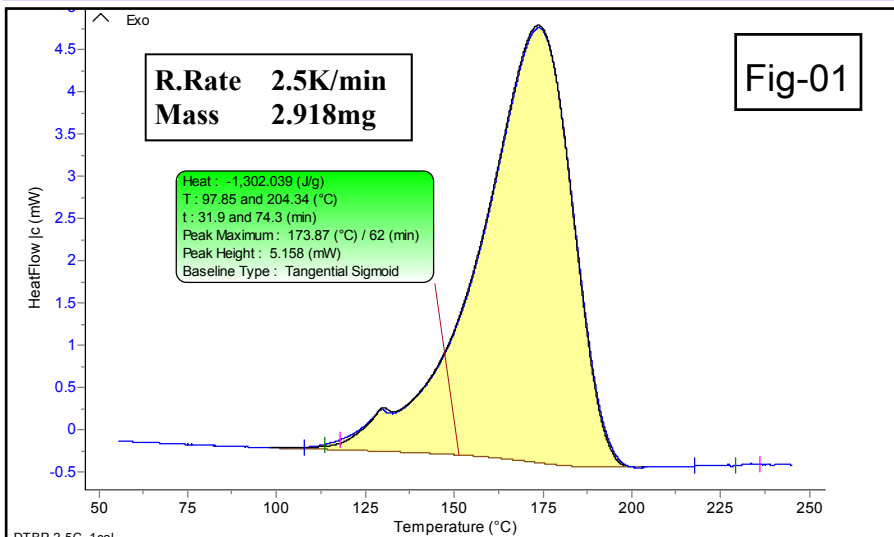


Technical Note テクニカルノート AKTS- 03 '12-10-21

Title: AKTS/Thermokinetics DSCデータ(DTBP5~100%)の解析例

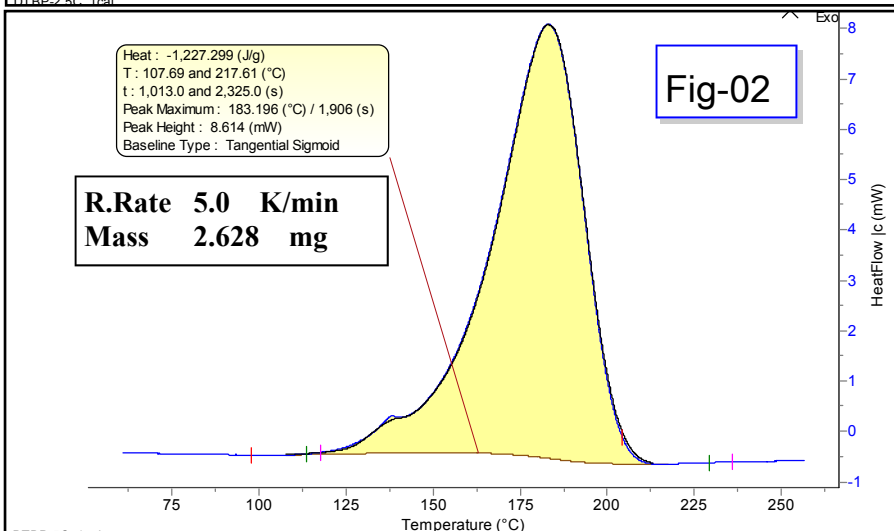


ARCでは動作状態を点検するためにDTBPを標準サンプルが使用し、DTBP試薬をトルエンで希釈して5~20wt%で測定するのが普通です。
ここではトルエンで希釈することなく100wt%DTBPのDSC測定データ解析例を紹介します。

昇温速度は2.5,5.0,7.5,10.0K/min
測定サンプル量は約2.6~3.1mg
*推奨昇温速度は0.5~8K/minですがとくに支障はありません。
各データのピーク積分値は

Fig-01	2.5K/min	-1,302J/g
Fig-02	5.0	-1,227J/g
Fig-03	7.5	-1,252J/g
Fig-04	10.0	-1,216J/g

平均値 -1249.5 ± 38.2 J/g
R=-0.99755

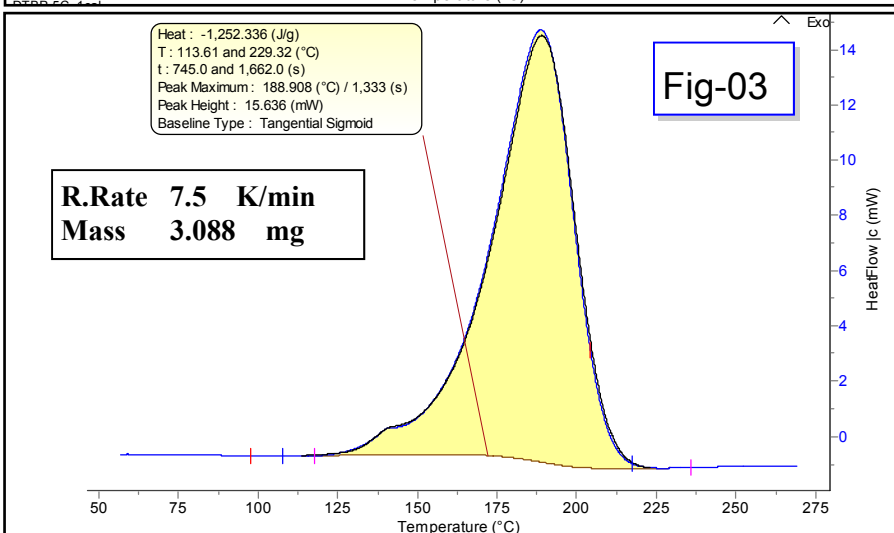


次ページのFig-05で示すようにDSC曲線は発熱初期に小さなショルダーが見られる。このショルダーはmgスケールのDSC曲線に見られる特有でありmLスケールのDSCやARC測定データには検出されない。

ショルダー（小さな発熱）が検出される理由として、試料容器との反応や空気雰囲気の影響が推定される。

ただしDTBP100wt%濃度ではDSCから得られた発熱ピークの総発熱量に比較してショルダー分の発熱量は2~3%以下であり、解析結果にはあまり影響がないと推定される。

ただしDTBPをトルエン混合溶液としたとき濃度が低くなるとショルダーの発熱量が無視できなくなってきました。



一般的にDSCとARCの分解発熱量の値を比較するとDSCの方が大きい値を示す傾向があります。DSCの発熱量が大きくなる理由は別として大きな発熱量で熱危険性を予測する場合、安全サイドに見積もることになります。

Technical Note テクニカルノート AKTS- 03 '12-10-21

Title: AKTS/Thermokinetics DSCデータ(DTBP5~100%)の解析例

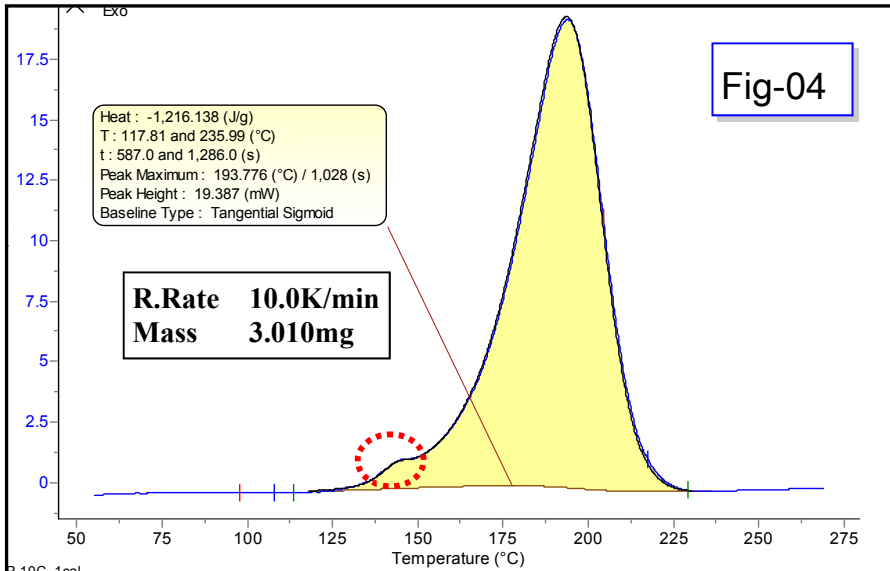


Fig-04

Fig-04は140°C付近に発熱反応の小さなコブがあり、Fig-05はその部分を拡大した図です。

さて同じDSC測定データを7名でそれぞれ解析しました。

発熱ピークの平均積分値は

- Aさん -1269J/g
- Bさん -1277J/g
- Cさん -1242J/g
- Dさん -1266J/g
- Eさん -1283J/g
- Fさん -1249J/g
- Gさん -1251J/g

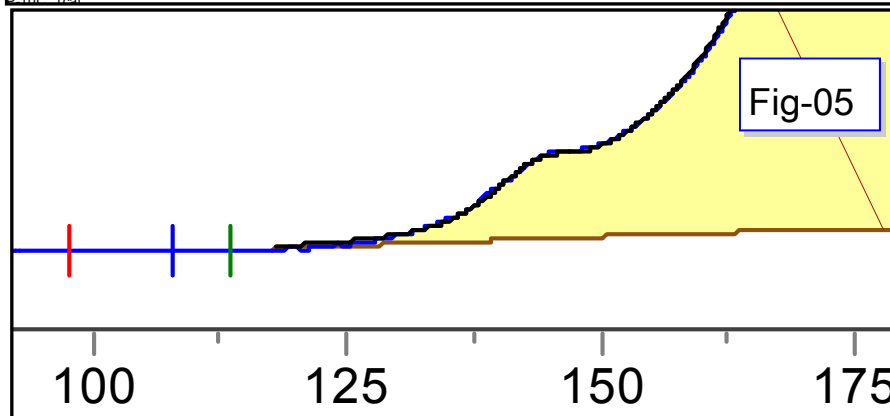


Fig-05

となりました。トレーニング・クラス参加者が活性化エネルギーと前指数因子を求め、これを使ってTMR24を求めました。

ここでDTBP100wt%の比熱容量をCp=2.2J/g としています。

この結果得られたDTBP100wt%のTMR24は

- Aさん 60°C
- Bさん 61°C
- Cさん 53°C
- Dさん 69°C
- Eさん 64°C
- Fさん 64°C
- Gさん 65°C

平均 62.0°C

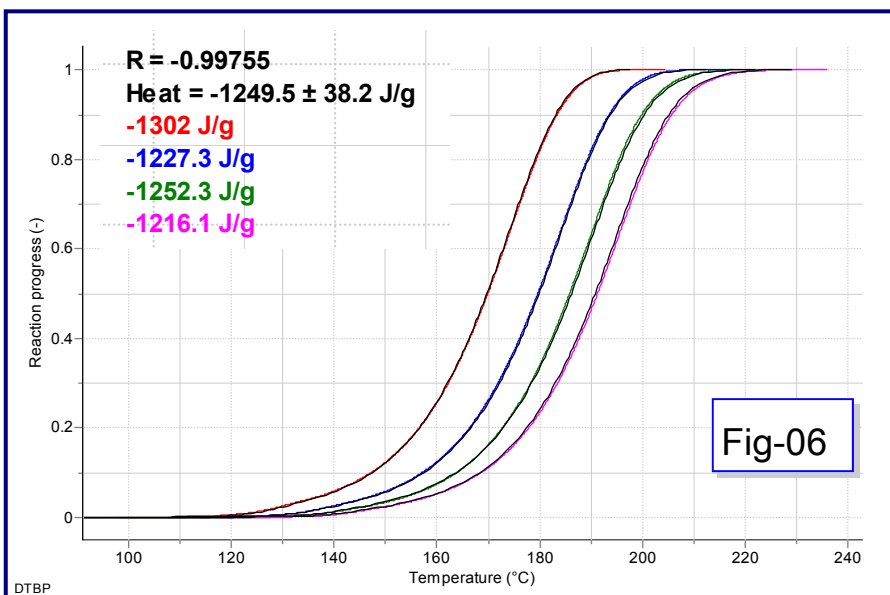


Fig-06

操作トレーニングによりAKTSソフトウェア操作法をマスターすれば解析結果の特性値はそれほど差がなくなります。

この解析結果はA2010東京で行われたKTSソフトウェア・1日トレーニングクラスで7名の参加者がAKTS/Thermokineticsを使って解析した結果を紹介しています。

Technical Note テクニカルノート AKTS- 03 '12-10-21

Title: AKTS/Thermokinetics DSCデータ(DTBP5~100%)の解析例

Cp Toluene J/(g·K)	1.7		
Cp DTBP J/(g·K)	2.2		
	=1.2 +(273.15+90)* 0.00277		
表-01	90℃付近の比熱容量	ピーク分離しない 発熱量	ピーク分離しないで TMR24解析
Wt%DTBP in Toluene	Cp mixture DTBP in Toluene J/(g·K)	delta_Hr (J/g)	TMRad=24h 初期温度
5	1.725	-87	102.5
10	1.75	-158	97.5
15	1.775	-230	95
20	1.8	-302	94.3
25	1.825	-389	91.4
100	2.2	-1249	61.83

表-02	90℃付近の比熱容量	ピーク分離し 主ピークのみ発熱量	ピーク分離し、 主ピークのみで解析
wt%DTBP in Toluene	Cp mixture DTBP in Toluene J/(g·K)	delta_Hr (J/g)	TMRad=24h 初期温度
5	1.725	-79	106.3
10	1.75	-150	101.7
15	1.775	-222	98.8
20	1.8	-294	96.9
25	1.825	-377	93.4
100	2.2		

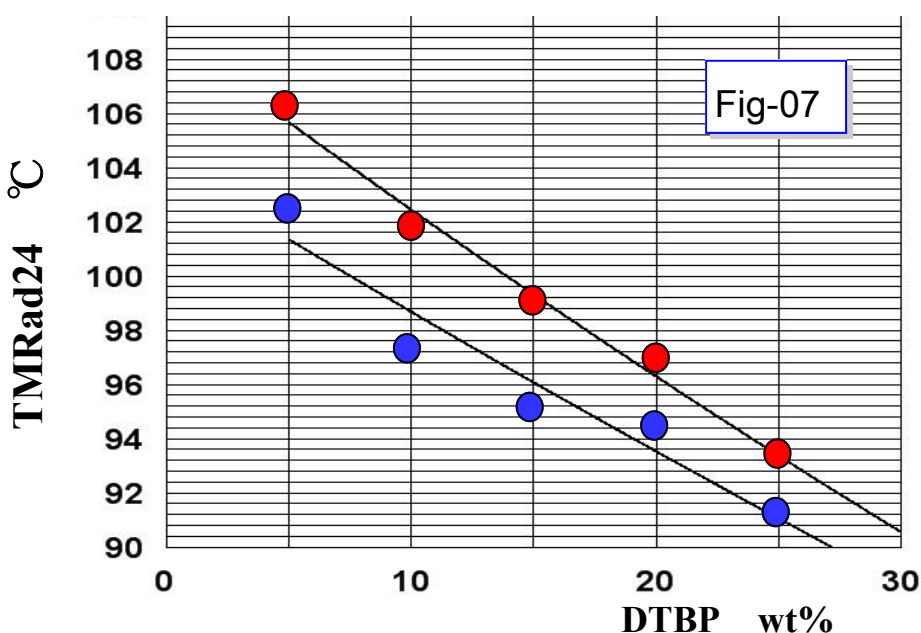


Fig-07はDTBPのWt%濃度が高くなるとTMRad24の値が低下することを示しています。DTBP濃度が低いと発熱初期のショルダー（小さな発熱）が相対的に大きくなるため、ピーク分離して、主発熱ピークだけを使って解析するとTMRad24の値が高温側に移動します。赤印が発熱の主ピーク、青印がショルダー込みの発熱ピークを使ってTMRad24の温度を計算しました。ARCの測定結果と比較したらどうなるでしょうか？

DSCは試料容器の金属材料や雰囲気ガスの影響を受け易い。ただし発熱量の値を大きく見積もること自体は安全サイドの値が得られるのでその意味では問題は起きない。