

Application News

GC-MS GCMS-QP™2050

GCMS-QP2050の超高速スキャンを用いたGC×GCシステムによる軽油の組成分析

臼井 慧、長尾 優

ユーザーベネフィット

- ◆ GC×GCシステムによる2次元クロマトグラフィーにより、複雑なマトリクスである軽油の詳細な組成分析が可能です。
- ◆ GCMS-QP2050の超高速スキャン (30,000 u/sec) により、隣接するピークでも高度に分離することができます。
- ◆ データを2次元画像で表示することで脂肪酸族、芳香族の各成分の分布を簡便に捉えることができます。

はじめに

灯油や軽油などの石油製品は100種類以上の炭化水素を含む混合物です。石油製品の着火性や粘性などの物性はその組成に依存し、燃焼などの性能に大きな影響を与えます。包括的2次元ガスクロマトグラフィー (GC×GC) は2種のカラムの分離特性を利用することによる高い分離性能をもち、1次元のクロマトグラフィーに比べ、組成が複雑な混合物に対してより信頼性の高い組成情報を得ることができます。

本アプリケーションでは超高速スキャン (30,000 u/sec) が可能なGCMS-QP2050を用いてGC×GCシステム (図1) による軽油の定性分析を行いました。超高速スキャンを用いることで隣接する複数のピークの分離が向上し、精度の高い化合物の同定を行うことができました。



図1 GCMS-QP™2050とNexis™ GC-2030を用いたGC×GC-MSシステム

装置構成と分析条件

装置構成と分析条件をそれぞれ表1および表2に示します。本分析ではZoex社のZX1モジュレータを用いました。このモジュレータは液体窒素によって冷却し連続的に噴出されるコールドジェットガスと間欠的に噴射されるホットジェットガスから構成され、2段階のサーマルモジュレーションを行うことができます。これにより、試料が蓄積 (フォーカス) されて低沸点の化合物を含め、シャープで切れのよい第2カラムへの注入が可能になります (図2,3)。カラムは15 mの第1カラムに第2カラムを接続して1.5 mをモジュレータのループ部として、残り1 mを分離部としました。

表1 システム構成

GC Model	: Nexis GC-2030 / AOC-30i
MS Model	: GCMS-QP2050 (TMP exhaust: 255 L/sec)
Injection Port	: SPL
1 st Column	: SH-1 (P/N : 227-36098-01) (15 m × 0.25 mm I.D., df= 1.0 μm)
2 nd Column	: SH-Wax (P/N : 227-36356-01) (20 m × 0.1 mm I.D., df= 0.1 μm) *20 mのカラムを2.5 mに切断して使用
Modulator	: ZX1 thermal modulator(ZOEX corp.)
Nitrogen generator	: MT-24F (System Instruments Co., Ltd.)
Software	: Labsolutions™ GCMS GC Image (GC Image, LLC)
Library	: NIST Mass Spectral Library

表2 分析条件

GC	
Injection Temperature	: 275°C
Flow Control Mode	: Pressure (He)
Inlet pressure Program	: 150 kPa → 1.4 kPa/min → 300 kPa (13 min)
Purge Flow	: 10 mL/min
Injection Volume	: 0.2 μL
Split ratio	: 100
Column Oven Temp. Program	: 40°C → 2.5°C/min → 240°C (40 min)
MS	
Ion Source Temperature	: 200°C
Interface Temperature	: 240°C
Measurement Mode	: Scan
Scan Range (m/z)	: 35-500
Event Time	: 0.02 s (= 50 Hz, 30,000 u/sec)
Modulator	
Modulation period	: 5 s
Hot pulse duration	: 350 ms (300°C)
Cold Gas Flow	: 10 L/min (N ₂)

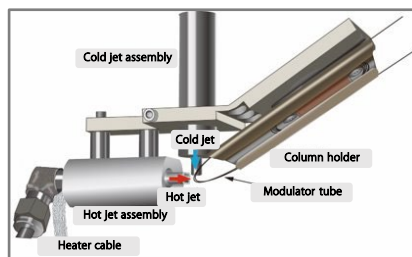


図2 ZX1モジュレータ

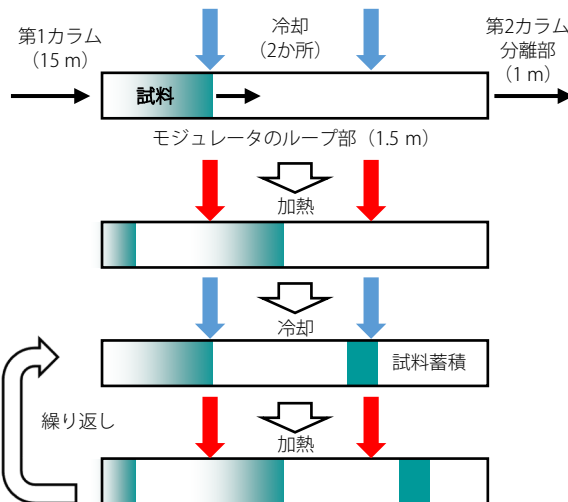


図3 2段階サーマルモジュレーションの概念図

■ スキャン速度によるピーク形状への影響

前述のようにGC×GCシステムでは1次元のガスクロマトグラフィーと比べてモジュレーションによってピークの幅が狭く、またピーク強度が大きくなるため、高感度の分析が可能です。しかし、スキャン速度が十分に大きくないとクロマトグラムの描画間隔（イベント時間）が広がり、ピーク形状と隣接する複数のピークの分離が悪くなってしまいます（図4）。そのため、30,000 u/secの超高速スキャンを用いることで高感度かつ高分離の分析システムが構築可能になります。

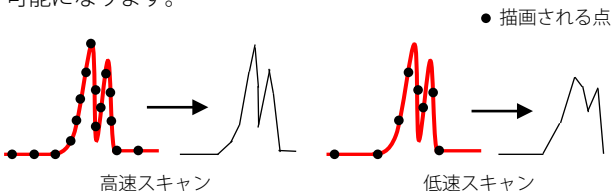


図4 スキャン速度の違いによるクロマトグラムの形状

■ 軽油の測定

測定試料は組成分析に影響がないように注入前の洗浄は行わずに原液を0.2 μL注入しました。GC×GC専用の解析ソフトウェアであるGC Image(GC Image, LLC)を用いて得られた2次元画像を図5に示します。検出ピークであるブロブ(Blob)が多数出現していることがわかりました。横軸が第1カラム、縦軸が第2カラムの分離に対応しており、今回の第1カラムに無極性、第2カラムには高極性のカラムを用いた組み合わせの場合、横軸が沸点、縦軸が極性に応じて分離しました。その結果、化合物の沸点と極性によって脂肪族、芳香族化合物の各成分が特異的に分布した2次元画像を得ることができました。また、芳香族化合物は芳香環の数によっても明確に分割することができました。2次元画像上では各成分に特徴的なフラグメントイオンのみを描画することで各成分の分布を簡便に調べることができます。詳細についてはApplication News No.01-00503-JPをご参照ください。

■ 1次元GCMSとの比較

GC×GCのモジュレータの効果を検証するために図5中の6-Methyltetralineについて1次元GCMSとの比較を行いました。1次元GCMSのカラムはGC×GCの第1カラムと同じSH-1(15 m × 0.25 mm I.D., df= 1.0 μm)を用いました。クロマトグラムの一部とシミュラリティ検索の結果を図6に示します。

まず、1次元GCMSのTICクロマトグラムでは夾雑成分の影響でm/z 146のイオンを含む6-Methyltetralineのピークがほとんど検出できませんでした。そのため、マススペクトルはNISTライブラリにおける類似度が72と低くなりました。一方、GC×GC-MSではピーク幅が約0.2 sと非常にシャープでピーク強度も大きいことがわかります。また、m/z 85のイオンを含む脂肪族化合物やm/z 141のイオンを含む2-Methylnaphthaleneと完全に分離できており、マススペクトルは94と高い類似度で6-Methyltetralineと一致しました（図6、7）。

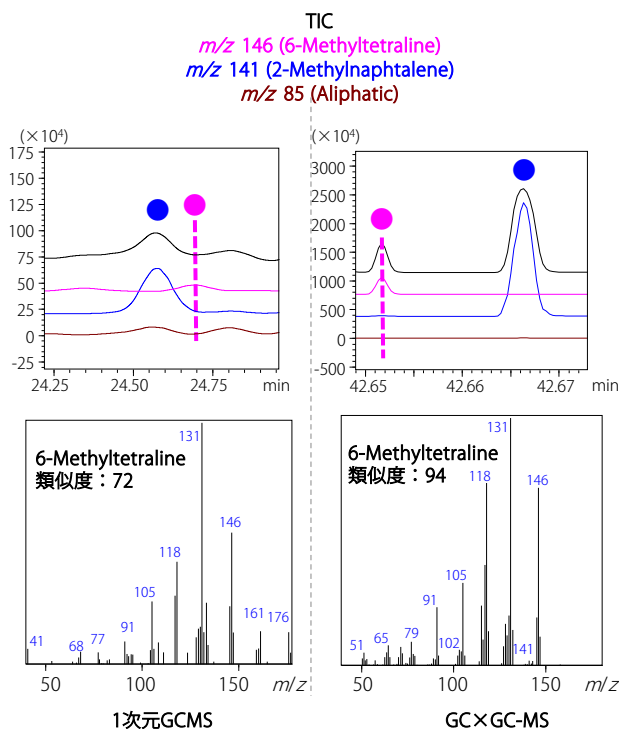


図6 1次元GCMSとGC×GC-MSの比較

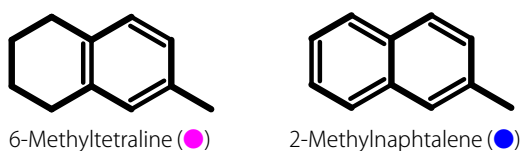


図7 6-Methyltetralineと2-Methylnaphthaleneの構造式

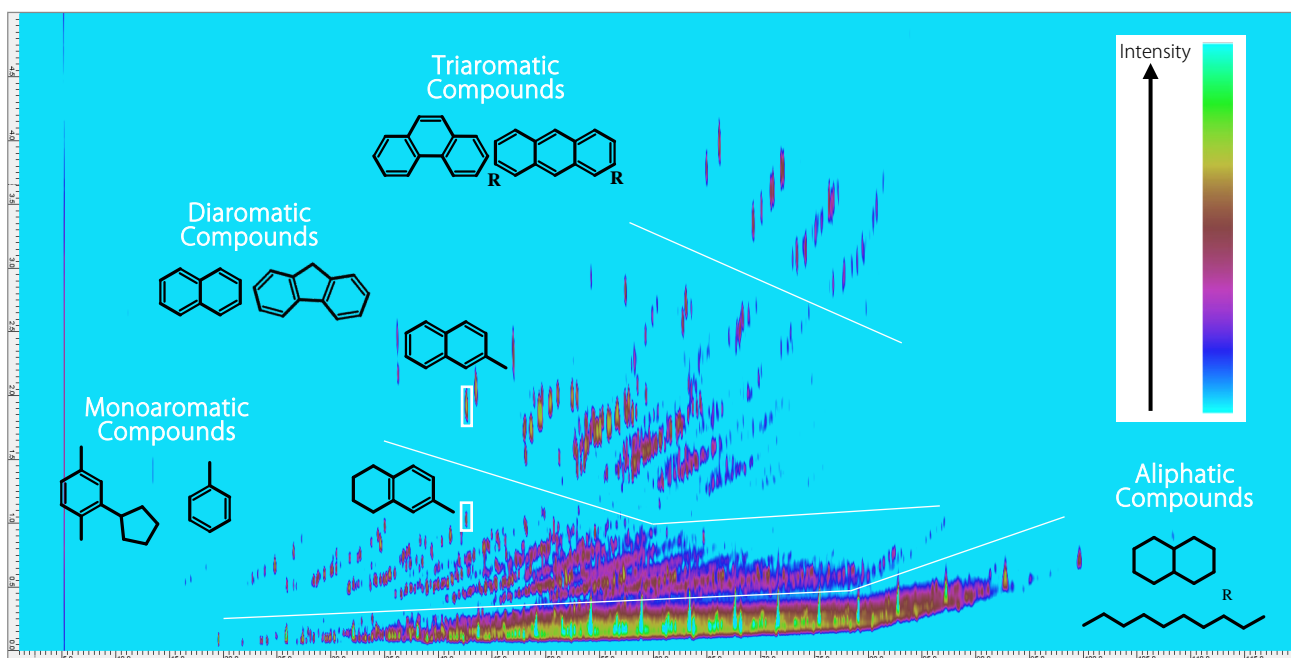


図5 軽油の2次元画像

■ スキャン速度の比較

二次元画像におけるスキャン速度の影響を評価するために m/z 162、148、146のフラグメントイオンをそれぞれもつ3つの芳香族化合物 (A-C) についてスキャン速度15,000 u/sec (25 Hz) と30,000 u/sec (50 Hz) のデータの比較を行いました。1次元のクロマトグラム及びGC Imageを用いて作成した二次元画像の一部を図8に示します。まず、1次元のクロマトグラムにおいて15,000 u/secの場合、化合物BとCを含む範囲に9点のTICクロマトグラムの点が描画されたのに対して30,000 u/secの場合は18点が描画されており、より分離が良いことが分かります。その結果、二次元画像においてもプロポの分離とコントラストが30,000 u/secでより強くなりました。このように超高速スキャンによって、非常に近接した成分であっても最大限の分離を達成することが可能です。

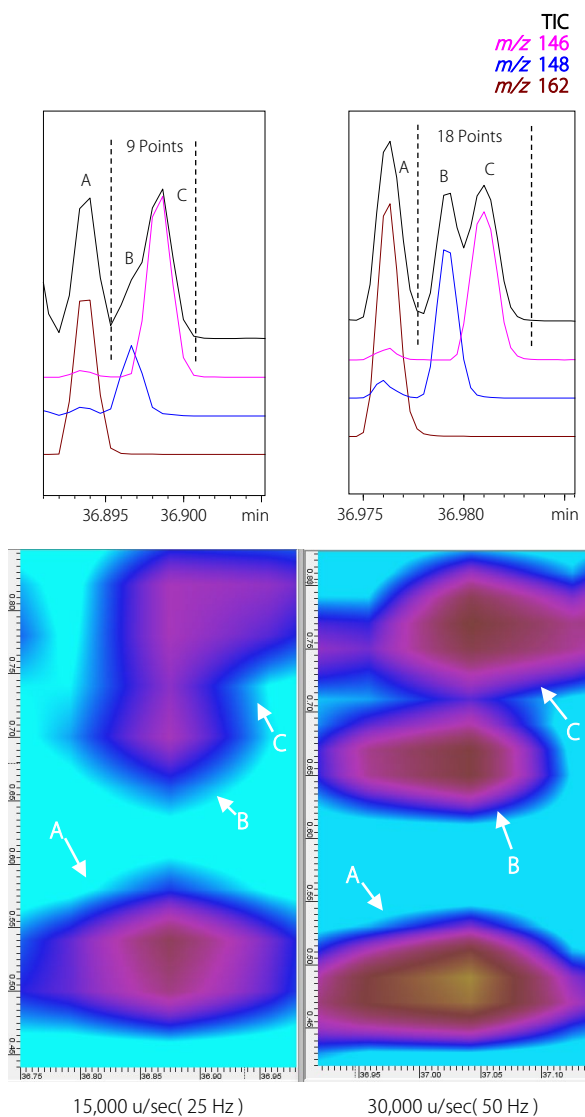


図8 スキャン速度の比較

■ まとめ

複雑なマトリクスである軽油をGC×GC-MSを用いて測定しました。二次元画像上で各成分は分子構造によって特徴的な分布を示して、軽油の組成を視覚的にとらえることができました。また、GC×GC-MSは成分の分離性能が非常に高く、1次元GCMSに比べてより高い類似度で成分を同定することができました。GCMS-QP2050の特長である超高速スキャン (30,000 u/sec) はピークの高分離に寄与し、より精度の高い分析を行うことが可能です。

<関連アプリケーション>

1. SAF (持続可能な代替航空燃料) のGC×GCシステムによる高分離組成分析- [Application News No.01-00503-JP](#)

GCMS-QP、Nexisおよび LabSolutionsは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00788-JP 初版発行：2024年 7月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

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。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

＞ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



＞ GCMS-QP™ 2050
ガスクロマトグラフ質量分析計



＞ GC×GCシステム

関連分野

＞ 石油・化学工業

＞ 石油・石油系化学物質

＞ 食品・飲料

＞ 価格お問い合わせ

＞ 製品お問い合わせ

＞ 技術お問い合わせ

＞ その他お問い合わせ