

小型真空紫外レーザーイオン化質量分析計を用いた芳香族化合物簡易計測システムの開発

研究代表者 東京大学 環境安全研究センター 助教授 戸野倉賢一

【序】

燃焼炉、自動車の排気ガス等から排出される未燃のベンゼン、トルエンをはじめとした芳香族化合物の濃度は、都市大気環境中で ppmv 以下と推定されている。芳香族化合物は、それ自身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)さらに毒性の強いアルデヒド類、窒素含有物へと変化する。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多環芳香族炭化水素 (PAHs) 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、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。

近年の半導体技術の開発により、小型パルス Nd:YAG レーザーが開発されている。この小型パルス Nd:YAG レーザーと小型の直線型リフレクトロン飛行時間型質量分析計を用いたレーザーイオン化質量分析法により、簡易かつ実時間で高精度の芳香族化合物の計測手法の開発が可能である。本研究では、小型真空紫外レーザーイオン化飛行時間型質量分析法によるベンゼンをはじめとした芳香族化合物の高感度分析法を構築し、種々の環境において利用できるモニターシステムの開発指針を与えることを目的とした。

計測装置は、小型・軽量で一般の自家用車で運搬可能で、芳香族有機化合物の大気中での挙動の把握を容易に行うことができるシステム構築を目指した。本計測技術は、実際の燃焼炉中での芳香族化合物の濃度測定のみならず、都市大気中での揮発性有機化合物 (VOCs) 濃度、土壌汚染、地下水における有害物質の測定、ダイオキシン類の計測に対しても応用可能である。図 1 に本計測装置の応用例を示す。

都市大気環境中の芳香族化合物は、ppmv 以下の混合比で存在している[1]。したがって、そ

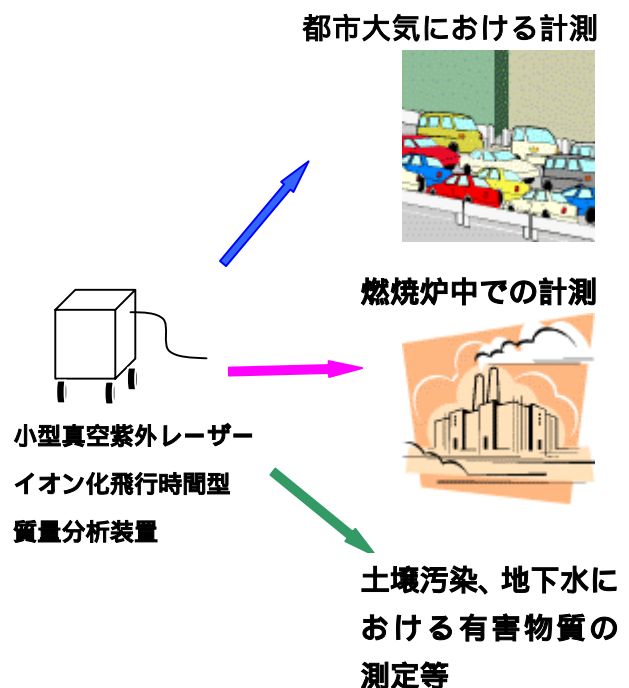


図 1 本研究で開発された小型レーザーイオン化飛行時間型質量分析装置による環境計測への応用例

の測定には選択的かつ高感度な計測法が必要不可欠である。高感度な芳香族化合物の検出法としては真空紫外

レーザー光による一光子イオン化 (single photon ionization : SPI) 質量分析法がある。

多くの芳香族化合物のイオン化ポテンシャル (ionization potential : IP) は、表 1 に示すように 8 - 10 eV 付近に位置する。図 2 のようにイオン化ポテンシャル近傍のエネルギーに対応する真空紫外光を照射することにより、イオン化の際フラグメンテーションを防止し、分子を効率よくイオン化できる。SPI 法と飛行時間質量分析法 (Time-of-Flight Mass Spectrometry : TOFMS) 装置を組み合わせた芳香族化合物計測装置の開発を行った。

真空紫外光源としては、Nd:YAG レーザーの第 3 高調波 (355 nm) を、Xe をつめたセルに集光し発生する第 9 高調波 (118 nm、10.5 eV) を用いた[2,3]。この方法の特長としては、現在市販されている小型 Nd:YAG レーザーを光源として用いることにより大幅に装置を小型・軽量化できるため可搬性の高い装置の開発が可能であることである。

【実験方法】

本研究で開発した真空紫外レーザー光イオン化飛行時間質量分析装置の写真を図 3 に示す。飛行時間型質量分析装置は、Wiley-McLaren 型の質量分析計[4]で構成されている。飛行時間質量分析計の小型化及び小型 Nd:YAG レーザー (Quantel、Burilliant Ultra GRM)

の第 3 高調波 (355 nm) を真空紫外発生光源として用いることにより、従来の装置サイズ (縦) 2.0×0.8 (横) $\times 0.8$ (高さ) = 1.3 m^3 から、図 3 に示すように 0.8 (縦) $\times 0.6$ (横) $\times 0.6$ (高さ) = 0.29 m^3 への小型化を図った。

試料ガスは、もれだし分子線もしくはパルスバルブを用いた超音速分子線によって、押し出し電極と引き出し電極間に導入される。これら電極の間に真空紫外レーザー光を導入して試料ガスをイオン化する。イオン化された分子は 3 枚の電極板によって二段加速され、イオンの捕集効率を上げるアインツェルレンズ、進行方向に垂直な速度を与えるディフレクターを通過した後、約 20 cm のドリフト部において質量分離され、マイクロチャンネルプレート (MCP; 浜松ホトニクス F4555-10) で検出される。この際、押し出し電極には 2000 V 程度の電圧を印加した。引き出し電極には、1500 ~ 1600V 程度の電圧を印加し、位置収束条件によって質量分解能の最適化を図った。イオン信号は、オシロスコープ

表 1 芳香族化合物のイオン化ポテンシャル

Compound	IP (eV)
benzene	9.24
toluene	8.83
m-xylene	8.55
ethylbenzene	8.77
styrene	8.46
1,3,5-trimethylbenzene	8.4
naphthalene	8.14
nitrobenzene	9.94

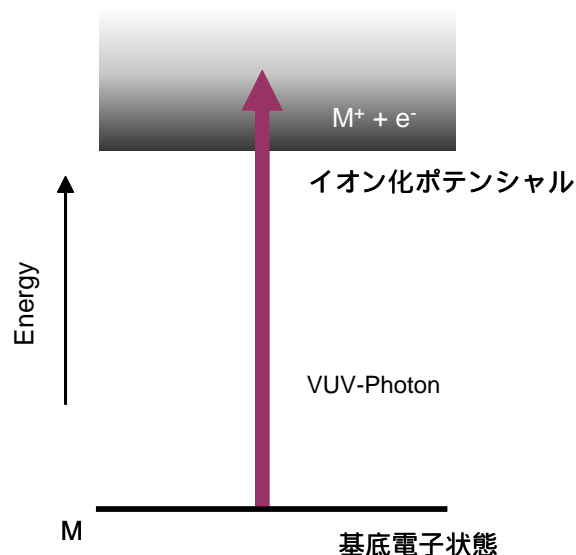


図 2 真空紫外レーザー光による一光子イオン化(SPI)法

(Iwatsu WaveSurfer452) 上で積算され、オシロスコープに内蔵されているパーソナルコンピュータで記録した。

飛行時間質量分析装置は、イオン化部と MCP 等のあるドリフト部に分かれる。イオン化部はターボ分子ポンプ(三菱重工業 PT-50)で、最高で 2×10^{-8} Torr 以下まで排気を行う。ドリフト部はターボ分子ポンプ(三菱重工業 PT-200)により、検出部 MCP の作動限界である 5×10^{-6} 以下に排気される。ドリフト部は最高で、 1×10^{-8} Torr 以下に排気することができる。飛行時間質量装置の質量分解能は、 $R = M/\Delta M$ $M =$ 数百である。

本研究に用いた 118 nm の真空紫外レーザー光発生の概略を図 4 に示す。118 nm 真空紫外レーザー光は、小型 Nd:YAG レーザーの 3 倍波(355 nm)を、Xe を封入したセルに集光することにより発生する第 3 高調波発生法を用いた。入射レーザー光を集光させるためのレンズには、合成石英製の球面平凸レンズを用いた。また、発生させた真空紫外レーザー光をイオン化部に集光させるために、LiF 製の球面平凸レンズを用いた。

図 4 に示す LiF プリズムセルを用いることにより可視光(355 nm)と真空紫外レーザー光(118 nm)の分離を行った。直線状の Xe セルでは、チャンパー内のイオン化部に真空紫外光とともに基本光も入射するため、真空紫外光 + 可視光による 2 光子イオン化(14 eV)も起こり、フラグメンテーションの影響が少なからず出てしまう。しかし、LiF プリズムによる分離を行うことで、イオン化部には真空紫外レーザー光のみが入射し、完全な 1 光子イオン化を行うことができる。

真空紫外光強度の測定には、Xe セルとチャンパーをはさんで反対側に取り付けられている NO (Ar 希釈 9.86 %) セルで行った。NO は真空紫外レーザー光によりイオン化され、電圧がかかった電極に捕集される。NO のイオン化エネルギーは 9.26 eV であるため、118 nm の 1 光子過程でイオン化された NO⁺ の数は、そのまま真空紫外レーザー光の相対強度を表す。よって、その NO⁺ のイオン電流をモニターすることで、真空紫外レーザー光強度を観測した。図 5 に示すように、Xe 圧力に対して真空紫外光強度を測定した。これより Xe 圧力 1.1 kPa 付近で真空紫外光強度が最大となることが確認された。

試料は、ベンゼン(和光純薬、スペクトルグレード)、トルエン(片山化学、純度 > 99%)及びクロロベンゼン(Sigma Aldrich、純度 99.9%)を用いた。なお、ガス圧の測定には圧力計(MKS Baratron 622A)を用いた。

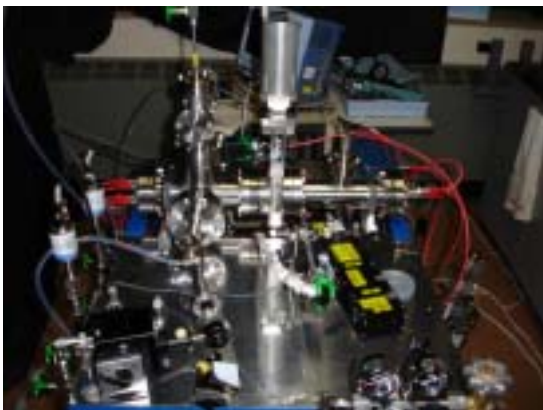


図 3 真空紫外レーザー光イオン化飛行時間質量分析装置

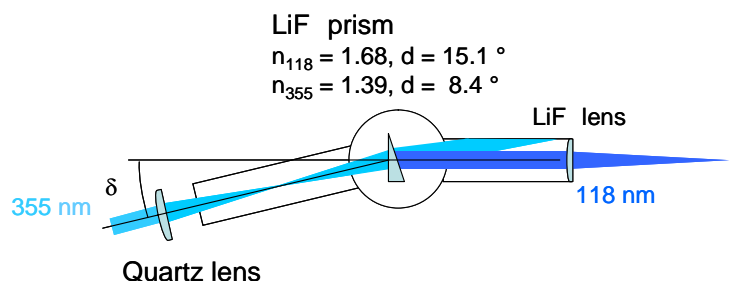


図 4 真空紫外レーザー発生用 LiF プリズムセル

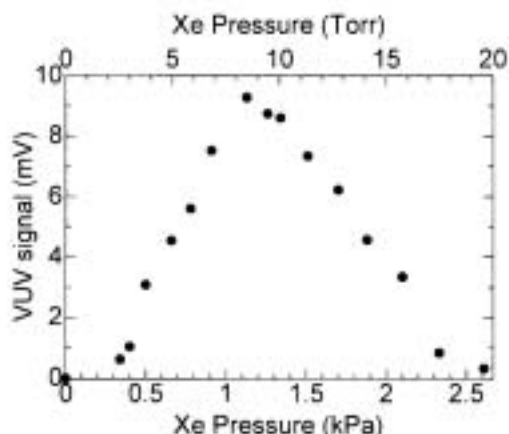


図5 Xe 圧力と真空紫外光強度

【実験結果及び考察】

1. 芳香族化合物の質量スペクトル

ベンゼンおよびトルエンについての 10.5 eV での真空紫外光イオン化質量スペクトルの測定を行った。図 6 に測定した質量スペクトルを示す。ベンゼンについては、親イオン ($m/z = 78$) 及び炭素の同位体 ($^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 0.989 : 0.011$) に由来する信号 ($m/z = 79$)、トルエンについては、親イオン ($m/z = 92$) 及び炭素の同位体 ($^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 0.989 : 0.011$) に由来する信号 ($m/z = 93$) のみが観測された。

比較のため、従来の 70 eV での電子衝撃イオン化による質量スペクトルを図 7 に示す。電子衝撃イオン化による質量スペクトルでは、芳香環の解裂に伴ったフラグメンテーション信号が観測されているのがわかる。また、トルエンでは、親イオン信号 ($m/z = 92$) より H が一つ少ない $m/z = 91$ のイオンの信号強度のほうが親イオン信号より強い。これより、本研究で用いた 10.5 eV の真空紫外光イオン化質量分析法は、フラグメンテーションフリーで芳香族化合物を検出できる有用性が確認された。

2. 芳香族化合物のイオン信号強度に対する真空紫外レーザー強度依存

真空紫外レーザー光 (118 nm ; 10.5 eV) による光イオン化では、各化合物は 1 光子でイオン化されると予想される。光イオン化過程において生成する終状態の生成量 n_f は、(1) 式で表される。

$$n_f = n_0 \sigma_i I \tau \quad (1)$$

ここで、 n_0 は始状態の分子数、 σ_i はイオン化断面積、 I はレーザー強度、 τ はレーザーパルス幅である。従って、信号強度は真空紫外レーザー強度に比例するはずである。

真空紫外レーザー光強度を変えて、芳香族化合物のイオン信号強度に対するレーザー強度依存性を測定した。その結果、ベンゼンおよびトルエンについて 1 光子でイオン化されていることが確認できた。

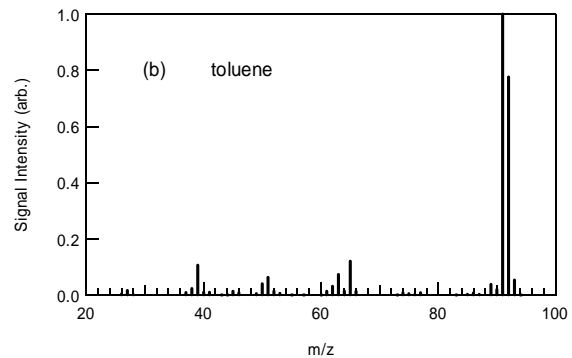
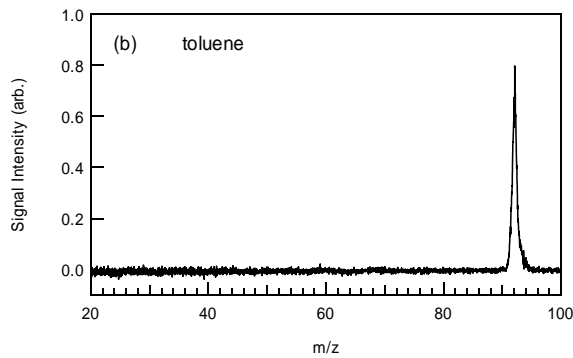
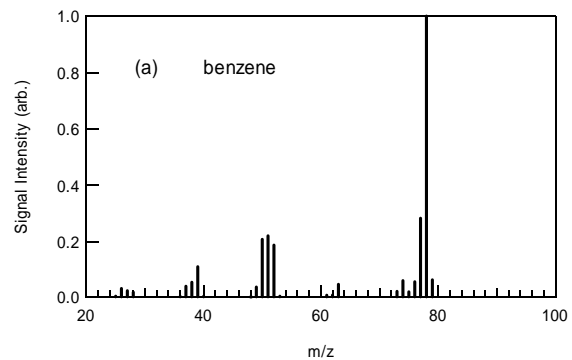
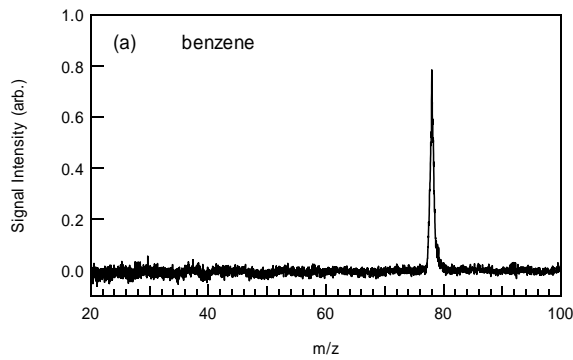


図5 ベンゼン及びトルエンの真空紫外光イオン化質量スペクトル。イオン化エネルギー10.5 eV。

図6 ベンゼン及びトルエンの電子衝撃イオン化質量スペクトル。イオン化エネルギー70 eV。

3. 検出限界の見積もり

本測定装置における芳香族化合物の測定感度の算出に当たり、クロロベンゼンを標準物質として検出限界の見積もりを行った。各化合物のイオン化効率は(1)式に従うので検出限界は、イオン化断面積に比例する。したがって、各化合物のイオン化断面積が既知であれば、標準物質の検出限界の測定より各化合物の検出限界が推定可能である。

5つの濃度が異なるクロロベンゼンについて信号強度測定を行い、それぞれの濃度とク

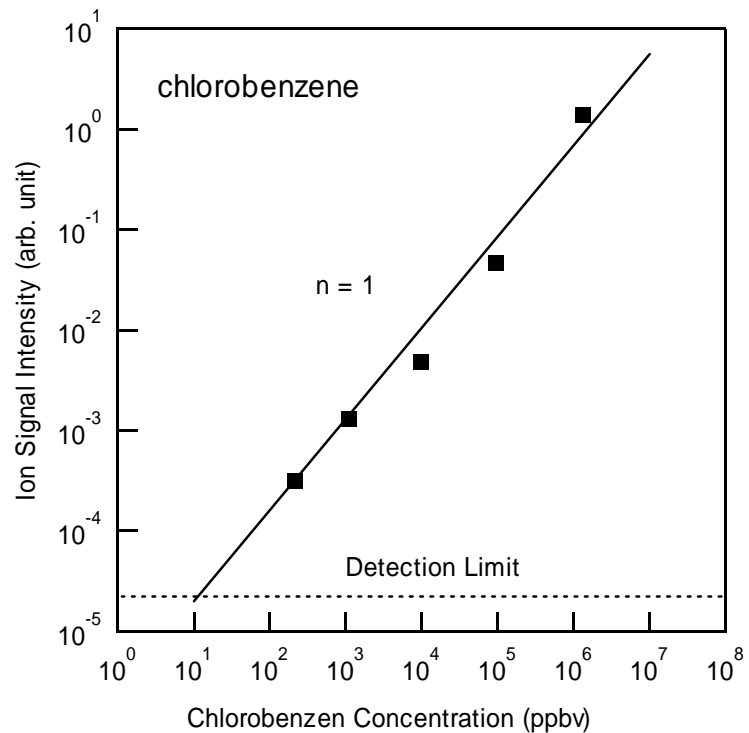


図8 クロロベンゼンの検出限界

クロロベンゼン ($m/z = 112$) の信号強度との関係を調べた。測定結果を図 8 に示す。サンプル濃度は、1300 ppmv、100 ppmv、10 ppmv、1.0 ppmv、100 ppbv である。近似直線の傾き (n) は、1 であった。したがって、信号強度は濃度に比例しており測定が、信号強度が飽和していない領域で行われていることがわかる。なお、図中には $S/N=2$ のレベルを点線で示した。この濃度が、本装置におけるクロロベンゼンの検出限界である。ノイズレベルは積算回数を増やすことによって低くなっていくが、200 回積算(測定時間 20 秒)における検出限界は 10 ppbv であった。この検出感度は既存の大型飛行時間質量分析装置の感度とほぼ同等であった。

表 2 に、10.5 eV の真空紫外光イオン化における芳香族化合物のイオン化断面積および本装置における検出限界を示す。検出限界は、クロロベンゼンの検出限界およびイオン化断面積からの推定値である。本装置における芳香族化合物の検出限界は数十 ppbv であり、都市大気環境中での芳香族化合物濃度と同等もしくは一桁高い。

表 2 光イオン化断面積と検出限界

化合物	光イオン化断面積@ 10.5 eV ($10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$)	検出限界(ppbv)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	2.6	10
C_6H_6	0.8	30
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0.6	40

【まとめ】

本研究開発した小型真空紫外レーザー光イオン化飛行時間質量分析法により、ベンゼンおよびトルエンを数十 ppbv の感度で検出することができた。イオン化源として真空紫外レーザー光 (118 nm ; 10.5 eV) を用いることによって、70 eV における電子衝撃イオン化で見られるフラグメンテーションを抑制して質量スペクトルの測定が可能であることが確認された。

開発した小型真空紫外レーザー光イオン化飛行時間質量分析装置では、TOF-MS 装置による計測では数十秒の積算時間で数十 ppbv の感度を得ていることから、燃焼炉における排ガス中の芳香族化合物の濃度の実時間測定を行うことができると思われる。

都市大気環境における芳香族化合物の濃度は検出限界と同程度の数十 ppbv であり、精度よく測定するには 1 ppbv 以上の検出感度が必要である。したがって、数十倍検出感度を上げる必要があると思われる。

現段階ではまだ装置の最適化が完全に行われていない。試料導入口は、イオン化領域より 20 mm 程度上部に位置する。これをイオン化領域近傍まで伸ばせばイオン化領域で 1~2 桁程度分子線強度を強くできる。

以上の装置の改良を行えば、感度は 100 倍程度上がると思われ、検出限界は 1 ppbv 以下となる。都市大気環境における芳香族化合物についても高精度の測定が可能であると考えられる。

【参考文献】

- [1] J. G. Calvert, R. Atkinson, K. H. Becker, R. M. Kamens, J. H. Seinfeld, T. J. Wallington, G. Yarwood, "*Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*", Oxford University Press, 2002.
- [2] F. Muhlberger, R. Zimmermann, and A. Kettrup, *Anal Chem.* **73**, 3590 (2001).
- [3] K. Tonokura, T. Nakamura, and M. Koshi, *Anal. Sci.* **19**, 1109 (2003).
- [4] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* **26**, 1150 (1955).