

技術論文

真空紫外1光子イオン化質量分析装置を用いた芳香族炭化水素の
分析技術の開発

Development of VUV-SPI-TOFMS Instrument for the Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

辻 典 宏*
Norihito TSUJI鈴木 哲也
Tetsuya SUZUKI林 俊一
Shunichi HAYASHI

抄 録

自動車の触媒開発や石炭乾留ガスのプロセス最適化を行うためには、排出状況と排出分子の相関を直接観察する必要がある。一方、従来の分析法では、前処理が必要となるため直接観測が不可能であり、排出過程の詳細を明確化することが出来ない点が課題となっていた。これら課題を解決する方法として、真空紫外1光子イオン化質量分析法に着目し、複数分子種を測定出来る、リアルタイム分析技術の開発を行い、自動車排ガス中に含有していることが懸念される環境負荷物質の一つである1ニトロナフタレンの高感度測定に成功すると共に、石炭乾留ガスに含まれる複数分子種の同時測定に成功した。

Abstract

To develop the automotive exhaust catalyst and optimize the pyrolysis process, the correlation between the time of emission and emitted molecules needs to be observed directly. The problem with conventional analytic methods is that pretreatment is required, making direct observation impossible. The VUV-SPI-TOFMS method is a possible solution to this problem. Using this method, several types of molecules can be measured. Moreover, with the development of real-time analytical techniques, the high-sensitivity measurement of 1-nitronaphtalene, which is one of the environmentally hazardous substances present in gas emitted from cars, has been successful, and simultaneous measurement of several types of molecules present in pyrolysis gas has also been possible.

1. 緒 言

環境負荷物質である多環芳香族炭化水素 (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) の放出挙動を知ることは、自動車であれば、次世代触媒の開発やエンジン開発、運転モードの最適化が可能となる。また、石炭乾留であれば、一般的に操業条件をモニタリング指針としている分子は比較的分子量が小さい分子である。石炭には、主要構成分子に芳香族炭化水素分子が多数含まれていることから、その石炭の有効な適用には、これら芳香族炭化水素の排出挙動が重要な知見を与える可能性がある。

このような実排ガスのモニタリングで重要なことは、雰囲気や排出環境により排出分子も濃度も大きく変化するため、操業環境と排出分子の因果関係を明確にすることである。また、排出ガスにどのような分子が含まれているかも不明であるため、幅広い分子を正確に測定する必要がある。

ガス測定法には、GC-MS法が一般的である。GC-MS法では高感度測定が可能¹⁻⁴⁾であるが、濃縮などの前処理が必要であるため、リアルタイム測定には不向きである。またリアルタイム性に優れたガス測定法であるFT-IR法は、一酸化炭素やメタン等の質量数の比較的小さい分子の測定は可能であるが、様々な芳香族炭化水素などを同時に測定することは困難であると言った課題があった。

このような課題を解決するために求められる分析装置とは、(1) ppbレベルの高感度測定、(2) 秒単位のリアルタイム検出、(3) 芳香族を含む複数分子の同時測定が可能な能力を併せ持つものであろう。また、自動車排ガスでは、上記項目に加えて、他の測定技術では高感度な検出が困難であり、かつ発癌性高いことが知られているニトロ多環芳香族炭化水素 (NPAHs: Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons) の測定が可能であることが必要とされている⁵⁻⁸⁾。

そこで、本研究では上記(1)~(3)の分析ニーズを満た

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

すことが出来、且つ NPAHs の代表分子である 1- ニトロナフタレン (以後 1NN : 1-Nitro Naphtarene) を分子開裂無く定量測定することを目指し、分子開裂を起こす中間状態を経由しないソフトイオン化が可能な分析法である真空紫外 1 光子イオン化質量分析 (VUV-SPI : Vacuum Ultraviolet Single Photon Ionization) 法の開発を行った。また開発した装置を利用して 1NN の定量性を評価すると共に、複数の芳香族炭化水素を同時且つリアルタイムに測定出来るかを確認するために、石炭乾留ガスの測定を行った。

2. 実 験

本実験での測定原理と実験装置及び実験条件を以下にまとめる。

2.1 測定原理

本実験では、1NN や石炭乾留ガス中の芳香族炭化水素を真空紫外 1 光子イオン化法で測定を行うが、比較のため 1NN の測定は非共鳴多光子イオン化での測定も行った。それぞれのイオン化法について簡単にまとめる。それぞれの原理図を図 1 に示す。

(a) 真空紫外 1 光子イオン化 (VUV-SPI)

原理図を図 1-a に示す。1 光子イオン化法は、複数の分子を 1 光子で一括にイオン化検出する方法である。分子にはそれぞれ固有のイオン化ポテンシャルがあり、それより高いエネルギーを入射することによりイオン化される。すなわち光子エネルギー (vuv) が分子のイオン化ポテンシャル (IP0) を超えた場合、分子は 1 光子でイオン化が可能となる。本研究対象の一つである 1NN の IP0 は、8.59eV であることが知られている。そのため、それ以上のイオン化エネルギーのレーザーであれば 1NN は検出可能である。

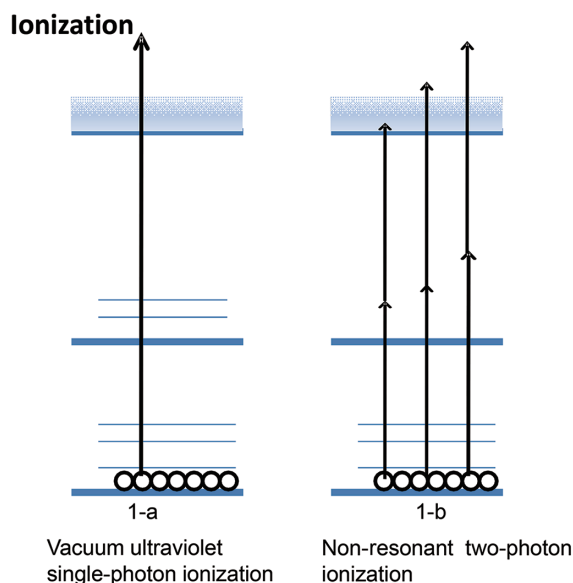


図 1 レーザーイオン化原理図

左図：真空紫外 1 光子イオン化, 右図：非共鳴多光子イオン化
ionization principle

入射のイオン化エネルギーが分子のイオン化ポテンシャル以上であれば複数分子を一括して検出可能である。また、多段階イオン化では中間状態から乖離ポテンシャルに移動してしまい、分子開裂を起こす可能性があるが、本法ではフラグメントフリーで検出可能である。

このように上記特徴を持つイオン化法であるが、通常の有機分子に適用するためには、真空状態下でしか存在出来なく取り扱いが難しい真空紫外領域のレーザーが必要となる。

真空紫外レーザー光発生原理を図 2 に示した⁹⁾。YAG レーザーの第 3 高調波 (ν_{355} : 355nm) を、Xe ガス封入内のセルに導入する。 ν_{355} の 3 光子分のエネルギーのポテンシャルに Xe の共鳴準位で吸収が起こり、その 3 光子分のエネルギーとして真空紫外光 (ν_{118} : 118nm, 10.5eV) が発振する。つまり、イオン化エネルギー (IE) が 10.5eV 未満の分子であれば、開発の真空紫外レーザー光源を用いれば 1 光子でイオン化が可能である。

一方、大気中の濃度が比較的高い窒素や酸素、アルゴンや二酸化炭素などの IE は 10.5eV を大きく超える。そのため、1 光子ではイオン化が出来ない。そのため、微量の環境負荷分子を測定する際に大気等のマトリックスガスによる検出器などへの悪影響も受け難い原理であることも特徴である。ここで真空紫外光発生に ν_{355} が全ては変換されず、大半は ν_{355} として ν_{118} と同一方向に出射される。紫外光は真空紫外光に比べ極めて高強度のため、紫外光が装置に導入される試料内の分子は、多光子イオン化がされ、分子が乖離する可能性がある。そのため、波長の違いによるレンズの屈折率の違いを利用して紫外光のみを分離して真空紫外光を導入する。

(b) 非共鳴多光子イオン化法 (NRMPI : Non-resonance Multi-Photon Ionization)

原理図を図 1-b に示す。非共鳴 2 光子イオン化法は、分子特有の中間準位は考慮せず 2 光子で分子により特有のイオン化ポテンシャルを越えてさえいればイオン化検出可能とする方法である。そのため、一般的に比較的扱いが容易

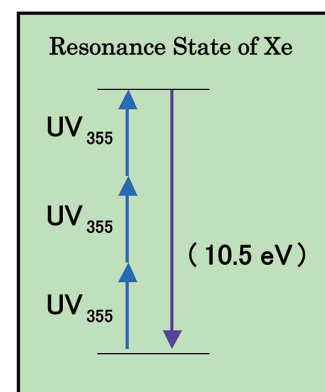


図 2 真空紫外光源発生原理 (4 波混合)
Vacuum ultraviolet generation scheme

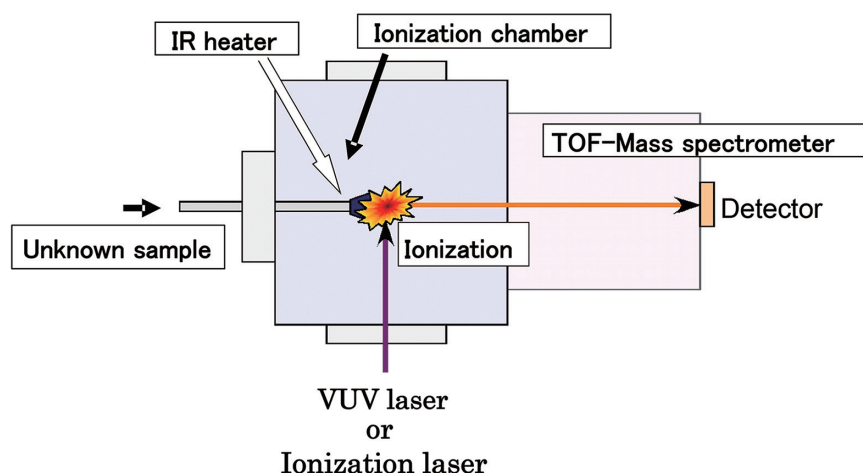


図3 レーザーイオン化質量分析装置概念図
Schematic diagram of laser ionization apparatus

な、紫外光や可視光を利用することが可能な方法であり、またイオン化ポテンシャルを超える波長であれば本法を適用可能なため、波長への要求が少ない。ただ、共鳴効果などを利用しないので感度が比較的低くなり、レーザー強度を高くする必要がある。しかし、そのような場合イオン化するために2光子以上を吸収してしまい、過剰エネルギーにより分子開裂を起こす可能性も有しているイオン化法である。

2.2 装置及び測定条件

2.2.1 レーザーイオン化質量分析装置

開発したレーザーイオン化質量分析装置の概略を、図3に示す。装置は、大きく分けて試料導入部、質量分析部（イオン化室、質量分析装置、検出システム）、レーザーシステムに分けられる。

試料ガスを加熱により気化し、キャリアガスと混合させ、1/8インチのステンレス鋼配管を通しピンホールを通過し、イオン化チャンバー内に連続的に導入した。イオン化チャンバーに導入される前に、冷却により配管に蒸着するのを防ぐために、配管経路を加熱した。これにより、蒸着を抑制し、連続的にイオン化チャンバー内に噴射した。

本実験では、1INNを上記に示した異なる2種類の波長を用いてイオン化、測定を行った。どちらの方法でも、レーザーによりイオン化した分子は、円筒形の引き出し電極により飛行時間型質量分析装置内に導入した。質量分析装置のイオン検出部にはマルチチャンネルプレートを適用し、検出した電流信号をプリアンプで増幅及び電圧への変換を行い、デジタルオシロスコープを用いて信号強度を毎秒ごとに積算し、パーソナルコンピューターを用いて記録した。レーザーの発振と飛行時間の関係は、レーザー出射タイミングと同タイミングで発振される信号をトリガーとした。装置の真空度は、サンプル導入中で 1.0×10^{-1} Paに調整した。

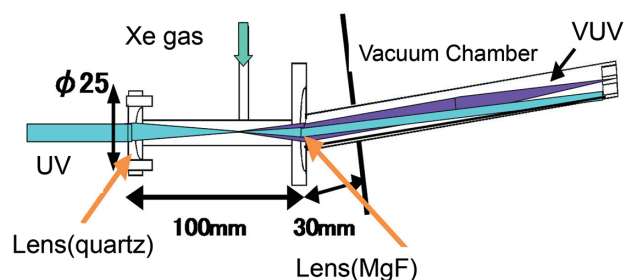


図4 真空紫外レーザー発振ユニット
Schematic diagram of vacuum ultraviolet generation system

2.2.2 1光子イオン化光学系

図4に図示した通り、Nd:YAGレーザー(Quantel社 Big Sky Laser Series Ultra100)の第3高調波(ν_{355} : 355nm)をXeガス封入内のセルに導入することで、真空紫外光を発生させた後の光路にふっ化マグネシウム製のレンズを配し、そのレンズを最適な角度に設置することで、真空紫外光のみが装置に導入されるようにした。紫外光は後段のアーチャーで分離した。この際、Xeガス封入セルと質量分析装置に真空度に差がでるが、それを保つためにこのレンズを用いた。これにより、真空紫外光発生後の光路での光学系を1つだけにするだけで、光学系による光強度の損失を最小限に抑えることが出来る。また、このレンズを利用し真空紫外光を自由分子流が生じている部分に焦点を結ぶように焦点距離を調整した。紫外レーザーの強度は30mJ/pulse、発振周波数は20Hzとした。この光学系を利用した質量分析装置が、真空紫外1光子イオン化質量分析装置(VUV-SPI-TOFMS)である。

2.2.3 非共鳴多光子イオン化レーザー光学系

本研究では、同一波長を用いての2光子イオン化を行っており、波長は、240nm、265nm、275nmを選択した。レーザーシステムは共鳴多光子イオン化レーザー光学系での

uv2 の発振システムとほぼ同一であり、265nm と 275nm の波長発振には色素のみ、C540 (exciton 社製) を用いて発振した。

3. 結果及び考察

3.1 非共鳴 2 光子イオン化法及び 1 光子イオン化法を用いた 1NN の質量スペクトルの検討

装置に導入する試料は、市販されている和光純薬製の 1-ニトロナフタレン (1NN) を使用した。試料を、 N_2 気流雰囲気下でヒーターにより加熱しながらガス化したものを用いた。

同一波長を用いての非共鳴 2 光子イオン化を行った結果を示す。1 光子イオン化法でのエネルギーのほぼ中間のエネルギーである 240nm, S_1-IP_0 のエネルギー以下で 2 光子で 1NN のイオン化ポテンシャルを超えた波長である 275nm, 上記 2 つの波長の中間のエネルギーの 265nm の波長をそれぞれ選択した。それぞれの質量スペクトルの結果を図 5 に示す。

図 5 を見ると全ての質量スペクトルで、前駆イオンが検出されているものの、前駆イオンより高強度でナフタレン、インデン等に相当する分子開裂を起こした (フラグメント) イオンを観測した。このように過剰エネルギーなどを考慮し測定したが、分子開裂した分子は同一であり、それぞれの分子分布は一定ではなかった。つまり、中間状態を経由した測定では、フラグメントイオンを生成してしまうことを明らかにした。これは、電子励起状態に励起した段階で、分子開裂するパスへ移動してしまうためであると考えられる。また、この分子分布はレーザー強度により変化しているため、フラグメントの量から存在していた有機分子群の濃度は推測出来ない。このように分子開裂が起こると複数分子が含有するような排ガスの測定では、質量干渉を起こ

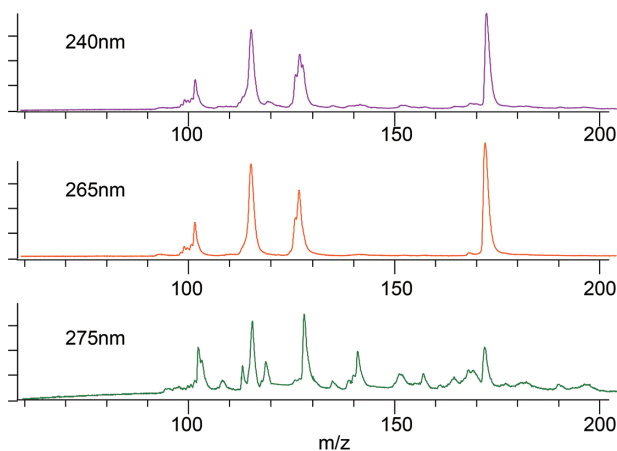


図 5 非共鳴 2 光子イオン化質量分析装置を用いた質量スペクトル

Mass spectrum measured by non-resonance two-photon ionization method
(Wavelength is 240nm, 265nm, and 275nm.)

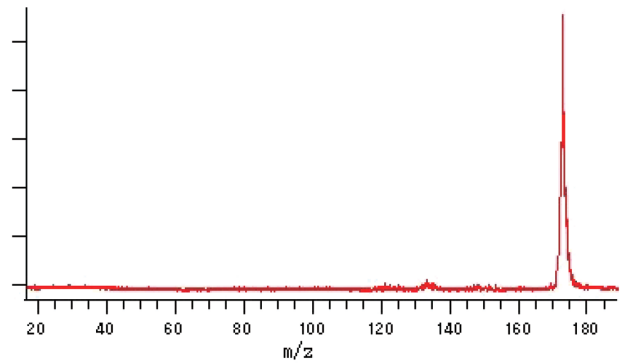


図 6 VUV-SPI-MS 法を用いた 1NN を測定した質量スペクトル

Mass spectrum of 1NN measured by VUV-SPI-MS method

し、定量測定が出来ない。そのため、NRMPI 法を用いた測定は、定量測定には適さない。

次に、VUV-SPI 法を用いて測定した 1NN の質量スペクトルを図 6 に示す。1NN の質量数 (173m/z) の 1NN の前駆イオンのみが観測されており、フラグメントイオンは観測されなかった。VUV 光発生のために使用している UV 光の強度をあげる、つまり VUV 光の強度を上げてても信号量は増大するが分子開裂は起こらなかった。このように、レーザー強度を変化させても分子開裂を起こさないことが明らかに出来ており、VUV-SPI-TOFMS 法が 1NN の定量測定に優れていることを明らかにした。

3.2 複数分子種の同時測定

次に VUV-SPI-TOFMS を用いて、複数分子を含んでいる 44 種の揮発性有機化合物 (VOCs) 成分をそれぞれ 1ppm 毎に含む高千穂化学工業 (株) 製の有害大気汚染物質標準ガス (T.E.R.R.A. Series 型番 TO-14) の測定を行った。これらガスの中に、利用した真空紫外光で 1 光子イオン化が可能な IE が 10.5eV 未満であり、 $m/z=78$ から $m/z=120$ の間に含まれている分子は 14 分子種ある (ベンゼン、トルエン、スチレン、*o*-*m*-*p*-キシレン、1,2,4-、1,2,3-トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、1,1-*cis*-1,2-ジクロロエチレン、1,1-1,2-ジクロロエタン、*cis*-1,3-ジクロロプロペン)¹⁰⁾。

これら 14 分子の内いくつかの分子種は構造異性体が複数種存在しており、分子を構成する元素の組み合わせは、9 グループに分類出来る。VUV-SPI-MS の利用では、全ての分子を一括でイオン化するため構造異性体を原理的に識別出来ない。そのため質量スペクトルで得られた信号は、構造異性体の全ての分子種のイオン化量の総和として観測される。例えばキシレンであれば *o*-、*m*-、*p*- の 3 種の分子種の信号が重なり合って 1 つのスペクトルとして観測される。

図 7 に、上記ガスを測定した質量スペクトルを示す。観測された全ての信号は、これら 9 種の分子種に全て帰属することが出来た。これらの結果から、VUV-SPI 法により分

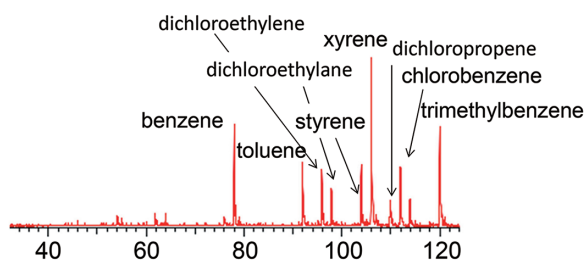


図7 N_2 ベースの様々な VOCs (ベンゼン, トルエン, スチレン, *o*-*m*-*p*-キシレン, 1,2,4-1,2,3-トリメチルベンゼン, エチルベンゼン, 1,1-*cis*-1,2-ジクロロエチレン, 1,1-1,2-ジクロロエタン, *cis*-1,3-ジクロロプロペン他) が各 1ppm 含有しているガスを VUV-SPI-MS で測定した質量スペクトル

Mass spectrum of a N_2 based gas mixture containing various VOCs (benzene, toluene, styrene, *o*-*m*-*p*-xylene, 1,2,4-1,2,3-trimethylbenzene, ethylbenzene, 1,1-*cis*-1,2-dichloroethylene, 1,1-1,2-dichloroethane, and *cis*-1,3-dichloropropene, among others) in 1 ppm concentration. Spectrum was recorded using a VUV-SPI-TOFMS system.

子開裂無く、複数分子種を同時に測定可能であることを明らかにした。

ここで、複数の構造異性体が存在する場合は、分子それぞれの感度に差があるためこの結果だけでは、分子種毎の感度係数が不明であるが、それ以外の分子は同濃度封入されているため感度係数は、信号強度の逆相関の関係である。つまり、ベンゼン、トルエン、スチレンに関しては、ベンゼンを基準にすると、トルエンで 0.67、スチレンで 0.62 の感度係数になる。なお、本報告では記載しないが、別途それぞれの分子の濃度を変化させ検量線も作成しており、直線性の高い結果を得られたことから、信号強度と濃度に 1 次相関があることがわかった。なお、この感度係数の違いはイオン化確率に依存すると考えられる。

3.3 石炭乾留ガスのリアルタイム測定

石炭乾留ガスのリアルタイム測定で FT-IR 法での検討が行われている。FT-IR 法では、CO や CH_4 等の比較的分子量が小さい分子種のみしか測定が出来ない。そこで、芳香族分子も含めた多数の分子種の同時測定を目指し、FT-IR 法と VUV-SPI-TOFMS による同時測定を行った。

石炭乾留ガスの発生は、管状炉中に石炭を 30mg 封入し、無酸素状態で $10^\circ C/min$ で $1000^\circ C$ まで加熱した。発生したガスは、配管で分岐して FT-IR と VUV-SPI-TOFMS に導入した。配管の温度は $100^\circ C$ に加熱しながら装置に導入した。

VUV-SPI-TOFMS の測定した質量スペクトルの一例を図 8 に示す。多数のピークが観測され、ベンゼン、トルエン、キシレン等に帰属される芳香族を中心に多くの分子種が含まれていることがわかった。このことから、VUV-SPI-TOFMS により標準ガスだけでなく、実際の測定対象の石炭乾留ガスも測定可能であり、複数分子種を同時にモニタリング可能であることを明らかにした。

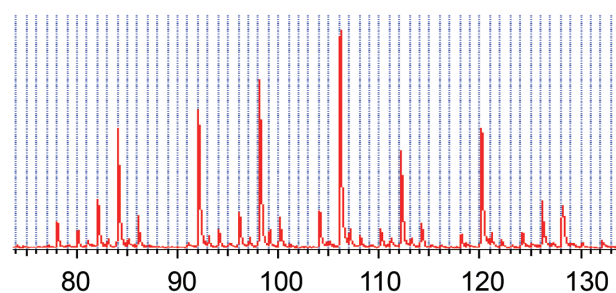


図8 石炭乾留ガスを VUV-SPI-MS で測定した質量スペクトル例 (サンプル C の乾留温度 $400^\circ C$)
Mass spectrum of the the pyrolysis of coal (sample C, pyrolysis temperature $400^\circ C$)

表 1 本研究で利用した各種石炭の化学組成

Chemical compositions of the various coals tested in this study

samples	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Ash (%)	VM (%)
A	75.3	5.63	1.83	0.56	8.54	9.2	37.9
B	73.4	4.04	1.81	0.77	9.33	9.1	32.1
C	71.8	4.84	0.68	0.34	22.2	0.64	50.6
D	90.1	5.4	1.6	1.3	1.5	9.2	27.4

次に成分が異なる石炭種の違いにより、排出分子種の挙動に違いがあるかを検討した。表 1 に評価した 4 種類の石炭の主要成分の化学分析値を示す。ここでこれらの石炭の乾留ガスを VUV-SPI-MS で測定し、検出された分子種の内、典型的な芳香族分子であったチオフェン ($m/z=84$) とキシレン ($m/z=106$)、フェノール ($m/z=94$)、クレゾール ($m/z=108$) の 4 種の分子に着目した。これら 4 種の分子が排出された乾留温度と排出濃度の相関を示した時間発展スペクトルを図 9 に示す。

C 含有量が 4 種の石炭の中でも最も低い濃度のサンプル C の石炭を用いた乾留ガスからは、乾留初期の $300^\circ C$ 付近から様々な分子が発生していることが観測された。一方、芳香族分子は、CO の発生温度域より高い $600^\circ C$ 付近の温度域で最大濃度になることがわかった。しかしながら、サンプル A, B 及び D を用いた乾留ガスからは、 $750^\circ C$ 付近で CO が発生しており、芳香族分子が発生する温度域より低かった。これは石炭の炭化度に依存していると考えられ、温度域が高い領域で熱分解が進み石炭の炭化が進んでおり、強固な構造の石炭であると考えられる。

加えて酸素含有量に着目すると、サンプル B と C の石炭は、他の 2 つの石炭よりも含有濃度が高い。これら 2 つの石炭の乾留ガス中には、フェノールとクレゾールに対応する信号を乾留温度が $600^\circ C$ から $800^\circ C$ 付近で観測した。一方、A 及び D の石炭では、フェノールやクレゾールはほとんど観測されず、キシレンのみ観測された。これは、酸素含有量が多い石炭の乾留ガスには、OH 基を有する分子のガス発生が促進されるためと考えられる。また、C の石炭では、キシレンと比較してフェノールやクレゾールの信

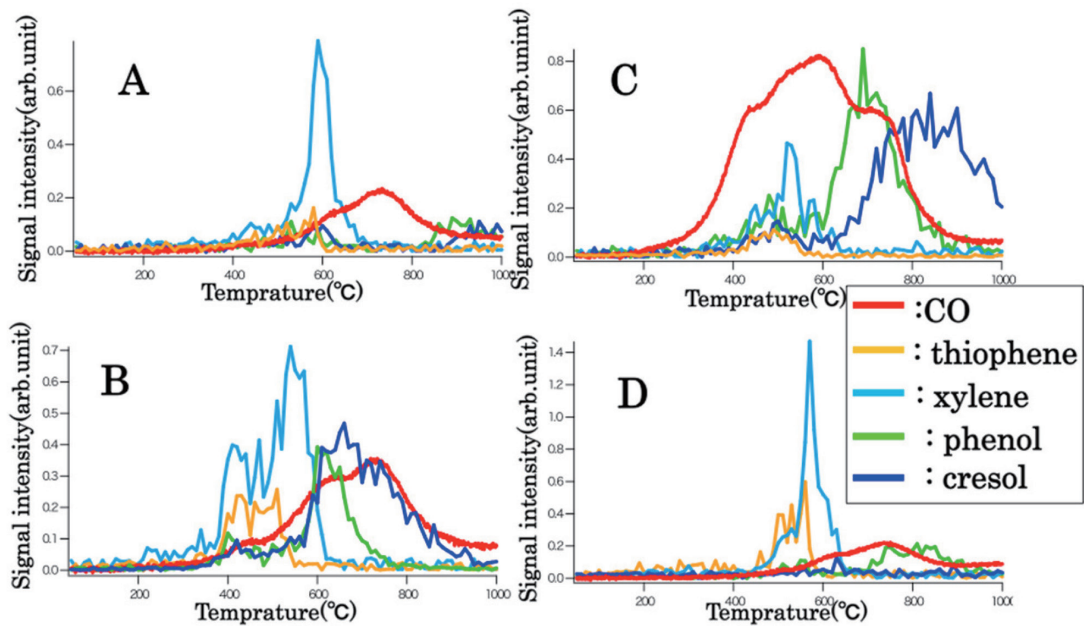


図9 各種石炭の乾留時に発生する各種分子種の時間発展スペクトル (COはFT-IR, チオフェン, キシレン, フェノール, クレゾールの測定はVUV-SPI-MSを利用)

Real-time monitoring of the various compounds produced during the pyrolysis of different coal samples

CO was monitored using FT-IR spectrometry and thiophene, xylene, phenols, and cresol were monitored using VUV-SPI-TOFMS.

号強度が大きいことから、酸素含有量の違いにより石炭乾留ガス中のOH基を有する分子の発生量と相関があることがわかった。

次に硫黄含有量に着目すると、サンプルDの石炭が最も含有量が多い。チオフェンは、S含有の有機分子として知られており、タール中に含有している¹³⁾ため、乾留ガスにも含まれていることが想定される。しかし、4種のサンプルの内、サンプルDの乾留ガス中のチオフェン濃度が最も高い結果となった。つまり、S含有量とチオフェン濃度に相関があることがわかった。しかし全ての石炭でこの関係性が成り立つかは今後更なる研究を進めて行く必要がある。また今後、Sが石炭でどのような形態で存在しているかを調べるためには、硫化水素やCOSなどのチオフェン以外のS含有分子の排出挙動も調べる必要がある。

上記の結果からも明らかのように、これらの分子の発生強度とその発生温度域の情報は、石炭構造に依存しており、乾留ガスを精査することにより石炭構造の理解の深化に繋がる可能性が示された。

4. 結 言

自動車排ガスの触媒開発や石炭乾留ガスのプロセス最適化を行うためには、排出状況と排出分子の相関を直接観察する必要性があった。これらの直接観察のためには、①前処理フリー、②測定分子の分子開裂無しでの観察、③複数分子(芳香族等含む)の同時計測可能、④高い時間分解能(リアルタイムモニタリング)、⑤高感度を満たす装置開発が必要になっていた。そのため、我々は高感度且つソフトイ

オン化が可能である真空紫外1光子イオン化質量分析法に着目し、複数分子種を同時且つ高感度にリアルタイムで測定出来る、オンサイト・リアルタイム分析技術の開発を行った。開発した装置を利用することにより、自動車排ガスからの排出が懸念されている環境負荷物質の一つである1ニトロナフタレンの高感度測定に成功すると共に、石炭乾留ガスに含まれる複数分子種のリアルタイム測定に成功した。

この装置は、高い時間分解能で複数の分子を同時に測定出来る装置であるため、自動車排ガスやコークスの乾留ガス以外にも適用範囲が広がることが期待出来る。その一例として、大気モニタリングなどが考えられ、沿道近傍の大気環境負荷分子の状況を調査出来る可能性等の広がり期待出来る。今後、開発したVUV-SPI-MSを用いた石炭乾留ガス等の評価を行うことによるプロセス最適化に貢献すると共に、本装置の適用範囲の拡大も検討していきたい。

このように優れたイオン化であるSPIではあるが、同一の質量数の有機分子を識別することは不可能である。この課題を解決するには、我々が従来開発してきたJet-REMPI技術を組み合わせることで、極微量有機分子の定量評価を実現することが出来る。

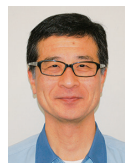
参考文献

- 1) Kanno, N., Tonokura, K.: Applied Spectroscopy. 61, 896 (2007)
- 2) Suzuki, T., Hayashi, S., Saeki, M., Ishiuchi, S., Fujii, M.: Anal. Sci. 21, 991 (2005)
- 3) 山川雅弘, 佐来英治, 早川修二: 三重保険年報. 47, 77 (2002)

- 4) Tong, H. Y., Sweetman, J. A., Karasek, F. W.: J. Chromatogr. 264, 231 (1982)
- 5) 浦木洋子, 鈴木茂: 環境化学. 12 (4), 797 (1998)
- 6) 早川和一, 鳥羽陽, 亀田貴之, 唐寧: BUNSSEKI KAGAKU. 56 (22), 905 (2007)
- 7) 環境庁環境保健部環境安全課: 化学物質分析法開発報告書. 1989
- 8) Klasinc, L., Kovac. B., Gusten, H.: Pure Appl. Chem. 55, 289 (1983)
- 9) 粕谷敬宏, 塚越幹郎: 真空紫外域のレーザー分光. 1991
- 10) NIST Chemistry WebBook, [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- 11) 日本芳香族工業会編: 芳香族及びタール工業ハンドブック. 2000



辻 典宏 Norihiro TSUJI
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



林 俊一 Shunichi HAYASHI
先端技術研究所長 執行役員
博士(工学)



鈴木哲也 Tetsuya SUZUKI
日鉄住金テクノロジー(株)
主幹 博士(学術)