

レーザ熱分解ガスクロマトグラフによる高分子物質の分析

廣瀬 和志*, 丸山 憲和*, 高津 泰治*, 葛谷 幹夫**

Analysis of polymers by Laser Pyrolysis Gas Chromatography System

Kazushi HIROSE*, Norikazu MARUYAMA*, Taiji TAKATSU*
and Mikio KUZUYA**

(Received June 15, 2001)

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. The system was applied to analyze polymer samples such as polystyrene, polyethylene and polypropylene. In the chromatograms, several component peaks that were characteristics of the polymer type were detected. The results showed that the present laser pyrolysis gas chromatograph is applicable to analyze polymer samples.

Keywords : gas chromatograph, pulsed laser, laser pyrolysis, polymer, macromolecule

1. 緒 言

熱分解ガスクロマトグラフ(Py-GC : Pyrolysis-GC)¹⁻⁴⁾は、GCの試料導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である。Py-GCはGCでは分析困難な不溶性あるいは、難揮発性の試料の直接分析が可能なることから近年急速に普及し、特に高分子材料の組成分析や構造解析に積極的に利用されている⁵⁻⁷⁾。現在、Py-GC用の熱分解装置としては、加熱炉型、フィラメント型、および誘導加熱型の三種類があり、分析目的に応じて使い分けられているが、最近、レーザによる熱分解が注目され、研究が行われている。

レーザ熱分解法⁸⁻¹³⁾は、試料を瞬時に高温に加熱できるため、従来のPy-GCでは分析が困難なセラミックスなどの高沸点物質でも容易に熱分解・気化することができる。また、プローブにレーザを使用しているため局所分析が可能で、それゆえ、極微量の試料でも扱え、試料の前処理が不要などの特長を有する。当研究室ではLPGCの実用化を目的として、装置の開発と性能向上のための研究を行っている。前報¹⁴⁾では、市販のGCに小型のパルスレーザを組み合わせたLPGCを試作し、その基礎特性を調べた。試料に窒化硼素と石炭を用いて分析した結果、試作したLPGCシステムが正常に動作し、再現性の良いクロマトグラムが得られること、また信号強度はレーザ照射数に比例して増大することを明らかにした。

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

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

本論文では、このLPGCシステムの利用範囲の拡大を目的として、高分子物質のポリスチレン、ポリエチレン、およびポリプロピレンの分析を行った。その結果、ポリスチレンからベンゼン、トルエン、スチレンモノマ、水素、メタン、また、ポリエチレンとポリプロピレンからは水素とメタンの各ピークが検出され、本システムが高分子物質の熱分解分析に利用可能であることが確認できた。

2. 実験装置と方法

実験には当研究室で開発したLPGCシステムを用いた。本システムは、Fig.1に示すように、レーザ装置、ガスクロマトグラフ(GC)、試料室、および信号処理システムから構成される。レーザは、Nd:YAPレーザ(ELMAS L-100)をQスイッチモード(発振波長: 1079nm、パルス幅: 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40mmの対物レンズで、試料表面上に集光照射した。

GCは、島津製作所製のGC-14Bを使用した。カラムは無機ガス分離用のカラム(Molecular Sieve 5A: 3.0m×3.0mmφ)と有機成分分離用カラム(Silicone SE-52: 2.0m×3.0mmφ)の二種類を使用し、検出器には熱伝導度ディテクタ(TCD: Thermal Conductivity Detector)を用いた。カラム温度を60℃、TCD温度を100℃に設定し、キャリアガスにはヘリウム(32ml/min)を用いた。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変換ボードを介して、コンピュータ(Fujitsu: FMV-499D3)に送られ、当研究室で作成した信号処理ソフトにより、クロマトグラムを表示・記録する。

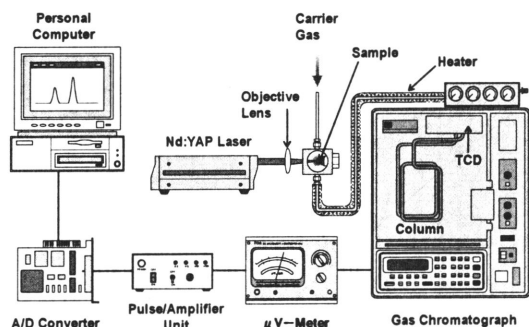


Fig.1 Schematic diagram of the laser pyrolysis gas chromatograph (LPGC) system.

信号処理ソフトは、Microsoft社のVisual C++ Ver.5で作成し、クロマトグラムのリアルタイム表示に加えて、ノイズ処理、ピークの検出・解析、および分析条件の保存が行える。

試料室は、Fig.2に示すように一辺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)また、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。さらに、キャリアガスおよびレーザ照射によって生成されたガスが、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)。ところで、前報のシステムでは、試料室はGCオープン内に設置していたが、試料交換およびその後の分析開始までに時間を要するなど実用上不便であった。今回、この点を改善するために、試料室をGCの外部に設置した(Fig.3)。そして、試料室とGCの間の連結パイプをリボンヒータで加熱し、気化物質が凝縮しないようにした。

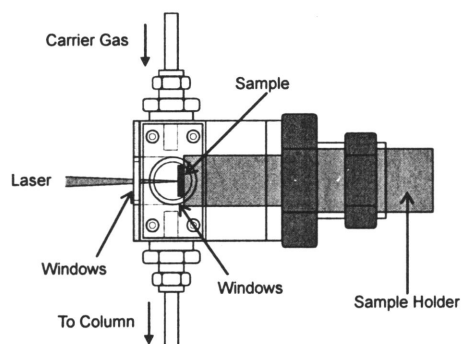


Fig.2 Schematic diagram of the sample chamber.

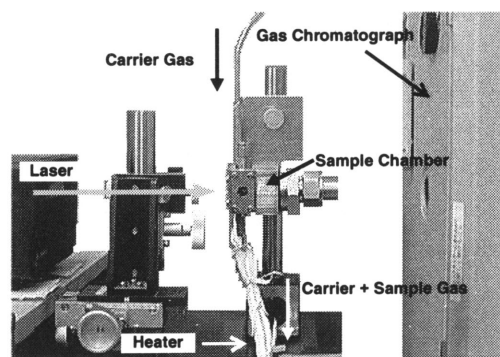


Fig.3 Photograph of the experimental set-up. The sample chamber was set outside of gas chromatograph (GC). The transfer tube from the sample chamber to GC was wrapped with heating tape.

3. 実験結果

まず、ポリスチレン($(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2)_n$)の分析を行った。Fig.4はその結果で、(a)はカラムにMolecular Sieve 5A、(b)はカラムにSilicone SE-52を用いて得られたクロマトグラムである。レーザーは30ショット照射した。

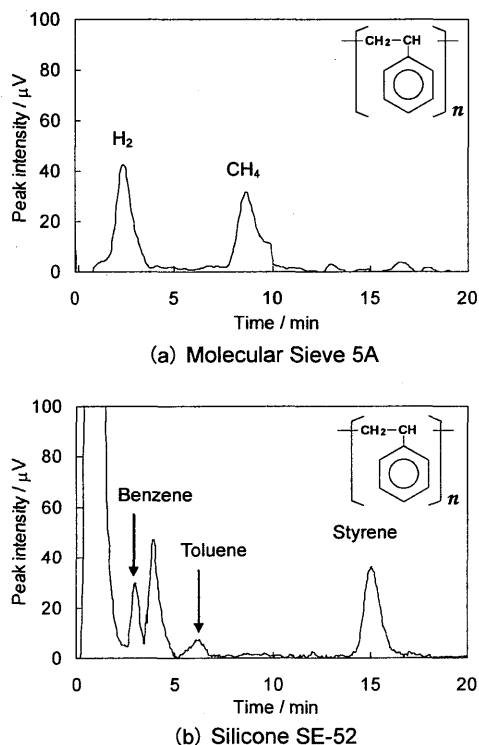


Fig.4 Chromatograms of polystyrene.

各ピーク成分を調べるために、標準試料を分析し保持時間を調べた。Table1の(a)は、カラムにMolecular Sieve 5Aを用いて水素、酸素、窒素、メタンの混合ガスを分析した場合、(b)はカラムにSilicone SE-52を用いてベンゼン、トルエン、スチレンモノマの混合試料を分析した場合の各成分ピークの保持時間である。Fig.4のクロマトグラムとTable1との比較から、Fig.4(a)の第一ピークは水素、第二ピークはメタンと同定でき、またFig.4(b)ではベンゼン、トルエン、スチレンモノマの各成分が検出されていることがわかる。なお、ベンゼンとトルエンの間のピークは同定できていない。

Table1 Retention time of gas component.

(a) Molecular Sieve 5A				
Gas	H_2	O_2	N_2	CH_4
Retention time [min]	2.20	3.45	4.90	7.10

(b) Silicone SE-52			
Gas	Benzene	Toluene	Styrene-monomer
Retention time [min]	3.00	5.87	15.33

Fig.5はカラムにMolecular Sieve 5Aを用い、レーザーを30ショット照射して得られた(a)ポリエチレン($(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$)および(b)ポリプロピレン($(\text{CH}_3\text{CHCH}_2)_n$)のクロマトグラムである。いずれもレーザー熱分解により水素とメタンが生成されている。現在、カラムを変更して、これらの試料から熱分解生成される各種炭化水素成分の分析実験が進行中である。

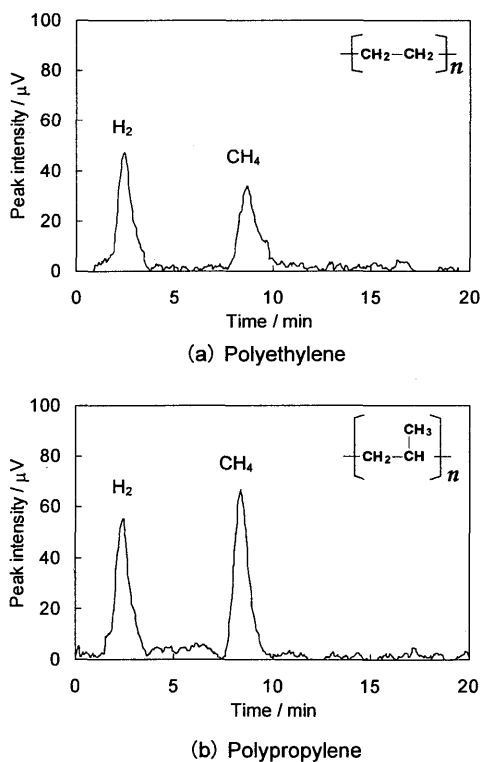


Fig.5 Chromatograms of polyethylene and polypropylene.

ところで、LPGCで得られるクロマトグラムはレーザーの試料表面上の集光の程度、すなわちレーザーの焦点ずれによって影響される。そこで、Fig.6に示すように対物レンズと試料の距離を変化させて、レーザーの焦点ずれ Δf とピーク強度の関係を調べた。Fig.7は試料にポリスチレンを用いた場合の結果で、ベンゼン、トルエン、スチレンの各ピーク電圧をそれぞれ $\Delta f=0\text{mm}$ の値で正規化して示したものである。各成分ピークの強度はレーザーの焦点ずれが大きくなるにつれて増大し、 $\Delta f=6\text{mm}$ 付近で最大となり、その後減少している。 $\Delta f=6\text{mm}$ でのベンゼン、トルエン、スチレンの各ピーク強度は $\Delta f=0\text{mm}$ の時と比べて2、4、および6倍の値が得られている。

この結果は、レーザーの焦点ずれとともにレーザーの試料照射面積が大きくなるため、熱分解生成量が増大するが、レーザーの焦点ずれが大きすぎると試料上でのレーザーエネルギー密度が低下して試料表面温度が低くなり、その結果、熱分解生成量が減少するためと考えられる。この点については、レーザーによる熱分解機構も含めて、今後検討する予定である。

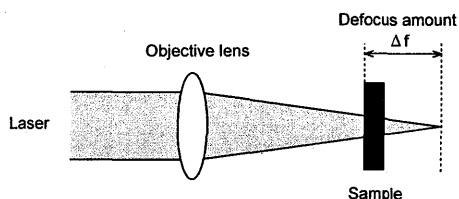


Fig.6 Schematic diagram of the laser defocusing.

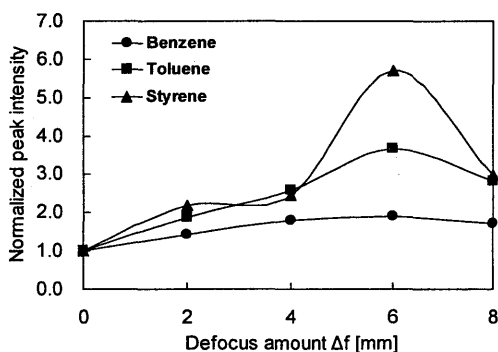


Fig.7 Effect of the laser defocus on the peak intensity of the chromatogram.

4. 結 論

本論文では、著者らが開発したレーザー熱分解ガスクロマトグラフ (LPGC) の高分子物質の分析への利用の可能性について検討した。

高分子試料に、ポリスチレン、ポリエチレン、およびポリプロピレンの三種類を用いて分析した。その結果、ポリスチレンからベンゼン、トルエン、スチレンの各有機成分、および水素とメタンのピークが、また、ポリエチレンおよびポリプロピレンの場合は、水素とメタンのピークが検出され、開発したLPGCが高分子物質の熱分解分析に利用できることが確認できた。また、レーザーの焦点を適当にずらすことにより信号強度の増大が得られることもわかった。

なお、ポリエチレンとポリスチレンの場合、使用したカラムの性質上、水素とメタンしか検出されていないが、今後、カラムを変更して他の熱分解生成物の検出を試みる予定である。さらに、従来の熱分解法による結果と比較・検討することにより、レーザー熱分解の機構および有用性について調べる予定である。

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"技法堂出版(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) R.H.Wiley and P.Veeravagu : J. Phys. Chem., 72, 2417 (1968).

- 9) O.F.Folmer, Jr. and L.V.Azaraga : J. Chromatogr. Sci., **7**, 665 (1969).
- 10) B.T.Guran, R.T.O'Brien, and D.H.Anderson : Anal. Chem., **42**, 115 (1970).
- 11) P.F.Greenwood, E.Zhang, F.J.Vastola, and P.G.Hatcher : Anal. Chem., **65**, 1937 (1993).
- 12) M.S.Thomsen and H.Egsgaard : J.Anal. Appl. Pyrolysis, **34**, 243 (1995).
- 13) P.F.Greenwood, S.C.George, M.A.Wilson, and K.J.Hall : J.Anal. Appl. Pyrolysis, **38**, 101 (1996).
- 14) 松岡拓也, 荒浪久登, 舟橋徹, 大塚智也, 葛谷幹夫 : 中部大学工学部紀要 **35**, 9 (1999).