

4P062

赤外レーザー加熱によるパルス液体ビームのイオン化と質量分析への展開 (慶大理工) 杉山 彰教、酒井 宏育、長岡 修平、中嶋 敦

【序】タンパク質をはじめとする生体高分子のソフトイオン化法として、試料を電離させた溶液に対して赤外レーザーを照射し、溶媒の加熱・蒸発を介して孤立イオン種を気相へ導入する手法が考案されている[1-3]。液体試料の供給は主に連続ビームが使用されるが、パルスビーム(液滴)を用いた供給システムを構築することにより、連続液体ビームと比較して流量を1000分の1以下(~100 nL/min)に低減することができ、超微量な生体高分子試料を気相中へ効率的に導入させることが可能となる。また、サイズや溶媒分子数が規定された生体高分子の電子状態・幾何構造を解明することは、孤立生体分子系の機能性を議論するうえで極めて重要であり、高質量域の生体高分子を選別するための高分解能・質量分析器の開発が求められている。本研究では、超微量・生体高分子試料のソフトイオン化ならびに気相孤立系でのレーザー分光研究へ向けた新規実験システムの開発を試みており、「赤外レーザーによる液滴のイオン化法」と「高分解能質量分析法」の確立、ならびに「質量分析部へのイオン種の導入機構」の開発について報告する。

【実験】赤外レーザー加熱による液滴からのイオン脱離:ポリペプチドの一種であるブラジキニン(Bradykinin)のギ酸水溶液(94 μ M, pH = 2.7)を調製し、ピエゾ駆動型のマイクロディスペンサーを用いて~90 μ m ϕ の液滴(250 pL, 10 Hz)を生成させた。Nd³⁺:YAGレーザーの基本波で励起したIR-OPO-OPAシステムからの出力光(強度 20 mJ/pulse, 2.9 μ m)を大気中にて液滴に集光・照射して加熱粉碎したのち、直径500 μ mの微細孔またはガラスキャピラリーを介して真空槽へと導入した。赤外レーザーと液体ビームとの同期ならびに液滴粉碎過程の観測には CCD カメラシステムを利用し、さらに真空中に設置したイオン測定電極を用い、真空中に導入されたイオン種の総数を計測した。

高分解能・質量分析法の開発:飛行時間型質量分析器(TOF-MS)の高分解能化を実現するため、イオン加速部の多段階化ならびにリフレクトロン部を二機複合させることにより、飛行イオンの空間収束[4]およびエネルギー収束[5]を図った。質量分解能はレーザー蒸発法により生成したシリコンクラスター正イオンの質量スペクトルを測定することにより見積もった。また図1に示した真空排気システムを構築し、大気中にて生成したイオン種を差動排気を介して質量分析部へ導入し、導入イオンの質量分析を試みた。

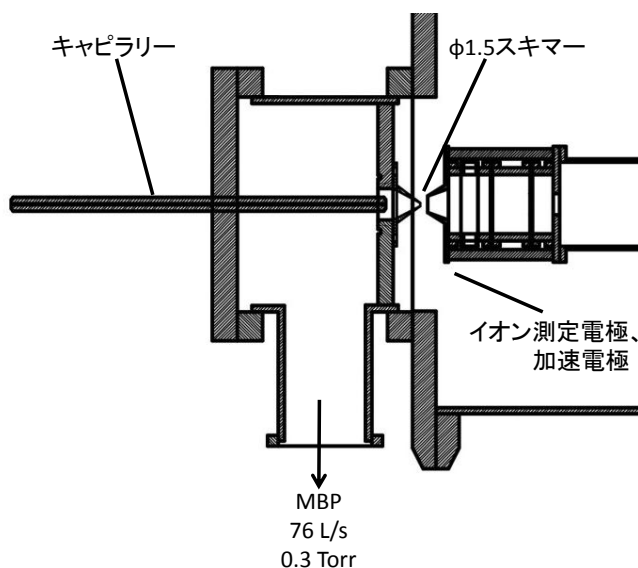


図1: 液滴からのイオン脱離・導入装置の概要

【結果と考察】図2に赤外レーザー照射により粉碎される水滴の CCD カメラ画像を示す。液滴は約 10-20 μ s 後に約 500 μ m 程度の広範囲に膨張しており、特にレーザーの光軸方向への飛沫が多くみられる。このため、液滴から脱離したイオン種の運動量としては、レーザー光軸方向のベクトル成分が大きくなると考えられる。それゆえレーザー光をイオン導入口に対して同軸に入射することで液滴を粉碎し、口径としては 500 μ m ϕ 以上の微細孔あるいはキャピラリーを用いて吸引することが、真空槽への効率的なイオン導入を実現させる上で必要な要素であると結論付けた。

ブラジキニン・ギ酸水溶液の液滴に対して赤外レーザーを照射し、脱離したイオンを真空槽内に搭載した電流値測定電極で検出したところ、導入口として ϕ 500 μ m の微細孔を介した場合に~1

nA、ガラスキャピラリー(φ500 μm)を介した場合に~0.5 nA のイオン電流値が得られた。検出された電流値がすべて 1 価のブラジキニン正イオンに由来すると仮定すると、φ500 μm の微細孔(1 nA)を用いた場合に気相中へ導入されたイオン数は 6×10^8 ions/droplet となり、液滴 1 つに含まれる 2.2×10^{10} 分子のうちの約3%がイオンとして孤立系に単離されたことになる。

図 3 に、多段階加速(3 段)ならびに二重リフレクトロンを搭載した TOF-MS によりシリコンクラスターの質量スペクトル(加速:2.2 kV, パルス幅:20 μs)を示す。自由飛行距離($L = 1700$ mm)において質量分解能($m/\Delta m = 2200$)が得られ、多重のリフレクトロン機構を導入することにより、質量分解能が著しく向上した。

大気中で生成したイオン種の質量スペクトルの測定を目的とし、図 1 に示した差動排気を介してイオン種を TOF-MS 部へ導入し質量スペクトルの測定(加速:1.0 kV, パルス幅:50 μs)を試みた。イオン強度の比較的強い Au ターゲットのプラズマ蒸気(レーザー蒸発)をイオン源として使用したが、イオン源に由来する信号は得られず、その原因として、TOF-MS 部に至る過程でのパルスビームのブロード化(連続ビーム化)ならびにイオン搬送効率の低下が考えられる。そこで、イオン搬送効率に関して電流値測定電極を用いて検証した結果、ガラスキャピラリー

直後でのイオン電流値(0.6 nA)が差動排気後のスキマー後方では 0.03–0.05 nA となり、イオン強度が著しく減少していた。これはガラスキャピラリーとスキマー間の差動排気部の真空度は~0.3 Torr と粘性流領域であるため、イオンビームの指向性(スキマー方向への運動量成分)が失われた結果であると示唆される。現在、TOF-MS 部へのイオン搬送効率の向上を図るため、新規に開発した高出力・高周波イオントラップ(3.4 MHz, <600 W)を搬送部に搭載し、大気下にて生成したイオン種の TOF-MS 検出へ向けたイオン搬送システムの構築を進めている。

【参考文献】

1. N. Morgner, H.-D. Barth, and B. Brutschy, *Aust. J. Chem.* **59**, 109 (2006).
2. J. Kohno, N. Toyama, and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **420**, 146 (2006).
3. A. Charvat, and B. Abel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3335 (2007).
4. W.C. Wiley, and I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
5. M.J. Besnard-Ramage, P. Morin, T. Lebrun, I. Nenner, M.J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, P. Lablanquie, and J.H.D. Eland, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2182 (1989).

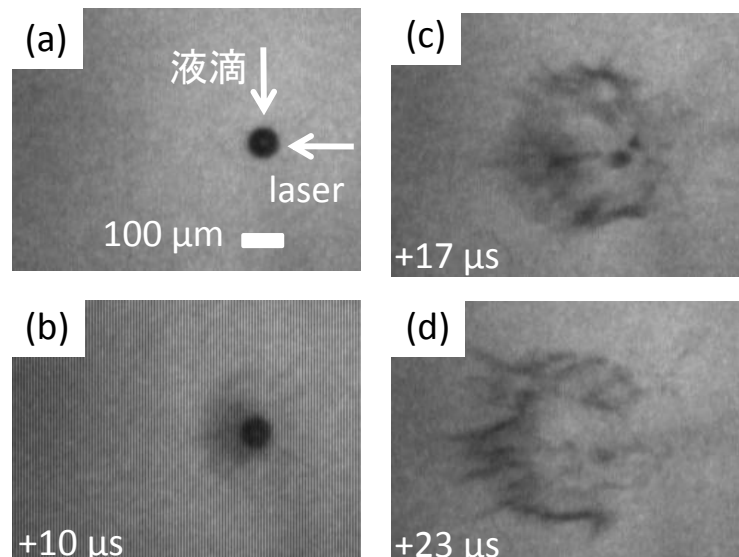


図 2: 赤外レーザーによる液滴粉碎

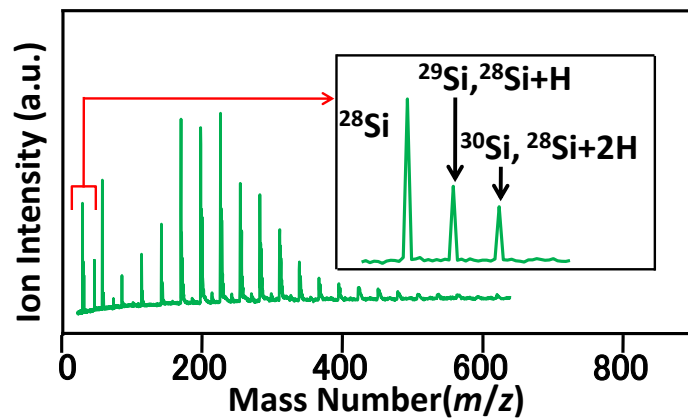


図 3: シリコンクラスター正イオンの質量スペクトル
表 1: リフレクトロン台数と質量分解能

リフレクトロン	飛行管長 /mm	質量分解能 ($m/\Delta m$)
なし	200	120
1 台	1200	1100
2 台	1700	2200