

2P061

イオン化法を用いた水面上多環芳香族炭化水素の状態分析

(九州大院・総理工) ○磯田 美紀, 前田 祐希, 石岡 寿雄, 古屋 謙治, 原田 明

【序】

ゴミやガソリンなどの不完全燃焼から様々な多環芳香族炭化水素(PAHs)が大気中に放出されている。大気中に放出された PAHs は水に難溶性のため気相中よりも気水界面(雨、霧、海など)に濃縮吸着して存在し、一部はオゾンやラジカル等と反応して芳香族ニトロ化合物(ニトロ PAHs)、芳香族クロロ化合物(クロロ PAHs)など新たな反応物に変化していく。液面はバルク溶液中と大きく異なった化学的環境であるが、観測手法に限られることから、研究報告例は著しく少ない。光イオン化法は水面に存在する化学種を選択的・高感度に測定する手法の一つであり、強い蛍光性をもたないニトロ PAHs、クロロ PAHs に対しても利用できる。本研究では PAHs、ニトロ PAHs、クロロ PAHs に対してシンクロトロン放射光 1 光子イオン化測定により水面でのイオン化しきい値を求め、またレーザー 2 光子イオン化測定により水面およびヘキサン中での定量を行って、検出限界値を算出した。水面とバルク溶媒中で検出感度を比較し、さらに検出感度と各種化学種特性(n-オクタノール/水分配係数、モル吸光係数、余剰エネルギー)との相関から検出感度を決定する因子について検討した。

【実験】

・シンクロトロン放射光イオン化電流測定

シンクロトロン放射光(分子科学研究所 UVSOR, BL1B, 4-12eV)を分光後、ヘリウム雰囲気下の水面に照射した。水面から放出された電子を水面の上方 10mm の対電極(電圧+500V)で捕集して、電流として観測し、一光子イオン化電流スペクトルを得た。

・レーザー 2 光子イオン化電流測定

Nd:YAG レーザー第 3 高調波(355nm、パルス幅 5ns)を水面に入射角 85 度で集光照射した。光イオン化によって生じた電子を水面の上方 8mm の対電極(電圧+1.5kV)で捕集して、電流増幅器とオシロスコープで検出した。また、Nd:YAG レーザーをヘキサン溶液中の 2 つの電極の間(電極間距離 2mm)に照射し、生じた信号を一方の電極(電圧+1.5kV)で捕集して、水面上の実験と同様に光イオン化信号を検出した。

【結果と考察】

シンクロトロン放射光イオン化電流実験によって得られた一光子イオン化電流スペクトルはある光子エネルギー以上で電流が立ち上がる閾値挙動を示した。経験式でフィッティングし、水面におけるイオン化しきい値(IP_{WS})を決定した。イオン化しきい値はアントラセンが 5.71eV、クロロ PAHs が 5.56-6.11eV、ニトロ PAHs が 5.98-7.5eV であった。強い電子吸引基をもつニトロ PAHs のイオン化しきい値はアントラセンやクロロ PAHs のしきい値より高かった。

水面およびヘキサン中の 2 光子イオン化実験では、いずれの PAHs においても光イオン化電流がレーザー光強度の二乗に比例した。水面およびヘキサン中の 2 光子イオン化信号強度は、全て

の PAHs において PAHs 濃度に対して傾き 1 の直線関係を示した。検量線から得られた検出限界 (S/N=3) を各種パラメーターとともに Table 1 に示す。光イオン化信号は経験的に余剰エネルギーの 2.5 乗に従うことが知られている。しかしながら、検出感度は余剰エネルギーの 2.5 乗とは相関が悪い。一方、レーザー波長 355nm でのモル吸光係数が大きくなるほど高感度に検出できる。このことは 2 光子イオン化の第一段階が吸収スペクトルに表れる励起状態への遷移であることと対応する。検出感度が n-オクタノール/水分配係数 ($\log K_{OW}$ 、疎水性を表すパラメータ) の系列に従っていることを見出した。これは、感度良く検出できる化学種ほど、水面に濃縮していることを示しているとともに、 K_{OW} が水面への濃縮度の良い指標となることも意味している。ニトロ PAHs、クロロ PAHs の中には 355nm にほとんど吸収がないものもあるが、水面では濃縮されるため、ヘキサン中より 1~4 桁感度良く検出できる。モル吸光係数と n-オクタノール/水分配係数の積と水面での検出限界値は良好な直線関係を示した (Figure 1)。検出感度に寄与する因子は多数考えられるが、PAHs の水面での検出感度を支配する因子はモル吸光係数と水面への分配率の 2 つであると結論できる。

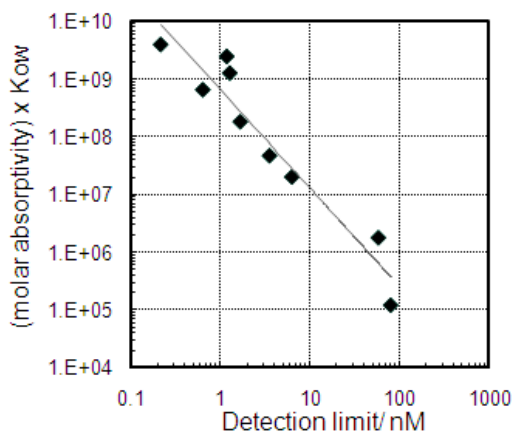


Figure 1 モル吸光係数と n-オクタノール/水分配係数の積と水面上での検出限界の関係

Table 1 多環芳香族炭化水素の水面上、ヘキサン中における検出限界と各種パラメーター

	IP _{WS} /eV	IP _G /eV	(Excess Energy) ^{2.5}	log Kow	molar absorptivity /M ⁻¹ cm ⁻¹	Detection limit (S/N=3)/nM	
						on water	in hexane
9,10-dichloroanthracene	5.67	7.58 ^a	0.77	5.92*	4900	0.22	9.4
1-chloroanthracene	6.11	7.71*	0.30	5.20*	4200	0.65	5.5
5-chlorodibenzosuberane	5.59	8.25*	-	4.97*	19	59	350000
anthracene	5.71	7.44 ^b	1.27	4.56 ^b	5100	1.7	0.50
1-chloronaphthalene	5.56	8.13 ^c	-	3.90 ^b	15	81	61000
1-nitropyrene	6.07	7.89*	0.17	5.29 ^d	13000	1.2	860
2-nitroanthracene	6.03	7.87*	0.11	4.23 ^d	2800	3.6	460
9-nitroanthracene	5.98	7.88 ^c	0.92	4.16 ^d	1400	6.4	620
3-nitrofluoranthene	6.04	8.21*	0.44	5.15 ^d	9200	1.3	1900

IP_G : 気相中でのイオン化しきい値

*) 計算値

a) D.G.Streets, T.A.Williams, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,3 (1974) 71-81.

b) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed.;Lide, D.R.,Frederikse,H.P.R.,Eds.;CRC:New York,1997; p.10-222-10-234, p.16-39-16-42.

c) Klasinc, L.; Kovac, B.; Gusten, H., Photoelectron spectra of acenes. Electronic structure and substituent effects, Pure Appl. Chem., 1983, 55, 289.

d) J.Kielhorn, U.Wahnschaffe,I.mangelsdorf, "Selected nitro-and Nitro-oxy-polycyclic aromatic Hydrocarbons", Environmental Health Criteria 229, 2004.