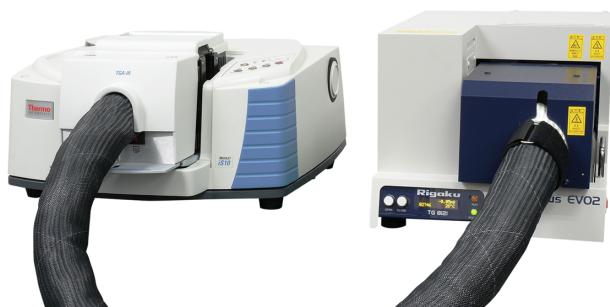


TG-DTA-FTIR 同時測定システム

—TG-DTA で発生したガスの赤外スペクトルをリアルタイム分析—



1. はじめに

熱分析は試料のマクロな熱的性質を測定できますが、構造あるいは分子のミクロな情報を得るには、回折法や分光法といった測定が必要となります。熱分析における複合測定は以前から試みられており、示差熱天秤 (TG-DTA) との発生ガス分析 (EGA) はその代表例です。TG-DTA と赤外分光 (IR) との複合分析である TG-FTIR は、加熱によって起こる重量変化に起因するガスを FTIR で同定することで、化学変化の情報をリアルタイムに追跡することができます。ここで、EGA として FTIR を用いる利点は、例えば質量分析 (MS) で起こるような発生ガスの分子開裂 (フラグメンテーション) を起こさず、スペクトルパターンが複雑にならないので熱分解により生成する有機化合物の検出に適しているところです。

本報では、株式会社リガク製の TG-DTA とサーモフッシャーサイエンティフィック社製の赤外分光光度計 (FTIR) との複合によって製品化された最新モデルの TG-FTIR について紹介します。

2. 複合装置

2.1. 示差熱天秤 (TG-DTA)

リガク製 Thermo plus EVO2 水平差動型 TG-DTA シリーズの装置を拡張可能で、以下の特長を備えています。

- ハイスループット化を実現したオートサンプルチャージャー
- 高速昇温に対応した赤外線加熱炉
- 試料観察アタッチメントにより試料を見ながら測定が可能
- ユーザフレンドリーなガイダンス機能ソフトウェア

2.2. 赤外分光光度計 (FTIR)

サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Nicolet™ シリーズのフーリエ変換赤外分光装置との接続が可能です。接続可能なモデルは、Nicolet iS™10, Nicolet iS50, Nicolet 380, Nicolet X700 であり、TGA-IR (インターフェース) アクセサリーを介して、TG-DTA と結合します。以下の特長を備えています。

- 光路長 17 cm ガスセル搭載
- ガスセル・トランスファーライン温度は最高 300°C まで任意に設定可能
- Mercury TGA ソフトウェアによる混合ガスの自動解析
- TGA 用ガスライブラリ装備

3. TG-FTIR のシステム構成

装置構成の概要を図1に示します。TG-DTA の試料部で発生したガスは、キャリアガスとともに電気炉部

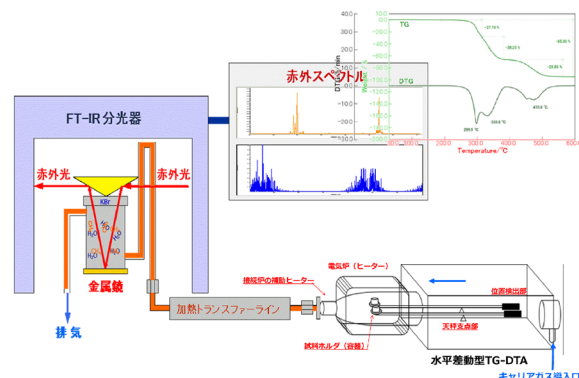


図1. TG-FTIR のシステム構成図。

*Nicolet, iS, Mercury TGA は、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社の商標です。

に直接接続された加熱インターフェース (TGA-IF アタッチメント, 最大300°C) を介して, ガスをスプリットすることなしに全量がFTIRのガスセル内に導入されます。

4. 応用測定例

4.1. シュウ酸アンモニウム水合物 $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解

$(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は, 爆薬の製造, 金属の表面仕上げ, 分析化学においてカルシウム, 希土類元素の定性および定量に用いられています。図2に不活性ガス (Ar) 中にて加熱速度 20°C/min, 試料量 5.59 mg における TG-FTIR 結果を示します。ここで, 上図は TG と TG 微分曲線を, 下図には, FTIR におけるグラム・シュミット曲線を示しております。TG 微分とグラム・シュミット曲線が非常によく同期していることがわかります。TG 曲線より, 熱分解反応は, 大きく3段階のプロセスから成ります。

150°C までに観測される TG 減量に対応するグラム・シュミット曲線のピーク温度の FTIR スペクトルと, このスペクトルの定性分析 (ライブラリー検索) 結果を図3に示します。FTIR スペクトルは, 水のライブラリースペクトルとよい一致を示していることから, この TG 減量は脱水に起因していることがわかります。同様に, グラム・シュミット曲線の各ピーク温度での FTIR スペクトルについて定性分析した結果, 主分解の 230°C では, 二酸化炭素と水が, また, 370°C 付近では, ホルムアミドの脱離がそれぞれ確認されました。

図4は, 主分解におけるガス発生ピーク温度 (230°C) の FTIR スペクトルの詳細解析の結果を示しております。この FTIR スペクトルをよく観察することで, ス

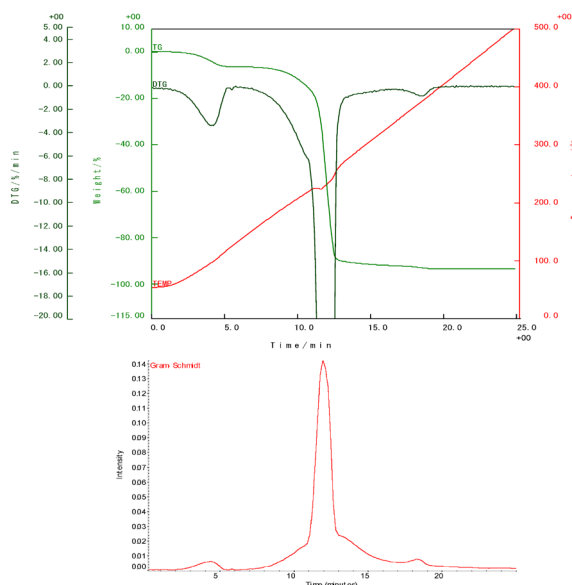


図2. $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の TG-FTIR 分析。

ペクトル中には, 二酸化炭素と水の他に, アンモニア (NH_3) と一酸化炭素 (CO) ならびにホルムアミド (CH_3NO) の特徴吸収スペクトルを含んでいることが容易にわかります。このように観測された FTIR スペクトルは, 認識された各ガスのスペクトル同士が互いに重複しないため, 複数種類のガスが同時生成した場合でも未知な発生ガスを比較的簡単に定性分析するこ

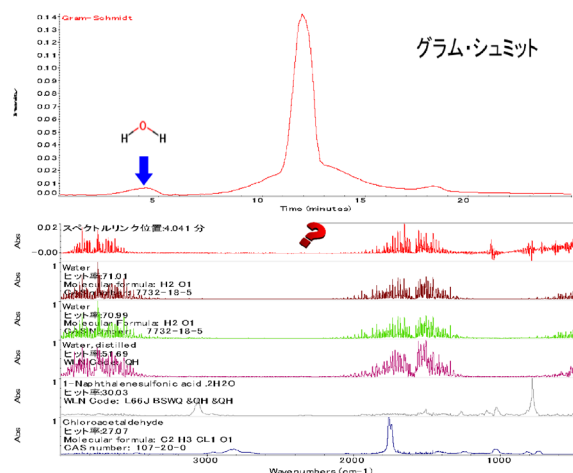


図3. $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の TG-FTIR による定性分析の実例。

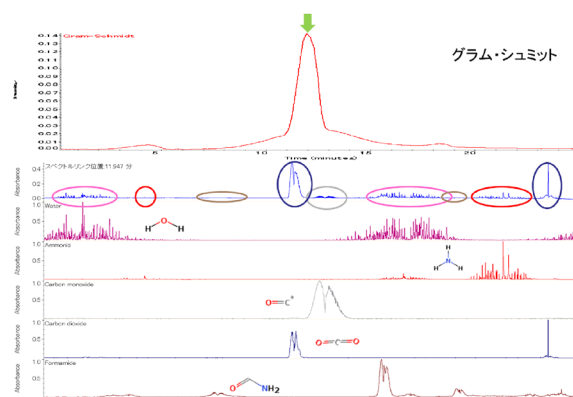


図4. $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の TG-FTIR による主分解ガスピーク成分の詳細定性分析。

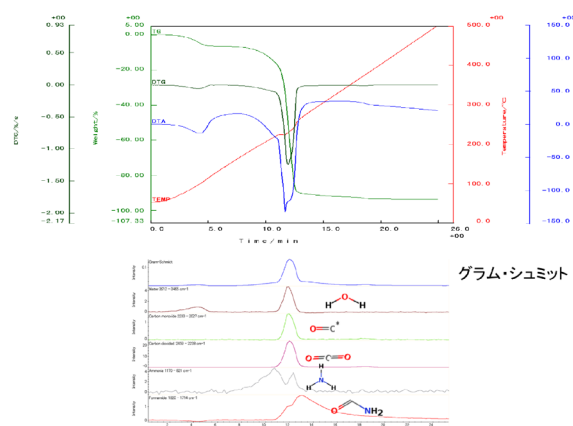


図5. $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の TG-FTIR による分解ガス成分の経時 (濃度) 変化の分析。

表1. FTIR, MS, GC/MSそれぞれの特徴.

		FT-IR	MS	GC/MS
手法		TGから発生するガスをFT-IRで分析	TGから発生するガスをMSで分析	TGから発生するガスを冷却トラップし、GC/MSで分析
リアルタイム測定		可	可	不可
検知感度		普通	高い	非常に高い（濃縮・分離）
測定対象		発生ガスの全て	一部 (スプリットされたガス)	一部 (トラップされたガス)
発生ガスの同定	低分子量の混合ガス	可 (IR不活性なガスは不可)	可	やや難 (ガスの捕集材を選択する必要あり)
	高分子量の混合ガス	やや難 (ピークからある程度の同定可)	可 (EIイオン化によるフラグメントで複雑化) (PIイオン化の併用が重要)	可 (カラムにてガス分離検知するため同定確度高い) ガスを凝縮後、再加熱するため、ガス変質の可能性有.
キャリアガス		制約なし He, Air, N ₂ , Ar など	Heが適切	Heが適切
インターフェイス		キャピラリー型インターフェイス ガスラインとガスセル	イオン化室の真空を保ち導入できるガスライン（スキマー型インターフェース）	キャピラリー型インターフェイス ガス捕集機構とGC/MSへの導入機構
装置システムの価格		◎	○	△
総合評価		簡便に接続でき熱分解時の全発生ガスのスクリーニングに適している。発生ガスが混合ガスであっても官能基等で大まかな区別ができる。発生ガスを官能基で識別する。	発生ガスが判明している場合の特定発生ガスのトレースに最適。 発生ガスを質量（m/z）で識別する。	熱分解時の混合発生ガスの同定に最適。加熱時の微量発生ガス（添加剤等）の同定に適している。

とができます。次に、これら発生が確認された各ガスの経時（濃度）変化を解析した結果を図5に示します。TG変化に対応して、～150℃までに脱H₂Oが、その後、初めにNH₃が脱離し、主分解では、NH₃の他、CO, CO₂, CH₃NOが同時、または、引き続き生成し行くことが明瞭に分析できます。

5. EGA（発生ガス分析）の比較

表1に発生ガスのガス検出器として利用されるFTIR, MS, GC/MSのそれぞれの特徴を比較しました。

FTIRは、装置を簡便に接続でき、熱分解時の全発生ガスのスクリーニングに適しています。また、発生ガスが混合ガスであっても官能基等で大まかな区別ができます。一方、MSは、その高感度特性から発生ガスが判明している場合の特定発生ガスのトレースに最適で、発生ガスを質量（m/z）で識別することができます。

このように、TG-FTIRとTG-MSは、発生ガス分析において、相補的な手法となっています。