

熱重量示差熱分析 TG-DTA(1)

1. はじめに

熱分析とは、プログラムに従って温度を変化させながら試料の物理的性質を、温度の関数として測定する方法の総称である。この熱分析には熱重量 (TG)、発生ガス分析 (EGA)、示差熱分析 (DTA)、示差走査熱分析 (DSC) および熱機械分析 (TMA) といった多くの技法がある。ここでは、質量変化を伴う熱的变化の有無、反応温度、重量変化率などの情報が得られる熱重量示差熱分析 (TG-DTA) について、即実践できて役立つことを目的とし、基礎・応用・メンテナンスの順に3回に分けて説明する。

2. TG-DTAとDSCの違いおよびそれぞれの基礎

TG-DTA測定とDSC測定は類似する分析方法として混同することがある。両者の大きな差は、TG-DTAが重量変化と熱量変化を同時に測定可能であるのに対し、DSCは熱量変化のみ測定する点である。厳密には両者の測定方法は大きく異なるが、紙面上詳細は成書に譲る。TG-DTAは重量と熱量が測定可能であり、DSCよりも優位に見える。しかし、一概にTG-DTAが有用とは言いがたく、各測定方法の本質を見極めることを薦める。ただ、未知試料の熱分析を行う場合、TG-DTAがよく用いられ、その理由は図1から推測できる。

図1にTG-DTAおよびDSCの測定結果 (波形) が表す反応形態の一覧を示す。測定者は得られた波形から現象を予測しなければならず、結果の解釈は重要である。例えば、図1-a) は重量変化が一定であるが、ある温度で熱量の減少 (吸熱) を示している。この結果から試料の融点が見える。一方、図1-d) では重量が減少し、かつ吸熱を示している。これと同じ測定をDSCで行うと、a) およびd) の波形は図2-g) およびh) に示す波形と同じになり、DSC測定だけでは融点と分解の区別が難しくなる。よって、未知試料の測定にはTG-DTAが用いられることが多くなる。

しかしながら、TG-DTAを測定すればすべての現象を把握できるものではない。TG-DTAは装置の構造上と原理上、ガラス転移や比熱の測定に向かない。急激な結晶転移や比熱容量の変化を伴う場合、TG-DTAでも測定できる場合を除けば、ガラス転移や比熱変化はおしなべて緩やかである。そのため、DSCをもちいて測定する必要がある。以上のことから、TG-DTAは温度上昇とともに起こる急激な熱の出入りや重量の変化がある試料に対して効果を発揮する装置である。

次節では、TG-DTA解析におけるピーク値に注目した解析方法を述べ、間違った解釈をしないための注意点を説明する。

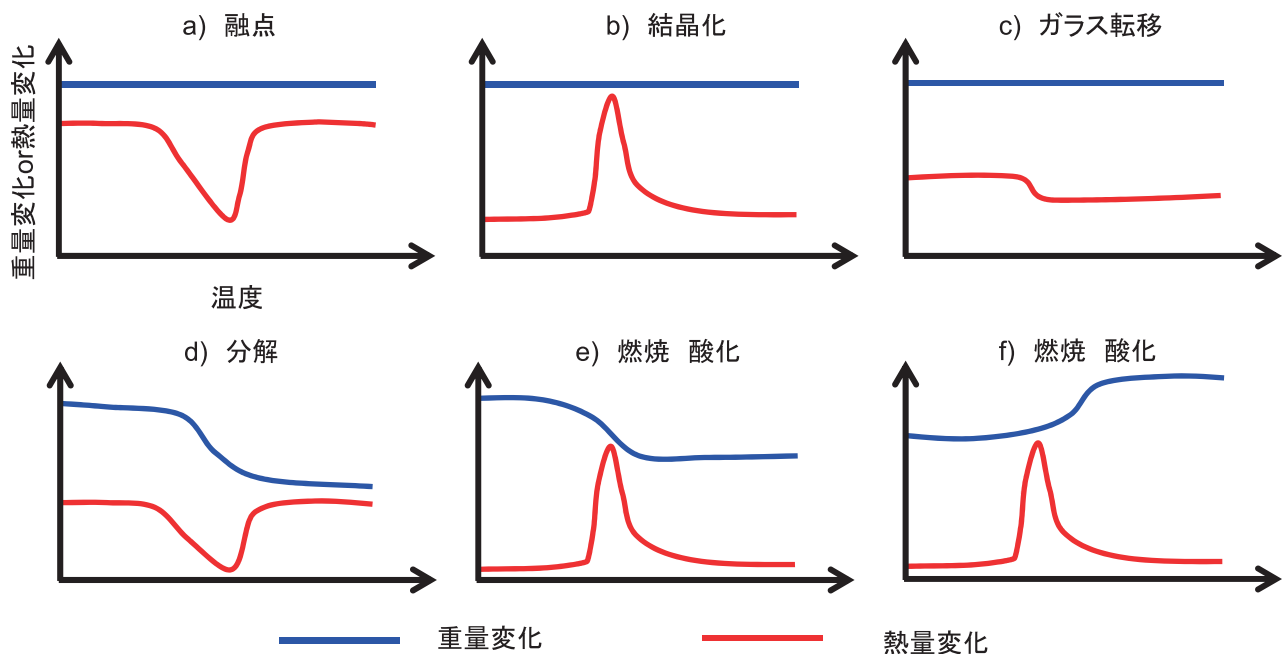


図1 TG-DTA測定から得られる波形の一覧および波形に対する反応種別

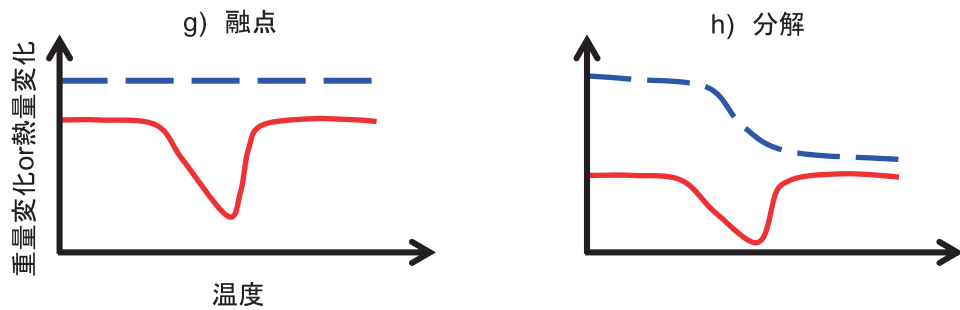
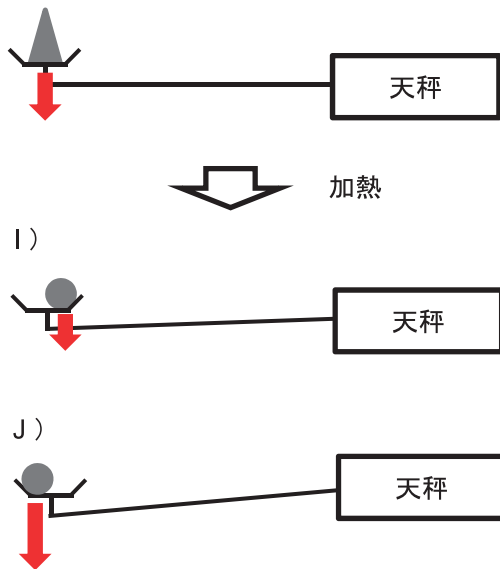


図2 TG-DTA測定波形 a) および d) が示す DSC 測定での波形

3. TG-DTAの装置特性

TG-DTAの測定結果においてピークのみに着目して解析することを提案した。緩やかな曲線変化の解析をお勧めしない理由には、測定結果にはTG-DTA測定の原理等のみでなく、装置の特性が含まれているからである。インターネット上で検索していただければすぐにわかることであるが、販売されているTG-DTA装置は数多くの種類がある。例えば、加熱方式がヒータータイプであったり、集中光加熱であるもの。また、天秤方式が水平タイプであったり、垂直タイプであるもの。加熱方式と天秤タイプの組み合わせを考えると数多く存在する。そして、TG-DTA測定においてはこの組み合わせによって得られる測定結果に微妙な差を生じる。



同じ試料量でも天秤にかかるモーメントが異なり、I)よりもJ)が“重たい”測定結果になる場合がある

図3 水平型天秤の概略図

例えば図3および図4に示す水平タイプと垂直タイプの天秤は、水平タイプは試料位置がリファレンスとほとんど変化しないが、測定中に試料が動くことで力のモーメントが変化し重量誤差を生じる特性を有し、垂直タイプは重量誤差が生じにくい、重量変化により試料位置が変化するので熱量誤差を生じやすいといった問題が発生することがある。得られた結果の細かい点を解析する場合にはこれら装置の癖と言った特性等を把握した上で行うことが望ましい。そのためには、装置のベースラインを測定し、それで補正した上で解析することをお勧めする。

4. 次回

今回は、TG-DTAの測定結果からわかること、使える解析をそれぞれ例を挙げて説明する。

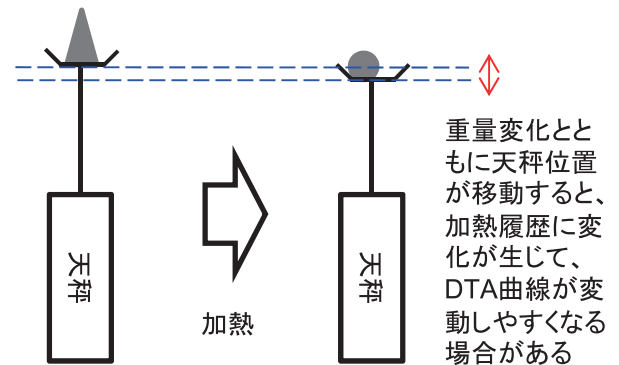


図4 垂直型天秤の概略図