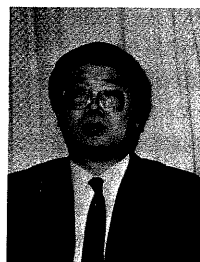


奨 励 賞

代 島 茂 樹 氏 (成蹊大学工学部助手, 工学博士)

〔業績〕 化学イオン化—GC/MS法の高機能化とその応用



代島茂樹氏は成蹊大学工学部を卒業後、東京大学大学院工学系研究科(工業化学専攻)の修士課程を終了して、母校の成蹊大学工学部工業化学科分析化学教室の助手として、飯田芳男教授の下で一貫して質量分析の仕事にたずさわってきた。

GC/MS法は有機物微量分析には不可欠の手段であるが、なかでも化学イオン化法が感度、選択性、同定能力(特に異性体レベル)で優れた方法といえる。代島氏の研究はGC/MS法における化学イオン化法の長所を徹底的に追求したことである。すなわち、正イオンCI法ではメタンの有効に利用にとどまらず、メタンとイソブタンとの併用、メタンとメタン—水、アルコール混合系を併用した液体試薬ガスの適用を行なったこと、あるいは負イオンCIの利用、放電イオン化による酸化性試薬ガスの利用などについて基礎的研究を行い、GC/MS法の高機能化をはかった。さらにこれらを環境汚染成分や血液中の代謝産物の測定に適用し優れた成果をあげている。以下に同氏の研究概要を紹介する。

1. 正イオンCI法(PCI法)の検討とその応用

ポリ塩化ビフェニル(PCBs)、多環芳香族炭化水素(PAHs)、アルキルベンゼンなどをメタンによるCIスペクトルの検討から、PCBsでは塩素数と同族体間の差、PAHsではイオン化エネルギーと分子イオン生成量との相関、アルキルベンゼンでは置換アルキル基の種類と異性体間の差などを明らかにした。その中でイオン源温度、圧力等の最適化を行い、同定・定量のための基礎データを集め、環境中の塩素数別同定・定量、ガソリンや灯油中のアルキルベンゼン類の選択的検出と同定など従来困難であった系の測定を可能にした。PAHsやアルキルベンゼンではイソブタンでも検討し、メタンを含めた異性体判別法を確立した。また、有機溶媒や水などをマイクロHPLCのポンプによりイオン源に直接導入し、これにメタンを同時に送入して効率的なプロトドナーの生成とイオン源圧力の安定剤となり得ることを見出し、液体試薬ガスをGC/MS法に利用できるようにした。複数の試薬ガスによるCIスペクトルの測定を簡単化し、分子量や分子構造の推定が容易になった。メタンと水/メタン混合系を併用して、GC分離なしにガソリンや排ガス中の炭化水素をアルカン、アルケン、シクロアルカン、アルキルベンゼンのタイプ別、炭素数別に直接迅速定量が可能で、分子構造推定や異性体識別ができること、重水/メタン系を用いれば活性水量の標定が容易にできることをみいだした。

2. 負イオン法(NCI)の検討とその応用

メタン存在下における試料分子の熱電子捕獲反応について、ハロゲン化合物を中心に基礎的検討を行なった。有機塩素系農薬類、ハロゲン化炭化水素、ニトロアレーンなどのNCIスペクトルとPCIスペクトルとを比較し、NCI法では化合物によって特異なイオンが生成することがわかった。PAHsではMH⁻が生成することをはじめてみつけ、その生成機構を明らかにするとともに、環境中の代表的発がん物質であるベンゾ(a)ピレンを、GCでは完全分離が困難なベンゾ(e)ピレンの共存下で迅速に定量できるようにした。また、ハロゲン化合物イオンを用いた選択的検出によって飲料水のトリハロメタンなど7種のハロゲン化炭化水素の定量、特徴的イオンを用いた環境中の13種の有機塩素系農薬の定量など電子親和性の高い化合物では多くの場合pg—

サブpgの高感度・高選択的検出が可能であることを示した。イオン-分子反応を用いるNCI法では一連の塩化アルキル/メタン系による塩化物イオン、タウンゼント放電を利用した酸素試薬ガスによる O^- 、 O_2^- などが関与する反応等の検討を行い、新たな反応イオン系による測定を可能にした。また一連の生体成分に対し、ペンタフルオロベンジルプロマイドなどを用いて含フッ素誘導体にすればfg-サブpgレベルの超高感度・高選択的測定が可能であることを明らかにし、極微量の重水素標識体を用いたフェニルアラニンの代謝回転の解釈など代謝異常の研究に有力な手法を確立した。

代島茂樹氏の研究は、化学イオン化法を用いた分析、特に、これによる識別法の確立が中心となっており、効率のよい分析ができるように工夫をこらしているのが注目される。CI法の有効性を最大限に活用してGC/MS法の高機能化を図った。CI法を中心とした質量分析法の発展に貢献し、日本質量分析学会奨励賞に値するものと認められる。

主要文献リスト

- 1) 飯田芳男・代島茂樹・柏木武：「化学イオン化質量分析法によるPCBの定量」, 分析化学, **32**, 80(1983).
- 2) 代島茂樹・飯田芳男：「多環芳香族炭化水素類の化学イオン化質量スペクトル(1)―陽イオン―」, 日本化学誌, **1983**, 531(1983).
- 3) 代島茂樹・飯田芳男：「化学イオン化質量分析法による C_9H_{10} 、 C_9H_{12} アルキルベンゼン異性体の判別と同定」, 質量分析, **28**, 269(1980).
- 4) 代島茂樹・飯田芳男：「化学イオン化マススペクトロメトリーによる $C_{10}H_{14}$ アルキルベンゼン異性体の分類と判別・同定」, 質量分析, **30**, 61(1982).
- 5) 代島茂樹・飯田芳男：「 $C_{11}H_{16}$ ~ $C_{25}H_{44}$ アルキルベンゼンの化学イオン化マススペクトル」, 質量分析, **30**, 249(1982).
- 6) 代島茂樹・飯田芳男：「有機極微量成分分析のための化学イオン化質量分析法の測定条件の検討」, 分析化学, **33**, 218(1984).
- 7) 代島茂樹・飯田芳男：「化学イオン化質量分析法によるアルキルベンゼン類の選択的検出と同定」, 質量分析, **31**, 73(1983).
- 8) 代島茂樹・飯田芳男：「溶媒-メタン混合試薬ガスを用いる化学イオン化質量分析法の基礎的検討」, 質量分析, **29**, 277(1981).
- 9) 代島茂樹・飯田芳男・柏木武：「化学イオン化質量分析法による炭化水素のタイプ分析」, 分析化学, **32**, 318(1983).
- 10) S. Daishima, Y. Iida: "Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry of Some Halogenated Compounds" Anal. Chim. Acta (submitted)
- 11) Y. Iida, S. Daishima: "Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons" Chem. Lett., **1983**, 273(1983).
- 12) 代島茂樹・飯田芳男・梶木俊夫：「有機塩素系農薬類の負イオン化学イオン化質量スペクトル」, 日本化学会誌, **1984**, 739(1984).
- 13) 代島茂樹・飯田芳男・梶木俊夫：「負イオン化学イオン化を用いるガスクロマトグラフ質量分析法による飲料水中のハロゲン化炭化水素類の定量」, 日本化学会誌, **1984**, 1146(1984).
- 14) 代島茂樹・飯田芳男・柴田明宏・松下秀鶴・古谷圭一：「ニトロアレーンの負イオン化学イオン化質量スペクトル」, 日本化学会誌, **1984**, 745(1984).
- 15) 代島茂樹・飯田芳男・柴田明宏・古谷圭一：「負イオン化学イオン化を用いるガスクロマトグラフ質量分析法によるベンゾ [a] ピレンの迅速定量」, 分析化学, **32**, 761(1983).

- 16) 代島茂樹・飯田芳男・梶木俊夫：「負イオン化学イオン化を利用したガスクロマトグラフ質量分析法による有機塩素系農薬類の定量」, 日本化学会誌, **1983**, 1271(1983).
- 17) 代島茂樹・飯田芳男・石森俊宏：「塩化アルキル/メタン混合系試薬ガスを用いる負イオン化学イオン化法の基礎的検討」, 質量分析, **33**, 343(1985).
- 18) 代島茂樹・飯田芳男・浜田繁範：「タウンゼント放電を利用する化学イオン化質量分析法における試薬ガスの基礎的検討」日本化学会誌, **1987**, 1685(1987).
- 19) T. Hayasi, H. Naruse, Y. Iida, S. Daishima: "Effective Derivatization of Phenylalanine, Tyrosine and Related Compounds in Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry" *Mass Spectroscopy*, **31**, 205(1983).
- 20) T. Hayashi, H. Naruse, S. Kamada, Y. Iida, S. Daishima, M. Kuzuya, T. Okuda: "Effective Derivatization of Indole Compounds in Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry" *Mass Spectroscopy*, **31**, 289(1983).