

# AccuTOF GCシリーズ

## 石油化学アプリケーションノートブック

2016年4月版





目次

GC/MS .....	1
GC/FI-TOFMS による潤滑油の精密質量測定 .....	1
GC/FI-TOFMS による石油製品の定性分析 I	
－EI 法と FI 法における質量スペクトルの比較－ .....	3
GC/FI-TOFMS による石油製品の定性分析 II ー灯油成分の精密質量測定ー .....	5
GC/FI-TOFMS による石油製品の定性分析 III ー軽油成分の精密質量測定ー .....	7
GC/FI-TOFMS による石油製品の定性分析 IV	
－石油精製ナフサ成分の精密質量測定ー .....	9
GCxGC (包括的 2 次元 GC) /MS .....	11
Comprehensive 2D GC/AccuTOF GC による石油製品の定性分析 I	
－灯油・軽油の比較ー .....	11
Comprehensive 2D GC/AccuTOF GC による石油製品の定性分析 II	
－灯油中の飽和・不飽和炭化水素の分析ー .....	13
Comprehensive 2D GC/AccuTOF GC による石油製品の定性分析 III	
－灯油中の硫黄成分の分析ー .....	15
Comprehensive 2DGC/TOF-MS へのソフトイオン化法適用①	
－ 灯油、軽油試料における GC×GC/CI 測定 ー .....	17
Comprehensive 2DGC/TOF-MS へのソフトイオン化法適用②	
－ 灯油、軽油試料における GC×GC/FI 測定 ー .....	19
GC×GC-HRTOFMS (FI)を用いた軽油分析例	
－2 種類のカラムセットを用いてー .....	21

タイプ分析 (GC/FI, Blank tube/FI, FD) .....	23
GC/FI-TOFMS による原油のタイプ分析 I	
ータイプ分析による平均分子量の算出ー .....	23
GC/FI-TOFMS による原油のタイプ分析 II ータイプ分析結果の再現性ー .....	25
タイプ分析によるオイル劣化に伴う成分比変化の検証 .....	27
マイクロクリスタリンワックス (石油ワックス) のタイプ分析 .....	29
不活性化溶融シリカチューブ (ガードカラム) を用いた迅速分析例① .....	31
不活性化溶融シリカチューブ (ガードカラム) を用いた迅速分析例② .....	33

➤ Rtx は Restek Co. の米国、およびその他の国における登録商標または商標です。

## GC/FI-TOFMS による潤滑油の精密質量測定

### 【はじめに】

FD(Field Desorption)/FI(Field Ionization)法は、高電界中における試料から固体表面への電子のトンネル効果により試料をイオン化する手法である。試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流し測定を行うのがFD法であり、気化した試料をエミッター上に導入してイオン化を行うのがFI法である。

FI法は、フラグメンテーションが起こりにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、石油等のEI(Electron Ionization)法では分子イオンが観測されにくい試料に対して用いられてきた。

今回GC-TOFMS JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて市販品潤滑油のGC/FI測定を行い、さらに従来機種では困難であったFI法における精密質量測定を行ったので、その結果について報告する。

### 【試料及び測定条件】

#### 試料

潤滑油

#### 測定条件

##### GC条件

GC: Agilent 社製 6890N  
カラム: DB-5(30m × 0.32mm I.D., 0.25 $\mu$ m)  
オープン: 50 $^{\circ}$ C → 15 $^{\circ}$ Cmin → 320 $^{\circ}$ C(2min)  
注入口: 280 $^{\circ}$ C、Split(1:200)  
注入量: 1.0  $\mu$ l  
キャリアガス: He(定流量モード: 1mL/min)

##### MS条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”  
イオン化法: FI(カソード: -10kV、エミッタ電流: 0mA)  
測定質量範囲: m/z 30-500  
スペクトル記録速度: 0.40 秒

【結果】

図 1 に潤滑油の測定結果(TIC)を示す。

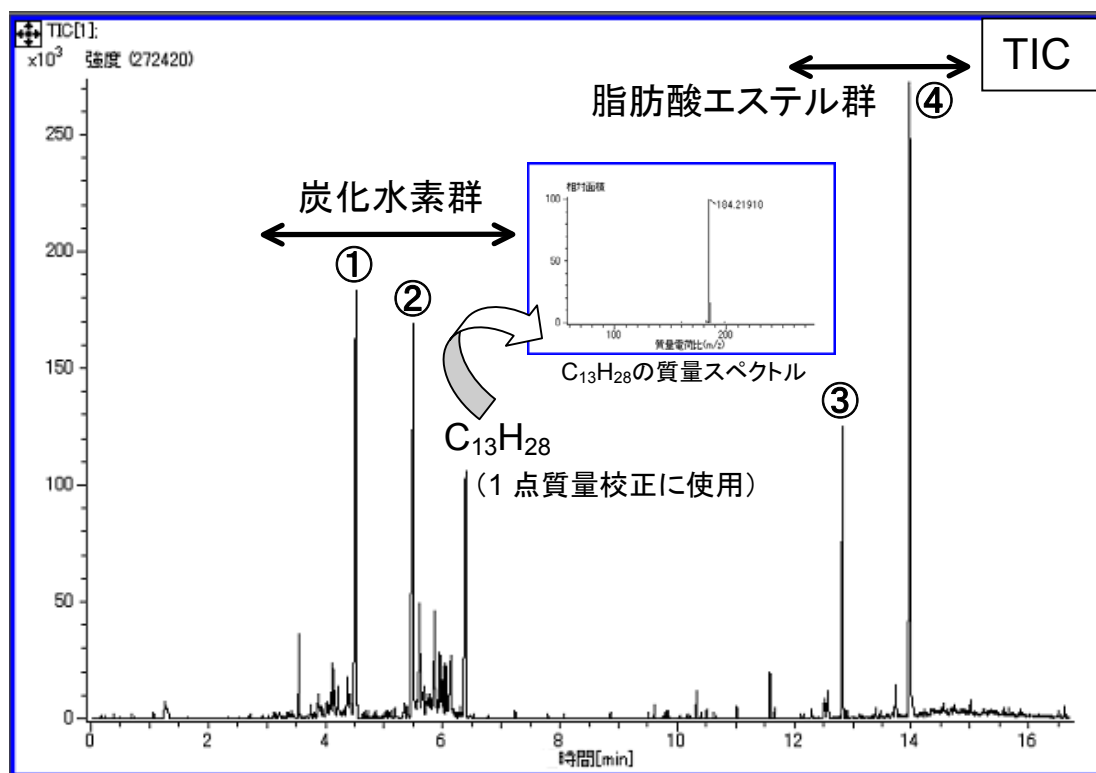


図 1. 潤滑油の TIC

潤滑油を GC/FI で測定したところ、図 1 に示すように炭化水素群と脂肪酸エステル群の 2 つの化合物群が観測された(事前に GC/EI で測定を行い、これら化合物群を同定した)。

TIC上既知のC<sub>13</sub>ピークイオン(C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>: m/z184.2191)にて 1 点質量校正を行い、他のピーク①、ピーク②、ピーク③、ピーク④の各イオンの精密質量を得た。表 1 に精密質量計算結果を示す。

表 1. GC/FI における精密質量計算結果

	理論値	実測値	誤差 (mmu)	組成式
A	156.1878	156.1868	-1.0	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>
B	170.2034	170.2030	-0.4	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
D	312.3028	312.3046	+1.8	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
E	340.3341	340.3356	+1.5	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>

全てのイオンにおいて 2mmu 以下の精度で精密質量を得ることが出来た。

JMS-T100GC “AccuTOF GC”は本質的に、質量精度が高く、質量校正における系統的誤差が少ないという特長を持つ。そのため、“AccuTOF GC”では内部標準イオンが 1 つあれば精密質量を得ることが可能である。従来機種では困難であった FI 法における精密質量を簡単に得ることが出来るので、目的成分の組成分析を高い信頼性で行える。

## GC/FI-TOFMS による石油製品の定性分析 I —EI 法と FI 法における質量スペクトルの比較—

### 【はじめに】

FD(Field Desorption)/FI(Field Ionization)法は、高電界中における試料から固体表面への電子のトンネル効果により試料をイオン化する手法である。試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流し測定を行うのが FD 法であり、気化した試料をエミッター上に導入してイオン化を行うのが FI 法である。

FI 法は、フラグメンテーションが起こりにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、石油等に含まれる炭化水素類といった EI(Electron Ionization)法では分子イオンが観測されにくい試料に対して用いられてきた。

今回 JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて灯油の GC/EI、FI 測定を行ったので、その結果について報告する。

### 【試料及び条件】

試料 灯油

#### 測定条件

##### GC 条件

GC: Agilent 社製 6890N  
カラム: DB-5ms、30m × 0.25mmI.D.、膜厚 0.25 μm  
オープン: 50°C → 15°Cmin → 280 (5min)  
注入口: 280°C、Split(1:200)  
注入量: 1.0 μl  
キャリアガス: He(定流量モード: 1mL/min)

##### MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”  
イオン化法: FI+(カソード: -10kV、エミッタ電流: 0mA)  
測定質量範囲: m/z 35—500  
スペクトル記録速度: 0.3 秒

### 【結果及び考察】

図 1 に灯油中に観測された $C_{14}H_{30}$ のEI法・FI法にて観測された質量スペクトルを示す。

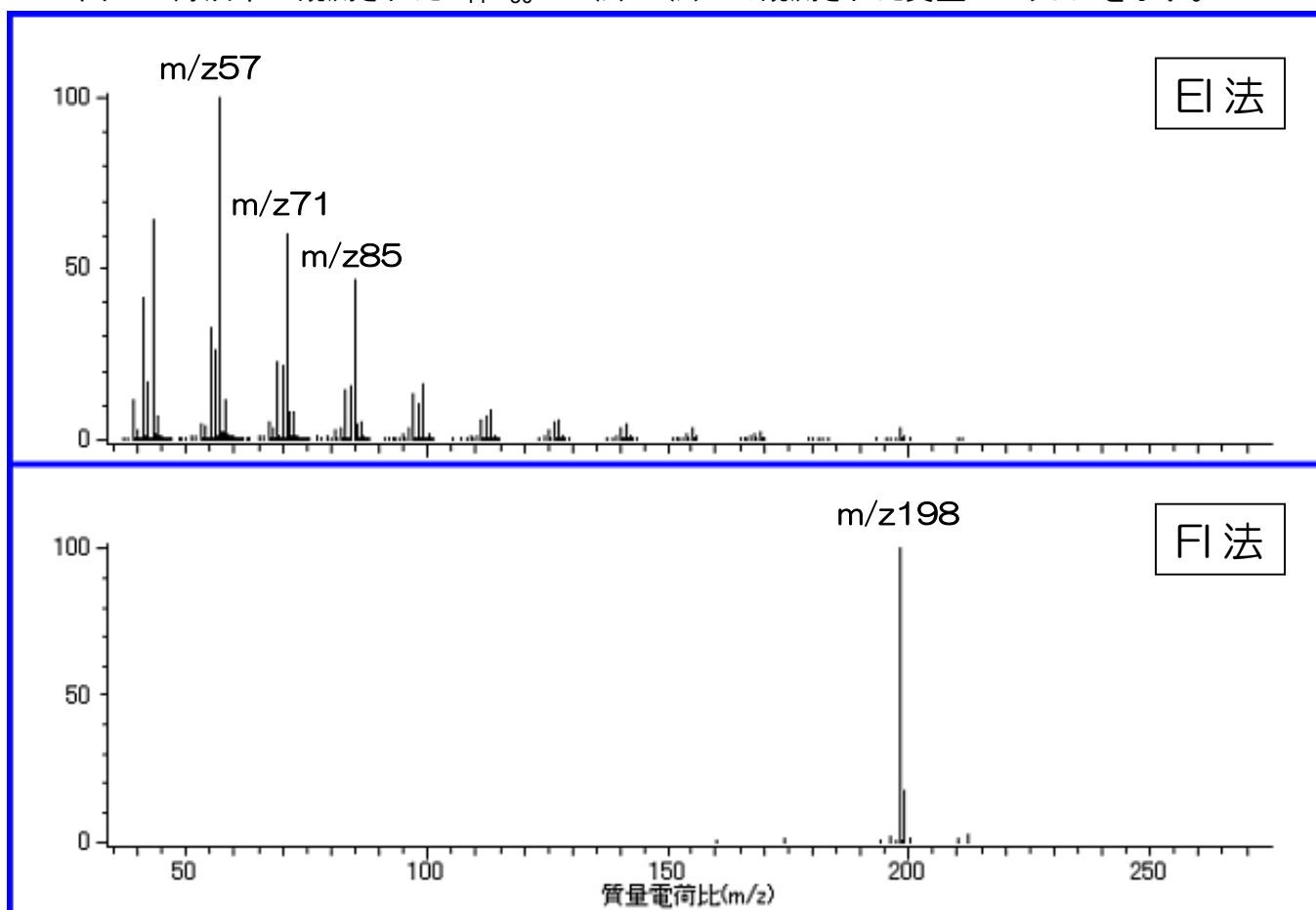


図1  $C_{14}H_{30}$ に対してEI法、FI法にて観測された質量スペクトル(上段:EI法、下段:FI法)

FI 法にて観測される質量スペクトルはフラグメントイオンが殆ど観測されず分子イオンのみで非常に単純なものとなる。そのため、EI 法ではフラグメントイオンが多数観測され分子イオンが殆ど観測されない炭化水素の分析は、FI 法で行うことにより簡単で確実なものになる。さらに AccuTOF GC は 1 点質量校正で精密質量が得られるために、FI 法での精密質量測定が可能である。GC/FI 法における精密質量測定を行うことで、より精度の高い定性分析が可能となる。



## GC/FI-TOFMS による石油製品の定性分析 II — 灯油成分の精密質量測定 —

### 【はじめに】

FD(Field Desorption)/FI(Field Ionization)法は、高電界中における試料から固体表面への電子のトンネル効果により試料をイオン化する手法である。試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流し測定を行うのが FD 法であり、気化した試料をエミッター上に導入してイオン化を行うのが FI 法である。

FI 法は、フラグメンテーションが起こりにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、石油等に含まれる炭化水素類といった EI(Electron Ionization)法では分子イオンが観測されにくい試料に対して用いられてきた。

今回 GC-TOFMS JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて灯油の GC/FI 測定を行い、さらに従来機種では困難であった FI 法における精密質量測定を行ったので、その結果について報告する。

### 【試料及び条件】

試料                      灯油

#### 測定条件

##### GC 条件

GC:                      Agilent 社製 6890N  
カラム:                  DB-5ms、30m × 0.25mmI.D.、膜厚 0.25 μ m  
オーブン:              50°C → 15°Cmin → 280 (5min)  
注入口:                280°C、Split(1:200)  
注入量:                1.0 μ l  
キャリアガス: He(定流量モード: 1mL/min)

##### MS 条件

MS:                      JMS-T100GC “AccuTOF GC”  
イオン化法:            FI+(カソード: -10kV、エミッタ電流: 0mA)  
測定質量範囲:        m/z 35—500  
スペクトル記録速度: 0.3 秒

## 【結果及び考察】

図 1 に灯油のトータルイオンクロマトグラム(TIC)を示す。

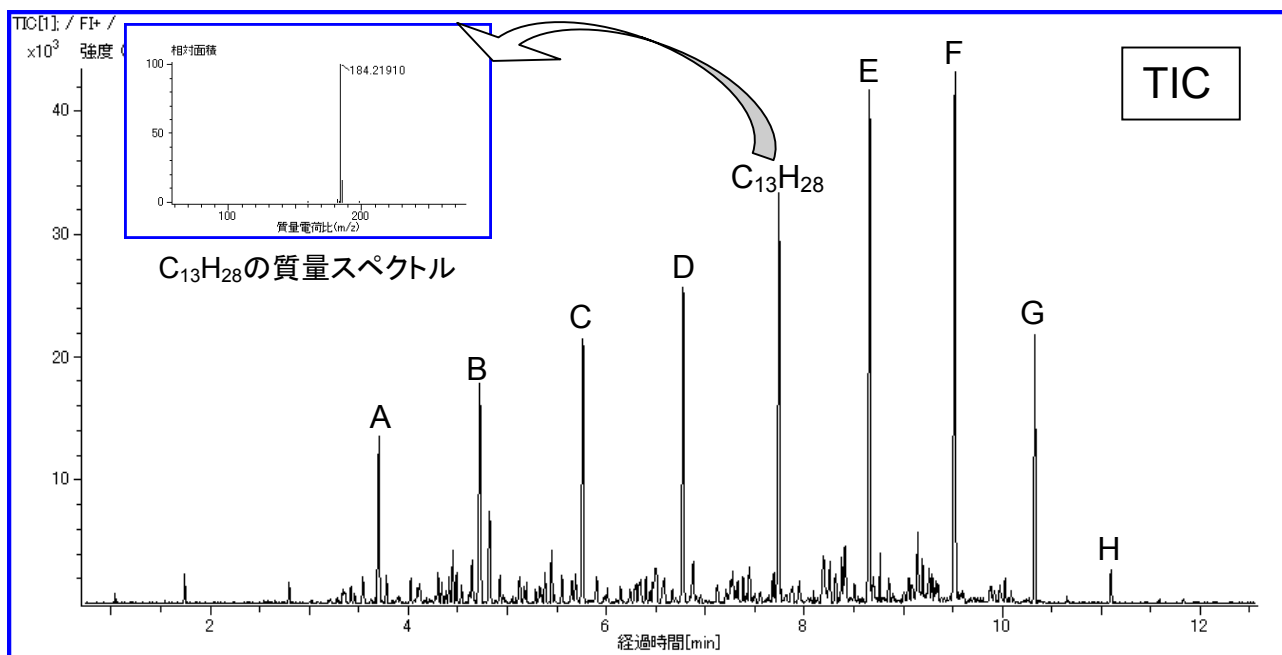


図1 灯油の GC/FI TIC

図 1 に示すように、TIC 上では、炭素数 9~17 までの飽和炭化水素類が主成分として観測されており、灯油特有のクロマトグラムパターンを示した。

図 1 中の $C_{13}H_{28}$ のイオン( $m/z$ 184.2191)を 1 点質量校正に用いることで、その他の飽和炭化水素化合物の精密質量を得た。結果を以下に示す。

表 1. GC/FI における精密質量計算結果

	理論値	実測値	誤差 (mmu)	組成推定式
A	128.1566	128.1572	0.6	$C_9H_{20}$
B	142.1722	142.1726	0.4	$C_{10}H_{22}$
C	156.1878	156.1890	1.2	$C_{11}H_{24}$
D	170.2035	170.2055	2.0	$C_{12}H_{26}$
E	198.2348	198.2364	1.6	$C_{14}H_{30}$
F	212.2504	212.2509	0.5	$C_{15}H_{32}$
G	226.2661	226.2681	2.0	$C_{16}H_{34}$
H	240.2817	240.2832	1.5	$C_{17}H_{36}$

全てのイオンにおいて 2mmu 以下の精度で精密質量を得ることが出来た。

JMS-T100GC “AccuTOF GC”は本質的に、質量精度が高く、質量校正における系統的誤差が少ないという特長を持つ。そのため、“AccuTOF GC”では内部標準イオンが 1 つあれば精密質量を得ることが可能である。従来機種では困難であった FI 法における精密質量を簡単に得ることが出来るので、目的成分の組成分析を高い信頼性で行える。

## GC/FI-TOFMS による石油製品の定性分析Ⅲ — 軽油成分の精密質量測定 —

### 【はじめに】

FD(Field Desorption)/FI(Field Ionization)法は、高電界中における試料から固体表面への電子のトンネル効果により試料をイオン化する手法である。試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流し測定を行うのがFD法であり、気化した試料をエミッター上に導入してイオン化を行うのがFI法である。

FFI法は、フラグメンテーションが起りにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、石油等に含まれる炭化水素類といったEI(Electron Ionization)法では分子イオンが観測されにくい試料に対して用いられてきた。

今回GC-TOFMS JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて軽油のGC/FI測定を行い、さらに従来機種では困難であったFI法における精密質量測定を行ったので、その結果について報告する。

### 【試料及び条件】

試料 軽油

#### 測定条件

##### GC条件

GC: Agilent社製 6890N  
カラム: DB-5ms、30m×0.25mm I.D.、膜厚 0.25µm  
オープン: 50°C→15°Cmin→280(5min)  
注入口: 280°C、Split(1:200)  
注入量: 1.0µl  
キャリアガス: He(定流量モード: 1mL/min)

##### MS条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”  
イオン化法: FI+(カソード:-10kV、エミッタ電流: 0mA)  
測定質量範囲: m/z 35-500  
スペクトル記録速度: 0.3秒

【結果及び考察】

図 1 に軽油のトータルイオンクロマトグラム(TIC)を示す。

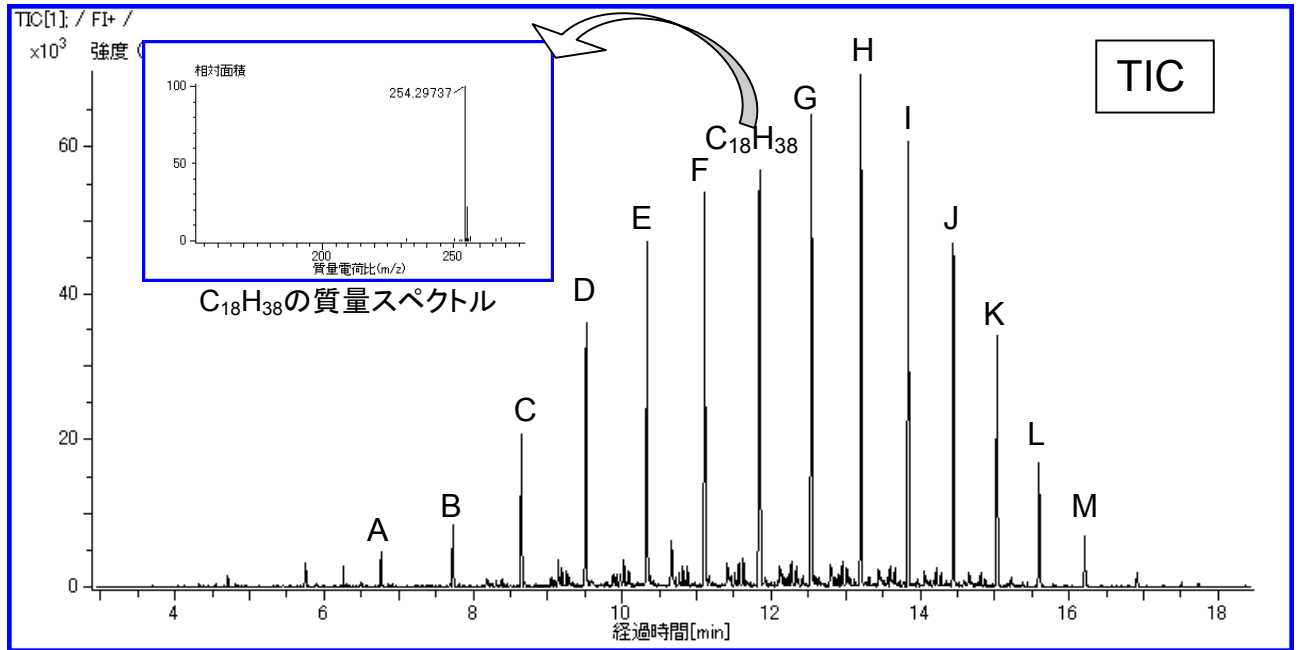


図1 軽油の GC/FI TIC

図 1 に示すように、TIC 上では、炭素数 11~26 での飽和炭化水素類が主成分として観測されており、軽油特有のクロマトグラムパターンを示した。

図 1 中の $C_{18}H_{38}$ のイオン( $m/z$ 254.2974)を 1 点質量校正に用いることで、その他の飽和炭化水素化合物の精密質量を得た。結果を以下に示す。

表 1. GC/FI における精密質量計算結果

	理論値	実測値	誤差 (mmu)	組成推定式
A	170.2035	170.2038	0.3	$C_{12}H_{26}$
B	184.2191	184.2197	0.6	$C_{13}H_{28}$
C	198.2348	198.2348	0.0	$C_{14}H_{30}$
D	212.2504	212.2487	-1.7	$C_{15}H_{32}$
E	226.2661	226.2649	-1.2	$C_{16}H_{34}$
F	240.2817	240.2808	-0.9	$C_{17}H_{36}$
G	268.3130	268.3139	0.9	$C_{19}H_{40}$
H	282.3287	282.3282	-0.5	$C_{20}H_{42}$
I	296.3443	296.3429	-1.4	$C_{21}H_{44}$
J	310.3600	310.3585	-1.5	$C_{22}H_{46}$
K	324.3756	324.3742	-1.4	$C_{23}H_{48}$
L	338.3913	338.3901	-1.2	$C_{24}H_{50}$
M	352.4069	352.4064	-0.5	$C_{25}H_{52}$

全てのイオンにおいて 2mmu 以下の精度で精密質量を得ることが出来た。

AccuTOF GC では従来機種で困難だった FI 法における精密質量を簡単に得ることが出来るので、目的成分の組成分析を高い信頼性で行える。

## GC/FI-TOFMS による石油製品の定性分析Ⅳ — 石油精製ナフサ成分の精密質量測定 —

### 【はじめに】

FD(Field Desorption)/FI(Field Ionization)法は、高電界中における試料から固体表面への電子のトンネル効果により試料をイオン化する手法である。試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流し測定を行うのがFD法であり、気化した試料をエミッター上に導入してイオン化を行うのがFI法である。

FI法は、フラグメンテーションが起こりにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、石油等に含まれる炭化水素類といったEI(Electron Ionization)法では分子イオンが観測されにくい試料に対して用いられてきた。

今回JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて石油精製ナフサのGC/FI測定を行い、さらに従来機種では困難であったFI法における精密質量測定を行ったので、その結果について報告する。

### 【試料及び条件】

試料 石油精製ナフサ

#### 測定条件

##### GC 条件

GC: Agilent 社製 6890N  
カラム: DB-5ms、30m × 0.25mm I.D.、膜厚 0.25 μm  
オープン: 50°C → 15°C min → 280 (5min)  
注入口: 280°C、Split(1:200)  
注入量: 1.0 μl  
キャリアガス: He(定流量モード: 1mL/min)

##### MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”  
イオン化法: FI+(カソード: -10kV、エミッタ電流: 0mA)  
測定質量範囲: m/z 35-500  
スペクトル記録速度: 0.3 秒

## 【結果及び考察】

図 1 に石油精製ナフサのトータルイオンクロマトグラム(TIC)を示す。

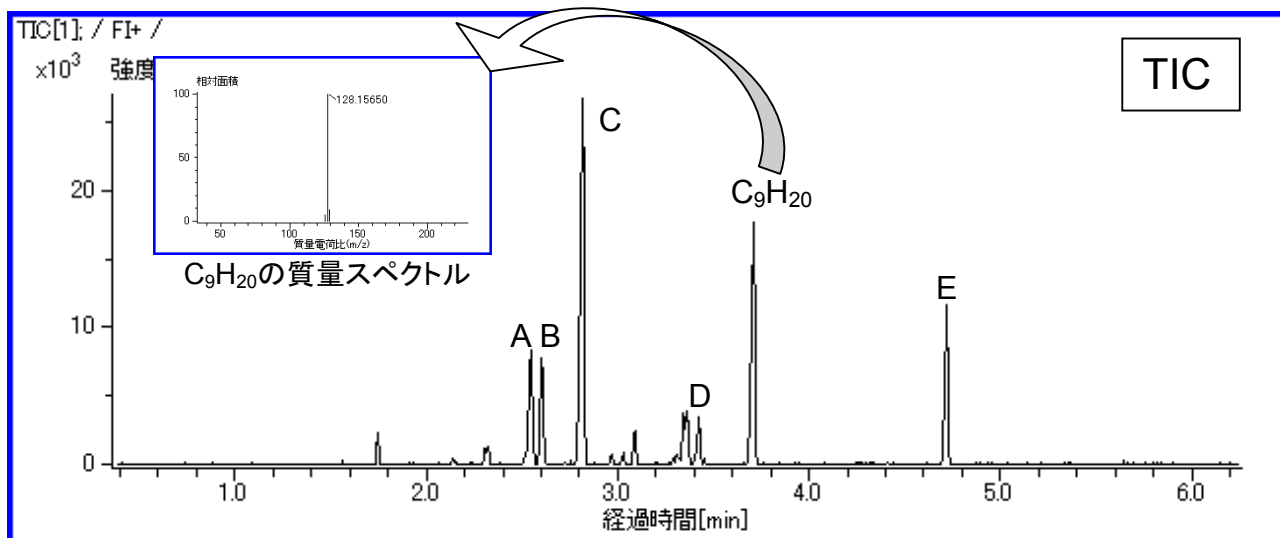


図1 石油精製ナフサの GC/FI TIC

図 1 中の $C_9H_{20}$ のイオン( $m/z$ 128.1571)を 1 点質量校正に用いることで、その他の炭化水素化合物の精密質量を得た。結果を以下に示す。

表 1. GC/FI における精密質量計算結果

	理論値	実測値	誤差 (mmu)	組成推定式
A	114.1409	114.1403	-0.6	$C_8H_{18}$
B	114.1409	114.1406	-0.3	$C_8H_{18}$
C	114.1409	114.1394	-1.5	$C_8H_{18}$
D	128.1565	128.1571	0.6	$C_9H_{20}$
E	142.1722	142.1721	-0.1	$C_{10}H_{22}$

全てのイオンにおいて 2mmu 以下の精度で精密質量を得ることが出来た。

A、B、C の各成分は異性体であることが分かった。

“AccuTOF GC”はスペクトル感度が高く、高速での測定が可能である(最高 25 スペクトル/秒)。そのため従来機種では困難であった GC/FI での測定が可能である。それに加え 1 点質量校正により精密質量が得られるために、GC/FI であっても精密質量は容易に得ることが出来る。GC/FI における精密質量測定を行うことで、目的成分の組成分析を従来機種よりも高い信頼性で行える。

## Comprehensive 2D GC/AccuTOF GC による石油製品の定性分析 I — 灯油・軽油の比較 —

### 【はじめに】

Comprehensive 2D GC (GC × GC) システムは極性の異なる2種類のカラムを用い、1<sup>st</sup>カラムで溶出した成分を一定間隔毎にトラップし、トラップされた成分を 2<sup>nd</sup>カラムで高速分析する連続的なハートカットシステムである。そのため従来のキャピラリGCよりも高い分離能を有し、多成分系での測定において強力なツールとなり得る。

GC × GC では、通常のキャピラリ GC に比べて得られるクロマトグラムのピーク幅が非常にシャープなため、高速取り込み可能な検出器が必要となる。

AccuTOF GC ではスペクトル記録速度が最高 0.04s であり、GC × GC での測定が可能な高速測定能力を備えている。

今回、GC × GC-TOFMS にて灯油及び軽油を測定したので結果を報告する。

### 【試料及び条件】

試料 灯油、軽油

#### 測定条件

##### GC × GC 条件

GC × GC: Agilent 社製 6890  
ZOEX 社製 KT2004 (URL: <http://www.gerstel.co.jp>)  
カラム: 1<sup>st</sup>: HP-1ms、30m × 0.25mm I.D.、膜厚 0.25 μm  
2<sup>nd</sup>: DB-17、2m × 0.1mm I.D.、膜厚 0.1 μm  
オープン: 50°C (1min) → 5°C min → 280 (6min)  
注入口: 280°C、Split (1:200)  
注入量: 0.5 μl  
キャリアガス: He (定圧力モード: 680kPa)  
モジュレーションピリオド (トラップ間隔): 6sec

##### MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”  
イオン化法: EI+ (70eV、300 μA)  
測定質量範囲: m/z 35–500  
スペクトル記録速度: 0.04 秒 (25 スペクトル/秒)

## 【結果及び考察】

図 1 に GC Image ソフトウェア(ZOEX 社)により作成した灯油及び軽油の GC×GC クロマトグラムを示す。横軸が 1st カラムでの分離(沸点順)を示し、縦軸が 2nd カラムでの分離(極性順)を示している。図中では暖色系の色が強い成分ほど、より高い強度をもっていることを示している(赤色の成分は、設定してある最大強度値以上の強度をもった成分であることを示している)。

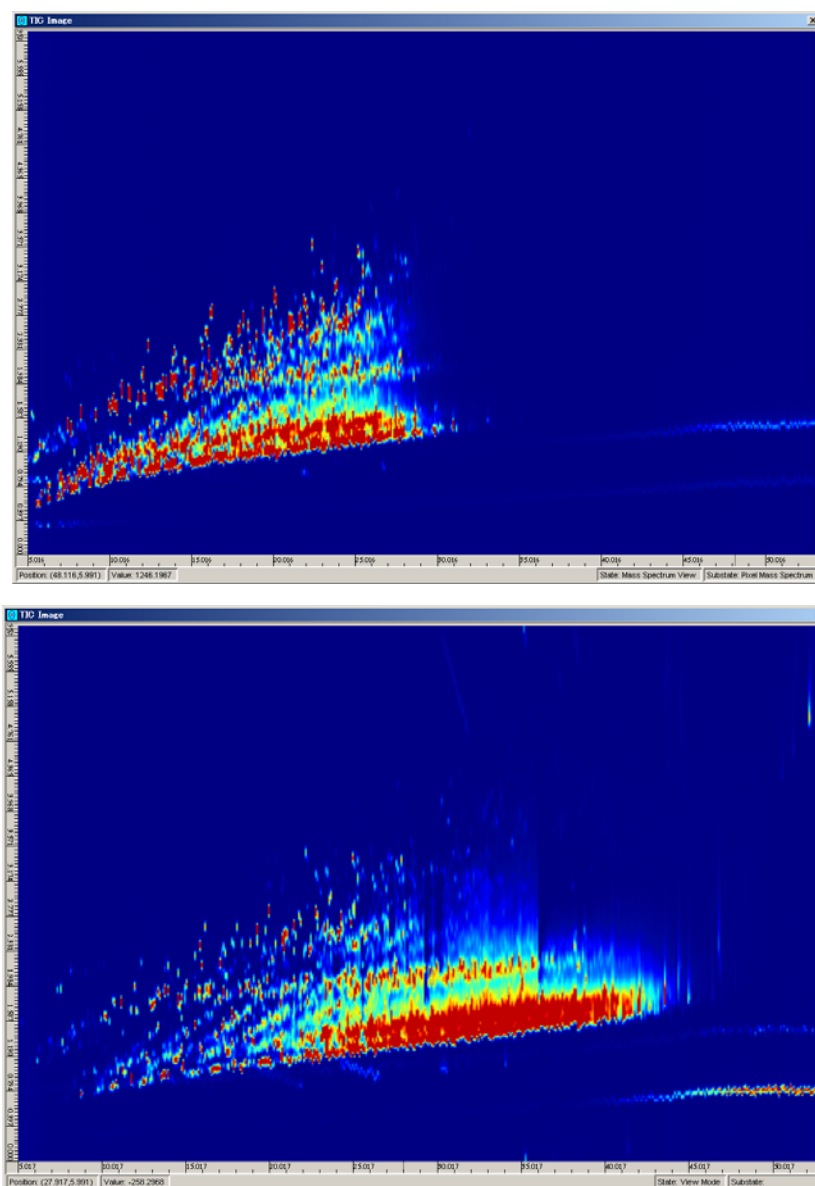


図1 GC×GC TIC(上段:灯油、下段:軽油)

一般に灯油は炭素数 9~15 の炭化水素の集合体であり、軽油は炭素数 11~22 の炭化水素の集合体である。GC×GC クロマトグラム上では灯油の方が低沸点の成分をより多く含み、一方軽油では高沸点の成分をより多く含んでいることを視覚的に判断することが出来る。また GC×GC で測定を行うことで、極性の違いによって飽和炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素などを分離して検出することが出来る。

AccuTOF GC は、GC×GC システムで求められる高速のスペクトル記録速度を有した GC-TOFMS である。さらに高感度・常時高分解能動作という特長をもつため、より精度の高い定性分析が可能である。

## 【謝辞】

本測定を行うにあたり、ご協力頂いたゲステル株式会社家田氏、落合博士に深謝致します。



## Comprehensive 2D GC/AccuTOF GC による石油製品の定性分析 II — 灯油中の飽和・不飽和炭化水素の分析 —

### 【はじめに】

Comprehensive 2D GC (GC × GC) システムは極性の異なる2種類のカラムを用い、1<sup>st</sup>カラムで溶出した成分を一定間隔毎にトラップし、トラップされた成分を 2<sup>nd</sup>カラムで高速分析する連続的なハートカットシステムである。そのため従来のキャピラリGCよりも高い分離能を有し、多成分系での測定において強力なツールとなり得る。

GC × GC では、通常のキャピラリ GC に比べて得られるクロマトグラムのピーク幅が非常にシャープなため、高速取り込み可能な検出器が必要となる。

AccuTOF GC ではスペクトル記録速度が最高 0.04s であり、GC × GC での測定が可能な高速測定能力を備えている。

今回、GC × GC -TOFMS にて灯油を測定したので結果を報告する。

### 【試料及び条件】

試料 灯油

#### 測定条件

##### GC × GC 条件

GC × GC: Agilent 社製 6890  
ZOEX 社製 KT2004 (URL: <http://www.gerstel.co.jp>)  
カラム: 1<sup>st</sup>: HP-1ms、30m × 0.25mm I.D.、膜厚 0.25 μm  
2<sup>nd</sup>: DB-17、2m × 0.1mm I.D.、膜厚 0.1 μm  
オープン: 50°C (1min) → 5°C/min → 280 (6min)  
注入口: 280°C、Split (1:200)  
注入量: 0.5 μl  
キャリアガス: He (定圧力モード: 680kPa)  
モジュレーションピリオド (トラップ間隔): 6sec

##### MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”  
イオン化法: EI+ (70eV、300 μA)  
測定質量範囲: m/z 35–500  
スペクトル記録速度: 0.04 秒 (25 スペクトル/秒)

## 【結果及び考察】

図1にGC Imageソフトウェア(ZOEX社)により作成した灯油のGC×GCクロマトグラムを示す。横軸が1stカラムでの分離(沸点順)を示し、縦軸が2ndカラムでの分離(極性順)を示している。図中では暖色系の色が強い成分ほど、より高い強度をもっていることを示している。

(赤色の成分は、設定してある最大強度値以上の強度をもった成分であることを示している)

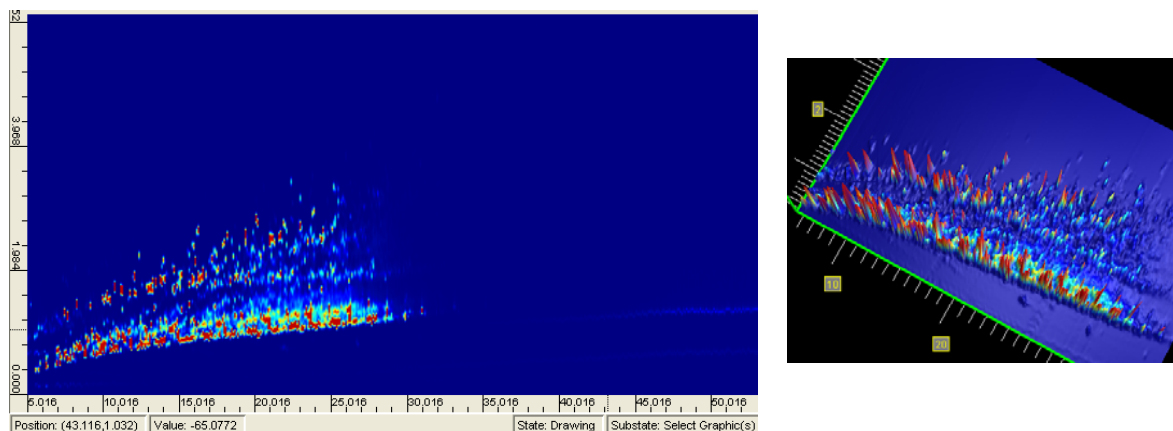


図1 灯油のGC×GC TIC(左は2D図、右は3D図)

試料をGC×GCで測定することで、各成分を飽和・不飽和炭化水素の系列毎に区別出来ている。

次に3員環及び4員環芳香族化合物を確認するために、Anthracene及びPyreneの分子イオン質量(m/z178、202)図1にて作成したGC×GCマスクロマトグラムを図2に示す。

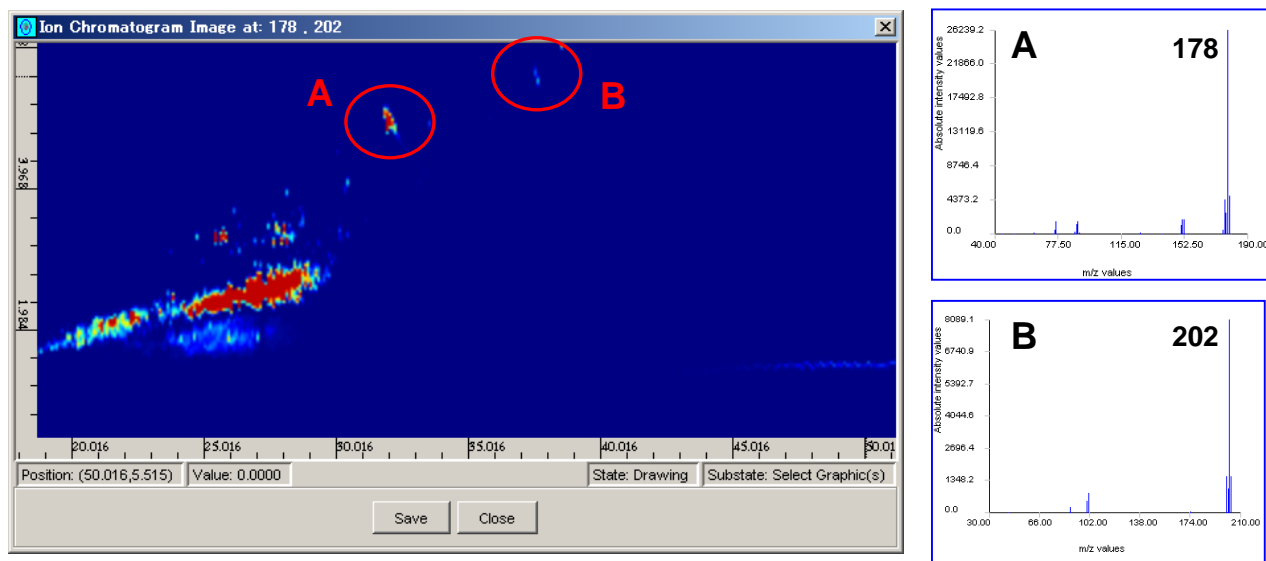


図2 多環芳香族化合物類の分子イオンの質量(m/z178、202)で描いたGC×GCマスクロマトグラム

図2に示すように、Anthracene(A)とPyrene(B)と思われる成分が確認された。

AccuTOF GCではGC×GCシステムで求められる高速のスペクトル記録速度を有しており、GC×GC-TOF-MS測定が可能である。これにより、組成の複雑な試料(石油製品、香料、環境汚染物質など)や1stカラムのみでは完全に分離することが出来ない試料(石油精製ガスなど)の、より詳細な情報を得ることが可能となる。

## 【謝辞】

本測定を行うにあたり、ご協力頂いたゲステル株式会社家田氏、落合博士に深謝致します。

## Comprehensive 2D GC/AccuTOF GC による石油製品の定性分析Ⅲ 一 灯油中の硫黄成分の分析一

### 【はじめに】

Comprehensive 2D GC (GC × GC) システムは極性の異なる2種類のカラムを用い、1<sup>st</sup>カラムで溶出した成分を一定間隔毎にトラップし、トラップされた成分を 2<sup>nd</sup>カラムで高速分析する連続的なハートカットシステムである。そのため従来のキャピラリGCよりも高い分離能を有し、多成分系での測定において強力なツールとなり得る。

GC × GC では、通常のキャピラリ GC に比べて得られるクロマトグラムのピーク幅が非常にシャープなため、高速取り込み可能な検出器が必要となる。

AccuTOF GC ではスペクトル記録速度が最高 0.04s であり、GC × GC での測定が可能な高速測定能力を備えている。さらに常時高分解能で動作し、精密質量が簡便に得られるために、より精度の高い定性分析が可能である。

今回、GC × GC -TOFMS にて灯油中の硫黄成分の定性分析結果について報告する。

### 【試料及び条件】

試料 灯油

#### 測定条件

##### GC × GC 条件

GC × GC: Agilent 社製 6890  
ZOEX 社製 KT2004 (URL: <http://www.gerstel.co.jp>)  
カラム: 1<sup>st</sup>: HP-1ms、30m × 0.25mm I.D.、膜厚 0.25 μm  
2<sup>nd</sup>: DB-17、2m × 0.1mm I.D.、膜厚 0.1 μm  
オーブン: 50°C (1min) → 5°C/min → 280 (6min)  
注入口: 280°C、Split (1:200)  
注入量: 0.5 μl  
キャリアガス: He (定圧力モード: 680kPa)  
モジュレーションピリオド (トラップ間隔): 6sec

##### MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”  
イオン化法: EI+ (70eV、300 μA)  
測定質量範囲: m/z 35–500  
スペクトル記録速度: 0.04 秒 (25 スペクトル/秒)

## 【結果及び考察】

硫黄成分の確認を行うため、Dibenzothiophene 類の分子イオンの質量( $m/z$ 184、198、212)により作成した GC×GC マスクロマトグラムを以下に示す(ZOEX 社 GC Image ソフトウェアにより作成)。

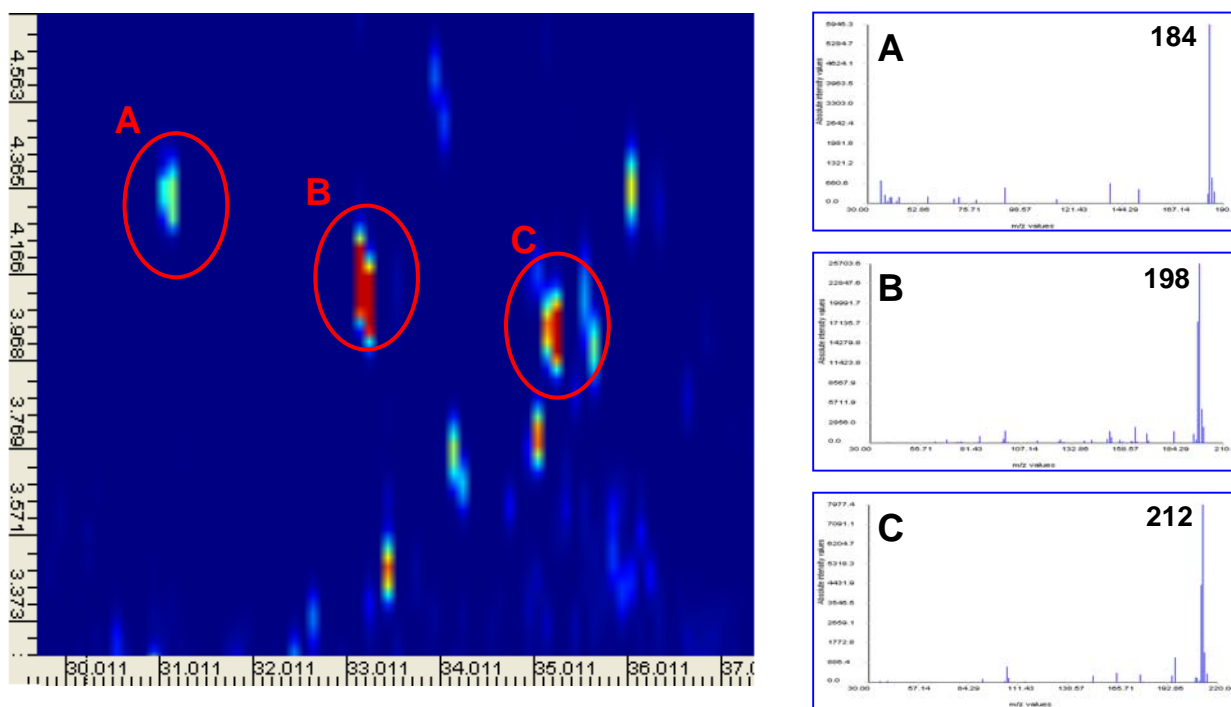


図1 Dibenzothiophene 類の分子イオンの質量( $m/z$ 184、198、212)で描いた GC×GC マスクロマトグラムと3成分の質量スペクトル

図1に示すように、Dibenzothiophene類と思われる3成分が確認された。測定試料中に観測された Anthraceneの $M^+$ ( $m/z$ 178.0783)を1点質量校正に用いることで、これら3成分の精密質量を得た。結果を表1に示す。

表1 各成分の $M^+$ と共通フラグメントイオン $m/z$ 152の精密質量

成分	理論値	実測値	誤差(mmu)	推定組成式
Dibenzothiophene	184.0347	184.0343	-0.4	$C_{12}H_8S$
	152.0626	152.0619	-0.7	$C_{12}H_8$
3-Methyldibenzothiophene	198.0503	198.0495	-0.8	$C_{13}H_{10}S$
	152.0626	152.0620	-0.6	$C_{12}H_8$
2,8-Dimethyldibenzothiophene	212.0660	212.0654	-0.6	$C_{14}H_{12}S$
	152.0626	152.0622	-0.4	$C_{12}H_8$

※上表の値は JEOL 製ソフト MassCenter にて得たものである。

各成分の分子イオン、さらに共通フラグメントイオンである  $m/z$ 152 の精密質量は、全てで 1mmu 以下の良好な精度で得ることが出来た。得られた精密質量の値とそこから得られた組成推定式は、観測された3成分が硫黄成分(Dibenzothiophene 類)であることを支持するものであった。

GC×GC システムと AccuTOF GC とを組み合わせることで、GC×GC クロマトグラム取得に加え、精密質量測定が可能となり、より精度の高い定性分析が可能となった。

## 【謝辞】

本測定を行うにあたり、ご協力頂いたゲステル株式会社家田氏、落合博士に深謝致します。

## Comprehensive 2DGC/TOF-MS へのソフトイオン化法適用

### - 灯油、軽油試料における GC × GC/CI 測定 -

#### 【はじめに】

Comprehensive 2D GC (GC × GC) システムは極性の異なる2種類のカラムを直列接続したものをを用い、1<sup>st</sup>カラムで溶出した成分を一定間隔毎にトラップし、トラップされた成分を2<sup>nd</sup>カラムで高速分析する連続的なハートカットシステムである。そのため従来のキャピラリGCよりも高い分離能を有し、多成分系での測定において強力なツールとなり得る。

GC × GC では、通常のキャピラリ GC に比べて得られるクロマトグラムのピーク幅が非常にシャープなため、高速取り込み可能な検出器が必要となる。AccuTOF GC はスペクトル記録速度が最高 25 スペクトル/秒であり、GC × GC での測定が可能な高速測定能力を備えている。

今回 GC × GC/TOF-MS システムにおいて、ソフトイオン化法である CI 法を適用し、基礎的な検討を行ったところ、GC × GC/CI 法における高分離測定と、精密質量測定を同時に達成したので報告する。

#### 【試料及び条件】

試料 市販の灯油、軽油

#### 測定条件

##### GC × GC 条件

GC × GC: Agilent 社製 6890N  
 ZOEX 社製 KT2004 (*URL: http://www.gerstel.co.jp*)  
 カラム: 1<sup>st</sup>: Zebtron社製、ZB-5ms、30 m × 0.25 mmI.D.、膜厚 0.25 μm  
 2<sup>nd</sup>: RESTEK社製、Rtx-WAX、2 m × 0.1 mmI.D.、膜厚 0.1 μm  
 オープン: 40 (2 min) 5 /min 250 (16 min)  
 注入口: 250 、Split (1:100)  
 注入量: 0.2 μl  
 キャリアガス: He  
 モジュレーションピリオド(トラップ間隔): 6 秒

##### MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”  
 イオン化法: CI(+), 200 eV, 300μA, Methane gas (0.3 mL/min)  
 (比較対照 EI(+), 70eV, 300μA)  
 測定質量範囲: *m/z* 35 - 550  
 スペクトル記録速度: 25 スペクトル/秒

【結果及び考察】

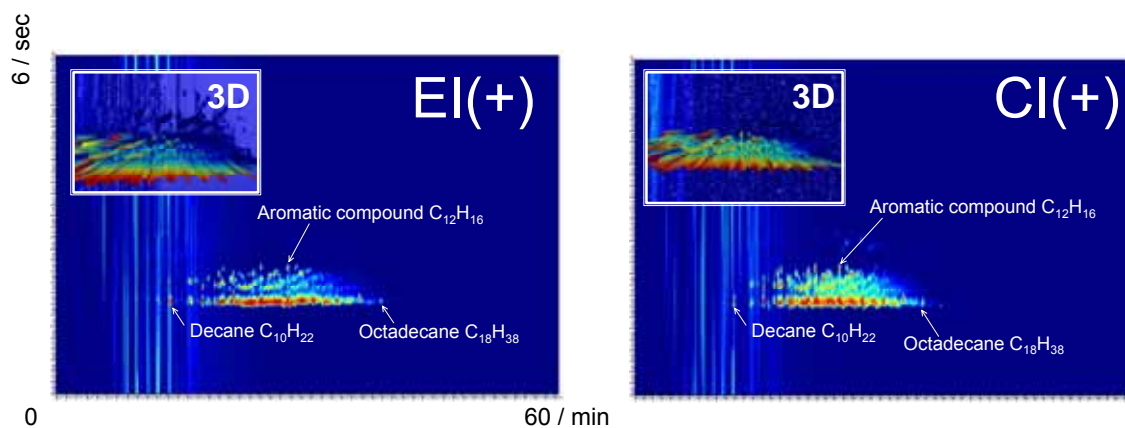


Fig.1 GC x GC total ion current chromatograms of kerosene.

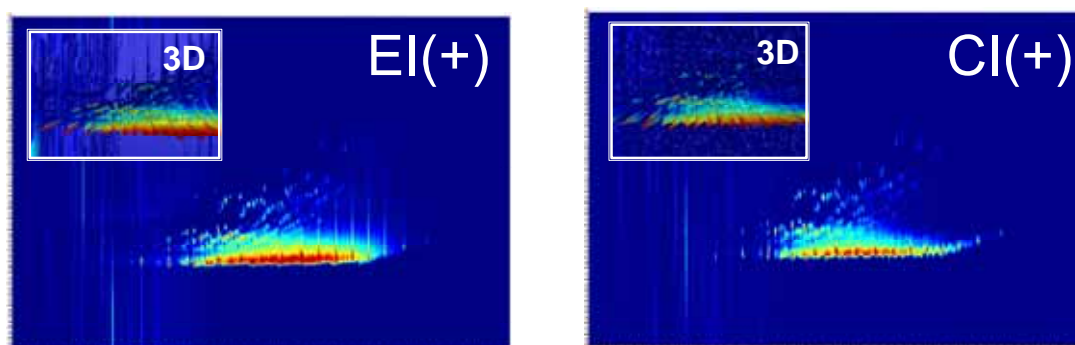


Fig.2 GC x GC total ion current chromatograms of diesel oil.

Fig. 1 に灯油、Fig.2 に軽油の GC x GC TIC クロマトグラムを示す。横軸が 1st カラムでの分離 (沸点順) を示し、縦軸が 2nd カラムでの分離 (極性順) を示している。

Fig.3 に各炭化水素化合物における質量スペクトルを示す。飽和炭化水素化合物においては、EI法での分子イオン確認は困難であり、特に炭化水素鎖が長鎖になるほどその傾向は強い。一方 Methane ガスを使用した CI法では、極性の低い飽和炭化水素では、[M-H]<sup>+</sup>イオンが顕著に観測された。また極性の高い芳香族炭化水素化合物では、EI法では分子イオンが、CI法では[M+H]<sup>+</sup>イオンが観測された。さらにそれらイオンの精密質量測定を実施したところ、全て誤差 1.5 × 10<sup>-3</sup> u 以内の良好な精度であった。

AccuTOF GC の高感度測定・高速測定能力により、EI法に比べて検出感度の低い CI法でも GC x GC 測定が充分可能であった。また、各イオン化法にて精密質量測定が可能であり、GC x GC クロマトグラム取得と併せることで、より精度の高い定性分析が可能となることが示唆された。(U)

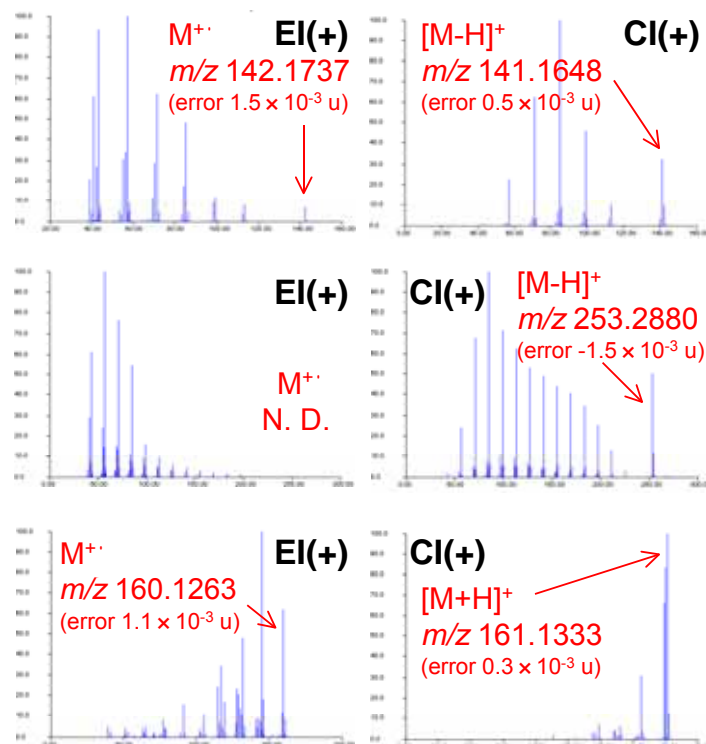


Fig.3 Mass spectra  
Upper ; Decane (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>)  
Middle ; Octadecane (C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>)  
Lower ; Aromatic compound (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>)



## Comprehensive 2DGC/TOF-MS へのソフトイオン化法適用

### - 灯油、軽油試料における GC × GC/FI 測定 -

#### 【はじめに】

Comprehensive 2D GC (GC × GC) システムは極性の異なる2種類のカラムを直列接続したものをを用い、1<sup>st</sup>カラムで溶出した成分を一定間隔毎にトラップし、トラップされた成分を2<sup>nd</sup>カラムで高速分析する連続的なハートカットシステムである。そのため従来のキャピラリーGCよりも高い分離能を有し、多成分系での測定において強力なツールとなり得る。

GC × GC では、通常のキャピラリー GC に比べて得られるクロマトグラムのピーク幅が非常にシャープなため、高速取り込み可能な検出器が必要となる。AccuTOF GC はスペクトル記録速度が最高 25 スペクトル/秒であり、GC × GC での測定が可能な高速測定能力を備えている。

今回 GC × GC/TOF-MS システムにおいて、ソフトイオン化法である FI 法を適用し、基礎的な検討を行ったところ、GC × GC/FI 法における高分離測定と、精密質量測定を同時に達成したので報告する。

#### 【試料及び条件】

試料 市販の灯油、軽油

#### 測定条件

##### GC × GC 条件

GC × GC: Agilent 社製 6890N  
ZOEX 社製 KT2004 (*URL: http://www.gerstel.co.jp*)

カラム: 1<sup>st</sup>: Zebtron社製、ZB-5ms、30 m × 0.25 mmI.D.、膜厚 0.25 μm  
2<sup>nd</sup>: RESTEK社製、Rtx-WAX、2 m × 0.1 mmI.D.、膜厚 0.1 μm

オープン: 40 (2 min) 5 /min 250 (16 min)

注入口: 250 、Split (1:25)

注入量: 1.0 μl

キャリアガス: He

モジュレーションピリオド(トラップ間隔): 6 秒

##### MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”

イオン化法: FI(+), カソード電圧- 10 kV、エミッタ電流 0 mA  
(比較対照 EI(+), 70eV, 300μA)

測定質量範囲: *m/z* 35 - 550

スペクトル記録速度: 25 スペクトル/秒

【結果及び考察】

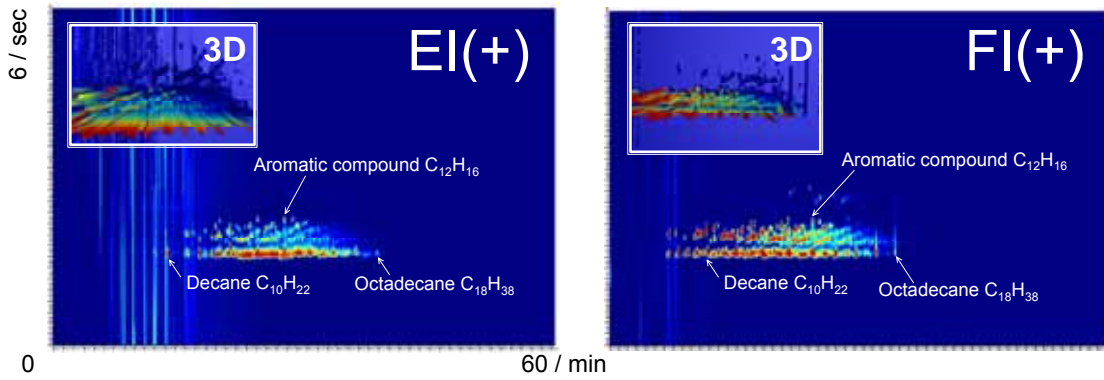


Fig.1 GC x GC total ion current chromatograms of kerosene.

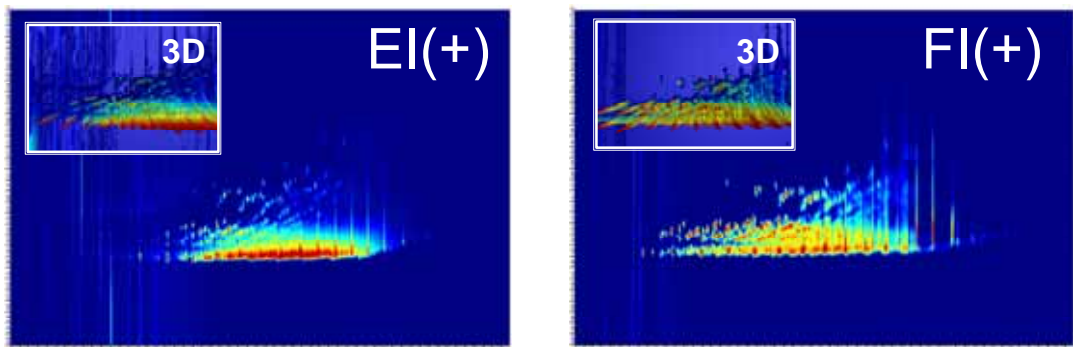


Fig.2 GC x GC total ion current chromatograms of diesel oil.

Fig. 1 に灯油、Fig.2 に軽油の GC x GC TIC クロマトグラムを示す。横軸が 1st カラムでの分離(沸点順)を示し、縦軸が 2nd カラムでの分離(極性順)を示している。

Fig.3 に各炭化水素化合物における質量スペクトルを示す。飽和炭化水素化合物においては、EI法での分子イオン確認は困難であるが、FI法では極性の低い飽和炭化水素でも、分子イオンの確認が容易に可能である。極性の高い芳香族炭化水素化合物では、EI法では分子イオンのみならずフラグメントイオンが観測されているのに対し、FI法では分子イオンのみが観測された。FI法は非常にソフトなイオン化法であり、フラグメントイオンは殆ど観測されなかった。さらにそれらイオンの精密質量測定を実施したところ、全て誤差  $2.1 \times 10^{-3}$  u 以内の良好な精度であった。

AccuTOF GC の高感度測定・高速測定能力により、EI 法に比べて検出感度の低い FI 法でも GC x GC 測定が充分可能であった。また、各イオン化法にて精密質量測定が可能であり、GC x GC クロマトグラム取得と併せることで、より精度の高い定性分析が可能となることが示唆された。(U)

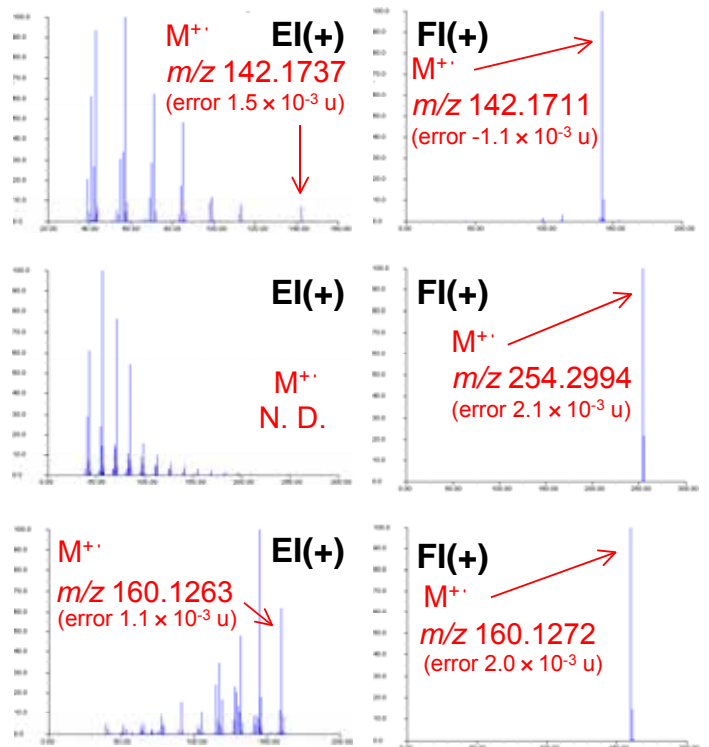


Fig.3 Mass spectra  
Upper ; Decane (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>)  
Middle ; Octadecane (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>)  
Lower ; Aromatic compound (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>)



## JMS-T100GCV Application Data

GC×GC-HRTOFMS (FI)を用いた軽油分析例  
—2種類のカラムセットを用いて—

## 【はじめに】

包括的2次元GC(GC×GC)システムは、極性の異なる2種類のカラムを直列に接続したものを使い、1stカラムで溶出した成分を一定間隔毎に、モジュレータと呼ばれる1stカラムと2ndカラムの接続部分でトラップし、トラップされた成分を2ndカラムにて高速分析する、連続的なハートカットシステムである。GC×GCシステムは、従来のキャピラリーGCよりも高い分離能を有し、多成分の測定において強力なツールとなる。

今回JMS-T100GCVと、GC×GC法を組み合わせたGC×GC-HRTOFMS (FI)システムを用いて、軽油の分析を2種類のカラムセットで行ったところ、各カラムセットにおける顕著な分離挙動の相違が観測されたので報告する。

Table 1 GC×GC-HRTOFMS measurement conditions.

## 【試料及び条件】

試料は市販の軽油をそのまま用いた。測定条件をTable1に示す。

## 【結果及び考察】

Fig.1 に得られた TIC クロマトグラムを示す。上段の TIC は、GC×GC 測定で通常良く用いられるカラムセット(Normal column set)で得られたものである。一方下段の TIC は、1st カラムに極性カラムを、2nd カラムに無極性カラムを取り付けた、Normal column set とは逆のカラムセット(Reverse column set)にて得られたものである。

Normal column set では、2nd カラムに極性カラムを使用していることから、n-パラフィンやナフテン、さらに各芳香族炭化水素など、極性が大きく異なるグループ別に成分を分離出来た。しかしながら、単環と多環のナフテンなどは、極性が大きくは変わらないため、長さが2mと極めて短い2ndカラム(極性カラム)では、成分分離は充分ではなかった。一方、Reverse column set では、2ndカラムに無極性カラムを使用していることから、n-パラフィンや単環ナフテン、多環ナフテン、さらに単環芳香族炭化水素、多環芳香族炭化水素など、沸点が大きく異なるグループ別に成分を検出出来た。Reverse column set では、沸点が大きく異なる単環ナフテンと多環ナフテンの分離が、Normal column set に比べて良好であった。今回の結果から、芳香族系化合物の分離を良好にしたい場合は Normal column set が、ナフテン系化合物の分離を良好にしたい場合は Reverse column set の使用が推奨される。

Instrument	JMS-T100GCV (JEOL Ltd.)
	KT2004 (Zoex Corporation)
Injection mode	Split 100:1
Injection temp.	280°C
Oven temp. program	50°C (2min) → 3°C/min → 300°C
Injection volume	0.2µL
Normal column set	1st: BPX-5 (30m × 0.25mm, 0.25µm)
	2nd: BPX-50 (2m × 0.1mm, 0.1µm)
Reverse column set	1st: DB-WAXETR (30m × 0.25mm, 0.1µm)
	2nd: DB-1 (1m × 0.1mm, 0.1µm)
Modulation period	6sec
Ionization mode	FI+ (cathode voltage: -10kV)
Ion source temp.	Heater OFF
m/z range	m/z 35-500
Data acquisition speed	0.04 sec(25 Hz)

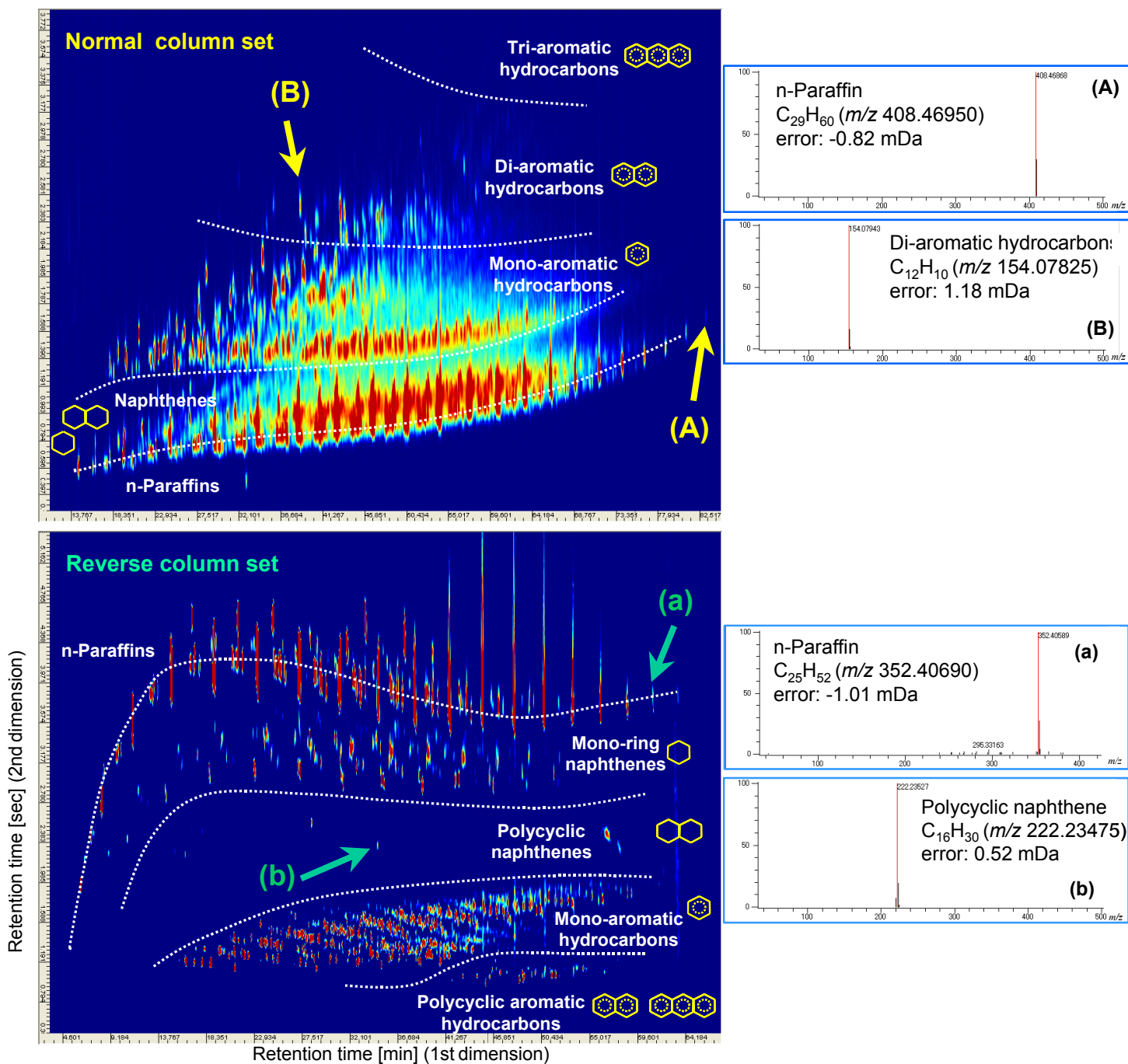


Fig.1 2-dimentional TIC chromatograms and FI mass spectra

また、今回は FI 法による測定を実施しており、得られた質量スペクトルは分子イオンのみの非常にシンプルなものであった。飽和炭化水素化合物においては、EI 法での分子イオン確認は困難であるが、FI 法では極性の低い飽和炭化水素でも、分子イオンの確認が容易に可能であった。さらに観測されたそれら分子イオンの精密質量測定を実施したところ、全て誤差 1.2 mDa 以下の良好な精度をもって検出出来た。

JMS-T100GCV の高感度測定・高速測定能力により、EI 法に比べて検出感度の低い FI 法でも GC×GC 測定が充分可能であった。また JMS-T100GCV では簡便な精密質量測定が可能であり、GC×GC クロマトグラム取得と併せることで、より精度の高い定性分析が可能となることが示唆された。

#### 【謝辞】

本測定及びデータ解析を行うにあたり、ご協力頂いたゲステル株式会社 家田曜世氏に深謝致します。

## GC/FI-TOFMS による原油のタイプ分析 I ータイプ分析による平均分子量の算出ー

### 【はじめに】

FD(Field Desorption)/FI(Field Ionization)法は、高電界中にある試料から固体表面への電子のトンネル効果により試料をイオン化する手法である。試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流し測定を行うのがFD法であり、気化した試料をエミッター上に導入してイオン化を行うのがFI法である。

FI法は、フラグメンテーションが起りにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法である。このため原油等に含まれる炭化水素類といったEI(Electron Ionization)法では分子イオンが観測されにくい試料に対するイオン化法として用いられてきた。

原油などの多成分からなる混合物や、種々の分子量をもつ分子から成る高分子化合物では、分子量を表す量として平均分子量を用いる。平均分子量はいわゆるタイプ分析から得ることが出来、タイプ分析とは得られた質量スペクトル中の各イオンの質量と強度から、平均分子量を算出する手法である。

今回 JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて原油のGC/FI測定を行い、さらに得られたデータにてタイプ分析を行ったので、その結果について報告する。

### 【試料及び条件】

**試料** 原油  
 (試料調製は図1参照)

### 測定条件

#### GC条件

GC: Agilent社製 6890N  
 カラム: DB-5ms  
 30m × 0.25mm I.D.、膜厚 0.25 μm  
 オープン: 50°C → 15°C/min → 280 (5min)  
 注入口: 280°C、Split(1:200)  
 注入量: 1.0 μl  
 キャリアガス: He(定流量モード: 1mL/min)

#### MS条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”  
 イオン化法: FI+(カソード: -10kV、エミッタ電流: 0mA)  
 測定質量範囲: m/z 35-500  
 スペクトル記録速度: 0.3秒

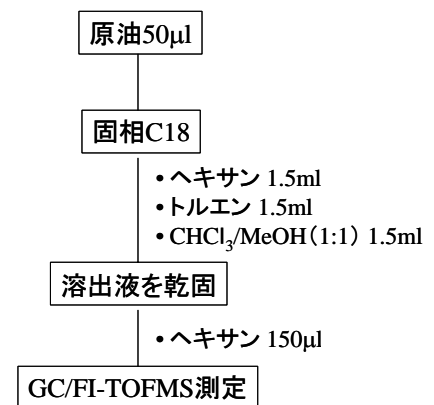
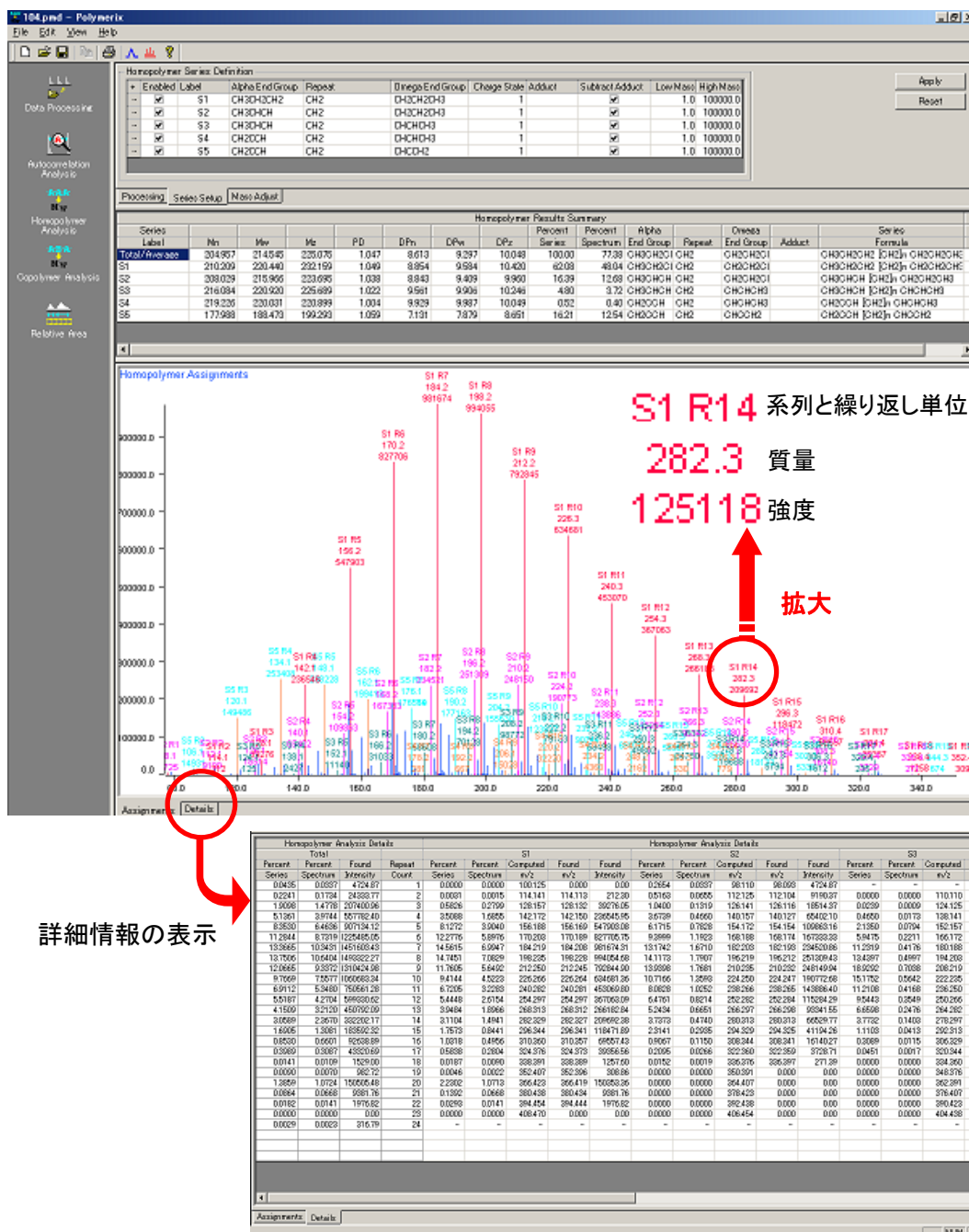


図1 試料前処理フロー

# 【結果及び考察】

図 2 に Polymerix ソフトウェア(Sierra ANALYTICS 社: <http://www.massspec.com/>)により作成した原油のタイプ分析結果を示す。



- ・繰り返し単位などの設定
- ・タイプ分析の実行
- ・数平均分子量  
重量平均分子量  
Z平均分子量などの  
情報が得られる。
- ・タイプ分析を行うことで、  
各系列毎に化合物を分類  
できる。

図 2 原油のタイプ分析結果の表示

Polymerix ソフトウェアでは AccuTOF GC の測定データをもそのまま読み込むことが可能であり、データ形式の変換は一切必要ない。そして、不飽和数に応じて繰り返し単位を設定し、得られた質量スペクトルに対してタイプ分析を実行する。これにより数平均分子量や重量平均分子量、Z 平均分子量などの情報が全体のものと各不飽和数毎の系列別で得られる。

AccuTOF GC による GC/FI 測定結果を用い、Polymerix ソフトウェアでデータ処理を行うことで、原油などの炭化水素を多く含む化学物質のタイプ分析を容易に行うことが可能となる。

## GC/FI-TOFMS による原油のタイプ分析 II ータイプ分析結果の再現性ー

### 【はじめに】

FD(Field Desorption)/FI(Field Ionization)法は、高電界中にある試料から固体表面への電子のトンネル効果により試料をイオン化する手法である。試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流し測定を行うのがFD法であり、気化した試料をエミッター上に導入してイオン化を行うのがFI法である。

FI法は、フラグメンテーションが起りにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法である。このため原油等に含まれる炭化水素類といったEI(Electron Ionization)法では分子イオンが観測されにくい試料に対するイオン化法として用いられてきた。

原油などの多成分からなる混合物や、種々の分子量をもつ分子から成る高分子化合物では、分子量を表す量として平均分子量を用いる。平均分子量はいわゆるタイプ分析から得ることが出来、タイプ分析とは得られた質量スペクトル中の各イオンの質量と強度から、平均分子量を算出する手法である。

今回 JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて原油のGC/FI測定を行い、さらに得られたデータにてタイプ分析を行い、得られた各平均分子量の再現性について評価した。

### 【試料及び条件】

**試料** 原油  
 (試料調製は図1参照)

### 測定条件

#### GC条件

GC: Agilent社製 6890N  
 カラム: DB-5ms  
 30m × 0.25mm I.D.、膜厚 0.25 μm  
 オープン: 50°C → 15°Cmin → 280 (5min)  
 注入口: 280°C、Split(1:200)  
 注入量: 1.0 μl  
 キャリアガス: He(定流量モード: 1mL/min)

#### MS条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”  
 イオン化法: FI+(カソード: -10kV、エミッタ電流: 0mA)  
 測定質量範囲: m/z 35-500  
 スペクトル記録速度: 0.3秒

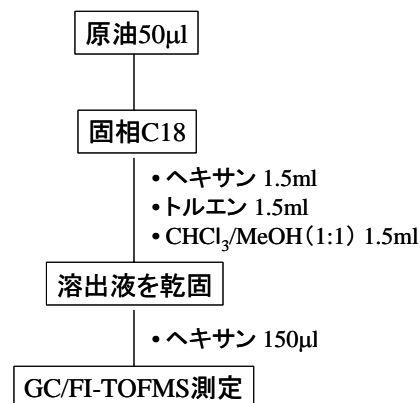


図1 試料前処理フロー



## 【結果及び考察】

以下に測定回数 10 回におけるタイプ分析結果の再現性について検証した結果を示す。今回は不飽和数 0、1、2、3、4 の計 5 系列の炭化水素類に限ってタイプ分析を行った。

表 1 は全 5 系列にて計算された結果を用いて算出されたトータル平均値である。

表 1 原油のタイプ分析結果 (Total/Average)

Total/Average	Mn	Mw	Mz	PD	DPn	DPw	DPz
1	206.188	217.016	229.273	1.053	8.699	9.471	10.346
2	204.957	214.545	225.075	1.047	8.854	9.297	10.048
3	200.606	211.629	225.105	1.055	8.298	9.085	10.046
4	205.978	215.44	225.597	1.046	8.685	9.36	10.085
5	200.029	208.101	216.649	1.041	8.261	8.837	9.447
6	205.491	215.402	226.173	1.049	8.654	9.361	10.13
7	206.532	217.31	229.255	1.052	8.723	9.492	10.344
8	205.573	215.814	227.008	1.05	8.656	9.387	10.185
9	209.459	220.152	231.519	1.051	8.937	9.7	10.511
10	209.18	220.678	233.522	1.055	8.907	9.728	10.644
平均	205.399	215.609	226.918	1.050	8.667	9.372	10.179
標準偏差	3.074	3.722	4.598	0.004	0.229	0.265	0.327
<b>C.V.(%)</b>	<b>1.50</b>	<b>1.73</b>	<b>2.03</b>	<b>0.42</b>	<b>2.64</b>	<b>2.83</b>	<b>3.21</b>

Mn: 平均分子量

DPn: Mn/R

Mw: 重量平均分子量

DPw: Mw/R

Mz: Z 平均分子量

DPz: Mz/R

PD: 多分散度

(R: 繰返し単位の質量)

全ての項目で変動係数は 3%前後という非常に再現性の良い結果が得られた。特に PD は変動係数 0.42% と最も再現性の良い結果を示した。

AccuTOF GC による GC/FI 測定結果を用いたタイプ分析によって得られるデータは、非常に再現性の良い結果を与えることが分かった。

## タイプ分析によるオイル劣化に伴う成分比変化の検証

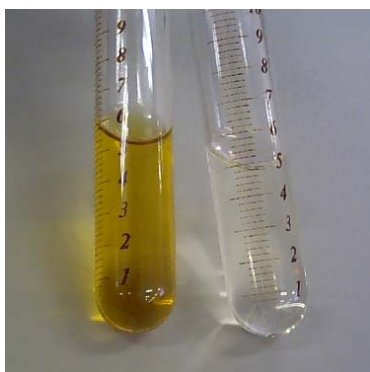
### 【はじめに】

FD(Field Desorption)法は試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流すことで塗布した試料を加熱し、エミッター表面やウィスカー先端近傍の高電界におけるトンネル効果を利用したイオン化法である。

FD法は、フラグメンテーションが起こりにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、難揮発性化合物や高分子ポリマー等の測定に用いられてきた。

今回FD法にてロータリーポンプ(以下RP)オイルを測定し、得られたFD質量スペクトルを用いたタイプ分析を行うことで、オイル劣化に伴う成分比変化を検証した。

### 【測定条件】



MS: JMS-T100GC "AccuTOF GC"

測定試料: RP オイル(未使用、使用済みの2種)

FD条件:

カソード: -10kV

エミッタ電流: 0mA → 51.2mA/min → 40mA

測定質量範囲:  $m/z$  50-1,600

スペクトル記録間隔: 0.5s

図1 RP オイル(左:使用済み、右:未使用)

### 【結果】

以下に得られた各RPオイルのFD質量スペクトルを示す。

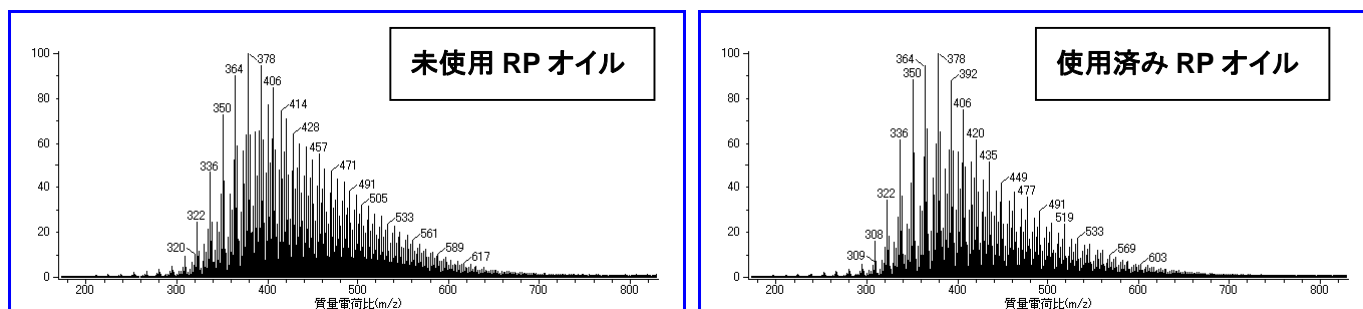


図2 FD 質量スペクトル

図2に示すように、オイル特有のFD質量スペクトルパターンが得られた。両者を比較すると、若干ではあるがパターンに違いが見られた(未使用RPオイルの方が使用済みRPオイルに比べて、 $m/z$  500前後のイオン量が多い)ので、含有成分比を詳細に検討するべくタイプ分析を実施した。以下にタイプ分析結果を示す。

表 1 未使用 RP オイルのタイプ分析結果

Series Label	Mn	Mw	Mz	PD	DPn	DPw	DPz	Percent Series
Total/Average	453.82	483.97	531.27	1.07	25.57	27.73	31.10	100.00
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	447.44	479.98	533.06	1.07	24.78	27.10	30.89	15.47
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	435.82	462.47	504.05	1.06	24.10	26.00	28.96	23.19
C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub>	451.28	482.02	530.39	1.07	25.34	27.54	30.99	16.70
C <sub>n</sub> H <sub>2n-4</sub>	464.22	498.14	551.19	1.07	26.41	28.83	32.61	12.69
C <sub>n</sub> H <sub>2n-6</sub>	459.36	486.90	529.76	1.06	26.21	28.17	31.23	18.90
C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub>	478.50	511.38	561.52	1.07	27.72	30.06	33.64	13.06

表 2 使用済み RP オイルのタイプ分析結果

Series Label	Mn	Mw	Mz	PD	DPn	DPw	DPz	Percent Series
Total/Average	446.82	483.77	546.99	1.08	25.05	27.68	32.20	100.00
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	434.74	473.54	544.08	1.09	23.88	26.64	31.68	16.76
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	425.93	455.81	507.39	1.07	23.39	25.52	29.20	26.43
C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub>	444.90	481.25	543.39	1.08	24.89	27.48	31.91	17.57
C <sub>n</sub> H <sub>2n-4</sub>	461.91	506.41	581.41	1.10	26.24	29.42	34.77	12.03
C <sub>n</sub> H <sub>2n-6</sub>	458.94	494.97	555.72	1.08	26.18	28.75	33.08	16.65
C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub>	485.15	530.63	603.67	1.09	28.19	31.44	36.65	10.58

今回は不飽和数の異なる各種炭化水素類を用いてタイプ分析を行った。用いた炭化水素類の種類は、C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-8</sub>、の計 6 つである。以下に各炭化水素類の含有成分比の違いについて検証した結果を示す。

表 3 各 RP オイルにおける炭化水素類含有成分比の違い

表 3 に示すように使用済み RP オイルでは、C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-8</sub>の不飽和数の高い炭化水素類では成分比は減少傾向にあり、一方 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>、の不飽和数の低い炭化水素類は増加傾向にある。これは使用済み RP オイルでは経時変化によって、C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-8</sub>の環状構造が開環した、もしくは二重結合、三重結合が水素付加によって単結合に変化した可能性が示唆される。

Series Label	未使用		使用済み
	Percent Series		Percent Series
Total/Average	100.00		100.00
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	15.47	---増加---	16.76
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	23.19	---増加---	26.43
C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub>	16.70	---増加---	17.57
C <sub>n</sub> H <sub>2n-4</sub>	12.69	---減少---	12.03
C <sub>n</sub> H <sub>2n-6</sub>	18.90	---減少---	16.65
C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub>	13.06	---減少---	10.58

また、不飽和炭化水素類の酸化劣化による化合物生成が考えられるが、考えられる酸化化合物と炭化水素類と精密質量が非常に近い値であるため、今回の測定条件で質量分離することは困難であった。このため、不飽和数の低い炭化水素類成分比の増加分と、不飽和数の高い炭化水素類成分比の減少分には、酸化劣化で生じた化合物類の増加が寄与している可能性も考えられる。

以上のように未使用 RP オイルと、使用済み RP オイルに対してタイプ分析を行うことで、含有成分比の違いについて明確な差が見られた。



## マイクロクリスタリンワックス(石油ワックス)のタイプ分析

### 【はじめに】

石油ワックスとは、常温でろう状固体の炭化水素類であり、日本工業規格(JIS K2235)により、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの3種に大別されている。このうちマイクロクリスタリンワックスは主として炭素数30~60程度の炭化水素類を含み、その分子量は500~800程度である。またパラフィン類の他、イソパラフィン類やシクロパラフィン類を多く含んだ微結晶のワックスである。

FD(Field Desorption)法は試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流すことで塗布した試料を加熱し、エミッター表面やウィスカー先端近傍の高電界におけるトンネル効果を利用したイオン化法である。

FD法は、フラグメンテーションが起こりにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、難揮発性化合物や高分子ポリマー等の測定に用いられてきた。

今回 JMS-T100GC “AccuTOF GC”にてマイクロクリスタリンワックスのFD測定を行い、観測されたイオンの質量と強度からタイプ分析を実施したので、その結果について報告する。

### 【測定条件】

試料: 市販のマイクロクリスタリンワックス (10mg/ml, クロロホルム溶媒)

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”

イオン化モード: FD(+)

カソード電圧: -10 kV

エミッタ電流: 0 mA → 6.4 mA/min → 45 mA

測定質量範囲:  $m/z$  20-1600

スペクトル記録間隔: 3.2 s

【結果】

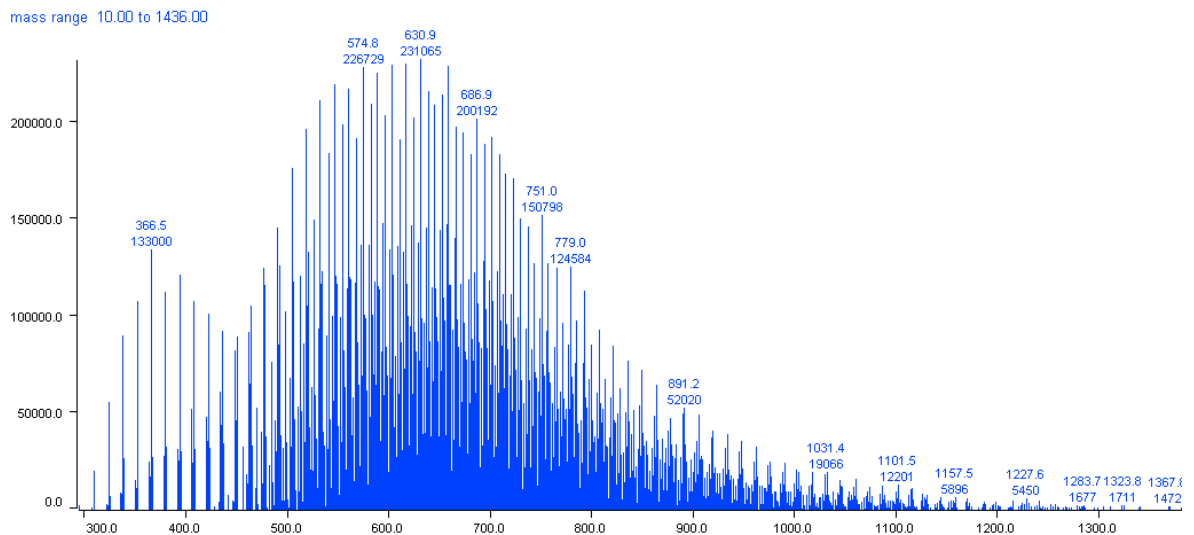


図 1. マイクロクリスタリンワックスの FD 質量スペクトル

質量範囲  $m/z$  450 以下では主に飽和炭化水素化合物が観測され、 $m/z$  450 以上では主に不飽和炭化水素化合物が観測された。今回は観測された不飽和数の異なる各種の炭化水素化合物を用いて、タイプ分析を行った。用いた炭化水素類の種類は、 $C_nH_{2n+2}$ (S1)、 $C_nH_{2n}$ (S2)、 $C_nH_{2n-2}$ (S3)、 $C_nH_{2n-4}$ (S4)、 $C_nH_{2n-6}$ (S5)、 $C_nH_{2n-8}$ (S6)、の計 6 つである。以下に各炭化水素類の含有成分比について検証した結果を示す。

表 1. マイクロクリスタリンワックスのタイプ分析結果

Series Label	Mn	Mw	Mz	PD	DPn	DPw	DPz	Percent Series	Percent Spectrum
Total/Average	657.0	686.9	718.9	1.0	40.1	42.2	44.5	100.0	64.1
S1 $C_nH_{2n+2}$	571.1	617.3	665.3	1.1	33.6	36.9	40.3	17.3	11.1
S2 $C_nH_{2n}$	529.7	655.0	680.8	1.0	37.9	39.7	41.6	24.2	15.5
S3 $C_nH_{2n-2}$	670.5	692.3	715.6	1.0	41.0	42.5	44.2	13.1	8.4
S4 $C_nH_{2n-4}$	715.6	739.0	764.7	1.0	44.3	46.0	47.8	8.4	5.4
S5 $C_nH_{2n-6}$	688.3	717.9	751.1	1.0	42.5	44.7	47.0	22.5	14.5
S6 $C_nH_{2n-8}$	710.0	739.6	772.8	1.0	44.2	46.3	48.7	14.5	9.3

Mn: 平均分子量

DPn: Mn/R

Mw: 重量平均分子量

DPw: Mw/R

Mz: Z 平均分子量

DPz: Mz/R

PD: 多分散度

(R: 繰返し単位の質量)

含有成分比としては  $C_nH_{2n}$  が最も高く、炭化水素類 6 シリーズ中での存在比は 24.2% であった。次いで  $C_nH_{2n-6}$  が 22.5%、 $C_nH_{2n+2}$  が 17.3% の割合で存在していた。マイクロクリスタリンワックスはイソパラフィン(S1 に相当)やシクロパラフィン(S2 に相当)を多く含有しており、それらシリーズのイオン種の含有比は他のシリーズに比べて高い傾向であった。

以上のように常温固体のワックスに対して FD 測定を行い、さらに得られた質量スペクトルを用いたタイプ分析を行うことで、含有成分比や平均分子量などの詳細情報を容易に得ることが出来る。

【謝辞】

本試料の測定に際し、試料のご提供を頂きました長岡科学技術大学 河原 成元 准教授に深謝致します。

## 不活性化溶融シリカチューブ(ガードカラム)を用いた迅速分析例 ①

### 【はじめに】

原油などの多成分からなる混合物や、高分子化合物などにおいては、分子量分布を有する試料を評価する場合に平均分子量を用いる。Field desorption (FD) 法及び Field ionization (FI) 法はフラグメンテーションが起りにくいソフトなイオン化法であるので、観測されたイオンは殆ど全てが分子イオンである。そのため FI、FD 法にて観測された全てのイオンの質量 ( $m/z$ ) と強度から平均分子量を求めることが出来る。タイプ分析では、官能基や不飽和数などにより化合物をグループ毎に分類し解析を行うことで、平均分子量や多分散度、グループ毎の含有成分比等の情報を得ることが容易に可能である。

そこで今回、JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて測定が容易に行えるキャピラリーGC/FI法と、エミッター昇電流速度を磁場型質量分析装置使用時に比べて早くすることで測定時間の短縮を試みた高速FD法、さらに溶融シリカチューブを用いGC注入口を介してイオン源に導入する手法(以下では本法を**ブランクチューブ導入/FI法**と記す)の3手法にて、軽油の測定を行い、得られた結果を比較検討した。

本稿ではブランクチューブ導入/FI法について詳細に解説し、測定例として軽油のブランクチューブ導入/FI法、キャピラリーGC/FI法及びFD法にて得られた結果について紹介する。

### 【ブランクチューブ導入/FI法とは?】

Fig.1 にキャピラリーGC/FI法と、ブランクチューブ導入/FI法の概念図を示す。Fig.1 中のカラムや不活性化溶融シリカチューブについては、今回用いた条件を記載している。

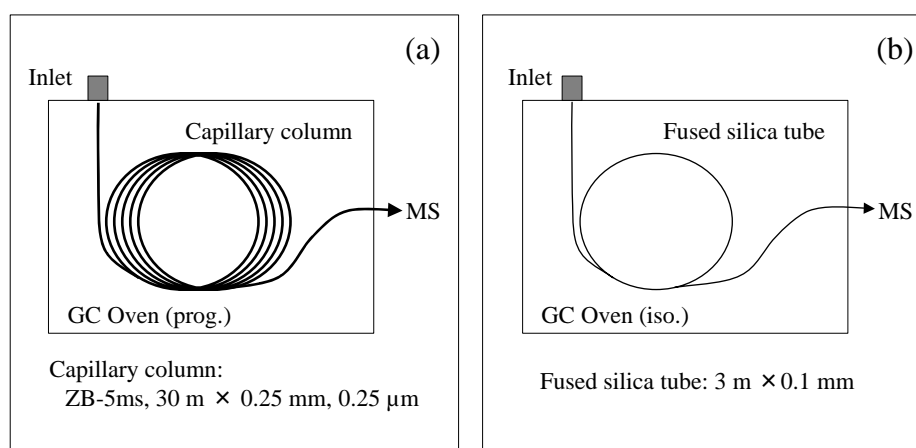


Fig.1 Schematic diagrams of sample introduction system by using GC,  
 (a) capillary GC/FI. (b) blank tube inlet/FI.

通常 GC/MS 分析では、キャピラリーカラムにより試料成分を分離し、MS で検出する。しかしながらタイプ分析では、トータルイオンクロマトグラム (TIC) のデータポイント 1 点に相当する個々の質量スペクトルではなく、観測された全ての質量スペクトルを足し合わせ平均化した質量スペクトルを使用する。そのため石油製品のタイプ分析では、必ずしも各成分を分離して検出する必要は無い。

ブランクチューブ導入/FI 法では、短い熔融シリカチューブ(ガードカラム)を用い、GC 注入口、GC オープン(恒温)を経てイオン源に導入するために、

- 測定は短時間で終了
- プローブを用いた直接導入法(FD 法、DEI 法、DCI 法など)と比べて、低沸点成分の試料損失が少ない(プローブを用いた直接導入法では、大気圧下でサンプリングの後、それを真空下のイオン源に導入する。その際に、低沸点成分は排気されてしまう。)
- キャピラリーGC/MS 法と比べて、カラム液相との相互作用が無いために微量成分・高沸点成分の試料損失が少ない
- 成分分離は一切しないために、ピーク波形に気を配る必要が無く、GC 条件設定が容易
- ピーク形状(リーディング)は問題とならない為に、キャピラリーGC/MS 法と比べて、試料導入量を多くした測定が可能

などの利点が得られる。

### 【軽油の測定結果比較】

Fig.2、3 に軽油を測定した例を示す。Fig.2 中の矢印の範囲で作成した質量スペクトルが Fig.3 である。

GC/FI法ではキャピラリーカラムにて成分分離することにより、各成分を詳細に検証できるものの、全成分が測定されるまでに約 25 分を要している。一方ブランクチューブ導入/FI法及びFD法は、直接導入法のため成分分離は一切されないが、その反面測定時間は僅か 1 分と、極めて短時間で測定を終えることが可能である。

また 3 手法で得られた質量スペクトルを比較すると、キャピラリーGC/FI 法では、①FD法で見られた低沸点成分( $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ ( $m/z$  254)以下の炭化水素化合物類)の損失がない、②カラム液相との相互作用が無いために微量成分・高沸点成分の試料損失が少ない、といった結果が得られた。

含有成分比や平均分子量などを求める際に用いられるタイプ分析では、観測された全てのイオンの質量と強度を用いるために、必ずしも各成分を分離して検出する必要は無い。短時間で測定を終え、尚且つ FD 法に比べて低沸点成分の損失が少なく、キャピラリーGC/FI 法に比べて高沸点成分や微量成分の測定に対して有効なブランクチューブ導入/FI 法は、石油製品のタイプ分析において有用であると考えられる。またブランクチューブ導入/FI 法ではクロマトグラムピーク分離や形状の歪み(テーリング、リーディング)を一切無視した測定が可能なので、試料導入量はキャピラリーGC/FI 法に比べて多くすることが可能である。そのためイオン化効率の低い FI 法と組み合わせて使用することに適した手法であると言える。

### 【参考文献】

M. Ubukata et al., *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **56**, 13-19 (2008).

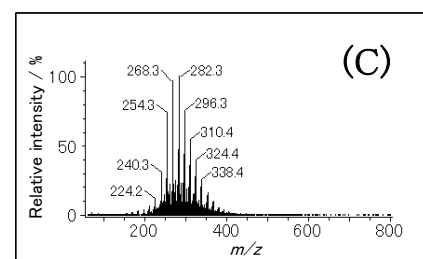
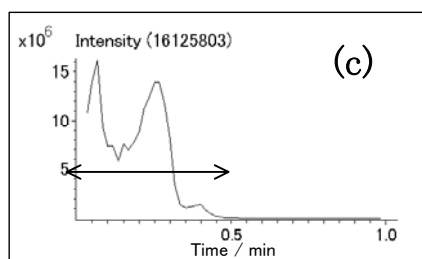
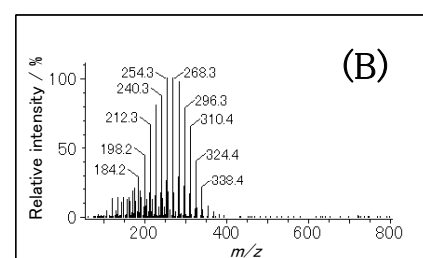
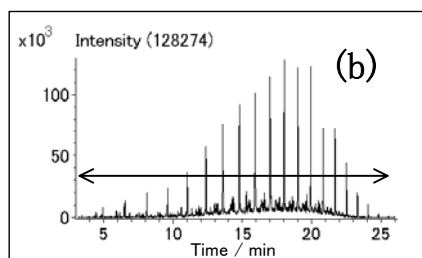
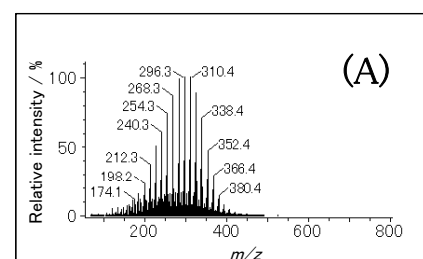
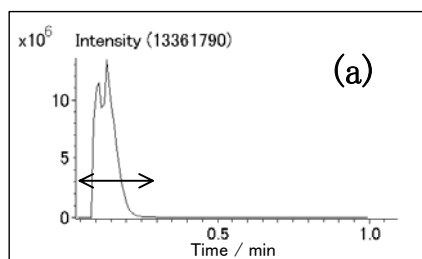


Fig.2 TICs of diesel oil  
(a) blank tube inlet/FI,  
(b) capillary GC/FI, (c) FD

Fig.3 Mass spectra of diesel oil  
(A) blank tube inlet/FI,  
(B) capillary GC/FI, (C) FD

## 不活性化溶融シリカチューブ(ガードカラム)を用いた迅速分析例 ②

### 【はじめに】

原油などの多成分からなる混合物や、高分子化合物などにおいては、分子量分布を有する試料を評価する場合に平均分子量を用いる。Field desorption (FD) 法及び Field ionization (FI) 法はフラグメンテーションが起りにくいソフトなイオン化法であるので、観測されたイオンは殆ど全てが分子イオンである。そのため FI、FD 法にて観測された全てのイオンの質量 ( $m/z$ ) と強度から平均分子量を求めることが出来る。タイプ分析では、官能基や不飽和数などにより化合物をグループ毎に分類し解析を行うことで、平均分子量や多分散度、グループ毎の含有成分比等の情報を得ることが容易に可能である。

そこで今回、JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて測定が容易に行えるキャピラリーGC/FI法と、エミッター昇電流速度を磁場型質量分析装置使用時に比べて早くすることで測定時間の短縮を試みた高速FD法、さらに不活性化溶融シリカチューブを用いGC注入口を介してイオン源に導入する手法(以下では本法を**ブランクチューブ導入/FI法**と記す)の3手法にて、軽油の測定を行い、得られた結果を比較検討した。

MSTips No.XXX ではブランクチューブ導入/FI法について詳細に解説した。本稿では、原油及び石油製品をブランクチューブ導入/FI法、キャピラリーGC/FI法及びFD法にて得られた結果について紹介する。

### 【結果及び考察】

試料は市販の灯油、軽油と、中東原産の原油を用いた。Table1 に今回検証した測定方法の条件を示す。

Table 1 Operating conditions for blank tube inlet/FI, capillary GC/FI and FD.

	Blank tube inlet/FI	Capillary GC/FI	FD
GC parameter			
Injection mode	Split(100:1)	Split(500:1)	—
Inlet temp. / °C	280	280	—
Column	—	ZB-5ms, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm	—
Fused silica tube	3 m × 0.1mm	—	—
Oven temp. / °C [hold time / min]	280 [1]	40[1]-300[1]	—
Oven temp. ramp rate/ °C min <sup>-1</sup>	—	10	—
Sample Volume / μL	1	1	—
He Carrier gas flow rate / mL min <sup>-1</sup>	0.1	1	—
TOFMS parameter			
Ionization mode	FI(+)	FI(+)	FD(+)
Emitter wire diameter / μm	5	5	10
Emitter current / mA	5	5	0-50
Emitter current ramp rate / mA min <sup>-1</sup>	—	—	51.2
Flush time after recording spectrum / ms	50	50	—
Cathode voltage / V	-10000	-10000	-10000
Transfer line temp. / °C	280	280	—
Acquired $m/z$ range / $m z^{-1}$	35-800	35-800	35-800
Spectrum redording time / s	0.5	0.5	1

次頁の Fig.1 に各測定方法で TIC を、Fig.2 に質量スペクトルを、Table2 に測定結果の一覧を示す。キャピ

ラリーGC/FI 法ではキャピラリー分離カラムにて成分分離することにより、各成分を詳細に検証できるものの、全成分が測定されるまでに、灯油では約 20 分、軽油では約 25 分、原油で約 30 分を要している。ブランクチューブ導入/FI 法及び FD 法は、直接導入法のため成分分離は一切されない。その反面測定時間は僅か 1 分と、極めて短時間で測定を終えることが可能である。

ブランクチューブ導入/FI 法は、GC 注入口を介した直接導入法であるため、MSTips No.XXX でも述べたように種々の利点を得た測定が可能である。例えば FD 法のような低沸点成分の試料損失・高沸点成分の強調といったこともなく、さらに不活性化溶融シリカチューブを用いる為に、測定時間は短く且つ  $m/z$  600 程度までの高沸点成分、微量成分の測定も容易、といった特長があった。

含有成分比や平均分子量などを求める際に用いられるタイプ分析では、観測された全てのイオンの質量と強度を用いるために、必ずしも各成分を分離して検出する必要は無い。短時間で測定を終え、尚且つ FD 法と比較して低沸点成分の損失が少なく、キャピラリーGC/FI 法と比較して高沸点成分や微量成分の測定に対して有効なブランクチューブ導入/FI 法は、石油製品のタイプ分析において有用であると考えられる。またブランクチューブ導入/FI 法ではクロマトグラムピーク分離やピーク形状の歪み（テーリング、リーディング）を一切無視した測定が可能なる為、試料導入量はキャピラリーGC/FI 法に比べて多くすることが可能である。そのためイオン化効率の低い FI 法と組み合わせて使用することに適した測定方法であると言える。

## 【参考文献】

M. Ubukata et al., *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **56**, 13-19 (2008).

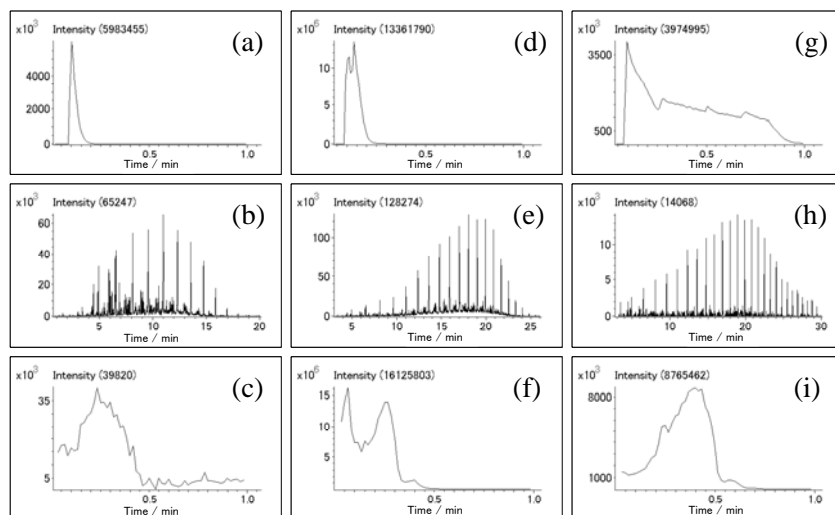


Fig. 1 Comparison of TICs of kerosene, diesel oil and crude oil by using differ methods; (a) kerosene by blank tube inlet/FI. (b) kerosene by capillary GC/FI. (c) kerosene by FD. (d) diesel oil by blank tube inlet/FI. (e) diesel oil by capillary GC/FI. (f) diesel oil by FD. (g) crude oil by blank tube inlet/FI. (h) crude oil by capillary GC/FI. (i) crude oil by FD.

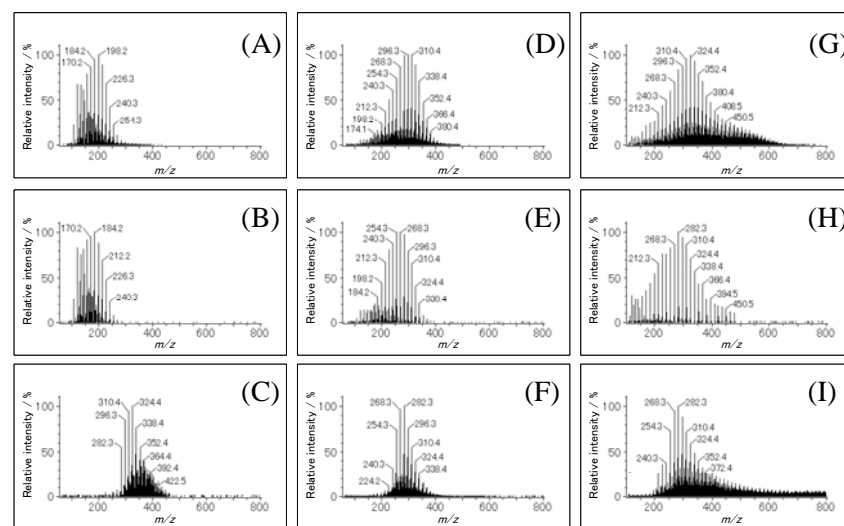


Fig. 2 Comparison of averaged mass spectra of kerosene, diesel oil and crude oil by using differ methods; (A) kerosene by blank tube inlet/FI. (B) kerosene by capillary GC/FI. (C) kerosene by FD. (D) diesel oil by blank tube inlet/FI. (E) diesel oil by capillary GC/FI. (F) diesel oil by FD. (G) crude oil by blank tube inlet/FI. (H) crude oil by capillary GC/FI. (I) crude oil by FD.

Table 2 Summary of type analysis results.

	Blank tube inlet/FI	Capillary GC/FI	FD
<b>Kerosene</b>			
Measuring time / min	0.2	18	0.5
$M_n$	179.2	165.3	348.9
PD	1.04	1.03	1.02
Base peak	$C_{14}H_{30}$	$C_{13}H_{28}$	$C_{23}H_{48}$
<b>Diesel oil</b>			
Measuring time / min	0.3	25	0.5
$M_n$	282.6	247.6	299.4
PD	1.04	1.04	1.02
Base peak	$C_{22}H_{46}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{20}H_{42}$
<b>Crude oil</b>			
Measuring time / min	1.0	>30	0.7
$M_n$	365.7	264.6	403.0
PD	1.09	1.10	1.12
Base peak	$C_{23}H_{48}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{20}H_{42}$

$n = 3$ ;  $M_n$ : number-average molecular weight; PD: polydispersity



\* 外観・仕様は改良のため予告なく変更することがあります。

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。



本社・昭島製作所

〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111(大代表) FAX: (042) 546-3353  
www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル13階

営業企画室 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577

電子光学機器営業推進室 TEL: 03-6262-3567 分析機器営業推進室 TEL: 03-6262-3568

産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570 医用機器ソリューション販促室 TEL: 03-6262-3571

東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル18階 TEL: 03-6262-3580 FAX: 03-6262-3588

電子光学機器営業グループ TEL: 03-6262-3581 分析機器営業グループ TEL: 03-6262-3582

医用機器営業グループ TEL: 03-6262-3583

東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市堀町2丁目8番3号 新鈴春ビル9階

半導体機器営業室 TEL: 042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL: 042-526-5098

横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳観光ビル6階 TEL: 045-474-2181 FAX: 045-474-2180

海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

札幌支店 〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階

TEL: 011-726-9680 FAX: 011-717-7305

仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階

TEL: 022-222-3324 FAX: 022-265-0202

筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1号

TEL: 029-856-3220 FAX: 029-856-1639

名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階

TEL: 052-581-1406 FAX: 052-581-2887

大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階

TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377

西日本ソリューションセンター

〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル1階

TEL: 06-6305-0121 FAX: 06-6305-0105

広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島NSビル5階

TEL: 082-221-2500 FAX: 082-221-3611

高松支店 〒760-0023 香川県高松市寿町1-1-12 パシフィックシティ高松5階

TEL: 087-821-0053 FAX: 087-822-0709

福岡支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階

TEL: 092-411-2381 FAX: 092-473-1649