

金属ナノ粒子の凝集状態がレーザー誘起脱離イオン化に与える影響

(九大院工) ○藤井政徳・中嶋直敏・新留康郎

表面支援レーザー脱離イオン化法 (Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry : SALDI)は、無機粒子等をイオン化支援剤として用いて試料の脱離イオン化を行う質量分析法であり、生体関連分子の検出によく用いられている。我々はこれまでに、金ナノロッドをイオン化支援剤に用いて SALDI 分析を行い、オリゴペプチドの高感度検出に成功している¹⁾。本研究では、この高効率 SALDI 現象における金ナノロッドの凝集状態制御を行い SALDI 効率との相関を検討した。

ITO 基板表面を 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES)で修飾し、Poly (sodium styrenesulfonate) (PSS)で修飾した金ナノロッド (PSS-NR)を固定した。この後、4-aminothiophenol (4-ATP)溶液に浸漬させることで、金ナノロッド表面に存在する過剰な界面活性剤の置換を行った。この基板に、オリゴペプチド (Angiotensin I)溶液を 1.0 μ L 滴下し、自然乾燥させ、さらに、Trifluoroacetic acid 溶液 (0.1 %)を 1.0 μ L 滴下し自然乾燥させて、TOF-MS 測定 (Bruker Daltonics, autoflex III, Measure mode : Reflector, Positive)を行った。金ナノロッド溶液の濃度や基板を PSS-NR 溶液へ浸漬する回数を変えることで粒子の凝集状態を変えた基板を 31 種類作製して、SALDI 効率との相関を検討した。また、各基板の SEM 像から画像解析によって得られたデータを基に、ナノロッドの凝集状態を評価した。

金ナノロッド固定化基板の近赤外域の SP バンドの半値幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM)を横軸に、angiotensin I のシグナルの S/N を縦軸にとりプロットを行った結果、ナノロッドの凝集状態と SALDI 効率に相関があることがわかった (Fig. 1)。

FWHM = 250~350 nm の基板において S/N の向上が見られており、これらの基板では効率の良い SALDI 現象が起こっていることがわかった。さらに、金ナノロッドの凝集度を示すヒストグラムから、SALDI 効率の良い基板では、粒子 3~8 個からなる凝集体の量が多いことがわかった。孤立分散のナノロッドや粒子数十個以上からなる凝集体は SALDI 効率の向上には寄与しておらず、粒子 3~8 個からなる小さな凝集体の一部が SALDI 効率を向上させていることが示唆された。

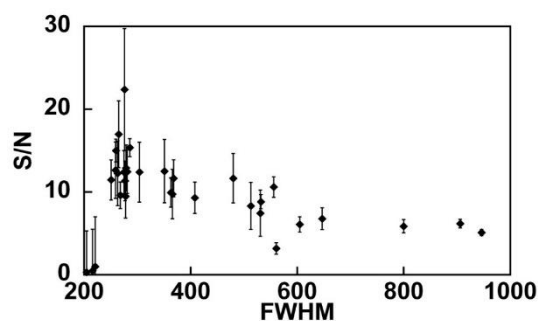


Fig. 1 S/Ns for the mass signals of angiotensin I, plotted against the FWHM of longitudinal SP bands for gold nanorods on the ITO plates.

1) Y. Nakamura, Y. Tsuru, M. Fujii, Y. Taga, A. Kiya, N. Nakashima, Y. Niidome, *Nanoscale* **2011**, 3, 3793-3798.

Effects of aggregation of metal nanoparticles on laser-induced desorption/ionization processes

M. FUJII, N. NAKASHIMA, Y. NIIDOME (Kyushu Univ., ynidotcm@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp)

Surface Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry (SALDI-MS) is frequently used for analysis of biomolecules. In modern SALDI-MS measurements, nanostructured surfaces or nanoparticles absorb photons and assist in desorption and ionization of sample molecules. We have been reported highly efficient SALDI processes using gold nanorods on an ITO plate previously. In this work, we controlled the aggregation of gold nanorods on ITO plates, and evaluated their SALDI efficiencies. The optical properties of the gold nanorods were sensitive to aggregation, and were helpful in evaluating the degree of aggregation on the ITO plate. Efficient SALDI processes occurred at small aggregates consisting of 3-8 gold nanorods. Isolated gold nanorods and large gold nanorod aggregates did not show efficient SALDI processes. This approach should be advantageous for the preparation of highly sensitive and reproducible SALDI plates.