

## 質量分析を用いた法科学領域における化学物質の迅速かつ特異的分析法の開発

脇川, 憲吾

<https://doi.org/10.15017/1441061>

---

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名：脇川憲吾

論文題名：質量分析を用いた法科学領域における化学物質の迅速かつ特異的分析法の開発

区 分：甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

法科学領域において、犯罪・事故に化学物質の使用が疑われた場合、早期対応・解決のために、その化学物質を迅速かつ正確に同定することが要求される。この分析結果（鑑定結果）は犯罪・事故を立証する有力な証拠となるので、科学的信頼性の高い方法で導き出さなければならない。また、法科学試料は複雑なマトリックスで、しかも試料量に限りがあるために、微量な分析対象物質を検出するには高感度かつ正確な分析法が必須である。

高感度分析法である質量分析は、化学構造を反映する質量スペクトルに基づいて化学物質を同定する確度の高い分析法でもある。したがって、公判で事実関係が審理されることを前提とする法化学検査において、質量分析は物質同定の最終的な手段の一つとして位置づけられており、公判でもその有効性が広く認められている。国外の法科学領域におけるいくつかのガイドラインにおいても、識別能力の高い質量分析で物質同定を行うことが推奨されており、質量分析は証明力の高い分析法として確固たる地位を確立している。これまでに法科学領域における数多くの質量分析計を用いた化学物質分析法が開発され、質量分析困難であった法科学試料中の化学物質が質量分析可能となり、犯罪・事故の解明・立証に貢献してきた。しかし、未だ質量分析計を用いた法科学領域における分析法が確立されていない化学物質もいくつかある。したがって、犯罪・事故の正確な真実究明、公判における科学的信頼性確保のために、これらの化学物質の質量分析による迅速かつ特異的分析法の確立が強く望まれている。

そこで本研究では、質量分析計を用いた法科学領域における分析法が確立されていない、なおかつ全国的に数多く犯罪・事故で散見する化学物質の中から遊離有効塩素 (free available chlorine, FAC)、リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) を選定し、誘導体化を駆使した質量分析による迅速かつ特異的分析法の開発を行った。

本論文は全5章から構成されている。概要を以下に列挙する。

第1章では、研究の背景および目的について述べた。

第2章では、ガスクロマトグラフィー/質量分析 (gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS) による水溶液中 FAC の迅速かつ特異的分析法を確立した。FAC の主な用途は、水道水、プール、入浴施設、下水処理用の消毒剤であり、その消毒効果を持続させるために水溶液中の有効塩素濃度を正確に分析し、適正に濃度管理することが要求される。したがって、これまでの FAC 分析法の開発は濃度測定を目的とした定量分析法が主流であり、物質同定を目的とした特異性の高い定性分析法は見当たらなかった。そこで本章では、質量分析による FAC の特異的な定性分析法の開発に主眼をおいて検討を行った。FAC は非常に不安定な化学物質のため、このままでは質量分析による分析は不可能であった。しかし、見方を変えて、FAC が反応性の高い化学物質であるということに着目

した。この高い反応性のために、有機合成化学の分野では古くから FAC のアルケンへの求電子付加反応に関する研究が精力的に行われてきた。この有機合成化学の分野で培われた完成度の高い技術と質量分析技術を組み合わせることで、FAC を安定なスチレンクロロヒドリンへ選択的に誘導体化し、GC/MS による水溶液中 FAC の迅速かつ特異的分析法を確立することができた。

第 3 章では、キャピラリー電気泳動/飛行時間型質量分析 (capillary electrophoresis/time of flight-mass spectrometry, CE/TOF-MS) による水溶液中 FAC および塩素酸イオン ( $\text{ClO}_3^-$ ) の迅速かつ特異的の同時分析法を確立した。FAC は塩基性水溶液以外では分解しやすく、FAC そのものを検出することが困難な場合がある。したがって、法科学領域では FAC の分解生成物の一つである  $\text{ClO}_3^-$  を検出することで、間接的に FAC 使用の証明を行っている。第 2 章で開発した GC/MS 分析法は、FAC に対しては優れた分析法であるが、不揮発性である  $\text{ClO}_3^-$  には適用できない。そこで本章では、イオン性物質の分析に適している CE/TOF-MS を用いて、水溶液中 FAC および  $\text{ClO}_3^-$  の迅速かつ特異的の同時分析法の開発を行った。第 2 章で開発した誘導体化法を応用して、FAC を安定な水溶性の *p*-スチレンスルホン酸クロロヒドリンへ選択的に誘導体化した。その結果、CE/TOF-MS による水溶液中 FAC および  $\text{ClO}_3^-$  の迅速かつ特異的の同時分析法を確立することができた。

第 4 章では、CE/TOF-MS による全血中  $\text{Li}^+$  の迅速かつ特異的の分析法を確立した。 $\text{Li}^+$  製剤は、古くから躁病、双極性障害の治療薬として使用されている。本剤の治療濃度域と中毒濃度域の境界域は極めて狭いので、有効性および安全性の観点から、患者の血清中  $\text{Li}^+$  濃度を定期的にモニタリングすることが必要不可欠である。したがって、これまでの  $\text{Li}^+$  分析法の開発は濃度測定を目的とした定量分析法が主流で、なおかつ新鮮な血清が対象であり、全血中  $\text{Li}^+$  の物質同定を目的とした特異性の高い定性分析法は見当たらなかった。そこで本章では、血清よりも複雑なマトリックスである全血を対象とし、定性分析法に主眼をおいた質量分析による  $\text{Li}^+$  分析法の開発を行った。 $\text{Li}^+$  に適度な *m/z* を付与するために、ホスト-ゲスト化学の分野で古くから精力的に研究がなされてきた技術を応用した。このホスト-ゲスト化学の分野で培われた完成度の高い技術と質量分析技術を組み合わせることで、 $\text{Li}^+$  選択性の高いクラウンエーテルで誘導体化し、CE/TOF-MS による全血中  $\text{Li}^+$  の迅速かつ特異的の分析法を確立することができた。

第 5 章では、本研究で得られた成果を総括した。