

レーザ熱分解ガスクロマトグラフによるポリスチレンの分析

倉田 宗典*, 村上 日沙子*, 葛谷 幹夫**

Analysis of Polystyrene by Laser Pyrolysis Gas Chromatography

Hironori KURATA*, Hisako MURAKAMI*, and Mikio KUZUYA**

(Received November 25, 2003)

A laser pyrolysis gas chromatograph (LPGC) system has been developed which allowed for the direct analysis of solid samples. The LPGC system consists of a Q-switched Nd:YAG laser as a fragmentation source, a gas chromatograph, a sample chamber, and a data acquisition/processing system. The LPGC system was applied to the analysis of polystyrene samples (standards and products), and the results were compared with those obtained from the conventional pyrolysis GC with a tube-furnace pyrolyzer. The chromatograph of a polystyrene standard sample obtained from LPGC showed the characteristic component peaks of styrene monomer, styrene dimer, and styrene trimer, and showed simpler patterns than those obtained from the conventional pyrolyzer. The analysis of polystyrene products by LPGC showed different chromatogram patterns depending on the area to be analyzed by a laser beam

Keywords: gas chromatograph, laser pyrolysis, Nd:YAG laser, polystyrene.

1. 緒言

熱分解ガスクロマトグラフ(Py-GC:Pyrolysis Gas Chromatograph)は、GCでは分析困難な不溶性あるいは難揮発性物質の直接分析が可能である¹⁾。このため、Py-GCはプラスチックなどの高分子材料はもちろんのこと、岩石、土壌、石炭、木材などの固体物質の組成分析や構造解析に積極的に利用されている²⁻⁸⁾。現在、Py-GCで用いられる熱分解装置には加熱炉型、フィラメント型及び誘導加熱型の3種類があり、分析の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を行う前に粉末化など試料の前処理が必要、加熱温度が低く高沸点物質の分析が困難、熱分解過程での二次反応によるクロマトグラムの複雑化などの問題がある。

これらの点を改善するために加熱源にレーザを用いるレーザ熱分解ガスクロマトグラフ(LPGC: Laser Pyrolysis Gas Chromatograph)が注目されている⁹⁻¹³⁾。レーザ熱分解法は、高出力パルスレーザをレンズで集光して試料に照射するため、(1)試料を瞬時に高温加熱できる、(2)局所分析が可能、(3)試料の前処理が不要などの特長を有する。

そこで著者らは、上述のような優れた特長を有するLPGCの実用化を目的として、装置の開発と性能向上の研究を行っている¹⁴⁻¹⁷⁾。これまでに、市販のGCに小型のパルスレーザを組み合わせた簡易型LPGCを試作し、固体試料(窒化ホウ素、石炭、ポリスチレン)を分析して基礎特性を調べた結果、熱分解生成物が再現性良く検出でき、試作したLPGCが固体試料の局所熱分解分析に利用可能なことを示した。その後レーザを高性能レーザに変更し、また試料交換の際にGCを停止することなく連続分析でき

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

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

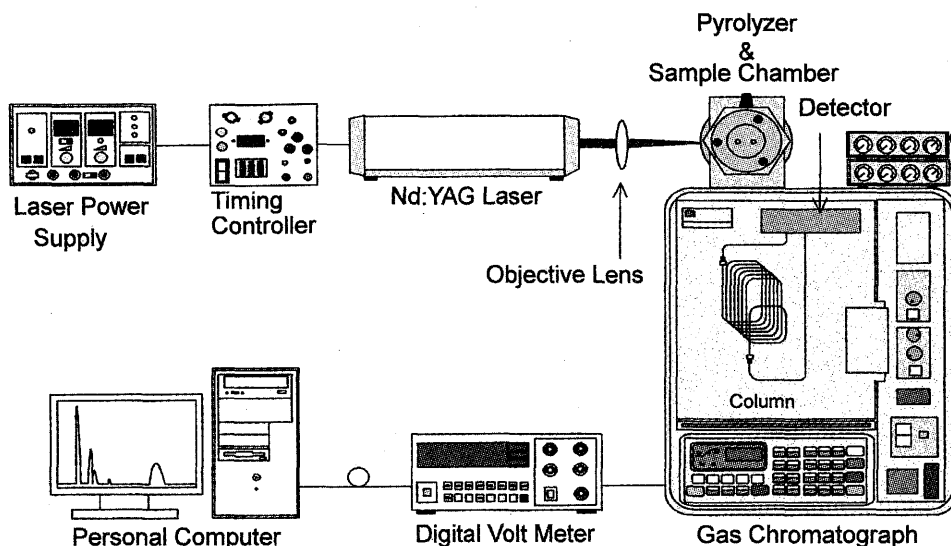


Fig.1 schematic diagram of the laser pyrolysis gas chromatograph (LPGC) system.

るように試料室を改善するとともに、GCの出力電圧測定にデジタルマルチメータを採用してクロマトグラムの測定精度を改善し、実用的なLPGCを開発した。そして、前報¹⁷⁾では、カラムに充填カラムを用いてポリスチレンを分析し、その基礎特性を調べるとともに、最適な分析条件(レーザのエネルギーと集光条件)について明らかにした。しかし、ポリスチレンなどの高分子材料の熱分解では、複雑で多岐にわたる分解物が生成されるため、高分解能キャピラリーカラムによる分析が不可欠である。

そこで本論文では、開発したLPGCの有用性を調べるために、キャピラリーカラムを用いてポリスチレンの分析をするとともに、従来の熱分解法の一つである加熱炉型の分析結果との比較を行った。

2. 実験結果と方法

実験に使用したLPGCシステムはFig.1に示すように、レーザ装置、ガスクロマトグラム、試料室及び信号処理システムから構成される。

レーザ装置：レーザはNd:YAGレーザ(LOTIS LS-2123)をQスイッチモード(発振波長：1064nm, パルス幅：10ns)で使用した。本レーザは、パルスエネルギー0～230mJ, 発振繰り返し周波数1～15Hzの範囲で可変できる。レーザ発振のタイミング及びショット数は当研究室で開発したタイミン

グコントローラで制御している。なお、レーザビームは対物レンズ($f=100\text{mm}$)で試料上に集光照射した。

ガスクロマトグラフ：GCには島津製のGC-14Bを使用した。カラムにはJ&W社のキャピラリーカラムDB-1(100%ジメチルポリシロキサン, 長さ25m, 内径0.53mm ϕ , 膜厚1 μm)を用いた。検出器には水素炎イオン化検出器(FID)を使用した。なお、キャリアガスはヘリウムを用い、流量を5ml/minとした。

試料室：試料室は島津製熱分解装置(PYR-2A)を利用し、GCのインジェクションポートに取り付けた。Fig.2に熱分解装置の拡大図を示す。試料は白金ボートにセットして石英管内に挿入し、試料を炉の手前で保持し、レーザを照射する。この際、炉とヒータブロックで石英管を加熱することによりレーザ生成ガスが凝縮しないようにした。

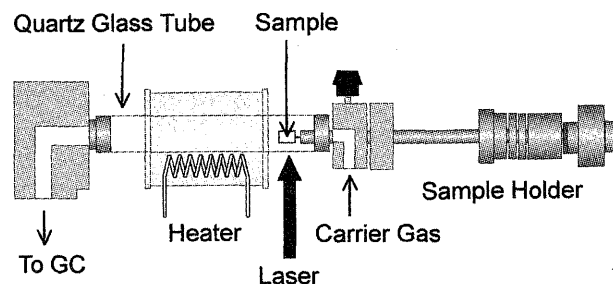


Fig.2 Schematic diagram of the laser fragmentation cell using a furnace pyrolyzer (shimadzu PYR-2A).

信号処理システム：GCからの出力電圧はデジタルマルチメータ (ADVANTEST, R6551：最小測定電圧1 μ V, 5けた表示) で測定し, GP-IBを介してコンピュータに転送して処理される。信号処理ソフトはMicrosoft社のVisual C++ (Ver.6.0) で作成し, クロマトグラムのリアルタイム表示に加え, ノイズ処理, 成分ピークの検出・解析及び分析条件の保存が行える。

分析用試料にはAldrich社 (USA) のポリスチレン標準試料と市販のポリスチレン製プラスチックケースを用いた。

3. 実験結果

まず, 開発したLPGCを用いてポリスチレン標準試料分析した。レーザはパルスエネルギー23mJ, 繰り返し周波数10Hzで5ショット照射した。カラム温度は50 $^{\circ}$ Cから250 $^{\circ}$ Cまで毎分5 $^{\circ}$ Cで昇温した。Fig.3はレーザ照射により生成されたクレータの写真でクレータ径は約300 μ m ϕ , 深さは150 μ mである。

Fig.4に得られたクロマトグラムを示すが, ポリスチレンの熱分解生成物として特徴的なスチレンモノマー (S),

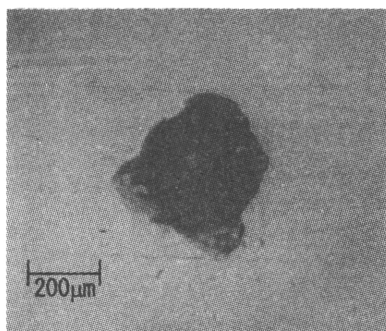


Fig.3 Photograph of crater of polystyrene.

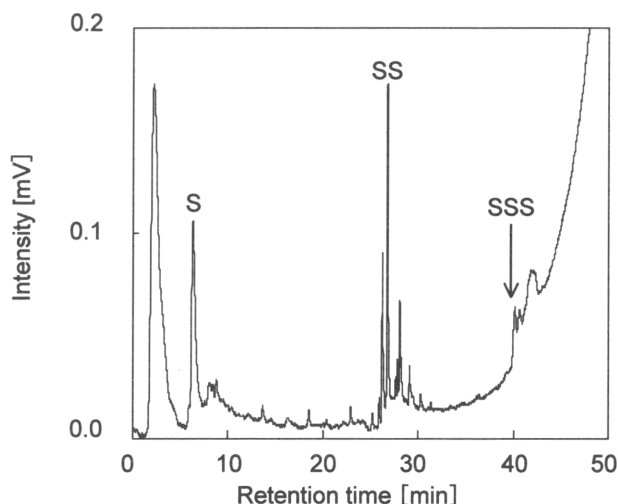


Fig.4 Chromatogram of the polystyrene by LPGC.

スチレンジイマー (SS) 及びスチレントリマー (SSS) のピークが検出される。スチレンモノマーの前に観測される強度の大きいピークはエチレンと考えられるが, それ以外の成分と重なってピークがブロードとなっているため現時点では同定できていない。また, 40分付近からベース信号の急激な上昇が見られるが, その原因は不明である。以上の点については, 他の微小ピークの同定と併せて現在検討中である。

Fig.5はPy-GC法でポリスチレン標準試料を分析して得られたクロマトグラムである。熱分解装置はPYR-2Aを使用し, 炉の温度は600 $^{\circ}$ Cに設定した。カラムの温度条件はFig.4の条件と同じである。この場合LPGCと同様, スチレンモノマー (S), スチレンジイマー (SS), スチレントリマー (SSS) のピークが検出されている。また, これらの主要ピーク以外にも数多くのピークが観測され, LPGCの場合に比べて複雑なクロマトグラムを示す。

次に, LPGCを用いて市販のポリスチレン製プラスチックケースの分析を行った。Fig.6はその結果で, (a), (b) は試料の異なる箇所を分析して得られたクロマトグラムである。(a) ではエチレンなどによるブロードなピークの後にスチレンモノマーのピークのみが, (b) ではスチレンモノマーに加えてダイマーのピークが観測されている。分析箇所を変えて多数回分析したところ同様な結果が得られた。また, ポリスチレン製品の場合, Fig.4のポリスチレン標準試料の場合に見られる微小なピークがほとんど観測されず, 極めてシンプルなクロマトグラムを示している。

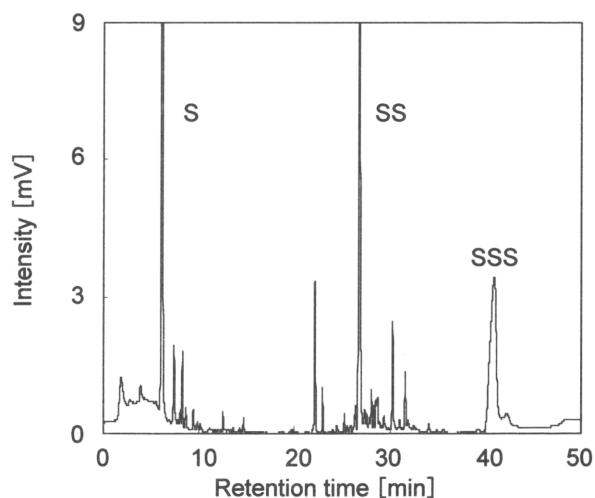


Fig.5 Chromatogram of the polystyrene by Py-GC.

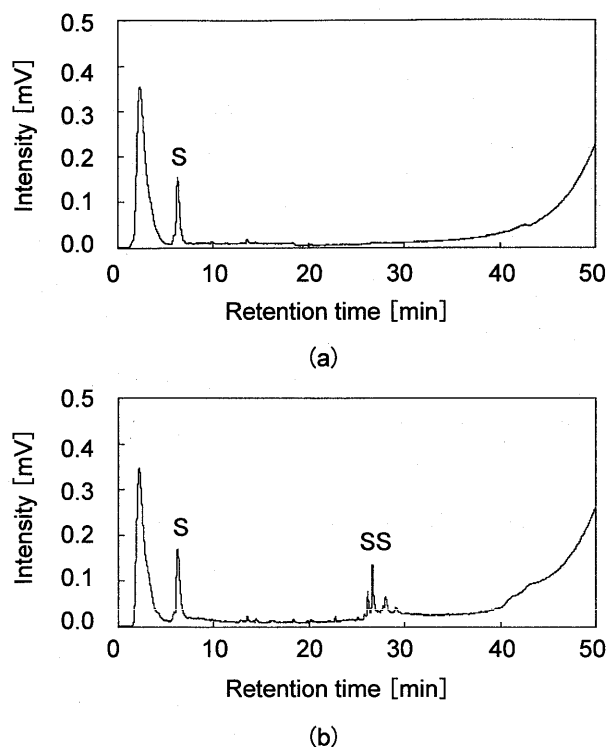


Fig.5 Chromatograms of polystyrene products obtained at two different localized areas.

以上の結果は、ポリスチレンの製法上の違いに寄因することが考えられるが、この点については、各種ポリスチレン材料を比較・分析し、検討する予定である。

4. 結 言

改良したLPGCシステムを用いてポリスチレンの分析を行った。その結果、ポリスチレンの熱分解生成物として特徴的なスチレンモノマー、スチレンジマー及びスチレントリマーの主要ピークが検出できること、そして、それ以外の生成物による微小ピークは、Py-GCに比べて少なく、よりシンプルなクロマトグラムが得られることがわかった。また、ポリスチレン製品を分析した結果、分析箇所によって異なるクロマトグラムが得られ、LPGCは局所熱分解分析に利用できることが確認できた。

謝 辞

本研究の一部は、日比科学技術振興財団の研究助成金を受けて実施した。ここに、記して謝意を表わす。

参 考 文 献

- 1) 寒川喜三郎, 大栗直毅編: “熱分解ガスクロマトグラフィー入門”, (1994) (技報堂出版).
- 2) 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”, P.371 (1989) (テクノシステム).
- 3) T.P. Wampler (Ed.): “*Applied Pyrolysis Handbook*” (1995), (Marcel Dekker, New York).
- 4) 大谷肇: 分析化学, **45**, 135 (1996).
- 5) 寒川喜三郎: 土壤肥料科学雑誌, **63**, 473 (1992).
- 6) K. Kuroda: J.Anal. Appl.Pyrolysis, **35**, 53 (1995).
- 7) M. Ishiwatari, H. sakashita, T. Tatsumi, H. Tomonag: J.Anal.Appl.Pyrolysis, **24**, 273 (1993).
- 8) T. Murae: J.Anal.Appl.Pyrolysis, **32**, 65, (1995)
- 9) O.F. Folmer, Jr., L.V. Azaraga: J.Chromatogr.Sci., **7**, 665, (1969).
- 10) B.T. Guran, R.T.O’ Brien, D.H. Anderson: Anal.Chem., **42**, 115, (1970).
- 11) P.F. Greenwood, E. Zhang, F.J. Vastola, P. G. Hatche: Anal. Chem, **65**, 1937 (1993).
- 12) P.F. Greenwood, N. Sherwood, G.D. Willett: J.Anal.Appl. Pyrolysis, **31**, 65, (1995)
- 13) P.F. Greenwood, S.C. George, M.A. Wilson, K.J. Hall: J.Anal.Appl.Pyrolysis, **24**, 273, (1993).
- 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, (2001)
- 15) 広瀬和志, 丸山憲和, 高津泰治, 葛谷幹夫: 中部大学工学部紀要, **37**, 11, (2001)
- 16) 葛谷幹夫, 広瀬和志, 松岡拓也: 分析化学, **51**, 41, (2002).
- 17) 村上日沙子, 倉田宗典, 葛谷幹夫: 分析化学, **52**, 891, (2003).