

低温捕集クロマトグラフ

江原 勝 夫*

1. 装置の原理と測定例

低温で捕集された分子が、昇温過程で脱離される場合、その分子は特有の脱離温度と活性化エネルギーをもっている。これを多成分系のガスの分離因子としてとらえ、ガス分析をおこなわせた場合、従来のガス分析装置と比較してどのような特徴があり、また知見が得られるかという目的で種々の装置を試作し検討してみる。

この装置は、ガスクロマトグラフと違い充填剤やキャリアガスを使用せず、真空中で脱離をおこさせるための排気セットを必要とし、マザー分子をそのままの状態で分析できる特徴がある。

また、脱離分子の検出に電離真空管を用いているため微量ガス分子に対しても大きな検出能力を有す

従って目的にする分子以外の不純分子の混入がある場合、測定結果の解析を複雑にする。

試作段階で理想的な状態をつかむためには、既知の高純度ガスを用いることが望ましい。特に空気が混入されるとバックグラウンドに影響を及ぼし、今回の場合ガラスに捕集させるため、湿度の影響が現われて再現性のあるバックグラウンドを得ることがむずかしくなる。もちろん完全に空気を除去することは不可能で、高真空中でも系内部に残留しているガス分子があり残留ガスの脱離ピークが観測されるが、実際の測定時においてはバックグラウンドにこのピークが殆んど現われない状態、すなわち電離真空計の感度を落して測定する。残留ガスの分析については富永等¹⁾の研究がある。

ここでは空気の混入を極力さけるため、試料となる物質(高分子物質)を系内に封入したまま真空中にし、十分排気した後(約 10^{-7} Torr)試料を加熱分解させ、その発生ガスを用いて実験を行った²⁾。

装置の概略を図1に示す。(A)は、液体窒素のジュワービンの中にトラップ管を入れ、トラップ管底の部分を液体窒素面に接触冷却させ、ガス分子を捕集させた後、直ちにジュワービンをとり除き、自然昇温過程で脱離さ

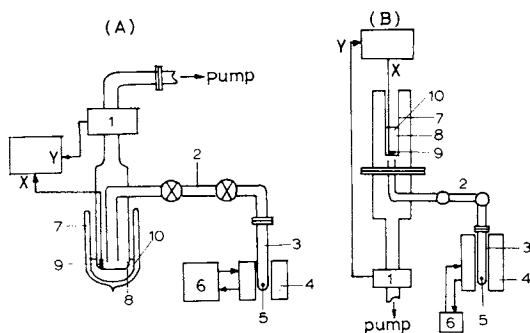


図1 用いた装置のブロックダイアグラム

1) 電離真空計, 2) ガス溜(または, Q-Mass spectrometer 接合部), 3) 試料管, 4) 電気炉, 5) 試料, 6) 試料加熱用コントローラ, 7) トラップ用ジュワービン, 8) トラップ管, 9) 熱電対温度計, 10) 液体窒素

せる。(B)は、上部より液体窒素を入れ、冷却面にトラップさせたのち液体窒素が自然蒸発し除々に昇温されていく過程で脱離させる。

2)の部分には、分解ガスを溜める部分であると同時に、脱離された分子をQ-Mass spectrometerでモニターするための接合部分である。

低温捕集させる部分の温度を、X-Y記録計のX-軸に、また脱離分子を電離真空管でイオン化し、そのイオン電流をY-軸に記録させれば、昇温過程における脱離スペクトルが得られる。

(A), (B)に示される装置を用い、真空中でポリエチレンを熱分解させ、その発生ガスの脱離スペクトルを比較した結果が図2の(A), (B)である。

両者の相違は、捕集部分と温度計のGeometry, 自然昇温速度の違いによる。

温度計の位置と脱離ピークの sharpness とは密接な関係がある。

脱離がおこなわれている時、捕集面は気化熱を奪われるため、面温度は低下する。たとえば、図3で示すと、トラップ面の温度 T_t と周囲の温度 T_a とは、脱離がおこなわれていなければ、直線関係が成立つが、脱離が、1, 2, 3の点でおこなわれると図示されたような変化を示

* 東京工業大学高分子工学科：東京都目黒区大岡山2-12-1

Katuo Ehara: Department of Polymer Technology, Tokyo Institute of Technology

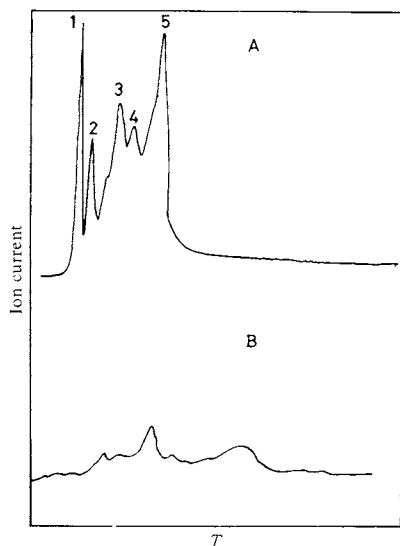


図2 ポリエチレンの熱分解による発生ガスの脱離スペクトル

A, Bは、図1のA, Bの装置により測定されたもの。1. メタン, 2. エタン, 3. プロパン, 4. ブテン, 5. *n*-ブテン

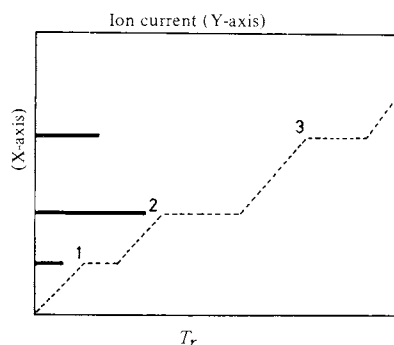


図3 温度計の位置とスペクトル線のsharpnessの関係

す。脱離がおこなわれているあいだ、このような場合、トラップ面の温度は上昇せず、ある温度計の位置で T_1 を止めることができ、イオン電流だけ増加することになり脱離ピークの温度幅はなくなり線スペクトルとしてX-Y記録計に記録される。

真空中でポリエチレンの熱分解ガスをQ-Massにより分析すると、多種多様の hidrocarbon が観測される。これを低温捕集し脱離させ、脱離分子をQ-MassによりEGA解析を施すと図4のようになる。

この結果Cの小さなものから脱離されていく傾向にあるが、脱離スペクトルから見ても、分離解析は単純ではなく、共沸的な現象がそれを複雑にしているものと思わ

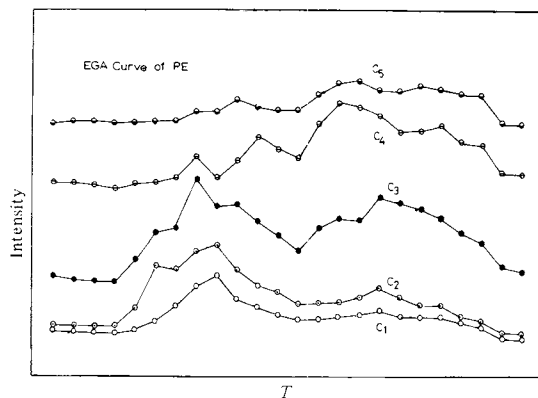


図4 低温捕集されたポリエチレン分解ガスのEGA (Q-Mass spectrometer による)

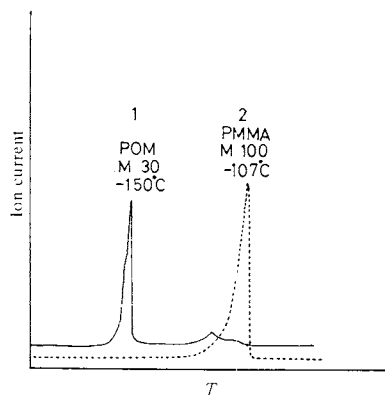


図5 ポリオキシメチレン (POM) とポリメチルメタクリレート (PMMA) の熱分解発生ガスの脱離スペクトル

1. ホルムアルデヒド, 2. PMMAのモノマー

れる。なお、真空中での高分子物質の熱分解については、Madorsky³等のマッススペクトルによる研究がある。熱分解によって、殆んどモノマーに分解するPMMAと、ポリオキシメチレン (POM) の脱離スペクトルを図5に示す。ピークはそれぞれPMMAのモノマーとホルムアルデヒドを示している。この他、ポリスチレン、 α -メチルスチレンについても同様な測定を施した結果、分子量、沸点と相関する結果が得られている。

しかし、残留ガス (高真空中で残存しているガス) の脱離スペクトルを、Q-Massにより解析すると、 N_2 が H_2O より先に脱離される。これは捕集部分がガラスであり親水性の表面であるため、その親和性に差があるためと考えられる⁴⁾。

図6は、ポリ-L-グルタミン酸- α -ベンジルエステル (PBLG) の熱分解による発生ガスの脱離スペクトル

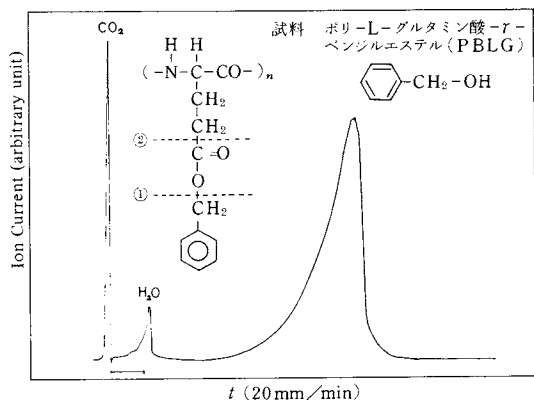


図6 PBLGの熱分解ガスの脱離スペクトル

である。低温側からこの3種類のピークは CO_2 、 H_2O 、ベンジルアルコールであることがQ-Mass解析から明らかにされた⁴⁾。

2. 低温捕集クロマトグラフの特徴

- 1) Q-Mass による EGA 解析では、full scale scanning method を用い sweep time 88 秒での測定をしたが、捕集クロマトでは、連続的に脱離現象をとらえられる。
- 2) Q-Mass では、イオンソースでマザー分子がフラグメント分子になるおそれがあるが、本装置におい

ては、マザー分子をそのままの形でとらえることができる。

- 3) 質量数の同じもの(例えば, N_2 と CO)の区別はマッススペクトルでは困難であるが, 脱離スペクトルから容易に分離ができる。
- 4) ガスクロのように, キャリヤーガスや充填剤を使用せず, 高真空装置を必要とする。
- 5) 従って, GC-MSのようにマッススペクトルと連動し同時測定がしやすい系にある。
- 6) ガスクロでは活性分子の取扱いがむずかしいが, 本装置においては, その原理からして比較的容易である。

以上、未だ問題点は多々あるが、今後捕集部分にガラス以外の有機物質を用い、特定ガスとの吸着性、親和性を追究しながら、低温捕集クロマトの以上のような特徴を生かした分析装置を確立していきたい。

文 献

- 1) 齊藤, 上満, 富永, 生産研究, **18**, 54 (1966).
- 2) 江原勝夫, 分析機器, **13**, 499 (1975).
- 3) S. L. Madrosky, S. Straus, *J. Research, NBS*, **42**, 499 (1949).
S. Straus, S. L. Madrosky, *J. Research, NBS*, **66**, 401 (1962).
- 4) 中上, 江原, 第11回熱測定講演要旨集, p.59 (1975)

研究ノ一ト

重ウラン酸アンモニウムおよび 過酸化ウランの熱分解

齋藤安俊*

1. 緒 言

動力用原子炉の主力燃料として使用される二酸化ウラン(UO_2)は、 UO_3 または U_3O_8 のような高次酸化物の水素還元により作られるが、それら酸化物はウラン化合物の熱分解で得られる。とくに、 UO_2 の工業的製造においては、重ウラン酸アンモニウム(ADU)および硝酸ウラニール6水和物(UNH)の熱分解法が採用されている¹⁾が、 UO_2 粉末の諸性質は、出発物質および製造履歴によって

大きく支配される²⁾。著者はトリウム^{3,4)}や希土類元素^{5,6,7)}の化合物に引き続いて、ウラン化合物の熱分解と生成酸化物の性状に興味を持ち、まず本研究においては、ADUならびにそれと類似した粉体特性を有する UO_2 を与える過酸化ウラン(UPO)を対象とした。そして、ADUおよびUPO両者の熱分解過程を、熱重量測定(TG)および示差熱分析(DTA)により追求するとともに、今後検討すべき問題点を指摘することにした。

2. 実 験

TGは感度約0.04 mg/0.01 mmの石英製スプリングバランスを用い、試料100 mg 前後を石英製バスケットに秤量採取して懸垂し、酸素、空気およびアルゴンの各気

* 秋田大学鉱山学部金属材料学科: 秋田市手形学園町 1-1
Yasutoshi Saito: Department of Metallurgy, Mining College, Akita University