

## 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。

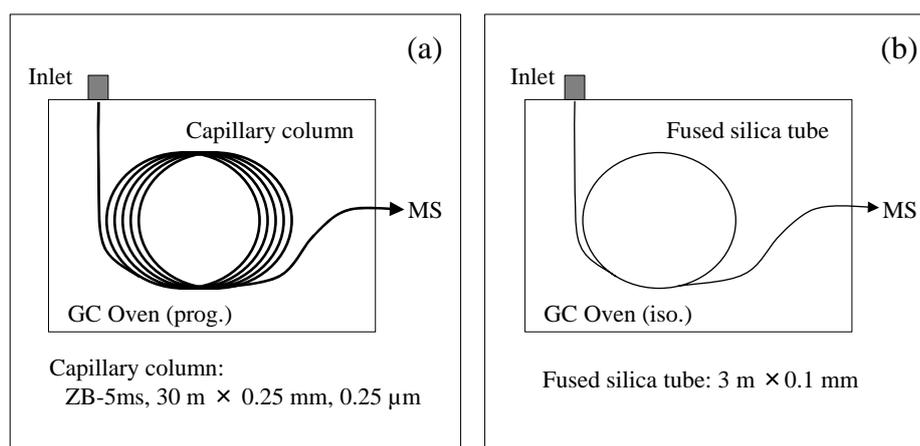


Fig.1 Schematic diagrams of sample introduction system by using GC,  
 (a) capillary GC/FI. (b) blank tube inlet/FI.

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、短い溶融シリカチューブ（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

などの利点を得られる。

### 【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).

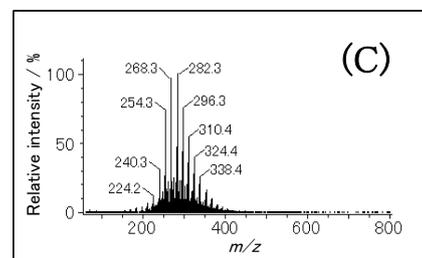
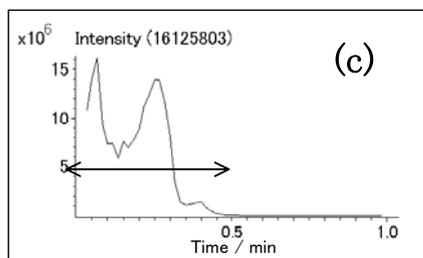
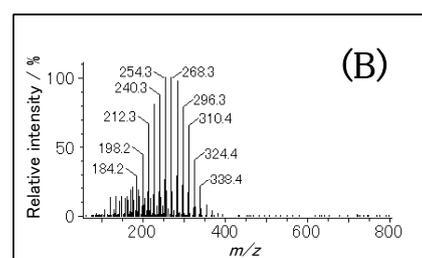
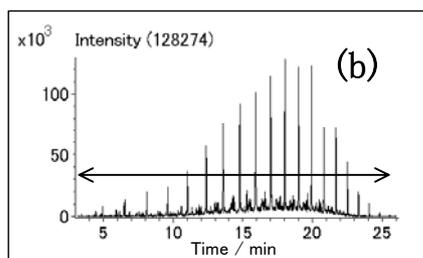
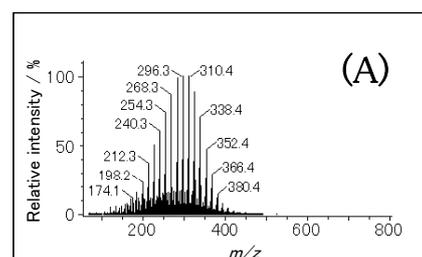
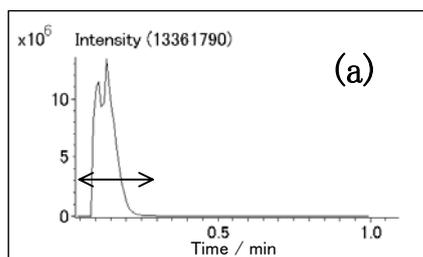


Fig.2 TICs of diesel oil  
(a) blank tube inlet/FI,  
(b) capillary GC/FI, (c) FD

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