

## 示差走査熱測定

物質が状態変化を起こすときには、それに伴ってほとんど常に熱の吸収あるいは放出が起こる。熱分析は、ある狭い温度範囲における比較的急激な熱の出入りを観測することによって、これらの状態変化を検出し、状態変化の温度や変化量を決定するための方法である。

示差走査熱測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) の意味と応用：通常、試料側と基準側の温度を一定の速度で変化 (等速昇温あるいは等速降温) するか、一定の温度で測定 (等温測定) する。これらの条件下で、試料側と基準側に温度差が生じたら、試料側に供給する単位時間当たりの熱を増やしたり、減らしたりして等速昇温、等速降温あるいは等温の状態を保つように制御する。このとき増やした、あるいは減らした単位時間当たりの熱を縦軸に、温度または時間を横軸に対して記録する。熱力学では系に熱を加えた場合に正と決めていることから、吸熱効果を伴う融解の DSC 曲線ではピークが上になる。

- (a) 等温状態
- (b) 過渡状態
- (c) 定常昇温状態
  - (i) ガラス転移
  - (ii) 結晶化
  - (iii) 結晶相転移
  - (iv) 融解
- (d) 過渡状態
- (e) 等温状態

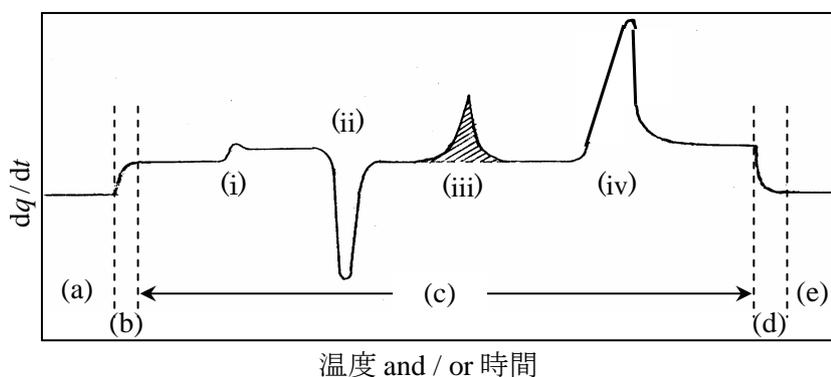


図 1 熱補償型装置を用いた DSC 曲線の模式図

図 1 は昇温過程の一例を示す。昇温し始めると、この状態から一定速度で昇温するようになるまでの過渡状態を経て、定常昇温の状態になる。ガラス転移のような熱容量の変化があった場合(i)、 $dq/dt$  (すなわち DSC の縦軸の値) は変化する。その変化は試料量  $m$  が多くなれば大きくなり、昇温速度 ( $dT/dt$ ) が大きくなっても大きくなる。融解のような転移の場合 (iv) も同様である。昇温を停止すると、過渡状態を経て、その温度での等温状態になる。

温度の目盛は、高純度の物質 (水,  $n$ -ヘプタン,  $1n$ ,  $Sn$ ,  $Zn$  など) の融解を利用し、融解の昇温測定から較正する。熱量の較正は、これらの融解熱を用いて、また熱容量値が既知の物質の熱容量測定により行う。

DSC 測定により、各状態変化の温度とともに、定量測定が可能である。

- 1) ピーク面積から結晶の相転移、融解、結晶化、凝固などの熱量変化の測定.
- 2) 純度、結晶化度、混合比、反応速度解析、などの定量的取り扱い.
- 3) ベースラインのシフトから熱容量の測定.

例えば、図 1 の結晶相転移(iii)のエンタルピー ( $\Delta_{tr}H$ ) は斜線を引いた面積から算出される。

### 実験

- a. まず、水および  $n$ -ヘプタンを用いて温度目盛と熱量の較正を行う。次に、塩化アンモニウム結晶の  $\sim 245$  K での結晶相間の転移について DSC 測定を行い、相転移エントロピーの大きさとイオン配置の変化の関係について考察せよ。
- b. 亜リン酸トリフェニルについて、 $-100$   $^{\circ}\text{C}$   $\sim 50$   $^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で昇/降温速度を変えて DSC 測定を行い、各熱異常の原因を考察せよ。また、液体と結晶の相間のギブズエネルギー関係を図示し、試料が辿る経路とその理由を検討せよ。