

レーザ熱分解ガスクロマトグラフの試作

松岡 拓也*, 荒浪 久登*, 舟橋 徹*, 大塚 智也*, 葛谷 幹夫**

A Laser Pyrolysis Gas Chromatography System

Takuya MATSUOKA*, Hisato ARANAMI*, Tohru FUNAHASHI*

Tomoya OHTSUKA* and Mikio KUZUYA**

(Received June 15, 1999)

A pyrolysis gas chromatograph system using a pulsed Nd:YAP laser as a fragmentation source was constructed which allowed for the direct analysis of solid samples. Ceramics (BN) and coal were analyzed to test the performance of the system. Reproducible chromatograms were obtained and several component peaks were detected. The results obtained showed the applicability of the present laser pyrolysis gas chromatograph to analyze solid samples.

keywords : gas chromatograph, pulsed laser, laser pyrolysis, solid sample, coal

1. 緒 言

ガスクロマトグラフ (GC : Gas chromatograph) は気体あるいは液体を気化し、その成分を分析する装置である。このGCの試料注入部に加熱装置を取り付け、固体試料を熱分解・気化して組成分析する装置を熱分解ガスクロマトグラフ (Py-GC : Pyrolysis-GC) という¹⁻⁴⁾。Py-GCは、GCでは分析困難な不溶性あるいは難揮発性物質の分析が可能ことから近年急速に普及し、特に高分子材料の組成分析に積極的に利用されている⁵⁻⁷⁾。また、最近では土壌、岩石、石炭、木材など、合成高分子以外の分析にも応用されている⁸⁻¹¹⁾。Py-GC用の熱分解装置としては、現在、加熱炉型、フィラメント型、および誘導加熱型の装置があり、分析目的に応じて使い分けられている。しかし、これらの装置は分析前に粉末化などの試料の成形、加工が必要なこと、装置によっては加熱温度が低いため高沸点物質の分析が困難なこと、また加熱速度が遅いため熱分解過程で二次的反応が生じ、クロマトグラムが複雑になるなどの問題がある。

これらの点を改善するために、試料の熱分解・気化にレーザを利用したレーザ熱分解ガスクロマトグラフ (LPGC : Laser Pyrolysis Gas Chromatograph) が提案され、研究されてきた¹²⁻¹⁴⁾。この方法は、高出力パルスレーザを集光照射することにより試料を瞬時に高温に加熱でき、高沸点物質でも容易に分解・気化できる。また、局所分析が可能で、それゆえ極微量の試料でも扱える。さらに、試料の前処理が不要でそのままの状態で行なえるなどの特長を有する。LPGCは誕生当初、レーザの性能の不十分さのため研究はほとんど進展しなかったが、近年、レーザの性能が飛躍的に向上したこと、さらに、レーザ熱分解は局所分析への応用が可能ことから再び注目され、各方面で研究が行われてきている¹⁵⁻¹⁹⁾。例えば、Greenwoodらはこの方法を用いて石炭中の有機物質の局所分析を試みている^{15,17,19)}。このような状況の下で、当研究室ではLPGCの実用化を目的として、装置の開発並びに基礎研究を行っており、今回LPGCシステムを試作した。

本システムは市販のGCに小型のパルスレーザを組み合わせたもので、試料室はGCのオープン内に設置し、

*電気工学専攻大学院生 (Graduate Student, Electrical Engineering)

**電子工学科 (Department of Electrical Engineering)

レーザで熱分解・気化した物質が凝縮しないようにした。また、GC出力は高感度電圧計を通してパソコンに送られ、当研究室で開発した信号処理ソフトによりリアルタイムで分析できる。

本論文では、このLPGCシステムおよびそれを用いた固体試料(窒化硼素, 石炭)の分析実験について述べる。そして、本システムが固体試料の局所熱分解およびその成分分析に利用できる可能性のあることを示す。

2. LPGCシステム

2.1 レーザ装置

今回製作したLPGCシステムはFig.1に示すように、レーザ装置、ガスクロマトグラフ、試料室、および信号処理システムから構成される。使用したレーザは、Nd : YAP[†]レーザ(ELMAS:L-100)でQスイッチモード(発振波長: 1079nm, パルス幅: 6~8ns, エネルギー: 25mJ/pulse)で動作させた。レーザビームは焦点距離100mmの対物レンズで、試料表面上に集光照射した。なお、このレーザは、ロッドの冷却に空冷方式を採用しているため取り扱いが容易で、大きさも10cm×9cm×32cmと小型である。

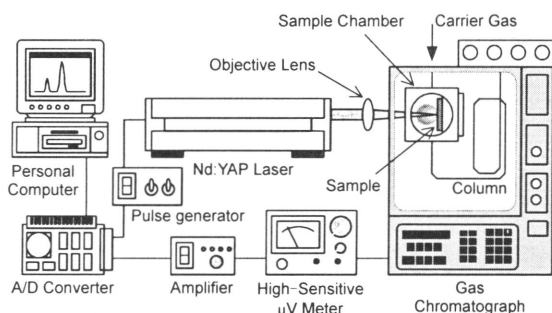


Fig.1 Schematic diagram of the laser pyrolysis gas chromatograph (LPGC) system.

2.2 ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフは、島津製作所製のGC-14Bを使用した。カラムは無機ガス分析用のカラム(Molecular Sieve 5A : 3.0m×3.0mmφ)を用い、検出器には熱伝導度ディテクタ(TCD : Thermal Conductivity Detector)を用いた。カラム温度とTCD温度を共に100℃に設定し、キャリアガスにはヘリウム(16mℓ/min)を用いた。

2.3 試料室

固体試料を置くための試料室(Fig.2)は、一辺40mmの立方体のステンレス製真空容器で、側面には試料挿入用のホルダー、レーザ入射用窓(15mmφ)、および試料観察用窓(9mmφ)を備えている。上・下面にはキャリアガ

ス流入および流出用のステンレス管を取り付けるためのコネクタ(swagelok-200-1-OR)が設けてある。また、キャリアガスおよびレーザ照射によって発生したガスが試料室内で拡散しないように試料室の容積をできるだけ小さくした(内径15mm, 深さ10mm)。さらに、発生したガスが凝縮しないように、試料室をGCのオープン内に入れ、インジェクションポートとカラムの間に取り付けた(Fig.3)。このためGC側面にはレーザ入射用のガラス窓を設けた。

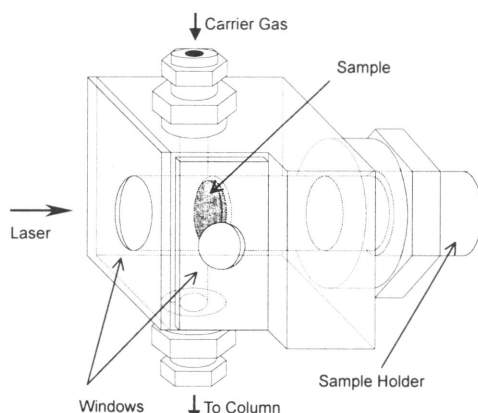


Fig.2 Schematic diagram of the sample chamber.

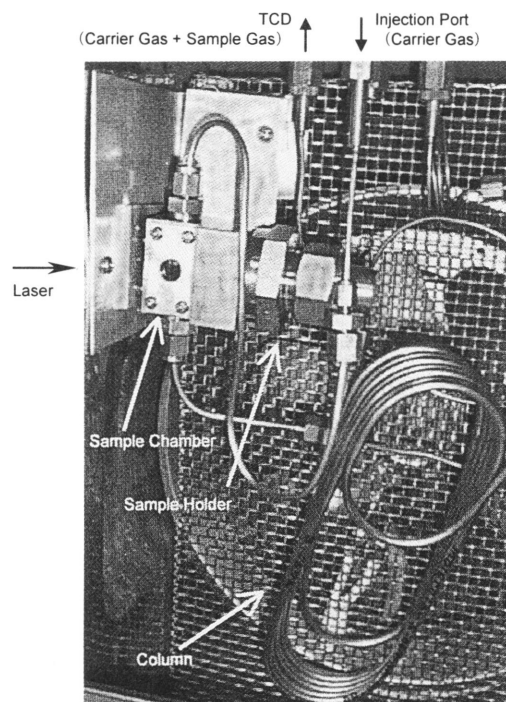


Fig.3 Photograph of the oven of Gas Chromatograph. Sample chamber was set between column and injection port.

[†] YAP : Yttrium Aluminum Perovskite

2.4 信号処理システム

GCからの出力電圧は高感度電圧計(TOA Electronics Ltd. : PM-18U)で検出し、増幅器を通して増幅した後、A/D変換ボード(CONTEC : AD12-16U(PCI)E)を介して、コンピュータ(Fujitsu : FMV-499D3)に送られ、処理される。

増幅器の前段には、高周波雑音および電源からの誘導雑音を除去するために、ローパスフィルタ($f_c=50\text{Hz}$)とノッチドフィルタ($f_N=60\text{Hz}$)が取り付けられている。パルスジェネレータはレーザー発振用トリガパルス発生器で、コンピュータからのクロックパルス(1Hz)により制御し、以下の信号処理ソフトを用いてレーザー発振と測定開始のタイミングおよびレーザーの照射回数を制御している。

2.5 信号処理ソフト

本ソフトは、当研究室で作成したもので、前述のレーザー発振制御とGCからの出力信号の収集・処理を行う。本ソフトにより増幅器からの出力電圧はA/D変換ボードを介して逐次コンピュータに取り込まれ、移動平均化処理による平滑化を行ったのち、クロマトグラムがリアルタイムでCRT上に表示される。そして得られたクロマトグラムからピークを検出し、保持時間、ピーク電圧、ピーク幅を算出する。また、クロマトグラムの直流成分とその変動を補正する機能も備えている。

なお、本ソフトはMicrosoft Windows95上で動作し、GUI(Graphical User Interface)機能の利用により、ほとんどの操作はマウスで行えるため、操作性が高い。ソフト開発にはMicrosoft社のVisual C++ Ver.5を用いた。実行画面をFig.4に示す。

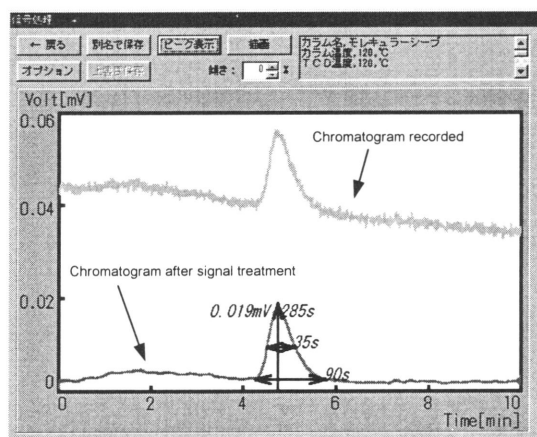


Fig.4 Chromatogram on the computer screen.

3. 実験結果

試作したLPGCシステムを用いて固体試料の分析を試みた。試料には窒化硼素と石炭を用い、レーザーは10ショット照射した。

Fig.5は窒化硼素のクロマトグラムで、保持時間9.8minに一つのピークが観測された。

Fig.6は石炭のクロマトグラムで、保持時間4.2, 14.3, および20.6minに3つのピークが観測されている。

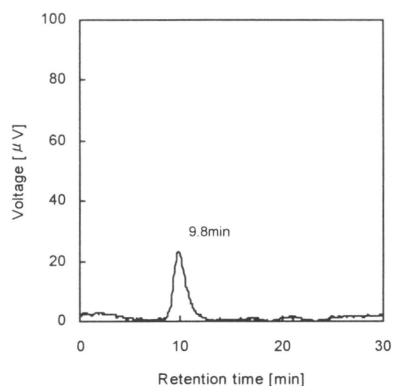


Fig.5 Chromatogram of BN.

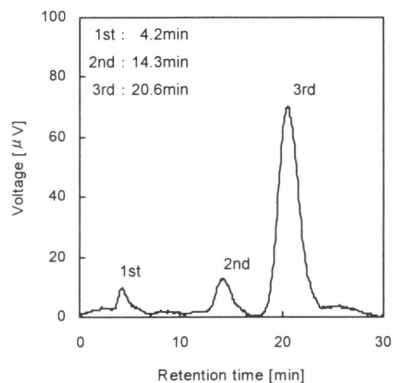


Fig.6 Chromatogram of coal.

各ピーク成分を調べるために、GC用標準ガスの水素、酸素、窒素、メタン、一酸化炭素の混合ガスを分析した。得られた混合ガスのクロマトグラムをFig.7に、また各成分ピークの保持時間をTable1に示す。この結果から窒化硼素のクロマトグラムのピークは窒素であることがわかる。また、石炭のクロマトグラムで観測された3つのピークは、第1ピークが水素、第2ピークがメタン、第3ピークが一酸化炭素と同定できた。ところで、窒化硼素は熱的に極めて安定で、熱分解には3000℃以上の高温を必要とする²⁰⁾。このことからレーザー照射部の温度は3000℃以上と推定される。

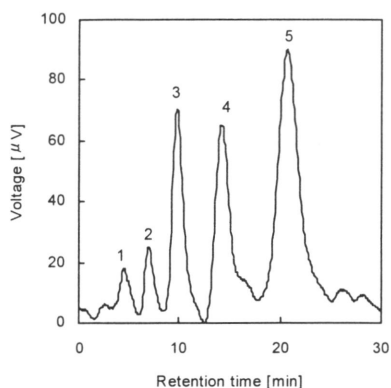


Fig.7 Chromatogram of mixed gas.

Table 1 Retention time of gas component.

Peak No.	1	2	3	4	5
Gas	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
Retention time [min]	4.4	6.9	9.8	14.2	20.7

次に、レーザ照射数と信号強度の関係について調べた。Fig.8は試料に窒化硼素を用い、レーザ照射数を1～10回まで変化させたときの窒素ピークの強度をプロットしたものである。この結果から、信号強度はほぼレーザ照射数に比例して増大すること、また信号強度は低いものの1回のレーザ照射でピークが得られることがわかる。

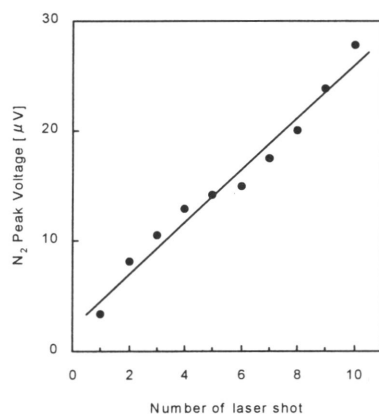
Fig.8 Relation between N₂ peak voltage and the number of the laser shots.

Fig.9は窒化硼素を5回繰り返して分析して得られたクロマトグラムを示したものである。各保持時間と窒素ピークをTable2に示すが、変動率(相対標準偏差)はそれぞれ0.9%と6.0%であり、再現性の良いクロマトグラムが得られている。

Fig.10はレーザ照射後の窒化硼素の表面写真である。クレータの直径は約500μm、深さは80μmである。

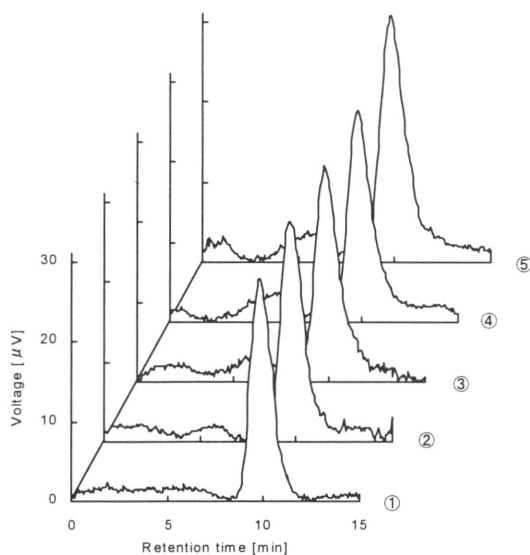


Fig.9 Reproducibility of BN chromatogram for five runs.

Table 2 Reproducibilities of retention time and peak voltage.

	Retention Time [min]	Peak Voltage [μV]
①	9.8	27.8
②	9.6	27.5
③	9.7	27.0
④	9.8	26.4
⑤	9.8	30.7
RSD	0.9 %	6.0 %

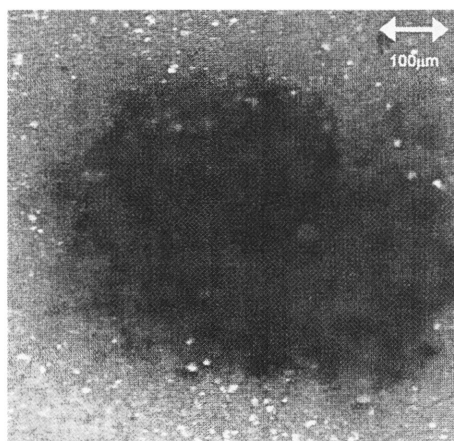


Fig.10 Photograph of the surface of BN sample after 10 laser shots. The crater size was about 500μmφ in diameter and 80μm in depth.

4. 結言

本論文では、ガスクロマトグラフにパルスレーザーを利用した熱分解装置を組み込んだレーザー熱分解ガスクロマトグラフ (LPGC : Laser Pyrolysis Gas Chromatograph) を試作し、その固体試料の分析への利用の可能性について調べた。

本システムを用いて窒化硼素と石炭を分析した結果、窒化硼素のクロマトグラムから窒素のピークが、また石炭からは水素、メタン、および一酸化炭素の各ピークが検出された。また、分析毎のピーク強度と保持時間の変動は小さく、再現性の良いクロマトグラムが得られた。さらに、信号強度はレーザー照射数に比例して増大すること、および今回用いた光学系では500 $\mu\text{m}\phi$ 程度の局所分析が可能ながわかった。

以上の結果から、試作したLPGCシステムは固体試料の局所熱分解・気化、およびその成分分析に利用できる可能性のあることが確認できた。

なお今回は、LPGCの可能性を調べるために無機ガス分析用のカラムのみを用いて実験を行ったが、今後はカラムの種類を変更して、種々の有機物の分析を試み、本手法の有用性を明らかにしていく予定である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、有益なご助言を頂いた三上修教授に心より感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) R.W.Mckinney: J. Gas Chromatogr. 2, 432 (1964).
- 2) R.L.Levy: J. Gas Chromatogr. 5, 107 (1967).
- 3) R.S.Juvet and S.DalNogare: Anal. Chem., 40, 33R (1967).

- 4) 寒川喜三郎, 大栗直毅 編著: "熱分解ガスクロマトグラフィー入門" 技術堂出版 (1994).
- 5) 柘植新, 大谷肇: "高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集" テクノシステム (1989) p.371.
- 6) T.P.Wampler, Ed. *Applied Pyrolysis Handbook* (Marcel Dekker, New York, 1995).
- 7) 大谷肇: 分析化学, 45, 135 (1996).
- 8) 寒川喜三郎: 土肥誌, 63, 473 (1992).
- 9) K.Kuroda: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 35, 53 (1995).
- 10) M.Ishiwatari, H.Sakashita, T.Tatsumi, and H.Tomonaga: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 24, 273 (1993).
- 11) T.Murae: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 32, 65 (1995).
- 12) R.H.Wiley and P.Veeravagu: J. Phys. Chem., 72, 2417 (1968).
- 13) O.F.Folmer, Jr. and L.V.Azaraga: J. Chromatogr. Sci., 7, 665 (1969).
- 14) B.T.Guran, R.T.O'Brien, and D.H.Anderson: Anal. Chem., 42, 115 (1970).
- 15) P.F.Greenwood, E.Zhang, F.J.Vastola, and P.G.Hatcher: Anal. Chem., 65, 1937 (1993).
- 16) S.A.Stout: Int. J. Coal Geol., 24, 309 (1993).
- 17) P.F.Greenwood, N.Sherwood, and G.D.Willett: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 31, 177 (1995).
- 18) M.S.Thomsen and H.Egsgaard: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 34, 243 (1995).
- 19) P.F.Greenwood, S.C.George, M.A.Wilson, and K.J.Hall: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 38, 101 (1996).
- 20) 玉虫文一 他 編: "理化学事典(第3版増補版)" 岩波書店 p.833.