

解	説
---	---

TG-MS : 同時熱重量 - 質量分析法を用いた発生気体分析

伊佐公男*, 長谷川寛*, 有井 忠**

TG-MS : Evolved Gas Analysis Using Simultaneous Thermogravimetry-Mass Spectrometry

Kimio Isa*, Hiroshi Hasegawa* and Tadashi Arii**

Thermal analysis (TG/DTA) combined with mass spectrometry is a powerful tool for studying thermal decomposition mechanisms of materials. The sensitivity of the thermal analysis of TG-MS has increased. Computers have had a marked impact on the operation of thermal analysis widely. The history of the development of TG-MS, the principle of measurements, the apparatus and results of the measurements, and the discussions are widely reviewed. And the future application of TG-MS was also discussed. The kinetic parameters of reaction rate of the TG-MS measurements were analyzed using by Lord-Kittelberger method. Thermal decomposition mechanisms of several materials were also discussed. New techniques of TG-APCIMS/MS was discussed for new introduction of the evolved gases and the precise identification of ions. Moreover the simultaneous thermogravimetric modulated beam mass spectrometry (STMBMS) and time-of-flight (TOF) velocity-spectra were also discussed for the spot of production of evolved gases.

1. はじめに

「高分子化合物, 有機材料および無機材料にとって, いま, なぜ熱分析-発生ガス分析システムなのか」という問題を考え始めたのは, 熱測定, 特に, 熱重量 (TG) 測定での発生気体の性質が, TG のデータだけでわかるものなのだろうかという素朴な疑問に突き当たったからである。この発生気体の正体を明らかにしたらという問題意識が, 今回の解説を書く引き金になった。そこで今回, 次のようなことを念頭に置いて議論した。

① 熱分解反応は, その現象を物理化学的に把握するだけでなく, 化学反応からの直接情報が必要である。このことは, 発生気体の分析を加味しない熱分析の弱点を補完してくれる。すなわちマクロな現象にミクロな現

象の付加ということが可能になる。

- ② 発生ガス分析 (MS 等) に, 熱分析の定量性と広い温度走査性の結合ができる。逆に, 発生ガス分析 (MS 等) の弱点を補完でき, 熱現象のその場 (*in situ*) 分析が可能となる。
 - ③ 複合装置化により, 熱分析のみで行う場合より微試料で行え, 質的に新しい情報を得ることが可能となる。
 - ④ 質量分析計の普及およびデータ処理機能の発展によりデータの質の向上や, 処理能力の拡張が可能になる。
- 熱分析法は, 近年, 急速に原理上の問題点が整理され, かつ応用面で幅広い用途が見いだされ, 多方面に利用されてきた。特に, 有機・無機化学や, 高分子化学では, 幅広く活用されてきた。一方, 質量分析 (MS) 法も, 高質量・難揮発性・熱的不安定物質のような, 生体関連物質のイオン化

* 福井大学教育学部理科教育 : 〒910 福井市文京3丁目9-1

Laboratory of Natural Science Education, Faculty of Education, Fukui University, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910

** 理学電機株 : 〒196 東京都昭島市松原町3-9-12

Rigaku-Denki co., 3-9-12 Matsubara, Akishima, Tokyo 196, Japan

(ソフトイオン化, soft ionization) 法の開発が進み¹⁾, バイオ関連の研究に、非常に幅広い用途の報告がなされるようになってきた。さらに、環境分析にも、ダイオキシン分析を筆頭に幅広く用いられてきている。ところで、質量分析(MS)法と他の手法との連結手法として、ガスクロマトグラフィー(ガスクロ, 以下GC)法、液体クロマトグラフィー(液クロ, 以下LC)法、質量分析(以下MS)法、および、熱重量・示差熱分析(以下TG/DTA)法とを連結するという必要性が起ってきた。それらは、それぞれ、GC-MS法、LC-MS法、MS-MS法、およびTG/DTA-MS法と呼ばれる手法として開発されてきた。これらは、ハイフォンで両分析法を連結して表現される手法で、最近、分析化学では「ハイフォネイテッドテクノロジー」と総称されるほど、重要な方法になった。その中では、特に、GC-MS法が最初に発展し、LC-MS法とMS-MS法²⁾が、現在用いられてきたという状況である。

ところが、TG/DTA-MS法は、1960年代の後半より用いられはじめたが³⁾、他の手法のような、爆発的な発展は認められなかった。この原因として、技術的に解決しなければならない問題点が多く、TG/DTA法使用者側およびMS法使用者側からも、一般論としての開発要請が顕著でなかったのは事実であろう。しかし、最近10年位、熱分析研究者側からの強い要請で、熱分析装置から発生した気体を同定/定量したいという希望が生じてきた。その要請の原動力として、GC/MS法、LC/MS法、MS/MS法等に比べて、熱分析手法にはマイクロ観点での分子情報が十分入っていないことが、指摘されてきたことも一因であろう。熱分析測定して、「なにをみているのか」という根本問題を明らかにしたいという思いが、現今の分析科学、特に構造解析をするには、必須なものに変わってきたことも大きな理由であろう。そして、TG (DTA) -MS法へと発展してきた。この複合分析手法に、最も期待した試料の一つが、高分子化合物、特に、不溶性高分子化合物であろう。この種の試料においては、構造解析の他の方法では解決できないこともあり、方法論としての期待が特に大きかった。もともと、熱分析法が、高分子化合物の分野に大きな寄与をしてきたことが、熱分析法を発展させた要因の一つであるが、その情報ではあきたらない研究者が、次に求めたことは、「発生しているものはなにか」ということであろうと考えている。

一方、高分子化合物は、通常有機物と比較して、物質のマイクロ情報は、膨大でありコンピューターを十分使用できることが待たれてきた。特に、コンピューターが、安価・高性能で個人レベル(ユーザーが自由に使えるという意味)で用いられるようになってきたため、TG (DTA) -MSの膨大なデータを処理することが可能になってきたことも発展を促した一因であろう。それ以前の記録計等の時代では、

このような考え方の使用は期待できなかったであろう。

そこで、TG (DTA) 部、MS部、そのインターフェイス部、およびコンピューター部の各技術は、すべてが目新しいわけではないが、最近の高分子化合物の構造解析の分野に今後の発展が期待されはじめている現状を考慮して、今回の総説をまとめることにしたい。一方、高分子研究のこの分野は、他の手法が用いられる可能性があり、例えば、固体NMRによる解析や、各種熱的手法MS(例えば、熱分解ガスクロ/MS法等)⁴⁾があると思われる。

まず、TG (DTA) -MS法の製作およびその測定結果は、1960年代後半にはじめて報告された³⁾。どんなタイプのMSが研究段階で用いられたのかを振り返りたい。すなわち、最初は、TOF(飛行時間型)MSで、これなら、少し大きい目の真空装置と既存の計測器でかなり満足な質量スペクトルが得られるため、比較的低価格で装置が組み立てられ用いられた⁵⁾。その間にも、四重極質量分析計(QMSと略記)が大量に用いられるようになり、低価格で市場にでるようになりその使用頻度が加速された。しかも、QMSはコンピューター処理が容易で、非常に多く用いられている。比較的高額な装置である磁場型は、分解能の必要な場合や、精度を必要とする研究の場合は、必要性が高い場合以外ではあまり用いられていない^{6)~8)}。最近の高質量領域MSでの天然物等の生体関連化合物、例えば酵素などのペプチドや多糖の分析に、レーザーTOFMS法が市販され、マトリックスを用いた手法なのでMALDI/TOFと呼ばれて、生体高分子の質量数決定に大いに利用されているが、TG-MSの分野では最近は、TOF法は1例を除いてしか使用されていない⁹⁾。しかも、この一例も、生成物の分子(イオン)のエネルギー解析のための特殊な研究である。イオンサイクロトロン共鳴(ICR)MSは高分解能の特長をいかして気体の分離検出に用いようとする動きがあり、従来より低価格で販売され、低分子気体の分離同定および定量に用いられはじめている¹⁰⁾。この手法は、フーリエ変換質量分析(FTMS)法と呼ばれ、従来は高価な装置で、最近低価格で市販されはじめ、高分解能の能力をいかせば、かなり、TG-MSの分野での高分解能実験に興味深い使用法が考えられるため、今後の熱分解反応への使用の拡大が期待される。以上のような、TGおよびMSの現状を考慮すると、かなり、今後の使用の拡大が期待されるTG (DTA) -MS法の総説を書くことは、現時点では意味のあることであり、また、この分野の解説も見あたらぬことも併せて、以下で詳細に議論したい。手法としてTG (DTA) -MS法は、GC/MS(ガスクロマトグラフィー質量分析)法や、最近急速に発達してきたLC/MS(液体クロマトグラフィー質量分析)法とMS/MS(二連結質量分析)法に比較して、進歩のペースが決して早くないため、その辺の問題点も検討したい。

2. TG (DTA) -MS法の歴史

熱分析特にTGは固体の減量を調べ、その減量した物質の情報を的確に判断できれば、反応の詳細がわかり、従来曖昧あるいは推量したことが、確信をもてると期待できるため、発生気体分析法との連結が検討されてきた。1963年、LangerとGohlkeによって、Mass Spectrometric Thermal Analysis, すなわち、熱分析/MS法を用いた研究の成果があげられた^{11),12)}。昇温過程の熱現象の研究に質量分析法が用いられた最初と考えられる。さらに1968年にZitomer³⁾が"Thermogravimetric-Mass Spectrometric Analysis"という研究を発表して、ここに始めて、TGの発生気体分析をMSに直結して行った事になる。そのときの装置の配置図をFig.1に示す。このときの、MSとしては、Bendix社製のTOFモデル12および、Consolidated electrohydrodynamics社製の磁場型の21-104を、それぞれDu Pontモデル950熱重量分析装置に連結して、ポリメチレンサルファイドをヘリウム雰囲気下で15 K・min⁻¹で昇温してTable 1のようなイオンを同定している。1970、および1973年に、Friedman^{13),14)}が熱分析の代表的な総説を書き、その中で、アポロで収集した月の土壌のTG/MS測定結果の報告を行い、TGでは、ほとんど検出できないような微量な減量変化を、高感度MSでの検出に成功している。宇宙科学への熱分析にTG-MSの高感度の特長が生かされた点を強調した。その後、比較的、安価で簡単な四重極MS (QMS)を用いて、熱重量分析計 (TGA) とを結びつける研究は、Dunner等¹⁵⁾等が行っている。

一方、1969年からの小沢のエポキシ樹脂^{5),16),17)}の発生気体分析の質量分析法による研究がある。これは、日本で最初に熱分解にMS法を用いた研究で、やはり、TOFMS装

置を用いて行っている。さらに、無機化合物、有機化合物と測定対象試料は拡がってきたが、幅広い測定に対応できる装置が考えられた。MSの特長が本来、発生気体の万能検出器としての性格があることは、他の発生気体分析法との違いであろう (FT-IRは例外でやはり万能検出器と考えられる)。日本でのTG-MS測定の取り組みは、石村、森崎、吉村等^{6),8)}の研究が国際会議5th ICTA (京都)において発表したことが端緒である。これらの研究は、概して、通常分解能ないし高分解能の磁場型か電場・磁場型かの質量分析計をTG装置に手作りのインターフェイスで連結したものをを用いている。記録計でイオン信号をとりだしたり、ビジュグラフからの信号の読みとりが主であった。ただ、多重イオン解析法や、高分解測定を試みていることは特筆に値する。また、その会議において、Kaisersberg等は¹⁸⁾、可能なかぎりTG/DTA装置とMSのイオン源との距離を短くする試みを行い^{19),20)}、いわゆる、分子線法²¹⁾による差動排気法を用いて、1550℃までの熱分解反応を調べている。この様により、試料から発生気体の全部をMSに導ける可能性があり、定量性を議論する場合に有利であることが着目された。そのとき用いた装置の概略をFig.2に示す。差動排気は行っているが発生気体を、捨てるようなことはしていない。

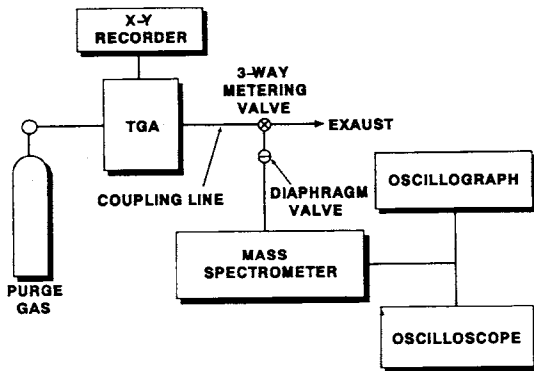


Fig.1 Block diagram of TGA-MS instrumentation used by Zitomer.

m/s	Ion
146	<chem>C1=CC=C(Cl)C(Cl)=C1[+]</chem>
140	<chem>CH3-S-CH2-S-CH2-SH[+]</chem>
138	<chem>C1SCSC1[+]</chem>
126	<chem>HS-CH2-S-CH2-SH[+]</chem>
124	<chem>CH3-S-C(=S)-SH[+]</chem> , <chem>HS-CH2-C(=S)-SH[+]</chem>
108	<chem>CH3-S-CH2-S-CH3[+]</chem>
104	unknown, possibly <chem>CH3-CH2-S-CH2-CH2-CH3[+]</chem>
94	<chem>HS-CH2-S-CH3[+]</chem> , <chem>CH3-S-S-CH3[+]</chem>
92	<chem>H-C(=S)-CH2-SH[+]</chem>
78	<chem>H-C(=S)-SH[+]</chem>
76	<chem>CS2[+]</chem>
73	<chem>H-C(=S)-N(CH3)2[+]</chem>
64	<chem>SO2[+]</chem>
62	<chem>CH3-S-CH3[+]</chem>
60	<chem>COS[+]</chem>
48	<chem>CH3-SH[+]</chem>
45	<chem>CHS[+]</chem>

Table 1 Mass assignment for polymethylene sulfide degradation products.

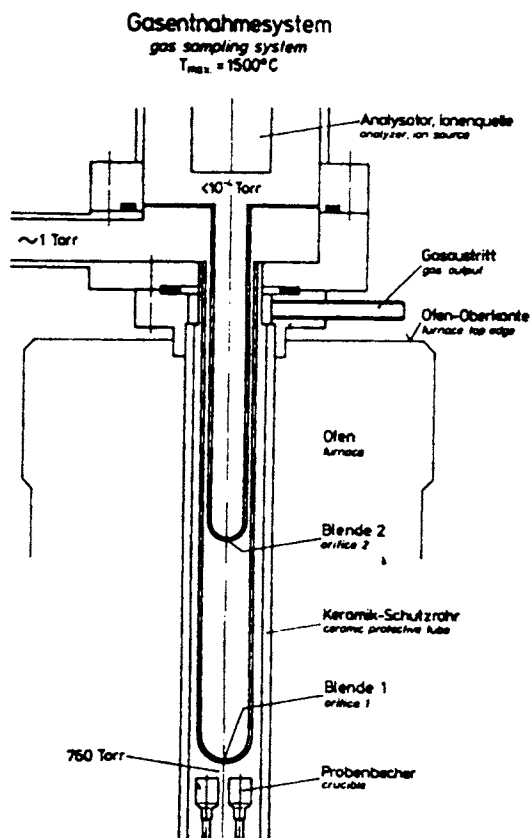


Fig.2 Double orifice system made from oxide ceramic with molecular flow conditions gas sampling system¹⁸⁾.

以上のように、1970年代になって、MSが熱分解反応の研究にひろく用いられるようになったが、いまだコンピューターの性能が十分満足せず、さらに普及していなかったため、信号出力は記録計が主力であった。石村らの高分解能MSでの測定への試みなどが特筆される⁶⁾。その間に、TG (DTA) 装置のコンピューター接続はほぼ完成し、とくにデータ処理関連は、飛躍的に進歩した。一方、MS装置単独、GC/MS装置やMS/MS装置でのコンピューター接続は一段と進んだ。また、MSのイオン化機構を中心にイオン源の開発が進められ、多数の工夫がソフトイオン化法の案出として発表された。この周辺については土屋等の成書を参照してもらいたい²²⁾。まず、化学イオン化 (CIイオン化) 法が、GC/MS法に導入されたことより、TG/MS法での研究にも永田等を中心に用いられた²³⁾。このことによって、従来イオン化できなかったものの一部がソフトイオン化法で検出できることを可能にした。一方、MS/MS法²⁾ といって従来、有機化合物の構造解析の一手法として1970年代

に提案されそれ以後多方面に応用されてきた手法への取り組みもPrimeを中心に行われ²⁴⁾⁻²⁷⁾、物質同定がより確実に行われた (詳細は後述)²⁸⁾。さらに最近、分子線にパルス化技術を加味することにより、TOFスペクトルの違いから、その物質ができた成因の相違を検出することにBehrens等が成功しており²⁹⁾⁻³¹⁾、今後応用が期待される場所である。Paulik等³²⁾の擬等温TG手法等のプログラム化された昇温状態での測定が最近用いられるようになってきた^{33),34)}。TGの分離分解能を向上させるためには、できるだけ熱平衡に近い状態下で測定することが望ましい。昇温速度制御熱分析法 (Controlled rate thermal analysis, CRTA) とか、ダイナミック温度制御TG (ダイナミックTG分析) 法として登場してきた。この技法は重量変化速度が増大傾向があるときは、自動的に等温制御され、重量変化速度が低下したときには、その変化速度に反応して、自動的に昇温速度が増大する。これによって、引き続き起こる反応は互いに分離することが可能となり、反応の分離分解能および、分解温度の測定精度が向上する。TG法の温度決定の高分解能化をはかるものと期待されるが、このときの熱分解の発生気体分析は、TGの高分解能特性とMSの高感度特性を両立させる非常に期待される方法である。この手法に従い、有井等の研究が始められており、初期の結果も好ましいものである³⁵⁾。以上のように1990年代になってコンピューターがTG-MS法を完全に支援できるようになり、このような種々のプログラムを用いたTG-MS法び応用研究が可能になったことは特筆すべきであろう。

3. TG (DTA)-MSの原理

Wendlandtは、熱測定を次のように定義している³⁶⁾。

「(1) 一つの物理定数を測定する。

(2) 測定は、直接的ないし間接的に温度の関数で表現されねばならない。

(3) 測定はなんらかのプログラム化された温度のもとでなされねばならない。これらの範疇からはみでるような測定は熱分析の方法とはいえないだろう」³⁷⁾⁻⁴⁰⁾

少し上記定義から、はみだす部分もあるが、比較的類例の手法で、特にTG (DTA)-MS法に関連したものを列記する。

TG (thermogravimetry) : 熱重量測定

TG-DTA (thermogravimetry-differential thermal analysis) : 熱重量示差熱分析

TPPMS (temperature-programmed pyrolysis mass spectrometry) : プログラム昇温熱分解質量分析法⁴¹⁾⁻⁴⁵⁾

EGAMS (evolved gas analysis using mass spectrometry) : 発生気体質量分析法

TG-MS (thermogravimetry-mass spectrometry) これ
が、この解説の方法である。

Py-GC/MS (pyrolysis-gas chromatography/mass spec-
trometry) : 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析法

TG-MS/MS (thermogravimetry-mass spectrometry/mass
spectrometry) : 熱重量二連結質量分析法

TG-(FT) IR (thermogravimetry-fourier transform in-
frared spectroscopy) : 熱重量フーリエ変換赤外
吸収スペクトロスコープ

Py-MS (pyrolysis mass spectrometry) 熱分解質量分析法

これらは、質量の変化を見ているか、およびその変化が
正確に測れるか、発生した気体が測れるか、正確に発生量
が測れるか、特異的な検出器か万能的な検出器かのような
違いがそれぞれある。すなわち、(なぜ、MSが検出器とし
て可能性が広がったのか) 万能的な検出器のおかげで、MS
を発生気体分析に用いようとする傾向が増えてきたと考え
られる。

熱分析、および熱分析の中でのMSの役割を斉藤の成本
を参考に以下のように考えて検討した³⁷⁾。熱分析 (thermal
analysis) とは、「物質の温度を調節されたプログラムにし
たがって変化させながら、その物質のある物理的性質 (質
量 thermogravimetry・温度 (差) differential thermal
analysis・質量数 mass number・発生気体分析 evolved gas
analysis 等がこれに関係する) を温度の関数として測定す
る一群の技法」である。同時技法 (simultaneous tech-
nique) とは、2つ以上の技法を同時に同一試料に加える方
法である。近年、広く用いられている熱重量測定と示差熱
分析の同時測定法は、この例で“同時熱重量測定および示
差熱分析”または、“同時TG-DTA”法のように書き表す。
また、熱分析の一手法として分類される発生気体分析
(evolved gas analysis) は、「一定の温度プログラムで反
応生成物の物理的性質や発生量を温度の関数として測定す
る技法」と定義されている。加熱炉としては、TGを用いて
いるので、温度制御、温度精度、温度測定範囲等が他の手法
より、優れている。一方、発生気体分析としては、質量分析
計を用いているので、高感度で検出でき、さらに同質量数
で異構造の化合物の情報を得るためには、MS/MS法が有力
である。TG/MS法により、得られる情報はTGの微分であ
るDTG (derivative thermogravimetry) と同様に微分型と
なり、発生気体の温度依存性の曲線が簡易かつ短時間に得
られ、反応速度定数も得られるようになってきた。また、
TG法では感じられないようなわずかな変化もMS法での検
出が可能であるという報告が多いことより、高感度である
ことがわかる。その場合には、まるで、TGでは変化のない
ことに、意味があることになり興味深い。このような特徴

ゆえ、試料としては、無機物・有機物・高分子化合物等物
質を選ばず、熱分解反応機構や揮発挙動等種々の解析に能
力を発揮し始めている。

また、すでに一部述べたように、加熱炉として、TG法を
用いているので、温度制御・温度決定精度・測定温度範
囲・温度の設定の任意性等の面で特に優れている。また、
熱情報 (発熱や吸熱) をDTA測定で得ることができ、重量
や質量数以外に補完され、化学反応がより検討しやすい。

併用同時技法 (coupled simultaneous technique) とは2
つ以上の技法を、装置のインターフェイス (interface) を
通して結合し、同一試料に加える方法である。ここで、イン
ターフェイスとは、2つの装置を互いに結合する装置すなわ
ち“併用同時DTA-質量分析法”がこの技法の例である。
今回は、同時熱重量測定および示差熱分析、併用同時質量
分析法とでもいえばよいが、同時TG-DTA-MS法で、多重
技法 (multiple techniques) の一つである。TG-DTA-MS
法において、この2個のハイフンが同じ重みではなく、TG
とDTAは同じところにあり、TG-DTAとMSはインターフ
ェイスを介して連結されている点でかなり違った意味があ
る。この方法によれば、加熱温度の上昇に伴い試料の分解
反応から放出される成分を直接MS法で検出すること、ま
たは、これらの成分をいったんトラップした後、GC/MS法
で分離同定することができる。したがって、この方法を利用
することにより、試料物質の熱的性質や、挙動が明らか
になるだけでなく、さらに、未知物質については発生気体
成分と温度から、構成成分や構造などを復元することが可
能である。

次章で一般的なTG (DTA) -MS装置について述べる。

4. TG-MS装置の概要と装置構成

示差熱天秤部・インターフェイス部・質量分析部・デー
タ処理より成り立っておりTG (DTA) -MS装置の概念図
をFig.3に示す。装置構成を以下に述べて、それぞれ、総合
装置として考慮すべき事を記載する。

4.1 示差熱天秤部 (熱重量示差熱分析部)

TG-DTA装置は、ほぼ完成したものである。熱重量測定
と示差熱測定が同時に測定できるもので、斉藤の参考書等
に詳述されているので参照されたい³⁷⁾。ただ、注意すべき
事として、TGの測温部に関しては、MSとの連結を考えて、
反応速度を追求する場合には、試料温度の計測法は厳密に

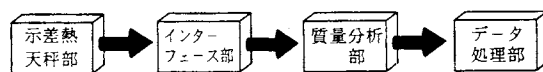


Fig.3 Typical block diagram of TG-MS apparatus.

しておく必要があり、少なくとも物質の温度が直接反映する必要がある。さらに、天秤の仕組みより、各支持部や電子回路部には高分子系の材料が使われ、それらからの脱離ガスが、測定を妨害する場合があります、この点も注意すべきであろう。根本的には、複合装置にむけてのTG/DTA装置の設計の必要があるが、現在までのところその余裕が市販の装置にはない。

4.2 質量分析計 (MS) 部

一般的な装置の概要を以下に示す。熱分析装置はほぼTG装置あるいはTG/DTA装置の両者が多い。質量分析計は、MSあるいは、MS/MSの両タイプで、MSとしては、①飛行時間型 (Time-of-Flight 以下TOFと略記する)、②四重極型 (quadrupole 以下Qと略記する)、③磁場偏向 (セクター) 型が主に使用されている。特に、高分解能測定のためには、磁場型の2重収束質量分析計が用いられている。

TOF法は、一定の電圧Uで加速したイオンは $(1/2)mv^2 = eU$ により与えられる運動量をもつから、これからイオンの速さvが求められる。Uをボルト、Mを質量単位で表すと、1価のイオンに対して

$$v = 1.39 \times 10^4 (U/M)^{1/2} (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

という関係が得られる。長さLの距離を飛行する時間は L/v である。この質量による飛行時間の違いを利用しているのがTOFMSである。

QMSは四重極電極に、極性の決まった直流と高周波交流を重ねあわせた電圧 $\pm(V_0 + V_a \cos \omega t)$ をかけ、中心軸 (z軸) にそってイオンを走らせる。ここで、 V_0 は直流電圧の大きさ、 V_a は交流電圧の最大値である。すると、入射イオンは高周波電場の影響をうけてxあるいはy方向に振動しながらz方向に向かって進行が、特定の電荷と質量の比をもつイオンだけが振幅が大きくなり、安定な振動をして電極間を通り抜けることができる。その他のイオンは振幅が大きくなって電極に衝突し、検出器にはいることができないので、質量によるイオンの選別 (フィルター) が行われる。ここで、 V_0/V_a の比を一定に保ちながら、電極間の電圧 V_0 を変化させるとき、四重極電極の内接円の半径 r_0 (mm)、高周波交流の振動数を f (MHz) とすると、 V_a (V) の電圧によって通過できるイオンの m/z 比は、次式

$$m/z = 13.9 V_0 / r_0^2 f^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

で与えられる。

磁場偏向型においては、正イオンは、フィラメント電極で強い電場によって加速されスリットを通り、イオン流となって、磁場内に入る。この磁場では、イオンは円軌道を描いて飛行し、軌道半径を r (cm)、磁束密度を B (ガウス)、加速電圧を V (ボルト) とすると、(質量/電荷)の比との

間には次の関係が

$$m/z = B^2 r^2 / 20749 V \quad \dots\dots\dots (3)$$

成立する。 m は原子質量単位 $^{12}\text{C}=12$ を基準にとっている。

イオン源としては、電子イオン化 (EI) 法が、広く用いられているが、フラグメンテーションを嫌う場合には、電子衝撃のエネルギーは下げて使用している。また、その考え方の発展した形としてのソフトなイオン化法として、化学イオン化 (CI) 法や電界イオン化 (FI) 法、APCI (大気圧化学イオン化) 法が用いられている。これらの方法では、プロトン付加イオン $[(M+H)^+]$ のような、従来のラジカルイオン (M^+) 以外のものが検出され、今後広く用いられることが期待されている。このイオンの性格を十分熟知する必要があろう¹⁾。TG-MS法では現在までのところ、質量数 m/z を500以上測定することは、非常に稀である。

4.3 インターフェイス部

高真空装置のMSと大気圧下での使用が大半の装置であるTG (DTA) とを連結する解決策は以下のようなものが考えられる。

- ① TGからの発生気体ガスを全部導入する方法^{46), 47)}
- ② インレット用パージガスを使用する方法⁴⁸⁾
- ③ 微小可動バルブを使用する方法^{31), 49)}
- ④ キャピラリーで導入する方法^{50), 52)}
- ⑤ ジェットセパレーターを用いる方法^{49), 53)}
- ⑥ APCI大気圧イオン化法²⁴⁾
- ⑦ トラップタイプを使用する方法^{54), 55)}

等が考えられる。特徴的なものの解説をし、詳細はそれぞれ参考文献を見ていただきたい。⑤のジェットセパレーターを用いる方法を使用した場合、TG/DTA装置とMS装置は、保温された (250℃) 導入パイプで接続される。熱分解発生気体は、キャリアーガス (主としてヘリウムガスだが、中には、窒素や空気も用いられる場合もある。) と混合し、約90%は、スプリッターで大気中に排除され、イオン源の真空度を保持している。可能な限り、ガスを装置に導入する方法も採用されている。さらに、ヘリウム・発生気体の中で、ヘリウムはエンリッチャーで排除・濃縮され、質量分析計には、ヘリウムより重い発生気体成分が導入されるようになっている。

4.4 データ処理部

ベースライン補正・平滑・温度校正・ピーク温度読みとり・面積計算・(半)定量計算等が行える。特殊な解析目的のためのデータ処理も重要である。発生気体成分のリアルタイム測定に最適で、注目している主なフラグメントイオンの強度が温度および熱分析曲線 (TG (DTG/DTA)) とともに変化する様子が測定できることは必要である。比較的単純な熱分解反応で発生ガス量が多い場合には、マス

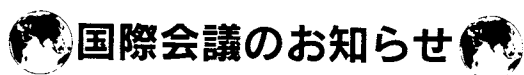
スペクトルのライブラリーサーチから、発生ガスの同定が行える。

さらに、最近のデータ処理機能は、急速に発展中であり、それについては次回で詳細に述べる。

文献

- 1) 松田久編著, "マススペクトロメトリー", 共立出版, 東京 (1983) .
- 2) K.L.Busch, G.L.Glish, S.A. McLuckey, "MS/MS (Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry)", VCH Publishers, Inc. (1988) .
- 3) F.Zitomer, *Anal. Chem.*, **40**, 1091 (1968) .
- 4) 渡辺忠一, 寺石訓子, 橋本圭二, 島津科学計測ジャーナル **5**, 35 (1993) .
- 5) M. Kanazashi, T. Ozawa, R. Sakamoto, "Recent Developments in Mass Spectroscopy", ed. by K.Ogata *et al.*, p.1119 (1970) .
- 6) H.Ishimura and K.Isa, 5th ICTA Thermal Analysis, 488 (1977) .
- 7) S.Morisaki, 5th ICTA Thermal Analysis, 297 (1977) .
- 8) M.Yoshimura, E.Tajima, 5th ICTA Thermal Analysis, 71 (1977) .
- 9) R.Behrens, Jr., *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 451 (1987) .
- 10) 山崎博美, 常田誠, 高桑保志, 本多善久, 糠信敦司, 桜井秀也, 中川和雄, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **42**, 105 (1994) .
- 11) H.G.Langer, R.S.Gohlke, *Anal. Chem.* **35**, 1302 (1963) .
- 12) R.S.Gohlke, H.G.Langer, *Anal. Chem.* **37**, 25A (1965) .
- 13) H.I.Friedman, *Thermochimica Acta* **1**, 199 (1970) .
- 14) H.L.Friedman, "Thermal Analysis : Comparative Studies on Materials", (ed. by H.Kambe and P.D.Garn) , Kodansha LTD., Tokyo, (1974) 303.
- 15) W.Dunner, H.Eppler, 4th ICTA, Budapest, 1049 (1974) .
- 16) R.Sakamoto, Y.Takahashi, T.Ozawa, *J. Appl. Poly. Sci.* **16**, 1047 (1972) .
- 17) 小沢丈夫, 坂本, 高橋, 真空 **16**, 240 (1973) .
- 18) E.-D.Emmerich, E.Kaisersberger, 5th ICTA Therm. Anal., 67 (1977) .
- 19) E.Kaisersberger, *Thermochim. Acta* **29**, 215 (1979) .
- 20) E.Kaisersberger, E.-D.Emmerich, *Thermochim. Acta* **85**, 275 (1985) .
- 21) K.Isa, *Mass Spectros. (J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.)* **21**, 61 (1974) .
- 22) 土屋正彦, 大橋守, 上野民夫, "現代科学, 増刊**15**, 質量分析法の新展開", 東京化学同人, 東京 (1988) .
- 23) 永田正俊, 寺正成, 木高謙, 橋和丘陽, 第27回熱測定討論会講演要旨集 46 (1991) .
- 24) R.B.Prime, B.Shushan, *Anal. Chem.* **61**, 1195 (1989) .
- 25) R.B.Prime, J.C.Seferis, *J. Polym. Sci. Poly. Letter Ed.* **24**, 641 (1986) .
- 26) G.C.Stangle, D.J.Rhee, I.A.Aksay, J.C.Seferis, R.B.Prime, *Soc. Plast. Eng. Ann. Tech. Conf.* **47**, 1066 (1989) .
- 27) R.B.Prime, *J.Poly.Sci. Polym. Letter Ed.* **24**, 641 (1986) .
- 28) 中田尚男, "有機マススペクトロメトリー入門", 講談社サイエンティフィック, 東京 (1981) .
- 29) R.Behrens, "Chem. and Phys. of Energetic Materials" (ed. by S.N. Bulusu) , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1990) 327.
- 30) R.Behrens, Jr. *Intern. Jour. Chem. Kinet.* **22**, 159 (1990) .
- 31) M.Farber, *Mass Spectrom. Reviews* **11**, 137 (1992) .
- 32) F.Paulik, J.Paulik, *Anal. Chem. Acta* **56**, 328 (1971) .
- 33) S.El-Houte, M.El-Sayed Ali, O.T.Sorensen, *Thermochim. Acta* **138**, 107 (1989) .
- 34) J.Rouquerol, *Thermochim. Acta* **144**, 209 (1989) .
- 35) 有井忠, 千田哲也, 秋山完爾, 岸証, 藤井信行, 第30回熱測定討論会講演要旨集 (1994) .
- 36) W.M. Wendlant, "Thermal Methods of Analysis" John Wiley & Sons, New York, p.19 (1973) .
- 37) 斎藤安俊, "物質科学のための熱分析の基礎", 共立出版, 東京, 267 (1990) .
- 38) 神戸博太郎, 小沢丈夫, "熱分析" (神戸博太郎編), 講談社サイエンティフィック, 東京, p.8 (1975) .
- 39) C.J.Keatch, D.Dollimore, "An Introduction to Thermogravimetry, 2nd Ed.", Heyden, p.110 (1975) .
- 40) 前園明一, "熱分析実験技術入門" (長崎誠三編), 真空理工, 横浜, 254 (1979) .
- 41) G.Montaudo, C.Puglish, C.Berti, E.M.Nucci, F.Pilati, *J. Poly. Sci. A* **27**, 2277 (1989) .
- 42) G.Montaudo, C.Puglisi, and F.Samperi, *Poly. Degrad. Stab.* **31**, 291 (1991) .
- 43) Y.Yun, and H.L.C.Meuzelaar, *Prep. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **33**, 75 (1988) .
- 44) H.L.C.Meuzelaar, K.A.Roberts, Y.Yun, *Rap. West States Combust. Inst. Meeting*, 340 (1988) .
- 45) R.P.Lattimer, R.E.Harris, *Mass Spectrom. Rev.* **4**, 369 (1985) .

- 46) G.J.Mol, *Thermochim. Acta* **10**, 259 (1974) .
47) P.Chostagner, U.S.A.E.C. Report DP.1201 (1969) .
48) Y.Tsur, Y.L.Freilich, M.Levy, *J. Polym. Sci., Poly., Chem. Ed.* **12**, 1531 (1974) .
49) S.Morizaki, *Thermochim. Acta* **25**, 171 (1978) .
50) G.A.Kleinberg, D.L.Geiger, W.T.Gormley, *Macrom. Chem.* **175**, 483 (1974) .
51) K.W.Smalldon, R.E.Ardrey, L.R.Mullings, *Anal. Chim. Acta.* **107**, 327 (1979) .
52) E.L.Charsey, S.B.Warrington, G.K.Jones, A.R.McGhie, *Intern. Lab.* **13** (1990) .
53) E.Clark, *Thermochim. Acta* **61**, 169 (1983) .
54) J.Chiu, A.T.Beattie, *Thermochim. Acta* **50**, 49 (1981).



IUPAC CHEMRAWN IX

World Conference on
**Sustainable Production, Use, Disposal and
Recycling of Materials and The Role of
Advanced Materials in Sustainable
Development**

September 1-6, 1996
Seoul, Korea

Cosponsored by
International Union of Pure and Applied
Chemistry, and The Korean Chemical Society

Mailing Address :
Organizing Committee & Secretariat
IUPAC CHEMRAWN IX
Tongwon B/D 6th Fl,
128-27 Tangju-dong, Chongno-ku,
Seoul 110-071, KOREA
TEL. +82-2-739-4521
FAX. +82-2-739-6187
E-Mail. 5502833@MCIMAIL.COM