

＜熱測定応用研究の頁＞

TG-DTA/MS同時測定による 無機工業材料の発生ガス分析 —モリブデン酸アンモニウム 四水塩の熱分解—

Evolved Gas Analysis of Industrial Inorganic
Substances using TG-DTA/MS Analyzer

高橋 一好, 浅井 篤, 竹内 徹

1. はじめに

各種工業材料の熱分解反応とその発生ガス分析を行うことは基礎および開発研究、応用面で非常に重要である。しかし熱分析単独ではガス分析は不可能であり、従来から、ガスクロマトグラフィー (GC)、フーリエ変換赤外吸収スペクトロスコーピー (FTIR)、質量分析計 (MS) などの複合システム化が行われ、その有用性は認められてきた。しかし熱分析から見た場合、まだ同時性、迅速、簡便性やコスト面などで汎用的な複合システムとして充分使いこなせるまでには至っていなかった。

近年、比較的小型で高周波電圧で質量イオン別に分離出来る四重極型質量分析計 (Q-MS) が普及し、熱分析用、特に TG および TG-DTA 用同時 MS として、良く用いられるようになってきた。MS の特徴である、①高速スキャンが出来る②分子イオンおよびそのフラグメントが、質量イオン別にモニター出来ることを利用して、発生ガス分析同時システム化が容易となった。この方法は、マススペクトルから発生ガス分析 (EGA) が前処理などの複雑な操作を必要としないで行える点が大きな利点といえる。

今回本報で紹介する TG-DTA/MS システムは、質量数 m/z 1~300 の熱分析専用の小型化した電子衝撃型 (EI) の Q-MS である。

無機工業材料の分野では、熱分解反応過程で発生するガスは水、CO、CO₂、NH₃ などの比較的簡単であるが、実際にはまだ研究すべき点も多い。発生ガスの予測は容易であっても、いざ実際に発生ガスの確認を行うとなる

と手軽に簡便迅速に EGA が行えるとはいえないのが現状である。

今回我々は、触媒の原料でもあるモリブデン酸アンモニウム四水和物 (以下 $\text{NH}_4\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の熱分解反応の測定に、リアルタイムで同時に TG-DTA と MS 測定が可能なシステムを用いて、 H_2O と NH_3 ガスの分解挙動の検討を行った。 H_2O には m/z 18, NH_3 ガスとしては m/z 17, m/z 16 をモニターして、各質量イオンの発生挙動 (EGA) と TG-DTA との対応を観測した。同時に各質量イオン別に発生ガス量比として分圧比で比較検討した。

一般に MS では EI の場合、イオン化電圧は 70eV であり、この場合フラグメント (開裂物) が生じ易く、 H_2O では m/z 17 OH^+ が約 20% の割合で発生する。このため、 m/z 17 NH_3^+ と重なってくるため、その区別が困難である。今回我々が用いた Q-MS の場合、イオン化電圧を下げソフト化できる機能を用いて、20eV で測定した結果、 m/z 17 OH^+ を約 1/20 に減らすことが可能となり、このイオン化電圧の条件下で、 m/z 17 NH_3^+ として、選択的に検出出来た。 $\text{NH}_4\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の脱 NH_3 のモニターイオンとして m/z 17 でも充分有効であることが認められたので紹介する。

2. 実験方法

Fig. 1 に TG-DTA/MS システムの構成図を示す。本システムは以下の 4 つで構成される。

- 1) TG-DTA : (株)マック・サイエンス製赤外線加熱
- 2) Q-MS : VG ガスアナリシス製 m/z 1~300
- 3) キャピラリーインタフェース部 : 約 200°C 加熱
- 4) ソフトアイオナイザー (SI) : 10~100eV 可変

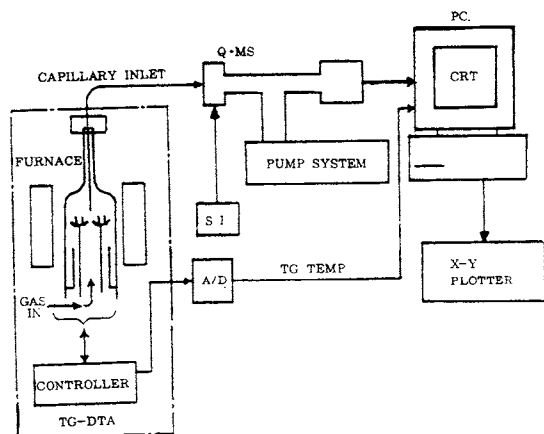
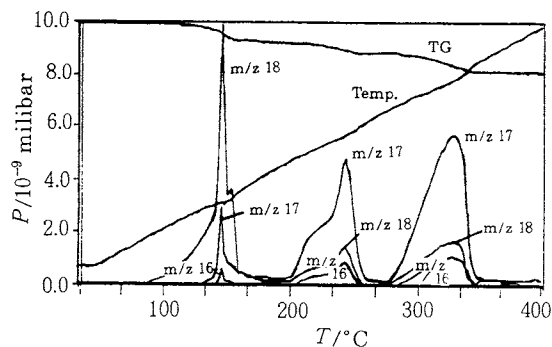
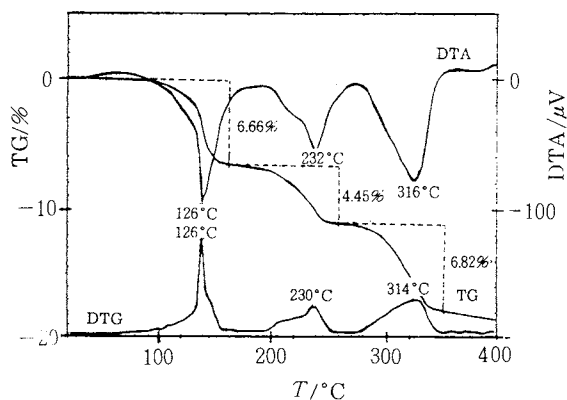


Fig. 1 Block diagram of TG-DTA/MS analyzer.

Fig. 2 TG/MS curves of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.Fig. 3 TG-DTA-DTG curves of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

データ処理部はそれぞれ独立になっている。

試料はメルク社製 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用い、60メッシュ以下に粉砕して測定した。

昇温速度：20°C/min, 雰囲気：Ar ガスフロー 200 ml/min, 試料容器：Al セル, 試料量：約 20mg の各条件下で測定した。

Q-MS 条件は H_2O は m/z 18, 17, NH_3 は m/z 17, 16 でそれぞれモニターした。ここで、m/z 17 OH^+ のフラグメント化を少なくするために、イオン化電圧 20 eV で行った。MASS を 10~50 までスキャンする Log Scan 法と、固定して測定する多重イオンモニター法 (MIM 法) を用いた。

3. 測定結果

Fig. 2 に $\text{NHMO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の TG/MS 曲線および同じく Fig. 3 に TG-DTA-DTG 曲線を示す。TG と MS および特に DTA 曲線と DTG 曲線とが良好に対応を示し、同時測定が良好であることが分かる。また第二段、第三段の分解過程では m/z 17 イオンの EGA 曲線が顕著に現われ、 NH_3 の分解が顕著になっていることを示している。Table 1 に、m/z 18, 17, 16 質量イオン別に MIM 法で積分強度を出力した例を示す。各イオンの分解でのピークは A, B, C に分割して分圧量で示される。ここでは (A+B) の積分値を用いて計算した。

分解 I の時の m/z 18, 17, 16 の各質量イオンの分圧を 1 とし、分解 II および分解 III の分圧強度比を求めた結果を Table 2 に示す。

今までの研究例²⁾によると各分解過程で、 NH_3 と H_2O の発生ガス量比は、分解 I : II : III でそれぞれ、1 : 5.25 : 8.75 (NH_3) および 1 : 0.25 : 0.42 と言われている。Table 2 の m/z 17 と比較した結果、かなり文献値に近い値が得られていることが分かった。同様に m/z 18 H_2O^+ および m/z 16 NH_2^+ も従来の研究結果とほぼ近い値を示

Table 1 Output of partial pressure for m/z 18, 17, 16 mass ions.

INTEGRATION: SUMMARY									
No.	Mass	Name	Factor	Start	End	Area AB	Area A	Area B	Area C
1	18	H_2O^+	18.00	00:03:15	00:07:40	3.90M-7	3.77M-7	1.31M-8	0.00M-20
2	17	$\text{NH}_3^+, \text{OH}^+$	17.00	00:03:35	00:07:40	6.52M-8	4.92M-8	1.59M-8	1.90M-11
3	16	NH_2^+	16.00	00:04:05	00:07:40	1.03M-8	7.96M-9	2.38M-9	0.00M-20
4	18	H_2O^+	18.00	00:08:40	00:12:05	9.15M-8	7.97M-8	1.18M-8	9.57M-9
5	17	$\text{NH}_3^+, \text{OH}^+$	17.00	00:08:30	00:12:30	2.91M-7	2.88M-7	2.79M-9	2.67M-8
6	16	NH_2^+	16.00	00:08:30	00:12:30	4.96M-8	4.93M-8	2.28M-10	4.13M-9
7	18	H_2O^+	18.00	00:12:35	00:20:05	2.24M-7	1.92M-7	3.13M-8	0.00M-20
8	17	$\text{NH}_3^+, \text{OH}^+$	17.00	00:12:35	00:21:05	4.85M-7	4.61M-7	2.34M-8	8.17M-9
9	16	NH_2^+	16.00	00:12:40	00:21:05	8.18M-8	7.82M-8	3.54M-9	2.24M-9

Table 2 Ratio of Peak area for EGA curves of m/z 18, 17, 16 mass ions.

m/z	18	17	16
1st Decomposition	1	1	1
2nd Decomposition	0.26	4.45	4.87
3rd Decomposition	0.60	7.57	7.90

し、NHMO・4H₂Oの熱分解ガスは m/z 18 H₂O⁺, m/z 17 NH₃⁺と m/z 16 NH₂⁺であり、NH₃のモニターイオ

ンとして、イオン化電圧を 20eV 程度にソフト化すれば、充分 m/z 17 でも判断可能であることが認められた。

4. おわりに

無機材料だけを対象としても、まだ分子化学的な解明を必要とする分野は多いと思われる。複雑な前処理なしで、簡便、迅速に発生ガス分析を行える点が、直結型 TG-DTA/MS システムの特徴である。

文 献

1) 高橋一好, 第27回熱測定討論会要旨集, 1120 B (1991).
2) 伊佐公男, 青柳勝行, 師岡 享, 第24回熱測定討論会要旨集, 2212 (1988).