

高性能熱脱着・熱分解ガスクロマトグラフィー／  
質量分析法による高分子材料の  
キャラクタリゼーションと触媒反応解析への展開

**Characterization of Polymeric Materials and Studies on Catalytic  
Reactions by High-Performance Thermal Desorption/Pyrolysis Gas  
Chromatography-Mass Spectrometry**

2019

A Doctorial Thesis

by

Atsushi Watanabe

渡辺 壱

**Characterization of Polymeric Materials and Studies on Catalytic  
Reactions by High-Performance Thermal Desorption/Pyrolysis Gas  
Chromatography-Mass Spectrometry**

A Doctorial Thesis

by

**Atsushi Watanabe**

Submitted to

Department of Materials Science and Engineering  
Graduate School of Engineering  
Nagoya Institute of Technology

2019

## Abstract

### **Characterization of Polymeric Materials and Studies on Catalytic Reactions by High-Performance Thermal Desorption/Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry**

Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) is one of the most promising and practical analytical techniques for the qualification and quantification of polymeric materials, since it only requires a trace amount of sample with no sample pretreatment while providing invaluable unique information that is unobtainable by the other techniques. The Py-GC/MS system using a vertical-type micro furnace pyrolyzer has been widely used in a variety of research fields due to its high potential of applicability to various analytical techniques such as pyrolysis and thermal desorption. This dissertation has explored the applicability of the versatile Py-GC/MS system for the characterization of polymeric materials, especially additives. Furthermore, the Py-GC/MS system was progressed to a new tandem-type Py-GC/MS system which allows the rapid screening of catalytic reaction conditions such as optimum reaction temperatures and kinds of catalysts.

In Chapter 1, the research background and objectives were briefly described.

In Chapter 2, analysis of fatty acids in rubber materials by reactive thermal desorption (RTD-)GC/MS was described. The concentration of stearic acid in vulcanized rubber is known to affect the physical properties of the rubber products. In this chapter, quantitative analysis of stearic acid in styrene butadiene rubber (SBR) was investigated using RTD-GC/MS in the presence of tetramethylammonium hydroxide. Fatty acids such as stearic acid are likely to be adsorbed to a small active site existing in the sample injection port of a GC instrument and a GC separation column due to the highly polar nature of fatty acids, which causes considerable peak tailing on the chromatogram. As a result, the accuracy of the quantitative value of stearic acid by thermal desorption (TD-)GC/MS decreases. On the other hand, when RTD-GC/MS measurement is applied, the polarity decreases due to the methyl esterification of the stearic acid contained in the SBR sample, which leads to no peak tailing on the chromatogram. The stearic acid content in the vulcanized rubber sample was quantified by this method and the quantification result showed a good agreement with the initially formulated value.

In Chapter 3, examination of basic characteristics of a new solid phase extraction element using TD-GC/MS was described. Determination of trace amount of substances is very important from the viewpoint of quality control of materials, forensics, and environmental analysis. The solid phase extraction method has been widely used as one of the effective preconcentration techniques of substances contained in liquid and gaseous samples. Here, a new extraction element was developed by using epoxy polymer monolith as a solid phase in order to collect and concentrate polar substances, and the basic characteristics of the element in the extraction efficiency were examined using standard and practical samples. The developed extraction element was immersed into a

standard aqueous solution containing different polar substances (hexanol, isoamyl acetate, linalool, furfural and decanoic acid). After a certain period, it was taken out from the solution and analyzed by TD-GC/MS using a Py-GC/MS system. Compared with a standard extraction element made of nonpolar polydimethylsiloxane, the developed extraction element showed higher adsorption properties for polar substances.

In Chapter 4, a useful technique for quantitative analysis of low boiling point phthalates in polymer materials by TD-GC/MS was described. Phthalates are added in various consumer products as a plasticizer; however, the use of certain phthalates are regulated by many organizations in a global scale due to the health risks, and thus the quantification of the phthalates has attracted much attention. When quantification of semi-volatile phthalates such as dimethyl phthalates and diethyl phthalates is carried out by TD-GC/MS, it is difficult to accurately quantify them because of evaporation of such phthalates from a sample cup during the sample preparation procedures. Here, inner surface of the sample cup was coated with polymers, and the coated polymer was expected to act as a sorbent for the semi-volatile phthalates to reduce the evaporation of phthalates during the TD-GC/MS measurements. With the polymer-coated sample cup, evaporation of the phthalates was remarkably suppressed, and it was found that this method is effective for the quantitative analysis of semi-volatile phthalates.

In Chapter 5, effect of hydrogen carrier gas on polymer analysis by Py-GC/MS was described. Due to the global shortage and price increase of helium in recent years, hydrogen ( $H_2$ ) is being considered as a viable alternative of a carrier gas for GC/MS. In the pyrolysis of polymers under  $H_2$  atmosphere, hydrogenation to the double bonds of pyrolyzates may occur during pyrolysis reaction and ionization process in the ion source of a mass spectrometer. Therefore, the effect of hydrogenation on pyrogram and mass spectrum was examined in Py-GC/MS measurements under  $H_2$  atmosphere using representative polymers such as high density polyethylene (HDPE) as samples. When the HDPE sample was pyrolyzed in  $H_2$ , hydrogenation to the unsaturated bonds was concluded to occur slightly. In addition, hydrogenation was also found to occur in the ion source.

In Chapter 6, fundamental study of tandem-type pyrolyzer and its application to catalytic reaction research was described. There has been an increased demand for new catalysts which efficiently convert pyrolysis products of various biomasses to value-added chemicals, due to concerns of the depletion of energy resources in recent years. Various catalysts have been developed and their catalytic activities have been examined to obtain high selectivity with high yield. However, the evaluation of new catalysts is time-consuming and cumbersome tasks. The evaluation often takes a few weeks to complete and, even when procedures are carefully followed, test data are often incomplete or inconclusive. In order to solve these challenges, a tandem microreactor in which two vertical pyrolyzers are connected in series was developed and the system allows the analysis of reaction products online by GC/MS. This system is able to search the catalytic reaction conditions to

upgrade the biomass pyrolyzates within a very short time.

In Chapter 7, development of a high pressure tandem microreactor-GC/MS system and its applicability to research for catalytic reactions were described. In the development of catalysts to obtain valuable chemicals from biomass by catalytic fast pyrolysis, it is necessary to consider the optimum reaction conditions such as temperature and pressure. When a GC/MS system is coupled with a pressurized reactor, the reactor pressure directly affects the separation efficiency and the retention time, which often makes it difficult to apply qualitative analysis of reaction products based on retention time. Therefore, a tandem type pyrolyzer system was upgraded to control independently the reactor pressure without affecting the GC conditions with the use of a pressure control device which is composed of mass flow controllers and back-pressure regulators.

Chapter 8 summarizes the entire study of this work and describes the perspectives on characterization of polymeric materials and analysis of catalytic reactions based on the Py-GC/MS system.

## 【目次】

第1章 序章 .....	1
1.1 高分子材料のキャラクタリゼーション .....	2
1.2 熱分解分析法による高分子材料のキャラクタリゼーション .....	4
1.3 高分子材料中の添加剤分析 .....	6
1.4 縦型加熱炉パイロライザーを用いた Py-GC/MS システムによる添加剤分析 .....	8
1.5 触媒反応生成物のキャラクタリゼーション .....	10
1.5.1 工業用固体触媒の概要 .....	10
1.5.2 触媒と触媒反応容器 .....	11
1.5.3 固体触媒表面のキャラクタリゼーション .....	12
1.5.4 触媒活性の測定法 .....	13
1.6 研究の概要と目的 .....	15
第1章 参考文献 .....	17
第2章 反応熱脱着 GC/MS を用いたゴム材料中の脂肪酸の分析 .....	23
2.1 緒言 .....	24
2.2 実験 .....	25
2.2.1 試料調製と実験操作 .....	25
2.2.2 分析装置 .....	25
2.3 結果と考察 .....	26
2.3.1 発生ガス分析による熱脱着温度条件の最適化 .....	26
2.3.2 TD-GC/MS 分析 .....	28
2.3.3 反応熱脱着 GC/MS 条件の最適化とステアリン酸の定量分析 .....	29
2.3.4 TMAH 添加量と静置時間の最適化 .....	30
2.3.5 反応温度の最適化 .....	32
2.4 反応熱脱着 GC/MS によるステアリン酸の定量分析 .....	33
2.5 結言 .....	34
第2章 参考文献 .....	35
第3章 熱脱着 GC/MS を用いた新固相抽出素子の基本特性の検討 .....	37
3.1 緒言 .....	38
3.2 試料と分析法 .....	39
3.2.1 エポキシ系ポリマーモノリスおよび標準溶液試料の調製 .....	39
3.2.2 円盤状ポリマーモノリス素子の調製と抽出操作 .....	39
3.2.3 分析装置構成と分析条件 .....	40

3.2.4	TD-GC/MS 測定とピーク面積値の求め方.....	41
3.3	結果と考察.....	41
3.3.1	熱分解特性の検討.....	41
3.3.2	標準混合溶液の予備実験.....	42
3.3.3	濃縮係数.....	44
3.3.4	最適熱脱着温度の検討.....	45
3.3.5	ピーク面積値と抽出時間.....	46
3.3.6	検量線.....	47
3.3.7	検出限界.....	49
3.3.8	繰り返し測定による再現性.....	50
3.3.9	再利用性.....	50
3.3.10	赤ワインの成分抽出における無極性素子との比較.....	50
3.4	結言.....	52
第3章	参考文献.....	54
第4章	熱脱着 GC/MS による高分子材料中の低沸点フタル酸エステル化合物の 定量分析.....	57
4.1	緒言.....	58
4.2	実験.....	59
4.2.1	試料.....	59
4.2.2	ポリマーコート試料カップ.....	60
4.2.3	熱脱着 GC/MS 測定.....	61
4.3	結果と考察.....	62
4.3.1	ポリマー薄膜が無い従来のサンプルカップの適用性.....	62
4.3.2	ポリマーコート試料カップを用いた揮発性フタル酸エステル類の分 析.....	64
4.3.3	ポリマー塗布量のクロマトグラム上のピーク面積値への影響.....	67
4.4	結言.....	68
第4章	参考文献.....	69
第5章	熱分解 GC/MS による高分子分析における水素キャリアーガスの影響 .....	73
5.1	緒言.....	74
5.2	実験.....	76
5.2.1	試料と前処理.....	76
5.2.2	熱分解 GC/MS 測定.....	77

5.2.3	蛍光 X 線測定	79
5.3	結果と考察	79
5.3.1	ポリエチレンの熱分解時における水素添加反応	79
5.3.2	EI イオン源内における水素添加反応	83
5.3.3	ポリスチレンについて観測される水素添加反応	86
5.3.4	ライブラリー検索への水素添加反応の影響	88
5.4	結言	93
第 5 章	参考文献	94
第 6 章	タンデム型熱分解装置の基礎検討と触媒反応研究への応用	97
6.1	緒言	98
6.2	装置構成と実験条件	99
6.2.1	タンデムマイクロリアクター	99
6.2.2	反応炉の温度制御法	101
6.2.3	TR-GC/MS 及び TR-EGA-MS 測定	101
6.2.4	触媒反応の実験条件	102
6.3	結果と考察	104
6.3.1	エタノールおよびメタノールの触媒改質反応解析	104
6.3.2	触媒の再生	107
6.4	結言	110
第 6 章	参考文献	111
第 7 章	高圧用タンデムリアクターの開発と触媒反応研究への応用	115
7.1	緒言	116
7.2	実験	116
7.2.1	試料と触媒	116
7.2.2	装置	116
7.2.3	高圧触媒反応流量制御システムの構成	117
7.2.4	グアイアコールの水素化脱酸素触媒反応	118
7.3	結果と考察	118
7.3.1	分離カラムの入口圧を制御するためのキャピラリー抵抗管の最適化	118
7.3.2	水素雰囲気下における Pt/HY 触媒を用いたグアイアコールの変換	122
7.4	結言	124
第 7 章	参考文献	125



第 8 章 総括と今後の展望 .....	129
8.1 総括.....	130
8.2 今後の展望.....	132
8.2.1 加硫ゴム中の遊離脂肪酸と金属脂肪酸の個別定量.....	132
8.2.2 水素キャリアーガスによるフッ素系ポリマーへの水素添加反応の解 明.....	132
8.2.3 触媒反応研究のためのタンデムマイクロリアクターの高性能化...	133
第 8 章 参考文献.....	134
謝辞 .....	135
関連論文 .....	136
学位論文に関わる原著論文.....	137
その他の関連文献.....	138



# 第 1 章

## 序章

# 第1章 序章

## 1.1 高分子材料のキャラクタリゼーション

古くから人類の生活では、木材、綿、漆などの天然高分子物質を材料として利用してきた。近代になってからは、石油や石炭などの化石燃料を原料とする合成高分子の大量生産が可能になった。今日において天然ならびに合成高分子は、金属やセラミックスと並び、その時代の最先端技術の発展を根幹から支える材料となり、繊維、樹脂、あるいはゴムなどの形態に加工され、幅広い分野で活用されている。

合成高分子は、ポリエチレンやポリプロピレンなどの汎用高分子のほかに、強度、弾性、耐熱性に優れたエンジニアリングプラスチック（ポリカーボネートなど）や、更にエンジニアリングプラスチックの性能を凌駕するスーパーエンジニアリングプラスチック（ポリテトラフルオロエチレンなど）も登場している。また、特性が異なる複数の高分子素材をブレンドすることで、各構成高分子成分の欠点を互いに補完するだけでなく、新たな機能性を併せ持つ、ポリマーアロイと呼ばれる高分子材料も登場している。

一般的に、高分子材料の機能性は、素材高分子の分子量、分子量分布および共重合組成などの分子化学構造、結合の回転角に依存する分子鎖の形態、分子内あるいは分子間の結晶・非晶構造、更にはそれらの集合体としての球晶構造、相分離構造および配向に深く関連している。したがって、製造工程における品質管理の目的のみならず、高分子材料の諸構造および諸物性、さらには両者の相関関係などを解析する高分子キャラクタリゼーションは、新しい高分子材料の設計・開発において重要な役割を担っている。Table 1.1 に、高分子キャラクタリゼーションについて、1次構造を中心とした解析対象とそれらの測定法を示す[1]。高分子材料のキャラクタリゼーションには、溶媒抽出法や化学分解法などの前処理を行い、複雑なマトリックスを目的成分から分離した後に、各種の分光分析法や質量分析法などの機器分析法を複合的に利用する手法などが用いられてきた。赤外分光法（IR）や核磁気共鳴法（NMR）などの分光学的な手法は、高分子素材の同定はもとより、官能基や分子構造などの化学構造情報が得られる方法として、重要な役割を果たしている。

Table 1.1 高分子の分子特性とその測定法 [1].

<p><b>A: 純度</b> 残存溶媒, 触媒, モノマーなど</p>	<p>化学分析法, 諸クロマトグラフィー(GC, TLC, HPLCなど) 質量分析法(MS), 分光学的方法(IR, NMRなど), 発光分析, 原子吸光法など</p>
<p><b>B: 平均分子量と分子量分布</b> 数平均分子量(<math>M_n</math>), 重量平均分子量(<math>M_w</math>), 粘度平均分子量(<math>M_v</math>), Z平均分子量(<math>M_z</math>), 分子量分布, 多分散度(<math>M_w/M_n</math>)など</p>	<p>浸透圧法, 蒸気圧降下法, 沸点上昇法, 光散乱法, 超遠心法, 粘度法, サイズ排除クロマトグラフィー(SEC), (MALDI-)MS, NMR, 熱分解GCなど</p>
<p><b>C: 微細構造</b></p>	
<p>a. 分岐構造 短鎖分岐 長鎖分岐 分岐度分布</p>	<p>IR, NMR, 熱分解GCなど NMR, 溶液論的方法 昇温溶離分別(TREF), DSCなど</p>
<p>b. 立体規則性 平均立体規則性 立体規則性分布</p>	<p>IR, NMR, TLC, 熱分解GCなど TREF, DSC, LC-NMRなど</p>
<p>c. 結合様式 異種結合, 1,4-または1,2-結合, シスまたはトランス構造など</p>	<p>IR, NMR, 熱分解GC, 化学分解GCまたはHPLCなど</p>
<p>d. 末端基構造</p>	<p>IR, NMR, 熱分解GC, MALDI-MS, 滴定法など</p>
<p><b>D: 共重合体の化学構造</b></p>	
<p>a. 平均化学組成</p>	<p>元素分析法, 化学分析法, IR, NMR, 熱分解GC, 化学分解GC・HPLCなど</p>
<p>b. 化学組成分布</p>	<p>分別(クロス分別など), TLC, TREF, HPLC, LC-NMR, MALDI-MSなど</p>
<p>c. 連鎖構造 連鎖数, 平均連鎖長, 連鎖長分布など</p>	<p>IR, NMR, 熱分解GC, 化学分解GC, MALDI-MSなど</p>
<p><b>E: ミクロゲル・三次元架橋構造</b></p>	
<p>a. ゲルの重量分率</p>	<p>ろ過, 超遠心-重量法</p>
<p>b. 不溶性高分子・ゲルのネットワーク構造</p>	<p>熱分解GC, 元素分析法, 化学分析法, IR, 熱分析法, 膨潤度測定など</p>

しかしながら、複雑なマトリックスを持つ高分子材料は、分光学的手法により必ずしも容易に解析できるとは限らない。例えば、スチレン-ブタジエン共重合体を用いた加硫ゴムは、3次元架橋構造を持ち、耐薬品性に優れ、汎用されている多くの溶媒に対して溶解性が非常に低い。そのため、分析試料を溶液にする必要がある溶液 NMR では、不溶性高分子材料の微量・微細構造の解析を行うことは困難である。また、可溶性に富む試料であったとしても、溶液 NMR では数十時間以上にも及ぶ測定時間が必要となる。そのため、生産現場における品質管理や研究現場における日常的な分析法としては、これらの分光化学的手法は、感度、迅速性および簡便性などの点で、必ずしも適切とはいえない場合がある。

このように、一つの分析手法で、高分子材料のキャラクタリゼーションに関する網羅的な情報を得ることは非常に難しいため、それぞれの解析対象物や目的に応じて適切な分析法を選択し、得られた情報を補完し合い、解析を進めることが重要である。こうした分野では、測定結果の精度や信頼性の向上のみな

らず、ごく微量の試料で、迅速かつ簡便に測定ができる、実用的な手法の開発やその更なる高性能化が望まれている。

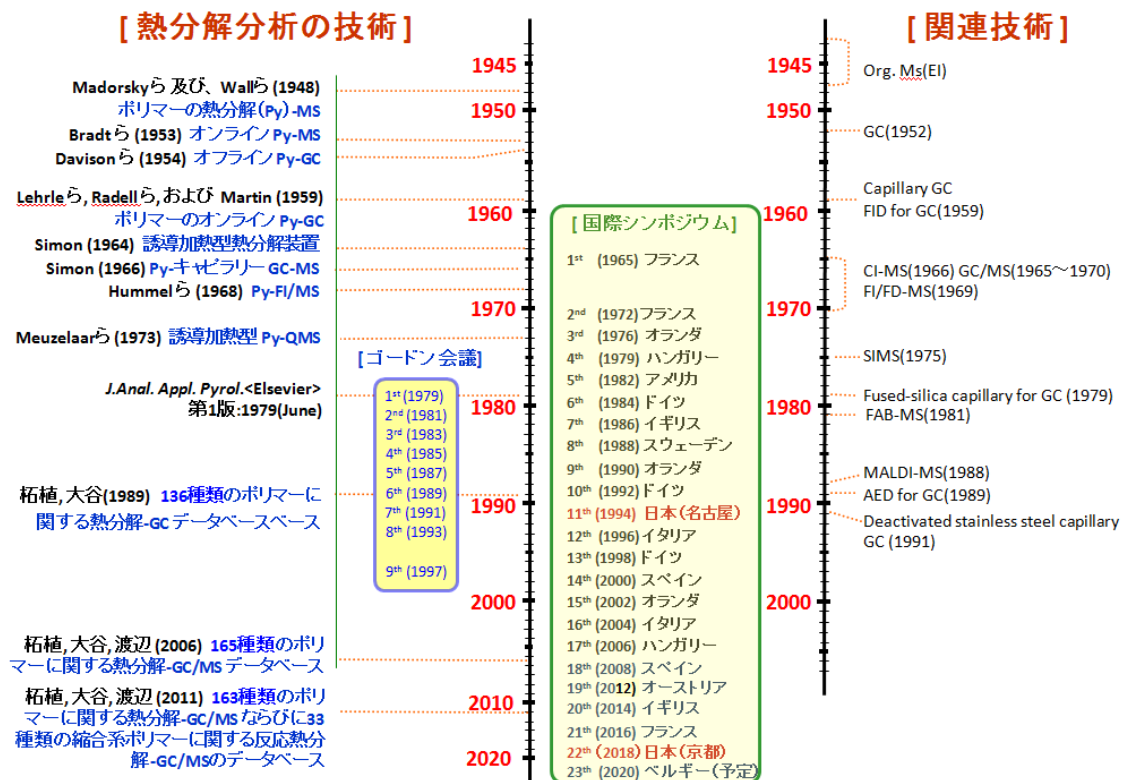
## 1.2 熱分解分析法による高分子材料のキャラクタリゼーション

高分子材料のキャラクタリゼーションには、電子顕微鏡による形態観察や赤外分光法 (IR) や核磁気共鳴法 (NMR) などによる化学結合解析などの分析手法が用いられている。その他、熱重量分析 (TGA) や示差熱分析 (DTA)、示差走査熱量測定 (DSC) などの熱分析法も基本的なキャラクタリゼーション手法として広く用いられているが[2, 3]、これらの熱分析法では、熱分解生成物を構成する化学種のそれぞれについての化学的な情報を直接得ることは困難であり、高分子の化学構造のキャラクタリゼーションにはあまり適していない[4]。一方、高分子試料をヘリウムなどの不活性雰囲気下で瞬間的に熱分解し、その過程で生じた熱分解生成物をガスクロマトグラフィー (GC) もしくは質量分析法 (MS) で分析して得られるパイログラムをもとに、キャラクタリゼーションを行う熱分解分析法 (analytical pyrolysis technique) は、TGA や DTA などの熱分析法とは異なり、高分子の化学構造に関する情報などが得られる実用的な分析法として注目されてきた[5-14]。熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (Py-GC/MS) に代表されるこの手法は、不溶性試料や複合材料を含むほとんどあらゆる形態の高分子試料を、通常、何の前処理も必要とせずにマイクログラムレベルの試料量でそれらの同定や組成分析ができる大きな特長を持っている。

Table 1.2 は柘植によって整理された熱分解分析法の進歩に関する年表を、最新の情報を加えてまとめ直したものである。この表には、この分野に関連した国際会議 (International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis) が、1965年のフランスにおける第1回を皮切りに、2018年の京都における第22回に至るまで、ほぼ隔年に世界各国で開催されてきた経緯についても併せてまとめられている。

Table 1.2 熱分解分析法に関する年表

(S. Tsuge, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **32** 1, 1995.に加筆) [5].



Py-GC による高分子の分析例は、気-液ガスクロマトグラフィー (GCL) の手法が開発されて間もない 1954 年に報告されている[15]。この報告では、コールドトラップを用いて、高分子の熱分解生成物を捕集した後に GC へ導入する、オフライン方式が用いられ、その 5 年後にはオンライン方式の Py-GC を用いた分析例が報告されている[16]。しかし、当時のガスクロマトグラフ、分離カラム、各種検出器や熱分解装置などは未発達な段階にあり、Py-GC による高分子の研究は、定性および組成分析的なものに限られていた。1960 年代に入ると、GC 恒温槽に設置した分離カラム温度の正確な温度制御法の確立、高感度で汎用性の高い水素炎イオン化検出器 (FID) の開発、熱安定性や選択性の高いカラム固定相の開発がなされた。また、各種の原理に基づく、瞬間的かつ均一な試料の熱分解を再現よく行い得る熱分解装置の開発がなされた。さらにその後、各種の優れた選択性を備えた検出器[17-20]や、GC/MS などとの連結技法の開発、従来の充填カラムと比べて著しく分解能が向上した中空キャピラリー分離カラムの開発と普及[17, 18, 20-22]、エレクトロニクス的发展によるデジタルデータ処理技術の開発と進歩、縦型加熱炉パイロライザーを始めとする高性能熱分解装置の開発と高機能化により、Py-GC は飛躍的な進歩を遂げた。これらの発展によ

り、Py-GC は高分子の分岐度、立体規則性あるいは異種結合の定量などの高分子の微細構造解析、および他の手法では解析が困難な架橋高分子の構造解析や、多成分系アクリル共重合体などの組成分析や連鎖分布解析にも広く適用されるようになってきた。また、有機アルカリ試薬を併用した反応熱分解法が提案され、それまで解析が困難であったナイロンなどの極性高分子などに対しても Py-GC が広く使用されている[23-30]。こうした状況の中 1989 年に初めて出版された 135 種の高分子のパイログラム集[31]をベースにして、2006 年には Py-GC/MS を用いて測定された 163 種類の高分子に対する標準パイログラム集に加えて、33 種類の縮合系高分子に対する反応熱分解法を用いて観測されたパイログラムも掲載されたデータ集が[32]、さらに 2011 年には代表的な熱分解生成物のマススペクトルを併せて掲載した英語版のデータブック[33]も出版され、世界中の Py-GC/MS の使用者に広く活用されている。さらに近年では、ソフトウェアを用いたパイログラムのデータ集やパイログラムの検索エンジンも開発されており、より複雑な高分子試料のパイログラムを短時間で解析する方法も開発されている。

### 1.3 高分子材料中の添加剤分析

幅広い分野で活用されている高分子が、高分子材料として実用的に使用されるためには、添加剤の存在が不可欠である。高分子素材は、熱や光に対する安定性が十分でなく、高温となる成型加工段階や熱や光にさらされる使用段階で容易に酸化され劣化し、高分子素材が本来持つ特性が損なわれてしまい、求められている寿命を得ることができないなどの問題がある[34, 35]。そのため、様々な添加剤が配合されており[34-36]、高分子製品の安定化や高機能化、高寿命化に貢献している。

高分子材料の添加剤を使用目的別に分類すると、Table 1.3 に示す通り、安定剤と機能付与剤に大別できる[34]。安定剤は、成形加工時の加工性の改良や、成形加工時ならびに使用時の劣化を抑制してその物性低下を抑える事を目的として配合されている。安定剤の種類は、酸化防止剤や紫外線吸収剤、塩ビ用安定剤などがある。例えば、ポリ塩化ビニル (PVC) においては、PVC 中に存在する不安定なアリル位塩素が HCl として脱離し、生成した HCl の触媒作用で連鎖的に脱 HCl が生じることにより、成形加工時の不具合や使用時の耐久性不足の原因となる。そこで、その脱 HCl を抑制し、生成した HCl を補足する金属せっけん系の安定剤が用いられている[35]。一方、機能付与剤は、製品の機械的強度を向上させたり、透明性や柔軟性を向上させたりするために添加されている。機能性付与剤の種類は、透明化剤や可塑剤などがある。例えば、PVC には、柔軟性を与えることを目的として、数十パーセントのフタル酸系の可塑剤も添加



されている。

Table 1.3 高分子材料の添加剤の分類 [34].

分類	目的・役割	添加剤	具体例
安定剤	加工性改良	酸化防止剤	リン系、フェノール系
	耐久性改良	酸化防止剤	フェノール系、イオウ系
		金属不活性化剤	ヒドラジド系、アミド系
	耐候性改良	紫外線吸収剤	ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、
		光安定剤	NH系、Nメチル系
塩ビ用安定剤	安定剤	金属せっけん系	
機能性 付与剤	柔軟性向上	可塑剤	フタル酸系、ポリエステル系
	難燃性向上	難燃剤	ハロゲン系、リン系、無機系、
	物性向上	造核剤	金属塩系、ソルビトール系
		充填剤	タルク、炭酸カルシウム
		相溶化剤	反応型、非反応型
		硬化剤	エポキシ樹脂硬化剤
		光開始剤	ラジカル系、カチオン系
	透明性向上	透明化剤	金属塩系、ソルビトール系
	帯電防止性向上	帯電防止剤	ラジカル系、カチオン系、両性イオン系
	防曇性向上	防曇剤	界面活性剤
	導電性向上	導電剤	金属系、カーボン系
	滑性向上	滑剤	金属せっけん系、脂肪族アミド、炭化水素系
	抗菌性向上	抗菌剤	銀系、錫系

PVCのように、1つの高分子材料でも多種の添加剤が配合されており、高分子材料の高機能化や安定化には、これら添加剤の存在が不可欠であることがわかる。工業的に利用されている高分子材料は、添加剤の種類や配合比により、非常に複雑な構成である場合が多く、また強極性成分や高分子量成分を含むことも少なくない。さらに、充填剤や滑剤を除いてほとんどの添加剤は低濃度であるため[37]、品質管理上ならびに材料設計、不良品解析の視点から、分析対象の添加剤に併せた最適な手法を用いることが、非常に重要であることがわかる。

一般的に用いられている有機系添加剤の分析は、溶媒抽出法や化学分解法などの前処理を行い、目的成分を複雑なマトリックスから分離した後に、各種の分光分析法や質量分析法などの機器分析法を複合的に利用して定性および定量分析する手法が用いられてきた。試料の前処理には、粉碎、溶解、抽出、濃縮・

乾燥、分離・生成、誘導体化などがある[1, 38, 39]。特に添加剤の定量分析においては、抽出工程が非常に重要となる。代表的な抽出法として、ソックスレー抽出、溶解再沈法、超音波抽出法などがある[40, 41]。抽出に用いる溶媒は、分析する試料により選択する必要がある[37]。

前処理により分離された試料中の添加剤成分は、ガスクロマトグラフィー (GC) や高速液体クロマトグラフィー (HPLC)、赤外分光法 (IR) で分析されることが一般的である[1, 37, 41]。しかしながら、複雑なマトリックスを持つ高分子材料の場合には、こうした前処理が必ずしも容易になされるとは限らない。例えば、スチレン-ブタジエン共重合体を用いた加硫ゴムは、3次元架橋構造を持ち、耐薬品性に優れ、汎用されている多くの溶媒に対して溶解性が非常に低いため、溶解再沈殿などの試料前処理を行うことができない。そこで、GCによる添加剤分析において、直接試料を加熱することにより添加剤成分を熱脱着してGCに導入する熱脱着 (thermal desorption: TD-) GC/MS が用いられている[42]。

#### 1.4 縦型加熱炉パイロライザーを用いた Py-GC/MS システムによる添加剤分析

縦型加熱炉パイロライザーを備えた Py-GC/MS システムは、高分子素材の Py-GC/MS による分析のみならず、TD-GC/MS による添加剤分析などにも使用することができる。TD-GC/MS は、ヘリウム雰囲気下で試料を高分子素材が熱分解しない程度の温度まで昇温加熱し、高分子材料中に含まれる添加剤成分を気化させて分離カラムへと導入した後 GC/MS 測定する手法である[1, 41]。Figure 1.1 に縦型加熱炉パイロライザーを備えた Py-GC/MS システムの典型例を示す。このシステムでは GC/MS のスプリット/スプリットレス注入口にパイロライザーを直結し、Figure 1.1 (a) のように Py-および TD-GC/MS 測定を行う際には注入口と MS をキャピラリー分離カラムで接続する。パイロライザー内で加熱され気化した化合物及び熱分解生成物は、数十 mL/min から数百 mL/min のキャリアガスと共に注入口へ導入され、カラム入り口で分割された大半はスプリットベントから系外へ排出され、残りの数 mL/min 程度が分離カラムへ導入されて GC/MS 分析される。試料の熱脱着・熱分解過程にある程度の時間を要する場合は、分離カラムの入口付近の一部を冷却するなどして、試料をパイロライザー内で加熱している間、揮発性の高い熱脱着・熱分解成分を冷却捕集する必要がある[43]。この冷却捕集により、GC/MS 分析が始まる前に、試料から生成した揮発性化合物が分離カラム内へ移動することを防止する一方で、検出されるピークの形状をシャープにすることができる。但し、実用的に用いられている添加剤の多くは、比較的分子量が大きく、揮発性がそれほど高くないため、分離カラムの初期設定温度でカラム入口付近に捕集されることから、このような冷却捕集の操作を必要とすることは少ない。ここで得られた TD クロマトグラ

ム上の各ピークのマスペクトルを市販のライブラリーを用いて検索することにより、検出された各ピークの定性ができる。

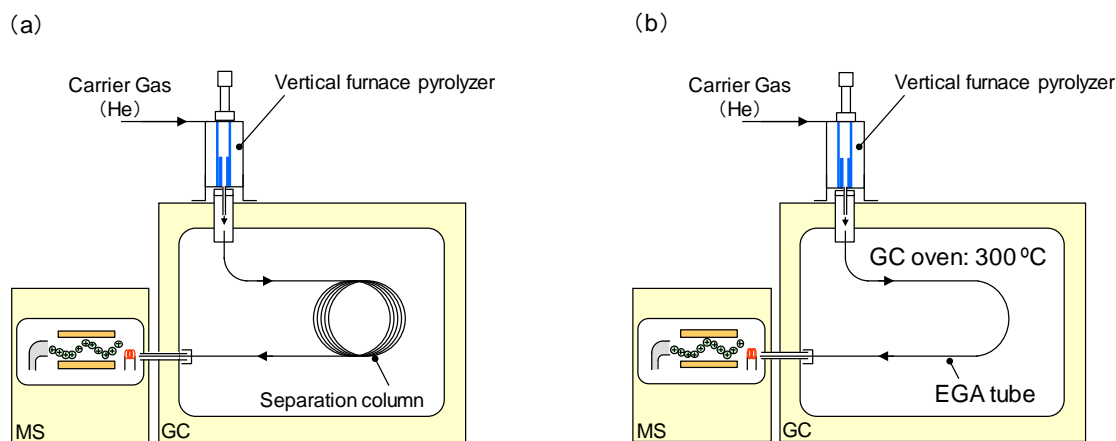


Figure 1.1 Py-GC/MS system configurations using vertical furnace pyrolyzer: (a) TD and Py-GC/MS, (b) EGA-MS.

更に、昇温プログラム加熱機能を備えたパイロライザーが使用されている場合は、Figure 1.1 (a) のシステムに用いられているキャピラリー分離カラムの代わりに Figure 1.1 (b) のように不活性化処理済のインターフェースチューブを用いることで、試料を連続的に昇温加熱して気化や熱分解するガスを直接 MS で測定することができる。この発生ガス質量分析 (EGA-MS) は、試料全体の気化・熱分解開始・熱分解終了温度などに関する豊富な知見が得られる手法である [44-46]。EGA-MS により試料の最適熱脱着温度や熱分解温度情報を得ることで、高分子素材が熱分解しない程度の温度領域で TD-GC/MS 測定を行い、高分子素材が確実に熱分解する温度領域で Py-GC/MS 測定を行うことができる [37, 44, 45]。

また、通常の Py-GC/MS 分析では、Figure 1.1 (a) に示すシステムを用いて、600 °C 程度に設定したパイロライザーへ高分子材料試料を直接導入し、瞬間的に熱分解するため、添加剤と高分子素材の両方の熱分解成分がパイログラム上にピークとして検出され、解析が困難になる場合もある。こうした場合に、TD-GC/MS 測定を行って添加剤成分を試料から脱着して分析し、高分子ポリマー成分のみとなった試料を続けて Py-GC/MS 分析する、ダブルショット分析法が有効に利用される [41, 44, 45, 47]。ダブルショット分析法を用いることで、添加剤と高分子素材の熱分解生成物の判別が可能になり、結果の解析が容易になることが報告されている。

更に、気化温度が異なる添加剤が数種類配合されている場合は、EGA-MS 測定の結果を元に、それぞれの添加剤に最適な温度画分に対して TD-GC/MS 測定

を行うことで、より正確な添加剤のキャラクタリゼーションが可能である[45, 48, 49]。例えば、数種の添加剤が配合された未知水性塗料を分析対象とした場合、まず EGA-MS を用いて塗料中の溶剤および添加剤、樹脂成分に関する気化・熱分解特性情報を得ることで、溶剤と添加剤のそれぞれに最適熱脱着・熱分解温度範囲が設定される。次に溶剤と添加剤それぞれの適正熱脱着温度範囲にて TD-GC/MS 測定を行うことで、各成分の定性ができる。また、熱脱着後の残留試料に対して、Py-GC/MS 測定を行うことで、その樹脂がアクリル系樹脂と容易に定性できる[45]。

このように、多彩な測定法の利用が可能な縦型加熱炉パイロライザーを備えた Py-GC/MS システムを用いることで、それぞれの解析対象物や目的に応じて適切な分析条件や操作法を選択し、得られた情報を総合し、解析を進めることができる。さらに、この Py-GC/MS システムは、装置構造が触媒開発研究に利用されている流通式の管型反応容器と類似している。そこで、本システムを触媒反応生成物のキャラクタリゼーションに適用できるシステムに発展させることを着想した。

## 1.5 触媒反応生成物のキャラクタリゼーション

### 1.5.1 工業用固体触媒の概要

工業的に触媒が利用され始めたのは、1800年代後半から1900年代初頭である。この時代では、主に硫酸、硝酸やアンモニアの製造に触媒が用いられた[50]。アンモニアの合成触媒の開発と工業生産法の確立により、アンモニアを原料とした窒素肥料の大量生産が可能になり、今日までの世界的な人口増加を支えるだけの農作物の増収に高く貢献している。このように、新たな触媒を開発することは、社会への貢献度が非常に大きいことが分かる。

触媒は材料、環境、エネルギーなど様々な応用分野で用いられている。例えば、ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン、チーグラマー・ナッタ触媒やメタロセン触媒の発見により[51]、実用材料に利用し得る物性を備えたポリマーとして合成することができるようになり[52]、石油化学や合成高分子産業の発展にも貢献している。環境保全の分野においては、1970年以降に開発され今日まで用いられている環境触媒が大気汚染の浄化へ貢献している。例えば、1970年、アメリカ国内において自動車排ガス中の有害物質を1/10にするというマスキー法の制定、また日本では1975年の無鉛ガソリンの販売開始に伴い、自動車会社が触媒による浄化対策を始めた。そのため、一酸化炭素、炭化水素とNO<sub>x</sub>を同時に除去する三元触媒が開発されるなど[50, 52-54]、今や自動車排気ガス浄化触媒に代表される環境触媒の存在は、非常に重要である。近年では、化石燃料から排出される温室効果ガス（二酸化炭素やメタンガス）に

よる地球温暖化への影響の懸念があり、化石資源に依存せずに持続可能な資源であるバイオマスを利用して、化石燃料に拠らないエネルギー源や化学品の製造に注目が集まっている。例えば、バイオマスと固体触媒を用いて、アクリル系高分子材料の原料であるアクリル酸[55]や、ディーゼル燃料としてバイオディーゼルが製造されている[56]。最近では、様々な形態のバイオマスや廃プラスチックを資源として活用し、より付加価値の高い物質やバイオ燃料へ効率的に変換する触媒の需要が近年高まっている[57-65]。

### 1.5.2 触媒と触媒反応容器

上記したように、多種多様な触媒が様々な物質の有用物質へ変換する反応を促進するのに用いられているが、反応物質と触媒がどのような相で反応するかで2種類に大別できる。触媒が固体で反応物質が気相や液相であるときの触媒を不均一系触媒、または固体触媒と呼ばれるのに対し、金属錯体を触媒として用いる有機合成では触媒も反応物質も溶媒に溶解している液相で反応が進行し、このような触媒を均一系触媒と言う[50, 66]。石油精製や自動車排ガスの浄化など多くの工業用途で利用されているのは固体触媒であり、金属や金属酸化物をアルミナやシリカなどの多孔性物質に担持されたものが利用されている。均一系触媒と異なり溶媒を用いないので比較的高い反応温度を利用でき、反応物質と生成物質の分離や触媒の回収が容易なことから工業的生産には適している[53, 66, 67]。

不均一系触媒の場合には、フラスコのような密閉容器を反応容器とするバッチ方式で反応を行うことが多いが、工業用途では反応物質を連続的に導入可能な流通方式の管型反応器が利用されることが多い。Figure 1.2 に一般的な流通方式によるガス化炉として用いられる反応容器の概略図を示す。流通方式では触媒と反応物質との接触様式により、固定床 (moving bed gasifier)、流動床 (fluidized bed gasifier)、及び噴流床 (entrained flow gasifier) に大別される[68]。固定床方式 (Figure 1.2 (a)) では、一定の形状をもった粒状の触媒が反応器の中に固定した層として充填され、充填層に反応物質を流通させて触媒による物質変換を進行させる。流動床 (Figure 1.2 (b)) では、反応容器底部のメッシュの上に触媒粉末を充填し、下方から反応物質を含む流体を流し込んで粉末全体を流動化状態におくと粉末触媒も流体のように流動でき、反応物質との効率的な接触ができる。噴流床 (Figure 1.2 (c)) では触媒を数十ミクロン程度まで微粉碎し、反応物質を含む流体と一緒に搬送しながら反応を行うもので、連続的な触媒による物質変換が可能となる。

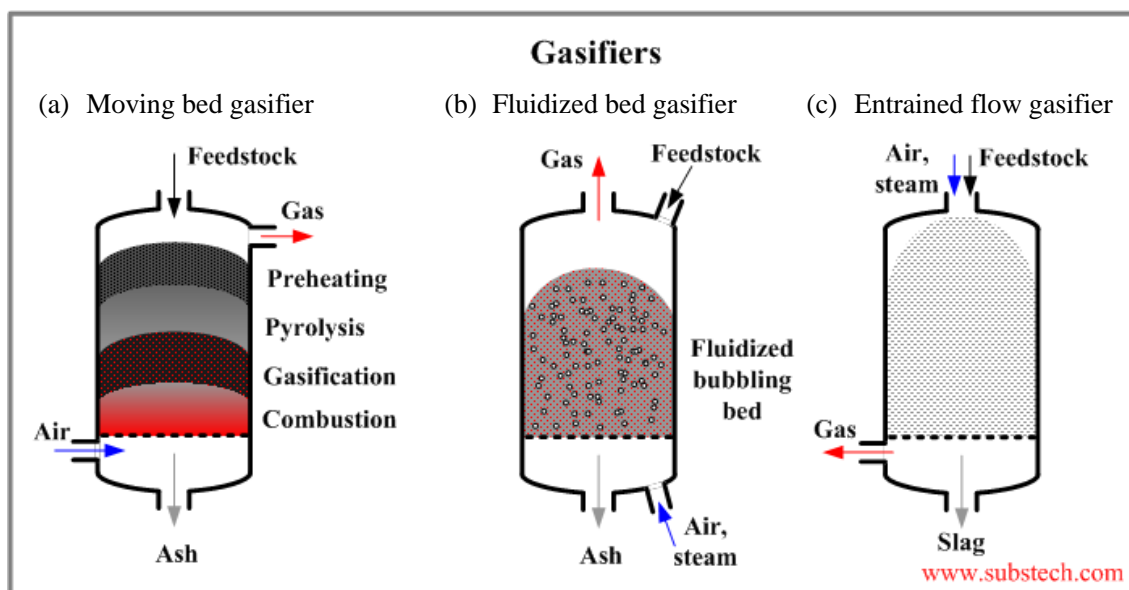


Figure 1.2 Three main technologies in gasification [68].

これらの反応容器の中で、固定床反応容器は様々な利点を持つ。例えば、反応炉自体の構造が比較的単純であることや、触媒の設置場所は固定されているため、反応生成物から触媒を回収する必要が無いことや、固体触媒の再生工程が非常に容易であることが挙げられる[69]。そのため、固定床反応容器は、研究室規模の基礎研究から生産工程まで広く使われている。研究室規模においては、市販の熱分解炉で生産工程規模の固定床反応容器とある程度類似した条件での実験を行えることから、Py-GC/MS システムを用いた触媒による物質変換の研究も行なわれている[70]。

### 1.5.3 固体触媒表面のキャラクタリゼーション

触媒開発において重要なことは、触媒が高い活性と選択性を有し、しかも不要な副生成物を最小とし、活性種が触媒表面上によく分散し、反応中あるいは前処理などで簡単には凝集せず、触媒寿命が長いことが挙げられる[66]。触媒反応は表面に存在している活性種と反応分子との接触から開始するため、固体触媒はその表面状態により活性や選択制が異なる現状がある。そのため様々な分析機器が固体触媒表面の解析に用いられている[53, 66]。Table 1.4 に固体触媒表面のキャラクタリゼーションについてまとめた解析対象とそれらの測定法を示す。このように、固体触媒表面の解析は、様々な機器分析を活用して得られた結果を総合的に判断することで、活性点構造や反応機構を理解することができる [53, 66]。

Table 1.4 固体触媒の測定対象と測定法 [66].

対象	測定法
バルクの組成	ICP, XRF
バルクの結晶構造	XRD
表面(部分的な)結晶構造	TEM, EXAFS, XANES
粒子の大きさ	TEM, SEM, AFM, STM
表面の元素分析	XPS, AES, ラマン
表面の元素分布	EPMA, XPS, AES
分散度	TEM, XRD, パルス法
原子間距離・結合状態	EXAFS, UPS
原子の配位状態	NMR, ESR, EXAFS, UV/VIS
原子の電子状態	XPS, AES, ESR, UV/VIS, UPS, Moss, TPR(TPO)
表面積・細孔分布	BET, 細孔分布測定
酸性度・塩基性度	TPR, TPD
表面吸着種の状態	IR, ラマン, AFM, STM

#### 1.5.4 触媒活性の測定法

触媒自体のキャラクタリゼーションにより得られた性状と触媒活性の関連性は、触媒による物質変換の有効性を検討するうえで極めて重要である。最近では、触媒が実際に作用している触媒表面での反応をその場 (*in-situ*) で分析・解析する手法が注目されているが、伝統的には反応生成物の解析から触媒活性の評価が行われている。従来から、固体触媒を用いた反応生成物のキャラクタリゼーションには、GC や GC/MS などの分析機器と固定床反応容器を組み合わせで用いられている[71-74]。Figure 1.3 に示すように、反応炉を2個直列に連結し、最初の反応炉を試料の気化や熱分解用に、次の反応炉を触媒反応用に用いる2段階での実験用の触媒反応容器構成が報告されており[75-77]、2個の反応炉の温度や雰囲気気体を個別に制御できる特徴がある。

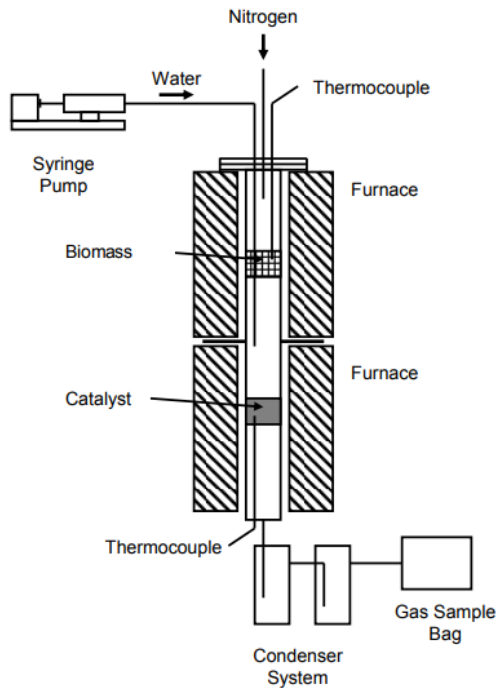


Figure 1.3 Schematic diagram of the two-stage fixed-bed high temperature reactor [76].

また、Figure 1.4 に示すような市販の熱分解装置を反応容器として利用し、その反応生成物をオンラインでGC/MS測定して触媒反応生成物を解析した報告もある[78-81]。このシステムを用いる場合は、試料と触媒を予め混合するか、試料と触媒の間に石英ウールを置いて熱分解生成物のみが触媒に接触する手法が取られている。

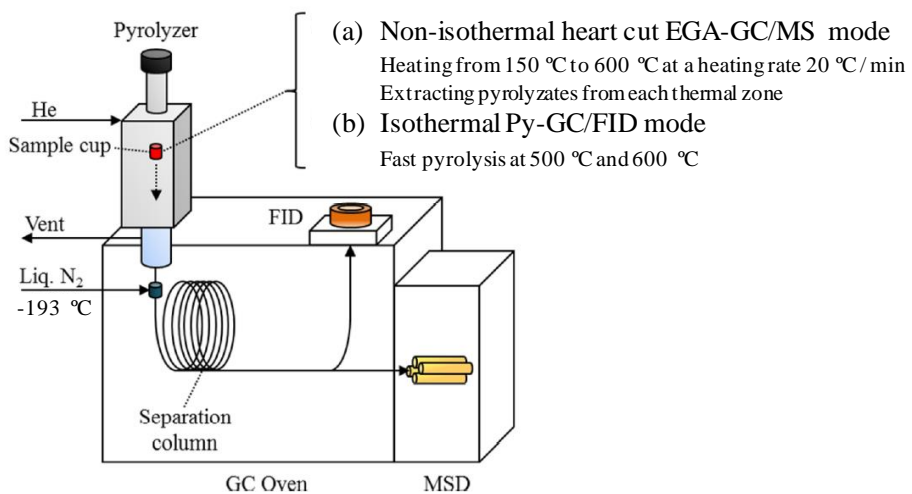


Figure 1.4 Schematic diagram of analytical pyrolysis reaction system:  
 (a) non-isothermal heart-cut EGA-GC/MS mode, (b) isothermal Py-GC/FID mode [79].



しかし、いずれのシステムにおいても、幾つかの課題がある。Figure 1.3 のシステムでは、反応生成物を室温や氷冷した容器に分取する、分取できない気体成分はテドラーバックで捕集する、といった作業の後に GC/MS 分析を行うため、反応条件（反応炉の温度や圧力）の探索などに多大な時間を要している。また、触媒反応生成物の評価測定をこのようにオフラインで行った場合、すべての反応生成物を確実に分析できないことがある。Figure 1.4 のシステムでは、試料と触媒を混合した後に熱分解するため、試料の熱分解残渣が触媒表面を被覆し、触媒活性が低下しやすい問題点がある。また、単一の反応炉のため、熱分解と触媒反応の温度は同一となり、試料の最適熱分解温度と触媒の最適反応温度が異なる場合には両者を同時に反映させることはできない[69]。そこで、両者の実験系に対応できる、固定床反応容器を採用した触媒反応生成物のキャラクタリゼーション法の開発が望まれている。

## 1.6 研究の概要と目的

これまで述べてきたように、熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (Py-GC/MS) は、あらゆる形態の高分子材料について殆ど前処理を必要とせず、極微量な試料量にて、定量・定性分析が行えるなどの優れた特徴を持つ分析法である。縦型加熱炉パイロライザーを用いた Py-GC/MS システムは、熱脱着 (TD-) GC/MS にも利用できる汎用性を有する。本研究では、高分子材料の物理、化学的物性に大きく影響する各種添加剤の分析を始めとするそれらのキャラクタリゼーションにこの方法を適用した。さらに Py-GC/MS システムを触媒の迅速評価が可能なタンデム型パイロライザー GC/MS システムにまで発展させた。本論文はこれら一連の研究成果をまとめたもので、その概要を以下に示す。

第 1 章では、本研究の背景及び目的を述べた。

第 2 章では、水酸化テトラメチルアンモニウム共存下における反応熱脱着 GC/MS を用いて、スチレンブタジエンゴム (SBR) 中のステアリン酸の定量分析を検討した。反応熱脱着 GC/MS を適用すると SBR 試料中に含まれるステアリン酸がメチルエステル化されることで極性が低下し、クロマトグラム上にテーリングは観測されなかった。本手法により加硫ゴム試料中のステアリン酸含有量を求めた結果、配合値と良い一致を示す結果が得られた。

第 3 章では、極性物質の捕集・濃縮を目的としてエポキシポリマーモノリスを固相とする抽出素子を開発し、抽出基本特性およびその応用を検討した。無極性のポリジメチルシロキサン素子と比較した場合、エポキシポリマーモノリス素子は極性物質に対してより高い吸着特性を示した。

第 4 章では、TD-GC/MS による高分子材料中の低沸点フタル酸エステル化合物の定量分析について述べた。低沸点フタル酸エステル化合物を含むフタル酸

エステル標準試料溶液を試料カップに採集して TD-GC/MS 分析用の検量線を作成する場合には、分析前にその一部が揮散することが懸念される。そこで、新たな手法として、予め試料カップの内壁にポリマー薄膜塗布した後、試料溶液を採取し、溶媒除去後に TD-GC/MS 分析する簡易サンプリング法を開発した。ポリ塩化ビニル、ポリスチレン及びポリメタクリル酸メチルをそれぞれ膜厚 1  $\mu\text{m}$  以上塗布することにより、室温においてほぼ全てのフタル酸エステルが 3 時間以上保持され、それらの揮散が著しく抑制されることが実証された。

第 5 章では、 $\text{H}_2$  をキャリアガスとする高分子の Py-GC/MS におけるパイログラムとマススペクトルへの水素添加の影響について検討した。高密度ポリエチレン (HDPE) 試料を  $\text{H}_2$  気流中で熱分解した場合、不飽和結合に対する水添が僅かに確認された。また MS イオン源内においても、分離カラムから流入した不飽和結合を有する熱分解生成物中のマススペクトルが僅かに変化することを確認した。以上のことから、 $\text{H}_2$  をキャリアガスとした場合、高分子試料の熱分解時および MS イオン源内での不飽和結合への水添が僅かながら生じることを明らかにした。

第 6 章では、タンデム型熱分解装置を開発し、その基礎検討と触媒反応研究への応用について述べた。一般に、反応に適した触媒のスクリーニングや反応条件の探索には多大の時間を要していた。この課題を解決するため、縦型パイロライザーを二段直列に連結したタンデムマイクロリアクターを開発して反応生成物をオンラインで GC/MS 分析できるシステムを構築し、触媒反応条件探索を極めて短時間のうちに行うことを可能にした。

第 7 章では、高圧用タンデム型反応炉の開発と触媒反応研究への応用について述べた。高圧条件に設定したリアクターと GC/MS を直結し、反応生成物をオンライン分析する場合、GC カラム流量は反応圧力の影響を直接受けるため、保持時間を利用した定性分析の適用がしばしば困難となる。そこで、高圧下でもオンライン分析が可能な流路を構成する付属装置をシステムに組み込んで分離カラムの入口圧を制御することにより、反応ガス圧力に依存せず触媒反応生成物ピークの保持時間が一定になり、常圧はもとより、高温・高圧下における触媒反応生成物の迅速なオンライン分析が可能になった。

第 8 章は総括であり、高性能熱脱着・熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法による高分子材料のキャラクタリゼーションと触媒反応解析への展開の到達点と、今後の展望について述べた。

## 第1章 参考文献

- [1] 大谷肇, 佐藤信之, 高山森, 松田裕生, 後藤幸孝, 高分子分析, 共立出版, 2013, pp. 5, 26-29, 36-53.
- [2] J. D. Menczel, R. B. Prime, “*Thermal analysis of polymers*”, Wiley, 2009.
- [3] 岩佐真行, ネットワークポリマー, 34 (2013) 222-228, DSC, TG, TMA のネットワークポリマーへの応用.
- [4] P. Kusch, V. Obst, D. Schroeder-Obst, W. Fink, G. Knupp, J. Steinhaus, *Eng. Failure Anal.*, 35 (2013) 114-124, Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for the identification of polymeric materials in failure analysis in the automotive industry.
- [5] S. Tsuge, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 32 (1995) 1-6, Analytical pyrolysis - past, present and future.
- [6] S. C. Moldoveanu (Ed.), “*Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers in Technical and Instrumentation in Analytical Chemistry*”, Elsevier, 2005, pp 3-671.
- [7] T. P. Wampler (Ed.), “*Applied Pyrolysis Handbook 2nd ed.*”, CRC Press, 2007.
- [8] R. Rial-Otero, M. Galesio, J. -L. Capelo, J. Simal-Gándara, *Chromatographia*, 70 (2009) 339-348, A Review of Synthetic Polymer Characterization by Pyrolysis-GC-MS.
- [9] P. Kusch, *J. Chem. Educ.*, 91 (2014) 1725-1728, Identification of Synthetic Polymers and Copolymers by Analytical Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
- [10] 大谷肇, ぶんせき, (2011) 72-76, 熱分解分析法の新展開.
- [11] 大谷肇, 高分子分析, 丸善出版, 2012, pp. 5-18, 19-45.
- [12] 大谷肇, 寶崎達也 共編, 合成高分子クロマトグラフィー, オーム社, 2013.
- [13] 大谷肇, 佐藤信之, 高山森, 松田裕生, 後藤幸孝, 高分子分析, 共立出版, 2013, pp.115-151.
- [14] S. Tsuge, H. Ohtani, “*Practical Gas Chromatography A Comprehensive Reference*”, Springer, 2014, pp. 829-847.
- [15] P. E. Ebert, C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, 46 (1960) 455-474, Polyethers. X. Endgroups in polyethylene oxide.
- [16] S. B. Martin, *J. Gas Chromatogr.*, 2 (1959) 272-283, Gas chromatography: Application to the study of rapid degradative reactions in solids.
- [17] H. -J. Hübschmann, “*Handbook of GC/MS-Fundamentals and Applications 2nd ed.*”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2009, pp. 118-128, 151-165.

- [18] 渡辺忠一, 寺石訓子, 橋本圭二, 島津科学計測ジャーナル, 5 (1993), 35-41, 熱分解キャピラリーGC トータルシステムの開発とポリマーキャラクタリゼーションへのアプローチ.
- [19] 日本分析化学会編, 改訂 5 版, 分析化学データブック, 丸善, pp. 132-134, 2004.
- [20] I. A. Fowles, "Gas Chromatography-Analytical Chemistry by Open Learning 2nd ed.", John-Wiley & Sons, 1995, pp. 74-108, 136-156.
- [21] 渡辺忠一, 橋本圭二, 神野清勝, ぶんせき, (1994) 441-449, GC キャピラリーカラム.
- [22] C. Watanabe, M. Morikawa, Y. Takayama, *J. Microcolumn Sep.*, 12 (2000) 345-350, Features of metal capillary columns.
- [23] J. M. Challinor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 16 (1989) 323-333, A Pyrolysis-Derivatization-Gas Chromatography Technique for the Structural Elucidation of Synthetic Polymers.
- [24] J. M. Challinor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 20 (1991) 15-24, The scope of pyrolysis methylation reactions.
- [25] J. M. Challinor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 61 (2001) 3-34, Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions.
- [26] K. Kawai, H. Kondo, H. Ohtani, *Polymer Degrad. Stab.*, 93 (2008) 1781-1785, Characterization of cross-linking structure in terephthalate polyesters formed through material recycling process by pyrolysis-gas chromatography in the presence of organic alkali.
- [27] 大谷肇, ネットワークポリマー, 30 (2009) 23-32, 特異な分解反応を利用するアクリル系紫外線硬化樹脂の化学構造解析.
- [28] S. Baidurah, S. Takada, K. Shimizu, Y. Ishida, T. Yamane, H. Ohtani, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 103 (2013) 73-77, Evaluation of biodegradation behavior of poly (butylene succinate-co-butylene adipate) with lowered crystallinity by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography.
- [29] K. Takeuchi, H. Aoi, H. Ohtani, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 113 (2015) 22-26, Precise compositional analysis of styrene/butyl acrylate/methacrylic acid terpolymer by two-step reactive pyrolysis-gas chromatography with tetramethylammonium acetate.
- [30] 石田康行, 大谷肇, ぶんせき, (2012) 515-521, 反応熱分解ガスクロマトグラフィーによる高分子および天然有機物の分析.
- [31] 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及びデータ集, テクノシステム, 1989.

- [32] 柘植新, 大谷肇, 渡辺忠一, 高分子の熱分解 GC/MS : 基礎およびパイログラム集, テクノシステム, 2006.
- [33] S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe, "Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers -Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates-", Elsevier, 2011.
- [34] 春名徹 編著, 高分子添加剤ハンドブック, シーエムシー出版, 2010, pp. 3-17.
- [35] 皆川源信 編著, プラスチック添加剤活用ノート, 工業調査会, 1996, pp. 9-25.
- [36] 遠藤剛, 高分子添加剤の新展開, 日刊工業新聞社, 1998, pp. 4-8, 48-49, 91.
- [37] 秋山毅, 川合一輝, 沢井隆利, *The TRC News*, 201610-03 (2016) 1-4, 高分子材料中の有機系添加剤の分析.
- [38] 大栗直毅, 後藤幸孝, 高分子分析ハンドブック, 朝倉書店, 2008, p. 142.
- [39] 西岡利勝 編著, 高分子添加剤分析ガイドブック, 朝倉書店, 2014, p. 144.
- [40] 中村洋 監修, 分析試料前処理ハンドブック, 丸善出版, 2003, p. 852.
- [41] 高山森, 高分子分析ハンドブック, 朝倉書店, 2008, pp. 31, 245-250.
- [42] 大勝靖一 監修, 高分子添加剤の基礎化学と材料設計, シーエムシー出版, 2008, pp. 88-94.
- [43] 保母敏行, 吉野正浩 監修, ガスクロ自由自在 Q&A 準備・試料導入編, 丸善出版, 2007, pp. 107, 123-124.
- [44] 渡辺壺, 寺前紀夫, 日本ゴム協会誌, 90 (2017) 550-556, 加熱炉型熱分解装置とガスクロマトグラフ/質量分析計を用いる汎用ゴムの分析.
- [45] 芹野武, 工業材料, 64 (2016) 51-56, 塗料の熱特性を測定する熱分解 GC/MS 法.
- [46] 渡辺壺, ぶんせき, (2017) 501-504, 熱分解法を用いた高分子材料の解析.
- [47] 大谷肇, 佐藤信之, 高山森, 松田裕生, 後藤幸孝, 高分子分析, 共立出版, 2013, pp. 148-151.
- [48] 穂坂明彦, 佐藤訓孝, 渡辺忠一, 大谷肇, 柘植新, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, 46 (1998) 332-335, 加熱炉型熱分解装置を用いた発生ガス分析における選択的試料導入装置の開発.
- [49] C. Watanabe, A. Hosaka, Y. Kawahara, P. Tobias, H. Ohtani, S. Tsuge, *LCGC North Am.*, 20 (2002) 374-378, GC-MS Analysis of Heart-Cut Fractions During Evolved Gas Analysis of Polymeric Materials.
- [50] 日本セラミックス協会編, 触媒材料, 日刊工業新聞社, 2007.
- [51] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1169-1203, Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization.
- [52] A. Shamiri, M. H. Chakrabarti, S. Jahan, M. A. Hussain, W. Kaminsky, P. V.

- Aravind, W. A. Yehye, *Materials*, 7 (2014) 5069-5108, The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability.
- [53] 西村暘一, 高橋武重, 工業触媒—技術革新を生む触媒, 培風館, 2002, pp. 5-25.
- [54] 阿部英樹, 科学技術動向, 117 (2010) 8-16, 自動車排出ガス触媒の現状と将来.
- [55] 室井高城, 工業触媒の最新動向, シーエムシー出版, 2013.
- [56] E. F. Aransiola, T. V. Ojumu, O. O. Oyekola, T. F. Madzimbamuto, D. I. O. Ikhu-Omoregbe, *Biomass Bioenergy*, 61 (2014) 276-297, A review of current technology for biodiesel production: State of the art.
- [57] S. Cheng, L. Wei, X. Zhao, J. Julson, *Catalysts*, 6 (2016) 195, Application, Deactivation, and Regeneration of Heterogeneous Catalysts in Bio-Oil Upgrading.
- [58] T. Dickerson, J. Soria, *Energies*, 6 (2013) 514-538, Catalytic Fast Pyrolysis: A Review.
- [59] C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Sun, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 7594-7623, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass.
- [60] M. Asadieraghi, W. M. A. W. Daud, H. F. Abbas, *RSC Adv.*, 5 (2015) 22234-22255, Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review.
- [61] G. Yildiz, F. Ronsse, R. Duren, W. Prins, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 57 (2016) 1596-1610, Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass.
- [62] G. Kabir, B. H. Hameed, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 70 (2017) 945-967, Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high grade bio-oil and bio-chemicals.
- [63] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburizaiza, M. Rehan, A. S. Nizami, *Process Saf. Environ. Prot.*, 102 (2016) 822-838, Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review.
- [64] S. M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta, *J. Environ. Manage.*, 197 (2017) 177-198, A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW).
- [65] X. Zhang, H. Lei, S. Chen, J. Wu, *Green Chem.*, 18 (2016) 4145-4169, Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review.
- [66] 江口浩一 編著, 触媒化学, 丸善出版, 2011, pp. 1, 35-36, 57-88.
- [67] 室井高城, 工業貴金属触媒: 実用金属触媒の実際と反応, JETI, 2003, pp. 7,

9-27.

- [68] D. Kopeliovich, SubsTech Home Page.  
[http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=combustion\\_pyrolysis\\_and\\_gasification\\_of\\_scrap\\_tires](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=combustion_pyrolysis_and_gasification_of_scrap_tires) (accessed Nov. 13, 2018)
- [69] J. Worstell, “*Adiabatic Fixed-Bed Reactors Practical Guides in Chemical Engineering*”, Elsevier, 2015, pp. 1-4.
- [70] M. K. Akalın, S. Karagöz, *Trends Anal. Chem.*, 61 (2014) 11-16, Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry.
- [71] H. Nam, S. C. Capareda, N. Ashwath, J. Kongkasawan, *Energy*, 93 (2015) 2348-2394, Experimental investigation of pyrolysis of rice straw using bench-scale auger, batch and fluidized bed reactors.
- [72] P. Zamostny, Z. Belohlav, L. Starkbaumova, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 21 (2007) 105-113, A Multipurpose Micro-pulse Reactor for Studying Gas-phase Reactions.
- [73] F. C.C. Moura, F. G. Pinto, E. N. Santos, L. O. F. Amaral, R. M. Lago, *J. Chem. Educ.*, 83 (2006) 417-420, Experiments on Heterogeneous Catalysis Using a Simple Gas Chromatograph.
- [74] S. Heuer, O. Senneca, A. Wütscher, H. Düdler, M. Schiemann, M. Muhler, V. Scherer, *Fuel Process. Technol.*, 150 (2016) 41-49, Effects of oxy-fuel conditions on the products of pyrolysis in a drop tube reactor.
- [75] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, *Chem. Eng. J.*, 207-208 (2012) 27-34, Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process.
- [76] Q. M. K. Waheed, P. T. Williams, *Energy Fuels*, 27 (2013) 6695-6704, Hydrogen Production from High Temperature Pyrolysis/Steam Reforming of Waste Biomass: Rice Husk, Sugar Cane Bagasse, and Wheat Straw.
- [77] Y. Huang, L. Wei, J. Julson, Y. Gao, X. Zhao, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 111 (2015) 148-155, Converting pine sawdust to advanced biofuel over HZSM-5 using a two-stage catalytic pyrolysis reactor.
- [78] D. P. Cole, Y. J. Lee, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 112 (2015) 129-134, Effective evaluation of catalytic deoxygenation for in situ catalytic fast pyrolysis using gas chromatography-high resolution mass spectrometry.
- [79] B.-S. Kim, Y.-M. Kim, H. W. Lee, J. Jae, D. H. Kim, S.-C. Jung, C. Watanabe, Y.-K. Park, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4 (2016) 1354-1363, Catalytic Copyrolysis of Cellulose and Thermoplastics over HZSM-5 and HY.
- [80] S. T. Gopakumar, S. Adhikari, R. B. Gupta, M. Tu, S. Taylor, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011) 6742-6749, Production of hydrocarbon fuels from biomass using

catalytic pyrolysis under helium and hydrogen environments.

- [81] D. P. Gamliel, S. Du, G. M. Bollas, J. A. Valla, *Bioresour. Technol.*, 191 (2015) 187-196, Investigation of in situ and ex situ catalytic pyrolysis of miscanthus giganteus using a PyGC-MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor.



## 第 2 章

# 反応熱脱着 GC/MS を用いたゴム材料中の 脂肪酸の分析

## 第2章 反応熱脱着 GC/MS を用いたゴム材料中の脂肪酸の分析

### 2.1 緒言

ゴムは工業的にも日常的にも広く使用されているポリマーの一つである。また、金属酸化物など種々の助剤を加える硫黄加硫により、その化学的・物理的特性が飛躍的に改善される[1]。それらの助剤の中でも、酸化亜鉛 (ZnO) はステアリン酸存在下では最も効果的な活性剤として知られており[2-4]、ZnO が持つ高い活性度は、加硫工程前のステアリン酸亜鉛の錯化合物によるものとされている[5]。また、ステアリン酸亜鉛は、成形金型使用時の離型剤としての働きも知られている[2, 6, 7]。このようなステアリン酸亜鉛の働きはゴム中の濃度に大きく依存するため[1]、ゴム中のステアリン酸の定量分析はゴム製品の品質管理の観点から見て非常に重要である。

一般的にゴム中の添加剤は、ソックスレー抽出法などを用いて試料から目的成分を分離し、ガスクロマトグラフィー (GC) やガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS)、液体クロマトグラフィーによる分析が行われている。ジクロロメタンによる溶媒抽出法では、定量的に目的物質を回収するためには24時間の抽出時間が必要になる場合があるとの報告もある[8, 9]。一方、近年、ポリマー中の揮発性および準揮発性添加剤の分析では、試料の前処理を必要とせず、固体ポリマー試料を直接加熱する発生ガス分析 (EGA) や熱脱着 (TD-) GC や TD-GC/MS 分析も用いられている[10]。しかし、ステアリン酸などの極性の高い脂肪酸は、GC の試料注入口部や分離カラム等に存在する僅かな活性点に吸着され易いため、クロマトグラフ上には強くテーリングしたピークとして出現することが多く、定量分析の精度および正確さの低下の原因となる問題がある。

水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 共存下における反応熱脱着 GC は、ポリマー中に含まれる高極性添加剤の分析に有効である[10, 11]。例えば、ポリプロピレン (PP) 中に含まれる分子量数千のオリゴマー型のヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) では、この方法を用いた微量定量分析が報告されている[12-14]。TMAH 共存下で 300 °C 程度の熱脱着温度で反応を行うと、PP 自体は分解することなく、HALS 内のエステル結合を選択的に切断でき、GC 分析に適したメチル化誘導体が生成される。そこで本研究では、反応熱脱着 GC/MS を用いて加硫スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 中のステアリン酸の定量分析することを目的として、(1) 試料に添加する TMAH の量、(2) 静置時間、及び (3) 反応温度条件の最適化を検討した。理想的な反応では、SBR 試料中に含まれるステアリン酸亜鉛 (およびパルミチン酸亜鉛) の脂肪酸成分および遊離ステア

リン酸（およびパルミチン酸）が定量的にメチルエステル化され、それらのピークがクロマトグラム上で観測されるものと考えられる。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試料調製と実験操作

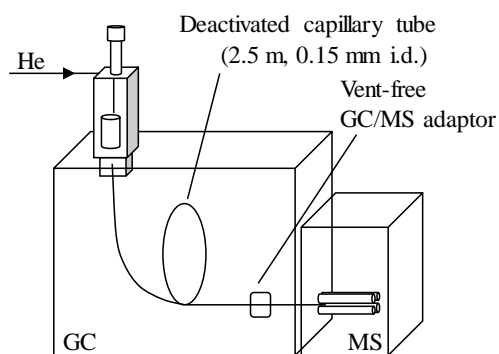
本研究では、溶液重合法で合成した乳化剤を含まないSBRにカーボンブラック（31.9 wt%）、酸化亜鉛（1.91 wt%）、硫黄（1.12 wt%）、ステアリン酸（0.64 wt%）、および加硫促進剤（デヒドロアビエチン酸（DHA）およびtert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（TBBS）（0.64 wt%））を配合したシート状の加硫SBR試料（厚さ 2 mm）を用いた。配合されている工業用ステアリン酸は牛脂を原料としており、パルミチン酸が一定量含まれているため、ステアリン酸とパルミチン酸の総量を配合ステアリン酸量とした。マイクロパンチャー（フロンティア・ラボ社製）を用いてSBRシートからディスク形状片（内径 0.5 mm）を打ち抜き、更にナイフを用いて細かく切断した。その後、細断したサンプル約200  $\mu\text{g}$ を秤量した後、不活性化処理済ステンレス製試料カップ（外径 4.2 mm、高さ 8 mm、壁厚 0.1 mm、フロンティア・ラボ社製）に採取した。

### 2.2.2 分析装置

Figure 2.1に、EGA-MS、TD-GC/MS[15]および反応熱脱着GC/MS[16, 17]測定に使用した装置の概略図を示す。GC注入口にプログラム昇温可能な縦型加熱炉型パイロライザー（EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ社製）を直結し、質量分析計を検出器とした分析システムを測定に用いた。最適な熱脱着温度条件を得るために、不活性化処理済の金属チューブ（EGAチューブ、長さ 2.5 m、内径 0.15 mm、同社製）をGC注入口と質量分析計の間に接続してEGA-MS測定を行った。このとき、ベントフリーGC/MSアダプター（同社製）を使用することで、質量分析計の真空度を開放することなく、GCオープン内のキャピラリー分離カラムとEGAチューブの交換が容易となり[18]、EGA-MS測定後直ちにTD-GC/MS測定を開始できる。EGA-MS測定では、昇温速度20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で100  $^{\circ}\text{C}$ から700  $^{\circ}\text{C}$ まで試料を加熱した。GCオープン温度は300  $^{\circ}\text{C}$ に保持し、スキャン速度は0.2 scan / sec、スキャン範囲は $m/z$  29から $m/z$  550に設定した。熱分解装置とGC装置のインターフェース温度およびGC注入口温度はそれぞれ320  $^{\circ}\text{C}$ と300  $^{\circ}\text{C}$ に設定した。キャリアガスにはヘリウムを使用し、SBR試料を加熱することによって発生するガスはスプリット比1/100でEGAチューブまたは分離カラムに流量1.0 mL / minで導入した。TD-および反応熱脱着GC/MSによる分離分析には、5 % ジフェニル 95 % ジメチルポリシロキサンの固定相を持つ金属キャピラリーカラム（UA5-30M-0.25F、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ 、同社製）を使用

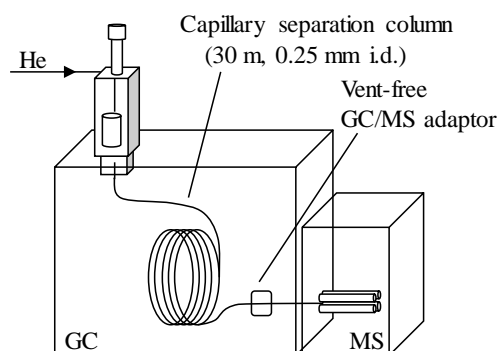
した。GCオーブン温度は初期温度 70 °C (3 min 保持)、昇温速度 20 °C / min、最終温度280 °Cの条件に設定した。

(a) Evolved gas analysis (EGA)-MS



GC Oven : 300 °C (isothermal)

(b) Thermal desorption (TD-)GC/MS  
Reactive TD-GC/MS



GC Oven: programmed heating

Figure 2.1 Schematic diagrams of (a) EGA-MS system, and (b) TD-GC/MS and reactive TD-GC/MS system using a temperature programmable pyrolyzer.

EGA-MSおよびTD-GC/MS測定では、試料を入れた試料カップをパイロライザーの加熱炉内に落下させて測定を行った。反応熱脱着GC/MS測定では、試料を入れた試料カップへ25 wt% TMAHメタノール溶液（シグマアルドリッチ社製）を数マイクロリットル注入し、一定時間静置した後、TD-GC/MS測定と同様に試料カップを加熱炉内に落下させて測定を行った。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 発生ガス分析による熱脱着温度条件の最適化

EGA-MS 測定によって得られた SBR 試料の発生ガスプロファイルを Figure 2.2 に示す。加熱炉の温度を昇温速度 20 °C / min で 100 °C から 700 °C まで加熱して得られた TIC プロファイル (Figure 2.2 (a)) では、200 °C から 320 °C (Zone A) および 350 °C から 600 °C (Zone B) の温度範囲で二つのピークが観測された。ステアリン酸 (MW = 284.48) およびパルミチン酸 (MW = 256.42) の分子イオンに相当する  $m/z$  284 および  $m/z$  256 の抽出イオンプロファイルを Figure 2.2 (b) と (c) に示す。Figure 2.3 (a) に示すようにこれらのイオンが Zone A の平均化マススペクトルに明瞭に観測され、脂肪酸の代表的フラグメントイオンとされる  $m/z$  129 ( $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{COOH}]^+$ ) および  $m/z$  73 ( $[\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}]^+$ ) も観測された[19]。

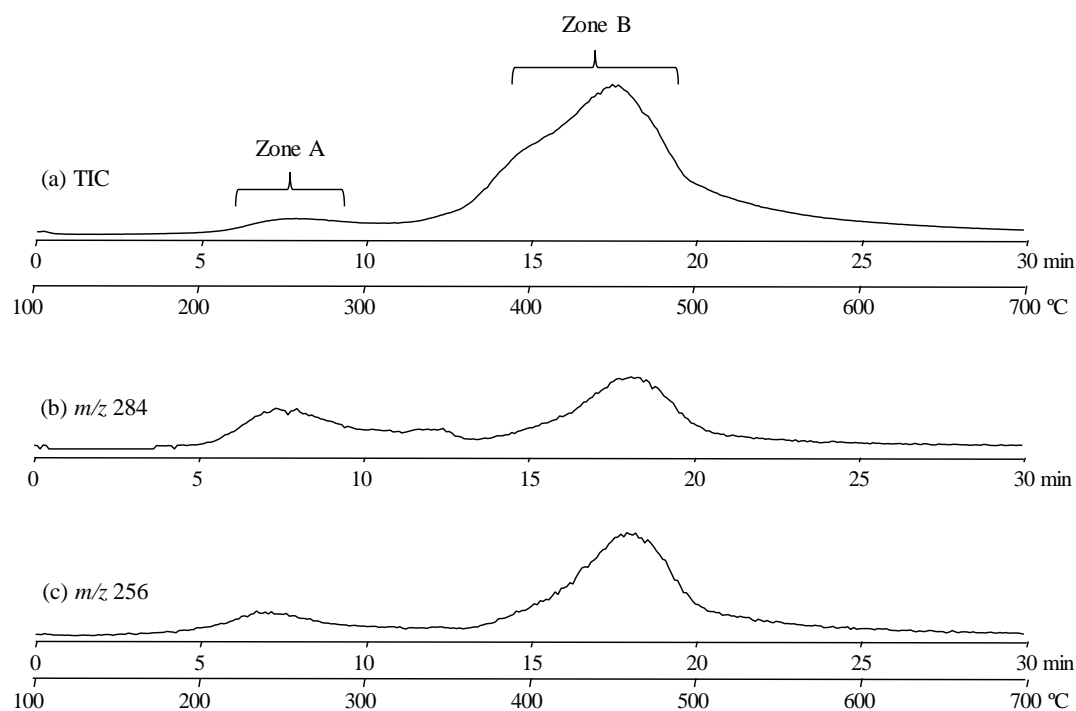


Figure 2.2 EGA profiles of the SBR sample measured by EGA-MS: (a) TIC profiles. Profiles measured at specific mass numbers for (b) stearic acid ( $m/z$  284), and (c) palmitic acid ( $m/z$  256).

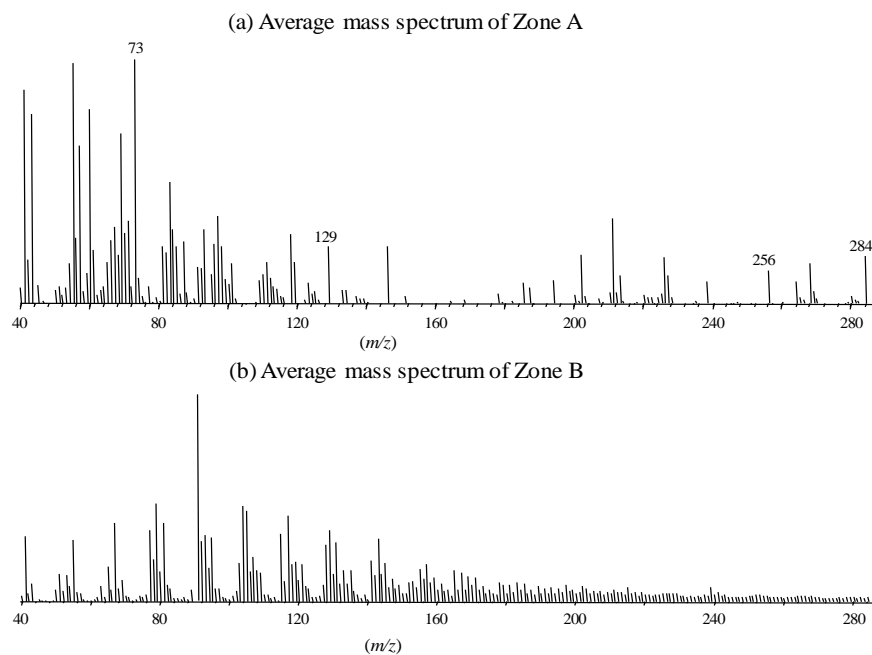


Figure 2.3 Average mass spectra of (a) Zone A and (b) Zone B in the TIC (Figure 2.2 (a)) of the SBR sample.

一方、脂肪酸の分子イオンである  $m/z$  284 と 256 の二つのイオンは Zone B では明確には観測されなかった (Figure 2.3 (b))。この領域で観測されるイオンの大部分は SBR 試料の熱分解によるものである。従って、SBR 試料中のステアリン酸とパルミチン酸の定量に最適な TD-GC/MS 温度条件として Zone A 近辺の温度を選択し、最適熱脱着温度条件は初期温度 100 °C (5 min 保持)、昇温速度 20 °C / min、最終温度 350 °C とした。

### 2.3.2 TD-GC/MS 分析

TD-GC/MS 測定によって得られた SBR 試料の TIC クロマトグラムを Figure 2.4 (a) に示す。図中の各ピークは対応するマススペクトルとの比較によって同定した。SBR 試料を 100 °C から 350 °C まで加熱することによって、アニリン (AN)、ベンゾチアゾール (BZT)、ベンゾイミダゾール (BZI)、パルミチン酸、ステアリン酸、デヒドロアビエチン酸 (DHA)、および 2,2' ジベンゾチアゾール (DBT、BZT の二量体) などの揮発性有機化合物が観測された。これらのうち、ステアリン酸とパルミチン酸の選択検出を行った。Figure 2.4 (b) と (c) にステアリン酸とパルミチン酸の分子イオンに相当する  $m/z$  284 および  $m/z$  256 の抽出イオンマスクロマトグラムおよびピーク部分の拡大図を示す。Figure 2.4 (b) と (c) 上では、明らかに脂肪酸ピークのテーリングが観測された。このテーリングは脂肪酸と分離カラムおよび GC 注入口のライナー (ガラスチューブ) の内壁に存在する塩基性活性点との相互作用に起因するものと考えられる。その結果、TD-GC/MS 測定ではピーク面積の再現性は十分でなく、5 回の繰り返し測定での相対標準偏差 (RSD 値) は 7.8 % であった。この結果より、SBR 試料中のステアリン酸の高精度な定量分析には、TD-GC/MS は適切な分析方法ではないと考えられる。

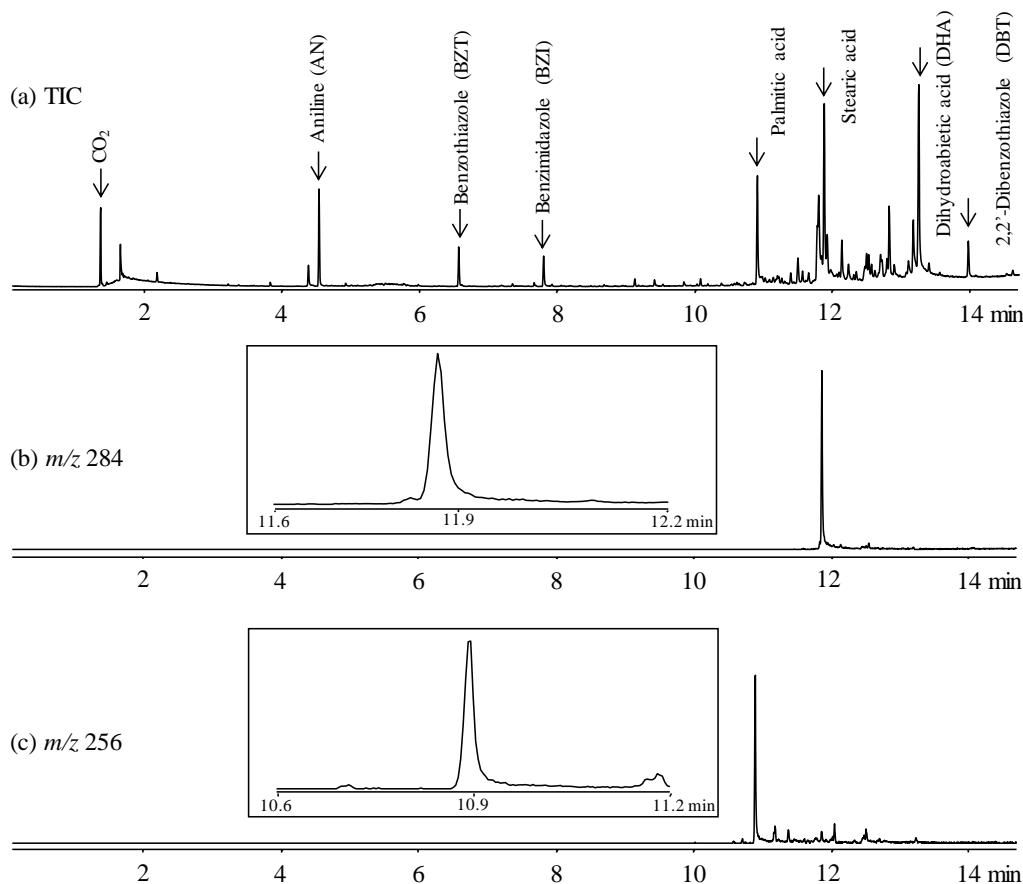


Figure 2.4 Gas chromatograms of the SBR sample measured by TD-GC/MS. (a) TIC chromatogram. Chromatograms measured at specific mass numbers for (b) stearic ( $m/z$  284), and (c) palmitic acid ( $m/z$  256). An expanded chromatographic peak is also given for each fatty acid.

### 2.3.3 反応熱脱着 GC/MS 条件の最適化とステアリン酸の定量分析

TD-GC/MS の問題点を解決するために、脂肪酸をオンラインでそのメチル誘導体化とする反応熱脱着 GC/MS 測定を行った。サンプルカップに秤取した試料 200  $\mu\text{g}$  に対し、TMAH 2  $\mu\text{L}$  を添加し、350  $^{\circ}\text{C}$  に設定した加熱炉中心部にサンプルカップを自由落下させて測定を行った。反応熱脱着 GC/MS 測定によって得られた TIC クロマトグラムを Figure 2.5 に示す。Figure 2.4 (a) と比較すると、Figure 2.5 (a) ではクロマトグラムが簡素化されている。観測されるピークの同定はマススペクトルおよび保持時間を標準物質と比較することにより行った。このクロマトグラムでは、脂肪酸のメチルエステル誘導体（パルミチン酸メチルおよびステアリン酸メチル）はそれぞれ保持時間 9 分と 10 分付近に明確に観測され、メチルエステル化反応が十分に進行していることが確認できた。また、Figure 2.5 (b) および (c) に示すように、脂肪酸のメチルエステルを分子イオンで観

測した場合のクロマトグラムではピーク形状は対称形であり、テーリングも認められない。TMAH との反応では、遊離の脂肪酸と同様にステアリン酸亜鉛とパルミチン酸亜鉛もまたメチルエステル誘導体に変換されるため、反応熱脱着GC/MSによって得られたSBR試料中の脂肪酸の定量値には遊離の脂肪酸とその亜鉛化合物の合計が含まれていることになる。

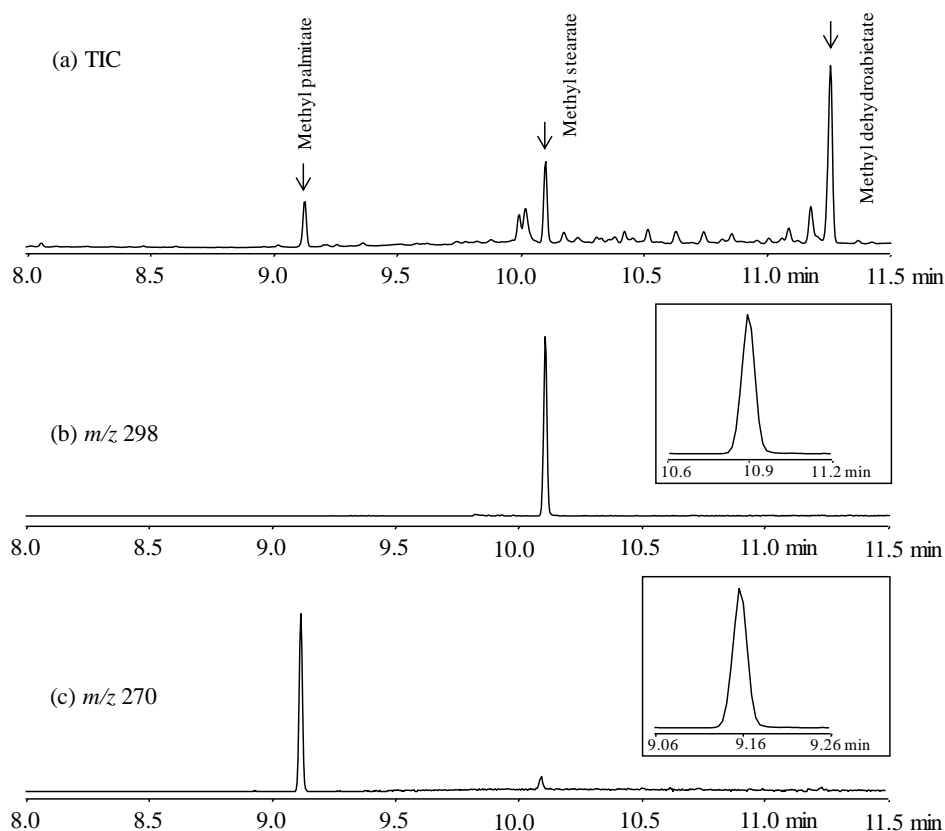


Figure 2.5 Chromatograms of the SBR sample measured by reactive TD-GC/MS. (a) TIC chromatogram. Chromatograms measured at a specific mass number for (b) methyl stearate ( $m/z$  298), and (c) methyl palmitate ( $m/z$  270). An expanded chromatographic peak is also given for each fatty acid methyl ester.

#### 2.3.4 TMAH添加量と静置時間の最適化

まず、反応熱脱着GC/MSにおけるTMAHの添加量に対する反応効率について、SBR試料200  $\mu\text{g}$ を使用してTMAHの添加量を1  $\mu\text{L}$ から5  $\mu\text{L}$ まで変化させて検討した。クロマトグラム上の脂肪酸メチルエステル誘導体（ステアリン酸メチルとパルミチン酸メチル）の2つのピークの面積の合計とTMAHの添加量の関係をFigure 2.6（ピーク面積はSBR試料量で規格化）に示す。ピーク面積は、TMAH



を1  $\mu\text{L}$ から2  $\mu\text{L}$ まで添加するに従って増加するが、2  $\mu\text{L}$ から5  $\mu\text{L}$ の添加では、その値はほぼ一定となる。TMAH添加量1  $\mu\text{L}$ では、SBR試料がTMAHに十分に浸漬されていないため、反応が定量的には進行していないと考えられる。Figure 2.6の結果より、以降の実験ではTMAHの適正添加量を2  $\mu\text{L}$ とした。

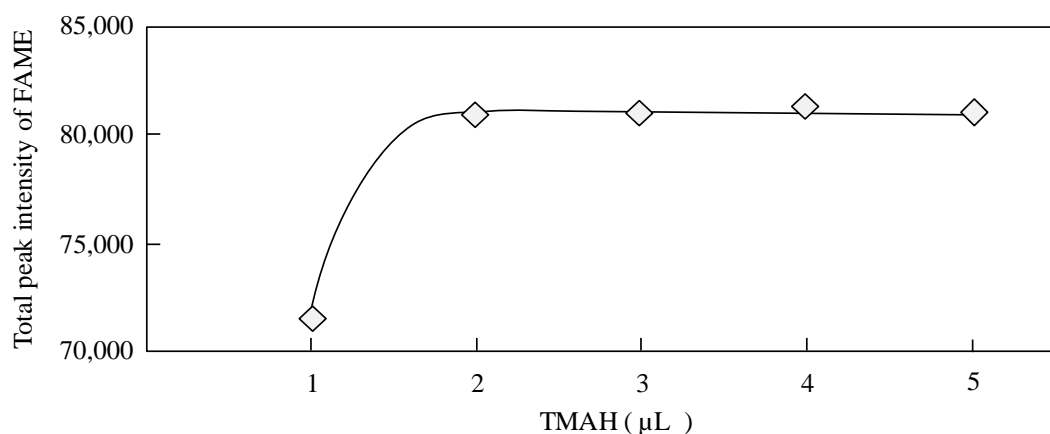


Figure 2.6 Relationship between the amount of TMAH solution and the sum of the peak intensities of methyl stearate and methyl palmitate. The peak intensity was normalized by the sample weight (ca. 200  $\mu\text{g}$ ).

次に、SBR試料にTMAHを添加してから加熱炉に導入して反応熱脱着GC/MS測定を開始するまでの時間を変化させて反応に必要な静置時間を検討した。結果をFigure 2.7に示す。SBR試料にTMAHを添加直後に反応熱脱着GC/MS測定を開始した場合、メチルエステルのピーク面積の合計は約72,000カウントであったが、静置時間を長くするとともに増加し、Figure 2.7に示すように静置時間20分付近で最大となった。TMAHが固体のSBR試料中に浸透して反応するにはある程度時間が必要になることは容易に推察できる。一方、静置時間が20分を超えるとピーク面積は次第に減少する。塩基性のTMAHは大気中の二酸化炭素と反応するため、その活性度が低下する[19]。しかし、TMAHが失活するだけであれば、20分以降のピーク面積は一定になるはずであり、TMAHの強い塩基性による誘導体化以外の2次的な分解反応が進行してピーク強度が低下していることが推察される。従って、以降の実験は静置時間を20分として行った。

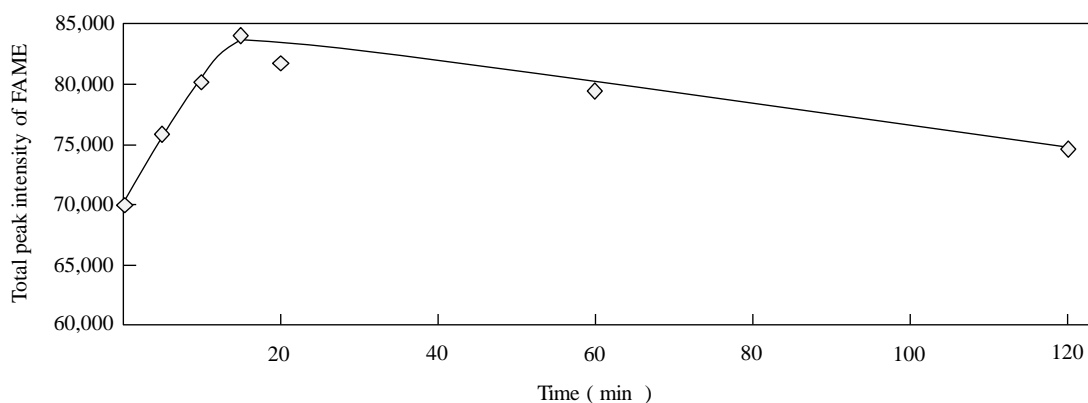


Figure 2.7 Relationship between the reaction time and the sum of the peak intensities of methyl stearate and methyl palmitate. The peak intensity was normalized by the sample weight (ca. 200  $\mu\text{g}$ ).

### 2.3.5 反応温度の最適化

最後に、TMAHとの反応における反応温度について検討した。ピーク面積を熱分解装置の加熱炉温度に対してプロットした結果をFigure 2.8に示す。図から明らかな様にピーク強度は300  $^{\circ}\text{C}$ で最大となる。この理由として、加熱炉温度が300  $^{\circ}\text{C}$ 以下の場合には、SBR試料からの揮発成分の熱脱着が不十分なことと、脂肪酸とTMAHとの反応が不十分なことが考えられる。一方、加熱炉温度が300  $^{\circ}\text{C}$ 以上の場合には、特に硫黄の存在下で脱カルボン酸反応などの副反応により高温での脂肪酸の熱分解が生じるためと考えられる[21]。この結果より、反応熱脱着GC/MSによるSBR試料中の脂肪酸の定量では最適加熱炉温度として300  $^{\circ}\text{C}$ を選択した。

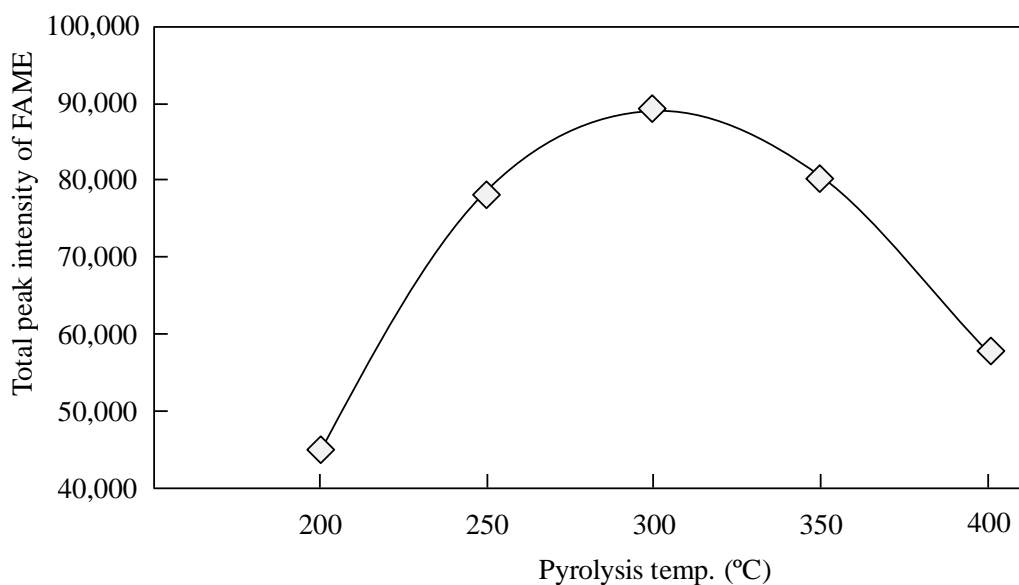


Figure 2.8 Relationship between the reaction temperature and the sum of the peak intensities of methyl stearate and methyl palmitate. The peak intensity was normalized by the sample weight (ca. 200  $\mu\text{g}$ ).

#### 2.4 反応熱脱着 GC/MS によるステアリン酸の定量分析

本研究で得られた最適条件（SBR 試料量約 200  $\mu\text{g}$ 、TMAH 2  $\mu\text{L}$ 、静置時間 20 分、加熱炉温度 300  $^{\circ}\text{C}$ ）下で SBR 試料中のステアリン酸の定量分析を反応熱脱着 GC/MS を用いて行った。ステアリン酸の絶対検量線はステアリン酸メチルとパルミチン酸メチルの標準物質（東京化成工業社製）を用いて作成した。SBR 試料を 5 回連続測定し、相対標準偏差（RSD）を求めた結果を Table 2.1 に示す。SBR 試料の 5 回測定での平均値は総脂肪酸含有量として 0.62 wt% であり、配合量の 0.64 wt% と良い一致が見られた。また再現性（RSD 値）としては 3.2 % が得られ、TD-GC/MS で得られた RSD 値（7.8 %）より大きく改善した。

Table 2.1 Concentration of stearic acid and palmitic acid in the SBR sample determined by reactive TD-GC/MS

Amount of SBR sample ( $\mu\text{g}$ )	Stearic acid (wt %)	Palmitic acid (wt %)	Total acid (wt %)
197	0.456	0.160	0.616
194	0.441	0.155	0.596
203	0.449	0.152	0.601
202	0.479	0.156	0.635
204	0.479	0.159	0.639
Average	0.461	0.156	0.617
RSD (%)*	3.84	2.12	3.16

\*For 5 repeated measurements.

## 2.5 結言

以上の結果より、本法はゴム中に添加された脂肪酸の定量分析として、何ら特別な前処理を必要としない簡便かつ信頼性の高い手法であることが分かった。

## 第2章 参考文献

- [1] A. Y. Coran, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87 (2003) 24-30, Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements.
- [2] F. M. Helaly, S. H. El Sabbagh, O. S. El Kinawy, S. M. El Sawy, *Mater. Des.*, 32 (2011) 2835-2843, Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers.
- [3] M. N. Chukwu, I. C. Madufor, M. D. Ayo, L. O. Ekebafé, *Pacific J. Sci. Technol.*, 12 (2011) 344-350, Effect of Stearic Acid Level on the Physical Properties of Natural Rubber Vulcanisate.
- [4] G. N. Onyeagoro, *Acad. Res. Int.*, 3 (2012) 499-509, Effect of zinc oxide level and blend ratio on vulcanizate properties of blend of natural rubber and acrylonitril-butadiene rubber in the presence of epoxidized natural rubber.
- [5] G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, R. N. Datta, B. van Baarle, *Rubber Chem. Technol.*, 78 (2005) 245-257, Effect of Zinc Complexes as Activator for Sulfur Vulcanization in Various Rubbers.
- [6] M. Utsumi, K. Nagata, M. Suzuki, A. Mori, I. Sakamoto, Y. Torigoe, T. Kaneeda, H. Moriya, *J. App. Polym. Sci.*, 87 (2003) 1602-1609, Effects of calcium stearate addition of ultrahigh molecular weight polyethylene in direct compression molding.
- [7] J. W. Hoover, M. E. Wheeler, J. V. Fusco, H. L. Kaufman, *Rubber additive and rubber compounds*, US patent 5650454 (1997).
- [8] R. P. Lattimer, R. E. Harris, C. K. Rhee, H. R. Schulten, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 3188-3195, Identification of Organic Additives in Rubber Vulcanizates Using Mass Spectrometry.
- [9] N. D. Bertocini, F. W. M. van der Wielen, P. de Voogt, B. Erlandsson, P. J. Schoenmakers, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 35 (2004) 1059-1073, Analysis of low-molar-mass materials in commercial rubber samples by Soxhlet and headspace extractions followed by GC-MS analysis.
- [10] J. C. J. Bart, *Polym. Test.*, 20 (2001) 729-740, Direct solid sampling methods for gas chromatographic analysis of polymer/additive formulations.
- [11] J. M. Challinor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 61 (2001) 3-34, Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions.
- [12] K. Kimura, T. Yoshikawa, Y. Taguchi, Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge, *Analyst*, 125 (2000) 465-468, Direct determination of a polymeric hindered amine light stabilizer in polypropylene by thermal desorption-gas chromatography assisted by in-line chemical reaction.
- [13] Y. Taguchi, Y. Ishida, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Kimura, T. Yoshikawa, H.

- Matsubara, *Polym. Degrad. Stab.*, 83 (2004) 221-227, Structural change of a polymeric hindered amine light stabilizer in polypropylene during UV-irradiation studied by reactive thermal desorption-gas chromatography.
- [14] Y. Taguchi, Y. Ishida, H. Ohtani, H. Bekku, M. Sera, *Anal. Sci.*, 20 (2004) 495-499, Determination of a Polymeric Hindered Amine Light Stabilizer in Polypropylene Formulated with Magnesium Hydroxide Flame Retardant by Reactive Thermal Desorption-Gas Chromatography.
- [15] C. Watanabe, K. Teraishi, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Hahimoto, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 14 (1991) 269-272, Development of a new pyrolyzer for thermal desorption and/or pyrolysis gas chromatography of polymeric materials.
- [16] S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe, Y. Kawahara, *Am. Lab.*, 35 (2003) 32-37, Applications of a multifunctional pyrolyzer for evolved gas analysis and pyrolysis-GC of various synthetic and natural materials.
- [17] S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe, Y. Kawahara, *Am. Lab.*, 35 (2003) 48-52, Applications of a multifunctional pyrolyzer for evolved gas analysis and pyrolysis-GC of various synthetic and natural materials: Part 2.
- [18] C. Watanabe, S. Takeda, R. R. Freeman, H. Ohtani, *Anal. Sci.*, 27 (2011) 1087-1090, Development of a Simple Vent-free Interface for Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry.
- [19] E. Ribechini, F. Modugno, C. Baraldi, P. Baraldi, M. P. Colombini, *Talanta*, 74 (2008) 555-561, An integrated analytical approach for characterizing an organic residue from an archaeological glass bottle recovered in Pompeii (Naples, Italy).
- [20] G. Levitin, S. Myneni, D.W. Hess, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) G101-G104, Reactions Between CO<sub>2</sub> and Tetramethylammonium Hydroxide in Cleaning Solutions.
- [21] S. Salz-Jimenez, *Env. Sci. Technol.*, 28 (1994) 1773-1780, Analytical Pyrolysis of Humic Substances: Pitfalls, Limitations, and Possible Solutions.

## 第 3 章

# 熱脱着 GC/MS を用いた新固相抽出素子の 基本特性の検討

## 第3章 熱脱着 GC/MS を用いた新固相抽出素子の基本特性の検討

### 3.1 緒言

機器分析法を利用した環境分析や食品分析などの実試料分析において、測定に用いる試料の調製や前処理作業は一般的に煩雑であり、多段階で長時間の操作が必要となるため、分析誤差が生じる大きな要因の一つとなっている。これに対し、気体や液体試料中の目的成分を固体の吸着素子に捕集・濃縮する固相抽出法 (solid phase extraction: SPE) は効果的な試料前処理法として近年大きな注目を集めている[1-13]。このSPE法の利用により、環境科学や食品化学、臨床化学などの広範な分野において、試料中に存在する分析対象の有機成分を効率的に捕集・濃縮でき、かつ測定への移行も簡単にできるようになった。

SPEは、さまざまな夾雑物を含む試料から分析対象を濃縮する技術で、分離を簡素化し、検出限界を向上させることができるため、これまでに特徴の異なる種々のSPE素子が開発され、市販されている[1-21]。チタンチューブ上に化学結合した厚膜のポリジメチルシロキサン (PDMS) 固相を有するSPE素子 (マジックケミソーパー、フロンティア・ラボ社製) は、その高い抽出効率と大きな抽出量による有効性が知られている[14, 15]。また、ガラス製のスターラー表面に抽出固相を固定化したスターラー抽出法 (SBSE) は、水相および気相媒体中の微量有機化合物に対する高い抽出効率を有し、種々の分析分野で利用されている[16-19]。さらに、ファイバー上に抽出固相が被覆された固相マイクロ抽出法 (solid phase microextraction: SPME) は、その操作上の簡便さにより、液体および気体の夾雑物から希薄な分析対象成分を抽出するのに広く使用されている[20, 21]。いずれの手法においても、捕集・濃縮に対する利点と固相抽出のメカニズムは同様である。

しかし、それらのほとんどのSPE素子の固定相は無極性であるため、主として非極性物質の捕集・濃縮に利用されている。極性化合物を捕集・濃縮するにはSPE素子に極性を持たせること、つまり、SPE素子の素材に極性物質を用いるか素子の表面上に極性官能基を修飾し、極性化合物との相互作用を高めることが必要となる。そこで、極性を持ち、感度かつ吸着容量を向上させるために必要な大きな表面積を有するSPE素子用の固相素材として、極性有機ポリマーモノリスに注目した。モノリスは多数の相互に連結した空隙を有する三次元網目状の構造を持つ物質であり、空隙を微細流路とした分離カラムとして用いることで従来粒子を充填していた分離カラムに比較して高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の分離能力を格段に向上し得るものとして期待されている。これまでに、有機ポリマー[22-26]及びシリカ[27, 28]を基材とするHPLC用のモノリスカラ



ム固定相[25, 26]が開発されている。この多孔性のモノリス構造は、HPLCや電気泳動法による分離分析の予備濃縮法としての利用可能性が報告されていることから、SPE素子としての応用可能性が示唆される。

そこで、本研究では有機ポリマーモノリスとしてエポキシベースのポリマーモノリス[22-24]を用いてSPE素子を作成し、その実用的な有効性を検討した。エポキシ系ポリマーモノリスは、三次元的に連結した空孔を有する多孔質体であり、比較的大きな表面積（比表面積 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ から $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を持つだけでなく、水酸基およびアミノ基などを側鎖に備えた化学構造を有している。水相中から酸やアルコール類などの極性化合物を選択的に固相抽出する場合を考慮すると、エポキシ系ポリマーモノリス中に存在する水酸基やアミノ基などの官能基による双極子相互作用、あるいはビスフェノールAの芳香族環由来のπ電子相互作用などの分子間力による極性化合物等に対して高い親和性が期待できる。エポキシ系ポリマーモノリスは、エポキシ樹脂、アミンベースの硬化剤、並びにエポキシ樹脂の良溶媒・貧溶媒を混合したポロジェニック溶剤[22-24]を用いて発現する相分離を利用したモノリス構造の作成が可能である。

従って、既報に従って合成したエポキシ系ポリマーモノリスについて、(i) 発生ガス分析-質量分析法 (EGA-MS) を用いて $100 \text{ }^\circ\text{C}$ から $700 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱分解特性を調べ、熱脱着-ガスクロマトグラフィー/質量分析 (TD-GC/MS) 測定のための最適熱脱着条件を決定した[14, 15, 29-31]。次に、(ii) (i) で決定された熱脱着条件下でモノリス素子による微量成分の固相抽出および脱着特性を検討した。さらに応用例として、(iii) 赤ワインおよびそのヘッドスペースからモノリス素子への固相抽出を行い、無極性PDMS製抽出素子 (Magic Chemisorber) を用いて得られた結果と比較し、エポキシ系ポリマーモノリスの実用性を検証した。

## 3.2 試料と分析法

### 3.2.1 エポキシ系ポリマーモノリスおよび標準溶液試料の調製

ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、アミン硬化剤およびポロジェニック溶媒の混合物を用いてエポキシ系ポリマーモノリスを調製した[22]。標準溶液試料には、市販試薬のヘキサノール、イソアミルアセテート、フルフラール、リナロールおよびデカン酸をそのまま用いた。これら極性化合物を含む原液を蒸留水で希釈し、各成分について  $1 \text{ mg/L}$  から  $10 \text{ mg/L}$  までの濃度範囲で種々の濃度の標準混合溶液を調製した。

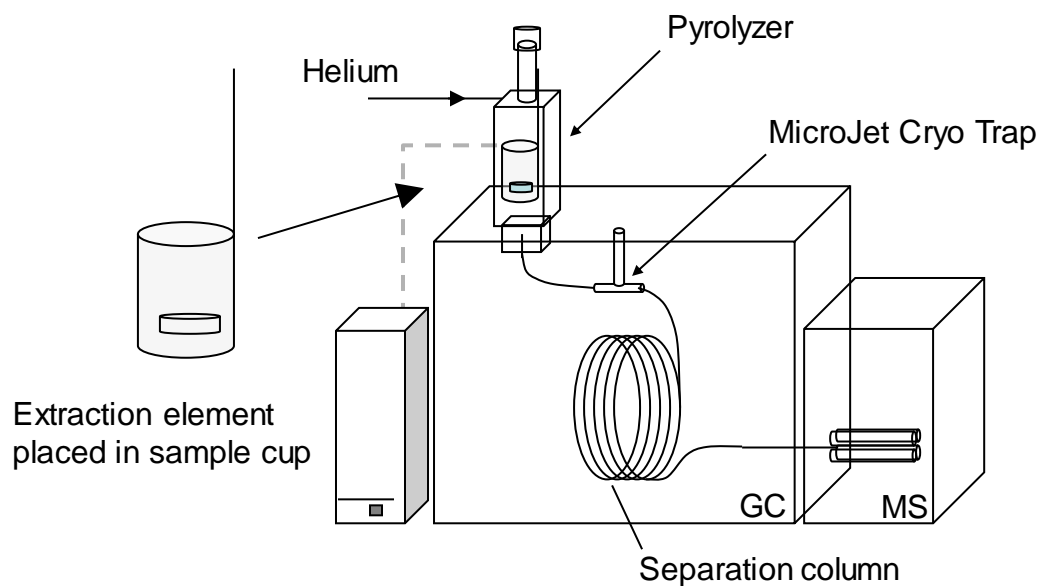
### 3.2.2 円盤状ポリマーモノリス素子の調製と抽出操作

エポキシ系ポリマーモノリスで構成された円盤状素子(厚さ  $1 \text{ mm}$ 、直径  $3 \text{ mm}$ )をメタノール溶媒を用いてソックスレー抽出により一晚洗浄し、30 分間減圧乾

燥した。次に、この素子を 10 mL の標準混合溶液に浸漬し、室温にて超音波洗浄機を用いて超音波照射下、一定時間抽出に供した。素子のサイズ変動に起因するデータのばらつきを排除するため、一連の実験は同一のモノリスを用いて行った。素子を取り出し、リントフリーの布を用いて余分な水分を拭き取った後、抽出素子を 50 mL の蒸留水に数秒間浸漬させた。再度素子を取り出し、リントフリーの布を用いて余分な水分を拭き取った後、室温にて空气中で 5 分間乾燥させた。

### 3.2.3 分析装置構成と分析条件

TD-GC/MS 測定に用いた Py-GC/MS システム図を Figure 3.1 に示す。縦型加熱炉パイロライザー (EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ社製) を GC/MS (Agilent 5973 GC/MS、アジレント社製、または Shimadzu QP2010 GC/MS、島津製作所社製) に直接接続したシステムを用いた。分離カラムには、ジメチルポリシロキサンまたはポリエチレングリコールのニトロテレフタル酸エステルを固定相とした不活性化金属キャピラリーカラム (UA1-30M-0.25F、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ 、フロンティア・ラボ社製、および UAFFAP-30M-0.25F、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ 、同社製) を用いた。パイロライザーは GC のスプリット/スプリットレス注入口 (ヘリウムキャリアーガス、スプリット比 1:50、カラム流量 1 mL/min) に設置して用いた。熱脱着成分は、液体窒素温度の冷却捕集装置 (MJT-1030Ex、同社製) によりカラム先端にて冷却捕集した後、キャピラリーカラムで分離して質量分析計で検出した。モノリス素子の EGA-MS 測定では、分離カラムを不活性金属管 (EGA チューブ、長さ 2.5 m、内径 0.15 mm、同社製) に置き換え、ベントフリーGC/MS アダプターを介して GC 注入口と MS を接続した。この際、Figure 3.1 の冷却捕集装置は使用せずに、GC オープンを 300  $^{\circ}\text{C}$  にして測定した。



**Figure 3.1** Schematic diagram of thermal desorption (TD-)GC/MS.

### 3.2.4 TD-GC/MS 測定とピーク面積値の求め方

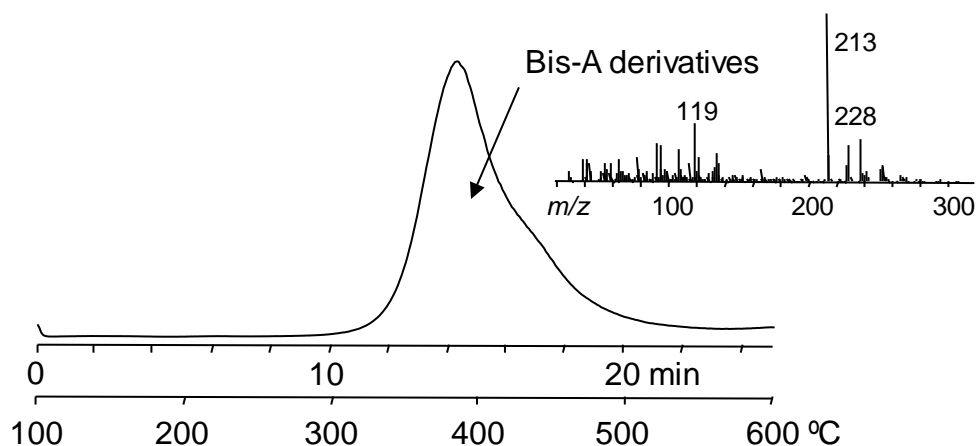
モノリス素子による抽出操作後、素子を洗浄し、乾燥処理後、素子を不活性処理済ステンレス製試料カップ（高さ 8 mm、内径 3.8 mm、壁厚 0.1 mm、フロンティア・ラボ社製）に入れて熱分解炉へ導入した。熱脱着は、ヘリウム気流中で 100 °C から 250 °C まで毎分 20 °C で昇温し、5 分間保持することで行った。熱脱着された成分を、冷却捕集装置（MJT-1030E、同社製）により分離カラムの先端部分で一旦捕集した。特に明記がない限り、捕集成分の分離は以下により行った。熱脱着終了後、GC オープンを 40 °C から 200 °C まで毎分 20 °C で昇温して 5 分間保持した。熱脱着成分の凝縮を防ぐため、加熱炉の GC インターフェースならびに GC 注入口の温度は、250 °C に保持した。標準化合物の定量は、フルフラール、イソアミルアセテート、ヘキサノール、リナロールおよびデカン酸についてそれぞれが示す特徴的な、 $m/z$  96、70、56、93 および 60 のイオンに着目した抽出イオンクロマトグラム（extracted ion chromatogram: EIC）のピーク面積値を用いて行った。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 熱分解特性の検討

エポキシ系ポリマーモノリス素子の熱分解特性の検討は、モノリス素子を熱分解炉内で 100 °C から 700 °C まで毎分 20 °C で昇温し、発生するガスを MS 検出器で直接モニタリングする EGA-MS により行った[29]。得られた EGA プロファイルを示す。EGA プロファイルより、ヘリウム雰囲気下では、モ

ノリスの基材は 250 °C まで熱的に安定であり、300 °C 以降からその熱分解が始まることがわかった。この結果により、エポキシ系ポリマーモノリスは、300 °C 程度までの実用的な熱脱着温度範囲に耐える素子であることが分かった。

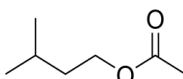
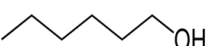
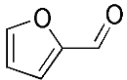
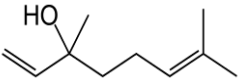
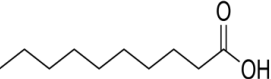


**Figure 3.2** EGA profile of epoxy-based monolith. Sample weight: 0.23 mg, Deactivated metal capillary tube: UADTM-2.5N (length 2.5 m, i.d. 0.15 mm), Column flow rate: 1.0 mL / min He, Split ratio: 1/50, Total flow rate: 50 mL / min, Mass range:  $m/z$  29-400, GC oven: 300 °C isothermal, Pyrolyzer furnace temp.: 100-600 °C (20 °C / min).

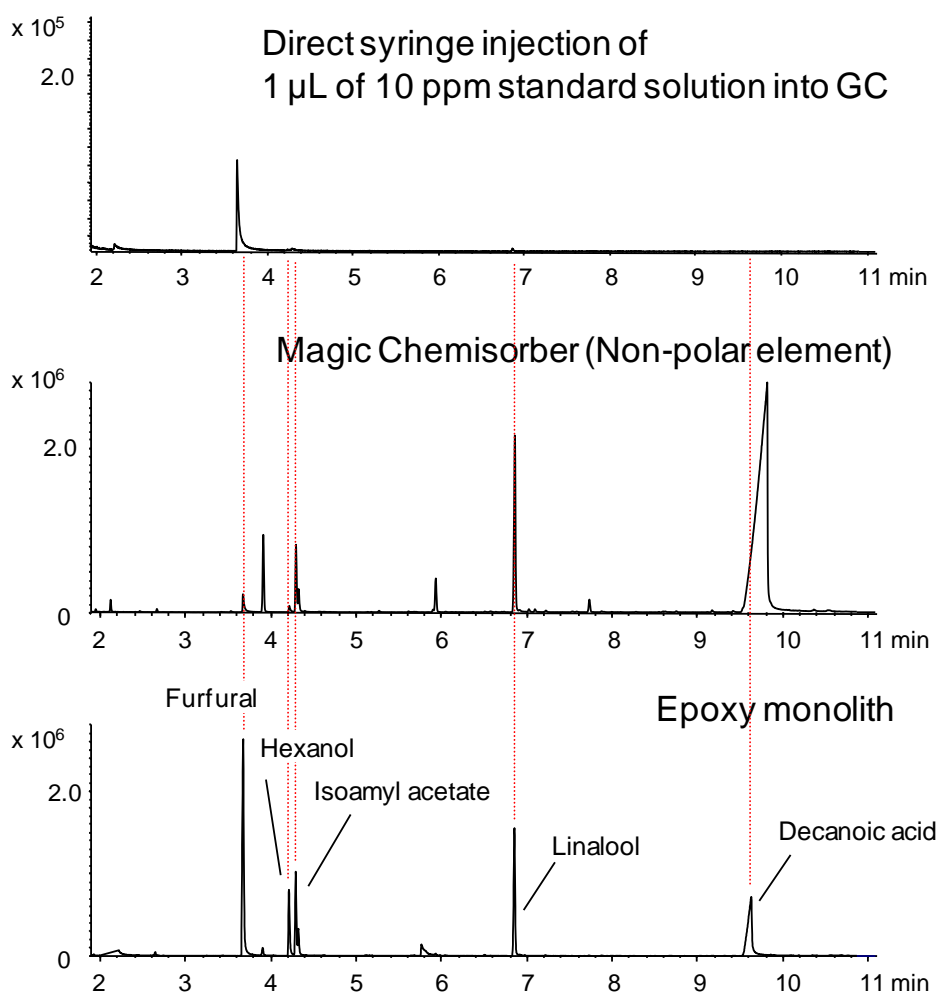
### 3.3.2 標準混合溶液の予備実験

Table 3.1 に、標準混合溶液に含まれる化合物とそれらの化学構造を示した。多くの飲料食品に用いられるこれらの化合物は、極性ならびにオクタノール/水分配係数 ( $\log P_{ow}$ ) などの特性を考慮して選択した。

**Table 3.1** Compounds used to prepare aqueous standard mixture solutions.

Compounds	Structure	log Pow
Isoamyl acetate		2.13
Hexanol		2.03
Furfural		0.46
Linalool		2.97
Decanoic acid		4.09

モノリス素子または PDMS 系の無極性 SPE 素子 (Magic Chemisorber) を、各化合物濃度 10 mg / L の標準混合溶液中に浸して有機成分を抽出することにより得られたそれぞれの熱脱着ガスクロマトグラムを、標準混合溶液を直接 GC に注入した場合の結果と比較して Figure 3.3 に示す。モノリス素子を用いて得られたクロマトグラム上では、フルフラール、ヘキサノールおよびイソアミルアセテートが、無極性素子を用いた場合よりも大きなピークとして明確に確認された。これは、エポキシ系モノリス素子が、分子構造に水酸基を有するために、無極性素子よりも一級水酸基やケトン基を有する極性化合物をはるかに分配しやすいことを明確に示している。一方、相対的に低極性であるイソアミルアセテートとリナロールは、無極性素子とほぼ同等の分配であった。さらに分配係数が 4.09 と大きなデカン酸は親油性が他の化合物と比べて高いために、無極性素子に比べて抽出効率が低下した。



**Figure 3.3** Thermal desorption gas chromatograms of extracted compounds in the epoxy-based monolith and non-polar extraction elements which were immersed in 10 mL of standard solutions (10 mg / L each) under ultrasonication for 30 min at 25 °C. Thermal desorption: 100-250 °C (20 °C / min, 5 min hold), GC oven: 40-200 °C (20 °C / min, 5 min hold), Separation column: UAFFAP-30M-0.25F, Split ratio: 1/20, Injector temp.: 250 °C, Column flow rate: 1.5 mL / min He, MS: TIC mode.

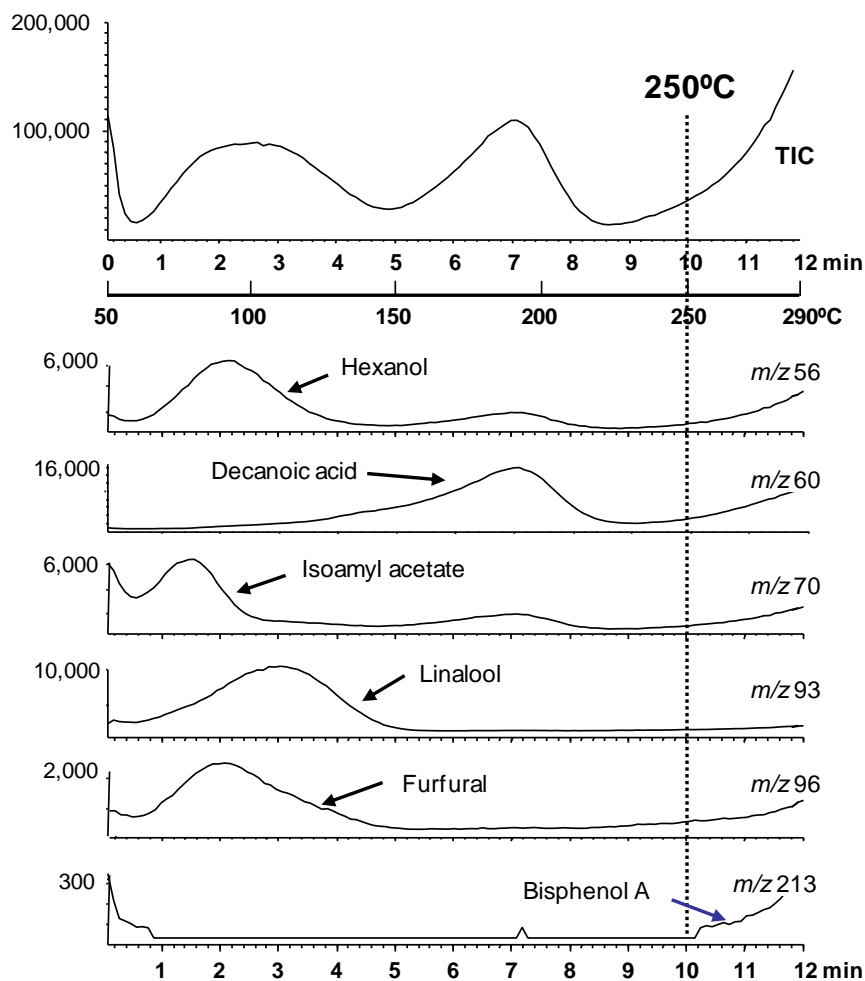
### 3.3.3 濃縮係数

GC分析ではGCへ注入される液体量は、1 µLが通常である。Figure 3.3に示すように、標準溶液1 µLを注入した際とモノリス素子による抽出で得られた際のピーク強度を比較すると、モノリス素子を使用することにより、非常に高い濃縮効果が得られたことがわかり、イソアミルアセテート、ヘキサノール、フルフラール、リナロールおよびデカン酸の濃縮係数は、それぞれ321、140、64、181および210と算出された。

### 3.3.4 最適熱脱着温度の検討

抽出操作後、モノリス素子を TD-GC/MS 分析へ供するにあたって、最適熱脱着条件（温度と時間）を検討する必要がある。まず、各成分濃度が 100 mg / L の標準水溶液 10 mL に、モノリス素子を水温 25 °C にて 5 分間浸漬して超音波照射（100 kHz）により抽出促進を図った。10 mg/L の溶液では各成分濃度が低すぎて、EGA プロファイル上には各成分のピークが明確に確認できなかったため、濃度を上げた 100 mg / L の標準水溶液を用いた。抽出操作終了後モノリス素子を取り出し、EGA-MS 分析[29]を行った。

Figure 3.4 に加熱炉温度を 50 °C から 700 °C まで毎分 20 °C で昇温して得られた EGA プロファイルを示した。標準混合溶液中に含まれる種々の化合物に特徴的なイオンをモニターして得られた抽出イオンプロファイルを全イオンプロファイルの下に示した。図に示す通り、ヘキサノール、イソアミルアセテート、リナロールおよびフルフラールは、170 °C 未満でほとんど溶出したが、デカン酸の溶出には 230 °C 付近までの加熱を必要とした。従って、標準混合溶液に含まれるすべての化合物を定量的に熱脱着するための条件として、熱脱着最高温度を 250 °C、最高温度における持続加熱時間を 5 分と定めた。この加熱条件では、分析対象を定量的に熱脱着できると同時に、モノリス素子自体が熱分解するのを防ぐことができる。3.3.9 節で後述するように、この熱脱着温度は素子を再利用するときの再生コンディショニング条件にも用いることができる。



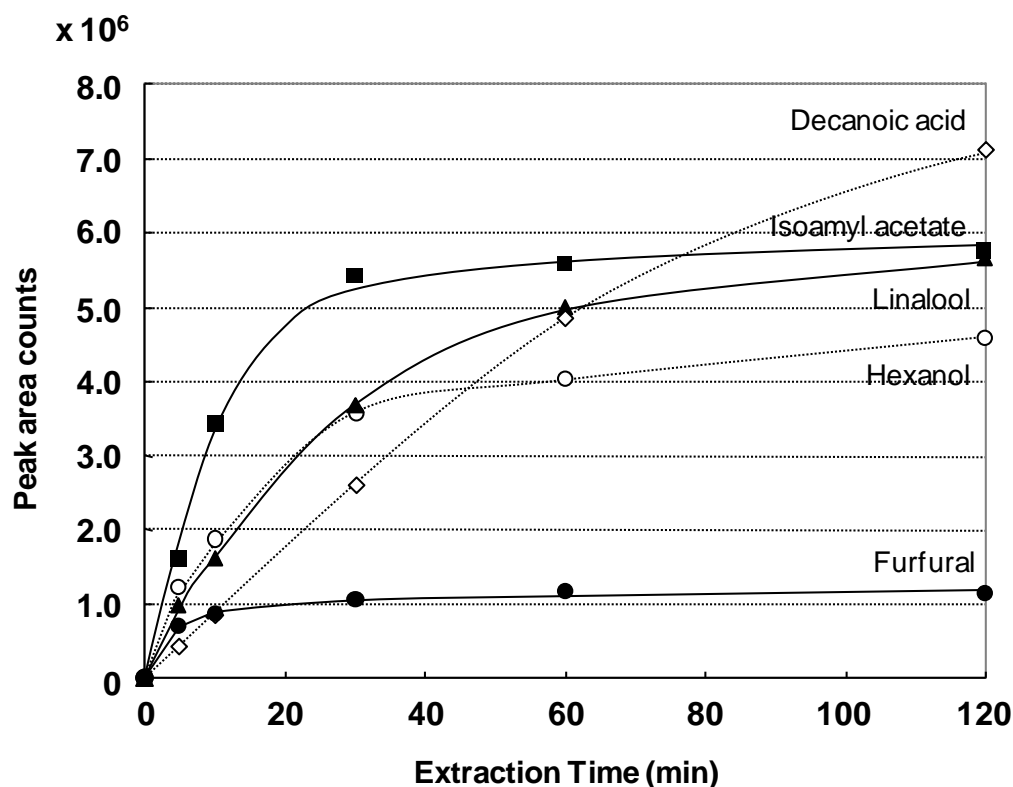
**Figure 3.4** EGA TIC profile and extracted ion profiles of extractants from the monolith element (2.62 mg) which was immersed in 10 mL of standard mixture solution (100 mg / L) under ultrasonication (100 kHz) for 5 min. Pyrolyzer furnace temp.: 50-700 °C (20 °C / min), Deactivated metal capillary tube: UADTM-2.5N (length 2.5 m, i.d. 0.15 mm), He flow rate: 1 mL / min, Split ratio: 1/50, GC oven temp.: 300 °C (32.5 min hold).

### 3.3.5 ピーク面積値と抽出時間

25 °C の超音波浴 (100 kHz) でモノリス素子を用いて、抽出時間を変化させながら濃度 1 mg / L の標準混合溶液から固相抽出した。それぞれの抽出時間後、モノリス素子の TD-GC/MS 測定を行った。Figure 3.5 に得られた抽出時間とピーク面積の関係を示す。実質的にフルフラールは、約 10 分で 30 分の分配平衡の 80 % に達したが、デカン酸は 120 分以上経過しても平衡状態に達しなかった。今回の試料溶液濃度条件下でモノリス素子へ抽出される化合物の量は、固相と水相との間の固体-液体界面における分配係数および、その界面における素子の担体



内部への化合物の物質移動速度に依存している。Figure 3.5 より、デカン酸以外の化合物を水相から抽出するには、実用的な観点から見れば、抽出時間は 30 から 60 分で十分な抽出効率を得られることが示唆される。

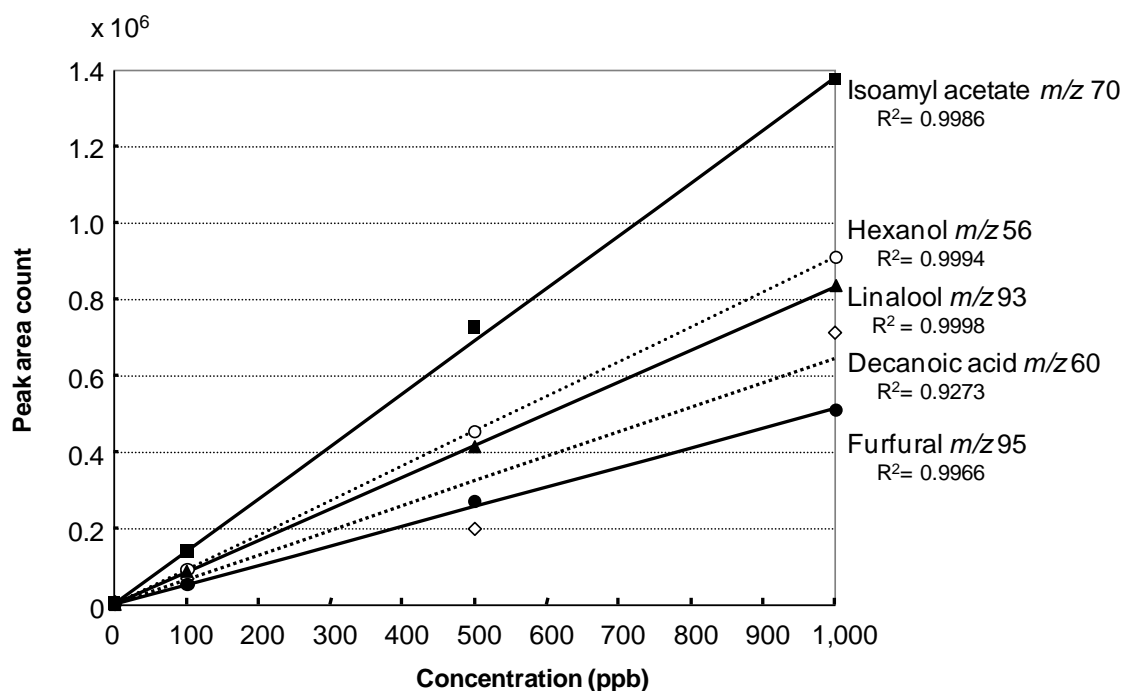


**Figure 3.5** Relationships between extraction time and peak intensity. Epoxy-based monolith extraction element was immersed in 10 mL of the standard mixture solution (1 mg / L each) under ultrasonication at 25 °C for 0, 5, 10, 30, 60, 120 min. Thermal desorption temp.: 100-250 °C (20 °C / min, 5 min hold), GC oven: 40-200 °C (started after cryotrapping during thermal desorption, 20 °C / min, 5 min hold), Separation column: UAFFAP-30M-0.25F, Split ratio: 1/20, Injector temp.: 250 °C, Column flow rate: 1.5 mL / min He, MS: SIM mode.

### 3.3.6 検量線

低濃度の標準混合溶液 (10 µg / L から 1 mg / L) を用いて、前節までに標準化したモノリス素子による固相抽出及び TD-GC/MS 測定条件における定量性を検討した。Figure 3.6 に、標準混合溶液に含まれる各化合物の濃度とピーク面積との関係を表す検量線を示す。この図に示されるように、検討した濃度範囲内においては、デカン酸を除く 4 つの標準化合物について良い直線性が得られた。

デカン酸の特異的な挙動の原因は不明確であるが、エポキシ系ポリマーモノリス中に存在する硬化剤に由来する残留アミノ基が関連している可能性があり、その残留アミノ基とデカン酸との相互作用が酸濃度に依存しているのではないかと推定される。図示していないが、濃度が増加するにつれて、特に 1 mg / L 以上では、濃度と抽出されたすべての化合物のピーク面積値との直線性が低下していった。

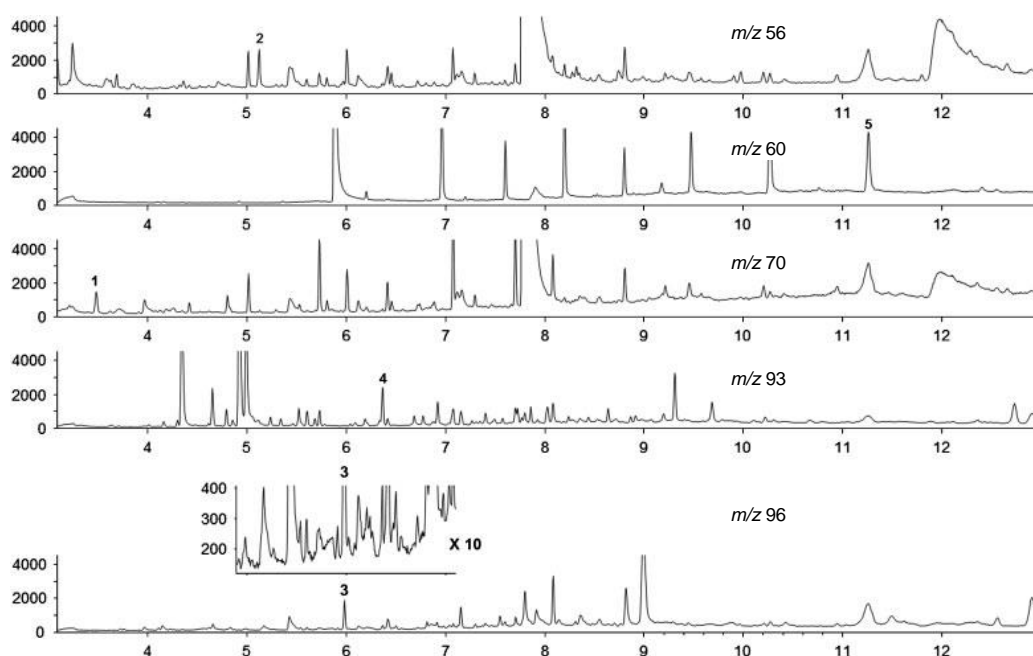


**Figure 3.6** Calibration curves obtained using standard mixture solutions (concentration range 10-1000 ppb). Monolith element was immersed in 10 mL of standard solutions (10-1000  $\mu\text{g} / \text{L}$ ) under ultrasonication (100 kHz) for 30 min. TD: 100-250  $^{\circ}\text{C}$  (5 min hold, 20  $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ ), GC oven temp.: 40-250  $^{\circ}\text{C}$  (started after cryotrapping during thermal desorption, 20  $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ , 10 min hold), MS: SIM mode, EM offset: 1400 V, Separation column: UAFFAP-30M-0.25F, Split ratio: 1/20, Injector port temp.: 250  $^{\circ}\text{C}$ , Column flow rate: 1.5 mL / min He.

しかし、本研究に用いたエポキシ系モノリス素子は、1 ppm までの濃度の分析成分を水相マトリックスから抽出することに用いることができると結論できる。水中における標準化合物の溶解性の問題により、直線性が大幅に損なわれる濃度 1 ppm 以上では測定しなかった。

### 3.3.7 検出限界

Figure 3.7 に、10 ppb (各成分 10  $\mu\text{g} / \text{L}$ ) の濃度の標準水溶液 10 mL から各成分を抽出したエポキシ系ポリマーモノリス素子を熱脱着測定したガスクロマトグラムを示す。このクロマトグラムは、MS のイオン選択モニタリング (SIM) モードを用い、標準化合物に特徴的なイオンを選択して得られた抽出イオンクロマトグラムである。エポキシポリマー由来の大きなバックグラウンドノイズおよび干渉ピークが観測されたが、この濃度では目的化合物のピークの信号雑音比 (S/N) はかなり良好で、妨害なく明確に観測された。例えば、フルフラールの S/N は、113 対 1 であると算出された。検出限界を S/N = 3 と定義すれば、10 mL 試料溶液中の検出限界として 0.27 ppb が得られる。



**Figure 3.7** Thermal desorption gas chromatograms of epoxy-based monolith extraction element (extracted from 10 ppb standard solution). Monolith element was immersed in 10 mL of standard solutions (10  $\mu\text{g} / \text{L}$ ) under ultrasonication (100 kHz) for 30 min. Thermal desorption temp.: 10-250  $^{\circ}\text{C}$  (20  $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ , 5 min hold), GC oven temp.: 40-200  $^{\circ}\text{C}$  (started after cryotrapping during thermal desorption, 20  $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ , 5 min hold), Separation column: UAFFAP-30M-0.25F, Split ratio: 1/20, Column flow rate: 1.5 mL / min He, MS: SIM mode ( $m/z$  monitored at 56, 60, 70, 93 and 96 for hexanol (2), decanoic acid (5), isoamyl acetate (1), linalool (4) and furfural (3), respectively).

### 3.3.8 繰り返し測定による再現性

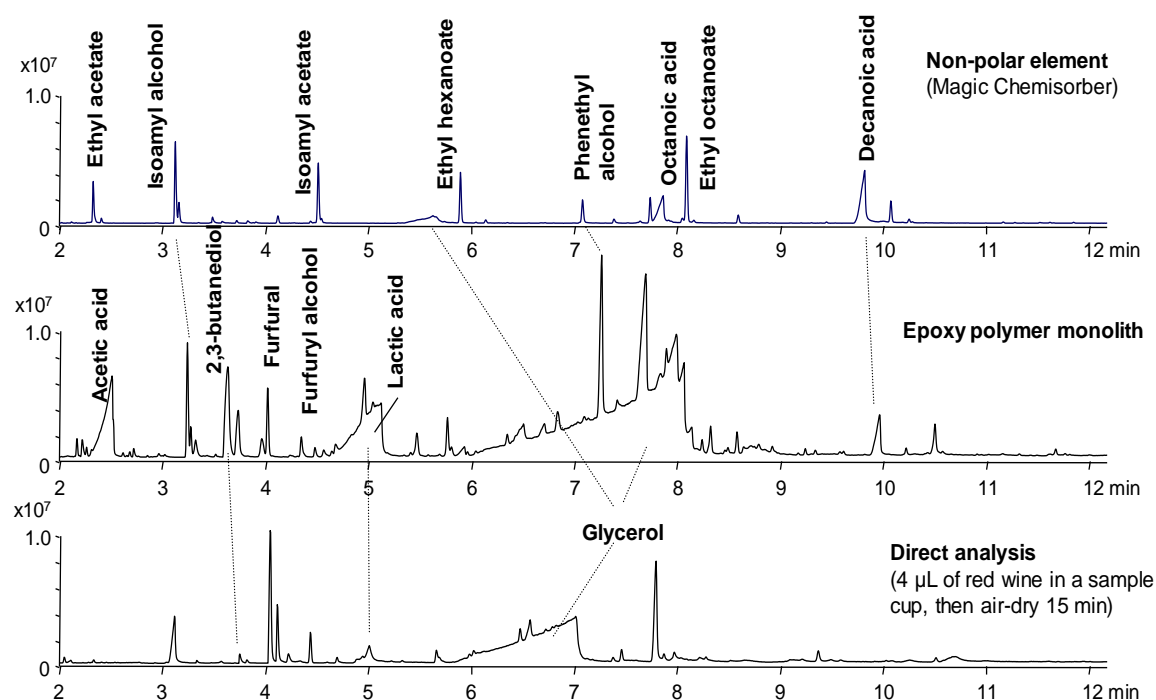
単一のモノリス素子を用いて、1 mg/L 濃度の標準混合溶液から 3 回の繰り返し抽出（各 30 分）を行った際の再現性を検討した。毎回抽出操作後、素子を TD-GC/MS 分析して、固相抽出された各分析目的化合物の抽出量を求めた。3 回の繰り返し抽出による抽出量の再現性は、標準混合溶液中の 5 成分すべてに対して、相対標準偏差 (RSD) 7.39 %以下と実用的に使用するには十分な結果が得られた。

### 3.3.9 再利用性

3.3.8 節に記述したように、単一のモノリス素子を用いて再現性のよいデータを得られることが示しているように、モノリス素子は繰り返し使用することが可能である。実際、素子を 10 回連続して使用したが、抽出特性の低下がほとんど確認されなかったため、実用的な観点からは十分な再利用性能を持っていると言える。しかし、素子を再利用する場合は適切にコンディショニングする必要がある。ただし、不活性雰囲気下で行われる TD-GC/MS 測定は、加熱炉内で素子を高温（例えば 250 °C）へ暴露しており、この測定操作自体がコンディショニングの役割を果たしているため、格段のことが無い限り、使用前の素子のコンディショニングは必要ない。

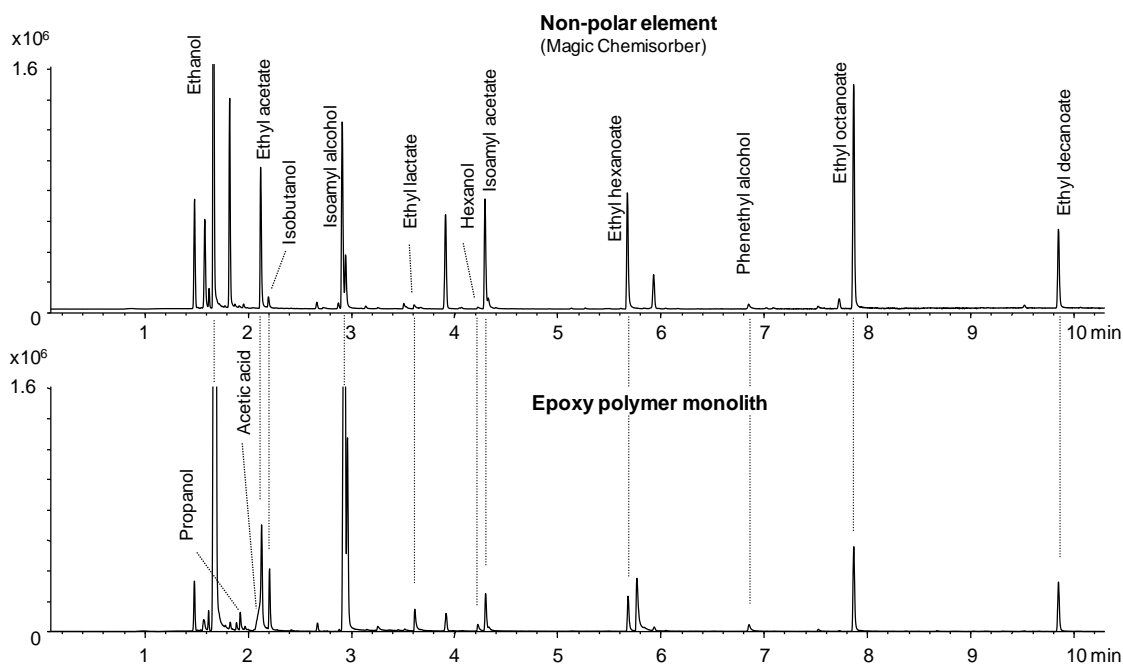
### 3.3.10 赤ワインの成分抽出における無極性素子との比較

Figure 3.8 と 3.9 に、エポキシ系ポリマーモノリス素子と無極性素子 (Magic Chemisorber) をそれぞれ用いて赤ワインの液体と気相ヘッドスペース中の成分を抽出し、TD-GC/MS 測定して得られたクロマトグラムを示す。それぞれの素子を用いて得られたクロマトグラムはかなり異なっている。赤ワインの液体を測定した Figure 3.8 では、エポキシ系ポリマーモノリス素子を用いた場合は、無極性素子にはほとんど抽出されない酢酸、2,3-ブタンジオール、乳酸およびグリセロールなどの極性化合物が十分に抽出・検出されている（直接注入では、2,3-ブタンジオールと乳酸が僅かに検出された。）



**Figure 3.8** Solid phase extraction of compounds from red wine by epoxy-based monolith element and by non-polar element (Magic Chemisorber). Elements were immersed in 10 mL of red wine for 30 min at 25 °C with stirring. Thermal desorption temp.: 100-250 °C (20 °C/min, 5 min hold), Separation column: UA1-30M-0.25F (length 30 m, id. 0.25 mm), Column flow rate: 1 mL/min He, Split ratio: 1/50, GC oven: 40-320 °C (started after cryotrapping during thermal desorption, 14 °C / min).

赤ワイン気相中の抽出では、密封可能な 20 mL バイアルに赤ワイン 10 mL を入れ、その上部空間にモノリス素子と無極性素子を釣り下げ、25 °C で 30 分保持した。その後、上記した条件で分析した結果を Figure 3.9 に示した。モノリス素子を使用した場合、イソアミルアルコールなどの極性化合物のピーク強度が無極性素子を使用した場合より高くなっている。一方、乳酸やグリセロールは気相中の濃度が極めて小さいために、クロマトグラムには検出していない。極性化合物に対する比較的強い親和性は、エポキシ系モノリス素子上に存在するビスフェノール A などの芳香族環ならびにエポキシポリマー中の側鎖に残留する水酸基やアミノ基に起因する双極子・双極子相互作用などの極性分子間の性質によるものと推察される。



**Figure 3.9** Headspace solid phase extraction of compounds from red wine by epoxy-based monolith element and by nonpolar element (Magic Chemisorber). Headspace extraction for 30 min at 25 °C, Thermal desorption temp.: 100-250 °C (20 °C / min, 5 min hold), Separation column: UA1-30M-0.25F (length 30 m, id. 0.25 mm), Column flow rate: 1 mL / min He, Split ratio: 1/50, GC oven: 40-280 °C (started after cryotrapping during thermal desorption, 14 °C / min).

### 3.4 結言

三次元多孔質構造を有するエポキシ系ポリマーモノリスを SPE 素子としての適用性について検討した。EGA-MS 分析により、この素子はヘリウム雰囲気下において 250 °C まで熱的に安定であり、SPE 素子として実用的な使用に十分耐えうることを示された。つづいて、この素子の基本抽出性能について評価した。代表的な極性化合物の標準混合溶液のモノリス素子を用いた固相抽出により得られたクロマトグラムと GC へ直接標準混合溶液を液体注入して得られたクロマトグラムを比較した結果、化合物の種類には依存するものの、標準混合溶液中の化合物に対する濃縮係数は 60 から 320 の範囲にあることがわかった。標準混合溶液から固相抽出した場合、フルフラールは抽出時間 30 分以内で平衡に達し、検討した他の極性化合物についても、デカン酸を除き抽出時間 30 分から 60 分で実用的な抽出レベルに到達することが分かった。極性化合物に対するエポキシ系ポリマーモノリスの比較的強い親和性は、ポリマー構造中に存在するビスフェノール A などの芳香族環ならびに側鎖に残留する水酸基やアミノ基に起因する双極子・双極子相互作用などの極性分子に特有の性質によるものと推察

される。デカン酸を除き、標準混合溶液に含まれるすべての化合物に対する検量線は、 $10\ \mu\text{g/L}$  から  $1\ \text{mg/L}$  の濃度範囲で直線性が得られた。フルフラールの検出限界は、その特徴的なイオンを用いて選択的イオンモニタリング法で測定した GC/MS 分析の結果、 $10\ \text{mL}$  の水溶液中で  $0.27\ \text{ppb}$  であった。実験では同一のモノリス素子を繰り返し利用したが、繰り返し測定による測定値の RSD 値は  $7.39\%$  と高い再現性が得られた。また、エポキシ系ポリマーモノリス素子は、適切なコンディショニング（通常の TD-GC/MS 条件下）が行われる限り、 $10$  回以上再使用可能であることが分かった。本研究では、エポキシ系ポリマーモノリス素子を利用して、水溶液試料からアルコールおよび有機酸などの極性化合物を効率的に固相抽出できることが示された。この特性は従来良く利用されている無極性素子と大きく異なり、しばしば極性分子が分析対象となりうる環境分析や食品分析、臨床分析などの分野での今後の応用可能性が期待される。

### 第 3 章 参考文献

- [1] H. Kataoka, *Anal. Sci.*, 27 (2011) 893-905, Current Developments and Future Trends in Solid-phase Microextraction Techniques for Pharmaceutical and Biomedical Analyses.
- [2] A. Spieteluna, L. Marcinkowskia, M. de la Guardiab, J. Namiésnik, *J. Chromatogr. A*, 1321 (2013) 1-13, Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry.
- [3] A. Mehdinia, M. O. Aziz-Zanjani, *Trends Anal. Chem.*, 51 (2013) 13-22, Advances for sensitive, rapid and selective extraction in different configurations of solid-phase microextraction.
- [4] J. Deng, Y. Yang, X. Wang, T. Luan, *Trends Anal. Chem.*, 55 (2014) 55-67, Strategies for coupling solid-phase microextraction with mass spectrometry.
- [5] E. Boyacı, Á. Rodríguez-Lafuente, K. Gorynski, F. Mirnaghi., É. A. Souza-Silva, D. Hein, J. Pawliszyn, *Anal. Chim. Acta*, 873 (2015) 14-30, Sample preparation with solid phase microextraction and exhaustive extraction approaches: Comparison for challenging cases.
- [6] J. M. F. Nogueira, *Anal. Chim. Acta*, 757 (2012) 1-10, Novel sorption-based methodologies for static microextraction analysis: A review on SBSE and related techniques.
- [7] M. Kawaguchi, R. Ito, H. Nakazawa, A. Takatsu, *Trends Anal. Chem.*, 45 (2013) 280-293, Applications of stir-bar sorptive extraction to food analysis.
- [8] M. He, B. Chen, B. Hu, *Anal. Bioanal. Chem.*, 406 (2014) 2001-2026, Recent developments in stir bar sorptive extraction.
- [9] F. J. Camino-Sánchez, R. Rodríguez-Gómez, A. Zafra-Gómez, A. Santos-Fandila, J. L. Vilchez, *Talanta*, 130 (2014) 388-399, Stir bar sorptive extraction: Recent applications, limitations and future trends.
- [10] J. M. F. Nogueira, *Trends Anal. Chem.*, 71 (2015) 214-223, Stir-bar sorptive extraction: 15 years making sample preparation more environment-friendly.
- [11] D. R. Bunch, S. Wang, *Anal. Bioanal. Chem.*, 405 (2013) 3021-3033, Applications of monolithic solid-phase extraction in chromatography-based clinical chemistry assays.
- [12] F. Svec, *J. Chromatogr. B*, 841 (2006) 52-64, Less common applications of monoliths: Preconcentration and solid-phase extraction.
- [13] F. Wei, Y.-Q. Feng, *Anal. Methods*, 3 (2011) 1246-1256, Methods of sample preparation for determination of veterinary residues in food matrices by porous monolith microextraction-based techniques.



- [14] L. Wang, A. Hosaka, C. Watanabe, H. Ohtani, S. Tsuge, *J. Chromatogr. A*, 1035 (2004) 277-279, Development of a novel solid-phase extraction element for thermal desorption gas chromatography analysis.
- [15] L. Wang, X. Zhang, Y. Wang, W. Wang, *Anal. Chim. Acta*, 577 (2006) 62-67, Simultaneous determination of preservatives in soft drinks, yogurts and sauces by a novel solid-phase extraction element and thermal desorption-gas chromatography.
- [16] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. Cramers, *J. Microcol. Sep.*, 11 (1999) 737-747, Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles.
- [17] F. David, B. Tienpont, P. Sandra, *LCGC North Am.*, 21 (2003) 108-118, Stir-bar sorptive extraction of trace organic compounds from aqueous matrices.
- [18] E. Baltussen, F. David, P. Sandra, H. G. Janssen, C. A. Cramers, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 21 (1998) 332-340, Sorption Tubes Packed with Polydimethylsiloxane: A New and Promising Technique for the Preconcentration of Volatiles and Semi-Volatiles from Air and Gaseous Samples.
- [19] B. Tienpont, F. David, C. Bucchi, P. Sandra, *J. Microcol. Sep.*, 12 (2000) 577-584, High capacity headspace sorptive extraction.
- [20] C. L. Arthur, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 2145-2148, Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers.
- [21] H. Lord, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 885 (2000) 153-193, Evolution of solid-phase microextraction technology.
- [22] N. Tsujioka, N. Ishizuka, N. Tanaka, T. Kubo, K. Hosoya, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 46 (2008) 3272-3281, Well-controlled 3D skeletal epoxy-based monoliths obtained by polymerization induced phase separation.
- [23] T. Kubo, Y. Tominaga, K. Yasuda, S. Fujii, F. Watanabe, T. Mori, Y. Kakudo, K. Hosoya, *Anal. Methods*, 2 (2010) 570-574, Spontaneous water cleanup using an epoxy-based polymer monolith.
- [24] N. Tsujioka, N. Hira, S. Aoki, N. Tanaka, K. Hosoya, *Macromolecules*, 38 (2005) 9901-9903, A New Preparation Method for Well-Controlled 3D Skeletal Epoxy Resin-Based Polymer Monoliths.
- [25] K. Hosoya, N. Hira, K. Yamamoto, M. Nishimura, N. Tanaka, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 5729-5735, High-Performance Polymer-Based Monolithic Capillary Column.
- [26] K. Hosoya, M. Sakamoto, K. Akai, T. Mori, T. Kubo, K. Kaya, K. Okada, N. Tsujioka, N. Tanaka, *Anal. Sci.*, 24 (2008) 149-154, A Novel Chip Device Based on Wired Capillary Packed with High Performance Polymer-based Monolith for HPLC:

Reproducibility in Preparation Processes to Obtain Long Columns.

- [27] N. Tanaka, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hosoya, T. Ikegami, *J. Chromatogr. A*, 965 (2002) 35-49, Monolithic silica columns for high-efficiency chromatographic separations.
- [28] T. Hara, H. Kobayashi, T. Ikegami, K. Nakanishi, N. Tanaka, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 7632-7642, Performance of Monolithic Silica Capillary Columns with Increased Phase Ratios and Small-Sized Domains.
- [29] C. Watanabe, K. Sato, A. Hosaka, H. Ohtani, S. Tsuge, *Am. Lab.*, 33 (2001) 14-15, Development of a multifunctional pyrolyzer for evolved gas analysis, thermal desorption, and/or pyrolysis-GC of polymeric materials.
- [30] A. G. J. Tredoux, H. H. Luer, T. Heideman, P. Sandra, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 23 (2000) 644, The Determination of Benzoic Acid in Lemon Flavored Beverages by Stir Bar Sorptive Extraction-CGC-MS.
- [31] P. Sandra, B. Tienpont, J. Vercammen, A. Tredoux, T. Sandra, F. David, *J. Chromatogr. A*, 928 (2001) 117-126, Stir bar sorptive extraction applied to the determination of dicarboximide fungicides in wine.

## 第 4 章

熱脱着 GC/MS による高分子材料中の  
低沸点フタル酸エステル化合物の定量分析

## 第4章 熱脱着 GC/MS による高分子材料中の低沸点フタル酸エステル化合物の定量分析

### 4.1 緒言

フタル酸エステル類は、ポリマー材料の物理的特性を改質するための添加剤として使用されている。フタル酸ジメチル (DMP) やフタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ブチルベンジル (BBP)、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHP)、フタル酸ジオクチル (DNOP) は、セルロースエステルやポリ塩化ビニル (PVC) などの様々なポリマー材料の柔軟性および耐久性を高めるために可塑剤として広く使用されている[1-3]。これまで、フタル酸エステルを含む熱可塑性ポリマー材料は、食品容器、食品包装、家庭用品、玩具、電子機器、および化粧品から医療機器に至るまで、多くの用途で幅広く使用されてきた。フタル酸エステル類はポリマーの分子鎖に化学結合されているのではなく、単に添加されているだけなので、時間の経過とともにポリマー材料から環境中へ放出される。さらに、フタル酸エステル類は発癌性およびエストロゲン性が懸念され、近年その健康への影響が注目されている[4-7]。フタル酸エステル類は、エアロゾル、屋内外の空気、ほこり、食品、さらにはヒトの尿や血液など、様々な物質に有害化学物質として存在しており、その分析が様々な手法によって行われている[8-18]。

現在、フタル酸エステル類の使用に関する規制がいくつかの政府機関により公布されている[19-21]。フタル酸エステル類の定量分析には、主にガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) が用いられている。食品や生体関連試料の場合にはソックスレー抽出を始めとする溶媒抽出後 GC/MS により分析されている[8, 9, 22, 23]。またプラスチック材料からの揮発成分や大気中の分析には固相抽出を組み合わせた熱脱着 (TD-) GC/MS が用いられ[12-16]、水系試料の場合には固相マイクロ抽出した成分を GC/MS 分析するか[24]、スターバーのような固相抽出素子への抽出後、TD-GC/MS による分析[25]が行われている。他方、ポリマー材料のような固体試料中のフタル酸エステルの定量分析では、GC/MS 測定の前にソックスレー抽出のような溶媒抽出を用いた試料の前処理を行う方法も取られている[26-28]。しかし、溶媒抽出では、有害な有機溶媒の利用や抽出・回収率の課題、また煩雑な前処理作業が必要となる問題点もある。溶媒抽出法その他、テトラヒドロフランのようなポリマーを良く溶解する良溶媒でポリマー試料溶液を作り、これにエチルアルコールやヘキサンなどのポリマーの溶解性が低い貧溶媒を添加してポリマー成分を沈殿させる再沈法も良く利用されている[29, 30]。これらの溶媒を使用する前処理法とは対照的に、サンプルの前処理を必要としない TD-GC/MS を用いると、ポリマー材料中のフタル酸エステル類

を直接分析することが可能である[31, 32]。数百マイクログラム程度の固体試料を採取した試料カップを予熱された熱分解装置の炉内へ自由落下により導入し、試料をプログラム温度条件で昇温加熱する。この手法は、前処理工程を最小限にとどめる利点があるため、ポリマー材料中のフタル酸エステル類の公定分析法として採用されている[33]。しかし、この公定法では、米国消費者製品安全向上法や同様の法律により規制されている 6 種類のフタル酸エステル類のみが対象であり[19-21]、DMP や DEP、フタル酸ジプロピル (DPRP)、フタル酸ジイソブチル (DIBP) のような環境汚染物質および人の健康被害を引き起こす可能性があるフタル酸エステル類は対象に含まれていない。

DMP や DEP のような蒸気圧の高い、揮発性フタル酸エステルの分析に TD-GC/MS を用いる場合、サンプル調製中にサンプルカップからこれらフタル酸エステルが揮散するため、正確な定量を得ることは非常に困難である。例えば、気温 25 °C、0.26 Pa における DMP の蒸気圧は  $4.7 \times 10^{-3}$  Pa で、DBP の 50 倍高く[34-36]、このような蒸気圧の高いフタル酸エステルの定量分析で信頼性の高い値を得ることは、極めて困難である。そこで本研究では、DMP および DEP を含むフタル酸エステル類の吸着剤として作用するポリマー薄膜をサンプルカップ内に塗布し、この薄膜によるフタル酸エステル類の保持に対する効果を TD-GC/MS を用いた定量分析により検討した。PVC、ポリスチレン (PS)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) をポリマー薄膜材料として用い、フタル酸エステル類の揮散低減への効果、また昇温中に熱分解されて溶出するポリマー由来の成分によるクロマトグラム上のバックグラウンドへの影響についても検討した。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試料

本研究で用いたフタル酸エステル試料は、東京化成工業社製、分析グレード品で、それらの略称、沸点、25 °C での蒸気圧[34-36]を Table 4.1 に示す。各フタル酸エステル 200  $\mu\text{g}$  をジクロロメタン (DCM) 10 mL に溶解させた。これを分析実験用のストック混合物標準試料として使用した。100 ng の各フタレートを含むジクロロメタン溶液 5  $\mu\text{L}$  をマイクロシリンジでサンプルカップに採取して TD-GC/MS 測定した。

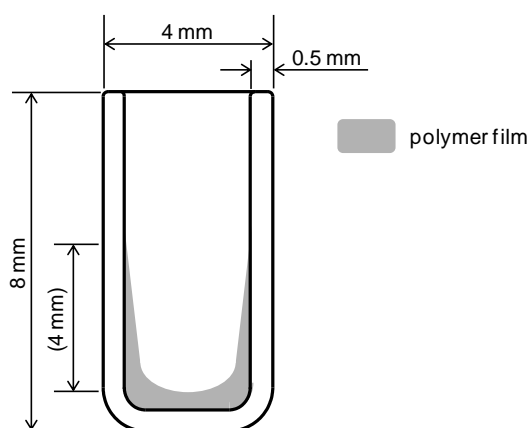
**Table 4.1** Phthalate compounds and their physical properties

Peak No.	Compound name	Abbreviation	MW	BP* <sup>1</sup> (°C)	VP* <sup>2</sup> (Pa)
1	Dimethyl phthalate	DMP	194	282	$2.63 \times 10^{-1}$
2	Diethyl phthalate	DEP	222	298	$6.48 \times 10^{-2}$
3	Di-n-propyl phthalate	DPRP	250	317	$1.75 \times 10^{-2}$
4	Diisobutyl phthalate	DIBP	278	327	$4.73 \times 10^{-3}$
5	Di-n-butyl phthalate	DBP	278	340	$4.73 \times 10^{-3}$
6	Di-n-pentyl phthalate	DPP	306	342	$1.28 \times 10^{-3}$
7	Di-n-hexyl phthalate	DHP	334	-	$3.45 \times 10^{-4}$
8	Butyl benzyl phthalate	BBP	312	370	$2.49 \times 10^{-3}$
9	Di (2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	390	386	$2.52 \times 10^{-5}$
10	Di (n-octyl) phthalate	DNOP	390	380	$2.52 \times 10^{-5}$

\*1: Boiling point, \*2: Vapor pressure at 25 °C

#### 4.2.2 ポリマーコート試料カップ

ポリマー薄膜が塗布されたサンプルカップの断面図を Figure 4.1 に示す。サンプルカップは、パイレックスガラス製(フロンティア・ラボ社製)で、高さ 8 mm、外径 4 mm、内径 3 mm、容積 50  $\mu$ L のものを用いた。

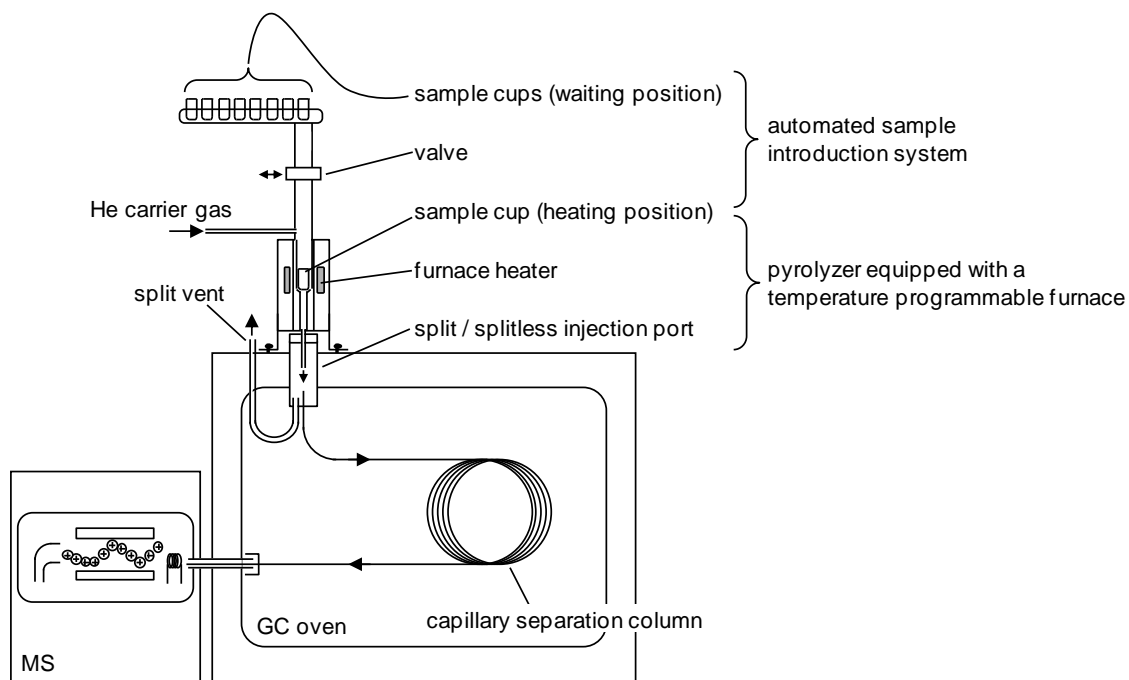
**Figure 4.1** Cross-sectional view of a sample cup coated with a sorbent polymer film.

ポリマー薄膜作成には、工業用グレードのポリマーを用いた。まず、ヘキサンを用いたソックスレー抽出を 12 時間行い、これらのポリマー中に含まれている添加剤や半揮発性化合物を除去した。次に、ポリマーを溶解する溶媒として PVC にはテトラヒドロフラン (THF) を使用し、PS および PMMA にはジクロロメタン (DCM) を用いた。マイクロシリンジを用いて 20  $\mu$ L のポリマー溶液

を試料カップに入れ、50 °C の電気炉で 5 分間加熱しながら溶媒を気化させて試料カップの内壁にポリマー薄膜を形成し、その後 200 °C で 10 分間放置した。ポリマー薄膜は均一には形成されず、サンプルカップの底部付近では、やや厚くなった。ポリマー薄膜の平均的な厚さは、ポリマー溶液濃度 0.5 µg / µL から 12 µg / µL の範囲で、0.2 µm から 4.8 µm と計算される。

#### 4.2.3 熱脱着 GC/MS 測定

Figure 4.2 に、使用した TD-GC/MS システムの概略図を示した。プログラム昇温可能な加熱炉型パイロライザー (EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ社製) を四重極 GC/MS (Shimadzu QP-2010Plus または Agilent 5975) の GC 注入口に設置し、注入口と MS を金属キャピラリーカラム (UA5-30M-0.25F、固定相 5 % ジフェニル 95 % ジメチルポリシロキサン 長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 µm、フロンティア・ラボ社製) で接続した。また自動分析装置 (AS-1020E、同社製) を用いて多検体試料の自動分析を行った。サンプルカップは自動分析装置の上部の待機位置に設置し、TD-GC/MS 測定前に室温 (約 25 °C) で保持した。次に、温度制御された熱分解炉の中心位置にサンプルカップを落下導入した。加熱炉の温度は 20 °C / min の速度で 100 °C から 320 °C に上昇させ、320 °C で 5 分間保持した。以前に行った PVC 中のフタル酸エステル類の発生ガス分析の結果より [32, 37]、上記の測定条件は試料からフタル酸エステル類を熱脱着させるのに十分であることを確認している。試料から脱離した揮発性成分を、流量 24 mL / min のヘリウムキャリアーガスにより GC 注入口へ送り、これを 1:20 のスプリット比で金属キャピラリー分離カラムに導入した。カラム温度は、昇温速度 40 °C / min にて 50 °C から 200 °C まで昇温し、次いで 280 °C まで 5 °C / min にて昇温した。カラムによって分離された成分を、電子イオン化源を有する質量分析計によって検出し、それらの保持時間およびマススペクトル情報を元に、マススペクトルライブラリー検索によって同定した。



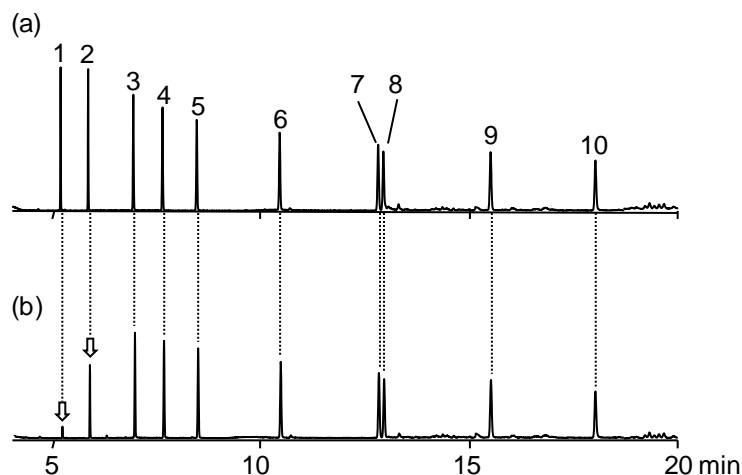
**Figure 4.2** Schematic diagram of the measurement system for TD-GC/MS analysis.

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 ポリマー薄膜が無い従来のサンプルカップの適用性

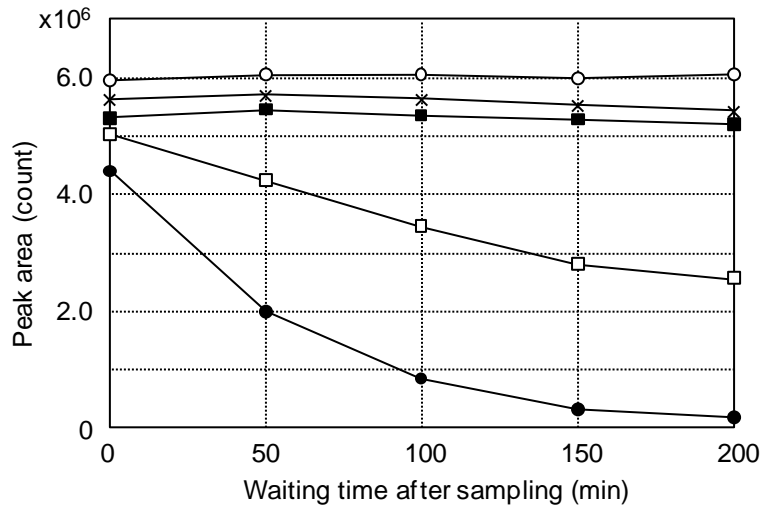
Figure 4.3 にポリマー薄膜の無いサンプルカップを用いて TD-GC/MS 測定したフタル酸エステル混合物のクロマトグラムを示す。Figure 4.3 (a) はサンプルカップにフタル酸エステル試料溶液を入れた直後の測定であり、(b) はサンプルカップを自動分析装置の待機位置に 200 分静置した後に測定した結果である。Figure 4.3 のクロマトグラムを比較すると、DMP および DEP に対応するピーク 1 および 2 の強度は、200 分静置した (b) において顕著に減少することが確認された。一方、ピーク 3 から 10 に対応するフタル酸エステル類は、25 °C における蒸気圧が相対的に低いため、ピーク強度の顕著な減少は確認されていなかった。





**Figure 4.3** Chromatograms of the phthalate mixture measured by TD-GC/MS at up to 320 °C using a temperature programmable pyrolyzer obtained with different waiting times after putting the phthalate mixture into a sample cup without polymer coating (a) 0 min, (b) 200 min. Sample amount was 100 ng for each phthalate. For peak assignments, see Table 4.1.

Figure 4.4 に、25 °C におけるフタル酸エステル類のピーク面積と静置時間依存性を示した。DMP と DEP のピーク面積は、待機時間が長くなるにつれて徐々に減少し、200 分の待機時間で DMP と DEP の初期ピーク面積に対してそれぞれ 90 % と 50 % の減少が確認された。これらの結果は、DMP と DEP の一部が静置時間の間に揮散したことを示唆している。高い蒸気圧を有するフタル酸エステルの定量分析を行う場合、ポリマー薄膜が無い従来のサンプルカップでは、信頼性のある定量値を得ることは非常に困難であると言える。従って、TD-GC/MS 測定により揮発性フタル酸エステルを正確に定量するためには、揮散を防止する方法を検討する必要がある。



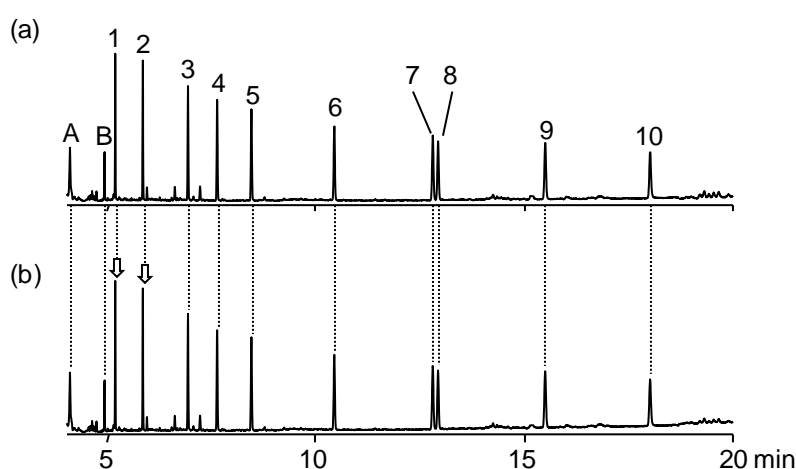
**Figure 4.4** Effect of the waiting time at 25 °C on the peak area of each phthalate obtained by TD-GC/MS using a sample cup without polymer coating. (●) DMP, (□) DEP, (■) DPRP, (×) DIBP, (○) DEHP.

#### 4.3.2 ポリマーコート試料カップを用いた揮発性フタル酸エステル類の分析

TD-GC/MS 測定前の静置時間中における揮発性フタル酸エステルの揮散を減少させるため、フタル酸エステル類を吸蔵するポリマー薄膜を試料カップ内壁に形成し、これによる揮散量の抑制効果を検討した。本研究では、PVC、PS、PMMA の 3 種類を薄膜用ポリマーとして使用したが、その理由は次の通りである。PVC は、可塑剤として多量のフタル酸エステルを含む最も一般的なポリマーである。PS と PMMA は高温で加熱すると、複数の熱分解物に分解され、フタル酸エステルの測定に干渉する可能性がある[38]ので干渉効果を検討するうえで有用である。さらに、これらのポリマーはすべて、種々の溶媒に可溶であることから、溶媒キャスト法によって薄膜を容易に形成することができる利点がある。まず、THF 中に 120 μg の PVC を溶解し、溶媒キャスト法により、平均厚さ 2.4 μm の PVC 薄膜を内壁に形成したサンプルカップを作製した。次に、5 μL のフタル酸エステル混合溶液をサンプルカップに採取し、静置時間を変化させた後、TD-GC/MS 測定をした。

Figure 4.5 に静置時間 0 分と 200 分に対して得られた結果を示す。静置時間 200 分でも全てのフタル酸エステルのピーク強度は静置時間 0 分の時と同程度であった。これは、サンプルカップの内壁にコートした PVC 薄膜が、DMP および DEP などの揮発性フタル酸エステルの揮散を低減するのに極めて有効に機能していることを示している。揮散量の著しい低減効果は、PVC 薄膜内部へフタル酸エステル類が迅速に拡散したことによるものと推察される。次にフタル酸エステル混合溶液を静置時間 0 分から 200 分まで 50 分間隔の異なる静置時間で 5

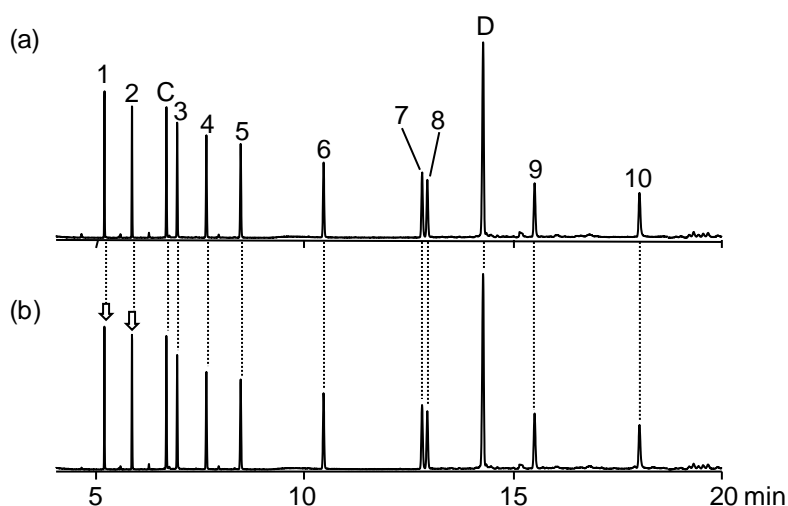
回繰り返し測定した。その結果、すべてのフタル酸エステルにおいて、RSD 値で 3 % 以内の良好な再現性が得られた。しかし、フタル酸エステルに関連するピーク以外にも、PVC に由来するナフタレン (Figure 4.5、ピーク A) およびビフェニル (Figure 4.5、ピーク B) が保持時間 3 分から 5 分の間にて観測された。既に報告されている PVC の EGA プロファイルによれば、320 °C まで加熱した場合、PVC の側鎖が解離して多量の塩化水素が生成すると推定される[11]。しかし、PVC に由来するこれらの化合物は、保持時間が 5 分以上であるフタル酸エステルの分析結果には影響を及ぼさないことが分かる。



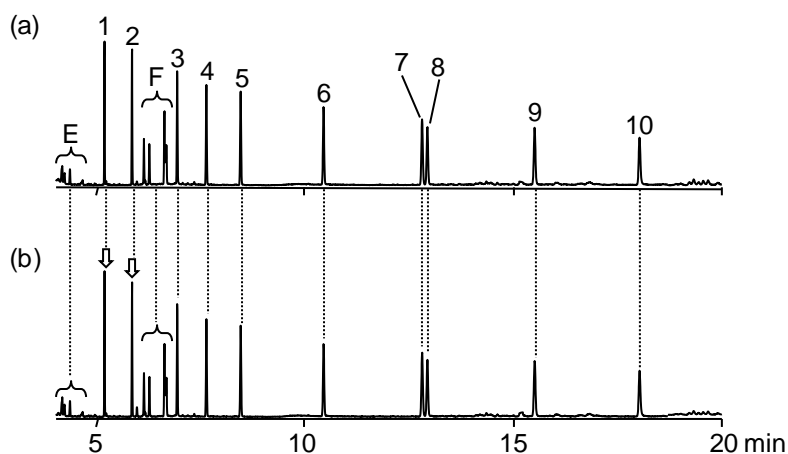
**Figure 4.5** Chromatograms of a phthalate mixture measured by TD-GC/MS, heated up to 320 °C, using a sample cup coated with PVC (averaged film thickness: 2.4 μm) obtained with different waiting times: (a) 0 min, (b) 200 min. A: naphthalene, B: biphenyl. For the other peak assignments, see Table 4.1.

Figure 4.6 と Figure 4.7 にそれぞれ PS 薄膜と PMMA 薄膜を内壁にコートしたサンプルカップを用いて、フタル酸エステル混合溶液を分析して得られたクロマトグラムを示す。それぞれの図において、上段のクロマトグラム (a) はフタル酸エステル混合溶液をサンプルカップに入れた直後に分析して得られたクロマトグラムで、下段のクロマトグラム (b) は、フタル酸エステル混合溶液の入ったサンプルカップを 200 分間静置した後に分析して得られたクロマトグラムである。いずれの薄膜の場合も、サンプルカップの静置時間にかかわらず、得られるクロマトグラムはほぼ同じであることが分かる。さらに、Figure 4.6 には PS 薄膜の分解物であるピーク C (スチレンダイマー) とピーク D (スチレントリマー) が、Figure 4.7 では PMMA 薄膜の分解物であるピーク E (MMA ダイマー) とピーク F (MMA トリマー) が観測された。しかしながら、これらのピークはフタル酸エステル類のピークからよく分離されているため、定量値の結果

に対する影響はほとんどないことが示される。従って、PS および PMMA 薄膜コートサンプルカップを使用して、揮発性フタル酸エステル類の揮散を減少させることができ、DMP や DEP を含むフタル酸エステル類の TD-GC/MS 測定に有効であることが分かった。



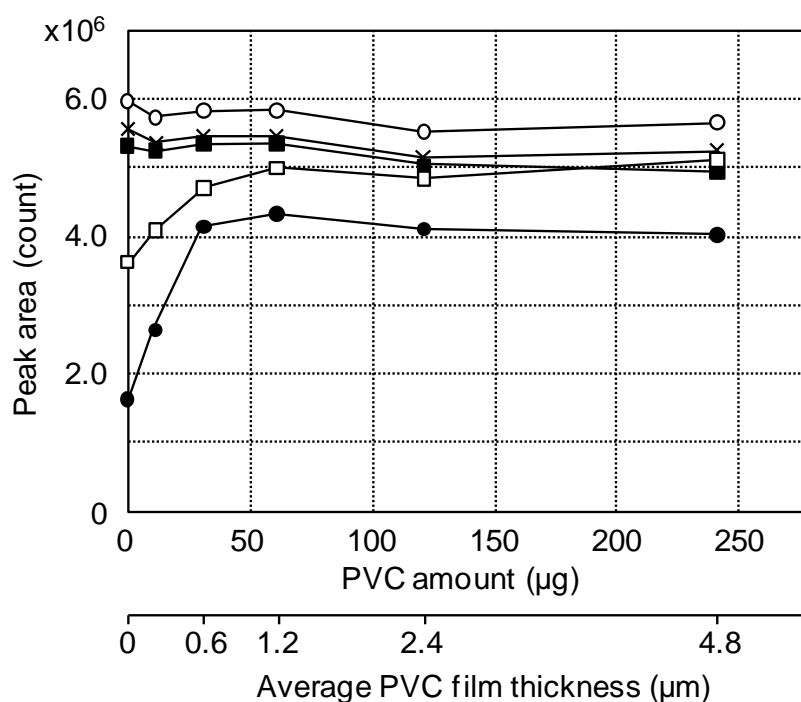
**Figure 4.6** Chromatograms of a phthalate mixture measured by TD-GC/MS, heated up to 320 °C, using a sample cup coated with PS (averaged film thickness: 2.4  $\mu\text{m}$ ), obtained with different waiting times: (a) 0 min, (b) 200 min. C: styrene dimer, D: styrene trimer. For the other peak assignments, see Table 4.1.



**Figure 4.7** Chromatograms of a phthalate mixture measured by TD-GC/MS, heated up to 320 °C, using a sample cup coated with PMMA (averaged film thickness: 2.4  $\mu\text{m}$ ), obtained with different waiting times: (a) 0 min, (b) 200 min. E: MMA dimers, F: MMA trimers. For the other peak assignments, see Table 4.1.

### 4.3.3 ポリマー塗布量のクロマトグラム上のピーク面積値への影響

先の実験では、TD-GC/MS 測定によるフタル酸エステル類の分析用に 120  $\mu\text{g}$  のポリマーを塗布したサンプルカップを用いた。ここでは、ポリマーとして PVC の塗布量を変化させた場合のフタル酸エステル類のピーク面積値に対する影響を検討した。Figure 4.8 に静置時間 200 分で得られた 10 種類のフタル酸エステルの混合溶液（各 100 ng）の TD-GC/MS 測定結果を示す。DPRP や DIBP、DEHP のように揮発性の低いフタル酸エステルは PVC の量によらずほぼ一定のピーク面積値を示した。一方、DMP や DEP のような揮発性フタル酸エステルのピーク面積値は、PVC の量が増加するとともに高くなり、PVC 量が 60  $\mu\text{g}$  を超えるとほぼ一定になることが確認できる。60  $\mu\text{g}$  の PVC 薄膜をコートしたサンプルカップを用いて、静置時間 0 分から 200 分の間で 50 分間隔の 5 水準について測定して得られた DMP および DEP のピーク面積値の変動は、RSD 値でそれぞれ 2.23 % および 2.37 % と小さく良好な結果が得られた。PVC 薄膜コートサンプルカップの場合、PVC 量が 60  $\mu\text{g}$  以上であれば、揮発性フタル酸エステルの揮散を減少させ、DMP および DEP を含有するフタル酸エステルの分析に適用可能であることが分かった。



**Figure 4.8** Relationship between the film thickness of PVC and the peak area of phthalates obtained by TD-GC/MS after 200 min waiting time. (●) DMP, (□) DEP, (■) DPRP, (×) DIBP, (○) DEHP.

#### 4.4 結言

PVC、PS および PMMA 薄膜を内壁に塗布したポリマー薄膜コートサンプルカップを開発し、その基本性能を DMP および DEP を含むフタル酸エステル類の混合物を TD-GC/MS 測定することにより評価した。その結果、1.2  $\mu\text{m}$  以上の膜厚を有する PVC 薄膜コーティングサンプルカップを使用した場合、静止時間中の DMP および DEP の揮散は無視でき、クロマトグラム上で揮散に伴うピーク面積値の減少は観測されなかった。PS および PMMA 薄膜コートサンプルカップを用いて同様の測定をした場合も、同等の結果が得られた。これらの結果は、ポリマー薄膜がコートされたサンプルカップを用いて TD-GC/MS 測定することにより、揮発性の低いフタル酸エステルだけでなく、DMP や DEP などの揮発性の高いフタル酸エステル類も高い信頼性で定量できることを示すものである。

#### 第 4 章 参考文献

- [1] M. Rahman, C. S. Brazel, *Prog. Polym. Sci.*, 29 (2004) 1223-1248, The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges.
- [2] M. Wormuth, M. Scheringer, M. Vollenweider, K. Hungerbühler, *Risk Anal.*, 26 (2006) 803-824, What Are the Sources of Exposure to Eight Frequently Used Phthalic Acid Esters in Europeans?
- [3] F. Chiellini, M. Ferri, A. Morelli, L. Dipaola, G. Latini, *Prog. Polym. Sci.*, 38 (2013) 1067-1088, Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications.
- [4] T. T. Higuchi, J. S. Palmer, C. M. Cane, *Toxicol. Sci.*, 72 (2003) 301-313, Effects of dibutyl phthalate in male rabbits following in utero, adolescent, or postpubertal exposure.
- [5] G. Latini, *Clinica Chim. Acta*, 361 (2005) 20-29, Monitoring phthalate exposure in humans.
- [6] R. Hauser, A. M. Calafat, *Occup. Environ. Med.*, 62 (2005) 806-818, Phthalates and Human Health.
- [7] J. Jurewicz, W. Hanke, *Int. J. Occup. Med. Environ. Health*, 24 (2011) 115-141, Exposure to phthalates: reproductive outcome and children health. A review of epidemiological studies.
- [8] Z. Ezerskisa, V. Morkunasa, M. Sumanb, C. Simoneau, *Anal. Chim. Acta*, 604 (2007) 29-38, Analytical screening of polyadipates and other plasticisers in poly(vinyl chloride) gasket seals and in fatty food by gas chromatography-mass spectrometry.
- [9] T. Fierens, K. Servaes, M. van Holderbeke, L. Geerts, S. de Henauw, I. Sioen, G. Vanermen, *Food Chem. Toxicol.*, 50 (2012) 2575-2583, Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market.
- [10] Y. Guo, K. Kannan, *Anal. Bioanal. Chem.*, 404 (2012) 2539-2554, Challenges encountered in the analysis of phthalate esters in foodstuffs and other biological matrices.
- [11] H.-Y. Shen, H.-L. Jiang, H.-L. Mao, G. Pan, L. Zhou, Y.-F. Cao, *J. Sep. Sci.*, 30 (2007) 48-54, Simultaneous determination of seven phthalates and four parabens in cosmetic products using HPLC-DAD and GC-MS methods.
- [12] A. Afshari, L. Gunnarsen, P. A. Clausen, V. Hansen, *Indoor Air*, 14 (2004) 120-128, Emission of phthalates from PVC and other materials.
- [13] Y. Kang, W. Den, H. Bai, F.-H. Ko, *J. Chromatogr. A*, 1070 (2005) 137-145,

- Direct quantitative analysis of phthalate esters as micro-contaminants in cleanroom air and wafer surfaces by auto-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry.
- [14] Y. Xu, Z. Liu, J. Park, P. A. Clausen, J. L. Benning, J. C. Little, *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) 12534-12541, Measuring and predicting the emission rate of phthalate plasticizer from vinyl flooring in a specially-designed chamber.
- [15] M. Aragón, F. Borrull, R.M. Marcé, *J. Chromatogr. A*, 1303 (2013) 76-82, Thermal desorption-gas chromatography–mass spectrometry method to determine phthalate and organophosphate esters from air samples.
- [16] Y. Liang, Y. Xu, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (2014) 4475-4484, Improved method for measuring and characterizing phthalate emissions from building materials and its application to exposure assessment.
- [17] P. Otero, S. K. Saha, S. Moane, J. Barron, G. Clancy, P. Murray, *J. Chromatogr. B*, 997 (2015) 229-235, Improved method for rapid detection of phthalates in bottled water by gas chromatography–mass spectrometry.
- [18] K. Khosravi, G. W. Price, *Microchem. J.*, 121 (2015) 205-212, Determination of phthalates in soils and biosolids using accelerated solvent extraction coupled with SPE cleanup and GC-MS quantification.
- [19] Consumer Product Safety Improvement Act of 2008, <http://www.cpsc.gov/PageFiles/129663/cpsia.pdf> (accessed Nov. 13, 2018).
- [20] Toys Safety Directive 2009/48/EC, <http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/4208/attachments/1/translations/en/renditions/native> (accessed Nov. 13, 2018).
- [21] Ministry of Health, Labour and Welfare Notice No.336, 2010, Revision of phthalate requirement in toys under Japan Food Sanitation Law (in English), <http://www.toy-icti.org/PDFs/Jap-PhthReqRev.pdf> (accessed Nov. 13, 2018).
- [22] M. Aragón, R.M. Marcé, F. Borrull, *Talanta*, 101 (2012) 473-478, Determination of phthalates and organophosphate esters in particulated material from harbour air samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry.
- [23] M. V. Russo, P. Avino, L. Perugini, I. Notardonato, *RSC Adv.*, 5 (2015) 37023-37043, Extraction and GC-MS analysis of phthalate esters in food matrices: a review.
- [24] X. Li, M. Zhong, S. Xu, C. Sun, *J. Chromatogr. A*, 1135 (2006) 101-108, Determination of phthalates in water samples using polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography.



- [25] P. Serôdio, J. M. F. Nogueira, *Water Res.*, 40 (2006) 2572-2582, Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water.
- [26] S. C. Rastogi, *Chromatographia*, 47 (1998) 724-726, Gas Chromatographic Analysis of Phthalate Esters in Plastic Toys.
- [27] Q. Wang, B. K. Storm, *Polym. Test.*, 24 (2005) 290-300, Separation and analysis of low molecular weight plasticizers in poly(vinyl chloride) tubes.
- [28] L. Huang, Z. Liu, L. Yi, C. Liu, D. Yang, *J. Inst. Anal.*, 3 (2011) 169-173, Determination of the banned phthalates in PVC plastic of toys by the soxhlet extraction-gas chromatography/mass spectrometry method.
- [29] P. Gimeno, S. Thomas, C. Bousquet, A. -F. Maggio, C. Civade, C. Brenier, P. -A. Bonnet, *J. Chromatogr. B*, 949-950 (2014) 99-108, Identification and quantification of 14 phthalates and 5 non-phthalate plasticizers in PVC medical devices by GC-MS.
- [30] L. Bernard, R. Cueff, D. Bourdeaux, C. Breysse, V. Sautou, A. S. Group, *Anal. Bioanal. Chem.*, 407 (2015) 1651-1659, Analysis of plasticizers in poly(vinyl chloride) medical devices for infusion and artificial nutrition: comparison and optimization of the extraction procedures, a pre-migration test step.
- [31] H. G. Wahl, A. Hoffmann, H. -U. Häring, H. M. Liebich, *J. Chromatogr. A*, 847 (1999) 1-7, Identification of plasticizers in medical products by a combined direct thermodesorption-cooled injection system and gas chromatography–mass spectrometry.
- [32] T. Yuzawa, C. Watanabe, R. R. Freeman, S. Tsuge, *Anal. Sci.*, 25 (2009) 1057-1058, Rapid and simple determination of phthalates in plastic toys by a thermal desorption-GC/MS method.
- [33] ASTM International, ASTM D7823-14.
- [34] I. Cousins, D. Mackay, *Chemosphere*, 41 (2000) 1389-1399, Correlating the physical-chemical properties of phthalate esters using the 'three solubility' approach.
- [35] P. -C. Huang, C. -J. Tien, Y. -M. Sun, C. -Y. Hsieh, C. -C. Lee, *Chemosphere*, 73 (2008) 539-544, Occurrence of phthalates in sediment and biota: Relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor.
- [36] X. -L. Cao, *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety*, 9 (2010) 21-43, Phthalate Esters in Foods: Sources, Occurrence, and Analytical Methods.
- [37] C. Watanabe, K. Sato, A. Hosaka, H. Ohtani, S. Tsuge, *Am. Lab.*, October (2001) 14-15, Development of a multifunctional pyrolyzer for evolved gas analysis, thermal desorption, and/or pyrolysis-GC of polymeric materials.
- [38] S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe, “*Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic*

*Polymers-Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates-*”, Elsevier, 2011, p. 42,  
p. 82.

## 第 5 章

### 熱分解 GC/MS による高分子分析 における水素キャリアガスの影響

## 第5章 熱分解 GC/MS による高分子分析における水素キャリアガスの影響

### 5.1 緒言

科学・技術の進展に伴い、全世界的にヘリウム (He) の使用量が年々増大し、需要に対して供給が追いつかなくなる危惧が生じている。この状況に対し、He 以外の気体でその使用の代用が可能な分野では代用気体の適用性が話題となった[1, 2]。ガスクロマトグラフィー (GC) に使用されるキャリアガスは、分析試料と分離カラムの固定相に対する化学的不活性さの要求に基づいて、一般的にはHeが利用されているが、それ以外にも窒素 (N<sub>2</sub>) や水素 (H<sub>2</sub>) などが用いられてきた[3-7]。キャリアガスの選択では、分離効率や分析時間、検出器との相性、安全性、費用などが考慮される。クロマトグラフィーでカラムの分離能を示す重要なパラメータとして理論段高さ (height equivalent to a theoretical plate: HETP) があり、分子拡散や物質移動に対する抵抗、渦流拡散を考慮した van Deermterの式によりHETPとキャリアガスの線流速とが関係づけられる。この式によると、HETPはキャリアガスの線流速に対して最小値を持つ下に凸の曲線となる。He、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>の3つのキャリアガスの中で、N<sub>2</sub>は最も低い拡散係数 (N<sub>2</sub>: 0.170 cm<sup>2</sup>/s、 He: 1.620 cm<sup>2</sup>/s、 H<sub>2</sub>: 1.280 cm<sup>2</sup>/s) [5]を持ち、GC測定において最も小さいHETPを示す。そのため、最適条件ではN<sub>2</sub>は高い分離能を持つが、HETPが小さな線速度の範囲が狭い問題点がある[6, 7]。H<sub>2</sub>はHeとともにvan Deermterの曲線において、線速度の変化に対する物質移動に対する抵抗の変化が小さく、キャリアガスの線速度が増加しても、カラムの分離能にはほとんど影響は無いため、分離効率を犠牲にすることなく、速い線速度で使用できる。内径0.25 mmの分離カラムを用いる際、効率的な分離が得られる線速度は、それぞれHeが20 cm/sから30 cm/s、H<sub>2</sub>が35 cm/sから60 cm/s、そしてN<sub>2</sub>が10 cm/sから20 cm/sである[6, 7]。これらのガス種の中で、H<sub>2</sub>は最小の粘度すなわち最大の移動相速度を持ち、それゆえ要求された分離を最も短い分析時間で得ることができる[5]。しかし、H<sub>2</sub>は可燃性であるため、その使用時には取り扱いに注意が必要である。H<sub>2</sub>の可燃性範囲は空気中で4 v/v%から74 v/v%であり、爆発限界は18.3 v/v%から59 v/v%である[8]。分離効率と分析時間を考慮すると、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>とが持つそれぞれの特徴の妥協点を与えるHeの利用が好都合であり、Heは、GCおよびGC/質量分析 (MS) 測定で最も一般的に使用されるキャリアガスとなっている。

熱分解装置とGC/MSを連結したPy-GC/MSは、新しい高分子材料の開発や製品の品質管理に有効な分析法として広く使われている[9-14]。Py-GC/MSは、3次元架橋結合した合成ポリマー、リグニン、セルロース、キチンなど不溶性で揮

発性高分子のキャラクタリゼーションにも用いられている。試料の熱分解生成物をGCにより分離し、質量分析計で検出することにより得られるマススペクトルや保持時間情報によって各分離成分を同定できる。熱分解反応に影響する $H_2$ 、He、 $N_2$ の熱伝導率は、400 Kのとき、それぞれ230.4 mW / [m K]、190.6 mW / [m K]、32.3 mW / [m K]である[15]。高い熱伝導率を持つキャリアーガスを使用することで、より再現性のあるパイログラムが得られる報告もあるが[16]、 $H_2$ の可燃性を考慮して、通常Py-GC/MS測定ではやはりHeがキャリアーガスとして使われている。また、Py-GC/MSにおけるHeの代用気体としては、安全面に配慮したうえで $H_2$ が第一に選択される。

気体物性に基づくGCでの分離能への影響以外に、Py-GC/MS測定におけるキャリアーガスとして $H_2$ を使用する際に考慮すべき点は、不飽和熱分解生成物に対する水素添加反応により測定データが変化する可能性があることである。しかし、多くの場合、 $H_2$ 雰囲気下での熱分解はHeや $N_2$ などの不活性雰囲気下と同様の挙動になるとの報告がある[17]。これは、 $H_2$ 存在下における分子の反応性が一般に低いことに由来する[17]。しかし、適切な触媒共存下では $H_2$ の存在による反応への影響が大きくなり、 $H_2$ キャリアーガス中でポリオレフィンの瞬間熱分解を行った後に熱分解生成物に水添触媒を作用させると、水素添加により観測される生成物のピークの数が増加し、パイログラムが単純化されるという報告がある[18]。それゆえ、触媒を用いない条件下においても、Py-GC/MS測定に対する $H_2$ ガスの影響を検討することは重要である。特に、 $H_2$ キャリアーガスを用いた測定では、高温における熱分解反応中および質量分析計での電子イオン化 (electron ionization: EI) 法によるイオン源でのイオン化時に、水素添加反応が生じ、パイログラムやマススペクトルがHeキャリアーガス利用時とは異なるデータを与え、結果的にマススペクトル検索ライブラリーを用いて熱分解物や元のポリマー試料を同定する際に問題となることが懸念される。

本研究では、試料としてまず高密度ポリエチレン (HDPE) を使い、 $H_2$ キャリアーガス中でのPy-GC/MS測定時の水素添加反応の影響について検討した。HDPEのパイログラムは、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジオレフィン、 $\alpha$ -オレフィンおよび $n$ -アルカンに対応する一連のトリプレットピーク群から構成されるため[19, 20]、不飽和熱分解生成物の水素添加による影響を調べるのに好都合である。また、HDPEの工業的製造で利用される重合触媒のトリエチルアルミニウムおよびトリクロロチタンに由来する微量のアルミニウムおよびチタンがHDPE中に残留しており、それらが水添触媒として作用する可能性も考えられる。次いで、HDPEと低密度ポリエチレン (LDPE) の $H_2$ キャリアーガス中でのPy-GC/MS測定における水素添加挙動についても比較した。LDPEの製造工程では一般に金属触媒を用いないため、HDPEと比較して金属残留物による触媒効果は極めて小さいと予測される。ポリ

スチレン (PS) についても同様の実験を行い、H<sub>2</sub>キャリアーガスの影響を検討した。さらに、HeおよびH<sub>2</sub>キャリアーガスを用いて、HDPE、LDPE及びPSを含む24種のポリマー試料のパイログラムを測定した。各試料について両キャリアーガスで得られた全熱分解生成物のマススペクトルを、パイログラム・マススペクトル統合検索ソフトウェアを用いて検索し、キャリアーガスの違いが検索結果の合致率に及ぼす影響について検討した。

## 5.2 実験

### 5.2.1 試料と前処理

キャリアーガスには高純度 (99.9999 %) のヘリウムと水素を用いた。本研究に用いた全てのポリマー試料を Table 5.1 に示す。HDPE、LDPE と PS は、ダウ・ケミカル社製の工業用グレード品を用いた。本研究に用いた全てのポリマー試料を Table 5.1 に示す。試料の均質化と効率的な熱分解を得るために、全てのポリマー試料は、凍結微粉砕機 (Model 6770 Freezer/Mill<sup>®</sup>, SPEX) により、液体窒素中で微粉末化した。

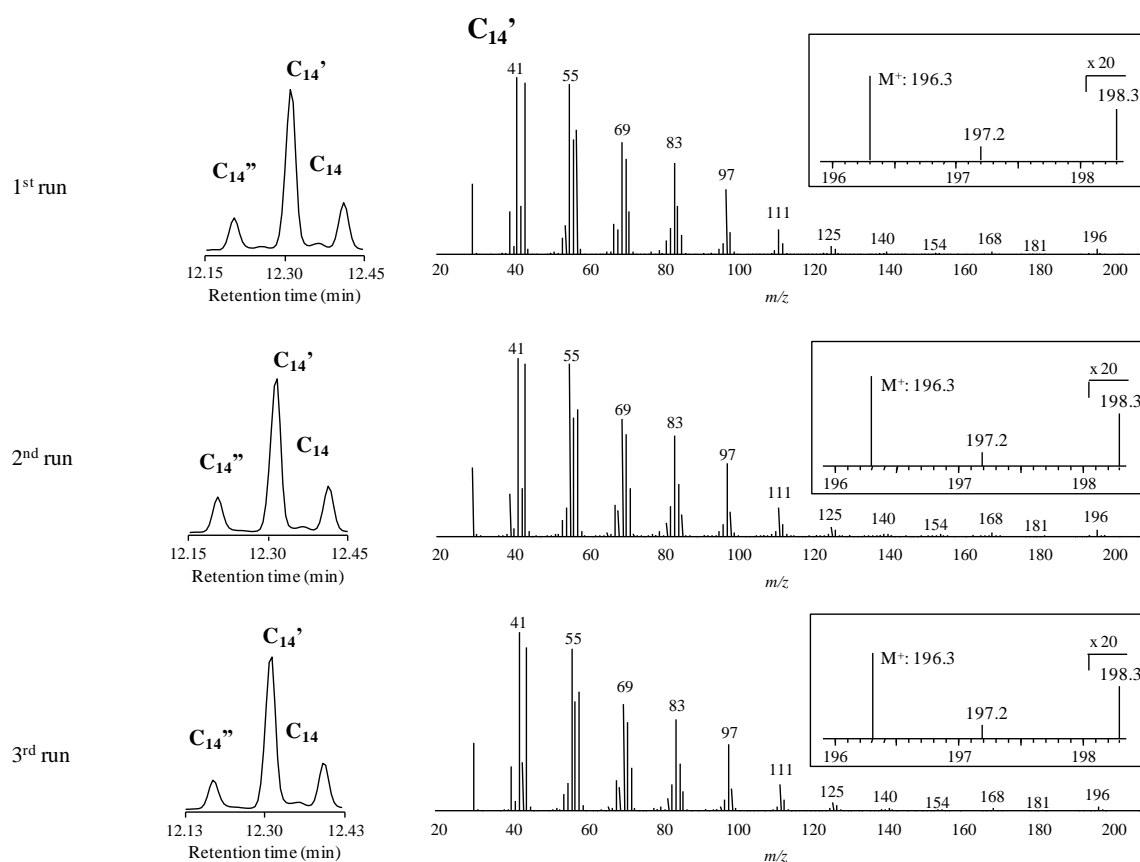
**Table 5.1** Standard polymers used in this research.

No.	Polymer name
1	High density polyethylene (HDPE)
2	Low density polyethylene (LDPE)
3	Polystyrene (PS)
4	Styrene butadiene rubber (SBR)
5	Polycarbonate (PC)
6	Polypropylene (isotactic) (iso-PP)
7	Ethylene-propylene-diene rubber (EPDM)
8	Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)
9	Styrene-methyl acrylate copolymer (P(S-MA))
10	Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS)
11	Polydivinylbenzene (PDVB)
12	Poly(methyl methacrylate) (PMMA)
13	Polyacrylonitrile (PAN)
14	Poly(vinyl alcohol) (PVA)
15	Acrylonitrile-butadiene rubber (NBR)
16	Poly(hexamethylene adipamide) (Nylon-6,6)
17	Poly(phenylene sulfide) (PPS)
18	Polydimethylsiloxane (PDMS)
19	Methylcellulose (MC)
20	Poly(vinyl chloride) (PVC)
21	Epoxy resin
22	Polychlorotrifluoroethylene (PCTFE)
23	Polytetrafluoro-hexafluoroethylene (PTFE)
24	Tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FPE)

### 5.2.2 熱分解 GC/MS 測定

四重極 MS 検出器を備えたガスクロマトグラフ (6890 GC/5973 MS, アジレント社製、または GCMS QP-2010 Plus, 島津製作所社製) のスプリット・スプリットレス注入口に縦型加熱炉パイロライザー (EGA/PY-3030D, フロンティア・ラボ社製) を取り付けたシステムを用いた。粉末化した試料を約 15  $\mu\text{g}$  から 250  $\mu\text{g}$  秤量し、不活性化処理を施したステンレス製のカップ (内径 4.0 mm, 外径 4.2 mm, 高さ 8.0 mm, 同社製) に採取し、その試料カップをパイロライザーに設置した。装置内に残存する空気をパージした後、600  $^{\circ}\text{C}$  に設定した加熱炉内へ試料カップを自由落下させ、試料を瞬間熱分解した。熱分解生成物はキャリアガス (流量 100 mL/min) により、スプリット比 1/100、注入口温度 300  $^{\circ}\text{C}$  に設定した GC 注入口を介して分離カラムへ導入し、カラム先端にある冷却捕集装置 (MJT-1030Ex, 同社製) により 1 分間捕集した。GC 分離には 2 種類の分離カラム (UA5-30M-0.25F、固定相 5 % ジフェニル 95 % ジメチルポリシロキサン、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$  および UA1-30M-2.0F、固定相ジメチルポリシロキサン、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 2.0  $\mu\text{m}$ 、同社製) を用いた。GC オープン温度は、初期温度 40  $^{\circ}\text{C}$  で 1 分間保持した後 320  $^{\circ}\text{C}$  まで 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で昇温加熱して、10 分間保持した。マススペクトルは、70 eV で EI 法を用いてイオン化し、毎秒 5 スキャンの速度で、29 から 600 の質量範囲で測定した。分離カラムと MS 検出器の接続部には、ベントフリー GC/MS アダプターを用いた [21]。パイログラム上のピークの定性とポリマー試料の同定は、ポリマーライブラリーと F-Search ソフトウェア (同社製) により行った [22]。

各試料及び各条件について、独立した繰返し測定を 3 回行い、その再現性を評価した。一例として Figure 5.1 に、水素雰囲気下における HDPE の 3 回の Py-GC/MS 測定で観測される、パイログラムの  $\text{C}_{14}$  の熱分解生成物の拡大図および  $\text{C}_{14}$  の  $\alpha$ -オレフィン ( $\text{C}_{14}'$ ) のマススペクトルを示す。また、Table 5.2 に (A)  $\text{C}_{14}$  の  $\alpha$ 、 $\omega$ -ジオレフィン ( $\text{C}_{14}''$ )、 $\alpha$ -オレフィン ( $\text{C}_{14}'$ ) および  $n$ -アルカン ( $\text{C}_{14}$ ) の相対ピーク強度の各測定値、平均値及び相対標準偏差 (RSD)、ならびに (B)  $\text{C}_{14}'$  のマススペクトルに観測される分子イオン ( $\text{M}$ )<sup>+</sup> ( $m/z$  196)、( $\text{M}+1$ )<sup>+</sup> ( $m/z$  197) および ( $\text{M}+2$ )<sup>+</sup> ( $m/z$  198) 間の相対イオン強度の各測定値、平均値及び RSD を示す。全  $\text{C}_{14}$  化学種に対する  $\alpha$ -オレフィンの相対ピーク面積、および、 $\text{C}_{14}$  のオレフィンに対応する分子イオン  $m/z$  196 の相対イオン強度の RSD はそれぞれ 0.99 % および 0.47 % と良好であった。



**Figure 5.1** Pyrograms and mass spectra of HDPE for C<sub>14</sub> species formed under H<sub>2</sub> carrier gas observed by three independently repeated measurements.

**Table 5.2** Reproducibility of peak intensities in pyrograms and mass spectra examined for C<sub>14</sub> species formed from HDPE under H<sub>2</sub> carrier gas.

(A) Relative peak area in C<sub>14</sub> region on pyrogram.

Peak area ratio	$\alpha$ , $\omega$ -diolefin	$\alpha$ -olefin	<i>n</i> -alkane
Run 1	13.74 %	67.02 %	19.24 %
Run 2	14.82 %	65.84 %	19.33 %
Run 3	13.58 %	66.96 %	19.47 %
Average	14.04 %	66.61 %	19.35 %
RSD	4.84 %	0.99 %	0.59 %



(B) Relative peak intensity of molecular ions in mass spectra for C<sub>14</sub>.

Peak area ratio	<i>m/z</i> 196	<i>m/z</i> 197	<i>m/z</i> 198
Run 1	83.43 %	13.97 %	2.60 %
Run 2	84.21 %	13.16 %	2.63 %
Run 3	83.91 %	13.43 %	2.66 %
Average	83.85 %	13.52 %	2.63 %
RSD	0.47 %	3.05 %	1.07 %

### 5.2.3 蛍光X線測定 (XRF)

ポリマー試料中の残留金属の蛍光X線分析 (XRF) は、Pd X線管および0.2 kW 発生器を備えた波長分散小型蛍光X線分析装置 (Supermini 200、リガク) を用いて行った。すべての元素について、Pd管は管電圧50 kV、管電流4 mAの条件で測定した。Table 5.3に、本研究で用いたHDPE、LDPE及びPSについて測定した結果を示す。

**Table 5.3** Determination of metallic elements possibly originated from residual polymerization catalyst in HDPE, LDPE, and PS by X-ray fluorescence (ppm).

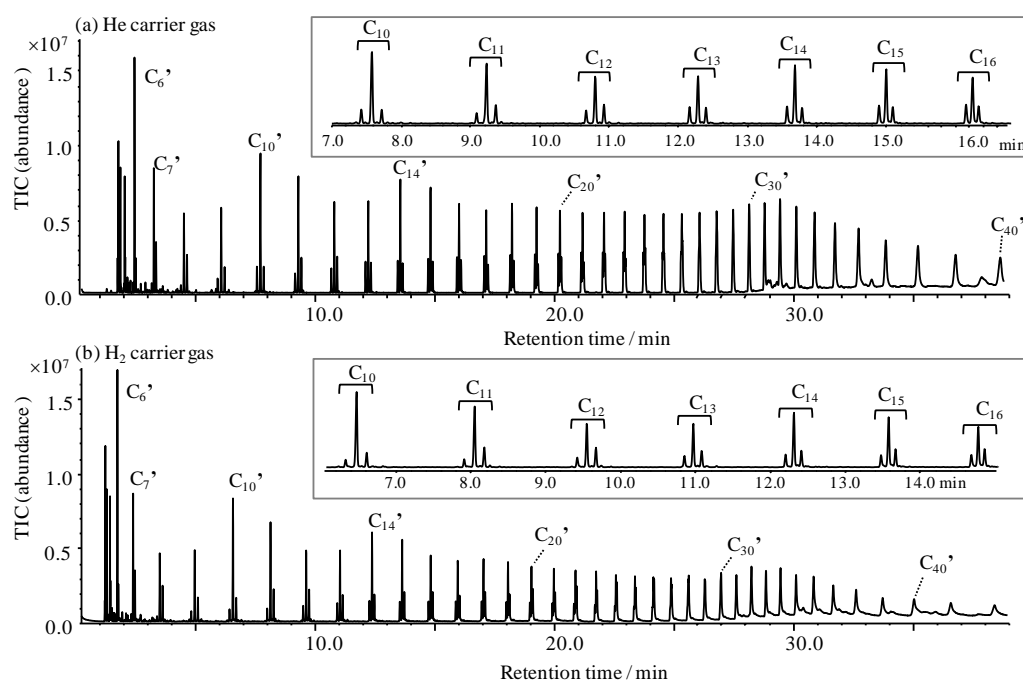
Polymer	Mg	Ti	Cr	Zr	Al
HDPE	10	11	3	2	38
LDPE	0	0	0	0	0
PS	0	3	1	2	55

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 ポリエチレンの熱分解時における水素添加反応

キャリアーガスに He と H<sub>2</sub> を用いて HDPE を 600 °C で熱分解し、MS 検出器のトータルイオン電流 (TIC) により記録したパイログラムを Figure 5.2 に示す。いずれのキャリアーガスを用いた場合も、C<sub>6</sub> から C<sub>20</sub> の範囲でトリプレット構造

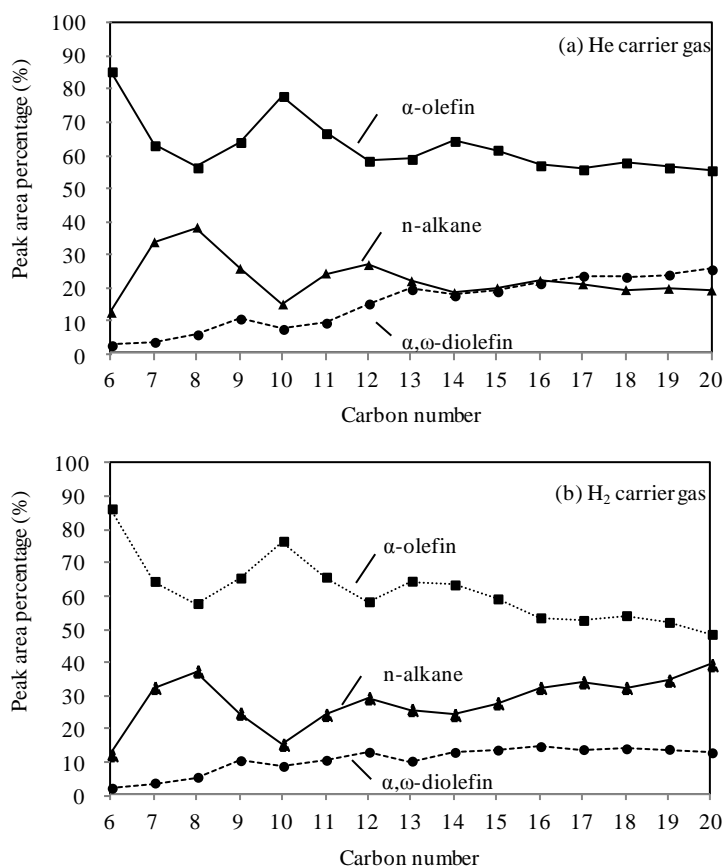
を有する脂肪族炭化水素のピーク群が確認された。これらのトリプレット構造を持つピーク群は、 $\alpha, \omega$ -ジオレフィン ( $C_n''$ )、 $\alpha$ -オレフィン ( $C_n'$ )、 $n$ -アルカン ( $C_n$ )の順で溶出される[12, 17, 18]。これらピークの生成は、ポリマーの主鎖にある炭素-炭素鎖の開裂と不均化反応に起因すると考えられている[13,18,20]。ピーク強度は、 $\alpha$ -オレフィンが一番強く、炭素数が小さい場合は次に  $n$ -アルカン、 $\alpha, \omega$ -ジオレフィンの順となる。各ピークの保持時間は、He キャリヤーガスより、 $H_2$  キャリヤーガスを用いたほうが短くなる。気体の粘度は温度が上昇すると増加するが、He に比べ、 $H_2$  の粘度は温度にはあまり依存しない[8]。したがって、キャリヤーガスとして  $H_2$  は He より、早い線速度を維持できるため、与えられたカラム温度条件においては分析時間を短縮することができる。



**Figure 5.2** Pyrograms of HDPE at 600 °C and expanded pyrograms from  $C_{10}$  to  $C_{16}$  region (inset) under (a) He and (b)  $H_2$  carrier gas flows. HDPE: 0.15 mg, Separation column: UA5-30M-0.25F, GC oven: 40 °C (1 min hold)-10 °C / min-320 °C (10 min), Injection port temperature: 320 °C, He (Inlet pressure: 78 kPa, 1.1 mL / min, Split ratio: 1/100),  $H_2$  (Inlet pressure: 18 kPa, 1.0 mL / min, Split ratio: 1/100).

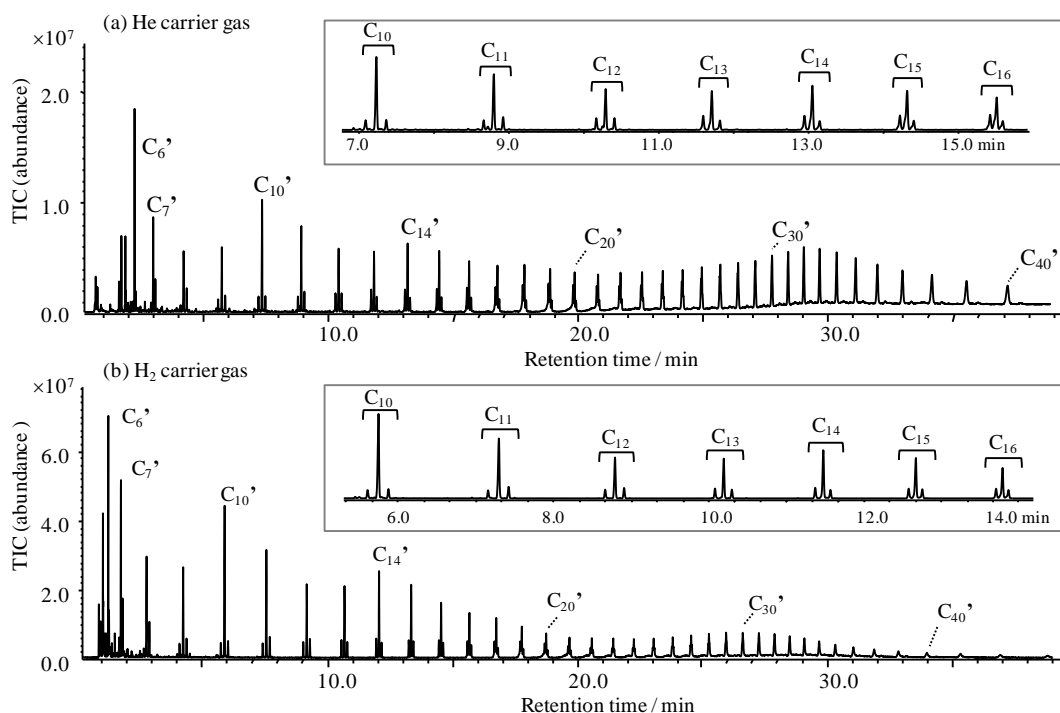
Figure 5.2 には、トリプレットピーク群で隣り合うピークの分離度が 1 より大きい  $C_{10}$  から  $C_{16}$  の範囲での HDPE の拡大パイログラムも併せて示した。また、Figure 5.3 に  $C_6$  から  $C_{20}$  の各炭素数領域について観測されるジオレフィン、オレフィン、及びアルカンのピーク面積比の変化を示した。He キャリヤーガス下に

おいて、 $C_{12}$  までの範囲ではアルカンのピーク強度がジオレフィンより強いが、 $C_{13}$  から  $C_{16}$  の範囲では両者のピーク強度はほぼ拮抗し、 $C_{17}$  以上では逆転している。一方、 $H_2$  キャリヤーガス下においては、すべての炭素数においてアルカンのピーク強度がジオレフィンより明らかに大きい。一方、オレフィンの面積比は、 $C_6$  から  $C_{20}$  のすべての範囲において、両キャリヤーガスについてほぼ同じ値を示した。これらの結果から、 $H_2$  キャリヤーガス中でジオレフィンやオレフィンに対する水素添加化反応が起こることによってアルカン分率が増加していることが考えられる。Table 5.3 に示したように、XRF により求めた HDPE 試料中のマグネシウム (Mg)、チタン (Ti) およびアルミニウム (Al) の濃度はそれぞれ 10 ppm, 11 ppm および 38 ppm であり、過去に報告されているチーグラール・ナッタ触媒を用いて製造されたポリエチレン中の存在量と同程度であった[23]。したがって、HDPE について今回観測された水素添加反応は、これらの金属残渣による触媒効果により引き起こされている可能性がある。

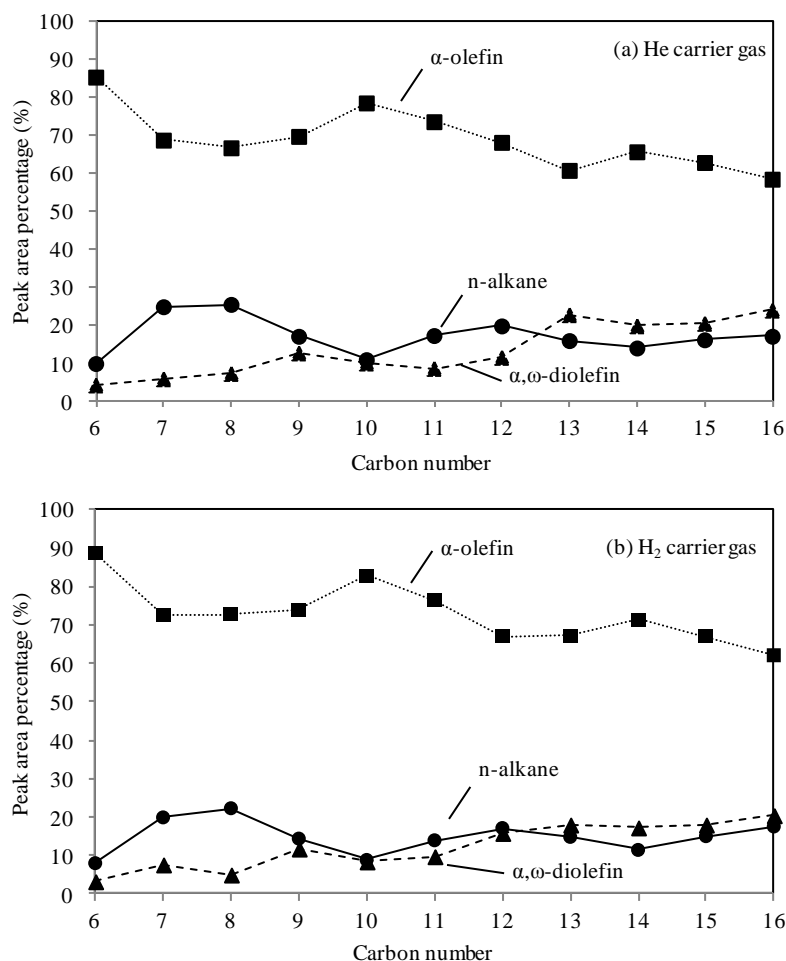


**Figure 5.3** Peak area percentage for  $\alpha$ -olefin,  $\alpha, \omega$ -diolefin, and n-alkane in the carbon number range from  $C_6$  to  $C_{20}$  for HDPE observed under (a) He and (b)  $H_2$  carrier gas flows.

HDPEは工業的にはチーグラマー・ナッタまたはメタロセン触媒によって製造されるが、LDPEは金属触媒を用いない高温および高圧フリーラジカル法によって製造されている[24]。実際、Table 5.3に示したようにLDPE試料のXRF分析の結果、試料中には残留重合触媒に由来する金属元素が存在しないことが確認された。そこで次に、LDPEのH<sub>2</sub>キャリアーガス中での熱分解における水素添加の影響を調べた。Figure 5.4に(a) He及び(b) H<sub>2</sub>キャリアーガス中で測定したLDPEのパイログラム及びそれらのC<sub>10</sub>からC<sub>16</sub>領域の拡大図を、Figure 5.5にC<sub>6</sub>からC<sub>20</sub>の各炭素数領域について観測されるジオレフィン、オレフィン、及びアルカンのピーク面積比の変化を示した。HDPEのパイログラム (Figure 5.2及び5.3)とは異なりLDPEのパイログラム (Figure 5.4及び5.5)では、キャリアーガスをHeからH<sub>2</sub>に切り替えても、ジオレフィン、オレフィン、及びアルカンのピーク面積比にほとんど変化がないことがわかる。このように、金属種が存在しないLDPEではH<sub>2</sub>中であっても熱分解時に水素添加反応がほとんど起きない。これらの結果より、試料中の金属触媒残渣がHDPEの熱分解時における水素添加の原因であることが示唆された。



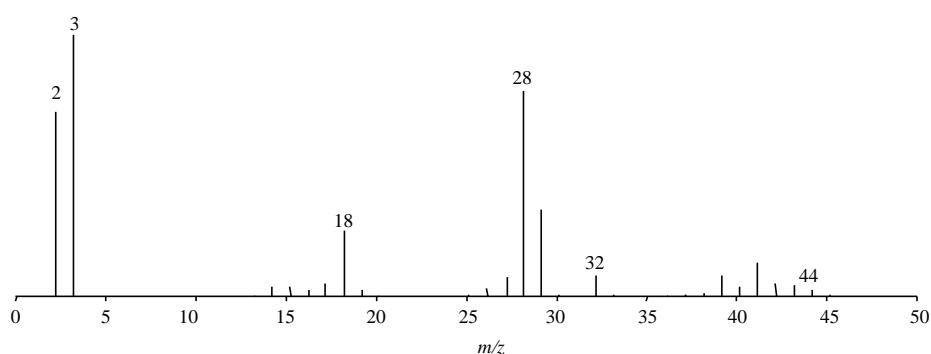
**Figure 5.4** Pyrograms of LDPE at 600 °C and expanded pyrograms from C<sub>10</sub> to C<sub>16</sub> region (inset) under (a) He and (b) H<sub>2</sub> carrier gas flows. LDPE: 0.15 mg, Separation column: UA5-30M-0.25F, GC oven: 40 °C (1 min hold)-10 °C / min-320 °C (10 min), Injection port temperature: 320 °C, He (Inlet).



**Figure 5.5** Peak area percentage for  $\alpha$ -olefin,  $\alpha$ ,  $\omega$ -diolefin, and n-alkane in the carbon number range from C<sub>6</sub> to C<sub>16</sub> for LDPE observed under (a) He and (b) H<sub>2</sub> carrier gas flows.

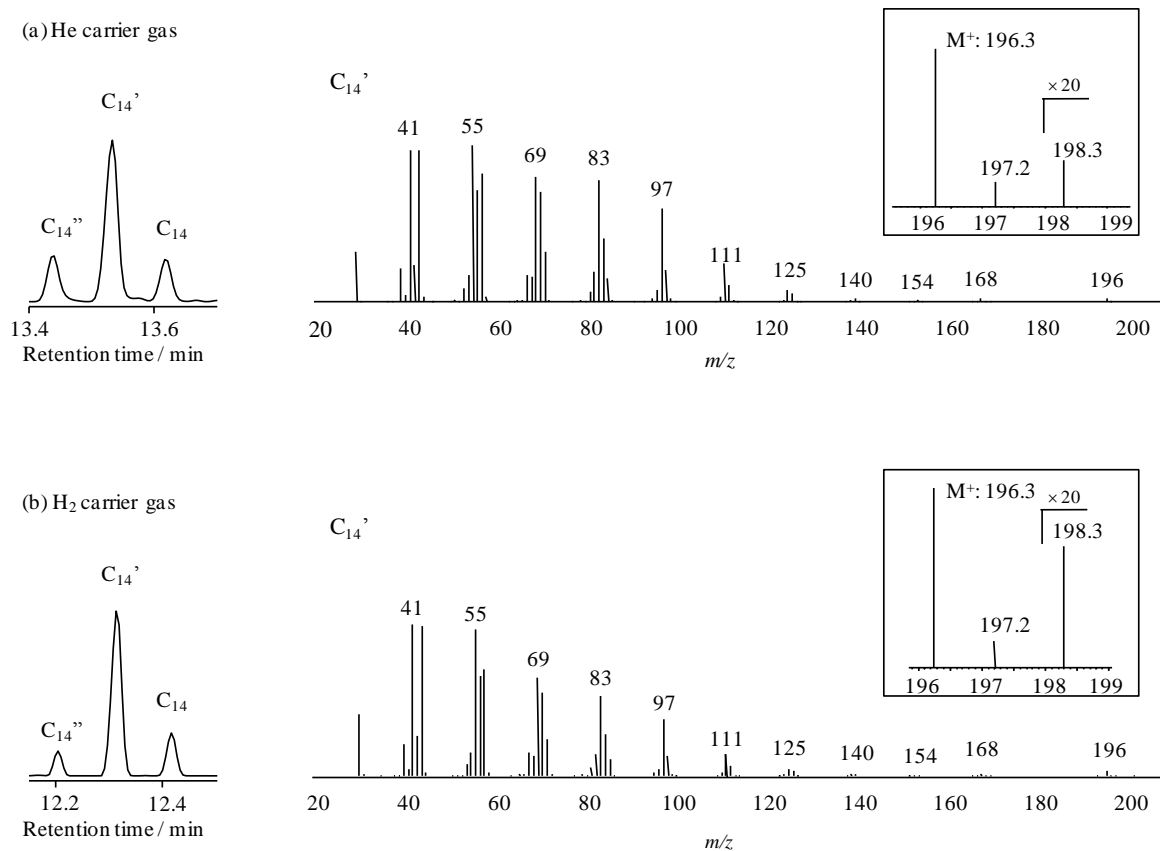
### 5.3.2 EI イオン源内における水素添加反応

MS 検出器の EI イオン源の内部では、水素分子が、水素イオンと反応して 3 原子水素イオン ( $\text{H}_3^+$ ) を形成することが報告されている[25-28]。また、Figure 5.6 に示すように、H<sub>2</sub> キャリヤーガスのマススペクトル上には、それぞれ H<sub>2</sub><sup>+</sup> および H<sub>3</sub><sup>+</sup> に相当する  $m/z$  2 および  $m/z$  3 のイオンが検出されている。したがって、これらの水素関連化学種が、EI イオン源中で不飽和熱分解物に対する水素添加化反応を引き起こす可能性も考えられる。GC カラムから溶出するオレフィンの水素添加化反応が EI イオン源内で起こる場合、GC 分離されたオレフィンの一部がアルカンへ転化されることとなる。従って、EI イオン源中でのオレフィンの水素添加反応の程度は、そのマススペクトルにおけるモノアイソトピック分子イオンを M<sup>+</sup> とした時の、M<sup>+</sup> に対する [M+2]<sup>+</sup> の強度比を用いて調べることができる。



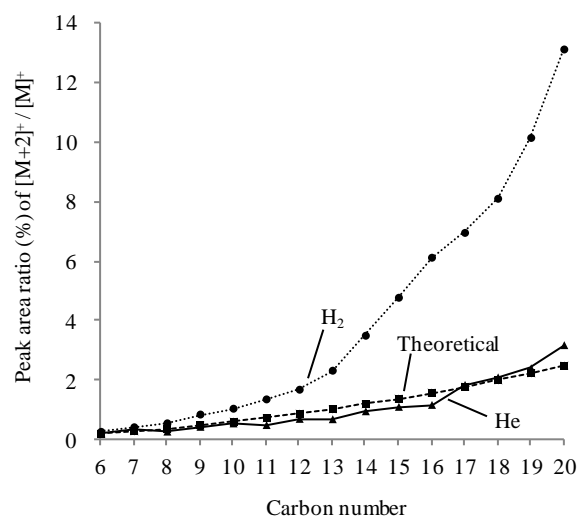
**Figure 5.6** Mass spectrum of hydrogen gas and the peaks at  $m/z$  2 and  $m/z$  3 respectively corresponding to  $\text{H}_2^+$  and  $\text{H}_3^+$ .

Figure 5.7 に一例として、(a) He 及び(b)  $\text{H}_2$  キャリヤーガス中で測定したピログラムの  $\text{C}_{14}$  の熱分解生成物の拡大図および  $\text{C}_{14}$  の  $\alpha$ -オレフィン ( $\text{C}_{14}'$ ) のマススペクトルを示す。He および  $\text{H}_2$  キャリヤーガス下で観測される  $\text{C}_{14}'$  のマススペクトルは、一見するとほぼ同じである。しかし、Figure 5.7 に併せて示した、両キャリヤーガスにおける分子イオン ( $\text{M}^+ : m/z$  196) 付近の拡大マススペクトルを比較すると、わずかに観測される  $[\text{M}+2]^+$  のピーク強度が He よりも  $\text{H}_2$  の場合に明らかに大きいことがわかる。He および  $\text{H}_2$  キャリヤーガス下でのマススペクトルについて、 $\text{M}^+$ 、 $[\text{M}+1]^+$  および  $[\text{M}+2]^+$  のピーク強度比を比較した結果、He では  $\text{M}^+ / [\text{M}+1]^+ / [\text{M}+2]^+ = 100 / 16.4 / 0.95$  であり、 $\text{H}_2$  では  $100 / 16.2 / 3.5$  であった。一方、同位体の天然存在比を考慮した  $\text{C}_{14}$  オレフィンのこれらのイオンの相対強度は、米国標準技術研究所 (NIST) ライブラリーソフトウェア上の MS 解析用の同位体計算プログラムにより、 $\text{M}^+ / [\text{M}+1]^+ / [\text{M}+2]^+ = 100 / 16.0 / 1.19$  と計算される。実測された  $\text{M}^+ / [\text{M}+1]^+$  のピーク強度比は、He および  $\text{H}_2$  キャリヤーガスともに計算値とほぼ同じである。この結果は、EI 源において  $\text{MH}^+$  を形成する  $\text{C}_{14}$  オレフィンの化学イオン化は無視できることを示唆している。これに対して  $[\text{M}+2]^+$  の相対強度は、He キャリヤーガスでは計算値に近い値であるのに対し、 $\text{H}_2$  キャリヤーガスにおいては計算値より約 3 倍強く検出され、 $\text{MH}_2^+$  を生成するためのオレフィンの水素添加反応が EI 源内においてかなり進行していることを示唆している。



**Figure 5.7** Expanded pyrograms and mass spectra of the C<sub>14</sub> region of HDPE at 600 °C under (a) He and (b) H<sub>2</sub> carrier gas flows. (Inset: Expanded mass spectra around the molecular ion region).

Figure 5.8 に、He キャリヤーガスと H<sub>2</sub> キャリヤーガスを用いて HDPE を Py-GC/MS 測定して観測された、炭素数 6 から 20 の各  $\alpha$ -オレフィンにおける  $[M+2]^+/M^+$  のピーク強度比の変化を、NIST ライブラリーソフトウェアによって天然同位体比に基づいて計算した理論値と共に示す。He キャリヤーガスを用いて得られた実測値は、Figure 5.8 に示した全炭素数領域について理論強度とほぼ同等である。一方、H<sub>2</sub> キャリヤーガス用いて得られたピーク強度比は、EI イオン源内でのオレフィンの水素添加によるアルカンの形成により、全般的に理論値よりも大きく、さらに各理論値に対する実測値の比は炭素数が増加するにつれて大きくなっていることがわかる。



**Figure 5.8** Peak area ratio of  $[M+2]^+/[M]^+$  for each  $\alpha$ -olefin under He and H<sub>2</sub> carrier gas together with the theoretical curve obtained from the MS Interpreter's isotope calculator of the NIST library software.

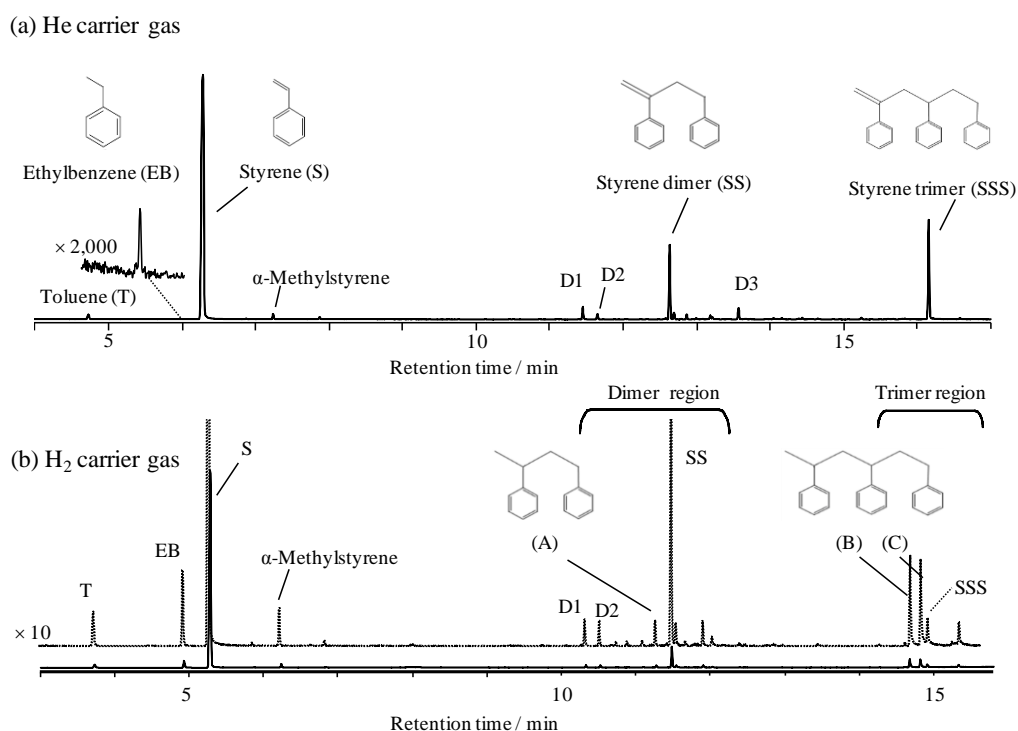
### 5.3.3 ポリスチレンについて観測される水素添加反応

He 中でのポリスチレン (PS) の熱分解については、広く研究されており、その機構についての詳細な議論が行われている。PS の主な熱分解物は、スチレンモノマー (S)、二量体 (SS) および三量体 (SSS) である[29-33]。本研究で使用した PS 試料中には、Table 5.3 に示したように金属種が含まれている。重合触媒由来の残留物の可能性があるこれらの金属種は、H<sub>2</sub> キャリヤーガスでの PS の熱分解反応中に水素添加反応を引き起こす可能性がある。

Figure 5.9 に、He および H<sub>2</sub> キャリヤーガスを用いて得られた PS のパイログラムを示す。H<sub>2</sub> キャリヤーガス下での SS および SSS ピークの強度およびピークプロファイルが He キャリヤーガスで観測される結果とは異なることがわかり、He と比較して H<sub>2</sub> キャリヤーガス中でエチルベンゼン (EB) のピーク強度が著しく増加していることも確認される。S に対する EB の相対ピーク強度比は、He キャリヤーガスでは 0.14 % であるが、H<sub>2</sub> キャリヤーガスでは 2.46 % に増加し、その増分は 18 倍である。この大きな増加は、S から EB への部分水素添加によるものと推定できる。H<sub>2</sub> キャリヤーガスでの SS 領域では、SS の水素添加のために、1,3-ジフェニルブタン (MW = 210) と同定された新しいピーク (A) が 11.3 分に現れる (Figure 5.9 (b))。SSS 領域では、H<sub>2</sub> がキャリヤーガスである場合に 2 つの新しいピーク (B) および (C) が現れる。それらは SSS の水素添加によって生成された飽和スチレン三量体であり、 $m/z$  314 に分子イオンピークを有するマスペクトルを示す。水素添加反応により、三量体中の不斉炭素が 1 から 2



に増えるため、飽和スチレン三量体にはジアステレオアイソマーが形成される。したがって、ピーク (B) および (C) はそれぞれラセモまたはメソジアステレオアイソマーとして帰属される。He がキャリアガスである場合、主な生成物ピークの強度比は  $S / SS / SSS = 100 / 23.8 / 21.2$  である。しかしながら、H<sub>2</sub> キャリヤガスでは SS と SSS の相対強度が減少し、その比は  $S / SS + (A) / SSS + (B) + (C) = 100 / 10.4 / 8.26$  であり、SS と SSS の触媒による水添だけでなく、S への分解も進行していることを示唆している。



**Figure 5.9** Pyrograms of PS at 600 °C under (a) He and (b) H<sub>2</sub> carrier gas flows. PS: 15 μg, He (Inlet pressure: 80 kPa, 1.1 mL / min, Split ratio: 1/100), H<sub>2</sub> (Inlet pressure: 15 kPa, 0.79 mL / min, Split ratio: 1/100) (D1: 1,2-Diphenylethane, D2: Propane-1,2-diylidibenzene, D3: Hexa-1,5-diene-2,5-diylidibenzene).

さらに、S について観測されるマススペクトルにおける、M<sup>+</sup>に対する[M+2]<sup>+</sup>の強度比を調べたところ、He キャリヤガス中では 0.356 %で、天然同位体比から算出される理論値とほぼ同等であるが、H<sub>2</sub> キャリヤガス中では 1.044 %と He より 2.9 倍高い結果が得られた。したがって、PS においても、熱分解時のみならず、MS 検出器の EI 源内においても水素添加反応が起きていると言える。

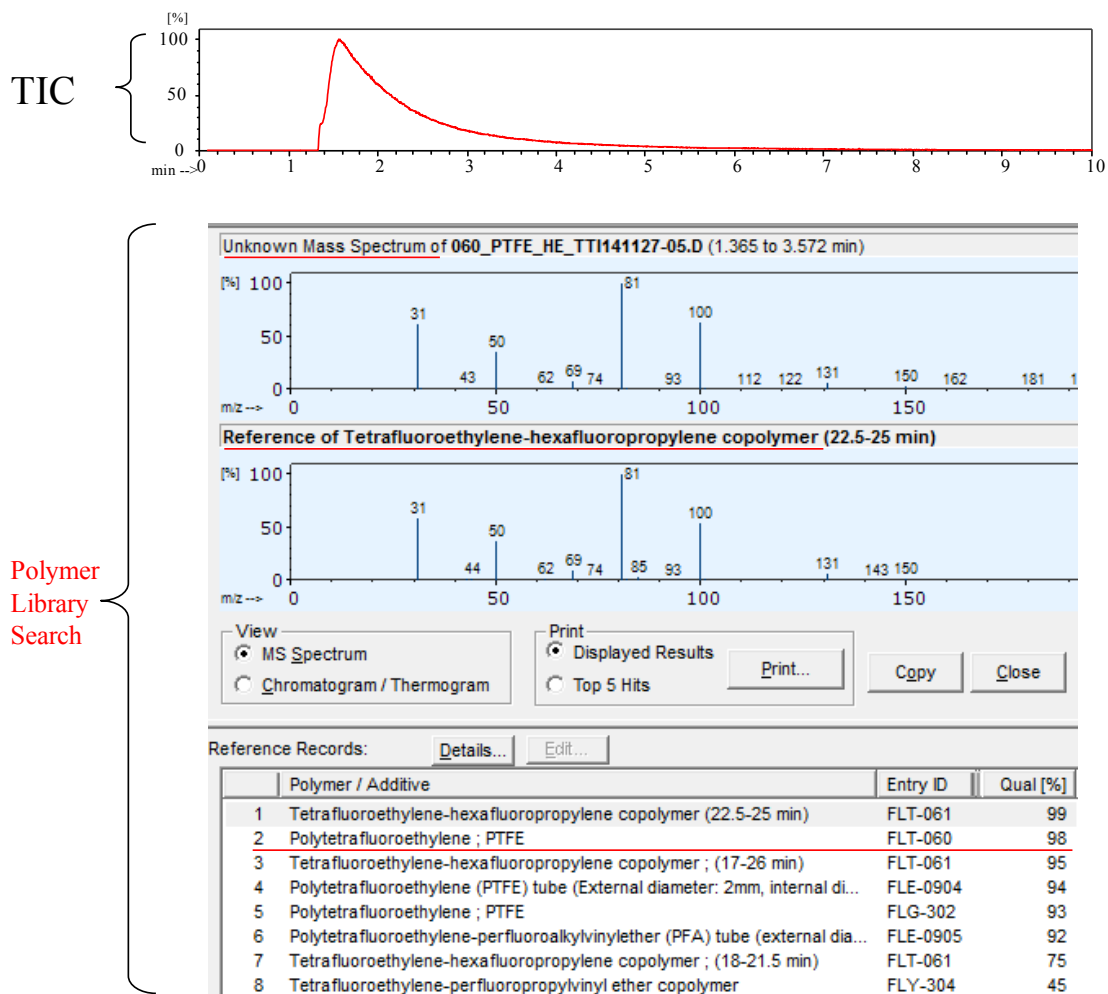
### 5.3.4 ライブラリー検索への水素添加反応の影響

Py-GC/MS はポリマー、添加剤、熱分解生成物の同定に有効であることは良く知られている。Py-GC/MS データに基づく未知のポリマーおよび添加物の同定は、F-search システムのようなポリマーおよび添加剤ライブラリーを含む探索ソフトウェアを活用して行うことができる[14, 34]。ライブラリーは一般に He キャリヤーガスを用いた Py-GC/MS の測定結果から構築されているため、H<sub>2</sub> 雰囲気中で得られた結果からポリマー種を同定するために既存のライブラリー検索プログラムを用い、その実行性を検証することにした。前述したように、合成ポリマーには金属触媒残渣がしばしば存在し、これが不飽和熱分解生成物の水素添加を引き起こす原因となり得る。この水素添加が、ライブラリー検索結果の合致率に影響する可能性がある。前節までに述べた結果から、HDPE、LDPE 及び PS を H<sub>2</sub> キャリヤーガス中で熱分解するとき、水素添加反応の影響はそれほど大きくはないと思われるものの (Figure 5.2, 5.4, 5.9 参照)、HDPE、LDPE や PS を含む様々なポリマー試料について、ライブラリー検索結果に対する H<sub>2</sub> キャリヤーガスの影響を調べた。F-Search ライブラリー検索を使用して、He および H<sub>2</sub> キャリヤーガスで得られた 24 種類のポリマー試料のパイログラムからポリマー種を同定した。その結果、Table 5.4 に示すようにライブラリー検索結果に対する水素添加反応の影響は、モノマー単位の極性などの違いに関わらず、ほとんどのポリマーでは無視できる程度であることが分かった。しかし、フッ化炭素モノマーからなるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) およびテトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレンコポリマー (FPE) は、H<sub>2</sub> キャリヤーガスを用いた場合の合致率が著しく低い (27% および 22%) ことが確認された。

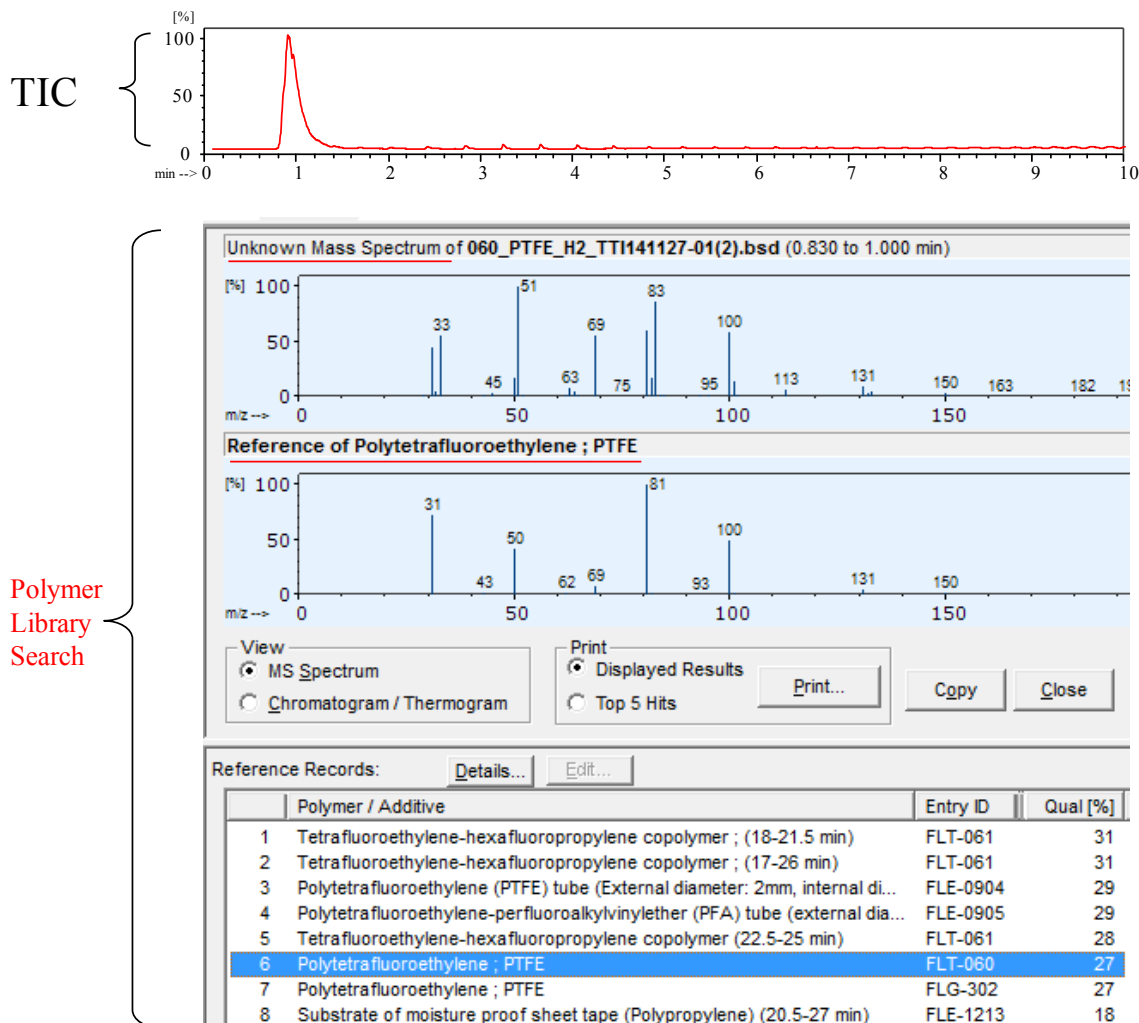
**Table 5.4** Match quality in library search by F-Search software for considering all pyrolyzates in pyrogram obtained under He or H<sub>2</sub> carrier gas.

No.	Polymer name	Match quality (%)	
		He	H <sub>2</sub>
1	High density polyethylene (HDPE)	99	98
2	Low density polyethylene (LDPE)	98	97
3	Polystyrene (PS)	99	97
4	Styrene butadiene rubber (SBR)	97	96
5	Polycarbonate (PC)	95	90
6	Polypropylene (isotactic) (iso-PP)	99	97
7	Ethylene-propylene-diene rubber (EPDM)	97	94
8	Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)	99	95
9	Styrene-methyl acrylate copolymer (P(S-MA))	99	96
10	Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS)	99	98
11	Polydivinylbenzene (PDVB)	99	99
12	Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	99	99
13	Polyacrylonitrile (PAN)	99	97
14	Poly(vinyl alcohol) (PVA)	98	96
15	Acrylonitrile-butadiene rubber (NBR)	99	90
16	Poly(hexamethylene adipamide) (Nylon-6,6)	94	90
17	Poly(phenylene sulfide) (PPS)	99	85
18	Polydimethylsiloxane (PDMS)	99	98
19	Methylcellulose (MC)	97	87
20	Poly(vinyl chloride) (PVC)	98	90
21	Epoxy resin	98	82
22	Polychlorotrifluoroethylene (PCTFE)	97	94
23	Polytetrafluoro-hexafluoroethylene (PTFE)	96	27
24	Tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FPE)	95	22

Figure 5.10 および Figure 5.11 に示すように、PTFE は、通常の固定相膜厚 0.25  $\mu\text{m}$  のカラム (UA5-30M-0.25F) を使用した場合、He および H<sub>2</sub> キャリヤーガスいずれの場合も TIC パイログラムに単一の幅広で大きなピークが観測される、H<sub>2</sub> キャリヤーガスで得られる当該ピークのマススペクトルは He キャリヤーガスでのスペクトルとは明らかに異なっている。この結果は、H<sub>2</sub> キャリヤーガス中での水素添加反応による新たな生成物の形成を示唆しており、これが合致率を著しく低下させる原因と思われる。



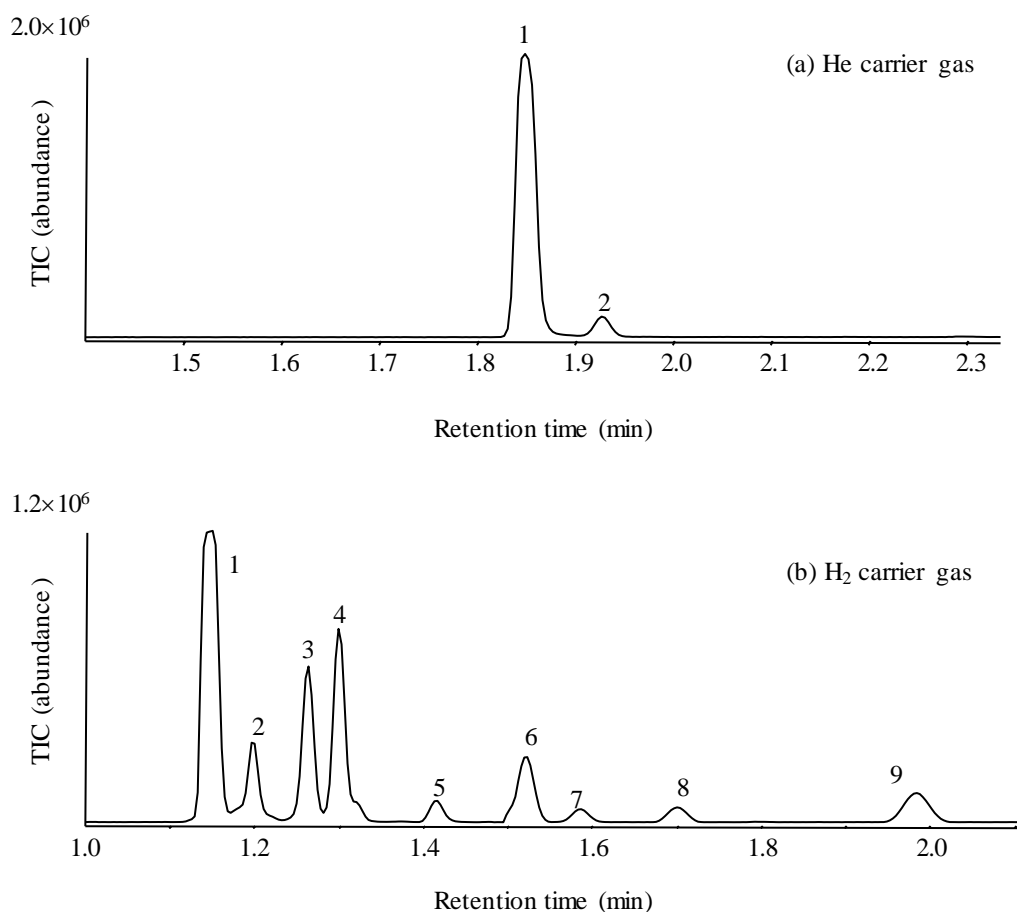
**Figure 5.10** Pyrogram of PTFE and library search result under He carrier gas. Pyrolysis at 600 °C, Separation column: UA5-30M-0.25F, GC oven: 30 °C (10 min hold)-20 °C / min-320 °C.



**Figure 5.11** Pyrogram of PTFE and library search result under H<sub>2</sub> carrier gas. Pyrolysis at 600 °C, Separation column: UA5-30M-0.25F, GC oven: 30 °C (10 min hold)-20 °C / min-320 °C.

そこで、低分子化合物の分離に適した厚さ 2 μm の厚膜固定相を有するカラム (UA1-30M-2.0F) を用いて、He および H<sub>2</sub> キャリヤーガス下での PTFE の熱分解物を分離した。Figure 5.12 (a) に示すように、He キャリヤーガス中での PTFE の主要な熱分解生成物は、少量のヘキサフルオロプロピレン以外はモノマーのテトラフルオロエチレンであるのに対し、H<sub>2</sub> キャリヤーガス中での熱分解生成物は、Figure 5.12 (b) に示すようにテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンに加えて部分的に水素添加されたフッ素化合物群からなることが分かった。フッ素原子の強い電子求引性に起因した、H<sub>2</sub> キャリヤーガス中における PTFE ポリマー鎖のランダム切断および連続的な水素添加反応が、Figure 5.12 (b) に観察される部分的に水素添加された熱分解生成物を生じることが示

唆される。H<sub>2</sub> キャリヤーガスでの FPE のパイログラムにおいても、単量体に加えて、上記の PTFE と同じ過程により部分的に水素添加されたフッ素化合物群も観測され、ライブラリーサーチにおける合致率低下の原因になっていると考えられる。



**Figure 5.12** Pyrograms of PTFE at 600 °C under (a) He and (b) H<sub>2</sub> carrier gas flows. PTFE: 0.15 mg, Separation column: UA1-30M-2.0F, GC oven: 40 °C (1 min hold) - 10 °C / min - 320 °C (10 min), Injection port temperature: 320 °C, He (Inlet pressure: 80 kPa, 1.0 mL / min, Split ratio: 1/100), H<sub>2</sub> (Inlet pressure: 18 kPa, 1.0 mL / min, Split ratio: 1/100). Peaks were identified with a help of NIST MS library.

1: Tetrafluoroethylene, 2: Hexafluoropropylene, 3: 1,1,1,2-Tetrafluoroethane,  
 4: 1,1,2,2-Tetrafluoroethane, 5: 1,1,1,2,3,3-Hexafluoropropane,  
 6: 1,1,2,2,3,3-Hexafluoropropane, 7: Difluorodimethylsilane (Reaction by-product of hydrogen fluoride and stationary phase), 8: 1,1,1,2,2,3,4,4- Octafluorobutane,  
 9: 1,1,2,2,3,3,4,4-Octafluorobutane.

## 5.4 結言

多くの GC 研究では、キャリアーガスにヘリウムを使用している。しかし、ヘリウムの供給の不安定さと価格の上昇のため、ヘリウムから水素へのキャリアーガス切り替えが検討されることがある。Py-GC/MS の場合、 $H_2$  をキャリアーガスとして使用すると、水素添加反応が起こり、既存の MS ライブラリーを用いた検索結果に影響する可能性がある。本研究では、 $H_2$  及び He キャリヤーガス雰囲気下にて、HDPE、LDPE、及び PS を試料として Py-GC/MS 測定を行った。 $H_2$  キャリヤーガスの使用により、HDPE および PS のパイログラム上で各ピークの相対強度が変化するとともに、GC によって分離された不飽和熱分解生成物のマススペクトルに微妙な変化が観測されたことにより、 $H_2$  をキャリアーガスとして使用する場合、熱分解時と EI イオン源のイオン化プロセス中に生成物中の不飽和結合へわずかな水素添加が生じることが明らかになった。ライブラリー検索結果に対する熱分解生成物の水素添加による影響は、ほとんどのポリマー試料では無視できる程度であることが判明した。しかし、フッ化炭素モノマーからなるポリマーなどでは、 $H_2$  キャリヤーガス使用時の合致率が大きく低下することがあり、He キャリヤーガス条件下で構築されたライブラリーを使用して検索・同定する場合は、常に注意が必要である。

## 第 5 章 参考文献

- [1] M. S. Reish, *ACS Chem. Eng. News*, 91 (2013) 18-19, Coping With The Helium Shortage: High prices and low supplies for the gas push scientific instrument makers and users to consider new strategies.
- [2] C. Hougue, *ACS Chem. Eng.*, 93 (2015) 49, As Helium Prices Rise, Universities Consider Recycling The Element.
- [3] J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sci.*, 5 (1956) 271-289, reproduced in *Chem. Eng. Sci.*, 50 (1995) 3869-3882, Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography.
- [4] R. R. Freeman, "*High Resolution Gas Chromatography 2nd ed.*", Hewlett-Packard, 1981, pp. 18-19.
- [5] V. G. Berezkin, I. V. Malyukova, V. R. Alishoev, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 19 (1996) 272-276, The Influence of the Carrier Gas on Retention in Capillary Gas-Solid Chromatography.
- [6] W. Engewald, K. Dettmer-Wilde, "*Practical Gas Chromatography*", Springer, 2014, pp. 21-57.
- [7] E. Connor, Chromatography Today Home Page.  
[http://www.chromatographytoday.com/articles/gc-mdgc-gc-ms/32/ed\\_connor/how\\_using\\_hydrogen\\_carrier\\_gas\\_can\\_alleviate\\_your\\_helium\\_supply\\_woes/1577/](http://www.chromatographytoday.com/articles/gc-mdgc-gc-ms/32/ed_connor/how_using_hydrogen_carrier_gas_can_alleviate_your_helium_supply_woes/1577/)  
(accessed Nov. 13, 2018).
- [8] R. J. Bartram, P. Froehlich, *LCGC North Am.*, 28 (2010) 1-8, Considerations on Switching from Helium to Hydrogen.
- [9] S. A. Liebman, E. J. Levy, "*Pyrolysis and GC in polymer analysis*", Marcel Dekker, 1984.
- [10] S. Tsuge, H. Ohtani, *Polym. Degrad. Stab.*, 58 (1997) 109-130, Structural characterization of polymeric materials by Pyrolysis-GC/MS.
- [11] S. C. Moldoveanu, "*Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers*", Elsevier, 2005.
- [12] T. P. Wampler, "*Applied Pyrolysis Handbook 2nd ed.*", CRC press, 2006.
- [13] K. L. Sobeih, M. Baron, J. G. Rodriguez, *J. Chromatogr. A*, 1186 (2008) 51-66, Recent trends and developments in pyrolysis-gas chromatography.
- [14] S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe, "*Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers -Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates-*", Elsevier, 2011.
- [15] C. Poole, "*Gas chromatography*", Elsevier, 2012, p. 314.
- [16] S. Tsuge, H. Ohtani, H. Matsubara, M. Ohsawa, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 11 (1987) 181-194, Some Empirical Consideration on The Pyrolysis-Gas Chromatographic



- Conditions Required to Obtain Characteristic and Reliable High-resolution Pyrograms for Polymer Samples.
- [17] S. C. Moldoveanu, “*Pyrolysis of Organic Molecules with Applications to Health and Environmental Issues*”, Elsevier, 2009.
- [18] S. Tsuge, Y. Sugimura, T. Nagaya, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1 (1980) 221-229, Structural Characterization of Polyolefins by Pyrolysis-Hydrogenation Glass Capillary Chromatography.
- [19] Y. Sugimura, S. Tsuge, *Macromolecules*, 12 (1979) 512-514, Pyrolysis-Hydrogenation Glass Capillary Gas Chromatographic Characterization of Polyethylenes and Ethylene- $\alpha$ -Olefin Copolymers.
- [20] S. Duc, N. Lopez, *Polymer*, 40 (1999) 6723-6728, Investigations of the thermodegradation of ethylene- $\alpha$ -olefin copolymers by pyrolysis-gas chromatography (Py-GC).
- [21] C. Watanabe, S. Takeda, R. R. Freeman, H. Ohtani, *Anal. Sci.*, 27 (2011) 1087-1090, Development of a Simple Vent-free Interface for Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry.
- [22] Frontier Laboratories Home Page.  
[http://www.frontier-lab.com/catalog/en/F-Search\\_E.pdf](http://www.frontier-lab.com/catalog/en/F-Search_E.pdf) (accessed Nov. 13, 2018).
- [23] K. M. Bichinho, G. P. Pires, F. C. Stedile, J. H. Z. dos Santos, C. R. Wolf, *Spectrochim. Acta, Part B*, 60 (2005) 599-604, Determination of catalyst metal residues in polymers by X-ray fluorescence.
- [24] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1169-1203, Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization.
- [25] T. R. Hogness, E. G. Lunn, *Phys. Rev.*, 26 (1925) 44-55, The Ionization of Hydrogen by Electron Impact as Interpreted by Positive Ray Analysis.
- [26] S. H. Bauer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 12 (2001) 975-988, Mass Spectrometry in the Mid-1930's: Were Chemists Intrigued?
- [27] N. Bidica, *Anal. Sci.*, 28 (2012) 1033-1035, Experimental Investigations of Trimer Ion Contributions in the Low Resolution Mass Spectrometry of Hydrogen Isotope Mixtures.
- [28] H. Kragh, *Philos. Trans. R. Soc. A*, 370 (2012) 5225-5235, To be or not to be: the early history of H<sub>3</sub> and H<sup>+</sup>.
- [29] S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi, *J. Chromatogr. Sci.*, 7 (1969) 250-252, Study of Thermal Degradation of Fractionated Polystyrene by Pyrolysis Gas Chromatography.
- [30] Y. Sugimura, T. Nagaya, S. Tsuge, *Macromolecules*, 14 (1981) 520-523,

Pyrolysis-Gas Chromatographic Studies on Head-to-Head Polystyrene.

- [31] H. Ohtani, T. Yuyama, S. Tsuge, B. Plage, H.-R. Schulten, *Eur. Polym. J.*, 26 (1990) 893-899, Study on Thermal Degradation of Polystyrenes by Pyrolysis-Gas Chromatography and Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry.
- [32] D. J. Atkinson, R. S. Lehrle, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 19 (1991) 319-331, Trimer formation studies in polystyrene pyrolysis reveal that time-resolved mass spectrometry can be misleading.
- [33] P. Gardner, R. Lehrle, *Eur. Polym. J.*, 29 (1993) 425-435, Polystyrene Pyrolysis Mechanisms-I. As Deduced from The Dependence of Product Yield on Film Thickness.
- [34] T. Wu, H. Hu, D. Jiang, Y. Du, W. Jiang, H. Wang, *Polym. Test.*, 32 (2013) 426-431, Identification of two polyamides (PA11 and PA1012) using pyrolysis-GC/MS and MALDI-TOF MS.

## 第 6 章

### タンデム型熱分解装置の基礎検討と 触媒反応研究への応用

## 第 6 章 タンデム型熱分解装置の基礎検討と触媒反応研究への応用

### 6.1 緒言

廃プラスチックやバイオマスの熱分解により、資源として利用可能な化合物群を得る研究が幅広く行われている[1-6]。バイオマスを 500 °C 付近まで、20 °C /min 程度のゆっくりとした昇温速度で昇温すると (slow pyrolysis)、液体バイオ燃料、チャーコール (炭化物)、および二酸化炭素や一酸化炭素、メタンなど気体成分が、それぞれほぼ同程度の収率で得られることが知られている[7]。一方、バイオマスを急速に加熱し、400 °C から 650 °C 付近で急速熱分解 (fast pyrolysis: FP) するとバイオ燃料の収率が高くなる (約 50 wt% から 75 wt%) [7]。しかし、このようにして得られるバイオ燃料には酸素を含む化合物が多く含まれ、そのままでは燃料としての利用は困難である。そのため、触媒急速熱分解 (catalytic fast pyrolysis: CFP) と呼ばれる、触媒によるバイオ燃料の改質に関する研究が広く行われている[7-15]。

様々な形態のバイオマスや廃プラスチックを資源として活用し、より付加価値の高い物質やバイオ燃料へ効率的に変換する触媒の需要が近年高まっており、高活性や、高反応選択性、高耐久性を持つ触媒の開発が求められている。しかし、触媒開発には、長い期間を要し、煩雑な作業が伴う場合が多い。また、その評価測定には数週間を要することがあるうえ、測定結果があいまいで確定的でないことがある。そのため、より効率的で信頼性の高い触媒評価法が求められている。こうした触媒評価に、熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (Py-GC/MS) に用いられる温度可変の加熱炉型パイロライザーは、装置構造が触媒反応解析に用いられる反応容器と類似していることから、有効に利用できる。

バイオマスや廃プラスチックの熱分解生成物を改質する触媒反応には、原料と触媒を混ぜて単一の熱分解反応炉で CFP を行う *in-situ* 反応と、原料の急速熱分解とその熱分解生成物の触媒改質を別々の反応炉で行う *ex-situ* 反応がある[16-21]。*In-situ* 反応の場合、熱分解残渣が触媒表面を被覆し、触媒活性が低下しやすい問題点がある。この問題を解決するため、原料と触媒の間に石英ウールを置いて熱分解生成物のみが触媒に接触するような配置も取られているが、単一の反応炉のため、熱分解と触媒反応の温度は同一となる。熱分解の最適温度と触媒反応の最適温度が異なる場合もあり、これに対応するため、反応炉を 2 台直列に連結し、最初の反応炉 (第 1 反応炉) を試料の熱分解用に、次の反応炉 (第 2 反応炉) を触媒反応用に用いる 2 段階での *ex-situ* 実験用の触媒反応容器構成が報告されており、2 台の反応炉の温度や雰囲気気体を個別に制御できる

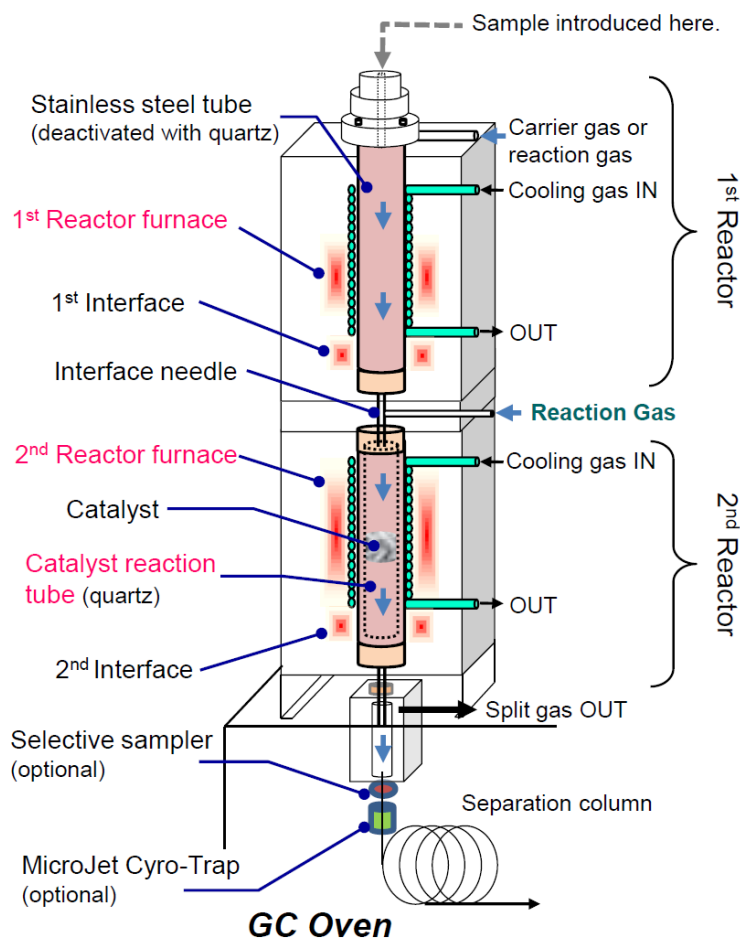
特徴がある[22-25]。

*In-situ* 反応の場合には、反応容器として市販のパイロライザーをして、反応生成物をオンラインで GC/MS 分析することができる[26-28]。しかし、*ex-situ* 反応の場合には、反応生成物を室温や氷冷した容器に分取する、分取できない気体成分はテドラーバックで捕集する、といった作業の後に GC/MS 分析により生成物の定性および定量分析を行うことが多い。触媒反応における最適な触媒の種類や反応条件のスクリーニングを迅速化するためには、*ex-situ* 反応実験系においてもオンラインでの生成物分析が望まれている。この要望に対し、近年 *in-situ*、*ex-situ* の両者の実験系に対応できるように、加熱炉型パイロライザーを 2 台直結し、オンラインで生成物を GC/MS 分析することが可能なタンデムマイクロリアクターが開発された[25]。以下、このリアクターの基本特性について検討した結果を述べる。

## 6.2 装置構成と実験条件

### 6.2.1 タンデムマイクロリアクター

Figure 6.1 に構成図を示したタンデムマイクロリアクター (Rx-3050TR, フロンティア・ラボ社製) [25] は、独立した温度制御可能な 2 つのマイクロ反応炉で構成されており、ガスクロマトグラフの注入口に設置して用いられる。上部の第 1 反応炉は、試料を熱分解、または予熱、気化するために用いられる。気体試料については、気体容器からガス流路を通じて連続的に導入するか、ガスサンプリングバルブまたは気密シリンジのいずれかを使用して所定の容積の気体を導入する。液体試料については、マイクロシリンジ、固定容量サンプリングバルブ、または注入型計量容器により導入する。液体試料は第 1 反応炉で気化され、キャリアガスにより第 2 反応炉へ導入される。固体試料については、まずマイクログラム単位の試料量を不活性処理が施されたステンレススチール製カップ (エコカップ LF、容量 80  $\mu$ L、同社製) に、通常は数十から数百  $\mu$ g 程度採取する。その後、試料カップを第 1 反応炉へ落下させて試料を加熱し、気化・分解して生成した揮発性成分がキャリアガスにより第 2 反応炉へ導入される。



**Figure 6.1** Schematic illustration of a tandem  $\mu$ -reactor.

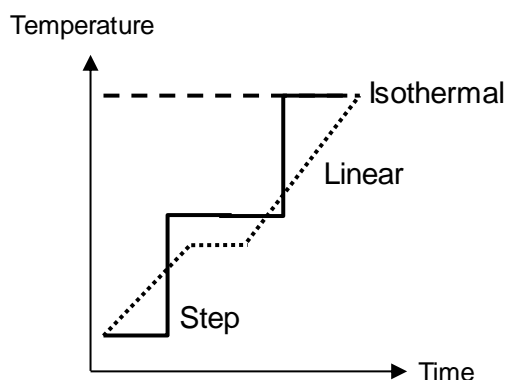
第 2 反応炉には、触媒を充填した石英製の反応管が備えられ、気化試料または熱分解生成物が、任意の温度やキャリアガス種およびキャリアガス流量条件下で触媒層を通過する。また 2 つの反応炉の間には、第 2 反応炉へ任意の反応ガス（水素など）を追加できる流路が設けられている。例えば、ヘリウム（He）中で固体試料を熱分解させ、水素を He キャリヤーガスに追加混合し、混合気体雰囲気下で熱分解生成物を触媒層に通過させることができる。また追加キャリアガスにより、第 1 反応炉からの成分の濃度を任意に変更できる。さらに反応試薬を混合した追加キャリアガスにより、生成物の誘導体化も可能である。

第 2 反応炉内で変換された最終生成物は、GC のスプリット・スプリットレス注入口へ移送され、一部が高分解能キャピラリー分離カラムへ導入され、残りはスプリットベントからシステムの系外へ排出される。GC 注入口のスプリット比を調整することで、クロマトグラム上に出現するピークの強度を検量線の範囲内に収めることができる。各最終生成物は質量分析計で検出され、観測され

るスペクトルや保持時間情報に基づいて定性的または定量的に分析される。

### 6.2.2 反応炉の温度制御法

それぞれの反応炉の分析条件（温度と反応ガス）は、任意に設定できる。各反応炉の温度制御法は、Figure 6.2 にプロファイルを示した 3 つの方式から選択される。恒温制御（isothermal）は、反応炉の温度を一定温度に保持した条件下で行われる。主に第 1 反応炉は、液体試料の気化または固体試料の熱分解を行う場合に用いられる。直線昇温制御（linear increment）では、反応炉の温度が任意の昇温速度と時間間隔で制御される。第 1 反応炉を直線的に昇温することにより、試料を特徴付けるその熱分解特性に関する情報を得ることができる。もう一つの段階昇温制御（step increment）は、恒温制御に用いる反応炉温度を多段階に設定し、任意の時間で制御される。この温度制御法を第 2 反応炉に適用することで、各触媒温度における反応生成物の自動分析が可能になり、触媒の迅速評価ができる。これら温度制御法を用いた実験の詳細については、6.2.4 節で述べる。



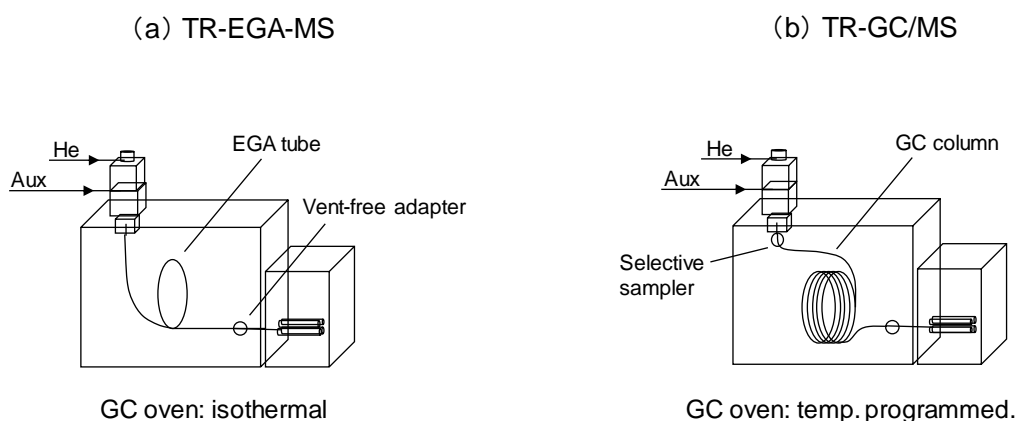
**Figure 6.2** Three profiles of temperature control modes: isothermal (broken line), linear increment (half tone broken line), step increment (solid line).

### 6.2.3 TR-GC/MS 及び TR-EGA-MS 測定

タンデムマイクロリアクターは、インターフェイスニードルを介して GC 装置の注入口に直接接続されている。この構成において、第 1 反応炉、第 2 反応炉と GC オープンは、それぞれ個別の温度条件設定が可能である。通常分離カラムを用いる GC/MS 測定（タンデムマイクロリアクター（TR-）GC/MS）を行えば、保持指標とマススペクトルに基づいて個々の成分の定性・定量が行われる。タンデムマイクロリアクターと質量分析計のイオン源をつなぐ分離カラムを短い不活性化チューブに交換した場合、発生ガス質量分析（EGA-MS）を行うことができる。EGA-MS は対象試料から生成する揮発性成分の温度プロファイルを

観測する分析法である。低温から一定の速度で昇温する条件に設定した第 1 反応炉に試料を導入する。試料温度が上昇するにつれ、試料の構成成分に由来する様々な揮発性化合物が生成し、第 2 反応炉を経て検出器へ直接導入され、試料温度と検出器応答の関係を示す EGA プロファイルが観測される。あるいは、一定温度に加熱した第 1 反応炉に気化した試料成分を連続的に導入し、第 2 反応炉の温度を昇温して生成物のプロファイルを記録することもできる。いずれの場合も、試料由来の生成物が系内で凝集しないように、接続チューブが設置されている GC オーブンの温度は 300 °C に保持される。

Figure 6.3 に (a) TR-EGA-MS 及び (b) TR-GC/MS システムの構成図を示す。分離カラムまたは接続チューブの出口側と質量分析計のイオン源との接続には、フローリストラクター（ベントフリーGC/MS アダプター、フロンティア・ラボ社製）を用いた。このリストラクターは、TR-EGA-MS と TR-GC/MS との切り替え時に、質量分析計への空気流入量を制限する役割を持ち、質量分析計への負荷を軽減させることができると同時に、カラムと接続チューブの交換を迅速に行える利点がある[29]。



**Figure 6.3** Measurement configurations in the tandem  $\mu$ -reactor system with a gas chromatograph / mass spectrometer: (a) TR-EGA-MS system with an EGA tube (length 2.5 m, i.d. 0.15 mm), (b) TR-GC/MS system with a selective sampler.

#### 6.2.4 触媒反応の実験条件

タンデムマイクロリアクターの基本特性を TR-EGA-MS と TR-GC/MS により検討した。数%のエタノールを混合した He キャリヤーガスを試料として、連続注入法によりリアクターに導入した。Figure 6.4 に TR-EGA-MS の場合のシステムズを示す。また TR-GC/MS では、冷却捕集装置を併用した選択的試料導入装置 (SS-1050E、フロンティア・ラボ社製、Figure 6.3 (B) における selective sampler)



を活用することで[30, 31]、任意の時間区間のみ生成物を分離カラムに導入し、それ以外の時間は常時スプリットベントから生成物を排出することによって、導入された試料由来の最終生成物が選択的に捕集・濃縮された後に GC/MS で分離・検出される。

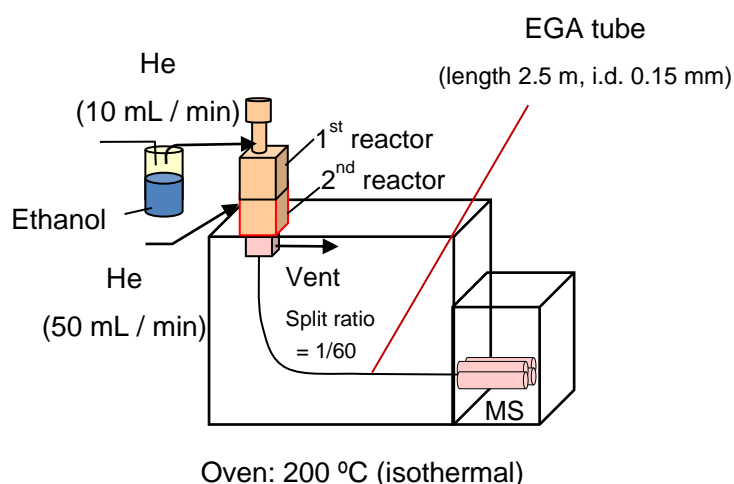


Figure 6.4 TR-EGA-MS system for ethanol conversion over H-ZSM-5. Reaction temperature: 100-400 °C at 20 °C / min, 1<sup>st</sup> reactor temperature: 100 °C, Ethanol concentration: 2.7 v/v%, He carrier gas flow rate: 50 mL / min in reactor.

使用した触媒は ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$ ) の微粉末 (150-200 メッシュ) で、希釈剤である  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (粒径 20-30 メッシュ) と重量比 1/4 で混合し、その 0.18 g を石英製触媒管 (o.d. 5 mm、i.d. 4 mm、length 80 mm) に触媒層高さ 50 mm で充填した。充填した触媒に 50 mL / min の空気を流通させ、500 °C で 5 時間の活性化処理を施した。

連続導入法でのエタノール混合 He キャリヤーガスの作成は、以下の手順に従って行った。Figure 6.4 に示すように、室温下、特級エタノール (林純薬) 50 mL を 100 mL のガラス製密閉容器に入れ、容器のふたにステンレス細管を挿入して He キャリヤーガス (10 mL / min) をエタノール液面の 1 cm 上に送り、ヘッドスペース中のエタノール気体とキャリヤーガスとを混合させてマイクロリアクターに導入した。He キャリヤーガス中のエタノール濃度測定は、第 1 反応炉からの He ガスを直接ガスタイトシリンジで採取して、水素炎イオン化検出器を用いた GC 測定により決定した結果、上記条件で 16 v/v% であった。触媒量に対応したエタノール濃度とするため、第 1 反応炉と第 2 反応炉の間から He ガス (50 mL / min) を追加してエタノール濃度を 2.7 v/v% に希釈調節した。この時の空間速度 (space velocity) 値は  $10280 \text{ h}^{-1}$  であり、触媒反応で通常使用される範囲内にあ

る。試料をメタノールとした場合にもエタノールの場合と同様の試料導入を行った。

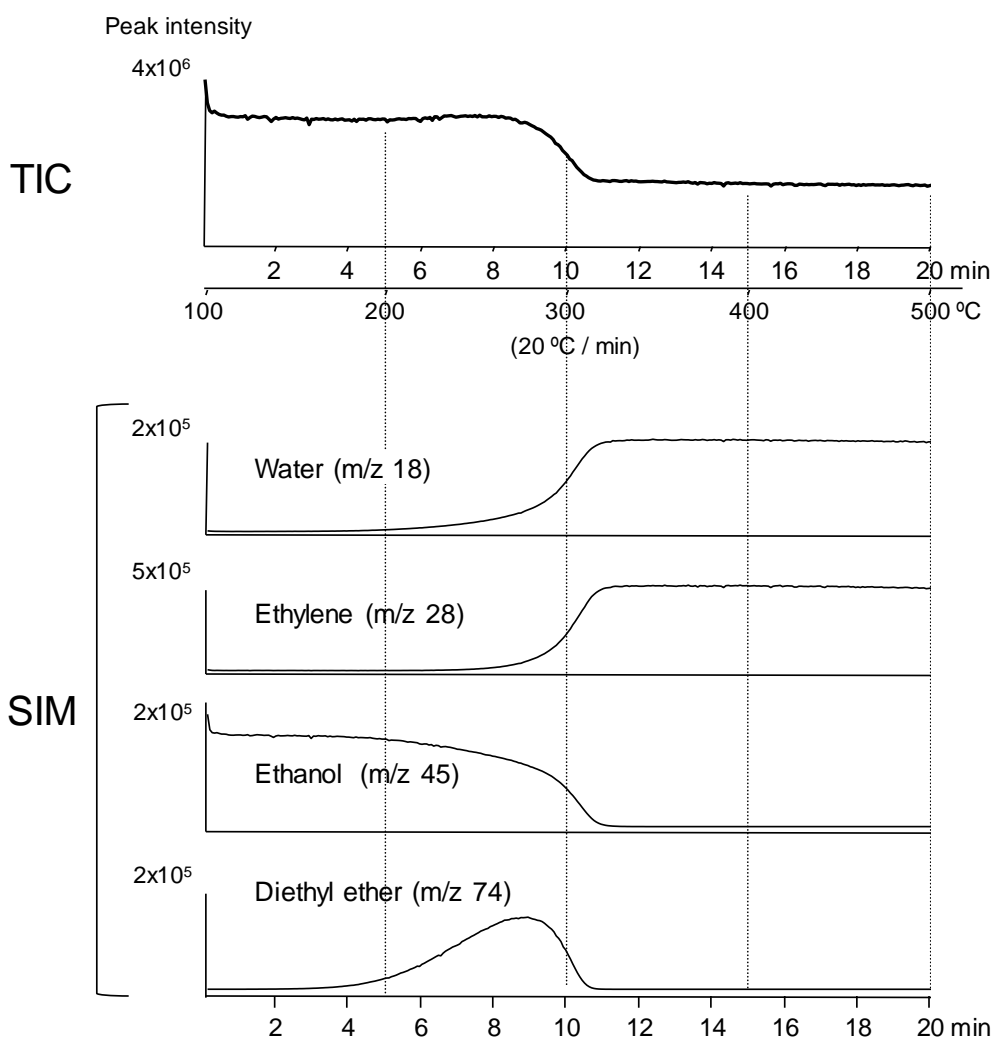
触媒反応実験では、反応炉の温度は第1反応炉を100℃一定とし、触媒を充填した第2反応炉は、100℃から400℃の範囲で20℃/minで昇温し、触媒活性の温度依存性を検討した。まず、TR-EGA-MSにより、反応温度を徐々にプログラム昇温させて触媒活性の変化を観測した。GCのスプリット比を1/60とし、カラム流量を1 mL/minとした。GCオーブンの温度は200℃で一定とし、第2反応炉からの最終生成物を質量分析計で検出した。

次に第2反応炉の温度変化による生成物組成変動の詳細な検討として、EGAチューブを分離カラムに交換したTR-GC/MSによる検討を行った。第2反応炉の温度を100℃から450℃まで50℃/minで昇温して、各温度における触媒反応生成成分を選択導入（ハートカット）して、分離検出した。

### 6.3. 結果と考察

#### 6.3.1 エタノールおよびメタノールの触媒改質反応解析

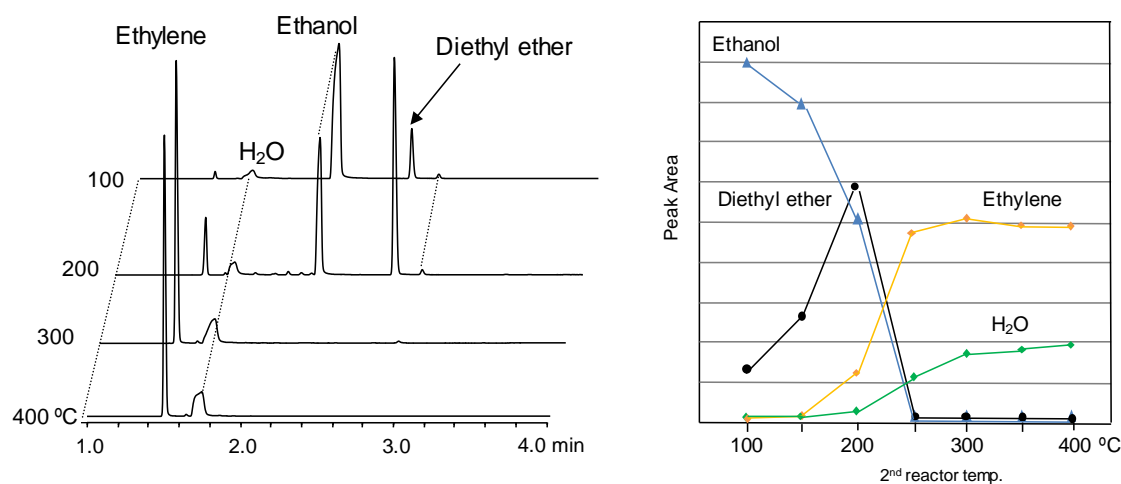
Figure 6.5 に示すように、TR-EGA-MSによるエタノールの触媒反応のモニタリングでは、全イオン電流（TIC）値は100℃から270℃まではほぼ一定で、その後300℃を超える付近まで温度上昇に伴って減少し、さらに高温では再びほぼ一定となる。一方、エタノールの強度は300℃を超えるあたりまで温度上昇とともに徐々に減少する一方で、反応生成物であるジエチルエーテル、エチレン、水の生成量が増加している。エタノールからジエチルエーテルの変換は270℃で最大に達し、それ以上の温度で減少に転じるが、エタノールからエチレンへの変換量は約320℃で最高点に到達し、それ以上の温度でもほぼ同じ水準にある。



**Figure 6.5** Catalytic conversion of ethanol over H-ZSM-5 measured by TR-EGA-MS. 1<sup>st</sup> reactor temperature: 100 °C, 2<sup>nd</sup> reactor temperature: 100-550 °C at 20 °C / min, Ethanol concentration: 2.7 v/v%, He carrier gas flow rate: 50 mL / min in reactor.

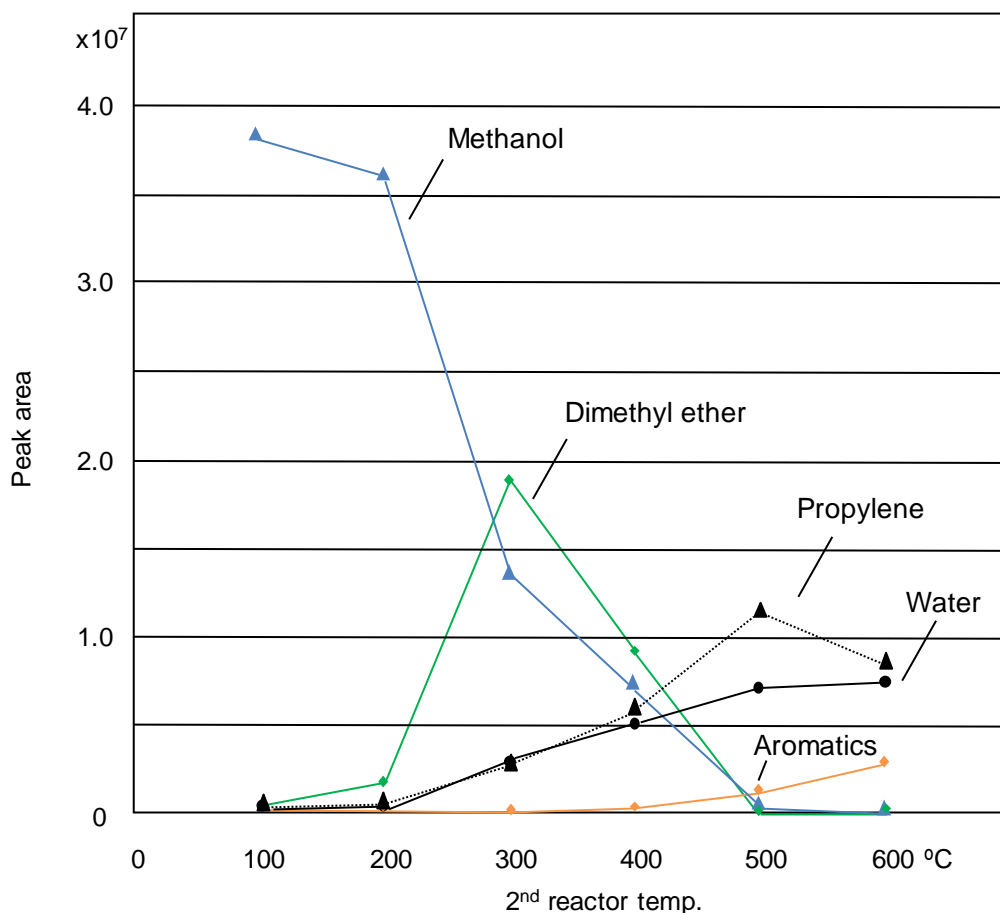
次に、任意の触媒層温度での触媒変換プロセスを調べるために、TR-GC/MS測定を行った。6.2.4節で述べたようにヘットスペース中のエタノール気体とキャリアガスとを混合させて、100 °Cの第1反応炉に導入し、第2反応炉の温度を100 °Cから400 °Cまで50 °C刻みで変更して、それぞれの反応炉温度毎に測定を行った。各測定において、生成物は0.1分間のみ分離カラムへ導入され、それ以降の時間は選択的試料導入装置によりスプリットベントから排出した。触媒表面への分析成分の吸着などによりピーク幅が広がる懸念があるため、冷却捕集装置 (MJT-1035E、フロンティア・ラボ社製) を用いて、分離カラムの先端部で試料を濃縮させることで、クロマトグラム上のピーク形状の改善を行っ

た。Figure 6.6 に、第 2 反応炉温度 100 °C、250 °C、300 °C、400 °C で得られた典型的なクロマトグラム、及びクロマトグラム上に検出された各ピーク面積値と第 2 反応炉温度との関係を示す。試料のパルス導入法による TR-GC/MS 測定でも、Figure 6.5 の連続導入法による結果と同様に、200 °C までの比較的低温では主にジメチルエーテルが生成し、エタノールのエチレンへの触媒変換は 250 °C 以上で効率的に進行することが示された。



**Figure 6.6** Catalytic conversion of ethanol to ethylene over H-ZSM-5 measured by TR-GC/MS. 1<sup>st</sup> reactor temperature: 100 °C, 2<sup>nd</sup> reactor temperature: 100-400 °C with 50 °C intervals, Ethanol concentration: 2.7 v/v%, He carrier gas flow rate: 50 mL / min in reactor.

また、同様の手順と触媒を用いた TR-GC/MS 測定により観測された、メタノールの触媒改質反応を Figure 6.7 に示す。触媒反応炉の温度が 300 °C 付近の場合は、メタノールは主にジメチルエーテルに変換され、500 °C 付近ではプロピレンや水が主体となり、さらに高温では単環芳香族化合物へもかなり変換されることがわかった。



**Figure 6.7** Catalytic conversion of methanol to propylene over H-ZSM-5 measured by TR-GC/MS. Reaction temperature: 100-600 °C at 100 °C increment, 1<sup>st</sup> reactor temperature: 100 °C, 2<sup>nd</sup> reactor temperature: 100-600 °C with 100 °C intervals, He carrier gas flow rate: 50 mL / min in reactor.

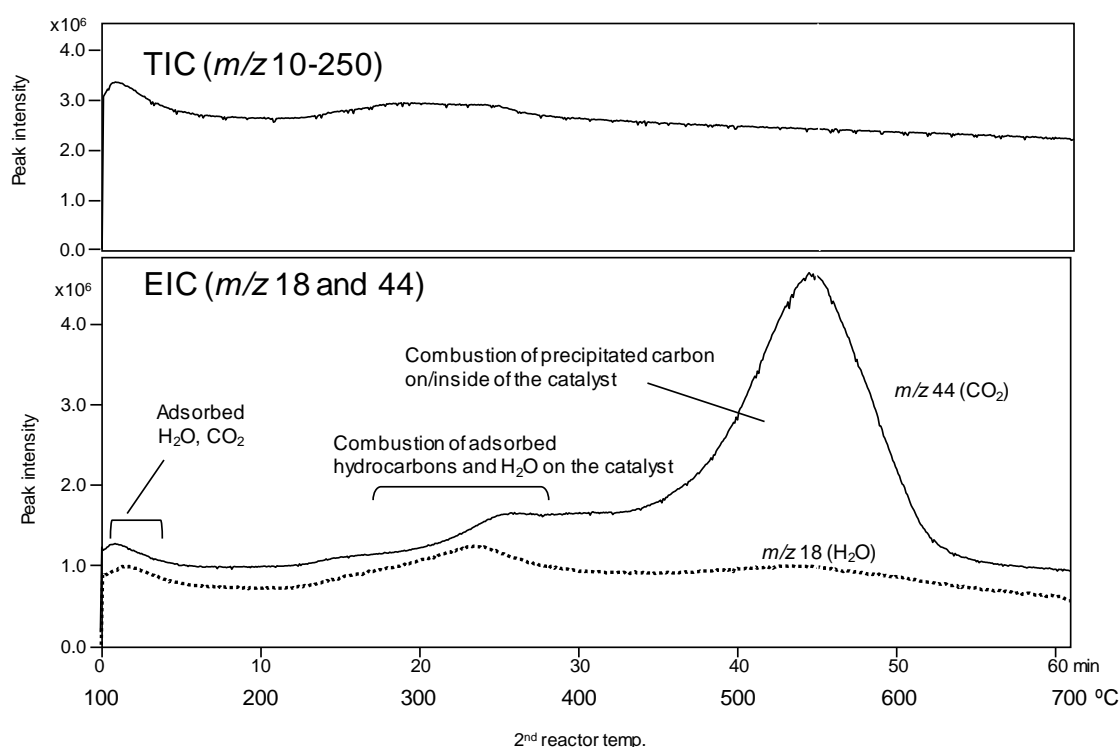
### 6.3.2 触媒の再生

木質バイオマスのように熱分解により複雑な組成の物質を生成する場合の触媒改質反応では、熱分解で生じた固体残渣や触媒反応による固体生成物が触媒表面を被覆し、触媒活性が低下する問題が生じる。木質バイオマスの熱分解では、まず一次熱分解により気体生成物とガス化せずに残った固体残渣（チャー）が生じ、その後、これらの一次生成物がそれぞれ気相および固相で触媒により二次熱分解することで最終生成物への変換が進行することが知られている [32-34]。一次熱分解で生成した気体成分が二次分解を受け、これにより生成する炭化物のことをコークといい、触媒細孔内や反応管壁で析出することになり、触媒活性の低下や反応管閉塞の原因となる。リグニンの ZSM-5 を触媒とした固定床による反応実験では、500 °C から 650 °C の反応温度に対し 15 % から 50 %

の収率でチャーとコークの生成が報告されており [35]、連続的な触媒反応実験では活性が低下した触媒の迅速な再生が望まれる。

金属を担持した触媒の再生では、酸素存在下での加熱による残存炭化物の焼き出しの後、水素気流下での金属の還元により触媒の再生が行われる。タンデムマイクロリアクターでは気体の種類の切り替えが容易であり、且つ再生過程を MS によりリアルタイムでモニターできる特長がある。

その具体例を Figure 6.8 に示す。触媒反応に用いた第 2 反応炉の ZSM-5 触媒管に充填し、空気をキャリアーガス (50 mL / min) とし、反応炉温度を 100 °C から 700 °C まで昇温し、生成物を直接 MS 検出してプロファイルを観測した。昇温加熱により触媒の細孔に吸着残存している水分や気体成分の放出、また触媒に堆積した炭化物の二酸化炭素への変換が期待される。Figure 6.8 に示される、水 ( $m/z$  18) と二酸化炭素 ( $m/z$  44) に着目した抽出イオン電流 (EIC) プロファイルからわかるように、100 °C から 120 °C 付近で吸着していた水と二酸化炭素の放出、350 °C 付近で反応性の高い残存炭化物の二酸化炭素と水への変換、また、550 °C 付近で多環縮合芳香族物質からなるとされる残存炭化物の二酸化炭素への変換が観測される。



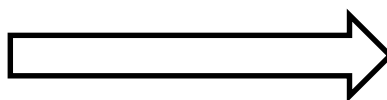
**Figure 6.8** Total ion current (TIC) profile and extracted ion current (EIC) profiles ( $m/z$  18 and  $m/z$  44) as the “used” catalyst (ZSM-5 on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20/30 mesh), 3, 10 mm) heated from 100 to 700 °C (10 °C / min) in air (50 mL / min).

この触媒再生プロセス前後で触媒の外観は Figure 6.9 の写真に示すように (a) 暗黒色から (b) 白色へと変化し、触媒表面に堆積した炭化物が除去されているようすが分かる。ただし、全イオン電流 (TIC) プロファイルに見られるように、1 回の昇温過程における最高温度でも触媒からのかなりの放出成分が観測されるため、触媒活性の回復にはこの再生プロセスの繰り返しが必要になると思われる。この触媒再生プロセスでは質量分析計に空気が流入することになりイオン源の酸化劣化が危惧される。これに対しては、GC 注入口に別途ヘリウム流路を追加して GC/MS 内のキャリアガスの酸素濃度を低減して回避する方法がある。

(a) Before regeneration

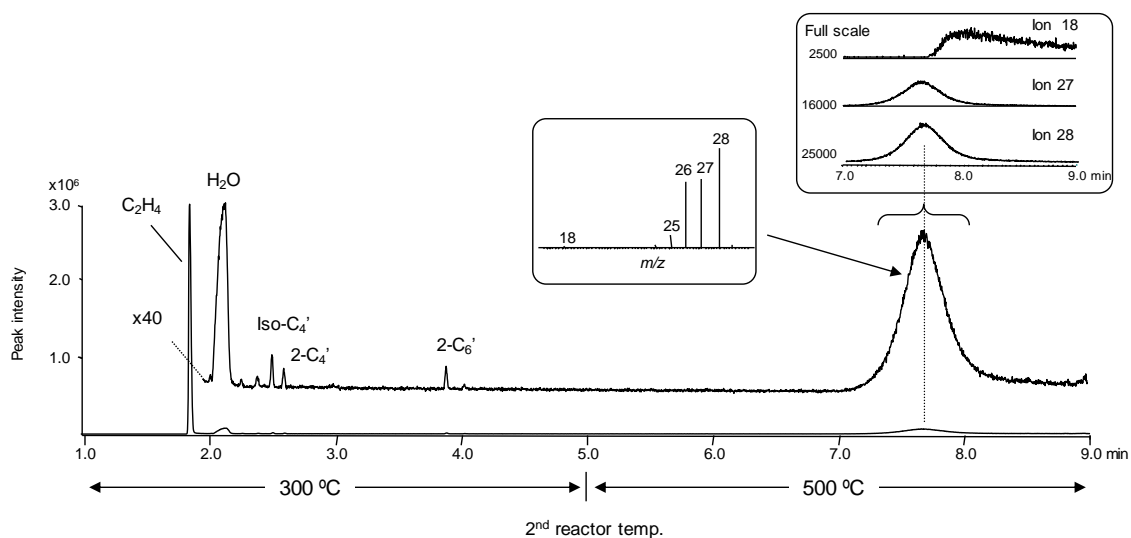


(b) After regeneration



**Figure 6.9** Photos of the catalyst (a) before and (b) after regeneration, respectively.

次に再生処理した触媒の状態を確認する実験を TR-GC/MS により行った。まず、第 2 反応炉に触媒として再生した HZSM-5 を充填し、2 つの反応炉を 500 °C に設定して、50 mL/min で He キャリヤーガスを供給しながら 30 分間コンディショニングした。その後、第 1 反応炉と第 2 反応炉の温度をそれぞれ 200 °C、300 °C に設定し、マイクロシリンジで 1  $\mu$ L のエタノールを第 1 反応炉へ注入して気化させ、触媒を充填した第 2 反応炉で生成した気体成分を、GC カラムの先端部を液体窒素に浸して冷却捕集した。この時の GC カラムでのヘリウムキャリヤーガス流速は 1 mL/min に設定した。エタノール注入から 5 分後に冷却捕集成分を室温開放し、GC 測定を開始した。その後、触媒に残存する成分があるかどうかを確認するため、測定開始から 5 分後に第 2 反応炉の温度を 500 °C へ変更した。その測定結果を Figure 6.10 に示す。



**Figure 6.10** TR-GC/MS chromatogram for ethanol conversion over regenerated HZSM-5. GC: 40 °C (2 min hold) at 40 °C / min-300 °C (5 min hold), Column: UA1-30M-1.0F, He carrier gas flow rate in column: 1 mL / min, Split ratio: 1/50, Ethanol amount: 1  $\mu$ L.

第2反応炉を300 °Cに設定した場合、エチレンや水、炭素数4から6の炭化水素などの反応生成物が観測された。一方、第2反応炉の温度を500 °Cへ上昇した際は、非常に幅広のピークが確認された。このピークの平均マススペクトルを確認した所、水 ( $m/z$  18) やエチレン ( $m/z$  26, 27, 28) に特徴的なピークが確認された。この結果より、反応炉温度が300 °Cでは水を触媒表面から完全に除去することが難しく、水と同様に触媒の細孔中に残存する可能性のある有機物の除去には十分な注意を払う必要があることが示される。

#### 6.4 結言

タンデムマイクロリアクター (TR-) GC/MS システムは、反応炉温度とキャリアーガス雰囲気任意に設定でき、さらに反応炉の温度は3つの異なる昇温プログラムで制御することができる。この装置を用いて、気体、液体、固体試料について煩雑な前処理なしに、広範囲に渡る条件で触媒活性評価測定ができる。TR-EGA-MSによる触媒反応の温度依存性の実験からは、最適な反応温度を容易に決定でき、TR-GC/MSの実験からは反応生成物収率の温度依存性が詳細に解析できるなどの、TR-GC/MSシステムの有効性が実証された。



## 第 6 章 参考文献

- [1] B. Kunwar, H. N. Cheng, S. R. Chandrashekar, B. K. Sharma, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 54 (2016) 421-428, Plastics to fuel: a review.
- [2] S. D. A. Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua, *Energy Convers. Manage.*, 115 (2016) 308-326, A review on pyrolysis of plastic wastes.
- [3] T. Kan, V. Strezov, T. J. Evans, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 57 (2016) 1126-1140, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters.
- [4] F.-X. Collard, J. Blin, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 38 (2014) 594-608, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin.
- [5] S. Kumagai, T. Yoshioka, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 59 (2016) 243-253, Feedstock Recycling via Waste Plastic Pyrolysis.
- [6] 熊谷将吾, 吉岡敏明, 廃棄物資源循環学会誌, 28 (2017) 4-12, 木質バイオマス/廃プラスチック混合物の共熱分解による化学原燃料化.
- [7] S. Cheng, L. Wei, X. Zhao, J. Julson, *Catalysts*, 6 (2016) 195, Application, Deactivation, and Regeneration of Heterogeneous Catalysts in Bio-Oil Upgrading.
- [8] T. Dickerson, J. Soria, *Energies*, 6 (2013) 514-538, Catalytic Fast Pyrolysis: A Review.
- [9] C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Sun, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 7594-7623, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass.
- [10] M. Asadieraghi, W. M. A. W. Daud, H. F. Abbas, *RSC Adv.*, 5 (2015) 22234-22255, Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review.
- [11] G. Yildiz, F. Ronsse, R. Duren, W. Prins, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 57 (2016) 1596-1610, Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass.
- [12] G. Kabir, B. H. Hameed, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 70 (2017) 945-967, Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high grade bio-oil and bio-chemicals.
- [13] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburizaiza, M. Rehan, A. S. Nizami, *Process Saf. Environ. Prot.*, 102 (2016) 822-838, Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review.
- [14] S. M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta, *J. Environ. Manage.*, 197 (2017) 177-198, A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW).

- [15] X. Zhang, H. Lei, S. Chen, J. Wu, *Green Chem.*, 18 (2016) 4145-4169, Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review.
- [16] C. Muhammad, J. A. Onwudili, P. T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 112 (2015) 129-134, Effective evaluation of catalytic deoxygenation for *in situ* catalytic fast pyrolysis using gas chromatography–high resolution mass spectrometry.
- [17] A. Galadima, O. Muraza, *Energy Convers. Manage.*, 105 (2015) 338-354, *In situ* fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review.
- [18] S. Wan, Y. Wang, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 8 (2014) 280-294, review on *ex situ* catalytic fast pyrolysis of biomass.
- [19] D. A. Ruddy, J. A. Schaidle, J. R. Ferrell III, J. Wang, L. Moens, J. E. Hensley, *Green Chem.*, 16 (2014) 454-490, Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “*ex situ* catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds.
- [20] G. Luo, F. L.P. Resende, *Fuel*, 166 (2016) 367-375, *In-situ* and *ex-situ* upgrading of pyrolysis vapors from beetle-killed trees.
- [21] D. P. Gamliel, S. Du, G. M. Bollas, J. A. Valla, *Bioresour. Technol.*, 191 (2015) 187-196, Investigation of *in situ* and *ex situ* catalytic pyrolysis of miscanthus × giganteus using a PyGC–MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor.
- [22] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, *Chem. Eng. J.*, 207-208 (2012) 27-34, Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process.
- [23] Q. M. K. Waheed, P. T. Williams, *Energy Fuels*, 27 (2013) 6695-6704, Hydrogen Production from High Temperature Pyrolysis/Steam Reforming of Waste Biomass: Rice Husk, Sugar Cane Bagasse, and Wheat Straw.
- [24] Y. Huang, L. Wei, J. Julson, Y. Gao, X. Zhao, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 111 (2015) 148-155, Converting pine sawdust to advanced biofuel over HZSM-5 using a two-stage catalytic pyrolysis reactor.
- [25] C. Watanabe, T. Ramus, R. Meijboom, R. Freeman, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 33 (2014) 688-692, A new technique for the rapid characterization of catalysts: tandem micro-reactor gas chromatography/mass spectrometry.
- [26] M. K. Akalın, S. Karagöz, *Trends Anal. Chem.*, 61 (2014) 11-16, Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry.
- [27] D. P. Cole, Y. J. Lee, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 112 (2015) 129-134, Effective evaluation of catalytic deoxygenation for *in situ* catalytic fast pyrolysis using gas

- chromatography-high resolution mass spectrometry.
- [28] B.-S. Kim, Y.-M. Kim, H. W. Lee, J. Jae, D. H. Kim, S.-C. Jung, C. Watanabe, Y.-K. Park, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4 (2016) 1354-1363, Catalytic Copyrolysis of Cellulose and Thermoplastics over HZSM-5 and HY.
- [29] C. Watanabe, C. Takeda, R. Freeman, H. Ohtani, *Anal. Sci.*, 27 (2011) 1087-1090, Development of a simple vent-free interface for capillary gas chromatography-mass spectrometry.
- [30] P. Boeker, J. Lepper, B. Mysliwietz, P. S. Lammers, *Anal. Chem.*, 85 (2013) 9021-9030, Comprehensive theory of the Deans switch as a variable flow splitter: fluid mechanics, mass balance, and system behavior.
- [31] C. Watanabe, A. Hosaka, Y. Kawahara, Tobias, P, H. Ohtani, S. Tsuge, *LCGC North Am.*, 20 (2002) 374-378, GC-MS analysis of heart-cut fractions during evolved gas analysis of polymeric material.
- [32] B. Joffres, D. Laurenti, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard, C. Geantet, *Oil Gas Sci. Technol.*, 68 (2013) 753-763, Thermochemical Conversion of Lignin for Fuels and Chemicals: A Review.
- [33] 河本晴雄, 木材学会誌, 61 (2015) 1-24, セルロースの熱分解反応と分子機構.
- [34] H. Kawamoto, *J. Wood Sci.*, 63 (2017) 117-132, Lignin pyrolysis reactions.
- [35] R. W. Thring, S. P. R. Katikaneni, N. N., Bakhshi N.N. *Fuel Process. Technol.*, 62 (2000) 17-30, The production of gasoline range hydrocarbons from Alcell® lignin using HZSM-5 catalyst.



## 第7章

# 高圧用タンデムリアクターの開発と 触媒反応研究への応用

## 第7章 高圧用タンデムリアクターの開発と触媒反応研究への応用

### 7.1 緒言

不活性ガス下におけるバイオマスや廃棄プラスチックの触媒高速熱分解 (catalytic fast pyrolysis: CFP) は、バイオマスや廃棄プラスチックの構成成分から資源として有用な物質を得る方法として、過去20年間にわたって多くの注目を集め、研究が進められている[1-15]。バイオマスや廃プラスチックのCFPは様々な温度や圧力条件下で研究が行われている。リグノセルロース系バイオマスの場合、高速熱分解から生成されたバイオオイルなどの液体燃料は、水分と酸素の含有量が高く、化学的や熱的安定性に劣るなどの望ましくない特性を持つことが多い。バイオオイルに含まれる酸素量を減らすため、高圧水素雰囲気下で触媒利用による水素化脱酸素反応 (hydrodeoxygenation: HDO) が行われている[16, 17]。一方、前節で述べたタンデムマイクロリアクターはバイオマスや廃プラスチックの熱分解、さらには両者の共熱分解と触媒反応により有用化合物への物質変換の研究に利用されている[18-23]が、高圧下での触媒反応と反応生成物のオンラインGC/MS分析は行われてこなかった。

高圧反応装置とGC/MSを直結し、反応生成物をオンライン分析する場合、GCカラム流量は反応圧力の影響を直接受けるため、成分の保持時間が通常の高圧条件下から大きく変化して、保持時間を利用した定性分析の適用が困難となる。本研究では、タンデムマイクロリアクターシステムに流量制御器と背圧制御器を組み入れて、ガス流量と反応圧力の両者を適正に制御する装置を開発した。加えて、反応圧力に依存せずにカラム圧力を保つため、GC注入口とGC分離カラム先端の間に設置する抵抗キャピラリー管に関して、GC分離におけるその仕様 (内径や長さ) の影響についても検討した。また、開発した装置の基礎検討のために、バイオオイルのモデル試料としてグアイアコールを使い、異なる反応温度や圧力下における触媒反応生成物のオンラインGC/MS分析を行った。

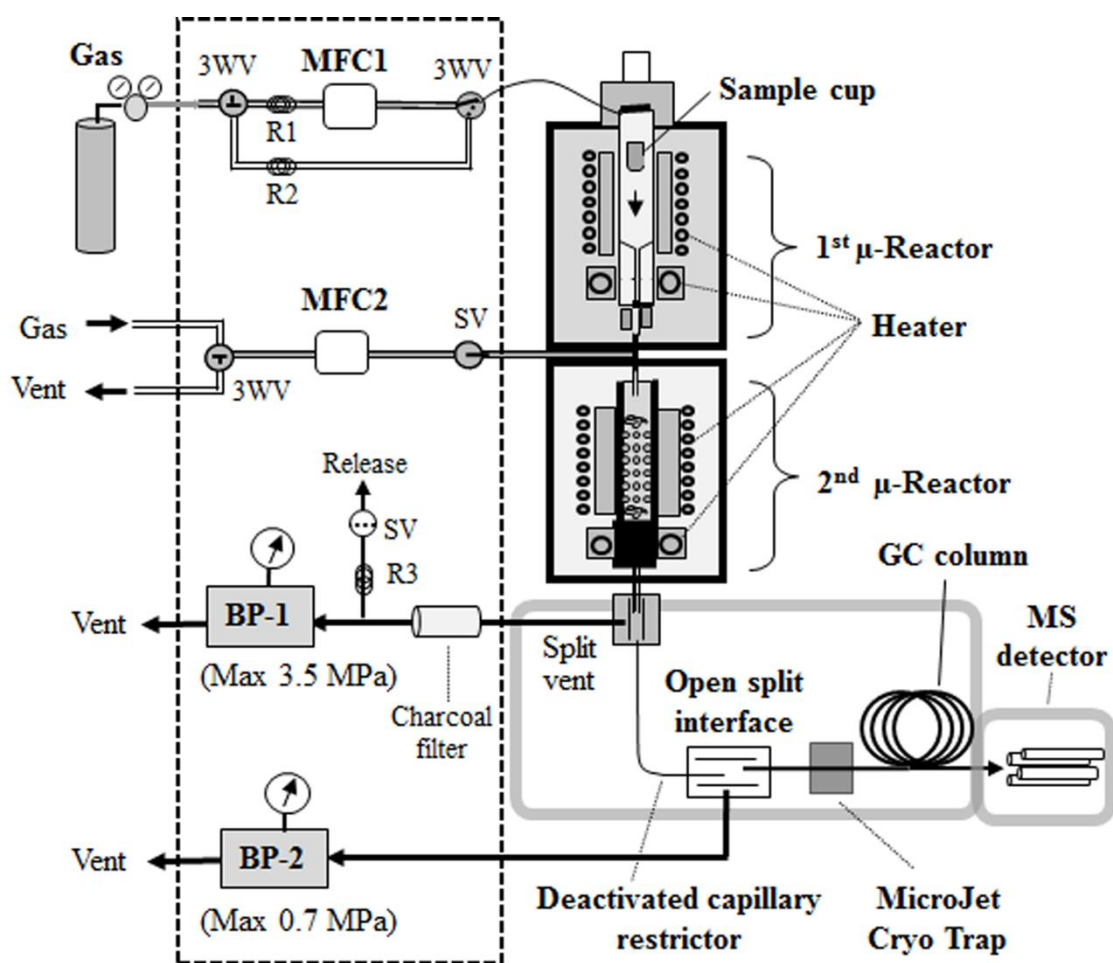
### 7.2 実験

#### 7.2.1 試料と触媒

試料として分析グレードのグアイアコールをシグマアルドリッチ社から購入し、精製は行わずに使用した。触媒には、ゼオライトインターナショナル社から購入し、プロトン交換したYゼオライト担体 (HY; Si/Al = 40) に白金を担持させた、白金担持HY型ゼオライト (Pt/HY) を用いた。白金の含有量は0.5 wt%で、使用前に500 °Cで3時間焼成した。Pt/HY触媒の調製とその特性については、文献[24]に詳しく記載されている。

## 7.2.2 装置

Figure 7.1 に示すように、直列かつ垂直に接続された 2 台の加熱炉型の反応炉で構成されているタンデムマイクロリアクターを、GC のスプリット/スプリットレス注入口に直接設置した。各反応炉は、40 °C から 900 °C の範囲で独立に、恒温 (1 °C 単位の設定) 及び昇温プログラミング (毎分 1 °C から 200 °C) による温度制御ができる。不活性化処理済のステンレス製試料カップに採取した、固体、液体、または固体/液体混合試料を、所定の温度に加熱された第 1 反応炉へ自由落下導入する。試料はその温度において熱分解し、生成物がキャリアガスとともに第 2 反応炉へ導入される。第 2 反応炉には、触媒が充填された石英反応管 (内径 3 mm、外径 4 mm、長さ 40 mm の触媒充填層) が備えられ、熱分解生成物を所定の温度条件下で触媒と接触反応させることで、目的とする反応生成物が得られる。第 2 反応炉における触媒反応生成物は、液体窒素温度の冷却捕集装置 (MJT-1030Ex、フロンティア・ラボ社製) によりカラムの先端にて冷却捕集されたのち、キャピラリー分離カラム (UA5-30M-0.25F、5 %ジフェニル 95 %ジメチルポリシロキサン、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm、同社製) により分離され、質量分析計で検出される。



**Figure 7.1** Schematic diagram of a tandem micro-reactor and a pressure regulation system for on-line GC/MS analysis. MFC1 and MFC2: mass-flow controller, BP1 and BP2: back-pressure regulator, R1, R2, and R3: restrictor, 3WV: 3-way valve, SV: on-off valve.

### 7.2.3 高圧触媒反応流量制御システムの構成

開発した高圧触媒反応制御システムの概略図をFigure 7.1の左に示した。キャリアガス流量は流量制御器 (MFC1) により制御され、反応圧力は反応炉の下流にある背圧制御器 (BP1) で制御される。反応炉の圧力を迅速に上げるために、予備加圧ラインをMFC1と平行に設置した。反応炉の圧力が設定値に近づいたとき、3方バルブにより予備加圧ラインを閉じることで、BP1により所望する圧力が保たれる。第1反応炉と第2反応炉の間に別途、反応ガスを導入でき、そのガス流量は、流量制御器 (MFC2) によって制御される。このガスラインは、第1と第2反応炉から導入される熱分解生成物量を制御するためのスプリットベントとしても利用できる。カラムでのキャリアガスは流量を一定に保ってガスクロマトグラムの保持時間に基づいて分離された生成物を同定したり、それら



の分離効率を十分に保つためには、GC分離カラムの入口圧は、反応炉の圧力とは無関係に制御できる必要がある。この要求を満たすために、背圧制御器(BP2)によりカラム入口圧力が制御できるオープンスプリットインターフェイスを設置し、GC注入口とGC分離カラムの間には抵抗キャピラリー管を接続した。この流量制御器と背圧制御器の組み合わせにより、GC分離カラムのキャリアガスを、定圧/定流量に条件設定することが可能となった。各ガス種の圧力は、Figure 7.1の抵抗キャピラリー管(R1、R2、R3)の使用により、仕様の設定範囲内で制御される。

#### 7.2.4 グアイアコールの水素化脱酸素触媒反応(HDO)

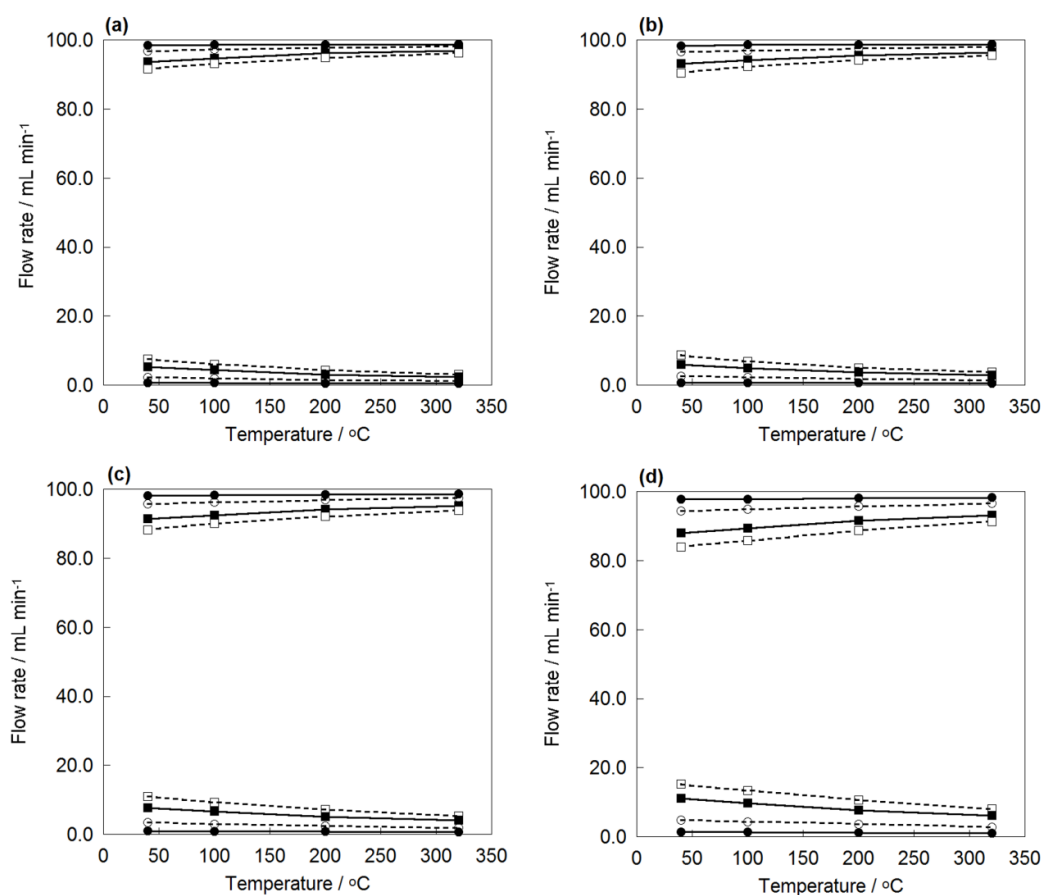
室温においてグアイアコールの揮散が容易に起こるため、試料カップを用いず、マイクロシリンジを用いて0.4  $\mu\text{L}$ のグアイアコールを予め加熱した反応炉へ導入した。水素ガスをヘリウムにより希釈した混合ガス(20 v/v%  $\text{H}_2$  in He)を、HDO用の反応ガスとキャリアガスを兼ねて用いた。キャリアガス流量は、MFC1により毎分500 mLに設定した。第1反応炉と第2反応炉の間にある接続部から毎分400 mLを系外へ排出しているため、第2反応炉へはグアイアコール0.08  $\mu\text{L}$ が導入されることになる。第2反応炉に0.5 wt% Pt/HY(Si/Al = 40)触媒3.0 mgを充填した石英反応管を設置し、予め測定前に水素ガスを毎分100 mL流し、500  $^{\circ}\text{C}$ で20分間触媒を還元した。グアイアコールを320  $^{\circ}\text{C}$ にて第1反応炉で熱分解し、生成物を水素とヘリウムの混合ガスにより第2反応炉へ導入した。反応炉の温度は、50  $^{\circ}\text{C}$ 刻みで200  $^{\circ}\text{C}$ から300  $^{\circ}\text{C}$ に設定した。反応圧力は1 MPaから3.5 MPaの間で設定した。GC注入口のスプリット比は、GCカラム流量1 mL/minを保持するために1/100とした。熱分解生成物および触媒による反応生成物を、カラム入口の先端部にて液体窒素温度で3分間冷却捕集した後、分離カラムで分離し、質量分析計で検出した。

### 7.3 結果と考察

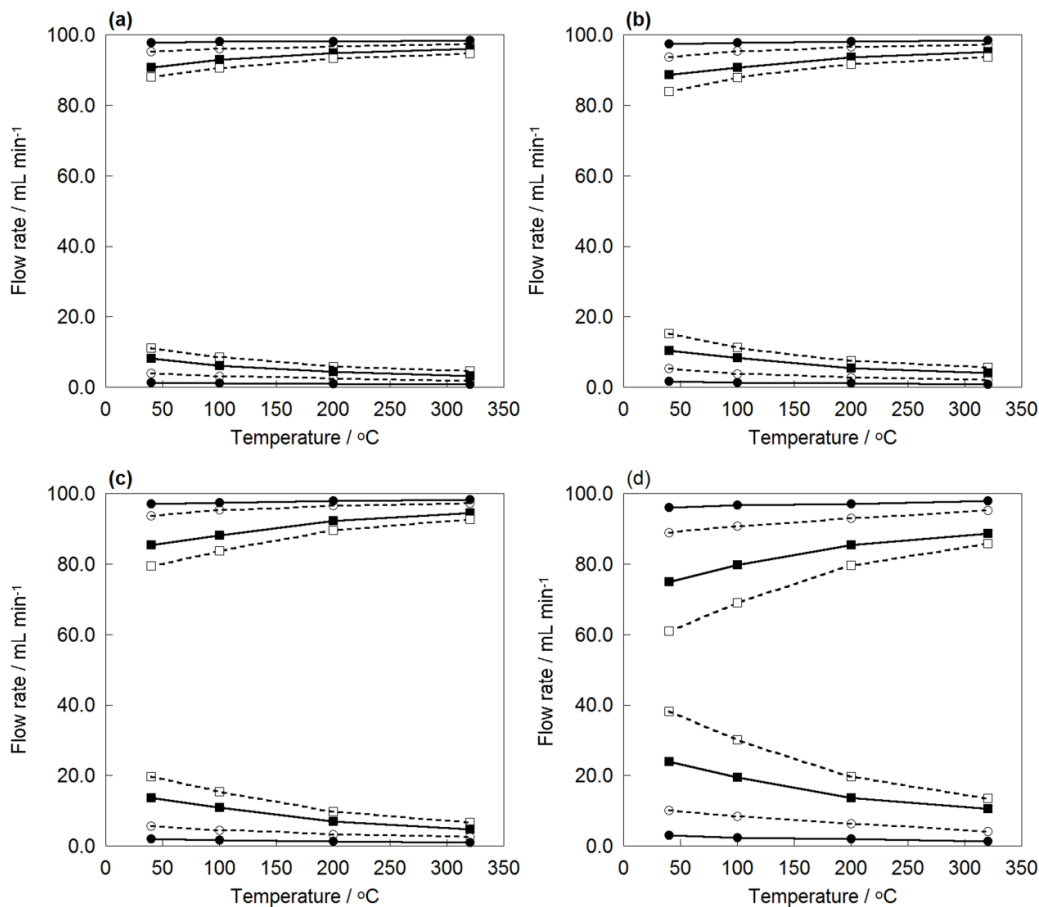
#### 7.3.1 分離カラムの入口圧を制御するためのキャピラリー抵抗管の最適化

高圧力下においてCFP実験を行う際、反応器の圧力は、GCカラムの入口圧に直接影響する。反応器圧力が上昇するにつれてカラム流量は増大し、保持時間は減少する。十分なGC分離効率を得ながら保持時間に基づいて反応生成物を同定するためには、GCカラムの入口で、キャリアガス流量を一定の適正值に保持する必要がある。Figure 7.1に示す通り、BP2の使用とともにGCカラムの入口にキャピラリー抵抗管とオープンスプリットインターフェイスを取り付けることにより、キャリアガスの流量を一定に保持することができる。気体粘度

には温度依存性があり、キャリアガス流量は、GC オープンの温度にも依存する[25]。様々な圧力条件下において、キャピラリー抵抗管を用いて、BP1 と BP2 におけるスプリットベント流量と GC オープン温度の関係について調べた。また、キャピラリー抵抗管の最適な長さを見出すため、長さの影響について検討した。キャピラリー抵抗管には、長さ 40 cm、60 cm、80 cm、100 cm の不活性化処理済のステンレススチール管 (i.d. 0.05 mm) を用いた。キャリアガスの全流量とカラム流量は、それぞれ 100 mL / min 及び 1 mL / min とした。各長さのキャピラリー抵抗管について、1 MPa から 3.5 MPa へ反応容器内の圧力を変えながら、ヘリウムと水素をキャリアガスに用いて得られたスプリットベント流量とオープン温度の関係を Figure 7.2 と 7.3 に示す。



**Figure 7.2** Relationship between the vent flow rates at BP1 (upper curve) and BP2 (lower curve) and the GC oven temperature for the He carrier gas. Length of the restrictor capillary tube: (a) 100 cm, (b) 80 cm, (c) 60 cm, (d) 40 cm. Pressure: (●) 1 MPa, (○) 2 MPa, (■) 3 MPa, (□) 3.5 MPa. Column pressure: 80 kPa, Column flow rate : 1 mL / min, Total flow rate : 100 mL / min, Split ratio: 1/100, Column: UA5-30M-0.25F.



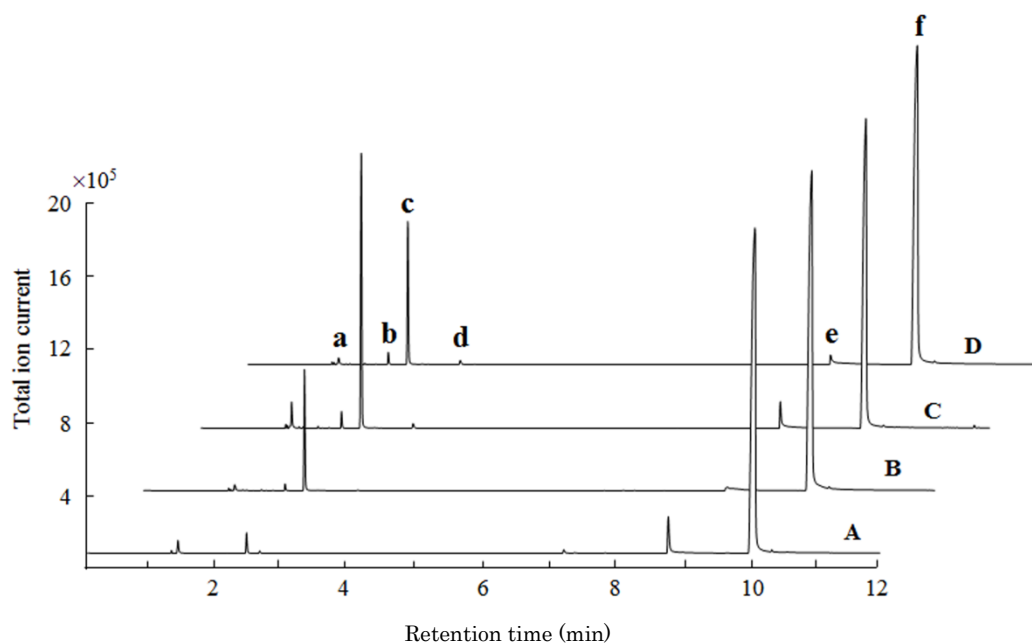
**Figure 7.3** Relationship between the vent flow rates at BP1 (upper curve) and BP2 (lower curve) and GC oven temperature for the H<sub>2</sub> carrier gas. Length of a restrictor capillary tube: (a) 100 cm, (b) 80 cm, (c) 60 cm, (d) 40 cm. Pressure: (●) 1 MPa, (○) 2 MPa, (■) 3 MPa, (□) 3.5 MPa. Column pressure: 34 kPa, Column flow rate: 1 mL / min, Total flow rate: 100 mL / min, Split ratio: 1/100, Column: UA5-30M-0.25F.

それぞれの図で、上側の曲線は BP1、下側の曲線は BP2 からのスプリットベント流量である。BP1 と BP2 のスプリットベント流量を比較すると、温度とともに BP1 では緩やかな上昇、BP2 では緩やかな減少が確認された。また、抵抗管の長さが短くなるにつれて温度変化に対する流量変化は大きくなり、その変化量は水素キャリアガスの場合により顕著である。これらベント流量値の緩やかな変化は、反応器圧力と GC オープン温度の変化に対して、BP1 と BP2 が GC カラムの入り口圧力を適切に調節していることを示している。Figure 7.2, 7.3 に示すように、ヘリウムキャリアガスでは水素キャリアガスに比べて、スプリットベント流量値の変化がより小さい。これは、水素よりヘリウムの粘度

が高いことに起因すると推定される[25]。特にヘリウムで反応器圧力が 2 MPa 以下の場合、80 cm から 100 cm のキャピラリー抵抗管では、キャリアーガス流路内の流路抵抗が大きくなるため、適正なカラム流量を保つのに必要なキャリアーガス流量が流れず、BP2 による最適なカラム入口圧の保持が困難になる。そのため、ヘリウムキャリアーガスでは流量の精密な調節ができないことが示唆される (Figure 7.2)。これらの結果より、ヘリウムと水素の両キャリアーガス下でカラム流量を適切に制御するには、キャピラリー抵抗管の長さは 40 cm から 60 cm にする必要があることがわかった。

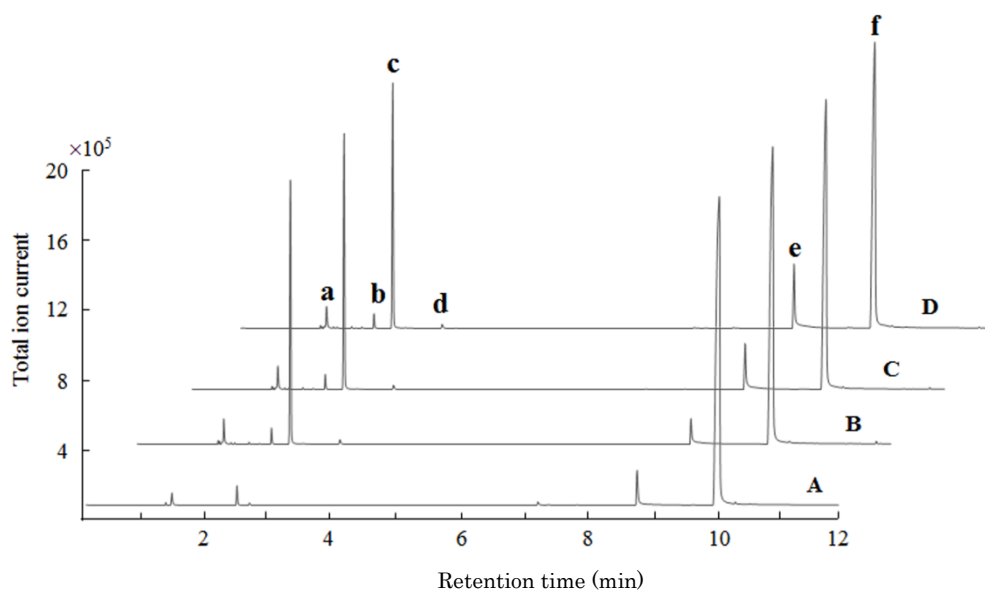
### 7.3.2 水素雰囲気下におけるPt/HY触媒を用いたグアイアコールの変換

水素とヘリウムの両キャリアーガスに対してキャピラリー抵抗管による流量制御の有効性を調べるために、内径 0.05 mm、長さ 50 cm のキャピラリー抵抗管を用いて、水素/ヘリウム混合ガス下で、0.5 wt% Pt/HY触媒によるグアイアコールのHDOを行った。グアイアコールは、バイオマスの急速熱分解から得られるバイオオイルの代表的なモデル化合物である[24, 26]。HDOによるバイオオイルの改質は、より付加価値の高い化学物質を得る手法として非常に注目を集めており、従来から固定床反応器を用いて高圧水素下 (1から5 MPa) で行われている[27, 28]。まず200 °Cから300 °Cの範囲で反応温度を変化させながら、圧力1 MPaの水素/ヘリウム混合ガス下において、グアイアコールの触媒反応に及ぼす反応温度の影響について調べた結果をFigure 7.4に示す。各ピークは、それぞれのマススペクトルと保持時間に基づいて帰属した。触媒無し (A) の反応と比較して、触媒反応による生成物の増加量は、クロマトグラム (BからD) から容易に判断できる。触媒反応による主成分であるシクロヘキサン (ピークC) の生成量は、250 °Cで最大になることが確認される。その他の帰属されたピーク成分は、メタノール、水 (ピーク a)、メチルシクロペンタン (ピーク b)、メチルシクロヘキサン (ピーク d)、フェノール (ピーク e)、そして未反応のグアイアコール (ピーク f) であった。これら化合物の生成は、反応炉温度250 °C、圧力4 MPa、0.5 wt% Pt/HY 触媒存在下でバッチ反応器を用いた、グアイアコールの触媒HDO反応についての研究でも報告されている[24]。グアイアコールの触媒反応では、酸素置換基のHDOにより芳香環が生成し、さらにそれらの水素添加が進行すると推測される。



**Figure 7.4** Effect of temperature on the reaction products with the Pt/HY catalyst under 1 MPa of H<sub>2</sub>/He mixed gas. A: 250 °C without any catalysts, B: 200 °C, C: 250 °C, D: 300 °C. Peak a, b, c, d, e, and f are respectively assigned as methanol and water, methyl cyclopentane, cyclohexane, methyl cyclohexane, phenol, and guaiacol, respectively. Column: UA5-30M-0.25F.

次に1 MPaから3 MPaまで反応圧力を変化させ、温度250 °Cでグアイアコールの触媒反応に及ぼす反応圧力の影響について調べた結果をFigure 7.5に示す。触媒存在下 (BからD) で、シクロヘキサンのピーク強度は、検討した範囲内の反応圧力に関係なく、ほぼ一定である。反応圧力による影響が小さいことは、ニッケルベースの触媒を用いたグアイアコールのHDO反応に関する過去の報告例の中で、圧力0.17 MPaから1.5 MPaの範囲において、わずかな効果しか確認されなかった[29]結果と対応している。



**Figure 7.5** Effect of pressure of H<sub>2</sub>/He mixed gas on the reaction products with Pt/HY catalyst at 250 °C. A: 1 MPa without catalysts, B: 1 MPa, C: 2 MPa, D: 3 MPa. Peak a, b, c, d, e, and f are the same as those given in Figure 7.4. Column: UA5-30M-0.25F.

#### 7.4 結言

タンデムマイクロリアクターGC/MS システムを用いた測定において、適切な長さの抵抗キャピラリー管を使用することにより、様々な温度・圧力条件下で保持時間とマススペクトルに基づく反応生成物の同定を容易に行うことができる。実際に Figure 7.4 と 7.5 に示されているように、触媒反応生成物のクロマトグラム上の各ピークの保持時間に影響することなく、反応炉の温度と圧力を変えた測定を可能にした、本法は、CFP による触媒評価のオンライン分析とスクリーニングにおいて[30-32]、反応圧力条件の検討に有効に利用することができる。

## 第7章 参考文献

- [1] B. Kunwar, H. N. Cheng, S. R. Chandrashekar, B. K. Sharma, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 54 (2016) 421-428, Plastics to fuel: a review.
- [2] S. D. A. Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua, *Energy Convers. Manage.*, 115 (2016) 308-326, A review on pyrolysis of plastic wastes.
- [3] T. Kan, V. Strezov, T. J. Evans, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 57 (2016) 1126-1140, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters.
- [4] F.-X. Collard, J. Blin, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 38 (2014) 594-608, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin.
- [5] S. Kumagai, T. Yoshioka, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 59 (2016) 243-253, Feedstock Recycling via Waste Plastic Pyrolysis.
- [6] 熊谷将吾, 吉岡敏明, 廃棄物資源循環学会誌, 28 (2017) 4-12, 木質バイオマス/廃プラスチック混合物の共熱分解による化学原燃料化.
- [7] S. Cheng, L. Wei, X. Zhao, J. Julson, *Catalysts*, 6 (2016) 195, Application, Deactivation, and Regeneration of Heterogeneous Catalysts in Bio-Oil Upgrading.
- [8] T. Dickerson, J. Soria, *Energies*, 6 (2013) 514-538, Catalytic Fast Pyrolysis: A Review.
- [9] C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Sun, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 7594-7623, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass.
- [10] M. Asadieraghi, W. M. A. W. Daud, H. F. Abbas, *RSC Adv.*, 5 (2015) 22234-22255, Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review.
- [11] G. Yildiz, F. Ronsse, R. Duren, W. Prins, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 57 (2016) 1596-1610, Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass.
- [12] G. Kabir, B. H. Hameed, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 70 (2017) 945-967, Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high grade bio-oil and bio-chemicals.
- [13] R. Miandad, M. A. Barakat, A. S. Aburizaiza, M. Rehan, A. S. Nizami, *Process Saf. Environ. Prot.*, 102 (2016) 822-838, Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review.
- [14] S. M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta, *J. Environ. Manage.*, 197 (2017) 177-198, A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW).

- [15] X. Zhang, H. Lei, S. Chen, J. Wu, *Green Chem.*, 18 (2016) 4145-4169, Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review.
- [16] S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Adhikari, R. B. Gupta, *Energy Fuels*, 26 (2012) 5300-5306, Catalytic Pyrolysis of Biomass over H<sup>+</sup>ZSM-5 under Hydrogen Pressure.
- [17] F. Melligan, M. H. B. Hayes, W. Kwapinski, J. J. Leahy, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 103 (2013) 369-377, A study of hydrogen pressure during hydro-pyrolysis of *Miscanthus x giganteus* and online catalytic vapour upgrading with Ni on ZSM-5.
- [18] K. Wang, P. A. Johnston, R. C. Brown, *Bioresour. Technol.*, 173 (2014) 124-131, Comparison of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor System.
- [19] K. Wang, J. Zhang, B. H. Shanks, R. C. Brown, *Green Chem.*, 17 (2015) 557-564, Catalytic conversion of carbohydrate-derived oxygenates over HZSM-5 in a tandem micro-reactor system.
- [20] Y.-M. Kim, J. Jae, H. W. Lee, T. U. Han, H. Lee, S. H. Park, S. Kim, C. Watanabe, Y.-K. Park, *Energy Convers. Manage.*, 125 (2016) 277-289, Ex-situ catalytic pyrolysis of citrus fruit peels over mesoporous MFI and Al-MCM-41.
- [21] S. Karagöz, T. Kawakami, A. Kako, Y. Iiguni, H. Ohtani, *RSC Adv.*, 6 (2016) 46108-46115, Single shot pyrolysis and on-line conversion of lignocellulosic biomass with HZSM-5 catalyst using tandem micro-reactor-GC-MS.
- [22] Y.-M. Kim, H. W. Lee, J. Jae, K. B. Jung, S.-C. Jung, A. Watanabe, Y.-K. Park, *Catal. Today*, 298 (2017) 46-52, Catalytic co-pyrolysis of biomass carbohydrates with LLDPE over Al-SBA-15 and mesoporous ZSM-5.
- [23] S. Kumagai, R. Yamasaki, T. Kameda, Y. Saito, A. Watanabe, C. Watanabe, N. Teramae, T. Yoshioka, *React. Chem. Eng.*, 2 (2017) 776-784, Tandem  $\mu$ -reactor-GC/MS for online monitoring of aromatic hydrocarbon production via CaO catalyzed PET pyrolysis.
- [24] H. Lee, H. Kim, M. J. Yu, C. H. Ko, J.-K. Jeon, J. Jae, S. H. Park, S.-C. Jung, Y.-K. Park, *Sci. Rep.*, 6 (2016) 28765, Catalytic Hydrodeoxygenation of Bio-oil Model Compounds over Pt/HY Catalyst.
- [25] J. V. Hinshaw, L. S. Ettre, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 20 (1997) 471-481, The Variation of Carrier Gas Viscosities with Temperature.
- [26] H. Shafaghat, P. S. Rezaei, W. M. A. W. Daud, *RSC Adv.*, 5 (2015) 103999-104042, Effective parameters on selective catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds of pyrolysis bio-oil to high-value hydrocarbons.
- [27] Y. Wang, T. He, K. Liu, J. Wu, Y. Fang, *Bioresour. Technol.*, 108 (2012) 280-284, From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing:



Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis.

- [28] T. Nimmanwudipong, R. C. Runnebaum, K. Brodwater, J. Heelan, D. E. Block, B. C. Gates, *Energy Fuels*, 28 (2014) 1090-1096, Design of a High-Pressure Flow-Reactor System for Catalytic Hydrodeoxygenation: Guaiacol Conversion Catalyzed by Platinum Supported on MgO.
- [29] J. E. Peters, J. R. Carpenter, D. C. Dayton, *Energy Fuels*, 29 (2015) 909-916, Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation Reaction Pathways over Selected Catalysts.
- [30] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, A. A. Lappas, P. A. Pilavachi, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011) 8261-8267, In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor.
- [31] D. J. Mihalcik, C. A. Mullen, A. A. Boateng, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 92 (2011) 224-232, Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components.
- [32] P. Kim, T. G. Rials, N. Labbé, and S. C. Chmely, *Energy Fuels*, 30 (2016) 3167-3174, Screening of Mixed-Metal Oxide Species for Catalytic Ex Situ Vapor-Phase Deoxygenation of Cellulose by py-GC/MS Coupled with Multivariate Analysis.



## 第 8 章

### 総括と今後の展望

## 8章 総括と今後の展望

### 8.1 総括

本論文は、熱分解 (Py-) GC/MS のみならず、熱脱着 (TD-) GC/MS にも利用できる汎用性を有する縦型加熱炉パイロライザーを備えた Py-GC/MS システムを用いて、高分子材料の物理、化学的物性に大きく影響する各種添加剤の分析などにこの方法を適用し、さらに Py-GC/MS システムを触媒の迅速評価が可能なタンデム型パイロライザーGC/MS システムへ発展させたことについてまとめたものである。

第 1 章では、高分子材料や各種添加剤のキャラクタリゼーションの現状ならびにこの分野における熱分解分析法の位置づけ、触媒反応生成物のキャラクタリゼーションへの縦型加熱炉パイロライザーを用いた応用研究の可能性、および本研究の目的を述べた。

第 2 章では、ゴムの物理的特性に影響を及ぼすことが知られているスチレンブタジエンゴム (SBR) 中のステアリン酸の定量分析に、TD-GC/MS 法および水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 共存下における反応熱脱着 GC/MS を適用した研究内容について述べた。極性の高い脂肪酸であるステアリン酸は、GC の試料注入部や分離カラム等に存在する僅かな活性点に吸着され易いため、クロマトグラム上には、強くテーリングしたピークとして出現し、定量分析の精度や正確さの低下を招く原因となっている。一方、反応熱脱着 GC/MS により、SBR 試料中に含まれるステアリン酸がメチルエステル化されることで極性が低下し、クロマトグラム上には対称性が高いステアリン酸メチルエステルが観測され、テーリングは観測されなかった。反応熱脱着 GC/MS により、加硫ゴム試料中のステアリン酸などの脂肪酸成分の含有量を精度よく定量できることが示された。

第 3 章では、微量成分の濃縮法である固相抽出法で使用される抽出素子として、極性物質の捕集・濃縮に適したエポキシ系ポリマーモノリス抽出素子を開発し、抽出基本特性及び応用への実用性を検討した。開発したモノリス抽出素子を極性が異なる化合物の成分 (ヘキサノール、イソアミルアセテート、リナロール、フルフラールおよびデカン酸) を含む標準混合水溶液中に投入して、一定時間後に取り出し、パイロライザーを用いて TD-GC/MS 分析をした。一般的な無極性抽出素子と比較して、モノリス素子は、極性物質に対してより高い抽出効率を示し、従来の抽出素子では困難であった極性物質の捕集・濃縮を可能にした。

第 4 章では、高分子材料中に可塑剤などとして添加されており、ASTM や RoHS 指令の規制対象物質である各種フタル酸エステル類の中で、特に沸点が低いフ

タル酸エステル類の TD-GC/MS 分析に適したサンプリング法の開発について述べた。低沸点フタル酸エステル化合物を含むフタル酸エステル標準試料溶液を試料カップに採集して TD-GC/MS 分析のための検量線を作成する場合には、分析前にその一部が揮散することが懸念される。そこで、新たな手法として、予め試料カップの内壁にポリ塩化ビニル、ポリスチレン及びポリメタクリル酸メチルなどのポリマーを塗布して薄膜を形成した後、試料溶液を採取する方法を開発し、15 種のフタル酸エステル類の保持に対する効果を検証した。試料カップ内壁へのポリマー薄膜の形成により、低沸点フタル酸エステル類の揮散が著しく抑制されることが実証され、本手法は低沸点フタル酸エステルの定量分析に有効であることが示された。

第 5 章では、水素 ( $H_2$ ) をキャリアーガスとする高分子の Py-GC/MS 測定における、水素添加反応 (水添) の影響について調べた。近年の世界的なヘリウムガスの供給不足のため、Py-GC/MS 分析用のキャリアーガスとしても  $H_2$  の使用が検討されている中で、 $H_2$  中の熱分解および質量分析 (MS) において起こる可能性がある水添を検証するため、代表的な高分子試料を用いて、 $H_2$  をキャリアーガスとする熱分解 GC/MS 測定を行った。高密度ポリエチレン試料を  $H_2$  下で熱分解した場合、不飽和結合を有する熱分解生成物に対して、僅かながらの水添が確認された。また、MS イオン源内においても、分離カラムから溶出した熱分解生成物中の不飽和結合の一部が水添され、マススペクトルの分子イオンに関する見かけの同位体比が僅かに変化することを確認した。さらに、ポリスチレンについても水添の現象が確認された。以上の結果より、 $H_2$  をキャリアーガスと使用した場合、高分子試料の熱分解過程および MS イオン源内での不飽和結合への水添が僅かながら生じることが示された。

第 6 章では、縦型加熱炉パイロライザーを二段直列に連結したタンデムマイクロリアクターを活用して、固定床反応容器として触媒反応生成物をオンラインで GC/MS 分析できるシステムを構築し、その基礎検討を行った。本システムは、迅速な触媒交換や反応炉温度条件の変更が可能な機能を有している。そのシステムを用いてゼオライト系触媒下におけるエタノールからエチレンへの触媒変換反応をリアルタイムで観測した結果、短時間で触媒反応温度条件の探索ができることが可能であり、触媒の迅速評価へ有用なシステムであることを明らかにした。

第 7 章では、高圧条件下でも使用可能なタンデムマイクロリアクター GC/MS システムの開発と触媒反応研究への応用について述べた。従来から、高圧下における触媒変換反応の実験では、生成した反応物の分析は、一旦大気圧下に戻した後、その反応物を採取して行われている。そのため、分析結果が反応生成物の組成を直接反映していない場合がある。そこで、タンデムマイクロリアク

ターGC/MS システムを活用した、高圧下におけるオンライン分析が可能なシステムを開発した。反応炉の圧力を制御する流量装置と GC 注入口からカラム入りを接続する抵抗キャピラリー管の開発により、反応圧力に依存せずに触媒反応生成物ピークの保持時間を一定にすることが可能になり、反応生成物のピーク定性を容易に行うことができた。上記の結果から、本システムは、高温・高圧下における触媒反応生成物の迅速なオンライン分析や分離カラムを用いた定性分析が可能であることが示された。

以上本研究では、縦型加熱炉パイロライザー備えた Py-GC/MS システムを、添加剤分析を含めた高分子材料のキャラクタリゼーションのみならず、触媒研究における反応生成物のキャラクタリゼーションにも活用できるシステムに発展させた。

## 8.2 今後の展望

ここでは、本研究において残された幾つかの課題を示し、それらの解決に向けた今後の展望について述べる。

### 8.2.1 加硫ゴム中の遊離脂肪酸と金属脂肪酸の個別定量

第 2 章では、反応熱脱着 GC/MS を用いることで、加硫ゴム試料中の脂肪酸含有量を精度よく定量できることを示した。しかし、この分析法では、遊離脂肪酸と金属（酸化亜鉛など）と反応している脂肪酸を区別して定量することは出来ない。そのため、選択的に遊離脂肪酸を誘導体化ができると報告[1]されている酢酸テトラメチルアンモニウムなど TMAH 以外の反応試薬を用いることで、加硫ゴム中の脂肪酸を存在形態ごとに定量できるようになると期待できる。

### 8.2.2 水素キャリアガスによるフッ素系ポリマーへの水素添加反応の解明

第 5 章では、 $H_2$  をキャリアガスと使用した場合、高分子試料の熱分解過程および MS イオン源内での不飽和結合への水添が生じることが示されたが、ライブラリー検索結果に対する影響は、ほとんどのポリマー種では無視できる程度であった。しかし、フッ化炭素モノマーからなるポリマーは、 $He$  と  $H_2$  のキャリアガスの違いにより、熱分解生成物のピーク形状やマススペクトルが顕著に異なることが確認され、 $H_2$  使用時のライブラリー検索における合致率の著しい低下を招いていると考えられる。そのため、代表的なフッ素系ポリマー試料について、 $H_2$  をキャリアガスとする Py-GC/MS において観測される熱分解生成物を詳細に解析して、その原因を推定する必要がある。また、水素添加反応の影響を大きく受けるポリマーに関しては、 $H_2$  キャリヤーガス使用時のパイログラムデータベースを新た

に構築することが求められる。

### 8.2.3 触媒反応研究のためのタンデムマイクロリアクターの高性能化

第6章と7章では、縦型パイロライザーを二段直列に連結したタンデムマイクロリアクターを開発し、反応生成物をオンラインでGC/MS分析することにより、触媒反応の解析と触媒性能の評価に活用できることを述べた。しかし、バイオマスや廃プラスチックの触媒高速熱分解は水蒸気雰囲気などの条件下での検討[2]も行われているため、それらの要望に応える機能開発と高性能化が望まれる。

縦型パイロライザーを備えた Py-GC/MS システムおよびそれを発展させたタンデムマイクロリアクターを用いる熱分解分析法に関して、これらの課題を解決することにより、更なる機能性を持つ高分子材料の開発や、これからの資源エネルギーや環境問題の解決に不可欠な触媒開発に大いに貢献できるものとして期待される。

## 第 8 章 参考文献

- [1] H. -L. Hardell, N. -O. Nilvebrant, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 52 (1999) 1-14, A rapid method to discriminate between free and esterified fatty acids by pyrolytic methylation using tetramethylammonium acetate or hydroxide.
- [2] S. L. Suib (Ed.), “*New and Future Developments in Catalysis -Catalytic Biomass Conversion-*”, Elsevier, 2013.



## 謝辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるにあたり、名古屋工業大学大学院工学研究科 大谷肇教授には、終始懇切なるご指導とご鞭撻を頂き、深く感謝いたします。

ご多忙の中、学位審査をしていただきました、名古屋工業大学大学院工学研究科 高田主岳教授、北川慎也准教授、中部大学応用生物学部 石田康行教授には有益なご助言とご指導をいただきました。ここに感謝の意を捧げます。

本研究は所属しておりますフロンティア・ラボ株式会社研究開発部門での研究を基に行いました。その際、様々なご助言、ご尽力、激励をいただきました、渡辺忠一博士、**Robert R. Freeman** 博士、高橋忠博士、東北大学 寺前紀夫名誉教授に深く感謝いたします。

また、本論文の作成にあたり、業務の支援を快く引き受けていただきました、城昇氏、松井和子氏、菅原美穂氏に感謝いたします。

本研究を行うにあたり、様々なご助力、ご助言をいただきました、名古屋大学 柘植新 名誉教授、韓国 Hallym 大学 **Young-Min Kim** 博士、東北大学大学院環境科学研究科 熊谷将吾助教、元ブリヂストン株式会社 中島眞理氏、福島工業高等専門学校 内田修司教授、**Diablo Analytical, Inc. Terry L. Ramus** 博士、岩井逸子氏、ミシガン大学 **Kaige Wang** 准教授、アイシーラボ社 室井高城氏、ラボソルテック社 長谷部潔氏に感謝いたします。

最後に、フロンティア・ラボ株式会社の皆様、友人の皆様、そして家族からの支援や励ましによって本研究が遂行したことを銘記し、ここに感謝の意を捧げます。

## 関連論文

## 関連論文

### 学位論文に関わる原著論文

#### 第2章

Atsushi Watanabe, Chu Watanabe, Robert R. Freeman, Mari Nakajima, Norio Teramae, Hajime Ohtani

*Rubber Chem. Technol.*, 87 (2014) 516-525.

“Quantitative Analysis of fatty Acids in Vulcanized Styrene-butadiene Rubber by Thermal Desorption and Thermally Assisted Hydrolysis and Methylation-GC/MS”.

#### 第3章

Tadashi Takahashi, Kayo Odagiri, Atsushi Watanabe, Chuichi Watanabe, Takuya Kubo, Ken Hosoya

*J. Sep. Sci.*, 34 (2011) 2925-2932.

“Solid-phase extraction element based on epoxy polymer monolith for determination of polar organic compounds in aqueous media”.

#### 第4章

Akihiko Hosaka, Atsushi Watanabe, Chuichi Watanabe, Norio Teramae, Hajime Ohtani

*J. Chromatogr. A*, 1391 (2015) 88-92.

“Polymer-coated sample cup for quantitative analysis of semi-volatile phthalates in polymeric materials by thermal desorption-gas chromatography–mass spectrometry”.

#### 第5章

Atsushi Watanabe, Chuichi Watanabe, Robert R. Freeman, Norio Teramae, Hajime Ohtani

*Anal. Chem.*, 88 (2016) 5462-5468.

“Hydrogenation reactions during pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry analysis of polymer samples using hydrogen carrier gas”.

#### 第6章

Robert R. Freeman, Atsushi Watanabe, Chuichi Watanabe, Norio Teramae, Kaige Wang

*J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 111 (2015) 41-46.

“Material Characterization using a Tandem micro-Reactor-GC-MS”.

#### 第7章

Atsushi Watanabe, Young-Min Kim, Akihiko Hosaka, Chuichi Watanabe, Norio Teramae, Hajime Ohtani, Seungdo Kim, Young-Kwon Park, Kaige Wang, Robert R. Freeman

*Anal. Sci.*, 33 (2017) 1085-1089.

“On-line Analysis of Catalytic Reaction Products Using a High Pressure Tandem Micro-reactor GC/MS”.

## その他の関連文献

- [1] K. Matsui, A. Hosaka, A. Watanabe, N. Teramae, H. Ohtani, *Polym. Test.*, 56 (2016) 54-57, Development of a multi-sample micro UV irradiator for accelerated deterioration of polymers.
- [2] J. W. Kim, Y.-M. Kim, H. M. Moon, A. Hosaka, A. Watanabe, N. Teramae, E. K. Choi, S.-W. Myung, *J. Chromatogr. A*, 1451 (2016) 33-40, Comparative study between thermal desorption and solvent extraction GC/MS analysis for the quantification of phthalates in polymer.
- [3] Y.-M. Kim, T. U. Han, B. A. Hwang, Y. Lee, A. Watanabe, N. Teramae, S.-S. Kim, Y.-K. Park, S. Kim, *Polym. Test.*, 60 (2017) 12-17, New approach for the kinetic analysis of cellulose using EGA-MS.
- [4] T. U. Han, Y.-M. Kim, A. Watanabe, N. Teramae, Y.-K. Park and S. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, 34 (2017) 1214-1221, Pyrolysis kinetic analysis of poly(methyl methacrylate) using evolved gas analysis-mass spectrometry.
- [5] Y.-M. Kim, J. W. Kim, H. M. Moon, M.-J. Lee, A. Hosaka, A. Watanabe, N. Teramae, Y.-K. Park, S.-W. Myung, *Anal. Sci.*, 33 (2017) 821-824, Rapid Quantification of *N*-Methyl-2-pyrrolidone in Polymer Matrices by Thermal Desorption-GC/MS.
- [6] T. U. Han, Y.-M. Kim, A. Watanabe, N. Teramae, Y.-K. Park, S. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, 34 (2017) 1214-1221, Pyrolysis kinetic analysis of poly(methyl methacrylate) using evolved gas analysis-mass spectrometry.
- [7] S. Kumagai, S. Motokucho, R. Yabuki, A. Anzai, T. Kaneda, A. Watanabe, H. Nakatani, T. Yoshioka, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 126 (2017) 337-345, Effects of hard- and soft-segment composition on pyrolysis characteristics of MDI, BD, and PTMG-based polyurethane elastomers.
- [8] Y.-M. Kim, H. W. Lee, J. Jae, K. B. Jung, S.-C. Jung, A. Watanabe, Y.-K. Park, *Catal. Today*, 298 (2017) 46-52, Catalytic co-pyrolysis of biomass carbohydrates with LLDPE over Al-SBA-15 and mesoporous ZSM-5.
- [9] S. Kumagai, R. Yamasaki, T. Kameda, Y. Saito, A. Watanabe, C. Watanabe, N. Teramae, T. Yoshioka, *Chem. Eng. J.*, 332 (2018) 169-173, Aromatic hydrocarbon selectivity as a function of CaO basicity and aging during CaO-catalyzed PET pyrolysis using tandem  $\mu$ -reactor-GC/MS.
- [10] T. U. Han, Y.-M. Kim, M. Z. Siddiqui, T. Lee, A. Watanabe, N. Teramae, S. Kim, Y.-K. Park, *J. Anal. App. Pyrolysis*, 130 (2018) 277-284, Non-isothermal pyrolysis properties of *Laminaria japonica*.
- [11] Y.-M. Kim, T. U. Han, B. Lee, A. Watanabe, N. Teramae, J.-H. Kim, Y.-K. Park, H.

Park, S. Kim, *Algae Res.*, 32 (2018) 60-69, Analytical pyrolysis reaction characteristics of *Porphyra tenera*.

- [12] 渡辺壺, 中島眞理, 日本ゴム協会誌, 88 (2015) 216-220, 反応熱脱着-GC/MS による加硫スチレン-ブタジエンゴム中のステアリン酸の定量分析.
- [13] 松井和子, 穂坂明彦, 渡辺壺, 寺前紀夫, 大谷肇, マテリアル学会誌, 28 (2016) 36-40, 高分子材料の多試料同時促進劣化可能な UV 照射装置.
- [14] 渡辺壺, ぶんせき, (2017) 501-504, 熱分解法を用いた高分子材料の解析.