Osaka University Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | Studies on Characterization of Heavy Hydrocarbon Mixtures by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry |
| Author(s) | 宮林, 恵子 |
| Citation | 大阪大学, 2004, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/44662 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【102】

| | |
|---|---|
| 氏　　名 | 宮　林　恵　子（みや　ばやし　けい　こ） |
| 博士の専攻分野の名称 | 博　士（工　学） |
| 学　位　記　番　号 | 第　１８２５９　号 |
| 学位授与年月日 | 平成 16 年 1 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第４条第２項該当 |
| 学　位　論　文　名 | Studies on Characterization of Heavy Hydrocarbon Mixtures by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry<br>（フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析法を用いた重質炭化水素混合物の成分分析に関する研究） |
| 論　文　審　査　委　員 | （主査）<br>教　授　野村　正勝<br>（副査）<br>教　授　茶谷　直人　　教　授　井上　佳久　　教　授　明石　　満<br>教　授　馬場　章夫　　教　授　神戸　宣明　　教　授　黒澤　英夫<br>教　授　松林　玄悦　　教　授　田中　　稔　　教　授　真嶋　哲朗<br>教　授　安蘇　芳雄　　教　授　宮田　幹二 |

## 論　文　内　容　の　要　旨

本論文は、フーリエ変換イオンサイクロトン共鳴質量分析計（FT-ICR MS）の優れた質量分解能に着目し、非常に複雑な混合物の成分を簡便、迅速に分析する手法の開発に関する実験的研究の成果をまとめたものであり、緒言、本論四章、および総括より構成される。

緒言では、FT-ICR MS の原理と各イオン化の特徴を解説すると共に、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、研究の概略についても併せて記述している。

第一章では、重質油成分のモデル化合物を対象として、エレクトロスプレーイオン化（ESI）による検出を検討している。ポルフィリン化合物は、その構造に依存して検出イオンの形態が$[M]^{n+}$や$[M+nH]^{n+}$と異なることを明らかにしている。炭化水素、硫黄化合物、中性窒素化合物は分子イオン（$[M]^{+}$）として、また塩基性窒素化合物はプロトン化分子イオン（$[M+H]^{+}$）として観測される。炭化水素は、通常$[M]^{+}$（偶数質量）として観測されるが、溶媒の酸性度を上げることで$[M+H]^{+}$（奇数質量）としうることを見出し、溶媒組成により検出成分を制御できる可能性を示している。また、$[M+H]^{+}$の生成機構を考察し、メタノールがプロトンドナーとして働く可能性を示している。

第二章では、採取地の異なる５種類の減圧残油の ESI FT-ICR MS による塩基性窒素を含む成分の選択的分析について述べている。各減圧残油に含まれる成分の水素不足指数（Z 数）と炭素数の分布から、減圧残油の種類による検出成分の差異を明らかにしている。さらに、モデル化合物の分析結果をふまえ、酸性度の異なる溶媒を用いることで炭化水素成分と窒素化合物を同時に検出することにも成功している。

第三章では、混合物の FT-ICR MS 定量分析における問題点を、減圧残油試料測定を通じて検討している。試料濃度に対するピーク強度応答性から高濃度領域でのピーク強度の飽和および平均分子量のシフトを観測し、セル内へのイオン導入量がスペクトルに及ぼす影響を明らかにしている。

第四章では、in-beam 電子イオン化および液体二次イオン化を用いた場合に検出される減圧残油成分について議論し、イオン化法に依存して検出される成分が異なることを明らかとしている。

総括では、超高分解能を有する FT-ICR MS を石油系重質油などの非常に複雑な混合物分析へ適用し、イオン化法

やその条件の選択が、微量成分の分析や簡便で迅速な測定法の確立に重要であることを見出し、混合物分析への本手法の貢献と将来展望について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、複雑な混合物の成分分析に FT-ICR MS を適用した新規手法の開発について述べたものである。主な成果は要約すると次のとおりである。

(1) 重質炭化水素成分のモデル化合物とした芳香族炭化水素やポルフィリンを対象に ESI で検出可能な化合物種について検討している。その結果、検出イオン種やその形態は化合物の分子構造に依存し、通常は分子イオンとして検出される炭化水素を溶媒の酸性度を増加させることでプロトン化分子イオンとして検出できることを明らかにしており、減圧残油測定への ESI 法の有効性を確立している。

(2) ESI FT-ICR MS により大慶、スマトラライト、マーバン、イラニアンヘビーおよびアラビアンミックスの各減圧残油を分析している。得られた精密質量分析結果から検出成分の分子式を算定し、Z 数や炭素数に基づき分類し、採取地に依存した成分の特徴について明確な知見を得ることに成功している。

(3) 減圧残油は多成分が広範囲に観測されるため、定量測定を実施する際、観測される全質量範囲で成分濃度に対する応答の直線性が要求される。そこで、ポリエチレングリコール 600 (PEG 600) と大慶減圧残油を試料に用いて、混合物測定における ESI FT-ICR MS ピーク強度の濃度依存性、質量依存性を調べ、観測された事象から混合物試料に対する定量分析を行うための条件因子を明らかにしている。

(4) in-beam 電子イオン化 (EI) および液体二次イオン化 (LSI) を用いた場合に検出される減圧残油成分について検討し、in-beam EI では、炭化水素又は硫黄を一個含む化合物が検出され、Z 数と炭素数の分布から、検出された化合物の硫黄原子は脂肪族側鎖ではなく芳香環骨格上に存在すると推定している。

以上のように、本論文は、$10^{-6}$ ダルトンの精度で測定できる超精密質量分析計を用いる重質炭化水素混合物の迅速成分分析法の開発について述べたものである。これらの成果は石油精製工業の分野のみならず広く有機工業化学、さらには環境化学の分野に対しても貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。