

1P051

エレクトロスプレーイオン化法を用いて生成した水和高分子イオンの 低温イオン移動度質量分析装置の開発

¹東北大院理, ²東北大理

○矢部謙太¹, 西結人¹, 田井中創太², 宮崎舜², 大下慶次郎¹, 美齊津文典¹

Development of low-temperature ion mobility-mass spectrometer for hydrated polymer ions produced by electrospray ionization

○Kenta Yabe¹, Yuito Nishi¹, Sota Tainaka², Shun Miyazaki², Keijiro Ohshimo¹,
Fuminori Misaizu¹

¹Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

²Faculty of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 An instrument for low-temperature ion mobility-mass spectrometry (IMMS) combined with a quadrupole ion trap (QIT) is currently under construction for the purpose of understanding structures of hydrated ions as a microscopic model of ions in solution. In order to overcome the dramatic intensity decrease of ions which pass through the ion drift cell, we need to obtain sufficient ion intensity before we introduce an ion drift cell for IMMS. Therefore, we optimized experimental conditions of the electrospray ion source, QIT and mass spectrometer. We used a sample solution of methylene blue ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}=7:3$ as solvents). By optimizing of experimental conditions, we obtained 20 cps of ion intensity of methylene blue tetrahydrate, which is a sufficient ion intensity to perform IMMS. After this optimization, we have installed the ion drift cell in this apparatus and have started preliminary IMMS experiment.

【序】 生体内ではタンパク質などの高分子が非常に重要な役割を担っており、それらは特定の立体構造をとることによって機能を発現することが知られている。このような高分子の立体構造の形成においては、高分子内の相互作用だけでなく、高分子-溶媒分子間の相互作用が重要である。一般に、気相で水和された高分子イオン（水和イオン）では、水分子の数（水和数）およびその結合位置によってイオンの立体構造が変化する。また、水和数の増加に伴って、高分子イオンの周囲の環境はバルクの水溶液に近づく。そのため、水和数を特定した高分子イオンの構造を明らかにすることは、水溶液中における高分子の構造を微視的に理解することにつながると期待されている。

本研究では、水和イオンの構造を水和数毎に観測することを目的として、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) で生成した水和イオンを、四重極イオントラップ (QIT) を用いて蓄積した上で、イオン移動度質量分析 (IMMS) を行うことができる実験装置 (ESI-QIT-IMMS) の製作を開始した。

IMMS で用いるイオンドリフトセルの内部では、緩衝気体との衝突によってイオンが拡散されるために、その透過率が低くなる。そこで、IMMS を行う際のイオン強度低下を克服するために、イオン生成や QIT、質量分析計のそれぞれの部分で高いイオン透過率が必要になる。本研究ではイオンドリフトセルを導入する前段階として、ドリフトセルを使用しない条件で飛行時間型質量分析 (TOFMS) 実験を行い、水和イオンが最も強く観測される実験条件を求めた。

【方法】 本研究で用いた装置は、ESI 法を用いて試料をイオン化して真空中に導入

し、QITによりイオンを蓄積した後、TOFMSを用いて質量分析を行う設計(ESI-QIT-TOFMS)とした。装置図をFig. 1に示す。試料として、ESI法を用いた質量分析で水和物がすでに観測されているメチレンブルー(MB)を用いた[1]。MBを溶かす溶媒として、アセトニトリルと水の7:3混合溶媒を用い、0.5 mMの溶液を実験で使用した。この試料をESI法によって真空中に導入し、水和メチレンブルー正イオン $MB^+(H_2O)_n$ の質量スペクトルを測定することにより、水和高分子の生成条件と実験条件を最適化した。実験条件の最適化後、イオンドリフトセルを装置に組み込み、ESI-QIT-IMMSの予備実験を開始した。

【結果・考察】 質量分析による観測で $MB^+(H_2O)_n$ の信号強度が最大となるように、ESIイオン源でのイオン生成条件とQITでの実験条件を調べ、最適化を行った。まず、QITの電圧振幅条件について調べた。

$MB^+(H_2O)_n$ のうち $n=4$ のイオンは強度が大きい魔法数として知られている[1]。そこで $n=4-6$ についてイオン強度のQIT電圧依存性を調べた。その結果、QITの電圧振幅が1400 Vで各信号強度が最大となることが分かった。次に、QITにイオンをトラップする時間を26-96 msの範囲で変更したところ、 $n=4-6$ の各水和イオンでQITのトラップ時間が長くなるにつれて、信号強度が単調に増加することが分かった。さらに、水和イオンの脱溶媒を制御するヒートキャピラリーの温度を変化させたところ、55 °C以上では水和物の信号強度は全体的に減少した。このことからヒートキャピラリーの最適な温度は55 °C付近であることが分かった。

以上の各実験条件の最適化を行った上で、 $MB^+(H_2O)_n$ の質量スペクトルを測定した結果をFig. 2に示す。 $MB^+(H_2O)_n$ は $n=1-22$ まで観測され、先行研究と同様に $n=4$ が魔法数であることが確認できた。 $MB^+(H_2O)_4$ の信号強度について計算したところ、20 cpsであることが分かった。

上記の信号強度では、数時間の測定時間でIMMS実験が可能である。また、 MB^+ と水分子間の結合は弱く、緩衝気体との衝突により容易に解離すると予想されるため、水和イオンを観測するにはイオンドリフトセルを冷却する必要がある。セルを冷却することでイオンと緩衝気体との衝突エネルギーを低くすることができるため、衝突による解離が抑制できると考えられる。このような目的でイオンドリフトセルは液体窒素により冷却できる設計とした。現在は装置にイオンドリフトセルを組み込み、ESI-QIT-IMMSの予備的な実験を開始している。

【参考文献】

[1] T. Sato et al., *Eur. Phys. J.D*, **63**, 189 (2011)

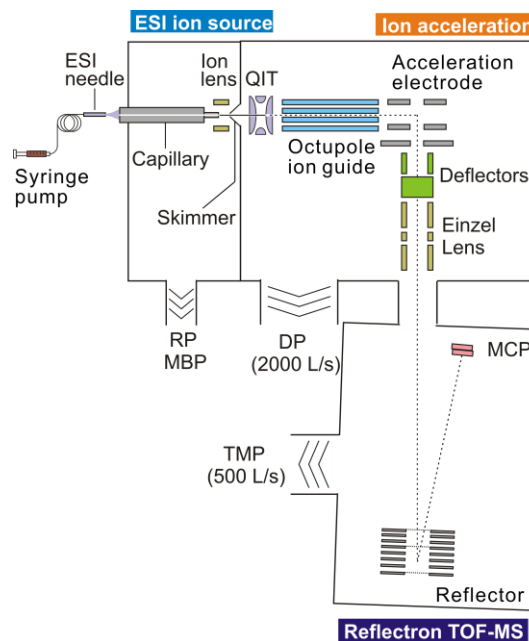


Fig. 1. Schematic view of the experimental apparatus of ESI-QIT-IMMS

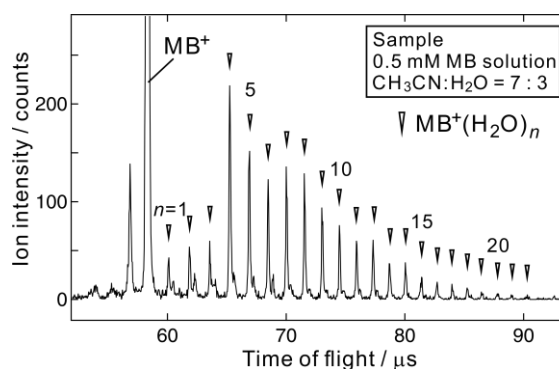


Fig. 2. Positive ion mass spectrum of hydrated methylene blue (MB) molecules produced by electrospray ionization.