

量子化学計算を用いたイオン付着飛行時間型質量分析装置の定量性決定

武内 康平 (原子過程科学教室)

本研究室ではフラグメンテーション(イオン化解離および中性解離)を起こさないイオン付着法と飛行時間分析法を組み合わせたイオン付着飛行時間型質量分析装置を用いて、ヒトの呼気分析を目指した研究を行ってきた。呼気分析とはヒトの吐いた息を定性・定量分析することによって健康状態を把握する、さらには疾患の診断を行うという臨床検査の一種である。

イオン付着法の特性はフラグメントフリー計測にあり、定性分析が容易に行えることであるが、イオンの付着効率は試料分子の分極度合いや孤立電子対の有無などに依存する。したがってイオン付着法を用いて定量分析を行う際には、試料成分を構成するであろうさまざまな分子ごとに検量線を引いたライブラリが必要となる。検量線は厳密には実験的にしか求められないが、ある程度の予想は計算からできるのではないかと考えた。我々の開発した方法では、付着イオンにリチウムイオン(Li^+)を用いているので、その親和力すなわち Li^+ affinity(Li^+ の付着しやすさの指標)を考えた。 Li^+ affinity と検出感度には関連性があるという報告があることから、試料分子ごとに Li^+ affinity を計算することができれば、検量線の得られていない分子に対してもどの程度検出できるかを予測することができる。そこで本研究では量子化学計算ソフト「Gaussian 09」を用いて密度汎関数法により量子化学計算を行った。 Li^+ affinity は、構造最適化計算および Li^+ と各分子ごとの原子間距離に対するポテンシャルエネルギー曲線を描くことによって求められる。そして検出感度についての Li^+ affinity の議論を行い定量性についての知見を得た。

呼気中の成分としてアルゴン(Ar)、窒素(N_2)、水素(H_2)、酸素(O_2)、一酸化炭素(CO)、アセトンに Li^+ が付着した場合について量子化学計算を行いポテンシャル曲線を得た。図 1 にその結果を示す。二原子分子については結合角依存性も計算し、分子ごとに Li^+ affinity が最大値をとる結合角が異なることが分かった。平行して実験を行い、バッファーガスとして N_2 を 100 Pa 導入し、試料としてアセトンを 0.1 Pa 導入した場合の飛行時間スペクトルを得た。それらの結果から Li^+ affinity の感度依存性のグラフを作成した。そこから本実験装置では 100 Pa 導入されている N_2 に対してアセトンが 3 ケタ程度大きな検出感度を有することが分かった。

この結果から、呼気分析を行う際には N_2 の量に対して他成分がどの程度含まれているか判断することができる。水素や酸素は窒素に対して同程度かそれ以下の Li^+ affinity なので検出するためには現状の装置よりも高い検出感度が必要である。今後は窒素、アセトン間の Li^+ affinity を持つ試料を計算で求め、実験を行い感度を求め感度依存性のグラフを更新することで、検量線を求めている試料に対しても検出感度を予測できると期待される。

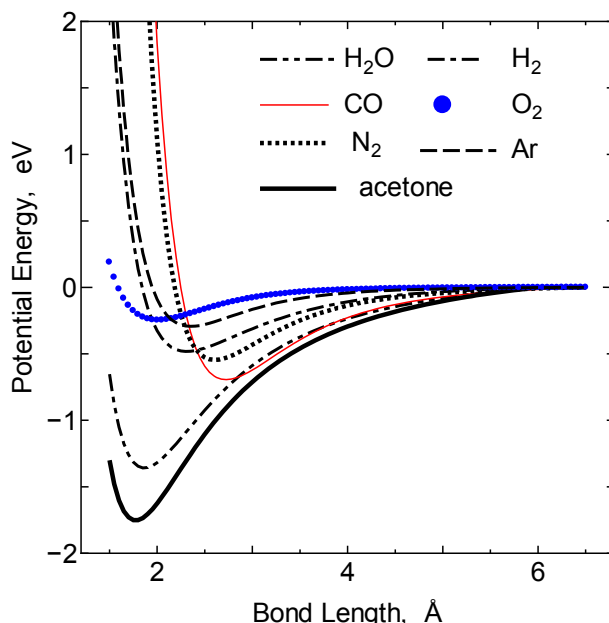


図 1 さまざまな原子分子(Ar, N_2 , H_2 , O_2 , CO, アセトン)と Li^+ 間の結合距離に関するポテンシャル曲線