

Curie Point Head Space Sampler の応用例

日本化薬(株)高崎研究所
市村純夫 田中茂夫

1. はじめに

高分子材料中の残存モノマーや残存溶媒の分析は、従来、溶媒抽出などの前処理後 GC 分析したり、密閉容器中のガス相をシリンジで採取し GC 分析を行ってきた。しかし、これらの方法は、操作が煩雑であり、また、分析精度にも問題があった。そこで、ヘッドスペースサンプラの導入を検討し、昨年末に JHP - 100 型 Curie Point Head Space Sampler を購入した。今回は、今までの測定例について紹介する。

2. ヘッドスペースガスクロマトグラフィー

2-1. スタティックヘッドスペース法

揮発性成分を含む固体あるいは液体試料を適当な温度に設定した密閉容器に入れ、試料と容器上部のヘッドスペースとの間における目的成分の平衡状態が達成された後、気相成分の一定量を採取して GC に直接導入し分析する方法である。 J

- [特徴] ・ダイナミック法に比べ装置が簡単、分析精度も高い。
- ・分析カラムの汚染も少なく保守が簡単。
 - ・比較的低沸点の成分が対象。
 - ・オートサンプラーと結合しやすく分析工程の自動化が容易。
 - ・試料中の目的成分の絶対定量を行うのは容易でない。
 - ・大量の気体試料は入れられないため気相中の目的成分濃度が低い場合検出できない。
 - ・比較的高沸点成分の分析は困難。

2 - 2 . ダイナミックヘッドスペース法

パーミアントラップ法とも呼ばれ、熱脱着部にセットされた試料を不活性気流下で加熱し目的成分をパーミアンさせる。脱着された成分を吸着剤等を充填したプレカラムでいったんトラップした後、トラップ部を急速加熱し目的成分をGCに導入して分析する方法である。

[特徴] ・ 目的成分のほぼ全量が補集可能。

- ・ かなり蒸気圧の低い極微量の成分でもほぼ定量的に分析可能。
- ・ 高沸点成分まで対象に分析でき、定量性および感度の点で優れている。
- ・ 全工程の完全な自動化は容易でない。
- ・ 吸着剤を選択することが困難なこともある。

3 応用例

8 - 1 . 林檎発生ガス、甜菜糖工場廃ガス

3 - 1 - 1 . 林檎発生ガス

当社では青果物および水産物用の鮮度保持剤（商品名：ニープ）を上市している。ここでは、鮮度保持剤の評価試験として、林檎（コントロールおよび薬剤入り）からの発生ガスを分析した例を紹介する。

Fig . 1 は、発生ガス 2ml をそのまま GC に注入したクロマトグラムである。

Fig . 2 は、発生ガス 100ml をヘッドスペースサンブラを用い、- 80 でトラップ、濃縮した時のクロマトグラムである。また、Fig . 3 は、同じく発生

ガス 100ml をヘッドスペースサンブラを用い、- 105 でトラップ、濃縮した時のクロマトグラムである。

Fig . 1 . 2 から JHS-100 型ヘッドスペースサンブラは目的成分が低濃度の場合極めて有効であることがわかる。また、トラップ温度を - 105 に下げるとエチレン（沸点 - 103 . 7 ）をトラップすることができる。

3 - 1 - 2 . 甜菜糖工場廃ガス

鮮度保持剤のほかに産業用および末端消費用の脱臭剤（商品名：カヤマック

Fig 1 林檎発生ガス2ml直接導入したクロマトグラム

(1) コントロール

(2) 薬剤入り

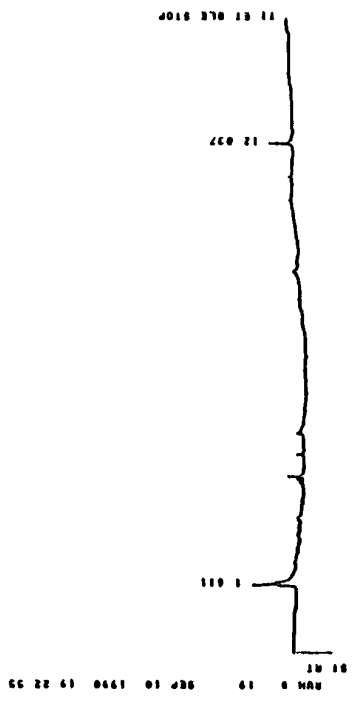
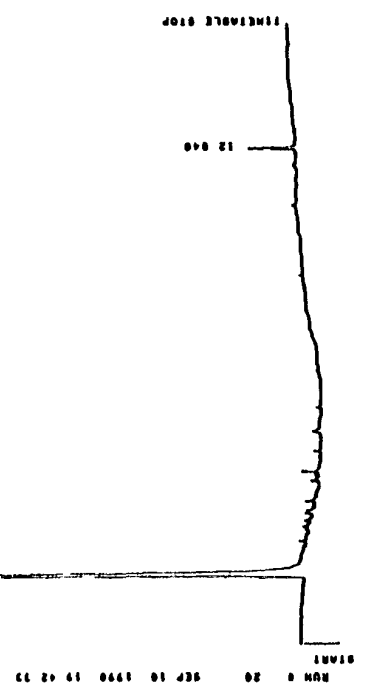
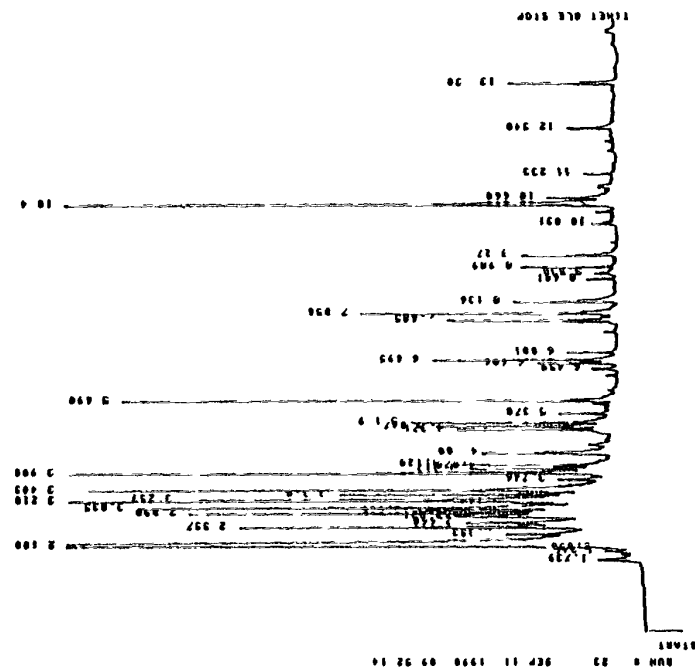


Fig 2 林検発生ガス 100ml、-80°Cトラップ濃縮したクロマトグラム

(1) コントロール



(2) 薬剤入り

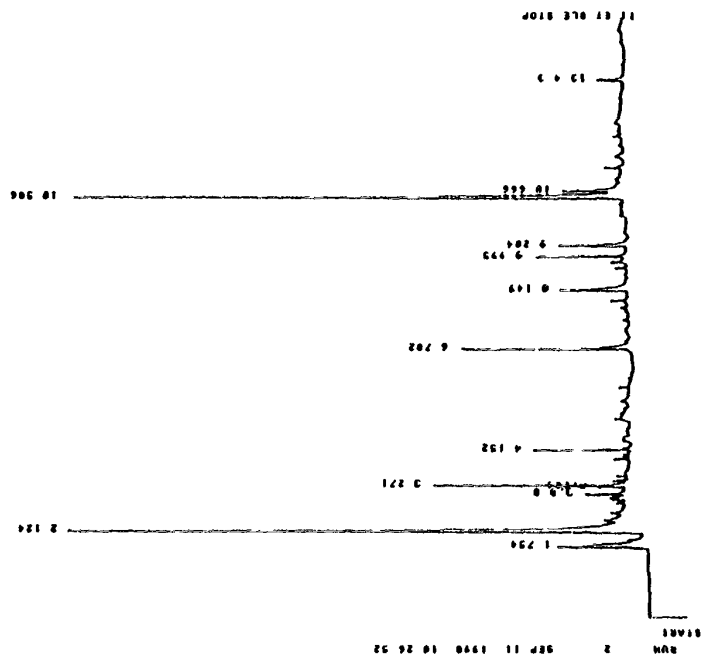
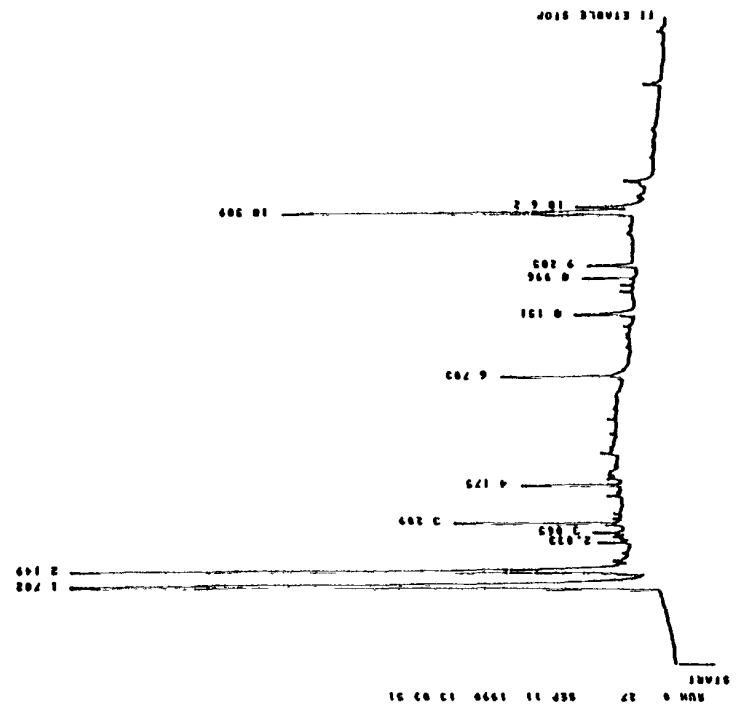
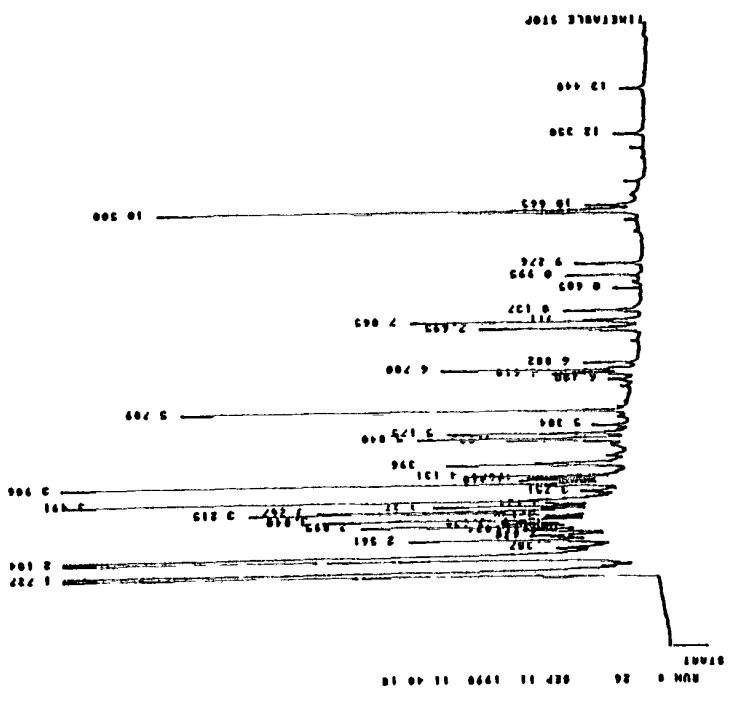


Fig 3 林檎発生ガス 100ml、-105℃トラップ濃縮したクロマトグラム

(2) 薬剤入り



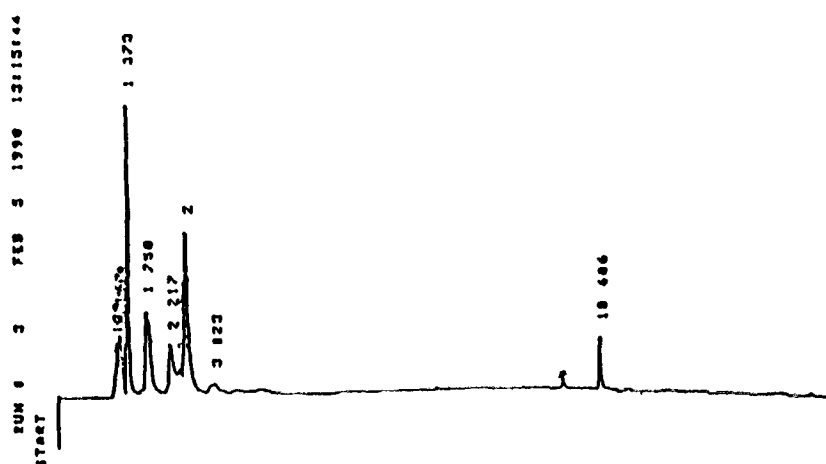
(1) コントロール



ス)も上市している．従って、各種悪臭ガスの分析を始めとする環境試料の分析を行っているが、これらにもヘッドスペースサンブラは有効である．一例として甜菜糖工場廃ガスの分析を紹介する．

廃ガスをそのまま GC に注入したのでは微量すぎて何も検出されなかったため、廃ガス 300ml をヘッドスペースサンブラを用いて -40°C でトラップ濃縮した時のクロマトグラムが Fig . 4 である．

Fig . 4 甜菜糖工場廃ガス -40°C トラップ濃縮したクロマトグラム



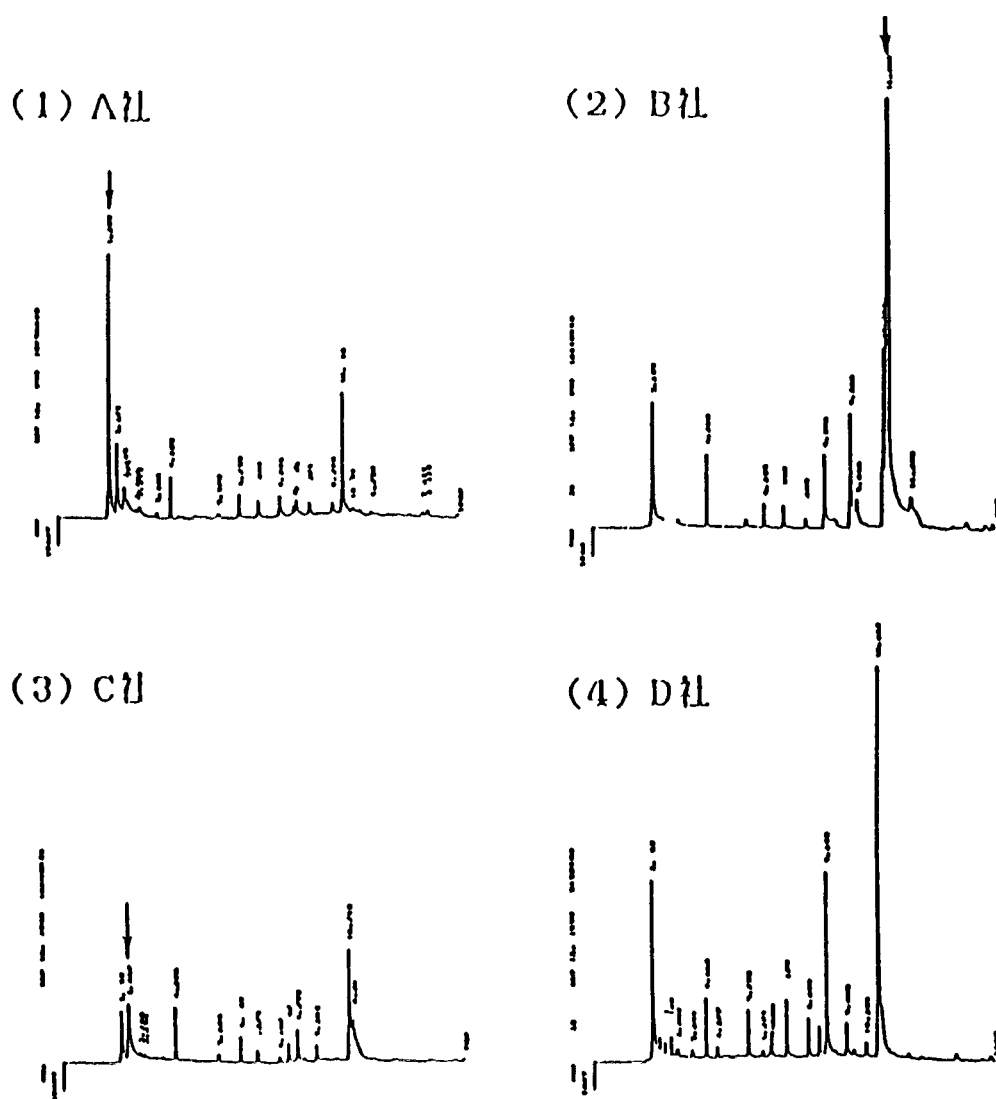
3 - 2 . 残存溶媒の分析

ポリマー中の残存溶媒を調べることにより重合法や精製法等を推定することが可能である．ここでは吸水性ポリマーとエポキシ樹脂中の残存溶媒の分析例を紹介する．

3-2-1 . 吸水性ポリマー

各社吸水性ポリマーの残存溶媒を分析した例を Fig . 5 に示してある．これらのクロマトグラムには残存溶媒以外に残存モノマーを始めとする低沸点成分が検出されている．

Fig . 5 吸水性ポリマー中の残存溶媒の分析



3 - 2 - 2 . エポキシ樹脂

同様にエポキシ樹脂中の残存溶媒を分析した例を Fig . 6 . 7 に示す . Fig . 6 では 1 種類、Fig . 7 では 2 種類の溶媒が検出されている .

Fig 6 エボキノ樹脂中の残存溶媒の分析 (1)

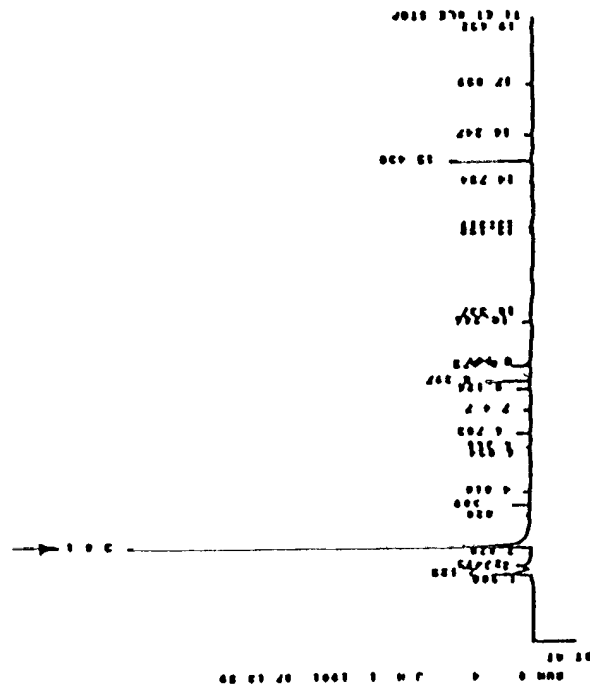
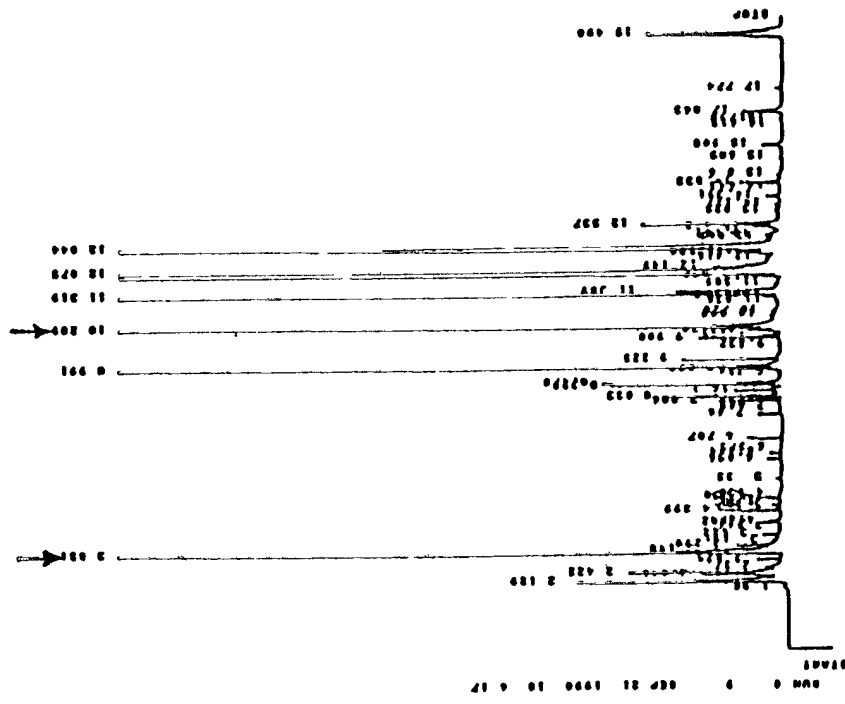


Fig 7 エボキノ樹脂中の残存溶媒の分析 (2)



3 - 3 . 加熱分解生成物の分析

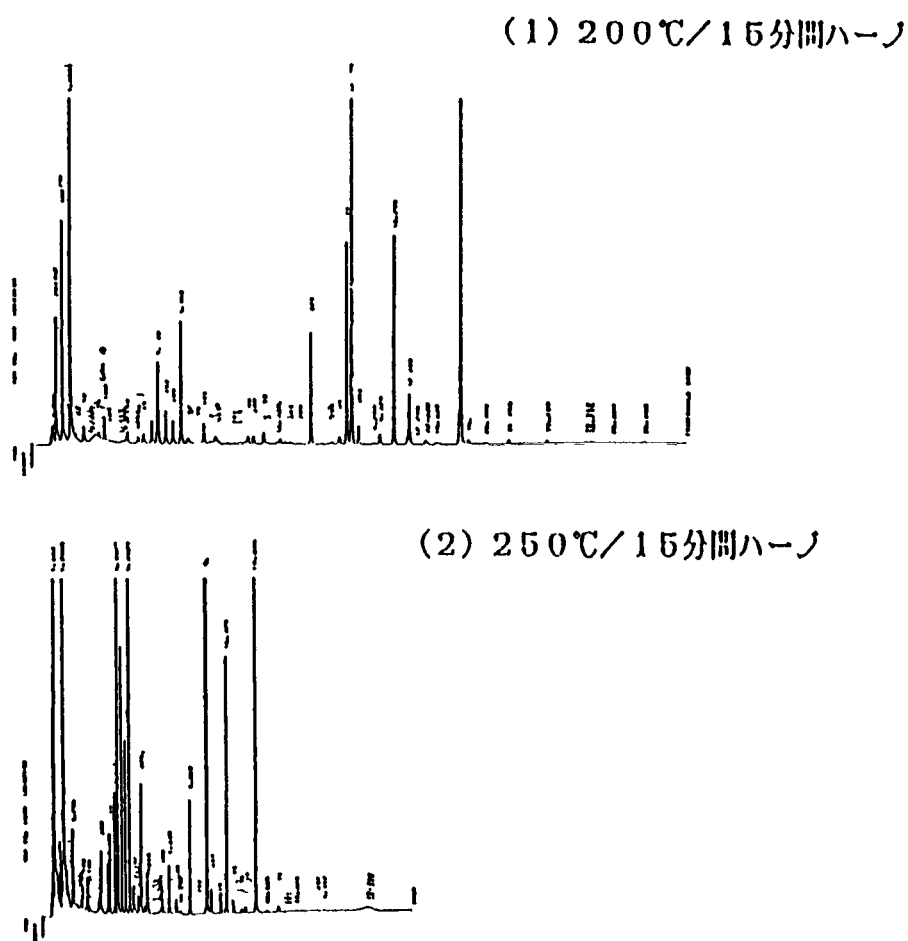
JHS - 100 は、試料恒温槽の温度を室温から 350 まで制御できるので、各種試料を加熱した時に発生する分解生成物を分析することが可能である。

3 - 3 - 1 . 鋳型材料

鋳型材料から分解・発生するガスが作業環境上問題がないかどうかを網べるため、ヘッドスペースサンブラを用いて分解生成物の分析を実施した。

Fig . 8 (1) は、200 で 15 分間、(2) は 250 で 15 分間パーズした時のクロマトグラムである。生成量の違いはあるが分解生成物は同一であった。

Fig . 8 鋳型材料加熱分解生成物の分析



3-3-2. エポキシアクリレート重合触媒

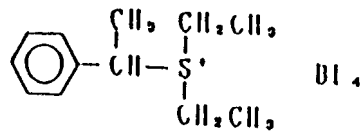
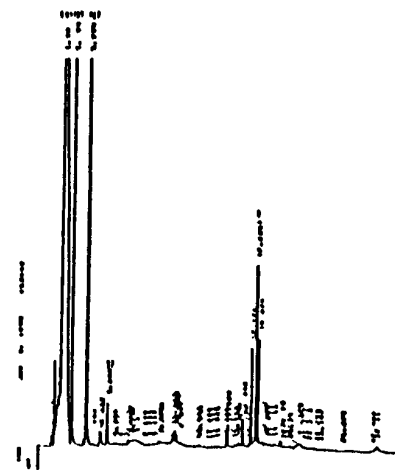
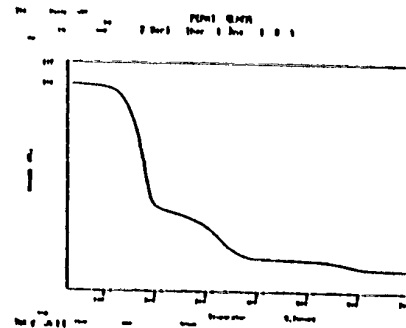
エポキシアクリレートの重合触媒であるジエチルセチルチウムテトラボレートは、加熱によりカチオンおよびラジカルを同時に発生するとされている。この触媒は、

130℃付近から分解を始め、200℃

までに約70%が減量する。そこで、実際の重合反応温度（150℃）における生成物を調べ、カチオンやラジカルが発生するかどうかを検討した。

Fig. 9は、TGAのデータと150℃/10分間加熱時のクロマトグラムである。

Fig. 9 エポキシアクリレート重合触媒の分析



3-3-3. エポキシ樹脂硬化物

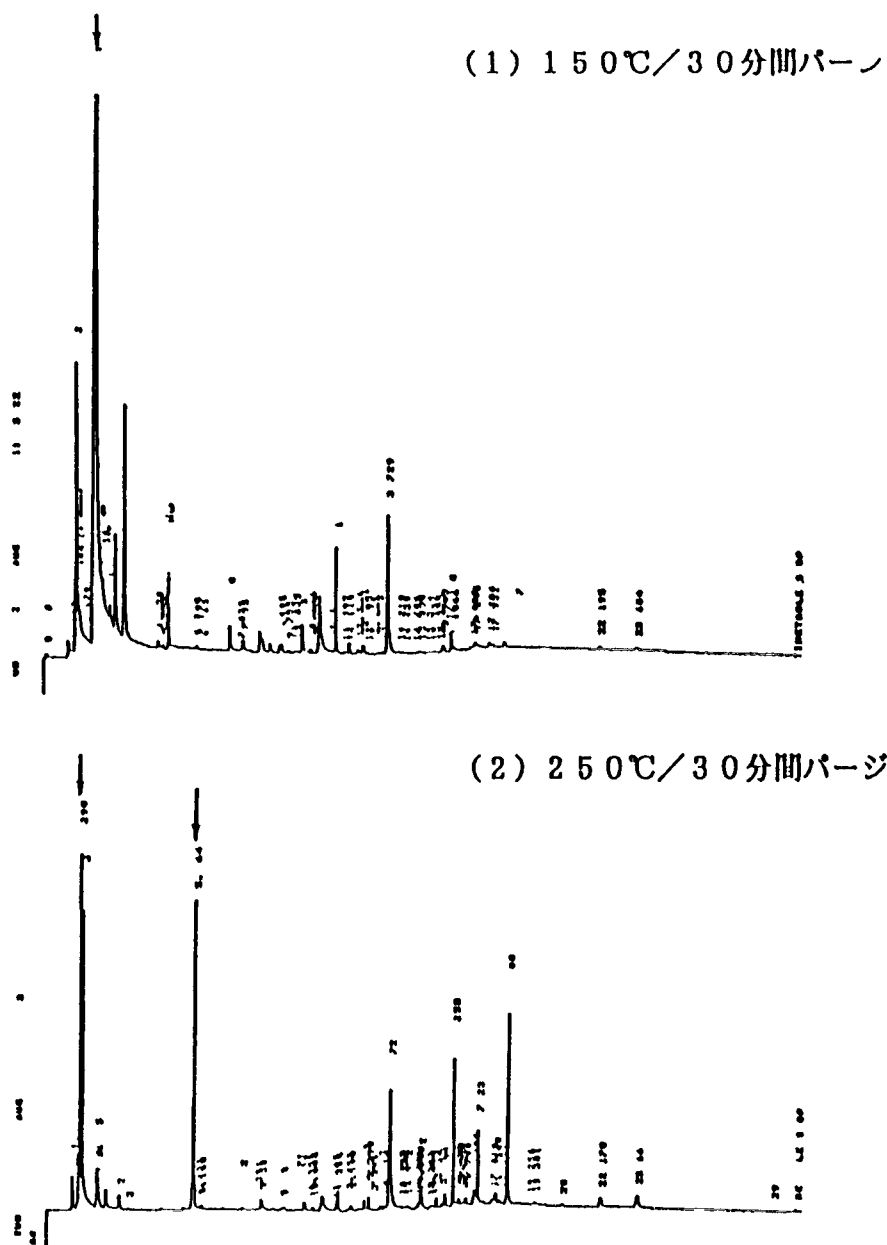
ビスフェノールA系エポキシ/PN/TPP (140℃ × 2hr / 160

℃ × 2hr) 硬化物についてヘッドスペースサンブラを用い分解生成物の分析を行なった。150℃ / 30分間パージしGC分析後、さらに250℃ / 30分間パージしGC分析を行なった。

Fig. 10は、-60℃でトラップした時のクロマトグラムである。150℃で

は、触媒 (TPP) の分解物であるベンゼンが主成分であり、250 °C では、未反応グリシジル基の分解生成物であるアセトン・アクロレイン・アリルアルコール等が検出された。

Fig . 10 エポキシ樹脂硬化物の分析



4 測定条件

Fig 1~3

Column DB-WAX 30m X 0.25mm I D 0.25 μ m film
Column Temp 50-150°C 10°C/min
Purging Temp 150°C
Desorption Temp 358°C
Trapping Temp Fig 2 -80°C, Fig 3 -105°C
Sample amount

Fig 4

Column HP-FFAP 30m X 0.53mm I D 1.0 μ m film
Column Temp 50-200°C 10°C/min
Purging Temp 130°C
Desorption Temp 255°C
Trapping Temp -60 °C
Sample amount

Fig 5

Column DB-WAX 30m X 0.25mm I D 0.25 μ m film
Column Temp 50-150°C 10°C/min
Purging Temp 150°C
Desorption Temp 358°C
Trapping Temp -50 °C
Sample amount 100mg

Fig 6,7

Column DB-WAX 30m X 0.25mm I D 0.25 μ m film
Column Temp 50-200°C 10°C/min
Purging Temp 180°C
Desorption Temp 358°C
Trapping Temp -50 °C
Sample amount 0.50 g

Fig 8

Column HP-FFAP 30m X 0.53mm I D 1.0 μ m film
Column Temp 50°C(2min) 5°C/min to 100°C(2min) 10°C/min to 220
Purging Temp 200°C, 250°C
Desorption Temp 255°C
Trapping Temp -50 °C
Sample amount 2.0 g

Fig 9

Column	HP-FFAP 30m X 0.53mm I D 10 μ m film
Column Temp	50-230°C 10°C/min
Purging Temp	150°C
Desorption Temp	255°C
Trapping Temp	-60 °C
Sample amount	50 mg

Fig 10

Column	DB-WAX 30m X 0.25mm I D 0.25 μ m film
Column Temp	50-220°C 10°C/min
Purging Temp	150°C, 250°C
Desorption Temp	358°C
Trapping Temp	-50 °C
Sample amount	0.50 g