

熱分解-GC 法の新手法 キュリーポイントパイロライザの高性能化研究

日本分析工業（株） 六車 進 内野 滋己 大栗 直毅

1 緒言

キュリーポイント型熱分解装置（CpPy）は、鉄、ニッケル、コバルトもしくは、それらの合金でできた強磁性体ホイル（パイロホイル）に高周波エネルギーを供給することによって誘導加熱され、その熱によってパイロホイル内部に設置した試料を熱分解することができる方式の熱分解装置である。この CpPy は幅広い試料量に対して安定した再現性が得られるといわれている。一方、最近の研究でパイロホイル内に試料と金属粒子を共存させた状態でキュリーポイント熱分解ガスクロマトグラフィー（Py - GC）を行うと、特定ピーク面積のピーク強度が著しく向上するとの報告がある。これらの報告から我々は、パイロホイル表面も活性であることから、熱分解時に何らかの触媒作用を持つと考えパイロホイル表面を不活性化処理を行うことによってパイログラムの再現性が向上するものと考え、本研究を行い良好な結果が得られたので、以下報告する。

2. 装置及び分析条件

PyGC 装置として、キュリーポイントパイロライザ用パイロホイルサンプラー（JPS - 330 型）を用いた。JPS - 330 型は、最大 20 個のサンプルを自動的に試料導入でき、ガスクロマトグラフ（GC）と連動する事により全自動 Py - GC 分析が可能である Fig.1 にその構造を示す。

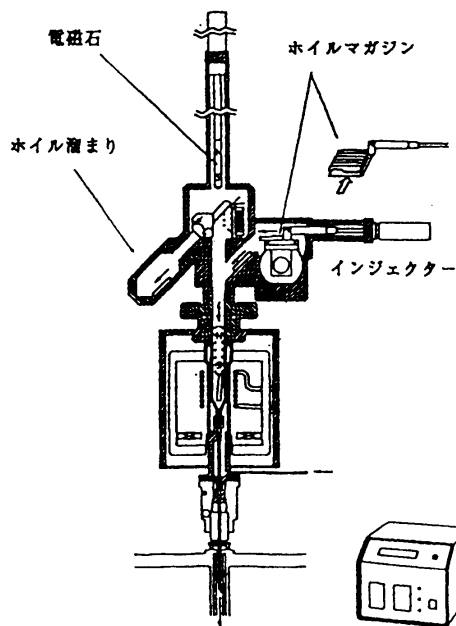


Fig.1 JPS-330型の構造

あらかじめ、試料を包み込んだパイロホイルを、マガジンの上に並べて置き、インジェクターにより熱分解室に突き落とされ、それと同時に熱分解される。熱分解終了後、電磁石が熱分解済みのパイロホイルを磁力によって保持し、パイロホイルをホイル溜まりへ排出する。この一連の動作が自動的に行なわれることにより、操作上の個人差が無くなり、再現性が向上する。さらに、分析中は、熱分解室内の試料管が常に一定の高温になっており、試料管への熱分解生成物の吸着が少なくなっている。この事も、再現性が向上する要因の一つである。

GC は、HP - 5890 型に接続し、検出器は水素炎イオン化検出器（FID）、カラムは TC - 1（GL サイエンス製）を使用した。熱分解温度は 590、熱分解時間は 5 秒間、カラム温度は、50 から 280 まで 15 /min の

速度で昇温させた。キャリアガスはヘリウムを使用し、流速は 1ml/min で分析を行った。なお、スプリット比は 50 : 1 とした。

3. パイロホイル

Py - GC 分析に使用したパイロホイルは、590 に誘導加熱されるパイロホイル (F590) に 4 種類の表面処理を行い使用した。表面処理していないもの (n - パイロホイル)、さらに、F590 の表面を不活性にする目的で 1 μm の厚みで金メッキ処理を行ったもの (G パイロホイル)、0.5 μm のプラチナメッキ処理を行ったもの (Pt - パイロホイル) 及び、試料をあらかじめアルミホイルに包み込んだ後、それを更に F590 で包む処理を行ったもの (AL - パイロホイル) を作成し分析に供した。

4. 試料及び試料調製

CpPy の再現性を検討する試料としてスチレン-メタクリル酸メチル共重合体 { P(S - MMA) }、熱分解によって高極怪物質が生成するポリエチレンテレフタレート (PET) その他、汎用ポリマーとしてポリスチレン (PS) を使用した。

P(S - MMA) をクロロホルムに溶解させ、0.1% から 10% の濃度の標準試料を作成した。試料量が 1 μg、5 μg、10 μg、50 μg、100 μg、300 μg となるようにマイクロシリンジでパイロホイル上に適宜注ぎ、60 で 30 分間放置し溶媒を除去した後、常法により包み込んだ。PET 及び、PS は 200 μg をパイロホイルに精秤した。

5. 結果

5.1 P(S - MMA) 分析時の再現性

100 μg の試料を G - パイロホイルで、Py - GC 分析を行ったパイログラムを Fig.2 に示す。特徴的なピークとして、保持時間 3.7min にメタクリル酸メチル (MMA) さらに、保持時間 6.1min に、スチレンモノマー (ST) が検出されている。この条件で 8 回の繰り返し分析を行い、MMA と ST のピーク面積比の変動係数 (RSD) の値を打パイロホ

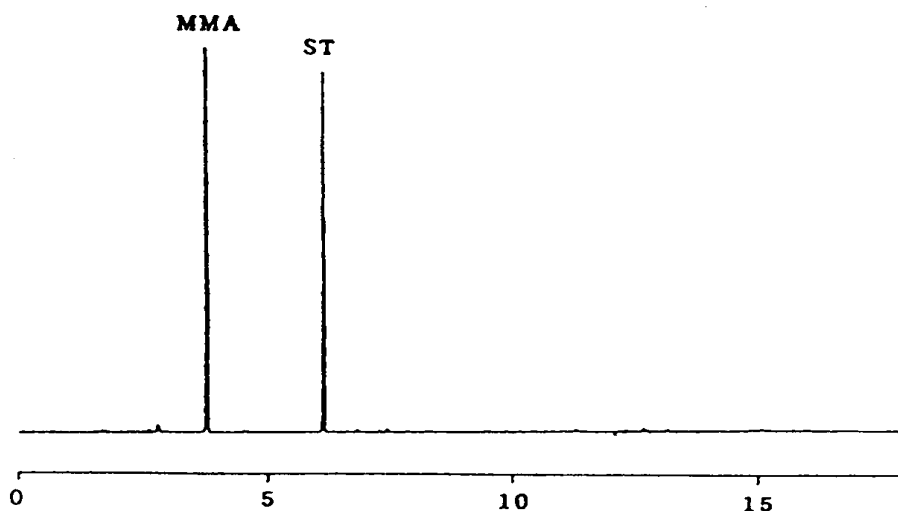


Fig.2 P(S-MMA)のパイログラム

イルG-パイロホイル、Ptパイロホイル、AL-パイロホイルについて求め、その結果Table1に示す。

試料量が100 μ g以下の領域では、Gパイロホイルが試験に供したホイルの中で最も低い値を示した。例えば、試料量が1 μ g(100 μ g)の場合、MMAピークでRSD 1.38(0.18) STピークでRSD 1.26(0.19)であった。

これに対してPt-パイロホイルは、試料量が300 μ gでは全パイロホイルの中でスチレンピークで最も低い値RDS 0.1を示したが、試料量が微量になるにしたがってRSDが高くなり、試料量が1 μ gではRSD 5.70となった。この事より、Pt-パイロホイル上で何らかの触媒作用が働いて分解物の二次反応が起こっているものと思われる。

AL-パイロホイルは、Gパイロホイルの場合とはほぼ同様の傾向を示したが、試料量が1gでは、スチレンピークでRSD1.72であった。

同様に無処理のパイロホイルでは、試料量が5 μ g以下の領域ではPtパイロホイル使用時のRSDより、より低い値を示したが、5 μ g以上では全種類のパイロホイルの中で最も高いRSDを示した。これらのことより、P(S-MMA)分析時の再現性は、Gパイロホイルを使用した時が最もRSDが低い値を示すことが判った。

	n-パイロホイル		G-パイロホイル		AL-パイロホイル		Pt-パイロホイル	
	MMA	ST	MMA	ST	MMA	ST	MMA	ST
1 μ g								
RSD(%)	3.98	3.75	1.38	1.26	2.38	1.72	4.34	5.7
5 μ g								
RSD(%)	1.88	2.03	1.26	1.16	0.98	0.96	2.36	2.57
10 μ g								
RSD(%)	1.75	1.74	0.9	0.9	0.94	0.92	1.61	1.67
50 μ g								
RSD(%)	0.58	0.66	0.41	0.42	0.16	0.17	0.9	0.89
100 μ g								
RSD(%)	0.47	0.46	0.18	0.19	0.2	0.21	0.55	0.59
300 μ g								
RSD(%)	0.25	0.26	0.17	0.17	0.19	0.2	0.1	0.1

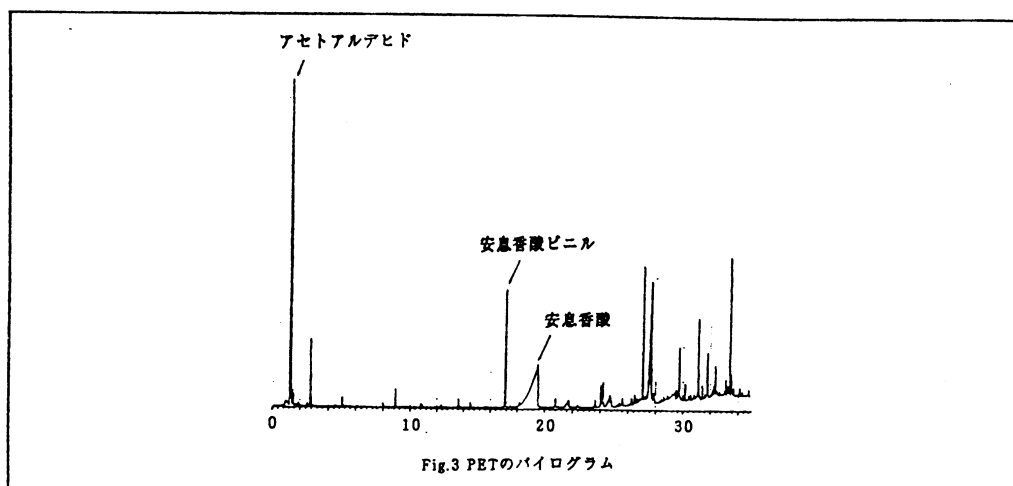
Table1 P(S-MMA) 分析時の再現性

5.2 PFT 分析時の再現性

Fig.3にG-パイロホイルを使用し、PETをPy-GC分析した時のパイログラムを示す。分解生成物として、保持時間1.2minにエチレングリコール由来のアセトアルデヒド(AC)、保持時間17.3min、と19.8minにテレフタル酸由来の安息香酸ビニル(A)と安息香酸(BA)が検出される。

8回の繰り返し分析を行い、AC、A、及びBAのピーク面積比の変動係数(RSD)の値をn-パイロホイル、G-パイロホイル、AL-パイロホイルについて求めた。その結果を

Table 2 に示す。



	n-パイロホイル			AL-パイロホイル			G-パイロホイル		
	アセトアルデヒド	安息香酸ビニル	安息香酸	アセトアルデヒド	安息香酸ビニル	安息香酸	アセトアルデヒド	安息香酸ビニル	安息香酸
200 μg									
RSD(%)	3.6	8.22	1.41	5.47	5.2	1.55	2.64	4.47	1.39

Table. 2 PET分析時の再現性

Gパイロホイルを使用した場合は、AC、A、及びBAのピークに対して、Aしパイロホイル及び、n-パイロホイル使用時のRSDよりも、より低い値を示した。

AL-パイロホイルを使用したときのRSDがn-パイロホイルのそれより高い値を示している。これは、分解生成物が高極性物質のため、アルミ表面で何らかの二次反応が起こっているものと推定される。

5.3 PS分析時の再現性

Fig. 4にG-パイロホイルを使用し、PSをPy-GC分析した時のバイログラムを示す。分解生成物として、保持時間4.3minにスチレンのモノマー(S)、15.8minにスチレンの2量体(SS)、さらに23.1minスチレンの3量体(SSS)が検出される。

8回の繰り返し分析を行い、S、SS、SSSのピーク面積比の変動係数(RSD)をn-パイロホイル、G-パイロホイル、AL-パイロホイルについて求め、その結果をTable3に示す。

Gパイロホイルを使用した場合は、S、SS、SSのピークに対して、Aしパイロホイル及び無処理のパイロホイル使用時のRSDよりも、より低い値を示した。

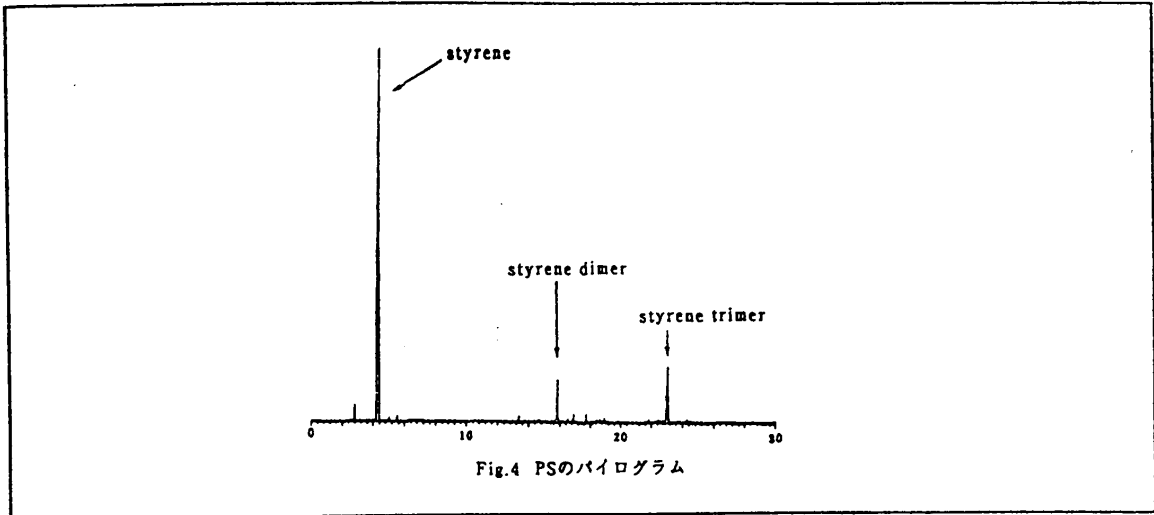


Fig.4 PSのバイログラム

	n-パイロホイル			AL-パイロホイル			G-パイロホイル		
	S	SS	SSS	S	SS	SSS	S	SS	SSS
200 μg									
RSD(%)	0.69	5.07	7.1	0.72	5.02	5.06	0.24	3.51	3.49

Table.3 PS分析時の再現性

6 まとめ

Py-GC 分析の操作上の再現性が良いキューリーポイントパイロライザ用パイロホイルサンプラー(JPS-330 型) と不活性化処理としてパイロホイルの表面に金メッキをしたものを用いることにより熱分解生成物のピーク面積の再現性を向上させ、キューリーポイントパイロライザを高性能化できることが判った。さらに、RSD は試料の種類及び、試料量によって変動するが、大筋な傾向では、G < AL < n < Pt-パイロホイルであることが判明した。