

## ノート

## 示差走査熱量計 (DSC) の高感度化に関する研究

浜野 智子\* 重松 宏志\*

Improvement in Sensitivity and Stability of Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Tomoko Hamano\*, Hiroshi Shigematsu\*

キーワード: 示差走査熱量計、高感度

Keywords: DSC(Differential Scanning Calorimetry), high-Sensitivity

## 1. はじめに

一般に物質は温度によっていくつかの相をとり、それぞれの相により物性が異なることが多い。このため各種の物性測定を行う前には、対象物質の相関係をあらかじめ明らかにすることが必要である。物質の相関係を明らかにする簡便な分析方法として示差熱分析法がある<sup>(1)</sup>。

示差走査熱量測定 (DSC:Differential Scanning Calorimetry) は物質からの熱の出入りに注目した熱分析手法である。相転移 (融解) などの反応には必ず熱の出入りを伴うため、原理的にはあらゆる現象を分析対象として含めることができる。“示差”の言葉が示すとおり、DSCでは2つの試料ホルダーの片方に性質が既知の物質 (参照物質) を、他方に性質未知の測定試料を用い、両者の示す挙動の差を測定することで、測定の感度を高めている<sup>(2)</sup>。

現在 DSC は様々な分野で用いられ、実験装置も市販化されている。DSC が幅広い分野で使われているのは、相変化や反応などの熱的な変化の検出を通して材料の性質を簡便に比較的精度よく測定できるためである。しかしながら DSC 装置は汎用の装置で十分満足されているわけではなく、より微小な相転移等の検出のために、装置の感度の向上が求められるようになってきている。

このようなニーズに応えるため、本研究ではマイクロワットオーダーの感度をもつ高感度 DSC 装置を試作し、その性能評価を行った。

## 2. 高感度 DSC 装置の試作

**2.1 設計方針** DSCには熱補償型と熱流束型がある。本研究では構造が簡単で、制御の精度によって感度および安定度が限界づけられることのない熱流束型を選択した。熱流束型 DSC では測定試料と参照物質を炉の中に入れ、一定の昇温速度で加熱し、試料と参照物質の温度差を熱電対で測定する。定常状態において、測定試料  $s$  と参照物質  $r$  との間の熱流束  $dQ/dt$  は温度差  $\Delta T (=T_s - T_r)$  に比例し、試料容器と

炉の間の熱抵抗  $R$  に反比例する。ここで  $T_s$  および  $T_r$  はそれぞれ測定試料と参照物質の温度である。

$$dQ/dt = -(T_s - T_r)/R = -\Delta T/R \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、温度差  $\Delta T$  は、温度センサーの熱起電力を  $\Delta E$ 、熱電能を  $S$  とすれば

$$\Delta T = \Delta E/S \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。(1)、(2)式より

$$\Delta E = -(R \cdot S) dQ/dt = -K dQ/dt \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3)式は DSC の感度が装置定数  $K$  に比例することを示している<sup>(2)</sup>。

高感度 DSC を開発するためには装置の感度  $K$  を大きくすること、信号のベースラインの安定性をよくすることが必要である。

装置の感度  $K$  を大きくするためには(3)式より、 $R$  と  $S$  の値を大きくすることが必要となる。ここで  $R$  の値の大部分は温度センサーの熱抵抗が決まる。このため温度センサーの選択が非常に重要になってくる。本研究では半導体熱電温度センサーを用いた。その理由は半導体であるために熱電対などに比べて熱抵抗が大きく、熱電能が約  $7.7 \text{mVK}^{-1}$  と大きいためである。

また DSC 装置の高感度化のためには信号のベースラインの安定性をよくすることも必要である。ベースラインの安定性を阻害する要因には、温度制御の誤差から生じるものや、熱のリークの不均衡から生じるものなどが考えられる。そのため装置の試作にあたり、温度制御の誤差がサンプル部に直接影響しないように、また熱リークの不均衡を減らすために、サンプル部の断熱性の向上を考慮した装置設計を行った。

**2.2 装置の試作** 前述したように、DSC の測定感度の向上のためには温度センサーの選択およびベースラインを安定化させることが重要となる。製作した DSC 装置の概略を図 1 に示す。

試料および参照物質の間の温度差を測定する温度センサーにサーモモジュール (フェローテック製 9502/031/012) を用いた。また試料温度に関しては試料付近の銅ブロック上に配置した白金抵抗温度センサー TS1 (帝人エンジニアリ

\*エレクトロニクスグループ

ング製 EL-700-U) の温度を試料温度とみなした。温度制御は、加熱炉の外側に巻きつけたヒーターで行っている。なおヒーターの出力は TS2 の温度を読み取り、その結果をフィードバックすることにより出力を調整している。また温度制御の誤差によるベースラインの乱れの影響を小さくするために、銅ブロック B1 と B2 の間に熱伝導性の低いセラミック板をはさんだ構造を採用した。このためヒーターでの温度制御の誤差がサンプル部への影響を緩和することができる。また試料付近の温度の安定性を保つために銅製のキャップ C1~C4 を配置した構造を採用した。さらに図 1 に示す装置全体をデューワー瓶の中に入れ、外界の温度変化を受けにくいように配慮した。

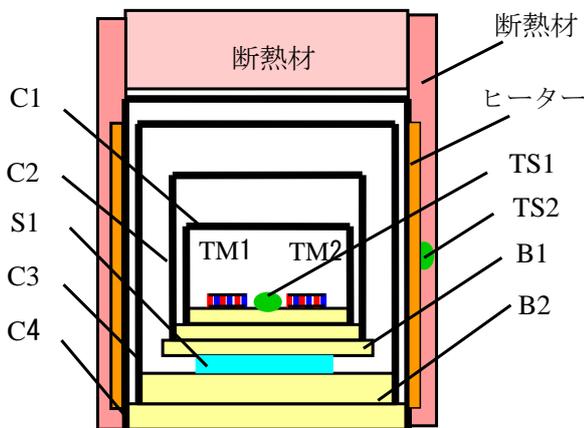


図 1. 高感度 DSC 概略図

TM1, TM2: サーモモジュール

TS1, TS2: 白金温度センサー

B1, B2: 銅製ブロック C1~C4: 銅製キャップ

S1: セラミック板

**2. 3 性能評価** ベースラインの安定性を評価するために参照物質と測定試料に空のアルミ製の試料容器を用い、昇温速度 0.06°C/min にて熱流束の測定を行った。

また検出感度を評価するために  $\mu\text{g}$  オーダーの試料を測定することにより、試作した装置の感度の評価を行った。ここではパルミチン酸 (標準物質: 東京化成工業製) 18 $\mu\text{g}$  を用いた。秤量したパルミチン酸を既知量のヘキサンに溶解させ、その一部をマイクロピペットにてアルミ製の試料容器に入れ、溶媒を蒸発させた後、試料容器を封入した。なお試料容器中の分量は、マイクロピペットで採取した量から計算により求めた。

### 3. 結果

試作した DSC 装置のベースラインの安定性の測定結果を図 2 に示す。この結果よりベースラインの安定性は  $\pm 0.8\mu\text{W}$  程度であった。このことは数  $\mu\text{W}$  レベルのピークを検出できることを示唆している。

パルミチン酸 18 $\mu\text{g}$  を 0.06°C/min の速度で昇温させ、そ

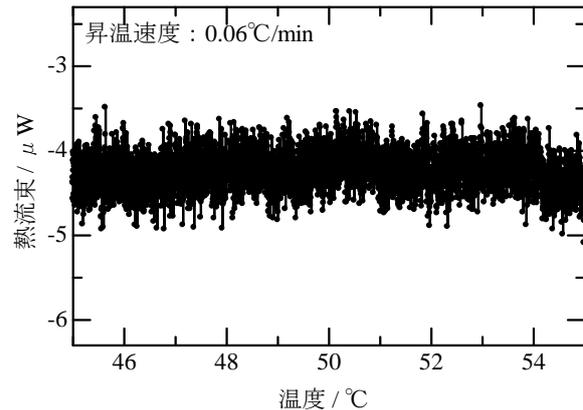


図 2. 高感度 DSC の熱流束安定性

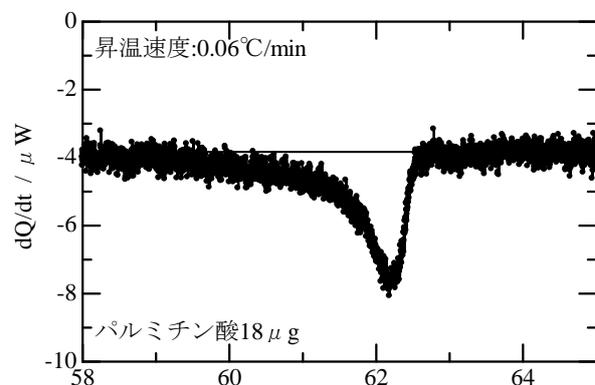


図 3. パルミチン酸 18 $\mu\text{g}$  の DSC 測定結果

のときの DSC の測定結果を図 3 に示した。この結果、62°C 付近に  $\mu\text{W}$  レベルの融解による吸熱ピークを検出することができた。

以上の二つの結果から、本研究にて試作した DSC は数  $\mu\text{W}$  レベルのピークを検出できることが明らかになった。

### 4. まとめ

温度制御の誤差や熱リークを少なくするように加熱炉の構造を工夫することにより、数  $\mu\text{W}$  レベルのピークを検出できる DSC 装置を試作した。

温度センサーに小型のサーモモジュールを用い、装置係数を大きくすることにより、熱流束の検出感度の向上を図ることができた。

(平成 20 年 7 月 7 日受付, 平成 20 年 7 月 25 日再受付)

### 文 献

- (1) 古賀信吉, 山村泰久, 齊藤一弥, 西本右子, 田中春彦: 「大学における熱測定教育の意義と実験教材」熱測定, Vol132(1), p26(2005)
- (2) 日本熱測定学会編: 「熱量測定・熱分析ハンドブック」丸善株式会社 (1998)