

ブランクチューブFI法とmsRepeatFinderによる炭化水素オイルのタイプ分析

関連製品：質量分析計(MS)

はじめに

ブランクチューブ-FI (Field Ionization)法はサンプルをGC注入口に導入し、ブランクチューブを通過させた後、ソフトイオン化のFI法で検出する。一分以下の測定で分子イオンを検出することが可能である。オイルのような炭化水素の混合物を測定した際は、複数の分子イオンピークを含んだ複雑なマススペクトルが得られる。その解析にはポリマー解析用ソフトウェアmsRepeatFinderのケンドリックマスディフェクト(KMD)解析が有効である。またmsRepeatFinder Ver9では新たに炭化水素タイプ分析機能を追加、より簡便にオイル分析が可能となった。本MSTipsではサンプルとして原油、軽油、熱分解オイルの3つの炭化水素オイルを用い、炭化水素タイプ分析で得られる炭素数-DBEプロットについて解説するとともに、分析の結果得られた3つのサンプルの特徴について紹介する。

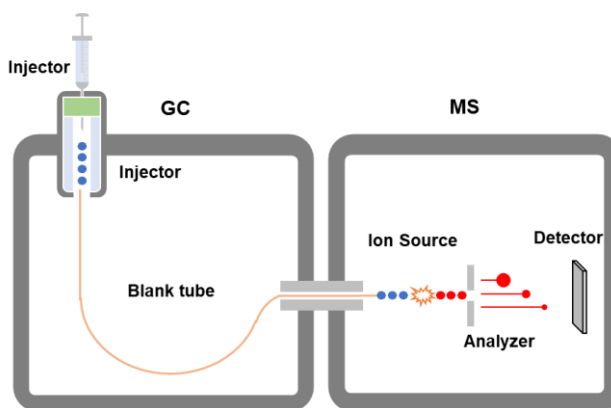


Figure 1 ブランクチューブFI法の模式図

実験

サンプルにはメキシコ湾原油(NIST SRM 2779)、石油製品試験用の軽油(関東化学株式会社 24107-08)、ポリエチレン(PE)由来の熱分解オイルを用いた。各サンプル1 μ LをGC注入口に注入し、ブランクチューブFI法で測定した。原油と軽油はスプリット比=20:1、熱分解オイルは実験装置からの回収工程でクロロホルム希釈されているためスプリットレスとした。分析条件の詳細をTable 1に示す。

Table 1 分析条件の詳細

Gas Chromatograph : 8890A GC (Agilent Technologies)		Mass Spectrometer : JMS-T2000GC (JEOL)	
Injection volume	1 μ L	Ion Source	EI/FI combination ion source
Split ratio	Crude oil , diesel oil : 20 : 1	Ionization	FI, FI emitter, Flashing 12mA 30msec
	Pyrolysis oil : Splitless *Diluted	IS Temperature	No heating
Column	Blank tube, 5m x 0.25mm	GC-ITF Temperature	250°C
Inlet temperature	300°C	Mass Range	m/z 10-800
Oven Temperature	300°C (Isothermal)	Drift compensation	m/z 281.05, reservoir at end time
Carrier gas	He, 2mL/min		

結果

Figure 2に原油のマススペクトル、KMDプロット、炭素数-DBEプロットを示す。KMDプロットでは観測質量(m/z)に $\text{CH}_2=14.00$ となる係数を掛けて算出したケンドリックマスの整数部分(ノミナルKM)を横軸、小数部分(KMD)を縦軸にプロットする。このときKMD値は水素数のみに依存するため、縦方向は $\text{DBE}=0, 1, 2\cdots$ の順に整列する。炭素数-DBEプロットはこれをより明示化したものである。

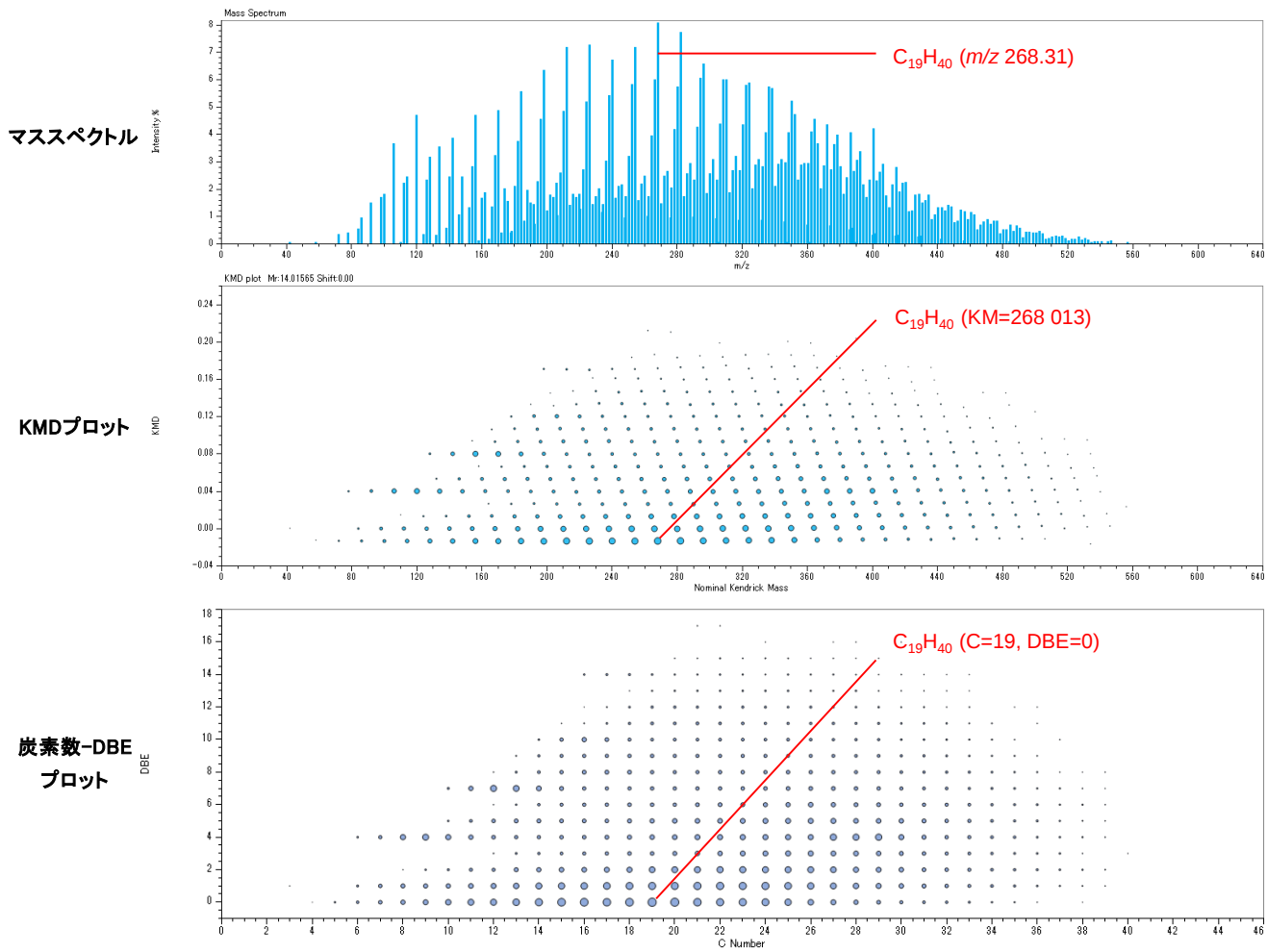


Figure 2 原油のマススペクトル、KMDプロット、炭素数-DBEプロット

Table 2にDBEごとの強度比、平均分子量(Mn、Mw)、分散度を示す。炭化水素タイプ分析機能では、これら数値情報も自動で取得可能である。

Table 2 DBEごとの強度比、平均分子量、分散度

DBE	Sum of Intensities(%)	Number average(Mn)	Weight average(Mw)	Dispersity
17	0.03	268.4	268.5	1.001
16	0.04	352.2	354.9	1.007
15	0.18	308.6	312.9	1.014
14	0.62	278.8	293.5	1.053
13	0.53	318.6	327.1	1.027
12	1.11	309.3	320.6	1.036
11	1.78	312.0	324.8	1.041
10	2.80	285.2	305.1	1.070
9	3.40	300.1	319.5	1.064
8	4.40	305.4	328.0	1.074
7	6.67	272.8	310.5	1.138
6	5.44	332.0	352.2	1.061
5	8.21	316.6	342.5	1.082
4	11.63	290.5	334.2	1.151
3	6.61	340.5	357.6	1.050
2	11.33	315.4	338.6	1.073
1	16.91	286.0	315.9	1.105
0	18.31	261.8	288.2	1.101

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品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ください。

Figure 3に各サンプルの炭素数-DBEプロットを示す。原油は飽和炭化水素(DBE=0)を最大としつつ広範囲に均一な分布が見られた。軽油は精製工程に由来する炭素数の低減とともに残留しやすい芳香族(DBE=4)が特徴的に見られた。熱分解オイルは原料であるPE由来のDBE=1を中心とした狭い分布が見られた。この様に炭素数-DBEプロットではKMD解析の専門知識がなくても、オイルの定性情報を視覚的に確認可能であった。

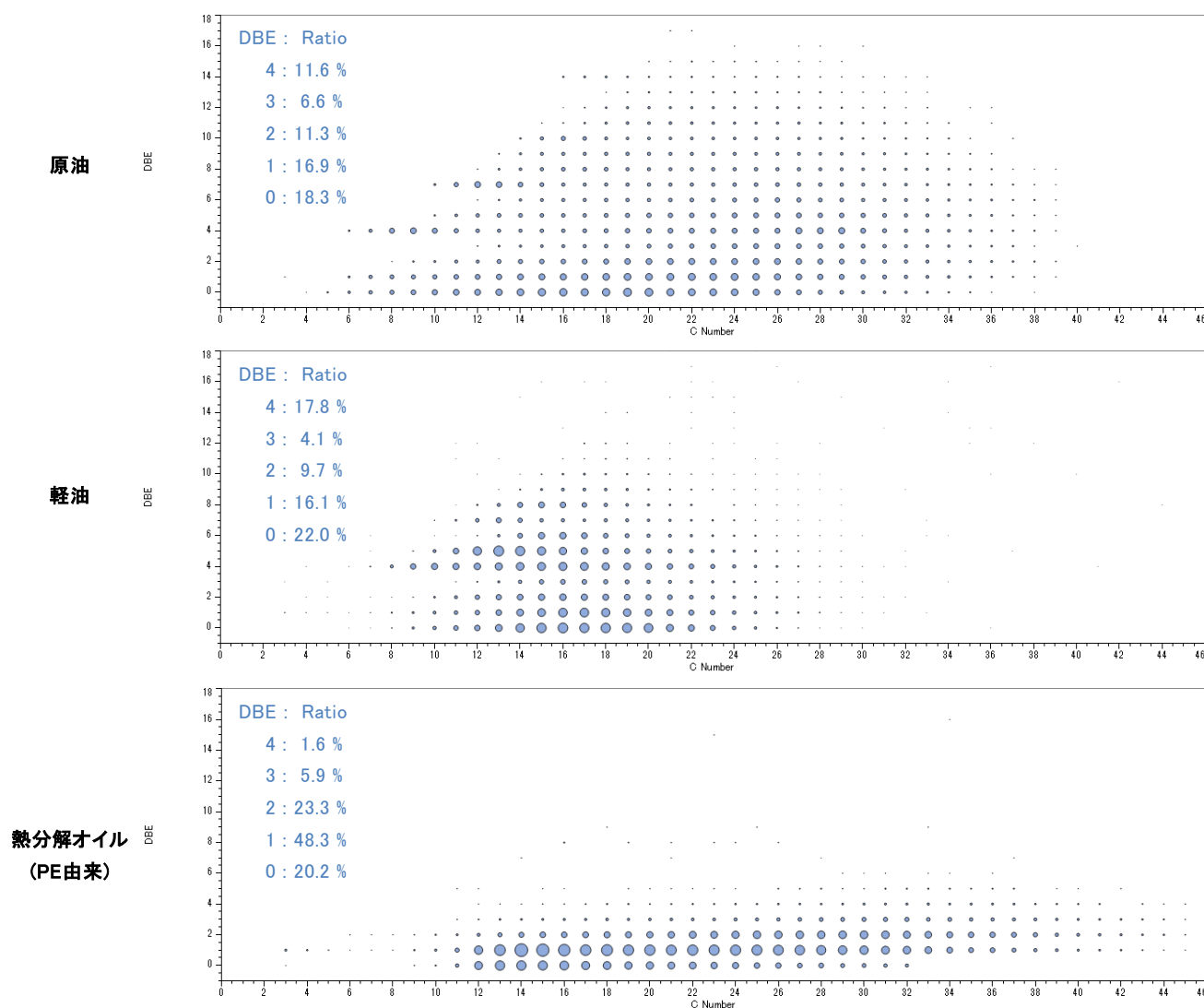


Figure 3 炭素数-DBEプロット

まとめ

ブランクチューブFI法とmsRepeatFinderにより炭化水素オイルの迅速分析を行った。炭素数-DBEプロットを用いることで、原油、軽油、熱分解オイルの特徴を容易に確認することができた。

謝辞

熱分解オイルを提供していただいた東北大学 熊谷将吾准教授、吉岡敏明教授に深く感謝申し上げます。