

移動度測定によるエレクトロスプレーイオン化の荷電状態の評価

¹東邦大院理

○内山史章¹, 宮本莉央奈¹, 星野裕大¹

寺田夏樹¹, 菅井俊樹¹

Evaluation of Charge of Particles Produced by Electrospray

Ionization with Ion Mobility Spectrometry

○Fumiaki Uchiyama¹, Reona Miyamoto¹, Yudai Hoshino¹

Natsuki Terada¹, Toshiki Sugai¹

¹Department of Chemistry, Toho University, Japan

【Abstract】 Electrospray ionization (ESI) has been utilized one of the best methods for soft-ionization. Charge droplet production from Taylor cone induced by the high ESI voltage, which is followed by coulomb explosion during solvent evaporation, has been proposed to be one of the main reasons for the soft-ionization. However, the detailed processes of the ionization is not still well understood because of the difficulty on the measurement of intermediate charged particles. Here we present evaluation of these intermediate particles by ion mobility spectrometry (IMS). The observed mobilities of the particles strongly depend on the ESI voltage.

【序】 エレクトロスプレーイオン化は、既知のイオン化法で最も温和なイオン化を実現できる。特に質量分析と併せて使用され、生体分子の検出・同定のため基礎科学的にも、医療系への応用としても大きなインパクトを与えている[1]。しかしこのイオン化法は、生成するイオンの荷電状態が溶液の pH や溶媒混合比など様々な条件に大きく左右され、ターゲット分子の適切な質量分析をするためには、様々なノウハウや試行錯誤を必要とすることが問題である。これは、試料溶液表面に高電場を発生させる、キャピラリー先端部のテーラーコーンとエレクトロスプレーの生成、その後の荷電液滴の蒸発とクーロン爆発というイオン化過程と中間状態の測定が不十分であることに原因の一端がある[2]。特に中間生成物である荷電液滴の評価は、従来光散乱法による μm 以上のサイズを持つ液滴に対する測定が多く、イオン化過程に重要な最終段に近い 1~200 nm レベル荷電粒子の測定はほとんどなされていない。これまでに、この nm クラスの中間荷電粒子を測定するために、電荷中和法を活用した移動度測定 (IMS)、および電荷検出質量分析 (CDMS) などが行われてきた[3,4]。しかし、これらの測定法は事前にサイズの定まった測定粒子を用意しなくてはならないことや、また測定直径範囲が例えば CDMS では 100 nm 以下などと狭く、広い測定範囲で網羅的に研究を行うことが困難であった。今回我々は、独自に開発してきた、トラップ型気相移動度測定システムを活用し、 μm から 100 nm 以下程度の荷電液滴の移動度測定を行った。更に ESI の液滴サイズと電荷の関係を規定するレイリー限界と、荷電液滴の大気中の移動度を規定する関係式から、移動度からサイズと電荷の関係を考察した。

【方法 (実験・理論)】 Fig. 1 に測定システムの概略を示す。自作の ESI イオン源に界面活性剤トリトン x とエタノールの 2:1 混合溶媒中に蛍光分子フルオレセイン混入させた試料溶液を導入、ESI キャピラリーに 3000, 3900, 4500V のイオン化電圧を印加し、荷電液滴を生成した。生成した荷電液滴は、直径 3mm の穴あき銅板を 3mm 間隔で積層させ、50 kHz, 2 kVpp 程度のトラップ用高周波電圧、および 2~5 V、1~10 Hz 程度の移動度用低周波電圧を印加した SRIG トラップに捕獲した。捕獲した粒子の挙動は、532 nm の半導体レーザーによる照射と発生した蛍光をデジタルカメラで画像としてとらえることで解析した。

【結果・考察】 得られた荷電粒子の移動度分布の ESI 電圧依存性を Fig.2 に示す。3000 V では、一つの正規分布的なピークが得られた。電圧を 3900, 4500V と向上させると移動度が大きな値にシフトし、しかも複数のピークを持つことがわかった。Fig.3 に各 ESI 電圧で得られた、粒子の軌跡を示す。電圧の上昇と共に輝線の太さ及び明るさが減少し、荷電液滴サイズの減少が観測された。現在レイリー限界と、荷電液滴の大気中の移動度を規定する関係式を用いて、サイズと電荷の関係を解析中である。

【参考文献】

- [1] John B. Fenn *et al. Sci. Rev.* **246**, 4926, pp.64-71 (1989).
- [2] K. Hiraoka, Ed., “Fundamentals of Mass Spectrometry”, (Springer-Verlag, New York, 2013), pp. 145-171.
- [3] C. J. Hogan Jr. *et al. J. Phys. Chem. B* **113**, 970, (2009)
- [4] T. Doussineau, *et al. ACS Macro Lett.* **1**, 414, (2012)

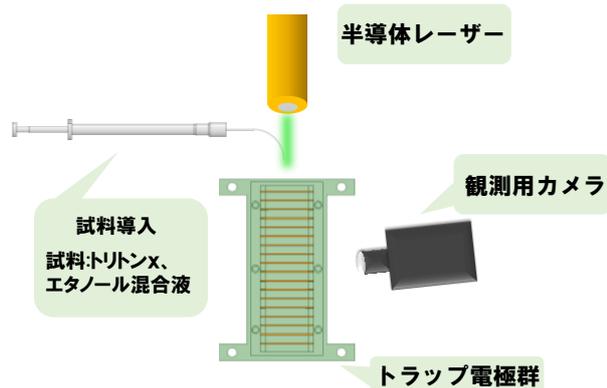


Fig.1. Experiment Setup

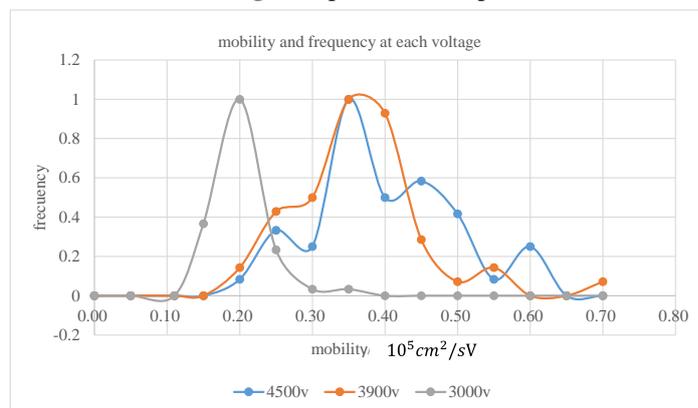


Fig. 2. ESI Voltage Dependence of Mobility Distribution

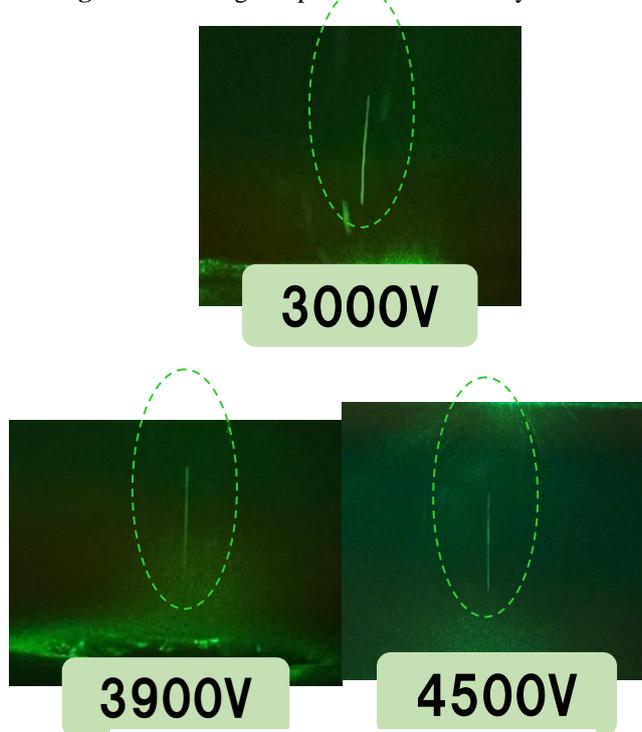


Fig.3. picture of trapping at each voltage

