

【熱測定応用研究のページ】

最適化されたTG-DSC-発生ガス
分析システムとその応用事例*Introduction of Optimized TG-DSC-EGA
System and its Applications

中村成芳, 篠田嘉雄

Shigeyoshi Nakamura and Yoshio Shinoda

高分子材料, 無機材料, 医薬品, 環境など様々な分野で熱分析とカップリングした発生ガス分析 (EGA) が重要になっている。国内では熱分析とカップリングした発生ガス分析としては四重極型質量分析 (QMS) の使用が大半を占めるが, 海外ではMSの他にFTIRが半数近い割合で発生ガス分析に使用されている。FTIRではMSのようなフラグメンテーションが起きないため有機物化合物の検出などに適しており, 今後は熱分析-FTIRカップリングシステムの普及も期待される。本原稿では最適化されたTG-DSC-FTIRカップリングシステムの概要とアプリケーション例を紹介する。

Fig.1に同時熱分析 (TG-DSC) - FTIR 複合システムの概要を示した。

Fig.2に同時熱分析 (TG-DSC) - FTIR カップリング部の断面図を示した。サンプルから発生したガスはSTA 加熱炉上部からアダプター部, トランスファーラインを通

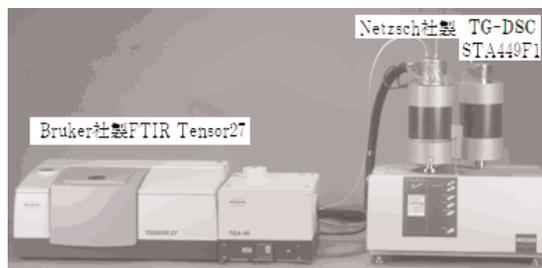


Fig.1 Outline of TG-DSC(right)-FTIR(left) coupling system.

*第46回熱測定ワークショップ「複合熱分析-新時代の熱分析技術」において発表された。

ブルカー・エイエックスエス株式会社 熱分析機器事業部

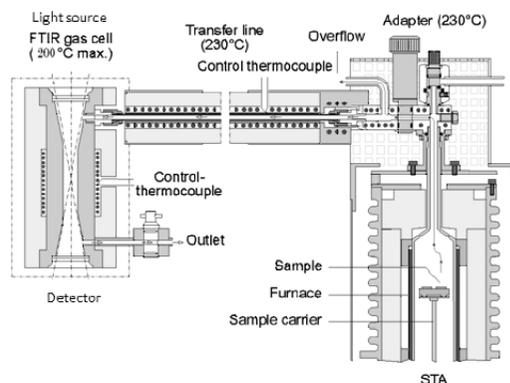


Fig.2 Section of coupling part of TG-DSC-FTIR system.

ってFTIR ガスセルに送りこまれる。熱分析と複合した発生ガス分析を精度良く行うためには, (1) サンプルから発生ガスの再凝集を防ぐこと, (2) キャリアガスによる発生ガスの希釈をできるだけ抑制することが非常に重要である。本システムでは (1) に関して再凝集を防ぐためにアダプター部, トランスファーライン, FTIR ガスセルにコールドスポットがないようにヒーターが設置されている (**Fig.2**の○印はヒーター設置場所を表している)。アダプター部, トランスファーラインは最大230℃, FTIR ガスセルは最大200℃で保温することができる。(2) についてはトランスファーライン, FTIR ガスセルの有効体積をできるだけ小さくすることで発生ガスの希釈を小さくしている。また本システムのTG-DSC装置は上皿天秤型で設計されているので, 加熱炉上部から発生ガスを捕集することができる。よって発生ガスとキャリアガスの向きが共に上向きになるため大容量のキャリアガスによる発生ガスの経路変更をする必要がないため, キャリアガスの供給量を10 ml min⁻¹程度まで減らすことができる。これらによりキャリアガスによる希釈を小さくすることで発生ガスを感度良く検出することができる。また本システムではサンプル部, トランスファーライン, FTIR ガスセル全てを真空置換することができるため, サンプルセット時などに流入する外気を精密に取り除くことができる。

次にアプリケーション例としてバルプロ酸アルギニン塩の熱分解のTG-DSC-FTIR測定を紹介する。バルプロ酸アルギニン塩は抗てんかん薬であるバルプロ酸ナトリウムの吸湿性を減少するように改良された物質である(東邦大学薬学部 米持先生よりご提供頂いた)。

Fig.3にバルプロ酸アルギニン塩の熱分解におけるTG-FTIR測定の3Dプロットを示した。2段階のTG減量と対応して180℃付近と240℃付近に発生ガスによるIRの吸収が

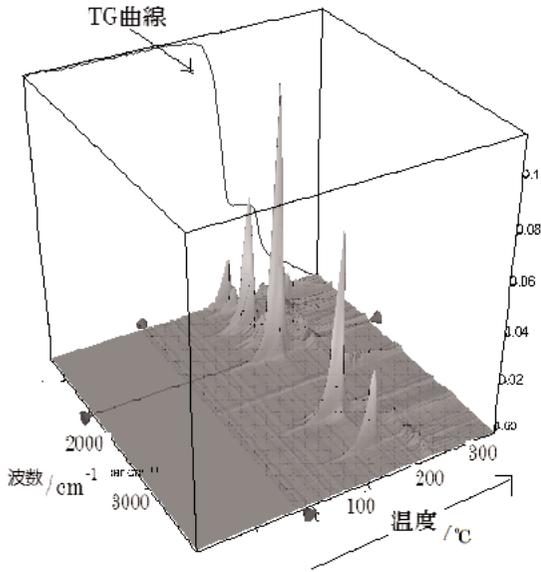


Fig.3 3D plot of absorbance obtained by TG-IR on thermal decomposition of Arginine Valporate. X, Y, and Z axis shows wave number, absorbance, and temperature, respectively. TG curve was also shown.

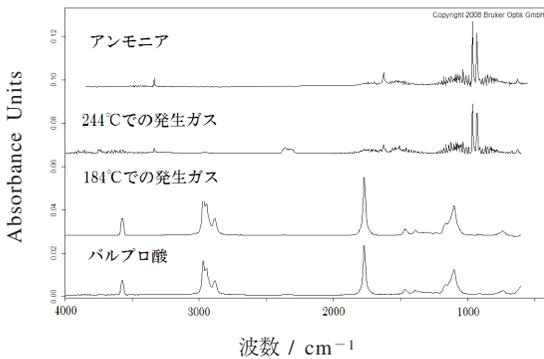


Fig.4 IR spectra of evaporated gases on thermal decomposition of Arginine Valporate obtained at 244 °C and 184 °C, compared with Library spectra of valproic acid and ammonia.

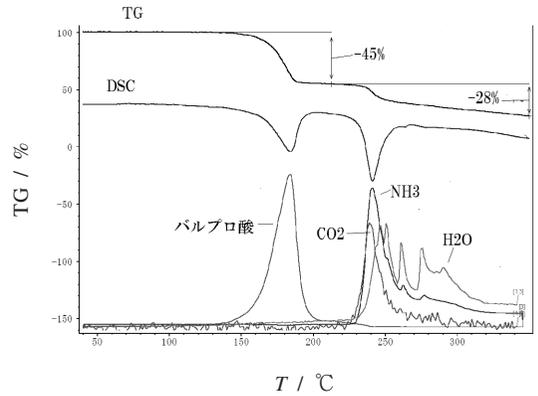


Fig.5 TG-DSC and evaporated gas trace on thermal decomposition of Arginine Valporate. TG and DSC curves and evaporated gas trace of valproic acid, CO₂, NH₃, and H₂O were shown together.

起きているのがわかる。吸収の大きかった184 °C（第一段階目TG減量に対応している）と244 °C（第二段階目TG減量に対応している）のIRスペクトルを取り出して発生ガス種の特特定を行った。

Fig.4にバルプロ酸アルギニン塩の熱分解における発生ガススペクトルを示した。184 °Cでの発生ガススペクトルはバルプロ酸のスペクトルと一致した。244 °Cでの発生ガススペクトルはアンモニアのスペクトルとよく一致した。また他に二酸化炭素、水蒸気も発生していることが示された。各温度でのIRスペクトルにおいて、それぞれのガス種に特有の波数領域を積分し温度とともにプロットすると発生ガス量相対値の温度依存性を評価することができる。

Fig.5にバルプロ酸アルギニン塩の熱分解におけるTG-DSCと発生ガス量の温度依存性を示した。

一段階目のTG減量ではバルプロ酸が発生し、2段階目のTG減量ではアルギニンの分解物であるアンモニア、二酸化炭素、水蒸気が発生していることがTGと発生ガスのIR同時分析から明確に示された。