



パイロライザ GC/MS 分析における Self-Cleaning イオン源の検証



＜要旨＞ Self-Cleaning イオン源は、測定中に水素を導入し継続的にクリーニングを行うため、イオン源表面を常にクリーンな状態に保つことができ、その結果、測定の安定性が改善することが報告されています。今回は、イオン源に水素を導入することによる化合物の還元によるマススペクトルの変化の有無などを検証しました。Self-Cleaning 環境下での測定は、それを使用しない場合とほぼ同等の結果が得られました。

Key Words: Self-Cleaning、ポリ塩化ビニル (PVC)、低密度ポリエチレン (LDPE)、パイロライザ、GC/MS

1. はじめに

GC/MS 用に開発された Self-Cleaning イオン源は、専用の EPC (電子圧力制御モジュール) によって、高精度で制御された微量の水素がイオン源へ導入されます。イオン源のフィラメントをオンの状態で水素を導入することで、イオン源の表面がクリーニングされます。測定中に水素を導入して継続的にクリーニングを行うオンラインクリーニングが可能で、それによりイオン源表面を常にクリーンな状態に保つことができ、測定の長期安定性に関する改善も報告されています。例えば、多環芳香族化合物の分析において、標準品の濃度の違いにより、内部標準物質のレスポンスが安定しにくい現象が Self-Cleaning イオン源により改善しました¹⁾。一方、水素キャリアを用いた熱分解 GC/MS における熱分解生成物の還元についても報告されており、ポリマーの熱分解時および MS イオン源内での不飽和結合への水素添加が僅かながら進行することが判明しています²⁾。本アプリケーションノートでは、Self-Cleaning イオン源は微量の水素をイオン源に導入するため、イオン化の際に化合物の還元の可能性が存在するため、その有無を検証しました。

2. 実験方法

ポリ塩化ビニル (PVC) および低密度ポリエチレン (LDPE) を試料として、検証を行いました。

装置 : Frontier Lab EGA/PY-3030D + Agilent 7890B GC/5977A Extractor MSD (PAH Analyzer 使用)

2-1 PVC (ダブルショット分析)

[Pyrolyzer]

熱脱着 : 60°C (0min) - 20°C/min - 380°C (0.1min)

熱分解 : 580°C

[7890B GC + パージ付ユニオン]

カラム : DB-5ms ui (30m, 0.25mm i.d., 0.25 μm)

注入口温度 : 320°C

注入法 : スプリット 30:1

GC オープン温度 : 40°C (3min) - 10°C/min - 320°C (15min)

カラム流量 : 1.43ml/min (He, コンスタントフローモード)

リストラクタ : 1.3m, 0.15mm i.d.

リストラクタ流量 : 1.67ml/min

インターフェース温度 : 300°C

[5977A inert MSD]

イオン化法 : EI

イオン源温度 : 260°C

ゲイン : 1

微量イオン検出 (TID) : on

測定モード : Scan

質量範囲 : m/z 10-800 (サンプリング : 2²)

2-2 LDPE (熱分解)

[Pyrolyzer]

温度 : 580°C

[7890B GC]

カラム : VF-5ms (30m, 0.25mm i.d., 0.25 μm)

注入口温度 : 320°C

注入法 : スプリット 60:1

GC オープン温度 : 40°C (3min) - 15°C/min - 320°C (25min)

カラム流量 : 1.2ml/min (He, コンスタントフローモード)

インターフェース温度 : 300°C

[5977A inert MSD]

イオン化法 : EI

イオン源温度 : 260°C

ゲイン : 1

微量イオン検出 (TID) : on

測定モード : Scan

質量範囲 : m/z 29-650 (サンプリング : 2²)



3. 結果及び考察

PVC はフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) を可塑剤として含有するマットを試料とし、ダブルショット法にて分析を行いました。Fig. 1 に、Self-Cleaning の有無による熱脱着法によって得られたトータルイオンクロマトグラム(TIC)を示しました。Fig. 2 に、可塑剤等の揮発性成分のマススペクトルを示しました。Fig. 3 に、Self-Cleaning の有無による熱分解法によって得られたパイログラムを示しました。Fig. 4 に、代表的な熱分解成分のマススペクトルを示しました。レスポンスの低下は認められましたが、クロマトグラムおよびマススペクトルのパターンはほぼ同等の結果が得られました。Fig. 3 の Self-Cleaning 有無のパイログラムの比較より、Self-Cleaning を用いるとレスポンスの低下はありますが、S/N ではほぼ同等であることが分かりました。Table 1 に、Self-Cleaning の有無におけるダブルショット法で得られたマススペクトルのライブラリ検索一致率を示しました。Self-Cleaning の有無を問わず、ほぼ同等の一致率が得られました。

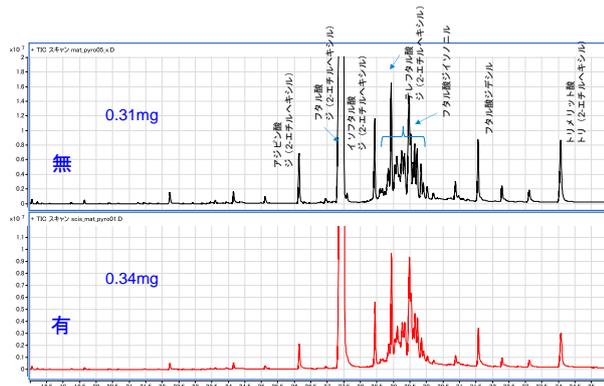


Fig. 1 Self-Cleaning の有無による熱脱着法によって得られた TIC

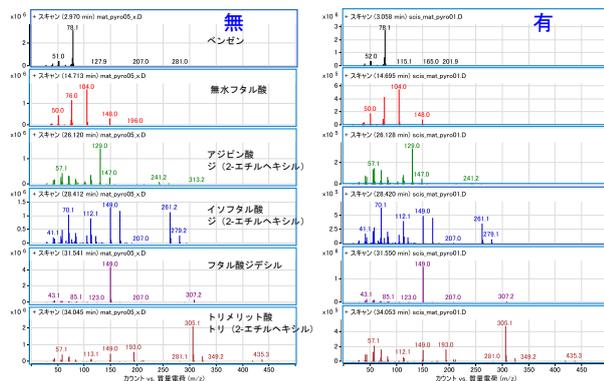


Fig. 2 可塑剤等の揮発性成分のマススペクトル (Self-Cleaning の有無の比較)

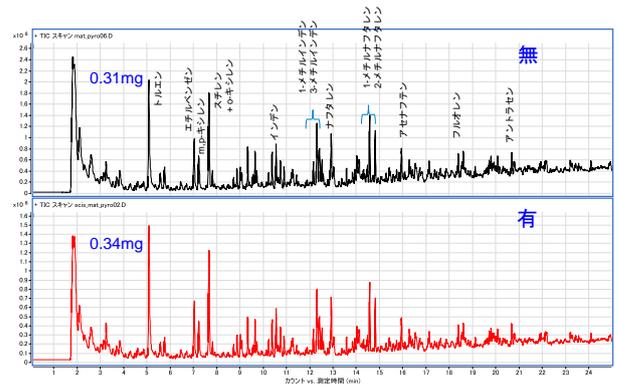


Fig. 3 Self-Cleaning の有無による熱分解法によって得られたパイログラム

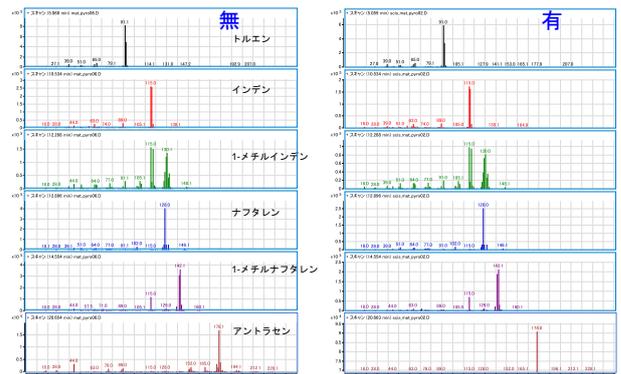


Fig. 4 代表的な熱分解成分のマススペクトル (Self-Cleaning の有無の比較)

Table 1 Self-Cleaning の有無におけるダブルショット法で得られたマススペクトルのライブラリ検索一致率 (%)

TD-GC/MS

	無	有
ベンゼン	99.6	99.5
無水フタル酸	98.3	98.6
アジピン酸ジ (2-エチルヘキシル)	99.0	95.5
イソフタル酸ジ (2-エチルヘキシル)	98.3	98.7
フタル酸ジエステル	94.5	96.5
トリメリット酸トリ (2-エチルヘキシル)	94.5	94.0

Py-GC/MS

	無	有
トルエン	99.2	99.2
インデン	96.7	96.7
1-メチルインデン	82.3	96.9
ナフタレン	98.1	97.5
1-メチルナフタレン	95.2	97.5
アントラセン	91.9	93.0



PE のパイログラムは、ジエン、アルケン、アルカンのピーク群が検出されます。渡辺らの報告では、水素キャリアを用いる場合、イオン源内において熱分解生成物中の不飽和結合の一部が水素添加され、マススペクトル上の見かけの同位体比が僅かに変化することが確認されています²⁾。本研究の Self-Cleaning では、テトラデセン (C₁₄H₂₈) の分子イオン 196 に対する 198 の比率は Self-Cleaning の有無に関わらずほぼ同等でした。Fig. 5 に、Self-Cleaning の有無による PE のパイログラムを示しました。Fig. 6 に、Self-Cleaning の有無によるテトラデセンのマススペクトルの比較およびその分子イオン付近の拡大を示しました。Self-Cleaning は水素キャリアを用いる場合と異なり、導入する水素量が微量のため、MS イオン源内での不飽和結合への水素添加が殆ど起きていないことが分かりました。

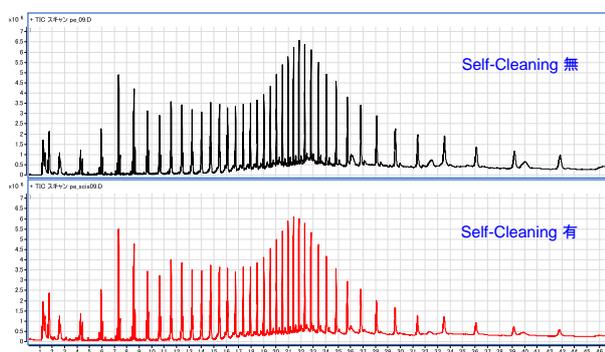


Fig. 5 Self-Cleaning の有無による PE のパイログラム

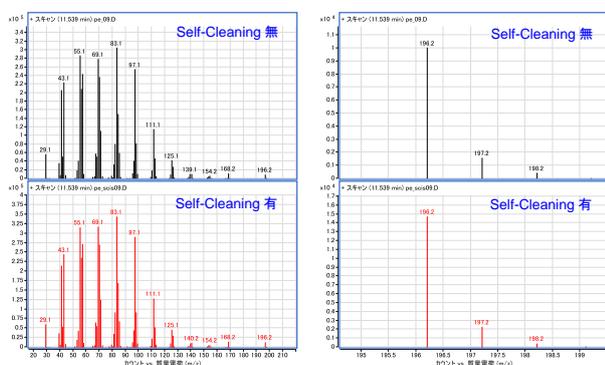


Fig. 6 Self-Cleaning の有無によるテトラデセンのマススペクトルの比較およびその分子イオン付近の拡大

4. 参考文献

- 1) Optimized PAH Analysis Using the Agilent Self-Cleaning Ion Source and the Enhanced PAH Analyzer: Szelewski et al., Agilent Technologies Application Note 5991-3003EN (2013)
- 2) 水素をキャリアガスとするポリマーの熱分解 GC/MS における水添反応の影響について: 渡辺ら, 高分子分析討論会要旨集 p.127-128 (2013)

【GC-MS-201510NK-002】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies