

高分解能TG分析法の開発と無機塩の脱水反応への応用

有井 忠, 金谷 貴, 岸 証, 藤井信行*

(平成6年7月25日受理)

Development of High Resolution TG Technique and Application for Dehydration of Inorganic Salts

Tadashi Arai, Takashi Kanaya, Akira Kishi and Nobuyuki Fujii*

(Received July 25, 1994)

Many of dehydration of inorganic salts are reversible and are influenced by the vapor pressure of water evolved. These reactions greatly depend on the experimental conditions such as the sample size, the nature of the atmosphere, the crucible shape and the heating rate, etc.

Recently, several controlled rate thermal analysis (CRTA) techniques have been actively studied. Here, we propose the dynamic rate control (DRC) method as a high resolution technique that belongs to the CRTA. In this technique, the heating rate of the sample is dynamically and continuously varied in response to the changes in the sample's decomposition rate. The presented data of the dehydration of inorganic salts ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) show improved resolution as compared with the conventional TG thermograms. At the DRC method, the dehydration proceeds nearly under the equilibrium conditions. Since the beginning of the dehydration shifts to the lower temperature region, the change of DRC curves becomes much more distinct. Also, the reaction clearly occurs in several steps, with a plateau characterizing to the dehydration mechanism. This method is especially proved to be very effective technique in the detection of intermediate products.

1. 緒 言

気体の放出をともなう固体の熱分解反応では、雰囲気

中のその気体の分圧が極めて重要な因子となる。特に水と和物の脱水反応の多くは、可逆的で雰囲気中の水蒸気分圧の影響を受ける。従って脱水反応は、試料サイズ、雰囲気バージガス、試料容器の形状、昇温速度等の実験条件に大きく依存する。そこで、より高分解能なTG分析を行うため、一般的には少ない試料量や遅い昇温速度を用い、試料内の温度分布をできるだけ小さくして擬平衡状態を実現する、あるいは、測定雰囲気ガスや圧力の選択、ならびに試料容器の形状を変えることで発生ガスの分圧を制御し、反応の進行に影響を与えるなどの工夫も行われている。こうした測定上のテクニックは、現在でもよく使用されるが等速昇温法ではごく限られた効果し

理学電機(株): 〒196 東京都昭島市松原町3-9-12
Rigaku Corporation, 3-9-12 Matsubara-cho,
Akishima-shi, Tokyo 196, Japan

* 長岡技術科学大学化学系: 〒940-21 新潟県長岡市上
富岡町1603-1

Department of Chemistry, Nagaoka University of
Technology, 1603-1 Kamitomioka, Nagaoka 940-21,
Japan

か得られない場合が多い。特に、遅い昇温速度での測定では、当然のことながら全体の測定時間が増大し、酸化、変形、吸収、吸着などの時間依存性のある現象の影響を受け易く、計器のドリフト、周囲の温度変動、振動の影響を受ける確率も増大してしまい測定精度の低下につながってしまうことも考えられる。このようなことから、高精度の測定結果を得るには、比較的短時間でしかも分解能の高い測定技法を用いることが望ましいことになる。

TG測定の大きな目的は、熱分解過程の重量変化を測定しその時の正確な分解温度を知ることにある。従来のTG測定で最も一般的な等速昇温法では、しばしば分離不十分なTG曲線が観測されることがある。その大きな要因は、試料温度を一定の速度で変化させその時の物理変化を測定していることにある。すなわち、温度による試料自身の変化は、ある温度で瞬間的に起こるものではなく、そこには化学的、物理的変化の時間依存性が存在し、このことが逆にTG分解能の低下に大きく起因している。したがって、等速昇温にて得られるデータでは、時間の関数として生じる変化も温度の関数として起こるものとして記録されるためTGの分離度が不十分となる場合が起こりえる。この現象は、複数の分解反応が重なり合ったり、それらがある温度範囲にわたって現われる場合に生じ、重量変化量と反応温度の測定精度が実質的に低下してしまう。

一方、従来より多くの研究者により高分解能への試みがなされており、できるだけ熱平衡状態に近い条件下で測定するために加熱速度を極端に小さくした水蒸気分圧一定条件下の低速TG分析の研究が行われている¹⁾。これに対して、Paulik等は重量変化が起きている最中に昇温速度を遅くすることが分解能の向上につながることから、擬等温、擬等圧熱重量測(Quasi-Isothermal and Quasi-Isobaric Thermogravimetry)を提案した²⁾。また近年では、分解温度精度ならびにTG分解能の高い技法として提案された階段状等温TG測定(Step-wise Isothermal Analysis以下、SIA)が研究されてきている。これらは、これまでの熱分析が温度を制御して物理的性質を測定していたのに対して、逆に試料の物理的性質の変化速度を制御するために温度を変化させる速度制御熱分析(Controlled Rate Thermal Analysis以下、CRTA)³⁾と呼ばれ現在、最先端の熱分析技法として注目されてきている。この方法は現在TG、TMAなどの応用として利用され始め、TMAではRCS法(Rate Controlled Sintering)として高性能、高機能セラミックスの研究開発などの分野で役立っている。

本報告では、このCRTA法の一群に属するダイナミック温度制御法(Dynamic Rate Control以下、DRC)を開発

することにより、高分解能なTG分析を実現するとともに、この技法を用いた多水塩の無機化合物の脱水反応について、従来の等速昇温法からの測定結果との比較を行い、本測定法の有用性について検討を行った。

2. 測定原理

DRC法における昇温速度の設定は、試料の温度変化速度の絶対値が試料の重量変化値の単調減少関数になるように制御され、このことは試料の重量変化速度の絶対値が大きければ大きいほど(重量減少が急激であればあるほど)試料の温度変化の絶対値が小さくなる(昇温速度が小さくなる)。そのため、時々刻々変化する試料の重量変化速度値(TG一次微分)、ならびに重量変化速度の方向(TG二次微分)を算出し、その関数として以下のように昇温速度を求めて加熱制御を行った。

$$V = V_m [(S_m - S) / S_m]^y \tag{1}$$

ここで、Vは昇温速度、V_mは最大昇温速度、Sは重量変化速度、S_mはSとの相対偏差を決定するための重量変化速度の設定値を示している。Fig.1(a)および(b)は、(1)

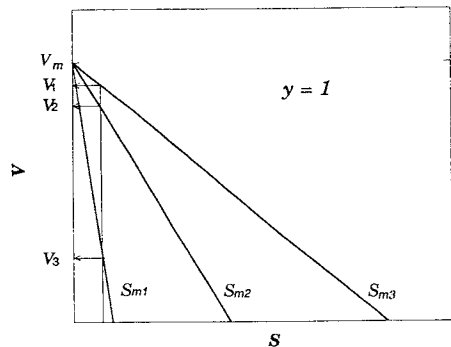


Fig.1(a) The influence of S_m value for heating rate in eq. (1). S_{m1} < S_{m2} < S_{m3}

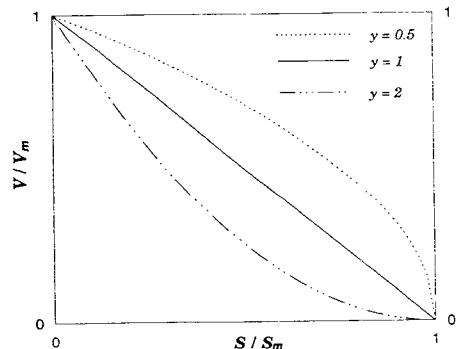


Fig.1(b) The influence of y value for heating rate in eq. (1).

式をグラフ表示したものである。(a)は、べき指数 $y=1$ の条件で R_m を変更したときに昇温速度曲線がどのように変化するかを示したグラフである。 V_m が同じ条件であっても S_m が小さく設定されていればほど S の増加に対して V が急激に小さくなる。したがって、 S_m は V の S に対する感度係数として作用する。また、(b)は V_m と S_m とを同じにした条件において、べき数 y の影響を示したグラフである。縦軸は V を V_m で規格化し、横軸は S を S_m で規格化している。 $y=1$ では、 V は S の一次曲線となる。 $y=2$ では、 V は S の二次曲線となり S/S_m は1より小さいのでこの曲線は下に凸となる。 $y=0.5$ では、逆に上に凸の曲線となる。 y の値は減量速度の値に応じてどのように変化するかを決定するものである。すなわち、 y が1より大きいときは、減量速度の小さい領域において曲線の傾きが大きくなり、逆に y が1より小さいときは、減量速度の値が大きい領域において曲線の傾きが大きくなる。結局、べき数 y は、 V の S に対する局所的な感度係数として作用する。一方、(1)式の物理的意味は、試料の S がゼロになる(すなわち試料重量が変化しない)と、 V は V_m に等しくなる。そして、 S が大きくなるにつれて V は小さくなってゆき、 S が S_m に等しくなると V がゼロとなり等温制御となる。一般的には、測定温度範囲内において S が S_m を超えないように S_m を設定するが、もし、 S が S_m を超えると形式的には V の値が負となるが、実際の制御では等温制御としている。すなわち、この温度制御式(1)は、減量変化速度が低下方向であり、かつ $S \leq S_m$ の条件でのみ有効となる。

本法で用いた各物理量は、 $V_m=5\sim 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $S_m=2\times 10^{-6}\sim 4\times 10^{-3}\%\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $y=0.1\sim 3$ の間の最適値を用いた。

以上のDRC法のフローチャートをFig.2に示す。

3. 実験方法

3.1 装置

測定に使用した熱分析装置は、理学電機製TAS-300差動型TG-DTAであり、試料加熱電気炉ユニットには、赤外線加熱炉を採用した。DRC法では試料の重量変化にตอบสนองして昇温速度を決定しているため、電気炉の温度応答性の良いことが極めて重要な因子となる。さらに、本実験の目的とする分析が脱水反応であり、これは比較的低温域で起こるため、抵抗炉では熱的な慣性の遅れが測定上の制約となる。したがって、試料温度制御を用いた赤外線加熱炉は、測定値の正確さからも有効な手段となる。また、温度制御方式は、このDRC法と従来からの等速昇温法に加え、試料の重量減少速度の指定値によって昇温、等温が繰り返されるSIA法を用いた。

Fig.3に高分解能TG-DTA分析装置の原理構成を示す。

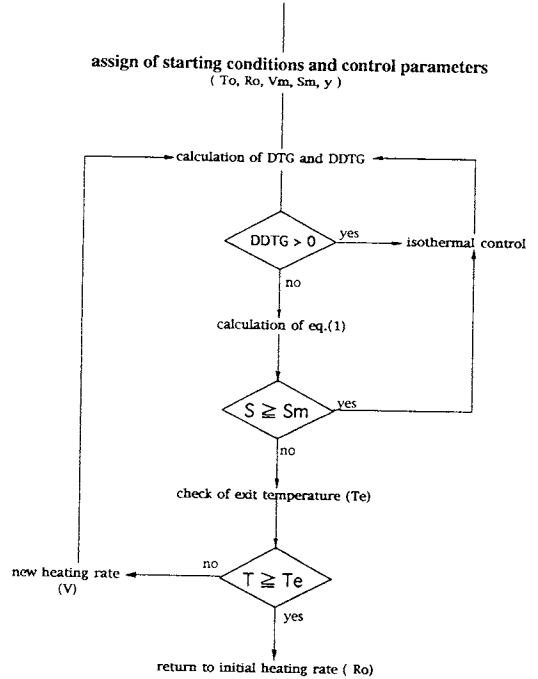


Fig.2 Flow chart of DRC method by high resolution TG system.

TG制御回路にて検出された重量変化は自動温度制御部にフィードバックされる。ここで、CPUからの制御パラメータに従って昇温速度が時々刻々算出され、赤外線炉への制御電流として供給される構造となっている。

3.2 試料

本実験で用いた試料は、関東化学製、硫酸マグネシウム七水和物($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸カルシウム二水和物($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸銅五水和物($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)の特級試薬を乳鉢で粉砕し、アルミニウム試料容器を用いて20~30mgの試料量で測定した。

4. 結果および考察

4.1 硫酸カルシウム二水和物($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の脱水反応

硫酸カルシウム二水和物(二水セッコウ)の脱水反応は、 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4\cdot 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$ と2段階で進行し、中間生成物である半水セッコウの生成は水蒸気分圧に依存する。例えば、試料量の少ない場合ではみかけ上2分子の水が一度に脱水し、無水のセッコウとなる。また、試料量が多くなると試料のまわりの水蒸気分圧が高くなり次の反応が抑えられ半水セッコウを経て無水のセッコウとなる。つまり、この2段階の反応を分離するには、水蒸気分圧を高くすることが有効となり自生雰囲気

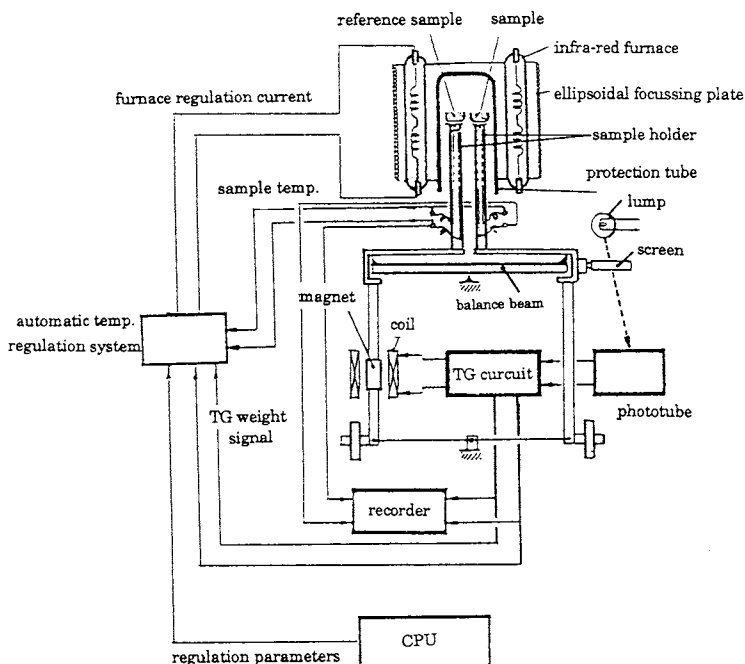


Fig.3 Schematic illustration of high resolution TG-DTA system.

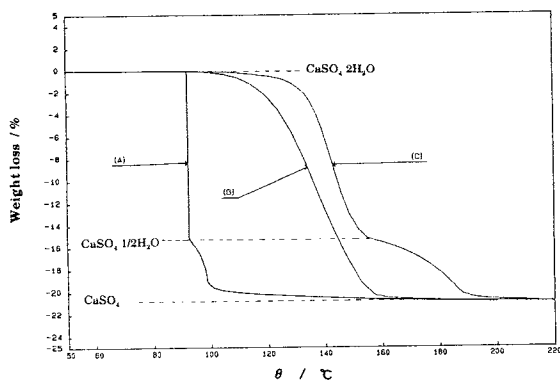


Fig.4 Comparison of resolution by different techniques. (A) DRC curve, (B) TG curve of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ using open cell, (C) TG curve of $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ using pin-holed cell

気が利用できる。Fig.4は、等速昇温法を用いたシール容器上に $\phi 10\mu\text{m}$ の穴を一個開けた擬似密封系(C)と開放系(B)ならびに開放系でのDRC法(A)(得られる重量変化曲線をDRC曲線と呼ぶ)による測定結果の比較を示している。擬似密封系、DRC法では、中間体の半水セッコウのプラトーが明瞭に現われ分離定量性が向上している。しかしながら、擬似密封系では生成ガスの分圧に依存し

て進行が抑制されるため、反応開始温度が高温側へ移行している。したがって、正確な脱水温度(脱水で放出された水分子の影響がない条件下、すなわち水分子が固体から放出されるとただちに試料から除かれる状態で決定される温度)測定については論議できない。これに対して、DRC法による測定ではシャープで明瞭なDRC曲線が得られるとともに、分解がより低温で完了することを示しており、分解の等温温度をより正確に測定しているといえる。

一方、脱水温度測定として比較対象となるSIA法は、反応の開始と終了を厳密に制御する技法であり、特に分解温度が非常に近接した反応に対して有力となる。そこで次に、本システムにこのSIA法を組み込み、DRC法との比較を行った。Fig.5は、SIA法とDRC法との温度制御の違いを比較するため、横軸時間スケールにて表示した重量変化曲線と温度曲線である。SIA法における昇温速度と重量変化速度値の設定については、数回の測定にて最良の結果が得られた $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $0.06\%\cdot\text{min}^{-1}$ を使用している。両測定ともに約 92°C にて等温制御に入り、等温保持時間はほぼ同等となっているが、DRC法では半水セッコウの分解が終了に近づくにつれて、昇温速度が加速的に増大し、測定時間が短縮されていることを示している。Fig.6は、このSIA(得られる重量変化曲線をSIA曲

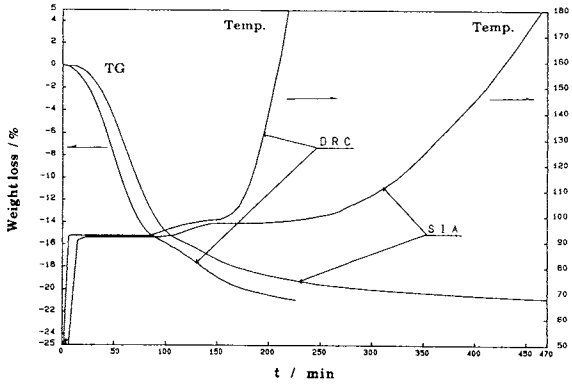


Fig.5 TG-Temperature curves for dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by DRC and SIA methods.

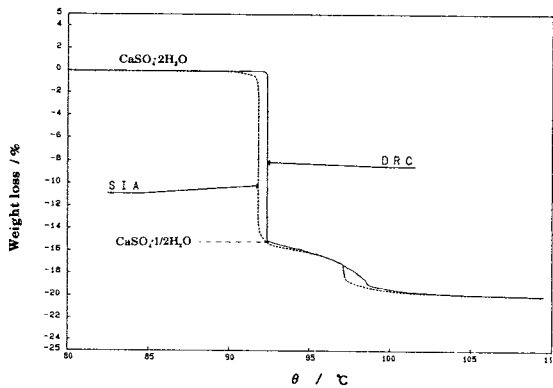


Fig.6 DRC and SIA curve for dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

線と呼ぶ), DRC法から得られたSIAとDRC曲線の比較を示している。両測定法とも良い一致が認められ, より短時間で測定可能なDRC法の有効性が示された。

4.2 硫酸マグネシウム七水和物($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)の脱水反応

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ について脱水反応のメカニズムを追及するため, Alセルにタングステンの細線をはさんで封じた擬密閉封系による自生雰囲気下での測定がなされており, 開放系では分離不可能とされていた反応中間体を比較的容易に分離した結果, 4段の中間構造が見い出されたと報告されている⁴⁾。

Fig.7は, 異なった3つの昇温速度($2, 5, 10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)での $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の脱水によるTG-DTA曲線を示している。昇温速度の低下にともない各段の反応は低温側にシフトしている。また, TG曲線の折点やプラトーが明瞭になり, DTA曲線上の重複した吸熱ピークが分離され, 数段の反応過程の存在が観測できる。しかしながら, この結果による反応メカニズムの推定には, 始点, 終点の

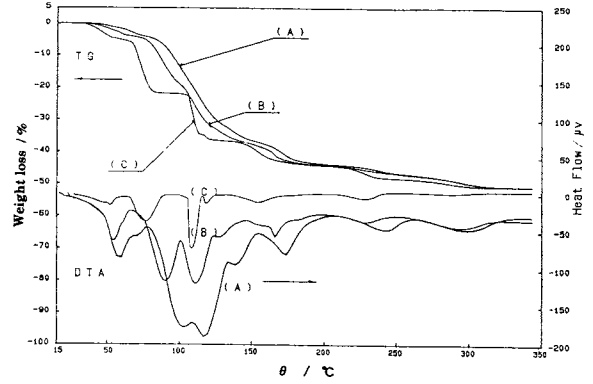


Fig.7 The influence of heating rate for TG curve of Tehydration of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (A) $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, (B) $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, (C) $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

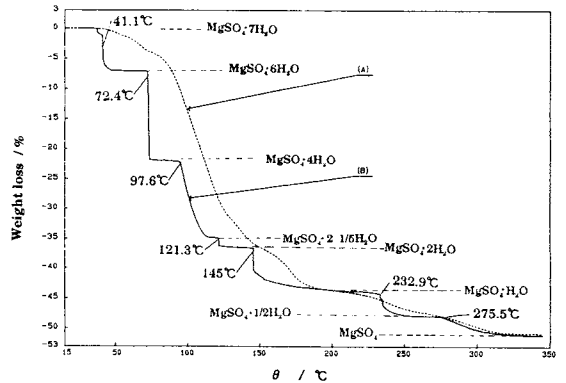
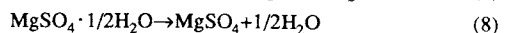
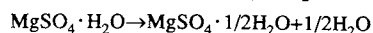
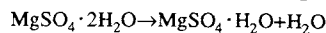
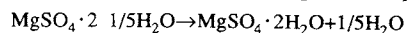
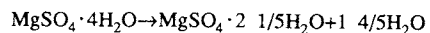
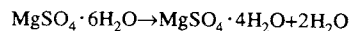
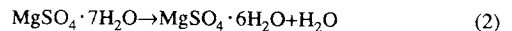


Fig.8 TG and DRC curve for dehydration of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (A) TG curve of $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, (B) DRC curve

決定に任意性が生まれ易く, 減量率の決定が難しい。Fig.8は, 等速昇温 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ でのTG曲線とDRC曲線との比較を示している。DRC曲線からは, 先の任意性の影響を受けない明瞭な曲線が得られた。よって, このDRC曲線から得られた各段階での減量率をもとに以下の反応式が推定できる。



また, Table 1はこの反応式をもとに算出した理論減

Table 1 Reaction mechanism for dehydration of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

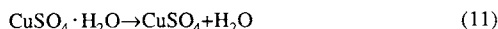
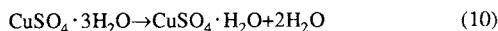
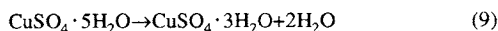
Reaction mechanism	theoretical weight loss (%) W_t	experimental weight loss (%) W_e	difference (%) $W_e - W_t$
1 $MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 6H_2O + H_2O$	7.30	7.03	-0.27
2 $MgSO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 4H_2O + 2H_2O$	14.61	14.95	0.34
3 $MgSO_4 \cdot 4H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 2 \frac{1}{2}H_2O + 1 \frac{4}{5}H_2O$	13.15	12.88	-0.27
4 $MgSO_4 \cdot 2 \frac{1}{2}H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 2H_2O + 1/5H_2O$	1.46	1.52	0.06
5 $MgSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot H_2O + H_2O$	7.30	7.37	0.07
6 $MgSO_4 \cdot H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 1/2H_2O + 1/2H_2O$	3.65	3.79	0.14
7 $MgSO_4 \cdot 1/2H_2O \rightarrow MgSO_4 + 1/2H_2O$	3.65	3.57	-0.08
Total weight loss	51.12	51.13	0.01

量率とDRC曲線からの減量率との比較を示しており、両者の良い一致が確認される。

一方、DRC曲線から得られる脱水温度については、等速昇温 $10^\circ C \cdot min^{-1}$ のTG曲線に比べ、脱水初期段階では低温側にシフトした値が得られるが、6段目の反応では逆に高温側へシフトした値を示した。この要因は、この反応が前段までに比べて強い温度依存性をもつため、重量減少速度が小さな値を示すことにある。このように比較的ゆるやかな分解反応が引き続き起こる領域にて、DRC法は原理的に大きな昇温速度で制御する。そのため、結果として得られるDRC曲線は、見かけの分離分解能を向上させる有効性を発揮するが、脱水温度は高温側にシフトすることになる。したがって、正確な脱水温度を得るには式(1)に示した S_m の設定値をより小さくした測定を行うことが必要となり、測定時間は増大方向となる。

4.3 硫酸銅五水和物($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)の脱水反応

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ について、一般的に確認されている分解メカニズムは、



であり各段階での脱水温度については、(9)が $60 \sim 65^\circ C$ 、(10)が $95^\circ C$ 、(11)は $220^\circ C$ と報告されている。

これに対して、開放系静止雰囲気下の低速TG測定により $10^\circ C \cdot h^{-1}$ 以下の昇温速度を用いることにより、中間生成物の存在が確認できる¹⁾。またSIA測定からは5水塩から1水塩の脱水過程が4段(58, $68^\circ C$ でそれぞれ1分子、 $75^\circ C$ で1.5分子、 $85^\circ C$ で残り0.5分子)に分離された報告がされている。

そこでこれらの研究をもとに等速昇温、DRC法による測定を試みた。Fig.9は等速昇温法(1, 2, $5^\circ C \cdot min^{-1}$)におけるTG-DTA曲線を示している。昇温速度の低下にともない反応温度が低温側にシフトしており、TG曲線上に

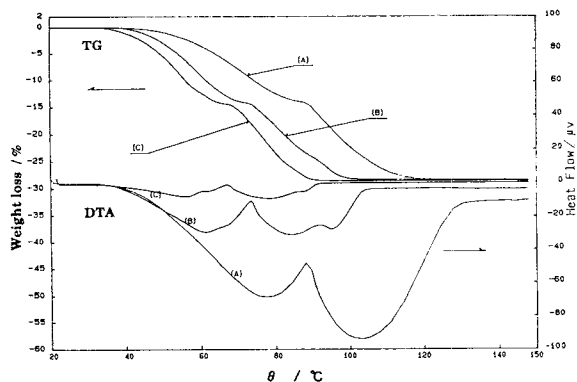


Fig.9 The influence of heating rate for TG-DTA curve of dehydration of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

(A) $5^\circ C \cdot min^{-1}$, (B) $2^\circ C \cdot min^{-1}$, (C) $1^\circ C \cdot min^{-1}$

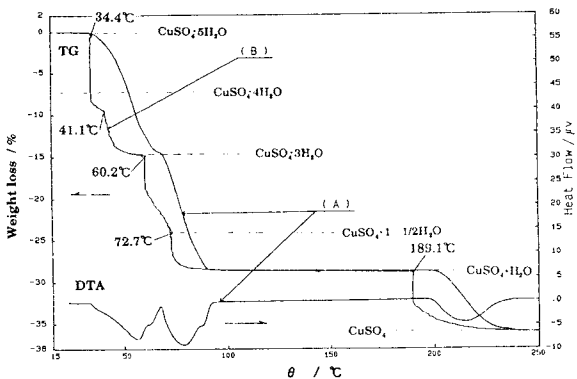


Fig.10 Comparison of resolution by different techniques.

(A) TG curve of $1^\circ C \cdot min^{-1}$, (B) DRC curve

は中間体の存在が確認できるようになる。DTAにはTGに相当する吸熱ピークが観測され、等速昇温 $1^\circ C \cdot min^{-1}$ でのDTAでは4つの吸熱ピークが明確に示されており、4段の反応過程を示唆している。Fig.10は、等速昇温

1°C・min⁻¹とDRC測定による結果の比較を示している。図中に表示した中間生成物の化学式は、Sorensen等の報告をもとにして図示した。この結果、第一段目が1分子の脱水に相当する反応でないことや、各段階の脱水温度が10°C以上低い値を示したなど、異なった脱水過程を示唆した。この要因は、Sorensen等による測定条件が本測定の約10倍に相当する試料量を用いての結果であり、水蒸気分圧の影響が多分に関与していると考えられる。本測定は、この試料の中間生成物の存在を明白なものとしたが、得られたDRC曲線からは、反応中間体を推定できる明瞭なプラトーは得ることができず詳細な反応メカニズムの解明には至らなかった。今後は、さらに試料量および水蒸気分圧等を含めた見地から再検討するつもりである。

5. 結 論

本研究では、等速昇温法におけるTG曲線の分解能の向上を図ることを目的として、CRTAを用いたDRC法を考案した。この温度制御法は、重量変化の分解能を最大にするように試料の分解速度(重量変化速度)の変化に回答して、試料の昇温速度をダイナミックにそして連続的に変化させる方法である。そして、その特長は、重量変化速度が増大方向の時には温度を自動的に等温制御し、重量変化速度が低下方向に転じるとその変化速度に回答して自動的に昇温速度を変えてゆくところにある。すなわち、この方法によって引き続き起こる反応を互いに分離することが可能となる。また、本法は分解温度のオーバーシュートを避けながら重量変化の生じない温度領域は、最大の昇温速度を使用することができ、必要などきのみ昇温速度をスムーズ(時として急激)に増減させることができるので、他の技法に比べて迅速かつ信頼性ある結果が期待できる。

そして、本手法の有効性を確認するため、3種の含水硫酸塩に適用し脱水反応の反応過程の追跡を試みた。その結果、等速昇温法では観測しにくい中間生成物の存在を明瞭に判別、分離できることが実証された。

一方、貴重な試料等の熱分析への要請から、よりミクロな分析が重要視されている現状で、試料量の少ない方が温度分布が均一になり考察が容易になる事は当然となるが、測定装置感度が制約となる。したがって、一方では出来る限り試料量に依存しない分析法も重要とされる。

以上、得られた測定結果からDRC法の特長ならびに有効性について以下にまとめた。

- (1) 試料の重量変化速度の単位として%/時間を用いて温度制御を行っているため原理的に試料量によるデータ依存性の影響を受けにくい。
- (2) 変化が起こる温度をよりシャープ(重量減少の温度

領域の幅を狭くする)にすることにより、分解開始温度(および変化の等温反応温度)、減量率の測定精度が向上する。

- (3) 比較的短時間で分解能の優れた測定結果が得られる。
- (4) 従来の測定手段では得にくい反応中間体を比較的容易に観測できる。
- (5) 熱平衡状態に近い測定条件下にあるため、等速昇温法に比べてより低い反応温度が得られる。このため、材料の耐熱性評価およびエネルギーの有効的活用法についての新しい見地が得られる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、装置開発への御協力ならびに有益な御指導、御助言をいただいた、理学電機熱アプリケーションセンター千田哲也氏、秋山皖史TR設計部長に深く感謝致します。

文 献

- 1) K. Nagase, H. Tokobayashi, M. Kikuchi and K. Sone, *Thermochim. Acta* **35**, 99 (1980).
- 2) O. Toft, Sorensen, *Thermochim. Acta* **138**, 107 (1989).
- 3) J. Rouquerol, *Thermochim. Acta* **144**, 209 (1989).
- 4) 伊佐公男, 野川正弘, 熱測定 **10**, 2 (1983).

要 旨

脱水反応の多くは可逆的であり発生気体中の水蒸気分圧によって影響される。そのため、これらの反応は、試料サイズ、雰囲気ガスの性質、試料容器、昇温速度等の実験条件に著しく依存する。近年、幾つかの速度制御熱分析(CRTA)法が積極的に研究されている。ここで、我々はこのCRTAに属する高分解能技法として、ダイナミック温度制御(DRC)法を提案する。この技法では、昇温速度が試料の分解速度の変化に回答してダイナミックにそして連続的に変化する。無機塩(CaSO₄・2H₂O, MgSO₄・7H₂O, CuSO₄・5H₂O)の脱水反応における表示データは、伝統的なTG曲線に対する改善された分解能を示している。DRC法では、脱水が平衡状態に近い条件のもとで進行する。そのため、脱水反応の反応開始が低温側へシフトしDRC曲線はより明瞭になる。また、反応は脱水メカニズムを特徴づけるプラトーとともに数段階で明瞭に起こる。特にこの手法が中間生成物の検出において非常に有効的な技法であることが明らかにされた。