

解 説

TG-MS : 同時熱重量 - 質量分析法を用いた発生気体分析 (2)

伊佐公男*, 長谷川寛*, 有井 忠**

TG-MS : Evolved Gas Analysis Using Simultaneous Thermogravimetry-Mass Spectrometry (2)

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

5. TG (DTA) -MS 測定の実際

5.1 測定上の問題点

5.1.1 対象試料

測定試料はポリマー, セラミックス, 有機・無機化合物, 金属, 複合材料等の一般工業材料, 医薬品原料等のすべてが対象となり, 耐熱性向上, 熱分解挙動の解明および品質管理による材料の信頼性評価等に応用される。例えばそれぞれの測定の意味を以下に略記する。

- ① ポリマー・接着剤・塗料などの耐熱性, 熱分解挙動の解明のための発生気体分析^{55) - 59)}
- ② セラミックス・粉末冶金材料の焼結時のバインダの熱分解挙動の解明
- ③ 無機化合物・有機化合物の化学反応時の発生気体分析と反応のメカニズムおよび反応速度論的解析
- ④ 医薬品材料 (結晶水や吸着水も含める) の品質管理
- ⑤ 半導体・複合材料その他新素材の高温での分解ガス分析
- ⑥ 電子材料・電子部品の加熱時発生ガス分析, 信頼性向上のための研究⁶⁰⁾

試料形態は, 固体状試料の場合は, 粉末, フィルム状, 塊状等, 一般的な熱分析対象形と同様である。液体状試料を扱う上では, 溶媒が存在する場合, 溶媒の蒸発を考慮して少量の試料量で測定することが多く, 溶媒以外の気体の

測定感度の低下をきたす。したがって溶媒はなるべく揮発させてから測定することが望ましい。

5.1.2 雰囲気

測定雰囲気は通常ヘリウムを用いるが, この他に酸化雰囲気, 還元雰囲気など測定目的に応じた特殊気体雰囲気下で測定することも可能である。ただし, 酸素が存在する場合には, 質量分析計のイオン源での熱電子放出用のレニウム等フィラメントの酸化劣化による測定感度の低下が問題となることがある。また, 窒素雰囲気中の測定は, 窒素と一酸化炭素のマススペクトルが重複するため, 試料と窒素ガスとの反応性調査などの特殊目的以外には推奨できない。エンリッチャーを使用する場合は, 試料分子に比較して雰囲気気体分子の分子量が小さいことが, 高濃度化を推進するので, ヘリウムの使用が望まれる。さらに試料セット時は, 大気中で操作するため, 反応管内に空気が入って吸着し, 測定雰囲気のバックグラウンドが極端に大きくなり, そのまま測定を実行すると空気中に存在する窒素, 酸素, 水分等は昇温にともない単調に減少する。そのため, 解析対象がこれらの成分, あるいは重複する質量数をもつ成分である場合には重要な情報がベースラインの変動に隠されてしまうことになる。そこで測定は, 開始前に十分なキャリアガスを流し, バックグラウンドのイオン強度が十分下がったことを確認後, 実行する必要がある。

気体サンプリングは吸引方式が多く採用されている。こ

* 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, Japan

** 理学電機㈱ : 〒196 東京都昭島市松原町3-9-12

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

前報 熱測定22 (3) , 160-167 (1995) .

の方式によりTG 試料部は常にほぼ大気圧であり、試料からのガスの発生量や雰囲気ガスの流量に影響されることがなく常に安定した導入がなされる。試料の周辺には常に新鮮な雰囲気ガスが流れ、試料のまわりに拡散した発生気体はすみやかに取り去られ、気体発生終了時の立下りが早く、MSに導入される気体組成は気体の発生状況を忠実にトレースしている必要がある。さらに試料ガス発生からMS スペクトルに出現するまでの遅れは極めて短時間であることが望ましい⁶¹⁾。気体導入管では、気体成分が凝縮・吸着しないことや、変質しないことが重要である。導入系のパイプ、バルブ、ジョイント等の気体接触面の表面活性が低いこと、デッドボリュームができるだけ小さいこと等が必要である。

5.1.3 試料量

ガス発生量が多くなると、TG-MS装置間のインターフェイス部の導入経路の内壁に凝縮し、経路を封鎖したりしてMSのイオン化室の汚染の原因となり正確なスペクトルが得られなくなる。TG-MS法では試料からの気体発生量に特に留意する必要がある、気体発生量は試料量と相関関係があるため、試料量は慎重に決定すべきである。

一般的な測定系では測定雰囲気ガスの流量や、スプリッター部の排気量により導入量を可変できるが、通常、TG-MS測定に入る前に予めTG-DTA (TG) 装置により、TG曲線を測定し、質量減少量並びに発生温度(熱)挙動等を把握しておく必要がある。

5.1.4 測定手法

TG (DTA) -MS法とともに、一度発生気体を低温でトラップしてそれをGCで分離する方法があり、後者についても簡単に触れておく。

一般にTG (DTA) -GC-MS法では、測定モードとして直結法(ダイレクトMS法)と捕集法(トラップ-MS (GC-MS)法)とに分けられる⁶²⁾。特に成分未知の試料を扱う場合には、トラップ-MS (GC-MS)法によりまず分解成分を固定することが必要とされる。次にこの方法で確認された成分に相当する質量数 m/z をダイレクトMS法かトラップMS法で追跡しそれらの昇温に伴う変化を連続的または、不連続的に調べることが可能となる。

特に、ポリマー等の試料をTG (DTA) -GC-MS分析にて定性分析を行うには、

- ① TG (DTA) 分析の実行
- ② トラップ法で発生ガスの同定
- ③ 前の②で存在が解った特定成分ガスについてダイレクト法でその発生挙動の測定

という3段階により完結する方法がとられている。

5.1.5 導入経路

TG-DTA (TG) とGC-MS (MS) を連結するパイプの加熱最高温度は現在のまでの報告では、300℃程度である。

しかし、比較的低温で熱分解した発生気体が、300℃の高温壁と反応すると、そこで分解がおこる危険性があり、この問題については、議論されているが、詳細な実験を行ったという報告はまだない。しかし、分子線の位相検出法を用いたTOFMS法が気体の発生点の決定が可能で、この問題を解決する可能性がある(後述する)⁹⁾。また、発生気体の沸点がこれを越える場合にはパイプの内壁にガスが凝縮(再吸着等)し、MS本体内部のイオン化室に到達しないことがある。しかしながら、直結法の場合には、減圧導入方式であるためガスの一部は排気をうけながらも、MS本体まで達し、イオン検出されることが多い。

この様に高沸点ガス成分に関しては問題があるものの一般的な有機物では主成分が低沸点成分の場合が多く、あまり問題にならないと考えている。一方、無機ガスの場合には本手法の有効性がより発揮されることはいうまでもない。また、試料から発生したガスが反応管内に付着し、次の測定時のゴーストピークの原因となることがある。このため、測定終了後は大気フロー中にて再度、空(試料のない状態での)昇温を行い、次の測定をするような前処理が望ましい。さらに導入経路のパイプがゴーストピークの発生源である場合にはパイプを新しいものに交換する。その場合には、交換の容易な装置系を設計段階で考えておく必要がある。また、経路内壁の処理についても重要であり、この処理が劣ると、発生気体成分の本来の組成とは異なった形になることがある。このような2次分解、再会合等を防ぐには、ガス管接続材料の材質、表面活性、温度等に多くの知識、ガス分析技術のノウハウが必要とされる。このことに関しても、GCの配管技術等が大変参考になる。

トラップ-GC-MS測定における分離同定のうえで重要な要因は、GCの分離カラムの選択にある。残念ながら、万能なカラムはまだこの世に存在しないが、GC測定技術は最も早く進歩普及した測定技術の一つであり、目的成分によって、どの条件が適しているかはすでにかなりよく知られている。これにより、カラムの選択、オープン温度、キャリアー気体の条件設定を選ぶことにより相当大幅に測定対象を拡張することができる。

5.2 反応速度論的解析

物質の熱的安定性や状態変化を研究するためには、固体の熱分解反応などの機構を解明することが必要であり、速度論的パラメータを決定することは極めて重要である。熱分解-MSスペクトル測定(Pyrolysis-MS法、TG-MS法等)による揮発成分の分析において、MS装置で検出されるスペクトル(イオン強度)は、時間および温度の関数として表現される。初期の頃は、MS装置を用いる熱分解反応の理論的解釈は、温度変化に対する触媒反応や無機物の分解反応を参考にして検討された。例えば、FalconerとMadixは、

金属表面から脱離する無機ガスに対して熱脱離 (thermal desorption) スペクトルを用いて速度論的パラメータを算出した⁶³⁾⁻⁶⁹⁾。

一方、反応速度論的研究にTG-MS法を用いる場合、すべての測定時間においてMSの総イオン流 (total ion current, TIC) が反応物の初期重量に比例するという仮定のもとで、MSスペクトルの全イオン流が生成物の生成速度に比例し、さらに試料より揮発した気体は、分析する前に分解することなく、瞬時にMS装置のイオン化室に導入されるという仮定に基づいている。すなわちこれらの仮定のもとで反応次数や活性化エネルギーのような速度論的パラメータを決定することが可能となる。

TGの昇温速度とMSの特定フラグメントイオンの発生量 (イオン強度) が最大になる温度との関係が、頻度因子と活性化エネルギーに起因するという非等温的熱分解反応の理論的考察が提案されている⁷⁰⁾。この式は、等速昇温測定での n 次反応に対する一般的な反応速度式を微分することによって得られる。

以下に、結論のみを示しておく。

$$\ln (T_m^2 / \beta) = E_a / RT_m + \ln (E_a / AR) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$k = A \cdot e^{(-E_a / RT)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

この式は、等速昇温測定での n 次反応に対する一般的な反応速度式を微分することにより得られる。ここで E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 A はアレニウス式における頻度因子を示し、 β は昇温速度、 T_m は特定フラグメントイオンの発生量が最大になる温度を示している。このことから、異なる昇温速度 (β) でのTG-MS測定の繰り返しにより、個々の昇温速度 β において T_m が得られ、 $\ln (T_m^2 / \beta)$ と $1/T_m$ とのプロットを実行することによって E_a (勾配より) および A (Y切片より) が求められる (今後、この解析法をLord-Kittelberger法と呼ぶ)。

また、この解析手法は、複数の反応がオーバーラップして起こるような分解反応や、反応次数に無関係である系に対しても適応できる可能性を示唆している。

活性化エネルギーの算出法としては、従来より熱分析法から得られた測定結果をもとにさまざまな研究者等が幾つかの速度論的解析法を提案している⁷¹⁾⁻⁷⁵⁾。しかしながら、特にプラスチックなどの高分子化合物の熱分解反応の過程は、分解反応の素過程が複雑であることや単一の素反応であっても、蒸発可能な分子になるまでに数段階の反応を必要とするなどの速度論的解析のための前提条件を満足しない場合が多い。

異なった研究者グループによって、この (4) 式による解析法が実施され、揮発性炭化水素化合物や有機高分子化合

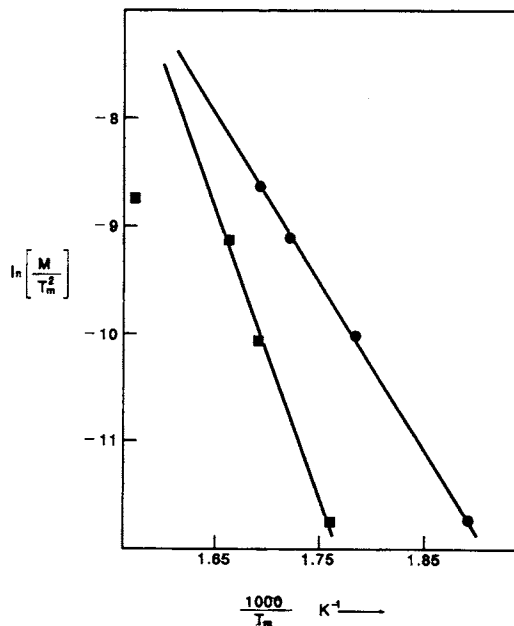


Fig.4 Plots of $\ln (\beta / T_m^2)$ vs. $1/T_m$ of (A), for the first and (B) for the second degradation steps of poly (methyl methacrylate).
■: (A), ●: (B)

物の活性化エネルギーの算出が試みられた⁷⁶⁾⁻⁷⁸⁾。WestallとPidduckは、発生気体MS分析 (EGAMS) 法により有機高分子化合物であるポリメチルメタクリレート (PMMA) およびポリテトラフルオロエタン (PTFE) の分解反応の活性化エネルギー (結合解離エネルギー) を求めている⁷⁹⁾。一般に解重合 (cure) 型の高分子化合物では、重合熱 (単量体から高分子をつくるときに発生する熱量) の順とTGによる熱分解の容易さ順とは並行していることが示された。すなわち、主鎖の結合エネルギーの大きい場合には解重合に対する抵抗力が大きくなる。また、同じ高分子でもラジカル重合でつくられたものは、イオン重合でつくったものより、熱分解が低温で生じやすいことを報告している。Fig.4は、共重合体 (ラジカル重合、イオン重合) で形成されるPMMAの熱分解における単量体への2段階の解離挙動に対して、 $\ln (T_m^2 / \beta)$ と $1/T_m$ のプロットを示している。個々の直線勾配より、それぞれの反応の活性化エネルギー E_a として 160 ± 5 , 240 ± 20 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を算出し、同様にPTFEにおいては 415 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得ている。

有井らはTG-MS測定により、この解析法の有効性を実証すべく熱分解機構のよく知られているシユウ酸カルシウム・水塩を用いて基本的検討を行っている。そして、代表的な解析手法である小沢法の解析結果とを比較し、測定

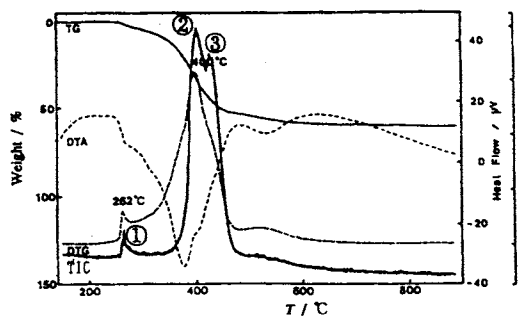


Fig. 5 TG-DTA and total ion current (TIC) curves for the thermal decomposition of acryl resin by TG-DTA-MS measurements.

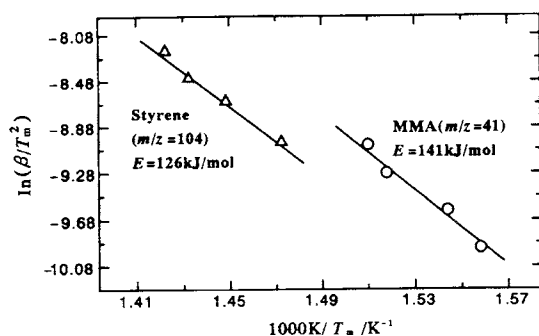


Fig. 6 Plot of $\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ for methacrylic acid methyl ester (MMA) the first degradation of acryl resin and (styrene) the second degradation of that one.

誤差範囲内でのかなり良い一致を得ている。そこで、さらにアクリル樹脂の熱分解反応の測定を行い、併発して分解生成する系の活性化エネルギーの算出を試みた^{80)・84)}。Fig. 5はアクリル樹脂のヘリウム気流下でのTG (DTA) - MS法での測定結果を示す。250～600℃までに数段階の減量ならびに吸熱ピークが観測できる。さらに併発して観測される①, ②, ③各温度点でのMSスペクトルをライブラリー検索した結果, MMA (メタクリル酸メチル) ならびにスチレン成分であることが同定された。個々の成分の特性フラグメントイオン (それぞれの化合物が特定できるフラグメントイオン) の濃度変化を示しており, TIC曲線では重複していたピークが明確に分離されることが判明した。さらに異なった昇温速度での測定より各特定のフラグメントイオンから T_m を求め, $\ln(\beta/T_m^2)$ と $1/T_m$ のプロット化を行い, その結果をFig. 6に示す。この結果MMAおよびスチレンのそれぞれの生成反応の活性化エネルギー E_a として

141, 126 kJ·mol⁻¹が求められ, 一般的に困難とされていた重複する併発反応へのこの解析法の適応性を示唆した。

反応速度定数を与えるアレニウス式 (5) は, 反応速度定数 k が活性化エネルギー E_a と前置指数因子 A に対して温度 T のみに依存することを示している。(4) および (5) 式の最大の有効性は, これらの式が反応次数に無関係であることにある。この提案は, LordとKittelbergerにより始められ, Chanら⁶⁸⁾のルーチンな研究結果によってさらに注目された。また, さらに有効なこととして, 熱分解反応時の個々のイオン信号の制約とか, 試料の初期重量, 試料重量を必要としないことにある。しかしながら, 注意しなくてはならないことは, 2次, あるいは, より高次の反応過程の活性化エネルギーの決定においては, 個々の昇温速度 (β) における測定において初期被覆率 (θ) を一定に保つ必要がある。2次の熱分解反応も行おうような異成分からなる構造の高分子などの時は, この表面被覆率に対する依存性が分析の不確定さを導くことになる。すなわち, 表面濃度を制御できないような異成分からなる物質のすべてに対する2次以上の反応において (4) 式を使用することは, 不確定さを生むことになる。このことは, さまざまな物質を扱う上でさらなる議論の対象となるであろう。今後, 初期被覆率の詳細な意味づけを行わなければならない。

この (4) 式は, 後の論文等での理論的検討の度に引用されている。当然のことながら (4) 式を用いるためにはある特定イオンの発生量が最大になる温度に対する測定精度が要求される。今日までのさまざまな発生ガス分析分野の研究に (4) 式を応用させる時には, 装置固有の温度測定の不確定さが制限要因となってきた⁸⁰⁾。それらの主要因は, 熱的な接触 (測温部と試料との間の熱抵抗) の問題, または, 高温での試料の昇温速度の非直線性の問題等があり, これらをすべての測定温度範囲にわたって確立することは困難である。この非直線性の問題は高温域ではより重大であり, 高分子化合物の熱安定性における活性化エネルギー E_a の決定に対して, 大幅な不確定さを生み出すことになる。さらに, 高分子化合物を扱うときには特に, E_a は分子量分布のような影響が考えられ, 文献値等の比較に対しては注意しなければならない。しかしながら, 今日に至る装置改良 (測温部等) に伴う温度測定精度の向上につれて, 昇温速度の直線性ならびにそのコントロールは, 本手法の不都合さを克服することにつながっている。

質量と熱の移動現象の効果を最小限に抑えることも注意すべきことである。そのような効果を生み出すには, 試料とイオン源との距離を可能な限り短くし, さらに熱接触が良く, 試料とヒーター間の熱容量を可能な限り小さくするような工夫もまた必要となる。それにもかかわらず, 速い反応あるいは速い昇温速度においては, 熱と物質の移動に

対して悪影響を与え、常に補償されない。そのため我々が全般的な反応過程における相対的な速度論的測定を試みようとするときには、しばしば測定間の分析条件を再現するよう注意する必要がある。

近年、得られる速度論的測定結果は、ただ単に単一の化学反応のみではない。重要なのは試料からの質量と熱の移動、そして試料からの成分の拡散のような効果である。このことは従来の熱分析法においても同様にあったわけで、この影響を最小限に抑えるためには測定試料を小さくしなくてはならない。そしてこの点に関しては、測定にMS装置を使用していることにより解決されると考えられる。すなわち、MS法の高感度分析の最大のメリットとなり、発生気体を検出することは質量変化よりも高感度でおこなうことができるため、試料量を微量に抑えられる。

高分子の熱劣化による活性化エネルギーを得ることは、その物質の耐熱性と寿命を把握する上でも重要なことである。従来はTGの結果を用いて活性化エネルギーを求め、耐熱寿命予測のデータとすることが行われてきた。しかしながら、TGで十分な重量減少が検出されるのは、試料が実用温度域よりも150～250℃も高い温度に達してからの場合もあり、そこで求めた寿命の温度依存性が実用温度域まで外挿できるかが問題となっていた。ここにおいても、発生気体を検出することの、より高感度を可能にすることは重要であり、実用温度域から加速劣化温度域までの該当温度域での寿命を直接測定することが可能となる。

TG-MS法によりポリイミドフィルムから発生するCO₂濃度の温度依存性を調べ、熱劣化の活性化エネルギーの算出が試みられ⁶¹⁾、ヘリウム80%/酸素20%混合気流中でCO₂の発生曲線を調べている。230～330℃間を10℃間隔で段階的に昇温(1st Heating)→降温(Cooling)→再昇温(2nd Heating)を行ったところCO₂の濃度も段階的に増減が認められている。各温度でのCO₂発生量の平均値を求め、アレニウスプロットに表した結果をFig.7に示す。再吸着したCO₂の影響等が考えられる第一段昇温(1st Heating)を除外し、各勾配から活性化エネルギーを算出した結果、Cooling過程では118 kJ·mol⁻¹、2nd Heating過程では144 kJ·mol⁻¹なる値を得ている。また、同様にアレニウスプロットを用いて、ポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene)やポリテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(polytetrafluoro-ethylene/hexafluoropropylene copolymer, EFP)の活性化エネルギーの検討がさまざまな雰囲気下で研究されている⁴⁹⁾。このEFP共重合体はFig.8に示すように、ヘリウム雰囲気中で明確に2段階に分離されている。Fig.9はFig.8における初段のC₃F₅(*m/z* 131)の生成に対するアレニウスプロットを示しており、この勾配より294.7 kJ·mol⁻¹を算出し、

同様に2段目のCF₂(*m/z* 50)の生成は352 kJ·mol⁻¹を算出した(Fig.8の*m/e*は*m/z*のこと)。

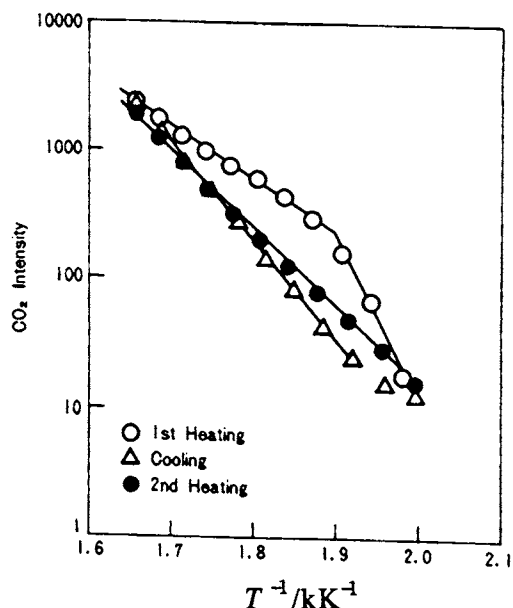


Fig.7 Arrhenius plots of the reaction producing CO₂ (*m/z* 44) at the thermal decomposition of polyimide film.

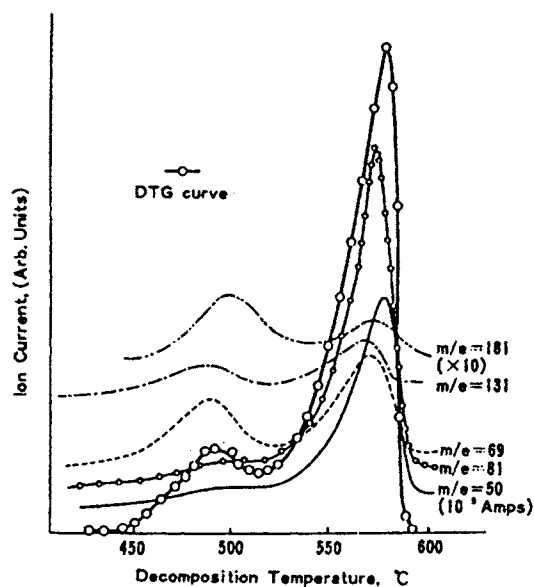


Fig.8 DTG and DTA curves of FEP in helium at a heating rate 5K·min⁻¹.

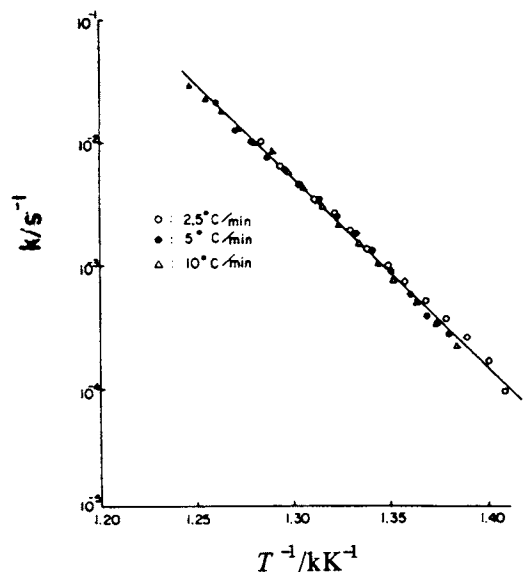


Fig.9 Arrhenius plots of the reaction producing C_3F_5 (m/z 131) at the first stage degradation of FEB in helium.

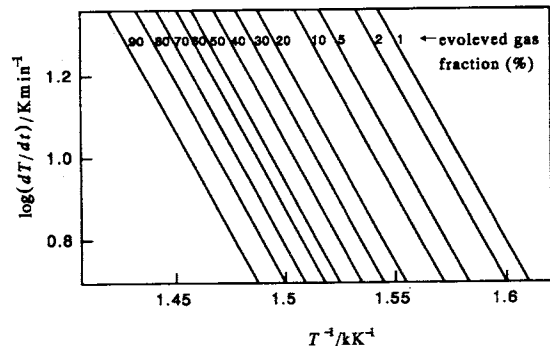


Fig.10 Relationship between $\log(dT/dt)$ and reciprocal temperature at various evolved gas fractions calculated from Gram-Schmidt profiles from PBT.

一方、TG-MS法とは違った検出法であるFT-IR法を発生気体分析に用いた方法は興味深いので、少し、詳細に述べる。TG (DTA) -FTIR法によりポリエチレンテレフタレート (PET) およびポリブチレンテレフタレート (PBT) の熱分解による速度論的解析も試みられている^{85),86)}。この手法では任意の吸収バンドの吸光度の温度変化 (Specific Gas Profile ; SGP) が得られ、特定気体の発生量の温度変化を知ることができる。芳香族エステル (1321cm^{-1} ~ 1207cm^{-1} で吸収) の発生量に相当するSGP曲線から得られ

Table 2 Average activation energy from TG curves, SGP curves and Gram-Schmidt profile in weight loss range from 5 % to 80 %.

sample method	PET ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	PBT ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
TG	203 ± 6	192 ± 6
Gram-Schmidt	208 ± 5	190 ± 3
SGP (CO_2)	228 ± 7	169 ± 3
SGP (ester)	190 ± 7	186 ± 5

た小沢プロットを用いており)、発生気体分率が1%から90%までの範囲で傾きの等しい直線関係が得られた。一方、SGPと対照的に 4000cm^{-1} から 400cm^{-1} までのすべての吸収バンドにおける吸光度積分値の温度変化をGram-Schmidt Profileと呼び発生した気体すべての量の変化に相当する。異なる昇温速度でのPBT測定から得られるGram-Schmidt曲線による小沢プロットをFig.10に示す⁸⁶⁾。PETとPBTのTG曲線、二酸化炭素と芳香族エステルのSGP曲線ならびにGram-Schmidt曲線から得られた活性化エネルギー値をそれぞれTable 2に示す。これらの結果より、PETの熱分解は主鎖の無秩序解裂によって進行し、その場合、二酸化炭素と芳香族エステルは同程度の割合で発生する。一方、PBTの熱分解反応は主鎖のエーテル結合の選択的解裂によって生じるので二酸化炭素が発生する可能性が低く、芳香族エステルが主な発生気体となる。

TG-MS法を用いて速度論的研究の検討を行うと、測定化合物の熱分解反応のメカニズムに対して従来よりもさらに詳細な情報を与えてくれる。そして、その中における適応制限についてその代表的な要因を列挙すると、以下にまとめられる。

- ① 試料サイズ：熱分解反応の間にかかる分裂生成が、試料厚みに依存しない程度に試料サイズが十分小さいこと。
- ② 反応次数：揮発性の1次反応以下による時間的制約で熱分解が観測される。
- ③ 分子量の速度定数依存性：発生产物に対して得られる速度論的パラメータは、高分子の初期分子量の関数として表わされる。このことから結合の解離状態と末端のメカニズムを推論できる。
- ④ 温度依存性：温度依存性に対する解釈から、固有の結合の解離に伴う開始過程を想定できる。

これらのことを考慮に入れ、さらにその適応範囲の拡張、制限等について詳細な論議が交わされることを期待する。

5.3 定性・定量分析

5.3.1 定性分析

多数の成分を含む試料の定性分析を容易に行うためMS装置はしばしばGC装置と直接結合したシステムで使用されている。特に、高分子化合物の熱分解反応は複雑で、数種類から数十種類に及ぶ多数の気体成分が同時に発生することが多い。このようなときに、発生ガスを直接MS装置に導入するTG-MS法では、質量数 m/z によってはスペクトルが重なり合って解析が困難になる。また、仮に主成分の見当がついてもそれ以外の検出、同定はできない。そこで気体発生排出系とMS装置との間に多弁弁を含むGC装置を取り付け、計量管に発生ガスを捕集してから弁を切り替えてキャリアー気体を流し、カラムに導入してGC分析を行う。MSスペクトルが重なり合うような気体もGC装置によって分離されるため、ガスクロマトグラムの各ピークの頂点付近でカラムから流出したガスをMS装置に導入すればよい。比較的単純な熱分解反応が起こる系では、TG-MS法でも同定は可能となるが、複雑な分解過程をもつ化合物を同定するためには、このTG-GC-MS法が有効な手法となる。TG (DTA) -GC-MS測定で発生気体の種類を知り、その中の注目すべき気体種が決まったら、改めてTG-MS測定を行い発生状況をつかむ。TGおよびDTAの場合には、加熱速度がゆるやかで試料はほぼ平衡状態を保ちながら熱の影響を受けると考えられる。したがって、発生気体を連続的に監視できるTG-MS法が理想的であるが、GC装置においては試料をパッチ式で採取せざるを得ないため、発生気体を適当な時点でいったん採取してGC-MS装置に導入することになる。この手法は現在までのところ最善の方法であるが、測定時間がかかる等問題点も多く、今後の改良が待たれる。一つの解決法として、後述するTG/MS/MS法がある。

一般的に化合物の定性分析に使用されるライブラリーには、49,000以上のスペクトルを収録するNIST (旧NBS) ライブラリー、1,700スペクトルを収録するPfleger/Maurer/Weberドラッグ・ライブラリー、130,000スペクトルを収録するWileyライブラリー等がある。

定性分析の応用例として、電子部品ポリマーの脱気体と熱安定性の評価についての解析結果の一例を示す。電子部品のプリント基板として一般的によく用いられる紙基材フェノール樹脂は、プリント配線用銅張積層板として家電製品用等に広範囲に使用されている代表的な電子部品ポリマーである。しかしながら工業製品としてフェノール樹脂の主たる熱分解反応は、さまざまな分析手法によりすでに多くの研究報告がなされているが、いずれも200℃以上の高温領域での分析結果が中心であり、低温領域についての報

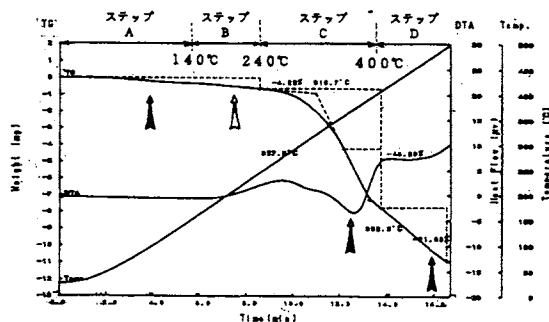


Fig.11 TG-DTA curve for degradation of phenol resin in helium at a heating rate of $30\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

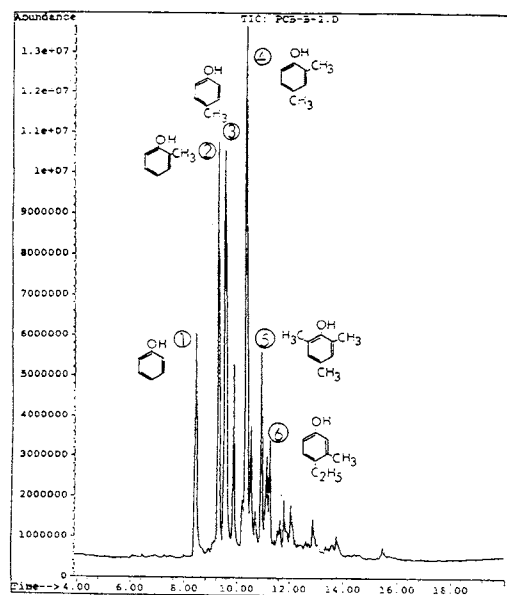


Fig.12 GC-MS pyrogram of weight loss component at 50°C .

告はあまり見かけない。電子材料の熱分解反応時に発生する脱気体の分析は、製品の安定性に密接な関係があり、この紙基材フェノール樹脂プリント基板の熱分解挙動における熱安定性について、主に低温領域を中心にTG (DTA) -GC-MS分析を行った。

Fig.11はTG/DTAの測定結果を示しており、室温から240℃付近にかけて4.22%の重量減少が観測され、続いてフェノール樹脂の分解に伴う重量減少と吸熱反応が見られる。ここで室温から140℃付近 (ステップA領域) にかけて2.11%の減量が示されており、通常この減量成分は水分によるものと考えられていた。また、Fig.12はトラップモ

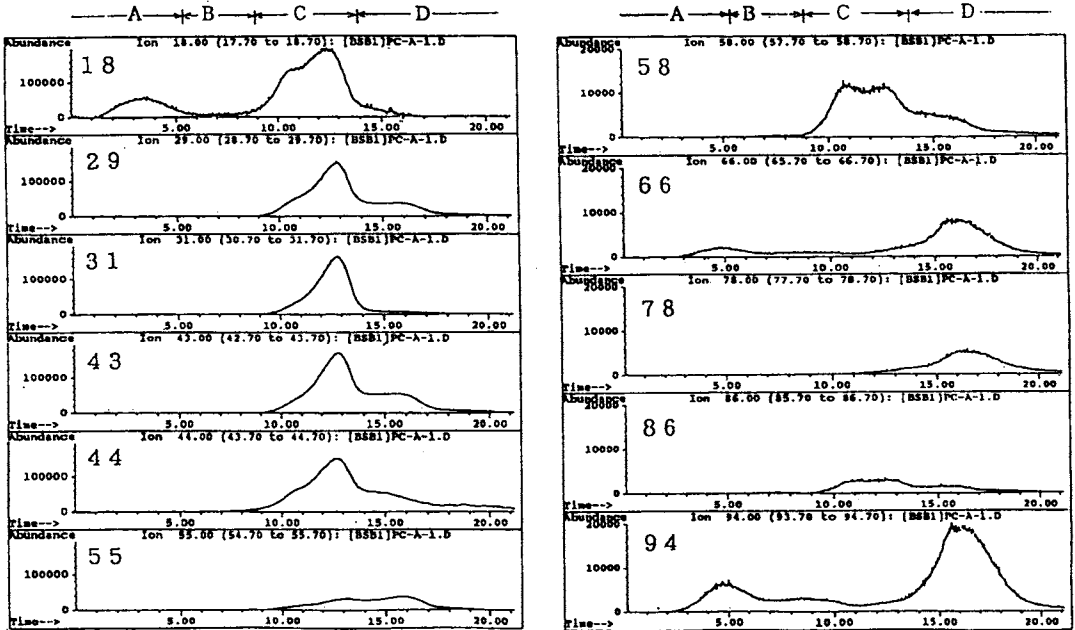


Fig.13 Ion chromatogram (mass numbers, m/z 's, 18, 29, 31, 43, 44, 55, 58, 66, 78, and 86) of evolved components by degradation of phenol.

ード測定により50℃に見られるこの減量成分を冷却トラップし、GC-MS分析した結果を示している。この結果から、50℃ですでにフェノール樹脂の分解によるフェノールの誘導体が認められている。さらに、ダイレクトモード測定により得られる生成物成分の代表的な質量数のイオンクロマトグラムを描いてみるとFig.13とより明確に低温側でのフェノールの誘導体の発生挙動が観測でき、フェノール樹脂の分解温度が意外に低いことがわかる。そこで、この結果とプリント配線板用銅張積層板紙基材フェノール樹脂におけるJIS C6485の試験検査規定とを比較する。耐熱性試験(JIS C6481)では、 $130 \pm 2^\circ\text{C}$ で 30 ± 5 分間行い、はんだ耐熱試験の試験条件は、1.6mmの厚さに対して $260 \pm 2^\circ\text{C}$ で 10 ± 1 秒と規定されている。このことは、この解析結果がJIS試験時にはかなりのフェノールが分解されることを意味している。製品製造時、製品の設置および可動時の温度では、有害ガスが発生し得ることになり、製品の安定性ととも環境問題にも大きく関与することを示唆している。

5.3.2 定量分析

TG-MS法においてTG法は、MS法での発生気体分析およびその割合の決定するに至る間の正確な温度に対しての総重量減少値として定量的情報を与えてくれる。そこでは、発生気体の特定成分量と元の試料量とを関係づけるためにMS測定値に対して、成分の絶対的な量の決定が必要となる。

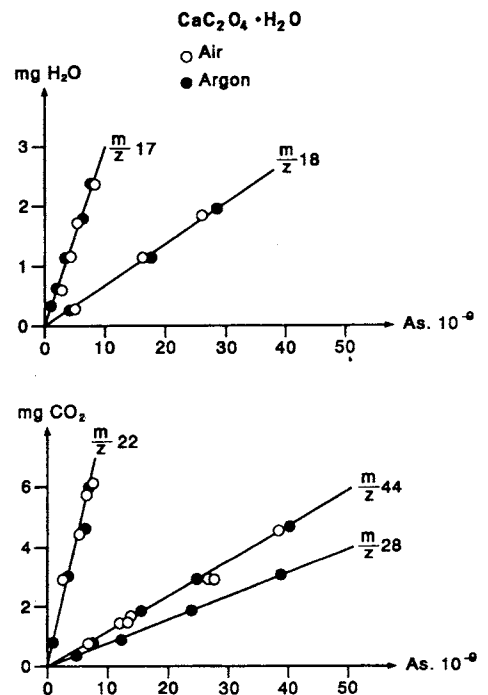


Fig.14 Peak area of the ion current of the masses, m/z 's, 17, 18, 22, 28, 44 to the weight H_2O , CO , CO_2 .

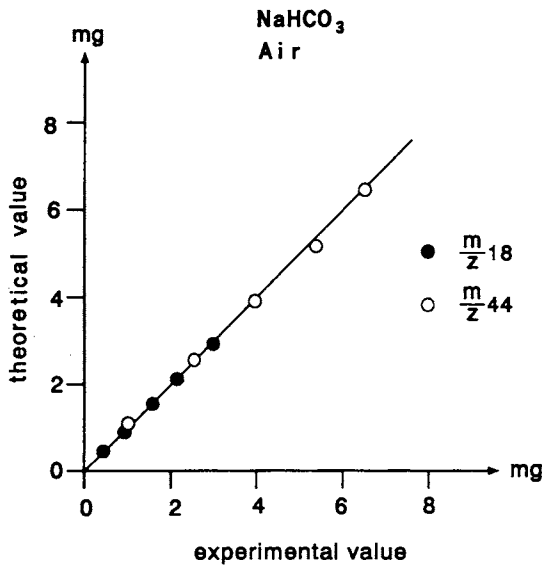


Fig.15 Decomposition of NaHCO_3 . Experimental values for H_2O and CO_2 determined from the peak area of the ion current of the masses, m/z 's, 18 and 44 to the theoretical values.

これは、選択したイオン強度を既知の構成物の試料重量減少値に対してプロットして得られるキャリブレーション曲線の作成により行うことができる。

例えば、 H_2 , CO , CO_2 におけるキャリブレーション曲線は、Fig.14に示すように $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の既知試料を用いて決定できる。直線式は、一次回帰式により求められ、選択した質量数のイオン流のピーク面積と H_2 , CO , CO_2 の発生量の関係はイオン流 $0.9 \times 10^{-10}\text{A}$ まで直線的であることが判明した。このキャリブレーション曲線は、 NaHCO_3 から同時に発生する H_2O と CO_2 の定量測定に応用され、Fig.15に示すように理論値に非常に良く一致していることが見い出された。同様な研究がエチル/ビニル酢酸エステルコポリマーの定量分析に対しても応用されている。

同様に CO_2 , CO , O_2 , H_2O に対してキャリブレーション曲線を用いた、いわゆる、検量線によるTG-MS法の加熱時発生気体の定量、および半定量分析法が試みられている⁸⁷⁾。キャリブレーション曲線の作成に対しては、 CO_2 , CO , O_2 の標準気体(濃度既知の各種気体入りヘリウムボンベ)を用いてTG-MS測定を行い、各気体の濃度に対するイオン強度の関係を調べ、 H_2O はタングステン酸ナトリウム・2水塩を用いて、そのDTG曲線から求めた平均濃度と質量数 m/z 18の平均イオン強度の関係を調べた。これより得られた検量線をもとにシュウ酸カルシウム・一水合物の発生ガ

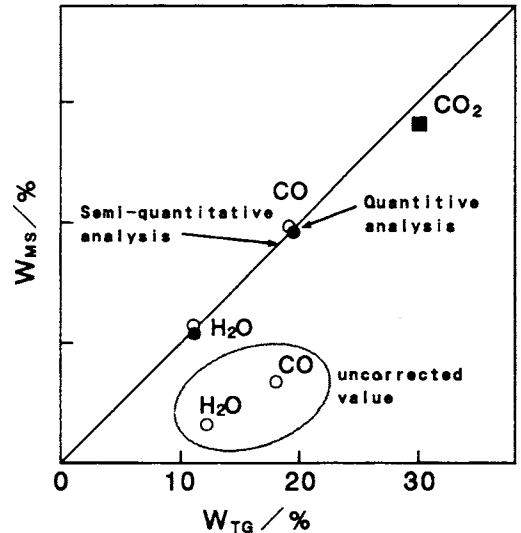


Fig.16 Comparison of the weight loss, quantitative analysis and semi-quantitative analysis. W_{TG} : measured value by TG. W_{MS} : measured values by MS.

スの定量を行った結果、全発生ガス量と重量減少量に5%以内の偏差で良い一致が認められた。さらに、検量線の傾きが CO_2 , CO , O_2 , H_2O の順に大きくなっている要因を、気体によって

- ① マススペクトルの分布(生成するイオンの種類およびその強度)の相異
- ② 損失係数(TGからMSまでの間での各気体の損失率およびイオン化効率)の相異

を考察し、 CO_2 を基準試料として各気体の①, ②の補正値を求めることによって基準試料以外のガスの半定量法を検討し定量のための関係式を導いた。

$$L_i = \frac{\alpha_i}{F_i \alpha_{44}} \quad \text{..... (6)}$$

ここで、フラグメント補正値 F_i は、各気体を示す質量数 m/z のマススペクトルの総和と CO_2 (m/z 44)のマススペクトルの総和との比であり、各気体の CO_2 基準の損失係数 L_i は(6)式から求められる。 α_i , α_{44} は、各気体および CO_2 の検量線の傾きである。したがって、これらの F_i および L_i が試料測定時に不変であるという仮定の元で CO_2 以外の気体の発生量を次式で算出することができる。

$$Q_i = F_i L_i \alpha_{44} \frac{R M_w}{V_i(t, p) W_g} A_i \quad \text{..... (7)}$$

ここで、 M_w は分子量、 $V_i(t, p)$ は気体1molの体積、 R は流

速, A_i は各イオン流曲線のピーク面積である。

Fig.16 は, シュウ酸カルシウム・一水塩について半定量分析法を適用した結果と検量線による定量分析法から求めた重量分率とTG による重量減量率の関係を示す。双方の結果は良い一致を示し, しかもTG 法の結果とも偏差10% 以内で一致が認められ, この手法の有効性を示唆した。

5.4 データ処理システム

TG-MS 法では, 通常の熱分析データ処理に加えて, 大量のマススペクトルのデータを処理しなければならない。そこで, 効率よくデータ整理・処理を行うためにコンピュータを最大限活用することが必須となる。

データ取り込みと処理システムとしては, 基本的に以下の項目を確立しておく必要がある。

- ① 適切なデータのポイントの読み取りおよび保存
- ② 時間と温度の関係づけ
- ③ バックグラウンドと装置の感度との説明
- ④ 自動的質量数キャリブレーション
- ⑤ 得られたスペクトルと既知のものとの比較

初期の自動データ収集システムは, ハードウェアに伴って変化していた。現在のデータ収集システムは, TG 装置とMS 装置はともにインターフェースを介してコンピュータに接続されている。しかしながら, しばしばTG とMS とは別々の2 台のコンピュータでコントロールされている。しかし, 近年, 目ざましいLSI 技術の進歩がコンピュータをより高性能なものに発展させ, さらに高度な能力をもつソフトウェアを生みだし, 今や1 台のコンピュータで処理することは物理的に不可能ではなくなりつつある。

最近のデータ処理システムにおいては, マルチタスクングを実行できる能力をもったソフトウェアで処理するものが主流をなしており, 同時に幾つものタスクを高速で処理できる。すなわち, マルチウインドウシステムにより, 目に見えるところで仕事をする一方, 見えないところで他の仕事を自動的に実行できることを可能にした。このことは, 従来の作業能率を何倍にもアップさせることにつながっている。

一般的な基本データ処理は, TG については, ベースラインに関する補正, 温度校正, 各種基本解析, 編集, 作図・作表等が行え, MS については, 質量キャリブレーションの自動化が必要であり, 標準試料に対して質量校正ならびに最適感度のイオン源の各種レンズ電圧の設定ができるような, オートチューニング機構が装備されている機種すらある。測定は, スキャンモードとピークセレクトモード動作が可能となっている。スキャンモードでは, 各スキャン毎に質量数 m/z のマススペクトルをすべて記憶し, 主に未知生成物の定性分析に使われる。ピークセレクトモードでは, 幾つかの質量数 m/z に着目して時間の関数として連続的にモ

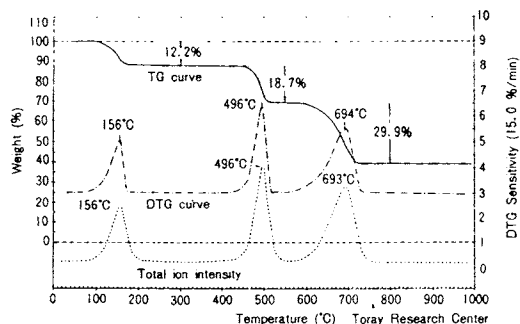


Fig.17 TG-DTA and total ion current (TIC) curves for the thermal decomposition of calcium oxalate monohydrate.

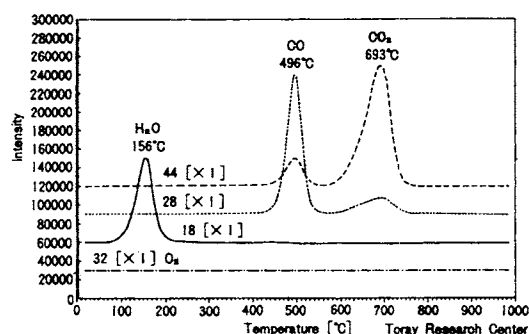


Fig.18 Ion chromatograms of evolved H_2O , CO , and CO_2 by thermal decomposition of calcium oxalate monohydrate.

ニターさせる。これにより, スキャンモードより時間分解能および感度を高くでき, より細部に渡っての分析が可能となる。得られたスペクトル解析としては, TIC 曲線の任意場所からのマススペクトルの再現およびベースライン(バックグラウンド)補正, 各質量数 m/z 毎のイオンクロマトグラムの絶対および相対強度表示の多重描画, 面積計算等が行える。

一方, TG-MS データ処理における時間と温度との関係づけは, 別々のコンピュータで得られたTG とMS データの場合, 両者の時間情報を結び付けるプログラムによって実現でき, これによってMS データは温度関数として扱うことができる。この場合, 測定開始時の同期処理が重要な要因となることは論をまたない。

Fig.17 および **Fig.18** は, TG-MS 法により得られる一般的なデータ処理結果の例を示した。TG およびDTG 曲線とMS からのTIC 曲線の挙動が良く一致しているのがわかり, また各質量数 m/z のイオンクロマトグラムの多重作図によ

り、さらに明確に化学種の発生挙動が分析できる。また、特別的な作図方式である3次元クロマト表示の試みもなされている。TG 曲線と温度曲線が、MS イオンクロマトグラム作図の背面に時間関数として描画され、一方、MS イオンクロマトグラムは時間と質量数 m/z の両面から観測でき、MS の要素成分を容易に確認できるように、異なった面での観測角度から表示できる。

コンピュータによるデータ処理の中で最もその有効性を発揮できるのは、化合物の同定手法が容易であることにある。すなわち、そのデータ蓄積能力と高速検索機能とを利用し、大量のスペクトルの集積から該当する候補化合物を見つけ出すことである。約170,000もの化学構造を収録するデータベースが、ライブラリサーチプログラムに統合されており、検索結果には化合物の化学構造をも表示させることができ、化合物の同定を容易にしているシステムも登場している。通常は、該当する候補化合物の可能性順位の高い物質から順次表示され、検索に用いたライブラリーの種類、化合物名、化合物の化学式等の情報とともにマススペクトルが比較できるようになっている。また、化合物名についてはIUPACの命名にしたがって表示している場合とCAS (Chemical Abstract Service：アメリカ化学会の業務機関)の登録商標に基づいて命名されている場合とがある。さらに、化合物の化学構造が表示されており、化合物を視覚的に明瞭にとらえることもできる。

データベースに収録されているデータから、効率良く未知化合物を同定するためには、TG-GC-MS 測定法が有効となる。しかしながら、TG-MSにおいては、広い温度走査性ならびに昇温速度の可変性、そして分解雰囲気を選択等の測定条件の差異による詳細な分析が可能となるため、得られるスペクトルを有効に蓄積でき比較、または検索できるような、独自のプライベートライブラリーとしての登録も重要となる。

5.5 各社の市販されている装置等の紹介

5.5.1 (株)島津製作所製⁸⁸⁾ (92)

熱分析/ガスクロマトグラフ質量分析計複合システムTG (TGA) -GC-MSは熱分析 (TG)、インターフェースおよびガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) により構成されている。Fig.19にTG-GC-MSの基本構成を示す。本システムは以下の2流路から構成されている。

- ① TG から発生するガスを直接MS に導入し、リアルタイム分析を行う流路：TG-MS 流路という。

LINE1 → VALVE2 → LINE2 → VALVE3 →
SEPARATOR → MASS SPECTROMETER

- ② TG から発生するガスをドライアイスで冷却されたトラップ管 (TENAX-GC) で濃縮し、急速加熱によってGCMS に導入して分離定性を行う流路：TG-GC-MS

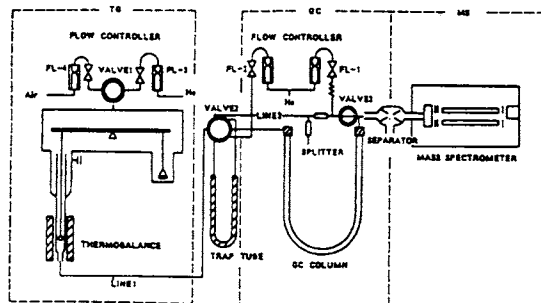


Fig.19 Basic construction of TGA-GC-MS (by Simadzu).

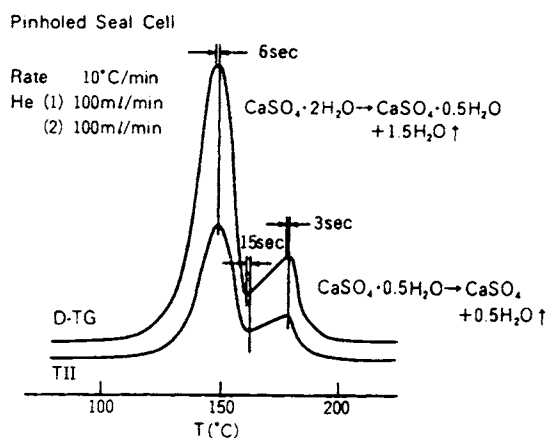


Fig.20 Measurement of the time lag between DTG and Ions from MS.

流路という。

LINE1 → VALVE2 → TRAP TUBE → GC COLUMN →
SEPARATOR → MASS SPECTROMETER

周囲にヒータが巻かれて保温できるようになった導入パイプは、その片方をTGの石英製反応管に接続され、他方は、カラム恒温槽内でカラム出口側にネジ止めされている。TGの石英反応管の先端はボールジョイントになっている。導入パイプと反応管は簡単に接続できるが接続にあたってはガス漏れのないように注意しなければならない。導入パイプは外径8mm、内径6mmのテフロン製とし、パイプ内にガラスビーズをつめ、TG内の圧力低下を防いでいる。さらにGC-MSに備えられているソルベントカット回路を常時作動させている。TG-GC-MSのように二つの装置を連結した場合、その二つの装置間の時間遅れや、TGのチャンバー容積が大きく、TGで発生したガスがTG内で滞留する可能性がある点は注意しなければならない。TGのキャリアガスを二つに分け、一方はTGの吊り線にそって内径8mmのパイプ

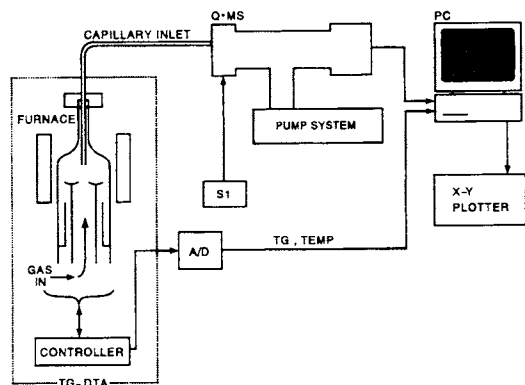
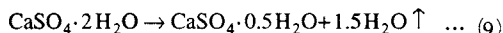
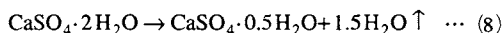


Fig.21 Block diagram of TG (DTA) -MS analyzer (by MAC Science).

の中を下向きに流れる。また、他はこのパイプの外側を下向きに流している。

キャリアガスはGC-MSのセパレータの点から通常Heガスとするが、空気雰囲気中の測定も可能である。装置間の時間遅れは、硫酸カルシウム・2水和物の脱水反応を測定することにより求められ、2分子の水は



の形で脱水する。

TG測定によるDTG曲線とMS測定からのTIC曲線をFig.20に示しており、この両者は同一現象を測定していることになる。この結果より1.5分子の結晶水の脱水反応ではそのピーク温度点で6秒、0.5分子の結晶水で3秒、その谷では15秒の時間遅れが観測された。平均的には約10秒の遅れで、これは、測定条件上約1.5℃の温度差に相当するので、ガスの滞留などによる時間遅れは、ほぼ無視できる。

測定に用いたガスクロマトグラフ質量分析計GC-MS、QP1000では質量数 m/z 10から1000までを1秒でスキャンすることができる。MSの測定時はTICクロマトグラムを描くことが、測定終了時に任意の点のマスペクトル、任意の質量数のイオン強度曲線すなわちマスクロマトグラムとTG-DTG曲線に対応させられ、TGで測定された分解反応でどのようなガスが発生しているかを推定できる。

5.5.2 (株)マックスサイエンス製^{93) -95)}

システムに使用されている装置は、以下の4つで構成されておりシステム構成をFig.21に示す。

- ① TG-DTAは赤外線加熱炉搭載可
- ② Q-MSはVGアナリシス社製の四重極型質量分析計 m/z 1～300

- ③ キャピラリーインターフェース部は約200℃加熱(最大昇温速度は250℃まで可能)
- ④ ソフトイオン化(SIと略記している): イオン化の電子エネルギーを可変にしてフラグメントイオンをあまり出さない低エネルギーから測定可能(10～100eVと可変である)

TG (DTA) とMSを結合する場合、一番問題になるのはインターフェース部であり、このでき具合でシステムの良し悪しが左右される。そこで、特に以下のことを考えた設計になっている。

- A) 操作性が良くワンタッチで測定できる。
- B) 測定試料部に多量の雰囲気ガスを流して、生成気体の試料部での滞留を防いでいる。
- C) 分解生成ガスが通過する経路は触媒効果のないパイプを使用し、できる限り凝縮させずにイオン化室へ導入する。
- D) 分解ガスのMS分析は、リアルタイムで行い、分解生成時よりできる限り遅れないようにしている。
- E) MSの測定質量数の測定範囲は狭く(m/z 300以下)してできる限り高感度が得られるようにし、測定雰囲気が酸素中でも問題なく測定できる。また、同時システムでは、MSへの熱分解ガスをいかに速く忠実に導入するかが分析結果に大きく左右する。加熱可能なフレキシブルキャピラリーインターフェース部は、TG (DTA) 内で発生したガスを100ms以内の短時間でMSのイオン化室へ導入できる。

さらに、このシステムの特長部分としては、イオン化エネルギーを可変できる機能を持っていることにある。一般にMSではEIイオン化法の場合、イオン化エネルギーは70eVであり、この場合フラグメントイオンが生じ易く、例えば、 H_2O では m/z 17の OH^+ は m/z 18の H_2O^+ の約20%の割合で発生する。ここでは、触媒の原料でもあるモリブデン酸アンモニウム・4水和物の熱分解反応を例にとってみると、 H_2O での m/z 17、 OH^+ と m/z 17、 NH_3^+ とが重なってくるためその区別が困難となる。そこでこのイオン化エネルギーを下げたソフトイオン化ができる機能を使用し20eVにて測定した結果、 m/z 17の OH^+ を約1/20に減らすことが可能となり、このイオン化電圧下で m/z 17の NH_3^+ として選択的に検出できることが示された。

5.5.3 (株)東レリサーチセンター (TRC) 製^{96) -98)}

(株)島津製作所と東レ(株)複合材料研究所との間で共同開発されたプロトタイプをTRCサイドで改良し、データ処理システムも独自に開発して付加する事により著しく測定精度と解析機能の向上を図っており、現在TRC社での通常依頼分析業務に活用されている。

Fig.22に示すようにTG装置、質量分析計、TG-MS接続

インターフェース、データ処理の4つのブロックから構成されている。TG-MS接続インターフェースは、保温温度すなわち室温から300℃の間で制御可能となっている。熱分解気体を含んだキャリア気体は、MS内の真空度低下防止のため、約70%がスプリットで排除され、残り約30%がMS装置へ導入される。さらに、ヘリウム等のキャリア気体はジェットセパレータで排除され、高濃度気体のみがMS装置に導入される。

TG-MS法では、1回の測定で大量のスペクトルを処理するため、効率良くデータ整理を行うためコンピュータを最大限活用しなくてはならない。また、研究的な仕事からルーチンワークまで対応可能のように種々の熱分析データ処理システムの開発しており、このプログラムをベースに新たにTG-MS専用のデータ処理システムを構築している。データ処理部では、測定時にGP-IBインターフェースを介してMSスペクトルデータがパソコンに転送され、同期して温度、TG、DTG信号をデジタルマルチメータで計測し、すべてのデータをバイナリー形式で保存している。TGのデータ処理は、ベースライン補正、平滑化、再規格化、温度校正、各種読み取り、作図、作表、反応速度解析等が行え、MSデータ処理は、絶対強度による各温度、各時間でのマススペクトル表示、各質量数 m/z 毎のイオンクロマトグラムによる温度依存性、ベースライン補正、平滑、温度校正、ピーク温度読み取り、面積計算、(半)定量計算などが行える。特殊な解析目的のため全データをアスキー形式で再保存することも可能である。また、処理手順を予め登録しておけば、自動的に処理するモードも装備され、ルーチンワークにも使える仕様になっている。

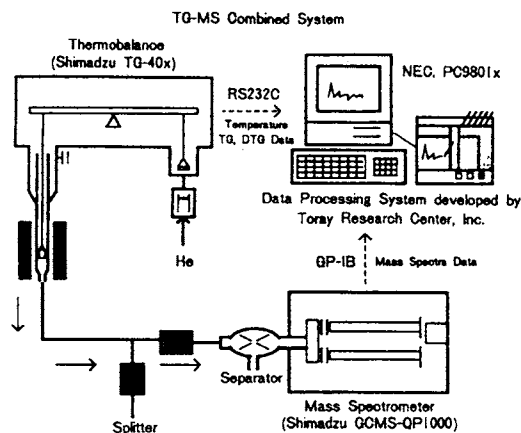


Fig.22 Typical TG-MS combined system (by Toray) .

5.5.4 (物理学電機製99)-102)

示差熱天秤 (TG-DTA) 部と発生ガス分析 (MSあるいはGC-MS) 部ならびに両者を結合する発生ガスインターフェース部からなり、発生ガスインターフェース部は、ダイレクトモード測定とトラップモード測定の両測定モードを試料と測定目的に応じて自由に切り換えて使用できる装置の概略図を Fig.23 に示す。ポリマーや有機物試料の場合、通常熱分解時には数種から数十種類のガスが同時に発生するため、発生ガスをそのままMSに導入してもマススペクトルが重なり合って検索同定が不可能になる場合が多い。このため、トラップ法により目的減量成分を捕集し、GC-MS分析にて発生ガスの成分を知り、その中の注目すべきガス種に対してダイレクト測定を行い発生状況をつかむことが必要とされる。また、試料ガスのサンプリングは、TG (DTA) 試料の直上サンプリングシステムによる吸引採取機構により、クリーンでタイムラグが無くMSへの気体の応答が極めて速い。

トラップ法の気体サンプラーは4本のコールドトラップ

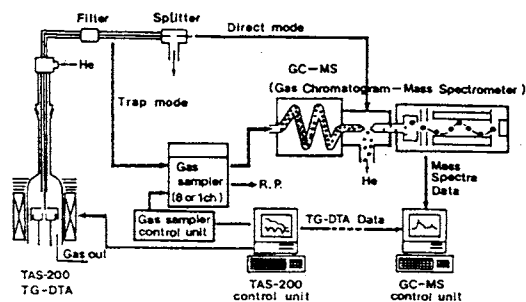


Fig.23 Schematic diagram of TG (DTA) -GC-MS (by Rigaku-Denki) .

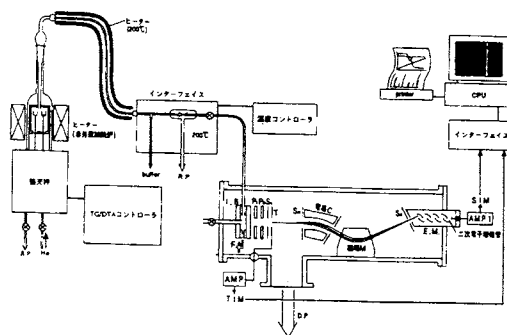


Fig.24 Present apparatus (Shinku-Rikou/Denshi-Kagaku) (by Isa et al.) .

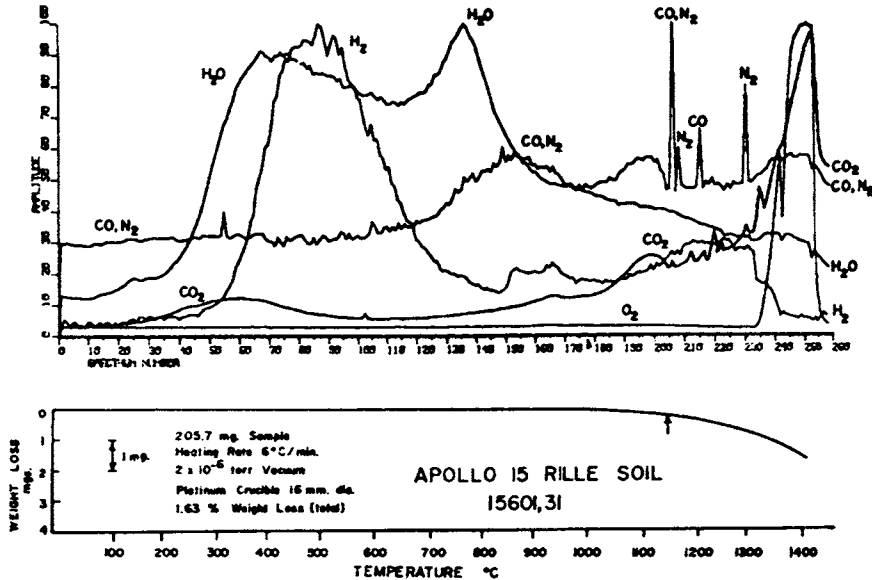


Fig.25 EGA-MS and TG results from lunar soil sample. Each gas was normalized to its greatest release temperature (100 % amplitude) . H₂S and SO₂ were omitted. Arrow on TG curve shows initial melting of soil sample.

(液体窒素で冷却) 用の捕集管を装備しており、多段にわたって熱分解を起こす試料測定が容易に能率よくトラップできる。冷却トラップへのサンプリングのタイミングは、熱分解装置の制御用CPUから温度プログラムと連動して制御される。吸引ガスはガスサンプラー内のバイパス経路を常時流れており、サンプリングするときだけ、同一流量で捕集管に切り換えるので、気体の流れは安定しておりTGには影響を与えない。

また、気体捕集経路とGC-MSへの導入経路が完全に切り放されているため、確実な発生気体分析が実行できる。

6. その他の興味深い結果

6.1 一般的な結果

上述以外の興味深い測定結果について略記する。今後はこのような手法が、市販の装置で、かなり容易に、再現性のあるデータを、数多く報告されるようになることを考える。それらが、データベースになって、装置の改良に向かわせると希望している。

① エチレンジアミンテトラセチックアシッド (以下ed-taと略記する) の中性化合物やその塩 (Li, Na, K 各塩) およびその類縁化合物のnta (ニトリロ三酢酸) やida (イミノ二酢酸) やグリシンのような一連の化合物のTG/DTA-MS測定を著者等は行っている。これらの試料のGCクロマトグラフィーでの研究は行われたようであるが、系が複雑なことに加えて、極性の強い化合物のため、発生気体生成

物の決定が待たれた。FABMSおよびFABMS/MSの測定結果は、同人の他の報告がある^{103),104)}。それらの結果と、熱分解反応との比較を行う目的で上記熱分解反応の研究は始められた。TG (DTA) は(株)真空理工製のTGD-7000RH型示差熱天秤で、インターフェイス、スプリッターさらにエンリッチャーで濃縮後、(株)電子科学製EMD-05B質量分析計で、発生気体を分析した。Fig.24にその時の測定装置の概略を示す。測定結果は、マスフラグメントグラフィーといって、MSのスリット幅を拡げて、特定のイオンだけをスキップ走査して感度を増大させて昇温過程のイオンの消長をはかるスペクトルや、温度 (あるいは時間)、質量数 m/z 、および、イオン強度の3次元で結果を反映させる3次元スペクトルや、特定のイオンと時間で表現するマスキロマトグラフィー等の結果をあわせて検討した¹⁰⁵⁾⁻¹⁰⁹⁾。

② Gibson等は、きわめて初期の段階で、TG/MS法を用いて、宇宙開発産業への熱分析の応用として、アポロが集めた月の土の分析を試みている。1400℃まで升温し、1000℃まで減量を認めなかったにもかかわらず、H₂OやH₂のような簡単な分子が出現することを見いだしている。約1400℃で土の融解でさらにN₂, COそしてCO₂の出現することを確認している。Fig.25にその結果を示す。MSが高感度であることを示す機会だったことと、このことが、隕石や月のサンプルの研究の基礎となった^{110),111)}。

③ 下山らは⁶²⁾、TG (DTA) -GC-MSを用いて、不溶性高分子様物質の分析を行っている。有機溶媒や、酸、アルカ

りにも不溶性である不溶性高分子様物質は、堆積物中や水圏に産するときは、ケロジオンと呼ばれ、有機物量の大半を占め、石油や石炭の成因や熟成を考える際には最も重要な化合物として取り上げられている。これらのケロジオン(450℃までで分解)と、それより高温(500℃)で分解する無機物質を分析している。一方、南極で採集した隕石の粉末から抽出性の有機化合物を除いたもの約40mgの中に、約0.6mgが不溶性高分子様物質であることを確認している。このような微量を、分解検出するためには、TG-MS法は好都合で、トラップMSでの結果もTG-MS法の結果を支持し、結果の信頼性も高かった。この報告は、TGを以下のような(1)ダイレクトMS法、(2)トラップMS法、(3)トラップGC-MS法の3種類の方法で検討している点も特長である。

④ 裁判科学(化学)への^{112,113} TG-MS法の利用も、大変興味深い結果を提供している。poly-(t-butylmethacrylate)を試料とするTG-MS法を分子線状の試料導入法で検討し、質量数 m/z 57,85,91,127等の同定を行っている。また、tinuvin 234の測定も行っている。

⑤ J.Chiu⁵⁴⁾ はトラップ管を接続した六方コックでTGとMSを連結するインターフェイスを作製し、液体窒素で冷却してサンプリングしている。酢酸カルシウム・1水和物の研究で、脱水、脱アセトン、脱CO₂を確認している。また、ポリイミド・プリプレグの硬化過程では、水(70℃)およびエタノール(170℃)のそれぞれの気体の発生を確認している。

⑥ Dyszelは¹¹⁴⁾ Sciex TAGA-3000というMS装置を用いて種々のグアールガムを分析している。

⑦ Baumgartnerらの研究によって^{115),116)} 銅テトラアンミンサルフェイト・1水和物の測定を行っている。Arを試薬ガスとしたCIイオン化で検出しており、H₂O, NH₃, SO₂の検出に成功し、特に、前2種の分離同定に成功している。

⑧ 十時や小沢は、それぞれ酸化物超伝導体粉末を不活性雰囲気中で加熱すると、酸素が放出されることを報告している^{61),116)}。これらも、従来のTG(DTA)法のようなマクロな分析では検出できなかったことが、新しい手法の高感度検出で可能になったことを示している。434℃で水と酸素、752℃では酸素と二酸化炭素が検出されている。また、300℃以上では、酸素が他段階で放出されていることがわかる。

⑨ 島崎らもTG-MSおよびTG-GC-MS両法でP-N結合を含むイミドジリン酸エステル類の熱的挙動を数多く検討している¹¹⁸⁾⁻¹²⁴⁾。

⑩ 鳥羽は熱硬化樹脂をTG-MS法で検討している¹²⁴⁾。

⑪ 沖野らは発生気体の時々刻々の変化が追跡でき、2次分解が起こりにくい点からTGを基本としたEGA(発生気体

分析)法が有効であることを、高分子材料の耐熱性能の検討で行った。さらに、高分子物質はほとんど同時に複数の分解物が発生するため、これらを定性解析するためにはGC機能を有するGC/MS法も有効であることを示した。基本骨格内にSO₂結合を有したポリエーテルスルフォンの熱分解反応を測定し、その分解反応は、SO₂部の切断から開始し、SO₂を発生すること、さらに、続いて、フェノールが発生することを確認している。

⑫ また、沖野は、熱分解GC法は、できるだけ早い昇温速度で加熱して試料を分解させるのに対して、TG-MS法では比較的遅い昇温速度で加熱する。また、熱分解GC法では、発生ガスは熱分解が終了するまで加熱炉の中に保持されているが、TG-MS法では発生とともに、すぐさま加熱炉からとりだされているという差異を強調した。換言すれば、TG-MS法では試料を分解しやすい部分から分解させ、その発生ガスを時々刻々の変化を追跡していると言える。したがって、TG-MS法は反応機構の解明に適した方法である。さらに、発生気体は、加熱炉内に滞留している時間が短く発生時の温度よりも高い温度にさらされないため、2次分解反応が起こりにくく、発生気体の分析が容易である。この点から、TG-MS法は、試料のキャラクタリゼーションに有用な方法であると指摘している。

⑬ KettrupらはNetzschのSTA 429タイプのTG/DTG/DTA装置にBalzerのQMG511 QMSを連結してTG-MSシステムを試作し、ポリスチレンを真空中静的環境とAr中動的環境とでの熱分解より、構造/温度依存性およびフラグメンテーションへの影響を調べている。さらに、β-ジケトンCuキレート錯体のTG/MS測定より熱安定性を議論している。その他の研究結果にも使用しており、見るべきものがある¹²⁶⁾⁻¹³²⁾。

⑭ Szaboらは、石炭の発生気体分析の研究をTG-MS法を用いて成果をあげている¹³³⁾⁻¹³⁴⁾。

⑮ Dufourら的高温液晶ポリマーの研究にTG-MS法を用

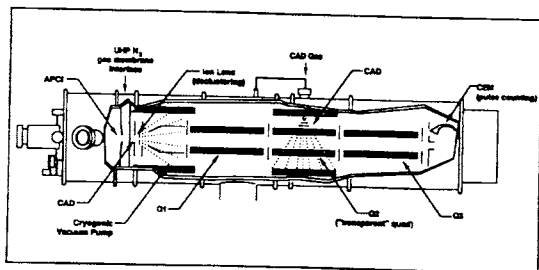


Fig.26 The Sciex TAGA™ 6000 MS/MS system (by Prime) : Expanded view of TAGA 6000 tandem triple quadrupole MS/MS system.

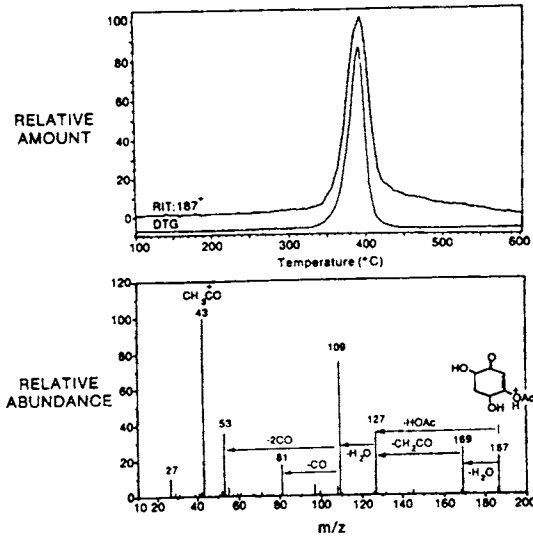


Fig.27 (Top) Derivative of weight loss during thermogravimetric analysis of cellulose acetate at 20 °C·min⁻¹ in air in Du pont 951 thermogravimetric analyzer, with reconstructed ion thermogram for the *m/z* 187 ion.
(Bottom) MS/MS for the daughter ion spectrum and the neutral losses demonstrate the elucidative powers of CAD-MS/MS spectra. Data normalized to *m/z* 43 intensity.

いた研究がある¹³⁵⁾。

⑯ Changwei らは、酸化ジルコンセラミックスの研究として、Zr₂(SO₄)(OH)₆·6H₂O の熱分解の研究に TG (DTA) -MS 法を用いて H₂O, O₂, SO₂, SO の各生成物を確認している¹³⁵⁾。

6.2 TG/APCI/MS/MS による高分子化合物の熱分解反応の研究

Primer らは Perkin-Elmer 社の TGS-2 と Du Pont 951 という 2 種類の熱天秤と、Sciex 社の TAG 6000 という QMS が 3 連結した QQQ タイプの MS/MS 装置を用いて、TG/MS/MS 実験をはじめて用いて高分子化合物の熱分解実験を行った^{21),21)-25)}。TG 装置は通常大気圧下あるいは、それより少し加圧状態下での測定で、MS は通常 10⁻⁴ から 10⁻⁶ Pa で検出するため、この圧力差をどこでスムーズに連結するかを検討した。通常は、インターフェイスの間で、連結するため、試料量が問題にされてきた。ところが、APCI イオン化法²²⁾ が案出され、この方法なら、大気圧のまま、MS のイオン源でプロトン付加擬分子イオンを作成するきわめて特殊なイオン化法である。カーテンガスによって溶媒が付

Table 3 Some products of the thermal degradation of cellulose acetate analyzed by TG/MS/MS.

ION	STRUCTURE	NAME
61 ⁺	CH ₃ CO ₂ H	ACETIC ACID
103 ⁺	CH ₃ COOCOCH ₃	ACETIC ANHYDRIDE
109 ⁺		BENZOQUINONE
127 ⁺		DIHYDROXYCYCLO- HEXADIENONE
169 ⁺		ACETOXYHYDROXY- CYCLOHEXADIENONE
187 ⁺		ACETOXYDIHYDROXY- CYCLOHEXENONE
229 ⁺	analogous to above	DIACETOXYHYDROXY- CYCLOHEXENONE
247 ⁺	analogous to above	DIACETOXYDIHYDROXY- CYCLOHEXENONE

加したイオンを脱溶媒和して目的のイオンを作っている。測定中は大気圧中で導入された気体は液体ヘリウムの様な冷点で完全にトラップされるため、MS 本体にはほとんど問題がない。さらに、MS/MS 法であるため、第一 MS で検出するイオンを、検出せずにそのまま、2 番目の QMS に導入し、そこで数 10⁻⁴ Pa の気体例えばヘリウムやアルゴンと衝突活性化分解 (Collisionally activated dissociation) させ、そのフラグメントイオンを 3 番目の QMS (実際には第二 MS といっている) で質量分析している。実際の装置図を Fig.26 に示す。このような MS/MS 法なら、混合物の分析も原理的に可能で、しかも、GC-MS に比較してきわめて短時間に測定できる特長をもっている究極の混合分析装置ともいえる分析法である。彼らは、1) スチレン-イソプレン-スチレン (SIS) の 3 共重合体、2) セルロースアセテート、そして、3) フェノリックレゾルレジンについてこれらの各測定を行って興味深い結果を示した。Fig.27 にセルロースアセテートの CAD スペクトルの測定結果さらにそれらのイオンの同定を Table 3 に示す。MS 測定のデータだけでは、構造情報も不足するため、十分な議論ができない場

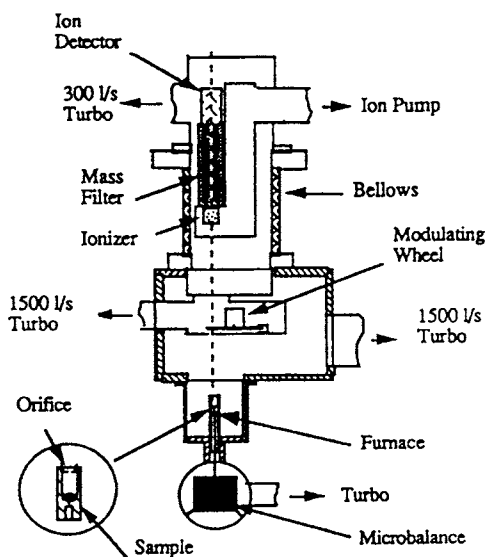


Fig.28 Schematic diagram of the simultaneous thermogravimetric modulated beam mass spectrometry (STMBMS) apparatus.

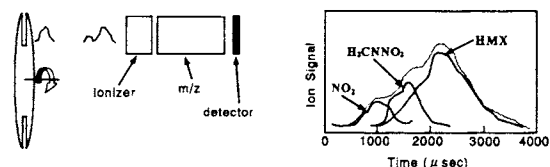


Fig.29. Molecular beam TOF energy analysis. Illustration of the TOF velocity-spectra technique used to determine the molecular weights of the pyrolysis products contributing to the ion signal at m/z 46 from a hypothetical decomposition of HMX.

合が多いが、MS/MS装置を用いたCADスペクトルの検討においては、イオンの同定の信頼性が非常に増大する。しかし、実際に使うとまだまだ問題点が山積していることもあり、今後の改良が望まれる^{24)・27)}。

6.3 同時熱重量・変調ビーム質量分析法と飛行時間型エネルギー解析法によるニトロアミン類の熱分解反応の研究

Behrensは微量で昇温時の発生気体をビーム化し、チョッパーで変調をかけ、その後、イオン化し、TOFスペクトル(エネルギー解析を行っている)を得る研究を行っている。パルス化することにより、信号のS/N比の改善をはかるとともに、パルスのある一定距離飛行させることにより、その飛行時間(TOF)分布をはかり、生成化合物のエネルギー

Table 4 Near-future application subjects of the TG-MS systems for the protection of the earth environment and saving energy.

A. エネルギー利用効率改善、省エネルギー化技術	
A3. 火力発電所ボイラ、加圧ボイラ用鋼管付着物層の熱分析、熱伝導率(TG-MS、レーザー熱測定装置)	
A4. 低蒸発性エンジン油の開発(TG-DTA, TG-MS)	
B. CO ₂ 、SO _x 、NO _x 排出抑制・除去技術	
B1. 石灰石、CaO、flyashなどによる脱炭、条件生石灰の生成・分解条件、安定性(TG-DTA, TG-MS、大容量TG、高圧TG/DTA)	
B3. CO ₂ の接触水素化触媒の反応性、生成物の脱炭、脱硝触媒・反応生成物(TG-DTA, TG-MS)	
B4. 金属炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩の熱分解挙動、熱安定性(TG-DTA, TG-MS)	
B5. CO ₂ 分離膜の熱安定性(TG-DTA, DSC, TG-MS)	
C. バイオマスの有効利用、森林保護	
C1. 木材などバイオマスの熱分解挙動(TG-DTA (DSC), TG-MS)	
C2. 粉砕、殺菌殺菌の熱分解挙動、熱分解生成物・生成エネルギー(TG-DTA (DSC), TG-MS)	
D. 代替フロンの開発	
D2. フロン含有混合物の燃焼・熱分解挙動(TG-DTA (DSC), TG-MS)	
E. 新エネルギー変換技術	
E-5. 高温超伝導	
E-5.1 高温超伝導材料の合成・反応条件(TG-DTA, TG-MS)	
E-7. 水素エネルギー	
E-7.1 熱化学サイクル物質の反応性、熱分解挙動、吸放熱量、反応速度(TG-DTA (DSC), TG-MS)	
F. 化石燃料の資源の有効利用	
F1. 石炭の熱分解挙動、燃焼速度解析(TG-DTA, TG-MS)	
F4. 石炭のガス化、液化の基礎研究(高圧TG-DTA, 高圧TG-MS)	
F5. 重質油減圧残油のコッキング速度(TG-DTA, TG-MS)	
F7. オイルサンド、オイルシュールの熱分解(TG-MS)	
G. リサイクル技術	
G1. プラスチックス、ゴムの熱分解挙動、生成物(TG-DTA, TG-MS)	
G2. 自動車用熱硬化性プラスチック部品の熱分解方法、発生ガスの再利用(TG-DTA, TG-MS, 高圧TG-DTA)	

ギー解析をおこない、それらのエネルギー分布の差から、化合物の出現源を決定した。この実験手法もミクロな熱現象研究の最先端の一つで今後の発展が期待される。Fig.28およびFig.29に実験手法および測定結果を示す。HMX(ニトロアミン類をあらわす)という化合物および、その分解物であるNO₂やCH₂NO₂の分離に成功している。左が測定の仕組みで、チョッパーでパルス化し、イオン化、飛行時間差で分離さらに検出している。右図は質量数 m/z 46のNO₂が3種類出現する様子を表している。波形解析で3種の同定を行っている^{29)・31)}。

7. 今後の課題

今回議論できなかったが、浅野らの高温熱分解MS(分子線法)でのSr, W, Oの3元素の研究を行っており、それら

は、論文を参照されたい¹³⁷⁾。

TG/ (DTA) -MS 法についてを大急ぎでまとめてみたが、過去の報告が、どちらかというと、試作装置の報告が中心で、市販の完成品としての装置が少なかったように思われる。この理由としては、熱測定装置とMS装置の両者を試作できるところが少ないためと思われる。ところで、装置の開発から、応用実験とかなり幅広い要素を持つ手法であり、情報収集という点から、いくつかの文献を並記する。2年に一度、Dollimore が雑誌 *Anal. Chem.* に、thermal analysis の総説が発表されているので参考にしてほしい^{138), 139)}。

一方、今後、熱分解をはじめとしてこの手法の応用されるテーマには事欠かないと思われる。応用面としても、企業活動での、製造物責任を明らかにするために、製造物の熱・温度による廃棄物処理は地球に優しいということや、空気の汚染ということより重要な問題になると考えられる。環境を少しでも守るためにも、分解発生気体の質と量を正確に見積もれる術をわれわれは使える段階に到達したことを考えなければならないだろう。

また、このTG (DTA) -MS 手法およびその関連手法を用いた研究の応用分野をまとめて Table 4 に示したので参考にしてほしい。筆者たちの浅学で勘違い等がある場合は全責任は伊佐にあるが、日本においてこの種の解説がなかったことに免じてお許し願いたい。というのも、MS/MS, GC/MS, LC/MS が広く解説されてきたことに対して、いかに、取り扱いにくい部分をもっていたとも考えられるテーマであった。現在の (半) 手作りの状況から、セット化された市販の使いやすい複合装置への変更、また、利用者が容易に利用できる等の速やかな状況転換が早期に必要であらう。

今回の解説を書くにあたって、非常に長い間、編集委員会に御迷惑をおかけしたことに心よりお詫び申し上げます。また、小沢丈夫博士、齊藤安俊博士、前田浩五郎博士にはひとかたならぬお世話になり大変感謝いたしております。また、今回の執筆に関して、理学電機㈱岸証氏、千田哲也氏、東レリサーチセンター(株)十時稔博士の心遣いに感謝いたします。装置等の作製に苦勞ばかりおかけいたしました、電子科学㈱、真空理工㈱の担当各位に深謝いたします。

文 献

- 1) 松田久編著, "マス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, 鎌信敦司, 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 (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, 橘和丘陽, 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 and J.C.Seferis, *J. Polym. Sci. Polym. Letter Ed.* **24**, 641 (1986) .
- 26) G.C.Stangle, D.J.Rhee, I.A.Aksay, J.C.Seferis and 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 Enegetic Materials" (ed. by S.N. Bulusu), Kluwer Academic Publishersts, 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 (1973) p.19.
- 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 (1990) 267.
- 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 (1975) p.8.
- 39) C.J.Keattch and D.Dollimore, "An Introduction to Thermogravimetry, II nd Ed.", Heyden (1975) p.110.
- 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 (1979) , p.254.
- 41) G.Montaudou, C.Puglish, C.Berti, E.M.Nucci and F.Pilati, *J. Poly. Sci. A* **27**, 2277 (1989) .
- 42) G.Montaudou, 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 and Y.Yun, Rap. West States Combust. Inst. Meeting, 340 (1988) .
- 45) R.P.Lattimer and 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 and 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 and W.T.Gormley, *Macrom. Chem.* **175**, 483 (1974) .
- 51) K.W.Smalldon, R.E.Ardrey and L.R.Mullings, *Anal. Chim. Acta.* **107**, 327 (1979) .
- 52) E.L.Charsey, S.B.Warrigton, G.K.Jones and A. R. McGhie, *Intern. Lab.* **13** (1990) .
- 53) E.Clarke, *Thermochim. Acta* **61**, 169 (1983) .
- 54) J.Chiu and A.T.Beattie, *Thermochim. Acta* **50**, 49 (1981) .
- 55) 大谷茂, 久保哲哉, 梶由紀子, 有井忠, 高田義博, 第27回熱測定討論会講演要旨集 54 (1991) .
- 56) 西田弘一, 第13回熱測定ワークショップ (1992) .
- 57) 西田弘一, 中野辰彦, 高橋一好, 日本分析化学会第40年会講演要旨集 498 (1991) .
- 58) 西田弘一, 第27回熱測定討論会講演要旨集, 136 (1991) .
- 59) 西田弘一, 中野辰彦, 第41回高分子学会年次大会予稿集 **41**, 419 (1991) .
- 60) 電気学会 耐熱性短時間試験方法の検討-発生気体分析法について-絶縁材料耐熱性短時間試験方法調査専門委員会-電気学会技術報告 (Ⅱ部) 第329号 (1990) .
- 61) 石切山一彦, 十時稔, 島津科学計測ジャーナル **3**, 389 (1991) .
- 62) M.Komiya, A.Shimoyama and K.Harada, *Res. Org. Geochem.* **7**, 59 (1990) .
- 63) P.A.Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962) .
- 64) M.Day, J.D.Cooney and D.M.Wiles, *J. Anal. and Appl. Pyrol.* **18**, 163 (1990) .
- 65) J.L.Falconer and R.J.Madix, *Surf. Sci.* **48**, 393 (1975) .
- 66) R.W.McCabe and L.D.Schmidt, *Surf. Sci.* **60**, 85 (1976) .
- 67) R.W.McCabe and L.D.Schmidt, *Surf. Sci.* **66**, 101 (1977) .
- 68) C.M.Chan, R.Aris and W.H.Weinberg, *Appl. Surf. Sci.* **1**, 360 (1978) .
- 69) C.Chang, J.R.Tacet and K.C.Coleman, The 38th ASTM Conf. on Mass Spectrom. and Allied Topics, Th163 (1990) .
- 70) F.M.Lord and J.S.Kittelberger, *Surf. Sci.* **43**, 173 (1974) .
- 71) E.S.Freeman and B.Carroll, *J. Phys. Chem.* **62**, 394 (1958) .
- 72) H.E.Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **57**, 211 (1956) .
- 73) E.Bornand, *Surf. Sci.* **152/153**, 314 (1985) .
- 74) H.L.Friedman, *J. Poly. Sci.* **C6**, 183 (1964) .
- 75) J.H.Flynn and L.A.Wall, *J. Poly. Sci.* **B4**, 323 (1966) .
- 76) J.H.Risby and A.L.Yeagey, *Anal. Chem.* **50**, 362A (1978) .
- 77) A.Ballisteri and A.J.Pidduck, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **11**, 4 (1987) .
- 78) A.Ballisteri, G.Montaudou and C.J.Puglishi, *Therm.*

- Anal.* **29**, 237 (1984) .
- 79) W.A.Westall and A.J.Pidduck, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **11**, 3 (1987) .
- 80) 有井忠, 高田義博, 千田哲也, 岸証, 熱測定 **19**, 182 (1992) .
- 81) T.Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 1881 (1964) .
- 82) T.Ozawa, *J. Therm. Anal.* **2**, 301 (1970) .
- 83) 有井忠, 高田義博, 千田哲也, 岸証, 伊佐公男, 第14回熱測定ワークショップ予稿集 46 (1992) .
- 84) 有井忠, 千田哲也, 理学電機ジャーナル 251U 41 (1994) .
- 85) 木下良一, 中村敏彦, 市村裕, 寺本芳彦, 28回熱測定討論会講演要旨集 50 (1992) .
- 86) 木下良一, 寺本芳彦, 吉田博久, 第14回熱測定ワークショップ 58 (1992) .
- 87) 高井良浩, 石切山一彦, 十時稔, 第29回熱測定討論会要旨集 256 (1993) .
- 88) 沖野孝之, 高橋誠二, 針谷哲三, 白土勝章, *Shimadzu Review* **44**, 213 (1987) .
- 89) 沖野孝之, 熱測定の進歩, **5**, 63 (1987) .
- 90) 太田充, 沖野孝之, 高橋誠二, 丸田道男, 第24回熱測定討論会講演要旨集 162 (1988) .
- 91) アプリケーションデータ TGA-GC/MS 島津熱分析/ガスクロマトグラフィ質量分析 第1集.
- 92) 武田常蔵, 田中数盛, 島津光三, 白土勝章, 窪寺俊也, 戸袋邦朗, 小田切信之, 山下孝子, 昭和60年度質量分析連合討論会講演要旨集, 74 (1985) .
- 93) 高橋一好, 浅井篤, 竹内徹, 西田弘一, 第28回熱測定討論会講演要旨集 52 (1992) .
- 94) 高橋一好, 第27回熱測定討論会講演要旨集 50 (1991) .
- 95) 高橋一好, 浅井篤, 竹内徹, 熱測定 **19**, 1 (1992) .
- 96) 石切山一彦, 細井俊巳, *TRC NEWS* **19** (1990) .
- 97) 高井良浩, 石切山一彦, 十時稔, 第27回熱測定討論会講演要旨集 52 (1991) .
- 98) 高井良浩, 石切山一彦, 十時稔, 第28回熱測定討論会講演要旨集 48 (1992) .
- 99) 有井忠, 高田義博, 岸証, 第26回熱測定討論会講演要旨集 78 (1990) .
- 100) 有井忠, 高田義博, 岸証, 草井明彦, 野嶋一哲, 第27回熱測定討論会講演要旨集 48 (1991) .
- 101) 大谷茂, 久保哲哉, 梶由紀子, 有井忠, 高田義博, 第27回熱測定討論会講演要旨集 54 (1991) .
- 102) 有井忠, 高田義博, 和知孝宜, 岸証, 前田浩五郎, 1991年度質量分析連合討論会講演要旨集 146 (1991) .
- 103) 伊佐公男, 鳥居秀行, 木下敏明, 中田隆二, 水田啓子, 質量分析 **34**, 171 (1986) .
- 104) 伊佐公男, 木下敏明, 木戸博紀, 中田隆二, 水田啓子, 日本化学会誌論文特集, 1657 (1986) .
- 105) 伊佐公男, 北野善之, 卯西昭信, 山崎博実, 高桑保志, 第26回熱測定討論会講演要旨集, 80 (1990) .
- 106) 伊佐公男, 北野善之, 村沢由美, 橋本よし徳, 卯西昭信, 第27回熱測定討論会講演要旨集, 44 (1991) .
- 107) 伊佐公男, 伊部公治, 村沢由美, 卯西昭信, 第28回熱測定討論会講演要旨集 56 (1992) .
- 108) 長谷川寛, 伊佐公男, 伊部公治, 第29回熱測定討論会講演要旨集 314 (1993) .
- 109) 伊佐公男, 青柳勝幾, 師岡亨, 第24回熱測定討論会講演要旨集, 150 (1989) .
- 110) E.K.Gibson, Jr. and S.M.Johnson, *Thermochimica Acta* **4**, 49 (1972) .
- 111) E.K.Gibson, Jr. and G.W.Moore, *Science* **179**, 69 (1973) .
- 112) W.Schwanebeck and H.W.Wenz, *Fresen. Z. Anal. Chem.* **331**, 61 (1988) .
- 113) G.Hellmiss, *Forensic Science Progress* **2**, 1 (1988) .
- 114) S.M.Dyszal, *Thermochim. Acta* **104**, 85 (1986) .
- 115) E.Baumgartner and E.Nachbart, *Thermochim. Acta* **19**, 3 (1977) .
- 116) G.Szekely, M.Nebuloni, L.F.Zerilli and *Thermochim. Acta* **196**, 511 (1992) .
- 117) A.Negishi, Y.Takeuchi, R.Sakimoto, M.Kamimoto and T.Ozawa, *Thermochim. Acta* **132**, 15 (1988) .
- 118) 島崎長一郎, 高島伸知, 福島和彦, 高井佳彦, 小野 慎, 吉村敏章, 作道栄一, 日本化学会誌, 632 (1994) .
- 119) C.Shimasaki, F.Hirata, H.Ohta, E.Tsukurimichi and T.Yoshimura, *J. of Anal. and Appl. Pyrol.* **24**, 291 (1993) .
- 120) C.Shimasaki, Y.Muto, N.Takashima, E.Tsukurimichi, T.Yoshimura and K. Hasegawa, *J. of Anal. and Appl. Pyrol.* **23**, 217 (1992) .
- 121) 島崎長一郎, 平田文彦, 前島靖史, 作道栄一, 吉村敏章, 長谷川淳, 日本化学会誌, 984 (1991) .
- 122) C. Shimasaki, H. Sanagi, A. Unishi, H. Notoya, E. Tsukurimichi and T. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 983 (1991) .
- 123) C.Shimasaki, S.Hayase, A.Murai, J.Takai, E. Tsukurimichi and T. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1074 (1990) .
- 124) C.Shimasaki, Y.Mutou, E.Tsukurimichi and T.Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 370 (1990) .
- 125) 鳥羽明, 熱硬化性樹脂 **13**, 1 (1992) .

- 126) K.-H.Ohrbach, W.Klusmeier and A.Kettrup, *J. Therm. Anal.* **29**, 147 (1984) .
- 127) K.-H.Ohrbach, G.Matuschek and A.Kettrup, *Thermochim. Acta* **112**, 107 (1987) .
- 128) G.Matuschek, K.-H.Ohrbach and A.Kettrup, *Thermochim. Acta* **112**, 101 (1987) .
- 129) K.-H.Ohrbach, G.Radhoff and A.Kettrup, *Thermochim. Acta* **67**, 99 (1986) .
- 130) K.-H.Ohrbach and A.Kettrup, *Polym. Degrad. Stab.* **13**, 99 (1985) .
- 131) A.Kettrup, K.-H.Ohrbach, G.Matuschek and W.Klusmeier, *J. Therm. Anal.* **135**, 291 (1989) .
- 132) K.-H.Ohrbach and G.Radhoff, A.Kettrup, *Thermochim. Acta* **67**, 197 (1983) .
- 133) P.Szabo, G.Varhegyzi, F.Till and T.Szekely, *Thermochim. Acta* **170**, 179 (1990) .
- 134) P.Szabo, G.Varhegyzi, F.Till and T.Szekely, *Thermochim. Acta* **170**, 167 (1990) .
- 135) L.Changwei, S.Jianlin, XI Tonggeng and Y.Xuehua, Proc. Third China-Japan Joint Symposium on Mass Spectrom., 95 (1993) .
- 136) P.R.Dufour, K.G.H.Raemaekers and J.C.J.Bart, *Thrmochim. Acta* **175**, 263 (1991) .
- 137) M.Asano, Y.Yamamoto, N.Sasaki, T.Harada and Y.Mizutani, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **41**, 359 (1993) .
- 138) D.Dollimore, *Anal. Chem.* **64**, 147R (1992) .
- 139) D.Dollimore, *Anal. Chem.* **66**, 17R (1994) .

要 旨

質量分析計を連結した熱分析 (例えばTG/DTA) は物質の熱分解を研究するのに力強い手法である。たとえば、TG-MSは熱分析の感度を増加させてくれる。さらに、コンピューターが熱分析の操作に顕著な役割をはたしてきた。TG-MSの発展の歴史、測定の原理、装置、測定結果、そして、討論をまとめて報告する。さらに、TG-MSの将来性についても議論した。TG-MS測定の反応速度のパラメータは、Lord-Kittelberger法で解析した。いく種類かの物質の熱分解のメカニズムを、また、討論した。TG-APCIMS/MSという新技法が、発生気体の新しい導入法、および、イオンの詳細な同定のために議論した。さらに、同時熱重量変調ビーム質量分析 (STMBMS) 法と飛行時間 (TOF) 速度スペクトル法も発生気体の生成点の決定のために議論した。