

# P & T - GC/MS による高分子中に含まれる微量有機物

## 分析と高分子の燃焼ガス分析

日本分析工業株式会社 内貯 滋己

### 1. 緒言

ヘッドスペース法には気液平衡に基づく静的ヘッドスペース法と、試料から発生する揮発性成分をパージガスで追い出し適当な吸着剤にトラップする（パージアンドトラップ：P&T）動的ヘッドスペース法がある。この動的ヘッドスペース法は、試料より発生する揮発性成分を強制的に追い出すため、分子量の大小を問わず微量揮発性成分の分析に適した方法である。JHS - 100 型も P&T - ヘッドスペースサンアラールで、その生産台数は 100 台を超し、多くの企業や研究所で使用されている。また、JHS - 100 型は様々な形状の試料の分析を可能にするために、下記の 5 種敷の付属装置がオプションで用意されている。

- AQ - 200 型 ・ 液体試料、水を多く含む紙や土壌の揮発性成分の捕集。
- AL - 410 型 ・ ・ ・ ・ ・ クリーンルームや、室内外の大気捕集。
- CG - 77 型 ・ プラスチックや塗料、木材などの燃焼時のガスの発生と捕集。

個体サンプラー（3.5"） コンピュータ記憶媒体のハードディスク表面から発生する揮発性成分の捕集。

個体サンプラー（8"） ・ シリコンウェハより発生する有機化合物の捕集。

ここでは、JHS - 100 型による高分子添加剤の分析例、AQ - 200 型を使用した水試料中の揮発性成分の分析例、及び、代表的なポリマーの燃焼ガス分析例を紹介する。

### 2. キュリーポイントヘッドスペースサンアラール JHS - 100 型

我々が開発したキュリーポイントヘッドスペースサンアラール（JHS - 100 型）は動的ヘッドスペース法によるもので、その構造を図 - 1 に示す。

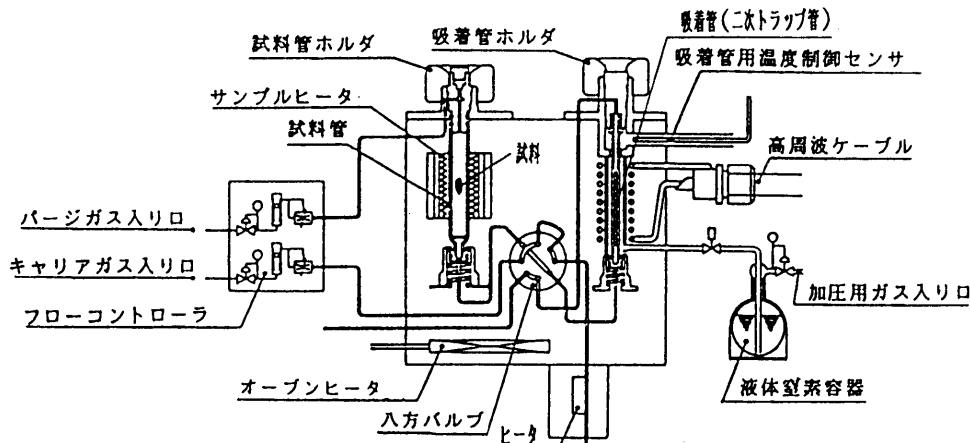


図 - 1 JHS - 100 型の構成図

この JHS - 100 型は、サンプルヒーターで試料を加熱しながら、パージガスで試料から発生した揮発性成分をパージし、八方バルブを介して吸着剤にトラップする。次にトラップされた揮発性成分を、キューリーポイント加熱により熱脱着させ、それを GC へ直接導入することかできる装置で以下の特徴がある。

パージガスとキャリアガスの流路切り替えは八方バルブで行われる。そのためにパージガスはキャリアガスと異なるガス（例えば：空気）を使用することができる。吸着剤の温度を冷媒を使用して自由にコントロールできるので、低沸点の微量揮発性成分の分析が可能である。

キューリーポイント加熱を使用し揮発性成分を瞬時に気化させ、気化ガスをパルス状で GC に導入することができる。

### 3. 分析例

樹脂中に含まれる添加剤の分析は、少量の溶媒に樹脂を溶解後、それを樹脂の貧溶媒中に滴下し、樹脂の沈殿除去を行う。その後、濾液をエバポレーターで濃縮後 HPLC 等で分離分析を行う液相抽出法が一般的である。しかし、この方法による添加剤分析は長い時間を必要とする。また、エバポレーターで濃縮中に低分子の添加剤や、残留溶媒は飛散してしまい、それらの分析が困難となることが多い。そこで、JHS - 100 型を使用して試料中の低分子量の添加剤やその分解生成物が気相抽出法で迅速に簡易的に分析が可能であるかの検討を行った。

#### 3 - 1 . ハイインパクトポリスチレン

ポリスチレンにブタジエンゴム等をブレンドしたハイインパクトポリスチレン (HIPS) は、スチレンのもろさを改善した汎用性の高いポリマーである。

図 - 2 は HIPS を 320 で加熱し発生した揮発性成分の分析を行った P&T - クロマトグラムである。ブタジエン、スチレン等のポリマー成分のピ - クが見られる。また BHT、更に燐系酸化防止剤の TPP (トリフェニルホスファイト) とその分解生成物のフェノールのピ - クが検出された。

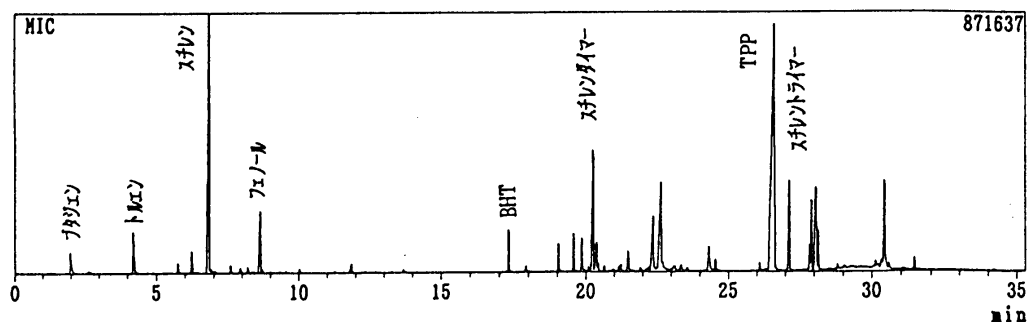


図 - 2 HIPS 樹脂の P & T クロマトグラム

#### 3 - 2 . ポリブチレンテレフタレート (PBT) 製電機部品から発生する揮発性成分の分

析

電機、電子部品や自動車部品などに使用されているポリブチレンテレフタレート（PBT）は、結晶化速度の大きいポリエステルであることから、射出成形に適したポリマーである。PBT製の電機配線用コネクタ（図-3）で、コネクタを接合時にその爪の一部が破損する事故が発生した。そこで、

このコネクタの破損部、正常部、及びその材料を、260で加熱し、発生した揮発性成分の分析を行いその原因の究明を行った。

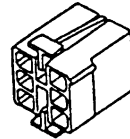


図-3 PBT製の電機配線用コネクタ

図-4に、成形前のPBTペレットから得られたP&Tクロマトグラムを、図-5に正常部、図-6に破損部より得られたP&Tクロマトグラムを示す。

各試料より得られたクロマトグラムを比較すると、成形前のPBTペレットと、正常部から得られたP&Tクロマトグラムは、ほぼ同一のピークパターンを示しているのに対し、破損部より得られたP&Tクロマトグラムでは、異なるピークパターンを示した。

そこで、相違するピークのMSスペクトルの解析を行った結果、成形前のPBTペレットと、正常部から得られたP&Tクロマトグラムは、見られないラノリン酸（C12）からステアリン酸（C18）までの離形剤と推定される脂肪酸と大量のDOPが抽出されていることが分かった。これらのことより、コネクタの爪の破損原因は成形時に発生したミスによるものと推定することができた。

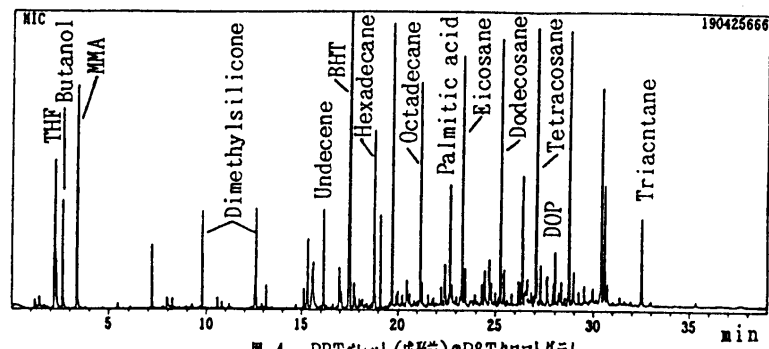


図-4 PBTペレット(成形前)のP&Tクロマトグラム

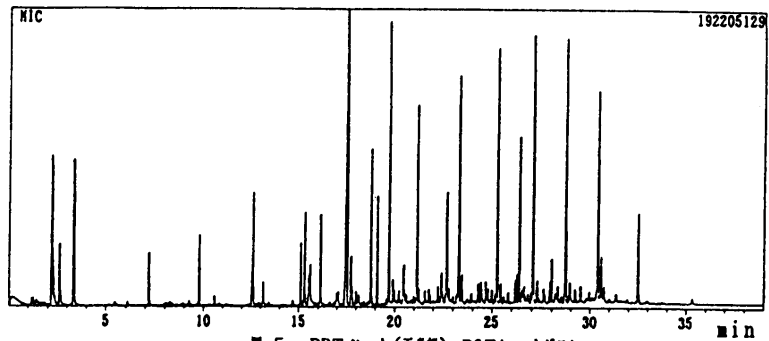


図-5 PBTペレット(正常部)のP&Tクロマトグラム

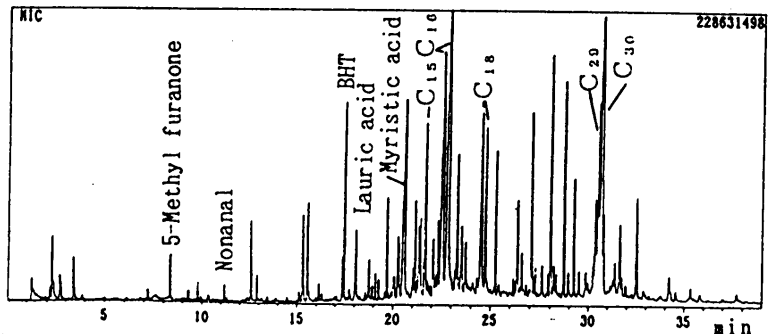


図-6 PBTペレット(破損部)のP&Tクロマトグラム

### 3-3. 口紅の識別

ファンデーションや、アイシャドー、口紅等のメーキャップ化粧品は美しさを作る役割の他に、紫外線から皮膚を守ったり、皮膚の乾燥を防ぐ目的を持っている。また、メーキャップ化粧品は色調や目的（例えば色落ちしにくい）に応じて種々な製品が市販されている。

それらメーキャップ化粧品の

中で、口紅の組成は油脂、脂肪酸エステル、炭化水素、界面活性剤、無機粉体、着色料からなっている。

この口紅から発生する揮発性成分を分析することにより、製品の識別が可能であると考へ検討を行った。

分析方法は、試料を硝子板に塗布し、それを JHS -

100 型内で 130 に加熱し 10 分間パージを行い発生した揮発性成分を GC / MS にオンラインで導入し、分離分析を行った。

試料は、3 社の市販されている口紅 A, B, C を使用し、図 - 7 から図 - 9 はそれぞれから得られた P&T

クロマトグラムである。A の口紅からは、ジプロピレングリコール、カプリン酸が、また、B の口紅からは DBP と高沸点アルコール成分が、更に、C の試料からはジメチルシリコンが多く見られるのが特徴的である。特に、各口紅により P&T クロマトグラムの高沸点側に相違があることが分かる。

これらのことにより、P&T ヘッドスペース分析により口紅の識別分析が可能であることが分かった。

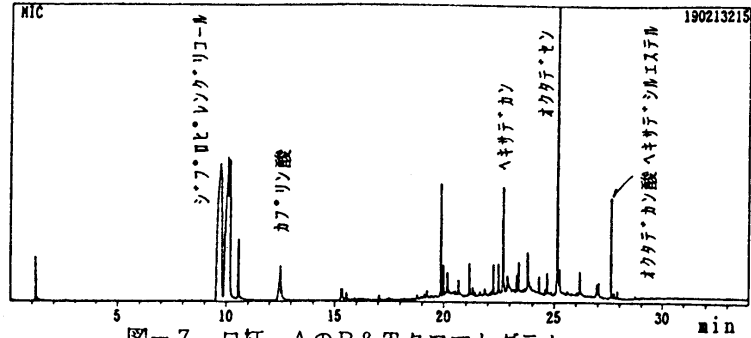


図-7 口紅 A の P&T クロマトグラム

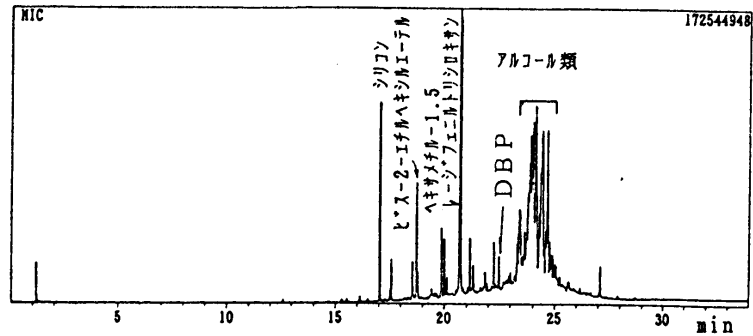


図-8 口紅 B の P&T クロマトグラム

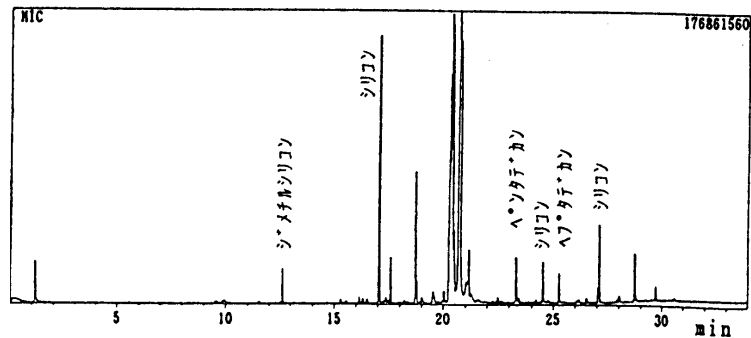


図-9 口紅 C の P&T クロマトグラム

#### 4. 二段トラップヘッドスペースサンアラ

微量揮発性成分を、冷媒で冷却した吸着剤にトラップ/濃縮する P&T 法は微量の揮発性成分を分析するのに適した方法である。ところがこの方法では試料中に水が含まれている場合、冷却された吸着剤に水が結露し目的成分のトラップ/濃縮効率が低下してしまう。そこで水を含んだ試料からいったん大量の吸着剤に揮発性成分をトラップ（一次トラップ）し、その後水を効率よく除去し、次に冷却した少量の吸着剤に再トラップ（二次トラップ）する二段トラップ法のパーミアンドトラップ装置 AQ - 200 型を開発した。この装置により、JHS - 100 型を使用して親水性試料や、液体試料中に含まれる微量揮発性成分の分析が可能になった。

##### 4 - 2 . AQ - 200 型の使用法

AQ - 200 型上述のトラップを行う装置である。後述の方法による一次トラップ後、この一次試料管をホルダーごと抜き取り図 - 1 の試料管の位置にセットして揮発性成分の脱着を行い、揮発性成分の分析を行う。

AQ - 200 型の構成図を図-10 に示す。図-10 の一次トラップ管（JHS - 100 型用 10ml に試料管）には、通常 2.5g の Tenax - GR を充填した物を使用する。

一次トラップ管にドラインガス（ドラインガス）を流すことによって、吸着剤に到達する水を乾燥除去することかできる。水がより過剰に吸着剤に到達する場合は、水の気化熱によりトラップ管内に結露が生じ、効率的に水を除去することかできなくなる。そこで、この結露を防ぐにはトラップ管を 30 程度に加熱しておけば効率よく水を除去できることが分かった。

この様にして水の除去が終わると、トラップ管を抜き取り、これを JHS - 100 型のサンプルヒーターで加熱し、吸着剤にトラップされていた揮発性成分を予め液体窒素で冷却された吸着剤に再トラップする。その後、再トラップさせた揮発性成分をキューリーポイント加熱により再脱着させ、そのまま GC へ導入し揮発性成分の分析を行う。

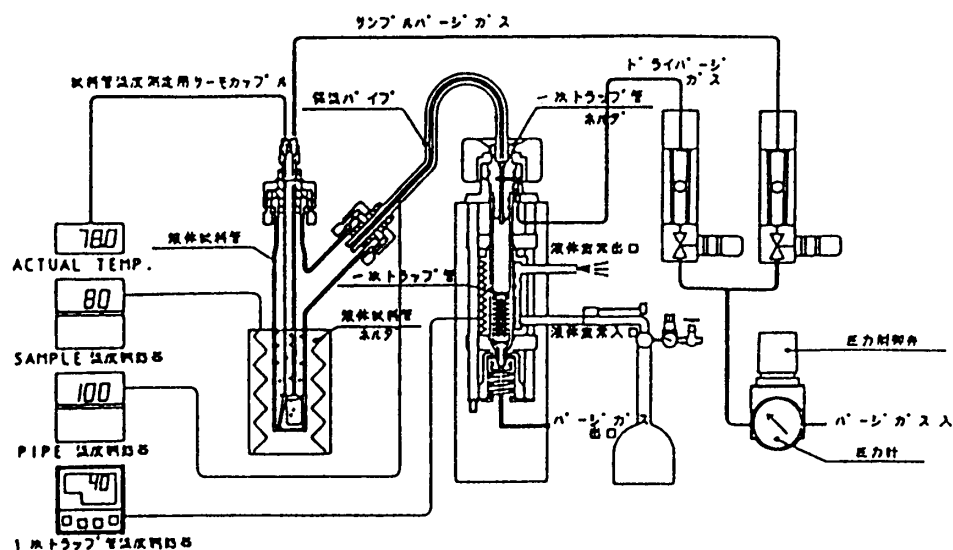


図 - 10 AQ - 200 型の構成図

#### 4-3. カップ麺容器から熱湯に浸出する揮発性成分の定性とスチレンの定量

容器に熱湯を注ぐだけで調理するカップ麺は、澱粉を利用した代表的なインスタント食品であり、その容器はスチレン製が多い。このカップ麺は調理時にスチレン臭が発生することもある。そこで、二段トラップ P&T - GC 法でカップ麺容器からの熱湯抽出物の分析が短時間にしかも精度よく行うことができたので、いかに報告する。

##### P&T 分析法による分析

市販の異なるメーカー3社のカップ麺 A, B, C 種類の容器を試料とした。各試料に熱湯 300ml を 3 分間抽出を行った。次にその抽出液 25ml を AQ - 200 型用試料管に入れ AQ - 200 型にセットし、60 に加熱後、パージガス (He, 50ml / 分) で 15 分間バブリングを行い発生した揮発性成分を、一次トラップ管 (Tenax - G A) にトラップ (一次トラップ) した。この状態では、吸着剤に大量の水が吸着されている。そこで水を除去する目的で 30 に保温した吸着剤に毎分・200ml のヘリウムガスを通させ、ドライパージを 10 分間行った。その後吸着剤の充填された試料管を、JHS - 100 型に装着し 250 で加熱を行い、吸着剤からの熱脱着を行い、予め 40 に液体窒素で冷却された吸着剤にヘリウムガスを使用して再トラップ (第二段トラップ) した。再トラップした揮発性成分をキューリーポイント加熱により再脱着させ、そのまま GC に導入し分離分析を行った。また、各ピークの同定は MS で行った。

##### 結果

図 - 11 から 13 にそれぞれの試料より得られたクロマトグラムを示す。主なピークの MS スペクトルより、トルエン、エチルベンゼン、スチレンが検出されていることが分かった。そこでスチレンの 0.1ppm、0.2ppm、0.4ppm 溶液を水で調整しその 25ml を同様の方法で抽出・分析を行い検量線 (図 - 14) を作成し、それぞれの試料から抽出されたスチレンの定量を行った。

各クロマトグラムのスチレンのピーク面積と得られた検量線より試料 A に入れた熱湯のスチレンの濃度は、0.031ppm、同様に試料 B では 0.026ppm、試料 C では 0.043ppm であることが分かった。

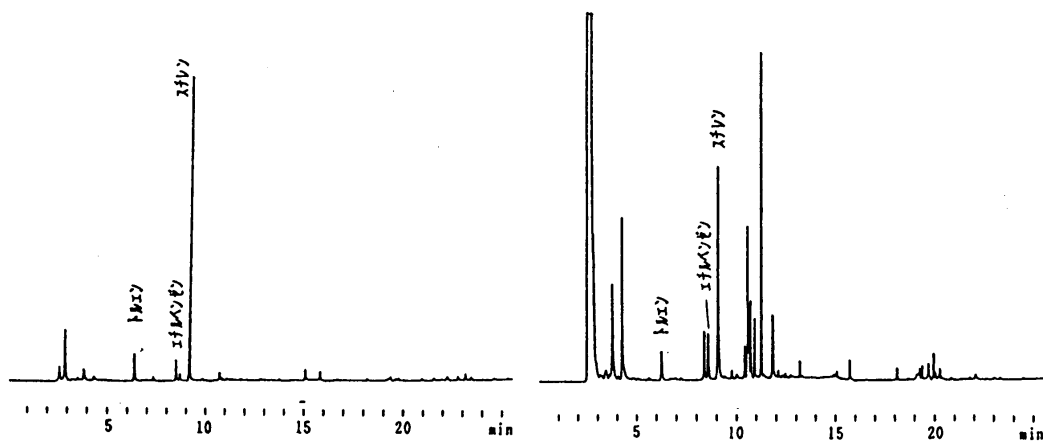


図-11 試料AのP&Tクロマトグラム

図-12 試料BのP&Tクロマトグラム

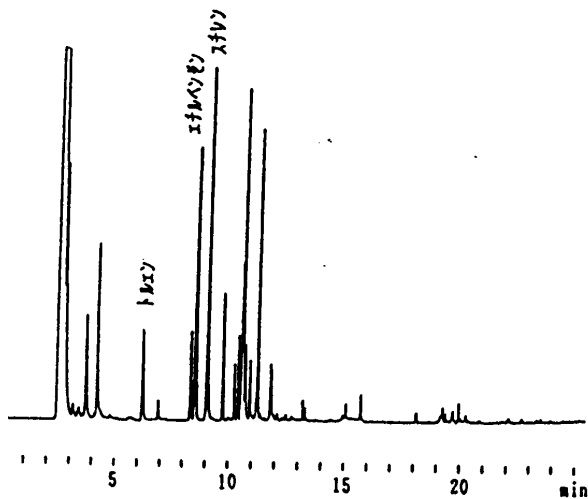


図-13 試料CのP&Tクロマトグラム

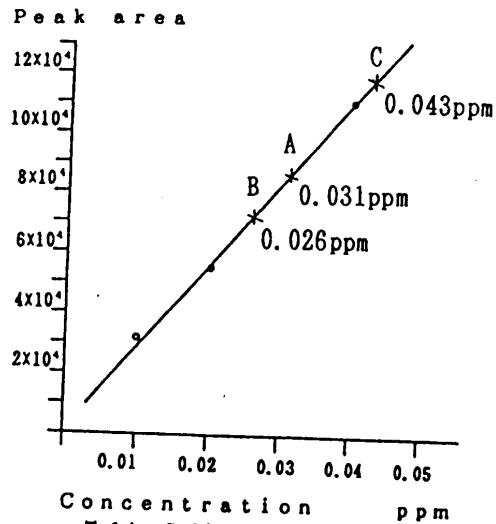


図-14 Calibration for Styrene

参考までに、これらの容器について、食品・食品添加物等規格基準では、「ポリスチレンを主成分とする合成樹脂の容器又は包装容器」の項目で材質試験と溶出試験を次の試験方法と規格値が制定されている。

#### 材質試験（揮発性物質）

試料約 0.51g を精密に量り、20ml のメスフツラスコに採り、ジメチルホルムアミドを加え 20ml とする。これを試料溶液としてモノマー試験法中の揮発性物質の試験を行うとき、スチレン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、及び n - プロピルベンゼンの各成分の濃度の合計は、5000ppm 以下でなければならない。ただし、発泡ポリスチレン（熱湯を用いる物に限る）にあつては、各成分の濃度の合計が 2000ppm 以下であり、かつ、エチルベンゼンの濃度が 1000ppm 以下でなければならない。

#### 溶出試験（蒸発残留物）

4%酢酸で 60 で 30 分間浸出し、蒸発残留物の試験を行うとき、その量は 30ppm 以下でなければならない。ただし、n-ヘプタンを浸出溶液とする場合にあっては、240ppm 以下でなければならない。

## 5. 高分子の燃焼ガス分析

プラスチックの燃焼ガスを測定するには、JIS で定められたプラスチック燃焼試験機が市販されている。この試験機での燃焼ガス捕集法は、塩化水素、シアン化水素、アンモニア等の水溶性ガスは、それぞれに適した吸収溶液に捕集して、比色法などの規定方法で行っている。タール状物質、粒状物質などは、規定のフィルターを燃焼ガス出口に設けておきそれらを捕集している。また有機ガスの捕集には、ナイロン系ラミネートフィルムでできたパックに常温下で捕集を行っている。分析に際しては、このバッグより取り出して、次の分析系に供給しているが、分子量の大きな有機ガスは吸収吸着してしまい、

次の分析系へ供給できないことがある。また、一般に、燃焼は複雑な酸化反応で、有機化合物は理想的な燃焼をすると、水と炭酸ガスになるはずである。しかし、固体表面が触媒作用をもったり、支燃剤の濃度などにより同じ試料を燃焼しても再現性のある燃焼を得ることは難しい。

ポリマーの燃焼を考えたとき、それはローソクで代表されるように、第一にポリマーの燃焼による主鎖の分解、すなわち熱分解が起き、次いで第二にその熱分解物が支燃剤と反応して燃焼が起きると考えることができる。この考えに基づき、一定の条件でポリマーの熱分解後その分解ガスにフィラメントで着火することにより、再現性のある燃焼ガス分析が可能であると考え、キューリーポイント燃焼ガスサンアラ- CG - 77 型を開発した。

### 5 - 1 . 鮎婉ガスサンアラ- CG - 77 型

図- 15 に CG - 77 型の概略図を示す。

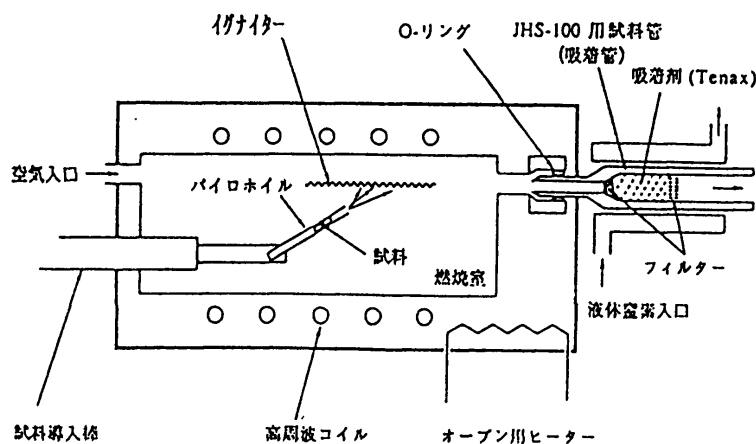


図- 15 CG - 77 型の概略図

試料 0.51g ~ 1.0mg をパイロヒールに包み込み、試料導入棒にセットし図の位置まで挿入する。次に熱分解を行う前に、燃焼用ヒーターに通電し、ヒーター温度が一定になったところで熱分解を行い、分解ガスの着火 燃焼を行う。この時、支燃剤の空気はフローコントローラーより一定量燃焼室内に供給される。その後、燃焼ガスは吸着剤にトラップされる。吸着された燃焼ガスはヘッドスペースサンアラ- JHS - 100 型にセットし、分析を行う。この方法は、二段トラップ法によるもので、また、燃焼用ヒーターに通電しなければ、この方法で空気中での熱分解分析もできる装置である。



5 - 2 . 燃焼ガス分析の再現性

図- 16 にビスフェノール A 型エポキシ樹脂の空気中でのパイログラムを、また、図- 17 に燃焼ガスクロマトグラムを示す . クロマトグラムを比較すると、燃焼によりビスフェノール A を含む高分子化合物が減少し、更にエチレンオキシド、アセトアルデヒド等のピークが減少していることが分かった . また、ベンゼンのピークは増加し、フェノールのピークにおいては減少することが分かった .

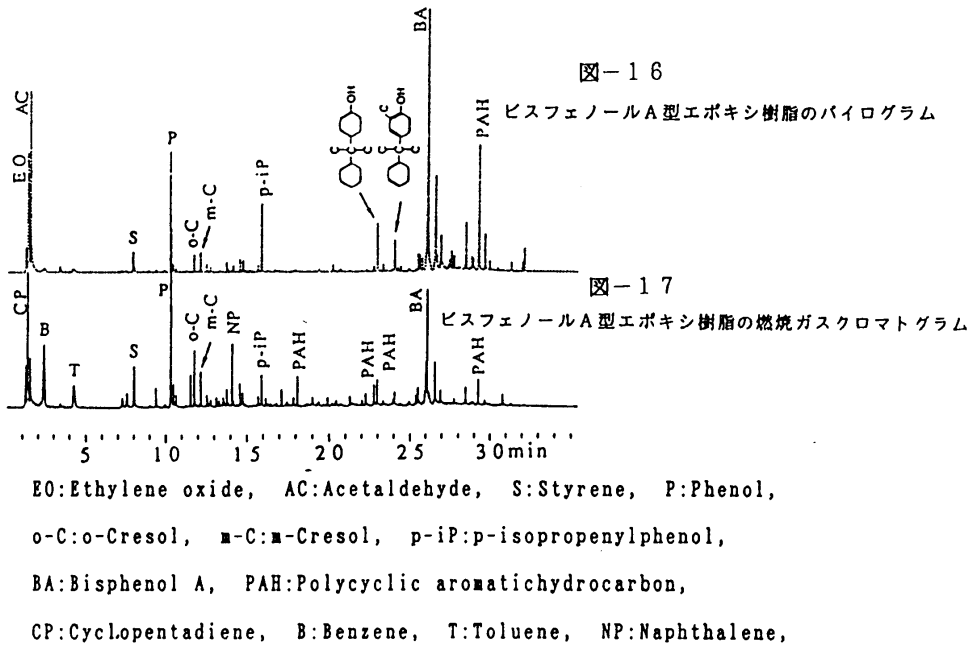


図 - 18 にポリスチレン樹脂の燃焼ガスクロマトグラムを示す . 一般に、ポリスチレンは熱分解を行うとモノマー、ダイマー、トライマー、及び、ダイマー、トライマーの異性体が多く検出される . しかし、燃焼ガス分析では、ベンゼン、フェニルアセチレン、の他に、ベンゾアルデヒドやフェノール、ビフェニール、アントラセン等が見られる . 更に、この樹脂を使用して 5 回の繰り返し分析を行い、燃焼時に発生した主要ガス成分についてその変動係数を求めた . その結果、ベンゼン : 6 . 5%、トルエン : 7 . 3%、スチレン : 0 . 85%、フェノール : 8 . 4%、ナフタレン : 7 . 5%であった . いずれも変動係数 8 . 5%でありポリマーの燃焼ガス分析が可能であることが分かった .

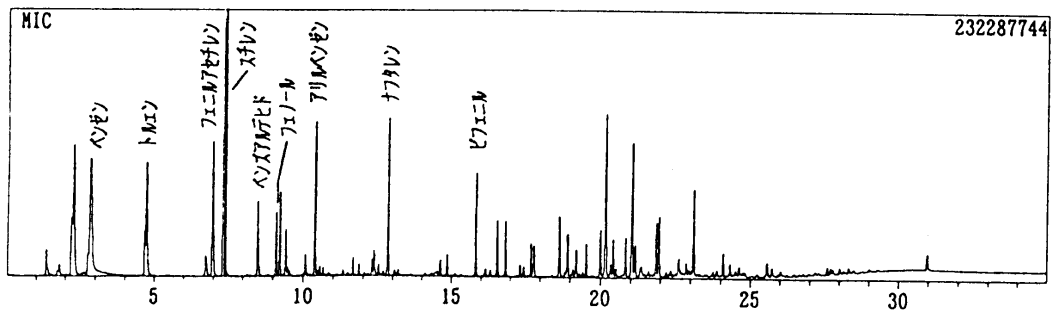


図- 18 ポリスチレン樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

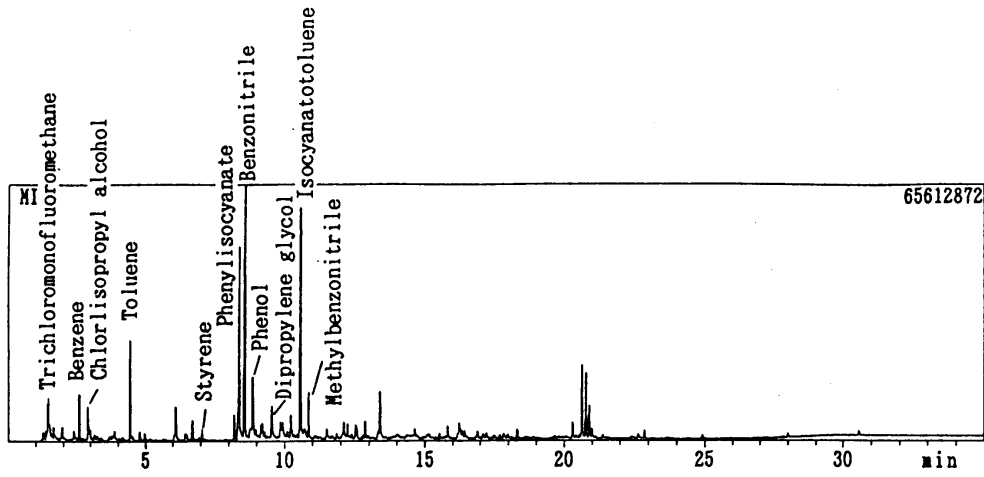


図-25 硬質ウレタン樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

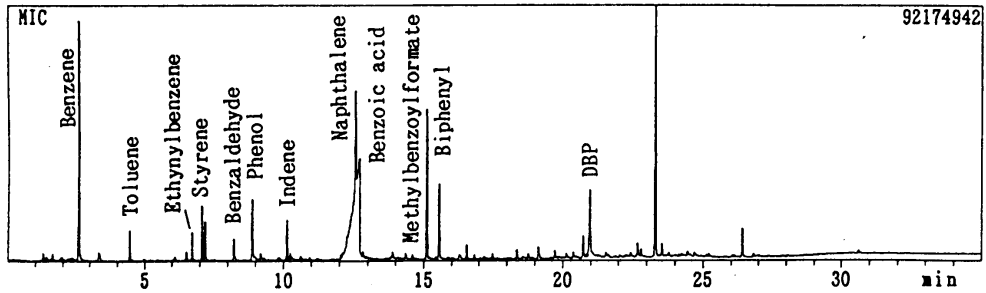


図-26 PBT樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

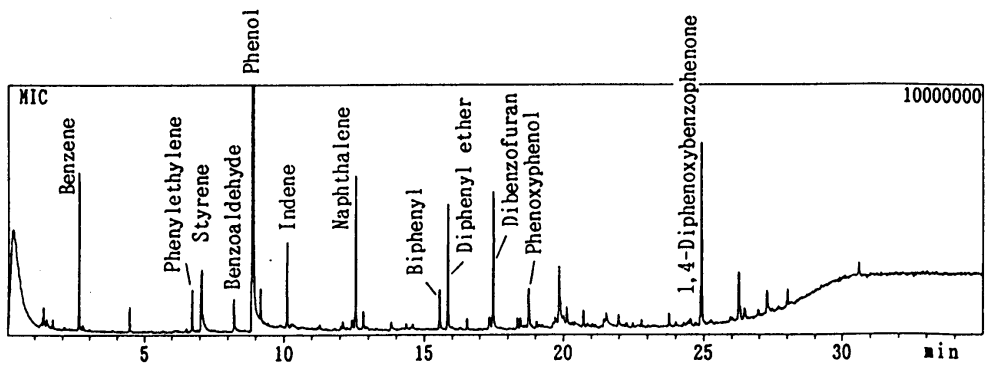


図-27 PEEK樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

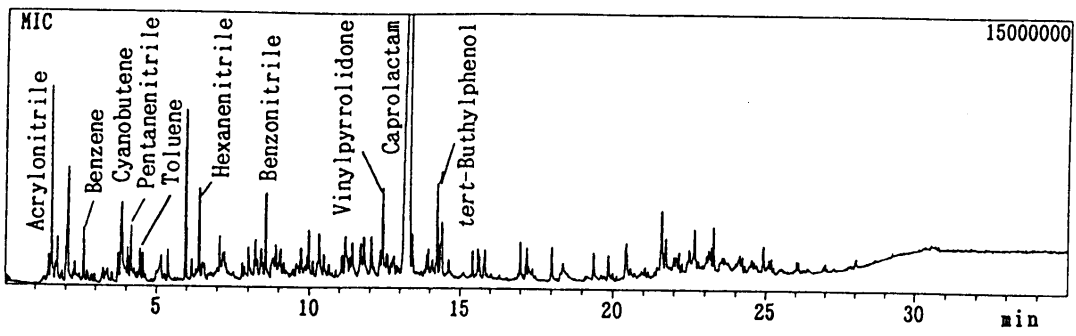


図-22 ナイロン-6樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

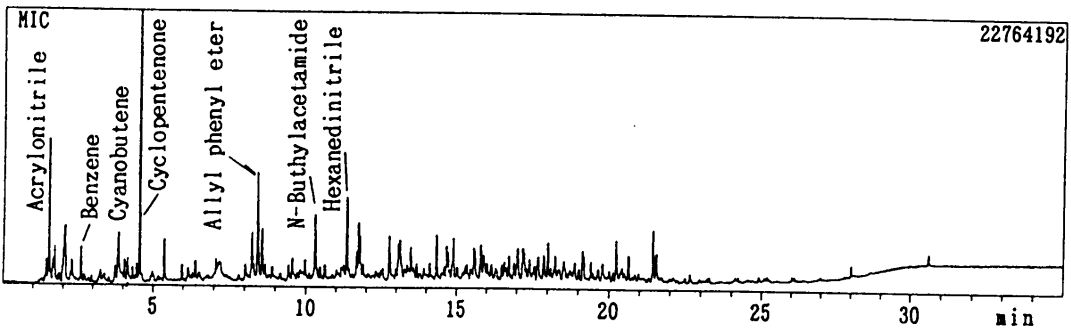


図-23 ナイロン-6.6樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

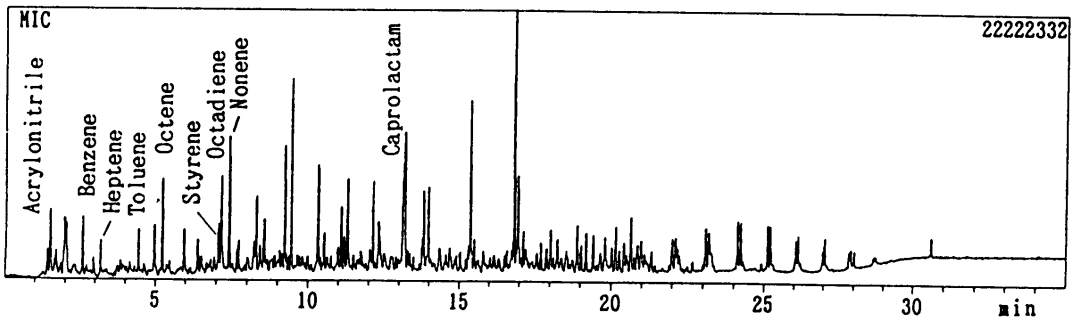


図-24 ナイロン-12樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

5-3 代表的なポリマーの燃焼分析クロマトグラム

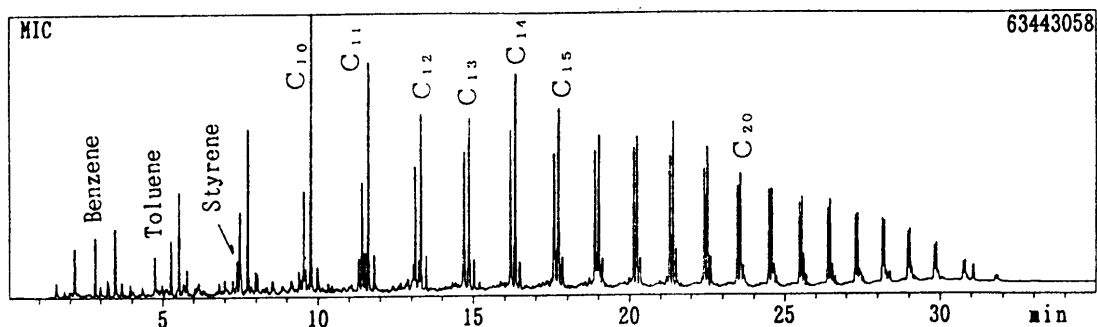


図 - 19 ポリエチレン樹脂の燃焼ガスクロマトグラム

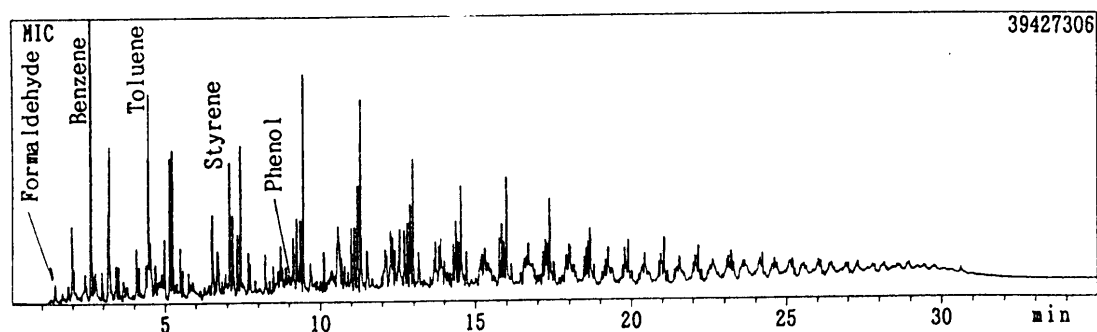


図 - 20 EPDMの燃焼ガスクロマトグラム

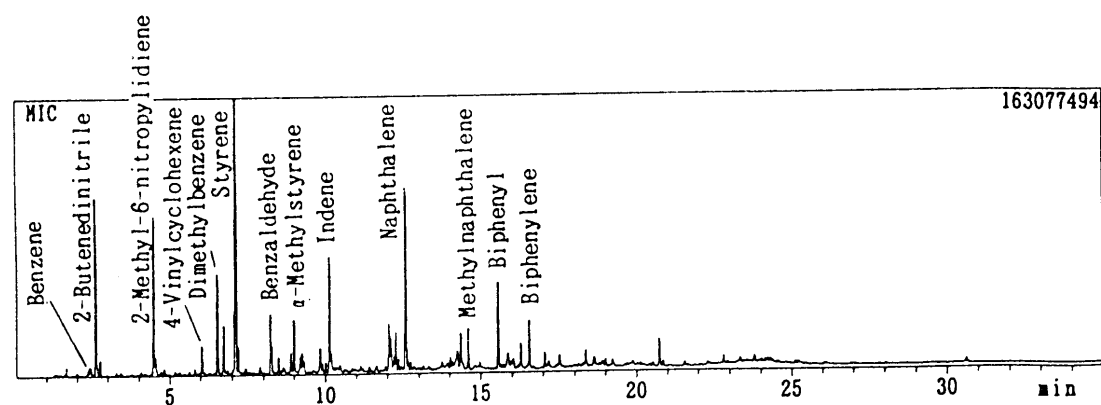


図 - 21 SBRゴムの燃焼ガスクロマトグラム