

【熱測定応用研究のページ】

TG-SPME 法による簡易発生ガス分析

細井 宜伸

株式会社リガク

Thermogravimetry-Solid Phase
Microextraction (TG-SPME):
A Simple Approach for Evolved Gas
Analysis

Yoshinobu Hosoi

Rigaku Corporation

1. はじめに

試料を加熱する際に発生するガスの分析には、熱重量測定 (TG) や熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) と質量分析計 (MS)、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) を組み合わせた TG-MS や TG-FTIR が頻繁に用いられる。TG-MS や TG-FTIR は発生ガス分析において強力なツールであるが、TG-DTA と MS や FTIR 装置をトランスファーラインで接続する装置は大掛かりであり、導入に際しての設置環境やコストが障壁となることがある。またクロマトグラフィーのようにガスを分離して検出する機能がないため、ポリマーや生物物質などの複雑な発生ガスが予想される分解においては、ガスの定性が困難になることもある。TG-DTA とガスクロマトグラフ/質量分析 (GC/MS) を接続してガス分離を可能とする装置も存在するが、接続用のトランスファーラインやガス導入用のバルブが必要な大掛かりな装置構成となる。このような問題を背景に、我々は簡便に発生ガスを分析できる TG-SPME 法^{1,2)}に着目し、その有効性を検証した。

ここで TG-SPME 法の概略を示す。SPME は固相マイクロ抽出、Solid Phase Micro Extraction の略称で Waterloo 大学の J. Pawliszyn らによって開発された溶媒や特別な前処理を必要としない簡便な揮発生成物の抽出法³⁾である。SPME では抽出用の液相や吸着剤でコーティングされた SPME ファイバーを使用し、このファイバーが針筒内に格納されているツールを用いる。この針筒を目的試

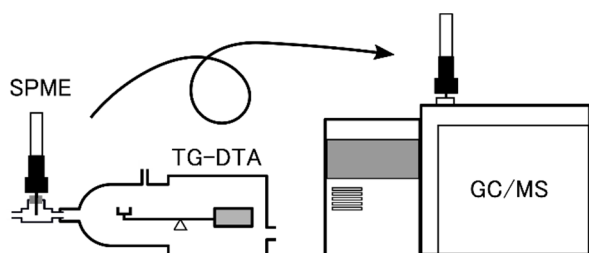
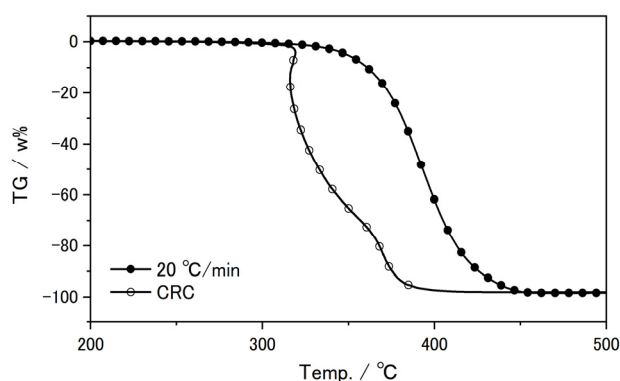


Fig.1 Schematic view for TG-SPME.

(a)



(b)

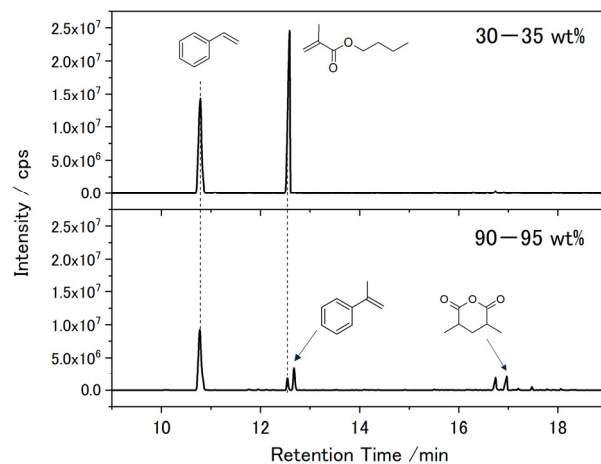


Fig.2 (a) TG and SCTG of St-BMA copolymer. (b) GC/MS total ion chromatograms of extracted evolved gases at 30–35 wt% and 90–94 wt% in SCTG.

料が存在する容器に挿入し、試料を抽出・濃縮して GC/MS による分析を可能にする。Fig.1 に示された方法に従い、TG 排気口にセプタム付挿入口を設置し、試料を加熱する際の発生ガスを SPME ファイバーで抽出する。その後、抽出したガスを GC/MS のインジェクションポートに注入し、GC キャピラリーカラムで分離し、MS で検出することにより、発生ガスを定性する。この分析法では、TG と GC/MS は別々に操作されるため、これらの装置が離れた場所に設置されていても分析に支障はない。

2. 測定事例：ポリマー

TG-SPME 法はポリマー熱分解や燃焼時に発生する多種多様なガスを簡便に評価できる。ここではスチレン-ブチルメタクリレート (St-BMA) 共重合体を試料として、分解ガスの発生温度分解能向上のために試料制御 TG (SCTG) を併用して、各反応段階における分解ガスの定性を試みた。

St-BMA 共重合体片を窒素雰囲気下で加熱し、SCTG は減量速度が $0.5 \text{ wt\% min}^{-1}$ になるように制御する等反応速度変化制御 (Constant Rate Control, CRC) を採用した。Fig.2(a)に St-BMA 共重合体について等速昇温 (20 °C min^{-1}) の TG と SCTG の測定結果を示す。等速昇温の TG では分離できなかった 2 段階の減量が SCTG において確認でき、

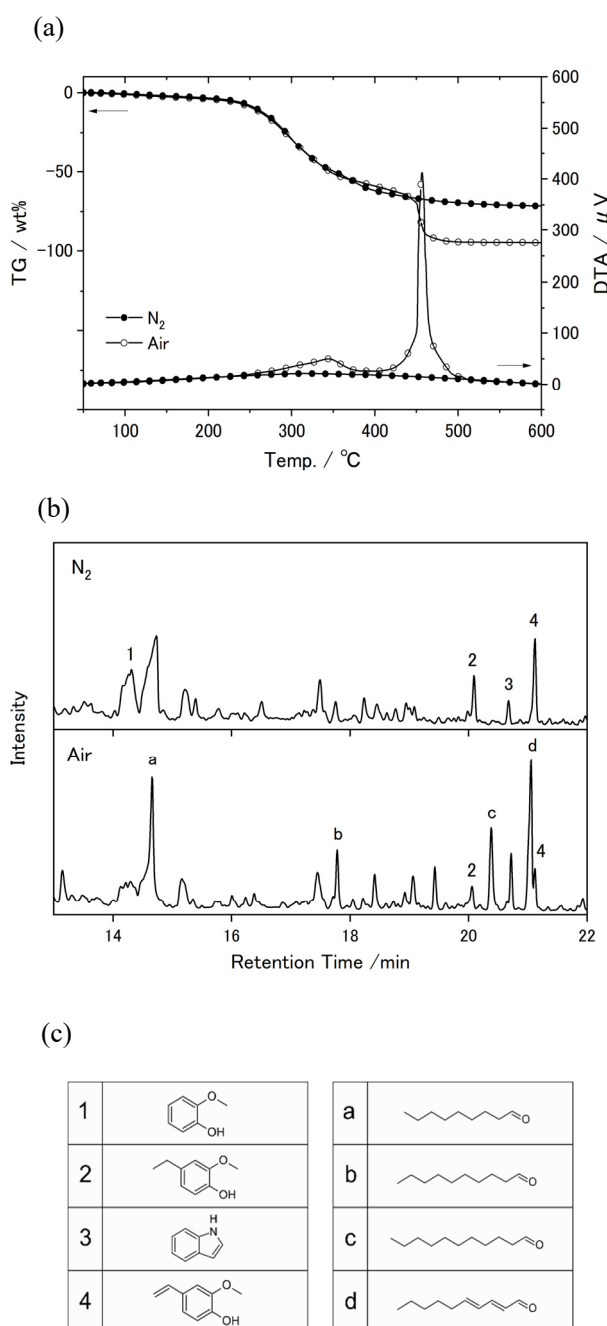


Fig.3 (a) TG-DTA of coffee wastes under inert and oxidizing atmospheres with a heating rate of 20 °C /min. (b) GC/MS total ion chromatograms of extracted evolved gases at 250-350 °C under both atmospheres. Qualified primary evolved gases are shown in (c).

2つの反応が存在していることが示唆された。各反応の減量率範囲で発生ガスをSPMEファイバーで抽出し、GC/MSで分析した結果 (**Fig.2(b)**)、最初の反応である30-35 wt%の減量率範囲ではモノマーのスチレンとブチルメタクリレートが強く検出された。一方、2段階目の反応に対応する90-95 wt%ではこれらのモノマーのシグナルが弱く、代わりに α -メチルスチレン、酸無水物が検出された。分解初期は共重合体の解重合が進んでいるが、分解終期には複雑な反応へ変化していると考えられる。

3. 測定事例：バイオマス

CO₂削減が世界的に叫ばれる中、カーボンニュートラルなバイオマス熱分解による各種燃料ガス化及び燃焼による熱エネルギー変換などのエネルギー利用が促進されている。TG-MSやTG-FTIRによりバイオマスの熱分解や燃焼が分析されている^{4,5)}が、発生したH₂OやCO₂、分子量の小さい有機ガスなど一部のガスの評価に留まり、他にも発生していると考えられる高分子量の有機ガスの定性には至っていないことが多い。そこで我々は食品加工残渣バイオマスの一つであるコーヒー粕の熱分解、燃焼について、TG-SPME法から得られる減量、吸放熱挙動、反応生成物の情報を基に反応を解析した。

コーヒー粕を不活性雰囲気（窒素）もしくは酸化性雰囲気（乾燥空気）中で20 °C min⁻¹にて昇温したところ、**Fig.3(a)**のように窒素雰囲気では200 °C付近から始まる70 wt%程度の減量が認められた。一方で空気雰囲気では発熱ピークを伴う2段階の減量が見られた。両雰囲気での250-350 °Cの温度範囲でSPMEにてガスを抽出し、GC/MS分析した結果の一部を**Fig.3(b)**に示す。多数のピークが確認されており、両雰囲気共にベンゼン、フェノール類、インドールなどの発生ガスが認められた。窒素雰囲気だけでなく、空気雰囲気においても熱分解によって比較的分子量の大きな有機ガスが発生していることが分かる。加えて空気雰囲気独自のアルデヒド類も検出されており、脂肪酸のアルキル鎖部分の分解、酸化によってアルデヒドが発生していることが示唆された。

4. まとめ

TG-SPME法は、TGにて減量が確認された際に発生している反応生成物を簡易的に定性するのに有効であることが示された。本手法は、ポリマーやバイオマスだけでなく、医薬品、食品、生体材料など、加熱によって多様な反応生成物が予想される試料において、その詳細な定性が期待できる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、SPMEファイバーの選定で助言をいただきましたアジレント・テクノロジー株式会社の中村貞夫氏、小川裕之氏に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) S. Biswas and C. Staff, *J. Cereal Sci.* **33**, 223-229 (2001).
- 2) M. J. Fischer and A. M. Beatty, *Cryst. Eng. Comm.* **16**, 7313-7319 (2014).
- 3) J. Pawliszyn, *Handbook of Solid Phase Microextraction*, Elsevier (2011).
- 4) H. Cai, J. Liu, W. Xie, J. Kuo, M. Buyukada, and F. Evrendilek, *Energy Convers. Manage.* **184**, 436-447 (2019).
- 5) J. Fermoş and O. Mašek, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **130**, 358-367 (2018).