技術論文*

GC-MS 用ポータブル型キューリーポイント試料導入装置の開発

大栗 直毅^{®1}, 武田 珠余¹, 遠藤 誠¹, 土屋 俊雄¹

熱分解-GC 分析と発生ガス-GC 分析に使用することができるポータブル型キューリーポイントプローブを開発した。このプローブは、マイクロシリンジで GC-MS に液体試料を導入する方法と同様の方法で、試料を GC-MS に直接導入することができる。従来型の熱分解装置は GC 注入口の上部に固定したものが一般的であり、その設置には、装置の取付けと GC-MS 安定化のために数時間を要する。これに対して開発した装置は、機械的な取付け操作が不要で直ちに試料を導入することができる。この装置はキューリーポイント加熱法を採用しているため、加熱炉の昇降温が急速で加熱時間が 15 秒と短いためプローブの表面温度はほとんど上昇しない。このことからオペレーターは火傷する危険が少なくプローブを操作することができる。この装置にはコールドスポットがないため、ポリエチレンの熱分解-GC 分析では、炭素数 72 の高沸点化合物まで検出できる。また、熱分解-GC 分析時及び発生ガス-GC 分析時の相対標準偏差 (RSD) が、それぞれ 1.0 % 以下の値及び 10.0 % 以下の値が得られた。同様に両分析時の定量分析の検量線を求めたところ、直線関係が成立した。揮発性ガス分析装置の応用例として、カメムシが発する防御ガスの組成分析を行った。

1 緒言

熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) 法は、不揮発性試料などを不活性ガス中で熱分解し、生じたフラグメントを GC により分離・同定・定量して元の化学構造などを解析する方法である。熱分解装置の一種であるキューリーポイント熱分解装置¹⁾²⁾ (CpPy) では、鉄、ニッケル、コバルトなどの強磁性体金属もしくは、それらの合金でできた片 (パイロヒール) が熱分解の加熱熱源として使用されている。著者らはすでに、このパイロヒールにあらかじめ分析試料を包み込んでおき、その外側から高周波エネルギーを供給することによってパイロヒールを誘導加熱し、試料をキューリーポイント温度で熱分解することができる据置型 CpPy を開発して報告²⁾している。

また著者らは、キューポイント加熱技術を適用した据置型熱脱着分析装置 (CpTD) を開発している³⁾。この CpTD に使われる吸着管は、筒状に丸められたパイロヒールの内側に吸着剤を充填しておき、パイロヒールを誘導加熱することで吸着させた分析成分を脱着させ、それを GC に導入することを可能とする。

このように、据置型のキューポイント加熱技術は、すでに、Py-GC 用の加熱熱源及び熱脱着分析装置の熱脱着に使用されている。

本研究では据置型装置をポータブル化し、次の二点の改造を行うことを目的にしている。

第一の改造点：オペレーターが高温の熱分解炉を手で持って移動することは、火傷の危険が高い。そこで、キューリーポイント加熱法を用いて、熱分解炉及びトランスファーライン (TFL) を同時に短時間加熱する方法を検討した。この方法であれば、プローブの表面温度はほぼ室温程度のため、オペレーターは火傷することなくプローブを手でつかんで操作することができる。

第二の改造点：据置型熱分解装置では、GC 内のキャリヤーガスライン (CGL) を迂回して熱分解装置にキャリヤーガスを供給している。この方式を採用すると、プローブと GC とが常に CGL で連結されることになり、ポータブル (可搬) 性が制限されてしまう。そこで著者らは、CGL とは別にインジェクションガス (IJG) を設けることによって、可搬性の高い装置の開発を検討している。

2 実験

2.1 装置

開発した試料導入装置 (JCI-22) の構成を Fig. 1 に示す。JCI-22 は、試料導入部 (プローブ, A) と高周波電源部から構成されている。両者は、長さ 2 m, 直径 7 mm の同軸ケーブル (e) で接続されており、試料成分は、プローブ下端に取付けられたニードル (d) を GC の注入口のセプタムに貫通して、導入する。一連の導入操作はプロセスランプ (f) の指示を見て行う。本装置を用いて Py-GC 分析及び熱脱着分析を行うことができる。

* 故 荒木 峻教授追悼論文

[®] E-mail: n-oguri@jai.co.jp

¹ 日本分析工業株式会社開発研究所: 190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町大字武蔵 208

Fig. 1 Cross-section view of a portable Curie-point injector (JCI-22) for GC

A, probe for JCI-22; B, sample tube for pyrolysis; C, sample tube for out gas trapping (mini-PAT). a, Pyrofoil; b, glass wool; c, adsorbent; d, needle; e, RF cable and control cables; f, process lamps; g, start button for pyrolysis (or desorption); h, injection gas line; i, RF coil; j, injection position for the internal standard. A sample tube for out gas trapping (C) can be set into at the same position of the sample tube for pyrolysis; (B) in (A) figure.

2・2 Py-GC 分析

Py-GC 分析を行う場合は、パイロホイルを天秤台に乗せ試料量 10～500 μg を秤取し、常法¹⁾により包み込み熱分解試料管に入れ、Fig. 1 の B のようにセットする。Py-GC 分析の場合、モノマーなどの低分子化合物から気化しにくいオリゴマー領域の熱分解生成物（タール状物質）までさまざまな物質が発生する。タール状物質を除去する目的（すなわち、熱分解装置内の汚染防止の目的）で、熱分解終了後、容易に新しい試料管（B 及び C）に交換できる構造となっている。

JCI-22 では、Py-GC 分析に先立ち、インジェクションガス（h）で試料管内を数秒間パージした後、試料管のニ-

ドル上部を直流通電によって RF コイル（i）で予備加熱する。予備加熱温度が、150 $^{\circ}\text{C}$ に達した時点で、熱分解分析（もしくは熱脱着分析）可能プロセスランプ（f）が点灯する。次に、通常のマイクロシリンジによる液体試料注入と同様に、JCI-22 のニードル（d）を GC 注入口に挿入してからパイロリシススタート（g）を押すと、熱分解が行われる。それと同時に高圧のインジェクションガスが約 25 mL 流れ、分析成分を GC に導くことができる。

前述のように、Py-GC 分析の場合、気化しにくい熱分解生成物が発生するので予備加熱温度を 150 $^{\circ}\text{C}$ よりも高温の 350 $^{\circ}\text{C}$ 程度で加熱⁴⁾することが好ましいとされている。ところが、TFL 部を長時間 350 $^{\circ}\text{C}$ で加熱を続けるとプローブ外側の温度が上がり、オペレーターが火傷する危険がある。そこで、キューリー点が 350 $^{\circ}\text{C}$ になるニードルを開発⁵⁾し、熱分解時（通常 5 秒）のみ TFL を 350 $^{\circ}\text{C}$ に加熱することを考えた。この方法ではプローブ外側の温度は室温程度のままなので、火傷することなく試料導入操作ができる。

2・3 熱脱着分析

熱脱着分析を行う場合は、Fig. 1 の B に示す熱分解試料管の代わりに C の捕集管（c）に捕集されている発生ガスをキューリーポイント加熱によって脱着させ、GC で分析する。

捕集管（C, mini-PAT）には、筒状のパイロホイル（キューリー点：280 $^{\circ}\text{C}$ ）がセットされており、その内側には、60～80 mesh の吸着剤（Tenax GR, 25 mg）が充填されている。

2・4 試料

熱分解用試料には、日本ユニカー製の高密度ポリエチレン（HDPE）ペレットをナイフで切断して使用した。

熱分解の再現性を検討する試料として、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体 [P(S-MMA)] で、スチレン（St）含有率 66.6 % を以下の方法で合成した。合成に使用した St とメタクリル酸メチル（MMA）及び 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）はいずれも和光純薬工業製の試薬をそのまま使用した。300 mL の三口フラスコに 6 g の St, 3 g の MMA を加え、クロロホルム 70 mL に溶かし、窒素ガスで 15 分間バブリングし反応容器中の酸素を除去した後、150 mg の AIBN を開始剤に用いて、水浴上で 70 $^{\circ}\text{C}$, 90 分間、加熱還流した。その後、反応生成物を 300 mL のメタノール中に注入してポリマーを沈殿させ、それをメタノール洗浄し、ロータリーエバポレーターで乾燥したものを試料として用いた。

なお、検量線作成用に、上記の試料のほか、同様の方法で St 含有率 71.4 % 及び 77.7 % のものを調製した。

Fig. 2 Obtained pyrogram from high-density polyethylene (C_{10} to C_{72}); the numbers signify the carbon number of the peaks.

2.5 分析条件

HDPE の Py-GC 分析には GC-MS (島津製作所製, QP-2010 型, TIC) を使用した. 分離カラムにはフロンティアラボ製 Ultra Alloy-1 で, 内径 0.25 mm, 膜厚が 0.1 μm で長さ 15 m, ジメチルシロキサン液相のものを使用した. カラム温度は, 35 $^{\circ}\text{C}$ で 3.5 分間保持した後, 400 $^{\circ}\text{C}$ まで 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温した後, その温度で 10 分間保持した.

P(St-MMA) の分析では, 分離カラムを J & W 製 DB-1MS, 膜厚 0.25 μm , 長さ 30 m に換えて, 50 $^{\circ}\text{C}$ から 280 $^{\circ}\text{C}$ まで 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温した.

熱脱着分析に使用した GC は, 島津製作所製 GC-2010 型で FID を使用し, カラムは, 上述の J & W 製 DB-1MS で, 40 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分間保持後 320 $^{\circ}\text{C}$ まで 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温し, 320 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分間保持した.

3 結果及び考察

3.1 HDPE のパイログラム

JCI-22 型は, 据置型の熱分解装置に比べ, 熱分解部以後の TFL の加熱が, 短時間加熱のため分子量が大きい熱分解生成物の移行が不十分なことが懸念されたので, 以下の試験をした.

HDPE, 0.5 mg を 740 $^{\circ}\text{C}$ で 5 秒間熱分解を行ったときのパイログラムを Fig. 2 に示す. ポリエチレンを熱分解すると炭素数 9 以後のピーク群には, それぞれ三本組のピーク (ジオレフィン, モノオレフィン及びパラフィン) が生成するとの Sugimura らの報告⁶⁾と同様に炭素数 34 まで三本組のピークが存在していることが確認できた. 炭素数 34 より高分子の成分は, このカラムの分離能力の限界によるものか, 三本組のピークが 1 本のピークとして検出されている.

また, 炭素数 20 から 30 までのピーク群の高さがほぼ同

Fig. 3 Typical pyrogram obtained from P(S-MMA) by JCI-22 at 590 $^{\circ}\text{C}$ for 5 s

1: methyl methacrylate (MMA); 2: styrene (St); 3: styrene dimer; 4: styrene trimer.

一であることから, JCI-22 では Sugimura らの報告と同様の熱分解が行われ, 分子量の大きいトリアコンタン (M_w : 422) までは液化などによる減衰がなく検出できることが分かった. 炭素数 31 を超えるとピーク高さの低下が認められるが, それでも炭素数 72 まで検出できることが分かった.

以上の結果から, JCI-22 は瞬間加熱であるが据置型熱分解装置とほぼ同様な性能を有していることが分かった.

3.2 P(S-MMA) を分析した場合の MMA と St ピークの再現性及び定量性

100 μg の P(S-MMA, St 含有量 66.6 %) を 590 $^{\circ}\text{C}$ で 5 秒間熱分解して得られた代表的なパイログラムを Fig. 3 に示す. 5 回の繰り返し分析を行い MMA と St の相対ピーク面積比「 $\text{MMA}/(\text{MMA} + \text{St})$ と $\text{St}/(\text{MMA} + \text{St})$ 」から, MMA と St の RSD ($n = 5$) を求めたところ, MMA の RSD は 0.8 %, St の RSD は 0.4 % で, いずれも RSD 1 % 以下で測定できることが判明した.

JCI-22 の熱分解装置としての定量性を求める目的で, 上記実験に使用した St 含有量 66.6 % の試料, 同 71.4 % 及び同 77.7 % の P(S-MMA) の熱分解を行い得られたパイログラムから St と MMA のピーク面積比を求め, 横軸に St の割合 (x), 縦軸に St のピーク面積比 (y) をとり, 検量線を作成したところ, $y = 0.0824x - 2.3328$, $R^2 = 0.9973$ になる良好な直線関係が得られた.

3.3 Mini-PAT による熱脱着分析の再現性及び定量性

表記の再現性及び定量性を評価する試薬として, Toluene, di-methyl siloxane trimer (D_3), di-methyl siloxane pentamer (D_5), n-hexadecane を各 1000 ppm 含有するメ

Fig. 4 Typical VOC chromatogram obtained from each 1 μg of the standard sample, which was desorbed by JCI-22 at 280 $^{\circ}\text{C}$ for 15 s from adsorbent (Tenax GR)

1: methanol (solvent); 2: toluene; 3: di-methyl siloxane trimer (D_3); 4: di-methyl siloxane pentamer (D_5); 5: n-hexadecane.

タノール溶液を作製し、Fig. 1のjよりマイクリシリンジでガラスウール上に規定量注入し、次に、jより窒素ガスを室温下で 100 mL min^{-1} で 1 分間流すことで、分析成分をガラスウールから Tenax GR へ移行させた。

移行終了後、mini-PAT を JCI-22 にセットして、GC に注入して得られた代表的なクロマトグラムを Fig. 4 に示す。

再現性の評価には、作製したメタノール溶液 1 μL を使って 3 回の繰り返し分析を行い個々のピーク面積値からそれぞれの化合物の RSD を求めたところ、Toluene では 7.7 %、 D_3 では 8.3 %、 D_5 では 5.1 % 及び n-hexadecane では 7.6 % の値が得られた。このように RSD 値がいずれも 5 % を超えた原因としては、通常 50 ~ 100 mg の吸着剤が使われているのに対して、本研究の吸着剤の量は試料管の容積の制限から 25 mg しか充填できないため、分析成分の一部が吸着管から破過したものと考えられる。

JCI-22 の熱脱着分析装置としての定量性を求める目的で、 D_5 の試料量を 0.5 μg から 2.5 μg まで変化させてそれらのピーク面積を求め、横軸に D_5 の試料量 (x)、縦軸に D_5 のピーク面積 (y) をとり、検量線を作成したところ、 $y = 7.46x - 8.67$, $R^2 = 0.9929$ になる良好な直線関係が得られた。

3.4 カメムシの防御ガス分析

カメムシ (*Halysomorpha picus*) に刺激を与えないようにして 3 個体を捕獲し、それを両端に接続口がある PTFE 容器 (内径 60 mm $\times$ 65 mm) に入れ、一方の口は吸気口とし、もう一方の口に mini-PAT と減圧ポンプ直列に接続し、500 mL min^{-1} の速度で大気を吸引することでカメムシを

Fig. 5 Chromatogram of defense gas of Japanese Kamemushi (*Halysomorpha picus*) at threatening

a, 5-ethyl2(5H)-franone; b, decane; c, *cis*-2-decenal; d, *trans*-2-decenal; e, tridecane. column: DB-5MS, i.d. 0.25 mm $\times$ 30 m, t 0.25 μm ; column temperature: 40 $^{\circ}\text{C}$ [hold 3 min, 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 300 $^{\circ}\text{C}$ (hold 3 min)]; Split ratio: 1/100; GC-MS: Shimadzu GC-5000, TIC.

生存させながら、適宜、容器内に設置した棒でカメムシを威嚇して防御ガスを放出させ、20 分間、mini-PAT に捕集した。

次に、その mini-PAT を JCI-22 にセットして、280 $^{\circ}\text{C}$ で加熱して捕集した防御ガスを脱着させ、GC-MS で測定して得られたクロマトグラムを Fig. 5 に示す。

カメムシの防御ガスの組成は、トリデカンを主成分とする噴出ガスと外敵からの攻撃を防御するガスと推定される 5-ethyl2(5H)-franone, *cis*-2-decenal, *trans*-2-decenal などが検出された。

謝 辞

1969 年キューリーポイント熱分解装置の商品化のための一号試作品を故荒木 峻教授に購入いただき、同教授ならびに研究室の皆様から貴重な助言及び激励を賜りました。深く感謝いたします。

文 献

- 1) 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”, p. 9 (1994), (技法堂出版).
- 2) N. Oguri, P. Kim: *Int. Lab.*, **19**, 59 (1989).
- 3) N. Oguri, A. Onishi, T. Hanai: *J. High Resolt. Chromatogr.*, **14**, 79 (1991).
- 4) N. Oguri, A. Onishi: *Chemistry Express*, **7**, **3**, 253 (1992).
- 5) 日本分析工業: 日本特許公開公報, 4701041.
- 6) Y. Sugimura, S. Tsuge: *Anal. Chem.*, **50**, 1968 (1978).

Development of a Portable Curie-point Injector for GC-MS

Naoki OGURI^{®1}, Tamami TAKEDA¹, Makoto ENDO¹ and Toshio TSUCHIYA¹

[®] E-mail : n-oguri@jai.co.jp

¹ Development Laboratory of Japan Analytical Industry Co., Ltd., 208, Musashi, Mizuho-machi, Nishitama-gun, Tokyo 190-1213

(Received November 17, 2012; Accepted January 8, 2013)

A portable Curie-point probe was developed to use for pyrolysis-GC analysis and VOC analysis. The pyrolyzates or VOC can be injected into the injection port of GC/MS by this probe in the same manner as a micro-syringe injection. Generally, conventional pyrolyzers have been fixed mechanically onto the injection port of GC; its installation requires several hours, when concerning the mechanical setting operation and waiting for the stabilization of GC/MS. However, the developed probe was adopted without any mechanical setting. On the other hand, the furnace temperature in the developed probe can easily rise up and cool down very quickly; also, the maximum heating time is 15 s. Thus, the surface temperature of the probe is almost at room temperature. Thus, the operator can handle the probe without being burned. Cold spots are not found in the probe. Accordingly, higher boiling-point compounds, up to carbon number 72 (seventy two) of hydrocarbons can be detected from the pyrogram of polyethylene. RSD of pyrolysis-GC analysis and VOC analysis were obtained as less than 1 % and less than 10 %, respectively. Also, both calibration curves for pyrolysis-GC analysis and VOC analysis show a quite linear relation. As an application of VOC analysis, components-analysis was performed for the defense gas of Japanese Kamemushi (*Halcyomorpha picus*).

Keywords: curie-point; pyrolyzer; VOC analysis; polyethylene.