

示差熱熱重量同時測定装置 STA7200RV

Simultaneous Thermogravimetric Analyzer

西村晋哉^{*1}

1. はじめに

日立ハイテクサイエンスでは、DSC、TG/DTA、TMA、DMAといった各種熱分析装置の開発・製造・販売を行っている。当社熱分析装置の特徴として、試料観察機能に対応していることが挙げられる。この試料観察機能とは、熱分析データと試料観察画像を同時に取得してリンクさせる機能であり、データの解釈の容易化と新たな知見の発見を支援する。

2012年にリリースしたTG/DTA7220では、TG/DTA測定を行いながらCCDカメラにより測定中の試料変化状態を500°Cまで同時観察ができる機能を実現した。例えば試料の熱分解による重量減少に伴って起こる分解ガス発生の様子、試料の色の変化といった現象をリアルタイムに観察することが可能である。

今回は市場のさらなるニーズに応えるために、測定温度範囲を拡大し、最高で1,000°Cまでの試料観察に対応したSTA7200RVを開発した(図1)。高分子有機材料の分解終了までの過程や、金属・ガラス等の無機材料のガラス転移、融解といった、これまで対応できなかった範囲まで試料観察が可能となっている。



図1 示差熱熱重量同時測定装置 STA7200RVの外観図

2. 示差熱熱重量同時測定装置の役割

示差熱熱重量同時測定装置（以下TG/DTA）は、試料の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その試料の質量を温度の関数として測定し、示差熱の信号も同時に取得できる。

TG/DTAは、無機、有機、高分子等さまざまな材料の耐熱性評価に用いられている。具体的にはさまざまな条件下での物質の熱分解温度、分解量の定量、付着水や結晶水の定量、脱水温度等を測定し、耐熱性の評価に用いている。

ゴム材料やコピー用トナーでは、成分分析やカーボンブラックの定量にも用いられる。その他、食品、薬品の含水量、乾燥条件の決定、熱安定性評価、金属の酸化反応測定でも利用されている。またTG曲線から反応速度論的解析もよく行われている。

3. STA7200RVの特長

3-1 試料観察窓(ビューポート)搭載加熱炉

これまでのTG/DTAでは、試料は加熱炉に覆われているため、試料状態を観察することはできなかった。このためTG信号（質量変化）およびDTA信号（示差熱変化）から試料に生じた現象を判断する必要があり、判断が難しい場合には現象を推測するしかなかった。そこでSTA7200RVでは、新たに加熱炉に石英ガラス製ビューポートを搭載し、測定中の試料観察を可能とした（図2）。



図2 STA7200RVの新加熱炉構造

合わせて、ガス雰囲気を制御するため加熱炉内に備えられたファーナスチューブも石英ガラス製とすることで、容器内の試料が直上のCCDカメラから観察できるように設計されている。この構造によって1,000°Cまでの試料観察に対応した（特許出願中）。一方で石英ガラスの弱点として、TG/DTA測定中に発生する分解ガスの成分によっては、経時的に失透が進み、試料の観察が不鮮明になることがある。

そこでSTA7200RVでは、ユーザーでもファーナスチューブを交換できる加熱炉機構を採用し、いつでも鮮明な試料観察データを得られるようメンテナンス性に配慮した設計となっている。

3-2 DTA信号の安定性

DTAは、試料の変化に伴い発生する吸発熱を基準物質との温度差として捉えた信号である。TG/DTA測定では、加熱によって試料形状や表面状態、色彩などが変化するため、試料自身の輻射率も変化し、この影響が示差熱信号に含まれてしまうことがある。STA7200RVのビューポート形状は、試料観察が可能になるだけでなく、試料直上からの輻射の影響を低減するよう設計されており、図3に示すようにDTA信号の安定性向上に寄与している。

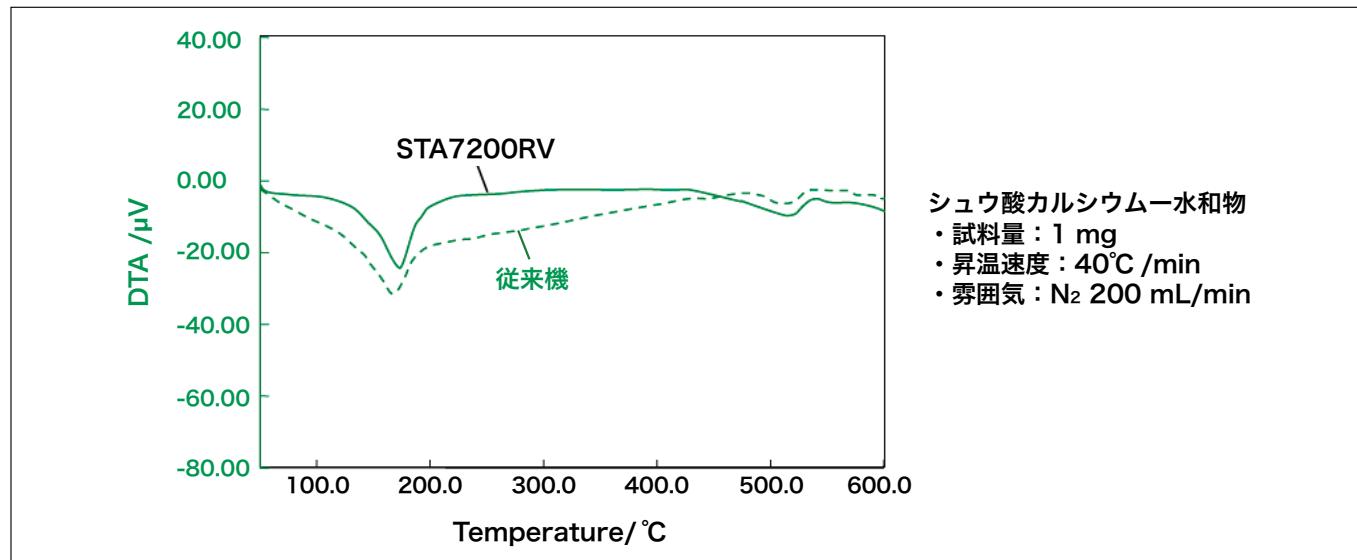


図3 DTA信号の安定性データ

3-3 解析ソフトウェア

解析ソフトウェアも試料観察機能に対応させた(図4)。保存した測定データをロードする際、各測定信号と観察画像が自動的にリンクして表示され、分かりやすくデータ解析が行えるようになっている。

表示機能は2種類を用意した。スライド表示(図4(a))は観察画像を動画のように再生するモードで、試料の変化が感覚的に理解しやすい。もう一方のサムネイル表示(図4(b))は、測定データと試料画像を対応させながら確認でき、詳細に解析するときに向いている。

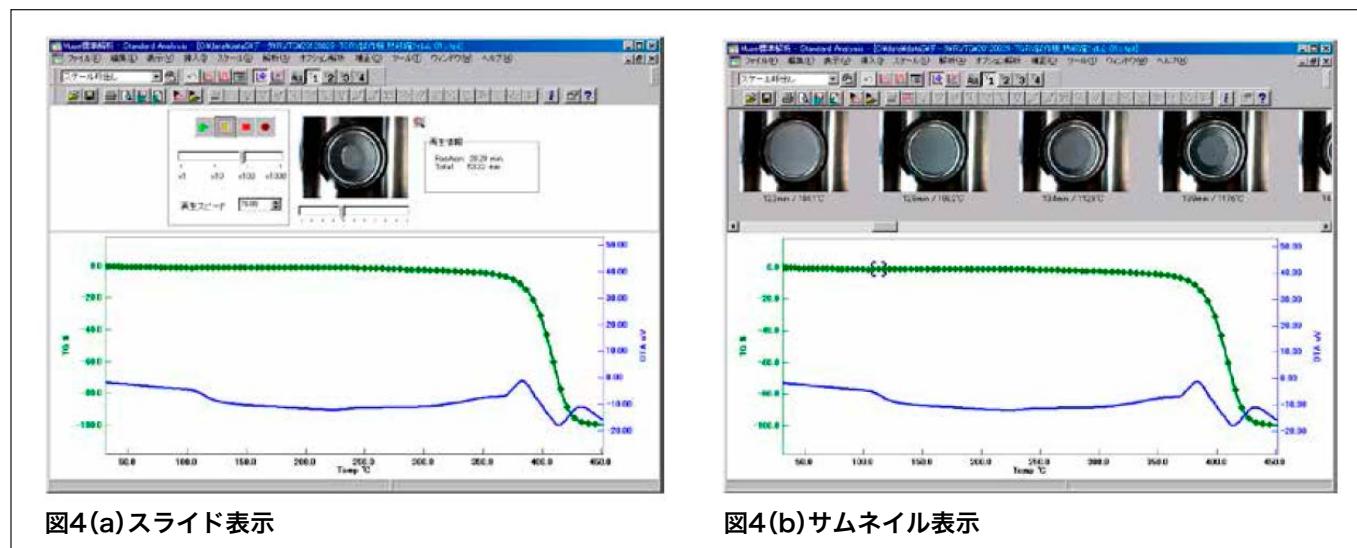


図4 解析ソフトウェア

4. 試料観察TG/DTAの測定例

次に試料観察 TG/DTA の測定例として医薬品のウルソデオキシコール酸の測定データを図 5 に示す。本サンプルは、胆石や肝臓病に用いる薬であり、胆汁の流れをよくして肝臓を守る効果がある。②の 120°C付近では結晶化が起こり、DTA に発熱ピークが見られる。試料像にはあまり変化が見られない。200°C付近では融解が起こり試料像でもその様子が確認できる。

また融解直後から重量減少が始まっており、試料も褐色に変化して劣化や分解が始まっている様子が見られる。300°C以上では、二段の分解が起こり最終的には 500°C以上で 100% 分解まで至っていることがよく分かる。

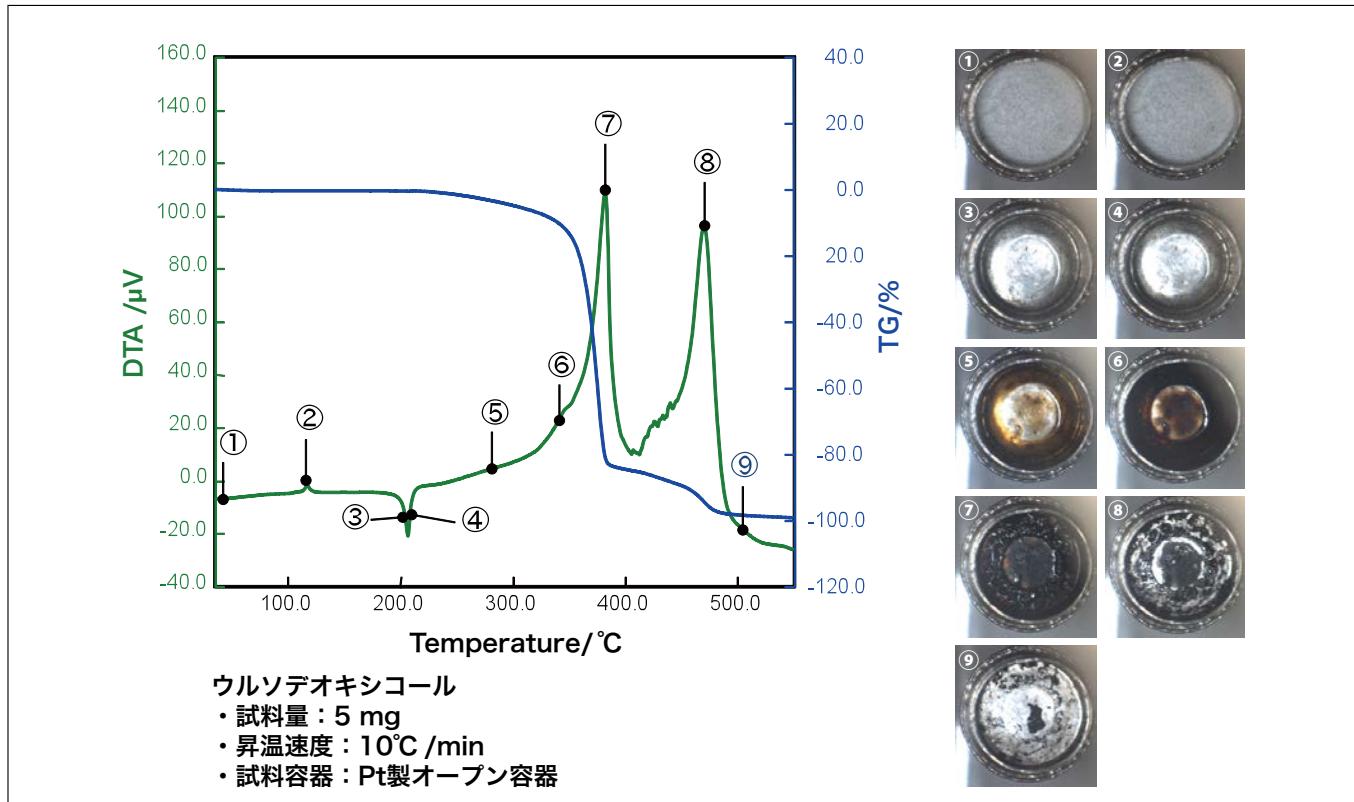


図5 ウルソデオキシコール酸の測定データ

5. 終わりに

STA7200RV では、試料の実像を観察できるため、形状や色彩の変化といった情報が熱分析の結果に加わる。①データの解釈のしやすさ、②今まで気づかなかつた現象に対する知見の取得、③異常と思われる現象の原因解析など新たな利点を備え、これまで以上に幅広い用途での普及を期待している。

著者所属

*¹西村晋哉

(株)日立ハイテクサイエンス 分析技術部