

「クロマトグラフィーを主体とした高分子分析法における最近の話題」

日本分析工業（株） 大栗直毅

(1) MS 用キューリーポイント DI プロープの開発とその応用例

1) 接続可能な MS

新規開発した MS 用 JDI-800 は、島津 QP - 2000 に接続可能なものである。今後の開発計画としては、順次、島津 QP - 1000 及び各社の二重収束型 MS などに接続可能な DI プロープを開発してゆく予定である。

2) 特徴

2) - 1 加熱炉型の DI プロープでは試料一ケを分析するのに 30 分から 40 分かかるのに対して、JDI-800 出では、3 分おきにでも試料を導入して再現性の良い MS スペクトルを測定することができる。

2) - 2 加熱炉型の DI プロープでは 350 が最高加熱温度で熱分解導入ができないのが現状である。JDI-800 型は、160 - 1,040 の範囲で瞬間加熱が可能のため、通常の試料導入から高分子の熱分解導入まで多用途に使用することが出来る。特に高分子分析の分野では、次の広で極めて有効である。

A) Py - GC 法では分析できない高極性の熱分解生成物や熱的に不安定な熱分析生成物の分析が可能となる。

B) Py - GC 法に比べ高分子の組成分析を短時間で測定することができる。

C) 微量共重合体の分析が可能となる。

D) ポリマ中に含まれる低分子の添加剤、残存モノマ、溶媒などを迅速に分析することが出来る。

2) - 3 JDI - 800 型では試料のアルキル化（メチル化、ブチル化など）が試料導入と同時にできる。この方法の用途としては、MS 内で分解するような不安定な試料をアルキル化することによって安定化を計り、分析することができる。また、この方法によって、カルボキシル基、フェニル基などの存在の有無を確認することが出来る。

2) - 4 低沸点の試料も不易に導入することができます。

低沸点の試料を加熱炉型の DI プロープ、または JDI-800 型でパイロヒールに試料をセットしただけで導入した場合、導入と同時に試料が試料室内で気化してしまい、高感検出できない場合がある。

このような試料には JDI-800 型のパイロヒール部にテナックスなどの吸着剤をセットした吸着剤入り試料管を使用すればよい。試料を吸着剤に一旦吸着させておき、誘導加熱によって吸着剤を加熱すれば目的の試料を吸着剤より離脱させることによって、試料を確実にパルス導入することが出来るので、高感度分析が可能となる。

2) - 5 分取した HPLC フラクションも容易に導入できます。

瞬間加熱のため、試料量は ng オーダ (1ppm 溶液を 1 μ) で十分測定できます。親水性溶媒、塩溶媒、非水性溶媒を問わず分取した HPLC フラクションの MS スペクトルを容易に測定することができます。

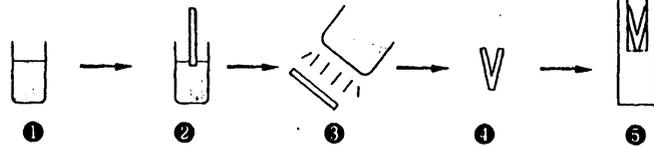
3) JDI-800 型の仕様

方式	誘導加熱方式
試料管	石英ガラス製、内径 2.0mm x 長さ 6m
熱分解時間	最長使用時間 9.9 秒
高周波出力	48W (高周波利用設備申請の必要は、ありません。)
寸法、重量	幅 205mm 高さ 160mm 奥行 250mm、重量 5.9Kg
電源	100V . 最大 3A
型式	JDI-800 - QP - 2000

4) 試料のセットの仕方

溶液中に溶ける試料を分析する場合、次の方法で試料をセットします。
クロロホルム、THF、メタノールなど揮発しやすい溶媒を蒸餾溶媒とする
HPLCのフラクションはこの方法で容易に試料をセットすることができます。

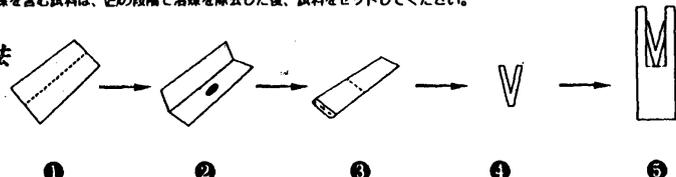
溶液中に溶ける 試料の セット方法



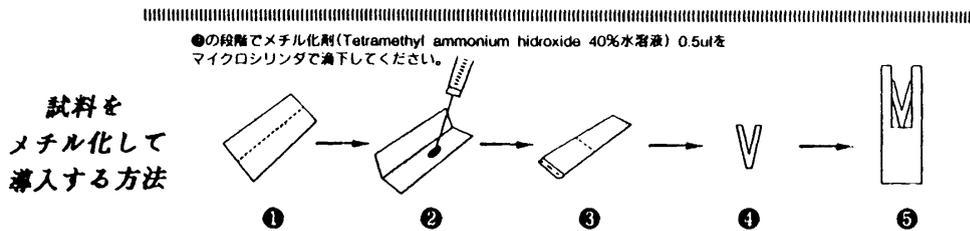
① 0.1%~0.01%の試料 1.9×10mmのバイロ ② ドライヤーで微粉間、 ③ バイロホイルの中央を ④ ⑤
溶液を作成します イルの先端を2mmだけ 又は真空乾燥器で溶媒 ① ② ③ ④ ⑤
溶液に浸します 除去します 試料管にバイロホイルを
より容易な試料セット方法があります。柔らかいポリマの場合は、ポリマをバイロホイルの上で、
ちょうと、消しゴムを使って字を消す要領でポリマを張り合わせると適量の試料がセットできます。

ポリマを熱分解する場合、溶液中に溶けない試料を導入する場合は、次の方法で試料をセットします。
溶媒を含む試料は、②の段階で溶媒を除去した後、試料をセットしてください。

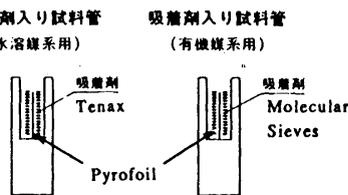
固体試料の セット方法



① 3.0mm×10mmのバイ ② 試料をバイロホイルの ③ バイロホイルをもう一度折り曲げ ④ ⑤
ロホイルの中心を軽く 上にのせた後バイロホ ① ② ③ ④ ⑤
V字形にします 試料管にバイロホイル
をセットします



**揮発性試料
HPLCフラクション
のセッティング方法**



**大気分析用試料
の
セッティング方法**

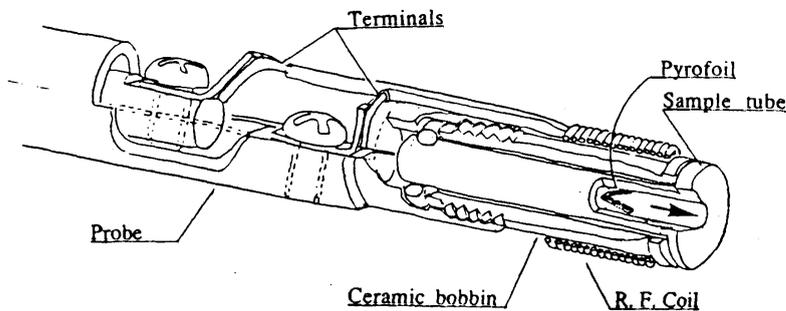
大気分析用試料管

Pyrofoil 吸着剤

低沸点試料を通常のDIプローブで導入すると導入と同時に酸化が始まり、拡散してしまいます。吸着剤入り試料管を使用すればそれらの試料をパルス状に導入できるため高感度分析が可能です。また、HPLCのフラクションをそのまま吸着剤入り試料管(水溶性系用)中の吸着剤に adsorb させ溶剤除去後、MSに導入することができます。

エアサンブラ AL-410 型に接続して大気中の微量ガス成分を捕集した後、脱離させその成分を分析することができます。

5) DIプローブ先端部の詳細図

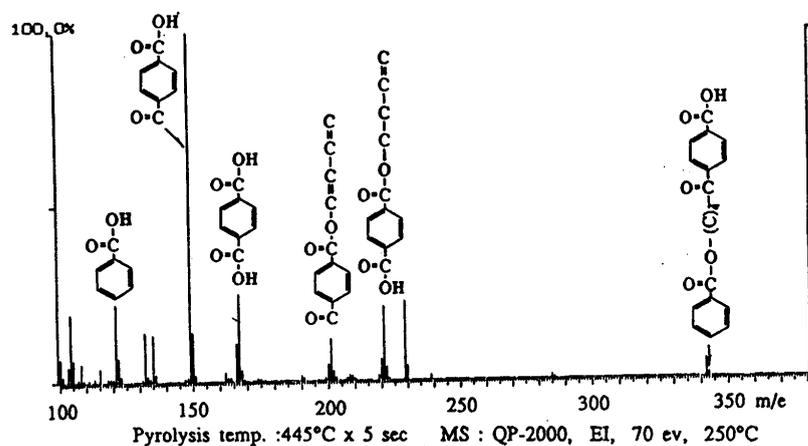


View of Developed DI Probe

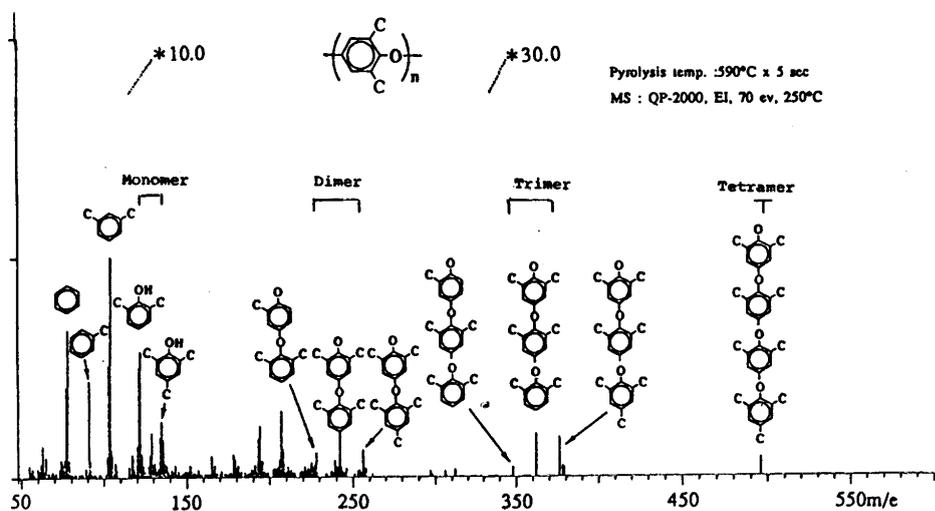
交換可能な石英製試料管の内部に試料を付着させたパイロホイルをVの字型に曲げセットします。(試料管出口には、通常銀製のプラグを差し込みますがこの図では、省略されております。)

6) 応用分析例

Pyrolysis-MS



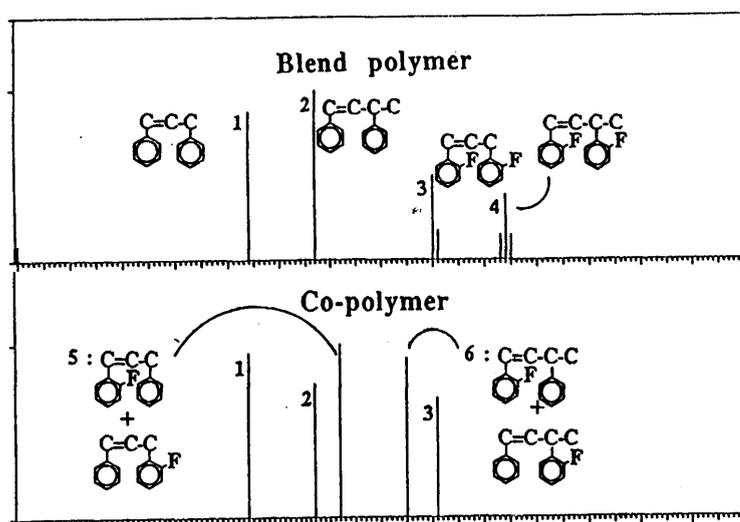
ポリブチレンテレフタレート樹脂をPy-GC法で分析すると、テレフタル酸や分子量の大きい化合物等を検出することができません。Py-MSでは、上記の通りそれらの化合物を検出することができました。



Polyphenyleneoxide樹脂を分析しました。Py-GC法では、検出できない高沸点化合物、オリゴマを容易に検出することができました。MSパイログラムより、ポリマの微細構造を知ることができます。

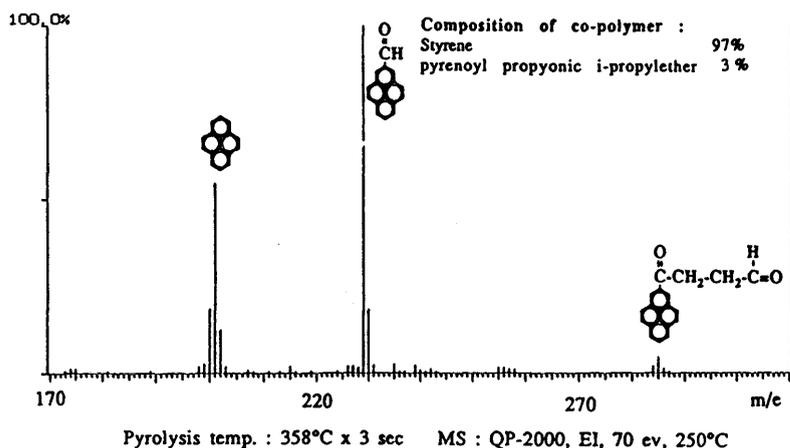
Pyrolysis-MS

ブレンドか共重合体であるかを見分けることができます。



上の図は、ポリスチレンとポリフルオロスチレンのブレンドポリマのバイログラムです。下の図は、スチレンとフルオロスチレンの共重合体のバイログラムです。Py-GC法では、両者のポリマの判別ができませんが、Py-MS法では、熱分解生成物どうしの二次反応が全く無い理想的な熱分解が行なわれますので、ブレンドか共重合体であるかは5と6のピークが存在するか又は、しないかで判別することができます。

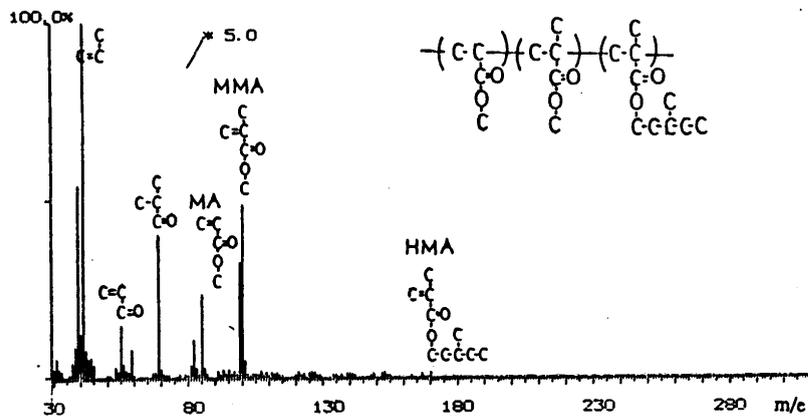
微量共重合体を分析することができます。



微量共重合体の確認がこの方法ですと容易です。目的のモノマの分子量に測定分子量領域をセットしておくと上記のように確認することが出来ます。この方法を応用するとポリマの分子末端を測定することが出来ます。

Pyrolysis-MS

短時間でポリマの組成分析ができます。

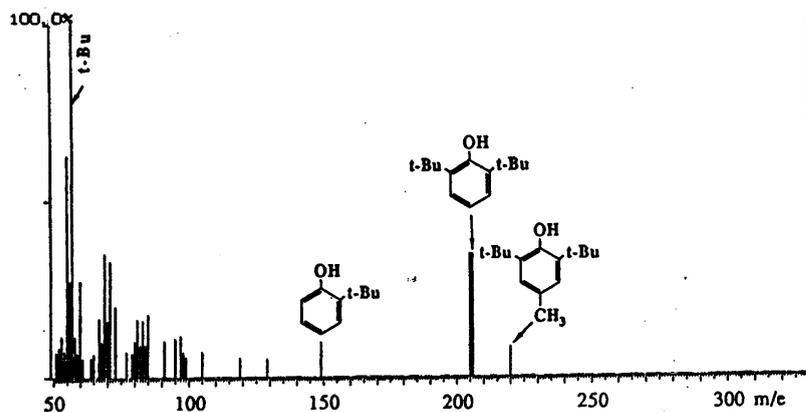


Pyrolysis temp. : 445°C x 5 sec MS : QP-2000, EI, 70 ev, 250°C

三元系ポリマを分析しました。この試料は、勿論Py-GC法でも分析できる試料ですが、この分析法ですと迅速に1~2分で分析することができます。

Thermal Extraction-MS

短時間でポリマ中の添加剤を分析することができます。

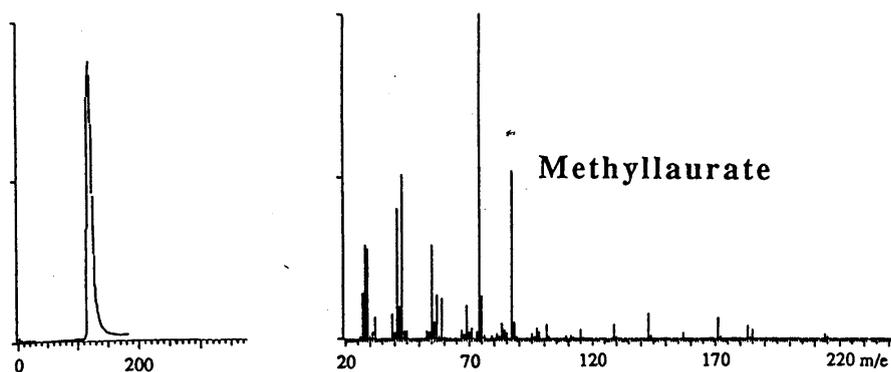


Heating temp. : 220°C MS : QP-2000, EI, 250°C

ポリマの熱分解温度以下の温度でポリマを瞬間加熱すると低分子の高分子添加剤などを測定することができます。ポリマが溶媒に可溶ならば、試料導入量を一定化することができますので、その含有量を絶対測定することも可能となります。

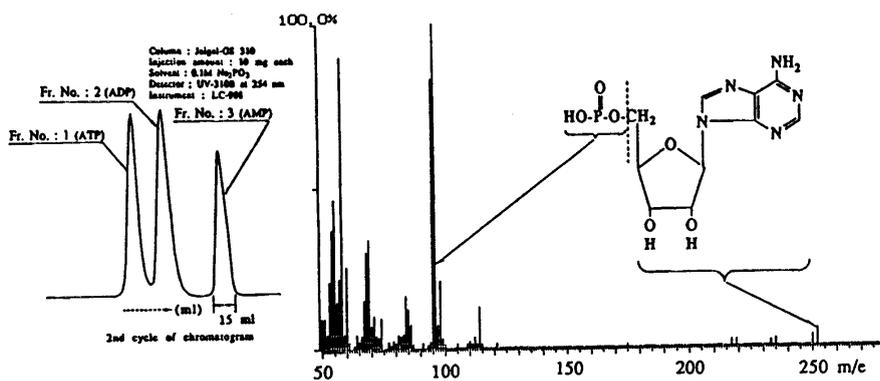
Chemical desorption-MS

揮発性試料を吸着剤にトラップして導入することができます。



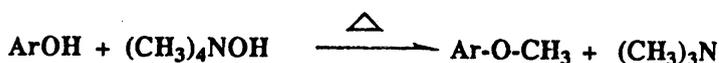
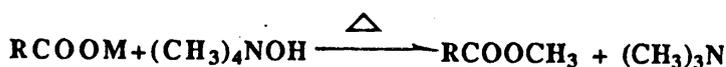
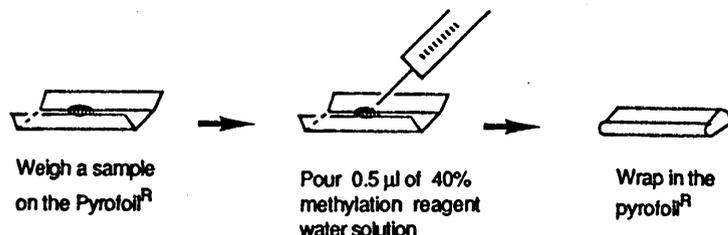
低分子化合物を通常のDIプローブで導入すると導入と同時に試料の酸化が緩やかに始まるため、高感度分析が困難な事があります。それらの試料を確実に導入するには、吸着剤入り試料管を使用します。上のデータは、ラウリン酸メチルをTENAXに予め吸着させておき315°CでTENAXを急速加熱して脱着させ測定したものです。

HPLCで分離した塩溶媒フラクションでも導入することができます。



左のクロマトグラムは、塩溶媒(200mMリン酸ソーダ)を溶媒としてアデノシン燐酸ソーダをリサイクル法によって分離したものです。右のMSスペクトルは分取した15mlのフラクション(Fr.No.:3)の内2 μ lを吸着剤入り試料管に含浸させ、水分を除去後、MSに導入して220°C脱着させ測定したものです。

Chemical reaction-MS

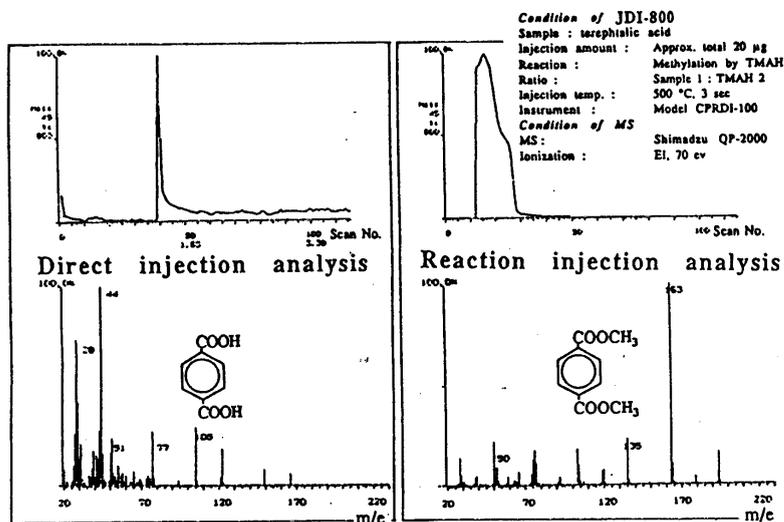


ArOH = Phenolic and alcoholic alcohol

J.M. Challinor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 16, 323-333, (1989)

メチル化剤テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを上図のように試料上に添加して、300°C以上の温度で加熱すると上のような反応が起こります。

試料を導入と同時にメチル化することができます。



左の図はテレフタル酸を通常の方法で導入した場合のMSスペクトルです。右の図は、試料にメチル化剤を添加して導入した場合のMSスペクトルです。カルボン酸がメチル化されたことが良く解かります。この方法でカルボン酸、カルボン酸の金属塩、フェノール性水酸基などをメチル化して導入することができます。

(2) キュリーポイント パイロライザに関する情報

新型ニードル ヒータの試作とその性能比較

1) 従来型のニードル ヒータ、

JHP - 3 / 3S 型の従来型のニードルヒータはニードルの一部分を加熱する方式である。GC の機種によっては、熱分解装置と GC との間隔を長いニードルを使って接続せざるをえない機種があった。このようにニードル部を長くした接続方法の場合、ニードルの全領域を均一に加熱保温することが困難であった。

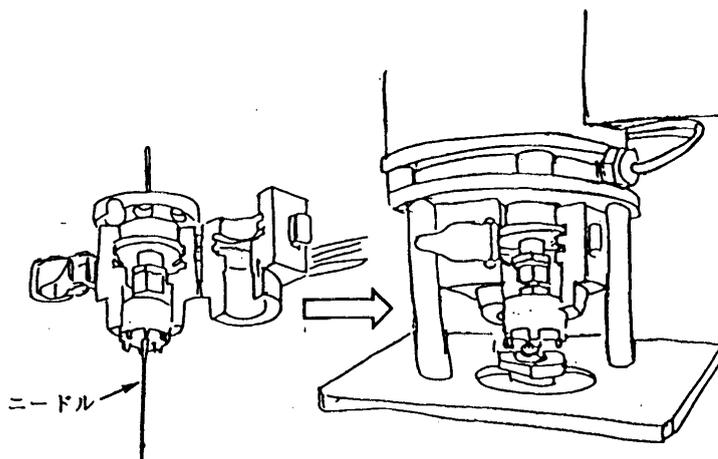
このような状態で分析をおこなうと、低沸点の熱分解生成物については、何ら問題なく再現性よくそれら进行分析することが出来たが、高沸点の化合物、例えば、スチレンの三量体のピーク高さが微妙に変化するという問題点があった。

2) 新型のニードル ヒータ

この度、ニードル部の全領域を加熱できる新型のニードルヒータを試作してその結果が良好なため、弊社では順次このニードル ヒータに切り替え製品の出荷を予定している。この新型のニードルヒータは既に販売済みの JHP-3/JHP-3S 型にも取付けが可能である。

このニードルヒータはオープンの最高加熱温度と同じで 300 まで加熱が可能である。従来型のニードルヒータは加熱効率が悪かったため、300 以上に設定して使われている場合があると聞き及ぶが、この新型ニードルヒータの地合、300 以上にあげるとガスクロマトグラフのセブタムが分解してノイズが発生するので 300 以上にあげないように注意が必要である。

新型ニードルヒータの構造



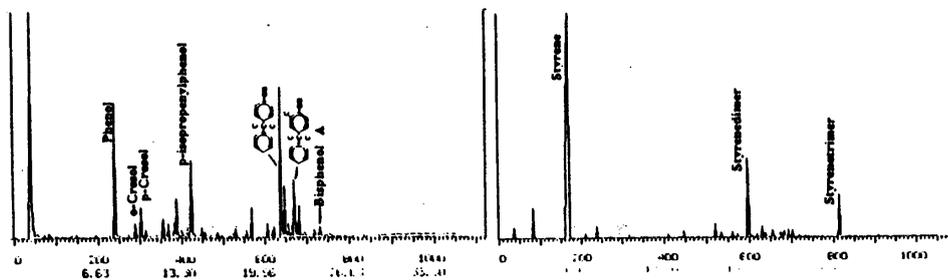
販売済みの JHP - 3/JHP - 3S 型に新型ニードルヒータを取付ける場合、くパイロライザの GC プローブのみをお

預かりして、弊社の工場内修理となる。

交換する部品は、ニードルヒータ (3 点 1 組)、オープン底板用ステンレス製フランジ 1 枚、パッキン各種 1 組、新型トランスファチューブ 2 本、新型ニードルのほか客先および弊社での社内工事費と出張費がかかる。

3) エポキシ樹脂とスチレン樹脂による分析例

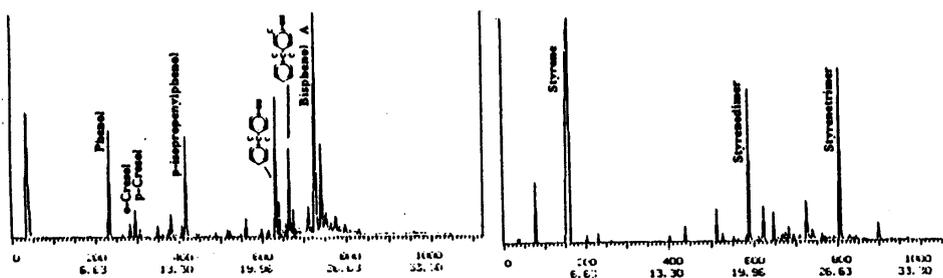
従来品のニードルヒータを使用時



エポキシ樹脂のピログラム
(東都化成、YD-014, 0.2 mg)

スチレン樹脂のピログラム
(Pressure Chem., Mw 13,000, 0.3 mg)

新型ニードルヒータを使用時



エポキシ樹脂のピログラム
(東都化成、YD-014, 0.2 mg)

スチレン樹脂のピログラム
(Pressure Chem., Mw 13,000, 0.3 mg)

● 分析条件

Pyrolysis temp. : 590°C, 3 sec; Oven Temp. : 200°C; Needle Temp. : 200°C

Column : DB-1, 0.25 mm x 30 m, 0.25 μ

Column Temp. : 50°C(hold 5 min)-300°C(hold 5 min), 10°C/min

Pyrolyzer: JHP-3, GC/MS : Shimadzu 14A/QP-2000

4 結論

従来品のニードルヒータを使用した場合は、Styrenetrimer・Bisphenol A などピークは低く再現性がよくなかったが、新型ニードルヒータを使用した場合は再現性良くそれらのデータを分析することができた。

3) キュリーポイント ヘッドスペース サンプラ によるプラスチック及び食品の GC - MS 分析

1) 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・コバルト・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。

図 - 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。

図-2 は強磁性体の組成によって、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、現左 20 種類のパイロホイルを開発し、販売している。

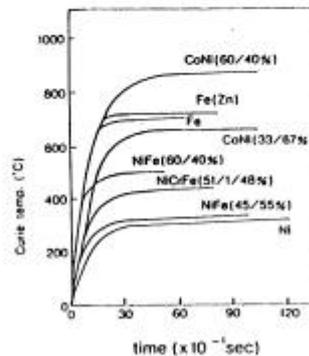
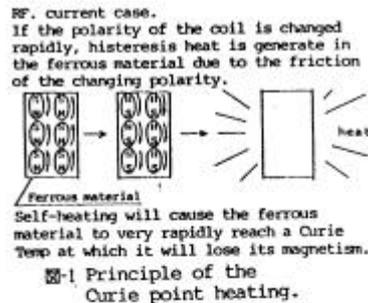
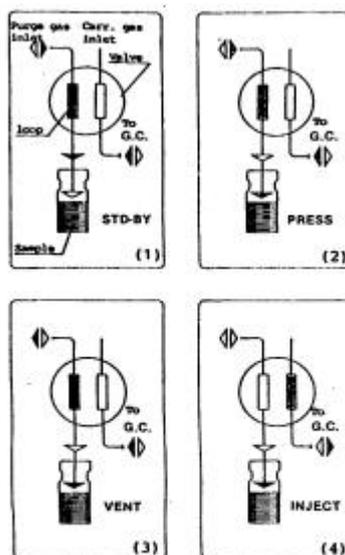


図-2 Curie temperature vs. ferromagnetic alloys on the Curie point pyrolyzer

2) 従来法のヘッドスペースサンプリング

同一 3 はスタテ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)の状態では試料をセットし、針が試料瓶上のセブタ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ー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、微少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で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 導入したことには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 型はスタック法に対してダイナミック法と呼ばれるパーミアンド
 トラップ方式のヘッドスペースサンプラである。図 - 4

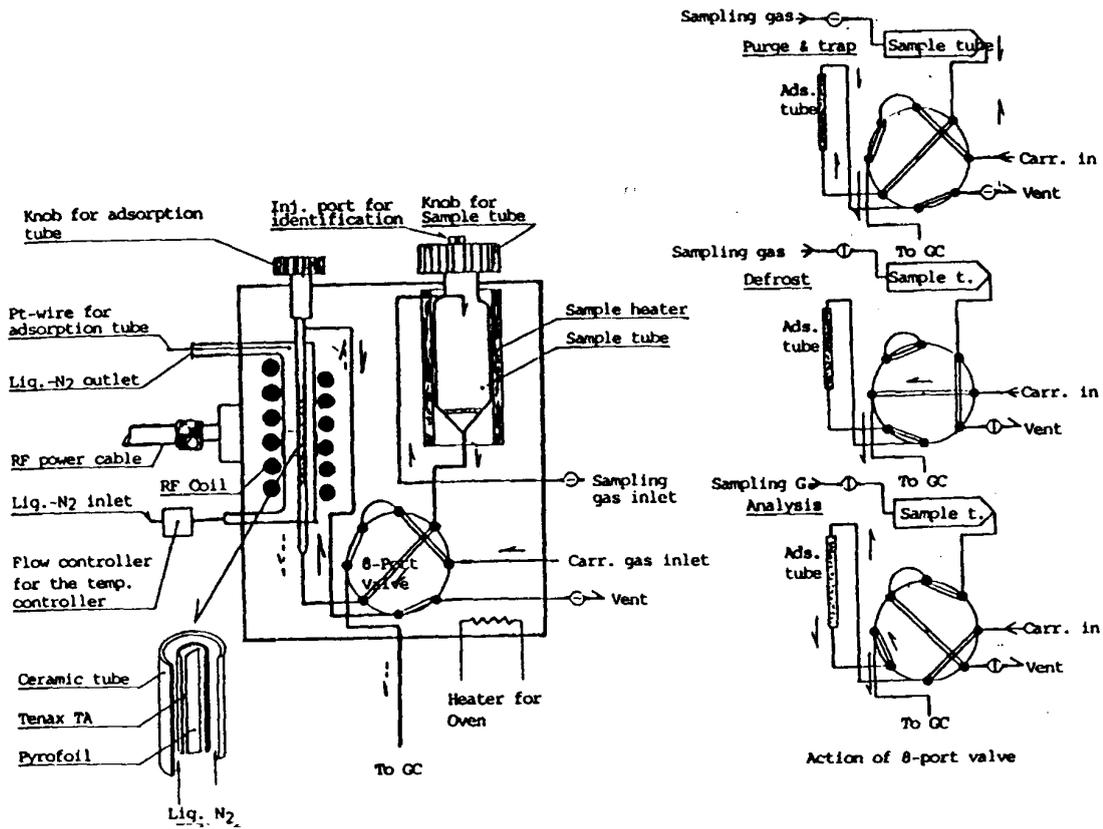


図-4 schematic diagram of Curie Point head space sampler model JHS-100

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 (20ml / mln) 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

内容根で 10ml の試料管が準備されている。これらはペレット、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、ペースト状試料を効率よく熱抽出を行うにはペースト用試料管を使用することが望ましい。

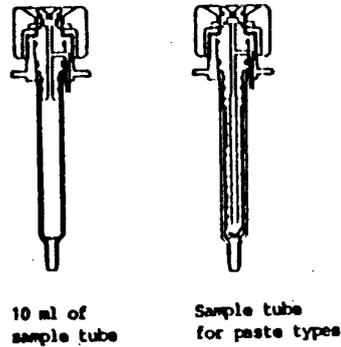


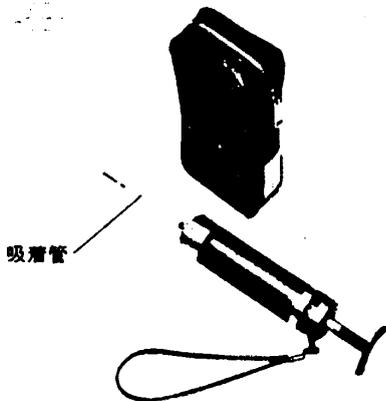
図-5 Various sample tubes for JHP-100

サンプルヒーターは JHS - 100 型内に内蔵されている。エンジニアリングプラスチック等耐熱高分子を分析することを考慮して最高 350 の熱抽出が可能である。

3 - 3 エアーサンプラ

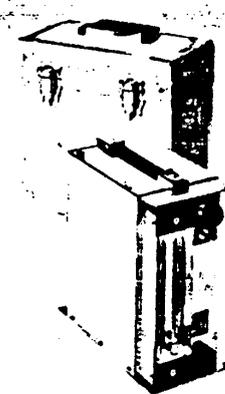
二種類のエアーサンプラが準備されている。

簡易型エアーサンプラ



筐体内で発生するガス、現場で発生するガス等を捕集する場合はテナックス入りの吸着管にサンプリングした後、JHS-100型にセットして分析します。
1ストローク：100ml

エアーサンプラAL-410型



交直両用型でガス乾燥筒を装備しており定流量で吸着管に大気中のガスを捕集することができます。
流量：70～700ml/分、0.4～4.0l/分
重量：4.5kg(単一アルカリ電池8ケを含む)

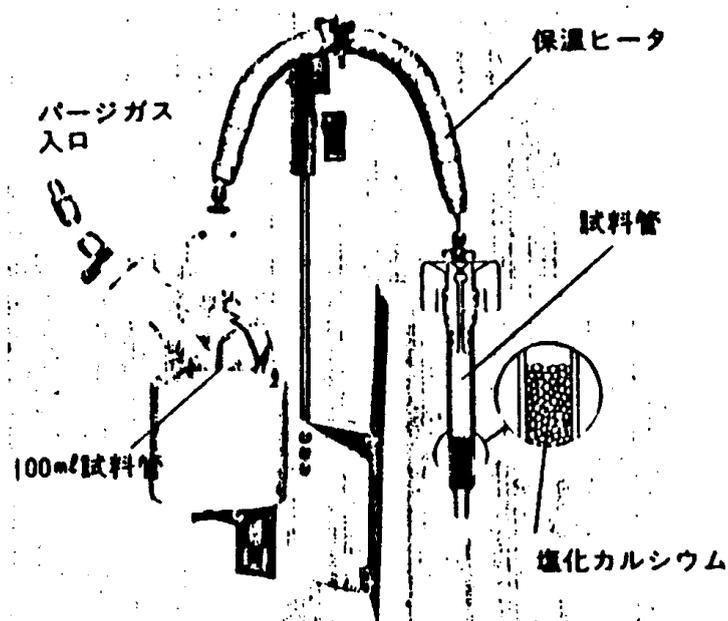
3) - 3A 水溶媒系試料用セット AQ-100 型

JHS-100/JHS - 100A 型の左側面にセットすることができる。

通常、固体試料をセットする 10ml 試料管の中に元素分析用の塩化カルシウム又は、塩化カリを脱水剤として充填する。パージガスによるパブリングによって発生した水分は、この脱水剤によって除去することができる。

すでに JHS-100/JHS - 100A 型を所有しておられるユーザには下記の写実の部品の他に水溶媒系試料用セット周温度コントローラを購入いただくことによって液体試料の分析が可能となる。

水溶媒系試料用セットAQ-100型



水中の微量の有機物トリハロメタン、臭気物質等を分析する時に使用します。

3) - 4 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 - ポジションバルブで Purge & Trap の位置で熱抽出を行い

- 40 程度に冷却化された吸着管に発生ガスを吸着させる。

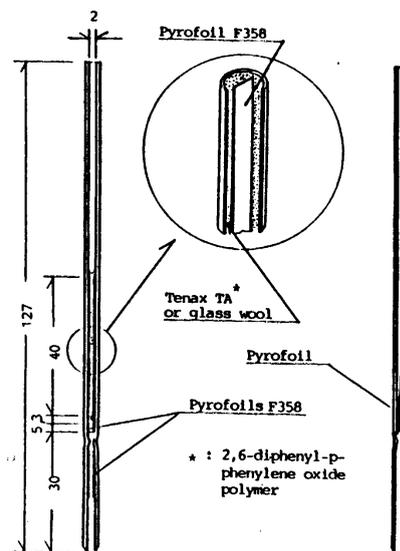
吸着が終了すると Defrost の位置で液体窒素の供給をストップしてから、パイロヒール以外の部分が室温まで温度上昇するのを待ってから Analysis の位置に切り換えると、同時に発振コイルに高周波電源を供給して吸着剤より発生ガスを脱着し GC のカラムへと導かれる様に構成されている。

3) - 5 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、吸着剤は通常テナックス TA { Poly (2,6-diphenyl - P - Pheny lene 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。
脱着はテナッ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パックフラッシュ法が採用されている。
テナッ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 + ガラスウール) を使用した方がよい。

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が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。



A desorption tube for Curie point head space sampler

A pyrolysis tube for Curie point head space sampler

3) - 6 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 ~ -150 まで設定可能で、温度制御精度は -40 で ±3 である。通常の分析で液窒素の消費量は 1 日当り 1L 程度である。

3) - 7 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 型の電流を使用する。

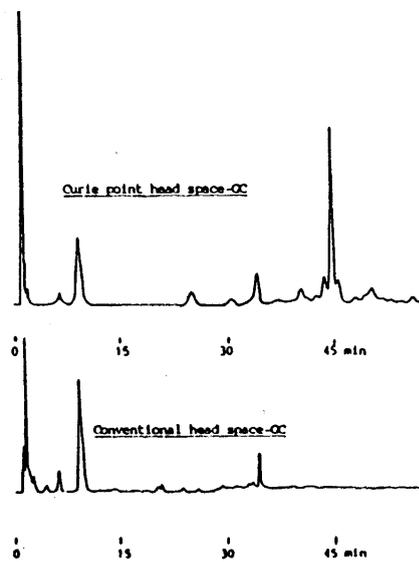
4) スタテック法とダイナミック法 (JHS - 100 型) とのデー比較

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。



Sample : Polychlorotrifluoroethylene, 5g each.
Column : 10% SE-30, 3 x 2000m
Oven temp. : 60-200°C, 20 min/min
Purging time : 130°C, 10 min, (Static time : 130°C, 10 min)
Sample amount : 5g (1 ml in 20ml of vial was injected to GC directly)
Trapping temp. : -40°C

図-6 Comparison data between Curie point head space-OC and conventional head space-OC

JHS - 100 型による応相例

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）をトラップすることができた事を物語っている。

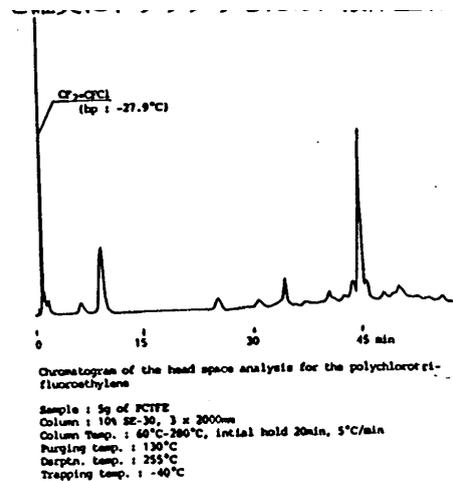


図-8 PCTFEの分析

5-2 正常品の PE の分析

図-9 は製造メーカーの異なる三種類の PE (ベレツド) でそれらの使用目的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 C6 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。

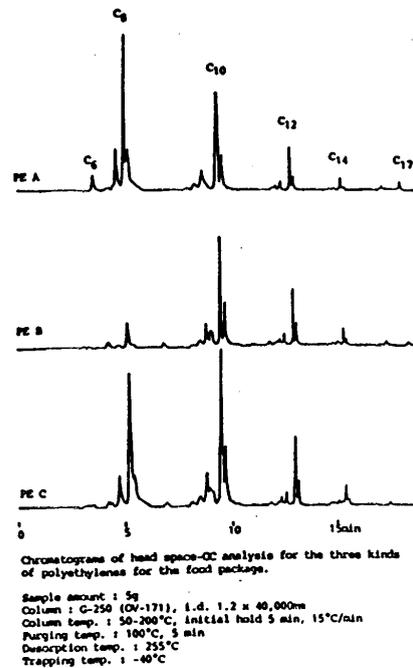


図-9 食品容器用PE

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 C6 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できるものと推定される。

さて、TR = 8.5 分のと一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 f740 のパ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ットして熱分解分析を行ったのが下部のパイログラムある。

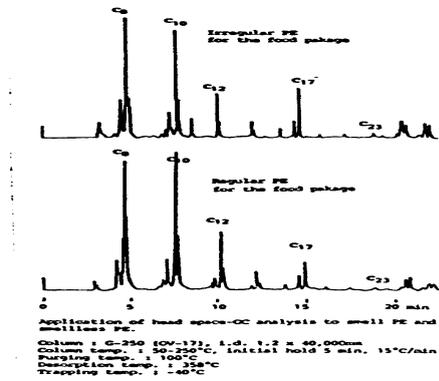


図-10 異常品・正常品のPE

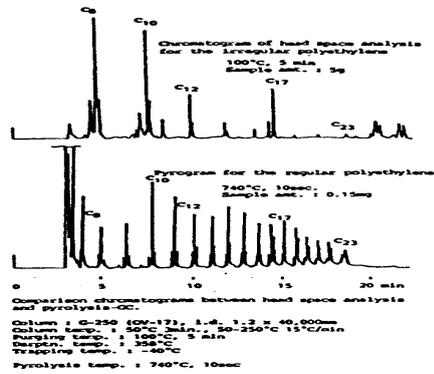


図-11 異常ピークの由来分析

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 異常晶 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。

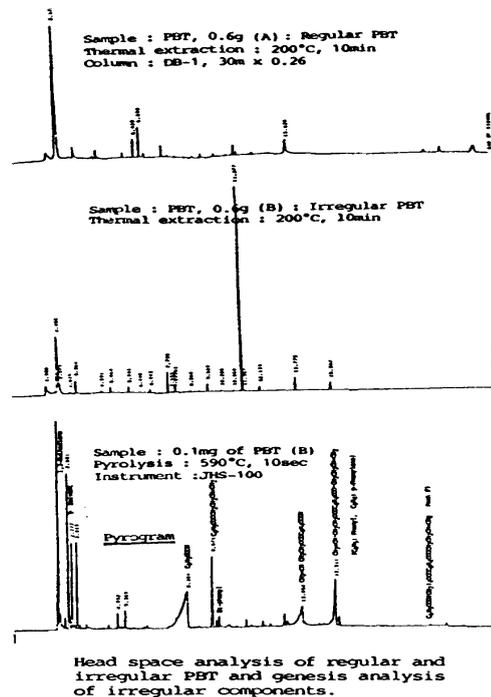


図-12 正常品・異常品のPBT分析

5) - 5 ABS樹脂の分析

耐熱性グレードのABS樹脂 350 mg を 200 、 20 分間パーズすることによって上図のクロマトグラムを得た。スチレン系樹脂にありがちなモノマーに起因するピークが多数含まれていることが考えられることから、熱分解分析法によってこれらのピークを容易に確認することができた。

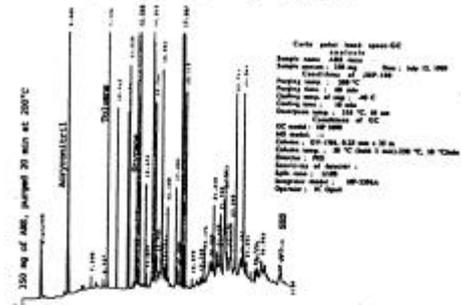
JHS - 100 型のオープンの最高使用温度は 200 であるが、脱着はキューリーポイント法による理想的なパルス加熱が行われるためスチレンの三量体 (SSS) の様な高沸点化合物でも充分分析できる装置である。

5) - 6 水道水中の有機物分析

塩化カルシウムを脱水剤として使用した液体試料用試料管を使用して分析した例である。

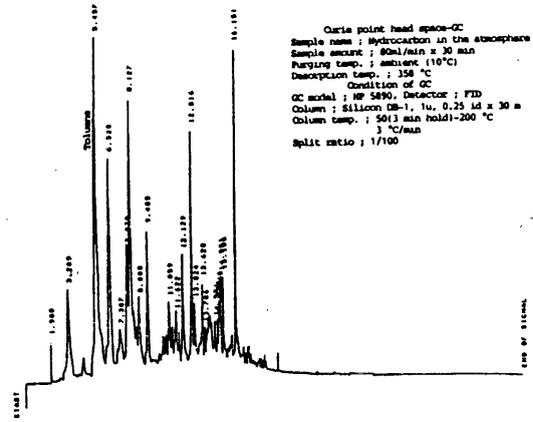
試料温度を 60 としているため、水の揮発量が多いにもかかわらず、1.5g の塩化カルシウム (水分測定装置の U チューブ用) で水分を除去することができた。塩化カルシウムは一分析ごとに交換する必要がある。

Head space Analysis by JHS-100



5) - 7 大気分析

エアサンプラーAL - 410 型を使用して流速 80ml で 30 分間大気中の有機物を捕集したのち JHS - 100 型で分析したデータである。JHS - 100 型はスプリットしない状態ででもキャピラリカラムを使用することができるが、使用方法が極めて複雑となるので多量に得られる試料に対してはスプリット法が使用しやすい。また、微量しかない試料に対してはマクロボアキャピラリカラムを使用した法が便利である。



5) - 8 エンジニアリングプラスチックの分析

Polycarbonate resin

