

Application Data Sheet

No.81

GCMS

Gas Chromatograph Mass Spectrometry

人工光合成研究におけるGC-MSの活用

GC-MS Application for Artificial Photosynthesis Research

光触媒と太陽光エネルギーを利用して高エネルギー物質を作り出す人工光合成の研究では、反応生成物の測定にGC、HPLC、吸光光度法等、様々な分析手法が用いられています。また、反応機構の確認・解明には、同位体ラベル化した試料を用いた実験が有効で、その測定には質量分析計が威力を発揮します。ここでは、メタノール環境下での二酸化炭素の光触媒還元反応において生成する一酸化炭素、メタノール、ホルムアルデヒド、およびギ酸などをGC-MSで測定した例を紹介します。

分析条件

一酸化炭素の分析条件をTable 1に、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸の分析条件をTable 2に示します。

Table 1 一酸化炭素(CO)の分析条件

GC-MS	: GCMS-QP2010 Ultra		
カラム	: RT [®] -Msieve 5A (長さ 30 m, 0.32 mm I.D., df=30 μm, RESTEK P/N 19722) + Rtx [®] -1 (5m, 0.25m I.D., df=0.5 μm, 粒子トラップ)		
		[MS]	
[GC]		インターフェース温度	: 200°C
気化室温度	: 200°C	イオン源温度	: 200°C
カラムオープン温度	: 35°C (2分)→(10°C/分)→150°C (5分)	測定モード	: Scan
注入モード	: スプリット (50:1)	測定範囲	: m/z 10-100
制御モード	: 圧力(100 kPa)	イベント時間	: 0.3 秒
キャリアガス	: ヘリウム	イオン化法	: EI
注入量	: 100 μL(ガスタイトシリンジによる注入)	イオン化電圧	: 70 V
		エミッション電流	: 150 μA

Table 2 メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸の分析条件

GC-MS	: GCMS-QP2010 Ultra		
カラム	: Rtx [®] -1 (長さ 60 m, 0.32mm I.D., df=5 μm, RESTEK P/N 10180)		
		[MS]	
[GC]		インターフェース温度	: 200°C
気化室温度	: 240°C	イオン源温度	: 200°C
カラムオープン温度	: 40°C(2分)→(20°C/分)→200°C (5分)	測定モード	: Scan
注入モード	: スプリット (50:1)	測定範囲	: m/z 10-100
制御モード	: 線速度 (45 cm/秒)	イベント時間	: 0.3 秒
キャリアガス	: ヘリウム	イオン化法	: EI
注入量	: 0.5 μL	イオン化電圧	: 70 V
		エミッション電流	: 150 μA

分析結果

(1) ¹³CO₂を用いた光触媒還元反応生成物の確認※

光触媒による二酸化炭素の還元反応において、生成した一酸化炭素(分子量 28)をGC-MSで測定した例をFig. 1に示します。Aはラベル化していないCO₂(メタノール溶媒)を用いた実験系、Bは¹³CO₂(メタノール溶媒)を用いた実験系におけるCOの抽出イオンクロマトグラムです。Bでは、m/z 29 (¹³CO)でピークが確認できましたが、m/z 28 (CO)にも同様にピークが確認されました。このことから、この反応では、二酸化炭素から生成した一酸化炭素は全一酸化炭素の一部であることが分かりました。同じく、¹³CO₂からの反応生成物であるギ酸や、¹³CH₃OHからの反応生成物であるホルムアルデヒドなどを測定することにより、光触媒反応の反応機構を推察することができます。

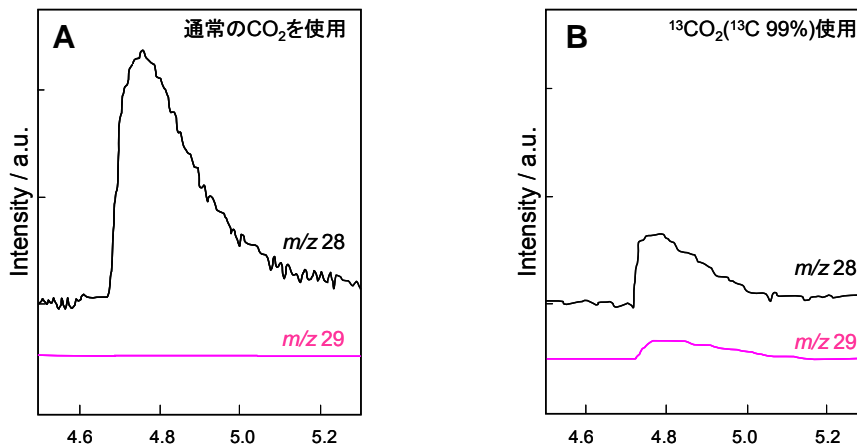


Fig. 1 光触媒反応により生成した気相サンプル測定時の抽出イオンクロマトグラム
(A) 通常の CO₂ を用いた実験 (B) ¹³CO₂ を用いた実験

※ 本データは国立大学法人東京工業大学大学院 理工学研究科 石谷治先生よりご提供いただきました。
Sekizawa,K; Maeda,K; Domen,K; Koike,K; Ishitani,O. *J.Am.Chem.Soc.*, 2013, 135, 4596.
Artificial Z-Scheme Constructed with a Supramolecular Metal Complex and Semiconductor for the Photocatalytic Reduction of CO₂

(2) 溶液中のメタノール, ホルムアルデヒド, ギ酸の分析

メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸の混合水溶液を直接GC-MSに導入して測定した例をFig. 2に示しました。この条件では、¹³Cラベル化体とノンラベル化体は同じ保持時間となります。¹³Cラベル化した各成分のマススペクトルをFig. 3に示しました。¹³Cラベル化体ではm/zが1だけシフトしたマススペクトルが得られるので、その分子イオンの有無から同位体の存在を確認することができます。

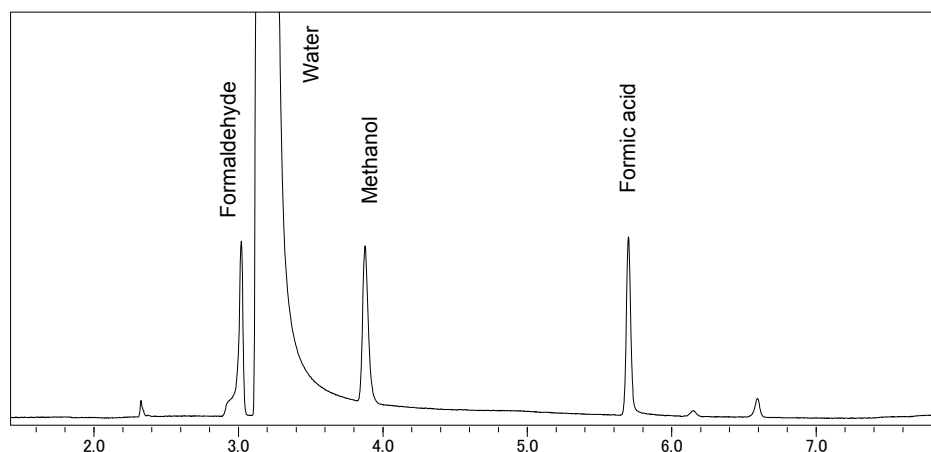


Fig. 2 標準溶液のトータルイオンクロマトグラム (unlabeled CH₃OH, HCHO, HCOOH)

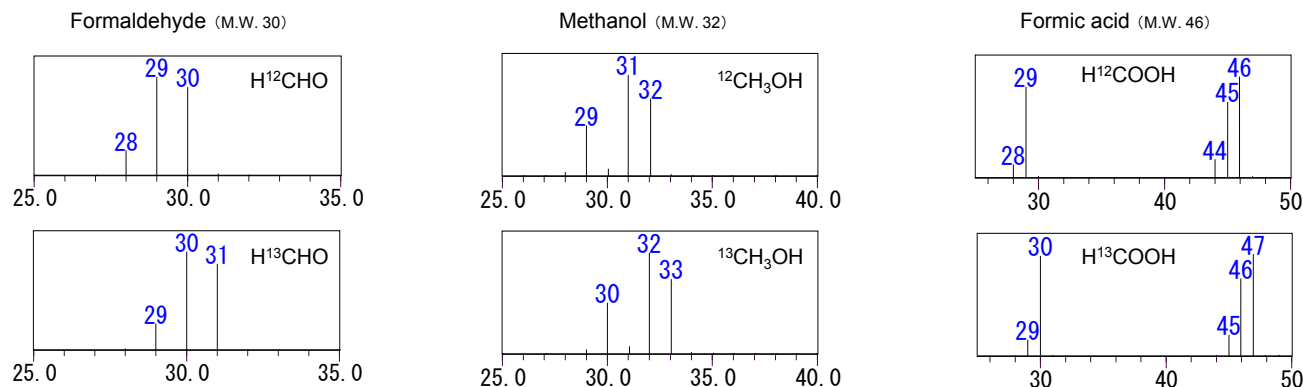


Fig. 3 マススペクトル