

## 昇温脱離法の分析機器への応用

江原勝夫\*, 中川 繁\*\*, 吉城靖信\*\*

(昭和52年5月23日受理)

## Applications of Thermal Desorption Method to Analytical Instruments

Katuo Ehara\*, Sigeru Nakagawa\*\* and Yasunobu Yoshiki\*\*

An instrument of thermal desorption applicable to many fields only by replacing the adsorbent was constructed. Three fields of application were shown as examples.

- (1) Gas chromatography which makes use of the difference of thermal desorption temperature of gases adsorbed on the quartz surface. It was shown that a mixture of *n*-hydrocarbon gases upto C<sub>16</sub> is separated to each component.
- (2) Estimation of cleanness of amorphous surface, based on the fact that with a cleaned surface, the thermal desorption curve of a gas shows a single peak, while without baking procedure, it shows an unstable broad peak along with the original peak.
- (3) Estimation of critical surface tension  $\gamma_c$ , from the measurement of thermal desorption temperature  $T_d$ . It was found that  $T_d$  of water increases monotonically with  $\gamma_c$  of the adsorbent polymer.

## 1. 緒 言

昇温脱離法は、従来主に金属または金属酸化物に対するガス分子の脱離エネルギー、吸着数、解離、非解離吸着についての知見から、ガス分子の吸着状態や表面構造の種類の研究に欠かせないものとして使用されてきた。

最近では、対象物質が金属または金属酸化物に限らず、有機物質についても、特定ガスの吸着材の開発や選択透過性を有する材料の開発にみられるように、そのガス吸着に対する研究が重要視されてきている<sup>1)~3)</sup>。

このような背景から、(1)できるだけ多くの分野で利用しやすい昇温脱離装置をシステム化すると同時に、その応用分野として、(2)ガス特有の脱離温度を分離因子としてとらえた場合、混合ガスとして高沸点物の炭化水素について、各成分ごとに分離できる結果が得られた。

従って、低温捕集クロマトグラフとして利用できる点、

(3)脱離挙動の変化から、無定形均一物質の表面の汚れについての評価が可能なこと、(4)従来、臨界表面張力  $\gamma_c$  からの固体の表面エネルギーを評価しているが<sup>4)</sup>、脱離温度の測定からも、 $\gamma_c$  に対する知見が得られることを報告する。

## 2. 装置および測定法

昇温脱離法は、超高真空技術の開発とともに、固体の清浄表面の物性研究への有力な手段として応用されている。この原理は、超高真空下で、たとえばフィラメントを試料とした場合、特定ガスをそれに吸着させた後、フィラメントに直流電流を流し直接加熱させた時のガスの脱離挙動を温度の関数としてとらえるものである。

この場合、測定法として排気系を閉じた系での圧力変化を読む場合と、排気させながら脱離にともなう圧力変化を測定する方法とがあるが、ここでは後者の方法を用いて一連の実験を行った。

Redhead<sup>5)</sup>は、多結晶タングステンフィラメントに、脱離挙動に比較的再現性の良いガスとして、一酸化炭素を吸着させ、その脱離挙動から吸着状態を追究しているが、ここではフィラメントに限らず、板状試料および高分子膜についても測定しやすい昇温脱離装置を試作した。試作にあたり、最も注意すべき点は、試料表面の温度

\* 東京工業大学高分子工学科：東京都目黒区大岡山2-12-1

Department of Polymer Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguroku, Tokyo

\*\* 日本分光工業(株)技術部：東京都八王子市石川町2967-5

Engineering Laboratory, Japan Spectroscopic Co., Ltd., 2697-5 Ishikawamachi, Hachioji, Tokyo

を精確に測定することであり、試料と温度計の位置およびその形状について考慮する必要がある<sup>6)</sup>。これは直接、脱離スペクトルの分解能に影響するが、昇温速度も分解能をきめる重要な因子であり、これについては、脱離温度が昇温速度に依存しない速度でしかも脱離時の圧の変化の大きい速度を設定し、一連の測定を行った。

Fig.1に装置の概略とブロックダイアグラムを示す。

まず、系内を排気し、到達真空度( $1.5 \times 10^{-8}$  Torr)に達した後、7に液体窒素を入れ、試料4を冷却する。液体窒素を入れる筒は、外気に近い部分をステンレス、試料に近い部分に銅を用いることにより、外部からの熱の流入をさけるとともに、試料との熱接触を良くした。6は温度計でアルメルクロメル熱電対を使用し、シリンダーの筒底にうめ込まれている。

試料が、所定の温度に達したか否かを、X-Y記録計12のX-軸に導入される熱起電圧を監視することにより確かめるが、実際には、試料の温度と違う点を考慮し、熱電対の電圧が静止してから数分後、特定ガスをニードルバルブ9を開き、ノズル5より試料表面に吸着させる。

1は電離真空管であり、ガスの導入は $1 \times 10^{-5}$  Torrの圧力を瞬間的に入れる方法を取り、1によりそれを監視する。ガス吸着後、ヒーター3により試料を昇温し、吸着ガスの脱離を行わせる。脱離ガスは、1とQ-Mass 2に同時に入る。この場合、1とQ-Massのイオンソース間のお互の干渉をさけるために、シールド板10を設

け、脱離スペクトルとマスペクトルの同時測定を可能にした。

試料の昇温速度は、コントローラー11により適当な昇温速度に設定できる。熱電対の起電圧は、cold junction8を通して、X-Y記録計のX-軸に感度 $400 \mu\text{V}/\text{cm}$ で記録した。また脱離分子は、1でイオン化され、イオン電流測定器13を経て、Y-軸に記録させることにより脱離のサモグラムが得られる。

試料として、ここでは主に石英板を用いたが、他の各種試料についても測定できるように、サンプルホルダー14をとりはずすことにより交換できる。また試料をとりはずす場合、できる限り排気系を汚さないように絶えずヘリウムガスを流しながら行った。

排気のみでは脱離しにくいガス分子、特に高沸点、高分子量のガスは測定後は、排気系内にガスが付着している場合が多く、新たな測定時に残留ガスとして直接バックグラウンドに影響し、解析を困難にする場合があるため、あらかじめ排気系全体をベーキング洗浄した後、測定を開始する。

### 3. 実験結果とその応用

#### 3.1 分離分析装置への応用

昇温脱離法は、表面状態を知る上で、既知のガスが用いられているが、ここでは逆に、未知の多成分系ガスを同定する分離分析装置としての可能性について検討してみる。

Fig.2は、単一ガス成分につき、上述の手法により測定された脱離ピークである。

この結果、各成分ともガス分子特有の脱離温度を示す

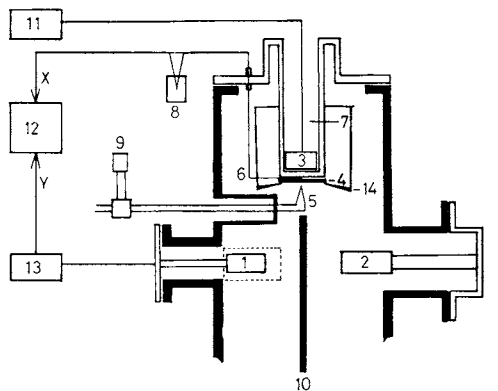


Fig. 1 (1) I.G. head, (2) Q-Mass head, (3) Heater, (4) Sample plate, (5) Gas injection nozzle, (6) Thermocouple, (7) Liquid  $\text{N}_2$ , (8) Cold junction, (9) Needle bulb, (10) Sealed plate, (11) Temperature controller, (12) X-Y recorder, (13) Ion current detector, (14) Sample holder.

Schematic diagram of apparatus for experiments.

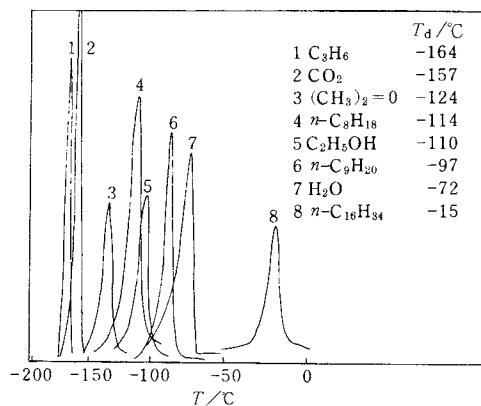


Fig. 2 Thermal desorption spectra of various gases adsorbed on the quartz surface, measured at  $10^{-7}$  Torr and heating rate  $92.4^\circ\text{C}/\text{min}$ .

ことがわかる。また、分子量の大きな炭素数16のnormal hydrocarbonの脱離のピーク幅は、層状吸着的に考えられるにもかかわらず、他の低分子量のガスの脱離ピークの幅と比較して、さほど変わらないことから、高分子量の混合ガスの分離も可能なことが予想される。

次に、多成分系ガスの分離能を見るために、normal hydrocarbon,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_9$ を1:1:1:1重量パーセントで混合した混合物の測定結果をFig.3に示す。

測定法は、ガス封入管に上記混合ガスを一定量入れ、捕集部分(ここでは石英板を使用している)にガスを当てるが、低沸点物と高沸点物の混合試料では、最初のガス導入にさいし、低沸点物が量的に多く流入し吸着されるため、Fig.3の(1)、(2)に見られるように $C_5$ ,  $C_6$ 成分が強調されたサモグラムを示すが、測定回数を増す度に $C_5$ ,  $C_6$ 成分は減少し次に $C_8$ ,  $C_9$ 成分が強調され(3)に示される脱離スペクトルを与える。すなわち、各成分の脱離ピーク強度が、測定回数とともに量的変化の様子が明確に現れている。

normal hydrocarbonの充填法によるガスクロマトグラフは、炭素数10程度まで、二種類以上のカラムを

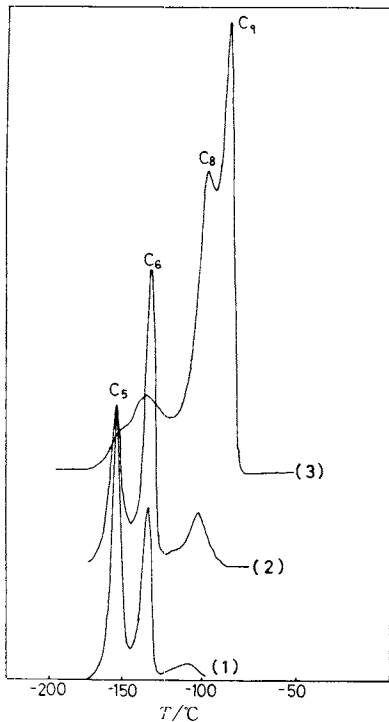


Fig. 3 Thermal desorption spectra of multi-component gases, normal hydrocarbon  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_9$ . composition, 1:1:1:1 weight percent.

必要とするが、ここではカラムを使用せず、短時間で分離できる利点があり、低温捕集クロマトとして分離分析器として役立つように思われる。

また、分離の限界分子量を知るために、normal hydrocarbonを用いて脱離温度と炭素数との関係を求めた。その結果Fig.4に示されるように炭素数が増加すると脱離温度の差が少なくなり、従って分離能も低下する傾向になることがわかる。

石英板上に吸着した炭化水素の脱離は、沸点の低いものから先に脱離されていることから、この系での分離因子は沸点の差ともみられるが、後で述べる炭化水素の表面張力とも関係している結果を見ると、その物理的解釈は複雑であり、現在検討中である。

次に高沸点物で沸点の近い  $n$ -ペンタデカン( $C_{15}$ )と  $n$ -ヘキサデカン( $C_{16}$ )との混合溶液の脱離スペクトルをFig.5に示した。

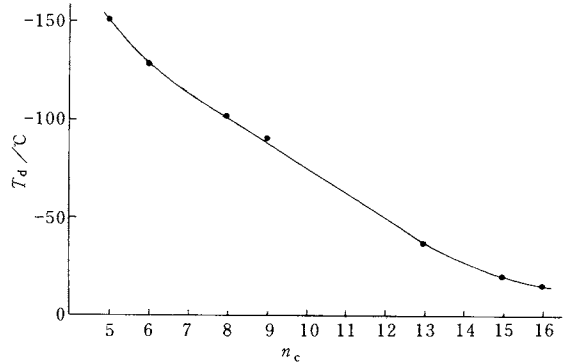


Fig. 4  $C_5$  ; -150.1 °C,  $C_6$  ; -128.4 °C,  
 $C_8$  ; -101.9 °C,  $C_9$  ; -90.6 °C,  
 $C_{13}$  ; -36.5 °C,  $C_{15}$  ; -19.7 °C,  
 $C_{16}$  ; -15.3 °C.

Dependency of thermal desorption temperature on  $n_c$ .

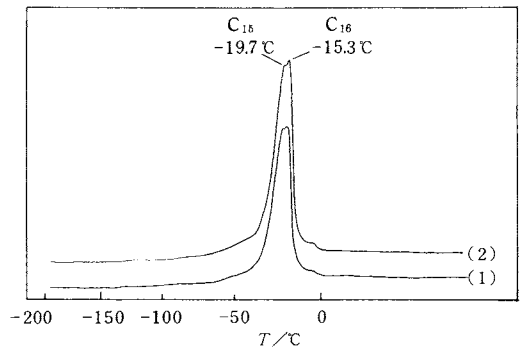


Fig. 5 Thermal desorption spectra of the mixed component gases,  $n$ - $C_{15}$  and  $n$ - $C_{16}$ . Reproducibilities are shown (1), and (2).

以上、昇温脱離法を多成分ガスの分離分析の手段として、石英板上での炭化水素の分離を試みた結果であるが、そのほか、高分子材料の熱分解による発生ガスの分離分析にも有効である結果も得られている<sup>7)</sup>。また、超高真空下での残留ガス分析について、このような検出法が質量分析計とともに有効な手段であることを報告したものもある<sup>8)</sup>。

### 3.2 表面の汚れに対する評価

固体表面が清浄な表面であるか否かは、LEEDでもその不純物が at random な分布をしている場合、その評価はむづかしい。特に多くの高分子物質の表面は無定形であり、結晶表面とは違いその汚れに対する解析法に有効な手段は現在あまりないと言ってよい。

表面が清浄で均一であれば、一つのガス分子に対してその脱離ピークは単一ピークを示すが、汚れている場合、Fig.6に示されるように多重の脱離ピークが観測される。ここで用いた吸着板は石英板であるが、その表面をベーキングせずに、単一成分ガスを吸着脱離させると、高温側にブロードなピークが表れる。

Fig.6の(1)~(4)は、ベーキングせず、normal hydrocarbon ( $n-C_{13}$ )を吸着脱離させた脱離ピークで、(5)は300°Cでベーキング清浄を施した後の脱離ピークであり、これは単一ピークを形成する。

(1)~(4)に表れる2つの脱離ピークの成分は、Q-Mass 観測からいずれも  $n-C_{13}$ 成分であることから、高温側のピークは脱離過程で、不純物と吸着ガスの間での溶解、拡散が行われて混合され、脱離に時間を要するため

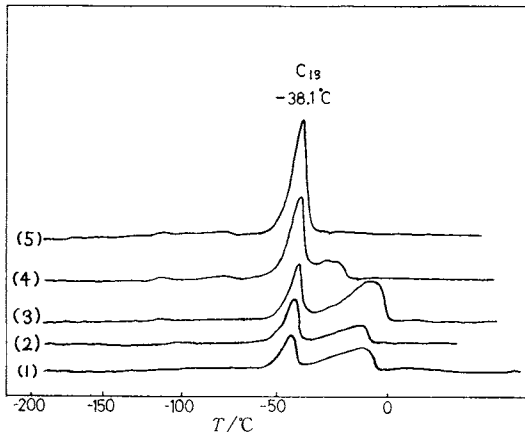


Fig. 6 Thermal desorption spectra of  $n-C_{13}$ . Desorption spectrum on the cleaned quartz surface is shown as single peak<sup>(5)</sup>, on the other hand, without baking procedure, broad peaks appear along with the original peak. It is shown (1), (2), (3), (4).

に現われた極めて不安定なピークとして観測されるように思われるが、その不純物が何なのかについて現在のところ不明である。

### 3.3 固体の表面エネルギーに対する評価

固体表面に対する液体、気体の界面現象を理解する上で、固体の表面エネルギーを知る必要がある。特に高分子固体の表面エネルギーの評価は、印刷技術、医療用高分子材料の開発に見られるように重要な意味をもつが、その測定法については、表面清浄下で測定されているか否か、測定雰囲気等の保証等で未だ不十分な点が多い<sup>10)</sup>。

ここでは、高分子固体の表面張力の濡れの現象からとらえた場合、Zisman等<sup>11), 9)</sup>によって導かれた臨界表面張力 $\gamma_c$ と、上記の昇温脱離法によって求まる脱離温度 $T_d$ との関係を紹介する。

Fig.7にポリエチレン、テフロンおよびポリエチレンテレフタレート (PET) について実測された水の $T_d$ と $\gamma_c$ の関係を示す。この結果、固体の表面張力が大きいほど脱離温度すなわち脱離の活性化エネルギーが大きいことがわかる。

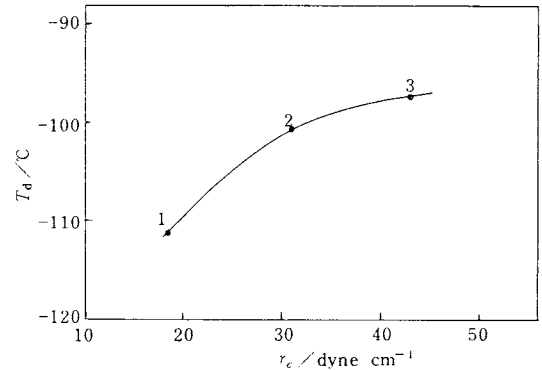


Fig. 7 Relationship between desorption temp. ( $T_d$ ) and critical surface tension  $\gamma_c$  measured for 1 polytetrafluoroethylene, 2 polyethylene and 3 polyethylene telephthalate.  $\gamma_c$  is 18.5, 33, 43 dyne/cm, respectively.

## 4. 考 察

ガス分析装置で、現在その主力となっているものとして、ガスクロマトグラフ (GC) および質量分析装置 (MS) が挙げられる。また最近では、両者の同時測定 (GC-MS) により分析を容易にしている。

分析目的は同じでも、その分離因子のとりかたにより、当然長所、短所がある。たとえばMSを例にとれば、 $N_2$ とCO等、質量数が類似しているものの分析はむづかしい点、またイオンソースによって生じる fragment 分子の生成により parent 分子をそのままの姿でとらえるこ

とが困難である。

またガスクロマトグラフでは希ガス、CO、H<sub>2</sub>等低沸点物質に対して極めて容易に分離できる一方、カラム充填剤を用いた場合、高沸点物の分離、活性ガスの分析が困難とされる。しかし最近では毛管カラム法により、高分子量の物質の分離も可能になってきたが、分析に長時間かかることが欠点とされる。

ここでは、昇温脱離法を利用した低温捕集クロマトを分離分析装置として分解能を見た場合、GCと比較して理論段数が単一であることにより、当然分離能は悪いが、GC、MSの欠点を補う可能性について検討した結果、その利点として、(1)カラム充填剤およびキャリアーガスを使用せずに分離できる点、(2)装置および操作が極めて簡単であり、高沸点の混合物の分離にも時間を要さない点、(3)吸着、脱離の活性化エネルギーが、昇温速度と脱離温度から直接的に求まる点、(4)活性ガスおよびparent分子の検出は、他の分析機器と比較して容易と考えられる点にある。反面、真空系での測定であるため、GCと比較してトラブルに注意する必要がある。

また、GC-MSと並用した場合、低温捕集クロマトグラフは発生ガスの微量成分を低温でコンデンスすること

によりその成分の分析を容易にする。

以上その他の応用として、amorphous表面の汚れに対する知見が得られる点、捕集面として各種の試料を用いれば、その物質固有の表面エネルギーに対する評価が可能な点を明らかにし、今後昇温脱離法を各分野で広く利用していくうえで汎用化しやすいシステム化を計ったことを報告した。なお、装置の試作は、新技術開発事業団の御援助により行われたことをここに付記する。

## 文 献

- 1) Y. J. Shur, *J. App. Polym. Sci.* 19 2149 (1975)
- 2) Y. J. Shur, *J. App. Polym. Sci.* 19 1337 (1975)
- 3) A. Peterlin, *J. Macromol. Sci-Phys.* B 11 57 (1975)
- 4) E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.* 64 519 (1960)
- 5) P. A. Readhead, *Trans. Faraday Soc.*, 57 641 (1961)
- 6) 江原勝夫, 熱測定, Vol.3, No.2, 66 (1976)
- 7) 江原勝夫, 分析機器, Vol.13, No.8, 499 (1975)
- 8) 齊藤, 上満, 富永, 生産研究, Vol.18, No.2, 54 (1966)
- 9) V. R. Gray, 4th. Int. Congr. Surface Active Substance, (1964)
- 10) 角田光雄, 高分子, Vol.17, No.195, 506 (1968)