

「新製品」 Curie Point Head Space

Samplerの紹介とPy-GC法における新しい手法」

日本分析工業(株) 大栗 直毅 大西 彰

キュリーポイントパイロライザ(CPP)の原理

キュリー点とは 20世紀の初め P Curieによって発見された  
一種の物理常数である。

すなわち 鉄 コハルト ニッケル等の強磁性体を加熱するとその強磁性が  
消失して常磁性体になる温度 をキュリー点又はキュリー点温度と呼んでいる。

Fig-1は当社のCPPを使用してパイロホイルを加熱している様子を表わしている。

パイロホイルは高周波によって

誘導加熱され 無数の磁気領域

が発生し 電源の極の変化に伴っ

てその磁気領域どうしの磁気摩擦

が起こる為、パイロホイルは急激

に温度上昇する。ところが

パイロホイルがキュリー点まで

加熱されると透磁率の急激な変化

が起こる為誘導加熱を続けてもパイ

ロホイルの温度はキュリー点

で一定に保たれる。

Fig-2は強磁性体の組成によつて

種々のキュリー点温度

のパイロホイルを作成することが

可能であることを表わしている。

当社では 現在20種類のパイロ

ホイルを開発し 販売している。

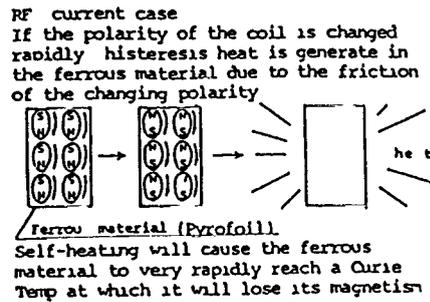


Fig -1 Principle of Curie point heating

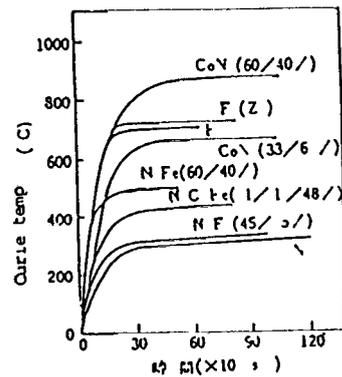
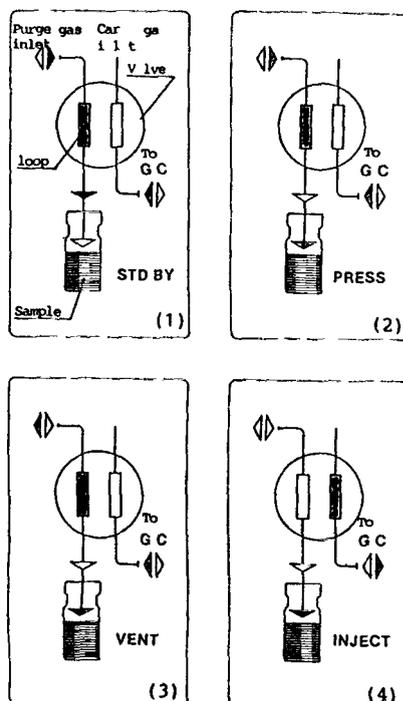


Fig 2 Curie temp vs ferromagnetic alloy on curie point pyrolyser

## 2) 従来法のヘッドスペースサンプリング

図-3はスタティック法による代表的なヘッドスペースサンプリングである。(1)の状態にて試料をセリ、針が試料瓶上のセプトラムを貫通させたのち(2)の位置である温度下で気液平衡に達したのち加圧することによって、気相部の試料をサンプルループに導いてやる。

試料導入量を一定とするために(3)位置でサンプルループ出口のバルブを開けて常圧に戻したのち、サンプルループをキャリアガスラインに導入してGC分析を行うことができる方法である。この方法の長所としてはメカニズムがシンプルのため自動化が容易にできる点にあるが、微量試料の濃縮というこの装置の本来の目的からは疑問点が多い装置といえる。短所としては次の点があげられる。



Conventional head space sampler

- (A) 気液平衡に基づく方法なので低沸点の溶媒等が気相に容易に出てくるためそれらは分析が可能であるが、高沸点試料は極端に微量になったり分析ができない場合が多い。
- (B) 加圧によってサンプルループに導かれた試料の一部が分析対象となるだけで、気相中に溶出した全試料ガス量の内、約10%の試料ガスをGC導入したことにしかならないためダイナミック法に比べ濃縮率が低い。

### 3) JAIの開発したキューリーポイント ヘッドスペースサンプラ JHS-100型

JHS-100型はスタティック法に対してダイナミック法と呼ばれているパーミアントラップ方式のヘッドスペースサンプラである。図-4

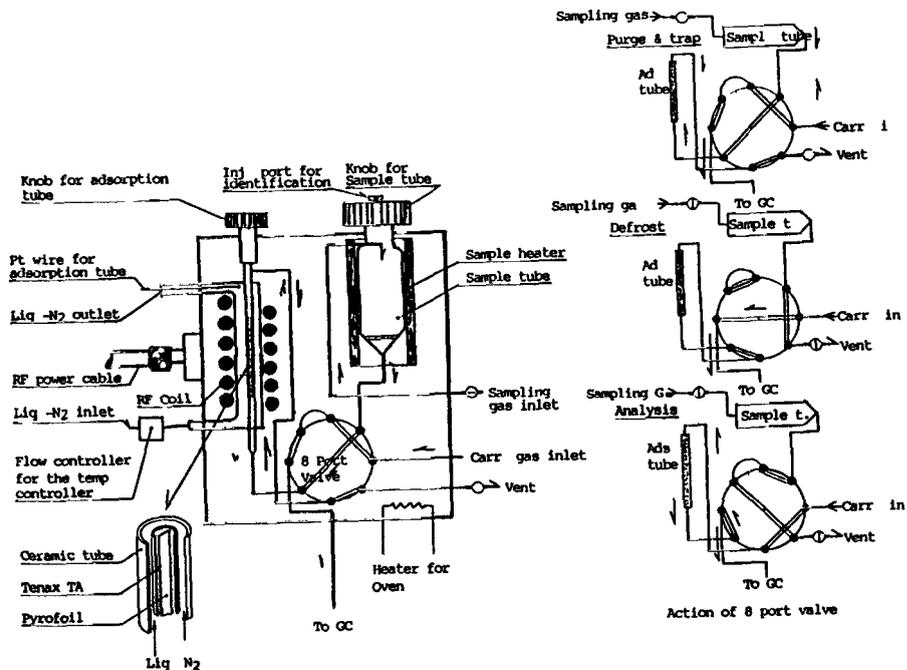


図-4 Schematic diagram of Curie point head space sampler model JHS-100

#### 3) -1 サンプリングガス

試料を熱抽出するためのガスで通常はヘリウム (20 ml/min) が使用される。

キャリアーガス以外のガスでも熱抽出が行える様にキャリアーガスとは独立したガスラインが接続可能となっている。

### 3) - 2 サンプル管, サンプルヒーター

内容積で1mlと10mlの試料管が準備されている。これらはヘレノト 粉体及びフィルムを対象とした試料管である。

熱抽出温度が流動点より高い温度で熱抽出する場合とか クリーム状試料を効率よく熱抽出を行うにはクリーム用試料管を使用することが望ましい。水溶液試料とか含水試料を分析する場合はコンデンサー温度を $-15^{\circ}\text{C}$ にセットして液体試料用試料管（特別付属品）をJHS-100型に付属してそれらを分析することができる。

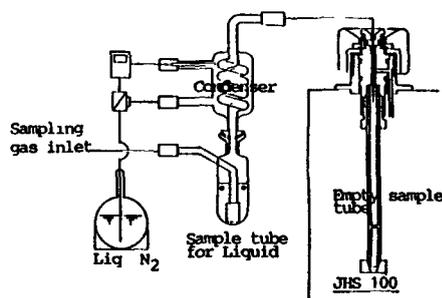
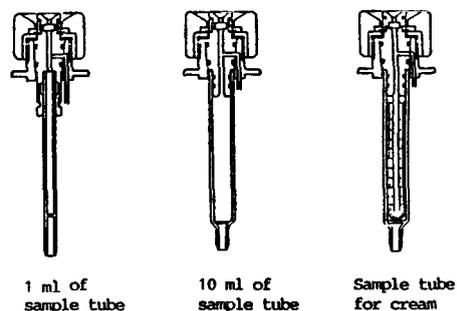


図-5 Various sample tubes for JHP-100

サンプルヒーターはJHS-100型内に内蔵されている。エノンニアリングプラスチックス等耐熱高分子を分析することを考慮して最高 $350^{\circ}\text{C}$ の熱抽出が可能である。

### 3) - 3 八方バルブ

八方バルブをマニュアルで操作するJHS-100型と自動化された八方バルブを内蔵したJHS-100A型がある。

このバルブは3-ポノヨノバルブでPurge & Trapの位置で熱抽出を行い $-40^{\circ}\text{C}$ 程度に冷却された吸着管に発生ガスを吸着させる。

吸着が終了するとDefrostの位置で液体窒素の供給をストップしてからパイロヒール以外の部分が室温まで温度上昇するのを待ってからAnalysisの位置に切り換えると同時に発振コイルに高周波電源を供給して吸着剤より発生ガスを脱着しGCのカラムへと導かれる様に構成されている。

### 3) - 4 吸着管

吸着管の内径は2mmと細くキャピラリーGCに対応できる様設計されており吸着剤は通常テナノクス TA {Poly (2,6-diphenyl-p-phenylene oxide) } を-40℃に冷却して使用すれば全ての有機物を100%吸着させることができる。脱着はテナノクス中央に設置されたパイロヒールf358によって行われる。

本装置では吸着・脱着の可逆性をより良くするためにバノクフラノユ法が採用されている。

テナノクスに対して特に親和力の強い化合物の分析に際しては冷却温度を-100℃以下に設定して吸着剤のない吸着管（パイロヒールのみ）を使用した方が良い。

また、このパイロヒールの内側に高分子試料を包み込み熱分解すれば熱分解装置として使用することができる。熱抽出によって発生したガスがポリマー自身より発生したものか添加剤より発生したものを確認することができるユニークな分析ができる装置である。

### 3) - 5 冷却系

10Lの液体窒素用デュアー瓶を含め冷却系1式が標準付属されている。  
吸着管の温度は室温～-130℃まで設定可能で 温度制御精度は-40℃で±3℃  
である。通常の分析で液体窒素の消費量は1日当り1L程度である。この冷却系は  
液体試料用のコンデンサの冷却用として共用することができる。

### 3) - 6 高周波電源

キューリーポイントパイロライザ JHP-3型もしくはJHP-3S型の電源  
を使用する。

## 4) スタテック法とダイナミック法 (JHS-100型) とのデータ比較

### 4) - 1 クロロトリフルオロエチレン樹脂の分析

同一試料を同一条件下でスタテック法とダイナミック法による比較データが図-6である。

(但し スタテック法の分析感度を8倍高くして検出している。)  
スタテック法では低沸点化合物については良好な結果が得られたが 高沸点試料は試料瓶の気相中には まったく存在していなかったためかスタテック法では検出することができなかった。

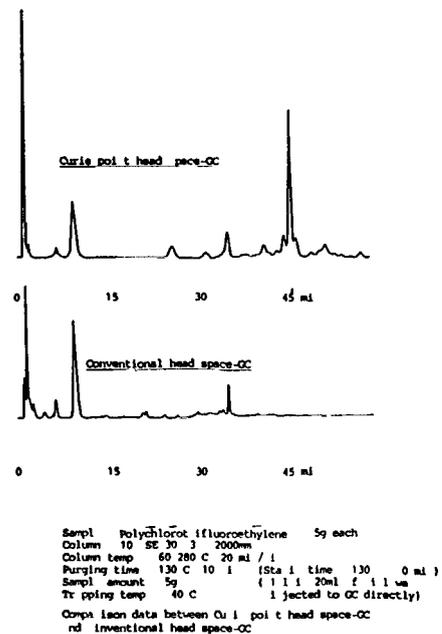


図-6

4) - 2 濃縮率の相違

塩化ビニル樹脂5gを130°Cで5分間ダイナミック法で熱抽出を行ったデータが図-7の上部のクロマトグラムである。

下部のクロマトグラムは同一試料5gをスタティック法で130°C1時間でヘッドスペース部の発生ガス1mlをGCの注入口より注入して得られたものである。両者のクロマトグラム中 保持時間14.5

分のピークについてピーク面積を測定したところJHS-100型の方が150倍ピーク面積が大きかったことから実質的にJHS-100型は従来品に比へ150倍濃縮率が高いといえる。

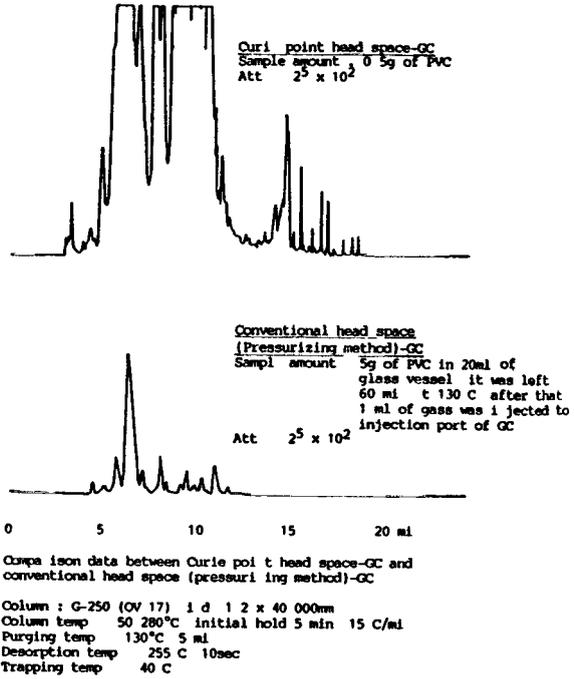
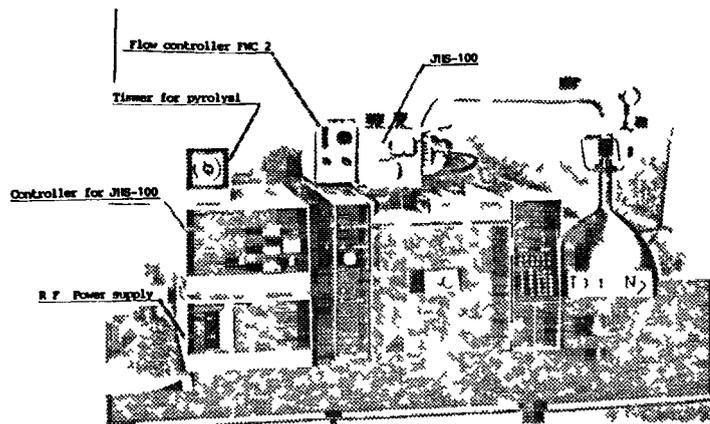


図-7 JHS-100型と従来品との濃縮率の相違



キューリーポイントヘッドスペース装置 JHS-100型

## 5) JHS-100型による応用例

### 5) - 1 低沸点化合物のトラップ

JHS-100型は合成ポリマーの臭気分析を主目的に開発された装置である。すなわち 未反応のモノマー等低沸点化合物を確実にトラップするために液体窒素による吸着管の冷却等の配慮がなされている。

図-8は5gのPCTFEを分析したクロマトグラムである。

未反応のモノマー（沸点-27.9°C）をトラップすることができた事を物語っている。

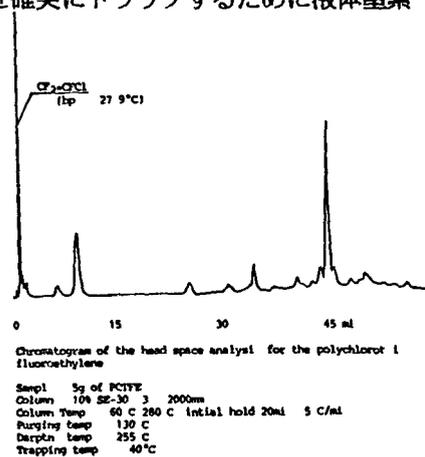


図-8 PCTFEの分析

### 5) - 2 正常品のPEの分析

図-9は製造メーカーの異なる種類のPE（ペレノド）でそれらの使用目的は食品容器用の樹脂で正常品とされているものである。

クロマトグラムからはどの樹脂もよく熱処理されている事が判るが PE-AについてはC<sub>6</sub>の化合物が残存していることが認められる。

PE-Bは最も低分子化合物の含有量の少ない樹脂であると容易に判定することができる。

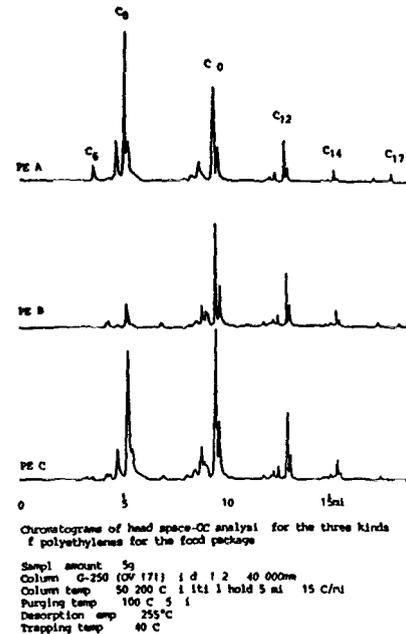


図-9 食品容器用PE

### 5) - 3 異常品PEの分析

図-10の上部のクロマトグラムは臭気のある異常品のPEである。下部のクロマトグラムは正常品である。

異常品と正常品との相違点はTR=3.3分のC<sub>6</sub>化合物の量的な違いと異常品のクロマトグラム上にTR=8.5分のピークが存在することである。

TR=8.5分のピークは何なのかについてはMS等による同定分析が出来るものと推定される。

さてTR=8.5分のピークは何に由来するものかを知る目的で分析を行ったのが図-11である。

JHS-100型によって熱抽出された異常品のPEを更にクロロホルムによって添加剤を抽出除去した試料0.15mgをφ7.40のバイロヒールに包み込んだ後、空の吸着管に入れ、吸着管の代わりに試料をセトして熱分解分析を行ったのが下部のピログラムである。

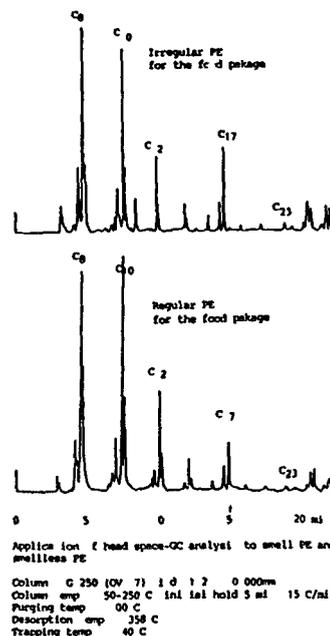


図-10 異常品 正常品のPE

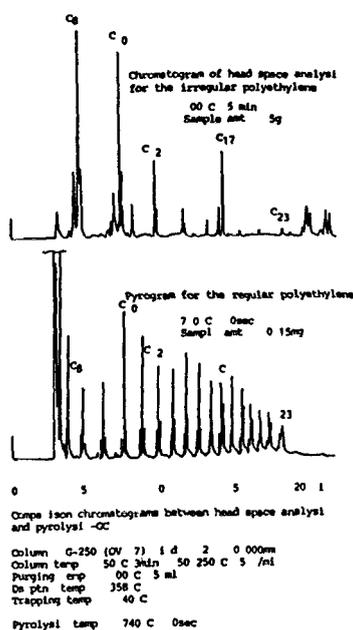


図-11 異常ピークの由来分析

TR=8 5分のピークはパイログラム中に存在しないことから このピークはPE樹脂に由来するピークではなく 添加剤もしくは工程中に使用された薬品に由来するものと推定される。

#### 5) -4 異常品PBTの分析

図-12の最上部のクロマトグラムは正常品のポリブチレンテレフタレートサンプル(A)の分析データである。中間のクロマトグラムは溶媒臭の残るPBTサンプル(B)の分析データである。未処理のサンプル(B)を5)-3と同様の方法で熱分解をして得られたパイログラムが最下部のクロマトグラムである。溶媒臭気成分はTR=11 2分のピークであってパイログラム中にも共通するピークを認めることができた。

また 熱抽出を行った異常品のPBTを同様に熱分解した場合はTR=11 2分のピークは極端に低くなったことからこのピークは溶媒そのものであると考えられる。

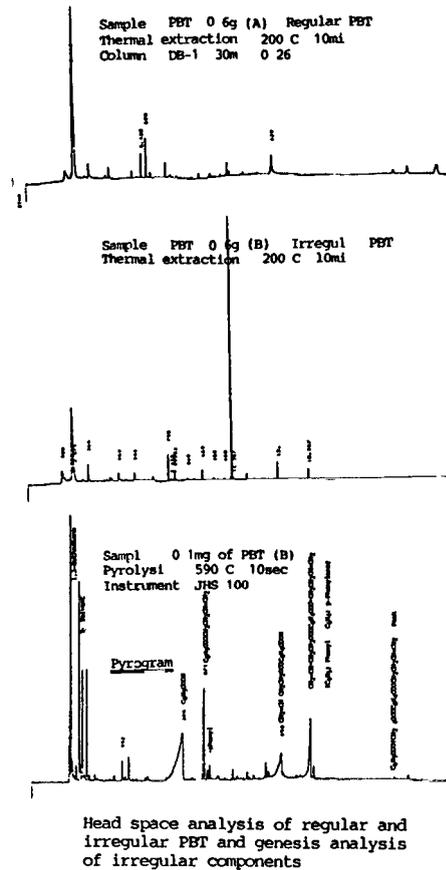
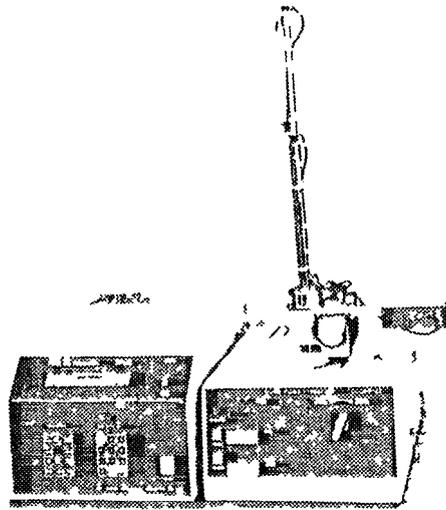


図-12 正常品 異常品のPBT分析





Model JPS-220

## パイロホイルサンプラー JPS-220型仕様書

- 1) 最大試料処理数 20点
- 2) ホイル導入方式 ホイルマガジン方式
- 3) パイロリンス信号 パイロリンスと同時に合計3個の無電圧接点  
(使用例 インテグレータ, 昇温及びMSへのスタート信号)
- 4) 分析インターバル 0 01~999 99分
- 5) ホイル排出機構 電磁石による排出
- 6) リモートコントロール 可
- 7) コントローラ CPU内蔵, ディスプレイ付
- 8) 取付可能なパイロライザ JHP-22型
- 9) 寸法重量 JPS-220型本体 304 (W) × 220 (H) × 400 (D)  
同 重量 12 Kg  
コントローラ 270 (W) × 592 (H) × 240 (D)  
同 重量 6 Kg

## 7) 熱分解 アルキル化-GC分析法

GC法は水溶性極性物質、難揮発生物質 熱的に不安定な物質の分離分析には適用困難とされてきたが それらの化合物も誘導体化を行えば GC分析の可能な化合物に化学変換すると充分分析できる。誘導体化の方法としてはエステル化 ノリル化 アニル化及びエーテル化等種々の方法がすでに実用化されているのが現状である。

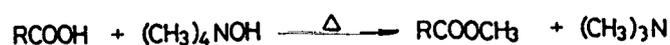
Py-GC分析の場合も熱分解生成物の中にそれらGCによる分析困難な化合物が発生していると分析できないのが現状である。

演者らはこの点に着目して、熱分解と同時にそれらの化合物を誘導体化する方法について検討を行った。

試薬としては東京化成製のTetramethyl ammonium hydroxide 10%水溶液を乾燥窒素によって30%水溶液となるまで濃縮したものを使用した。

(メチル化の方法については後述のアルキト樹脂の迅速分析を参照)

反応は下記のようなメチル化及びエーテル化が瞬間的に起こるものと推定される。



アセテル化、ブチル化を行う場合はそれぞれ  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NOH}$ ,  $(\text{Bu})_4\text{NOH}$  を使用することによって同様に誘導化することができる。

## 7) - 1 ガラクトースの分析

Py-GC法によってガラクトースを分析したパイログラムが図-13の上部のクロマトグラムである。下部のクロマトグラムは熱分解メチル化-GC法(Py Me-GC法)によって得られたものである。

近年キラルな化合物を分離できるカラムが多数開発されていることからこのカラムを使用してPy Me-GC法で糖類のエナントマーが分析できることを切望している。

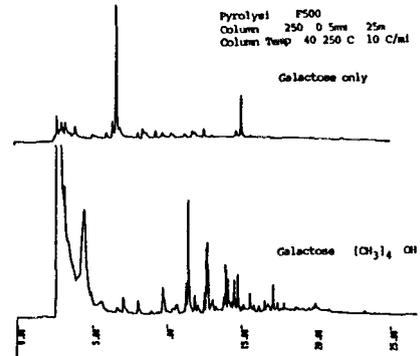


図-13 ガラクトースの分析

## 7) - 2 PBTの分析

図-14の上部はポリブチレンテレフタレートのパイログラムである。下部のクロマトグラムはPy Me-GC法によるものである。

フタル酸がメチル化されたことによってそれを容易に確認することができた。前述の通りメチル化剤が水溶液のためPBTの様に

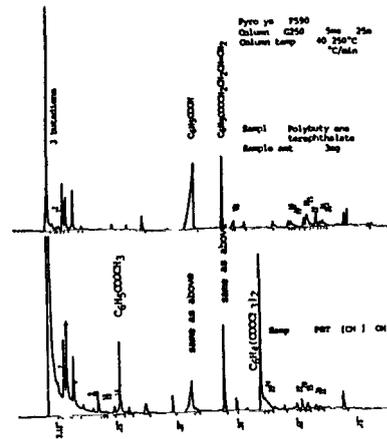


図-14 PBTの分析

疎水性試料に対しては試料とメチル化剤との馴染がよくないためかメチル化が100%行われず安息香酸等が一部未反応の状態であることがわかる。

この様に疎水性試料に対してはメチル化剤の溶媒をもつと馴染の良い溶媒に変える必要がある。

### 7) -3 フェノール樹脂の分析

ノボラック樹脂を Py-GC法  
 によって分析したデータが図-15の  
 上部のバイログラムである。同じ試  
 料をPy Me-GC法で分析した  
 データが下部のクロマトグラムである。

0.4mgという多量の試料を  
 分析したため、一部未反応のフェノ  
 ールのピーク等が下部のクロマトグ  
 ラムに微量見られるが試料量を調節  
 すれば100%メチル化を行うこと  
 ができる。

メチル化することによって二核体  
 のピークを検出することができたこ  
 とから フェノール樹脂の微細構造  
 分析ができることを切望している。



図-15 フェノール樹脂の分析

## 7) - 4 オリーブオイルの分析

食用のオリーブオイルを熱分解すると図-16の上部のピログラムを得ることが出来る。脂肪酸がランダムに解裂して発生した炭化水素と考えられる。

下部のクロマトグラムはPy Me-GC法によって得られたものである。

両者のクロマトグラムを比較するとまったく異なるクロマトグラムであるといえる。

この試料の場合は試料が熱分解された後メチル化されるのではなく、熱分解が行われるよりも先にメチル化剤がトリグリセライドに作用するために通常の熱分解とはまったく異なる解裂が行われたものと推定される。

数種の植物性油 動物性油について同様の分析を行ったがPy Me-GC法によって脂肪酸組成の相違を鑑別することができた。

また 上部のピログラムからは二重結合の位置の相違が推定できることから両者のクロマトグラムを比較検討することによって 新しいトリグリセライド類の分析法となることを期待している。

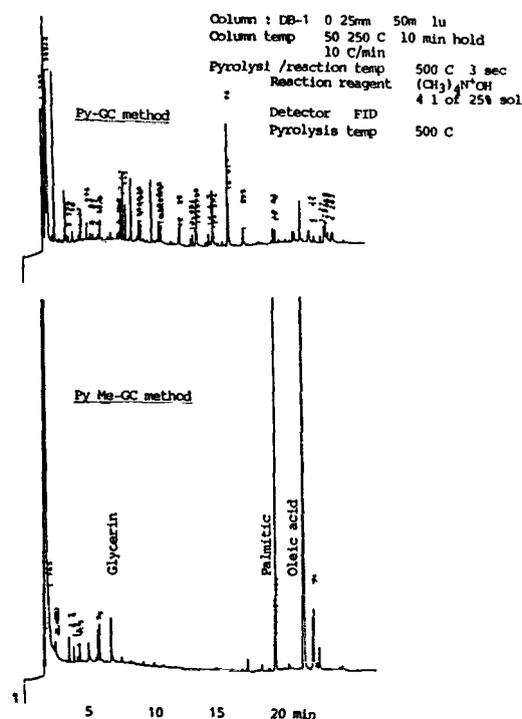


図-16 Analysis of olive oil by Py-GC and Py Me-GC method

## 8) 熱分解 メチル化-GC法によるアルキノ樹脂の迅速分析

### 8) - 1 アルキノ樹脂の分析法

一般的なアルキノ樹脂の組成は多塩基酸 多価アルコール及び脂肪酸とのエステル結合により生成するポリエステル型樹脂である。

それらの組成分析は図-1の方式で構成成分を加水分解法によってもとの成分単位にしたのちHPLC法又は それらをメチル化した後GC法によって分析されている。

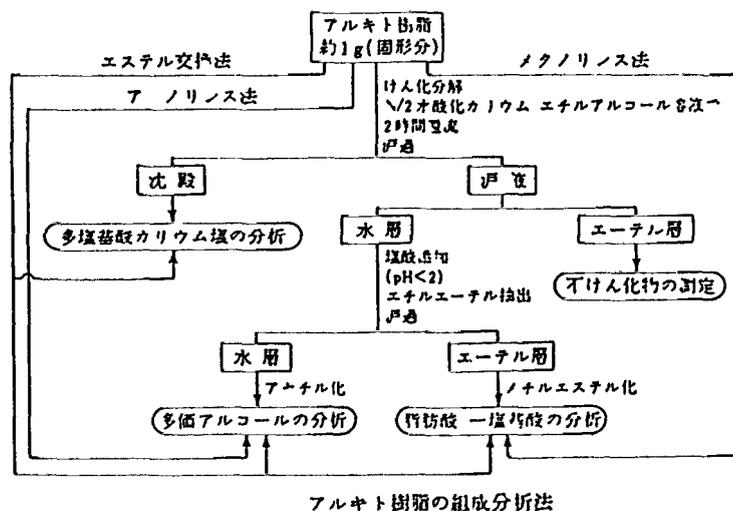


Fig-1 (P551, 高分子分析ハンドブック, 日本分析化学会編)

この分析法たと1検体を分析するのに通常1~2日必要とされている。

### 8) - 2 熱分解GC法によるアルキノ樹脂分析

アルキノ樹脂を熱分解するとFig-3~Fig-5の様に無数のピークが出現する。熱分解によって一部多塩基酸 多価アルコールが発生するものと推定されるがそれらは大多数カラム内に吸着されるためそれらの定性分析は不可能である。多数出現したピークは脂肪酸の分解物を主とする炭化水素ばかりで複雑さを極めており 熱分解-GC法によるアルキノ樹脂の分析は実用になっていないのが現状である。

### 8) - 3 熱分解 メチル化-GC法とメチル化の方法

熱分解と同時にメチル化を行えば アルキノ樹脂を短時間に定性分析を行うことができた。

通常の熱分解分析と同様に0.2mg程度の試料を図-2の様にパイロヒール上にセトして4 $\mu$ lのメチル化剤をふりかけた後 直ちに試料を包み込みキューリーポイント法により熱分解 メチル化を同時に行う。

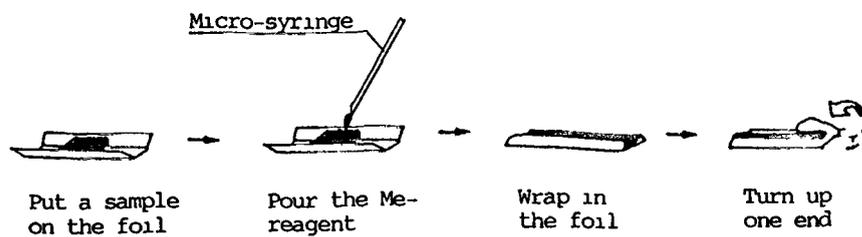


図-2 熱分解 メチル化時の試料のセトの仕方

メチル化剤 Tetramethyl ammonium hydroxide (東京化成)  
通常10%水溶液で市販されているが 10%溶液ではメチル化の能率が悪い  
ため 窒素パーン法によって30%溶液になるまで濃縮したものを使用した。

#### 8) - 4 アルキノ樹脂の分析

試料は大日本インキ化学工業（株）殿の御好意により下記三点のアルキノ樹脂を入手した。

樹脂名	内容
DG	ダイナマイト グリセリンを含んでいるアルキノ樹脂
PE	ヘンタエリスリトールを含んでいるアルキノ樹脂
DG+PE	ダイナマイト グリセリン及びヘンタエリスリトールを含んでいるアルキノ樹脂

#### 分析条件

パイロライザ	JHP-22型	ガスクロマトグラフ	HP5890
熱分解温度	500°C, 5秒間	カラム	DB-1 0.25φ×50, 1μ
オープン温度	170°C	カラム温度	50-250°C 10分 10°C/分
パイプの温度	200°C	inj	BLK & Det 250°C
メチル化剤30%溶液を4μl		Detector	FID
		Att	Att2 <sup>^</sup> =3
		Split Ratio	1/30

Fig-3, Fig-4, 及びFig-5はメチル化することなく三種のアルキノ樹脂を500°Cで5秒間熱分解して得られたクロマトグラムである。

Fig-6, Fig-7, 及びFig-8は同一試料をそれぞれ熱分解 メチル化によって得られたパイログラムである。

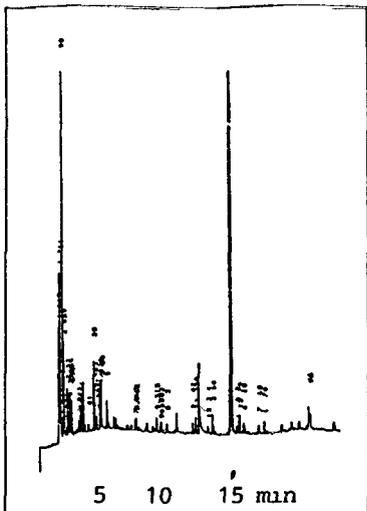


Fig 3 Pyrogram of DG-Alkyd resin



Fig 4 Pyrogram of PE-Alkyd resin

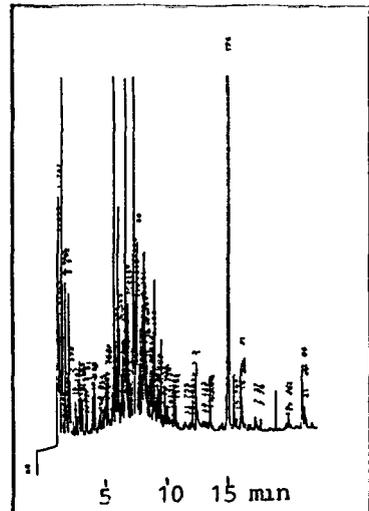


Fig 5 Pyrogram of DG+PE-Alkyd resin

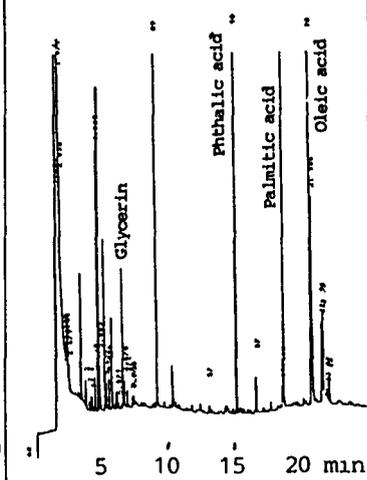


Fig 6 Pyrogram of DG-Alkyd resin by Py Me-GC method

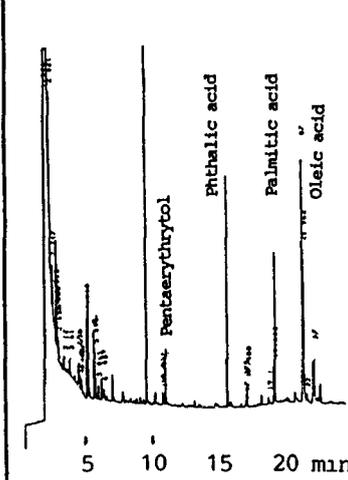


Fig 7 Pyrogram of PE-Alkyd resin by Py Me-GC method

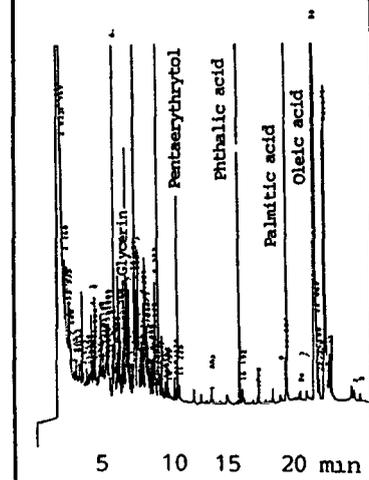


Fig 8 Pyrogram of (DG + PE)-Alkyd resin by Py Me-GC method

Analysis of Alkyd resin by using Py-GC and Py Me-GC method

## 8) - 5 結 論

試料を直接熱分解した場合と熱分解・メチル化した場合とではまったく異なるパイログラムを得た。

Fig - 6 ~ Fig - 8 ではアルキッド樹脂中の多価アルコール、多塩基酸及び脂肪酸類がそれぞれメチル化される事によってそれらを容易に定性分析をすることができた。

メチル化剤はグリセライド分解する性質があることから脂肪酸が熱分解によって・細分化されることなく脂肪酸のメチル化がより早く行われるため熱分解・メチル化法、のパイログラムは単純化されたものと推定される。

パイログラムの終りの部分に脂肪酸がそのメチルエステルとしてでてくることから構成する脂肪酸類を容易に分析することができた。