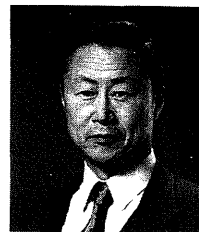


学会賞

土屋正彦氏 (横浜国立大学, 名誉教授)



〔業績〕 液体イオン化質量分析法の開発とその応用

土屋正彦氏は1958年東京大学化学系大学院(応用化学専攻)を修了,工学博士の学位を授与され,助手,講師を経て1970年東京大学工学部助教授,1987年横浜国立大学教授(東京大学教授併任~1988)となり,本年3月定年退官された。その間ほぼ一貫して質量分析法による有機化合物の構造解析のための新しいイオン化法の開発研究を続けており,特に1978年に発表した液体イオン化法はソフトなイオン化法の一つとして極めてユニークで有用な方法と認められる。その業績は要約すれば以下のとおりである。

低エネルギー電子衝撃法による質量スペクトルの研究により,内部エネルギーとフラグメンテーションの相関,特に転位反応に及ぼす影響を調べ,この関係を明らかにするために,中性フラグメントを検出するための二重ビーム型質量分析計を開発し,プロパンのイオン化の際に水素の転位が起こってメタンが生成することを明らかにした。この装置によって,過剰運動エネルギーをもつイオンならびに長寿命の励起アルゴン Ar^* が存在することも見いだした。その後この Ar^* を利用すれば大気圧中で液体試料をイオン化できることに着想し,新しいイオン化法すなわち液体イオン化法(LI)の開発を開始した(1978)。LIは大気圧中で液体試料をイオン化することができる極めてソフトなイオン化法であり,種々のマトリックスや試薬(CIにおける試薬ガスに類似,付加イオンを生成する)を使いわけることにより,難揮発性化合物に対しても,低極性,あるいは難溶性化合物にたいしても適用でき,分子量の確認が容易である。また試料を昇温しながら測定できるので,生体試料や環境試料のような混合物を前処理なしでもある程度分析ができる。またオリゴマーなど溶媒に溶けないような化合物でも液体アルカンとよく混合すれば測定でき,無極性の化合物の測定も可能であり,有機金属化合物や過酸化化合物など,他のイオン化法では分子量を知ることができない化合物でも分子量を知ることができる。LI法は大気圧イオン化法の一つでFABやFDとも類似のところがあるので,ソフトなイオン化の機構に関する知見を得るのにも役立つ。さらに,水や酒などのクラスターの測定に関しては,他のどの分析方法よりも液体に近い情報が得られ,水クラスターの測定のためにLI専用の質量分析計が製品化された(1996)。また,水溶液中の有機化合物の反応生成物を分析することも可能で,有機化学反応の研究にも有用と考えられる。以上のように同氏の研究は,質量分析の進歩に大きな貢献を果たし,国際的にも高く評価されており,日本質量分析学会賞に値するものと認められた。

同氏は日本質量分析学会の発足初期より会員となり,学会ではほぼ毎年研究発表を行い,1969年からは委員としても活躍,1977~1991年の14年間にわたって編集委員長を務め,この間「質量分析サーキュラー」の発行や年4回の会誌発行を6回に増やすなど学会活動の充実を図り,1991~1993年には会長を務め,学会の発展に寄与している。

主要文献リスト

- 1) 土屋正彦, 松比良伸也, 石堂 怜, 質量分析による分子構造の推定—低エネルギー電子衝撃法について。質量分析, 13, 107-114 (1965)。
- 2) M. Tsuchiya, F. J. Preston, H. Eguchi, and H. J. Svec, Recent Developments in Mass Spectroscopy. Study on Dissociation Process by Double Electron Beam Instrument, pp. 837-843 (1970)。
- 3) 土屋正彦, 桜井 雅, 丸山定男, H. J. Svec, 二重ビーム型質量分析計による励起アルゴンの研究。質量分析, 19, 217-224 (1971)。
- 4) M. Tsuchiya and K. Tamura, Study of Ions with Excess Kinetic Energy III. Mass Spectra of Excess-

- kinetic-energy Ions of Aliphatic Amines. *Org. Mass Spectrom.*, **11**, 1281-1289 (1976).
- 5) 土屋正彦, 平良哲二, 有機化合物の新しいイオン化法—ベニング効果, 化学イオン化を利用する大気圧・液体イオン化法. *質量分析*, **26**, 333-342 (1978).
 - 6) M. Tsuchiya and T. Taira, A New Method of Ionization for Organic Compounds in the Liquid Phase under Atmospheric Pressure. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **34**, 351-359 (1980).
 - 7) 土屋正彦, 桑原裕史, 液体イオン化質量分析計によるクラスターの測定. *質量分析*, **30**, 305-312 (1982).
 - 8) H. Kuwabara and M. Tsuchiya, Liquid Ionization Mass Spectrometry of Involatile Organic Compounds: Use of a Needle Electrode and Matrix. *Mass Spectroscopy (Japan)*, **30**, 313-318 (1982).
 - 9) M. Tsuchiya and H. Kuwabara, Liquid Ionization Mass Spectrometry of Nonvolatile Organic Compounds. *Anal. Chem.*, **56**, 14-19 (1984).
 - 10) M. Tsuchiya, H. Kuwabara, and K. Musha, Liquid Ionization Mass Spectrometry of Organometallic Compounds Used as Lubricating Oil Additives. *Anal. Chem.*, **58**, 695-699 (1986).
 - 11) H. Kuwabara, I. Viden, M. Tsuchiya, J. Sugatani, and K. Saito, Liquid Ionization Mass Spectrometry of Phospholipids. *J. Biochem.*, **100**, 477 (1986).
 - 12) Y. Niki and M. Tsuchiya, Discrimination of Isomers by Liquid Ionization Mass Spectrometry with Techniques of Collisional Activation and Adduct Ion Formation. *Org. Mass Spectrom.*, **22**, 157-161 (1987).
 - 13) K. Ohtsuka, T. Mizuno, K. Azuma, and M. Tsuchiya, An Interface for Liquid Chromatograph/Liquid Ionization Mass Spectrometer. *Anal. Sci.*, **4**, 467-472 (1988).
 - 14) M. Tsuchiya, E. Aoki, and H. Kuwabara, Clusters of Water under Atmospheric Pressure Studied by Field Ionization and Liquid Ionization Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **90**, 55-70 (1989).
 - 15) Y. Yokoyama, M. Hashimoto, M. Tsuchiya, and R. Yabe, Phospholipids in Middle Ear Effusion and Serum Analysed by Liquid Ionization Mass Spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **111**, 263-272 (1991).
 - 16) Y. Yokoyama, M. Aragaki, H. Sato, and M. Tsuchiya, Determination of Sweat Constituents by Liquid Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **246**, 405-411 (1991).
 - 17) 土屋正彦, 手島志帆, 金子竹男, 平野恒夫, 液体イオン化質量分析法によるモノカルボン酸-水二成分系クラスターの研究. *日化*, **1993**, 687-693.
 - 18) Y. Mochida, Y. Yokoyama, T. Kawai, S. Nakamura, and M. Tsuchiya, Liquid Ionization Mass Spectrometry of Methyl Hydroperoxyoleates and Their Related Compounds. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **42**, 207-215 (1994).
 - 19) M. Tsuchiya, "Advances in Mass Spectrometry", Vol. 13, Atmospheric Pressure Ion Sources, Physicochemical and Analytical Applications. pp. 333-346 (John Wiley, 1995).
 - 20) Y. Yokoyama, N. Ohmori, and M. Tsuchiya, Rapid Profiling of Urinary Organic Acids due to Inherited Metabolic Disorders by Liquid Ionization Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **43**, 189-201 (1995).
 - 21) 土屋正彦, ソフトなイオン化法 (1) ソフトなイオン化の原理と液体イオン化法. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **43**, 373-391 (1995).
 - 22) M. Tsuchiya, Y. Li, J. Shirasaka, and T. Kaneko, Water-Ethanol Clusters at the Liquid Surface under Atmospheric Pressure Observed by Liquid Ionization Mass Spectrometry. *Chem. Lett.*, **1996**, 229-230.
 - 23) 斎藤 純, 金子竹男, 楊 培明, 丹羽吉男, 土屋正彦, 液体イオン化質量分析法によるポリオキシメチレングリコール水溶液とアルコールの反応の解析. *分析化学*, **45**, 611-617 (1997).
 - 24) Y. Yokoyama, Y. Mochida, T. Kawai, S. Nakamura, and M. Tsuchiya, Effects of Additives to Methyl

- Hydroperoxides on the Formation of Protonated Molecules and/or Molecular Adduct Ions in Liquid Ionization Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **44**, 483-491 (1996).
- 25) Y. Li, T. Kaneko, Y. Mochida, S. Nakamura, and M. Tsuchiya, Characterization of Oligomers by Liquid Ionization Mass Spectrometry-Photo Polymerization of *p*-Phenylene Diacrylic Acid Diethyl Ester Crystal. *Anal. Sci.*, **13**, 273-278 (1997).