

リバースフローモジュレーション GCxGC/Q-TOF による軽油の分析

著者

小笠原 亮

関口 桂

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

Agilent 7250 GC/Q-TOF は高分解能で、かつ TOF モードの取り込み速度が最高 50 Hz と高速であることから、包括的二次元ガスクロマトグラフィー (GC×GC) と相性の良い質量分析計です。また、アジレント独自のキャピラリー・フロー・テクノロジー (CFT) を用いたフローモジュレータは、冷媒や複数の GC オープンを用いることなく GC×GC による二次元分離が可能で、ランニングコストの低さと高い再現性が特長です。特に第二世代のリバースフローモジュレータはキャリアガスとしてヘリウムガスを用いた場合でも十分な分離を得ることができます。本報ではリバースフローモジュレーション GCxGC/Q-TOF による脱硫処理前の軽油サンプルの分析を通じてその利点を紹介します。この分析手法は環境分析や食品分析などあらゆる分野に応用可能です。

はじめに

包括的二次元ガスクロマトグラフィー (GC × GC) は組成が複雑な燃料や香水、環境試料など複雑な混合物の分析で優れた分離能を発揮します。アジレントの GC × GC では 2 本のキャピラリカラムをフローモジュレータを介して直列に接続します。これは Agilent キャピラリ・フロー・テクノロジー (CFT) に基づいており、3 方ソレノイドバルブを介して圧カコントロールモジュール (PCM) からキャリアガスが供給されます。この 3 方バルブを周期的に切り替えることにより、モジュレータのロード状態と注入状態を正確なタイミングで同時に切り替えることができます。このフローモジュレーションによる GC × GC は冷媒を用いたクライオモジュレーション式のデバイスと比較してランニングコストが低く再現性が高いという特長があり、近年導入例が増えています。特に最新のリバースフローフローモジュレーションは従来のフォワードフローフローモジュレーションとは異なり、ヘリウムキャリでも高い分離を保つことができます。リバースフローモジュレーションの仕組みについてのより詳しい解説はアプリケーションノート 5994-7254JAJP¹⁾ をご覧ください。

リバースフローモジュレータの登場により Agilent 7250 GC/Q-TOF においてもフローモジュレーション GC × GC を行うことが可能になりました。GC/MS で定性に用いる各種ライブラリに登録されているマススペクトルは基本的にヘリウムキャリアで取得されているため、ヘリウムキャリアの使用は定性の上で有利に働きます。また、フローモジュレーション GC × GC において 2nd カラムの典型的なピーク幅は 60-100 ms 程度であることから、その検出には高速のデータ取り込みが要求されますが、Agilent 7250 GC/Q-TOF のデータ採取速度は 50 スペクトル/秒と高速であり、GC × GC に十分対応可能です。そしてその高い質量分解能は、ユニットマスレベルでは他との分離が困難な化合物に対して精密質量レベルでの分離を可能にします。本報ではリバースフローモジュレーション GC × GC/Q-TOF (TOF モード) による脱硫処理前の軽油の測定結果を報告します。

分析条件

使用したシステムの概略を図 1 に示します。

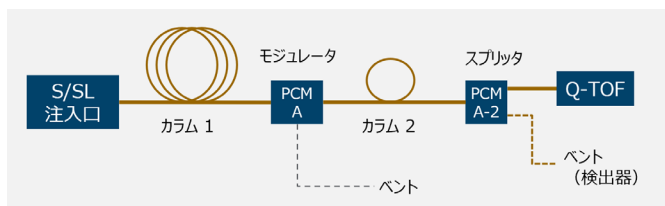


図 1. GC x GC/Q-TOF システムの概略図

スプリッタによる分岐は MS へのカラム流量が Q-TOF の最大ガス流量 (2.4 mL/min) を超えないようにするために行っています。分岐先に FID など他の検出器を装着することも可能です (本件では GC オープン外に排出しています)。分析条件を表 1 に示します。

表 1. 分析条件

装置	
GC	Agilent 8890
オートサンブラ	Agilent 7693A
MS	Agilent 7250
GC 条件	
キャリアガス	ヘリウム
注入量	0.2 µL
注入モード	スプリット (200:1)
注入口温度	250 °C
カラム 1	DB-5ms Ultra Inert, 20 m x 0.18 mm ID x 0.18 µm (P/N : 121-5522UI)
カラム 1 流量	0.3 mL/min (コンスタントフローモード)
カラム 2	DB-17ht, 5 m x 0.25 mm ID x 0.15 µm (P/N : 122-1801)
カラム 2 流量	5.0 mL/min (コンスタントフローモード)
MS 流量	2.3 mL/min (コンスタントフローモード)
オープン温度プログラム	50 °C (1 min) - 14 °C /min - 325 °C (5 min)
トランスファーライン温度	250 °C
モジュレーションサイクルタイム	2.0 sec
モジュレーションサンプリングタイム	0.1 sec
MS 条件	
イオン化モード	EI
イオン源温度	200 °C
四重極温度	150 °C
測定モード	TOF
質量範囲	m/z 33-350
取り込み速度	50 Hz

分離カラムには 1st カラムに無極性の DB-5ms UI を、2nd カラムとして中極性カラムの中でも 300 °C以上の高温に対応可能な DB-17ht を用いました。2nd カラムは 2 ~ 3 秒程度での分離となるため短いカラムが使用されます。

結果

二次元トータルイオンカレントクロマトグラム (TICC) を図 2 に示します。データ解析は GC Image (米国 Zoex 社製) を用いて行いました。ヘリウムキャリアでも十分な分離が得られており、カラムの組み合わせから予想される通り一次元目は沸点順、二次元目は極性の低い順に Paraffin、Di-aromatics、Tri-aromatics の典型的な溶出パターンが見られました。

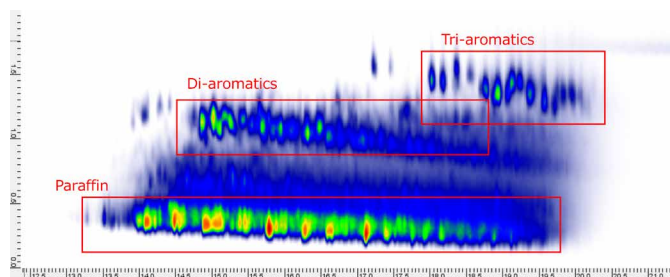


図 2. 二次元 TICC

図 3 にベンゾチオフェン類、図 4 にジベンゾチオフェン類の抽出イオンクロマトグラム (分子イオン ± 0.005 Da でそれぞれ抽出し重ね描き) を示します。抽出する質量範囲を絞り込むことで、多量の炭化水素中に存在する微量の含硫黄化合物について干渉の極めて少ないクロマトグラムが得られました。

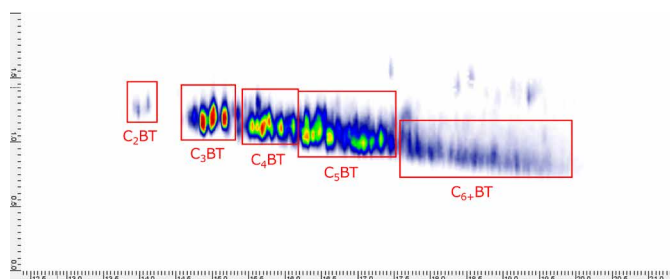


図 3. ベンゾチオフェン類の抽出イオンクロマトグラム (分子イオン ± 0.005 Da でそれぞれ抽出し重ね描き)

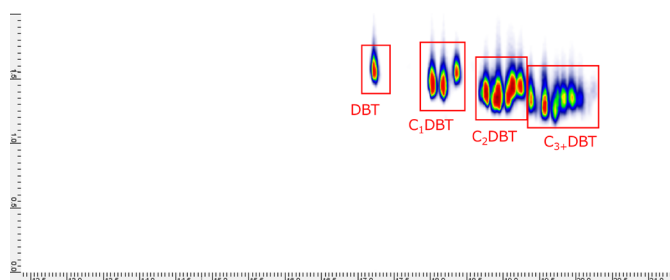


図 4. ジベンゾチオフェン類の抽出イオンクロマトグラム (分子イオン ± 0.005 Da でそれぞれ抽出し重ね描き)

まとめ

ヘリウムキャリアによるリバースフローモジュレーション GC × GC/Q-TOF (TOF モード) では、選択性と感度に優れた微量検出が可能であることが分かりました。この組み合わせは他のさまざまな分野のサンプルにも適用可能であり、必要があれば MS/MS モードによるデータ取り込みを行うこともできます。

参考文献

- 1) バイオディーゼルの包括的組成分析-フローモジュレーション GCxGC による高分離解析 アジレント・テクノロジー アプリケーションノート Pub No. 5994-7254JAJP, 2024

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-001655

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2024
Printed in Japan, October 8, 2024
5994-7855JAJP