

## 比熱容量標準及び熱量標準に関する調査研究

阿部陽香\*

(平成20年5月8日受理)

## A survey on specific heat capacity standard and calorimetric energy standards

Haruka ABE

## 1. はじめに

比熱容量は、熱膨張率、熱拡散率、熱伝導率と共に、熱を利用する機器や熱を発生するデバイスにおいて省エネルギー、性能向上、安全性確保を図るための熱設計を行う場合に欠かすことのできない重要な物性量である。現在、計測標準研究部門物性統計科熱物性標準研究室では、比熱容量標準に関して、標準供給業務である依頼試験(校正サービス)に加えて、国際単位系(SI)にトレーサブルな標準物質の開発がすすめられており、今後、新しい熱測定法や熱分析装置の健全性評価に重要な役割を果たすものと期待される。物質の比熱容量や相転移に伴うエンタルピー変化を容易に測定できる代表的な熱分析装置としては、DSC(Differential Scanning Calorimeter, 示差走査熱量計)が挙げられる。DSCは、金属・合金、セラミックス材料、有機・高分子、食品・医薬品、生体材料に至るまで、あらゆる分野に横断的ニーズがあり、世界で2万台が使用されていると推定されている。測定は比較測定法となるため、比熱容量や融解エンタルピーの標準物質が必要である。

本調査研究では、比熱容量標準及びそれに深く関係する熱量標準に関して、主に標準物質を中心に報告する。第1章で比熱容量、熱量の定義に触れ、第2章で熱量測定と熱分析の主な測定法を紹介する。第3章では比熱容量標準および熱量標準に関する各国での開発の現状を報告する。第4章では、熱物性標準研究室の比熱容量標準開発への取り組みを述べ、第5、6章では、この分野における今後の研究の方向性についてまとめる。

## 1.1 熱量・比熱容量の定義

「熱」はエネルギーの形態のひとつであり、この形態の

エネルギーの量を「熱量」と呼ぶ。熱量は力学的仕事と同様に、SI組立単位であるJ(ジュール, NmまたはWs)で表される。物体の熱容量は、その物体の温度を $T$  [K]から $\Delta T$  [K]だけ上昇されるのに要する熱量を $\Delta Q$  [J]としたとき、

$$C(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1)$$

で与えられる。単位は $\text{JK}^{-1}$ である。また、比熱容量は単位質量あたりの熱容量であり、質量 $m$  [kg]の物質の比熱容量 $c$ は、熱容量 $C$ と

$$c = \frac{C}{m} \quad (2)$$

と関係付けられ、単位は $\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ となる。1molあたりあるいは単位体積当たりで記述されることもある。特に、圧力一定の条件下で測定した場合は定圧比熱、体積一定の条件下で測定した場合は定積比熱と区別される。式からわかるように、比熱容量を正確に測定するには、熱量だけではなく質量や温度変化も正確に測る必要がある。熱量測定に関しては、以前から様々な測定法が試みられている。次章では、主な熱量測定法及び熱分析に関して紹介する。

## 2. 熱量測定と熱分析の現状

## 2.1 熱量測定

熱量測定とは、熱量計を用いて物質の比熱容量、融解熱、気化熱、燃焼熱などを測定する操作であり、熱量計本体と外界との熱の移動という観点では、表1に示したように等温型、断熱型、伝導型、等温壁型などに分類される。さらにこれらの熱量計を用いた測定手法として、投下法、緩和法、示差走査法などが挙げられる。以下に簡単に特

\* 計測標準研究部門 物性統計科 熱物性標準研究室

徴を挙げる。

表1 主な熱量測定

熱量測定の種類	主な熱量計	主な測定方式
等温型	氷熱量計 <sup>1,2</sup>	・投入法(ドロップ式) ・示差走査法(双子方式) ・緩和法 など
断熱型	断熱型熱量計 <sup>3,4,5</sup>	
伝導型	カルベ式熱量計 <sup>6</sup> フローカロリメータ <sup>7</sup>	
等温壁型	等温壁型熱量計 <sup>3</sup>	

### 2.1.1 等温型熱量測定

等温型熱量測定は、対象試料に生じた熱量変化をすべて温度一定の熱浴に放出し、その熱量に伴う熱溜の圧力・体積変化などを利用した測定法である。例えば、一定温度、一定圧力下で、物質の2相が平衡を保ちつつその割合を変えるときは、全体の体積が変化し、熱の出入りが生じる。氷-水の融解に伴う体積変化を利用した Bunsen の氷熱量計 (Ice Calorimeter) がもっとも代表的な測定法<sup>1)</sup>であり、その他、熱浴として液体と共存するジフェニルエーテルの結晶等<sup>2)</sup>が使われている。氷熱量計には、高温炉で一定温度に保持された試料を熱溜内に投下する手法が用いられる。

### 2.1.2 断熱型熱量測定

断熱法は、試料を断熱状態に保ち、式(1)の定義に従って測定するため、熱容量を最も正確に測定できる手法として知られている。熱の流れは、熱伝導、対流、熱放射の3つの現象のいずれかによって生じるが、断熱状態を実現するためにはそれらを外界と試料セルの間で遮断しなければならない。低温環境は断熱状態を比較的实现しやすいため、断熱法は極低温から室温の温度範囲でよく用いられる。

図1に断熱型熱量計の基本概念図を示す<sup>3)</sup>。断熱状態は、

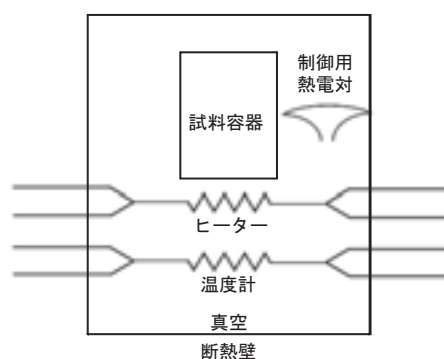


図1 断熱型熱量測定原理

試料容器を真空中につるし、試料容器とその外側にある断熱シールドを示差熱電対を用いて同じ温度に制御することにより得ることができる。しかしながら、厳密には、試料容器内部の温度分布や断熱シールドの温度分布などがあるために、完全な断熱状態を実現することは難しい。そこで、断熱シールドを多重にし、熱電対制御系を増やすなどして、より良い断熱状態を実現する工夫が行なわれている<sup>4)</sup>。また、この断熱法は、室温以上の高温側でも利用されているが<sup>5)</sup>、輻射による熱伝達の寄与が $T^4$ に比例して大きくなるため、測定技術はさらに難しくなる。

測定手順を以下に示す。まず、試料を断熱条件下におき、その熱力学的平衡状態にある温度 $T_1$ を測定する。次に断熱条件を保持したまま有限のエネルギー $\Delta E$ を印加し、その後の熱力学的平衡状態の温度 $T_2$ を測定する。外界から熱的に孤立した系であるから、加えられたエネルギーはすべて試料の温度上昇 $\Delta T = T_2 - T_1$ に反映される。したがって、温度 $T_1$ から $T_2$ までの平均の温度 $T_m = (T_1 + T_2)/2$ における平均の熱容量として $C = \Delta E / \Delta T$ が得られる。

### 2.1.3 伝導型熱量測定

伝導型熱量測定は、熱を一定温度の熱溜に散逸させ、その大きさをサーモモジュール (ペルチェ効果による冷却・加熱作用を応用した電子デバイス) やサーモパイル (熱電対列) を用いて検出する測定法である。これらの熱電素子は、検出した温度差に比例した起電力を出す。その出力電圧を時間で積分することにより、移動した総熱量を求めることができる。代表的な熱量計としてはカルベ式熱量計があり<sup>6)</sup>、セルを一對の双子型にして検出感度や基線の安定性などを高める手法がよく用いられている。カルベ式熱量計はSETARAM社によって開発された市販装置もあり、種類によっては最高1000°C程度までの使用が可能である。また、液体の混合熱や気体の吸着熱を測定する場合に用いられるフローカロリメータ<sup>7)</sup>なども伝導型に分類される。

### 2.1.4 等温壁型熱量測定

等温壁型熱量測定は、対象試料を十分熱容量の大きい外壁に接触させて一定温度に保っておき、試料の吸熱、発熱等に伴う温度変化を等温壁への熱流入の変化として捉える<sup>3)</sup>。実際には、測定時間内で変化する試料の温度変化を追跡し、その温度変化から移動した熱量を測定する。この原理に基づいた測定法として、緩和法が挙げられる<sup>8)</sup>。ヘリウム温度付近からそれ以下の極低温領域で有用な測定法であり、試料を断続的に加熱し、その熱が周囲に失われる過程を試料の温度変化として測定し、その緩和

の時定数から試料の熱容量を決定する。

### 2.1.5 その他の熱量測定

上記では、熱流の制御に基づいて、熱量測定法を4種類に分類したが、実際には、対象試料の状態（気体、液体、固体）やサイズ等の違い、測定条件（温度、圧力）や測定目的（反応、非反応系）などにより、さらに工夫した測定手法が必要となる。例えば、1000K以上の高温域での測定手法としては投下法が挙げられる。この投下法は、高温部（炉）に置かれた試料を低温部の熱量計中へ投入し試料の放出熱量を測定する方法であり、使用する熱量計は研究目的によって、等温壁型、断熱型など各種熱量計を選択することができる<sup>9)</sup>。さらに近年では、浮揚溶解法と呼ばれる、無容器で浮遊させた試料を熱量計に投下する手法などの開発が進められている<sup>10)</sup>。

また、室温から1000K付近までをカバーする測定法として、示差走査型熱量測定（Differential Scanning Calorimetry, DSC）と呼ばれる測定手法がある。前章で挙げた4つの測定法は、測定の始状態と終状態において試料と熱量計（または炉）との間に熱平衡状態が達成されるが、示差走査型は、炉の温度を時間的に変化させながら、双子型試料容器の温度差により熱流束差を求める測定法である。比熱容量測定にも用いられるが、参照試料との比較測定となる。この測定法は次章で述べるように、熱分析手段としてニーズが非常に高く、市販の装置が多数開発されている。一般にDSCという略語は、示差走査型

熱量計と示差走査型熱量測定のどちらの意味でも使用されているが、本報告書では、示差走査型熱量計を意味することとする。

## 2.2 熱分析

近年では、前章に述べたような熱量測定法以外にも、温度変化に伴う質量変化（熱重量測定）や長さ変化（熱機械測定）を測定するなど、対象とする物理的性質によって多種の測定法がある。主な熱分析法を表2に示す<sup>11)</sup>。‘熱分析(Thermal Analysis)’という用語は、ICTAC(International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, 国際熱測定連合)において、”物質の温度を設定されたプログラムにしたがって変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法の総称”と定義されている。ここで物質とは反応生成物も含むものとされている。熱分析は広い温度範囲にわたり試料内に起こる物理的および化学的な変化を比較的短時間で、しかも少量の試料で容易に観測できるため、未知の物質や新規材料の評価、研究開発などにおいて非常に有効な手段である。その中でDSCはエンタルピーを扱った分析法として位置づけられている。

DSCの原型は、物質の転移温度や反応温度を測定するDTA (Differential Thermal Analysis, 示差熱分析) であり、DTAが熱分析装置として普及したのは1950年代頃からである。1963年に入力補償型DSC (Perkin-Elmer社)、熱流束型DSC(DuPont社)が開発され、その後、国外では、

表2 熱分析の分類

対象とする物理量	測定法	略語	得られる情報と種類
質量	熱重量測定	TG(Thermogravimetry)	熱分解、吸脱着、酸化、気化、昇華
	発生気体分析	EGA (Evolved gas analysis)	発生ガスの分析、反応、吸脱着、揮発
	エマネーション熱分析	ETA (Emanation thermal analysis)	放射線放出量、拡散係数、相転移
温度	示差熱分析	DTA (Differential thermal analysis )	転移温度、反応温度
エンタルピー	示差走査熱量測定	DSC (Differential scanning calorimetry)	熱容量、転移温度、転移熱量、反応温度、反応熱量
長さ	熱膨張測定	TD (Thermodilatometry)	膨張係数、転移温度
力学的測定	熱機械分析	TMA (Thermomechanical analysis)	熱膨張係数、転移温度、軟化温度
	動的熱機械測定	DMA/DMTA (Dynamic thermomechanometry)	弾性率、分子運動、緩和時間
音響特性	熱音響測定	TA (Thermoacoustimetry)	相転移、分子運動
	熱音響放出測定	TS (Thermosonimetry)	分解、破壊、相転移
光学特性	熱ルミネセンス測定	TL (Thermoluminescence)	相転移、分子運動、反応測定、緩和現象
	光音響効果測定	PAS(Photoacoustic spectroscopy)	熱拡散率、ゲルの構造変化
電気特性	誘導緩和測定	DE (Dielectric relaxation analysis)	誘電率、誘電損失、分子運動、緩和時間
	熱刺激電流測定	TSC (Thermally stimulated current analysis )	相転移、分子運動、緩和時間、電気伝導度
磁気特性	熱磁気測定	TM (Thermomagnetometry)	酸化、相転移

Mettler社、Netzch社など、国内では、リガク、島津、SIIテクノロジー、ブルカー-AXS、アルバック理工などのメーカーが熱流束型DSCを開発した。1990年代にはDuPont社から独立したTAインスツルメンツ社が、温度変調型DSCを開発した。さらに近年では、一つの装置で熱流束型と温度変調型の二つの測定モードを選択できるDSCが開発されるなど、DSCの分析用途の多様化と共に、測定手法の選択の幅も広がりつつある。

表3は、第38回(2002年)と第43回(2007年)の熱測定学会において研究に用いられた熱分析法の調査結果である<sup>12)</sup>。第38回熱測定学会は発表数96、ポスター65、計161、第43回は発表数84、ポスター44、計128であった。2002年調査結果より、DSCの使用状況は全体の1/3以上、TG-DTAも含めると50%以上を占めている。また、2007年の結果より、TG-DTAの使用は2002年よりも減少している傾向にあるが、それでもDSCとあわせると約40%となることがわかる。表の中でDSC+ $\alpha$ と示した項目はTG-DSC、DSC+X線回折など、DSCと異なる分析法を組み合わせた同時測定法を意味しており、それらを用いた分析が増えてきている傾向も見受けられる。以上の結果から、DSC又はDTAは、熱分析分野においてもっとも利

用されている分析装置と言える。

### 2.2.1 DTA及びDSCの原理

図2に(a) DTA, (b) 入力補償型DSC, (c) 熱流束型DSCの簡略図を示す<sup>13)</sup>。3つの共通点は、試料セルと参照セルを炉内に対称的に置き、炉を一定の昇温速度で加熱又は冷却する点である。また、相対測定であるため、温度・熱量に関して、校正のための参照物質が必要である。

古典的DTAでは、試料と基準物質との温度差を直接測定するので、熱異常の検出感度が最も高く、転移温度や反応温度を最も正確に求めることができる。しかし、熱浴から測温点に至る熱伝導が試料の熱伝導率に依存するため、熱量に関しては定量化が困難である。一方、熱流束型DSCは、温度計を試料セルと参照セルの外側に設置し、その温度計が示す温度差を測定して熱浴から両者に流れる熱流量の差を求める。最終的には熱量を測定しているのだから、熱量計と呼ぶことができるが、測定しているのは温度であることから定量DTAとも呼ばれる<sup>14)</sup>。入力補償型DSCは、試料側、参照側にそれぞれ温度計と補償用ヒーターが組み込まれており、両者の温度が常に等しくなるように補償ヒーターを調節し、その通電した電力

表3 熱測定・熱分析の動向

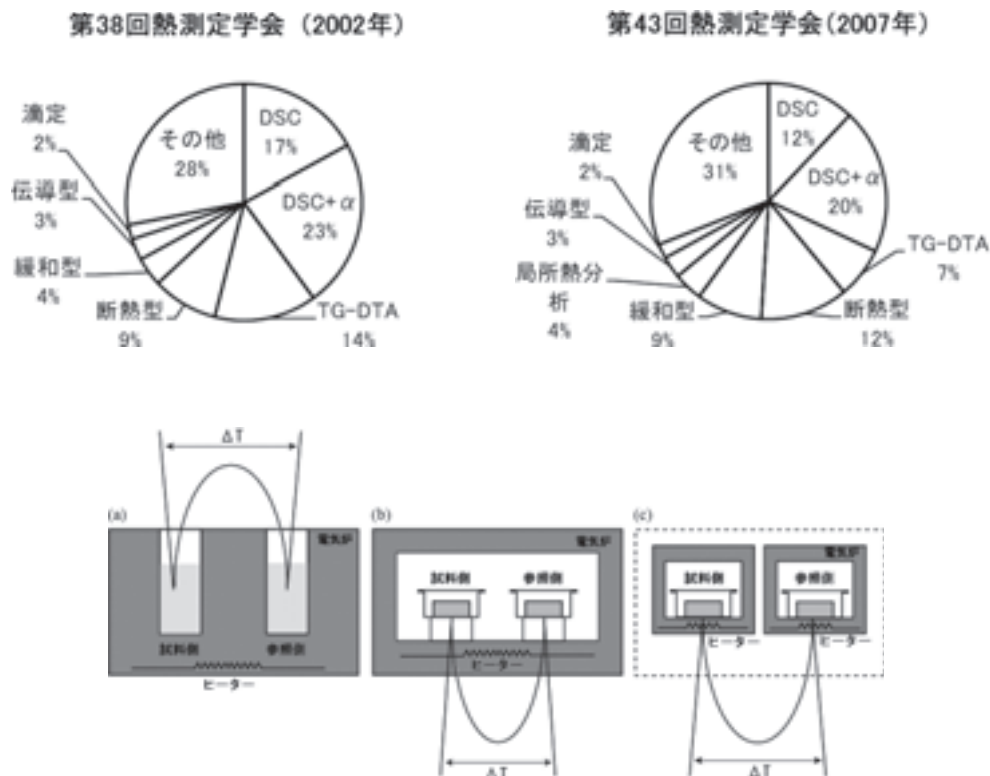


図2 DTA, DSC の原理

を求める。この測定法のDTAとの相違点は、温度ではなく熱エネルギーを直接測定している点が挙げられる。

簡単に測定原理を説明する<sup>15)</sup>。まず、試料セルと参照セルを囲む炉の温度を $T_f$ とし、一定速度で昇温または降温させるとする。その温度変化に伴い、各セル側で熱流入が起こる。参照セルと試料セルへの熱流束を $\Phi_r$ 、 $\Phi_s$ 、温度を $T_r$ 、 $T_s$ とすると、ニュートンの冷却側により、それぞれ

$$\frac{d\Phi_r}{dt} = \frac{T_f - T_r}{R}, \quad \frac{d\Phi_s}{dt} = \frac{T_f - T_s}{R} \quad (3)$$

と表すことができる。ここで $R$ はセルと炉の間の熱抵抗であり、装置定数として扱われる。この二つのセル間の熱流束差を $d\Phi_{\Delta}/dt$ とすると、

$$\frac{d\Phi_{\Delta}}{dt} = \frac{d\Phi_s}{dt} - \frac{d\Phi_r}{dt} = -\frac{T_s - T_r}{R} = -\frac{\Delta T}{R} \quad (4)$$

となる。ここで $\Delta T$ を測定して転移温度を求める方法がDTA、 $\Delta T$ を測定し、装置定数から熱流束差を求める方法が熱流束型DSC、熱流量差を直接求める方法が入力補償型DSCである。図3に、入力補償型DSCによるインジウムの融解エンタルピーの測定例を示す。昇温速度は10K/minあり、試料の質量は4mgである。融解現象は吸熱変化となるためDSCの信号は正の方向にピークを持って現れる。この参照セル側と試料セル側の熱流量差の時間積分(図の斜線部の面積)により、融解エンタルピーを求めることができる。

“温度変調型DSC”では、従来の熱流束型または入力補償型の等速温度変化に正弦波などの微小な周期的温度変調を重量させて制御する<sup>16), 17)</sup>。従来のDSCでは測定困難である、熱容量の時間依存性(擬等温測定)、可逆・非可逆熱流の分離、変調部分の周波数依存性を用いて相転移

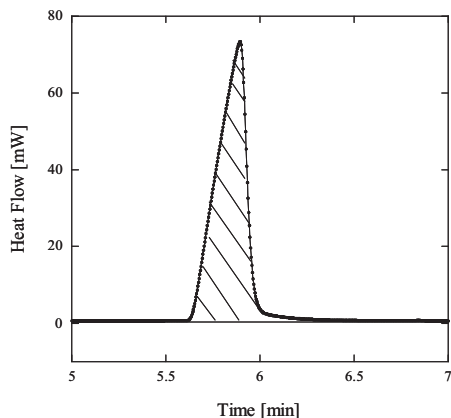


図3 熱容量の求め方

などの速度論的研究が可能である。温度変調型DSCは、高分子材料評価などに有用な手法の一つとなっている。

### 2.2.2 DSCによる比熱容量測定

DSCによる比熱容量測定は、走査法とエンタルピー法<sup>18)</sup>の2つに分類される。ここでは、一般的に広く用いられている走査法を紹介する。

試料の熱容量を決定するためには、連続した3回の測定が必要である。参照側は空容器のみの状態で、試料側に(A)空容器、(B)容器+参照試料、(C)容器+対象試料を置き、等速昇温または等速降温しながら、試料側と参照側への熱流束の差を測定する。(A)、(B)、(C)の測定を行った場合の、試料側ホルダの熱容量と熱流束をそれぞれ(A)  $C_{sb}$ 、 $\Phi_{sb}$ 、(B)  $C_{sc}$ 、 $\Phi_{sc}$ 、(C)  $C_{st}$ 、 $\Phi_{st}$ 、また参照用ホルダの熱容量と熱流束を $C_{rb}$ 、 $\Phi_{rb}$ とすると、両ホルダの熱流束差は以下の3式で表される。

$$(A) \quad \Phi_{sb} - \Phi_{rb} = (C_{sb} - C_{rb}) \frac{dT_f}{dt} \quad (5)$$

$$(B) \quad \Phi_{sc} - \Phi_{rb} = (C_{sc} - C_{rb}) \frac{dT_f}{dt} \quad (6)$$

$$(C) \quad \Phi_{st} - \Phi_{rb} = (C_{st} - C_{rb}) \frac{dT_f}{dt} \quad (7)$$

ここで、 $dT_f/dt$ は炉の昇温速度である。(7)式と(5)式の差を、(6)式と(5)式の差で除することで、次の式が得られる。

$$\frac{\Phi_{st} - \Phi_{sb}}{\Phi_{sc} - \Phi_{sb}} = \frac{C_{st} - C_{sb}}{C_{sc} - C_{sb}} \quad (8)$$

ここで、 $c_c$ 、 $c_t$ を参照試料、対象試料の比熱容量、 $m_c$ 、 $m_t$ をそれぞれの質量とすると、熱容量は $C_c = m_c c_c = C_{sc} - C_{sb}$ 、 $C_t = m_t c_t = C_{st} - C_{sb}$ であるため、式(8)を用いて次式が得られる。

$$c_t = \frac{m_c}{m_t} \frac{\Phi_{st} - \Phi_{sb}}{\Phi_{sc} - \Phi_{sb}} c_c \quad (9)$$

図4に、上記の(A)(B)(C)の測定に関して、等温保持→20 K/minでの定速昇温(3分間)→等温保持を行った測定例を示す。図3においてBE/BDが式(9)における熱流束差の比に相当する。式(7)の参照試料の比熱容量 $c_c$ を既知の値とすると、対象試料の比熱容量 $c_s$ を求めることができる。

このように、走査法では、正味の熱流束の比率により比熱容量を直接決定することができるために、エンタル

ピー法よりも測定が簡便である。但し、より正確な測定を行なうためには、基準物質として比熱容量標準物質を用いることが必須である。さらに、測定を行なう前に、熱量標準物質を用いた温度校正と熱量校正が必要である。

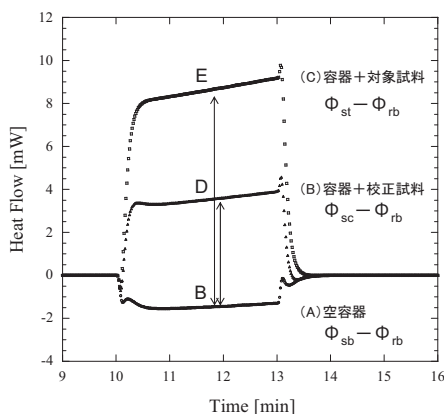


図4 比熱容量の求め方（走査法）

### 3. 比熱容量・熱量標準物質

ISO(国際標準化機構)が発行しているISOガイド30では、RM (Reference Materials, 標準物質) は、“機器の校正、測定法の評価又は物質の値付けに用いるために、単一又は複数の特性値が十分に均一で良く確定された物質又は材料”と定義されている。また、CRM (Certified Reference Materials, 認証標準物質) は“認証書の付いた標準物質で、一つ以上の特性値が、その特性値を表す単位を正確な現示へのトレーサビリティが確立された手順によって認証され、各認定値にはある表記された信頼水準での不確かさがついているもの”と定義されている。

比熱容量や熱量に関するRM, CRMは、これまでにアメリカのNIST (National Institute of Standard and Technology), ドイツのPTB (The Germany Physikalisch-Technische Bundesanstalt), イギリスのLGC (The UK Laboratory of the Government Chemist) などによって開発が進められている。また、IUPAC (International Union of

Pure and Applied Chemistry, 国際純正・応用化学連合)においても推奨標準物質が公表されている。ここでは、これら4つの機関での標準物質について紹介する。

### 3.1 NISTの標準物質とその開発

#### 3.1.1 NIST比熱容量標準物質

NISTでは、RMとSRM (Standard Reference Materials)と呼ばれる標準物質が頒布されている。表4に、NISTで開発された比熱容量標準物質である、モリブデン、合成サファイア、ポリスチレン、銅の4種類を示す。始めに開発されたのは、1977年に頒布開始となったモリブデンSRM781D2<sup>19)</sup>であり、室温～2800Kという高温域までカバーしている。測定法は温度領域によって異なり、273.5K～1173.15Kでは投下法を用いたBunsen ice calorimeter<sup>20)</sup>、1170.4K～2102.4KではAdiabatic receiving calorimeter<sup>21)</sup>、1500K～2800KではHigh-speed(millisecond) Pulse-heating technique<sup>22)</sup>が用いられている。熱容量の測定精度は、 $\pm 0.5\%$  ( $T < 1200\text{K}$ ),  $\pm 1.0\%$  ( $1200\text{K} < T < 1850\text{K}$ ),  $\pm 2\%$  ( $T = 2000\text{K}$ ),  $\pm 3\%$  ( $T = 2800\text{K}$ )である。次に開発された標準物質は、1982年に頒布開始となった合成サファイア ( $\alpha$ アルミナ) SRM720である<sup>23),24)</sup>。SRM720は、均一性、安定性に優れており、今日でも代表的な比熱容量標準物質と位置づけられている。使用温度領域は10K～2250Kであり、室温以下の低温域から高温域まで、広範囲の温度領域での測定をカバーすることができる。値付けされた測定法はSRM781D2と同様に温度によって3つに区分され、10K～380Kでは断熱型熱量計<sup>25)</sup>、273K～1173KではBunsen ice calorimeter<sup>26)</sup>、1173K～2250KではAdiabatic receiving calorimeter<sup>27)</sup>が用いられている。熱容量の測定精度は、 $\pm 10\%$  ( $T = 10\text{K}$ ),  $\pm 0.1\%$  ( $T = 70\text{K}$ ),  $\pm 0.3\%$  ( $T = 1200\text{K}$ )であり、SRM781D2よりも精度が良い。モリブデン、サファイアの開発時には、まだ不確かさ評価はなされていない。次に開発されたのは、1990年に頒布開始となったポリスチレンSRM705aである<sup>28)</sup>。使用温度範囲は10K～350Kであり、測定には断熱型熱量計が用いられている。

表4 NISTが供給する比熱容量標準物質

Product No.	Material	Temp [K]	Unit size	Certified date	MSDS
SRM 781D2	Molybdenum	273.15 – 2800	0.64 D × 10 cm	1977.4	2002.5
SRM 720	Synthetic Sapphire	10 – 2250	15 g	1982.4	1992.7
SRM 705a	Polystyrene	10 – 350	5 g	1990.7	2002.5
RM 5	Copper	25 – 300	0.19 D × 12 cm	1992.3	

上記の二つの標準物質に比べて狭い温度範囲ではあるが、粒状でモル質量を値付けされているという特徴がある。続いて1992年には、銅がRM5として頒布されている<sup>29)</sup>。<sup>30)</sup> RM5は、実測による値付けはされておらず、銅の比熱容量に関する35件の論文から標準値の評価がなされている。

### 3.1.2 NIST 熱量標準物質

熱量標準物質は、DTAやTMAの温度校正用かつDSCの温度・熱量校正物質用として開発された。表5にNISTの熱量標準物質と温度定点用標準物質を示す。いずれの標準物質も純物質の融解現象を利用するもので、融点または融解エンタルピーが値付けされている。現在、熱量標準物質として入手可能な物質は、水銀SRM2225、ガリウムSRM2234、ビスマスSRM2235、インジウムSRM2232の4種類である。スズSRM2220は在庫切れの状態であり、亜鉛SRM2221aとビフェニルSRM2222に関しては生産停止となり、頒布していない状況である。入手可能な物質の中でビスマス以外は、1990年国際温度目盛 (International Temperature Scale of 1990; ITS-90) の温度定義定点標準物質<sup>31), 32)</sup>でもあり、表5には、そのProduct No.と頒布形態も記した。ちなみに温度標準物質の認証書に関しては、定期的に更新されている傾向にある。例えば、スズSRM741aとインジウムSRM1745は2007年の同時期に更新されているが、前回の認証書はそれぞれ1990年と1998年に発行されている。これら純金属の物質は、頒布形態

は異なるが温度標準物質に融解エンタルピーを値付けした形で熱量標準物質としての開発が行なわれている。

開発で使われた測定法は、水銀は断熱型熱量計<sup>33)</sup>とDSC<sup>34), 35)</sup>の2つの方法、ガリウムは断熱型熱量計<sup>36), 37)</sup>である。スズSRM2220はDSC<sup>38)</sup>、インジウムSRM2232もまたDSC (パーキンエルマー社製DSC7) で評価されている<sup>39)</sup>。DSCで標準物質を開発するに当たっては、測定前に既存の標準物質で温度・熱量校正をする必要がある。例えば、スズSRM2220の開発には、その測定に使用するDSCの校正物質として、NIST温度標準物質のスズSRM741aとNPLの熱量標準物質のインジウムCRM-M16-01が用いられている。また、インジウムSRM2232開発時には、先行して開発されたスズSRM2220を用いて、DSCの温度・熱量校正がなされている。

スズSRM2220とインジウムSRM2232に関しては、その後再評価がなされており、その値を表5中に括弧で示した。例えば、SRM2232は、再評価を高温断熱型カロリメータ<sup>40)</sup>で行なっており、熱量値は $(28.6624 \pm 0.0076) \text{ Jg}^{-1}$ と報告されている。DSCでの熱量値 $(28.51 \pm 0.19) \text{ Jg}^{-1}$ と比較すると、その不確かさの範囲内で、不確かさが1/25に小さくなっていることがわかる。SRM2232の再評価後に開発されたビスマスSRM2235<sup>41), 42)</sup>もまた、同一の高温断熱型熱量計で評価が行われている。スズSRM2220に関しては、Drop calorimeterを使って再評価がなされている<sup>20), 43), 44)</sup>。

表5 NISTが開発した熱量標準物質

Product No.	Material	Melting Temp [K]	Enthalpy of Fusion[J g <sup>-1</sup> ]	Unit size	Certified date	MSDS
SRM 2225	Mercury	234.30 ± 0.03	11.469 ± 0.008	2.5 g	1989.3	1993.3
SRM 743		-38.8344 [°C]		680g	1990.7	1993.3
SRM 2220	Tin	505.08 ± 0.39 (505.10 ± 0.01)	56.57 ± 0.10 (60.216 ± 0.185)	2.5 cm x 2.55 cm x 0.0127 cm	1989.5	なし
SRM 741a		231.928 ± 0.00053 [°C]		200g (millimeter size teardrop shot)	2007.5	2002.5
SRM 2234	Gallium	302.9146 ± 0.0001	80.097 ± 0.032	2 g	2004.9	2004.9
SRM 1751		29.7646 ± 0.00007 [°C]		200g	2004.3	2004.9
SRM 2235	Bismuth	544.556 ± 0.005	53.146 ± 0.082	1.5 g	2004.1	2004.10
SRM 2232	Indium	429.7485 ± 0.00034	28.51 ± 0.19 (28.6624 ± 0.0076)	1 g	2005.6	2005.6
SRM 1745		156.5985 ± 0.00034 [°C]		200g (10g ingot)	2007.5	2005.4
SRM 2221a	Zinc	692.74 ± 0.01	7026 ± 40 [J mol <sup>-1</sup> ]		生産停止	
SRM 740a		419.527 [°C]		200g, shot		
SRM 2222	Biphenil	342.41 ± 0.27	120.41 ± 0.57		生産停止	

### 3.2 PTB標準物質とその開発

PTBでもNISTと同様にDTA/DSC校正用のCRMとして、ガリウム、インジウム、スズ、ビスマスの4種類を開発している<sup>45)</sup>。表6に、それらの標準物質を示す。測定は伝導型のカルベ型熱量計を用いており、4つの標準物質を同一装置で評価している。

PTBの特徴としては、ドイツ熱測定学会 (GEFTA; German Society for Thermal Analysis) と連携し、DSCのユーザーに対してDSCの正しい使い方<sup>46)</sup>や測定手順等の詳細な指導をサポートする技術文書<sup>47), 48)</sup>を数多くまとめていることが挙げられる。例えば、DSCの温度校正時の昇温速度依存性を0.1 K/min ~ 10 K/minで、インジウム、スズ、鉛で測定し、昇温速度が速くなるとオンセット温度は約1°C前後高温にシフトすることを報告している。このような基本となる測定結果は、DSCユーザーにとって非常に有用な情報となっている<sup>49)</sup>。

表6 PTBが開発した熱量標準物質

Product No.	Material	Melting Temp [K]	Enthalpy of Fusion [J g <sup>-1</sup> ]
ZRM 31401	Gallium	302.930 ± 0.010	80.14 ± 0.32
ZRM 31402	Indium	429.748 ± 0.004	28.64 ± 0.11
ZRM 31403	Tin	505.078 ± 0.004	60.24 ± 0.27
ZRM 31404	Bismuth	544.550 ± 0.010	53.14 ± 0.22

### 3.3 LGC標準物質とその開発

イギリスの標準研究所は、NPL (National Physical

Laboratory) とLGCがあり、熱量標準物質の開発は主に化学系標準研であるLGCで行われている。LGCは約150年前に設立し、公的研究機関であったが、1996年4月に民営化された。表7に現在LGCで扱っている熱量標準物質を示す。CRM化されているのはインジウム、スズ、鉛、亜鉛、アルミニウムである。測定には高温断熱型熱量計を用いている<sup>50), 51)</sup>。LGC標準物質開発の特徴としては、二点挙げられる。ひとつは、室温~400K付近で使用可能な有機系標準物質が数多く開発されている点である。この温度領域では、DSCの使用頻度が高いため、測定ニーズに応じた標準物質開発を行なっている傾向が見受けられる。二つ目は660°C付近の温度定点物質であるアルミニウムを熱量標準物質として開発していることが挙げられる。このアルミニウムは現在LGCのみが頒布を行なっており、高温域のCRM開発に、いち早く着手していることが伺える。

### 3.4 IUPAC推奨標準物質

比熱容量・熱量標準物質に関する活動は、標準研だけではなく、IUPACにおいても行なわれている<sup>52), 53)</sup>。IUPACのWorking Group “Thermochemistry” では、推奨される比熱容量・熱量標準物質の比熱容量値またはエンタルピー値、使用温度範囲、モル質量、開発方法、使用に適した熱量測定法、などの情報を詳細にまとめている。表8に比熱容量に関する推奨標準物質を示す<sup>54)</sup>。NIST比熱容量標準物質であるα-アルミナ、モリブデン、ポリスチレン、銅だけでなく、LGCの熱量標準物質である安息香酸

表7 LGCが開発した熱量標準物質

Product No.	Material	Melting Temp [°C]	Enthalpy of Fusion[kJ mol <sup>-1</sup> ]	Enthalpy of Fusion[J g <sup>-1</sup> ]	Size
LGC 2613	Phenyl salicylate	41.79	19.18		500mg
LGC 2610	Biphenyl	68.93	18.6		500mg
LGC 2603	Naphthalene	80.23	18.923		500mg
LGC 2604	Benzil	94.85	23.26		500mg
LGC 2605	Acetanilide	114.34	21.793		500mg
LGC 2606	Benzoic acid	122.35	17.98		500mg
LGC 2607	Di phenyl acetic acid	147.19	31.16		500mg
LGC 2601*	Indium	156.61 ± 0.02	3.296 ± 0.009	28.700 ± 0.078	500mg
LGC 2609*	Tin	231.92 ± 0.02	7.187 ± 0.011	60.553 ± 0.093	500mg
LGC 2608*	Lead	327.47 ± 0.02	4.765 ± 0.012	22.998 ± 0.058	500mg
LGC 2611*	Zinc	419.53 ± 0.02	7.103 ± 0.012	108.625 ± 0.520	500mg
LGC 2612*	Aluminium	660.33 ± 0.05	10.827 ± 0.042	401.297 ± 0.157	500mg

\*は認証標準物質 (CRM)



表8 IUPACが推奨する比熱容量標準物質

Substance / T [K]	Heat Capacity [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]			
	100	200	300	400
Aluminum oxide	12.85	51.12	79.43	96.10
Platinum			25.89	26.47
Copper	16.00	22.58	24.45	
Benzoic acid	64.01	102.89	147.68	
2,2-Dimethylpropane	17.20	28.02		
Molybdenum			23.96	25.09
Naphthalene	60.29	106.7	167.0	<b>235.8</b>
Diphenyl ether	84.42	143.08	218.18	<b>313.29</b>
Heptane	92.84	<b>201.32</b>	<b>225.53</b>	<b>270.08</b>
Hexafluorobenzene	86.98	157.0	<b>222.1</b>	<i>186.14</i>
Polystyrene	47.75	84.16	128.4	<b>201.0</b>
Poly(vinyl chloride)	26.8	43.0	59.4	
Water			<b>75.323</b>	<i>35.11</i>
Benzene			<b>136.5</b>	<i>115.11</i>
Nitrogen	<b>62.83/30.03</b>	29.23	29.17	29.27
Carbon dioxide			37.5	<i>41.4</i>

Heat Capacity values for liquid materials are in **bold** and for gases in *italic*.

(benzoic acid), ナフタレンや, 高温では白金なども推奨されている. さらに近年では, これらの標準物質を用いた熱流束型DSCでの温度, エンタルピー校正手順についても詳細に文書化され, より良い熱分析手法についてのテクニカルサポートも行なわれている<sup>55)</sup>.

### 3.5 認証標準物質と品質システム

品質システムとは, Plan (文書化) ⇒ Do (記録) ⇒ Check (監査) ⇒ Action (是正処置) ⇒ Plan (文書化) というサイクルを繰り返すことで, 品質を高める又は保持していくシステムのことである. 校正事業を担う標準研究所では, ISO/IEC17025 (試験所又は校正を実施する能力があるものとして認定を受けようとする場合の一般要求事項) に準拠した品質システムを確立するため, 品質マニュアル等の作成や認定審査 (内部監査, ASNITE, Peer Review) をクリアすることが重要な課題となる.

#### 3.5.1 ヨーロッパ, 米国におけるCRMの開発

CRMは, ISOGuide34に基づく品質システムに適応することが要請される. この動向を受けてヨーロッパでは, 2004年に欧州共同体のIRMM (Institute for Reference Materials and Measurement), ドイツのBAM (Federal Institute for Material Research and Testing) とLGCが連携

して 'ERM (European Reference Materials)' と呼ばれるCRM商標を確立した<sup>56)</sup>. この3つの研究所はISO/IEC17025に準拠しており, このERMは, ISOGuide34および35に準拠し, かつ高品質なCRMの開発を目的としている. このようにヨーロッパでは, ISOGuideに準拠した形でのCRM開発が3国間のコンソーシアムを介して共同で進められている. ドイツに関しては, 大規模な標準研究機関であるPTBがERM開発に直接関与していないように思われるが, ドイツ国内において, BAM, UBA (Federal Institute for Material Testing and Research), DGKC (German Society for Clinical Chemistry) がそれぞれPTBと国家計量標準システムに関するネットワークを展開し, 標準物質の整備にあたっている<sup>57)</sup>. 特に, PTBとBAMの間では, 計量標準に対する役割等の契約が直接行なわれており, 第一義的な責任はPTBにあるとされている.

一方, NISTでは, 前身であるNBS (National Bureau of Standards, 1988年にNISTと改名) の時代から 'SRM' という商標を持つ標準物質を頒布しているが, SRMがISOGuide34に基づくCRMとして開発されはじめたのは, 近年になってからである. 以前は, 開発技術能力があることを自己宣言する方法により, 品質システムの認定を行っていた.

### 3.5.2 標準物質の安全性について

一般の化学物質と同様に標準物質に対してもMSDS (Material Safety Data Sheet) が発行されることが通例となっている。その標準物質の出所、毒性及び危険性や取扱方法などが詳細に記載されている。NISTの標準物質のWebsiteでは、認証書と同様にMSDSをインターネットを通じて閲覧することができる。表4と表5には、それぞれの標準物質のMSDS発行年を示した。認証書の発行年は更新されている可能性があるため、MSDS発行年と前後する場合が多い。

危険物質への制限としては“RoHS (Restriction of Hazardous Substances)”規制がよく知られている。これは、電子・電気機器における特定有害物質の使用制限についての欧州連合(EU)による指令であり、2003年2月に電子・電気機器廃棄物のリサイクルに関するWEEE指令と共に公布、2006年7月に施行された。規制対象物質は、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、PBB (ポリ臭化ビフェニル)、PBDE (ポリ臭化ジフェニルエーテル) である。例えば、これを受けて日本では鉛フリーはんだが普及するようになり、この動向は、NPLにおいても報告がなされている<sup>58)</sup>。熱量標準物質としては、鉛、水銀が使用されてきたが、すでにNISTとPTBでは鉛の供給はなく、その融点近傍の標準物質としては、ビスマスが頒布されている。

### 3.6 標準物質開発のまとめ

以上、国外での比熱容量・熱量標準物質開発と標準物質の品質システムについて述べた。特に注目すべき点は、比熱容量標準物質はNISTでのみ開発がなされていること、また熱量標準物質としては、NIST、PTB、LGCに共通して温度定点標準物質が選定されていることである。また必ずしも全てが認証標準物質(CRM)ではなく、表7、表8に示すようにCRMではない標準物質も多数存在する。また、ヨーロッパでは各国の協力により、“ERM”商標を確立し、ISO Guide 34および35に準拠した品質システムの構築が進められている。

## 4. NMIJにおける比熱容量標準開発の取り組み

現在、熱物性標準研究室では、冷凍機式断熱型熱量計の開発を行い、温度範囲50-350Kでの比熱容量の依頼試験を立ち上げると共に、標準物質の開発を予定している。また、300 - 900Kの温度範囲では、示差走査熱量計による比熱容量の依頼試験を既に立ち上げている。

## 4.1 断熱型熱量計による比熱容量標準の開発

第2章でも述べたように、断熱型熱量計は極低温から室温までの温度領域において、精密測定ができる代表的な測定法である。本研究室では、この断熱型熱量計を用いた比熱容量計測技術の開発を進めてきた<sup>59), 60)</sup>。この熱量計の特徴としては2点ある。まず、第1点は冷却手段として、液体ヘリウムの寒剤を使わないパルスチューブ冷凍機を導入したことである。これより測定が大幅に簡便化され、長時間の安定した連続運転が可能になった。2点目は、3系統の独立した等温断熱制御をソフトウェア方式のPID制御により実現した点が挙げられる。図1で示したように、試料容器を囲む断熱シールドを2重にし、試料容器とインナーシールドとアウターシールドの温度を3つの示差熱電対を用いて制御し、その温度差を打ち消すようにヒーターを調節する。これら一連の計測と制御は、LabVIEWソフトウェアにより自動化が実現されている。

パルスチューブ冷凍機は、試料セルのみの場合、約9時間で室温から4.5Kまで冷却される。測定温度範囲は30K ~ 350Kであり、30Kからスタートして、平衡状態と昇温を繰り返しながら、350Kまでの測定を行う。比熱の求め方は2.1.2の通りである。典型的な測定条件を以下に示す。約90Kを境に低温側では昇温幅を1K、高温側では2Kに設定し、加熱時間1200秒、平衡待ち時間2400秒の計1時間で一点の測定点を得る。30 ~ 350Kまでの一連の測定は9日間を要する。

依頼試験に向けた不確かさ評価では、アルミナ約8g相当量の熱容量が確保されている場合、相対拡張不確かさ( $k=2$ )は、50Kで約8.2%、350Kで約0.65%である。ちなみに、NISTの合成サファイアSRM720 評価時の断熱型熱量測定は、昇温幅は80K以下で4 ~ 6K、80K以上で5 ~ 9Kで行なわれており<sup>26)</sup>、同程度の昇温幅を採用した場合、さらに不確かさを低減できる余地がある。

## 4.2 示差走査型熱量計による比熱容量標準の開発

本研究室で使用しているDSCは、パーキンエルマー社の入力補償型DSC 7である<sup>61)</sup>。2006年度に300K ~ 900Kの温度範囲において依頼試験を立ち上げており、相対拡張不確かさ( $k=2$ )は約2 ~ 3%である<sup>62)</sup>。入力補償型DSCは、2.2.1.ですでに述べたように、図2(c)に示す原理に基づいている。温度センサーとしては、DTAやDSCで一般的に用いられている熱電対を使わず、白金測温抵抗体を使用しているため、 $10^{-5}$ ℃の検出感度を持つ。これは熱電対の100倍以上の感度にあたる。また、ファーンエス(電気炉)は白金イリジウム製であり、白金センサーと共に耐熱性、耐腐蝕性が優れている。汚染された場合

は容易に掃除できるという利点もある。測定法は、2.2.2で紹介した走査法を用いている。

DSCで比熱容量を測定する場合、基準物質による校正が不可欠である。しかしながらNISTの標準物質であるサファイアを使用するためには、技術的な問題がある。それは、試料形状に起因する不適合性である。DSCの参照基準試料としては、 $\phi$  5mm  $\times$  t1mmのディスク状が適当であるが、SRM720は $\phi$  2 ~ 3mmで長さが10mm程度の短いロッド状の試験片でしか供給されていない。このため、DSCでSRM720を使用する場合、いくつかの試験片を組み合わせて使用するか、粉体で使用するしかない。これは、精密な比較測定における理想的な測定条件を満たさず、DSCの参照基準物質としては不適切な使用方法である。そこで、本研究室では、信光社製のサファイアをディスク状 ( $\phi$  5.0mm  $\times$  t 1.0mm) に加工し、参照試料として使用している。信光社製サファイアを使用するに当たっては、NISTサファイアとの比熱容量の同源性比較を以下のように行なった。直径1.8mmで厚さ1mmに加工した試験片を信光社製サファイアとNISTサファイアで各7枚ずつ用意し、DSCで同じ条件で9回の繰り返し測定を行なった。それぞれの平均値は300K ~ 900Kの温度範囲で0.3 %程度の範囲内で一致することが確認されている。

測定で実際に使用している代表的な測定条件は、60Kの昇温幅、10K/min又は20K/minの定速昇温、乾燥窒素の流量20ml/min、試料は一体の固体材料で、直径5mmで厚さが0.5 ~ 1.0mmのディスク状試験片を用いている。測定する試料重量は数10mg程度である。温度校正は、インジウム、亜鉛、ビスマス、ガリウム等の熱量標準物質を用いて行なった。試料容器については、一般的な金属アルミニウムのパンではなく、アルミナ製の容器を採用した。より高い融点を持ち、化学的にも機械的にも安定なアルミナ製容器を繰り返して使用することで、再現性の向上を図った。一般的なアルミニウム容器による比熱容量測定の再現性が1 %程度であるのに対して、この方法をとることにより再現性を0.3 %程度にまで改善することができている。

#### 4.3 依頼試験による標準供給と標準物質の開発

現在、NMIJでは、熱拡散率標準物質として等方性黒鉛、熱膨張率標準物質としてシリコン単結晶、グラッシーカーボンを頒布している。比熱容量標準物質に関しては、2008年度からシリコン単結晶の標準物質開発を進める計画である。シリコン単結晶の選定理由としては、①均質性・安定性に非常に優れた物質であること、②融点は1687°Cであり、断熱型熱量計の使用温度範囲からDSCの

使用温度範囲までをカバーすることができること、③半導体産業における基幹材料であるため、標準物質としても比較的ユーザーに受け入れられやすいと予想されることなどが挙げられる。また、シリコンには、 $^{28}\text{Si}$ 、 $^{29}\text{Si}$ 、 $^{30}\text{Si}$ の3種類の安定同位体が存在し、それぞれの組成比は92.2 % ( $^{28}\text{Si}$ )、4.7 % ( $^{29}\text{Si}$ )、3.1 % ( $^{30}\text{Si}$ )であるが、同位体純化により熱伝導率が大幅に向上することが知られており<sup>63)</sup>、熱物性研究の対象材料としても非常に興味ある側面を持っている。さらに、単結晶シリコンは密度の一次標準であり、かつ熱膨張率標準物質でもあるため、比熱容量標準物質として開発できれば、複数の標準値を合わせ持つ多重熱物性標準としての活用も期待できる。

### 5. 比熱容量標準開発の課題と展望

#### 5.1 比熱容量標準の高度化・拡張

##### 5.1.1 高温比熱容量標準の開発

本研究室の断熱型熱量計がカバーする測定温度範囲は50K ~ 350Kであり、標準物質の開発範囲は自ずと限定される。DSC 7の不確かさは約2 ~ 3 % ( $k=2$ )であり、断熱型熱量計の不確かさより3 ~ 5倍ほど大きい。350K以上で比熱容量標準物質を開発するためには、1 %を切る不確かさを有する絶対測定法に基づく計測技術の開発が求められる。

NISTの比熱容量標準物質（モリブデン、合成サファイア）開発においては、室温から1000K程度の温度域では、投入法を用いた等温型熱量計が用いられている。また、この温度域での熱量標準物質開発には、PTBでは双子型カルベ式熱量計、NIST、LGCでは高温用断熱型熱量計が用いられている。NMIJでは、既存の断熱型熱量計に対して、多重断熱シールドなどの熱放射の影響に対する工夫を施し、温度範囲を350K以上に拡張することが検討すべき一案である。

##### 5.1.2 熱量標準物質開発への展開

熱量標準物質に関しては、各国の標準研究所はすでに整備を進めているが、NMIJではまだ着手していない状況である。今後のNMIJの方向性として、熱量標準物質開発を行なうかどうか、という点がひとつの論点となる。現在は代理店を通じてNISTやLGCの熱量標準物質は比較的入手しやすい状況にあるが、一部の標準物質は在庫切れによる供給停止が始まっている。国内でも幅広い学術・産業分野に貢献する校正用途としての熱量標準物質の利用価値は高く、NMIJにおいてもその重要性を再評価する必要がある。

NMIJでは、現在350Kまでの断熱法測定が可能であるため、温度標準物質で熱量標準物質を選定するとすれば、ガリウムの値付けを行うことができる。ガリウムの融点は表5、表6に示したように約303K (30℃)である。室温付近は標準装備のDSCの使用下限温度であるが、測定の際のニーズが高いため、ガリウムは重要な校正点となる。新しい標準器を立ち上げることなく、Guide34対応のCRMでガリウムを開発することも選択肢の一つである。さらに5.1.1に記述したように、350K以上での新規標準器開発または既存標準器の改良を進めることで、中高温域での比熱容量標準物質開発に加えて、熱量標準物質開発も展開できるベースが構築できると期待できる。純金属の物質に関しては、標準物質としてのアウトプットだけではなく、熱物性データベースとの連携により、比熱容量、熱量標準データとして整備することも供給形態として重要となると思われる。

### 5.1.3 比熱容量を用いた熱伝導率・熱浸透率評価

熱伝導率 $\lambda$  [W (m K)<sup>-1</sup>] は、密度 $\rho$  [g m<sup>-3</sup>]、比熱容量 $c$  [J (g K)<sup>-1</sup>]、熱拡散率 $\alpha$  [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]を用いて $\lambda = \rho c \alpha$ 、熱浸透率 $b$  [W (m K)<sup>-1</sup> s<sup>-1/2</sup>]は、 $b = (\rho c \lambda)^{1/2}$ と表される。熱伝導率および熱浸透率は、密度・比熱・熱拡散率が既知であれば算出することができる。NMIJでは、密度標準による密度測定、レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定、DSCによる比熱容量測定が可能であり、この方法を用いた熱伝導率や熱浸透率の算出を試みている。対象となる材料は、金属、セラミックス、ガラス、樹脂などの緻密で熱放射の透過がないバルク材であれば、評価可能である。このような複数の熱物性量から組み立てられる新たな熱物性量評価方法の検討も今後の課題の一つである。

### 5.1.4 認証標準物質化に向けた品質システム

NMIJにおいては、化学系標準物質ではISO Guide 34に適合する品質システムを構築し、CRM開発の枠組みが確立されているが、物理系標準物質では、ISO/IEC17025には準拠するものの、Guide 34には必ずしも準拠していない。しかしながら、通商、安全、規制面、そして産業界からも認定に関するニーズが顕在化しつつあり、NMIJのミッションとして速やかに対応できる体制を整備していく必要がある。NMIJ物理標準分科会では、物性値を値付けた標準物質の品質システムについての検討が行なわれ、2008年度以降は、Guide 34に対応したCRM開発に順次着手することとなった。この場合、CRMとしての均質性や安定性の評価をどのように行なっていくか、また、値付けに使用する標準器の管理等、いくつかの課題がある。

すでに頒布が開始されているRMをCRM化するかどうかという点も論点となる。

## 5.2 熱量・比熱容量に関わる測定技術動向

ナノテクノロジーが広く浸透しつつある今日の技術動向を反映し、熱量測定も、超微量 ( $\mu\text{g} \sim \text{ng}$ )<sup>64, 65</sup>、超高感度 ( $\mu\text{W} \sim \text{nW}$ )<sup>66</sup>レベルの分析が注目されてきている。近年では走査型プローブ顕微鏡を利用した局所熱分析<sup>67</sup>や、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術を応用した、薄膜や微小なカンチレバー構造を用いたカロリメトリ技術<sup>68, 69</sup>などが、新しい熱分析法として開発されている。

ナノカロリメトリ技術が普及するとともに、標準物質に関しては“サイズ効果”が重要なキーワードとなると考えられる。すでに、インジウム<sup>70</sup>、スズ<sup>71</sup>、金と銀<sup>72</sup>、アルミナ<sup>73</sup>等のナノ粒子やクラスターの熱量測定が行われており、粒子径が小さくなるとともに、融点は低温にシフトし、融解エンタルピーは減少する傾向にあることが報告されている。今後、 $\mu\text{g} \sim \text{ng}$ オーダーの試料の測定方法規格なども必要となる可能性がある。

また形状という観点からは、ナノスケール薄膜の熱物性評価が、薄膜デバイスの設計性能を把握する上で非常に重要である。DVDなどの記録媒体に用いられている多層薄膜の評価など、今後も展開していくと予想される。現在NMIJでは、サーモリフレクタンス法による薄膜の熱拡散率計測技術<sup>74</sup>が確立しているが、比熱容量の評価技術が課題として残されている。

熱物性分布測定に関しては、熱物性顕微鏡 (Thermal Microscope) を用いた熱浸透率計測技術<sup>75</sup>が開発されている。測定対象は複合材料、合金、セラミック、半導体など薄膜・多層膜からバルク材まで幅広く、試料の熱的損傷、均一性、放熱特性評価などへの利用も期待されている。

熱量測定法は、NMIJ内の研究室においても幅広く標準研究に用いられている。例えば、放射線標準研究室で開発中の吸収線量標準用グラファイトカロリメータ<sup>76</sup>、有機標準第1研究室における凝固点降下法による高純度有機化合物評価用のカロリメータ<sup>77</sup>、レーザー標準研究室における双子型等温制御レーザーパワーカロリメータ<sup>78</sup>、放射能中性子標準研究室における極低温物性を用いた放射線検出器の一種である超伝導転移端マイクロカロリメータ (Transition edge sensor; TES)<sup>79</sup>、などが挙げられる。TESに関しては、レーザー標準研究室においても開発が進められている<sup>80</sup>。また、産総研エネルギー技術研究部門 熱・流体システムグループでは、燃焼熱量に

関して、気体の熱量測定を行う標準器であるユンケルス式流水型熱量計を保持している<sup>81)</sup>。このようにカロリメトリックなエネルギー測定法は、様々な分野に横断的に取り入れられており、その測定技術は非常に重要な役割を担っていると考えられる。

## 6. おわりに

比熱容量標準と熱量標準に関して、主に、熱量測定・熱分析、他国での標準物質開発と品質システム、NMIJ熱物性標準研究室での取り組みについてまとめた。比熱容量標準物質に関しては、現在NISTでのみ供給がなされているが、1982年に開発された合成サファイアSRM720もすでに頒布開始から25年を経過しており、在庫切れに伴う供給停止の恐れがある。NMIJによる比熱容量標準物質シリコンの開発・供給が、新規標準物質として利用ユーザーにどのように受け止められるのか、非常に興味あるところである。また、熱量標準物質に関しては、NMIJでは供給していないため、日本のユーザーは100%外国の標準物質に頼らざるをえない状況である。SIトレーサブルな熱量標準物質の開発は、今後の方向性のひとつとして検討すべきである。さらに、標準物質開発の測定温度を拡張するため、室温以上の温度領域に対応した新規標準器開発あるいは既存標準器の改良を進めていきたい。

品質システムに関しては、ニーズが顕在化している化学系標準物質と比較すると、物理系標準物質の品質システムの整備はこれからといえる。今後は、物理系のCRM開発基盤を構築するとともに、熱量測定・熱分析の技術動向を踏まえながら、ニーズに合わせた効率的な比熱容量・熱量標準物質整備を展開していきたい。

## 7. 謝辞

本調査研究をまとめるにあたり、ご指導を頂きました馬場哲也物性統計科長、加藤英幸熱物性標準研究室長に深く感謝致します。熱物性標準研究室の皆さまには、有意義なご意見と資料をいただきました。ここに感謝致します。また、産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 熱・流体システムグループ 平野聡氏にはユンケルス式流水型熱量計の貴重な見学をさせていただきました。さらに、計測標準研究部門同期入所である、レーザー標準研究室 沼田孝之氏、放射線標準研究室 森下雄一郎氏、放射能中性子標準研究室 海野泰裕氏には各研究関連の熱量測定法の資料を提供していただきました。厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey and Ginnings, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 57 (1956) 67.
- 2) E. H. P. Cordfunke, The thermodynamic properties of  $\beta$ - $\text{UO}_3$  and  $\gamma$ - $\text{UO}_3$ , *Thermochim. Acta*, 124 (1988) 285-296.
- 3) 日本熱測定学会編, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善株式会社, 1999.
- 4) K. Naito, H. Inaba, M. Ishida, Y. Saito and H. Arima; Study on a dynamic adiabatic calorimeter. II. Adiabatic scanning calorimeter and some applications. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 7 (1974) 464-468
- 5) A. Inaba; An adiabatic calorimeter for use at intermediate and higher temperatures The heat capacity of synthetic sapphire ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) from 70 to 700 K, *J. Chem. Thermodyn.*, 15 (1983) 1137.
- 6) A. Navrotsky; Progress and new directions in high temperature calorimetry revisited. *Phys. Chem. Minerals* 24 (1997) 222-241.
- 7) P. Picker, P. A. Leduc, P. R. Philip, J. E. Desnoyers; Heat capacity of solutions by flow microcalorimetry, *J. Chem. Thermodyn.* 3, (1971) 631-642.
- 8) R. Bachmann, F. J. DiSalvo, Jr., T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. -U. Thomas, and R. B. Zubeck; Heat Capacity Measurements on Small Samples at Low Temperatures, *Rev. Sci. Instrum.*, 43 (2), (1972) 205-214.
- 9) 山口勉功, 高温投下型熱量計による熱含量測定と比熱の決定, 固体熱物性クラブ第一回研究会 (2006), 山口勉功, 板垣乙未生, 落下型熱量計による高温熱量測定, 熱測定, Vol.29, No4, (2002) 173-180.
- 10) M. G. Froberg; Thirty years of levitation melting calorimetry, *Thermochim. Acta*, 337, (1999) 7-17.
- 11) 阿竹徹, 小国正晴編集, 実験科学講座6, 温度・熱, 圧力, 丸善(2005).
- 12) 第38回熱測定討論会 講演要旨集 (2007), 第32回熱測定討論会 講演要旨集 (2002).
- 13) 神本正行, 高橋義夫, DSCによる精密熱量測定, 熱測定, Vol.13, No1. (1986) 9-16
- 14) T. Ozawa, H. Isozaki, and A. Negishi; A New Type of Quantitative Differential Thermal Analysis, *Thermochimica Acta*, Vol. 1, (1970) 545-553
- 15) 第2回熱測定学会講演会 熱分析基礎講座: DSCの講義と演習 (2007).
- 16) G. Hohne, W. hemming, H. -J. Flammersheim;

- Differential Scanning Calorimetry – An Introduction for Practitioners, Springer. (1995).
- 17) T. Ozawa, K. Kanari; Heat capacity measurements by dynamic differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta*, Vol. 288 (1996) 39-51.
  - 18) 新版熱分析：神戸博太郎，小沢丈夫編，講談社サイエンティフィック（1992）
  - 19) D.A.Ditmars, A Cezairliyan, S. Ishihara, and T.B. Douglas. :Standard Reference Materials: Enthalpy and Heat capacity Standard Reference Material: Molybdenum SRM 781, From 273 to 2800 K.
  - 20) T. B. Douglas and E. G. King: High-Temperature Drop Calorimetry, Chap.8 in *Experimental Thermodynamics*, Vol.1, J. P. McCullough and D. W. Scott, eds., IUPAC, Plenum Press, N. Y. (1968).
  - 21) D. A. Ditmars, S. Ishihara, S.S. Chang, G. Bernstein and E. D. West; *J. Res. Natl. Bur. Stand.(U.S.)* 87(3) (1982) 5-9.
  - 22) A. Cezairliyan, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 75C(1) (1971) 7.
  - 23) D. G. Archer: Thermodynamic Properties of Synthetic Sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Standard Reference Material 720 and the Effect of Temperature-Scale Differences on Thermodynamic Properties. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.22, No.6 (1993) 1441-1453.
  - 24) Svein Stolen, Ronny Glockner, and Fredrik Gronvold: Heat capacity of the reference material synthetic sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) at temperatures from 298.15 K to 1000 K by adiabatic calorimetry. Increased accuracy and precision through improved instrumentation and computer control. *J.Chem. Thermodynamics* 28 (1996) 1263-1281.
  - 25) K. F. Sterret, D. H. Blackburn, A. B. Bestul, S. S. Chang, and Horman: An Adiabatic Calorimeter for the Range, 10 to 360 K. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-C. Engineering and Instrumentation*, Vol.69C, Nc. 1, (1964) 19-26.
  - 26) D. A. Ditmars and T. B. Douglas: Measurement of the Relative Enthalpy of Pure  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NBS Heat Capacity and Enthalpy Standards Reference Material No.720) from 273 to 1173 K. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, Vol.75A, NO.5 (1971) 401-420.
  - 27) D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang, and G. Bernstein: Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) from 10 to 2250 K. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol.87, No.2 (1982) 159-163.
  - 28) S. S. Chang and A. B. Bestul, Heat capacities for atactic polystyrene of narrow molecular weight distribution to 360 K, *J. Polymer Science, A-2*, 6, (1968) 849-860.
  - 29) D. W. Osborn, H. E. Flotow, and F. Schreiner, *Rev. Sci. Instr.*, 38 (1967) 159- ; G. T. Furukawa, W. G. Saba, and M. L. Reilly, National Standard Reference Data Serie-National Bureau of Standard 18 (U. S. Government Printing Office, Washinton, D. C., 1968).
  - 30) Rebecca Stevens and Juliana Boerio-Goates; Heat capacity of copper on the ITS-90 temperature scale using adiabatic calorimetry, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol.36 (10) (2004) 857-863.
  - 31) H. Preston-Thomas: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia*, Vol.27 No.1 (1990).
  - 32) B. M. Mangum and G. T. Furukawa; Guidelines for Realizing the International Temperature of 1990 (ITS-90), NIST Tech. Note 1265 ,190 pages, (1990).
  - 33) R. H. Busey, and W. F. Giaque: The heat capacity of mercury from 15 to 330 K. Thermodynamic properties of solid, liquid and gas. Heat of fusion and vaporization. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 806-809.
  - 34) J. E. Callanan, S. A. Sullivan and D.F.Vecchia: Standard Development for differential scanning calorimeters. *J. Res. Nat. Bur. Stds.*, (U.S.) 91(3) (1986) 123-129.
  - 35) J. E. Callanan and S. A. Sullivan: Development of standard operating procedures for differential scanning calorimeters. *Rev. Sci. Instrum.*, 57(10) (1986) 2584-2592.
  - 36) Donald G. Archer: The Enthalpy of Fusion of Gallium, *J.Chem.Eng. Data*, 47 (2002) 304-309.
  - 37) E. B. Amitin, Yu. F. Minenkov, O. A. Nabutovskaya, I. E. Paukov, and S. I. Sokolova: Thermodynamic Properties of gallium from 5 to 320 K, *J. Chem.*, *Thermodynamics* 16 (1984) 431-436.
  - 38) J. E. Callanan and Sandra A. Sullivan; Development of Standard operating procedures for differential scanning calorimeters. *Rev. Sci. Instrum.*, 57 (10) (1986) 2584-2592.
  - 39) D. G. Archer and S. Rudtsch: Enthalpy of Fusion of Indium: A Certified Reference Material for Differential Scanning Calorimetry, *J. Chem. Eng. Data*, 48 (2003) 1157-1163.
  - 40) F. L. Oetting and E. D. West; An adiabatic calorimeter for the range 300 to 700 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 14 (1982) 107-114.
  - 41) D. G. Archer: Enthalpy Increment Measurement from

- 4.5 to 318 K for Bismuth(cr). Thermodynamic Properties from 0 K to the Melting Point, J. Chem. Eng. Data, 40 (1995) 1015-1024.
- 42) D. G. Archer: Enthalpy of Fusion of Bismuth: A Certified Reference Material for Differential Scanning Calorimetry, J. Chem. Eng. Data, 49 (2004) 1364-1367.
- 43) D. A. Dimers; Phase-change calorimeter for measuring relative enthalpy in the temperature range 273.15 to 1200 K, in Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods, Volume II, Plenum NY, 1989.
- 44) D. A. Dimers; Heat-capacity calorimetry by the method of mixtures, in Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods, Volume I, Plenum NY, 1984.
- 45) S. M. Sarge and H. W. Krupke: Certification of Ga, In, Sn and Bi as temperature and heat calibration materials for differential scanning calorimetry: [http://www.ptb.de/index\\_en.html](http://www.ptb.de/index_en.html)
- 46) Sabbah, An Xu-wu, J.S.Chickos, M.L.Planas Leitao, M.V.Roux, L.A.Torres: Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. Thermochimica Acta 331 (1999) 93-204.
- 47) Stefan M. Sarge, Eberhard Gmelin, Günther W. H. Höhne, Heiko K. Cammenga, Wolfgang Hemminger and Walter Eysel: The caloric calibration of scanning calorimeters, Thermochimica Acta 247 (1994) 129-168.
- 48) H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, G. W. H. Hohne, and S.M. Sarge: Temperature calibration of scanning calorimeters. Part 2. Calibration substances, Thermochimica Acta, 219 (1993) 333-342. GEFTA working group 'Calibration of Scanning Calorimeters'
- 49) G. W. Hohne H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin and W. Hemminger: The temperature calibration of scanning calorimeters, Thermochimica Acta 160 (1990) 1-12.
- 50) Fredrik Grønvold; Enthalpy of fusion and temperature of fusion of indium, and redetermination of the enthalpy of fusion of tin. Journal Chem. Thermodynamics, 25 (9), (1993) 1133-1144.
- 51) Fredrik Grønvold; Heat capacity of indium from 300 to 1000 K, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol13(3) (1978) 419-428.
- 52) A.J. Head, R. Sabbah, in: K.N. Marsh (Ed.), IUPAC Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties, Chap. 9, Blackwell, Oxford, 1987.
- 53) Milan Zábanský, Vlastimil Ruzicka, Jr., and Eugene S. Domalski; Heat capacity of liquids: Critical review and recommended values. Supplement I. J. of Phys. and Chem. Ref. Data 30(5), 1199-1689 (2001).
- 54) E. F. G. Herington; Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties. Pure and Applied Chemistry, Vol.40 No.3 (1974) 391-472.
- 55) Giuseppe Della Gatta et al.: Standards, Caribration, and Guidelines in Microcalorimetry Part 2. Calibration Standards for Differential Scanning Calorimetry, Pure Appl. Chem. Vol.78, No.7 (2006) 1455-1476.
- 56) H. Emons, J. Marriott, and R. Matschat; ERM-A new landmark for reference materials. Anal Bioanal Chem., 381 (2005) 28-29.
- 57) W. Richter, B. Guttler; A National traceability system for chemical measurements, Accred Qual Assur 8 (2003) 448-453.
- 58) C. Hunt; Thechnology mission to assess the status of lead-free soldering in Japan. NPL Report, MATC(A)12, March (2001) ISSN 1473-2734.
- 59) 加藤英幸, 池内賢明, 館野亜紀子, 後藤修一, 青木五男, 川路均, 阿竹徹, パルスチューブ冷凍機を用いた断熱型カロリメータの開発—第2報, 第42回熱測定討論会, (2006).
- 60) 加藤英幸, 阿部陽香, 前田実, 後藤修一, 青木五男, 川路均, 阿竹徹, パルスチューブ冷凍機を用いた断熱型カロリメータの開発—第3報, 第43回熱測定討論会, (2007).
- 61) 根田雅美, 加藤英幸, 馬場哲也, DSCによる比熱容量測定不確かさ評価 (2) —入力補償型の場合—, 第37回熱測定討論会, (2001).
- 62) S. Rudtsch, Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters, Thermochimica Acta, 382 (2002) 17-25.
- 63) T.Ruf, R. W. Henn, M. Asen-Palmer, E. Gmelin, M. Cardona, H. -J. Pohl, G. G. Devyatych, P. G. Sennikov: Thermal conductivity of isotopically enriched silicon. Solid State Communications 115 (2000) 243-247.
- 64) 中別府修; 走査型熱顕微鏡による微小スケール熱計測, 熱測定, 28(1), (2001) 18-28.
- 65) 中川善嗣; ナノカロリメトリ, Netsu Sokutei, 27(1), (2000) 30-38.
- 66) K. Tozaki, H. Inada, H. Hayashi, C. Quan, N. Nemoto, T. Kimura; Phase transitions of n-C<sup>32</sup>H<sup>66</sup> measured by means of high resolution and super-sensitive DSC, Thermochimica Acta, 397 (2003) 155-161.

- 67) 中別府修; SThMによる微小スケール熱計測, 熱測定, 28(1), (2001) 18-28.
- 68) Werner Winter and Günther W. H. Höhne; Chip-calorimeter for small samples. *Thermochimica acta*, 403(1) (2003) 43-53.
- 69) 中別府修, 坂寄純一; MEMSセンサによる少数細胞の代謝熱モニタリング, *Thermal Science & Engineering*, Vol.14. No.4 (2006) 115-120.
- 70) M. Dippel, A. Maier, V. Gimple, H. Wider, W. E. Evenson, R. L. Rasera, and G. Schatz ;Size-Dependent Melting of Self-Assembled Indium Nanostructures, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 095505-095508.
- 71) Thomas Bachelors and Hans-Joachim Güntherodt; Melting of Isolated Tin Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 1250-1253.
- 72) T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, and R. P. Andres; Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters, *Phys. Rev. B* 42, (1990) 8548-8556.
- 73) J. Sun and S.L. Simon; The melting behavior of aluminum nanoparticles, *Thermochimica Acta*, Vol. 463, 25(1-2) (2007) 32-40.
- 74) Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba and Akira Ono; Development of a thermal diffusivity measurement system for metal thin films using a picosecond thermorefectance technique, *Meas. Sci. Technol.* 12 (2001) 2064-2073.
- 75) 池内賢朗, 八木貴志, 加藤英幸, 局所熱浸透率測定装置を用いたYBCO薄膜の熱浸透率の分布測定, *低温工学*, 40(8) (2005) 335-339.
- 76) J. Daures and A. Ostrowsky; New constant-temperature operating mode for graphite calorimeter at LNE-LNHB, *Phys. Med. Biol.*, 50 (2005) 4035-4052.
- 77) 清水由隆, 大手洋子, 井原俊英, 野村明, 断熱型熱量計による凝固点降下法を用いた高純度有機標準物質の純度決定, 第62回分析化学討論会 (2001).
- 78) 雨宮邦招, 井上武海, 遠藤道幸, 向井誠二, 木村眞次, 福田大治, 双子型等温制御カロリメータによるナノワット精度電熱置換計測と不確かさ評価, 第43回熱測定討論会, (2007).
- 79) 高橋浩之, 中澤正治, Ir超伝導転移端センサーを用いたマイクロカロリメータ, *放射線*, vol.33, No.2 (2007) 83-91.
- 80) Daiji Fukuda, Nobuyuki Zen, Masataka Ohkubo, Hiroyuki Takahashi, Kuniaki Amemiya, and Mitiyuki Endo; Improvements in the AIST Superconducting Thermometer, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, Vol.50, No.2. (2007) 356-360.
- 81) <http://unit.aist.go.jp/energy/groups/tafs.htm>, <http://www.nmij.jp/org/lab/8/>