016.6.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

次に、本実施例のMALDI-TOFMSにおける質量分解能向上のためのエネルギー収束に関連した特徴的な動作について説明する。

イオン化の際には、次のような遅延引き出しが実行される。

制御部25の制御の下に、レーザ光が照射される以前の適宜の時点で、引き出し電圧発生部21は引き出し電極12へ電圧V1を印加し、プレート電圧発生部20はサンプルプレート10へ電圧V1よりも高い電圧V2を印加する。一般的な遅延引き出し法ではV1=V2であるのに対し、ここではV2>V1である。ただし、このときの電位差V2-V1は後述するイオン加速時の電位差V3-V1に比べると十分に小さい。このとき、サンプルプレート10と引き出し電極12との間の空間(引き出し領域)におけるイオン光軸C上の電位分布は、図2中に点線で示す状態である。即ち、引き出し領域には、サンプルプレート10から引き出し電極12に向かって緩やかに下傾する電位勾配を有する電場が形成される。一方、加速電圧発生部22は加速電極13に電圧V1よりも十分に低い電圧V0を印加する。したがって、引き出し電極12と加速電極13との間の空間(加速領域)には、引き出し電極12から加速電極13に向かって急峻に下傾する電位勾配を有する電場が形成されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

試料Sにレーザ光が照射され試料S表面でイオンが生成されると、それらイオンには引き出し領域における上記電場が作用する。それにより、イオンは引き出し電極12に向かう方向(図1では上方)に誘引される。このとき電場により与えられるポテンシャルエネルギーに由来するイオンの速度は質量電荷比が小さいほど大きい。そのため、質量電荷比が小さなイオンほど引き出し電極12に近い位置になるように、イオンはおおまかに分離される。また、ほぼ同一の質量電荷比を有するイオンの集まりを子細にみると、大きな初期

エネルギーを持つイオンほど引き出し電極1 2に近い位置にある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 6】

本実施例のM A L D I - T O F M S におけるエネルギー補償動作の効果を検証するために行ったシミュレーション結果の一例を図4に示す。図4において従来法は、本実施例と同様の改良遅延引き出し法を実施したうえで補助加速電場を用いない方法である。また、図4において本発明法は、上述した改良遅延引き出し法を実施したうえで図3に示したボルツマン関数による電位勾配を示す補助加速電場を用いた方法である。このシミュレーションでは、図1に示したようなイオン光軸Cを中心とする軸対称のイオン輸送系を想定し、補助電極以外の各電極に印加する電圧などの条件は、補助加速電場の有無に対してそれぞれシミュレーション結果ができるだけ良好になるように調整した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 6】

具体的には、特許文献3に開示されている、他の改良遅延引き出し法を用いてもよい。この、他の改良遅延引き出し法を用いた、第2実施例の変形例によるM A L D I - T O F M S の動作を、図により説明する。図9(a)、(b)はこの変形例であるM A L D I - T O F M S におけるイオン光軸上の電位分布の概略図である。なお、装置構成は第2実施例と基本的に同じであるので、図6に示した概略構成図を使用する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 8】

引き出し領域中に電位勾配が形成されることにより、イオンは加速電圧による比較的低いエネルギーを受け移動する。このときのイオンの速度は質量電荷比が大きいほど小さくなるから、同じ位置にある、つまり同じ加速エネルギーを受けた異なる質量電荷比のイオンを比べると、質量電荷比が小さなイオンほど大きな速度を持つ。そのため、全体として質量電荷比の小さなイオンほど早く引き出し電極1 2を通過して加速領域に入り、逆に質量電荷比の大きなイオンは引き出し領域に留まり易い。このように、引き出し領域において質量分離に近い操作が行われる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 1】

また、この第2実施例のM A L D I - T O F M S においても第1実施例と同様に、遅延引き出しを行わずに、イオンの発生時点において引き出し領域に加速領域と同様の電位勾配を有する電場を形成しておいてもよい。図8(a)、(b)は、第2実施例のM A L D I - T O F M S と同様の電極構成で、遅延引き出しを行わない場合のイオン光軸上の電位分布の概略図である。この場合には、イオン生成時点において引き出し領域にもイオンを

加速するような電位勾配を有する電場が形成されており、イオンはその発生の直後に加速される。この場合でも、イオンが加速領域に導入された時点で直線状の電位勾配を非線形状に変化させるように補助加速電極に電圧を印加する。図8(a)に示した例では、加速領域においてイオン流の下流側の電位を下げて電位勾配の形状を疑似曲線状に変化させており、図8(b)に示した例では、加速領域においてイオン流の上流側の電位を上げて電位勾配の形状を疑似曲線状にして変化させている。これは、上記図7(a)、(b)と同じである。このように加速領域における電位勾配を疑似曲線状とすることで、各イオンのエネルギーずれを補償することができる。