

2P017

レーザー蒸発/真空紫外イオン化を用いた不揮発性分の質量分析法の開発 (広島大院理¹ 横浜市大²)○吉川竜一¹、江幡孝之¹、井口佳哉¹、三枝洋之²

【はじめに】

質量分析法は、既知物質の同定や未知物質の構造決定にはきわめて強力な手段となるため、有機化学や生化学の分野で非常に多用され、また重要な分析法となっている。

その中で生体分子を代表とする不揮発性の質量分析法として MALDI やエレクトロスプレー法が大きな成果を上げてきた。この方法は固相や液相から直接イオンあるいはプロトン付加イオンとして試料を気化している。これに対して本研究では、固体試料をレーザー蒸発法¹で中性の状態での気化し、その後、真空紫外光でイオン化する「レーザー蒸発/真空紫外イオン化/質量分析法 (LD/VUVI/MS)」の開発を目指した。

【実験】

図 1 に実験装置図を示す。試料とグラファイトを混合して加圧(1000kg/cm²)したペレットに Nd:YAG 基本波(1064nm)または 2 倍波(532nm)を照射し、試料を気化した後、希ガスセル(Xe:Ar=1:10)に Nd:YAG レーザー第三高調波(355nm)を入射し、三倍波発生による真空紫外光(118nm)によりイオン化した。また比較のため紫外光による共鳴多光子イオン化スペクトルも観測した。イオン化後は TOF 質量分析器で質量を同定した。

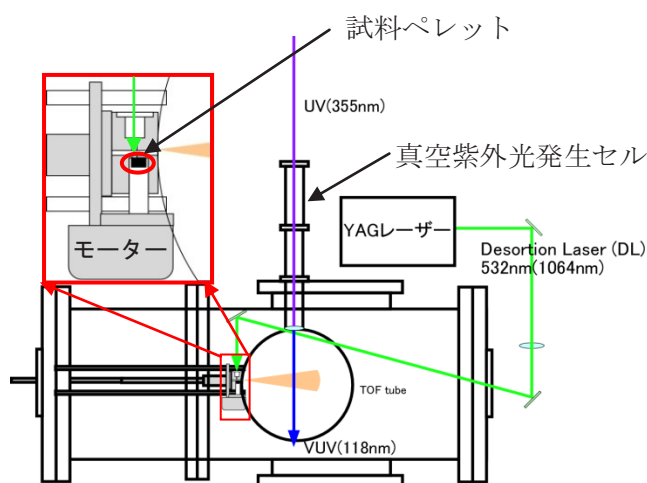


図 1, LD/VUVI/MS 実験装置図

図 1 の拡大図はノズル部分を示す。ペレット

にモーターを取り付け、試料ペレットに照射する蒸発レーザーの照射位置をショット毎に移動することでイオン強度の時間変化を抑えた。またスキマーを取り付け超音速分子線とし多光子イオン化で電子スペクトルを観測した。

【結果と考察】

L-Tyrosine (L-Tyr)

図 2 に L-Tyr の LD/VUVI/MS TOF-質量スペクトルを示す。

L-Tyr の質量は MW=181 であるが、スペクトルから分かるようにその質量ピークは非常に弱く、 $m/z=107$ の強いピークはフラグメントの p-ヒドロキシベンジルラジカルと思われる。他の弱いピークもフラグメントである。このようなフラグメンテーションはイオン

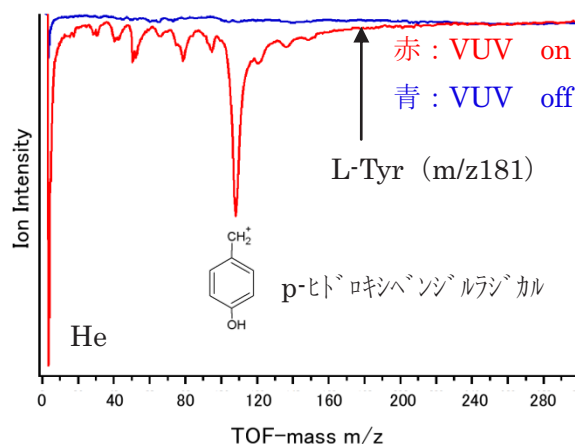


図 2 L-Tyr TOF - mass スペクトル

化の過程ではなく、レーザー蒸発のときに起きることが分かった。 $m/z=4$ の強いピークはキャリアーガスである He のピークであり、青色の TOF スペクトルは希ガスセルから混合ガスを抜いて VUV が発生しないようにしたときの質量スペクトルとなっている。このことから Tyr のピークは見えなかったがこの研究の目的であった不揮発性の分子を中性状態で気化し、その後真空紫外イオン化するということは達成できた。

Calix[4]arene (C4A)

図 3 に C4A の LD/MPI/MS TOF-質量スペクトルを示す。

スペクトルから分かるように強い C4A のピークと弱いフラグメントのピークが確認できた。フラグメントは C4A のフェノールとメチレン基の結合が切れたもの： $[-CH_2C_6H_4OH-]_n$ ($n=1,2,3$) である。だが末端のメチレン基が切れているもの切れていないものが在るため、ピークは分裂している。L-Tyr と比べ親イオンのピークは強く現れ、レーザー蒸発時に分解しにくいことが分かる。

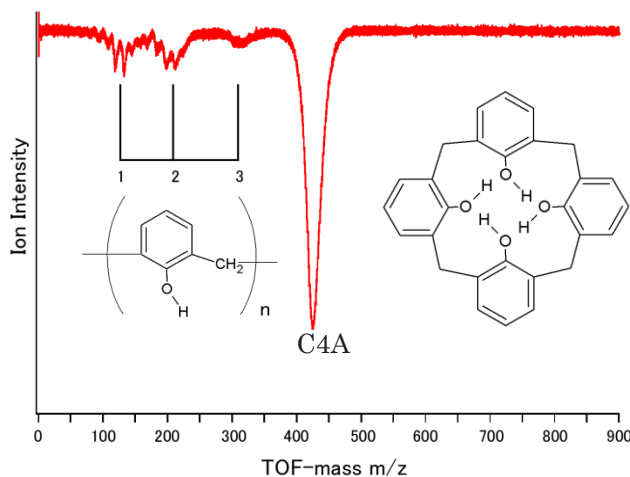


図 3(a) C4A TOF - mass スペクトル

Calix[4]resorcinarene (C4RA)

図 4 に C4RA の LD/MPI/MS TOF-質量スペクトルを示す。

スペクトルから分かるように強い C4RA のピークと弱いフラグメント、さらに $(C4RA)_2$ 二量体のピークが確認できた。フラグメントは C4A 同様、レゾルシノールとメチレン基の結合が切れたもの： $[-CH_2C_6H_3(OH)_2-]_n$ ($n=1,2,3$) である。C4A と異なり C4RA で 2 量体が観測された理由は C4RA の 2 個の水酸基が外側に張り出しているため双極子モーメント、水素結合同もに C4A より強いためと考えられる。C4RA は加熱気化法では信号の観測は難しかったが、レーザー蒸発法により十分な強度で観測できるようになった。

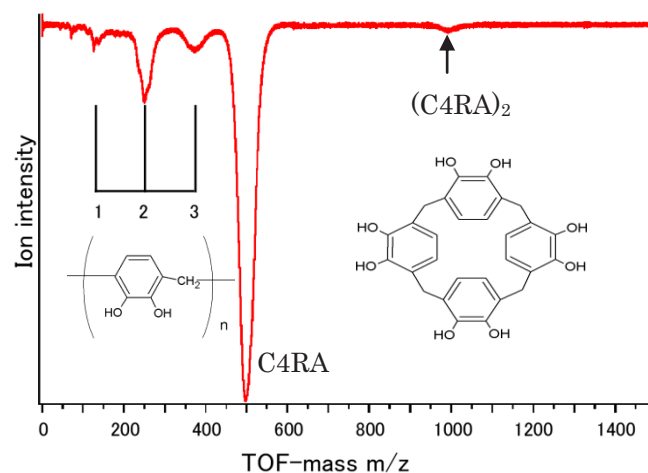


図 4 C4RA TOF - mass スペクトル

【課題】これらの結果からレーザー蒸発法は C4A のようなリジットな分子は分解せずにレーザー蒸発できることが分かった。一方、Tyr のような単結合を多く持つ分子ではレーザー蒸発時に単結合が切れほとんどがフラグメントになるという問題点が挙げられ、今後解決すべき課題となった。

【参考文献】

[1]H.Saigusa,J.Photochem.Photobio.7(2006)197.