

DSC 熱分析計の校正とベースラインの経時変化

奥屋 裕太朗* 田中 穰*

Calibrations for DSC Instruments and The Continual Drift for The Baseline Slope

Yutaro OKUYA* and Yutaka TANAKA*

(Received September 30, 2014)

This report is concerned with the comprehensive calibration for DSC (Differential Scanning Calorimetry) instrument, which has been carried out with the intention of equalising the baseline slopes of the two instruments. It contains two procedures of the temperature adjustment and the correction of slopes. Samples of indium and tin were used to adjust the temperature indicator with heat scans between 40 and 200°C, 40 and 270°C for indium and tin respectively. The slope correction was aimed at making it flat with the heating scans of the same temperature range as used in the temperature adjustment. In addition, it was examined one year after the slope correction how the baseline was drifted by the usual employment.

Key Words : DSC, Calibration, Correction, Baseline, Slope, Drift

1. 緒言

現在, DSC(Differential Scanning Calorimetry)分析計による熱測定は材料関係の研究室で日常的に行われている。それは熱分析の手法が成熟してミリグラム程度の試料について容易に実験できるようになったことと, 機器の販売台数が増えたおかげと言ってよい^{[1]-[3]}。学会の研究発表でも頻繁に目にする DSC のデータであるが, その温度校正, スロープ校正はどれほどの頻度で行うことが適当だろうか。

我々の研究室において種々の高分子試料について熱分析, 構造緩和の調査を続けている過程で, 二台の同モデルの DSC を手にする機械に恵まれた。旧型のモデルではあるが同型を二台有する機会は少ないだろうとの考えから, 標準の校正用物質(インジウムおよびスズ)を用いて二台のスロープと温度表示を等しくする作業を進めた。加えて, 作業ののち一年経過後に温度とスロープがどの程度ドリフトするかについて, 一年間の使用頻度とともに報告する。

2. 実験

用いた分析計はセイコーインスツルメンツ社製, DSC200 でシリアル番号 521P1702 と 6521P0909 の二台である。便宜上, 片方を 1 号機, もう片方を 2 号機と書き表す。校正用物質としてインジウム(40.09mg), スズ(11.55mg)を用いた。DSC カップはアルミニウム製φ5.2 の簡易密封型試料容器を密封して用いた。また, 容器内を空にして密封したものをリファレンス試料として用いた。インジウム, スズそれぞれの融点の文献値は 156.6°C, 231.9°C, 融解エンタルピーの文献値は 28.4J/g, 59.6J/g である^[4]。

インジウムについては 30~200°C の範囲で, スズについては 30~270°C の範囲で速度 10°C/min で昇温し, ピーク立ち上がり温度から融解温度を求めた^[5]。

3. 校正方法

3.1 スロープの校正

DCS200 は slope 値を-50~50 の範囲で入力してスロープを変えることができる。校正をはじめる前の slope 値は 1 号機, 2 号機それぞれ-3.778, 18.29 だった。そこで 1 号機の slope 値を固定して, 2 号機の slope 値を適宜変えて入力し 1 号機のスロープにそろえようにした。

* 材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

3.2 2号機の温度校正

温度校正の手順は、下記①～③の通りである。①現在設定されている T.offset と T.gain の値を記録する。校正をはじめ前の T.offset と T.gain の値は $-1.851E+00$ と $1.007E+00$ だった。②インジウムとスズの融点を測定する。③T.offset と T.gain として新たに入力する値を次式から求める。

$$T.offset \text{として入力すべき値} = \frac{231.9 - 156.6}{x_{Sn} - x_{In}} \times (a - x_{In}) + 156.6 \quad (1)$$

$$T.gain \text{として入力すべき値} = \frac{231.9 - 156.6}{x_{Sn} - x_{In}} \times b \quad (2)$$

ここで a, b はそれぞれ①で記録した T.offset の値と T.gain の値、 x_{In}, x_{Sn} は②のインジウム、スズの融点実測値[°C]である。

3.3 1号機の温度校正

インジウムとスズを昇温測定し、融点の実測値を記録する。1号機の場合は、ABC 設定の温度補正にインジウムとスズの文献値と実測値をそれぞれ入力することで自動的に校正値が算出される。校正前の T.offset と T.gain の値は -1.111 と 1.001 だった。

4. 結果

4.1 スロープ校正の結果

Fig.1 は 2号機で得られた DSC カーブと、入力した slope 値の関係を示している。slope 値が大きくなると、DSC カーブの傾きも大きくなっていることがわかる。

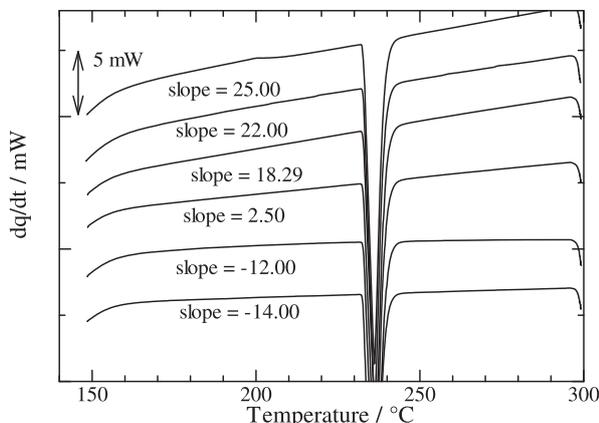


Fig.1 2号機に入力した slope 値と DSC カーブの関係。

Fig.2 は 2号機に入力した slope 値と、そのとき得

られた DSC カーブから算出したスロープの傾きをプロットしたグラフである。本研究では、2号機のスロープを1号機のスロープにそろえるように試みた。1号機で得られた DSC カーブのスロープの傾きは -17.78 であり、2号機に入力すべき slope 値は -14.00 となる。

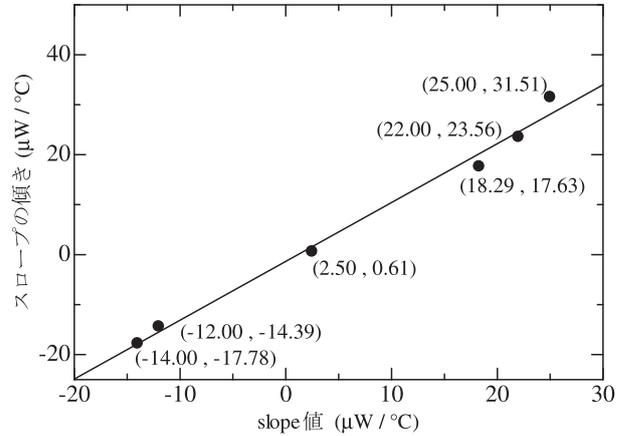


Fig.2 2号機で得られたスロープの傾きと入力した slope 値の関係。

Fig.3 にはスズを測定して得られた DSC カーブについて、(a)校正前と(b)校正後を示した。2号機

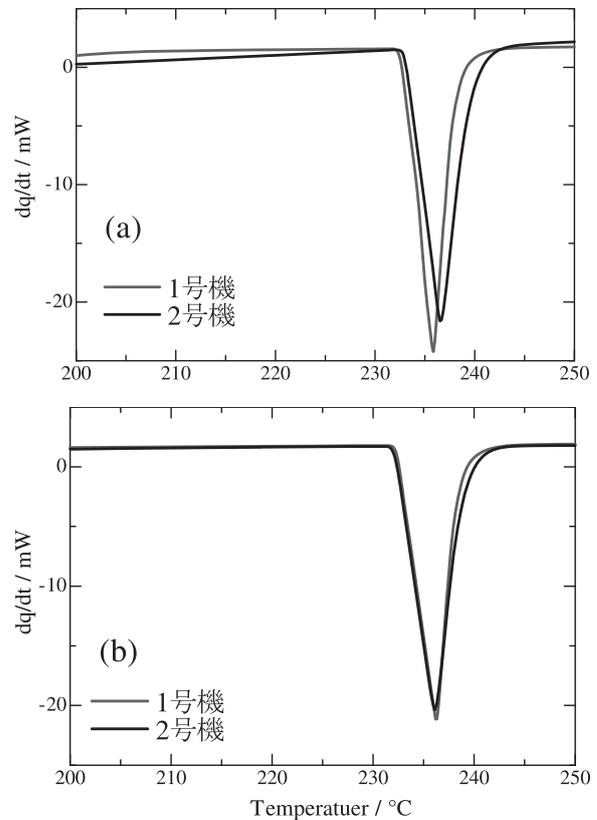


Fig.3 (a)校正前と(b)校正後の 2号機のスロープの比較。校正前は slope=18.29、校正後は slope=-14.00。参考のため、slope=-3.778 の 1号機の DSC カーブを示している。

dq/dt の値は, 200°C において校正前で 0.26mW , 校正後で 1.48mW と変化した. 校正により, 2号機のスロープと1号機のスロープがそろったことがわかる.

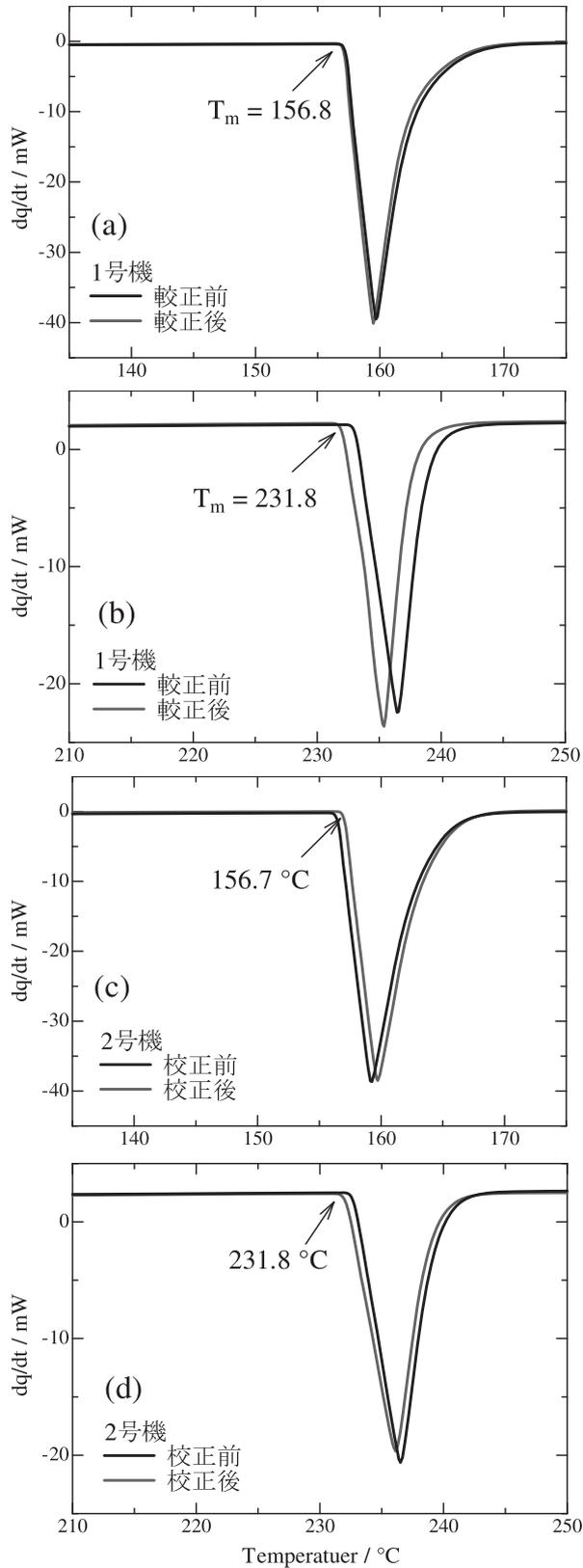


Fig.4 (a)(c)インジウム, (b)(d)スズを用いて行った温度校正の結果.

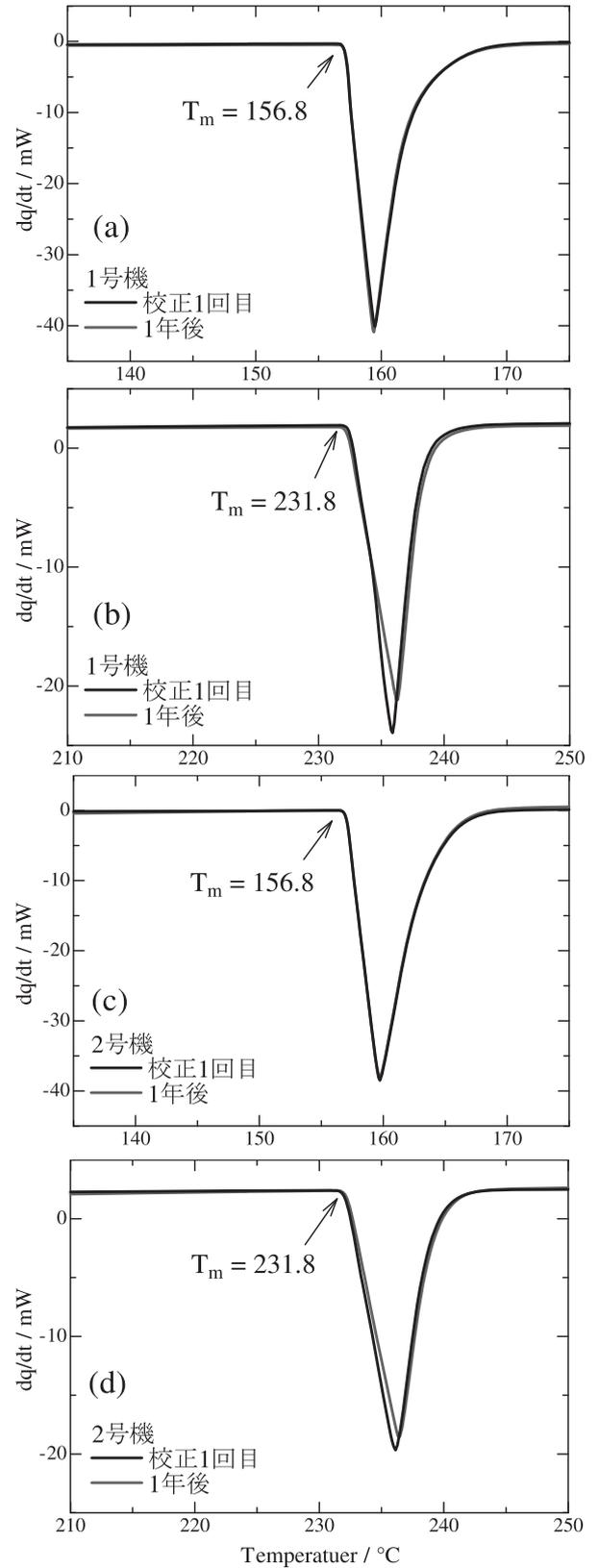


Fig.5 1年経過後のDSCカーブの比較. (a)(c)はインジウムを, (b)(d)はスズを測定した結果.

4.2 温度校正の結果

1号機では $T.\text{offset} = -0.192034$, $T.\text{gain} = 0.998675$ という値が得られた. また(1), (2)式から2号機の

T.offset = -0.2088, T.gain = 0.9978 という値が得られた。少数点以下の桁数に違いがある理由として、2号機では手計算による算出で得られた値を用いており、1号機では自動的に算出されて表示された値を用いているからである。得られた値を用いて温度校正を行った。Fig.4(a), (c)はインジウムを用いたときの、(b), (c)はスズを用いたときの1号機, 2号機の温度校正の結果である。校正後は1号機, 2号機ともにインジウムとスズの融点が文献値とほぼ同じ値を示した。

5. 校正から1年後の状態

校正してから1年経過した状態の1号機および2号機に関して、スロープおよび融点温度がどの程度変わるのかを観察した結果を Fig.5 へ示した。1年間で測定を行った回数はそれぞれ157回, 326回である。温度範囲と昇温速度は1年前と同じである。Fig.5(a), (c)はインジウムを用いたときの、Fig.5(b), (d)はスズを用いた測定結果である。Fig.5(a), (c)はDSCカーブに変化はなかった。Fig.5(b), (d)はピークの立ち上がりに変化はないが、ピークトップに変化があった。

参考文献

- [1] 斎藤安俊：物質科学のための熱分析の基礎，共立出版，105-17（1990）。
- [2] 日本熱測定学会編：熱量測定・熱分析ハンドブック 第2版，丸善，（2010）。
- [3] 熱分析スクール，セイコーインスツルメンツ株式会社（科学機器事業部）。
- [4] 日本化学会編：化学便覧 基礎編Ⅱ 改定4版，丸善，216（1993）。
- [5] JIS K 7121，日本工業規格，（1987）。