
超音速分子量を利用する高感度選択性レーザー励起光分析法の開発 とその環境汚染成分の微量分析への応用

Supersonic jet spectrometry for sensitive and selective determination of trace environmental pollutants

代表研究者	九州大学工学部教授 Prof., Faculty of Enging., Kyushu Univ. Nobuhiko ISHIBASHI	石橋 信彦
協同研究者	九州大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Enging., Kyushu Univ. Totaro IMASAKA	今坂 藤太郎
	九州大学工学部助手 Res. Assoc., Faculty of Enging., Kyushu Univ. Yuji KAWABATA	川畑 祐司

Many chemical species are included in the environmental sample, and very selective and sensitive method is necessary for their determination. Gas chromatography combined with mass spectrometry has currently been used for this chemical analysis, but it sometimes suffers from its poor performance especially in determination of isomers. Therefore, a new analytical approach is recently required.

Expansion of a sample gas through a small pinhole into a vacuum cools a molecule to several K. It removes congestion of vibrational and rotational bands, and very sharp line structure appears in the spectrum. This supersonic jet technique is very useful for identification and assignment of the chemical species. We develop a variety of spectrometric systems based on supersonic jet spectrometry. Gas chromatography/supersonic jet/multiphoton ionization/mass spectrometry is versatile for selective determination of aniline derivative isomers. Gas chromatography/supersonic jet/spectrometric multichannel analysis has shown great selectivity for determination of chloroanthracene derivatives. For a non-volatile sample, we invented a new sample introduction technique; the sample solution is maintained at supercritical conditions in the nozzle and is expanded into a vacuum. We use this interface to combine high-performance liquid chromatography with supersonic jet spectrometry.

We also perform theoretical studies for assignment of the chemical species. The data base is found to be most useful, but the spectral data only for 38 molecules are available at present. To construct the data base efficiently, we develop new spectrometry, which is basically a combination of synchronous scan luminescence spectrometry and supersonic jet spectrometry. Other theoretical approaches have also been presented. One of them is based on calculation of molecular orbitals to find the wavelength for pure electronic transition. Another approach calculating the cross correlation factor is useful for quantitative discussion of spectral similarity.

We would like to conclude that supersonic jet spectrometry is a powerful analytical technique especially for determination of environmental samples. We expect that it partially replaces conventionally used gas chromatography/mass spectrometry in the near future, but further development of laser technology might be necessary for its convenient use.

1. 研究目的

石油や石炭の燃焼に伴い、大気あるいは河川に放出される物質中には、発がん性多環芳香族化合物など数多くの有害物質が含まれるようになってきている。最近ではダイオキシンやポリ塩化ビフェニル (PCB) など農薬あるいは食品に由来する汚染物質の存在も指摘されている。このため微量分析の高性能化に対する要求は極めて高い。このような状況はまた、生命科学や材料科学において要求されている超微量分析についても同様である。一般に微量かつ複雑な組成の物質の分析には、ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) が最もよく用いられ、環境分析手法として大きな役割を果たしている。これはガスクロマトグラフ装置により各成分を分離したのち、質量分析する方法である。しかしながら環境中には多種の微量成分が共存しているため、従来の GC/MS 法をはじめとする現存の方法では、とくに毒性の異なる類似化合物などを選択的に微量分析することは極めて困難である。

本研究は、超音速分子流を利用する新分析法を開発し、もって環境汚染成分の新しい超微量分析法を確立することを目的とする。

2. 方法論

気体状態にした試料をピンホールから真空中に噴出させると、試料分子の流れは一方向に速度分布がそろい、音速の数 10 倍の速度になる。このとき分子間の衝突はなくなり、しかも極低温 (数 K) の状態に保持される。したがって試料分子は振動や回転をしていない真の基底状態に位置している。この特殊な分子状態はプラズマに続く「物質の第 5 の状態」と呼ばれており、分光測定に極めて有効である。すなわち、この最低準位に位置した分子に単色なレーザーを照射することにより、鋭い構造からなるスペクトルを観測することができる。したがって目的とする分子種を極めて選択的に同定・検出することが可能である。

本研究では、このような分光測定法に基づく新しい分析法を開発する。本法は極めて選択的かつ高感度で、環境分析において優れた性能を発揮すると期待されるのみならず、スペクトルから分子

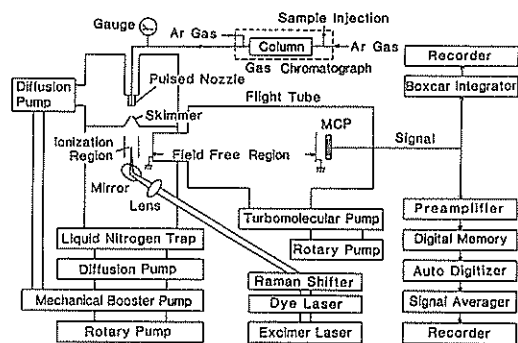


図 1. 超音速分子ジェット多光子イオン化法に基づくガスクロマトグラフ質量分析装置。

種の構造に関する知見も得られる。ここでは、この新しい方式に基づく分析法について得られた研究成果について述べる。

3. 超音速分子ジェット多光子イオン化法に基づく

キャピラリーガスクロマトグラフ質量分析法

環境分析においては、化学構造が類似しているにもかかわらず、毒性が大きく異なる異性体の同定・分析がしばしば要求される。このような環境試料の分析には前述のように GC/MS 法がよく用いられているが、類似化合物を正確に同定することはそれほど容易ではない。そこで本研究では、鋭いスペクトル構造を利用して試料分子を極めて選択的に分析できる超音速ジェット多光子イオン化法 (SSJ/MPI) を用いる GC/MS 法を創案、開発した。試料としては、主として除草剤の代謝分解物として知られるアニリン誘導体を例として検討した。

本研究で用いた実験装置を図 1 に示す。試料は市販のクロマトグラフ装置に注入後、長さ 20 m のキャピラリーカラムにより分離した。高沸点試料を間欠的に真空中に噴出させて超音速分子ジェットとするため、加熱パルスノズルを試作して試料導入部に用いた。プランジャーを電磁石で動かすことにより、試料をオリフィスから真空中に噴出させる方式である。テープヒーターを巻きつけ加熱して用いている。電磁石のコイルには、テフロン絶縁電線を用いており、使用可能な上限温度は 280°C である。このように高温で作動でき、かつ内容積が小さなノズルは、クロマトグラ

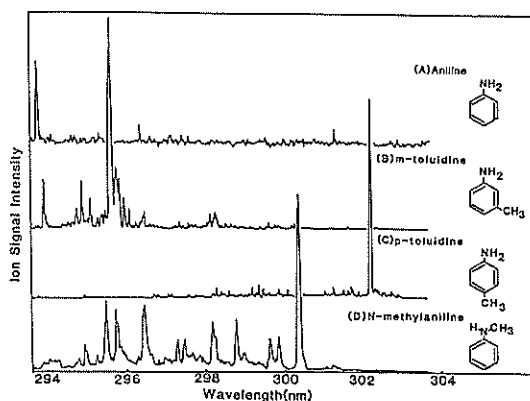


図2. アニリン誘導体の多光子イオン化スペクトル。

フ検出器への応用に不可欠の部品であるが、現在まで他に報告された例はない。励起光源にはエキシマーレーザー励起色素レーザー光をラマンシフターにより短波長に変換したものを用いた。レーザー出力は $15 \mu\text{J}$ 程度である。分子ビーム中にレーザー光を集光し、多光子吸収過程により生じたイオンを電界によりフライトチューブに導き、マイクロチャンネルプレートにより検出した。得られた過渡信号、すなわち、質量スペクトルはデジタルメモリにより記録し、シグナルアベレジャーで300回程度積算し、SN比を改善した。クロマトグラムを得る場合には、ボックスカー積分器を用いて親分子イオンをモニターし、測定を行なった。

まず、超音速分子ジェット法の選択性について検討するため、気体試料を連続的に導入して多光子イオン化スペクトルを測定した。図2はアニリン誘導体について得られた結果である。超音速分子ジェットの冷却効果により、各化合物は鋭い多光子イオン化スペクトルを与えている。すなわち、従来の電子衝撃あるいは化学イオン化法ではイオン過程に選択性がなく、特定の成分のみをイオン化することは困難である。これに対し、本法では試料を極低温に冷却することにより、単色なレーザーを用いて特定成分のみをイオン化することが可能である。したがって、たとえ異性体の混合試料であっても、鋭いスペクトル構造を利用し

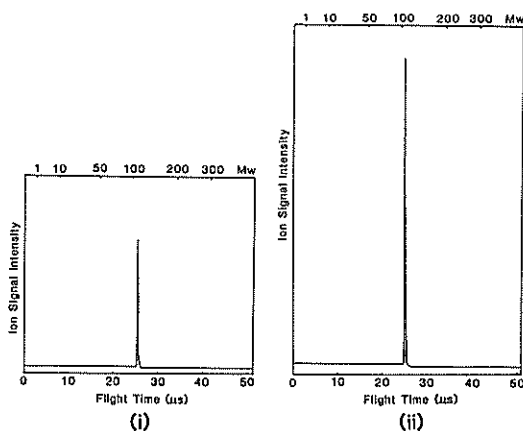


図3. アニリン誘導体混合物の質量スペクトル。
(i) 励起波長を *p*-トルイジンの吸収波長に設定、(ii) 励起波長を *N*-メチルアニリンの吸収波長に設定。

て直ちに同定、分析することができる。

次にキャピラリーGCと結合し、カラムにより分離した試料を多光子イオン化法により検出する分析法について検討した。励起波長を特定成分の純電子遷移波長に一致させるとその成分に由来する単一のピークが観測され、他成分の妨害なく選択的に分析できることがわかった。図3はクロマトピークのところにおいて、リアルタイムで質量スペクトルを測定した結果である。いずれの化合物についても親分子イオンのみからなるピークが観測されている。したがってソフトなイオン化が行なわれていることがわかる。なお、質量分析装置の分解能は、質量数97のところでは $\Delta M = 0.8$ であった。

本分析装置の感度について検討したところ、これらの試料について検出限界は約 $5 \mu\text{g}$ であった。本法は従来法と比べてそれほど高感度とはいえないが、これは試料がクロマトグラフ注入部でスプリットされ、一部のみがキャピラリーカラムに導入されているためである。スプリット比は10程度と考えられるので、コールドオンカラム方式のように全量をカラムに注入する方式を用いれば、検出限界は数 100 ng まで下げられると思われる。なお、多光子イオン化により生じるイオン量は、レーザー出力の2乗に比例するため、より強

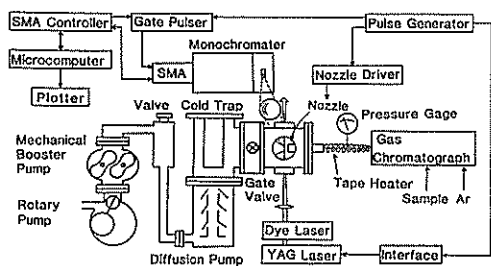


図4. 瞬時蛍光スペクトル測定装置を付属したガスクロマトグラフ超音速分子ジェット分光分析装置。

力なレーザーが利用できれば、本法の感度は飛躍的に改善できると考えている。

本研究の分析法は、従来のGC/MS法と同様の知見が得られるのみならず、さらにSSJ/MPI法を利用して試料を選択的に同定、分析することができる。したがって本法は複雑な組成からなる環境試料や多種の異性体が共存するダイオキシンやPCBなどの微量分析にとくに有効と期待している。

4. 瞬時スペクトル測定装置を試料検出部に用いるガスクロマトグラフ蛍光分析法

多環芳香族化合物は構造のわずかな差によって、その発がん性が大きく異なる。たとえば8-, 7-, 6-メチルベンゾ(a)ピレンは、この順に発がん性が大きくなることが知られている。したがってこれらの選択的な分析法の確立が要求されるが、従来のGC/MS法では、質量数が等しいこれらの異性体を選択的に分析することは、必ずしも容易ではない。このためより選択性の高い分析法の開発が望まれる。ここでは異性体の一例として、塩素置換アントラセンの微量分析について述べる。

まず、従来の炎イオン化検出器を付属したキャピラリーガスクロマトグラフにより、9-および1-クロルアントラセンを分析した。しかしながらこのような異性体は類似した物理化学的性質を持っており、キャピラリーカラムを用いても、これらを選択的に分離、分析することは困難であった。また、これらは分子量も等しく、高性能分析機器として知られる質量分析装置を用いても、同定、分析することは困難である。

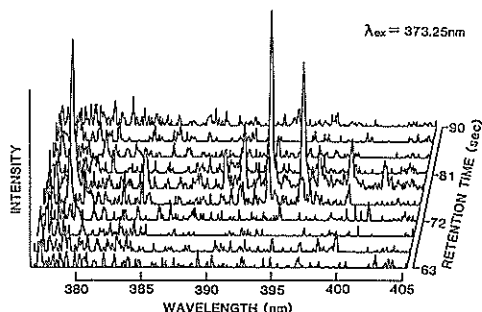


図5. 9-及び1-クロルアントラセン混合物の3次元表示ガスクロマトグラム。

検出器、超音速分子ジェット蛍光分析装置；励起波長、9-クロルアントラセンの純電子遷移波長に一致。

図4はガスクロマトグラフ検出部に超音速分子ジェット分光法を適用した分析装置である。異性体の検出、同定にあたっては、質量分析法より蛍光分析法を適用する方が望ましい。そこで溶離分子種に対し瞬時に蛍光スペクトルを測定できるように、スペクトロメトリックマルチチャンネルアナライザ(SMA)を分光器に付属して用いた。

図5は9-および1-クロルアントラセン混合物をキャピラリーガスクロマトグラフで分離し、蛍光スペクトルを順次測定した結果を3次元表示したものである。試料注入後78秒に強い蛍光信号が観測されているが、これは標準スペクトルと一致することから、9-クロルアントラセンが試料中に存在することがわかる。また、励起波長を1-クロルアントラセンの純電子遷移波長に合わせることで、1-クロルアントラセンを選択的に検出することも可能であった。このように本法は、溶離成分に対して順次蛍光スペクトルを測定することにより、試料分子の同定を励起波長だけでなく、蛍光スペクトルの形状からも精度よく行なえる利点がある。

本法による分析下限を求めたところ、これらの化合物について約700 ngであることがわかった(カラムへの導入量に換算すると数10 ng)。これは既報の蛍光スペクトルを測定せず蛍光強度のみを測定する方法と比べて全く遜色なく、むしろスペクトル分解能などでははるかに優れていること

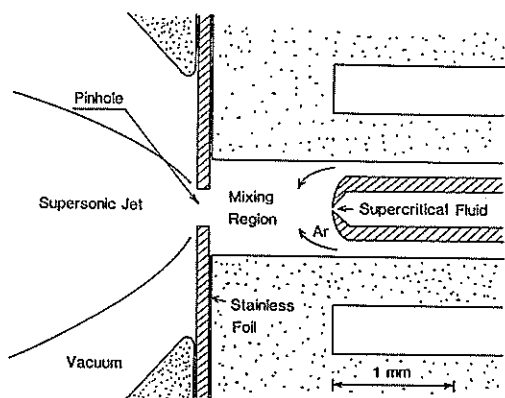


図6. 超臨界流体試料導入法.

がわかった。これは励起レーザー出力の向上，クロマトグラフ分離能の改善，パルスノズルの使用などに負うところが大きいと考えている。

5. 超音速分子ジェット蛍光検出法に基づく高速液体クロマトグラフィ

超音速分子ジェット分光法では，試料を極低温状態に保持し，その鋭いスペクトル構造を利用して選択的な分析を行なうことができる。しかしながら既存の同分析法は，その対象が気体分子に限られるのが難点である。とくに多くの環境試料や生化学試料は不揮発性あるいは熱分解性であるため，これらを対象とできる選択性の高い分析法の確立が望まれる。

本研究ではこれらの問題点を解決するため，当初溶液試料を霧化・脱溶媒して真空中に噴出する方法について検討したが，十分な冷却効果が得られないことがわかった。そこで試料溶液を超臨界流体の状態から真空中に噴出させる方法について研究した。すなわち，試料を溶解した *n*-ヘキサン (230°C, 30 気圧)，ベンゼン (290°C, 48 気圧)，炭酸ガス (31°C, 73 気圧) などを所定の温度，圧力に保持することにより超臨界流体とする方式である。図6に示すように，ノズル先端で急速に減圧した後，希釈ガスのアルゴンと混合し，真空中に噴出させる方法について検討した。上記の3種の溶媒について調べたところ，いずれも冷却効果のためスペクトル幅が鋭くなる現象が観測され，その大きさは分子の回転の自由度の小さな炭酸ガ

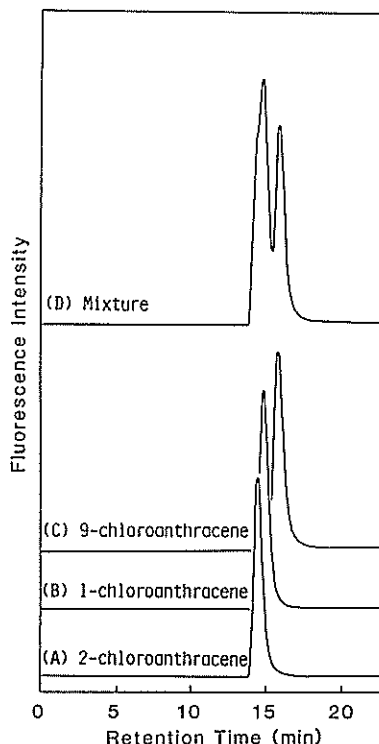


図7. 塩素置換アントラセン誘導体混合物のクロマトグラム。
検出器には従来の蛍光分析装置を使用。

ス > ベンゼン > *n*-ヘキサンの順になることがわかった。

超臨界流体試料導入法に基づく超音速分子ジェット蛍光法を試料検出部に用いる高速液体クロマトグラフ装置を開発した。注入した試料を ODS カラムにより分離し，図6に示すインターフェースに導びく。ノズル部を 200°C，40 気圧に保持することにより，キャリアーのメタノールを超臨界流体状態とする。これを細孔から噴出させアルゴンガスと混合し，さらに 0.2 mm のピンホールから真空中に噴出させる。これにエキシマレーザー励起色素レーザー光を交差させ，試料分子からの蛍光をモノクロメーターにより分光測定した。

本法は噴出ガス中に多量のメタノールが混入するので，まずその影響について検討したところ，噴出ガスがアルゴンのみの場合 3 cm^{-1} ，メタ

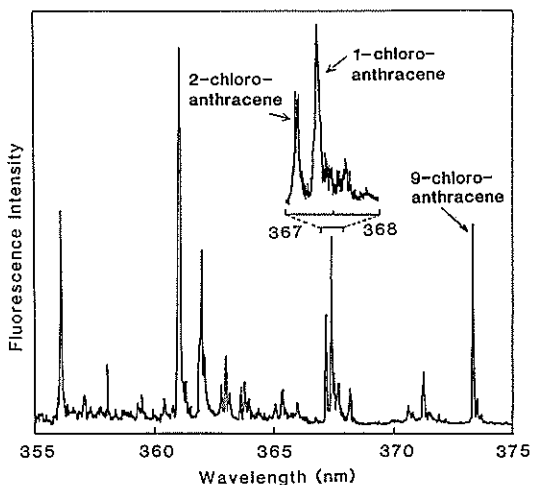


図8. 塩素置換アントラセン誘導体混合物の超音速分子ジェット励起スペクトル。

ノールをアルゴンで希釈した場合 8 cm^{-1} 、メタノールのみの場合 11 cm^{-1} のスペクトル幅になり、アルゴンを用いないときにはすそ引きがかなり大きくなることがわかった。本研究ではスペクトル幅が比較的狭く、かつ蛍光強度も大きいアルゴン希釈法を用いることにした。

図7は従来の蛍光検出器をそなえた高速液体クロマトグラフ装置により、塩素置換多環芳香族化合物のクロマトグラムを測定した結果である。9-クロロアントラセンの保持時間は他に比べて若干長い、1-クロロアントラセンと2-クロロアントラセンの保持時間はほとんど等しく、これらの存在量を区別して求めることはできない。

図8はこれらの混合物について、超音速分子ジェット励起スペクトルを測定した結果である。とくに1-置換体と2-置換体はスペクトルの性質が極めて類似しているにもかかわらず、超音速分子ジェット法によればその鋭いスペクトルを利用して特定成分のみを励起、検出することが可能である。本法を用いて、塩素置換多環芳香族化合物の混合物のクロマトグラムを測定したところ、励起および蛍光波長を特定成分の最適波長に正確に一致させることにより、極めて選択的な分析が行なえることがわかった。

本法の検出限界を求めたところ、アントラセン

表1. 純電子遷移波長

化合物名	波長 (nm)
ベンゼン	262.54
アニリン	293.79
トルエン	266.88
<i>o</i> -トルイジン	291.40
<i>m</i> -トルイジン	295.50
<i>p</i> -トルイジン	303.10
<i>N</i> -メチルアニリン	301.10
ナフタレン	312.30
アントラセン	361.02
フェノール	275.16
9-メチルアントラセン	371.17
9,10-ジメチルアントラセン	382.52
ベンゾ(<i>a</i>)ピレン	387.00
ペリレン	415.42
テトラセン	447.20
ペンタセン	536.90
ピリジン	256.41
ピラジン	257.98
ピリミジン	248.08
ピリダジン	253.16
2-メチルアントラセン	364.29
<i>o</i> -クレゾール	276.20
<i>m</i> -クレゾール	277.87
<i>p</i> -クレゾール	282.97
クロロベンゼン	269.81
<i>p</i> -クロロフェノール	287.17
<i>m</i> -クロロフェノール	279.63
<i>p</i> -ジクロロベンゼン	279.64
<i>m</i> -ジクロロベンゼン	276.35
<i>o</i> -ジクロロベンゼン	275.92
9-クロロアントラセン	373.25
1-クロロアントラセン	367.31
2-クロロアントラセン	367.09
9,10-ジクロロアントラセン	385.35
オパレン	466.22
ピレン	367.44
トランス 2-ナフトール	326.94
シス 2-ナフトール	323.57

の場合 25 ng であった。これはガスクロマトグラフ法の検出限界に匹敵する。

本法は従来の熱的に安定な成分のみではなく、2-クロロアントラセンのように加熱により分解する成分も測定できる利点がある。これはノズル先端部での加熱時間が1秒以下と極めて短いためである。現在、高分離能を得るため、メタノールなどの液体ではなく、炭酸ガスなどの超臨界流体を用いる方法が開発されている。本法は高速液体

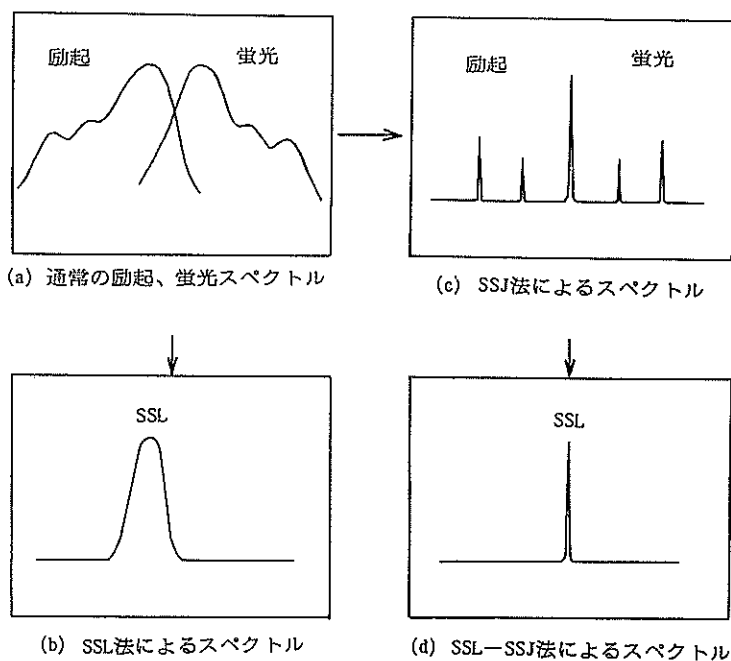


図9. シンクロナスキャンルミネッセンス (SSL) 法の原理。

クロマトグラフだけでなく、このような超臨界流体クロマトグラフの検出器への応用ももちろん可能であり、今後広汎な用途に利用できると期待している。

6. 超音速分子ジェット分光分析法におけるデータベース

超音速分子ジェット法は、鋭いスペクトル構造から試料分子の同定を精度よく行なうことができる優れた分析法である。しかしながら、分析する前に試料の励起および蛍光波長が求められている必要がある。このため本法を適用するに当たっては、これらの知見を与えるデータベースが不可欠である。そこで最も重要なパラメータである試料分子の純電子遷移エネルギーを既報の文献から収集してまとめたものを表1に示す。超音速分子ジェット法では、有効数字5桁以上の精度でスペクトル位置が明確にできるので、極めて高い正確度で試料の同定が行なえる。すなわち、数万種類の化合物から一つの化合物を帰属することも可能である。また、他のスペクトル線の位置なども参考にすることができれば、数10万といわれる全

有機化合物中から目的とする一つの試料分子を見つけ出すこともそれほど困難ではない。これは他のスペクトル分析法に対する超音速分子ジェット法の特異的な、そして最大の特徴である。しかしながら現在データベースがある分子数は100~200と推測され、現在よく用いられている質量スペクトルや赤外吸収スペクトルのデータベースの数万以上と比べるとはるかに少ない。これは超音速分子ジェット分光分析法がまだ研究開始後間もないこと、並びにスペクトルがあまりにも尖鋭すぎて測定条件を容易に見いだせないことに起因している。そこでデータベースを作成するため、短時間でスペクトルパラメーターを求めることができる新たな分光的手法を早急に開発する必要がある。

7. シンクロナスキャンルミネッセンススペクトル法

本法の原理を図9に示す。従来のシンクロナスキャンルミネッセンス法は、励起および蛍光波長に差を設け同時に走査する方法を用いている。これに対し本法の超音速分子ジェット法では、純

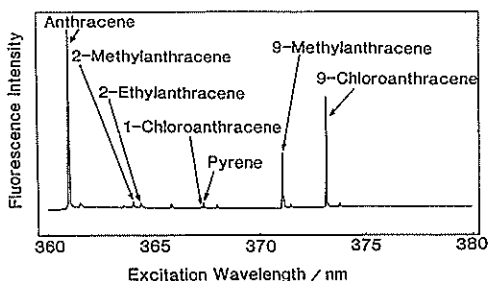


図10. 多環芳香族化合物の混合物の超音速分子ジェットシンクロナスキャンルミネッセンススペクトル。

電子遷移が同じ波長で励起および蛍光スペクトルに現れるため、同一波長で走査を行なう方法を用いる。本法によれば、波長差の設定に考慮を払う必要がなく、かつ一つの試料分子に対して純電子遷移波長に1本の線スペクトルが観測される。したがって多成分を同時に測定するのに適している。また、データベースを作成するための基礎データを求めるのにも好適である。

図10は各種の多環芳香族化合物の混合物試料を分析した結果である。前述のように一成分に対して一つのピークが観測されている。このように本法は従来の超音速分子ジェット蛍光法あるいはシンクロナスルミネッセンス法とは異なり、スペクトルが著しく単純化される。このため混合物の分析に極めて有効である。本法はクロマトグラフ分析法と同様、ピーク数から成分数が直ちに求められる利点がある。本法とクロマトグラフ法を比較すると、分離能は $10^9 \sim 10^{10}$ と従来の高性能といわれるキャピラリークロマトグラフの 10^6 と比べてはるかに高い。また、クロマトグラフ法では保持値が条件により変化して一般性がないのに対し、絶対的な分光学的パラメーターが得られるなど多くの利点をもっている。しかし、本法では固体試料をリザーバー中で直接加熱気化して超音速分子ジェットとするため、定量分析には不向きである。また、試料の交換にも時間がかかる欠点がある。そこで溶液試料を高温のリザーバー中に吹き付け、急速加熱して全量を気化し定量分析する方法について検討した。まず、前述のシンクロナ

スキャンルミネッセンススペクトルを測定したところ、ほぼ同様な結果が得られた。ついでアントラセンの濃度を変化させて信号強度を求めたところ、ほぼ直線の検量線が得られ、検出限界は 7.4×10^{-5} Mであった。これは励起光の散乱が直接蛍光検出部に入るためである。そこで励起と蛍光波長を所定の値だけずらせて蛍光検出する方法についても検討した。この場合、測定前に最適の励起、蛍光波長がわかっている必要があるが、 2.8×10^{-6} Mまで分析できることがわかった。

本法により励起波長を約20 nm走査してスペクトルを測定する時間は約20分、試料の交換に要する時間は数分であった。したがって本法は、標準試料に対して純電子遷移などの分光学的パラメーターを求めデータベースを作成したり、あるいは混合物試料に対して得られた測定結果をこのデータベースと対照させることにより多成分同時定量するのに適していると考えられる。

8. 理論計算に基づく試料分子の同定

データベースの有用性は前述の通りであるが、標準スペクトルが得られていない化合物、あるいは未知物質の場合には適用できない。また、ダイオキシンのように毒性が極めて強いものは、実験条件を求めるだけでも致死量の数千倍を必要とするので、標準スペクトルを測定することも容易ではない。したがって測定を行なうことなくスペクトルデータが求められる新しい方法の開発が望まれる。ここでは各種の理論計算により試料分子を同定する方法について検討した。

超音速分子ジェット法では、純電子遷移エネルギーが正確に求まる。そこでCNDO/S法を用いて分子軌道を計算することにより純電子遷移エネルギーを理論的に求め、これを実測値と対照することにより、理論計算法の有用性について検討した。図11は置換基のない多環芳香族化合物について理論値を求め、実測値と比較対象した結果である。実測値との一致は比較的良好である。ベンゼン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、複素環化合物についても同様な検討を行なった。理論計算による予測精度について検討したところ、誤差は2~3%程度であった。データ

ベースを用いる方法と比較するとその精度はかなり劣るが、未知試料にも適用できるのがその最大の利点である。なお、前述のダイオキシン(2,3,7,8-テトラクロルパラジベンゾパラダイオキシン)の純電子遷移波長を計算すると、誤差を考慮して285~291 nm となることがわかった。

次に、蛍光スペクトルの形状から未知試料の構造を推定する方法について述べる。図12は芳香

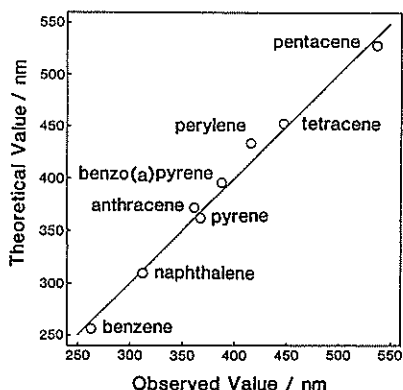


図11. 置換基のない多環芳香族化合物の純電子遷移の理論値と実測値。

族化合物の蛍光スペクトルの実測値を模式的に示したものである。直感的には類似の化学構造式をもつものは似たスペクトルを与えることがわかる。スペクトルの類似性を定量的に評価するため、次式により相互相関因子を求める方法について検討した。

$$\text{相互相関因子} = \frac{\int X(\lambda)Y(\lambda + \Delta\lambda)d\lambda}{\left[\int X^2(\lambda)d\lambda \int Y^2(\lambda + \Delta\lambda)d\lambda \right]^{1/2}}$$

ここで $X(\lambda)$ と $Y(\lambda)$ はそれぞれ基準となるアントラセンと比較対照する試料化合物の蛍光スペクトル、 $\Delta\lambda$ は純電子遷移波長差である。スペクトルピークの形状を幅 R のガウス形として相互相関因子を計算した結果を図13に示す。 R の値が小さすぎるか、あるいは逆に大きすぎると、化合物の種類によらず相互相関因子は0または1となり、スペクトルの類似性を評価することはできない。 $R=1\sim 10$ の範囲で直感的な類似性の序列と一致することがわかった。すなわち、9-メチルアントラセンや9-クロルアントラセンなど、構造の類似した化合物は高い相関を与える。これに対し

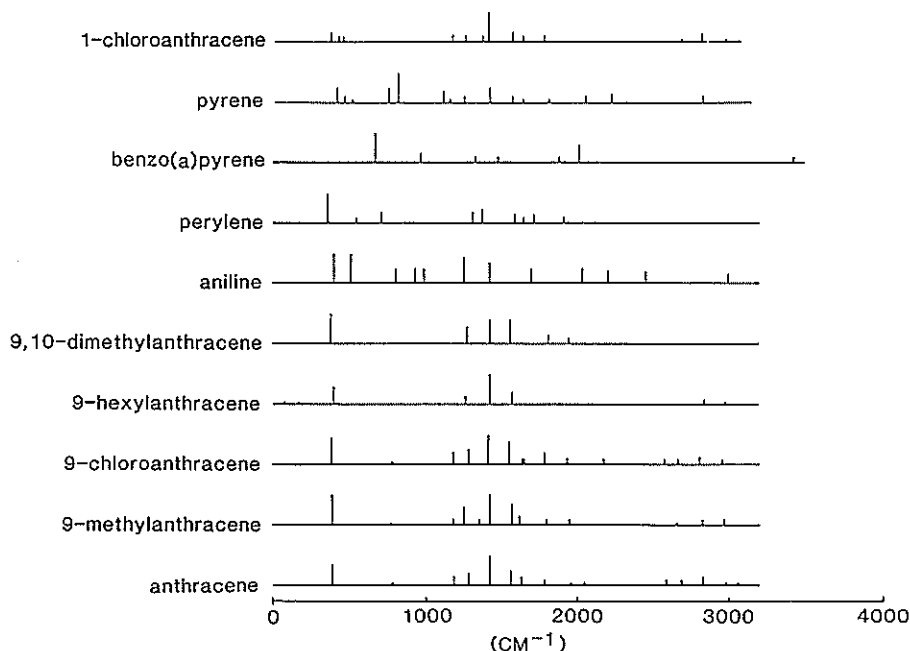


図12. 芳香族化合物の蛍光スペクトル。
純電子遷移波長の位置を左側にそろえて表示。

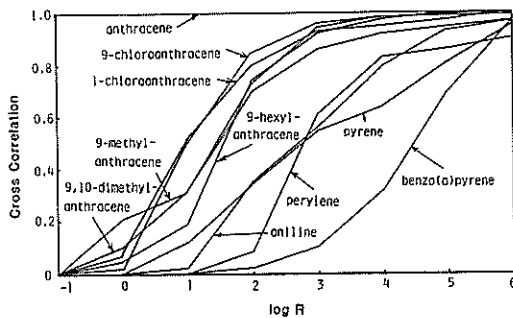


図13. アントラセンと多環芳香族化合物の相互相関因子。

ベンゾ(a)ピレンやペリレンは類似性に乏しいことが容易に理解できる。このように本法は、相互相関因子を計算することにより、スペクトルの類似性から化学構造の類似性を定量的に評価することができる。とくに本法は化合物の基本骨格を推定するのに特に有効と考えられる。将来側鎖をもつ標準化合物との相関を求めることにより、さらに推定精度を向上できると考えている。このようなアプローチは“人工知能”を用いる分析法として今後の展開を期待している。

9. 超音速分子ジェット分光分析法における問題点

環境汚染物質や生理活性物質の微量分析においては、多種の共存物質があるため、各種クロマトグラフの手法を用いて分離し、高感度、高選択性の検出器により測定する方法が利用されている。超音速分子ジェット法は目的とする化合物のスペクトルの性質がわかっているならば、極めて選択的な分析が行なえる。しかしながら未知化合物については、励起波長がわかっていないため、目的とする分子を検出することさえも容易ではない。試料成分が溶出している数秒間に励起スペクトルを測定するには、現在のところレーザーの繰返し速度ならびに波長可変範囲の点で問題がある。すなわち、通常用いられている色素レーザーは、単一の色素で変化できる波長域が20~30 nmと狭く、紫外および可視域を走査するためには10種以上の色素を使い分けなくてはならない。色素溶液交換の繁雑さ、紫外光への変換に際しての結晶の同

期回転などに問題があり、実用に適していないのが現状である。そこで現在、我々は誘導ラマン効果を用いてレーザー波長を変換する方法について検討を進めている。現在、媒体として水素とメタンを用いることにより、単一の色素溶液を用いて200 nm以上の波長可変範囲が得られていることを実証している。本法は将来大出力の高繰返しレーザーを用いることにより、実用的な光源となりうると期待している。

10. おわりに

超音速分子ジェット法は、試料分子の同定に際して多くの知見が得られる新しい分光分析法である。すなわち、多光子イオン化質量分析法、蛍光分析法の各種クロマトグラフ法への応用により、異性体など複雑な分子群を正確に検出、同定することができる。現在のところ標準試料のない未知物質については、その帰属は必ずしも容易ではないが、これを解決するためにはデータベースの作成が急務であり、また理論計算などコンピュータ技術を駆使したソフトウェア的研究も今後重要になると考えられる。

今回の研究において測定対象としたものは紫外、可視域に吸収バンドをもつ芳香族化合物のみである。鎖状の炭化水素化合物は真空紫外や赤外域に吸収バンドをもっているため、今後これらの領域で波長可変レーザーが容易に得られれば、その応用範囲は一挙に拡大されると期待している。これからのレーザー技術の一層の発展が望まれる。

本研究では超音速分子ジェット法の有用性を示すため、比較的毒性の少ない化合物を選んで検討を行なった。これは実験装置、実験室の汚染ならびに人間に対する危険性を考えると、現状の施設では対処できないからである。有毒物質が取り扱える特殊実験室が早急に設置されることを希望したい。また、比較的少量の試料が要求されるスペクトルデータの測定において、より微量で計測が行なえる高性能の分析法ならびに分析装置を開発することも今後必要であろう。我々は今後これらの実用上の問題点をも含めた研究を推進すべきであると考えている。

最後に、今回我々の研究に対し多大のご援助を
いただいた日産科学振興財団に感謝申し上げます。

発表論文

- 1) "Supercritical Fluid for Sample Introduction in Supersonic Jet Spectrometry", *Anal. Chem.*, **58**, 375 (1986).
- 2) "High-Temperature Pulsed Nozzle for Supersonic Jet Spectrometry and Its Application to Gas Chromatography", *Anal. Chem.*, **58**, 2152 (1986).
- 3) "Supersonic Jet Spectroscopy of NO₂ in the Neighborhood of 455 nm", *Chem. Phys.*, **109**, 145 (1986).
- 4) "Capillary Gas Chromatograph Determination of Aniline Derivatives by Supersonic Jet/Resonance Multiphoton Ionization/Mass Spectrometry", *Anal. Chem.*, **58**, 3242 (1986).
- 5) "High-Performance Liquid Chromatography with Supersonic Jet/Laser Fluorimetric Detection", *Anal. Chem.*, **59**, 419 (1986).
- 6) "Evaluation of Chemical Structure from Sharp Line Structure in Supersonic Jet Spectrum", *Spectrochimica Acta*, Part B (in press).
- 7) "Supersonic Jet Spectrometry of Aromatic Hydrocarbons", *Spectrochimica Acta*, Part B (in press).
- 8) "Supersonic Jet Fluorimetry Using Spectrometric Multichannel Analyzer for Gas Chromatograph Detection", *Anal. Sci.*, submitted.
- 9) "Synchronous Scan Luminescence Spectrometry of Aromatic Hydrocarbons in Supersonic Jet", *Anal. Chem.* (in press).
- 10) "Assignment of Molecular Species Using Data Base in Supersonic Jet Spectrometry", submitted.
- 11) "Widely Tunable Laser System Using Single Dye Solution Based on Stimulated Raman Effect", *Opt. Commun.*, **66**, 285 (1988).