

8 試料作製と測定上の注意事項

8-1 試料作製に関する注意事項

弊社が用意しています試料容器の一覧表を表 8-1 に示します。この中より測定に適したものを選んでご使用ください。

容器名称	材質・表面処理・適応など	形状 (内寸法)	最高使用温度	形式	注意事項
アルミパン	アルミニウム 粉末, 固体用	φ 5.0 x 2.5H	500℃	オープンまたはバック	使用温度範囲に注意 (アルミニウム融点 660.4℃)
深皿アルミパン	アルミニウム 粉末, 固体用	φ 5.0 x 5.0H	500℃	オープン	
アルミシールパン	アルミニウム 液体用 (3気圧)	φ 4.8 x 1.8H	130℃	シール	水の入っている試料は、アルミニウムとの反応に注意
深皿アルミシールパン	アルミニウム 液体用 (3気圧)	φ 4.8 x 4.3H	130℃	シール	
アルミナパン	アルミナ 粉末, 固体用	φ 4.7 x 2.3H	1500℃	オープン	耐食性は良いが、熱伝導が悪く、感度が悪い
深皿アルミナパン	アルミナ 粉末, 固体用	φ 4.7 x 4.8H	1500℃	オープン	
白金パン	白金合金 粉末, 固体用	φ 5.0 x 2.5H	1500℃	オープン	肉薄で、熱伝導が良いので感度が高い。 (1300℃以上の測定をする場合感熱板の上にアルミナ粉末を敷くこと)
深皿白金パン	白金合金 粉末, 固体用	φ 5.0 x 5.0H	1500℃	オープン	
銀パン	銀 粉末, 固体用, 金メッキ	φ 5.0 x 2.5H	750℃	オープンまたはバック	アルミニウムパンよりも高温まで測定が比較的安価にできる。 ただし、最高使用温度に注意のこと
深皿銀パン	銀 粉末, 固体用, 金メッキ	φ 5.0 x 5.0H	750℃	オープン	
銀シールパン	銀 液体用 3気圧 金メッキ	φ 4.8 x 1.8H	130℃	シール	水などアルミシール容器と反応する試料に使用
深皿銀シールパン	銀 液体用 3気圧 金メッキ	φ 4.8 x 4.3H	130℃	シール	
石英パン	石英 粉末, 固体用	φ 4.0 x 2.1H	1000℃	オープン	白金では試料と反応して、試料が変質したり白金パンが溶けてしまうような場合に使用する。 ただし、熱伝導が悪く感度が悪い。
深皿石英パン	石英 粉末, 固体用	φ 4.0 x 4.6H	1000℃	オープン	
銅パン	銅 粉末, 固体用	φ 5.0 x 2.5H	500℃	オープンまたはバック	特殊目的として白金パンの代りに使用される。 白金では試料と反応して、試料が変質する場合に使用する。 酸化に注意
深皿銅パン	銅 粉末, 固体用	φ 5.0 x 5.0H	500℃	オープン	

表 8-1 試料容器の種類と一般的な注意事項

注意 1. 形状はパンの内側寸法を示してあります (外側寸法は、11 項「消耗品・保守部品」を参照ください)。パンの底角部に若干の丸みがありますのでご留意ください。

注意 2. 各パン用のフタは別途用意されていますので、必要に応じて御注文ください。

TG-DTA の場合は、測定温度範囲が 500°C 以上の場合が多く Pt パンやアルミナパンが比較的多く使われています。

以下に、試料の作製と注意事項を記述します。

- (1) 500°C 以下の測定では、特に試料との反応がなければ一般的にアルミニウム製試料容器を使用します。
- (2) 500°C 以上の測定では、試料との反応が無ければ、DTA 感度の点から Pt パンを使用します。Pt パンと試料との反応性については前以てガスバーナーなどで加熱してチェックします。Pt には触媒作用があり酸化分解の測定に際しては、発熱ピークに注意してください。
- (3) TG-DTA の場合は試料の分解や雰囲気ガスとの反応を促進させる意味からも、試料をパックして測定することはあまりありません。通常はオープンのまま使用します。ただし、フィルム、繊維などを密に詰めて測定したい場合や、DTA の分解能、感度を上げたい場合は、SUS や Pt 製の網フタをしてパックします。また、Pt パンやアルミナ、石英パンのようにパックできない場合には、網フタで押さえます。
- (4) 高分子、紙などのフィルム試料の場合には、試料をパンの内径よりも小さくポンチで抜くかカッターで切ってパンに入れます。
- (5) 繊維試料は、はさみなどで細かく切るか丸めてパンに一樣に詰め、必要によっては網フタでパックします。
- (6) 粉末試料の場合は、測定試料の性質や測定目的にもよりますが、試料が変質しない限り、粉碎し粒径を小さくします。通常 60~100 メッシュ程度に粒径を揃えます。粉碎によりメカノケミカル脱水や結晶構造が変化するものがありますので注意が必要です。粉碎が問題であるかどうかは、試料大きさが容器に入らない程大きくない限り、まずはそのままの状態から測定を始め、次に粒径を順次小さくして測定し、粒度の影響を調べてみます。
- (7) 有機試料の場合は、普通 500°C 以下で測定されるのでアルミパンを使用します。
- (8) 金属試料の場合は、試料容器の内面に合わせて試料の底面がフラットになるように加工します。ワイヤーの場合は、小さく切断するか丸めて容器に入れます。金属試料の場合は、アルミニウムや Pt パンと合金を作る場合が多く、通常アルミナ容器か石英容器を使用します。
- (9) 無機粉末試料の場合は、一般的に脱水、分解などの重量変化を伴いながら転移、結晶化、融解などが見られるため 500°C 以下であればアルミパン、それ以上であれば Pt パンをオープンのまま使用します。
- (10) 試料の吹きこぼれについても注意する必要があります。初めての試料で吹きこぼれる可能性がある場合は、浅皿 (2.6mmH) よりも深皿 (5.1mmH) を使用し、試料量を容器の半分以下に少なくします。Pt パンやアルミパンなどの金属製試料容器の場合には、サンプルクリンパを使用して容器縁を内側へカールさせ吹きこぼれを抑制する

こともできます。

- (11) 水溶液の場合は、試料との反応が無ければ、アルミまたは Ag の深皿容器を使用します。吹きこぼれに十分注意してください。

備考) 当社では網フタを標準オプション品として用意しておりません。御入用の方は、御相談下さい。

8-2 測定に関する注意事項

TG-DTA から信頼性のあるデータを得るためには、前述の試料作製上で注意をするほかに、測定条件の選択、装置の校正などを行う必要があります。

(1) 試料ホルダの管理

TG-DTA の場合は、融解、転移などの物理的変化よりは分解などの化学的変化を測定するケースが多く、従って、試料ホルダや均熱筒などが汚れ易く、次回の測定に影響することもあります。

初めての試料を測定する場合には、その試料についてのできるだけ多くの情報を集め、ガスフローの仕方や吹きこぼれ対策などを行ってください。最低でも、その試料が高分子、有機、無機、金属などのいずれであるかは知っておく必要があります。また、文献、辞書などを調査し、できれば X線回折、MS、FTIR、GC などの分析結果情報が有効です。

試料ホルダや均熱筒を汚した場合には、その汚染物質の性質によっては試料容器をセットしないで高温まで昇温して焼き飛ばしを行うか、試料ホルダをはずして受け皿（感熱板）の部分を溶剤に浸して汚染物質を解かします。これらの操作の後には必ずブランクテストを行ってください。

Pt 試料容器を使用する場合、1300℃以上の高温まで昇温すると試料ホルダの受け皿に容器が融着することがありますので、このような場合には、前以て受け皿の上にアルミナの粉を少量撒き散らしてください。

(2) ブランクテスト

試料ホルダや均熱筒のクリーンアップを目的として、これから測定しようとする温度以上まで 10~20℃/min 程度の速度で昇温し、次にこれから行おうとする測定条件（昇温速度、雰囲気、試料容器など）でブランクテストを行い、DTA ベースライン上に測定しようとする熱変化の検出に影響するほどの大きな擬似ピークやベースラインのうねりなどがいないか、また、TG が大きくドリフトしていないか確認してください。

また、(1) の操作で試料ホルダを溶剤に浸した場合は、試料ホルダの碍子管内部に溶剤が入り込み、この蒸発が TG ドリフトに影響することがありますので、高温まで昇温保持してこれを除去するような処理を行ってください。

(3) 試料容器の洗浄

アルミパンは安価なため、試料容器は使い捨てするのが一般的ですが、その他の試料容器は高価なため一回の測定で廃棄することはほとんどありません。複数回使用する場合は、一回の測定が終わるたびに容器を洗浄し、ガスバーナーなどで付着物の焼き飛ばしを行うことを推奨します。それでも、付着物が取れない場合には、その容器を空のまま試料ホルダにセットしてブランクテストを行い DTA に擬似ピークなどがいないか、TG に異常な変位が現れないかを確認の上使用してください。

(4) 昇温速度について

DTA のデータは昇温速度により異なりますので昇温速度の決定に当たっては注意してください。一般的に昇温速度は遅いほうがピーク分解能は向上しますが、逆にピーク高さは小さくなるため熱変化を検出しにくくなります。

TG 測定においても分解能は DTA と同様になりますが、一般的には昇温速度が速くなると重量変化は高温側にシフトします。昇温速度を変えて測定したデータを解析することにより、反応速度解析を行うことができます。

(応用解析ソフト「TG 小沢法」が別途用意されています)

(5) 試料量について

データは試料量によって変化します。一般的には試料量を少なくするとピーク分解能は良くなりますが、DTA のピーク高さは小さくなり、TG 変位量も小さくなります。TG-DTA では分解などの測定が良く行われますが、このような測定では試料を多くし過ぎると容器の底部分の分解が遅くなり、分解終了点が高温までシフトします。

(6) 雰囲気について

試料からの分解ガスが試料の周りに充満しているとそのガス分圧によって試料の分解が抑えられる場合が多く、一般的には雰囲気ガスを流しながら測定します。空気や酸素などの酸化雰囲気での測定ではエアポンプで空気を流したり酸素ボンベから酸素を流します。酸素濃度を変えたい場合には窒素、アルゴンなどと混合させて流します。

非酸化性雰囲気での測定では、残留酸素が測定に影響する場合があります。この場合は、装置内の酸素を排出するために測定開始前に十分に置換ガスを流しておくか、これで不十分な場合は雰囲気調整ユニットなどを使用して真空排気後、ガス置換を行います。ガス流量は、通常 100~200ml/min 程度の一定流量を流します。

1.1 消耗品・保守部品

品名	仕様	品番	備考
2010 用試料ホルダー (S)	RT~1100℃	T1010-00	プラチネル熱電対
2020 用試料ホルダー (H)	RT~1550℃	T1009-00	JIS R 型熱電対
2200 用試料ホルダー (17H)	300~1700℃	T1062-00	JIS B 型熱電対
2010 用耐食型試料ホルダー (S)	RT~1100℃	T1041-04	プラチネル熱電対
2020 用耐食型試料ホルダー (H)	RT~1550℃	T1041-03	JIS R 型熱電対
アルミパン	φ 5. 2X2. 6h	T1162-040	100 個/組
深皿アルミパン	φ 5. 2X5. 1h	T1162-041	100 個/組
アルミパンフタ	φ 4. 8X0. 1t	T1162-051	100 個/組
アルミシールパン	33 μ l 金メッキ	T1162-055	100 個/組 フタ付き
深皿アルミシールパン	70 μ l 金メッキ	T1162-058	100 個/組 フタ付き
白金パン	φ 5. 2X2. 6h	T1162-046	2 個/組
深皿白金パン	φ 5. 2X5. 1h	T1162-047	2 個/組
白金パンフタ	φ 4. 8X0. 1t	T1162-052	2 個/組
アルミナパン	φ 5. 2X2. 6h	T1162-042	2 個/組
深皿アルミナパン	φ 5. 2X5. 1h	T1162-043	2 個/組
銀パン	φ 5. 2X2. 6h 金メッキ	T1162-048	10 個/組
深皿銀パン	φ 5. 2X5. 1h 金メッキ	T1162-049	10 個/組
銀パンフタ	φ 4. 8X0. 1t	T1162-053	10 個/組
銀シールパン	33 μ l 金メッキ	T1162-056	20 個/組 フタ付き
深皿銀シールパン	70 μ l 金メッキ	T1162-067	20 個/組 フタ付き
石英パン	φ 5. 0X2. 6h	T1162-044	10 個/組
深皿石英パン	φ 5. 0X5. 1h	T1162-045	10 個/組
銅パンフタ	φ 4. 8X0. 1t	T1162-054	50 個/組
基準試料 In	99. 999%	T1162-092	粒状 5g
基準試料 Sn	99. 999%	T1162-093	粒状 5g
基準試料 Pb	99. 999%	T1162-094	粒状 5g
基準試料 Au	99. 99%	9014338	線状 φ 0. 4x100mm
基準試料 アルミナ		T1162-096	粉末 50cc
基準試料 蓚酸カルシウム		T1162-097	粉末 50cc
アルミナスリーブ		T1170-03	
アルミナ均熱ブロック		T1215-058	
アルミナ均熱ブロックフタ		T1215-059	2 個/組
白金均熱筒	赤外炉用	T1215-060	
白金均熱筒フタ	赤外炉用	T1215-061	
アルミナスリーブ	ロボット対応型	T1377-05	
アルミナ均熱筒	ロボット対応型	T1377-08	
石英保護管	赤外炉用	T1208-05	
白金均熱筒	ロボット対応型	T1377-010	
ガス配管用チューブ	φ 6X4	4550103	20m 巻き
ガストューブ用スリーブ	φ 6X4 チューブ用	T1162-090	10 個/組
ユニオンティ	φ 6X4	4560110	

パンの内寸法は、8 項「試料作成と測定上の注意事項」を参照ください。