INTEGRATED PAPER

加熱時発生ガス質量分析法の開発に関する研究

Development of Thermally Evolved Gas Analysis
by Mass Spectrometry

有井 忠

Tadashi ARII

株式会社リガク SBU 熱分析グループ *Strategic Business Unit-Thermal Analysis, Rigaku Corporation,*
Akishima, TOKYO, JAPAN

Evolved gas analysis by mass spectrometry (EGA-MS) is well known as one of the thermal analysis methods for measuring the thermal behavior of evolved gases from a sample as a function of the temperature, which is controlled by a predetermined heating program. Presently, this method is recognized as a powerful tool for understanding the thermal pathways of materials. Since MS is a vacuum technique, in previous studies, many problems existed due to trade-offs between minimizing pyrolysate condensations and maximizing sample temperature/physicochemical measurement accuracy by efficient coupling of thermal systems with mass analyzers. In order to resolve these problems, several types of EGA-MS equipped with interface systems, which consist of capillary type and skimmer-type structures, have been developed successfully and investigated satisfactorily. This study can be summarized as follows:

- 1) A capillary interface structure that connects a sample chamber and a vacuum chamber for a simultaneous thermogravimetry mass spectrometry (TG-MS) system was modified to overcome condensation and memory effects and improve maintenance significantly. The effect of humidity on thermal decomposition of a sample was identified by TG-MS equipped with a specially designed furnace to prevent water condensation coupled with a humidity generator for adjusting the water vapor pressure in the atmosphere.
- 2) The applicability of EGA-MS using a skimmer interface system was expanded by adapting a pressure control function (PCF), which was devised for improving the serious structural disadvantage of the skimmer interface system.
- 3) Sample-controlled thermogravimetry (SCTG), by which the sample temperature is varied to maintain a constant rate of mass loss by controlling the furnace heating, has been successfully developed and applied to TG-MS. The demonstrated data proved that this novel feature improves the resolution and enhances the accuracy of identification and quantification, even for materials decomposing by consecutive reactions.
- 4) EGA-MS systems equipped with a photoionization (PI) attachment using a vacuum ultraviolet (VUV) deuterium discharge lamp as photon source have been developed successfully. It is proposed that the unique PI mass spectra obtained in real time by EGA-PIMS can satisfactorily characterize the decomposition products by only parent ions with no contribution as a result of fragmentation during ionization.

The design and construction of EGA-MS systems and their valuable applications are described briefly.

(Received May 7, 2008; Accepted May 20, 2008)

1. 序 論

国際熱測定連合 (international confederation for thermal analysis and calorimetry: ICTAC) により, 熱分析

Correspondence to: Tadashi ARII, *Strategic Business Unit-Thermal Analysis, Rigaku Corporation, 3-9-12 Matsubara, Akishima, Tokyo 196-8666, JAPAN*, e-mail: t-arii@rigaku.co.jp

有井 忠, 株式会社リガク SBU 熱分析グループ, 〒196-8666 東京都昭島市松原町 3-9-12

注: 本研究は 2007 年度日本質量分析学会奨励賞を受賞した。

(thermal analysis) とは「物質の温度を調整されたプログラムに従って変化させながら, その物質 (および/あるいは, その反応生成物) のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法の総称」と定義される。この手法は, 広い温度範囲で起こる試料の物理的あるいは化学的変化を短時間で測定できるため, 多くの分野で利用されている¹⁾。また, 単に温度変化による物性の変化量を求めるのみならず, 速度論的な解析が容易に行える特徴がある。しかしながら, 熱分析で得られるデータは試料のマクロ情報であるため, 変化を容易に観測できるものの, 具体的に “どのよ

うな変化が起きているか”という試料の分子レベルでのミクロ情報を得るには、分光法など他の測定法に頼らざるを得ない。

1990年代から、熱分析と他の測定との複合測定により、物質のマクロ現象をとらえつつ、ミクロな熱分析を行う試みが活発に行われるようになった。この複合化には、熱重量測定 (thermogravimetry: TG) 中の発生気体分析 (加熱時発生気体分析) を行う複合熱重量—発生気体測定²⁾や、示差走査熱量測定 (differential scanning calorimetry: DSC) 中の状態変化を X 線回折 (X-ray diffractometry: XRD) やフーリエ変換赤外分光 (Fourier transform infrared spectroscopy: FTIR) などで分析する同時熱測定³⁾などがあり、試料内でどのような化学構造や物理構造の変化が進行しているか、また、どのような化学種が生成揮発しているかを調べられる大きな利点がある。このような複合測定は、新しい熱分析法として急速に注目されており、今後ますます普及するものと考えられる。

本稿では、近年までに最も広く普及した代表的な複合測定である加熱時発生ガス質量分析法の開発に焦点を当て、筆者が多くの共同研究者と行った研究例について述べる。

2. 加熱時発生ガス質量分析 (evolved gas analysis-mass spectrometry: EGA-MS)

熱分解反応では、質量減少のみを測定しても反応が直接反映されない場合がある。このような反応では、揮発しないで残った成分の質量を測定する代わりに、揮発性生成物の同定、定量が必要となる。これが加熱時発生ガス分析 (EGA) で、加熱によって揮発したガスの分析には質量分析 (MS)、赤外吸収スペクトル (infrared spectroscopy: IR) あるいはガスクロマトグラフィー (gas chromatography: GC) が使用される。これら EGA は TG あるいは熱重量—示差熱分析 thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) と直接接続されたものが最も大きく発展した。なかでも、質量分析法の高感度性、選択性や迅速性などの特性を活かした EGA-MS の利用が顕著で、TG-DTA-MS や TG-DTA/GC/MS を用いる研究が年々多くなっている^{4)~13)}。これには、二つの特集号論文^{14), 15)}の寄与が大きい。同様に、セラミックスの研究開発における TG-DTA-MS の重要性を強調した連載執筆¹⁶⁾をはじめとして、無機、セラミックス分野での TG-DTA-MS の普及に言及した文献も発表されている¹⁷⁾。

2.1 気体輸送のためのインターフェイス

EGA-MS において、試料より発生する気体を MS に精度よく導入するためには、気体輸送のためのインターフェイス (トランスファーライン) を必要とする。現在市販されているほとんどの TG 装置には、MS や FTIR と接続する接続口をアタッチメント (アクセサリ) として設けているが、接続インターフェイスまで装備しているメーカーは数が限られている。このインターフェイスにはさまざまな工夫が必要となり、この構造によって EGA としての精度と感度が支配される¹⁸⁾。測定雰囲気には、ヘリウムガス

以外にも大気 (酸化性)^{9), 19)~21)}、や水蒸気^{22)~25)}、真空²⁶⁾などが用いられる。ガスの導入インターフェイスの構造と測定雰囲気とは目的とする測定分野によって選択される。一般的な質量分析計は真空中で動作するため、一部の真空中での測定を除き、このインターフェイスは試料室 (大気圧) と真空チャンバとの間に圧力差をつくる構造でなくてはならない。今日までにさまざまな EGA-MS 装置が提案され、それらの利点、欠点や数多くのアプリケーションが報告されている。ガス導入インターフェイスの方式は、キャピラリー型とスキマー型とに大別される。

2.2 キャピラリー型インターフェイス

キャピラリー型は、熱分析装置と MS (GC/MS) 装置自身にそれぞれ大きな改造を要さないため比較的良好に用いられる方式である。両装置間を一定の長さの細管 (キャピラリー) で接続し、この導入管を一定の温度で加熱保持する。後にも述べるが、熱分析装置とのインターフェイス部の着脱操作は容易な構造でなくてはならないが、反面、接続部分でのコールドポイントやガスリークの発生に最善の注意を要する。

通常の MS 装置は、 10^{-3} Pa 以下の真空圧で動作するため、インターフェイス管の内径と径路長は、MS 部の真空圧の保持値に依存して選定される。径路長が長くなると導入管内でのガスの変質が懸念され、短くするとキャピラリー管径が小さくなり導入ガスに選択性が生まれやすくなる。両者を最適化することに加え、汎用機としての使いやすさやメンテナンス性を考慮して、1~2 m 長程度で構築した。

インターフェイス部の保持温度は、導入ガスの再凝縮や変質、利用者への安全性を考慮して決定され、汎用機では 300℃ 程度を上限とした。したがって、ガス化生成物の沸点がこれを超える場合は、インターフェイス部にガスが再凝縮して内部にトラップされ、測定対象外となる。他方、インターフェイス部の温度を 300℃ 以上に増加させると上述したように生成ガスの変質の問題が指摘される²⁷⁾。これは導入管内壁の劣化に伴う活性化壁面との反応や生成物間の再反応の促進に起因すると考えられる。特に、出発組成が未知の試料の測定に際しては、発生するガス種の沸点の予測が難しいため、測定後にインターフェイス部に生成ガスがメモリーされてしまい、その後の測定結果にも支障をきたすことが多い。

以上の要因から、管内の汚染等に対処するには、インターフェイスのキャピラリー管は、接続部でのガスリークの防止や管内の汚染除去が容易な交換メンテナンス可能な構造であることが必須となる。キャピラリー型のインターフェイスを用いて TG-DTA と MS、あるいは GC/MS を接続したシステム構成例を Fig. 1 に示す。インターフェイスの構造は、内面を不活性処理したキャピラリー管と、その外側に加熱ヒータを装備した保温管との二重管方式となっている。キャピラリーは、MS (あるいは、GC/MS) 部と接続する 1 カ所のみで機密シールされているため、消耗頻度に応じて、簡便に交換メンテナンスができる²⁸⁾。

Fig. 1. Schematic diagrams of TG-DTA-EGA using a capillary interface. (a) TG-DTA-MS, (b) TG-DTA/GC/MS.

キャピラリー型のインターフェイスを有する EGA-MS が飛躍的に発展，普及した背景には，このような簡便でかつ確実な接続方法の確立に加えて著しく改善されたメンテナンス性の貢献が大きい。

2.2.1 応用例

キャピラリー型 TG-MS は，当初，無機，セラミックス分野を中心に利用されてきたが，近年では MS 本来の有用性を期待した高分子の熱分解や機能性高分子材料や医薬品などの有機化合物にも応用範囲が広がっている。特に，ポリマーのキャラクタリゼーションには古くから熱分解ガスクロマトグラフィー (pyrolysis gas chromatography: PyGC) が活用されてきたこともあり，しばしば両者が対比されることがある。一例として，ポリスチレン (NIST-705) のヘリウムフロー中での熱分解を取り上げる。Fig. 2 は，試料量 25 μg を 300～500 $^{\circ}\text{C}$ の熱分解範囲にて急速加

熱 (ステップ昇温) したときに生成する発生ガスを冷却トラップし，GC/MS を行った TG-GC/MS のパイログラムである²⁹⁾。リテンションタイム 8.8 min, 18.8 min, 25.3 min に特徴的なピークをもつ比較的単純な図形が観測され，既報の PyGC データ^{30), 31)}に類似する。得られた total ion current (TIC) クロマトグラムの各ピークは，それぞれスチレン単量体，2 量体，3 量体に相当する。従来，ポリスチレンの熱分解は，生成ラジカルを基点として開始され，解重合 (depolymerization) するものとラジカルが分子内を移動し解裂 (back-biting) するものが考えられており，前者は解重合により単量体を，後者はラジカルの移動先によって 2 量体や 3 量体を生成すると解釈されていた。TG-MS において異なる昇温速度 (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) の条件下から得られた TG-derivative TG (DTG)-MS を Fig. 3 に示す。昇温速度の変化に対応した単量体 (m/z

Fig. 2. TG-GC/MS pyrograms of polystyrene for evolved gas collected between 300 and 500°C.

104), 2 量体 (m/z 208), 3 量体 (m/z 312) の各分子のイオンクロマトグラムの生成挙動を比較すると, 3 量体の生成は, 昇温速度の増加に伴い, 単量体および 2 量体とは明らかに異なっている. このように, より高温域で生成を繰り返す 3 量体の特異的な生成挙動は, 単量体と 2 量体の生成メカニズムとは明らかに異なっていることを示唆している. 一方, 同時に得られた TG データに基づいて, Friedman-Ozawa 法^{32), 33)}による反応速度論解析を行い, 主鎖のランダム解裂モデルより具体的な反応様式を解析したところ, ランダム解裂時に揮発する最小の高分子の集合度は 2 量体となり, 重量減少を起こすことが解析された. 以上のことから, スチレン 3 量体の生成機構は, back-biting によるものでなく, 主に 2 次反応によるものと推測でき, 3 量体の生成速度が単量体と 2 量体とは異なり, 昇温速度の増加とともに高温側にシフトしたものと解釈できる. このように, 分析法の複合化によって, 同時に得られる TG と MS データからそれぞれ熱分解の反応メカニズムを解析し, マクロとマイクロ情報を統合, データを整合化することで従来にも増して確度の高い分析結果を得ることが可能となった.

2.3 スキマー型インターフェイス

スキマー型は, ノズルスキマーと呼ばれるジェットセパレータ原理に基づく差動排気 (ノズル, オリフィス) 部を熱分析装置の電気炉内部に組み込むことで, 長い導入経路を要さない構造が最大の特徴となる³⁴⁾. この構造ゆえにキャピラリー型に比べて多くの利点を有するが, 反面, 汎用熱分析装置のアクセサリとして簡便に着脱することは困難となり, 専用機として位置づけられる.

スキマー構造をもった EGA-MS 装置の構成を Fig. 4 に示す. スキマー部は, 外径が異なり, かつ先端に細孔をもった 2 種類の石英管を重ね合わされて構成され, 外側の管 (試料側) の先端細孔径は内側の管のそれよりも小さい. 内側の石英管内部は MS 部のある高真空室に直結しており, 二つの石英管の間隙はロータリーポンプで, 大気圧と高真空の中間圧力に制御されている. 試料とスキマー部の

Fig. 3. TG-MS results of polystyrene in He at (a) 5°C/min and (b) 50°C/min.

二つの細孔, およびイオン化源は, 一直線上に配置されている. 加熱により試料から発生したガスは, キャリアガスとともにスキマー部に運ばれ, キャリアガスより重い質量成分はジェットセパレータの効果によって MS 部で高感度に検出, 分析される.

2.3.1 特長

スキマー型の差動排気部は電気炉の中のしかも試料直近に配置されているので, ガス導入部の温度は試料温度と同一環境下で加熱プログラミングされる. それゆえ導入経路での発生ガスの再凝縮やガス変質, ガスリークなどの問題

Fig. 4. Schematic diagram of EGA-MS using a skimmer interface with a pressure control function. I.G; ion gauge, C.G; crystal gauge, TMP; turbo molecular pump, RP; rotary pump

が少ない。また、キャピラリー型で制約となったインターフェイス保持温度以上の高沸点成分の測定にも対応でき、スキマー部は試料温度と同期して装置の最高使用温度まで加熱できる。さらに、大気圧にある試料室と高真空室とを接続するインターフェイス長が極小となるので高精度のガス分析が原理的に可能となる。

2.3.2 構造上の問題点と解決策

このように原理的にも優位性が高いスキマー型 EGA-MS 装置³⁵⁾は 1980 年代に提案されたもののキャピラリー型のような著しい発展を遂げることなく昨今に至っていた。これは、専用機的な性格や操作性にも問題はあったものの、実用面での基礎データの収集や検討が不足していたことは否めない。2004 年、筆者らは上述したスキマー型 EGA-MS 装置を試作開発し基礎データを収集する段階で、高温域での著しい感度低下を引き起こす重大な欠点に直面した。上述のように、スキマー型の特長は、試料部近傍に差動排気部を設置した構造によって、ガス導入部の温度を試料温度と同一環境下で制御でき、その結果、導入径路での発生ガスの再凝縮やガス変質を抑え、また高沸点成分の測定にも対応できる点である。しかしながら、逆にこの構造のために、温度が上昇したときに差動排気部の圧力が低下し、MS 部に導入されるガス量の減少と、それに伴う検出感度の低下が引き起こされた。この構造上の問題は、MS 室に導入されるガス量をモニターし、この圧力指示値が測定中に常に一定に制御されるように差動排気システム of ガス供給系に信号をフィードバックすることによって解決された³⁶⁾。

2.3.3 実例

Fig. 5 は、シュウ酸カルシウム一水和物 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のスキマー型 EGA-MS 装置における圧力制御機能の有無のデータ比較を示したものである¹⁸⁾。圧力制御を行わない場合、試料の温度上昇とともに MS 室の圧力が急速に低下し、それに伴って TIC のピーク強度が低下する。これに対して、圧力制御機能を用いた場合、MS 部の圧力は測定開始時の 3.5×10^{-3} Pa (この圧力値は任意変更が可能である) が常時維持され、その結果、高温域でのガス検出感度の低下が生じることなく、広い温度範囲で安定した感度が維持されている 400°C 以上での発生ガスの検出感度は、圧力制御機能を装備しない場合に比べて 2 倍以上に改善さ

Fig. 5. Comparison of TIC curves together with pressure values obtained by EGA-MS with and without PCF.

れており、スキマー型インターフェイスの特徴を生かした EGA-MS が可能となった。

EGA-MS の測定雰囲気ガス（キャリア）には、多くの場合、発生気体成分と重複しないヘリウムガスが用いられるが、酸化性雰囲気中で測定されることも多い。この場合、酸素 20% をヘリウム中に混合した擬似空気ガスが用いられる。測定結果は、熱分析曲線に加えて、温度に依存したマススペクトルの変化を 3 次元的に描画 (m/z , イオン強度, 温度) することにより、発生気体の分子種や組成の変化を連続的に解析することができる。

3. 速度制御熱重量分析 (sample-controlled thermogravimetry: SCTG)

近年までの熱分析の進歩を特徴づけるもう一つの大きな動きが、温度制御方式の多様化である。なかでも速度制御熱分析法 (sample-controlled thermal analysis: SCTA) の発展は著しく、急速に普及した。これまでの熱分析が、等速昇降温を前提とした温度制御であったのに対し、SCTA 法は、試料の物理的性質の変化速度を制御できるようにあらかじめ定めたプログラムで温度を変化させるもので、「逆熱分析」あるいは「会話型の制御方式」と呼ばれる新しい熱分析の概念である³⁷⁾。筆者は、試料の質量減少速度に合わせて温度を制御する試料速度制御 TG (sample controlled thermogravimetry: SCTG) を開発し、これを TG-MS に応用した^{38), 39)}。

3.1 特長

SCTG では重量変化が始まると温度上昇が緩やかになり、同じ反応機構でも、TG では連続して観測される反応が、何段階かの反応に分離されて観測される。この温度分解能の向上が SCTG の大きな特徴である。一方、加熱温度の自在な制御によって、等速昇降温下における反応機構とは異なる反応機構が観測できるようになったのも SCTG のもう一つの特徴である。さらに、これと MS とを組み合わせた SCTG-MS に拡張することで、複雑で見逃していた現象を MS においても分離測定できるようになった。この結果、TG の高分解能特性と MS の高感度特性とを両立させる有効な手法となり、複数の温度制御方式を組み合わせることにより、幅広い物質の加熱挙動の全貌を解明するうえで大きな役割を果たすことが示された^{30), 31), 40)~45)}。

3.2 応用例

SCTG では、TG の問題となる自己冷却や自生雰囲気の影響を抑えることが可能となる。Fig. 6 に、有機金属錯体である酢酸銅カルシウム 6 水和物、 $\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応を TG とともに示した³¹⁾。TG と SCTG 曲線を比較すると、反応途中段階での減量率に明確な違いが現れている。無水和物の分解過程で、両者で減量率が顕著に異なる 2 段階目の反応後の中間生成物を XRD 分析した結果を Fig. 7 に示す。減量率の差異は、金属銅 Cu と酸化銅 Cu_2O による分解生成物の違いとして観測されており、熱分解プロセスは明らかに異なっている。さらに、TG-MS により、この分解過程で生成するガス種を同時に分析した

Fig. 6. Comparison of TG and SCTG curves for thermal decomposition of $\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in He.

Fig. 7. Comparison of XRD profiles for quenching after the second stages in (a) TG and (b) SCTG. Key: (*), Cu_2O ; (◆), Cu; (●), $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; (▽)

結果、上述した生成物に影響を与えうる一酸化炭素 CO の生成が顕著に認められた。すなわち、TG では分解生成体による自生雰囲気 CO の影響によって、中間生成体である Cu_2O はさらに還元されて Cu を生成するが、SCTG では自生雰囲気の影響を受けにくく、しかも低温域にて熱分解を進行させるため、還元反応を引き起こさなかったと解釈できる。このように、加熱温度を自在に制御することによって従来法では見落としていた生成機構の解明や反応中間体の生成などへの可能性が期待される。

4. 調湿下の TG-MS および SCTG-MS

熱分析測定は一般的に各種ポンプより供給される乾燥ガス雰囲気中で行われることが多いが、材料の動作環境によっては湿度をパラメータとして熱分析を行うことが求められる。通常の TG で使用される電気炉の場合、外部環境

Fig. 8. Schematic diagram of humidity-controlled TG-DTA-MS.

温度の飽和水蒸気以上では系内で水蒸気が結露してしまい、試料部まで目的湿度を保つことができない。そこで、特に導入するガスの湿度（水蒸気濃度）が室温の飽和蒸気圧を超える場合、熱分析の装置構成を変える必要がある。Fig. 8 は、高濃度の水蒸気ガスを導入するための TG-MS 構成例である²²⁾。このシステムでは、加熱炉の外周に恒温槽が設置されており、この恒温槽内に循環送水装置より所望の温水を導入することで、導入ガスの結露を防止する。水蒸気発生装置から導入される水蒸気ガス濃度は、TG 装置のガス導入口に設置した温度/湿度センサーによりモニターされ、目的値に調湿される。試料より発生したガスは、キャリア水蒸気とともにキャピラリー型インターフェイスを介して MS 部に導入され分析される。

4.1 応用例

Fig. 9 は、ポリブチレンテレフタレート (polybutylene terephthalate: PBT) の不活性乾燥雰囲気と調湿雰囲気中（水蒸気分圧 12 kPa）での TG 曲線の比較（昇温速度 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min）を示している²⁴⁾。水蒸気を導入することによって重量減少に明確な差異が観測される。このとき、測定後の残渣量は、雰囲気中の水蒸気分圧の増加とともに減少し、水蒸気が熱分解反応に大きな影響を与えていることがわかる。同様に、SCTG により得られたデータに基づいて反応速度解析を行ったところ、高濃度水蒸気中での熱分解時の活性化エネルギーが大きく低下することがわかり、反応機構への影響も明らかになった。TG-MS による両雰囲気中での発生ガス分析の結果は、乾燥ガス中での熱分解生成物以外にテレフタル酸とブチレングリコールを新たに検出し、加水分解反応が同時進行することを示した。このように、ポリエステルでは、雰囲気中に水蒸気を導入することで加水分解を促進させ、残渣のない効果的な熱分解を起こさせることができる。

一方、SCTG-MS が実用的に役立っているプロセスとしてセラミックスの脱バインダ工程が挙げられる³⁸⁾。セラミックスのグリーン成形体から有機バインダを加熱により除去する工程では、熱分解時の発生ガスにより、膨れやクラック、層間剥離、有機残渣などの問題を引き起こしやす

Fig. 9. Comparison of TG and DTG curves for PBT obtained at 2, 5, and 10°C/min between dry N₂ and N₂ with controlled humidity (P_{H_2O} = 12 kPa).

い。成形工程で重要な役割を果たすバインダをいかに、欠陥を伴わないで除去するかが、セラミックス成形の重要な課題である。SCTG の温度制御によって得られた緩やかな脱バインダの時間-温度曲線ならびに、MS で分析される化学反応の詳細情報によって、多様なバインダの熱分解条件や脱脂炉の効率的な運転条件を探索するうえで有用な結果をもたらしている。

5. 加熱時発生ガス光イオン化質量分析 (evolved gas analysis-photoionization mass spectrometry: EGA-PIMS)

質量分析計のイオン化法として、電子イオン化 (electron ionization: EI) 法が主として用いられている。EGA-MS では、同時に生成する複合ガスを分析対象としなくてはならないことが多く、この場合、マスペクトルが複雑になる欠点があり、データの解釈に工夫を要する。そこで、GC/MS を補間的に用いて生成ガスを分離、測定する TG-GC/MS²²⁾ が有効となるが、発生ガスのリアルタイム性がなくなるほか、成分の熱履歴の変化を勘案する必要がある。筆者は、EGA-MS のイオン化源として重水素素ランプ ($\lambda = 121.567$ nm, $h = 10.2$ eV) による真空紫外

Fig. 10. Schematic drawing of a quadrupole mass spectrometer equipped with a VUV photoionization source. U; DC voltage, $V \cos(\omega t)$; high-frequency AC voltage

vacuum ultraviolet (VUV) 光源を組み込んだ加熱時発生ガス光イオン化質量分析 (EGA-PIMS) 法を開発し、複数の混合ガス成分の分子イオンのみを効果的に観測するフラグメントフリーのマススペクトルを得た⁴⁶⁾。

Photoionization (PI) 法は、分子に光 (主に紫外線) を照射し、その光子エネルギーが分子のイオン化エネルギーよりも大きい場合、分子から光電子を放出させ、同時に分子をイオン化させるものである。PI 法は、分子に過剰なエネルギーを与えることのないソフトなイオン化として期待でき、照射する光の波長を適切に選ぶことで、雰囲気ガス (窒素、酸素、水蒸気など) の妨害を受けずに有機ガスを選択的にイオン化できるという特徴がある。これにより、ガスの分子イオンスペクトルのみを観測でき、同時発生する多数の有機ガス成分をリアルタイムで弁別分析できる。

Fig. 10 に汎用の四重極型質量分析計に VUV 光源を搭載した PI 質量分析計の構成を示す。VUV 光は、 MgF_2 窓材を通してイオン化室に直接照射される。イオン源部には EI 源が装備されており、PI と EI を任意に選択、切り換えが可能である⁴⁷⁾。この PI イオン化源は、真空チャンバ内に組み込む構成のため、キャピラリー型、スキマー型インターフェイスを問わず EGA-PIMS として利用できる。

TG-PI/EIMS により、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびアセトンそれぞれ適量混合した溶剤サンプルから揮発するガスを、PI 法および EI 法によって得られたマススペクトルの比較を Fig. 11 に示す⁴⁶⁾。EI 法の場合、個々の分子イオンとフラグメントイオンのスペクトルが複雑に重なり合うため、混合しているガスの種類や成分数の特定が困難となっている。一方、PI 法の場合では、フラグメンテーションを起こさずに分子のみをイオン化できるので、観測されたマススペクトル中の 4 本のピークをアセトン (m/z 58)、ベンゼン (m/z 78)、トルエン (m/z 92) およびキシレン (m/z 106) として弁別できる。Fig. 12 は、それぞれの成分ガスの発生挙動を 2 次元と 3 次元的に表示した TG-PIMS の結果である。温度上昇に伴って脱離する各成

Fig. 11. Comparison of mass spectra of a sample mixture of acetone, benzene, toluene, and xylene obtained from each EI and PI mode by TG-DTA-PI/EIMS.

分の発生挙動を容易に概観することができる。このように、分子イオンのみを生成検知するため、発生ガスの経時変化を容易に計測できる。さらに、イオン化エネルギーの高い H_2O (12.6 eV), N_2 (15.6 eV), CO_2 (13.7 eV) などの雰囲気残留ガスがイオン化されないで、これらはスペクトル上に現れない。ここに、有機ガスのみを選択的にイオン化する PI 法のもう一つの有用な特長を見ることができる。

5.1 応用例

加熱によって複数種の有機ガスが同時に発生する典型例

Fig. 12. TG curve and ion chromatograms of m/z 58, 78, 92, and 106 obtained by TG-DTA-PIMS for a sample mixture of acetone, benzene, toluene, and xylene.

が、ポリマーの熱分解である。ポリマーの熱分解キャラクター化を目的とし、類似構造をもつ3種類のナイロンに EGA-EI/PIMS を適用し、その識別効果を比較、検討した結果が Fig. 13 と Fig. 14 である⁴⁸⁾。各 TIC クロマトグラムのピーク温度域で得られた EI マススペクトル

(Fig. 13) は、分解成分のフラグメントイオン同士が低い m/z 領域で互いに重なり合い、類似したスペクトルとして観測されるため、個々のナイロンをこれらマススペクトルから直接、特徴づけて識別することは困難である。これに対して、PI マススペクトル (Fig. 14) は、サンプル間の異

Fig. 13. Superposition of TIC curves obtained by EGA-EIMS for Nylon-6, Nylon-6,6, and Nylon-6-MXD at 20°C/min in helium atmosphere, and mass spectra obtained at maximum TIC peak temperatures.

なる骨格構造に起因した分解成分の分子イオンで構成されるため、各ナイロンは明瞭なスペクトルの違いとして観測できる。ナイロン 6 は m/z 113 のカプロラクタム、ナイロン 6,6 は m/z 84 のシクロペンタノン、ナイロン MXD6 は m/z 106 のキシレンのイオンがそれぞれのマススペクトルのベースピークとして特徴づけられている。このように、EGA-PIMS のフラグメントフリーな特性は、サンプル間の微小な変化にも敏感に応答するため、熱分解によりポリマーを特徴づけ、認識することだけにとどまらず、サンプル中のごく少量の不純物の検出にも効果を発揮する⁴⁶⁾。

PIMS の登場により、従来困難とされていた有機化合物の熱分解によって生成する混合ガス系の定性分析への幅が広がり大きく進歩した。他方、EGA-MS のニーズの中に、もう一つ重要な要素として、定量的な解析がある。EGA-MS では、特定の発生気体のイオンに対する検出信号の大きさは、妨害イオンがなければそのイオン量に比例

Fig. 14. Superposition of TIC curves obtained by EGA-PIMS for Nylon-6, Nylon-6,6, and Nylon-6-MXD at 20°C/min in helium atmosphere, and mass spectra obtained at maximum TIC peak temperatures.

し、検出されたイオンクロマトグラムの面積から定量分析が可能となる。PI 法では、混合ガスの分子イオンのみが選択的にイオン化されるため、解裂イオンなどの妨害イオンの影響を原理的に受けにくい特長をもち、今後は、定量分析にも大きく貢献することが期待される⁴⁹⁾。

6. まとめ

EGA-MS の中でも、キャピラリー型の TG-MS と TG-GC/MS は、分析手法としての認知度も高まり、各特徴を活かした分野で利用され、測定法としての成熟期に入ったが、操作性を汎用熱分析装置なみに改善することや解析方法論の確立といったハードとソフトのさらなる拡充が求められる。一方、スキマー型 EGA-MS は、構造に起因する感度低下の問題点を圧力制御機能によって解決し実用的な手法として製品化された。これにより活用頻度も増加し、本来の

特性を生かしたアプリケーションが多く導出されていくものと期待される。

他方、発生ガスの導入が直接導入法であるがゆえの適応範囲の制限は、速度制御熱分析 (SCTA) 法の活用や MS のソフトイオン化法の進歩を背景に大きくその範囲を広げ、今後ますます注目されていくであろう。

熱分解により発生するガスは活性が高く酸性、腐食性などさまざまな成分種となる場合が多く、イオン源やインターフェイス内面の劣化が起こりやすい。これらが改良されたほか、調湿雰囲気中での測定も実用化されたことで、汎用の熱分析としての利用は、さらに加速されるものと推測される。

謝 辞 本稿は、長岡技術科学大学大学院の博士課程から現在の(株)リガクで行ってきた加熱時発生ガス質量分析の開発に関する研究成果をまとめたものです。企業に属しながらも研究の機会を与えてくださり、また丁寧なご指導をいただきました長岡技術科学大学名誉教授の藤井信行先生に深く感謝いたします。熱心にご指導していただきました福井大学教授の伊佐公男先生をはじめとする諸先生方ならびに共同研究者の方々、また討論会や研究会を通じて貴重なご助言を賜りました日本質量分析学会の会員諸氏に深くお礼を申し上げます。一連の研究成果に対して、2007年度の日本質量分析学会奨励賞に推薦くださいました群馬工業高等専門学校名誉教授の田島 進先生に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 吉田博久, 小澤丈夫編, “最新熱分析”, 講談社, 東京 (2005), p. 3.
- 伊佐公男, “熱量測定・熱分析ハンドブック”, 日本熱測定学会編, 丸善, 東京 (1998), p. 77.
- 吉田博久, “熱量測定・熱分析ハンドブック”, 日本熱測定学会編, 丸善, 東京 (1998), p. 85.
- T. Ariei, T. Senda, and N. Fujii, *Thermochim. Acta*, **267**, 209 (1995).
- 伊佐公男, 長谷川 寛, 有井 忠, 熱測定, **22**, 160 (1995).
- 伊佐公男, 長谷川 寛, 有井 忠, 熱測定, **22**, 221 (1995).
- T. Kimura, H. Imamura, M. Sugahara, T. Ariei, and S. Takagi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **276**, 133 (1996).
- T. Ozawa, T. Ariei, and A. Kishi, *Thermochim. Acta*, **352-353**, 177 (2000).
- M. Yamazaki, M. Kayama, K. Ikeda, T. Ariei, and S. Ichihara, *Carbon*, **42**, 1641 (2004).
- R. Ozao, T. Ariei, T. Okabe, D. Capogna, and M. Ochiai, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 2435 (2004).
- R. Ozao, T. Okabe, T. Ariei, Y. Nishimoto, Y. Cao, N. Whitely, and W.-P. Pan, *J. Therm. Anal. Cal.*, **80**, 489 (2005).
- R. Matsumoto, T. Ariei, Y. Oishi, and Y. Takahashi, *Thermochim. Acta*, **431**, 53 (2005).
- R. Ozao, T. Okabe, T. Ariei, Y. Nishimoto, Y. Cao, N. Whitely, and W.-P. Pan, *Mater. Trans.*, **46**, 2673 (2005).
- TMS 特集号, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **46**, 259 (1998).
- Special issue, *Thermochim. Acta*, **295**, 1 (1997).
- 澤田 豊, マテリアルインテグレーション, **12**, 49 (1999).
- 川路 均, 熱測定, **30**, 225 (2003).
- T. Ariei, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **53**, 211 (2005).
- T. Ariei, Y. Sawada, K. Iizumi, K. Kudaka, and S. Seki, *Thermochim. Acta*, **352-353**, 53 (2000).
- Y. Masuda, Y. Seto, X. Wang, Y. Yukawa, and T. Ariei, *J. Therm. Anal. Cal.*, **60**, 1033 (2000).
- Y. Seto, K. Umemoto, T. Ariei, and Y. Masuda, *J. Therm. Anal. Cal.*, **76**, 165 (2004).
- T. Ariei and A. Kishi, *Thermochim. Acta*, **400**, 175 (2003).
- T. Ariei, A. Kishi, and Y. Sawada, *J. Therm. Anal. Cal.*, **78**, 639 (2004).
- T. Ariei and Y. Masuda, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 525 (2004).
- T. Ariei and A. Kishi, *J. Therm. Anal. Cal.*, **83**, 253 (2006).
- 有井 忠, マテリアルインテグレーション, **16**, 69 (2003).
- 有井 忠, 第 41 回熱測定討論会講演要旨集, p. 34 (2005).
- 有井 忠, 特許第 3932007 号
- 有井 忠, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 235 (2003).
- T. Ariei, S. Ichihara, H. Nakagawa, and N. Fujii, *Thermochim. Acta*, **319**, 139 (1998).
- T. Ariei and Y. Masuda, *Thermochim. Acta*, **342**, 139 (1999).
- H. L. Freidman, *J. Polym. Sci.*, **C6**, 183 (1964).
- T. Ozawa, *Thermochim. Acta*, **31**, 547 (1986).
- T. Tsugoshi, M. Furukawa, M. Ohashi, and Y. Iida, *J. Therm. Anal. Cal.*, **64**, 1127 (2001).
- E. Kaisersberger and W.-D. Emmerich, *Thermochim. Acta*, **85**, 275 (1985).
- T. Ariei, Y. Takata, and S. Mastuo, European Patent, EP 1536452B1.
- 古賀信吉, “熱量測定・熱分析ハンドブック”, 日本熱測定学会編, 丸善, 東京 (1998), p. 75.
- T. Ariei, K. Terayama, and N. Fujii, *J. Therm. Anal.*, **47**, 1649 (1996).
- 有井 忠, 岸 証, 藤井信行, 熱測定, **23**, 5 (1996).
- T. Ariei and N. Fujii, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **39**, 129 (1997).
- 有井 忠, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **46**, 374 (1998).
- T. Ariei, Y. Sawada, N. Kieda, and S. Seki, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **47**, 354 (1999).
- S. Ichihara, A. Endo, and T. Ariei, *Thermochim. Acta*, **360**, 179 (2000).
- T. Ariei, A. Kishi, M. Ogawa, and Y. Sawada, *Analyt. Sci.*, **17**, 875 (2001).
- T. Ariei, T. Taguchi, A. Kishi, M. Ogawa, and Y. Sawada, *J. Eur. Ceramic Soc.*, **22**, 2283 (2002).
- T. Ariei, S. Otake, Y. Takata, and S. Matsuura, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **54**, 243 (2006).
- 大竹智士, 有井 忠, リガクジャーナル, **37**, 28 (2006).
- T. Ariei and S. Otake, PITCON 2008, 560-1P (2008).
- 有井 忠, 本村和子, 大竹智士, 第 43 回熱測定討論会講演要旨集, p. 160 (2007).

Keywords: EGA-MS, Capillary, Skimmer, SCTG, Photoionization