

奨励賞

有井 忠氏 [株式会社リガク, 博士(工学)]



〔業績〕 加熱時発生ガス質量分析法の開発に関する研究

有井 忠氏は、1984年長岡技術科学大学工学部材料開発工学課程を卒業後、理学電機株式会社（現 株式会社リガク）に入社し、主として新しい熱分析法および熱物性法に関する研究開発と質量分析法を用いた加熱時発生ガス分析法に関する応用研究に携わってきた。また、1997年同大学院工学研究科博士課程エネルギー・環境工学専攻を修了し、「熱分析の手法に関する研究：速度制御熱天秤法および同時熱重量-質量分析法の開発」によって博士(工学)の学位を取得した。

熱分析 (thermal analysis) は、国際熱測定連合によれば「物質の温度を調整されたプログラムに従って変化させながら、その物質（および/あるいは、その反応生成物）のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法の総称」と定義されている。しかし、最近、この概念にある基本的な考え方が変更されつつある。それは「調整されたプログラムに従って」と「ある物理的性質」の2点であり、これらを変更することにより、熱分析の新しい可能性と測定法に大きな進歩をもたらしている。有井氏の主要な業績は、この二つの大きな潮流に関する研究内容に大別される。

これまでの熱分析で得られるデータは、試料のマクロ情報であるため、試料の変化を容易に観測できるが、「どのような変化」が起きているかという分子レベルでのマイクロ情報を得るには、分光法など他の測定法に頼らざるを得ない状況にあった。その結果、熱分析と他の手法を複合化させることにより、物質のマイクロな熱分析を行う微視的熱分析法が注目されてきた。有井氏は、この複合化の流れの中で、いち早く、熱重量分析 (TG: thermogravimetry) 中に発生する気体分析 (EGA: evolved gas analysis) を質量分析計により行う、同時熱重量-質量分析 (TG-MS: thermogravimetric mass spectrometry) 法の開発に着手した。測定雰囲気異なる TG と MS を結合する際の種々の諸問題を解決することにより、今日の TG-MS (TG-GC/MS: thermogravimetric gas chromatograph mass spectrometry) が、広く普及するようになった。この結果、質量分析法による温度変化の下での物質の“化学的な構造”を、容易に観測できるようになった。

近年までの熱分析の進歩を特徴づけるもう一つの大きな変化が、温度制御方式の多様化である。なかでも速度制御熱分析法 (CRTA: controlled rate thermal analysis) の発展は著しく、急速に普及した。これまでの熱分析が、等速昇降温を前提とする「調整されたプログラムに従って」温度を制御したのに対し、CRTA 法は、試料の物理的性質の変化速度があらかじめ定められたプログラムに従うように温度を変化させる「逆熱分析」、あるいは「会話型の制御方式」の新しい熱分析の概念である。有井氏は、調整プログラムを試料の質量減少速度に適用して温度を制御する方法を開発し、この CRTA 法を TG-MS に応用した。これにより TG 分解能が飛躍的に向上した。さらに、反応速度パラメータの精密測定や等速昇温測定では、連続して起こるために見逃していた複数の現象を MS にて測定できるようになった。また、この方法により、TG の高分解能特性と MS の高感度特性を両立させた。さらに、有井氏は、複数の温度制御方式を組み合わせることにより、幅広い物質の加熱挙動の全貌を解明するうえで大きな役割を果たすことを示した。このような温度制御をすることにより大きな発熱反応を避け、内部に欠陥や有機残渣の少ないセラミックスの焼成反応条件を見いだすことができる。その結果、品質的に安定した高性能なセラミックス焼結体が得られ、本法は、基礎研究にとどまることなく、セラミックスの製造工程の最適化の開発にも利用されるようになった。

一方において、有井氏は加熱炉の中の試料近傍にジェットセパレータを原理とするノズルスキマー型のガス導入系を用いた幅広い温度領域にわたってガス検出感度を安定させる制御システムを提案した。さらに、有井氏は、高精度な加熱時発生ガス分析法や加熱雰囲気を高真空中とする脱離成分の温度精度を重視した高感度の加熱時発生ガス分析法などを開発した。これらの方法を用いて、さまざまな雰囲気下での加熱挙動にその測定対象を拡げ、多角的に質量分析法を用いた熱分析の応用研究を行いつつある。

これら、有井氏の熱分析-質量分析に関する研究は、独創性が高く今後の発展も期待されることから、2007

年度日本質量分析学会奨励賞にふさわしいと認められた。

授賞対象業績リスト

- 1) T. Arii, T. Senda, and N. Fujii, A combined Thermogravimetric–Gas Chromatographic/Mass Spectrometric analysis (TG-GC/MS) using a high resolution TG technique, *Thermochimica Acta*, **267**, 209–221 (1995).
- 2) 伊佐公男, 長谷川 寛, 有井 忠, TG-MS: 同時熱重量–質量分析法を用いた発生気体分析, 熱測定, **22**, 160–167 (1995).
- 3) 伊佐公男, 長谷川 寛, 有井 忠, TG-MS: 同時熱重量–質量分析法を用いた発生気体分析 (2), 熱測定, **22**, 221–241 (1995).
- 4) T. Kimura, H. Imamura, M. Sugahara, T. Arii, and S. Takagi, Thermal behaviors of inclusion compounds of cholic acid, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **276**, 133–139 (1996).
- 5) T. Arii, K. Terayama, and N. Fujii, Controlled-rate thermal analysis: Study of the process of super hard material debinding, *J. Therm. Anal.*, **47**, 1649–1661 (1996).
- 6) 有井 忠, 岸 証, 藤井信行, 速度制御 TG 法の医薬品中の水分測定への応用, 熱測定, **23**, 5–9 (1996).
- 7) T. Arii and N. Fujii, Controlled-rate thermal analysis: Kinetic study in thermal dehydration of calcium sulfate dihydrate, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **39**, 129–143 (1997).
- 8) 有井 忠, 速度制御熱分析 (CRTA) 法および同時 TG-MS 法を用いた高分子の熱分解反応速度論, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **46**, 374–379 (1998).
- 9) T. Arii, S. Ichihara, H. Nakagawa, and N. Fujii, A kinetic study of the thermal decomposition of polyesters by controlled-rate thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, **319**, 139–149 (1998).
- 10) T. Arii and Y. Masuda, Thermal decomposition of calcium copper acetate hexahydrate by simultaneous measurement of controlled-rate thermogravimetry and mass spectrometry (CRTG-MS), *Thermochimica Acta*, **342**, 139–146 (1999).
- 11) T. Arii, Y. Sawada, N. Kieda, and S. Seki, TG-DTA-MS and controlled-rate TG of ammonium oxalate monohydrate (NH₄)₂C₂O₄·H₂O, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **47**, 354–359 (1999).
- 12) T. Arii, Y. Sawada, K. Iizumi, K. Kudaka, and S. Seki, TG-DTA-MS for chromium(III) formate, *Thermochimica Acta*, **352–353**, 53–60 (2000).
- 13) Y. Masuda, Y. Seto, X. Wang, Y. Yukawa, and T. Arii, A thermal and structural study on lanthanum hexacyanocobaltate(III) pentahydrate, La[Co(CN)₆]·5H₂O, *J. Therm. Anal. Cal.*, **60**, 1033–1041 (2000).
- 14) S. Ichihara, A. Endo, and T. Arii, Analysis of thermal decomposition behaviors with consecutive reactions by TG, *Thermochimica Acta*, **360**, 179–188 (2000).
- 15) T. Ozawa, T. Arii, and A. Kishi, Thermogravimetry and evolved gas analysis of polyimide, *Thermochimica Acta*, **352–353**, 177–180 (2000).
- 16) Y. Kobayashi, T. Mitsunaga, G. Fujinawa, T. Arii, M. Suetake, K. Asai, and J. Harada, Structural phase transition from rhombohedral to cubic in LaCoO₃, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 3468–3469 (2000).
- 17) T. Arii, A. Kishi, M. Ogawa, and Y. Sawada, Thermal decomposition of cerium(III) acetate hydrate by a three-dimensional thermal analysis, *Analytical Sciences*, **17**, 875–880 (2001).
- 18) T. Arii, T. Taguchi, A. Kishi, M. Ogawa, and Y. Sawada, Thermal decomposition of cerium(III) acetate studied with sample-controlled thermogravimetric–mass spectrometry (SCTG-MS), *J. Euro. Ceramic Soc.*, **22**, 2283–2289 (2002).
- 19) T. Arii and A. Kishi, The effect of humidity on thermal process of zinc acetate, *Thermochimica Acta*, **400**, 175–185 (2003).
- 20) R. Ozao, T. Okabe, and T. Arii, Thermoanalytical characterization of apple-based woodceramics using TG-DTA/MS, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**, 1075–1078 (2003).

- 21) R. Ozao, T. Arii, and T. Okabe, Simultaneous TG-DTA/MS study of cedar-based woodceramics for use in snowmelt system, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**, 1079–1082 (2003).
- 22) 有井 忠, 同時示差熱天秤-質量分析 (TG-MS) 法によるポリスチレンの熱分解, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 235–241 (2003).
- 23) Y. Seto, K. Umemoto, T. Arii, and Y. Masuda, Synthesis and thermal decomposition of lanthanide hexacyanochromate(III) complexes, $\text{Ln}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La-Lu}$; $n=3, 4$), *J. Therm. Anal. Cal.*, **76**, 165–177 (2004).
- 24) T. Arii, A. Kishi, and Y. Sawada, Atmospheric effect for thermal process of indium hydroxofor-
mate, *J. Therm. Anal. Cal.*, **78**, 639–655 (2004).
- 25) M. Yamazaki, M. Kayama, K. Ikeda, T. Arii, and S. Ichihara, Nanostructured carbonaceous material with continuous pores obtained from reaction-induced phase separation of miscible polymer blends, *Carbon*, **42**, 1641–1649 (2004).
- 26) R. Ozao, T. Arii, T. Okabe, D. Capogna, and M. Ochiai, Characterization of woodceramics derived from olive pomace, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 2435–2438 (2004).
- 27) T. Arii and Y. Masuda, The effect of humidity on thermal decomposition of terephthalate polyester, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 525–536 (2004).
- 28) R. Ozao, T. Okabe, T. Arii, Y. Nishimoto, Y. Cao, N. Whitely, and W.-P. Pan, TG-DTA/GC-MS study of odorless woodceramics from chicken wastes, *J. Therm. Anal. Calori.*, **80**, 489–493 (2005).
- 29) T. Arii, Evolved Gas Analysis–Mass Spectrometry (EGA-MS) using skimmer interface system equipped with pressure control function, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **53**, 211–216 (2005).
- 30) R. Matsumoto, T. Arii, Y. Oishi, and Y. Takahashi, Release gas analysis from ternary graphite intercalation compounds at high temperatures, *Thermochimica Acta*, **431**, 53–57 (2005).
- 31) R. Ozao, T. Okabe, T. Arii, Y. Nishimoto, Y. Cao, N. Whitely, and W.-P. Pan, Gas adsorption properties of woodceramics, *Mater. Trans.*, **46**, 2673–2678 (2005).
- 32) T. Arii and A. Kishi, Humidity controlled thermal analysis: The effect of humidity on thermal decomposition of zinc acetylacetonate monohydrate, *J. Therm. Anal. Cal.*, **83**, 253–260 (2006).
- 33) T. Arii, Y. Oishi, and S. Hashimoto, Study on thermal desorption of aromatic guest molecules adsorbed in zeolites, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **54**, 127–132 (2006).