

## 熱重量示差熱分析 TG-DTA (3)

## 1. はじめに

今回は得られたTGおよびDTA曲線を詳細に解析する手法の説明を行った。また、解析には正確な測定データとするために、装置の特性を把握することが重要であることも解説を行った。今回は、TG-DTA測定装置のメンテナンスについて説明を行う。

TG-DTA (DSCを含む) のメンテナンスには温度に敏感な金属が用いられる。ここでも、これらを用いたTG-DTAの温度、熱量および重量の校正方法を順を追って説明する。

## 2. 温度校正

装置の温度校正には99.99%以上の単金属が用いられるが、最終的には近似線にて補正されるため99%以上でも問題ないと思われる。また、気を付けなければいけない点として、金属との反応性が高いPtパンの使用は避け、 $Al_2O_3$ パンを必ず使用することである。

表1に校正に適した金属の物性値を示す。一般的にはInが標準物質として装置に付属されており、その融点は156.6°Cである。ただし、Inのみで校正すると200°Cぐらいまでしか保障されない。しかも1次の近似線となり、(室温とInの2点のみ)校正が不十分である。より正確に校正するには、可能な限り多くの金属を用いることが好ましい。頻繁に測定する温度範囲はできるだけ校正したい。とりわけ、1000°C~1100°Cの温度校正はCu(融点1084.6°C)よりもAuの方が良い。その理由として、Cuは酸化物の含有量の違いで $Al_2O_3$ パンと激しく反応し、センサーまで破損させる可能性がある。万一、汚染されてもその程度が低い場合は1200°Cで数時間、Airフロー中で加熱することで汚染物を除去できる可能性はある。しかし、出来る限りCuを用いて校正するのは止めた方がよい。

表1の金属種を測定した後、接線法にてすべての融点を読み取る。その結果を、図1の様に理論値と実測値との関係でプロットし、適した近似線を引くことでより正確な温度校正ができる。

## 3. 熱量校正

熱量のずれは主にセンサーの感度がずれて発生する。その詳細は、装置にはあらかじめDTAのスパン(装置に固有のもの)が設定されている。設定されているスパンが100であったと仮定すると、各温度ごとで例えば±2の誤差が生じる。温度とスパンの関係を把握し、校正することで正確な測定値が得られるようになる。

表1 各金属の物性値

	分子量	融解熱	融点	理論測定値
	g/mol	kJ/mol	°C	$\mu V \cdot s/mg$
Hg	200	2.29	-38.8	11.45
Ga	70	5.59	29.8	79.9
In	115	3.28	156.6	28.5
Sn	119	7.03	231.9	59.1
Pb	207	4.77	327.5	23.0
Zn	65	7.32	419.5	112.6
Al	27	10.71	660.3	396.7
Ag	108	11.28	961.8	104.4
Au	197	12.55	1064.2	63.7
Ni	59	17.48	1455	296.3

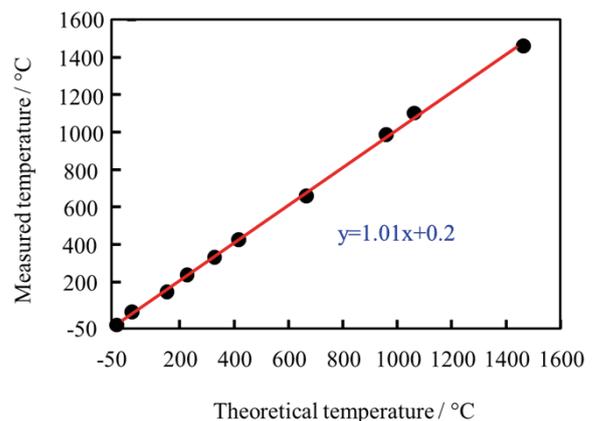


図1 金属の融点測定結果における理論値と実測値との関係

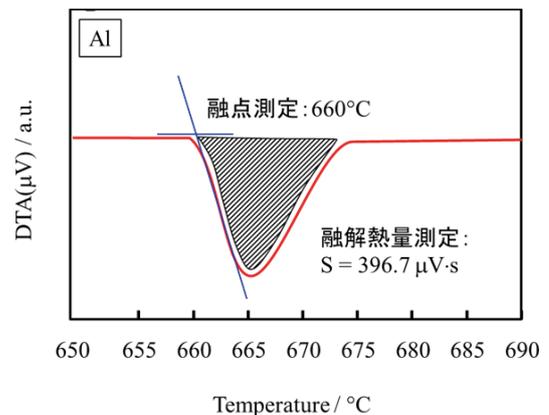


図2 金属の融点測定および融解熱の測定例

熱量校正は温度校正時に図2に示す金属の融解熱量まで同時に測定していると手間を省くことが可能である。DTA解析において、融解熱は $\mu\text{Vs}/\text{mg}$ で算出され、これは実測面積 ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ) を試料重量 (mg) で除した値である。また、この値は $\text{J}/\text{mg}$ と同次元であることから、各標準物質の融解熱 ( $\text{kJ}/\text{mol}$ ) をそれぞれの分子量で割った表1の理論測定値と同等になるはずである。

センサー感度に誤差がなければすべての温度域で(理論測定値/実測値) = 1となるはずであるが、実際には0.9であったり1.1であったりする(図3)。熱量校正では、このずれと温度との関係をプロットし、それから求めた近似線で補正する。

#### 4. 重量校正

重量校正も熱量校正と同じ方法で校正される場合が多い。異なる点は、標準物質を用いない事である。重量校正は試料側センサーへサファイアプレートあるいはPtパンをのせて測定し、各温度毎で重量変化を測定する。その後、熱量校正と同じ方法で(理論値/実測値)と温度との関係をプロットし、近似線にて校正を行う。

校正後の重量変化に関しては、理想的に全温度で重量変化が起きないが、図4のように、重量増あるいは重量減の方へ傾くドリフト現象がみられる場合がある(図4は重量増)。これは装置構造内へ取り付けられているであろうドリフト校正器具で調整するか、あるいは、ベースラインとして取り扱い、測定結果から差し引きして調整する。

#### 5. 最終チェックおよび消耗品劣化度合いの確認

温度、熱量、重量と校正が終了したら、標準物質を1種類測定し、正常に校正がなされたか確認するとともに、サファイアを最高温度まで測定し、装置の状態を確認することをお勧めする。

また、TG-DTAは試料からの発生ガスによるセンサーの劣化や繰り返し使用に伴うヒーター劣化等の測定データに誤差を生じさせる事象が多々起こるために、定期的に装置の状態をチェックすることが大事である。

#### 6. その他

今回はTG-DTAの校正方法について説明を行った。最新装置では、測定値の入力のみで自動で校正を行うプログラムが組まれているために非常にメンテナンスが簡易になっている。よって、ここに記載した内容を理解せずとも装置を正常に近い状態に保つことが可能であるので定期的にメンテナンスを行って頂ければ幸いである。

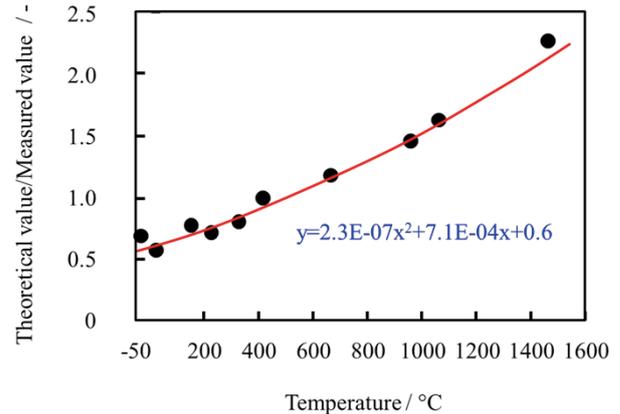


図3 温度とDTAセンサー誤差との関係

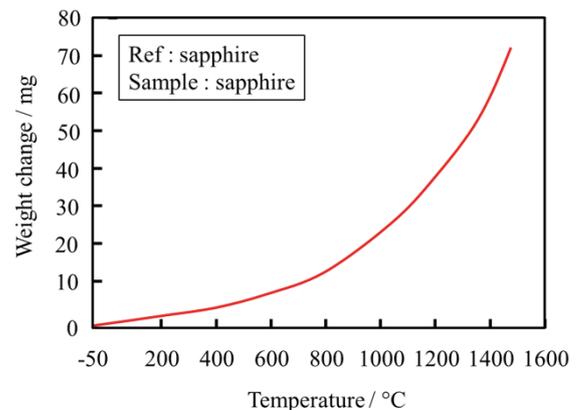


図4 校正後に発生する重量ドリフトの例 (重量増側へドリフトする例)

校正に関する話ではないが、温度とTGカーブは測定値を直接校正するのに対して、DTAは面積値を校正する。これまでの解析で、TG-DTA測定でのDTAカーブは何かしらの意味を示唆するが、解析時はピークの有無で判断する理由もここにあると思う。ピーク(温度・面積)は補正が十分なされているが、DTAカーブ(ピークを除く)は補正不十分であり、深く考えることは大して意味をなさないと思う。

#### 7. 最後に

①一般的な測定および得られたデータが示すこと、②TG-DTAの測定・解析方法を工夫し、より多くのデータを取得する、③より正確な測定値を得るための装置校正、と3回に分けてTG-DTAの使い方の解説をした。TG-DTA (DSC) は、昇温するだけの簡易装置ではあるが、全3回分の内容を実行するだけで今までとは異なった測定結果の捉え方が可能な優れた装置である。色々な場面で応用の効く装置であるので適切に正常な状態で活用して頂きたいと思う。

(主任研究員 前田 朋之)