

論文

示差走査熱量計校正用標準物質としてのシクロヘキサンの 妥当性に関するラウンドロビンテスト

日本熱測定学会 熱測定標準化作業グループ

清水由隆, 小椋理子, 川路 均, 城所俊一, 木村隆良, 古賀信吉,
澤田 豊, 西本右子, 山崎淳司, 吉田博久, 加藤英幸

(受取日: 2008年2月6日, 受理日: 2008年2月20日)

Round Robin Test on Validation of Cyclohexane as a Reference Material for Calibration of Differential Scanning Calorimeters

Yoshitaka Shimizu, Riko Ozao, Hitoshi Kawaji, Shun-ichi Kidokoro, Takayoshi Kimura, Nobuyoshi Koga,
Yutaka Sawada, Yuko Nishimoto, Atsushi Yamazaki, Hirohisa Yoshida, and Hideyuki Kato

(Received February 6, 2008; Accepted February 20, 2008)

Working Group on Standardization in JSCTA conducted a round robin test (RRT) on temperature and enthalpy of phase transition of cyclohexane for validation as a reference material for calibration of DSC in low temperature. Nineteen organizations participated in the RRT. Extrapolated onset temperatures, peak temperatures and enthalpies of solid-solid phase transition and fusion were reported. In all results, variation among laboratories is larger than that within each laboratory. This result indicates that reproducibility of temperatures and enthalpies of phase transitions of cyclohexane by each laboratory are good, but some of the participants have biases in the measurement results. Cyclohexane is valid for calibration of DSC because of its good repeatability of temperatures and enthalpies of phase transitions. It is possible for DSC results to be more accurate from appropriate calibration by using cyclohexane.

Keywords: Round robin test; Calibration; Reference material; DSC; Cyclohexane

1. はじめに

近年の分析機器の進歩は目覚ましいものがあり、データの取得は以前に比べれば格段に容易になっている。しかしながら、測定が容易に行えることとその結果が信頼のおけるものであるかどうかは全く別物である。熱分析をはじめとした機器分析において精確な測定結果を得るためには、適切に校正された分析機器および妥当性の確認された分析

法を使用することが重要で、熱分析においては測定条件にあわせた温度と測定物理量の校正が必要となる。熱分析装置の校正は温度および測定物理量が既知の物質、すなわち標準物質を用いて妥当性の確認された方法で行う。本報では熱分析装置の校正を標準物質の観点から述べる。示差走査熱量計 (DSC) 等の校正手順については文献^{1,2)}を参照していただきたい。

標準物質は「測定装置の校正、測定方法の評価又は材料

に値を付与することに用いるために一つ以上の特性値が十分に均一で、適切に確定されている材料又は物質」であり、³⁾ 機器の校正、測定手順の検証、測定結果のトレーサビリティの確立およびそれらの結果の不確かさの決定に使用される。⁴⁾ 標準物質のうち認証標準物質は、その認証値に対して認証機関が責任を負っているため信頼のおける標準物質と言える。熱分析用の認証標準物質はNIST（米）、LGC（英）やPTB（独）など、いくつかの国家計量研究所から供給されているが、その種類は限られており、必ずしも測定の要求を満足できていない。

日本熱測定学会標準化作業グループは、熱分析の標準化および信頼性の確保に向けた活動を行っており、その一環として熱分析分野のラウンドロビンテスト（RRT）を行っている。RRTの目的の一つは、RRTに用いた物質がその熱分析装置の校正に適切な物質かどうかの確認である。これまではDSC等の校正に日本工業規格（JIS）^{5,6)}で推奨されている純金属（In, Sn, Pb, Zn）に関するDSC測定のRRTを行い、⁷⁾ 校正用標準物質として問題がないことを確認している。別のRRTとして、熱膨張率標準物質を用いた熱機械分析についてのRRTも行っている。^{8,9)} 以前行ったDSC測定のRRTでは、試料として用いられた純金属の校正用標準物質としての妥当性が確認された。しかし試料が比較的高融点の純金属であったため、妥当性が確認されたのは150℃以上の高温域においてのみであり、例えば室温以下といった温度域での妥当性が確認されたわけではない。また高温域では比較的多くの認証標準物質が入手できるのに対し、室温以下の温度域においてはほとんど供給されておらず、低温域でのDSC等の信頼性確保は高温域に比べ困難であると考えられる。本報では、DSC等の校正用標準物質としてシクロヘキサンが妥当かどうかを確認するためにRRTを行ったので、その結果を報告する。

2. ラウンドロビンテスト

2.1 試料

シクロヘキサンは -86.9 ℃で固相間相転移 ($\Delta_{ss}H = 79.8$ J g⁻¹) を示し、 6.7 ℃で融解 ($\Delta_{fus}H = 31.5$ J g⁻¹) する¹⁰⁾ 常温で無色の液体 ($\rho(20$ ℃) = 0.779 g cm⁻³)¹¹⁾ である。シクロヘキサンは、ICTACがDTA等の校正用標準物質として使用を推奨している物質の一つであり、¹⁰⁾ 米国NBS（現NIST）より供給されたICTA-NBS標準物質、GM-757の一つである。¹²⁾ 今回のRRTに用いたシクロヘキサンは（独）産業技術研究所 計量標準総合センターにおいて開発を予定している熱分析装置校正用温度標準物質と同一ロットのものであり、褐色アンプルに1.5 mLが封入されている。均質性の確認のため、同時に製造された2000本程度のアンプルのうち6アンプルを抜き取り、断熱型熱量計（（株）ジ

ェック東理社、JTA-2000C）により相転移温度と相転移エンタルピーを測定した。固相間相転移温度及び融点の標準偏差はともに0.01℃、固相間相転移および融解の相転移エンタルピーの相対標準偏差はそれぞれ0.6%、1.5%であった。

2.2 測定手順

RRT参加者に配付した測定手順を以下に示す。

- (1) 装置の校正：通常使用する校正法と同じ方法で校正
- (2) サンプルング：シリンジ等を用いて適量を容器に入れ、速やかに密封
- (3) 試料重量：3 mg 程度
- (4) 雰囲気ガス：通常使用の際に用いるガスおよび流量を使用
- (5) レファレンス：空容器
- (6) 加熱・冷却速度：10℃ min⁻¹（可能であれば他の速度（例えば5℃ min⁻¹）でも測定）
- (7) 測定温度範囲： -110 ℃ ~ 25℃
- (8) 測定回数：同一試料で3回（可能であれば2試料以上）
- (9) 相転移温度：JIS K7121に従う補外開始温度および相転移ピーク温度
- (10) 相転移エンタルピー：付属解析ソフトもしくはJIS K 7122による

相転移の補外開始温度、ピーク温度およびエンタルピーに加えて、測定者、測定装置、サンプルング条件、試料容器および測定条件を報告していただいた。

2.3 ラウンドロビンテスト参加機関

今回のRRTへの参加機関をTable 1に示す。DSCの装置メーカー、材料メーカー、分析受託企業、大学、公的研究機関から計19機関の参加があった。いくつかの機関からは複数の測定装置を使用するなどして、複数のデータセットの報告があった。その場合には各データセットは独立した試験室として評価に用いた。二つの相転移のうち、どちらか一方のみを報告した試験室もあった。

2.4 測定装置

今回のRRTに用いられた熱分析装置は全てDSCであった。RRTで用いられたDSCをTable 2に示す。なお、1試験室は自作のDSCを測定に使用した。

3. 結果と考察

3.1 測定条件

シクロヘキサンのサンプルングは一部試験室では窒素中で行われたものの、ほとんどの試験室では大気中で行われ

Table 1 Participants of RRT.

参加機関	
エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 応用技術部	
ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (株)	
アプリケーション課	
(株) リガク 応用技術センター 熱分析グループ	
ブルカー・エイエックスエス (株) 熱分析機器事業部	
メトラー・トレド (株) 科学機器事業部	
(株) プリヂェストン タイヤ材料開発部材料試験課	
電気化学工業 (株) 青梅工場 有機材料研究センター 解析検査課	
東洋ゴム工業 (株) 技術開発センター	
(株) DJK 千葉事業所	
(株) 住化分析センター 大阪事業所 工業支援G	
(財) 化学物質評価研究機構 高分子技術部	
日本大学 文理学部	
東邦大学 薬学部	
早稲田大学 理工学部 物性計測センターラボ	
首都大学東京 工学研究科	
神奈川大学 理学部	
千葉大学 教育学部	
名古屋市工業研究所 材料技術部 有機材料研究室	
(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 有機分析科	

Table 2 Thermal analyzers used for RRT.

装置名 (使用試験室数)	装置メーカー
DSC3100SA (2)	ブルカー・エイエックスエス (株)
DSC 8230 (3)	(株) リガク
DSC-20 (1), DSC100 (1), DSC200 (1), DSC5200 (1), DSC6200 (2), DSC6200R (1), DSC6220 (1)	エスアイアイ・ ナノテクノロジー (株)
DSC Q100 (1), DSC Q1000 (2)	ティー・エイ・ インスツルメント (株)
DSC 822e (2)	メトラー・トレド (株)
DSC7 (1), Pyris 1 DSC (1), Pyris Diamond DSC (1)	(株) パーキンエルマー・ジャパン

た。試料容器はほとんどアルミニウム製の密封パン（簡易密封含む）が使用されていたが、SUSや銀製の試料容器もそれぞれ1試験室で使用されていた。測定時の雰囲気ガスとしては窒素フローが最も多かったが、ヘリウムフローや静止窒素、静止空気の場合もあった。試料重量は3 mg程度と指定しており、1.7 mgから5.9 mgと比較的狭い範囲であったため、試料重量の違いによる測定値の変動の傾向は不明であった。ほとんどの試験室からは10℃ min⁻¹の加熱速度での測定結果の報告があったが、一部試験室からは5℃ min⁻¹, 1℃ min⁻¹, 0.12℃ min⁻¹の加熱速度での結果についても報告された。

Table 3 Reference materials for calibration of temperature and enthalpy^{11,13} used in RRT.

物質	融点 (相転移温度)	融解エンタルピー (相転移エンタルピー)	機関数	
			温度	熱量
インジウム	430 K	3.3 kJ mol ⁻¹	14	14
すず	505.1 K	7.07 kJ mol ⁻¹	6	2
鉛	600.6 K	4.77 kJ mol ⁻¹	2	2
亜鉛	692.7 K	6.57 kJ mol ⁻¹	1	1
水銀	234.29 K	2.33 kJ mol ⁻¹	2	1
水	273.15 K	6.01 kJ mol ⁻¹	2	0
シクロヘキサン (固相間)	186.1 K	6.69 kJ mol ⁻¹	2	0
シクロヘキサン	279.71 K	2.68 kJ mol ⁻¹	2	0
n-ヘキサン	177.81 K	13.03 kJ mol ⁻¹	1	1
ドコサン	317.25 K	48.95 kJ mol ⁻¹	1	0
ビフェニル	341.5 K	18.6 kJ mol ⁻¹	1	0
α-アルミナ	—	(比熱容量)	0	1

Table 4 Number of organizations according to numbers of the reference materials used for calibration.

校正点数	機関数	
	温度	熱量
1点	5	9
2点	7	4
3点以上	4	3
直前校正なし, 不明	2	2

3.2 標準物質

熱分析装置の校正に用いられた標準物質とその参照値^{11,13}ならびに使用機関数をTable 3に示す。温度および熱量の校正に最も多く使用されたのはインジウムで、使用した全ての機関で温度、熱量ともに校正に用いていた。温度校正に用いられたのはシクロヘキサンの固相間相転移を含めて全て一次相転移の相転移温度であった。熱量校正についてもα-アルミナの比熱容量を用いた一機関を除けば、全て一次相転移の転移エンタルピーが使用されていた。温度および熱量校正に用いた校正点数別の機関数をTable 4に示す。温度に関しては2点以上で校正している機関が多かったが熱量校正は1点のみで校正をしている機関が多かった。

3.3 相転移温度

10℃ min⁻¹の加熱速度での固相間相転移の補外開始温度 ($t_{onset,s-s}$) およびピーク温度 ($t_{peak,s-s}$) をそれぞれFig.1およびFig.2に示す。同じ加熱速度での融解の補外開始温度 ($t_{onset,fus}$) およびピーク温度 ($t_{peak,fus}$) をそれぞれFig.3およびFig.4に示す。Fig.1からFig.4までの結果において、各グラフのプロットとそのエラーバーはそれぞれ各試験室の

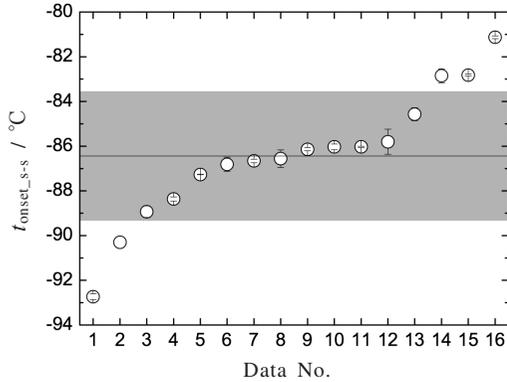


Fig.1 Extrapolated onset temperature of solid-solid transition.

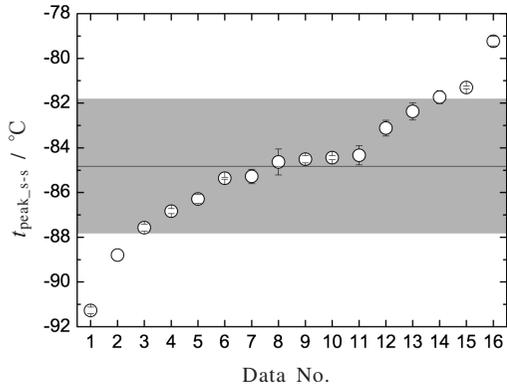


Fig.2 Peak temperature of solid-solid transition.

全データの平均値（室内平均）および標準偏差（室内標準偏差）である。データ番号は各データを昇順に並べた順番でありグラフ間に相関はない。各グラフ中の直線は室内平均を平均した値（室間平均）であり、灰色で示した部分はその標準偏差（室間標準偏差）の範囲である。ただし、室間平均の算出前に各報告結果についてグラブズ（Grubbs）の検定を行い、¹⁴⁾ 5% 棄却限界値を用いて外れ値を検出し、室間平均等を算出する際には除外している。得られた二つの相転移の補外開始温度およびピーク温度の室間平均とその標準偏差を Table 5 に示す。複数試料測定の場合の再現精度を確認するために、可能なデータについては一元配置分散分析（ANOVA）を行った。その結果、5% 有意水準で有意差が見られた試験室数を Table 5 に示す。各試験室で見られた文献値からの偏りの相関を確認するために、二つの相転移の補外開始温度についてそれぞれの文献値 (t_{lit})¹⁰⁾ からの偏差を求めた。それらのうち二つの相転移についてデータが使用可能であった15 試験室についての偏差を

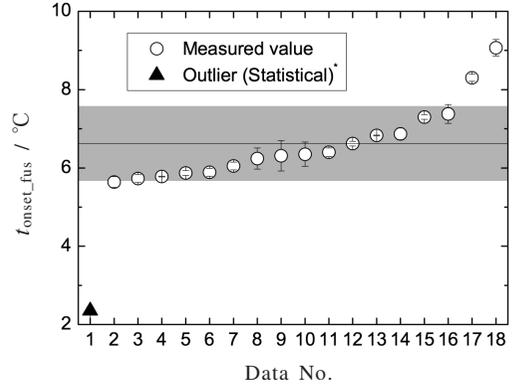


Fig.3 Extrapolated onset temperature of fusion (*Rejected because of the result from Grubbs test (5 % rejection region)).

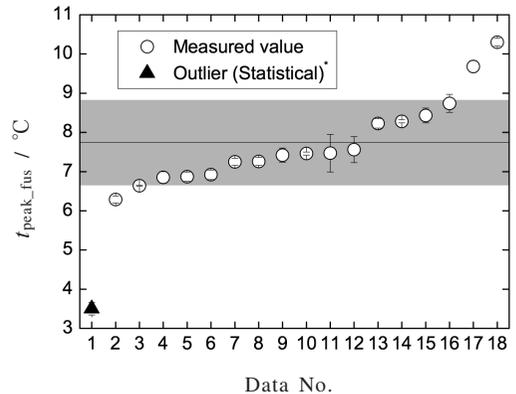


Fig.4 Peak temperature of fusion (*Rejected because of the result from Grubbs test (5 % rejection region)).

Table 5 Mean values and standard deviations among laboratories and ANOVA results within each laboratory of measured values.

測定値	データ数	室間平均	室間標準偏差	室内試料間差	
				有意試験室数 (全試験室数)	文献値 ¹⁰⁾
t_{onset_ss}	16	-86.44 °C	2.87 °C	4 (8)	-86.90 °C
t_{peak_ss}	16	-84.82 °C	2.99 °C	4 (8)	-
t_{onset_fus}	17	6.62 °C	0.94 °C	4 (9)	6.66 °C
t_{peak_fus}	17	7.74 °C	1.08 °C	7 (8)	-
$\Delta_{ss}H$	13	76.96 J g ⁻¹	7.23 J g ⁻¹	6 (8)	79.8 J g ⁻¹
$\Delta_{fus}H$	17	30.40 J g ⁻¹	3.12 J g ⁻¹	8 (11)	31.5 J g ⁻¹

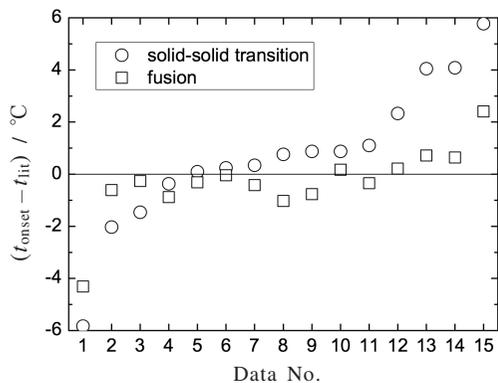


Fig.5 Deviation of extrapolated onset temperature from literature value.

Fig.5に示す。データ番号は固相間相転移の補外開始温度についての文献値からの偏差を昇順に並べた順番である。

全ての測定結果において、室間標準偏差はどの室内標準偏差よりも大きかった。測定装置やそのメーカー、校正用標準などによる精度さへの影響はデータ数が少ないこともあり、判断できなかった。また半数以上の試験室で同一試料の繰り返し性の分散よりも試料間の再現性の分散が有意に大きい結果が得られている。まず繰り返し精度が高いことは、シクロヘキサン自身の相転移温度は安定に繰り返し測定が行えることを意味しており、標準物質として使用する場合の要件を満たしていると考えられる。室間のばらつきが室内再現性のばらつきよりも明確に大きかったことは、相転移温度の測定において最も深刻な影響を与えるのは測定装置や測定法に由来するかたよりであり、それを減らすことがDSC等での温度測定の不確かさを低減に最も有効であることを意味している。それに加えて再現性のばらつきが繰り返し性のばらつきよりも大きい試験室においては、試料のサンプリング、装置内への試料セットおよび測定中の装置や試料の状態の再現性がよくなることで測定の不確かさをさらに低減できると考えられる。

Fig.5においては、相転移温度の偏差が比較的小さい中央付近のデータについては二つの相転移間に明確な相関は見られないが、偏差の絶対値が大きい両端に近いデータには二つの傾向が見られる。一つは偏差の符号が一致していることであり、もう一つは偏差の絶対値が融解に比べて固相間相転移の方が大きいことである。今回のRRTの参加機関のほとんどはインジウムをはじめとした高融点の純金属で校正を行っており、校正温度から大幅に離れた温度域で測定を行っている。そのため、使用している熱分析装置の特性や温度目盛りの関数などによっては、低温域で温度目盛りがずれる可能性がある。特に偏差の絶対値が大きかった

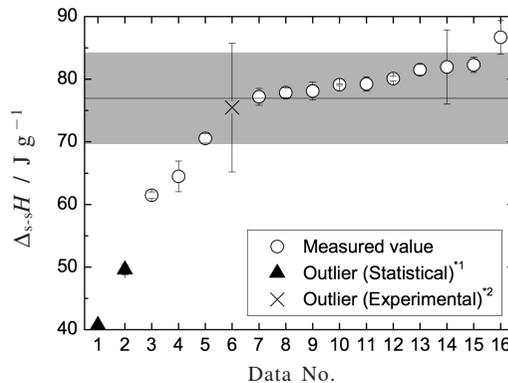


Fig.6 Enthalpy of solid-solid transition (*¹ Rejected because of the result from Grubbs test (5 % rejection region), *² Rejected because of the evaporation in measurements).

機関では、かたよりの方向に傾向はないけれども、校正温度域から低温側に外れるにしたがって温度目盛りのかたよりは単調に増加していったと考えられる。これに対して、純金属四種に関するRRTでは高温域での校正を行っており、例えばインジウムの融解の補外開始温度における全試験室あわせたデータの標準偏差は0.25°Cであった。これは今回のRRTの二つの相転移温度の場合に比べてかなり小さく、このことから測定温度域での校正は有効であると考えられる。

上記のように熱分析装置を校正するための標準物質そのものの選択やそれに加えて純度といった品質ももちろん重要であるが、校正に用いる温度値や測定物理量の選択も重要である。ある参加機関が市販のシクロヘキサンを校正に用い、その相転移温度としてICTA-NBS標準物質のシクロヘキサンのピーク温度を採用した。その結果、当該機関の報告値は校正を行ったにも係わらず高温側にかたよる結果となった。温度に限った話ではないが、特性値が付与されていない試薬などを校正に用いる際には、使用する特性値を複数の文献を参照して選択するなどして慎重に行うべきであり、可能であれば特性値が付与された認証標準物質を使用することが望ましい。

3.4 相転移エンタルピー

10°C min⁻¹の加熱速度での固相間相転移エンタルピーおよび融解エンタルピーをそれぞれFig.6およびFig.7に示す。室内および室間の平均値および標準偏差の算出法およびプロット法は相転移温度の場合と同じである。それに加えて、試料の揮発が報告された1試験室の測定結果は外れ値として解析時には除外している。得られた二つの相転移エンタルピーの室間平均および室間標準偏差をTable 5に示す。

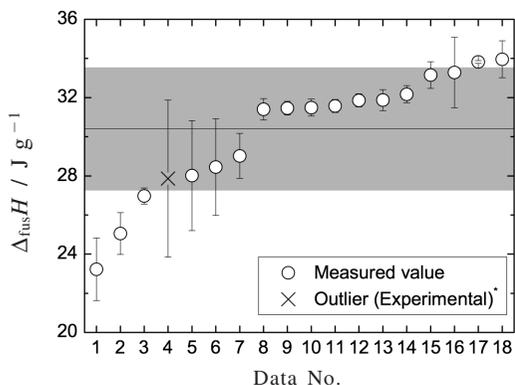


Fig.7 Enthalpy of fusion (*Rejected because of the evaporation in measurements).

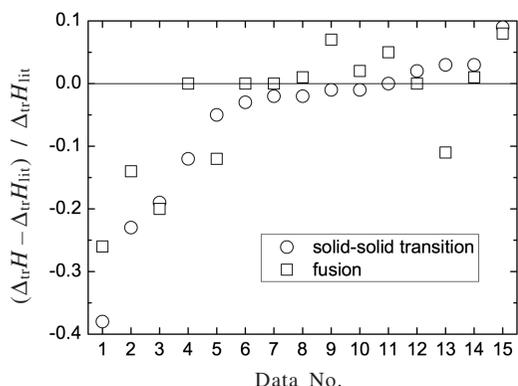


Fig.8 Deviation of enthalpy of phase transition from literature value.

試料間の再現精度を確認するため行った一元配置分散分析の結果についても Table 5 に示す。次に、二つの相転移の相転移エンタルピー ($\Delta_{tr}H$) がともに使用可能であった15試験室のデータについて、それぞれの文献値 ($\Delta_{tr}H_{lit}$)¹⁰⁾からの相対偏差を Fig.8 に示す。データ番号は固相間相転移の相転移エンタルピーの文献値からの偏差の昇順に並べた場合の順番である。

Fig.6 および Fig.7 に示した二つの相転移エンタルピーにおいて、室間標準偏差は外れ値を除いた全室内標準偏差よりも大きかった。測定装置やそのメーカー、校正用標準などによる精密さへの影響はデータ数が少ないこともあり、判断できなかった。分散分析の結果から、試料間の相転移エンタルピーに有意差が見られた試験室数は相転移温度の場合よりも多く、試料間差が相転移温度以上に見られる結果となった。繰り返し測定によるばらつきは相転移温度の場合と同様に他の要因よりも小さく、シクロヘキサンの相

転移エンタルピー測定は繰り返し安定に行えることを示唆しており、標準物質として使用が可能であると考えられる。室間標準偏差がどの室内標準偏差よりも大きかったことは、いくつかの試験室に測定再現精度よりも大きなたよりが生じていることを意味し、校正を適切に行うことでそのかたよりを低減することが可能であることを意味している。相転移温度に比べて試料間に有意差が見られた試験室が多かったことは、試料のハンドリングは温度よりも熱量に対して大きく影響することを意味しており、それを改善できればより大きな測定の精密さの向上が期待できる。

Fig.8 において、正方向ではそれほど大きなたよりを持つデータは見られないのに対し、負方向では大きなたよりをもつ試験室が見られた。このかたよりについて本RRTの結果から二つの要因が考えられる。一つは相転移温度の場合と同じく装置の校正であり、もう一つは試料の揮発による試料量の減少である。シクロヘキサンの蒸気圧は13 kPa (25℃)¹¹⁾であり、1試験室から報告があったように、密封が不十分であれば試料が揮発する。測定時の試料量が精密に得られないため、熱量測定も精密に求められない。試料の揮発が報告された1試験室の結果以外でも、同一試料の繰り返し測定で相転移エンタルピーが減少していく試料もいくつか見受けられた。シクロヘキサンのように揮発が懸念される試料の場合には測定前後に秤量を行い、重量変化が見られない試料のみのデータを採用すべきである。もう一つの要因として考えられる装置の校正に関してであるが、相転移温度の場合と同様に相転移エンタルピーについてもより大きなたよりが固相間相転移に見られた試験室が多かった。これらの試験室では繰り返し測定時に相転移エンタルピーの減少が必ずしも見られていないため、試料の揮発の影響はそれほど大きくないと考えられる。特に熱電対をセンサーとして使用している場合、熱電対に使用する素材によっては低温で感度が低下する可能性もあり、その温度変化を反映させる必要があると考えられる。純金属四種のRRTではインジウムの融解エンタルピーにおける全データの相対標準偏差は1%程度であり、今回の二つでは室間標準偏差が10%程度であったことを考えると、測定温度域にあわせた校正で熱量のかたよりの大幅な低減が期待できる。

3.5 加熱速度

加熱速度の影響を評価するために、10℃ min⁻¹と5℃ min⁻¹それぞれでの室内平均を用いて各試験室に対応があるt検定を行った。t検定には二つの加熱速度の両方で報告のあった試験室のみの測定結果を使用した。その結果、二つの相転移について補外開始温度および相転移エンタルピーには有意水準5%で有意差が見られなかったのに対し、

ピーク温度では同水準で有意差が見られた。この結果は校正を測定条件にあわせて行えば、補外開始温度および相転移エンタルピーに対する加熱速度の影響を補正できることを意味している。しかしピーク温度は一次相転移の場合でも加熱速度によって変化するため、相転移温度として使用することは適切ではないと言える。

4. おわりに

本報では標準化作業グループが主体となって行ったシクロヘキサンの相転移温度および相転移エンタルピーに関するDSCを用いたRRTの結果を報告した。固相間相転移と融解の補外開始温度、ピーク温度および相転移エンタルピーの全ての結果において各試験室内のばらつきよりも試験室間のばらつきの方が大きかった。また複数試料を測定した試験室の半数以上においては試料間の再現精度よりも試料内の繰り返し精度がよいという結果が得られた。室内の繰り返し精度が高かったことにより、シクロヘキサンの二つの相転移についての繰り返し精度は高く、温度および熱量の校正用標準物質として使用することは妥当であると考えられる。

今回のRRTでの全ての測定結果において試験室間のばらつきが大きかった要因として、低温域での温度および熱量の目盛りのかたよりが考えられる。多くの試験室では高温域のみで校正を行っており、その温度域で目盛りはかたよりが小さかったけれども、シクロヘキサンの相転移がある低温域に外挿されることによって、いくつかの試験室では大きなかたよりが生じた可能性がある。このかたよりを低減し、より正確な測定を行うためには、測定温度域をはじめとして測定条件にあわせた校正が有効である。DSCにおいては今回のRRTに用いたシクロヘキサンを校正用標準物質として使用することにより、低温域での測定結果の信頼性向上が期待される。

謝 辞

Table 1に示した本ラウンドロビンの参加機関の関係者各位に感謝する。

文 献

- 1) G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, and W. Hemminger, *Thermochim. Acta* **160**, 1 (1993).
- 2) S. M. Sarge, E. Gmelin, G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Hemminger, and W. Eysel, *Thermochim. Acta* **247**, 129 (1994).
- 3) JIS Q 0030, 標準物質に関連して用いられる用語及び定義 (1997).

- 4) JIS Q 0035, 標準物質の認証—一般的及び統計学的原則 (1997).
- 5) JIS K 7121, プラスチックの転移温度測定方法 (1987).
- 6) JIS K 7122, プラスチックの転移熱測定方法 (1987).
- 7) 小棹理子, 吉田博久, 西本右子, 澤田 豊, 古賀信吉, 加藤英幸, 木村隆良, 城所俊一, 清水由隆, 川路 均, 第40回記念熱測定討論会講演要旨集, p.106 (2004).
- 8) 西本右子, 小棹理子, 加藤英幸, 川路 均, 木村隆良, 古賀信吉, 澤田 豊, 清水由隆, 山崎淳司, 吉田博久, 渡辺博道, 山田修史, 第42回熱測定討論会講演要旨集, p.292 (2006).
- 9) 渡辺博道, 西本右子, 加藤英幸, 小棹理子, 川路 均, 木村隆良, 古賀信吉, 澤田 豊, 清水由隆, 山崎淳司, 吉田博久, 山田修史, 第43回熱測定討論会講演要旨集, p.42 (2007).
- 10) R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. Planas Leitão, M. V. Roux, and L. A. Torres, *Thermochim. Acta* **331**, 93 (1999).
- 11) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂四版, 丸善 (1993).
- 12) P. D. Garn and O. Menis, Certificate GM-757, ICTA Certified Reference Materials (CRM) for differential thermal analysis, differential scanning calorimetry, and related techniques below 350 K, U. S. Natl. Bur. Stand.
- 13) J. C. Company, *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 318 (1973).
- 14) JIS Z 8402-2, 測定方法及び測定結果の精確さ (真度及び精度) —第2部: 標準測定法の併行精度及び再現精度を求めめるための基本的な方法 (1999).

要 旨

日本熱測定学会標準化作業グループは、シクロヘキサンがDSCの低温域での校正用標準物質として適切かどうかの確認を行うため、その相転移温度および相転移エンタルピーについてのラウンドロビンのテスト (RRT) を行った。RRTには19機関の参加があった。シクロヘキサンの固相間相転移および融解についてそれぞれの補外開始温度、ピーク温度および相転移エンタルピーの報告を受けた。全ての測定結果において、各試験室内のばらつきに比べて試験室間のばらつきの方が大きかった。このことは、シクロヘキサンの相転移温度および相転移エンタルピーの各試験室内での測定再現精度は高いが、いくつかの試験室の結果についてはかたよりを有していることを意味している。繰り返し精度の高さからシクロヘキサンをDSCの校正に使用することは妥当である。シクロヘキサンを用いた適切な校正により、DSCの測定結果をより正確なものにすることが可能である。

示差走査熱量計校正用標準物質としてのシクロヘキサンの
妥当性に関するラウンドロビンテスト

清水由隆 Yoshitaka Shimizu

独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門,
National Metrology Institute of Japan, National Institute
of Advanced Industrial Science and Technology, TEL.
029-861-6875, FAX. 029-861-6867, e-mail: y-shimizu@
aist.go.jp

研究テーマ：標準物質

趣味：読書

小棹理子 Riko Ozao

ソニー学園湘北短期大学, SONY Institute of Higher
Education, TEL. 046-247-3131 (int 244), FAX. 046-250-
8936, e-mail: ozao@shohoku.ac.jp

研究テーマ：バイオマス応用, 環境材料科学, データマイ
ニング

趣味：ゴルフ

川路 均 Hitoshi Kawaji

東京工業大学応用セラミックス研究所, Materials and
Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology,
TEL. 045-924-5313, FAX. 045-924-5339, e-mail:
kawaji@msl.titech.ac.jp

研究テーマ：熱容量, 相転移機構, セラミックス

趣味：アマチュア無線

城所俊一 Shun-ichi Kidokoro

長岡技術科学大学生物系, Dept. of Bioengineering,
Nagaoka Univ. Tech., TEL.&FAX. 0258-47-9425, e-mail:
kidokoro@nagaokaut.ac.jp

研究テーマ：蛋白質物性

趣味：音楽鑑賞

木村隆良 Takayoshi Kimura

近畿大学理工学部, Dept. of Chemistry, Kinki Univ., TEL.
06-6721-2332, FAX. 06-6723-2721, e-mail: kimura@
chem.kindai.ac.jp

研究テーマ：溶液の熱力学的研究 包接化合物の熱力学
固体反応など

趣味：ハイキング

古賀信吉 Nobuyoshi Koga

広島大学大学院教育学研究科, Graduate School of
Education, Hiroshima Univ., TEL.&FAX. 082-424-7092,
e-mail: nkoga@hiroshima-u.ac.jp

研究テーマ：固相反応論, 化学教育

趣味：JUDO, グラフィックアート

澤田 豊 Yutaka Sawada

東京工芸大学, Tokyo Polytechnic Univ., TEL.&FAX. 046-
242-9532, e-mail: sawada@nano.t-kougei.ac.jp

研究テーマ：透明導電膜の作製と評価, 薄膜と膜原料の熱
分析など

趣味：雑学の読書

西本右子 Yuko Nishimoto

神奈川大学理学部, Faculty of science, Kanagawa Univ.,
TEL. 0463-59-4111, FAX. 0463-58-9684, e-mail:
y24moto@kanagawa-u.ac.jp

研究テーマ：分析化学, 環境分析

趣味：実験

山崎淳司 Atsushi Yamazaki

早稲田大学創造理工学部環境資源工学科, Department of
Resources and Environmental Engineering, Waseda Univ.,
TEL. 03-5286-3321, FAX. 03-3200-1245, e-mail:
ya81349@waseda.jp

研究テーマ：鉱物の結晶化学, 合成, 相変化機構

趣味：読書, 博物鑑賞

吉田博久 Hirohisa Yoshida

首都大学東京大学院都市環境科学研究科, Graduate School
of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan
Univ., TEL. 0426-77-2845, FAX. 0426-77-2821, e-mail:
yoshida-hirohisa@tmu.ac.jp

研究テーマ：多成分系分子集合体の構造制御

趣味：散歩, 植物栽培

加藤英幸 Hideyuki Kato

独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門,
National Metrology Institute of Japan, National Institute
of Advanced Industrial Science and Technology, TEL.
029-861-4308, e-mail: kato-hideyuki@aist.go.jp

研究テーマ：熱物性標準

趣味：篠笛