BUNSEKI KAGAKU Vol. 54, No. 2, pp. 127–134 (2005) © 2005 The Japan Society for Analytical Chemistry

報 文

フェムト秒レーザーイオン化法によるダイオキシン類の検出

島田 義則^{®1},溝口 竜二²,篠原 秀則³,八ッ橋知幸³,中島 信昭³

Detection of Dioxins by Femtosecond Laser Ionization Mass Spectrometry

Yoshinori Shimada¹, Ryuji Mizoguchi², Hidenori Shinohara³,

Tomoyuki YATSUHASHI³ and Nobuaki NAKASHIMA³

¹ Institute for Laser Technology, 2 - 6, Yamada-oka, Suita-shi, Osaka 565 - 0871

² Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6, Yamada-oka, Suita-shi, Osaka 565-0871

³ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka City University, 3-3-138, Sugimoto, Sumiyoshiku, Osaka-shi, Osaka 558-8585

(Received 12 August 2004, Accepted 8 October 2004)

For the first time, femtosecond laser mass spectrometry (FLMS) has successfully detected 1,3,6-trichlorodibenzo-*p*-dioxin and 2,2',5-trichlorobiphenyl. Non-chlorinated dibenzo-*p*-dioxin and biphenyl were also compared with the results of trichlorinated dioxins. The formation of parent ions without heavy fragmentation is an important goal for laser mass spectrometry; in other words, a high signal intensity ratio value of the parent ions/total ions (P/T ratios) is essential. The ratios were found to depend on the laser intensities as well as the wavelengths in FLMS. Generally, dioxins were more highly fragmented with increases in the laser intensity for all compounds studied here; the P/T ratios of non-chlorinated dioxins were higher with increases in the laser wavelength. The wavelength dependency for the chlorinated compounds was not distinct, probably because C-Cl bonds are easily dissociated in high-intensity laser fields, which induce further fragmentation. As a consequence of dissociation, the P/T ratios of the chlorinated dioxins in swere lower than the non-chlorinated dioxins. Within our experimental parameters, the optimum laser conditions were 1500 nm excitation with an intensity of 3.0×10^{13} W/cm² for 1,3,6-trichlorodibenzo-*p*-dioxin and 2000 nm and 3.3×10^{13} W/cm² for 2,2',5-trichlorobiphenyl.

Keywords : femtosecond laser; high intensity; mass spectrometry; polychlorinated dioxins; non-resonance multiphoton ionization.

1 緒 言

レーザー分析法は、微量成分を高感度で迅速に測定で き、ダイオキシン類の測定に適した方法の一つであると考 えられている¹⁾²⁾.レーザー法は分子をイオン、あるいは 光子(励起準位からの蛍光)に変換し測定する.測定器と してマイクロチャンネルプレートを利用することができ、 検出器に光子,イオンが到達すればそれらは1個でも検 出できる.したがって,原理的に極めて高感度である.蛍 光に変換する場合はレーザー誘起蛍光法(LIF),イオン 化する場合は共鳴多光子イオン化法(REMPI)と呼ばれ ている.また,レーザーは分子特有の振動回転準位を選択 的に励起できるので,異性体の区別が可能である.更に, ダイオキシン類が大量に生成される焼却炉に適用する場 合,焼却炉と測定装置とのマッチングがよいとされ,リア ルタイム測定が可能である.

レーザー分析法は、微量の試料検出、分析に対してもっ ぱら共鳴イオン化法が用いられてきた.これは第一の光で 分子の電子振動励起状態に励起する.LIFではそのレベル

¹財団法人レーザー技術総合研究所:565-0871 大阪府吹田市山 田丘 2-6

²大阪大学大学院工学研究科: 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-6

³ 大阪市立大学理学部化学科: 558-8585 大阪府大阪市住吉区杉 本 3-3-138

あるいは緩和したレベルからの蛍光を観測し、REMPIで は第2あるいは第3のレーザー光を重ね合わせ,親分子 のイオンとし、それを質量分析計で測定する.これらの方 法は極めて有効で、塩素2置換体のダイオキシン、ビフ ェニル³⁾,そしてベンゼンについては,塩素の3,4置換 体まで異性体を区別して測定されている4). 更に, 2004 年 には土橋らは1~4塩化ビフェニル (PCB)の測定に成功 している⁵⁾. ダイオキシン類に代表される残留性有機汚染 物質には塩素化合物が多く、毒性が定義されているダイオ キシンは4塩素置換体以上である.共鳴励起法では多置 換塩素化合物の測定は困難になる.実際,3置換以上の塩 素置換ダイオキシン、5、6塩素置換ベンゼンを LIF, REMPI で測定した報告はない. 塩素が置換されると重原 子効果による系間交差の促進が起き,炭素-塩素結合は弱 いから結合の切断が起きやすい⁶⁾.その結果, 蛍光の収量 は減少し、寿命は短くなる. これらが従来法では測定が困 難であった理由の一つと推定される.

最近フェムト秒レーザーを用いる質量分析法が提案され た.単にフェムト秒レーザーを10¹³~10¹⁴ W/cm² に集光 照射するだけで分子をイオン化させる方法である.結果と して,分子イオンをより生成しやすい場合がある.分解 (フラグメント化)せずに分子イオンのみを生成させるこ とが,質量分析への応用では極めて有用であるため,この 方法を FLMS (femtosecond laser mass spectrometry)とす る提案がある⁷⁾.この方法ではイオン化は多光子吸収イオ ン化又はレーザー電場による障壁低下トンネルイオン化で 生成させる.したがって,レーザー波長を分子の準位に合 わせることを重要視していない.特長として,励起状態の 寿命が極めて短い分子,不安定な分子に適用が可能と期待 される.実際,励起寿命の短い多塩素置換化合物の測定に 向けた検討^{8)~10)},また不安定なニトロ化合物への応用が 検討されている⁷⁾¹¹⁾.

高強度フェムト秒レーザー照射による分子イオンの生成 は Dewitt らにより見いだされた¹²⁾.しかし,その後フラ グメント化する分子も多く報告された.分子イオンを生成 する条件の有力な説明の一つは、「レーザー波長が分子イ オンの電子エネルギー遷移に共鳴しないこと」,であり、 当グループはこれを支持する分かりやすい結果を示すこと に成功している⁹⁾¹³⁾¹⁴⁾.他の説では、レーザーによる高強 度電場内において、分子イオンがエネルギーを獲得し、フ ラグメント化する過程で電子のエネルギー準位は不連続で はなく、連続とする取り扱いが提案されている¹⁵⁾.

上記議論より, FLMS では励起状態の寿命に関係なく分 子イオンを生成できる場合があり,塩素化合物が多い残留 性有機汚染物質,ダイオキシン類の計測,分析に FLMS は役立つ可能性がある.本研究は,FLMS がどの程度ダイ オキシン類の測定に適用できるのか,その場合のレーザー 照射条件は何かを明らかにすることが目的である. 照射条件はレーザーパワー, 励起波長を可変パラメーターとした.

2 実験条件

フェムト秒レーザーは THALES 製 Alpha100/XS (最大 エネルギー 15 mJ, 最小パルス幅 30 fs, 繰り返し 100 Hz) を用いた.実験に用いたレーザーエネルギーは 1.2 mJ,パ ルス幅は 150 fs, レーザー波長は 800 nm を用いた. また, OPA (optical parametric amplifier/米, QUANTRONIX 製)で,レーザー波長を 1200~2000 nm まで変化させた. ビーム直径は12mmとした. 質量分析計のチャンバー直 前で, 焦点距離 200 mm の合成石英平凸レンズを用いて レーザーをチャンバー中心で集光させた. レーザーの偏光 方向は質量分析装置のイオン引き出し方向と平行(水平偏 光), また, OPA のシグナル光 (1200~1550 nm) では垂 直偏光,アイドラ光(2000 nm)では水平偏光である.レ ーザーエネルギーは ND フィルター (CVI) を用いて減衰 させた.チャンバー窓に使用している窓,NDフィルター によるパルス幅の変化を同じ厚さの石英基板で模擬し、チ ャンバー内で所定のパルス幅となるようにした. パルス幅 の計測にはオートコリレーター(TAIGA、タレス製)を 用いた.サンプル導入,及びイオン検出にはリフレクトロ ン型の飛行時間質量分析装置(TOYAMA 製, m/△m~ 850)を用いた.飛行距離は 1.8 m,引き出し電極の穴径 は12mmとした.また,引出し電極印加電圧はそれぞれ 3kV, 2.5 kV, 0Vとした. Fig. 1 に実験装置を示す.

試料はビフェニル,その塩素置換された2,2',5-トリクロ ロビフェニル,ジベンゾ-*p*-ダイオキシン及び1,3,6-トリク ロロジベンゾ-*p*-ダイオキシンを用いた.各試料のチャン バーへの注入方法は次の2通りの方法を用いた.ビフェ ニル,2,2',5-トリクロロビフェニル及び塩素無置換ジベン ゾ-*p*-ダイオキシンは試料の蒸気圧が高いため,バリアブ ルリークバルブを用いて試料をチャンバーに注入した. 1,3,6-トリクロロジベンゾ-*p*-ダイオキシンは蒸気圧が低く, 上記の方法では十分な量の試料がチャンバー内に注入され なかったため,片口が空いたガラス管(*φ*2 mm × 30 mm) に試料を入れ,それをチャンバー内に設置し,ヒーターで それを加熱することにより試料の注入を行った.レーザー 強度はキセノンを照射した際に得られるレーザー強度依存 性から算出した¹⁶.

3 実験結果

3・1 塩素無置換ビフェニル, ジベンゾ-*p*-ダイオキシン のイオン化: レーザー強度依存性

塩素無置換ビフェニルのイオン化実験について述べる. 試料を注入したときの真空度は 1.1 × 10⁻⁵ Pa, バックグ 報 文



Fig. 1 Experimental setup

The femtosecond laser system of Thales laser has maximum energy of 15 mJ in 35 fs at 800 nm wavelength. Repetition rate is 100 Hz. The wavelength of the pulse was converted into 1200 to 2000 nm with OPA system of Quantronics. The beam was focused by plane-convex lens of f/200. The refrectoron-type ToF chamber has resolution of 850. Data from the MCP of the Tof chamber were accumulated by a digital oscilloscope.



Fig. 2 Mass spectra of biphenyl ionized with a femtosecond laser pulse with central wavelengths of 800 and 1400 nm

Electron impact (EI) spectrum is shown at the bottom 17 .

ラウンドは 6.9×10^{-6} Pa であった. 実験より得られた信 号波形と electron impact method (EI) スペクトル¹⁷⁾を Fig. 2 に示す. レーザー強度はレーザー波長 800 nm にお いて 1.1×10^{14} W/cm², 1400 nm において 1.0×10^{14} W/cm² であった. レーザー波長 800, 1400 nm とも分子 イオンを検出することができた. m/z = 154 は分子イオン の信号である.また、m/z = 155、156 は同位体による分子量の増加を示す.この増加割合は同位体存在比と一致した.また、m/z < 154 は試料から水素が1~3 個解離したイオンのピークである.m/z = 77に2価イオンのピークを確認した.2価イオンの同定は¹³Cの同位体比、及びスペクトル幅が分子イオンの半分であることにより確認した.800 nm における照射では水素、炭素のイオン及びフラグメントが多く見られるが、1400 nm では低下した.

レーザー強度に対するイオン数の増加を Fig. 3 に示す. 試料のイオン化プロセスとして非共鳴多光子吸収と障壁低 下トンネルイオン化が考えられる.非共鳴多光子吸収イオ ン化過程でイオン化に必要な光子数 N は式(1) で示され る.

$$N > \frac{I_p + U_p}{h\nu} \tag{(1)}$$

 I_p : イオン化ポテンシャル, U_p : ポンディロモーティブ ポテンシャル, h: プランク定数, ν : レーザーの波数で ある.ここで, U_p は式(2) で表される.

$$U_{p} = \frac{e^{2}E_{0}^{2}}{4m\omega^{2}}$$
 (2)



Fig. 3 Laser intensity dependencies of parent and total ion yields of biphenyl

•: Ion yield of parent ions at laser wavelength of 800 nm; \Box : Ion yield of total ions at 1400 nm; •: Ion yield of parent ions at 800 nm; \triangle : Ion yield of total ions at 1400 nm

ビフェニルのイオン化ポテンシャルは 8.2 eV¹⁷⁾ である ので、レーザー波長 800 nm ではレーザー強度の約 7 乗で イオン数が増加する. Fig. 3 中のレーザー波長 800 nm 照 射において、2~5×10¹³ W/cm² のレーザー強度ではレー ザー強度の約 7 乗でイオン数が増加する結果となり、上 述の計算と一致した. 更にレーザー強度を増加させるとト ンネルイオン化が生じる. 非共鳴多光子イオン化過程とト ンネルイオン化過程のどちらが支配的であるかを考慮する 上で指標とされるケルディッシュパラメーターを式(3) に示す.

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_i}{2U_p}} \tag{3}$$

ケルディッシュパラメーター $\gamma > 1$ なら非共鳴多光子吸 収が支配的、 $\gamma < 1$ ならトンネルイオン化が支配的とな る¹⁸⁾. レーザー波長 800 nm において、ケルディッシュパ ラメーターが 1 以下となるレーザー強度は 7×10¹³ W/cm²である. Fig. 3の□印(800 nm における全イオン 数)より上述のレーザー強度付近よりイオン数増加の割合 が低下した. すなわち、レーザー強度が 2~5×10¹³ W/cm²程度の低い場合には非共鳴多光子吸収過程により イオンが生成される. その後レーザー強度の増加に伴いト ンネルイオン化が生じ始め、レーザー集光スポット内に存 在する試料はほぼイオン化され飽和現象を示すと考えられ る. ただし、これらは本来原子に適用される考え方であり、 分子では異なるという考え方がある¹⁹⁾. したがって、ここ ではおよその目安として説明した. また、飽和現象に対し ては、レーザー光の集光体積が増加するためとしても説明



Fig. 4 Laser intensity dependencies of ratios of parent ions to total ions of biphenyl at two wavelengths (\bigcirc : 800 nm and \triangle : 1400 nm)

が可能である,ということを付け加えておく²⁰⁾.その場合, イオン量はレーザー強度の約 1.5 乗で上昇すると期待され る²⁰⁾.本実験でもほぼ 1.5 乗の増加を示しており,上記の 議論と一致した.

レーザー波長 1400 nm においてケルディッシュパラメ ーターが 1 となるレーザー強度は 2×10¹³ W/cm² である. Fig. 3 のレーザー波長 1400 nm でのレーザー強度は 5× 10^{13} W/cm² 以上でイオンが確認できた (Δ 印). 原子のイ オン化の考え方を基にした場合,そのレーザー強度ではト ンネルイオン化が支配的であると推定される.

3・2 塩素無置換ビフェニル, ジベンゾ-*p*-ダイオキシン のイオン化:分子イオンの割合

次に、レーザー波長 800, 1400 nm におけるトータルイ オン数と分子イオン数のレーザー強度依存性について述べ る. Fig. 3より,同じレーザー強度においてトータルイオ ン数に対する分子イオンの割合が異なった.レーザー波長 800 nm ではレーザー強度を増加させると、分子イオン 数/トータルイオン数比(以下 P/T比)が小さくなった. しかし、レーザー波長 1400 nm では P/T 比は大きくなっ た. すなわち, 分子イオン生成割合が大きいことを示す. 上述の議論を分かりやすくするためにレーザー強度に対す る P/T 比を Fig. 4 に示す. P/T 比は, 検出された全イオ ンに対して分子イオンが占める割合を示しており,0に近 いほどフラグメントが激しいことを示す. レーザー波長 800 nm ではレーザー強度が低い領域においても比率が 0.2 程度で、レーザー強度を増加させると 0.1 を下回る値 となった. このことはフラグメント化割合が多いことを示 す. 一方, レーザー波長 1400 nm で, レーザー強度が低 い場合には比率は0.9となった.これは試料分子のフラグ メント化を抑制し、選択的に分子イオン化できることを示 報 文



Fig. 5 Absorption spectrum of biphenyl cation in low temperature matrix²¹ and irradiation wavelengths



Fig. 6 Mass spectra of dibenzo-*p*-dioxin ionized with femtosecond laser pulse at laser wavelengths of 800 and 1400 nm

す (ソフトイオン化). レーザー強度の増加に伴い分子イ オン化した試料が再度レーザー光を吸収し,フラグメント 化を起こす確率が高くなるため *P*/*T*比は低下した.レー ザー波長,レーザー強度を最適化することにより,*P*/*T* 比をほぼ1にできた.

分子イオン生成割合の波長依存性を説明するためにビフ エニルカチオンラジカルの吸収スペクトルを Fig. 5 に示 す²¹⁾. 波長 800, 1400 nm を比較すると, 800 nm に比べ て 1400 nm では吸光係数が小さい. このことは波長 800 nm より 1400 nm のほうが吸収量は少なく, 分子イオンが 検出される確率が大きいことを示す. 実験結果はカチオン 吸収スペクトルから予測される波長依存性と一致した. Fig. 4 より, ビフェニルをイオン化させる最適条件はレー ザー強度 6×10¹³ W/cm², レーザー波長 1400 nm より長 波長が適当である.

EI による分析は, 試料を電子によりフラグメント化させ, そのフラグメントパターンを分子構造の同定に用いている. Fig. 2 より, 1400 nm で得られた質量スペクトルは



Fig. 7 Laser intensity dependencies of ratios of parent ions to total ions of dibenzo-*p*-dioxin at two irradiation wavelengths (\bigcirc : 800 nm and \triangle : 1400 nm)

EI のそれと類似している.フェムト秒レーザーを用いた イオン化でもこの方向の応用が考えられる.この手法は, 分子イオン比率を高めることや,逆にレーザー波長を短波 長側,あるいはレーザー強度を増加させることにより,フ ラグメントを多く生成させることができる.この特徴は, 分子の構造分析に利用することも可能であろう.

次に、塩素無置換ジベンゾ-p-ダイオキシンのイオン化 実験について述べる.イオン化エネルギーは 7.6 eV¹⁷⁾.計 測時のチャンバー内真空度は 3.0×10^{-5} Pa で、試料導入 前は、 6.9×10^{-6} Pa であった.フェムト秒レーザーを照 射し、得られたイオンの質量スペクトルを Fig. 6 に示す. 試料がビフェニルと同様、レーザー波長 800 nm では炭素、 水素などのフラグメントが多く観測された.一方、波長 1400 nm では分子イオン信号が最も高いピークを示した. Fig. 7 に *P*/*T*比のレーザー強度依存性を示す.図から明 らかなように、波長を 1400 nm にすると分子イオンの生 成割合は大幅に向上した.Fig.7より、ジベンゾ-p-ダイオ キシンをイオン化させる条件はレーザー強度 2×10¹³ W/cm²、レーザー波長 1400 nm が適当である.

3・3 2,2',5-トリクロロビフェニル、1,3,6-トリクロロジ ベンゾ-*p*-ダイオキシンのイオン化

2,2',5-トリクロロビフェニルを試料としてイオン化実験 を行った.イオン化エネルギーは8.5 eV²²⁾,試料注入時の チャンバー内真空度は2.0×10⁻⁵ Paで,試料注入前は, 7.0×10⁻⁶ Paであった.質量スペクトルをFig.8に示す. レーザー波長800 nmではフラグメント化が顕著に見られ るものの,比較的大きな分子イオンピークが検出できた. 3・2 のビフェニルでは800 nm と1400 nm で P/T比が異 なることは明白であったが,塩素が置換されるとどちらの 波長においてもフラグメントが起こりやすくなるという傾

BUNSEKI KAGAKU



Fig. 8 Mass spectra of 2,2',5-trichloro biphenyl ionized with femto second laser at laser wavelengths of 800 and 1400 nm



Fig. 9 Laser intensity dependencies of ratios of parent ions to total ions of 2,2',5-trichlorobiphenyl at several irradiation wavelengths

向が見られた.特に解離したイオンの質量数を調べると, 分子イオンから1つ塩素が解離したもの([P-CI]⁺)や2 つ塩素が解離したもの([P-2CI]⁺),3つ塩素が解離した もの([P-3CI]⁺)及びそれらの2価イオンが検出された. 1400 nmの波形を見ると,[P-2CI]⁺がP⁺に次いで最も高 いピークを示した.そして波長依存性に関して,長波長に なるほどフラグメント数は減少した.しかし,どちらの波 長においても塩素が解離する現象は変わらなかった.パル ス幅を 50 fsと短くすることにより,塩素の解離確率を低 減させることを試みる実験を行ったが,この実験でも塩素 が解離する現象が観測された.パルス幅による P/T比の 大きな変化は見られなかった.

Fig. 9 に P/T 比のレーザー強度依存性を示す. レーザー波長 800, 1400, 1500 及び 2000 nm について実験を行った. 塩素解離が引き金となってフラグメント化が進むため, 3 塩化ビフェニルは塩素無置換体よりもフラグメント



Fig. 10 Mass spectra of 1,3,6-trichlorodibenzo-*p*-dioxin ionized with femto second laser at laser wavelengths of 800 and 1400 nm

化する傾向にある. P/T比は塩素無置換体と同様にレー ザー波長を長くすることにより増加した.最大のP/T比 は波長 2000 nm,レーザー強度 2×10^{13} W/cm² のときで 0.5 程度であった. Fig. 9より,実験条件の範囲内で, 2,2',5-トリクロロビフェニルをイオン化させる条件はレー ザー強度 3×10^{13} W/cm²,レーザー波長 2000 nm 近傍が 適当である.

次に、1,3,6-トリクロロジベンゾ-*p*-ダイオキシンのイオ ン化実験について述べる. イオン化エネルギーは7.8 eV²²⁾. 試料注入時のチャンバー内真空度は7.0×10⁻⁵ Paで、試 料注入前は1.5×10⁻⁶ Paであった. 質量スペクトルを Fig. 10 に示す. 波長 800 nm では1 価及び2 価の分子イ オンが多く観測された. また、炭素イオンの信号と m/z = 25 から120 付近にわたり多くのフラグメントが観 測された. 波長 1400 nm では分子イオンが最も高いピー クを示し、2 価の分子イオンも1 価同様多くのイオンが観 測できた. $m/z = 25 \sim 120$ のフラグメント数は波長 800 nm と比べ減少した.

Fig. 11 に P/T比を示す. レーザー波長は 800, 1400 及び 1500 nm である. レーザー波長 2000 nm では実験で きなかった. レーザー波長 800 nm での P/T比は 0.2 程 度であった. レーザー波長を長波長側にすると P/T比は わずかに増加するため, わずかながら波長依存性が認めら れた. Fig. 11 より,実験条件の範囲内で, 1,3,6トリクロ ロジベンゾ-p-ダイオキシンをイオン化させる条件はレー ザー強度 3 × 10¹³ W/cm², レーザー波長 1500 nm 近傍が 適当である.

4まとめ

フェムト秒レーザーを用いて,塩素無置換ビフェニル, ジベンゾ-p-ダイオキシン及び3塩化ビフェニル,ジベン ゾ-p-ダイオキシンのイオン化実験を世界で初めて行った. 報 文



Fig. 11 Laser intensity dependencies of ratios of parent ions to total ions of 1,3,6-trichlorodibenzo-*p*-dioxin at several irradiation wavelengths

塩素無置換試料でレーザー波長の依存性を確認した. 波長 800 nm では P/T 比が 0.2 程度であるのに対して, 波長を 1400 nm とすると P/T 比は 0.9 程度まで増加した. これ はカチオンの吸収スペクトルで説明でき, 長波長側では分 子イオンのレーザー光吸収が小さいために, 光子の吸収割 合が低く, フラグメント化に至る確率が小さいためと思わ れる.

3塩化試料では、イオン化エネルギーよりも塩素の解離 エネルギーが小さいために塩素の解離が発生した. その 後、それが引き金となり試料のフラグメント化が生じたと 考えられる. このため、3塩化試料では P/T 比が低くな る傾向にあった. また、レーザー波長依存性は塩素無置換 試料と比べると低下した.

レーザー波長が 1400 nm の質量スペクトルは EI スペク トルと類似した形を示した.また,レーザー波長を長波長 にすることにより質量スペクトル中のフラグメントの割合 を多くすることができた.

このように,フェムト秒レーザーを用いたイオン化法は レーザー波長を変化させることにより,試料の分子イオン 化やフラグメント化を制御できることを示した.

文 献

- 1) 今坂藤太郎:光アライアンス,11,10 (2000).
- 2) 今坂藤太郎: 分析化学 (Bunseki Kagaku), 50, 3

(2000).

- R. Zimmermann, U. Bosel, C. Weickhardt, K. W. Schramm, A. Kettrup, E. W. Schlag: *Chemospher*, 29, 1877 (1994).
- J. Matsumoto, C. H. Lin, T. Imasaka: Anal. Chem., 69, 4524 (1997).
- S. Dobashi, Y. Deguchi, T. Kubota, K. Shinoda: Anal. Sci., 20, 13 (2004).
- J. Malkin: "Photophysical and Photochemical Properties of Aromatic Compounds", p. 273 (1992), (CRC Press, Boca Raton, Florida).
- 7) K. Ledingham, H. S. Kilic, C. Kosmidis, R. Deas, A. Marshall, T. McCanny, R. Singhal, A. Langley, W. Shaikh: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 9, 1522 (1995).
- N. Nakashima, S. Shimizu, T. Yatsuhashi, S. Sakabe, Y. Izawa: J. Photochem. Photobiol. C, 1, 131 (2000).
- H. Harada, M. Tanaka, M. Murakami, S. Shimizu, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, S. Sakabe Y. Izawa, S. Tojo, T. Majima: *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6580 (2003).
- 10) 中島信昭,八ッ橋知幸,篠原秀則,島田義則:応用 物理,73,215 (2004).
- A. Tasker, L. Robson, K. Ledingham, T. McCanny, S. Hankin, P. McKenna, C. Kosmidis, D. Jaroszynski, D. Jones: *J. Phys. Chem. A.*, **106**, 4005 (2002).
- 12) M. J. DeWitt, R. J. Levis: J. Chem. Phys., 102, 8670 (1995).
- H. Harada, S. Shimizu, T. Yatsuhashi, S. Sakabe, Y. Izawa, N. Nakashima: *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 563 (2001).
- 14) H. Harada, M. Tanaka, M. Murakami, S. Shimizu, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, S. Sakabe, Y. Izawa, S. Tojo, T. Majima: *J. Phys. Chem. A*, **107**, 6580 (2003).
- 15) A. N. Markevitch, D. A. Romanov, S. M. Smith, H. B. Schlegel, M. Yu. Ivanov, R. J. Levis: *Phys. Rev. A*, 69, 013401 (2004).
- 16) S. M. Hankin, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, D. M. Rayner: *Phys. Rev. A*, **64**, 013405 (2001).
- 17) NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom and W. G. Mallard, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, **20899**, (http:// webbook.nist.gov).
- 18) S. Augst, D. Meyerhofer, D. Strickland, S. Chin: J. Opt. Sco. Am. B, 8, 858 (1991).
- 19) M. Lezius, V. Blanchet, M. Yu. Ivanov, A. Stolow: J. Chem. Phys., 117, 1575 (2002).
- 20) Jan Posthumus: "Molecules and Clusters in Intense Laser Fields", Chap. 2 (2001), (Cambridge University Press).
- 21) T. Shida, "Electronic Absorption Spectra of Radical Ions", (1988), (Elsevier, New York).
- 22) M. Ge: private communication.

BUNSEKI KAGAKU

要 旨

フェムト秒レーザーイオン化質量分析法 (FLMS) を塩素無置換ビフェニル, ジベンゾ-*p*-ダイオキシン及 び3塩化ビフェニル, ジベンゾ-*p*-ダイオキシンのイオン化に初めて適用した. FLMS では試料のフラグメン ト化を抑制し, 分子イオン (intact molecular ion) 比率を向上させることができ, 共鳴多光子イオン化法 (REMPI) では困難な多塩素置換体のイオン化にも適用できることを示した.

FLMSを微量分析装置として用いるため、分子イオン数/トータルイオン数比(P/T比)に注目して実験 を行った. P/T比はレーザー強度を増加させると、フラグメント化が顕著となり P/T比は低下した.塩素 無置換分子ではレーザー波長の依存性が顕著であった.3塩化試料では、塩素解離エネルギーが低いため、 イオン化を行う際に塩素の解離が生じ、その後、塩素の解離が引き金となり、試料のフラグメント化が促進 されると考えられる.その結果、レーザー波長依存性は塩素置換なし試料と比べると P/T比は低下した.

本実験条件内において、2,2',5-トリクロロビフェニルをイオン化させる条件は、レーザー強度 3.0×10^{13} W/cm²、レーザー波長 2000 nm 近傍が適当である. 1,3,6-トリクロロジベンゾ-*p*-ダイオキシンをイオン化さ せる条件は、レーザー強度 3.3×10^{13} W/cm²、レーザー波長 1500 nm 近傍が適当である.