ノート*

レーザー熱分解ガスクロマトグラフの改良とその基礎特性

村上日沙子¹, 倉田 宗典¹, 葛谷 幹夫^{®1}

Laser pyrolysis gas chromatography system using a pulsed Nd : YAG laser and its analytical performance

Hisako MURAKAMI¹, Hironori KURATA¹ and Mikio KUZUYA¹

¹ Department of Electronic Engineering, College of Engineering, Chubu University, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487-8501

(Received 8 May 2003, Accepted 2 August 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 (pulse energy, 0 ~ 230 mJ; repetition rate, 1 ~ 15 Hz) as a fragmentation source, a gas chromatograph, a sample chamber, and a data-acquisition/processing system. A commercial tube-furnace type pyrolyzer was used as the sample chamber, and the sample was placed in a quartz tube. The LPGC system was applied to the analysis of a polystyrene sample, and its analytical performance were investigated. The chromatographs obtained from polystyrene showed the characteristic component peaks of ethylene, benzene, toluene, and styrene monomer. The relative standard deviations of the peak intensity, the FWHM, and the retention time were in the ranges of 5.3 ~ 22%, 3.1 ~ 16%, and 0.06 ~ 1.1%, depending on the components, respectively. The effects of the laser energy and laser focusing on the chromatograms were investigated. The results showed that moderate energy and defocusing of the laser radiation brought about an increase in the signal intensity.

Keywords : laser pyrolysis gas chromatograph; Nd : YAG laser; laser energy; laser focusing; polystyrene.

1 緒 言

熱分解ガスクロマトグラフィー (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直接分析が可能なことから近年急速に普及し, 高分子材料はもちろんのこと, 最近では土壌, 岩石, 石炭, 木材など, 合成高分子以外の物質の組成分析や構造解析に積極的に利用されている^{1)~8)}. 現在, Py-GC 用の熱分解装置として加熱炉型, 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前に粉末化など試料の前処理が必要で, 装置によっては加熱温度が低いため高沸点物質の分解・気化が困難であ

る, 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, 加熱源に高出力パルスレーザーを用いるレーザー熱分解ガスクロマトグラフィー (laser pyrolysis GC, LPGC) が注目され, 研究されている^{9)~13)}. レーザー熱分解法は, (1) 試料を瞬時に高温加熱でき, 高沸点物質でも容易に分解・気化できる, (2) 局所部分 (直径数 μm ~ 数百 μm) の分析が可能で, それゆえ極微量の試料も扱える, (3) 試料の前処理が不要で, そのままの状態で分析できる, などの特長を有する. しかし, LPGC の実際の利用はさほど活発ではなく, その理由はレーザー熱分解法は従来から分析結果 (クロマトグラム) の再現性が悪く, 装置が大掛かりで高価なためと言われている.

そこで著者らは, LPGC の実用化を目的として装置の開

* 若手研究者の初論文特集

¹ 中部大学工学部電子工学科: 487-8501 愛知県春日井市松本町1200

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

発と性能向上の研究を行っている。前報¹⁴⁾では、市販のGCに低価格で小型のパルスレーザーを組み合わせた簡易型LPGCを試作し、その基礎特性を調べた。試料に窒化ホウ素と石炭を用いて分析した結果、各試料からの熱分解生成が再現性よく検出でき、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。しかし、試作したLPGCは試料室をGCのオープン内に設置したため、試料交換の際にGCを停止させる必要があること、使用したレーザーはマルチモードビームのため集光特性が悪く、また、レーザーエネルギーは固定で可変できないこと、更に、GCの出力電圧測定用の高感度電圧計は測定レンジが狭く、信号強度変化が大きい場合に対応できないこと、などの実用上の問題があった。そこで今回、上記の点を改善して、より実用的なLPGCを製作した。

本論文では、まず改良したLPGCシステムについて述べる。そして、本システムを用いてポリスチレンを分析し、クロマトグラムの再現性及びレーザーのエネルギーと焦点ずれがクロマトグラムに与える影響について調べた。

2 LPGC システム

開発したLPGCシステムは、Fig. 1に示すように、レーザー装置、ガスクロマトグラフ、試料室及び信号処理システムから構成される。システム構成は前報¹⁴⁾で試作したものと同様であるが、今回、レーザー装置、試料室及び信号処理システムの変更、改良を行った。以下に各装置について述べる。

2.1 レーザー装置

今回使用したレーザーは、Nd:YAGパルスレーザー

(LOTIS LS-2123)で、Qスイッチモード(発振波長: 1064 nm, パルス幅: 10 ns)で動作させた。前報¹⁴⁾で用いたNd:YAGレーザーは、ビームプロファイルがマルチモードのため集光特性が悪く、またレーザーパルスエネルギーは23 mJ, 発振繰り返し周波数は1 Hzと固定であった。これに対して今回のレーザーは、ガウシアン(TEM₀₀)プロファイルで、レーザーパルスエネルギーは0~230 mJ, 発振繰り返し周波数は1~15 Hzの範囲で可変でき、種々の動作条件で分析が可能となる。なお、レーザービームは焦点距離100 mmの対物レンズで試料に集光した。また、レーザー発振のタイミング及びショット数は当研究室で製作したパルスジェネレーターにより制御している。

2.2 ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフは、島津製のGC-14Bを使用した。今回の実験に用いたカラムは、PEG-20 M (25%, 担体UniportB, 60/80メッシュ)を充填したステンレス製カラム(内径3.0 mmφ, 長さ2 m)である。検出器には水素炎イオン化検出器(FID)を使用し、キャリアーガスにはHeを用い、その流量を31.5 ml min⁻¹とした。

2.3 試料室

前報¹⁴⁾のシステムの試料室は、当研究室で製作したステンレス鋼製真空容器(内径15 mmφ, 深さ10 mm)を用い、レーザー照射により発生したガスが凝縮しないように試料室をGCのオープン内に設置した。この場合、試料交換ごとにGCを停止して、オープンが冷えるのを待ってから試料をセットし、その後オープンを加熱するため、試料交換及びその後の分析開始までに時間を要し、実用上不便

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

Fig. 3 Photograph of the LPGC system developed in this work

であった。

この点を改善するために、今回、試料室を GC の外部に設置する方式に変更した。試料室は島津製の熱分解装置 (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。試料は、熱分解装置の試料ホルダー先端のポート部にセットして石英管内に挿入し、Fig. 2 に示すように、試料を炉の手前で保持し、レーザーを照射する。熱分解装置の試料導入部は O リングシールされているため、キャリアガスラインに影響を与えることなく試料交換ができる。また、熱分解装置の炉とヒーターブロックで石英管を加熱することにより、レーザー生成ガスが凝縮しないようにした。以上より、今回のシステムでは、試料交換の

際に GC を停止することなく、連続分析が可能となった。

2・4 信号処理システム

前報¹⁴⁾では、GC からの出力電圧は、高感度電圧計と増幅器で検出し、A/D 変換ボードを介してコンピュータに送り、処理していた。しかし、高感度電圧計は感度を上げた場合外部雑音の影響により不安定となること、信号強度に応じて電圧計のレンジと増幅器の増幅度を変更する必要があり実用上不便で、しかも信号の強度差が大きい場合、微小なピークを測定できない場合があるなどの欠点があった。

そこで今回、GC からの出力電圧をデジタルマルチメー

Fig. 4 Photographs of craters of (a) BN and (b) polystyrene generated by a Nd : YAG laser (left) and a Nd : YAP laser (right)

The laser was tightly focused on the sample surface. The number of laser shots were 5. Laser energy was 25 mJ/pulse.

ター (DMM: ADVANTEST, R6551) で検出し, GP-IB を介してコンピュータに転送して処理する方式に変更した. 使用した DMM は最小測定電圧 1 μ V で, オートレンジ機能 (5 けた表示) を有しているため, 成分ピークの強度差が大きい場合でもクロマトグラムを精度よく測定できる. なお, DMM と GP-IB は市販のものをそのまま使用しているためは汎用性があり, 価格面でも前報¹⁴⁾のシステムと比べて安価である. 信号処理ソフトは Microsoft の Visual C++ 6.0 で作製し, 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.

以上の装置で構築した LPGC システムの概観写真を Fig. 3 に示す. なお, 分析操作は極めて簡易で, レーザー動作条件 (エネルギー, 繰り返し周波数, ショット数) 設定後, 試料を挿入し, パルスジェネレーターのスタートボタンを押せば分析が開始される.

3 実験結果

3.1 レーザーの集光特性

今回採用した Nd : YAG レーザーと前報¹⁴⁾の Nd : YAP レーザーを試料に集光照射し, 生成されるクレーターを観測した. Fig. 4 は (a) 窒化ホウ素 (BN) と (b) ポリスチレン試料のクレーター写真で, 左側が Nd : YAG レーザー, 右側が Nd : YAP レーザーを試料表面上に集光照射した場合である. レーザーパルスエネルギーは 25 mJ 一定とし, レーザーショット数は 5 ショットである. Nd : YAP レーザーの場合のクレーター径は窒化ホウ素で 280 μ m, ポリスチレンで 530 μ m であるのに対して, Nd : YAG レーザーの場合のクレーター径は, 窒化ホウ素で 130 μ m, ポリスチレンで 310 μ m となり, 約 1/2 の大きさで, 形状も円形に近い形となっている.

この結果, レーザーを Nd : YAP レーザーから Nd : YAG レーザーに変更することにより集光特性が改善され, より局所的な分析が可能となる.

Fig. 5 Reproducibility of polystyrene chromatograms for five runs

Peaks: 1, ethylene; 2, unidentified; 3, benzene; 4, toluene; 5, styrene monomer.

Table 1 Reproducibility of chromatograms

	RSD, %		
	Peak intensity	FWHM	Retention time
1 Ethylene	11	16	1.1
2 unidentified	22	6.7	0.38
3 Benzene	11	3.7	0.57
4 Toluene	5.3	13	0.06
5 Styrene	21	3.1	0.25

3・2 クロマトグラムの再現性

ポリスチレン試料を同一条件で5回繰り返して分析した。カラム温度は100℃で、レーザーはパルスエネルギー23 mJ、繰り返し周波数1 Hzで5ショット照射した。Fig. 5に得られたクロマトグラムを示すが、エチレン、ベンゼン、トルエン、スチレンモノマーの各成分ピークが検出されている。エチレンのテール部分の微小ピークとベンゼンの直前のピークは同定できていない。なお、前報¹⁴⁾のポリスチレンの分析ではベンゼンとトルエンの間に不明なピークが1つ検出されている。この点については、使用したカラムの違いによるものかどうか、ピークの同定と併せて現在検討中である。Table 1に各成分のピーク強度、半値幅 (FWHM) 及び保持時間の相対標準偏差 (RSD) を求めた結果を示す。各相対標準偏差は成分によって異なり、ピーク強度は5～22%、半値幅は3～16%、保持時間は0.06～1.1%となっている。このポリスチレンのクロマトグラムの再現性は前報¹⁴⁾の窒化ホウ素の窒素ピークの再現性 (ピーク強度1.4%、半値幅2.2%、保持時間0.5%) と比べて、保持時間以外は約1けた程度悪くなっている。この原因の一つとして、窒化ホウ素の場合、クレーターは再現性よく生成されるのに対して、ポリスチレンの場合、レーザースポット周辺が熱によって不規則に溶けるため分

Fig. 6 Effect of laser pulse energy on the peak intensity of the chromatogram

Fig. 7 Schematic diagram of the laser defocusing

析ごとのクレーターの形状は一定とならず、その結果サンプリング量変動するためと考えられる。

3・3 レーザーのエネルギーと焦点ずれの信号強度への影響

LPGCで得られるクロマトグラムの信号強度はレーザーのパルスエネルギーと焦点ずれによって影響を受ける。そこで、レーザーパルスエネルギーと信号強度の関係について調べた。Fig. 6はレーザーパルスエネルギーを13, 23, 34, 47 mJと変化させて、ベンゼン、トルエン、スチレンの各ピーク電圧を測定し、それぞれエネルギー13 mJのときの値で規格化して示したものである。信号強度はレーザーパルスエネルギーを高くすると増大するが、高くしすぎると逆に減少することが確認された。今回のポリスチレンの分析では、レーザーパルスエネルギーが23 mJのとき信号強度が最大となった。

次にレーザーの焦点ずれと信号強度の関係を調べた。レーザーの焦点ずれ Δf は、Fig. 7に示すように対物レンズを試料側に移動することにより調節した。Fig. 8はその結果で、ベンゼン、トルエン、スチレンの各信号強度をそれぞれ $\Delta f = 0$ mmの値で規格化して示したものである。レーザーパルスエネルギーは23 mJである。各成分の信号強

度はレーザーの焦点をずらすことにより増大し、 $\Delta f = 5$ mm 付近で最大となり、その後減少している。これより、レーザーの焦点を適度にずらすことにより信号強度の増大が得られることが分かる。

Fig. 9 は分析後のポリスチレン試料の表面写真である。Table 2 に各焦点ずれにおけるクレーターサイズの測定結果を示す。クレーターはだ円状であるため、その長径と短

Fig. 8 Effect of the laser defocusing on the peak intensity of the chromatogram

径の平均値をクレーター径とした。これより、Fig. 7 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り熱分解生成量は増大するが、焦点ずれが大きくなりすぎると、試料上でのレーザーエネルギー密度が低下してレーザービームの中心近傍しか蒸発・気化されず、結果として熱分解生成量が減少するためと考えられる。

以上の結果から、今回の焦点距離 100 mm の対物レンズを用いたポリスチレンの分析では、レーザーエネルギー 23 mJ で、レーザーの焦点を 5 mm ずらしたときに最大の信号強度が得られることが分かった。

今後、開発した LPGC システムを用いて種々の物質を

Table 2 The size of craters under different laser focusing conditions

Amount of defocus $\Delta f / \mu\text{m}$	Crater	
	Diameter/ μm	Depth/ μm
0	231	88
5	322	144
10	220	62
15	65	20

(a) $\Delta f = 0 \text{ mm}$

(b) $\Delta f = 5 \text{ mm}$

(c) $\Delta f = 10 \text{ mm}$

(d) $\Delta f = 15 \text{ mm}$

Fig. 9 Photographs of craters of polystyrene generated by laser irradiation

The amount of defocus (Δf) were (a) $\Delta f = 0$ mm, (b) $\Delta f = 5$ mm, (c) $\Delta f = 10$ mm, and (d) $\Delta f = 15$ mm, respectively. The number of laser shots were 10 and the laser energy was 23 mJ/pulse.

分析してデータを収集し, 本手法の有用性を明らかにしていく予定である.

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 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 135 (1996).
- 5) 寒川喜三郎: 土壤肥料学雑誌, **63**, 473 (1992).
- 6) K. Kuroda: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **35**, 53 (1995).
- 7) M. Ishiwatari, H. Sakashita, T. Tatsumi, H. Tomonaga: *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. Hatcher: *Anal. Chem.*, **65**, 1937 (1993).
- 12) P. F. Greenwood, N. Sherwood, G. D. Willett: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **31**, 177 (1995).
- 13) P. F. Greenwood, S. C. George, M. A. Wilson, K. J. Hall: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **38**, 101 (1996).
- 14) 葛谷幹夫, 廣瀬和志, 松岡拓也: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 41 (2002).