

平成16年 3月 26日

機能材料工学専攻	
申請者氏名	落合伸夫

紹介教官氏名	神野清勝
--------	------

論文要旨(博士)

論文題目	Study on GC-MS Analysis of Ultra-trace Level compounds in Gaseous and Aqueous Samples (気体および水系試料中の超微量成分のGC-MS分析法に関する研究)
------	---

ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC-MS) は、GCによる高分離能とMSによる高感度、選択的検出能力、定性能力を併せ持つことから、環境、バイオメディカル、法医学、石油化学、食品、香料といった様々な分野において幅広く使用されている。これら分野の試料において、多くの夾雑成分とともに存在する微量成分を分析しなくてはならない。そのため、GC-MS分析においては、抽出、精製、濃縮、誘導体化などの試料前処理が不可欠であり、これらの操作は分析の定性、定量的結果に影響を与える。しかし、液-液抽出、濾過、カラムクロマトグラフィー、溶媒留去など従来の試料前処理操作は煩雑で、多大な時間と労力を要する。また、通常GC-MSでは前処理された試料のごく一部(1 μ l程度)のみを分析系に導入するため、従来の前処理操作のみでは感度が不十分な場合が多い。それゆえ、簡便かつ迅速で、より高感度なGC-MS分析を実現する試料前処理技術の開発が常に望まれている。このような背景から、前処理プロセスのスケールをミニチュア化し、抽出した全量をGC-MSに導入できる手法として、Solid Phase Microextraction (SPME) や Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) が主に水系試料の前処理法として開発されてきている。SPMEではGC-MSへの導入は、通常のGC注入口における加熱脱着法が用いられ、SBSEでは加熱脱着装置とクライオフォーカス部が用いられる。そのため、これらの手法は脱着溶媒を一切使用しない。一方、気体試料においては、溶媒を使用せずGC-MSへの試料全量導入を可能にする手法として加熱脱着法やキャニスター法が開発されている。これらの手法では自動化(または半自動化)が可能で、試料前処理とGC-MS分析とを on-line で結合できることが多い。そのため、分析結果における個人差を小さくし、かつ省力化も実現できる。キャニスター法は、簡便な操作、一つの試料から複数回の分析、超揮発性有機化合物 (Very Volatile Organic Compounds; VVOCs) にも対応可能、など気体試料中のVOCs分析に対し様々な利点を有する。しかし、従来のSUMMAキャニスター中における極性VOCsの回収率と保存性の問題、さらに試料濃縮時に用いる水分除去方式による制限から、キャニスター法は主に非極性VOCsの分析に使用されてきた。近年、キャニスター内面の不活性化処理としてフューズドシリカをコーティングしたデバイス (fused-silica-lined; FSL) が開発され、また、試料由来の水分と二酸化炭素を極力除去し、なおかつ非極性VOCsと極性VOCsの一斉分析を可能にする濃縮法として three-stage preconcentration method が開発された。FSLキャニスターとthree-stage preconcentration method の極性VOCsへの適用が注目されているが、詳細な検討はなされていない。SPMEは水系試料における簡便な前処理法として広く普及しているが、固定相の体積が小さいことから (polydimethylsiloxane (PDMS) 液相で約 0.5 μ l程度)、試料負荷量および濃縮効率に制限がある。1999年にSPMEをベースとし、24-100 μ lのPDMSをコーティングしたStir barを用いるSBSEが開発された。SBSEは抽出の原理や、簡便さ、溶媒を使用しない、少ない試料量しか必要としない、など、SPMEと同様の利点を有するが、濃縮率は100倍以上も大きい。しかし、SBSEは比較的新しい手法のため、SPMEと比較すると、その応用例はまだ少ない。

本研究では、FSLキャニスターおよび three-stage preconcentration methodとGC-MSを組み合わせた手法による気体中の非極性、極性VOCsの一斉分析法開発、および、SBSE-加熱脱着とGC-MSを組み合わせた手法による水系試料中の微量成分の分析法開発を行った。第1章では、GC-MS、GC-MS分析における気体、水系試料の前処理の概略および本研究の目的を述べる。第2章では、キャニスター法、SBSEについて述べる。第3章から第5章では、FSLキャニスターとthree-stage preconcentration methodを用いたキャニスター法による環境大気、呼気中のVOCsの分析法について記述する。第3章では、極性成分を含んだVOCs一斉分析のためのthree-stage preconcentration methodの最適化、FSLおよびSUMMAキャニスター中における極性成分を含むVOCsの湿度による回収率および保存安定性を検討した結果を述べる。第4章では、まず環境大気中の低濃度VOCs (vinyl chloride, 1,3-butadiene, acrylonitrile, 1,2-dichloroethane, chloroform など) と共存成分(対象成分を含む)の完全分離を達成するためにGC条件を最適化し、低流量 (0.5 ml min^{-1}) 維持可能な機械式マスフローコントローラーとFSL Canisterを組み合わせた手法の検討結果を述べる。第5章では、高湿度(相対湿度 $>95\%$)かつ、高濃度の二酸化炭素(約 3.8%)を含む呼気中の揮発性硫黄化合物(Volatile sulfur compounds; VSCs)の分析にキャニスター法を適用し、VSCsの検出が可能であったことを述べる。第6章から第8章では、SBSE、加熱脱着とGC-MSを組み合わせた手法による水系試料中の微量成分の分析法について記述する。第6章では、飲料水中において極めて低い臭気閾値を持つ2-methylisoborneol (MIB)、geosminおよび2,4,6-trichloroanisole (TCA)の分析にSBSEを適用し、抽出条件の最適化を行った結果、従来の溶媒を使用しない手法であるSPMEやStatic headspace (SHS)と比べて約10倍高い感度を得たこと、 $0.025 - 0.18 \text{ ng l}^{-1}$ の検出が可能であったことを述べる。第7章では、ビール中の劣化臭として低い臭気閾値を持つカルボニル化合物 (*trans*-2-octenal, *trans*-2-nonenal, *trans, cis*-2,6-nonadienal, *trans, trans*-2,4-decadienal)の分析に誘導体化を組み合わせたSBSEを適用し、*o*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine (PFBHA)による誘導体化および抽出条件を検討した結果、多様な夾雑成分が多く含まれるビール中において $0.024 - 0.036 \text{ ng ml}^{-1}$ の検出が可能であったことを述べる。第8章では、食品中の保存料である sorbic acid, benzoic acid, *p*-hydroxybenzoic acid ethyl, isopropyl, propyl, isobutyl, and butyl esters (paraben)の分析にSBSEを適用し、共存成分の影響と抽出条件を検討した結果、試料の1000倍希釈と内標準法により共存成分の影響を排除し、 $0.017 - 3.7 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ の検出が可能であったことを述べる。最後に第9章では、本論文の結論を述べる。