

# Application News

## No. C159

探针电喷雾电离质谱仪

### 化学反应的实时跟踪

在化学领域中，跟踪化学合成反应的反应过程和反应速度对于正确把握发生的是什么样的反应而言非常重要。

PESI ( Probe Electro Spray Ionization ) 是一种使用探针，以一定的频率对样品进行采样，通过向探针尖端施加高电压来使采样目标成分离子化的直接离子化法 ( 图 1 )，无需色谱仪联用便可迅速地跟踪样品的变化 ( 图 1 )。

通过使用 PESI 与质谱仪组合而成的探针电喷雾离子化质谱仪 DPiMS-2020，能实时跟踪分析目标成分的分子量信息的变化，由此正确把握化学反应的进程。

在本应用报告中，我们将介绍通过使用 DPiMS-2020 来对样品板上产生的肽保护基的脱保护反应进行实时分析的结果。

T. Murata

#### ■ 肽的脱保护反应

将 Fmoc-Tyr(tBu)-OH ( N-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-O-tertbutyl-L-tyrosine ) 23.0 mg 溶于 DMF 5 mL 中，作为溶液①，将哌啶和 DMF 按 1:4 的比例混合，作为溶液②，通过混合溶液①和溶液②，在室温下引发 Fmoc 基的脱保护反应 ( 图 2 )。

向 PESI 溶液分析中使用的小容量 [ 10 μL ] 样品板中分别注入溶液①和溶液② 4.5 μL，引发脱保护反应，并实时分析了其反应过程。

PESI 探针的驱动条件如表 1 所示，质谱仪的分析条件如表 2 所示。

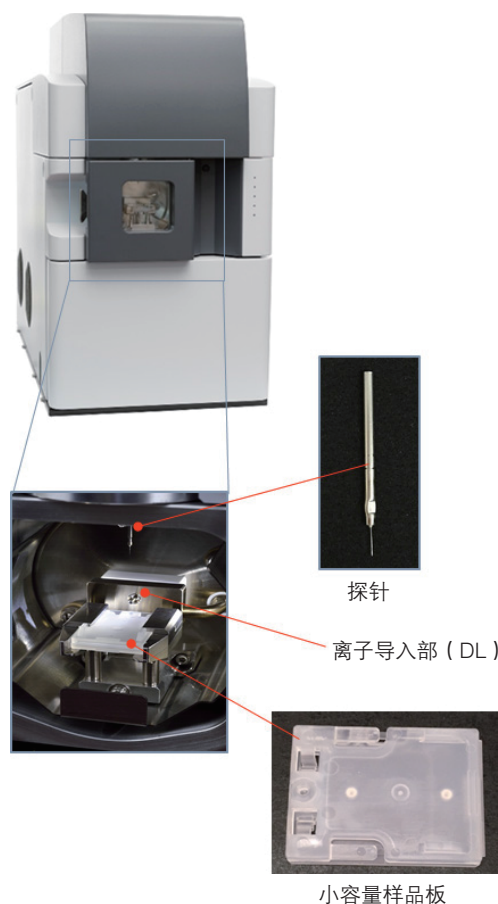


图 1 DPiMS-2020

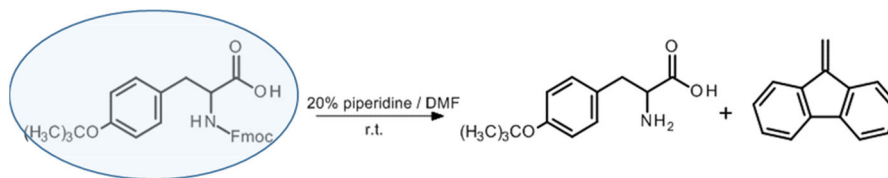


图 2 Fmoc-Tyr(tBu)-OH 的脱保护反应

表 1 PESI 测定条件

离子化位置	: -37 mm
离子化停止时间	: 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
加热块温度	: 50 °C
离子源电压	: -2.45 kV (ESI - Negative mode)
扫描速度	: 5,000 u/sec

## ■ 反应过程的实时跟踪

根据通过扫描得到的质谱图，跟踪 Fmoc-Tyr(tBu)-OH 负离子强度衰减的情况，由此使以 0.1 min 的间隔实时跟踪脱保护反应成为了可能。溶液混合后 3 分钟至 4.5 分钟之间的 Fmoc-Tyr(tBu)-OH 负离子强度的衰减情况如图 3 所示。

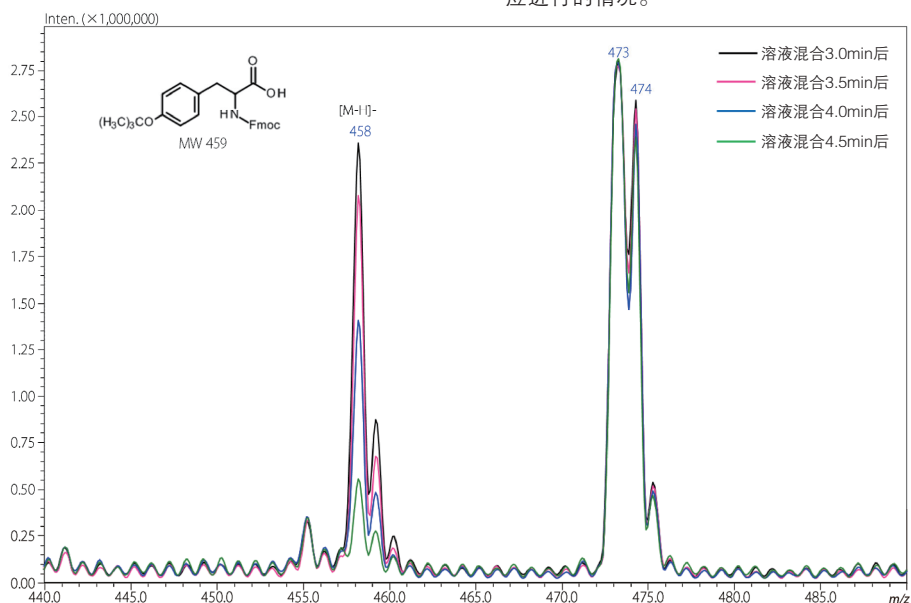


图 3 脱保护反应的时间序列质谱图

## ■ 因挥发而带来的采样量减少的影响

虽然我们有混合样品板上的 2 种溶液，并跟踪了由此产生的反应，但由于样品板配置于设置为高温的 DL 正下方，因此溶液可能会随着分析时间的经过而挥发，由此导致溶液量减少。据此，探针的溶液采样量可能减少，导致离子强度衰减。为消除该影响，仅跟踪因脱保护反应进行而引发的离子强度衰减，我们将 m/z 474 的离子作为内标峰，通过将其与 m/z 458 之间的强度比标示于溶液混合后经过时间的图表上，求得了溶液混合后的反应进行速度（图 4）。结果成功实时跟踪了脱保护反应进行的情况。

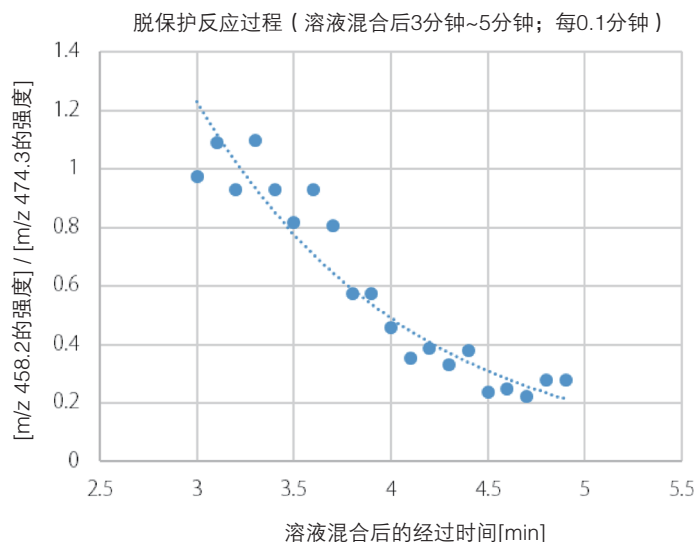


图 4 脱保护反应的时间序列变化

谢辞

在此对在数据采集和样品制备过程中给予了我们建议的国立大学法人名古屋大学大学院医学系研究科的财津桂 准教授以及林由美助教致以诚挚的谢意。



岛津企业管理（中国）有限公司  
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明：

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；  
\* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。  
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2017 年 7 月