

液滴分子線法による溶液試料の真空中への導入とその反応解析

Introduction of Solution Sample into Vacuum by Use of Droplet-Beam Method for Analysis of Reaction Dynamics

学習院大学 ◯河野 淳也, 葦澤 拓哉, 小松 憲介, 長坂 茉莉子

Gakushuin Univ., ◯Jun-ya Kohno, Takuya Nirasawa, Kensuke Komatsu, Mariko Hoshino-Nagasaka

E-mail: jun-ya.kohno@gakushuin.ac.jp

【序】生体高分子を溶液中から直接気相単離し、気相レーザー解離分光法を用いて局所水和構造について明らかにすることを目的として研究を進めている。生体分子を気相中で取り扱うことにより、極低温への冷却やイオン・電子をプローブとした高感度分析法の適用が可能となる。その実現のため、真空中に微小液滴を導入する手法である液滴分子線法を開発した。[1] また、同法を赤外レーザー蒸発法と組み合わせ、タンパク質イオンを気相単離した。[2] 一方、生成イオンをプローブとして溶液反応研究に応用するためには、そのイオンが溶液中の特性を保持していることが重要である。そのため、赤外レーザー蒸発によるイオン生成機構について調べた。

【実験】液滴分子線装置の概略図を図 1 に示す。試料溶液の液滴（直径 70 μm ）を 3 段階の差動排気を通して高真空中へ導き、液滴分子線とした。飛行時間型質量分析装置の加速領域において液滴に赤外レーザー光を集光して照射し、溶液中のイオンを気相単離した。赤外レーザー光波数は、溶媒である水の OH 伸縮振動に共鳴する 3586 cm^{-1} とした。赤外レーザー照射から一定の遅延時間の後、パルス電場でイオンを加速して飛行時間質量分析を行った。試料として 20 μM の牛血清アルブミン (BSA) に HCl, NaOH を添加して pH を変化させた溶液を用いた。

【結果・考察】BSA 溶液から得られた全イオン強度の pH 依存性を図 2 に示す。BSA の等電点 4.9 を境に、低い pH では正イオン、高い pH では負イオンの強度が高いことがわかる。pH が低い溶液ではタンパク質の側鎖がプロトン化し、溶液中のタンパク質陽イオン濃度が増加する。側鎖の pK_a などから溶液中の BSA の荷電状態分布が見積もれる。その分布と気相イオン強度の関係は、赤外レーザー蒸発によりナノ液滴が生成し、そこに含まれるイオン種の会合と溶媒の蒸発によって最終的な生成物イオンを与えるというナノ液滴モデルによって半定量的に説明できる。

[1] J. Kohno *et al.*, Chem. Phys. Lett. 420, 146 (2006). [2] J. Kohno *et al.*, Chem. Phys. Lett. 463, 206 (2008).

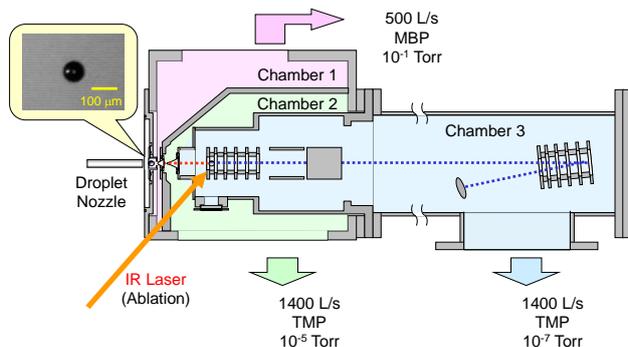


Figure 1. Schematic view of droplet-beam apparatus.

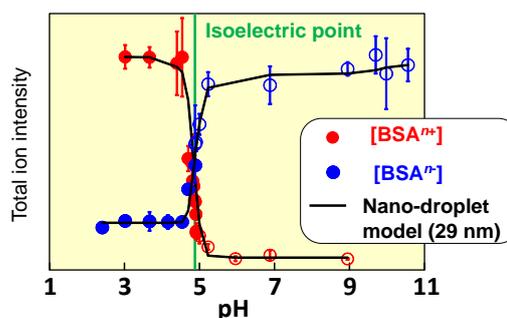


Figure 2. Total intensities of ions produced from aqueous solution of BSA as a function of solution pH.