

技術論文

高分解能真空紫外1光子イオン化質量分析法の開発

Development of High-Resolution Vacuum Ultraviolet Single-Photon Ionization Mass Spectrometry

藤部 康弘* 辻 典宏
Yasuhiro TOBU Norihiro TSUJI

抄 錄

石炭由来の芳香族および多環芳香族有機分子を対象に、真空紫外単一光子イオン化高分解能質量分析法を用いたフラグメントフリーの高分解能質量分析法を開発した。石炭から生成される芳香族および多環芳香族化合物のモデル分子であるナフタレン、ジメチルシクロヘキサンオール、およびシクロヘキサンカルボン酸の検出を試みた。その結果、ナフタレンとジメチルシクロヘキサンオールの高分解能・フラグメントフリー分析が可能である一方、シクロヘキサンカルボン酸の検出はできなかった。また、石炭から生成される別の硫黄含有有機分子であるチオフェンについても同様に測定し、標準ガスおよび、石炭乾留ガスからのチオフェンとシクロヘキサンの分離・同定が可能であることを確認した。これらの結果から、レーザーイオン化マルチターン質量分析法は測定分子に制限はあるが石炭から発生するガスの測定に有効であり、他の様々なガスの分離・定量にも応用可能と考えられる。

Abstract

A new mass spectrum method was developed for a fragment-free, high-resolution mass analysis method for aromatic and polycyclic aromatic organic molecules generated from coal by vacuum ultraviolet single-photon ionization high-resolution mass spectrometry. First, we attempted to detect naphthalene, dimethyl-cyclohexanol, and cyclohexane-carboxylic acid, which are model molecules for aromatic and polycyclic aromatic compounds generated from coal. The results showed that high-resolution, fragment-free analysis of naphthalene and dimethyl-cyclohexanol was possible, while cyclohexane-carboxylic acid could not be detected. Thiophene, another sulfur-containing organic molecule generated from coal, was similarly measured. The separation and identification of thiophene and cyclohexane from standard gas and coal dry distillation gas were confirmed. These results indicate that laser ionization multi-turn mass spectrometry, while limited to certain molecules, is effective for measuring gases generated from coal and can be applied to the separation and quantification of various other gases.

1. 緒 言

石炭は世界各地で安定的に採掘され、備蓄性も高い燃料であることから、エネルギーの安定供給には未だ重要な資源である。一方でカーボンニュートラル達成目標のために、石炭をより効率的に活用することが求められる。石炭を燃焼や乾留して活用する際に、加熱により発生するガスは種々の有機化合物の形態をとっている。製鉄業において石炭は高炉に用いるコークスの原料であり、また、コークス製造時に発生する乾留ガス (COG: Coke Oven Gas) は各プロセスの重要なエネルギー源である。日本製鉄(株)ではより高度なコークス製造や、COG の運用のために、石炭自

身の分子構造解析¹⁾をはじめとし、基礎的な分子構造と燃焼プロセスを理解するため、加熱により発生する分子の同定・定量方法の高度化^{2,3)}に取り組んできた。また、一般的な石炭燃焼分野においても、燃焼反応で発生する分子種とその量をより正確に理解することにより、理論空気比をより適切化することで、燃焼効率の向上やすす、ばいじんの発生の抑制が期待できる⁴⁾。

これら石炭の加熱により発生する複雑ガス混合物の分析は、エネルギーおよび環境分野において重要な課題である。石炭の燃焼や乾留により発生するガスは種々の有機化合物の形態をとっており、その同定・定量は、プロセス設計、燃焼計算において非常に重要である。また、石炭中には酸

* 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

素やヘテロ元素である硫黄や窒素も含まれており、種々のプロセスにおいてどのようにガス化、分配されるかの検討が行われてきた。例えば、硫黄は乾留時に一部が揮発分としてCOGに移行し、残りはコークス中に残存する。COG中の含硫黄化合物は、タール改質工程において触媒に悪影響を及ぼすだけでなく⁵⁾、一部は製錬プロセスにおいて溶銑中に取り込まれる⁶⁾といった課題がある。したがって、石炭の乾留過程における硫黄化合物の形態を明らかにし、ガス/タール/コークスへの分配を制御する因子を解明することは重要であり、脱硫工程の負荷低減や効率向上にもつながることが期待される。乾留過程での石炭中の硫黄分配については、化学発光硫黄検出器とガスクロマトグラフィーで評価した報告例がある⁷⁾。

石炭から発生するガス、特に微量に含有する発生物について有機物の同定・定量には質量分析計を適用しうるが、発生物が複雑な混合物であることから、一般的な電子衝撃法 (EI: Electro Impact) によるイオン化では、複数の分子が開裂を起こすため、同定・定量が困難であった。

このような課題に対し、我々はレーザーによる真空紫外1光子イオン化手法 (VUV-SPI: Vacuum Ultraviolet-Single Photon Ionization) の開発に取り組んできた⁸⁾。この手法は EI に比べ、イオン化可能な分子はイオン化エネルギーが 10.5 eV 以下と比較的低い、芳香族、多環芳香族に限られるものの、複数分子を前処理することなくフラグメントフリーでイオン化、測定できる特徴を有しており⁹⁾、石炭から発生するガスのイオン化手法として有効であると考えた。

しかしながら、従来開発の VUV-SPI 装置では質量分解能が 1000 程度しかなく、石炭から発生する複数の分子の同定において、未だ分離不可能な分子が存在した。そこで、質量分析部をマルチターン型¹⁰⁾に変更し、フラグメントフリーのイオン化源による高分解能質量分析を実現する“高分解能真空紫外1光子イオン化質量分析法”的開発に取り組んだ。

本報告では、石炭を加熱した際に発生する複数の分子をフラグメントフリーかつ、高分解能で分析する目的で、真空紫外1光子イオン化源と、マルチターン型質量分析計を組み合わせた分析装置を開発した。本装置にて、各種標準ガスの分析を EI と VUV にて行い、イオン化可能な分子とフラグメントの関係を明確化した。また、実際に石炭乾留時に発生する含硫黄有機分子の同定・定量を行い、石炭種との関係について比較を試みた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

開発した装置の模式図を図1に示す。装置は大きく分けて、イオン化源となる VUV レーザーを発信するための、レーザーから Xe セルによって構成される部分と、測定ガスをイオン化し∞型のマルチターン型軌道により高分解能

質量分析を行う、分析部分で構成されている。

VUV レーザーの発生部分においては Nd:YAG レーザーの第3高調波 (ν_{355} : 355 nm) を、Xe ガスを封入したセルに導入する。これにより、 ν_{355} の 3 光子分のエネルギーのボテンシャルに 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} : 118 nm, 10.5 eV) を発信させる。Xe ガスを封入するセルにはレンズ等を配置し、生成された VUV 光は MgF₂ ウィンドウを通して、後述の分析部のチャンバー内で集光するよう開発、設置した。この Xe ガスセルを用いることで、YAG レーザー光を避け、VUV レーザーのみの照射による 1 光子イオン化が可能であり、イオン化エネルギーが 10.5 eV 未満の分子であれば、1 光子励起を実現する。

分析部分では、1 周期 80 cm の飛行距離を有するカノマックスアナリティカル社製 inifiTOF-HV を用いた。本装置は∞型の軌道を用いることでデスクトップ型 PC 程度の大きさで飛行時間型の質量分析を可能にしており、従来の高分解能質量分析計に比べ装置本体が非常にコンパクトである。これにより、図2に示すようなガスセル、ガス導入部との接続が容易であることに加え、前述の Xe ガスセルを通じて発信された VUV レーザーの焦点やガス導入量の調整も容易となる。

以上の構成に加え、レーザー発信周期と、質量分析装置内のイオン化部からマルチターン分析部へのイオン引き出しと同期することで、チャンバー内に導入されたガスを、VUV レーザーでイオン化し、∞型の軌道内で飛行時間を

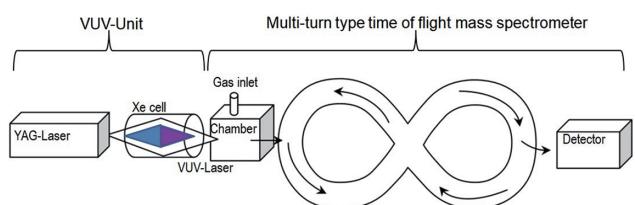


図1 高分解能真空紫外1光子イオン化質量分析装置の模式図

Diagram of VUV-SPI-high-resolution mass spectrometer

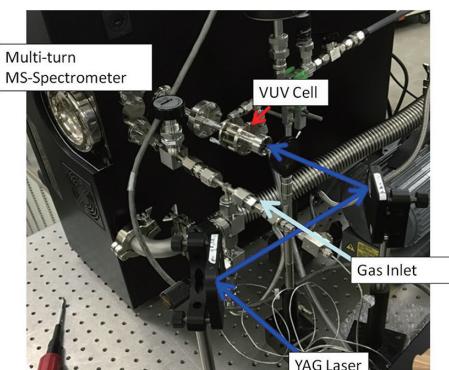


図2 高分解能真空紫外1光子イオン化質量分析装置におけるレーザーおよびガス導入部概要

Overview of the laser and gas introduction section in VUV-SPI-high-resolution mass spectrometer

稼ぎ、高質量分解能分析が可能な、高分解能真空紫外1光子イオン化質量分析装置とした。

なお、比較用として従来型の熱電子によるイオン化源(EI: 70 eV)も同一の真空チャンバー内に設置しており、VUVレーザーによるイオン化とEIモードを適宜切り替えて測定できる構成とした。

本装置において、周回数を増やすことで分解能は向上するが、軌道内でのイオン損失も増加するため、信号強度(感度)が低下する。試行の結果、周回数30周において質量数100付近で $m/\Delta m \sim 1 \times 10^4 \sim 10^5$ に達した。この測定条件により、質量差0.01程度のピークを識別可能と判断した。以降、周回を行わない標準分解能条件での測定に対し、高分解能条件での測定では周回数30周として実験を行った。

2.2 実験手法および測定試料

2.2.1 標準ガス分析

開発した高分解能真空紫外1光子イオン化質量分析装置を用い、石炭加熱時に発生する多環芳香族炭化水素(PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)として最も基本的なナフタレン($C_{10}H_8$ 128.062 g/mol)と、同じく加熱時に発生すると推察される、近接した精密質量を持つジメチルシクロヘキサンオール($C_8H_{16}O$ 128.120 g/mol)および、シクロヘキサンカルボン酸($C_7H_{12}O_2$ 128.083 g/mol)のフラグメントフリーでの同定・定量測定を試みた。

また、石炭乾留時に発生する含硫黄有機分子の一種であるチオフェン(C_4H_4S 84.0034 g/mol)と同質量数のシクロヘキサン(C_6H_{12} 84.0939 g/mol)との標準ガスを導入し、同じく、フラグメントフリーでの同定・定量測定を試みた。

定量ガス発生装置で各種試薬を一定温度に加熱し発生したガスを標準ガスとして、加熱された配管を通じて装置ガス導入部分から導入した。

分析装置の測定条件として、標準分解能条件において、質量数10–200の間の測定をEIとVUVを用いて行い、検出されるスペクトルの比較から、フラグメントの確認を行った。また、同じく、高分解能条件において、実際に各標準ガスの分析を行った。

2.2.2 石炭乾留ガス分析

次に開発したVUV-SPI-マルチターン型質量分析装置を用い、石炭乾留時(室温～1000°C)に発生したガス中のシクロヘキサンとチオフェンの測定を行った。平均粒径75 μm に粉碎した石炭2種(Coal A, Coal B:表1)を100 mg

表1 石炭の化学分析値
Chemical analysis of the coal

	C (wt%)	H (wt%)	T-S (wt%)
Coal A	81.8	4.9	1.2
Coal B	77.4	4.6	0.6

をアルミナポート上にいれ、窒素ガスを100 ml/min 流通下の石英管内部に設置し、電気加熱炉にて、室温から800°Cまで5°C/minの速度で加熱することで熱分解を行った。石英管出口には200°Cに保温したステンレス細管を接続し、発生したガスを遅滞なくガス導入部へ流通させた。

発生ガス分析は、高分解能分析条件にて分析し、温度範囲300～500°C, 500～700°C, 700～1000°Cの範囲で積分し石炭種の違いによる各々の発生ガス量比について比較を行った。

3. 結果と考察

3.1 レーザーイオン化マルチターン型質量分析法による標準ガス分析

図3にナフタレンを導入した際に質量数10–200に検出されたMSスペクトルを示す。図中上部黒線に示したイオン化源にEIを用いた場合のスペクトルでは、質量数128においてナフタレンと見られる強いピークが観測されるとともに、質量数100以下に複数のピークが観測された。これらはNISTの質量スペクトルデータベース¹¹⁾と照合し、ナフタレンの測定にEIを用いた場合に生じるフラグメントピークであることを確認した。また、標準ガス導入時に一部含まれるN₂, O₂もわずかに観測された。一方で図3下部赤線に示すイオン化源にVUVを用いた場合のナフタレンのスペクトルには、質量数128と129に強いピークを観測し、それ以外の低質量数の部分においては露わなフラグメントピークは観測されなかった。わずかに見えている低質量数側のピークは上記EIを用いた場合のフラグメントピークとは質量数が異なっていることからイオン化時のフラグメントではないと推定した。また、質量数129が比較的強く観測された理由はナフタレンに含まれる²Hや¹³Cといった同位体元素の影響であると考えられ、EIにおいても同様のピークが一部観測されていることを確認している。

同様の手法でジメチルシクロヘキサンオールおよびシクロヘキサンカルボン酸の測定を行ったところ、ジメチルシクロヘキサンオール、シクロヘキサンカルボン酸ともEIではフ

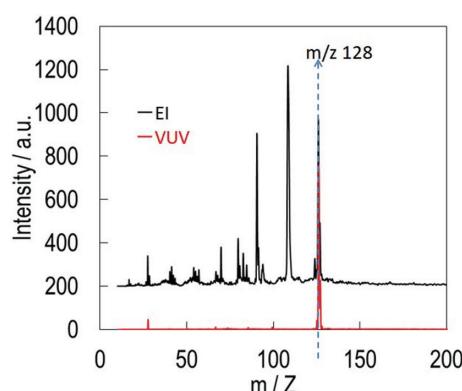


図3 ナフタレンのイオン化源別質量分析測定結果
Mass spectrometry results for naphthalene by ionization source

ラグピークとともにメインのピークが検出できたものの、VUVによるイオン化においてはシクロヘキサンカルボン酸のピーク検出はできなかった。これは、シクロヘキサンカルボン酸がVUVレーザーによるイオン化エネルギー10.5 eVをわずかに超えていたため分子イオンの生成、検出を確認できなかった。このような分子の同時分析には、EIとの併用が必要であると考えられる。以降の高分解能測定においてはナフタレンとジメチルシクロヘキサンオールのみ用いて実験を行った。

試薬を等量混合し加熱したガスについて、イオン化後、マルチターン部にてイオンを30周回させる高分解能条件で測定し、検出されたスペクトルを図4に示す。図中上部黒線で示すEIを用いた場合のスペクトルにおいて、質量数128で近接するナフタレンとジメチルシクロヘキサンオールの分離を達成しているが、126, 127に水素原子が1、もしくは2個乖離したとみられるフラグメントピークが観測された。一方で、図4下部に赤線で示す、VUVを用いた場合のスペクトルにおいては、EI同様に高い分解能が示されつつ、低分子側のフラグメントピークはほとんど観測されなかった。以上の結果から、高分解能状態においてもVUVをイオン化源にすることでフラグメントフリーの質量分析測定ができたと考えた。

ここで、導入した標準ガスはおおむね数十 ppm程度であったが、EIに比べイオン化効率が低いVUVを用いた場合でもS/Nは良好であり十分な感度を持つことも確認できた。これは、フラグメントフリー条件で測定することにより、メインとなる質量数128においてのみピークが観測されることから、相対的に主ピークの強度が向上した結果、高いS/Nを示すことができたと推察できる。

続いて、シクロヘキサンとチオフェンを導入し測定を行った。図5に質量数10–100に検出されたスペクトルを示す。図中上部黒線で示したイオン化源にEIを用いた場合のスペクトルにおいては、質量数84のシクロヘキサンとチオフェンしか導入していないにもかかわらず、質量数70以下に

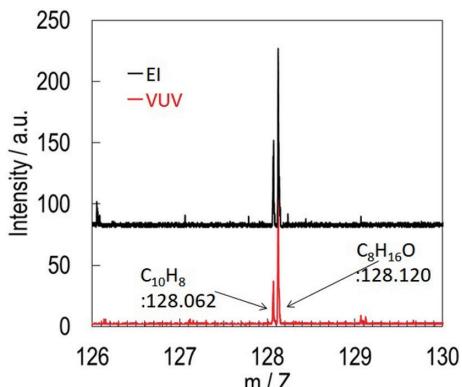


図4 ナフタレンとジメチルシクロヘキサンオールのイオン化源別高分解能質量分析測定結果
High-resolution mass spectrometry results for naphthalene and dimethylcyclohexanol by ionization source

複数のピークが観測された。これらはナフタレンと同様に、NISTのスペクトルデータベースと照合し、シクロヘキサンやチオフェンをEIを用いた場合に生じるフラグメントピークであることを確認した。また、標準ガス導入時に一部含まれるN₂, O₂も強く観測された。

一方、図5下部に赤線で示すイオン化源にVUVを用いた場合のスペクトルでは、質量数84と85に強いピークを観測し、それ以外の低質量数の部分においては明確なフラグメントピークは観測されなかった。わずかに見えている低質量数側のピークは上記EIを用いた場合のフラグメントピークとは質量数が異なっていることからイオン化時のフラグメントではないと推定した。また、質量数85にも比較的強いピークが観測された理由も、ナフタレンと同様に、同位体元素の影響であると考えられる。

次に、高分解能条件での測定を行った結果を図6に示す。図中上部の黒線で示すEIを用いた場合には質量数84付近においてシクロヘキサンとチオフェンの分離を達成しているが、ナフタレン等と同様に、84以下の質量数においても

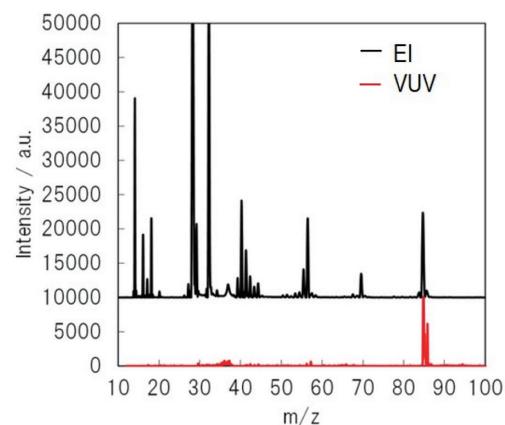


図5 シクロヘキサンとチオフェンのイオン化源別質量分析測定結果
Mass spectrometry results for cyclohexane and thiophene by ionization source

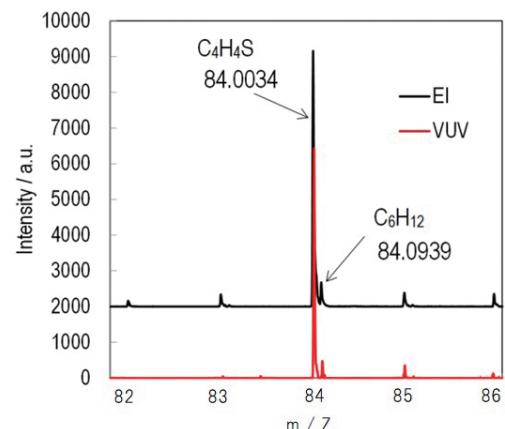


図6 シクロヘキサンとチオフェンのイオン化源別高分解能質量分析測定結果
High-resolution mass spectrometry results for cyclohexane and thiophene by ionization source

ピークが観測されており、これはH原子が一つ外れた、フラグメントにより生じたものであると考えられる。一方で図中赤線で示す、イオン化源にVUVを用いた場合においては、高い分解能が示されつつ、低分子側のフラグメントピークは観測されなかった。

以上の結果より、VUVを用いたイオン化では、従来のEI法に比べてフラグメント生成が大幅に抑制されること、またそれにより、主分子イオンのみ検出することで高いS/Nを示すことが分かった。これは、石炭乾留時に発生する混合物中の各成分を識別する際に、原則として1成分1ピークという理想的な状況が得られることから、利点であると考えられる。

3.2 石炭乾留発生ガス中の分析およびチオフェンとシクロヘキサンの高分解能分析

次に、実際の乾留時に発生するガスの直接導入分析を実施した。質量数20–200の範囲で標準条件にてCoal Aの乾留時に発生したガスを分析した一例を図7に示す。最上段に示すEIをイオン化源とした分析においては、特に分子数50以下の範囲では、非常に多くのピークが検出されているが、これらはより大きな分子のフラグメントピークも含まれていると考えられ、それぞれの同定は容易ではなかった。ただし、水(H_2O , m/z18)、一酸化炭素(CO, m/z28)、二酸化炭素(CO_2 , m/z44)などの軽いガス成分の分析においては同定も容易であり、COや CO_2 はVUVではイオン化困難なため、乾留ガス全体を分析するためには、EIとの併用も必要であると考えられる。

2段目以降のVUVをイオン化源とした場合においては、ベンゼン(C_6H_6 , m/z78)やトルエン(C_7H_8 , m/z92)などの芳香族炭化水素は500°Cを超えた頃から検出されており、

600°C付近で強度のピークに達することが分かった。その他に、フェノール(C_6H_5OH , m/z94)やクレゾール(C_7H_8O , m/z108)といった酸素含有芳香族のピークや、ナフタレン($C_{10}H_8$, m/z128)などの多環芳香族も同定できた。これらはEIにおいてはフラグメントピークによって同定が困難であり、また、FT-IR等、他のガス分析では検出が難しい成分であるが、VUVを用いることで明瞭なピークとして捉えることができたと考える。

続いて、高分解能条件においてCoal AとCoal Bの乾留時に発生ガス中から、チオフェンとシクロヘキサンの測定、定量を試みた。その結果、VUVを用いることでEIにおいては困難であったチオフェンとシクロヘキサンの分離・同定を行うことができた。

図8に示すように乾留温度の影響と発生ガスの傾向を比較した場合、シクロヘキサンは乾留温度の影響が大きく、

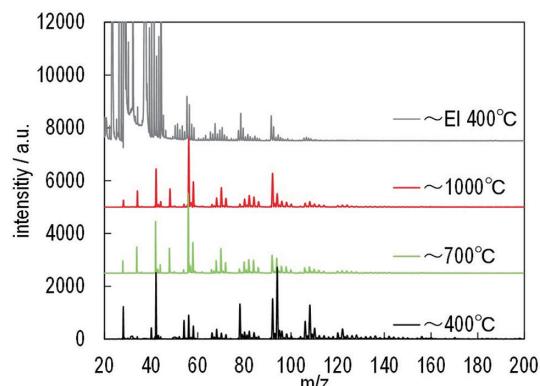


図7 石炭乾留温度別発生ガスのイオン化源別質量分析結果の一例

Example of mass spectrometry results by ionization source for gases generated at different coal dry distillation temperatures

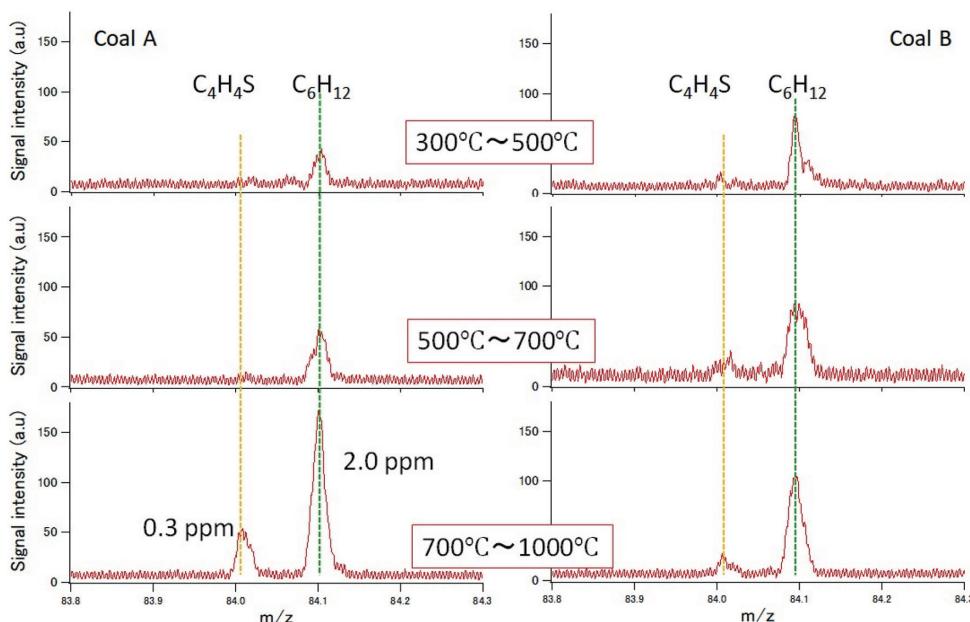


図8 乾留温度別各石炭のシクロヘキサンとチオフェンの分析結果
Analysis results of cyclohexane and thiophenes in various coals by drying temperature

乾留初期に対し、いずれの石炭でもより高い温度域での発生量が最も多かった。一方でチオフェンは検出される温度域が広く、特にCoal Bでは明確な傾向がなかった。なお測定温度域によってチオフェンは1ppmを切る場合もあったが、検出が可能であった。

4. 結 言

石炭から発生する有機分子のうち芳香族や多環芳香族のフラグメントフリーおよび高分解能質量分析法として、“高分解能真空紫外1光子イオン化質量分析法”の開発に取り組んだ。

まず、石炭から発生する芳香族や多環芳香族のうちモデル分子として、ナフタレンおよび、近接した質量数で酸素含有基をもつジメチルシクロヘキサノールおよびシクロヘキサンカルボン酸の検出を試みた。その結果、レーザーイオン化によるナフタレンとジメチルシクロヘキサノールの高分解能、フラグメントフリー分析が可能であった。しかしながらシクロヘキサンカルボン酸の検出はできなかった。このことから、本手法において石炭から発生するガスの測定に有効であるものの、検出できない分子を把握することも重要であることが分かった。

続いて、同じく石炭から発生する含硫黄有機分子であるチオフェンに対し、近接する質量数を持つシクロヘキサンのフラグメントフリー分離測定を試みた。その結果、標準ガス測定において、高い分解能とフラグメントフリーが可能な測定手法であることが確認できた。石炭を乾留したガス中からのチオフェンとシクロヘキサンの分離・同定ができる、質量数が近接した二つの分子であっても発生温度域は石炭種により異なる傾向を持つことが分かった。

以上の結果から、レーザーイオン化マルチターン型質量分析手法は石炭から発生する乾留ガスの測定に有効であり、また、その他の、種々のガスの分離・定量にも適用が可能であると考えられる。

一方で、真空紫外レーザーではイオン化エネルギーが10.5eVを超える成分は検出されないため、より包括的な分析には複数波長レーザーの導入やEIとのハイブリッド運用が有効であると考えられることから、引き続き開発を行う。

本手法は、既存のGC-MSや従来型MS分析を補完・強化する技術として位置づけられ、環境ガス監視、燃焼科学、材料評価など幅広い分野への応用が期待される。このような高精度なガス分析を手法の開発を通じて、石炭の有効活用によるCO₂削減やカーボンニュートラルの実現に資する考えである。

参照文献

- 1) 齋藤公児、畠山盛明、松浦慎、加藤健次、古牧育男：Tetsu-to-Hagané. 85 (2), 195-200 (1999)
- 2) 西藤将之、藤岡裕二、齋藤公児、石原口裕二、植木誠：新日鉄技報. (390), 101-111 (2010)
- 3) 藤部康弘：新日鉄住金技報. (408), 56-60 (2017)
- 4) Tonokura, K.: Earozoru Kenkyu. 29, 5-9 (2014)
- 5) Yue, B., Wang, X., Ai, X., Yang, J., Li, L., Lu, X., Ding, W.: Fuel Process. Technol. 91, 1098-1104 (2010)
- 6) Horita, Y., Togari, O., Komoto, T., Nakamura, M., Tanji, H.: J. Jpn. Pet. Inst. 30, 94 (1987)
- 7) Tsubouchi, N., Mochizuki, Y., Ono, Y., Uebo, K.: Tetsu-to-Hagané. 98, 161-169 (2012)
- 8) Tsuji, N.: ISIJ Int. 63, 534-542 (2023)
- 9) Nir, E., Hunziker, H. E., de Vries, M. S.: Anal. Chem. 71, 1674-1678 (1999)
- 10) 豊田聰、新間秀一、青木順、石原盛男：J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 60, 87-102 (2012)
- 11) NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>



藤部康弘 Yasuhiro TOBU
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



辻 典宏 Norihiro TSUJI
先端技術研究所 環境基盤研究部
課長 博士(理学)