

示差熱天秤-フーリエ変換赤外分光分析 (TG-DTA-FTIR) 法による発生ガス分析

有井 忠*

1. はじめに

示差熱天秤 (TG-DTA/DSC) とは、試料を加熱した際の試料の重量変化およびエネルギー変化を同時に測定できる手法である。得られるデータからは物理的または化学的な変化といった試料のマクロな情報が把握できる。しかし、具体的にどのような反応が起きているかをとらえるためには、他の分析手法から得られる情報に頼らざるを得ない。例えば、TG-DTA測定で減量を伴う吸熱反応が見られた場合、脱水・蒸発・昇華・分解・還元など複数の反応形態が起こっていると考えられる。このとき、試料の構造式や分解温度・吸水率等の情報があれば、どのような反応が起きているのかを推測することが可能だが、全くの未知試料では推測すら困難となる。そのような場合に、他の分析手法と組み合わせることで、試料にどのような構造変化が起きているか、また、どのような化学種が揮発しているかがわかれば、試料に起こった反応過程を導き出す有用な手がかりとなる。このような複合測定の一つとして、TG-DTAとガス分析とを組み合わせた発生ガス分析 (Evolved Gas Analysis, EGA) が挙げられる⁽¹⁾。EGAとは、試料を加熱した際に試料から発生するガスの種類およびその量を温度の関数として測定する技法であり、単独で用いられるよりも、他の熱分析技法やそれらの多重技法と併用して用いられることが多い。これまで、我々は、EGAのガス検出器として、高感度かつ迅速測定の特長を活かした質量分析法 (Mass Spectrometry, MS) に着目し、TG-DTA-MSを中心に装置開発を行ってきた。他方、近年までに、フーリエ変換赤外分光 (Fourier Transformation Infrared Spectroscopy, FTIR) のガスライブラリーも完備されつつあり、TG-DTAのガス検出器としても十分にその威力を発揮している。ここで、EGAとしてFTIRを用いる利点は、例えば、MSで起こるようなイオン化時のガスの分子開裂 (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ことや発生ガスの官能基を直接推定できるので熱分解により生成する混合ガス化合物の検出に適しているところである⁽²⁾。

また、TG-FTIRとTG-MSは、発生ガス分析において、相補完的な手法となっているため、加熱時における発生ガスの更なる詳細分析には、TG-MSに加え、TG-FTIRの今後の活用がおおいに期待できる。

2. 装置構造

2.1. 示差熱天秤 (TG-DTA)

リガク製 Thermo plus EVO2 水平差動型 TG-DTA8122 シリーズの装置を拡張可能である。TG-DTA内の試料から発生したガスは、キャリアガスとともにその全量がインターフェースと呼ばれるトランスファーラインを経由しFTIR部へと輸送される。

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ある。接続可能なモデルは、Nicolet™ iS10, Nicolet™ iS50, Nicolet™ 380, Nicolet™ X700 であり、上記のガストランスファーライン (TGA-IR) のアクセサリを介して、TG-DTAと直接、結合される。

3. TG-FTIRのシステム構成

装置の外観写真ならびに構成の概要を図1, 2に示す。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に直接接続されたTGA-IRアタッ



図1. TG-FTIRシステムの外観写真.

*株式会社リガク 熱分析機器事業部

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る。

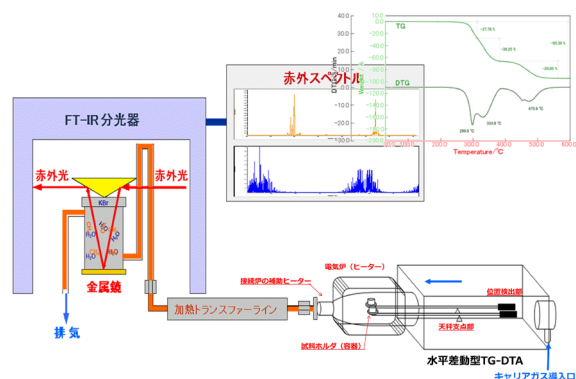


図2. TG-FTIRのシステム構成図。

4. 測定条件の設定

4.1. 試料量, 昇温速度, 測定雰囲気

TG-FTIRの利点は、通常のTG-DTAで用いる試料量や昇温速度と同一条件で同時測定できるところである。試料量の目安としては数mg~10 mg程度が望ましく、FTIRスペクトルとともにTG-DTAの信号強度も十分にとらえることができる。昇温速度は、速くするほど発生ガス量は感度良く測定できるが、発生ガスのピーク分解能は低下する。発生ガス量の少ない試料を感度良く測定したい場合には昇温速度を速く設定したほうがよいが、十分な発生ガス量が見込まれる場合には、ピーク分解能を重視して昇温速度を遅めに設定したほうがよい。FTIRで得られたデータは試料からのガス発生速度を示したものとなるので、グラムシュミット (Gram-Schmidt) と重量微分 (DTG) とは類似の挙動を示す。

通常、TG-MSではキャリアガスはHeであるが、TG-FTIRでは、TG-DTAで使用される雰囲気ガスと、すべて同一条件で実施できる。したがって、酸化性雰囲気や水蒸気雰囲気下での測定も容易である。酸化性雰囲気の場合は、乾燥空気や不活性ガス中に20%の

O₂が混合してある擬似空気を用いてもよい。水蒸気雰囲気は任意の水蒸気濃度を発生させることのできる水蒸気発生装置HUM-1 (リガク製) を用いる。TG-MSで懸念された酸化性雰囲気による、フィラメントの劣化を促進させるような心配はなく、測定雰囲気ガスに関する測定上の制限はない。

5. 分析方法

TG-FTIRでは、以下の分析方法がメインとなる。

1) 発生ガスの定性分析

TG-DTAの変化、温度変化、そしてFTIRデータ (発生ガス) の任意温度におけるスペクトル情報から、発生ガスの定性分析を行う。定性分析は、選択されたFTIRスペクトルに対して、ライブラリ検索システムを用いて化合物定性を行う。初めに、グラムシュミット (発生ガス全体の変化グラフ) のピークの任意点を選択する。次に、ライブラリ検索ソフトを用い、ターゲットとなる未知のスペクトルに類似したライブラリのスペクトルを検索、類似性を数値化 (ヒット率) し、数値の高い順に化合物のスペクトルが表示される。実例を図3に示す。

検索でヒットされた検索データの中から正解の候補を見つけ出す。この時、ヒット率の数値のみで未知化合物を判断するのは危険である。未知スペクトル全体の一致性を判断し、定性分析を実施する。

2) 発生ガスの生成挙動の分析

FTIRデータ (発生ガス) が示す各ガスの特徴スペクトルの観測波数域の面積を算出し、温度 (時間) 経過毎に面積値の経時変化をトレースし、ガスの発生挙動 (濃度変化) を分析する。実例を図4に示す。

各目的スペクトルピークの観測波数域を設定し、それぞれの面積を算出する。各成分の面積値の温度 (時間) 変化を追跡することで、ガスの発生ガス挙動をTG-DTA曲線と対比することができる。

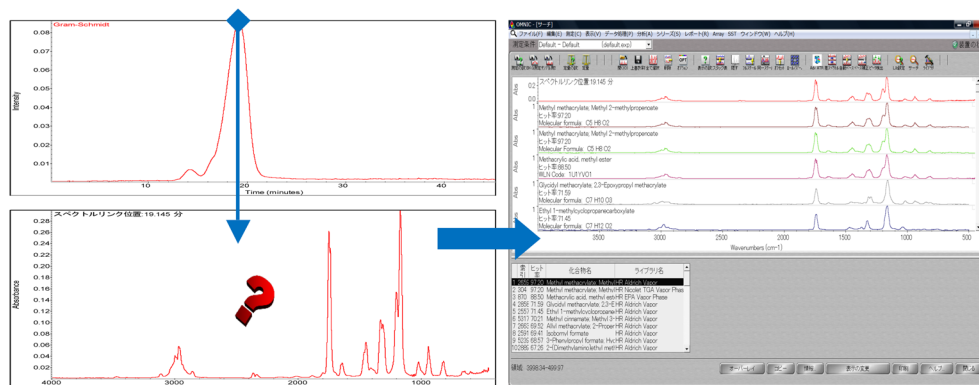


図3. TG-FTIRの発生ガス定性分析の例。

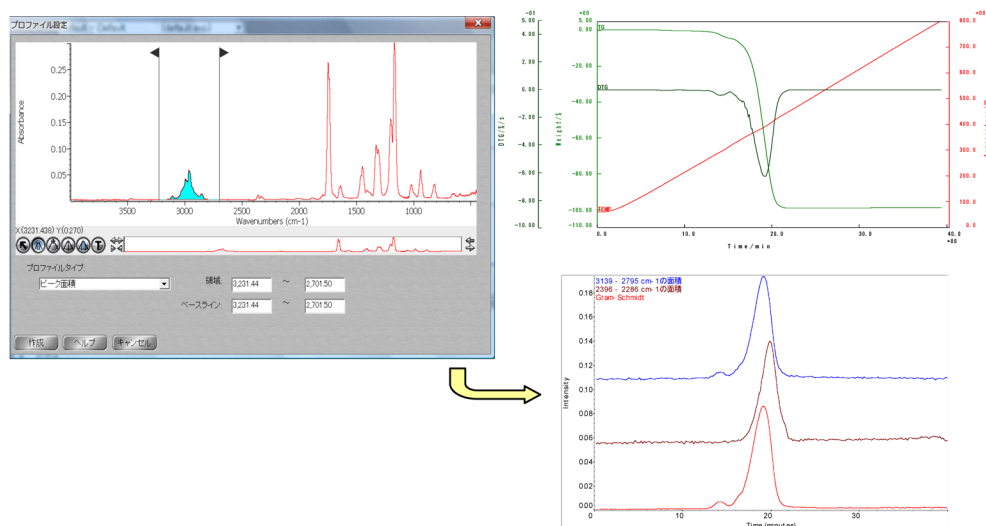


図4. TG-FTIRによる発生ガスの生成挙動の分析例。

6. 測定応用例

6.1. PVC (ポリ塩化ビニル) の熱分解反応

市販の異なる2種類のPVCについて、Arガスフロー (250 mL/min)、昇温速度 20°C/min、試料量 10 mg にて

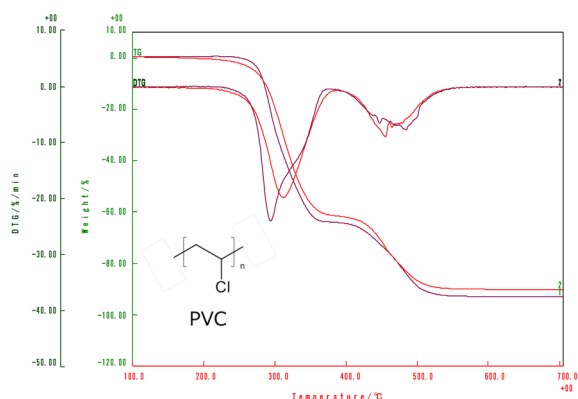


図5. 異なる2種類のPVCのTG (DTG) 曲線の比較。

TG測定した結果を図5に示す。2種類のPVC結果には僅かながら減量挙動に違いが観測される。

重量減少は、大きく2段階で進行する。各段階での分解反応について、TG-FTIRで発生ガス分析を行った結果を図6に示した。

FTIRでのグラムシュミットは、重量微分 (DTG) によく対応した2つの明確なピークが両PVCとも観測される。図中には、2つのピーク温度でのFTIRスペクトルの比較を示している。ここで、初段の発生ガスのスペクトルに観測される2600~3200 cm⁻¹の波数域の顕著なピーク群は、アンモニアとベンゼンの発生にそれぞれ帰属された。また、同様に後段の反応はポリエンの熱分解による炭化水素化合物の生成を示している。

他方、このスペクトルの比較にて、特筆すべきは、両温度域とも 2349 cm⁻¹ 近傍と 667 cm⁻¹ 近傍付近で明

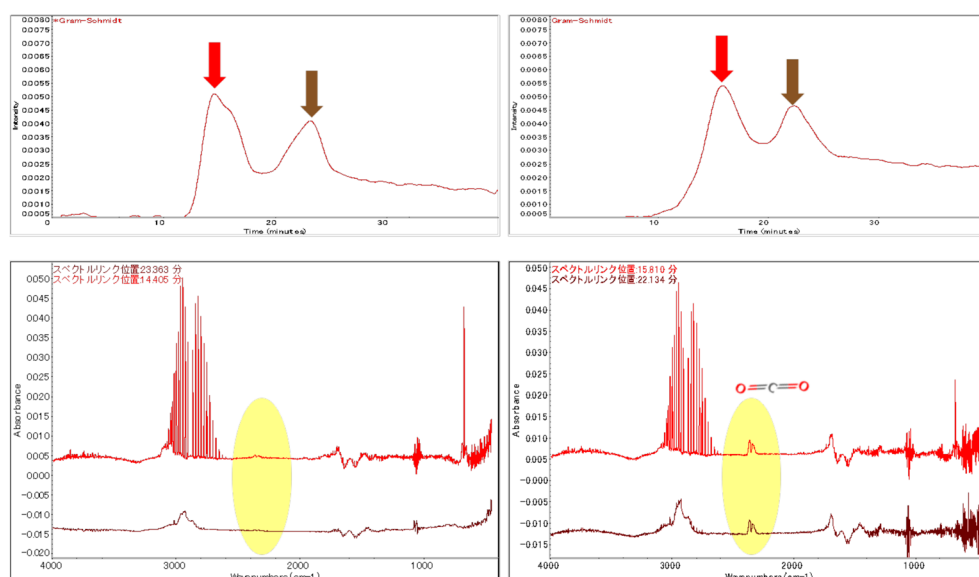


図6. 異なる2種類のPVCのTG-FTIRにおけるピーク温度のFTIR比較。

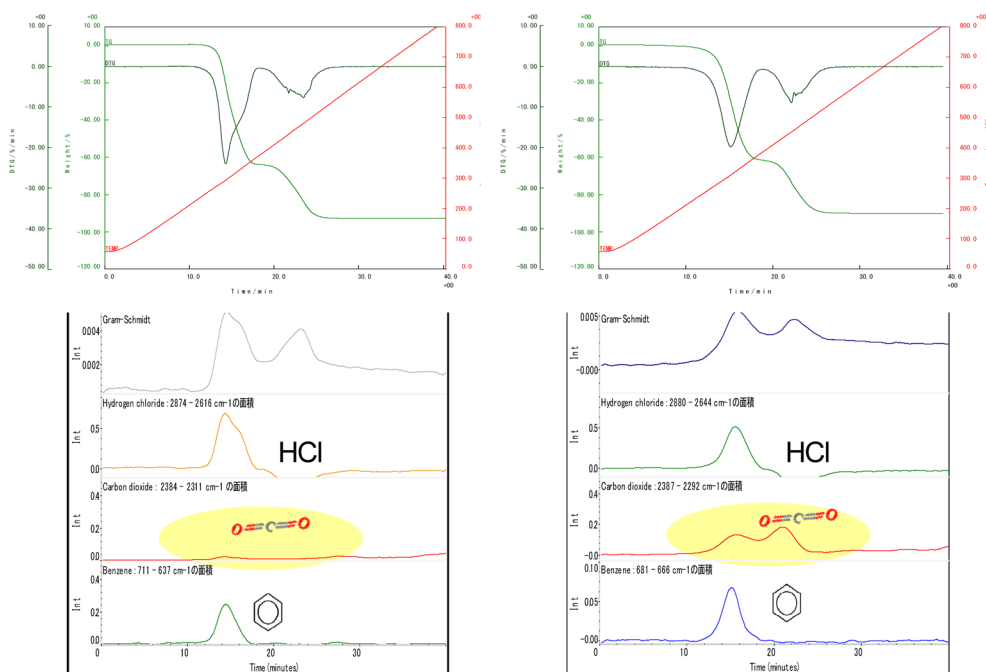


図7. 異なる2種類のPVCの発生ガス挙動の比較.

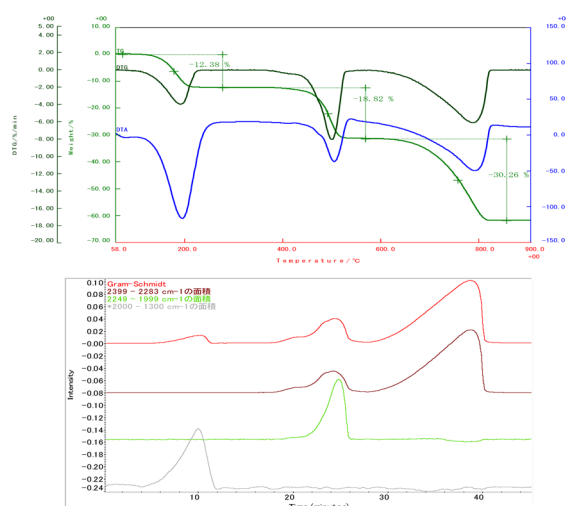


図8. Arガス中でのシュウ酸カルシウム1水和物 (CaC₂O₄·H₂O) のTG-DTA.

確に観測される顕著なピークであり, これらは二酸化炭素CO₂の存在を示している. 両PVCを比べるとCO₂の存在の有無の差を明瞭にとらえている. このCO₂ガスを含む主要な検出ガスの発生挙動を示した結果を図7に示す.

2種類のPVCの熱分解ガスにおいて, CO₂生成挙動(発生量)に明確な差異が見られ, 一方のPVCの末端基の一部がカルボキシル化されていることが推測できた.

6.2. TG-FTIRによる発生ガスの定量分析

熱分析の標準試料として知られるシュウ酸カルシウム1水和物 (CaC₂O₄·H₂O) を用いCO₂とH₂Oの検量線を作成し定量分析への可能性について評価した.

CaC₂O₄·H₂Oの熱分解は, 室温~900°Cで明瞭な3段

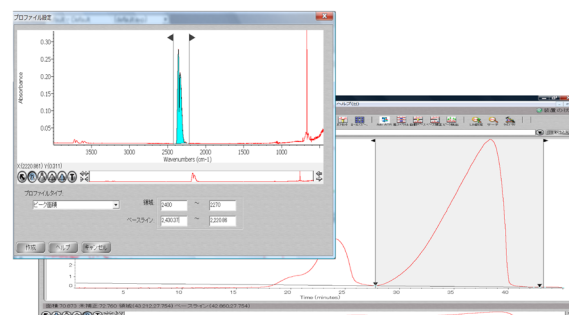


図9. CaC₂O₄·H₂OからのCO₂発生による検量線の作成.

階の以下の分解プロセスで進行する. Arガス中でのTG-FTIRの代表的な結果を図8に示した.

1. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
2. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$
3. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

例えば, CO₂の発生量を見積もるために, CO₂のIRスペクトルの特徴的な成分吸光度のピーク面積を以下のような図9の手順にて算出した.

CaC₂O₄·H₂Oの初期試料量を1~25 mgで数種に変化させ, 脱水と脱CO₂の重量変化vs成分吸光度を算出する(測定雰囲気: Arガス中)と, 図10に示したそれぞれのガスの検量線を作成することができる.

次に, 上記で作成したCO₂の検量線に基づき, Arガス中でのナイロン66(試料量, 12.29 mg)の熱分解時に生成するCO₂ガスの発生量を見積もった結果を図11に示した. この結果, 樹脂の分解時に生成するCO₂の発生量は, 1.343 mg (10.9%) であるを見積もることができた.

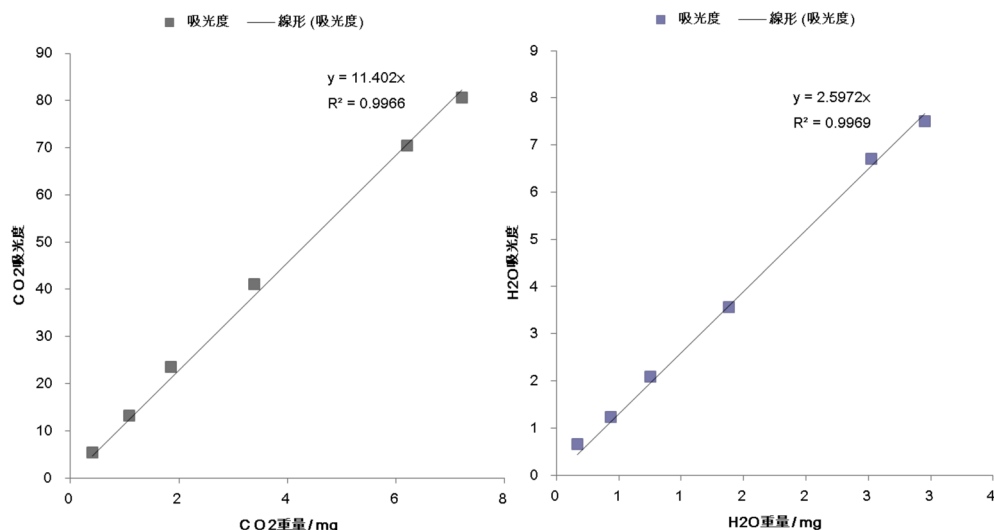


図10. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ からの発生ガス (H_2O と CO_2)の検量線の作成.

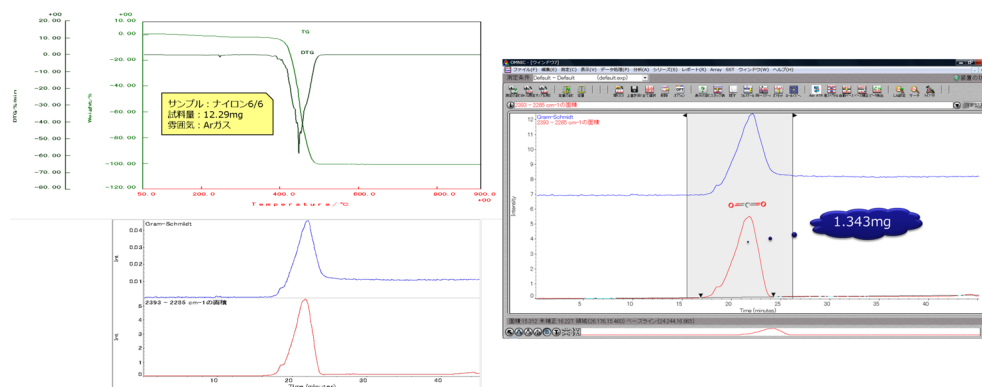


図11. Arガス中でのナイロン66の熱分解時に生成する CO_2 ガスの定量分析.

7. 終わりに

発生ガス分析 (EGA) とは、試料を加熱した際に発生するガスを分析する手法で、その中でも TG-MS や TG-FTIR に昨今、期待が寄せられている。これは、複数の熱分析技法を別々に適用しても、熱分析の動的性格を反映して試料の状態は、同じになるとは限らないことに起因している。複合技法は、情報量が飛躍的に増えるだけでなく、観測されている試料が、同一であるため、総合的な知見が得られるので、きわめて有用

な分析手法といえる。

TG-FTIR は、有機物、ポリマー、医薬品、セラミックス、無機材料など様々な材料に対して応用可能である。

参考文献

- (1) 吉田博久, 古賀吉信: 熱分析 第4版, 講談社 (2017).
- (2) T. Arai, M. Komatsu and M. Hattori: 8th International and 10th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, (2017), 65.