

Multi-Shot Pyrolyzer^(EGA/PY-3030D) With Auto-Shot Sampler^(AS-1020E)

다기능 열분해 전처리 자동화 시스템
Multi-Shot Pyrolyzer with Auto-Shot System



파이롤라이저(Pyrolyzer) 개요

01

고분자 및 첨가제를 포함한 유기재료 분석 장비로는 TGA, DSC, FT-IR, GPC, NMR 등 여러 장비가 있습니다. 그러나 고분자 및 첨가제의 구조의 정확한 해석에 많은 한계를 보이고 있습니다. 특히, 시료에 미량 함유되어 있는 미반응 모노머, 올리고머, 불순물, 첨가제 등을 고분자와 함께 분석할 수 있는 분석기기의 필요성이 많이 대두되고 있습니다. 기존에 상용화 된 파이롤라이저는 고분자 외 미량 첨가제 및 미반응 모노머 등의 분석이 어렵다는 한계를 가지고 있습니다.

이에 영인과학에서는 고분자 관련 분야에 종사하시는 여러분들에게 이러한 현안을 해결할 수 있는 “다기능 열분해 전처리 장비, 멀티샷 파이롤라이저(Multi-Shot Pyrolyzer)”를 제안하고자 합니다.

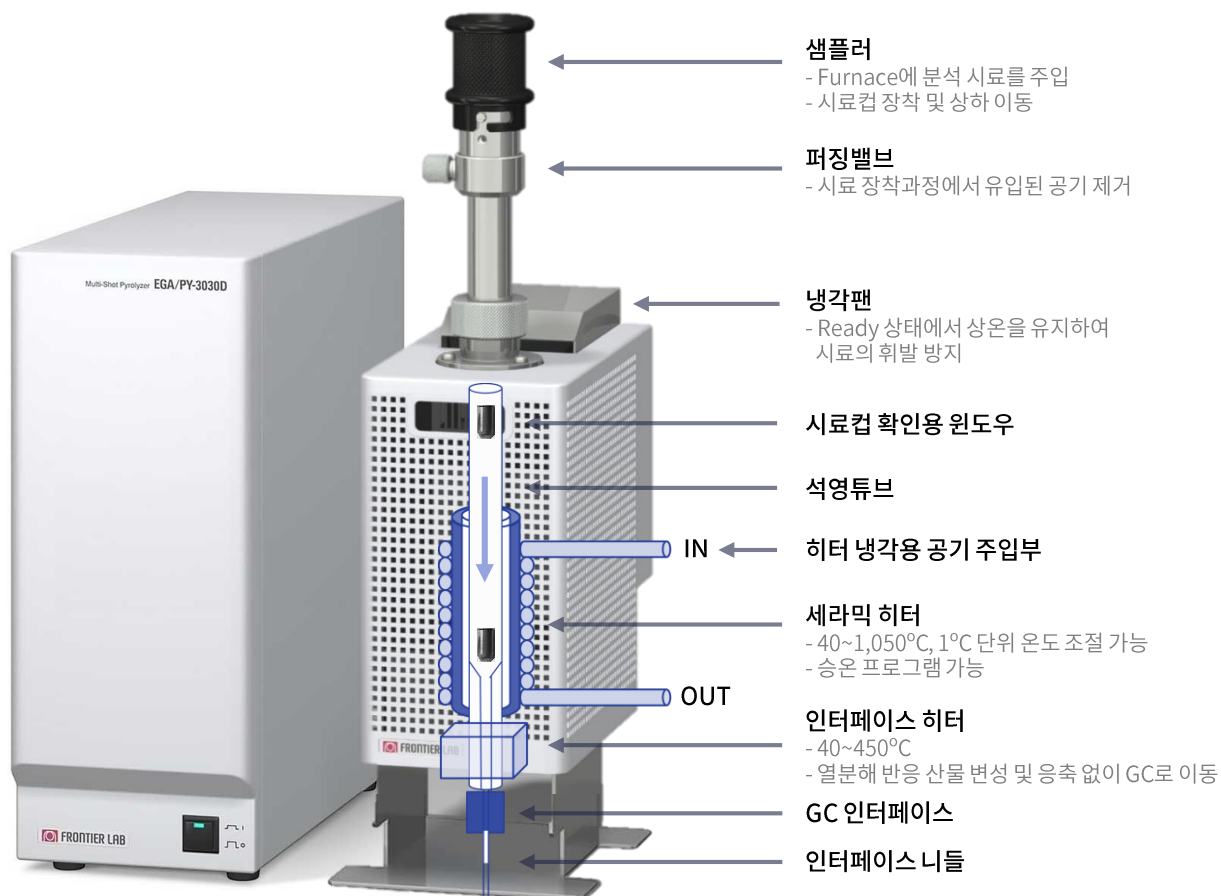
파이롤라이저의 분석 원리

02

비활성 가스(He) 조건하에서 시료를 등온 또는 승온으로 열을 가해 발생하는 가스상 물질을 GC/MSD로 분리 및 검출함으로써 고분자의 특성을 파악하는 강력한 분석기법입니다.

멀티샷 파이롤라이저 기본구성

03



<그림 1> Multi-Shot Pyrolyzer(EGA/PY-3030D)

4.1 정확성과 정밀성

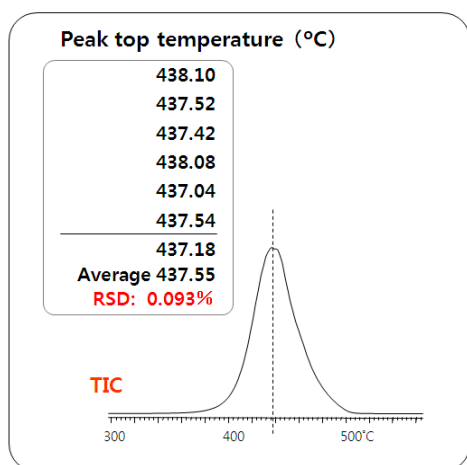
분석결과와 재현성에 대한 기기스펙을 가지고 있는 제품은 Frontier-Lab 뿐입니다.

▲ 재현성 스펙

- EGA/MS 분석: Polystyrene 분석 시, T_{max} 온도에 대한 **%RSD: $\leq 0.3\%$** (Detector: MS or FID)
- Py/GC-MS 분석: Polystyrene 분석 시, SSS(트리머)/S(모노머): **%RSD: $\leq 2\%$** (Detector: MS)

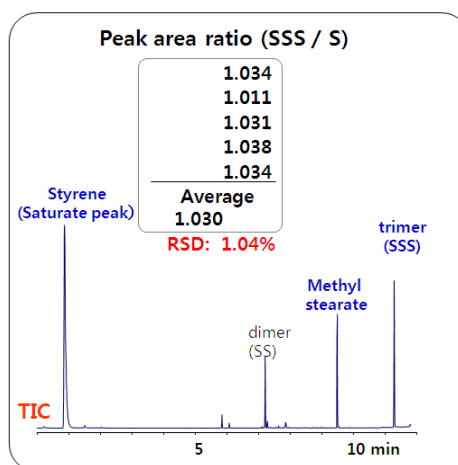
Reproducibility of EGA thermogram

Py: 100 → 600°C (20°C/min), PS: 30μg, Split ratio: 1/50



Reproducibility of peak area ratio

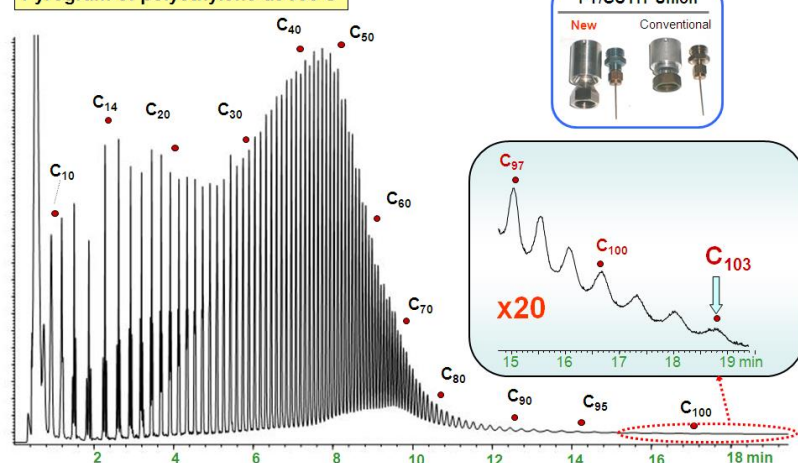
Py: 550°C, PS: 10μg, Split ratio: 1/100



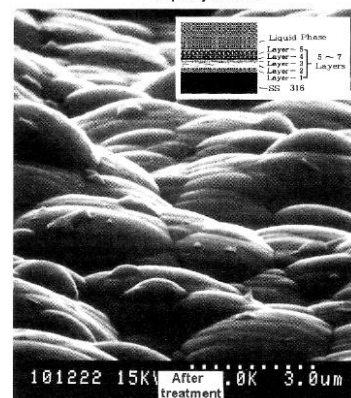
4.2 시스템 잔류 오염(Carry-Over) 최소화

파이롤라이저와 GC의 인터페이스의 뛰어난 설계로 시스템 잔류 오염을 최소화 하였습니다. 또한, Frontier Lab에서 공급하는 Ultra ALLOY® metal capillary 분석 컬럼은 Fused silica 컬럼보다 오염저항성은 4배 이상, 열 안정성은 50 °C 이상 우수한 분석 결과를 제공합니다.

Pyrogram of polyethylene at 600 °C

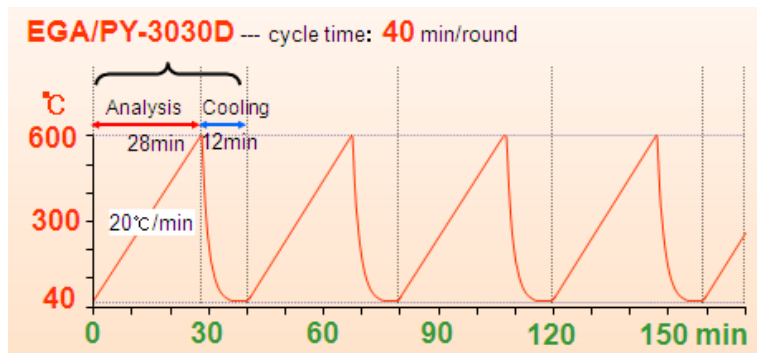


A Model Of An Ultra ALLOY® Capillary Column



4.3 실험실 생산성 극대화

일일 최대 40개 이상의 시료 처리가 가능합니다. (Py-GC/MS 및 EGA/MS 분석 시, Furnace heating/cooling 포함)



4.4 가장 넓고 다양한 온도 적용 가능

실온+10 ~ 1050°C (1°C 간격) / 오차범위 $\leq \pm 0.1^\circ\text{C}$ / Max. 600°C/min / 등온 및 비등온(온도 프로그래밍) 가능

4.5 다양한 분석 기법

(1) Single-Shot Pyrolysis (순간 열분해, 파이롤라이저의 가장 기본적인 기능)

: 고분자 물질을 높은 온도의 히터로 자유낙하시켜 빠른 시간 안에(<20m Sec) 분해된 Pyrolyzer를 컬럼에서 분리되고, MS로 검출. 간단한 방법이지만 시료 전반의 정보를 도출하여 QC에서 활용.

(2) Evolved Gas Analysis (실시간 휘발 가스 분석)

: 파이롤라이저 승온에 따라 온도별 휘발성분을 실시간으로 검출함으로써 시료의 열적 특성을 파악하는 기법

(3) Double-Shot Analysis (열탈착/열분해 가능)

: 하나의 시료를 가지고 저온에서 열탈착되는 성분들(모노머, 올리고머, 첨가제, 불순물 등)에 대한 크로마토그램을 얻고(TD Step), 고분자 정성을 위한 Pyrogram을 얻는(Py Step) 분석을 연속적으로 수행하는 기법

(4) Multi-Shot Analysis (온도 구간별 멀티그램마토그램 도출, 가장 강력한 분석기법)

: EGA/MS 분석 결과 나타난 구간별 크로마토그램을 연속적으로 얻을 수 있는 유기 재료 분석의 가장 강력한 기법

※ 상기 분석 기법 중 (2), (3), (4)는 모두 Frontier-Lab 멀티샷 파이롤라이저만이 수행할 수 있는 독자적인 분석기법으로 타사의 경우 (1) 분석법만 가능

※ (2) 분석과 (1), (3), (4)는 설치되는 컬럼이 다르지만, MSD의 진공을 깨는 Venting 과정 없이 빠른 시간 (Max. 3~5 min) 안에 컬럼을 교환할 수 있게 해주는 Vent-Free GC/MS Adapter의 사용으로 연속 분석이 가능.

4.6 멀티샷 파이롤라이저의 다양한 샘플러

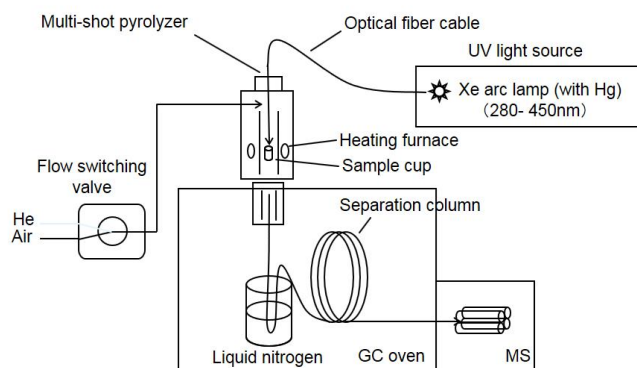
Frontier-Lab 멀티샷 파이롤라이저는 모든 형태의 유기 시료(기체, 액체, 고체)의 도입과 여러 가지 응용(TD Tube법, 반응 열분해, 광분해)을 수행할 수 있는 다양한 샘플러를 보유하고 있습니다.



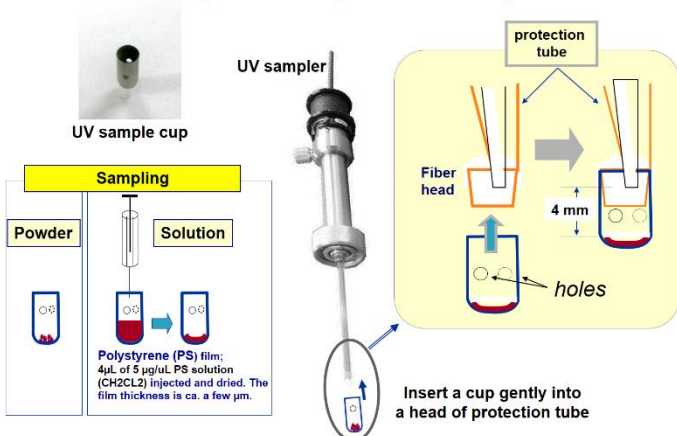
- ① Liquid sampler
- ② Double-Shot sampler
- New ③ TD sampler
- New ④ On-line micro reaction sampler
- ⑤ UV sampler

Samplers	Applications
(1) 액상 샘플러	고분자 및 첨가제 정성분석
(2) 더블샷/멀티샷 샘플러	대기중 VOCs 분석
(3) 온라인 TD 튜브 샘플러	반응 열분해 ex) 나일론 수지 분석
(4) 온라인 마이크로 반응 샘플러	광산화 반응(광분해)
(5) 온라인 마이크로 UV 샘플러	

▲ Micro-UV Irradiator with on-line UV sampler (Optional)

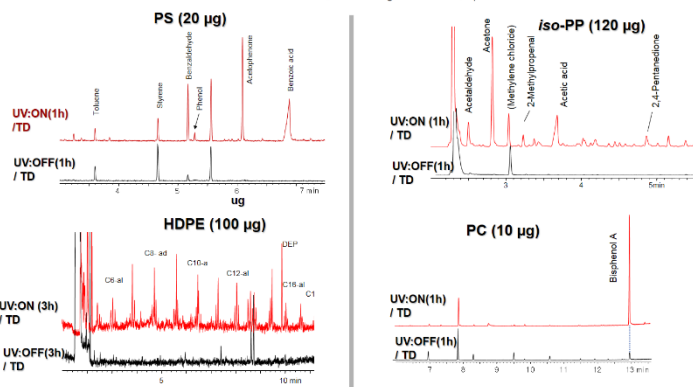


Sampling and fitting with UV sampler



Volatile products by photo, thermal, and oxidative degradation of representative polymers

UV irradiation at 60°C for 1-3 hr, Air carrier gas: 10 ml/min, Split ratio: 1/10



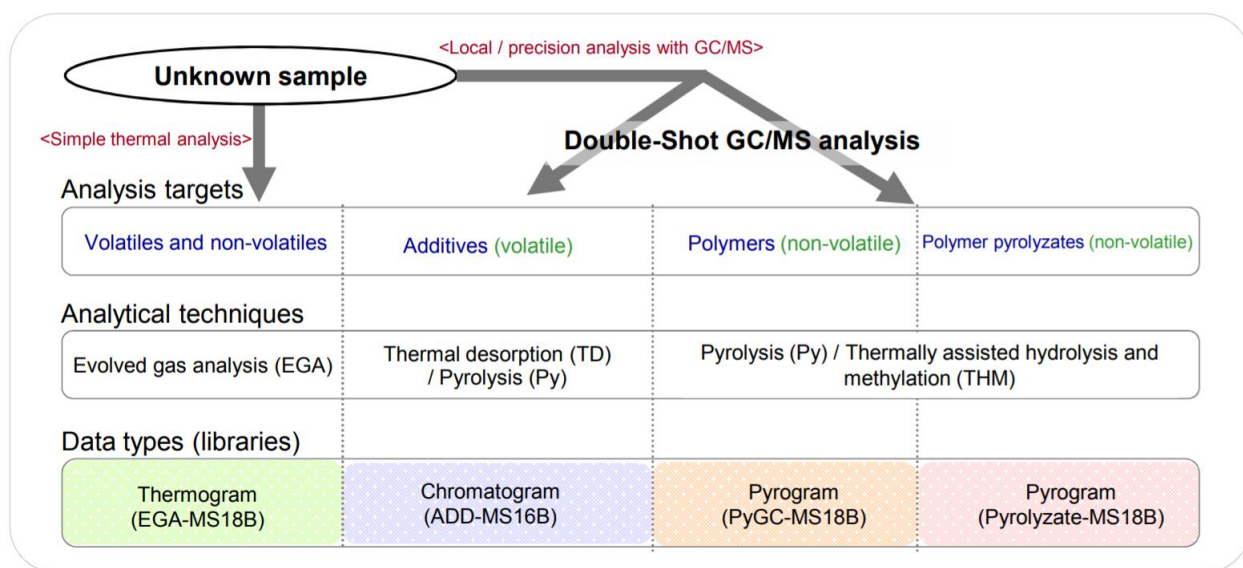
4.7 파이롤라이저 분석 결과 해석을 손쉽게(F-Search, Frontier-lab 특허)

F-Search는 미지 고분자 정성 분석을 위한 강력한 도구인 파이롤라이저의 분석기법(EGA, 싱글샷, 더블샷, 멀티샷)의 분석 결과를 통해, 복잡한 고분자 구조를 해석이 가능한 고분자 유기 재료 분석 전용 라이브러리 시스템입니다.

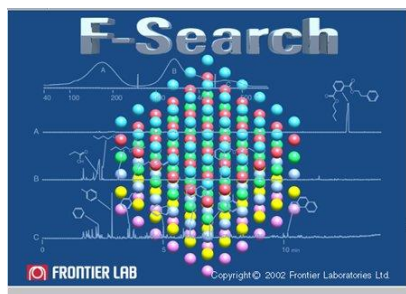
고분자를 열분해 할 경우 형성되는 성분 중 B.P.가 높은 dimer나 trimer등의 올리고머와 같은 경우에는 일반적인 MS 용 라이브러리에는 포함되지 않기 때문에, 전혀 다른 성분으로 searching되어 고분자의 정성을 불가능하게 하는 경우가 대부분입니다. 이 경우 고분자 열분해 산물뿐만 아니라 고분자를 정성할 수 있는 F-Search를 사용하면, 보다 편리하고 정확하게 유기재료물질을 해석할 수 있습니다.

F-Search는 Search Engine을 기본 소프트웨어로 휘발가스분석결과를 가지고 고분자를 정성하는 EGA-MS18B, 열분해에서 얻어진 파이로그래프 전체를 가지고 고분자를 정성하는 PyGC-MS18B, 파이로그래프에서 나타난 개별 피크(Pyrolyzate)의 정성과 해당 pyrolyzate를 형성할 수 있는 Candidate 폴리머까지 알려주는 Pyrolyzate-MS18B와 Nist/Wiley library에 포함되지 않은 상용 고분자 첨가제에 대한 데이터베이스가 구축되어진 ADD-MS16E 라이브러리로 구성되어져 있습니다. 또한 사용자 고유의 User library를 구축하여 활용할 수 있습니다.

Analysis targets, Analytical Techniques, and Libraries for F-Search System



※ F-search는 Frontier-lab의 특허를 득한 제품으로 제품으로, 타사의 파이롤라이저 시스템에는 없는 Frontier-Lab만의 고유 기술입니다.



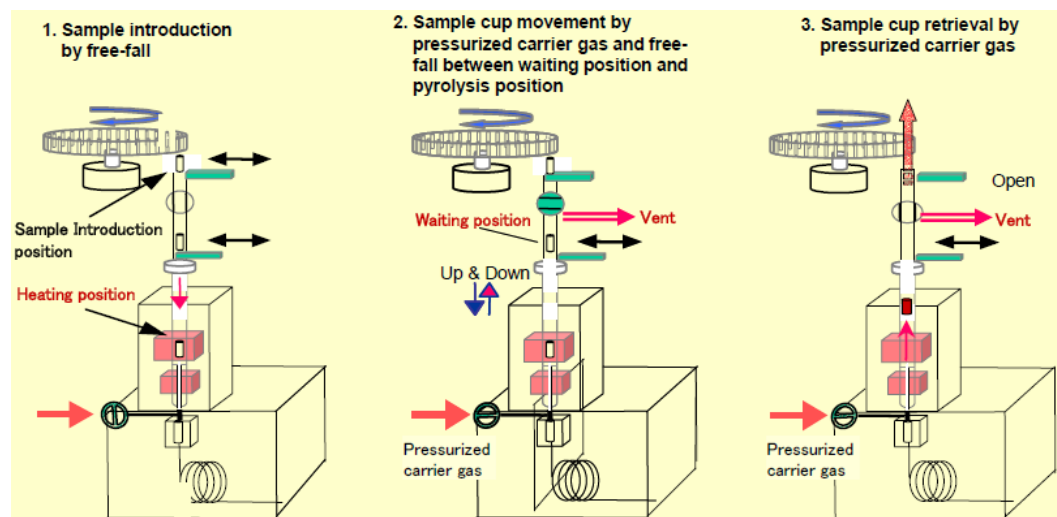
4.8 멀티샷 파이롤라이저의 모든 기능을 연속으로 분석 및 주입이 가능한 Auto-Shot Sampler

Frontier-lab의 Auto-Shot Sampler는 멀티샷 파이롤라이저의 모든 분석 모드(싱글샷, 더블샷, 멀티샷, EGA)를 자동으로 수행할 수 있는 시료 자동 주입기로, 시료의 이동(투입, 상하 이동, 배출)이 모두 시스템 안에서 이루어지기 때문에 외부 오염으로부터 자유롭다는 특징점을 가집니다.

※ 타사의 Auto-Sampler의 경우에는 단순히 시료를 주입하고 배출하는 기능만을 수행함.

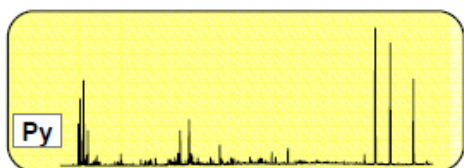
▲ 특징점

- 최대 48개 시료 연속 주입 가능
- 사용자의 다양성 및 시료 핸들링과정에서 생기는 오차 최소화
- 멀티샷의 모든 분석모드를 연속적으로 분석 가능

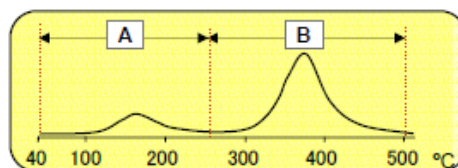


<그림 2> 더블샷 분석시 Auto-Shot Sampler의 작동 도식도

1) Flash pyrolysis-GC (Py-GC) analysis <Flash pyrolysis and GC analysis>

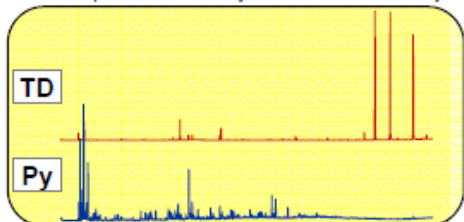


3) EGA analysis <Powerful and simplified thermal analysis using Double-Shot pyrolyzer>



2) Double-Shot GC Analysis

<Thermal desorption for volatile analysis and then consecutive Py-GC analysis>



4) EGA Heart-Cut GC analysis

<GC analysis of a portion of selected range of thermogram obtained by EGA analysis>



<그림 3> Auto-Shot Sampler와 Multi-Shot Py-GC/MS를 이용한 자동화 분석 모드 4가지

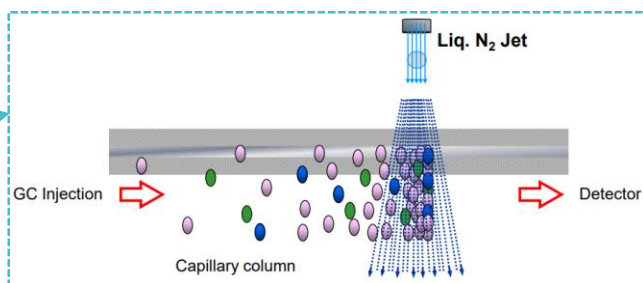
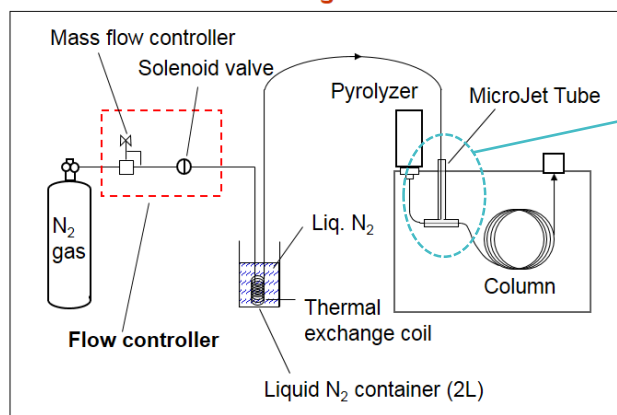
4.9 Cryo-Trap을 이용한 미반응 모노머, 올리고머 및 첨가제의 완벽한 분석

멀티샷의 승온 분석시, -193°C 의 고압 가스상 액화질소를 컬럼 앞단부에 가해 시료컵으로부터 휘발되는 모든 성분을 Trapping하는 장치입니다. 승온 분석(더블샷/멀티샷)을 한 경우에도 순간 열분해와 같은 크로마토그램을 얻을 수가 있습니다.

▲ 특징점

- B.P.가 낮은 미반응 모노머, 올리고머, 첨가제 또는 C_{15} 이하의 화합물 분석 시, 재현성 향상을 위한 필수 선택 사양
- Dynamic Head Space와 같이 시료내 극미량 휘발성 화합물 분석 가능

Flow Diagram



<Zoom in of the UA Column equipped with MJT>

4.10 Py-GC/MS 분석을 위한 모든 기본 소모품 제공

타사의 파이롤라이저 시스템은 파이롤라이저에 필요한 기본 소모품만을 제공하지만, Frontier-lab은 이 외에도 고분자 분석에 적합한 GC/MS용 고온 컬럼과 같은 소모품이 기본적으로 포함되어 있어 실험에 필요한 추가 경비가 발생하지 않습니다. 또한 클리닝을 통한 시료컵의 재사용이 가능하여 1회 구입으로 최소 3년 이상을 사용할 수 있습니다.

※ 기본 제공 소모품: UA튜브, UA-5컬럼, Quartz튜브, 인터페이스니들, 더블샷/액상 샘플러, 테스트 샘플

4.11 고분자 재료 분석 응용 확장을 위한 다양한 확장 솔루션

Selective Sampler	Carrier Gas Selector	Ultra Alloy Column	Magic Chemisorber	UV-Irradiator	MicroJet Cryo Trap	F-Search	Vent-Free Adapter
- 특정 온도 구간 크로마토그램 도출 - Heart-Cut	- 다양한 반응 가스 선택 (He, Air, H ₂ , CH ₄ O ₂) - 공기(연소), 헬륨(열분해)	- 고분자 분석 전용 고온 컬럼/튜브	- 고체상 추출법(SPE) - 수질 중 VOC 흡착/분석	- 광분해 전처리 장치 - UV-경화 테스트 - UV안정제 평가 - Weathering 테스트	- 화합물 농축 - LN ₂ 냉각 방식 - 냉각 온도: -193°C	- 유기재료 분석용 라이브러리 시스템 (첨가제/폴리머 정성)	- MSD Venting 없이 컬럼 교환 가능 - No Leak

4.12 자신있는 제품이 만들어 낸 무상 서비스 기간

무상 Warranty 기간: 2년(업계 최장)

복잡한 유기 고분자 물질의 분석 예

05

휘발가스 분석으로 미지시료의 열적 특성을 확인한 후,
멀티샷 분석을 통해 휘발 온도 구간별 크로마토그램을
얻음으로써 복잡한 시료의 구성을 정확하게 해석할 수 있다.



분석 예) < Eye-Liner 특성 분석 >
Eye-Liner는 많은 종류의 용매, 첨가제, 고분자로
이루어진 혼합 재료 물질.

분석 장비

- 1) Frontier- Lab EGA/PY-3030D
- 2) Agilent 8890A GC/5977B MSD

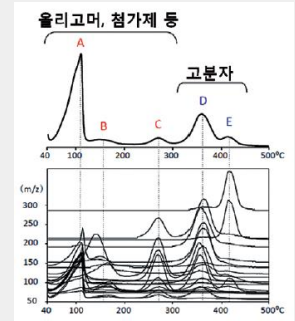


휘발가스 분석(EGA-GC/MS)

파이롤라이저를 일정한 승온율로 가열함에 따라 시료컵에서 이탈하는
온도별 휘발 성분을 MSD로 분석 함으로써 시료의 열특성을 확인한다.

휘발가스 분석 곡선(EGA Curve)

시료는 휘발성 화합물(첨가제 등)이 휘발하는
3개의 열탈착 구간(A, B, C)과
2개의 고분자 열분해 구간(D, E)을 가진다.

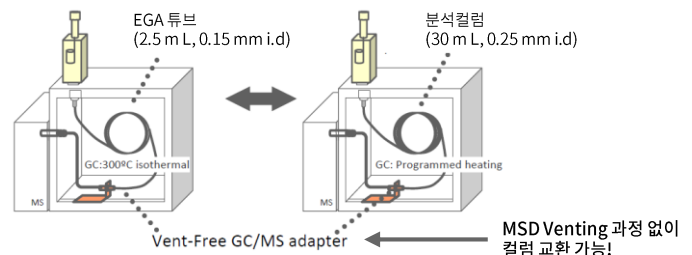


F-Search

멀티 이온 크로마토그램을 통해 상세한 피크
해석이 가능하며, EGA-MS 라이브러리를 통해
고분자의 정성 분석도 가능하다.

EGA 튜브와 분석 컬럼의 손쉬운 교환

휘발가스 분석 EGA, Evolve Gas Analysis 멀티샷(Multi-Shot) 분석
열탈착(TD)-GC/MS, 열분해(PY)-GC/MS



멀티샷 분석 및 데이터 해석

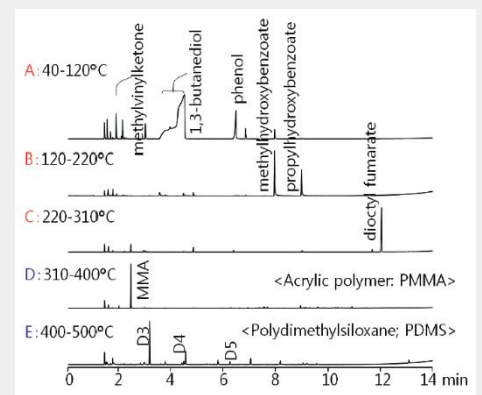
휘발가스 분석 결과에서 나타난 시료의 열적특성(용매, 불순물, 첨가제 등의 열탈착
온도 구간 및 고분자 열분해 온도 구간)을 바탕으로,
멀티샷 온도 구간을 설정하여 온도 구간별(A,B,C,D,E) 크로마토그램을 각각 얻는
분석법으로 정밀하고 정확한 해석이 가능하다.

F-Search를 이용한 정성

- 휘발성 화합물(A,B,C) 정성: Nist/Wiley/Additive/Prolyzate Library 활용
- 고분자(D,E) 정성: EGA, Py-GC/MS Library 활용, User Library 구축/활용

Eye-Liner 분석 결과 요약

- 용매 또는 불순물: methylvinylketone, 1,3-butanediol, phenol 등
- 첨가제: methylhydroxybenzoate, propylhydroxybenzoate, dioctyl fumarate
- 고분자: PMMA, PDMS



※ 휘발가스분석(EGA), 멀티샷분석(Multi-Shot analysis) 그리고 F-Search는 오직 Frontier-lab만이 가능한 특허 기술입니다.