

Application News

No. M270

GC/MS
Gas Chromatography Mass Spectrometry

PCI-GC-MS による炭化水素の分析

Hydrocarbon Analysis Using PCI-GC-MS

再生可能エネルギーの開発において、炭化水素を生産する微細藻類が注目を集めています。酸素を含まず、性状も重油に近いので、既存液体燃料の代替燃料として利用しやすく、また原料として食料と競合しない点が特徴です。生産される炭化水素から石油化学原料を産出する研究も行われており、その生成物の同定には質量分析計が利用されています。

ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC-MS）では、通常イオン化法として電子イオン化（EI）法が用いられますが、炭化水素の分析では、炭素数が大きくなるにつれて、分子質量情報を有する分子イオンをマススペクトル上で確認することが難しくなります。一方、正化学イオン化（PCI）法では、イオン-分子反応により、プロトン化分子や脱プロトン化分子が生成しやすいので、EI法より分子質量情報が得やすくなります。

ここでは、微細藻類から得られるスクアランを触媒で分解して得られた炭化水素について、PCI-GC-MSで測定した例をご紹介します。

K. Yamada J. Nagata

■ 試料

Sample

スクアランを触媒で分解し、分解物をメシチレン溶媒で希釈した試料をGC-MSに導入しました。試料は、国立大学法人東北大学大学院工学研究科 応用化学専攻・環境資源化学講座・エネルギー資源化学分野の富重先生から提供いただきました。

■ 分析条件

Analytical Conditions

EI法とPCI法の両イオン化法で分析を行いました。PCI法ではPCI専用イオン源を用い、試薬ガスにはメタンを使用しました。PCI法、EI法ともにオートチューニングによる自動最適化後、分析を行いました。

分析条件の詳細をTable 1に示しました。

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

島津ガスクロマトグラフ質量分析計：GCMS-QP2010 Ultra

GC

カラム	: Rtx®- 1 PONA (島津ジーエルシー; P/N 314-100) 100 m × 0.25 mm I.D., 0.5 μm
キャリアガス	: He
制御モード	: 線速度 (21.2 cm/sec)
注入方法	: スプリット
スプリット比	: 26.8
オープン温度	: 40 °C (10 min) → 3 °C/min → 300 °C (45 min)
試料注入量	: 1.0 μL (PCI法では 2.0 μL)

MS (EI法)

イオン源温度	: 200 °C
インターフェース温度	: 300 °C
チューニングモード	: 高濃度
測定モード	: Scan (m/z 10 ~ 500)
イベント時間	: 0.3 sec
イオン化電圧	: 70 V

MS (PCI法)

試薬ガス	: メタン
イオン源温度	: 170 °C
インターフェース温度	: 300 °C
チューニングモード	: 標準
測定モード	: Scan (m/z 45 ~ 500)
イベント時間	: 0.3 sec
イオン化電圧	: 70 V

結果

Results

EI 法, PCI 法によるトータルイオンカレントクロマトグラム (TICC) を Fig. 1 と 2 に, ピーク 1 と 2 のマススペクトル (水素補正済み) を Fig. 3 ~ 6 に示しました。クロマトグラム上の 108 分のピークはスクアラン ($C_{30}H_{62}$) です。EI マススペクトル (Fig. 3, 5) では最大 m/z を決定することが難しいですが, PCI マススペクトル (Fig. 4, 6) では m/z 281, 337 にピークを確認することができました。通常, 炭化水素を PCI で分析した場合には脱プロトン化分子が確認されます。282, 338 を分子質量と仮定して 2 番目に大きな m/z との差を確認したところ, ともに差は 15 (メチル基の開裂) であり矛盾は見られませんでした。最終的に, 最大 m/z とその + 1 ピークの比 (282/281, 338/337) および炭素の同位体比から炭素数を推測し, ピーク 1 と 2 をそれぞれ $C_{20}H_{42}$ (分子質量 282), $C_{24}H_{50}$ (分子質量 338) と推定しました。

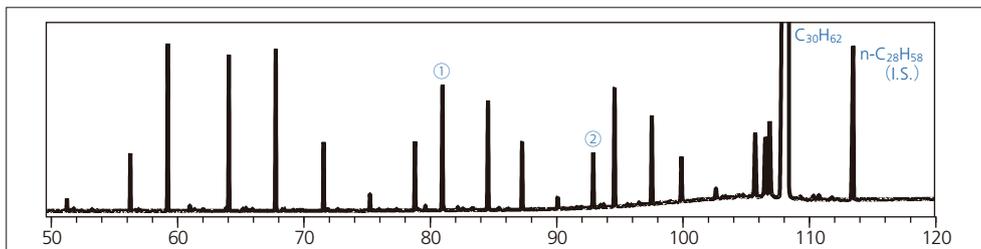


Fig. 1 トータルイオンカレントクロマトグラム (EI)
Total Ion Current Chromatogram (EI)

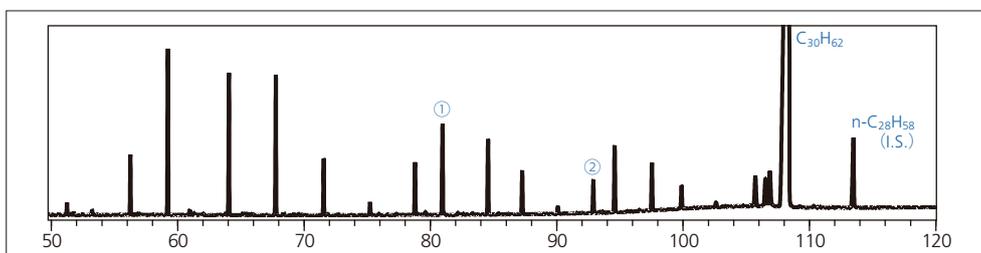


Fig. 2 トータルイオンカレントクロマトグラム (PCI)
Total Ion Current Chromatogram (PCI)

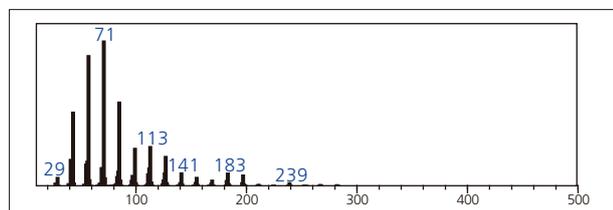


Fig. 3 マススペクトル
Mass Spectrum (peak ①, EI)

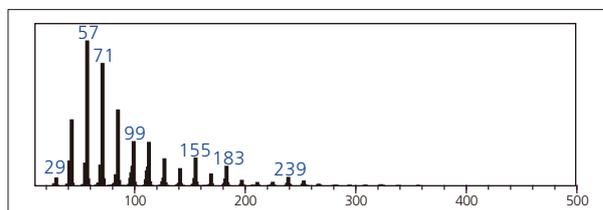


Fig. 5 マススペクトル
Mass Spectrum (peak ②, EI)

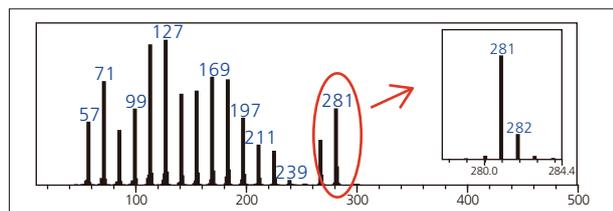


Fig. 4 マススペクトル
Mass Spectrum (peak ①, PCI)

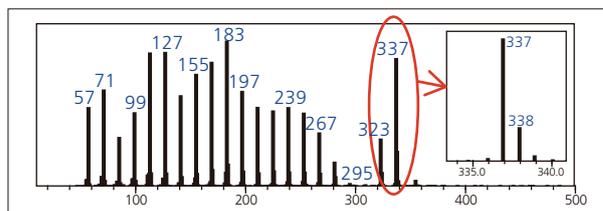


Fig. 6 マススペクトル
Mass Spectrum (peak ②, PCI)

結論

Conclusions

PCI-GC-MS により炭化水素の分子質量情報を得ることができました。GCMS-QP2010Ultra は, PCI 専用イオン源の使用およびオートチューニングによる最適化で容易に PCI 分析が可能です。

参照 Catalytic Production of Branched Small Alkanes from Biohydrocarbons
Shin-ichi Oya, Daisuke Kanno, Dr. Hideo Watanabe, Dr. Masazumi Tamura, Dr. Yoshinao Nakagawa and Prof. Dr. Keiichi Tomishige,
Article first published online: 11 JUN 2015, DOI: 10. 1002/cssc. 201500375

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2015年9月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075)813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavig/solnavig.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。

3100-09502-470IK
2015.9