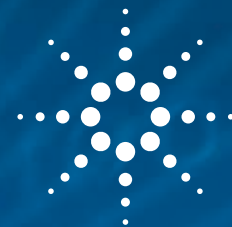


## エチレンおよびプロピレン中の 汚染物質 超微量レベルの検出



革新技术:Agilent HES および  
Agilent JetClean セルフクリーニングイオン源

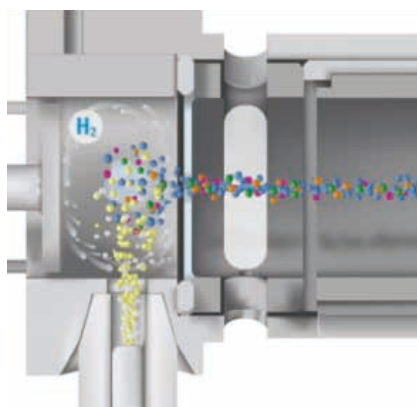


図 1. Agilent JetClean セルフクリーニングイオン源

### はじめに

メタロセン触媒を用いた開発により、エチレンおよびプロピレンの重合の生産性が向上してきました。一方で、この触媒はアルシン ( $\text{AsH}_3$ )、ホスフィン ( $\text{PH}_3$ )、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、硫化カルボニル ( $\text{COS}$ ) などの汚染物質の影響を受けやすいものです。したがって、可能な限り最も低い検出レベルで不純物をモニタリングするというニーズが高まっています。汚染物質によって重合触媒の劣化が早まり、触媒交換のためにプロセスの停止が必要になることがあります。オレフィンの生産者は、製造プロセス中にこれらの汚染物質を高精度で微量検出することにより、汚染物質を低減させるための対策を打つことができます。

分析の課題は、大きなマトリックスピーク (エチレンまたはプロピレン) を微量の活性汚染物質から分離することです。GC/MSD による分析には、高いクロマトグラフィー分離能、大容量、不活性なサンプル流路が求められます。超低検出限界を実現するためには、ピコグラム未満の  $\text{AsH}_3$  と  $\text{PH}_3$  を検出できる優れた感度のシステムが必要で、これは超高感度イオン源 (HES) によって達成できます。要求されるクロマトグラフィー分離能と容量を達成するには、長く、膜厚の厚いカラム (120 m、8  $\mu\text{m}$ ) が必要です。しかし、それによって深刻なカラムブリードが生じ、イオン源の汚染や不安定なレスポンスにつながります。Agilent JetClean セルフクリーニングイオン源を 0.2 mL/min で使用すれば、連続的なイオン源クリーニングや、カラムブリードの防止が実現し、一貫性の高いレスポンスが確実なものとなります。

詳細については、以下をご覧ください。

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)



**Agilent Technologies**



## 装置構成

- Agilent 7890B GC、Agilent 5977B シリーズ質量選択検出器 (MSD)、Agilent 超高感度イオン源
- カラム:120 m × 0.32 mm、8.0 μm Select Olefins
- Agilent JetClean セルフクリーニングイオン源、連続 H<sub>2</sub> フロー付き

## サンプリング

サンプル導入はガスサンプリングバルブを用いて実施しました。エチレンとプロピレン中の4種類の汚染物質の標準溶液を分析し、クロマトグラフィーによる分離、レスポンス精度、機器検出下限について実際のマトリックスを用いて試験しました。

## 結果と考察

### クロマトグラフィーによる分離

膜厚 8 μm のロングカラムで、エチレン中の4種類の汚染物質、AsH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、COS を適切に分離できました。PH<sub>3</sub> はエチレンピークのショルダー部にありますが、このカラムでは、他の試験対象カラムよりも適切に分離され、非常に良好かつ高い再現性で定量結果が得られました (図 2)。COS はプロピレンと共溶出するため、3種類の汚染物質がプロピレンで検出されました。図 3 は、プロピレン中の 1.5 ppb 付近の濃度の PH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、AsH<sub>3</sub> の EIC を示しています。

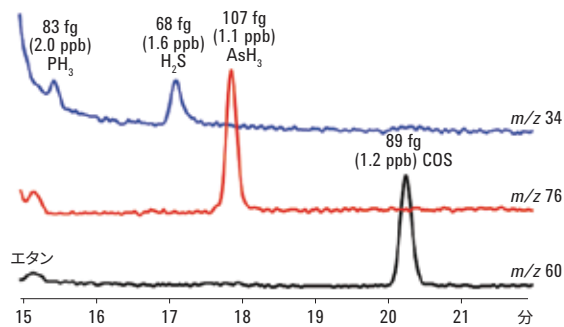


図 2. ポリマーグレードのエチレンマトリックス中に含まれる 1.5 ppb 付近濃度のキャリブラントの EIC

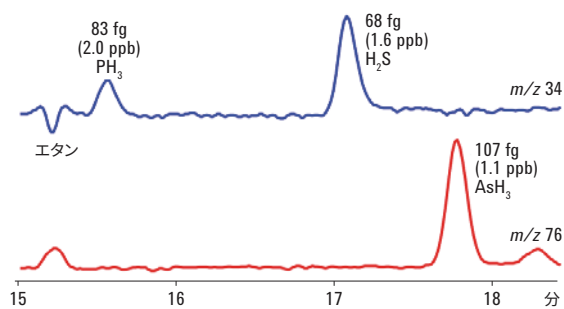


図 3. ポリマーグレードのプロピレンマトリックス中に含まれる 1.5 ppb 付近濃度のキャリブラントの EIC

エチレンとプロピレンのマトリックスもキャリブラントを使用せずに（マトリックスのみで）分析し、少量の H<sub>2</sub>S と COS が検出されました。エチレン中では 0.3 ppb の COS が検出され定量されました。プロピレン中では、0.43 ppb の H<sub>2</sub>S と 0.62 ppb の COS が検出され定量されました。

### 直線性、精度、検出限界

表 1 に、エチレンおよびプロピレン中の各汚染物質の直線性、再現性 (%RSD)、機器検出下限 (IDL) の統計値を ppb とフェムトグラムの単位で表示しています。この不活性なハードウェア構成により、マトリックス中のサンプルにおいて、良好な直線性、%RSD、IDL の値が示されました。%RSD および IDL はマトリックス中で約 5 ppb の濃度のサンプルを 50 回測定して計算しました。すべての %RSD 値は 6 % 未満、IDL 値は 1 ppb 未満、MDL 値は 2 ppb 未満でした。

表 1. エチレンおよびプロピレン中の 4 種類のキャリブラントの統計値 (n = 50)

	R <sup>2</sup> (直線性、 5 ~ 50 ppb)	% RSD (約 5 ppb)	IDL (ppb, 99 % CI)	MDL (ppb, S/N =3)
<b>エチレンマトリックス</b>				
PH <sub>3</sub>	0.9996	5.14	0.715	1.31
H <sub>2</sub> S	0.9995	3.96	0.456	0.858
AsH <sub>3</sub>	0.9999	0.62	0.063	0.391
COS	0.9987	5.06	0.575	0.081
<b>プロピレンマトリックス</b>				
PH <sub>3</sub>	0.9993	4.83	0.673	1.30
H <sub>2</sub> S	0.9998	2.54	0.292	0.798
AsH <sub>3</sub>	0.9999	0.58	0.045	0.306

時間の経過に伴う精度は、ヘリウムマトリックス中で約 5 ppb の濃度の標準溶液を用いて、4.5 日間にわたり 300 回測定して試験しました。図 4 は、50 回ごとのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を重ね表示したものです。挿入された表には 300 回の分析の %RSD が記載され、すべて 5 %RSD 未満でした。不活性な流路、HES、JetClean を使用することで、ヘリウム中の約 5 ppb の濃度の汚染物質を優れた %RSD で検出できます。

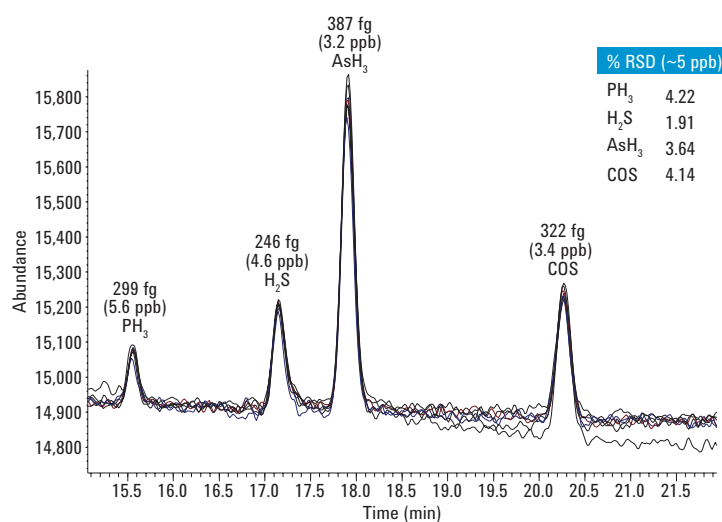


図 4. 長期間の再現性。4.5 日間にわたる 300 回の測定で 50 回ごとに TIC を重ね表示（ヘリウムマトリックス中の 4 種類のキャリブラント）

## 結論

膜厚の厚いロングカラムは、両方のマトリックスで、エチレンおよびエタン中の  $\text{AsH}_3$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  について適切なクロマトグラフィー分離能を提供します。Agilent JetClean イオン源は分析中のカラムブリードを防止し、高い精度を実現します。Agilent HES MS では、オレフィンマトリックス中のサブピコグラムの汚染物質を検出できます。

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンタ

**0120-477-111**

**email\_japan@agilent.com**

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan, November 29, 2016

5991-7690JAJP



**Agilent Technologies**