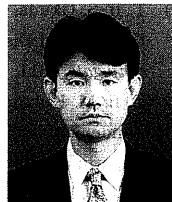


奨励賞

平林集氏(日立製作所中央研究所, 工学博士)



〔業績〕 スプレーイオン化法の開発およびイオン生成過程の解明

平林 集氏は京都大学大学院工学研究科博士課程(物理工学専攻)を修了し、1987年より(株)日立製作所において質量分析装置の開発を行っている。特に、LC/MS インターフェースにおけるイオン生成過程の基礎的研究および新イオン化法の開発において、めざましい業績をあげている。

平林氏の主要な業績は、(1) 大気圧スプレーイオン化法におけるイオン生成過程の研究、および、(2) ソニックスプレーイオン化法の開発とイオン生成過程の研究、に大別される。以下に、その概要を説明する。

(1) 大気圧スプレーイオン化法におけるイオン生成過程の研究

LC/MS では、インターフェースにおけるスプレーイオン化法の開発が重要な研究課題となる。スプレーイオン化においては、はじめに液体から帯電液滴が生成し、最終的に帯電液滴からイオンが生成する。これまでいくつかの実用的なイオン化法が開発された。しかし、いずれの手法も効率よくイオン化できる物質の種類が限定されるなどの制約を有する。このような特性はイオン生成過程に由来すると考えられるが、その詳細はほとんど不明である。平林氏は、多くの帯電液滴生成法に共通する研究課題である帯電液滴からのイオン生成過程の解明を精力的に行ってきた。

大気圧スプレーイオン化法は LC/MS のインターフェースとして開発されたスプレーイオン化法の一つである。この手法では、400℃ 程度に加熱された金属細管に試料溶液が導入され、金属細管の末端から大気圧中に噴霧する。噴霧ガス中には、イオンや帯電液滴が含まれる。この手法では、電界などの外場がない状態でイオンが生成する点の特徴である。平林氏等は大気圧スプレーイオン化法におけるイオンの生成過程が、気相イオン分子反応、あるいは、帯電液滴からのイオン蒸発過程のいずれに起因するかを調べた。その結果、1) アンモニアなどの揮発性物質 (M) は帯電液滴より気化した初期生成イオンであるヒドロニウムイオンとのイオン分子反応(プロトン移動反応)で、プロトン付加された $(M+H)^+$ イオンとなる、2) 不揮発性物質であるショ糖の分子イオンの生成に関しては気相反応による寄与はなく、イオン蒸発過程により帯電液滴から生成する、3) 揮発性物質と不揮発性物質との境界に位置するアミノ酸の分子イオン生成に関しては、気相イオン反応とイオン蒸発過程の二つの寄与がある、ことを見いだした。また、イオン蒸発過程で生成するイオンは必ずしも従来の溶液化学の理論から説明されず、帯電液滴中でのプロトン付加反応が寄与することを見いだした。さらに、噴霧により生成する帯電液滴を完全に気化することは困難であり、四重極質量分析計や四重極イオントラップにおいてランダムノイズを与えることを見いだした。

(2) ソニックスプレーイオン化法の開発とイオン生成過程の研究

平林氏は、液体を音速領域の高速ガス流により噴霧することにより、効率よくイオンが生成する現象を発見した。この現象は摩擦による帯電や統計的帯電モデルでは説明されない。この新しいイオン化現象はガス流速に強く依存し、生成するイオン量はガス流量が音速に一致したとき最大となった。そのため、この方法はソニックスプレーイオン化法と命名された。神経伝達物質として知られるドーパミンなどのイオン生成効率が現流のエレクトロスプレー法に比較して約 100 倍向上するなど、高い実用性があることを確認している。平林氏等はこの高イオン化効率が高速ガス流による液滴の瞬間的な微細化に由来するものと解釈した。すなわち、液滴表面に界面電位が生じ、液滴表面近傍において正負イオン濃度の分布が不均一になる。高速ガス流によりこの流体表面から液体が剥ぎ取られる結果、生成する微細液滴が帯電する。微細液滴は大きな液滴に比べて蒸発しやすいため、気体状イオンが効率よく生成する。微細液滴の生成効率はガス流速が音速に近づくにつれて高くなるが、音速を超えるとガス流に衝撃波が発生する。この結果、微細な液滴の生成は抑制される。すなわち、ガス流速が音速に一致したとき微細液滴の生成効率が最大となる。また、イオン生成がガスと液体との組み合わせで決まる液滴表面の界面電位に依存することをイオン強度のガス種依存性を調べることにより確認している。一方、液体のイオン濃度が高い場合、液滴表面の界面電位による表面近傍の正負イオン

濃度の不均一さが低減し、結果的にイオン生成効率が下がる。そこで、液体の電位を接地電位とし、噴霧部に外部電界を印加する方法を試みた。その結果、高イオン濃度の溶液からも効率よくイオンが生成し、蛋白などの多価イオンなどが効率よく生成することを見いだした。また、不揮発性溶液から生成する液滴のサイズと電荷数を測定した結果、レイリー極限に近い電荷密度を有する帯電液滴が多数生成することを見いだした。このことは液体試料が高速ガス流により微細化されると、帯電液滴からのイオン生成効率が極限的に高くなることを物語る。

以上述べたように、平林氏のイオン生成過程に関する基礎的研究および新しいイオン化法の開発に関する応用研究は、いずれも独創性が高く、国内は元より国際的にも高い評価を受けている。また、同氏の開発したソニックスプレーイオン化法は昨年実用化された。研究業績だけでなく学会活動においても今後の活躍が期待され、日本質量分析学会「奨励賞」にふさわしいと認められた。

主要文献リスト

- 1) A. Hirabayashi, Y. Takada, H. Kambara, Y. Umemura, H. Ohta, H. Ito, and K. Kuchitsu, Ion/Molecule Reaction and Ion Evaporation in Atmospheric Pressure Spray Ionization, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **120**, 207 (1992).
- 2) A. Hirabayashi, Y. Takada, H. Kambara, Y. Umemura, H. Ito, and K. Kuchitsu, Mass Spectroscopic Studies of Protonation to Amino-Acid Molecules in Atmospheric Pressure Spray, *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 152 (1993).
- 3) 平林 集, 大気圧スプレー (APS) 法による擬似分子イオンの生成, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **41**, 5 (1993).
- 4) A. Hirabayashi, Evaporation of Charged Droplets in Atmospheric Pressure Spray Mass Spectrometry, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **41**, 287 (1993).
- 5) A. Hirabayashi, M. Sakairi, and H. Koizumi, Sonic Spray Ionization Method for Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **66**, 4557 (1994).
- 6) A. Hirabayashi, M. Sakairi, and H. Koizumi, Sonic Spray Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **67**, 2878 (1995).
- 7) A. Hirabayashi, Y. Hirabayashi, M. Sakairi, and H. Koizumi, Multiply-Charged Ion Formation by Sonic Spray, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **10**, 1703 (1996).
- 8) Y. Hirabayashi, Y. Takada, A. Hirabayashi, M. Sakairi, and H. Koizumi, Direct Coupling of Semi-micro Liquid Chromatography and Sonic Spray Ionization Mass Spectrometry for Pesticide Analysis, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **10**, 1891 (1996).
- 9) A. Hirabayashi, M. Sakairi, Y. Takada, and H. Koizumi, Recent Progress in Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry, *Trends Anal. Chem.*, **16**, 45 (1997).
- 10) A. Hirabayashi, Evaporation of Charged Fine Droplets, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **175**, 241 (1998).
- 11) A. Hirabayashi and J. Fernandez de la Mora, Charged Droplet Formation in Sonic Spray, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **175**, 277 (1998).
- 12) 伊藤伸也, 平林 集, カラムスイッチング-LC/MS による農薬の一斉分析, 環境と測定技術, **25**, 19 (1998).
- 13) Y. Hirabayashi, A. Hirabayashi, Y. Takada, M. Sakairi, and H. Koizumi, A Sonic Spray Interface for the Mass Analysis of Highly Charged Ions from Protein Solutions at High Flow Rates, *Anal. Chem.*, **70**, 1882 (1998).