

浜松キャンパス共同利用機器センター機器習得の取り組み ： 熱分析装置 (DTG-60A)

草薙 弘樹

工学部 技術部 学科系技術支援室

1. はじめに

静岡大学浜松キャンパス共同利用機器センターが平成21年5月から運営を始めている。これまでは浜松キャンパスに機器に関する共同組織はなかった。そのため、どこにどのような機器があるかも分からず、研究しづらい環境だったといえる。浜松キャンパス共同利用機器センターが発ち上がったことで、機器の管理と使用方法が明確になった。センターの担当職員が機器を使用できる状態に保ち、予約すれば誰でも(学内者のみ)機器の使用が可能となった。センター員として7名の技術職員が携わっており、技術職員が活躍可能な業務といえる。私もセンター員としていくつかの機器を担当することになり、今回はその中から熱分析装置について報告を行う。これまで熱分析の経験はなかったので、メーカーの方から使用法のトレーニングを受け、その後は、機器に触れていく中で使用法の確認、注意事項、メンテナンスの方法等の習得に取り組んだ。

2. 熱分析について

熱分析とは「物質の温度を設定されたプログラムによって変化させながら、その物質の性質を温度あるいは時間の関数として測定する技法」である。熱を利用した測定法はたくさんあるが、熱分析の代表的なものとして、熱重量測定 (TG)、示差熱分析 (DTA)、示差走査熱量測定 (DSC) が挙げられる。担当している機器はTGとDTAが同時測定できるタイプで、SHIMAZU製DTG-60Aである(図1)。



図1. 熱分析装置 (DTG-60A)

熱分析からどのようなことが分かるか？

- TG データからは、試料からの離脱または熱分解し気化した成分の量を計測できる。
- DTA データからは、試料の転移温度、また、発熱現象か吸熱現象かの情報を得られる。

3. DTG-60A について

3.1 DTG-60A の構成

DTG-60A の構成は図2の通りである。現在、ガスはアルゴンとエアの二種類が設置されている。ガス制御装置でガスの種類、流量を制御し、本体に送るようになっている。

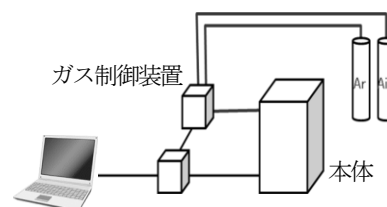


図2. DTG-60A の構成

3.2 重量検出部について

天秤部にはローバール機構を採用している。このような構造にすることによりディテクタの受け皿のどこに試料があっても天秤感度が一定となる。

3.3 温度差について

昇温していくと、基準物質は安定した温度上昇を続けるが、試料が吸熱変化（例えば融解）を起こすと、供給される熱エネルギーが転移に消費されるので温度上昇に停滞が起こる。変化が終了すると、周囲との間に大きな温度差が生じているので多量の熱エネルギーが流入して急激に温度上昇し元の状態に戻る。両者の間の温度差を検出し、増幅することによってピーク上の信号として記録できる。

4. 測定手順

測定は以下の手順で行うが、基本的にセルに試料を詰めて昇温させるだけなので、特に難しい操作は要しない。

4.1 試料の準備

●試料を何度まで上げるかを決めておく。上限温度によって選択するセルが異なる。上限温度が 500℃までの場合はアルミクリンセル、1000℃までの場合には白金セルを使用する。また白金と反応したり、触媒作用が発現するような場合はアルミナセルを使用する。

●測定にはリファレンスとサンプルの準備が必要となる。リファレンスは基準となるので一般的に熱に対し不活性なアルミナ粉末を使用する。また、何も入れずに空のセルをそのまま使用することもある。

●サンプル側のセルには、測定試料を薄く広く分布させるように入れる。推奨量は 5~10mg と教えて頂いた。以前に、非常にフワフワした試料を測定した時、セルに入れづらく 0.2mg 程度で測定したところ重量減量率が 400%となってしまった。その後、同じ試料をセルに押し詰めながらサンプル調製し、2mg と 4mg で測定したところ重量率 95%となった。測定後のセルにはほぼ何も残っていなく、妥当な測定と判断したケースもあった。

4.2 測定条件の設定～測定～解析

●準備したセルをディテクタの受け皿に乗せる。ディテクタは荷重をかけ過ぎると良くないので、注意して乗せる。オートサンプラーを利用しても良い。

●測定条件を設定：設定温度・昇温速度・雰囲気ガスの種類・ガスの流量・試料重量・ファイル情報を入力する。

●測定の開始

●終了後はデータは自動で保存される。TA60 という専用ソフトで解析を行う。重量変化の量・ピーク温度等を知ることができる。

5. 測定例

実際に手元にあるいくつかの試薬を測定し、測定結果と解析について確認を行った。測定終了後には、重量変化に関する TG 曲線 と温度変化に関する DTA 曲線 が結果として得られる。熱的挙動と曲線の変化の関係を示す（表 1）。

表 1. 熱的挙動と曲線の変化

熱的挙動	TG	DTA	熱的挙動	TG	DTA
熱分解			昇華 蒸発		
燃焼			転移 融解		
酸化			結晶化		
還元			ガラス 転移		

・インジウムのTG-DTA曲線 (図3)

図を見ると、TG曲線は変化がなくフラットであり、DTA曲線は155℃付近で下に凸のカーブを描いている。以上の結果から、155℃付近で融解が起きており、融解点は156.66℃と算出された。文献値は156.63℃である。このような純金属の融点を使用して機器の温度校正を行う。

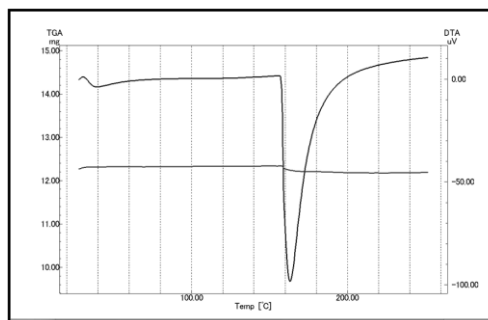


図3. インジウムのTG-DTA曲線

・シュウ酸カルシウムのTG-DTA曲線 (図4)

図を見ると、TG曲線で3段階の減量を含む変化が見られる。シュウ酸カルシウムの熱分解反応は下記のような反応が起きている。各反応の重量減量率の理論値と、測定結果から算出した減量率を比較するとほぼ同じ値が出たといえる。シュウ酸カルシウムは加熱状態での質量校正に使用される。

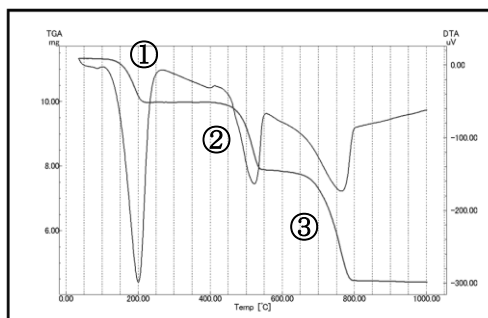


図4. シュウ酸カルシウムのTG-DTA曲線

シュウ酸カルシウムの熱分解反応

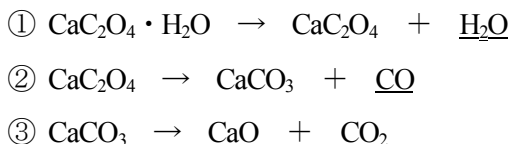


表2. 減量率の理論値と測定値の比較

Step	減量率の理論値	減量率(測定)
①	-12.3%	-11.9%
②	-19.2%	-19.0%
③	-30.1%	-29.5%

・硫酸銅5水和物のTG-DTA曲線 (図5, 6)

硫酸銅5水和物に関しては、昇温速度を20℃/minと4℃/minの2パターンで測定を行った。このTG曲線でも3段階の減量を含む変化が見られる。図5の曲線はブロード気味なのに対し、図6はシャープな曲線が得られることが確認できた。昇温速度が大きくなると分解能の低下、試料温度の不均一化等が起るため、特に、測定ピークが接近している場合は昇温速度を小さく設定した方が良いといえる。

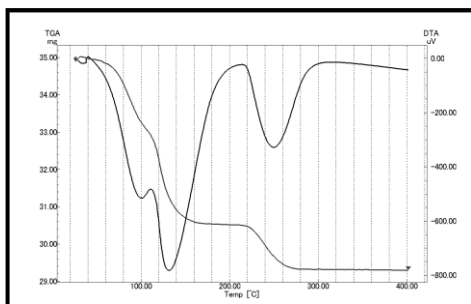


図5. 硫酸銅五水和物のTG-DTA曲線
昇温速度：20℃/min

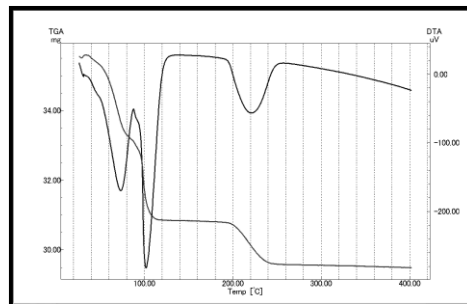


図6. 硫酸銅五水和物のTG-DTA曲線
昇温速度：4℃/min

・PETのTG-DTA曲線(図7, 8)

熱分析装置を用いて高分子の測定等も行われるので、ペットボトルをカットして測定してみた。今回は、雰囲気ガスをアルゴンの場合とエアの場合の2パターンで測定を行った。主な成分はポリエチレンテレフタレートで、80°Cにガラス転移点、264°Cに融解点がある。実際、測定した曲線上にもそれらのピークが確認できた。また、DTA曲線に関して400°C以上になるとアルゴン雰囲気での反応は吸熱のピークを示したが、エア雰囲気の場合は発熱ピークを示し、異なる挙動を示すことが分かった。

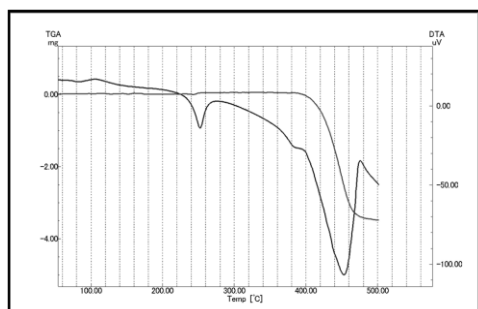


図7. PETのTG-DTA曲線
アルゴン雰囲気下

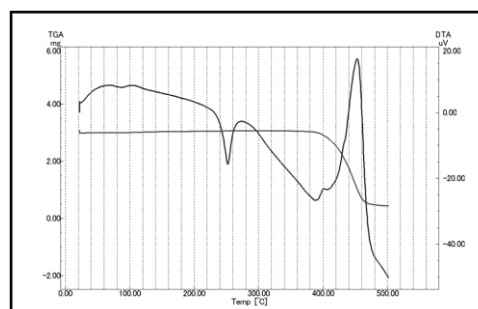


図8. PETのTG-DTA曲線
エア雰囲気下

6. 注意事項等

6.1 セルの種類と上限温度に注意

セルはアルミクリンプセル(上限温度500°C)と白金セル(上限温度1000°C)を使うケースが多いが、もし、アルミクリンプセルを1000°Cまで上げてしまうと、ディテクタとセルがくっついてしまい、そのディテクタは使えなくなってしまう。ディテクタは高額なのでこのような事態は避けたい。測定に使おうとしているセルがどちらの材質か分からなくなった時は、いくつか見分け方はあるが、セルの空重量を量ってみて確実に区別することを教えるようにしている。アルミクリンプセル(約19mg)、白金セル(約140mg)。

6.2 白金セルの保守

アルミクリンプセルは使い捨てとなるが、白金セルは高価なので再利用となる。次回の測定の際にセルが汚れていないように保守が必要となる。

●残留物が有機物の場合 ⇒ プンセナーで焼く(図9)

この時、白金セルを内炎に入れてしまうと白金炭素を形成する可能性があるため、外炎で焼くように注意する。セルをつかむものも反応性の少ない材質が必要となるが、現在は、ニクロムループを使用している。

●残留物が無機物の場合 ⇒ 酸溶液につけた後、蒸留水で洗浄する

白金が溶けにくい程度の濃度の酸溶液を使用する。希硝酸(1+3)、希塩酸(1+4)等で軽く煮沸させる。

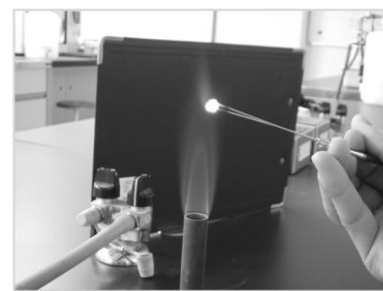


図9. 白金セルの保守

7. まとめ

浜松キャンパス共同利用機器センターの担当機器である熱分析装置(DTG-60A)の習得に取り組んだ。実際に測定操作を行い、サンプルの準備・測定・解析・保守の一連の流れと注意事項等について把握できてきた。

今後の課題としては、解析についてのレベルをアップと、共同機器として新規ユーザーの獲得と利用頻度のアップに努めていきたい。