

## JMS-T100CS Application Data

### Coldspray-TOFMS ～スプレー方向変換ユニットの効果について～

LC-MSが汎用的に使用されている現在、ESI法は最もソフトなイオン化法としてイオン性あるいは極性化合物等の分析に有効であることが広く知られている。しかしながら、このESI法を用いても反応活性な有機化合物が溶液中でどのような構造を持つか解明することは非常に困難である。この問題を解決するべく、最近開発された新たな手法がコールドスプレーイオン化法<sup>1)</sup>である。コールドスプレーイオン化法は徳島文理大 山口健太郎教授によって報告された手法であり、スプレー用窒素ガスを冷却することにより試料を低温条件下でイオン化する手法である。この手法により生成されたイオンは、分子本来の性質が反映された会合体構造を保持したままイオン化する場合が多く、これを詳細に検討することで、分子の機能や周辺環境を含む総合的な構造解析が実現される。

弊社では 2003 年、このコールドスプレーイオン化法に対応した新設計のイオン源を JMS-T100LC “AccuTOF”に組み込んだ、JMS-T100CS “AccuTOF CS”を発表した。この新型イオン源にはスプレー方向変換ユニットが設置されており、スプレー方向を直交型から同軸方向型へと切り換えることが可能である。本稿では AccuTOF CS を用いてプロリンの測定を行い、スプレー方向変換ユニットの効果について検討を行った。

#### 【AccuTOF CS 装置概要】



#### － AccuTOF CS の特長 －

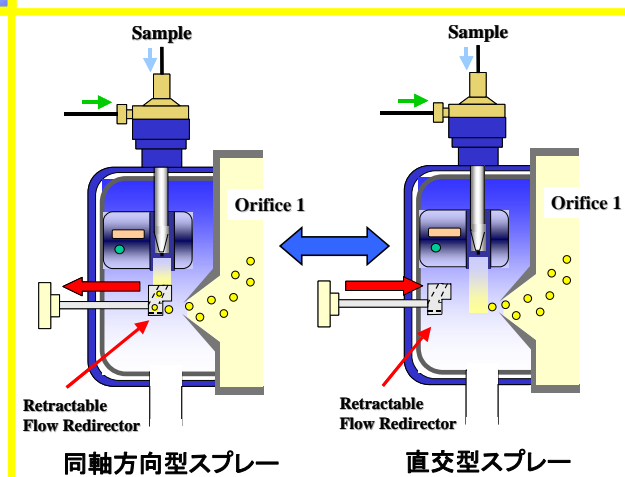
AccuTOF CS は従来の AccuTOF が有する高いスペクトル感度、高い質量精度、広いダイナミックレンジを継承しつつ、よりメンテナンス性が向上している。

装置本体上部に設置されたアイソレーションバルブを使用することで、イオン源・イオン導入部側と分析部・検出器側で独立した真空排気制御を行うことが可能となった。この機構により、日常的なメンテナンス性および時間効率は格段に向上している。

#### － スプレー方向変換ユニットとは？ －

スプレー方向を直交型で使用することにより装置本体の汚れを低減する効果がある。しかしながら、一部の試料においてはイオンの生成効率が同軸方向型に劣る場合がある。

このため、スプレーヤから噴霧されたガス流の方向を直交型および同軸方向型に切り換え可能とする移動式のスプレー方向変換ユニットをイオン源内に設置した。



## 【プロリンの分析】

### － 目的 －

コールドスプレー条件にて環状アミノ酸であるプロリンの分析を行った。この時、スプレー方向変換ユニットを使用し、直交型および同軸方向型にて得られた測定データのマススペクトルからクラスターイオンの確認を行うとともに、スプレー方向変換ユニットの効果について検討を行った。

なお、測定時のスプレーヤ先端温度は 0～10℃程度である。

### － 結果 －

スプレー方向を直交型として分析を行った場合、ニードル電圧を 2000V および 0V に設定してもクラスターイオンは検出されなかった。

これに対し、スプレー方向を同軸方向型として分析を行った場合、ニードル電圧が 2000V の条件においてはクラスターイオンは検出されなかったものの、ニードル電圧が 0V の条件においては測定質量範囲である 5000Da 付近までのクラスターイオンが検出された。これはプロリン多量体の1価イオンとして 43量体までが検出されたことを示す。

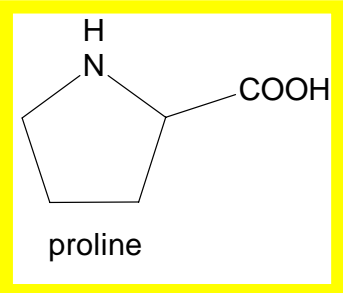
今回検討を行ったプロリンのような比較的弱い水素結合により構成される生体分子クラスターの確認を行う上で、コールドスプレー法が非常に有効であることが確認された。また同時にスプレー方向変換ユニットの効果についても確認された。

コールドスプレー法を生体分子に適用する際には、試料に応じたスプレー方向変換ユニットの使用が効果的であると言える。

測定条件 (L-proline)

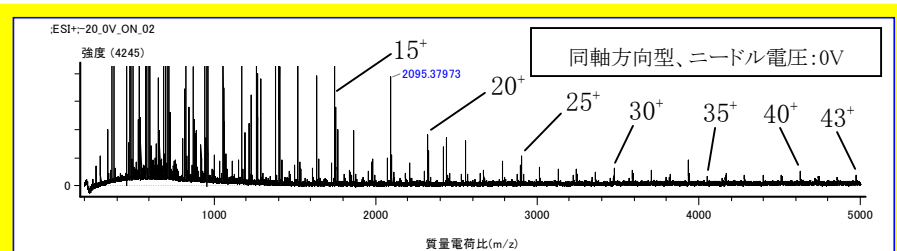
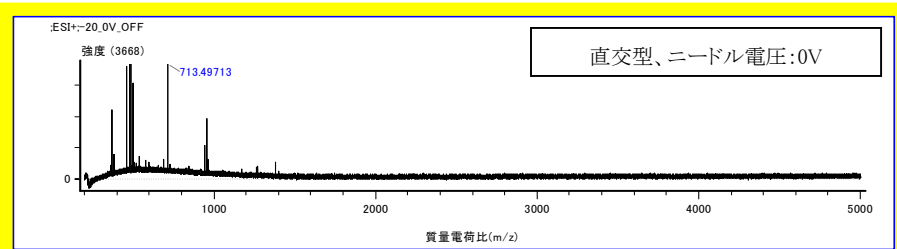
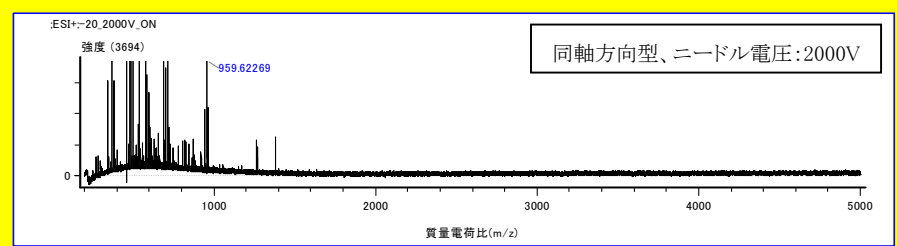
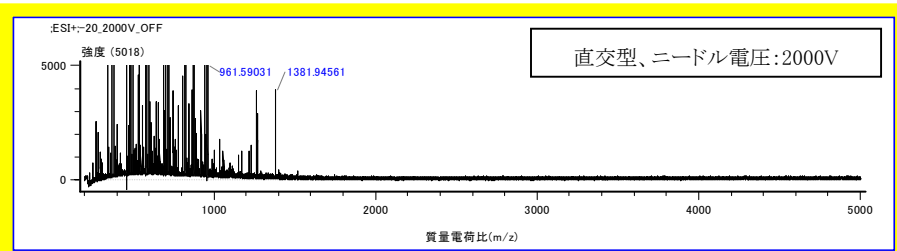
試料導入方法: シリンジポンプを用いたインフュージョン法  
 流量: 1.0ml/hr  
 イオン化法: Cold-Spray 法  
 冷却溶媒: Liq. N<sub>2</sub>

脱溶媒室温度制御: off  
 オリフィス1温度制御: off  
 ネブライジングガス: N<sub>2</sub> (0.75L/min)  
 ドライガス: off  
 ニードル電圧: 0V および 2000V  
 リングレンズ電圧: 20V  
 オリフィス1電圧: 100V  
 オリフィス2電圧: 5V  
 イオンガイド電圧: 2500V  
 検出器電圧: 2800V



proline

測定質量範囲: m/z 200-5000  
 測定時間: 3min  
 スペクトル記録間隔: 10sec



### 【参考文献】

- 1) K.Yamaguchi: Cold-spray ionization mass spectrometry: principle and applications, Journal of mass spectrometry, 2003, 38, 473-490