

MALDI-TOFMS用の検出器として何が適切か？

Shimadzu/KRATOSでは、TOFMSの検出器として二次電子増倍器SEM・マイクロチャンネルプレートMCP いずれかを採用しています。本解説書では、MCPと改良型SEMを比較しながら、用途の違いを説明します。

1. Micro Channel Plate (MCP)

図1は、マイクロチャンネルプレートMicro Channel Plate (MCP)の模式図です。

MCPは、内壁が抵抗体かつ二次電子放出体である内径 $\phi 10\text{-}20\mu\text{m}$ の極細ガラス管を多数束ね固着させたものを、垂直方向に薄く(約1mm)スライスした構造となっています。すなわち、各々の細管が独立した二次電子増倍器となっています。

ある閾値以上の運動エネルギーをもって入射した粒子が壁面に衝突すると、1個以上の二次電子を放出します。プレートの表面・裏面間には電位差が設けられており、発生した電子が(図1下方に)加速され 再度壁面に衝突し、複数個の電子を放出します。この「衝突」→「電子放出」を繰り返すことにより、電子の発生個数はネズミ算的に増加します。最終的にAnodeに入射する電子は、1個の粒子の入射に対し 電子 10^4 個程度に増倍されることになります。通常この増倍率ではMSに不十分であり、通常は2枚重ねて $10^6\sim 10^8$ 程度に増倍させます。

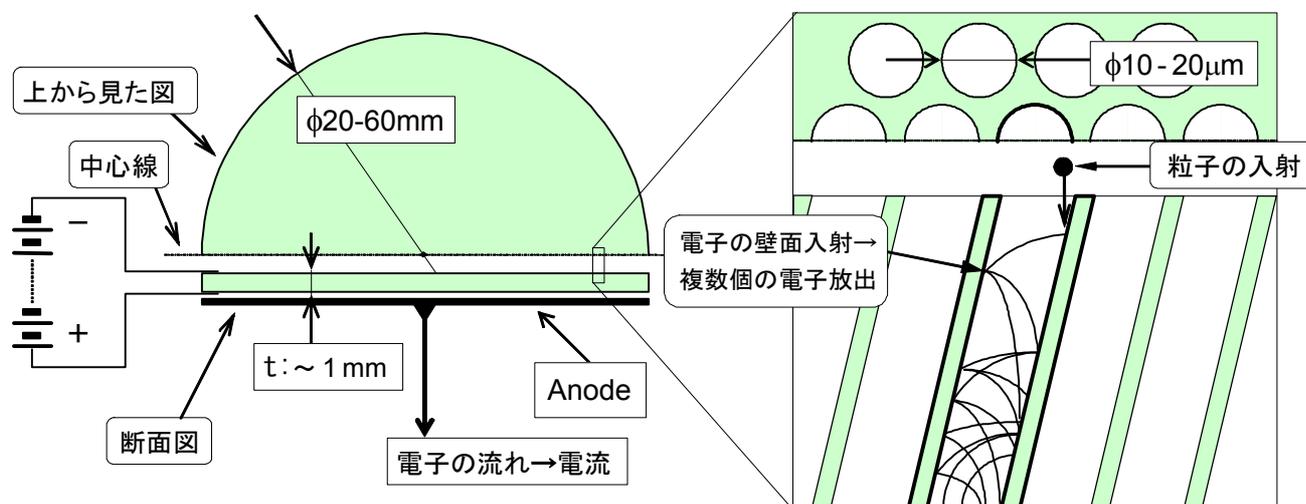


図1 MCPでの (荷電)粒子検出・増倍

TOFMSでは、 m/z 値が等しいイオンでも イオン飛行軸に垂直な方向にある程度の広がりを持って飛行しています。図1左に示されるようにMCPはイオンを検出する平面が比較的広く取れかつ 入射位置の違いによる飛行時間差が極めて少ないので、特に高分解能TOFMSに適した検出器として 多くの装置に採用されています。また、Anodeをマトリックス状に多分割すれば 位置情報も入手できるため、Imagingへの応用も考えられます。

しかし、多量のイオン入射に対し 飽和しやすいという欠点が存在します。これは、パイプの内径が細いため、1個の粒子入射でも内部が放出電子でいっぱいになってしまうことと、検出器自身のインピーダンス(抵抗値)が他の検出器より1桁程度高く(数100M Ω)、電子の補給が追いつかないためです。ダイナミックレンジも3桁程度しか取れません。

さらに、パイプの内径が細いため 内部に残留ガスがトラップされやすく、特に真空排気に配慮する必要があります。活性表面の劣化も速く、SEMの様に空気中での保存は行えません。

2. 改良型Secondary Electron Multiplier (SEM)

図2は、Shimadzu/KRATOSと検出器メーカーが共同で開発したTOFMS用二次電子増倍器SEMの模式図です。

図1と同様に、運動エネルギーを持ったイオン・中性粒子は、TOF質量分離部を通過後 改良型SEMに入射し"1st Dynode"の表面に衝突します。この特殊な金属表面は、ある閾値以上の運動エネルギーを持った粒子(荷電粒子である必要性無し)が衝突すると、1個以上の電子を放出します。"1st Dynode"⇄"2nd Dynode"間の電位差で、電子が "2nd Dynode"に向かって加速され 衝突します。"2nd Dynode"以降は、MCPと同様に 電子の「入射」→「放出」を十数回繰り返すことにより、1個の粒子の入射に対し 電子 $10^6\sim 10^8$ 個に増倍されることになります。MCPと大きく異なるのは、「入射」・「放出」面が連続的でないことです。

一般にSEM検出器は、電子が通過できる断面が数mm四方もあり、検出器のインピーダンスも数10MΩ程度であるため、極めて飽和しにくい構造といえます。さらにこの改良型SEMは、従来のSEMと異なり比較的広い検出平面Planeをもつため、飛行軸方向に広がったイオンも検出することができます。

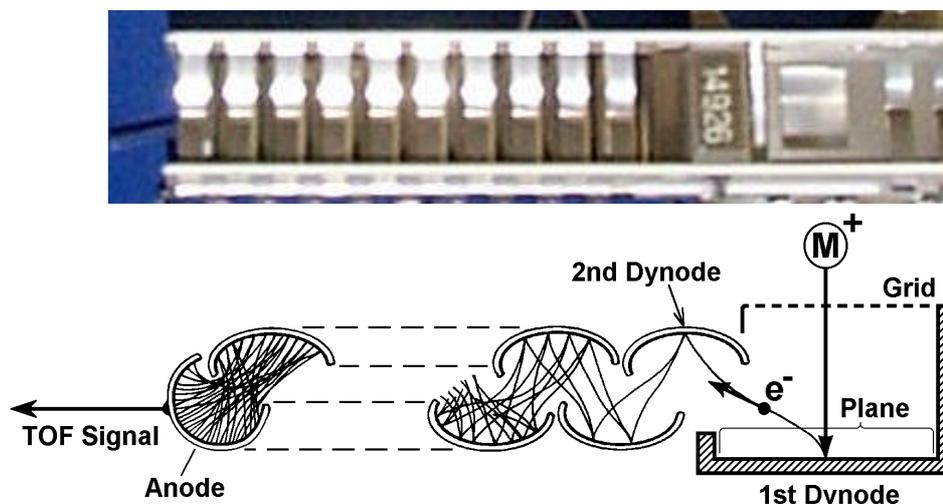


図2 改良型SEMによる(荷電)粒子検出・増倍

3. MCPとSEM どちらが良いか？

表1は、改良型SEMとMCPの特徴を比較した一例です。結論からいえば「用途・目的に応じて使い分ける必要がある」となります。例えば、特に高い質量分解能を求められイオンが広がり易いReflectron ModeではMCPが適切ですが、扱うイオン量も多く耐久性・安価・汎用性を求められるLinear Mode(専用)機には、改良型SEMが適切となります。

表1 改良型SEM/MCP 特徴比較表

	質量分解能	受光面分解能	飽和耐久度	寿命・耐環境性	ダイナミックレンジ	価格
MCP	◎極めて高い	○容易(Anode分割)	×低い	×不良	×狭い	×高価
(改)SEM	○高い	×困難	○高い	○良好	○広い(暗電流小)	○安価

4. 改良型SEMIによる低質量領域測定例

図3は、改良型SEM検出器採用の卓上型KOMPACT MALDI IIIにて Adenosineを測定した一例です。MatrixとしてSinapinic Acid(SA)を用い、強大Matrix Peak群(m/z : 207はInt.100%より大幅超過)直後の検出ではありますが、[Adenosine+H]⁺は感度低下(Ion Suppression)が認められない状態で測定されています。すなわち、低質量(m/z <1,000)イオンも容易に測定できます。

MCP使用の場合は、(低質量側)高強度イオンを検出器に入射させないIon Deflectorが不可欠になります。

このことから、特に広範囲イオンを網羅的に測る必要性の高いLinear Mode測定では、改良型SEM採用が望ましいことが裏づけられます。

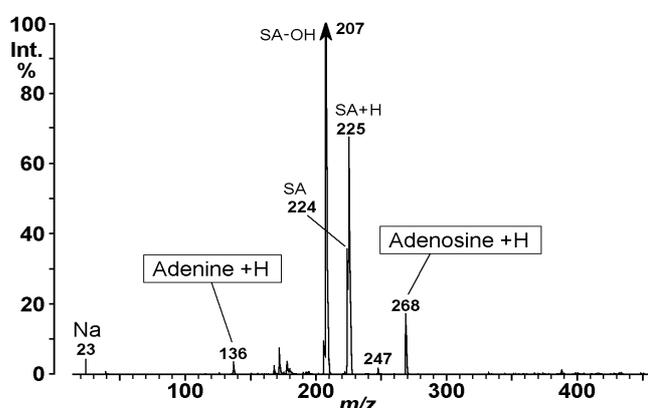


図3 改良型SEMIによる低質量領域測定例

< 参考文献 >

C.L.Just and C.D.Hanson, Rapid Commun.Mass Spectrom., Vol.7, p502-506, (1993)