

呼吸分析のための大気中電子放出イオン化イオン移動度スペクトロメーターにおける水分子付加有機イオンの生成過程に関する研究

(阪大院工¹) ○竹内 孝江¹・篠本 さやか¹・中井 由香里¹・岩松 雅子¹
Study on the Formation of Water Molecule-Added Organic Ions in Ambient Electron Emission Ionization Ion Mobility Spectrometer for Breath Analysis (¹Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Takae Tekeuchi,¹ Sayaka Shinomoto,¹ Yukari Nakai,¹ Masako Iwamatsu¹

Ambient Ion Mobility Spectrometry (IMS) is a promising method in breath analysis because IMS spectrometers can be portable and detect a mixture of volatile organic compounds simultaneously in tens of milliseconds with high sensitivity. Due to sampling in air, sample ions often form water molecule-added cluster ions, making analysis difficult. In order to predict IMS spectra theoretically, optimized geometries and Gibbs free energies of all possible ions to be produced were calculated with DFT at the M06-2X/6-31++G(d,p) level using Gaussian 16 and GRRM 14 programs. Collision Cross Sections (CCS) of all possible ions were calculated in the classical trajectory method using MOBCAL2019 program. Calculated CCS and drift times (T_d) were consistent with experimental values. The consecutive reactions took place in ambient air. The major ion $O_2^{\cdot-}$ was formed by an electron attachment reaction.

Keywords : Ion Mobility Spectrometry; Collision Cross Section; Atmospheric Electron Emission Ionization; Ambient Ionization Mass Spectrometry; Breath Analysis

大気圧イオン移動度スペクトロメーター(IMS)は、可搬型で数十ミリ秒の短時間で揮発性有機化合物の混合物を高感度で検出できるため、呼吸分析において有望な手法である。しかし、大気中サンプリングにおいて試料イオンは水分子を付加したクラスターイオンを形成することが多く、それが解析を困難にしている。

本研究では、疾患犬の呼吸の SPME-GCMS 分析結果を健常犬と比較することにより、疾患マーカー候補物質の初期情報を取得し、その大気中電子放出イオン化マスペクトルを電子放出素子¹と Waters Quattro Micro タンデム質量分析計を用いて測定し、大気中電子放出イオン化によって生成したイオンの初期構造を得た。すべての生成イオンコンフォーマーの最適化構造とギブス自由エネルギー、電荷分布を Gaussian 16 と GRRM 14 プログラムを用いて M06-2X/6-31++G(d,p)レベルの DFT により計算した。さらにそれらのイオンの衝突断面積(CCS)を MOBCAL2019 プログラム、トラジェクトリー法(TM)によって計算した。CCS とドリフト時間(T_d)の計算値は、実験値とよい一致を示した。酢酸などの陰イオン IMS では主要なイオンは酢酸などの分子への $O_2^{\cdot-}$ 付加および $O_2^{\cdot-}(H_2O)_n$ 付加反応、陽イオン IMS では対象分子への $H^+(H_2O)_n$ 付加反応等によって形成されていることが分かった。

本研究は、NEDO 助成事業 (JPNP19005) において行われた。共同研究開発者であるシャープ株式会社 岩松 正博士、株式会社ダイナコム 藤宮 仁氏、理化学研究所放射光科学研究センター 瀬戸 康雄博士、鳥取大学農学部 村端 悠介准教授に感謝する。

1) T. Iwamatsu, A. Tsutsui, H. Yamaji, *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *114*, 053511.