

TG-DTA-FTIR同時測定システム

TG-DTAで発生したガスの赤外スペクトルをリアルタイム分析

はじめに

熱分析では試料のマクロな熱的性質を測定できますが、構造あるいは分子のミクロな情報を得るには、回折法や分光法といった測定が必要となります。熱分析における複合測定は以前から試みられており、示差熱天秤 (TG-DTA) との発生ガス分析 (EGA) はその代表例です。TG-DTAと赤外分光 (IR) との複合分析であるTG-FTIRは、加熱によって起こる重量変化に起因するガスをFT-IRで同定することで、化学変化の情報をリアルタイムに追跡することができます。ここでEGAとしてFT-IRを用いる利点は、たとえば質量分析 (MS) で起こるような発生ガスの分子開裂 (フラグメンテーション) を起こさず、スペクトルパターンが複雑にならないので熱分解により生成する有機化合物の検出に適しているところです。

本アプリケーションノートでは、株式会社リガク製のTG-DTAとサーモフィッシャーサイエンティフィック社製の赤外分光光度計 (FT-IR) との複合化によって製品化された最新モデルのTG-FTIRについて紹介し、材料の熱分解の評価方法について、いくつかの代表的な適用事例を記載します。

下の表に発生ガスのガス検出器として利用されるFT-IR、MS、GC-MSのそれぞれの特徴を比較しました。

FT-IRは、装置を簡単に接続でき、熱分解時の全発生ガスのスクリーニングに適しています。また、発生ガスが混合ガスであっても官能基などで大まかな区別ができます。一方、MSは、その高感度特性から発生ガスが判明している場合の特定発生ガスのトレースに最適で、発生ガスを質量 (m/z) で識別することができます。

このように、TG-FTIRとTG-MSは、発生ガス分析において、相補的な手法となっています。

EGA (発生ガス分析) の比較

		FT-IR	MS	GC-MS
手法		TGから発生するガスをFT-IRで分析	TGから発生するガスをMSで分析	TGから発生するガスを冷却トラップし、GC-MSで分析
リアルタイム測定		可	可	不可
検知感度		普通	高い	非常に高い (濃縮・分離)
測定対象		発生ガスのすべて	一部 (スプリットされたガス)	一部 (トラップされたガス)
発生ガスの同定	低分子量の混合ガス	可 (IR不活性なガスは不可)	可	やや難 (ガスの捕集材を選択する必要あり)
	高分子量の混合ガス	やや難 (ピークからある程度の同定可)	可 (EIイオン化によるフラグメントで複雑化、PIイオン化の併用が重要)	可 (カラムにてガス分離を検知するため同定確度が高い) ガスを凝縮後、再加熱するため、ガス変質の可能性有。
キャリアガス		制約なし He, Air, N ₂ , Arなど	Heが適切	Heが適切
インターフェイス		キャピラリー型インターフェイス ガスラインとガスセル	イオン化室の真空を保ち導入できる ガスライン (スキマー型インターフェイス)	キャピラリー型インターフェイス ガス捕集機構とGC-MSへの導入機構
装置システムの価格		◎	○	△
総合評価		簡単に接続でき熱分解時の全発生ガスのスクリーニングに適している。発生ガスが混合ガスであっても官能基等で大まかな区別ができる。 発生ガスを官能基で識別する。	発生ガスが判明している場合の特定発生ガスのトレースに最適。 発生ガスを質量 (m/z) で識別する。	熱分解時の混合発生ガスの同定に最適。加熱時の微量発生ガス (添加剤等) の同定に適している。

TG-FTIR 装置外観



Nicolet iS10 FT-IR+ Rigaku TG-DTA8122+ TGAインターフェイス

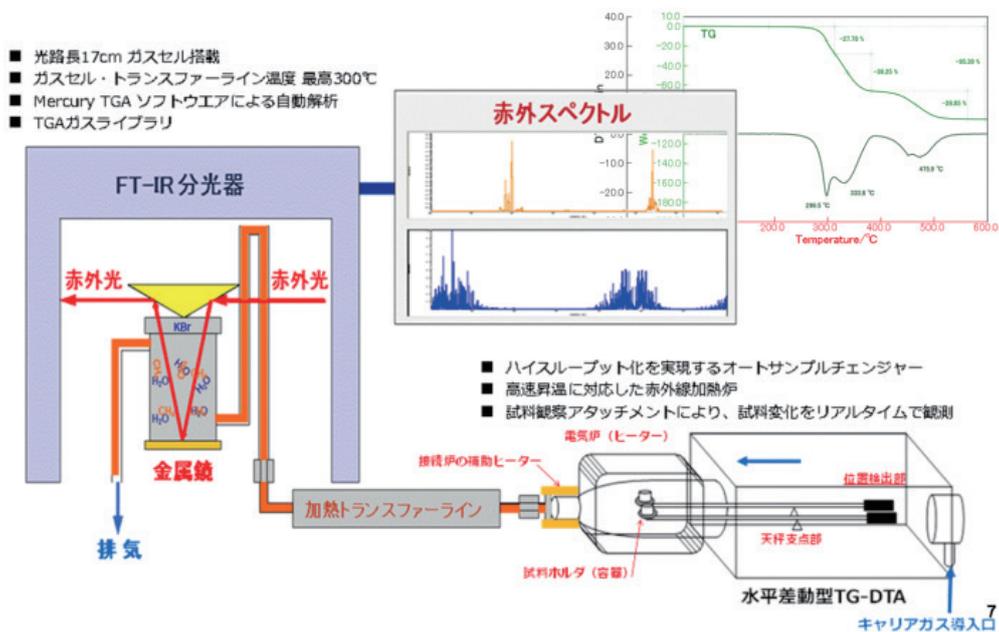
示差熱天秤 (TG-DTA)

- リガク製 Thermo plus EVO2水平差動型TG-DTAシリーズの装置に接続可能
- ハイスループット化を実現したオートサンプルチェンジャー
- 高速昇温に対応した赤外線加熱炉
- 試料観察アタッチメントにより試料を見ながら測定が可能
- ユーザフレンドリーなガイダンス機能ソフトウェア

赤外分光光度計 (FT-IR)

- 光路長17 cmのガスセル搭載
- ガスセル・トランスファーライン温度は最高300°Cまで任意に設定可能
- Mercury TGAソフトウェアによる混合ガスの自動解析
- TGA用ガスライブラリ装備

TG-FTIR のシステム構成図

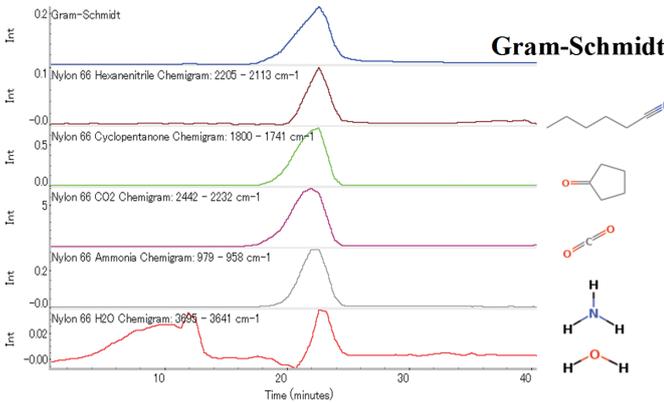
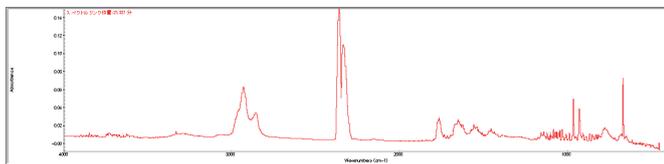
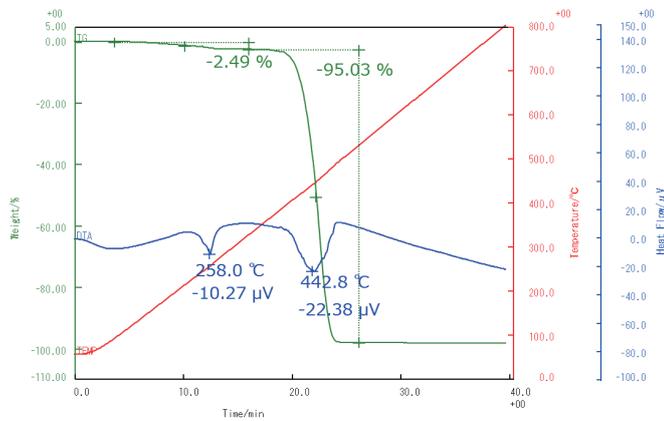


TG-DTAの試料部で発生したガスは、電気炉部に直接接続された加熱インターフェイス (TGA-IRアタッチメント、最大300°C) を介して、キャリアガスとともにスプリットされることなしに全量がFT-IRのガスセル内に導入されます。

樹脂の分析

試料は、Scientific Polymer Products社製の試薬ポリマーを使用しました。TG-DTAの測定条件として、窒素ガス気流中(200 mL/min)の下、室温から800℃まで20℃/minにて昇温させました。

ナイロン 66 の分析結果



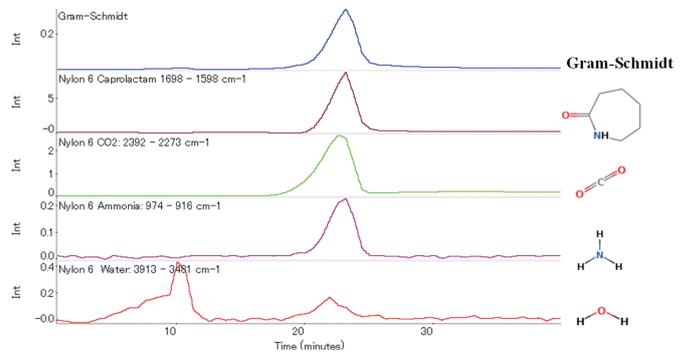
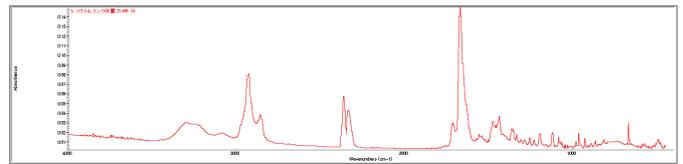
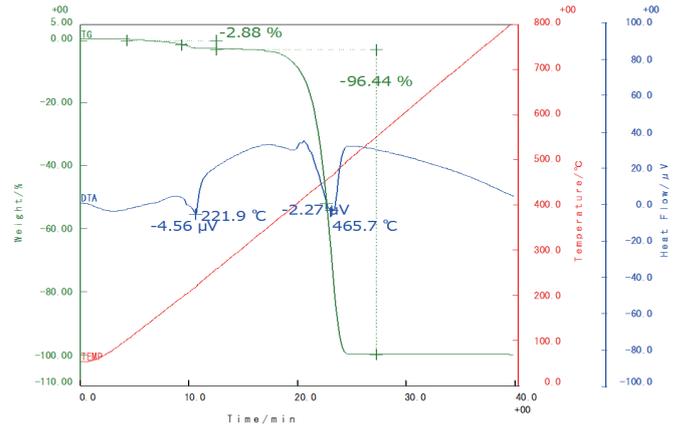
TGでは、両試料とも室温から300℃で～3%の重量減少を、DTAでは、同時に200～280℃付近に融解に伴う吸熱ピークをそれぞれ観測でき、その後引き続き、～500℃に樹脂の主分解が起こっています。このように、類似構造を持つポリマーの熱分解は、非常に類似した熱挙動を示します。

他方、TGの重量減少に伴う発生ガスのFT-IR吸収スペクトルの結果は、両者の生成ガスの違いを顕著に示しました。300℃までの初段の減量は脱水に相当し、主分解では、TG挙動とよく同期して、以下の成分種が同定されました。

ナイロン66：水、メタン、エタン、二酸化炭素、アンモニア、シクロペンタノン、ヘキサニトリルなど

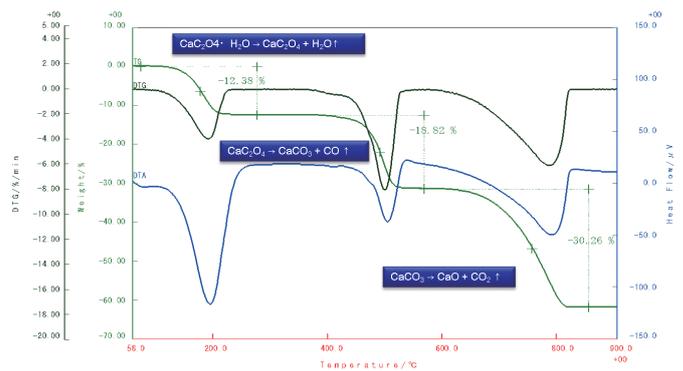
ナイロン6：水、メタン、エタン、二酸化炭素、アンモニア、ε-カプロラクタムなど

ナイロン 6 の分析結果



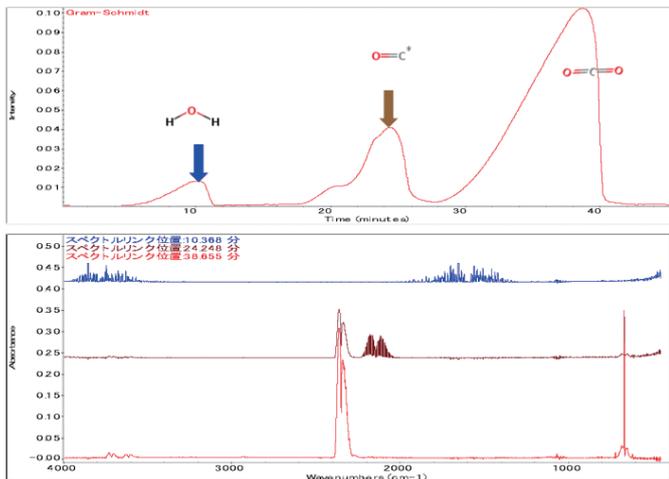
TG-FTIR による発生ガスの定量分析

熱分析の標準試料として知られるシュウ酸カルシウム水和物(CaC₂O₄・H₂O)を用い、CO₂とH₂Oの検量線を作成して定量分析の可能性について調べました。

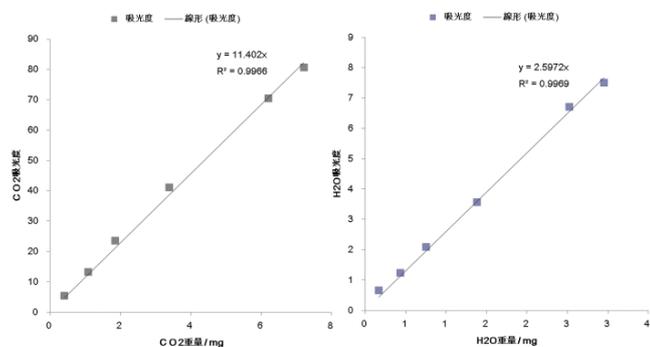
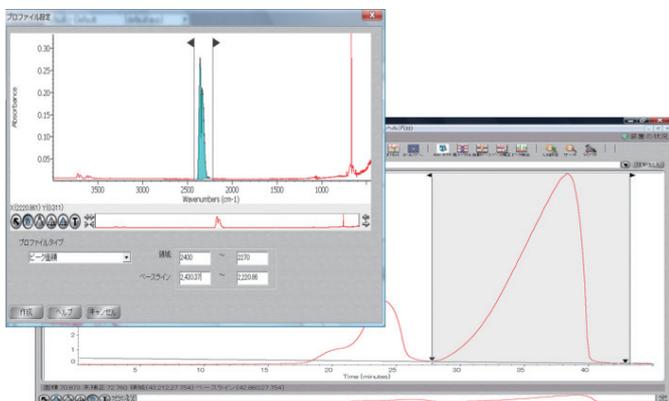


CaC₂O₄・H₂Oの熱分解は、室温から900℃において、以下の明瞭な3段階の分解プロセスで進行します。

1. CaC₂O₄・H₂O → CaC₂O₄ + H₂O ↑
2. CaC₂O₄ → CaCO₃ + CO ↑
3. CaCO₃ → CaO + CO₂ ↑



たとえば、CO₂の発生量を見積もるために、CO₂のIRスペクトルの特徴的な成分吸光度のピーク面積を以下のように算出します。



CaC₂O₄・H₂Oの初期試料量を1～25 mgで数種に変化させ、脱水と脱CO₂の重量変化 vs 成分吸光度(測定雰囲気: Ar不活性ガス中)を算出することで、それぞれのガスの検量線を作成することができます。

© 2017 Thermo Fisher Scientific K.K. 無断複写・転写を禁じます。 FTIR069_A1711SO
ここに記載されている会社名、製品名は各社の商標または登録商標です。
ここに記載されている内容は予告なく変更することがあります。

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL : 0120-753-670 FAX : 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

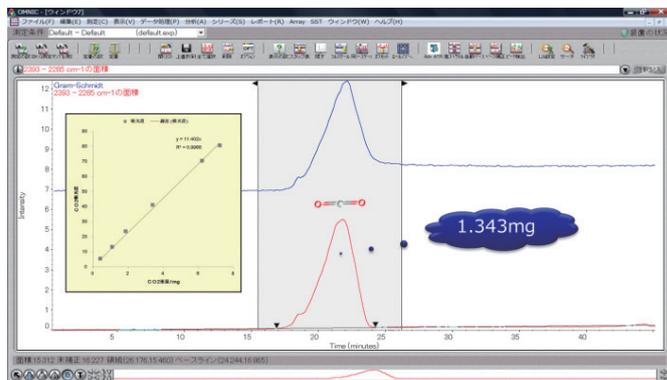
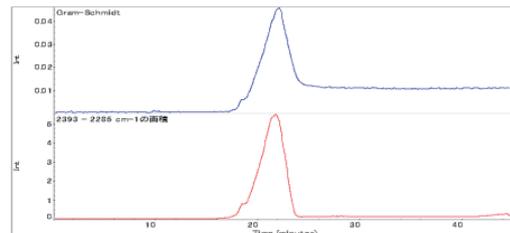
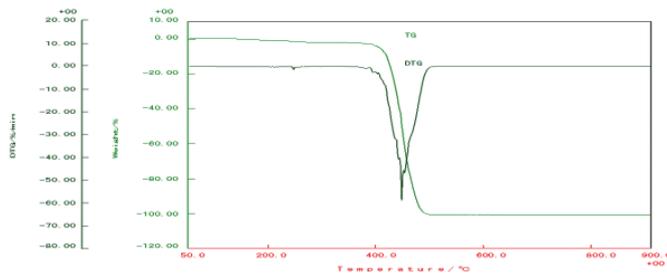
facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

www.thermofisher.com

ナイロン 66 の CO₂ ガスの定量

上記で作成したCO₂の検量線に基づき、ナイロン66の熱分解時に生成するCO₂ガスの発生量を見積もった結果、1.343 mg (10.9%) であることが分かりました。



まとめ

発生ガス分析 (EGA) とは、試料を加熱した際に発生するガスを分析する手法で、その中でもTG-DTA-MSやTG-DTA-FTIRに昨今、期待が寄せられています。これは、複数の熱分析技法を別々に適用しても、熱分析の動的性格を反映した試料の状態は、同じになるとは限らないことに起因しています。複合技法は、情報量が飛躍的に増えるだけでなく、観測されている試料が同一であるため、総合的な知見が得られ、きわめて有用です。TG-FTIRは、有機物、ポリマー、医薬品、セラミックス、無機材料などさまざまな材料に対して応用可能です。

ThermoFisher
SCIENTIFIC