

小特集：DSCによる熱容量測定
〈コメント2〉

DSCによる熱容量測定に関するコメント

市原 祥次*

熱容量測定というピンとこないかも知れないが、比熱(Specific Heat)といえは判っていただけるであろう。現在では、単位質量当りの熱容量(比熱)のことを比熱容量(Specific Heat Capacity)、モル当りの熱容量のことを単に熱容量(Heat Capacity)と呼ぶ(化学便覧 改訂3版 基礎編 I §1 及び本誌の投稿の手引中の引用文献を参照されたい)。しかし、未だ比熱容量では通じないことも多く、本ミニ特集でもあえて比熱という言葉を用いている場合もある。

又、DSC といっても通常の入力補償 DSC や熱流束 DSC と、生体物質を対象とする DSC とでは、装置そのものがかなり異なることも、本特集で少し理解されると思う。

DSC による熱容量測定の可能性を最初に指摘したのは多分 O'Neill であろう¹⁾(通常の DSC で)。その後、精度(Precision, 再現性)や確度(Accuracy, 値の正確さ)について多くの検討がなされたことは、本特集に述べられている。しかし、データ解析や補正のための数式や、それを導くときの考え方が述べてある文献は少なく、解説的でない²⁾。そこで、ここでは若干の解説をしながらコメントをしたい。

ヒータから単位時間当り J_H の熱が出ていくとする。試料ホルダや試料容器の合計の見掛けの熱容量を C_H 、試料の熱容量を C_S 、昇温速度を $\dot{T}$ とすると、この部分の加熱に $(C_H + C_S)\dot{T}$ の熱が単位時間当りで使われる。この外に断熱制御されていなければ、伝導、対流、輻射により J_H の一部は外部へにげていく。これを単位時間当り J_E とする。こうすると、 $J_H = (C_H + C_S)\dot{T} + J_E$ となり、 C_H と $\dot{T}$ 、 J_E を求めればジュール熱 J_H から C_S が求まる。この測定の精度を上げるため示差型(双字型)にしたのが DSC である。試料側を添字 s、リファレンス側を添字 r で表すと、リファレンス側は $J_{Hr} = C_{Hr}\dot{T} + J_{Er}$ となり、試料側との差をとると

$$J_{Hs} - J_{Hr} = [C_S + (C_{Hs} - C_{Hr})]\dot{T} + (J_{Es} - J_{Er}) \quad (1)$$

となる。DSC 曲線の縦軸は $J_{Hs} - J_{Hr}$ に比例している。こうすると、補正項が2つの試料ホルダの差となっている分だけ精度、確度を上げられる。

断熱型というのは、 $J_{Es} - J_{Er}$ を零にするように制御していることになる。通常の DSC では、この制御がな

い。すなわち、縦軸の零点が予め指定されていない。そこで $\dot{T}=0$ の昇温前後の等温基線から、昇温前後の温度での $J_{Es} - J_{Er}$ を求め、試料、基準物質、空容器の3つのデータでこのレベルが一致している場合、昇温中の任意の温度でもこの項が同じであると仮定する。そして、 $C_{Hs} - C_{Hr}$ の項の補正のために空容器($C_S=0$)の測定を行い、又、 $J_{Hs} - J_{Hr}$ と DSC 曲線の比例係数を求めるために、基準物質についての測定を行う。

このようなことから明かなように、DSC による熱容量測定は断熱制御がないためステップワイズにしか測定できない。精度という点からは $J_{Es} - J_{Er}$ のレベルが測定できる等温基線を求めた温度で熱容量を求めた方がよく、昇温直後は非定常昇温となっているので、昇温を停止した温度だけで熱容量を測定するのがよいというのが、片山らの考え方であり、片山らはこのような測定を特にステップワイズ法と呼んでいるのであって、彼等のいう連続法も昇温はステップワイズであり、データのサンプリングだけが連続でありうることを注意しておく。

DSC から求めた熱容量の値の確度は、確度既知のデータのある基準物質についての DSC で求めた値との比較から推定することができるだけで、精度を上げても確度まで保証されるわけではない。高分子の場合、20mg の試料を 20 K min^{-1} で昇温すると試料内に 3 K 程度の温度差が生じる。 $2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の比熱容量で、3 K の温度差により約 $0.01 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ すなわち 0.5% 程度の熱容量の差が試料内に生じることが考えられる。精度だけでなく、このようなことも考えてデータを取扱うべきであろう。秤量誤差に注意するのは当然だが、等温基線の重ね合せの精度や DSC 曲線間の長さの読みとり精度も問題である。計算機処理の場合でもこういった点の注意は同じである。

高温になると輻射熱は著しく増加する。このため補正項 $J_{Es} - J_{Er}$ が増加し精度低下をもたらす外、輻射熱をうけとる側の熱容量や熱伝導によっては周囲の温度も変化し、等温基線の安定性も問題となる。こうした事情は入力補償 DSC も熱流束 DSC も同じであるから、神本らの言うように、高温測定の場合に熱流束 DSC の方が適しているか否かは、確認の必要があらう。

文 献

- 1) M. J. O'Neill, *Anal. Chem.* **38**, 1331 (1966)
- 2) S. Ichihara, T. Takahama, H. Nakagawa, *Netsu Sokutei* **5**, 2 (1978)

* 三菱油化(株)中央研究所：茨城県阿見町中央8-3-1
〒300-03