

質量分析基礎講座—ソフトイオン化法:光イオン化法を中心に

光イオン化質量分析法の熱分析への応用：熱分解ガスのキャラクタリゼーション

Application to Thermal Analysis by Photoionization Mass Spectrometry:

Characterization of Gases Evolved by Thermal Decomposition

有井 忠

Tadashi ARII

株式会社リガク 熱分析事業部 SBU 熱分析

〒196-8666 東京都昭島市松原町 3-9-12

TEL 042-545-8126

E-mail : t-arii@rigaku.co.jp

1. はじめに

熱分析は試料の物理的または化学的な熱変化をマクロに把握する手法として幅広い分野で用いられているが、具体的にどのような反応が起きているのかといったミクロな情報を得る為には、他の手法と組み合わせた複合測定を行うことが必要となる。この代表的な手法が、示差熱天秤（TG-DTA）と質量分析法（MS）を組合せた同時示差熱天秤－質量分析（TG-DTA-MS）法である。¹⁾ 試料を加熱した際の TG-DTA に応答して生成するガス種がどのようなものかを定性分析するのに適した手法である。

本発表で述べるスキマー型示差熱天秤-光イオン化質量分析 (TG-DTA-PIMS) 法²⁾は、従来の TG-DTA-MS をさらに進化させた熱分析法である。図 1 には、スキマー型 TG-DTA-PIMS (製品名リガク製 ThermoMass Photo) のシステム構成図を示す。ここで、キーとなっている要素技術が、「スキマー型インターフェイス」と「光イオン化法」である。ここでは、後者の「光イオン化」技術を中心に「in-situ の熱分析」としての本機能の重要性について述べ、その効果を代表的なアプリケーションを用いて説明する。

2. 装置構成

2.1. スキマー型インターフェイス

TG-DTAの試料部より発生する気体を質量分析計(MS)に精度よく導入するためには、気体輸送のためのインターフェイスが必要となる。このインターフェイスにはガスの凝縮や副反応、時間遅れを防ぐなどの種々の工夫が必要となるので、この構造によって測定に制限が生まれ、分析精度や感度が支配される³⁾。

従来、インターフェイスの方式には、キャピラリー型が採用されてきた。キャピラ

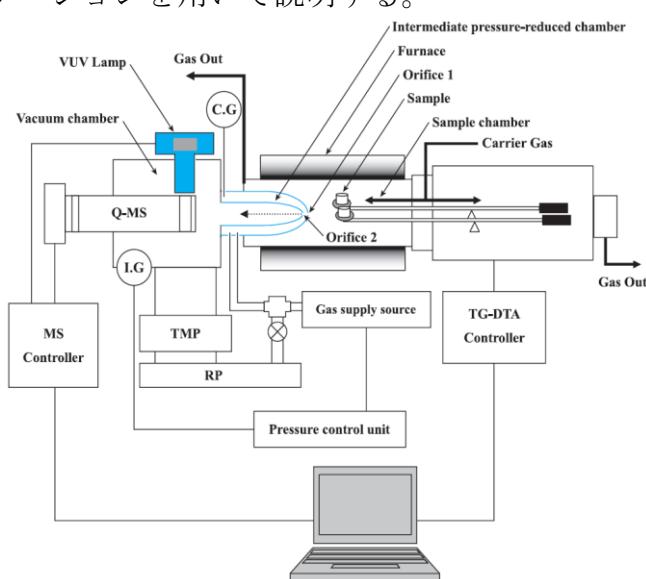


図1 スキマー型 TG-DTA-PIMS のシステム構成図

リ一型は、両装置間を一定の長さの細管（キャピラリー）で接続し、この導入管を一定の温度で加熱保持する方式である。汎用機としての使い易さやメンテナンス性を考慮して、1~2m長程度で構築される場合が多い。インターフェイスの保持温度は、導入ガスの再凝縮や変質、使用者への安全性を考慮することで、一般的には300°C程度が上限とされる。したがって、ガス化生成物の沸点がこれを越える場合は、インターフェイス部にガスが再凝縮して内部にトラップされてしまう。他方、インターフェイス部の温度を300°C以上に増加させると副反応などによるガスの変質の問題が指摘される³⁾。特に、未知試料の測定に際しては、発生するガス種の沸点の予測が難しいため、測定後にインターフェイスに生成ガスが凝縮、固化してしまい、その後の測定結果にも支障をきたすことが時々問題となる。

上述したキャピラリー型インターフェイスの潜在的な問題や制約を解決したのが、スキマー型インターフェイスである。スキマー型は、ノズルスキマーと呼ばれるジェットセパレータ原理に基づく差動排気（ノズル、オリフィス）部を熱分析装置の電気炉内部に組込むことで、長い導入経路を要さない構造が最大の特長となる。この構造が故にキャピラリー型に比べて多くの利点をもつ。図2に示すように、試料とスキマー部の2つの細孔、およびMSイオン化源は、一直線上に配置されている。加熱により試料から発生したガスは、キャリアガスとともに試料直近に配置されたスキマー部に運ばれ、試料温度と同一環境下で加熱プログラミングされながらジェットセパレータの効果とともにMS部に効率的に導入される。このように、大気圧キャリアガスフロー下にある試料室とMS高真空室とを接続するインターフェイス長が極小となる。スキマー型インターフェイスの最大の特長は、試料部近傍に差動排気部を設置した構造によって、従来困難であった高沸点成分の測定を可能とし、しかも導入径路での発生ガスの再凝縮やガス変質を抑えた高精度な測定に対応できる点である。

以上のように、発生ガス分析法におけるスキマー型インターフェイスの役割の重要性について言及したが、これによりポリマー樹脂を中心とした有機化合物にもその応用対象を大きく拡張した。しかしながら、同時に多くの複合ガスを分析対象とすることになり、この場合、ガス検出側のマススペクトルはさらに複雑になり、データの解釈にも工夫を要する。

2.2. 光イオン化法

一般的に質量分析計のイオン化法として、電子イオン化（Electron Ionization; EI）法が用いられている。このEIは、測定対象のガスに加速した電子を衝突させることにより、ガスをイオン化させ、発生した分子イオンの一部をさらに分解させてフラグメント（解裂）イオンを生じさせるものである。このフラグメントイオンから分子の構造に関する情報を得ることができる。ところが、上述にも触れたように、熱分析へのアプローチにおいて重要なことは、熱分解による複数の同時反応生成物をリアルタイムに分析することにあり、EIの場合、分子

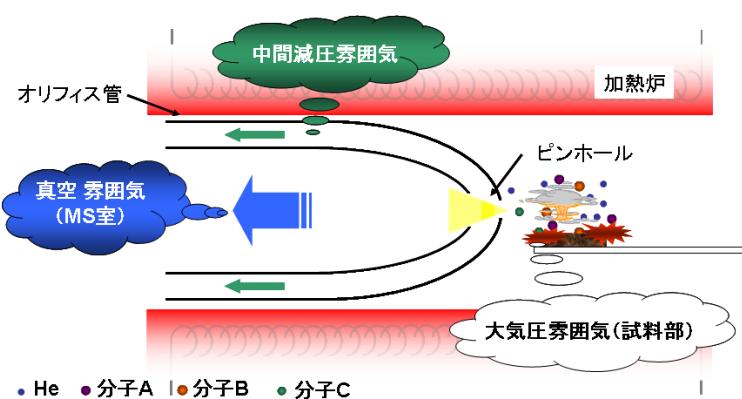


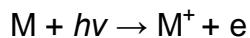
図2 スキマー型インターフェイスの動作原理

イオンに加えてフラグメントイオン同士が互いに重なり合い、マススペクトルをさらに複雑なものとしてしまう。取分け、有機系の混合ガス、特に、ポリマーなどの熱分解では、加熱により数十種類ものガスが同時に、或いは連続的に分解生成するので、従来のEIでは実質的に分析は困難なものとなっている。そこで、GC/MSを補間的に用いて生成ガスを冷却捕集、分離測定する熱分解GC/MS⁴⁾やTG-GC/MS⁵⁾が用いられてきたが、発生ガスのリアルタイム分析の特長が失われるのみならず、発生したガスは、冷却トラップー再昇温プロセスを経るためガスの熱履歴の影響を強く受け、試料からの発生ガスを直接且つ正確にトレースしているとは言い難い。

これらの問題を解決するため、試料の分子を壊さず、そのままイオンとするソフトイオン化を用いた質量分析法が有効となる。以降で述べる光イオン化(Photoionization ; PI)法は、その有効な方法の一つであり、同時生成してくる有機混合ガスをリアルタイムに弁別するのに効力を発揮する。

2.3. 光イオン化法の原理

光イオン化過程は、 $E=h\nu$ (ここで h はプランクの定数、 ν は光の振動数) のエネルギーをもつ光を基底状態にある分子(M)に照射することで、分子をイオン準位に励起し、以下のようにイオン化させる。



光イオン化法に用いられる光源は、分子のイオン化エネルギー相当のエネルギーをもつ紫外光、真空紫外光、軟X線などがある。Table 1に示すように、有機化合物のイオン化エネルギーは、8~11eV程度の物質が多く、無機化合物は一般的にこれよりも大きい。照射する光のエネルギーがイオン化エネルギーよりも大きく、かつ解離エネルギーよりも小さい場合、10eV程度のVUV光でも大抵の有機化合物のイオン化が可能となる。MSのイオン化源に真空紫外光(VUV)領域の光源を用いれば、殆どの有機化合物を解離させることなくソフトにイオン化でき、複数同時発生するガスを分子イオン情報によって弁別することができる。また、キャリアガスとして用いる測定対象外の雰囲気ガス(窒素、酸素、水蒸気など)はイオン化されないので、分析データに対し妨害を受けずに、目的とする有機ガスを選択的にイオン化できる特長を合わせもつ。

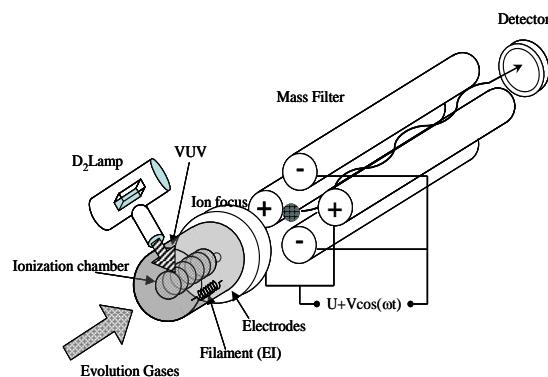


図3 PIイオン化源を搭載した光イオン質量分析計の構成図

Table 1. Ionization potentials of typical organic components

Compound	E(eV)	Compound	E(eV)
Argon	15.76	Benzene	9.25
Oxygen	12.07	Toluene	8.82
Nitrogen	15.57	Naphthalene	8.12
Carbone dioxide	13.78	Anthracene	7.40
Water	12.61	Phenanthrene	7.86
Methane	12.60	Biphenyl	8.27
Ethane	11.52	Biphenylene	7.53
Propane	10.97	Xylene	8.44
Butane	10.57	1-Methylnaphthalene	7.95
Acetone	9.71	Phenol	8.50
Hexane	10.18	Fluorobenzene	9.20
Ethylene	10.51	Chlorobenzene	9.07
Acetylene	11.40	Nitrobenzene	9.85
Methanol	10.80	Thiophene	8.87
Ethanol	10.49	Methylamine	8.90
Formaldehyde	10.90	Ethylamine	8.86
Tetrachloromethane	11.47	n-Butylamine	8.71
Tetrabromomethane	10.31	Aniline	7.72

図3に汎用の四重極型質量分析計に30WのVUV光源を搭載したPIMS構成を示す。VUV光は、 MgF_2 窓材を通してMSイオン化室に直接照射される。このVUVランプは、 $\lambda=112.6\text{nm}$ に輝線を持ち、光源の最大エネルギー ($h\nu$) は10.2eVとなる。MSイオン源部には、EI源も装備されており、ソフトウェア上で簡便にPIとEIを任意に選択、切換えが可能である⁶⁾。

3. アプリケーション

3.1. ポリメチルメタクリレート (PMMA) の熱分解

加熱によって複数種の有機ガスが同時に発生する典型例が、ポリマーの熱分解である。以下は、市販のポリマー試薬の熱分解の応用例である。

図4は、ポリメチルメタクリレート (PMMA) の熱分解を示すTG-DTA-PIMS結果である。PMMAは、熱分解により、ほぼ100%の収率でモノマーであるメタクリル酸メチル (MMA, 分子量100) を回収する事が可能な樹脂であり、その熱分解機構は、ポリマー主鎖が任意の位置で切断する解重合型で進行する。PIによるソフトなイオン化の効力によって、フラグメンテーションのない分子イオンそのままである m/z 100 を明確に観測できる。さらに、200°C付近には、分析困難となる微量な不純物の存在を明示する Undecene (m/z 154) ならびに m/z 198 (Phenyl benzoate) の分子イオンを直接しかも高感度に検出している。

3.2. ポリエチレン (PE) の熱分解

ポリエチレンの熱分解は、分子内ラジカル移動と水素移動反応によって起こり、炭素間結合のランダム切断の進行により、分解生成物は炭素数分布の大きい n -パラフィンである飽和炭化水素類と $n,1$ -オレフィンを主成分とする不飽和炭化水素から成る。高密度ポリエチレン (HDPE) の熱分解により発生するガスのTG-DTA-PIMSを図5に示す。スキマーインターフェースの効果によって、MSスペクトルには高沸点成分の検出を明示する m/z 200 を超える高質量 (m/z) 域のイオン群が数多く観測されている。従来のEIではイオン化の際のフラグメンテーションにより、生成イオン同士が互いに重なり合いマススペクトルから直接、発生成分を弁別することはできない。これに対し、PIではフラグメント化の抑制により、炭素数20を超える高沸点成分を、しかも分子イオン状態を直接捕らえているため、各成分の弁別帰属の推

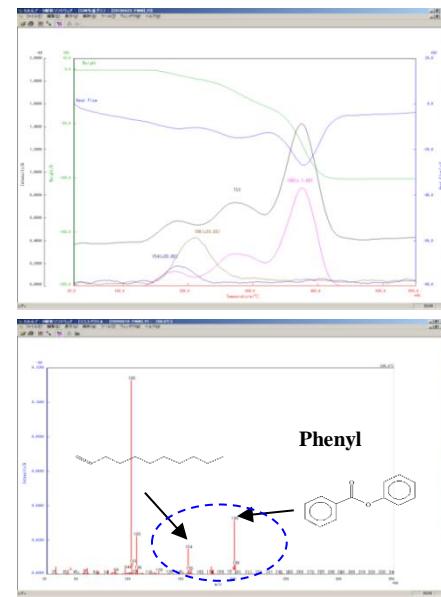
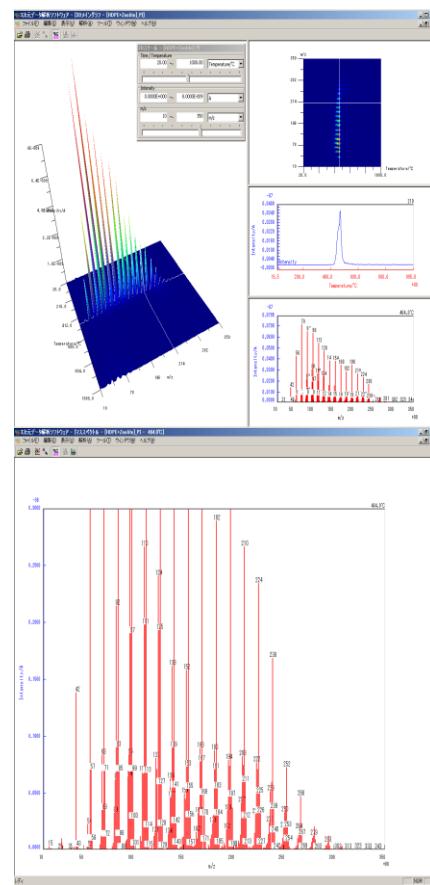


図4 PMMA の TG-DTA-PIMS 結果



定がリアルタイムに可能となる。

3.3. ポリ塩化ビニルの熱分解

ポリ塩化ビニルの熱分解について TG-DTA-MS (EI/PI 法) を用いて調べた。

ポリ塩化ビニルを不活性雰囲気 (He) 中で熱分解させると、塩化水素の脱離によりポリエチレン構造を形成する。その後、環化反応によってベンゼンなどの芳香族化合物を生成することが良く分かる。

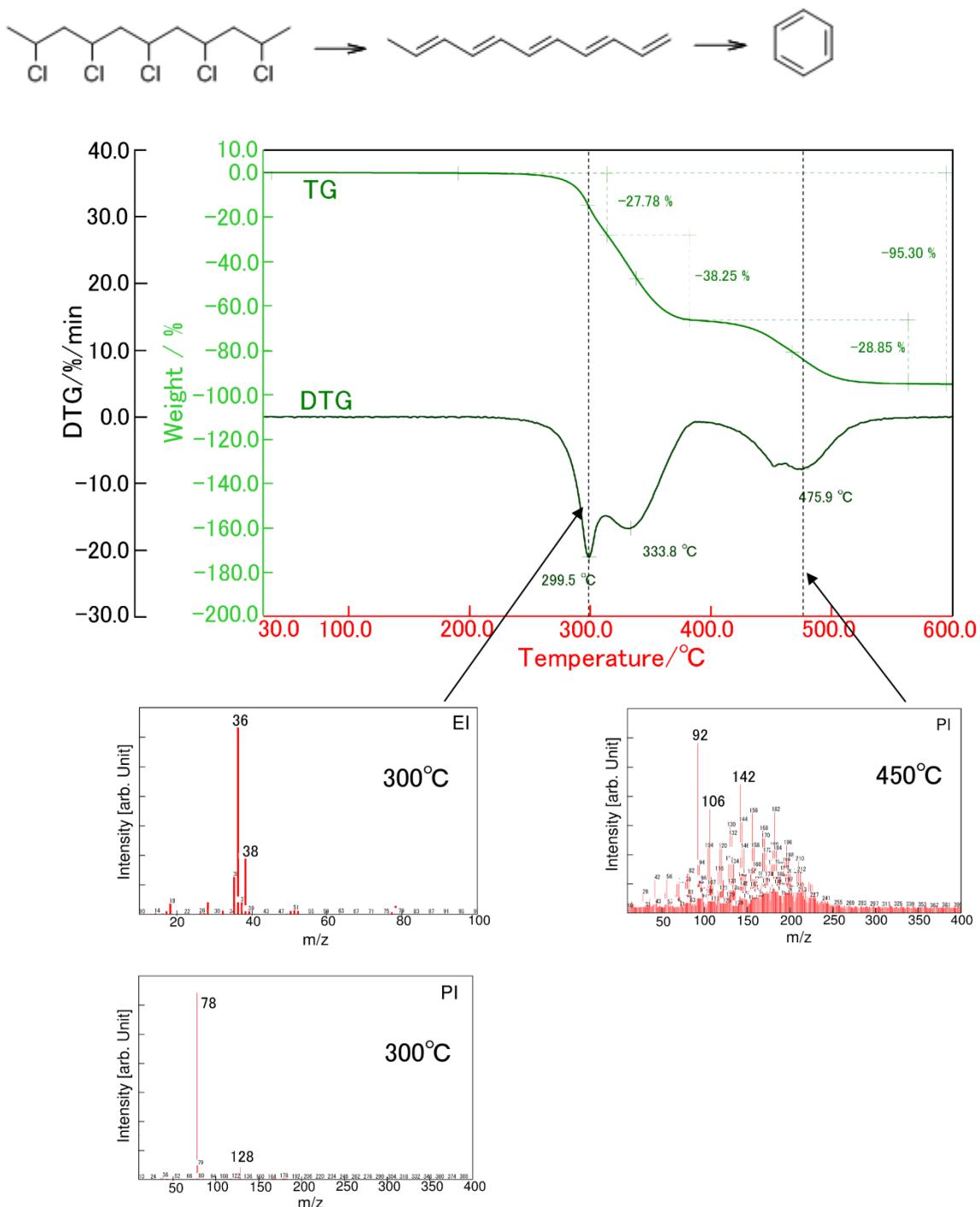


図 6 ポリ塩化ビニルの熱分解における TG-DTA-MS (EI/PI) 結果

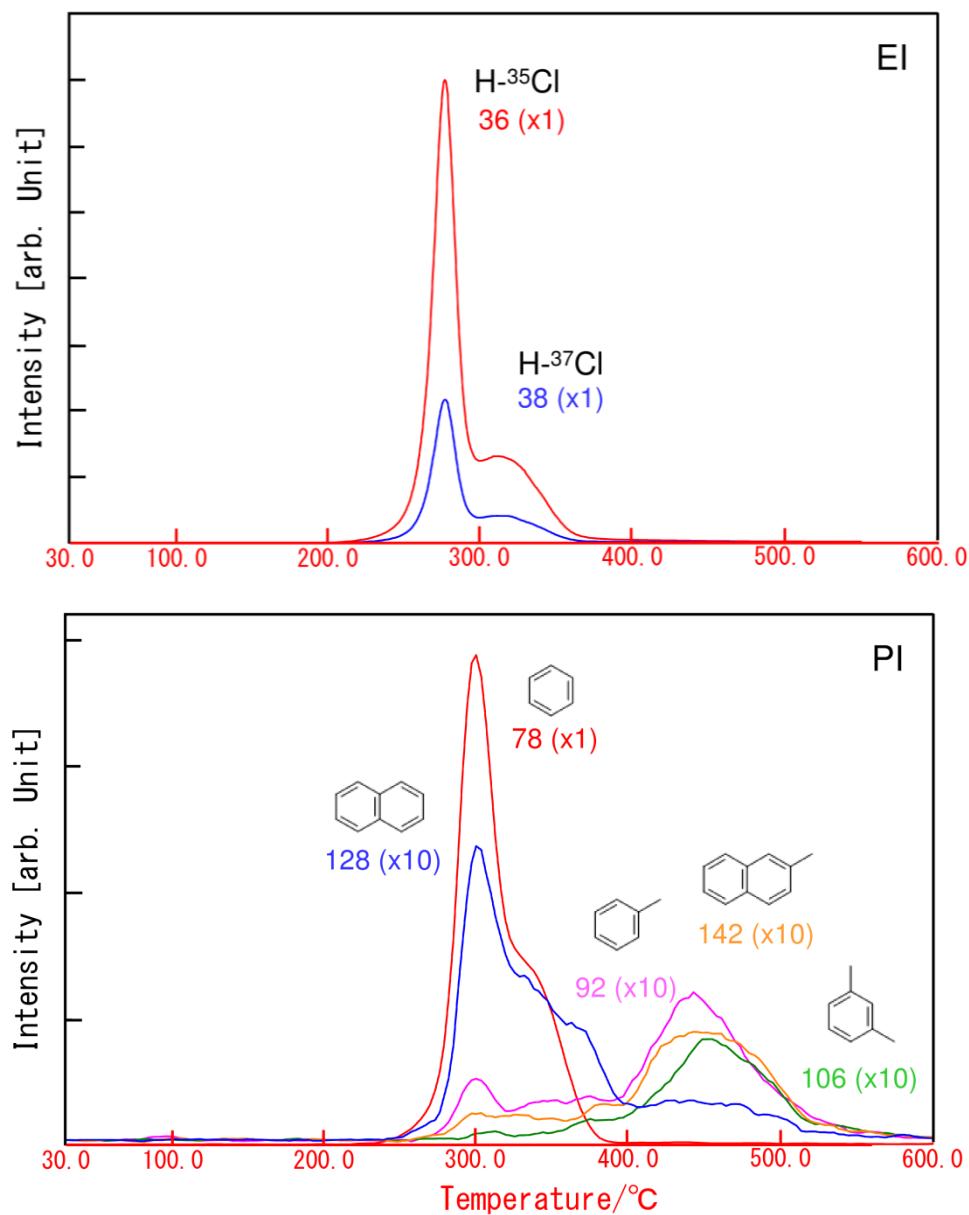


図7 ポリ塩化ビニルの熱分解における TG-DTA-MS の MS イオンサーモグラムの結果

実際の測定では、ポリ塩化ビニルを不活性雰囲気 (He) 中で加熱すると 2 段階で減量することが分かる。1 段目の減量 (300~400°C) では HCl とベンゼン、ナフタレンなどの芳香族化合物が発生し、2 段目の減量 (400~550°C) ではトルエン、キシレンなど、1 段目の減量で発生したベンゼンやナフタレンとは異なる芳香族化合物が発生する。

3.4. ポリアミドの熱分解

類似構造をもつ 3 種類のナイロンの TG-DTA-PIMS を通じ、個々のポリマーの識別効果を検討した結果が図 8 である。EI によるスペクトルは、分解成分のフラグメントイオン同士が低い m/z 領域で互いに重なり合い、類似したスペクトルとして観測されるため、個々の

ナイロンをこれらマススペクトルから直接、特徴付けて識別することは困難である。これに對して、PIスペクトルは、サンプル間の異なる骨格構造に起因した分解成分の分子イオンで構成されるため、各ナイロンは明瞭なスペクトルの違いとして認識できる。モノマーとして、ナイロン6はm/z 113のε-カプロラクタム（炭素数6）、ナイロン11はm/z 183のウンデカンラクタム（炭素数11）、ナイロン12はm/z 197のラウリルラクタム（炭素数12）等がマススペクトル上で明瞭に特徴付けられている。

このように、PIMSのフラグメントフリーな特性は、サンプル間の微小な変化にも敏感に応答するため、スペクトルによる指紋（フィンガープリント）分析として役立ち、ポリマーの熱分解を特徴づけ、サンプル間の微小の差異の観測にも効果を発揮する。

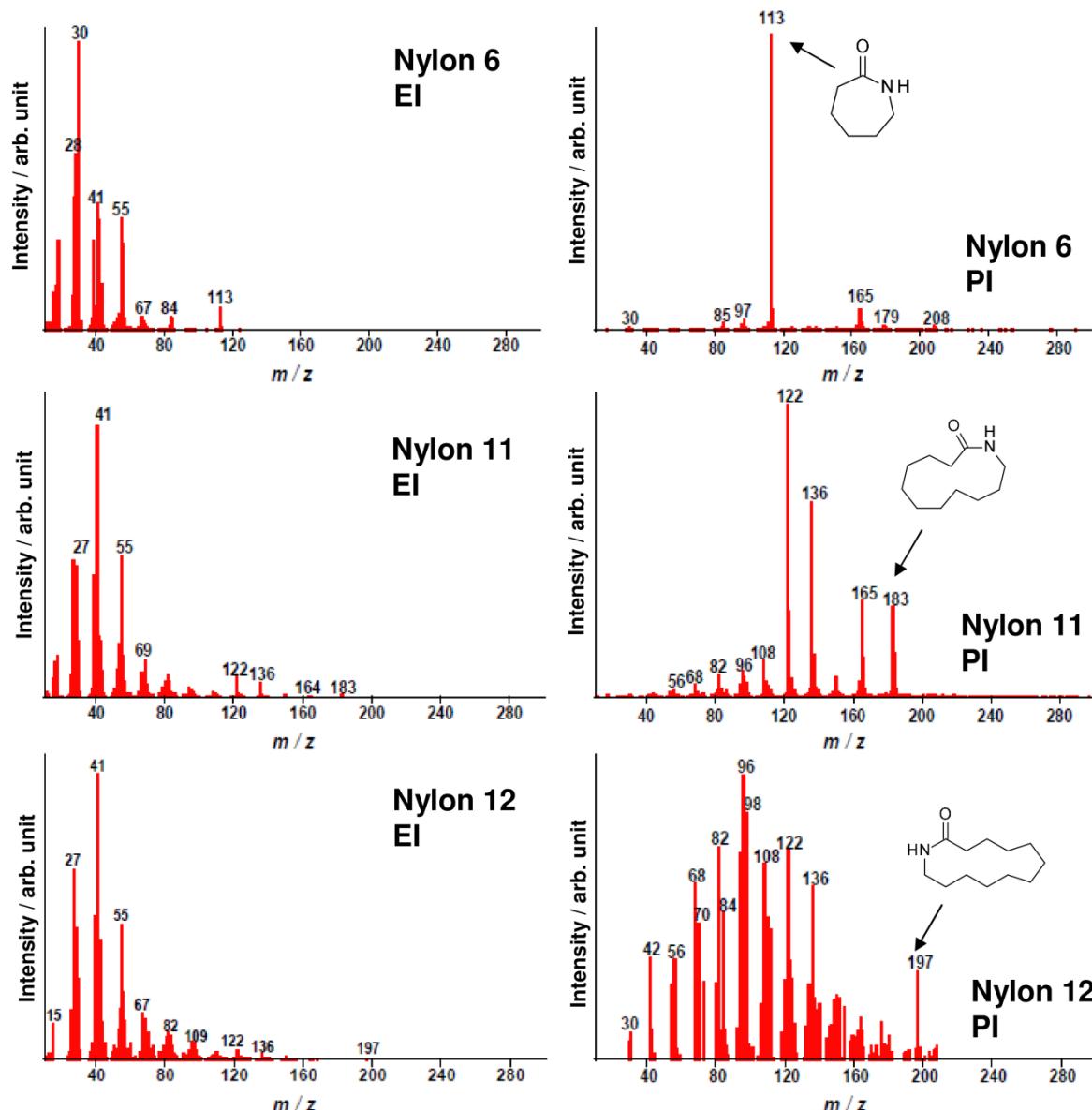


図8 3種類のポリアミドのTG-DTA-MS (EI/PI) のマススペクトル比較果

4. まとめ

TG-DTA-MS に、ソフトな光イオン化の技術を活用することにより、分析の適用限界を飛躍的に増大させ、有機物やポリマーを中心とする分析ニーズに拡大された。

他方、MS による発生ガス分析では、特定の発生気体のイオンに対する検出信号の大きさは、妨害イオンがなければそのイオン量に比例し、検出されたイオンについては、温度 vs. イオン強度 (MS イオンサーモグラムの面積) から半定量的な解釈も可能となる。特に、定量的な分析を扱う場合には、測定データの再現性が重要となる。この場合、スキマー型インターフェイスの導入により経路途中でのガス凝縮による妨害は著しく低減される。加えて、PI 法では、混合ガスの分子イオンのみが選択的にイオン化されるため、解裂イオンなどの妨害イオンの影響を原理的に受け難い特長を併せ持つ。他方、ソフトイオン化は、分子イオン情報を与える反面、その構造情報を失うことになる。これらの特徴を生かした MS/MS 技術⁷⁾の導入も実現されて来ており、今後、この分野に大きく貢献するものと期待する。

参考文献

- (1) 伊佐公男, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 日本熱測定学会編, 丸善 (1998), 77.
- (2) 有井忠, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **56** (2008), 189-199.
- (3) T. Arii, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **53** (2005), 211-216.
- (4) 柚植新, 大谷肇: 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集, 株テクノシステム (1991).
- (5) T. Arii, A. Kishi: *Thermochimica Acta*, **400** (2003), 175-185.
- (6) 大竹智士, 有井忠: リガクジャーナル, **37** (2006), No. 2, 28-32.
- (7) L.L.Ceriz, T.Arii, *J. Therm. Anal. Cal.*, **116** (2014), 1435-1444.