

熱分解GC/MS分析における スマートプレカラム接続時のバックフラッシュの検討

【背景】 熱分解(Py-)GC/MS分析では、熱分解により生成した高沸点化合物が分離カラムに残留し、その焼き出しに長時間を要するという課題がある。このような分離カラムの汚染を避けるには、高沸点化合物が分離カラムに導入されることを防止するのが望ましく、プレカラムの利用や多機能スプリットレス・サンプラー(MFS-2015E)を用いたバックフラッシュ(BF)が有効である。また、BFを行えば目的成分より高沸点の化合物群が分析カラムを通過するのを待つ必要がなくなり、分析時間を短縮できる。一方、高沸点化合物は固定相のないスマートプレカラム(SMC)でも保持が可能であり、固定相がないSMCではBFによる排出が速やかにできることが期待される。そこで本報ではSMCを使用したBFの実用性を確認するため、分離カラムに接続したSMCに高沸点化合物を保持させた後にBFを行い、BFが検出化合物ピーク面積の再現性に与える影響を検討した。

【方法】 測定には、マルチショット・パイロライザー(EGA/PY-3030D)をGC注入口に直結し、注入口にSMCを接続、次いでMFS-2015Eのスプリッター、分離カラム(UA5-30M-0.25F)、検出器の順に接続した(Fig. 1)。注入口インサート管には、粒径0.5 mmの α -アルミナを充填剤として詰めたものを使用した。高密度ポリエチレン(HDPE)をエコカップLFに約0.3 mg採取し、600 °Cで熱分解を行った。BFなしの場合と、測定開始後8分、10分、12分でBFを開始した場合のそれぞれについてパイログラムを測定した。

【結果】 BFを実施して得られたパイログラムをFig.2 (a)~(c)に示す。BFなしの場合には高沸点化合物がC44まで検出されたが、BFを測定開始後8分で開始した場合にはC25まで、10分ではC30まで、12分の場合はC36までが検出された。マイクロプラスチック分析などで主に対象となる生産量の多いポリマー(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6、ナイロン66、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、スチレンブタジエンゴム、ポリウレタン)を分析するとき、最も遅い保持時間を有する熱分解生成物であるスチレン三量体を確実に検出し、かつ、分析時間を短縮できる最適BF時間を10 minと決定した。BFが再現性に与える影響を検討するため、ステアリン酸メチルを内標準物質(ISTD)として添加し(Fig.3)、炭化水素類EIC(m/z 82)のジエンおよびモノエンピークの総面積とISTDのEIC(m/z 298)ピーク面積の比を評価したところ、C14~C29の範囲における再現性($n=4$)はRSD 2 %以下であり、定量分析が精度よくできることを確認した。

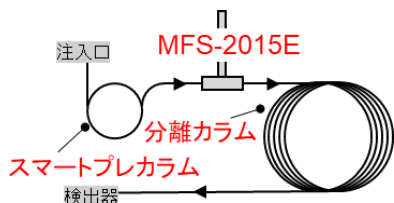


Fig. 1 スマートプレカラム、MFS-2015Eスプリッター、分離カラムの接続構成

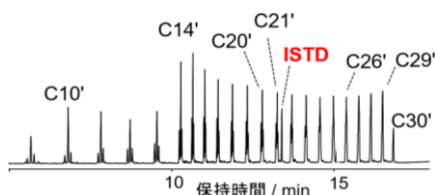


Fig. 3 ISTDを添加したHDPEの再現性測定における代表的パイログラム

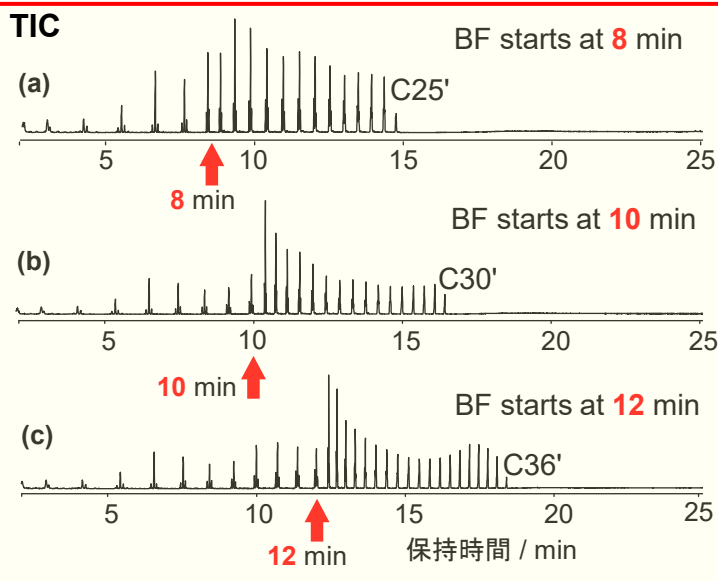


Fig. 2 HDPEのパイログラム ((a)BF開始時間8分、(b)BF開始時間10分、(c)BF開始時間12分)

熱分解温度: 600 °C, GC注入口温度: 300 °C, スプリット比: 1/50,
注入口圧力: Fig.2: 定圧 (75 kPa), Fig.3: 定流量,
GCオープン温度: 40 (2 min 保持) - 350 °C (20 °C/min, 12.5 min 保持),
プレカラム: UADTM-2M (L=2.0 m, i.d.=0.25 mm),
分離カラム: UA*-5 (5 %ジフェニル95 %ジメチルポリシロキサン; L=30 m, i.d.=0.25 mm, df=0.5 μ m),
MSスキャン範囲: m/z 29 - 600, 試料量: ca. 0.3 mg

Keywords : スマートプレカラム, バックフラッシュ, 高沸点化合物

使用製品 : 多機能パイロライザー, オートショット・サンプラー, 多機能スプリットレス・サンプラー, Vent-free GC/MS アダプター, スマートプレカラム, エコカップLF

応用分野 : 高分子材料分析

関連テクニカルノート :

お問い合わせは、FAXまたはウェブサイトの問い合わせフォームをご利用ください。

研究開発・製造 フロンティア・ラボ株式会社
Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102
www.frontier-lab.com/jp