

TG-DTA-MSによる高分子、鉱物、医薬品、食品の分析

細井 宜伸*

1. はじめに

熱分析法の中でも熱重量-示差熱分析法 (TG-DTA) は、加熱による重量変化と試料の熱の出入りを同時に測定できる手法として幅広い分野で普及している。しかしながら、TG-DTA 単独では加熱による減量に伴う試料からの発生ガスの種類およびその発生過程など、発生ガスの具体的な知見を得ることは困難である。

一方、ガス分析の中でも質量分析 (MS) は、有機・高分子や無機化合物の構造解析の手段として発達し、ガスの定性・定量の強力なツールとして利用されている。このような MS を TG-DTA と接続した複手法である TG-DTA-MS は、試料の熱挙動を多角的に検討できる手法として、現在、新素材の研究開発や製品の品質管理などに応用されつつある注目の手法である。今回はその分析事例をいくつか紹介したい。

2. Thermo Mass Photo による分析事例

光イオン化 (PI) 技術とスキマー型インターフェースが融合した示差熱天秤-光イオン化質量分析同時測定装置、Thermo Mass Photo (図1) は TG-DTA と MS が一体化したオールインワンスタイルを採用しており、省スペース、安全性に優れ、またメンテナンスにも配慮したリガクの発生ガス分析装置ラインナップの主力機種である^{(1),(2)}。スキマー型インターフェースを

採用することで、発生ガスをその凝縮や変質を抑えて迅速に MS 分析管へ取り込み、従来の電子イオン化 (EI) に加えて PI を搭載することでガスのより詳細な構造決定を実現した。また測定用ソフトウェアはガイダンス機能を搭載しており、より簡便な測定が可能で、さらにスマートローダー (オートサンプルチェンジャー) による自動測定も追加可能である。ここでは Thermo Mass Photo を使用した高分子、鉱物、医薬品の分析事例を紹介する。

2.1. ポリ塩化ビニル (PVC) の熱分解

高分子は現在、様々な用途で利用されており、その結果、廃棄される量も膨大である。熱処理による廃棄を考える際には注意が必要で、特に PVC は塩化水素 (HCl) および有害な有機ハロゲン化合物を発生させる可能性がある。我々は今回、Thermo Mass Photo の EI および PI を駆使して、PVC 熱分解のメカニズムについて検討した。

図2に He 雰囲気中、昇温速度 20°C/min で測定した PVC の TG カーブおよびマススペクトルを示す。PVC を加熱すると2段階の減量を示した。初段の減量は 250~400°C で確認され、塩化水素 (HCl) およびベンゼンやナフタレンなどの芳香族化合物が発生した。EI は GC-MS 等でも一般的に利用される汎用性の高いイオン化法で、これを利用したマススペクトルでは電子照射によってガス分子が壊れたフラグメントイオンと壊れずにイオン化した分子イオンとがそれぞれ検出される。ここでは HCl の分子イオン (m/z 36, 38: HCl^+) とフラグメントイオン (m/z 35, 37: Cl^+) が検出された。一方、PI はリガクが初めて TG-DTA-MS に応用したイオン化法で、分子イオンを選択的に観測できるソフトイオン化の一つである^{(1),(2)}。これを利用したマススペクトルではベンゼン、ナフタレンの分子イオン (m/z 78, 128) が検出された。2段目の減量は 400~550°C で確認され、芳香族化合物が検出された。ただし初段の減量とは異なるトルエン (m/z 92)、キシレン (m/z 106) などが生成していることがわかった。

図3に MS イオンサーモグラムを示す。これは各発生ガスの発生開始温度やその速度を示す温度プロファ



図1. Thermo Mass Photo の外観。

*株式会社リガク 熱分析事業部

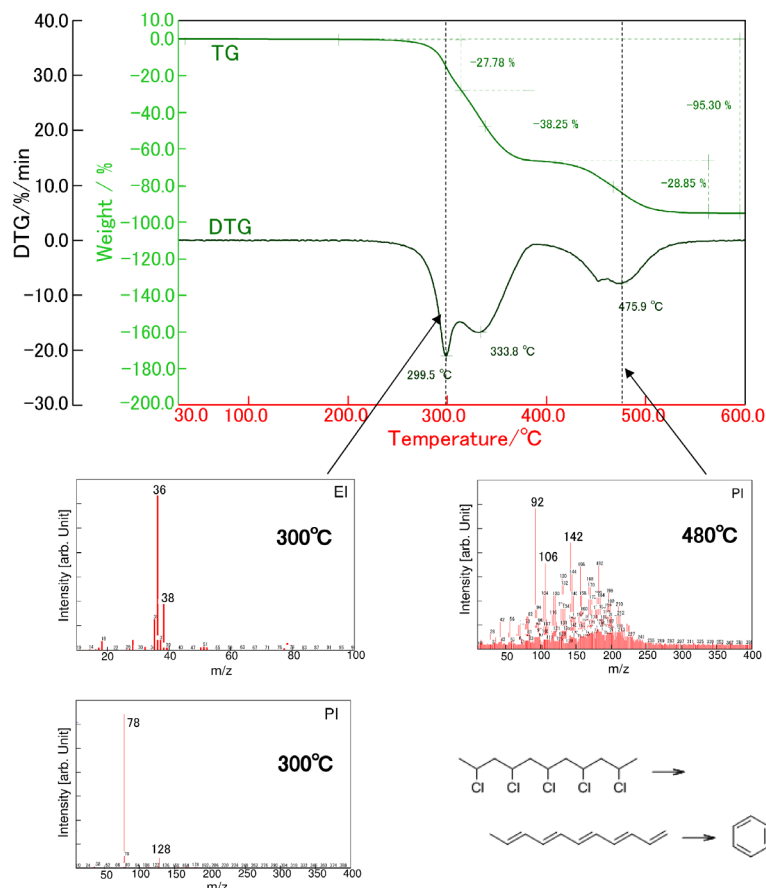


図2. PVCのTG-DTA カーブとマスペクトル.

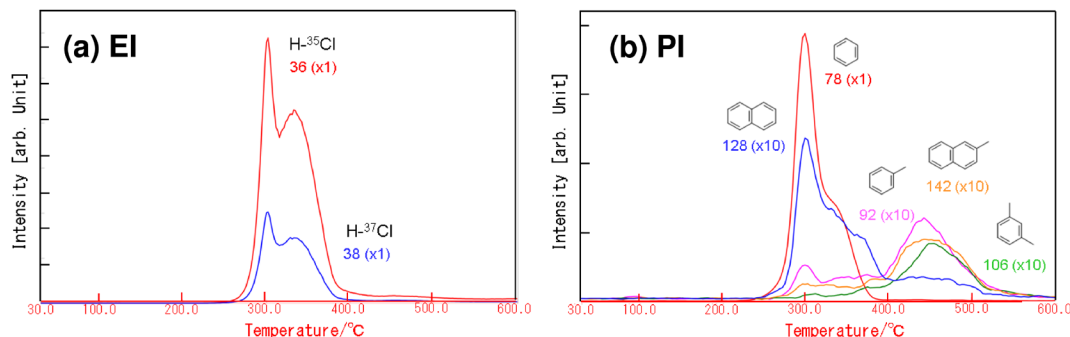


図3. PVCのMS イオンイオンサーモグラム.

(a) EI. (b) PI.

イルである。これによるとHClとベンゼンが初段の減量時に同時に発生しており、一方でトルエン、キシレンが2段目の減量時に発生していることがわかる。図2の反応式に示したように、PVCをHe雰囲気などの不活性雰囲気中で熱分解させると、HClの脱離によってポリエン構造を形成する。その後、環化反応の促進によってベンゼンなどの芳香族化合物が生成することが知られている。

2.2. アスベストの熱分解

アスベストは耐熱、絶縁性に優れているため、断熱材や絶縁材として多用されてきたのだが、健康被害が問題となり、処分方法等の対策を講じなければならな

くなった。その処分方法の一つに溶融法があり、溶融法を効率よく行うためにはアスベスト加熱時の反応を知る必要がある。そこでThermo Mass Photoを用いて代表的なアスベストであるクリソタイルの熱分解を明らかにした。

図4にHe雰囲気中、昇温速度20°C/minで測定したクリソタイルのTG-DTA カーブとMS イオンサーモグラム (EI) を示す。600~700°Cにて12%の減量、吸熱ピークそしてH₂Oの発生を確認した。これは次式に示すようなクリソタイルの脱水反応に起因する一連の現象である。

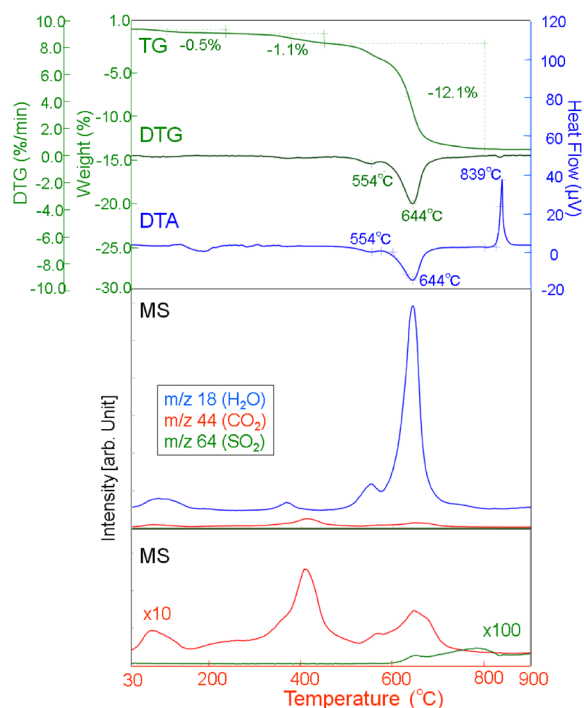
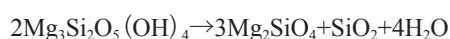
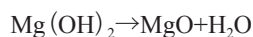


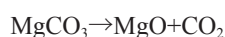
図4. クリソタイルのTG-DTAカーブとMSイオンサーモグラム(EI)。



また300～400℃で検出されたH₂O発生はクリソタイル中の不純物であるブルーサイトの脱水と推測される。



ほかにもCO₂やSO₂の発生も確認された。400℃付近のCO₂発生はマグネサイトの脱炭酸に起因していると考えられる。



DTAカーブにおいて839℃に明瞭な発熱ピークが確認された。岸はこのピークを加熱によるエンスタイト形成と結論づけている⁽³⁾。

2.3. 石炭の熱分解

石炭の熱分解挙動は、石炭のガス化・液体化の初期プロセスと密接に関わっているため、その詳細な解析が望まれる。我々はThermo Mass PhotoのEIおよびPIを利用して、熱分解挙動に関する有益な知見を得ることができた。図5に石炭をHe雰囲気中で20℃/minにて加熱した際のTGカーブとTIC (total ion current) カーブを示す。ここで示したTICカーブは発生ガスの総量に対応している。460℃付近に減量およびTICの明瞭なピークを確認した。また110℃, 790℃付近においてもTICシグナルの増加が認められた。図5(a), (b)および(c)はTICシグナルの増加が認められた各温度におけるマススペクトルを示している。これによると、

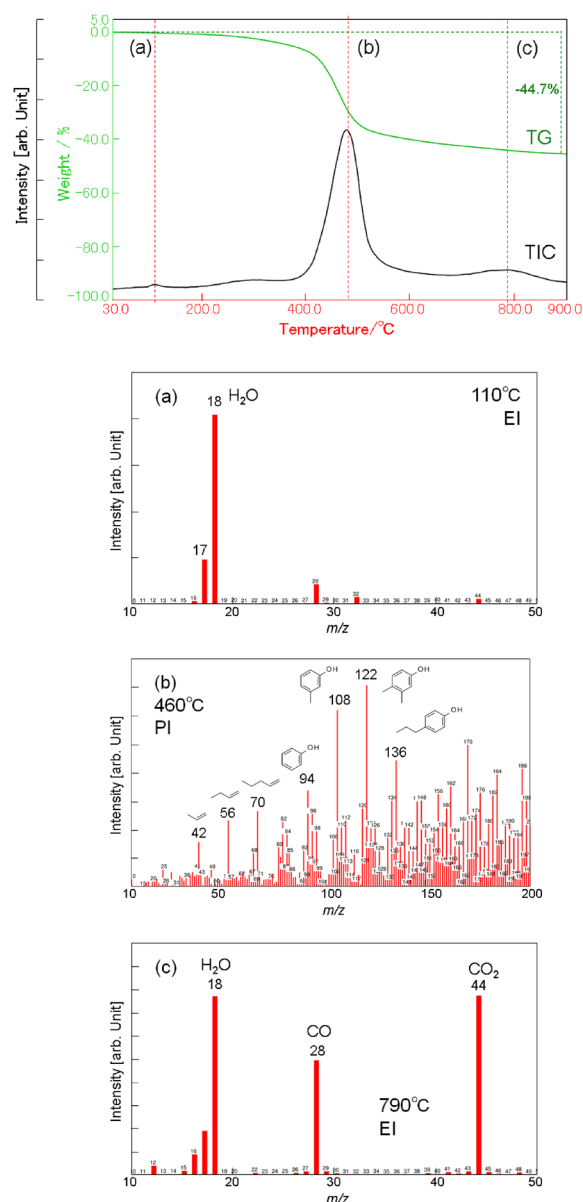


図5. 石炭加熱時のTG及びTICカーブと (a) 110, (b) 460, (c) 790℃のマススペクトル。

110℃付近ではH₂Oが発生し、460℃付近ではいくつかの脂肪族炭化水素およびフェノール誘導体が、さらに790℃付近ではH₂O, CO, CO₂がそれぞれ発生していることがわかった。

Thermo Mass Photoでは下記10種の無機ガスについて簡易的な定量ができる：H₂, He, CH₄, NH₃, H₂O, CO, N₂, O₂, Ar, CO₂。この中でH₂, CH₄, H₂O, COおよびCO₂はHe雰囲気での石炭の加熱で発生していたため、簡易定量を実施し、その結果を図6に示す。MSイオンサーモグラムの縦軸のシグナル強度は通常、電流値(A)であるが、簡易定量を行うと単位時間当たりの発生ガス量(ppm/s)に変換できる。

2.4. アセチルサリチル酸(アスピリン)の発生ガス分析

アセチルサリチル酸は消炎・解熱・鎮痛作用を有す

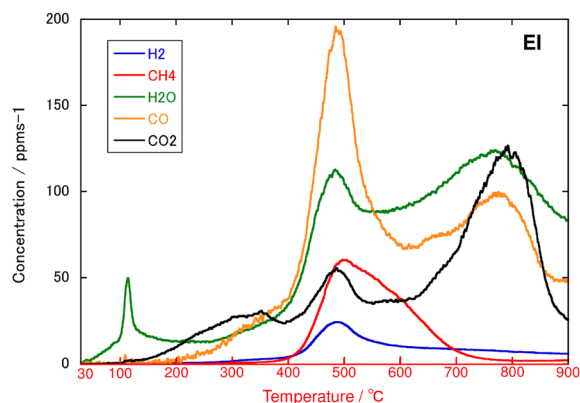


図6. 簡易定量を行った石炭からの発生ガスのイオンサーモグラム.

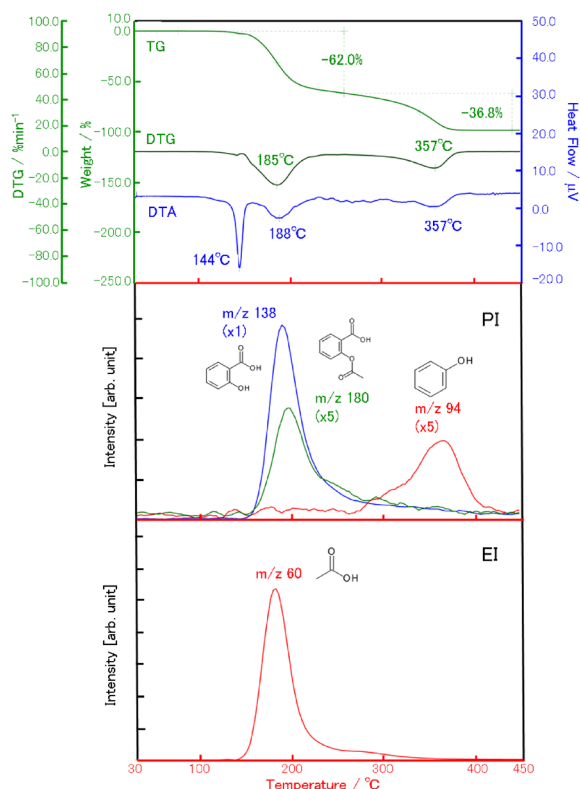


図7. アセチルサリチル酸のTG-DTA カーブとMS イオンサーモグラム.

る代表的な消炎鎮痛剤の1つである。ここでは Thermo Mass Photo によるアセチルサリチル酸加熱時の発生ガス分析を紹介する。He 雰囲気中、20°C/min で測定したアセチルサリチル酸のMS イオンサーモグラムを図7に示す。2段階の減量を示し、120～250°Cの初期の減量では、144°Cと188°Cの2つの吸熱ピークが認められた。またサリチル酸、アセチルサリチル酸、酢酸が発生していることがわかった。144°Cの吸熱ピークはアセチルサリチル酸の融解に起因すると考えられる。一方、188°Cの吸熱ピークはアセチルサリチル酸の蒸発、昇華もしくは熱分解に起因すると推測される。これらのガスの発生は他の手法でも確認されている⁽⁴⁾。

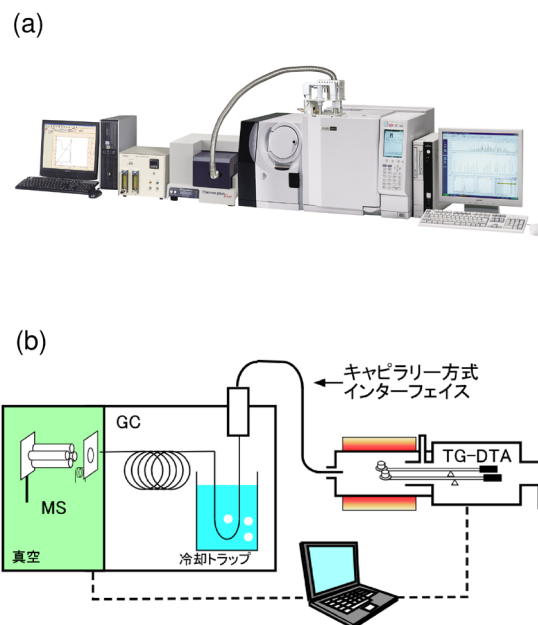


図8. (a) TG-DTA/GC-MSの外観と (b) トラップモードの模式図.

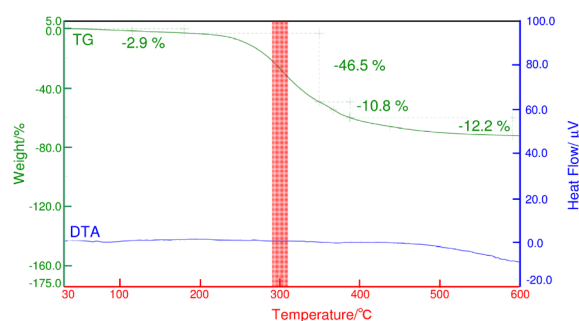


図9. ブレンドコーヒー豆のTG-DTA.

2つ目の減量 (250～400°C) では、357°Cの吸熱ピークおよび熱分解によるフェノールの発生が確認された。

3. TG-DTA/GC-MSによる分析事例

TG-DTA/GC-MS (図8(a)) はTG-DTAとGC-MSをキャピラリー型インターフェースにて結合した装置で、TG-DTAで発生したガスをこのインターフェースを介してGC-MS側に輸送し、分析を実施する。

TG-DTA/GC-MSの測定手法(モード)にはダイレクトモードとトラップモードの2つがある⁽⁵⁾。ダイレクトモードは試料から発生したガスを直接、MSに導入し、各瞬間のマスペクトルおよびその経時変化を記録する手法で、一般的にTG-MSでの分析はこのダイレクトモードを指すことが多い。一方、トラップモードは図8(b)に示したように、ある温度範囲で発生したガスを一旦、冷却トラップにて捕集し、その後、GCのオープンで再加熱、GCカラムで分離して検出する手法である。トラップモードは定性に優れ、また発生ガス中に含まれる微量成分の検出も可能である。た

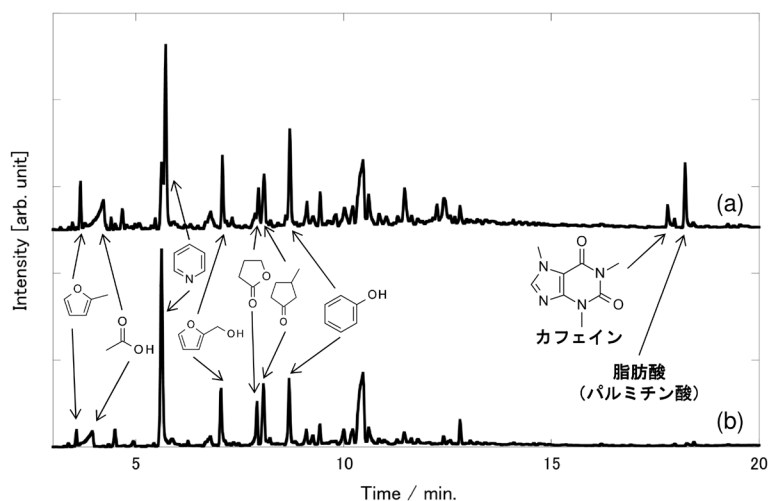


図10. (a) ブレンドコーヒー豆と (b) ノンカフェインコーヒー豆のトラップモードTIC曲線.

だしダイレクトモードのような経時変化を記録する方法ではなく、任意の温度範囲で発生したガスを捕集して分析するので、リアルタイム性はなくなり、ガスの発生開始温度や発生速度等を調べることは困難である。ダイレクトモードとトラップモード両方に利点があり、リガクのTG-DTA/GC-MSではこの2つのモードの特長を活かした分析が実施可能である。ここではトラップモードを利用した食品の分析事例を紹介する。

3.1. コーヒー熱抽出成分の分析

コーヒーの香り、旨味は100種以上の成分による複雑な調和によって形成される。図9に焙煎、挽いたコーヒー豆（ブレンド）をHe雰囲気中、20°C/minで加熱した際のTG-DTAを示す。600°Cまでに約70%の減量が認められた。そこで今回は300°C前後で発生したガスを捕集し、トラップモードにて分析を行った。通常のブレンドコーヒー豆とノンカフェインのコーヒー豆のトラップモード測定によって得られたTIC曲線を図10に示す。なおイオン化法はEIを使用している。

GCカラムによって捕集したガスを分離するため、各ガス成分がピークとして検出される。ブレンドコーヒー豆から熱抽出および熱分解成分として、フラン類やピリジンなど様々なガスが検出された。また保持時間が18分程度にてカフェインおよび脂肪酸（パルミチン酸）が検出された。

一方でノンカフェインのコーヒー豆においてもフラン類やピリジンなどブレンドコーヒー豆と類似の発生ガスを検出したが、カフェインは検出されず、また脂肪酸もほとんど検出されなかった。これはデカフェの工程でカフェイン以外に失われている成分があることを示唆している。

4. まとめ

Thermo Mass PhotoやTG-DTA/GC-MSといった装置はTG-DTA単体の測定ではわからなかった試料の反応過程の情報を提供できる大変有用な装置である。今回は高分子、鉱物、医薬品そして食品の分析事例を紹介したが、ほかにも水素吸蔵合金、触媒、電池材料など現在、研究開発が盛んに行われている分野においても応用可能で、材料評価の面で新たな知見を得ることができる。

参考文献

- (1) T. Aarii and S. Otake: *J. Thermal and Calorimetry*, **91** (2008), 410–426.
- (2) T. Aarii, K. Motomura and S. Otake: *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **59** (2011), 5–11.
- (3) 岸澄：熱測定, **34** (2007), 87–93.
- (4) Y. Asakura Ribeiro, A. C. F. Caires, N. Boralle and M. Ionashiro, *Thermochim. Acta*, **279** (1996), 177–181.
- (5) 本村和子：リガクジャーナル, **40** (2009), No. 2, 24–28.