

# ICTAの活動(3)

## 熱分析の標準化

神 戸 博太郎\*

### ICTAの活動(1)

— 組織と熱分析用語の提案 —

1. はじめに
2. ICTAの発足
3. その後の発展
4. 熱分析用語の提案 — 以上前々号 —

### ICTAの活動(2)

— 出版物と熱分析データの報告に関する勧告 —

5. ICTA Newsletter
6. 単行本リストと Thermal Analysis Abstracts
7. 熱分析データの報告に関する勧告 — 以上前号 —

### 8. 標準化委員会

ICTAの1965年に結成された3つの専門委員会(specialists committee)の中で、もっとも活動的であったのは、カナダのトロント市郊外にあるOntario Research Foundationに所属するHarry G. McAdie博士を委員長とする標準化委員会(Committee on Standardization)であった。

この委員会は、委員長のMcAdie博士、副委員長の米国オハイオ州アクロン大学の分析化学担当P. D. Garn教授、英、米、仏、日、ソ連、伊、スイス、北欧等の各国代表、それに関連するいくつかの組織の代表が加わって10数名の委員で構成された。以来、3年の任期で交代した人もあるが、現在4期目に入り、委員長Garn教授、副委員長Wiedemann博士(スイス)になっている。わが国からは、1期東京教育大学須藤俊男教授、2～3期東京大学神戸博太郎教授、4期電総研小沢丈夫氏が委員として出席している。

委員会の活動としては、前回報告したように熱分析データの報告の仕方に関する勧告が3回行なわれた。<sup>1)</sup>しかしもっとも大きい仕事は、熱分析に関する標準物質の作成であるので、今回はこれについて紹介する。

### 9. 熱分析標準

熱分析の分野で標準を必要とする理由については、標準化委員会が1968年の第2回ICTA総会で行なった第1報告において委員長のMcAdie博士が明らかにしている。<sup>2)</sup>

熱分析の方法は多種多様にわたり、しかもDTA一つを

例にとってみても、その装置は自作のものから、各メーカーの製品にいたるまで、非常に多くのものが用いられており、その結果えられる曲線に操作上入ってくる種々の効果が含まれるので、目的とする物理的・化学的效果を明らかにするには、これらと区別する必要がある。そこで個々の研究者が、自分のえた結果を、他人のデータと比較し、操作上の効果と判別するために、ICTA委員会によって標準(standards)の作成が計画された。

その目的は(1)実験の方法を確立する、(2)独立にえられたデータに共通の基礎を与える、(3)装置を比較し、校正する、(4)共通の用語と様式をもちいて報告する、ことにある。データの報告の仕方についての勧告が行なわれたのもこのためである。

熱分析は本質的に動的(dynamic)な方法であるから、種々の現象に対応する温度は操作法に依存しており、熱力学的平衡温度との間に差を生ずる。さらに異なる研究室、個々の研究者間あるいは機器によるバラツキを検討する必要もある。

熱分析に関する標準の検討は、国際標準機構ISOのTC 61委員会(プラスチック)の作業グループWG4で、高分子の熱分析の標準を定めており、またアメリカ材料試験協会ASTMのD-20委員会(プラスチック)およびE 1委員会(試験法)でもとり上げられている。ICTAの標準化委員会には、これらの機構の代表も加わっている。

### 10. DTA標準物質

各種の装置を比較し、校正するために、最初にDTAの温度標準が検討された。これが第一国際試験計画(International Test Programm, ITP)である。この第1 ITPは第一期の委員会の手で行なわれ、わが国では須藤教授がまとめられて、早大犬坪義雄、大塚良平、東洋大生沼郁氏が参加し、島津製作所、理学電機、三田村理研、長計量器製作所などの機器メーカーが測定に協力した。

第1 ITPでは0-1000℃でのDTA装置の温度軸校正の標準物質を作ることが目標とされた。温度標準としては、融点または凝固点を用いるのが普通であるが、DTAの場合には、装置によって融解した試料が保持できないこと

\* ICTA会長、東京大学宇宙航空研究所：東京都目黒区駒場4-6-1  
Hirotarō Kambe: Institute of Space & Aeronautical Science, University of Tokyo.

を考慮して、固相Ⅰと固相Ⅱの固相一次転移を使うことになった。固相転移は、熱容量、熱伝導率、比容積などの変化が大きく、雰囲気の影響が小さく、分解などを伴うことも少ないということも、これを選んだ理由に上げられている。

当時報告されていた200以上の固相転移に検討を加え無機化合物の中から、12の物質の転移が選択された。そしてそれぞれの物質について、多量のマスター試料が作られ、これを少量ずつ測定者に配布して、共通試料による共同測定が行なわれた。測定は全世界8ヶ国にわたり、25人の研究者が、18種類の装置を用いて行なった。

測定に際し、予め次の測定条件が示された。

(1)各装置の操作は、通常その装置について行なわれている通りを行なう、(2)温度測定用熱電対を校正する、(3)基準物質には、焼成したアルミナを用いる、(4)試料は測定前に処理してはならない、(5)不活性物質による稀釈は用いてはならない、(6)試料量は300mg以下とする、(7)昇温速度は3および10°Cmin<sup>-1</sup>とする、(8)できれば冷却のデータもとる、(9)雰囲気は常圧の流動窒素とする、(10)異なる試料を用いて3回測定をくりかえす、(11)基準物質—基準物質のデータをとる、(12)温度—時間曲線をつける、(13)報告は委員会の勧告した方法にしたがう。

転移温度は、各測定者が図1に示す次の3点で決定し、適当な補正を行なって報告することが求められた。

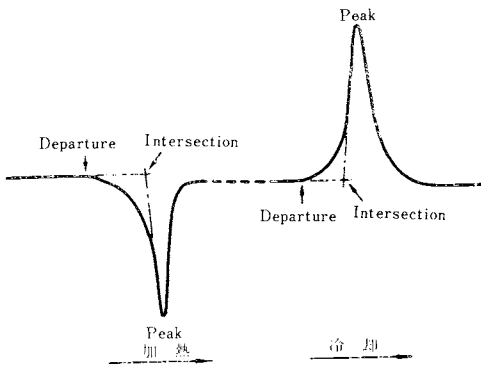


図1 第1 ITPにおける転移温度

- (1) 基線からの偏りが始まる点 (departure)
- (2) 基線を延長し、ピークの始めの部分と逆に延長した線との交点 (intersection)
- (3) ピーク点 (peak)

冷却の場合には、高温の方から同じ3点をとる。

共同測定の結果 12の測定系の中で、次の4つは不適

当と判断された。

KHSO<sub>4</sub>, 転移に分解を伴なう

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 再現性がよくなく、試料の前処理の影響が大きい

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 熱効果が小さすぎる、ピークにならないで階段状となることがない、CO<sub>2</sub>が発生する

その後で残りの8つの系の測定データを、計算機処理して、加熱および冷却のそれぞれに上記の3つの温度の平均値 (mean) と標準偏差 (standard deviation) を求めた。その結果をまとめて、次頁の表1に示す。

表1に示された8ヶの物質は、一応 DTA 温度標準として使えるものと結論されたが、なおもっとよい試料を手に入れ、さらに厳しい条件で、共同測定をくりかえすことが計画された。これが第2 ITPである。<sup>3)</sup>

第2 ITPは1969/1971に行なわれ、その報告は1971年の第3回 ICTA 会議に提出された。この計画には13ヶ国、34人が参加し、28の異なる装置が用いられた。わが国からは、早大加藤忠藏、大塚良平、東洋大生沼 郁の三氏の協力をえて、神戸教授がとりまとめた。測定は前回と同じ機器メーカーを煩わした。

第2 ITPは、主体は第1 ITPのくりかえしであるが、しばしば温度標準に使われている、In と Sn の融点に加えられた。試料の調製に当っては、DTA 曲線に余計なピークを生じない、測定をくりかえしたとき転移点がずれない、またピークの形が変わらない、ピークの形が整っているなどの条件を検討し、もっとも化学的に純粋のものが集められた。転移温度は、今回は図2に示す外挿開始温度 (extrapolated onset temperature) とピーク温度の2点にしばられた。測定の条件は、第1 ITPとほぼ同じであるが、変わった点は、測定は4-10°Cmin<sup>-1</sup>の間の一つの速度での加熱において行なう。各試料について測定を2回くりかえす。図2のABC三点で示されるピーク面積を測定することなどである。

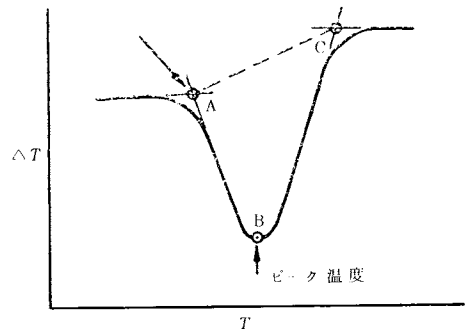


図2 第2 ITPにおける転移温度とピーク面積

表1 平均転移温度

化合物*	温度変化速度 $\Delta T/\Delta t$ C.min <sup>-1</sup>	加熱				冷却			
		転移温度(°C)				転移温度(°C)			
		測定数	Departure	Intersection	Peak	測定数	Departure	Intersection	Peak
KNO <sub>3</sub> 127.7°	≤ 4.9	36	128 ± 4	128 ± 4	134 ± 5	27	121 ± 6	120 ± 7	118 ± 7
	≥ 5.0	62	127 ± 5	129 ± 5	137 ± 6	34	122 ± 5	122 ± 5	119 ± 7
KClO <sub>4</sub> 299.5°	≤ 4.9	41	297 ± 6	299 ± 6	304 ± 6	32	293 ± 7	292 ± 6	288 ± 7
	≥ 5.0	62	298 ± 5	300 ± 5	309 ± 6	38	292 ± 7	291 ± 7	286 ± 9
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 412°	≤ 4.9	40	425 ± 6	426 ± 7	433 ± 7	27	401 ± 11	399 ± 12	402 ± 12
	≥ 5.0	67	424 ± 8	429 ± 6	438 ± 6	45	389 ± 19	388 ± 19	389 ± 20
SiO <sub>2</sub> 573°	≤ 4.9	39	567 ± 7	572 ± 5	575 ± 5	27	578 ± 6	573 ± 4	571 ± 3
	≥ 5.0	71	543 ± 38	569 ± 6	575 ± 4	48	580 ± 8	573 ± 6	569 ± 6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 583°	≤ 4.9	38	576 ± 11	584 ± 4	588 ± 4	27	587 ± 7	585 ± 4	581 ± 5
	≥ 5.0	66	558 ± 29	583 ± 4	589 ± 5	45	584 ± 8	583 ± 7	578 ± 8
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 665°	≤ 4.9	37	663 ± 12	668 ± 5	671 ± 4	28	668 ± 10	666 ± 6	663 ± 7
	≥ 5.0	59	657 ± 14	668 ± 5	674 ± 5	44	668 ± 8	667 ± 8	663 ± 9
BaCO <sub>3</sub> 810°	≤ 4.9	72	802 ± 8	807 ± 6	815 ± 7	49	768 ± 16	766 ± 16	759 ± 17
	≥ 5.0	41	800 ± 7	809 ± 4	819 ± 8	23	766 ± 12	763 ± 12	764 ± 16
SrCO <sub>3</sub> 925°	≤ 4.9	37	922 ± 7	928 ± 6	934 ± 5	24	909 ± 13	905 ± 12	900 ± 12
	≥ 5.0	57	921 ± 10	928 ± 6	938 ± 7	39	900 ± 12	898 ± 11	891 ± 12

\* 熱力学的平衡温度を共に示す。N.B.S. Circular 500 (および補遺)による。

第2 ITPの結果を表2に示す。これに基づいて、委員会は次のまとめをえた。(1) 34ヶ所の測定値はよい一致を示す、(2)すべての化合物は標準に使える、(3)加熱の転移温度は、開始点とピークの何れも ± 6 ~ 7 °Cの精度をもつ、(4)平均開始温度の方が熱力学的平衡温度に近く、約 1 °C低い、(5)DTA温度標準としては加熱のみが使える、(6)装置の差は認められない、加熱速度を増すと開始点とピークの温度差は大きくなる。(7)ピーク面積はバラツキが大きくて熱量の標準にはならない。このITPの詳細な報告は、NBSより発行されている。<sup>4)</sup>

ICTAはNBSと協力して、第2 ITPの結果に基づき、DTA温度標準物質として、これらの試料を発売した。これらは表3の3つのセットに(各5ヶ)まとめられ、NBSより1セット45ドルで入手できる。わが国では、理学電機および島津製作所が取り扱うことになっている。各試料にはNBSの標準物質としての検定書が付けられている。1971年にIUPACのI.4委員会は、これをDTAの標準と認定している。

表3 NBS - ICTA 標準物質 758, 759, 760

NBS - ICTA Standard Reference Material 758

KNO<sub>3</sub>, In, Sn, KClO<sub>4</sub> and Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(125 435°C)

NBS - ICTA Standard Reference Material 759

KClO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

(295 675°C)

NBS - ICTA Standard Reference Material 760

SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub> and SrCO<sub>3</sub>

(570 940°C)

表2 平均転移温度

化合物	平衡温度*	測定数	加熱	
			Onset	Peak
KNO <sub>3</sub>	127.7	63	128 ± 5	135 ± 6
			(112 - 149)	(126 - 160)
In	157	59/60	154 ± 6	159 ± 6
			(140 - 162)	(140 - 171)
Sn	231.9	57/59	230 ± 5	237 ± 6
			(217 - 240)	(226 - 256)
KClO <sub>4</sub>	299.5	67/66	299 ± 6	309 ± 8
			(280 - 310)	(296 - 330)
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	430	64	424 ± 7	433 ± 7
			(400 - 439)	(405 - 452)
SiO <sub>2</sub>	573	66	571 ± 5	574 ± 5
			(552 - 581)	(560 - 588)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	583	67	582 ± 7	588 ± 6
			(560 - 598)	(575 - 608)
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	665	63	665 ± 7	673 ± 6
			(640 - 678)	(656 - 692)
BaCO <sub>3</sub>	810	71	808 ± 8	819 ± 8
			(783 - 834)	(800 - 841)
SrCO <sub>3</sub>	925	67/66	928 ± 7	938 ± 9
			(905 - 948)	(910 - 961)

\* NBS Circular 500による、ただし Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>だけは J.A. Hedvall et al., Acta Chim. Scand. 4, 1099 (1950)による。

## 11. 低温におけるDTA標準物質

このようにして作られたICTA標準物質は、120°C以下の標準を欠いている。特に高分子を中心とする人々が、低温領域の標準を必要とするので、1972年より始まった第3 ITPはこれを取り上げた。この結果は、一応まと

まり、1974年の第4回ICTA会議で報告された。(Proceedingsは本年中に刊行される予定)

とり上げられた物質の転移温度は $-89^{\circ}\text{C}$ から $+53^{\circ}\text{C}$ にわたり、シクロヘキサン( $-89^{\circ}$ ,  $7^{\circ}\text{C}$ )、シクロロエタン( $-31^{\circ}\text{C}$ )、ジフェニルエーテル( $28^{\circ}\text{C}$ )、オルトターフェニル( $20^{\circ}$ ,  $53^{\circ}\text{C}$ )の4種類で、NBSで試料を作り、1回の予備測定の上、全世界に配布され、共同測定が行なわれた。わが国では、神戸教授の他に、電総研の小沢丈夫、大阪教育大の小出力の両氏が測定に参加した。

一方、高分子のガラス転移温度を低温域でのDTA(およびDS $\infty$ )標準として使うために、同時に第4ITPが企画された。これも共同測定の結果は、標準として使えることが確認され、第4ICTAで報告された。

高分子の試料は、英国のゴム・プラスチック研究所(RAPRA)高分子試料センター(PSCC)が準備しているポリスチレン(PS 2, 分子量分布の狭いもの)を用い、同じく予備測定の後、共同測定に移された。この結果の詳細は、同じく第4ICTAのProceedingsに掲載される予定である。この計画には、東京農工大金子六郎、織工研金綱久明、ブリヂストン宮城 新の3氏と神戸教授が参加した。

これら二種類の低温用DTA標準物質は、前と同様に、NBSより市販される予定で準備が進められている。本年中には発売されるものと思う。

## 12. TG標準

ICTA標準化委員会は当初よりTGの温度校正を行なうための標準の必要性を考え、各種の固体の分解過程を検討しているが、未だこの方法に適した物質が見出されていない。

その代りに現在 Curie点における磁性の変化を伴う転移を用いる方法が有力な手段として検討されつつある。鉄・ニッケルおよびこれらの合金は、低温で強磁性を示すが、ある温度まで加熱すると強磁性を失ない常磁性体となる。この温度が Curie点と呼ばれている。TGを測

定する熱天秤の試料皿に、Curie点を示す試料を入れ、皿の傍に磁石をおいて、TGを行なう。低温では、磁石の力で試料は一方方向にひきつけられるので、天秤はその力だけ偏れる。加熱して Curie点に達すると、磁力がなくなるので、天秤の偏れは急にその分だけ回復する。したがって、天秤の偏れの急に变化する温度を測れば、これが、目的の Curie点を示す。目下 $100\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の間に Curie点をもつ9種類の強磁性体試料について、6ヶ所で予備的な測定が行なわれつつある。その結果がよければ、1975年秋には共同測定として第5ITPが始められるであろう。なお、この方法でえられる転移温度は真の Curie点より若干低温に現われるので、ICTAではこれを磁気基準点(magnetic reference point)と呼ぶことになった。

DTA-TGの同時測定が可能な熱天秤の場合は、DTA標準によって温度を校正することもできる。

## 13. その他の標準

未だ具体的に計画されていないが、標準化委員会が検討中の標準として、 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上のDTA標準、EGAおよびTMAの温度標準がある。EGAの場合は、結晶にあらかじめ内蔵させてあった物質が、結晶の転移温度で放出されることを利用する方法が Garn教授によって提案された。TMAについては、小沢氏によってDTA標準物質を使うことが提案されている。

第4期委員会は、委員長が交代した。わが国からも小沢丈夫氏が出席することになった。新しいメンバーの委員会は、また新しい構想を実現するものと期待される。

## 参考文献

- 1) 神戸博太郎, 熱測定 2. 18 (1975)
- 2) H.G. McAdie, Therm. Anal. (Ed. R.F. Schwenker, Jr. and P.D. Garn), Academic Press, 1969, Vol. 1, p193, Appendix 3
- 3) H.G. McAdie, Therm. Anal. (Ed. H.G. Wiedemann), Birkhäuser Verlag, Basel, 1972, Vol. 1, p591
- 4) NBS Special Publ. 260-40, 1972