

大容量試料容器を備えたDTAの試作と応用

江 原 勝 夫*

(昭和58年12月9日受理)

A New Model of DTA with High Capacity Sample Cell and Its Applications

Katsuo Ehara

A differential scanning calorimeter (DSC) using small sample cells has been widely used for studies on various solid materials.

It is very convenient to use a small sample cell for precise and reproducible measurements. But it is not always true for studies of solutions and biological materials with small enthalpy changes.

From this point of view, a new DTA system using larger sample cells with the effective volume of about 1.5cm^3 was designed and tested.

A semiconductor thermoelectric module with a sensitivity of about $37.2\text{mV}/^\circ\text{C}$ was used as a thermal detector and in the continuous measuring mode the sensitivity of this apparatus was 0.052 mcal/s .

The approximate temperature range is from 100°C to -100°C . This system, in addition, ensures a constant cooling rate in virtue of precision electrical controller and a refrigerating technique of original design. The following analytical applications were described: (1) quality assessment of alcoholic drinks, (2) putrefaction test of green pea, (3) assessment of binding forces water absorbed in soil and clay, and (4) measurements of freezing behaviours of plant leaves.

熱測定で最も広く使用されていた示差熱分析装置 (DTA) は、1965、6年ごろから試料容器の微量化が進められ今日では示差走査熱量計 (DSC) とともに、マイクロ示差熱分析装置として汎用化されている。

試料容器の微量化は、測定時とくに昇温速度の大きい場合とか急冷時に生じる試料の温度分布をできる限り少ない状態で測定できる点、また貴重な試料を測定する場合、微量試料で正確な測定ができる利点がある。

しかし、熱変化の少ない試料の測定や溶液をはじめ、最近の生化学面での研究にみられる生体物質等の測定に対して必ずしも適当な容器とは言い難い面がある。たとえば、生体物質を測定する場合、母体の一部を切り取り

測定する時など、切り取り部分の表面組織は破壊され正常組織との比率が微量容器中では大きくなり、正常組織の熱測定がむずかしくなることが多い。

ここでは試料容器のマイクロ化へと方向づけられてきたDTA、DSCの試料容器に対し、上記の問題点を解決するため、大容量試料容器をもつDTAを試作しその特性を調べるとともに、その特徴を利用したいくつかの実測例について報告する。

ここで試作したDTAは大容量の密封型試料容器を持つと同時に、少量の冷媒で定速冷却が可能な機構を持つものとして特徴づけられる。また実測例として、これまでのDTAやDSC測定の殆どの報告が昇温過程の測定であるため、冷却過程の測定に重点を置き、冷却過程での溶液凍結の挙動とその応用の可能性についても報告する。

測定例は、(1) 熟成度を知る目的でウィスキー中の水の凍結挙動、(2) 腐敗の進行状態や鮮度の効果を知る目

* 東京工業大学高分子工学科：東京都目黒区大岡山2-12-1 〒152

Department of Polymer Technology, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan.

的で、グリンピース中の水の凍結挙動、(3)粘土に吸着された水の凍結挙動、(4)植物の葉の中の水の凍結挙動、について測定した。

1. 試作装置

Fig. 1は試作装置の断面図である。1は検出感度が37.2mV/℃のサーモジュールで示差温度検出用のセンサとして、両試料容器支持台に設けたギャップの中に内蔵した。加熱方式は、試料支持台3の底にプレートヒーター7をはさみ込み熱伝導による均等加熱方式を採用した。また测温及び断熱制御用の温度計として、クロメル-アルメル熱電対を用い、外壁のヒーター5により試料支持台と外壁とを断熱制御した。測定の温度範囲は、用いたサーモジュールの熱的強度から上限は+100℃に制限され、低温は-100℃以上を安定な測定ができるものと設定した。

Fig. 2は銅製の1.5cm³容量の試料容器の写真で表面は金メッキされたものである。また試料容器の形状は円

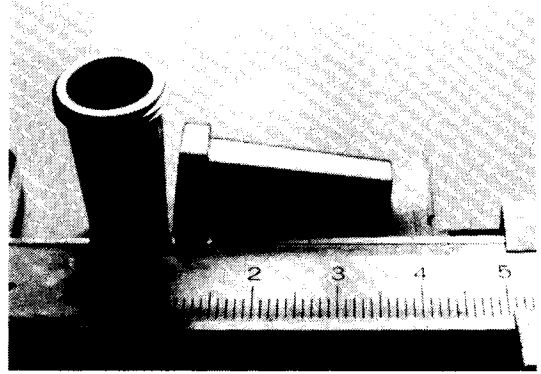


Fig. 2 Photograph of the gold-plated copper sample cells, with effective volume of approx. 1.5 cm³.

すい台型で試料保持台との熱接触を良くするように工夫した。

試料容器は肉厚1.2mmで上端にネジリをしてキャップをすることで気密性を保つ完全密封型の容器で、試料測定後、洗浄することにより何回も使用可能なものとした。

試料容器が大きくなると、容器内の温度分布が測定時に大きくなりまた熱応答性も悪くなることが予想されるため、テトラテトラコンタン(CH₃(CH₂)₄₂CH₃)を試料に選びその融点の昇温速度依存性を調べた。その測定値をFig. 3に示す。この結果から、T_sが昇温速度に関係

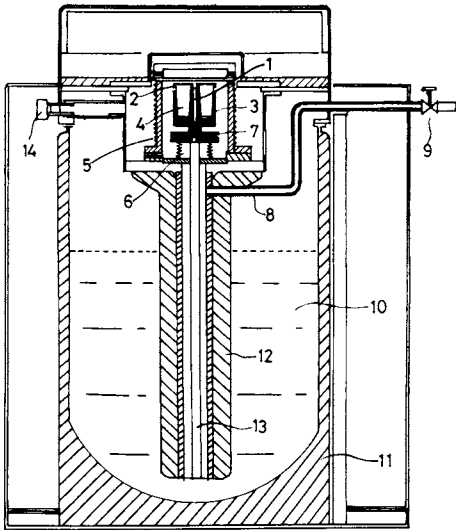


Fig. 1 Cross-sectional view of the DTA.

- (1) Thermoelectric module. (2) Sample cell.
- (3) Sample cell holder. (4) Sample cell.
- (5) Furnace heater. (6) Thermal insulator.
- (7) Inner plate heater.
- (8) Liquid N₂ gas control tube.
- (9) Liquid N₂ gas control valve.
- (10) Liquid N₂.
- (11) Thermal insulator in liquid N₂ strage vessel.
- (12) Thermal insulator.
- (13) Thermal conduction bar for refrigerating sample holder and sample cell.
- (14) Connector of gas exchange tube.

n-Tetratetracontane CH₃(CH₂)₄₂CH₃

Heating Rate	T (start)	T (peak)
3.0C/min	87.3 °C	88.3 °C
2.5	87.1	87.8
2.0	87.1	87.8
1.1	87.1	87.6
0.9	87.1	87.3
0.8	87.1	87.3

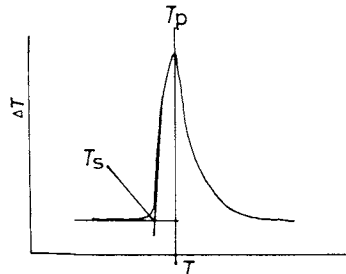


Fig. 3 Heating rate dependence of the melting point of n-tetratetracontane. T_s; Extrapolated onset temperature. T_p; Peak temperature.

せず一定値を示すのは3°C/minとみられることから、昇温速度は3°C/min以下で測定することが適当と思われる。ここで、 T_s は融解ピークの開始点、 T_p はピークの頂点の温度である。

次に、実際の検出感度を調べるために試料容器内に、100 Ω 程度のマンガニン線をシリコンオイルとともに入れ、通電することにより加熱し、両試料容器の熱平衡からのずれを記録計に記録させた。

この結果0.025mcal/sの検出感度が得られたが、ジュール熱法によって感度を求める方法はリード線からの熱の逃げがあり、実際にはこれ以上の感度があると思われる。

冷却には冷媒として液体窒素を用い、液体窒素の蒸発を、Fig. 1中、9のコックの閉開によりコントロールしCu製の熱伝達棒13を通じ冷却速度が一定になるよう工夫した。

2. 測定例

DTA, DSCを用いた冷却過程での測定は、冷却速度を一定に保つことが困難なこと、冷却にともなう凍結は、過冷却状態が存在し解析する上での難点があることにより、これまで多くの報告はされていない。

ここでは、測定環境を整えれば、凍結挙動の相対的な変化を見出すことにより、新たな知見が得られる分野を探索してみた。

2.1 アルコール飲料水の熟成度の測定

Fig. 4は市販のウィスキーと、それと等量のアルコール含水溶液の凍結挙動を測定した結果である。

(1)は43%エタノール水溶液で、(2)は市販のウィスキーである。市販のウィスキーは添加物の影響もあるが熟成度が進むに従って複雑な水和物を形成し、構造水を作る成分として存在するため、凍結温度も単なるエタノール水和水とは違い-32.5°Cという低温で凍結されている。また凍結も急激には起らず、徐々に凍結されていく為ブロードな発熱ピークを示している。

Fig. 5は両者を高速液体クロマトグラフ(柳本製作所製L-2000型)を用いエタノール成分を測定した結果でありウィスキー中のエタノール成分は少なくなっている。

従って、熟成とともに純粋なエタノール成分は減少し複雑な水和をすることにより構造水を形成するため、凍結温度は低温に移行し、幅広い凍結発熱ピークを示すものと判断される。また凍結融解のDSC曲線からも熟成度の評価ができることが報告されている¹⁾。

2.2 鮮度測定

鮮度保持の技術開発には鮮度、腐敗度の測定が必要で

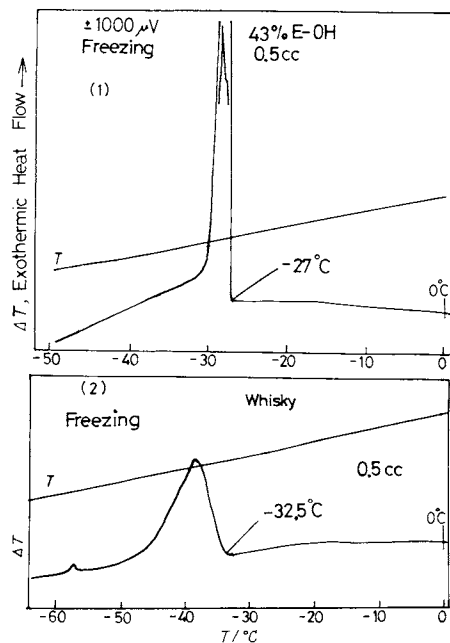


Fig. 4 Freezing behaviours of ethanol-water mixture (1) and commercial whisky (2) with identical ethanol contents. Whisky shows a smaller exothermic peak area and a lower freezing point than the ethanol-water mixture.

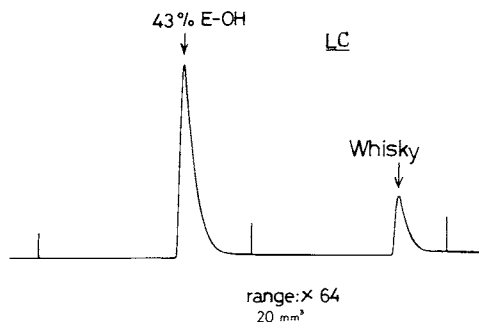


Fig. 5 Ethanol component from commercial whisky and ethanol-water mixture separated by means of liquid chromatography.

ある。一般に用いられている方法には、(1)臭気、味覚、色調変化に基づく感覚的試験、(2)生菌数を数えることで評価する方法(10⁸/gを判断のめやすとする)、(3)腐敗とともにpH値が変化することを利用する方法(実際には、カマボコ、魚類ではpH値が一度低下するがその後上昇することによりこの方法で判断することは危険である)、(4)水分活性(Water activity)等があげられる

が、いずれも定量的に測定しがいがある²⁾。

ここでは、グリーンピースを試料として、その腐敗と凍結温度との関係を調べた。ビタミンEを主成分とする鮮度保持剤を用意し、一定期間放置後測定した結果、Fig. 6の通りになり、両試料の凍結挙動に明らかな違いが観測された。

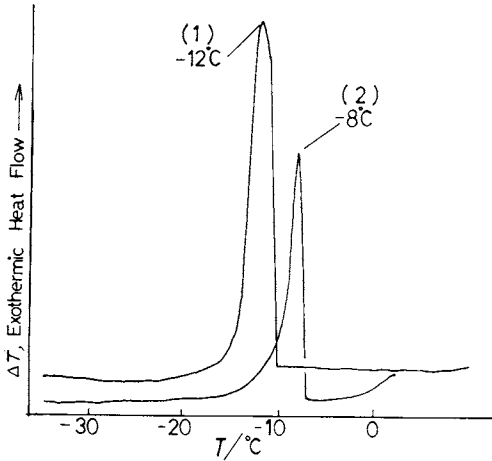


Fig. 6 Freezing behaviours of water in rotten green pea (2), and green pea pretreated with food preservative (1).

このことは、鮮度の保たれているものの中の水は、組織に吸着され水自身が構造体を形成し、他からの雑菌の侵入をさまたげているが、組織の腐敗とともに吸着水は組織から離れ、いわば自由水的に振舞うものと解釈される。

2.3 土壌診断

最近、土壌中冷却方式にみられる冷暖房システムの開発や、植物栽培法に関して土壌の物性値(水分量、温度、粒度分布、熱伝導率、等)が水の影響でどの程度変化するかを知る上で、土壌診断が必要とされてきた³⁾。

ここでは、土壌で植物が生育していく場合、根から水分や養分を吸収しやすい土壌か否かを診断する土壌の吸水力(pF)をとりあげ、土壌中の水の凍結挙動と吸水力の定性的な関係を検討してみた。

Fig. 7は、各種土壌中の水の凍結挙動で、(1)は土壌、(2)は粘土である。同じ30%含水量でも吸着エネルギーの差が凍結温度に明確に表われている。

また、同一粘度でも自由水が少なくなると、(3)にみられるように凍結温度に分布を持ち、発熱ピークも幅を持ったものとなる。これは、17%含水量の粘土は粘土粒子の極く近傍に水が吸着され束縛された状態にあるために(2)のような急激な凍結状態にはなれないが、自由水

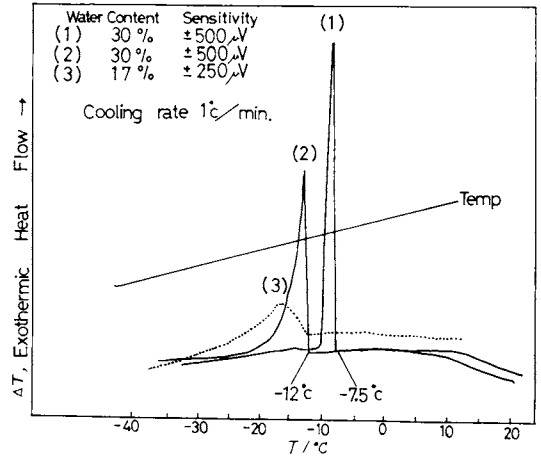


Fig. 7 Freezing behaviours of water absorbed in soil and clay.

- (1) Normal soil, water content 30%.
- (2) Clay, water content 30%.
- (3) Clay, water content 17%.

が多いと自由水の凍結が束縛水に対して協力的に働き、凍結発熱ピークも鋭いものとなって表れると解釈される。

従って、土壌の水の凍結挙動を解析することによっても、pFの測定から得られる結果を知ることができる。

また、TGを用いて吸着水の状態を解析し、粘土質を調べる方法もよく使われているが⁴⁾、凍結挙動から得られるのと同じ結果が期待される。

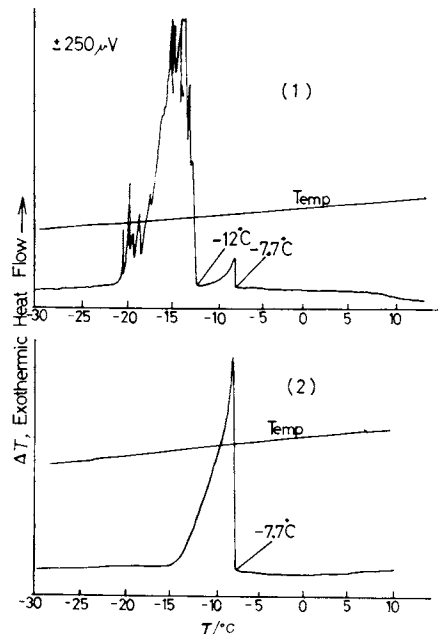


Fig. 8 Freezing of water in pine leaf and butterbur.

2.4 植物の凍結

Fig. 8は、植物の葉の水の凍結のDTA曲線である。

(1)は松の針状葉の凍結で -7.7°C に小さな発熱ピークが現れ、次に -12°C から大きな多重ピークが現れる。これは葉の中の各細胞中の水は凍結する温度が異なり、寒さに対して一様に細胞が凍結枯死することのないように配慮されているものと思われる。(2)はフキの葉の凍結DTA曲線であるが、これは -7.7°C で単一に凍結されている。

3. ま と め

大容量の試料容器 (1.5 cm^3) の示差熱分析装置を試作した結果、昇温速度の上限が $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と制限されるが、

感度として 0.025 mcal/s が得られ、溶液用としても生化学分野で利用できるものと思われる。

実測例として冷却過程での水の凍結挙動を解析し、実用上有効な分析法を検討した。なお、この装置の製作にあたり、真空理工株式会社、前園明一、市橋正彦、加藤良三の各氏の御協力を得たことに深く謝意を表します。

参考文献

- 1) K. Koga and H. Yoshizumi, *J. Food Sci.* **42**, 1213 (1977).
- 2) 相磯和嘉, 加藤 博, 食品衛生学概説, 光生館.
- 3) 増尾 清, 土の健康診断と処方, 誠文堂.
- 4) 愛知県常滑窯業技術センター報告No.4 (1976年).

熱測定の進歩 第1巻

(熱・温度測定と熱分析 1983)

編集：日本熱測定学会

B 5判 130頁 ¥3,500円 (送料別)

発行：(株)科学技術社

〒113 東京都文京区湯島1-5-31
第一金森ビル Tel. 03-815-8163

目次

1. 高温質量分析法による熱力学的研究…………… (名大工) 松井恒雄, 内藤奎爾…… 1
 2. 高温、複雑冶金物質の熱測定…………… (東北大選研) 板垣乙未生……15
 3. 新しい温度計・センサーの開発の現状と可能性…………… (化技研) 天谷和夫……25
 4. Deconvolutionの基礎と現状…………… (化技研) 田中達博……37
 5. サーモトロピック高分子液晶の熱的性質…………… (東理大) 小出直之, 竹田政民……55
 6. 機能性高分子のカロリメトリ…………… (織高研) 森本 敏……69
 7. 非電解質溶液の蒸気圧測定…………… (近畿大理工) 高木定夫……89
 8. 金属、合金の熱測定…………… (東北大工) 平野賢一…… 103
- 付、熱測定関連機器資料…………… S 2 ~ S 24