

液滴分子線赤外レーザー蒸発

ーイオントラップ SWIFT 法によるリゾチームイオンの価数選択的気相単離

(学習院大・理) 葦澤 拓哉, ○河内 宣志, 浅見 祐也, 河野 淳也

Isolation of charge selective lysozyme ions by IR-ablation of droplet beam combined with SWIFT technology in ion trap

(Gakushuin Univ.) Takuya Nirasawa, ○Norishi Kawauchi,

Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

[序] タンパク質は生体中で周囲に存在する水分子や様々な化学種と相互作用している。この時、生体環境から切り離された気相中で分子の性質を調べることはタンパク質の本質を理解する上で必要不可欠である。これまでの研究において、液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いてタンパク質(リゾチーム, Lys)の気相単離を行った。また、高周波電圧を用いた四重極型イオントラップ装置を導入し、赤外レーザー蒸発法により気相単離された Lys イオンのトラップを実現した[1]。今後、トラップしたイオンの光解離スペクトルの測定によりタンパク質イオンの構造や性質を調べることを予定しているが、そのためには観測される様々な価数のイオンを選別し、特定の質量電荷比を持つイオンのみを選択的に観測する必要がある。そこで本研究では、質量分析において Stored waveform inverse Fourier transform (SWIFT)法 [2]を導入し、リゾチームイオンの価数選択的な気相単離を行った。

[実験] 20 μM の Lys 水溶液をピエゾ素子駆動のノズルから直径約 70 μm の液滴として大気中に射出した。生成した液滴を 3 段階の差動排気を通して高真空下($\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr)に導入し、液滴分子線とした。円筒状のリング電極とそれを挟むエンドキャップ電極から成るトラップ電極を質量分析装置の加速領域に組み込んだ。リング電極内部に到達した液滴に、水の OH 結合の伸縮振動に共鳴する赤外レーザー光 (3591 cm^{-1} , $2-15 \text{ mJ pulse}^{-1}$) を集光して照射し、溶液中の Lys イオンを気相単離した。生成したイオンは、リング電極に RF 電圧(200 kHz, 1.8 $\text{kV}_{\text{p-p}}$)を印加することによりトラップした。20-50 ms のトラップ時間経過後にエンド

キャップ電極にパルス電圧を与えて加速し、飛行時間型質量スペクトルを測定した。トラップされたイオンは固有の周波数でリング電極内を振動する。エンドキャップ電極にその周波数の電圧を印加すると、イオンは振動の増幅によってトラップに合致しなくなる。この時、周波数帯から特定の周波数(ノッチ周波数帯)のみを除いた合成波を作成し、エンドキャップ電極に印加すると、ノッチ周波数に

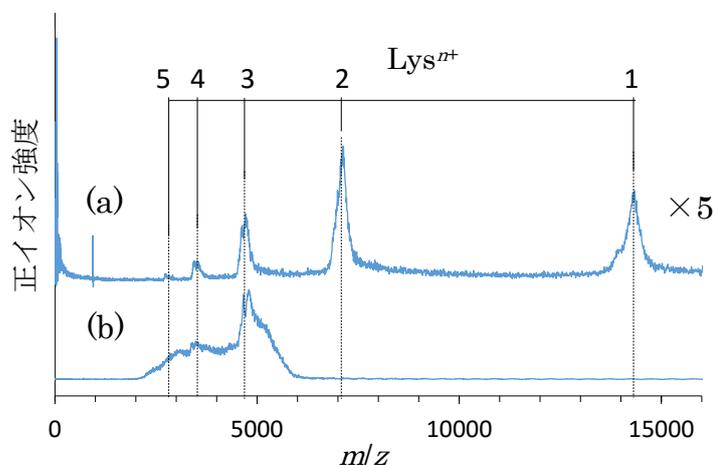


図 1. Lys 正イオンの質量スペクトル測定.(a)トラップなし (b) 20 ms トラップ(200 kHz, 1.8 kV_{pp})あり.(a)はイオン強度を 5 倍にして示した。

共鳴するイオンだけがリング電極内に残る。本研究では、ノッチ周波数を 20–600 kHz、印加電圧を 0–20 V_{pp} の範囲で変化させてイオン強度を観測した。

[結果・考察] Lys 20 μM 水溶液で得られた正イオンの質量スペクトルを図 1(a)に示す。質量スペクトル中のピークは Lysⁿ⁺ (n = 1–5)に帰属できた。20 ms トラップを行った場合の質量スペクトルを図 1(b)に示す。イオントラップによって主に 3–5 価の Lys が検出され、トラップなしの場合に比べてその強度は大きくなった。また、また、エンドキャップ電極に印加した SWIFT 電圧に対するイオン強度の依存性を図 2 に示す。印加電圧が大きいほど排除されるイオンは多くなるのがわかる。一方、20 ms トラップし、SWIFT 法を適用して得られた質量スペクトルのノッチ周波数依存性を図 3 に示す。ノッチ周波数を上げていくと、観測されるイオンが低質量電荷比側にシフトした。60 kHz 以上においては共鳴領域がトラップ範囲を超え、ほとんど全てのイオンが排除された。この結果は、目的のイオンのノッチ周波数を適切に設定できれば、特定の質量電荷比を持つイオンのみを選択的にトラップできることを意味しており、SWIFT 法が有効に機能していると結論できる。発表では、より詳細なノッチ周波数依存性や SWIFT 電圧依存性を示し、タンパク質の気相単離における SWIFT 法の有効性を議論する。

[1] J. Kohno, T. Kondow. *Chem. Lett.* **39**, 1220-1221 (2010).

[2] K.Randall et al, *Anal. Chem.* **65**, 1827-1833 (1993).

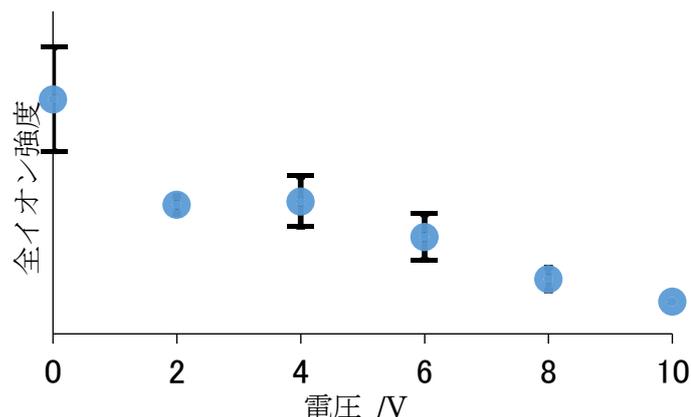


図 2. SWIFT(ノッチ周波数 20 kHz) の印加電圧とイオン強度の依存性。

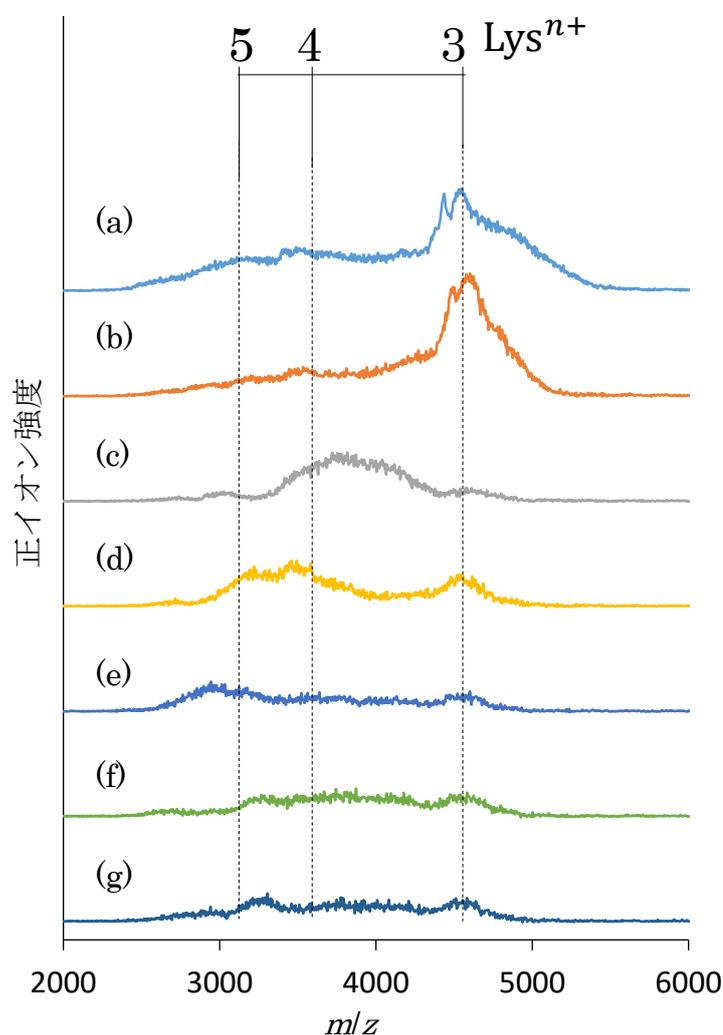


図 3. SWIFT(印加電圧 10V) におけるイオン強度のノッチ周波数依存性.(a)SWIFT なし(b) 20 kHz (c) 30 kHz (d) 40 kHz (e) 50 kHz (f) 60 kHz (g) 70 kHz