

熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析（Py-GC/MS）システムの高分子材料分析における応用分野の拡張とそのための関連装置の開発

穂坂 明彦

2014 年

目次

第 1 章 序論	5
1.1 緒言	5
1.2 熱脱着 GC/MS 法	11
1.3 発生ガス分析質量分析法	15
1.4 本研究の目的と概要	18
1.5 参考文献	22
第 2 章 熱脱着 GC/MS 法を用いた臭素系難燃剤：デ カブロモジフェニルエーテルの定量分析	24
2.1 緒言	24
2.2 分析条件の最適化	25
2.2.1 実験	25
2.2.1-(1) 試料	25
2.2.1-(2) 発生ガス質量分析法	26
2.2.1-(3) 熱脱着 GC/MS 法	27
2.2.2 結果と考察	28
2.2.2-(1) 熱脱着条件の検討	28
2.2.2-(2) 熱分解装置のインターフェースお よび GC 注入口温度の最適化	31
2.2.2-(3) 廃棄電化製品の筐体中に含まれる デカブロモジフェニルエーテルの 定量分析	34
2.2.3 まとめ	34
2.3 分析精度および確度の検討	31
2.3.1 実験	36
2.3.1-(1) 試料	36
2.3.1-(2) 発生ガス質量分析法	36
2.3.1-(3) 熱脱着 GC/MS 法	37
2.3.2 結果と考察	37
2.3.3 まとめ	44
2.4 参考文献	45

第 3 章	加熱炉型熱分解装置を用いた発生ガス分析 における選択的試料導入装置の開発	46
3.1	緒言	46
3.2	実験	47
3.2.1	装置	47
3.2.2	試料	48
3.2.3	選択的試料導入装置の構成と流路切り 替えの原理	48
3.3	結果と考察	51
3.3.1	選択的試料導入装置の流路の基本特性 の確認	51
3.3.2	高分子複合材料への応用	53
3.3.2-(1)	発生ガス成分の直接検出とその選 択的試料導入	53
3.3.3-(2)	選択的に分画した発生ガス成分 GC 分析	55
3.4	まとめ	57
3.5	参考文献	57
第 4 章	加熱炉型熱分解装置に用いる新しい試料カ ップ：フロースルーカップの開発とその基本 特性の検討	58
4.1	緒言	58
4.2	実験	59
4.2.1	試料	59
4.2.2	試料カップ	59
4.2.3	分析条件	60
4.3	結果と考察	60
4.3.1	フロースルーカップによる二次反応の 抑制	61
4.3.2	フロースルーカップによるピークのブ ロード化の軽減	64
4.4	まとめ	66
4.5	参考文献	66

第 5 章 瞬間熱分解 GC では分析の困難なポリマー分 析に有効なマイクロ反応サンプラーの開発	67
5.1 緒言	67
5.2 実験	69
5.2.1 試料の準備	69
5.2.2 マイクロ反応サンプラーの構造と原理	70
5.2.3 Py-GC/MS システムの構成	72
5.3 結果と考察	73
5.3.1 ポリカーボネートの化学分解-メチル誘 導体化反応によるマイクロ反応サンプ ラーの基本性能の確認	73
5.3.2 ナイロン 6.6 の組成分析への応用	75
5.4 まとめ	79
5.5 参考文献	80
第 6 章 総括	81
謝辞	85

第1章 序論

1.1 緒言

人類は古くから木材をはじめとして紙や膠（にかわ）の他、麻・綿などの繊維など様々な種類の天然高分子材料を使用してきた。また、近代以降には使用目的に合わせた物性を有する種類の合成高分子材料が開発されたこともあり、今日私たちは、高分子材料に取り囲まれた環境で生活していると言える。

しかし、これほど身近な高分子材料は分析対象物としては、低分子量の有機化合物や無機物を分析することと比較すると、その困難さにおいて一線を画する。これは、高分子材料の主成分である高分子は、同じ名称で呼ばれる高分子であっても実際には、分子量や微細構造などが異なる複数の化合物の混合物であり、さらに実際に使用される高分子材料の多くは、使用目的に応じた物性を得るために、種類の異なる複数の高分子を混ぜ合わせた上に、様々な添加剤を加えた複雑な混合物であることが原因の一つである。

また、高分子材料の分析においては、求められる情報も目的によって様々であり、高分子の種別や混合比、含まれる添加剤の定性・定量はもとより分子量やその分布、立体規則性あるいは末端基の化学構造など多岐にわたる。この様な高分子材料の分析においては、今日まで一つの手法で全ての分析目的を達成できるような技術は開発されておらず、様々な手法を駆使して必要とされる分析が行われている^{1,2)}。例えば、主成分である高分子種を同定することが目的であれば、測定装置が比較的安価であることや測定が簡便であることなどの理由から、赤外分光法が良く用いられる。また、分岐構造、末端構造、立体規則性などの微細構造の解析が目的である場合には、確度の高い情報が得られることから、核磁気共鳴法が用いられる場合が多い。

さらには、高分子の階層構造の解析には X線解析法が用いられ、分子量に関する情報を得るためにはサイズ排除クロマトグラフィーがよく用いられる。一方、高分子材料中に含まれる添加剤が分析の目的である場合には、溶媒抽出などの前処理により、添加剤を共存する高分子から分離した後に、ガスクロマトグラフィー（GC）や高速液体クロマトグラフィー（HPLC）などで分析されるのが一般的である。

熱分解分析法は、こうした高分子材料を分析するための一手法であり、高分子などの有機化合物を数百度の高温で瞬間的に、あるいはプログラム昇温して加熱することで熱分解（Pyrolysis; Py）を行い、得られた分解物（熱分解生成物）を分析することで元の高分子に関する様々な情報を得ることができる。この中でも、熱分解生成物をガスクロマトグラフィー（GC）に導入して分離を行い、質量分析法（MS）によって検出成分の定性・定量を行う方法は、熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析（Py-GC/MS）法と呼ばれ、高分子試料の定性や組成分析にとどまらず、高分子の微細構造の解析への応用も数多く報告されている^{3,4)}。

また、近年では熱エネルギーのみで試料を分解するのではなく、様々な反応試薬と共に試料を加熱して、化学反応を加味した熱分解を行う反応熱分解法を用いることで、従来の Py-GC/MS 法では所望する情報が得にくい、一部の縮合系の高分子試料や非常に複雑な組成を持つ天然高分子試料の分析にも応用され、高分子材料分析の分野において重要な地位を占めている⁴⁻⁶⁾。この反応熱分解法については、第 5 章においても述べる。

一般的な Py-GC/MS システムの構成を図 1-1 に示す。GC/MS のスプリット／スプリットレス注入口に熱分解装置を直結し、注入口と MS はキャピラリー分離カラムで接続する。熱分解装

置内で加熱された試料から発生する熱分解生成物は、10～200 mL/min 程度のキャリアガスと共に注入口へと流入し、カラム入り口で分割された大半はスプリットベントから系外へ排気され、残りの数 mL/min 程度がキャピラリー分離カラムへ流入し、分離分析される。得られるクロマトグラムはパイログラムとも呼ばれ、ここで観測された各ピークのマススペクトルをライブラリー検索などにより定性することで、元の高分子材料の構造解析が行われる。

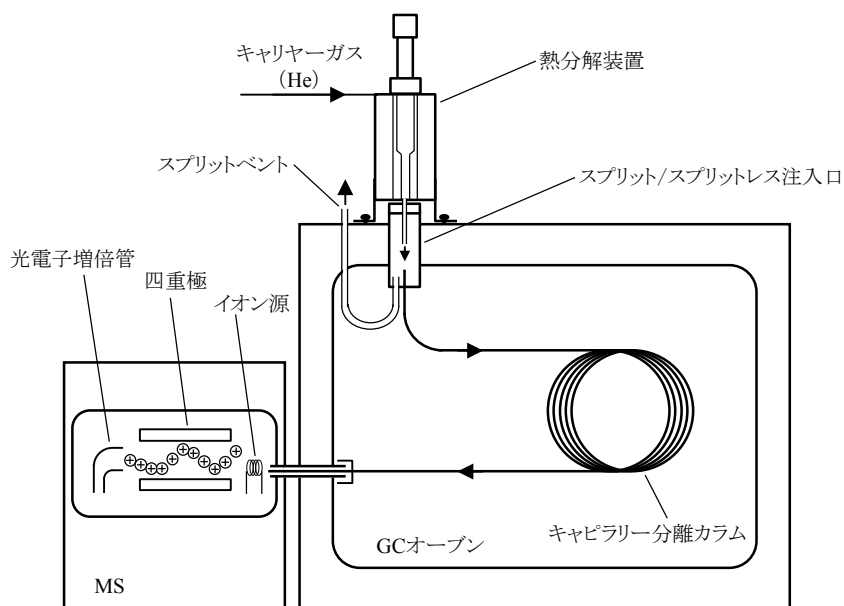


図1-1 一般的なPy-GC/MSシステム

現在一般的に普及している熱分解装置は、試料の加熱方式の違いによって3種類に大別することができる。すなわち、フィラメント型とキューリーポイント型および加熱炉型である。何れの方式を用いても、熱分解装置の基本性能として求められる下記 a～c) の条件を満たしていれば、所望する情報を得ることができる(報告されている⁷⁾。

- a) 三次元構造を含むあらゆる形態の高分子試料(1～100 μg 程度)が、迅速に再現性良く所望する一定の熱分解温度(400～900°C)まで加熱されて、瞬間分解できること。

- b) 高分子鎖の共有結合の一次開裂によって生成したフラグメントが、熱分解装置内壁に凝縮したり、試料ホルダーや内壁の構造材料との接触反応で二次的な反応を起こさないように、高温に保持した石英などのように不活性な材質を用い、しかも分解室の死空間は出来るだけ小さくして、熱分解生成物が速い線流速のキャリアーガス流で、速やかに分離カラムに移行されること。
- c) 高分子試料によって、適正な熱分解温度がかなり異なっていることから、熱分解温度の温度設定が広範囲にしかも正確に制御できること。

一方、渡辺らは上述した a~c) の条件を満たしつつ、昇温プログラム機能を備えた加熱炉型の熱分解装置を開発した⁸⁾。また、今日ではここで報告された熱分解装置の加熱炉部のヒーターなどについて改良を加えられた装置が市販され、一般的に普及している。この熱分解装置（マルチショット・パイロライザー：EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ社製）の構造を図 1-2 に示す。

試料は直径約 4 mm 高さ約 8 mm 容積約 80 μ L の円筒形の試料カップに採取され、熱分解装置の中心に位置する石英熱分解管の上部に、試料カップ保持金具により保持される。石英熱分解管の内径は上部が約 5 mm で下部が約 2 mm であり、上部から落下された試料カップは、試料カップ加熱位置で停止する構造となっている。試料カップ加熱位置は、加熱炉ヒーターにより室温付近から 1050°C までの任意の温度で加熱することができ、試料より発生したガス成分は、キャリアーガスと共にインターフェース（ITF）ニードルを経て GC 注入口へと流入する。また、試料カップ加熱位置と ITF ニードル管は、沸点の高い成分が凝

縮することを防ぐために、ITF ヒーターにより 300°C 程度の温度に加熱されている。試料カップを試料カップ加熱位置に導入する際に、落下させて導入することには重要な意味があり、上述した熱分解装置に求められる条件の a) を満たすために、自由落下を利用して環境や作業者の違いに依存せずに、常に一定の速度で迅速に試料カップを試料カップ加熱位置に導入するためである⁹⁾。

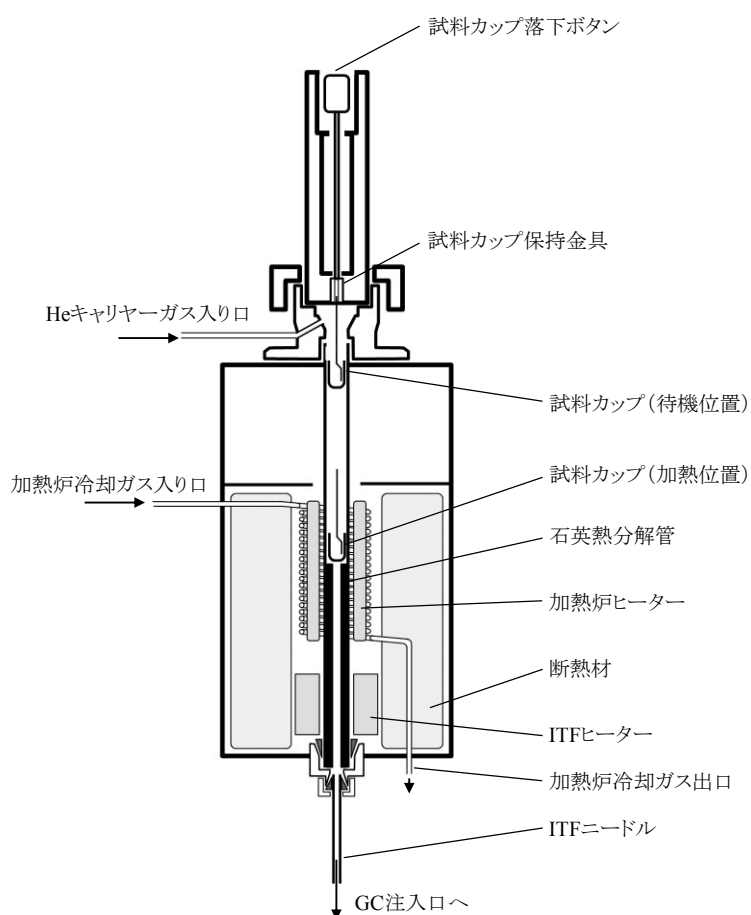


図1-2 加熱炉型熱分解装置の構造

この昇温機能を備えた熱分解装置の開発により、Py-GC/MS システムの用途は高分子材料中の主成分である高分子を分析対象とした Py-GC/MS 法のみならず、高分子材料中に含まれる添加剤や残留溶媒などの揮発性成分を分析対象とする熱脱着 (thermal desorption: TD-) GC/MS 法や高分子材料の熱特性を調べるための熱分析法の一種である発生ガス分析質量分析 (evolved gas analysis-MS: EGA-MS) 法にまで拡張した¹⁰⁾。ここで報告されたシステムで新たに可能となった 2 種類の分析手法、TD-GC/MS 法および EGA-MS 法については 1.2 および 1.3 項で述べる。

1.2 熱脱着 GC/MS 法

熱脱着 (thermal desorption : TD-) GC/MS 法は、高分子材料を分析対象としている点においては Py-GC/MS 法と共通しているが、目的とする情報の種類は全く異なる。つまり、Py-GC/MS 法は高分子材料の主成分である高分子の骨格構造に関する情報を得ることが目的であるが、TD-GC/MS 法は高分子に関する情報ではなく、高分子材料中に含まれる低分子量の添加剤や残留溶媒またはオリゴマー成分などに関する情報を得ることが目的である。

高分子材料中に含まれる添加剤の分析は、状況によって既知試料と未知試料について分析する場合があります。前者は、高分子材料の製造業者などにおいて、自社品について配合が所定量であるかを確認して品質を管理することが目的であり、後者は高分子材料の加工業者や高分子材料の製造業者などが他社品を分析して、加工方法に反映させたり、自社品の品質の向上に利用したりすることが目的である。また近年では、使用される添加剤の中には人体への有害性が報告されているものもあり、高分

子材料中に含まれる添加剤について、各国で様々な規制が施行されている¹¹⁻¹³⁾。このため、高分子材料の製造業者やその加工業者が自社品について分析を行い、使用が規制されている物質が含まれていないことを証明することを目的として行われる場合も多くなっている。

1.1 項で述べた高分子の分析法と同様に、高分子材料中の添加剤の分析についても、一つの手法で全ての目的に応えられる技術は今日まで開発されておらず、検出感度や分析時間および測定の簡便さなどにおいて、それぞれの長所と短所があるため、目的に応じて最適な手法を選択して行われている^{1,2)}。これらの分析法は、添加剤と共存する高分子を分離しない分析法と分離する分析法に大別することができる。添加剤と高分子の分離を行わない手法としては赤外分光（IR）法、紫外線分光（UV）法および蛍光 X 線分析法などがあり、これらの分析法は比較的簡便に測定を行うことができるが、共存する高分子や他の添加剤の影響を受け易く、定性を行うための化学構造に関する情報が得にくい、あるいは検出感度が低いといった問題点がある。

一方、添加剤と高分子を分離して分析を行う方法としては、主に溶媒抽出法、再沈法および熱脱着法の 3 種類が用いられ、これらの方法により分離した添加剤は GC/MS や LC-MS などで分離分析される。これらの分析法の中で、溶媒抽出法と再沈法は、古くから一般的に用いられてきた手法で技術的に確立されており、適用が可能な添加剤の範囲も広いが、分析対象となる添加剤の種類や共存する高分子の種類によって、適切な溶媒の種類を選択する必要がある。また、測定する検体数が多い場合には、多量の溶媒を使用することや処理に煩雑な操作と時間を要することなどが課題となっている。一方、熱脱着法は通常試料の前処理無しに、熱脱着装置に試料を導入して加熱するのみであるため、前述した 2 つの方法と比較して、簡便にかつ短時

間に分析を行うことが可能である。しかし、熱脱着法は熱を媒体として高分子材料中から添加剤を揮発させる方法であることから、熱に対して不安定であったり、分子量が大きく揮発性が低い添加剤を分析することは難しく、適用できる添加剤の種類に制限がある。

TD-GC/MS 法は、添加剤を高分子と分離する手法に前述した熱脱着法を用い、その後の分離分析に GC/MS 法を用いた分析法であるが、その簡便さから現在多くの添加剤分析で用いられている溶媒抽出法に代わる分析法として注目されている^{14,15)}。しかし、適用が可能な添加剤の種類や得られた分析結果の信頼性などに関する報告はまだ少なく、さらなる詳細な検討が望まれている。

一般的な TD-GC/MS システムを図 1-3 に示す。図 1-1 に示した Py-GC/MS システムとほぼ同様であるが、熱分解装置の代わりに熱脱着装置を GC の注入口に接続したシステムを用いる。この熱脱着装置も近年では熱分解装置が流用されることが増えており、その場合には Py-GC/MS システムをそのまま TD-GC/MS システムとしても使用することができる。試料の分析に際しては、熱脱着装置内に試料を導入し、昇温プログラムもしくは高分子が熱分解しない程度の 200~300°C の温度で数分から数十分にわたり試料を加熱することで、高分子材料中に含まれる添加剤成分を気化させ、キャリアーガスと共に分離カラムへと導入した後に、GC/MS 分析を行う。ここで、分子量が約 200~300 以下の比較的揮発性の高い化合物が分析対象となっている場合には、分離カラムの入り口付近の一部を冷却するなどして、熱脱着操作を行っている間、試料成分を冷却捕集する必要がある。これは、熱脱着操作中に、揮発性の高い化合物が GC/MS 分析が始まる前に分離カラム内を移動することを防ぎ、バンド幅の狭いシャープなピーク形状で検出することが目的である。但し、

実際に添加剤として使用されている化合物の多くは、比較的分子量が大きく、揮発性がそれほど高くないため、このような冷却捕集の操作を必要とすることは少ない。

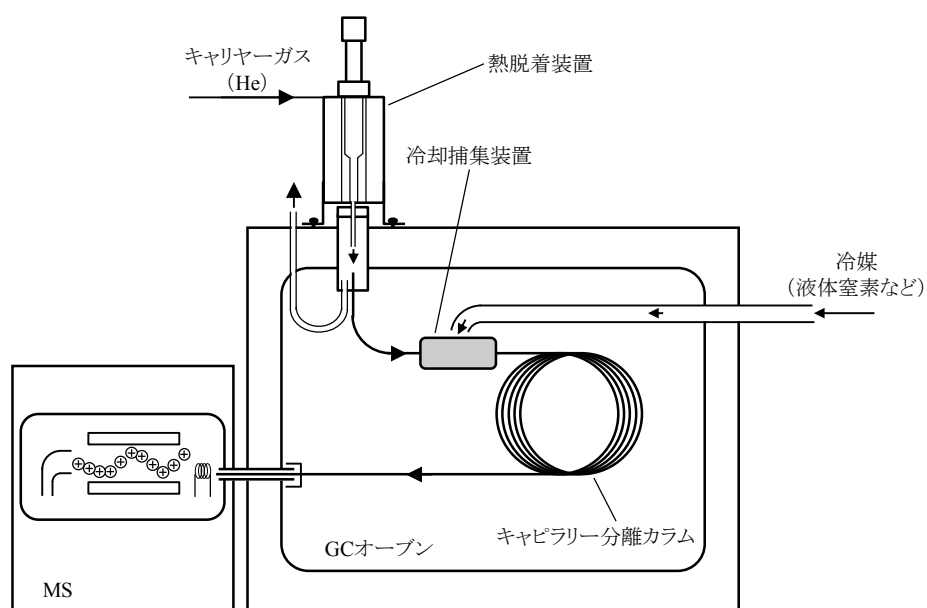


図1-3 一般的なTD-GC/MSシステム

1.3 発生ガス分析質量分析法

発生ガス分析法 (evolved gas analysis: EGA) は、国際熱分析連合 (International Confederation for Thermal Analysis) により「物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質から放出される揮発性生成物の種類および/または量を温度の関数として測定する技法」と定義されており、実際の測定に使用されるシステムには幾つかの種類がある。ここでは、EGA の検出器に MS を用いた発生ガス分析質量分析法を EGA-MS 法と呼ぶ。

この EGA-MS 法に用いる最も古典的なシステムの一つは、MS のイオン源に昇温プログラム制御で試料を加熱することができるプローブを挿入して測定を行うものである¹⁶⁻¹⁸⁾。しかし、このシステムによる測定では、試料は真空中で加熱されるため、常圧下とはかなり異なった挙動を示すことも多く、必ずしも実際に高分子材料が使用される環境下での挙動を反映した結果が得られないという問題点があった。一方、常圧下または加圧下において試料を加熱する EGA-MS 法も従来から行われており、この場合には高分子材料が実際に使用される環境に類似した条件で測定することができる利点がある。この測定に用いられるシステムは一般的には熱重量測定 (thermogravimetry; TG) や示差熱分析 (differential thermal analysis; DTA) などのシステムに MS を接続したものが用いられてきた。これは通常の TG や DTA 測定によって得られた測定結果から、その特定の温度画分における発生ガスの化学種の情報が求められることが多いことや、既存の熱分析システムについては試料を設定した昇温プログラムに従い、正確に加熱する技術が確立している利点があることなどが理由として挙げられる^{19, 20)}。しかし、これらの熱分析システムは元々試料の重量変化や温度変化を測定することを目的とした装置であり、それらの機能が試料の加熱室内に設

置されているため、系内の死空間や低温部を小さくするためには構造上の制限がある。そのため、EGA法に用いるシステムの試料加熱部に既存の熱分析システムを用いている限りは、系内に高極性成分が吸着したり、低温部に高沸点成分が凝縮するなどの問題があり、試料の熱分解挙動等の熱特性を正しく反映した測定結果を、再現性良く安定して得ることが困難であることから、TGAやDSCの補助的な手法として用いられるに留まっている。

一方、昇温プログラム制御が可能な熱分解装置を用いたPy-GC/MSシステムは分離カラムを固定相液相が塗布されていない素管に置き換えるのみでEGA法が可能となる²¹⁾。Py-GC/MSシステムを転用したEGA法に用いる測定システムを図1-4に示す。この分析法では、分離カラムの代わりに長さ2.5 m、内径0.15 mmの固定相液相を有しないインターフェースチューブ(ITFチューブ)を用いて、GC注入口とMSを直結する。GCのオープン温度は300°Cの高温で一定温度に保持し、熱分解装置は、50°C程度の温度から通常20°C/minの昇温速度で測定試料中の高分子成分が完全に熱分解する600-800°C程度の高温まで昇温加熱を行う。これにより、熱分解装置の昇温に伴い刻々の温度で試料から発生するガス成分をリアルタイムにMSでモニターすることが可能となる。

このシステムは、試料の加熱部に高分子試料の熱分解生成物が系内に吸着または凝縮することなく、速やかにGC注入口へと導入出来るように、死空間および低温部が最小となる設計がなされた熱分解装置を用いており、上述した既存の熱分析装置を用いたEGA測定での諸問題をほぼ完全に払拭している。そのため、高分子試料の熱分解挙動の詳細な情報を得ることが可能となり、従来は解析が困難とされていた分野へも応用範囲が拡張され、難燃剤の難燃化機構の解析や²²⁾異種高分子をブレンド

した際の相互作用や相溶化の機構に関して詳細な報告がなされている^{23, 24)}。

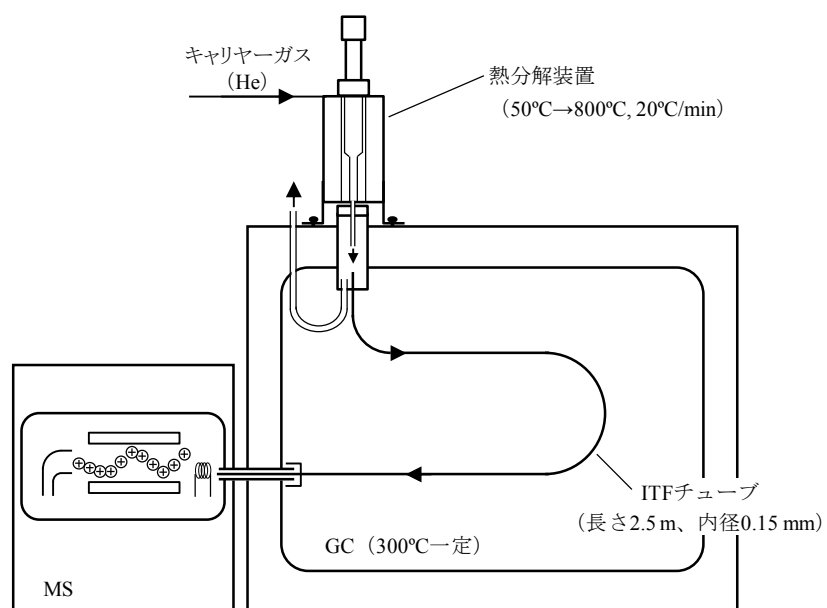


図1-4 EGA-MSシステムと一般的な分析条件

1.4 本研究の目的と概要

本論文は、Py-GC/MS システムの高分子材料分析における応用分野を拡張することを目的としたものである。これまで Py-GC/MS システムでは困難とされ、分析事例がなかった化合物においても、分析条件を最適化することにより、精密な測定が可能となる例を報告し、同システムの応用範囲の広さを示した。また、これまでのシステムでは困難であった分析を行うための関連装置を開発することで、同システムの応用分野をさらに広げ、高分子材料分析における有用性をより高いものとした。

前項までに述べたとおり、Py-GC/MS システムは、従来の一般的な Py-GC/MS 法に留まらず、TD-GC/MS 法および EGA 法などの分析法にも応用され、その分析対象は高分子材料の主成分である高分子そのものの他に、材料の物性を向上させる目的で加えられる各種の添加剤にもおよび、高分子分析における重要な役割を果たしてきた。しかし、400°C を超えるような非常に高い沸点を持つ添加剤や極性の高い添加剤、あるいは熱的に不安定で高温条件下において分解し易い添加剤などについては、Py-GC/MS システムを用いた TD-GC/MS 法による分析の可能性は十分に検討されてこなかった。こういった化合物の多くは、溶媒抽出法などの煩雑な試料の前処理を行ってから GC/MS などにより分析されているため、そのコストや精度などの点において問題があり、より簡便で信頼性の高い分析法の開発が望まれている。そのため、従来の Py-GC/MS システムによる分析では報告例の無い添加剤についても、分析条件を適切に設定することで、Py-GC/MS システムを用いた TD-GC/MS 法により、煩雑な試料の前処理を行わずに分析を可能とする意義は大きい。

第二章ではその一例として、人体への有害性から、各種法令で使用が制限されている臭素系難燃剤の一つであるデカブロモ

ジフェニルエーテル (DeBDE) を測定対象とし、TD-GC/MS 法の応用分野を拡張した結果について述べている。DeBDE は、分子量が大きいため試料ガスの通過経路を高温に保つことが求められる一方で、熱的に不安定であり、過剰な高温下では、容易に分解する。したがって、熱により基材中から目的成分を脱着する TD-GC/MS 法により分析された報告例はなかった。従来、DeBDE の分析法は、ソックスレー法などによる溶媒抽出を行った後、抽出液を GC や LC などでの分離分析を行う方法であったが、溶媒抽出操作において、長い処理時間と煩雑な操作および多量の有機溶媒の消費が伴うため、簡便で安価な分析法の開発が望まれていた。そこで第二章では、Py-GC/MS システムの各部の温度条件を最適化し、TD-GC/MS 法により DeBDE の定量分析を試みた結果を報告する。

高分子材料分析において対象となる試料の多くは、数種類の高分子成分から構成された複合材料であると同時に、一般的に低分子化合物である様々な添加剤も含む場合が多い。このような複雑な組成からなる高分子材料を、瞬時に数百度の高温に試料を加熱し、試料中に含まれる全ての有機成分を一度にガス化させる古典的な Py-GC/MS 法では、得られた測定データを十分に解析し、目的とする分析結果を導き出すことが困難な場合も多い。これは、得られる一つのピログラム上に多数のピークが観測されるために、各ピークの純粋なマススペクトルを得るための十分な分離が得られない場合があることが一つの原因である。また、もう一つの原因として、ピログラム上の各ピークは、試料中に含まれていた低分子量成分が元の構造を保ったまま揮発したものか、もしくは高分子の熱分解生成物であるかを判断することが困難であることも挙げられる。そのような場合には、試料を昇温加熱し各温度画分において発生するガス成分を、数回に分けて順次分析することで解析が容易となると

考えられる。しかし、この分析を行うためには、試料の昇温過程において発生するガス成分を選択的に分離カラムに導入するための特殊な流路切替え機能が必要となる。そこで、第三章では、Py-GC/MS システムを用いた EGA 法において、試料から生成した発生ガス中の任意の温度画分を、選択的に分離カラムへ導入することができる選択的試料導入装置の開発を行った。さらに、開発した装置の応用例として低分子領域から高分子領域までのさまざまな有機化合物が混合した複雑な組成の試料の詳細な組成分析を行った結果を報告する。

ところで、古典的な Py-GC/MS 法においても、改善が望まれる問題点が残されている。その一つは、熱分解生成物のピーク幅の広がり、熱分解炉内における熱分解生成物の二次反応を抑える必要があるため、キャリアーガスの総流量を数十 mL/min 以上と、ある程度大きくすることが必要であった点である。しかし、測定に供することができる試料量が少なく検出感度が懸念される場合には、注入口におけるスプリット比を小さくするために、キャリアーガス総流量を小さく抑えることが必要となる場合も多い。このような場合、従来の底面を有する円筒形の試料カップは、その内部が袋小路的な死空間となるために、測定条件によっては低沸点成分のピークの広がりや、反応性に富む熱分解生成物の二次反応を顕著に引き起こす原因となることが危惧される。そこで第四章では、熱分解生成物のピーク幅の広がり、二次分解を最小に抑えるために、試料カップの底部に通気孔を有する試料カップ（フロースルーカップ）を新しく開発し、その基本特性を検討した。その結果、10 mL/min 程度の少ないキャリアーガス流量を用いた分析条件において、上述した熱分解生成物の二次分解とピークの広がり、2つの問題がかなり軽減されることが分かり、フロースルーカップの開発は、Py-GC/MS 法で適用できる分析条件の範囲を広げ、Py-GC/MS シ

システムの応用性を高めたことを示している。

また、Py-GC/MS 法のもう一つの問題点としては、高極性の化合物が熱分解生成物の主成分として生成するポリアミド樹脂に関して、精度の高い測定が困難な点である。そこで、第五章では、Py-GC/MS による応用例が少ないポリアミド樹脂を、GC/MS のオンライン経路内で、密閉容器を用いた高温・高圧条件下で化学分解-誘導体化することで、高い精度で分析することができるシステムの開発とその基本性能について述べている。新しく開発したシステム(オンラインマイクロ反応サンプラー)を用いた分析法では、測定試料を微小なガラス管に採取し、必要に応じて所望の反応試薬を添加した後に、ガラス管の上部を小型トーチなどによるブタン炎で熔融・伸延することで封管する。次に、封管したガラス管を電気炉内で所望する温度において一定時間加熱して反応を行うが、反応場が密閉系であるため高温・高圧の条件下で反応を行うことが可能であり、添加する反応試薬の種類と量および反応温度によっては、超臨界の条件下で反応を行うことも可能である。さらに、反応後のガラス管をオンラインマイクロ反応サンプラーの先端部に取付けた後から Py-GC/MS システムの熱分解装置内に導入し、キャリアガスの流れの下で、破碎棒により上部から加圧して機械的に破碎することで、ガラス管内の反応生成物を GC へ導入する。この手法により、水酸化テトラメチルアンモニウムの 25 wt%メタノール溶液を反応試薬として用い、最も汎用性の高いポリアミド樹脂の一つであるナイロン 6.6 の化学分解を行ったところ、通常の Py-GC/MS 測定では観測が困難なナイロン 6.6 のモノマー成分であるアジピン酸とヘキサメチレンジアミンのメチル誘導体が主ピークとして明瞭に観測された。また、観測された 2 つのモノマー成分のメチル誘導体のピーク面積比は、5 回の繰り返し測定において RSD 値で 10%程度 of 良好な再現性を示した。

この結果は、オンラインマイクロ反応サンプラーの開発により、Py-GC/MS システムのオンライン経路内で、高温・高圧条件下での化学分解法が可能になり、従来の Py-GC/MS 法や反応熱分解法では、高い精度で分析することが困難であったポリアミドなどのポリマーにまで、応用範囲が広がったことを示している。

第六章は、本研究で得られた結果を総括して述べている。

1.5 参考文献

- 1) 日本分析化学会編，*高分子分析*(2013).
- 2) 日本分析化学会高分子分析研究懇談会編，*高分子分析ハンドブック*(2008).
- 3) S. C. Moldoveanu, *Technical and Instrumentation in Analytical Chemistry*, **25** (2005).
- 4) T. P. Wampler, *Applied Pyrolysis Handbook* (2007).
- 5) J.M. J.M. Challinor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **61**, 3 (2001).
- 6) Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge, *Bunseki Kagaku*, **47**, 673 (1998).
- 7) 柘植新，大谷肇，渡辺忠一，*高分子の熱分解 GC/MS-基礎およびパイログラム集*- (2006).
- 8) C. Watanabe, K. Teraishi, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Hashimoto, *J. High Res. Chromatogr.*, **14**, 269 (1991).
- 9) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1634 (1968).
- 10) C. Watanabe, K. Sato, A. Hosaka, H. Ohtani, S. Tsuge, *Am. Lab.*, **Oct**, 14 (2001).
- 11) Directive 2005/84/EC of The European Parliament and of the Council (2005).
- 12) Consumer Product Safety Improvement Act of 2008 (2008).

- 13)厚生労働省告示第 336 号 (2010).
- 14)T. Yuzawa, C. Watanabe, R. R. Freeman, S. Tsuge, *Anal. Sci.*, **25**, 1057 (2009).
- 15)ASTM International, ASTM D7823-13 (2013).
- 16)R. P. Lattimer, R. E. Harris, H.-R. Scsulten, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 577 (1985).
- 17)G. Montaudo, *Br. Polym. J.*, 18, **231** (1986).
- 18)W. A. Westall, A. J. Pidduck, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **11**, 3 (1987).
- 19)沖野孝之, *熱測定の進歩*, 5, **63** (1987).
- 20)伊佐公男, 長谷川寛, 有井忠, *熱測定*, **22**, 160 (1995).
- 21)S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe, “Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers -Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates“, (2011), Elsevier.
- 22)H. Sato, K. Kondo, S. Tsuge, H. Ohtani, N. Sato, *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 41 (1998).
- 23)H.Sato, S.Tsuge, H.Ohtani, K.Aoi, A.Takasu, M.Okada *Macromolecules*, **30**, 4030 (1997).
- 24)H. Sato, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Aoi, A. Takasu, M. Okada, *Macromolecules*, **33**, 357 (2000).

第2章 熱脱着 GC/MS 法を用いた臭素系難燃剤：デカブロモジフェニルエーテルの定量分析

2.1 緒言

難燃剤は、火災の発生を防ぐ目的で高分子材料中に添加されており、様々な製品中に用いられている。しかしながら、幾つかの臭素系難燃剤については、環境や人体への影響が懸念されることから近年は各国で使用を制限する法令が施行されている。そのため、これらの規制対象となっている化合物の分析法についても、様々な研究機関で検討されている。特に、臭素系難燃剤については、EUで施行されている、“Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment” (RoHS)指令があることで、特に注目されている。RoHS 指令においては、臭素系難燃剤の一種であるポリブロモジフェニルエーテル (PBDEs) の電気・電子製品中に含まれる総含有量が、1000 ppm 以下であることとされている¹⁾。PBDEs の分析法としては、HPLC-UV/MS、GPC/HPLC - UV²⁾、GC/ECD³⁾ および GC-ICP-MS⁴⁾などが報告されているが、これらの手法の多くは試料前処理の工程において、煩雑な操作を伴ったり、有害で人体への影響が懸念される有機溶媒を多量に使用したりするため、より簡便で安全な分析法の開発が望まれている。そこで本章では、煩雑な試料の前処理を必要としない熱脱着 (thermal desorption: TD-) GC/MS 法⁵⁾の応用分野をこれまでに報告例のない PBDE の分析にも拡張することを試みた。

PBDEs の中でも、一般的に難燃剤として使用されてきた化合物はデカブロモジフェニルエーテル (DeBDE) であることから、PBDEs の分析においては、DeBDE を定量分析することが最も重要となる。しかし、DeBDE はその沸点の高さから装置系内の低温部に容易に凝縮するうえに、過剰な高温下に晒された場合に

は容易に分解し、PBDEsの中で最も分析が困難な化合物であり、TD-GC/MS法による定量分析の報告例は無い。しかし、溶媒抽出後にGC/MSによって分析する方法は既に一般的に用いられているため⁶⁾、熱分解装置によるDeBDEの熱脱着条件と熱分解装置とGC注入口間のインターフェース部(PY-GC ITF)およびGC注入口部について、適切な温度条件を用いることで、TD-GC/MS法によっても定量分析が可能と考えられる。そこで、2.2ではこれらの最適な温度条件を検討した^{7,8)}。

また、2.3においては、多くの法令で規制の閾値とされている1000 ppm前後の濃度での有用性を明確にするための検討を行った。2.2の検討段階においては、PBDEsの含有濃度が明らかでない試料を入手することが困難であったこともあり、得られた定量値の確度に関する検討がなされていない。一方、日本の研究機関の一つである独立行政法人産業技術総合研究所(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: AIST)は、DeBDEを317 ppmの濃度で含むPSの認証標準物質の供給を開始した⁹⁾。そこで本章では、AISTが供給する認証標準物質中のDeBDEの定量分析をTD-GC/MS法により行い、本法の確度および精度に関する評価を行った¹⁰⁾。

2.2 分析条件の最適化

2.2.1 実験

2.2.1-(1) 試料

ポリスチレン(PS)を主成分としDeBDEを含むテレビの筐体を測定試料として用いた。この筐体の一部を削り取り、秤量後にTHFに溶解して10 µg/µLの濃度のTHF溶液を調製した。この溶液をマイクロシリンジで5 µL(約50 µgのPSを含む)

採取し、石英薄膜をコーティングすることにより表面を不活性化させたステンレス製試料カップ内に滴下した後、THFを揮発させる溶媒キャスト法により、試料カップ内にPS薄膜を形成して、TD-GC/MS分析に供した。また、最適条件の検討と定量分析のための検量線の作成には、約5～30 wt%の濃度でDeBDEを添加したPSの、約10 µg/µLのTHF溶液5 µLを用いた。

2.2.1-(2) 発生ガス質量分析法

発生ガス質量分析 (evolved gas analysis-MS; EGA-MS) 法では、昇温プログラム制御が可能な加熱炉型熱分解装置 (ダブルショット・パイロライザー、PY-2020iD、フロンティア・ラボ社製)^{5,11,12)}をガスクロマトグラフ (GC) のスプリット/スプリットレス注入口に直結し、GC注入口と四重極型質量分析装置 (MS) には、内壁に石英をコーティングすることにより不活性化し、固定相液層を有しないキャピラリーチューブ (インターフェースチューブ: ITFチューブ、長さ2 m、内径0.25 mm、同社製) により接続したシステムを用いた。

測定試料は、50 mL/minのヘリウムキャリアーガス雰囲気の中、加熱炉内で、100 から 550°Cまで20°C/minの昇温速度で加熱した。試料の刻々の温度変化に伴い発生するガス成分を含むキャリアーガスは、GC注入口のスプリッター部で分割され、その内の約1 mL/minをITFチューブへ導入した。また、GCオーブンは300°Cで一定に保ち、ITFチューブを均一に加熱することで、発生ガスを途中で凝縮させることなく瞬時にMSへ導入し、リアルタイムで観測した。Py-GC ITFおよびGC注入口温度は320°Cとした。MSのイオン化には70 eVの電子衝撃法 (EI) を用い、29-1000 (m/z) の質量範囲を5秒に1回程度の速度でスキャンした。

2.2.1-(3) 熱脱着 GC/MS 法

EGA-MS 法で用いたシステムの ITF チューブをポリジメチルシロキサンを固定相として塗布した分離カラム (Ultra ALLOY-PBDE、長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.05 μ m、同社製) に置き換えたシステムを使用した。ここで使用した分離カラムは、一般的に用いられる分離カラムの膜厚と比較してかなり薄い、これは、熱に対して不安定な DeBDE の分離カラム内での熱分解を避けるために、できるだけ低い GC オープン温度で溶出させることが目的である。測定に供された試料は、50 mL/min のヘリウムキャリアーガス雰囲気の中、加熱炉内で、100 から 400°C まで 20°C/min の昇温速度で加熱され、これにより熱脱着された DeBDE を、キャリアーガスと共に分離カラムへ導入した。その後、分離カラムを 40 から 320°C まで 20°C/min の昇温速度で加熱して、分離分析を行った。熱分解装置と GC 注入口間のインターフェース部および GC 注入口の最適温度を検討する際には、検出器に MS の代わりに水素炎イオン化検出器 (FID) を用いた。これは、現在一般的に普及している GC/MS では、GC と MS 間のインターフェース部および MS のイオン源内は、必ずしも所望する温度で均一に加熱されてはおらず、しばしば存在する低温部に、GC で測定する化合物としては比較的沸点の高い DeBDE が凝縮することを避け、精密に DeBDE のピーク面積値を求めることが目的である。

2.2.2 結果と考察

2.2.2-(1) 熱脱着条件の検討

DeBDE の化学構造と、EI 法によるマススペクトルの例を図 2-1 に示す。分子イオンである $[M]^+$ が $m/z: 959$ に観測される他、2 つの臭素原子が脱離することによって生成するフラグメントの 1 価イオンである $[M-2Br]^+$ と 2 価イオンである $[M-2Br]^{+2}$ が $m/z: 799$ および $m/z: 400$ に特徴的に観測されている。

約 5 wt% の DeBDE を含む PS の標準試料のトータルイオン EGA サーモグラム (total ion EGA thermogram: TIT) を図 2-2 (a) に示す。大まかには、(1) 100-150°C、(2) 150-220°C、(3) 220-350°C および (4) 350-500°C の 4 つのブロードなピークが観測されるが、ピーク (1) と (2) は残留溶媒やオリゴマー等の揮発性成分、ピーク (3) は DeBDE を主とする PBDE の揮発に由来し、ピーク (4) は PS の熱分解に由来する成分であることが、図 2-3 に示す各ピークの平均マススペクトルから推測された。さらに、DeBDE のベースイオンである $m/z: 799$ および分子イオンである $m/z: 959$ の抽出イオン EGA サーモグラム (extracted ion EGA thermogram: EIT) を図 2-2 (b) および (c) に示す。DeBDE が約 200~350°C に溶出する様子が明確に観測された。この結果より、DeBDE の定量的な回収のための熱脱着条件を 100→400°C (20°C/min) とした。

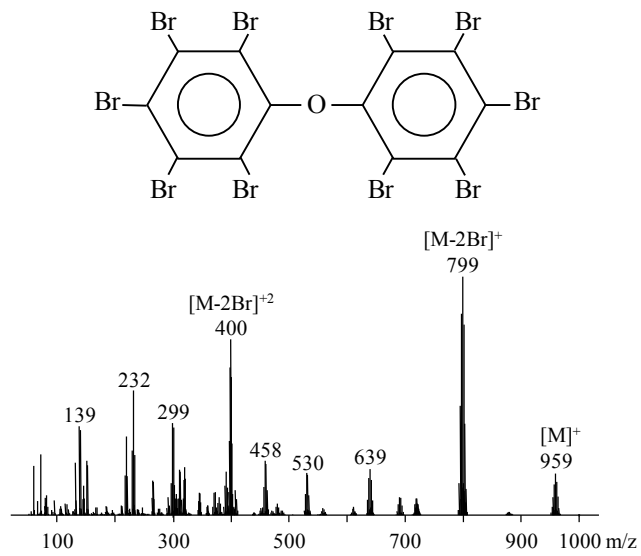


図2-1 DeBDEの化学構造とEI法によるマスペクトル

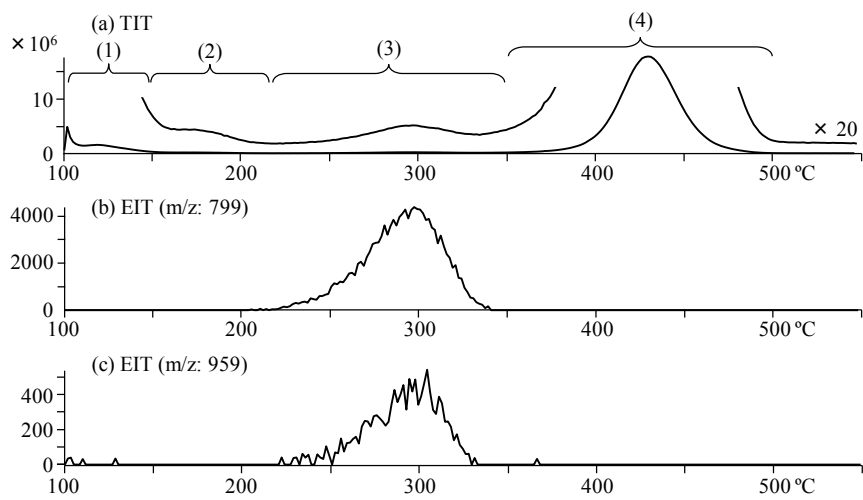
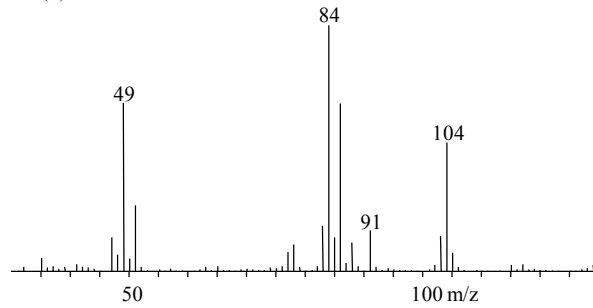
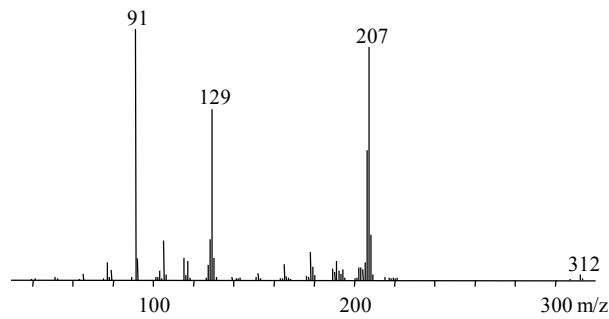


図2-2 DeBDE (5 wt%) を含むPSのEGAサーモグラム

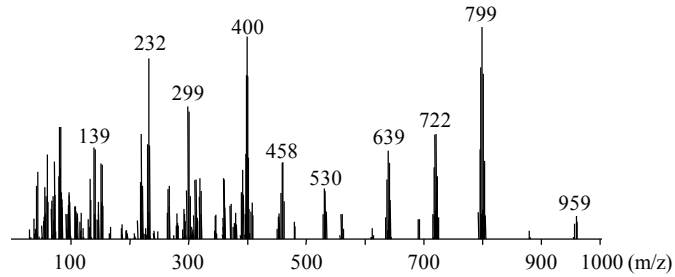
ピーク(1)の平均マススペクトル



ピーク(2)の平均マススペクトル



ピーク(3)の平均マススペクトル



ピーク(4)の平均マススペクトル

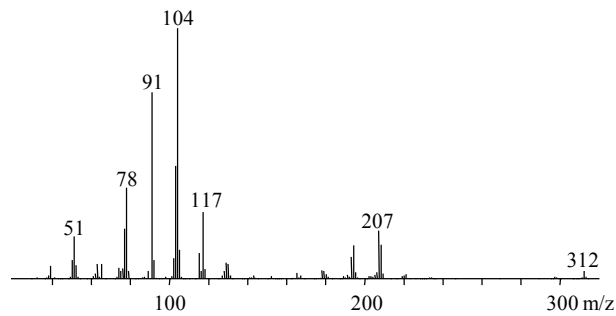


図2-3 図2-2中の各ピークの平均マススペクトル

2.2.2-(2) 熱分解装置のインターフェースおよび GC 注入口温度の最適化

DeBDE はその分子量の大きさから揮発性が低く、システム内の温度が低い部分（低温部）に容易に凝縮する。さらに、DeBDE は熱的に不安定であり過剰な高温下では容易に分解する。そのため、TD-GC/MS 法で DeBDE を測定する際には、各部の温度条件を最適化することが重要であり、特に熱分解装置と GC 注入口間の Py-GC ITF および GC 注入口の温度が不適切であった場合には、定量分析の結果に大きな影響を得た得るため、最適化される必要がある。

TD-GC/MS 法により得られた、テレビ筐体中に含まれる DeBDE のクロマトグラムを図 2-4 に示す。スチレンの三量体が 10～11 分に観測され、PBDE の一種であるノナブロモジフェニルエーテル（NoBDE）が 15 分付近に観測されている。さらに、DeBDE は約 16 分に、他の共存物質の妨害を受けることなく明瞭に観測されている。

Py-GC ITF および GC 注入口の温度と DeBDE のピーク面積値の関係を図 2-5 に示す。なお、ここでは MS 内の低温部の影響を避けるために、MS よりも高温の条件で使用することが可能なため、低温部における高沸点成分の凝縮などの懸念が少ない水素炎イオン化検出器（FID）を用いた。その結果、各温度が 300°C よりも低い場合には、ピーク面積値の低下が観測された。これは、DeBDE が Py-GC ITF および GC 注入口内に凝縮したことが原因と考えられる。一方、300～370°C の間では、ピーク面積値はほぼ一定であったが、400°C においては、ピーク面積値の減少が再び観測されている。これは、DeBDE が Py-GC ITF および GC 注入口を通過する際に、過剰な高温に晒されたために分解したことが原因と考えられる。

Py-GC ITF および GC 注入口の温度と 5 回の繰返し測定における DeBDE のピーク面積値の相対標準偏差 (RSD%) の関係を図 2-6 に示す。300~370°C の間では、5%以下の良好な値が安定して得られているが、300°C より低い温度と 400°C では、RSD 値の上昇が認められた。これらの理由は、前述した図 2-5 におけるピーク面積値の低下と同様と考えられる。これらの結果より、以下の実験では、320°C を Py-GC ITF および GC 注入口の最適温度として用いた。

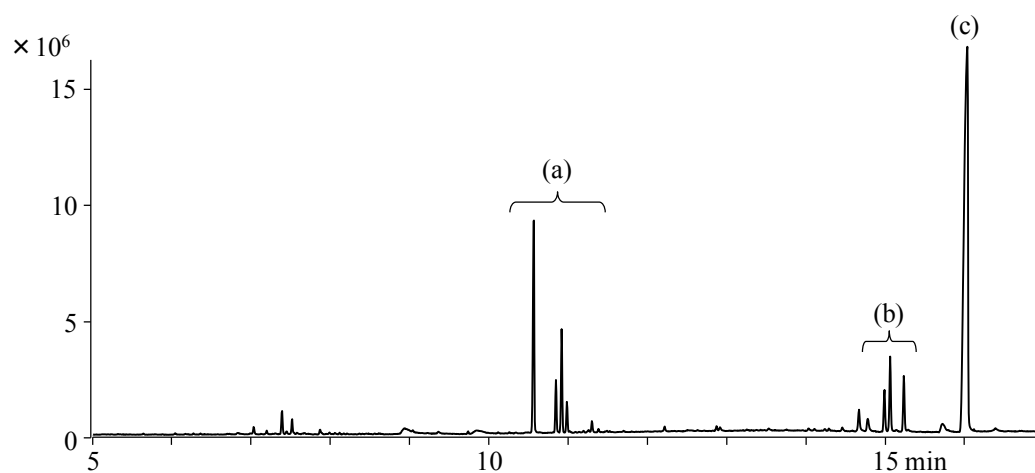


図2-4 TD-GC/MS法により得られたテレビ筐体中に含まれる低分子成分のクロマトグラム, (a) スチレン三量体, (b) NoBDE, (c) DeBDE

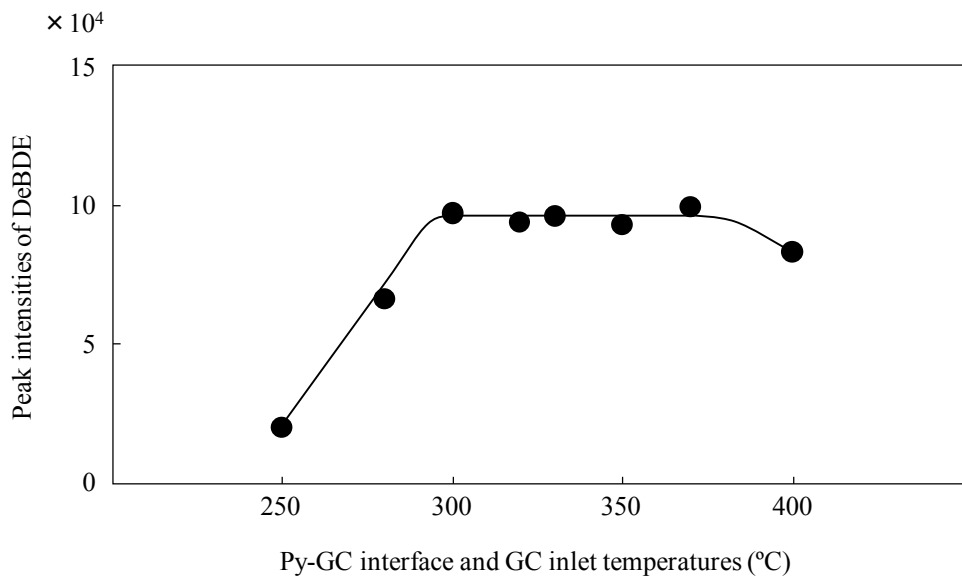


図2-5 Py-GC ITFおよびGC注入口の温度とDeBDEのピーク面積値の関係

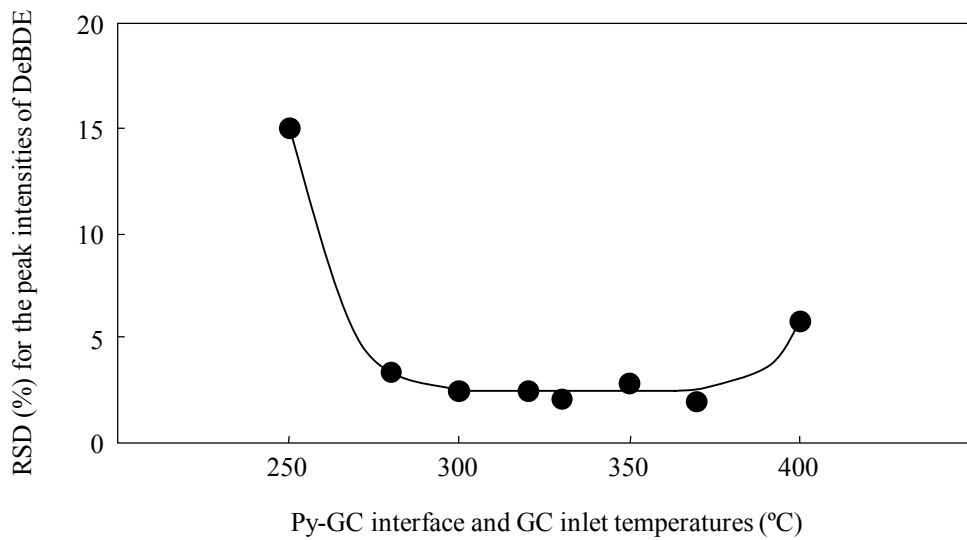


図2-6 Py-GC ITFおよびGC注入口の温度とDeBDEの繰返し測定におけるピーク面積値のRSD値の関係

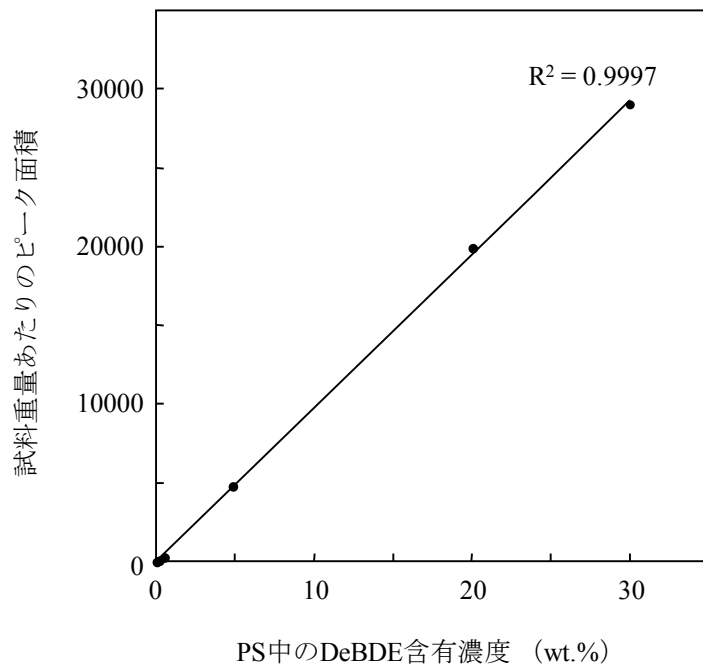
2.2.2-(3) 廃棄電化製品の筐体中に含まれるデカブロモジフェニルエーテルの定量分析

ここまでに検討した Py-GC ITF および GC 注入口の最適温度と熱脱着条件によって、テレビ筐体中の DeBDE の定量分析を試みた。まず、DeBDE を含む標準 PS 試料を用いて、図 2-7 に示す検量線を作成した。その検量線は一般的に DeBDE がポリマー材料中に添加される可能性がある 30wt%までの濃度範囲において、図 2-7(a)に示すように相関係数が 0.9997 の優れた直線性を示した。また、1wt%以下の濃度範囲においても、図 2-7(b)に示すように相関係数が 0.9966 の優れた直線性を示すと共に、ほぼ原点を通るものであった。この検量線を用いて、テレビ筐体中の DeBDE の定量分析を行ったところ、7.1wt%の定量値が得られ、その 5 回の繰返し再現性 (RSD%) は 4.3%と優れた値を示した。

2.2.3 まとめ

熱分解 GC/MS システムを用いた TD-GC/MS 法は、従来行われてきた溶媒抽出などの煩雑な前処理を必要とせず、迅速かつ簡便に高分子材料中の DeBDE の定量分析が可能な手法である。ポリスチレンを主成分とする廃材中に含まれる DeBDE の定量値の相対標準偏差 (RSD%) は、5 回の繰返し測定において 5% 以下であり、この手法の精度の高さが示された。

(a) 高濃度範囲の検量線



(b) 低濃度範囲の検量線

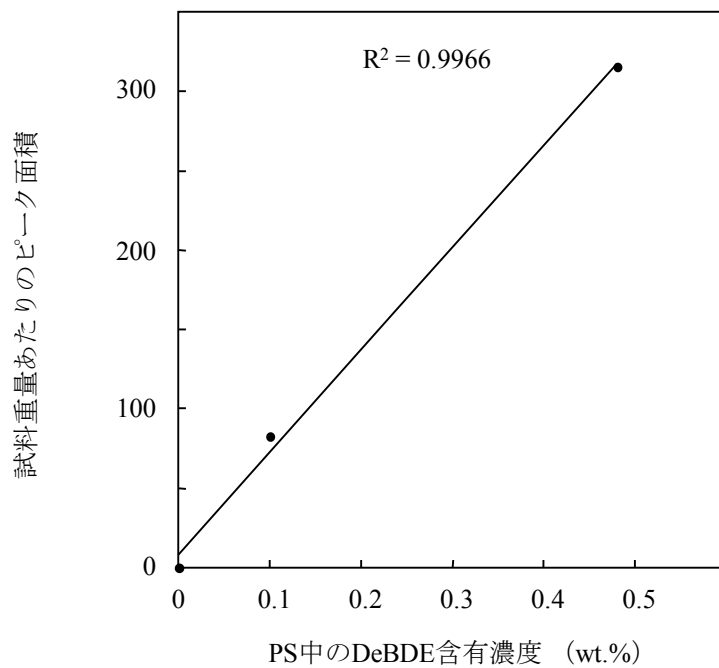


図2-7 Py-GC ITFおよびGC注入口の温度とDeBDEのピーク面積値の関係

2.3 分析精度および確度の検討

2.3.1 実験

2.3.1-(1) 試料

産業技術総合研究所（Advanced Industrial Science and Technology: AIST）より供給された DeBDE をポリスチレン中に含む認証標準物質（NMIJ CRM 8108-a）を測定試料として用いた。この標準物質の DeBDE の含有濃度の認証値は 317 mg/kg であり、この値の拡張不確かさは 14 mg/kg であった。この標準物質をジクロロメタン/キシレンの 90/10 の混合溶媒に 25 mg/mL の濃度で溶解し、その 20 μ L（500 μ g の PS を含む）を表面に石英薄膜で覆うことで不活性化したステンレススチール製試料カップにマイクロシリンジで採取し、冷風で溶媒を揮発させてから各測定に供した。

また、検量線の作成には、ダウケミカル（米国）より供給された工業用に合成された PS を用い、これに AIST より供給された 99.66% の純度の DeBDE を PS に対して 200~1000 mg/kg の濃度に相当する量をジクロロメタン/キシレンの 90/10 混合溶媒に PS と共にそれぞれ溶解して、モデル試料を作成した。その後、標準物質と同様の手順で試料カップに採取して測定に供した。さらに、各 PS の溶液には、各測定において測定システムが安定した感度で正常に稼働していることを確認するために、PS に対して約 1000 ppm の濃度で *n*-テトラトリアコンタン (*n*-C₃₄H₇₀) も添加した。

2.3.1-(2) 発生ガス質量分析法

発生ガス質量分析（EGA-MS）法には、2.2.1-(2) と同様のシステムを用いた。PY-GC ITF および GC 注入口温度は 320°C とした。MS のイオン化にはイオン化電圧 70 eV の EI 法を用い、

29-1000 (m/z) の質量範囲を 5 秒に 1 回程度の速度でスキャンした。

2.3.1-(3) 熱脱着 GC/MS 法

EGA-MS 法で用いたシステムの ITF チューブをポリジメチルシロキサンを固定相として塗布した分離カラム (Ultra ALLOY-PBDE、長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.05 μ m、同社製) に置き換えたシステムを使用した。ここで使用した分離カラムは、一般的に用いられる分離カラムの膜厚と比較してかなり薄い、これは 2.2.1-(3)でも述べたとおり、熱に対して不安定な DeBDE の分離カラム内での熱分解を避けるために、できるだけ低い GC オープン温度で溶出させることが目的である。測定に供された試料は、50 mL/min のヘリウムキャリアーガス雰囲気の中、加熱炉内で、200 から 340°C まで 20°C/min の昇温速度で加熱され、これにより熱脱着された DeBDE を、キャリアーガスと共に分離カラムへ導入した。その後、分離カラムを 80 から 320°C まで 20°C/min の昇温速度で加熱して、分離分析を行った。Py-GC ITF と GC 注入口、GC/MS インターフェースおよび MS のイオン源温度はそれぞれ 340、320、320 および 300°C とした。

2.3.2 結果と考察

317 mg/kg の濃度で DeBDE を含むポリスチレン標準試料のトータルイオン EGA サーモグラム (total ion EGA thermogram: TIT) を図 2-8 (a) に示す。PS の分解に由来すると考えられるピークが 400°C を頂点として 300°C 付近から 480°C にかけて観測される。また、DeBDE の溶出をモニターするために、DeBDE から臭素原子を 2 つ失うことによって生成するフラグメントの 1 価イオンである $[M-Br_2]^+$ をモニターした m/z=799 の抽出イオン EGA サーモグラム (extracted ion EGA thermogram: EIT) を図 2-8 (b)

に示す。DeBDE の揮発に由来すると考えられるピークが、330°C 付近を頂点として 250°C から 420°C 付近にかけて観測される。この結果は、DeBDE の脱着温度と PS の分解温度が 340°C から 400°C のかなり広い領域で重複していることが分かる。

ここで、仮に 340°C 以上の熱脱着温度を用いた場合には、繰り返し測定を行う間に、随伴する PS の熱分解生成物により分離カラムが汚染されることが懸念される。そこで、PS の熱分解を抑えるために、基材ポリマーである PS から DeBDE を熱脱着するための最終温度は、DeBDE の回収率は 60%程度となるが経験的に 340°C とした。このことを踏まえ、DeBDE を熱脱着するための温度プログラムは下記の通りとした。

200°C → 300°C (40°C/min) → 340°C (5°C/min、1 min 保持)

300°C から 340°C までの昇温速度を 5°C/min として下げたことは、熱脱着による DeBDE の回収率の再現性を向上させることが目的である。この熱脱着温度条件を用いて、熱脱着を行った後、脱着成分を GC 分離してクロマトグラムを得た。AIST より供給された 317 mg/kg の濃度で DeBDE を含むポリスチレン標準試料を測定した例を図 2-9 に示す。DeBDE の特徴的なイオンの一つである m/z: 799 の抽出イオンクロマトグラム上には、13 min に明瞭なピークが観測され、そのマススペクトルは DeBDE のマススペクトルと合致した。

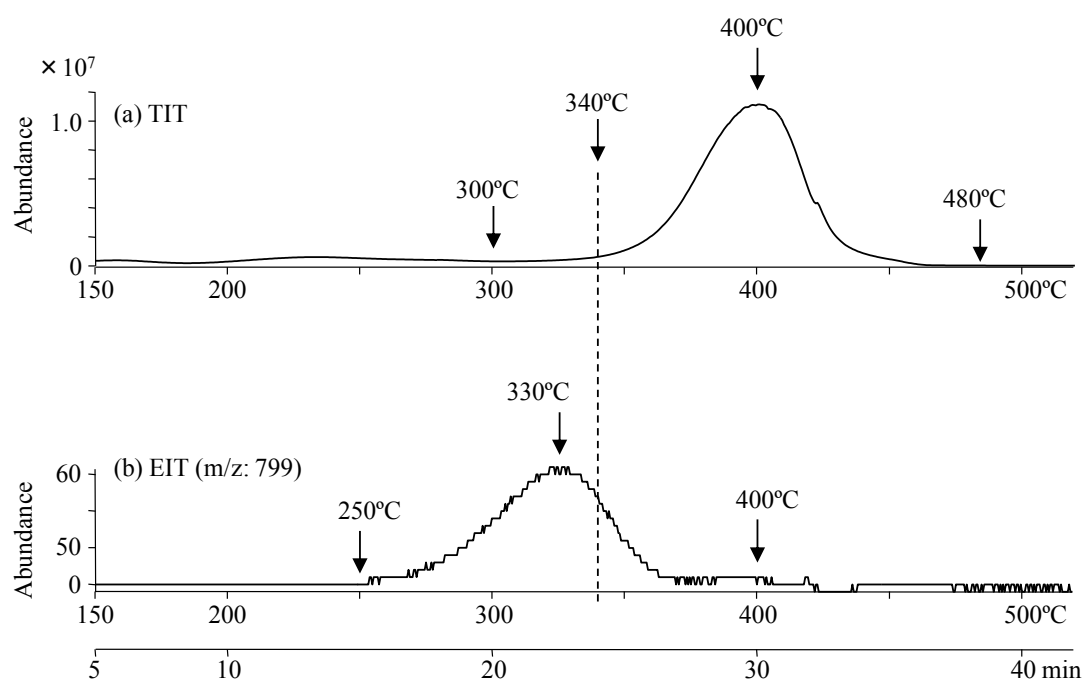


図2-8 AIST標準ポリスチレン試料のEGAサーモグラム, (a) TIT, (b) EIT (m/z : 799)

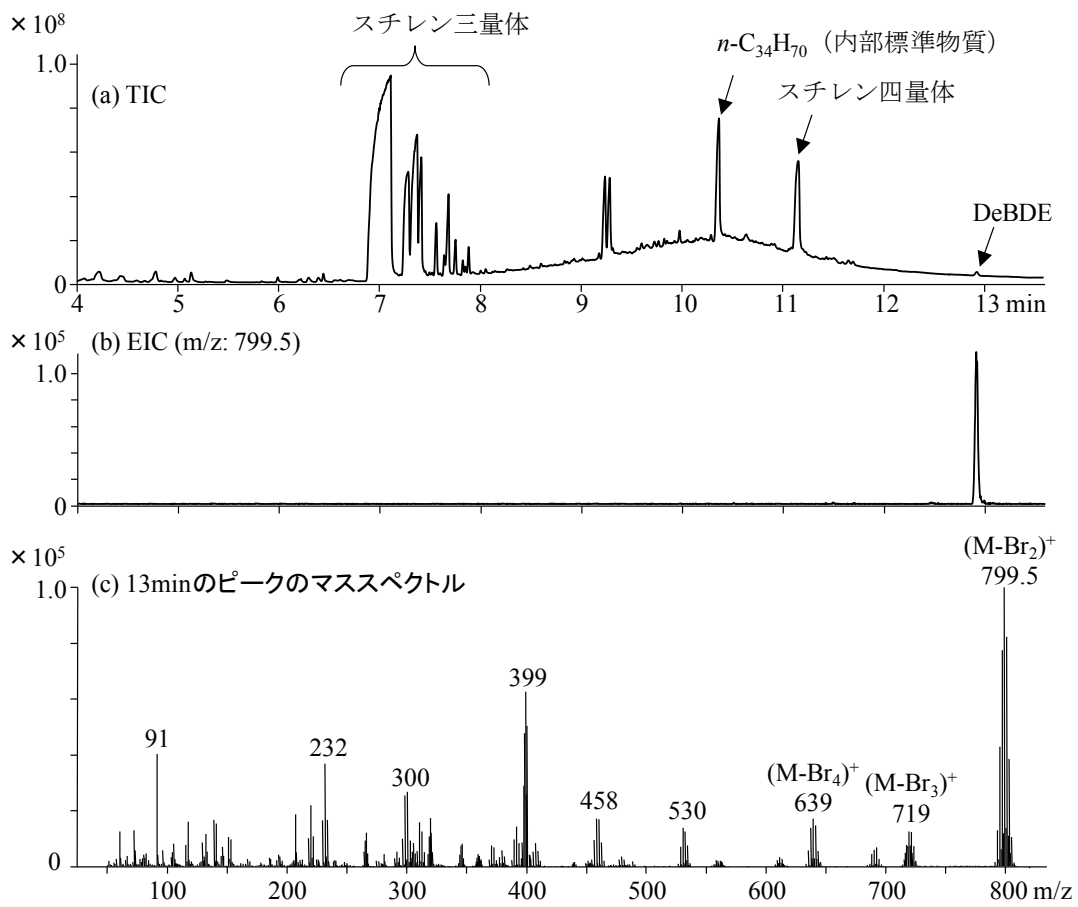


図2-9 熱脱着GC/MS法によるAIST標準ポリスチレン試料のクロマトグラム

定量分析を行う場合には、TIC 上のピークを積分してピーク面積値を得た。200 から 1000 ppm の範囲で各濃度の DeBDE を含む PS のモデル試料を用いて作成した検量線を図 2-10 に示す。ほぼ直線関係を示す検量線が良好な再現性で 1000 ppm の濃度範囲まで得られた。

検量線を作成するために測定した各濃度において、それぞれ 5 回ずつ繰返し測定を行った際の、定量値の相対標準偏差 (RSD%) を表 2-1 に示す。最も濃度が低い 200 ppm においても 7% 以下の値が得られている。AIST から提供された標準 PS 試料の分析結果を表 2-2 に示す。参照成分として添加した $n\text{-C}_{34}\text{H}_{70}$ のピーク面積値の再現性は相対標準偏差で 1.55% の極めて良好な値を示し、TD-GC/MS 法は無極性で熱的に安定な炭化水素の定量分析において優れていることが示された。図 2-10 に示した検量線を用いて DeBDE の定量を行ったところ、346 ppm の定量値が得られた。この値は、AIST による認証値である 317 ppm に対して 9.1% の確度であった。また、定量値の再現性は $n\text{-C}_{34}\text{H}_{70}$ と比較するとやや劣り、RSD 値で 6.11% であったが、これは DeBDE の沸点が 425°C と GC/MS で測定する化合物としてはかなり高い上に、熱的に不安定で高温下で分解し易い性質によるものと考えられる。

図 2-10 に示したように、定量分析に用いられた PS 中に含まれる DeBDE の検量線は実用的には十分良好な直線性を示したが、僅かに下に凸な形状を示し、特に低濃度領域ではその傾向が顕著であった。一方、これとは別に DeBDE の純品を用いて、PS が共存しない条件で測定して得られた検量線はほぼ完全な直線性を示した。この現象は共存する PS の分解過程で生成するマクロラジカルが触媒として関与し、DeBDE の分解を誘発した可能性などが原因と考えられる。

図 2-8 に示した EGA による測定結果より、PS が徐々に分解し始める 300°C よりも低い温度で熱脱着された DeBDE は、PS に由来するマクロラジカルの触媒作用の影響はほとんど受けないと考えられるが、300 から 340°C の範囲で熱脱着された DeBDE は、多量のマクロラジカルに曝され、ある程度の影響を受けると考えられる。PS 中に含まれる DeBDE の濃度が低い場合には、DeBDE 分子がマクロラジカルと接触する頻度がより高くなるため、上述した検量線が僅かながら下に凸となる原因と考えられる。さらに、共存するポリマーの分解によって生成するマクロラジカルの、DeBDE の分解を引き起こす触媒作用の強さは、ポリマーの種類によって大きく異なると考えられるため、それらの影響の差異を検証することは今後の研究課題である。

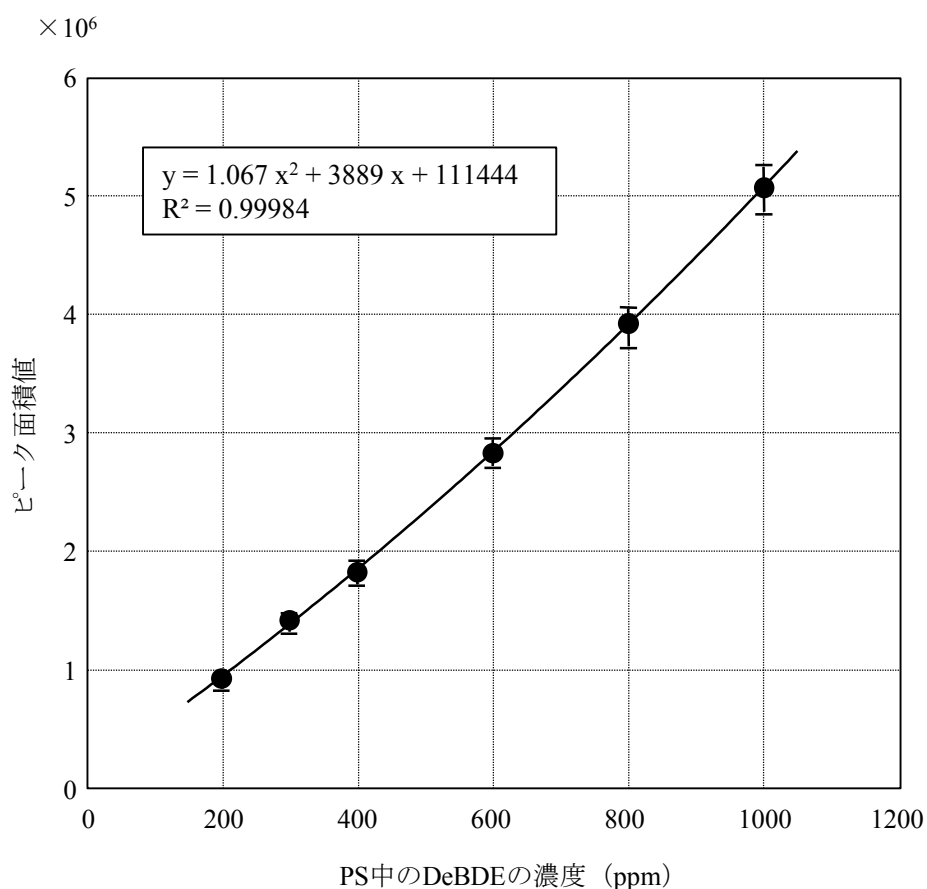


図2-10 PSモデル試料で作成したDeBDEの検量線

表2-1 繰返し測定における定量値の相対標準偏差

DeBDE濃度 (ppm)	相対標準偏差 (RSD %, $n=5$)
200	6.68
300	5.47
400	4.74
600	4.19
800	3.37
1000	3.49

表2-2 標準PS試料の繰返し測定における再現性と定量値の確度

測定数	ピーク面積値 ($\times 10^3$)	
	DeBDE	$n - C_{34}H_{70}$
$n = 5$	1,422	991
	1,668	1,005
	1,586	1,008
	1,645	1,027
	1,611	1,029
平均値	1,587	1,012
相対標準偏差 (RSD%)	6.11	1.55
定量値 (ppm)	346	
確度 (%)	9.1	

2.3.3 まとめ

本章で開発した TD-GC/MS 法は、煩雑な試料前処理を必要とせずに、数百 ppm 程度の濃度でポリスチレン中に含まれる DeBDE の定量分析を、高い精度と確度で行うことができる。しかし、TD-GC/MS 法が、より汎用的な各種高分子材料中の DeBDE の分析法として普及するためには、低濃度領域における検量線の直線性や、共存する高分子成分の影響など、さらに検討されるべき課題がある。

2.4 参考文献

- 1) P. Cusack, T. Perrett, *Plastics Add. & Comp.*, **8**, 46 (2006).
- 2) M. Schlummer, F. Brandl, A. Mäurer, R. V. Eldik, *J. Chromatogr., A*, **1064**, 39 (2005).
- 3) A. Binelli, C. Roscioli, and L. Guzzella, *J. Chromatogr., A*, **1136**, 243 (2006).
- 4) Q. Xiao, B. Hu, J. Duan, M. He, and W. Zu, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **18**, 1740 (2007).
- 5) C. Watanabe, K. Teraishi, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Hashimoto, *J. High Res. Chromatogr.*, **14**, 269 (1991).
- 6) A. Sjödin, E. Jakobsson, A. Kierkegaard, G. Marsh and U. Sellström, *J. Chromatogr. A*, **822**, 83-89 (1998).
- 7) A. Hosaka, C. Watanabe, S. Tsuge, *Anal. Sci.*, **21**, 1145.C (2005).
- 8) Watanabe, A. Hosaka, S. Tsuge, *17th Analytical Pyrolysis Symposium in Hungary* (2006).
- 9) AIST Today VOL 6-9,
http://www.aist.go.jp/aist_j/aistinfo/aist_today/vol06_09/vol06_09_p36_37.pdf.
- 10) T. Yuzawa, A. Hosaka, C. Watanabe, S. Tsuge, *Anal. Sci.*, **24**, 953 (2008).
- 11) C. Watanabe, K. Sato, A. Hosaka, H. Ohtani, S. Tsuge, *Am. Lab.*, **Oct.**, 22 (2001).
- 12) C. Watanabe, A. Hosaka, Y. Kawahara, P. Tobias, H. Ohtani S. Tsuge, *LCGC*, **April**, 374 (2002).

第3章 加熱炉型熱分解装置を用いた発生ガス分析における選択的試料導入装置の開発

3.1 緒言

今日、高分子材料は工業材料をはじめ私たちの生活の中でも、建築材料、家具、衣料品から化粧品に至る広範な分野での素材として用いられており、それらの素材に求められる物性は多岐にわたっている。これに伴い、それらの素材の評価と分析手法に対しても、精度および正確さのみならず多岐にわたる情報が得られる方法の開発が求められている。一般に高分子材料の分析手法としてよく用いられる方法としては、核磁気共鳴スペクトル（NMR）法、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）、赤外吸収光スペクトル（IR）法、熱分解ガスクロマトグラフィー（Py-GC）や、各種の熱分析法などが挙げられる。

熱分析法の一手法に、高分子試料を連続昇温加熱し、刻々の温度で発生する熱分解ガスを直接、質量分析計（MS）や水素炎イオン化検出器（FID）等のガスクロマトグラフ用検出器で検出する発生ガス分析法（evolved gas analysis: EGA）がある¹⁾。この分析法では熱天秤（TG）や、昇温プログラミング機能を有する加熱炉型の熱分解装置²⁾にMSを接続したものが主に用いられている^{3,4)}。この分析手法で得られるEGAサーモグラムは、高分子試料の熱特性を反映するものであるが、各測定点で観測されるマススペクトルは複数の化合物の混合スペクトルである場合が多い。こうした場合に、EGAサーモグラム中の特定の温度画分での発生ガス成分を、選択的にGCの分離カラムに導入し、分離分析するハートカット法を行うことで詳細な解析が可能となる。しかし、ハートカット法を行うために必要となる、発生ガス成分の流路切替えを行うためには、既存の技術では回転式切替えバルブを使用する必要があったが、その摺動面に使用されている金属およびポリマー表面に試料成分が接触するた

め、極性化合物が吸着する問題や、バルブ自体の耐熱性が低く、十分な加熱ができないために高沸点成分がバルブ内で凝縮するなどの問題があった。そこで本研究では、昇温可能な加熱炉型の熱分解装置を用いた EGA サーモグラム中の任意の温度画分で発生する熱分解ガスを GC の分離カラムに導入することが出来る選択的試料導入装置を試作し、その基本性能を検討した。

3.2 実験

3.2.1 装置

本実験で用いた選択的試料導入装置を組み入れた Py-GC/MS システムの構成を図 3-1 に示す。試料の加熱には GC (HP5890、ヒューレット・パッカード社製) の注入口に直結した、昇温プログラミング機能を備えた縦型加熱炉型の熱分解装置 (ダブルショット・パイロライザー、PY-2010D、フロンティア・ラボ社製)²⁾を用いた。さらに GC のスプリット/スプリットレス注入口の出口に、本研究で開発した選択的試料導入アダプター⁵⁾を取り付け、キャピラリー分離カラム、あるいは固定相液相を有しないインターフェースチューブ (ITF チューブ) を用いて検出器と接続した。ここで分離カラムには、金属キャピラリーカラム: Ultra ALLOY⁺-1、長さ: 15 m、内径: 0.25 mm、膜厚: 0.25 μ m、固定相液体: ジメチルポリシロキサン、(UA1-15M-0.25F、同社製) を用い、ITF チューブには長さ 2.5 m、内径 0.15 mm の内面不活性化処理金属管 (UADTM-2.5N、同社製) を用いた。さらに、この選択的試料導入アダプターには、ヘリウムガスの流量を制御するマスフローコントローラーと電磁弁を備えた流量制御部を接続した。検出器には MS (HP5971、ヒューレット・パッカード社製) または FID を用いた。

3.2.2 試料

極性化合物に対する本装置の吸着活性および死空間の影響を調べるために、標準試料としてフェノールとアミンおよびアルコールなどの極性化合物と炭化水素等の無極性化合物を約100ppmずつ溶解したヘキサン溶液を用いた。また、測定試料には、アルミナにポリスチレン（PS）、ポリメタクリル酸ブチル（PBMA）、および添加剤であるワックス及びジブチルフタレート（DBP）が添加されたセラミック材の原料となる混合物を用いた。その組成を表3-1に示す。

表3-1 セラミック材原料の組成

Al ₂ O ₃	100部
Polystyrene: PS	4.9部
Poly (butylmethacrylate): PNMA	2.8部
Wax	3.3部
Dibutylphthalate: DBP	1.0部

3.2.3 選択的試料導入装置の構成と流路切り替えの原理

本研究で開発した装置では、通常熱天秤を用いた発生ガス分析装置で用いられる回転式切替バルブを使用せず、スクャベンジャーガスと熱分解ガスを含むキャリアガスのカラム入口付近での圧力差を利用して流路を切り替える方式を採用している。選択的試料導入アダプターの構造を図3-2に示す。

選択的試料導入アダプターの上部には、内径0.25mm、長さ15mmのキャピラリー短管が設置されており、選択的試料導入アダプターに接続した分離カラムまたはITFチューブの先端は、

このキャピラリー短管の底部に接触している。また、キャピラリー短管の底部は He スキャベンジャーガスがキャピラリー短管を経て上方の GC 注入口へ円滑に流れるよう、図 3-2 中に示すように斜めに切断されている。ここで、キャピラリー短管の先端部が加熱された注入口インサート内に位置するように装置を設置した。

本装置の動作原理を図 3-3 に示す。図 3-3 (a) に示すように、電磁弁を閉じることによりスキャベンジャーガスの流れが止まり GC 注入口からの熱分解成分はカラムまたは ITF チューブへと導入される。一方、図 3-3 (b) に示すように、電磁弁を開き、He スキャベンジャーガスを選択的試料導入アダプター内へ流入させれば、熱分解生成物がカラムに導入されない状態になる。この時 He スキャベンジャーガスはカラムまたは ITF チューブ入口付近において分割され、一部はカラムまたは ITF チューブへ、そして大部分は GC 注入口へと流入し、熱分解成分はキャリアガスと共に全てスプリットベントから系外へ排気されることになる。

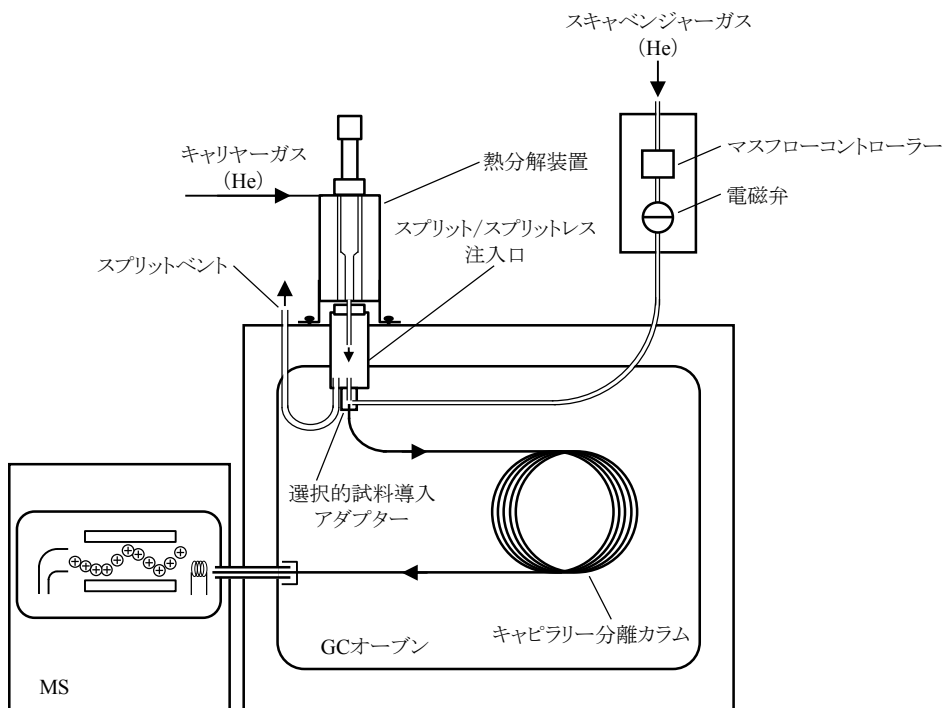


図3-1 選択的試料導入装置を組み入れたPy-GC/MSシステムの構成

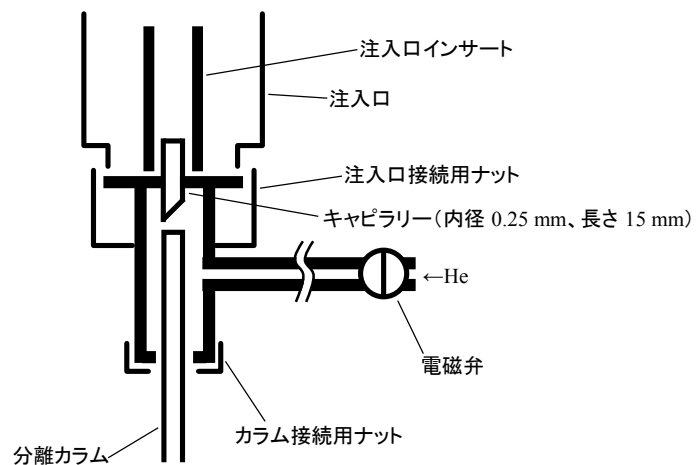


図3-2 選択的試料導入アダプターの構造

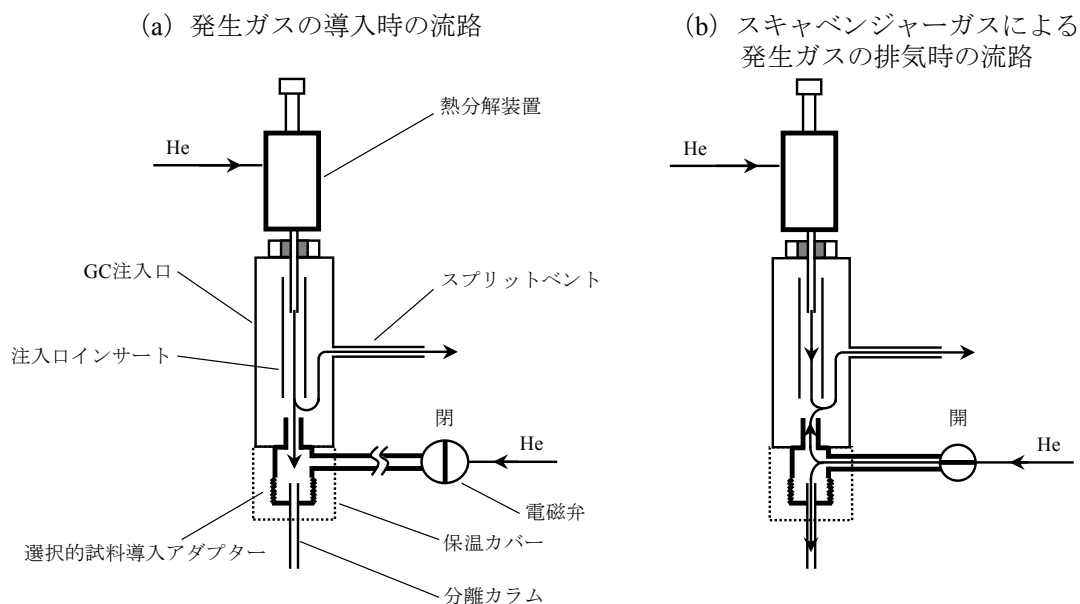


図3-3 本装置の動作原理

3.3 結果と考察

3.3.1 選択的試料導入装置の流路の基本特性の確認

図 3-2 に示す選択的試料導入アダプターに要求される基本性能は、熱分解成分が通過する流路中に吸着活性点や冷却点がなく、熱分解生成物中の高沸点化合物や高極性化合物が吸着・蓄積しないことに加えて、流路切替が瞬時に行われ、アダプター内の死空間内に熱分解成分を滞留させずに、カラムへ導入できることである。

図 3-2 に示した選択的試料導入アダプターは、注入口の下部に密着して取り付けられ、さらにその周囲を保温ブロックで覆っているため、その温度を注入口からの伝熱により常時高温に保つことが可能である。例えば、注入口温度を 320°C に設定した場合、アダプター内のカラムまたは ITF チューブ先端の温度

は 240°C となっており、スキヤベンジャーガスを止めて、アダプターと検出器を ITF チューブの代わりに分離カラムで接続した場合には、炭素数 44 の直鎖の飽和炭化水素化合物をアダプター内で凝縮させることなく検出することができた。このことから、本装置内での高沸点化合物の吸着・蓄積は極めて少ないと考えられる。

次に、熱分解生成物が通過するアダプター内の流路中の吸着活性点及び、アダプター内の死空間のクロマトグラムへの影響を、スキヤベンジャーガスを止めて通常の GC 分析を行った場合の高極性化合物を含む標準試料のクロマトグラムのピーク形状から評価した結果を図 3-4 に示す。4-クロロフェノール、1-デシルアミンや、1-ドデカノール等の極性化合物を含めた全ての化合物のピーク形状にテーリング等の異常現象は全く認められず、アダプター内の流路の吸着活性や死空間の影響はほとんどないことが分かった。

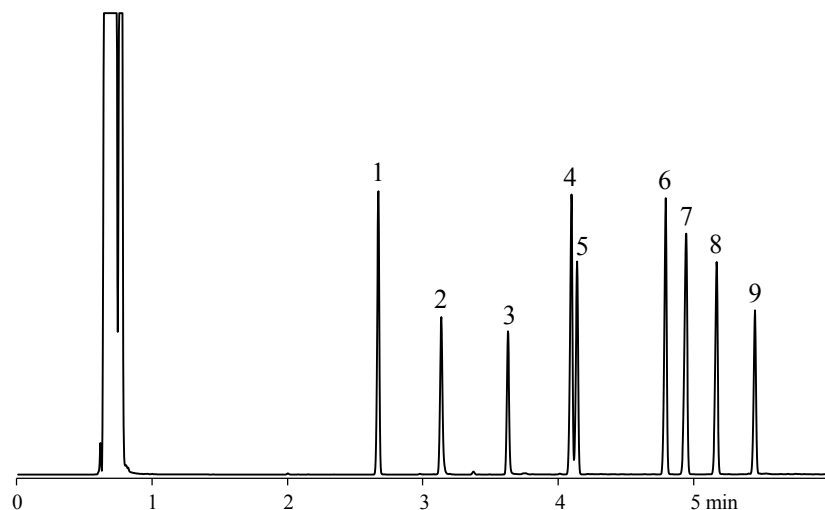


図3-4 高極性化合物を含む標準試料のクロマトグラム

1: ウンデカン, 2: 4-クロロフェノール, 3: 1-デシルアミン, 4: トリデカン,
5: デカン酸メチル, 6: テトラデカン, 7: アセナフチレン, 8: 1-ドデカノール,
9: ペンタデカン

3.3.2 高分子複合材料への応用

次に本装置を用い、高分子複合材料を分析した例を示す。ここではまず、EGA測定を行い試料全体の熱特性を把握し、次に分離カラムを用いて各加熱区間について詳細なGC分析を行った。

3.3.2-(1) 発生ガス成分の直接検出とその選択的試料導入

熱分解装置と質量分析計の間は選択的試料導入装置とITFチューブで直結し、その温度を300°Cに設定した。そして、流路内の雰囲気ガスをHeで十分に置換した後に、試料を熱分解装置に導入し、毎分20°Cで100から600°Cまで昇温加熱することにより得られたEGAサーモグラムを図3-5(a)に示す。

このEGAサーモグラム上にはおよそA、B、CおよびDの四つのピークが観測された。そこで、各ピークを上述したHeスキベンジャーガスを導入する電磁弁を開閉することにより、図3-5(b)に示すようにA、B、C、DのそれぞれのピークをITFチューブに個別に導入することが可能であった。例えばピークBを選択的に導入する時には100から200°CまではHeスキベンジャーガスを流して熱分解生成物のITFチューブへの導入を止め、200から340°Cまでは逆にHeスキベンジャーガスを止めることにより、発生ガス成分をITFチューブへ導入した。その後の340°Cからは再びHeスキベンジャーガスを流して発生ガス成分を系外に排気した。他の加熱区間のピークについても同様な手順によって選択的にITFチューブに導入することが可能であった。

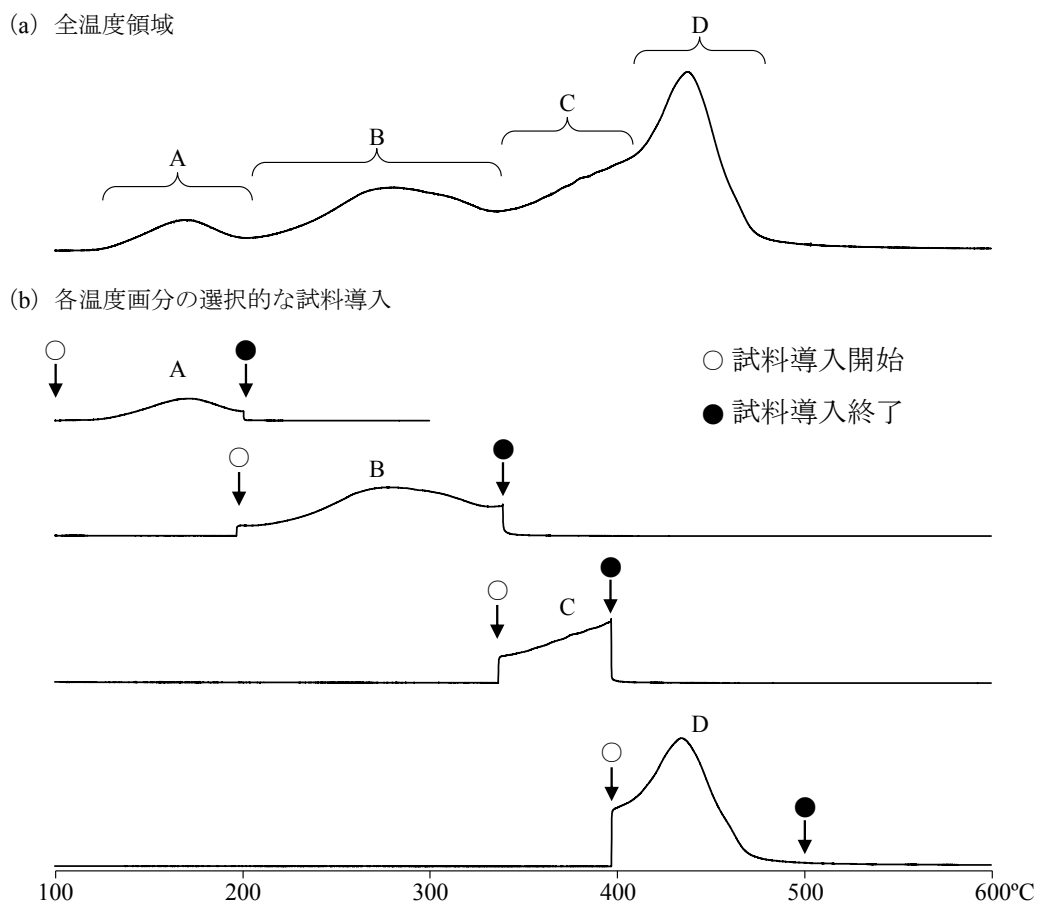


図3-5 各種有機化合物を含むセラミック材原料のEGAサーモグラム (a) 全温度領域と (b) 各温度画分の選択的な試料導入, 熱分解炉温度: 100°C→600°C (20 °C/min), GCオープン温度: 300°C, キャリヤーガス: He, 注入口圧力: 100 kPa, スプリット比: 1/50, 検出器: FID

3.3.2-(2) 選択的に分画した発生ガス成分の GC 分析

次に、上記した ITF チューブの代わりに GC 用キャピラリー分離カラムを用い、熱分解生成物をカラム入口付近に濃縮捕集した後に GC/MS 測定を行うことにより、各加熱区間での発生ガス成分を詳細に分析した。ここでは、図 3-5 に示したピーク A、B、C および D のそれぞれのピークの発生ガス成分を、選択的試料導入装置で分画して分離カラムに導入後、GC/MS 測定を行った。この際、発生ガス成分の導入時間が数分間にわたるため、分離カラム内で各化合物のピーク幅が広がる。これを防ぐために、分離カラムの先端部の約 30cm を直径 3cm のコイル状に巻き、試料導入の間はそれを液体窒素が入ったデュアー瓶に浸して発生ガス成分をトラップし、試料導入終了後トラップ部をはずして GC の昇温分析を行った。

測定結果を図 3-6 に示す。図 3-5 に示した EGA サーモグラム上の 100 から 200°C のピーク A の成分を選択導入して得られたクロマトグラム（図 3-6 (a)）では、主にジブチルフタレート (DBP) が検出され、ピーク A の主成分は DBP であることが判明した。またピーク B の成分のクロマトグラム（図 3-6 (b)）では、*n*-ブチルメタクリレート (*n*-BMA)、*iso*-ブチルメタクリレート (*iso*-BMA) および炭素数が 25 から 40 の一連の飽和炭化水素化合物であるワックス成分が検出された。この結果から、ピーク B はワックス、及び PBMA の熱分解生成物である *n*-BMA と *iso*-BMA から主として構成されていることが分かった。同様に、ピーク C の成分のクロマトグラム（図 3-6 (c)）では *n*-BMA と *iso*-BMA が、ピーク D の成分のクロマトグラム（図 3-6 (d)）からはポリスチレンの熱分解生成物であるスチレンのモノマー、ダイマーとトライマーが主に検出され、図 3-5 に示す発生ガス曲線上のそれぞれのピークの構成成分を明確に識別・同定することが可能であった。

以上のように、各加熱区間毎の成分について、冷却捕集法を併用してGC分析を行うことにより、複合高分子材料の詳細な成分組成に関する情報を簡便かつ迅速に得ることが可能である。

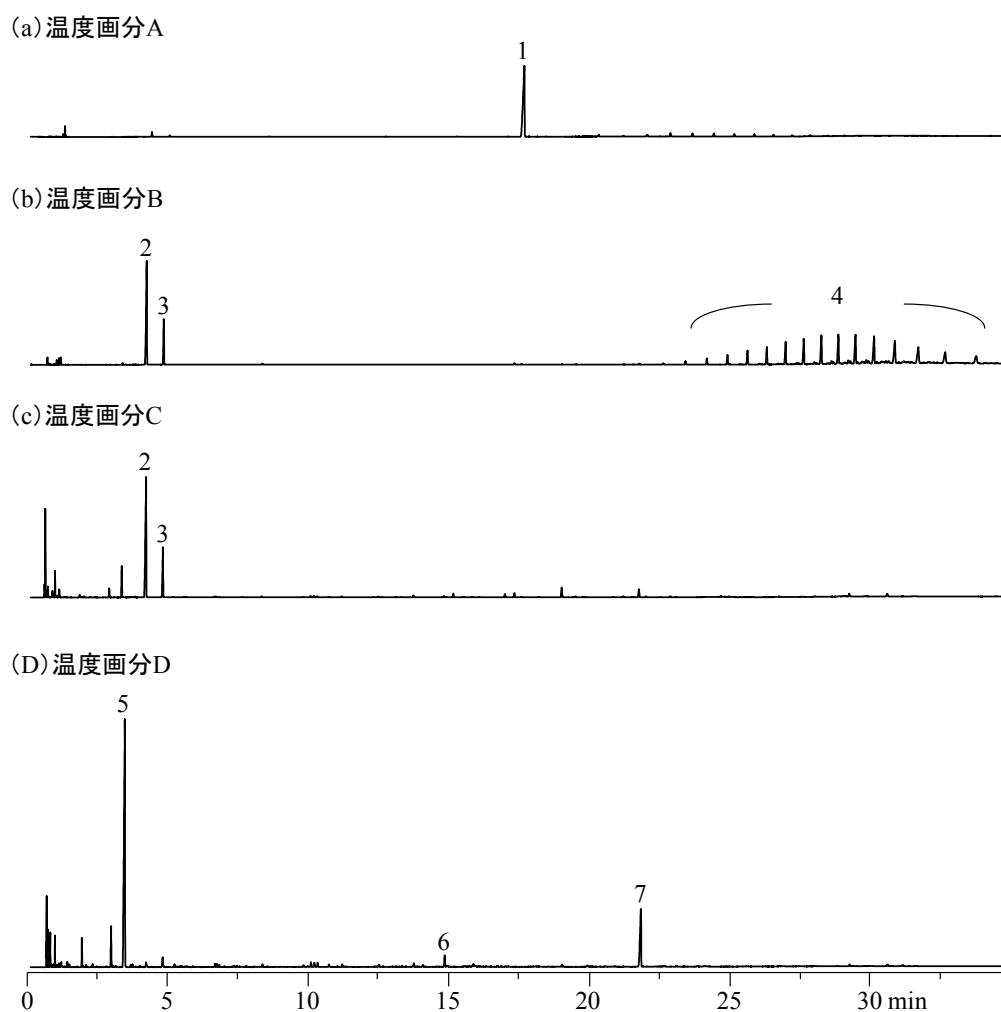


図3-6 各種有機化合物を含むセラミック材原料の各温度画分のクロマトグラム, 1: フタル酸ジブチル, 2: メタクリル酸イソブチル, 3: メタクリル酸ブチル, 4: ワックス (直鎖飽和炭化水素), 5: スチレン, 6: スチレン二量体, 7: スチレン三量体 (a)~(d): 図3-5のEGAサーモグラム中の温度画分に対応, GCオープン温度: 40°C (1 min) → 320°C (20 °C/min, 6 min保持), 試料量: 0.5 mg, その他の条件は図3-4と同じ

3.4 まとめ

本章で開発した選択的試料導入装置により、試料の昇温プログラミング過程における任意加熱区間の発生ガスの選択的試料導入が可能となり、従来の回転式切替えバルブを用いる手法における冷却点や流路上の吸着活性点などの諸問題を解決することができた。さらに、本装置を用い特定の加熱区間より発生する化合物を分離カラムに導入捕集し、引続いてGC/MS分析を行うことにより、発生ガスについて迅速かつ詳細な分析が可能となった。

3.5 参考文献

- 1) 神戸・小沢, *新版熱分析*, 24 (1992).
- 2) C. Watanabe, K. Teraishi, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Hashimoto, *J. High Res. Chromatogr.*, **14**, 269 (1991).
- 3) 渡辺, *高分子*, **43**, 110 (1994).
- 4) H.Sato, S.Tsuge, H.Ohtani, K.Aoi, A.Takasu, M.Okada, *Macromolecules*, **30**, 4030 (1997).
- 5) 特許第 3290893 号 (1997).

第4章 加熱炉型熱分解装置に用いる新しい試料カップ：フロー ルーカップの開発とその基本特性の検討

4.1 緒言

Py-GC 測定における高分子試料の熱分解過程において、熱分解生成物の二次反応では、高分子試料の元の化学構造を直接的に反映しない化合物が生成されることから、出来るだけ抑えることが重要である。この二次反応は主に、主要な熱分解生成物が熱分解装置内の高温部において滞留する間の触媒作用や相互作用などによって起きる。第1章でも述べたとおり、一般的に普及している熱分解装置は、加熱方式の違いによりフィラメント型とキューリーポイント型および加熱炉型の3種類に大別される¹⁾が、いずれの方式を使用する場合でも熱分解装置の構造は、熱分解生成物が通過する経路内は化学的に不活性であり、熱分解生成物を速やかに高温部から分離カラムへと導入するために、死空間を最小限とすることが一般的に求められる^{2, 3)}。さらに、熱分解装置内でのキャリアガスの線速度が遅すぎる場合にも、熱分解生成物の望ましくない二次分解やピーク形状のブロード化などの原因となるため、このような分析条件は極力避けるべきとされている^{4, 5)}。

一方で、縦型加熱炉型の熱分解装置を使用する際には、試料を数十 μL 程度の容量をもつ円筒形の試料カップに採取し、これを予め所定の温度に加熱した加熱炉内に落下させて、試料を熱分解しガス化して、キャリアガスと共に GC 注入口を經由して分離カラムへと導入する。しかし、従来の底のある円筒形の試料カップ（エコカップ L）は、その内部が袋小路的な死空間となるために、測定条件によっては低沸点成分のピークの広がりや、反応性に富む熱分解生成物の二次反応を顕著に引き起こす原因となることが危惧される。そこで本章では、このような場合においても熱分解生成物のピーク幅の広がりや二次分解

を最小に抑えるために、試料カップの底部に直径約 1 mm の小通気孔をもつ“フロースルーカップ”を新しく開発し、その基本特性を検討した。

4.2 実験

4.2.1 試料

工業的に溶液法で合成されたポリカーボネート（PC）と高密度ポリエチレン（HDPE）をテスト試料として使用した。PC 試料を測定する場合には、PC のジクロロメタン溶液を 1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ の濃度で調製し、この溶液の 3 μL をマイクロシリンジで試料カップに採取し、冷風で溶媒を揮発させることで、試料カップ底部に PC の薄膜を形成させて測定に供した。HDPE を測定する場合には、凍結粉碎法により微粒子化した試料粉末の約 200 μg を秤量し、同様の試料カップに採取して測定に供した。

4.2.2 試料カップ

本研究では、内部に死空間を持つ従来の試料カップと開発した“フロースルーカップ”の 2 種類を用いた。これらの試料カップは、ステンレススチール製であり、その表面は Ultra ALLOY[®] キャピラリーカラムで用いられているステンレススチール表面の不活性化法と同様の処理が施されている⁶⁾。従来の試料カップの形状は高さ 8 mm、内径 4 mm の円筒形で、底部を有しておりその容積は約 80 μL である。“フロースルーカップ”は従来の試料カップの底部に直径約 1 mm の通気孔を設けて作成した。さらに固体試料を測定する際には、この通気孔より試料片がこぼれ落ちることを防ぐために、“フロースルーカップ”の底部に石英ウールを置いて用いた。

4.2.3 分析条件

加熱炉型の熱分解装置（PY-2020iD、フロンティア・ラボ社製）を水素炎イオン化検出器（FID）を備えた GC のスプリット/スプリットレス注入口に直結した Py-GC システムを用いた。キャピラリーカラムには Ultra ALLOY⁺-5（5%ジフェニル 95%ジメチルポリシロキサン、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm、フロンティア・ラボ社製）を用いた。PC と HDPE 試料は 7-200 mL/min のヘリウムキャリアガスの雰囲気下で、600 および 800°C でそれぞれ熱分解され、その熱分解生成物はキャリアガスと共にカラム入り口でスプリットされ、その内の約 1.2 mL/min を分離カラムへと導入した。カラム温度は 40°C の初期温度から 20°C/min の速度で 300°C まで昇温加熱した。パイログラム上のピークの同定は主に同じく熱分解装置を直結した Py-GC/MS により得られた各ピークのマススペクトルをデータベースで検索することにより行った。

4.3 結果と考察

”フロースルーカップ”と従来の試料カップを用いた場合に、熱分解装置の熱分解管内で想定されるキャリアガスの流れを図 4-1 (a) と (b) にそれぞれ示す。”フロースルーカップ”を用いた (a) の場合には、底部の通気孔の効果により試料カップ内でのキャリアガスの滞留が抑えられると考えられる。一方、従来の試料カップを用いた (b) の場合には、キャリアガスの一部はカップ底部の死空間において滞留することが想定される。この滞留は、主要な熱分解生成物の二次反応やピークの広がりの原因となる可能性がある。

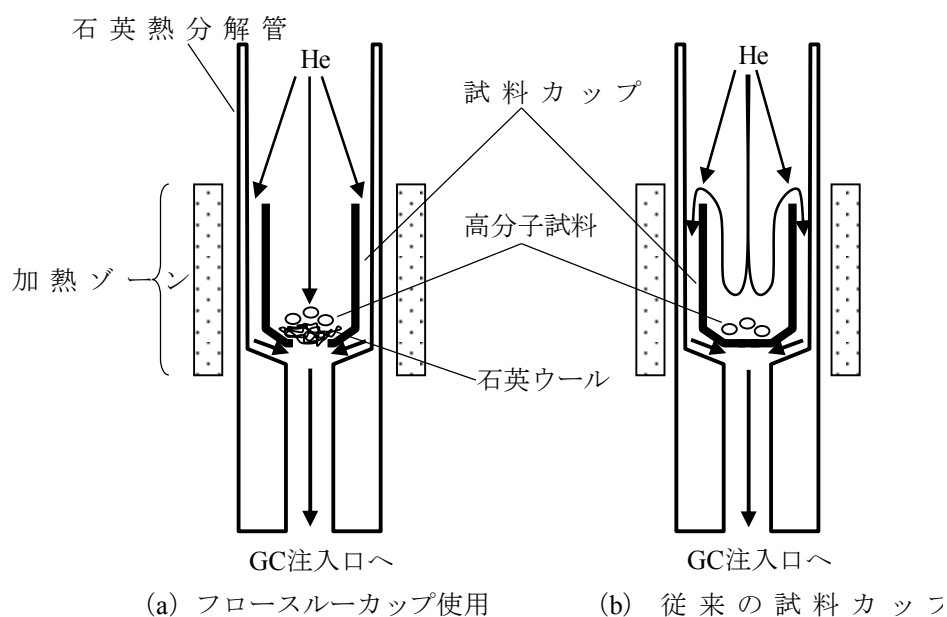


図4-1 熱分解装置内におけるキャリアガスの流れ

4.3.1 フロースルーカップによる二次反応の抑制

”フロースルーカップ”と従来の試料カップを用いて、約 $3 \mu\text{g}$ の PC を 600°C において 10 mL/min のヘリウムキャリアーガス雰囲気下で熱分解して得られたパイログラムを図 4-2 (a) および (b) にそれぞれ示す。”フロースルーカップ”により得られた (a) のパイログラム上には、ビスフェノール A (Bis-Phenol A: BPA) が主ピークとして顕著に観測される他、フェノール (Phenol: PHE) や *p*-イソプロペニルフェノール (*p*-Isopropenyl Phenol: IPP) なども副生成物として観測される。一方、従来の試料カップを用いて得られた (b) のパイログラムでは、BPA の顕著な減少と、PHE と IPP の増加が観測された。この変化は BPA の二次分解が、従来の試料カップを用いた場合には、”フロ

ースルーカップ”を用いた場合よりも顕著であることを示している。ここで、PCの熱分解におけるBPAの二次分解率（Secondary Decomposition Ratio: SDR）を下記のように定義することができる。

$$\text{SDR} = (I_{\text{PHE}} + I_{\text{IPP}}) / (I_{\text{BPA}} + I_{\text{PHE}} + I_{\text{IPP}})$$

ここで、 I_{BPA} 、 I_{PHE} および I_{IPP} はそれぞれPCのパイログラム上で観測されるBPA、PHEおよびIPPのピーク面積値である。

SDRと熱分解装置内を流れるキャリアーガス流量の関係を図4-3に示す。何れの試料カップを用いた場合にも、キャリアーガス流量の増加に伴いSDRは減少しているが、SDRがほぼ一定となる比較的キャリアーガス流量が多い範囲では、“フロースルーカップ”におけるSDRの値は従来の試料カップを用いた場合に対しておよそ半分であった。この結果は、“フロースルーカップ”により主要な熱分解生成物であるBPAの二次分解をかなり抑えられることを示している。

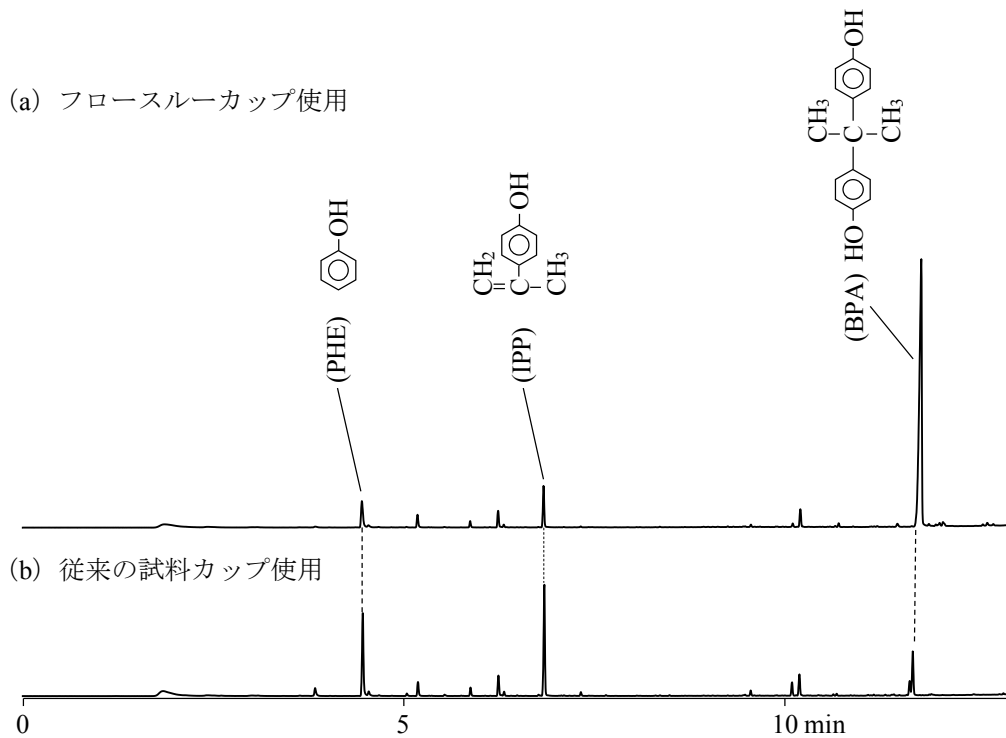


図4-2 PCのピログラムの比較, (a) “フロースルーカップ” 使用, (b) 従来の試料カップ使用, 熱分解温度: 600°C, キャリヤーガス流量: 10 mL/min, 試料量: 3 μ g

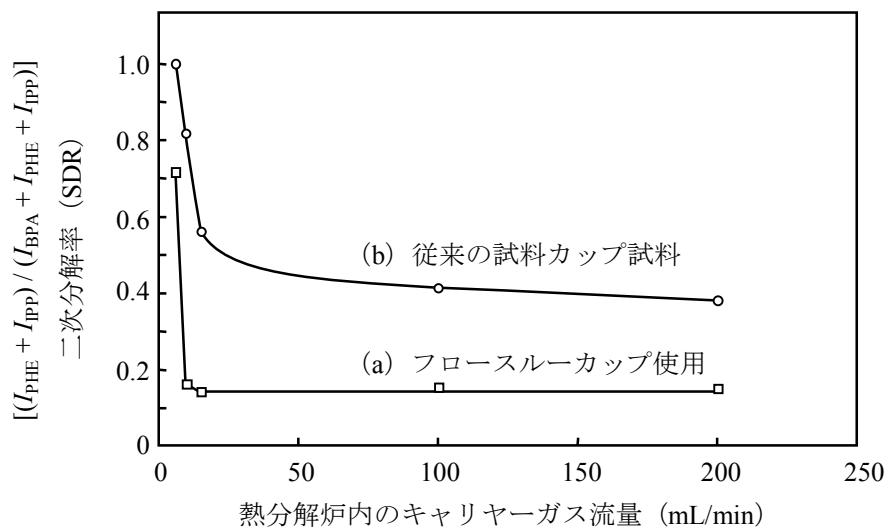


図4-3 各試料カップ使用時のキャリヤーガス流量の二次分解率への影響

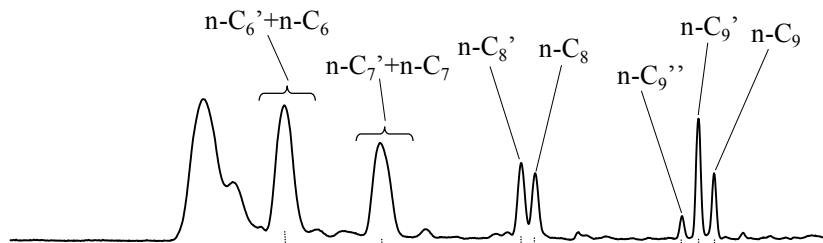
4.3.2 フロースルーカップによるピークのブロード化の軽減

”フロースルーカップ”と従来の試料カップを用いて、HDPEを800°Cにおいて15 mL/minのヘリウムキャリアーガス雰囲気下で熱分解して得られたパイログラムのうち炭素数が9以下の低分子量の熱分解生成物が溶出している領域を部分的に図4-4(a)および(b)にそれぞれ示す。何れのパイログラム上でも、炭素数が多い化合物のピークほど、シャープなピーク形状を示しているが、これは沸点が高い化合物ほど、分離カラム入り口でのコールドトラップ効果により、再濃縮され易いためである。

“フロースルーカップ”を用いて得られた(a)のパイログラム上のピークは、従来の試料カップにより得られた(b)のパイログラム上で観測される対応するピークに対して、何れもピーク幅が狭く(a)のパイログラムで得られた分離能は(b)のパイログラムよりも優れていた。

HDPEのパイログラム上の1-オクテンとオクタンの分離度と熱分解装置内を流れるキャリアーガス流量の関係を図4-5に示す。何れの試料カップを用いた場合にも、約40 mL/minまではキャリアーガス流量の増加に伴い分離度も増加し、それ以上の流量では何れの試料カップによってもほぼ同じ分離度で一定値を示した。一方、流量が少ない範囲では“フロースルーカップ”は従来の試料カップよりも明らかに高い分離度を示した。この結果は、従来の試料カップ中に生じる死空間におけるキャリアーガスの滞留は、熱分解生成物のピーク形状のブロード化の原因となるが、“フロースルーカップ”を使用することでかなり改善されることを示している。

(a) フロースルーカップ使用



(b) 従来の試料カップ試料

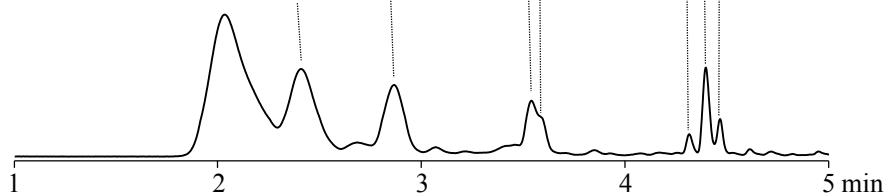


図4-4 HDPEのピログラムの低分子量成分溶出部の一部
熱分解温度: 800°C, キャリヤーガス流量: 15 mL/min, 試料量: 200 μg

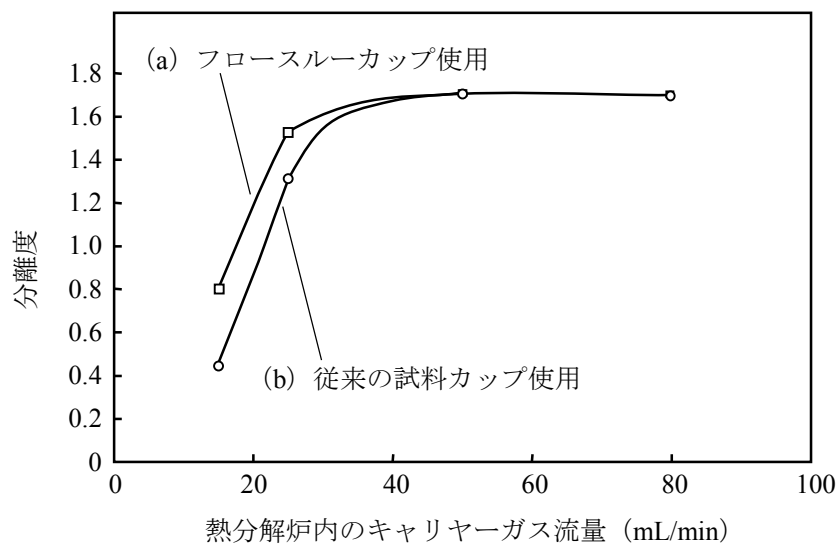


図4-5 各試料カップ使用時におけるキャリヤーガス流量のHDPEのピログラム上の1-オクテンとオクタン分離度への影響

4.4 まとめ

従来の試料カップ内における、カップ内部に生じる死空間の影響を抑えるために、底部に直径 1 mm の通気孔を有する“フロースルーカップ”を開発した。その結果、“フロースルーカップ”は、高極性で反応性の高い熱分解生成物の二次反応を抑えるのに有効であった。また、“フロースルーカップ”は、パイログラム上の溶出時間が比較的早い低分子量の熱分解生成物に対して、ピークの分離を改善する効果が認められた。

4.5 参考文献

- 1) S. Tsuge, H. Ohotani, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 109 (1997).
- 2) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi, *J. Chromatogr. Sci.*, **7**, 250 (1969).
- 3) S. Tsuge, T. Takeuchi, *Anal. Chem.*, **49**, 348 (1977).
- 4) R. L. Levy, *J. Gas Chromatog.*, **5**, 107 (1967).
- 5) Y. Sugimura, S. Tsuge, *Anal. Chem.*, **50**, 1968 (1978).
- 6) C. Watanabe, M. Morikawa, Y. Takayama, *J. Microcolumn*, **12**, 345 (2000).

第5章 瞬間熱分解 GC では分析の困難なポリマー分析に有効なマイクロ反応サンプラーの開発

5.1 緒言

一般的な熱分解 (Py-) GC/MS 法は、熱エネルギーにより高分子の骨格を分解し、低分子量化した熱分解生成物を GC/MS で分離分析を行う分析法であるが、高分子の試料によっては、必ずしも高分子の元の構造を反映した化合物を観測することが難しく、十分な情報が得られない場合もある。例えば、主鎖中にエステル結合やアミド結合またはカーボネート結合などを含む縮合系の高分子試料に対して、通常の Py-GC/MS 法をそのまま適用した場合、高分子骨格がランダムに開裂するため、骨格の微細構造に関する情報が失われたり、多塩基酸や多価アルコールを含む高極性化合物が主生成物となり、GC/MS での定量的な分離分析が困難となったりする場合も多い。

これに対して、熱エネルギーのみで試料を分解するのではなく、種々の化学試薬共存下において、化学反応を加味した熱分解を行う反応熱分解法では、試料の選択的な熱分解が高効率で達成されたり、GC/MS による定量的な分離分析が困難な高極性の分解生成物を低極性化する誘導体化反応が同時に進行したりする場合がある。

その中でも特に、水酸化テトラメチルアンモニウム (tetramethylammonium hydroxide: TMAH) を反応試薬として用いる反応熱分解 (thermally assisted hydrolysis and methylation: THM) 法は、多くの高分子材料に対して有効であり、従来の Py-GC/MS 法では詳細な解析が困難であった極性基を有する合成高分子のみでなく、より複雑な組成より構成される天然有機物の分析にまで応用され、詳細な構造解析を行った例が多数報告されている¹⁻⁷⁾。しかし、ここで行われている THM 法は上部

が開放した試料容器に試料と反応試薬を入れ、熱分解装置のキャリアーガスの流れに曝された環境下で行われるため、試料の加熱の開始後、1秒間以下の瞬時に反応試薬は分解・気化する。そのため、試料と反応試薬が反応温度下で接触する時間は極めて短い上に、反応時の圧力も大気圧程度であるため、試料の種類によっては十分に反応が進行しない場合も多い。実際に、上述した従来の THM 法を用いた各種の報告は、ポリエステルやポリカーボネートもしくは油脂などの比較的加水分解され易く、その分解生成物のメチル化反応が進行し易い試料を分析対象としている。

これに対し、ポリアミドやポリイミドなどのアミン化合物を原料とする高分子材料については、解析例の報告は多くない。これは、アミド結合やイミド結合は、アシル基に隣接する原子が窒素（電気陰性度：3.04）であり、アシル基に酸素（電気陰性度：3.44）が隣接するエステル結合やカーボネート結合と比較して、有機アルカリ試薬により加水分解反応が進行し難く、さらに生成するアミン化合物は、ポリエステルやポリカーボネートの分解物として生成するカルボン酸類やフェノール類と比較し、メチル化反応が進行し難いため、モノマー成分のメチル化誘導体が主成分として観測されるような所望したパイログラムが得られ難いためと考えられる。一方、密閉系内において、高温・高圧条件下で水や二酸化炭素またはメタノールなどを超臨界流体として、その高い反応性を利用した各種ポリマーの分解に関する研究も盛んに行われており、その応用範囲はポリエステルやポリカーボネートはもとより、ポリアミドやポリウレタンさらにはセルロースなど従来の THM 法では十分な分解反応が進行しない高分子材料にも及んでいる。しかし、このような超臨界状態を作り出すような高温・高圧の条件を満たすための従来の装置は、その安全性を満たすために、ある程度大型化

される必要があり、また測定に要する試料量も、100 μg 以下の試料量で測定が可能な従来の THM 法と比較すると数百倍以上の試料量が必要であった。その対策として、封管した微小なガラス管内で THM 反応を行う方法で、分解しにくいリグニンやナイロンを分析した例も報告されている⁸⁻¹¹⁾。しかし、この報告では THM 反応後に封管されたガラス管を手動操作で割って開管し、GC/MS 分析を行うものであった。このような GC/MS のオフラインでの操作は、必然的に揮発性の高い成分を損失する可能性がある。

本章では、封管した微小なガラス管を用いて、高圧下で所望する一定時間反応を行うことができる THM 法をより有効な分析手法とするために、従来の問題点を解決するための新しい試料導入装置を開発した。この試料導入装置は、Py-GC/MS システムと組合せて使用するもので、GC/MS のオンラインで封管されたガラス管を開管することで、揮発性の高い反応生成物の損失を防ぐことを目的としており、その基本性を PC およびナイロン 6.6 の測定を行うことで検討した。

5.2 実験

5.2.1 試料の準備

本研究では、工業的に供給されているポリカーボネート (PC) とナイロン 6.6 を試料として用いた。PC の測定では、PC の 5 mg/mL のジクロロメタン溶液を調製し、この 2 μL (10 μg の PC を含む) を、片側を溶融して封じたホウケイ酸ガラス製のガラス管 (内径約 1.9 mm、外径約 2.4 mm、長さ約 40 mm) に採取し、溶媒を室温で揮発させることで、ガラス管内に PC 薄膜を形成させた。ナイロン 6.6 の測定では、凍結粉碎により微粉末化したナイロン 6.6 の約 10 μg を同様のガラス管に採取した。その後、TMAH の 25wt%メタノール溶液を 3-10 μL ガラス管に

添加してから、小型トーチのブタン炎で溶融して封管した。封管されたガラス管の内容積は、60-70 μL であった。

5.2.2 マイクロ反応サンプラーの構造と原理

開発したオンラインマイクロ反応サンプラーの外観を図 5-1 (a) に示し、加熱炉型熱分解装置¹²⁾ (EGA/PY-3030D, フロンティア・ラボ社製) に接続した場合の断面図をキャリアガスと試料 (反応生成物) の動きと共に図 5-1 (b) および (c) に示す。試料ホルダーはステンレススチール製で、試料ホルダー支えに機械的に接続される。試料ホルダーの先端付近にはキャリアガスのための通気孔が設けてある。破砕棒は回転ノブに接続されていて、ノブを回転することで下部に移動させ、試料容器を破砕することができる。試料ホルダーの底部に試料容器を設置した後、試料ホルダーは試料ホルダー支持管に接続され、熱分解装置の加熱炉内に設置されたステンレススチール管へ導入される。また、このステンレススチール管は表面に石英薄膜をコーティングすることで不活性化されている。そして、所望する温度に加熱炉を設定し、一定時間反応を行った後、試料容器は破砕棒により破砕され、図 5-1 (c) に示すように試料容器内の反応生成物は約 100 mL/min の He キャリヤーガスと共に、GC の注入口へと流入する。

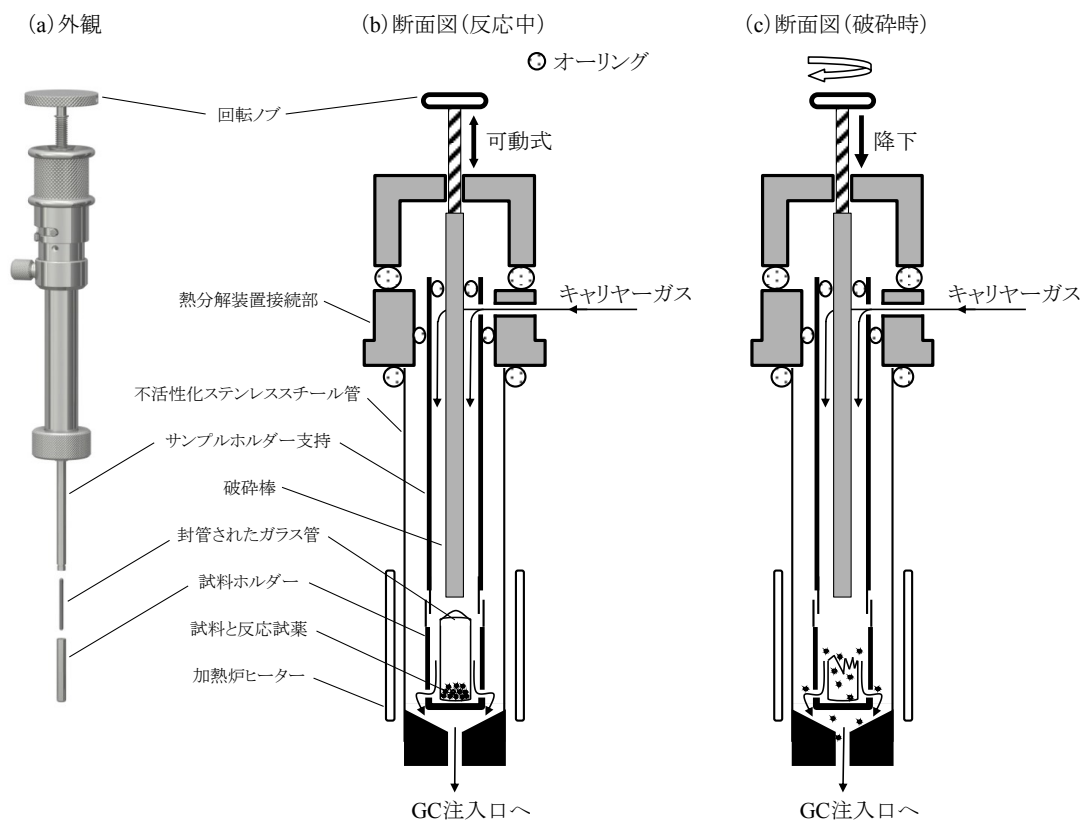


図5-1 開発したオンラインマイクロ反応サンプラーの外観および熱分解装置に接続した場合の断面図とキャリアーガスと試料(反応生成物)の動き

5.2.3 Py-GC/MS システムの構成

本章で使用したシステムの構成を図 5-2 に示す。加熱炉型の熱分解装置を GC/MS のスプリット/スプリットレス注入口に接続した。検出器の MS には、電子衝撃イオン化法を用いた四重極型 MS を用い、イオン化電圧は 70 eV とした。反応生成物は、100 mL/min の He キャリヤーガスと共に GC 注入口へ流入し、GC 注入口に接続された分離カラム (Ultra ALLOY⁺-5、5%ジフェニル 95%ジメチルポリシロキサン、内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm、フロンティア・ラボ社製) の入り口付近で分割され、その内の 1 mL/min を分離カラムへ流入させた。GC オープン温度は、40°C で 2 分間保持された後、320°C まで 20°C/min の昇温速度で昇温させ、反応生成物の分離分析を行った。得られたクロマトグラム上の各ピークの定性は、マススペクトルのライブラリー検索により行った。

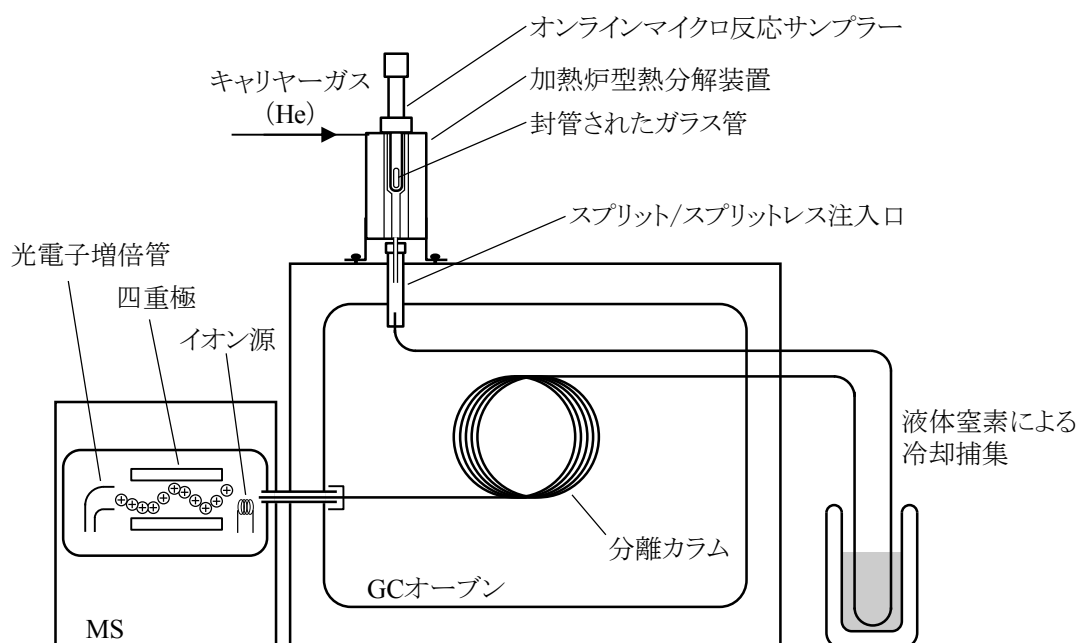


図5-2 オンラインマイクロ反応サンプラーを装着したPy-GC/MSシステム

5.3 結果と考察

5.3.1 ポリカーボネートの化学分解-メチル誘導体化反応による マイクロ反応サンプラーの基本性能の確認

始めに、マイクロ反応サンプラーを用いた THM-GC/MS 法により測定した PC の測定結果を、従来から行われている開放系における THM-GC/MS 法により測定した結果と比較し、その基本性能を検討した。それぞれの測定法で得られたクロマトグラムを図 5-3 に対比して示す。

何れのクロマトグラム上にも、反応試薬に由来するメタノールと TMAH の分解物であるトリメチルアミンのピークの他に、6.9 分に末端基に由来する t-ブチルフェノールのメチル化誘導体 (Me-BP) および 11.6 分に PC の主骨格を形成するビスフェノール A のメチル化誘導体 (Me-bis A) およびが観測された。この結果は、PC 骨格中のカーボネート結合が選択的に加水分解され、その分解生成物がメチル化されて検出されたものであり、既に報告されている PC の THM-GC 法による測定結果¹³⁻¹⁵⁾とよく一致している。それぞれの測定法で得られた Me-bis A および Me-BP のピーク面積比 (Me-BP/Me-bis A)、さらには 3 回繰り返し測定を行った際の相対標準偏差 (RSD%) を表 5-1 に示す。両法により、ほぼ同等のピーク面積値および分子量を反映する Me-BP/Me-bis A の値が得られ、RSD 値も 2% 以下の良好な結果が得られた。

さらに、マイクロ反応サンプラーを用いた THM-GC/MS 法による、これら一連の測定の後に行ったブランクラン測定において、キャリーオーバーによる Me-bis A のピークは、前の測定の Me-bis A のピーク強度と比較して 0.1% 程度であり、実用上無視できる程度であった。これらの結果から、マイクロ反応サンプラーを用いた THM-GC/MS 法は、密閉系内において高温高压条

件下での化学分解反応を簡便に行い、さらにその反応生成物を再現性良く GC へ導入可能な測定法であることが示された。

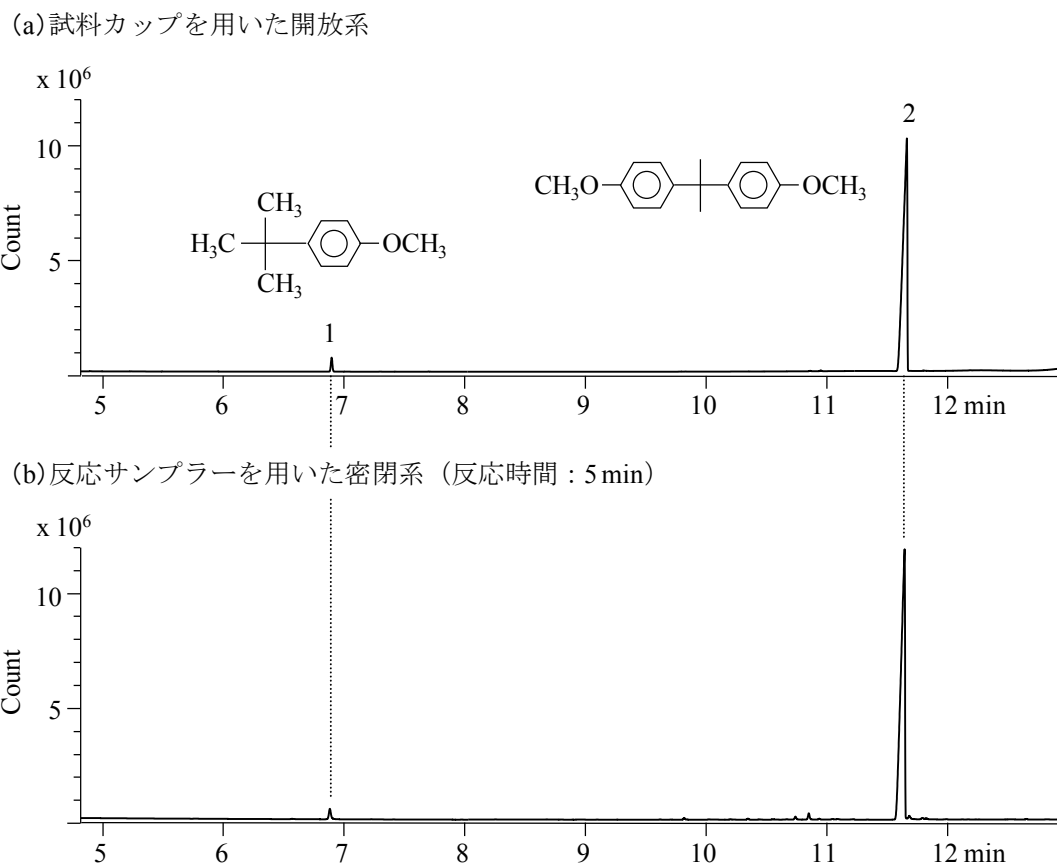


図5-3 TMAHを用いた300°CにおけるTHM-GC/MS法によるPCのパイログラム

表5-1 従来法と本法によるPCの測定結果および再現性の比較

<i>n</i>	Me-BP / Me-bisA (%)	
	従来法	本法
1	2.23	2.38
2	2.31	2.34
3	2.28	2.30
平均	2.27	2.34
RSD (%)	1.78	1.71

5.3.2 ナイロン 6.6 の組成分析への応用

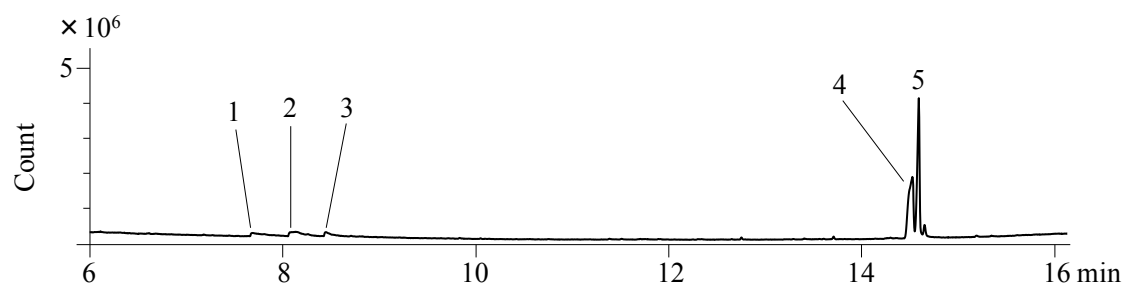
次に、マイクロ反応サンプラーを用いた THM-GC/MS 法を従来の開放系における THM 反応では十分に反応が進行しないポリアミドの測定に応用し、その有用性を検討した。

ナイロン 6.6 の理想的な THM 反応では、アミド結合の加水分解によりナイロン 6.6 がモノマーであるヘキサメチレンジアミン (HMDA) およびアジピン酸に分解し、同時にこれらが GC/MS により測定が容易な極性の低いメチル誘導体化される。TMAH の 25wt%メタノール溶液を反応試薬として用いた両方の THM-GC/MS 法によりナイロン 6.6 を測定して得られたクロマトグラムを図 5-4 (a) と (b) に対比して示す。(a) では、反応試薬を 5 μ L とし (b) では 10 μ L とした。また反応温度は熱分解装置を用いた熱分析法である EGA-MS 法により測定したナイロン 6.6 の分解温度⁴⁾よりも十分に低い 300°C とし、(b) での反応時間は経験的に 1 時間とした。また、各クロマトグラム上の主なピークをマススペクトルの解析により帰属した結果を表 5-2 に示す。

開放系における THM-GC/MS 法により得られたパイログラム (図 5-4 (a)) では、8 分付近に HMDA と HMDA のジメチル誘導体およびテトラメチル誘導体と帰属されたピークが僅かに観測された。14.5 分付近に観測された比較的強度の高いピーク 4 と 5 は、HMDA とアジピン酸の環状混成ダイマーとそのジメチル誘導体と帰属された。この開放系における THM-GC/MS 法による結果では、ナイロン 6.6 のモノマーの一つである HMDA を観測することができたが、もう一つのモノマーであるアジピン酸については、クロマトグラム上にはそれ単体での情報を観測することは出来なかった。この結果は、大気圧付近において瞬時に反応が終了する従来の開放系における THM 反応では、ナ

イロン 6.6 はモノマー単位にまで十分に分解されないことを示唆している。そのため、開放系における THM-GC/MS 法では、ナイロン 6.6 の構造に関する十分な情報は得られないことが判明した。

(a) 試料カップを用いた開放系



(b) 反応サンプラーを用いた密閉系 (反応時間: 5 min)

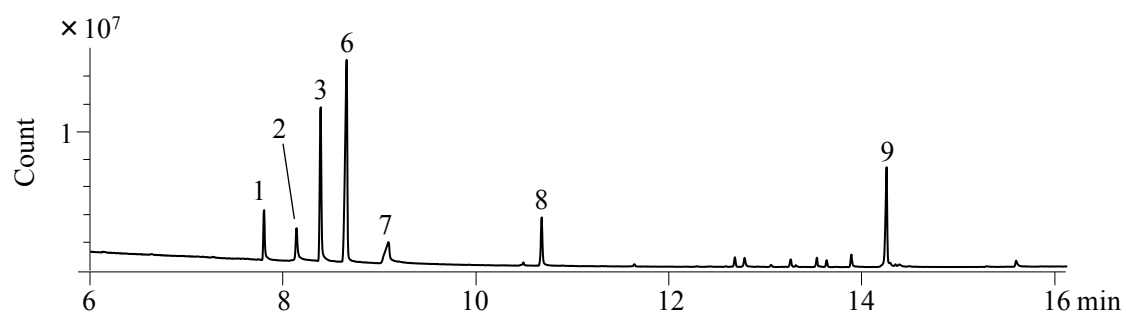
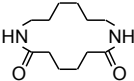
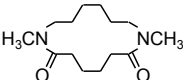


図5-4 TMAHを用いた300°CにおけるTHM-GC/MS法によるナイロン6.6のパイログラム
各ピークの帰属は表5-2に示す

表5-2 図5-4のクロマトグラム上の主なピークの帰属

ピーク番号 ^a	構造 (化合物名)
1	$\text{H}_2\text{N}\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{NH}_2$ (hexamethylene diamine; HMDA)
2	$\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C})_2\text{N}\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{NH}_2 \\ \text{or} \\ \text{H}_3\text{CNH}\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{NHCH}_3 \end{array}$ (dimethyl hexamethylene diamine)
3	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (tetramethyl hexamethylene diamine)
4	 (cyclic hybrid dimer)
5	 (dimethyl derivative of cyclic hybrid dimer)
6	$\text{H}_3\text{CO}\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{OCH}_3$ (dimethyl adipate)
7	$\text{H}_3\text{CO}\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{OH}$ (monomethyl adipate)
8	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{OCH}_3$ (methyl 6-(dimethylamino)-6-oxohexanoate)
9	$\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C})_2\text{N}\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{N}\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{OCH}_3 \\ \text{H} \\ \text{O} \\ \text{or} \\ \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{CNH}\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{N}\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{OCH}_3 \\ \text{O} \end{array}$ (trimethyl derivative of hybrid dimer)

* ピーク番号は図5-4のクロマトグラム上のピーク番号に対応

一方、図 5-4 (b) に示す反応サンプラーを用いた密閉系における THM-GC/MS 法によるナイロン 6.6 のクロマトグラム上には、幾つかのピークが明瞭に観測されている。これらのピークをマススペクトルの解析により帰属した結果を表 5-2 に示す。

開放系における THM-GC/MS 法による測定結果とは対照的に、HMDA に由来するピークがより明瞭に観測されている他に、アジピン酸のメチル誘導体も明瞭に観測されている。ピーク 6、7 および 9 はそれぞれアジピン酸のジメチル誘導体、アジピン酸のモノメチル誘導体およびアジピン酸と HMDA の混成ダイマーのトリメチル誘導体である。ピーク 8 の化合物は、ナイロン 6.6 の THM 反応による副生成物と考えられる。

開放系における THM-GC/MS では観測されなかったアジピン酸のメチル誘導体が観測されたことは、反応サンプラーを用いた THM 反応では試料と反応試薬がガラス管内に密閉されているために、分子の拡散が制限され、その結果として高圧下において長時間に渡り THM 反応を行うことが可能となったためと考えられる。密閉系における THM-GC/MS 法により得られた総ピーク面積値は開放系における THM-GC/MS 法による結果と比較して、二桁程度増加していることは、この考察と一致している。

以上の結果より、反応温度や反応時間もしくは添加する試薬の種類や量など、密閉系における THM 反応の詳細についてはさらなる研究が必要であるが、本研究で開発した封管したガラス管を用いるオンラインマイクロ反応サンプラーは、ポリアミド等の加水分解しにくい縮合系のポリマーの分析において、従来の開放系における THM-GC/MS 法よりも有効な手法であると言える。

5.4 まとめ

本章では、試料と反応試薬を入れて封管したガラス容器を用いたマイクロ反応サンプラーを開発し、ガラス容器を GC/MS のオンラインで開管することで、反応生成物を大気中に揮散させることなく分析することが可能となった。

反応試薬に TMAH を用いた THM 反応により、PC とナイロン 6.6 を分析することにより、開発したマイクロ反応サンプラーの有用性を検証した。PC の測定では、マイクロ反応サンプラーを用いた場合も、開放系における THM 反応を行う従来法を用いた場合も、反応生成物の生成比率は同程度であり、その再現性も同等であった。ナイロン 6.6 の測定結果については、開放系において THM 反応を行う従来法では、ポリマーの構造を反映する化合物としては、ヘキサメチレンジアミンとそのメチル誘導体が僅かに観測されるのみであったが、マイクロ反応サンプラーを用いた測定では、ポリマーを構成する 2 種類のモノマーであるヘキサメチレンジアミンとアジピン酸のメチル誘導体が明瞭に観測された。このことから、封管したガラス容器を用いた密閉系においては、開放系における反応と比較して、反応物が系内に長時間封じ込められると共に反応時の圧力が高くなることから、反応時の THM 反応が促進されることが分かった。

以上の結果より、開発したマイクロ反応サンプラーは、従来の開放系における THM 反応では分解し難く分析が困難であった高分子材料の分析に有用であることが分かった。

5.5 参考文献

- 1) J.M. J.M. Challinor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **61**, 3 (2001).
- 2) H. Ohtani, S. Tsuge, in: T.P.Wampler (Ed.), *Applied Pyrolysis Handbook, second ed.*, CRC Press, New York, 249 (2006).
- 3) F. Shadkami, R. Helleur, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **89**, 2 (2010).
- 4) S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe, *Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers -Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates*, Elsevier (2001).
- 5) Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge, *Bunseki Kagaku*, **47**, 673 (1998).
- 6) H. Yokoi, Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge, T. Sonoda, T. Ona, *Analyst*, **124**, 669 (1999).
- 7) O. Nakanishi, Y. Ishida, S. Hirao, S. Tsuge, H. Ohtani, J. Urabe, T. Sekino, M. Nakanishi, T. Kimoto, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **187**, 68 (2003).
- 8) D.E. McKinney, D.M. Carson, D.J. Clifford, R.D. Minard, P.G. Hatcher, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **34**, 41 (1995).
- 9) J.C. del Rio, D.E. McKinney, H. Knicker, M.A. Nanny, R.D. Minard, P.G., *J. Chromatogr. A*, **823**, 433 (1998).
- 10) J.C. del Rio, P.G. Hatcher, *Org. Geochem.*, **29**, 1441 (1998).
- 11) A. Onishi, S. Uchino, N. Oguri, X. Jin, *Anal. Sci.*, **10**, 271 (1994).
- 12) C. Watanabe, K. Teraishi, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Hashimoto, *J. High Res. Chromatogr.*, **14**, 269 (1991).
- 13) Y. Ito, H. Ogasawara, Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge, *Polym. J.*, **28**, 1090 (1996).
- 14) K. Oba, Y. Ishida, Y. Ito, H. Ohtani, S. Tsuge, *Macromolecules*, **33**, 8173 (2000).
- 15) H. Ohtani, C. Watanabe, T. Masuda, S. Tsuge, *Bunseki Kagaku*, **60**, 239 (2011).

第6章 総括

本論文は、昇温プログラム制御機能を備えた加熱炉型の熱分解装置を用いた、Py-GC/MS システムの高分子材料分析における応用分野を広げると共に、その目的のために必要となる関連装置の開発について述べたものである。

第一章では、Py-GC/MS システムを用いた Py-GC/MS 法と TD-GC/MS 法および EGA 法の、今日までの発展の経緯や既報の適用例について概説し、本論文の目的、意義および構成について述べた。

第二章では、人体への有害性から、各種法令で使用が制限されている臭素系難燃剤の中でも、規制の施行前に汎用的に使用されていたデカブロモジフェニルエーテル (DeBDE) を測定対象とし、TD-GC/MS 法の応用分野を拡張した。DeBDE は、分子量が大きいために試料ガスの通過経路を高温に保つことが求められる一方、熱的に不安定であり、過剰な高温下では、容易に分解するため、熱により基材中から目的成分を脱着する TD-GC/MS 法により分析された報告例はなかった。これに対し、本章では、分析条件を最適化することで、Py-GC/MS システムを用いた TD-GC/MS 法によって、高い精度と確度で DeBDE を簡便に定量分析することが可能であることを示した。この結果は、TD-GC/MS 法がこれまで適用されていなかった化合物の定性・定量分析においても、各条件を最適化することにより応用できる可能性を示している。

第三章では、Py-GC/MS システムを用いた EGA 法において、試料から生成した発生ガス中の任意の温度画分を、選択的に分離カラムへ導入することができる選択的試料導入装置の開発とその応用例について述べた。本章で開発された選択的試料導入装置では、発生ガス成分が通過する流路を最短とするとともに、

流路内を石英の薄膜でコーティングすることで不活性化し、さらに、流路全体を GC 注入口の熱により十分加熱することができる構造とした。この選択的試料導入装置の基本性能を、アミン類やフェノール類およびアルコール類等の高極性化合物の他に、高沸点化合物であるテトラコンタン ($C_{40}H_{82}$) を含む標準試料の測定により評価したところ、これらの化合物が流路内で吸着したり凝縮したりする問題が生じないことが確認された。

また、この選択的試料導入装置を備えた Py-GC/MS システムを用い、アルミナを主成分とするセラミックの射出成型用材料に、バインダーとして含まれる有機化合物の分析に応用したところ、設定した温度画分ごとに発生ガス成分を分離カラムに導入して分離分析することが可能であり、低分子から高分子までの複数の有機化合物が混合した複雑な組成を、明確に解析することが出来た。これらの結果より、開発した選択的試料導入装置により、Py-GC/MS システムによるハートカット分析が可能となった。

第四章では、従来の加熱炉型熱分解装置の問題点であった死空間の影響を最小限に留めるための新しい試料カップの開発を行い、Py-GC/MS 法で使用できる分析条件を拡張した。

従来の底のある円筒形の試料カップは、その内部が袋小路的な死空間となるために、測定条件によっては低沸点成分のピークの広がりや、反応性に富む熱分解生成物の二次反応を顕著に引き起こす原因となった。

そこで本章では、熱分解生成物のピーク幅の広がりや二次分解を最小に抑えるために、試料カップの底部に小通気孔をもつ試料カップを新しく開発した。その結果、従来の試料カップでは熱分解生成物の二次反応やピーク幅の広がりなどが顕著に起きるキャリアーガス流量が 10 mL/min 程度の低い条件において

も、これらの問題をかなり軽減できることを示した。この結果は、開発したフロースルーカップは、Py-GC/MS 法で適用できる分析条件の範囲を広げ、Py-GC/MS システムの応用性を高めたことを示している。

第五章は、高極性の化合物が熱分解生成物の主成分として生成することから、従来の Py-GC/MS 法や反応試薬を添加して Py-GC/MS 測定を行う反応熱分解法では、精度の高い測定が困難であるため、応用例が少ないポリアミド樹脂を分析するための新しいシステムの開発について述べた。

新しく開発したオンラインマイクロ反応サンプラーを用いた分析法では、反応場が密閉系であるため高温・高圧の条件下で反応を行うことが可能であり、通常の Py-GC/MS 測定では観測が困難なナイロン 6.6 のモノマー成分であるアジピン酸とヘキサメチレンジアミンのメチル誘導体が主ピークとして明瞭に観測された。また、観測された 2 つのモノマー成分に由来するピークの面積比は、5 回の繰り返し測定において RSD 値で 10% 程度の良好な再現性を示した。この結果は、開発したオンラインマイクロ反応サンプラーと Py-GC/MS システムを組み合わせることにより、従来の Py-GC/MS 法や反応熱分解法では、高い精度で分析することが困難であったポリアミドなどの高分子材料の精密分析が可能となったことを示している。

以上の各章より、本論文で取りあげた Py-GC/MS 法や TD-GC/MS 法および EGA 法を始めとした Py-GC/MS システムを用いた分析法は、これまで Py-GC/MS システムでは困難とされ分析事例の報告がなかった化合物においても、分析条件を最適化することにより、精密な測定が可能な場合もあり、同システムの応用範囲が広いことを明らかにした。また、これまでのシステムでは困難であった分析法や、様々な弊害のために適応が

困難であった特殊な分析条件下における測定を可能とするための関連装置を開発することで、同システムの応用分野をさらに広げ、Py-GC/MS システムの高分子材料分析における有用性をより高いものとした。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、基礎技術から研究へ取組む姿勢に至るまで、18年間の長きにわたりご指導を賜りました、フロンティア・ラボ株式会社の渡辺忠一代表取締役にご心より感謝いたします。

また、本研究を行うにあたり、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました、名古屋大学の柘植新名誉教授ならびに名古屋工業大学大学院工学研究科の大谷肇教授に深く感謝いたします。

さらに本論文を作成するにあたり、有益なご助言とご指導を賜りました、東北大学の寺前紀夫名誉教授ならびに日本大学工学部生命応用化学科の根本修克教授、同じく平山和雄教授、同じく沼田靖教授に心から感謝いたします。

最後に、本研究を遂行するにあたり、適切なお助言やご協力を賜った、社内外の多数の方々にご心から感謝いたします。