油試料における MALDI-TOF-MS 法による分子組成の解析

（一財）九州環境管理協会　調査分析部分析技術課　山中　潤二
環境分析課　上田　守男
環境分析課　天日　美薫

1．はじめに

近年、原油の重質化や供給源の多様化が予想される一方で､国内石油製品や重油の需要が急速に減少している。このような状況に対して、重質油を分解してガソリン、軽油、灯油等の白油や高付加価値の石化原料・中間製品を製造する石油精製技術の研究開発が求められている。その基盤技術として、ペトロリオミクス（Petroleomics）技術の開発が産学官一体となり進められている。これまでの石油精製処理は、原油の成分をひとまとまりの留分（バルク）として扱い、その推定に基づく平均的な構造式や一般性状等を拠り所としていた。それに対し、ペトロリオミクスは石油成分の組成と反応性を分子レベルで把握し、超高効率な精製プロセスの実現等を目標としている [1)]。

ペトロリオミクスは、複雑な成分で構成されている重質油を分子の集合体として捉え、各成分の化学構造と組成に基づいて物性や反応性を解析・予測する技術で、詳細組成構造解析、分子反応モデリング、ペトロインフォマティクスの 3 つの要素技術で研究が進められている。詳細組成構造解析では、試料の分子組成を把握する機器分析技術の確立が目標の一つである [1)]。現在まで、沸点が 350℃以上の重質油は、核磁気共鳴（NMR）法等による化学構造の特定が試みられてきたが、近年では、複数のカラムクロマト分離と超高分解能質量分析装置（FT-ICR-MS 法）を組み合わせることで、重質油中の成分の構造式の解析が進められている [2,3)]。しかしながら、FT-ICR-MS 法は、詳細に構造解析を進めることができる有効な手段であるが、高額な機器のため、簡単に利用できないという制約を持ち合わせている。

このような現状を踏まえて、本研究では、沸点の高い減圧軽油及び減圧残油等の重質油の構造解析に使用する分析方法としてマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析法（MALDI-TOF-MS 法）に注目した。MALDI-TOF-MS 法は、一般的にタンパク質や樹脂等の高分子量化学種の分析方法として用いられており、従来のイオン化法では壊れやすかった高分子化合物のイオン化が可能、また、TOF-MS により約 50 万までの質量範囲が測定でき詳細な構造解析が可能であるという 2 点が大きな特長である [4)]。したがって、沸点が高い重質油に含まれる化合物の構造解析にも有効であると考えられる。

昨年、本誌において、4 つの地域から産出した原油中の減圧残油（AR）を測定対象とし、その中に含まれる分子組成及び構造式の推定を試みた。しかし、全ての試料において 1000 本以上のピークが認められ､そのピーク解析は非常に煩雑だったため、AR 試料中の化合物を個別に同定することは困難であった [5)]。

そこで、本研究では、一つの AR 試料について分画を行い、特定の化合物群に分けた後にそれぞれを MALDI-TOF-MS 法で測定することで、分子組成及び構造式の推定を試みた。

2．実験

2．1　測定対象物質

測定対象には、ある重質油を蒸留して得られた AR 試料（沸点範囲 360℃以上）及びそれを飽和分（Saturates）、芳香族（Aromatics）、レジン分（Resins）、アスファルテン分（Asphaltenes）の 4 つに分画（SARA 分画）した試料を用いた。

2．2　分析装置

分析装置は、日本電子社製 JMS-3000（**図 1**）を使用した。MALDI-TOF-MS の測定原理としては、測定対象物質に紫外レーザー光を照射することで光電子移動が進行し、イオン化された物質が TOF-MS 部に導入される。TOF-MS は質量電荷比 m/z 値の違いでイオンの飛行時間が異なることを利用して質量分析を行うもので、m/z 値が小さいイオン、つまり軽いイオンほど高速で飛行し、短時間で検出器に到着することを利用して化合物を分離する。本研究の共通の測定条件を表 1 に示す。測定試料はテトラヒドロフラン（THF）に溶解させた後、ターゲットプレートと呼ばれる金属板に、0.2 μL 滴下したものを測定に供した。

2．3　MALDI-TOF-MS の測定条件の検討

AR 試料を測定対象とし、測定条件のうち、Delay Time とレーザー強度について最適な条件を検討した。Delay Time とは検出器に到着したイオンを計数する時間の間隔を示し、レーザー強度とは測定対象物質に照射する紫外レーザー光の強さを示す。これらは、測定試料に合わせて最適な条件を設定する必要がある。本研究では、Delay Time について 130 ns、200 ns 及び 300 ns の 3 条件、レーザー強度について 53 %及び 55 %の 2 条件で、それぞれ AR 試料を測定し、両条件について最適な測定条件を検討した。

2．4　油試料の MALDI-TOF-MS 測定

AR 試料における最適な測定条件で、AR 試料及びそれを SARA 分画した 4 試料を測定し、それぞれの質量スペクトルを比較した。

2．5　油試料中の成分の分子組成及び構造推定の検討

AR 試料及びそれを SARA 分画した 4 試料の測定で得られた質量スペクトルと精密質量から、各試料に含まれる成分の分子組成及びその構造式の推定を試みた。また、各試料の測定から得られた精密質量を基に、Kendrick Mass Defect (KMD) 分析の適用を試みた。KMD 分析は、

図 1　MALDI-TOF-MS (JMS-3000)

同じ基本構造を持つが、CH_2 基等の官能基の数のみが異なる一連の化合物群を取り出すことができる。これは石炭化学分野で用いられてきた手法であるが、Hughey らが原油試料に適用し、FT-ICR-MS 分析で得られた多数の質量イオンピークが分子式の予測に有効であることを示した[6, 7]。

3．結果と考察

3．1　測定条件の最適化

図 2 及び**図 3** にそれぞれ Delay Time 及びレーザー強度の比較の結果を示した。図内は、横軸は質量数、縦軸はその質量数におけるピーク強度を示している。**図 2** より、いずれの条件においても質量数 250 付近からピークが検出されたが、Delay Time が長いほど大きい質量数のピークが得られ、それぞれのピーク強度も大きく得られた。また、**図 3** より、レーザー強度を 55%にした方が高質量数側のピークが多く得られ、それぞれのピーク強度も大

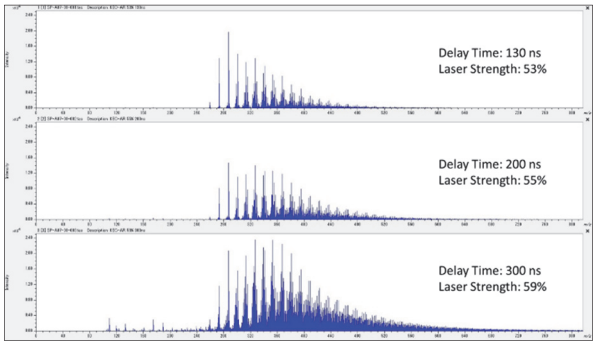

図 2　AR 試料における Delay Time と質量スペクトルの関係

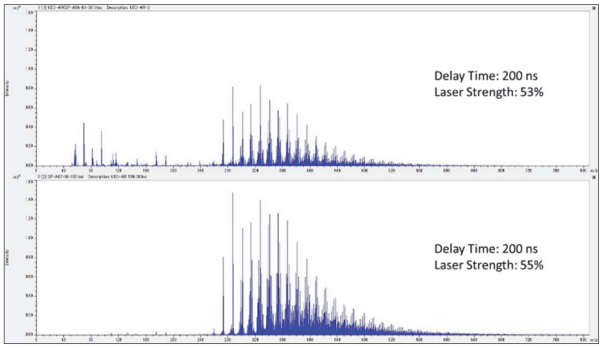

図３　AR 試料におけるレーザー強度と質量スペクトルの関係

きかった。さらに、レーザー強度を 55%にすると低質量数側のピークが排除でき、高質量数側の分析に適していることが確認できた。以上の結果より、AR 試料の測定においては、Delay Time を長くし、レーザー強度を 55%に設定する事が最適であると確認された。

３．２　油試料の MALDI-TOF-MS 測定

図４に AR 試料及び SARA 分画した 4 試料の質量スペクトルを示した。AR 試料、飽和分、芳香族、レジン分及びアスファルテン分の質量分布範囲は、それぞれ 200～1100、200 以下、100～1100、150～800 及び 250～550 であり、SARA 分画試料における質量分布の特徴が確認することができた。アスファルテン分は一般的に分子量が 1,000～100,000 の化合物群とされているが、今回の測定ではそれよりも低い質量分布が確認された。これは、1000 以上の質量数は検出できないと考えられる。したがって、アスファルテン分のように質量数が大きい試料については、測定条件の再検討をする必要がある。また、各試料について、精密質量数が 14.016 毎にピークが確認できた。これによって、CH_2 基の数が異なる化合物が存在することが示唆された。しかし、SARA 分画した試料についても、精密質量から分子組成を推定したが、複数の候補が挙がり、化合物の同定には至らなかった。

３．３　油試料中の成分の分子組成及び構造推定の検討

各試料の測定から得られた精密質量を基に、KMD 分析の適用を試みた。KMD 分析は、測定で得られた質量を下式により Kendrick Mass (KM) に変換する。

$$\mathrm{KM}=\text{ピークの精密質量}\times\frac{\text{官能基の整数質量}}{\text{官能基の精密質量}}$$

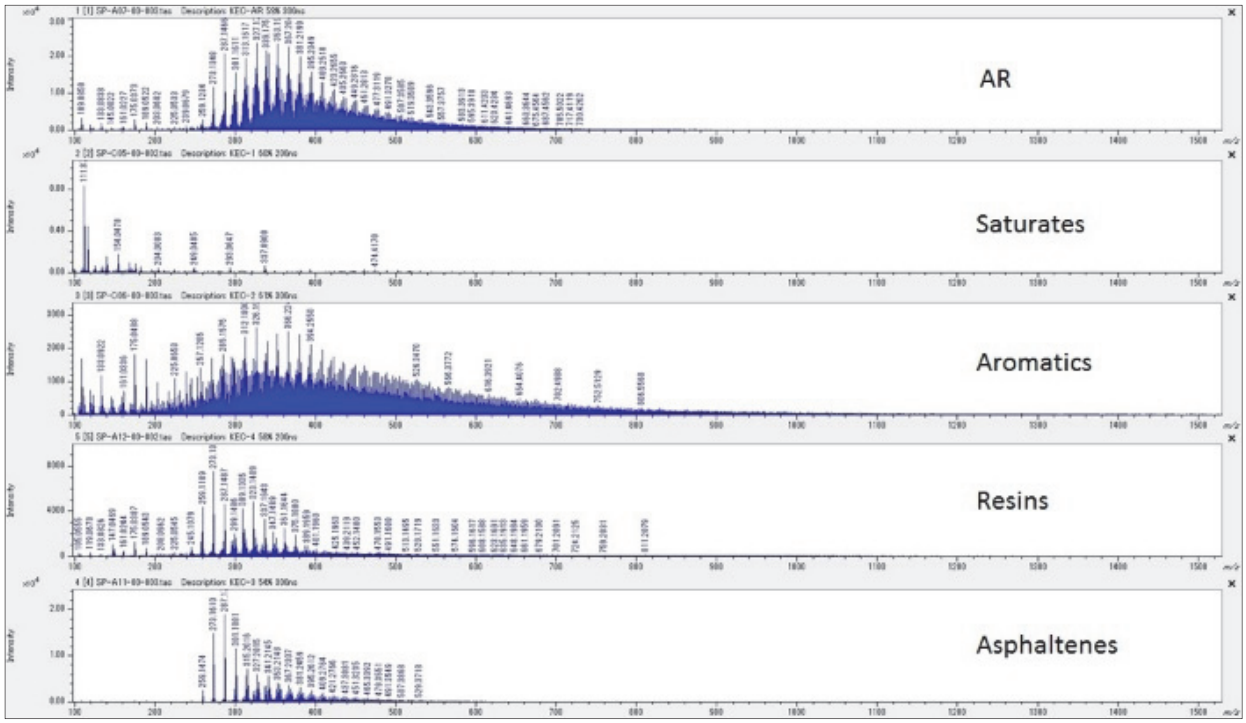

図４　AR 試料及び SARA 分画した試料の質量スペクトル

例えば、$(CH_2)n$ によって表すことのできる有機物群の KM は、下式のようになる。

$$KM[CH_2]=\text{ピークの精密質量}\times\frac{14}{14.01565}$$

この $KM[CH_2]$及び Nominal Kendrick Mass（ピークの整数質量）により、

$$KMD[CH_2]=\text{Nominal Kendrick Mass}-KM[CH_2]$$

を求める。したがって、$(CH_2)_n$ によって表すことのできる有機物群の KMD は 0 となる。4 つの SARA 分画試料について、KND 分析を行った結果を図 5 に示した。図内は、横軸が Nominal Kendrick Mass、縦軸が $KMD[CH_2]$を示している。図内のプロットが水平方向に並ぶことが確認できれば、その化合物群に CH_2 基が複数付加した化合物が存在することとなる。**図 5** より、飽和分を除く 3 試料について CH_2 基が複数付加した化合物が多数存在することが確認できた。一方、アスファルテン分については、プロットが右上がりの直線上に並んでいる。このように Nominal Kendrick Mass と $KMD[CH_2]$がそれぞれ一定数増加することで、右上がりの直線となるとき、CH_2 以外の官能基が繰り返し結合した化合物が存在することが示されている。本研究では、その繰り返されている官能基の特定には至らなかったが、一般的にアスファルテンは縮合環の芳香族炭化水素が架橋結合してできた高分子化合物であるため、ある縮合環芳香族炭化水素を繰り返し構造とした化合物が含まれている可能性が考えられる。

4．おわりに

本研究では、減圧残油に含まれる化合物の構造解析手段として、MALDI-TOF-MS 法の可能性を検討するために、AR 試料及びその分画試料の測定及びその解析を実施した。その結果、AR 試料及び各分画試料中の成分の質量分布を確認することができたが、複雑な組成をもつ AR 試料中の化合物の構造を特定するまでには至らなかった。分画を施した試料であれば、分子組成の推定が可能であると考えていたが、処理後の試料でも組成推定は困難だった。しかし、TOF-MS によって得られた精密質量数を用いて、KMD 分析を行うことで、化合物の官能基の推定の可能性が示唆された。MALDI-TOF-MS 法による分析に加え、各試料について元素分析を行い、各試

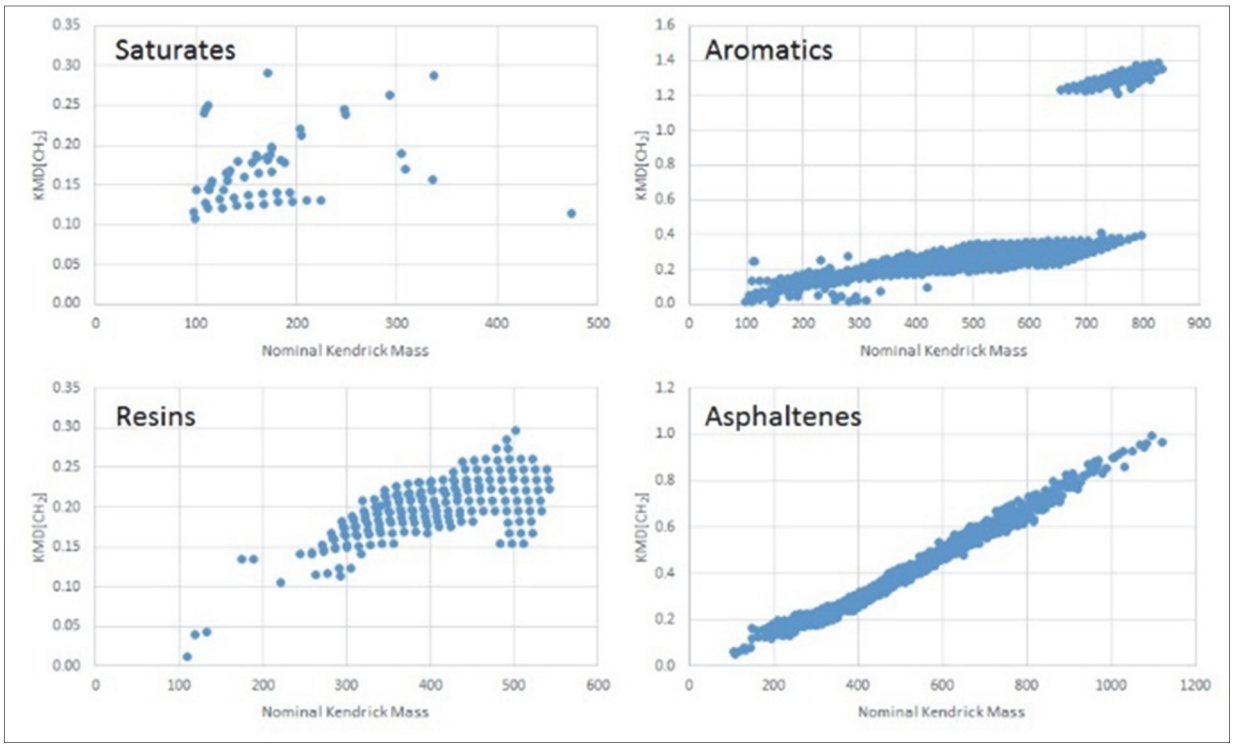

図 5　SARA 分画した試料の KMD 分析結果

料に含まれる元素の割合を参考にして、組成式の推定が可能となるか検討すべきと考えている。

謝辞

本研究にあたり、MALDI-TOF-MS 測定及び解析等をご協力いただきました日本電子株式会社 MS 事業部 MS アプリケーション部草井明彦様、九州大学先導物質化学研究所物質機能評価センター権藤聡子様に深く感謝を申し上げます。

参考文献

1）一般財団法人　石油エネルギー技術センター, Japan Petroleum Energy Center Newa, 5 月号,　9-14（2015）.

2）S. Saito and T. Takanohashi, Dependence of the Molecular Structural Parameters of Asphaltene on the Molecular Weight, Journal of the Japan Institute pf Energy, 93, 142-150 （2014）.

3 ） A.A. Al-Hajii, H. Muller and O.R. Kaseoglu, Characterization of Nitrogen and Sulfur Compounds in Hydrocracking Feed stocks by Fourier Transform Ion Cyclotron Mass Spectrometry, Oil and Gas Sci. and Tech., 63, 115-128 （2008）.

4）田中耕一, 構造解析のための MALDI-TOFMS, 島津評論, Vol. 54 No. 1, 9-16（1997）

5）山中潤二, 上田守男, 天日美薫, 化石燃料油の品質管理手法の検討【飛行時間型質量分析法（TOF-MS）の適応について】 ,環境管理, 第 43 号, 75-78 （2014）

6）Hughey, C.A., Hendrickson, C.L., Rodgers, R.P., Marshall, A.G., Qian, K.N.: Kendrick mass defect spectrum: A compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra. Anal. Chem. 73, 4676−4681（2001）

7 ） Hiroaki Sato, Sayaka Nakamura, Kanae Teramoto, Takafumi Sato, Structural Characterrization of Polymers by MALDI Spiral-TOF Mass Spectorometry Combined with Kendrick Mass Defect Analysis, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 25, 1346-1355（2014）