2.52　熱分析法

次のように改める.

熱分析法は，物質の温度を一定の温度プログラムに従って変化させながら，その物理的性質を温度又は時間の関数として測定する分析法の総称である．

種々の物理的性質のうち，結晶などの固相／液相転移(融解，凝固)又は多形転移などの相変化，熱分解又は化学反応などに伴う，発熱又は吸熱の熱的挙動を観測する方法を示差熱分析法(DTA：Differential Thermal Analysis)又は示差走査熱量測定法(DSC：Differential Scanning Calorimetry)という．

DTAは，試料の熱的挙動を温度変化として検出する方法であり，DSCは，熱量(エンタルピー)変化として検出する方法である．一方，試料の温度変化に伴う，脱水，吸着又は脱離，酸化等による質量変化を観測する方法を熱重量測定法(TG：Thermogravimetry)という．

なお，本法における三種の異なる測定法のうち，TGは，乾燥減量試験法〈*2.41*〉又は水分測定法〈*2.48*〉の別法として用いることができる．ただし，水分測定法の別法として用いる場合，水以外に揮発性成分がないことを確認しておく必要がある．

1.　第１法　示差熱分析法(DTA)又は示差走査熱量測定法(DSC)

1.1.　装置

DTA又はDSC装置は，通例，加熱炉部，温度制御部，検出部，雰囲気調節部及び表示記録部から構成される．

DTAでは，加熱炉中に置かれた試料と基準物質を一定速度で加熱又は冷却し，試料と基準物質との間に生じる温度差を熱電対などを用いて，時間又は温度に対して連続的に測定し，記録できるように装置が設計されている．基準物質としては，通例，熱分析用α－アルミナが用いられる．

DSCでは，測定原理の異なる次の二つの方法がある．

（ｉ）　入力補償示差走査熱量測定(入力補償DSC)：加熱炉中に置かれた試料と基準物質を一定速度で加熱又は冷却し，試料と基準物質との間に生じる温度差を白金抵抗温度計などで検出し，その温度差をゼロに保つよう補償回路を作動させる．両者に加えられた単位時間当たりの熱エネルギーの入力差を時間又は温度に対して連続的に測定し，記録できるように装置が設計されている．

（ⅱ）　熱流束示差走査熱量測定(熱流束DSC)：加熱炉中に置かれた試料と基準物質を一定速度で加熱し，試料と基準物質との間に生じる温度差を熱流束の差としてモニターし，DSC信号として記録する．熱流束DSCでは，試料と熱源の間の熱流束が試料と熱源の温度差に比例するように熱伝導体が用いられている．また，基準物質と熱源の間についても同様である．

いずれの測定法においても，基準物質としては，通例，熱分析用α－アルミナが用いられるが，単に空容器を基準とすることもある．

1.2.　操作法

試料及び基準物質を試料容器に充塡した後，一定の温度制御プログラムに従って，加熱炉部を加熱又は冷却し，この温度変化の過程で試料と基準物質間に発生する温度差(DTA)又は熱量変化(DSC)を連続的に測定し，記録する．なお，データ処理を含む装置の取扱いは，各装置で指示された方法及び手順どおりに行うものとする．

あらかじめ，融解又は多形転移など，予想される物理的変化がどのような温度範囲にあるかを知り，かつ予想外の熱的変化が起こっていないことを確認するために，広い温度範囲(室温～分解開始温度)を速い加熱速度(10～20 ℃/分)で走査して予備的実験を行い，測定温度範囲を定める．定められた温度範囲につき，緩やかな加熱速度，通例，約2 ℃/分で試験を行う．ただし，ガラス転移など微少な熱変化しか観測されないような場合，加熱速度を上げるなど，観察しようとする物理的変化に対応した加熱速度の設定が必要となることがある．得られたDTA曲線又はDSC曲線の発熱又は吸熱ピークを解析し，融解又は多形転移など，観察しようとする物理的変化に伴う熱量の変化量及び温度(開始温度，ピーク温度及び終了温度など)を求める．

1.3.　装置の校正

1.3.1.　温度校正

DTA又はDSCにおける装置の温度校正は，高純度な金属又は有機物質の融点，あるいは無機塩類又は酸化物の結晶転移点などを用いて行う．通例，熱分析用インジウム，熱分析用スズの融点などが用いられる．

1.3.2.　熱量校正

試料の温度変化に伴う熱量の出入り(エンタルピー変化)を正しく評価するため，熱量標準物質を用いて装置を校正しておく必要がある．熱量標準物質としては，温度校正の場合と同様に，高純度の金属又は有機物の融解熱，あるいは無機塩類の結晶転移熱などを用いて，装置の熱量校正が行われる．通例，熱分析用インジウム，熱分析用スズの融解熱などが用いられる．

1.4.　操作条件の記載事項

DTA又はDSC測定を行った場合，その測定条件として，試料量，試料容器の開放・密閉の区別，加熱又は冷却速度，測定温度範囲及び雰囲気ガスの種類と流量などを記録しておく必要がある．

2.　第２法　熱重量測定法(TG)

2.1.　装置

TG装置の構成は，基本的にDTA又はDSC装置と同様である．ただし，検出部は天秤であり，熱天秤と通称され，吊り下げ型，上皿型，水平型がある．熱天秤の所定の位置にセットされた試料を一定の温度制御プログラムに従って加熱しながら，質量の温度又は時間に対する変化を連続的に測定し，記録できるように装置が設計されている．

2.2.　操作法

試料を試料容器に充塡し，熱天秤の所定の位置に設定した後，一定の温度制御プログラムに従って，加熱炉部を加熱し，この温度変化の過程での試料の質量変化を連続的に測定し，記録する．なお，データ処理を含む装置の取扱いは，各装置で指示された方法及び手順どおりに行うものとする．

乾燥減量試験法又は水分測定法の別法としてTGを用いる場合，測定は室温から開始し，乾燥又は水分の揮散による質量変化が終了するまでを測定温度範囲とする．加熱速度は，通例，5℃/分を標準的な速度とし，直線的に加熱するが，試料及び測定温度範囲の広さにより，適宜，変更することができる．また，測定中，試料から発生する水その他の揮発性成分を速やかに除去し，あるいは試料の酸化等による化学反応を防ぐため，通例，

乾燥空気又は乾燥窒素を一定流量で加熱炉中に流す．得られたTG曲線の質量－温度又は質量－時間曲線を解析し，乾燥に伴う質量変化の絶対値又は採取量に対する相対値(%)を求める．

酸化又は分解反応に伴う質量変化を求めようとする場合，反応の開始と終了後において安定した基線の得られる温度範囲を別途定め，以下，乾燥減量を測定する場合と同様に操作する．

2.3. 装置の校正

2.3.1. 温度校正

TGにおける装置の温度校正は，熱分析用ニッケルなどのキュリー温度を用いて行う．

ただし，DSC又はDTAとの同時測定が可能なTGにおいては，第1法におけると同様な温度校正を行えば，別途，TG装置のための温度校正を行う必要はない．

2.3.2. 目盛り校正と確認

TGにおいては，測定しようとする質量の計量範囲につき，化学はかり用又はセミミクロ化学はかり用分銅を用いて目盛り校正を行うものとし，これを第一次校正とする．この第一次校正は常温常圧下で行うものとし，装置の立ち上げ又は定期点検に際してこれを行うものとする．

試料の測定に際し，測定状態での雰囲気ガスによる浮力及び対流などの質量測定への影響を除くために，シュウ酸カルシウム一水和物標準品を用いて，目盛りの校正又は確認を行うものとし，これを第二次校正とする．第二次校正においては，下記に示す標準的なTG測定条件又は別途設定された測定条件下で，シュウ酸カルシウム一水和物標準品の水分を測定する．測定値と標準品の水分値(保証水分値)のずれが0.3 %未満であるとき，装置の正常な作動が確認されたものとする．測定値と標準品の水分値のずれが0.3 %以上あるとき，標準品の水分値に基づく目盛り校正を行うものとする．

標準的な測定条件は，次のとおりとする．

- シュウ酸カルシウム一水和物標準品の量：10 mg
- 加熱速度：5 ℃/分
- 測定温度範囲：室温～250 ℃
- 雰囲気ガス：乾燥窒素又は乾燥空気
- 雰囲気ガスの流量：吊り下げ型又は上皿型天秤では40 mL/分，水平型天秤では100 mL/分

2.4. 操作条件の記載事項

TG測定を行った場合，その測定条件として，試料量，加熱速度，測定温度範囲，雰囲気ガスの種類と流量などを記録しておく必要がある．