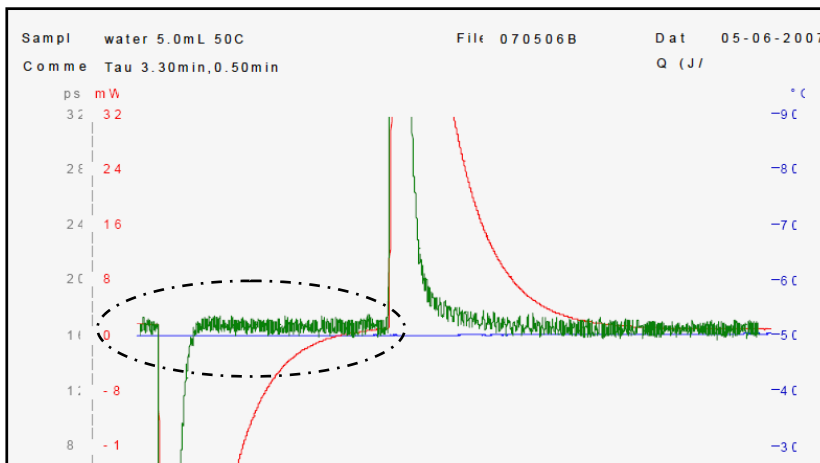


# Technical Note テクニカルノート No.TN-29 6-May '07

## Title: 時定数の温度依存性

## 標準型SuperCRCの場合

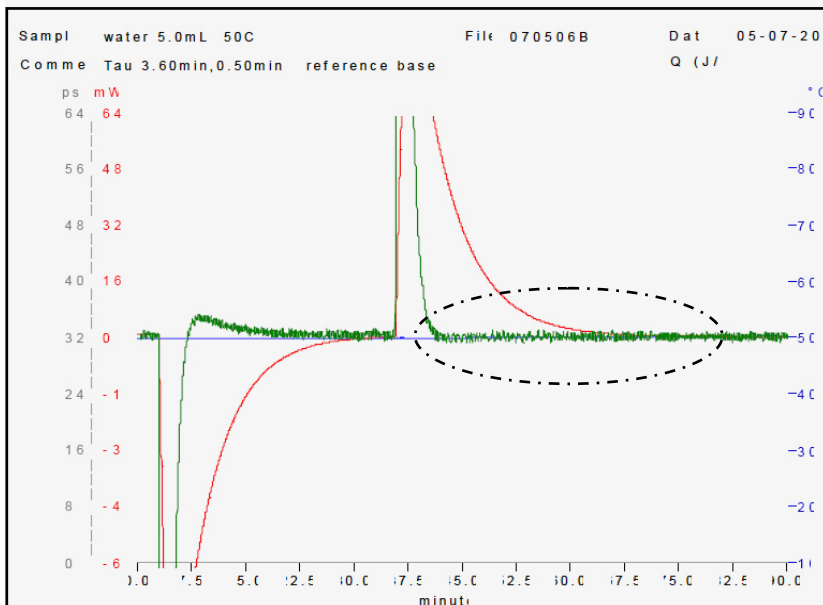
テクニカルノートNo. 26で時定数のサンプル比熱容量の依存性を紹介しました。このテクニカル・ノートでは測定サンプルとして、水 5.0mLに固定し、マグネット・スターをminimumで回転させ、30~90℃の範囲で時定数の温度依存性について調べました。時定数はスパイク法を使い、熱量的なパルスとして2mLのディスポーザブルシリンジの水0.2mL(5℃または25℃)を注入します。**測定サンプル側のシリンジ・バイアルを使ってスパイク法を実施することが基本操作です。**この場合、低い温度の水が注入されるので検出されるピークは吸熱ピークになります。



温度	Tau 1st-order	Tau 2nd order
30℃	3.25min	0.50min
50℃	3.30min	0.50min
70℃	3.35min	0.50min
90℃	3.40min	0.50min

上段データは測定サンプル側に水(25℃) 0.2mLを注入した時の吸熱ピークを使い、1次パラメータとして(3.35±0.05min)が選択されています。

なお2次のパラメータは0.50min(デフォルト値)に固定しています。



下段データは基準サンプル側に水(25℃) 0.2mLを注入した時の発熱ピークを使い、1次パラメータとして(3.60±0.05min)が選択されています。この時定数を使って、Dynamic Correctionをすると正しい反応速度が表示されないことになります。

測定試料側と基準試料側を入れ変えて測定した場合、得られるプロファイルが逆転しているだけに見えます。

しかし反応ピークの面積が同じでも、ピーク高さや発熱速度はわずかに違います。時定数補正を正しく行うことによってピークのプロファイルを正しく補正して読み取ることができます。

スパイク法はパラメータをトライアンドエラーで選択する場合、判断基準が明確であることが利点です。理屈で言えば、“左右の検出器がまったく熱的に対称であれば、基準サンプル側のシリンジ・バイアルに低い温度の水を注入し、検出される発熱ピークで時定数補正をすることも可能です。”

しかし実際には装置の状態によっては検出器の特性が左右で違う場合があります、間違った時定数が求まってしまう。

左右の検出器の特性が異なる原因として検出器の汚れや劣化によるものです。

“特性の差”がどの程度あるかどうかのチェックは ①シリンジ・バイアルをセットしないで ②昇温ブランク測定(一定保持-昇温-一定保持)を実施、③熱量信号のプロファイルが、発熱または吸熱側にどの程度のピークを描くか? で確認することができます。

左右の特性が違って等温測定で反応熱を測定する限り、とくに支障はありません。

**結論: 測定サンプル側で反応熱量を測定する場合、スパイク法も測定サンプル側で実施することが基本操作です。**

30℃~90℃では時定数の温度依存性はそれほど大きなものではありません。むしろ左右の検出器の差の方が大きいこともありますから、一度、点検されることをお勧めします。