

総合論文

レーザー多光子イオン化法による高感度分析

小川禎一郎*

(1992年12月28日受理)

レーザー多光子イオン化法により吸光性分子を選択的にイオン化し、電気電導度測定により高感度に検出することができる。溶液中や固体表面の吸光性試料にレーザーを集光照射して多光子イオン化の機構を調べ、それをもとに分析手法の最適化を行った。無極性溶媒中の吸光性分子の超高感度分析では ppt レベルの検出感度を得た。固体表面での光イオン化では単分子層の 1% 程度の検出感度を得た。液表面を利用すれば極性溶媒についても ppt レベルの検出感度が得られる。この手法は高速液体クロマトグラフ検出器としても利用できることを示した。これらの結果よりレーザー多光子イオン化法が有用な機器分析法であると結論した。

1 緒 言

高感度・高機能な計測手法の開発は分析化学最大の課題の一つである。レーザーは明るく絞りやすい光源であり、レーザーを利用した優れた機器分析法が発展してきた。特にレーザー蛍光法は蛍光強度が励起光強度に比例するのでレーザーの特徴が生かせ、最近では 1 分子の検出が行われるなど高感度手法として広く利用されている。一方、吸光性化学種の段階的イオン化というレーザー特有の原理を利用するレーザー多光子イオン化法は、生成した荷電種を電気電導度法により検出することにより、簡便かつ高感度で更に応用範囲の広い手法として注目を集めつつある。この小論では後者に焦点を絞り、その原理と液相・気相・表面分析・HPLC 検出器への応用を九州大学総合理工学研究科での成果を中心に論述したい。

2 原 理

分子は光を吸収し、励起状態に励起される。更に次の光子を吸収しイオン化ポテンシャル以上のエネルギーを受け取るとイオン化する。このような 2 光子過程は強い光源であるレーザー特有の現象である。この状況を Fig. 1 に示す。

ほとんどすべての分子は真空紫外光により 1 光子でイオン化できる {Fig. 1(a)}。強いレーザー光では同時に 2 光子イオン化 {中間に励起状態を経由しない 2 光子過

* 九州大学総合理工学研究科: 816 福岡県春日市春日公園

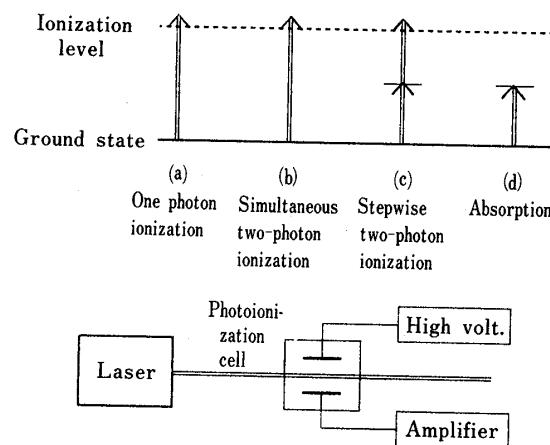


Fig. 1 Excitation and ionization of molecules, and schematic diagram of experimental apparatus for laser multi-photon ionization

程 {Fig. 1(b)} も可能である。しかしこのような方法では試料の主成分 (例えば溶媒) のイオン化が進み、試料中の微量成分は測定対象とならない。一方、吸光法 {Fig. 1(d)} は高いバックグラウンド上の測定なので感度が悪い。

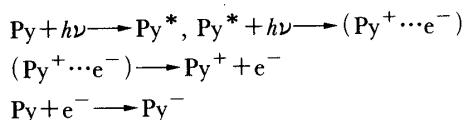
これに対し可視紫外レーザーによる段階的な (途中で励起状態を経由する) 2 光子過程 {Fig. 1(c)} によれば、主成分をイオン化することなく、吸光性の微量成分を選択的にイオン化できる。すなわち溶液中や表面上などの試料を考えると、段階的 2 光子イオン化法によれば、溶媒や表面自体のイオン化を避け、吸光性の微量

成分のみ選択的にイオン化できる。従ってこの方法を超高感度分析に応用することが可能となる¹⁾。

レーザー多光子イオン化法はセシウム原子の検出に応用され、分析化学的に有用であることが示された²⁾。この方法を液相分子の高感度分析に適用してはと考えたのが九州大学での研究の発端である。

多くの有機化合物の気相でのイオン化ポテンシャルは7~10 eV の範囲にあるが、溶液状態では生成するイオンや電子が溶媒和により安定化するため 1~3 eV 程度低下する³⁾。その結果、アントラセンやピレンなど紫外領域に吸収のある芳香族分子が窒素レーザー (337 nm) や Nd-YAG レーザーの 3 倍波 (355 nm) で容易に 2 光子イオン化できる。溶液試料に対する装置の基本図を Fig. 1(下) に示す。セル内に 2 枚の電極板を入れ、この間にレーザーを通し、この空間で 2 光子イオン化を行う。1000 V 程度の電圧をかけておき、流れる電流を增幅し検出する。

レーザー多光子イオン化は geminate ion-electron pair と呼ばれる溶媒分子の一つのかごの中にイオンと電子が束縛された状態 $\{(Py^+ \cdots e^-)\}$ を経由して進むとされている⁴⁾。すなわち、ピレン (Py) を例に示すと、



大部分の geminate pair は再結合して失われ、イオン化効率は高くない。このためこの方法は液相では蛍光法に比べ感度がよくない。解離により生成した電子はほぼ 100 ns 以内に未反応のピレンに捕そくされ、アニオンとなる。

レーザー多光子イオン化の際の電流波形はイオン化機構について多くの情報を含む。ピレンを窒素レーザーで 2 光子イオン化した際の例を Fig. 2 に示す。電子の動きによる電流信号はほぼ 100 ns 以内になくなり⁵⁾、この図の時間精度ではなまって観測されない。観測されている波形はイオンの動きによる。移動しているものがカチオンとアニオン两者でありその移動度がほぼ等しいことは、電場の極性を反転したり、レーザー照射位置を変化させて電流波形を測定して確認できる⁶⁾。

レーザー強度によって電流信号波形が変化するのは空間電荷の効果による^{7,8)}。すなわちレーザー強度の弱い場合 {Fig. 2(a)} は空間電荷の効果が無視でき、波形は典型的な time-of-flight 型 (く形型) となる。すなわち電流とは荷電種の量 × 速度であるから、生成した荷電種が消滅することなく一定速度で電極まで移動すること

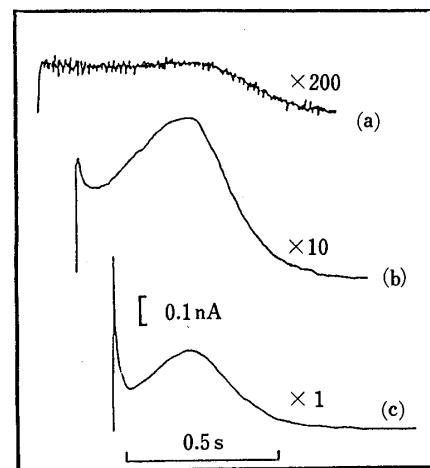


Fig. 2 Transient current of laser photoionization of pyrene ($10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$) in hexane and its laser pulse energy dependence

(a) 0.045 mJ/pulse, (b) 0.32 mJ/pulse, (c) 0.82 mJ/pulse; Applied voltage: 1 kV/8 mm

を示す。レーザー強度が上がると、レーザー照射領域で生成したカチオンとアニオンの濃度が増加し再結合が起こる。そのため初期に荷電種量が急減し電流量が急減する {Fig. 2(b)(c)}。両イオンがイオン化領域を抜け電場によりドリフトし始めると、分離され再結合はなくなり電流の減少は止まる。イオンは当初レーザー照射領域の幅の領域に閉じこめられて移動するが、空間電荷効果により先頭のイオンは速く、後のイオンは遅く動くので、やがて幅が広がり、速いものはますます速くなり電流は上昇する。先頭が電極に達すると放電し荷電種の量が減少するので電流が減少する。このため先頭が電極に到達した時間をピークとする極大ができる {Fig. 2(b)}。レーザー強度が上がり生成イオン量が増すとの効果が大きくなり、ピークは速い時間に移動する {Fig. 2(c)}⁸⁾。

二つのレーザー光 (紫外 337 nm, 可視 532 nm) を時間差をつけて試料溶液に照射し、信号強度の時間差依存性よりイオン化の中間励起状態の知見が得られる⁹⁾。アントラセン溶液に最初紫外レーザーを照射すると S_1 状態に励起され、第二の可視レーザーの光子でそこからイオン化されることが、実験値と S_1 状態への励起を仮定したシミュレーション結果とがよく一致していることから分かる。一方ピレンでは S_1 状態のほか、寿命の非常に短い中間状態が寄与しているとしてシミュレーションすると実験値と一致する。ピレンは 337 nm を吸収し S_2 状態へ遷移する。すなわち、ピレンは最初の紫外

レーザーで S_2 状態に励起され、可視レーザーが照射されると S_2 状態が直接イオン化するほか、 S_2 から S_1 へ無ふく射遷移し S_1 状態へ緩和してから第二の光子を吸収してイオン化する確率も大きいことを示している⁹⁾。

3 液相での分析

一般に電気電導度の測定は蛍光などの発光の測定より、装置の構成部品も少なく簡単である。従ってレーザー多光子イオン化で生じた荷電種の電気電導度測定より、吸光種の簡単かつ高感度な測定が可能となる。

高感度測定においては SN 比を最大にするため、強いレーザー光を用い Fig. 1(c) のような波形をとり、この最初のピークの部分に注目してボックスカーチ分器又はデジタルストレージスコープによる時間分解測定を行う。

レーザー多光子イオン化法による溶液中の有機分子の最初の高感度測定は、Winefordner グループ¹⁰⁾と著者ら¹¹⁾により独立に発表された。

液相分析用のセルを Fig. 3 に示す。吸光/蛍光用の石英 4 角セル中に 2 枚の平行平板電極を置き、レーザーをその間に集光する。窒素レーザー励起での検出限界は対象分子のレーザー波長での吸光係数にほぼ比例した¹²⁾。これは第一段階の励起は分子の個性に依存するが、励起状態からのイオン化の確率は似た分子（芳香族分子）同志では分子にあまり依存しないことを示している。従って波長可変色素レーザーを用い、その分子の吸収のピークで検出すれば、より高感度な検出が可能となる¹³⁾。

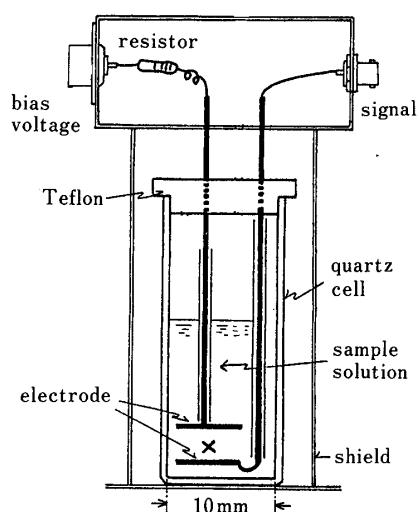


Fig. 3 A photoionization cell

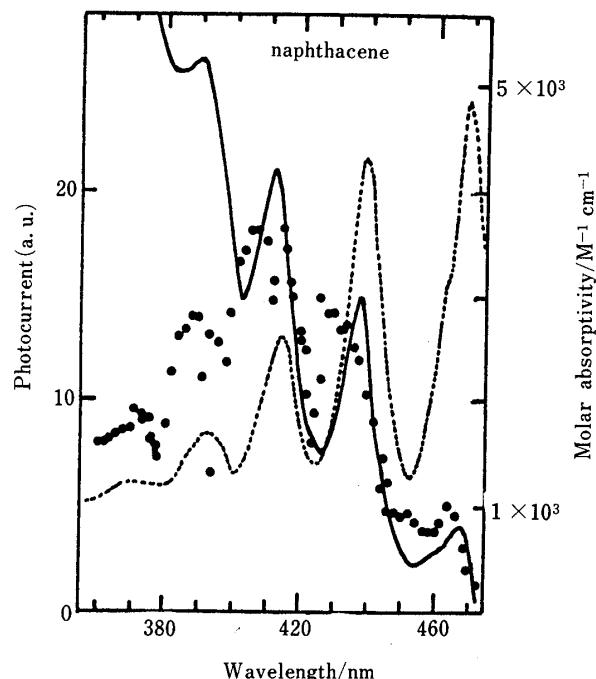


Fig. 4 Photocurrent dependence on laser wavelength for naphthacene in hexane

…: experimental photoionization current; —: calculated photoionization current; - - -: optical absorption spectrum

レーザー多光子イオン化によるイオン化電流の波長依存性の例を Fig. 4 に示す¹⁴⁾。ほぼ吸収ピーク位置でイオン化電流もピークを示すが、それ以上に短波長のほうがより有利になることが読み取れる。これは短波長レーザー励起では生成した geminate ion-electron pair がより大きなエネルギーをもち、イオン化の確率が増えるためと説明できる。しかし、短波長側では溶媒の同時 2 光子イオン化による雑音が増え、SN 比はかならずしも向上しない。短波長レーザーによるイオン化効率の向上を利用するためには、溶媒の信号を打ち消す工夫が必要である。

Nd-YAG レーザー 4 倍波 (266 nm) によるイオン化で用いた液相分析用の装置を Fig. 5 に示す¹⁵⁾。266 nm で励起すると 337 nm では励起できないベンゼンやトルエンなど吸収が短波長にある分子も測定対象とすることができます。266 nm のような短波長では 337 nm の場合¹²⁾と異なり、溶媒の同時イオン化の寄与が無視できなくなり、この図で示すように differential 法を使う必要がある。すなわち溶液 (A) の電流信号から純溶媒 (B) の信号を差し引き溶媒のイオン化の寄与を打ち消すのである。

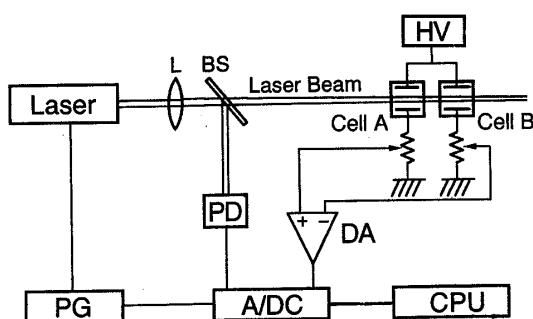


Fig. 5 The schematic diagram of the experimental system for differential photoionization measurements
Cell A: pure solvent, Cell B: sample solution, HV: high voltage power supply unit, L: lens, BS: beam splitter, DA: differential amplifier, PD: pyro detector, PG: pulse generator, A/DC: A-D converter, CPU: microcomputer

アントラセンを例に試料の光イオン化電流と純溶媒の信号のレーザー強度依存性を Fig. 6(a) に示す¹⁵⁾。試料のイオン化電流はレーザー強度の 2 次に比例し、高レーザー強度で飽和する。一方溶媒からの信号は散乱光による雑音の寄与(一次)のため、全体として二次より低い依存性であり、SN 比(△)の最も良いレーザー強度が存在する。

分子の吸光係数と 2 光子イオン化信号は Fig. 6(b) に示すように比例関係にあり、これは光イオン化の効率が 1 光子目の確率により決まり、2 光子目の過程が分子の種類に依存しないことを示している。すなわちレーザー波長で吸光係数の大きな分子は大きな電流信号を示し、より高感度で検出され得ることとなる¹⁵⁾。

四つの芳香族分子の 266 nm¹⁵⁾ と 337 nm¹²⁾ 勵起での検出限界を Table 1 に示す。337 nm にも吸収のある分子は、溶媒のイオン化の無視できる 337 nm で測定するほうが感度がよい。多光子イオン化法は通常の吸光法や蛍光法より感度が良いが、蛍光性分子についてはレーザー蛍光法より感度は悪い。しかし無蛍光性分子にも適用できる。

Table 1 Detection limits (ng/ml) of aromatic molecules in hexane excited either by a nitrogen (337 nm) or a Nd-YAG (266 nm) laser

Compound	Excited at 337 nm	Excited at 266 nm	Absorption at 266 nm	Fluorescence at 266 nm
Benzene	—	3.8	2000	94
Naphthalene	—	0.064	13	
Anthracene	0.01	0.72	120	
Pyrene	0.006	0.06	5.5	0.016

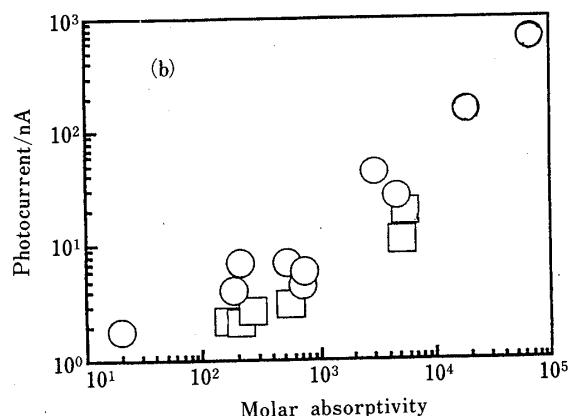
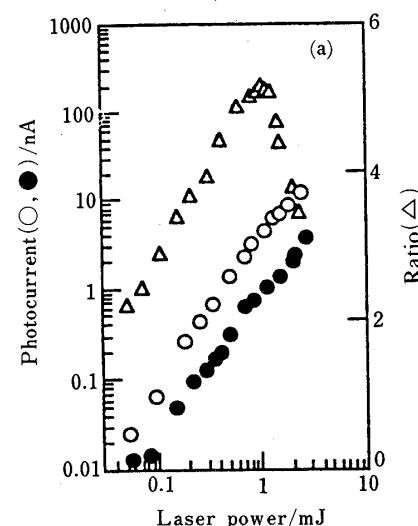


Fig. 6 Dependence of photocurrent on laser power and molar absorptivity

(a) laser power dependence of photocurrent from anthracene (1×10^{-5} M) in hexane; ○: photocurrent of the solution, ●: photocurrent of pure solvent, △: SN ratio ($\Delta = (\text{○} - \text{●})/\text{●}$); (b) molar absorptivity dependence of photocurrent for 16 aromatic molecules

この方法は無極性溶媒中では非常に高感度であるが、極性溶媒中ではリーク電流のため高感度化が困難とな

る。典型的なリーキ電流 (100 V/cm) は、ヘキサンで 0.1 pA 、アセトニトリルや水で $7 \mu\text{A}$ 程度である¹⁶⁾。SN 比はリーキ電流の平方根に比例するので、水中ではヘキサン中に比べ 4 けたほど損をする。最近表面からのイオン化を利用してこの難点を逃れ、水溶液中の芳香族分子を高感度に検出できることを示した¹⁷⁾。

4 表面分析

現存する高感度表面分析法の多くは真空中の試料を対象としており、大気中で適用可能な方法が望まれている。そこで液相で高感度なことが示されたレーザー多光子イオン化法を大気中の表面分析に応用することを計画した。

大気中、真空紫外光を固体表面に照射すれば表面で光イオン化が起こり、work function などが決定できる¹⁸⁾。しかし真空紫外光照射ではほとんどすべてのものがイオン化されバルク表面の測定となり、表面の微量存在種は対象とならない。段階的 2 光子イオン化法では表面自身のイオン化を避け、レーザー波長に吸収をもつものを選択的に励起しイオン化できる。なお、生成イオンの質量分析法によれば高感度ではあるが真空中で測定せねばならない。大気中で検出できるところに電気電導度測定の特長がある。

表面の測定では、Fig. 7 に装置を示すように、金属表面上に保持した有機化合物試料にレーザーを緩やかに集光照射した¹⁹⁾²⁰⁾。強く絞ると微量試料は蒸発気散し、信号が不安定となるので、あまり絞ってはいけない。試料板の上 10 mm の所に電極を置き、正の高電圧をかけた。このとき負電圧をかけたのでは信号は得られな

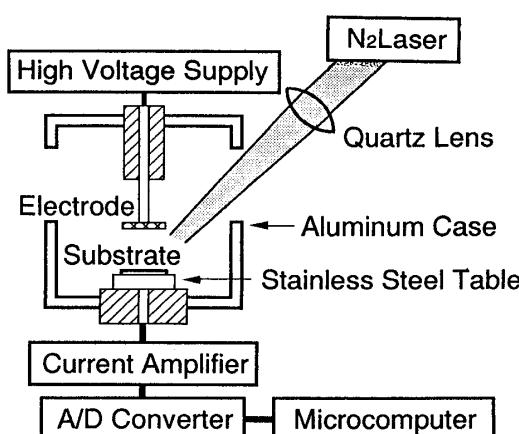


Fig. 7 The schematic diagram of the experimental apparatus for surface two-photon ionization

い。

電流信号波形は Fig. 8(a) のように、空気中では速い成分と遅い成分をもつが、(b) のように真空中や窒素中では速い成分のみ、一方 SF_6 中では遅い成分のみとなる²⁰⁾。速い成分の幅は装置の時間分離能で決まり、負の電荷を帯びた非常に軽いものすなわちイオン化により放出された電子に帰属した。遅い成分は試料によらず、半値幅が酸素又は SF_6 の負イオンの移動度と一致したので、飛び出した電子が酸素又は SF_6 に捕まり負イオンとなり移動するものと結論した。

光イオン化電流と試料の吸光係数の関係を Fig. 8(c) に示す。吸光係数の大きいものほど大きな電流を示し、第一段階の励起が全体の確率を支配している²⁰⁾。BBQ 色素の検出限界は単分子層の 300 分の 1 程度で、この方法が非常に高感度であることを示している。

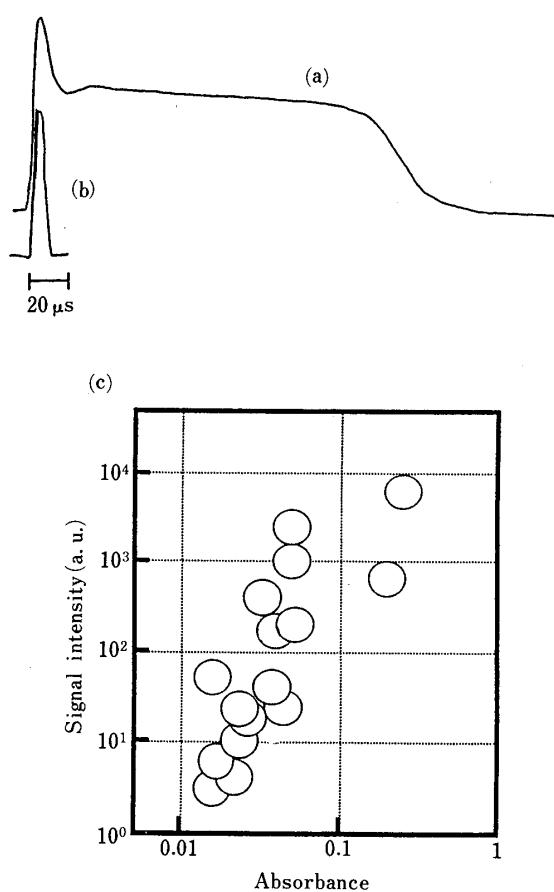


Fig. 8 Time profile and molar absorptivity dependence of photoionization current

(a) time profile in air at 760 Torr; (b) time profile in air at less than 1 Torr; (c) molar absorptivity dependence of photoionization current for 16 aromatic and dye molecules

表面レーザー多光子イオン化法は金属上のみならず、絶縁性の薄層クロマトグラフ板上²¹⁾や水溶液表面上¹⁷⁾にも適用できる。水溶液中のピレンの検出限界は 9 ppt と無極性溶媒中と同程度の値が得られ¹⁷⁾将来の発展が期待できる。

5 液クロ検出器

レーザーは小さく絞れ、対象が小さいほど通常光源に比して有利となる。最近高速液体クロマトグラフのミクロ化が進み、レーザーによる高感度検出器の研究が発展してきた。検出器としてはセルをどのように設計するかが鍵となる。いろいろなフローセルを試作したが、中でも Fig. 9 に示すフロージェットが最も有効であった²²⁾。フロージェットは細管から液を勢いよく噴出させることにより安定な棒状の液柱を得る方法であるが、安定な液柱を得るためにある程度の流量を必要とするためミクロ高速液体クロマトグラフに適用し難い欠点がある。

この方法はヘキサンなどの無極性液媒を用いる順相系で特に高感度で、ピレンでは 0.5 pg という蛍光法に匹敵する検出感度が得られている²³⁾。これは蛍光法のノイズがセル窓などからの散乱光で決まり、セルが小さくなるほど厳しくなるのに反し、光イオン化法ではセルが小さくなることに本質的な制約がないためである。

逆相系でも SN 比の由来を解析し、条件を最適化すればかなり高感度となる。アセトニトリルやメタノールはイソオクタンより 7 けた大きい暗電流をもつが¹⁶⁾、測定条件を吟味して感度差を 1~2 けたにとどめた²⁴⁾。

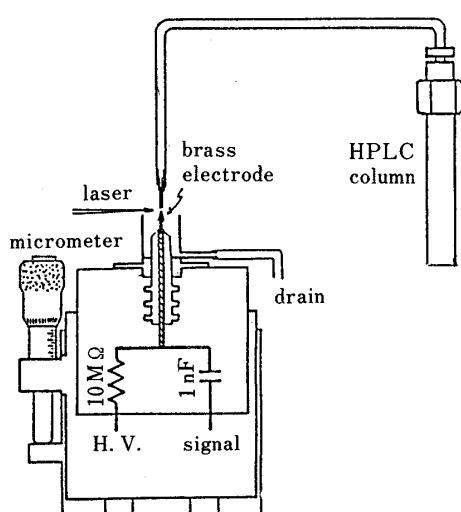


Fig. 9 Schematic diagram of a flow jet cell

以上レーザー多光子イオン化法により液相や表面で市販機器をはるかにしのぐ高感度分析が可能なことを示した。レーザーが高価でかつやや信頼性に欠けるためルーチン分析への応用にやや困難があるが、最近の半導体レーザーの発展は未来に明るいものを感じさせる。

この小論は平成 4 年 9 月の日本分析化学会学会賞の受賞講演原稿より抜粋したものである。受賞業績の共同研究者、山田 淳九州大学助教授、河濱博文北九州大学助教授、中島慶治九州大学講師、加納航治同志社大学教授、長村利彦静岡大学教授及び大学院学生諸君に厚く感謝したい。又、いろいろご指導いただいた廣田鋼蔵大阪大学名誉教授、故石橋信彦九州大学名誉教授、故ピメンテルカリフオルニア大学教授、分析化学分野の諸先生に感謝したい。

文 献

- 1) S. Yamada, T. Ogawa: *Prog. Anal. Spectrosc.*, **9**, 429 (1986).
- 2) G. S. Hurst, M. G. Payne, S. D. Kramer, J. P. Young: *Rev. Mod. Phys.*, **51**, 767 (1979); G. Hurst: *Anal. Chem.*, **53**, 1448A (1981).
- 3) R. A. Holroyd, J. M. Preses, N. Zenos: *J. Chem. Phys.*, **79**, 483 (1983).
- 4) P. L. Piciulo, J. K. Thomas: *J. Chem. Phys.*, **68**, 3260 (1978); G. E. Hall, G. A. Kenney-Wallace: *Chem. Phys.*, **28**, 205 (1978).
- 5) S. Yamada, S. Yoshida, H. Kawazumi, T. Nagamura, T. Ogawa: *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 391 (1985).
- 6) S. Yamada, S. Yoshida, N. Sato, H. Kawazumi, T. Nagamura, T. Ogawa: *Rev. Laser Eng.*, **15**, 1067 (1987).
- 7) J. L. Metzger, H. Labhart: *Chem. Phys.*, **11**, 441 (1975); D. Roy, A. C. Albrecht: *J. Phys. Chem.*, **93**, 2475 (1989).
- 8) K. Nakashima, M. Kise, T. Ogawa: *Chem. Lett.*, **1992**, 837.
- 9) K. Nakashima, M. Kise, T. Ogawa: 未発表
- 10) E. Voigtman, A. Jurgensen, J. D. Winefordner: *Anal. Chem.*, **53**, 1921 (1981).
- 11) S. Yamada, K. Kano, T. Ogawa: *Bunseki Kagaku*, **31**, E247 (1982).
- 12) S. Yamada, A. Hino, K. Kano, T. Ogawa: *Anal. Chem.*, **55**, 1914 (1983).
- 13) N. Sato, S. Yamada, T. Ogawa: *Anal. Sci.*, **3**, 109 (1987).
- 14) S. Yamada, N. Sato, H. Kawazumi, T. Ogawa: *Anal. Chem.*, **59**, 2719 (1987).
- 15) T. Ogawa, M. Kise, T. Yasuda, H. Kawazumi, S. Yamada: *Anal. Chem.*, **64**, 1217 (1992).
- 16) E. Voigtman, J. D. Winefordner: *Anal. Chem.*, **54**, 1834 (1982).
- 17) K. Masuda, T. Inoue, T. Yasuda, K. Nakashima, T. Ogawa: *Anal. Sci.*, 印刷中.
- 18) H. Kirihiata, M. Uda: *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 68 (1981).

- 19) T. Ogawa, T. Yasuda, H. Kawazumi: *Anal. Sci.*, **8**, 81 (1992).
- 20) T. Ogawa, T. Yasuda, H. Kawazumi: *Anal. Chem.*, **64**, 2615 (1992); *Anal. Chim. Acta*, 印刷中 (1992).
- 21) H. Kawazumi, T. Yasuda, T. Ogawa: *Anal. Sci.* 印刷中.
- 22) S. Yamada, T. Ogawa: *Anal. Sci.*, **2**, 199 (1986); S. Yamada, C. Sakane, T. Ogawa: *Talanta*, **34**, 461 (1987).
- 23) H. Kawazumi, T. Matsumoto, N. Sato, S. Yamada, T. Ogawa: *Anal. Sci.*, **4**, 191 (1988).
- 24) T. Ogawa, T. Matsumoto, H. Kawazumi, T. Nagamura: *Anal. Sci.*, **4**, 473 (1988).



Highly sensitive analysis by laser multi-photon ionization spectrometry.

Teiichiro OGAWA (Department of Molecular Science and Technology, Kyushu University, Kasuga-shi, Fukuoka 816)

A highly sensitive detection of photoabsorbing molecules can be carried out by the laser multi-photon ionization method combined with the conductivity measurement. Photoionization mechanism has been investigated by irradiating a laser beam on photoabsorbing molecules in solution and on surface. The photoionization current is due to the motions of electrons, cations and anions, and their time profiles are subject to a space charge effect. The analytical procedure has been optimized on the basis of the investigations on mechanism. Typical detection limits are the following: pyrene in hydrocarbon solvents was 6 ppt, pyrene in water was 9 ppt, and BBQ on a platinum surface was below 1% of monolayer coverage. This method can be applied to a highly sensitive HPLC detector. These results indicate that the laser multi-photon ionization is a sensitive and useful analytical technique.

(Received December 28, 1992)

Keyword phrases

laser multi-photon ionization; highly sensitive detection of photoabsorbing molecules in solution; highly sensitive detection of photoabsorbing molecules on surface; HPLC detector; photoionization current.