

世界最先端の熱分解分析機器および分析技術の開発を目指して

Towards Development of Innovative Analytical Pyrolysis Technologies

熱分解 - ガスクロマトグラフィー / 質量分析法 (Py-GC/MS 法) による高分子のキャラクタリゼーション、廃プラスチックのリサイクルやバイオマス資源の有効利活用に向けた高分子の分解反応評価、これらを可能とする新しい分析手法および分析機器開発 (熱分析装置、ガスクロマトグラフ、質量分析装置、それらの周辺機器など) を行っている。また、フロンティア・ラボが有する海外拠点を通じて研究成果を世界に発信、海外との研究交流や共同研究を実施することで、グローバル人材の育成にも積極的に取り組む。

We are developing innovative pyrolysis technologies, such as pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS), and the related equipment for polymer characterization and development of pyrolysis processes for feedstock recovery from waste plastics and biomass resources. We are also trying to develop human resources capable of global perspectives through international collaborative researches and seminars with Frontier Laboratories' global branch offices.

熱分解 - 気相誘導体化 - GC/MS 法を開発 — 高沸点・高極性熱分解生成物の簡便・迅速なオンライン GC/MS 分析を実現 —

本講座では、ポリマーの構造解析および廃プラスチックやバイオマス化学原料に転換するための手法として、熱分解法に着目している。熱分解法は不活性ガス雰囲気下において「熱」によって種々の化学結合を切断する手法である。本講座では、小型熱分解装置 (通称: パイロライザー) を用いてポリマーを熱分解し、熱分解によって生じる揮発生成物を GC/MS により直接分析するアプローチを研究している。しかし、ポリマーの種類によっては、熱分解してもなお、高沸点・高極性・高反応性化合物の生成は避けられず、GC/MS によりこれらを直接分析することは困難である。

今年、本講座では、タンデム μ -リアクターと呼ぶ二段の独立熱源を有する小型熱分解装置を用いて、ポリマーの熱分解生成物の直接気相誘導体化およびオンライン GC/MS 分析する新手法を開発した (Fig.1)。本手法により、従来の熱分解 GC では測定が困難であった、高沸点・高極性・高反応性化合物のモニタリングが可能

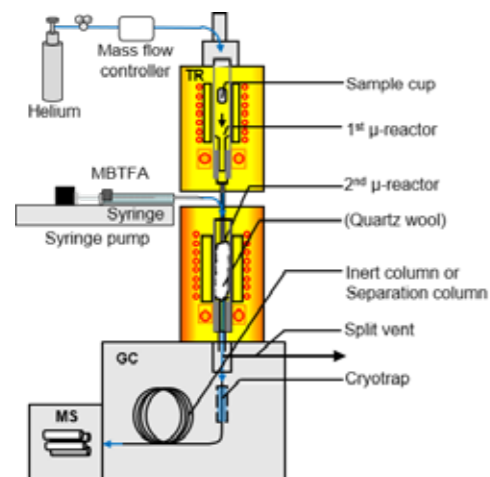


Fig.1 Developed tandem μ -reactor-gas phase derivatization-GC/MS system.

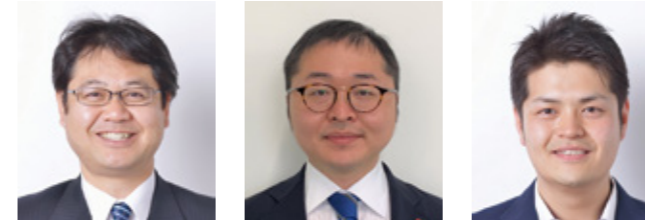
Development of direct gas-phase derivatization method by employing tandem μ -reactor-GC/MS

Pyrolysis is considered a promising method for polymer characterization (in the field of analytical pyrolysis) and for chemical feedstock recovery from polymeric wastes (in the field of applied pyrolysis) because it can decompose any polymeric material into smaller molecules by applying heat alone in an inert atmosphere. Pyrolysis-gas chromatography (Py-GC) involves pyrolyzing polymeric materials in a microreactor and a subsequent direct GC analysis of pyrolyzates. Py-GC has immense potential for applications in the fields of analytical and applied pyrolysis, as it allows for rapid and accurate analysis of pyrolyzates. This is beneficial for elucidating the microstructure and composition of polymers and for a rapid screening of pyrolysis conditions for designing feedstock-recycling processes. However, the Py-GC/MS analysis of polymers with high boiling and high polar compounds is challenging, which limits the efforts to elucidate the pyrolysis mechanism and plastic characterization through online GC analysis.

We developed a novel pyrolysis-gas-phase derivatization-GC/MS (Py-GPD-GC/MS) technique (Fig.1), allowing the pyrolysis of polymers and the subsequent direct gas-phase derivatization of pyrolyzates, employing a modified tandem μ -reactor-GC/MS system. This work was published in



Fig.2 Selected Journal Supplementary Cover by Analytical Chemistry (American Chemical Society)



教授 吉岡 敏明
Professor (兼務)
Toshiaki Yoshioka

准教授 渡辺 壱
Associate Professor
Atsushi Watanabe

助教 熊谷 将吾
Assistant Professor (兼務)
Shogo Kumagai

となった。本研究成果は、アメリカ化学会の Analytical Chemistry へ 2020 年 9 月 23 日付けで掲載され、そのカバーイメージが Supplementary Cover として選出された (Fig.2)。

PYRO ASIA 2020 国際会議の企画運営

熱分解法は、環境科学、材料科学、生物学、薬学、法科学、考古学、食品科学、地質学など、非常に幅広い分野に応用される手法である。アジア地域における熱分解コミュニティの充実や熱分解研究分野の発展に向けて、PYRO ASIA FORUM が 2019 年に設立され、渡辺准教授・熊谷助教はそのフォーラム立ち上げにも貢献した。今年は、PYRO ASIA 2020 国際会議が 2020 年 12 月 11 ~ 13 日にオンライン開催され、吉岡教授・熊谷助教は大会組織委員として企画運営を行った。吉岡教授はパネリストとして、渡辺准教授は Invited Talk 講師として、熊谷助教はパネルディスカッションのモデレーターとして、また Elsevier やジャーナルエディターらを招待して論文執筆セミナーを開催した。アジア地域における熱分解研究分野の発展および本大会の成功に大きな貢献を果たした。

査読付原著論文

- [1] S. Kumagai* and T. Yoshioka, "Latest Trends in Pyrolysis Gas Chromatography for Analytical and Applied Pyrolysis of Plastics", *Anal. Sci.*, 37, 145 (2021). **Invited paper**
- [2] Y. Nishiyama, S. Kumagai*, T. Kameda, Y. Saito, A. Watanabe, C. Watanabe, N. Teramae, T. Yoshioka, "Direct Gas-Phase Derivatization by Employing Tandem μ -Reactor-Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Case Study of Trifluoroacetylation of 4,4'-Methylenedianiline", *Anal. Chem.*, 92, 14924 (2020).
- [3] K. Matsui*, T. Ishimura, M. Mattonai, I. Iwai, A. Watanabe, N. Teramae, H. Ohtani, C. Watanabe, "Identification algorithm for polymer mixtures based on Py-GC/MS and its application for microplastic analysis in environmental samples", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 149, 104834 (2020).

Analytical Chemistry (American Chemical Society), and the cover image of this work was selected as a Supplementary Cover of this journal (Fig.2).

Planning and Management of PYRO ASIA 2020 Conference

Pyrolysis is widely applied in broad fields, such as environmental, biological, medical, forensic, cultural heritage, food, geochemical, polymer, and materials science. PYRO ASIA FORUM was established to promote pyrolysis-related research and update pyrolysis technologies in the Asia region last year. Dr. Watanabe and Dr. Kumagai contributed to the establishment of this forum.

Prof. Yoshioka and Dr. Kumagai planned and managed the PYRO ASIA 2020 online conference as scientific committee members this year. Furthermore, Prof. Yoshioka participated in this conference as a panelist; Dr. Watanabe provided the invited talk; and Dr. Kumagai managed the panel discussion and held a "Special session with journal editors" by collaborating with Elsevier, giving young researchers an opportunity to learn how to write good scientific papers.

招待講演

1. A. Watanabe, "Recent advancement of Pyrolysis Gas Chromatograph System for Analysis of Microplastics", *PYRO ASIA 2020*, December 11-13, 2020.
2. S. Kumagai, "Pyrolysis-gas chromatography for analytical and applied pyrolysis of polymeric materials", *BIOMASA2020*, October 23, 2020.
3. S. Kumagai, "Pyrolysis gas-chromatography for analytical pyrolysis of polymers", 令和2年度化学系学協会東北大会, 2020 年 9 月 26 日
4. 熊谷将吾, 吉岡敏明, "プラスチックを取り巻く状況および石油・化学産業の役割", 第 126 回触媒討論会, 2020 年 9 月 18 日
5. 熊谷将吾, "プラスチックを取り巻く状況およびリサイクルにおける高分子分析の重要性", 高分子分析研究懇談会第 401 回例会, 2020 年 8 月 21 日

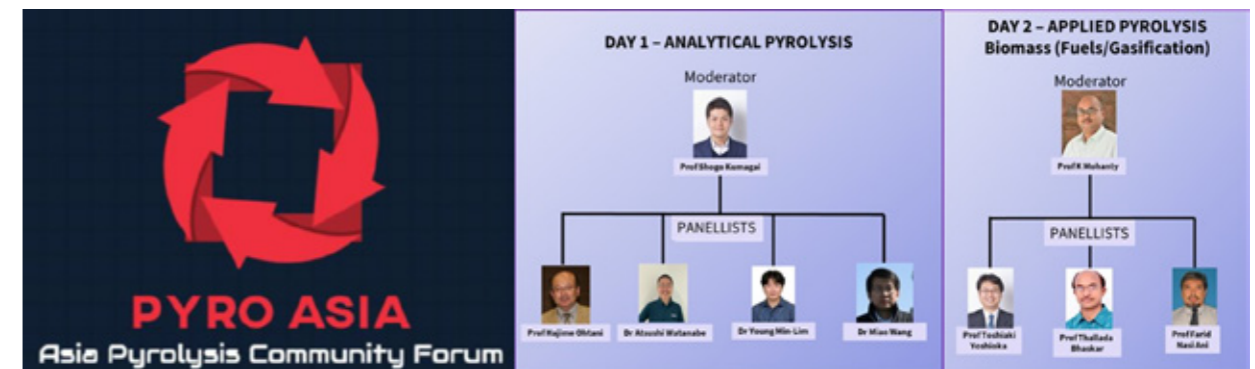


Fig.3 PYRO ASIA 2020