

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 2



<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 と選択型検出器 FPD でのスプリット検出を簡単に高い精度で行うことができました。さらに、バックフラッシュにより生産性を向上することができました。

Key Words: キャピラリー・フロー・テクノロジー、ダブルショットパイロライザ、スプリット検出、選択型検出器、FPD、GC/MS

1. はじめに

ゴムは、硫黄を加え加熱することで、弾性や強度を強化しています。この加硫を短時間で行うには、加硫促進剤が用いられます。加硫促進剤には、チアゾール系、チオウレア系、チウラム系、ジチオカルバミン酸系等の硫黄を含むものと、非硫黄系のグアニジン系、アルデヒドアンモニア系、アルデヒドアミン系等の塩基のものがああります。どちらも硫黄や窒素の選択型検出器を用いることで、加硫促進剤の分解生成物を選択的に検出することができます。これらの分解生成物から元の加硫促進剤を推定することも可能です[1]。一方、キャピラリー・フロー・テクノロジーを用いると、MS と選択型検出器でのスプリット検出を簡単に行うことが可能で、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、キャピラリー・フロー・テクノロジーを用いて MS と炎光光度検出器 (FPD) (S) のスプリット検出を行い、FPD でゴム中の加硫促進剤由来成分を選択的に検出し、MS でその定性を行いました。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-5 30m, 0.25mm, 0.25 μ m) の出口をスプリッタに接続し、MS、FPD との接続はレストリクタ (それぞれ 1.86m, 0.15mm i.d.、1.08m, 0.2mm id) を用いました。Fig.2 にその概略図を示しました。これらのレストリクタのサイズは、スプリッタ計算ソフトウェアにより簡単に計算することができ、そのサイズ (パージガスの圧力: 3.8psi) では、FPD : MS=2 : 1 にスプリットされます。また、スプリッタと注入口の圧力を逆転することで、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。バックフラッシュにより、不要な高沸点成分

を注入口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。

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

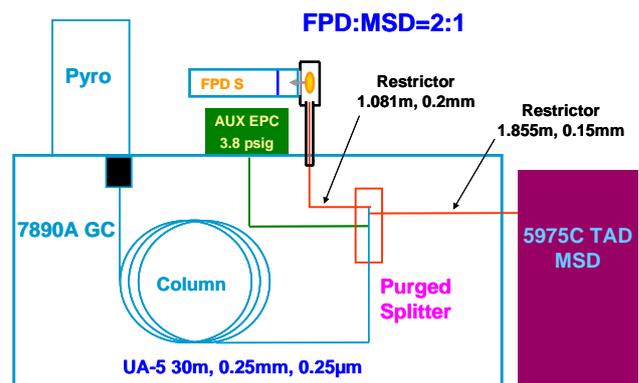


Fig.2 パージ付スプリッタ GC/MS/FPD の概略図

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 熱脱着分析条件

(マイクロジェットクライオトラップ使用)



Agilent Technologies

熱脱着温度：60°C (0min)-20°C/min-300°C (0.1min)
 カラム：Ultra Alloy-5 (30m, 0.25mm id, 0.25 μm)
 GC 注入口温度：320°C
 スプリット比：16.7:1
 注入口圧力：27.3psi (定圧)
 GC オープン温度：40°C (3min)-10°C/min-320°C (10min)
 キャリアガス：ヘリウム (3.00ml/min)
 レストリクタ：MS：1.86m, 0.15mm i.d. (1.52ml/min)
 FPD：1.08m, 0.2mm i.d. (3.05ml/min)
 スプリッタ圧力：3.8psi (定圧)
 質量範囲：m/z 29-550
 FPD：250°C, H2 75ml/min, Air 100ml/min, Make up 63ml/min
 バックフラッシュ (ポストラン)：
 4.927min@240°C、注入口圧力 2psi、スプリッタ圧力 60psi

4. 結果及び考察

Fig. 3 に、FPD と MS でスプリット検出したクロマトグラムを示しました。FPD で選択的に硫黄化合物が検出され、MS のクロマトグラム上でそれに対応するピークを簡単に見つけ出し、ライブラリ検索をすることができました。加硫促進剤由来のピークが検出されました。Fig. 4 に Fig. 3 の拡大図を示しました。二つのクロマトグラム間でリテンションタイムが一致していることが分かります。スプリッタ計算ソフトウェアにより、計算上リテンションタイム(ホールドアップタイム)の差は 0.3 秒でした。次に、2-Phenylbenzothiazole 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、2-Phenylbenzothiazole 溶出後バックフラッシュ (4.9 分@240°C) を用いた MS 及び FPD 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、12.1 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 240°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。

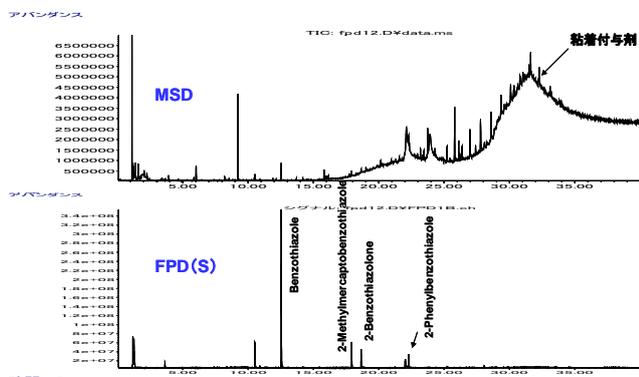


Fig. 3 FPD と MS でスプリット検出したクロマトグラム

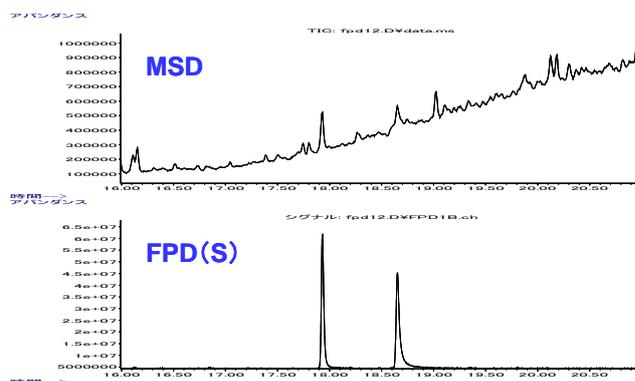


Fig. 4 Fig. 3 の拡大図

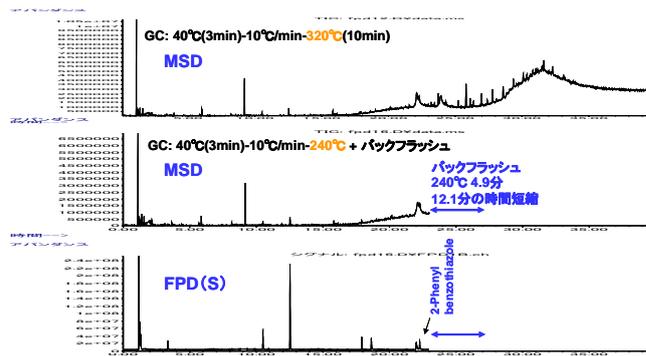


Fig. 5 バックフラッシュを用いた MS 及び FPD のクロマトグラム

5. まとめ

キャピラリー・フロー・テクノロジーにより、MS と選択型検出器のスプリット検出を簡単に高い精度で行うことができました。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で、分析時間の短縮の他、MS の汚染低減、カラム寿命の延長が可能です。

6. 参考文献

[1] S. Ito, S. Nakamura, S. Daishima, C. Watanabe, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 46, 336 (1998)

【GCMS-200904NK-002】

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