

高性能と使い易さに徹した“多機能パイロライザー”シリーズの最高級機

マルチショット・パイロライザー 〈 EGA/PY-3030D 〉

分析処理能力の大幅向上

高性能で高信頼

あらゆる形態の試料分析



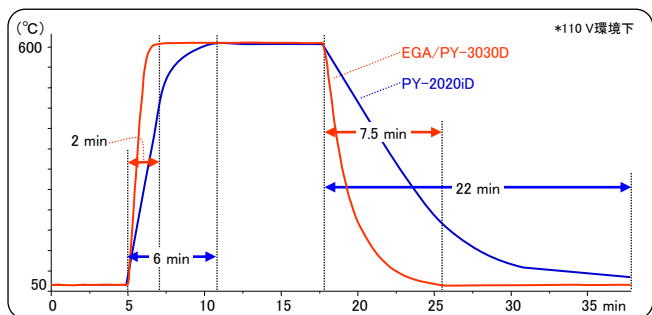
熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) は、不溶不融の三次元橋架け構造をも含むあらゆる形態の高分子試料についての化学構造や組成を解析する手法で、通常何ら前処理もせず、0.1 mg程度の微量で測定できる特徴を有しています。そのためにPy-GC法は、他の手法では得難い独特の情報が得られるため、ポリマーキャラクターゼーションにおいて極めて強力な分析法です。このマルチショット・パイロライザー (EGA/PY-3030D) は、縦型小型加熱炉を用いた

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各種の分析法が、目的に応じて使用できる多機能パイロライザーシリーズの最高級モデルです。本製品は、ダブルショット・パイロライザーで培ってきた技術を生かしつつ、加熱炉の基本性能から、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完成しました。

3つの特長

1. 分析処理能力の大幅向上 (広い精密温度制御範囲と急速昇温・急速冷却)

従来機種のパイロライザーは、ヒーター部の大きな熱容量とその耐熱性に制限があったため、迅速な加熱と冷却ができず、最高使用温度が800 °Cでした。このEGA/PY-3030Dは、ヒーター部の熱容量を従来の1/6とした高耐熱性中空セラミックヒーターを新規開発することにより、急速昇温・冷却と、室温付近から1050 °Cまでの広い精密温度制御範囲を実現しました。

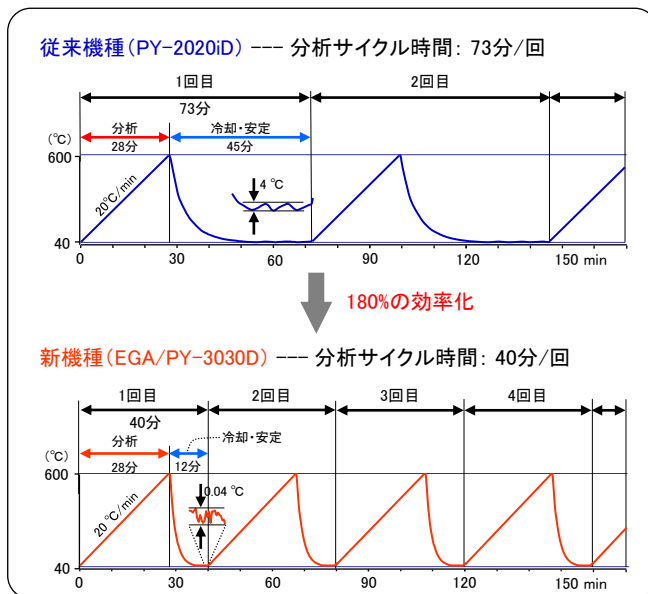


新機種と従来機種の50→600 °C間における昇温・冷却速度の比較

従来機種の10倍 (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) >

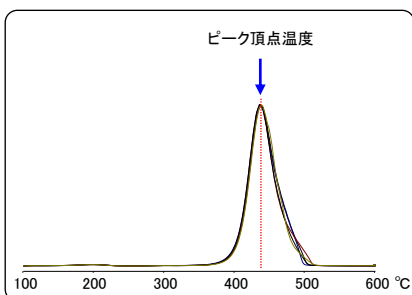
2. 高性能で高信頼 (サーモグラムとパイログラムの再現性保証)

Py-GC/MS法を用いたポリスチレンのパイログラムの再現性保証に加え、さらにEGAサーモグラムの再現性を保証項目に加えしました。

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。

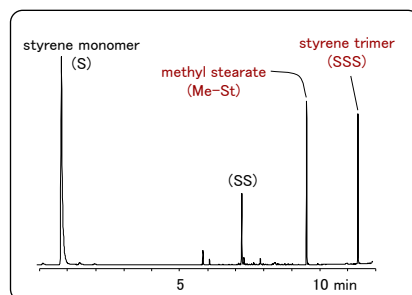


サーモグラムの再現性

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。



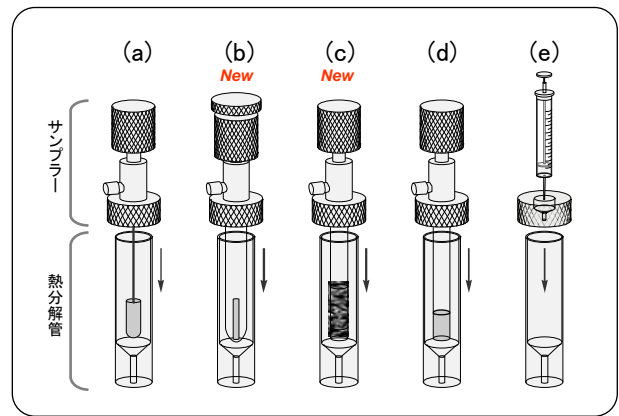
パイログラムの再現性

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
- New** (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
- New** (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



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]

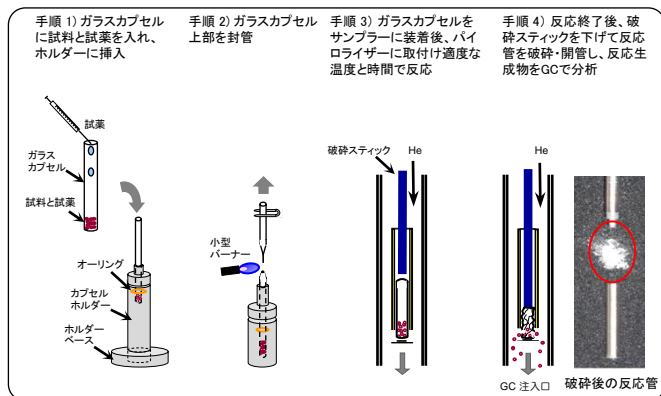
多面的な4つの分析法（詳細については次ページ参照）

- (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

New

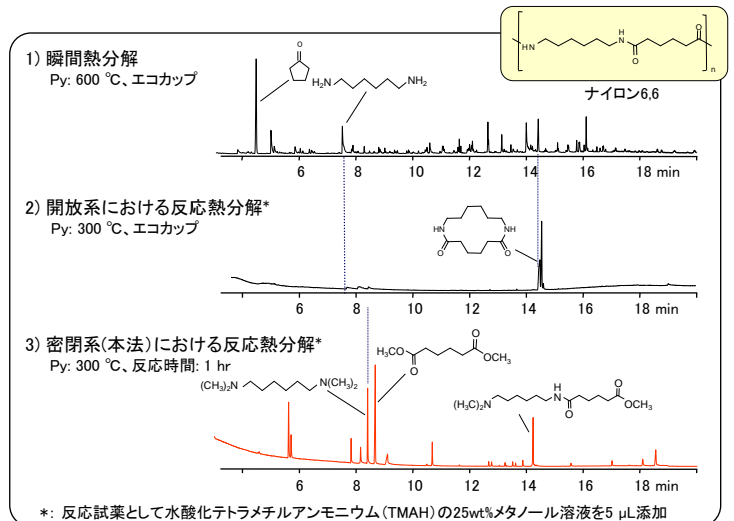
新開発のOn-lineマイクロ反応サンプラー

試料と試薬を内径2 mm、長さ25~34 mmのガラスカプセル内に密封し、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でGC分離カラムに導入して分析に使用します。



反応管の封管と破碎・開管後のオンラインGC導入手順

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、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)、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エステル）が明確に示されています。

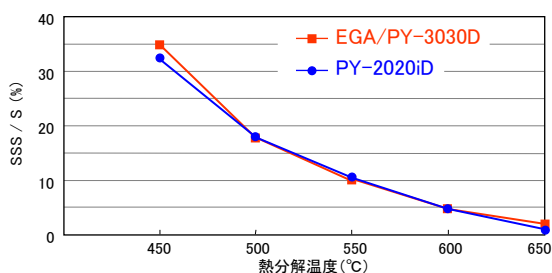


各法によるナイロン6,6のパイログラム

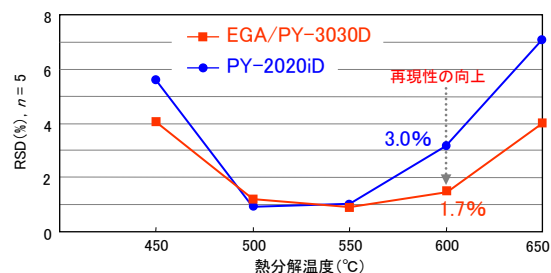
従来機種とのデータの相関性

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、そのままご利用いただけます。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) 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℃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]の相関性



ピーク面積比[SSS/S]の再現性の比較

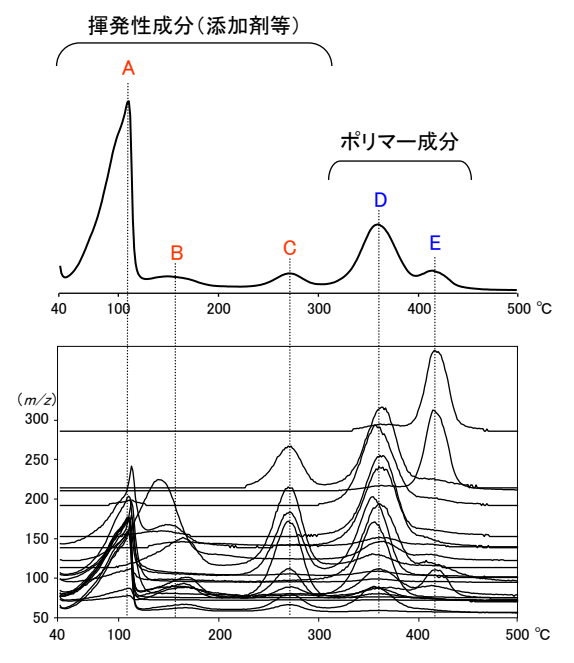
4つの分析法を用いた複合試料のキャラクタリゼーション < 未知試料への多角的なアプローチ >

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。



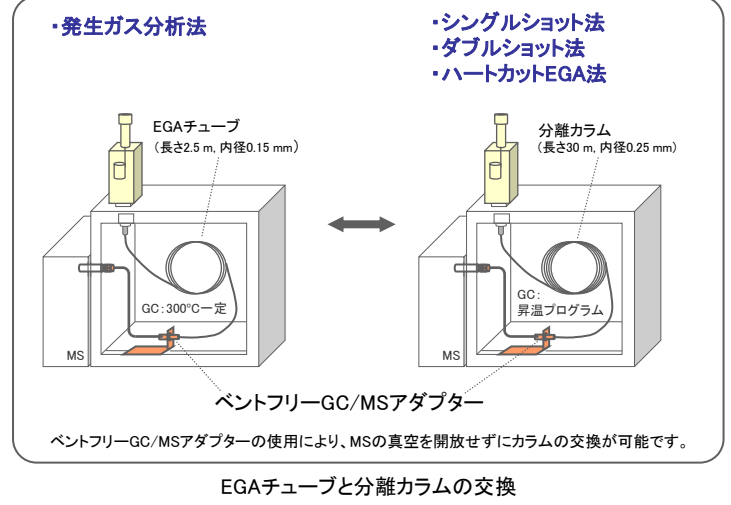
F-Searchによる、2次元多イオンマスプロトグラム表示

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。

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

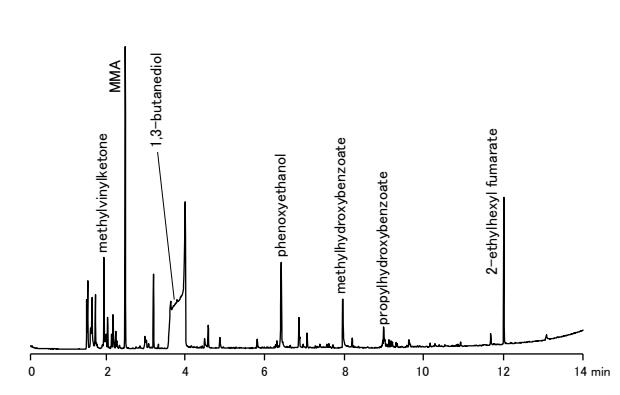


シングルショット分析 (Py-GC/MS) 法

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]



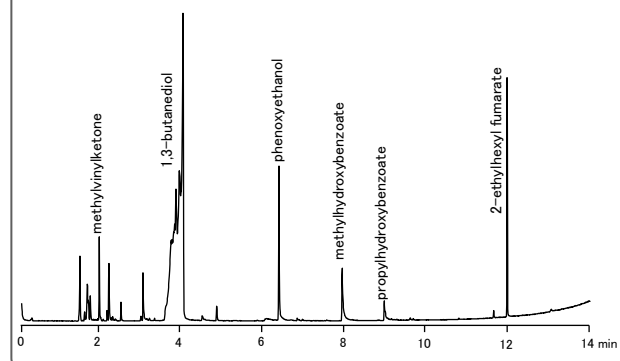
ダブルショット分析 (TD/Py-GC/MS) 法

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。

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。

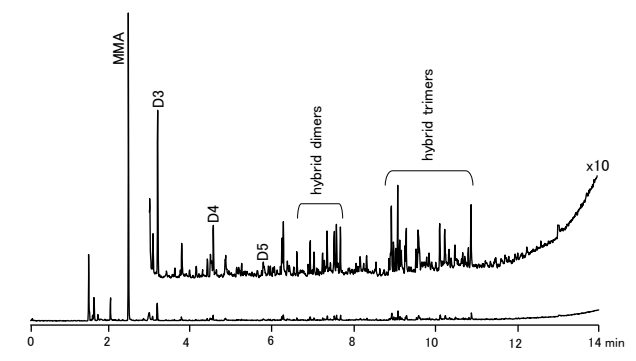
ピーク (A+B+C) [TD: 100→300 °C]



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。

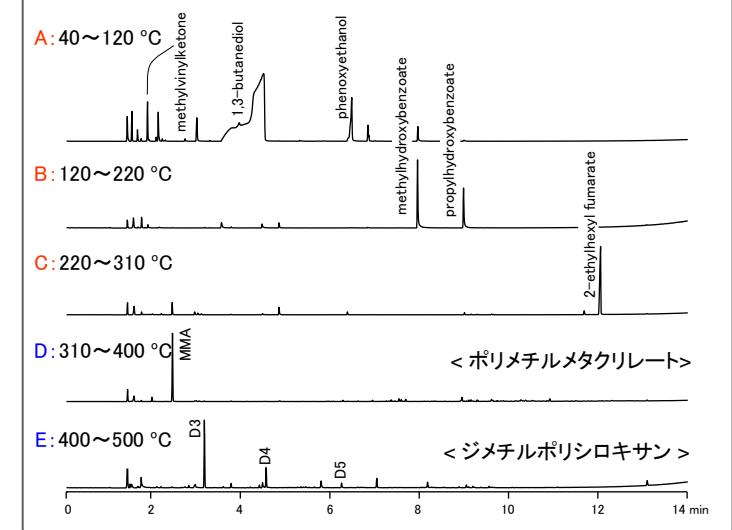
ピーク (D+E) [PY: 550 °C]



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。



F-Search や他の分析法に加え、種々の情報を考慮した同定・定量分析

- 揮発性成分 (A, B, C) の同定 : F-Search (EGA、添加剤、熱分解生成物ライブラリー) / NIST、Willey ライブラリー
- 高分子由来の難揮発性成分 (D, E) の同定 : F-Search (ポリマーライブラリー)

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

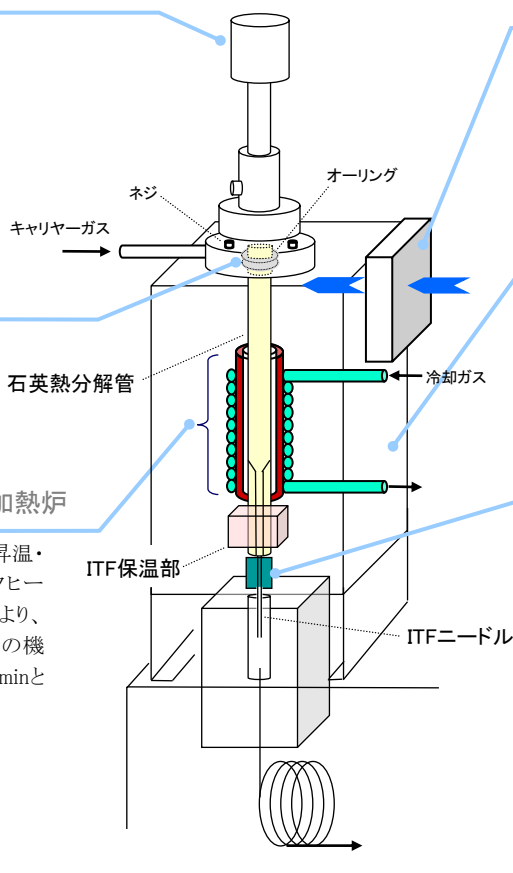
上部のガスシール構造を改良することで、石英熱分解管の取付け・取外しが容易になりました。

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℃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℃/minと従来の機種種の10倍で、冷却速度は100℃/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

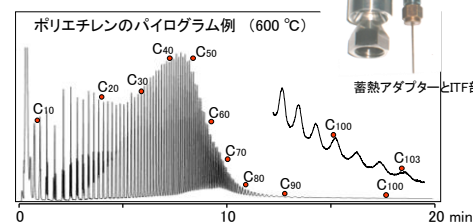
加熱炉温度が600℃の場合でも、待機位置での試料温度を室温程度に保つ構造です。

高い安全性を実現する特殊断熱構造

加熱炉温度が1000℃の場合でも、外装パネルの表面温度は60℃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

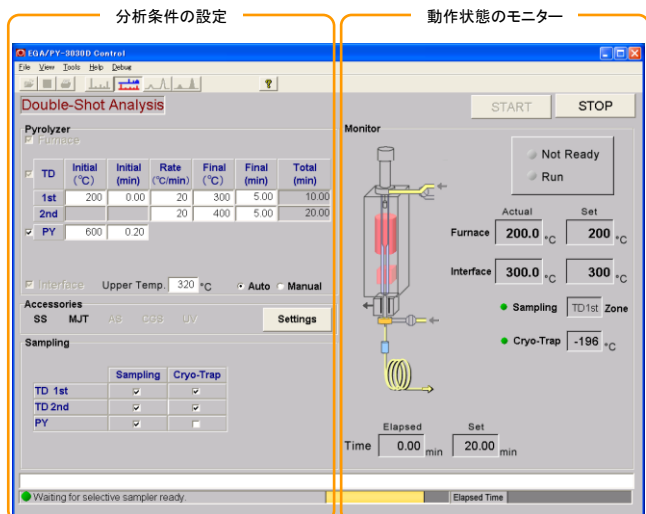
PYとGC間の接続部に生じる温度の谷間を最小限に抑える蓄熱アダプターとセプタムキャップの組み合わせにより、炭素数100以上の高沸点成分の溶出が可能です。



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。



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のため、別のシーケンスで行います。)

| Run# | Cup# | 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

① オートショット・サンプラー (AS-2020E)

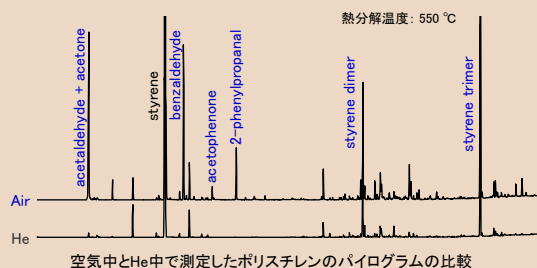
最大48検体を自動分析して、分析の信頼性を高め、飛躍的な省力化を可能にする装置です。



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

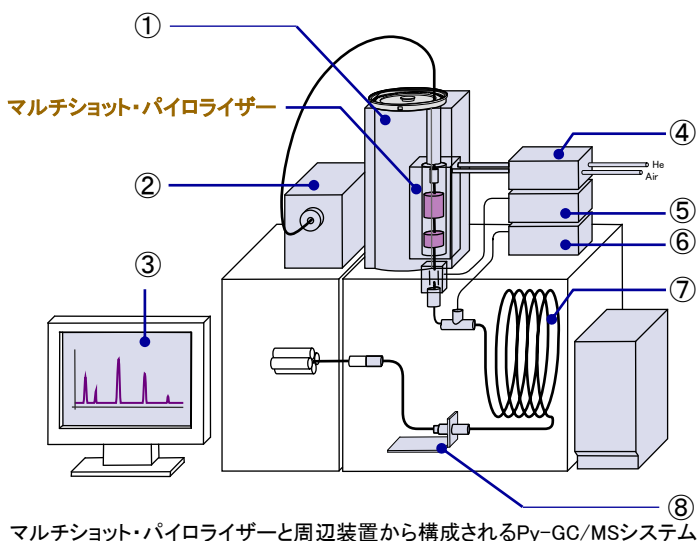
④ キャリヤーガス切換え装置 (CGS-1050Ex)

空気雰囲気中で熱分解を行うための装置です。



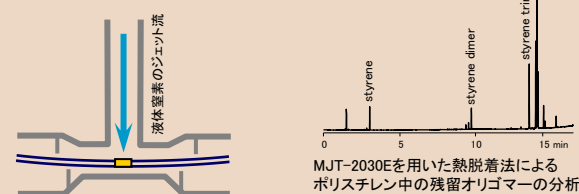
⑤ 選択的試料導入装置 (SS-2010E)

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。



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。



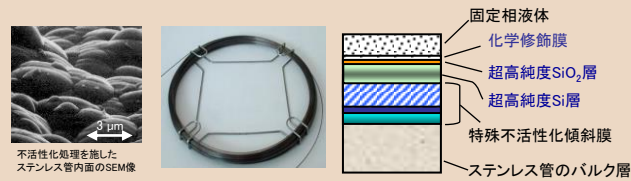
② マイクロ-UV照射装置 (UV-1047Xe)

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。



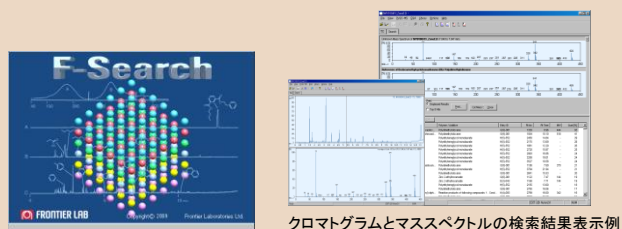
⑦ Ultra ALLOY® 金属キャピラリーカラム

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。



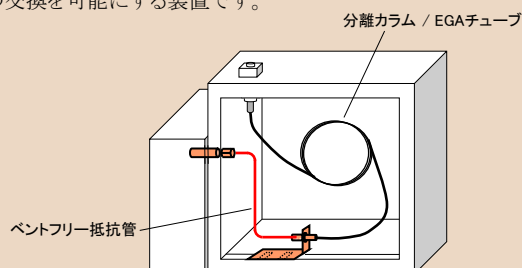
③ F-Searchシステム (ライブラリーと解析ソフトウェア)

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。



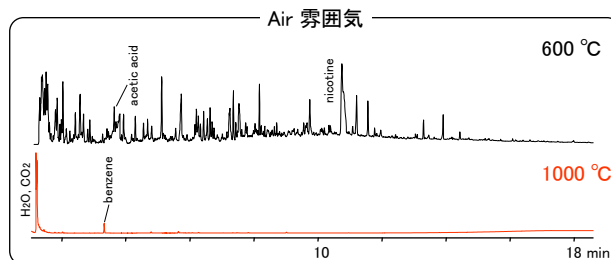
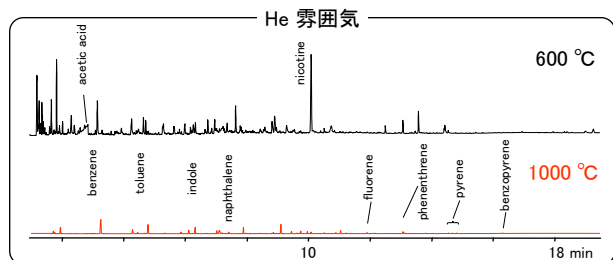
⑧ ベントフリーGC/MSアダプター

MS検出器を大気開放させることなく、分離カラムやEGAチューブの交換を可能にする装置です。



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すが、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 | ③ F-Searchシステム *1 | ④ キャリヤーガス切換え装置 | 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、キャリヤ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) ● EGAサーモグラムの再現性 ● パイログラムの再現性 | <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> ポリスチレン(PS)のピーク頂点温度: ≤ 0.3%(RSD値) PSの熱分解生成物の生成比率: ≤ 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 µL), エコカップLF (80 µL) ガラス製: エコカップG (50 µL, 耐熱450 °C), エコカップGQ (50 µL, 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, 10, 8.1 日本語又は英語版, 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