

熱分析における発生気体の検知と定量法

小 出 力*

熱的測定法には種々のものがあり、それぞれの測定法の特質を生かすことによりその応用範囲は極めて広い。それらの諸測定法の中、現在最もよく利用されているものは示差熱分析 (DTA) ならびに示差走査熱量測定 (DSC) であろう。しかしながら、これは他の熱的測定法一般についてもいえることなのであるが、DTA あるいは DSC の測定によって得られた曲線からだけでは、それらの曲線の変化が試料の物性のどのような変化に対応するのかは全くわからないといつてよい。そのため、DTA あるいは DSC による測定結果は、必ずといってよい程他の各種の測定方法 — 例えば、X-線による結晶構造解析、赤外線吸収スペクトルあるいは他の熱的測定方法など — との比較によって、解析あるいは解釈される。

現在、一般に DTA, DSC と最もよく併用されている熱的測定法の一つに、熱重量測定 (TG) 法がある。TG は物質の重量を調節された速度で加熱または冷却された環境中で、時間または温度の関数として記録する技法である。¹⁾ したがって、TG では温度変化による試料の質量の増減量がわかるが、その質量増減の実体は一体何にもとづくものであるかについては知ることができない。また、TG では質量変化を伴わない熱的变化を検知することはできない。このような事情から TG は殆どの場合 DTA あるいは DSC との同時測定を行い、質量変化を伴う熱的变化であるのかどうかの判断をする。

さて、一方立場を変えて熱分析に際し試料から発生する揮発性物質に焦点をしばって測定する技法が EGD あるいは EGA である。

EGD ならびに EGA の技法については、ICTA の熱分析用語では次のように定められている。²⁾

EGD (Evolved Gas Detection, 発生気体検知); 「この語は熱分析中に揮発性生成物が発生するか否か検知する任意の方法を意味する。」

EGA (Evolved Gas Analysis, 発生気体分析); 「熱分析中に発生する揮発性生成物の性質および (または) この量を決定する技法。」

すなわち、EGD はその揮発性生成物が何であるかには一切おかまいなく、揮発性物質の発生があるのか、ないのかを検知すればよいといえる。それに対して、EGA

はその発生物質の質あるいはその量を決めようとするものである。

これら 2 つの方法は、昇温過程において気体の発生が伴うのかどうか、またその量や質を知ることができるため、無機物質、錯塩、高分子物質、天然物など各種物質の熱処理、熱加工、熱的安定性、熱分解過程の解明あるいは熱分解反応の速度論的研究など、その応用範囲は極めて広いものである。しかしながら、EGD あるいは EGA では反応部と検出部が離れているため、発生物質が検出部に達する前に凝縮してしまう可能性があるのも、発生気体の凝縮がおこらないよう十分注意する必要がある。このようなこともあるので、これらの方法は TG あるいは DTA, DSC 等の測定法との同時測定、併用同時測定あるいは不連続同時技法の諸方法²⁾による場合が主である。

近年、これらの測定装置もかなり改良が加えられ、種々のものが発表され、なお現在日進月歩の発展をつづけている。ここでは、これらの中から幾つかの装置とその原理を中心に紹介したい。ここに記す以外にも種々のものがあるので、それらについてはすぐれた総説がすでに出されているので、それらを参照して頂ければ幸いである。^{3~7)}

1. EGD

1.1 発生気体の圧力を測定する方法

この方法では、発生する気体が何であるかは判定できないが、昇温と共に気体の発生状況を検知できるのが利点である。

図 1 に示したものは Wendlandt による装置で⁸⁾ 試料から発生した気体の圧力を水銀マノメーターで検出し、その水銀柱の長さの変化量を電気的信号として取出し記録する方法である。マノメーター部分は内径 10 mm, 長さ 1000 mm のガラス管で中に細いニクロム線が張ってある。そのため、ニクロム線の両端 A, B 間の電位差は水銀柱の上下によって変化するので、A, B 両端を電気ブリッジに接続し、その非平衡電位差 V_2 を試料温度と共に記録計に記録させる。試料は、ニッケル箔製容器に入れ、それを直径 15 mm, 長さ 230 mm のバイコール管の中に

* 大阪教育大学物理化学教室：大阪市天王寺区南河堀町
Tsutomu Koide: Department of Physical Chemistry, Osaka Kyoiku University.

セットする。試料温度は試料容器の近くにセットした熱電対 TC で測定する。 J_1 , J_2 は O リング による接続部である。

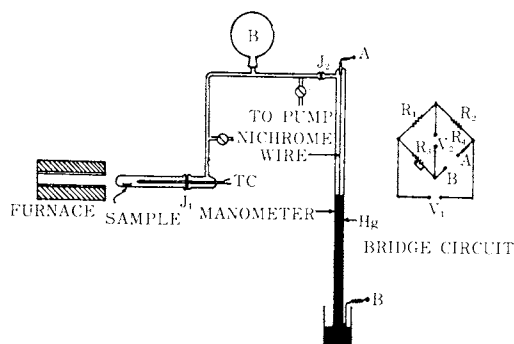


図1 発生気体の圧力測定装置

$R_1, R_2 = 1,200\Omega$, $R_3 = 50\Omega$, $R_4 = 10\Omega$,
 $V_1 = 1 \sim 4\text{ V}$, $V_2 = \text{非平衡電圧}$,
 $B = 50 \sim 500\text{ cm}^3$

操作にあたっては、測定開始前に約 5 分間排気を行う。測定開始時の圧力は 1 Pa から 500 Pa の間の圧に調節出来る。測定の検出感度は、記録計のレンジ切換により記録紙 1 インチ当り $2 \sim 10\text{ Pa}$ の範囲に設定できる。昇温速度は $5 \sim 20^\circ\text{C min}^{-1}$ である。

図 3-1 に Wendlandt の行った $2\text{KHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ の反応の測定例⁸⁾を示した。図 3-1(a) は試料の量による影響を示したものであるが、立ち上り温度 (T_i) への影響は認められず、どの場合でも 145°C である。しかし、反応終了温度 (T_f) は試料の量が多くなるにしたがって次第に高くなる。一方、昇温速度による影響は図 3-1(b) に示したように、 T_i への影響はほとんど認められないが、 T_f は影響を受け昇温速度が大である程上昇する傾向を示す。したがって、本法による測定の場合、複数の気体発生が相前後して起るときの分解能は

良いとはいえないので、できる限り少量の試料を用いた方がよい。一方、本法では測定開始時における雰囲気ガスの圧力の調整が可能であるので、雰囲気ガスとして試料と反応する気体あるいは反応しない気体などを用い、さらにその圧力を調整して測定を行えば、反応機構の解明あるいは反応を防ぐ方法の開発等かなり応用範囲の広いものである。

Wendlandt は圧力の測定に水銀マンメーターを用いたが、その他に差圧圧力計、熱電対圧力計その他の電気的圧力検出器を使用しているものもある^{9~13)}

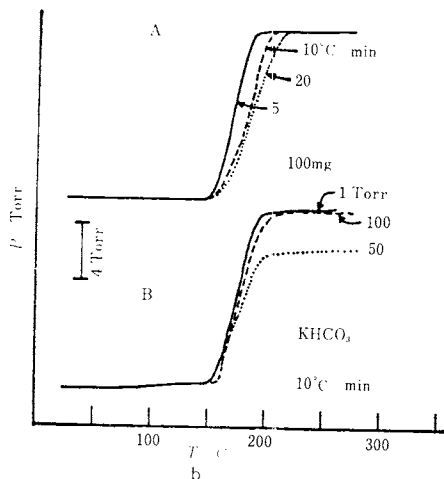
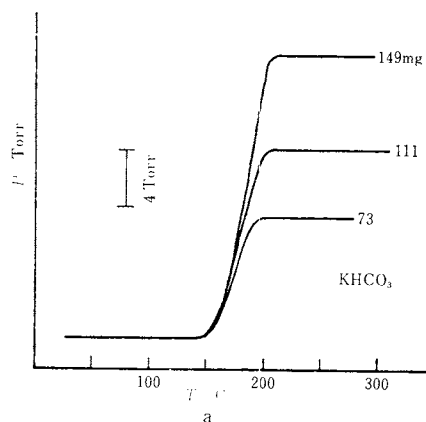


図 3-1 発生気体の圧力測定 試料 KHCO_3
 (a) 試料量による影響 (昇温速度 $10^\circ\text{C min}^{-1}$)
 (b) (A) 昇温速度による影響
 (B) 測定開始時の圧による影響

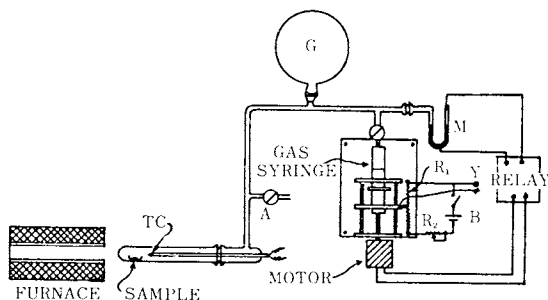


図2 発生気体の容積の測定装置

A 真空系へのコック; G 気体溜め; M マノメーター; $R_1 = 90\Omega$ の撓動抵抗; $R_2 = 100\Omega$ のポテンシオメーター; B 水銀電池 (1.35 V); Y 記録計への端子

1.2 発生気体の体測を測定する方法

この方法による研究例は少いが図 2 に示した装置は、Wendlandt が開発した圧力を一定に保ちながら発生気体

の体積を測定するものである。¹⁴⁾

試料部、反応部は図1に示したものと大略同じである。反応により発生した気体により水銀マンオメーターMのレベルが変化しはじめると、水銀マンオメーターに張ってあるニクロム線の両端の電位差が変化するのでリレーが作動し、モーターが回転をはじめ、全容量 100 cm³ の注射器のピストン部が上下して系内の圧力を一定に保つ。この注射器のピストンの上下した距離から系内の容積の変化量を知り、それを試料温度と共に X-Y レコーダーに記録させる。

この装置による
KHCO₃(s)の熱分解
反応の測定例¹⁴⁾を
図3-2に示した。
試料の量ならびに昇
温速度による T_i, T_f
におよぼす影響は前
述の圧力測定による
場合と同様の傾向を
示している。

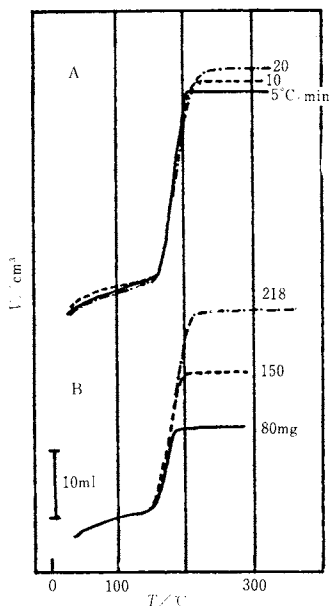


図3-2 発生気体の
容積測定
試料 KHCO₃
(A) 昇温速度による
影響
(B) 試料量による
影響

1.3 ビラニゲージで検出する方法(TVA)

ビラニゲージを用いて発生気体を検出する方法は、高分子物質の熱分解研究のために Mc Neil が 1966 年に考案してから¹⁵⁾、彼ら一派が精力的に活用・研究している。

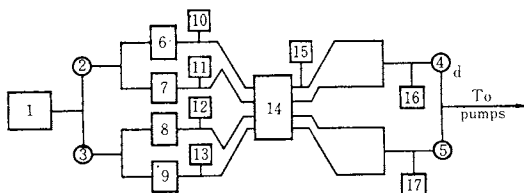


図4 ビラニゲージによる熱蒸発分析 (TVA) 法の基本配置図

1 試料部; 2, 3, 4, 5 コック; 6, 7, 8, 9 補助トラップ; 10, 11, 12, 13 ビラニゲージ; 14 主トラップ; 15 ビラニゲージ; 16, 17 流出気体収集部

その基本的配置を図4に示した。¹⁶⁾ 図5-1 はその反応部である。系全体は常に真空系に接続されて排気されており、反応部と主トラップ(液体窒素使用)との間に僅かながら生じる圧力差をビラニゲージで検出し、そのレスポンスを試料の温度と共に記録する方法である。ICTAの命名法委員会では、この種の測定技法を TVA (Thermal Volatilization Analysis, 熱蒸発分析)と呼んでいる。¹⁷⁾

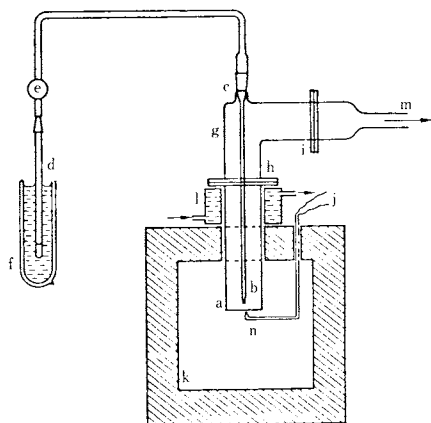


図5-1 TVA反応部

a 試料管; b 気化導入管; c 接続部; d 試料管;
e ニードルバルブ; f 魔法ビン; g 接続管;
h, i 接続部; j 熱電対線; k 電気炉; l 水ジャケット; m トラップ, 真空系へ; n 熱電対

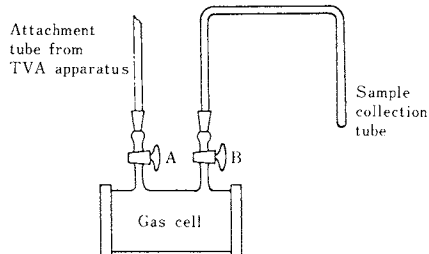


図5-2 TVA赤外用セル

Mc Neil の初期の装置では、反応部と主トラップとの間に補助トラップを入れていなかったが、^{15,18)} 最近の装置では図4に示したように複数の補助トラップを反応部と主トラップとの間にしている。¹⁶⁾ この補助トラップの温度を種々の温度に保つことにより、発生気体の揮発性の強弱を同時に比較することができる。補助トラップ、主トラップならびに最終的気体収集部(図4の16,17)に集められた物質をそれぞれ別個に昇温させ、沸点の差による発生気体の分析同定を行ったり、あるいは、気化してきた物質をガスクロマトグラフにかけ、各トラップに集められた発生気体は何であるかを知ることができる。さらに、Mc Neil は図5-2に示した赤外線吸収用セルを

用いて発生気体の分光学的分析を行っている。¹⁸⁾

このようにして高分子物質の熱的安定性、ブレンドの仕方による熱的影響、あるいは熱分解の機構などの研究が行える。¹⁹⁾

ピラニゲージによるTVAでは、ゲージのフィラメント部分に吸着している気体、あるいは系の組立てに使用したガラスなどの材質に吸着している気体などを事前に十分取除いておかないと、ベースラインの安定性はよくない。また、ピラニゲージの出力は系内の圧力、あるいは気体の流速と直線関係を示さないで、既知物質を用いてピラニゲージの出力と圧力あるいは気体の流速との関係の補正曲線を作成しておかなければならない。一方、ピラニゲージの応答速度は主トラップとピラニゲージとの相対的位置によって異なり、一般にいて、ピラニゲージが主トラップに近いほど応答速度はおそくなる。測定に当っては、ピラニゲージの設置場所を変えてみて最適の位置を決定する必要がある、また既知物質の注入などの方法で気体の発生時とピラニゲージのレスポンスの時間的ずれを測っておくことが必要である。さらに、ピラニゲージのレスポンスは試料の量が多いほど大きい、同一試料量の場合には、試料の表面積が大であるほど明確な記録がえられる。Mc Neil が通常用いている試料の量は5～10mgの範囲である。

図6に示したものはMc Neil が図4、5の装置を用いて測定した結果の一例である。図中の各曲線に記入してある温度は、補助トラップの温度である。

Rouquérol はTVA を無機物質に適用し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の熱分解反応の研究を行っている。²⁰⁾

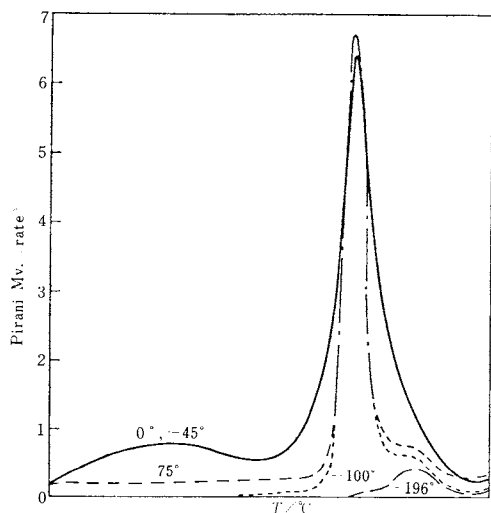


図6 種々の温度の補助トラップを用いたTVA
試料: polymethacrylic acid 昇温速度: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

1.4 熱伝導による方法

熱分解によって発生する気体の熱容量は発生気体の種類により異なるため、気体の通過によって検出部に用いたフィラメントの温度あるいは電気抵抗が変化するのを検出する方法で、Rogersら²¹⁾によって開発されたものである。図7にRogersらの装置の概要を示した。彼らは、気体の熱伝導の検出に航空機用グローブラグを用いているが、それ以外に熱電対、サーモジュール、サーミスターなどが用いられている。²²⁾

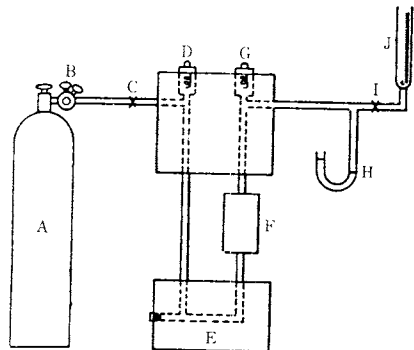


図7 熱伝導形EGD装置概念図

- A キャリヤーガス溜; B 圧力調整器;
- C ニードルバルブ; D 比較用熱伝導検出器;
- E 熱分解部; F 燃焼部; G 熱伝導検出器;
- H 圧力計; I 圧力調管ニードルバルブ;

発生気体は、キャリアーガスによって発生部から検出部に運ばれる。キャリアーガスはガスボンベから流量調節用ニードルバルブCを通り検出用プラグDを通り抜ける。次に反応部Eを通過し、その時に発生ガスを混合して検出部Gに達する。最初の検出部Dに接触する気体はキャリアーガスのみであるが、後の検出部には発生気体をも含んだキャリアーガスが接触するので、DとGに生じる出力差をブリッジ方式で検出するものである。²³⁾ 反応部は図8に示した。

検出感度は、キャリアーガスの流量、試料量ならびにブリッジにかける電圧によって異なる。一般的にいて、キャリアーガスの流量は余り大でない方がよく、試料量、電圧は共に大である方が感度は高い。

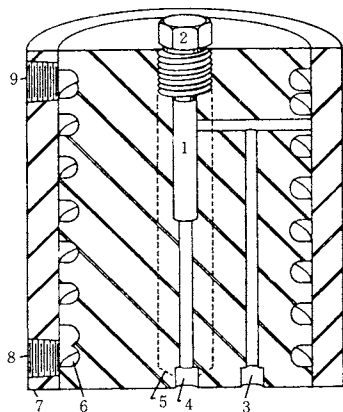
水谷ら²⁴⁾はキャリアーガスとして、試料と化学的に相互作用のある「活性気体」と相互作用のない「不活性気体」との混合ガスを用い、反応容器を通過する前と後の「活性気体」の濃度の差を測定し、雰囲気ガスによる熱分解反応の解析を行っている。

Habersbergerら²⁵⁾は、DTAと熱伝導法によるEGDを組み合せ、さらに試料の中に放射性元素(^{228}Th あるいは ^{224}Ra)を微量($0.1\text{mCi}\cdot\text{g}^{-1}$)含ませておき、熱分

解による発生気体に混在してくるそれらの元素の量を放射能測定カウンターで測定する装置を考案している。この装置はトレーサーを利用した種々の物質にも応用できるものであろう。

図8 熱伝導形EGD反応部

- 1 熱分解室
- 2 ニッケルプラグ
- 3 ガス導入部
- 4 ガス排出部
- 5 加熱部
- 6 ブロック挿入ネジ部
- 7 ブロック外部
- 8 冷却剤導入部
- 9 冷却剤排出部



1.5 熱伝導法による自動連続EGD測定装置

図9に示した装置は、Wendlandtら²⁶⁾が開発した8検体自動連続測定装置である。図9(1)は装置の概念図である。発生気体の検出素子としてはサーミスター(T.C.)を使用している。図9(2)は試料を自動的に交換する部分を示したものである。図中のDは回転のできる円板で、その回転軸の中心から等距離の位置の円周上に等間隔で8個の穴があけてある。この穴に試料セルをセットし、系内を排気してから電源を入れたとき、Eの下部のマイクロモーターが回転し、それに直結している挿入棒がネジ式で上昇してきて、棒の真上に位置している試料を電気炉部Cの中心まで押し上げ、試料が熱電対と接触する位置に達するとマイクロモーターが停止し試料が固定される。それと同時に電気炉に電流が流れ加熱が始まる。キャリアガスはAのニードルバルブでその流量を調整されて電気炉の下部から入り、上部から出てT.C.セル部を通して行く。

回転円板の試料保持部の細詳は図9-3に示したようになっている。回転板の穴にはリフトディスクがはめてあり、その中心にパイレックスガラスの棒がさしてある。そのパイレックス棒の先端にアルミニウム製の試料容器がのせてある。リフトディスクの上部にはOリングがはめてあり、試料を電気炉に挿入した際、リフトディスクと電気炉の下部とが密着してキャリアガスの漏れを防ぐ。

このようにしてプログラムされた昇温速度で設定された温度まで昇温が終ると、電気炉のヒーター電源が切れて、マイクロモーターEが逆回転をはじめ挿入棒が降下し試料セルを元の穴に戻るとEが停止する。次に、回転

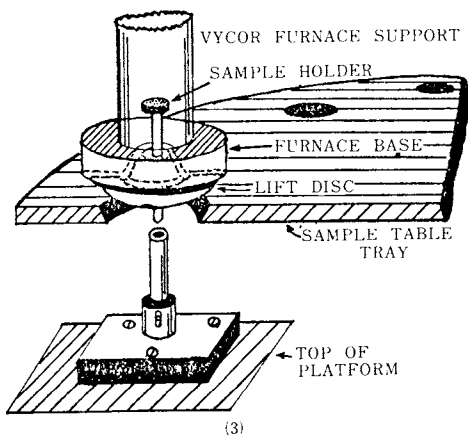
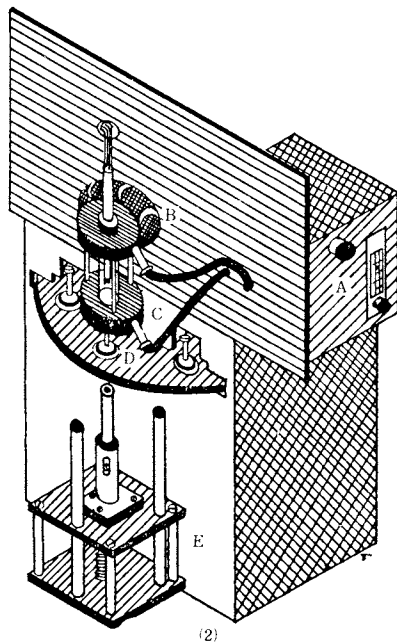
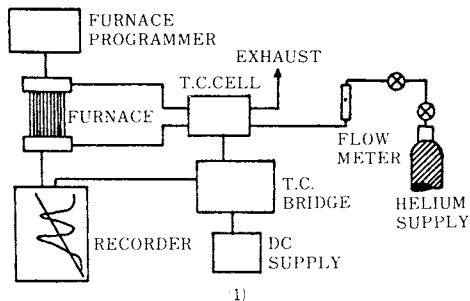


図9 (1) 連続自動EGD検出装置配置概念図
(2) 試料交換部 A キャリヤガス導入部およびサーミスター導入部; B 冷却ファン; C 電気炉; D 上昇円盤; E 台
(3) 試料交換部の詳細

板Dが回転し、次の試料をのせた穴が挿入棒の真上に位置したときDの回転が停止される。この間に、電気炉は図9(2)に示してある冷却用ファンCで強制冷却され、電気炉の温度が常温まで下ると再び測定が自動的に開始される。

用いる試料の量は10～40 mg、キャリアーガスの流量は50～100 cm³ min⁻¹、昇温速度は2.5～10℃ min⁻¹の範囲で調整できる。到達最高温度は約300℃である。

図10にこの装置によるCuSO₄・5H₂Oの熱分解反応の自動連続測定結果の一部を示したが、連続測定による差異は認められずよい一致を示していることがわかる。

1.6 EGD を利用した温度補正の試み

ICTAの標準化委員会の活動については、本誌上で数回にわたって報告されているが、その中に神戸教授によるDTA、TGの温度補正用標準物質についての活動報告がある。²⁷⁾ その報告の中で「その他の標準」と題した項に「EGAの温度標準について、結晶にあらかじめ内蔵させてあった物質が、結晶の転移温度で放出されることを利用する方法がGarn教授によって提案された」と記されている。以下に記す方法²⁸⁾はGarn教授の提案と軌を一にするものであるが、標準として採用するにはなお今後解決されなければならない幾つかの問題点が含まれている。しかし、今後の一つの指針として紹介しておきたい。

原理は、K₂SO₄結晶に内蔵させておいたCO₂がK₂SO₄の融解に際して放出されることを利用するものである。CO₂をK₂SO₄結晶に内蔵させる方法は次の通りである。すなわち、K₂SO₄をその融点1,069℃よりもやや高い1,080℃の温度に保って融解させておき、CO₂雰囲気中に30分から1時間触れさせCO₂を十分吸収させた後、徐々に1,000℃まで冷却し、約1時間かけて結晶化させる。結晶化が終了したのを室温まで冷し、40～60メッシュの粉末にしたものを温度補正用試料とする。

温度補正用の試料容器は図11(1)に示した。²⁸⁾ キャリヤーガスは酸素と窒素の混合気体で、流量は30 cm³ min⁻¹である。発生気体の検出はサーミスターによる熱伝導法、またはマススペクトル法によっている。気体の発生と気体検出部との時間差は約6秒である。

その測定例を図11(2)に示した。窒素気流中での測定では、EGDピークの起ち上り温度は平均1061.4℃、標準偏差値は2.0であった。試料の調整を上記の方法とはやや異った方法で行った場合には、1073.7℃の結果が得られ、標準偏差値は1.2であった。

今後この方法を温度補正の標準として使用可能にするためには、キャリアーガスの種類、昇温速度、試料の調整法の測定結果に及ぼす影響を十分吟味し、さらに、試料の保存状況、保存時間による影響など多角的な検討が

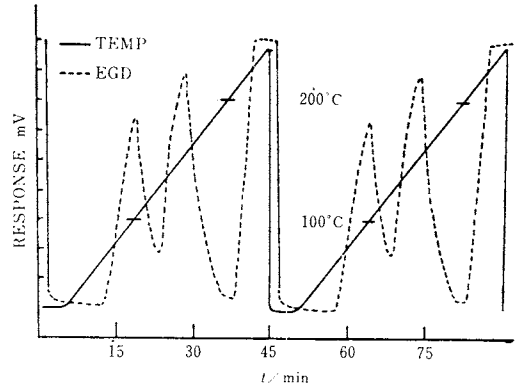


図10 連続自動EGDによるCuSO₄・5H₂Oの測定結果

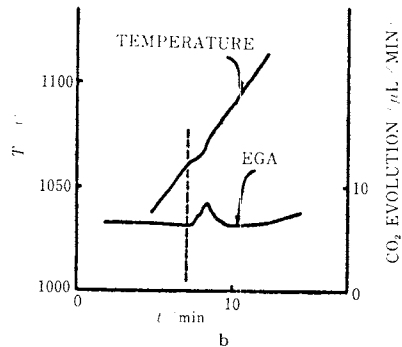
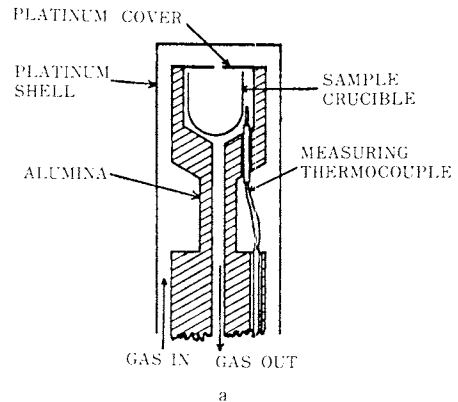


図11 EGDによる温度補正

(a) 試料部、(b) 測定結果
必要である。

2. EGA

EGAは、熱分析中に発生する気体の質または量を温度の関数として決定する方法であるが、用いられる手法は大別すると二つになる。その一つは、発生気体のある特定の成分に着目して測定する場合と、その二つは発生す

る気体すべてのものについて測定する手法とである。前者には、発生気体吸収法あるいは元素分析の手法、後者には質量分析法あるいはガスクロマトグラフ法などがある。

2.1 発生気体吸収法

熱測定中にある特定の気体が発生する場合には、その特定気体を捕捉することによって、反応のメカニズムあるいは反応速度論的考察が行える。このような方法は古くから利用されているもので、蛋白質に含まれる窒素をアンモニアの形として捕捉することなどがその一例である。

さて、試料が固体である場合には、気体の発生はその表面からはじまり、次第にその内部の反応が起るため、測定結果が試料の粒子の大きさによって異ってくる。Kröbl²⁹⁾はこの問題を解決するため、固体試料を細粉化して試料にある程度の流動性をもたせる工夫をした。Kröblは、この装置にさらに改良を加え $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_3$ の熱分解の研究を行った。^{30,31)} Kröblらの用いた装置の概要を図12に示した。試料粒の大きさは0.15～0.20, 0.25～0.30, 0.40～0.44mmのものをを用いている。キャリアガスとしては空気あるいは水素を使用し、流量は12 l h⁻¹である。細粉化された試料は、導入管(2)を通り試料と同温度に達したキャリアガスにより常に流動的運動を行うため、粒子間の温度分布の不均一さを最小限にとどめることができるとともに、各粒子からまんべんなく気体の発生が行われる。

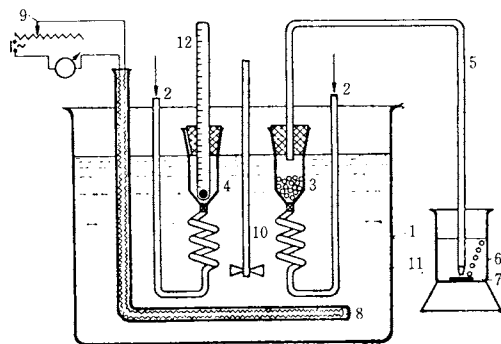


図12 発生気体吸収法

1. 恒温槽 ; 2. キャリヤガス ; 3. 試料 ;
4. 比較部 ; 5. 発生気体導管 ; 6. 発生気体吸収部 ; 7. マグネティックスターラー ;
8. ヒーター ; 9. ヒーター電源 ; 10. 攪拌器 ;
11. 油槽

発生した NH_3 ガスの捕捉には0.01Nの H_2SO_4 水溶液が用いられている。Kröblらによると、粒子の大きさが小さいほど、またキャリアガスの流量が大であるほど反

応は早く進行する。分解反応の活性化エネルギーは粒子の大きさで異なるが、キャリアガスが空気の場合では約9200 J mol⁻¹ (2.2 kcal mol⁻¹)、水素の場合では約7950 J mol⁻¹ (1.9 kcal mol⁻¹)である。

この方法をDTAと組み合わせ有機微量分析を行っている例もある。³²⁾

2.2 FID(Flame Ionization Detector, 水素炎イオン化検出器)

ガスクロマトグラフ分析に用いられる水素炎イオン化検出法を熱分析に応用したものである。³³⁾ この技法は、無機物質には殆ど感度を示さないが、有機物質には鋭敏な応答を示すので、高分子物質の熱的安定性、揮発性あるいはブレンドに関する研究、有機物質の蒸気圧の測定等に用いられている。

図13にEggerstenら^{34,35)}の装置を示した。この装置をEGAとして使用する際には図13に示した皿形試料容器を用いるが、蒸気圧測定に用いる場合にはキャリアガスも試料物質の蒸気で飽和させておく必要があるため、キャリアガスの出口がピンホールになっている容器を用いている。³⁵⁾

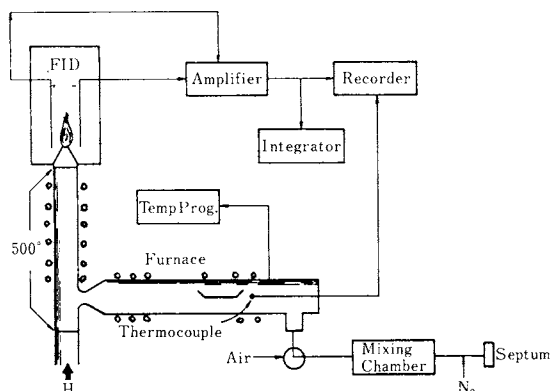


図13 FID装置

試料セルをセットしてある反応部とFID用水素ガス導入部分はそれぞれ別個のヒーターで加熱されるようになっている。水素ガス導入部ヒーターは反応部で発生した気体が検出部に達するまでに凝縮するのを防ぐためのものである。水素導入部ヒーターの電圧は、FID検出部の電極電圧としても用いられている。

反応部で発生した気体はキャリアガス(空気または窒素ガス)によって水素ガス導入部に入り水素気流中に混入する。水素ガスを別の口から供給された空気又は酸素によって燃焼させると、発生気体はその水素炎の中でイオン化される。その結果、検出部の電極板間に電流が流れる。この電流を増巾して記録する。記録された電流

値はいずれも炭素原子数に換算される。そのため、あらかじめ標準物質を用いてFIDの感量と炭素原子数との関係を求めておかなければならない。

Eggerstenらは標準物質として *n*-butane を用いているが、測定試料と類似した物質を標準物質として選んだ方がよいであろう。

Eggersten らの測定条件は次のようである。^{35,36)} 導入水素はモレキュラシーブを通して精製し、その流量は $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ で、水素燃焼用空気の導入量は $80\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 、キャリアガス（空気）は $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ の流量で、水素ガス導入部の温度は 500°C である。試料部を一定速度で昇温させる場合は $10^\circ\text{C min}^{-1}$ である。

用いる試料の量は 1 mg 以下でよく、^{34,35,37)} 感度はTGのそれに比べて $100^{35,36)} \sim 200^{37)}$ 倍高い。

試料の昇温のさせ方は2通りの方法によっている。^{34,35)} その一つは等速昇温法 ($10 \sim 20^\circ\text{C min}^{-1}$) であり、他の一つは段階的昇温法である。FIDを蒸気圧測定に用いる場合は勿論反応部の温度は一定に保たれている。³⁶⁾

山田ら³⁷⁾はDTAと組合せた同時測定FIDを考案している。

2.3 質量分析(MS)装置を用いる方法

熱分解により発生した気体の中、数種あるいは全部のものが電子ビームの照射などによりイオン化される場合には質量分析(MS)法を用いることができる。

EGAとしてMSを用いる場合、その測定系の構成は気体発生部、温度制御部、監視部、MS装置、記録部、高真空排気部ならびにキャリアガス供給部からなっている。熱分解によって発生した気体は、電子ビームの照射あるいは他の適当な方法で通常陽イオンにイオン化される。イオン化された発生ガスは質量分析装置に送り込まれ、その気体の質量 m とその電荷 e との比 m/e の値で時間あるいは温度の関数として記録される。 m/e の検出方法には2通りの方法が用いられている。その1つは、 m/e の値の全領域にわたって走査検出する方法と、他の1つは特に興味のある m/e の値の範囲またはある特定の m/e の値のみに着目して検出する方法である。各々の発生気体イオンの m/e の検出信号の大きさは、そのイオンに対する妨害イオンが存在しない限り、イオンの量に比例して記録される。検出されたイオンの m/e の値を、既知イオンの m/e 値表と対比させ発生ガスの同定が行えると同時に、検出信号の大きさから定量も行うことができるので、MS法は極めて有用なEGAの技法である。しかしながら、MS装置の価格がかなり高価であるので、普及はまだ少い。

さて、MS法を熱分析に利用したのはZemany³⁸⁾が最初であろう。彼の用いた方法は極めて簡単なものであり、

石英板にポリエチレンの薄いフィルムをはりつけ、それをMS装置の気体導入部のすぐ近くにセットし徐々に加熱して発生してくる気体の分析を行った。

Zemanyの方法に改良を加え、現在のEGA用MS系の原形を考案したのはLangerら³⁹⁾である。彼らは図14に示したように、電気炉で開んだ試料セルをMS装置のイオン化用電子ビームのすぐ近くにセットした。試料部に測温用熱電対を接触させ試料の温度を測った。彼らはこの装置により $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ などの熱分析の研究を行っている。

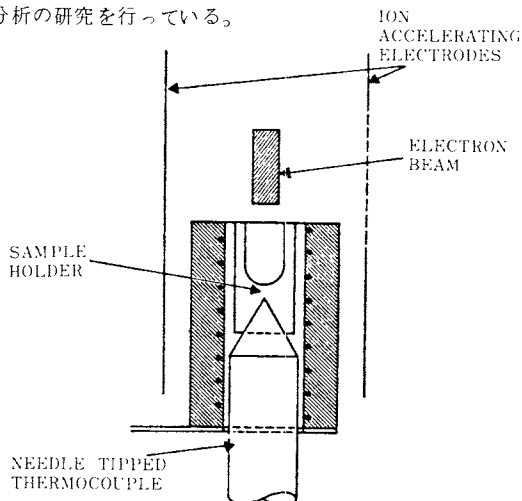


図14 LangerらのMS用反応部とMSイオン化部

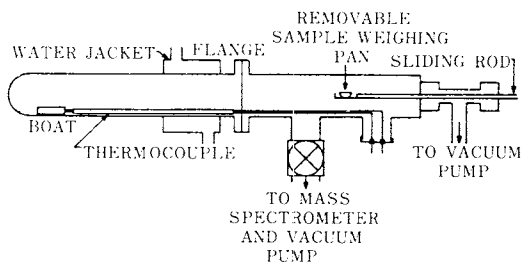


図15 FriedmanらのMS用気体発生部

これらの装置はいずれも熱反応部とMS部とが接近しているため他の熱的分析装置との併用をする余地がない。Friedmanら⁴⁰⁾は図15に示したような熱反応部を開発して気体発生部とMS装置部との間隔を約 1 m にすることによりTGとMSとの同時測定に成功した。試料セルは可動棒の先につけられており、棒を移動させ反応部(boat)の位置まで挿入される。可動棒の他端はTGの測定装置に連結される。彼らは、この装置により polyester などの高分子物質の熱分解反応の研究を昇温速度 $10 \sim 40^\circ\text{C min}^{-1}$ で行ったが、TGとMSの測定結果はよい一致を示した。

Shulmanら⁴¹⁾はTGとMSとの同時測定を行い、phenol

-formaldehyde polycondensate を 405°C の一定温度で分解させ、分解速度の研究を行った。Shulman⁴²⁾はさらに、 $1200^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の高速昇温装置を開発し、シリコン系高分子物質の熱分解の研究を行っている。

2.4 他の熱分析法と MS 法との同時測定

TG と MS の同時測定の例は上でも言及したが、TG 等の熱的測定技法と MS 法を同時測定する場合、反応部、熱的検出部ならびに MS 部が離れているので各々の検出法の応答が時間的にずれてくる。藤沢ら⁴³⁾によれば、TG と MS の同時測定で、TG 部から MS 部への気体の導入の仕方により MS の応答が TG の応答よりも $7 \sim 40 \text{ sec}$ のおくれの幅をもつことが示されている。それ故、各手法と MS との応答の時間的ずれをあらかじめ検量しておかなければならない。

2.4.1 FGD との同時測定

この系の同時測定装置には種々のものがあるが、その一例として、Wendlandt ら⁴⁴⁾の考案した装置を図 16 に示した。彼らは EGD として熱伝導法を用い MS 装置と組合わせた。図 16 (a) は装置配置の概念図であり、図 16 (b) は反応部を示している。反応部で発生した気体は He あるいはその他のキャリアガスで反応部の外に導き出され、図 16 (a) の T で示した熱伝導形 EGD で検出された後、さらに気体の一部が MS 部に導入され質量分析される。

Wendlandt らがこの装置によって行った $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解測定結果を図 17 に示した。

2.4.2 DTA との同時測定

DTA と MS の同時測定装置には種々のものが考案されている。^{45~47)} これらの装置はいずれも DTA 部で発生した気体を真空ポンプやキャリアガスで DTA 部外に導き出し、その一部を MS に導入する方法をとっている。Gaulin らは⁴⁸⁾ $1,200^{\circ}\text{C}$ まで使用できる装置を考案している。

2.4.3 TG との同時測定

Friedeman⁴⁰⁾、Shulman⁴²⁾の装置については前に述べた。その他に藤沢ら⁴⁴⁾、Wilson⁴⁹⁾や Zitomer ら⁵⁰⁾のものなどがある。TG から得られる情報は、MS から得られるものに比べて熱分解の過程に関する情報をそれ程までに詳細には与えてくれない。しかし、各温度における質量変化あるいは反応の前後における全質量変化量についての TG データーは、MS から得られるデーターが妥当なものかを検討するのに役立ち、また熱分解反応の速度論的解釈をする際に有用な手段として利用される。⁴⁹⁾ 装置の構造は次項の図 18 に示したものと本質的な差はない。

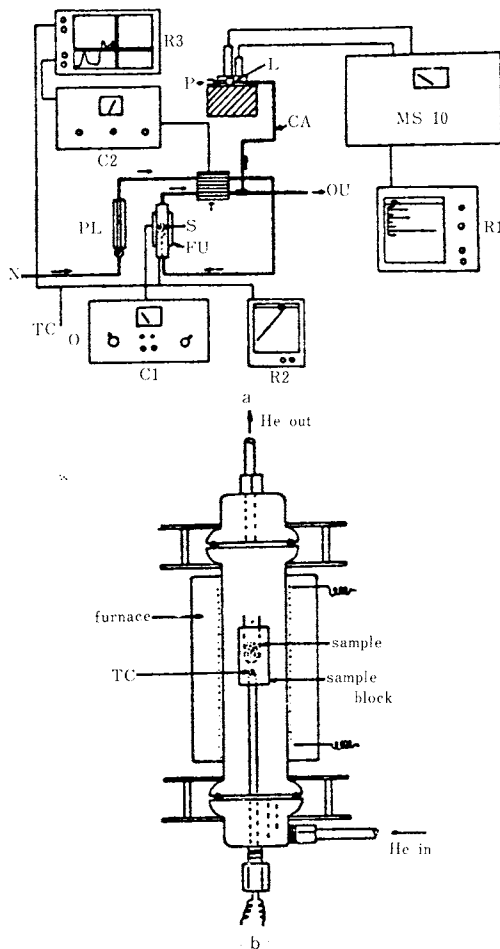


図 16 Wendlandt らの EGD-MS 同時測定装置
(a) 全体配置概略図 (b) 反応部

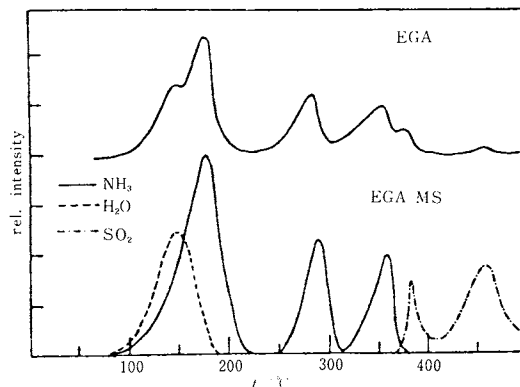


図 17 EGS-MS の同時測定

試料 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 試料量 80 mg ;
昇温速度 $6^{\circ}\text{C min}^{-1}$; キャリヤガス流量 $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

2.4.4 DTA, TG と MS との同時測定

DTA, TG ならびに MS のもつそれぞれの特徴を生かし、同時測定を行うことにより物質の熱的性質、耐熱性、熱分解の機構、速度論的研究をより詳細により総合的に解明しようとする目的で工夫されたものである。この装置の例としては Smith ら⁵¹⁾, Wiedemann⁵²⁾, Müller-Vonmoos ら⁵³⁾ あるいは Mol⁵⁴⁾ などの考案によるものがある。

それらの一例として Wiedemann⁵²⁾ の装置を図 18 に示した。TG 部 G は耐真空になっていて水ジャケットで囲まれている。水ジャケットの水温調整はコントローラー部 E で行われる。R は反応部であり、D は反応部の昇温用加熱炉である。

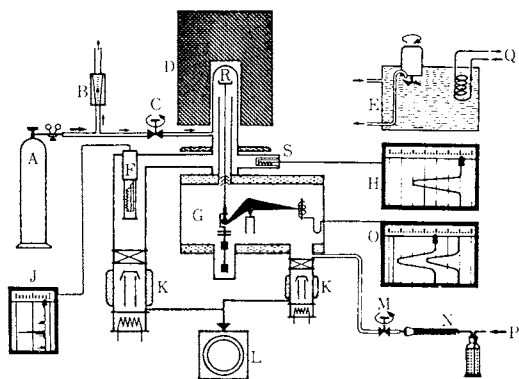


図 18 Wiedemann の DTA - TG - MS の同時測定装置
試料からの発生気体は直ちに MS 装置 F を通り記録計 J に記録される。S は電離真空計で装置系の全圧を測定するためのものである。A, B, C は検量用気体の導入部で

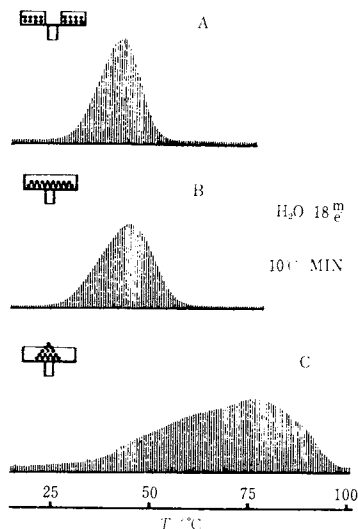


図 19 (a) 試料の詰め方の MS 応答への影響

ある。M, N, P は測定条件を設定するための気体導入部である。記録計 O は DTA と TG 用記録計である。

図 19 (a) はこの装置を用いて $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水反応を測定し、試料セルへの試料の詰め方による MS 結果に及ぼす影響を調べたものである。用いた試料量は 7mg, 測定開始時の系の圧力は 5×10^{-10} Torr, 昇温速度は 10°Cmin^{-1} , 試料粒の大きさは 150 メッシュである。図に示した A, B の詰め方では脱水反応は早くすすみ、MS の測定結果はピークをはさんで大略左右対称の形になる。C の詰め方では、脱水の終了が A, B の場合よりおそくなり、ピークは A, B の場合よりもかなり高温側にずれている。これらの結果は、DTA あるいは DSC, TG の場合とも一致する傾向であり、MS の場合にも試料セル形、試料の詰め方等試料部に十分な注意を払わなければならないことを示すものである。

図 19 (b) は (a) の場合と同一物質について DTA, TG, MS の同時測定を行った結果を示す。

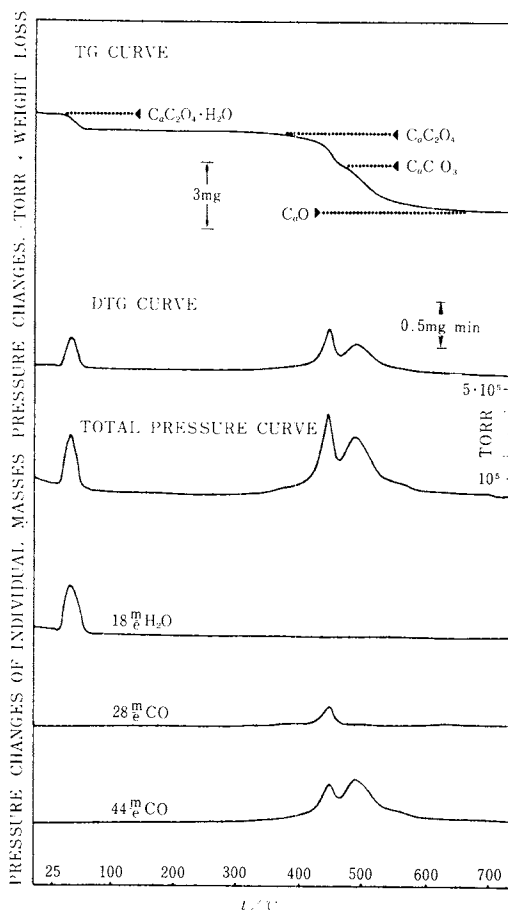


図 19 (b) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の DTA - TG - MS 同時測定

Smith ら⁵¹⁾の装置は天然石油や油脂類の熱分析に使用する目的で作成されたものであるが、特に試料セルに工夫がなされている。すなわち、通常の皿形試料セルを用いると、熱分解がすすむにつれて試料が次第にタール化するため試料セルの底部に試料が付着・沈降してしまうので、キャリアガスとの接触が十分でなくなる。そのため、試料がタール化してもキャリアガスとの接触が十分に保てるよう 100 メッシュの網製セルを数段積み重ねたセルを作った。試料は最初最上段の網製セルに入れているが、タール化して流動性をもつと順次下のセルに流れ落ちて溜るため、キャリアガスとの接触が十分保てる。この形の試料セルは油系以外でも、タール化し易い物質に応用できると考えられる。

2.4.5 MS データーのコンピューターによる処理

熱測定の実験データ処理にコンピューターシステムを導入することについては、すでに菅博士によって本誌にも紹介されている。⁵⁵⁾ 熱分析の MS データーのコンピューターによる自動処理については種々の方法が開発されているが、ここではその詳細については一切触れないので、引用文献を参照して頂きたい。^{40, 56)}

2.5 ガスクロマトグラフ(GC)法を用いる方法

熱分析にガスクロマトグラフ(GC)法を応用したのは、TGとGCの組合せによる Chiu の装置が最初であろう。⁵⁷⁾

GC による発生気体の分析は、MS 法に比べて分析の早さはかなりおとるがその精度は MS 法による場合と同等である。

GC を利用した熱分析装置の一例を図 20 に示した。⁵⁸⁾ GC ではある程度の時間間隔を保ちながらサンプリングして検出部へ送りこむので、発生気体やキャリアガスの流速を余り大きくはできない。それ故、反応部等の空間容積はなるべく小さくしておかなければならない。そうしなければ、気体の発生と GC による検出とに時間的なずれが生じる。この時間的なずれを監視するために、GC 法は DTA あるいは TG 等の他の熱的手法との同時測定をする方が望ましい。⁵⁹⁾

また、GC と MS との同時測定の試みもされ、⁶⁰⁾ またコンピューターを利用した自動測定もこころみられている。⁶¹⁾

はじめにもことわったように、発生気体の検出、同定、定量の装置を中心に記し、その応用にはほとんど触れなかったがそれらについては引用文献を参照して頂ければ幸いである。また、上に記した以外の原理にもとづく測定法があり、今後さらに新しい原理にもとづく装置が開発され、その応用範囲も一層ひろがるものと思われる。

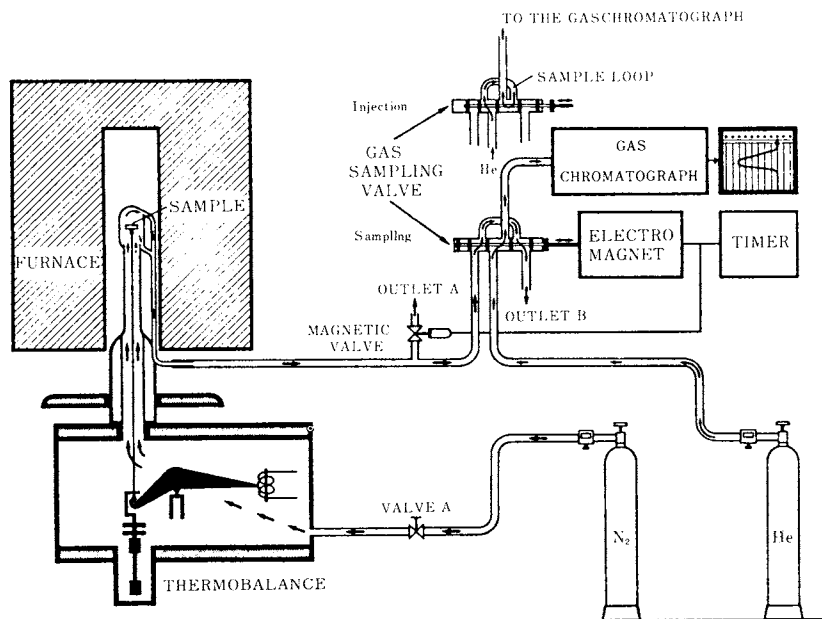


図 20 Wiedemann の GC-MS 同時測定装置

文 献

- 1) 熱測定研究会ニューズレター, Vol. 1, No. 2, 22 (1970).
- 2) 神戸博太郎, Netsu, 2, 18 (1975); 2, 52 (1975).
- 3) W. W. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, Interscience, N. Y. 1964.

- 4) P. D. Garn, Thermoanalytical Methods of Investigation, Academic Press, N. Y. 1965.
- 5) W. Lodding (Ed.), Gas Effect Analysis, Marcel Dekker, N. Y. 1967.
- 6) H. L. Friedman, I. M. Kolthoff, P. J. Elving, F. H. Stross (Eds.), Treatise on Analytical Chemistry, Interscience, N. Y. Part III.
- 7) R. C. Mackenzie, R. F. Schwenker, Jr., P. D. Garn (Eds.), Thermal Analysis, Academic Press, N. Y. 1969.
- 8) W. W. Wendlandt, Thermochim. Acta **1**, 7 (1974).
- 9) J. N. Maycock, V. R. Pai Verneker, Anal. Chem. **38**, 1935 (1966).
- 10) F. Findeis, K. D. W. Rosinski, P. P. Petro, R. B. W. Earp, Thermochim. Acta **1**, 383 (1970).
- 11) G. M. Bancroft, H. D. Gesser, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1537 (1965).
- 12) T. B. Joyner, J. Phys. Chem. **72**, 703 (1968).
- 13) N. Tanaka, K. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 789 (1970).
- 14) W. W. Wendlandt, Thermochim. Acta **9**, 95 (1974).
- 15) I. C. McNeil, J. Polym. Sci. **A4**, 2479 (1966).
- 16) I. C. McNeil, Europ. Polymer J. **6**, 373 (1970).
- 17) 神戸博太郎, Netsu **2**, 53 (1975).
- 18) I. C. McNeil, D. Neil, 文献7のP. 353.
- 19) D. L. Rogers, I. C. McNeil, J. Thermal Anal. **1**, 389 (1969); A. Jamison, I. C. McNeil, J. Poly. Sci. **12**, 387 (1974).
- 20) J. Rouquérol, J. Thermal Anal. **2**, 123 (1970).
- 21) R. N. Rogers, S. K. Yasuda, John Zinn, Anal. Chem. **32**, 672 (1960).
- 22) 沖野孝之, 大浦伸一, 丸田道男, 第6回熱測定討論会 A110, 横浜(1970); H. S. Korp, W. R. Bandi, L. M. Melnick, Talanta **13**, 1679 (1966); W. R. Bandi, N. A. Strauf, E. G. Bayole, L. M. Melnick, Anal. Chem. **38**, 1336 (1966); W. R. Bandi, E. G. Buyok, G. Krapf, L. M. Melnick, 文献6のP. 1363.
- 23) H. R. Felton, A. A. Buchler, Anal. Chem. **30**, 1163 (1958).
- 24) 水谷惟恭, 加藤誠軌, 第8回熱測定討論会 1109, 岡山, 1972.
- 25) K. Habersberger, V. Balek, Thermochim. Acta **4**, 457 (1972).
- 26) L. E. Nesbitt, W. W. Wendlandt, Thermochim. Acta **10**, 85 (1974).
- 27) 神戸博太郎, Netsu **2**, 85 (1975).
- 28) R. K. Ware, Thermochim. Acta **3**, 49 (1971).
- 29) P. Kröbl, Thesis, Univ. of Cluj, 1968.
- 30) C. Liteanu, F. Margineanu, P. Kröbl, J. Thermal Anal. **2**, 119 (1970).
- 31) P. Kröbl, F. Margineanu, C. Liteanu, J. Thermal Anal. **2**, 267 (1970).
- 32) 家城忠義, 大勝康至, 第5回熱測定討論会 A110, 大阪, 1969.
- 33) F. T. Eggertsen, F. H. Stross, J. Appl. Polymer, Sci. **10**, 171 (1966).
- 34) F. T. Eggersten, H. M. Joki, F. H. Stross, 文献7のP. 351.
- 35) F. T. Eggersten, F. H. Stross, Thermochim. Acta **1**, 451 (1970).
- 36) F. T. Eggersten, E. E. Seibert, F. H. Stross, Anal. Chem. **41**, 1175 (1969).
- 37) 山田清継, 齊藤武嗣, 大浦伸一, 津山光, 第9回熱測定討論会 2116B, 大阪, 1973.
- 38) P. D. Zeman, Nature, **171**, 391 (1953).
- 39) H. G. Langer, R. S. Cohlke, 文献4の第3章。
- 40) H. L. Friedman, H. W. Goldstein, G. A. Griffith, Kinetics and Mechanisms of Thermal Degradation of Polymers Using Time-of-Flight Mass Spectrometer for Continuous Gas Analysis, AFML-TR-68-111, Part II, May, 1969.
- 41) G. P. Shulman, H. W. Lochte, J. Appl. Polymer Sci. **10**, 619 (1966).
- 42) G. P. Shulman, J. Macromol. Sci. (Chem.) **A1**, 413 (1967).
- 43) 藤沢幸, 丸田道男, 山田清盛, 第9回熱測定討論会 2115B, 大阪, 1973.
- 44) W. W. Wendlandt, T. M. Southern, Anal. Chim. Acta **32**, 405 (1965).
- 45) H. G. Langer, R. S. Gohlke, D. H. Smith, Anal. Chem. **37**, 433 (1965).
- 46) H. G. Langer, R. S. Gohlke, Fortschr. Chem. Forsch **6**, 515 (1966).
- 47) J. P. Redfern, B. L. Treherne, M. L. Aspinall, W. A. Walstenhalme, 17th. Ann. Conf. on Mass Spectrometry and Allied Topics, Dallas, Texas, May 1969.
- 48) C. A. Gaulin, F. Wachi, T. H. Johnston, 文献6のP. 1453.
- 49) D. E. Wilson, F. M. Hamaker, 文献6のP. 517.
- 50) F. Zitomer, Anal. Chem., **40**, 1091 (1968).
- 51) J. W. Smith, D. R. Johnson, 文献6のP. 1251.
- 52) H. G. Wiedemann, 文献6のP. 229.
- 53) M. Müller-Vunmoos, R. Bach, 文献6のP. 1229.
- 54) G. J. Mol, Thermochim. Acta **10**, 259 (1974).
- 55) 菅 宏, Netsu **1**, 13 (1974).
- 56) H. L. Friedman, G. A. Griffith, Thermal Analysis, J. P. Reaffirm (Ed.), P. 22., Macmillan, London, 1965; H. L. Friedman, J. Macromol. Sci. A1, **57** (1967); H. L. Friedman, G. A. Griffith, H. W. Goldstein, 文献6のP. 405; E. K. Gibson, Jr., Thermochim. Acta **5**, 243 (1973).
- 57) Jen Chiu, Anal. Chem. **40**, 1516 (1968).
- 58) H. G. Wiedemann, 文献6のP. 229.
- 59) 内田博, 戸島克喜, 第5回熱測定討論会 A114, 大阪, 1969; 有元博三, 大浦伸一, 山田清継, 第6回熱測定討論会 A109, 横浜, 1970; 山田清継, 齊藤武嗣, 津山光, 第7回熱測定討論会 A105, 名古屋, 1971.
- 60) 津山光, 齊藤武嗣, 村田武, 高橋誠二, 武田常蔵, 蔭山勝弘, 第7回熱測定討論会 A107, 名古屋, 1971.
- 61) J. Chiu, Thermochim. Acta **1**, 231 (1970).