

3P075

液滴赤外レーザー蒸発法による分子の大気中への単離と
大気レーザープラズマによるイオン化

(学習院大学) ○金山 大飛, 関 将宏, 浅見 祐也, 河野 淳也

Atmospheric plasma ionization of molecules isolated from solution by
IR-laser ablation of droplet

(Gakushuin University)○Daihi Kanayama, Masahiro Seki,
Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

[序] 生体分子のような熱分解されやすい分子の気相単離法は、MALDI 法、ESI 法やそのイメージングなどへの応用を含め、多様に開発されてきた。しかし、タンパク質のような巨大分子の性質を研究する場合、溶液中の構造を保ったままの計測手法の開発は必要不可欠である。当研究室では、溶液中の分子の性質を気相状態で精密に明らかにすることを目的に、液滴を利用した新たな気相単離法の開発を行ってきた。大気中で液滴に波数 3591 cm^{-1} の赤外レーザーを照射すると、液滴は爆発的に蒸発し、溶液中の分子・イオンが非破壊的に大気中に放出される。本研究では、この液滴赤外レーザー蒸発法と、可視レーザー光により生成する大気プラズマを組み合わせた新たな質量分析装置の開発を行った。

[実験] 図 1 に実験装置の概略図を示す。直径約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の液滴をピエゾ素子駆動の液滴ノズルにより大気中に生成した。この液滴に赤外レーザー(3591 cm^{-1} 、 21 mJ/pulse)をレンズで集光して照射した。照射位置は質量分析装置(日本電子社製 JMS-T100LP AccuTOF)のイオン導入口にあるオリフィスの先端から 1.2 mm 離れた位置とした。レーザー照射の様子は CCD カメラとパルス LED を用いて観測した。生成したイオンはオリフィスを通じて質量分析装置に導入し、質量分析した。試料はエレクトロスプレーイオン化法の標準試料で用いられる、 $1\text{ ng}/\mu\text{L}$ レセルピン/メタノール溶液を使用した。このとき、赤外レーザー照射による液滴のプラズマ発光を確認したため、分光器(浜松ホトニクス社製 C7473-36)を用いてその発光スペクトルを測定した。

イオン生成効率を高める目的で、可視レーザー (532 nm 、 40 mJ/pulse)を用いた。まず、この可視レーザーのみの大気プラズマ生成効率を確かめるために、このレーザーをオリフィスの先端から 0.9 mm 離れた位置に集光し、質量スペクトルを測定した。さらに、可視レーザー、赤外レーザーをそれぞれ大気、液滴に照射し、質量スペクトル

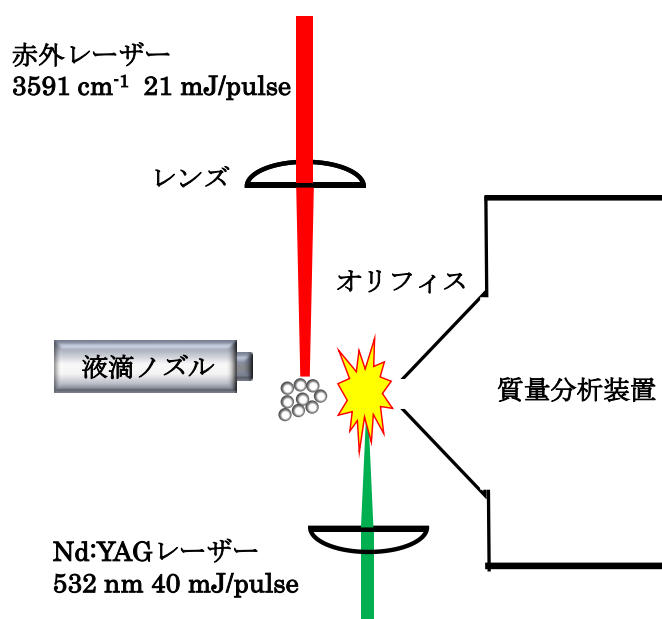


図 1 実験装置図.

ルを測定した。照射位置はそれぞれオリフィスの先端から 0.9 mm、3.3 mm 離れた位置とした。このとき可視レーザーは赤外レーザーより 5 μ s 早く照射した。試料はレセルピンよりイオン化の基礎を理解しやすい 1 mM KI 水溶液を使用した。

[結果・考察] レセルピン溶液で測定したイオンの正イオン質量スペクトルを図 2 に示す。質量スペクトルには、レセルピンのプロトン付加体およびそのフラグメントイオンが観測された。これらのイオンは、液滴への赤外レーザー照射位置下流側の発光と同期して観測された。このときの発光スペクトルを図 3 に示す。スペクトル中には、H, C, O 原子からの発光および輻射と考えられる背景光が観測され、液滴や大気中の分子がプラズマ化していること、またその背景温度が約 14000 K であることがわかった。これらのことからプロトン化レセルピンイオンは、赤外レーザー照射位置付近に現れる高温領域のプラズマ中のプロトンが、レセルピンに付着して生成されたと考察できる。

しかしながら、高温領域でのレセルピン試料の分解による感度低下が大きな問題である。そこで、溶液からの分子の気相単離と大気プラズマイオン生成を分離することを試みた。図 4(a)にプラズマ生成のために可視レーザーのみを大気中に集光した際に得られた負イオン質量スペクトルを示す。この結果、大気中でプラズマ発光が観測され、大気プラズマ由来のクラスターイオンである $[\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)]$ が観測された。一方、図 4(b)に KI 液滴の赤外レーザー蒸発を同時に行った場合の質量スペクトルを示す。このとき大気プラズマイオンに加えて試料溶液中の K^+ 由来の $[\text{NO}_3^- (\text{KNO}_3)]$ イオンが観測された。このことは赤外レーザー蒸発法に加えて、大気プラズマイオン化法を補助的に利用することにより、効率的なイオン化が実現できていることを裏付ける。

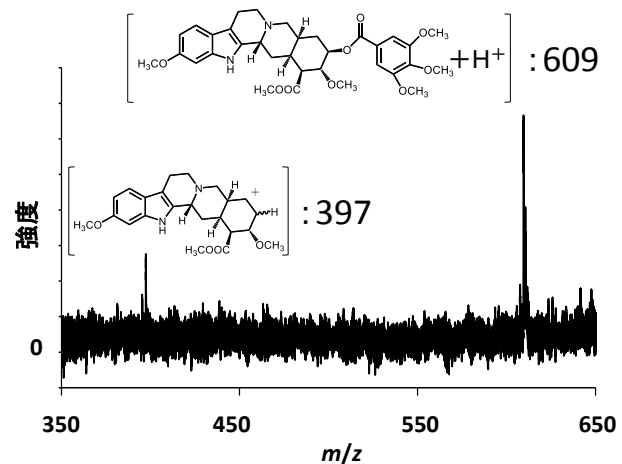


図 2 レセルピン/メタノール溶液の正イオン質量スペクトル。

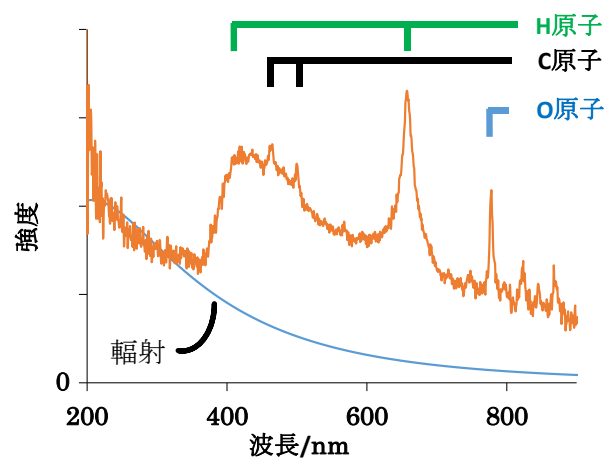


図 3 液滴から得られた発光スペクトルとプランクの公式から計算される輻射曲線。

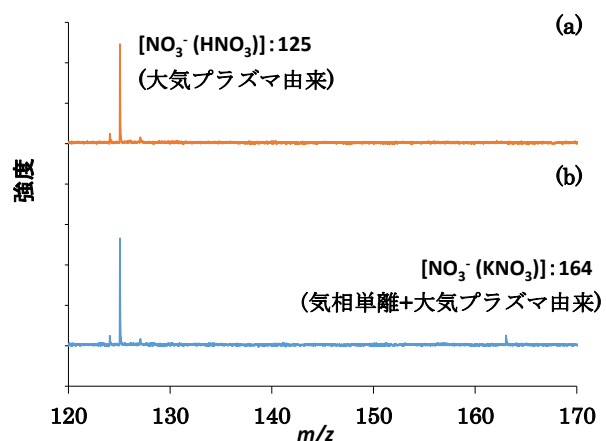


図 4 (a)可視レーザーのみを大気中に照射したときの負イオン質量スペクトル。(b) KI 水溶液に赤外レーザーを照射し、大気中に可視レーザーを照射したときに得られる負イオン質量スペクトル。

このことは赤外レーザー蒸発法に加えて、大気プラズマイオン化法を補助的に利用することにより、効率的なイオン化が実現できていることを裏付ける。