

研究活動報告

中島 弘一

炎の中のラジカルの反応について

【はじめに】

私は今まで主に水素炎中での硫黄の発光挙動について研究を行ってきました。硫黄からの発光はFig. 1にあるようなバンドスペクトルを示し、 S_2 分子からの発光と考えられています。この発光は炎の中、あるいはその周りに冷物体が存在すると高感度な発光を示すという不思議な特徴を持ちます。高感度な発光となるので古くから分析法に応用され、特にガスクロマトグラフ法の硫黄の選択的検出器である炎光光度検出器（Flame Photometric Detector）などとして利用されて来ました。しかし、この発光のメカニズム

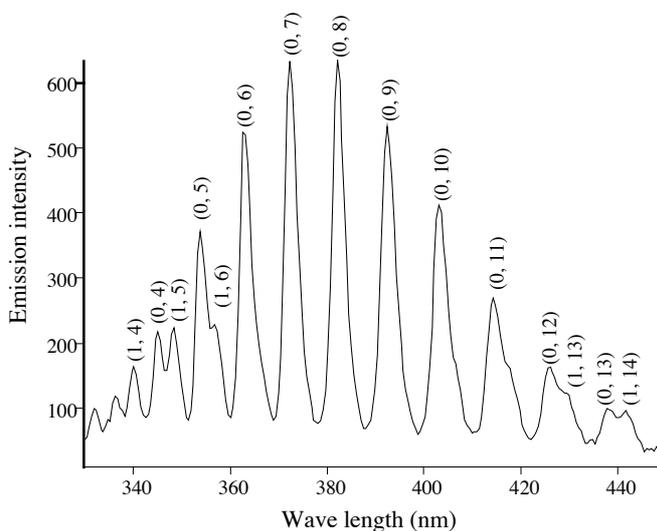


Fig. 1 酸水素フレーム中で観察される S_2 分子の発光スペクトル。カッコ内は励起状態 v' と基底状態 v'' の振動準位 (v' , v'') を表す。

はもちろん、冷物体の効果についても原因は明らかになっていません。私はこの硫黄の発光機構を調べる目的で、小さな石英製の容器に試料を入れ、これをフレームに導入してその中の発光挙動を観察する、分子発光キャビティー分析法（Molecular Emission Cavity Analysis法：MECA）を主たる測定法として研究を行ってきました。この報告書ではこれまでの研究の概略の紹介と、2002年度に在外研究として米国のCornell大学を訪問し、そこで行った放射光をイオン化源とした質量分析法による炎中のラジカル濃度の測定について報告したいと思います。

【分子発光キャビティー分析法による硫黄の発光挙動について】

分子発光キャビティー分析法の装置の概略をFig. 2に示します。フレームの外で石英製のキャビティーに試料（一般的には溶液を入れ、蒸発乾固）を入れ、これをスライドさせてフレームに導入します。フレーム内で試料は分解、気化し、 S_2 の生成、励起を経て発光します。この発光に至る全ての過程がキャビティー内で生じます。ガスクロマトグラフ法では気化し易い有機化合物や気体が分析対象となりますが、このMECA法ではガスクロでの分析が不可能な、無機塩や気化せずに分解する有機物などの分析にも適用することが可能です。ただし、MECA法ではキャビティー自身が冷物体となるため、キャビティーをフレームに導入した直

後に気化、分解する試料に対しては高感度な発光が観察されますが、試料の分解が遅い試料では、キャビティーの温度が上昇し、冷物体としての効果が弱くなり、結果としてS₂分子からの発光の感度が低下してしまいます。Fig. 3にその様子を図示します。この図は一定量の硫化水素ガスをフレーム内に固定した石英のノズルを介して導入し、このノズルの先にキャビティーを導入して、この中での発光の様子を観察したものです。時間の経過とともに硫化水素からのS₂の発光強度が低下して行きます。冷物体の温度が500°Cを越えると発光は観察されなくなります。MECA法の場合、固体試料の気化、あるいは分解のためにキャビティーの温度上昇は必要であるのに対し、一方でその温度の上昇は出来るだけ低いことが望まれますが、この冷物体の効果がS₂の発光に至るどの過程で関係しているかは明らかになっておらず、より高感度な分析にはこの効果の原因を究明することが望まれます。

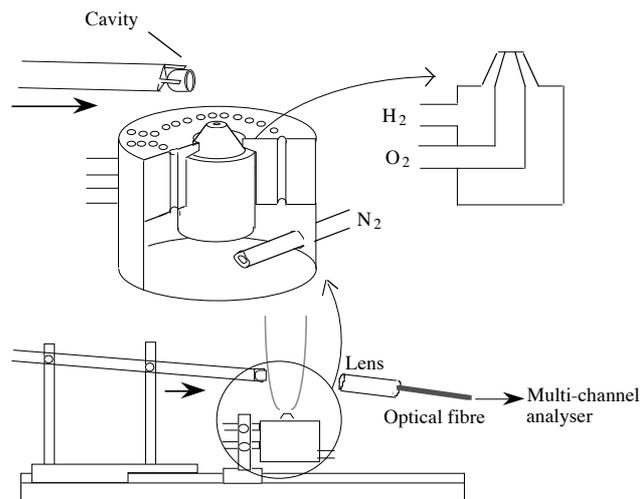
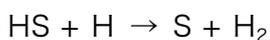


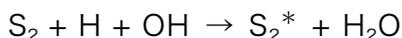
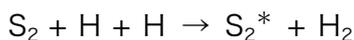
Fig. 2 分子発光キャビティー分析法の装置概略図

【硫黄の発光機構について】

水素炎中での硫黄化合物の発光については燃料過剰な水素フレームでの反応なので硫化水素を経由し、その後、水素原子との反応で硫黄分子が形成されると考えられています。



励起については以下の様な反応が考えられています。



冷物体の効果はこのどの過程でも関与し得ると考えられますが、観察される発光スペクトルから一つの可能性が考えられます。Fig. 1を見ると発光は励起状態の振動準位が0か1の状態からのものに限られており、かつ0からの強度の方が大きくなっています。上に挙げた

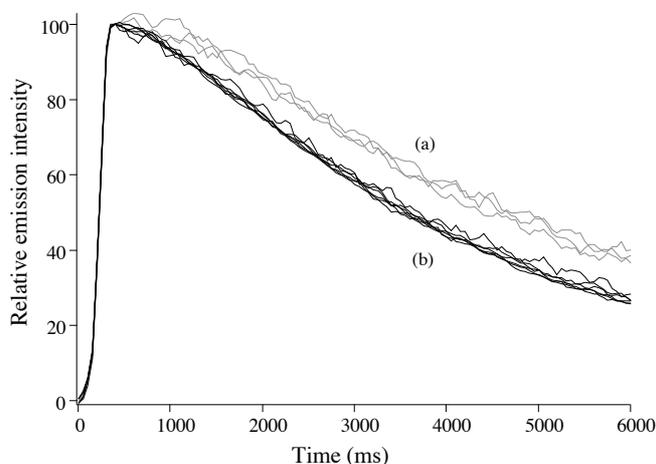


Fig. 3 キャビティー導入後の経過時間による各バンドの発光強度の変動、(a)点線は励起状態の振動準位1からの発光、(b)実線は振動準位0からの発光

励起機構が正しければ、水素や水の結合エネルギーは硫黄分子から観察される光の波長に比べて大きく、励起直後はより高い振動準位にあると予想されます。従って、励起後、発光に至るまでに周りの化学種との衝突によって低い振動準位への遷移があると考えられます。一方、硫黄分子の励起状態の中には前期解離を引き起こす状態も知られており、励起後、この準位へ遷移した分子は発光が観察されません。Fig. 1 のスペクトルで2以上の振動準位からの発光が観察されないのも前期解離によるものと予想できます。つまり、励起後速やかにより低い振動準位へ落ちることができた分子は発光に至るが、そうでない分子は解離してしまう。冷物体はこの前期解離を抑制する働きのためにS₂の発光を増感するのではないかという予想が立ちます。Fig. 3を見ると励起状態の振動準位が0の発光の方が時間とともに、すなわち、キャビティの温度の上昇とともに、強度の低下が著しいことがわかります。また分子のエネルギーがボルツマン分布に従うと仮定して計算すると、確かに、この強度の低下の度合いが異なるのは、キャビティ温度と相関があることも判明しました。しかし、発光が観察されなくなる温度に至っても振動準位が1の発光が0からの発光よりも大きくなることはありませんでした。仮に、冷物体の効果が前期解離を導く状態への遷移の抑制であれば、振動準位1の発光強度が0の強度よりも大きい状態を経るべきであると考えられ、従って、冷物体の効果は予想された前期解離の抑制ではないと結論づけられます。(Anal. Chim. Acta, 426 (2001) 127-134)

このように発光スペクトルの観察だけでは発光機構に関する情報は少なく解明するのは困難です。フレーム内のラジカル種の特定や分布が測定でき、かつ、フレーム内に存在する固体やその温度がラジカル種の濃度分布にどのように影響するかを測定できれば、容易にこの問題を解決できるものと期待できます。私はフレーム内のラジカル種の濃度を質量分析法で測定することを試みているCornell大学のCool教授のグループに参加し、ラジカル濃度の測定の現状を勉強することにしました。

【放射光をイオン化源とした質量分析法による燃焼反応の研究】

フレーム内の反応は、発光反応に止まらず、基本的にラジカルの反応によります。フレームの燃焼はラジカルの連鎖反応によって持続していると考えられます。最近、レーザーを使った蛍光 (Laser Induced Fluorescence) や吸収スペクトル (Cavity Ring-Down Spectroscopy) の測定によるフレーム内のラジカルの絶対量の測定に関する報告を多数見受けられるようになりましたが、対象となるラジカル種が限定され、かつ、かなり煩雑な作業を伴います。簡便でしかも一度に種々の化学種を同定するには質量分析法がその最たるものですが、この方法をラジカルの同定に利用するにはいくつか問題がありました。その第一はイオン化法です。一般の質量分析法では電子照射によるイオン化が利用されますが、この方法ではエネルギーが大きすぎて試料のフラグメント化を引き起こし、個々のラジカルの濃度を求めるには適しません。エネルギーを小さくすればフラグメント化は抑えられますが、

逆にイオン化率が低下し、十分な感度が得られないという結果になります。そのためソフトなイオン化法としてレーザーを使った光イオン化が利用されています。しかし、フレーム内の化学種の多くがそのイオン化エネルギーを真空紫外領域に持つのに対し、この領域の出力を持つレーザーは開発されていません。非線形光学手法を用いた和（差）周波四波混合の利用で目的波長の紫外光を作ることには可能ですが、この手法では出力光の強度は低く、かつ波長のスキャンが容易でないなど、実際の測定では問題がありました。

このイオン化の問題を解消する画期的な光源が放射光です。Storage ring中にためた電子から放出される放射光はX線から赤外線までの広範な波長域を持ち、分光器で容易に分光ができ、かつ、高出力です。私がCool教授のもとを訪れた時、彼はカリフォルニア州バークレーにあるLawrence Berkeley National Laboratoryの放射光施設Advanced Light Source (ALS) のChemical Dynamics Beamlineの研究グループと共同で、燃焼反応の解析に放射光をイオン化源とした質量分析法を用いた研究に着手した時でした。彼はそれまで、レーザー光を使った光イオン化により、主に、炭化水素フレーム内の塩素系、リン系化合物の反応について研究を行っていましたが、私が訪れた時の主要な研究テーマは水素炎中でのニトロセルロースの反応に関するものでした。ニトロセルロースはロケット燃料の助燃剤として利用されているもので、この反応過程を解析するための基礎資料となる反応中間体の測定が目的でした。

彼らが制作した測定系には基本的に気体の導入系しかありません。ニトロセルロースは固体で、しかも加熱してガス化後導入することは安全上不可能でした。そこで、この助燃剤の初期分解物として予想される、グライオキサル（CHO-CHO）を二酸化窒素とともに酸水素炎に導入し、反応解析を行うことになりました。

【グライオキサルの合成と物性の測定】

このグライオキサルという物質は非常に反応性が高く、市販されておりません。（水溶液としては入手可能ですが、ガス化には向きません。）従って、これをまず合成し、その物性を初めに調べる必要があり、私がおその担当となりました。

（合成法の改良）

合成法は最も簡便なC. Harriesら(Ber., 1907, 40, 165.) によるグライオキサル三量体二水和物の加熱脱水分解反応を利用する方法を試みました。これは一定量のグライオキサル三量体を無水リン酸とおおよそ1 : 3の重量比で混合したものを200°C以上に加熱し発生するガスを捕集するものです。しかし、この方法には二つの問題がありました。一つは収量の低さであり、もう一つは副生するタール状の炭化物が反応容器であるフラスコの硝子と融合化し、容易に洗浄できなくなってしまうことです。原因は無水リン酸と、発生する水蒸気との反応による発熱で反応そのものの制御が不能となり、部分的に反応温度が高くなりすぎてしまうからであると思われます。そこで、発生する水蒸気の量を制御するために大気圧下での反応

ではなく、減圧下（40Torr以下）での加熱分解を試みた結果、反応温度のコントロールも可能となり、かつ3倍の収率が得られることがわかりました。副生する炭化物も粒子状で硝子との融合も無く容易に容器を洗浄することも可能でした。この合成法ではホルムアルデヒドも副生されますが、精製用の真空蒸留も含めて1日の作業でおよそ45gのグライオキサルを生成することができるようになりました。

（ガス化の条件）

グライオキサルの融点は15°Cなので室温で液体状態を保ちます、当初私たちは液体のグライオキサルにアルゴンガスをバブリングしながら、気化したグライオキサルをアルゴンとともに測定系に導入することを考えていましたが、グライオキサルは液体状態では非常に反応性が高く、容易に重合を引き起こし、一定温度でのバブリングによる測定系への転送は不可能でした。そこで固体状態からの昇華を利用して反応系への導入を取らざるを得ませんでした。パーナーへの導入にはある程度の圧力が必要で、一定流量のアルゴンを付加し、一定の昇華速度を維持しながら測定系へ導入するのは困難でした。グライオキサルは0°Cで約50Torrの蒸気圧を持ちます。このままでは特に重合は起こらないものの、極性を持つために凝集しやすい性質を持ち、これにアルゴンガスを加えて加圧した際に、凝集によって一部重合を引き起こします。特に全圧400Torrを越えると結晶表面上に白い重合体の皮膜が出来、昇華速度の低下を引き起こすことが判明しました。結果、冷却水循環器で0°Cの不凍液を試料管の周りに循環させ、圧力200Torr、アルゴンの流速100ml/minの条件で約0.1mol/hrのグライオキサル転送速度を約5時間維持することが可能となりました。

（生成したグライオキサルガスの純度の分析）

生成したグライオキサルを反応系に導入し測定を行ったところ、マスナンバー58の他に30にも58とほぼ同じイオン強度のシグナルが検出されました。グライオキサル三量体二水和物の脱水分解反応による合成ではホルムアルデヒド（分子量30）が副生されることは周知のことで、我々が採用した真空蒸留とアセトンドライアイスでのトラップではグライオキサルとともにホルムアルデヒドも捕集されてしまった可能性が考えられました。ホルムアルデヒドの-80°Cでの蒸気圧は20Torrであり、従って、これ以下の圧力下ではアセトンドライアイス中に捕集される可能性は低いのですが、合成したグライオキサル中の不純物の同定を試みる必要ができました。

アルデヒド類の分析の公定法にはdi-nitro-phenyl-hydorazin (DNPH) との誘導体化の後、高速液体クロマトグラフ法で分析する方法があります。我々はこの公定法を利用してグライオキサルとその不純物、とりわけホルムアルデヒドの分析を試みました。その結果、ホルムアルデヒドそのものはごく微量の検出となり、生成したグライオキサル中には質量分析法で検出された様な高濃度のホルムアルデヒドは存在しませんでした。この分析にはDNPH誘導体化用のカートリッジを用いましたが、このカートリッジの使用ではホルムアルデヒドは分析できるものの、溶解度や反応性に一部問題があり、グライオキサルそのものの分析には合

わなことがわかり、私が合成した気体の主成分分析はまだ完了していません。しかし、質量分析の結果と合わせて考えるならば、ホルムアルデヒド以外に不純物は考えられず、ほぼ目的分子の精製が完了していると判断できます。従って、バーナーに送られたグライオキサールが途中で分解していることが考えられます。特に、使用したバーナーはステンレス鋼に緻密な穴のあいたMcKennaバーナーを利用したので、燃焼以前にこのヘッドのところで分解した可能性が考えられます。

【ALSでの測定による今までの成果】

質量分析法では一般に同じ質量の化学種を別個に分析できませんが、放射光をイオン化源とした場合、イオン化エネルギーの異なる化学種であれば、同じ質量でも別個に分析が可能になります。はじめに述べたように放射光を利用する大きな利点に照射する放射光の波長を容易に変えられるということをも挙げまし

た。すなわち、フラーム内の一つの測定点において、ある範囲、例えば8 eV~15eVを細かな単位で波長をスキャンしながらマススペクトルを測定すれば、それぞれのマスナンバーのピーク強度は照射する放射光のエネルギーと、個々の化学種のそのエネルギーに対応したイオン化率とに応じて変化します。一例をFig. 4に示します。これはFuel rich なプロパンフラーム中で観察された $m/e=40$ のシグナル強度

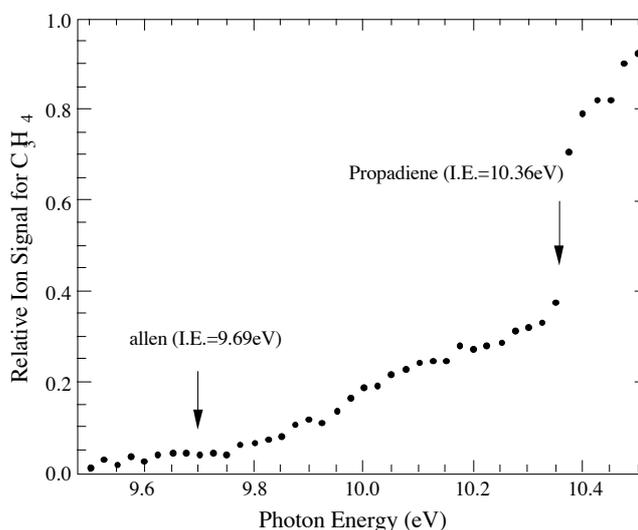


Fig. 4 放射光エネルギーに対する $m/e = 40$ のシグナル強度の変化

を放射光のエネルギーに対してプロットしたものです。9.7eV付近からシグナル

が検出され、10.35付近で急に強度が上昇しています。分子量40には分子式 C_3H_4 のアレンとプロパジエンの二つの異性体がありますが、両者はそれぞれ、9.69eV、10.36eVと異なるイオン化エネルギーを持ちます。すなわち、照射光のエネルギーが低いうちはアレンが検出され、途中からプロパジエンのイオン化が起こっている結果のグラフであることが容易に理解できます。もちろん、両者の組成比を求めるには個々の化学種のそれぞれのエネルギー下でのイオン化率を知る必要があります、不安定なラジカルのイオン化率を正確に求めることは不可能ですが、類似した化学種からある程度類推することは可能であり、また、存在量が多い場合には他の化学種との存在比から概算することも可能です。

また、Fig. 5にエチレンフラーム中で観察された、 $m/e=44$ のシグナルの強度変化を図示します。分子式 C_2H_4O ではアセトアルデヒドがありますが、これはイオン化エネルギーが

10.23eVであり、それより下位のエネルギーではイオン化されません。結果、エテノール（ビニルアルコール）が存在していると解析されます。エテノールはその存在は良く知られているものの、不安定で、アセトアルデヒドに速やかに変換されるものと考えられています。フレイム中での存在が明らかになったのはこの研究が初めてです。(Journal of Chemical Physics, 119 (2003) 8356-8365)

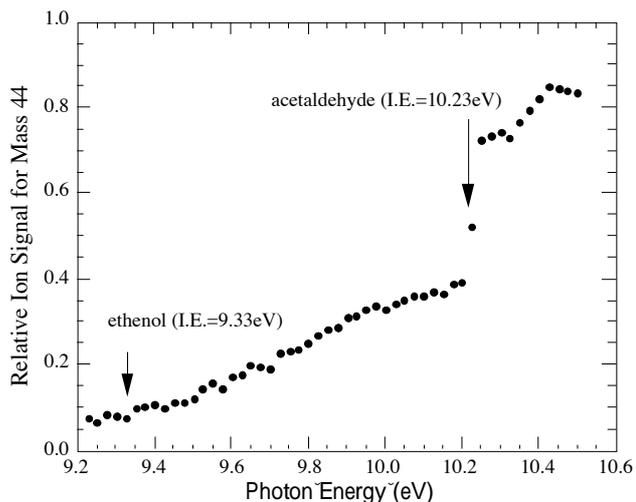


Fig. 5 放射光エネルギーに対する $m/e = 44$ のシグナル強度の変化

酸水素炎に NO_2 をドーブしたフレイムの解析では、バーナーヘッド上0.5mm付近で $m/e=47$ のラジカルが検出されまし

た。これがHONOラジカルであることは同位体解析の結果から明らかです。このラジカルのイオン強度を放射光のエネルギーをシリーズで変化させて測定した結果から、このラジカルのイオン化エネルギーが10.97eVであると求められました。このイオン化エネルギーをもとに計算された、HONO⁺イオンの生成熱や NO_2 のproton affinityなどの計算結果もすでに報告された結果と良く一致しました。(Chemical Physics Letters, 394 (2004) 19-24)

【今後の研究予定】

放射光をイオン化源とした質量分析法による燃焼ガス中の化学種の濃度の測定は簡便に高感度で測定できるものの、ラジカルの厳密な絶対量の測定は難しいこともわかりました。ただ、どんなラジカル種でも相対量を求めることには非常に有効な手段であることも事実です。はじめにも述べたように硫黄の発光機構に対する冷物体の効果については個々のラジカルの冷物体の温度による濃度変化を調べればその機構が解明できることが大いに期待されるので水素炎中に硫化水素あるいは二酸化硫黄をドーブし、低温の固体を導入した場合の炎中のラジカルの変動を調査したいと考えています。

私がパークレーを訪れた時にALSの研究員だったDr, Fei Qiは現在、中国科学技術大学にある放射光施設 National Synchrotron Radiation Laboratory の教授となっています。彼が管理するBeam line を使って、ラジカル反応の固体表面の影響について共同研究を行うことになりました。アメリカではできなかったフレイム内の硫黄の発光に関わる冷物体の効果など、炎中での反応について今後は中国で研究を行う予定です。