

# 熱分析講習会 入門コース 参加報告

西村 真弓

工学系技術支援室 分析・物質技術系

## はじめに

工学部機器分析室では2010年4月より熱分析装置DSC（示差走査熱量測定）、TG-DTA（熱重量示差熱分析）、TMA（熱機械分析；膨張および引っ張りモードを有する）の計3台が導入された。本格的な装置稼働に向けて、測定時にどのような条件を選択するべきか、結果に影響を及ぼす因子には何が挙げられるか等、測定において必要な知識を確認するとともに、セル作製時のコツやデータの取扱いなどノウハウ的な情報を獲得するために本講習会に参加した。その内容について報告する。

## 1. 開催詳細について

本講習会は平成23年1月21日に株式会社島津製作所主催のもと、東京アプリケーション開発センターにおいて開催された。プログラムは表1の通りである。一日を通して、株式会社島津製作所 分析計測事業部 応用技術部 東京アプリケーション開発センター 熱分析担当の木高 譲氏に講義・実習を担当していただいた。

表1. 熱分析講習会 入門コース プログラム

時間	内容
9:45 ~9:50	開会の挨拶
9:50 ~11:05	講義1 熱分析の原理
11:10~11:50	講義2 最適測定条件の選択法
12:45~16:35	実習1 装置の操作法とキャリブレーション 実習2 プラスチックのガラス転移、融解測定 実習3 医薬品の融解（結晶多形）測定 実習4 食品の糊化測定
16:40~16:55	実習のまとめ・質疑応答
17:00	閉会

## 2. 内容概略

講義および実習の詳細について以下に示す。

### 1) 講義1 熱分析の原理

DSC, TG, TMAのそれぞれの原理および構造について説明した後、実際の測定データを例に用いて測定で得られる情報について解説した。表2に概要を示す。

表2. 測定例のまとめ

装置	比較	得られた情報
DSC	PET ボトル –[そのまま]と[再加熱後]	ガラス転移、結晶化
	市販チョコレート–[そのまま]と[加熱・冷却後]	結晶形の変化
	スルファチアゾール（医薬品）	結晶多形
DTA	粘土鉱物	吸熱・発熱ピーク温度
TG	サッカリン	結合水・付着水の分離
	酸化モリブデン（水素雰囲気）	還元反応
	PET –[空气中]と[窒素中]	酸化の阻害
TMA	ガラス	熱膨張係数
	塗膜	軟化点
	PET フィルム	膨張係数

## 2) 講義2 最適測定条件の選択法

DSC, TG-DTAを使用するにあたって重要なポイントについて解説した。簡潔に以下に示す。

- ・測定前には必ずブランクテストを実施しベースラインを確認する。
- ・キャリブレーションにはインジウムを推奨し、その頻度は各職場によって設定した期間毎に行うことが好ましい。
- ・500℃以下の測定条件のときにはアルミニウムセルを使用し、それ以上の温度ではアルミナセルや白金セルを使用する。アルミニウムの融点は660℃であるので実際には600℃程度までの測定でも問題はないが、試料が発熱する場合を考慮して安全側で設定している。
- ・アルミナセルを使い回すときには、有機物であれば簡易バーナーで焼き、その他の場合はその試料が溶けるような酸に浸すなどの手法がある。
- ・できるだけ試料はセルに対して平らに入れる。

## 3) 実習1 装置の操作法とキャリブレーション

実習は全て1台のDSC-60装置を窒素ガス50ml/min雰囲気下にて使用した。ブランクテストは既に木高氏によって確認されていたため今回は省略し、装置のキャリブレーションから行った。キャリブレーションには添川理化学(株)のインジウム（融点156.634℃，融解熱量28.59 J/g）を用いた。測定条件を表3に、結果を図1に示す。

表 3. 実習 1 の測定条件

試料	インジウム
試料重さ	8.68 mg
セル	Al, クリンプ
測定開始温度	140℃
目標温度	170℃
加熱速度	10℃/min

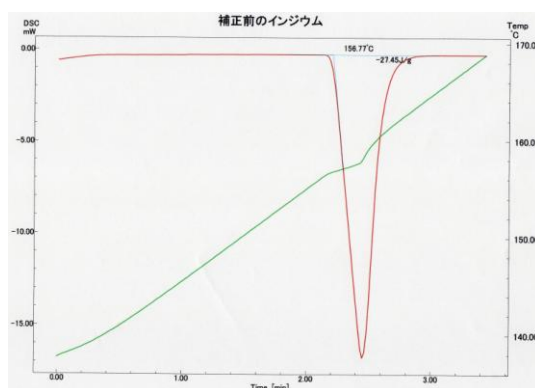


図 1. インジウムの DSC 曲線

実習1の結果、インジウムの融点は156.77 °C、融解熱量は27.45 J/gであった。文献値と比較し融点はほぼ違いがなかったため校正の必要性がなかったが、熱量は4%のずれがあったため校正を実施した。校正には二通りの方法があり、装置本体の熱量校正を行うものと、得られたデータだけを補正するものがある。後者の方法では、共用装置の場合や通常と異なるセルを使用する場合などに有効である。今回は装置本体の校正を行ったが、必ず再現性を確認することが必要である。

#### 4) 実習2 プラスチックのガラス転移、融解測定

ペレット状のPETと、それをボトル型に成型して切り抜いたフィルム状のPETの2種類の製品を用いて、加熱速度/試料量/熱履歴に変化をつけて測定しデータの違いを比較した。共通する測定条件を表4に示す。

表 4. 実習2の測定条件

試料	PET
セル	Al, クリンプ
測定開始温度	30°C
目標温度	300°C

##### 4)-1. 加熱速度の影響

ペレット状のPET 5.36 mgを加熱速度5°C/minと20°C/minで測定した。結果を図2-1に示す。

##### 4)-2. 試料量の影響

ペレット状のPET 16.80 mgを加熱速度20°C/minで測定し、2-1の同じ加熱速度で測定したデータと比較した。結果を図2-2に示す。

##### 4)-3. 熱履歴の影響

フィルム状のPET 5.40 mgを加熱速度20°C/minで測定し、2-1の同じ加熱速度で測定したデータと比較した。結果を図2-3に示す。

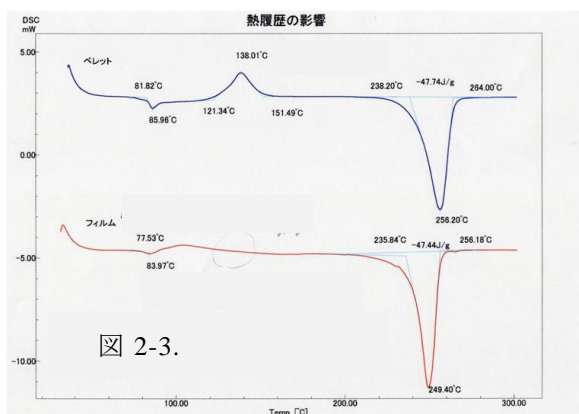
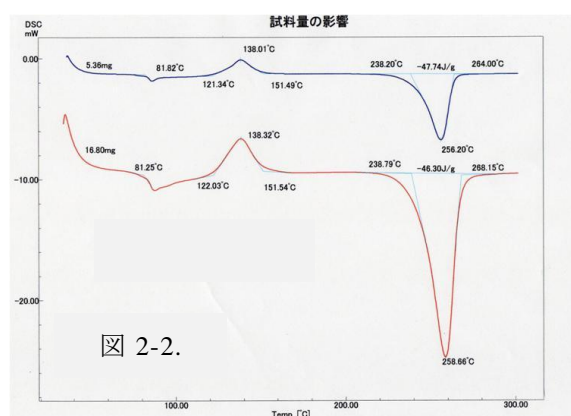
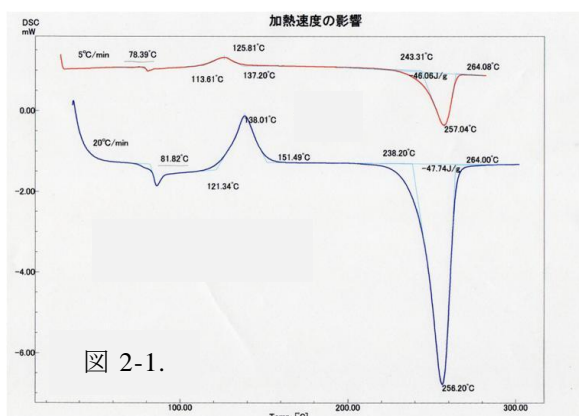


図 2. PET の DSC 曲線

2-1. 上 ; 5°C/min 下 ; 20°C/min

2-2. 上 ; 5.36 mg 下 ; 16.80 mg

2-3. 上 ; ペレット 下 ; フィルム

図2-1が示す加熱速度の影響について、速度が速くなるにしたがってピーク高さが増大し、またガラス転移点と結晶化温度が高温にシフトした。加熱速度は遅い方が真値に近いとされており、5~10°C/minが一般的である。

図2-2が示す試料量の影響について、化学反応の場合は試料量が増えるとピークが高温へ著しくシフトし分解能が低下すると言われているが、今回の融解などの転移の場合はあまり変化が見られず影響はごくわずかということがわかった。

図2-3が示す熱履歴の影響について、ペレット状PETでは低温結晶化ピークが観察されたが、フィルム状では見られず、ガラス転移点があることから多少結晶化していないものが残ってはいるものの、ペレット状に比べて減少したことが読み取れる。このようにピークを比較することで熱履歴の予想が可能である。

### 5) 実習3 医薬品の融解（結晶多形）測定

医薬品スルファチアゾール（粉末）を乳鉢で粉碎して粒子径を小さくしたものを測定し、粒子径の影響を比較した。測定条件を表5に、結果は図3に示す。

表 5. 実習 3 の測定条件

試料	スルファチアゾール
試料重さ	3.80 mg
セル	Al, オープン
測定開始温度	100°C
目標温度	210°C
加熱速度	10°C/min

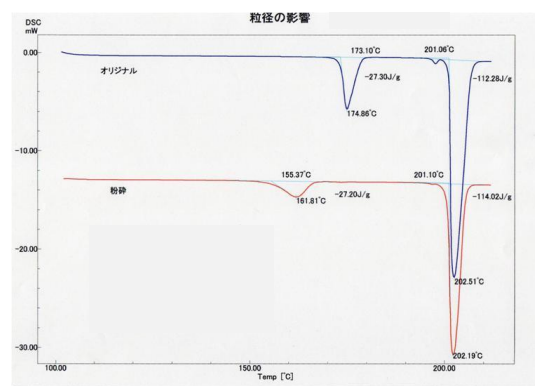


図 3. スルファチアゾールの DSC 曲線  
(上; オリジナル 下; 粉碎)

結晶多形を持つと言われるスルファチアゾールのフォーム (I) 融点は 202.51°C から 202.19°C とほぼ同じ値を示したが、その前のピーク温度は大きく変化した。これにより粒子径を小さくしたために結晶形が変化したことがわかった。なお、この測定はセルに蓋をしないオープンセルで測定を行った。医薬品などの有機物の場合温度を上げると液化することが多く、その液が蓋の上に移動してしまうことがありデータが変化することを防ぐ為であった。

### 実習4 食品の糊化測定

市販の澱粉に添加物(水、NaCl)を加えた場合の糊化温度の変化を比較した。測定条件を表6に、結果は図4に示す。

表 6. 実習 4 の測定条件

試料	澱粉
セル	Al, シール
測定開始温度	室温
目標温度	100°C
加熱速度	10°C/min

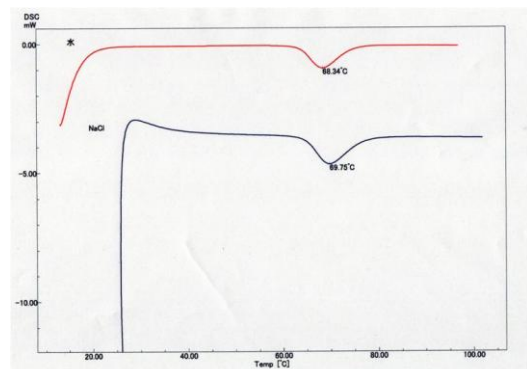


図 4. 澱粉の DSC 曲線  
(上; 水添加 下; NaCl 水溶液添加)

NaClを添加すると糊化温度は68.34℃から69.75℃と高温側にシフトすることがわかった。また、実習4では水を添加する試料であったためシールセルを用いたが、このシールセルはセル本体が水と反応しないようあらかじめ15分程度煮沸したセルを用いる工夫がされていた。

## 終わりに

一日を通して非常に充実した内容の講習会であった。特に実習においては、シールセルの下処理を始め、シールクリンパの部品取り換え手順、クリンパでのシール方法、その際の力加減、取り外すときのセルの持ち方、セルの底面確認およびピンセットでの調整方法、イオナイザーを用いた除電など測定に必要な操作の指導に加え、発熱ピークを有する物質は少ない为上向きのピークはまずは疑ってみるといったデータに対する姿勢や使用しやすいセル置き場のアドバイスまで、多岐にわたって多くの情報を取得することができた。入門コースではあったものの、講師を担当して下さった木高氏は豊富な知識・経験を有する方であったため、講義の幅も広く使いやすく工夫している点が多々あって大変参考になった。

講習を受講して、自身の職場でのセル置き場の工夫やアルミニウムセル使用上限温度の訂正、イオナイザーの導入検討、キャリブレーション頻度の決定、校正物質の再検討（インジウムと亜鉛）を順次実施していく予定である。

## 謝辞

本講習会の講義および実習を担当して下さった（株）島津製作所 木高 譲 氏に心より深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) 熱分析講習会 熱分析の原理 講義テキスト
- 2) 熱分析講習会 最適測定条件の選択法 講義テキスト