

Technical Note テクニカルノート No.TN-44/1 30-May '08

Title: 発熱プロセス中の吸熱ピークを分離する

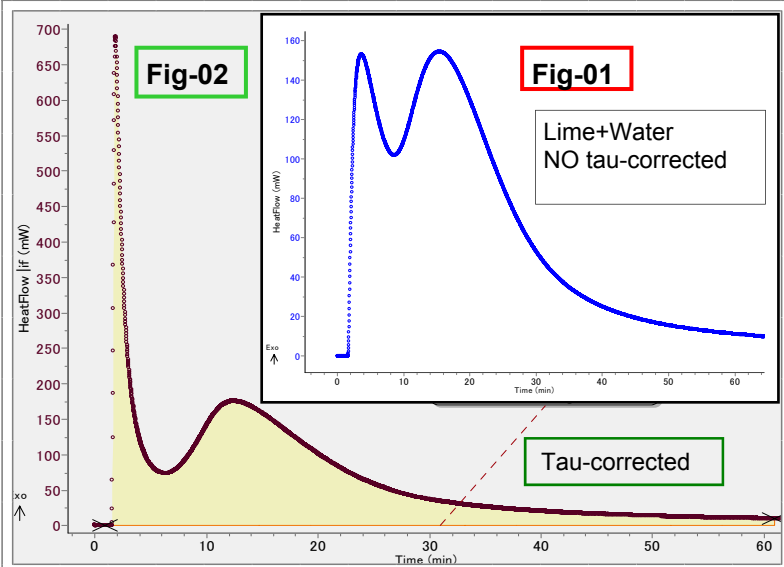


Fig-01は食品パッケージの加水形発熱剤として使われる生石灰に水を加え、水和による発熱プロセスをSuperCRCにて測定した時定数未補正データです。測定サンプル量は326mg、溶媒の水は2.0mLで、60分間の発熱量は740J/gでした。生石灰が細粒化されているため、水の注入と同時に最初の発熱があり、その後0.5W/gをピークとする第2の発熱があります。

Fig-02はInverse Filterにより時定数補正を行ったデータです。発熱速度の大きな1stピークは時定数補正をすると155mWから4倍近い700mWになります。発熱速度が小さな2ndピークは時定数補正をしても10%増しの170mWにすぎません。

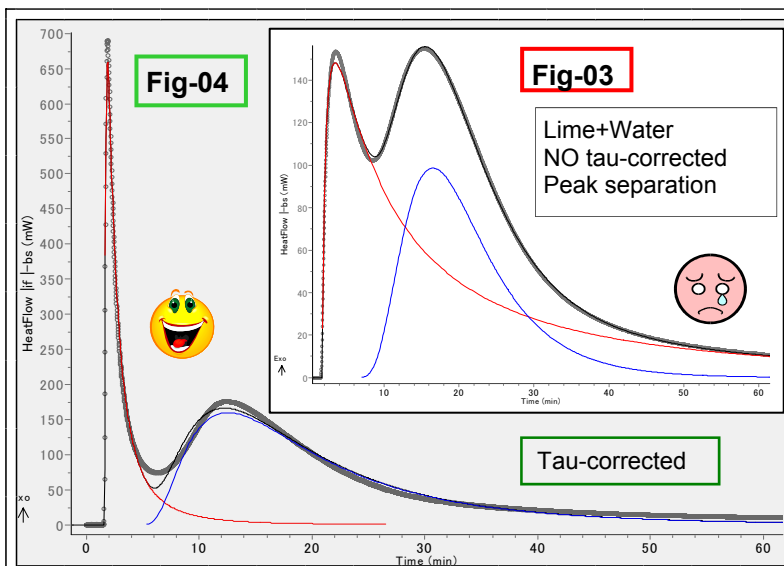


Fig-03はFig-01のDSCピークを2個の発熱ピークに分離したものです。2つのピークを足し算したグローバルピークは元のピークと非常に良いフィットをしています。しかしこのピーク分離は正しいのでしょうか？

一方のFig-04はFig-02の時定数補正したデータをピーク分離したものです。

これら2つの結果を見ると、ピーク分離の最適化計算がどれだけ良くても、時定数補正がされていないと、正しいピーク分離ができないことがわかります。

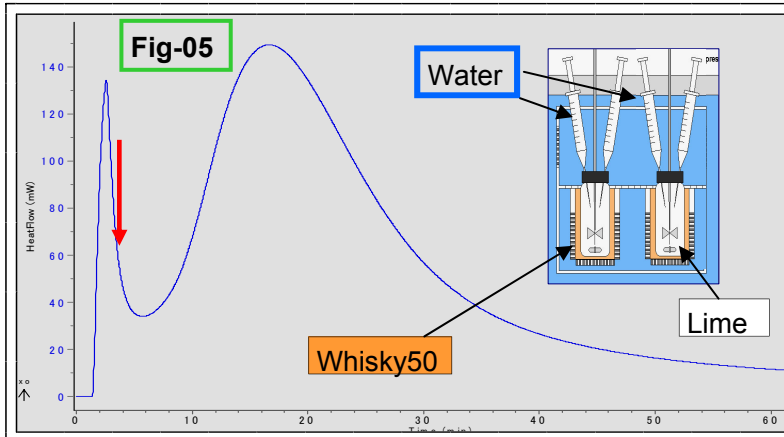


Fig-05の測定データはFig-01の発熱プロセスに意図的に吸熱ピークを組み込むため、基準サンプル側で希釈熱を発生させました。テクニカル・ノートNo.40のアルコール度数50%のウイスキー1.003gと水1.0mLの希釈熱(発熱)ピークと同じ条件で測定しています。ただしこの場合は希釈熱が吸熱ピークとして検出されます。

赤い矢印の箇所で水1.0mLが注入され、希釈熱が発生しますが、この吸熱ピークは生石灰と水の第1ピークが大きい発熱ピークにマスクされ、とても吸熱ピークが潜んでいるようには見えません。

CALISTOのピーク分離機能は吸・発熱ピークが混在していてもそれぞれを分離が可能です。時定数補正により、正しい発熱速度を示すDSCプロファイルをピーク分離すれば、物理的、化学的に意味のあるピーク分離が可能になります。

Technical Note テクニカルノート No.TN-44/2 30-May '08

Title: 暴走反応ピークのCALISTOによるピーク分離

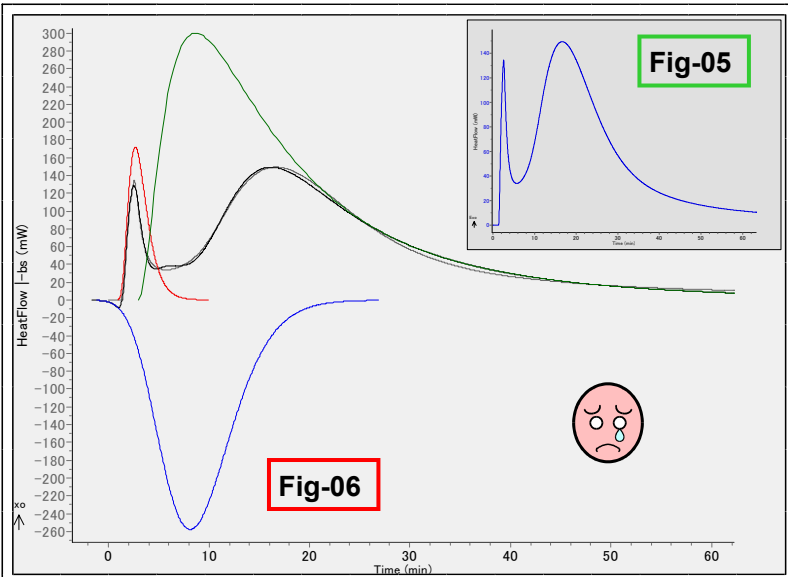


Fig-05の生データ(時定数補正ナシ)をそのまま使ってピーク分離した例がFig-06です。ピーク分離のための最適化計算は成功し、カーブ・フィットも一見すると非常に良く合っているように見えます。ピーク分離された青色の吸熱ピークはアルコール濃度50%と水の希釈熱を正しく示しているでしょうか？

Fig01, Fig-03で示したときと同様ですがピーク分離の最適化計算が数学的に成功しても正しいピーク分離がされるとは限らないことを示しています。

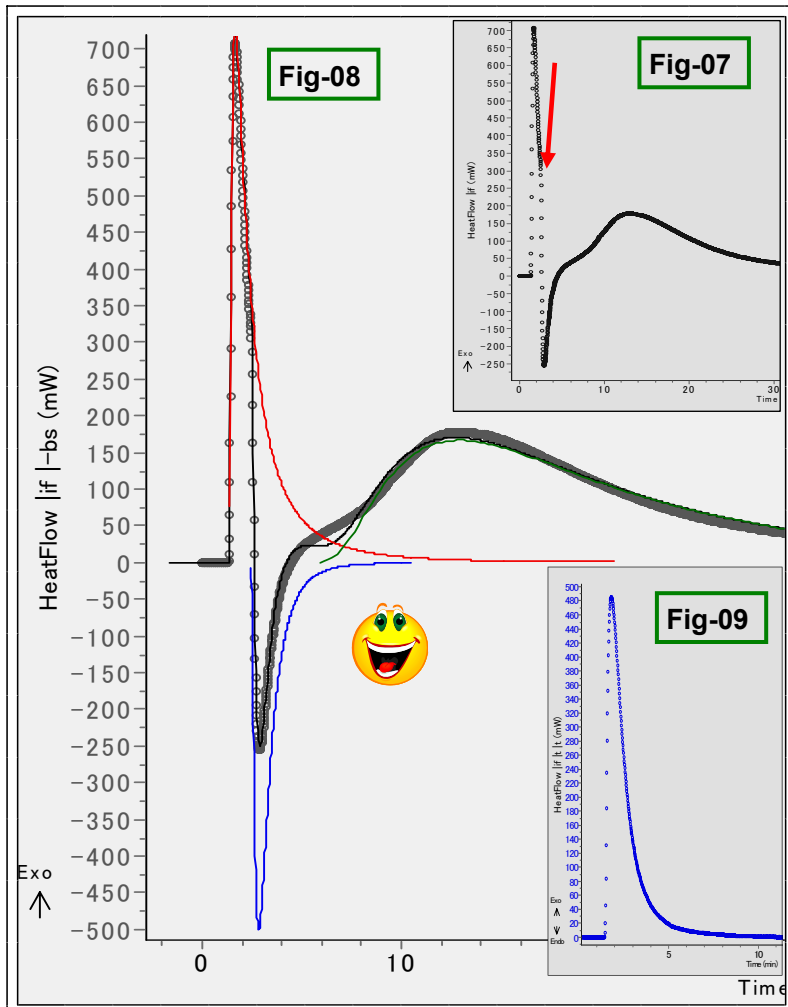


Fig07はFig05のデータを時定数補正をしたものです。補正後はアルコールの水による希釈熱が明瞭に見えるようになります。CALISTOにピーク数を3個と定義し最適化計算させるとFig-08に示すように、
赤色: 生石灰と水の水和発熱(1stピーク)
青色: アルコール50%濃度と水の希釈熱
緑色: 生石灰と水の水和熱(2ndピーク)
 を示します。

Fig-09はテクニカル・ノートNo.40に記載されているウイスキー(50度)と水の希釈熱データです。

Fig-08の希釈熱だけをピーク分離した青色の吸熱ピークとFig-09のピークとほぼ一致しています。(Fig-08の希釈熱が吸熱側に検出される理由は、基準サンプル側で反応させたためです。)

時定数補正はSuperCRC解析ソフトウェアWinCRCのユニークな機能です。汎用ソフトウェアのCALISTOにInverse Filter(時定数補正)機能が採用され、すべての熱測定データに対応できるようになりました。

CALISTOの Inverse FilterとPeak separationを併せワザがいかに強力なツールになるかを示す測定例です。小型反応熱量計の場合はスパイク法により実際の測定条件における時定数補正を決定する手法がすでに提案されています。