

エコカップを用いた反応熱分解法のTMAH試薬と試料調製法<サンドイッチ法>の検討

【背景】白金カップを用いた反応熱分解GC法の最適試料調製法は、大谷らによって報告¹⁾されている。一方、エコカップを用いて、TMAHメタノール反応試薬の数 μL以上を試料に添加した場合、反応試薬は表面張力が小さいために、一部の試料と共に、エコカップ外壁へ流出し、定量性に問題が生じたり、外壁に形成した粘着性薄膜により、オートショット・サンプラーの使用時に、エコカップが落下しないという弊害が生じる。この解決法として、ガラス繊維濾紙にTMAHを保持させる手法が考案された²⁾が、測定精度と回収率の詳細な検討はされていない。そこで本報では、その手法を基本として、炭素微粒子(平均粒径15 nm)を塗布した石英濾紙及びTMAH炭素混合溶液を用いた、図1に示すサンドイッチ法の有用性を検討した³⁾。

【方法】炭素塗布濾紙は、直径4 mm、厚さ0.1 mmの石英濾紙を、炭素微粒子5%を含むメタノール溶液に浸漬後乾燥して作製した。また、TMAH炭素混合溶液は、TMAH量に対し30 wt%の炭素微粒子をTMAH 25 wt%メタノール溶液に添加して調製した。試料は図2に示すヒドロキシ安息香酸(PHB)・テレフタル酸(TA)・ジフェノール(BP)三元共重合(仕込み組成比=2/1/1)型全芳香族液晶ポリエステル(LCP)の約50 mg(〜60 mesh)を用いた。試料調製法は、図1に示すように、2枚の炭素塗布濾紙を用いて、試料を上下から挟み込み、試料と上側の濾紙それぞれにTMAH炭素混合溶液4 μLを添加した(サンドイッチ法)。また、従来法との比較として、TMAH 25 wt%メタノール溶液を試料に1 μL添加して、それらのエコカップを、オートショット・サンプラーを用いて、400°Cの反応熱分解GC測定に供した。

【結果】図3に示すように、反応生成物として、*p*-メトキシ安息香酸メチル(MMB)、ジメチルフタル酸エステル(DMT)、4,4'-ジメトキシビフェニル(DMB)が検出され、従来法とサンドイッチ法では、同様なパイログラムが得られた。また、サンドイッチ法で得られた組成比、回収率及び相対標準偏差(RSD)を表1に示した。組成比は2/0.99/0.93と仕込み組成比に近い値であり、回収率は従来法とほぼ同様な値が得られた。また、RSDは4%以内と良好な値を示した。このことより、サンドイッチ法は従来法と比較して、反応効率に優れており、5 μL程度のTMAH反応溶液を加えても、エコカップの外壁に流出しないので、オートショット・サンプラーが問題なく使用できることがわかった。

- 1) H. Ohtani et al. *J. High. Res. Chromatogr.*, 14,388(1991).
- 2) 本多 第14回高分子分析討論会、2009年11月
- 3) 國井ら、日本分析化学会第59年会(2010), J3003

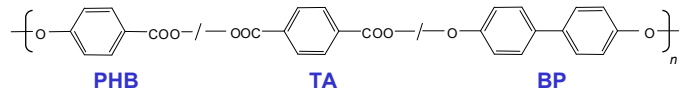


図2. LCP構造式

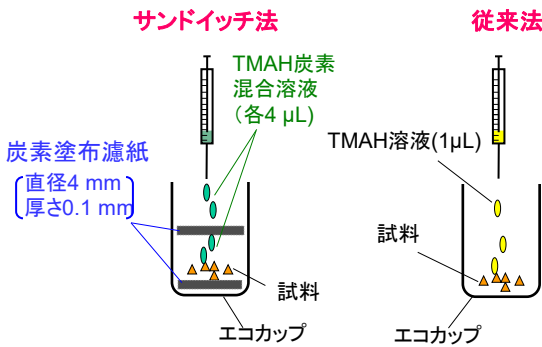


図1. 各試料調製法

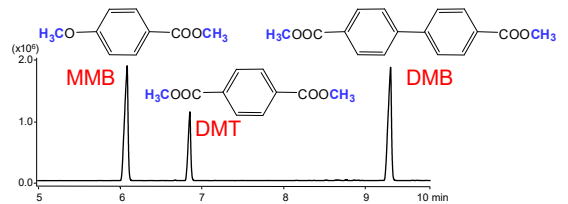


図3. パイログラム

熱分解温度: 400°C, GCオーブン温度: 100 - 280°C (20°C/min), 分離カラム: Ultra ALLOY⁺-5 (5%ジフェニル95%ジメチルポリシロキサン, L=30 m, i.d.=0.25 mm, df=0.25 μm), キャリヤーガス流量: 1 mL/min, He, スプリット比: 1/50, 試料量: 約50 μg

表1. 従来法とサンドイッチ法の測定結果 (LCP 仕込み組成比=2/1/1)

	組成比			回収率(%) (本法を100%とした)			RSD(%)		
	MMB	DMT	DMB	MMB	DMT	DMB	MMB	DMT	DMB
炭素微粒子使用のサンドイッチ法	2	0.99	0.93	100	100	100	1.1	3.8	1.9
従来法(TMAH 1 μL)	2	0.89	1.03	95	81	109	1.0	4.8	2.8

Keywords : 石英濾紙, 反応熱分解, TMAH, 試料調製法, 炭素塗布濾紙, サンドイッチ法, オートショット・サンプラー

使用製品 : 多機能パイロライザー, オートショット・サンプラー, Vent-free GC/MSアダプター, UA-5, Auto-Rxディスク

応用分野 : 試料調製法, 高分子分析, 反応熱分解

関連テクニカルノート : PYA2-026

お問い合わせは、FAXまたはウェブサイトの問い合わせフォームをご利用ください。

研究開発・製造 **フロンティア・ラボ株式会社**
 Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102
<http://www.frontier-lab.com/>