

# 北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL  
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第36号

昭和60年3月

## 目 次

— (報文) —

- XPSによる鉄-クロム合金の深さ方向定量分析……西村興男, 矢部勝昌, 岩木正哉……(1)
- EPMAによる分析法とその応用例……鈴木良和, 奥谷 猛……(8)
- CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMRによる石炭の構造解析……吉田 忠, 前河涌典……(19)
- $^{13}\text{C}$ -NMRによる石炭液化油の構造解析・吉田 忠, 前河涌典, 内野洋之, 横山 晋……(26)
- 石炭液化油成分のFI相対イオン感度の測定……吉田 忠, 前河涌典, 島田敏章……(35)

---

工業技術院

北海道工業開発試験所

# XPSによる鉄-クロム合金の深さ方向定量分析

西村 興男, 矢部 勝昌, 岩木 正哉\*

## 1. 緒言

鉄-クロム合金は、代表例としてのステンレス鋼にみられるように耐食性に優れた特性をもち、腐食性の強い環境のもとで多用されている。更に、最近では、鉄にイオン化したクロムを注入することによって、表面に従来にない組成・構造をもつ合金を作製する試みがなされている<sup>1)</sup>。また、合金を基板として、その上にセラミック薄膜を成長させることによる耐熱性、耐食性、耐摩耗性のさらに優れた先端材料への新たな展開も試みられている<sup>2)</sup>。

このような材料の開発研究においては、その特性を左右する表面層、あるいは表面被膜および膜と基板との界面の構造・組成を知ることが重要である。そのために、それらを高精度で定量的に評価する分析法の確立が必要となる。

イオン照射することにより、表面を削り取りながらX線光電子分光(XPS)で測定する分析法は、表面から深さ方向の化学構造・組成の分布状態を分析する手段として、最近、合金の表面層の分析など多くの研究に用いられ始めている。しかし、この測定法では分析精度の向上のために、感度係数を適正化するとともに、エッチングによって表面の組成が変化するいわゆる選択スパッタリングの影響を把握する必要がある。この点に関しては現在研究が十分とはいえ、個々の事例についての基礎的な検討が必要である。

XPSによる深さ方向の分析例として、クロム鋼

の不動態皮膜の構造<sup>3)</sup>、耐食膜の構造<sup>4)</sup>、メッキ等被覆膜の構造<sup>5)</sup>などがある。しかし、これらの中から選択スパッタリングの効果にまでふれて定量化を行ったものはない。

本報告では、二成分系鉄-クロム合金を対象として、アルゴンイオンスパッタを併用したXPSによる深さ方向分析における感度係数の適正化と選択スパッタリングの影響を調べ、その結果をもとに表面から深さ方向の組成分布について高精度な定量化の可能性を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

実験に用いた試料は、Table 1に示した6種類の鉄-クロム合金(Fe-Cr合金)である。このうちのFe-5Cr~Fe-20Crは理化学研究所(理研)から提供されたもので、バルク組成はあらかじめ化学分析で確認されている。Fe-40CrとFe-70Crは、当所において高純度(99.99%)クロムをプラズマ溶解炉を用いて合金化したもので、そのバルク組成はX線マイクロアナライザ(XMA)を用いて次のように決定した。Fe-Cr二元合金の分析のために、種々のパラメータについての検量線群が公開されている<sup>6)</sup>。そこで、組成既知である理研からの試料のXMA相対強度(Fe, Crそれぞれの純物質に対する比強度)が最もよく載る検量線をその中から選んで、その検量線を用いて分析を行った。

Table 1 Chemical composition of binary Fe-Cr alloys.

	Samples					
	Fe-5Cr	Fe-10Cr	Fe-15Cr	Fe-20Cr	Fe-40Cr	Fe-70Cr
Cr(wt.%)	5.0*	10.0*	15.0*	20.0*	43.5**	71.5**

\* by chemical analysis, \*\* by XMA analysis

(2)

## 2.2 スパッタエッチング

表面層(汚染, 酸化層など)の除去, 深さ方向分析には, アルゴンイオンスパッタエッチングを併用した。エッチングは, XPS 装置に取り付けた PHI 製5kV イオンガンを用い, 均一エッチングを行うためにイオンビームを走査させた。イオンエネルギーは3keV, 入射イオン密度は約 $12\mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $7.5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>), イオン入射角は試料表面に対し90度とした。

## 2.3 XPS測定

XPS測定は AEI 製 ES-200型 XPS装置を用い, 励起X線は AlK $\alpha$ , 真空度 $5 \times 10^{-8}$  Torr 以下の条件で行った。スペクトルは Fe2p, Cr2p, O1s, C1s について測定した。スペクトル強度は, ピーク両裾をむすぶ直線近似のバックグラウンドを差引いた面積を用い, その大きさは曲線よみとり装置とマイクロコンピューターからなる画像解析装置で測定した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 表面酸化物層の除去

試料表面をアルゴンイオンでスパッタエッチングしたときのスパッタリング時間に伴う XPS スペクトルの形状変化の一例を Fig. 1 に示す。

Fe2p のピークは, スパッタリング前(0分)の表面では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の位置に現われているが, 約1分でこのピークは消え, それに代って FeO の位置に現われる。更にスパッタリングを続けると, FeO のピークは小さくなり, それに代ってメタルの位置にピークが現われ, 約10分でメタルピークのみとなった。

Cr2p ピークも同様に, 0分では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の位置に現われているが, スパッタリングによってそのピークは小さくなり, それに代ってメタルピークが現われ, 約10分でメタルピークのみとなった。

また, O1s ピークは, 0分では表面吸着したOHと酸化物のピークが現われているが, スパッタリ

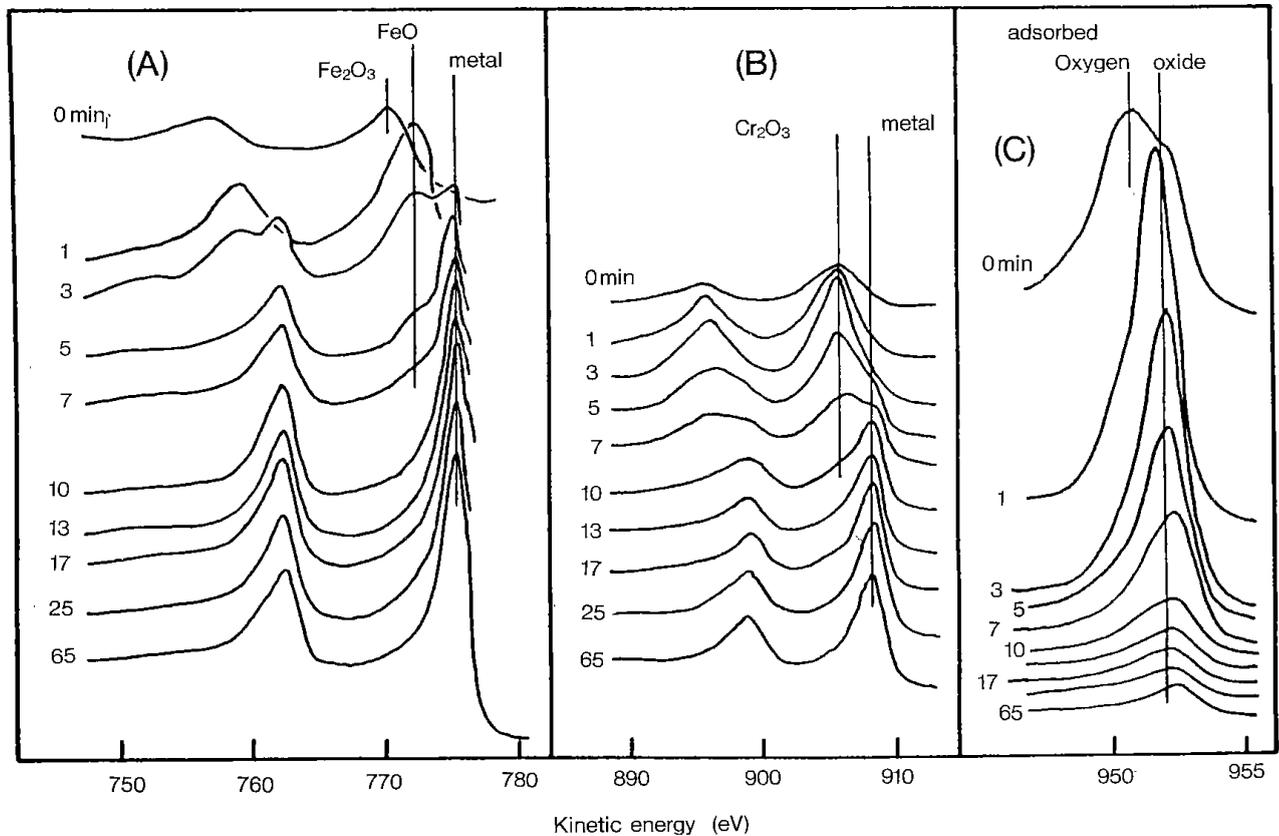


Fig.1 Photoelectron spectra of the 2p shell of Fe and Cr and 1s shell of O for several bombardment time of Argon ion irradiation. (Fe-20Cr alloy)

(A) Fe2p<sub>1/2</sub> and 2p<sub>3/2</sub>, (B) Cr2p<sub>1/2</sub> and 2p<sub>3/2</sub>, (C) O1s

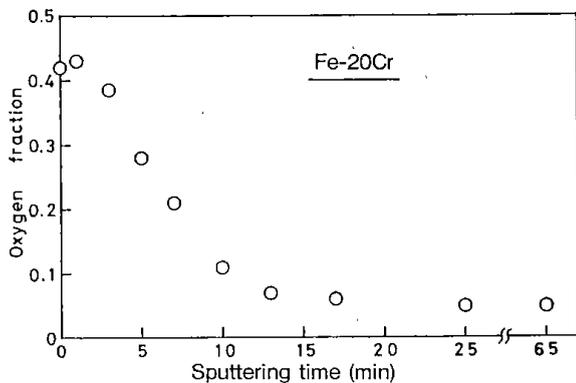


Fig.2 Depth variation of Oxygen fraction in Fe-20Cr alloy.

ング開始と同時に OH ピークは消え、酸化物ピークもスパッタリングとともに減少している。このスパッタリングに伴う O1s ピークの分布状態の変化を Fig.2 に示す。酸素はスパッタリング約10分まで急激に減少し、約15分以降はほぼ一定値となる。この値(通常数%以内)は、XPS 測定中に表面に吸着する酸素によって生成する極めて薄い酸化層によると思われる。

次に、合金の主成分である鉄とクロムの組成の内部方向への分布状態を Fig.3 に示す。図には、Cr2p ピークと Fe2p ピークの強度比をスパッタリング時間に対してプロットした。スパッタリング時間約3分のところにピークを有し、酸化物層の厚さに対応する領域にわたってクロムの濃縮した層が見られるが、スパッタリング時間が10分を過ぎるとピーク強度比はほとんど変わらなくなった。

これらの観察から、約10分間のスパッタリングによって表面酸化層が除去され、以後、一定組成のバルク領域となることが分かった。これらの傾向は他の組成の試料においても同様であった。

そこで、選択スパッタリングの検討および定量化の検討は、スパッタリングを15分以上行った後に得られたデータについて行うことにした。

### 3.2 スパッタエッチングした表面の組成

スパッタエッチングした Fe-Cr 合金中のクロム、鉄原子について、その XPS スペクトル強度をそれぞれ  $I'_{Cr}$ 、 $I'_{Fe}$ 、バルクの原子密度を  $N_{Cr}$ 、 $N_{Fe}$ 、選択スパッタリングによって変質した表面の原子密度を  $N'_{Cr}$ 、 $N'_{Fe}$ 、それぞれの原子についてのス

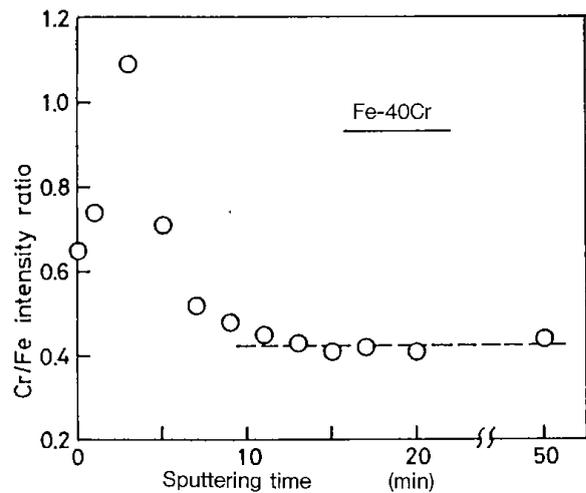


Fig.3 Depth variation of Cr/Fe intensity ratio

パッタ収率を  $Y_{Cr}$ 、 $Y_{Fe}$ 、感度係数を  $K_{Cr}$ 、 $K_{Fe}$  とし、感度係数比を  $K_{Cr,Fe}$  とすると、

$$\begin{aligned} \frac{I'_{Cr}}{I'_{Fe}} &= \frac{K_{Cr}}{K_{Fe}} \times \frac{N'_{Cr}}{N'_{Fe}} \\ &= \frac{K_{Cr}}{K_{Fe}} \times \frac{N_{Cr}/Y_{Cr}}{N_{Fe}/Y_{Fe}} \\ &\equiv K_{Cr,Fe} \times \frac{Y_{Fe}}{Y_{Cr}} \times \frac{N_{Cr}}{N_{Fe}} \dots\dots\dots(1) \end{aligned}$$

と書ける。

$K_{Cr,Fe}$  の値は、通常、試料に近い組成の標準物質を用いて実験的に決めるか、光電子の平均自由行程や光イオン化断面積などの理論値を用いて半理論的な計算で求める。

合金の場合は、組成の制御された表面組成をもつ標準物質を作ることは困難である。そのため、とりあえず半理論計算により感度係数比  $K_{Cr,Fe}$  を求めた。

感度係数比  $K_{Cr,Fe}$  は

$$K_{Cr,Fe} = \frac{T(E_{Cr})}{T(E_{Fe})} \times \frac{\sigma_{Cr}}{\sigma_{Fe}} \times \frac{\Gamma_{Cr}}{\Gamma_{Fe}} \times \frac{\lambda(E_{Cr})}{\lambda(E_{Fe})} \dots\dots\dots(2)$$

の形で表わされる<sup>7)</sup>。ここで、 $E_i$ 、 $\sigma_i$ 、 $\Gamma_i$ 、 $\lambda_i$  はそれぞれ  $i$  原子についての光電子エネルギー、光電効果断面積、非対称ファクター、光電子の試料中での非弾性散乱自由行程であり、 $T$  は装置関数である。 $T$  は  $E$  に比例し<sup>8)</sup>、 $\lambda$  は  $E^{0.7}$  に比例する<sup>9)</sup> とし、 $\sigma^{10)$ 、 $\Gamma^{11)$  をそれぞれの文献で与えられている理論値を用いると、(2)式から  $K_{Cr,Fe}$  が計算できる。これを行った結果  $K_{Cr,Fe} = 0.935$  となった。

(4)

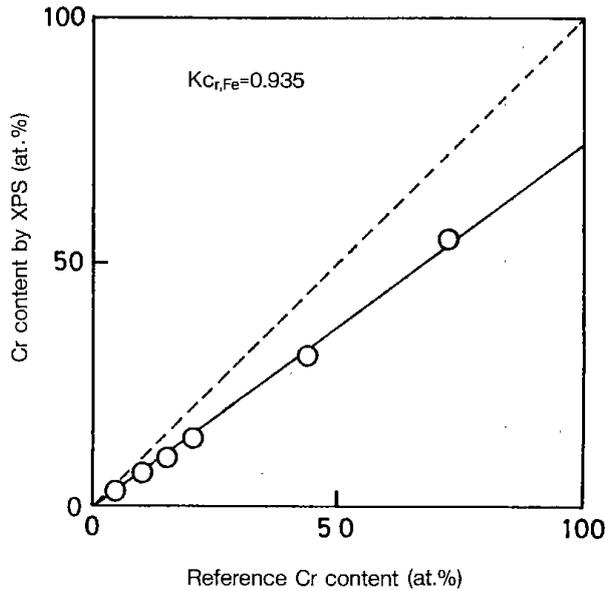


Fig.4 Relationship between reference value and analytical value by XPS of Cr content for Fe-Cr alloys.

(1)式からわかるように、測定強度比から組成比を求めるためには、 $K_{Cr,Fe}$ とともにスパッタ収率の比  $Y_{Fe}/Y_{Cr}$  が必要である。これについては、イオン散乱(ISS)<sup>12)</sup>や、オージェ電子分光(AES)<sup>13)</sup>を用いた研究報告により、クロム含有量約0~25(at.%)のFe-Cr合金系では選択スパッタリングは認められなかったとされているので、 $Y_{Fe}/Y_{Cr} = 1$ として、各試料のXPS強度のデータを(1)式に代入してクロム含有量(at.%)を求めた。

得られた結果とTable1の基準分析値を比較し、両者の関係を図にするとFig.4のようになり、XPS分析値はそれ自身の間ではよい直線性を示しているが、基準分析値に対して約26%低くなっている。

通常、選択スパッタリングの影響はバルク組成に対してXPS分析値が弓なりの曲線となって現われる。XPS分析値の直線性からさきに仮定した  $Y_{Fe}/Y_{Cr} = 1$  は正しいと考えられる。従って、26%の低下の原因は感度係数比が不適當であったためと帰結される。

### 3.3 実測による感度係数比

そこで、合金の標準試料を使用する方法に代るものとして、鉄およびクロムの純物質を使用して感度係数比を求める方法を検討してみた。

この実験のために、X線強度の変動を避け、かつ条件を揃えた強度を測定するために、Fig.5に示す試料ホルダーを考案した。試料カバーはアル

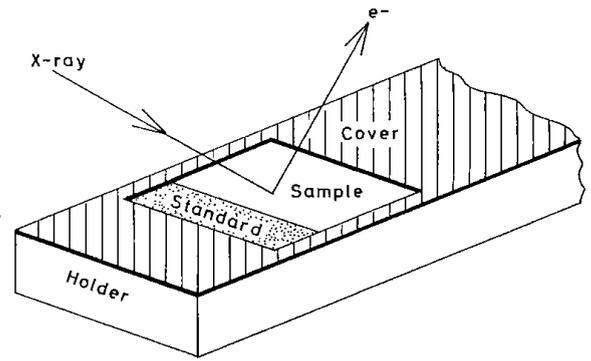


Fig.5 Sketch drawing of sample holder for measurement of normalized intensity.

ミニウム製で、それに5mm角の正方形の穴を明け、穴の中に1.5mmの幅で高純度(99.99%)の金を取り付け標準試料とした。これにより、金のスペクトル強度を基準にして、得られたそれぞれのスペクトル強度を比較することができた。

光電子強度は試料表面の凹凸によって影響をうける可能性がある。鉄およびクロム試料の表面はできるだけ滑らかにしたが、両者の表面粗さの差が強度比へ影響しないことを次のようにして確認した。試料は、鏡面をもつ高純度(99.99%)の白金板(Fine)と#1000(粒径約18 $\mu$ m)の研磨紙で表面を荒した白金板(Rough)を用意し、その上に真空蒸着法で約3000 $\text{\AA}$ の厚さに銀を蒸着したものである。これをFig.5の試料ホルダーの試料位置に取り付け、スパッタエッチングを行い表面汚染層を取り除いたあとのAg3dピーク強度について、Au4fピークを基準にして、滑らかな面(Ag<sub>Fine</sub>)と粗い面(Ag<sub>Rough</sub>)を比べてみた。得られたスペクトル強度は  $Ag_{Fine} = 1.42$ ,  $Ag_{Rough} = 1.46$  であった。両者の差は3%以下であり、この程度の表面形状の差異ではスペクトル強度への影響はほとんどないことが分かった。

次に、鉄およびクロムの純物質(99.99%)をFig.5

Table 2 XPS peak intensities from Fe and Cr pure metals.

Sputtering time (min)	Peak intensities****		
	$I_{Au}^*$	$I_{Cr}^{**}$	$I_{Fe}^{***}$
10	1.00	2.29	4.30
15	1.00	2.33	4.07
20	1.00	2.39	4.13
av.	1.00	2.33	4.16

\* Au4f, \*\* Cr2p, \*\*\* Fe2p, \*\*\*\* normalized for  $I_{Au}$

Table 3 Comparison of analytical value by XPS and inherent reference value of Cr content for Fe-Cr alloys.

	Cr content (at.%)					
	Fe-5Cr	Fe-10Cr	Fe-15Cr	Fe-20Cr	Fe-40Cr	Fe-70Cr
Reference*	5.27	10.5	15.7	20.9	44.9	72.6
XPS**	4.0	10.0	15.0	21.0	43.0	67.0

\*by chemical and XMA analysis, \*\* $K_{Cr,Fe} = 0.559$

に示した試料ホルダーに取り付け、合金のときと同じ条件でスパッタエッチングを行い、表面層を取り除いたあとの表面について、スペクトル強度  $I_{Fe}$  と  $I_{Au}$  を、同様に  $I_{Cr}$  と  $I_{Au}$  を、スパッタリング時間10, 15, 20分について測定した。得られた測定値は単位面積当りの原子数で割り付けて単位原子当りの強度とした。 $I_{Au}$  の強度を1としたときのそれらの強度を Table 2 に示す。 $I_{Cr}$ ,  $I_{Fe}$  とともにイオン照射に伴う変動は±3%以内にあり安定している。これらの値をもとに感度係数比を求めた。

クロムと鉄の感度係数比  $K_{Cr,Fe}$  は

$$K_{Cr,Fe} = \frac{I_{Cr}}{I_{Fe}} \dots\dots\dots(3)$$

と書くことができる。この式に Table 2 の値を代入して計算した  $K_{Cr,Fe}$  は  $0.559(\pm 0.015)$  であった。

この値を(1)式に代入し、合金試料のデータについてクロムの含有量を計算した。その結果を Table 1 の基準分析値とともに Table 3 に示す。両者の値は非常によく一致した。このことから、本報のごとく別々の純物質を用いながら実測によって正しい感度係数比が求められることが確かめられた。この方法はきわめて実用性に富み他の場合にも適用できると思われる。

合金の場合、構成原子の質量比と昇華エネルギーの差が大きくなるほど選択スパッタリングが大きくなるといわれている<sup>14)</sup>。質量および昇華エネルギーが似かよっている Fe-Cr 合金 (Table 4) においては選択スパッタリングはほとんどないことが予測されているが、本実験でもクロムの全濃度領域にわたって選択スパッタリングの証拠は認められなかった。

以上の結果から、実測により求めた感度係数比

Table 4 Atomic number, atomic weight and sublimation energy for the constituent atoms of Fe-Cr alloy.

	Atomic number	Atomic weight	Sublimation energy (eV)
Cr	24	51.996	4.03
Fe	26	54.847	4.12

を使用して Fe-Cr 合金の XPS によるきわめて精度の高い深さ方向分析が可能であることが分かった。

### 3.4 Fe-Cr 合金の表面層の分析

Fig.1 に例示したような表面におけるクロムの濃縮層が他の組成の合金においても認められた。Fig.6 に様々の組成の合金の表面層について深さ方向分析を行った結果を示す。クロム濃縮層の厚さはすべての試料で変わらないが、濃縮層中のクロムの濃度は組成によって異なり、Fe-70Cr 合金では 100% 近いクロム濃度となっている。

Fig.7 は Fe-20Cr 合金についてクロムのスペクトル強度を化学状態別に分離して深さ方向の分布として示したものであるが、図から、表面層中のクロムは大部分酸化層となっていることが分かった。成分が50%のところを酸化層とバルクの界面と考えると、酸化層の厚さは約80Åであった\*。この傾向は他の組成においても同様であった。

この結果、Fe-Cr 合金の表面には約80Åの厚さでクロムの濃縮された自然酸化層が存在することが示された。

\*300分スパッタエッチングした試料表面のエッチングされた部分とカバーで覆われてエッチングされなかった部分との境界を顕微干涉計で観察して得たエッチング速度約10Å/minを用いて計算した。

(6)

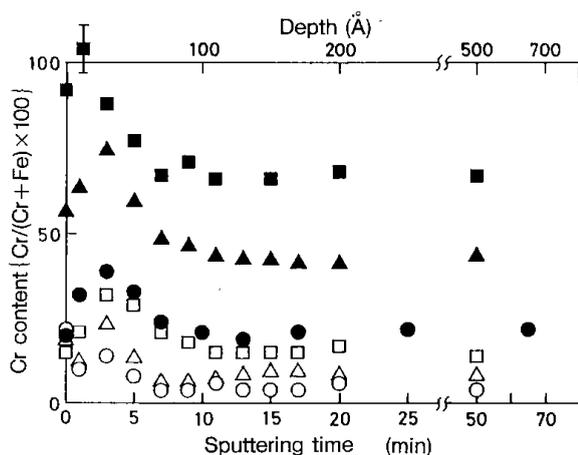


Fig. 6 Depth variation of Cr content with several atomic compositions for Fe-Cr alloys.

○Fe-5Cr, △Fe-10Cr, □Fe-15Cr, ●Fe-20Cr,  
▲Fe-40Cr, ■Fe-70Cr

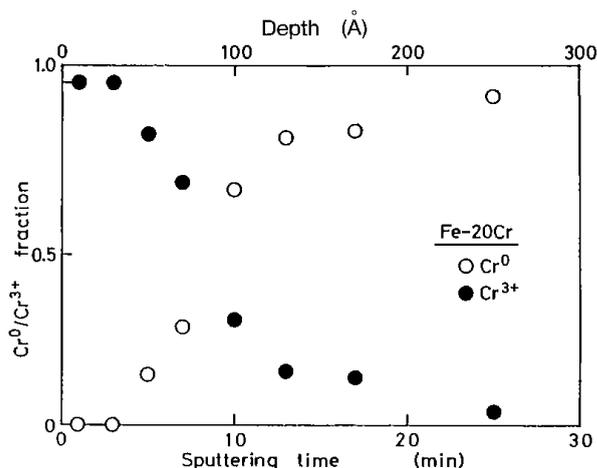


Fig. 7 Depth variation of  $Cr^0/Cr^{3+}$  fraction for Fe-Cr alloy.

#### 4. 結 論

アルゴンイオンスパッタを併用した XPS による鉄-クロム合金の深さ方向分析において、半理論的な感度係数比は著しく不当な分析結果をもたらす不適当であることが分かった。一方、鉄およびクロムの純物質を用いた実測から正しい感度係数比を決定することが示された。また、鉄-クロム合金においては選択スパッタリングはないという従来の予測を全領域にわたって裏付けた。

この結果から、実測により求めた感度係数比を使用して、鉄-クロム合金の XPS による極めて精度の高い深さ方向分析が可能であることが確かめられた。

これを応用して、鉄-クロム合金の深さ方向分析を行い、表面に厚さ約 80 Å のクロムの濃縮した酸化層が存在することを明らかにした。

(この研究の一部は、科学技術振興調整費で行われた)

#### 参 考 文 献

- 1) M. Iwaki, Y. Okabe, K. Takahashi, K. Yoshida, K. Yabe and N. Shinriki: Proc. 14th Symp. on Ion Implantation and Submicron Fabrication, Riken, (1983) 133.
- 2) K. Yabe, M. Suzuki, Y. Igasaki, M. Nagakubo, M. Mohri and T. Yamashina: Proc. 7th I.C.V.M., Tokyo, (1982) 256.
- 3) J. P. Coad and J. G. Gunningham, J. Electrosc. Relat. Phenom., 3 (1974) 435.
- 4) R. S. Swingle, C. R. Ginnard and G. I. Madden, ASTM STP, 569, p28.
- 5) 有賀, 西条, 金属表面技術, 27 (1976) 7.
- 6) 豊田中央研究所, "Diagrams and Tables for Quantitative Electron Probe Microanalysis", 豊田中央研究所 (1970.11).
- 7) K. Yabe and T. Yamashina, Appl. Surf. Sci., 8 (1981) 387.
- 8) J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976) 129.
- 9) R. F. Reilman, A. Msezane and S. T. Manson, ibid., 8(1976) 389.
- 10) S. Evans, R. G. Pritchard and J. M. Thomas, J. Phys. C: Solid State Phys., 10 (1977) 2483.
- 11) K. Hirokawa and M. Oku, Z. Anal. Chem., 285 (1977) 192.
- 12) R. P. Frankenthal and D. L. Malm, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 186.
- 13) W. L. N. Matthews, P. J. K. Paterson and H. K. Wagenfeld, Appl. Surf. Sci., 15 (1983) 281.
- 14) 志水, 山村, 松波, 森田, 西堂, 伊藤, 応用物理, 50 (1981) 470.

## Quantitative XPS Depth Profile Analysis of Binary Fe-Cr Alloys

Okio Nishimura, Katsumasa Yabe and Masaya Iwaki\*

### SYNOPSIS

Accurate quantitative depth analysis of a wide range of binary Fe-Cr alloys by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in combination with Ar<sup>+</sup> ion sputtering was attempted to determine the proper sensitivity ratio.

Use of a semi-empirically calculated sensitivity ratio resulted in a less Cr content by about 26 at.% than the bulk content determined by a chemical analysis.

Then, we designed a new experimental method for determination of the sensitivity ratio by use of the Fe and Cr pure metals. The values of Cr content analyzed by use of the sensitivity ratio obtained by this method, agreed very well with the bulk values in the whole Cr content region of the alloys. From the result, it was also found that both the Cr and Fe atoms were sputtered with a same yield without any preferential sputtering.

Applying the XPS technique established in this report, depth analysis on Fe-Cr alloys with several contents was carried out. It was found that there existed an oxidized surface layer which had a thickness of about 80Å and was enriched Cr content, reaching to about 100 at.% in the case of the Fe-70Cr alloy.

---

\* The Institute of Physical and Chemical Research.

# EPMA による分析法とその応用例

鈴木良和

奥谷 猛

## 1. 緒 言

EPMA は Electron Probe X-ray Micro-Analyser の略であり、フランスの Castaing によって 1949年にこの原理が発表され、最初に静止型の X線マイクロアナライザーが世に出された。この後、走査型の X線マイクロアナライザーがイギリスの Cosslett や Duncumb らによって 1956~1957年頃に開発され、更に改良が加えられた<sup>1)</sup>。

我が国では、国産製品が試作されたのは 1960年であり、主として、金属、冶金学の分野で実用化されるようになり、数年後の 1966年頃に地質学、鉱物学の分野にも導入されるに至った<sup>2)</sup>。

当初では、1967年(昭和42年)に島津-ARL がはじめに購入され、金属材料、鉄鉱石や鉱物の組成分析にその威力が発揮された。その実績を基に、1972~1973年(昭和47~48年)には、更に日本電子-50Aの本体と分光器が2年がかりで購入された。これは、微小領域での SEM 像( $\sim \times 10,000$ )と対応させながら定性、定量分析ができる画期的なもので、従来以上に、所内での利用の外、依頼分析、技術指導、研究生の受け入れ等で利用が増し、現在に至っている。

本装置の主な利用分野では、金相学的な分析手段として、析出物や介在物の組成決定、元素の拡散、偏析、溶接部や表面酸化層の調査等があり、金属や合金の研究で大きな成果がみられる。

また、岩石や鉱物中の微細組成の判定、ガラスやセラミックスの分野、更には、木材や生物体の試料中の元素の検出に利用され、その応用分野は多岐にわたっている。

従って、ここでは、EPMA の特徴とその利用方法についての概要を示し、今後利用する方々の参考になれば幸いと思ひ、筆者らがこれまで用い

た実例も含め応用例をいくつか紹介する。

## 2. 分析方法

### 2.1 試料準備と分析条件

試料の形状は、粉末粒子、塊状、板状と様々のものが測定可能である。

試料に電導性があれば、定性分析を目的とする場合は、導電ペーストを広げた試料台の上に乗せて乾燥させるだけでよい。一方、試料が不導体の場合は、カーボン等を蒸着させて試料台との間に吸収電流が流れるようにしなければ、チャージングによる影響で電子ビームが不安定となり、SEM 像がみだれ、正確な分析もできない<sup>3)</sup>。

更に定量、半定量的分析を必要とする場合は、試料を合成樹脂または低融合金に埋め込み、研磨により断面を出すかまたは薄片(厚さ約 30 $\mu$ m)に仕上げて平滑面にする必要がある。その主な理由は、装置の設計上各チャンネル(分光結晶: 1 ch...鉛ステアレート・RAP, 2 ch...LiF・PET, 3 ch...MYR・PET)での特性 X 線強度(以下、X 線強度と言う)が、一定の高さの試料面で同時に最大値を示すようになっているからで、特にマッピングによる分析では、試料面が平滑なほど試料の高さの差異による誤差を避けることができる。

従って、分析面が粗いと定性分析はできるが、正確な定量分析はできない。また、分光結晶の位置が試料面に対して 35°の角度(X 線取り出し角)にあるので、粗い試料面では影になる部分の X 線強度が低下する。

なお加速電圧は、Fe, CO, Ni 等の重元素の場合、25 kv ぐらいが適当である。

一方、C, N, O 等の軽元素の場合、10~15 kv 程度が適当であり、それより高いとバックグラウンドが強くなるため、P/B 比が小さくなる。

分析の方法は、目的に応じて試料面のマッピングによる各元素の面分布を見る場合、また、線分析で各元素の濃度変化を追跡する場合、更にビーム径をできるだけ絞る(直径1 $\mu$ 程度)ことによって点分析を行い、微小部分の定性および定量をする場合に分けられる。

## 2.2 定量分析

定量にあたって、不導体の試料調整で留意しなければならないのは、カーボン蒸着膜の厚さがX線強度に影響を与えることである。従って、この場合は未知試料に対する蒸着膜の厚さが標準試料に対するそれと同じになるように工夫する必要がある。また、測定においては分析する元素に応じて、各チャンネルに設置してある分光結晶の適当なものを選び、まず、標準試料を使ってX線ピークの最大強度位置を求め、その位置で未知の試料についても測定を行う。しかし、一般に化学状態が異なるとピーク位置がシフトするため、未知試料との関係で同じ化学状態の標準試料を選ぶように注意する必要がある。

従って、EPMAによる定量分析は、未知試料の組成に近い合成標準試料の使用を基本とするが、(1)3個以上の既知標準試料で求めた検量線による方法、(2)実験的に求めた補正係数( $\alpha$ -factor)を使う方法<sup>4)</sup>、(3)標準試料(純金属、単結晶、および合成試料)を使って求めた吸収、原子番号、蛍光励起補正值による分析方法に<sup>5,6)</sup>大別される。

ここで、未知試料の構成成分が少ない場合は(1)の方法で容易に求まるが、成分数が多い場合は、X線強度に対する各元素間の相互関係を考慮した(2)および(3)の方法で、補正値を求めなければならない。更に、コンピューター処理をすることによって、迅速にこれを求めることができる。

(2)の方法で鉍物試料の分析に通常採用されているのはBence and Albee法である。

(3)の方法では、a). 吸収補正(Philibertによる方法) b). 原子番号補正(Duncumb, Reedによる方法) c). 蛍光励起補正(Reedによる方法)が別々に計算されるが、連続的に組み合わせて、コンピューターで繰り返し計算を取れんさせることによって補正された分析値が求まる。

なお、X線強度が強くなると、検出部での計測が追従できない時間、すなわち不感時間の補正を(1)式で考慮しなければならない。

$$N = \frac{N'}{1 - N' \cdot \tau} \dots\dots\dots(1)$$

$$\tau = 4 \times 10^{-6} \text{ sec}$$

### 2.2.1 Bence and Albee 法

これは、Bence と Albee によって提案された方法で、珪酸塩鉍物、酸化物の分析に、純酸化物や二成分系の酸化物を、標準試料に用いて、吸収、原子番号、蛍光励起等の補正をすべて、 $\alpha$ -factor に含め、これを使って補正値を算出するものである。

この方法では、2成分合金の検量線( $C_{AB}^A/K_{AB}^A$ :  $C_{AB}^A$ の関係、ここで、 $C_{AB}^A$ ,  $K_{AB}^A$ はそれぞれAB合金中のA元素の真の値と相対強度)が(2)式のような直線になることを用いている。

$$(C_{AB}^A/K_{AB}^A) = \alpha_{AB}^A + (1 - \alpha_{AB}^A) C_{AB}^A \dots\dots\dots(2)$$

3成分の場合は、

$$\alpha_{ABC}^A = \frac{\alpha_B^A C_B + \alpha_C^A C_C}{C_B + C_C} \dots\dots\dots(3)$$

多成分の場合は、

$$\alpha_{ABC\dots n}^A = \frac{\alpha_B^A C_B + \alpha_C^A C_C + \dots + \alpha_n^A C_n}{C_B + C_C + \dots + C_n} \dots\dots\dots(4)$$

をそれぞれ用いて計算する。

Bence と Albee は二成分の場合、(2)式を(5)式に置き換えて、 $\alpha$ -factor を実験値と計算値から求めた。

$$\frac{1 - K_{AB}^A}{K_{AB}^A} = \alpha_{AB}^A \frac{1 - C_{AB}^A}{C_{AB}^A} \dots\dots\dots(5)$$

この $\alpha$ -factorを用いて、(6)式により $\beta_u^A$ が求まる。

$$\beta_u^A = \frac{K_u^A(\alpha_u^A) + K_u^B(\alpha_u^B) + \dots + K_u^n(\alpha_u^n)}{K_u^A + K_u^B + \dots + K_u^n} \dots(6)$$

ここで求めた $\beta$ 値を使い(7)式から最終補正値を近似して求めるために、計算を3~4回繰り返して取れんさせている。

$$C_u^A = \beta_u^A \cdot K_u^A = \beta_u^A \frac{k_u^A}{k_{ws}^A} \cdot \frac{C_{ws}^A}{\beta_{ws}^A} \dots\dots\dots(7)$$

ここで、標準試料が酸化物の単結晶( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ...等)の場合は $C_{ws}^A/\beta_{ws}^A = 1$ となる。なお、

酸素の分析については、上記の方法でも可能であるが、測定から求まる陽イオンと化学量論的に期待される量から $\beta$ -値を計算して、収れんするまで繰り返す方が、酸素の実測値から求める場合よりも精度を良くすることができる。

2.2.2 理論的補正法 (吸収, 原子番号, 蛍光励起補正)

理論的な説明は専門書にゆずり、ここでは筆者が用いている補正法の内容について簡単に示す。

X線強度は、絶対強度の測定が困難なため、化合物と純元素のX線強度の比 (相対強度) として求められる。

Philibert は、実測によるX線の相対強度  $K_A$  に吸収補正をすることにより試料中の濃度  $C_{A1}$  を求めるため、(8)式を誘導している。

$$K_A = \frac{I_A^{AB}}{I_A^A} = C_{A1} \cdot \frac{f_{AB}(\chi_{AB})}{f_A(\chi_A)} \dots\dots\dots (8)$$

$$f(\chi) = \frac{1+h}{1+\frac{\chi}{\sigma} [1+h(1+\frac{\chi}{\sigma})]} \dots\dots\dots (9)$$

$$\chi = (\mu/\rho) \operatorname{cosec} \theta \dots\dots\dots (10)$$

$$h = 1.2 A/Z^2 \dots\dots\dots (11)$$

次に、実測によるX線の相対強度  $K_A$  から原子番号補正をした試料中の濃度  $C_{A2}$  を、(12)式から求めることができる。

$$K_A = C_{A2} \frac{R_{AB}}{R_A} \cdot \frac{S_A}{S_{AB}} \dots\dots\dots (12)$$

ここで、Duncumb と Reed は R を  $E_K/E_0 = 1/u$  と原子番号 Z の関数として与えられている J を使い、(14)式から S を求めることができる。

$$E = \frac{E_0 + E_K}{2} \dots\dots\dots (13)$$

$$S = \frac{Z}{A} \ln(1.166 \frac{E}{J}) \dots\dots\dots (14)$$

蛍光励起効果は、特性X線と連続X線によるものに分類されるが、EPMAの定量分析では、後者に比べ前者の効果が大きな誤差の原因になるため、特性X線による蛍光励起補正が考慮され、Reedによって(15)式が導かれている。

$$C_{A3} = K_A / \left\{ 1 + \left( \frac{I_f}{I_A} \right) \right\} \dots\dots\dots (15)$$

$$\frac{I_f}{I_A} = C_B \cdot J(A) \cdot D \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B^A}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B^{AB}} \{g(x) + g(y)\} \dots\dots\dots (16)$$

$$D = \left( \frac{U_B - 1}{U_A - 1} \right)^{1.67} \dots\dots\dots (17)$$

ただし、 $U_B = E_0/E_{K(B)}$ ,  $U_A = E_0/E_{K(A)}$

$$x = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B^{AB}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^{AB}} \operatorname{cosec} \theta \dots\dots\dots (18)$$

$$y = \frac{\sigma}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B^{AB}} \dots\dots\dots (19)$$

ここで、Reed が与えている蛍光励起因子 J(A)、および  $x, y$  の関数でグラフに与えられている  $g(x), g(y)$  の値を使って  $I_f/I_A$  が求まる。

以上記述した個々の補正法をまとめた一般式は(20)式になる。

$$C_i = K_i \left\{ \frac{f_A(\chi_A)}{f_{AB}(\chi_{AB})} \right\} \left\{ \frac{R_A}{R_{AB}} \times \frac{S_{AB}}{S_A} \right\} \times \left\{ \frac{1}{1 + \left( \frac{I_f}{I_A} \right)} \right\} \dots\dots\dots (20)$$

(20)式を使う場合、 $K_i$ には実測値の相対強度  $K_A$  を用いて  $C_i$  を求める。次に、この  $C_i$  を使い、 $\{f_A(\chi_A)/f_{AB}(\chi_{AB})\}$ ,  $\{R_A \cdot S_{AB}/R_{AB} \cdot S_A\}$ ,  $1/\{1+(I_f/I_A)\}$  をそれぞれ求めて2回目の  $C_i$  を得る。これを数回繰り返すことによって、 $C_i$  の値が収れんする。

これらの計算を電子計算機によって迅速に行う方法が確立されており、すでに10数年前から EPMA 本体に付属され、市販されている。

当所においては、補正計算のために分析者が各自プログラムを用意して、フォートラン用語の使える小型コンピューター (HITAC 10/10II フォートラン)、または分析元素の多いもの (30元素まで) については、大型コンピューター (HITAC8250 または ACOS-450) で行えるようにしている。

なお、補正計算に関しての詳細については、2, 3 の実例の中で具体的に示す。

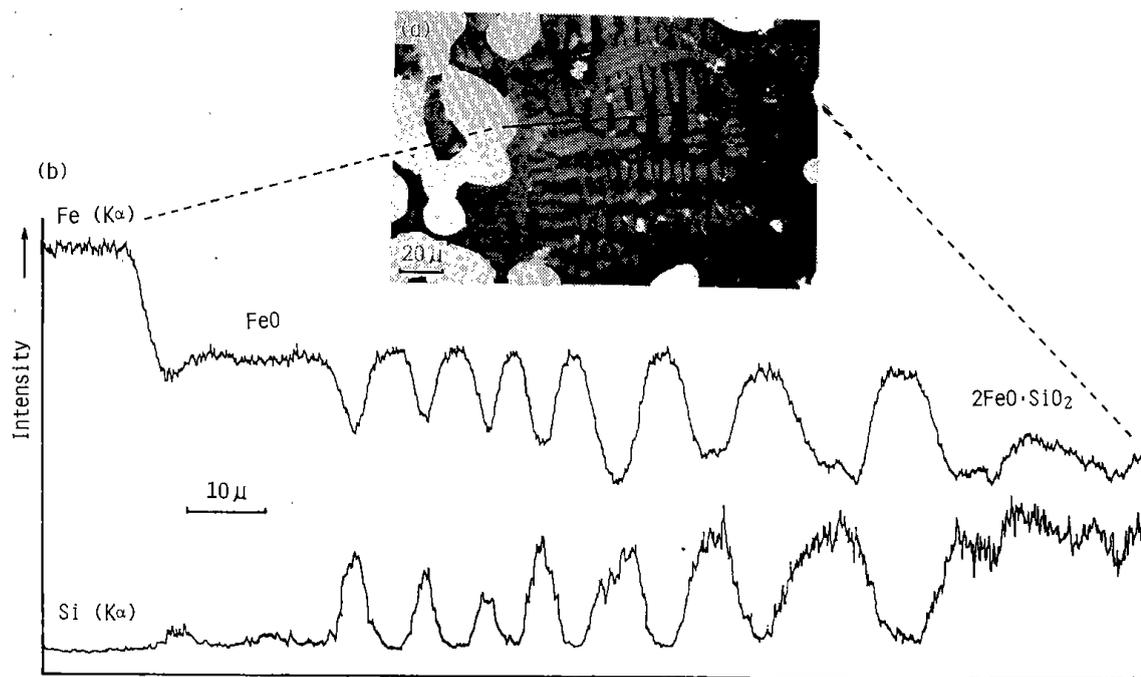


Fig.1 褐鉄鉱の直接還元ペレット断面の線分析  
(a) 断面写真と分析方向 (b) 線分析のプロファイル  
(Fe, Si)

### 3. 応用例

当所において、EPMAを用いた研究テーマは、昭和40年頃からの鉄鉱石の処理に関する研究にはじまり<sup>C-62)</sup>、昭和50~56年の直接還元した鉄粉の加工利用の研究<sup>C-90)</sup>、昭和56~59年の石炭灰の利用の研究で現在に至っており、その間、焼結金属表面のメッキ層の生成ならびに、金属とセラミックスの接合等で新材料指向の研究にその威力を発揮している。これらの内容について簡単に紹介する。

#### 3.1 鉄鉱石を還元した試料

##### 3.1.1 直接還元ペレットの断面分析

試料は、知床産褐鉄鉱を粉砕してから還元剤として木炭を10 wt% 混合して圧縮成形 ( $1.5 \text{ t/cm}^2$ ) した。これを、密閉状態で還元雰囲気を保ちながら、 $1,250^\circ\text{C}$  で30 min 焙焼した。試料の断面写真 (Fig.1-a) から、樹枝状に発達している組織が認められる。これを EPMA で線分析 (Fig.1-b) すると、Fe と Si の強度が交互に変化しているのが認められる。これらをウスタイト ( $\text{FeO}$ ) とファイヤライト ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) の純物質を使って調べたところ

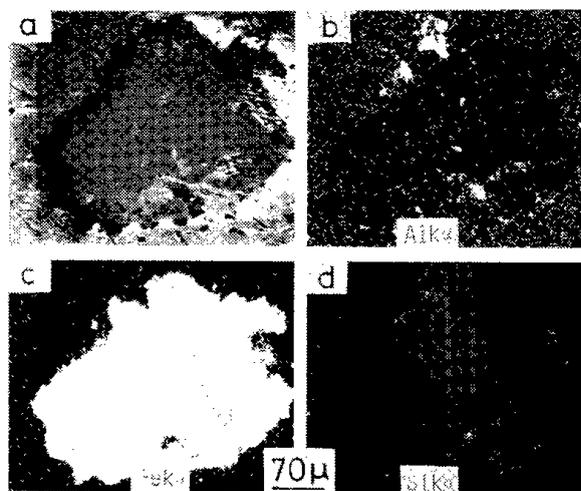


Photo.1 還元鉄粒子の面分析 (Fe, Al, Si)

これら二成分で樹枝状組織が形成されているのが分かった。

##### 3.1.2 脈石を含む還元鉄粉とその焼結圧延板

赤鉄鉱から還元した鉄粉の断面に分布する脈石成分を面分析した例 (Photo.1) と平均粒径  $30 \mu\text{m}$  の磁鉄鉱を還元した後、これを直接粉末圧延し、焼結した圧延板の面分析の結果 (Photo.2) を示している。いずれも脈石成分を構成する鉱物がベースに分散している状態が分かる。

(12)

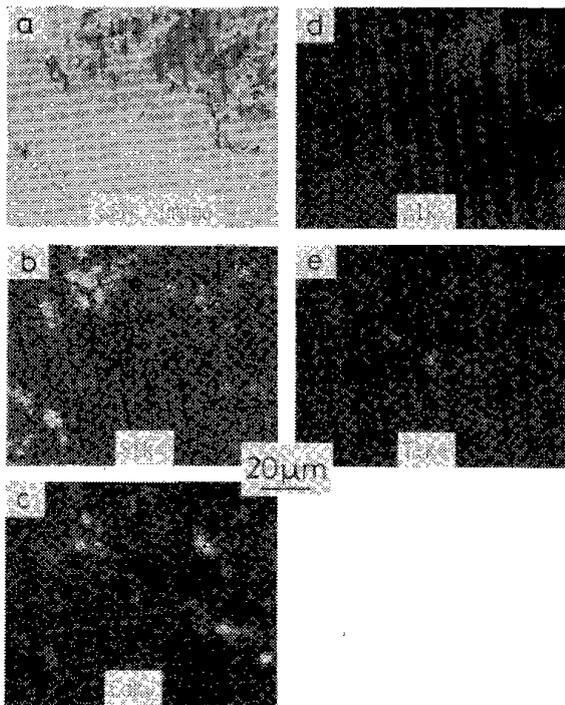


Photo.2 脈石含有還元鉄粉からの圧延板の面分析 (Si, Ca, Al, Ti)

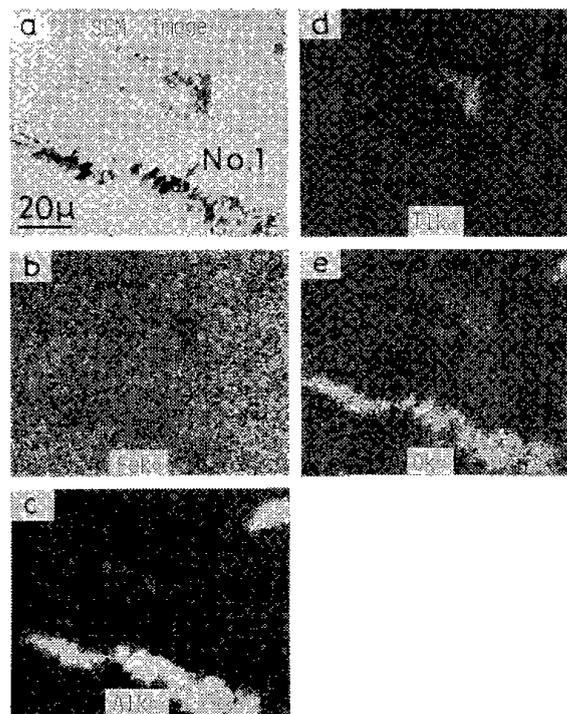


Photo.3 脈石含有焼結鉄圧延板の面分析 (Fe, Al, Ti, O)と定量分析点 (No.1)

### 3.2 脈石含有の還元鉄粉を純鉄粉に混合した焼結鉄圧延板<sup>C-119)</sup>

次に示す面分析は、焼結鉄を強化するために、微細な脈石を分散させることを目的として、純鉄粉に直接還元した脈石含有の鉄粉を混ぜて作成した圧延板のEPMA分析結果 (Photo.3,4)である。

大きな脈石は、圧延方向に延伸して分散しており、脈石鉱物が不均一に分布している状態が認められる。これらの成分を定量するため、No.1 (Photo.3), No.2 (Photo.4)で点分析を行い、先に示した理論補正計算の要領で大型コンピューターを使うことによって、次に示す値が得られた (Table.1)。

標準試料には濃度既知の純物質、ならびにガラス質のものを用いた。表には、標準試料の構成成分の濃度、標準試料と脈石成分についての、バックグラウンドを差し引き、不感時間補正したX線強度、それらの相対強度の値と、繰り返し計算による(11回)補正後の濃度と原子比をそれぞれ示した。

金属イオンと酸素との原子比については、鉄酸化物をFeOとして取り扱くとNo.1, No.2において各酸化物の金属イオン数にほぼ相等する酸素数が検出されており、FeOのモル数を1にすると、No.1は $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , No.2は $\text{FeO} \cdot 2.6\text{SiO}_2 \cdot 0.25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.5\text{MgO} \cdot 0.1\text{CaO}$ の組成で各々表すことができる。

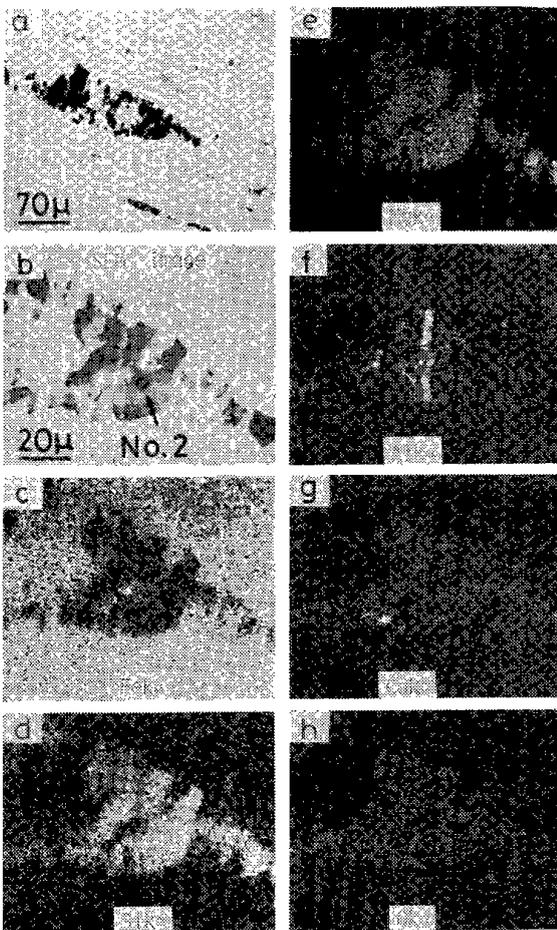


Photo.4 脈石含有焼結鉄圧延板の面分析 (Fe, Si, Mg, Al, Ca, O)と定量分析点 (No.2)

Table 1. EPMA による分析試料の X 線強度と補正計算後の値

分 析 元 素	Fe	Al	O	Si	Mg	Ca	合計 (組成)
標準試料濃度 (C <sub>1</sub> )	1	0.5291	0.4709				(純Fe, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 単結晶)
X線強度 (CPS)	標準試料	7953	18144	473			
	分析点No.1	2421	9125	344			
相 対 強 度 × C <sub>1</sub>	0.3044	0.2661	0.3426				0.9131
補 正 後 濃 度	0.311	0.299	0.391				1.00
原 子 比	1.00	1.99	4.38				(FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
標準試料濃度 (C <sub>2</sub> )	0.0339	0.1008	0.4479	0.1378	0.0449	0.1732	(合成ガラス)
X線強度 (CPS)	標準試料	585.3	1045.9	220.2	1914.2	805.9	97.1
	分析点No.2	110.6	380.8	208.6	1185.9	353.9	165.5
相 対 強 度 × C <sub>2</sub>	0.179	0.0367	0.4244	0.2224	0.1022	0.0102	0.9749
補 正 後 濃 度	0.175	0.043	0.440	0.230	0.115	0.011	1.01
原 子 比	1.00	0.51	8.80	2.62	1.52	0.08	(FeO·2.6SiO <sub>2</sub> ·0.25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1.5MgO·0.1CaO)

### 3.3 フライアッシュの分析

フライアッシュを粒状に固めたものを K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と反応させ、その表面をそのまま EPMA で分析した例を Photo.5 に示す。SEM 像との対比から表面の凹凸がそのまま X 線強度に影響しているのが認められるが、K, Fe, Si の分布状態と, Al, Ca, Mg の分布状態が明らかに相違していることから、各元素の分布のマクロ的な把握は可能である。

### 3.4 合金層の分析

#### 3.4.1 焼結鉄の Al 被覆層

焼結鉄表面をアルミナイズすることを目的として、気孔率の大きいもの (Fig. 2) と気孔率の小さいもの (Fig. 3) について、アルミナイズド被覆したものの断面(a)、これらの線分析結果(b)を示す。気孔率の大きいものは、焼結鉄表面でアルミニウムとの金属間化合物の層が厚く、金属アルミニウムが気孔の中に濃縮された状態が認められる。これは、アルミニウムが焼結鉄の気孔を通じて深く溶浸したことを示している。Fig. 2-b に示したプロファイル上で点分析 (A 点) した値を基に、小型コンピューターで補正計算を行った例を Table 2 に示す。

ここではバックグラウンドの値は、各元素の実測値よりも 10<sup>-4</sup> オーダ低いため無視して、前述の補正法 (吸収, 原子番号, 蛍光励起) により計算した。

なお、各記号については本文末に一括して示した。

(1) 吸収補正

$$\text{定数} \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Fe}}^{\text{Al}} = 93.4, \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = 71.4$$

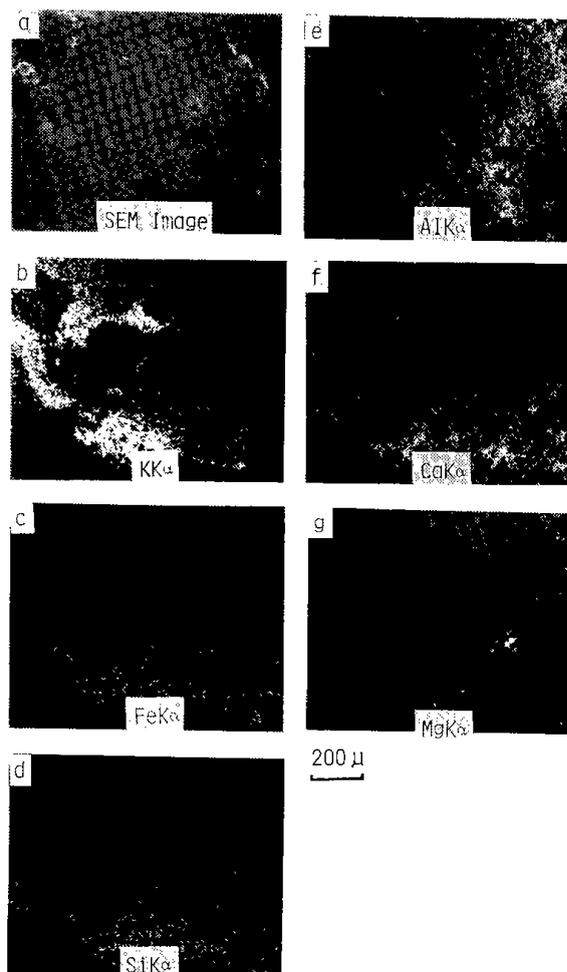


Photo.5 K 分を添加した Fly Ash の面分析 (F, Fe, Si, Al, Ca, Mg)

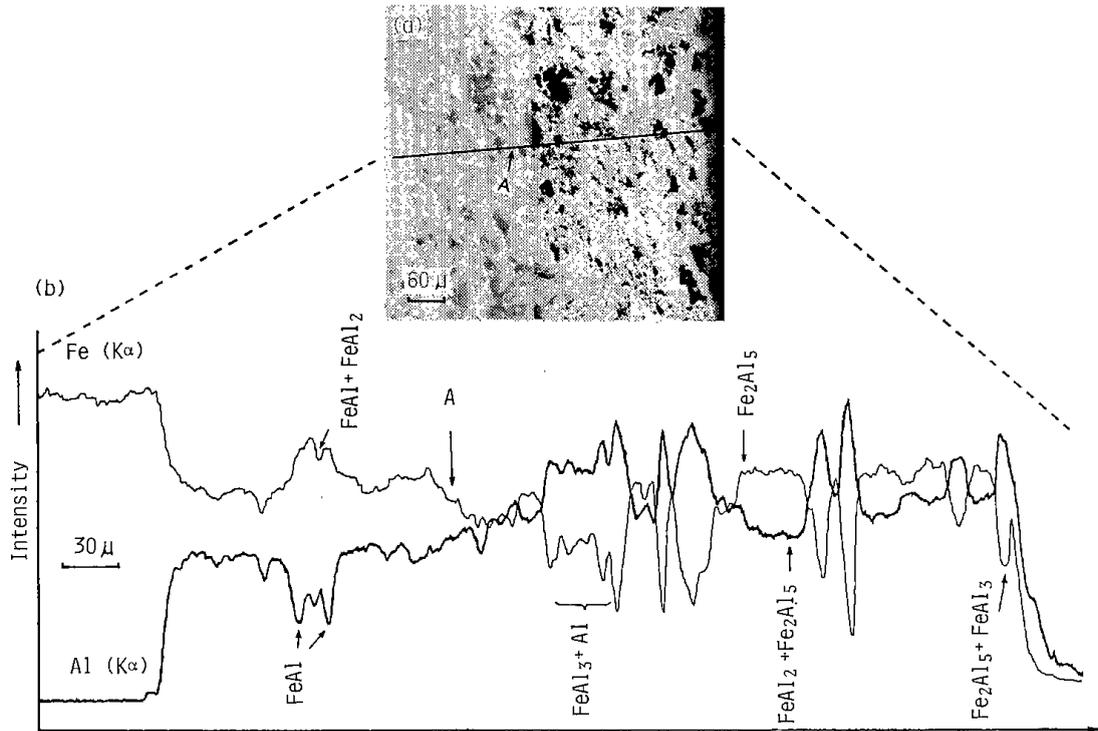


Fig.2 アルミナイズド多孔質焼結鉄断面の線分析と点分析  
 (a) 断面写真と分析方向及び定量分析点(A)  
 (b) 線分析のプロファイル (Fe, Al)

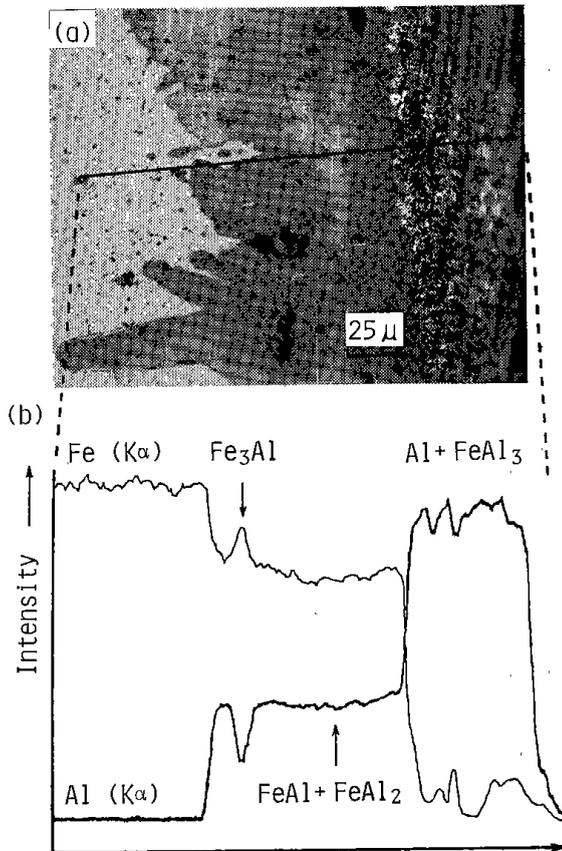


Fig.3 アルミナイズド高密度焼結鉄断面の線分析  
 (a) 断面写真と分析方向  
 (b) 線分析のプロファイル (Fe, Al)

Table 2 分析元素の相対強度

	分析元素	標準試料	未知試料	相対強度
Fe	実測値	10750 <sup>CPS</sup>	4348 <sup>CPS</sup>	
	不感時間補正值	11245	4391	0.3905
Al	実測値	16457	4040	
	不感時間補正值	17625	4080	0.2315

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}^{Fe} = 3840.6, \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}^{Al} = 385.7$$

$$\text{cosec } 35^\circ = 1.74, \quad \sigma = 2550 \text{ (25kv)}$$

$$(11)\text{式より, } h_{Fe} = 0.10, \quad h_{Al} = 0.19$$

1回目の計算

$$\begin{aligned} \text{Fe: } \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Fe}^{\text{alloy}} &= \frac{1}{0.6220} \times (71.4 \times \\ &0.3905 + 93.4 \times 0.2315) = 79.58 \\ h_{\text{alloy}} &= \frac{1}{0.6220} \times (0.10 \times \\ &0.3905 + 0.19 \times 0.2315) = 0.134 \end{aligned}$$

$$(10)\text{式より } \chi_{Fe} = 124.2, \quad \chi_{\text{alloy}} = 138.5$$

$$(9)\text{式より } f(\chi_{Fe}) = 0.9491, \quad f(\chi_{\text{alloy}})$$

$$f(\chi_{\text{alloy}}) = 0.9426$$

従って  $\frac{f_{Fe}(\chi_{Fe})}{f_{alloy}(\chi_{alloy})} = 1.007 \dots\dots\dots(21)$

Al:  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}^{alloy} = \frac{1}{0.6220} \times (385.7 \times 0.2315 + 3840.6 \times 0.3905) = 2554.8$

(10式より)  $\chi_{Al} = 670.1, \chi_{alloy} = 4445.4$

(9式より)  $f(\chi_{Al}) = 0.7599, = 0.3022$

従って  $\frac{f_{Al}(\chi_{Al})}{f_{alloy}(\chi_{alloy})} = 2.515 \dots\dots\dots(22)$

(2)原子番号補正 定数  $Z_{Fe} = 26, A_{Fe} = 55.85, Er_{Fe} = 7.1kv$

$Z_{Al} = 13, A_{Al} = 26.98,$

$Er_{Al} = 1.6kv$

$R_{Fe} = 0.867,$

$J(Fe) = 0.332$

$R_{Al} = 0.918,$

$J(Al) = 0.142$

1回目の計算 (14式より)  $S_{Fe} = 1.877$

$S_{Al} = 2.261$

$R_{alloy} = \frac{1}{0.6220} \times (0.867 \times$

$0.3905 + 0.918 \times 0.2315)$

$= 0.886$

$S_{alloy} = \frac{1}{0.6220} \times (1.877 \times$

$0.3905 + 2.261 \times 0.2315)$

$= 2.012$

従って Fe:  $\frac{S_{alloy} \times R_{Fe}}{R_{alloy} \times S_{Fe}} = 1.049 \dots\dots(23)$

Al:  $\frac{S_{alloy} \times R_{Al}}{R_{alloy} \times S_{Al}} = 0.9221 \dots\dots(24)$

(3)蛍光励起補正 定数  $J(A_{Fe}) = 0.155,$

$J(A_{Al}) = 0.015$

$U_{Fe} = 3.52,$

$U_{Al} = 15.63$

ここで、アルミニウムの特長X線は鉄より長波長であるので、鉄はアルミニウムから蛍光励起効果を受けない<sup>2)</sup>。従って、アルミニウムが鉄から受ける効果を計算すると、

(17式より)  $D = 0.172^{1.67} \approx 0.053$

(18式より)  $x = \frac{2554.8}{79.58} \times 1.74 = 18.45$

(19式より)  $y = \frac{2550}{79.58} = 32.04$

ここで、 $x, y$ の関数で与えられているグラフ<sup>2)</sup>から、

$g(x) = 0.155, g(y) = 0.101$

(16式にそれぞれの値を入れると、

$\frac{I_f}{I_A} = 0.2315 \times 0.015 \times 0.53 \times$

$\frac{93.4}{79.58} \{0.155 + 0.105\}$

$= 5.62 \times 10^{-5}$

従って  $1 / \left(1 + \frac{I_f}{I_A}\right) = 0.999 \approx 1$

となり、蛍光励起効果は無視できる。

以上の補正計算で求めた各々(21)と(23)の式および(22)と(24)の式の値を使い、試料中の鉄とアルミニウムの濃度 ( $C_{Fe}, C_{Al}$ ) は、(20)式から次のように求まる。

$$C_{Fe} = K_{Fe} \left\{ \frac{f_{Fe}(\chi_{Fe})}{f_{alloy}(\chi_{alloy})} \right\} \left\{ \frac{R_{Fe} \times S_{alloy}}{R_{alloy} \times S_{Fe}} \right\} = 0.3905 \times 1.007 \times 1.049 = 0.4125 \text{ (wt \%)} \dots\dots\dots(25)$$

$$C_{Al} = K_{Al} \left\{ \frac{f_{Al}(\chi_{alloy})}{f_{alloy}(\chi_{alloy})} \right\} \left\{ \frac{R_{Al} \times S_{alloy}}{R_{alloy} \times S_{Al}} \right\} = 0.2315 \times 2.515 \times 0.9221 = 0.5368 \text{ (wt \%)} \dots\dots\dots(26)$$

ここで得られた各々の濃度 ( $C_{Fe}, C_{Al}$ ) を使って、上記要領で各々の補正計算を繰り返す、2回目の(21), (23)式の値(吸収補正)と(22), (24)式の値(原子番号補正)を求める。これらの値から(25), (26)式の計算で、2回目の  $C_{Fe}$  と  $C_{Al}$  が得られる。更にこの繰り返すを数回続けることによって、 $C_{Fe}$  と  $C_{Al}$  の値はそれぞれ一定値に収束する。なお、上記計算を3回まで行った  $C_{Fe}$  と  $C_{Al}$  の値の変化を、それぞれ **Table 3** に示した。この結果、A点の化合物は、原子比から  $Fe_2Al_5$  であることが分かる。

同じ要領で、合金層を構成している化合物を知ることができる。

### 3.4.2 ステンレス・セラミックス接合層

試料は、ステンレス (sus 304) と  $ZrO_2$  の界面に溶剤として、 $Cu + Cu_2O$  の混合粉末をはきんで接合したものであり、ステンレスと溶剤の界面層にみられる物質移動を調べた結果を **Fig. 4** に示す。EPMA による線分析の結果から、ステン

Table 3 補正計算による結果

分析点A	1回目	2回目	3回目	原子比
C,Fe	0.4125	0.4262	0.4243	2
C,Al	0.5368	0.4950	0.5033	5
Total	0.9493	0.9212	0.9276	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>

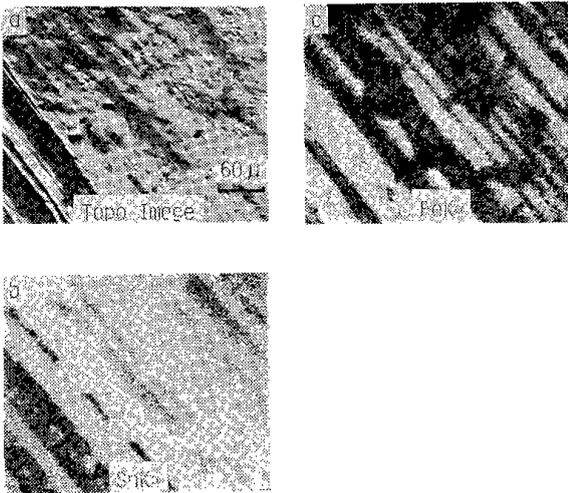


Photo.6 製缶用薄板メッキ表面の面分析 (Sn, Fe)

レス表面層でCrが溶剤側に拡散したため、それだけFeの濃度が逆に高くなっているのが認められる。

### 3.5 依頼分析等によるその他の例

#### 3.5.1 缶詰用薄板の錫メッキ層

Photo.6は、鉄板表面にメッキされた錫の表面分析をしたものである。未使用の試料であるが、ベース鉄と錫の濃淡が対応しており、メッキ層の厚さにバラツキが認められる。

#### 3.5.2 アルミナイズド鋼線材の溶接部

試料は、表面がアルミナイズドされた鋼線を溶接した部分であり、その断面について面分析と線分析を行った (Fig.5)。

その結果、溶接された部分のアルミナイズド層の厚さが不均一であり、一部(A印)破損していることから、耐腐蝕効果を低下させることが推定できる。

### 3.6 石炭中の無機物質

試料は、石炭中の無機物質の分析により、高圧水素化分解過程を追跡するために用いた、石炭と

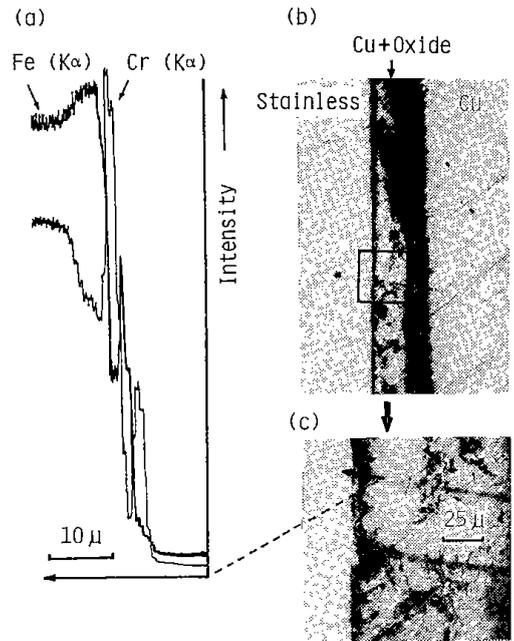


Fig.4 ステンレス-セラミックス接合界面層断面の線分析  
(a) 線分析のプロファイル (Fe, Cr)  
(b) ステンレス側接合断面  
(c) 分析位置と方向

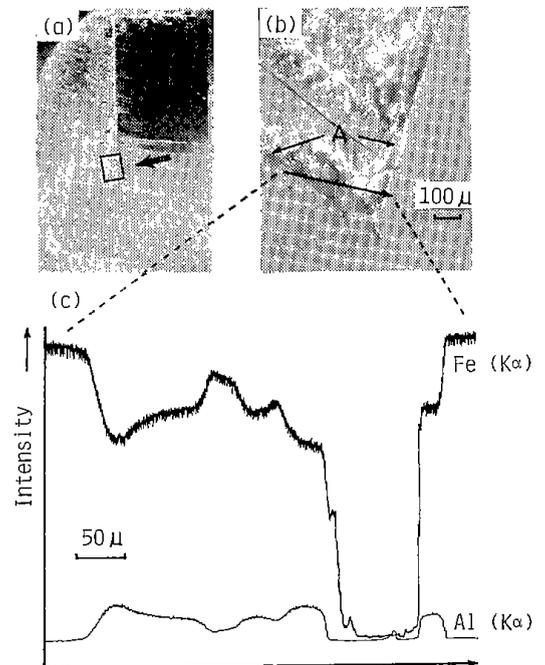


Fig.5 アルミナイズド鋼線溶接部断面の線分析  
(a) 溶接部位置 (矢印)  
(b) 断面写真と分析方向 ((a)の矢印位置拡大)  
(c) 線分析のプロファイル (Fe, Al)

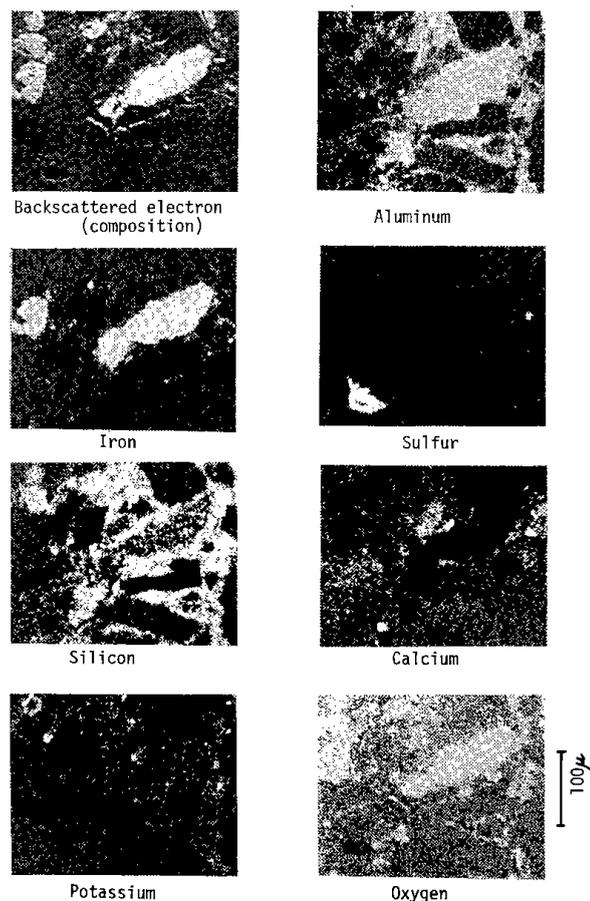


Photo.7 “石炭+赤泥+硫黄”ペレット断面の面分析  
(Fe, Si, K, Al, S, Ca, O)

触媒（赤泥）と硫黄を混合したペレット状のものである。詳細な内容<sup>(A-111)</sup>について、ここでは省略するが、反応前の試料断面を面分析した結果はPhoto.7に示すとおりである。酸化鉄のあるところにアルミナ、シリカおよびカリが認められ、カルシウムおよび硫黄のあるところに酸化鉄はみられない。ところが、それぞれの温度で反応後に試料を分析すると、Photo.8に示すように、反応温度が400°Cまで上昇するにともない、酸化鉄の表面層に分布する硫黄が多くなり、それより温度が高くなると、鉄に含まれる硫黄濃度の減少しているのが分かる。これを定量分析し、硫黄と鉄との原子比で示すと、300°C：0.34、350°C：0.74、400°C：0.77、450°C：0.22となる。この結果、赤泥-硫黄触媒は、酸化鉄表面が硫化された後、高温高圧水素下で硫化水素を発生し、これが分解して石炭の分解反応に活性を示す水素を発生するのに寄与していることが明らかにされた。

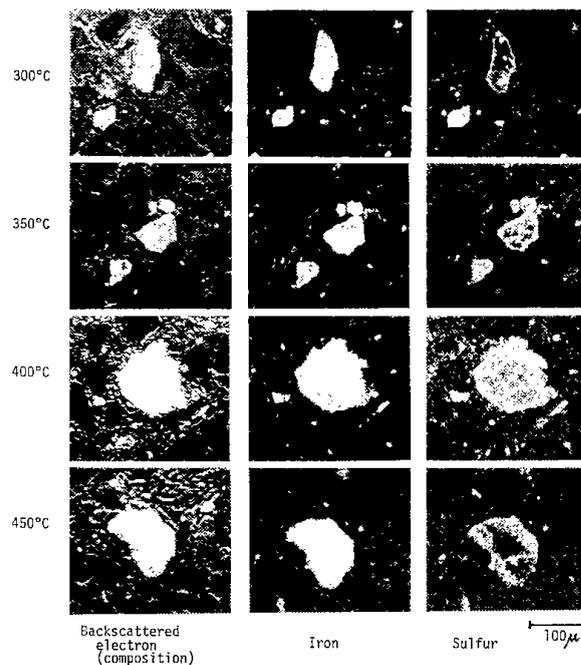


Photo.8 高圧水素反応後にベンゼンで抽出した“石炭+赤泥+硫黄”ペレット断面の面分析(Fe, S)

#### 4. まとめ

EPMAは、これまで自然界に存在する物質を、ミクロンオーダーの世界から我々の身近な世界へ引き出し、これらを新しい材料として開発利用するための多くの知識を与えてくれた。

ここで紹介したのは、その中のほんの一部にすぎないが、試料の調整技術の高度化に伴い、植物や生体における物質移動の追跡も試みはじめられている。これを機会に、EPMAによる分析法が、未踏の分野にも大いに使われることを願う次第である。

最後に、資料ならびに分析試料等を提供いただいた関係各位の方々には心からお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) EPMAグループ：鉱物学雑誌，第11巻，特別号（1974.3），第1号，p6,49.
- 2) 内山郁，渡辺融，紀本静雄：“X線マイクロアナライザー”，日刊工業新聞社，1973年3月，p3, P127.
- 3) 正路徹也，藤木良規，嶋崎吉彦：鉱物学雑誌，第12巻，特別号，（1976.3），p8.
- 4) A. E. Bence and A. L. Albee：Journal of Geology, vol.76, (1968), P382~403.
- 5) 白岩俊男：日本金属学会会報，第11巻，（1972）第11号，p805.
- 6) 大久保益太，宮下芳雄，榊井明，徳永寿巳：鉄と鋼，第56年（1970）第1号，p86

(18)

### 記号

$N$	= X線強度の不感時間補正值	$C_A, C_B$	= 試料中のA元素またはB元素の重量濃度
$N'$	= X線強度の実測値	$\sigma$	= Philibert による Lenard 定数
$\beta_{\text{U}}^A$	= 未知試料中のA元素の $\beta$ 値	$\theta$	= X線の取り出し角度
$K_{\text{U}}^A$	= 未知試料中のA元素の相対強度	$(\mu/\rho)_A^A, (\mu/\rho)_A^B$	= A元素のX線に対するA元素またはB元素の質量吸収係数
$\alpha_A^A$	= A元素のA元素に対する $\alpha$ -factor	$A$	= 原子量
$\alpha_B^A$	= A元素のB元素に対する $\alpha$ -factor	$Z$	= 原子番号
$C_{\text{U}}^A$	= 真の濃度	$J$	= 平均イオン化電位
$K_{\text{U}}^A$	= 未知試料中のA元素の強度	$E_0$	= 励起電圧
$K_{\text{ws}}^A$	= 標準試料中のA元素の強度	$E_K$	= 加速電圧
$C_{\text{ws}}^A$	= 標準試料中のA元素の濃度	$I_f$	= 相手元素による蛍光X線強度
$\beta_{\text{ws}}^A$	= 標準試料中のA元素の $\beta$ 値	$C_{i(i=A,B,\dots)}$	= 補正により求まる <i>i</i> 元素濃度の近似値
$I_A^{AB}$	= 元素A, Bから成る2元素の測定試料から測定されたA元素のX線強度	$K_{i(i=A,B,\dots)}$	= 実測による <i>i</i> 元素の相対強度
$I_A^A$	= 100% A元素の標準試料から測定されたA元素のX線強度		

## Electron Probe Micro-analysis and Application to Research on Inorganic Materials

Yoshikazu SUZUKI and Takeshi OKUTANI

### SYNOPSIS

Electron probe x-ray micro-analysis (EPMA) has been used for qualitative or quantitative analysis of elements on the surface of metals, alloys, minerals and other materials.

In the quantitative analysis, for calculation of the chemical composition of a specimen a measured intensity information needs to be correct for dead time, background, absorption, atomic number and fluorescence.

This paper introduces the knowledge of the analysis by use of EPMA and shows some examples of the application to research on inorganic materials in this institute.

# CP/MAS $^{13}\text{C}$ NMR による石炭の構造解析

吉田 忠 前河涌典

## 1. 緒 言

石炭の液化反応特性は、炭種によって著しく異なることからその化学構造と密接に関係していることがわかる。従って、石炭の化学構造を明らかにすることは、液化反応特性の解明と液化プロセスの設計に役立つ。

石炭の化学構造に関する Van Krevelen の先駆的研究<sup>1)</sup>以来、いくつかのモデル構造<sup>2-4)</sup>が提唱されてきたが、現在石炭は比較的小さな多環芳香族および水素化芳香族化合物を構造単位とし、それがエーテル結合<sup>5)</sup>やメチレン架橋<sup>6)</sup>によって互いに結合して高分子構造を形成していると考えられている。この構造的知見は、ピリジンやキノリンによる溶剤抽出物や<sup>7,8)</sup>構造単位間の架橋の切断のみを目的とした温和な反応条件下での水素化分解反応<sup>9-11)</sup>や加水分解反応<sup>12)</sup>によって得られた反応生成物の構造解析結果に基づいている。しかし、石炭の溶剤抽出率が一般に低いことや、反応生成物の構造が反応によってある程度変化を受けたものであることを考えると、これら溶剤抽出物や反応生成物の構造解析結果は必ずしも石炭全体の化学構造を示しているとは限らない。

石炭の大部分は有機溶剤に不溶であり、従って

従来の溶液核磁気共鳴法(NMR)では石炭全体の測定は不可能であったが、最近Cross-polarization (CP)法<sup>13)</sup>とMagic angle spinning 法(MAS)<sup>14)</sup>を併用したいわゆる CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR の開発により、石炭を含む固体有機質試料の炭素分布の直接測定が可能になった。既に、石炭<sup>14-17)</sup>や高分子物質<sup>18,19)</sup>の構造研究に適用した例が、いくつか報告されている。

本研究では、CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR を用いて石炭化度の異なる各種石炭の構造特性を明らかにする目的で、スペクトル中の各種炭素の帰属、炭素および酸素分布の算出、そして各構造指数の算出について検討を行った。

## 2. 実験方法

試料炭として、ヤルーン炭ブリケット(オーストラリア産)および石炭化度の異なる5種類の北海道炭が使用された。その工業分析値と元素分析値を Table 1 に示す。NMR 測定に先立って、試料炭は100メッシュ以下に粉碎され、107°Cで12hrs 減圧乾燥された。

CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR の測定は、JNMFX60Q型 FT-NMR 装置(日本電子(株))に NM-SH60Q 型固体高分解能 NMR システムを接続して行われ、測

Table 1 Proximate and ultimate analyses of coals

Coal	Proximate analysis (wt%)			Ultimate analysis (wt%, dmmf coal basis)		
	Volatile matter	Fixed carbon	LTA <sup>a</sup>	C	H	O
Yallourn <sup>b</sup>	43.2	37.6	1.7	66.2	3.9	29.4
Soya-koishi	33.6	35.3	22.9	72.0	5.5	21.1
Taiheiyo	49.6	33.8	13.8	76.6	6.2	15.9
Horonai	47.9	46.1	7.0	81.1	6.5	10.9
Akabira	41.7	51.2	5.7	83.2	6.3	8.6
Shin-yubari	34.7	56.7	9.6	87.4	6.2	4.6

<sup>a</sup> LTA, low-temperature ash

<sup>b</sup> Briquette

定条件は共鳴周波数 15 MHz, 観測スペクトル幅 10 KHz, データポイント数 8192,  $90^\circ$ パルス  $5.5 \mu\text{s}$ , コンタクトタイム 2~3 ms, パルス繰り返し時間 8~12s であった。マジック角度 ( $54.7^\circ$ ) の設定は, 標準物質ヘキサメチルベンゼンを用いてその芳香族炭素とメチル炭素のピーク強度が等しくなる角度に調整された。約 0.5 g の試料炭がローターに充填され, マジック角度で約 2.1 KHz の回転数で回転された。パルスの積算回数は, 3000~5000 回であった。炭素の化学シフトは, 最初外部標準物質であるアダマンタンの低磁場側ピーク (38.6 ppm) を求め, その後テトラメチルシラン (TMS) 基準で表示した。スペクトルの定量性に及ぼすコンタクトタイムおよびパルス繰り返し時間の影響については, 既に報告した<sup>20)</sup>。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 各種炭素の帰属

石炭の CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは, 化学構造の多様性を反映してかなり複雑であるので, 本研究ではスペクトルをいくつかの炭素グループに分け, 標準物質の化学シフトデータと構造特性の異なる石炭関連物質の特徴的なスペクトルに基

づいて, これら炭素グループの化学シフト範囲を定めた。石炭は, 骨格構造を構成する炭素, 水素原子の他に, 炭種によってはかなりの酸素原子を含んでおり, 炭素の帰属の際には炭化水素化合物のみならず含酸素化合物の化学シフトデータも参照した。

Fig. 1 にヤルーン炭ブリケットの, そして Fig. 2 にヤルーン炭から分別した各種リゾタイプの CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示した。ヤルーン炭は, かなりの量の各種含酸素官能基を有しており, 原炭およびリゾタイプの特徴的なスペクトルは炭素の帰属研究に適し, いくつかの知見が得られる。芳香族炭素は 93~171 ppm の化学シフト範囲に現われるが, これは 148 ppm で 2 グループに分割できる。148~171 ppm の低磁場側グループは, フェノール性 OH 基,  $\text{OCH}_3$  基そして芳香族エーテル酸素と結合した芳香族炭素 (Ar-O) に帰属される。Fig. 2 のスペクトル D と E から, Ar-O のシグナル強度が  $\text{OCH}_3$  基 (51~67 ppm) のそれと良く対応しているのが分かる。93~148 ppm の高磁場側グループは, 更に第 3 級芳香族炭素 (Ar-H, 93~129 ppm) と第 4 級芳香族炭素 (Ar-C, 129~148 ppm) に再分割できる。171~187 ppm のシグナルは  $\text{COOH}$  基炭素に, そして 187~235 ppm のそれ

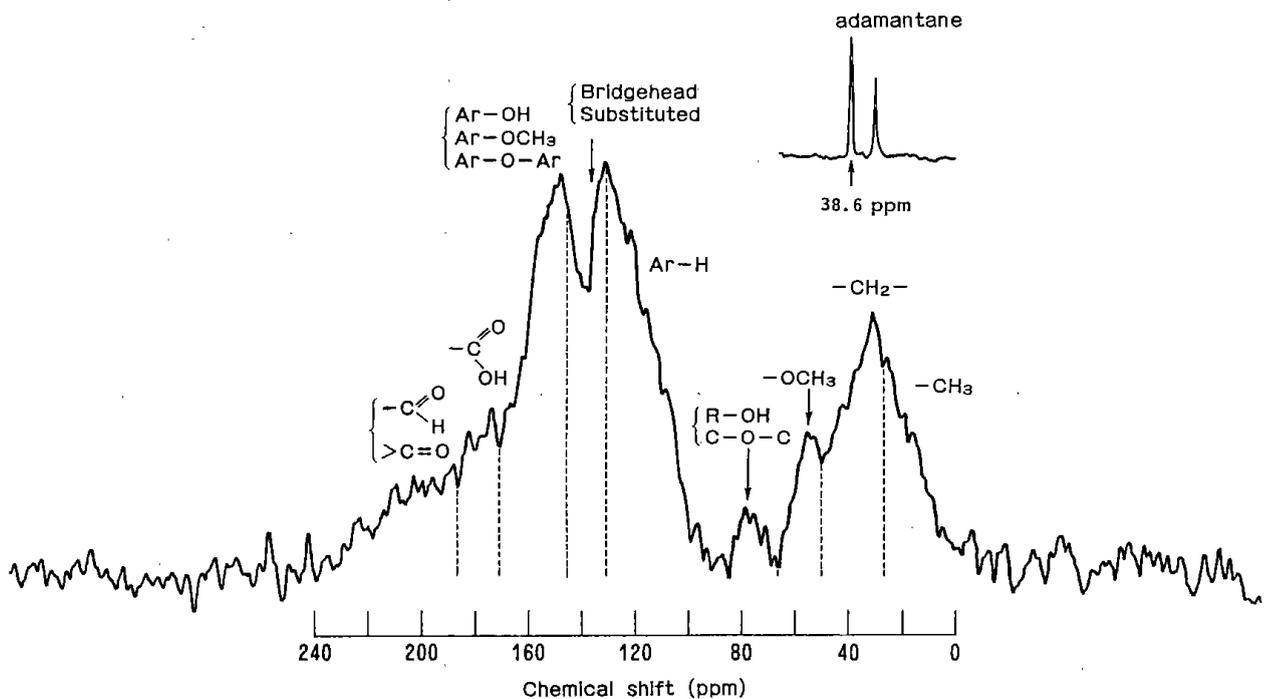


Fig. 1 Assignments of various types of carbon atoms in Yallourn coal

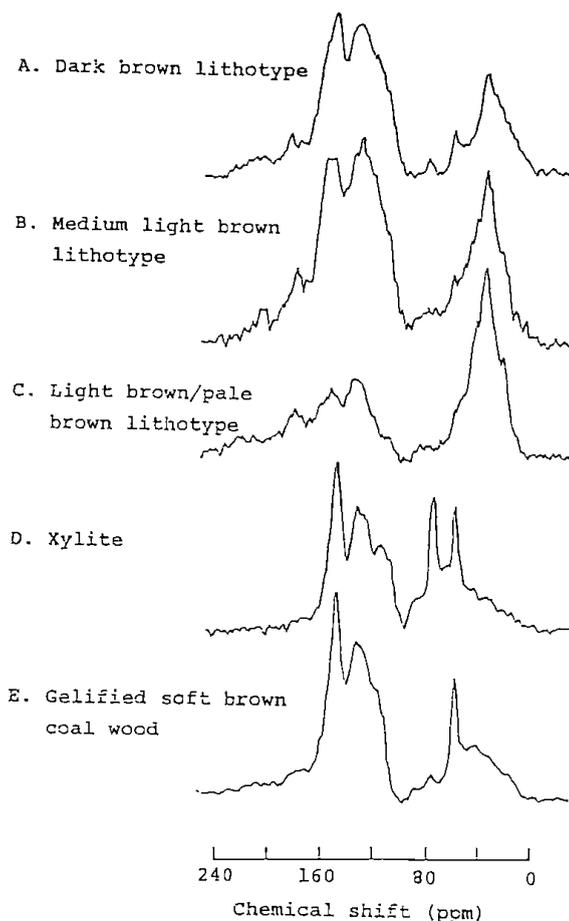


Fig. 2 CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of various types of lithotypes from Yallourn brown coal

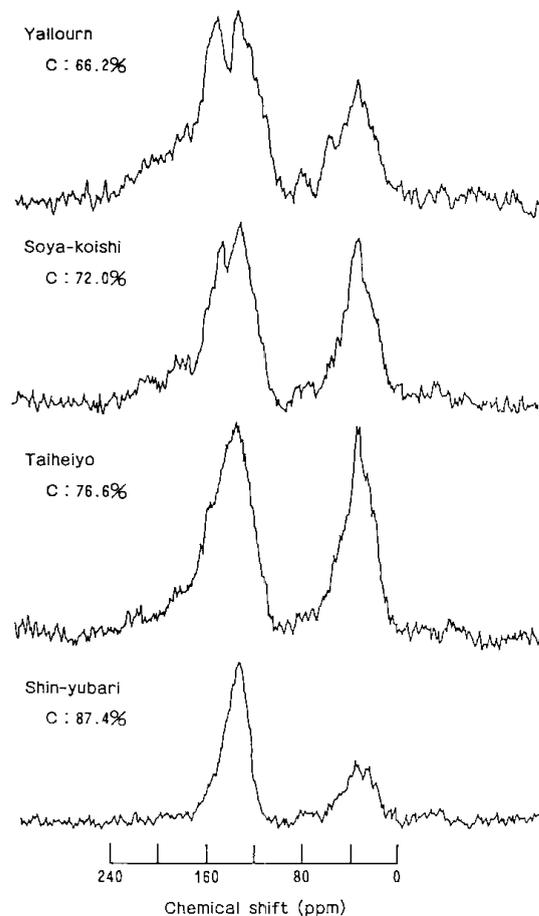


Fig. 3 CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of sample coals

はC=O基炭素に帰属される。一方脂肪族炭素は、 $\text{CH}_3$ 基炭素(0~25 ppm)、 $\text{CH}_2$ 基炭素(25~51 ppm)、 $\text{OCH}_3$ 基炭素(51~67 ppm)そしてアルコール型OH基あるいは脂肪族エーテル酸素の隣接炭素(67~93 ppm)の4グループに分割できる。後者の2炭素グループは、液化油のスペクトルでは観測されないシグナルである。以上の結果、本研究ではFig. 1に示すように石炭のスペクトルを9炭素グループに分割し、それらの化学シフト範囲をTable 2に示した。

### 3.2 石炭の炭素分布と酸素分布

Fig. 3に、代表的な試料炭のCP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示した。ヤルーン炭や宗谷小石炭のような低石炭化度炭のスペクトルでは、148 ppmより低磁場側領域と51~93 ppmの脂肪族炭素領域のシグナル強度が、他の高石炭化度炭に比べて大きくなっているのが特徴的である。これは、低石炭化度炭がフェノール性OH基、 $\text{OCH}_3$ 基、

Table 2 Chemical shift ranges of carbon atoms in coal

Carbon type	Chemical shift range (ppm)
Aliphatic	
end- $\text{CH}_3$ in alkyl chain } $\alpha$ - $\text{CH}_3$	0 - 25
$\text{CH}_2$ group } $\text{CH}_2$ bridge }	
$\text{OCH}_3$ group	25 - 51
C-O-C } R-OH }	51 - 67
Aromatic	
Ar-H	93 - 129
bridgehead }	
substituted }	129 - 148
Ar-OH }	
Ar-O- $\text{CH}_3$ }	
Ar-O-Ar }	148 - 171
COOH group	
CHO group	171 - 187
C=O	187 - 235

Table 3 Distribution of carbon atoms in coal

Coal	Distribution (%)				
	Polar <sup>a</sup>	Aroma.	CH <sub>2</sub>	$\alpha$ -CH <sub>3</sub>	$\beta$ -CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>
Yallourn	22	57	12	5	4
Soya-koishi	19	51	18	7	5
Taiheiyo	13	54	21	8	4
Horonai	5	61	22	8	4
Akabira	6	66	15	7	5
Shin-yubari	6	71	12	6	5

<sup>a</sup> Sum of carbonyl, carboxyl, methoxy and aliphatic ether groups

<sup>b</sup> Methyl group is subdivided into  $\alpha$  and  $\beta$  types at 17 ppm

COOH 基, C=O 基, エーテル結合などの含酸素官能基に富んでいることを示している。

Table 3 に, 前節で定めた帰属に基づいてスペクトルから求めた各種石炭の炭素分布を示した。官能基は, 石炭化度が高くなると急激に減少した。芳香族炭素は, 宗谷小石炭で最も少なく, 石炭化度が高くなると増大した。ヤルーン炭は, 使用された試料炭の中では石炭化度が最も低いにもかかわらず比較的多くの芳香族炭素量を有していた。これは, おそらくブリケット製造時の加熱処理によって, ナフテン環構造からの脱水素反応が起き, その結果芳香族炭素量が増加したためと考えられる。一方脂肪族炭素については, CH<sub>3</sub> 基炭素がいずれの石炭においても 9~12% でほぼ一定量であるのに対し, CH<sub>2</sub> 基炭素は太平洋炭や幌内炭の亜瀝青

炭で最も多くなっており, この CH<sub>2</sub> 基炭素量の挙動は石炭の原子比 H/C のそれとも良く対応していた。

石炭の CP/MAS <sup>13</sup>C NMR スペクトルは, Fig.1 に示されるように含酸素炭素の分布についても情報を与えている。従って, この含酸素炭素の分布から, 石炭に含まれる各種官能基の酸素量の算出が基本的に可能であることが分かるが, スペクトルから直接求めるには次の 2 点が問題となる。第一の問題は, CP 法では一般に第 4 級芳香族炭素は他の炭素に比べて交差分極が不十分であるために過少に評価される可能性があり, その結果含酸素炭素量は過大に見積られる点と, 第 2 の問題は, フェノール性 OH 基と芳香族エーテル酸素に結合した芳香族炭素は互いに重複し個別に定量できない

Table 4 Calculation of oxygen atom distribution from CP/MAS <sup>13</sup>C n.m.r. spectrum of Soya-koishi coal

	-CHO =CO (187-235 ppm)	-COOH (171-187 ppm)	C <sub>Ar-O</sub>			C-O-C (67-93 ppm)
			Ar-OH (148-171 ppm)	Ar-O-Ar	-OCH <sub>3</sub>	
No. of oxygenated carbon atom per 100C	5.1	4.3	( y 21 2x )		3.5 )	2.2
No. of oxygen atom per 100C	5.1	8.6	( y <sup>a</sup> (y=14.1)	x <sup>a</sup> (x=1.7)	3.5	1.1
Oxygen distribution (%)	15.0	25.2	41.3	5.0	10.3	3.2
No. of oxygen atom per 100C	3.3	5.5	9.1	1.1	2.3	0.7

<sup>a</sup> X is the number of oxygen atom in aromatic ether and y is the number of oxygen atom in OH group.

The values of x and y are calculated from the following two simultaneous equations:

$$\begin{cases} \text{Carbon balance} & 2x + y + 3.5 = 21.0 \\ \text{Oxygen balance} & y / (x + y + 5.1 + 8.6 + 3.5 + 1.1) = \frac{O_{OH}/C^b}{O_{total}/C^c} = 0.414 \end{cases}$$

$$\therefore x = 1.7 \quad y = 14.1$$

<sup>b</sup> O<sub>OH</sub>/C is the atomic ratio of oxygen in OH to carbon in coal obtained by the acetylation method.

<sup>c</sup> O<sub>total</sub>/C is the atomic ratio O/C of coal obtained by ultimate analysis.

Table 5 Oxygen distribution of coal<sup>a</sup>

Coal	O/C × 100 (%)					
	-CHO =CO	-COOH	Ar-OH	Ar-O-Ar	-OCH <sub>3</sub>	C-O-C
Yallourn	7.9	7.7(7.2) <sup>b</sup>	9.7	2.9	4.0	0.8
Soya-koishi	3.3	5.5(5.6)	9.1	1.1	2.3	0.7
Taiheiyo	1.9	3.2(2.0)	7.0	1.2	1.6	0.5
Horonai	0	1.7(0.7)	5.6	0.2	2.3	0.2
Akabira	0	1.2(0.4)	4.7	0.55	1.1	0.1
Shin-yubari	0	0(0)	2.5	0.66	0.7	0

<sup>a</sup> Values obtained by assuming that alcohols are not present in coal.

<sup>b</sup> Values obtained by barium acetate method.

い点である。従って本研究では、スペクトルから求めた含酸素炭素の分布、アセチル化法<sup>21)</sup>によって定量したOH基量そして原子比O/C値の各データを用い、Table 4に示す算出法に基づいて各種タイプの酸素量を求めた。結果をTable 5に示す。同時に酢酸バリウム法<sup>22)</sup>で定量したCOOH基量を括弧の中に示し、NMR法の信頼性を確かめた。比較の結果、低石炭化度炭では両者の値は比較的良く一致しているが、高石炭化度炭では若干の差が見られた。しかし全体としては、NMR法による各種官能基の酸素量の算出は有効な方法であることがわかる。特に、従来化学分析法では直接定量のできなかつたエーテル酸素量の算出が可能になることは、石炭の解重合反応におけるエーテル結合の役割を明らかにする上で非常に有意義である。Table 5の結果から、いずれの石炭もフェノール性OH基が最も多く、全酸素量に対するその比率は石炭化度の増大とともに増加した。

COOH基とC=O基は特に低石炭化度炭で多いが、石炭化度が高くなると急激に減少しており、これらの官能基が石炭化過程で容易に除去されることを示唆している。更に注目すべきことは、エーテル酸素量がこれまでの報告値<sup>23)</sup>よりもかなり小さく、しかも脂肪族エーテルよりも芳香族エーテルが多いことであった。

### 3.3 石炭の構造特性

石炭の構造特性を表わす方法として、構造指数の利用が有効である。本研究では、CP/MAS <sup>13</sup>C NMR スペクトルデータに基づいて最も基本的な三つの構造指数 ( $f_a$ ,  $f'_a$ ,  $H_{aru}/C_{ar}$ ) を導いた。 $f_a$  は芳香族炭素分率を、 $f'_a$  は官能基を除いた炭素骨格構造自身の芳香族炭素分率を、そして  $H_{aru}/C_{ar}$  は構造単位の平均芳香族環数を示す指数であり、これらは次式によって導かれる。

$$f_a = C_{ar}/\text{total carbon} \dots\dots\dots (1)$$

$$f'_a = C_{ar}/(C_{ar} + C_{CH_2} + C_{CH_3}) \dots\dots\dots (2)$$

$$H_{aru}/C_{ar} = \frac{(H/C - 7/4 \times C_{CH_2}/C - 2 \times C_{CH_3}/C - 1/2 \times O_{COOH}/C - O_{OH}/C - 3 \times O_{OCH_3}/C)}{C_{ar}/C} + \frac{O_{C=O}/C + 1/2 \times O_{COOH}/C + 2 \times O_{Ar-O-Ar}/C + O_{OCH_3}/C + O_{OH}/C}{C_{ar}/C} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $C_{ar}$  は芳香族炭素の量を示す。石炭中に含まれる官能基の量は炭種によって大きく異なり、更にこれらの大半は液化反応の初期段階で容易に除去されることが明らかになっている。従って、石炭中の官能基量に影響されない  $f'_a$  は、反応の進行に伴う炭素骨格構造の変化を追跡したり、石炭間の炭素骨格構造の比較に有効である。

一方  $H_{aru}/C_{ar}$  は、既に Retcofsky ら<sup>16)</sup> が石炭の原子比 H/C と CP NMR スペクトルから求めた  $f_a$  値に基づいて算出を試みているが、本研究では前節で求めたより詳細な炭素と酸素分布そして原子比 H/C に基づいて算出した。なお、算出においては、次の三つの仮定が用いられた。1) 石炭中のアルキル側鎖の大部分は、 $CH_3$  基と  $C_2H_5$  基で構成さ

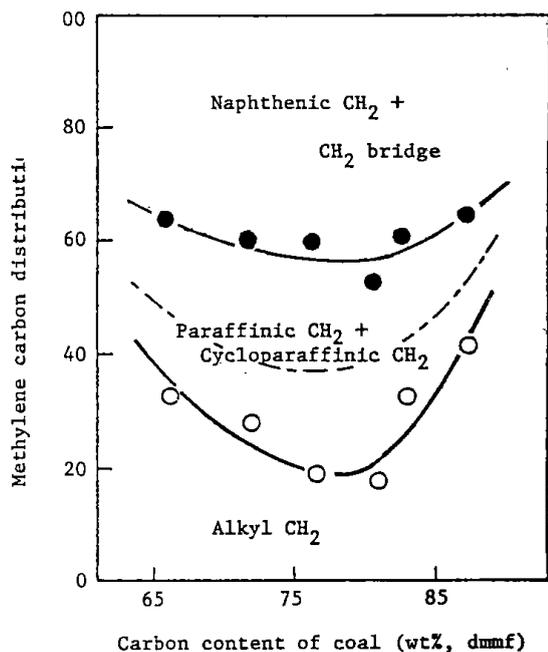


Fig. 4 Methylene carbon distribution of coal

れている。2) 石炭中の  $\text{CH}_2$  基の50%は、 $\text{CH}_2$  架橋とナフテン環の  $\text{CH}_2$  基に帰属される。3) 全ての官能基は、直接芳香族環に結合している。第1の仮定は、石炭の溶剤抽出物<sup>24)</sup>や温和な反応条件下で得られた反応生成物<sup>25)</sup>の側鎖の平均長さが約2であることから妥当である。第2の仮定は、Fig. 4 が示す各種石炭中の  $\text{CH}_2$  基炭素分布の結果によって支持される。図中の Alkyl  $\text{CH}_2$ 、すなわち  $\text{C}_2\text{H}_5$  基側鎖の  $\text{CH}_2$  基炭素は Table 3 の  $\beta\text{-CH}_3$  基炭素量より求まる。Paraffinic  $\text{CH}_2$  + Cycloparaffinic  $\text{CH}_2$ 、すなわち飽和炭化水素の  $\text{CH}_2$  基炭素量は、液化反応によって得られる飽和炭化水素留分の収率から算出された。液化生成物からの飽和炭化水素留分の分別は、 $\mu\text{-Bondapak NH}_2$  カラムを装着したウォーターズシステム500 A 型大量分取専用高速液体クロマトグラフ (Waters Associates Inc.) によって行われた。Fig. 4 の Alkyl  $\text{CH}_2$  から実線までの間の飽和炭化水素の  $\text{CH}_2$  基炭素量は、赤泥触媒 (石炭重量比 5 wt%) を添加した石炭ペースト (石炭/アントラセン油=4/6) を、0.1 t/d 連続液化装置を用いて反応温度  $450^\circ\text{C}$ 、滞留時間 45 分、水素反応圧 29.4 MPa の条件下で液化反応を行った時得られた飽和炭化水素留分の収率から求めた値である。この条件下では、いずれの石炭も 85~97 wt% (無水無灰基準) の転化率 (ベンゼン可溶分) を示しているの、石炭中の飽和炭化水素留

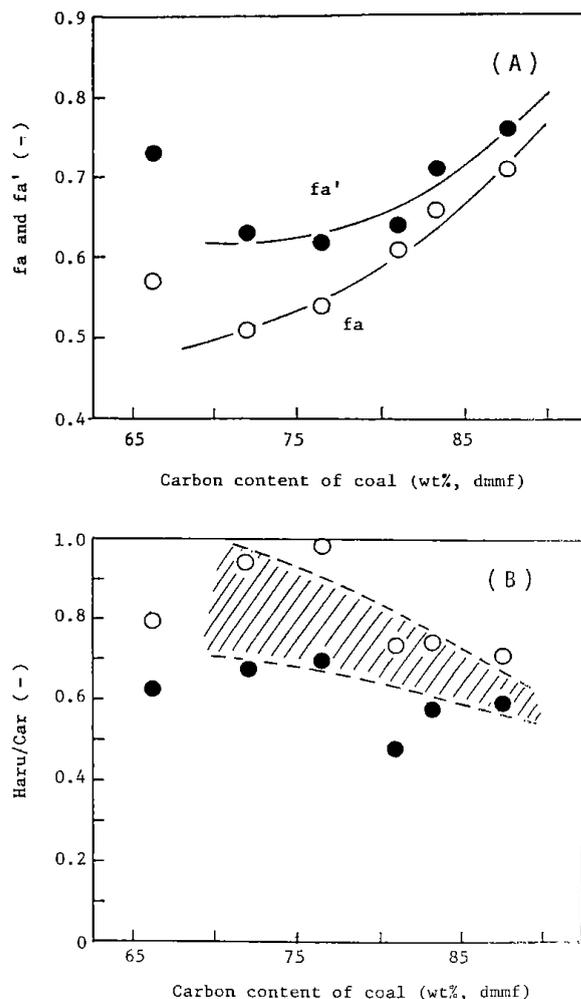


Fig. 5 Plots of structural parameters against carbon content of coal

分の大半は溶出していると推定される。<sup>26)</sup> しかし同時に、石炭中の一部芳香族環の水素化反応によるシクロパラフィンの生成が考えられるので、この条件下で得られた飽和炭化水素留分の収率から算出したその  $\text{CH}_2$  基炭素量は過大に評価されている可能性がある。そこで、反応温度を  $400^\circ\text{C}$  まで下げると、飽和炭化水素の  $\text{CH}_2$  基炭素量は破線まで減少するが、この条件下では逆に石炭中の飽和炭化水素留分は完全に溶出しないために過少に評価されている可能性がある。結論として、Fig. 4 が示すように、石炭中の Alkyl  $\text{CH}_2$  基炭素と飽和炭化水素の  $\text{CH}_2$  基炭素の合計は、いずれの石炭においても全  $\text{CH}_2$  基炭素量の約50%であり、残りの  $\text{CH}_2$  基は  $\text{CH}_2$  架橋を含むナフテン環の  $\text{CH}_2$  基に帰属されることが分かる。

Fig. 5 に、(1)~(3)式によって求めた各種石炭の構造指数  $f_a$ 、 $f_a'$ 、 $H_{\text{aru}}/C_{\text{ar}}$  とその炭素含量とのプロットを示した。その結果、Fig. 5 (A) から  $f_a$ 、 $f_a'$

は共に石炭化度の増大に伴って増加することが示された。 $f_a$  値から、宗谷小石炭のような低石炭化度炭でも、官能基を除いた炭素骨格構造の芳香族性はかなり高いことが分かる。 $f_a$  と  $f'_a$  の差は、酸素含量の多い低石炭化度炭で大きかった。ヤルーン炭は、北海道炭とは異なる挙動を示しているが、これは前述したようにブリケット製造時の構造変化によると推定される。以上の結果、石炭の芳香族性は石炭化度の増大とともに発達していることが明らかになった。

一方、Fig. 5 (B) の  $H_{ar}/C_{ar}$  値は、芳香族環に対し  $\alpha$  位のナフテン  $CH_2$  基のタイプによって大きく異なる。上側の破線は、 $\alpha$  位フテン  $CH_2$  基が 9.10-ジヒドロフェナントレンあるいは 9.10-ジヒドロアントラセンタイプで存在すると仮定した時の値であり、下側の破線はテトラリントタイプで存在し

ている時の値である。実際には、両タイプのナフテン  $CH_2$  基の存在が考えられるので、両者の差はもっと小さくなることが予想される。いずれにしても  $H_{ar}/C_{ar}$  値は石炭化度が增大するにつれて減少する傾向を示しており、これは構造単位の平均芳香族環数が増加することを表わしている。指数の値から、平均芳香族環数は低石炭化度炭で 1 ~ 3 環、高石炭化度炭で 3 ~ 5 環程度であることが明らかになった。

結論として、CP/MAS  $^{13}C$  NMR 法は第 4 級芳香族炭素の量を若干過少に見積る可能性があるが、この点にあらかじめ注意を払うならば、本法は石炭等の固体試料の分析においてすぐれた構造的知見をもたらすことができるので、今後ますます石炭研究において重要な役割をはたすであろう。

#### 参考文献

- 1) van Krevelen, D.W. and Schuyer, J. 'Coal Science', Amsterdam, 1957, p.175
- 2) Hill, G.R. and Lyon, L.B. Ind. Eng. Chem. 54, 36 (1962)
- 3) Dryden, I.G.C. J. Inst. Fuel 30, 193 (1957)
- 4) Wiser, W.H. 'Scientific Problems of Coal Utilization', Technical Information Center, U.S. Department of Energy, 1978, p.219
- 5) Takegami, Y., Kajiyama, S. and Yokokawa, C. Fuel 42, 291 (1963)
- 6) Maekawa, Y., Shimokawa, K., Ishii, T. and Takeya, G. J. Fuel Soc. Jpn. 46, 927 (1967)
- 7) Takeya, G., Itoh, M., Suzuki, A. and Yokoyama, S. J. Fuel Soc. Jpn. 43, 837 (1964)
- 8) Yokoyama, S., Itoh, M. and Takeya, G. J. Fuel Soc. Jpn. 54, 340 (1975)
- 9) Maekawa, Y., Ueda, S., Hasegawa, Y., Yokoyama, S., Hiroki, E. and Yoshida, Y. J. Fuel Soc. Jpn. 49, 908 (1970)
- 10) Yoshida, R., Maekawa, Y., Ishii, T. and Takeya, G. Fuel 55, 341 (1976)
- 11) Iwata, K., Itoh, H., Ouchi, K. and Yoshida, T. Fuel Process. Tech. 3, 221 (1980)
- 12) Makabe, M. and Ouchi, K. Fuel 58, 43 (1979)
- 13) Pines, A., Gibby, M.G. and Waugh, J.S. J. Chem. Phys. 59, 569 (1973)
- 14) Bartuska, V.J., Maciel, G.E., Schaefer, J. and Stejskal, E.O. Fuel 56, 354 (1977)
- 15) VanderHart, D.L. and Retcofsky, H.L. Fuel 55, 202 (1976)
- 16) Retcofsky, H.L. and VanderHart, D.L. Fuel 57, 421 (1978)
- 17) Maciel, G.E., Bartuska, V.J. and Miknis, F.P. Fuel 58, 391 (1979)
- 18) Schaefer, J., Stejskal, E.O. and Buchdahl, R. Macromolecules 10, 384 (1977)
- 19) Maciel, G.E., Bartuska, V.J. and Miknis, F.P. Fuel 57, 505 (1978)
- 20) Yoshida, T., Maekawa, Y. and Fujito, T. Anal. Chem. 55, 388 (1982)
- 21) Hasegawa, Y., Tokuhashi, K. and Maekawa, Y. 'Proceedings of the 17th conference on coal science', Tokyo, 1980, P.15
- 22) Bhaumik, J.N., Mukherjee, P.N. and Lahiri, A. Fuel 38, 211 (1959)
- 23) Takeya, G., Itoh, M., Makino, K. and Yokoyama, S. 'The Hokkaido University Technology Reports', 35, 113 (1964)
- 24) Iwata, K., Itoh, H. and Ouchi, K. Fuel Process. Tech. 3, 25 (1980)
- 25) Yokoyama, S., Uchino, H., Katoh, T., Sanada, Y. and Yoshida, T. J. Fuel Soc. Jpn. 58, 837 (1979)
- 26) Inoue, K., Yokoyama, S. and Sanada, Y. Fuel 61, 245 (1982)

# $^{13}\text{C}$ -NMR による石炭液化油の構造解析\*1

吉田 忠, 前河涌典, 内野洋之\*2, 横山 晋\*2

従来の  $^1\text{H}$ -NMR 法にかわって  $^{13}\text{C}$ -NMR による石炭液化油の構造解析法を検討する目的で、標準試薬の化学シフトデータと液化油の液体クロマトグラフィー分別物のスペクトルから各タイプの炭素の帰属を行った。

芳香族炭素は水素化芳香族炭素 (Protonated), 内部炭素 (Bridgehead), 置換炭素 (Substituted) の 3 グループに分割でき、これら炭素の化学シフト範囲はそれぞれ(115.0)~129.2 ppm, 129.2 ~ 132.5 ppm, 132.5~149.2 ppm であった。これら炭素の面積強度比から、Brown-Ladner 法の概念に基づいて各構造指数 ( $f_a$ ,  $H_{au}/C_a$ ,  $\sigma$ ) の新たな算出法を導いた。この方法は、仮定を必要としないので得られる各構造指数値は Brown-Ladner 法よりも正確であり、更に芳香族部分の骨格構造についてより詳しい構造的知見を与えた。また  $\alpha$  位脂肪族炭素の帰属、定量が可能となり、その結果、液化油の芳香族部分の骨格構造のみならずアルキル側鎖やナフテン環などに関する知見も得られ、液化油分子の平均化学構造をより詳細に推察できるようになった。

## 1. 緒 言

石炭液化油は、その大部分が複雑な芳香族炭化水素からなる多成分系混合物であり、その化学構造の解析には構成炭素や水素の結合形態に関して知見を与える核磁気共鳴法が広く用いられている。

石油系および石炭系重質油の  $^1\text{H}$ -NMR による構造解析法は Williams<sup>1)</sup>, Brown<sup>ら</sup><sup>2)</sup> によって報告され、その後 Bartle<sup>ら</sup><sup>3)</sup> によって各種結合形態の水素の化学シフト範囲が定められた。Brown-Ladner 法は水素を三つのグループに、すなわち芳香族水素 ( $H_a$ ), 芳香族環に対し  $\alpha$  位の炭素と結合した脂肪族水素 ( $H_\alpha$ ), それ以外の脂肪族水素 ( $H_o$ ) に分割し、これらの面積強度比と元素分析値を用いて、石炭系重質油の“構造単位”に関する各種構造指数 ( $f_a$ ,  $H_{au}/C_a$ ,  $\sigma$ ) を算出する方法である。その後武谷<sup>ら</sup><sup>4)</sup> は、これらの構造指数に脂肪族側鎖の平均長さを示す指数  $H_o/H_\alpha$  を新たに加え、前河<sup>ら</sup><sup>5)</sup> は  $\alpha$ - $\text{CH}_3$ ,  $\beta$ - $\text{CH}_3$ , 末端メチル基のように炭素と水素の結合比が明らかな化学シフト範囲についてはその結合比を導入して Brown-Ladner 法の一部を修正した。この方法は、今日まで石炭

液化油などの構造解析に対してもっとも広く用いられてきているものであるが、各種結合形態の水素量から炭素量に変換するさい脂肪族炭素と水素の結合比について仮定を要し、それゆえに算出される各構造指数値に多少の誤差が含まれることは避け難い。

これに対して  $^{13}\text{C}$ -NMR 法は、炭化水素の炭素骨格について直接情報を与えるところから、 $^1\text{H}$ -NMR 法における欠点を補う解析法として早くから注目されてきた。しかし、 $^{13}\text{C}$  核の天然存在比が 1.1% と低く、しかもその磁気回転比が  $^1\text{H}$  核の約 1/4 にすぎないことから、 $^{13}\text{C}$  核の検出感度は  $^1\text{H}$  核にくらべ約 1/6000 となり、石炭液化油のような複雑な天然化合物の測定はきわめて困難であった。その後プロトン連続照射によるプロトンデカップリング法の開発およびパルスフーリエ変換によるスペクトルの積算が可能になってから、天然化合物でも S/N 比のよいスペクトルが得られるようになった。

スペクトルの定量性については多数の研究<sup>6-9)</sup>

\*1 日本化学会誌, 1980, (6), 908

\*2 北海道大学工学部附属石炭系資源実験施設

があるが、定量性に関係する因子として、1) 核 Overhauser 効果 (NOE) と 2)  $^{13}\text{C}$  核のスピン格子緩和時間 ( $T_1$ ) がある。核 Overhauser 効果とは、プロトン連続照射によってシグナル強度が増大する現象であり、炭素の結合形態によってその効果の程度は異なり、その結果、 $^{13}\text{C}$  核数とシグナル強度との相関性が失われてしまう。近年になってこの核 Overhauser 効果は、ディカップリング用プロトン照射を  $\text{H}_1$  パルスの照射時から FID (自由誘導減衰) 信号が検出されている間だけ行うことによって抑制することができるようになり、核 Overhauser 効果のほとんど現われない定量的なスペクトルが得られるようになった。

一方、 $^{13}\text{C}$  核のスピン格子緩和時間は、 $^1\text{H}$  核にくらべ一般にいちじるしく長く数～数十秒の長さである。スペクトル測定の際、 $\text{H}_1$  パルスの照射によって励起されたスピンの緩和には通常  $5T_1$  以上の時間が必要といわれており、これ以下のパルスくり返し時間で積算を行うと、シグナルが飽和し定量性が失われてしまう。幸い石炭液化油には  $\sim 10^{18-19}$  スピン/g の濃度の遊離基が含まれており<sup>10)</sup>、そのため石炭液化油の各炭素のスピン格子緩和時間は純物質のそれにくらべいちじるしく短く、1秒前後～十数秒の長さである<sup>10)</sup>。従って、十分に長いパルスくり返し時間をとることによって、定量的なスペクトルが得られる。こうして今日、 $^{13}\text{C}$ -NMR は石炭液化油のような複雑な混合物に対しても十分に信頼のできる定量的なスペクトルを与えることができ、構造研究にとって欠かせない分析手段の一つになっている。

石炭液化油、石油重質油の構造研究として、Friedel ら<sup>12)</sup>、Knight<sup>13)</sup>、Clutter ら<sup>14)</sup> の先駆的研究があり、最近では Pugmire ら<sup>15)</sup>、Seshadri ら<sup>9)</sup>、Bartle ら<sup>16)</sup> の研究があるが、そのスペクトルの複雑さのためあって、Brown-Ladner 法にかわる解析法として  $^{13}\text{C}$ -NMR による石炭液化油に対する有効な構造解析法は、いまだ確立されていないのが現状である。

$^1\text{H}$ -NMR は、脂肪族水素の結合形態について比較的詳しい構造的知見を与えるのに対し、 $^{13}\text{C}$ -NMR は芳香族炭素の結合形態について詳細な情報を与える。芳香族炭素は、水素化芳香族炭素、内部炭素、置換炭素の3種類で構成されているが、幸い  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおいても芳香族部分は上記の3グループにおおむね分けられることが、

標準試薬の化学シフトデータ<sup>17-20)</sup>から明らかとなった。従って、これら3グループの化学シフト範囲を正確に決めることができるならば、各グループの面積強度比から、Brown-Ladner 法概念に基づいて石炭液化油の構造単位に関する各構造指数を求めることが可能になる。

著者らは、すでに石炭液化油 (ヘキサン抽出物) の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを用いて、標準試薬の化学シフトデータから芳香族炭素を9グループに分割した<sup>7)</sup>。しかし、石炭液化油中に含まれる各成分は、入手できる標準試薬にくらべより複雑で大きな分子構造と推定されるため、標準試薬の化学シフトデータのみによる帰属には一定の限界が予想される。従って、この問題を実際的に解決する方法として、石炭液化油自身の構造特性をもつ液化油分別物を用い、その特徴的なスペクトルから芳香族炭素を水素化芳香族炭素、内部炭素、置換炭素の各グループに分割する方法が有効であると考えられる。

本報では、標準試薬の化学シフトデータと液体クロマトグラフィー (LC) によって分別した液化油の芳香族環別分別物のスペクトルから、芳香族炭素の各グループの化学シフト範囲を定め、これらの面積強度比から構造単位に関する各構造指数値を算出した。また、Brown-Ladner 法により求めた値とも比較、検討した。更に芳香族環に対し  $\alpha$  位の脂肪族炭素の帰属、定量法についても検討を加え、各 LC 分別物の  $\alpha$  位脂肪族炭素の分布を求めた。

## 2. 実 験

### 2.1 石炭液化油の調製

内容積 300 ml の電磁回転かきませ式オートクレーブを用いて、赤平炭 (C : 83.0, H : 6.1, O : 8.6daf%) 30g を Adkins 触媒 3g とともに水素初圧 100kg/cm<sup>2</sup>、反応温度 400°C、反応時間 1 時間で水素化分解反応を行った。反応生成物は、ヘキサンで Soxhlet 抽出を行い液化油を得た。

### 2.2 液体クロマトグラフィーによる液化油の分別

USBM-API60 法<sup>21)</sup> のシリカーアルミナ二層充てん液体クロマトグラフィーを一部修正して<sup>22)</sup>、石炭液化油を飽和炭化水素 (Fr-P)、単環芳香族 (Fr-M)、二環芳香族 (Fr-D)、三環・四環芳香族

(Fr-T) および多環芳香族-極性化合物 (Fr-PP) に分別した。

### 2.3 $^{13}\text{C}$ -、 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの測定

$^{13}\text{C}$ -NMR については、試料約 200 mg をクロロホルム-*d* 2 ml に、 $^1\text{H}$ -NMR については、試料約 20 mg をクロロホルム-*d* 0.3 ml にそれぞれ溶かして測定用試料とした。いずれも内部標準物質としてテトラメチルシランを用いた。 $^{13}\text{C}$ -NMR の測定には、日本電子社製 JNM-FX 60 型 FT-NMR 装置を用い、共鳴周波数 15 MHz、観測スペクトル幅 4000 Hz、データポイント数 4096 の条件で測定を行った。パルス繰り返し時間は、各 LC 分別物のスピン格子緩和時間の実測値<sup>11)</sup>に基づいて 12~20 秒を用い、パルスの積算回数は試料濃度によって 2500~10000 回であった。 $^1\text{H}$ -NMR の測定には、日立社製 H-60 型 NMR 装置を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 芳香族炭素の帰属

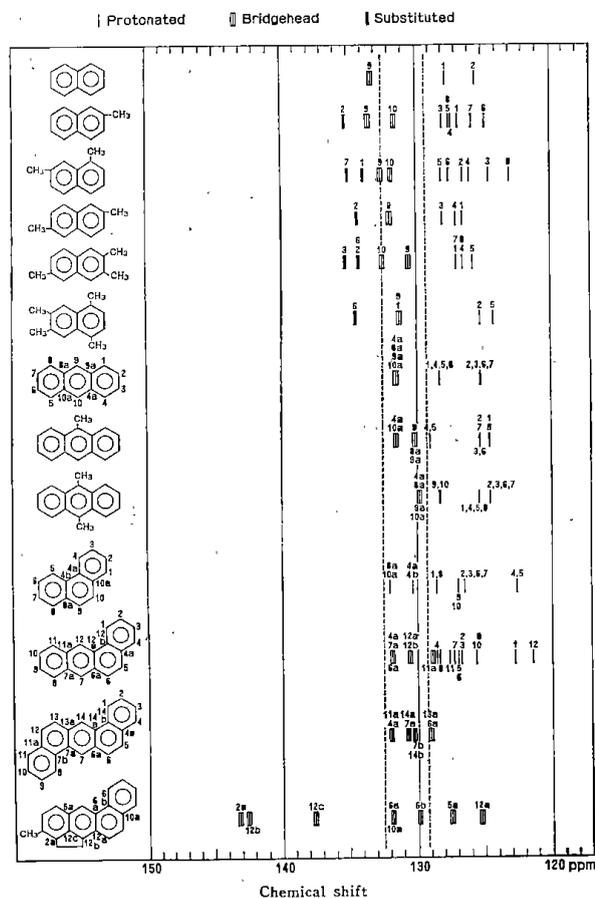


Fig.1  $^{13}\text{C}$  Chemical shift data of aromatic model compounds<sup>19)20)</sup>

Figs.1,2 に標準試薬の芳香族炭素の化学シフトを示した。これらの化学シフトデータから、一般に芳香族炭素は高磁場側から水素化芳香族炭素、内部炭素、置換炭素の順序で現われ、約 129 ppm を境にして高磁場側に水素化芳香族炭素、低磁場側に内部炭素、置換炭素の第四級炭素が現われることが分かる。このように、標準試薬の化学シフトデータからでも石炭液化油のスペクトルのおおよその帰属が可能であるが、上記の各グループの面積強度比から構造指数値を求めようとする場合、これらグループの正確な化学シフト範囲の設定がきわめて重要となる。本報では、標準試薬の化学シフトデータをもとにしながら、LC 分別分のものでその特徴的なスペクトルからこれらグループの正確な化学シフト範囲を求めた。

Fig.3 に、各 LC 分別物 (Fr-M, -D, -T, -PP) のゲートドデカップリング法によるスペクトルを示した。Fr-D, T のスペクトルから、水素化芳香族炭素と内部炭素は 129.2 ppm で明らかに分離していることが分かる。Fr-M は 130.2 ppm で分離しているが、この低磁場シフトは多数のアルキル側鎖との立体的な相互作用によるものと推定され

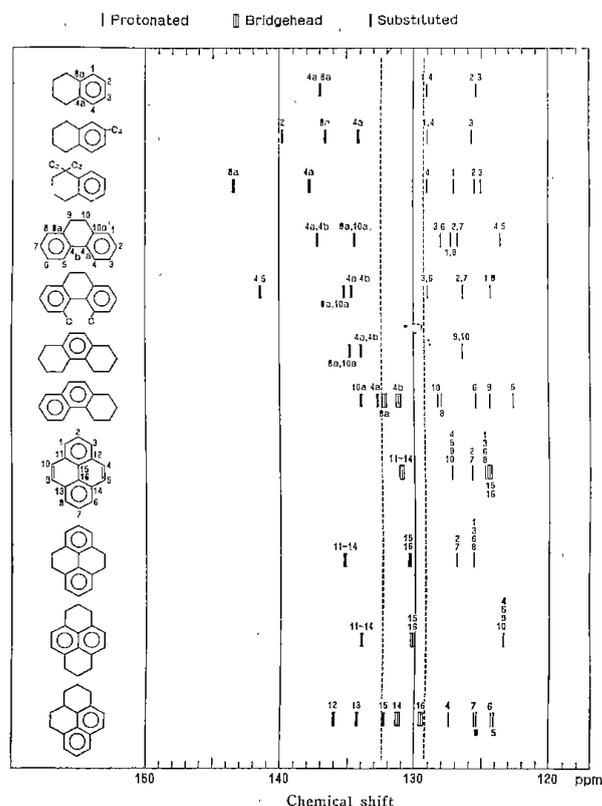


Fig.2  $^{13}\text{C}$  Chemical shift data of hydroaromatic model compounds<sup>18)</sup>

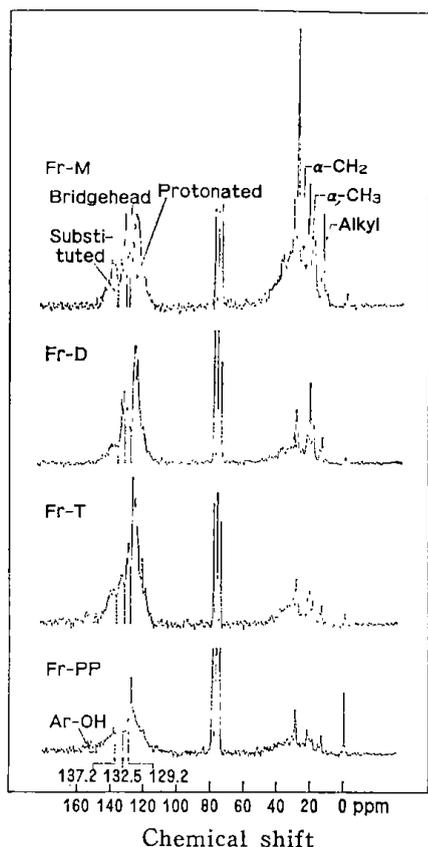


Fig.3  $^{13}\text{C}$ -NMR decoupling spectra of ring-type fractions of coal-derived oil

る。一方、内部炭素と置換炭素の分離もまたFr-D, Tのスペクトルで顕著に示されており、その境界は132.5ppmであった。

以上の結果、水素化芳香族炭素の化学シフト範囲は(115.0)~129.2ppm, 内部炭素は129.2~132.5ppm, 置換炭素は132.5~149.2ppmとなった。水素化芳香族炭素の高磁場側の化学シフト値は、フェノール性OH基や窒素のようなヘテロ原子の存在により更に高磁場側にシフトすることがある。上記の各炭素の化学シフト範囲は、Fig.1およびFig.2の標準試薬の化学シフトデータともよく一致した。Fig.3のFr-Mのスペクトルで見られる内部炭素は、Fr-Mに混入した少量の二環芳香族によるものと推定される。

内部炭素の帰属については、そのいくつかは、特にFig.1のナフタリンとそのメチル誘導体においてときどき見られるように、132.5ppmより低磁場側にシフトすることがある。しかし、Fig.2の1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレンのようにナフテン環を有すると、低磁場シフトした内部炭素はふたたび129.2~132.5ppmの化学シフト範囲に現われることが多い。著者らは、電界電離型(FI)質

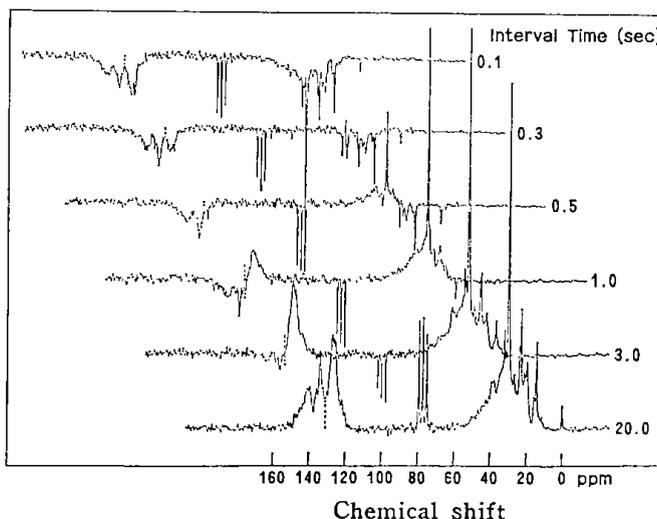


Fig.4 Partially relaxed Fourier transform spectra of Fr-M

量スペクトルからFr-Dのグループタイプ分析<sup>23)</sup>を行った結果、Fr-DはZ=-14, -16, -18, -20にそれぞれ帰属されるナフテノナフタレンに富んでいることを認めている。従ってFr-Dの内部炭素の大部分は、129.2~132.5ppmの化学シフト範囲に含まれていると考えられる。

置換炭素については、Fig.3のFr-M, D, Tの各スペクトルにおいて顕著に示されるように、137.2ppmで更に2グループに細分割できることが分かる。置換炭素の化学シフトは、結合している $\alpha$ 位脂肪族炭素の結合形態に依存するが、標準試薬の化学シフトデータから132.5~137.2ppmの置換炭素は、 $\alpha$ -CH<sub>3</sub>基やテトラリンのようなナフテン環の $\alpha$ -CH<sub>2</sub>基に結合している置換炭素に帰属され、一方137.2~149.2ppmのそれは、メチル基以外のアルキル側鎖や芳香族環をつなぐメチレン橋あるいは直接結合によって生じる置換炭素に帰属される。この帰属は、後で述べる $\alpha$ 位脂肪族炭素の帰属のさいに重要な役割を果たす。なお、フェノール性OH基を含むFr-T, PPのスペクトルでは、OH基に結合した置換炭素のシグナルは149.2~158ppmの化学シフト範囲に認められる。

以上、標準試薬の化学シフトデータとLC分別物のスペクトルから水素化芳香族炭素、内部炭素、置換炭素の帰属をそれぞれ行ったが、このうち水素化芳香族炭素とそれ以外の第四級炭素の識別は、それらのスピン格子緩和時間における差の利用によっても可能である。炭素のスピン格子緩和時間はその結合形態と密接に関係しており、それ

Table 1 Determination of aliphatic carbons  $\alpha$  to aromatic ring by  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR methods

		Aromatic	Aliphatic	$\text{C}_{\text{S-H}}$ + Alkyl	$^1\text{H}$ -NMR
Fr-M	$\text{C}_{\text{S-L}}$ { Bridge Alkyl	10.0	—	10.0	—
			4.6		
	$\text{C}_{\text{S-H}}$ { $\alpha$ -CH <sub>2</sub> $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	8.6	(5.1) <sup>a)</sup>	8.6	7.8
			7.4		
			17.1	18.6	18.4
Fr-D	$\text{C}_{\text{S-L}}$ { Bridge Alkyl	9.2	—	3.0	—
			3.0		
	$\text{C}_{\text{S-H}}$ { $\alpha$ -CH <sub>2</sub> $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	11.5	(3.2) <sup>a)</sup>	11.5	8.1
			7.5		
			13.7	14.5	15.7
Fr-T	$\text{C}_{\text{S-L}}$ { Bridge Alkyl	14.3	—	2.3	—
			2.3		
	$\text{C}_{\text{S-H}}$ { $\alpha$ -CH <sub>2</sub> $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	10.2	(2.6) <sup>a)</sup>	10.2	5.8
			5.4		
			10.3	12.5	11.3
Fr-PP	$\text{C}_{\text{S-L}}$ { Bridge Alkyl	17.3	—	3.4	—
			3.4		
	$\text{C}_{\text{S-H}}$ { $\alpha$ -CH <sub>2</sub> $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	9.7	(3.2) <sup>a)</sup>	9.7	5.9
			5.4		
			12.0	13.1	12.3

a) Values calculated from the chemical shift range of 25.4 to 29.1ppm.

ぞれ固有の値をもっているが、一般に芳香族の第四級炭素は水素化芳香族炭素よりもいちじるしく長い  $T_1$  値をもっている。石炭液化油の場合、多数の遊離基が含まれているため炭素の  $T_1$  はかなり短くなっている。

著者らの測定結果によれば<sup>11)</sup>, Fr-M, D の第四級炭素の  $T_1$  は10~15秒で、Fr-T, PP のそれは2~4秒であった。一方、水素化芳香族炭素の  $T_1$  は、いずれのLC分別物においても0.8~2.0秒程度であり、第四級炭素にくらべいちじるしく短いことが分かる。従って、この  $T_1$  値の差を利用して水素化芳香族炭素と第四級炭素の識別ができる。

Fig. 4 は反転回復法 (Inversion recovery 法)<sup>24)</sup> によって測定したFr-MのPRFT(Partially relaxed Fourier transform) スペクトルである。図に示されるように、第四級炭素の反転回復速度は水素化芳香族のそれよりもいちじるしく遅く、その境界は約129ppmであることがわかる。以上の結果からも、水素化芳香族炭素の化学シフト範囲(115.0~129.2ppm)が確認された。

### 3.2 $\alpha$ 位脂肪族炭素の帰属

芳香族炭素の帰属が可能になった結果、後で述べるように $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルから石炭液化油の構造単位、すなわち芳香族環構造に関する知見が得られるようになるが、液化油は一般に多数のアルキル側鎖やナフテン環を有する芳香族炭化水素である。従ってスペクトルからアルキル側鎖やナフテン環の量が求められるならば、液化油の芳香族環構造のみならず液化油分子全体の平均化学構造を求めることができるようになる。

置換炭素が、結合している $\alpha$ 位脂肪族炭素の結合形態によって2グループに分けられることはすでに述べたが、この置換炭素の量は、ビフェニルのような直接結合による置換炭素を除いては、結合しているアルキル側鎖やナフテン環などの $\alpha$ 位脂肪族炭素量と等しくなるはずである。Table 1 に、スペクトルの芳香族部分から求めた置換炭素量、脂肪族部分から求めた $\alpha$ -CH<sub>3</sub>基、アルキル基、ナフテン環の $\alpha$ -CH<sub>2</sub>基などの $\alpha$ 位脂肪族炭素量、そして $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの $\alpha$ 位脂肪族水素部分から求めた $\alpha$ 位脂肪族炭素量をそれぞれ示した。

置換炭素の帰属は前に述べたとおりであるが、ナフテン環の $\alpha$ 位脂肪族炭素が分岐している場合、これに結合する置換炭素は低磁場シフトし、アルキル基の結合と同じく低磁場側の置換炭素領域に現われる。Fr-Mの場合、その $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの3.3~4.17ppmの領域にメチレン橋のシグナルが認められないこと、およびビフェニル型の化合物はLC法ではFr-Dに含まれること<sup>21)</sup>などから、Fr-Mには直接結合やメチレン橋による置換炭素はほとんど存在しないと推定される。従って、Fr-Mの低磁場側の置換炭素( $C_{s-L}$ )は、アルキル基と分岐したナフテン環の $\alpha$ 位脂肪族炭素に結合していると考えられる。

一方、スペクトルの脂肪族部分からの $\alpha$ 位脂肪族炭素の定量法については、 $\alpha$ - $\text{CH}_3$ 基とアルキル基の量は、標準試薬の化学シフトデータとLC分別物のスペクトルからそれぞれ16.4~22.0 ppmと10.0~16.4 ppmの化学シフト範囲の面積強度比から求められる。アルキル側鎖の $\alpha$ 位炭素の化学シフトは、側鎖の長さや分岐によって異なるが、その末端メチル基は一定の化学シフト範囲に現われるので、アルキル側鎖の量はこの化学シフト範囲の面積強度比から求められる。

これに対して、ナフテン環の $\alpha$ - $\text{CH}_2$ 基の定量は多少困難である。標準試薬の化学シフトデータから $\alpha$ - $\text{CH}_2$ 基の化学シフト範囲は25.4~29.1(31.2) ppmであると推定されるが、30ppm付近ではアルキル側鎖の $\text{CH}_2$ 基と重複し、更にナフテン環の $\alpha$ 位炭素が分岐している場合、この炭素は低磁場シフトし、その結果、ナフテン環の $\alpha$ 位炭素を正確に求めることは難しくなる。本報では、25.4~29.1 ppmの化学シフト範囲の面積強度比からナフテン環の $\alpha$ 位炭素量を求めた。

以上、スペクトルの脂肪族部分からメチレン橋を除く各結合形態の $\alpha$ 位脂肪族炭素量を求めたが、これらの値はこれに結合している置換炭素量と等しくなるはずである。Table 1において、 $\alpha$ - $\text{CH}_2$ 基とナフテン環の $\alpha$ - $\text{CH}_2$ が結合した高磁場側置換炭素( $C_{s-H}$ )に脂肪族部分のアルキル側鎖を加えた値と、メチレン橋を除く $\alpha$ 位脂肪族炭素( $\alpha$ - $\text{CH}_3$ 基、 $\alpha$ - $\text{CH}_2$ 基、アルキル基)の総量を比較した。この結果、両者はかなりよく一致しており、置換炭素および $\alpha$ 位脂肪族炭素の帰属がほぼ妥当であったことを示している。Fr-Mについては、前に述べたように置換炭素の全量が $\alpha$ 位脂肪族炭素の全量と等しくなる。

$\alpha$ 位脂肪族炭素量は、更に $^1\text{H-NMR}$ スペクトルからも求められる。Fig. 5にLC分別物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示した。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける $\alpha$ 位脂肪族水素の帰属はすでにBartleら<sup>3)</sup>によって行われているが、このうち $\alpha$ - $\text{CH}_3$ 基の化学シフトは結合している芳香族環の大きさによって異なり、二環以上の芳香族環に結合している場合も含めると、 $\alpha$ - $\text{CH}_3$ 基の化学シフト範囲は2.0~2.6 ppmとなる。ナフテン環およびアルキル側鎖の $\alpha$ - $\text{CH}_2$ 基、 $\alpha$ - $\text{CH}$ 基の化学シフト範囲は2.6~3.3 ppmとなり、3.3 ppm以上はメチレン橋などに帰属される。従って、2.0~3.3 ppmの $\alpha$ 位脂肪族水素量から、 $\alpha$ - $\text{CH}_3$ 基、アルキル基およびナフテン環の $\alpha$ 位脂肪族炭素量を算出することができる。これらの値をTable 1に示し、 $^{13}\text{C-NMR}$ 法による値と比較した結果、たがいによく一致していることが示された。このように $^{13}\text{C-NMR}$ 法および $^1\text{H-NMR}$ のいずれによっても、 $\alpha$ 位脂肪族炭素の定量が可能になった。

一方、メチレン橋や直接結合による置換炭素の定量は、メチレン基の帰属が難しかったり、対応する脂肪族炭素が存在していないことからスペクトルの脂肪族部分から直接求めることはできない

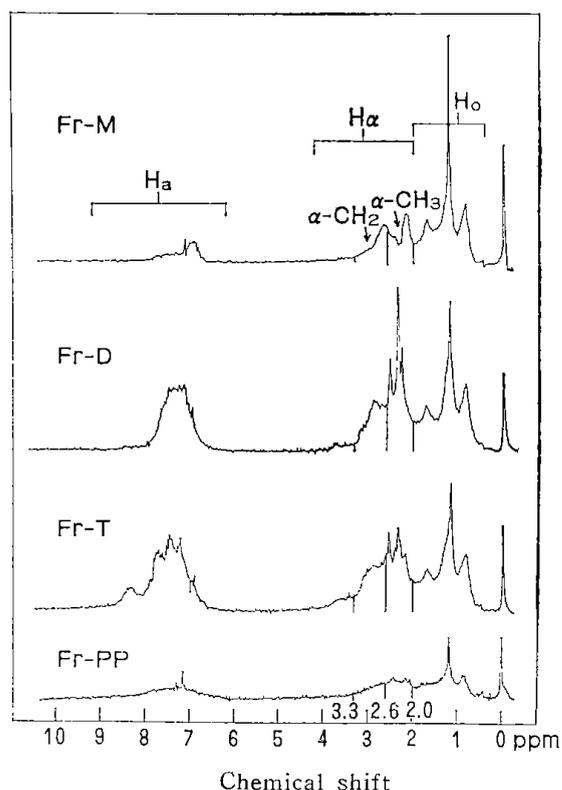


Fig. 5  $^1\text{H-NMR}$  spectra of ring-type fractions of coal-derived oil

Table 2 Comparison of values of structural parameters obtained by  $^{13}\text{C-NMR}$  method and Brown-Ladner's method

Fr.	Protonated	Bridge head	Substituted	$f_a$	$f_a^{a)}$	$H_{\text{au}}/C_a$	$H_{\text{au}}/C_a^{a)}$	$\sigma$	$\sigma^{a)}$
M	0.215	0.026	0.186	0.43	0.38	0.94	0.97	0.46	0.60
D	0.372	0.095	0.207	0.67	0.60	0.86	0.94	0.36	0.39
T	0.410	0.098	0.245	0.75	0.73	0.87	0.76	0.38	0.27
PP	0.341	0.076	0.270	0.69	0.63	0.89	0.82	0.44	0.38

a) Values obtained by Brown-Ladner's method

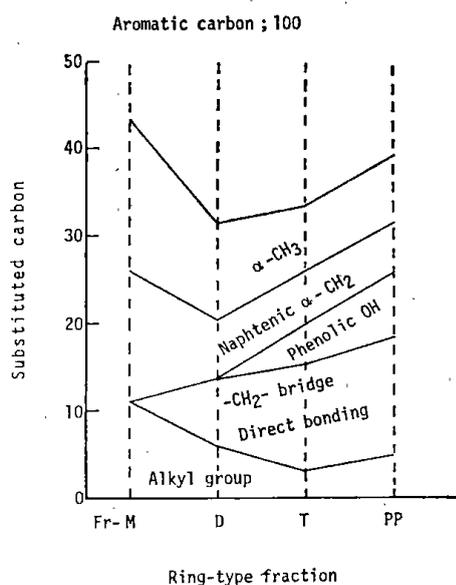


Fig.6 Ratios of various types of aliphatic carbons  $\alpha$  to aromatic ring

が、芳香族部分の置換炭素の全量から $\alpha$ 位脂肪族炭素量を差し引くことによって求まる。Fig.6に各LC分別物の $\alpha$ 位脂肪族炭素量をタイプごとに示し、比較した。Fig.6からFr-Mは $\alpha$ - $\text{CH}_3$ 基、アルキル基およびナフテン環に富んでいるが、Fr-D, T, PPについては $\alpha$ 位脂肪族炭素およびメチレン橋などの分布に大きな相違は見られないことがわかった。Fr-T, PPには、フェノール性OH基に結合した置換炭素が含まれる。

以上の結果、芳香族炭素のみならず $\alpha$ 位脂肪族炭素の帰属、定量が可能になり、液化油の平均化学構造をより詳しく推察できるようになった。

### 3.3 構造指数の算出法

Brown-Ladner法の概念に基づいて、水素化芳香族炭素、内部炭素、置換炭素の各面積強度比から“構造単位”に関する各構造指数値を算出することができる。 $^{13}\text{C-NMR}$ 法は、Brown-Ladner法で用いられる仮定を必要としないのでより正確な

値を与える。Brown-Ladner法で定義された芳香族性( $f_a$ )、芳香族環の縮合度( $H_{\text{au}}/C_a$ )、置換指数( $\sigma$ )は次式によって求められる。

$$f_a = \frac{C_a}{\text{Total carbon}} \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{H_{\text{au}}}{C_a} = \frac{C_a - C_b}{C_a} \dots \dots \dots (2)$$

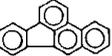
$$\sigma = \frac{C_s}{C_a - C_b} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 $C_a$ は芳香族炭素、 $C_b$ は内部炭素、 $C_s$ は置換炭素の各面積強度比を示す。

Table 2はこれら3グループの面積強度比と、上式によって算出した各構造指数値を示した。比較のため、 $x, y$ 値をそれぞれ2と仮定したときのBrown-Ladner法による値を示した。 $^{13}\text{C-NMR}$ 法による $f_a$ 値は、芳香族炭素と脂肪族炭素が明確に分離しているため容易にかつ正確に求められるが、Brown-Ladner法の値と比較すると、いずれのLC分別物に対しても大きな値を示した。これはBrown-Ladner法で用いられた $x, y$ 値が小さすぎたことを示している。

一方、 $^{13}\text{C-NMR}$ 法によるFr-D, T, PPの $H_{\text{au}}/C_a$ 値は、芳香族環の大きさが順次増大していると思われるにもかかわらずほぼ同じ値を示している。これはTable 3のモデル化合物によって示されるように、分子内に部分的に飽和された構造すなわち芳香族環の間にメチレン橋や直接結合が存在すると、 $^{13}\text{C-NMR}$ 法による $H_{\text{au}}/C_a$ 値はBrown-Ladner法よりも大きな値を示す。これは、 $^1\text{H-NMR}$ 法が第四級炭素に関して情報を与えないために生じる結果である。更に $^{13}\text{C-NMR}$ 法によって得られる $H_{\text{au}}/C_a$ は、芳香族部分の骨格構造に関してより詳しい構造的知見を与える。すなわち $^{13}\text{C-NMR}$ 法では、化合物(b)は単環から、化合物(d~f)は化学構造がたがいに異なっても単環と二環から構成されていると見なすので、化合物(d~f)

Table 3 Difference in  $H_{au}/C_a$  of model hydrocarbons obtained by  $^{13}\text{C}$ -NMR method and Brown-Ladner's method

Hydrocarbon	$^{13}\text{C}$ -NMR method	Brown-Ladner's method
a. 	1.0	1.0
b. 	1.0	0.83
c. 	1.0	0.80
d. 	0.88	0.75
e. 	0.88	0.69
f. 	0.88	0.63
g. 	0.71	0.71
h. 	0.80	0.60

のような化合物に対してもその構造単位の推定が容易である。

FI-MSによるグループタイプ分析の結果、液化油にはTable 3にある化合物のように部分的に飽和された化学構造をもつ成分がかなり含まれていることが分かっており、それゆえに $^{13}\text{C}$ -NMR法による $H_{au}/C_a$ は、液化油の構造解析に対し重要な構造指数となりうる。Table 2の $^{13}\text{C}$ -NMRによる

値から、Fr-M, Dは単環と二環芳香族の混合物あるいは化合物(a~c)のような型の混合物で、Fr-Tは化合物(d~f, h)のような型の混合物であると推測される。

## 4. 結 論

$^{13}\text{C}$ -NMR法による石炭液化油の構造解析法について検討した結果、つぎのような結論を得た。

(1) 芳香族炭素は水素化芳香族炭素(115.0~129.2ppm)、内部炭素(129.2~132.5ppm)、置換炭素(132.5~149.2ppm)の3グループに分割でき、置換炭素はさらに137.2ppmで2グループに細分割できる。

(2) その結果、これら炭素の面積強度比から、Brown-Ladner法の各構造指数( $f_a, H_{au}/C_a, \alpha$ )を直接算出できるようになった。

(3) 更に、メチレン橋を除く $\alpha$ 位脂肪族炭素( $\alpha$ - $\text{CH}_3$ 基, アルキル基, ナフテン環の $\alpha$ - $\text{CH}_2$ 基)の帰属、定量が可能となり、液化油の芳香族部分の骨格構造のみならずアルキル側鎖やナフテン環などに関する構造的知見も得られるようになった。

(4) 以上の結果、 $^{13}\text{C}$ -NMR法による液化油の構造解析が可能となり、 $^1\text{H}$ -NMR法よりも詳細に液化油分子の平均化学構造を推察できるようになった。

## 参 考 文 献

- 1) R. B. Williams, "Symposium on Composition of Petroleum Oils, Determination and Evaluation", *ASTM Spec. Tech. Publ.*, 224, 168(1958).
- 2) J. K. Brown, W. R. Ladner, *Fuel*, 39, 87(1960).
- 3) K. D. Bartle, D. W. Jones, *ibid.*, 48, 21(1969).
- 4) 武谷 愆, 伊藤光臣, 鈴木 章, 横山 晋, 燃協誌, 43, 837(1964).
- 5) 前河涌典, 上田 成, 横山慎一, 長谷川義久, 中田善徳, 吉田雄次, 燃協誌, 53, 987(1974).
- 6) J. N. Shoolery, W. L. Budde, *Anal. Chem.*, 48, 1458(1976).
- 7) 前河涌典, 吉田 忠, 吉田雄次, 今成 司, 燃協誌, 56, 351(1977).
- 8) K. S. Seshadri, R. G. Ruberto, D. M. Jewell, H. P. Malone, *Fuel*, 57, 549(1978).
- 9) W. R. Ladner, C. E. Snape, *ibid.*, 57, 658(1978).
- 10) T. Yokono, Y. Sanada, *Fuel*, 57, 334(1978).
- 11) T. Yoshida, Y. Maekawa, H. Uchino, S. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 3676(1979).
- 12) R. A. Friedel, H. L. Retcofsky, *Chem. Ind. (London)*, 1966, 455.
- 13) S. A. Knight, *ibid.*, 1967, 1920.
- 14) D. R. Clutter, L. Petrakis, R. L. Stenger, R. K. Jensen, *Anal. Chem.*, 44, 1395(1972).
- 15) R. J. Pugmire, D. M. Grant, K. W. Zilm, L. L. Anderson, A. G. Oblad, R. E. Wood, *Fuel*, 56, 295(1977).
- 16) K. D. Bartle, W. R. Ladner, T. G. Martin, C. E. Snape, D. F. Williams, *ibid.*, 58, 413(1979).
- 17) L. R. F. Johnson, W. C. Jankowski, "Carbon-13 NMR Spectra", John Wiley, New York (1972).
- 18) K. S. Seshadri, R. G. Ruberto, D. M. Jewell, H. P. Malone, *Fuel*, 57, 111(1978).
- 19) R. S. Ozubko, G. W. Buchanan, I. C. P. Smith,

- Can. J. Chem.*, 52, 2493(1974).
- 20) D. K. Dalling, K. H. Ladner, D. M. Grant, W. R. Woolfenden, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7142 (1977).
- 21) D. E. Hirsch, R. L. Hopkins, H. J. Coleman, F. O. Cotton, C. T. Thompson, *Anal. Chem.*, 44, 915 (1972).
- 22) 横山 晋, 続木直英, 加藤 隆, 真田雄三, 燃協誌, 57, 748(1978).
- 23) T.Yoshida, Y.Maekawa, T.Higuchi, E.Kubota, Y.Itagaki, S.Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 1171(1981)
- 24) R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.*, 48, 3831(1968).

# 石炭液化油成分のFI相対イオン感度の測定 <sup>\*1</sup>

吉田 忠

前河涌典

島田敏章 <sup>\*2</sup>

## 1. 緒 言

石炭液化油の詳細な分析は、その化学的な有効利用や合理的な液化プロセスの開発にとって不可欠である。しかし液化油は、主として芳香族や水素化芳香族化合物からなる多成分系混合物であり、その組成分析は極めて困難である。従って、これまでの液化油分析は、その分子量分布や平均分子量の測定によって行われてきた。

Beckey によって開発された電界電離型(Field Ionization, FI) 質量分析法<sup>1)</sup>は、炭化水素化合物に対してフラグメントイオンのない親イオンのみからなるスペクトルを与えることができ<sup>2,3)</sup>、それ故に液化油の分子量分布や平均分子量の測定のみならず<sup>4)</sup>組成分析にも有効であると考えられる。前報<sup>5)</sup>で、著者らは液化油の FI/Field Desorption (FD) マススペクトルの再現性と定量性について検討を行った。その結果、混合物の FI/FD マススペクトルの精度は、各成分の相対イオン感度の差に一部支配されていることが明らかになった。相対イオン感度は、一般に化合物の分子量とその化学構造に依存しており、既にアルカン、シクロアルカンおよび低分子量の芳香族炭化水素<sup>6,7)</sup>など標準物質の相対イオン感度に関する研究が報告されている。しかし液化油成分は、標準物質に比べ複雑な化学構造と大きな分子量を有していることから、標準物質のデータをそのまま利用することはできない。

本研究の目的は、液体クロマトグラフ法(LC)とゲルパーミエーションクロマトグラフ法(GPC)で分別した液化油成分を試料に用い、その FI 相対イオン感度を求めることであり、更には相対イオン感度に及ぼす液化油成分の分子量と化学構造の影響を明らかにすることである。含ヘテロ化合物

のイオン感度の測定は、本研究には含まれていない。

## 2. 実験方法

### 2.1 液化油の調製と分別

試料炭として、宗谷小石炭(元素分析値: C, 72.0 wt%; H, 5.5 wt%; O, 21.1wt-%)が用いられた。石炭の水素化分解反応は、内容積 500ml の振とう式オートクレーブを用いて、石炭重量比 10 wt%の赤泥触媒と共に反応温度 450°C, 反応時間60分、水素初圧 9.8 MPa の下で行われた。反応生成物は、ヘキサン抽出によって油分と抽出残渣とに分別された。油分は更に、Bureau of Mines API60法<sup>8)</sup>を一部改良した液体クロマトグラフ法によって<sup>9)</sup>、芳香族環数の異なる5種類の LC 留分に、すなわち飽和炭化水素留分(Fr-P)、単環芳香族留分(Fr-M)、二環芳香族留分(Fr-D)、三・四環芳香族留分(Fr-T) および多環芳香族・極性化合物留分(Fr-PP)に分別された。約 300~400 mg の Fr-P.M.D 留分は、更に GPC カラム(東洋曹達製, G1000 HG, 25 mm×600mm)によって 24~48 GPC 留分に再分別された。移動相としてクロロホルムが使用され、その流量は 3.5 ml/min であった。各 GPC 留分の重量は、溶媒を完全に除去した後精秤された。充填試料の回収率は、各 LC 留分とも 90~95 wt%であった。

### 2.2 FIマススペクトルの測定

スペクトルの測定は、電子衝撃型(Electron Impact, EI)/FI/FD 多目的イオン源を備えた JMS-D300二重収束型質量分析装置(日本電子機製)によって行われた。試料のエミッター上での凝縮を防ぐために、エミッターに 10mA の電流が通電された。質量範囲 m/z 100~550 の掃引時間は 5 秒で、

\*1 Anal. Chem. 54, 967 (1982)

\*2 北海道大学工学部

150~200回の掃引データが積算された。チャンパー温度は100°Cに設定された。試料のイオン源への導入は、直接導入法によって行われた。直接導入プローブ内の試料の急激な蒸発を防ぐために、少量の活性アルミナ粉末が試料に添加された。測定は、プローブ温度を室温から360°Cまで徐々に昇温させながら行った。

### 3. 実験結果および考察

液化油成分の相対イオン感度は、LC留分のFIマスペクトルの各成分のピーク強度から算出した見かけの重量と、分別された各成分の実測重量との比から求められた。しかし、液化油各成分の単離は実際には不可能なので、本研究では液化油をLCを用いて芳香族環数別に分別し、そして更にGPCを用いて分子サイズ別に再分割した。分割の目的は、第1に液化油をできるだけ細分割して各成分の実際の重量を求めること、第2に同一質量でも分子構造の異なる成分の重複をさけること、そして第3に低イオン化電圧EIおよびFI質量分析法におけるイオン感度は、これまでの研究結果<sup>7,10,11)</sup>から分子量と分子構造に大きく影響されることが予想されるので、種々の分子構造と広い分子量分布を持つ液化油を互いに似かよった分子量を持つ同族体に分別することによって、その留分に含まれる各成分のイオン感度の差を最小限にすることである。従って、液化油の分割を細かくするほど、各成分の相対イオン感度の精度は高くなる。

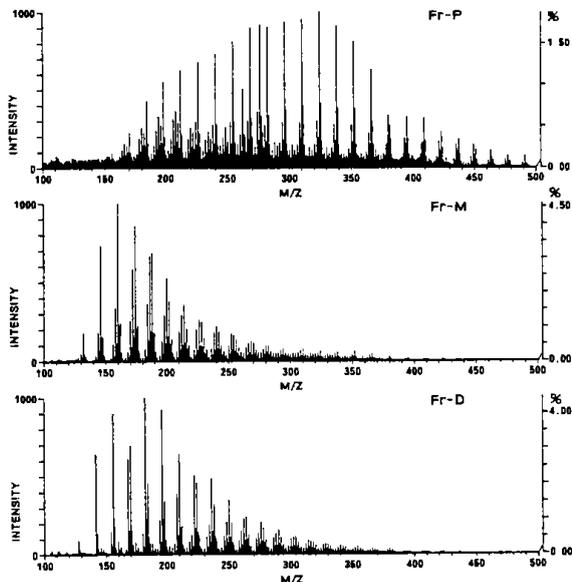


Fig. 1. FI mass spectra of ring-type Fr-P, -M, and -D fractions.

Fig.1に、液化油から分別したFr-P, M, Dの各LC留分のFIマスペクトルを示した。スペクトルから、Fr-P留分の分子量はm/z 150~400に分布し、Fr-M, D留分のそれは共にm/z 150~350に分布していることが分かる。しかし、Fr-M, D留分の主成分はm/z 150~250に分布していた。本研究では、これら質量範囲に含まれる各成分の相対イオン感度を求めた。

LC留分中に含まれる各成分の見かけの重量( $m_{i(app)}$ )は、(1)式によってFig1のスペクトルデータから求めることができる。ここでWはLC留分の重量、 $M_i$ はi番目ピークの質量、そして $I_i$ はそのピーク強度である。

$$m_{i(app)} = w \times M_i I_i / \sum M_i I_i \dots \dots \dots (1)$$

同位体イオン ( $M_{i+1}$ ) のピーク強度は、その親イオン ( $M_i$ ) の強度に加算された。炭化水素の分子量は、 $M = 12C_n + H_{2n+2}$  の一般式で表わされるので、液化油中の各成分はそのZ数の違いを利用することによって芳香核構造の異なるいくつかの構造タイプに分類することができる。こうして、

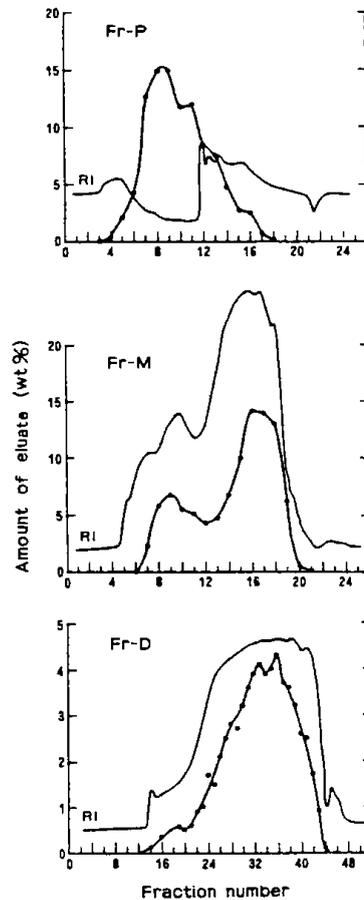


Fig. 2. Elution curves of ring-type Fr-P, -M, and -D fractions.

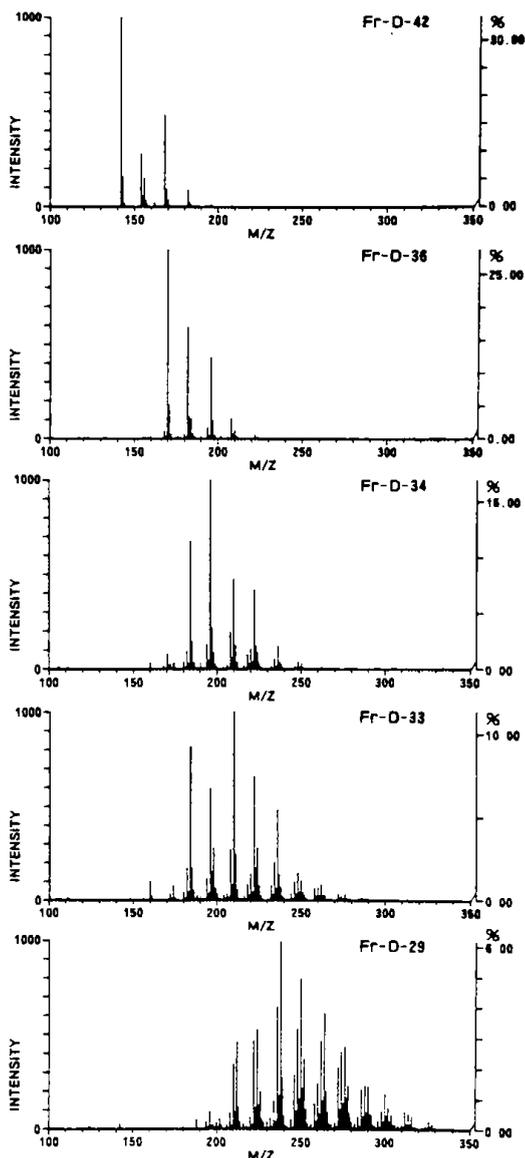


Fig. 3 Representative FI mass spectra of GPC fractions separated from ring-type Fr-D fraction.

各 Z 系列毎に分類された液化油成分の相対イオン感度を求めることが可能となる。

Fr-P, M, D 留分は、更に分子サイズの互いに似た留分に分けるために、Fig.2 に示すように GPC によって 24~48 留分に再分割し、各留分の重量を定量した。Fig.3 に、Fr-D 留分から得た主な GPC 留分の FI マスペクトルを示した。その結果、本研究で用いた GPC カラムの分離能は、低分子量領域では高いが高分子量領域では低くなっており、更に分子量の大きい成分はいくつかの GPC 留分にわたって溶出していることが示された。一方 GPC 留分中の各成分の実際の重量 ( $m_{i(act)}$ ) は、(2) 式によってその留分のスペクトルデータから求めることができる。ここで  $w$  は、GPC 留分の重量である。

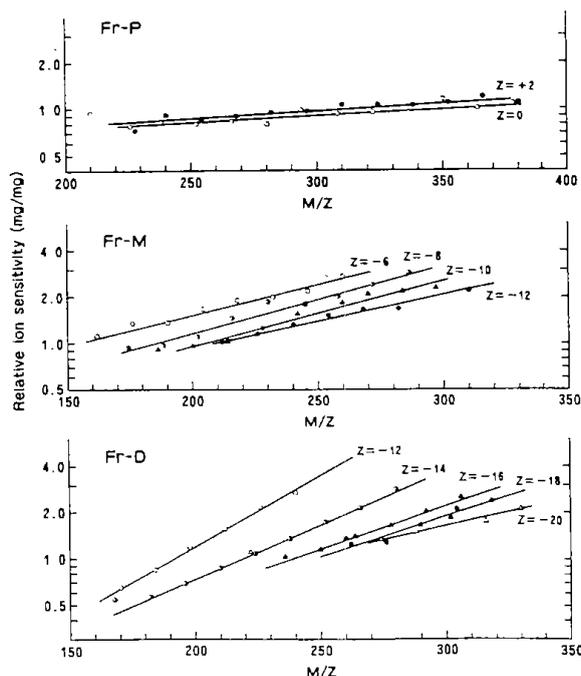


Fig. 4. Correlation of relative ion sensitivity with molecular weight for each z series.

$$m_{i(act)} = w \times M_{i_i} / \sum M_{i_i} \dots \dots \dots (2)$$

いくつかの GPC 留分にわたって溶出する成分の重量は、それぞれの留分に含まれる量を加算して求めた。GPC 留分中の各成分は比較的小さい質量範囲に分布し、しかも構造的にも似ているので、本研究では、これら成分の相対イオン感度は互いに同じであると仮定して、各成分の実際の重量を算出した。その結果、液化油成分の相対イオン感度 ( $f_i$ ) は、(3) 式によって求まる。

$$f_i = m_{i(app)} / m_{i(act)} \dots \dots \dots (3)$$

Fig.4 は、各 Z 系列毎に(3)式で求めた液化油各成分の相対イオン感度をその分子量に対して片対数プロットしたものである。相対イオン感度は、いずれの Z 系列においても分子量の増加とともに指数関数的に増大し、 $\ln f_i$  vs.  $M_i$  プロットにおいて直線関係が得られた。直線の傾きは、Fr-P 留分で最も小さく、Fr-M そして D 留分の順に芳香族環数が増えるにつれて大きくなった。また Fr-M, D 留分では、Z 値が小さくなるにつれて、すなわちナフテン環数が増えるにつれて、直線の傾きは減少した。この傾きから、各 Z 系列毎に相対イオン感度と分子量との相関関係が得られ、Table 1 にその関係式を示した。

Table 1. Determination of Relative Ion Sensitivities of Components Assigned to Various  $z$  Series in Ring-Type Fractions<sup>a</sup>

Fr-P		Fr-M		F	Fr-D	
$z$ series	eq	$z$ series	eq	$z$ series	eq	
+2	$\ln y = (2.6 \times 10^{-3})x - 0.807$	-6	$\ln y = (9.3 \times 10^{-3})x - 1.451$	-12	$\ln y = (20.9 \times 10^{-3})x - 3.998$	
0	$\ln y = (1.7 \times 10^{-3})x - 0.612$	-8	$\ln y = (10.5 \times 10^{-3})x - 2.005$	-14	$\ln y = (15.8 \times 10^{-3})x - 3.456$	
-2	$\ln y = (3.1 \times 10^{-3})x - 1.091$	-10	$\ln y = (9.9 \times 10^{-3})x - 2.031$	-16	$\ln y = (12.5 \times 10^{-3})x - 2.970$	
		-12	$\ln y = (7.8 \times 10^{-3})x - 1.596$	-18	$\ln y = (10.8 \times 10^{-3})x - 2.598$	
		-14	$\ln y = (5.5 \times 10^{-3})x - 1.135$	-20	$\ln y = (7.6 \times 10^{-3})x - 1.799$	
				-22	$\ln y = (5.4 \times 10^{-3})x - 1.080$	

<sup>a</sup>  $y$  is the relative ion sensitivity and  $x$  is the molecular weight.

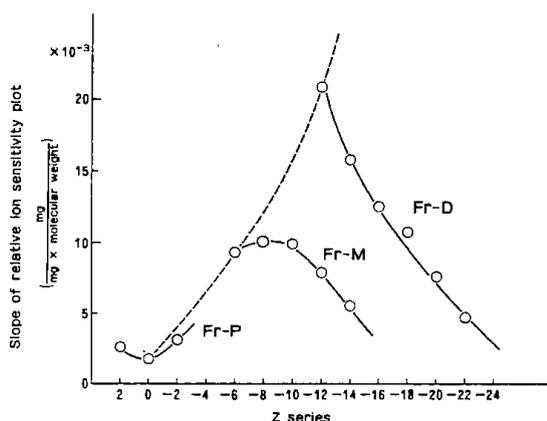


Fig. 5. Correlation of slopes of relative ion sensitivity plots with  $z$  series.

Fig. 5に、 $\ln f_1$  vs.  $M_1$ プロットにおける直線の傾きと $Z$ 値との関係を示した。Fr-P留分では、シクロパラフィン( $Z = 0, -2$ )の傾きは $Z$ 値が小さくなると僅かに増加する傾向にあった。またFr-M, D留分では、直線の傾きは $Z$ 値が減少するにつれて著しく減少し、全体としてFr-D留分の傾きはFr-M留分のそれよりも大きかった。同一の $Z$ 系列に属する各成分の芳香核構造は基本的には同じなので、それら成分間の分子量の差はアルキル側鎖の長さあるいは側鎖数の違いによると考えられる。従ってFig. 4および5の結果から、次の結論が導かれる。第一に、同一の $Z$ 系列に属する成分の相対イオン感度は、その分子量の増大、すなわちアルキル側鎖の長さまたはその数に指数関数的に比例する。第二に、相対イオン感度に及ぼすアルキル側鎖の影響は、芳香族環数が増加するにつれて大きくなるが、芳香族環を含まない飽和炭化水素に対しては分子量の影響は著しく小さい。第三に、相対イオン感度に及ぼすアルキル側鎖の影響は、 $Z$ 値の減少、即ちナフテン環数が増えるにつれて小さくなる。しかしFr-P留分の場合、 $Z$ 値の減少( $Z = 0 \rightarrow -2$ )につれて直線の傾きは増加する

Table 2. Apparent and Corrected Mole Percentages for Various Mass Ranges in FI Mass Spectra for Fr-M and D

mass range	mol %	
	apparent	corrected
	Fr-M	
100-149	9.0	15.0
150-199	42.1	52.0
200-249	30.1	24.8
250-299	14.5	6.9
300-349	3.7	1.1
350-399	0.6	0.2
$\overline{M}_n$	206	189
	Fr-D	
100-149	4.6	10.2
150-199	36.3	51.7
200-249	28.1	24.2
250-299	19.8	10.6
300-349	9.4	3.1
350-399	1.9	0.2
$\overline{M}_n$	224	198

傾向を示しているが、これは分子構造がシクロパラフィンから水素化芳香族環構造へと変化するためと推定される。結論として、相対イオン感度に及ぼす分子量(アルキル側鎖)の影響は、飽和炭化水素や水素化芳香族炭化水素では小さく、そして芳香族環数の増加とともに増大することが明らかになった。従って、Fig. 1のマススペクトルに示される各LC留分の見かけの分子量分布に比べると、実際の分子量分布はFr-P留分ではほとんど変化しないのに対し、Fr-M, D留分では低質量側にシフトすることが予想される。

Table 2は、Fr-M, D留分のマススペクトルから求めた各質量範囲毎の見かけのモル%と、相対イオン感度の補正後のモル%との比較を示した。補正によって、 $m/z$  200以下の低質量成分の量は

Table 3. Apparent and Corrected Mole Percentages for Various  $z$  Series in FI Mass Spectra for Fr-M and D

$z$ series	mol %	
	apparent	corrected
	Fr-M <sup>a</sup>	
-6	10.3	7.1
-8	32.5	37.6
-10	26.4	29.0
-12	19.4	17.1
-14	11.4	9.3
	Fr-D <sup>b</sup>	
-12	23.8	30.1
-14	30.9	35.1
-16	19.1	17.2
-18	10.3	7.0
-20	8.7	6.2
-22	7.3	4.5

<sup>a</sup> Excludes peaks assigned to  $z$  numbers beyond  $Z = -16$ .

<sup>b</sup> Excludes peaks assigned to  $z$  numbers beyond  $Z = -24$ .

1.3~1.5倍に増加した。Fr-M, D留分の数平均分子量もまた相対イオン感度の補正により減少し、実際の分子量分布は低質量側にシフトした。

Table 3は、Fr-M, D留分のマススペクトルから求めた各 $Z$ 系列毎の見かけのモル%と、相対イオン感度の補正後のモル%との比較を示した。Fr-M留分の $Z = -8$  (1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン型) および Fr-D留分の $Z = -12$  (ナフタレン型) や $Z = -14$  (1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレンあるいはビフェニル型) に属する液化油成分は増加し、相対イオン感度の補正によって構造分布はより小さな環構造側にシフトした。以上の結果、液化油の実際の構造分布は、補正前の見かけの分布に比べるとより小さな分子量と芳香核構造を持った成分に富んでいることが明

#### 参考文献

- 1) Beckey, H.D. Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys. **2**, 500 (1969)
- 2) Beckey, H.D. 'Field Ionization Mass Spectrometry', Pergamon Press, Oxford, England, 1971
- 3) Beckey, H.D. 'Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry', Pergamon Press, Oxford, England, 1977
- 4) Anbar, M. and St.John, G.A. Fuel **57**, 105 (1978)
- 5) Yoshida, T., Maekawa, Y., Higuchi, T., Kubota, E., Itagaki, Y. and Yokoyama, S. Bull.Chem.Soc.Jpn. **54**, 1171 (1981)
- 6) Mead, W.L. Anal.Chem. **40**, 743 (1968)
- 7) Scheppele, S.E., Grizzle, P.L., Greenwood, G.J., Marriott, T.D. and Perreira, N.B. Anal.Chem. **48**, 2105 (1976)
- 8) Hirsch, D.E., Hopkins, R.L., Coleman, H.J., Cotton, F.O. and Thompson, C.J. Anal.Chem. **44**, 915 (1972)
- 9) Yokoyama, S., Tsuzuki, N., Kato, T. and Sanada, Y. J.Fuel Soc.Jpn. **57**, 748 (1978)
- 10) Lumpkin, H.E. Anal.Chem. **30**, 321 (1958)
- 11) Lumpkin, H.E. and Aczel, T. Anal.Chem. **36**, 181 (1964)

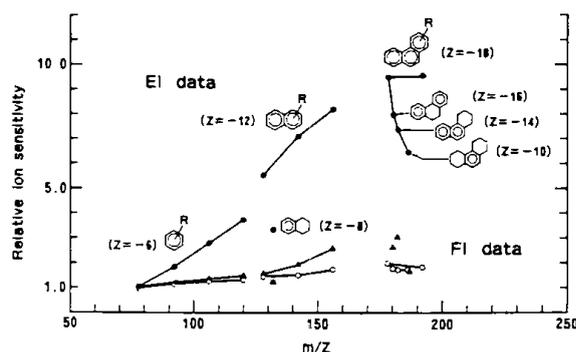


Fig. 6. Comparison of our data with published data in FI and EI (electron impact ionization) relative ion sensitivities of aromatic and hydroaromatic model hydrocarbons: (▲) author's data, (●) published EI data, (○) published FI data.

らかになった。

Fig. 6に、標準物質のFIおよびEI相対イオン感度と分子量との関係を示した。図に示されるような低質量の標準物質は本研究で用いた石炭液化油中には含まれていないので、これら標準物質の相対イオン感度はTable 1の関係式を用いて算出した。Fig. 6から、EI相対イオン感度は分子量と分子構造の両方に著しく影響されるのに対し、FIはEIと同じ傾向を示すがその影響は非常に小さいことが分かる。著者らの結果も、分子量依存性が文献値より若干大きい傾向を示しているが、基本的には同様の結果が得られている。最後に本研究で得られた相対イオン感度は、標準物質ではなく石炭液化油自身から分離した成分を用いて求めたものであるため、その結果は液化油の定量分析に役立つことが期待される。

---

北海道工業開発試験所報告

第 36 号

昭和60年3月29日 発行

編集・発行 工業技術院北海道工業開発試験所  
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号  
郵便番号 061-01  
電話 011 (851) 0 1 5 1  
印刷 東日本印刷株式会社  
札幌市中央区南6条西17丁目  
電話 011 (551) 1 1 2 0

---

**REPORTS OF  
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT  
LABORATORY, HOKKAIDO**

No.36 March 1985

---

**Contents**

—Scientific Papers—

- Quantitative XPS Depth Profile Analysis of Binary Fe-Cr Alloye  
..... Okio NISHIMURA, Katsumasa YABE and Masaya IWAKI.....(1)
- Electron Probe Microanalysis and Application to Research on  
Inorganic Materials .....Yoshikazu SUZUKI and Takeshi OKUTANI.....( 8)
- Structural Analysis of Coal by CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrometry  
..... Tadashi YOSHIDA and Yosuke MAEKAWA.....(19)
- Structural Analysis of Coal-Derived Oil by  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectrometry  
..... Tadashi YOSHIDA, Yosuke MAEKAWA,  
Hiroyuki UCHINO and Susumu YOKOYAMA.....(26)
- Determination of Field Ionization Relative Ion Sensitivities in Mass  
Spectrometry of Coal-Derived Oil Components ..... Tadashi YOSHIDA,  
Yosuke MAEKAWA and Toshiaki SHIMADA.....(35)

---

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido  
2-jo 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan