

Application News

No. C159

直接探针电离质谱仪

化学反应的实时监测

在化学领域，为了准确了解进行中的反应类型，监测化学反应的过程和速率非常重要。

探针电喷雾电离 (PESI) 是一种直接电离技术，该技术以恒定频率采集样品，并向探针尖端施加高电压，利用探针电离采集到的目标成分。这种电离技术无需色谱仪即可快速监测样品变化。DPiMS-2020 (图 1) 结合 PESI 和质谱仪，对要分析的成分实时监测分子量信息的变化，以此准确了解化学反应的进程。

本文介绍了 DPiMS-2020 实时分析肽保护基的去保护反应的结果，其中肽保护基在样品板上生成。

T. Murata

■ 肽去保护反应

将 23.0 mg Fmoc-Tyr(tBu)-OH(N-(9- 芴甲氧羰基)-O- 叔丁基-L- 酪氨酸) 溶于 5 mL DMF (溶液①)，将哌啶和 DMF 的溶液以 1:4 的比例混合 (溶液②)。当溶液①与溶液②混合时，将在室温下发生 Fmoc 基团的去保护反应 (图 2)。将 4.5 μ L 的溶液①和溶液②注射到 PESI 溶液分析所用的小 (10 μ L) 样品板中以诱导发生去保护反应，并实时分析反应过程。

表 1 列出了 PESI 探针的驱动条件，表 2 列出了质谱仪的分析条件。

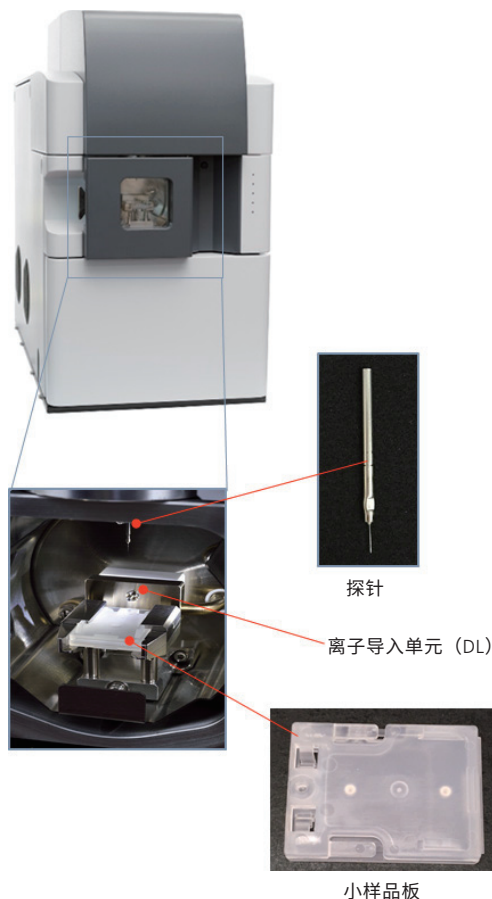


图 1 DPiMS-2020

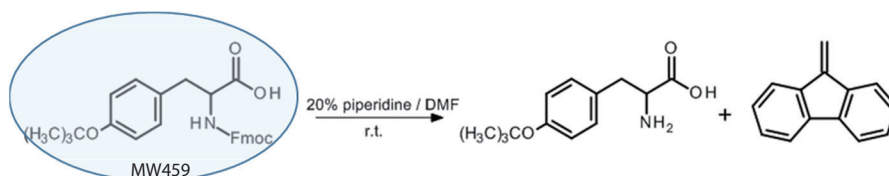


图 2 Fmoc-Tyr(tBu)-OH 的去保护反应

表 1 PESI 驱动条件

电离位置	: - 37 mm
电离停止时间	: 100 msec
采样位置	: - 46 mm
采样停止时间	: 50 msec
探针速度	: 250 mm/s
探针加速度	: 0.63 G

表 2 质谱仪分析条件

DL 温度	: 250 °C
加热模块温度	: 50 °C
离子源接口电压	: - 2.45 kV (ESI - 负模式)
扫描速度	: 5,000 u/sec

■ 反应过程的实时监测

利用扫描获得的质谱图监测 Fmoc-Tyr(tBu)-OH 负离子强度的衰减，能够以 0.1 分钟的间隔实时监测去保护反应。图 3 显示在溶液混合后，Fmoc-Tyr(tBu)-OH 的负离子强度从 3 分钟标记降低到 4.5 分钟标记。

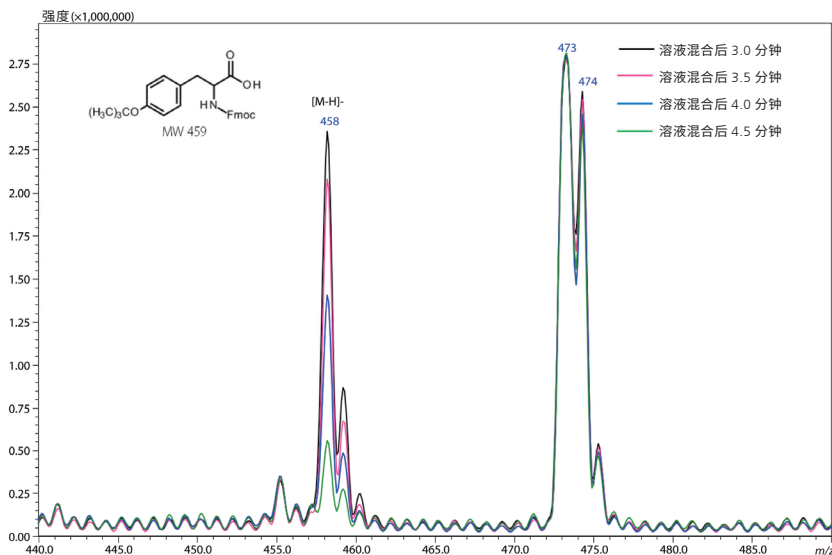


图 3 去保护反应的时间系列质谱

■ 因挥发所致采样体积减少的影响

尽管我们的目的在于通过在样品板上混合两种类型的溶液来监测反应，但是由于样品板直接放在 DL 下方，并设置为高温，因此溶液混合的体积可能会在分析过程中因挥发而减少。这可能导致探针所采集溶液的体积减少，并使离子强度降低。为了消除这种影响，并只监测去保护反应进展所导致的离子强度降低情况，通过将 m/z 474 处的离子设为内标峰，并绘制 m/z 458 和 m/z 474 强度比与溶液混合后时间的图（图 4）来确定溶液混合后反应进展的速度。因此，我们可以实时监测去保护反应的进度。

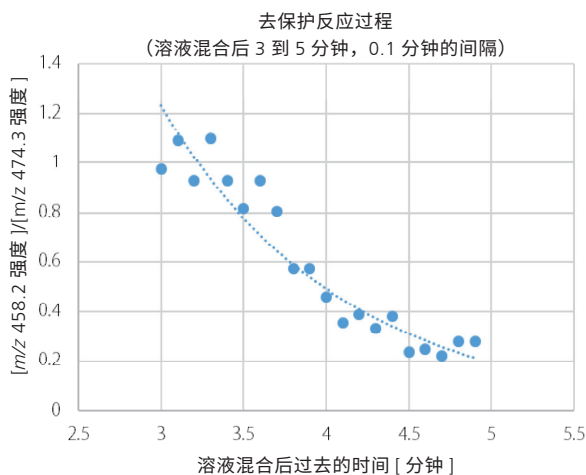


图 4 去保护反应的时间序列变化

致谢

名古屋大学医学研究院的副教授 Kei Zaitzu 和助理教授 Yumi Hayashi 在数据采集和样品制备方面提供了指导，我们对此深表感谢！

岛津应用云

