

自然科学実験Ia
エレクトロスプレーイオン化法
(ESI - Ion Trap)
講義資料・第一部

機器実験 MS

担当:野々瀬真司

エレクトロスプレーイオン化法の原理

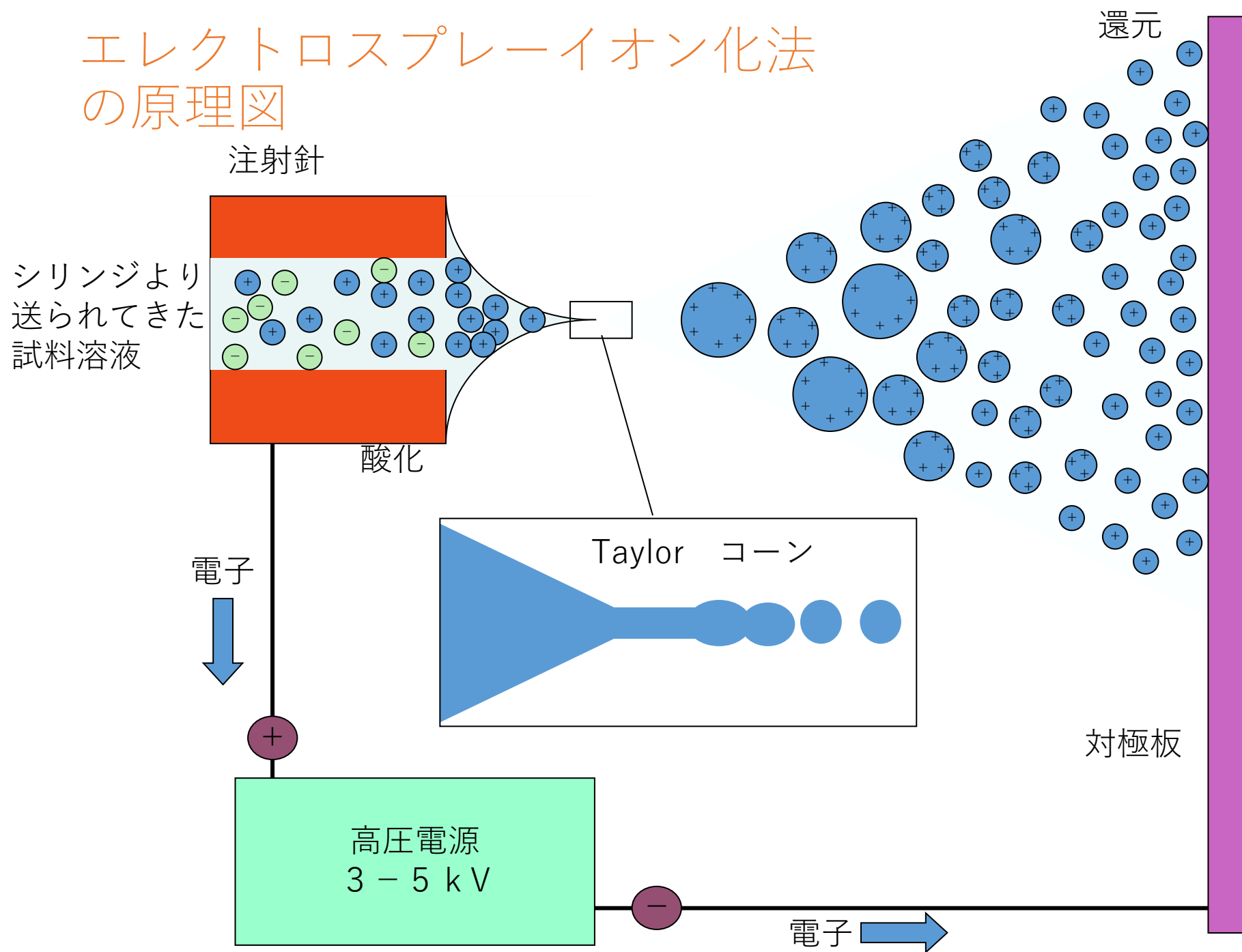
エレクトロスプレーイオン化法（ESI）とは、生体分子・有機分子を非破壊的に、溶液中から真空中へ導入するソフトなイオン化法である。大きな分子量を持ち、不揮発性で電荷を帯びる分子の質量分析にはきわめて有用である。

- シリンジポンプによって、流量 $5\sim 20\ \mu\text{l}/\text{min}$ で希薄溶液が注射針に送られる。

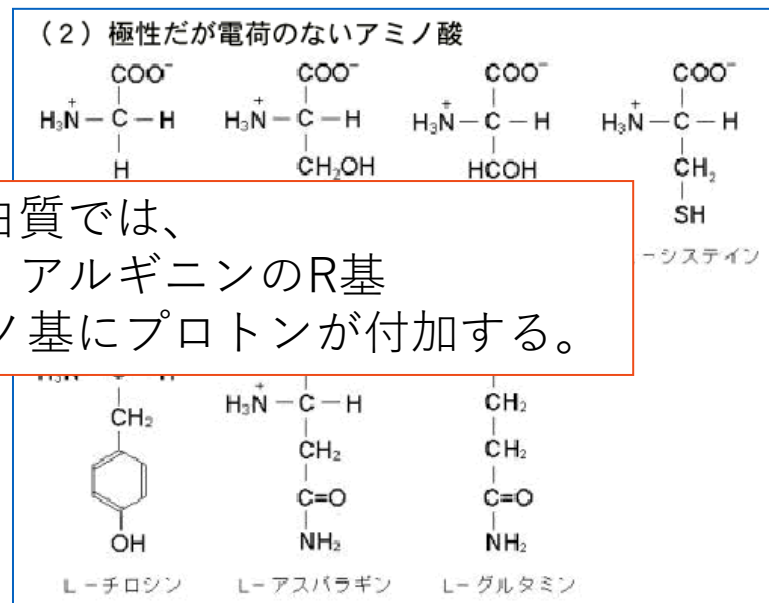
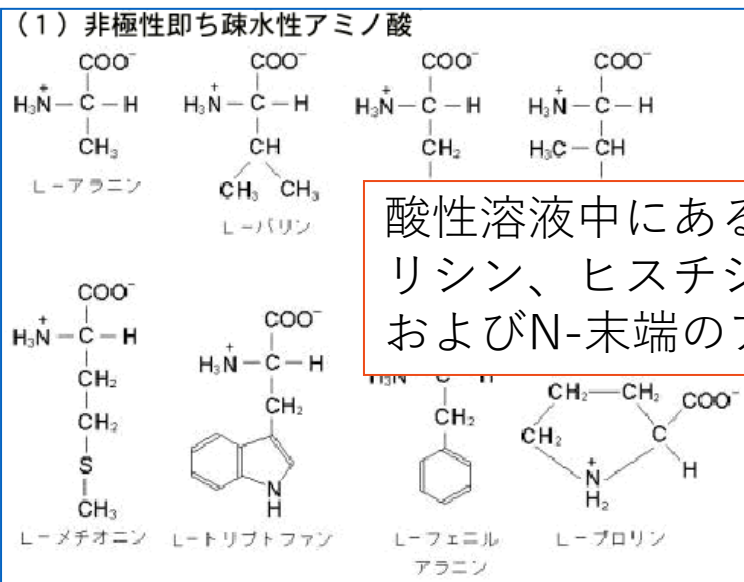
- 注射針には周囲の電極に対して $3\sim 5\ \text{kV}$ の電位が印加される。

- 注射針先端に大きな電場勾配が生じ、静電気力が表面張力に打ち勝って、溶液が荷電液滴となって大気中に放出される。

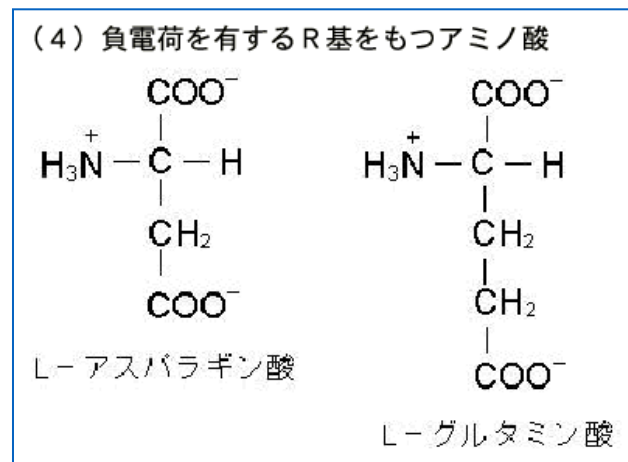
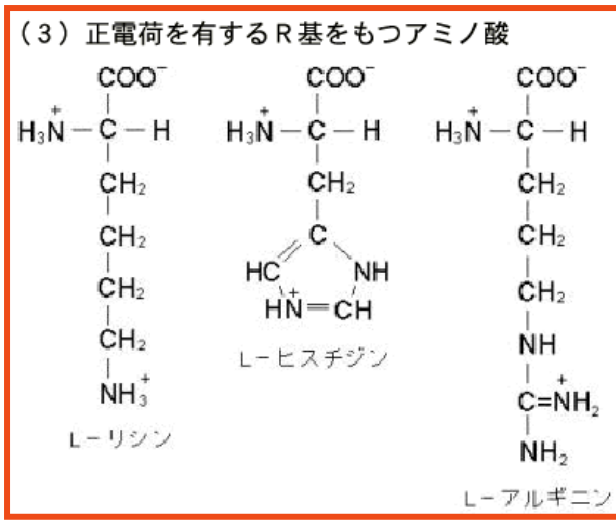
エレクトロスプレーイオン化法の原理図



蛋白質は20種類のアミノ酸から構成される



酸性溶液中にある蛋白質では、
 リシン、ヒスチジン、アルギニンのR基
 およびN-末端のアミノ基にプロトンが付加する。



アミノ酸略号

和名	英名	略号		和名	英名	略号	
		3文字	1文字			3文字	1文字
アラニン	Alanine	Ala	A	ロイシン	Leucine	Leu	L
アルギニン (B)	Arginine	Arg	R	リシン (B)	Lysine	Lys	K
アスパラギン	Asparagine	Asn	N	メチオニン	Methionine	Met	M
アスパラギン酸 (A)	Aspartic Acid	Asp	D	フェニルアラニン	Phenylalanine	Phe	F
システイン	Cysteine	Cys	C	プロリン	Proline	Pro	P
グルタミン	Glutamine	Gln	Q	セリン	Serine	Ser	S
グルタミン酸 (A)	Glutamic Acid	Glu	E	トレオニン	Threonine	Thr	T
グリシン	Glycine	Gly	G	トリプトファン	Tryptophan	Trp	W
ヒスチジン (B)	Histidine	His	H	チロシン	Tyrosine	Tyr	Y
イソロイシン	Isoleucine	Ile	I	バリン	Valine	Val	V

注：表中 (A)：酸性アミノ酸、(B)：塩基性アミノ酸

実習に用いる試料

アンジオテンシン I (angiotensin I)

試料濃度 1~10 $\mu\text{g/ml}$ 溶媒 メタノール + 純水 (1%) + 酢酸 (0.1~1%)

アンジオテンシン (angiotensin) はポリペプチドの一種で、昇圧作用を持つ生理活性物質である。アンジオテンシンにはI~IVの4種がある。心臓収縮力を高め、細動脈を収縮させることで血圧を上昇させる。

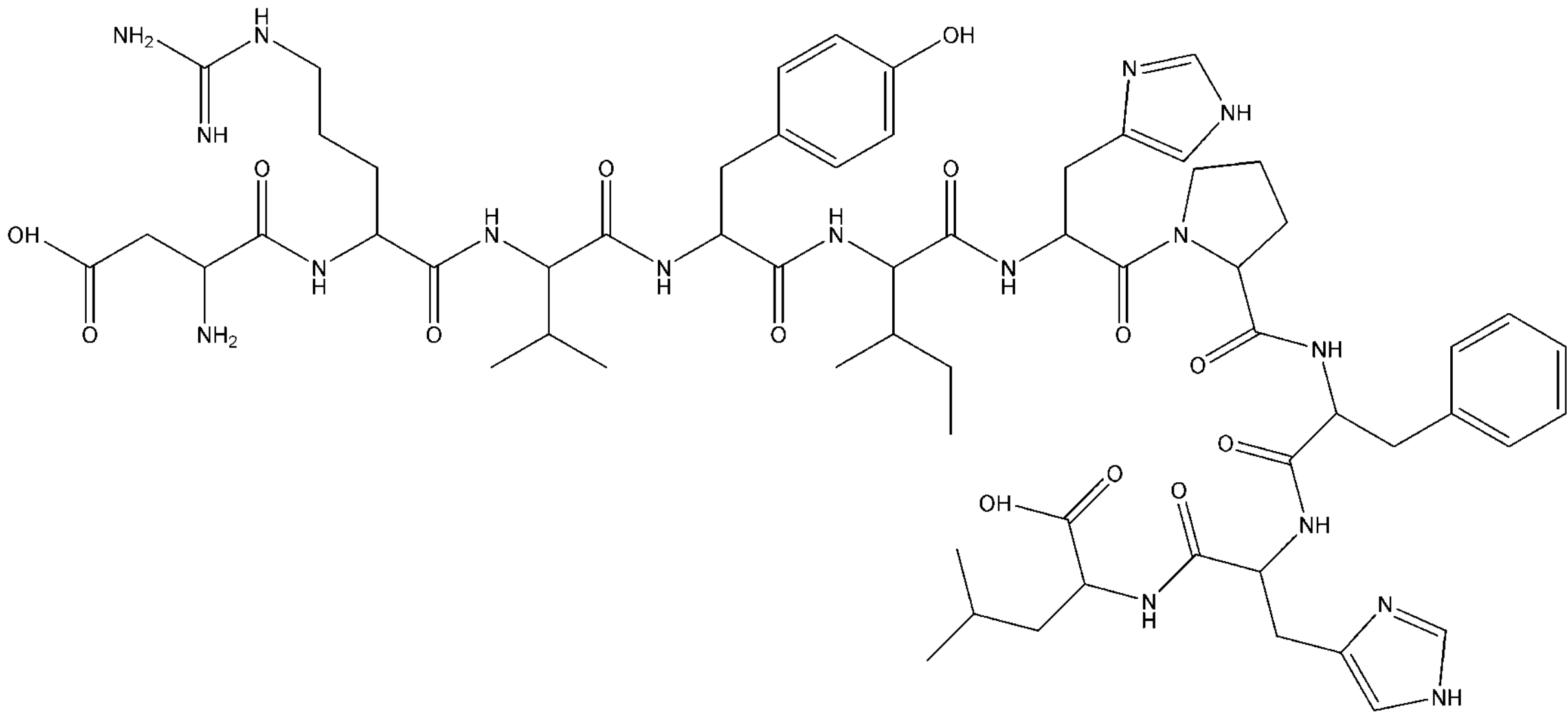
Angiotensin Iのアミノ酸配列

3文字表記； Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe-His-Leu-OH

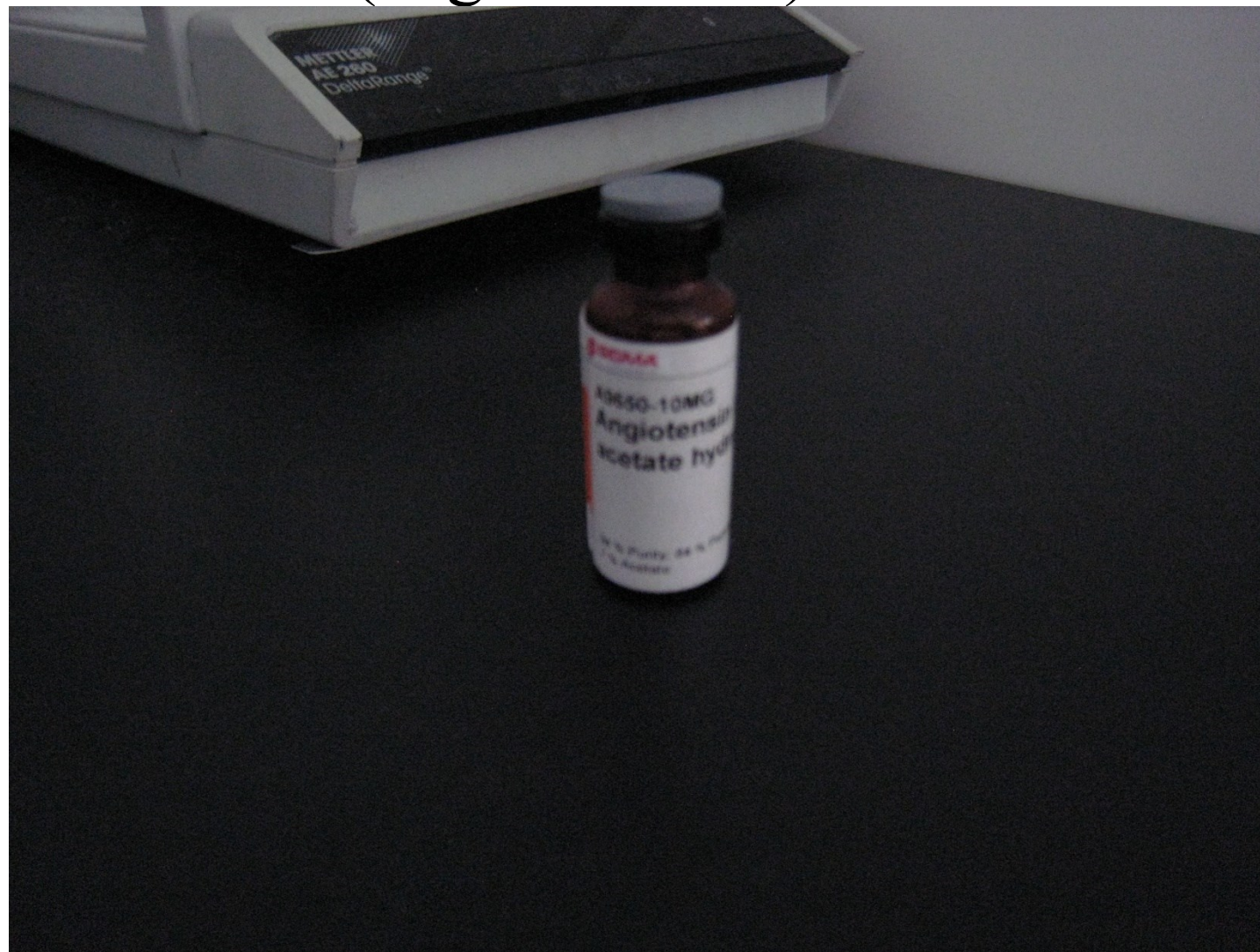
1文字表記； DRVYIHPFHL

分子量； 1296.48 Da

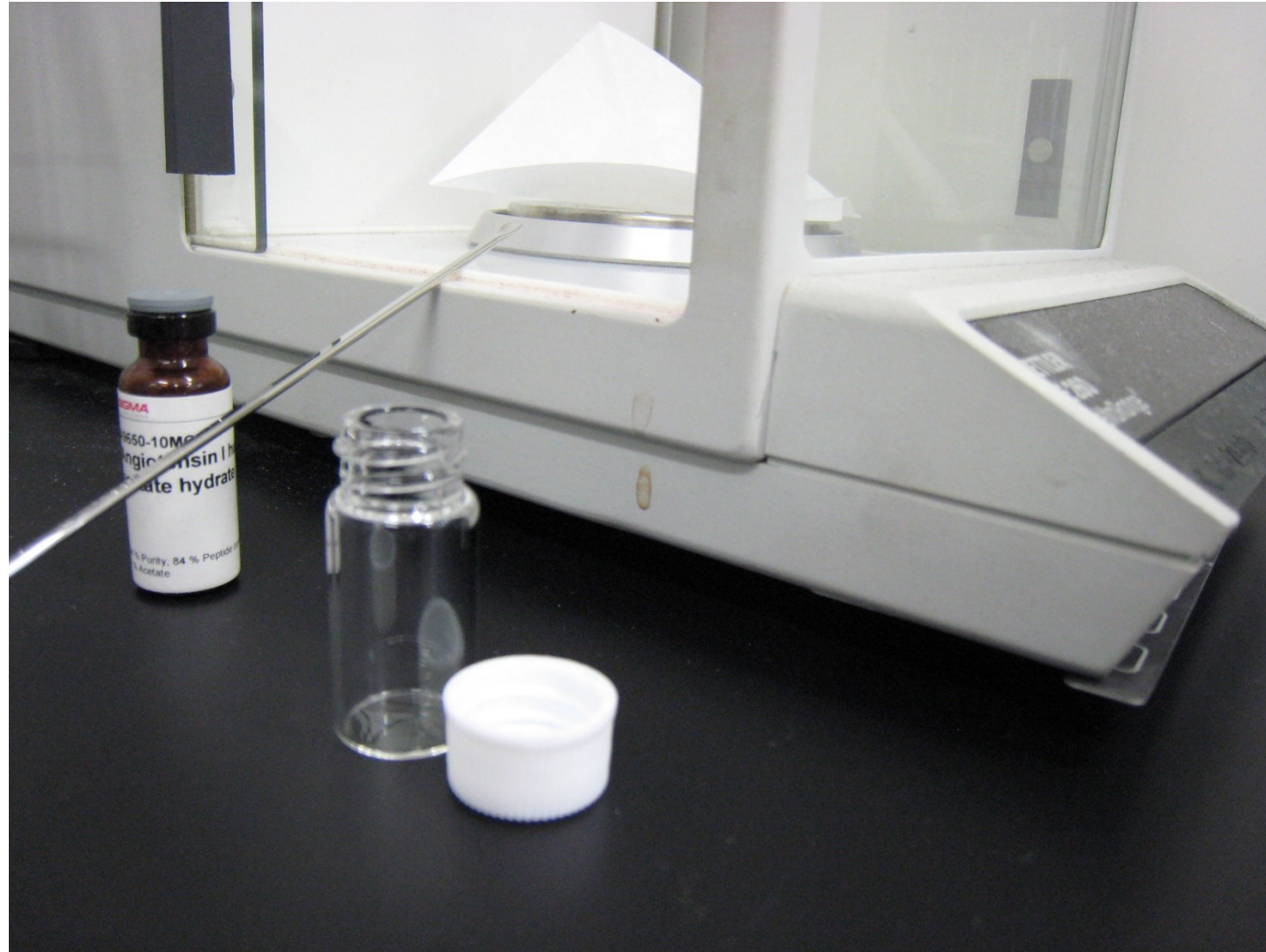
Angiotensin I の分子構造



アンジオテンシン I (angiotensin I) 粉末試料



粉末試料 0.1~1mg 電子天秤で秤量



試料溶液の調製

濃度： $\sim 10\mu\text{g/ml}$

溶媒：メタノール + 純水 (1%) + 酢酸 (0.1%)



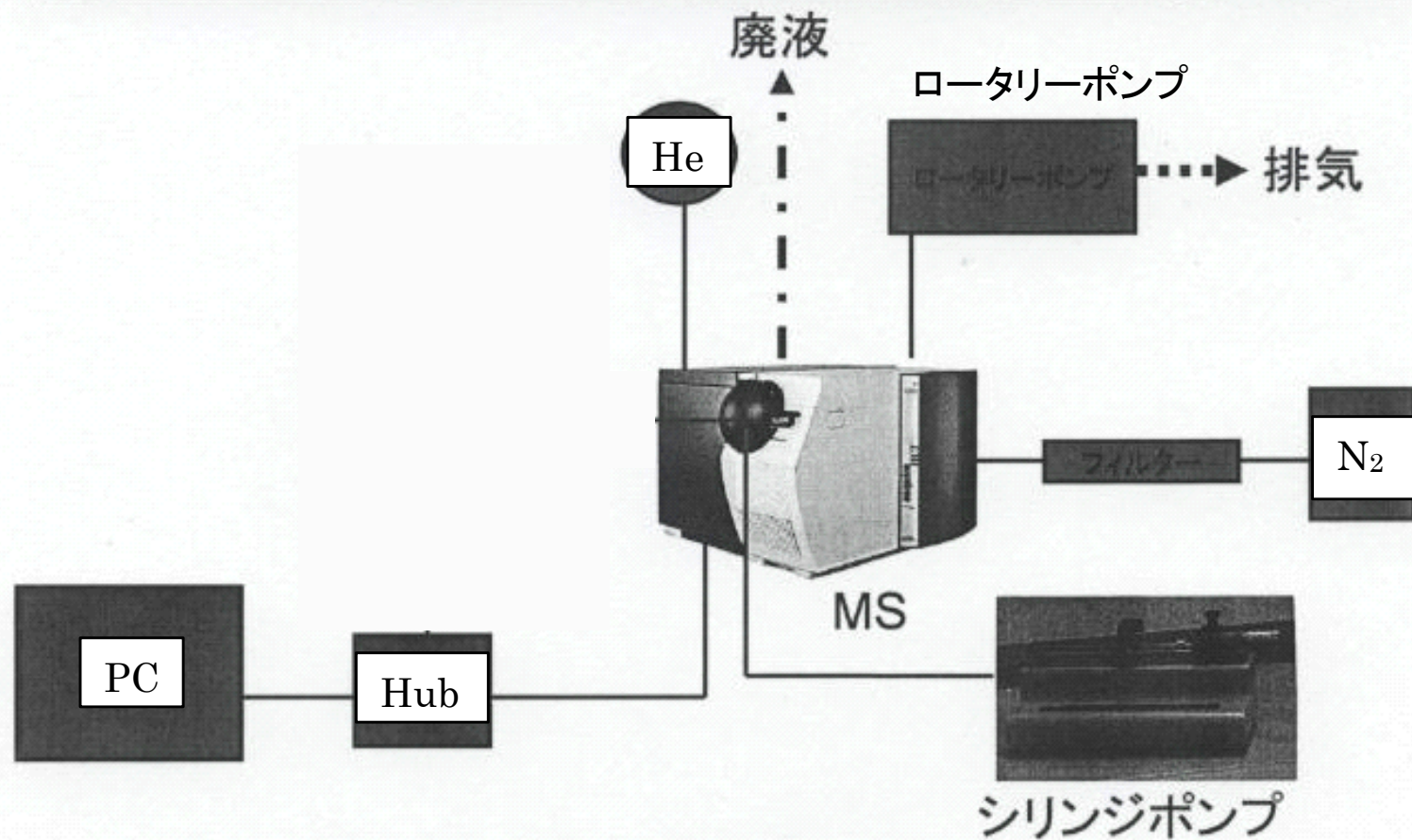
エレクトロスプレーイオントラップ型質量分析装置
Bruker-Daltonics, HCT-ETD II

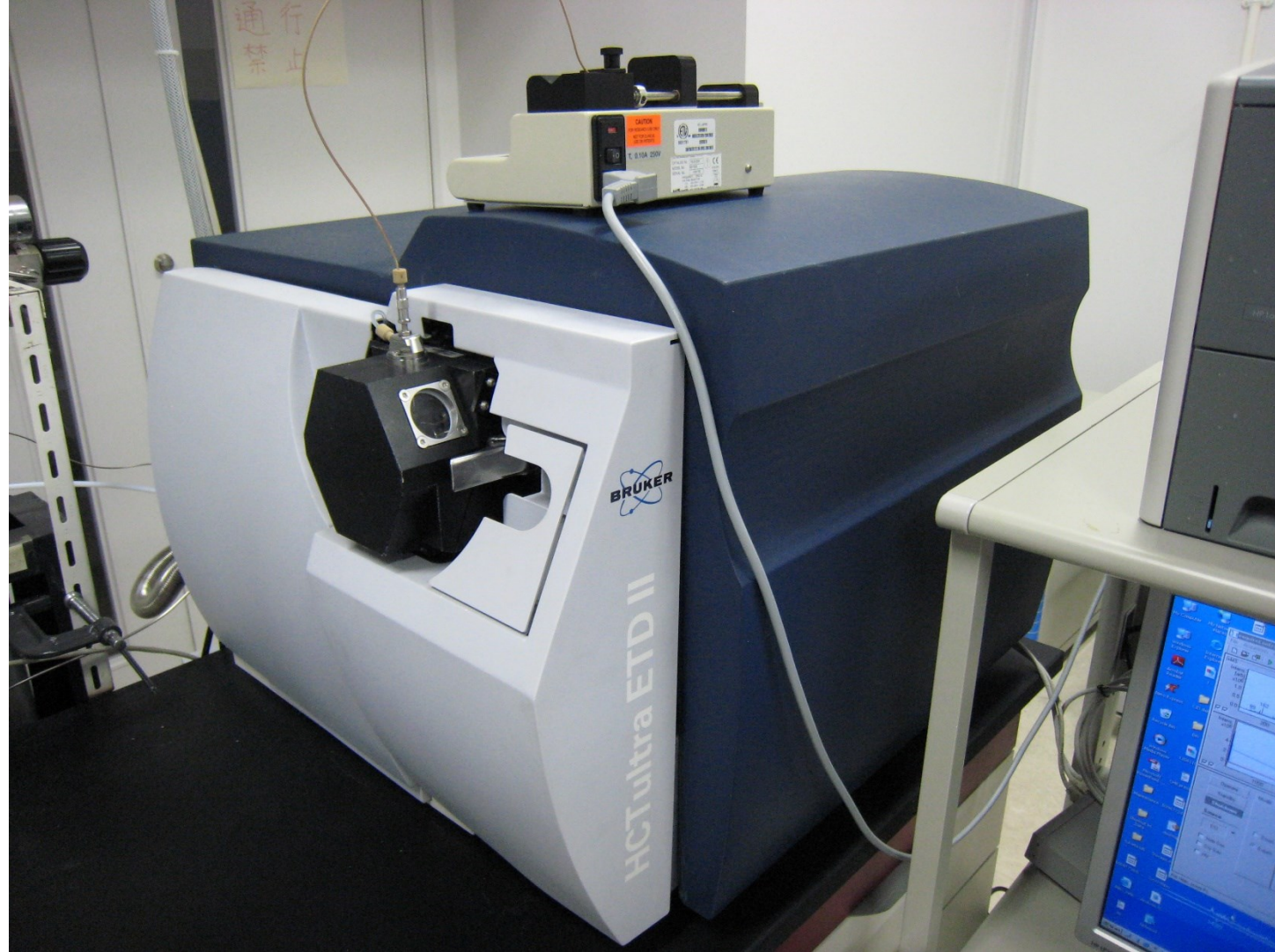


MS構成関係図

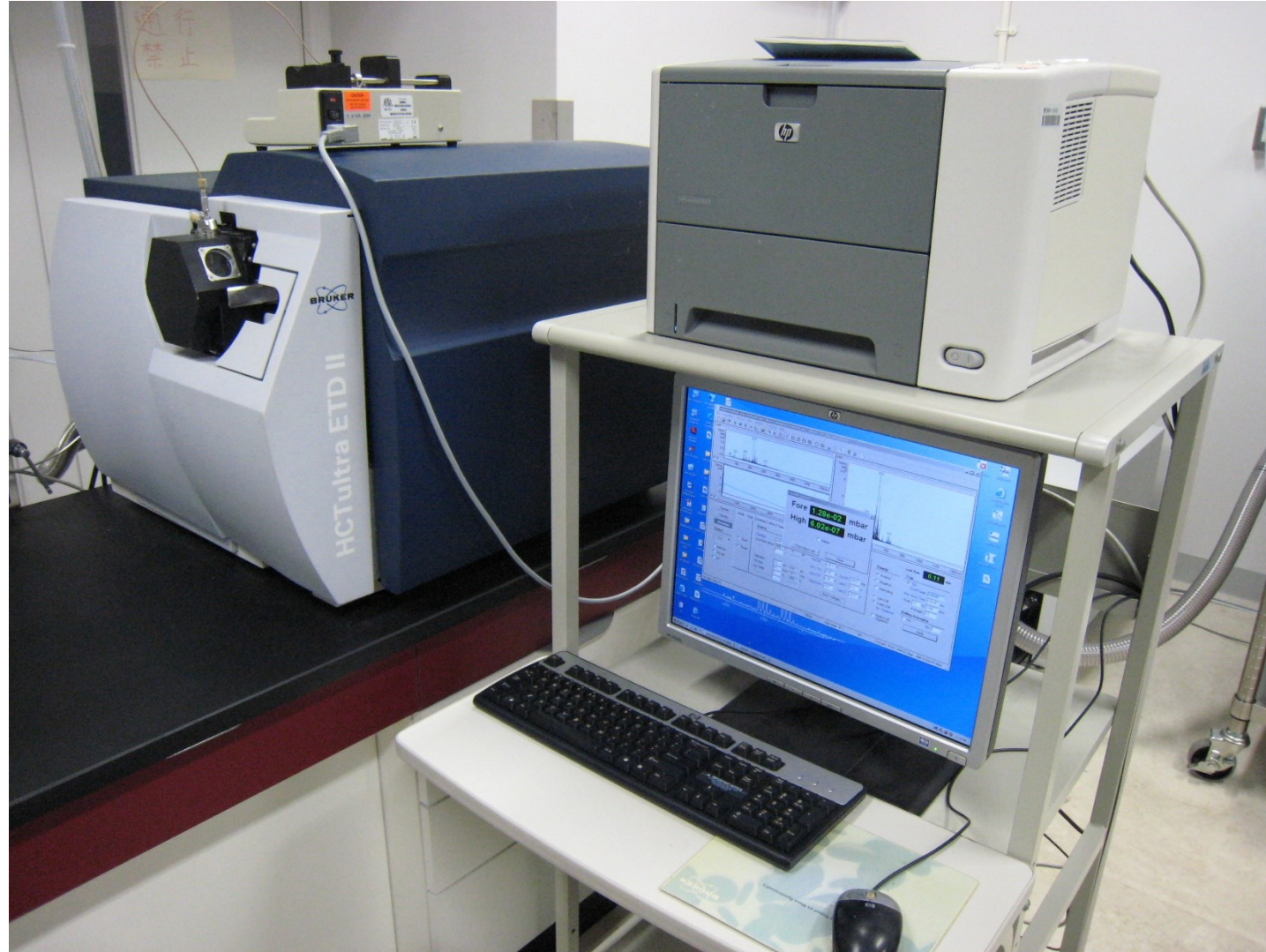
**BRUKER
DALTONICS**

HCT Training : Ion Trap MS





装置は全自動 PC画面上で制御



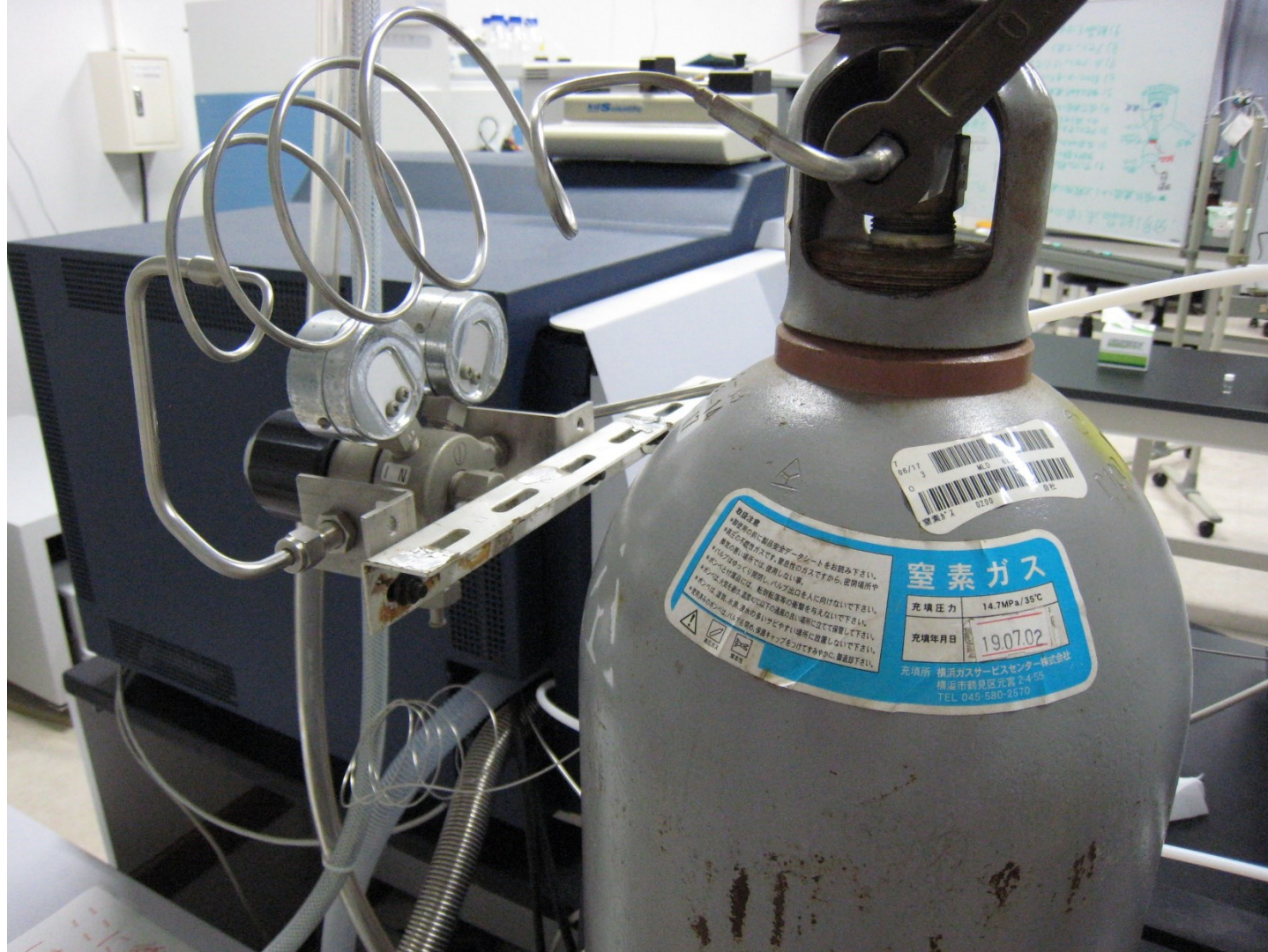
装置の背面

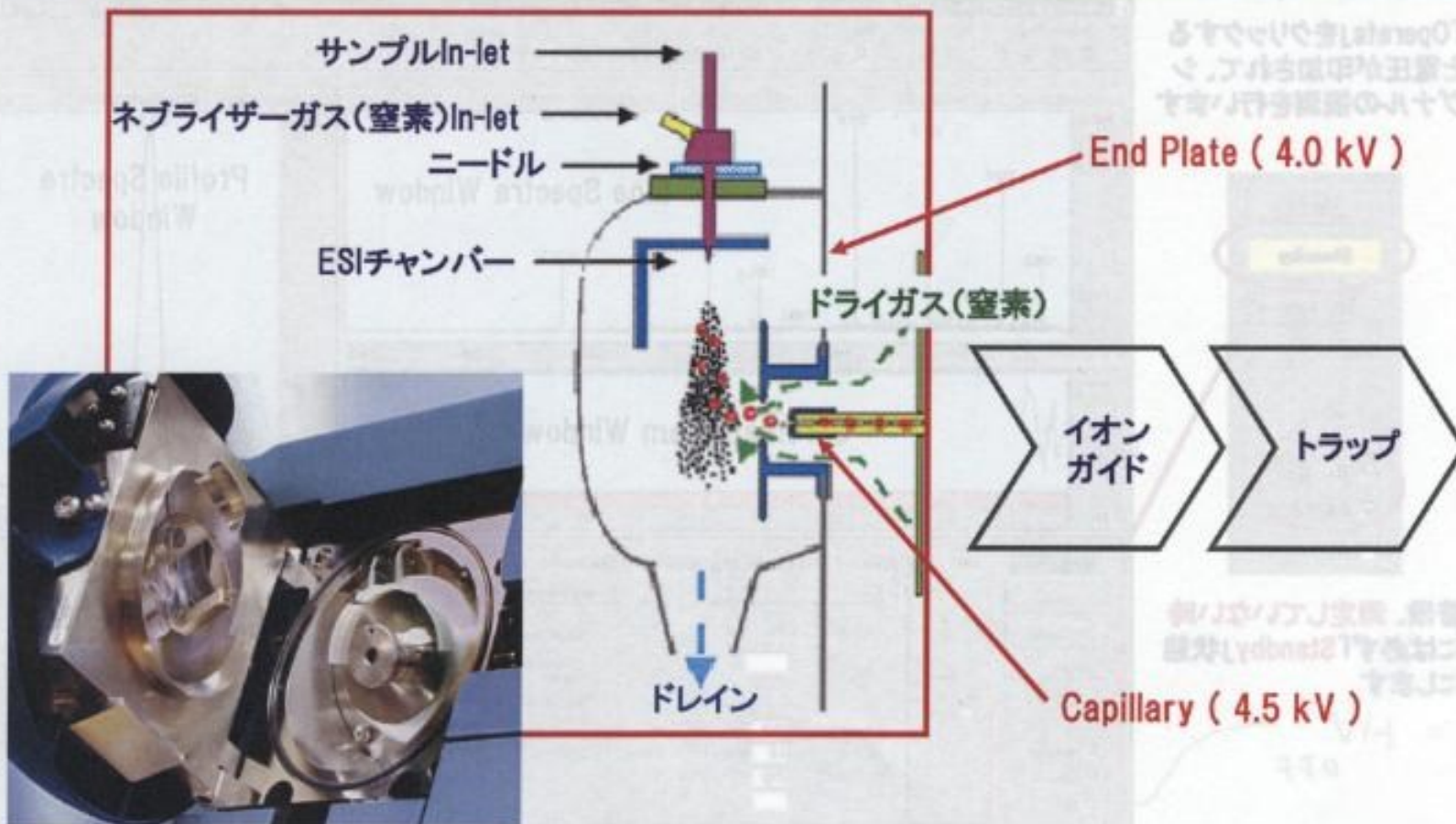


装置を真空排気するロータリーポンプ



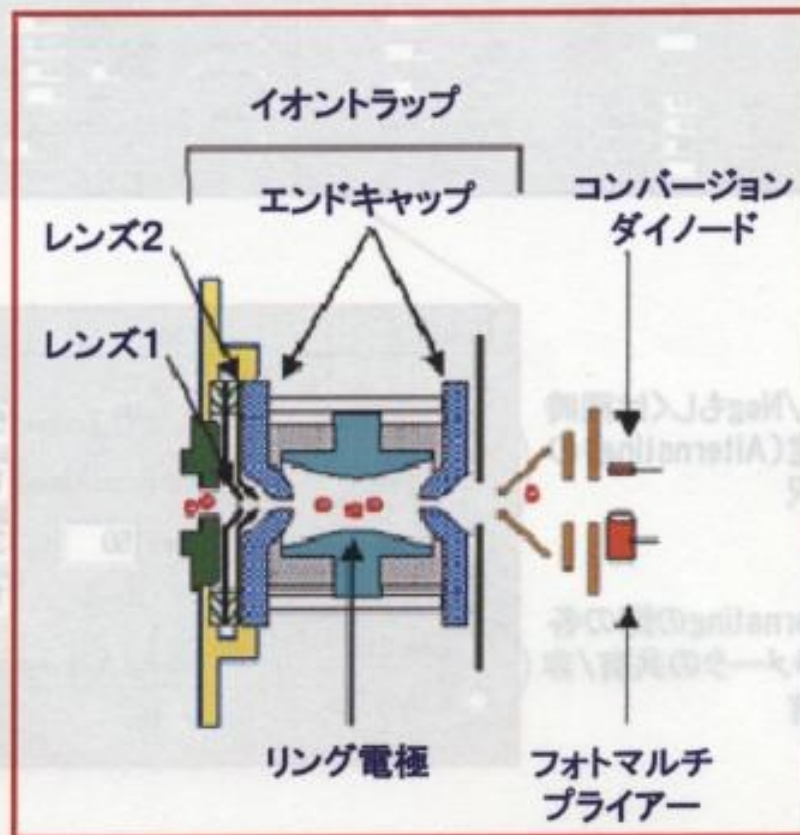
ESIイオン源へ窒素ガスを流入させる



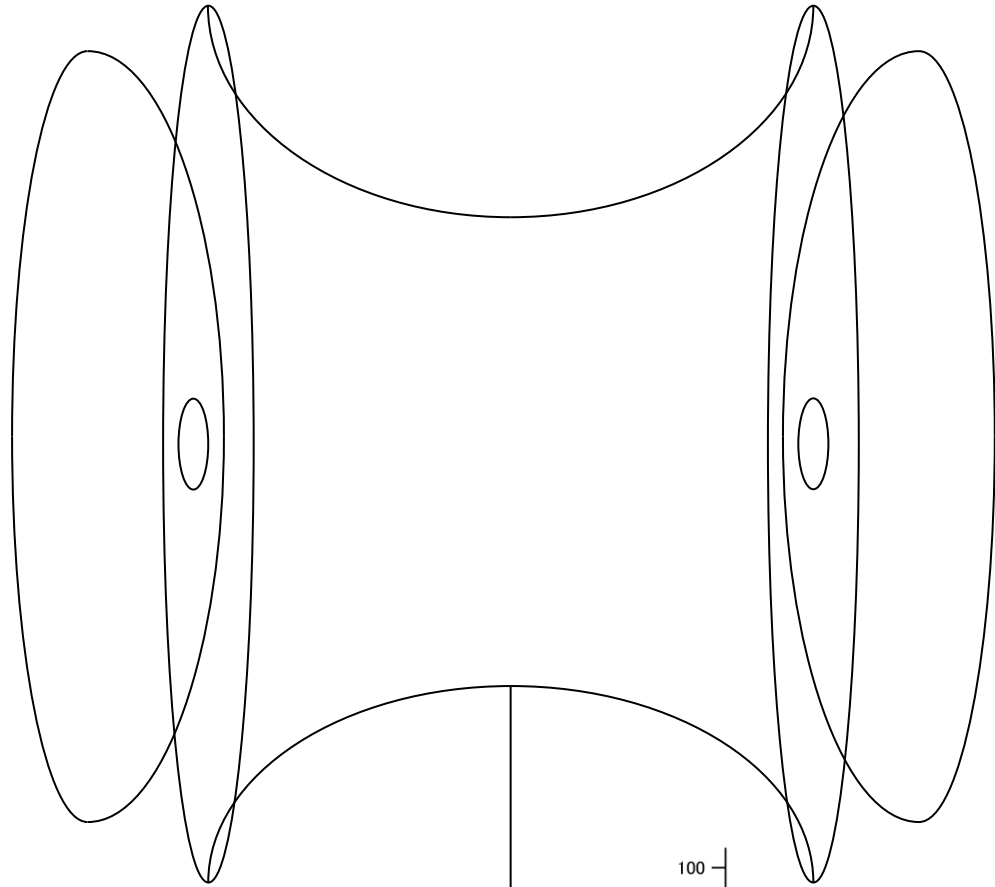


四重極イオントラップへHeガスを流入させる

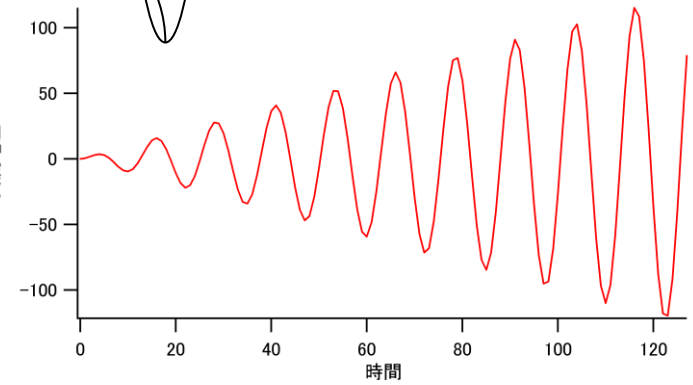




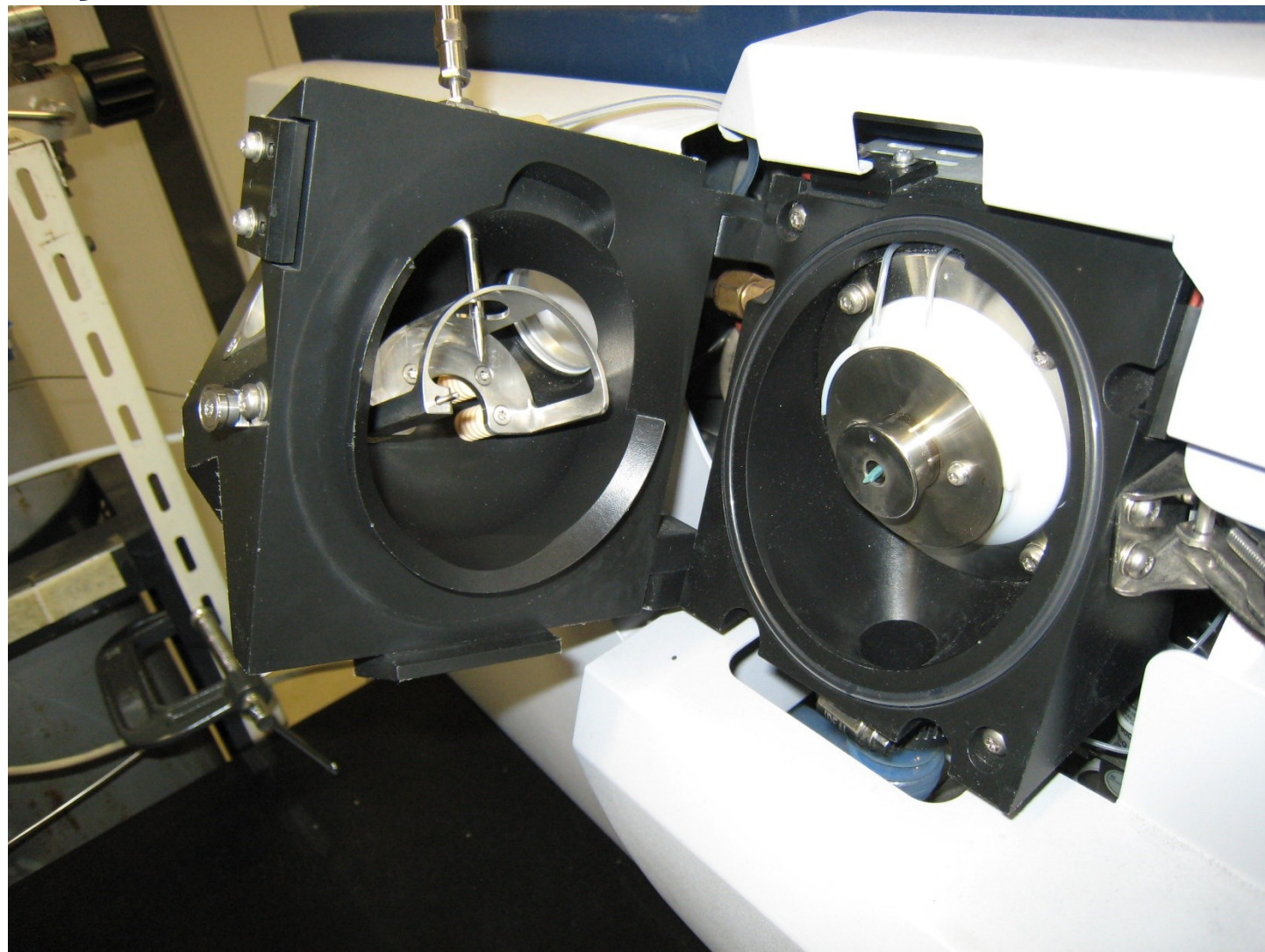
Quadrupole Ion Trap

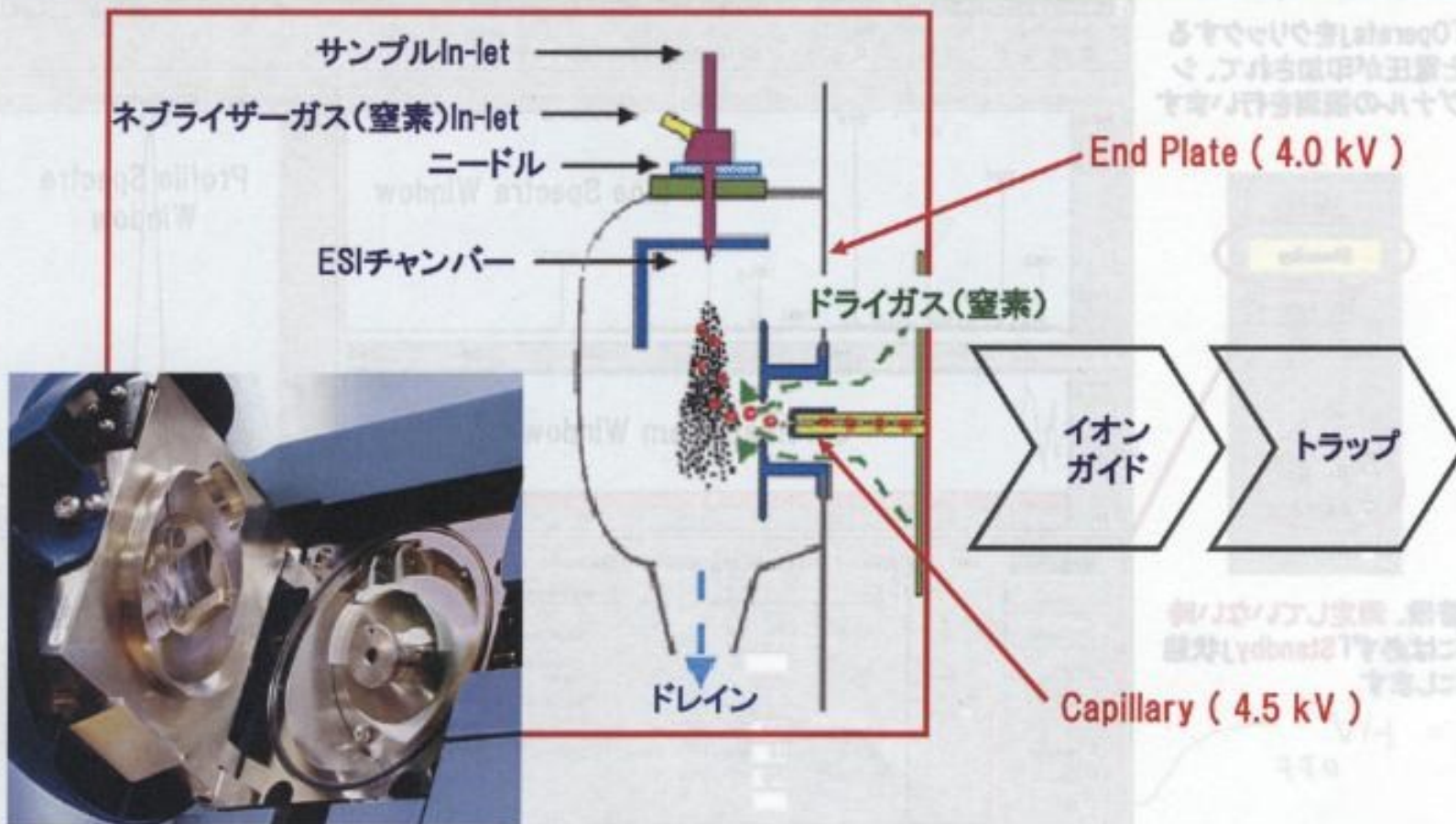


検出器



ESIイオン源

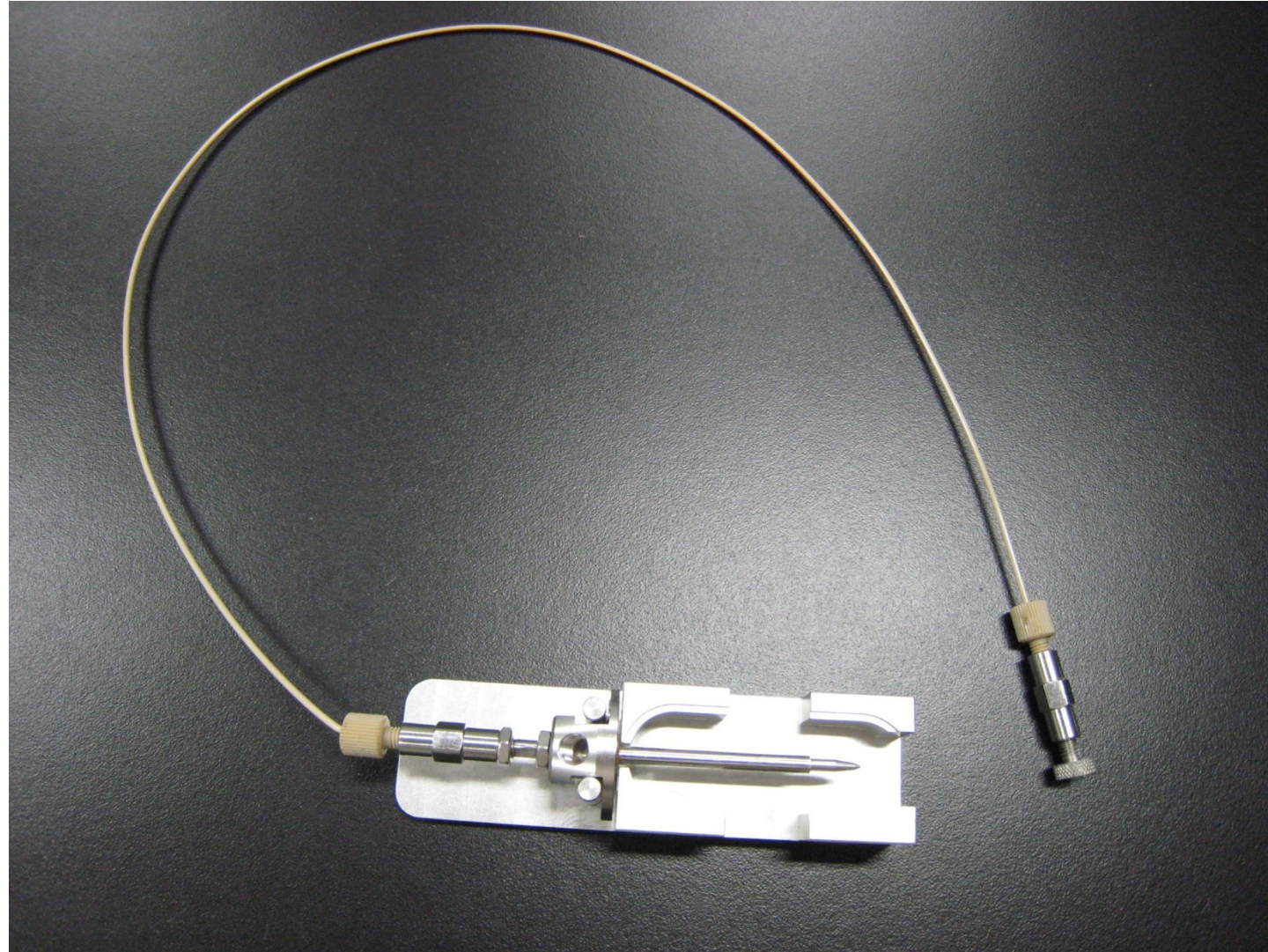




エレクトロスプレー導入部

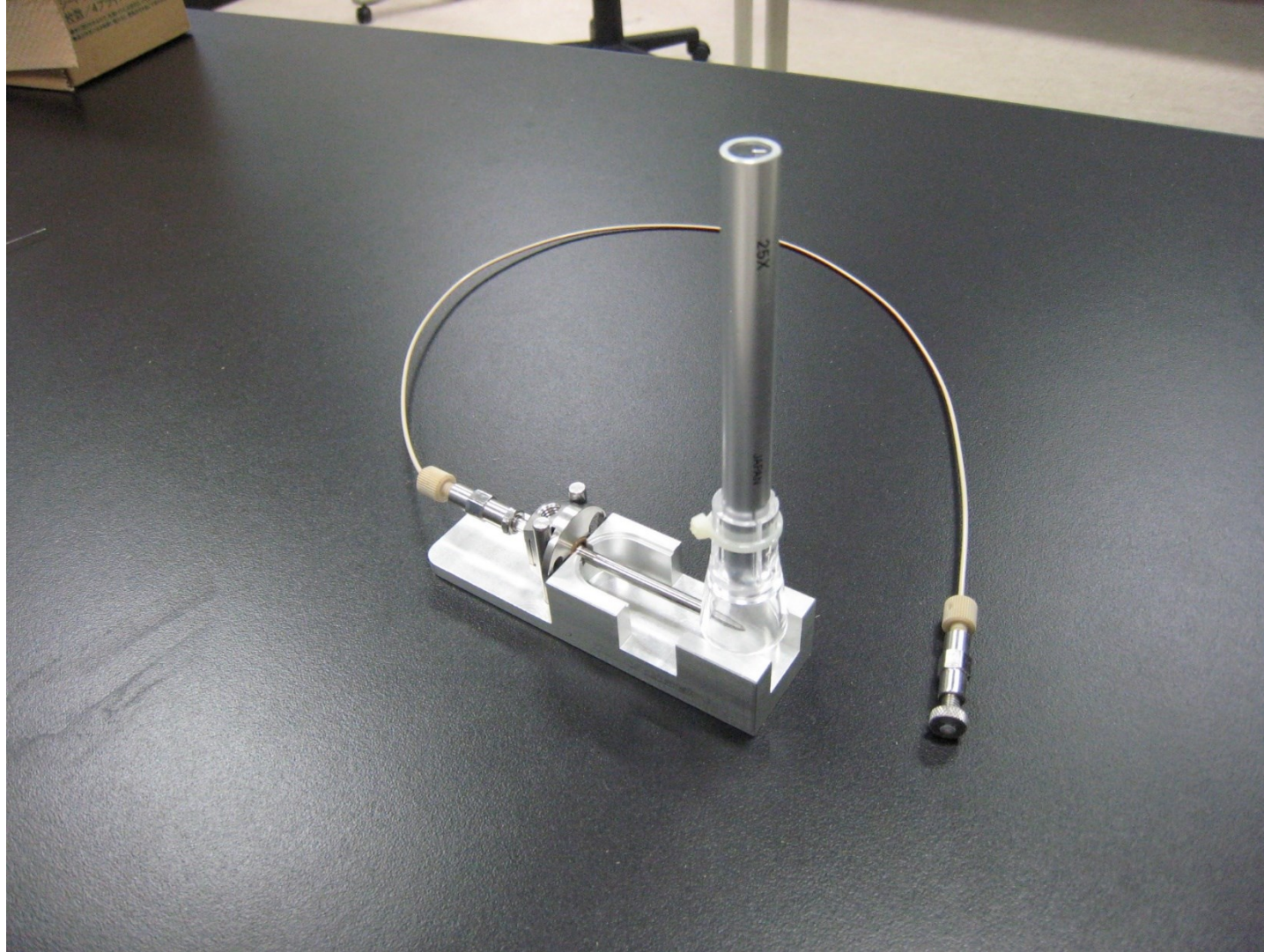


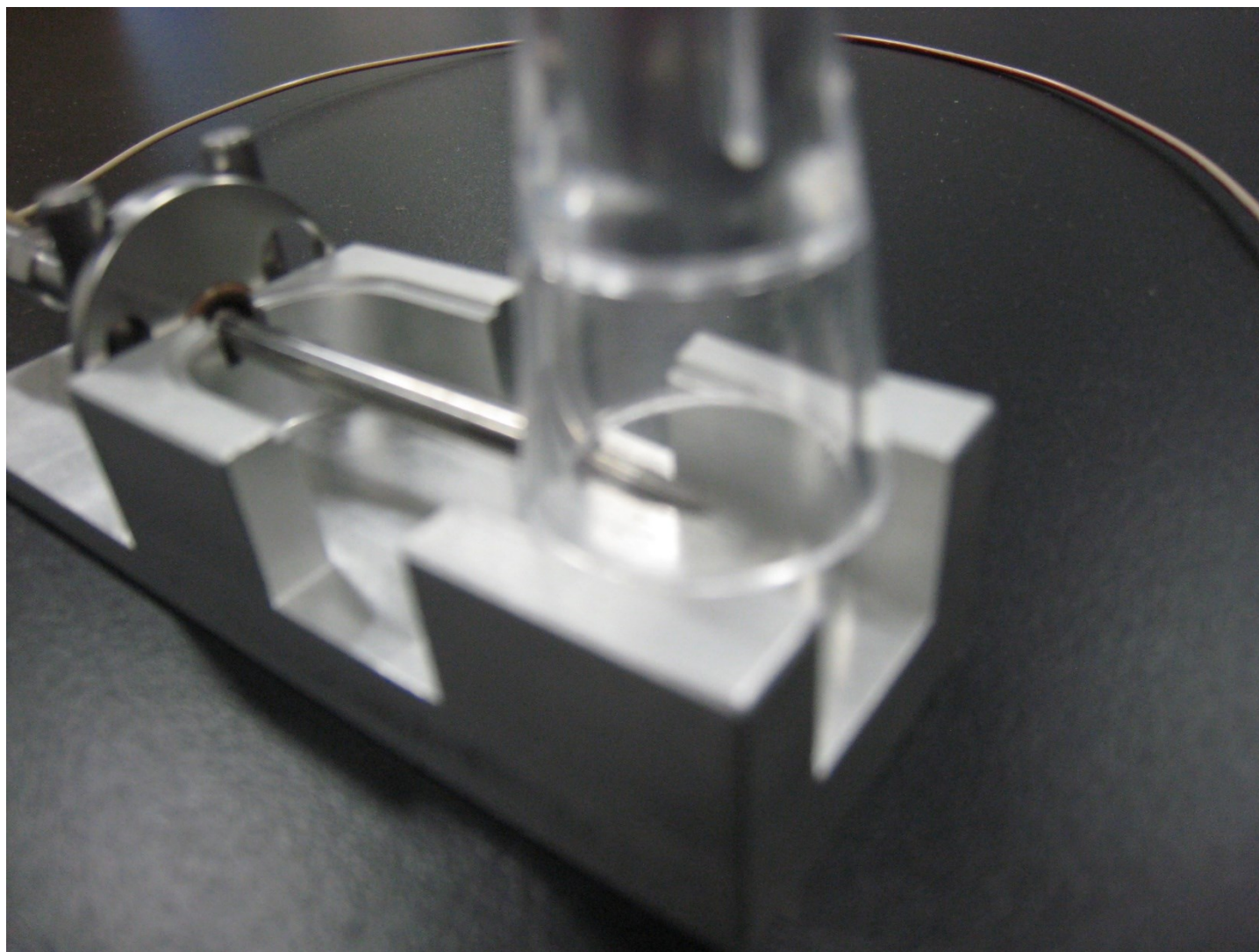
エレクトロスプレー

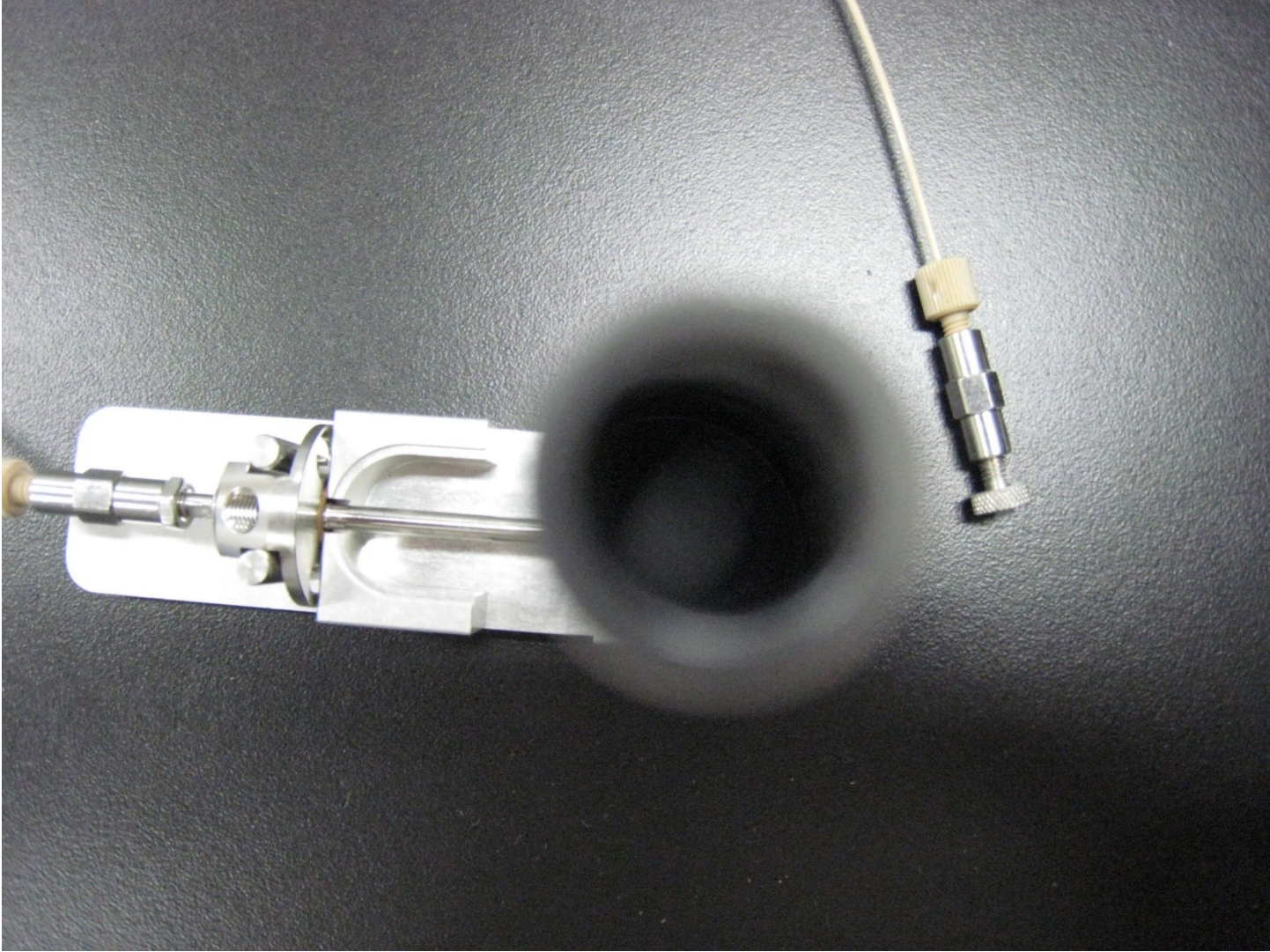


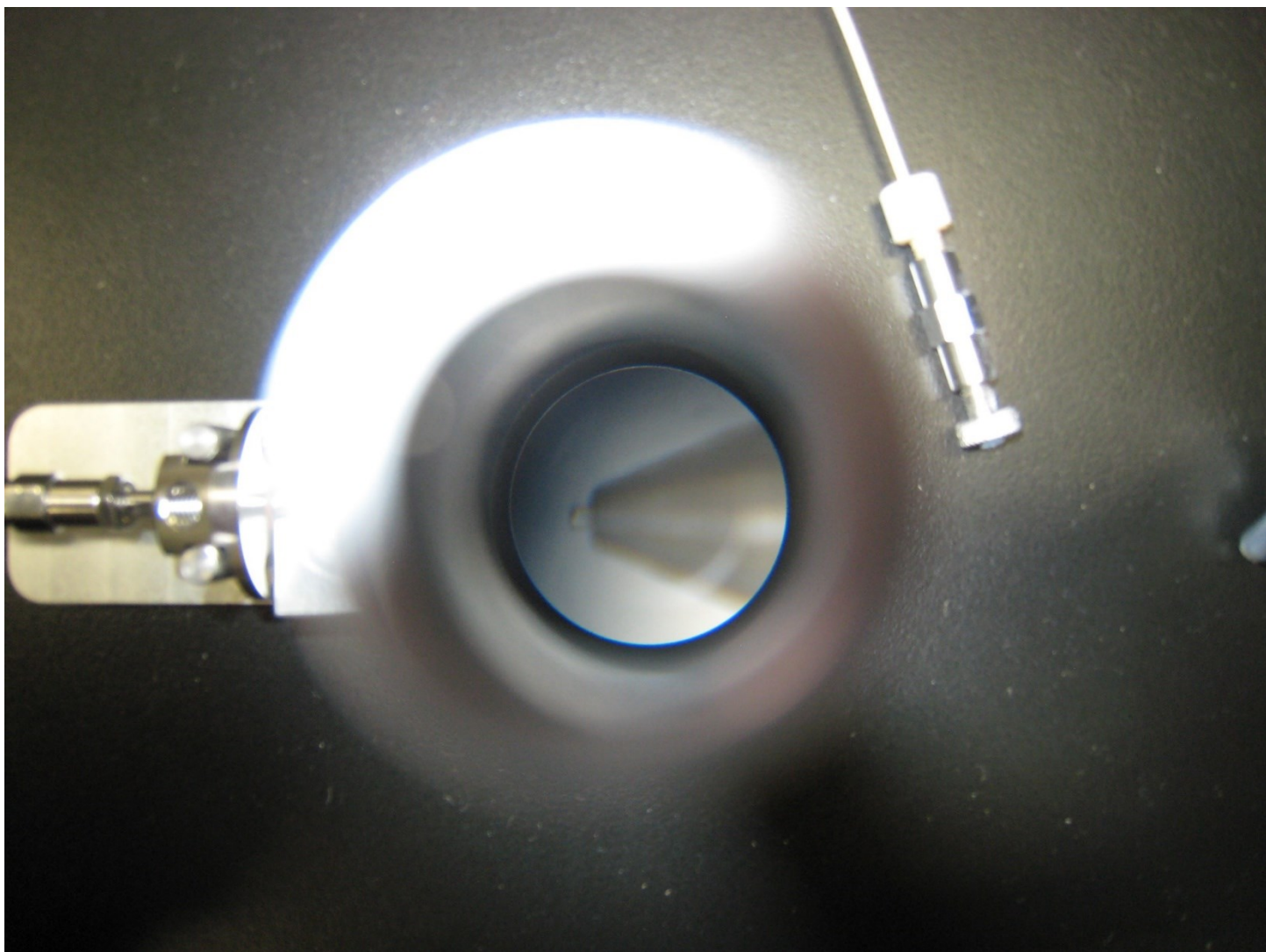


エレクトロスプレー先端の形状

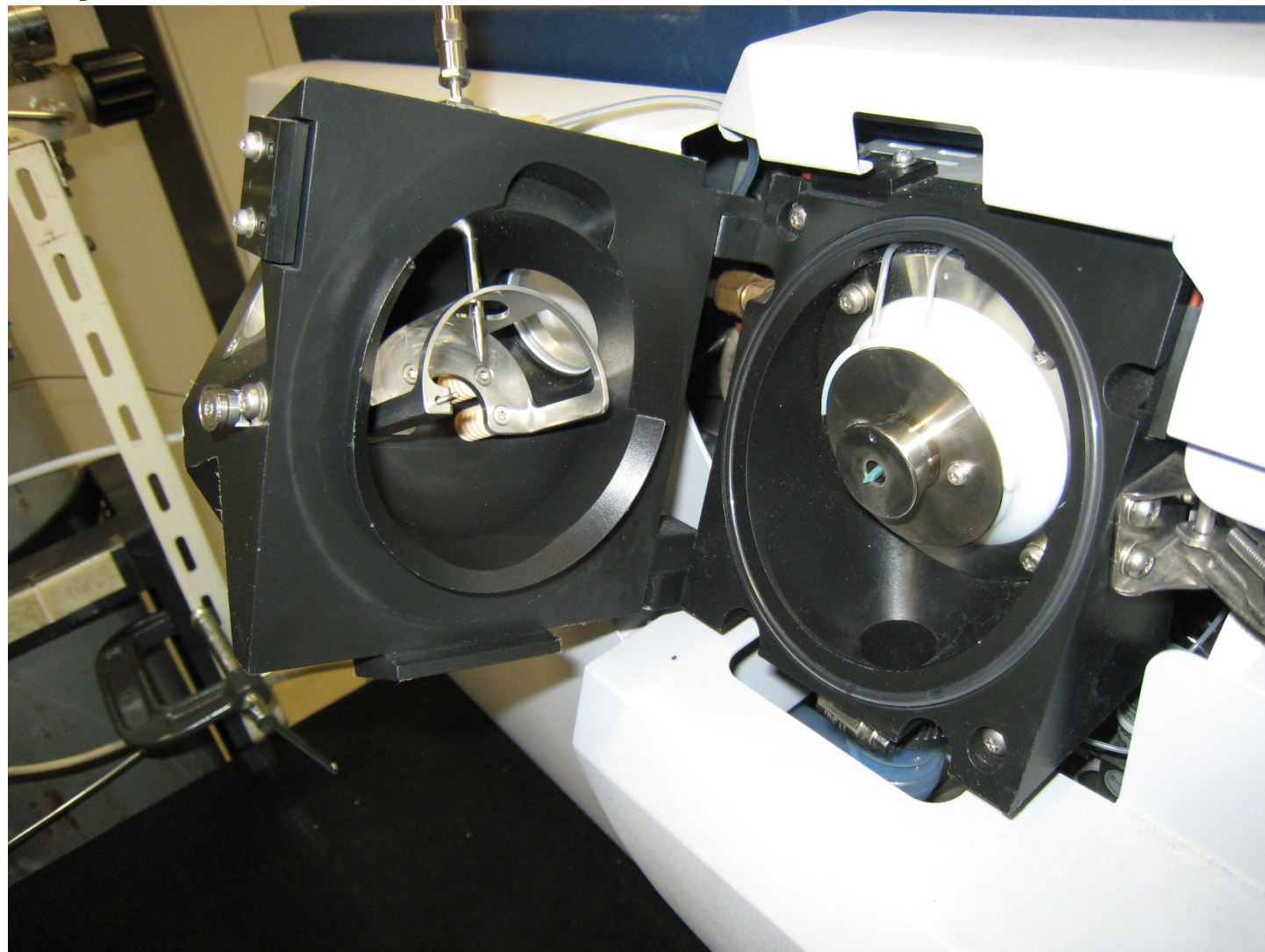


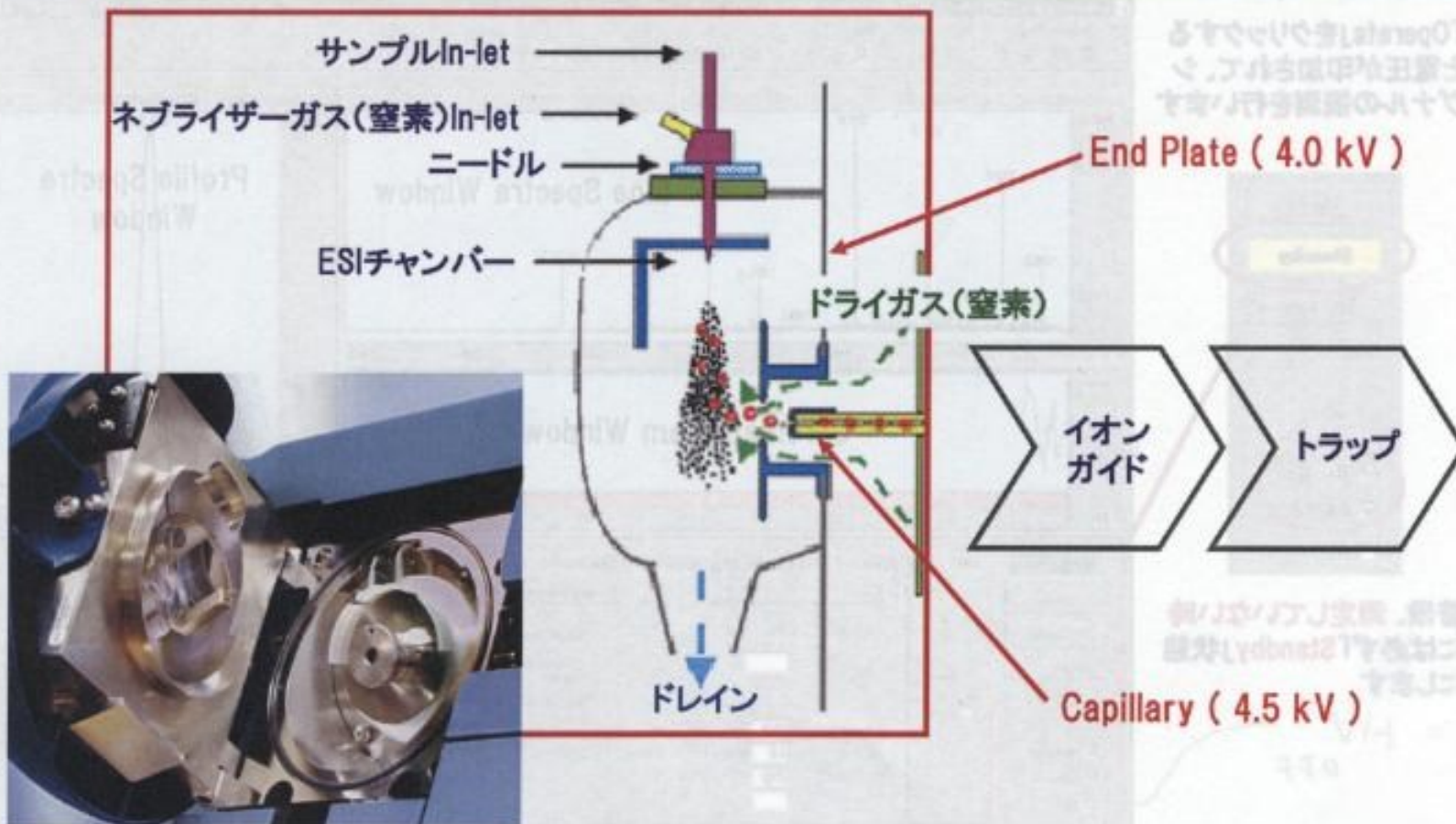






ESIイオン源

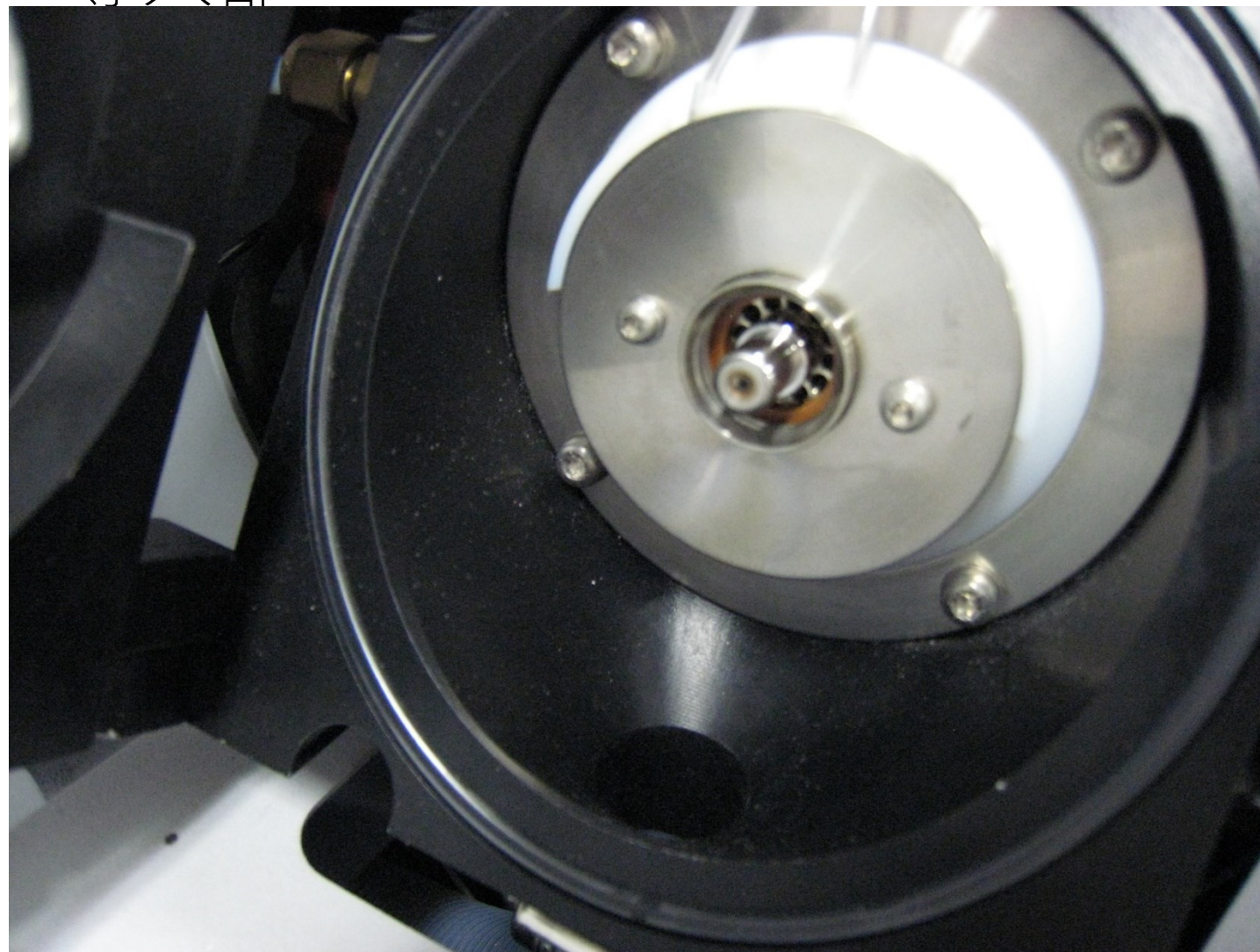


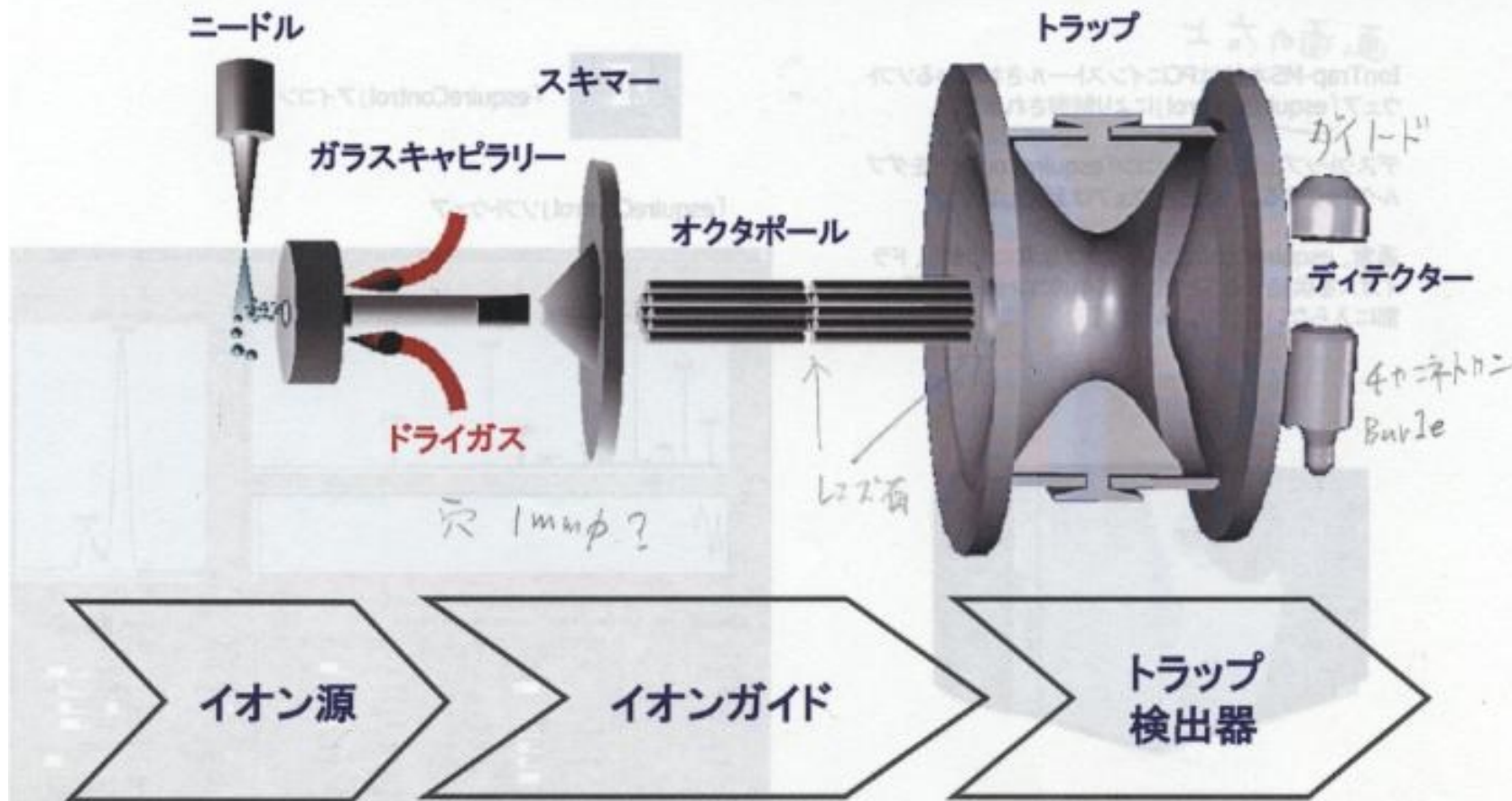


ネブライザーガス導入部



ドライガス導入部





真空導入キャピラリーが閉じた状態



真空導入キャピラリーが開いた状態



四重極イオントラップへHeガスを流入させる



シリンジに試料溶液を入れる



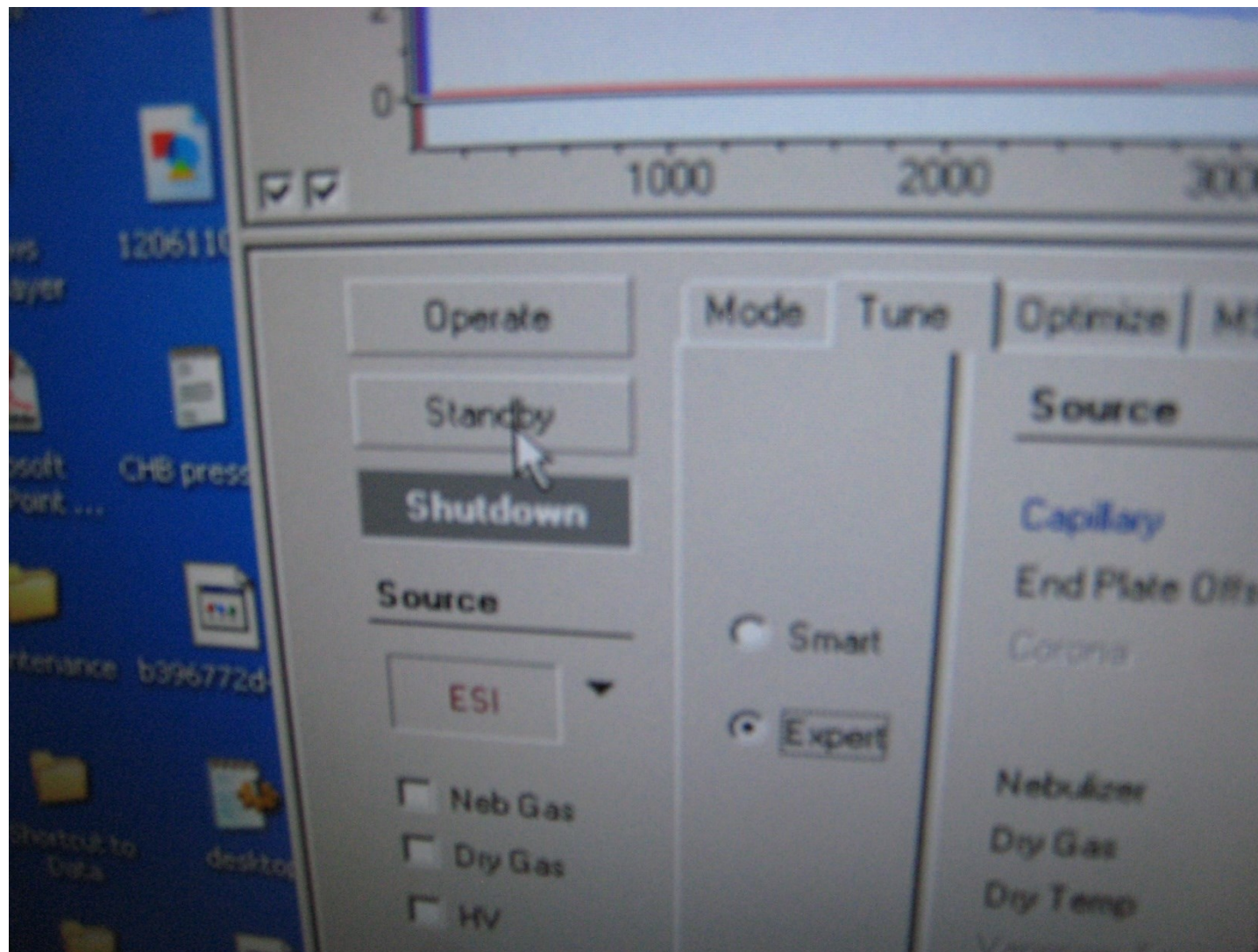
シリンジをシリンジポンプに装着する



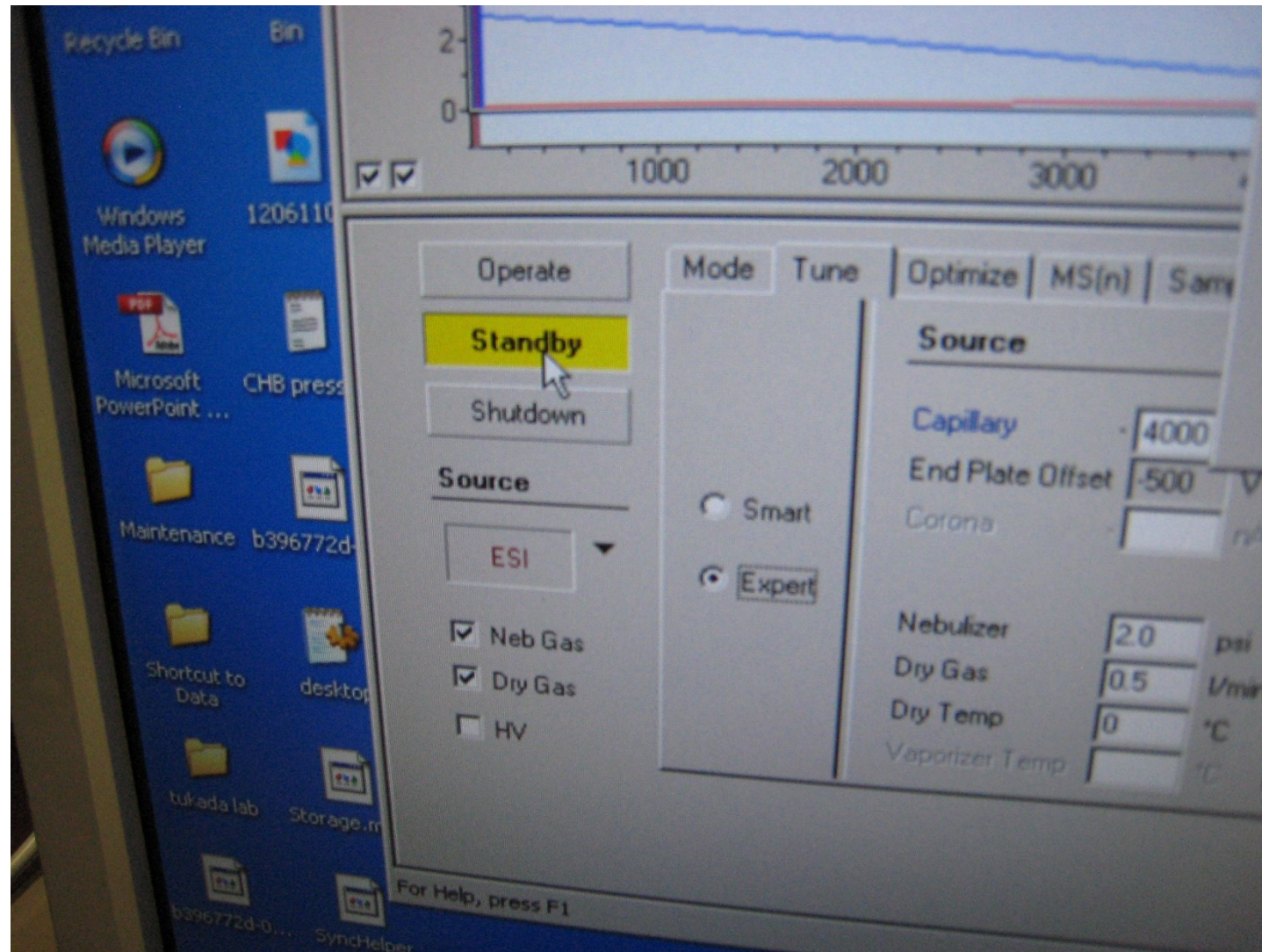
シリンジポンプを作動させる



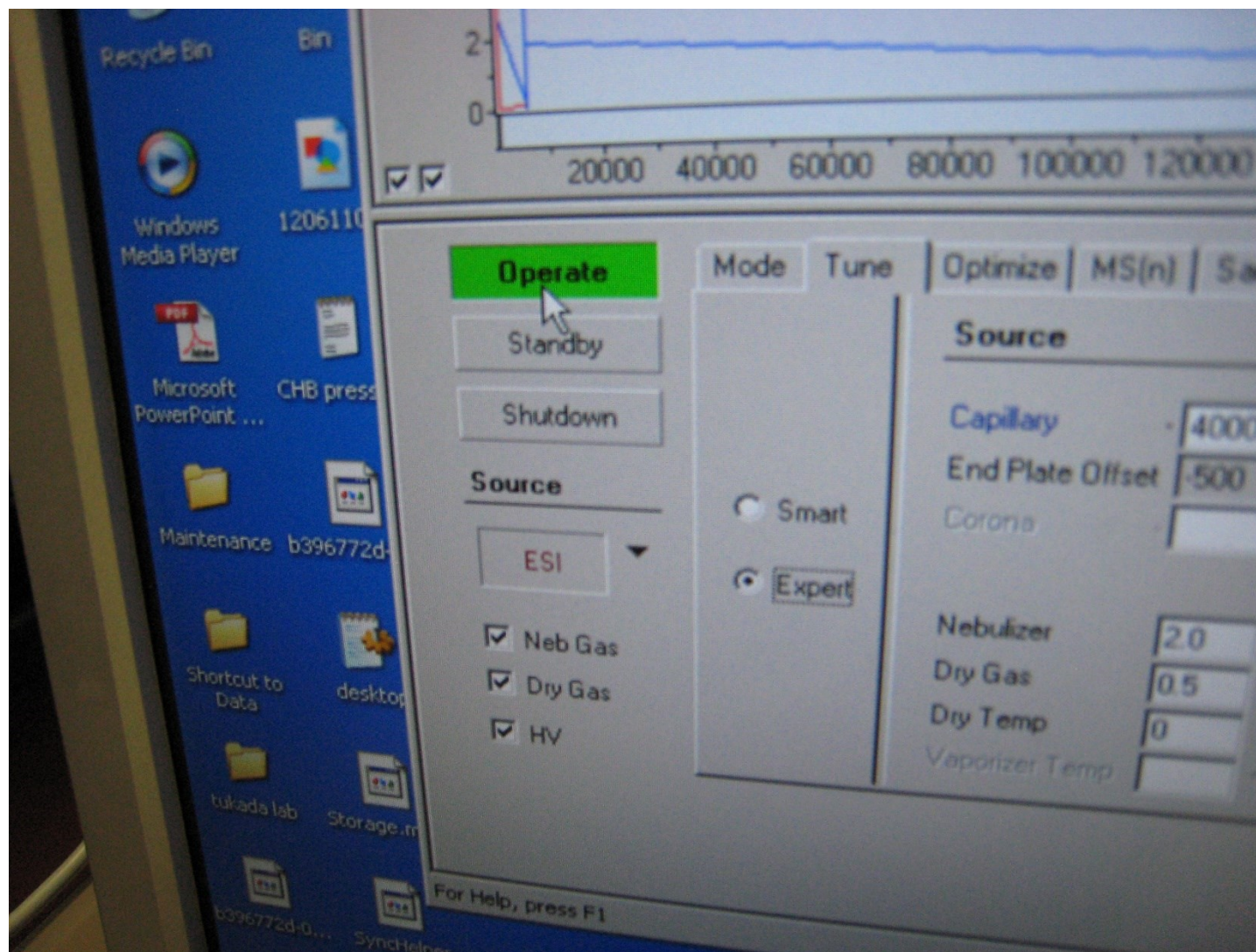
Shutdownから



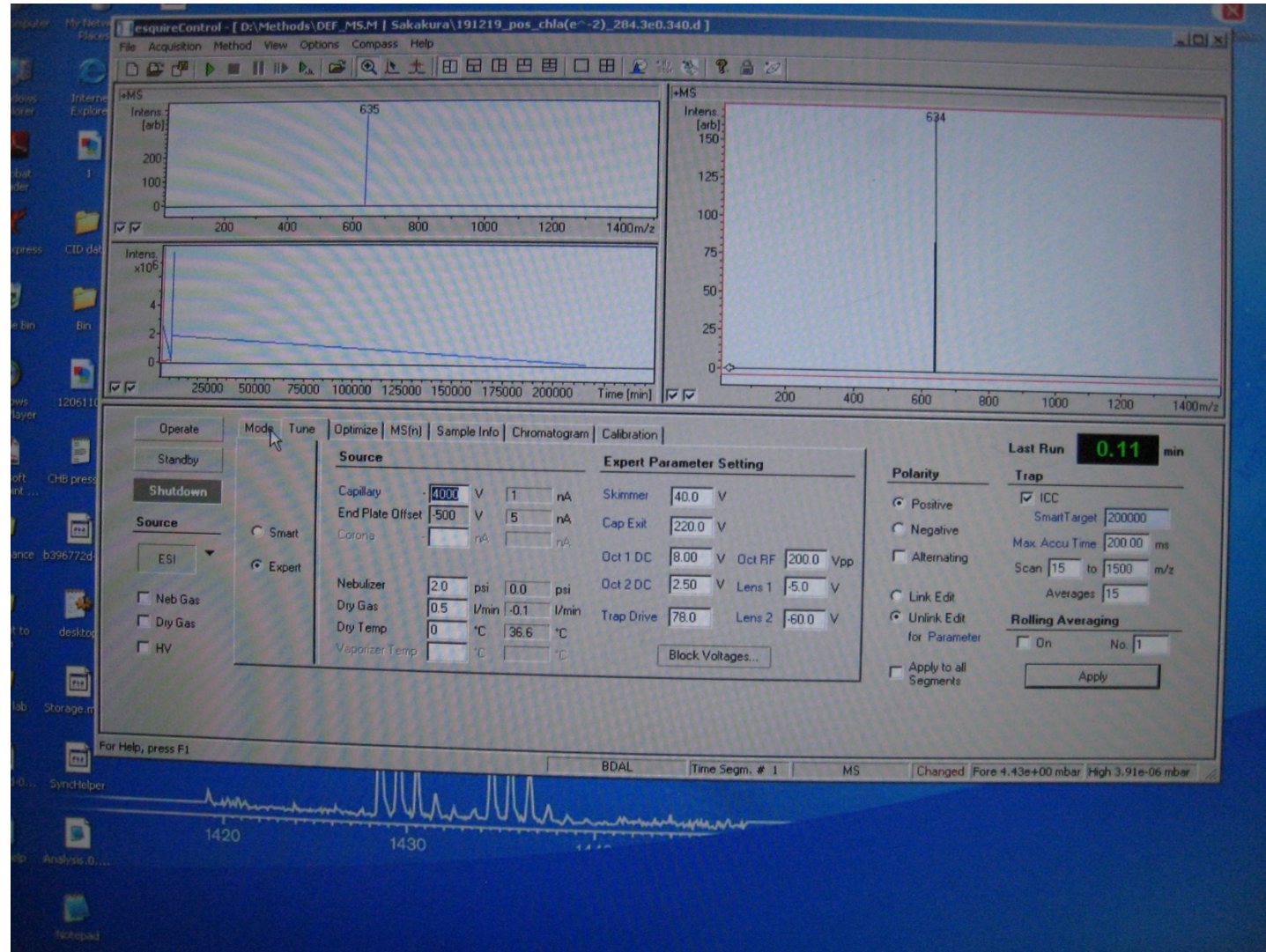
Standby^



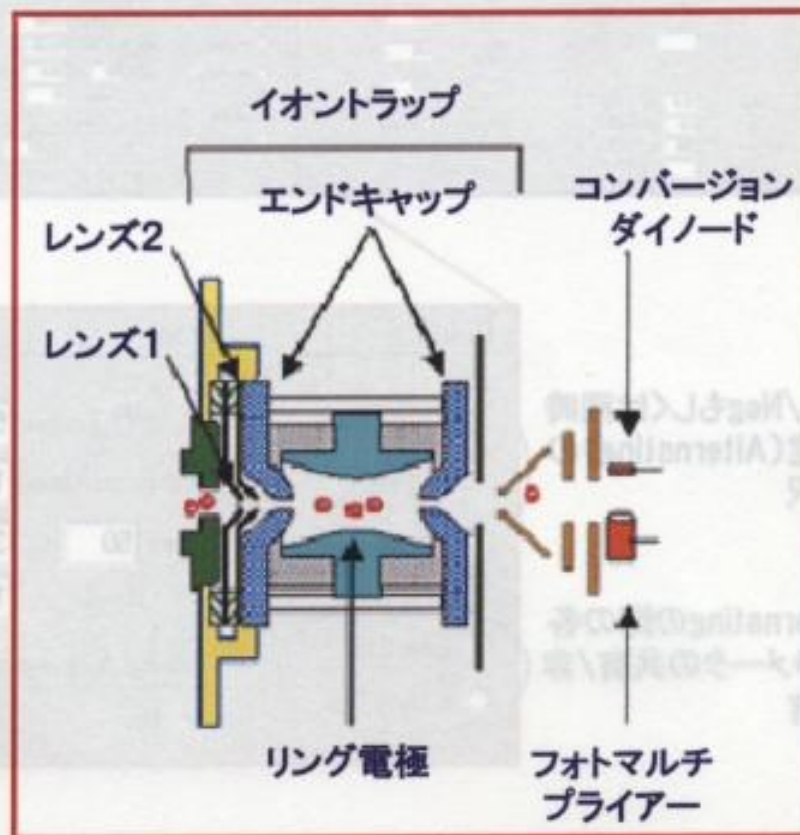
さらにOperateへ



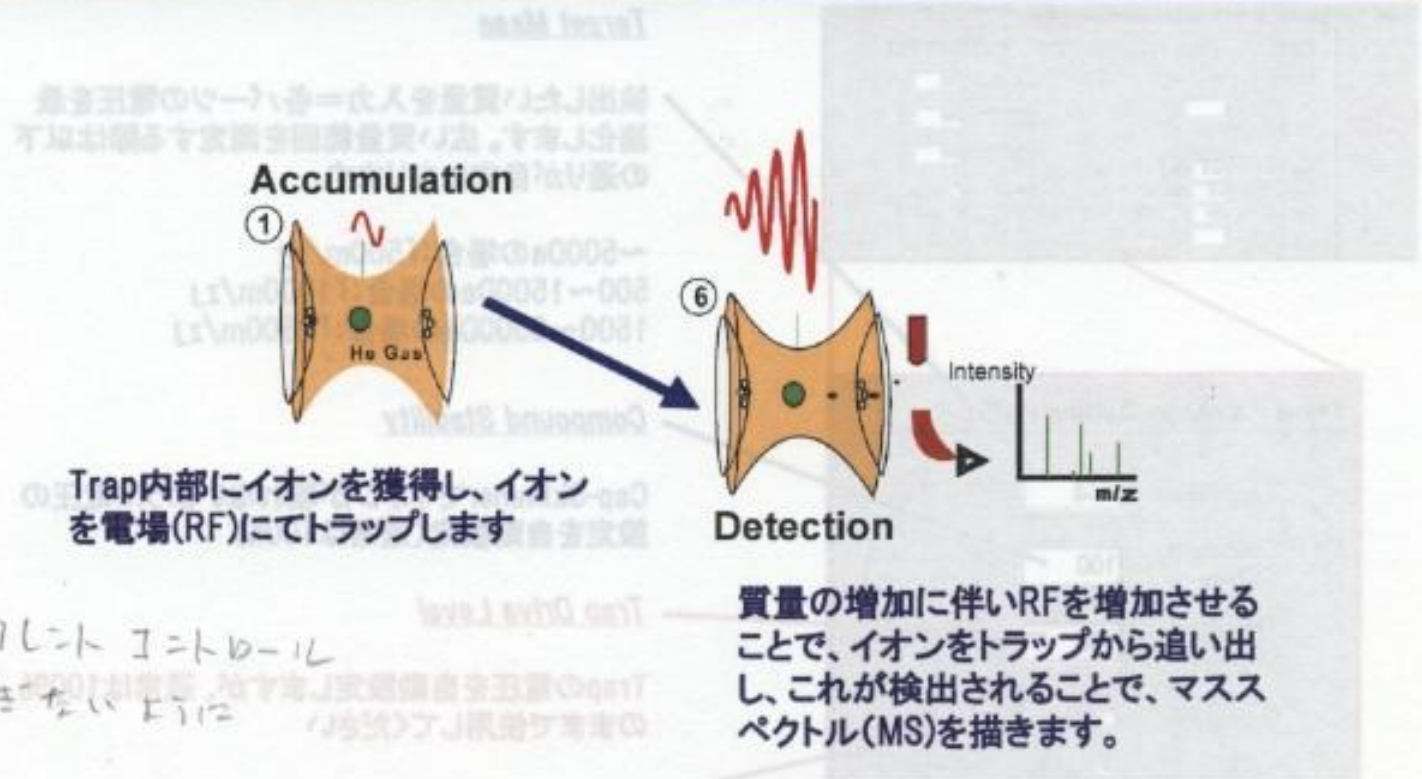
マススペクトルが測定される



イオンラップ



イオンラップから検出 (MS測定)



Trap内部にイオンを獲得し、イオンを電場(RF)にてトラップします

質量の増加に伴いRFを増加させることで、イオンをトラップから追い出し、これが検出されることで、マススペクトル(MS)を描きます。

ICL イオンカレントコントロール
イオンが蓄積しないように
TRAP中の

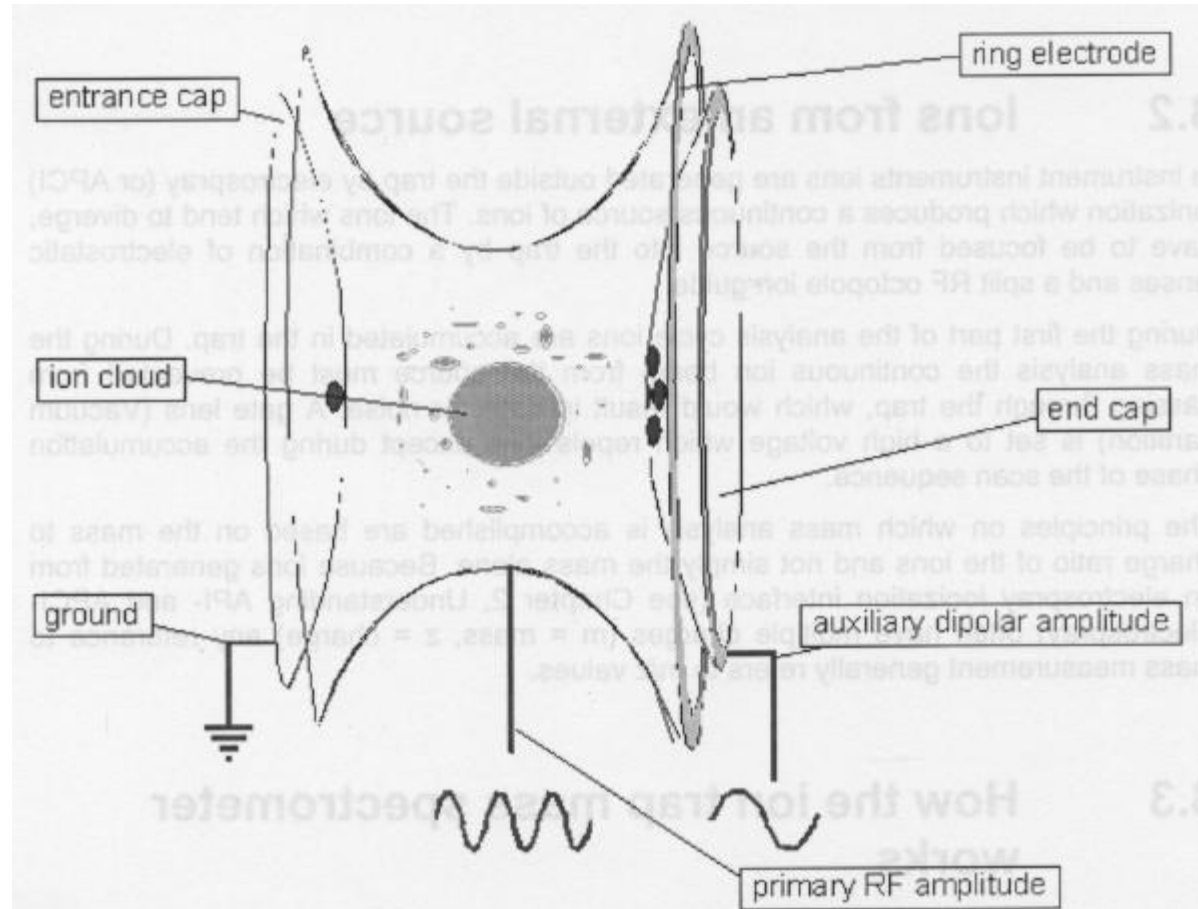
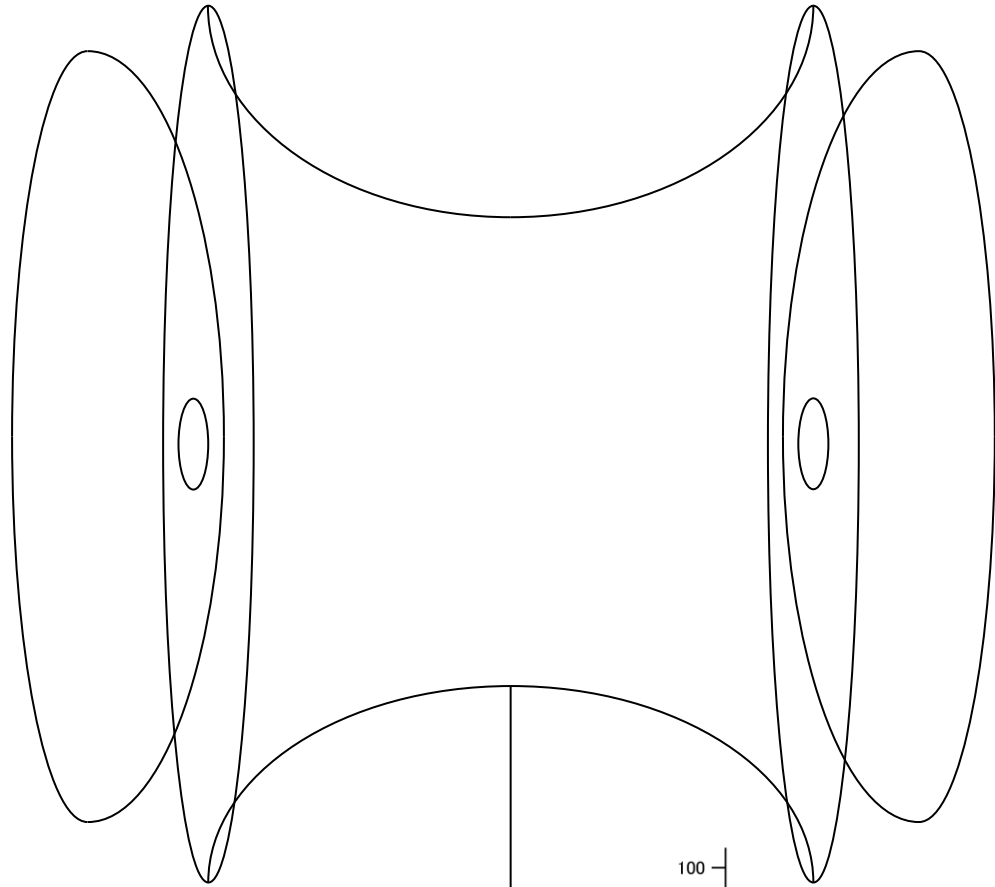
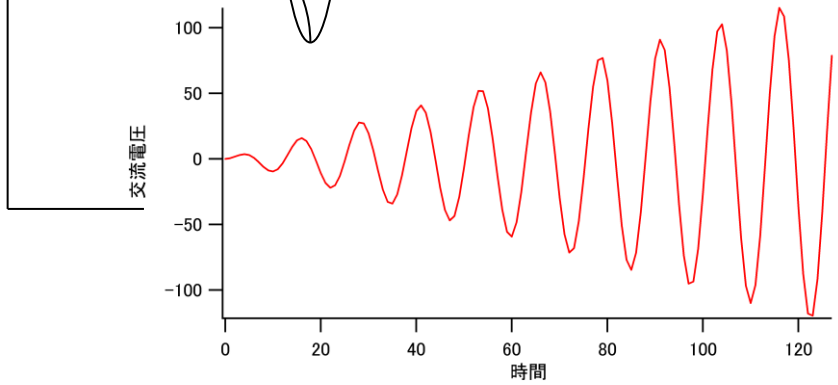


Figure 3-2 The ion trap geometry

Quadrupole Ion Trap



検出器



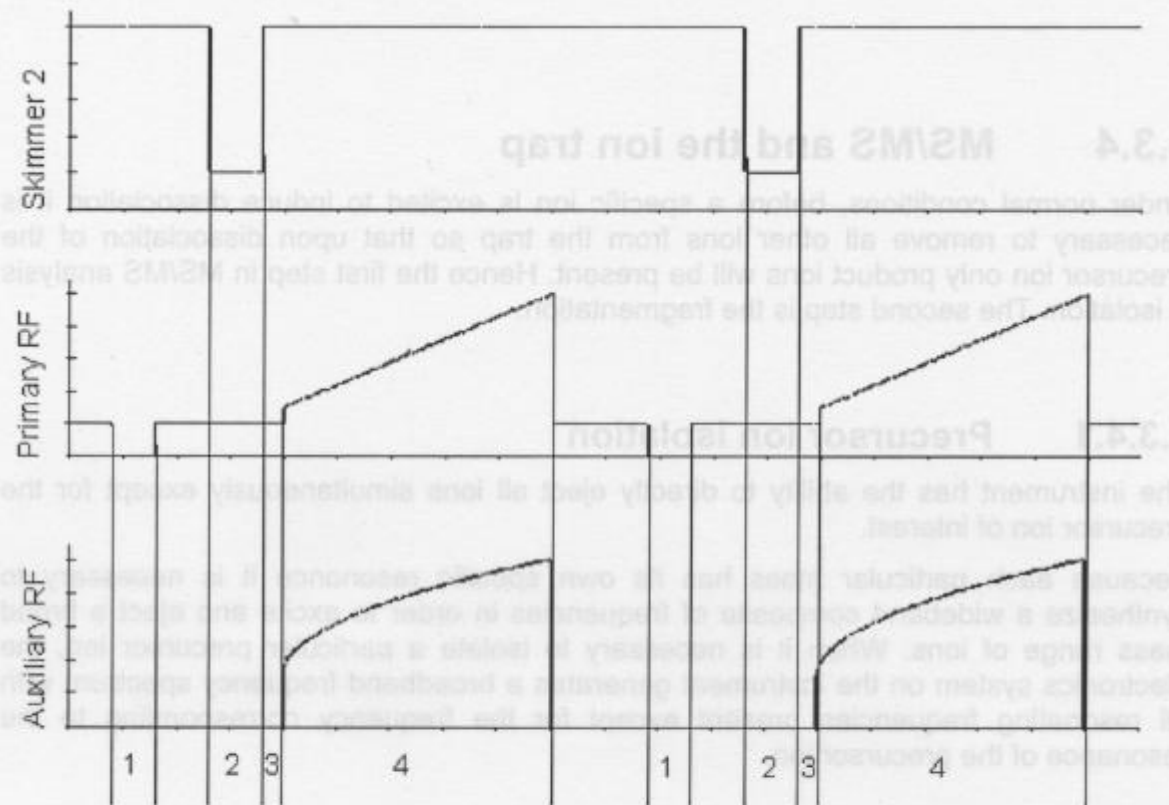


Figure 3-5 The important scan segments for an MS scan

- | | | | |
|---|------------|---|-------------------|
| 1 | Clear Trap | 2 | Accumulation Time |
| 3 | Scan Delay | 4 | Mass Analysis |

講義資料・第二部へ続く・・・