

初心者のためのカロリメトリー

III. 非等温過程のカロリメトリー

高橋洋一*, 神本正行**

1. はじめに

前2回の崎山氏の力作のあとを受けて、今回は非等温過程のカロリメトリーについて述べる。ここにいう非等温過程とは、温度は変化するが、その他のパラメーターは必ずしも変化しない非反応系の過程(本講座第1回, 本誌, 10, p.24)であり, 主として熱容量およびエンタルピー差の測定が対象となる。

熱容量測定, あるいは投下法によるエンタルピー差測定のいずれの場合においても, 測定技法の基本はカロリメーターを用いてのものであり, 前2回の本講座で述べられたものと差異はない。室温以下の低温での熱容量測定に主に用いられているネルンスト法は, 断熱型カロリメーターを用いての測定の典型例であり, この場合は試料の温度を段階的に昇温させながら断続的に測定を行なう。これに対して, 連続的に温度を変えながら測定を行なう示差走査熱量測定(DSC)など, ややおもむきの異なる測定技法があり, これらは最近, 特に室温以上の熱容量測定にしばしば用いられるようになってきているので, 本講ではこの連続的方法に重点をおいて述べることにしたい。

2. 熱容量測定法¹⁾の概観

熱容量 ($C_p / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) の測定は, 原理的には一定量の試料 (m / mol) にエネルギー (Q / J) を与えたときの温度上昇 ($\Delta T / K$) より,

$$C_p = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (1)$$

で求められる。試料の加熱方式によりパルス法, 継続的加熱法(ネルンスト法), 連続的加熱法などに分類され,

* 東京大学工学部附属原子力工学研究施設: 茨城県那珂郡東海村白方白根 〒319-11

Y. Takahashi: Nuclear Engineering Research Laboratory, University of Tokyo, Tokai-mura, Ibaraki 319-11, Japan.

** 電子技術総合研究所: 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4 〒305

M. Kamimoto: Electrotechnical Laboratory, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305, Japan.

また用いるカロリメーターや測温方式などによる分類もあるが, どの方式も基本的には上式に基づいている。熱容量は, 多くの場合ある温度範囲にわたっての温度変化が測定されるため, 等温過程とは異なった測定技術が用いられることもあるが, いずれにせよ試料の温度測定と, 試料からの熱流の出入の制御と把握が測定の精度・確度の最重要のポイントとなることは, 他のカロリメトリーと変りはない。

これまで比較的良い結果の得られている熱容量測定法とその長所・短所を Table 1 にまとめて示す。長所・短所としてあげた点は筆者の判断によるものであり, あるいは研究者の努力により改善され得るところもあろう。一つのみやすとして見ていただければよいと思う。

Table 1 には主として固相・液相の試料を対象とするものを示したが, このほかに気相の熱容量測定法として気体流通法 (vapor flow calorimetry) があるが, これについては文献^{1,2)}を参照していただきたい。

3. 等温過程と同様なカロリメーターを用いての熱容量測定

この節では古典的な熱容量測定法の代表例として, 断熱法および投下法について述べる。カロリメトリーの基本的なことから, 等温過程のそれと同様であるので, ここでは熱容量測定において特に重要と思われる事項についてのみ触れることとする。

3.1 断熱法(ネルンスト法)

ネルンスト法による熱容量測定の原理については, すでに述べられている(本誌, 10, p.26, (22)~(26)式)ので重複を避けるが, 要約すれば断熱条件下におかれた試料に間接的に電気エネルギーを加えて, それによる試料を含むカロリメーター本体の温度上昇を測定する。このときの本体の温度の $T_i \rightarrow T_f$ の変化 $\Delta T (= T_f - T_i)$ は, 原理的には $\Delta T \rightarrow 0$ であることが望ましい訳だが, 温度差検出の精度の問題と, 測定しようとする全温度範囲を ΔT のオーバーラップの範囲内にいれる必要性(微小の熱容量異常を見落さないため)から, ΔT はある大きさ(300 K 付近では $\Delta T = 5 \sim 10$ K が通常である)となる。したがって, 厳密にはネルンスト法もエンタルピー差の測

Table 1 Main methods of heat-capacity measurement

分類	測定法	長所	短所
通常のカロリメーターを用いる方法	断熱法 (ネルンスト法)	(1) 最も正確度が高い (2) 熱緩和現象(熱容量異常)の測定に適している (3) 固・液・気体のいずれでも可能	(1) 試料の量が多い(通常10~100g) (2) 簡便化が容易ではない (3) 高温(室温以上)には困難が多く, 1000Kまでが限度
	投下法 (エンタルピー法)	(1) 比較的簡便 (2) 1800Kまでエンタルピー測定としては精度良好	(1) 測定される量が熱容量直接ではなく積分量のエンタルピー変化である (2) 相転移点付近での測定に難点 (3) 急冷するため, 最安定相以外の相が出現する可能性がある (4) 500K以下で精度落ちる。室温以下は困難
温度走査による方法	示差走査熱量測定(DSC)	(1) 試料が少量でよい(数~100mg程度) (2) 比較的簡便で信頼性ある測定が可能 (3) 市販装置あり	(1) 断熱法に比し精度・正確度ともに劣る (2) 塊状試料は測定困難 (3) 通常は800K以上は測定困難
	高速通電加熱法	(1) 3000K付近まで測定でき, 精度も比較的良好 (2) 電気抵抗, 放射率の同時測定可能	(1) 導電性の成形体についてのみ可能 (2) 1500K以下は測定できない
パルス加熱法	レーザーフラッシュ法	(1) 試料が少量でよい(1g以下) (2) 80~1000Kで, ほぼ同一の高精度での測定可能 (3) 比較的簡便	(1) 粉体・液体試料での測定は困難 (2) 潜熱の測定困難 (3) 時定数の長い緩和現象の測定ができない
周期的加熱法	AC法	(1) 相対的精確度が高い (2) 微量試料で測定可能(10~100mg) (3) 特殊な条件下での測定が比較的容易 (4) 他の物理量との同時測定ができる	(1) 絶対値の正確度の問題がある (2) 潜熱の測定が不可能 (3) 時定数の長い緩和現象の測定ができない

定を行なっている, と見なすべきであり, この方法で測定された ΔH , ΔT から $C_p(T)$ を算出する場合に, 十分に配慮する必要がある。熱容量異常のみとめられない試料で, $C_p(T)$ の温度依存性がゆるやかであり, ΔT の範囲内で $C_p(T) = a + bT$ の近似が十分に正確である場合のみ, $C_p(T_m) = \Delta H / \Delta T$; ($T_m = (T_i + T_f) / 2$) としてよく, 一般には曲率補正の必要がある。たとえば熱容量の温度依存性が T^3 の項まで含むとすれば, 平均熱容量を $C_{p,m} (= \Delta H / \Delta T)$ として,

$$C_p(T_m) \cong C_{p,m} - \frac{1}{3} \left[C_{p,m} - \frac{C_p(T_i) + C_p(T_f)}{2} \right] \quad (2)$$

となる。 $C_p(T_i)$, $C_p(T_f)$ は見かけの熱容量測定結果のプロットから読みとって用いる。

断熱法熱容量測定の装置および測定法の詳細は, 充実した参考書^{1,3)}もあり, 本誌でも次号以降に各論として述べられる予定の由なので, ここではこれ以上触れない。

3.2 投下法¹⁾

輻射による熱損の大きくなる高温では, 高速通電加熱法のような特殊な方法を除き, 投下法を用いることが多い。投下法は, ある温度 T_i に制御された炉中に置いた試料を温度 T_c のカロリメーター中に投下し, 二つの温度間におけるエンタルピー差を測定するものである。原理的

にはどのようなカロリメーターを使ってもよい訳であるが, 等温カロリメーターと等温壁型カロリメーターがしばしば使われている。通常は $T_i > T_c$ であるが, 試料の急冷をさせるために熱量計を高温で作動させ, 試料を熱量計より低い温度から投下させる逆温度投下法では, 双子型の伝導型カロリメーターが使用されている。

等温過程のカロリメーターと異なる点は, 試料を外からカロリメーター内に投下することであり, 投下前に電気炉内で試料温度を一定に保ち, しかも, その温度を正確に測定することがまず重要な点である。さらに, 投下中の熱損(逆温度投下法では熱を吸収することもある)を考慮する必要がある。

電気炉内で試料が熱的平衡状態に達する時間 t は大よそ⁵⁾,

$$\log_{10} \left[1 - \frac{Q}{Q_0} \right] = -\frac{t}{K} \quad (3)$$

で与えられる。ここで, Q_0 は, 試料が十分長い間炉内に置かれた後に投下されたとき, カロリメーター中で放出されるエネルギーであり, Q は炉内に時間 t だけ置かれた後に投下されたときに放出されるエネルギーである。比例定数 K は, t の異なる2回の測定から求めることができる。 $t = 4K$ 程度の時間がたてば, Q/Q_0 は0.01%となり, 実質上平衡状態に達しているとして差し支えない。

念のため、 t を変えて測定を行ない、測定結果に t 依存性がないことを確認すればさらによい。

投下中の熱損を補正するには、試料容器のみ(ブランク)についての測定と、試料+試料容器についての測定を行ない、両者のエンタルピーの差をとることにより試料自体のエンタルピーを求める。このような補正をする際には、温度が同じならばブランクからも試料からも同じだけの熱が逃げるといふことと、投下に要する時間が測定ごとに異ならないといふことを仮定している。投下中の熱損はそれほど大きくない(試料容器のエンタルピー変化の数%程度)のが普通であるから、実際にこれらの仮定が厳密には成立していなくとも、投下中の熱損による誤差は小さい。

投下法から直接求められるエンタルピーは、通常 298.15 K を基準として $H(T) - H(298.15 \text{ K})$ で表わすが、その温度変化の一般式は、最小二乗法により

$$H(T) - H(298.15 \text{ K}) = aT + bT^2 + cT^{-1} + d \quad (4)$$

で整理されることが多い。熱容量はこれを微分して、

$$C_p(T) = \frac{dH(T)}{dT} = a + 2bT - cT^{-2} \quad (5)$$

で与えられる。

通常の投下法では、カロリメーターの動作温度が 0°C または約 25°C であるので、エンタルピーの測定精度は室温付近でどうしても低下してしまう。このため、微分して得られる熱容量も室温付近での精度が低く、確度の高い室温以下の断熱法による熱容量の測定結果とうまくつながらなくなることが多い。そこで 298.15 K における $C_p(298.15 \text{ K})$ は低温断熱法による測定値をとる、という条件を入れると、(4)、(5) 式より、

$$C_p(298.15 \text{ K}) = a + (596.30 \text{ K})b + \frac{c}{(298.15 \text{ K})} \quad (6)$$

$$0 = (298.15 \text{ K})a + (298.15 \text{ K})^2b + \frac{c}{(298.15 \text{ K})} + d \quad (7)$$

が得られ、これより、

$$\frac{T\{H(T) - H(298.15 \text{ K}) - C_p(298.15 \text{ K})(T - 298.15 \text{ K})\}}{(T - 298.15 \text{ K})^2} = bT + \frac{c}{(298.15 \text{ K})^2} \quad (8)$$

という式が導かれる。左辺を T に対してプロット(Shomate plot)⁶⁾すると、(4) 式のような整理が正しければ直線となり、傾きと切片から b と c が求まることになる。 a と d は(6)、(7) 式から求めることができる。Fig. 1 はアルミナの場合の例で、このように、このプロットから低温と高温での測定結果の連続性を確かめることができる。

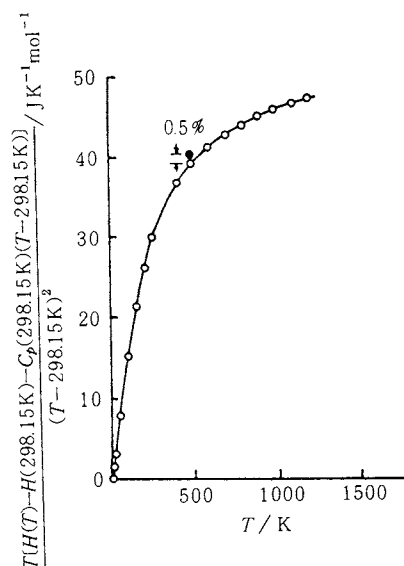


Fig. 1 An example of the Shomate plot (sample; Al_2O_3).

のプロットの特徴は、(8) 式からもわかるように、感度がきわめて高いということである。

(4) 式による整理はきわめて一般的であるが、温度範囲を広く取りすぎた場合や、あるいは物質に特有の温度変化のある場合はこの式ではデータによくフィットしない場合がある。そのようなときは別の温度依存性で整理する必要がある。たとえば、NBS から入手できる標準試料のサファイアのエンタルピーは、150–2257 K の温度範囲において

$$H(T) - H(273.15 \text{ K}) = aT^{-2} + bT^{-1} + c \ln T + dT + eT^2 + fT^3 + gT^4 + hT^5 + k \quad (9)$$

でよく整理できる。

カーブフィットの際に注意すべきことは、パラメータを多くし過ぎると、不自然な変曲点(うねり)が現れてしまうことである。また、仮定した温度依存性が妥当なものであったかどうかは、smoothed value と測定値との差を温度に対してプロットしたときに、この差が温度とともに系統的にずれることがないかどうかで判定することができる。

3.3 揮発性物質の熱容量測定

非等温過程のカロリメトリーで生ずるもう一つの重要な問題に、揮発性物質についての測定がある。試料容器中では凝縮相と蒸気(気相)が共存しており、温度上昇とともに蒸気圧が増大するので、蒸発した物質について補正する必要がある。熱力学的な関係から次式が成立する。

$$[mh]_1^2 = [q]_1^2 + [pV]_1^2 - [(V-mv)L/(v'-v)]_1^2 \quad (10)$$

ここで添字1および2は低温および高温のある定まった温度を表わす。また m は試料全体の質量、 h は圧力 p における凝縮相の比エンタルピー、 $[q]_1^2$ は試料に与えられた熱量、 V は試料容器の内容積、 v' および v は蒸気および凝縮相の比容積、 L は単位質量当たりの蒸発潜熱である。(10)式は、Clapeyronの式を用いて、

$$[mh]_1^2 = [q]_1^2 + [pV]_1^2 - [(V-mv)T \frac{dp}{dT}]_1^2 \quad (11)$$

と変形できる。

以上の補正によって得られた凝縮相のエンタルピーもしくは熱容量(C_{sat})は、飽和蒸気圧のもとでの値であるので、これを定圧熱容量に直すには次式を用いればよい。

$$C_p - C_{sat} = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{sat} \quad (12)$$

4. 示差走査熱量測定(DSC)による方法

示差走査熱量測定(DSC)と単に表現した場合、狭義に補償DSCのみを指す場合と、広義に熱流束DSC(定量DTA)をも含める場合とがある。いずれにしろ、これらの測定法は示差熱分析(DTA)と共通点が多く、本節でも統一的に論ずることとする。

4.1 DSCとDTAの原理と構成

DSCもDTAもともに熱分析の手法であり、これまでに多くの解説⁷⁾が書かれているが、以後の議論を進めるために、その原理と構成を簡単に述べることにしたい。

Fig. 2にDTA装置本体の基本的構造を示す。基準物質と試料を熱的に等価に配置し、環境を定速昇温して両者の温度差を記録するのがDTAである。基準物質には測定温度範囲で相変化などがなく安定な物質(アルミナ等)を選ぶので、試料に吸発熱が起これば温度差曲線は

ピークを示す(Fig. 3)。

入力補償DSCの概念図をFig. 4に示す。入力補償DSCでは、やはり基準物質と試料を熱的に等価な位置に置き、ヒーターにより定速昇温させるが、この場合には、試料に熱量変化が起っても基準物質との間の温度差が0となるように差動ヒーターにより入力を補償する。試料側と基準物質側との入力の差を時間に対して記録すると、DTAの場合と定性的には同様な曲線が得られる。

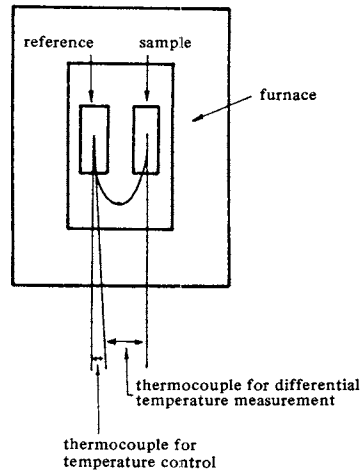


Fig. 2 Classical DTA apparatus.

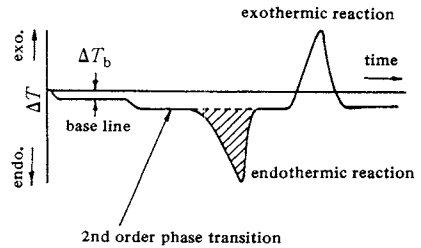


Fig. 3 DTA curve.

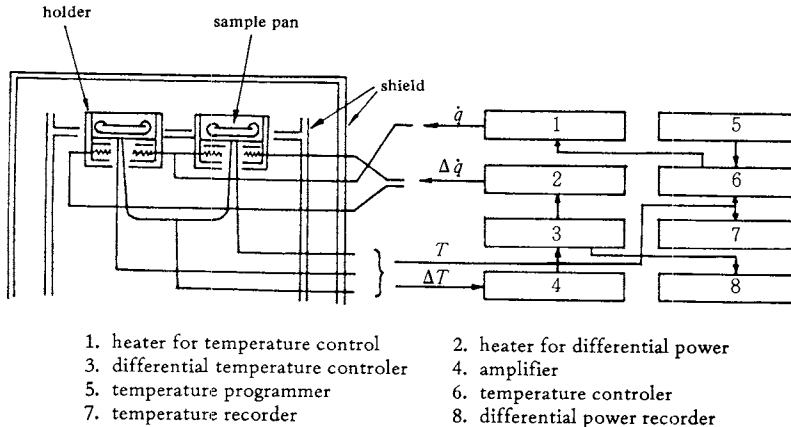


Fig. 4 Block diagram of power compensated DSC.

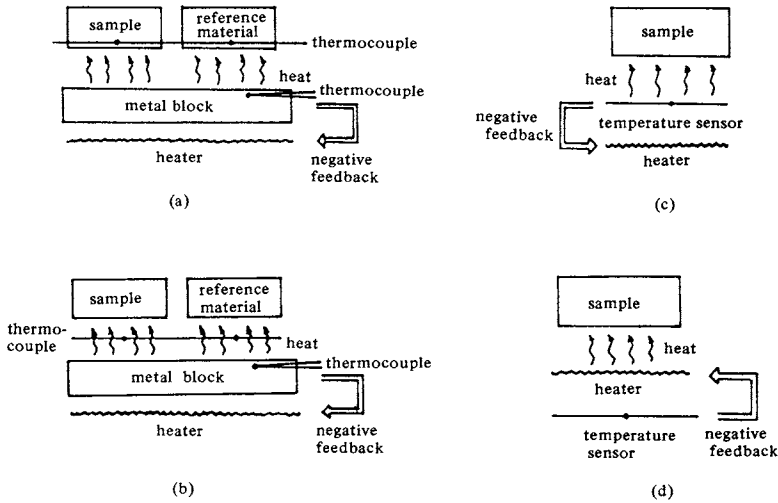


Fig. 5 Schematic drawings of heater, temperature-sensor, metal block and sample arrangement of DSC and DTA apparatus. (a) classical DTA (b) DTA (Heat flux DSC is possible in this arrangement if necessary conditions are satisfied) (c) and (d) DSC.

この類似性はDTAとDSCにおける熱伝達機構 (Fig. 5) の類似性に由来する⁸⁾。DTAでは定速昇温する金属ブロックから試料および基準物質へ熱が流れるのに対し、入力補償DSCでは定速昇温する熱電対(あるいはホルダー)から熱が流れる^{*1}。このように、DTAとDSCは、定速昇温するようコントロールされている物質から試料へ熱伝達により熱が伝わるもので、両者の熱伝達機構に本質的な差はない。

4.2 DSC測定 of 定量性

DSCのような熱分析の手法は、断熱法によるカロリメトリーに比べ、一般的に精度が劣ると考えられている。これは、間違いのない事実であるが、細心の注意を払えばDSCでもかなり信頼性の高い測定が可能である⁹⁾ことも確かであり、むしろ、初心者には推奨できる方法である。ここでは、DSCでなぜ定量的な熱量測定ができるかを示す。

Fig. 3に示したように、DSCでは、定速昇温する熱源(熱電対あるいはホルダー)からの熱伝達により試料が加熱される。試料は断熱制御されていないので、ヒーターからの熱量がすべて試料の加熱には使われず、一部は外部への損失となる。DSCで基準物質を熱的に等価な位置に置いて双子型とするのは、外部への熱損をキャンセルするためのものである。このように、DSCにおいては、基準物質側と試料側が熱的に等価であることが大前

*1 入力補償DSCの場合の熱電対は、制御が完全であればDTAの場合の金属ブロックと同様に、あたかも無限大の熱容量を持つような働きをする。

提である。これに対し、断熱法では、双子型にしても外部への熱損をキャンセルすることはできず、断熱法で高い精度を得るためには、断熱制御を完全にして外部への熱損をきわめて小さくする必要がある。

つぎに、古典的なDTAとDSC(入力補償および熱流束DSC)について、定量性を検討する。問題を一般化するために、Fig. 6のような理想的なモデル¹⁰⁾を考えよう。図中の記号は以下の物理量を表わす; T_s : 試料温度, C_s : 試料の熱容量, T_{sm} : 試料温度測定箇所の温度, C_{sm} : 試料温度測定箇所の熱容量, T_h : 熱源の温度, R_s : 試料と試料温度測定箇所との間の熱抵抗, dq_s/dt : 試料と試料温度測定箇所との間の熱流束, R'_s : 試料温度測定箇所と熱源との間の熱抵抗, dq'_s/dt : 試料温度測定箇所と熱源との間の熱流束, また添字 s が r になったものは、基準物質側の同様の物理量を表わす。

試料側の熱伝達の方程式は

$$\frac{dq'_s}{dt} = C_{sm} \frac{dT_{sm}}{dt} + C_s \frac{dT_s}{dt} + \Delta H \frac{dx}{dt} \quad (13)$$

$$\frac{dq_s}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} + \Delta H \frac{dx}{dt} \quad (14)$$

である。ここで、 ΔH は一次の相変化あるいは反応熱等のエンタルピー変化を表わす。これらの式にNewtonの冷却則を用いると、(13), (14)式はそれぞれ

$$\frac{1}{R'}(T_h - T_{sm}) = C_{sm} \frac{dT_{sm}}{dt} + C_s \frac{dT_s}{dt} + \Delta H \frac{dx}{dt} \quad (15)$$

$$\frac{1}{R}(T_{sm} - T_s) = C_s \frac{dT_s}{dt} + \Delta H \frac{dx}{dt} \quad (16)$$

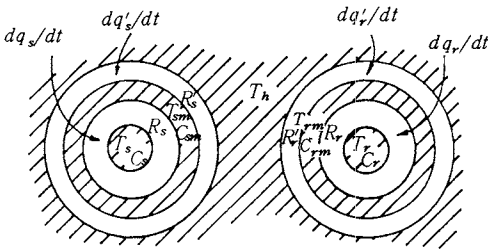


Fig. 6 Idealized model for almost any type of differential thermal instrument. T_h = the temperature of the heat source, T_{sm} = the temperature at the point where temperature is monitored on the sample side, T_s = the actual temperature of the sample material (generally encapsulated in a sample pan), C_{sm} = the heat capacity of the sample-temperature monitoring station, C_s = the heat capacity of the sample material itself and its pan, R'_s = the thermal resistance between the heater (at T_h) and the sample-temperature monitoring station (at T_{sm}), R_s = the thermal resistance between the sample-temperature monitoring station (at T_{sm}) and the sample itself (at T_s), dq'_s/dt = the heat flow between T_h and T_{sm} , dq_s/dt = the heat flow between T_{sm} and T_s , and T_{rm} , T_r , C_{rm} , C_r , R'_r , dq'_r/dt , and dq_r/dt have analogous meanings for the reference side.

となる。

基準物質側についても同様の式が導かれ、(14)式、(15)式に対応して

$$\frac{dq_r}{dt} = C_r \frac{dT_r}{dt} \quad (17)$$

$$\frac{1}{R'}(T_h - T_{rm}) = C_{rm} \frac{dT_{rm}}{dt} + C_r \frac{dT_r}{dt} \quad (18)$$

が得られる。

これらの一般化された式を、古典的なDTA、入力補償DSC、および熱流束DSCに適用するために、3種類の測定装置の構成の特徴を整理してみよう。

まず古典的なDTAでは、Fig. 2のように、温度を検出する熱電対は、試料および基準試料中に直接挿入されている(むしろ、「古典的なDTA」という用語を、ここでは熱電対が試料中に直接挿入されているDTAと定義する)。したがって、

$$T_{sm} = T_s, T_{rm} = T_r, R = 0 \quad (19)$$

である。

入力補償DSCにおいては、試料および基準物質双方にヒーターと測温体(熱電対あるいは白金抵抗温度計)がFig. 4に示したように、独立に配置されている。試料側

と基準物質側の測温体の指示が同じになる(温度差が0になる)ようヒーターの入力補償が成されているので、測温体とヒーターの設置されているホルダー中の温度分布がないと仮定すれば、

$$T_h = T_{sm} = T_{rm}, R' = 0 \quad (20)$$

となる。

熱流束DSCは定量DTAと呼ばれることもあり、Fig. 7のような構成¹¹⁾となっている。この測定法はDTAと同様に試料側と基準物質側との温度差を測定するものであるが、熱電対を試料中に挿入せず試料容器の外側に付けるなどの工夫(4.3参照)をして定量化を図ろうというものである。これは、結局、熱源から試料容器への熱流束を測っていることにほかならない。熱流束DSCにおいては次の関係が成り立つ；

$$T_h \neq T_{sm} \neq T_s, R \neq R' \neq 0 \quad (21)$$

以上で、古典的なDTA、入力補償DSCおよび熱流束DSCの具体的な条件((19)~(21)式)が明らかになったので、これらを一般化された(13)~(18)式に適用してみよう。

(a) 古典的なDTA

(19)式の条件のもとで(18)式から(15)式を差し引くと、

$$\frac{1}{R'}(T_s - T_r) = (C_{rm} + C_r) \frac{dT_r}{dt} - (C_{sm} + C_s) \frac{dT_s}{dt} - \Delta H \frac{dx}{dt} \quad (22)$$

となる*2。ここで、 x は試料の相変化が起っている割合を表わす。 $C_{sm} + C_s = C'_s$, $C_{rm} + C_r = C'_r$, $T_s - T_r = \Delta T$,

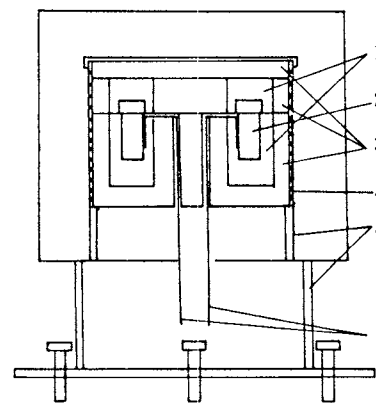


Fig. 7 An example of heat flux DSC apparatus.

- 1 Cell holder
- 2 Cell
- 3 Metal block
- 4 Heater
- 5 Quartz support
- 6 Thermocouple

*2 実際には R' が試料側と基準物質側とで異なり、もう少し複雑な式になる。

$R'(C'_r - C'_s) dT_r/dt = \Delta T_b$ とおき(22)式を書き換えると、

$$\frac{d\Delta T}{dt} + \frac{\Delta H}{C'_s} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{\Delta T_b - \Delta T}{C'_s R'} \quad (23)$$

が得られる。

一次の相変化がないときにこの式を解くと、 $dx/dt = 0$ なので、

$$\Delta T = \Delta T_b \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{C'_s R'}\right) \right] \quad (24)$$

が得られる。動的平衡状態では指数関数の項は0に近いため $\Delta T \approx \Delta T_b$ となり、これがDTA曲線の基線を与える。一次相変化のないところでは、動的平衡状態で $dT_r/dt = dT_s/dt \equiv dT/dt$ となるので

$$\Delta T = R'(C_r - C_s) \frac{dT}{dt} \quad (25)$$

が得られる。

一次の相変化が起こるときには、(24)式を、 ΔT が ΔT_b から離れ再び ΔT_b に戻るまでの時間で積分することにより、ピーク面積が次式で与えられる。

$$\int (\Delta T - \Delta T_b) dt = R' \Delta H \quad (26)$$

(25)式と(26)式がDTA曲線から得られる基線からのずれとピーク面積を表わしているが、いずれも R' という熱抵抗が式に入っている。試料中に熱電対を挿入する古典的なDTAでは、 R' が試料内の熱抵抗も含んでしまい、定量的な測定ができるという原理的な保証は全くない。

(b) 入力補償DSC

(14)式から(17)式を差し引くと、

$$\frac{dq_s}{dt} - \frac{dq_r}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{dT_r}{dt} + \Delta H \frac{dx}{dt} \quad (27)$$

となる。一次の相変化のないところでの熱容量測定では、 $dx/dt = 0$ であり、また動的平衡状態が成立しているので $dT_s/dt = dT_r/dt \equiv dT/dt$ とおき、試料側と基準物質側との熱流束の差は試料と基準物質の熱容量差に比例するので、

$$\frac{dq_s}{dt} - \frac{dq_r}{dt} = (C_s - C_r) \frac{dT}{dt} \quad (28)$$

となる。

一次の相変化があるときには、熱流束の差は温度走査に伴いピーク状の変化となって現れる。(27)式の右辺の第1, 2項はベースラインを与えるので、ピーク面積は

$$\int \frac{d(q_s - q_r)}{dt} dt = \Delta H \quad (29)$$

となる。

(28)式と(29)式が、入力補償DSCにおける熱容量

および一次の相変化熱を求める基礎式である。これらの式に試料の熱抵抗が入ってこないことが、DSCで定量的な測定が可能な根拠となっている。ところで、実際に観測・記録されるDSC測定のシグナルは、試料側と基準物質側への供給電力量の差であり、これは試料の熱特性によらず熱流束の差に比例する。したがって、DSCのシグナルおよびその積分値に装置定数をかけたものが熱容量差および一次の相変化熱となる。装置定数については後述する。

(28)式をもとに試料の熱容量を求めるには、一般に、試料側に空容器、試料+容器、熱容量既知の標準試料(サファイアを用いることが多い)+容器の3種類のを置いた場合の測定を行ないFig.8のような結果¹²⁾を得る。図からBD/BEが試料と標準試料の熱容量の比を与える。

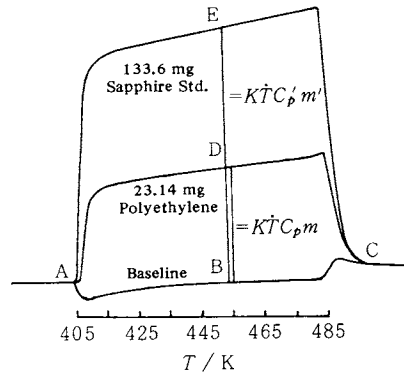


Fig. 8 Typical heat capacity determination.

(c) 熱流束DSC

(18)式から(15)式を差し引くと、 $C_{rm} = C_{sm}$ であるから、

$$\frac{1}{R'}(T_{rm} - T_{sm}) = (C_r - C_s) \frac{dT}{dt} - \Delta H \frac{dx}{dt} \quad (30)$$

となる。熱容量測定では、 $dx/dt = 0$ なので、シグナルは、

$$\frac{1}{R'}(T_{rm} - T_{sm}) = (C_r - C_s) \frac{dT}{dt} \quad (31)$$

である。また、一次相変化熱の測定では、(30)式の右辺第一項が基線を与えるので、ピーク面積は(30)式を積分することにより以下のように求めることができる。

$$\int \frac{1}{R'}(T_{sm} - T_{rm}) dT = \Delta H \quad (32)$$

熱流束DSCの場合の(30)式と(32)式は、古典的なDTAの場合の(23)式および(25)式と似ている。それにもかかわらず熱流束DSCで定量的測定ができるのは、この場合の R' は装置の構成によってのみ決まり、試料の

特性によらないからである。

4.3 DSCの問題点

これまでに、入力補償DSCと熱流束DSCにおいて定量的な測定が可能となる根拠を簡単なモデルに基づいて述べた。しかし、このようなモデルが実際の装置で厳密に成立しているかについては検討の余地があり、また装置定数を通して値を求めざるを得ないことから、装置定数についても考察の必要がある。ここでは、これらのDSC測定の問題点について触れることにする。

DSCにおける装置定数は、入力補償DSCの場合には熱抵抗 R は関与していない。しかし、補償エネルギーのうち伝熱や放射で失われるものの割合が種々の条件で変わるため、一般には温度依存性、昇温速度依存性がある。また、温度および昇温速度が同一のときに装置定数が不変となるためには、試料容器のセットの条件がつねに同一になるよう注意する必要がある。

熱流束DSCは、試料温度測定箇所と熱源との間の温度差を測定することにより熱流束を知ろうというものであるから、試料容器内に吸発熱の分布があっても外側からは均一の吸発熱とみなせるような工夫がなされている必要がある。また、装置定数に熱抵抗 R' が含まれるが、Newtonの冷却則が成り立つことが前提で(31)、(32)式が導かれているから、対流や放射の寄与などのために装置定数は一定とならない。このように、熱流束DSCの場合にも、装置定数には温度依存性と昇温速度依存性がある。

装置定数を求めるには、種々の温度で潜熱既知の物質について昇温速度を変えた測定を行なう必要がある。また、念のために、試料量を変えたり、熱伝導率の異なる物質について測定したりして装置定数の変わらないことを確認しておく必要がある。

試料中の熱抵抗や、試料容器とホルダーとの間の熱抵抗は、相変化熱(ピーク面積)の測定では余り問題とならないが、熱容量測定の場合には、熱容量の温度依存性の大きいところで特に問題となる。DSCでは直接試料温度を測っていないので、観測している温度との時間的ずれが生ずるからである。ずれの大きさは(14)式で $\Delta H=0$ とにおいて

$$T_{sm} - T_s = RC_s \frac{dT_s}{dt} \quad (33)$$

で与えられる。したがって、 R 、 C_s 、 dT_s/dt のいずれかが大きければずれは大きくなる。ずれの要因としてはヒーター回路の応答遅れもある。実験的な補正法についての検討例がいくつか報告されている¹³⁾。

DSCによる熱量測定のもう一つの問題は基線の変化である。基線 ΔT_b は試料側と基準物質側との熱容量差に

比例するので、相変化の前後で基線が不安定であるという保証はない。基線の変化が大きいつきのピーク面積の決定についての合理的な方法はない。通常は相変化の前後で基線からはずれる点同志を直線で結んで囲まれた部分の面積を求めている例が多い。熱容量測定の場合も、測定前後での定温線のずれが大きいつきがあり、このようなときには、温度範囲を狭くして測定を行なう必要がある。

測定する際の注意事項として、試料の扱いと秤量について付け加えたい。DSCは試料量の少ない(数m~数十mg)ことが特徴であるから、測定精度は質量測定に依存する。吸湿性や酸素との反応性の強い試料は、秤量や容器への封入まで、すべてグローブボックス中で扱うことが望ましい。

5. おわりに

非等温過程というカテゴリーで前2回のあとを継ぐことが予想以上の難事であることが執筆にかかってから次第にわかり、内容の取捨選択にかなり試行錯誤を行なったが、時間の制約もあって出来上って見れば相当にバランスの片寄ったものとなってしまった。カロリメトリーとしては本筋ではない、との根強い批判を受けながらも、どうやら熱容量測定法の一つとして市民権を確保するに至った示差走査熱量測定のみ考えただけではできるだけ詳細に述べておこう、というのが著者らの結論である。

「初心者のための」と銘打ったこのシリーズであるが、より正確に言えば、「カロリメトリストを志して勉強中の若い人々のための」という内容となり、異なる分野を専門とする方々には必ずしも読みやすいものとはならなかったが、趣旨は御了解いただけるものと思う。

おわりに、示差走査熱量測定の記事の原稿に目を通して下さり、いろいろ有益な御示唆をいただいた、電総研、小沢丈夫博士に深甚の謝意を表したい。

文 献

- 1) 日本化学会編, “新実験化学講座2, 基礎技術1, 熱・圧力”, 丸善(1977)
- 2) 渡辺康一, 三枝省五, 熱測定, **6**, 105(1979)
- 3) E. F. Westrum, Jr. (J. P. McCullough, D. W. Scott, ed.) “Experimental Thermodynamics” Vol. 1, Butterworths, London (1967)
- 4) 文献1), p. 186
- 5) 文献3), p. 315
- 6) C. H. Shomate, *J. Phys. Chem.* **58**, 363 (1954)
- 7) 中川英昭, 市原祥次, 熱測定, **7**, 11(1980); 神戸博太郎編, “熱分析”, 講談社(1975); 小沢丈夫, 三田 達, 文献1)の第3章

- 8) T. Ozawa, *Netsusokutei* **4**, 45 (1977)
9) S. C. Mraw and D. F. Naas, *J. Chem. Thermodynamics* **11**, 567 (1979); K.-H. Breuer and W. Eysel, *Thermochim. Acta* **57**, 317 (1982)
10) S. C. Mraw, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 228 (1982)
11) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 207 (1966)
12) A. P. Gray and N. Brenner, *Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints* **6**, 956 (1965)
13) M. J. Richardson and N. G. Savill, *Thermochim. Acta* **12**, 213 (1975); G. Vallebona, *J. Thermal Anal.* **16**, 49 (1979)

再び、本誌の正しい誌名について

編集委員会

本誌の誌名についての、本誌 **7**, 25 (1980) の編集委員会のお知らせ、並びにそれに先立つ文章の一部に誤まりが発見されましたので、訂正いたします。

本誌の正しい名称は、「熱測定」(Netsu Sokutei)で、CASにはこの他に“Calorimetry and Thermal Analysis”(略記: Calor. Therm. Anal.)が副次的題名として登録されています。従って、本誌を論文等で引用する際は、和文では「熱測定」、英文等では「Netsu Sokutei」、または「Netsu Sokutei (Calor. Therm. Anal.)」とするのが正しい書き方です。前記のお知らせでは、「Netsu Sokutei」が「NETSUSOKUTEI」となっておりました。現行のままでは、コンピューター検索などで混乱を生ずるおそれがあります。

なお、本誌の表裏頁と本文各頁の下部タイトルの訂正は印刷の都合上、次号からになります。