

超臨界流体クロマトグラフィー質量分析におけるイオン化機構の解析

藤戸（井上），由佳

<https://hdl.handle.net/2324/7157293>

出版情報：Kyushu University, 2023, 博士（理学），課程博士
バージョン：
権利関係：

氏 名	藤戸 (井上) 由佳			
論 文 名	超臨界流体クロマトグラフィー質量分析におけるイオン化機構の解析			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	久保田 浩行
	副 査	九州大学	教授	神田 大輔
	副 査	慶応義塾大学	准教授	平山 明由

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、SFC/MS 分析において MS 検出のための最適条件を設定するうえで必要とされる指標を示すことを目的に、SFC/MS で ESI をイオン化に用いた際のイオン化メカニズムの解析に取り組んだものである。

イオン化の過程において、CO₂ がメタノールと反応した際にメトキシルカルボン酸が生成する可能性を検証するため、移動相バックグラウンドのマスペクトルを観察した。その結果、CO₂ とメタノールを混和した際に、メトキシルカルボン酸イオンに相当する m/z 75 のイオンが負イオンモードで検出されることを確認した。メトキシルカルボン酸が MS 感度に与える影響を調べるため、酸性から塩基性の性質を持つ 5 種のテスト化合物（安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、ベンズアミド、アニリン）を用いて、メタノールに対する CO₂ 比率が変化した際の MS 感度変化を確認した。その結果、正イオンモードでは CO₂ 比率が高まるに従っていずれの化合物においても感度上昇が見られたが、負イオンモードでは CO₂ 存在下で大幅な感度低下が起こることを確認し、メトキシルカルボン酸が陽イオン検出ではプロトン供与体として作用する反面、陰イオン検出ではマトリクス阻害をもたらすことを系統的に示した。

続いて、移動相への塩添加によって、メトキシルカルボン酸による負イオンモードでの感度低下が抑制できるかどうかについて検証を行った。その結果、移動相への塩添加は、塩由来の陽・陰イオンの生成によって新たなイオン化阻害が生じ、結果的に正・負両イオンモードで MS 検出感度が低下する結果となった。これより、SFC/MS で MS 検出感度を最大化するには、添加剤を含まない移動相 (CO₂ とメタノール) を用いることが最適であると結論付けた。また、基礎実験で得られた分析条件最適化に関する知見が実際のアプリケーションに応用可能かどうかを確認するため、塩添加あり・なしの 5 種類の移動相条件で農薬の一斉分析を行い、各条件下での化合物の感度変化を確認した。基礎実験の結果と同様に、全体的に塩濃度が低い条件ほど良好な感度を示す化合物が多い傾向が見られたが、カラムへの吸着性が高い化合物や、分析対象物が塩由来の陽イオンアダクト型で検出される化合物では、塩添加が必要とされることが分かった。

以上の結果は、SFC/MS においてイオン化の過程で起こっている現象に基づいて MS 検出に最適な分析条件を導き出すことを可能とし、移動相条件のファーストチョイスを示すものである。これまで試行錯誤が必要とされた SFC/MS の分析条件最適化の難易度を下げ、SFC のアプリケーション開発の促進や、より幅広い産業分野への技術応用に寄与するものである。また、本研究内容は、申請者を筆頭著者とする論文として国際学術誌に発表している。

以上、本研究は博士 (理学) の学位を得る資格を有するものと認める。