

EGA/PY-3030D

マルチショット・パイロライザー

アジレント 熱分解ソリューション

高性能のアジレント GC、GC/MS との組合せで
さらに進化した熱分解ガスクロマトグラフィーへ

フロンティア・ラボ社製“多機能パイロライザー”
EGA/PY-3030D マルチショット・パイロライザー



ダブルショットからマルチショット・パイロライザーへ

熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) は、不溶性材料や複合材料を含むほとんどあらゆる形態の、しかもごく微量の高分子材料を通常の前処理を行うことなく分析することが可能です。そのために Py-GC 法は、他の手法では得難い独特の情報が得られることから、ポリマーキャラクタリゼーションにおいて極めて強力な分析法となっております。このマルチショット・パイロライザー (EGA/PY-3030D) は、縦型小型加熱炉を用いた柘植新 名古屋大学

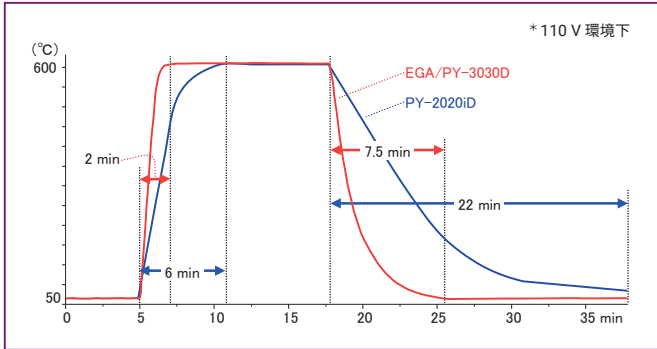
名誉教授らの 30 年以上に渡る Py-GC の基礎研究に基づき、産学連携の成果として開発した、多機能パイロライザーシリーズの最高級モデルです。ダブルショット・パイロライザーの開発と改良で培ってきた技術を生かしつつ加熱炉の性能を基本から見直し、制御ソフトウェアの細部に至るまで、高性能と使い易さを徹底的に追求して製品化しました。

3 つの特長

1. 分析処理能力の大幅向上 (広範囲な温度制御と急速昇温・急速冷却)

従来機種のパイロライザーは、ヒーター部の熱容量が大きく、耐熱性に制限があったため、迅速な加熱と冷却に加え、最高使用温度が 800 °C でした。これらの改良のために、ヒーター

部の熱容量を 1/6 とした高耐熱性中空セラミックヒーターを開発することにより、急速昇温・冷却と、室温付近から 1050 °C までの広い温度範囲を実現しました。

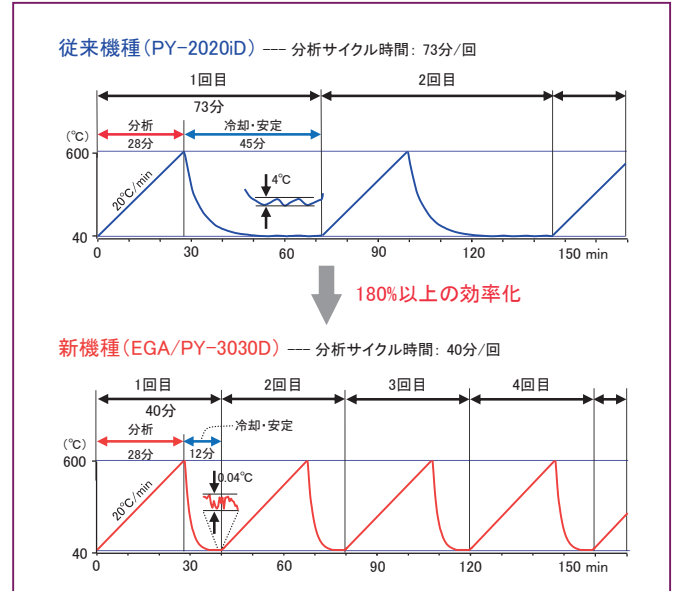


新機種と従来機種の 50 ↔ 600 °C 間における昇温・冷却速度の比較

従来機種の 10 倍の 600 °C/min の昇温速度と 100 °C/min の高速冷却により、設定温度に迅速に到達します。

上図に示すように、PY-2020iD では 600 °C 到達まで 6 分要しましたが、EGA/PY-3030D では僅か 2 分で到達します。また、冷却時間は 22 分から 7.5 分へと大幅に短縮しました。

また、加熱炉の昇温と冷却を繰り返す発生ガス分析 (EGA) 法では、右図に示すように、PY-2020iD で 1 日 (24 時間) あたりの最大処理数が 20 検体であったのに対し、EGA/PY-3030D では 36 検体となり、180 % の高効率化が達成されています。



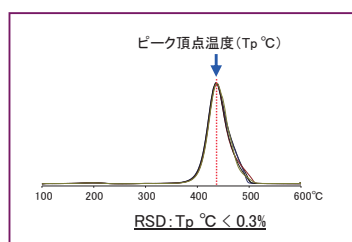
新機種と従来機種を用いた EGA 法における分析サイクルの比較
< 加熱炉昇温条件: 40 → 600 °C (20 °C/min) >

2. 高性能で高信頼 (サーモグラムとパイログラムの再現性保証)

サーモグラムの再現性 (100 ~ 600 °C : 20 °C/min)

ポリスチレンの EGA サーモグラム上に観測される主ピーク頂点温度の再現性を、相対標準偏差 (RSD) で 0.3 % 以下であることを保証します。

発生ガス分析法は、Py 出口と検出器間を、短いキャピラリー管で直結して、試料の昇温加熱により発生する成分を、オンライン検出するものです。得られた EGA サーモグラムから、試料全体の熱特性と詳細な GC 分析に必要な温度画分の情報が容易に得られます。

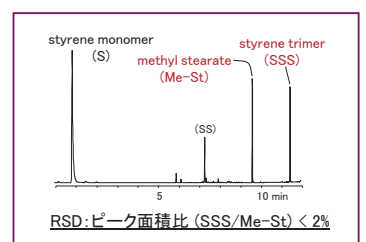


サーモグラムの再現性

パイログラムの再現性 (熱分解温度: 550 °C)

スチレントリマーと内部標準物質のステアリン酸メチルのピーク面積比の再現性を、RSD で 2 % 以下であることを保証します。

シングルショット分析法は、あらゆる形態の高分子試料についての化学構造や組成を解析する手法として、0.1 mg 程度の微量で測定できます。



パイログラムの再現性

3. あらゆる形態の試料分析 (各種のサンプラーと分析法の選択)

分析目的と試料形態に合わせて、5 種類のサンプラーと 4 種類の分析法から最適な手法を選択することができます。

各種の分析法で使用する 5 種類のサンプラー

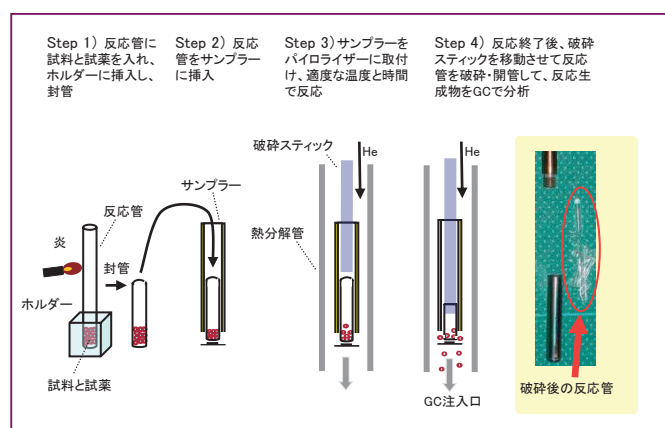
- (a) ダブルショット熱脱着・熱分解サンプラー：液体・固体
エコカップを用いた分析
- (b) On-line マイクロ反応サンプラー：気体・液体・固体
ガラス封管内での高压反応生成物の分析
- (c) マイクロ熱脱着サンプラー：気体・液体・固体
吸着剤やマジックケミソーパーによる濃縮成分の分析
- (d) On-line マイクロ UV サンプラー：液体・固体
UV 照射による光・熱・酸化劣化に伴う生成物の分析
- (e) 液体試料サンプラー：気体・液体
マイクロシリンジを用いた試料導入による分析

多面的な 4 つの分析法 (詳細については次ページ参照)

- (1) 発生ガス分析 (EGA-MS) 法
- (2) シングルショット分析 (Py-GC/MS) 法
- (3) ダブルショット分析 (TD/Py-GC/MS) 法
- (4) ハートカット分析 (EGA-GC/MS) 法

新開発の On-line マイクロ反応サンプラー

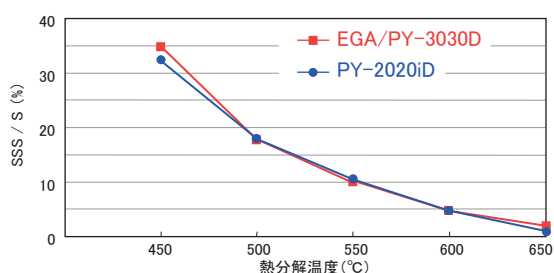
試料と試薬を内径 2 mm、長さ 25 mm のガラス製反応管内に密封し、加熱・加圧条件下で分解 / 反応後に、その生成物をオンライン



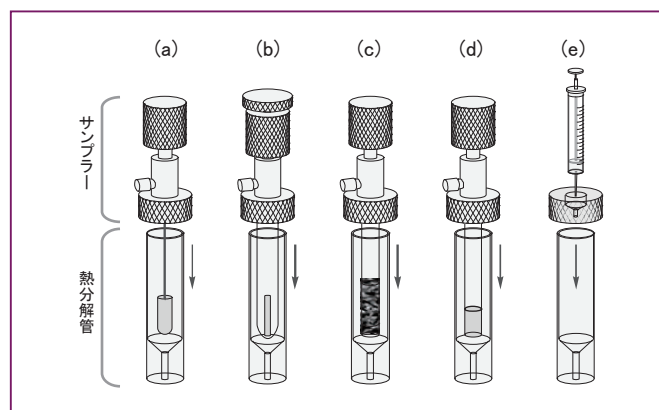
反応管の封管と破砕・開管後のオンライン GC 導入手順

従来機種とのデータの相関性

マルチショット・パイロライザーは、従来機種のダブルショット・パイロライザーと分析結果の相関性を保ち、更なる高性能化を達成しています。従来の蓄積されたデータライブラリーは、そのままご使用いただけます。例えば下図に示すようにポリスチレン (PS) では、熱分解温度の変化により、スチレンモノマー (S) とトリマー (SSS)

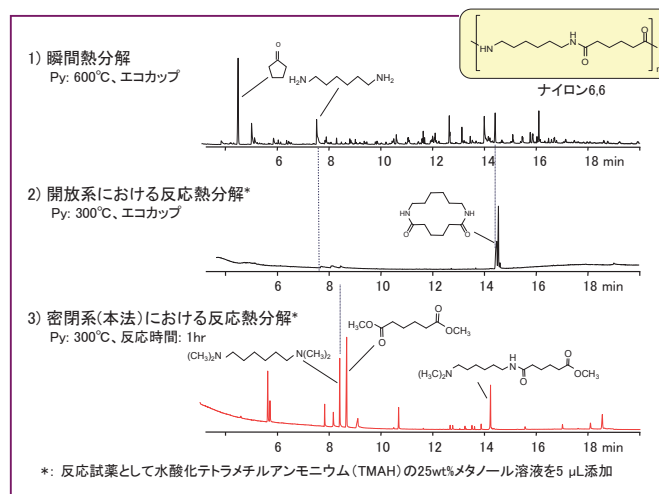


ピーク面積比 [SSS/S] の相関性



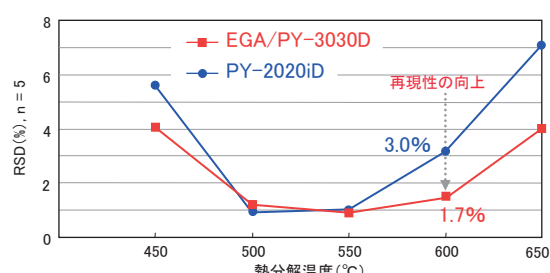
5 種類のサンプラー [(a) (e) は標準付属品、他はオプションです]

で GC 分離カラムに導入して分析に使用します。
応用例として、下図にナイロン 6,6 の 1) 瞬間熱分解 GC、2) 開放系と 3) 密閉系による反応熱分解法を用いたパイログラムを示しました。1) と 2) の方法と比べ、3) は、ナイロン 6,6 の構造を的確に反映するモノマー情報 (ジアミンとアジピン酸のメチル化誘導体) が明確に示されています。



各法によるナイロン 6,6 のパイログラム

の生成比は大きく変化しますが、EGA/PY-3030D では、従来機種の PY-2020iD と、ほぼ同じ値が得られます。更に、EGA/PY-3030D では、加熱部の温度均一範囲が広く精密温度制御をしているために、600 °C 以上ではパイログラムの再現性が向上しています。



ピーク面積比 [SSS/S] の再現性の相関性

4つの分析法を用いた複合試料のキャラクタリゼーション〈未知〉

未知試料の分析では、初めに発生ガス分析 (EGA-MS) 法により試料全体の熱特性を把握し、その結果の解析から、注目する画分の詳細な分析のための適切な分析法を選択します。ここでは、揮発性成分からポリマー成分までを含む複雑な複合試料の一例として、化粧品 (アイブロー) のキャラクタリゼーションを、最初に EGA-MS 法を用い、次に 3 つの分析法を用いて分析した例を示します。



アイブロー試料のサンプリング

発生ガス分析 (EGA-MS) 法

この方法は注入口と検出器間を、不活性化金属キャピラリーチューブ (EGA チューブ) で直結し、試料の昇温加熱による発生ガスをリアルタイムでモニターする分析法です。

試料全体の熱特性を反映した EGA サーモグラム

右上に示すアイブローの EGA サーモグラムでは、添加剤などの揮発性成分に由来する A ~ C のピークと、ポリマー成分に由来する D, E のピークが観測されています。

F-Search による、2次元多イオンマスキロマトグラム表示

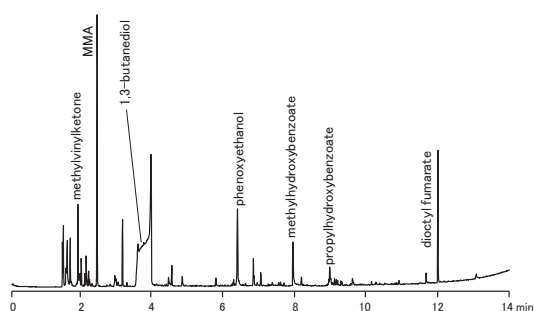
このデータからピーク A, B には、複数成分が含まれていることが示唆されます。一方、ピーク D, E ではそれらの MS スペクトルから、F-Search の EGA 用ライブラリーを用いることで、ポリマー種の推定が可能です。

シングルショット分析 (Py-GC/MS) 法

試料を、600 °C 程度の高温の熱分解加熱炉へ、重力による自由落下で導入して熱分解させ、熱分解生成物を瞬時に GC 分離カラムに導入して、分析する手法です。

下に示すパイログラムは、EGA サーモグラムから得たポリマーの分解終了温度より約 50 °C 高い 550 °C の熱分解温度を用いて、シングルショット法により得たものです。簡便な操作で測定できますが、EGA サーモグラム中の全温度領域の情報が一つのパイログラム上で得られるため、解析が複雑となります。

ピーク (A+B+C+D+E) [PY: 550°C]



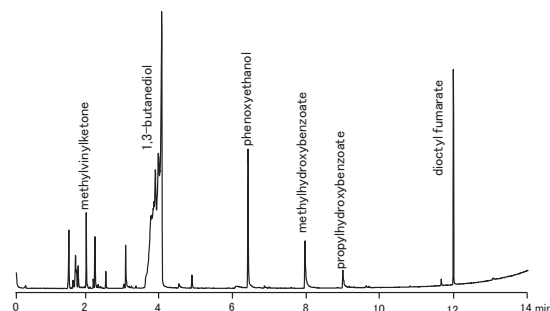
ダブルショット分析 (TD/Py-GC/MS) 法

試料を二段階で分析する手法です。STEP1 で、試料中の揮発性成分を熱脱着 (TD) -GC/MS 分析法により分析

STEP1 TD-GC/MS 分析法

下に示すクロマトグラムは、上記の EGA サーモグラム中のピーク A ~ C の揮発性成分を分析した結果です。マイクロジェット・クライオトラップを使用することで、高揮発性成分も、シャープなピーク形状で検出することができます。

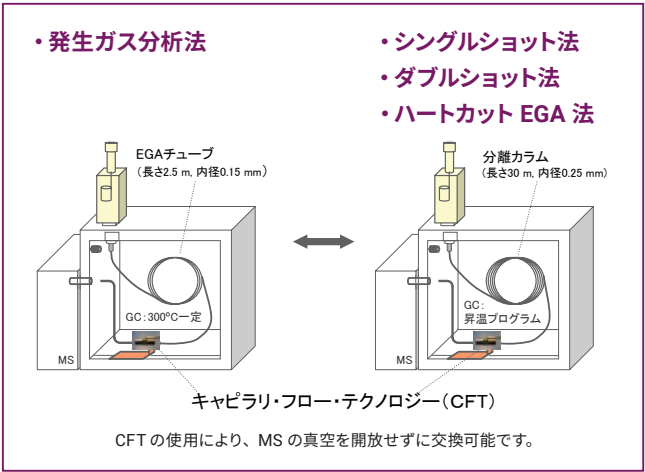
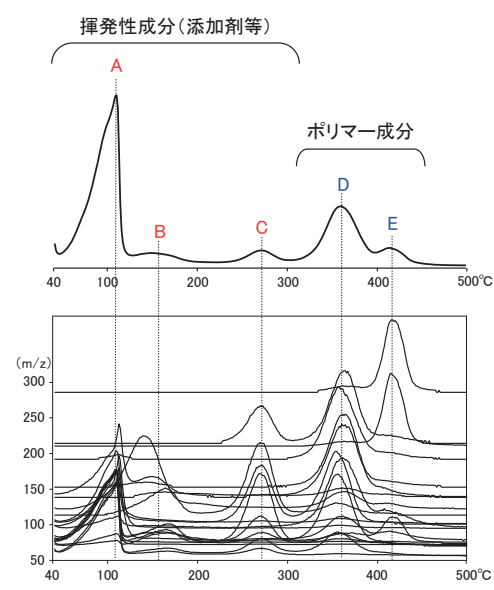
ピーク (A+B+C) [TD: 100→300°C]



F-Search や他の分析法に加え、種々の情報

- 揮発性成分 (A,B,C) の同定 : F-Search (EGA、添加剤、熱分
- 高分子由来の難揮発性成分 (D,E) の同定 : F-Search (ポリマ

試料への多角的なアプローチ



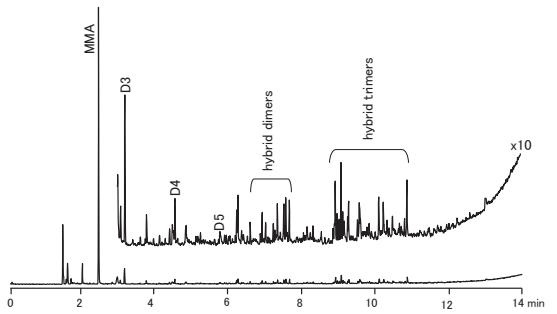
EGA チューブと分離カラムの交換

し、その後の STEP2 で、残渣のポリマー成分をシングルショット法で分析します。この手法により、揮発性成分とポリマー成分の情報を個々に得ることが可能です。

STEP2 Py-GC/MS 分析法

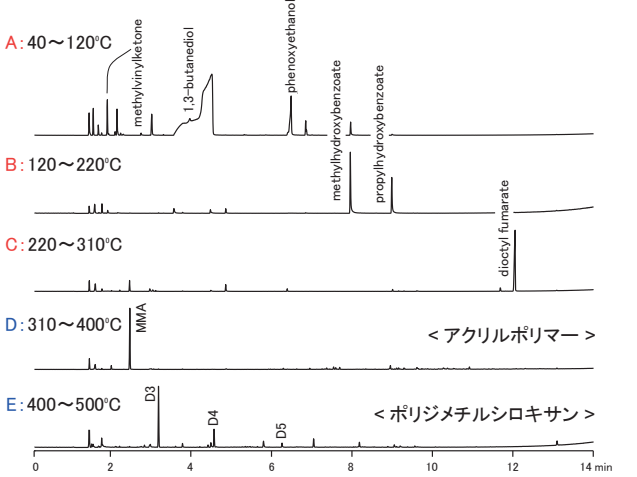
下に示すパイログラムには、上記 EGA サーモグラム中のピーク D, E に由来するポリマーの熱分解生成物が観測され、アクリル樹脂とジメチルポリシロキサンが含まれていることがわかります。

ピーク (D+E) [PY: 550°C]



ハートカット分析 (EGA-GC/MS) 法

EGA サーモグラム中の、任意の温度画分で発生するガスを選択的に分離カラムに導入し、分離分析 (GC/MS) を行う手法です。選択的試料導入装置とマイクロジェット・クライオトラップを併用することにより、最大 8 つの温度画分を、自動的に GC/MS 分析することが可能です。サーモグラム上のピーク A ~ E をそれぞれハートカットし、GC/MS 分析した結果を下記に示しますが、各画分の詳細な分析が可能です。



を考慮した同定・定量分析

解生成物ライブラリー) / NIST、Willey ライブラリーライブラリー)

究極まで洗練されたハードウェア

試料形態と分析目的に応じて 選択できる 5 種類のサンプラー

- ・ダブルショット熱脱着・熱分解サンプラー
- ・On-line マイクロ反応サンプラー*
- ・マイクロ熱脱着サンプラー*
- ・On-line マイクロ UV サンプラー*
- ・液体試料サンプラー

* オプション

メンテナンス性の向上

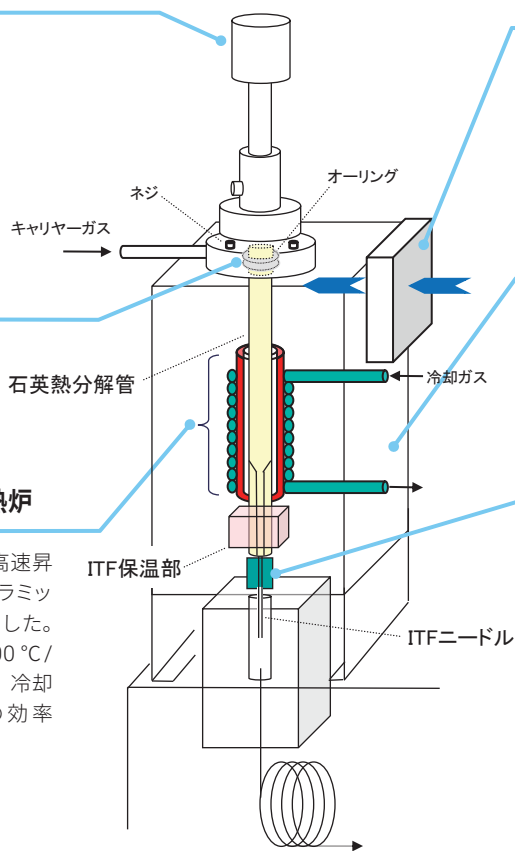
石英熱分解管上部のキャリアガスのシールは、上部 O リングへ挿入して、3 つのネジを締めるのみと容易です。

新開発のセラミックヒーター採用の加熱炉



新開発の
セラミック
ヒーター

1050 °C までの加熱温度と、高速昇温・冷却を実現するためのセラミックヒーターを開発・採用しました。これにより、最高昇温速度 600 °C/min と従来の機種種の 10 倍で、冷却速度は 100 °C/min と 3 倍の効率化が可能です。



待機中の試料温度を室温に保つ冷却ファン

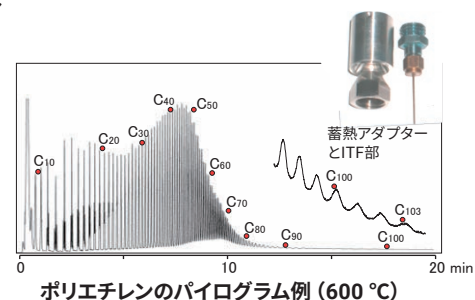
加熱炉温度が 600 °C の場合でも、待機位置での試料温度を室温程度に保つ構造です。

高い安全性を実現する特殊断熱構造

加熱炉温度が 1000 °C の場合でも、外装パネルの表面温度は 60 °C 以下に保つ構造です。

温度の谷間を最小とする蓄熱アダプター

PY と GC 間の接続部に生じる温度の谷間を最小限に抑える蓄熱アダプターとセプタムキャップの組み合わせにより、炭素数 100 以上の高沸点成分の溶出が可能です。



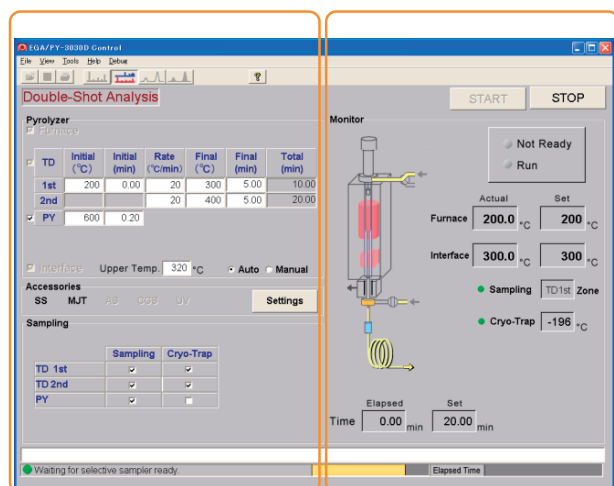
シンプルで使いやすい制御ソフトウェア

分析条件の設定と動作状況のモニター

画面左側で、加熱炉の温度条件と周辺装置の設定を行います。複数の周辺装置が複雑に連動する分析も、条件の設定を簡単に行うことができます。画面右側は各装置の動作状況をモニターする画面です。

分析条件の設定

動作状態のモニター

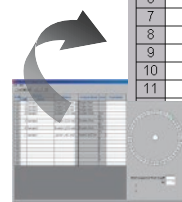


シーケンステーブルによる連続自動分析

オートショット・サンプラーを用いた、複数試料の連続自動分析では、異なった分析モードを、交互に設定することが出来ます。これにより、一つのシーケンスの実行で、一連の測定データをまとめて測定することが可能です。

(発生ガス分析法は、分離カラムから EGA チューブへの交換が必要なため、別のシーケンスで行います。)

Run#	Sample Name	Method	Analysis Mode	Zone
1	1 Sample1	Single1_SS.mtd	Single-Shot	
2	2 Sample2	Single1_SS.mtd	Single-Shot	
3	3 Sample3	Single1_SS.mtd	Single-Shot	
4	4 Sample1	Double1_DS.mtd	Double-Shot	TD1
5				Py
6	5 Sample2	Double1_DS.mtd	Double-Shot	TD1
7				Py
8	6 Sample3	Double1_DS.mtd	Double-Shot	TD1
9				Py
10	7 Sample1	HC_EGA1_HC.mtd	Heart-Cut EGA	A
11				C



シーケンス作成画面

各種の周辺装置

①オートショット・サンプラー (AS-2020E)

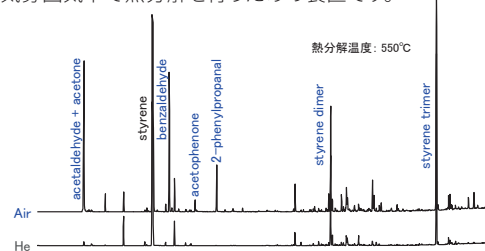
最大 48 検体を自動分析して、分析の信頼性を高め、飛躍的な省力化を可能にする装置です。



パイロライザーは、オートショット・サンプラーの内側に位置します

④キャリアガス切換え装置 (CGS-1050Ex)

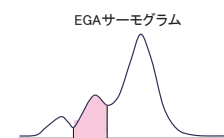
空気雰囲気中で熱分解を行うための装置です。



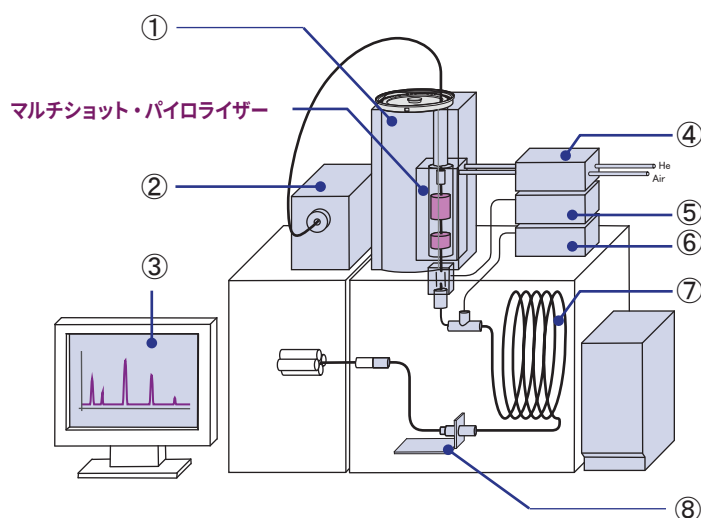
空気中と He 中で測定したポリスチレンのパイログラムの比較

⑤選択的試料導入装置 (SS-2010E)

昇温過程での任意の温度画分を、手動または自動でハートカットし、分離カラムへ導入する装置です。



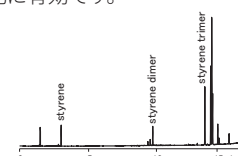
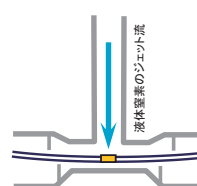
任意の温度画分をハートカットして GC/MS 分析



マルチショット・パイロライザーと周辺装置から構成される Py-GC/MS システム

⑥マイクロジェット・クライオトラップ (MJT-2030E/1035E)

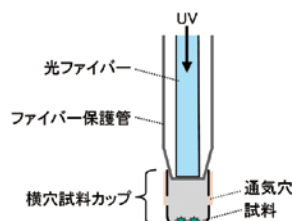
ジェット流の液体窒素を分離カラムの入り口付近に吹付け、他製品の 1/3 の冷媒量で -196 °C を保持し、揮発性成分の冷却捕集を行う装置で、各分析の自動化に有効です。



MJT-2030E を用いた熱脱着法によるポリスチレン中の残留オリゴマーの分析

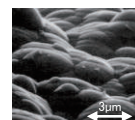
②マイクロ・UV 照射装置 (UV-1047Xe)

Xe アーク光源を用いて、高分子材料の光・熱・酸化劣化の迅速分析を可能にする装置です。

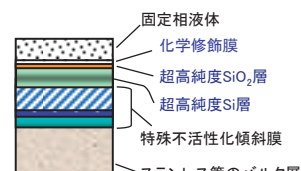


⑦ Ultra ALLOY® 金属キャピラリーカラム

傾斜多層膜の不活性化処理により、耐屈曲性・耐熱性・不活性と耐汚染性に優れた分離カラムです。

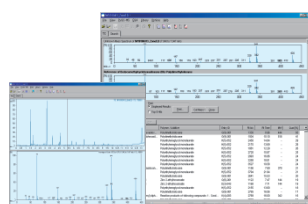
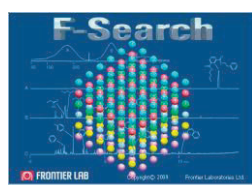


不活性化処理を施したステンレス管内面の SEM 像



③ F-Search システム (ライブラリーと解析ソフトウェア)

発生ガス分析や熱脱着・瞬間熱分解 GC/MS 分析法による、ポリマーや添加剤などの解析をサポートするソフトウェアです。



クロマトグラムとマススペクトルの検索結果表示例

⑧キャピラリー・フロー・テクノロジー (CFT) (オプション)



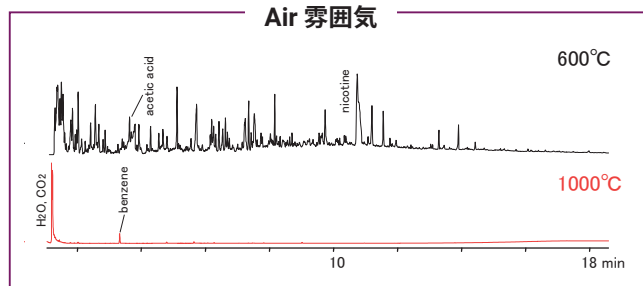
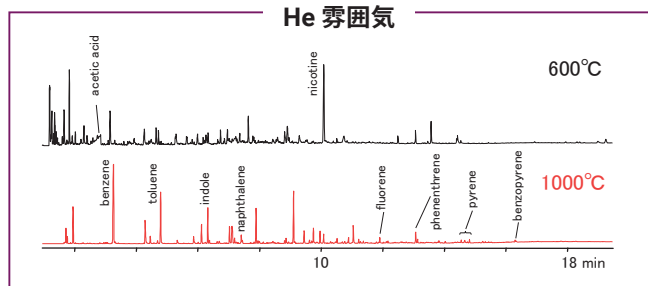
パージ付キャピラリー・フロー・デバイスを用いることで、バックフラッシュが行え、分析時間の短縮や、データ品質を向上させることができます。カラムの長寿命化や検出器メンテナンス頻度の低減の期待にも効果があります。また、質量分析計をベントせずに、カラムの交換や注入口のメンテナンスが簡単に行えます。

1000 °Cの高温における応用分析例

〈He・Air 雰囲気下の 600 °Cと 1000 °Cにおける、タバコ葉のパイログラム〉

He と Air 雰囲気下で、600 °Cと 1000 °Cの熱分解温度で測定したタバコ葉のパイログラムを示します。He 雰囲気下・600 °Cのパイログラムでは、酢酸やニコチンが確認されましたが、1000 °Cでは各種の発がん性多環芳香族炭化水素が生成しています。Air 雰

囲気下・600 °Cのパイログラムでは、He 雰囲気下と同様に、酢酸とニコチンに加えて、多くの酸化物が顕著に観測されますが、1000 °Cでは殆どの熱分解生成物は、水と二酸化炭素になっていることがわかります。



各種分析法と周辺装置との組み合わせ

		各分析法で使用する周辺装置 (①～⑥の番号は前頁を参照)					
		①オートショット・サンプラー	②マイクロ・UV照射装置	③F-Searchシステム*1	④キャリアーガス切換え装置	⑤選択的試料導入装置	⑥マイクロジェット・クライオトラップ
4つの分析法	発生ガス分析法 (EGA)	○	—	a, d	—	—	—
	シングルショット分析法	○	—	b, c, d	—	○	○
	ダブルショット分析法	○	—	b, c, d	—	○	○
	ハートカット EGA 分析法	○	—	b, c, d	—	◎	◎
他の分析法	熱脱着分析法	○	—	d	—	○	○
	空気雰囲気中での各種分析法 (EGAを除く)	○	—	—	◎	◎	◎
	UV/PY-GC/MS 分析法	—	◎	—	—*2	○	○

◎: 必須, ○: 分析目的により必要/使用すると便利, —: 不要

*1 推奨ライブラリー: (a) 発生ガス用ポリマー・ライブラリー, (b) パイログラム用ポリマー・ライブラリー, (c) 熱分解生成物用ライブラリー, (d) 添加剤用ライブラリー

*2 マイクロ・UV照射装置購入時に、キャリアーガス切換え装置と同等の機能を有した装置が標準付属品として付きます

マルチショット・パイロライザー (EGA/PY-3030D) 仕様

1. 保証性能 (MS 検出器を使用)	＜流路内の不活性さ・高沸点化合物の溶出に加え、パイログラムとサーモグラムを保証＞
● EGA サーモグラムの再現性 ● パイログラムの再現性	ポリスチレン (PS) のピーク頂点温度: $\leq 0.3\%$ (RSD 値) PS の熱分解生成物の生成比率: $\leq 2\%$ (RSD 値)
2. 加熱炉とサンプリング部	
● 小型縦型加熱炉 温度制御範囲 / 安定性 / 昇温速度 冷却方式 / 冷却時間 ● インターフェース部 (ITF) 温度制御範囲 / 安定性 ● 試料カップ (最大容量)	室温 +10 ~ 1050 °C (1 °C 毎) / ± 0.1 °C 以内 / 最大 600 °C/min (1 °C/min 毎) 窒素ガス又は圧縮空気による強制冷却 / 10 min 以内 (800 → 50 °C、冷却ガス圧力: 500 kPa) 40 ~ 450 °C (1 °C 毎) / ± 0.1 °C 以内 ステンレス製 (不活性化処理済): エコカップ SF (50 μ L)、エコカップ LF (80 μ L) ガラス製: エコカップ G (50 μ L、耐熱 450 °C)、エコカップ GQ (50 μ L、耐熱 600 °C、石英薄膜表面処理済み)
3. 温度コントローラー (PC 制御)	
● 過熱防止温度	PY: 1100 °C, ITF: 500 °C
4. 標準付属品	
	Ultra ALLOY® 金属キャピラリーカラム、EGA キャピラリー管、ダブルショットサンプラー、液体試料サンプラー、試料カップ、制御ソフトウェア、性能確認用標準試料、その他
5. その他の仕様	
● 所要電源 ● 熱分解炉、温度コントローラー	AC100-120 または 200-240 V, 50/60 Hz (最大 400 W) 76 (W) X 143 (D) X 215 (H) mm / 1.6 kg, 120 (W) X 310 (D) X 310 (H) mm / 5.4 kg ※ケーブルおよび突起物は含まず
● ユーザー準備品	
1. ガスクロマトグラフ: Split/Splitless 注入口付き 2. 加熱炉冷却用ガス: 窒素又は空気 3. 制御用 PC: GC 制御用 PC を使用可 (OS: Windows 11, Windows 10, Windows 8.1 日本語版又は英語版、USB 接続ポート 1 基)	

フロンティア・ラボ株式会社

〒963-8862 福島県郡山市菜根 4-16-20
Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102
www.frontier-lab.com/jp

アジレント・テクノロジー株式会社

DE36555004
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
フリーダイヤル 0120-477-111
www.agilent.com/chem/jp
Printed in Japan. Sep. 1, 2022
5990-7025JAJP

仕様は予告なく変更する場合があります。
本書の一部または全部を書面による事前の許可なしに複製、改変、翻訳することは、著作権法で認められている場合を除き、法律で禁止されています。