

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655057

研究課題名(和文)新規多重反射レーザーイオン化法による芳香族炭化水素の超高感度検出法の開発

研究課題名(英文)Development of a new multi reflection ionization method in aromatic hydrocarbon detection

研究代表者

戸野倉 賢一 (Tonokura, Kenichi)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：00260034

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、イオン化効率を従来のレーザーイオン化法に比べ向上させることが可能な新規多重反射レーザーイオン化手法を開発した。イオン化法としては、266 nmの紫外レーザーによる2光子イオン化法を採用した。誘電体多層膜コーティングのHerriott型ミラーから成る多重反射鏡を設計・製作した。Herriott型多重反射ミラーの非コーティング面からレーザーを導入し数十回繰り返しレーザーを真空槽内に照射し、分子をイオン化した。トルエンに対する検出限界を測定し、本新規技術の有用性を確かめた。

研究成果の概要(英文)：We developed a new photoionization method with multi-reflection mirrors. A 266 nm UV laser was used as two-photon ionization source. Herriott type-dielectric multilayer coating mirrors were designed and made. The UV ionization beam entered through the hole of the Herriott mirror and underwent several passes and exited through the hole of another mirror. Detection limit of toluene with this method was estimated.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：レーザーイオン化 多重反射ミラー 芳香族炭化水素

1. 研究開始当初の背景

燃焼炉、自動車の排気ガス、溶剤や塗装等から排出される芳香族化合物および多環芳香族化合物 (PAH 類) は、それら自体が有害であるばかりでなく、太陽光の照射を受けて光酸化反応によりさらに毒性の強いアルデヒド類、窒素含有化合物へと変化し、人体や大気環境に多大な影響を及ぼす。また、ダイオキシン類より発がん性が高く、大都市圏での大気汚染で問題となっているベンズ()ピレンをはじめとした PAH 類は、燃焼炉中や自動車エンジン内での芳香族化合物の多環化反応により生成する経路と、最近では、都市大気中での化学反応による二次生成の可能性が示唆されている。

これらの都市大気環境化学問題を解決するに当たっては、排出源の特定、各地域における大気濃度分布を詳細に測定する必要があり、芳香族化合物を簡易・迅速測定できる新たな測定法が必要不可欠である。

大気中におけるベンゼン、トルエンをはじめとした芳香族化合物の測定は、サブ ppb レベル以下の超微量を対象とするため高感度の分析操作技術を要する。現在の大気芳香族化合物の分析法としては、キャニスターに大気をサンプリングし、研究室に持ち帰り濃縮後、GC/MS で測定する方法が主流である。この方法では、サブ ppb レベルの大気芳香族化合物を定性・定量できるが、分析までに時間を要する、キャニスターでの保管時の変質などの問題と、リアルタイムに環境動態の把握が出来ない欠点がある。

紫外レーザーを用いた 2 光子イオン化法による芳香族化合物の検出は、分子線との組み合わせにより、サブ ppb レベルの検出感度を達成しており、自動車排気ガス中の芳香族化合物のリアルタイム計測等に应用されている。この方法は、イオン化閾値近傍で芳香族分子をイオン化できるので、イオン化時のフラグメンテーションを抑えて分子イオンの検出が可能である。しかしながら、サブ ppb レベルの大気中の芳香族化合物をリアルタイムで高感度計測するには、更なる高感度化が必要である。

多重レーザーイオン化技術の確立は、これまでリアルタイムでの把握が困難であった大気芳香族化合物の環境動態の解析に重要な知見を与えることができる。芳香族化合物は、大気に放出されたのち、地下水・土壌を汚染することが問題となっている。適切で効率のよい排出抑制対策を立てるにあたり、その環境動態をリアルタイム計測できる計測手法の開発が望まれている。多重レーザーイオン化技術を基盤とした質量分析装置は、上記問題に対して非常に有用である。この他、塗装工場、燃焼炉中での芳香族化合物やシックハウス症候群原因物質の濃度測定、ダイオキシン類の計測、空港手荷物検査での化学兵器関連化学物質の検出、空港や街などでの麻薬の検出など幅広い用途に应用が可能であ

る。したがって、分析化学分野および環境計測分野の発展を促すものであり、社会的にもインパクトがある。

2. 研究の目的

本研究では、紫外レーザーによる 2 光子イオン化法を用いた新規多重反射レーザーイオン化技術によりトルエンをはじめとした大気環境中で重要な芳香族化合物の多成分同時高感度分析法を構築し、新規環境モニタリングシステムを開発することを目的とする。

具体的には、紫外レーザーを用いた多重反射レーザーイオン化技術を開発し、芳香族化合物を対象とし、従来のレーザーイオン化法に比べ低レーザーパワーでイオン化効率を高めることが可能な新規多重レーザーイオン化手法を確立する。

3. 研究の方法

イオン化効率を従来のレーザーイオン化法に比べ向上させることが可能な新規多重反射レーザーイオン化手法を開発した。図 1 に装置概略図を示す。多重反射レーザーイオン化が可能な Herriott 型多重反射ミラーとミラーホルダーを設計・製作し、可搬型真空紫外レーザーイオン化質量分析装置に組み込み、新規な多重反射レーザーイオン化質量分析装置を開発した。

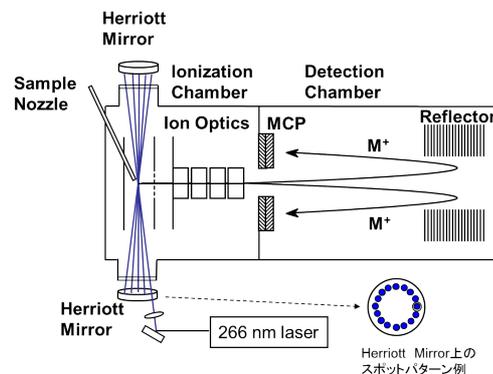


図 1 多重反射イオン化装置の概略図

イオン化法としては、266 nm(4.66 eV)の紫外レーザーによる 2 光子イオン化法を採用した。トルエンをはじめとした大気環境中で重要な芳香族化合物の第一励起状態は、4.66 eV 付近に存在し、イオン化エネルギーは 9 eV 程度である。したがって、266 nm(4.66 eV)の 2 光子過程で効率よくイオン化が可能である。また、イオン化閾値近傍でイオン化できるため、イオン化時のフラグメンテーションを抑えることができ、芳香族化合物を分子イオンとして高精度に実時間で測定できる特徴を持っている。イオン化光源としては、266 nm のダイオード励起 Q-SW 固体レーザー、もしくは、フラッシュランプ励起 Q-SW-Nd YAG レーザーを用いた。図中に示した特注の 1 組の誘電体多層膜コーティング(反射率 >99%)の Herriott 型多重反射ミラーを設計・

製作し、これを可搬型飛行時間質量分析計に設置した。Herriott 型多重反射ミラーの穴の開いた部分からレーザーを導入し数十回分子線に繰り返しレーザーを照射し、分子をイオン化する。光軸調整は、装置の外に取り付けたミラーホルダーを用いて行った。各反射レーザーの焦点が1点に集中すると、ブレイクダウンが起こるので Herriott ミラー間を調節し、数 mm の同心円のリサージュ上に焦点を結ばせ、ブレイクダウンを防ぐ。生成したイオンは、飛行時間質量分析計で質量選別し測定した。また、イオン電極を設置したイオン化セルでの実験も行った。従来の多重反射を用いないイオン化法との比較を行い、本手法に有用性を確認した。

4. 研究成果

直径 30 mm、曲率半径 100 mm の 2 枚の Herriott 型多重反射ミラーを約 20 cm 離して設置し、266 nm レーザーを入射しミラー上でのスポットパターンの様子を写真撮影した。その結果を図 2 に示す。もう一枚の Herriott 型多重反射ミラーの穴のあいた部分からレーザーが入射され、写真のミラーの穴の開いた場所の下(1)にレーザーが照射され、入射側のミラーにレーザー光が反射される。これが十数回繰り返された結果が図 2 の写真であり、19 回反射された後に最終的にレーザーはこのミラーの穴(20)から出射される。



図 2 Herriott 型多重反射ミラー上のレーザースポット

2 つのミラー間にイオン化セルを設置し、イオン化セル内に分圧 1×10^{-2} 以下のトルエンを入れて反射回数によりイオン化効率が変わるよう変化していくかを測定した。その結果を表 1 及び図 3 に示す。表 1 及び図 3 から分かるように 15 回の反射(30 回往復)において非線形ではあるが、1 回入射(0 回反射)に比べ、イオン強度が 10 倍以上になっていることがわかる。反射回数に対して線形にイオン強度が増加していかない原因としては、セルの入射面の窓(透過率>98%)及びミラー(反射率 99%)でのレーザー強度の損失があげられる。

表 1 反射回数とイオン強度

反射回数	イオン強度[-]
0	0.08
2	0.22
4	0.44
6	0.62
8	0.73
10	0.84
12	0.91
14	1.00

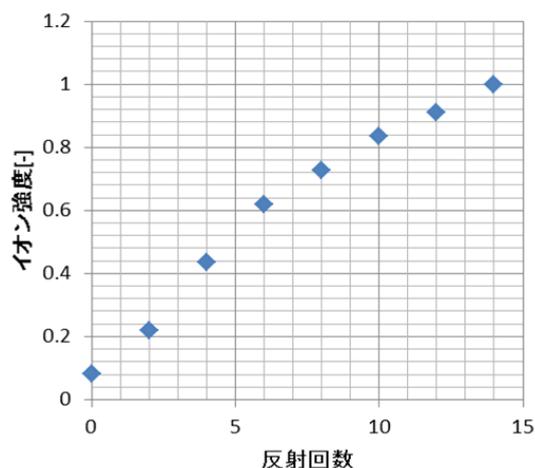


図 3 反射回数とイオン強度

図 1 に示したリフレクトロン型飛行時間型質量分析装置のレーザー導入部に、2 枚の Herriott 型多重反射ミラーを設置し、トルエンの質量スペクトルの測定から 0 回反射と 10 回の反射の強度比(I_{10}/I_0)を測定したところ、レーザー光の光軸によるが、 I_{10}/I_0 は 3-10 の間であった。質量分析実験においてもレーザーの反射回数に対してイオン強度は非線形であった。この原因としては、試料ガスがノズルを通り真空槽内に導入されレーザー照射により対象分子がイオン化されるが、反射回数ごとにレーザーの照射位置(ノズルからの距離)が異なるため反射回数ごとにイオン化効率が異なる。そのために、レーザーの反射回数に対して強度は非線形であったと考えられる。

今回、直径 30 mm のミラーを用いたが、直径が大きなミラーを用いることにより、ミラーとミラーの中心距離位置でのリサージュ半径を小さくできる。これにより上記で問題になったレーザーの反射回数によるイオン強度の非線形性についてはある程度緩和されると考えられる。

5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

戸野倉賢一，“光を用いた大気環境計測技術”，光学，41, 2-8 (2012).(査読無)

〔学会発表〕(計1件)

戸野倉賢一，山田淳司，山本征生，山田裕之，“可搬型光イオン化質量分析法による自動車排出ガスの計測”第54回大気環境学会，2013年9月18日，新潟コンベンションセンター

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tonokura-lab.k.u-tokyo.ac.jp/>

6．研究組織

(1)研究代表者

戸野倉 賢一 (TONOKURA KENICHI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究者番号：00260034