

包括的二次元ガスクロマトグラフ飛行時間型高分解能質量分析計 (GC×GC HRTOF/MS)を用いた軽油中の有機硫黄化合物の測定

(一財)九州環境管理協会 調査分析部分析課 細川 歩・山下 ひろえ・上田 守男

1. はじめに

ガソリン、軽油、A重油などの石油製品は、原油を蒸留や分解などの精製工程の処理を経て生産される。各工程で精製の効果を確認するため、含有される成分を化合物毎に定性のみならず定量することは精製工程の効率向上のため必要とされている^{1)~3)}。その中でもベンゾチオフェン類やジベンゾチオフェン類などの有機硫黄化合物は、硫処理過程での精製効果を確認するため化合物毎に評価することが望ましい。しかし、現在、主に測定に使用されているガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)やガスクロマトグラフ原子発光検出計(GC/AED)では、含有量の少なく多様な同族体及び異性体を含む有機硫黄化合物を同定・定量することは非常に困難である。近年では、多様なイオン化法や前処理分離手法を用いた方法、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計(FT-ICR-MS)を採用した測定方法などを用いて、石油製品に含まれる有機硫黄化合物などの同定・定量を行った報告^{4)~5)}がなされているが、操作や解析が複雑で再現性の確保が必要であり、測定機器が非常に高価なためその実用性は乏しいのが現状である。

そこで、本研究では、それらの問題を解決するため、包括的二次元ガスクロマトグラフ飛行時間型高分解能質量分析計(GC×GC HRTOF/MS)を用いた測定方法を検討した。GC×GCは、高い分離能を有しているため、測定試料の前処理等を必要とせず混在する成分を詳細に分離することができる。また、HRTOF/MSは、高感度及び高分解能の性能を持ち検出成分の精密質量情報が入手できることから、その情報を元に組成式さらに構造も推定が可能であることが特徴である。そこでこれらを組み合わせたGC×GC HRTOF/MSを用いて、軽油試料中の有機硫黄化合物さらにその他の化合物の構造推定(同定)を試みた。さらに



図1 GC×GC HRTOF/MS

同一軽油について原料軽油および水素化脱硫した軽油を比較し、処理工程毎に含有される化合物がどのように変化するかとともに、ベンゾチオフェン類及びジベンゾチオフェン類などの有機硫黄化合物について量的評価を行い、脱硫反応について反応過程の知見を得た。

2. GC×GC HRTOF/MS について

GC×GC HRTOF/MS を図1に示した。また、その概要図を図2に示した。

GC×GCは、極性の異なる2種類のカラムを用いて、1stキャピラリーカラムで溶出した成分をモジュレーターに常時トラップし、一定間隔毎にトラップされた成分を加熱脱着によって2ndキャピラリーカラム導入しもう一度分離する装置である。このように1回の測定で2度のキャピラリー分離するため、通常のGCシステムでは一次元(キャピラリーカラムへの保持能力)では分離できない成分を、沸点及び極性の二次元で分離することができる。

測定クロマトグラムは、強度を加えた三次元で描写することができるため、測定した数千分子種を一斉に表示させ、確認することが可能となる。加えて、高速分析するハートカットシステムを有し、高感度分析及びグループタイプ分析が出来るため、現時点では他に類のない究極のキャピラリーGC手法であると言える。ただし、その反面、通常の

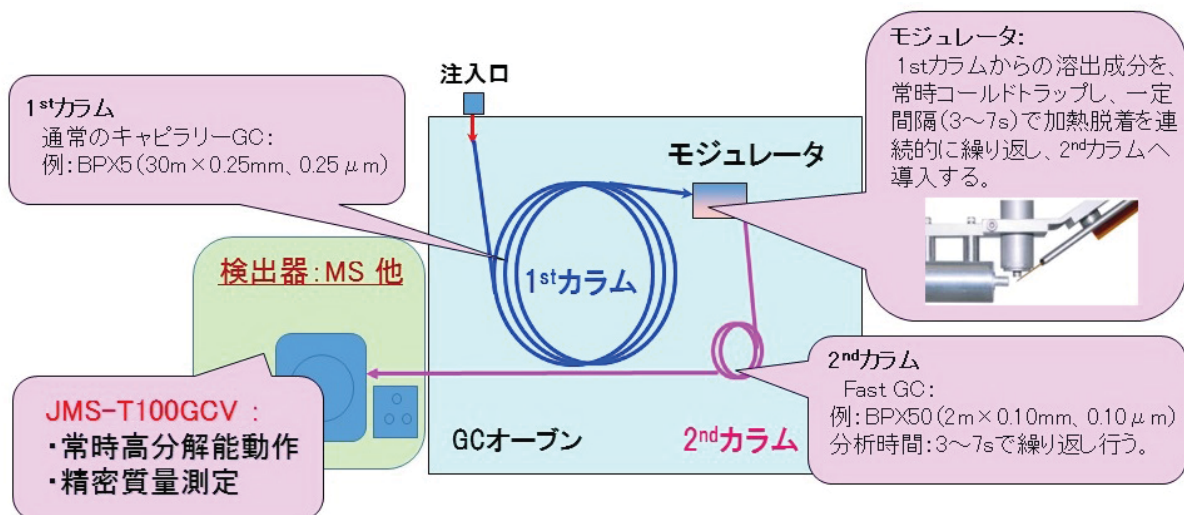


図2 GC×GC HRTOF/MS 概要図

GC法に比べ得られるクロマトグラムのピーク幅が非常にシャープなため、高速取り込みが可能な検出器が不可欠である。そこで検出器には、近年性能向上が著しいHRTOF/MSに着目した。HRTOF/MSは、従来の質量分析計より高速のデータ取込が可能で、それらデータを高速積算することにより、磁場型質量分析計に匹敵する高感度スペクトル分析を行うことができる。さらに、常時高分解能条件下 ($R \geq 5,000$)での測定が可能で、精密質量分析を行うことができる。検出した各成分のフラグメントイオンの精密質量を取得することで、それらの情報に基づく組成式から、今までライブラリー検索では明らかにできなかった化合物についても、容易に構造が推定でき、成分を同定できることがGC×GC HRTOFMSの大きな特徴と言える。

3. 実験方法

3.1 試薬類

(1) 標準物質

4,6-ジエチルジベンゾチオフェン：ACROS社製

4,6-ジメチルジベンゾチオフェン：ACROS社製

(2) 分析試薬

アセトン：関東化学社製、残留農薬試験用

ヘキサン：関東化学社製、残留農薬試験用

表1 分析試料リスト

試料名	性状
LGO ①	脱硫処理前:原料
LGO ②	脱硫処理後:2時間反応生成物(触媒:DX-420)

3.2 分析試料

分析試料を表1に示す。試料としてライトガスオイル(LGO:軽油)を選定し、脱硫処理前及び脱硫処理後の2種類の試料を測定に供した。

3.3 測定条件

試料の測定条件を表2に示した。測定は、日本電子(株)製の高分解能飛行時間型質量分析計「JMS-T100GCV 4G」に、ゾエックス社製のGC×GCシステム「KT2006」及びアジレント社製のガスクロマトグラフ「7890A」を装着して行った。

3.4 試料の調整

標準物質は、アセトン及びヘキサンで段階的に希釈し1~100mg/Lの溶液を作成した。分析試料はヘキサンで1000倍に希釈して測定に供した。

表 2 測定条件

GC×GC 仕様

機器	GC×GC system : KT 2006 ゴエックス社製 GC system : 7890A アジレント社製
測定条件	1st カラム : BPX5 (30m×0.25mm, 0.25μm) 2st カラム : BPX50 (2m×0.10mm, 0.10μm) オープン温度 : 50°C(1分) - 3°C/分 - 320°C(3分) 注入口温度 : 280°C 注入モード : スプリットレスモード カラム流速 : 1.54ml/min [const.flow] (387kPa-50C) 振幅変調 : 6秒 注入量 : 0.2μl

HRTOFMS 仕様

機器	HRTOFMS system : AccuTOF GCv4G 日本電子社製
測定条件	イオン化モード : EI+ イオン化 (EI+) : 70V-300μA ITF温度 : 350°C イオン化温度 : 300°C 記録条件 : 50Hz (0.02秒/スペクトル) 質量幅 : m/z 30-500 ドリフト補正 : m/z 281.0517(C ₇ H ₂₁ O ₄ Si ₄ :Column bleeding)

4. 結果及び考察

4. 1 同定結果

LGO①および LGO②の測定クロマトグラムをそれぞれ図3及び図4に示した。また、検出化合物をライブラリー検索し、構造推定できた化合物数を表3に示した。LGO①は、沸点及び極性ととも高い化合物群が多く検出されたのに対して、LGO②は沸点および極性が低い化合物群が検出され、明瞭な相違を示した。有機硫黄化合物でもその傾向は同じで、LGO①は 79 化合物が検出されたのに対して、LGO②では、11 化合物とその検出数は激減した。脱硫処理によってこれら有機硫黄化合物が効率良く除去されたことが確認できた。また、LGO②では、3-メチル-1,1'-ビフェニル、2,3-ジヒドロ-5-メチル-1H-インデン、1,2,3,4-テトラヒドロ-2,6-ジメチルナフタレン、1,3-ジメチルブチルベンゼン及び 1,3-ジメチルベンゼンなどの化合物が増加しており、脱硫処理過程により、ベンゼン環が壊れ、生成し

表 3 含有成分の構造推定結果

化合物種	LGO ①	LGO ②
硫黄含有化合物種	79	11
窒素含有化合物種	25	10
酸素含有化合物種	81	64
フッ素含有化合物種	11	7
臭素含有化合物種	5	98
塩素含有化合物種	8	3
インデン含有化合物類	3	12
ケイ素含有化合物類	10	2
その他検出化合物類	189	225
全検出化合物	411	343

た可能性を示すものであった。

その他の化合物についても構造解析した結果、LGO①では、窒素含有化合物 25 種、酸素含有化合物 81 種、フッ素含有化合物 11 種等、総数で 413 化合物、LGO②では、窒素含有化合物 10 種、酸素含有化合物 64 種、フッ素含有化合物 7 種等、総数で 335 化合物の存在を確認することができた。また、通常の GC 分析では検出されなかった、7-エチル-2-プロピル-ベンゾ[b]チオフェン、5-メチル-2-フェニル-チアゾールそして 5-エチル-3-ニトロ-チエノ[2,3-b]ピリジン等も検出できた。

4. 2 量的評価

一般的に TOF/MS は、構造解析の測定に使用されるため、定量性は求めないが、脱硫効果を量的に評価するため硫黄化合物の定量を試みた。検討対象は有機硫黄化合物のベンゾチオフェン類及びジベンゾチオフェン類である。

LGO①及び LGO②のベンゾチオフェン類のクロマトグラムを図5に、また、ジベンゾチオフェン類の測定クロマトグラムを図6にそれぞれ示した。また、定量結果を表4に示した。検量線の作成は、4,6-ジエチルジベンゾチオフェン及び 4,6-ジメチルジベンゾチオフェン等量混合し、0.1~1.0ppm の濃度範囲の溶液を用いて行った。なお、上記2成分で検量線を作成しているため、他の有機硫黄化合物間の相対感度の差は無視されている。

これによると、脱硫処理により約 97%の硫黄成分が除去されていた。検出化合物数でもその傾向は明らかで、LGO①がベンゾチオフェン類を 49 化合物、ジベンゾチオフェン類を 20 化合物検出したのに対して、LGO②ではベンゾチオフェン類が 20 化合物、ジベンゾチオフェン類は

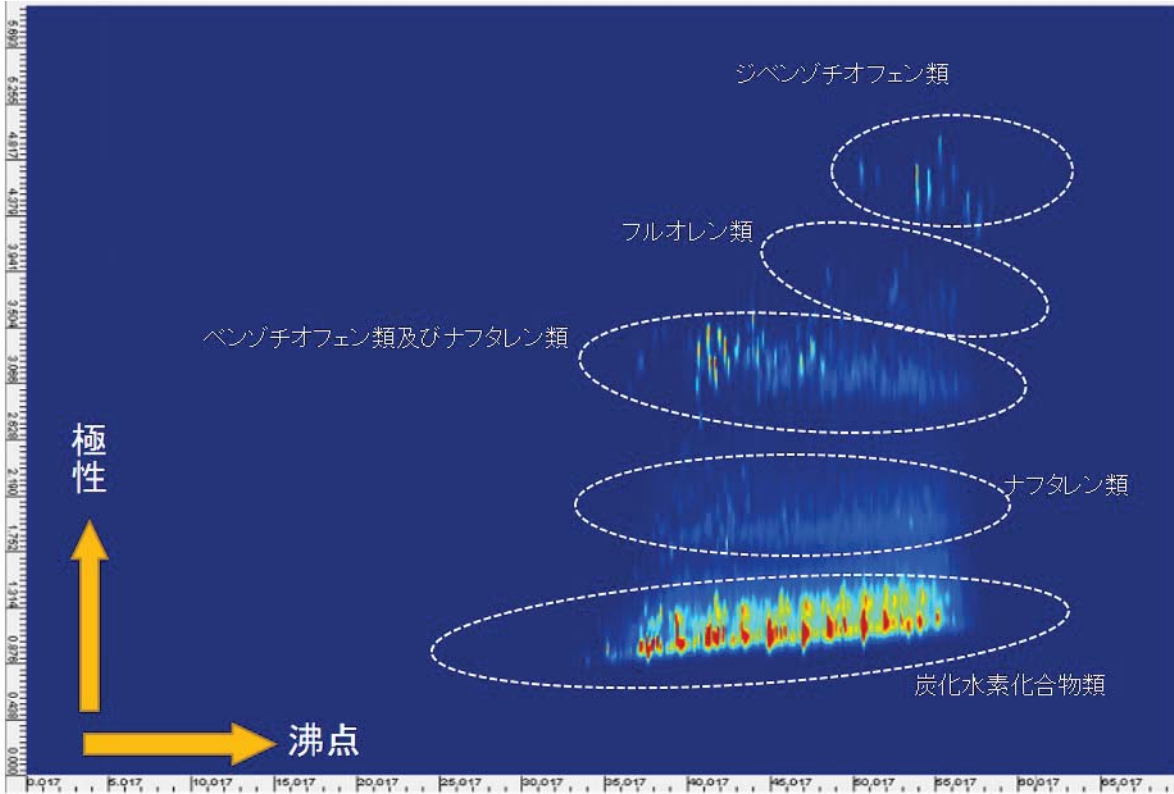


図3 LGO① 2次元測定クロマトグラム

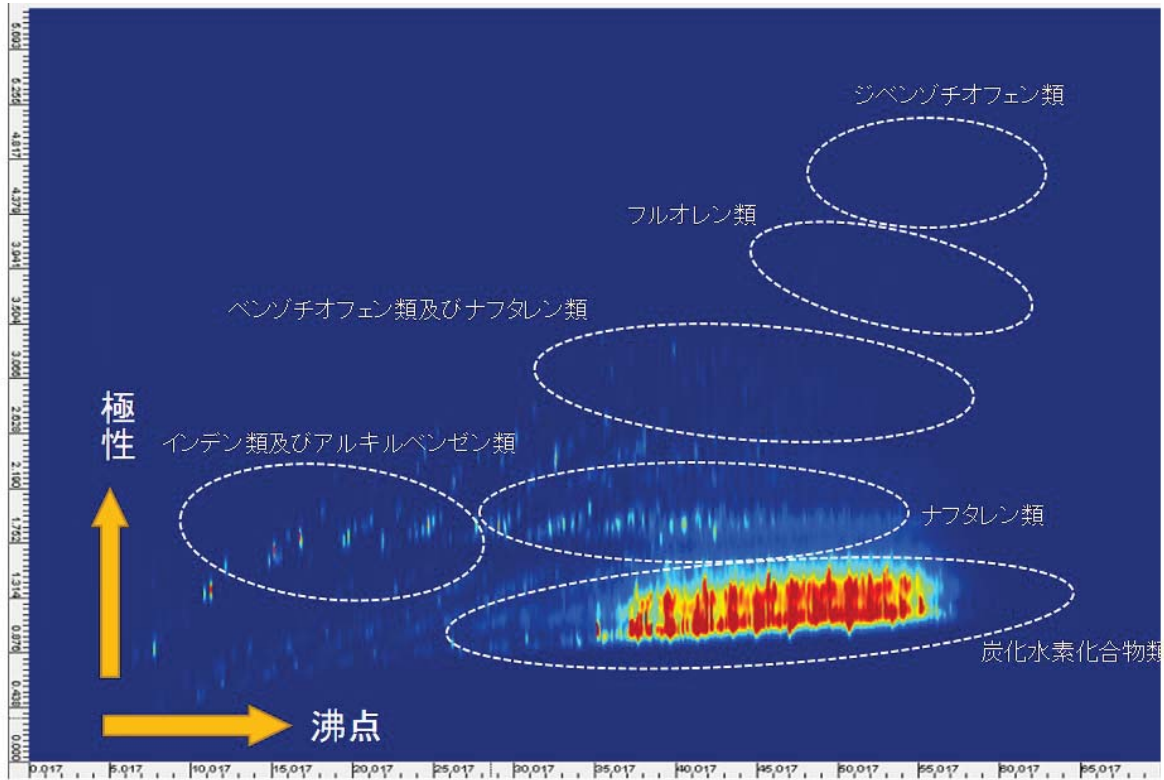


図4 LGO② 2次元測定クロマトグラム

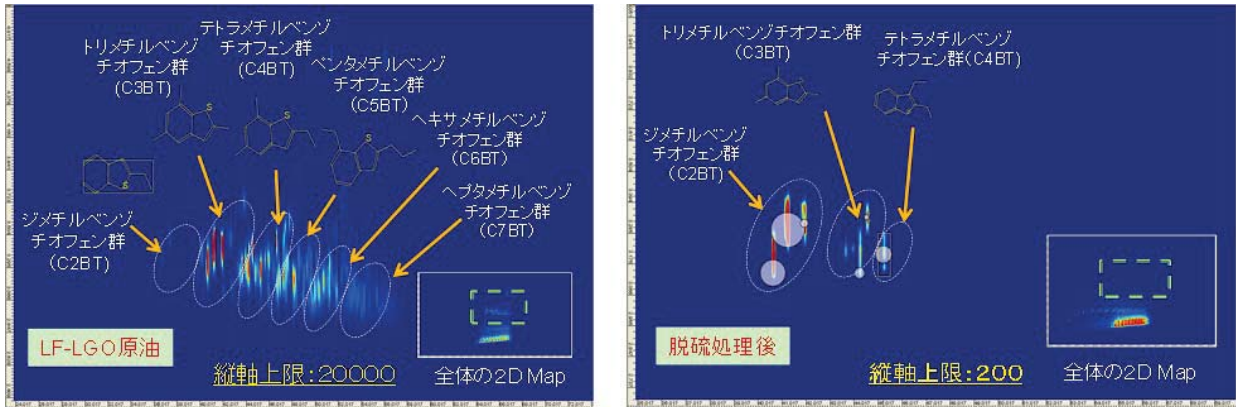


図5 LGO①およびLGO② ベンゾチオフェン 2D測定クロマトグラム

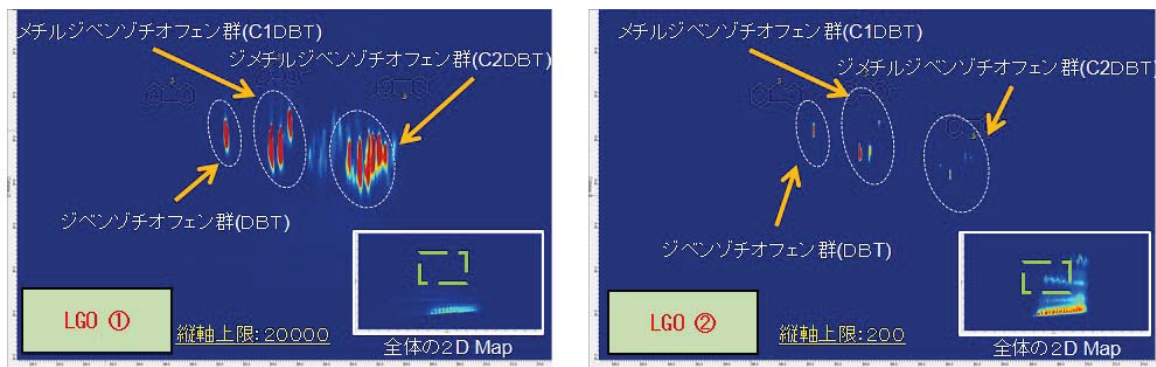


図6 LGO①およびLGO② ジベンゾチオフェン 2D測定クロマトグラム

表4 LF-LGO①及び②に含まれる有機硫黄化合物

試料名	検出同族体数		濃度(ppm)			残存率 (%)
	ベンゾチオフェン類	ジベンゾチオフェン類	ベンゾチオフェン類	ジベンゾチオフェン類	総数	
LGO ①	14	2	16000	340	16000	3.3
LGO ②	4	0	540	0.1	540	

7化合物といずれの検出数も減少した。有機硫黄化合物の濃度低下は、測定クロマトグラムをみても顕著で、LGO②は表示強度(High end of vertical axis)をLGO①1/100にしても、処理後の試料の存在は確認できないほど少量であり、大きな減少率を確認できた。

5. まとめ

・包括的二次元ガスクロマトグラフ (GC×GC) により成分を分離し、飛行型高分解能質量分析計(HRTOFMS)で検出化合物の精密質量を計算することにより、燃料油などのマトリックスが多く測定が困難な試料も、前処理に

無しに含有される検出化合物の構造推定が可能であることが明らかになった。

・指標となる標準溶液を同時に測定すれば、目的物質の量的評価も行えることが確認できた。

謝辞

本研究にあたり GC×GC HRTOFMS 測定及びデータを解析頂きました、日本電子株式会社の小野寺潤様、草井明彦様に、また、多大なるご指導受け賜りました九州大学大学院理工学研究院の朴柱日准教授、九州大学先導物質化学研究所の宮脇仁准教授、尹聖昊教授に深謝いたします。

参考文献

- 1) ASTM Method Ref.D6733, Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 50-Metre Capillary High Resolutions Gas Chromatography, 2011
- 2) F. Chainnet, C.P. Lienemann, M.Courtiade, J. Ponthus, O.X.D.Donald, J.Chromatogr.A. **1218** (2011) 9269-9278
- 3) C. Vendeuvre, R. Ruiz-Guerrero, F. Bertoncini, L. Duval, D. Thiebaut, M. Hennion, J. Chromatogr.A **1086** (2005) 21
- 4) T.Schade, J.T.Andersson,Energy&Fuel. **1614** (2006) 20
- 5) Z.Wua,b, R.P. Rodgersa, A.G. Marshalla, Fuel.**1790** (2005) 84

サンコウチョウ

日本の鳴鳥のなかでも屈指の美声を誇る。容姿も特級品。長い尾羽を振りかざし、虫を追って森の中を飛び回る。

