ESR 講習会 報告書

【 主 催 】自然科学研究機構 分子科学研究所(大学連携研究設備ネットワーク)

【 開 催 日 】 令和元年 12 月 25 日 (水) 13:00 ~ 12 月 26 日 (木) 16:00

【開催場所】山梨大学 機器分析センター

【 講 師 】名古屋工業大学 山本 勝宏 准教授

【講習機器】電子スピン共鳴装置(JEOL 製 JES-FA200)

【受講機関】宇都宮大学(1)・東京工業大学(1)・山梨大学(4)

【講習内容】

12月25日(水) 13:00~17:00

- ・ ESR 測定の概要
- ・ 標準試料の紹介
- · 定量測定
- ・ 扁平セルの紹介および使用方法の説明

12月26日(木) 9:00~16:00

- ・ スピントラップ法によるフリーラジカルの定性測定
- · 温度可変測定 (70 °C)
- ・ 液体窒素温度での測定
- ・ シミュレーションソフトの使用方法

【目的】

電子スピン共鳴装置(ESR)は不対電子あるいは自由電子を検出する磁気共鳴装置であり、原理は NMR と似ているが、NMR は原子核を観測しているのに対し ESR は不対電子を観測対象としている。スペクトルから得られる情報は、不対電子の有無や周辺の環境及び構造、反応速度や反応機構などである。ESR の測定対象となる物質には必ず不対電子が存在しなければならないという条件があるが、実際の適用範囲は幅が広く自然界に分布しているものも少なくない。

山梨大学では本年 7 月に電子スピン共鳴装置(ESR)を導入し、共用化のために大学連携研究設備ネットワークに新規登録した。今後は学内外の利用が予測されるため、知識や経験が要求される測定や ESR スペクトルの解析について担当者や関係者が技術習得することで共用化の促進につながると期待される。

【報告】

12月25日(水) 13:00~17:00

1日目は ESR の装置構成、標準試料、シグナルの解釈などの ESR 測定の基本と、測定時

に使用する試料セルや試料ホルダの取り扱い、パラメータ設定などの説明があった。

最初に、ESR 測定を行いシグナルが出なかった場合に、本当にシグナルが出ないのか、若しくはパラメータや調整が十分ではなくシグナルが出ないのかを判断できるようになるために、安定なシグナルが出る標準試料 (Mn²⁺、DPPH) を用いて、条件(パラメータ)を変えたときにシグナルがどう変わるかを確認した。

Mn²⁺は Mn マーカーと呼ばれ、試料と同時に測定することで、試料のシグナルがどの周波数域にどのくらいの大きさで出るのか当たりをつけるのに用いることができる。またMn²⁺シグナル強度を確認することで測定を行った日のシグナル強度をおよそ確認できる。試料のシグナルが



図1 Mnマーカー

強すぎる場合は Mn マーカー (0~999 で可変) を一番多く入れても、Mn²+のシグナルは相対的に小さくなり見えなくなるので注意する。ちなみに Mn マーカーはキャビティに対して横から挿されているため微分スペクトルの上下が逆転する (位相が逆転する)。この Mn マーカーが挿してある箇所にパウダータイプの DPPH (窒素系のラジカルで、パウダーの場合はシングレットのシグナルが得られる) を挿すことも可能である。

山本先生が使用している Mn²⁺の標準試料は、Mn のパウダーを石英のキャピラリーに入れ、それをテフロンチューブの中に差し込み試料管に入れて使用している。有機ラジカルは Mn²⁺の 6 本線の中の 3 本目と 4 本目の間に現れることが多く、分裂幅は文献値を調べると 8.69 mT くらいなので(要確認)、この値とデータポイント数を用いて横軸の較正を行うことができる。

またラジカルが発生する試料(有機系試料)に DPPH ラジカルをあえて入れておき、シグナル強度が減っていく過程を測定することで試料のラジカルが発生する様子を間接的に観測する方法もある。また DPPH は UV-可視スペクトルで観測することも可能であるが、ピークがブロードなので濃度が低くなると測定が難しくなるかもしれないとのことである。

次に測定時に使用する試料セル、ホルダ、試料量、試料セルの位置など注意点に関する説明を受けた。特に定量測定のときは、試料重量と試料高さ(体積)は正確に合わせた方がよい。また「JEOL 製 JES-FA200」は立ち上げ後すぐに装置の磁場が安定するので装置立ち上げ後に待つ必要はないとのことである。

試料管を保持するホルダ A・B のサイズは、キャビティ上部の差し込み口に対してきついホルダや緩いホルダが存在するので、固い場合は先にホルダ A を抜いてからホルダ B を抜くと試料管を折るなどのトラブルは避けられる(キャビティが二重管になっているので外して洗浄することは可能だが、二重管を破って試料が飛散すると清掃が大変)。また緩い場合は温度可変測定の時に使用するエアーフローの風圧で試料管が浮くことがあるので注意

する。またホルダ A も試料管に合わせてサイズがあるので注意する。

次に測定時の操作について、測定パラメータをメインに説明を受けた。内容は以下の通りである。

- 1. CH1・CH2 を別モード (Gain、Time Constant、微分スペクトルの次数を変更して測定を 行うことができるが検出器は同一)に設定し同時に測定を行うことができ、それぞれの データの保存が可能なこと。
- 2. 未知試料でパラメータが分からない場合は低い Amplitude から始めること。
- 3. Time Constant を短くすると早く読み取るため、ノイジーなスペクトルになること。
- 4. シャープなシグナルを希望している場合は、Time Constant を短くするか、若しくは磁場 掃引をゆっくりするか、時間スケジュールの中で決めること。
- 5. DPPH など、シャープなピークが得られる化合物は適切な Time Constant でないと本来分裂するものが 1 本のピークに見えることもあるので注意する必要があるが (DPPH は短くする)、ブロードなピークの場合はそれほど影響がないこと。
- 6. 測定画面について
 - ・MAGNETIC FIELD: 磁場の中心
 - ・SWEEP:表示される磁場の範囲(Sweep Width)とその範囲を掃引する時間(Sweep Time)
 - ・Modulation Width: 吸収スペクトルを微分するときの範囲(ピークより狭くしないと微分スペクトルは出てこないが狭すぎるとシグナル強度が小さくなる)
- 7. 測定パラメータは SWEEP・Modulation Width・Amplitude・Time Constant を決めてから、Power を調節する (最初は 0.1 mW 位から始めればよい)。
- 8. ESR シグナルの強度は Power を○倍にしたとき平方根(√○倍)に比例するが、あるところから Power Saturation が起きる。 Power Saturation が起こらない最大の Power で測定するのがベストだが、ラジカル種やスピン種によって適切な Power は異なり温度依存性もある。 また有機ラジカルは Power Saturation を起こしやすく、低温になるほど起こしやすい。
 - また 2 種類の有機ラジカルが混在しているとき (ラジカルの環境や運動性が異なるとき)、Power Saturation の起こり方に差が出るので、同じ温度で Power を変えて測定し差スペクトルを見ると、Power Saturation したスペクトルとそうでないスペクトルを得ることができ、複数のラジカルが存在するかの判断ができる。
- 9. 測定を開始する前に、試料をキャビティに挿入し、共鳴周波数 (Q-dip) を求める必要がある (Power は 1 mW で行う)。Auto Tune 機能もあるが、電磁波を吸収する素材 (水分を含む試料やグラファイトなどの導電性のものが入っているサンプル) は Auto Tune がしにくい。マニュアルで行うときは Phase と Coupling を動かしておよそ左右対称に合わせる。
- 10. 試料によって共鳴周波数とピークが現れる磁場範囲が異なるので、自分の試料がどのあたりに出るか記録しておくとよい(試料の量や試料管の形状にも依存する)。

- 11. AFC (Auto Frecuency Control) は押し忘れても大きな問題ない。
- 12. 講習会 (2020年12月25日) のとき使用した Mn²⁺のパラメータは、Mn²⁺は 9 GHz、Center Field は 336 mT、Modulation Width は 0.1mT、Amplitude は 4、Power は 0.1 mW、Time Constant は 0.1、SWEEP Width は 2.5±10 mT、測定時間は約 2 分にして当たりをつけた。 測定時間の調整も Time Constant で行う。
- 13. パラメータを決めた後、スタートを押すと測定が始まる。スペクトルが現れたら、目的の場所に CENTER FIELD の矢印を持ってくる(ダブルクリック or 数字入力でも OK)。
- 14. スペクトルの保存は1回 SWEEP するたびに情報を保存する「自動保存」より、「ファイルを保存する」がおすすめだが、保存忘れに注意する。
- 15. Mn²⁺や DPPH (固体) の g 値が文献にのっており磁場と g 値の測定値が分かっているので、これらから各ポジションの g 値を求めることができる。
- 16. 測定中に中止した後、再度測定を開始する 場合は、「LEFT EDGE」を使用する。
- 17. JEOL の解析用の純正ソフトは、標準試料と 未知試料の測定パラメータが変わっても補 正が行われる。ただし自分でデータをアレ ンジするときは注意する。

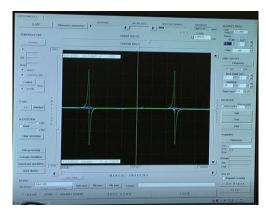


図2 Mn²⁺の3本目と4本目のピーク

- 18. 1 つの標準試料があれば (スピン数が分かれば) 様々な未知試料に対して使用することができ、試料形態 (固体・溶液) は異なっても適用が可能である。ただし試料量 (電磁波が照射される範囲) に気を付ける。
- 19. 定量を行う場合、TEMPO や DPPH などのラジカルが既知の試料でも調整から時間が経過した場合の扱いに気を付けることや、積分値の誤差がのることに注意する。また標準試料作製の注意事項に関する話もあった。

その他、パラメータを大きく変えたとき(Modulation Width を広くしたとき、Power・Amplitude・SWEEP 幅を変えたとき)にどんなスペクトル形状・強度になるかなどの説明

があった。また保存されたファイルには測定条件が書き込まれているので、パラメータの確認は可能である。

続いて、山本先生が持参した扁平セルを用いて TEMPOL 水溶液 (今回は脱気をしていないが、標準試料にする場合は水ではなく非極性の有機溶剤に溶解し脱気して封管する)の測定を行った。極性溶媒(水・アルコール・クロロホルム)は溶媒が電磁波を吸収してしまい、試料中にラジカルが存在していても測定ができないので扁平セルを用いる(扁平セルの中で溶液を乾燥させないように使用後はすぐに洗浄を行う)。また扁平セルを使



図3 ディスポーザブ ル式の扁平セル

用する場合、ホルダは細めを使用してキャビティ内に落ちないように注意し、扁平セルの向きは磁場に対して垂直にする。扁平セルは外径 5 mm φ のものやそれより細いキャピラリー管もあり、細いキャピラリー管は水などが測定できないが、ポリマーなど少しだけ誘電率が高い試料は測定することが可能である。合わせてディスポーザブル式の扁平セル (材質は不明) の紹介もあった。

また山梨大学が所有していた扁平セル(図5)はセル幅が広く、室温測定や液体窒素温度で使用するタイプであることが分かった。



図4 吸引ポンプを用いて扁平セル (JEOL 製) に TEMPO を吸引する様子



図5 扁平セル (山梨大学所有)

その後、扁平セルを用いて TEMPO の測定を実際に行った。同じ固体試料(化合物)でも サンプルに加える溶媒の極性(水とヘキサン)の違いによって得られるシグナルが変わるこ とを学んだ。この性質を使ってラジカルが極性環境下にあるか疎水性環境下にあるかを確 認することにも使えることを学んだ。 2日目はスピントラップ法、温度可変測定、液体窒素温度での測定、シミュレーションソフトの使用方法について学んだ。

まずは、過酸化水素水に UV 照射を行うことによって生じるラジカルを、スピントラップ 剤 DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide、SIGMA 製) でトラップするスピントラップ法を 学んだ (参考文献: J. phys. Chem. A 2006, 110, 13253-13258)。 DMPO はアンプルや試薬瓶で 販売されており、一20℃で保管することや、ラジカル化して不純物が生じるのを防ぐため、 光にも気を付ける必要があること等、扱い方の説明を受けた。また、DMPO の寿命は 1 時間程度でそれほど長くはないが、合成によって側鎖を付けて寿命を延ばす方法があることを 教わった。実際の実験では、過酸化水素水と DMPO を扁平セルに入れて ESR 測定を行った後、UV ライト(Handy UV Lamp LUV-4、アズワン株式会社製)を用いて 365nm の光を照射した後に再び ESR 測定を行い、光照射前後のスペクトルの比較を行った。光照射後には スピンアダクト由来の 4 本線(強度比 1:2:2:1)のスペクトルが観測できた。スピントラップ剤の最適な濃度は、測定をしながら調整して決めること、照射する光の波長も考慮する必要があること等の注意点も学んだ。また、過酸化水素水と DMPO の例は、スピントラップ法の練習として、シグナルの出方の感覚をつかむのに良い例であるというアドバイスをもらった。

続いて、スピントラップ剤 BNB(2,4,6-tri-tert-butyl-nitorosobenzene)を用いて、光ラジカル重合開始剤(2-hydroxy-2-methylpropiophenone、東京化成製)から生じるラジカルをトラップする例を学んだ。BNB は DMPO よりも安定なラジカルであり、パウダー状態で販売されている。本来は緑色の試薬であるが、販売品は茶色に変色しているため、昇華管というガラス器具を用いて精製したのち、冷凍庫で保管をすれば長期保存が可能となる。また BNB は2種類のスピンアダクトを生成し得るため、スペクトルを解析することにより、ラジカルの化学構造の推測ができる。実際の実験では、BMBのヘキサン溶液、重合開始剤、トルエンを か 5 のサンプル管に入れて ESR 測定を行った後、UV ライト(Handy UV Lamp LUV-4,アズワン株式会社製)で 365nm の光を照射した後に再び ESR 測定を行い、照射前後のスペクトルの比較を行った。光照射後は、おそらく 2種類のスピンアダクトが生成しており、複雑なスペクトルが得られた。このような場合、明確なシグナルを差し引いて解析を行う方法や、シミュレーションを行って解析する方法があることを学んだ。

温度可変測定については、最初に温度可変装置(JEOL 製・ES-DVT4)の取り付け方及び制御プログラムの使用方法を学んだ。高温測定はキャビティの裏から乾燥空気を流してヒーターで温めた空気を試料にあて、低温測定は液体窒素のデュワーを使って窒素ガスを流して低温の空気を試料にあてる。ES-DVT4 は、液体窒素デュワー(-170℃から 50℃までの測定で使用)か、エアーコンプレッサー(50℃から 200℃の測定で使用)のどちらか1つしか接続できない仕様であり、測定温度によってそれぞれを接続して使用する。また、エアーコンプレッサーは制御ソフトの設定を行うと、自動で電源が入るため、個別に電源操作をする必要がないことも教わった。ちなみに温度可変システムを取り付けたままで室温測定を

行うことも可能である。その場合はサンプル管に装着するホルダの位置に気を付ける必要 がある。



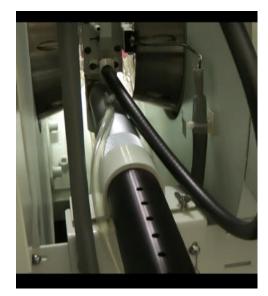


図6 加熱送風管取り付け後の様子

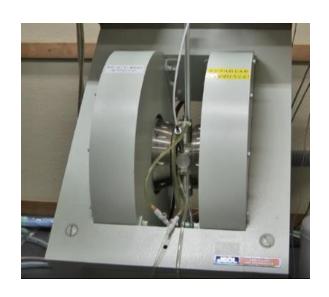


図 7 温度可変装置取り付け後の ESR 装置

装置の取り付け方の講習を受けた後、ラジカル重合開始剤 AIBN {azobis(isobutyronitrile)} とスピントラップ剤 BNB を混合したサンプルの ESR 測定を 50° C及び 70° Cで行った。AIBN が 60° C~ 70° Cで重合を開始するため、 50° Cではシグナルが見られなかったが、 70° Cではスピンアダクトのシグナルが観測された。温度可変測定を行う際の注意点として、高温に上げ

るため、サンプル管は封管した方がよいこと、サンプルを入れる前にエアーコンプレッサーが動作しているか確認すること(繋ぎ忘れがあるとヒーターの空焚きが起こり、故障の原因となる)、測定前に各接続がきちんとなされているか確認することを教わった。温度可変測定装置を使用する際の注意点も踏まえて一連の操作を教えてもうことができた。

温度可変装置の取り外し方を教わった後、室温で高分子中に分散させた状態の TEMPO ラジカルの測定を行った。動きが固定されているため、1 日目に測定した TEMPO 水溶液のシャープなスペクトルとは異なり、ブロードな異方性スペクトルが得られた。スペクトルの違い(最大分離幅の違い)を知ることにより、ラジカルが極性の中にいるのか、疎水性の場所にいるのか、定性的に評価できることを学んだ。

同じサンプルを使用し、引き続きデュワーを用いた液体窒素 温度での測定方法について学んだ。液体窒素温度での測定の際、 結露を防ぐために乾燥窒素をデュワーに送る必要がある(市販 の魔法瓶の中に針金を入れたチューブをつなぎ、室温の熱を用 いて窒素を送り出してもよい)。それでも霜がついてスペクトル が得られない場合は、デュワーからサンプル管を取り出して霜 を拭いてから再度分析を行う。また、実際に測定を行った際に、 突沸が起こるとスペクトルにノイズが現れるが(図 9)、定常的 に気泡を出させることでノイズが現れなくなり、きれいなスペ クトルが得られることが分かった(図 1 0)。



図8 液体窒素温度 で用いる治具

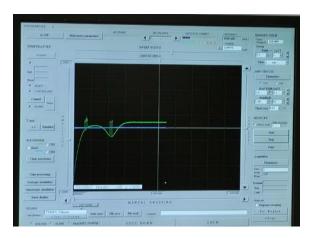


図9 液体窒素温度での測定(突沸あり)

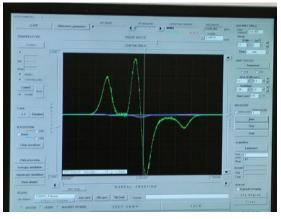


図10 液体窒素温度での測定(突沸なし)

1日目は温度可変装置が取り付けてあり、山梨大学が所有していた扁平セル(JEOL 製・

ES-LC12)が使用できなかったため、温度可変装置を取り外した後に、TEMPO 水溶液を用いて、所有していた扁平セルの使用方法を教えてもらった。1日目に使用した小さい扁平セルの方が Q-DIP が深かったことから、水溶液の測定ではセルが小さいほうが適していることが分かった。また、扁平セルを磁場に対して平行に置いた時よりも、垂直に置いた時の方が、シグナル強度が大きくなる様子を観測した。測定時のセルの向きによってシグナル強度が変わることと、採取するサンプル量をきちんとそろえることができないことから、扁平セルを用いて定量測定を行うときは注意が必要であるということが分かった。



図11扁平セル (JEOL 製水溶液セル・ES-LC12)

最後に、JEOLのシミュレーシ ョンソフトの使用方法につい ても学んだ。等方的なスペクト ルは、シミュレーションソフト 上の Group-1 でラジカル種の設 定を行った後、Group-2 でそれ ぞれのラジカルについての情 報を入力し、Group-3 にて Group-2 で決定した核の情報を 入力することにより、シミュレ ーション結果が得られること が分かった。AIBN の分解で生 じたラジカルを BNB でトラッ プレた温度可変測定の実験結 果とシミュレーション結果を 比較したところ、各々の結果が

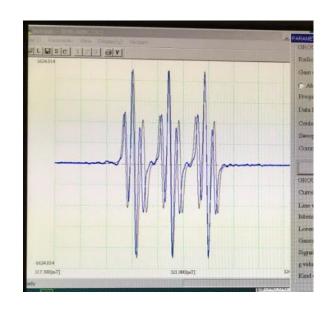


図12 等方的なスペクトルのシミュレーション結果

青線: AIBN と BNB を用いた実験結果

黒線:シミュレーション結果

一致することが確認できた(図12)。一方、異方性スペクトルの場合はg値や超微細構造の異方的な効果について考慮しなければならないため、等方的なスペクトルよりもシミュレーションを行うことが難しいことが分かった。ニトロキシラジカルであれば、TEMPOの情報が文献に載っているため、その値を用いて練習できるというアドアイスをもらった。

山梨大学へ ESR 装置が導入されてから間もなかったため、知識も技術も足りない部分が多かったが、今回の講習で基礎から実際の測定法までしっかりと学ぶことができ、とてもためになった。本講習で得られたことを活かし、ESR 共有化の促進へとつなげていきたい。



図13 講習会時の様子

満足度を 教えて下 さい。	講習会への参加動機を教えてください。	講習会後、ご自身の業務などへどう生かされるか(生かされる可能性があるか)を教えてください:	所属大学では ESR(依頼・相談など)のニーズはありますか?現状を教えてください。	通常業務でどの程度(頻度)ESR分析の業務を行う事があるかを教えてください。	ご意見・ご感想・ご要望がありましたら自由にお書き下さい。
大変満足	電子スピン共鳴装置(ESR)を 担当しているが引継ぎがない 状態での運用を行っている。 学生からの質問の回答も曖 昧なため、一度正しい教育を 受けるべきと考え参加した	標準試料の強度の歪など細かな疑問が多数解決した。また当方の ESR は非常に古いため新しい装置の感度や磁場の安定性、データの精度などの差を感じた。今後難しい試料に関しては山梨大などの ESR 利用も検討したい	1-2 週に 1 回程度の利用。	担当外ではある がMSは毎日利 用されている	ESR の知識はほぼ独学のような状態であったが本研修を受け、大きな間違いがないことが分かり非常に安心した。今後は自信をもって利用者に指導していきたい
大変満足	今年納入されたばかりの装置であり、どのような測定が可能なのかといったところを実際の測定を通じて勉強したかったため	研究の相談を受けた際に候補の一つと して検討できるようになったと考えま す。	すでにユーザーもいるため、ニー ズはあると考えます	それ以下	
大変満足	7 月末、ESR が導入されて装置担当者となったが、これまで使用できる ESR がなかったため、技術や知識が乏しい状態であった。ESR の運用を円滑に進めるには、自分で勉強するだけでなく、きちんと教えてもらう事が必要と考え、講習会への参加を希望した。	サンプルの形状、測定条件、測定目的など、ユーザーの希望は様々であるが、これまでは具体的に話を進めることができなった。講習会で特殊セルの使用法やスピントラップ法、温度可変測定等、これまでに経験したことのない技術を学ぶことができたため、ユーザーへも展開していくことが可能となった。また、実際にESRを使用している先生のお話を聞いたことによって、自分が持っていた知識を深めることができたため、ESRのより的確な管理へとつなげることができる。	7 月末に納入されたばかりである ため、実際に使用を始めているユ ーザーは少ない。しかし、使用希 望者は多く、何度か学内向け講習 会を行った。ユーザーも、どのよう な測定を行っていくかを考えている 段階であると思われ、今度、技術 的な相談や、利用が増えていくと 予想している。	ほぼ毎日	今回の講習会で得られたことが非常に多く、本当に有意義な経験をさせていただいた。どんな装置に関しても、自分で勉強しているだけでは気づかない事柄も多いと思うので、今後も講習会に参加していきたいと思うし、今回のようなあまり他では扱っていない装置についての講習会や、初心者向けの講習会についての開催もどんどん受け入れてほしいと思った。
大変満足	有機化合物のラジカル検出に 興味がったから。	有機系薄膜の物性評価に活かしたい。	工学域に約7研究室程度が測定を 希望している。	1~5日/月	
大変満足	2019 年夏に所属機関に ESR が導入されたが、それまで使用可能なESRがなかったため技術スタッフにスキルがなく、学内外のユーザーに対し十分な対応ができないと感じたため、ESR 測定の経験が豊富な教員に講師になっていただき、ESR 測定について学びたいと感じたため、講習会を企画・申請(参加)した。	ESR 管理者として学内外のユーザーに対する技術情報の提供、装置を使用する際の測定ノウハウ、必要な備品や装置の管理方法など、講習会で学んだことを学内外のユーザーに対し展開することができ、それらが結果として利用率向上につながると思う。	ESR の利用を希望する研究室が多いが、既に他の機関で使用実績のあるユーザーもいれば、初めてESR を利用するユーザーもおり、様々なレベルの技術的フォローが必要だと感じている。また測定対象も有機系・無機系、また溶液系・固体系など様々であるので、幅広い分野の知識を持って相談に応じる必要があると感じている。	1~3日/週	「設備 NW における講習会・研修会」の制度を利用し旅費の支給がなければ講習会を開くことができなかったので、非常に有難い制度だと感じております。この度はありがとうございました。

満足度を 教えて下 さい。	講習会への参加動機を教えてください。	講習会後、ご自身の業務などへどう生かされるか(生かされる可能性があるか)を教えてください:	所属大学では ESR(依頼・相談など)のニーズはありますか?現状を教えてください。	通常業務でどの 程度(頻度)ESR 分析の業務を行 う事があるかを教 えてください。	ご意見・ご感想・ご要望がありましたら自由にお書き下さい。
満足	新規装置として導入したが 経験のある技術職員がいないため、複数の職員で講習を 受講し学内での利用を円滑に 行うため。	現在、主に担当している装置群ではなく、今後も担当をしていくかは不明であるが、普段は触れることのない他の分野の分析装置に関して学ぶことができ興味深かった。これは、今までなかった視点で装置に携わることで、今回講習を行った ESRだけではなく、他の装置にも活かせる可能性もあるためそのような点を見つけて自身の中で消化していきたい。	究室はあると考える。 担当装置ではないため直接相談を 受けることはないが、装置導入後 数か所の研究室、利用者から装置 利用や学内講習会に関する問い 合わせがあった。	それ以下	
大変満足	本学の ESR 装置は閉鎖にる 研究室から 10 年ほど前前に移 で	スピントラップ剤を用いた測定はこれまでに行う機会が無く、実際に問い合わせがあっても躊躇する傾向だったのですが、今後は測定に期待が持てるようになりました。(ただし、スピントラップ剤を用意する必要がありますが)	学内では2、3研究室による利用があり、学外からは年2,3件の相談と依頼があります。	それ以下	これまで自身で測定を行ったことのない試料や、本学の装置は基本的な構成なので温度可変測定を実際に見ることができて大変参考になりました。