

GCxGC/FI-HRTOFMSを用いた石油試料のタイプ分析 –個別詳細法–

関連製品：質量分析計(MS)

お問合せ先： 日本電子株式会社 グローバル営業推進本部 TEL:03-6262-3568

【はじめに】

包括的2次元ガスクロマトグラフ(GCxGC)法は、多成分混合試料に対して有効な分離分析手法として、近年石油分析分野、環境分析分野などで広く使用されている。特に石油試料中には多種多様な化学物質が混在しており、GCxGC法は極めて有効な分析手段となる。

電界イオン化(Field Ionization: FI)はソフトなイオン化法の1つであり、他のソフトイオン化法と比較し、分子イオンの検出を最も容易に行うことができる。炭化水素化合物のような極性が低い化合物においても、分子イオンを検出することが出来るイオン化法として有用である。JMS-T200GC “AccuTOF GCx”では、GCxGC法とFI法を組み合わせたGCxGC/FI-HRTOFMS法による測定が可能であるが、今回GCxGC解析ソフトウェア“GC Image”の機能を用いた石油試料のタイプ分析を実施したので報告する。

【GCxGC/FIタイプ分析】

石油試料中の炭化水素化合物は、炭素数が増加するにつれ異性体数も膨大となり、それら全ての異性体を個々に定性・定量することは困難となる。FI法では炭化水素化合物の分子イオンを検出することができるが、異性体は同じ分子式を有しており、当然観測される分子イオンの質量も同じになる。ここで述べるGCxGC/FIタイプ分析法とは、各炭化水素化合物の異性体は区別せずに、観測された異性体分子イオン強度値の合算値情報を抽出し、その情報から石油試料中の各炭化水素化合物量を定量する手法である。GCxGC/FIタイプ分析法の特長は以下の通りである。

【特長1】

FI法：炭化水素化合物のような極性が低い化合物においても、分子イオンを検出することが出来る。

【特長2】

高質量分解能：例えばパラフィン系炭化水素 $C_{13}H_{28}$ と多環芳香族炭化水素 $C_{14}H_{16}$ は、精密質量は異なるがノミナル質量は同じ値である。これら化合物を質量分離するためには分解能5,000程度が必要なため、低分解能MSではこれらの化合物を質量分離することはできない。AccuTOF GCxではこれらを容易に質量分離することができるため、高質量分解能を活かした高選択性抽出イオン(EIC)クロマトグラムを作成できる。

【特長3】

GCxGCによる分離検出：石油試料には多種多様な成分が混在しているが、中にはAccuTOF GCxの高分解能(仕様値10,000)でも質量分離できない成分もある。例えば多環芳香族炭化水素 $C_{16}H_{12}$ と、硫黄化合物 $C_{13}H_{16}S$ の分子イオンは僅か0.0033Daの質量差しかなく、これらを質量分離するためには約180,000の質量分解能が必要となる。このような質量分離が困難な成分に対しては、GCxGCによる分離検出が有効である。Fig.1に、原油試料のGCxGC/FIデータにおける m/z 204.0939(質量幅 ± 0.01 Da)EICクロマトグラムを示す。図中赤枠(ポリゴン、Polygon)内に観測されたピークが $C_{16}H_{12}$ 異性体であり、その他のピークは $C_{13}H_{16}S$ 異性体である。このように高選択性EICクロマトグラムで夾雑成分(Fig.1では $C_{13}H_{16}S$)を完全に排除できない場合であっても、GCxGCにより夾雑成分と目的成分を分離して検出することができる。

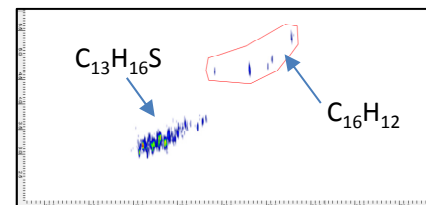


Fig. 1 m/z 204.0939(mass window: ± 0.01 Da)
2 dimensional EIC chromatogram

Table 1 Measurement condition

Condition	GC x GC/FI
Sample	Diesel Fuel
Concentration	1/100 (Hexane)
Instrument	AccuTOF GCx ZX2 thermal modulator
1st column	Rxi-5SilMS, 30 m x 0.25 mm, 0.25 μ m
2nd column	Rxi-17SilMS, 2 m x 0.15 mm, 0.15 μ m
Modulation loop	Deactivated fused silica, 1.5 m x 0.15 mm
Modulation period	10 sec
Inlet pressure	200 kPa (Constant flow mode)
Inlet temperature	280 °C
Inlet mode	Splitless
Oven temp. prog.	50 °C (1 min) -> 3 °C/min -> 280 °C (0.3 min)
Ion source	EI/FI/FD combination
Ionization mode	FI+
m/z range	m/z 35-500
Acquisition speed	33 spectra/sec
Software settings	MS data Binning: By Dynamic Bin with Tolerance ± 0.01 Base for Quantifier/Qualifier Response: Blob SIC

【測定方法】

Table 1 にGCxGC/FI測定条件例を示す。テストサンプルとして市販の軽油を用いた。

【結果】

GCxGC/FIタイプ分析では、Fig.1に示すような目的成分のEICクロマトグラムを作成し、目的成分のみを取り囲むポリゴンを作成する必要がある。このポリゴンに特定のイオン(分子イオン等)の質量情報を設定することで、ポリゴン内の特定イオンの強度値情報を抽出することができる。ポリゴンの設定情報はテンプレートとして保存可能なため、一度ポリゴン作成を終了してしまえば、次回からはそのテンプレートを使用すればよい。

Fig.2にGCxGC/FIタイプ分析個別分析法のワークフローを示す。Fig.2 (a)は C_8H_{18} のEICクロマトグラムであるが、左下の領域に色の濃い2つのピークを確認することができる。これらは C_8H_{18} 異性体ピークであり、今回のタイプ分析における目的成分である。一方、図の真ん中辺りに色の薄いピークを複数確認できるが、これらは他の炭化水素化合物のフラグメントイオンとして生じた C_8H_{17} の同位体イオンを示している。FI法はソフトなイオン化法であり、炭化水素化合物の分子イオンを効率よく生成できるものの、僅かながらにフラグメントイオンを生じることがある。個別詳細法では、このような僅かなフラグメントイオンの強度値を結果から排除するために、Fig.2 (b)のように目的成分のみを取り囲むポリゴンを作成する。

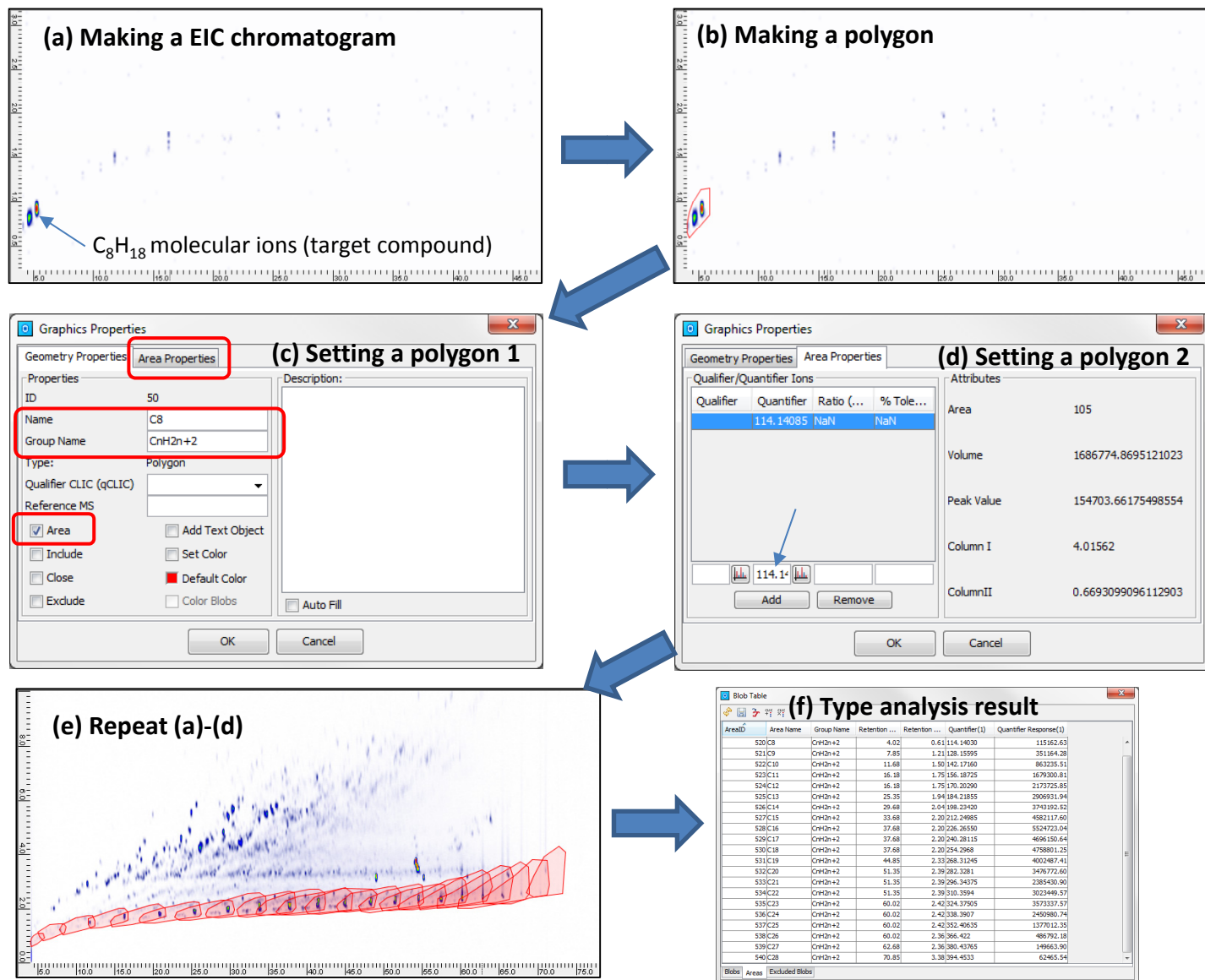


Fig. 2 GCxGC/FI type analysis workflow

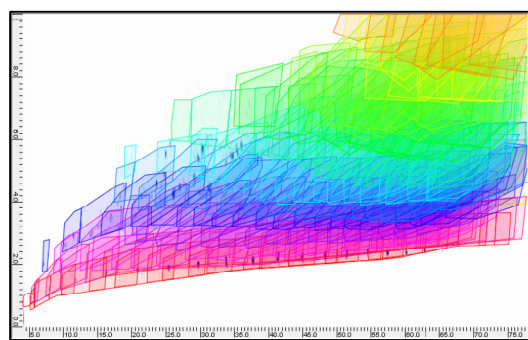


Fig. 3 GCxGC/FI type analysis using 202 polygons for a diesel fuel sample

次に作成したポリゴンのプロパティを開き、Name及びGroup Nameに任意の名前(ある程度化合物が判別できる名前が良い)を入力する。Areaの項目にチェックを入れArea Propertiesタブに移動し、Quantifierの項目に目的成分の特定イオン(分子イオン等)の精密質量情報を入力すれば、ポリゴン作成・設定は終了である。この操作を繰り返してポリゴンを作成することで、複数の目的成分の特定イオンの強度情報を抽出することが可能となる。Fig.2 (e)は、Paraffin (C_nH_{2n+2})の炭素数8から28のポリゴンを作成した例である。設定したポリゴンから抽出したイオンの強度情報は、Fig.2 (f)に示すような一覧表で得ることができる。この表はエクスポートが可能であり(xlsもしくはcsvファイル形式)、表計算ソフトを利用しさらなる計算・グラフ作成などを行うことができる。ポリゴンをFig.1やFig.2(a)で示したように夾雑成分を含まないように作成することで、夾雑成分の影響を排除したタイプ分析結果を得ることができる。最後に、202のポリゴンを設定した例をFig.3に示す。ここでは12種類の炭化水素化合物(C_nH_{2n+2} から C_nH_{2n-20})についてポリゴンを作成しているが、便宜上各炭化水素化合物グループでポリゴンの色分けをしている。

GCxGC/FIタイプ分析法では、夾雑成分の影響をMSの高質量分解能とGCxGCの高分離能により排除し、目的とする成分の分子イオン強度情報のみを抽出して得ることが可能である。ここでは炭化水素化合物の個別詳細法について紹介したが、本法を応用してバイオマーカーや硫黄化合物、窒素化合物などの定量分析を行うことが可能となる。

本誌の記載内容は予告なしに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。

Copyright(C)2016 JEOL Ltd. All Rights Reserved.

JEOL 日本電子株式会社

本社・沼島製作所

〒196-8558 東京都沼島市武蔵野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

EO営業推進室 TEL: 03-6262-3567 AI営業推進室 TEL: 03-6262-3568

産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570 メンソリューション販売部 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

東京 SI1グループ TEL: 03-6262-3581 東京 SI2グループ TEL: 03-6262-3582

東京 SI3グループ TEL: 03-6262-5586 ME営業グループ TEL: 03-6262-3583

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

SE営業部 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 北海道札幌市北区西9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階

仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三愛ビル6階

筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井1番1号

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

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

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11階

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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