

解 説

## 標準化のための熱的研究とそのイオン液体への応用

清水 由隆

(独) 産業技術総合研究所 計量標準総合センター

(受取日: 2013年11月13日, 受理日: 2013年12月10日)

### Calorimetric Studies for Standardization and Their Application to Ionic Liquids

Yoshitaka Shimizu

National Metrology Institute of Japan,  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (NMIJ/AIST)

(Received Nov. 13, 2013; Accepted Dec. 10, 2013)

Standardization plays important roles in various fields of technology and trade for convenience and mutual recognition. In this article, author's activities based on calorimetry and thermal analysis for the standardization concerning quality assurance of measurements are briefly described. For the quality assurance including establishment of metrological traceability, certified reference materials for calibration of analytical instruments were developed by using adiabatic calorimetry and differential scanning calorimetry (DSC). Cyclohexane was validated as a reference material for DSC calibration in a round robin test (RRT) conducted by the working group on standardization in Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis. The RRT results indicate that appropriate calibration with suitable reference materials reduces significant biases in both temperature and enthalpy. The author also participated in a project for standardization of ionic liquids conducted by IUPAC. Our measurement capability in calorimetry was validated by agreement of our reported thermodynamic quantities of a reference ionic liquid with those by other participants. Based on the validated capability, we clarified that origin of low melting point of some ionic liquids were low entropy of crystal from the analysis of alkyl-chain-length dependences of thermodynamic quantities.

Keywords: certified reference material, calibration, differential scanning calorimetry, adiabatic calorimetry, ionic liquid



清水 由隆  
Yoshitaka Shimizu  
E-mail: y-shimizu@aist.go.jp

### 1. はじめに

科学・技術において標準化とは「利便性のために共通に使用するための規定を確立する活動」ということができる。自然科学の分野で最も基本となる標準化は「単位の統一」であろう。日本を含め 50 ヶ国以上が批准しているメートル条約の下、国際単位系 (SI) が世界共通の単位として使用されている。<sup>1)</sup> 定義も含め単位が統一されていることにより、たとえば 1 m であれば世界中どこでも同じ長さであり、科学的なデータの互換性が得られるなどのメリットがある。この標準化は熱分析をはじめとした機器分析においても活用されている。日本工業規格 (JIS) などの方法規格を定めることは測定の標準化と言えるし、何らかの基準を用いて測定装置で得られた信号を温度や熱量などの測定量に関連付ける校正は、測定量の標準化と言える。熱分析装置の場合、この校正には標準物質が使用されることが多い。

標準物質は、「一つ以上の規定特性について、十分均質かつ安定であり、測定プロセスでの使用目的に適するように作成された物質」のことである。<sup>2)</sup> たとえば DSC で用いられる標準物質としては、融点や融解エンタルピーがよく知られている純金属や熱容量が知られた  $\alpha$ -アルミナなどがあり、装置の校正に用いられる。標準物質の用途としてはこれ以外に装置や測定法の妥当性確認 (精度管理) がある。たとえば、熱容量の絶対値測定が可能な断熱型熱量計では、標準物質を測定して得られた熱容量を文献値等と比較することにより、装置の精度管理が行われる。どちらの目的で使用されるにしろ標準物質は測定結果の信頼性の基準として用いられる。そのため、標準物質の値付けには正確な評価が必要であり、信頼性確保のために SI までつながること (SI トレーサブル) が望ましい。<sup>3)</sup>

筆者はこれまでに SI トレーサブルな純度を付与した高純度有機標準物質の開発をはじめ、測定の信頼性向上に寄与するべく標準化に向けた研究開発を行ってきた。本稿ではその内容を紹介し、その過程で培われた測定能力を活用して得られた信頼性の高い熱力学量の系統的解析によるイオン液体の低融点の起源に関する研究成果を紹介する。

### 2. 熱測定を利用した高純度有機標準物質の開発

計量法に基づく計量法トレーサビリティ制度 (JCSS) は、国家計量標準までのトレーサビリティが確保された計量標準を供給する制度である。<sup>4)</sup> 国家標準となる特定標準物質の SI トレーサビリティを確保することにより JCSS の下で供給される校正用標準物質の SI トレーサビリティを確保することができる。そのためには、特定標準物質の原料として使用される基準物質の純度あるいは濃度が SI にトレーサブルである必要がある。この基準物質となる認証標準

物質 (CRM) を独立行政法人産業技術総合研究所 計量標準総合センター (NMIJ/AIST) では開発している。<sup>5)</sup> 筆者はこの基準物質となる、純度を認証値とする揮発性有機化合物 (VOC) の高純度有機標準物質 28 品目を開発した。<sup>6)</sup>

純度評価には物理量の測定のみから純度評価が可能な凝固点降下法を採用した。凝固点降下法での純度評価には断熱型熱量計あるいは示差走査熱量計 (DSC) を用いている。高純度有機標準物質開発時の凝固点降下法に適用した各測定法の特徴を **Table 1** に示す。<sup>6)</sup>

凝固点降下法は、試料の融解中、試料の温度 ( $T$ ) と液相の割合 (融解分率) の間に(1)式 (固溶体を形成する不純物が含まれる場合は(2)式) の関係が成り立つことに依拠して、融解中の  $f$  と  $T$  を測定することにより、試料中の総不純物濃度 ( $x_{ip}$ ) を算出する方法である。<sup>7,8)</sup>

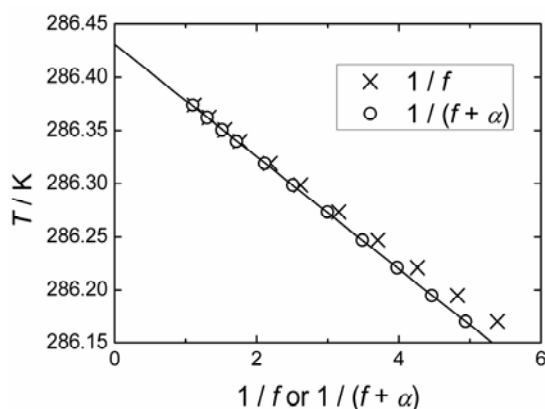
$$T = T_0 - \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta_{fus} H} \cdot x_{ip} \cdot \frac{1}{f} \tag{1}$$

$$T = T_0 - \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta_{fus} H} \cdot x_{ip} \cdot \frac{1}{f + \alpha} \tag{2}$$

ここで  $T_0$  は純物質の融点、 $R$  は気体定数、 $\Delta_{fus} H$  はモル融解エンタルピー、 $\alpha = k/(1-k)$  であり、 $k$  は不純物の固相と液相への分配係数の比である。

(1)式では融解分率の逆数に温度が比例することになるため回帰分析により切片 ( $T_0$ ) と傾き (融点降下度、 $\Delta T$ ) を求め、モル融解エンタルピーを測定することにより、(3)式に基づき総不純物濃度を算出することができる。

$$x_{ip} = \frac{\Delta_{fus} H}{R \cdot T_0^2} \cdot \Delta T \tag{3}$$



**Fig.1** Equilibrium temperature against  $1/f$  and  $1/(f+\alpha)$  plots of NMIJ CRM 4013-a, *p*-xylene during fusion:  $1/f$  (×);  $1/(f+\alpha)$  (○); regression line of temperature on  $1/(f+\alpha)$  (—).<sup>6)</sup>

**Table 1** Characteristics of techniques for purity assay by freezing point depression method: Approximate values in typical cases in NMIJ CRMs of high-purity VOCs are given in brackets.<sup>6)</sup>

	Adiabatic calorimetry	DSC	
		Stepwise scan	Continuous scan
Thermodynamic condition	Equilibrium	Quasi-equilibrium	Non-equilibrium
Thermal condition of system	Adiabatic	Isothermal	Steady
Temperature resolution	High ( $10^{-4}$ K – $10^{-3}$ K)	Low ( $>10^{-2}$ K)	-
Sample amount	Large ( $>1$ g)	Small (1 mg – 10 mg)	
Measurement time	Very Long (2 days – 7 days)	Long (5 h – 1 day)	Short (1 h – 10 h)
Accuracy	Very high ( $>0.00001$ mol mol <sup>-1</sup> )	High ( $>0.0001$ mol mol <sup>-1</sup> )	Low ( $>0.0003$ mol mol <sup>-1</sup> )

実際の高純度有機標準物質では、固溶体を形成する不純物が含まれることが多く、この場合には Fig.1 に示すように、直線ではなく上に凹の曲線となる。<sup>6)</sup> その場合には(2)式を適用し、総不純物濃度を算出する。液相に溶ける不純物のみが試料に含まれる場合には、1 から総不純物濃度を引くことにより純度 ( $x_p$ ) が得られ、物理量のみでの測定から純度評価が行えることとなる。凝固点降下法を適用した標準物質のほとんどは蒸留精製が行われているため、凝固点降下法で検出されない不純物はほとんど含まれていないと考えられる。

化学分析においては測定手法によっては検出できない不純物があるなど、得られた純度はかたよりを有することがある。そのため、純度の検証として測定原理の異なる方法で得られた純度との比較検討が必要である。凝固点降下法による純度の検証は、ガスクロマトグラフ法並びにカールフィッシャー (KF) 法を用いた不純物分析結果から求めた差数法による純度 ( $x_{p(\text{sub})}$ ,  $x_{p,w(\text{sub})}$ ) との比較により行った。また、凝固点降下法では物質質量分率での純度が得られるが、濃度標準の調製には質量比混合法を用いることが多く、<sup>4)</sup> 不純物分析による不純物の濃度 ( $w_i$ ) と分子量 ( $M_i$ ) から求められた総不純物の平均分子量 ( $M_{ip}$ ) を用いて質量分率での純度 ( $x_{p,w}$ ) へ変換している。その変換と凝固点降下法と不純物分析による検証の概要を Fig.2 に示す。<sup>6)</sup>

CRM の開発では、凝固点降下法による純度測定だけではなく、その不確かさ評価や均質性および安定性の評価、特性値の検証などが必要である。<sup>9)</sup> 認証値にはその信頼区間 (通常 95 %) を示す (拡張) 不確かさが付与されており、認証値の不確かさには総不純物濃度の測定ばらつき、測定装置の校正等に起因する不確かさ、均質性、安定性および測定法間差が含まれる。

認証標準物質としての要件を満足するため、NMIJ/AIST においては ISO Guide 34 および ISO/IEC 17025 に適合するマネジメントシステムに基づいて CRM 開発が行われている。その適合性を表明するため、NMIJ/AIST は独立行政法人製品評価技術基盤機構 認定センターより、製品評価技術基盤機構認定制度 (ASNITE) において標準物質生産者としての認定を取得している。<sup>10)</sup> それに加え、28 品目すべての純度評価に関する測定能力は国際度量衡委員会において締結された国際相互承認協定 (CIPM MRA) により承認され、基幹比較データベースに登録・公表されている。<sup>11)</sup> その結果、当該の認証標準物質は、日本における国家標準のトレーサビリティソースとして使用されるだけでなく、全加盟国で通用する標準物質となっている。

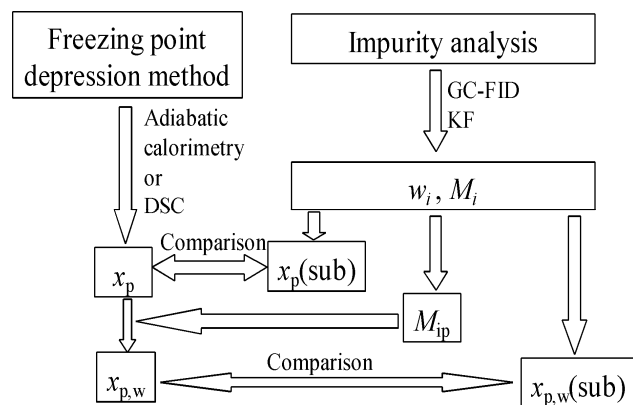


Fig.2 Verification scheme of NMIJ CRM.<sup>6)</sup>

### 3. DSC 校正用標準物質の開発

DSC では一定の温度プログラムに基づく動的な測定が行われており、測定条件にあわせた温度と熱量の校正が必要である。そのために試料の測定条件と同じ条件で標準物質の測定が行われ、その結果を用いて校正が行われるのが一般的である。DSC 校正には純物質の融解が用いられる場合が多いが、市販試薬の純度などの品質や融点などの文献値の信頼性を測定者自身が保証するのは困難であるため、DSC 校正には認証標準物質の使用が推奨される。DSC 校正用の CRM は National Institute of Standards and Technology (米), LGC limited (英) および Physikalisch-Technische Bundesanstalt (独) などの国家計量標準機関より供給されている。しかしながら多くの CRM の融点は室温以上であり、室温以下の低温域で DSC 校正に使用可能な CRM はほとんど供給されていない。DSC 校正時にそろえるべき条件としてはその温度域も含まれるため、<sup>12)</sup> 測定と校正の温度域のずれにより、測定の信頼性が損なわれる可能性がある。この低温域での DSC 測定の信頼性向上のため、低温域で温度と熱量の校正に使用可能な標準物質を開発した。シクロヘキサンの選定理由としては以下のものがある。

1.  $-87.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  と  $6.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  に顕著な相転移前駆現象を示さない二つの一次相転移を持つ。<sup>13-15)</sup>
2. 温度を下げるだけで低温相に転移し、高温相が顕著な過冷却を示さない。
3. 国際熱分析連合 (ICTAC) 推奨の DSC 校正用標準物質の一つである。<sup>16)</sup>
4. DTA 校正用標準物質 ICTA-NBS GM-757 に含まれている物質の一つであった。<sup>17)</sup>
5. 取り扱いが比較的容易であり、高純度試料の入手が可能であった。

標準物質としたシクロヘキサンは再結晶と蒸留により精製されたもので、窒素雰囲気下で茶褐色ガラスアンブルに 1.5 mL ずつ封入されている。水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FID) を用いて得られた主成分の面積百分率は 99.998 % であった。認証値および純度の評価には断熱型熱量計, JTA-2000C ((株) ジェック東理社) を用い、試料量は 0.9 g – 5.6 g であった。

“NMIJ CRM 5401-a シクロヘキサン (熱分析用)” の飽和蒸気圧下での熱容量 ( $C_{\text{sat}}$ ) を文献値とともに Fig.3 に示す。<sup>13-15,18)</sup> 130 K – 300 K の温度範囲で、得られた熱容量は文献値と一致し、NMIJ CRM 5401-a の熱容量も文献値同様に相転移前であっても顕著な熱容量増加は見られず、校正用標準物質としても適切であることが確認できた。

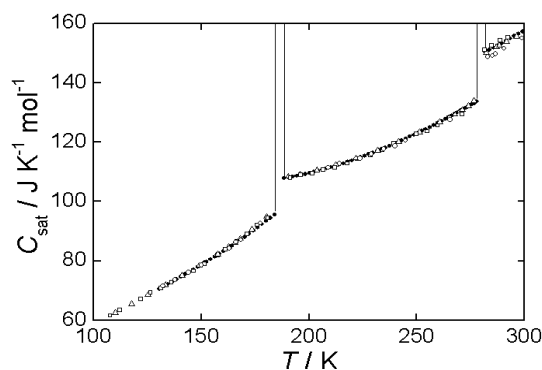


Fig.3 Heat capacities of cyclohexane under the saturated gas condition: NMIJ CRM 5401-a (●); Parks and Huffman<sup>13)</sup> (○); Aston *et al.*<sup>14)</sup> (□); Ruehrwein and Huffman<sup>15)</sup> (△).<sup>18)</sup>

**Table 2** Certified values of NMIJ CRM 5401-a and their literature values.<sup>18)</sup>

Source	$T_{ss} / \text{K}$	$T_{fus} / \text{K}$	$\Delta_{ss}H / \text{J mol}^{-1}$	$\Delta_{fus}H / \text{J mol}^{-1}$
Certified value <sup>18)</sup>	186.18 ± 0.04	279.86 ± 0.06	6750 ± 70	2690 ± 60
ICTAC <sup>16)</sup>	186.25 ± 0.02	279.81 ± 0.04	6713 ± 74	2652 ± 71
Parks and Huffman <sup>13)</sup>	185.9	279.3	6718	2610
Aston et al. <sup>14)</sup>	186.09	279.84	6686	2626
Ruehrwein and Huffman <sup>15)</sup>	186.10	279.82	6738	2676

圧力一定条件下では純物質の一次相転移中の温度は一定となるが、実際の試料では不純物が含まれる多成分系となり、相転移中の温度も変化する。このため、相転移中の温度の変動を不確かさに含めることとし、各測定では高温相の割合が75%以上で断熱状態温度が一定 (< 5  $\mu\text{K}/\text{min}$ ) となる温度を相転移温度とした。固相間相転移では柔粘性結晶相の割合が0.10から0.92に変動した際に0.016 Kの、融解では液相の割合が0.11から0.94に変動した際に0.008 Kの温度上昇が観測された。これらから相転移中の温度変動の不確かさを算出した。相転移温度の不確かさは、測定ばらつき、相転移中の温度変動ならびに測定装置の不確かさを合成して見積もった。

相転移エンタルピーは熱容量測定を通じて求めた。相転移エンタルピーの算出の際には相転移が一回の加熱で終了するように加熱エネルギーを加えた。相転移エンタルピーは(4)式に示すように、加熱エネルギー量 ( $\Delta E_{\text{heat}}$ ) から試料及びセルの昇温に必要な熱量 ( $\Delta E_{\text{vessel}}$ ,  $\Delta E_{\text{sample}}$ ) を差し引き、熱漏れ ( $\Delta E_{\text{leak}}$ ) を補正したあと、試料量 ( $n_{\text{sample}}$ ) で除して求めた。

$$\Delta_{tr}H = \frac{\Delta E_{\text{heat}} - \Delta E_{\text{vessel}} - \Delta E_{\text{sample}} - \Delta E_{\text{leak}}}{n_{\text{sample}}} \quad (4)$$

相転移エンタルピーの不確かさは、測定ばらつきや測定装置に起因する不確かさを合成して見積もった。

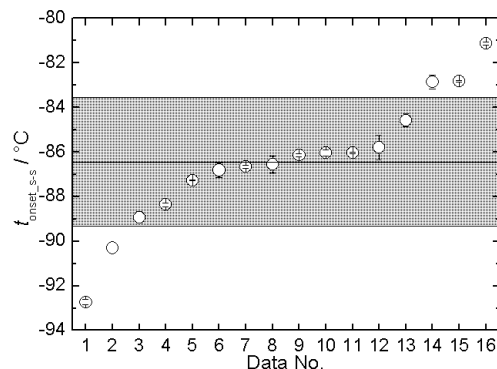
DSC 校正用標準物質としての品質を確認するため、純度を凝固点降下法により評価した。<sup>18)</sup> 得られた純度 (物質質量分率) は99.999%であったが、JIS K 0129の要求にあわせ、認証書には参考情報として純度 (物質質量分率) は0.9999 mol mol<sup>-1</sup>以上と記載している。<sup>12)</sup>

求められた認証値とその文献値を **Table 2** に示す。得られた認証値はその不確かさの範囲で文献値と一致しており、信頼性の高い認証値が得られたことを確認できた。<sup>13-16,18)</sup>

#### 4. DSCの低温域ラウンドロビテスト (RRT)

筆者も参加している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いる。そこで、室温以下の低温域での標準物質としてのシクロヘキサンの妥当性を確認するために RRT を実施していただいた。<sup>19)</sup> また今回の RRT の結果から、DSC 測定の問題点や測定精度向上のために注意すべき点を考察した。

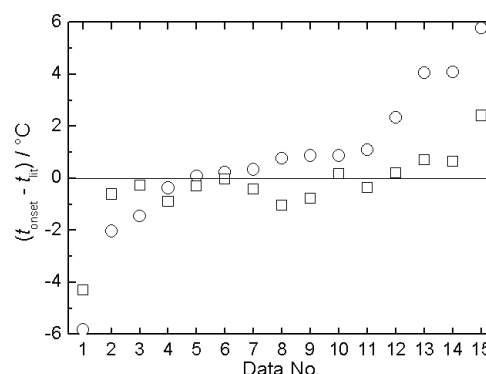
RRT 用試料として NMIJ CRM 5401-a と同一ロットのシクロヘキサンを使用した。今回の RRT には装置メーカー、素材メーカー、分析機関、大学、公的試験研究機関あわせて19機関が参加した。二つの相転移それぞれの補外開始温度、ピーク温度および相転移エンタルピーを報告値とした。報告結果の例として固相間相転移の補外開始温度を **Fig.4** に示す。<sup>19)</sup> すべての参加機関の機関内標準偏差 (各プロットのエラーバー) に比べて参加機関間標準偏差 (色塗りの部分) の方が大きかった。この傾向は報告されたすべての相転移温度および相転移エンタルピーでも同様であった。



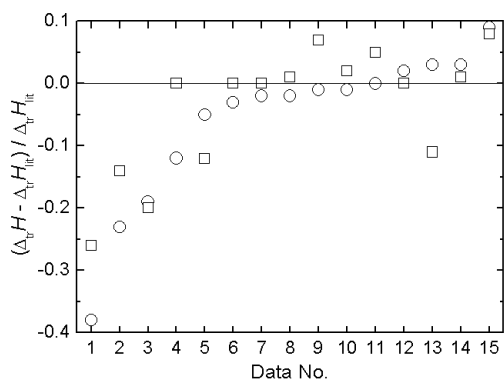
**Fig.4** Extrapolated onset temperature of solid-solid phase transition: mean within laboratory (○); standard deviation within laboratory (error bar); mean among laboratories (—); standard deviation among laboratories (shaded area).<sup>19)</sup>

このことから RRT 用試料の相転移温度や相転移エンタルピーの再現性は高く、シクロヘキサンが DSC 校正用標準物質として使用可能であると判断できる。それに加え、各測定機関の相転移温度および相転移エンタルピーも再現性にも問題はないことが分かる。しかしながら参加機関間ではばらつきが大きく、各機関の報告値には文献値から大きく外れている報告結果もあった。

相転移温度の傾向を確認するために、測定機関ごとの二つの相転移の補外開始温度との相転移温度の文献値からの偏差を計算した。相転移温度の偏差を **Fig.5** に示す。<sup>19)</sup> 文献値から大きく外れた報告をした機関の偏差には二つの特徴がある。一つはのかたよりの方向が二つの相転移で同じであること、もう一つは固相間相転移温度の偏差の方が融点の偏差よりも大きいことである。多くの機関では校正用標準物質としてインジウムなどの純金属を使用しており、シクロヘキサンの二つの相転移温度に比べてかなり高温で校正している。相転移温度に関しては校正温度域からより離れている固相間相転移温度の方が融点よりかたよりが大きくなっているといえる。



**Fig.5** Deviation of extrapolated onset temperature from literature value<sup>16)</sup>: solid-solid transition (○); fusion (□).<sup>19)</sup>



**Fig.6** Deviation of phase transition enthalpy from literature value<sup>16)</sup>: solid-solid phase transition (○); fusion (□).<sup>19)</sup>

相転移エンタルピーについても同様に、測定機関ごとの二つの相転移エンタルピーの相対偏差を求めた。相転移エンタルピーの相対偏差を **Fig.6** に示す。<sup>19)</sup> 相転移温度の場合とは対照的に、低エンタルピー側にかたよっている。低エンタルピー側にかたよった要因の一つとして試料の揮発が考えられるものの、もう一つの要因としてセンサーの感度低下が考えられる。すなわち、センサーとして使用される熱電対は低温では感度が低下することが多く、校正温度域よりも低温域での測定のため、測定された「熱量」が低下したと考えられる。

以上の RRT の結果は、低温域校正に測定温度域を含む温度で校正をすることによりかたよりを低減し測定精度の向上が期待できること、ならびに低温域の DSC 校正にはシクロヘキサンが使用可能であることを示している。さらに、この標準物質のように揮発性の試料では測定前後で試料量に変化が無いことを確認する必要があることも明らかになった。

## 5. イオン液体の標準化

イオン液体は塩でありながら常温（あるいは 100 °C 以下）で液体である物質のことで、応用面での期待から多くの研究がなされている。<sup>20,21)</sup> しかしながら、イオン液体の物性データなどは文献によってばらつきが大きく、信頼性は十分ではなかった。そのため、国際純正・応用化学連合 (IUPAC) でイオン液体の熱力学特性および輸送特性の標準化を目指したプロジェクトが実施された。<sup>22,23)</sup> プロジェクトでは代表的なイオン液体系列の一つである 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ( $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $n$ : アルキル鎖中の炭素数) のうち、 $n=6$  のイオン液体を参照試料として選び、物性量の測定を複数の研究者で行って標準データを収集した。また、その過程で各物性量の標準測定法の確立を図った。筆者は熱容量測定に参加し、断熱型熱量計を用いて 298.15 K (25 °C) での液相の熱容量を報告した。<sup>24)</sup> 得られた熱容量をはじめとした熱力学諸量は他の参加者と一致し、<sup>25)</sup> 我々の測定能力を確認することができた。この測定能力を他のイオン液体の熱容量測定に活用している。

## 6. イオン液体の熱的研究

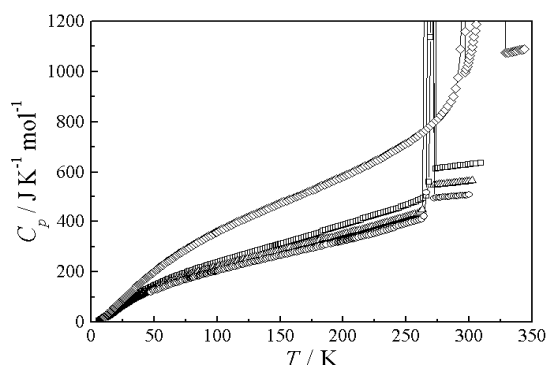
イオン液体のその最大の特徴は低融点であり、その起源としてイオン間の相互作用やイオンの対称性が議論されることが多い。多くのイオン液体はアルキル鎖を持つカチオンから成り、イオン液体の物性はアルキル鎖長に依存して変化する。イオン液体の低融点化に対するアルキル鎖の役

割はイオン間相互作用に代表されるエンタルピー的観点から議論されることが多い。一方で液晶などではエントロピー的観点からアルキル鎖長依存性を通じて明確な知見が得られる。<sup>26, 27</sup> 筆者らは代表的なイオン液体の一つである  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  のうち、 $n=2, 4, 6, 18$  の熱容量を測定し、融解エントロピーをはじめとした熱力学諸量の比較により、融点の支配要因について検討を行った。<sup>24,28,29)</sup>  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  の結晶相および液相の熱容量 ( $C_p$ ) を **Fig.7** に示す。<sup>24,28,29)</sup>  $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  では結晶多形が見られたが、安定相の熱容量のみを示している。 $[C_{18}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  では 290 K 付近に熱履歴により温度範囲や自発的吸発熱が異なる固相間相転移が見られた。熱容量測定から得られた  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  の融点、融解エンタルピー、融解エントロピーおよび 298.15 K での液相の熱容量を求めた。なお、 $[C_{18}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  は 298.15 K では結晶であるため、液相の熱容量を外挿して 298.15 K での値を見積もった。得られた  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  の熱力学諸量を **Table 3** に示す。<sup>24,28,29)</sup>

偶奇効果を避けるため、得られた熱力学諸量のアルキル鎖長依存性を、アルキル鎖中の炭素数が偶数だけの分子性物質や他のイオン液体と比較した。<sup>30-50)</sup> 比較に際し、イオン液体の融点に対するアルキル鎖の一般的な影響についてまとめる。まず、純物質の融点は(5)式に示すように融解エンタルピーと融解エントロピーの比で求められる。

$$T_{\text{fus}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}S} \quad (5)$$

融点の低下には融解エンタルピーの減少あるいは融解エントロピーの増加が必要である。イオン液体の場合、アルキル鎖の伸長による融点へ影響する因子として以下のようなものが考えられる。エンタルピー効果として、イオン半径の増大、立体障害の増加、無極性基の増大が、エントロピー効果として分子内自由度の増加がある。イオン半径の増大および立体障害の増加はクーロン相互作用の低下による融解エンタルピーの減少を招き、融点を低下させる効果がある。また分子内自由度の増加により、融解エントロピ



**Fig.7** Measured heat capacities of crystalline  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ :  $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (○);  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (△);  $[C_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (□);  $[C_{18}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (◇).<sup>24,28,29)</sup>

**Table 3** Thermodynamic properties of  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ .<sup>24,28,29)</sup>

$n$	$C_{p,\text{liq}}(298.15 \text{ K})$ / $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$T_{\text{fus}}$ / $\text{K}$	$\Delta_{\text{fus}}H$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}}S$ / $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
2	506.5	271.4	21.3	78.5
4	564.5	270.4	23.8	88.0
6	631.6	272.1	28.34	104.2
18	1051.6	327.1	71.5	222

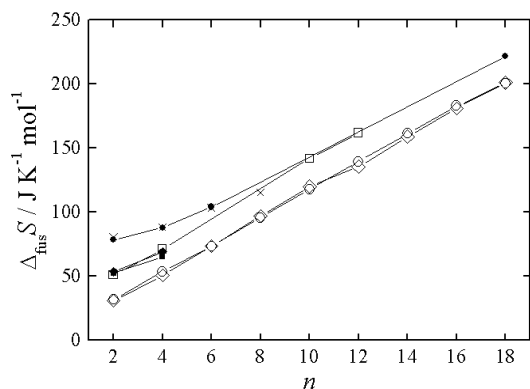
一を増加させ、こちらも融点の低下を招く。一方で無極性基の増大はファンデルワールス相互作用の強化につながり、融点を上昇させる効果がある。したがってアルキル鎖が伸長する場合、融点上昇にはファンデルワールス相互作用のみが、融点低下にはクーロン相互作用および融解エントロピーが寄与する。

まず融解エントロピーのアルキル鎖長依存性を **Fig.8** に示す。<sup>29)</sup> 分子性液体ではどの鎖長であってもその傾きはほぼ一定で直線的に増加しているのに対し、 $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  では短鎖長の方が傾きが小さく、長鎖長領域ではその傾きは分子性物質の傾きに近づいている。そのため、長鎖長領域の融解エントロピーと分子性物質の傾きから推定される融解エントロピーに比べ、短鎖長領域での融解エントロピーは大きく、融点を低下させるよう働いていると考えられる。

次に融点のアルキル鎖長依存性を **Fig.9** に示す。<sup>29)</sup> 短鎖長の $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ では融点はほぼ一定で、 $[C_{18}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の融点のみが高い。短鎖長領域では融点の上昇因子と降下因子が拮抗しているのに対し、長鎖長領域では融点の上昇因子、すなわちファンデルワールス相互作用の影響が大きいことを意味している。

**Table 3** に示した $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の融解エンタルピーはアルキル鎖が長くなるにつれ単調に増加している。長鎖長領域では融点も上昇しているため、ファンデルワールス相互作用の強化による融点上昇であることは明らかである。一方で短鎖長領域での融点はほぼ一定であるにもかかわらず、融解エンタルピーは増加している。鎖長領域ではこの融解エンタルピーの増加分を融解エントロピーの増加分で補いきれず融点が増加しているのに対し、短鎖長領域では融解エンタルピーの増加分を融解エントロピーの増加分で補うことによって、結果として融点が増加しないことを意味している。したがって、短鎖長領域での低融点に対して融解エントロピーが大きく寄与していることが分かる。

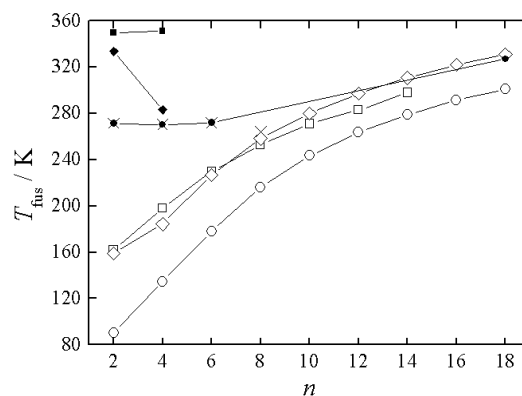
ここで 298.15 K における液相の熱容量のアルキル鎖長依存性を **Fig.10** に示す。<sup>29)</sup> **Fig.10** に示したすべての物質において、どの鎖長領域であっても傾きの変化は見られずアルキル鎖が長くなるにしたがって直線的に増加しており、イオン液体と分子性物質の間に差は見られない。これはイオン液体中では分子性物質では働いていないクーロン相互作用が働いているにもかかわらず、イオン液体中のアルキル鎖は分子性物質と同様にほぼ自由に運動できる状態にあることを意味している。短鎖長領域では融解エントロピー



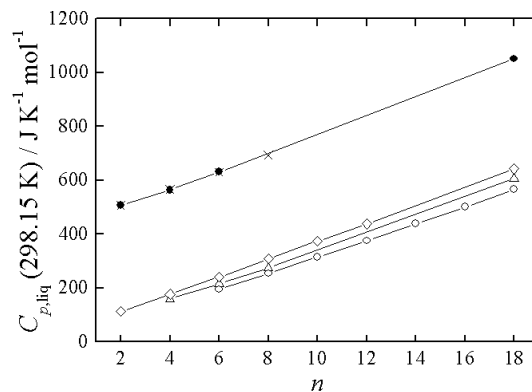
**Fig.8** Alkyl-chain-length dependence of fusion entropy:  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (●);  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (Paulechka *et al.*)<sup>30)</sup> (×);  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ <sup>31,32)</sup> (◆);  $[C_n\text{mim}][\text{Br}]$ <sup>33)</sup> (■); *n*-alkane<sup>34-38)</sup> (○); 1-alkanol<sup>39-44)</sup> (◇); alkylcyclohexane<sup>45)</sup> (□).<sup>29)</sup>

が大きいにもかかわらず、液相のアルキル鎖は分子性液体と同様に自由な状態にあることから、短鎖長領域では結晶相の自由度すなわちエントロピーが小さく、それが融点低下の主要因になっていると考えられる。このことは液相ではほとんど影響しなかったクーロン相互作用により、結晶相では密なパッキングをとっている可能性を示唆している。

イオン液体は液体として有用であるがゆえに液相についての研究は多くなされているが、上記の研究結果はむしろイオン液体の結晶相の特異性およびその研究の重要性を示している。この結論は結晶化後の熱履歴に依存する結晶相の熱異常やピロリジニウムカチオンとイミダゾリウムカチオンを有するイオン液体の熱力学量の比較においても支持された。<sup>28,51)</sup>



**Fig.9** Alkyl-chain-length dependence of melting point:  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (●);  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (Paulechka *et al.*)<sup>30)</sup> (×);  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ <sup>31,32)</sup> (◆);  $[C_n\text{mim}][\text{Br}]$ <sup>33)</sup> (■); *n*-alkane<sup>34-38)</sup> (○); 1-alkanol<sup>39-44)</sup> (◇); alkylcyclohexane<sup>45)</sup> (□).<sup>29)</sup>



**Fig.10** Alkyl-chain-length dependence of heat capacity of liquid at 298.15 K:  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (●);  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (Paulechka *et al.*)<sup>30)</sup> (×); *n*-alkane<sup>34,35,46)</sup> (○); 1-alkanol<sup>39-42,47)</sup> (◇); 1-chloroalkane<sup>48-50)</sup> (□).<sup>29)</sup>

## 7. おわりに

標準化は日常生活の中や自然科学分野においても多く行われており、利便性向上に寄与している。本稿では標準化を通じて測定の信頼性向上に寄与する研究開発ならびにイオン液体の熱力学特性の系統的解析による低融点の起源に関する研究について紹介した。筆者が開発した標準物質やラウンドロビンテストの解析結果などは、実際に活用されることが重要である。熱分析分野であれば JIS などの工業

規格による測定の標準化がなされているし、筆者が開発したものの以外にも多くの認証標準物質が入手可能である。ただし“標準”を漫然と使用するだけでは測定の信頼性確保は十分ではなく、あくまで正しく使用される必要がある。測定の信頼性確保に向けて正しく“標準”を活用していただければ幸いである。

## 謝 辞

本稿で紹介した研究・開発は、多くの方々のご協力なくしては成し遂げることができませんでした。中でも、熱測定全般に関して徂徠道夫先生（大阪大学）、故 阿竹徹先生（東京工業大学）、齋藤一弥先生（筑波大学）に、標準物質開発に関して産総研の故 野村明博士、加藤健次博士、井原俊英博士、大手洋子氏に指導および測定協力をいただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 国際文書第 8 版 (2006) 国際単位系 (SI), 日本規格協会 (2007).
- 2) JIS Q 0035, 標準物質—認証のための一般的及び統計的な原則, 日本規格協会 (2008).
- 3) P. De Bievre and P. D. P. Taylor, *Metrologia* **34**, 67-75 (1997).
- 4) H. Ueno, M. Yamazawa, K. Shikakume, K. Tsunoda, *分析化学* **57**, 439-446 (2008).
- 5) <https://www.nmij.jp/service/C/>.
- 6) Y. Shimizu, Y. Ohte, X. Bao, S. Otsuka, Y. Kitamaki, K. Ishikawa, T. Ihara, and K. Kato, *Accredit. Qual. Assur.* **13**, 389-396 (2008).
- 7) D. D. Tunnicliff and H. Stone, *Anal. Chem.* **27**, 73-80 (1955).
- 8) S. V. R. Mastrangelo and R. W. Dornte, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6200-6201 (1955).
- 9) JIS Q 0034, 標準物質生産者の能力に関する一般要求事項, 日本規格協会 (2000).
- 10) <http://www.iajapan.nite.go.jp/asnite/index.html>.
- 11) <http://kcdb.bipm.org/>.
- 12) JIS K 0129, 熱分析通則, 日本規格協会 (2005).
- 13) G. S. Parks, H. M. Huffman, and S. B. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1032-1041 (1930).
- 14) J. G. Aston, G. J. Szasz, and H. L. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1135-1139 (1943).
- 15) R. A. Ruehrwein and H. M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1620-1625 (1943).
- 16) R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. P. Leitão, M. V. Roux, and L. A. Torres, *Thermochim. Acta* **331**, 93-204 (1999).
- 17) P. D. Garn and O. Menis, *Thermochim. Acta* **42**, 125-134 (1980).
- 18) Y. Shimizu, Y. Ohte, and K. Kato, *Thermochim. Acta* **568**, 61-66 (2013).
- 19) Y. Shimizu, R. Ozao, H. Kawaji, S. Kidokoro, T. Kimura, N. Koga, Y. Sawada, Y. Nishimoto, A. Yamazaki, H. Yoshida, and H. Kato, *熱測定* **35**, 68-75 (2008).
- 20) J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 965-967 (1992).
- 21) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **35**, 1168-1178 (1996).
- 22) K. N. Marsh, J. F. Brennecke, R. D. Chirico, M. Frenkel, A. Heintz, J. W. Magee, C. J. Peters, L. P. N. Rebelo, K. R. Seddon, M. J. Rossi, A. J. McQuillan, R. M. Lynden-Bell, C. M. A. Brett, J. H. Dymond, A. Goldbeter, J. G. Hou, R. Marquardt, B. D. Sykes, and K. Yamanouchi, *Pure Appl. Chem.* **81**, 781-790 (2009).
- 23) R. D. Chirico, V. Diky, J. W. Magee, M. Frenkel, K. N. Marsh, M. J. Rossi, A. J. McQuillan, R. M. Lynden-Bell, C. M. A. Brett, J. H. Dymond, A. Goldbeter, J. G. Hou, R. Marquardt, B. D. Sykes, and K. Yamanouchi, *Pure Appl. Chem.* **81**, 791-828 (2009).
- 24) Y. Shimizu, Y. Ohte, Y. Yamamura, K. Saito, and T. Atake, *J. Phys. Chem. B* **110**, 13970-13975 (2006).
- 25) A. V. Blokhin, Y. U. Paulechka, and G. J. Kabo, *J. Chem. Eng. Data* **51**, 1377-1388 (2006).
- 26) K. Saito, *熱測定* **40**, 2-9 (2012).
- 27) Y. Yamamura, T. Adachi, T. Miyazawa, K. Horiuchi, M. Sumita, M. Massalska-ardoz, S. Urban, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **116**, 9255-9260 (2012).
- 28) Y. Shimizu, Y. Ohte, Y. Yamamura, and K. Saito, *Chem. Lett.* **36**, 1484-1485 (2007).
- 29) Y. Shimizu, Y. Ohte, Y. Yamamura, and K. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **470**, 295-299 (2009).
- 30) Y. U. Paulechka, A. V. Blokhin, G. J. Kabo, and A. A. Strechan, *J. Chem. Thermodyn.* **39**, 866-877 (2007).
- 31) H. Sifaoui, A. Ait-Kaci, A. Modarressi, and M. Rogalski, *Thermochim. Acta* **456**, 114-119 (2007).
- 32) G. J. Kabo, A. V. Blokhin, Y. U. Paulechka, A. G. Kabo, M. P. Shymanovich, and J. W. Magee, *J. Chem. Eng. Data* **49**, 453-461 (2004).
- 33) Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. V. Blokhin, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, and Y. S. Vygodskii, *J. Chem. Thermodyn.* **39**, 158-166 (2006).
- 34) D. R. Douslin and H. M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1704-1708 (1946).
- 35) H. L. Finke, M. E. Gross, G. Waddington, and H. M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 333-341 (1954).
- 36) T. Atake and H. Chihara, *Chem. Lett.* **5**, 683-688 (1976).
- 37) J. G. Aston and G. H. Messerly, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1917-1923 (1940).
- 38) G. S. Parks, G. E. Moore, M. L. Renquist, B. F. Naylor, L. A. McClaine, P. S. Fujii, and J. A. Hatton, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3386-3389 (1949).
- 39) O. Haida, H. Suga, and Seki, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 1133-1148 (1977).
- 40) J. F. Counsell, J. L. Hales, and J. F. Martin, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1869-1875 (1965).
- 41) J. C. van Miltenburg, H. Gabrielova, and K. Ruzicka, *J. Chem. Eng. Data* **48**, 1323-1331 (2003).
- 42) J. C. van Miltenburg, H. A. J. Oonk, and L. Ventola, *J. Chem. Eng. Data* **46**, 90-97 (2001).
- 43) J. C. van Miltenburg, G. J. K. van den Berg, and M. Ramirez, *J. Chem. Eng. Data* **48**, 36-43 (2003).
- 44) C. Mosselman, J. Mourik, and H. Dekker, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 477-487 (1974).
- 45) J. L. H. Johnson and S. H. Yalkowsky, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 7559-7566 (2005).
- 46) J. F. Messerly, G. B. Guthrie, Jr., S. S. Todd, and H. L. Finke, *J. Chem. Eng. Data* **12**, 338-346 (1967).
- 47) L. Andreoli-Ball, D. Patterson, M. Costas, and M. Caceres-Alonso, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84**, 3991-4012 (1988).
- 48) A. Lainez, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, and J. P. E. Grolier, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 1153-1161 (1985).
- 49) I. Shehatta, *Thermochim. Acta* **213**, 1-10 (1993).
- 50) G. Stridh and S. Sunner, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 161-168 (1975).
- 51) Y. Shimizu, Y. Ohte, Y. Yamamura, S. Tsuzuki, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **116**, 5406-5413 (2012).