

氏 名	藤 井 敏 博 ふじ い とし ひろ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 591 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	A Study on the Trace Analysis of Organics in Water Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC—MS法による水中微量有機化合物の分析に関する基礎的研究)

論文調査委員 (主査) 教 授 恩 地 勝 教 授 藤永太一郎 教 授 重松 恒信

論 文 内 容 の 要 旨

申請者の論文における研究は、検水の直接導入 GC—MS 法（ガスクロマトグラフィー質量分析法）に初めてイオン計数法およびマスフラグメントグラフィーを導入して、検水中の極微量有機ハロゲン化合物の超高感度定性定量分析に成功したものである。

実験はガスクロマトグラフィー 4 重極質量分析計 (GC — QMS) にイオン計数装置を組み合わせ、シングルイオン検出法を用いて、直接導入による検水中の有機ハロゲン化合物、 CHCl_3 , CCl_4 , CHCl_2Br の分析に関する基礎的研究を行っている。定性は各化合物の保持時間、特異イオンの検出、特異イオンに含まれる塩素から生成されるクラスターイオンの比の測定により行ない、定量はシングルイオンクロマトグラムのカウント数によっている。検出感度、精度、検量特性は試料の標準水溶液を用いて検討し、確度は水に既知量の CHCl_3 をスパイクした試料の測定によって検討した結果、前記のすべての有機ハロゲン化合物に対し、検出感度として $2\text{ }\mu\text{g}/1$ (2 ppb) が得られ、従来の直流法に比較して 5～10 倍という好結果を得ている。また精度としては濃度 5 ppb の CHCl_3 水溶液に対し変動係数 3.5 % を得た。従来の分離、濃縮過程を含む分析法では前処理過程毎に誤差が生じるので、この様な高精度の結果は得られていない。さらに、申請者は検水の直接導入 GC — MS 法に、高感度で特異的な検出法であるマスフラグメントグラフィーを用い、あわせて $100\mu\text{l}$ という多量の検水の直接導入による検出感度の向上を検討している。このためにイオンの多重検出器を GC — QMS 系に設置するとともに、多量の検水導入に適した GC のプレカラム用液相について基礎的研究を行い、diglycerol がこの目的に対して最適であることを初めて見出している。この diglycerol をプレカラム液相として用いることにより、検水を多量導入しても分離能が悪化せず、また水に対して極端に長い保持時間が得られるため、多くの有機化合物を主成分である水の前に溶出できるという良好な特性を得て、初めて多量の検水の直接導入 GC — MS 法による痕跡有機ハロゲン化合物の分析に成功している。この様な新しい分析システムにより水中の 11 種の有機ハロゲン化合物 (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CHBr_3 , CCl_4 ,

$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, CH_3CCl_3 , $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_3$) の定性定量に関する研究を実施し、定性は、各化合物の保持時間、特異イオンの検出、特異イオンに含まれる塩素、臭素から生成されるクラスターイオンのマスフラグメントグラムのピーク高さの比を測定することにより行い、定量にはピーク面積を用いている。検討した上記すべての化合物に対し 0.1~0.8 ppb の検出感度 (S/N 比 ≥ 3 を与える ppb 濃度) が得られ、定量も ppb レベル以下の濃度に於て可能であることを示した。この結果は、従来の分離、濃縮過程を含む分析法に比較して申請者の新手段が検出感度、確度、精度、操作性、迅速性などの点で優れていることを示すものである。

参考論文その 1 は、 ^{63}Ni を線源とした電子捕獲型検出器を用いる血清中の胆汁酸の高感度分析法に関するもの、その 2 は試作した 4 重極質量分析計の感度と分解能に関する考察、その 3 はガスクロマトグラフ 4 重極質量分析計用の新方式の全イオンモニターの試作と高感度分析に関するもの、その 4 はフ列ムフォトメトリック検出器を装置した GC — QMS によるガソリン中の脂肪族硫黄化合物の新定性分析法に関するもの、その 5 は全有機炭素分析計と GC — QMS との結合による水中の有機体炭素の安定同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) の高精度分析法に関するもの、その 6 はイオン計数法を初めて GC — MS の分野に導入し極微量分析のための GC — MS 法を確立したもので主論文の先駆をなすものである。

論文審査の結果の要旨

水圏に存在する有機化合物の種類と濃度とを知ることは、有機地球化学の分野における基本的な要請であるが、一方環境科学の分野においても、水圏の環境汚染の進行とともに、水中の微量有機化合物の分析の必要性が増大している。たとえば、水道水中には低濃度ではあるが、発ガン性の疑いのあるクロロフォルム、四塩化炭素、トリクレンなどが存在することが報告されており、それらの存在量を正確に把握することが緊急課題となっている。従って、水中の微量有機化合物の高感度分析法の開発は重要な意義をもつものといえよう。

一方このことを分析化学的にみると、多成分混合物の分析で、濃度レベルが ppb オーダーの痕跡分析となるため、分離、濃縮過程を経た後、検水を高感度測定機器に導入することが必要となり、この前処理過程によって分析結果の信頼性が左右される。従来、分離、濃縮のために樹脂吸着法、溶媒抽出法、逆浸透膜法など多数の方法が研究されてきたが、いずれも確度、精度、迅速性、実用性を考慮すると不充分であるといわざるを得ない。

試料(検水)の直接導入 GC — MS 法は前処理を全く必要としないため迅速に高精度、高確度分析ができる特長がある。しかし ppb オーダーの分析に関してはこれまで、検出感度不足のため、例外的に排水中の高濃度 (ppm レベル) の有機化合物の分析等に應用されたに過ぎない。

申請者は、検水の直接導入 GC — MS 法に、この分野で初めてシングルイオン計数法およびマスフラグメントグラフィーを導入して基礎的研究を行い、水中の極微量有機ハロゲン化合物の定性定量分析に成功したものである。

即ち申請者の研究は、1) 検水直接導入 GC — MS 法の検出感度を大巾に向上させ、2) 水中の ppb レベルの痕跡有機ハロゲン化合物の高精度、高確度分析法を確立し、3) この新手段が実用的な迅速分析法

であり、特に水質分析の分野に有力であることを示した。さらに4)有機ハロゲン化合物以外の有機化合物、たとえば炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、フェノール、アミン類の分析に対してもこの手段を適用できる基礎的データを得ているので将来の発展が期待される。

以上の様に、申請者の主論文における研究は、水中の痕跡有機ハロゲン化合物の高感度機器分析に関する先駆的で重要な実験的成果であり、将来の一般的適用性に関する貴重な示唆を含み、当該分野の発展に寄与する所が多大である。

参考論文は何れも独自の見解に立った価値ある労作であり、申請者の優れた研究能力を示すものといえる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。