

1. 概要

GC×GC (包括的二次元 GC) とはモジュレータを介して極性の異なったカラムを直列に接続し分析する方法である。1st カラムで沸点分離、2nd カラムで極性分離を行うため、化合物群を 2 次元に高速展開できる。燃料油やタールなど複雑なマトリクス成分を有する試料の分析に適している。今回 GC×GC-TOF/MS を用いてタール試料を測定した結果を紹介する。

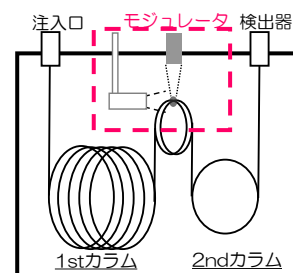


図1 GC×GC-TOF/MS 模式図

2. タール試料の分析

(1) 定性

GC×GC-TOF/MS 測定結果から、タールにはフェナントレン、アントラセン、フルオランテンなど多環芳香族の他、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエンなどのヘテロ原子を持つ環状化合物が含有していることが判明した。ヘテロ化合物は 2nd カラムで分離されるため、多環芳香族類と分離することができた (図 2)。このように得られた EI-MS スペクトルからデータベース検索することで、化合物の定性が可能であった。データベースにない成分についても、精密質量分析を実施することで小数点以下 4 桁までの分子量情報が得られた (図 3)。推定分子式と不飽和度から、不明成分はカルバゾールに芳香環がひとつ加わったベンゾカルバゾールと推定された。

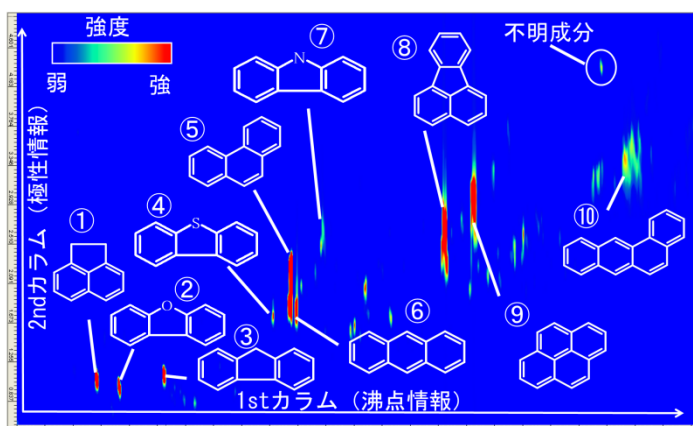


図2 タール試料の GC×GC-TOF/MS 測定結果

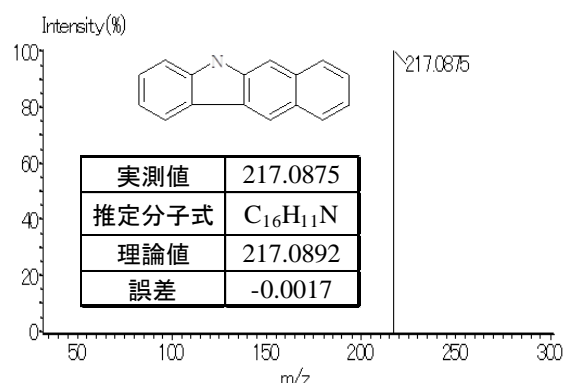


図3 不明成分の EI-MS スペクトルと推定化合物

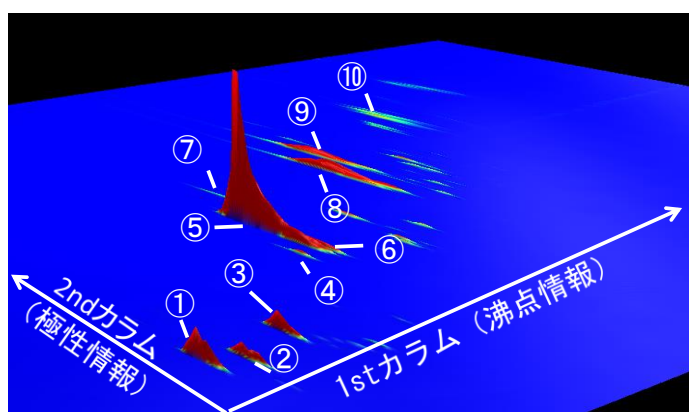


図4 タール試料の GC×GC-TOF/MS 測定結果

表1 検出された成分と体積%

| 番号 | 試料名 | 分子式 | 体積% |
|----|--------------|----------------------------------|------|
| ① | アセナフテン | C ₁₂ H ₁₀ | 3.9 |
| ② | ジベンゾフラン | C ₁₂ H ₈ O | 1.9 |
| ③ | フルオレン | C ₁₃ H ₁₀ | 2.6 |
| ④ | ジベンゾチオフエン | C ₁₂ H ₈ S | 0.7 |
| ⑤ | フェナントレン | C ₁₄ H ₁₀ | 28.8 |
| ⑥ | アントラセン | C ₁₄ H ₁₀ | 3.6 |
| ⑦ | カルバゾール | C ₁₂ H ₉ N | 0.7 |
| ⑧ | フルオランテン | C ₁₆ H ₁₀ | 15.5 |
| ⑨ | ピレン | C ₁₆ H ₁₀ | 12.9 |
| ⑩ | ベンゾ[a]アントラセン | C ₁₈ H ₁₂ | 4.1 |

(2) 半定量

図4は図2のクロマトグラムを3D化したものである。スペクトルの体積%から含有成分の量的評価を実施できた (表1)。検出された成分の中ではフェナントレンが多く、30%程度であった。

このように GC×GC-TOF/MS は、マトリクスが複雑な試料の分析に適したツールであり、燃料油や回収油の劣化挙動解析などにも展開が可能である。

キーワード: GC×GC-TOF/MS、精密質量分析、劣化

1712