

熱量測定および熱分析用標準物質(III)

益子 洋一郎*

連合王国国立物理研究所(National Physical Laboratory, U.K.) 化学標準部(Division of Chemical Standards)のDr. J. D. Coxは、本誌に掲載された米国NBS熱関係標準物質の記事をみて、最近NPLで編集された同所のCertified Reference Materials(CRM, 確定(保証)参照物質) Catalogueの中から、熱関係のものを本誌に掲載してもらいたいとの希望を筆者に寄せてきた。

NPLのCRM Catalogueには下記の4種類の記載がある。

- I. 物理化学的性質測定用の物性確定標準物質
 - II. 一般用の組成確定高純度標準物質(有機化合物)
 - III. 分析用の組成確定標準物質(標準試料)
 - IV. 特殊用(農薬, 生化学物質)の標準物質
- 熱関係のものはIの分類に入るものである。

Dr. Coxは、IUPAC物理化学部会熱力学と熱化学委員会の正委員であり、筆者の所属する同部物理化学測定と標準委員会との共同委員会で、また測定と標準委員会の校正および試験用物質小委員会(subcommission)の構成員でもある関係で筆者とは永年の知合いであり、また現在、CODATAの熱力学主要数値作業委員会委員長、さらに本年から開始された標準物質に関する国際会議ISO/REMCO(国際標準化機構標準物質委員会)英国代表で、これらのいずれでも筆者と関係が深い。以下、同氏から送付された資料の紹介を行なう。

なお、NBSのSRM(Standard Reference Materials)、NPLのCRM(Certified Reference Materials)等の用語は、わが国の標準物質に対応するが、これらの定義については現在、前記ISO/REMCOで審議中である。

1. 融解/凝固温度定点用有機物質

物質番号	物質名	メニスカス 温度*(°C)	液化温度 [†] (°C)
M 14-01	4-ニトロトルエン	52.1	52.3
M 14-02	ナフタリン	80.6	80.9
M 14-03	ベンジル	95.3	95.6
M 14-04	アセトアニリド	114.7	115.0
M 14-05	安息香酸	122.7	122.9

M 14-06	ジフェニル酢酸	147.5	147.8
M 14-07	アニシル酸	183.8	184.3
M 14-08	2-塩化アントラキノン	210.6	210.8
M 14-09	カルバゾール	246.4	246.8
M 14-10	アントラキノン	285.8	286.2

* 加熱速度 0.2 K min⁻¹

これらの標準物質は使用者が融点測定装置を校正するためのもので、NPLの装置を用いて1968年の国際実用温度目盛(IPTS-68)によって確定したものである。いずれも高純度物質である。また、真の凝固開始温度も記載されている。

この他、UKで使用されているBS 135規格とSTPCTC**試験法RLB 24-67を用いる場合には、水で飽和されたベンゼンの凝固点が必要であるが、このためのベンゼン(5.42°C)がNPLから証明書つきで供給されている。

2. 三重点用セル

セル番号	セル名	三重点温度
M 15-01	水三重点用セル	0.01°C
M 15-02	フェノキシベンゼン三重点用セル	約 26.87°C

水の三重点はIPTS-68で定義された定点の一つで、0.01°C(273.16 K)と定められている。セルは硬質ガラス製で温度計挿入用の円筒状凹入部を有している。セルの使用説明書が付属している。

原理的には水の三重点用セルは校正を必要としないが、NPLのセルは一つ一つ、その安定度と一致度を、長期間性能を管理された他の複数のセルと比較試験されている。水三重点用セルは特に白金抵抗温度計のR₀値(0°Cの電気抵抗値)を決定するのに重要である。

フェノキシベンゼン(ジフェニルエーテル)三重点用セルは常温付近の温度で使用する温度計の校正および検査に有用である。三重点用温度は26.87°C(IPTS-68)である。

この他、4-ニトロトルエン、アセトアニリド、安息香酸三重点用セル等もNPLで供給検討中で問合せに応じる。

* 東京工業試験所: 東京都渋谷区本町1

Yo-ichiro Mashiko: National Chemical Laboratory for Industry

** Standardization of Tar Products Test Committee

3. 融解エンタルピー用物質

物質番号*	物質名	公称融解エンタルピー / kJ mol ⁻¹
M 16-01	インジウム	3.3
M 16-02	4-ニトロトルエン	17
M 16-03	ナフタリン	19
M 16-04	ベンジル	23
M 16-05	アセトアニリド	21
M 16-06	安息香酸	18
M 16-07	ジフェニル酢酸	31
M 16-08	アニシル酸	29
M 16-09	2-塩化アントラキノン	35
M 16-10	カルバゾール	26
M 16-11	アントラキノン	35

* M 16-02~11はM 14-01~10と同じ

融解エンタルピー用物質の用途は主として示差走査熱量計(DSC)校正のためである。これらの中M 16-01と02のデータは断熱型熱量計法で正確に求められたものであるが、他のものは今後同法で値付けする予定である。

なお、NPLはNBSとICTAと協力して、NBS-ICTA標準物質(本誌3(2), p. 64(1976))の転移温度と転移エンタルピーをより正確に決定中であり、インジウムと硝酸カリウムについては測定を完了している。

4. 燃焼熱用物質

物質番号	物質名	
M 20-01	4-塩化安息香酸	塩素含有物質量
M 20-02	合成化石燃料(C,H,N,S含有)	化石燃料用

NPLは上記の2物質を、校正されたボンブ熱量計の性能試験用に供給準備中である。M 20-01は塩素含有物質の燃焼熱を測定するボンブ熱量計を試験するための高純度のものであり、02は化石燃料と同様なC,H,N,S元素組成を持った不揮発性液体混合物である。

NPLはボンブ熱量計校正用の熱化学標準安息香酸の燃

焼熱を永年測定してきたが、このようなNPL証明書付き安息香酸は下記の2社から入手できる。

BDH Chemicals Ltd., Poole, Dorset, BH12 4NN U.K.
Bureau of Analysed Samples, Ltd., Newham Hall,
Newby Middlesbrough, Cleveland, TS8 9EA, U.K.

5. 蒸気圧用物質

物質番号	物質名	温度範囲(K)
M 17-01	ナフタリン	230-353
M 17-02	ヘキサメチルベンゼン	290-370

蒸気圧または昇華エンタルピー測定用装置の校正用ならびに検査用のもので、いずれも上記温度範囲内で結晶状態の蒸気圧について確定された高純度物質である。

参考文献

Ambrose, Lawrenso, Sprake *J. Chem. Thermodynamics*, 7, 1173 (1975), 8, 503 (1976)

6. その他

NPLでは下記の物理化学的性質についての標準物質を供給、または供給準備中である。詳細は問合せに応じる。

比表面積(BET)
細孔径分布
粒度径(単および多分散)
分子量(純物質)
分子量分布(高分子画分)

標準物質カタログおよび詳細問合せ先

Certified Reference Materials
Division of Chemical Standards
National Physical Laboratory
Teddington, Middlesex TW11 0LW
U. K.