

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.111 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 ⁻¹	—	10	—
Sample Volume / µL	1	1	—
He Carrier gas flow rate / mL min ⁻¹	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 ⁻¹	—	—	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.111 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測定方法であると言える。

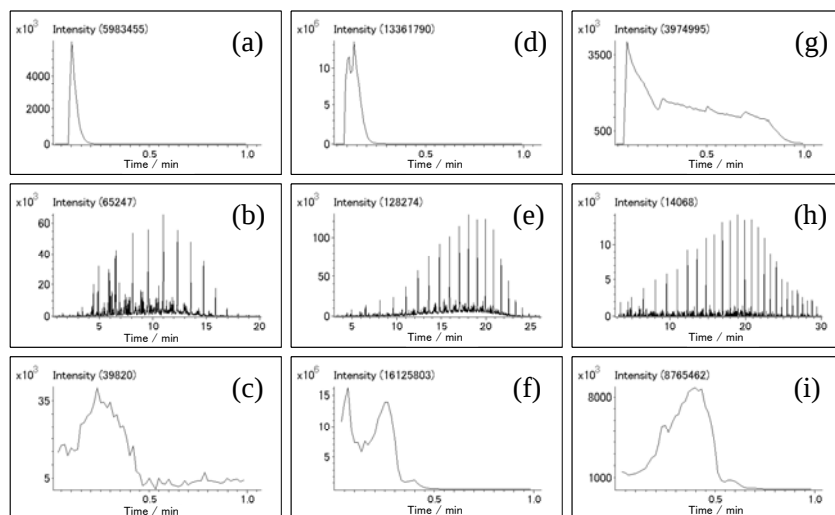


Fig. 1 Comparison of TICs of kerosene, diesel oil and crude oil by using different methods; (a) kerosene by blank tube inlet/FI. (b) kerosene by capillary GC/FI. (c) kerosene by FD. (d) diesel oil by blank tube inlet/FI. (e) diesel oil by capillary GC/FI. (f) diesel oil by FD. (g) crude oil by blank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

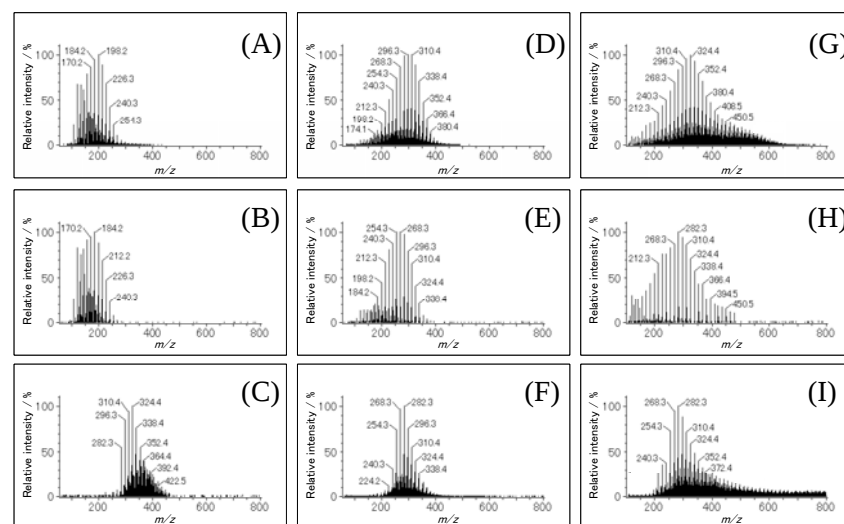


Fig. 2 Comparison of averaged mass spectra of kerosene, diesel oil and crude oil by using different methods; (A) kerosene by blank tube inlet/FI. (B) kerosene by capillary GC/FI. (C) kerosene by FD. (D) diesel oil by blank tube inlet/FI. (E) diesel oil by capillary GC/FI. (F) diesel oil by FD. (G) crude 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
Kerosene			
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	$C_{14}H_{30}$	$C_{13}H_{28}$	$C_{23}H_{48}$
Diesel oil			
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	$C_{22}H_{46}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{20}H_{42}$
Crude oil			
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

【参考文献】

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