

Technical Note テクニカルノート pDSC-10 '13-05-03

Title: pDSCによるDSC/圧力同時測定の特長

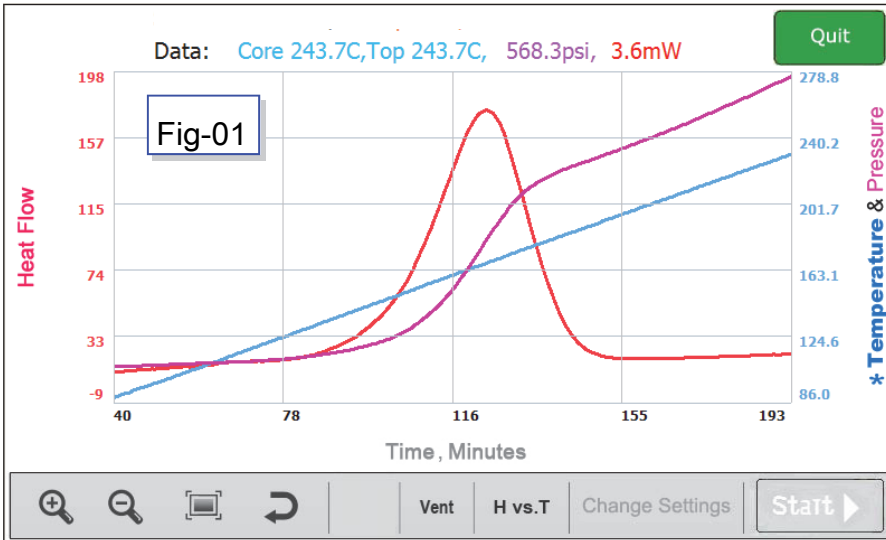


Fig-01はpDSC本体部の操作画面7inchに表示されるオンラインの測定データです。3mL標準耐圧容器に測定サンプル DTBP100% 200mgを充填し、昇温速度1.0K/minにてDSCと圧力を同時に測定しています。赤色曲線はDSC曲線、ピンク色曲線は耐圧容器内部の圧力です。

pDSCの測定データは本体部のメモリーに保存されます。この測定データをpDSC本体からUSBメモリーへ測定データを転送し、AKTSソフトがセットされているパソコンで測定データを読み込み、データ解析をします。

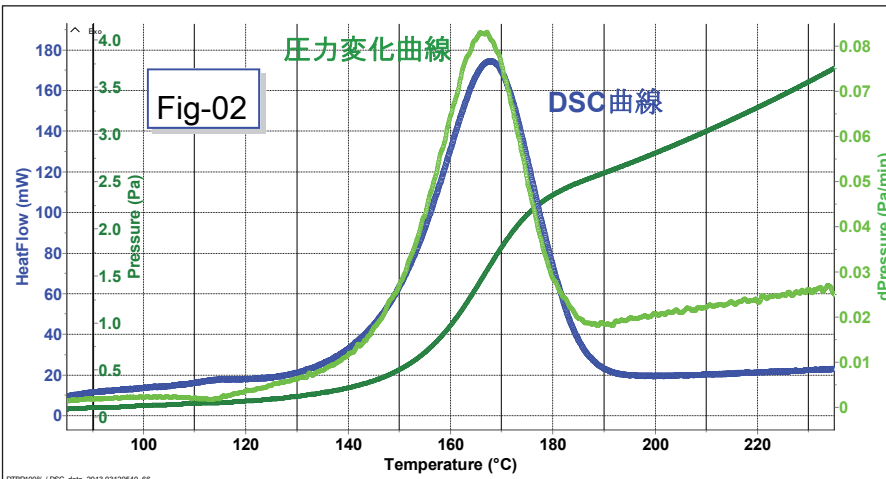


Fig-02はAKTS・Calistoで測定データをプロットしたものです。青色曲線がDSC、濃緑色曲線が圧力値、黄緑色曲線が圧力変化速度です。圧力速度が上昇するとピークは上向き、圧力速度が減少すると下向きとなります。165°C付近でDSC発熱ピークとガス発生速度ピークが一致しています。

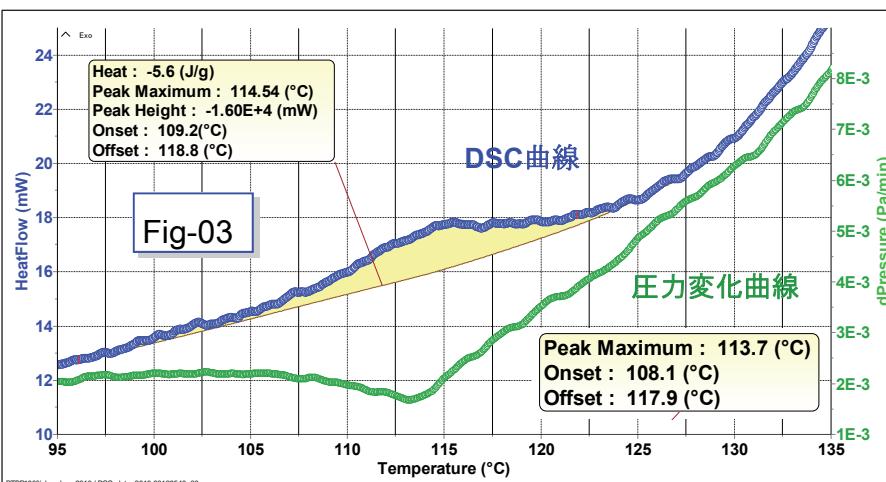


Fig-03はFig-02の95°Cから135°Cを拡大表示したものです。DSC発熱ピーク (114.5°C) と圧力速度減少ピーク (113.7°C) が検出されています。DTBPが初期に発熱開始する段階で、耐圧容器内部の空気(酸素)による酸化反応と推定されます。酸化反応に伴う酸素ガスの消費により圧力上昇速度が減少するものと推定されます。

耐圧容器内部の雰囲気ガスをガス置換し、密閉雰囲気あるいは加圧雰囲気でガスフローするなどさまざまな雰囲気での反応を測定することができます。

Fig-03 : 空気雰囲気中におけるDTBP100%の初期発熱ピークと圧力変化

Q: DSCピーク温度はdP信号(圧力変化速度)のピーク温度よりも少し高い温度となるのはなぜでしょうか?

A: DSC信号の時定数>dP信号の時定数のためです。DSC信号はdP信号を基準にして時定数補正が可能です。

Technical Note テクニカルノート pDSC-10 '13-05-03

Title: DSC/圧力測定の特長

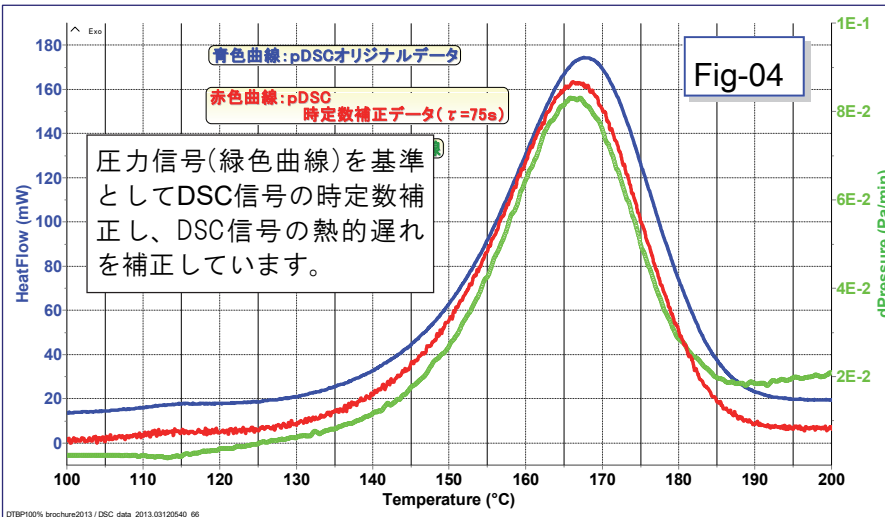


Fig-04: pDSCの圧力信号を基準とする時定数補正例

圧力信号はガス発生現象に対して優れた応答感度を有します。一方、DSC信号は熱流検出器が持つ時定数のために熱的な遅れがあります。DSCデータはAKTSソフトウェアの時定数補正機能により熱的な遅れの改善が可能です。この場合に基準となる信号が必要になります。OmniCal社のSuperCRCでは熱流検出器にジュール熱発生機能があります。pDSCでは熱的遅れのない圧力信号データを基準にして時定数補正が可能です。Fig-04は圧力信号を基準にして時定数補正をした結果、時定数 $\tau=75s$ と判定され、青色曲線から赤色曲線へ時定数補正されています。

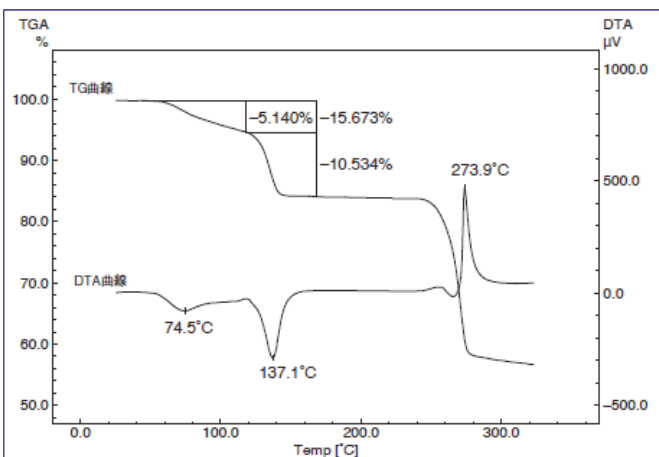


Fig-05: 島津製作所のホームページに掲載されているTG/DTA測定例。TG信号とDTA信号が同時測定の特長を示す例として酒石酸ナトリウムの分解プロセスが紹介されています。このようにTG/DTAは測定データから異なる2種類の情報が得られるため、広く普及している装置です。



代表的な熱分析同時分析装置のTG/DTAとpDSCと比較します。Fig-05は酒石酸ナトリウムのTG/DTA曲線です。室温から200°Cまでに熱重量変化とDTA曲線(吸熱反応)が2段階反応で検出されています。TG曲線による減量率とDTA信号極性とピーク面積から分解物質の推定が可能になります。

TG/DTAの測定条件は開放雰囲気であるのに対し、pDSCは密閉雰囲気中で測定されます。有機物質の分解過程を測定する場合、開放雰囲気では測定サンプルの蒸気圧が上昇すると測定サンプルが蒸発・放散してしまい、分解反応を測定することができません。

pDSCは測定サンプルを放散させることなく、分解プロセスをDSC信号として検出しながら、耐圧容器内部の圧力値から測定試料の蒸気圧や分解ガス発生量を推定することが可能です。

	TG/DTA	pDSC
雰囲気および圧力	開放雰囲気 常圧	密閉雰囲気 常圧~40MPa 一定圧力雰囲気 (1MP以下 注:1)
融解	DTA 吸熱 TG 変化なし	DSC 吸熱 Pressure変化なし
蒸発	DTA 吸熱 TG 減少	DSC 吸熱 Pressure 増加
分解	DTA 吸or発熱 TG 減少	DSC 吸熱 または 発熱 Pressure 増加

Table-01: TG/DTAとpDSCの比較

注1: 耐圧容器容積が1mlサイズであっても、高圧ガス保安法の定義からいけば1MPa以上のガスを供給することはガス製造設備と見なされ、高圧ガス保安法に準拠する必要があります。