The Japan Society for Analytical Chemistry

化学イオン化質量分析法による炭化水素のタイプ分析

代島　茂樹®，飯田　芳男*，柏木　武**

(1982 年 10 月 30 日受理)

化学イオン化質量分析 (CIMS) 法を用い，試料の直接導入によるマスフラグメントグラフィーにより自動車排ガス，ガソリン中の炭化水素類をパラフィン，オレフィン，シクロパラフィン，アルキルベンゼンの各タイプ別にしかも炭素数 (C_5～C_{10}) 別に迅速簡易に定量する方法を確立した．CIMS 法では試薬ガスにメタン及びメタン/水を用いることによって上記の定量に必要な数の連立方程式を立てることが可能であった．特にメタン/水の混合試薬ガスでは H_3O^+ が主反応イオンとなりオレフィンに対して顕著な選択性を与える質量スペクトルが得られた．各タイプ，炭素数を代表する標準物質についてはなるべく単純でしかも実際試料に当てはまるように選択した結果，実際試料ではガスクロマトグラフ/質量分析法や他の方法の結果とかなり良い一致を示すことが明らかになった．本法の定量下限は自動車排ガスで 0.05 ppm，ガソリンで 0.1 % 程度であった．

1 緒　　言

質量分析法による炭化水素の分析は主に電子衝撃によるイオン化 (EI) 法を用い，石油の各留分のタイプ分析を中心に発展し，試料に適合した種々の手法が確立されたが[1]，これらの分析法は一部のものを除き，炭素数別の定量ができないこと，一定の規格を持つ（できれば同一メーカーの）磁場型質量分析計でなければ適用できないことなど不備の点も多い．又炭化水素の他の分析法としてはガスクロマトグラフ (GC) 法[2]，あるいはガスクロマトグラフ/質量分析 (GC/MS) 法[3]，蛍光指示薬吸着 (FIA) 法[4] などがあるが，前二者は測定に時間がかかること，各成分の分離が必ずしも完全でないこと，同定，定量の際の標準物質がすべての成分について必要なこと，又 FIA 法は測定に時間がかかり，パラフィンとシクロパラフィンの区別ができないことなどの問題点が多くある．一方，最近，炭化水素は環境汚染物質として注目され，その環境中における有害性などの評価を行うために飽和，不飽和などといったタイプ別，炭素数別の迅速分析法の必要性が生じてきた．化学イオン化 (CI) 法を用いる質量分析法は擬分子イオン $(M\pm H)^+$ が極めて出現しやすく，試薬ガスを変えて各タイプの炭化水素に特徴的なスペクトルを与えることが可能である．又最近の選択イオン検出法によるマスフラグメントグラフィー (MF) によれば，試料を一定時間定流量で装置に導入する方法をとる必要がない．そこで著者らは複数の試薬ガスを用いた CI 法で炭化水素のタイプ及び炭素数別の迅速簡易な定量を試みた結果，自動車排ガス，ガソリン中の各タイプの炭化水素について炭素数が 5～10 程度までの定量が可能な分析法を確立することができた．

* 成蹊大学工学部：東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1
** 現在　石川島播磨重工業(株)瑞穂工場：東京都西多摩郡瑞穂町殿ケ谷 229

2 実験方法

2•1 試薬・試料

炭化水素標準品：パラフィン 6 種，オレフィン 5 種，シクロパラフィン 4 種，アルキルベンゼン 15 種を用いた (3·3 参照)．いずれも東京化成又は和光純薬製一級品以上で，アルキルベンゼンは和光純薬特級メタノール，他は同トルエンに溶解して用いた．

CI 用試薬ガス：メタン，イソブタン及びメタン/水混合試薬ガスを用い，メタンは高千穂工業製 99.95 %，イソブタンは同 99.9 %，水はイオン交換水を用いた．

試料：合成試料については標準品を適当に希釈，混合して用いた．又，実際試料には自動車排ガス，ガソリンを用いたが，前者は排気管にテフロン管を入れ 20 l のテドラーバックに採取を行った．又ガソリンについては石油連盟より FIA のデータ付きで入手したものを用いた．

2•2 装置・器具

質量分析計：Finnigan 社製 3300 E GC/MS (四重極型)．CI 専用イオン源を用い，MF の際には 6 チャン

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

ネルの選択イオン検出器 (SID) を用いた．なお，メタン/水混合試薬ガスを用いる場合には日本分光工業製ミクロ高速液体クロマトグラフ Familic 100 型のポンプを利用し，内径 0.25 mm のテフロン管の先端に液体クロマトグラフの充てん剤を詰めて抵抗をつけた溶媒導入用インターフェイスを介して水を 1.6 μl/min でイオン源に導入した．

GC カラム：標準のスペクトル測定及び比較のための GC/MS 測定には Squalane (5%，内径 2 mm，長さ 5 m) のカラム，実際試料測定の際にはガラスビーズだけを詰めたガラス管を用いた．

ガスサンプラー：島津 HGS-2 型に内容積 2 ml のテフロン管を装着したものを用いた．

真空瓶：草野科学製 1 l，パイレックス製．

2・3　測定方法

2・3・1　標準スペクトルの測定　パラフィン，オレフィン，シクロパラフィン，アルキルベンゼンの標準品のトルエン又はメタノール溶液を GC/MS に導入し，メタン，イソブタン試薬ガスについては全種類，メタン/水混合試薬ガスについてはアルキルベンゼンを除く全種類についてスペクトルを測定し，各ピークの相対強度を求める．

2・3・2　単位質量当たりのピーク強度（感度）の測定　濃度既知 (～100 μg/μl) の標準品 10 μl をメタンを満たした真空瓶に注入し，十分気化混合させた後，その 1 ml を保温ガスタイトシリンジで採り，ガラスビーズを詰めたガラス管を付けた GC/MS に直接導入し，SID によって基準ピークにおける単位質量当たりのピーク強度を求め，これを基準にしてスペクトルの相対強度から他の質量数における相対ピーク強度（チャート上のピーク高さ/μg）を求める．

2・3・3　試料の測定　ガソリン試料はその 0.05 μl を直接マイクロシリンジに採って装置に導入する．自動車排ガス試料はテドラーバックに採取した後 150 °C にしたガスサンプラーに導き，コックを切り替えて 2 ml を装置に導入する．SID によりあらかじめ設定した質量数のクロマトグラムを記録してそのピーク高さを求め，2 回の繰り返し測定の平均を求める．なお質量分析の測定条件は，イオン源温度 70 °C，イオン化室圧力はメタンでは 1.0 Torr，イソブタンでは 0.5 Torr，メタン/水は約 0.9/0.1 (全圧 1.0) Torr，電子加速電圧 120 V，インジェクター温度 200 °C とした．

2・3・4　計算　各ピークについて次の式が成り立つので成分数 n に相当する連立方程式を立て，これを解いて各成分の量を求める．

$$m_i=\sum_{j=1}^{n} a_{ij}\ s_j\ x_j \quad \cdots\cdots (1)$$

ここで m_i は $m/z\ i$ におけるマスフラグメントグラムのピーク高さ (chart div.)，a_{ij} は $m/z\ i$ における j 成分の相対強度，s_j は j 成分の基準ピークにおける単位質量当たりのピーク強度 (chart div.:μg)，x_j は j 成分の量 (μg)，n は成分の数である．

3　結果と考察

3・1　測定法の検討

パラフィン，オレフィン，シクロパラフィンの質量スペクトルについて考えると，メタン試薬ガスの場合パラフィンは $(M-H)^+$，オレフィンとシクロパラフィンはいずれも $(M\pm H)^+$ を生じ，又 $C_nH_{2n+1}]^+$，$C_nH_{2n-1}]^+$ で示される互いに共通のフラグメントイオンを生じる．従ってこれら 3 種類の混合試料をメタンで測定した場合には，結果的に 3 成分に対し二つの方程式しか立てられず，もう一つの方程式を立てるために別の条件でイオン化する必要がある．CI の特徴の一つは試薬ガスを選択できることにあるのでこの場合イソブタンを用いるスペクトルが変化し別の方程式を立てることが可能であった．しかし感度が 2 けた前後減少することや，質量分析計内に残留するイソブタンの除去に時間がかかることなど，あまり好ましくない．そこで水を導入し，メタン/水試薬ガスとするとプロトン親和力の大きさの違いにより主反応イオンは H_3O^+ となり[5] スペクトルが変化するとともにパラフィン，シクロパラフィンはピーク強度が減少し，オレフィンは逆に数～10 倍程度ピーク強度が上昇した．水の導入を止めると H_3O^+ は速やかにバックグラウンドレベルに戻るので好都合であった．アルキルベンゼンでは一般に $(M\pm H)^+$，M^+ が生成し，外に付加イオン，フラグメントイオンなども生じるのでメタン試薬ガスだけで必要な数の方程式を立てることができた(3・3 参照)．又，試料の種類，状態，溶媒で希釈するか否かによって反応イオン系は多少変動するがこれは自動車排ガス中の炭化水素以外のマトリックス成分の影響，トルエンやメタノール溶媒あるいは数十 μg の炭化水素が短時間のうちにイオン源に入ることによる影響などによるものかと思われる．本実験の条件下では主反応イオンの絶対量や組成比はあまり大きく変動せず結果的には測定精度に大きな影響を与えることはなかった．

3・2　合成試料の測定

パラフィン，オレフィン，シクロパラフィンから成る最も単純な系であるヘキサン，1-ヘキセン，シクロヘキサン（以下それぞれ C_6，1-C_6，CyC_6 と表す）の混合試料について測定した．メタンとメタン/水試薬ガスに

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

よるそれぞれの CI 質量スペクトルは Fig. 1 のようになり，又 m/z 85, 83 のクロマトグラムにおけるそれぞれの単位質量 (μg) 当たりのピーク高さは Table 1 のようになった．メタン試薬ガスの場合の m/z 85 のクロマトグラムのピーク高さを h_{85}，同 m/z 83 におけるピーク高さを h_{83}，メタン/水試薬ガスの場合の m/z 85 におけるピーク高さを h_{85}' とし，C_6, 1-C_6, CyC_6 の量をそれぞれ x, y, z とすれば式 (2) が成り立つ．

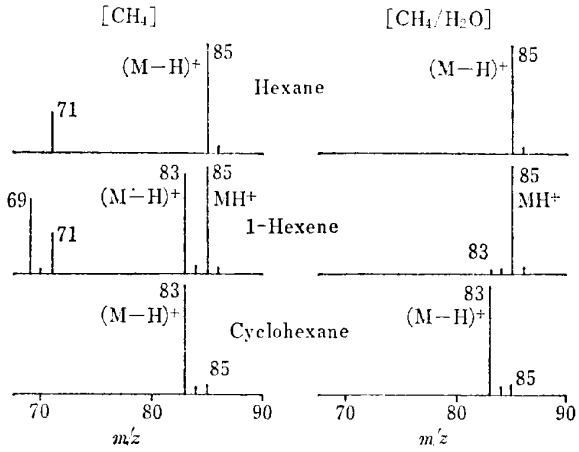

Fig. 1 CI mass spectra of C_6 hydrocarbons

Table 1 Relative peak intensities of C_6 hydrocarbons

Compound	Reagent gas and m/z			
	CH_4		CH_4/H_2O	
	83	85	83	85
C_6		770		54
1-C_6	123	132	11	1082
CyC_6	912	76	109	12

Chart div. : μg

$$\begin{pmatrix} 770 & 132 & 76 \\ 0 & 123 & 912 \\ 54 & 1082 & 12 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{85} \\ h_{83} \\ h_{85}' \end{pmatrix} \cdots\cdots (2)$$

これを解いた結果は Table 2 のとおりで (3～8)% の誤差で一致し，本法がおおむね満足すべき結果を与えることが分かった．次に C_5～C_8 までのパラフィン，オレフィン，シクロパラフィンについてメタン及びメタン/水試薬ガスの場合の各 m/z における単位質量当たりのピーク強度を Table 3 に示した（メチルシクロヘキサンは $MeCyC_6$ ジメチルシクロヘキサンは Me_2CyC_6 と表した)．これらの 12 種の成分から成る合成試料について測定し，メタンでは Table 3 に示した八つの m/z，メタン/水では m/z 71, 85, 99, 113 の各ピークを用いて計算を行い，Table 4 の結果が得られた．約 10% の誤差を生じたものもあるが，多くは 5% 以内の誤差でおおむね良い一致を示した．又アルキルベンゼンは C_6 のベンゼン(B)，C_7 のトルエン (T) の外，C_8 以上で異性体が存在するため，各化合物別の定量を行うためには多くの場合，メタン試薬ガスだけでは必要な数の連立方程式が立てられない．しかし，通常は個別の定量値を必要とすることは少ないのでここでは，C_8H_{18} はエチルベンゼン (EB, 1 種類) とキシレン (X, 3 種類)，

Table 2 Analytical results of C_6 hydrocarbon mixtures

Compound	Exp. 1		Exp. 2	
	Added	Found	Added	Found
C_6	597	551	6200	6390
1-C_6	671	689	1020	1080
CyC_6	719	741	1120	1200

Unit : ng

Table 3 Relative peak intensities of C_5～C_8 hydrocarbons

Compound	Reagent gas and m/z															
	CH_4								CH_4/H_2O							
	69	71	83	85	97	99	111	113	69	71	83	85	97	99	111	113
C_5		912								64						
C_6		430		770								54				
C_7		220		580		430								36		
C_8		240		40		8		80								23
1-C_5	148	156							6	1279						
1-C_6	98	62	123	132							11	1082				
1-C_7	36	41	23	44	72	74							3	607		
1-C_8	10	6	5	12	4	3	9	14							1	115
CyC_5	990	130							114	14						
CyC_6			912	76							109	12				
$MeCyC_6$			14	7	762	61							54	7		
Me_2CyC_6					4		132	11							10	1

Chart div. : μg

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 4　Analytical results of C_5～C_8 hydrocarbons in synthetic samples

Compound	Exp. 1		Exp. 2	
	Added	Found	Added	Found
C_5	470	490	3180	3030
C_6	940	920	7440	7760
C_7	860	850	7890	8040
C_8	460	450	4150	4220
1-C_5	340	350	430	470
1-C_6	450	470	500	540
1-C_7	470	480	470	500
1-C_8	420	460	490	480
CyC_5	460	470	540	500
CyC_6	990	1010	1260	1100
$MeCyC_6$	1060	1080	1070	1130
Me_2CyC_6	490	510	520	560

Unit : ng

C_9H_{12} はプロピルベンゼン(PB, 2種類)，エチルトルエン (ET, 3種類) とトリメチルベンゼン (TMB, 3種類) のグループに分けることとし，相対強度はこれら各グループ内の各異性体の相対強度の平均を用いた．Table 5にメタン試薬ガスの場合の B, T 及び C_8H_{10}, C_9H_{12} の各グループ別の単位質量当たりの相対強度を示した．これら7成分から成る合成試料について測定を行った結果，Table 6 に示す結果が得られた．又，

Table 5　Relative peak intensities of benzene and alkylbenzenes

Compound		m/z						
		79	93	105	107	119	120	121
C_6	B	1200			240			
C_7	T		980					150
C_8	EB	190		66	730			
	X[a]			160	950			
C_9	PB[b]	130		61	91	53	30	170
	ET[c]		47	27		66	32	390
	TMB[d]			4		99	34	380

Reagent gas : CH_4; a) Average of *o*-, *m*-, and *p*-X; b) Average of *n*- and *i*-PB; c) Average of *o*-, *m*-, and *p*-ET; d) Average of 1,2,3-, 1,2,4-, and 1,3,5-TMB; Chart div. : μg

Table 6　Analytical results of synthetic sample from benzene and alkylbenzenes

Compound	Added		Found		
			Calc. 1†		Calc. 2††
C_6 B	444		448		425
C_7 T	430		433		435
C_8 EB	419	920	410	910	901
X	501		500		
C_9 PB	318	1287	296	1253	1225
ET	453		448		
TMB	516		509		

† From 7 simultaneous equations; †† From 4 simultaneous equations; Unit : ng

C_8H_{10}, C_9H_{12} についてそれぞれ全異性体の相対強度を平均し，各1成分として取り扱う方法についても検討を行い，その結果も Table 6 に示した．これらはおおむね3％以内の誤差で計算値と一致した．パラフィンなどの場合より誤差が小さいのは一般にアルキルベンゼンでは相対的にフラグメンテーションが少ないため，それだけイオン化が安定していることによると思われる．又，C_6H_6～C_9H_{12} について7個の方程式を立て，C_8H_{10}, C_9H_{12} についてはそれぞれ 2, 3 のグループ別に定量を行ったものと4個の方程式を立て C_8H_{10}, C_9H_{12} をそれぞれ1成分として定量を行ったものとでは相対的に前者のほうが誤差が少なかった．

3・3　標準物質の選択

実際の試料は多くの異性体を含んでいるため，標準物質の選択が本法の精度を左右する．CI の場合，パラフィン，オレフィン，シクロパラフィンでは対象とした成分の異性体間の差は EI ほど大きくはないがある程度あるので，正しくは実際試料中の含有比に合わせた異性体混合物を標準に用いるべきであるが，含有比は不明であり，又本法が迅速簡易にタイプ別の分析を行うことを目的とするので，ここでは直鎖のパラフィン，1-オレフィン及びシクロパラフィン類として CyC_5, CyC_6, $MeCyC_6$, Me_2CyC_6 を標準物質として選んだ．これらの化合物は各異性体の中で必ずしも主成分ではないがかなりの割合で存在していること[6]，及び一般的にこれらの化合物の各 m/z における相対強度が異性体の相対強度の平均値に近い傾向があるからである[7]．3・4 に述べるように GC/MS あるいは他の方法との比較をみるとおおむね良く一致したのでここで選んだ標準物質でよいことが結論づけられた．アルキルベンゼンについては C_9 までは 3・2 に述べたように設定し，C_{10} についての 22 種の異性体のうち 21 種のスペクトルから[8]，平均のスペクトルを求めて C_{10} アルキルベンゼンのスペクトルとし，又 MH^+ である m/z 135 におけるピークの相対強度（パターン係数）が上述の平均のスペクトルのそれに近い 1-メチル-4-プロピルベンゼンを一定量導入して C_{10} アルキルベンゼンの各 m/z における単位質量当たりの相対ピーク強度を求めた．

3・4　実際試料の分析

自動車排ガスについて本法 (DIMS) 及び比較のための GC/MS 法によって測定した分析結果の一例を Table 7 に示した．両結果は特に高濃度成分に対し良好な一致を示している．Car I（未規制車）におけるオレ

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 7 Determination of hydrocarbons in auto exhaust gas by the proposed method (DIMS) and GC/MS

Compound		Car I		Car II†	
		DIMS	GC/MS	DIMS	GC/MS
AR	C_6 B	67	66	2.4	1.8
	C_7 T	86	84	2.8	2.8
	C_8 EB	25	25	0.1	0.4
	C_8 X	118	118	2.6	2.2
	C_9 PB	4.2	3.1	(−0.3)	0.1
	C_9 ET	33	34	1.1	1.1
	C_9 TMB	42	41	2.0	1.8
	C_{10}	34	35	2.0	1.8
PA	C_5	106	103	15	15
	C_6	137	137	9.1	8.9
	C_7	78	79	3.4	3.4
	C_8	11	11	0.3	0.3
	C_9	4.3	4.3	0.1	0.1
	C_{10}	0.4	0.2	0.1	0.1
OL	C_5	0.9	—	—	—
	C_6	1.5	—	—	—
	C_7	0.3	—	—	—
	C_8	0.1	—	—	—
CY	C_5	0.4	—	—	—
	C_6	0.3	—	—	—
	C_7	0.3	—	—	—

Unit : ppm; AR : Aromatic (benzene and alkylbenzene), PA : Paraffin; OL : Olefin; CY : Cycloparaffin; † Equipped with a catalyzer tube; Dashes indicate the concentrations not detectable or less than 0.1 ppm.

Table 8 Determination of hydrocarbons in auto exhaust gas and gasoline by the proposed method

Compound		Exhaust gas (ppm)				Gasoline (w/w %)
		Car I		Car II[a]		
		Exp. 1[b]	Exp. 2[c]	Exp. 1[b]	Exp. 2[c]	
AR	C_6 B	81	26	10	2.8	7.0
	C_7 T	97	28	12	2.9	11
	C_8 EB	30	12	3.2	0.8	2.1
	C_8 X	110	44	9.8	2.3	12
	C_9 PB	5.1	2.8	0.7	0.2	1.2
	C_9 ET	29	10	5.1	1.2	4.3
	C_9 TMB	34	16	6.8	1.8	5.1
	C_{10}	32	17	7.2	1.9	2.3
PA	C_5	85	27	21	11	11
	C_6	111	42	17	8.1	13
	C_7	77	23	9.2	2.7	6.3
	C_8	18	8.2	3.2	0.8	3.8
	C_9	7.7	3.3	2.8	0.7	1.8
	C_{10}	1.0	0.3	0.9	0.5	1.4
OL	C_5	1.0	0.4	0.1	—	3.2
	C_6	1.6	0.7	0.1	—	4.8
	C_7	0.7	0.3	—	—	2.6
	C_8	0.2	0.1	—	—	0.3
CY	C_5	0.4	0.2	—	—	1.7
	C_6	0.2	0.1	—	—	1.9
	C_7	0.1	—	—	—	0.8

a) Equipped with a catalyzer tube; b) Idling, 1 min after engine starting; c) Idling, 30 min after engine starting; Dashes indicate the concentrations not detectable or less than 0.1 ppm.

フィン及びシクロパラフィンが GC/MS でほとんど検出されないのは，含量が少ないうえに感度が低いこととパラフィンとの分離が不十分なためである．なお，本法による検出下限は約 0.05 ppm で測定時間は GC/MS 法が約 1 時間に対し 1 分以下であった．又自動車排ガス中にはアルデヒド，ケトン類が存在し，それらの C_4 以上の化合物からわずかに生じる $(M-H)^+$ がパラフィンの $(M-H)^+$，オレフィンの MH^+ などに影響を与える可能性があるが，これらの成分は多くとも数十 ppb であり，しかもその $(M-H)^+$ は生成量が少ないため問題とはならないことが分かった．Table 8 に同じ自動車による異なった運転状態の排ガス及び実際に用いたガソリンの各成分の本法による測定結果を示した．Table 7 及び Table 8 の結果から本法により迅速に自動車排ガス中の各タイプの炭化水素を炭素数別に容易かつかなり正確に定量できることが明らかになった．又，Table 9 に 2 種類のガソリンについて各炭化水素の定量値を JIS の蛍光指示薬吸着法 (FIA) の値とともに示した (FIA の値は石油連盟で測定を行った値である)．FIA の値は体積 % で本法は質量 % であるためそのまま比較はできないが，各タイプの化合物の平均比重はあまり差がないので両結果はおおむね良い一致を示していると考えられる．なお，本法の含量が 96.0 %，90.8 % となっているのはインジェクションの際の誤差と，Table 9 に示した以外の炭化水素，例えばガソリン A における C_9 以

Table 9 Analytical results of hydrocarbons in gasoline

Compound		Gasoline A			Gasoline B		
		DIMS (w/w %)		FIA (v/v %)	DIMS (w/w %)		FIA (v/v %)
AR	C_6 B	4.0			8.2		
	C_7 T	5.8			12.4		
	C_8 EB	1.1			2.0		
	C_8 X	6.4	28.3	27.3	13.8	51.8	57.0
	C_9 PB	0.9			0.7		
	C_9 ET	4.2			4.9		
	C_9 TMB	3.6			5.7		
	C_{10}	2.3			4.1		
PA	C_5	3.4			3.4		
	C_6	5.3			5.5		
	C_7	4.8	19.7		4.9	20.3	
	C_8	3.1			3.5		
	C_9	2.2			2.3		
	C_{10}	0.9		29.9 31.4	0.7		30.9 34.1
CY	C_5	3.3			3.0		
	C_6	4.2	10.2		4.7	10.6	
	C_7	1.8			2.4		
	C_8	0.9			0.5		
OL	C_5	11.7			2.2		
	C_6	11.0	37.8	41.3	3.2	8.1	8.9
	C_7	9.3			2.1		
	C_8	5.8			0.6		
Total (%)		96.0		100.0	90.8		100.0

上のオレフィン，ガソリン B における C_{11} 以上のアルキルベンゼンなどが存在することによる誤差と考えられる．なお絶対検出下限は 1 ng 以下であり，定量下限値は計算上 0.01 % 以下となるが実際試料では測定と計算誤差を考え，0.1 % 以上の成分に適用するのが適当と思われる．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

なお本法は装置も特に特別の仕様を必要とせず，又前述のようにわずか1分程度で測定が可能で，しかも各タイプの炭化水素を大きな誤差を生じることなく炭素数別に定量できることから，従来の炭化水素のタイプ分析に用いられているEIによるMS法，GC法，GC/MS法，FIA法などと比べ優れているものと思われる．

4 結　　語

CI法を用いた直接導入質量分析法によりC_5～C_{10}程度のパラフィン，オレフィン，シクロパラフィン，アルキルベンゼン混合試料について迅速簡易に各タイプの炭化水素を炭素数別あるいはグループ別に定量する方法を検討した．合成試料，自動車排ガス及びガソリンの測定を行い満足すべき結果を得た．

本研究の一部は文部省科学研究費補助金によった．

文　　献

1) 大島昌三："質量スペクトル"，実験化学講座続14，日本化学会編，p. 527 (1966)，(丸善)．
2) 原　伸宜，後藤良造，荒木長男："最新ガスクロマトグラフィー II"，舟阪　渡，池川信夫編，p. 347, 415 (1965)，(広川書店)．
3) 土屋利一編："GC/MS とその応用"，p. 150 (1974)，(講談社)．
4) JIS K 2536，燃料油炭化水素成分試験方法(蛍光指示薬吸着法) (1976)．
5) 代島茂樹，飯田芳男：質量分析，**29**，277(1981)．
6) L. J. Papa, D. L. Dinsel, W. C. Harris : *J. Gas Chromatogr.*, **6**, 270 (1968). W. N. Sanders, J. B. Maynard : *Anal. Chem.*, **40**, 527 (1968).
7) F. H. Field, M. B. S. Munson, D. A. Becker : "*Advance in Chemistry, No. 58*", p.167 (1966), (American Chemical Society, Washington, D. C.). F. H. Field : *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5649 (1968). F. H. Field, M. B. S. Munson : *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4272 (1967).
8) 代島茂樹，飯田芳男：質量分析，**30**，61 (1982)．

☆

Type analysis of hydrocarbons by chemical ionization mass spectrometry.

Shigeki DAISHIMA, Yoshio IIDA*, and Takeshi KASHIWAGI** (*Faculty of Engineering, Seikei University, 3-3-1, Kichijoji-Kitamachi, Musashino-shi, Tokyo;** Ishikawajima-Harima Heavy Industries, 229, Tonogaya, Mizuho-machi, Nishitama-gun, Tokyo)

A simple and rapid method has been developed for the determination of paraffins, olefins, cycloparaffins, and aromatic hydrocarbons (alkylbenzenes) according to their types and carbon numbers by using chemical ionization mass spectrometry without GC separation. Two ml of auto exhaust gas or 0.05 μl of gasoline is introduced into a Finnigan 3300 E GC/MS equipped with a 0.5 m×2 mm i. d. glass tube packed with glass beads. Mass fragmentograms are recorded at m/z of the characteristic ion such as $(M\pm H)^+$, $(M-C_nH_{2n+1})^+$ etc. by using CH_4 or CH_4/H_2O as a reagent gas. Mass spectra were generally simpler in CH_4/H_2O, and olefins gave ten times more intense MH^+ peaks than in CH_4. On the contrary, $(M-H)^+$ peak intensities of paraffins, olefins, and cycloparaffins were reduced to one tenth of those in CH_4. Simultaneous equations equal to numbers of component to be determined are prepared by assuming additivity of the peak heights, and solved. Analytical results were in satisfactory agreement with those obtained by GC/MS for auto exhaust gas and by fluorescent indicator adsorption (FIA) method for gasoline. Detection limits of this method was *ca.* 0.05 ppm for auto exhaust gas. The measurement time was *ca.* 1 min in contrast with *ca.* 1 h for the GC method.

(Received Oct. 30, 1982)

Keyword phrases

type analysis of hydrocarbons; auto exhaust gas; gasoline; chemical ionization mass spectrometry; direct introduction mass spectrometry.

NII-Electronic Library Service