

九州大学中央分析センター

45

# センター ニュース

平成 6 年 6 月

## 目 次

分析機器解説シリーズ (44) . . . . .	1
超高感度示差走査熱量計	
中央分析センター装置利用状況 (箱崎地区) . . . . .	8
" (筑紫地区) . . . . .	10
装置利用経費表 . . . . .	11
お知らせ . . . . .	12

## ★ 分析機器解説シリーズ (44) ★

### 超高感度示差走査熱量計

中央分析センター 坂下寛文

容器を2個用意し、一方の容器に測りたい試料を封入し、他方の容器をレファレンスとして機器にセットすれば、ほとんどあらゆる物質について、しかもかなりの高感度で簡便な熱測定を行うことが出来る。このような熱分析システムが平成6年3月中央分析センター工学分室（箱崎地区）に設置された（センターニュース44平成6年4月号13ページ参照）。システムは次の3台の装置からなる。(1)高感度示差走査熱量計（DSC120）、(2)超高感度示差走査熱量計（DSC220）、(3)高温型示差熱重量同時測定装置（TG/DTA320）。

ここでは、(1)(2)の装置に関連した示差走査熱量測定法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)について解説する。

#### 1. 構成と仕様

装置の構成を図1に示す。それぞれの熱量計は1台のコンピュータ（ディスクステーション）で同時に働かすことが出来る。低温度測定は全自動ガス冷却ユニット（液体窒素）を使用する。装置の仕様は表1に示した通りである。3行目の括弧の中は測定感度である。

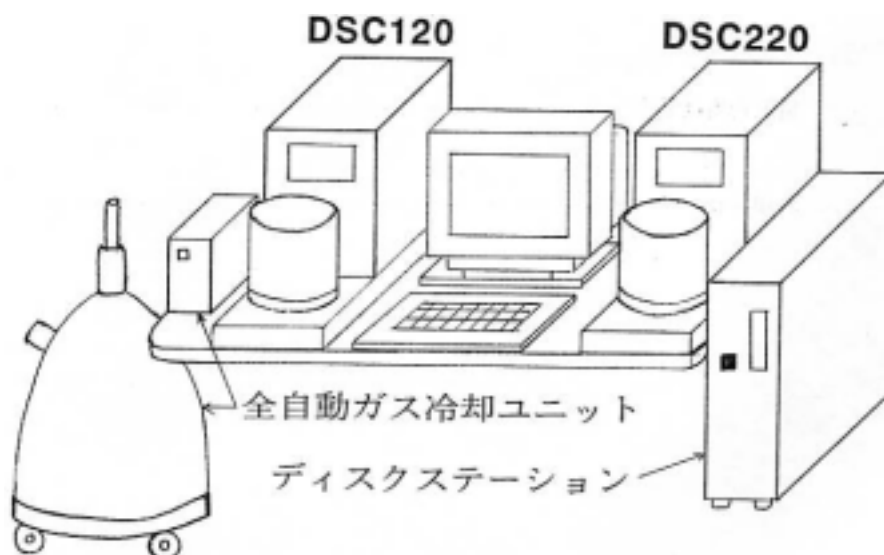


図1. 熱分析装置構成図

表1 仕様

型式名	DSC120	DSC220
温度範囲	-150~500℃	-150~725℃
測定範囲(感度)	±40mW (0.4 μW)	±100mW (1.6 μW)
プログラム速度	0.01~20℃/min	0.01~100℃/min
最大試料量	100 μl (オープン型試料容器)	
	70 μl (密封型試料容器)	15 μl (密封型試料容器)

## 2. DSCの原理 [1、2]

DSCには2種類のタイプがある。1つは熱流束(heat flux)DSCであり、定量示差熱分析(quantitative differential thermal analysis, quantitative DTA)とも呼ばれる。これは、試料および基準物質を一定の速度で加熱または冷却しつつ、2つの物質の温度差を時間(または温度)に対して記録する方法である。もう1つは、入力補償(power compensation)DSCである。これは、試料と基準物質との温度差を打ち消すように試料にエネルギーが供給され、この供給量が記録される。中央分析センター工学分室に設置された2台のDSCはともに熱流束型DSCである。従って、基本原理は示差熱分析(DTA)と同じである。

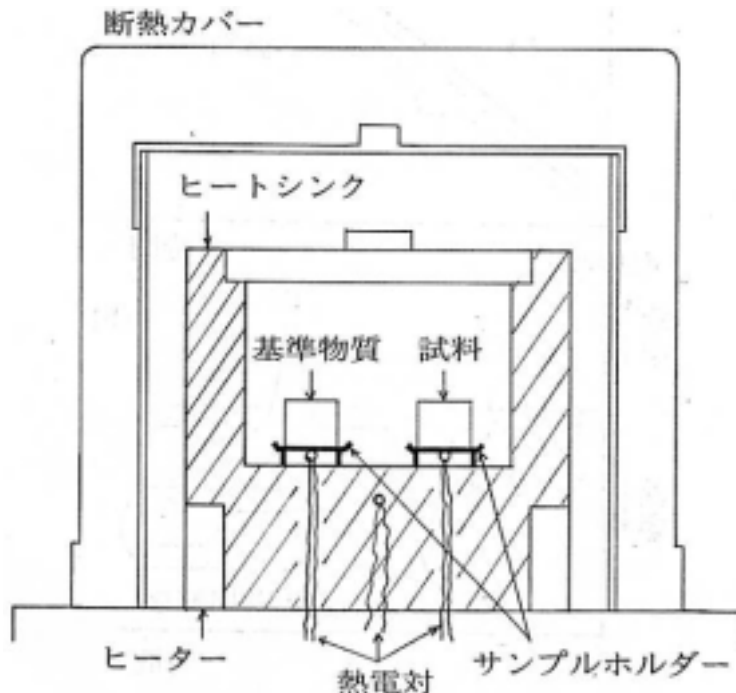


図2. 熱分析装置断面図

炉の断面図を図2に示す。炉の基本構成としては、試料と基準物質と炉の温度をそれぞれ測定するための熱電対が3組、ならびにヒーターがあれば良い。試料と基準物質を試料ホルダーにセットし、炉を一定のスピードで加熱（冷却）させる。すると基準物質（熱的に不活性）は炉の温度に少し遅れて一定のスピードで昇（降）温する（熱伝導に時間がかかるため）。一方、試料は熱的に何も起こらなければ、基準物質と同様のふるまいをするが、たとえば、融解が始まると、（試料が全部融けるまでの間ずっと）温度は上昇することなく一定値をとる（図3(a)A）。融けてしまうと再び一定のスピードで昇温する。基準物質と試料の温度差を時間に関してプロットすると図3(b)Aのように下に凸の（吸熱）ピークとしてあらわれる。温度差が一定の部分時間軸に平行な直線となり、基線(baseline)を形成する。一方、試料が発熱する場合は、上に凸のピークとしてあらわれる（図3(b)B）。2次相転移（潜熱の出入りを伴わない相転移）の場合は、ピ

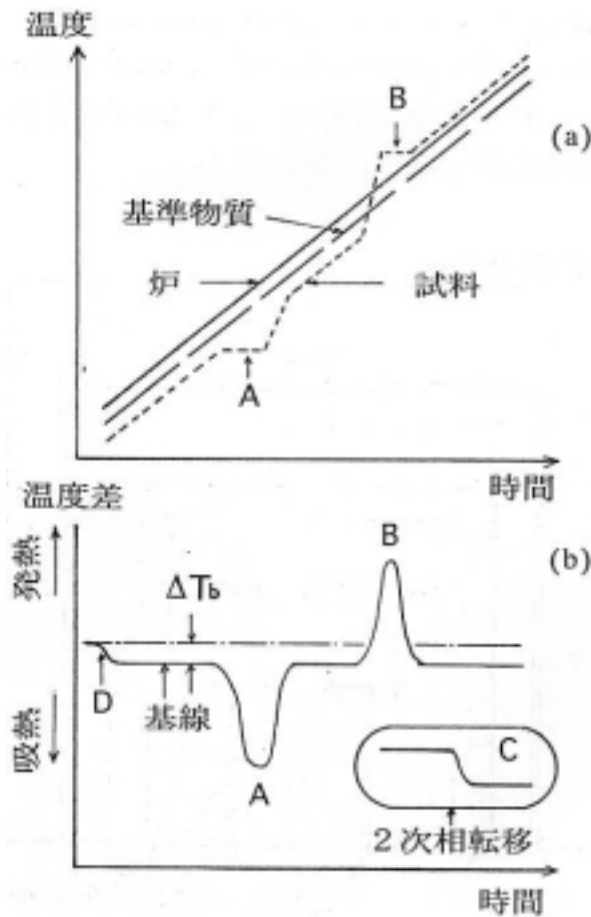


図3. DSC曲線のいろいろ

ークはあられず基線に段差が見られるだけである (図 3(b)C)。

さて、試料および基準物質への熱の出入りは、

$$C_s \cdot dT_s/dt + d\Delta H/dt = K_s (T_h - T_s) \quad (1)$$

$$C_r \cdot dT_r/dt = K_r (T_h - T_r) \quad (2)$$

のように書くことが出来る。ここで、添字の s、r、h はそれぞれ試料 (sample)、基準物質 (reference)、炉 (heater) のことを示す。また C、T、K、 $\Delta H$  はそれぞれ熱容量、温度、熱伝導率、試料の融解熱や反応熱をあらわしている。(1) 式右辺は炉から試料に流れ込む(単位時間あたりの)熱量であり、炉と試料の熱伝導率に比例する。左辺は温度上昇による熱量の増加 (第 1 項) と吸発熱による熱量の増加 (第 2 項) を表わしている。(減少の場合もあるが、わずらわしいので増加で話を統一する。) 基準物質は熱的に不活性であると仮定しているから、(2) 式には  $d\Delta H/dt/dt$  の項は含まれない。(1) (2) 式はともにエネルギー保存の法則である。

さて、(1) (2) 式の差をとると、

$$d/dt \Delta T + 1/C_s \cdot d/dt \Delta H = (\Delta T_b - \Delta T) / \tau \quad (3)$$

となる。ここで、 $\Delta T = T_s - T_r$ 、 $\tau = C_s / K_s$ 、 $\tau' = C_r / K_r$ 、 $T_b = (1 + \tau / \tau') (T_h - T_r)$

とおいた。 $\Delta T_b$  は炉と基準物質との温度差に比例した量である。いま  $\Delta H = 0$  (吸発熱がない) として、加熱開始時 ( $t=0$  で  $\Delta T=0$ ) から時刻  $t$  たった時の  $\Delta T(t)$  を求めてみると、

$$\Delta T(t) = \Delta T_b \{1 - \exp(-t / \tau)\} \quad (4)$$

となる。すなわち、試料と基準物質との温度差  $\Delta T(t)$  は時間がたちとともに  $\Delta T_b$  に収束する (図 3(b)D)。この過渡的な時間は  $5\tau$  程度である。

さて、今度は吸熱変化 ( $\Delta H \neq 0$ ) が  $t = t_f$ 、 $\Delta T = \Delta T_f$  で終了したとする。すると、その後の  $\Delta T$  の時間変化は

$$\Delta T(t) = \Delta T_b - (\Delta T_b - \Delta T_f) \cdot \exp[-(t - t_f) / \tau] \quad (5)$$

となる。(5) 式の第 2 項は時定数  $\tau$  で指数関数的に減少するから、 $\Delta T(t)$  は十分な時間 ( $5\tau$ ) の後は  $\Delta T_b$  に収束する。この (5) 式を用いてどの時間  $t_f$  で  $\Delta H \neq 0$  の吸 (発) 熱変化が終了したかを  $\Delta T(t)$  の測定データから算出することが出来る。図 4(a) 所示のように、たとえば吸熱変化が起ったとする。ある時間でシグナルは  $\Delta T_b$  からずれ始める (これを立ち上がり時間、あるいは立ち上がり温度と言う。時々刻々温度をモニターしているので、時間は温度に換算することが出来る) その後、 $\Delta T_b$  からのズレは次第に大きくなり、ピークに達した後 (これをピーク温度と言う) 減少に転ずる。この減少過程のどこかの時点で吸熱変化は終了し (この時間を  $t_f$ 、このときの  $\Delta T$  を  $\Delta T_f$  とする)、その後は (5) 式にしたがって  $\Delta T$  は指数関数的に減少する。したがって、この曲

線の後半の部分を時間に対して対数 $\ln(\Delta T(t) - \Delta T_b)$ でプロットすると、4図(b)のようなグラフが得られる。すなわち、直線からはずれ始める時間(または温度)を $t_f$ として求めることが出来る。この $t_f$ で吸熱変化(あるいは相転移)は終了してしまっていることに注意しておく必要がある(『吸熱変化の終了点は $t_i$ ではない』)。

なお、曲線の立ち上がり部分と基線とのそれぞれの外挿が交わる点(補外開始温度)が実の相転移温度に最も近いと考えられている。また、入力補償タイプDSCとの違い(特に、データ解釈について)、さらには熱容量の定量性に関しては細かな注意や考察が必要となるので、文献[1、2]を参照されたい。

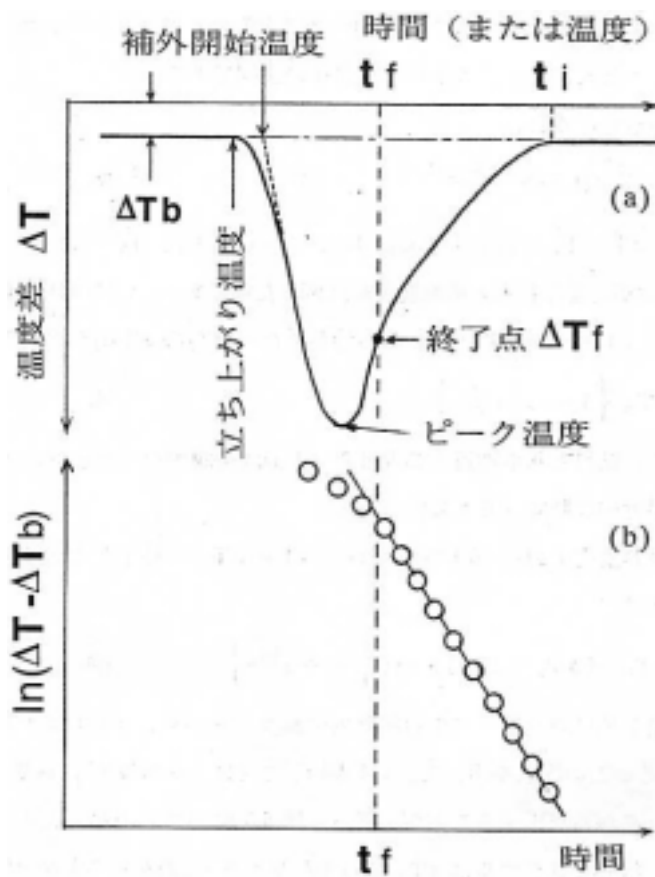


図4. DSC曲線(吸熱変化)の解釈

### 3. 基本操作および注意事項

#### (1) 試料容器の選択

- (イ) 試料容器は約 20 種類ある。密封型、簡易密封型、オープン型とあるが、それぞれの型について材質、容量の異なるものがあるので、利用者は目的に合った容器を選ぶ必要がある。
- (ロ) 密封容器は専用サンプルシーラでかして密封されるが、耐圧は Al 製で 30 気圧、Ag 製で 50 気圧、ステンレス(SUS)製 (試料が危険物のとき使用) で 80 気圧である。簡易密封容器は耐圧ほとんどなし。
- (ハ) 試料と反応しない容器を選択する必要がある (Al 製容器は水と 60°C 付近で反応する)。

#### (2) 試料調整

- (イ) 試料は容器内に一様につめる。

#### (3) 基準物質調整

- (イ) 熱的に不活性化物を選ぶ (アルファールミナなど)。
- (ロ) 基準物質の熱容量  $C_r$  はなるべく試料の熱容量  $C_s$  に近い方が望ましい。

#### (4) 試料および基準物質を装置にセットする。

- (イ) 容器とサンプルホルダーとの間にごみがないようにする。
- (ロ) 熱接触を良くするため、必要なら容器の底を 2000 番くらいの紙ヤスリで磨く。

#### (5) 昇降温の温度プログラム作成および条件設定

- (イ) 昇降温のスピードに注意 (標準 1°C/min ~ 10°C/min)。昇降温スピードをあまり遅くすると、シグナルの山が小さくなりノイズレベルに埋もれてしまう。
- (ロ) データの取り込み時間間隔に注意 (全データ点は最大 8 万点である)。

#### (6) 測定開始

#### (7) 測定終了

- (イ) データのハードディスクへの自動書き込み、プロッターへの打ち出し。

### 4. 測定例

ミオグロビンの測定例を図 5 に示す。横軸は時間 (または温度)、縦軸は温度、DSC の値、その微分値のスケールをそれぞれ色わけ (赤、緑、青) して表示される。各曲線もそれぞれのスケールと同じ色で表示される。チャートの上段には測定条件が表示される。試料量はミオグロビン (5.49mg) + D<sub>2</sub>O (55.5mg) で、基準物質は D<sub>2</sub>O (70mg) である。昇温速度は 1°C/min で、データの取り込みは 5 秒に 1 点の割合で行った。幅の広い吸熱ピークが観測されている。

次に、Fe-B-Si 系のメタガラスと呼ばれるアモルファス磁性材料の測定例を図 6 に示す。試料は 9.56mg、基準物質は Al 7mg である。昇温は 20°C/min で、かつ窒素雰囲気中で行った。417°C はキュリー温度と考えられている (2 次相転移であるから基線に段差が出来る)。一方、547°C と 569°C の 2 本の発熱ピークはそれぞれ結晶化と相分離過程に対応したものである。

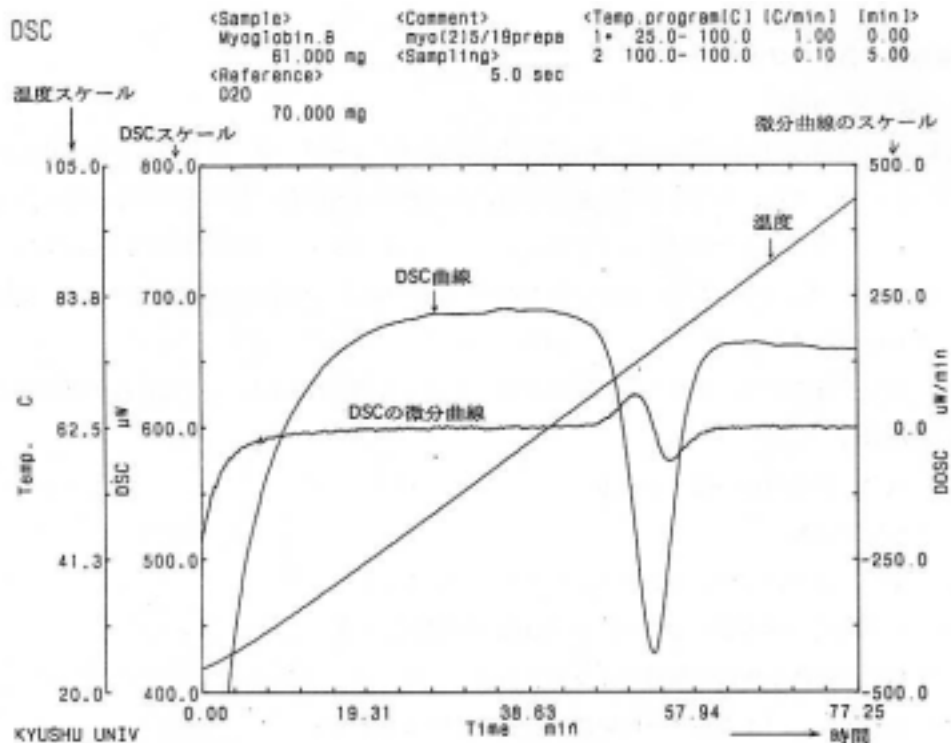


図5. ミオグロビンの吸熱曲線 (昇温)

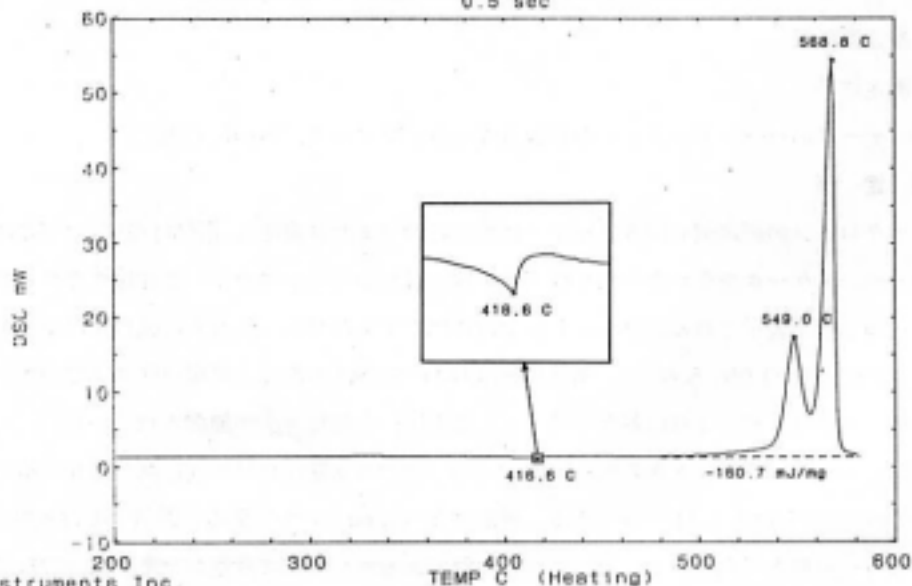
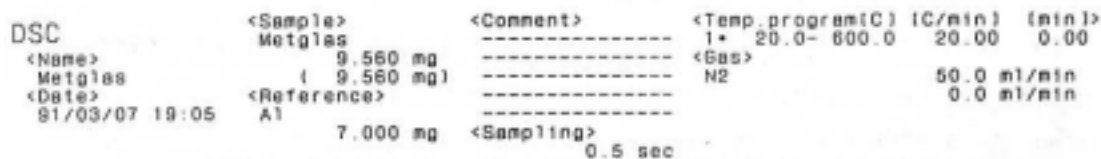


図6. アモルファス磁性材料のDSC曲線 (昇温)



## 5. おわりに

以上、熱流束型 DSC について簡単な解説を行なった。ほとんどあらゆる物質について簡単に測定することが出来るので、数多くの研究に利用されることを期待する。

## 参考文献

- 1) 神戸博太郎、小澤丈夫編「新版 熱分析」(講談社サイエンティフィク) 1992
- 2) 日本化学会編「第4版 実験化学講座4 熱・圧力」(丸善) 1992

## 中央分析センター工学分室利用状況 (箱崎地区)

(平成5年1～12月)

センター機器名	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置	572	737
I C P 質量分析装置	199	572
X線回折計	1,593	1,153
走査型電子顕微鏡	346	396
フーリエ変換赤外分光光度計	56	60
表面張力測定装置	270	611
高速液体クロマトグラフ	67	48
熱天秤	53	183
示差熱分析装置	28	56
マイクロフォトメーター	81	80
画像解析処理装置	22	73
金属顕微鏡	30	15
インピーダンス測定装置	74	281
材料試験機	375	55
カールフィッシャ水分計	171	81

登録機器名	管理	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AC-250P)	人工酵素化学	2,160	1,999
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AMX500)	人工酵素化学	1,693	1,490
質量分析計	人工酵素化学	47	380
シンクログラフ	分子システム設計学	1,253	719
核磁気共鳴吸収装置 (R-24B)	分子情報システム学	437	145
走査型電子顕微鏡	応用無機化学	126	405
イオンコーティング装置	応用無機化学	148	34
核磁気共鳴吸収装置 (R-600)	応用有機化学	3,082	645
精密天秤	応用有機化学	276(5)	48(2)
ガスクロマトグラフ質量分析計	応用有機化学	136(3)	91(2)
光透過式粒度分布測定装置	機能物質工学	10	10
表面積測定装置	機能物質工学	74	370
超高分解能走査型電子顕微鏡	機能物質工学	270(2)	550(1)
高速比表面積・細孔分布測定装置	機能物質工学	30	300
示差走査熱量計	機能物質工学	158(7)	282(46)
透過型電子顕微鏡	機能材料化学	140(3)	836(7)
核磁気共鳴吸収装置 (R-90H)	応用分析化学	153	562
分光けい光光度計	応用分析化学	170	740
円二色分散計	電子・4	0(61)	0(227)

( ) は外部利用

中央分析センター装置利用状況  
(筑紫地区)

(平成5年1月～12月)

No.	センター機器名	件数	時間
1	高周波2極スパッタ装置	95	1,286
2	ラバープレス	20	18
3	真空蒸着装置	58	137
4	雰囲気中液体急冷装置	154	219
6	セイコー熱分析装置	227	500
7	レーザー粒径解析システム	8	15
8	超高压物性測定装置	40	23
9	集中法粉末X線回折計	9	350
10	4軸型自動X線回折計	13	370
11	島津X線回折計	1	2
13	ラウエカメラ	14	49
14	超伝導核磁気共鳴装置	223	1,278

No.	登録機器名	件数	時間
1	FX100-FT-NMR	72	72

中央分析センター工学分室（箱崎地区）

No.	装置名	利用経費(円)				備考
		A		B		
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り	
1	核磁気共鳴吸収装置(R-24B)	1,000			700	
2	※核磁気共鳴吸収装置(R-600)	2,000				
3	核磁気共鳴吸収装置(R-90H)	1,000		700		
4	※超伝導核磁気共鳴吸収装置 (JNM-GSX400) *	1,000				通常測定料金 1,000 円 加算料金(温度変化1点につき 昇温:400円 低温:500円 長時間測定 1,000 円)
5	※超伝導核磁気共鳴吸収装置 (Bruker AC-250P)	2,000				長時間測定 3,500 円 温度変化 400 円/点(高温) 1,000 円/点(低温)
6	※超伝導核磁気共鳴吸収装置 (Bruker AMX500)	2,000				通常測定料金 2,000 円 (1件は20分以内,20分増 す毎に2,000円加算)
7	ガスクロマトグラフ質量分析計	3,000		1,000		チャート2m 以上の場合は A:1,000円/m, B:500円/m を加算
8	※質量分析計(M-2500)	15,000	5,000			
9	誘導結合プラズマ質量分析装置 *	2,000 から			2,000	但しこれはお溶液導入に限る レーザー、ETV 導入は1時間に つき500円加算する
10	金属中水素分析装置 *	600		300		校正 A:1,000円/回 B:600円/回
11	X線回折計 *	1,500			500	
12	X線構造解析装置	6,000 4,000		3,000 2,000		イメージングプレート 小角X線散乱
13	走査型電子顕微鏡(ABT-32) *	1,000			500	フィルム代は別料金
14	走査型電子顕微鏡(MSM-6)	2,000		1,000		200円/写真1枚
15	※超高分解能走査型電子顕微鏡	20,000				
16	※透過型電子顕微鏡	4,000				
17	※イオンコーティング装置 *				200	
18	イオンコーティング装置		200			
19	金属顕微鏡 *				100	フィルムは各自持参
20	フーリエ変換赤外分光光度計 *	1,500 2,500			500 1,000	Nujol 法 注1件ごとの 測定時間が1時間を 超える場合は1時間 につき1件とみなし て件数を加算する KBr 法 溶液法 ATR 法
21	分光けい光光度計	700			300	
22	※ピコ秒蛍光寿命測定装置		1,000			
23	円二色分散計				500	
24	※発光分析装置	1,000				
25	熱分析システム *					
26	示差走査熱量計	1,000			500	
27	双子型恒温壁熱量計 *	3,000			500	
28	高速液体クロマトグラフ *				400	
29	シンクログラフ *				100	チャート1m 当り 100 円
30	シンクログラフ				100	シンクロットは利用者負担
31	マイクロフォトメーター *			50		チャート 100 円/m を加算
32	表面張力測定装置 *		600		300	
33	インピーダンス測定装置 *				100	
34	高速比表面積・細孔分布測定装置				1,000	
35	精密天秤	300			100	
36	カールフィッシュヤ水分計 *	500 1,000			300 500	直接測定 気化装置使用
37	プラズマデポジション装置				1,000	
38	※イオンシンニング装置	2,000				
39	ガラスキャピラリー作成装置 *				250	
40	電気炉 *				150	
41	材料試験機 *	2,000			500	
42	画像処理解析装置 *				1,000	

- (1) 上記経費表中、A欄は担当オペレーターに依頼、B欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。
- (2) 上記経費表中の※印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。
- (3) 上記経費表中の\*印は、センター所管装置を示します。
- (4) 利用時間は1時間単位で計算します。

★★★ お 知 ら せ ★★★

(1) 中央分析センター講演会

中央分析センター第12回講演会が平成6年3月7日(月)筑紫地区共通管理棟大会議室にて、午後2時より4時まで開催されました。

演題と講師および座長は以下の通りです。

- ・石黒慎一 教授(理学部・化学) [座長] 香月教授(理・化)  
「錯形成反応における溶媒和および錯体構造の重要性」
- ・小川禎一郎 教授(総理工・分子) [座長] 荒井教授(総理工・材開)  
「溶液表面での芳香族分子のレーザー多光子イオン化とその超高感度分析への応用」

(2) 新規登録装置

① ピコ秒蛍光寿命測定装置

型 式：浜松ホトニクス(株) C4780  
管 理 講 座：工学部応用物質化学科人工酵素化学講座  
装 置 管 理 者：村上幸人  
装 置 責 任 者：横野照尚  
担当オペレーター：横野照尚(内線5632)  
利 用 料 金：1,000円/時間(オペレーター依頼)  
装 置 の 性 能：1. 励起波長 337.1~750nm  
2. 検出器タイプ ストリークカメラ  
3. 検出器時間分解能 15ps  
4. 測定時間レンジ 1~200ns

登 録 開 始 時 期：平成6年7月1日

② X線構造解析装置

型 式：マックサイエンス(株) M18XHF、イメージングプレート、小角  
散乱装置  
管 理 講 座：工学部応用物質化学科機能材料化学講座  
装 置 管 理 者：梶山千里  
装 置 責 任 者：梶山千里  
担当オペレーター：高原 淳、菊池 裕嗣(内線5602)  
利 用 料 金：オペレーター依頼：イメージングプレート 1件当たり 6,000円  
小角X線散乱 " 4,000円

依頼者が利用 : イメージングプレート 1 件当たり 3,000 円  
小角 X 線散乱 " 2,000 円

- 装置の性能 :
1. 回転対陰極型 X 線発生装置 マックサイエンス(株) M18XHF  
CuK $\alpha$  線 最大出力 18kw
  2. イメージングプレート マックサイエンス(株)DIP-2000  
エアサイズ  $\phi 200\text{mm} \times 2$  自動交換機構  
カメラ半径 35-250mm  
モノクロメーター付
  3. 2 軸小角 X 線散乱装置  
二軸ゴニオメーター付 写実法、カウンター法、透過法、  
反射法  
3 スリット系分散能 40nm 以上
  4. 温度調節装置  $-180 \sim 300^\circ\text{C}$
  5. データー処理装置  
SUN ワークステーション 2 台  
カラープリンター  
レーザープリンター

登録開始時期 : 平成 6 年 7 月 1 日

※利用等についての詳細は直接管理講座にお問い合わせ下さい。