

# 負イオン化学イオン化質量分析法による多環芳香族炭化水素の分析とコールタール分析への応用

藤岡 裕二\*

Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry and its Application for Analysis of Coal Tar

Yuji FUJIOKA

**Synopsis :** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) using electron ionization (EI), positive ion chemical ionization (CI) and negative ion chemical ionization (N-CI) mass spectrometry. PAHs are major constituents of coal tar, and GC/MS technique is a useful analysis method for complex mixture of PAHs such as coal tar. EI and CI methods give similar sensitivities for each PAHs in reconstructed ion chromatograms (RIC). N-CI method gives different sensitivities in RIC for structural isomers and alkyl-side chain compounds. The results of GC/MS analysis of coal tar, RIC by EI and N-CI method were quite different. It was confirmed that N-CI method is useful for analysis of PAHs mixture, because of good selectivity for PAHs structural isomers.

**Key words:** negative ion chemical ionization mass spectrometry; gas chromatography/mass spectrometry; polycyclic aromatic hydrocarbons; coal tar; structural isomer.

## 1. 緒言

コークス製造時に副成するコールタールは、多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs) の複雑な混合物であり、コールタールを炭素材料等の原料に供する場合には、その成分組成を分析することは非常に重要である。電子イオン化 (Electron ionization; EI) 法を用いたガスクロマトグラフィー/質量分析法 (Gas chromatography/mass spectrometry; GC/MS) は、混合物の分離・同定・定量能力に優れ、コールタールやコールタールピッチ類の分析に良く用いられている<sup>1-3)</sup>。PAHs の EI 質量スペクトルは、分子イオン (Molecular ion;  $M^+$ ) が強く観測されるため、分子量の推定が容易に行えるものの、フラグメントイオンが少なく、分子構造に関する情報が乏しい。従って、分子量 (元素組成) が同じで構造が異なる構造異性体の判別は困難である。

化学イオン化 (Chemical ionization; CI) 質量分析法<sup>4,5)</sup> は、メタン、イソブタンなどの試薬ガスをイオン化して試薬イオンを生成し、試料分子と試薬イオンを衝突させて、イオン-分子反応により試薬イオンから試料分子にプロトンを移行させて試料分子をイオン化する方法で、主にプロトン化分子イオン (Protonated molecular ion;  $MH^+$ ) が観測される。プロトン化分子イオンの生成には、試料分子のプロトン親和力が作用し、試薬ガスよりもプロトン親和力が大きいものが  $MH^+$  を生成し、検出される。試薬ガスよりも試

料分子のプロトン親和力が小さければ、検出されない。従って、化合物によってイオン化効率に差が生ずるが、PAHs の構造異性体間ではスペクトル上の差異は少ない。

CI 法と同じ条件下でイオン化を行い、負イオンを検出する負イオン化学イオン化 (Negative ion-Chemical ionization; N-CI) 質量分析法<sup>6-8)</sup> は、CI 反応時の負の試薬イオンからの電荷移動、付加、解離、および衝突でエネルギーを失った電子 (熱電子) の共鳴捕獲などによって生成する負イオンを測定するもので、電子のエネルギーが弱いと負の分子イオン ( $M^-$ ) が強く観測される。試料分子の電子親和力によって負イオンの生成量が異なるため、PAHs の構造異性体も選択的に検出することができ、エンジン排ガスなどの環境分析に用いられている<sup>6-8)</sup>。本報では、コールタールの解析を目的に、PAHs の試薬を用いて N-CI 法と正イオンを観測する EI 法、CI 法における生成イオン量を比較し、さらに実際のコールタールの分析も行ったので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 実験装置および測定条件

測定には日本電子 (株) 製 JMS DX300 ガスクロマトグラフ/質量分析計を用いた。

#### (1) ガスクロマトグラフ測定条件

カラム: Silicone OV-1, 3% Chromosorb W AW DMCS,

Table 1. Sample compounds of PAHs.

Compounds	Elemental Composition	Molecular Weight	Proton Affinity <sup>(1)</sup> (kJ/mol)
Acenaphthylene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152.20	
Fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.22	837
Anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.23	866
Phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.23	831
9-Methyl anthracene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192.26	895
1-Methyl phenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192.26	
2-Methyl phenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192.26	
Fluoranthene	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	202.26	834
Pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	862
2-Phenyl naphthalene	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204.27	
9,10-Dimethyl anthracene	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206.29	
3,6-Dimethyl phenanthrene	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206.29	
2,3-Benzofluorene	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216.28	
Benz[ <i>a</i> ]anthracene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29	
Chrysene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29	843
Triphenylene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29	830.5
Benz[ <i>a</i> ]pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	
Benz[ <i>e</i> ]pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	
Perylene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	884
9,10-Dimethyl benz[ <i>a</i> ]anthracene	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub>	256.35	
Benz[ <i>ghi</i> ]perylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	278.35	872
Dibenz[ <i>a,c</i> ]anthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.35	
Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.35	
Dibenz[ <i>a,h</i> ]pyrene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302.38	
Carbazole	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	167.21	
Diphenylene oxide	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	168.19	
Diphenylene sulfide	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184.26	

60/80 mesh, 2m×3 mmφ ガラス製カラム

カラム温度：140°C（5分間保持），8°C/min 昇温，  
280°C（15分間保持）

キャリアーガス：He 40 mL/min

## (2) 質量分析計測定条件

イオン化電圧：EI (70eV), CI (200 eV), N-CI (200 eV)

加速電圧：3 kV

走査質量範囲：EI (m/z=40~400), CI (m/z=100~400),  
N-CI (m/z=50~400)

質量分解能：1000

走査速度：2s/全域，10 scan/min で繰り返し走査

試薬ガス：2-メチルプロパン（イソブタン）

## 2.2 試料および試料調製

### (1) PAHs 試薬

Table 1に測定に供した27種類のPAHs試薬を示す。PAHsの試薬は、アセナフチレンを基準にイオン強度を比較するために、他に分子量が同じ構造異性体が重複しないように10~11種類を混合し、測定を行った。Table 2に混合試料の組成および濃度の一例を示す。各成分の濃度が約1 mmol/Lとなるようトルエンに溶解し、その1 μLをGC/MSに注入した。ただし、ジベンゾ[*a,h*]ピレンはトルエンへの溶解度が低く、濃度を調製できなかった。

Table 2. PAHs mix sample composition.

Compounds	Concentration (m mol/L)
Acenaphthylene	0.99
Anthracene	1.12
9-Methyl anthracene	0.99
Pyrene	0.99
9,10-Dimethyl anthracene	0.97
2,3-Benzofluorene	1.06
Chrysene	1.05
Perylene	1.03
Benz[ <i>ghi</i> ]perylene	1.05
Dibenz[ <i>a,h</i> ]pyrene*	-

Table 3. Elemental composition of sample coal tar.

Elements	Concentration (mass %)
C	89.5
H	4.70
N	0.87
O	1.24
S	0.49

## (2) コールタール

コールタールは、実機コークス炉で発生し、回収されたものを用いた。元素分析値他をTable 3に示す。コールタールは0.1 gを精秤し、トルエン100 mLを加えて攪拌したものを孔径0.45 μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過し、その1 μLをGC/MSに注入した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 PAHsの再構成イオンクロマトグラムの比較

Fig. 1にPAHs混合試料の(a) EI, (b) CIおよび(c) N-CI法による再構成イオンクロマトグラム(Reconstructed ion chromatogram; RIC)を示す。RICは2・1(1)項で示した質量分析計測定条件での各走査質量範囲において検出されたイオンの積分値(Reconstructed ion intensity; RII)の時間変化を示したものである。Fig. 1(a) EIおよび(b) CI法においては、調製したPAHs混合試料の添加成分がすべて検出されているが、(c) N-CI法では基準物質に用いたアセナフチレンとベンゾ[*ghi*]ペリレン、ジベンゾ[*a,h*]ピレンのみが強く観測されている。Table 4に測定したすべてのPAHs試料のRIIの比較結果を示す。EI, CI法では成分間のRIIにほとんど差はないが、N-CI法では成分ごとに検出感度が大きく異なることがわかる。測定した27種類のPAHsのうち、比較的検出感度が高いものは、基準物質に用いたアセナフチレン、フルオランテン、ベンゾ[*a*]ピレン、ベンゾ[*ghi*]ペリレン、ジベンゾ[*a,h*]ピレンなど特定のPAHsであり、芳香族骨格にメチル基がついたものは、相対的に感度が低かった。ジベンゾ[*a,h*]ピレンはトルエンへの溶解度が低く、

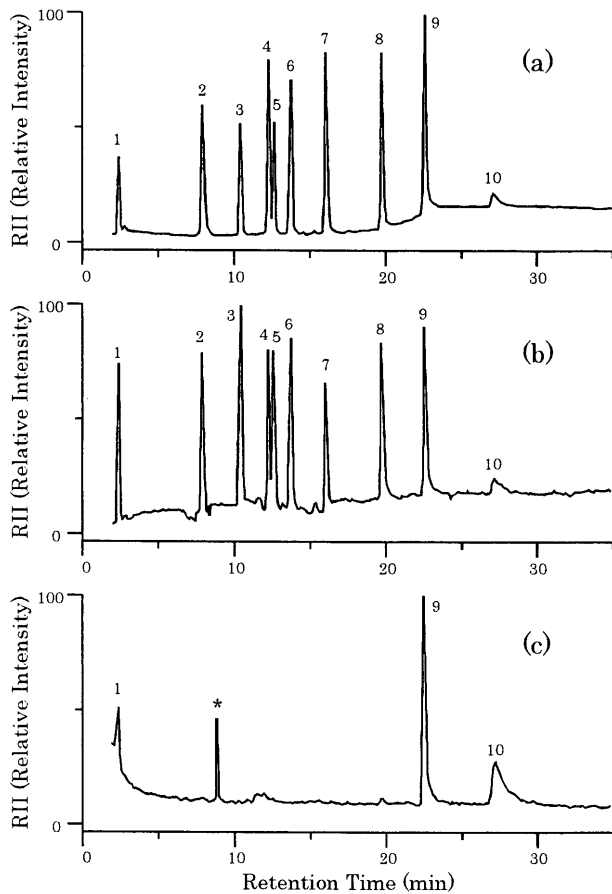


Fig. 1. RII of PAHs mixture ionized by (a) EI, (b) CI and (c) N-CI.

1: acenaphthylene, 2: anthracene, 3: 9-methyl anthracene, 4: pyrene, 5: 9,10-dimethyl anthracene, 6: 2,3-benzofluorene, 7: chrysene, 8: perylene, 9: benzo[ghi]perylene, 10: dibenzo[a,h]pyrene, \*: impurity.

他の成分より濃度は薄いですが、感度良く検出された。またベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[e]ピレンとペリレンは元素組成が全く同じ構造異性体であるが、この中ではベンゾ[a]ピレンが最も感度が高く、他の構造異性体とは100~1000倍感度が異なっている。すなわちクロマトグラフィーにおける保持時間の差とN-CI法における検出感度の違いを利用すれば、複雑な混合物の中から特定の物質のみを選択的に検出することも可能であると考えられる<sup>7,8)</sup>。

一方EI, CI法では成分間のRIIにほとんど差はないと考えられ、PAHsの混合物ではEI, CI法によるRICのピーク強度が概ね成分の構成比を表すものと考えられる。ただし、正確に各成分を定量評価するには、選択イオンモニタリング(Selected Ion Monitoring; SIM)法<sup>11)</sup>を用いるのが良い。

### 3.2 質量スペクトルの比較

Fig. 2にアントラセン、9-メチルアントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、Fig. 3にフェナントレン、1-メチルフェナントレン、3,6-ジメチルフェナントレンのEI質量スペクトルを示す。アントラセンなど側鎖を持たないPAHsのEI質量スペクトルでは、フラグメントイオンはほとん

Table 4. Comparison of reconstructed ion intensities.

Compounds	EI	CI	N-CI
Acenaphthylene	100	100	100
Fluorene	116	101	1.2
Anthracene	126	102	3.2
Phenanthrene	126	97	0.5
9-Methyl anthracene	135	130	4.1
1-Methyl phenanthrene	140	136	0.5
2-Methyl phenanthrene	138	133	0.2
Fluoranthene	141	119	104
Pyrene	143	123	1.1
2-Phenyl naphthalene	138	131	0.1
9,10-Dimethyl anthracene	130	116	3.0
3,6-Dimethyl phenanthrene	123	123	0.2
2,3-Benzofluorene	132	108	2.4
Benzo[a]anthracene	140	135	7.1
Chrysene	141	84	0.3
Triphenylene	162	136	0.8
Benzo[a]pyrene	140	138	567
Benzo[e]pyrene	138	136	0.6
Perylene	132	129	5.2
9,10-Dimethyl benzo[a]anthracene	125	118	18
Benzo[ghi]perylene	141	125	521
Dibenzo[a,c]anthracene	135	138	51
Dibenzo[a,h]anthracene	119	123	0.1
Dibenzo[a,h]pyrene	58	53	1173
Carbazole	98	142	20
Diphenylene oxide	128	67	0.1
Diphenylene sulfide	126	117	0.1

ど観測されず、2価の分子イオン( $M^{2+}$ )がわずかに検出される程度であり、 $M^+$ より分子量の推定が容易であるものの、構造情報はほとんど得られない。側鎖がメチル基1つでは、やはり $M^+$ が強く観測されるが、9,10-ジメチルアントラセン、3,6-ジメチルフェナントレンのように、メチル基が2つ以上、あるいはエチル基など $C_2$ 以上になると、脱メチル( $M-15$ )のフラグメントイオンが強くなる。

Fig. 4にアントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、3,6-ジメチルフェナントレンのCI質量スペクトルを示す。CI質量スペクトルでは、PAHsはほとんどが $MH^+$ を与え、P-EIよりもさらにフラグメントイオンは少ない。また、メチル基を2つ有する化合物でも、 $MH^+$ が強く観測され、分子量の推定が容易となる。試薬ガスに用いたイソブタンのプロトン親和力は約683 kJ/molで、それよりもプロトン親和力が大きければ、 $MH^+$ が観測される。なお、ベンゾ[a]ピレンのCI質量スペクトルでは、 $MH^+$ ではなく $M^+$ が強く観測された。通常 $M^+$ は電子が少ない状態にあるので不安定であるが、PAHsの場合は $\pi$ 電子の効果で、 $M^+$ でも安定なものがあるものと考えられる。Fig. 4で観測されている $(M+43)^+$ 、 $(M+57)^+$ は試薬イオンからの $C_3H_7^+$ 、 $C_4H_9^+$ 付加イオンである。

Fig. 5にアセナフチレン、ベンゾ[a]ピレンおよびベンゾ[ghi]ペリレンのN-CI質量スペクトルを示す。Table 4に示

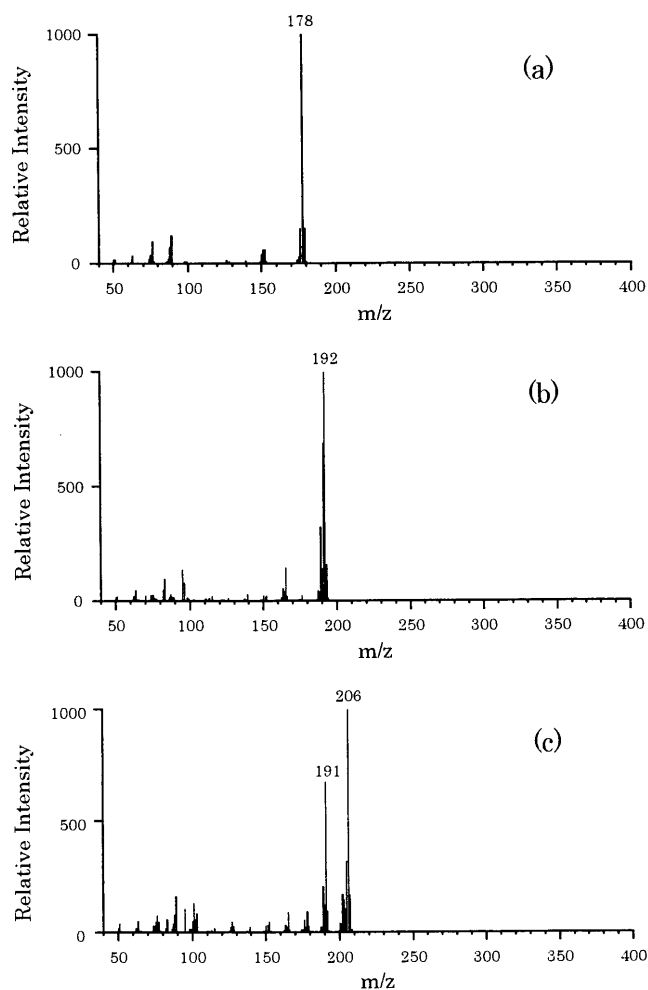


Fig. 2. EI mass spectra of (a) anthracene, (b) 9-methyl anthracene and (c) 9,10-dimethyl anthracene.

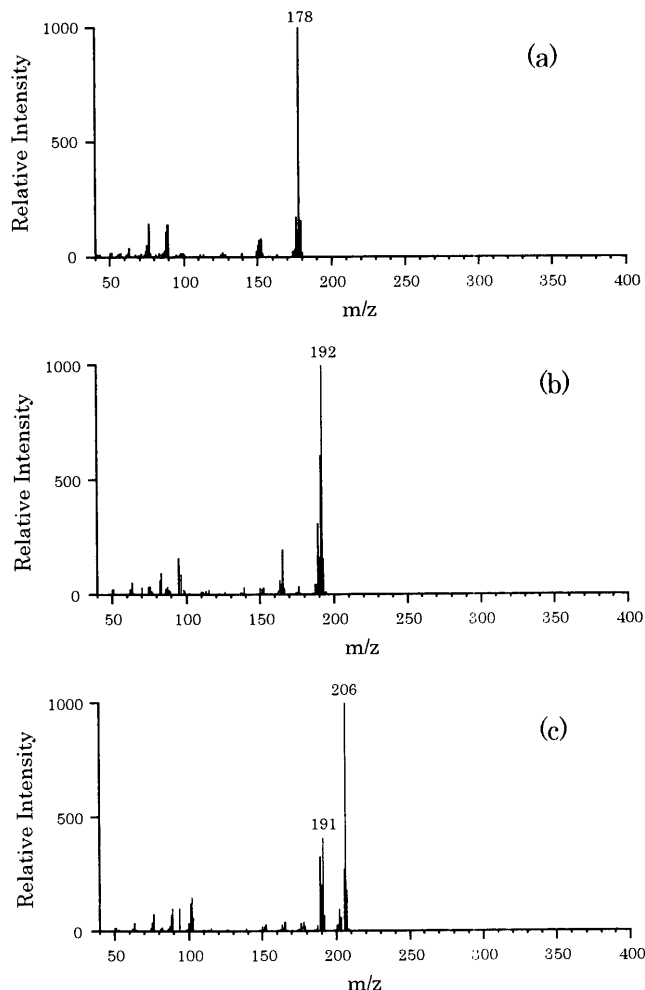


Fig. 3. EI mass spectra of (a) phenanthrene, (b) 1-methyl phenanthrene and (c) 3,6-dimethyl phenanthrene.

したように、今回測定したPAHs試料では、N-CI法で良好な質量スペクトルが得られた化合物は少なかった。得られた質量スペクトルでは、感度の高い化合物は $M^-$ が強く観測され、感度が低い化合物では、 $MH^-$ や $(M-H)^-$ などもベースピークとして観測された。

### 3.3 コールタールの再構成イオンクロマトグラムの比較

Fig. 6に(a) EIおよび(b) N-CI法で測定したコールタールのRICを示す。N-CI法によるPAHsの分析法については、エンジン排ガスや大気粉じん粒子状物質中の1,2-ベンゾピレンの迅速分析法<sup>7,8)</sup>をはじめ、特に環境分析の分野で利用・検討されている。

EI法によるRIC(a)で確認されるピークの質量スペクトルより、コールタールはPAHsの複雑な混合物であることがわかる。なおコールタール中にはナフタリンが多く含まれている(10%程度)が、今回のGC/MS測定条件では保持時間が短いため、検出されていない。

N-CI法(b)では $m/z=152, 202, 229, 252, 276, 302$ の成分が強く検出されており、EI法とは全く異なるクロマトグラムが得られている。 $m/z=152$ は試薬の分析結果よりアセナフチレンと予想される。 $m/z=202$ はEI法ではフルオラン

テンとピレンが検出されているが、N-CIではフルオランテンが選択的に検出されているものと思われる。またフルオランテン、ピレン以外にも $m/z=202$ の化合物が存在することが考えられ、EI法においてもフルオランテンとピレンのピーク間に強度は弱いながらも $m/z=202$ がベースピークとして観測される成分が検出されている。 $m/z=229$ は、 $C_{18}H_{12}$ の化合物の $MH^-$ と推定され、ベースピークが $(M-H)^-$ であったクリセンやトリフェニレン、保持時間が違うベンズ[a]アントラセンとは異なるものと考えられる。 $m/z=252, 276, 302$ は構造異性体が非常に多く、化合物を特定することは困難であるが、N-CI法で検出される成分は、電子親和力が大きいことから、EI法(構成成分の組成)とは異なる情報として利用が考えられる。

## 4. 結言

GC/MSによるコールタールの解析を目的に、通常の正イオンを観測するEI法およびCI法、負イオンを観測するN-CI法によりPAHsの試薬を測定して、その生成イオン量を比較し、さらに実際のコールタールの分析も行った。そ

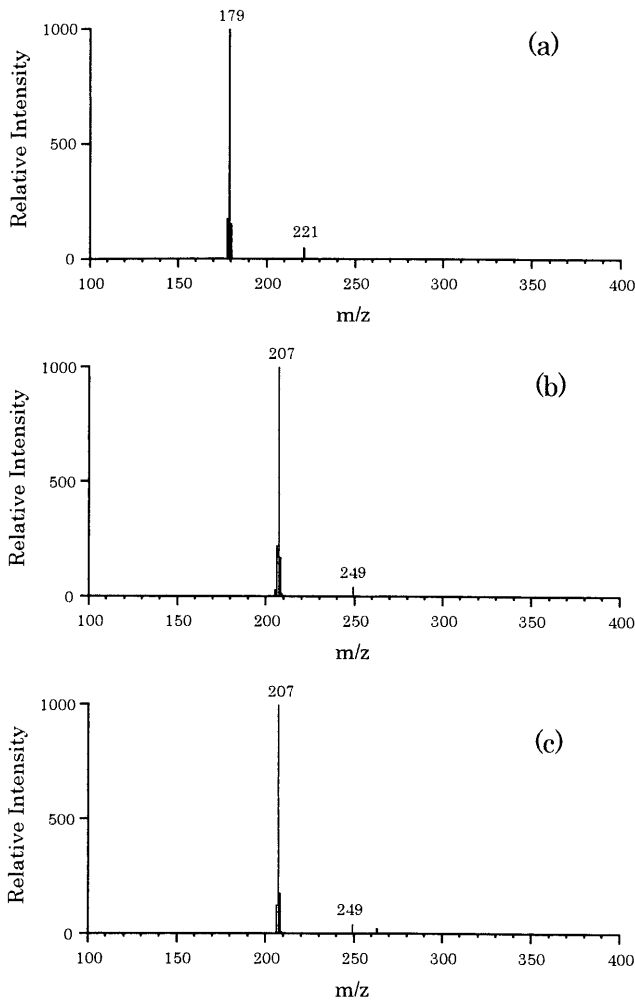


Fig. 4. CI (positive) mass spectra of (a) anthracene, (b) 9,10-dimethyl anthracene and (c) 3,6-dimethyl phenanthrene.

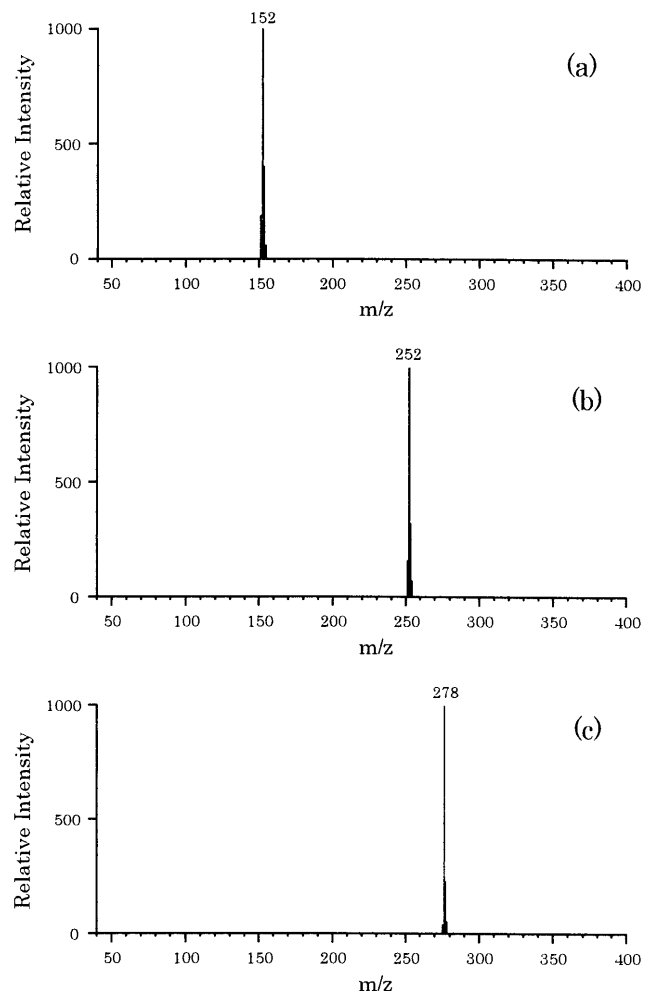


Fig. 5. N-CI mass spectra of (a) acenaphthylene, (b) benzo[a]pyrene and (c) benzo(ghi)perylene.

の結果、

(1) 正イオンを観測するEI法, CI法では, PAHs間の感度差は小さく, 再構成イオンクロマトグラムにおけるピーク強度は, 概ね構成成分の組成比を表していると考えられること、

(2) N-CI法では, 側鎖を有するPAHsは感度が低いこと、

(3) N-CI法では, PAHsの構造異性体間で感度差が大きく, 特定成分を選択的に検出できる可能性があること、

(4) N-CI法によるコールタール分析では, メチル基など側鎖を有するPAHs, 縮合芳香環3環以下のPAHsは感度が低く, 5環 ( $m/z=252$ ), 6環 ( $m/z=276$ )のPAHsが強く検出されること、

などが明らかになった。N-CI法の原理はガスクロマトグラフィーの検出器の一つである電子捕獲検出器 (Electron Captured Detector; ECD) にごく近いものであり, 電子親和力の大きいハロゲン化合物の検出に有効である<sup>11)</sup>。また, ハロゲン化合物以外にもニトロアレン類などに感度が高いことも指摘されており<sup>12)</sup>, 最近ではN-CI法は環境分析

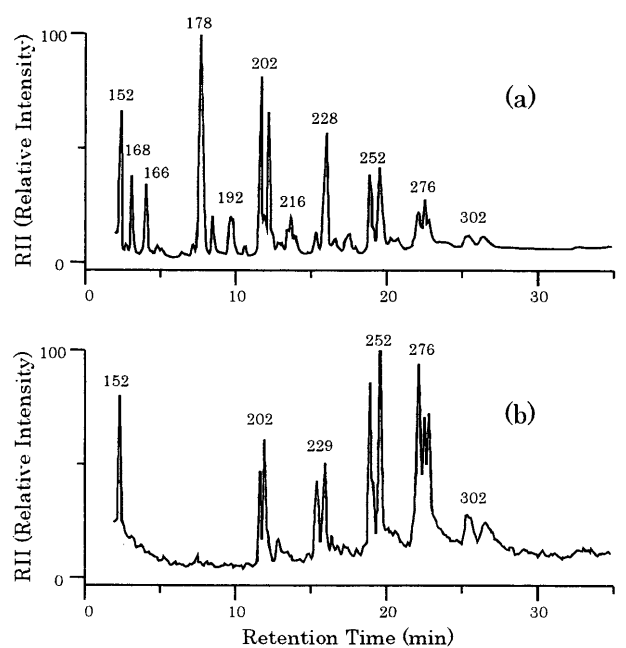


Fig. 6. RICs of coal tar ionized by (a) EI and (b) N-CI.

に良く用いられている。N-CI法は、化合物によって感度が著しく異なるため、定量分析を行う際には、目的とする化合物を用いて、化合物ごとに検量線を作成する必要があるが、構造異性体の多いPAHsでは、すべての構造異性体を入手することは困難である。従って、本報に示すように成分組成を正確かつ高感度に分析できるEI法と、選択的な検出ができるN-CI法を組み合わせること、あるいは、本報におけるアセナフチレンのような、内部標準物質を選定し、うまく利用することが、コールタールのようなPAHsの複雑な混合物の分析に有効であると考えられる。

#### 文 献

- 1) M.L.Lee and M.Novotny: *Anal. Chem.*, **48** (1976), 1566.
- 2) H.Matsushima and T.Hanya: *Bunseki Kagaku*, **24** (1975), 505.
- 3) Y.Fujioka and M.Tsuchiya: *Bunseki Kagaku*, **37** (1988), 17.
- 4) S.Daishima and Y.Iida: *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **29** (1981), 277.
- 5) S.Daishima and Y.Iida: *Nippon Kagaku Kaishi*, **1983** (1983), 531.
- 6) T.Fujii: *Chemistry*, **32** (1977), 882.
- 7) Y.Iida and S.Daishima: *Chem. Lett.*, **1983** (1983), 273.
- 8) S.Daishima, Y.Iida, A.Shibata and K.Furuya: *Bunseki Kagaku*, **32** (1983), 761.
- 9) S.A.Brotherton and W.M.Gulick, Jr.: *Anal. Chim. Acta*, **186** (1986), 101.
- 10) S.G.Lias, J.F.Liebman and R.D.Levin: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13** (1984), 695.
- 11) S.Daishima, Y.Iida and T.Kajiki: *Nippon Kagaku Kaishi*, **1984** (1984), 739.
- 12) Y.Iida, S.Daishima, A.Shibata, H.Matsushita and K.Furuya: *Nippon Kagaku Kaishi*, **1984** (1984), 745.