

## DSCによる精密熱容量測定

神本正行\*, 高橋義夫\*

### 1. はじめに

室温付近より低温度域では、従来、熱容量測定のほとんどは断熱法により行われていた。断熱法は正確度の高い測定が可能であるが、一方では測定に手間と時間がかかり、断熱条件が満足されない場合には（そのチェックはそれほど容易ではない）、思わぬ誤差を生じることもある。断熱条件保持の困難さは、室温以上で温度が上昇するとともに加速度的に増大する。

示差走査熱容量測定（DSC）が登場したのは1960年代である。DSCは、試料の熱挙動を定性的に調べることができるのみならず、潜熱と熱容量が簡便に測定できるという点で、示差熱分析（DTA）にない利点を有している。

原理的にすっきりしている断熱法に対し、DSCは断熱条件を満足しない測定法であるため、当初は、精密測定法としてカロリメトリストから受け容れられにくいものであったことは否定できない。それでも、DSCによる潜熱の測定がかなりの正確さで行えることは次第に認識されるようになった。

DSCによる精密な熱容量測定は、潜熱測定に比べ、より難しい。しかし、十分な実験上の注意さえ払えばそれが可能であることは、これまでに発表されている多くの報告や筆者らの経験から、疑いない事実であると考えられる。

DSCについてはすでに多くの解説<sup>1)</sup>が書かれており、その原理的な定量性についてもすでに本誌で紹介した<sup>2)</sup>。本解説では、DSCによるどの程度の精密な測定が可能かを、いくつかの代表的な例で示し、さらに、筆者らの経験をもとに、実験上の留意点等について述べたい。

### 2. DSCによる熱容量測定 の原理

DSCには入力補償DSCと熱流束

DSC（定量DTA）の2種類があり、前者はさらに外部加熱型と内部加熱型の2つのタイプに分けられる。それぞれに特徴があるが、これまで精密熱容量測定に用いられて来たのは主に内部加熱型の入力補償DSCである。このため、本解説では、単にDSCと呼ぶときは入力補償DSCを指し、後者は熱流束DSCと呼ぶことにする。

Fig. 1にDSC測定装置の概略を示す。基準物質側と試料側は熱的に等価となっており、別々のヒーターで加熱される。潜熱測定にしる、熱容量測定にしる、基準物質側に置かれた基準物質と試料側に置かれた試料とが等速昇温するよう入力を制御し、これから潜熱や熱容量を決定する。基準物質側と試料側の熱的等価性が、非断熱状態で定量測定が行えるための大前提である。

熱容量を測定するには、試料側に(1)空容器、(2)試料+容器、(3)標準試料+容器の3種類のを順次置き、等速昇温させて、試料側と基準物質側への供給電力量の差  $d\Delta E/dt$  を測定する。測定例をFig. 2<sup>3)</sup>に示す。図で、定温部分の  $d\Delta E/dt$  曲線を定温基線、等速昇温部分の  $d\Delta E/dt$  曲線を昇温基線と呼ぶことにする。 $d\Delta E/dt$  は試料側と基準物質側の熱流束の差  $d\Delta q/dt$  に比例し、 $d\Delta q/dt$  は試料と基準物質の熱容量差に比例するため、

$$\frac{d\Delta E}{dt} = K(C_s - C_r) \frac{dT}{dt}$$

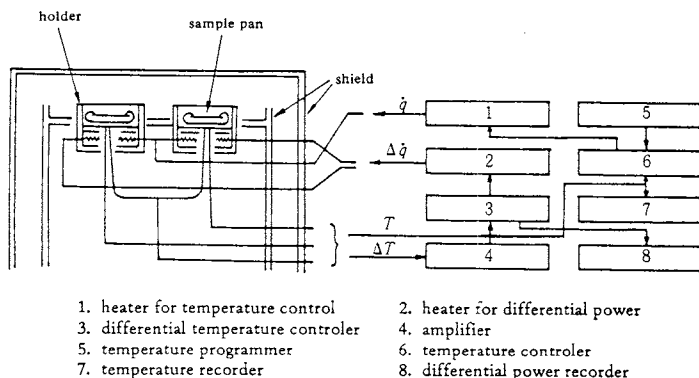


Fig. 1 Block diagram of power compensated DSC.

\* 電子技術総合研究所：茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4  
 〒305

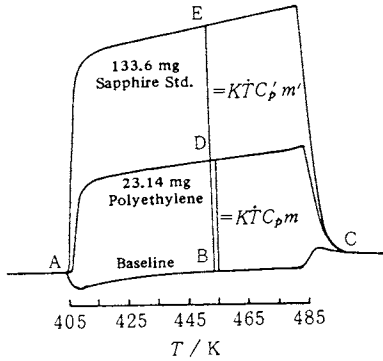


Fig. 2 Typical heat capacity determination.<sup>3)</sup>

となる<sup>4)</sup>。ここでKは装置定数、 $C_s$ 、 $C_r$ はそれぞれ試料側、基準物質側の熱容量である。したがって、図のBD/BEが試料と標準試料の熱容量の比を与え、試料(質量m)の比熱容量 $c_p$ は次式で与えられる:

$$c_p = \frac{BD}{BE} \cdot \frac{m'}{m} \cdot c_p'$$

( $m'$ および $c_p'$ は標準試料の質量および比熱容量)

このような $d\Delta E/dt$ の比率により熱容量を決定する方法(走査法)が一般的に広く行われている。この方法では、昇温開始後しばらくと昇温終了後の $d\Delta E/dt$ は等速昇温の条件から外れるので除外し、それ以外の部分の基線から熱容量を求める。原理的には、定常状態となっている任意の温度での値を、1回の走査で連続的に求めることができるが、昇温終了直前の状態のときの値だけを1回の走査で求めることもある<sup>5,6)</sup>。

一方、Fig. 3<sup>5)</sup>のように、 $d\Delta E/dt$ が昇温前のベースラインからずれた点から、昇温後のベースラインに

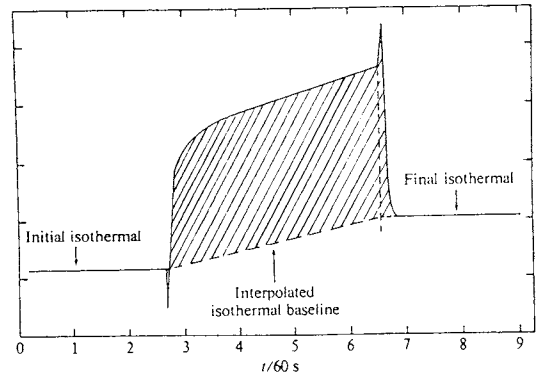


Fig. 3 Schematic diagram of a chart-recorder trace (solid line) of DSC signal against time  $t$  for a heat-capacity run.<sup>5)</sup> The shaded area is proportional to the enthalpy increment between the initial and final equilibrium temperatures.

落ち着く点まで積分した値を試料と標準試料について求め、これらの比から熱容量を求める方法(エンタルピー法<sup>7)</sup>)もある。この場合には、昇温前の温度と昇温後の温度との間の平均値が求まることになる。エンタルピー法は、断熱法等の通常の熱容量測定法と、原理的に似た方法である。

### 3. 精密熱容量測定の実例

#### 3.1 走査法とエンタルピー法の比較

MrawとNaas<sup>5)</sup>は、前述の走査法とエンタルピー法により、パイライト( $\text{FeS}_2$ )の熱容量を100~800Kの温度範囲で測定した。測定条件は、昇温速度0.042 K/s、昇温幅10 K(低温側では5 K)であり、データのサンブ

Table 1 Sample masses  $m_1$  of sapphire and  $m_2$  of pyrite and operating conditions used for the DSC experiments by Mraw and Naas.<sup>5)</sup>

$T_1/K$	$T_2/K$	$m_1/mg$	$m_2/mg$	coolant	purge gas
Scanning method					
105	270 <sup>a</sup>	37.90	31.32	liquid nitrogen	(0.10He + 0.90Ne)
250	370 <sup>a</sup>	37.90	31.32	dry ice + acetone	nitrogen
370	470 <sup>a</sup>	37.90	31.32	cold water	nitrogen
460	800 <sup>b</sup>	32.81	30.21	cold water	argon
Enthalpy method					
110	220 <sup>c</sup>	78.13	77.84	liquid nitrogen	(0.10He + 0.90Ne)
220	390 <sup>a</sup>	37.90	31.32	dry ice + acetone	nitrogen
390	710 <sup>d</sup>	20.94	37.53	cold water	nitrogen

<sup>a</sup> Samples sealed in gold pans under 100 kPa pressure of air.

<sup>b</sup> Samples sealed in gold pans under 50 kPa pressure of nitrogen.

<sup>c</sup> Samples in unsealed gold pans.

<sup>d</sup> Samples sealed in gold pans under 50 kPa pressure of argon.

注) エンタルピー法は、普通投下法によるエンタルピー測定を指すが、ここではDSCのエンタルピー法に限定してこの用語を用いる。

リング間隔は0.1 Kおきである。

測定温度範囲と試料量、冷却媒体ならびにパージガスの種類をTable 1に示す。低温で熱伝導率の高いHeをパージガスに用いると、試料内にできる温度分布の影響で良い結果が得られなかったため、熱伝導率の低い0.10 He+0.90 Neを用いている。エンタルピー法による110~220 Kでの測定では、金製の開放容器を用い(この温度範囲ではFeS<sub>2</sub>の蒸気圧は低い)、試料量は他の条件での測定に比べ多くとっている。FeS<sub>2</sub>の蒸気圧の高い高温での測定の際には、密閉容器を用いているが、パンクを防ぐため、容器は、不活性気体中、減圧下でシールされている。

測定結果を、断熱法によりGrønvoldとWestrum<sup>7)</sup>が求めた値からのdeviation plotによって、Fig. 4に示す。図中(a)は走査法によるもの、(b)はエンタルピー法によるものである。低温域での測定と室温以上の測定との間にわずかな系統的なずれが見られるが、いずれの方法による測定も、300~700 K程度の温度範囲では±1%以内の確度である。この測定例では、データのばらつきはエンタルピー法の方が小さく、また、低温域と高温域で走査法の測定誤差がやや大きい。

以上の結果のみから、必ずしもエンタルピー法が走査法より優れていると結論はできないが、MrawとNaas<sup>5)</sup>は、温度走査中の試料温度変化の遅れに基づく

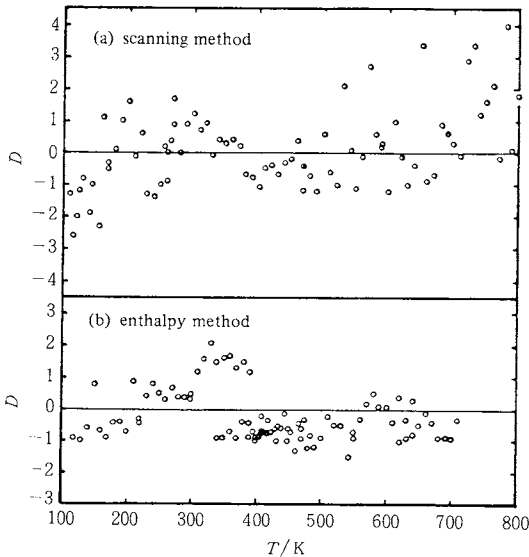


Fig. 4 Comparison of the DSC results for the heat capacity of FeS<sub>2</sub><sup>5)</sup> with the values from the literature.<sup>7)</sup>  $D$  is the percentage deviation of each experimental point from the corresponding literature curves.

あいまいさ等のないエンタルピー法を推奨している。

### 3.2 高温域での測定

DSCによる熱容量測定がどの程度の高温度まで可能かは、大変興味のある所であろう。Krupkaら<sup>8)</sup>は多くの無機物質の熱容量を350~1000 Kの温度範囲に亘って測定した。測定条件は昇温速度 0.167 K/s、感度 21 mJ/s である。

測定の信頼性をチェックするために、まず、単結晶(30.20 mg)および粉末(28.59 mg)のコランダム( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と単結晶(26.92 mg)のペリクレス(MgO)に関する実験が行われた。文献値<sup>9,10)</sup>からのdeviation plotをFig. 5に示す。コランダムの場合の平均偏差は0.3%であり、文献値の確度(±0.2%)を考慮しても、ほとんどの測定値の誤差が±1.0%以内に収まっている。Krupkaらは、この外に、白雲母、葉ろう石、長石ガラス、灰長石の350~380 Kにおける実験値と、断熱法から求めた文献値(確度 ±0.1% 以内)との比較も行い、350~1000 Kにおいて、±1% 以内の確度での測定が成されていると結論している。

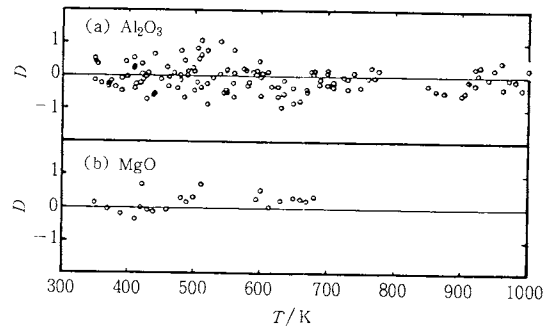


Fig. 5 Comparison of the DSC results<sup>8)</sup> for the heat capacities of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO with the values from the literature.<sup>9),10)</sup>  $D$  is the percentage deviation of each experimental point from the corresponding literature values.

### 3.3 固体無機物質の測定例

Wiedemeierら<sup>11)</sup>は、110~610 KにおいてSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の測定を行った。220~610 Kの測定では密閉容器を用い(チッ素中で試料約40 mgを封入)、110~260 Kの測定には、Mrawら<sup>5)</sup>と同様、試料量を増やす(53.62 mg)ために、開放容器を用いている。測定条件は、高温側では昇温速度 0.167 K/s、感度 21 mJ/s、昇温幅 40~70 Kであり、低温側では、昇温速度 0.333 K/s、感度 21 mJ/s、昇温幅 40 Kである。データは1.2 sおきにサンプリングしている。低温域では熱容量の絶対値が小さいため、試料量を増やし昇温速度を大きくとることが、測定精度

の向上のために有効である。100~260 Kでの測定の標準物質としては安息香酸が用いられている。安息香酸が用いられた理由は、熱容量の温度依存性がサファイアに比べて小さいことである。

Znを用いた測定結果の検討<sup>12)</sup>等により、Wiedemeierらは、測定の確度を100~300 Kで±2%以内、300~620 Kで±1%以内と考えている。110~610 KにおけるSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の測定値のsmoothed curveからの標準偏差は±0.7%以内であった。Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、SnSおよびSnS<sub>2</sub>の構造的な類似性から、SnSとSnS<sub>2</sub>の低温熱容量の実測値を用いて、0~110 KでのSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の熱容量が計算された。これから、0~650 KにおけるSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の熱力学量( $H_T^\circ \sim H_0^\circ$ ,  $S_T^\circ$ ,  $-(G_T^\circ - H_0^\circ)$ )が決定されている。

CsIの熱容量については、室温以下での断熱法によるデータと、室温以上の投下法によるデータに、室温近くで大きな食い違いがあった(Fig. 6<sup>13)</sup>)のTaylorのデータおよびSoraiのデータとSmithのデータ参照。このため、Takahashiら<sup>13)</sup>は、双子型高温熱量計を用いた投下法により室温以上でのエンタルピー測定を行い、従来の投下法のデータと異なり、断熱法の結果とよくつなげる値を得た。投下法は室温付近で感度が落ちるので、確認のため、さらにDSCで327~473 Kにおいて熱容量測定を行った。図から明らかなように、断熱法、投下法、DSCという異なった方法による測定から、互によく一致する結果が得られている。

熱容量が高温で立ち上がる原因は空孔生成によるものとして良く説明でき、空孔生成を考慮したsmoothed curveからの測定値の標準偏差は、298~830 Kで±1.12%であった。298~899 Kにおける熱力学関数が計算されている。

OettingとHolley<sup>14)</sup>は、300~600 Kにおける黒雲母

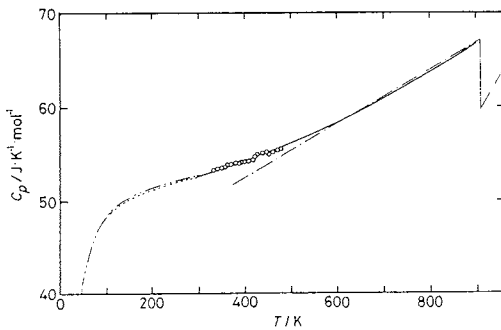


Fig. 6 Heat capacity of cesium iodide<sup>13)</sup>; —, Takahashi et al. (drop calorimetry); ○, Takahashi et al. (DSC measurement); ----, Smith et al.; - · - ·, Taylor et al.; · · · ·, Sorai et al.

の熱容量を断熱法とDSCによって測定し、両者による測定結果の比較を行った。黒雲母の組成はおよそ  $K_{1.65}Na_{0.17}Li_{0.12}Mg_{3.41}Fe(II)_{2.22}Fe(III)_{0.41}Ti_{0.29}Mn_{0.03}Zn_{0.02}Si_{5.66}Al_{2.29}(OH)_{2.55}O_{21.45}$  である。確度±0.2%以内の断熱法による測定値に比べると、DSCの測定値(4試料の平均値)は400 Kで6%、600 Kで2%高い値となった。それぞれの試料についての測定結果に再現性はあるものの、4つの試料についてのDSC測定の結果は、大きなばらつきを示した。

断熱法で用いた試料量が約85 gであったのに対し、DSCでは16.7 mg、あるいは31.4 mgといった少量の試料しか用いていない。このため、この試料の本質的な不均質さによって、DSC測定の結果にばらつきが生じたものと考えられている。このように、本来不均質な物質のDSC測定については、十分な配慮が望まれる。

### 3.4 有機物質の測定例

MrawとNaas-O'Rourke<sup>15)</sup>は、120~325 Kのシクロヘキサン-h<sub>12</sub>の熱容量を、エンタルピー法により測定した。昇温速度0.0421 K/s、昇温幅10 Kで、パージガスとして0.10 He+0.90 Neを用いている。文献値と比較すると(Fig. 7参照)、液相よりも低温側の固相の値の方がばらつきが大きい、いずれも固体無機物質の場合と同等の確度と考えられる。シクロヘキサン-d<sub>12</sub>の熱容量が同様の測定により新たに決定された<sup>15)</sup>。

種々の有機液体についても測定例がある。n-ヘプタデカンとアセナフテンについては、断熱法で得られた値との比較から、300~470 Kで±1~2%の確度での測定が可能なが実証されている<sup>16)</sup>。実用的ないくつかの

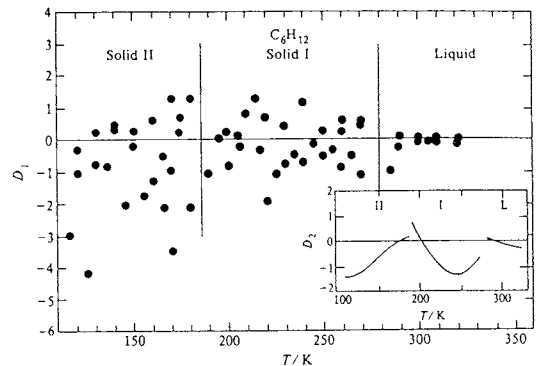


Fig. 7 Comparison of the DSC results for the heat capacity of cyclohexane-h<sub>12</sub><sup>15)</sup> with values from the literature.  $D_1$  is the percentage deviation of each experimental point from the smooth curves for each phase.  $D_2$  in the insert is the percentage deviation of the smooth curves from the corresponding literature curves.

有機熱媒体については、カタログ値の確認(多くの場合は確認が必要である)や、使用中の熱容量の変化をチェックする目的で、しばしばDSCが用いられている<sup>17,18)</sup>。Table 2<sup>17)</sup>は、米国で運転の行われている10MWeの太陽熱発電所(Solar One)に用いた有機熱媒体 Caloria HT-43(商品名)の、使用前における熱容量の変化を示したものであり、カタログ値も示してある。カタログ値は実測値より相当小さい。また、約2年間に亘る使用(運転)の結果、315℃で約6%熱容量が上昇している。

Table 2 Change in specific heat capacity of Caloria HT-43 after 2-year use in the solar thermal power plant.<sup>17)</sup>

$\theta/^\circ\text{C}$	$c_p/\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$		
	New	Aged	Manufacturer's Data
204	2.81	2.83	2.51
243	2.95	3.01	2.66
282	3.08	3.22	2.81
315	3.23	3.43	2.93

### 3.5 溶融塩の測定例

最近、蓄熱材料として溶融塩が注目されるようになり、簡便な測定法であるDSCによる熱容量測定が行われるようになった。溶融塩の場合に問題となるのは、試料容器内壁を溶融塩がはい上がるクリープ現象と、溶融塩の腐食性である。硝酸塩系の溶融塩は比較的問題がなく、特に高温でない限り測定上特別の工夫は必要ない。Carling<sup>19)</sup>やJanzら<sup>20,21)</sup>によるいくつかの測定例がある。

これに対し、水酸化物系溶融塩(NaOH-KOHやNaOH-NaNO<sub>3</sub>, NaOH-NaNO<sub>2</sub>等)は極めて強い腐食性を示すため、たとえ適当な耐食材料で容器を作ったとしても、劣化クリープにより容器外に溶融塩がこぼれ出たときには、装置自身に被害を及ぼすことになる。筆者らは、表

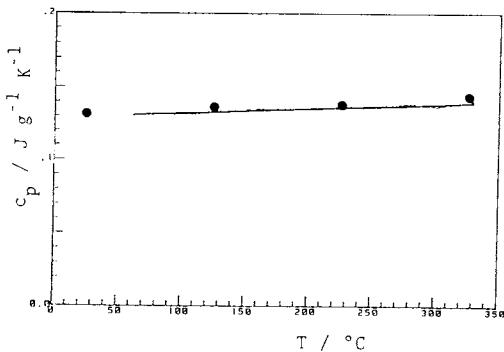


Fig. 8 Specific heat capacity of platinum measured by DSC with the PTFE sample pan.<sup>26)</sup> Literature data are shown with ●.

面自由エネルギーの小さいテフロン製の試料容器により測定を行っている<sup>22~24)</sup>。熱伝導率の低いテフロンの使用による影響を調べるために、Pt, Al, NaOH等、いくつかの試料について測定を行い、文献値と比較した。結果の一例をFig. 8<sup>25)</sup>に示すが、文献値とよく一致する値が得られている。これまでに数種類の水酸化物系溶融塩のDSC測定を行ったが、多成分系溶融塩の熱容量に関しては、ほぼ加成性が成り立つように思われる<sup>23)</sup>。

## 4. 精密熱容量測定を行うために

### 4.1 実験上の留意点

#### (1) DSC測定装置の構成

DSCで熱容量を測定する場合、定温基線と昇温基線のずれが、基準試料側と測定試料側の熱容量の差を指示していることを利用する(2を参照のこと)。したがって、熱容量を測定するDSC測定装置は、(a)一定温度から等速昇温へ、さらに等速昇温から一定温度に移行したときの応答性がよく、(b)一定温度~等速昇温中~一定温度のどの段階でも規定の温度に保持され、その温度では基線の安定していることが望ましい。(a),(b)の条件を満足するには、ヒーターの熱容量が小さく、試料側の熱抵抗が無視できるような構成が望ましい。

#### (2) 試料容器

前述のように、熱容量を測定する場合は基線を精度よく測定しなければならないから、試料容器について次の点を配慮する必要がある。

第一に配慮すべきことは、空容器、標準試料(通常はサファイア) - 容器、試料+容器の3回の測定で使用する容器の間の重量差である。同一容器を使用するときには容器重量は相殺されるから問題がないが、通常DSC測定では熱伝達をよくするためAl容器を圧縮して使用したり、液体や重量減少を伴う試料では容器をカシメて密封したものを使用するので、3回の測定ごとに別の容器になり、容器重量が相違することが多い。容器材質の熱容量が精密に測定されている場合にはその値を使用し、また熱容量が未知の場合には、重量を変えた容器について測定を行い補正を施す。

第二は試料容器の形状に関することである。形状が異なると、試料容器から直接周囲の雰囲気中に放散する熱に差が生じ、同一重量の場合でも基線に影響が出る。この影響を極力小さくする目的で、試料支持部に蓋をして、外周に対する放熱の条件を同一にするようにした装置もある。この場合も、蓋の方向などを常に同一に保つなどの注意が必要である。

第三に配慮すべきことは、容器の形状や材質によっては、ヒーター、測温素子から試料への熱伝達が悪く、試

料温度と検出温度にずれが生じることである。このような場合には、その容器を使用して、温度標準物質による温度校正を行う必要がある。

### (3) 試料量と昇温速度

試料量が多いほど、定温基線と昇温基線との差が大きくなるが、DSCでは試料量は制約される。昇温速度に比例して昇温基線の信号量は多くなり、S/N比はよくなる。しかし、試料があまりに多過ぎると試料の充填具合が

不均一となり、ノイズを生じる場合もある。また、熱伝導率の低い試料では、試料量が多過ぎたり昇温速度が速過ぎると、試料内の温度分布により誤差の増大する可能性がある。昇温速度が速い場合には、試料と測温素子間の熱抵抗に関連して、温度測定に誤差が多くなるので、試料量や昇温速度が昇温基線に比例する範囲を標準試料で確認したり、温度校正を行っておく必要がある。筆者らの研究室では、通常、昇温速度を0.083 K/sとして測定を行っている。

### (4) 昇温幅

広い温度範囲を一度のスキャンで測定している場合がよく見かけられる。広い温度範囲を一度に測定する場合には、一度の測定が長時間になり、また昇温前後の温度差が大きくなる。このため、空容器、標準試料+容器、試料+容器の3者について、同一条件で基線を測定できることは少ない。これは装置のドリフト、あるいは外周の条件が長時間安定することが少ないことによるもので、信頼性を高めるためには、昇温幅を小さくすることが望ましい。しかし昇温幅があまりに小さすぎると、定温から昇温に移行した直後の、昇温が非定常な状態での昇温基線しか得られず、信頼性のある熱容量の値は得られない。

容器や試料で異なるが、通常は1ステップ数10 Kの昇温幅で測定すれば問題がない。筆者らの研究室では、転移や融解などの相変化のない領域では、40 K昇温～10 K降温～40 K昇温というモードで測定し、測定温度範囲を重ね合わせることにより、広い温度範囲での測定を行っている(Fig. 9)。

以上、測定精度を向上させる上での留意点を記したが、その外に、測定前後における重量変化の有無、測定中のパージガス圧の変動、測定中の外気温や冷却水温の変動、装置のスイッチ入力後の回路の安定、本体部の熱的安定などをチェックしておくべきことは、言うまでもない。なお、実験上の種々の問題点については、Ichiharaら<sup>25)</sup>の検討例が本誌にも報告されているので、参照され

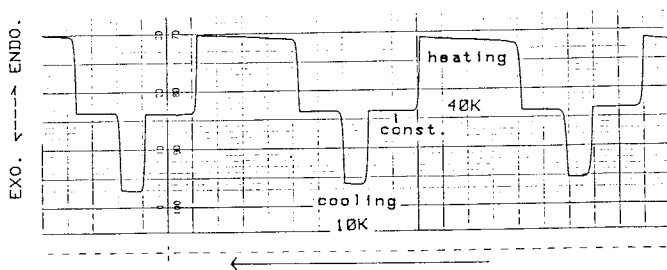


Fig. 9 An example of measured baselines for series of heat capacity measurements.

たい。

## 4.2 データ集録と計算の自動化

DSCは比較的単純な熱的变化を長時間かけて測定するので、吸発熱などの定性的現象の把握には、アナログレコーダーによる測定で十分その目的は達成できる。しかし、相変化温度や潜熱、熱容量を精度よく測定するためには、温度軸(時間軸)の拡大を行い、読み取りの任意性を少なくしなければならない。定量測定の精度向上には、データ集録の自動化を行い、データの読み取りの任意性をなくし、大量のデータから計算を行う必要がある。

最近のDSC測定装置は、パーソナルコンピュータの普及により、データの集録、計算がほとんど自動的に行えるようになった。自動化の利点として、メモリー容量さえ許せば大量のデータ集録が可能であることがある。デジタル測定の利点としては、ダイナミックレンジ(測定信号の大小の差)が広いため、アナログレコーダーに比較して測定値の読み取り精度が大きいことが挙げられる。特に、熱容量測定のように広い温度範囲で標準物質と比較・計算する場合には、確度向上のために、温度の読み取り精度も上げる必要がある。

しかし、計算の自動化で忘れてはならないのは、熱測定である以上、制御、検出する温度やエネルギー量はアナログ量であり、A/D変換器を通してデータをデジタル化するということである。測定そのものはこれまでと同様に細心の注意が必要であり、さらにA/D変換器の調整も重要である。信頼性のあるデータが大量に集録できれば、目的に応じたソフトウェアにより、各種の計算が短時間にできる。熱容量の測定では、細かい温度分割で計算できるので、熱容量の温度曲線の統計的解析、熱容量の積分によるエンタルピーの計算、さらに相変化前後のエンタルピー差の計算による潜熱の決定も簡単にできる。

サファイアを標準として測定した熱容量を積分して、Inの融解潜熱を決定した例をFig. 10<sup>26)</sup>に示す。この方

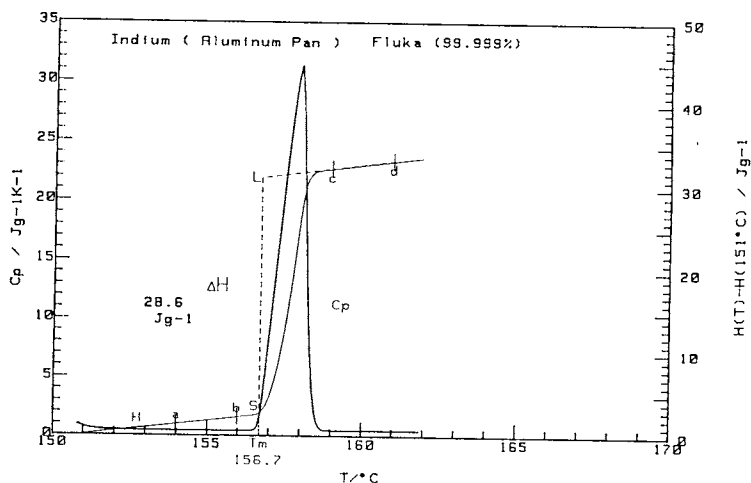


Fig. 10 Apparent specific heat capacity and enthalpy increase of indium.<sup>26)</sup>

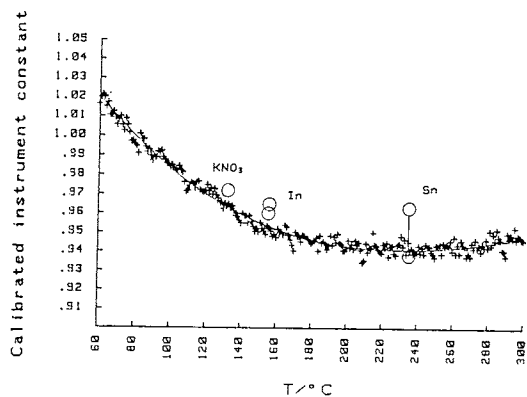


Fig. 11 Temperature dependence of proportionality coefficient.<sup>26)</sup>

法によれば、普通使われている Sn 等の標準試料の融解熱との比較による方法の持つ次の欠点を克服することができる。第一の欠点は、標準金属の融解熱を基準にする方法では、使用する標準試料の純度や表面の酸化による影響が大きいので、取り扱いに細心の注意が必要なことである。第二は、装置定数が全ての温度で同一とは限らないので、広い温度範囲で適当な標準物質による装置定数のチェックが必要であるが、適当な物質がない場合には、他の温度域の標準物質で計算した装置定数を使用せ

ざるを得ないことである。

熱容量からの潜熱の計算では、測定温度範囲のサファイアを標準にするのであるから、装置定数は各温度に対して確実に決定することができる。実際に筆者らが使用している DSC 測定装置の装置定数を Fig. 11<sup>26)</sup> に示す。この装置では、60℃から 150℃までの 90 K の温度差で、装置定数は 7~8% も変化している。

#### 4.3 標準試料による測定の信頼性のチェック

熱容量測定の精度向上のためのいくつかの留意点について述べて来たが、この測定は、潜熱の測定に比較し、装置の安定性や外部環境の変動の影響を受け易いので、標準物質により常に信頼性のチェックを行うべきである。

Table 3 Reference materials for heat-capacity measurements.<sup>27)</sup>

material	temperature range (state)
$\alpha$ -Aluminum oxide $Al_2O_3$	10~2000 K (sol.)
Platinum Pt	298~2000 K (sol.)
Copper Cu	1~25 K (sol.)
Succinic acid $C_4H_6O_4$	5~320 K (sol.)
Benzoic acid $C_7H_6O_2$	10~340 K (sol.)
2,2-Dimethylpropane $C_5H_{12}$	4~139, 142~254 K (sol.)
Molybdenum Mo	273~2500 K (sol.)
Naphthalene $C_{10}H_8$	10~350 K (sol.), 357~371 K (liq.)
Diphenyl ether $C_{12}H_{10}O$	10~300.01 K (sol.), 300.01~570 K (liq.)
<i>n</i> -Heptane $C_7H_{16}$	10~182.59 K (sol.), 182.59~400 K (liq.)
1,4-Dimethylbenzene ( <i>p</i> -xylene) $C_8H_{10}$	273~573 K (liq.)
Water $H_2O$	273~373 K (liq. at 101325 Pa), 273~647 K (liq. at saturation pressure)
Benzene $C_6H_6$	279~390 K (liq. at saturation pressure)
Nitrogen $N_2$	65~125 K (liq. at saturation pressure)

熱容量測定の際の標準試料として用いられるサファイアは、同時に、信頼性チェックのための標準物質ともなり得るが、できれば、熱伝導率の異なるいくつかの標準物質でチェックすることが望ましい。DSCによる測定では、試料内温度分布が測定の精度に特に大きな影響を与えると考えられるからである。熱容量測定の標準物質については、Pure and Appl. Chem. に、IUPACのrecommendationが記載されている<sup>27)</sup>。参考のために、物質名、状態、ならびに温度範囲のみをTable 3に示しておいた。

### 5. おわりに

DSCによる熱容量測定がどの程度の精度でできるかを、いくつかの実例によって示し、さらに、実際に測定する際の留意点について述べた。細心の注意を払えば、100~1000 Kの温度範囲で、 $\pm 1\sim 2\%$ 以内の精度での測定が可能であると言ってよいであろう。ここではほとんど触れなかったが、Wunderlichら<sup>28)</sup>は誤差要因を詳細に検討し、最適な条件で測定を行えば、 $\pm 0.1\%$ 以内の精度での測定が可能であると結論している。

熱流束DSCについてもほとんど触れなかったが、例は少ないが、この方法でも比較的高い精度での測定が行われている<sup>29)</sup>。1000 K以上での定量測定には入力補償DSCよりも熱流束DSCの方が適していると考えられるので、今後、この方法によって1000 K以上での精密な熱容量測定が可能となることを期待したい。

### 文 献

- 1) 中川英昭, 市原祥次, 熱測定 **7**, 11 (1980); 神戸博太郎編, “熱分析”, 講談社(1975); 小沢丈夫, 三田 達, “新実験化学講座2, 基礎技術1, 熱・圧力”(日本化学会編)第3章, 丸善(1977)
- 2) 高橋洋一, 神本正行, 熱測定 **10**, 115 (1983)
- 3) A. P. Gray and N. Brenner, *Am. Chem. Soc. Div. Polymer Chem. Preprints* **6**, 956 (1965)
- 4) S. C. Mraw, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 228 (1982)
- 5) S. C. Mraw and D. F. Naas, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 567 (1979)
- 6) 石切山一彦, 片山真一郎, 十時 稔, 第5回日本熱物性シンポジウム講演論文集 p. 191 (1984)
- 7) F. Grønvdold and E. F. Westrum, Jr., *Inorg. Chem.* **1**, 36 (1961), *J. Chem. Thermodyn.* **8**, 1039 (1976)
- 8) K. M. Krupka, R. A. Robie and B. S. Hemingway, *Am. Mineralogist* **64**, 86 (1979)
- 9) D. A. Ditmars and T. B. Douglas, *Natl. Bur. Stand. J. Res.* **75A**, 401 (1971)
- 10) A. C. Victor and T. B. Douglas, *Natl. Bur. Stand. J. Res.* **67A**, 325 (1963)
- 11) H. Wiedemeier *et al.*, *Thermochim. Acta* **35**, 187 (1980)
- 12) U. Gauer, A. Mehta and B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.* **13**, 71 (1978)
- 13) Y. Takahashi, Y. Kohsaka and Y. Takahashi, *J. Nucl. Mater.* **130**, 109 (1985)
- 14) F. L. Oetting and C. E. Holley, Jr., *J. Chem. Thermodyn.* **14**, 1029 (1982)
- 15) S. C. Mraw and D. F. Naas-O'rourke, *J. Chem. Thermodyn.* **12**, 691 (1980)
- 16) S. C. Mraw and D. F. O'rourke, *J. Chem. Thermodyn.* **13**, 199 (1981)
- 17) S. E. Faas and L. R. Thorne, Proc. Joint ASME-ASES Solar Energy Conf. p. 214 (1985)
- 18) Y. Takahashi *et al.*, to be presented at 1st Asian Thermophys. Properties Conf. (1986, Beijing)
- 19) R. W. Carling, *Thermochim. Acta* **60**, 265 (1983)
- 20) D. J. Rogers and G. J. Janz, *J. Chem. Eng. Data* **27**, 424 (1982)
- 21) G. J. Janz and G. N. Truong, *J. Chem. Eng. Data* **28**, 201 (1983)
- 22) 高橋義夫ほか, 日化誌 No. 6, 1069 (1982)
- 23) Y. Takahashi *et al.*, Proc. 1st Int. Symp. on Molten Salt Chem. Technol. p. 289 (1983)
- 24) 高橋義夫ほか, 第5回日本熱物性シンポジウム講演論文集 p. 89 (1984)
- 25) S. Ichihara, T. Takahama and H. Nakagawa, *Netsu Sokutei* **5**, 2 (1978)
- 26) Y. Takahashi, *Thermochim. Acta* **88**, 199 (1985)
- 27) *Pure and Appl. Chem.* **40**, 393 (1974)
- 28) H. Suzuki and B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.* **29**, 1369 (1984)
- 29) 例えば H. K. Yuen and C. J. Yosef, *Thermochim. Acta* **33**, 281 (1979)