綿繊維の酸触媒熱分解ガスクロマトグラフィーによる裁判化学的研究

竹腰裕二,^a 管野 進,^a 河瀬章司,^a 木方 正,^b 鵜飼茂夫^b
岐阜県警察本部刑事部鑑識課科学捜査研究所,^a 岐阜薬科大学^b

Forensic Chemical Study on Cotton by Acid-Catalyzed Pyrolysis-Gas Chromatography

YUZI TAKEKOSHI,^a SUSUMU KANNO,^a SHOZI KAWASE,^a TADASHI KIHOB
and SHIGEO UKAI^b

Scientific Investigation Research Laboratory, Gifu Pref. Police H.Q., ^a 1-1 Yabuta, Gifu
500, Japan and Gifu Pharmaceutical University, 5-6-1, Mitahora-higashi,
Gifu 502, Japan

(Received December 7, 1992)

It is known that the major products in the pyrolysis of cellulose can not be detected by gas chromatography because of their low volatility. Hence it has been difficult to analyze a slight amount of cotton composed of cellulose by pyrolysis-gas chromatography (PyGC).

In our study, acid-catalyzed pyrolysis was applied to forensic discrimination of cotton and its blended yarn by PyGC. Fibers were pyrolyzed using a Curie-point pyrolyzer, attached to gas chromatograph or gas chromatograph-mass spectrometer under the conditions by the addition of hydrochloric acid or phosphoric acid. The presence of acid during pyrolysis provided an increase of volatile products such as furfural, and elevated detection limit of the fibers by PyGC in comparison with the conventional methods. When 10% of hydrochloric acid or 20% of phosphoric acid was added, more furfural was detected.

This method made it possible to analyze a slight amount of cotton and its blended yarn by PyGC.

Keywords — acid-catalyzed pyrolysis-gas chromatography; cotton; blended yarn; hydrochloric acid; phosphoric acid; furfural

緒 言

近年、犯罪の悪質、巧妙化に伴い、指紋等の明白な物的資料が乏しくなっていることから、犯罪現場に遺留される微小、微細、微量な資料を積極的に活用して科学的、合理的な捜査を推進することが不可欠となっている。なかでも繊維片は重要な情報源として、その鑑定が増加している。

これまで繊維の一般的な鑑定法としては形態学的検査法,¹⁾ 染色及び溶剤による識別,²⁾ 赤外分光分析による成分検査³⁾ などが行われている。一方、化学繊維を含む高分子化合物の成分分析には熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC)³⁾ が有効な分析法として汎用されている。

しかし、綿などのセルロース系繊維はセルロースの熱分解反応における主生成物がレボグルコサン、3-デオキシグリコスコースなどの難揮発性物質であり、揮発性のフルフラール、レボグルコセノンの生成量は極めて微量である⁴⁾ ため、PyGCによってセルロース系繊維の裁判化学的検査を行うことは困難である。

そこでセルロースのリン酸存在下での熱分解反応においてはフルフラール、レボグルコセノンなどの揮発性物質の生成量が増加すること^{5,6)} に着目し、著者らは、各種の酸を用い綿繊維試料の酸触媒熱分解ガスクロマトグラフィーについて基礎的な実験を行った。

また、綿とポリエステルとの混紡の分析について

も検討を行った。

実 験

1. 実験材料 綿繊維は岐阜県繊維試験場より恵与されたものを用いた。また、綿とポリエステルとの混紡は市販の綿 35%, ポリエステル 65% と表示されたもの（白衣）及び綿 50%, ポリエステル 50% と表示されたもの（カッターシャツ）を用いた。塩酸、リン酸、フルフラールなどの試薬は市販特級品を用いた。パイロホイルは日本分析製の 445°C, 590°C 及び 670°C のキューリー一点のものを使用した。

2. 装置及び測定条件 PyGC 並びに熱分解ガスクロマトグラフー質量分析 (PyGC-MS) は Table I に示す装置及び測定条件で行った。

3. 試験操作 試料の繊維を各温度のキューリー一点をもったパイロホイル上に置き、20%リン酸または 10%塩酸 1 μ l を添加し、繊維を湿潤させ、常法に従いホイルを包み PyGC 及び PyGC-MS の試料とした。

結 果 及 び 考 察

1. 熱分解時に添加する各種酸の検討

綿繊維のより糸約 3 mm (重量約 0.05 mg) を 590°C のパイロホイル上に置き、1, 3, 5, 10, 20%

の塩酸、リン酸、硫酸、硝酸、酢酸の各種の酸水溶液 1 μ l を添加し繊維を湿潤させ、常法に従いパイロホイルを包み、熱分解ガスクロマトグラフィーを行った結果、硫酸、硝酸、酢酸を添加したものはいずれの濃度においても綿の検出感度を上げるような大きなピークは認められなかったが、塩酸及びリン酸添加のパイログラムは Fig. 1 に示すように Rt 6.5 分付近のピーク 1 の生成量が増大し、さらに塩酸添加時には Rt 7.7 分付近にピーク 2, リン酸添加時にはピーク 2 及び Rt 13.0 分付近にピーク 3 の生成量の増大も認められ、塩酸又はリン酸の添加によって明らかに熱分解が促進されることが認められた。

2. 熱分解生成物の同定

前記 1 で増大したピーク 1, 2, 3 について 1 は GC-MS の EI 法において, m/z 29, 39, 67, 95, 96 (分子イオンピーク) が, CI 法において m/z 97 (擬分子イオンピーク) がそれぞれ観測され、既知フルフラールのマススペクトルと同一であったことからピーク 1 はフルフラールと同定した。また、ピーク 2 は EI 法において m/z 27, 53, 81, 110 (分子イオンピーク) が, CI 法において m/z 111 (擬分子イオンピーク) がそれぞれ観測されたことから、Tsuchiya⁵⁾ らが酸存在下でのセルロースの熱分解反応において、

TABLE I. PyGC and PyGC-MS Conditions

Pyrolyzer	
Instrument	Japan Analytical Industry
	Curie point Model JHP-2(GC), JHP-3(GC-MS)
Pyrolysis	445°C, 590°C, 670°C; 3 s
Oven temp.	130°C
Pipe temp.	250°C
Sample weight	0.05 mg
GC	
Instrument	Shimadzu GC-7AG
Detector	FID
Column	J & W DB-WAX (0.25 mm i.d. $\times$ 15 m), Film thickness 0.5 μ m
Column temp.	80—230°C (10°C/min)
Injection temp.	250°C
Detector temp.	250°C
Carrier gas	Nitrogen, Flow rate 0.91 ml/min, Split 24: 1
GC-MS	
Instrument	Shimadzu QP-1000D
Column	J & W DB-WAX (0.25 mm i.d. $\times$ 15 m), Film thickness 0.5 μ m
Column temp.	80—230°C (10°C/min)
Injection temp.	250°C
Carrier gas	Helium, Flow rate 0.95 ml/min
Ion source energy	70 eV (EI), 20 eV (CI)

フルフラールとともにその生成量が増加することを報告している5-メチルフルフラールと推定した。一方、ピーク3はEI法において m/z 29, 39, 53, 68, 96, 98が、CI法において m/z 127 (擬分子イオンピーク) がそれぞれ観測され、レボグルコセノンの構造決定を行った Halpern⁶⁾ らが測定したマススペクトルと一致することから、レボグルコセノンと推定した。

3. 熱分解時に添加する酸の濃度の検討

塩酸及びリン酸の濃度と熱分解生成物の影響をフルフラール (ピーク1) の生成量を指標にして検討した結果、Fig. 2に示すように塩酸添加 (塩酸触媒法) の場合、5%までは酸の濃度の上昇とともにフ

Fig. 1. Pyrograms of Cotton on Addition of Aqueous Acid and None at 590 °C

Peak 1: furfural, Peak 2: 5-methyl furfural, Peak 3: levoglucosenone.

Fig. 2. Effects of Concentration of Acid on Yields of Furfural in Cotton Pyrolysis

●: HCl-catalyzed, ○: H₃PO₄-catalyzed.

ルフラールの生成量も増加したが、それ以降20%までは濃度を変化させてもフルフラールの量に変化は認められず通常の方法 (酸を添加せず、綿繊維のみで熱分解する方法) の約9倍の量で一定であった。

また、リン酸添加 (リン酸触媒法) の場合、低濃度では塩酸添加時に比べフルフラール量は少ない傾向にあったが、濃度の上昇とともに増加し、20%では塩酸添加時の最高値に一致した。

一方、5-メチルフルフラールの生成量は酸濃度の上昇とともにフルフラールの生成量とほぼ同様な増加傾向が認められたが、レボグルコセノンの生成量については、再現性に乏しく酸濃度との関連は認められなかった。

したがって、本法で添加する酸の濃度は塩酸は10%をリン酸は20%とした。

4. 熱分解温度の検討

綿繊維のより糸約3mmについて、常法、10%塩酸触媒法、20%リン酸触媒法の3種の方法により、それぞれ445°C, 590°C, 670°Cの熱分解温度で3秒間熱分解ガスクロマトグラフィーを行い、得られたパイログラムを比較し、それぞれの方法における熱分解温度について検討したところ、Fig. 3, 4, 5に示すとおりであった。

常法 (Fig. 3) においては、熱分解温度が高くなるにしたがって保持時間の早いピークは大きくなるが、いずれの温度においてもポリエステル繊維の場合に観察される安息香酸、安息香酸ビニルのような特徴的な大きなピークは認められなかった。

リン酸触媒法 (Fig. 4) においては、いずれの温度においてもフルフラール、5-メチルフルフラール、レボグルコセノンのピークの増大が認められた。なお、

Fig. 3. Pyrograms of Cotton at Various Temperature

Fig. 4. Pyrograms of Cotton on Addition of 20% H_3PO_4 at Various Temperature

Fig. 5. Programs of Cotton on Addition of 10% HCl at Various Temperature

445°C, 670°C の場合は 5-メチルフルフラール, レボグルコセノンのピークもフルフラールのピークと同程度までの増大が認められた。

塩酸触媒法 (Fig. 5) においては, いずれの温度においても, フルフラール, 5-メチルフルフラールのピークの増大が認められた。なお, 445°C, 670°C の

Fig. 6. Pyrograms of Polyester Fiber, Cotton and Blended Yarn at 590°C

Peak 4: benzene, Peak 5: vinyl ester of benzoic acid, Peak 6: benzoic acid.

場合はリン酸触媒法の場合と同様, レボグルコセノンのピークの増大も認められた。

このように両触媒法は常法に比較し, いずれの熱分解温度においてもフルフラール生成量を顕著に増大させることから, 本法による綿繊維の分析は 445°C, 590°C, 670°C のいずれの熱分解温度においても可能であることが判明した。

なお, 5-メチルフルフラール, レボグルコセノンは 590°C の場合に比較し 445°C, 670°C の両温度において, やや大きなピークとして観察されたが, フルフラールが酸触媒法におけるセルロースの特異的熱分解生成物であり, セルロース系以外の繊維からの生成は考えられないことから, セルロース系繊維の鑑定には熱分解主生成物のフルフラールを指標とすれば十分とみなされる。そのため本法における熱分解温度は, 繊維類の他にもゴム類, 紙類, 塗膜類など多種多様なものの分析に PyGC を適用している裁判化学の分野において一般的な 590°C とした。

5. 混紡への適用

常法により, ポリエステル 65%と綿 35%の混紡, ポリエステル 100%, 綿 100%を 590°C で 3 秒間熱分解し比較したところ, Fig. 6 に示すように混紡では Rt 6,7 分付近にポリエステル単独では見当たらないごく小さな綿由来と推定されるピークが認められた。その他のピーク 4 は GC-MS の EI 法において

m/z 39, 52, 78 (分子イオンピーク) が, CI 法において m/z 78, 79 (擬分子イオンピーク) が観測されるベンゼン, ピーク 5 は, EI 法において m/z 51, 77, 105 が, CI 法において m/z 149 (擬分子イオンピーク) が観測される安息香酸ビニル, ピーク 6 は EI 法において m/z 28, 51, 77, 105, 122 (分子イオンピーク) が, CI 法において m/z 123 (擬分子イオンピーク) が観測される安息香酸などほとんどポリエステル由来^{7,8)} のものであった。したがって, この結果から通常の PyGC (常法) によって混紡がポリエステルと綿より成るものと判定することは困難であった。

つぎに, 本法のリン酸触媒法を混紡に適用したところ, Fig. 7 に示すようにポリエステルには見当たらない綿由来のフルフラールのピークが Rt 6.5 分付近に明らかに認められ, 混紡がポリエステルと綿より成るものと判定することが可能となった。また, 同時に 5-メチルフルフラール, レボグルコセノンのピークも認められた。なお,ポリエステルの熱分解生成物であるベンゼンと安息香酸ビニルの生成量の減少も認められた。

さらに, 本法の塩酸触媒法を混紡に適用したところ, Fig. 8 に示すようにリン酸触媒法の場合と同様,ポリエステルには見当たらない綿由来のフルフラール

のピークが Rt 6.5 分付近に明らかに認められ, 混紡がポリエステルと綿より成るものと判定することが可能となった。また, 同時に 5-メチルフルフラールのピークも認められた。なお,ポリエステルの熱分解生成物である安息香酸ビニルの生成量の減少とともに, 常法及びリン酸触媒法においては検出されなかったピーク 7 及びピーク 8 が検出された。GC-MS によりピーク 7 は EI 法において m/z 38, 51, 77, 112 (分子イオンピーク) が, CI 法において m/z 113 (擬分子イオンピーク) が観測され, クロロベンゼンと推定された。また, ピーク 8 は EI 法において m/z 51, 77, 105, 122 が, CI 法において m/z 185 (擬分子イオンピーク) が観測され, 安息香酸のクロロエチルエステルと推定された。

なお, 市販カッターシャツ (ポリエステル/綿=50/50) についても本法により, ポリエステルと綿より成るものと判定することが可能であった。

結 語

各種の酸を用い, 微細な綿繊維試料の酸触媒熱分解ガスクロマトグラフィーについて検討を行った。綿繊維の酸触媒熱分解ガスクロマトグラフィーにお

Fig. 7. Pyrograms of Polyester Fiber, Cotton and Blended Yarn on Addition of 20% H_3PO_4 at 590°C

Fig. 8. Pyrograms of Polyester Fiber, Cotton and Blended Yarn on Addition of 10% HCl at 590°C

Peak 7: chlorobenzene, Peak 8: chloroethyl ester of benzoic acid.

いて、リン酸及び塩酸を添加することにより、セルロース系繊維の特異的揮発性熱分解生成物であるフルフラールの生成量が増大し、そのピークの検出により、従来は困難であった微細な綿繊維及びその混紡試料についても、熱分解ガスクロマトグラフィーにより分析することが可能となった。

また、ポリエステルの塩酸触媒熱分解法において

は、常法及びリン酸触媒法の際には検出されなかったクロロベンゼン及び安息香酸クロロエチルエステルが生成することを明らかにした。

本法は試料に塩酸又はリン酸を添加する以外には通常の PyGC と基本的に全く同じ操作であるため、迅速簡便で微細なセルロース系繊維及びその混紡の分析には有効な方法である。

引用文献

- 1) 河合弘廸, 田川高司, “図解繊維の形態,” 繊維学会編, 朝倉書店, 東京, 1989.
- 2) 祖父江寛, “繊維便覧, 原料編,” 繊維学会編, 丸善, 東京, 1988, pp.1026—1030.
- 3) 宮坂啓象, “繊維・高分子測定法の技術,” 繊維学会編, 朝倉書店, 東京, 1985, pp.24—30.
- 4) A. Ohnishi, K. Kato, E. Takagi, *Polymer J.*, **7**, 431 (1975).
- 5) Y. Tsuchiya, K. Sumi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2003 (1970).
- 6) Y. Halpern, R. Riffer, A. Broido, *J. Org. Chem.*, **38**, 204 (1973).
- 7) 柘植 新, 分析化学, **35**, 417 (1986).
- 8) 平野治夫, 田中 昭, 科学警察研究所報告, **31**, 172 (1978).