

残留性有機汚染物質のレーザーイオン化質量分析に関する研究

松井, 大宜

<https://doi.org/10.15017/1500700>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 松井 大宜

論 文 名 : 残留性有機汚染物質のレーザーイオン化質量分析に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、血液中のダイオキシン類分析に必要な検出感度を持つガスクロマトグラフィー多光子イオン化飛行時間型質量分析法 (GC/MPI/TOF-MS) の開発を目的とした。ダイオキシン類の高効率なイオン化の為、高い尖塔出力を持つ紫外パルスレーザーをイオン化光源に利用した。さらに高効率なイオン化の為、試料分子流とレーザー光を小さな角度で交差させる小角試料導入法を開発した。そして、開発した装置に光電子イオン化を組み合わせ、2つのイオン化法を用いて得られた結果について比較した。

第1章では、序論として残留性有機汚染物質による環境汚染の現状について記述し、これらの分析手法についてまとめると共に、本論文の概要について述べた。

第2章では、GC/MPI/TOF-MSを用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の分析について記述した。イオン化光源として、波長が異なる3つの紫外ピコ秒レーザーと1つの紫外フェムト秒レーザーを使用した。得られた結果から各同属体の検出限界を求めた。その結果、小型のピコ秒 Nd:YAG レーザーの第4/第5高調波のレーザー光が、ノンオルト及びオルト塩素置換 PCBs を効率良くイオン化する事を明らかにした。さらに、このレーザー光に含まれる第5高調波により高塩素化 PCBs が3重項励起状態から効率良くイオン化する事を示した。また、第4/第5高調波のレーザー光を用いて得られた検出限界の値は、大型のフェムト秒レーザーを用いて得られた値と同程度であった。これらの結果より、GC/MPI/TOF-MSを用いた PCBs の分析の為、小型のピコ秒 Nd:YAG レーザーの第4/第5高調波のレーザー光によるイオン化が有効である事を明らかにした。

第3章では、GC/MPI/TOF-MSの実用的な分析への応用の為、金属加工等の工業用に開発された小型の高繰り返し高平均出力ピコ秒 Yb:YAG レーザーの第4高調波によるイオン化について記述した。標準試料として、アメリカ環境保護局 (U. S. EPA) により規制されている多環芳香族炭化水素 (PAHs) とポリ塩化ジベンゾ-*p*-ダイオキシン/フラン (PCDD/Fs) を測定し、得られた結果から各化合物の検出限界を求めた。その結果、8種類の PAHs において 1 fg 以下の検出限界を達成し、本手法が最も高感度なガスクロマトグラフ高分解能質量分析計 (GC/HRMS) より優れた検出感度を持つ事を明らかにした。また、人の血液中のダイオキシン類の毒性への寄与が大きい 2,3,4,7,8-pentaCDF において 6 fg 以下の検出限界を達成した。さらに、本手法を河川水の分析に応用し、U. S. EPA で規制されている 16 種類の PAHs を同定、定量した。

第4章では、イオン化効率のさらなる向上の為、TOF-MS の新たな試料導入法である小角試料導入法を開発し、その結果について述べた。すなわち、導入する試料分子流をレーザー光に対して、5度の角度で交差させた。その結果、ペンタクロロベンゼンの分子イオンの信号強度を従来の斜方試料導入法を用いて得られた結果より2倍増強した。また本手法を GC/MPI/TOF-MS による分析に応用し、ダイオキシン類を測定した。その結果、tetraCDDs と ¹³C-tetraCDFs の信号強度は 2.8

倍、tetraCDD/Fs と octaCDD/F の検出限界は 2.5 倍向上した。第 3 章で求めた 2,3,7,8-tetraCDD の検出限界は 14 fg である為、本手法を用いると 5.6 fg の検出限界を達成できる。血液中のダイオキシン類分析では、10 fg の 2,3,7,8-tetraCDD を 5 より大きい信号ノイズ比 (S/N) で検出できる分析装置が要求される。これは、S/N=3 において 6 fg の検出限界に相当する。したがって、本論文で開発した GC/MPI/TOF-MS により血液中のダイオキシン類分析が可能である事を示した。

第 5 章では、GC/MPI/TOF-MS を用いた網羅分析の結果と電子イオン化を用いて得られた質量スペクトルのデータベースを比較する為、GC/MPI/TOF-MS に光電子イオン化 (PEI) を組み合わせ、その結果について記述した。まず、クロロベンゼンの分子イオンの信号が最大になる様に装置を最適化した。次に、1,4-ジオキサンとフルオロベンゼンを測定し、これらの質量スペクトルの形状がデータベースと高い類似性を示す事を確認した。PEI/TOF-MS を GC と接続し、標準試料として σ -ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼンの混合試料を測定した。また、イオン化光源としてフェムト秒レーザーを用いた GC/MPI/TOF-MS により同様の試料を測定し、これらの結果を比較した。その結果、MPI を用いた手法より 2 桁以上検出感度が低かったが、PEI を用いて GC/TOF-MS 分析が可能である事を確認した。したがって、電子イオン化による質量スペクトルのデータベースとの比較により、GC/MPI/TOF-MS を用いた網羅分析において、簡単な化合物の帰属が可能である事を示した。

第 6 章では、研究の成果を総括した。本論文では、血液中のダイオキシン類分析を可能とする高感度な GC/MPI/TOF-MS を開発した。さらに、電子イオン化を用いて得られる質量スペクトルと高い類似性を示す PEI/TOF-MS を開発し、データベースとの比較による簡単な化合物の帰属を可能にした。したがって、本手法により環境汚染物質の超高感度で実用的な網羅分析が可能である事を明らかにした。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。