

1 熱量測定と熱分析で何がわかるか

1.1 熱分析と熱量測定	齋藤 一弥	3
1.1.1 熱分析		3
1.1.2 熱量測定		4
1.1.3 熱量測定・熱分析に共通する性質		4
1.2 最低限の基礎知識	齋藤 一弥	5
1.2.1 平衡状態, 温度, 系		5
1.2.2 ギブズエネルギーと化学ポテンシャル		5
1.2.3 相平衡と相転移		6
1.2.4 表面・界面を考える必要がある場合		7
1.3 平衡状態を意図した測定	齋藤 一弥	7
1.3.1 平衡状態での測定		7
1.3.2 動的測定		8
1.3.3 化学反応		9
1.4 非平衡状態を意図した測定	齋藤 一弥	9
1.4.1 キネティクスとダイナミクス		9
1.4.2 キネティクスを問題とする場合		10
1.4.3 緩和現象の一般論と熱分析		10
1.4.4 ガラス転移とガラス状態		11
1.4.5 生命にまつわる現象と熱量測定・熱分析		12

2 どのような測定法があるか

2.1 熱量測定	の原理と方法	15
2.1.1	熱量計の分類と動作原理	松尾 隆祐 15
2.1.2	断熱法による熱容量測定	川路 均 17
2.1.3	断熱法微小熱量測定	城所 俊一 19
2.1.4	高温熱容量測定	辻 利秀 21
2.1.5	高圧下熱容量測定	小國 正晴 23
2.1.6	カルベ型熱量計	赤荻 正樹 25
2.1.7	温度ジャンプカロリメトリー	山口 勉功 27
2.1.8	蒸発熱・昇華熱測定	稲葉 章 29
2.1.9	反応熱・燃焼熱測定	長野 八久 30
2.1.10	滴定カロリメトリー	神崎 亮 32
2.1.11	溶解熱・混合熱測定	神崎 亮 34
2.1.12	浸漬熱・吸着熱測定	長尾 眞彦 36
2.1.13	フローカロリメトリー	小川 英生 38
2.1.14	AC カロリメトリー	八尾 晴彦 41
2.1.15	熱容量スペクトロスコーピー	川路 均 43
2.1.16	緩和法熱容量測定	中澤 康浩 45
2.1.17	微小カロリメトリー	中別府 修 47
2.2 熱分析	の原理と方法	50
2.2.1	熱分析の特徴	神本 正行 50
2.2.2	熱重量測定 (TG)	古賀 信吉 52
2.2.3	大容量熱重量測定	太田 充 54
2.2.4	試料制御熱分析 (SCTA)	古賀 信吉 55
2.2.5	発生気体分析 (EGA)	津越 敬寿 57
2.2.6	複合熱重量測定 (TG-MS, TG-GC-MS, TG-FTIR)	有井 忠 58
2.2.7	示差熱分析 (DTA) と示差走査熱量測定 (DSC)	鈴木 俊之 59
2.2.8	トリプルセル DSC	神本 正行 61
2.2.9	温度変調 DSC	戸田 昭彦 63
2.2.10	同時測定 DSC (DSC(DTA)-XRD, DSC-ラマン, DSC-FTIR)	有井 忠 64
2.2.11	超高速 DSC	治田 修 65
2.2.12	高感度高分解能示差熱分析	佐々木 裕司 67

2.2.13	試料観察熱分析	下田 瑛太 68
2.2.14	熱膨張測定・熱機械分析	西本 右子 69
2.2.15	動的粘弾性測定 (動的熱機械測定)	辻井 哲也 70
2.2.16	誘電緩和測定	吉田 博久 73
2.2.17	熱刺激電流測定	細井 宜伸 75
2.2.18	熱伝導率測定	森川 淳子 76
2.2.19	熱拡散率測定	森川 淳子 77
2.2.20	局所熱分析	岩佐 真行 78
2.2.21	UV-cure 熱分析測定 (UV-DSC, UV-DMA)	木下 良一 79
2.2.22	環境依存型熱分析: 水蒸気雰囲気 TMA	木下 良一 80

3 どのように解析するか

3.1 熱量測定	データの解析	85
3.1.1	熱量測定による純度決定	武田 清 85
3.1.2	正常熱容量の取り扱い	齋藤 一弥 86
3.1.3	相転移の取り扱い	川路 均 88
3.1.4	部分モル量の求め方	古賀 精方 90
3.1.5	溶液中の反応熱力学量決定	神崎 亮 92
3.1.6	非平衡系の取り扱い	山室 修 94
3.2 熱分析	の測定技法と解析	96
3.2.1	熱重量測定の測定技法	古賀 信吉 96
3.2.2	複合熱重量測定の測定技法	有井 忠 99
3.2.3	DTA, DSC の測定技法	鈴木 俊之 102
3.2.4	DTA, DSC の低温測定技法	西本 右子 103
3.2.5	DTA, DSC の高温測定技法	山崎 淳司 104
3.2.6	DTA, DSC の高圧測定技法	浦山 憲雄 105
3.2.7	光反応 DSC の測定技法	木下 良一 106
3.2.8	熱機械分析の測定技法	西本 右子 108
3.2.9	動的粘弾性の測定技法	辻井 哲也 109
3.2.10	DTA, DSC におけるベースラインの意味と取り扱い	齋藤 一弥 111
3.2.11	相転移の解析	猿山 靖夫 112
3.2.12	DSC による熱容量の決め方	阿部 陽香 113
3.2.13	DSC による純度の評価	木村 隆良 115
3.2.14	固相反応の速度論的解析	古賀 信吉 116

3.2.15	等温結晶化の解析	吉田 博久	118
3.2.16	ガラス転移と緩和過程の解析	吉田 博久	120
3.2.17	DSC による相状態図の作成	木村 隆良	121

3.3 バイオカロリメトリーにおけるデータ解析 城所 俊一 123

3.3.1	平衡論的解析と速度論的解析	123
3.3.2	平衡論的解析 I : 解離・会合を含む反応	124
3.3.3	平衡論的解析 II : 解離・会合が起きない場合	127
3.3.4	平衡論的解析 III : モデルを用いた解析・グローバル解析	127
3.3.5	速度論的解析	129

4 熱力学データベースをどのように活用するか

4.1 熱力学データベース 135

4.1.1	熱力学データベース利用法の飛躍的な高度化	横川 晴美	135
4.1.2	熱力学データベース MALT for Windows	横川 晴美	137
4.1.3	他の熱力学データベース	稲場 秀明	139
4.1.4	熱物性データ集などその他の入手できる情報	山村 力	141
4.1.5	状態図計算	大谷 博司	143
4.1.6	緩衝液 pH の温度依存性とプロトン解離エンタルピー変化	深田 はるみ	145
4.1.7	高分子の熱容量の解析法と ATHAS databank	石切山 一彦	147

4.2 熱力学データベースの応用 148

4.2.1	熱量測定・熱分析で現れる速度論的過程とその影響	横川 晴美	148
4.2.2	化学平衡計算の使い方—温度・雰囲気の影響	川田 達也	150
4.2.3	化学平衡計算の使い方—出発原料比の影響	横川 晴美	153
4.2.4	化学ポテンシャル図の使い方—固体/固体界面反応における拡散の影響	稲場 秀明	155
4.2.5	化学ポテンシャル図の使い方—固体/気体平衡の温度・雰囲気の影響	横川 晴美	156

5 どのように応用するか

5.1 金属・合金 161

◆ 相変態

5.1.1	アモルファス合金の熱分析	井上 明久	161
5.1.2	熱分析と耐熱鋼, 耐熱合金	村田 純教	162
5.1.3	高温断熱走査型熱量計による Cr ₅ Te ₈ 合金の秩序-無秩序転移	辻 利秀	163

◆ 熱力学量

5.1.4	温度ジャンプ法による合金の熱力学量の導出	山口 勉功	164
5.1.5	固体電池起電力法による液体合金の熱力学的性質	片山 巖	165
5.1.6	熱容量と溶解熱測定による金属間化合物の標準生成ギブズエネルギーの決定	森下 政夫	166
5.1.7	レーザー周期加熱カロリメトリー法による熔融シリコンの熱容量測定	福山 博之	167
5.1.8	双子示差型熱量計による熔融合金の混合エンタルピー測定	山口 勉功	168
5.1.9	カルベ型溶解熱量計による III-V 族化合物の生成エンタルピーの決定	山口 勉功	169

◆ 反応解析

5.1.10	金属製錬プロセスと発生気体分析	寺山 清志	170
5.1.11	金属薄膜の酸化速度測定	山崎 淳司	171
5.1.12	昇温脱離ガス分析法による金属中の水素分析	小出 賢一	172

◆ 融体物性

5.1.13	非定常熱線法による熔融金属および合金の熱伝導率測定	遠藤 理恵・須佐 匡裕	173
5.1.14	レーザーフラッシュ法による熔融金属の熱拡散率測定	柴田 浩幸	174

◆ 材料評価

5.1.15	水素貯蔵材料の熱分析	秋葉 悦男	175
5.1.16	電解コンデンサー用アルミニウム箔表面の迅速評価	小棹 理子	176
5.1.17	熱膨張測定からアルミニウム金属内の平衡格子欠陥濃度の決定	辻 利秀	177
5.1.18	熱電材料のゼーベック係数と電気抵抗率の評価	池内 賢朗	178
5.1.19	熱電モジュールの熱電変換効率の評価	池内 賢朗	179
5.1.20	2 ω 法による基板上薄膜の熱伝導率評価	池内 賢朗	180
5.1.21	熱電半導体薄膜の熱伝導率	宮崎 康次	181

5.2 無機化合物・セラミックス	182
◆ 無機化合物	
5.2.1 無機固体の熱分解反応の速度論的特徴 (TG-DTA)	古賀 信吉 182
5.2.2 熱分解反応における雰囲気の影響 (TG-DTA)	古賀 信吉 183
5.2.3 結晶水脱離挙動の外圧依存性 (TG-DTA)	川路 均 184
5.2.4 含水ケイ酸塩鉱物の熱分析 (TG-DTA)	山崎 淳司 185
5.2.5 高圧鉱物のエンタルピー測定 (カルベ型熱量計)	赤荻 正樹 186
5.2.6 メカノケミカル効果の熱的評価 (TG-DTA)	小椋 理子 187
5.2.7 多孔材料の細孔径分布 (DSC)	石切山 一彦 188
5.2.8 メソポーラスシリカ MCM-41 細孔水の熱容量測定 (断熱型熱量計)	名越 篤史 189
5.2.9 ウッドセラミックスの熱分析 (TG-DTA)	西本 右子 190
5.2.10 セメント関連水和物の熱分解 (ダイナミック TG)	白神 達也 191
5.2.11 無機ガラスの熱伝導特性 (熱伝導)	松岡 純 192
5.2.12 複合酸化物の溶液合成法の比較 (TG-DTA)	丹羽 栄貴・橋本 拓也 193
◆ セラミックス	
5.2.13 CO ₂ 吸収セラミックスの反応速度解析 (TG-DTA)	大石 克嘉 194
5.2.14 CO ₂ 吸収セラミックスの吸収特性の CO ₂ 分圧依存性 (TG-DTA)	橋本 拓也 195
5.2.15 気相-固相反応における反応の向きと熱力学計算 (TG-DTA, MALT)	藤代 史 196
5.2.16 熱重量・反応ガス定量分析法の開発と 機能性無機材料への応用 (TG-GC)	本橋 輝樹 197
5.2.17 酸素貯蔵物質の吸収放出特性の異元素置換効果 (TG-DTA)	細川 三郎 198
5.2.18 負の熱膨張物質の熱容量測定	山村 泰久 199
5.2.19 プロトン導電性酸化物の母体物質の異元素置換と結晶構造変化 (DSC, 熱膨張測定)	杉本 隆之 200
5.2.20 鉛フリーリラクサーの精密熱膨張測定	気谷 卓 201
5.2.21 窒化物の熱伝導特性 (熱伝導)	小林 亮太 202
5.2.22 ペロブスカイト型酸化物の酸素不定比性 (定温型 TG)	大石 昌嗣 203
5.2.23 結晶構造相転移の酸素分圧依存性 (TG-DTA, DSC)	丹羽 栄貴・橋本 拓也 204
5.2.24 酸素欠損配列の規則-不規則転移の熱測定 (TG-DTA, DSC)	橋本 拓也 205
5.2.25 ペロブスカイト型コバルトランタン酸化物における スピン状態転移の熱力学	京免 徹 206
5.2.26 リチウムイオン電池の正極材料の熱分解挙動	

(TG-DTA, DSC)	齋藤 喜康 207
5.2.27 電池の充放電における発熱挙動の評価 (カルベ型熱量計)	齋藤 喜康 208
5.2.28 YSZ 系遮熱コーティング材の熱膨張挙動 (熱膨張測定)	山田 修史 209
5.3 有機・高分子	210
◆ 有機低分子	
5.3.1 ガラス転移	山室 修 210
5.3.2 周波数依存熱容量	川路 均 211
5.3.3 分子性薄膜の熱容量測定	稲葉 章 212
5.3.4 相転移エントロピーのアルキル鎖長依存性	齋藤 一弥 213
5.3.5 磁場下での分子磁性体の熱容量	中澤 康浩 214
5.3.6 分子磁性体	中澤 康浩 215
5.3.7 有機伝導体	中澤 康浩 216
5.3.8 液晶の相転移	八尾 晴彦 217
5.3.9 液晶の DSC-ラマン同時測定	志藤 広典・藤森 裕基 218
5.3.10 サーモトロピック液晶の高圧 DTA	前田 洋治 219
5.3.11 ミクロ細孔中の分子性物質の相転移	川路 均 220
5.3.12 細孔中に生成したメタンハイドレートの熱分析	八久保 晶弘 221
5.3.13 高分子モデル化合物としての <i>n</i> -アルカン結晶の相転移	占部 美子 222
5.3.14 有機化合物の EGA-PIMS	有井 忠 223
5.3.15 自己反応性物質の危険性評価	三宅 淳巳 224
◆ 高分子 (熱可塑)	
5.3.16 高分子のガラス転移	吉田 博久 225
5.3.17 エンタルピー緩和における記憶効果	阪辻 和希・小西 隆士・宮本 嘉久 226
5.3.18 高分子結晶化の温度変調 DSC による測定	戸田 昭彦 227
5.3.19 温度変調 DSC による協同運動領域評価	飯島 正徳 228
5.3.20 ポリテトラフルオロエチレンの相転移	猿山 靖夫 229
5.3.21 合成繊維の熱分析(1): 融解転移による結晶サイズと 分子鎖配向の検出	石切山 一彦 230
5.3.22 合成繊維の熱分析(2): ガラス転移から求めた剛直非晶量と 繊維物性の関係	石切山 一彦 231
5.3.23 高速 DSC による包装フィルムの熱分析	辻井 哲也 232
5.3.24 高速カロリーメーター(1): 融解キネティクス	戸田 昭彦 233
5.3.25 高速カロリーメーター(2): 結晶化	古島 圭智 234
5.3.26 高分子ブレンド系の熱分析	高橋 正人 235
5.3.27 DSC-XRD 同時測定による液晶型ブロック共重合体の構造転移	山田 武・古田 博久 236

5.3.28	DSC-FTIR 同時測定による配向ポリプロピレンの融解山田 武・吉田 博久	237	5.4.7	タンパク質の安定性と分子進化.....	高野 和文	263	
5.3.29	リチウムイオン電池セパレーターの特 性.....	太田 充	238	5.4.8	糖の安定性 (DSC).....	宮崎 裕司	264
5.3.30	高分子の局所熱分析.....	浦山 憲雄	239	5.4.9	脂質の安定性—生体膜の相転移—.....	松木 均	265
5.3.31	レーザー熱膨張計による高分子フィル ムの厚さ方向の評価.....	池内 賢朗	240	5.4.10	脂質の安定性—脂質膜の相転移—.....	松木 均	266
◆ 高分子 (熱硬化)			5.4.11	脂質の安定性 (DSC) —水和結晶・非 二重膜転移—.....	後藤 優樹	267	
5.3.32	エポキシ樹脂の硬化反応速度解析.....	辻井 哲也	241	5.4.12	脂質の安定性 (PPC) —圧力摂動—.....	玉井 伸岳	268
5.3.33	光照射 DSC による光感性樹脂の評 価.....	前田 美奈子	242	5.4.13	脂質の安定性—脂質ラフト—.....	玉井 伸岳	269
5.3.34	誘電分析による樹脂硬化モニターと 反応速度論解析.....	塚本 修・篠田 嘉雄	243	◆ 結 合			
5.3.35	電気絶縁材料の熱分析.....	高井 良浩	244	5.4.14	タンパク質と金属イオンの結合 (ITC)	織田 昌幸	270
◆ 高分子 (その他)			5.4.15	タンパク質と低分子の結合 (ITC) — 生理活性物質—.....	島本 茂	271	
5.3.36	エラストマーの力学熱量効果.....	松尾 隆祐・鈴木 晴・東 信晃	245	5.4.16	タンパク質とペプチドの結合 (ITC)	井上(稲葉) 理美	272
5.3.37	セルロースナノファイバー/PP コン ポジット.....	引間 悠太	246	5.4.17	タンパク質とタンパク質の結合 (ITC) —抗体—.....	長門石 暁	273
5.3.38	高速カロリメトリーによる急速昇降 温を利用した反応制御.....	古島 圭智	247	5.4.18	タンパク質とタンパク質の結合 (ITC) —フェレドキシン—.....	李 映昊	274
5.3.39	植物由来環境調和型材料.....	畠山 立子	248	5.4.19	タンパク質とタンパク質の結合 (ITC) —凝集—.....	李 映昊	275
5.3.40	TG-DTA-HRTOFMS を用いた高分子 の解析.....	佐藤 健太	249	5.4.20	タンパク質と糖の結合 (ITC).....	織田 昌幸	276
5.3.41	赤外線カメラによる非接触マイクロ スケール熱分析.....	森川 淳子・橋本 壽正	250	5.4.21	酵素反応 (ITC).....	城所 俊一	277
5.3.42	温度波熱分析法による有機・高分子 の熱拡散率.....	森川 淳子・橋本 壽正	251	5.4.22	結 合 速 度 論.....	廣瀬 雅子	278
5.3.43	温度制御型プローブ顕微鏡を用いた プレンドゴムの表面物性評価.....	岩佐 真行	252	5.4.23	核酸と金属イオンの結合 (ITC).....	鳥越 秀峰	279
5.3.44	人工腎臓用高分子膜の熱分析.....	石切山 一彦	253	5.4.24	核酸と核酸の結合 (ITC).....	鳥越 秀峰	280
5.3.45	マイクロカロリメーターによる高 分子微少成分の相転移解析.....	麻見 安雄	254	5.4.25	糖と低分子の結合 (ITC).....	神山 匡	281
5.3.46	熱刺激電流および熱ルミネセンス 法による高分子の分子運動性の 評価.....	橋本 壽正・森川 淳子	255	5.4.26	脂質と低分子の結合 (DSC) —麻 酔薬・脂肪酸—.....	西本 真琴	282
5.3.47	発生気体分析の高度化 (スチレン系 ポリマー).....	津越 敬寿	256	◆ 解析比較			
5.4	生体分子.....	257	5.4.27	DSC と ITC—DNA 結合タンパク 質—.....	井上(稲葉) 理美	283	
◆ 安 定 性			5.4.28	DSC と ITC—タンパク質変異解 析—.....	吉田 慎一	284	
5.4.1	タンパク質の安定性 (DSC) —抗体—	織田 昌幸	257	5.4.29	熱量測定と表面プラズモン共鳴.....	判谷 吉嗣	285
5.4.2	タンパク質の安定性 (DSC) —中間 状態—.....	城所 俊一	258	5.4.30	熱量測定と X 線小角散乱.....	乾 隆	286
5.4.3	タンパク質の安定性 (IATC) —pH—	中村 成芳	259	5.4.31	熱量測定と NMR.....	杉本 華幸	287
5.4.4	タンパク質の安定性 (PPC) —圧力 摂動—.....	中村 成芳	260	5.4.32	熱量測定と分子動力学計算.....	神谷 成敏	288
5.4.5	タンパク質の安定性 (DSC) —安定 化剤—.....	神山 匡	261	5.5 医薬品・化粧品..... 289			
5.4.6	タンパク質の低温変性.....	田村 厚夫	262	◆ 低分子医薬品			
			5.5.1	医薬物性への不純物の影響.....	米持 悦生	289	
			5.5.2	結晶多形の熱力学.....	寺田 勝英	290	
			5.5.3	結晶多形転移の熱分析.....	川上 亘作	291	
			5.5.4	溶媒和物.....	米持 悦生	292	
			5.5.5	共 結 晶.....	山下 博之・平倉 穰	293	

5.5.6	非晶質薬物の緩和	宮崎 玉樹	294
5.5.7	非晶質薬物の結晶化	川上 亘作	295
5.5.8	医薬品の結晶化度評価	寺田 勝英	296
5.5.9	非晶質薬物のフラジリティ	川上 亘作	297
5.5.10	共非晶質 (コアモルファス)	上田 廣	298
5.5.11	X線回折-熱分析 (DTA, DSC) 同時測定	芦澤 一英	299
5.5.12	熱力学パラメーターと薬物活性の関係	津本 浩平	300
◆ 医薬品製剤			
5.5.13	非晶質固体分散体の相溶性	植田 圭祐	301
5.5.14	医薬品凍結乾燥製剤の熱分析	伊豆津 健一	302
5.5.15	凍結乾燥プロセスの熱分析による評価	米持 悦生	303
5.5.16	シクロデキストリンと薬物の相互作用	池田 浩人	304
5.5.17	包接化合物界面活性剤による熱量測定	木村 隆良	305
5.5.18	包接化合物の熱分析	東 顕二郎	306
5.5.19	多孔性物質と薬物の相互作用	戸塚 裕一	307
5.5.20	製剤の局所熱分析	浦山 憲雄	308
◆ バイオ医薬品			
5.5.21	バイオ医薬品の品質評価	内山 進	309
5.5.22	抗体医薬の安定性	長谷川 淳	310
◆ 化粧品製剤			
5.5.23	乳化製剤の熱分析	岡本 亨	311
5.5.24	口紅用ワックス・粉体の熱測定	外尾 恵美	312
5.6	食品・生物材料		313
◆ 食品			
5.6.1	熱処理による多糖水溶液の構造変化	畠山 立子	313
5.6.2	多糖ヒドロゲルの熱分析	飯島 美夏	314
5.6.3	三重らせん多糖の水溶液中の協同転移	吉場 一真	315
5.6.4	澱粉の熱分析	山本 和貴	316
5.6.5	糖脂質の相転移	南川 博之	317
5.6.6	チョコレート・脂質の相転移	上野 聡・佐藤 清隆	318
5.6.7	油脂および加工食品の酸化性評価	西山 佳利	319
5.6.8	食品の品質制御	川井 清司	320
5.6.9	食品の粘弾性	大久保 信明	321

◆ 微生物・細胞・バイオマス			
5.6.10	微生物の熱測定	三宅 英雄	322
5.6.11	生体の代謝反応	麻見 安雄	323
5.6.12	DSC による細胞の至適温度測定などの代謝熱測定	麻見 安雄	324
5.6.13	T-リンパ細胞の抗がん剤効果	木村 隆良	325
5.6.14	ネムリユスリカの蘇生とガラス転移	古木 隆生	326
5.6.15	毛髪 of 熱分析	棚町 宏人	327
5.6.16	皮膚の熱測定	太田 昇	328
5.6.17	コラーゲンの熱分析	馬場 崇行	329
5.6.18	バイオマス 1 (鶏糞)	小棹 理子	330
5.6.19	バイオマス 2 (揮発性有機化合物)	西本 右子	331
5.6.20	バイオマス 3 (木質材料)	浅田 元子	332

◆ 生体材料			
5.6.21	機能水の熱分析	西本 右子	333
5.6.22	高分子と水 1 (セルロース系)	畠山 立子	334
5.6.23	高分子と水 2 (生体適合性材料系)	中路 正	335
5.6.24	医療高分子の熱分析	田中 賢	336
5.6.25	生体適合性と中間水	田中 賢	337
5.6.26	生体適合性ポリマーの熱分析	中田 克	338

6 付 録

6.1	温度測定		341
6.1.1	温度計の種類と測温誤差	稲葉 章	341
6.1.2	熱電対規準熱起電力の補間式	阿部 陽香	343
6.1.3	国際温度目盛	山田 善郎	344
6.1.4	熱分析の校正用標準物質	阿部 陽香	347
6.2	関連する JIS		350
6.2.1	熱分析一般	西本 右子	350
6.2.2	JIS—プラスチック, ゴム	清水 由隆	350
6.2.3	JIS—セラミックス	清水 由隆	353
索引			355