

# 熱重量測定結果に及ぼす諸条件の影響について

分析センター 池田 智 物質工学系 室井 光裕

## 1.はじめに

本学工学基礎学類では、学生実習の中で熱重量測定を行っているが、実習で用いられる測定装置では、温度を測定する熱電対と試料との間に位置的なずれが生じ試料の正確な温度を測定することが難しい。また、熱電対と試料の位置は測定ごとに決められるので、熱電対で測定される温度が、実際の試料の温度にどのくらい近いものであるのかは、測定する学生によって違ってくる。そこで、分析センター所有の熱分析装置 (TG/DTA6300, セイコーインスツルメンツ) を用いて、この学生実習の模範的な測定結果を得ようと、実験が試みられた。

ところが、学生実習で用いられる測定装置と分析センター所有の熱分析装置とが、構造的に大きく異なるために、測定の条件を一致させることは不可能であり、学生実習の模範解答を直接得ることは出来なかった。そこで今回は、測定条件が測定結果に及ぼす影響について調べ、学生実習の模範的な測定結果を推定することとなった。本報告は、この推定を行うに当たって筆者が試みた実験を中心にまとめたものである。熱重量測定の際の諸条件が測定結果に及ぼす影響の例として、熱分析測定者の参考となれば幸いである。

## 2.熱重量測定について

熱重量測定とは、試料を一定の速度で昇温または降温し、その過程で起こる試料の重量変化を測定するものである。試料がある温度に達したときに、試料のある成分が気体として脱離したり、または試料の酸化のような化学反応等により、試料に気体成分が加わることによって、試料重量の減少または増加が観測されるというものである。

## 3.試料

学生実習では試料として、シュウ酸カルシウム  $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  および パラモリブデン酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  が用いられる。いずれも乳鉢で粉末状にしたものが用いられ、分析センターでの測定にも、学生実習で用いられている粉末を小分けしたものが用いられた。

なお今回の模範解答の推定は、シュウ酸カルシウムのみとし、パラモリブデン酸アンモニウムについては、測定条件 (初期試料重量) の違いによって測定結果が大きく変わる一例として挙げるのみに留めた。

## 4.温度制御条件

学生実習の昇温速度および測定温度範囲は、以下の通りである。

シュウ酸カルシウム :  $5^\circ\text{C}/\text{分}$  で 室温  $\rightarrow$   $800^\circ\text{C}$

パラモリブデン酸アンモニウム :  $3^\circ\text{C}/\text{分}$  で 室温  $\rightarrow$   $350^\circ\text{C}$

分析センターで行われた測定は全て、学生実習と同じ昇温速度で行われた。

## 5. 学生実習の装置と分析センターの装置の違い

学生実習で用いられる測定装置と分析センター所有の熱分析装置の構造を 図 1 に示す。どちらも電気炉を一定の速度で昇温し、その間の試料重量が測定できるというものであるが、次の 2 点が大きく異なる。

- ① 学生実習の装置では、試料の雰囲気は実験室と同じ静止した空気が満たされているのに対し、分析センターの装置では、装置を守るために常に何らかの気体が流されている。その気体は特別な理由がない限り、不活性ガスのアルゴン (Ar) である。
- ② 試料量は、学生実習の方が圧倒的に多い。分析センターの熱分析装置では熱電対に接する様に置かれた直径 5mm, 高さ 2.5mm の PAN (底の平らな容器。) の底に、なるべく薄く (厚さ 1mm 程度) 試料が敷かれ 5mg 程度で測定が行われるのに対し、学生実習では直径 8mm, 高さ 10mm 程度の容器に 100~200mg 程度の試料が入れられ、7mm 程度の厚みとなる。

今回測定条件として着目したのは、フローガス種・流量、蓋の有無、初期試料重量 である。以下の測定結果を読み進むにあたっては、これらに留意して頂きたい。

図 1. 装置構造概略図

図 1-a 学生実習で用いられる装置。天秤はMETTLER社、加熱炉はICHIMURA METAL CO. LTD, その他はISHI ZUKADENKISEIESAKUSHO によるものと思われる。

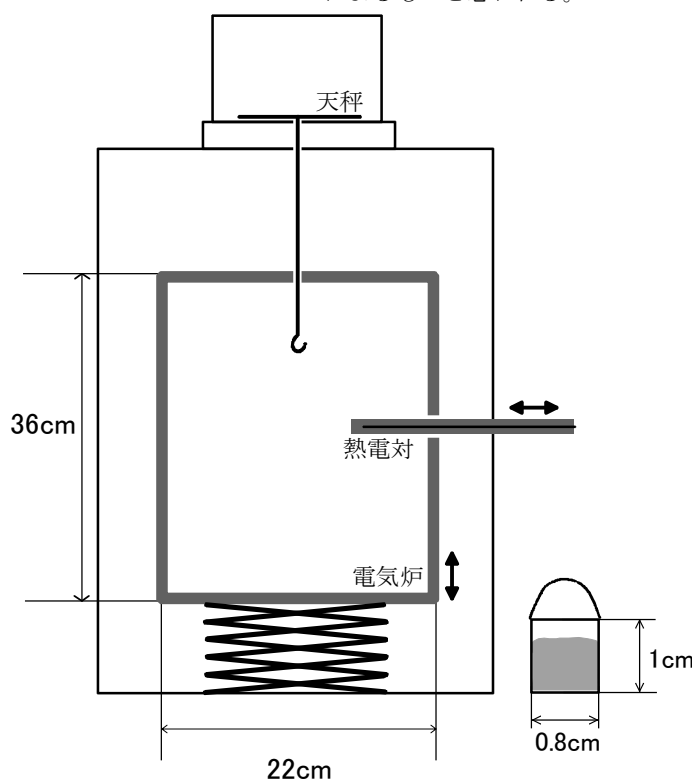
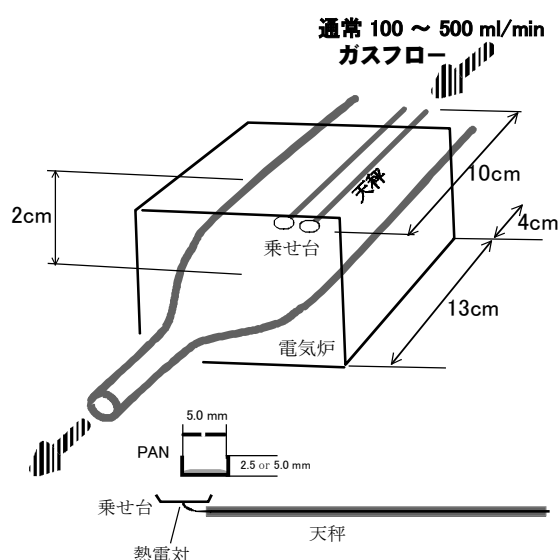


図 1-b 分析センター所有の熱分析装置TG/DTA6300 セイコーインスツルメンツ。



## 6-1. 学生実習の測定結果と分析センターの測定結果の比較

図 2 に学生実習のシュウ酸カルシウムの測定結果と分析センターでの標準的な条件で得られたシュウ酸カルシウムの測定結果を示す。どちらも明瞭な階段状となり、大きく分けて 3 段階の脱離反応 (I, II, III) が起こっていることがわかる。図 2-a を見ると、やはり実習では実験によって温度目盛りがずれていることは明らかである。横方向に平行移動させると 図 2-b の様に揃えることが出来、分析センターの測定結果と比べて II の過程が急激であることが目に付く。

## 図 2. 学生実習と分析センターでの測定結果の比較

グラフは、時刻をずらすことによって揃えてある。試料はシュウ酸カルシウム。

図 2-a 学生実習のデータを温度で揃えたもの。

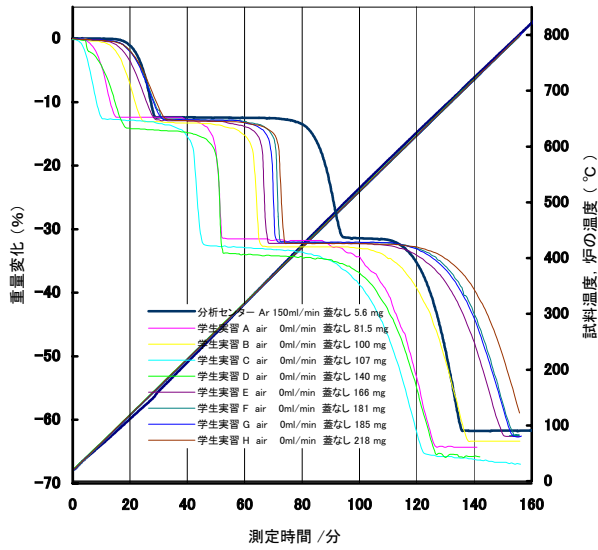


図 2-b 学生実習のデータを II で揃えたもの。

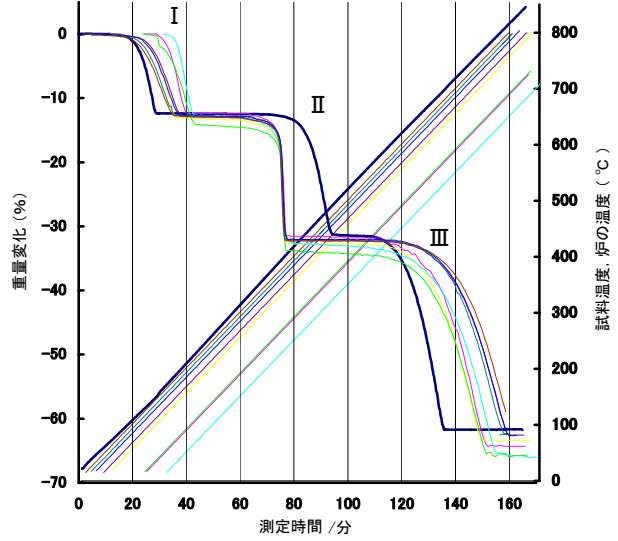


図 3-a. 蓋をして測定 (分析センター)

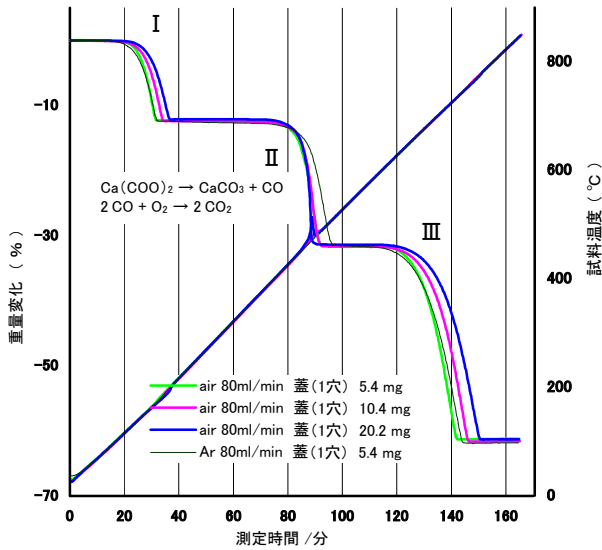
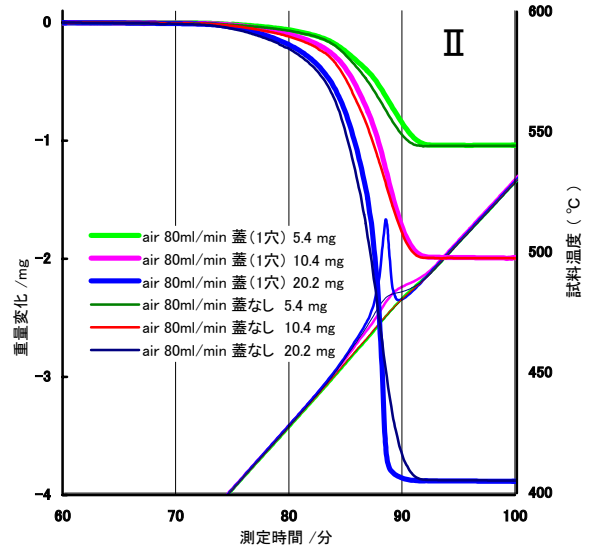


図 3-b. 絶対重量表示で過程 II を拡大



II の過程が急になる原因として、この過程で脱離する CO が (反応式は 図3の中参照)、雰囲気中の  $O_2$  と反応 (燃焼) することによって発熱し、試料の温度が上がることによって脱離反応が促進されているということが予想されたので、フローガスを空気とし、発生する CO が逃げづらくなる事を期待して落とし蓋をした上でフローガス流量もなるべく少なくした状態で、試料重量を増やしていったところ、図3のように急激な試料温度の上昇と共に急激な重量減少が見られるようになった。分析センターでの少量の測定 (20mg以下) では、蓋をして初めて過大な温度上昇が起これ (図3-bの温度曲線)、重量減少が垂直になるほど急激な反応速度となる訳であるが、学生実習のように大量の試料で行う場合には、蓋をしなくても温度の上昇が起きているものと予想される。

## 6-2.諸条件が及ぼす影響について

**蓋の有無** 蓋をすることによって、一般に反応は大きく遅れる(図4)。この理由は、蓋をされることによって反応系に生成物が留まり易くなり、逆反応の影響が出るようになるためと考えられる。蓋の穴の数を増やすと、やはり反応が速くなることを示す結果が得られた(図4)。

**フローガス流量** 熱重量曲線の形は、フローガス流量によって微妙ながら影響を受ける(図5)。流量が小さいほど重量減少が遅れ気味になっているのは、やはり反応系に生成物がより留まり易いためと考えられる。流量に応じて、反応途中は影響を受けるのに対し、反応終了はほぼ同じになるということも特徴的である。

**試料重量** 初期試料重量が多いほど、各時刻の重量減少速度は一般に速くなる(図6-a)。反応系にある反応物の量が多ければ、単位時間に容器内で起こる反応の数は多くなるのは当然なのであるが、熱重量測定の場合には、初期試料重量に比例した反応速度とはならないことが多い様である。シュウ酸カルシウムの過程Ⅰ,Ⅲもその例で、図6-aのⅠを見ると重量に比例した反応速度にはなっていないことが明らかである。そのために反応終了時刻が試料重量の増加と共に遅くなっている。従って、縦軸を $\text{変化}\% = 100 \times \text{重量変化} / \text{初期試料重量}$ とした場合には試料が多い方が見かけ上減少速度の遅いグラフとなる(図6-bのⅠおよび図3-aのⅠ,Ⅲ)。図2で、Ⅰ,Ⅲが学生実習の方が傾きが緩やかに見えるのも学生実習の方が試料重量が多いためと考えられる。

一方シュウ酸カルシウムの過程Ⅱは得意な例の様である。図6-bのⅡ中の空気フローのデータでは、3つのグラフがほぼ完全に重なっている。これは、各時刻で初期試料重量に比例した減少が起こっていることを示している(図3-a 5mgおよび10mgのⅡも参照)。この過程が初期試料重量に比例した減少速度で起こる理由としては、脱離するCOが、雰囲気中のO<sub>2</sub>と反応することによって取り除かれ、逆反応が殆ど起こらないためであるということが考えられるが、Arフローでも、初期試料重量に比例した減少速度が比較的保たれている様である(図6-aのⅡ)。これは、試料に吸着しているO<sub>2</sub>が関係しているのではないかと予想しているが、未確認なのでなんとも言えない。以上のことから、熱重量測定では、初期試料重量に比例した反応速度とはならない理由のひとつとして、脱離成分の影響を受けているということが考えられる。

ところで、モリブデン酸アンモニウムでは、試料重量の違いによって図9のように概形の大きく異なるグラフが得られた。モリブデン酸アンモニウムでも、大きく分けて3つの重量減少過程があるようではあるが、それぞれの過程が単純ではないことが推測される。そして初期試料重量によってそれぞれの変化の起こる割合が異なっており、初期試料重量が多い場合には発見されない変化もあることが分かる。

## 6-3.学生実習の模範解答の推定

いくつかの重量でのグラフを元に、初期試料重量150mgでのグラフの概形を推定することを試みた。各反応過程途中の数点と終わりの点が、150mgではどのあたりに来るかを推定し(図7)、フリーハンドで結んで得られた曲線を図8中に示す。なお、フローガス流量による影響は比較的小さいと思われたので、air 80ml/min 蓋なしのガスフロー条件で行った実験結果を元に推定を行った。

全体的に学生実習の方が低温側にずれる傾向が見られ、学生実習では熱電対よりも試料の方が先に高い温度に達しているということが推測される。この原因として、学生実習の熱電対がセラミクスに覆われているために熱の伝わりが悪いということが考えられる。Ⅰ,Ⅱに比べてⅢの方がずれが小さくなっているのは、セラミクスの熱伝導率や比熱の、温度による違いが表れているのかも知れない。

図 4. 蓋の影響 試料はシュウ酸カルシウム。

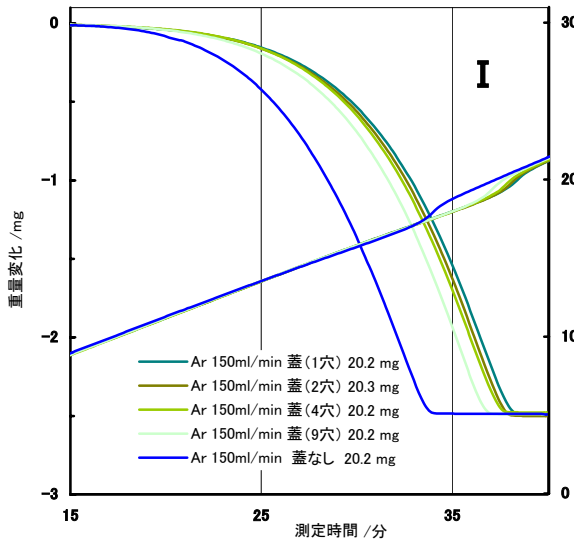


図 5. ガス流量の影響 試料はシュウ酸カルシウム。

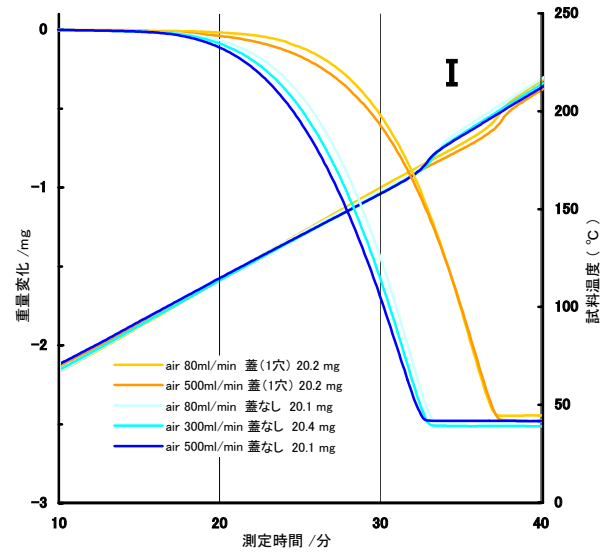


図 6-a. 試料重量の影響（絶対重量表示） 試料はシュウ酸カルシウム。

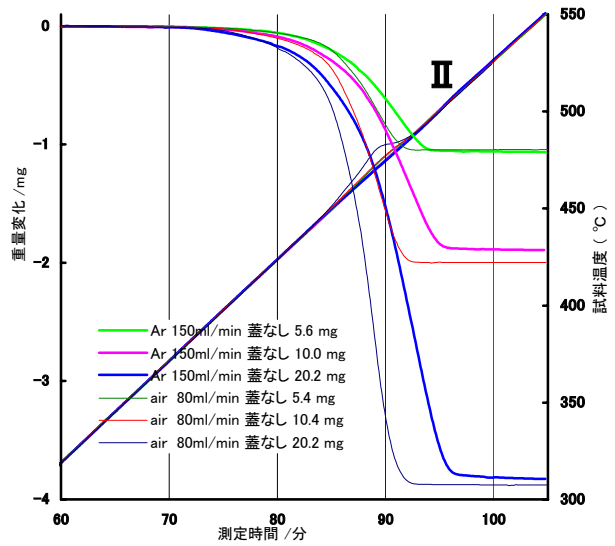
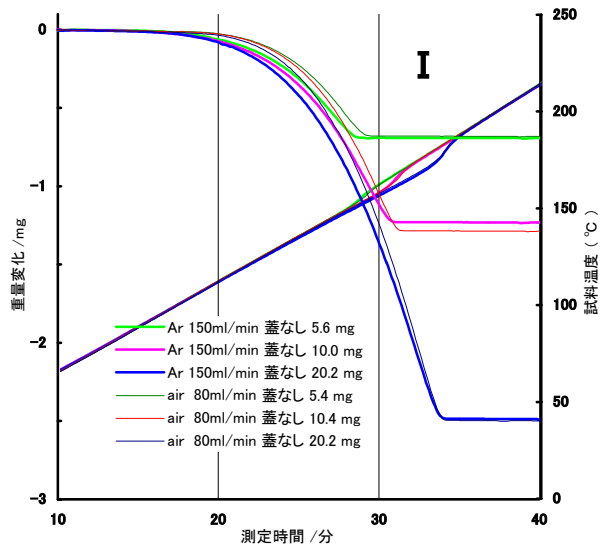
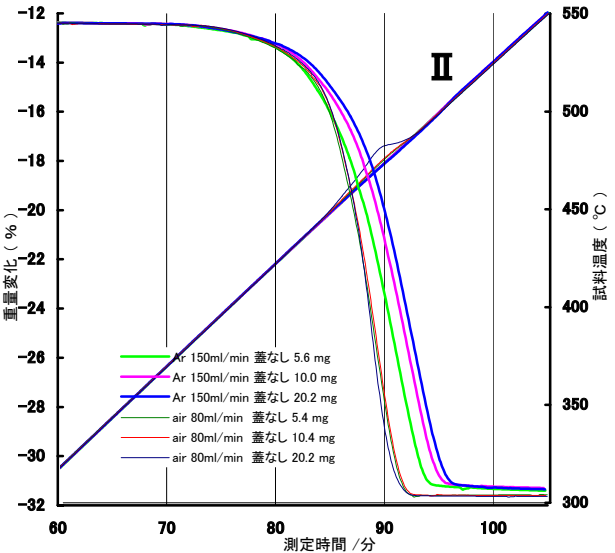
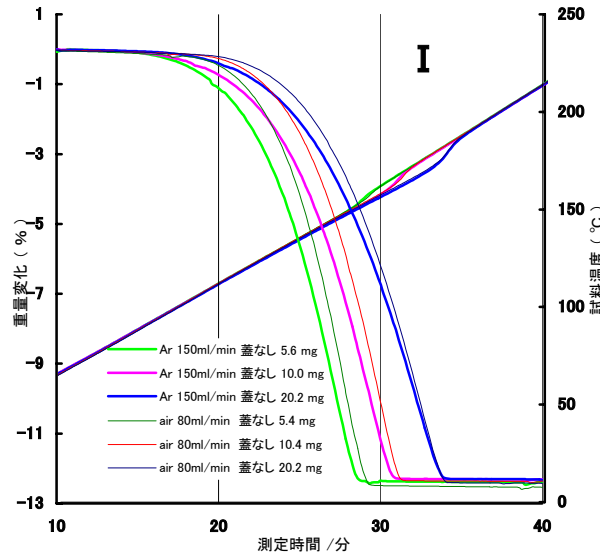


図 6-b. 試料重量の影響（初期試料重量に対する比表示） 試料は シュウ酸カルシウム。





## 図 7. 初期試料重量150mgでの熱重量曲線の推定

過程 I に関するもののみを示す。ガスフロー条件は、空気フロー80ml/分 蓋なし。

図 7-a 測定時刻25分における重量減少の推定。

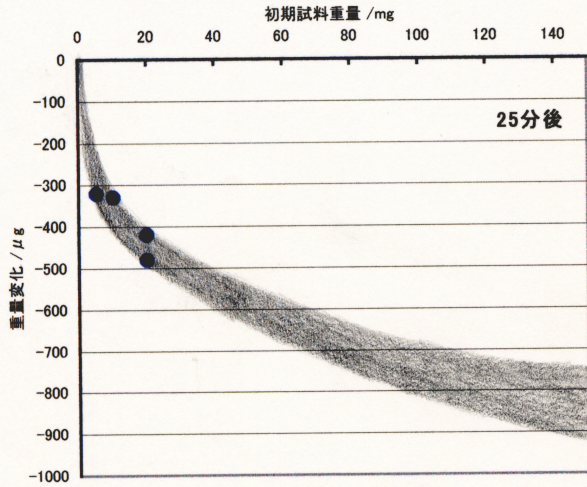
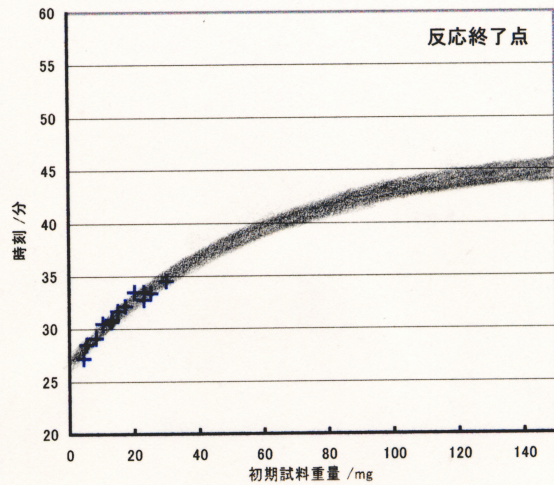
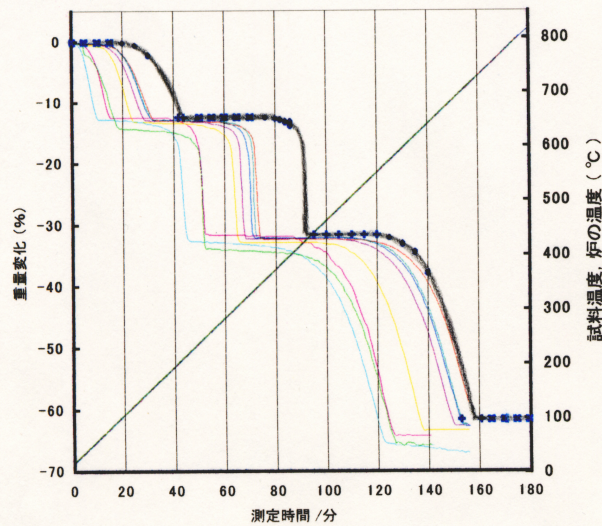


図 7-b 反応終了時刻の推定。

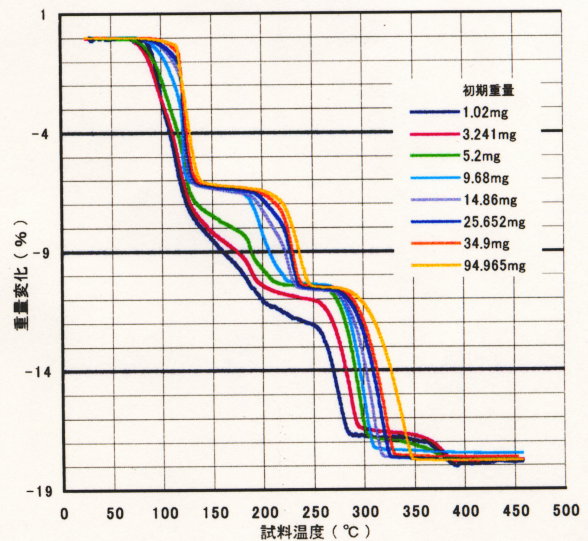


## 図 8. 推定曲線と学生実習の比較

推定曲線は、初期試料重量150mgとして作成。他は学生実習のデータ(図2と同じもの)。



## 図 9. パラモリブデン酸アンモニウム熱重量曲線の初期試料重量による違い



## 7. おわりに

パラモリブデン酸アンモニウムでは、測定条件によってまるで違う試料の測定結果のようになり(図9)、測定者によってかなり違った見解となり得る事が考えられる。シュウ酸カルシウムの場合でも、測定条件によってグラフの形に微妙な違いが現れるだけでなく、IIの過程では総重量変化量にも有意な違いが見られた(図6-bのII)。従って、実験結果を見るときには常に、その条件を十分に意識するべきであり、また、どのような条件が結果に大きな影響を与え得るものであるのかを把握しておくことも大切である。

また、シュウ酸カルシウムの過程IIの初期試料重量によるグラフの変化(図6)の様に、条件を変えてみることによってその特異性に気付いたり、パラモリブデン酸アンモニウムの例(図9)の様により細かい過程が見える様になるということもあり得るので、通常とは違った条件で実験を試みてみるというのも面白い。