

熱分析におけるデータ解析ソフトの問題点

Problems on softwares for the data handling in thermal analysis

近年の熱分析機器の進歩はコンピューター制御によってささえられており、熱分析のデータ解析ソフトを知らずに熱分析のデータの是非を述べることができないのが現状である。この小特集は熱分析がおかれている現実を踏まえて、本年2月22日におこなわれた本学会主催のワークショップ——熱分析におけるデータ解析ソフトの問題点——において議論された種々の話題について、ワークショップに参加された人だけのものだけでなく、会員の皆様に広く知っていただくことを目的として諸講師に執筆を依頼したものである。これからの熱分析ソフトウェアについて、ユーザーとメーカーの相互の情報交換を望むだけでなく、様々の分野の多くの熱分析者が原理に立ちもどって上手に解析ソフトウェアを使いこなす一助になることを期待する次第である。

(編集委員会)

1. 第6回熱測定ワークショップの報告

(企画幹事・お茶女大) 藤枝修子

第17回熱測定講習会(2月20日, 21日)に続く2月22日(水)に、お茶の水女子大学で第6回熱測定ワークショップ——熱分析におけるデータ解析ソフトの問題点——が行われた。熱分析は各種の情報がえられる簡便な測定法として、応用範囲も広がり、JIS化も手伝ってますます普及・多用されていることは大変に喜ばしいことである。しかしソフトウェアに関する不満や改善を求める声もこのところ色々聞かれる。プログラムはますます複雑で巧妙になり、ユーザーには解析内容がわからないまま、データ加工が行われ、結果のみ出力されるので、状況は、はたして良い方向に進んでいるのかが疑問視されている。そこで、どのようにすれば実測値から正しい情報がえられるかにつき、熱分析の原理に基づいたデータ解析法とソフトウェアを中心にして、現状の問題点を明確にする必要があると考え、本ワークショップの開催になった。

ワークショップに先立ち「ユーザーからみた熱分析ソフトの問題点」と題するアンケートにより、意見、不満、希望、改良が欲しい点を使用のハード、データ解析ソフト、測定内容、測定物質と合わせて事前にうかがった。36名の方々から回答をいただいたので、柴崎(埼玉大)・田川(横国大)両先生に集計をお願いした。

プログラムは、午前中に、序にかえて(測定・制御・データ処理におけるアナログ・デジタル、ハード・ソフト、データ加工の問題点)(藤枝修子(お茶女大))、望ましいデータ解析、ベースラインの考え方と処理(小沢

丈夫氏(ダイセル))、熱分析における回帰分析(三橋武文氏(無機材研))、ユーザーから見た熱分析ソフトの問題点(アンケート結果による問題提起)(柴崎芳夫氏(埼玉大))、データが1人歩きしない熱分析ソフト考(畠山立子氏(織高研))、DSCによる熱容量測定の具体例(高橋義夫氏(電総研))の話題提供があった。熱分析は、市販の装置とソフトウェアを使うことが圧倒的に多く、しかも、ソフトウェアはハードウェアに左右されるので、午後からは、装置メーカー(シーベル機械、島津製作所、セイコー電子工業、伯東、マックサイエンス、理学電機)の各社から熱分析データ解析ソフトの現状についてお話をいただいた。最後に別の立場で、ソフトハウスから見た熱分析ソフト(小池慎一氏(エスデック))の経験を通してのお話があった。本学会委員の中山春夫(横国大)・葉山忠徳(三井金属工業)両先生に座長をお願いした。引続いて、ソフトウェアが左右する熱分析データと題するパネル討論が田川先生の司会で約1時間行われた。予定時間になったので一応終了はしたが、話はこの後の懇親会にずれ込み、1時間半の予定をさらに1時間延長して議論が続いた。たくさん並んでご馳走はさっぱり減りめがつかず、結局卒研発表準備の学生がおしょうばんにあずかった。参加者は73名、懇親会には28名が出席した。

1月の幹事会で、参加できなかった人にも今回から様子を知らせようということになり、話題提供をお願いした方々に各内容をまとめていただいた。ソフトウェアの特殊性と営業面からかも知れないが、期待したような立ち入った内容に至れなかった感もある。しかし、言うまでもなくソフトウェアは極めて重要な問題でもあり、今後への話題提起にしたいと思う。

大学関係者にとっては学期末試験と採点、学部学生の卒業研究の締めくり、報告会、大学院学生の論文審査、報告書、最終試問など1年中で最も多忙な時期ではあったが、講習会は企業からの参加者が極めて多く、今の時期が比較的望ましいことと、講習会の前後にワークショップを企画した関係で、この日の開催になった。公務をさしおいてご協力下さった先生方、討論に参加して下さった方々に心より感謝し、併せて、色々行き届かなかった点をお許し願いたい。

2. 望ましいデータ解析、 ベースラインの考え方と処理

(ダイセル化学工業㈱) 小沢 丈夫

2.1 はじめに

熱分析の基本に立ち返り、熱分析による測定を原理から、次の3点で考察してみることとする。

- (1) 非定温(非平衡)測定としての熱分析
- (2) 熱重量測定、TGにおける零ドリフト
- (3) 示差熱分析、DTAと示差走査熱量測定、DSCにおける基線

ここで、TG、DTA、DSCはもっとも代表的な熱分析であるので、取り上げた。

一般に、試料内で起る現象や試料の物性は検出器で電気信号となり、増幅器、記録計、AD変換器、コンピュータなどにより記録され、解析される。検出器、増幅器、記録計などの測定系が線形であれば、試料内の現象や物性などと記録された結果とは、ラプラス変換と逆ラプラス変換(convolutionとdeconvolution)で関係づけられる。しかし、試料内の現象が本質的に非線形であれば、記録された結果からこの関係を使ってもとの現象や物性を換算することはできない。

この他に、測定条件、測定機器の保守管理状況、測定操作(測定者の腕)などが、記録結果に影響を与える。

このように、試料内の現象や物性は、一般にそのまま記録されることはなく、形を変えて(いわば歪んで)記録される。したがって、解析すべき現象や物性と記録結果に影響する他の要因とを考察し、記録された結果から、求めるべき現象や物性を導き出さなければならない。このとき、原理に従い、合理的にできるものもあるが、合理的根拠はないが、やらないよりましなので、やむを得ずやっている解析手順もあることに留意すべきである。

2.2 非定温(非平衡)測定としての熱分析

熱分析は、定義にあるように、温度を変化させながら測定するから、本質的に、試料は平衡状態にはない。む

しろ、ガラス転移のような緩和現象の測定に適用できる特徴もっている。

非定温であることのもう一つの問題は温度分布である。温度が変化するためには必ず熱の流れがある。熱が流れるためには温度勾配が必要である。試料量が小さく、加熱冷却の速度が小さいほど、この勾配も小さいが、微量の試料であっても、必ず試料の内部にも、周辺にも、温度分布がある。試料の温度を測定する熱電対などの測温センサの示す温度は、試料の温度そのものではない^{1), 2)}。

試料内に温度分布があることは、平衡状態でないことを意味するが、加熱冷却そのものもまた平衡状態の実現を妨げている。温度を変えたとき、新しい温度での平衡状態に達するのに時間が必要だからである。この意味で、熱分析は、加熱冷却の速さと平衡状態への変化の速さの兼ね合いとして測定されており、それに、反応や融解、転移による大きな変化が加わったものとみることができると言える。最近、酸化物高温超伝導体の不定比性を定速加熱冷却により測定している例が多いが、平衡での不定比性を求めるには、階段状に温度を変え、定温での平衡状態の質量を求めると共に、加熱方向での値が冷却方向での値と一致し、ヒステリシスがないことを確認しなければならない³⁾。

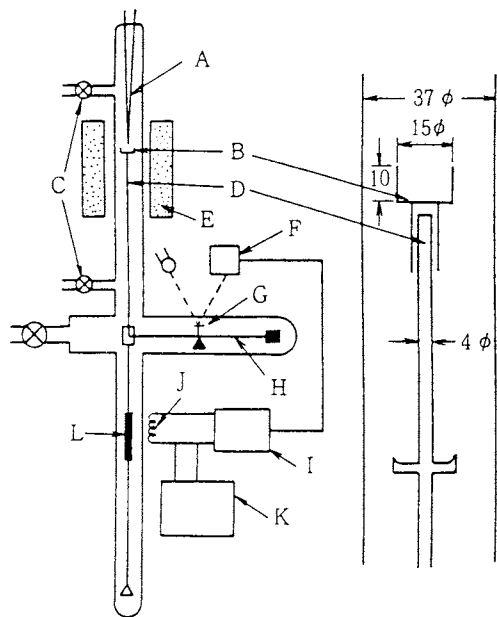
2.3 TGにおける零ドリフト

質量変化がない試料のTG曲線でも、見かけの質量増減(零ドリフト)が見られる。一例をFig.1に示した⁴⁾。試料周辺に自然対流がある状態で零ドリフトを求めると、曲線Aとなる。コックを閉じて自然対流がほとんど起らない状態とすると、曲線Cとなる。炉内にある試料皿とその支持棒を除いて、コックを開けて測定すると、曲線Bとなる。このような見かけの質量増減は、温度上昇による空気の膨脹、したがって、浮力の減少と自然対流とによっている。曲線CとBは、それぞれ、浮力減少と自然対流の効果を示しており、曲線Aは両者の和である。(破線は浮力変化の計算値)⁴⁾

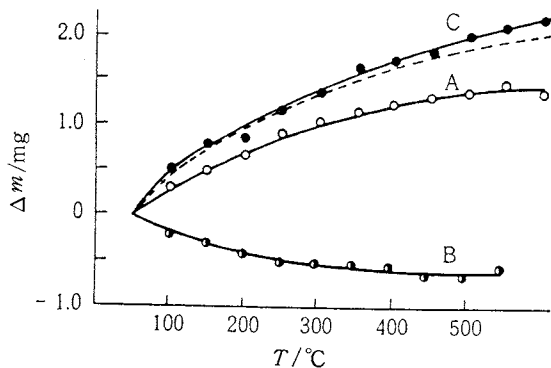
石英と白金線などの組合せにより、体積と質量が異なり、質量減少しない試料片をつくることのできる。こうして測定した零ドリフトの結果を分散分析で解析すると、見かけの質量増加、 Δm は次式で表される⁴⁾。

$$\Delta m = f(V, m) \{ \alpha_2 T^2 + \alpha_1 T + \alpha_0 \} \quad (1)$$

ここで、 V 、 m 、 T は、それぞれ、体積、質量、温度であり、 α_0 、 α_1 、 α_2 は定数である。すなわち、見かけの質量変化は、温度の2次関数となるが、体積と質量が共に関与する。したがって、これらが変化する反応中の試



(a) 浮力の減少と対流の影響の測定に用いた熱天秤とその試料皿の形状 (数字単位はmm)
 A: 熱電対 B: 試料皿 C: コック
 D: 支持棒 E: 炉 F: 双子光電管
 G: 鏡 H: ビーム I: 直流増幅器
 J: ソレノイドコイル K: 記録計
 L: 磁石



(b) (a)の熱天秤において50°Cを基準として測定した見かけの質量変化
 A: 自然対流の場合
 B: 同一条件で試料皿とその支持棒を取り除いた場合
 C: 密閉した場合
 ……: 空気の浮力減少による質量増加の計算値

Fig.1 TGにおける見かけの質量変化

料の見かけの質量変化は、事実上、(1)式によっても計算できない。われわれができることは、加熱開始の点から、質量変化がなかった場合のTG曲線を求めることであり、これにより、質量変化が検出され始める温度が決められる。(反応開始温度ではない。反応速度の温度依存性を考慮すれば、反応開始温度という概念は、転移などにより反応が開始されるような特殊な場合を除き、論理的に成り立たない。)

なお、(1)式の結果は、Fig.1の装置に固有の結果であり、同様な手法により見かけの質量変化を求めて、温度の1次関数であったという報告がある⁵⁾。各自がそれぞれの装置で予め確認しておくべきであろう。これは補正できないが、およその誤差の大きさを示すものとなる。

2.4 DTAとDSCにおける基線

初歩的なことであるが、DTAの原理から述べる。試料と基準物質への熱の流れとそれらの温度上昇につき、次の式が成立つ⁶⁾。(冷却時も同様。)

$$C_s \frac{dT_s}{dt} + \Delta H \frac{dm}{dt} = K_s (T_f - T_s) \quad (2)$$

$$C_r \frac{dT_r}{dt} = K_r (T_f - T_r) \quad (3)$$

ここで、 $C, t, \Delta H, dm/dt, K$ は、それぞれ、熱容量、時間、転移、融解、反応の熱量、その速度、伝熱係数であり、添字 s, r, f は、試料、基準物質、加熱炉(熱源)を表す。

両式の差をとり、 $T_s - T_r$ を測定される温度差、 ΔT とすれば、次式を得る。

$$\frac{d\Delta T}{dt} + \frac{\Delta H}{C_s} \frac{dm}{dt} = \frac{(\Delta T_b - \Delta T)}{\tau} \quad (4)$$

ここで、

$$\tau = C_s / K_s \quad (5)$$

$$\Delta T_b = \frac{(C_r - C_s) dT_r / dt + (K_r - K_s) (T_f - T_r)}{K_s} \quad (6)$$

である。

転移、融解、反応がないときは ($dm/dt = 0$)、次の

式が解である。

$$\Delta T = \Delta T_b - (\Delta T_b - \Delta T_1) \exp\{(t_1 - t)/\tau\} \quad (7)$$

ここで、 ΔT_1 は $t = t_1$ のときの ΔT である。この式は、次の2つのことを意味する⁶⁾。すなわち、

- (1) 実験開始 ($t = 0$, $\Delta T = 0$) 後、 ΔT は ΔT_b に近づく、 $t = 5\tau$ で第2項の指数関数は $1/1000$ 以下となるから、 5τ 時間後、温度差は ΔT_b にほぼ等しくなり、これが基線(ベースライン)である。
- (2) 転移、融解、反応が終了した後も、増大していた ΔT は指数関数に従い ΔT_b に近づく。 5τ 時間後は事実上基線にもどる。

τ は DTA 装置と試料で定まる応答時間であり、 $5\phi\tau$ (ϕ は加熱速度) 以上の温度差がある熱的变化は分離して異なるピークとして観測されるから、この量が分解能を与える (ϕ が小さいほど分離能はよいが、ピーク高は小さくなる)。もし、ピークが重なれば、(7) 式の指数関数変化を利用して分離できる⁷⁾。

基線 ΔT_b の中味も吟味しておく必要がある。(6) 式の分子の第一項によれば、基線は試料(および基準物質ならびにそれらの容器)の熱容量の変化を反映して変化する。たとえば、ガラス転移では熱容量が増加するから、それは基線の階段状変化として観測される。(階段の高さは加熱速度に比例する。) 定常比熱容量の温度に対する緩やかな変化は、基線の緩やかな温度変化となる。何らかの原因により dT_f/dt (あるいは ϕ) が変化すれば(たとえば外部からの風など)、基線も変化する⁶⁾。この変化は C_s と C_f の差が大きいくほど大きい。これらのことは実験的にもチェックしておくとうい。

転移、融解、反応で C_s が変化しないと仮定して、(4) 式を積分すれば、次の関数が導かれる。

$$\Delta HM = K_s \cdot A \quad (8)$$

ここで、 M と A は試料量とピーク面積である。この比例性を熱量 ΔH を求めるのに応用するにあたっては、試料内温度分布などを考慮に入れ、熱流を詳細に検討しなければならない。 K_s に試料の熱伝導率などの要因が入るためである。(詳細は文献⁷⁾⁻¹⁰⁾を参照されたい。) 理論的にも、実験的にも、 K_s が試料によって変わらない装置固有の定数(温度依存性をもつ)であることが確認された DTA は、定量 DTA、すなわち、熱流束 DSC である。

ここで、 C_s が一定であることを仮定して(8)式が求められたこと、すなわち、基線がピークの前で変わらないことが前提となっていることに留意しなければならない。むしろ、 C_s が変化し、ピーク前後で基線が変化するのが一般的である。理論的に考察すれば、たとえば、Fig. 2 のようにしてピーク面積 A を求めればよい。ここで、 τ_c

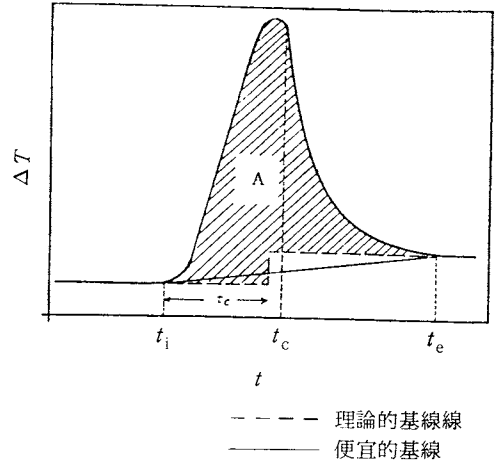


Fig. 2 ピーク面積の求め方

には転移、融解、反応後の比熱容量と密度が入っており、これらが不明な場合は Fig. 2 の方法は適用できない。したがって、これは理論的には可能でも現実にはきわめて困難であり、事実上不可能と言えよう。ピークの下を基線を斜の直線で代用するなどのやり方は (Fig. 2 参照)、以上の理由により、止むを得ずやっていることである。比熱容量を測定し、これを積分してエンタルピーの温度変化とし、さらに、その転移や融解の温度での階段状の差として、転移熱、融解熱を求める方法(後に解説されている電総研の高橋氏の方法)を推奨したい¹¹⁾。

DSC のもう一つの方式、すなわち、入力保償 DSC の場合はどうか。原理としては、試料と基準物質の温度差を零となるよう制御しながら、両者を定速で加熱冷却するとされている。しかし、温度差零として定速加熱冷却されているのは、両者の温度センサである。このような制御下では、センサが擬似的に熱源と見なすことができる。この熱源から試料(あるいは基準物質)への伝熱は、温度差に比例する熱伝導によっていることを示す実験結果がある^{11, 2), 10)}。したがって、DTA での詳細な検討は、その本質では入力保償 DSC にも適用可能とみてよいであろう¹⁾。

両者の違いは、DTA (熱流束 DSC も含めて) では温度差が測定記録されているのに対し、入力保償 DSC ではエネルギー差が測定記録されていることである。したがって原理的には、(8) 式の比例定数は、伝熱係数ではなく、温度に依存しない装置定数となるはずである。(周知の通り、現実には温度依存性を示し、試料から外界への伝熱の存在を示唆している。) また、入力保償 DSC では、温度制御が小さな部分で行われているため、一般的には、温度制御の応答性がよく、操作しやすい傾向があ

る。

2.5 おわりに

熱分析結果の解釈には、上記の TG, DTA, DSC 以外の技法も含めて、次の点を念頭においておく必要がある。

- (1) 非定温, 非平衡の測定としての熱分析の本質
- (2) 試料内外温度分布
- (3) 温度センサが示す温度と試料の温度との差

さらに、コンピュータによるデータ解析がどのように行われているかという点についても、十分考慮することが必須である。

ワークショップ当日の討論も含めて、次の3点を提言したい。

- (1) 熱分析データの解釈において最低限必要な測定原理(上述のような伝熱機構等を含めて)を整理し、熱分析利用者に周知するよう、学会などが講習会などを通して努力すること。
- (2) コンピュータによる処理が行われる前のデータを必ず記録すると共に、コンピュータ処理の内容を明示すること。(生データと処理後の結果を対比するなどの方法が考えられる。)
- (3) 生データのコンピュータへの記憶のフォーマットを規格化し、他のソフトでの解析ができるようにすること。

文 献

- 1) T. Ozawa, 熱測定 **4**, 45 (1977).
- 2) M. J. O'Neill, *Anal. Chem.* **36**, 1238 (1964).
- 3) T. Ozawa, A. Negishi, Y. Takahashi, R. Sakamoto, H. Ihara, *Thermochim. Acta* **124**, 147 (1988).
- 4) 小沢丈夫, 日化誌 **87**, 54 (1966).
- 5) E. L. Simons, A. E. Newkirk, I. Alifieris, *Anal. Chem.* **29**, 48 (1957).
- 6) M. J. Vold, *Anal. Chem.* **21**, 683 (1949).
- 7) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 2071 (1966).
- 8) 小沢丈夫, 「熱・温度測定と示差熱分析」(関集三, 藤代亮一編) 89頁(南江堂, 1969).
- 9) 神戸博太郎編, 「熱分析」(講談社サイエンティフィック 1975).
- 10) 日本化学会編「新実験化学講座」2-I 卷(丸善, 1977).
- 11) Y. Takahashi, *Thermochim. Acta.* **88**, 199 (1985).

3. 熱分析における回帰分析

— レーザーフラッシュ法における解析ソフトの問題点と回帰分析法の利用 —

(無機材研) 三橋 武文

3.1 はじめに

レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定の特徴は、測定時間が短かく、高温までの測定が比較的高精度で行えることとされている。しかし、高精度測定を実現するためには様々な問題があり、解析ソフトの問題は重要な部分を占めている。ここでは、市販装置の標準的解析ソフトの問題点と、筆者らが開発した非線形回帰分析を利用した解析ソフトの特徴について紹介したい。

3.2 標準的解析ソフトの問題点

現在、市販装置の標準的解析ソフトにおいて熱拡散率 α は次式から求められている。

$$\alpha = 0.1388 b^2 / t_{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $t_{1/2}$ はパルス光を厚み b の平板試料に照射したとき、裏面温度が最大値の $1/2$ になるまでの時間である。(1) 式には以下の条件が必要である。① 熱損失は無視できる。② 熱源の照射時間は $t_{1/2}$ と比較して十分に短かく、強度分布は均一で光は試料表面で完全に吸収される。③ 試料は無限平板で、④ 熱流は厚み方向にのみ流れる。

現実にはこれらの条件をすべてハード的に満足させることは難しいので、ソフト的な対応が必要になる。しかし、市販の解析ソフトは理論的に解明されている誤差補正に関しても十分に対応していない様である。ニューセラミックスに関する最近のラウンド robin 調査によれば、(1) 式を用いた場合、装置固有の再現性は 3% 以内でも、測定機関等により 40% 前後も測定値が異なることが報告されている。

3.3 回帰分析を利用した解析ソフト

一般的な 2 次元モデル¹⁾を採用すると、条件①～④の効果は定量的に知ることは可能である。しかしパラメーターの数が多くなるため、(1) 式の補正としてこれらの効果を考えることはかなり煩雑であるし、また、精度的に無理がある。

筆者等は軸対称的な熱源に対する理論式を求め、式のなかの全てのパラメーターを正確に評価する方法として、非線形最小二乗法の一つであるマルカート法による回帰分析を提案した²⁾。試料半径 a と厚み b 、3 種類の熱損パラメーター L_1, L_2, L_3 、パルスの内径 r_1 、外径 r_2 、パルスの重心 t_g 、輝度分布のパラメーター c 、測温半径 r_0 、

熱拡散率 α と真の温度上昇 T_0 がパラメーターとして考慮される。理論式²⁾にはこれらのパラメーター以外に2種類の超越方程式の解 (β_i, z_j) を含んでいる。式の中で, $a, b, r_0, r_1, r_2, i, j$ は実験条件から知られる既知パラメーター (i, j は式の項の数), $\alpha, T_0, L_1, L_2, L_3, t_g, c$ は評価すべき未知パラメーターである。なお, (1) $r_2 > r_1 \neq 0$ ならばリング状照射, (2) $a > r_2 > r_1 = 0$ ならばスポット状照射, (3) $a = r_2, r_1 = 0$ ならば一様照射になる。(3) は従来の照射方式における高精度解析法である。(1) および(2)により従来法では測定不能な薄膜, 薄板の熱拡散率が測定できる。この方法は熱容量と熱拡散率の高精度同時測定にも有効であることを確認している。非線形回帰分析は広い汎用性を有しているが運用についてはいくつかの注意が必要である。特に, 収束値が真値であることは必ずしも保障されていない点は注意を要する。パラメーターの数をできるだけ少なくし, 真値に近い出発値から計算を開始することが処理時間を短縮し, 信頼性の高い収束値を得るのに重要である。

装置の操作の簡易化と企業の立場から, ソフトが不完全であるにもかかわらずソフトのブラックボックス化が進んでいる。その結果, 確度が低いデータが多量に生産される危険も増加している。データの確度を高めるという観点から, きめの細かいソフトの構築と基本的事項については情報の公開が必要であろう。

文 献

- 1) D. A. Watt, *Br. J. Appl. Phys* 17, 231 (1966).
- 2) 三橋他, 第22回日本熱測定学会討論会講演要旨集 (1988) P. 18; 同, 理学電機ジャーナル19, 17(1988).

4. ユーザーから見た 熱分析ソフトの問題点

(アンケート結果による問題提起)

(埼玉大) 柴崎芳夫, (横国大) 田川博章,
(東大) 城所俊一

より大勢の方々のご意見を反映させるために, 事前にお問い合わせいただいたアンケートの回答 (36通) をまとめて話題提供に加えた。ユーザーから見たデータ解析ソフトについて意見, 不満, 希望, 改良が欲しい点, 好都合なところなど素直な意見を書いていただいた。測定の種類, データ解析内容, 測定内容, 測定物質をまとめてTable 1に示す。測定方法では, DSC, DTA, TGが最も多く, 測定物質では高分子, 液晶, 医薬品などから無機塩類, セラミックス, フェライト, ガラスなどまで多岐にわたっている。データ解析内容は第2欄に示した。この中で特にベースラインの補正とスムージングがデータ解析ソフトの基本的な問題点である。解析ソフトの良否は, この二つの問題をどのように受けとめ, 具体的なデータ処理システムに組込んでいるかにかかっていると思われる。

Table 1 熱分析におけるデータ解析ソフト (アンケート回答のまとめ)

測定の種類	データ解析内容	測定内容	測定物質	
DSC (27)	汎用解析	相転移	高分子 (13)	金属錯体 (3)
DTA (21)	比熱容量	比熱容量	ゴム (4)	塩と金属の熔融混合物
TG (23)	純度	純度	液晶 (5)	セラミックス (5)
TMA (7)	反応速度	ガラス転移	医薬品 (6)	フェライト (5)
TG-GCMS	ベースライン補正	吸着熱	糖類	金属酸化物 (2)
断熱型熱量計	熱量計算	吸着量	食品 (4)	ガラス(半導体ガラス等) (4)
熱伝導率	軟化点	融点(結晶化温度)	脂質 (4)	一般無機物
荷重軟化	ガラス転移点	融解熱	殿粉	
熱間電気抵抗	重量変化	応力, 伸縮量	蛋白質 (2)	
熱分布画像	スムージング	キュリー点	一般有機物 (2)	
X線DTA	λ および貫入測定	熱分解(耐熱性評価)	金属有機酸塩 (5)	
高温顕微鏡	収縮率	熱膨脹率	有機低分子水溶液	
音響放射	電気抵抗	揮発温度	鉱物 (3)	
	各種補正と読取り	熱拡散率	金属 (4)	
		結晶多形	無機塩類 (6)	
		発生ガス分析	混晶	

* 表中の数字は回答の件数を示す。

次に、主な意見を列記して紹介しよう。

① 意見項目

- 1) ベースラインの補正をむやみにしない。
- 2) チャート上の美観のみでスムージングやスロープアジャスト等を用いない。
- 3) プログラム構成を不必要にこり過ぎない。
- 4) ソフトに巣くうバグを防ぐため、メーカー側で2重～3重のチェックをする必要がある。
- 5) 初心者用（ルーチンワーク用）のソフトは和文やキー移動を主とし、専門家用（研究用）のソフトは別にする必要がある。

② 不満項目

- 1) 解析修正したデータを保存できない。
- 2) X軸の温度と時間が重ねて表示できない。
- 3) 横軸や縦軸の割付けを任意にできない。
- 4) ブランク測定結果を差引く機能がない。
- 5) 複数のフロッピー内のデータの重ね書きができない。
- 6) 同一サンプルについての各社の測定値が異なる。
- 7) 旧型装置で収録したデータが使えない。
- 8) 読取り機能が不十分である。
- 9) 数検体の試料を連続的に処理できない。
- 10) 真のデータがCRT画面上に出ているが疑問がある。
- 11) 解析速度が遅い。

③ 改善項目

- 1) 生データの数値出力ができるようにして欲しい。
- 2) 汎用のOS上にデータを転送できるようにして欲しい。
- 3) 新しい機種でも旧型のソフトが使えるように配慮して開発して欲しい。
- 4) 何時でも簡単に電源が切れるように（ソフトおよびデータが消滅しないように）して欲しい。
- 5) DSC, DTA, TG等の適切なベースライン補正ができるように、ベースラインの種類を増やして欲しい。
- 6) 小さいピーク面積の時にも確実に定量できるようにして欲しい。

④ 希望項目

- 1) データフォーマットを統一して欲しい。
- 2) メーカーのソフトを公開して欲しい。
- 3) 標準物質の熱分析データベースを usable できるようにして欲しい。

以上、意見、不満、改善、希望の四つの項目に分けて主な問題点を紹介した。この中でも特に、「生データの数値出力機能をもたせる」ことは、市販の熱分析ソフトに不満足な測定者自身が独自の解析を進める上にも、また

ブラックボックス化を防ぐ上にも必要である。なお、データフォーマットが統一できれば、① A社の装置で測定したデータをB社の装置で解析できる（逆も可）、②測定者間で測定データを交換できる、③解析プログラムの流通も可能である、④標準物質のデータベースを利用できる、などの利点がある。

メーカーの方々は、以上の意見を素直に受けとめて高感度、高分解能の装置（ハード）の開発と並行して、より良い解析ソフトの開発、発展に努力して欲しいと考える。

5. データが一人歩きしない 熱分析ソフト考

（織高研） 畠山 立子

データを加工しているうちにそれが一人歩きをする例はいろいろである。① 本来ないデータを作ってしまう（例：ノイズを拡大して、一次相転移に変化させる。）② 本来あったデータを消してしまう（例：小さな信号をスムージングをかける）。③ 本来と異った意味を与える（例：ガラスのエンタルピー緩和によるピークをベースラインを引きまちがえて一次の相転移に変化させる）。④ 本来のデータを拡大、縮小解釈する（例：ベースラインの引きまちがいによる熱量の増減など）など。

一人歩きしないため、ソフトウェアを工夫してもらいたいのはユーザーの希望ではあるが、これもおのずから限界があろう。測定者がデータを読むよい“目”を養うこともやはり肝要であろう。

6. DSCによる熱容量測定の具体例

（電総研）高橋 義夫

比熱容量 (C_p) の比確的簡便で高精度の測定法としてDSCがよく利用されるようになり¹⁾、プラスチックではJIS化もされている。これは、コンピューターの進歩により計測制御やデータ処理の自動化が簡単に行えるようになったことにも大きな要因がある。とくに C_p の測定では大量のデータの収録と計算処理をとまなうので、コンピューターは欠かせない。

DSC法で C_p を測定する場合、試料のみの測定で精度の高い測定は期待できないので、信頼性の高い C_p が測定されている物質、例えばサファイア等を基準にして、その測定値との比較によって試料の C_p を計算する方法が一般に行われる。このような相対測定では、空容器、サファイア、試料について同一条件で測定を行うので、DSC装置は経時変化がなく、温度の応答性にすぐれてい

るなど装置の特性がまず重要である。その上で、測定環境、試料の形状や容器の置き方などに3回の測定で条件が変わらないよう細心の注意が必要である。

DSCによる C_p の測定法は、定温—昇温—定温のモードで測定し、計算法としては次の2種類の方法が一般的に行われている。

(1) 昇温した範囲の各温度点の定温基線からのずれをサファイアの場合と比較して C_p を計算する。この方法はもっとも一般的に行われていて、熱容量の細かい温度変化や、得られた C_p から潜熱の計算を行う場合に適している。広い温度範囲を一度に測定している例が時々みられるが、精度の高い測定をするためには、数十度ずつの温度範囲に区切って測定することが望ましい。この時、昇温開始直後の昇温は非定常状態なのでデータの精度は低い。測定温度を重複させながら昇温し、広い温度範囲をカバーするとよい。このような測定は、一定のタイミングで連続的に測定することが測定精度の向上につながるとともに、効率的な測定を可能にするから、測定モードが自由に設定できる計測制御のソフトウェアと、その測定手順に対応したデータ解析のソフトウェアが必要になる。なお昇温した範囲の最後の点のみのデータを用いて計算をする場合もある。昇温前後の定温基線に大きなずれがある時は装置の調整を行い、このずれを少なくする必要があるが、昇温最後の点のみのデータを使う場合には昇温前後の基線のずれは影響がないので大きな調整の必要はない。しかしこの方法は C_p を細かい温度きざみで測定したい場合には向いていない。いずれにしても定常昇温になっているだけの昇温幅をとる必要がある。

(2) 昇温した範囲の試料の熱容量に応じて供給した熱量をサファイアの場合と比較し、その昇温域の平均値として C_p を求めるエンタルピー法といわれる方法で、この方法の測定モードも(1)の場合と全く同じである。(1)の測定では、昇温範囲のうち定常昇温しているデータのみ使用するが、エンタルピー法では昇温開始から昇温終了後の定温基線が一定になるまでの全面積を計算する。この場合もサファイアとの相対測定を行うが試料と空容器のみの絶対測定をする装置もある。得られる C_p は昇温範囲の平均温度における値となるが、定常昇温するまで昇温幅をとる必要がなく、ノイズが平均化される利点がある。

以上の(1)、(2)の測定方法が C_p の測定に用いられる主要な方法である。転移領域を含めて細かい温度きざみで精度よく C_p を測定すると、その積分値であるエンタルピーから潜熱を計算することができる。In等の融解熱を標準とする通常の測定に比較して次のような利点がある。

まず、DSC装置の装置定数は広い温度範囲にわたってかならずしも一定ではないが、適当な標準物質がない温度域では、他の温度域の値で代替せざるを得ない。また、転移前後で C_p に段差がある場合、ピーク面積を計算するときのベースラインの決定に合理的な方法がない。これに対し、 C_p をもとにした計算法では、測定の全ての温度でサファイアを基準とした装置定数を測定しているから、装置定数の変動の影響はない。潜熱は転移点に外挿した転移点前後のエンタルピーの差から求める。この方法は C_p の測定が精度よく行われていることが前提となり、またピーク面積から測定する方法よりも手間がかかるので、多数の試料の測定には向いていない。

以上、DSCによる C_p 測定の概略を述べたが、基本的に重要なことは、信頼性のある測定器（ハードウェア）を十分に調整したのち、測定目的に応じた測定法によってデータを得ることであろう。その上で目的に応じ工夫した解析のソフトウェアにより、 C_p をはじめとする物性値を計算すべきであろう。

文 献

- 1) 神本正行, 高橋義夫, 熱測定 13(1), 9 (1986).

7. 熱分析データ解析ソフトの現状 I

(シibel機械㈱) 磯部 洋

メトラー熱分析システム(TA 3000/TA 4000)は物性測定装置として“基本に忠実に”という思想で設計製作されている。今回は特にDSC測定装置の基本となっている内蔵ソフトにつき紹介する。DSCは、温度(例えば融点、オンセット温度など)ならびに熱量(ΔH , 比熱など)を測定する装置であることは申すまでもない。したがって測定者は、時々装置が正しく温度ならびに熱量を示しているか確認し、正しく校正する必要がある。当社DSCでは、温度には内蔵ソフト(CAL.2)を呼び出し、インジウム、鉛、亜鉛の三種の金属が一つの測定パンに封じ込まれた(それぞれの金属はサファイアにて隔離されている)温度標準を測定することにより、高温部の校正は簡単に行える。低温部の校正は、純ノルマルヘキサン等を使用して、(CAL.6)で校正する。低高温部とも正しい温度が得られる。

昇温速度を変えると、オンセット温度などが変化することはよく経験する。当社DSCではあらかじめ、例えば $2^\circ\text{C}/\text{min}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度でインジウムの融点(オンセット温度)を測定し、昇温速度の違いによる融点の差(ΔT)を事前に入力することにより、昇温速度が変わっても正しい融点が得られる(Fig.1参照)。

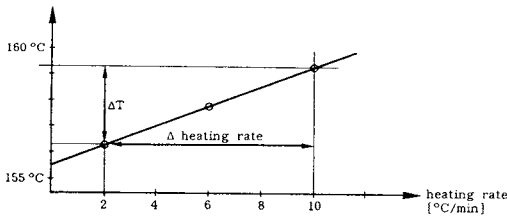


Fig. 1

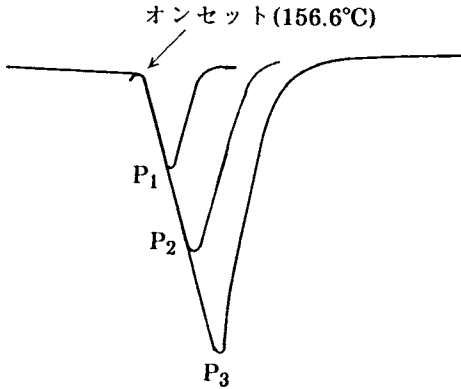


Fig. 2

ピーク温度が試料量により変化することも、よく指摘される。Fig.2に示されるように、例えば純インジウムの融点を測定した場合、オンセット温度（融け始め）とピーク温度（融け終り）は156.6°Cで一定であるはずなのに、両者に差がでるのは全く不可解なことである。これはDSCの温度スケールが試料温度でなく参照温度（熱流束型DSC）を示していることに起因している。当社熱分析システムでは、各ピークの温度を試料温度に転換して表示することができる。したがって純インジウムの融解カーブにおいて、オンセット温度とピーク温度で差がでるような現象は起きない。

熱量測定でも時々チェックならびに較正を行う必要がある。当社DSCの場合内蔵ソフト(CAL.1)を呼び出し、既知量のインジウムの融解カーブにより熱量較正する。試料容器の大きさ、材質が変わった場合熱量較正をやり直すことをおすすめする。

また熱量測定はベースラインの引き方によりかなり差がでることが経験されている。特にピークの前後で比熱の変化が発生した場合(例えば硬化反応、分解、蒸発など)直線で2点間を結ぶことは理論上適切ではない(Fig.3参照)。当社DSCソフトでは、試料の比熱変化を想定したベースライン(積分型ベースライン)を引くことができる(Fig.4参照)。

最終に当社DSC出力はA/Dコンバータを通して出

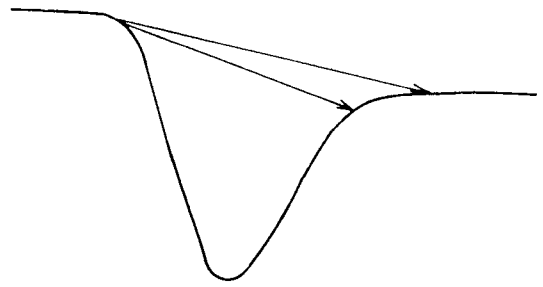


Fig. 3

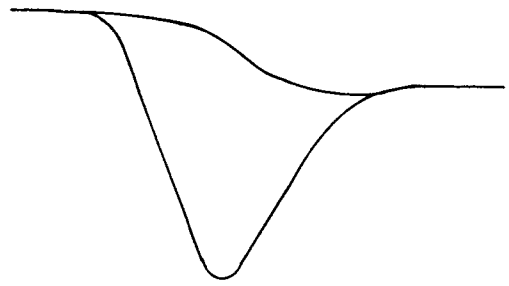


Fig. 4

力しているが、それ以上の加工は行っていない。ブランクカーブをあらかじめ測定しておき、測定データより差引く事もできるが、それはすべて測定者の自由意志に任されている。測定データの平滑化(スムージング)、ベースラインの補正(とされている測定データの歪曲)など一切の加工は行なわれていない。

また測定者の自由意志によりDSCカーブのディコンボリューションを行なうこともできる。これはDSCカーブの時間遅れを補正し、オリジナルの熱流束カーブ(試料の実際の変化)を数学的に計算し描き直すことを意味する。これによりピークの分離能が上り、ピークの正しい終了温度が得られる。ただし時定数の長いセルについては危険性もある。

以上のように当社DSCでは温度、熱量をできるかぎり正しく把握でき、またデータをブラックボックス内で加工していることは一切ないので安心して使用していただける。

8. 熱分析データ解析ソフトの現状Ⅱ

(株)島津製作所 丸田 道男

8.1 はじめに

島津スタンドアロン熱分析装置は、本体内にCPUとA/Dコンバータを装備している。測定条件の設定や制

御を行ない、結果を RS-232C 伝送インターフェースを通して外部のデータ処理機に送り、同時に、A/D 変換前のアナログ信号を取り出し、レコーダに記録したり、或いはユーザ側で独自にデータ処理部を構築することができる。

当社の熱分析システムでは、データ処理機として、汎用パソコン(PC-9801)を用いている。汎用パソコンを用いた場合、①当社から最新バージョンのフロッピディスクを提供できるので、プログラムの改良・保守が容易である、②ユーザニーズに対応しやすい、③市販プログラムが利用できる、④装置メーカー製ワークステーションに比較し、格段に廉価となり、使いやすいなどのメリットがある。汎用パソコンと島津スタンドアロン熱分析装置の間にインタフェース部を設けることにより、4台までの熱分析装置を制御でき、データ収集やデータ解析を行ないながら、熱分析装置側では、これらの作業を妨害せずに、自由に測定を行うことができる「マルチオペレーション」が可能なシステムとなっている。

8.2 データ解析プログラム

一般解析用プログラムと、各種のプログラムに分けて、それぞれをフロッピディスクで提供している。一般解析用プログラムでは、温度・時間・熱量・重量・微分・接線交点などの解析、データの重ね書き、ベースライン補正、スムージング、データコピーおよび消去、X-Yプロッタ出力ソフトが一枚のフロッピディスクにパッケージ化された、データ検索しやすいツリー構造となっている。応用プログラムでは、比熱、純度、部分面積、反応速度解析(TG)、反応速度解析(DSC)などが、それぞれ独立したフロッピディスクに入っていて、それぞれの目的に応じてデータ収集・解析が可能である。一般解析用プログラムで収集したデータも応用プログラムで解析することができる。

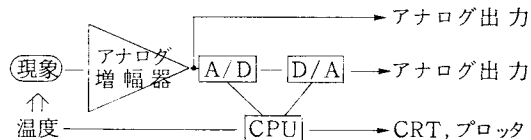
データサンプリング間隔は0.1~999s、0.1s毎に設定でき、32~16ビット機でフロッピディスクでもハードディスクでも対応できる。

当装置には、高速16ビットA/Dコンバータを用いているが、ソフトウェアにより23~22ビットの分解能で各種演算を行っている。

8.3 一般的な問題点

熱分析では、試料の温度を制御し、試料内で生ずる様々な物理・化学的変化(現象)を各種の検出器で検出する。検出器の出力は、通常そのままではA/Dコンバータで変換できる電圧レベルには無いので、アナログ増幅器を用いている。最近の装置では、増幅器の増幅率を最

大にし、最小信号から最大信号までデジタル信号に変換する。デジタル信号を一定のアルゴリズムに従い、CPUで処理し、現象を見える形にしていく。



さて、熱分析により熱的現象をどれだけ正しく捕捉し得るかが最大の関心事である。データ処理機のCPUやA/Dコンバータのビット数が多いと、高精度で分析できた様な錯覚に陥りがちである。データ処理スピードと分析精度とは、本来、関係が薄いものである。

図で、アナログ増幅器やA/Dコンバータの直線性は、一般に0.05% (5/10000)以下と考えておくべきであり、A/Dコンバータでは一定の方式で信号を平滑化して演算に用いる。現象を捕捉する際、測温体や測温位置、試料内温度分布、体積・密度・比熱容量、検出部構造、雰囲気ガス他、各種の影響などハード上の誤差要因を常に考慮しておく必要がある。また、ベースラインの決め方、データ平滑方式、処理のアルゴリズムなど、どの様にしてデータが見える形まで処理されているか、ソフトウェアの内容も理解しておく必要もある。

9. 熱分析データ解析ソフトの現状Ⅲ

(セイコー電子工業^株)木下 良一

9.1 ソフトウェアの現状と問題点

熱分析装置に、コンピュータ(ソフトウェア)を組み込むと、①分析、解析が能率よくできる、②単純作業から解放される、③熱分析装置の制御が正確にでき、装置性能が向上する、④ノイズに埋没している事象をソフトウェア処理で抽出できる、などのメリットが生まれる。

しかし以下の様な問題点もあらわれる。基本的にセンサーがとらえていない変化(事象)は、どんな解析ソフトを駆使しても出て来ないはずである。にもかかわらず、ノイズに埋没している微妙な変化を抽出しようとして様々な試行錯誤的なソフトウェアを使うため、例えばデータの一部のみが強調されたデータが発表される事がある。これはオペレータの誤解による事もあるが、曲解に基づく事もある。

またデータの改ざんを行なう様な技巧的ソフトが台頭しないようにする必要がある。

9.2 当社の設計基本概念と装置

当社の熱分析システムの設計基本概念は、“いつでも、誰でも、すばやく簡単に熱分析が行えるシステムとして構築する”という点にある。このシステムを実現するための基礎技術としては、①超高分解能 A/D、②リアルタイム、マルチタスク OS、③高速 CRT (可動ウィンドウ)、④自動化、省力化のための制御システム等がある。

特に、A/D コンバーターは、センサーからの信号をコンピュータで理解するための目であり、この性能(分解能、変換時間等)は直接、熱分析データの精度を左右する。例えば A/D コンバーターの分解能はそのままセンサー性能に直結し、分解能に応じた量子化誤差を生む。この分解能が低い場合、後のソフトウェアでどの様に処理しても、基本的にこの分解能を超える微小変化はとらえられない。また変換時間が長い場合、正確なリアルタイムによるデータの取り込みができず誤差を生じる。つまり A/D コンバーターは、コンピュータ化された分析装置ではセンサーの一部である。

当社ではこれに対応するため、熱分析専用の超高分解能 A/D (22 bit) を開発し、SSC 5000 シリーズより採用している。この 22 bit A/D は、16 bit A/D が 64 個続して並んでいるのと同じ働きを持ち、64 倍の分解能を持つ。この 22 bit という数値は、当社の熱分析用ディテクター性能によくマッチングしており、フルレンジで要求される分解能を得るための必要かつ十分な性能である。

9.3 おわりに

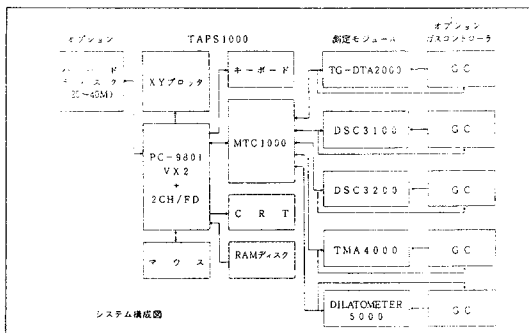
コンピュータ化した熱分析装置は“分析者を雑務から解放するための便利なツール”である。と同時にコンピュータは熱分析装置を分析装置として無意味なものにしてしまう危険な魔力をも合わせ持っている。熱分析装置のソフトウェアの開発設計は、これら 2 つの面を常に意識し行なう必要がある。当社ではこれを基に正確、公平、有益な熱分析装置を供給していく事が熱分析メーカーとしての責務であると考えている。熱分析の発展のためにも、熱分析装置が分析装置としての地位を失う事のない様に見守っていく流れが大きくなる事を期待したい。

10. 熱分析データ解析ソフトの現状 IV

(マックサイエンス) 滝山 欣邦

10.1 はじめに

私どもの熱分析システムは図のような構成になっており、汎用パーソナルコンピュータ PC-9801 シリーズを中心に MTC 1000 というインターフェースを介して熱分



析モジュールが最大 4 台まで接続され同時制御、同時測定が可能であり、省スペース化、低コスト化を実現している。また、パソコンの操作系としてはキーボード、およびマウスを使用し、さらに解析結果の出力には XY プロットを使用している。

システムソフトウェアでは、マルチタスク処理を行い 4 台迄の装置のモニターおよびコントロール、さらに解析処理を同時に行なうことができる。この処理の一つに解析モードがある。

解析モードの中には、基本と応用の 2 種類の解析処理がある。

基本解析処理では、スケールの拡大縮小や、ピークの面積、重量変化量等の、ごく一般的に行われているデータから物性値を読み取るための処理を行う。

応用解析処理とは、例えば純度解析、比熱解析等のように、特定の目的をはたすように作成されている。これらの応用解析は、データから読み取られた物性値をさらにそれぞれの理論に基づいた演算処理を経てその結果を出力する。

今回は、基本解析処理を中心にデータ処理ソフトについて私どもの基本的な考え方を紹介する。

10.2 基本解析処理ソフトについて

処理内容は、次の様になる。

- ① データから、必要な情報(物性値)を取り出す。
(指定点の値を取り出す等)
- ② データの補正や、演算処理を行なう。
(ブランク補正、スロープ補正等)
- ③ データを見やすい状態に整理する。
(スケール変更等)
- ④ ①②③のような処理結果を保存する。
(解析結果のファイル出力)
- ⑤ 処理結果を紙の上に出力する。
(プロットへの出力)

これらの処理を任意に行なえることが基本解析処理ソフトの基本であると考えられる。

また、もう一つの重要なポイントとして使いやすさ、操作性の良さということがあげられる。

私どものソフトウェアでは、マウスを使用してこの操作性の良さを改善するとともに、ユーザの手による感覚に非常に近い解析を実現している。

基本解析ソフトは測定データから情報を提供するための道具の一つだと考えている。また、その情報を整理するための道具でもあったと考えられる。その道具を用いて本当の解析を行うのは、ユーザ自身であると思う。

私どもの基本解析処理ソフトは、この様なことを基本思想として設計されている。

11. 熱分析データ解析ソフトの現状 V

(理学電機㈱) 有井 忠

熱分析の分野でも近年は、コンピュータを利用するケースが大幅に増えて来ている。このデータ処理の有用性は、時間の短縮化、データの保存、再現性の確立にある。

当社の解析ソフトは、ソフト開発における基本姿勢に基づき、データの物性の保存を念頭において作成されている。そのため一連の解析処理操作の流れの中においては、データに対する加工処理は切り放されており、データの物性は保存される。

解析ソフトだけでなく装置が完全自動化してきている現在、結果を得ることのみが優先され、誤った結果を導くこともありうる。また、これに対してコンピュータは得られた結果が正しいかどうかの判断能力はない。熱測定の解析においては、使用者の意志が真値を導き出す根源であるため、予め測定手法及びその解析原理など、ある程度理解しておく必要がある。

そこで、今回はこれら解析処理の基本部分を形成しているスムージング技法と面積計算に用いている近似積分法に絞って説明する。

11.1 スムージング技法

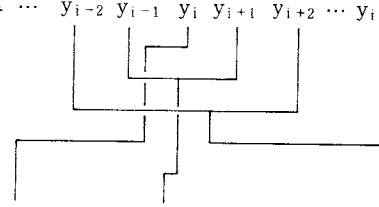
測定またはデータ処理において S/N 比の改善のために、スムージングが重要視されている。スムージングの理論的考察は主に光学において発達し、最適フィルター関数の議論がなされた。当社においてもこれらの開発について検討を行い、その代表的なものでは、移動平均の算術関数を用いて最適フィルター近似を試みたもの、あるいは 4 次指数フィルターなどがあげられる。

しかしながらこれらの手法では、いずれにおいても演算時間に問題があった。

そこで化学測定で多用化されていた技法を検討した。この技法は最小二乗法をベースとしているため、非常に

実験者に好まれ、なおかつ最近の動向でもある高速演算可能なアルゴリズムにも適応できる。

ここで、この技法を簡単に図示する。今、スムージング点数を n とすると以下で示される。

$$y_{i-\frac{n-1}{2}} \cdots y_{i-2} y_{i-1} y_i y_{i+1} y_{i+2} \cdots y_{i+\frac{n-1}{2}}$$


$$Y_i = W_0 \cdot y_i + W_1 \cdot (y_{i-1} + y_{i+1}) + W_2 \cdot (y_{i-2} + y_{i+2}) + \dots$$

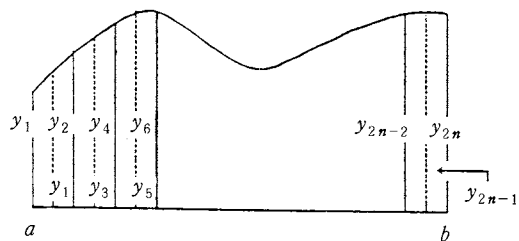
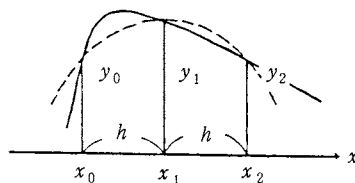
この時、 W_j は Weight function であり、 $W_j = W_{-j}$ とする。このことから、求めるデータ 1 点に対して $((n-1)/2)+1$ の多項式となり、それだけの掛算を必要とする。

これに対して、この演算アルゴリズムの検討及び改良により、掛算回数をスムージング点数に無関係にすることを可能にし、高速演算プログラムを達成した。

11.2 面積計算技法

当社では、面積計算における近似積分法として、シンプソン法を採用している。

今、 $y=f(x)$ を区間 $[x_0, x_2]$ で考えた時、 $(x_0+x_2)/2=x_1$ 、 $y_0=f(x_0)$ 、 $y_1=f(x_1)$ 、 $y_2=f(x_2)$ とすると、曲線上の 3 点は (x_0, y_0) 、 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) を通る放物線 $y=g(x)$ を定める。



したがって、 $\int f(x) dx$ の近似値として $\int g(x) dx$ を用いると、

$$\int f(x) dx \approx \frac{h}{3} (y_0 + 4y_1 + y_2) \quad (h = (x_2 - x_0) / 2 = x_1 - x_0)$$

となる。

$$\int f(x)dx \approx \frac{h}{3} \{y_0 + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2n-1}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2n-2}) + y_{2n}\}$$

を得る。

面積計算を求める近似法では他に、長方形、台形法などがあるが、いずれにしても、より誤差の少ない解析値を得るためには、解析部分についてのサンプリングに依存することは言うまでもない。

現在、熱分析ソフトはさまざまなニーズに対応できるように改良作成されている。しかしながら、解析基準となる測定データは元データとして保存されており、校正及び解析処理が行われたデータとは区別している。

また、最近のソフトでは、データの加工がほほ思いのまま行えるため、使用者もこの点には十分注意して使用していただきたい。

12. ソフトハウスから見た熱分析ソフト

(㈱エスデック) 小池 慎一

最近の熱分析装置には解析ソフトが付属し、今更自前のソフトを開発する必要がないように見える。しかし、①付属ソフトの解析方法に不満がある、②試行錯誤的に解析する必要がある、③旧式の装置でコンピュータが接続されていない、等の理由により、ソフト開発を依頼されることがある。その場合の問題点について以下検討してみる。

12.1 データ解析の方法について

ソフト制作の立場からすれば、時間とコストを除外して考えれば、出来ないソフトはない。手順さえはっきりしていれば、どの様な解析法でもプログラム可能である。しかし、手順がはっきりしていることは少なく、そこに問題もある。

一般に、ソフト屋は熱分析の専門家ではないので、まず言葉が通じない。たとえば、ベースラインという語を、ソフト屋は、山の両側の裾を結んだものと図式的に理解する。それでは、正確でないと言われても、過大な要求というものである。

用語についても、操作的に統一されていないと混乱を生ずる。例えば、装置定数という言葉は概念的には明白であろうが、具体的な処理の方法——一点と多点の別とか、補間方法等——は、ユーザー毎に異なっている。そのために、ソフトが出来てから、こんなはずではなかったというトラブルが発生する。

過度の自動解析への要求も、問題を複雑にする。例えば、人は、“接線”を簡単に引く。しかし、数学的な意味で接線が引けることのほうが希である。人の引いた接線

を数値的にチェックしてみると、勾配があわずにとても接線とは言えないことが多い。したがって、プログラムする場合かなり無理して現物合わせ的に“接線”を引くことになる。そして、近似的な当てはめを調節するいくつかのパラメータを設定する。Table 1に見られるように、パラメータの値により結果は異なる。どの値を採用するかはユーザーの責任である。

Table 1 自動解析によるピーク検出パラメータによる影響

データ	パラメータ	開始点(°C)	終了点(°C)
1	10	93.6	124.4
	15	93.5	124.3
	25	77.5	125.7

12.2 ユーザーインターフェース仕様について

最近のソフトは、ユーザーインターフェースが優れており、誰でもが使えるように配慮されている。よく、自分でプログラムするユーザーから、“何故、そんなに時間がかかるのか？”とか、“変更は簡単でしょう”と言われることがある。しかし、ソフトハウスが常識的に作成するレベルのソフトは、非専門家プログラマの作成するものに比べれば、はるかに手がかかっている。例えば、パラメータの変更が必要な場合、ユーザーが簡単な操作で可能ようにする。すぐに、50~100行膨らんでしまう。自分のプログラムならば、DATA文を書き換えたり、簡単なINPUT命令で済ますところである。ようするに、ユーザーインターフェースの向上はプログラムを複雑にしかつコストを引き上げる。

逆に言えば、少ない予算しかないところからソフト開発を依頼された場合には、ユーザーインターフェース部を簡単にし、かつメンテナンスに制約をもうけることにより、コストを引き下げることもある。

12.3 言語・データフォーマットなど

分析関係のソフトでは、BASICを用いることが多い。一つには、ユーザーからBASICを使用するようにと指定されること、また従来からの蓄積があり、ユーザーインターフェースの負担が少ないこともある。しかし、BASICは構造化しにくく、かつ変数が、すべて大域的であるなど、大規模なプログラム開発には適していない。今後は、N88 BASICを構造化するBASIC TURBOや、BASIC98、Quick BASICなどのあたらしいBASICを導入する必要がある。

また、データファイルのフォーマットがソフト毎にばらばらで、AのソフトのデータをBのソフトでは解析出来ないなど問題も多い。他の分野、例えば、データベ

ース、表計算、ワープロ等では、互いの間のデータ交換を重視しており、変換機能を有する。熱分析の分野でも、フォーマットの統一を考えるべきである。そうすれば、ディスクの交換や、データ通信の利用によって生データそのもので解析ソフトの比較や検討が可能である。今後の課題であろう。

13. ソフトが左右する熱分析データ — パネル討論 —

(横国大) 田川博章・(お茶女大) 藤枝修子

1時間にわたって議論したことを簡単にまとめるのは難しいが、①データ加工、②データ解析プログラム、③データフォーマットの統一、の3つ位に分類できるであろう。

13.1 データ加工

データ解析ソフトの基本的問題点はベースラインの補正とスムージングで、朝からの議論の中でかなりの部分がこれに関するものであった。

- 加工したデータから“生データ”を知ることはできないので、生データは必ず残しておき、どういう解析をしたかを結果と共にはっきり表示する。
- 実測データが解析のもとになるので、しっかりしたハードウェアが必要である。あるいは、スムージングを必要としないデータが欲しい。

という意見が多数あった。ここで言う“生データ”の定義はメーカーによって異なっているようで、実測値をAD変換前にある程度の大きさに増幅した値を“生データ”と呼ぶメーカーがあり、ハードウェアの点からは最も妥当である。(生データをコンピュータに保存するには、AD変換をする必要があるから、その意味では生データは保存できなくなる?) スムージングの方法、計算に使うデータ点数などにより、結果はかなり異なり、いろいろな処理を重ねれば、その度毎に、営業的に美しい曲線にはなるであろうが、小さいが重要なピークの存在などはなく消されて、真なる熱分析データからは遠ざかるいっぽうと言うことも充分有り得る。見栄えのするデータの方がよく売れるという事実もあるらしいが、過度のスムージングは業界で自粛すべきだという意見も述べられた。結局のところ、コンピュータの中では、どんなことでもできるので、その出力が、実験事実合うかどうか問題であろう。そして正しいかどうかをチェックするのはメーカーとユーザーの両方であろう。

13.2 データ解析プログラム

以前より熱分析を手がけてきた専門家(必ずしも研究者とは限らないが、ベテランも含めて)と非専門家の間

で、さらには、コンピュータによる全自動化装置を使う人(ルーチンワークで品質管理を行う場合など)と、市販の熱分析ソフトに不満あるいは不都合があって、測定者独自の解析を進めたい人との間では、同じ扱いはできないし、ソフトウェアに対する見方にも差があるという点が何人かから指摘された。当然ではあるが、熱分析データの使用目的と取扱い方により事態は異なり、非専門家がルーチンに使う場合などは、再現性があれば、ブラックボックス化と自動化が大きい利点をもっている。

しかし、アンケート結果の希望項目にも見られ、パネル討論の参加者は専門家集団であったからかも知れないが、“メーカーのソフトを公開して欲しい”とか、生データの数値出力を希望する意見があった。解析ソフトは責任の所在に問題がなお残るかも知れないが、実際には個人的にプログラム変更を実行しているユーザーもいる。専門家用ソフトウェアには、もう一段細やかな対応ができるように、メーカー各位にお願いしたい。

13.3 データフォーマットの統一

現状では生データ、加工したデータなど全てコンピュータ処理を行うときのフォーマット(データの形式)は、ディスクに保存する場合も含めて各社各様である。少なくともデータについて統一がとれば、A社の装置で測定したデータをB社のソフトで解析したり、逆も可能になる。測定者間で、測定データの交換ができるし、解析プログラムの流通も可能になる。装置間に結果の違いがあるときなどは、その原因究明に大いに役立つことが期待できる。

討論の席では、協力できるだろうというメーカーと無理であろうというメーカーとがあったが、みんなが使える道具と共通の言葉ができて、大勢が参加できれば、よい製品はますます売行きをのびし、各社の特徴ある製品が使えるようになるであろう。日本からICTAへ提案できるようにしたいという意見があった。コンセプトだけは統一すべきだという発言もあり、学会として今後ワーキンググループを早速に作って検討してはどうだろうか。

この他アンケートから何人かの方にOHPを準備していただき、話題提供をお願いした。測定操作は自動化されているが、初心者向けの測定技術、例えば、サンプリングや試料・参照容器作りなどが結果に大きく影響するので、今後の講習会に加えてはどうかのご意見があった。

熱分析の原理と測定法についての基本的な理解がまず不可欠であり、その上に立って、正しいデータ解析が行われるべきであろう。そして学会がその推進役に当たる必要があるというところで散会した。