

یونش شیمیایی اسید آمینه والین در فشار اتمسفر با طیف‌سنج تحرک یونی مجهز به منبع یونش تخلیه کرونا

منیژه توضیحی^{۱*}، نسیم نجفلو^۲ و حامد بهرامی^۳

۱. استادیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
۳. دانشیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

دریافت: خرداد ۱۴۰۲ بازنگری: شهریور ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲

doi 10.30495/jacr.2023.1987357.2127

چکیده

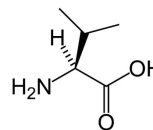
در این پژوهش، یونش شیمیایی اسید آمینه والین در فشار اتمسفری از راه برهم‌کنش آن با یون‌های هیدرونیوم و آمونیم با طیف‌سنج تحرک یونی مجهز به منبع یونش تخلیه کرونا بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که در حضور هیدرونیوم به‌عنوان یون واکنشگر و آمونیم به‌عنوان دوپه‌کننده، یونش اسید آمینه والین از راه پروتونه‌شدن آن و تکه‌تکه‌شدن مولکول پروتونه‌شده و نیز تشکیل یون‌های افزایشی صورت می‌گیرد. دست‌کم شش گونه یونی به‌عنوان فراورده شناسایی شد. در طیف تحرک یونی والین دو نشانک به‌ترتیب به والین پروتونه‌شده و دوپار متقارن با مرز پروتون نسبت داده شد. تعیین دو نشانک دیگر از راه مقایسه طیف تحرک یونی والین و ایزوبوتیل‌آمین صورت گرفت. با معادله ارتباط جرم-تحرک بر پایه دو جرم استاندارد دو نشانک دیگر شناسایی شد. یکی از آن‌ها به یک خوشه یونی که از پیوند تکه یونی به مولکول خنثی والین به‌دست‌آمده، نسبت داده شد و دیگری به یک کربوکاتیون ناشی از تکه‌تکه‌شدن والین پروتونه از راه حذف آب مرتبط شد. با مطالعه تحول زمانی یون‌های فراورده و واکنشگر و نیز تغییر دمای محفظه دستگاه، منشاء پیشنهادی نشانک‌ها تایید شد. به این ترتیب بدون نیاز به جفت‌شدن دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی به دستگاه طیف‌سنج جرمی، شناسایی فراورده‌های یونش انجام شد.

واژه‌های کلیدی: اسید آمینه والین، طیف‌سنجی تحرک یونی، پروتونه‌شدن، تکه‌تکه‌شدن، یون‌های افزایشی.

مقدمه

زمینی و پروتئین سویا یافت می‌شود. ساختار فضایی اسید آمینه والین با فرمول مولکولی $C_5H_{11}NO_2$ در شکل ۱ نشان داده است.

L-والین یکی از اسیدهای آمینه لازم برای انسان و حیوان است که در غلات، فراورده‌های لبنی، قارچ، گوشت، بادام



شکل ۱ ساختار فضایی اسید آمینه L والین

[۱۱]. امکان تشکیل خوشه‌های یونی مثل دوپار^۶ با مرز پروتون (MH⁺M)، مولکول‌های پروتونه‌شده هیدراته (MH⁺(H₂O)_n) نیز وجود دارد [۱۲ و ۱۳]. اگرچه ES و CD روش‌های یونش نرم به حساب می‌آیند. گاهی نشانک‌ها در IMS مربوط به تکه‌های یونی کوچک‌تر هستند [۱۴ تا ۱۶]. تکه‌تکه شدن^۷ مولکول‌های پروتونه‌شده اولیه بستگی به ساختار مولکول M، بازیگری^۸ آن و برخوردهای یون-مولکول در ناحیه یونش و رانش دارد [۱۷]. افزون‌براین، احتمال شکسته شدن مولکول اولیه در ناحیه تزریق در اثر گرما و پروتونه شدن آن در ناحیه یونش و تشکیل تکه^۹ یونی وجود دارد. یون‌های افزایشی^{۱۰} از پیوست تکه‌های یونی یا یون‌های واکنشگر موجود در محیط به مولکول خنثی به وجود می‌آیند [۱۸]. پژوهش‌های زیادی مرتبط با شکست اسیدهای آمینه پروتونه‌شده وجود دارد. مشخص شده است که اسید آمینه والین پس از پروتونه شدن با روش یونش شیمیایی در فشار اتمسفر و نیز با روش واجذبی سطحی جفت-شده با یونش شیمیایی در فشار اتمسفر تکه [M+H-H₂O]⁺ CO با جرم ۷۲ را تولید می‌کند [۱۹ و ۲۰]. طیف جرمی^{۱۱} Ms/Ms اسید آمینه والین با منبع یونش تخلیه کرنا در طیف جرمی اول غیر از نشانک با جرم ۱۱۸، نشانک‌های دیگری نیز نشان می‌دهد. در طیف جرمی دوم که فراورده‌های به دست آمده از شکست یون‌های MH⁺ را نشان می‌دهد، حاکی از وجود دو تکه اصلی با جرم‌های ۷۲ و ۵۵ است. بنابراین، در اثر شکست اسید آمینه والین پروتونه‌شده با برخورد ذره‌های پر انرژی دو تکه با ساختار MH⁺-H₂O-CO-NH₃ و MH⁺-H₂O-CO-NH₃ محتمل‌ترین فراورده‌ها هستند [۲۱ و ۲۲]. مخلوط سه ترکیب والین، آسپارژین و تترائیل آمونیم با طیف-سنج تحرک یونی جفت‌شده با طیف‌سنج جرمی با منبع یونش

L-والین به عنوان یکی از اسیدهای آمینه شاخه‌دار، در صنایع متفاوت مانند تهیه مکمل فرآورده‌های غذایی انسان و دام، مرطوب‌کننده در لوازم آرایشی، علف‌کش‌ها و داروهای پادویروسی کاربردهای فراوانی دارد. از این رو، تعیین و اندازه‌گیری این ترکیب اهمیت زیادی دارد. اندازه‌گیری اسید آمینه والین با طیف‌سنجی تحرک یونی^۱ (IMS) در گذشته انجام شده است. برای نمونه، برامول^۲ و همکارانش طیف تحرک یونی چندین اسید آمینه از جمله اسید آمینه والین را با طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش نانواسپری به دست آورده‌اند. تحرک کاهش یافته برای والین پروتونه‌شده در این پژوهش ۱/۷۴۸ گزارش شده است [۱]. در پژوهش دیگر تحرک یونی کاهش یافته برای والین پروتونه‌شده در طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش الکترواسپری ۱/۷۲۱ به دست آمده است [۲]. طیف‌سنجی تحرک یونی یک روش سریع، حساس و ارزان است که برای تعیین اسیدهای آمینه، داروها، مواد مخدر و گونه‌های دیگر در قالب نمونه جامد یا محلول به کار گرفته می‌شود [۲ تا ۵]. در مورد گونه‌های جامد، نمونه بدون نیاز به به فرایند آماده‌سازی به طور مستقیم به دستگاه تزریق می‌شود [۶]. طبیعت به وجود آمدن یون‌ها در IMS بستگی به منبع و سازوکار یونش دارد. بیشتر دستگاه‌های IMS مجهز به منبع یونش الکترواسپری (ES) [۷ و ۸] و تخلیه کرنا^۳ (CD) [۹ و ۱۰] هستند. با این دو منبع یونش در قطبایی^۴ مثبت، فرایند یونش از طریق پروتونه شدن نمونه، M، و تشکیل MH⁺ صورت می‌گیرد

1. Ion mobility spectrometry	2. Bramwell	3. Crona discharge	4. Polarity
5. Cluster	6. Dimer	7. Fragmentation	8. Basicity
9. fragment	10. Adduct ions	11. Mass spectrometry	

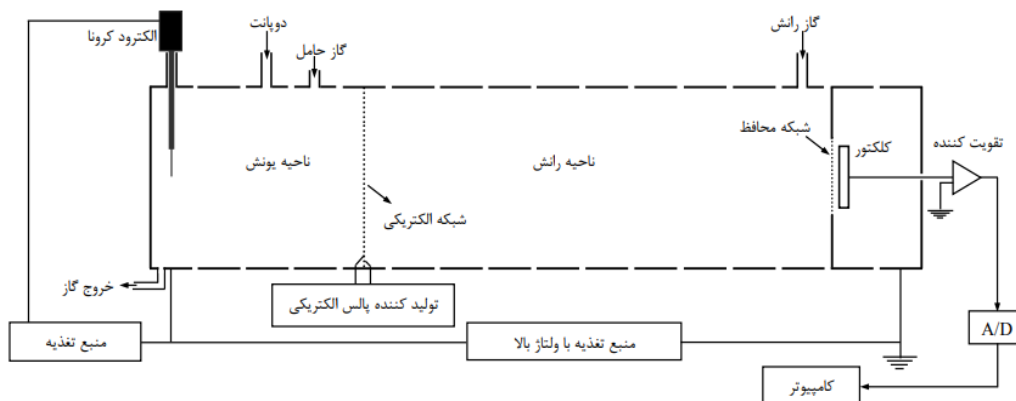
شد. گاز نیتروژن به‌عنوان گاز حامل و گاز رانش با سرعت جریان 500 ml min^{-1} برای هر دو استفاده شد. نمای چیدمان اجزای دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی مورد استفاده در این پژوهش، در شکل ۲ نمایش داده شده است. آزمایش‌ها در قطبایی مثبت منبع یونش تخلیه کرونا انجام شد. در این شرایط یون هیدرونیوم، H_3O^+ ، یون واکنشگر اصلی به حساب می‌آید. برای تولید NH_4^+ به‌عنوان یون واکنشگر دیگر از دوپه‌کننده آمونیم استفاده شد. به این صورت که از یک محفظه کوچک حاوی آمونیم کربنات به‌طور پیوسته مقدار جزئی (در حد ppm) گاز آمونیاک تولید شد. این گاز از راه لوله رابط با فشار گاز اصلی با سرعت جریان 20 ml min^{-1} به منطقه یونش دستگاه تزریق شد. تمام طیف‌های تحرک یونی والین ارائه‌شده در این پژوهش با تزریق مستقیم نمونه جامد به دست آمد. در تزریق به این روش مقدار ناچیزی از نمونه در نوک کاوند^۲ تزریق قرار گرفت و به‌طور مستقیم وارد محفظه تزریق شد. این روش تزریق فقط برای تجزیه کیفی مواد کاربرد دارد چرا که مقدار ماده تزریق شده به دستگاه، واپایش شده نیست و به‌طور معمول مقادیر به نسبت زیادی از نمونه وارد دستگاه می‌شود. از آنجایی که فقط شناسایی همه فراورده‌های یونی به دست آمده از یونش شیمیایی والین در نظر بود و نیز برای مشاهده فراورده‌های کم‌تر محتمل، نیاز بود تا مقدار مطلق ماده تزریق شده به دستگاه زیاد باشد، والین به‌صورت نمونه جامد به دستگاه تزریق شد. برای تزریق ایزوبوتیل‌آمین، کاوند تزریق برای حدود ۳ ثانیه بالای ظرف حاوی ایزوبوتیل‌آمین قرار گرفت. در این شرایط بخار نمونه جذب کاوند تزریق و سپس کاوند تزریق وارد محفظه تزریق شد. این روش تزریق برای تجزیه کیفی نمونه‌های فرار کاربرد دارد. اسید آمینه L- والین و ماده ایزوبوتیل‌آمین از شرکت مرک تهیه و به کار گرفته شدند.

الکترواسپری مطالعه شد. در این پژوهش، مشخص شد که افزودن متانول به گاز رانش می‌تواند مشکل تداخل نشانک‌های والین و اسپارژین در طیف تحرک یونی را برطرف کند. به این صورت که تمایل والین پروتونه‌شده به تشکیل خوشه با متانول از دو ترکیب دیگر بیشتر بوده و نشانک آن به زمان رانش بالاتری جابه‌جا می‌شود [۲۳]. به‌طور معمول شناسایی نشانک‌ها در طیف‌سنج تحرک یونی با طیف‌سنج جرمی انجام می‌شود [۲۳].

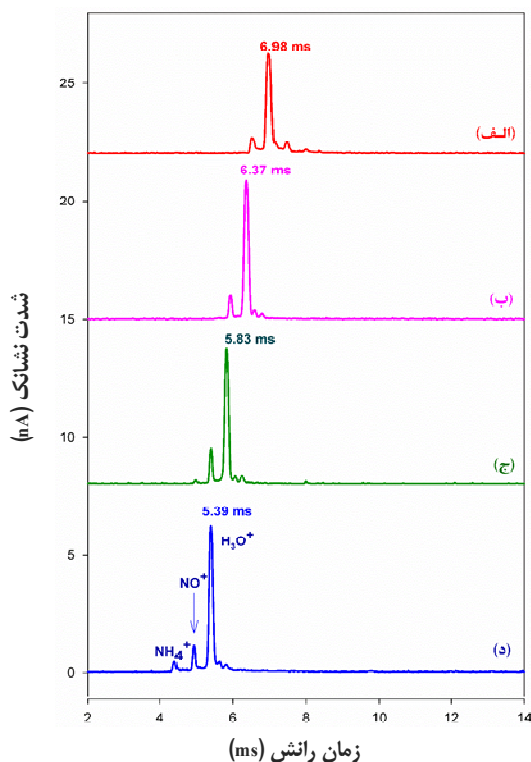
در این کار پژوهشی، با بررسی تحول زمانی نشانک‌ها، تغییر شدت نسبی نشانک‌ها در طیف تحرک یونی تحت تاثیر عاملی‌هایی مانند دمای نواحی تزریق، یونش و رانش دستگاه و همچنین، نوع یون واکنشگر، منشاء آن‌ها مشخص شد. طیف تحرک یونی والین با طیف تحرک یونی ایزوبوتیل‌آمین مقایسه شد و با تبدیل طیف تحرک یونی به طیف جرمی، منشاء نشانک‌ها در طیف تحرک یونی والین شناسایی شد.

بخش تجربی

دستگاه IMS مورد استفاده در این پژوهش مدل IMS-300 مجهز به منبع یونش تخلیه کرونا ساخت شرکت تاف-فناورپارس مستقر در شهرک علمی و تحقیقاتی اصفهان، ایران، بود. محفظه IMS از یک منطقه یونش و لوله رانش تشکیل شده است که با یک دریچه یونی یا شبکه الکتریکی^۱ از هم جدا شده‌اند و زمان بازبودن آن ۳۰ میکروثانیه در هر ۲۰ میلی‌ثانیه است. ولتاژ بالای ۸ kV در محفظه IMS به کار گرفته شد تا میدان الکتریکی 500 V cm^{-1} را ایجاد کند. دمای لوله رانش با ترموستات از دمای محیط تا ۲۰۰ درجه سلسیوس قابل تنظیم است. آزمایش‌ها در گستره دمایی ۱۱۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. دمای محفظه تزریق را می‌توان تا ۲۶۰ درجه سلسیوس بالا برد. در این پژوهش، بیشترین دمای محفظه تزریق برای رسیدن به بالاترین کارایی تبخیر به کار برده



شکل ۲ نمای چیدمان اجزای دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی

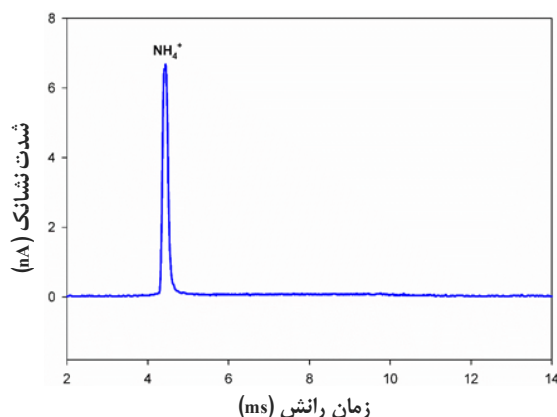


شکل ۳ طیف تحرک یونی در غیاب نمونه در دماهای متفاوت محفظه دستگاه (۱۱۰ (الف)، ۱۴۰ (ب)، ۱۷۰ (ج) و ۲۰۰ (د) درجه سلسیوس)

نتیجه‌ها و بحث

طیف تحرک یونی در غیاب نمونه

در روش یونش شیمیایی با تخلیه کرونا که در این پژوهش به کار رفته است، یونش نمونه از طریق برخورد مولکول‌های تبخیر شده آن با یون‌های واکنشگر اتفاق می‌افتد. بنابراین، نشانک‌های یون‌های واکنشگر باید به‌طور کامل شناخته شده باشند. شکل ۳، طیف تحرک یونی را در غیاب نمونه با گاز نیتروژن به‌عنوان گاز رانش در چند دمای محفظه متفاوت نشان می‌دهد. سه نشانک در شکل به‌ترتیب مربوط به یون‌های آب-پوشیده NH_4^+ ، NO^+ و H_3O^+ است که یون‌های واکنشگر نامیده می‌شوند [۲۴]. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، نشانک مربوط به یون‌های H_3O^+ بیشترین شدت را دارد. این مشاهده بدین معنی است که در بین یون‌های واکنشگر، یون‌های H_3O^+ بیشترین مقدار را دارند. همچنین، با افزایش دمای محفظه از ۱۱۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس زمان رانش نشانک‌ها در طیف کاهش یافته است. دلیل این نتیجه افزایش تحرک یون‌ها با افزایش دما و در نتیجه کاهش زمان رانش آن‌ها در لوله رانش است [۲۵].



شکل ۴ طیف تحرک یونی در غیاب نمونه با تزریق بخار آمونیاک به عنوان دوپه کننده در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس

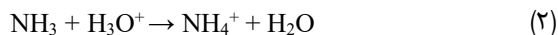
طیف تحرک یونی اسید آمینه والین

تعداد و شدت نسبی نشانک‌های مشاهده شده در طیف تحرک یونی در دماهای متفاوت سل، متفاوت است. به همین دلیل آزمایش‌ها در چهار دمای سل، ۱۱۰، ۱۴۰، ۱۷۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. با توجه به اینکه به طور معمول با کاهش دمای سل، طیف‌های تحرک یونی پیچیده تر می‌شوند، تفسیر طیف‌ها از بالاترین دما شروع شد. برای شناسایی همه فراورده‌های ممکن از یونش اسید آمینه والین، نمونه جامد به طور مستقیم با کاوند تزریق به محفظه یونش دستگاه تزریق شد. شکل ۵ طیف تحرک یونی اسید آمینه والین را در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس و دمای محل تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس با یون واکنشگر غالب هیدرونیوم و آمونیم نشان می‌دهد. به طور کلی در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، غیر از نشانک‌های یون‌های واکنشگر، پنج نشانک برای والین مشاهده می‌شود که با شماره‌های یک تا پنج مشخص شده‌اند. البته نشانک شماره ۵ بسیار ضعیف است و تنها در صورتی که غلظت نمونه در ناحیه یونش خیلی بالا باشد، مشاهده می‌شود.

در واقع برپایه معادله ۱، تحرک یون‌ها با دما رابطه مستقیم دارد [۲۶].

$$K = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left(\frac{2\pi}{\mu kT} \right)^{1/2} \frac{1 + \alpha}{\Omega} \quad (1)$$

که در این معادله q بار یون، μ جرم کاهش یافته جفت یون-گاز رانش، k ثابت بولتزمن، N چگالی عددی گاز بافر، α یک ضریب تصحیح و Ω سطح مقطع برخورد یون و مولکول‌های خنثی است. با توجه به اینکه زمان رانش با تحرک یون‌ها رابطه عکس دارد ($K = L/(t_d E)$). بنابراین، افزایش دما منجر به کاهش زمان رانش می‌شود. زمان رانش نشانک مربوط به یون‌های H_3O^+ در هر طیف بر حسب ms مشخص شده است. اگر در این شرایط بخار آمونیاک به محفظه دستگاه تزریق شود، با توجه به اینکه آمونیاک پروتون‌خواهی بیشتری نسبت به آب دارد، واکنش ۲ اتفاق می‌افتد.

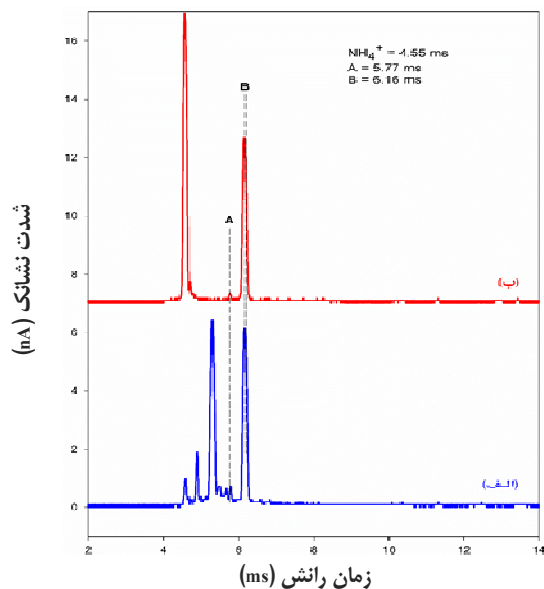


در نتیجه یون‌های هیدرونیوم مصرف شده و یون‌های آمونیم تولید می‌شوند و تعداد یون‌های آمونیم افزایش می‌یابد. شکل ۴ طیف تحرک یونی را با گاز رانش نیتروژن و در حضور بخار آمونیاک در ناحیه یونش نشان می‌دهد. بخار آمونیاک به کاررفته در این حالت را دوپه کننده^۱ می‌نامند.

با توجه به بیشتر بودن پروتون‌خواهی آمونیاک نسبت به آب، در فرایند یونش با یون‌های واکنشگر آمونیم، به طور معمول گونه‌های کمتری شانس یونش می‌یابند و در نتیجه طیف تحرک یونی خلوت‌تری به دست می‌آید. از طرفی با توجه به اینکه گونه‌های مزاحم به طور معمول پروتون‌خواهی کمتری از آمونیاک دارند در صورت به کاربردن یون‌های آمونیم به عنوان یون واکنشگر در دستگاه، نشانک‌های کمتری از گونه‌های مزاحم در طیف تحرک یونی پدیدار می‌شود.

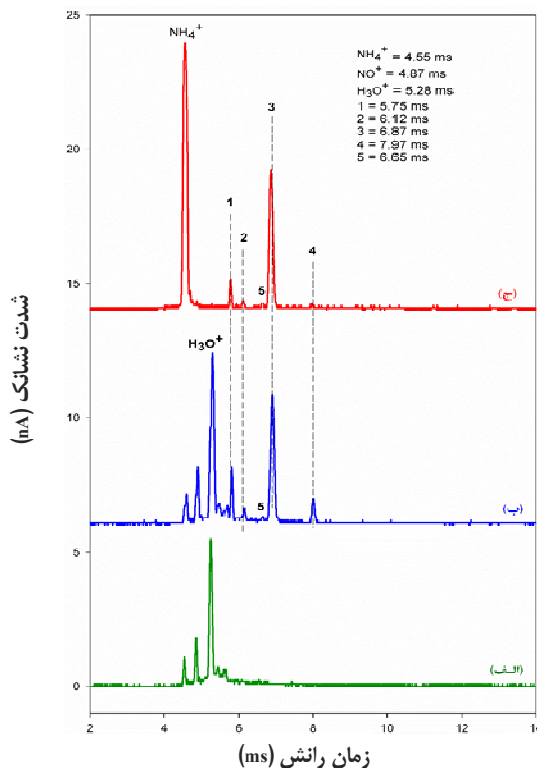
طیف تحرک یونی ایزوبوتیل آمین

با توجه به این که محتمل ترین مسیر برای شکست اسیدهای آمینه پروتونه شده، حذف H_2O و CO است [۱۹] و ۲۰٪، با احتمال زیاد یکی از نشانک‌های ۱ یا ۲ مربوط به این تکه MH^+-H_2O-CO است. برای اثبات این ادعا طیف تحرک یونی ایزوبوتیل آمین به دست آمد و با طیف تحرک یونی اسید آمینه والین مقایسه شد. طیف تحرک یونی بخار ایزوبوتیل آمین با دو یون واکنشگر هیدرونیوم و آمونیم که در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس و دمای تزریق ۲۶۰ به دست آمده، در شکل ۶ نمایش داده شده است.



شکل ۶ طیف تحرک یونی ایزوبوتیل آمین با یون واکنشگر هیدرونیوم (الف) و با یون واکنشگر آمونیم (ب) (طیف‌ها در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس و دمای تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس به دست آمده‌اند).

در طیف تحرک یونی ایزوبوتیل آمین دو نشانک مشاهده می‌شود که با نمادهای A و B نمایش داده است. نشانک B مربوط به ایزوبوتیل آمین پروتونه شده (IH^+) است. نشانک A که در زمان کمتری پدیدار شده است، باید مربوط به تکه‌ایی باشد

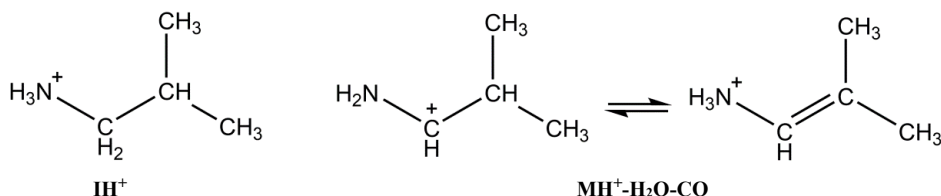


شکل ۵ طیف تحرک یونی زمینه (الف)، طیف تحرک یونی والین با یون واکنشگر هیدرونیوم (ب) و آمونیم (ج) (دمای محل تزریق نمونه و محفظه دستگاه به ترتیب ۲۶۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس بود).

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، شدت نسبی نشانک‌ها در حضور دو یون واکنشگر تفاوت چندانی ندارد. نظریه اینکه سازوکار یونش چیره در تخلیه کرنا انتقال پروتون از یون‌های واکنشگر به گونه خنثی و تولید یون پروتونه شده (MH^+) است، می‌توان نشانک ۳ را به گونه یونی MH^+ نسبت داد. چرا که نشانک ۳، بیشترین شدت را نسبت به نشانک‌های دیگر در طیف تحرک یونی دارد. از طرفی سایر نشانک‌هایی که در زمان رانش کمتر از نشانک ۳ پدیدار شده‌اند (نشانک‌های ۱، ۲ و ۵) ناشی از گونه‌های یونی هستند که جرم کمتری از MH^+ دارند و با احتمال زیاد در نتیجه شکست MH^+ به وجود آمده‌اند.

پدیدار شوند. نشانک شماره ۱ اسید آمینه والین با نشانک A در زمان رانش یکسانی پدیدار شده است. این نشانک به احتمال از یک تکه با ساختار یکسان از دو ترکیب والین و ایزوبوتیل آمین به وجود می آید.

با توجه به این که محتمل ترین راه شکست آمین های نوع اول پروتونه شده، حذف یک NH_3 است، می توان نشانک A را به تکه ای با ساختار IH^+-NH_3 نسبت داد. با این استدلال می توان نشانک ۲ در طیف اسید آمینه والین را به تکه ای نسبت داد که در آن MH^+ پس از حذف H_2O و CO یک NH_3 هم از دست داده است.



شکل ۷ ساختار فضایی ایزوبوتیل آمین پروتونه شده (IH^+) و تکه به دست آمده از حذف آب و کربن منوکسید از اسید آمینه والین پروتونه شده ($\text{MH}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$)

آب پوشیده هستند و یک نشانک مشخص در طیف تحرک یونی از مخلوطی از یون ها با تعداد مولکول های آب افزوده شده متنوع به وجود می آید. مقدار آب پوشی یون ها با مقدار رطوبت موجود در محیط رابطه مستقیم و با دمای سل رابطه عکس دارد. همچنین، ماهیت یون ها و اندازه آن ها نیز بر مقدار آب پوشی موثر است. به طور کلی با بزرگ تر شدن اندازه یون ها آب پوشی کاهش می یابد. برای مثال، در رطوبت ثابت برابر با ۱۰ ppm، میانگین تعداد مولکول های آب افزوده شده به یون های H_3O^+ ، NH_4^+ و Cl^- در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به ترتیب برابر ۲/۷، ۱/۸ و ۰/۷۵ است در حالی که در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس این تعداد به ترتیب به ۱/۵، ۰/۶ و ۰ کاهش می یابد [۲۷]. بنابراین، در صورتی که طیف به دست آمده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس برای تبدیل به طیف جرمی انتخاب شود، می توان از آب

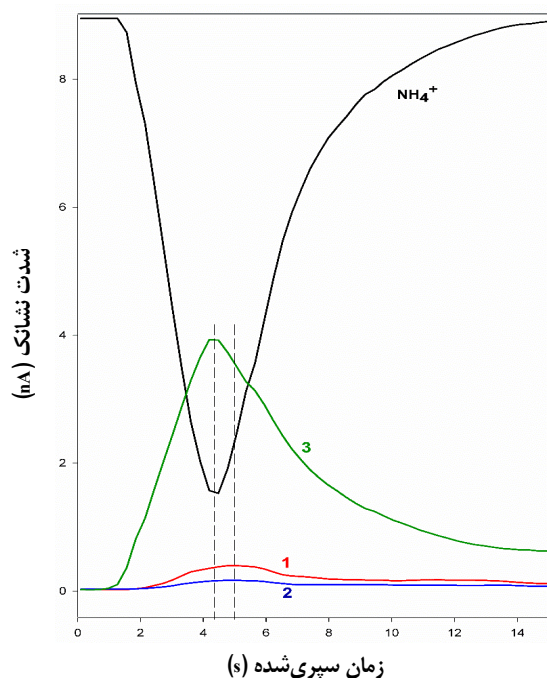
که از شکست ایزوبوتیل آمین پروتونه شده به وجود آمده است. از مقایسه زمان های رانش نشانک ها در طیف تحرک یونی والین و ایزوبوتیل آمین مشخص می شود که نشانک های ۱ و ۲ در طیف اسید آمینه والین زمان رانشی یکسان با نشانک های A و B در طیف ایزوبوتیل آمین دارند. ساختار فضایی ایزوبوتیل آمین پروتونه شده (IH^+) و فرگمنت به دست آمده از حذف H_2O و CO از والین ($\text{MH}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$) در شکل ۷ نمایش داده شده است. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می شود، تکه به دست آمده از شکست اسید آمینه والین ($\text{MH}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CO} : \text{B}^+$) در واقع تنها دو پروتون کمتر از ایزوبوتیل آمین دارد و در نتیجه، نشانک های مربوط به این دو گونه یونی باید در زمان رانش نزدیک به هم

تبدیل طیف تحرک یونی در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس به طیف جرمی نشانک ۴ را می توان به یک خوشه به دست آمده از پیوند گونه های سازنده نشانک های ۲ و ۳ نسبت داد. یک راه برای شناسایی نشانک ها در طیف تحرک یونی، استفاده از معادله ارتباط بین جرم و تحرک یونی بر پایه دو جرم استاندارد (روش دو مرجعی) است، به گونه ای که می توان طیف تحرک یونی را به طیف جرمی تبدیل کرد [۱۸]. البته به شرطی که جرم مربوط به دو نشانک با قطعیت معلوم باشد.

یک چالش برای پیش بینی جرم یون ها از روی طیف تحرک یونی آن ها، عدم اطلاع دقیق از مقدار آب پوشی یون ها در داخل محفظه دستگاه است. زیرا یون ها در طیف سنجی تحرک یونی بیشتر

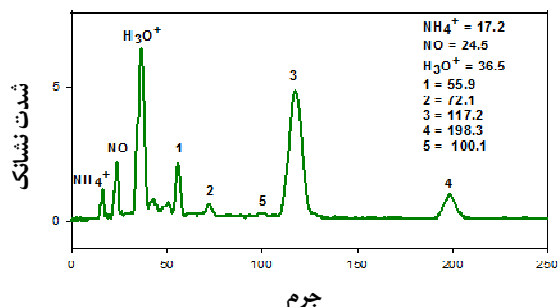
یونش شیمیایی اسید آمینه والین در فشار اتمسفر با طیف ستج ...

یک روش استخراج اطلاعات در مورد ماهیت گونه‌های یونی از طیف تحرک یونی بررسی تحول زمانی نشانک‌ها است. در واقع طیف‌های نمایش داده در شکل‌های ۳ تا ۵ طیف‌های با شدت نشانک بیشینه هستند، ولی از لحظه تزریق نمونه به دستگاه، ابتدا شدت نشانک‌های نمونه افزایش یافته، به بیشینه رسیده و سپس کاهش می‌یابد تا این که همه نمونه تزریق شده وارد ناحیه یونش شود و تجزیه به پایان برسد. دستگاه در هر ثانیه چندین طیف ثبت می‌کند. اگر شدت نشانک‌ها را بر حسب زمان سپری شده رسم کنیم، چگونگی تحول نشانک‌ها با گذشت زمان مشخص می‌شود. برای توضیح بیشتر چگونگی استفاده از تحول زمانی نشانک‌ها در تفسیر طیف تحرک یونی، تحول زمانی نشانک‌های پدیدار شده در طیف والین با یون واکنشگر آمونیم (شکل ۵-ج) در شکل ۹ نمایش داده شده است.



شکل ۹ تحول زمانی نشانک‌های پدیدار شده در طیف تحرک یونی والین با دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس و دمای محل تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس و با یون واکنشگر آمونیم (مرتبط با شکل ۵-ج)

پوشی یون‌هایی با جرم بیشتر از یون‌های واکنشگر چشم‌پوشی کرد. به همین دلیل دو گونه یونی ایزوبوتیل‌آمین پروتونه‌شده و والین پروتونه‌شده به‌عنوان مرجع انتخاب و طیف تحرک یونی در شکل ۵-ب با روش دومرجعی به طیف جرمی تبدیل شد (شکل ۸).

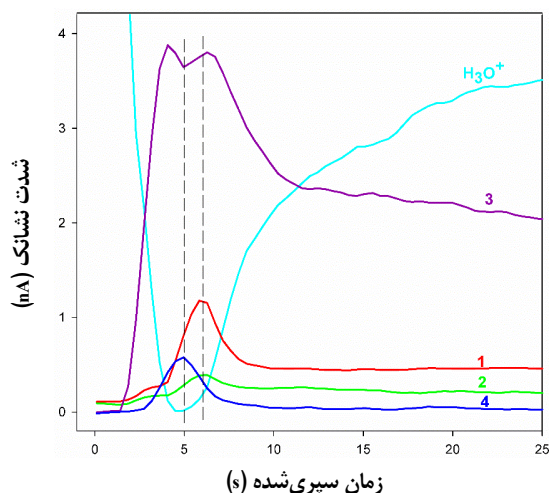


شکل ۸ طیف جرمی به‌دست‌آمده از طیف تحرک یونی اسید آمینه والین در دماهای ۲۰۰ و ۲۶۰ درجه سلسیوس و با یون واکنشگر هیدرونیوم به روش دومرجعی

در روش دومرجعی با نسبت‌دادن جرم‌های ۷۲ و ۱۱۸ به نشانک‌های ۲ و ۳، جرم‌های ۵۵/۹ و ۱۰۰/۱ به‌ترتیب برای نشانک‌های ۱ و ۵ به‌دست آمد. بنابراین، با روش دومرجعی با خطای حدود ۱ درصد می‌توان نشانک‌های ۱ و ۵ را به‌ترتیب به گونه‌های یونی $C_4H_7^+$ و MH^+-H_2O نسبت داد. برای نشانک ۴، جرم پیش‌بینی شده با روش دومرجعی ۱۹۸/۳ است. در نتیجه می‌توان این نشانک را با ۴ درصد خطا به گونه یونی B^+M نسبت داد. به این ترتیب نشانک‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ شناسایی و به‌ترتیب به گونه‌های یونی $MH^+-H_2O-CO-NH_3$ (B^+), (NH_3) , MH^+-H_2O-CO , (B^+) , MH^+-H_2O , MH^+ و B^+M نسبت داده شد. برای تایید پیشنهادها ارائه شده در مورد ماهیت گونه و به‌ویژه نشانک ۴، تحول زمانی نشانک‌ها استفاده شد که در ادامه شرح داده می‌شود.

بررسی تغییر شدت نشانک‌ها در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس با گذشت زمان

رائش نشانک ۴ (شکل ۵) تشکیل خوشه یونی B^+M محتمل تر است.



شکل ۱۰ تحول زمانی نشانک‌های پدیدار شده در طیف تحرک یونی والین با دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس و دمای محل تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس و با یون واکنشگر هیدرونیوم (مرتبط با شکل ۵-ب)

اثر دمای محفظه بر طیف تحرک یونی اسید آمینه والین

یک مجموعه کامل طیف‌گیری با تغییر دمای محفظه از ۲۰۰ تا ۱۱۰ درجه سلسیوس انجام شد که برخی از نتیجه‌ها به شرح زیر است. شکل ۱۱ طیف‌های تحرک یونی والین را در دماهای محفظه ۱۷۰، ۲۰۰، ۱۴۰ و ۱۱۰ درجه سلسیوس با یون واکنشگر آمونیم نشان می‌دهد. در تمام موارد دمای ناحیه تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس بود. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، با کاهش دمای محفظه، زمان رائش یون‌ها افزایش می‌یابد و نشانک‌ها در زمان‌های بالاتری پدیدار می‌شوند.

دلیل این مشاهده این است که تحرک یون‌ها به دما وابسته است. از طرفی با کاهش دمای ناحیه رائش، شدت نشانک‌ها نیز تا حدودی کاهش می‌یابد. این مشاهده به این علت است که با افزایش زمان رائش، مقدار از بین رفتن یون‌ها در داخل محفظه دستگاه افزایش می‌یابد و تعداد یون‌هایی که به جمع‌کننده می‌رسد، کم می‌شود. افزون

با ورود نمونه به ناحیه یونش شدت نشانک ۳ شروع به افزایش کرده و هم‌زمان شدت نشانک یون‌های واکنشگر کاهش می‌یابد. بیشینه‌شدن شدت نشانک ۳ معادل است با کمینه‌شدن شدت نشانک یون‌های واکنشگر (NH_4^+) . این مشاهده بیانگر این حقیقت است که یون‌های MH^+ ، با دریافت پروتون از NH_4^+ به وجود آمده‌اند. همچنین، بیشینه شدت نشانک‌های ۱ و ۲ زمانی بوده است که نشانک ۳ رو به نزول می‌گذارد. از این مشاهده می‌توان نتیجه گرفت که نشانک‌های ۱ و ۲ با گونه‌هایی مرتبط است که پایداری کمتری نسبت به گونه سازنده نشانک ۳ دارند. نتیجه دیگری که از تحول زمانی نشانک‌ها می‌توان گرفت این است که نشانک‌های ۱ و ۲ ناشی از گونه‌هایی هستند که از شکست MH^+ (نشانک ۳) به وجود آمده‌اند (و نه در ناحیه تزریق). چون اگر این گونه‌ها در محل تزریق و در اثر شکست M (گونه والین خنثی) به‌وجود آمده بودند، با در نظر گرفتن سبک‌تر بودن، باید اندکی زودتر از M وارد ناحیه یونش شده و در لحظه‌های اولیه (پیش‌پدیدارشدن نشانک ۳) برای آن شدت قابل‌توجهی دیده می‌شد. شکل ۱۰ تحول زمانی نشانک‌های پدیدار شده در طیف تحرک یونی اسید آمینه والین با یون واکنشگر هیدرونیوم (شکل ۵-ب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، با ورود نمونه به ناحیه یونش، شدت نشانک یون واکنشگر پس از گذشت ۵ ثانیه به صفر رسیده است. صفرشدن شدت نشانک یون‌های واکنشگر هم زمان با پدیدار شدن نشانک ۴ و همچنین، کاهش موقتی شدت نشانک ۳ شده است. نشانک ۴ در زمانی که غلظت M در ناحیه یونش به بیشترین مقدار خود رسیده و یون واکنشگر نیز در محیط تمام شده، پدیدار شده است. این مشاهده تایید می‌کند که نشانک ۴ مربوط به گونه یونی است که دست‌کم یک واحد M دارد. دو حالت ممکن برای چنین خوشه‌ای وجود دارد. (۱) یک گونه M خنثی به یک MH^+ متصل شود و دوپار با مرز پروتون ایجاد کند و (۲) یک گونه M خنثی به یک تکه به‌دست‌آمده از شکست MH^+ متصل شود و یک خوشه یونی به‌صورت B^+M ایجاد کند. با توجه با زمان

یونش شیمیایی اسید آمینه والین در فشار اتمسفر با طیف ستج ...

بر موارد فوق، با کاهش دمای محفظه تعداد نشانک‌های پدیدار شده و همچنین، شدت نسبی آن‌ها تغییر کرده است.

در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس نشانک‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ مشاهده می‌شوند. با کاهش دمای محفظه به ۱۷۰ درجه سلسیوس، نشانک ۶ هم پدیدار می‌شود. با کاهش دما به ۱۴۰ درجه سلسیوس، شدت نشانک ۶ به طور قابل توجهی افزایش و به همان نسبت شدت نشانک ۳، کاهش می‌یابد. این روند در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس نیز مشاهده می‌شود به طوری که نشانک ۶ شدت بیشتری نسبت به سایر نشانک‌ها در این دما دارد. این مشاهده‌ها نشان می‌دهد که نشانک ۶ مربوط به گونه‌های دوپار با مرز پروتون است. در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس، نشانک‌های ۱ و ۴ ناپدید شده‌اند. چندین نتیجه از این مشاهده می‌توان گرفت.

نشانک ۱ به حذف NH_3 از تکه مشابه با ایزوبوتیل آمین (B^+) نسبت داده شده است. عدم مشاهده این نشانک در دمای پایین اثبات می‌کند که حذف NH_3 از تکه یونی B^+ تحت تاثیر دما است و با افزایش دما حذف NH_3 راحت تر صورت می‌گیرد. نشانک ۴ به یک خوشه به دست آمده از پیوستن تکه یونی B^+ به مولکول خنثی والین نسبت داده می‌شود که با ساختار B^+M نشان داده شده است.

در دمای پایین مقدار تولید این تکه یونی کم می‌شود و در نتیجه این خوشه کمتر تولید می‌شود. عدم مشاهده این نشانک در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس را می‌توان ناشی از همین نکته دانست. دلیل دیگر می‌تواند به ماهیت رقابتی واکنش‌ها برای تشکیل خوشه‌های یونی (دوپار متقارن MH^+M و خوشه B^+M) در ناحیه یونش مربوط باشد. البته محاسبه‌های ترمودینامیکی مرتبط با تشکیل این خوشه‌های یونی که در بخش انتهایی مقاله آمده است نشان می‌دهد که ماهیت رقابتی این واکنش‌ها در این مورد چندان اهمیتی ندارد.

به نظر می‌رسد در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس، شدت نشانک ۵ اندکی افزایش یافته است. با توجه به اینکه این نشانک به گونه $\text{MH}^+-\text{H}_2\text{O}$ نسبت داده شده و یک گونه به نسبت ناپایدار است و به-طور معمول در پی حذف آب از MH^+ ، یک CO هم از آن جدا

می‌شود، کاهش دما شانس باقی ماندن این گونه در جمع فراورده‌های یونش را افزایش می‌دهد.

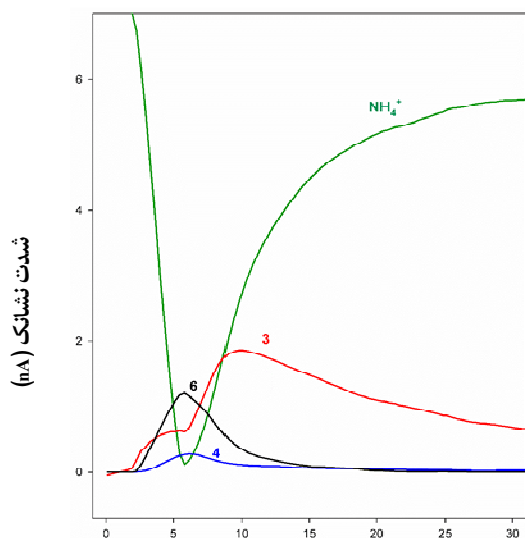
بررسی تغییر شدت نشانک‌ها در دمای معینی از محفظه با گذشت زمان

در ادامه برای تایید ادعاهای بیان شده، تحول زمانی نشانک‌ها در دمای محفظه ۱۴۰ درجه سلسیوس بررسی شد. نتیجه‌های نمایش داده شده در شکل ۱۱-ج، در شکل ۱۲ ارائه شده‌اند.

همان‌طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، در شرایطی که غلظت نمونه در دستگاه بیشترین مقدار را دارد (زمان سپری شده برابر با ۳ تا ۷ ثانیه)، نشانک‌های ۴ و ۶ پدیدار شده‌اند. پیدایش نشانک‌های ۴ و ۶ شدت نشانک ۳ را کاهش داده است. این مشاهده تایید می‌کند که گونه‌های سازنده نشانک‌های ۴ و ۶ حاوی M یا MH^+ هستند و به ترتیب مربوط به خوشه یونی B^+M و دوپار متقارن MH^+M هستند.

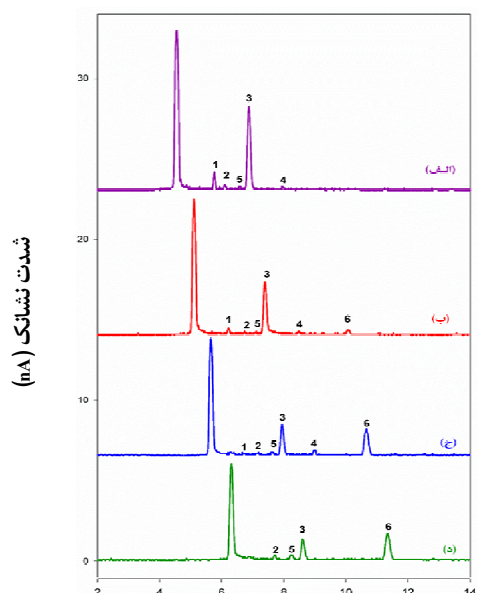
ساختار خوشه‌های یونی

ساختار بهینه برای همپارهای ممکن خوشه‌های یونی MH^+M (دوپار متقارن) و B^+M در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p) [۲۸] با نرم افزار گوسین ۰۹ [۲۹] به دست آمد که در شکل ۱۳ آورده شده است. بررسی ساختارها نشان داد که این خوشه‌ها از راه پیوندهای هیدروژنی بین اجزاء خود تشکیل و پایدار شده‌اند. انرژی‌های نسبی (آورده شده در شکل) بیان می‌کند که خوشه با پیوند هیدروژنی $\text{NH}\dots\text{N}$ پایدارتر از خوشه با پیوند هیدروژنی $\text{NH}\dots\text{O}$ است. ΔH° و ΔG° برای تشکیل دوپار متقارن MH^+M و خوشه B^+M در جدول ۱ گزارش شده است. این داده‌ها نشان می‌دهند که تشکیل این خوشه‌های یونی از لحاظ ترمودینامیکی امکان‌پذیر است.



زمان سپری شده (s)

شکل ۱۲ تحول زمانی نشانک‌های پدیدار شده در طیف تحرک یونی والین با دمای محفظه ۱۴۰ درجه سلسیوس و دمای محل تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس و با یون واکنشگر آمونیم (مرتبط با شکل ۱۱-ج)



زمان رانش (ms)

شکل ۱۱ طیف‌های تحرک یونی اسید آمینه والین با یون واکنشگر آمونیم، دمای ناحیه تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس و در دمای محفظه ۲۰۰ (الف)، ۱۷۰ (ب)، ۱۴۰ (ج) و ۱۱۰ درجه سلسیوس (د)

بررسی شد. فرآورده‌های به‌دست‌آمده از یونش شامل مولکول‌های پروتونه‌شده، تکه‌های یونی و خوشه‌های به‌دست‌آمده از آن‌ها، با استفاده از نتیجه‌های تجربی شناسایی شدند. روش تجربی به‌کاررفته، طیف‌سنج تحرک یونی بود که یک ابزار ارزان و قدرتمند برای تعیین مقادیر ناچیز بسیاری از ترکیب‌های شیمیایی است. در این پژوهش، کاربرد متداول این طیف‌سنج یعنی اندازه‌گیری ترکیب‌های شیمیایی در نظر نبود، بلکه برای دنبال کردن یک فرایند شیمیایی (یونش والین) به‌کار گرفته شد که یک کاربرد ویژه این دستگاه است. نتیجه آزمایش‌های تجربی در مورد یونش والین در اثر واکنش با یون‌های هیدرونیوم و آمونیم نشان داد که دست کم شش فرآورده از این واکنش به‌دست خواهد آمد که ماهیت یونی

جدول ۱ ΔH° و ΔG° محاسبه‌شده برای تشکیل خوشه‌های یونی B^+M و MH^+M در دمای ۲۹۸ K با سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p)

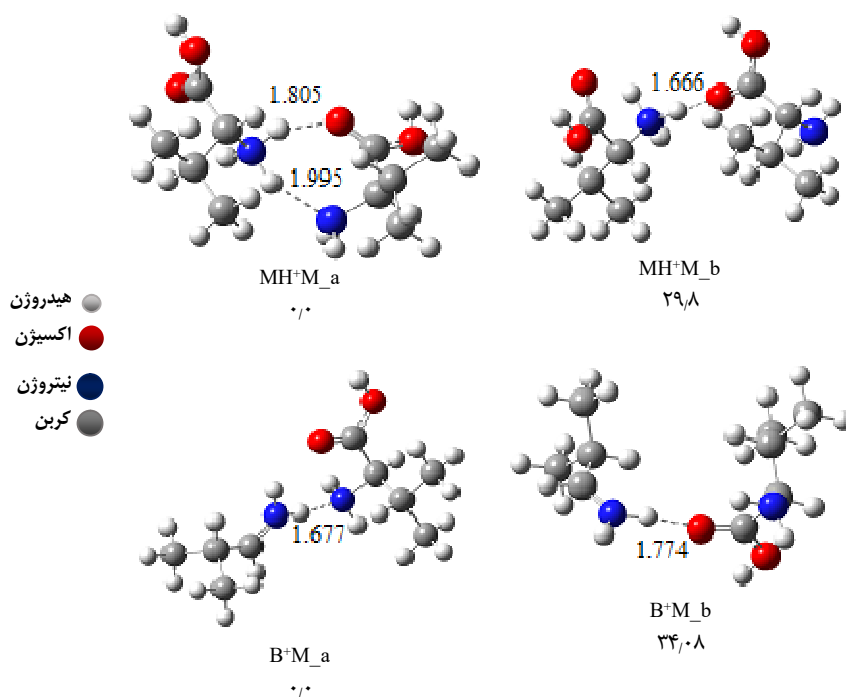
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	واکنش تشکیل خوشه
-۵۵/۱۸	-۱۰۰/۵۴	$MH^+M \rightarrow MH^+M_a$
-۳۳/۹۴	-۷۴/۸۰	$MH^+M \rightarrow MH^+M_b$
-۵۶/۵۳	-۱۰۰/۶۳	$B^+M \rightarrow B^+M_a$
-۳۲/۶۷	-۶۷/۲۷	$B^+M \rightarrow B^+M_b$

نتیجه‌گیری

یونش شیمیایی اسید آمینه والین در تخلیه کرونا از راه برهم‌کنش مولکول‌های والین با یون‌های هیدرونیوم و آمونیم

داشته و قابل شناسایی‌اند. یکی از نشانک‌ها مربوط به والین پروتونه‌شده (MH^+) و یکی دیگر به دوپار با مرز پروتون (MH^+M) نسبت داده شد. سه نشانک مربوط به گونه‌های یونی بودند که در اثر شکست مولکول والین پروتونه‌شده به دست آمدند. نتیجه‌ها نشان داد که یکی از گونه‌های یونی، می‌تواند با حذف H_2O از والین پروتونه‌شده (MH^+-H_2O) به دست آمده باشد. در ادامه با حذف یک مولکول CO ، گونه یونی MH^+ حذف از H_2O-CO به وجود آمد (B^+). حذف یک مولکول NH_3 از تکه یونی B^+ منجر به ایجاد گونه یونی B^+-NH_3 شد. نتیجه مهم به دست آمده، شناسایی یک خوشه یونی است که از افزایش تکه یونی B^+ به یک مولکول خنثی به دست آمد. این گونه یونی تنها در دماهای پایین محفظه شناسایی شد که نشان دهنده تولید کم تکه یونی سازنده آن (B^+) و به عبارتی احتمال کمتر شکسته- شدن MH^+ و حذف H_2O و CO در دمای پایین است.

شکل ۱۳ ساختار بهینه خوشه‌های یونی MH^+M و B^+M در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p) (طول پیوندها بر حسب Å و انرژی‌ها بر حسب kJ mol^{-1})



شکل ۱۳ ساختار بهینه خوشه‌های یونی MH^+M و B^+M در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p) (طول پیوندها بر حسب Å و انرژی‌ها بر حسب kJ mol^{-1})

سپاسگزاری

اجرای این پروژه قدردانی می‌کنند.

نویسندگان از حمایت‌های مالی دانشگاه زنجان در

مراجع

[1] Bramwell CJ, Colgrave ML, Creaser CS, Dennis R. Development and evaluation of a nano-electrospray ionisation source for

atmospheric pressure ion mobility spectrometry. *Analyst*. 2002;127(11):1467-70. doi: 10.1039/b206847h

- [2] Asbury GR, Hill Jr HH. Separation of amino acids by ion mobility spectrometry. *J Chromatogr A*. 2000;902(2):433-7. doi: **10.1016/S0021-9673(00)00799-8**
- [3] O'Donnell RM, Sun X, Harrington PdB. Pharmaceutical applications of ion mobility spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2008;27(1):44-53. doi: **org/10.1016/j.trac.2007.10.014**
- [4] McCooeye MA, Ells B, Barnett DA, Purves RW, Guevremont R. Quantitation of morphine and codeine in human urine using high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS) with mass spectrometric detection. *J Anal Toxicol*. 2001;25(2):81-7. doi: **10.1093/jat/25.2.81**
- [5] Khayamian T, Tabrizchi M, Jafari MT. Quantitative analysis of morphine and noscipine using corona discharge ion mobility spectrometry with ammonia reagent gas. *Talanta*. 2006;69(4):795-9. doi: **10.1016/j.talanta.2005.11.016**
- [6] Weston DJ, Bateman R, Wilson ID, Wood TR, Creaser CS. Direct analysis of pharmaceutical drug formulations using ion mobility spectrometry/quadrupole-time-of-flight mass spectrometry combined with desorption electrospray ionization. *Analytical Chemistry*. 2005;77(23):7572-80. doi: **10.1021/ac051277q**
- [7] Beegle LW, Kanik I, Matz L, Hill HH. Electrospray ionization high-resolution ion mobility spectrometry for the detection of organic compounds, 1. amino acids. *Analytical Chemistry*. 2001;73(13):3028-34. doi: **10.1021/ac001519g**
- [8] Zhang F, Guo S, Zhang M, Zhang Z, Guo Y. Characterizing ion mobility and collision cross section of fatty acids using electrospray ion mobility mass spectrometry. *J Mass Spectrom*. 2015;50(7):906-13. doi: **10.1002/jms.3600**
- [9] Tabrizchi M, Khayamian T, Taj N. Design and optimization of a corona discharge ionization source for ion mobility spectrometry. *Review of Scientific Instruments*. 2000;71(6):2321-8. doi: **10.1063/1.1150618**
- [10] Borsdorf H, Schelhorn H, Flachowsky J, Döring H-R, Stach J. Corona discharge ion mobility spectrometry of aliphatic and aromatic hydrocarbons. *Analytica Chimica Acta*. 2000;403(1):235-42. doi: **org/10.1016/S0003-2670(99)00567-X**
- [11] Sunner J, Nicol G, Kebarle P. Factors determining relative sensitivity of analytes in positive mode atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. 1988;60(13):1300-7. doi: **10.1021/ac00164a012**
- [12] Ewing RG, Eiceman GA, Stone JA. Proton-bound cluster ions in ion mobility spectrometry. *Int J Mass Spectrom Ion Process*. 1999;193(1):57-68. doi: **10.1016/S1387-3806(99)00141-4**
- [13] Valadbeigi Y, Farrokhpour H, Tabrizchi M. Effect of hydration on the kinetics of proton-bound dimer formation: Experimental and theoretical study. *J Phys Chem A*. 2014;118(36):7663-71. doi: **10.1021/jp506140m**
- [14] Maziejuk M, Puton J, Szyposzyńska M, Witkiewicz Z. Fragmentation of molecular ions in differential mobility spectrometry as a method for identification of chemical warfare agents. *Talanta*. 2015;144:1201-6. doi: **10.1016/j.talanta.2015.07.039**
- [15] Amo-González M, Carnicero I, Pérez S, Delgado R, Eiceman GA, Fernández de la Mora G, et al. Ion Mobility Spectrometer-Fragmenter-Ion Mobility Spectrometer Analogue of a Triple Quadrupole for High-Resolution Ion Analysis at Atmospheric Pressure. *Analytical Chemistry*. 2018;90(11):6885-92. doi: **10.1021/acs.analchem.8b01086**
- [16] Bohnhorst A, Kirk AT, Yin Y, Zimmermann S. Ion fragmentation and filtering by alpha function in ion mobility spectrometry for improved compound differentiation. *Analytical Chemistry*. 2019;91(14):8941-7. doi: **10.1021/acs.analchem.9b00810**

- [17] Valadbeigi Y, Ilbeigi V, Michalczuk B, Sabo M, Matejcek S. Effect of basicity and structure on the hydration of protonated molecules, proton-bound dimer and cluster formation: An ion mobility-time of flight mass spectrometry and theoretical study. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*. 2019;30(7):1242-53. doi: [org/10.1007/s13361-019-02180-z](https://doi.org/10.1007/s13361-019-02180-z)
- [18] Tozihi M, Bahrami H, Farajmand B, Tabrizchi M. Ion mobility spectrometry and theoretical study for investigation of thermal decomposition, chemical ionization, and dimer formation of proline. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2020;448:116272. doi: [org/10.1016/j.ijms.2019.116272](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.116272)
- [19] Choi SS, Song MJ, Kim OB, Kim Y. Fragmentation patterns of protonated amino acids formed by atmospheric pressure chemical ionization. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2013;27(1):143-51. doi: [org/10.1002/rcm.6411](https://doi.org/10.1002/rcm.6411)
- [20] Chen H-W, Lai J-H, Zhou Y-F, Huan Y-F, Li J-Q, Xie Z, et al. Instrumentation and characterization of surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2007;35(8):1233-40. doi: [org/10.1016/S1872-2040\(07\)60079-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(07)60079-6)
- [21] Piraud M, Vianey-Saban C, Petritis K, Elfakir C, Steghens J-P, Morla A, et al. ESI-MS/MS analysis of underivatized amino acids: A new tool for the diagnosis of inherited disorders of amino acid metabolism. Fragmentation study of 79 molecules of biological interest in positive and negative ionisation mode. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2003;17(12):1297-311. doi: [10.1002/rcm.1054](https://doi.org/10.1002/rcm.1054)
- [22] Zhang P, Chan W, Ang IL, Wei R, Lam MMT, Lei KMK, et al. Revisiting Fragmentation Reactions of Protonated α -Amino Acids by High-Resolution Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry with Collision-Induced Dissociation. *Scientific Reports*. 2019;9(1):6453. doi: [org/10.1038/s41598-019-42777-8](https://doi.org/10.1038/s41598-019-42777-8)
- [23] Fernandez-Maestre R, Wu C, Hill H. Separation of asparagine, valine and tetraethylammonium ions overlapping in an ion mobility spectrum by clustering with methanol introduced as a modifier into the buffer gas. *Analytical Methods*. 2015;7(3):863-9. doi: [10.1039/c4ay01814a](https://doi.org/10.1039/c4ay01814a)
- [24] Carroll D, Dzidic I, Stillwell R, Horning E. Identification of positive reactant ions observed for nitrogen carrier gas in plasma chromatograph mobility studies. *Analytical Chemistry*. 1975;47(12):1956-9. doi: [org/10.1021/ac60362a029](https://doi.org/10.1021/ac60362a029)
- [25] Tabrizchi M, Rouholahnejad F. Comparing the effect of pressure and temperature on ion mobilities. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005;38(6):857-62. doi: [10.1088/0022-3727/38/6/012](https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/6/012)
- [26] Mason E. Ion mobility: Its role in plasma chromatography. New York: Plenum Press; 1984.
- [27] Wolańska I, Piwowarski K, Budzyńska E, Puton J. Effect of humidity on the mobilities of small ions in ion mobility spectrometry. *Analytical Chemistry*. 2023;95:8505-8511. doi: [org/10.1021/acs.analchem.3c00435](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c00435)
- [28] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*. 1988;37(2):785-9. doi: [org/10.1103/PhysRevB.37.785](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785)
- [29] Gwt MF, Frisch H, Schlegel G, et al. Gaussian 09, Revision A. 01. Wallingford: Gaussian Inc.; 2009.

Chemical ionization of valine amino acid at atmospheric pressure using ion mobility spectrometer equipped with corona discharge ionization source

M. Tozihi^{1,*}, N. Najafloo², H. Bahrami³

1. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
2. M.Sc. Student of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
3. Associate Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Abstract: In this research, chemical ionization of valine amino acid in atmospheric pressure has been investigated through its interaction with hydronium and ammonium ions by using ion mobility spectrometer equipped with corona discharge ionization source. It was found that in the presence of hydronium as reactant ion and ammonium as dopant, the ionization of valine took place through its protonation, fragmentation of protonated molecule, and also formation of adduct ions. At least six ionic species were identified as product. In ion mobility spectrum of valine, two signals were assigned to the protonated valine and its symmetric proton-bound dimer, respectively. Identification of two other signals were conducted by comparison of the ion mobility spectrum of valine and isobutylamine. Using mass-mobility correlation equation based on two standard masses, two other signals were assigned. One of them was attributed to an ionic cluster obtained from the interaction of the ionic fragment with the neutral molecule of valine and the other one was related to a carbocation resulting from the fragmentation of protonated valine through the elimination of water. By the study of time, evolution of product and reactant ions signals and also the change of cell temperature, the proposed origin of the signals was confirmed. Therefore, the identification of ion products without need to couple the ion mobility spectrometer to the mass spectrometer was performed.

Keywords: Valine amino acid, Ion mobility spectrometry, Protonation, Fragmentation, Adduct ions.