



## 他の分析手法との同時複合熱分析装置の発展を期待する

(株) リガク 岸 證

筆者がDSCとX線回折の同時複合分析装置商品機（本稿ではXRD-DSCとよぶ）の開発を始めて10年が経過した。

最近ではDSCと赤外分光やラマンとの同時複合分析装置がいくつかの分析機器メーカーから発表されたり、フーリエ変換型温度波熱分析法や顕微鏡と組み合わせたナノないしマイクロスケール熱分析のデータが熱測定学会で継続的に発表されるなど、熱分析と他の分析手法との同時複合分析が新たな発展期を迎えようとしている。ここでは、XRD-DSCを例に同時複合熱分析の魅力と最近の発展を紹介するとともに、複合熱分析の重要性にふれてみたい。

多くの分析手法が主に室温かせいぜい階段状に温度を変えて測定するのに対して、DSCやTG-DTAは多様な温度パターン条件下で測定することで、試料間の違いをより明確にする事ができるというメリットがある。一方熱分析曲線からだけでは、昇降温過程での具体的な化学変化や構造変化の情報を得にくいという問題点がある。

XRD-DSCを例にとつてこの問題点に対応できる事を述べる。例えば、同じ医薬品で異なる溶媒から析出した2種類の試料を測定したとする。DSC単独測定では吸発熱パターンや融点が少し違うことがわかったが、その理由は明らかではない。XRD-DSCで測定すると、室温での結晶形の違い、吸発熱変化に対応する化学変化や構造変化、例えば付着溶媒の脱離、相転移の有無、融解や結晶析出までの結晶形の変化など、DSC曲線の違いに関する大まかな情報が1~2時間の測定で得られる。熱変化量が微少でDSC単独測定では見落としやすい小さな相変化などに対しても、X線回折パターンの変化から構造変化があることに気がつく。

トレハロース2水和物について水蒸気分圧を変えながら脱水から融解に至る挙動と無水物の再水和挙動を測定したところ、脱水後の中間生成物の有無、無水物の生成温度やその結晶性、再水和による水和物生成のしやすさなどが水蒸気分圧の影響を強く受けることがわかった。工業プロセスで頻繁に行われる脱水・再水和反応は決して単純なものではなく、十分な注意が必要であると考えられる。

次に最近の発展を紹介すると、X線回折の分野では半導

体技術を駆使した高速次元及び二次元検出器の開発がめざましい。たとえば高速二次元検出器を搭載したXRD-DSCでは、相転移・融解・凝固などの構造変化を数~10秒単位で追うことがラボ機でも可能になった。昨年の熱測定討論会では、鎖長構造と副格子構造をもつ結晶性油脂トリパルミチンについて、融解や凝固が分子のどこから起きるかを発表した。融解過程ではまず副格子構造がくずれの一方、融液からの凝固過程では鎖長構造の形成が先行することが観察され、低分子化合物でも分子内の物理的構造変化のタイミングは一様でない場合があると考えられる。



示差熱天秤または熱天秤に質量分析計を接続した複合装置（TG-MSと呼ばれることが多い）は他の分析手法との先駆的複合熱分析装置として1980年頃から多くの分野で用いられてきた。これによって熱重量減少に伴う発生ガス分析で、どんな化学変化が起きているかの判断がかなり容易になった。現在ではTG-MSは多くの熱分析メーカーが手ごろな価格で販売しているが、この背景には四重極型質量分析計の発展・普及が貢献している。

熱分析の試料量は数~20 mgオーダであり、これと組み合わせる他の分析手法には小型・高感度が要求される。現在各種センサーや検出器技術の発展は目覚ましいものがあり、他の分析手法の鋭敏で得意な面をうまく取り込むことで、熱分析の特長と手軽さ、すなわち試料の前処理が不要、それほど専門的トレーニングを受けなくてもよい、装置が比較的小型である、多様な温度パターンで測定できる、熱量データが得られるなどの諸点をさらに生かすことができると思う。このような同時複合熱分析装置が発展することは研究開発のスピードアップや品質管理の強化に寄与するであろう。さらに学会としても、「温度を変化させて測定する手法は熱測定の仲間だ」という感覚で、討論会でも特別セッションを設けるなど、この分野の発展促進に配慮をお願いしたい。