

レーザー二光子共鳴イオン化を用いる大気圧下での芳香族分子の検出

山田 淳^{Ⓐ*}, 足立尚志, 河済博文, 小川禎一郎^{Ⓑ**}

(1988年1月22日受理)

レーザー二光子共鳴イオン化を用いる芳香族分子の簡便かつ迅速な検出を試みた。常温で液体であるベンゼン誘導体と固体である多環芳香族分子を試料として選び、それぞれに適した光電流測定に基づく検出装置を試作した。大気圧窒素気流下におけるベンゼン誘導体の検出限界は ppb オーダーで、アニリンが最も低い検出限界 (0.8 ppb) を示した。気相でのベンゼン誘導体の検出限界と溶液でのモル吸光係数との間には相関性が見られた。常温で固体の試料は熱気化法により気化して分析し、トリフェニルアミンで 90 pg の検出限界が得られた。この方法により、2種混合試料について迅速な分別検出が可能であった。

1 緒 言

レーザー二光子共鳴イオン化 (R2PI) を用いる気体分子の新しい高感度検出法が開発されている^{1)~13)}。R2PI で誘起される光電流信号強度で直接検出する方法 (以下 R2PI 検出法と略記) は、比較的簡単な装置で実行でき、一般に吸収法より高感度であり、蛍光法と異なり散乱光や迷光の影響がないという特徴がある。しかし大気圧下では、この方法は幾つかの芳香族分子について試みられたものの¹⁾²⁾、感度特性などの系統的検討は行われていない。一方、R2PI を用いるプラズマクロマトグラフィ^{3)~6)}、MS^{7)~11)}、GC¹²⁾¹³⁾ は高感度ではあるが、装置が大掛かりであり、測定に至るまでの時間もかなりかかるなど、簡便な方法とは言えない。

そこで本研究では、R2PI 検出法における大気圧下での検出感度をベンゼン誘導体について系統的に調べた。又、固体の多環芳香族分子については、熱気化法と組み合わせた簡便かつ迅速な検出方法を提案した。

2 実 験

2.1 装置及び光イオン化セル

気化しやすい液体化合物を検出するために試作した装置を Fig. 1 に示す。恒温水槽 (WB) で一定温度に保

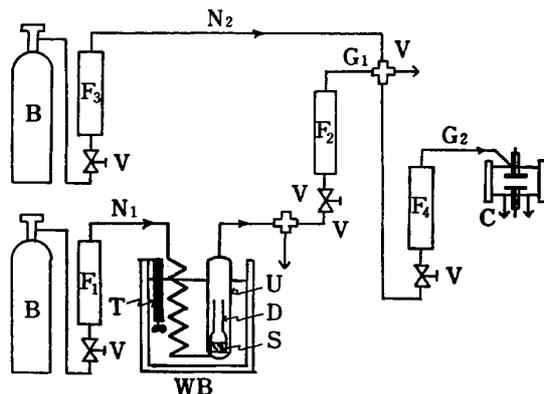


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for generating standard gas

B: nitrogen gas cylinder; N: nitrogen gas; F: flowmeter; T: thermostat; WB: water bath; S: sample; D: diffusion tube; U: glass tube; V: valve; C: photoionization cell

ったディフュージョンチューブ (D) (ガステック D-10, 20, 30) に測定試料 (S) を入れ、蒸発してくる試料を窒素 (N₁) で希釈し所定濃度 (ppm レベル) に調整した。ppb レベルの標準試料については、試料ガス (G₁) を更に窒素 (N₂) で希釈することにより得た。光イオン化セル (C) に入る試料ガス (G₂) の流量は、フローメーター (F₄) (アイラフロー TFD 型) で 1 l/h に保った。

気化した試料用に設計した光イオン化セル (C, 詳しくは Fig. 2) はステンレス鋼製で、2枚の直径 2 cm の

* 九州大学教養部化学教室: 810 福岡県福岡市中央区六本松 4-2-1

** 九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻: 816 福岡県春日市春日公園 6-1

3 結果と考察

3.1 ベンゼン誘導体

ベンゼン誘導体は一般に気化しやすく、イオン化電位は 8~10 eV 程度である¹⁶⁾。レーザー波長は、ベンゼン (イオン化電位: 9.241 eV¹⁶⁾) をイオン化するに十分短波長でかつレーザー発振が安定である 260 nm を選んだ。この波長の二光子は 9.54 eV に相当し、ここで測定するベンゼン誘導体はすべてイオン化できる。R2PI 検出法の検出感度を比較するため、この波長で光イオン化を行った。m-キシレン、エチルベンゼン、アニリンの検量線 (光電流信号の対数と濃度の対数との関係) を Fig. 4 に示す。いずれも傾きが 1 に近い直線となり、直線部分は二けた以上であった。検出限界 ($S/N=3$) を Table 1 に示す。いずれの分子も ppb 程度の検出限界が得られ、特にアニリンの検出限界は 0.8 ppb で

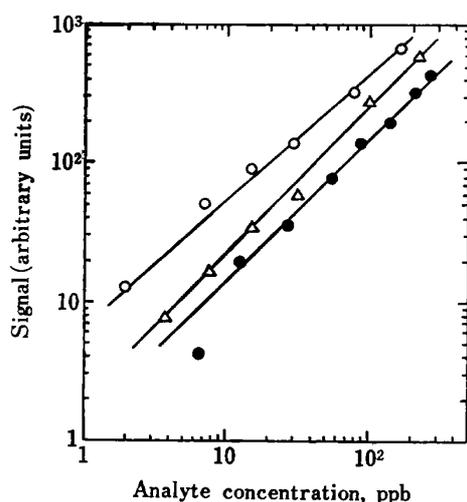


Fig. 4 Logarithmic plots of photocurrent signals versus sample quantities

●: *m*-xylene; △: ethylbenzene; ○: aniline

Table 1 Molar absorptivities and detection limits ($S/N=3$) of benzene derivatives at 260 nm

Compound	Molar absorptivity†/ $M^{-1} cm^{-1}$	Detection limit, ppb
Benzene	130	9
Toluene	290	8
<i>o</i> -Xylene	280	3
<i>m</i> -Xylene	240	6
<i>p</i> -Xylene	390	2
Mesitylene	180	9
Ethylbenzene	260	2
Aniline	630	0.8

† Measured in isooctane.

あった。

R2PI 検出法により大気圧下で芳香族分子を検出した例として、アニリンが 0.015 ppb まで検出可能と推定した報告¹⁾と、ナフタレンを低温下 P-10 ガスを用いた信号増幅により 0.0015 ppb まで検出した報告²⁾がある。一方、R2PI を用いたプラズマクロマトグラフィーによれば、ベンゼンで 1.5 ppb³⁾、*o*-キシレンで 9 ppb⁴⁾ ($S/N=3$) という本法と同程度の検出限界が得られている。

本法においては、レーザー強度のふらつきによるブランク信号の変動が検出限界を決めており、検出限界における電流信号強度は数 pA である。装置の電流分解能は 0.1 pA である。従って、より強力な安定なレーザーを用いて光電流信号を強くしブランク信号の変動を減らせば、更に一けた以上の感度向上が見込まれる。又、P-10 ガスによる光電流信号の増幅作用²⁾¹²⁾を利用する方法も有力であろう。

溶液における芳香族分子の紫外~可視レーザーによる二光子イオン化においては、光電流信号の測定により得られた検出限界はモル吸光係数の大きい分子について低く¹⁷⁾¹⁸⁾、一定励起光光子数における S/N 比と溶液の一光子吸収スペクトルとの間には相関性が見られた¹⁹⁾。Table 1 で明らかなように、気相での検出限界は、イソオクタン中での検出波長におけるモル吸光係数の大きい分子について低い傾向にある。この結果は、蒸気圧の低い芳香族分子についても、溶液の一光子吸収スペクトルから気相における R2PI 検出法の最適波長や検出感度が予測できることを示唆する。又、より短波長でモル吸光係数のより大きな波長でイオン化を行えば、一層の高感度化が期待できる。

3.2 固体の芳香族分子

熱気化法は固体試料の迅速かつ直接的な検出・定量法として有用であり、プラズマ発光法による金属錯体の検出²⁰⁾や、超音速分子流下での蛍光測定によるアントラセン類の検出²¹⁾など、気化した試料の検出法が幾つか報告されているが、R2PI を用いた検出例はない。従って、熱気化法と R2PI 検出法とを組み合わせれば、比較的コンパクトな装置で吸光性分子を高感度に検出できる可能性がある。そこで、これらを組み合わせた装置を試作し、その有用性についてピレン、トリフェニルアミン、アズレンを試料として選び検討した。

ピレン (沸点 > 360 °C¹⁶⁾)、トリフェニルアミン (365 °C¹⁶⁾)、アズレン (99~100 °C¹⁶⁾) の各々 20 ng を、303 nm で光イオン化したときの光電流信号と加熱温度との関係を Fig. 5(a)~(c) に示す。信号の面積と試料

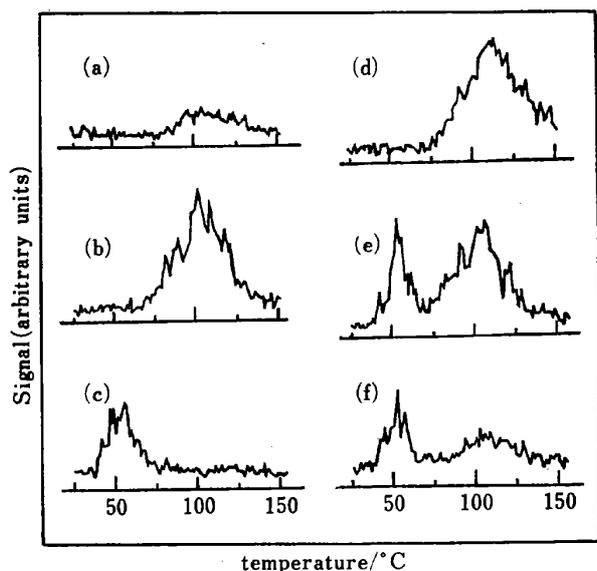


Fig. 5 Photocurrent signal-temperature profiles at 303 nm at a heating rate of of 20 °C/min. Each sample quantity : 20 ng; (a) pyrene; (b) triphenylamine; (c) azulene; (d) pyrene+ triphenylamine; (e) azulene+ triphenylamine; (f) azulene+ pyrene

の重量との間には良好な直線関係が見られた。トリフェニルアミンはイオン化電位 (6.68 eV²²) が低く, 強力な窒素レーザー (337 nm) を用いて検出限界を求めた。又, ピレン (イオン化電位: 7.44 eV²²) 及びアズレン (7.42 eV²²) は 337 nm で二光子イオン化できず, より短波長でモル吸光係数も大きい 259 nm で検出限界を求めた (Table 2)。トリフェニルアミンで最も低い検出限界 (90 pg) が得られた。

Table 2 Ionization potentials and detection limits ($S/N=3$) of solid samples

Compound	Ip ^a /eV	2PI limit ^b /nm	Detection wavelength/nm	Detection limit/pg
Azulene	7.42	334	259	3000
Pyrene	7.44	333	259	700
Triphenylamine	6.86	362	337	90

a) Ionization potential: taken from Table 1 of reference 22. b) Wavelength needed in a two-photon ionization (2PI) process, calculated from IP.

この方法で混合試料の分析ができるかどうかを調べるため, 2種の化合物を混合した試料について 303 nm で測定した結果を Fig. 5(d)~(f) に示す。ピレンとトリフェニルアミンの混合物については, 沸点が近く分離できなかったが {Fig. 5(d)}, 沸点の相当異なるトリフェ

ニルアミンとアズレン {Fig. 5(e)} 及びピレンとアズレン {Fig. 5(f)} の混合物については, どちらも分離検出が可能であった。一方 337 nm において, トリフェニルアミンは信号が強く, ピレンはほとんど信号を与えなかった。又, これら混合物とトリフェニルアミンとの信号強度はほとんど同じであった。この結果は, 波長の選択により, 熱気化法で分離できない混合試料の中のトリフェニルアミンを選択的に検出・定量できることを示す。

この方法は, R2PI を用いた GC (ピレンで 9 pg¹²) や MS (ピレンで 1.65 pg¹⁰) に感度の点では及ばないが, 測定時間が 10 分以内であり, 固体試料が前処理なしで直接扱えるという特徴を有する。従ってこの方法は, 固体試料中の有機成分や吸着成分の迅速定量などに極めて有用であると考えられる。

本研究は 文部省科学研究費補助金 (番号 60470067, 61227019) 及び鉄鋼環境保全技術開発基金の援助により行った。

(1986年10月, 日本分析化学会)
第35年会において一部発表)

文 献

- 1) J. H. Brophy, C. T. Rettner: *Opt. Lett.*, **4**, 337 (1979).
- 2) R. Frueholz, J. Wessel, E. Wheatley: *Anal. Chem.*, **52**, 281 (1980).
- 3) D. M. Lubman, M. N. Kronick: *Anal. Chem.*, **54**, 1546 (1982).
- 4) D. M. Lubman, M. N. Kronick: *Anal. Chem.*, **54**, 2289 (1982).
- 5) D. M. Lubman, M. N. Kronick: *Anal. Chem.*, **55**, 867 (1983).
- 6) D. M. Lubman, M. N. Kronick: *Anal. Chem.*, **55**, 1486 (1983).
- 7) R. Tembreull, C. H. Sin, P. Li, H. M. Pang, D. M. Lubman: *Anal. Chem.*, **57**, 1186 (1985).
- 8) F. Engelke, J. H. Hahn, W. Henke, R. N. Zare: *Anal. Chem.*, **59**, 909 (1987).
- 9) R. Tembreull, D. M. Lubman: *Anal. Chem.*, **59**, 1003 (1987).
- 10) G. Rhodes, R. B. Opsal, J. T. Meek, J. P. Reilly: *Anal. Chem.*, **55**, 280 (1983).
- 11) T. Imasaka, K. Tashiro, N. Ishibashi: *Anal. Chem.*, **58**, 3242 (1986).
- 12) C. M. Klimcak, J. E. Wessel: *Anal. Chem.*, **52**, 1233 (1980).
- 13) T. Imasaka, T. Shigezumi, N. Ishibashi: *Analyt. (London)*, **109**, 277 (1984).
- 14) N. Sato, S. Yamada, T. Ogawa: *Anal. Sci.*, **3**, 109 (1987).
- 15) S. Yamada, K. Kano, T. Ogawa: *Bunseki Kagaku*, **31**, E247 (1982).
- 16) 日本化学会編: “改訂2版 化学便覧 基礎編”, (1979), (丸善).
- 17) S. Yamada, A. Hino, K. Kano, T. Ogawa:

- Anal. Chem.*, **55**, 1914 (1983).
- 18) S. Yamada, T. Ogawa, P. H. Zhang : *Anal. Chim. Acta*, **183**, 251 (1986).
- 19) S. Yamada, N. Sato, H. Kawazumi, T. Ogawa : *Anal. Chem.*, **59**, 2719 (1987).
- 20) S. Hanamura, B. W. Smith, J. D. Winefordner : *Anal. Chem.*, **55**, 2026 (1983).
- 21) S. Yamada, J. D. Winefordner : *Spectrosc. Lett.*, **18**, 139 (1984).
- 22) R. A. Holroyd, J. M. Preses, E. H. Bottcher, W. F. Schmidt : *J. Phys. Chem.*, **88**, 744 (1984).

☆

Resonance enhanced two-photon ionization spectrometry of aromatic molecules in ambient pressure nitrogen gas.

Sunao YAMADA*, Naoshi ADACHI, Hirofumi KAWAZUMI and Teiichiro OGAWA**
 (*Laboratory of Chemistry, College of General Education, Kyushu University, 4-2-1, Ropponmatsu, Chuoku, Fukuoka-shi, Fukuoka 810; **Department of Molecular Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1, Kasugakoen, Kasuga-shi, Fukuoka 816)

Various aromatic molecules have been detected simply and conveniently by measuring the photocurrent signal induced by resonance enhanced two-photon

ionization. Volatile benzene derivatives were measured in the ppm~ppb range by mixing the vapor of the analyte from a diffusion tube with nitrogen gas. Calibration curves were straight in the ppb~sub ppm range. Detection limits ($S/N=3$) of eight benzene derivatives were as low as ppb levels; the lowest detection limit was 0.8 ppb for aniline. The molecules with large molar absorptivities in isooctane gave the lower detection limits. Less volatile aromatic molecules were measured by the thermal vaporization technique; the solid sample was heated at a constant heating rate and the photocurrent signal was measured as a function of the temperature. Calibration curves were straight, and the lowest detection limit was 90 pg for triphenylamine. Some selective detections of mixtures were possible within 10 min. This method may be useful for rapid identification and quantitation of organic adsorbates without any pretreatment.

(Received January 22, 1988)

Keyword phrases

laser; resonance enhanced two-photon ionization; photocurrent signal; detection limit; thermal vaporization.