

2P064

液滴分子線赤外レーザー蒸発法により生成する 気相タンパク質イオンの価数分布

(学習院大学理学部) 佐々木 信輝, 鍋田 恭平, 河野 淳也

Charge distribution of gas-phase protein ions produced by IR-laser ablation of droplet beam

(Gakushuin Univ.) Nobuteru Sasaki, Kyohei Nabeta, Jun-ya Kohno

【序】液滴分子線赤外レーザー蒸発法は、試料液滴への赤外レーザー照射により、溶液中の化学種を高真空中に単離する手法である。気相単離される化学種は、溶質イオンに溶媒分子が結合したクラスターイオンとして飛行時間型質量分析計(TOF-MS)で観測されるが、その生成機構は十分に解明されていない。さらに、同法を溶液反応の研究に応用するためには、生成する気相イオンが溶液中における特性を保持していることが重要である。本研究では、試料としてリゾチーム(Lys)水溶液を用い、溶液の pH および赤外レーザー強度を変化させて測定を行った。得られた結果から、同法によって生成するクラスターイオンの生成機構について考察した。

【実験】圧電素子駆動のノズルを用いて、直径約 70 μm の試料液滴を大気中に生成した。生成した液滴を 3 段階の差動排気を用いて高真空中($\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr)に導入し、液滴分子線とした。飛行時間型質量分析計(TOF-MS)の加速領域に到達した液滴に、溶媒である水の OH 伸縮振動に共鳴する 3586 cm^{-1} の赤外レーザー光($\sim 6 \text{ mJ pulse}^{-1}$)を集光して照射し、溶液中のイオンを気相単離した。赤外レーザー照射から一定の遅延時間(加速遅延時間)の後、パルス電場で正イオンを加速して飛行時間質量分析を行った。気相単離した Lys 分子と水溶液中の Lys の電荷状態を比較するために、試料として、20 μM Lys 水溶液、および 20 μM Lys 水溶液に NaOH (0-1000 μM) を加えて水溶液中の Lys 分子の荷電状態を変化させた溶液を用いた。

【結果】図 1 に 20 μM Lys 水溶液と(20 μM Lys + 150 μM NaOH) 水溶液から得られた質量スペクトルを示す。加速遅延時間は 2 μs である。質量スペクトル中のピークは $[\text{Lys}]^{n+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ ($1 \leq n \leq 6$) に帰属された。また、NaOH の添加による Lys イオン強度の減少が確認できる。図 2 に 20 μM Lys に対して 100, 200, および 300 μM の NaOH を加えた水溶液から気相中に得られた $[\text{Lys}]^{n+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ イオンの強度の価数 n に対する依存性を示す。気相イオンの価数は、NaOH 添加量の増加と共に減少していくことがわかった。

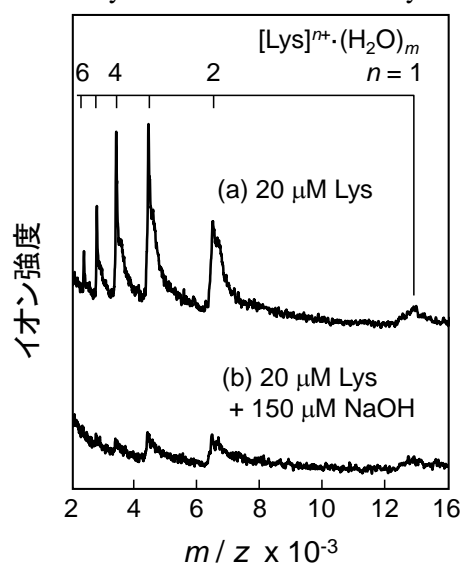
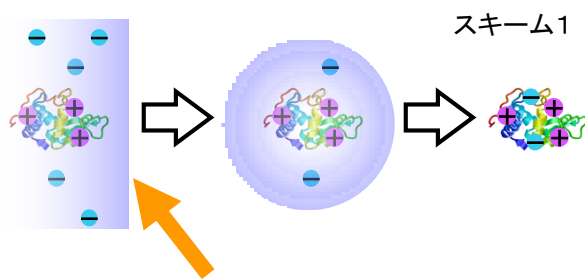


図 1 20 μM Lys 水溶液(a), および(20 μM Lys + 150 μM NaOH)水溶液(b)の赤外レーザー蒸発により得られた質量スペクトル

【考察】用いた Lys 粉末には塩酸塩として 2.1 %の Cl が含まれているため、Lys 分子へのプロトン化が起きている。また、Lys 分子は 11 個の酸性側鎖を含む 32 個のプロトン性側鎖を持つ。NaOH 添加によってこれらが中和され、Lys の正電荷が失われる結果としてイオン強度が減少する。一方、Lys 側鎖の pKa 値を用いて溶液中の Lys の荷電状態を計算した結果を図 2 に示す。同図中の気相イオンの価数分布との比較から、溶液の赤外レーザー蒸発によって Lys の持つ正電荷数が減少することがわかる。これを説明するため、赤外レーザー蒸発によりナノ液滴が生成し、そこに含まれるイオン種が会合して最終的な生成物イオンを与えるというナノ液滴モデル[1]により気相イオンの生成比を計算した。(スキーム 1) モデル計算は以下の方法によった。まず、赤外レーザー照射直後に生成するナノ液滴の大きさが均一であると近似し、その径をパラメータとした。その上で溶液中の $[Lys]^{n+}$ 、 Cl^{-} イオンの平均濃度からナノ液滴に含まれるイオンの個数を算出した。このとき $[Lys]^{n+}$ が 1 個、 Cl^{-} イオンが k 個含まれている場合に生成イオンとして $[Lys]^{(n-k)+}$ を与えるとして、気相イオンの生成比を計算した。計算結果が実験結果と合うようにナノ液滴の大きさを変化させ、最終的な計算結果とした。図 3 に、気相イオンの強度、溶液中のイオン存在比、およびモデル計算による気相イオン生成比の NaOH 濃度に対する依存性を示す。ナノ液滴の大きさとして 26 nm という値が得られた。計算結果(c)は実験結果(a)とよい一致を示し、ナノ液滴モデルの妥当性が示された。



[1] A. Charvat et al, J. Phys. Chem. A 110, 3297 (2006).

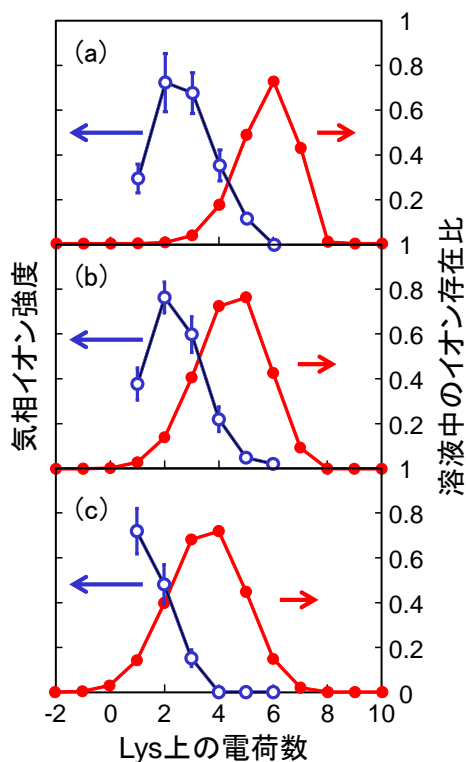


図2 20 μ M Lys+100 (a), 200 (b), 300 (c) μ M NaOH の水溶液における $[Lys]^{n+} \cdot (H_2O)_m$ イオンの価数分布 (○) および溶液中のイオン存在比 (●)

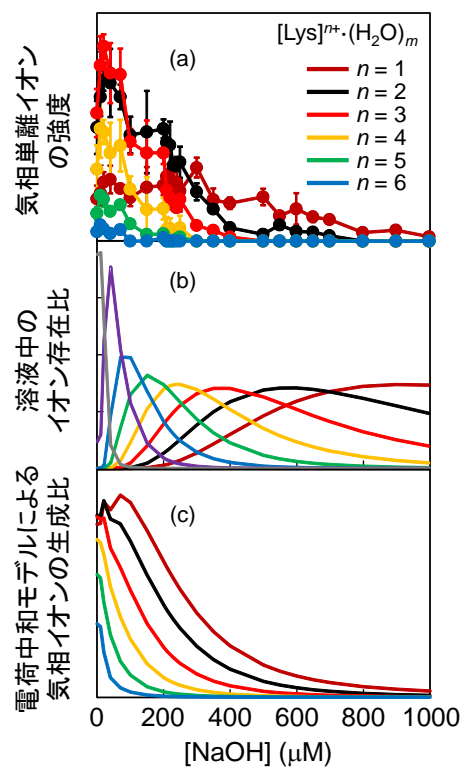


図3 気相 $[Lys]^{n+} \cdot (H_2O)_m$ イオンの強度(a), 溶液中のイオン存在比(b), およびモデル計算による気相イオン生成比(c)の NaOH 濃度に対する依存性