

パイロライザ GC/MS 分析における キャピラリー・フロー・テクノロジーの適用 その1



<要旨> パイロライザ GC/MS 分析において、Agilent の独自技術を用いたキャピラリー・フロー・テクノロジーを適用しました。キャピラリー・フロー・テクノロジーにより、MS のベントなしでのカラム交換（発生ガス分析法とダブルショット分析法の切り換え）、カラム交換時および注入口メンテナンス時の MS への空気の侵入防止、リークなし、バックフラッシュなどの機能を使用することが可能です。それにより、大幅に生産性を向上させることができます。

Key Words: キャピラリー・フロー・テクノロジー、発生ガス分析法 (EGA)、ダブルショット分析法、ダブルショットパイロライザ、GC/MS

1. はじめに

ダブルショット・パイロライザ（フロンティア・ラボ社）を用いると、発生ガス分析法 (EGA) およびダブルショット分析法の二つにより、詳細かつ迅速な高分子材料のキャラクタリゼーションが可能です。EGA は、パイロライザと質量分析計 (MS) を不活性キャピラリー管 (Ultra Alloy DTM 2.5m, 0.15mm i.d. 等) で直結し、試料をプログラム昇温加熱することで、発生する各種成分をオンラインで分析することができます。ダブルショット分析は、カラムをキャピラリーカラム (Ultra Alloy-5 30m, 0.25mm, 0.25 μ m 等) に変更し、EGA により得られたプロファイルから、分析対象とする成分の温度画分を設定し、最初に試料中の揮発性成分 (各種の添加剤や残留溶媒等) を熱脱着 GC/MS で分析し、引き続いて残渣の基質ポリマーを熱分解 GC/MS で分析する二段階分析法です。EGA からダブルショット分析法に切り換える場合は、カラムを交換するため、MS をベントする必要があります。一方、キャピラリー・フロー・テクノロジーを用いると、MS をベントせずカラムを交換することが可能で、さらにバックフラッシュを用いることができます。

本アプリケーションノートでは、ダブルショット・パイロライザ GC/MS の分析にキャピラリー・フロー・テクノロジーを適用しました。MS のベントなしに EGA とダブルショット分析の切り換えを行い、ゴム系粘着剤を分析した結果を紹介します。さらに、バックフラッシュの有用性についても説明します。

2. キャピラリー・フロー・テクノロジーの適用

Fig.1 に示すパージ付スプリッタを用いました。カラム (UA DTM 2.5m, 0.15mm i.d. あるいは UA-5 30m, 0.25mm, 0.25 μ m) の出口をスプリッタに接続し、

MS との接続はレストリクタ (1.3m, 0.15mm id) を用いました。Fig.2 にその概略図を示しました。スプリッタにパージガスを導入するため、カラム交換時でも MS への空気の侵入を防ぐことができます。さらに、パイロライザや注入口をメンテナンスする時でもスプリッタからヘリウムがカラム注入口側へ逆流するため、カラムや MS への空気の侵入を気にする必要がありません。

パージ付 2-way スプリッタ パージ付 3-way スプリッタ

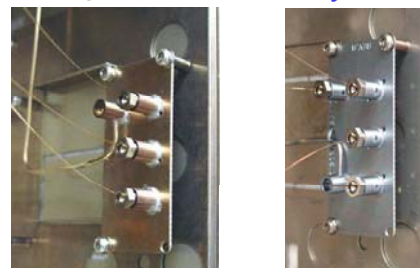


Fig.1 パージ付スプリッタの写真

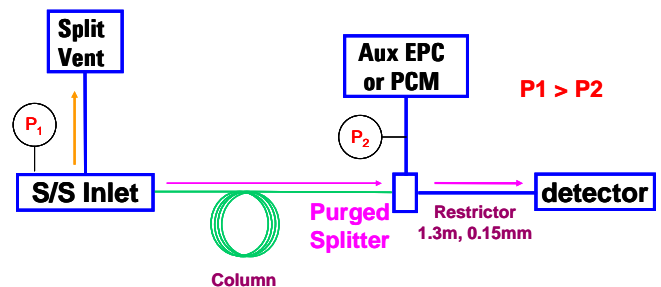


Fig.2 パージ付スプリッタ GC/MS の概略図

また、Fig.2 のスプリッタと注入口の圧力を逆転すること ($P1 < P2$) で、カラム内のヘリウムを逆流させバックフラッシュを行うことができます。バック



クフラッシュにより、不要な高沸点成分を注入口のベントラインから追い出すことができるので、分析時間の短縮、検出器の汚染低減、カラムの寿命延長などが可能になります。

3. 測定条件

3.1 装置

パイロライザ：フロンティア・ラボ ダブルショットパイロライザ

GC/MS：Agilent 7890A/5975C TAD

3.2 発生ガス分析 (EGA) 条件

EGA 温度：60°C (0min)-20°C/min-700°C (1min)

カラム：Ultra Alloy DTM 2.5m, 0.15mm i. d.

GC 注入口温度：320°C

スプリット比：50:1

注入口圧力：18psi (定圧)

GC オープン温度：300°C (33min)

キャリアガス：ヘリウム (0.60ml/min)

レストリクタ：1.3m, 0.15mm i. d. (1.32ml/min)

スプリッタ圧力：9.2psi (定圧)

質量範囲：m/z 29-550

3.3 ダブルショット分析条件

(マイクロジェットクライオトラップ使用)

熱脱着温度：60°C (0min)-20°C/min-300°C (0.1min)

熱分解温度：580°C

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

GC 注入口温度：320°C

スプリット比：30:1

注入口圧力：18psi (定圧)

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

キャリアガス：ヘリウム (1.50ml/min)

レストリクタ：1.3m, 0.15mm i. d. (2.27ml/min)

スプリッタ圧力：4.2psi (定圧)

質量範囲：m/z 29-550

バックフラッシュ (ポストラン)：

4.7293min@210°C、注入口圧力 2psi、スプリッタ圧力 60psi

4. 結果及び考察

発生ガス分析法により、ゴム系粘着剤を 20°C/分で 60~700°C まで昇温加熱し、温度プロファイルを得ました。Fig. 3 にそのプロファイルを示しました。それにより、ダブルショット分析法の条件を 3.3 に示すように決定しました。キャピラリー・フロー・テクノロジーの使用により、MS のベントなしで UA DTM 2.5m, 0.15mm i. d. から UA-5 30m, 0.25mm, 0.25μm に交換しました。Fig. 4 にダブルショット分析法による熱脱着/熱分解のトータルイオンクロマトグラムを示しました。熱脱着により、ジブチルヒドロキシトルエン (BHT)、石油樹脂系粘着付与剤が検出されました。その後の熱分解により、ポリマーは天然ゴムであることがわかりました。

次に、熱脱着のクロマトグラムにおいて、BHT までを対象にした場合、遅く溶出する粘着付与剤は不要となります。しかしながら、カラムから溶出させないと、次の分析にゴーストピークやリテンションタイムの変動等といった悪い影響を与えますので必ず焼き出しは必要になります。そこで、それらの不

要成分を注入口側から追い出すバックフラッシュは非常に有効な手法になります。Fig. 5 に BHT 溶出後バックフラッシュ (4.7分@210°C) を用いたクロマトグラム及びその後のブラン克蘭のクロマトグラムを示しました。バックフラッシュにより、21.3分の時間短縮、不要な高沸点成分を MS へ導入しないことによる汚れの低減、カラム温度を 320°C から 210°C に下げることによるカラム寿命の延長を行うことができます。

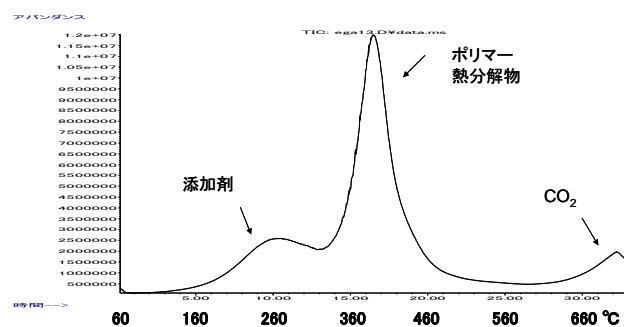


Fig. 3 EGAによる結果 (温度プロファイル)

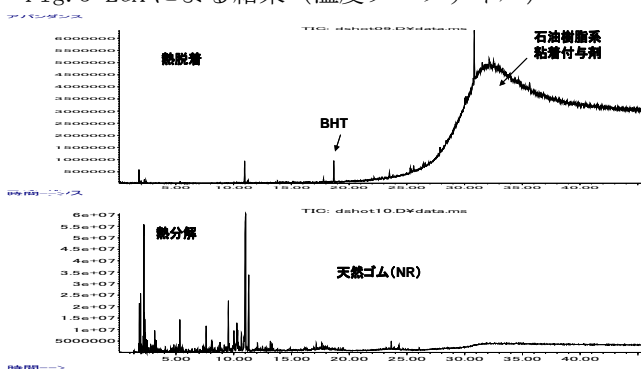


Fig. 4 ダブルショット分析法による結果

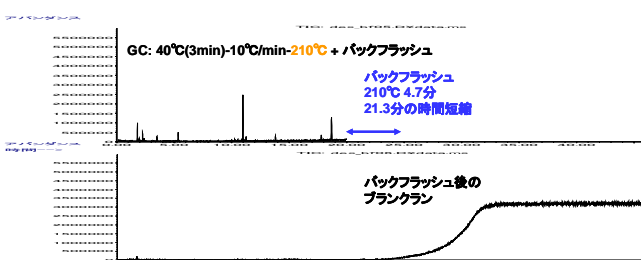


Fig. 5 バックフラッシュを用いた結果

5. まとめ

キャピラリー・フロー・テクノロジーにより、発生ガス分析法からダブルショット分析法へのカラム交換を MS のベントなしに行うことが可能でした。また、金属 (Siltek) フェラルを使用するため、ベスフェルフェラルではリークしやすい金属カラムでもリークはありませんでした。不要な高沸点成分がある場合は、バックフラッシュを用いることが可能です。

【GCMS-200904NK-001】

本資料に記載の情報、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