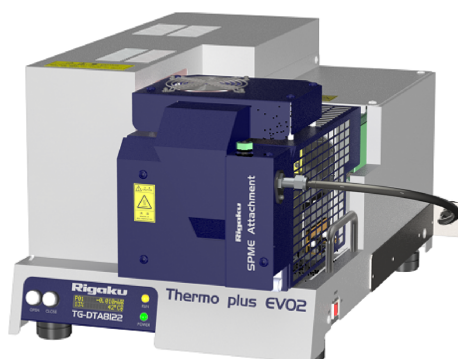


## TG-SPME アタッチメント

### —固相マイクロ抽出 SPME を使った簡易発生ガス分析—



#### 1. はじめに

熱重量-示差熱分析(TG-DTA)は質量の増減と吸発熱反応が確認でき、この組み合わせで分解、燃焼などの反応をある程度推測することができます。次のステップとして反応によって生成する物質を調べたいという要望は必然であり、質量分析計(MS)やフーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)を付加して、反応生成物である発生ガスを定性・定量できる複合分析装置のTG-MSやTG-FTIRが発展し、弊社でもこれらの装置のラインアップを充実させてきました。

TG-MSやTG-FTIRは発生ガス分析の強力なツールである一方、TG-DTAとMSやFTIR装置をトランスファーラインで接続する大掛かりな装置になることが多く、導入のための設置環境及びコストが障害になることがあります。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はないため、複雑な発生ガスが予想されるポリマーや生体物質などの分解ではガスの定性が難しい場合があります。そこで今回、我々は簡便に発生ガス分析が可能なTG-SPME法を提案し、それを実施するためにTG-DTAに付加するTG-SPMEアタッチメントを販売開始しました。

#### 2. TG-SPME 法

##### 2.1. SPME

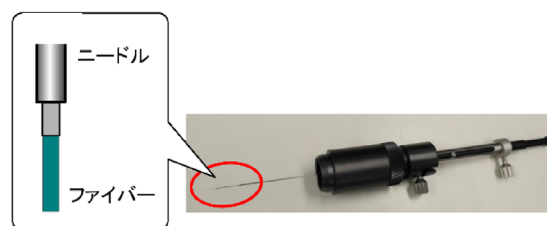
固相マイクロ抽出(SPME)はWaterloo大学のJ. Pawliszyn教授らにより開発された溶媒を必要としない抽出法で、単純かつ迅速に試料を抽出・濃縮してガスクロマトグラフ/質量分析(GC/MS)による分析を可能とします<sup>(1)</sup>。SPME器具は図1(a)のようなニードル形状をしており、ニードル内に抽出に用いる液相や吸着剤

が固定されたファイバーが格納されています。一般的にはセプタム付バイアルにニードルを挿入し、その中にある揮発性物質をファイバーで抽出・濃縮します。ファイバーは対象試料に応じて選択可能です。今回のTG-SPME法では主に分解及び燃焼によって生成する低分子量のガスが対象になるため、PDMS 100  $\mu\text{m}$  またはCarboxen/PDMSを使用することが多いです。

##### 2.2. TG-SPME 法の手順

TG-SPME法を実施する際には、TG-DTA装置の排気口にTG-SPMEアタッチメントをあらかじめ取り付けしておきます。これにより排気ガス経路にSPMEファ

(a)



(b)

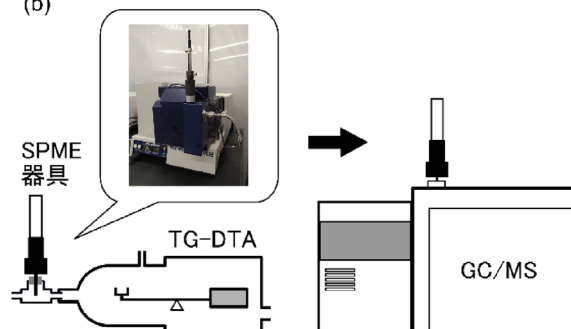


図1. (a) SPME 器具, (b) TG-SPME 法の手順.

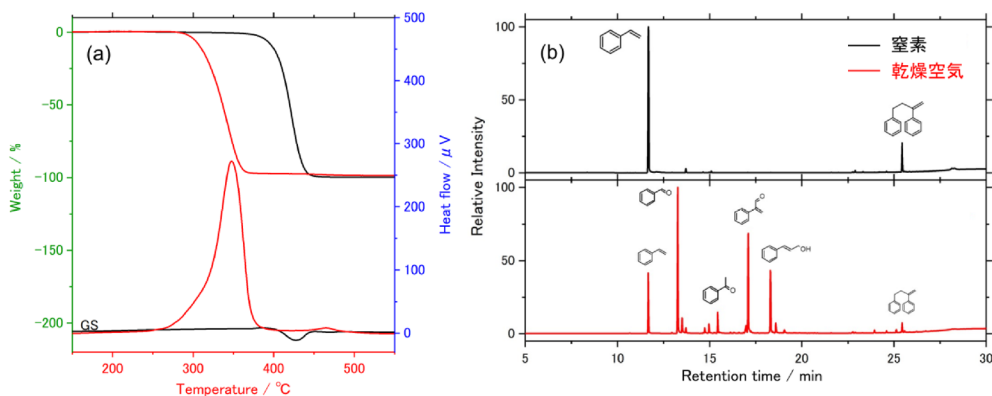


図2. ポリスチレンの(a) TG-DTAと(b) TG-SPME法による発生ガス分析結果。

イバーを挿入するためのセプタム付挿入口を付加できます。尚、このアタッチメントは既設のTG-DTAにも取り付け可能です。通常のTG-DTA測定条件にて試料を測定し、減量が確認されている温度範囲にて図1(b)のようにSPME器具のニードルを挿入し、ファイバーで発生ガスを抽出します。そして抽出したガスをGC/MSのインジェクションポートから注入し、GCカラムにて分離、MSで検出することで発生ガスを定性できます。この分析ではTG-DTAとGC/MSは別々に操作するため、離れた建物に設置されていても問題ありません。

### 3. アプリケーション

#### 3.1. ポリスチレンの分解・燃焼

ポリマーの分解、燃焼によって発生するガスの分析は、安全性確保、環境保護の面からも注目されており、TG-MSやTG-FTIRの代表的な測定対象です<sup>(2),(3)</sup>。そしてこれらはより簡便に分析したいという要望もこれまで数多く寄せられてきました。ここではポリスチレンの不活性の窒素、酸化性の乾燥空気雰囲気で加熱した際の発生ガスをTG-SPME法にて測定した結果を紹介します。

図2(a)は各雰囲気におけるTG-DTAの結果です。窒素雰囲気では400℃付近より吸熱を伴う減量が確認され、ポリスチレンが分解しています。一方で乾燥空気雰囲気では、250℃付近より発熱を伴う減量が確認されており、燃焼が起きています。

減量が確認された温度範囲にてSPMEファイバーで発生ガスを抽出し、GC/MSで分析しました。そのトータルイオンクロマトグラムを図2(b)に示します。窒素雰囲気では解重合によるスチレン、スチレン2量体が検出された一方で、乾燥空気雰囲気ではこれらが検出されたものの、その相対強度はあまり強くなく、代わりにスチレンの酸化生成物と推測されるベンズアルデヒド、アセトフェノンなどの化合物が検出されました。このようにTG-SPMEでは、各雰囲気における発生ガス、反応生成物を簡便に定性できます。

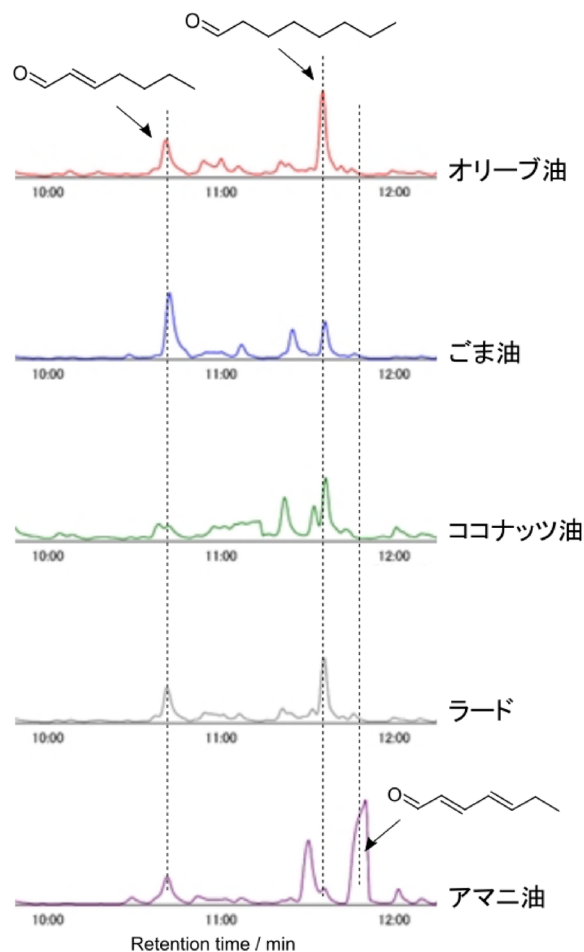


図3. TG-SPME法による食用油の熱酸化時の発生ガス分析結果(縦軸はMS強度任意単位)。

#### 3.2. 食用油の熱酸化

食品からの発生ガス分析では多種多様な発生ガスが予想されるため、通常のTG-MSでは定性が困難になる場合が多いです。このような場合、カラム分離が適応できるTG-SPME法による分析が有効で、ここでは食用油の熱酸化にスポットを当てました。食用油の熱酸化は、油の風味や色、栄養価を低下させるだけでなく、有害物質を生成する可能性もあるため、酸化により発生する揮発性生成物を把握することが重要です。

各種食用油を乾燥空気雰囲気中で加熱すると、300℃

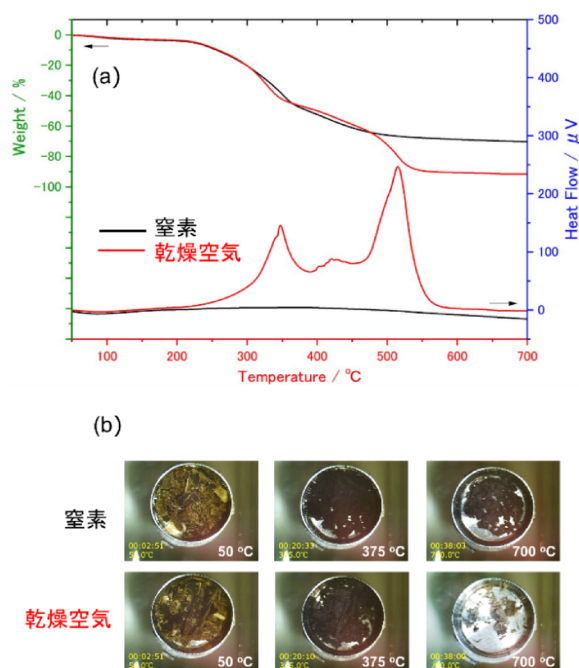


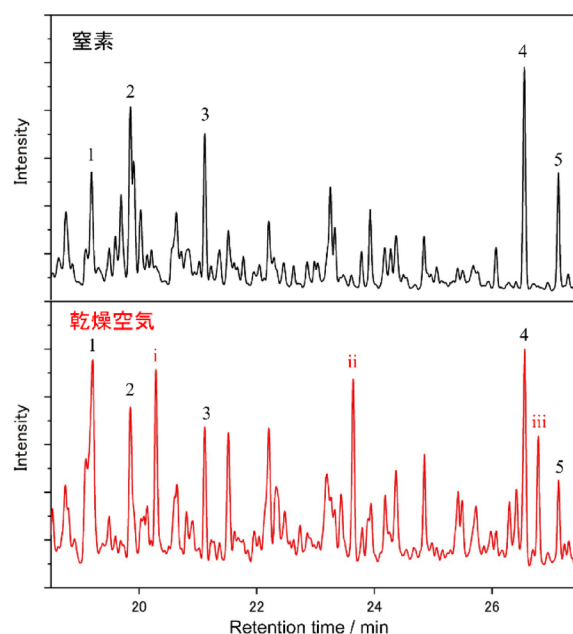
図4. (a) 茶粕加熱時の(a) TG-DTA 及び (b) 試料観察像。

までに5%弱の減量が見られたため、その際の発生ガスをSPMEで抽出、GC/MSで分析しました。オリーブ油、ごま油、コナツツ油、ラード、アマニ油のトータルイオンクロマトグラムを図3に示します。脂肪酸の酸化によって生成したアルデヒドが主成分として検出されました。二重結合近傍がラジカルになりやすく、そこから酸化が進行していると考えられます。そのような中でアマニ油はリノレン酸を多く含むため、二重結合を2つ有するアルデヒドが生成します。

### 3.3. 茶粕の分解ガス

カーボンニュートラルなバイオマスを熱分解することで、有用な化学物質を生成し、燃料、化成品、肥料などへの応用が世界各地で検討されています。ここでは食品残渣系バイオマスの一つである茶粕の分析事例を紹介します。図4に茶粕を窒素及び乾燥空気雰囲気にて加熱した際の試料観察TG-DTAの結果を示します。窒素雰囲気では200 $^{\circ}\text{C}$ 付近及び350 $^{\circ}\text{C}$ 付近から始まる2段階の減量が認められました。その際の試料の光学像(図4(b))では、加熱と共に炭化が進行し、収縮する様子が確認されました。一方で、酸化性雰囲気でも図4(a)のように2段階の減量がありましたが、DTAにて発熱が見られており、燃焼が起きていることが分かります。試料観察像では、1段階の減量では炭化が進み、2段階の減量時に炭化した部分が燃焼して白色の灰が残っていることが分かります。

図5に300～400 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でSPMEファイバーにて捕集した発生ガスをGC/MSにて分析した結果の一部を示します。両雰囲気におけるクロマトグラムでは多数のピークが確認されており、ベンゼン、フェ



|   |                                   |     |                         |
|---|-----------------------------------|-----|-------------------------|
| 1 | <chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>         | i   | <chem>CCCCCCCC=O</chem> |
| 2 | <chem>Oc1ccccc1</chem>            | ii  | <chem>CCCCCCCC=O</chem> |
| 3 | <chem>C=CC1=CC=CC=C1</chem>       | iii | <chem>CCCCCCCC=O</chem> |
| 4 | <chem>c1ccc2c(c1)c(c[nH]2)</chem> |     |                         |
| 5 | <chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>         |     |                         |

図5 TG-SPME法による茶粕の発生ガス分析結果。

ノール類、インドールなど多種多様な発生ガスが認められました。窒素雰囲気だけでなく、乾燥空気雰囲気においても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ります。このように多様な発生ガスが存在する場合はTG-MSやTG-FTIRのみでは定性が困難であり、TG-SPME法の有効性を認識できます。加えて乾燥空気雰囲気独自のアルデヒド類も検出されており、脂肪酸の酸化によってこれらのアルデヒドが発生していることが示唆されます。

### 4. まとめ

TG-SPME法はTG-DTA測定における反応生成物を簡易的に特定するのに有効です。ポリマー、バイオマス、食品のような加熱時に多種多様な反応生成物が予想される試料ではガスの詳細な定性が期待できます。

### 参考文献

- (1) J. Pawliszyn: "Handbook of Solid Phase Microextraction," Elsevier (2011).
- (2) 細井宜伸: リガクジャーナル, **46** (2015), No. 2, 20–24.
- (3) 有井 忠: リガクジャーナル, **49** (2018), No. 1, 28–32.