

熱分析装置による測定値の変動要因

Notes on factors influencing the measurements of thermal analysis equipment

麻戸 敏 男* 野 村 寛*

Toshio Mato and Hiroshi Nomura

1 緒 言

TG (熱重量測定), DTA (示差熱分析) および DSC (示差走査熱量測定) のサーモグラムは装置の種類あるいは個々の装置によって異なることがあり, しばしば解析結果を誤って評価することがある。これらのサーモグラムに及ぼす影響として, 装置に関連した因子と, 試料に関連した因子の2つがある。装置に関連したものは, 1) 昇温速度, 2) 炉内雰囲気, 3) 試料容器の組成, 4) 熱電対の位置などで, 試料に関連したものは, 1) 試料量, 2) 粒径, 3) 充填密度, 4) 熱伝導度などがある。ここでは TG, DTA および DSC の大気静止状態下における測定に及ぼす, 昇温速度と試料量の影響について調べた。これを調べるのにしゅう酸カルシウム ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を用いた。金属のしゅう酸塩は分解温

第三段階 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (3)

以下, この反応を脱二酸化炭素反応とする。

2 実験方法

2.1 実験試料

実験試料は関東化学株式会社製特級のしゅう酸カルシウム ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) をそのまま使用した。

2.2 装置

TG (熱重量測定) と DTA (示差熱分析) は理学電機8076 DI 型の示差熱天秤 (以下 TG-DTA と略記する) を使用した。また DSC (示差走査熱量測定) は理学電機8085 DI 型を用いた。

2.3 実験方法

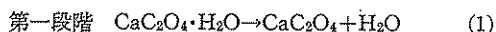
TG-DTA および DSC は共に, 基準物質は α -アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 20mg とし, 試料皿は白金製を使用した。

表 1 測定条件

試料量	TG-DTA			DSC		
	約5mg	約10mg	約20mg	約5mg	約10mg	約20mg
昇温速度	5°C/min	10°C/min	20°C/min	2.5°C/min	5°C/min	10°C/min
感度 (フルスケールレンジ)	DTAレンジ: $\pm 100 \mu\text{V}$ TGレンジ: 5mg, 10mg, 20mg			DSCレンジ: $\pm 8 \text{m cal/sec}$		

なお, TGフルスケールレンジは試料重量以上で, 最も近いレンジに設定した

度が適当な温度範囲内にあり, 実用的あるいは理論的見地から, 熱測定の研究対象としてこれまで数多くの研究報告が発表されている^{2,4)}。その結果, 次のような三段階に熱分解することが確認されている。



以下, この反応を脱水反応とする。



以下, この反応を脱一酸化炭素反応とする。

た。TG-DTA では室温から900°Cまで昇温させ, DSCでは600°Cまで昇温させた。チャートスピードは2.5 mm/min に統一し, 炉内雰囲気はすべて大気静止状態である。その他の測定条件は表1のとおりである。また試料のつめ方は得られるサーモグラムの形に影響を及ぼす重要な因子であるが, 本実験は並河³⁾が実施している試料皿をピンセットで数 mm 持ち上げ, テーブルの上に落とす操作を2, 3回繰り返すだけのつめ方を行った。

* 日本環境衛生センター衛生工学部
Department of Sanitary Engineering, Japan
Environmental Sanitation Center

3 結果および考察

3.1 しゅう酸カルシウムの TG-DAT および DSC 曲線の解析

装置の機械的特性を検討するにあたって、試料であるしゅう酸カルシウムについての解析を行った。図1に一例としてしゅう酸カルシウム20mgを昇温速度10°C/minで行ったTG-DTA曲線を示す。TG曲線から三段階

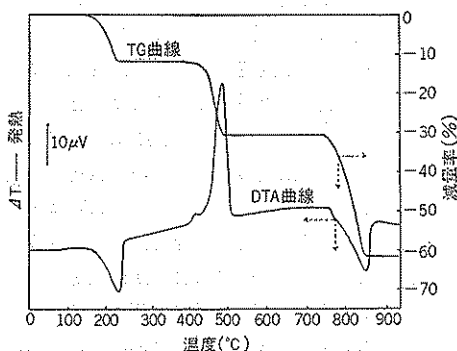


図1 しゅう酸カルシウムの TG-DTA 曲線
測定条件 昇温速度 10°C/min
試料量 20mg

の重量減少が認められる。各段階での試料重量が減少し始める温度（以下、重量減少開始温度とする）および重量減少が完結し、安定し始める温度（以下、重量減少終了温度とする）はそれぞれ、第一段階で100°C付近から重量が減少し、200°C付近で安定する。第二段階では380°C付近から500°C付近まで、第三段階で740°C付近から850°C付近まで重量の変化がみられる。各段階での試料重量に対する重量減少変化後の割合（以下、減量率とする）を表2に示した。前述した(1)、(2)および(3)の反応式から減量率を計算すると、そ

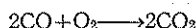
表2 しゅう酸カルシウムの減量率

	第1段階	第2段階	第3段階
減量率(%)	12.3 ± 0.3	20.8 ± 0.3	31.0 ± 0.5

n = 8

れぞれ12.3%, 19.2%, 30.1%で、表2の実測値とほぼ一致することから、三段階の重量減少はそれぞれしゅう酸カルシウムの脱水反応、脱一酸化炭素反応および脱二酸化炭素反応を示している。DTA曲線はTG曲線に対応した位置にあり、TG曲線の重量減少開始温度および重量減少終了温度は、それぞれDTA曲線のピーク開始温度（ピークが基線からずれば始める温度）、およびピーク頂上温度とほぼ一致していることから、最初の吸

熱ピークは脱水反応であり、次の発熱ピークは脱一酸化炭素反応で生じたCOが空気中の酸素と次式に示す酸化反応と推定される。



また、850°C付近の吸熱ピークは脱二酸化炭素反応である。以上の三段階の反応が試料量および昇温速度の変化に関係なく認められた。図2はしゅう酸カルシウム

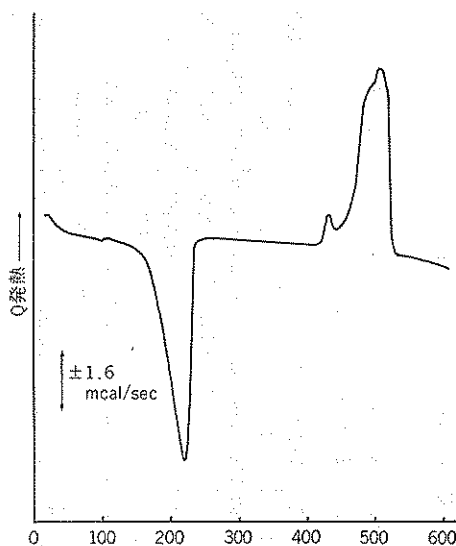


図2 しゅう酸カルシウムの DSC 曲線
測定条件 昇温速度 10°C/min
試料量 20mg

20mg, 昇温速度10°C/minで行ったDSCの一例を示したものである。図から明らかなようにDTA曲線とピークの位置、形状はほぼ一致しているが、ピークの分解能はDTAよりすぐれている。

3.2 繰返し再現性

今回の測定条件における繰返し再現性について検討を行った結果は次のとおりである。表3、4は試料量約20mgのTG-DTAにおける各昇温速度の測定結果を示したものである。表3によると、TG-DTAの基準物質の読みとりは0°Cから300°Cまで一目盛12°C、300°C以上は1目盛6°Cの温度スケールを使用しているため、温度スケールの読みとり誤差を1目盛とすると、各昇温速度におけるDTAピーク頂上温度およびピーク開始温度は、各三段階のどの反応についても、そのバラツキは温度読みとり誤差範囲内でほぼ一定であった。表4によるとTGについては、昇温速度5°C/min, 10°C/min, 20°C/minで、脱水反応の重量減少開始温度の標準偏差が、それぞれ10、24、11、と比較的バラツキが大きいのを除いて、他の反応での重量減少温度は読みとり誤差範

表 3 DTAの測定結果

昇温速度	試料量	ピーク頂上温度			ピーク開始温度			検出感度			ピーク面積		
		脱水反応	酸化反応	脱CO ₂ 反応	脱水反応	酸化反応	脱CO ₂ 反応	脱水反応	酸化反応	脱CO ₂ 反応	脱水反応	酸化反応	脱CO ₂ 反応
5 °C/min	平均(データ数3)	202°C	484°C	816°C	124°C	388°C	716°C	14.4 μV	30.4 μV	11.9 μV	342 mm ²	864 mm ²	847 mm ²
	標準偏差	3	3	0	7	3	3	0.4	5.9	0.1	9	0	14
	範囲	198~204	480~486	—	120~132	384~390	714~720	14.0~14.8	23.6~34.0	11.8~12.0	331~347	—	838~840
10 °C/min	平均(データ数9)	214°C	492°C	843°C	114°C	379°C	750°C	27.5 μV	85.5 μV	27.3 μV	490 mm ²	920 mm ²	967 mm ²
	標準偏差	5	7	6	14	10	4	0.7	7.7	0.8	21	77	22
	範囲	210~222	486~504	834~852	80~132	360~396	744~396	26.4~28.8	77.2~96.8	26.0~28.4	453~514	756~1005	403~332
20 °C/min	平均(データ数4)	240°C	—	876°C	96°C	401°C	791°C	44.8 μV	—	45.7 μV	406 mm ²	—	444 mm ²
	標準偏差	0	—	5	0	3	6	3.0	—	3.1	36	—	23
	範囲	—	—	870~882	—	396~402	792~798	41.2~47.6	—	41.6~49.2	460~534	—	428~460
	変動係数	—	—	—	—	—	—	6.7%	—	6.8%	8.9%	—	5.2%

DTA: ±100 μV
昇温速度 20°C/minのDTA酸化反応ピークはスケールオーバーのため測定不能

囲内で一定である。このバラツキの大きいのは、TG 曲線が緩慢性のために変化点の測定に誤差が生じること、および昇温開始してからの反応であるため、室温、湿度等の外周の影響を受けやすい条件下にあるためであろう。DTA の検出感度をピークの高さによってあらわし、DTA 曲線とその基線との囲む面積をピーク面積とする。これらの値はいずれも試料量に比例することは知られている¹⁰⁾。ピーク面積の測定はプランメータを使用し、面積測定そのものの再現性は2%以内である。したがって表3によると、各昇温速度における DTA の感度は、脱水反応および脱二酸化炭素反応について試料量の変動係数のほぼ1%以内にあり、DTA ピーク面積についても試料量の変動係数の4%以内にあり、プランメータによる面積測定の誤差を加味して、DTA 感度およびピーク面積の再現性は良好である。酸化反応については、しょう酸カルシウムから放出される一酸化炭素が炉内空気と反応し、炉内の対流のために試料周囲のガス濃度が連続的に変化するので、再現性をよくないものにしていてと考えられる。表4によるとTGの減量率については、基準物質温度の読みとりと同様に、記録紙上の1目盛(1%)を読みとり誤差とすると、各昇温速度における減量率は1%以内で、読みとり誤差範囲内にある。DSC についても、試料20mg をとり各昇温速度における同一条件での繰返し測定を行った。その結果を表5に示す。DSC の基準物質温度は1目盛3°Cの読みとりスケールである。DTA と同様、一目盛を読みとり誤差とすると、ピーク温度は誤差範囲内で一定である。DSC の各ピーク面積の変動係数は、各昇温速度における試料量の変動係数のほぼ2%以内にあることから、プランメータによる面積測定誤差範囲内にあり、繰返しの再現性は良好である。

3.3 昇温速度および試料量の結果に及ぼす影響

3.3.1 ピーク温度に及ぼす影響

各昇温速度における試料量と DTA, DSC のピーク頂上温度の関係を図3, 4に示す。DTA 脱水反応のピーク頂上温度は、試料量約 20mg の場合、昇温速度 5°C/min で約 202°C、昇温速度 10°C/min で約 206°C、昇温

表 4 TGの測定結果

昇温速度 °C/min	試料量	脱水反応		脱CO反応		脱CO ₂ 反応		減量率			
		重量減少 開始温度	重量減少 終了温度	重量減少 開始温度	重量減少 終了温度	重量減少 開始温度	重量減少 終了温度	脱水反応	脱CO反応	脱CO ₂ 反応	
5 °C/min	平均(データ数3)	19.4 mg	78°C	202°C	384°C	494°C	708°C	824°C	12.5%	20.7%	31.2%
	標準偏差	0.2	10	3	6	3	0	3	0.5	0.6	0.3
	範囲	19.3 ~19.7	72 ~90	198 ~204	378 ~390	492 ~498	—	822 ~828	12.0 ~13.0	20.0 ~21.0	31.0 ~31.5
10 °C/min	平均(データ数9)	19.8 mg	112°C	219°C	380°C	496°C	735°C	848°C	12.3%	20.8%	31.0%
	標準偏差	0.4	24	13	3	7	4	8	0.3	0.3	0.5
	範囲	18.9 ~20.0	72 ~150	210 ~240	378 ~384	492 ~506	726 ~738	840 ~864	12.0 ~14.0	19.0 ~20.0	30.0 ~31.0
20 °C/min	平均(データ数4)	19.1 mg	125°C	240°C	387°C	518°C	764°C	879°C	11.9%	19.8%	30.5%
	標準偏差	0.8	11	0	3	3	3	8	0.3	0.3	0.7
	範囲	18.1 ~19.9	108 ~132	—	384 ~390	516 ~522	762 ~768	870 ~888	11.5 ~12.0	19.5 ~20.0	29.5 ~31.0

TGレンジ: 20mg

表 5 DSCの測定結果

昇温速度 °C/min	試料量	ピーク頂上温度		ピーク開始温度		ピーク面積		
		脱水反応	酸化反応	脱水反応	酸化反応	脱水反応	酸化反応	
2.5 °C/min	平均(データ数3)	19.9 mg	184°C	468°C	104°C	391°C	2586 mcal	3652 mcal
	標準偏差	0.1	2	0	2	2	61	67
	範囲	19.8~20.0	183~186	—	102~105	390~394	2526~2648	3591~3724
	変動係数	0.5%	—	—	—	—	2.4%	1.8%
5 °C/min	平均(データ数3)	21.4 mg	196°C	482°C	101°C	393°C	2859 mcal	3765 mcal
	標準偏差	2.7	2	1	6	5	433	283
	範囲	19.1~24.4	195~198	482~483	96~108	387~396	2513~3344	3484~4050
	変動係数	12.6%	—	—	—	—	15.1%	7.5%
10 °C/min	平均(データ数4)	19.2 mg	206°C	497°C	100°C	400°C	2551 mcal	2600 mcal
	標準偏差	0.5	1.0	1.0	2.8	2.4	94	56
	範囲	18.8~19.9	205~207	496~498	96~102	397~402	2455~2632	2549~2663
	変動係数	2.6%	—	—	—	—	3.6%	2.2%

DSCレンジ: ±8 mcal/sec

速度 20°C/min で約 240°C である。昇温速度 5°C/min のピーク頂上温度と比較して、昇温速度 10°C/min, 20°C/min のピーク頂上温度はそれぞれ、約 6°C, 約 27°C 高温側に移行している。DTA の酸化反応および脱二酸化炭素についても、ピーク頂上温度は昇温速度 5°C/min のピーク頂上温度に対して、昇温速度 10°C/min, 20°C/min の酸化反応ピーク頂上温度は、それぞれ約 5°C, 約 44°C, 脱二酸化炭素反応ピーク頂上温度ではそれぞれ約 22°C, 約 60°C 高温側に移行している。試料量が約 5 mg, 約 10 mg の場合も同様に昇温速度が大きくなるにしたがい、ピーク頂上温度の位置は高温側に移行している。また、

DSC についても試料量約 20mg の場合、昇温速度 2.5°C/min の脱水反応ピーク頂上温度に対して、昇温速度 5°C/min, 20°C/min のピーク頂上温度はそれぞれ約 10°C, 約 20°C 高温側に移行している。同一昇温速度で、試料量と DTA のピーク頂上温度を比較してみると、昇温速度 5°C/min の場合、試料量約 5 mg, 約 10 mg, 約 20 mg でそれぞれの脱水反応ピーク頂上温度は、約 170°C, 約 180°C, 約 200°C で試料量が多くなるにしたがいピーク頂上温度は高温側に移行している。また DSC についても、昇温速度 5°C/min の場合、試料量約 5 mg の脱水反応ピーク頂上温度はそれぞれ約 13°C, 約 25°C 高温

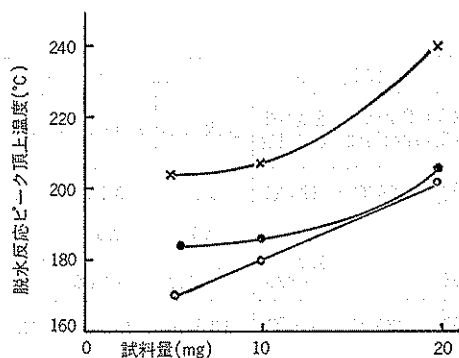


図3(イ) DTA 曲線における試料量と反応ピーク頂上温度の関係

—○—: 昇温速度 5°C/min
 —●—: " 10°C/min
 —×—: " 20°C/min
 DTA レンジ: ±100μV

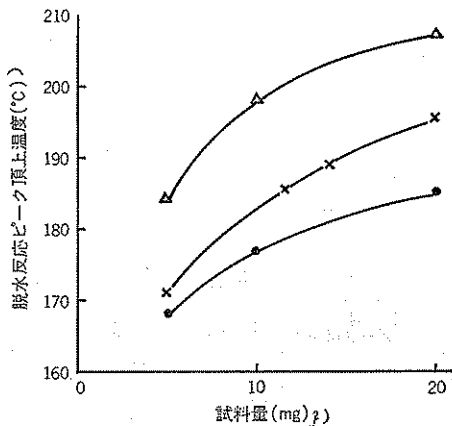


図4(イ) DSC 曲線における試料量と反応ピーク頂上温度の関係

—●—: 昇温速度 2.5°C/min
 —×—: " 5°C/min
 —△—: " 10°C/min
 DSC レンジ: ±8mcal/sec

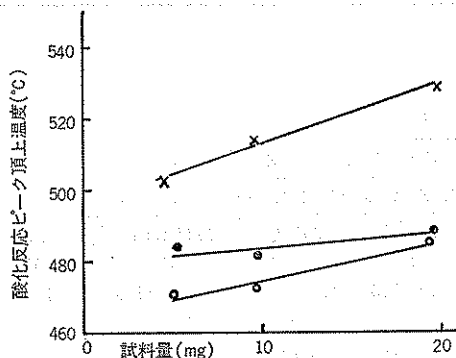


図3(ク)

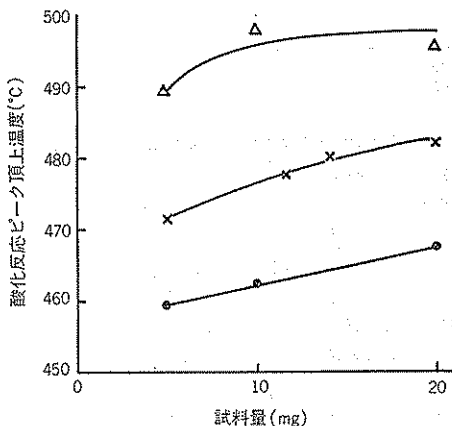


図4(ク)

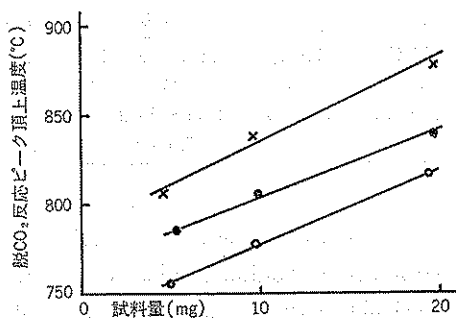


図3(ハ)

側にずれている。DTA, DSC の酸化反応, 脱二酸化炭素反応についても同一昇温速度では試料量が多くなるにしたがい、ピーク頂上温度は高温側に移行している。

3.3.2 分解能と検出感度に及ぼす影響

ピークの分解能をピーク幅によってあらわすものとする、DTA, DSC の脱水反応ピークについて、各昇温

速度における試料量と分解能の関係を図5, 6に示す。DTA, DSC いずれも試料量が一定の場合、昇温速度が大きいほど分解能が低下し、昇温速度が小さいほど分解能が向上する。たとえば DTA 脱水反応ピークについて、試料量10mg の場合昇温速度5°C/min, 20°C/min のピーク幅は、それぞれ約50°C, 約68°C で、約16°C のちがいがあ。また図7からも明らかのように、昇温速度5°C/min の DTA 酸化反応ピークでは、a b c の3つの連続した発熱ピークが認められるが、昇温速度10°C/min, 20°C/min と大きくなると、隣接した b, c の2つのピークのうち、どちらか一方のピークが他の一方のピークに隠れてしまい、昇温速度が大きい10°C/min, 20°C/min では分解能が低下する。DTA の検

出
DT
と
場
く
昇
大
く
は
あ
る
3.
D
る
試

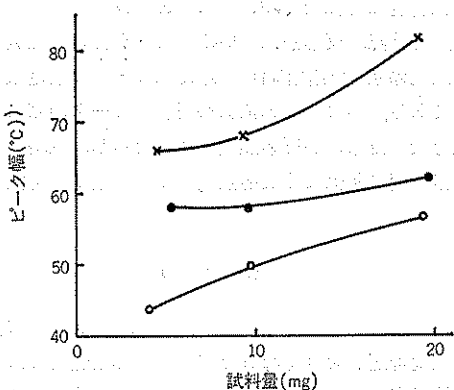


図5 DTA 脱水反応ピークにおける試料量と分解能の関係

—●—: 昇温速度 5°C/min
 —×—: // 10°C/min
 —△—: // 20°C/min
 DTA レンジ: ±100μV

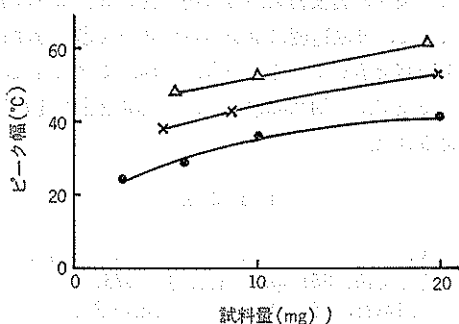


図6 DSC 脱水反応ピークにおける試料量と分解能の関係

—●—: 昇温速度 2.5°C/min
 —×—: // 5.0°C/min
 —△—: // 10.0°C/min
 DSC レンジ: ±8mcal./sec

出感度をピークの高さであらわすものとする、図8はDTA 脱水ピークについて、各昇温速度における試料量と検出感度の関係を示したものである。試料量が一定の場合昇温速度が大きくなるにしたがい、検出感度も大きくなる。このことは図7からも明らかである。また同一昇温速度では、試料量が多くなるにしたがい検出感度は大きく、試料量が少なくなるにしたがい検出感度は小さくなっている。試料量約20mgまでは試料量と検出感度はほぼ比例関係にあり、検出感度による定量性は良好である。

3.3.3 ピーク面積に及ぼす影響

DTA 脱水反応ピークについて、各昇温速度における試料量とピーク面積の関係を図9に示す。試料量約

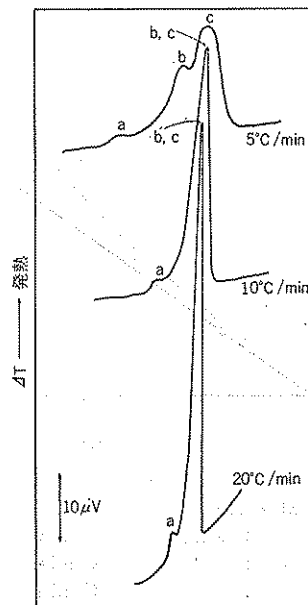


図7 昇温速度と DTA 酸化反応ピークの関係

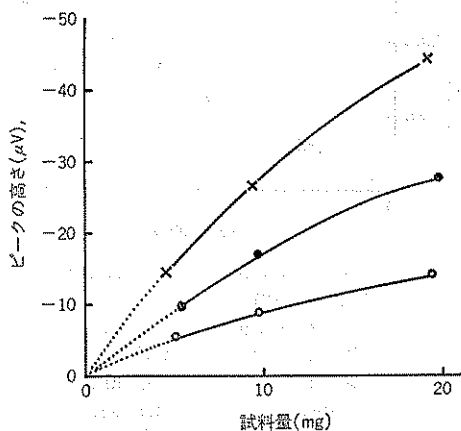


図8 DTA 脱水反応ピークにおける試料量と感度の関係

—○—: 昇温速度 5°C/min
 —●—: // 10°C/min
 —×—: // 20°C/min
 DTA レンジ: ±100μV

20mg, 約10mgでは昇温速度が大きいとピーク面積も大きい、試料量約5mgでは昇温速度に関係なくピーク面積はほぼ一定である。同一昇温速度では、試料量とピーク面積はほぼ比例している。DSCの脱水反応ピークについて各昇温速度における試料量と、ピーク面積の関係を図10に示す。この図から、ピーク面積は昇温速度に関係なく、試料量に比例している。つまり図11に示すように同一反応については、単位試料量当りのピーク面積

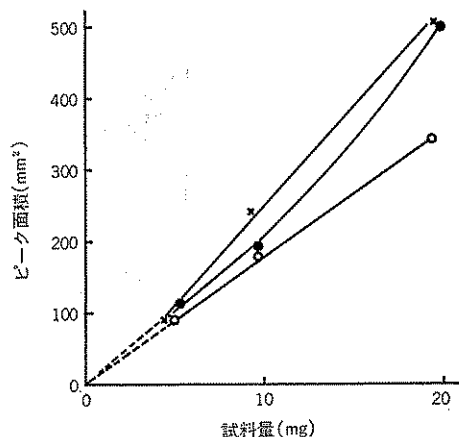


図9 DTA 脱水反応ピークの試料量とピーク面積の関係

—○—: 昇温速度 5°C/min
—●—: " 10°C/min
—×—: " 20°C/min
DTA レンジ: $\pm 100\mu\text{V}$

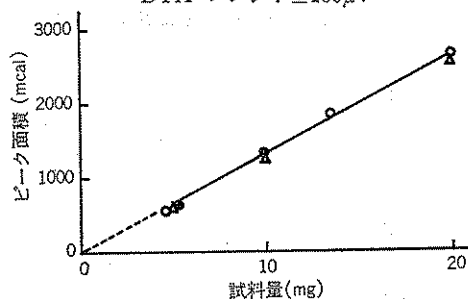


図10 DSC 脱水反応ピークの試料量とピーク面積の関係

—△—: 昇温速度 2.5°C/min
—○—: " 5°C/min
—●—: " 10°C/min
DSC レンジ: $\pm 8\text{mcal/sec}$

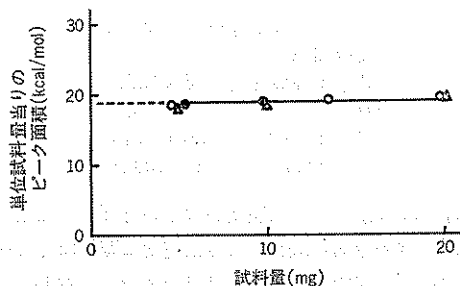


図11 DSC 脱水反応ピークにおける試料量と単位試料量当りのピーク面積

—△—: 昇温速度 2.5°C/min
—○—: " 5°C/min
—●—: " 10°C/min
DSC レンジ: $\pm 8\text{mcal/sec}$

は昇温速度に関係なく $18.8 \pm 0.6 \text{ kcal/mol}$ でほぼ一定である。転移熱、反応熱は DSC のピーク面積に比例し、その比例係数は装置固有の定数（以下、装置定数とする）である。つまり、単位試料当りのピーク面積に装置定数を乗じたものが反応熱量 (ΔH) を示し、試料量および昇温速度に関係なく反応熱量 (ΔH) の定量が可能である。

4 ま と め

従来の試料量を多く必要とした DTA では、試料内部の温度勾配が大きくなるため、速い昇温速度ではピーク開始温度、ピーク頂上温度のずれおよび分解能の低下があった。しかし、実験結果からも明らかのように試料を微量化することによって昇温速度の影響が少なくなった。また、従来の DTA では、試料の熱伝達、サンプリング法による見かけ上の熱伝達状態の相違などによって、同一反応熱量でもその示すピーク面積は相違した。しかし、図9の実験結果から試料量約 5 mg 以下の微量化によって、昇温速度にかかわらず同一反応熱量は同一ピーク面積を示している。一方、DSC では試料皿の八分目まで充てん（約 20mg）しても熱定量性の良好な結果が得られた。

引用文献

- 1) W. ウェンドンド著, 笹木・柳田・高橋訳: 熱的分析法, 351 pp. 産業図書, 1975.
- 2) 本間恒行, 岡 宏: しゅう酸塩の熱分解, 分析機器, 14(7): 371~377, 1978.
- 3) 前園明一, 市橋正彦, 加藤良三, 村上行正: 熱分析による反応速度の解析とその応用, 分析機器, 9(5): 310~322, 1971.
- 4) 石村 壺, 普久原朝喜, 内田 博, 千田哲也: TG-DTA-高分解能 MS, 分析機器, 13(7): 461~471, 1975.
- 5) 並河 健, 佐藤 実: 高酸素圧示差熱分析装置による CrO_2 生成過程の解析, 日本化学会誌, 11(1): 52~56, 1975.
- 6) 関 集三, 藤代亮一編: 熱・温度測定と示差熱分析, 78 化学の領域増刊, 90~178, 南江堂, 1967.

Summary

TG (thermogravimetric analysis), DTA (differential thermal analysis) and DSC (differential scanning calorimeter) have been used for thermal analysis of organic and inorganic materials. The operating conditions seemed to influence thermograms and reproduction capabilities. In this study, the effect of sample weight and heating rate that influence the results have been examined

on the thermal decomposition process of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The peak of TG-DTA curves shifted to a higher temperature with an increase in the heating rate and sample weight. But the influence was reduced by means of microanalysis,

and also the resolving power and reproductive capability during determination of TG-DTA were improved. The peak areas in DSC were shown to be constant, regardless of heating rate, when the sample weight was less than about 20mg.

Thermal decomposition of calcium oxalate hydrate
by means of microanalysis

Y. KAWABATA, M. KAWABATA, T. KAWABATA,
M. KAWABATA, T. KAWABATA

The thermal decomposition process of calcium oxalate hydrate was studied by means of microanalysis. The peak of TG-DTA curves shifted to a higher temperature with an increase in the heating rate and sample weight. But the influence was reduced by means of microanalysis,

References

1. Y. Kawabata, M. Kawabata, T. Kawabata, M. Kawabata, T. Kawabata, *J. Therm. Anal.*, **1978**, *in press*.
2. Y. Kawabata, M. Kawabata, T. Kawabata, M. Kawabata, T. Kawabata, *J. Therm. Anal.*, **1978**, *in press*.
3. Y. Kawabata, M. Kawabata, T. Kawabata, M. Kawabata, T. Kawabata, *J. Therm. Anal.*, **1978**, *in press*.
4. Y. Kawabata, M. Kawabata, T. Kawabata, M. Kawabata, T. Kawabata, *J. Therm. Anal.*, **1978**, *in press*.
5. Y. Kawabata, M. Kawabata, T. Kawabata, M. Kawabata, T. Kawabata, *J. Therm. Anal.*, **1978**, *in press*.

The thermal decomposition process of calcium oxalate hydrate was studied by means of microanalysis. The peak of TG-DTA curves shifted to a higher temperature with an increase in the heating rate and sample weight. But the influence was reduced by means of microanalysis,