九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

ガスクロマトグラフ-質量分析計を用いた無機ガスの定量分析法の設定に関する研究

辻田，明

https://hdl.handle.net/2324/2236298

出版情報：Kyushu University, 2018, 博士（農学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

KYUSHU UNIVERSITY

氏　　名　：辻田　明

論文題名　：ガスクロマトグラフー質量分析計を用いた無機ガスの定量分析法の設定に関する研究

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

無機あるいは低分子ガスには、一酸化窒素やエチレンのように生理作用を示すガスがあるが、その一方でヘリウム（He）や水素（H_2）のように致死性を示すものがある。したがって、ガス動態を把握することは極めて重要となるが、対象ガスを定量的に分析する方法は設定されていないのが現状である。そこで本研究では、最も定量分析が困難とされる無機ガス（He、H_2）を対象として、生体試料での無機ガス定量分析法の設定について検討を行った。

質量数（質量電荷比、*m/z*）による選択的検出を唯一可能とする質量分析計（MS）を無機ガス検出端として、ガスクロマトグラフ（GC）法による He および H_2 定量法の構築を試みた。まず、He を高感度検出するための GC 分析条件の検討を行った。He 分析カラムとしてモレキュラーシーブ系キャピラリーカラムを用い、これを 2 連結させたダブルカラムシステムを採用した。キャリアガスとしては、イオン化断面積が最も小さい H_2 が最適であった（線速度 : 36 cm/s、スプリット注入法）。本条件によって、電子衝撃イオン化法による選択的 MS 検出（SIM-MS、*m/z* 4）によって He を 4 分以内に検出することが可能となった（理論段数：7,976）。次いで、He 定量のための GC-SIM-MS 分析として、内標準法の適用を図った。本研究では、大気中に一定濃度存在する Ne に着目し、試料ガスを空気希釈することによって内標準物質（ガス）を定濃度添加可能な内標準添加法を採用した。なお、本 GC-SIM-MS 法において He 検出強度に匹敵する MS 検出強度を示した ^{21}Ne（天然存在量：0.049 ppm in air）を He 定量のための内標準ガスとした。各種濃度の He（10–1000 ppm）検出強度に対する ^{21}Ne の MS 検出強度の比をプロットしたところ、He 濃度に対して極めて良好な直線関係（r = 0.9999）と高い再現性（相対標準偏差：4.6%）が得られた。また、本法による He 検出の検出限界（LOD）は 1.8 ppm、定量限界（LOQ）は 6.0 ppm であった。He 濃度を 100 ppm あるいは 500 ppm となるように調製したヒト血液を真空採血管で採取し、ヘッドスペースガスを ^{21}Ne-GC-SIM-MS 分析したところ、いずれの血液においても日内および日間の繰り返し精度は相対標準偏差として 5% 以下であり、生体試料に対しても十分に適用可能であることが判明した。本法ならびに真空採血管を用いる内標準ガス添加法は前処理を必要とせず、また血液量や採血管の真空度に依存しないことから、高感度かつ簡便な He 定量法であると考えられた。

次いで、無機ガスとして H_2 を対象とする GC-SIM-MS 法に基づく分析法の設定を行った。H_2 ガス（*m/z* 2）を選択的にカラム保持させるために、キャピラリーカラムについて検討を行った。カラムとして、無極性キャピラリーカラム、PLOT 系キャピラリーカラム、モレキュラーシーブ系キャピラリーカラムを用いて GC-MS 分析したところ、モレキュラーシーブ系キャピラリーカラムを用いた場合に良好なカラム保持が認められた（保持時間：3.3 分）。最終的に、ダブルカラムシステムによる GC-SIM-MS 分析によって高い理論段数（12,274）と低いテーリング係数（3.2）を得ることができた（キャリアガス：He、線流速：36 cm/s、5 : 1 スプリット注入法）。さらに、He 分析の場合と同様に、Ne を内標準ガスとして GC-SIM-MS による H_2 の定量分析法の設定を図った。なお、本 GC-SIM-MS 法において H_2 検出強度に匹敵する MS 検出強度を示した ^{22}Ne（天然存在量 : 1.68 ppm in

air）を H_2 定量のための内標準ガスとした。空気希釈した H_2 標準ガス（5–1000 ppm）を用いて $H_2/^{22}Ne$ 比による検量線を作成したところ、良好な直線関係（r = 0.9992）と高い再現性（相対標準偏差：4.5%）、ならびに高い検出性が得られた（LOD：1.7 ppm、LOQ：5.8 ppm）。ヒト血液を対象とした ^{22}Ne-GC-SIM-MS 分析においても日内および日間の繰り返し精度は、いずれも相対標準偏差として4.7%以下であった。

以上、本研究によって無機ガスを高選択かつ高感度に定量可能な GC-SIM-MS 分析法を構築することができた。空気中に一定量存在する Ne の安定同位体（^{21}Ne、^{22}Ne）を内標準ガスとする無機ガス定量法は本研究が初めてであり、血液などの生体試料に対しても前処理することなく適用可能であった。また、新たに構築した Ne-GC-SIM-MS 法は、ガスや生体試料の種類に依存しないことから、簡便かつ迅速に無機および低分子ガスを定量可能と考えられ、食科学分野だけでなく、法医科学、生化学、環境科学など、多方面での活用が大いに期待される。