

1P003

エレクトロスプレー法をイオン源として用いた、
イオンクラスターの蛍光検出、イオン検出分光の試み
(広島大院理) 曾我和毅, 江幡孝之, 井口佳哉

Spectroscopy of ion complexes by fluorescence and ion detection with electrospray

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.) Kazuki Soga, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi

【序】エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) とは、電解質溶液を高電圧の印加された電導性キャピラリーから押し出すことにより、気相中にイオンを送り出す手法である (図 1)。ESI は主に質量分析におけるイオン源として用いられており、分子量約 10 万程度までのイオンを気相中に生成することが可能である。

我々は ESI を用い、気相中においてイオンクラスターの蛍光スペクトルや紫外光解離 (UVPD) スペクトルを得ることにより、その構造や化学反応の研究をおこなうことを目指し、分光装置の製作を進めている。その基礎実験として本研究では、ESI によるイオン生成のメカニズムを調べるために、試料溶液が電導性キャピラリーから噴霧された直後のイオンの蛍光を観測した。さらにイオントラップを用いた光解離分光装置製作の進展状況について報告する。

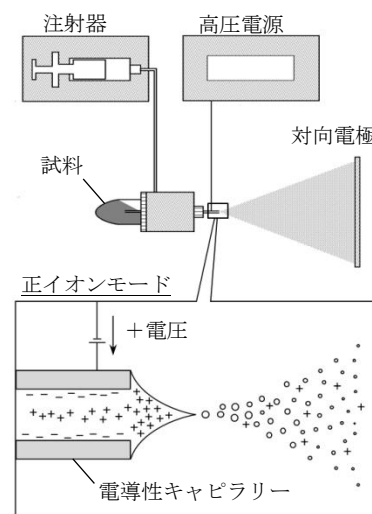


図 1. ESI イオン生成原理

【実験】蛍光スペクトルの観測には蛍光分光光度計 (日立 F-2500) を用いた。並進ステージに固定した ESI のキャピラリーを光度計内にセットし、対向電極に対しスプレーした。ESI からの電流値はマルチメーターにてモニタした。Xe ランプからの励起光を噴霧直後のスプレーに照射して、そこから発する蛍光を観測した。試料には発色団をもつアミノ酸として知られる L-トリプトファンを用い、溶媒には水 : メタノール \cong 2 : 8 (体積比) の混合溶媒を使用した。pH は 0.5M の NaOH 溶液を滴下することで調整した。また、比較のために 10mm セルを用いた溶液状態での蛍光スペクトルの測定も行った。

【結果・考察】図 2 に ESI キャピラリー先端から励起光を照射する位置までの距離を様々に変化させて測定した ESI 蛍光スペクトルを示す。これらの測定に用いた溶液は全て pH11 に調整してあり、トリプトファンは主にアニオン状態 (Trp^-) にあると考えられる。スペクトル中の数値はキャピラリーと励起光との距離を表す。黒色のスペクトルは溶液セルを用いて測定した Trp^- の蛍光スペクトルである。それぞれのスペクトルを比較すると、距離の増加に伴いスペクトルのピークが長波長側にシフトしている。溶液中の Trp^- が 349nm に極大を示すのに対し、キャピラリー先端から励起光の距離が 4 mm のときにピークは 354nm までシフトしていることがわかる。この蛍光スペクトルのシフトは、キャピラリ

一から放出された Trp⁻を含む液滴が対向電極へと飛行している間に、溶媒が蒸発したためであると考えられる。溶媒が蒸発したときに起こる液滴内の変化として、①Trp⁻の濃度上昇、②pH 上昇、③水よりもメタノールの方が蒸発しやすいことによる溶媒比の変化、の三つが考えられる。セルによる溶液実験によると、この三つのうち③が最もピーク位置に敏感であることがわかった。図 3 に距離に対するピーク波長(λ_{max})の変化を示す。またメタノール：水の体積比が 8：2 のときと 0：10(純水)のときの溶液中の Trp⁻のピーク位置を水平線で示した。メタノール：水 = 8：2 の溶媒では 349nm に極大をもつが、純水ではその位置が 358nm までシフトする。ESI 蛍光スペクトルのピーク位置を比較すると、8 mm までは距離の増加とともにピーク位置は純水中への位置までシフトしていき、それ以上はあまり変化していないことがわかった。液滴は空气中を飛行しているとき、メタノールが優先的に蒸発し、8mm の時点ではほぼ純水になっていると考えられる。

【光解離分光装置の開発】

図 4 に現在開発中の光解離分光のための装置概略図を示す。この装置では ESI により生成させたイオンをイオントラップで捕捉し、飛行時間型質量分析計で分析する。また、飛行管に紫外レーザーを導入し紫外光解離スペクトルを観測する。図 5 にこの装置により得られた Benzo-18-Crown6-Ether-K⁺イオンクラスターの質量スペクトルを示す。非常に良好な S/N 比で質量スペクトルを観測することができた。現在は、光解離分光の観測と、He 冷凍機を用いたイオン冷却システムの開発をおこなっている段階である。

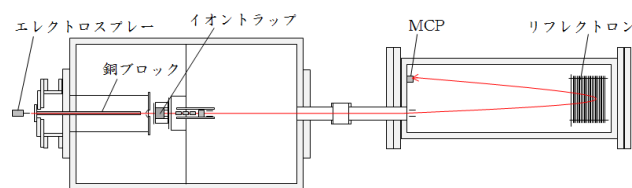


図 4. 装置概略図

【参考文献】

- [1] Hiraoka, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 2010, vol.58, 139.
- [2] Hiraoka, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 1991, vol.39, 97.
- [3] Ideue et al., Chem. Phys. Lett. 2001, 337, 79.

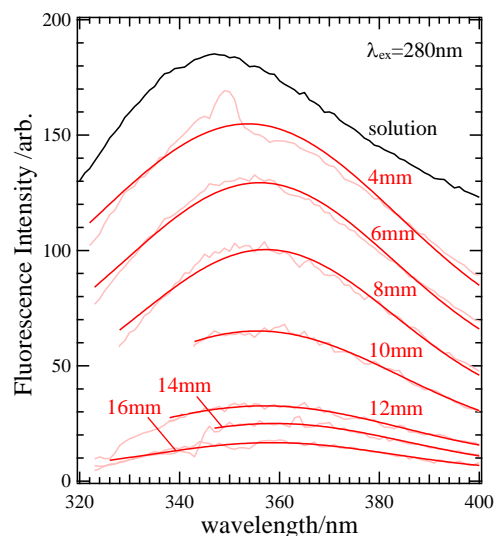


図 2. ESI 蛍光スペクトル

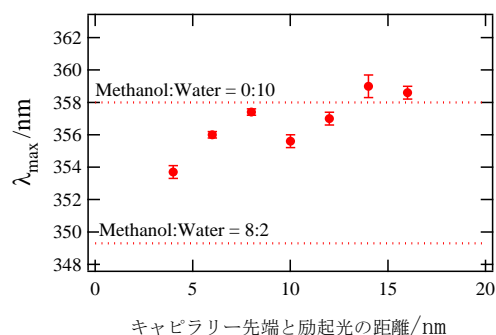


図 3. スペクトルシフト

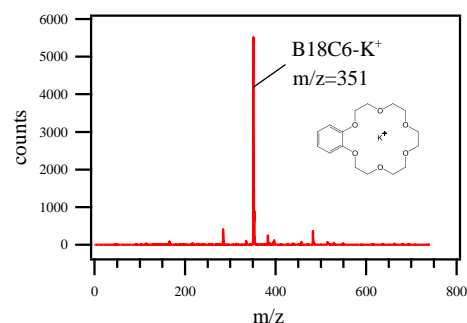


図 5. B18C6-K⁺マスマスペクトル