

## 第4回熱測定ワークショップ：「熱分析技法を用いた純度と比熱容量の測定における諸問題」報告

(近畿大学理工学部) 高木定夫

本学会主催の標記ワークショップは6月25日、京大会館で開催され、話題提供者を含め70名が参加し、極めて盛会であった。DSCで代表される熱分析技法の利用はエレクトロニクスの進歩により研究室や生産現場において化学天秤、ガスクロマトグラフに次ぐ地位を占めつつあるが、DSCの広範な応用分野のなかで純度決定と熱容量の測定は潜在的需要が十分にありながら殆んど用いられていないように見えるのが、特に我国での特徴ではないかと考えられる。そこで、討論の主題を特にこの分野のみにしぼり、色々な視点から問題のありかを探り、将来の発展につなげようとするのが今回の目的であった。

第一部では、DSCによる精密熱容量測定の原理と留意点(電総研, 神本正行氏)および、DSCによる純度決定の原理と留意点(近畿大, 高木定夫)が平易な説明によって整理された。熱容量測定では、DSCによる測定値と断熱熱量計による精密測定の結果が1~2%で一致したMrawとNaasによるFeS<sub>2</sub>の例やKrupkaらの研究が紹介され、神本氏の測定されたNaOH, NaNO<sub>3</sub>や試料量を変えても良い結果の得られたアルミナの例が示された(神本, 高橋, 熱測定, 13, 9(1986)参照)。これらの正確な熱容量測定は全て小さい温度間隔で段階的に昇温して測定されたものである。留意点として、比例係数の温度変化や昇温速度依存性に注意することなどが述べられた。「この様な簡単な式で何故うまく測れるのか」との八田氏の質問など活発な討論がなされた。熱伝導率の小さいテフロン製のパンを用いた時も正しい融解熱が得られたとのことであった。純度決定の方法は熱力学の関係式に従って厳密に用いられるもので、断熱熱量計により平衡に近い条件で測定すればT対1/Fプロットは完全に直線になること(固溶体を作る系では一般に直線からずれる)が示され、DSCによる動的測定での事情や留意点が述べられた(高木, 熱測定, 9, 124(1982)参照)。特にセルホルダーを小巾に昇温し、その試料温度での定常状態を実現して次の昇温に移る段階的昇温法では連続法で問題となる難点がかなり除かれ、断熱法への近似として優れていること。この面の装置の開発を1981年の第6回講習会以来、メーカーに呼びかけていることが強調された。次いで、各社のDSC装置の特徴と準備されているソフトの内容を中心に島津製作所(沖野孝之氏)、理学電機(桃田彦彦氏)、セイコー電子(市村裕氏)、メトラー(シ

イベル機械, 西村与雄氏)、デュボン(伯東, 本石博一氏)、真空理工(安積忠彦氏)、セタラム(住商エレクトロニクス, 金子崎良氏)、パーキンエルマー(恩田宣彦氏, 代読)の順に現状の説明がなされた。デュボンは銀製の熱浴とc<sub>p</sub>の小さい測熱部を、セタラムは落下法でもc<sub>p</sub>測定が可能である事を強調した。市村氏は米国の会議での熱容量測定は30~200°Cで±2%の誤差があるとの話を紹介された。純度決定では、沖野氏と西村氏は95%以上の試料で可能との実験結果を示し、桃田氏は2K/min以下、2mg以下で、高純度の時のみ正しく行なえると報告。高木は不純物未知の際は99%以上に限るべきで、純度の低い系では既知純度の高純度主成分で希釈して測定すれば良いと主張した。均一に正しくサンプリングした試料でのデータ集積が待たれる。段階法による純度決定のソフトを持っているのはセタラムのみであった。熱容量測定ではパーキンエルマーは当初より段階法を解説して来た。

第二部では、医薬品の純度決定の実例と問題点(東北薬大, 奈良修氏)がブレドニゾロンとクルクミンについて報告された。更に会場から、武田薬品の寺尾孝士氏より或種の化合物のエチルエステルにそのメチルエステルを不純物として加えると、純度がそれだけ低下するのにOHが入った或る化合物を加えても純度が低下しないという珍らしい実例の紹介があった。次いで、断熱型熱量計を用いた純度決定の実例(阪大, 小国正晴氏)として、酢酸メチルの共晶系とチオフェンにベンゼンの入った固溶体系の結果が示された。原理通りのすばらしい結果で、この方法の有用性が良く示された。チオフェン系では99.94mol%付近では固溶体系にもかかわらずT対F<sup>-1</sup>プロットが直線になり、ガスクロの結果とも一致したが、99.3mol%では大きく離れていた。

第三部では、高分子比熱容量のJIS化について(三菱油化, 市原祥次氏)「今週JIS化されます」というホットな報告があった(講習会のテキストⅡ参照)。DSCによる比熱容量測定の事例と改善策(東レリサーチセンター, 十時稔氏, 片山真一郎氏)では、1977~86年のc<sub>p</sub>文献は10662件あり、その内91件がDSCによるものであること。c<sub>p</sub>測定精度は断熱法の±0.02%に比べ±0.5%程度と話された。Wunderlichはポリオキシメチレンのc<sub>p</sub>を測定してH, G, Sを出しており、DSC曲線をc<sub>p</sub>曲線に直し、熱力学・統計力学的に議論出来ること。改善策

として、コンピューターの導入、段階法の採用、パンの質量補正やステンレス製パンのデザインなどが示された。AC カロリメトリーによる熱容量測定の現状と将来（名大、八田一郎氏）では、相転移近傍での $c_p$ の変化量を高精度で測定するのに適した本法で、微量の液体試料などの $c_p$ 絶対値の高精度測定を可能にしようとする新しい測定法開発の現状等が語られた。新しい技法として期待される分野である。

本ワークショップでは、小さい温度間隔で一操作ごと平衡に近づける段階操作の優位性が明確になった。前回の熱接触の改善とともに発展が期待される。日局標準品のブレドニゾロンが高純度試料よりも鋭すぎる融解ピ

ークを与える問題は、融解直前に発熱ピークが重なっているらしいこと。本標準品は昭和47年に当時のWHO、USP標準品を上まわるものとして納入されたものだが、技術革新の著しい現在まで、そのまま用いられていることから生じた問題であるらしいことが判明した。

以上の通り、多大の成果を得て所期の目的を達したことを喜ぶと共に、企画幹事、話題提供者各位、参加者各位はじめ関係者各位に心から感謝いたします。

参加者の内訳：機器メーカー 13名、大学関係 15名、国公立研究所 3名、会社関係 38名(内、分析関係 8名、研究開発関係 30名)、その他 1名。

## 入 会 案 内

日本熱測定学会では、(i) 会誌「熱測定」の発行(年4回)、(ii) 熱測定討論会の開催(年1回)、(iii) 「熱測定の進歩」の発行(年1回)、(iv) 熱測定講習会の開催(年1~2回)、(v) 熱測定ワークショップの開催(年1~2回)、(vi) 各国の熱測定学会および国際学術組織(IUPAC、ICTA、CODATA等)との交流を事業として行ってお

りますほか、BCT 情報収集作業グループ、熱測定応用研究グループ、熱力学データベース作業グループなどの各研究グループを設けて、会員の便宜をはかっております。

入会を希望される方は、事務局に入会申込書がありますので御利用下さい。

会 費 (会計年度は10月1日より翌年9月30日)

正 会 員(個人) 年額 3,000 円

維持会員(法人) " 20,000 円(1口)以上

日本熱測定学会事務局 〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル内

電話 03-815-3988 振替東京 9-110303