

## 衝突液滴の赤外レーザー蒸発質量分析を用いた溶液反応初期過程の観測

学習院大院理

○金山 大飛, 関 将宏, 浅見 祐也, 河野 淳也

## Collisional reaction of droplets observed by atmospheric IR-laser ablation mass-spectrometry

○Daihi Kanayama, Masahiro Seki, Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University, Japan

**【Abstract】** It is important to observe an initial step of chemical reactions between two different solutions. We developed a novel method to observe the reaction by a droplet collision combined with an atmospheric IR-laser ablation mass-spectrometry. A precipitation reaction of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{CsF}$  in an aqueous solution was employed as the reaction system, where an insoluble  $\text{CaF}_2$  is produced in the solution. Droplets of aqueous 100 mM  $\text{CaCl}_2$  and 200 mM  $\text{CsF}$  were subjected to collide and irradiated with a pulsed IR-laser. The IR laser was focused at position 0.1 mm apart from an inlet orifice of a mass spectrometer. Ions,  $\text{Cs}^+(\text{CsF})_n(\text{CsCl})_m$  were observed in the mass spectra. Abundances of  $\text{F}^-$  and  $\text{Cl}^-$  are measured as a function of the elapsed time from the droplet collision to the IR-laser irradiation. The abundance ratio,  $\text{F}^-/\text{Cl}^-$  decreases gradually and levels off within 1300  $\mu\text{s}$ . A rate constant of the precipitation reaction was estimated as  $8.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

**【序】** 2種の溶液の反応初期過程を観測することは重要である。これまでストップフロー法など溶液中の反応速度論を研究するための手法が開発されてきたが、既存の手法では 1 ms 程度の不感時間があり、反応の初期過程を観測することが困難であった。当研究室ではこの点を克服するため、液滴衝突と分光計測技術を組み合わせ、反応初期過程の観測を行ってきた[1]。しかし、分光測定が難しい系に対しては、新たな分子計測手法の開発が必要であった。そこで本研究では、大気圧液滴赤外レーザー蒸発法[2, 3]を用いた質量分析法により塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )とフッ化セシウム( $\text{CsF}$ )の2液滴混合で生じる沈殿反応をマイクロ秒のレベルで時間分解して観測した。

**【実験】** 実験装置の概略図を図 1 に示す。衝突液滴から生成したイオンを分析するために、大気圧質量分析装置(日本電子 JMS-T100LP AccuTOF)を用いた。直径約  $50\mu\text{m}$  の液滴をピエゾ素子駆動の液滴ノズルにより大気中に生成した。この液滴を質量分析装置のイオン導入口であるオリフィスの先端から 0.1 mm 離れた位置で衝突させた。衝突の様子は CCD カメラとパルス LED を用いて観測した。衝突液滴に赤外レーザー( $3591 \text{ cm}^{-1}$ , 20 mJ/pulse)をレンズで集光して照射した。液滴同士が衝突した瞬間を 0  $\mu\text{s}$  とし、レーザー照射までの遅延時間を

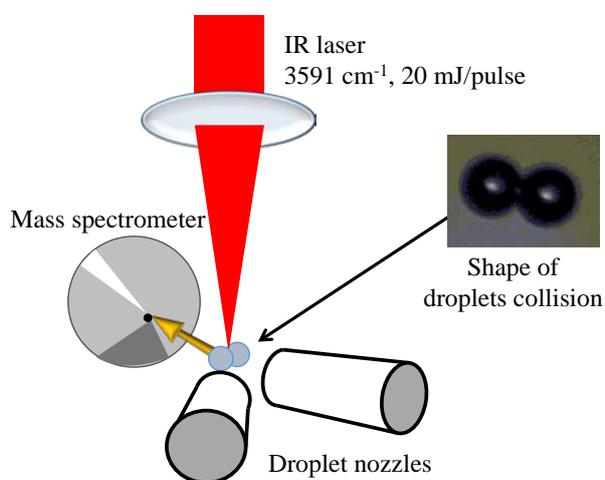


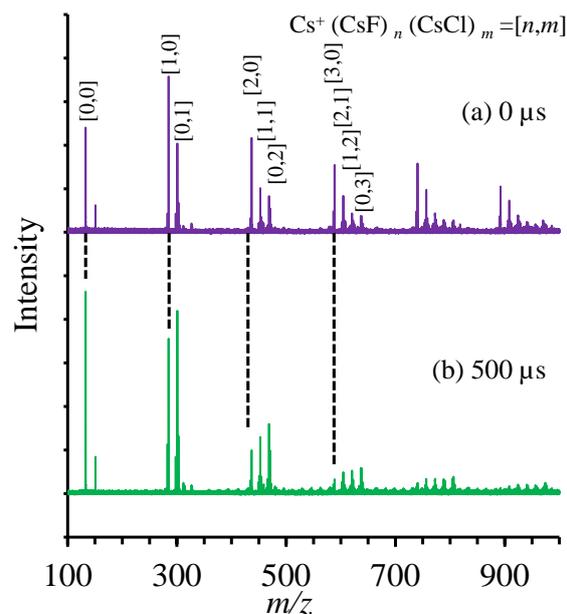
Fig. 1. Experimental setup

0-1300  $\mu\text{s}$  の範囲で変化させて質量スペクトルを測定した。試料には 50, 100 mM  $\text{CaCl}_2$  と 100, 200 mM  $\text{CsF}$  の水溶液を用いた。

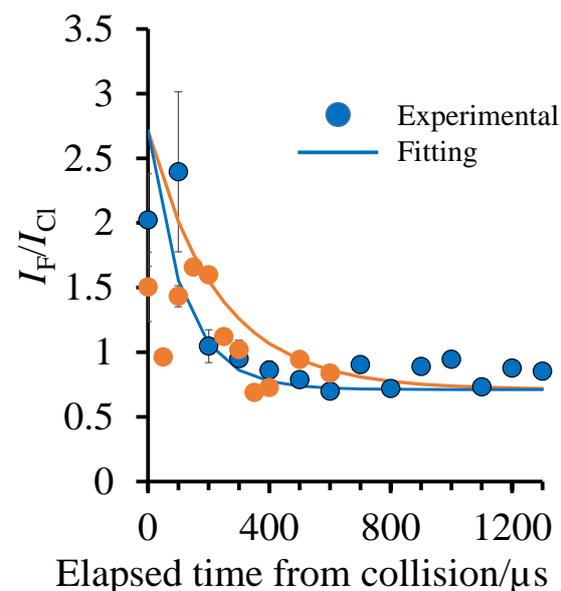
**【結果・考察】** 100 mM  $\text{CaCl}_2$  と 200 mM  $\text{CsF}$  液滴の衝突から 0  $\mu\text{s}$  と 500  $\mu\text{s}$  のときに観測された正イオン質量スペクトルを図 2 に示す。質量スペクトルには、 $\text{Cs}^+$  および  $\text{Cs}^+$  に  $\text{CsF}$ 、 $\text{CsCl}$  が付着したイオンが観測された。このことから 2 液滴の双方に由来する信号が観測されていると考えられる。衝突直後 0  $\mu\text{s}$  には F 由来のイオン強度が Cl 由来のイオン強度と比べて高くなっている。一方、衝突から 500  $\mu\text{s}$  では Cl 由来のイオン強度が F 由来のイオン強度と比べて高くなっている。反応前はすべての化学種がイオンとして存在しているのに対し、反応後では  $\text{CaF}_2$  が水に不溶なため溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$  と F のイオン量が減少する。そのため、時間が経過すると F 由来のイオンが観測されにくくなったと考えられる。そこで、F 由来のイオン強度と Cl 由来のイオン強度の比 ( $I_{\text{F}}/I_{\text{Cl}}$ ) が衝突後の経過時間でどのように変化するかについて調べた。2 種の濃度で測定した  $I_{\text{F}}/I_{\text{Cl}}$  の強度依存性を図 3 に示す。100 mM  $\text{CaCl}_2$  と 200 mM  $\text{CsF}$  液滴では衝突から 100  $\mu\text{s}$  から 200  $\mu\text{s}$  にかけて強度比が大きく減少し、50 mM  $\text{CaCl}_2$  と 100 mM  $\text{CsF}$  液滴では衝突から 200  $\mu\text{s}$  から 350  $\mu\text{s}$  にかけて強度比が大きく減少した。さらに、どちらの実験においても減少した後  $I_{\text{F}}/I_{\text{Cl}}$  は一定の値に収束した。これら 2 つの実験値を用いて、二次反応の反応速度式によってフィッティングを行ったところ、反応速度定数は  $8.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  となった。以前に、 $\text{CaF}_2$  の沈殿生成速度は既に測定されている[4]。この手法では、時間分解能が 1 s のため反応の初期過程を観測できていない。本手法は、時間分解能 100  $\mu\text{s}$  を達成しているため、沈殿反応の初期過程の解析に有効であるとわかった。

**【参考文献】**

[1] T. Suzuki, and J. Kohno, *Chem. Lett.* **44**, 1575–1577 (2015).  
 [2] K. Komatsu, et al, *J. Phys. Chem. A* **120**, 1495-1500 (2016).  
 [3] 金山, 関, 浅見, 河野, 第10回分子科学討論会, 3P075(2016).  
 [4] M. Markovic, et al, *J. Res. Natl. Inst. Technol.* **114**, 293-301 (2009).



**Fig. 2.** Mass spectra of positive ions produced from two droplets of 100 mM  $\text{CaCl}_2$  and 200 mM  $\text{CsF}$  aqueous solution, (a) 0  $\mu\text{s}$  and (b) 500  $\mu\text{s}$  after collision.



**Fig. 3.** Time evolution of  $I_{\text{F}}/I_{\text{Cl}}$ : blue 100 mM  $\text{CaCl}_2$  and 200 mM  $\text{CsF}$  aqueous solution, orange 50 mM  $\text{CaCl}_2$  and 100 mM  $\text{CsF}$  aqueous solution.

この手法では、時間分解能が 1 s のため反応の初期過程を観測できていない。本手法は、時間分解能 100  $\mu\text{s}$  を達成しているため、沈殿反応の初期過程の解析に有効であるとわかった。