

3P014

エレクトロスプレー・冷却イオントラップを用いた 新規光解離分光装置の開発

(東工大・資源研¹, 東理大・理²) ○加藤大智¹, 輪胡宏学¹, 鷲尾望², 石内俊一¹, 築山光一²,
藤井正明¹

Development of a electrospray / cold ion trap machine for photodissociation spectroscopy of protonated species

(Tokyo Institute of Technology¹, Tokyo University of Science²) ○Daichi Kato¹,
Hiromichi Wako¹, Nozomi Washio² Shun-ichi Ishiuchi¹, Koichi Tsukiyama², and
Masaaki Fujii¹

【序】1980年半ばに発明されたエレクトロスプレーイオン化(ESI)法[1]により、試料分子を分解することなくイオン化して気相中に取り出すことが可能となり、生体分子の質量分析が急速に拡大した。今日では、生化学研究や材料開発において質量分析は最も強力なツールの1つとなっている。しかし、質量分析から分かることは言うまでもなくその分子の分子量であり、分子構造やダイナミクスに関する情報を直接得ることは難しい。そのような情報を得るためには分光測定が適している。そこで本研究では、ESI質量分析法とレーザー分光を組み合わせた装置の開発を行った。ESIで得られるイオンは室温状態であるため、そのまま分光測定を行うと、生体分子のようなフレキシブルな分子では種々のコンフォメーションの寄与による非常にブロードなスペクトルが観測される。イオンを極低温に冷却することができればコンフォメーションのゆらぎを止めることができ、超音速ジェット分光と同様にコンフォメーションを区別した分光測定が可能になる。Rizzoら[2]はヘリウム冷凍機に設置した22極子イオントラップ[3]を用いて真空中に導入したイオンの極低温冷却を行っているが、本研究では取り扱いが簡便かつ飛行時間型質量分析器(TOF-MS)と組み合わせることができる四重極イオントラップ(QIT)[4]を採用した。本装置を用いることで、分子量の大きな分子のプロトン付加体や金属イオン錯合体、超分子などのコンフォーマー選別した電子スペクトルや赤外スペクトルを測定することができる。

【実験】装置の概略を図1に示す。ESI部で生成したプロトン付加体を含む微細液滴を加熱キャピラリーに通して脱溶媒させ、イオンを真空中に導入する。六極子イオンガイドを用いて四重極質量分析器(Q-mass)に輸送し、特

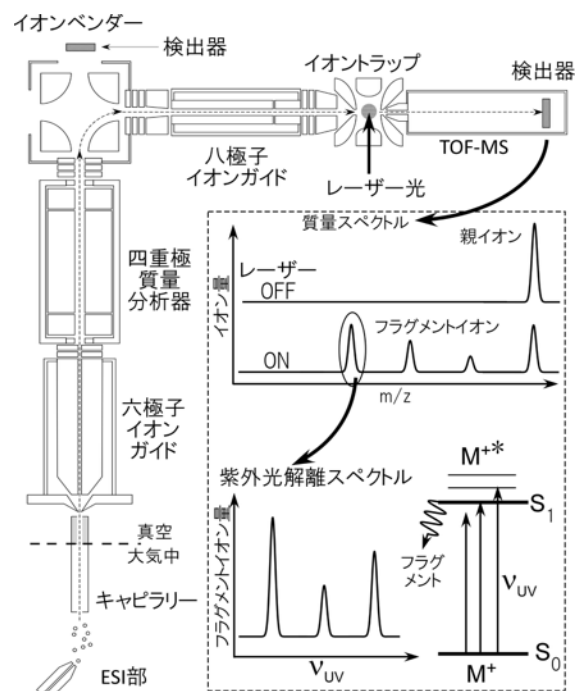


図1 ESI/冷却イオントラップ装置の概略と光解離分光法の原理

定の質量のイオンのみを選択する。続いて、イオンベンダーを用いてイオン軌道を直角に曲げ、八極子イオンガイドを用いてQITに導入する。ヘリウム冷凍機に設置したQITは約5 Kまで冷却されている。ここにイオン導入前にあらかじめHeガスを導入し、冷えたHeガスで満たしておく。イオンは極低温Heガスと衝突することで冷却される。ここに波長可変紫外レーザーを導入し、波長掃引する。紫外レーザーが電子遷移に共鳴しイオンが電子励起されると、前期解離によりフラグメントイオンが生成する。これをTOF-MSで検出することにより、電子遷移をフラグメント量の増加として測定することができる。Johnsonら[5]やJovetら[6]、Kimら[7]もイオントラップとしてQITを使用しているが、本装置の特徴はQIT前に設置したQ-massとイオンベンダーである。Q-massを用いることによりESI生成物の質量分析を行うことができ、ESI部の最適化を図ることができる。また、イオンベンダーにより、中性分子の分離と、冷却に伴うQITの位置のずれを目視により補正することができる。

【結果と考察】本装置のデモンストラーションとして、プロトン付加チロシンの紫外光解離スペクトルを測定した(図2.b)。測定の際には107 amuのフラグメントイオン(C α -C β 結合開裂により生成)をモニターした。Rizzoらが測定したスペクトル(図2.a)と比較すると、イオンの温度が高いためにホットバンドが確認でき、回転輪郭によりブロードニングしている。バンド幅からチロシンの温度を推定したところ約45 Kであり、QITの温度(約5 K)とは大きく異なる。

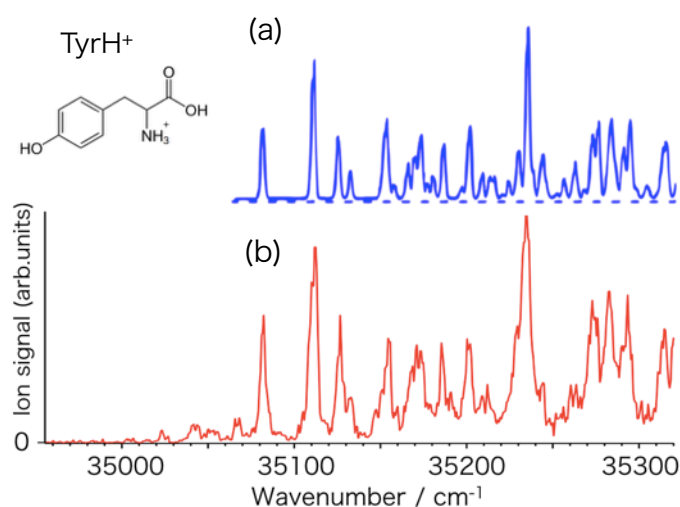


図2 プロトン付加チロシンの紫外光解離スペクトル
a. T. Rizzoら[8] b. 本装置で測定

原因としては、1) QITの高周波

電場によりHeガスとイオンの衝突が必要以上に誘起されイオンがHeガスの温度まで冷えない、2) そもそもHeガスが冷えていないことが考えられる。QITでは専ら原因1)が指摘されるが、QITがステンレス鋼製であることを考えると原因2)の寄与は決して無視できない。4 Kにおけるステンレス鋼の熱伝導率は約0.3 Wm⁻¹K⁻¹であり、木材並みである。これではQITとHeガスの熱交換が十分に機能していない可能性が高い。そこで、冷却効率を改善するために極低温でも熱伝導率の高い銅(4 Kで約2000 Wm⁻¹K⁻¹)でQITを作り直すことにした。講演では、装置の詳細及びイオントラップ改良による冷却効率の評価に加え、カテコールアミン神経伝達物質の1つであるプロトン付加アドレナリン及びノルアドレナリンの測定結果について議論する。

【参考文献】

- [1]J. Phys. Chem. **88**, 4671-4675, (1984). [2]Rev. Sci. Instrum. **81**, 073107 (2010).
[3]Adv. Chem. Phys. **82**, 1 (1992). [4]Mass Spectrom. Rev. **28**, 961-989, (2009).
[5]Int. J. Mass Spectrom. **300**, 91-98, (2011). [6]J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1236-1240, (2014).
[7]Int. J. Mass Spectrom. **337**, 12-17, (2013). [8]Int. Rev. Phys. Chem. **28**, 481-485, (2009).