

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多分散系の高分子化合物では、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

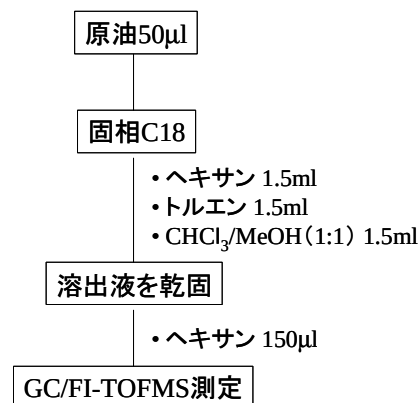


図 1 試料前処理フロー

【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
C.V.(%)	1.50	1.73	2.03	0.42	2.64	2.83	3.21

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。