

超音速分子ジェット/多光子イオン化法を用いるダイオキシン類のリアルタイム分析

研究代表者 九州大学大学院工学研究院 助手 内村智博

1. はじめに

ごみ焼却施設から排出されるダイオキシン類の分析に対して、極微量・高選択的かつリアルタイム分析が可能な手法が望まれている。このニーズに答え得る手法として、超音速分子ジェット/多光子イオン化/質量分析法がある。研究代表者はこれまで、この手法をダイオキシン類のリアルタイム分析に適用できるように研究開発を行ってきた。その結果、研究室レベルにおいて、いくつかのダイオキシン類及びその前駆体のリアルタイム分析に成功した。しかし、感度不足等の問題のため、ごみ焼却施設でのオンライン・リアルタイム分析には至っていない。また本法を用いた環境汚染物質のオンライン分析に関しては、ベンゼンやクロロベンゼン、NO_x等の測定が行われているが、極微量かつ異性体・同族体が多数存在する多塩素化ダイオキシン類のリアルタイム分析に成功したグループは無い。

ダイオキシン類の測定が困難な原因として下記が挙げられる。

- (1) ダイオキシン類の励起寿命は測定されていないが、重原子効果により非常に短いと予想される。このため、通常イオン化光源として用いられるナノ秒レーザーでは、イオン化する前に基底状態や三重項状態に遷移してしまうため、イオン化効率が悪くなる。
- (2) 多塩素化ダイオキシン類を純電子遷移波長（共鳴励起波長）で励起/イオン化させる場合、3光子（以上）が必要となる。一般に光子数が増加するとイオン化効率は減少する。
- (3) ダイオキシン類は非常に毒性の高い化学物質である。多光子イオン化スペクトルを測定するには、試料を真空チャンバー内に一定時間/一定濃度で噴出させ続けなければならない。しかしこの場合、試料を $\mu\text{g}\sim\text{mg}$ オーダー必要とするため、人体や環境中へ重大な影響を与える可能性がある。

以上の問題点を踏まえ、本研究では、ごみ焼却施設から排出されるダイオキシン類のオンライン分析に超音速分子ジェット/多光子イオン化法を適用するために必要な感度の向上を目的として、下記のような実用化に向けた研究を行ったので報告する。

2. ピコ秒レーザーを用いるダイオキシン類前駆体の励起寿命測定

上記課題（1）のように、ダイオキシン類の励起寿命は測定されていない。一般に、試料分子の励起寿命と同程度のパルス幅をもつレーザーを光源として使用することにより、

試料の高効率なイオン化が可能となる。このため、ダイオキシン類を極微量で検出するためには、ダイオキシン類の励起寿命を求め、イオン化光源の最適化を達成することが重要である。従って本研究では、ポンプ・プローブ法によりダイオキシン類前駆体であるトリクロロベンゼン等の励起寿命の測定を行った。

実験装置図を図1に示す。レーザー光を半透鏡にて2分割し、片方のレーザー光に遅延をかけた。その後、2つの光を重ね合わせ、試料に集光させて、イオン化した試料を飛行時間型質量分析計で測定した。この結果、図2のように塩素化ベンゼンの励起寿命は、モノクロロベンゼンで520 ps、ジクロロベンゼン（3種類の構造異性体）では約250 ps、トリクロロベンゼンでは約100 psとなり、重原子効果により励起寿命が減少することが実証された。また、低塩素化ジベンゾフランの蛍光寿命測定を行った結果、塩素無置換体が約5 ns、一置換体が約1 nsであることが確認された。以上の結果から、高塩素化ダイオキシンの励起寿命はピコ秒（或いはサブピコ秒）程度であることが示唆された。

3. ピコ秒レーザーによる感度向上

前述の結果から、ダイオキシン類の励起寿命はピコ秒オーダーであると推測された。従って、通常本法で使用されているナノ秒レーザーでイオン化した場合、イオン化効率が減少すると考えられる。このため、励起/イオン化光源に波長可変ピコ秒レーザー（自作）を用い、励起寿命の短い試料に有効かどうか検証した。試料には、ダイオキシン類の前駆体であり、幾何異性体（シス体・トランス体）間で異なる励起寿命が存在する*o*-クロロフェノールを使用

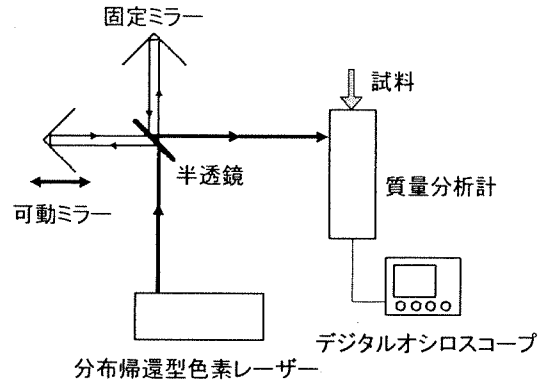


図1 実験装置図

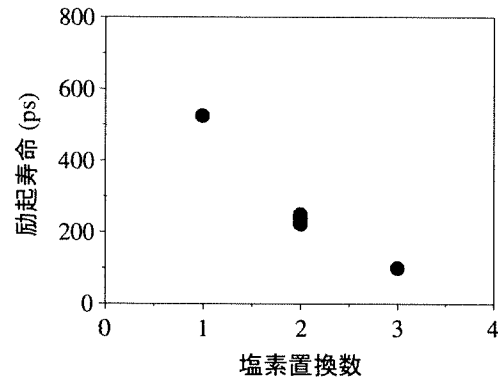


図2 塩素置換数と励起寿命の関係

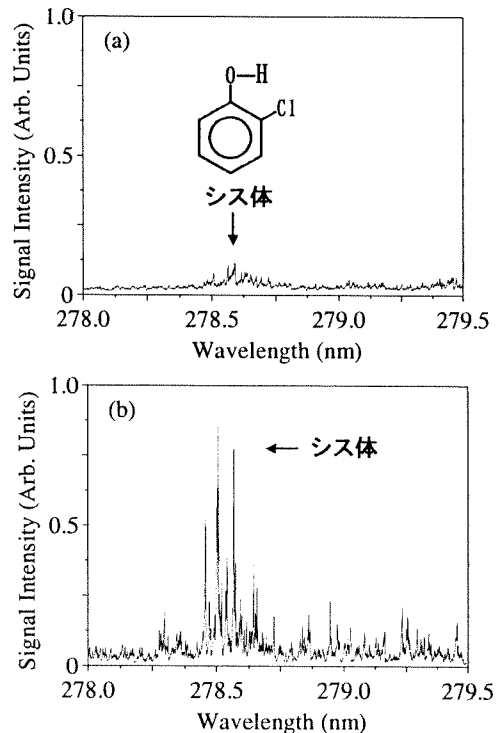


図3 *o*-クロロフェノールの多光子イオン化スペクトル
光源：(a)ナノ秒レーザー (b)ピコ秒レーザー

した。ナノ秒レーザー及びピコ秒レーザーを用いてこの試料の多光子イオン化スペクトルを測定した結果を図3に示す。図からわかるように、ナノ秒レーザーを用いた場合に比べ、ピコ秒レーザーを用いた場合の方が、励起寿命の短いシス体（約300 fs）のピークが強く観測され、信号強度が9倍向上した。このことから、*o*-クロロフェノールのシス体のような励起寿命の短い試料に対する、短パルスレーザーの有効性が確認された。また、ダイオキシン類の励起寿命はピコ秒程度であることから、本実験で用いたピコ秒レーザーは、ダイオキシン類の測定に最適であることが示唆された。

4. 二色三光子イオン化法による感度向上

上記課題（2）のように、ダイオキシン類の純電子遷移波長は300 nm以上の長波長域に存在し、かつイオン化ポテンシャルが高いため、イオン化には三光子が必要である。この場合、通常一色三光子イオン化法（一種類のレーザー波長によるイオン化）が行われるが、光子数の増加に伴いイオン化効率が減少する。また、イオン化レーザーのエネルギーを増加させると、バックグラウンドが増大する問題点がある。従って本研究では、その解決法として二色三光子イオン化法（二種類のレーザー波長によるイオン化）を適用し、感度向上を試みた。この手法は、紫外光二光子を用いて励起し、その（仮想）準位からイオン化ポテンシャルまでの残りのエネルギーを、高強度の可視光（紫外光の2倍の波長の光）で補いイオン化する手法である。試料には前述の*o*-クロロフェノールを用いた。一色三光子

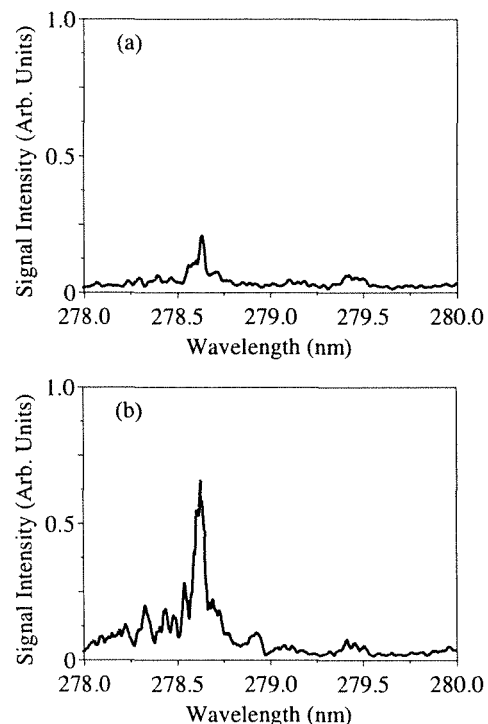


図4 *o*-クロロフェノールの多光子イオン化スペクトル
イオン化法：(a)一色三光子 (b)二色三光子

イオン化、及び二色三光子イオン化による*o*-クロロフェノールの多光子イオン化スペクトルを図4に示す。その結果、図4(b)のように、二色三光子イオン化を用いた場合、信号強度が約4倍向上した。本法は、可視光が紫外光（第二高調波）を発生する際の残余光であるため、複雑な装置が不要となることや、可視光を強くしても他成分のイオン化に寄与しないためバックグラウンドが生じない、という利点がある。従って夾雑物を多く含む焼却炉の排ガス中ダイオキシン化合物の分析に適していると考えられる。

5. ダイオキシン関連物質の多光子イオン化スペクトル測定

前述の課題(3)のように、多塩素化ダイオキシンは非常に毒性の高い化学物質である。そのため、大量の試料を用いる分析法では人体・環境に対して甚大な影響を与えてしまう。そこで試料の多光子イオン化スペクトルの測定に対して、極微量の試料を一定時間/一定濃度で導入するために、ガスクロマトグラフに試料を低速で注入し、多光子イオン化質量分析法を用いてダイオキシン関連物質の分析を行った。図5(a)には、クロロベンゼンを注入速度 $1\mu\text{L}/\text{min}$ で5分間注入した場合のマスクロマトグラムを示しており、試料が約5分にわたって、ほぼ一定濃度で検出されていることがわかる。この状態でレーザー波長を走査し、多光子イオン化スペクトルを測定した結果が図5(b)である。この

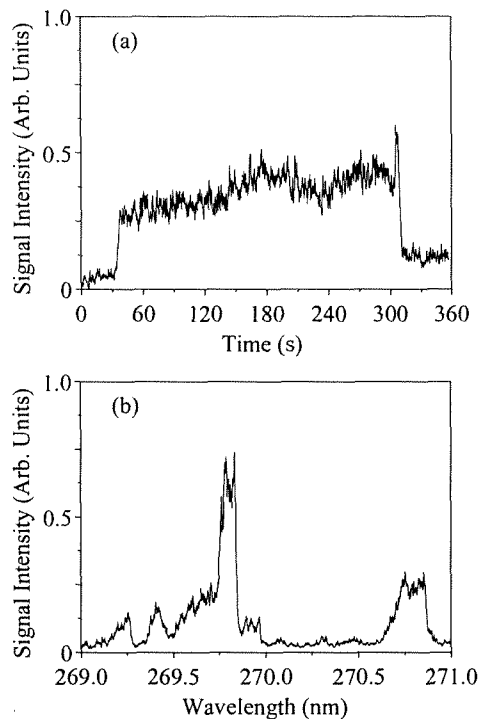


図5 (a)クロロベンゼンの濃度変動
(b)クロロベンゼンの多光子イオン化スペクトル

スペクトルを測定する際に使用したクロロベンゼンの量は 50 pg であり、従来のリザーバーに試料を入れる方式(使用量: $\mu\text{g}\sim\text{mg}$ オーダー)に対し、数桁使用量を

減少させることが可能となった。同様の試料導入法を多塩素化ダイオキシンに対しても適用した結果、使用量数 ng で質量スペクトルを測定することができた。本手法は毒性の高い化学物質に対して、その使用量を抑制することが可能であることから、環境を汚染することなく、人体にも安全な分析手法であると考えられる。

6. おわりに

本研究により、超音速分子ジェット/多光子イオン化法が、ダイオキシン類の高感度・高選択的な分析に対し非常に有効であることが実証された。ごみ焼却施設から排出されるダイオキシン類の濃度をリアルタイムで分析する技術は、各自治体や焼却施設付近住民から切望されている。今後、本法の実用化に取り組み、排ガスの高選択的・連続モニタリングを行うとともに、大気・土壌汚染の抑制に大きく貢献していきたいと考えている。

謝辞

本研究に関しまして多くの助言を頂きました九州大学大学院工学研究院教授今坂藤太郎先生に心より感謝申し上げます。また本研究の遂行に当たり、多大な援助を頂きました JFE21 世紀財団に深く感謝の意を表します。

【発表論文】

“Development of a Narrow-Band Tunable Picosecond Dye Laser for Lifetime Measurements of Chlorinated Benzenes Based on a Pump-Probe Method”

Tomohiro. Uchimura, Takayuki. Deguchi, Totaro. Imasaka, in preparation.

【学会発表】

“Measurement of Mass and Multiphoton Ionization Spectra Using Small Quantities of Dioxins and Their Surrogates”

Tomohiro Uchimura, Mitsuo Matsuda, Totaro Imasaka

24th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs (Dioxin 2004), Berlin, Germany (2004).

「波長可変ピコ秒レーザーの開発と時間相関単一光子計数法によるダイオキシン化合物の蛍光寿命測定」

諸江順一、内村智博、今坂藤太郎、日本分析化学会第53年会（2004）

「波長可変ピコ秒レーザーの開発と、これを用いる塩素系芳香族化合物の励起寿命測定」

内村智博、出口隆之、今坂藤太郎、第65回分析化学討論会（2004）

「ガスクロマトグラフィー／多光子イオン化質量分析法によるPCBの分析」

内村智博、酒井邦紘、今坂藤太郎、日本化学会第84春季年会（2004）