

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 —

【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、1st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 2nd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: 1st: HP-1ms、30m × 0.25mm I.D.、膜厚 0.25 μm
2nd: 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)。

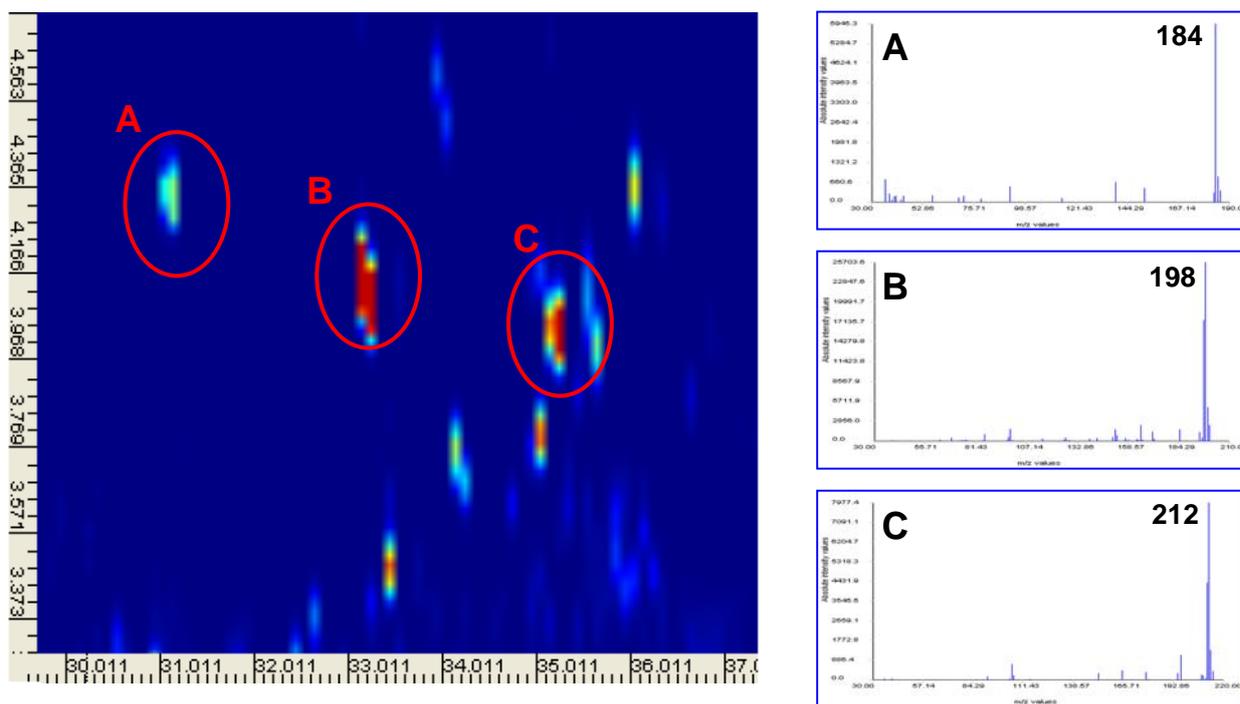


図1 Dibenzothiophene 類の分子イオンの質量(m/z 184、198、212)で描いた GC×GC マスクロマトグラムと3成分の質量スペクトル

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。