自動記録式氷点測定装置の試作

山 本 明*

自動記録式氷点測定装置を、純度測定用として、ASTM の方式に準じて試作した。特に折返し拡大記録機構、熱電対による測温、試料容器の小型化などについて 10 cc 以下の試料で実用できるよう改良し、*o*-キシレンによる測定例を示す。

1 緒 言

氷点降下法による純度測定あるいは分子量測定はよく知られた方法であり、ASTM で高精度の測定法が規定されている¹⁾²⁾。しかし従来から、これに対するまとまった装置はなく、種々の計器とガラス細工の組合せでは、測定操作も非常に労力を要し実用的に応用することは困難であった。著者はこの ASTM の方法に準じ、実用化した装置として試料容器部を改良し、増幅器、記録計を組合せて自動記録する装置を作った。本装置によれば、試料の冷却、昇温の過程の温度経過を連続的に拡大折返し記録とし、記録紙上で 1 目盛約 0.05°C によみとることができる。

2 装置の構成と機能

2.1 装置の概要

試料は試料容器に入れ冷却槽のなかに挿入し、冷却槽浴温を適当な冷媒で任意に設定することにより冷却あるいは冷却後昇温する方式とした。冷却槽は大型デュワービンで試料容器を固定したまま容易に交換できる。測温は熱電対検出とし、アルメルクロメルの細線 0.2mm ϕ を用いた。熱電対シグナルは折返し比較回路により $200\mu\text{V}$ ごとに自動的に折返され、その差が直流電圧増幅器をへて記録される。この折返しステップ数は現字放電管で表示される。記録は Fig. 5 に示すように、拡大された温度経過記録をチャート幅内に幾段にも折返したことになる。所要の屈曲点前後のみ記録すればよい。装置の配置を Fig. 1 に、試料容器を Fig. 2 に示す。本装置の細目を設計するに際し次の項目に留意した。

Fig. 1 Outline of apparatus

- ① D. C. amp. ② Step indicator tube
- ③ Stepping circuit ④ Recorder
- ⑤ Heater source ⑥ Stirrer rod ⑦ Cold bath
- ⑧ Cold junction bath ⑨ Stirring motor

Fig. 2 Glass sample holder

- ① Dry air inlet ② Thermo-couple ③ Sample cell
- ④ Stirring rod ⑤ Freezing tube ⑥ Refrigerant
- ⑦ Dewar flask ⑧ Cork ⑨ Lagging

* 株式会社島津製作所科学器械工場：京都市中京区西京桑原町

2・2 氷点測定装置の考慮すべき点と処置

2・2・1 試料量 試料が貴重で多量には入手困難な場合も多く、測定のために用いる量は少ない方が好ましい。また、試料内部での温度分布が均一であるためにも少量にすることが望ましい。

ASTMの方法に従えば、二重ガラスセルを用い試料は50 ccをとっているが^{1)~3)}、これではかきまぜにともなう種々の困難な問題と同時に試料内部の温度分布の不均一性が大きく、したがって、熱力学的平衡状態を得るのに相当長時間を要するので、実用的装置では多すぎると考えられる。

試料量を少なくすることは、一方では相変化にともなう熱収支も小さくなることで、検出感度に問題がある。しかし高純度試料の場合は、凝固が行なわれている間の試料温度変化は平坦度が大きいので、少量試料の場合でも十分に捕そくできる。また低純度の場合には、この凝固間の試料温度変化は傾斜が急であるので、少量試料の方が熱伝達の遅れまたは温度分布の均一性の点で有利であると考えられる。

したがって、試料量としては測温検出部を熱電対とするならば、かきまぜ式で5~10 cc程度以下とした方がよい結果が得られる。揮発性試料、吸湿性の強いものなどかきまぜることができないものでは、更に少量の試料とし、内部に熱伝達をよくするための金属挿入物、たとえば金、銀、アルミニウムなどの金アミあるいは小片などを充てんすることで、かきまぜなくても測定することができる。たとえば、Barnard-Smith⁴⁾らは6 cc程度の試料セル内にアルミニウムの挿入物を工夫し、かきまぜないで測定した報告があるが、この場合、試料の潜熱に応じて冷却、昇温速度を適当に選ばなければならない。著者らの実験によれば、かきまぜによる方が静的な伝熱方式より明瞭な冷却昇温記録が得られるので、できるだけかきまぜ式にする方がよい。

2・2・2 測温検出部 測温の検出部としては、通常、抵抗線温度計あるいは熱電対を用いる。最近では非常に小型の白金抵抗体が作られているが、試料量を少なくすることのためには、熱電対の細線を用いる方がより形状を小型化することができる。しかし、熱電対では種々の要因からその検出精度の限界は $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 程度であって、これ以上の精度を要する場合は、十分に校正された白金抵抗体によらなければならない。白金抵抗体を用いた冷却熱分析測温として、ASTM法によれば再現精度は $\pm 0.015^{\circ}\text{C}$ 以上でなければならないとされている。このように検出部自体は十分な精度が得られるとしても、試料内部での温度の均一性がその精度まで到達する

のにはかなり困難があり、実用的には熱電対を用いる方が試料容器構成の面で有利な点が多いと考えられる。本装置ではクロメルアルメル熱電対 $0.2\text{mm}\phi$ を、水の沸点、氷点、液体酸素点の定点により熱起電力較正を行なって使用した。

2・2・3 試料内の温度平衡 試料が一部固化し始めると、そのままの状態では部分的に熱伝達が悪くなり、試料内での温度分布が不均一となる。これをさけるために、熱伝導のよい金属を充てんする方法がとられるが、これでも十分にかきまぜることにはおよばない。かきまぜの方法も種々考えられるが、構造上から回転式か上下動式にせざるを得ない。通常はリングあるいはコイルシリンダーなどの形状のもので上下動によるかきまぜが用いられている⁵⁾。あまり速いかきまぜでは、かきまぜによる摩擦熱の発生や、測温部での接触変動によるノイズなども考慮しなければならない。本装置では約10 mlの試料で記録上ムラのない均一なかきまぜ状態を得るために、リング状の線を上下動とし、200回/毎分とした。

揮発性試料用としてはできるだけ試料層をうすくし、伝熱が良好で測温検出部との接触をよくするような配置を考え、薄い金のヒダを挿入した。Fig. 3にその内部を示す。この場合過冷却現象はどうしても大きくなり、冷却曲線により氷点を求めることはかなり困難である。これをさけるために結晶の種を入れることや、過冷却した棒を挿入する方法が行なわれるが、定常状態を安定に得るためには、昇温冷却の速度はかなり小さくなる。通常、 $0.2\sim 0.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程度で温度を変化させる。しかし、かきまぜない方法では低純度の場合の冷却、昇温曲線ともに、屈曲点が非常にわずかでつかみにくい。Fig. 2はガラス製試料容器で試料は約10 ccを内部のガラスセルに入れ、このなかにかきまぜ棒と熱電対が挿入されている。外部のガラス容器との間は乾燥空気を充てんしておく。Fig. 3は揮発性試料容器で試料量は1 ccとし、ステンレスあるいはガラスのセルに入れ内部を密封できる。内セルの外側に銅ブロックをおき、電熱加熱の場合ヒーターブロックとする。これらの試料部はナイロンブロックに取付けられ上部とは熱遮断されるようになっている。全体は更にステンレスの外とうに入れられ冷媒中に挿入される。

この内部は排気あるいは乾燥ガスを導入することにより冷却速度を調節できる。

熱電対は試料内に直接に挿入するのが最も正しい測温であるが、試料による熱電対の汚染を考慮して肉薄のガラスあるいは金属管で保護する。この場合、厳密にはガラス壁などによる熱抵抗があって測温が不正確になるは

Fig. 3 Sample holder for volatile material

- ① Thermo-couple ② Heater harmonic seal
 ③ To vacuum pump or dry air
 ④ Stainless steel shield ⑤ Resin pipe
 ⑥ Radiation shield plate ⑦ Nylon block
 ⑧ Thermo-couple ⑨ Sample cell
 ⑩ Protecting tube ⑪ Heater ⑫ Copper block

ずであるが、実際に同条件で両者を比べると、実用的には差異は認められなかった。

2.2.4 冷接点槽 測温の精度に一義的に関連する冷接点槽については特別な配慮を要する。ここではそのために、底部にドレーン孔を備えた細長い約 3 l 容量のデュワー・ビンを使用し、カキ氷を充てんし、熱電対冷接点端は直接氷の細片中に挿入し十分密につめた。この方法によれば、比較的長時間にわたり冷点の良好な保持が可能で 100 分台の測定用として使用できる。

2.2.5 記録の拡大 高い精度で記録をよみとるためには、レコーダー上で測温シグナルの拡大とその折返しを行なわねばならない。このために、レコーダー両端にリミットスイッチを備え、リレーを作動させて比較回路を導入し、シグナルとの差を増幅記録する。Fig. 4 にその原理図を示す。この比較回路のブリッジは、その一部の抵抗の電圧を標準電池によりチェックし、バランスモーターで規正する。比較回路の出力は 1 ステップあたり $200 \mu\text{V}$ となるよう調整しておき、熱電対シグナル

Fig. 4 Circuit diagram

- ① Cold junction ② Thermo-couple ③ D. C. amp.
 ④ Recorder ⑤ Sample ⑥ To standard cell
 ⑦ To amp. ⑧ To stepping switch ⑨ Motor
 ⑩ Step drive ⑪ Calibration balance

から $200 \mu\text{V}$ の倍数分を引いた差のみが増幅器へ入りレコーダーに送られる。

冷却と昇温を連続して行なう場合や、過冷却が非常に大きくて、晶出後大きく温度がもどる場合も考慮して、折返しのステップは Fig. 5 に示すような考慮が施してある。すなわち冷却の際にはレコーダーの 0 点にマイクロスイッチ接点をおき、フルスケールの 96% の位置へ折返し、昇温の際はペンが 100% 位置でマイクロスイッチが働き、フルスケールの 96% すなわち 4% の位置へ折返される。この折返しの際はそれぞれのマイクロスイッチによって、比較回路のステップが進みあるいはもどるようになる。このようにすると、記録はレコーダーフルスケールの 96% を比較回路電圧 $200 \mu\text{V}$ として使用し、連続的に自動記録することができる。チャート上の読みはいずれの場合もレコーダー 0 点からの高さを折返しステップ段数相当の起電力に加算すればよい。

レコーダーはチャート幅 25 cm、ペンスピード 0.8 sec の島津 A R 型を用いた。したがって、記録はチャート上 1 目盛 2.5 mm が $2.4 \mu\text{V}$ に相当し、アルメルクロメル熱電対では約 0.05°C に相当する。通常の測定では温度の移動は $0.5 \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度が用いられるので、チャート送りは温度記録が $30 \sim 45$ 度程度の傾斜になるように、10, 20, 40 mm/min の三段に変化できる。

得られた記録は折返し点で切って連続につなぎ合わせると、大きく拡大された温度経過曲線が得られる。Fig. 5 は折返しステップと記録の関係位置を示す。

3 測定と結果の考察

高純度の試料として、Merck 社製 o-キシレン (98% 以上) を島津分取ガスクロマトグラフにより更に分離精製したものを用いた。Table I の No. 1 がそれであ

Fig. 5 Principle diagram of reflected record

Fig. 6 Chromatogram for original *o*-xylene

Column: P. E. G.-1000 3m, 4mm ϕ , Column bath: 80°C, Carrier gas: He 60cc/min
Filament current: 200 mA, Range: 2 mV

る。ガスクロマトグラフの分離条件としては、カラム D. N. P. 4 m, 16mm ϕ 5 並列使用, カラム温度 106°C, キャリアーガス N_2 , 流速 4 l/min で, 分離ゲートは *o*-キシレン位置で 7 分とした。この精製後のガスクロマトグラム Fig. 6 から, ごく少量の *p*-, *m*-キシレンとそのほか二, 三の微量不純物を含んでいるのみであることを確かめた。

この試料をかきまぜ式ガラス試料容器を用い本装置に

よって氷点を求めた。温度は昇温曲線から求めることとし, いったん氷点以下約 5°C に冷却後 -3°C の温槽に試料容器を移し, 同一試料を 4 回測定して平均をとった。冷媒としてドライアイスアルコールに混入し温度を整えた。測定記録の一例を Fig. 7 に示す。この平均氷点は -25.41°C であった。ASTM の計算式²⁾に従って (1) 式により純度を求めると 99.40 mol% となる。

$$\log p = 2.00000 - \left(\frac{0.02659}{2.3026} \right) (t_{f0} - t_f) [1 + 0.0030 (t_{f0} - t_f)] \quad \dots\dots\dots (1)$$

Table I *o*-キシレンおよびそのトルエン混合物の氷点計算表

No.	Sample	Component	(A) Calc. mol % from blending	(B) Measured mp t_f (°C)	Calculated from (C) ASTM formula (1) mol %	(A)~(C)
1	Original	<i>o</i> -Xylene	—	—25.41	99.40	—
2	Blended	<i>o</i> -Xylene 12.121 g + Toluene 0.118 g	98.30	—25.82	98.31	0.01
3	Blended	<i>o</i> -Xylene 13.399 g + Toluene 0.221 g	97.53	—26.14	97.49	0.04
4	Blended	<i>o</i> -Xylene 11.306 g + Toluene 0.367 g	95.81	—26.78	95.82	0.01

Fig. 7 Warming curve for original *o*-xylene Fig. 8 Warming curve for blended *o*-xylene

p : 求める試料の mol %

t_{f0} : *o*-キシレン純品の氷点 ($-25.18 \pm 0.005^\circ\text{C}$)

t_f : 求める試料の氷点

次にこの試料に、同じく分取ガスクロマトグラフで精製したトルエンの量比を変えて混合し、それぞれ4回ずつ測定して平均値をとった。結果の記録例を Fig. 8 に示す。

Table I の混合した試料の計算(A)項は original の *o*-キシレン中の不純分の分子量が *o*-キシレンと同じと仮定し、混合したトルエンは 100% として計算した。

Table II 熱電対の較正起電力表

Step No.	e. m. f. (mV)	Temp. (°C)
0	0	0
-1	-0.200	-5.10
-2	-0.400	-10.24
-3	-0.600	-15.47
-4	-0.800	-20.50
-5	-1.000	-25.96
-6	-1.200	-31.31
-7	-1.400	-36.75
-8	-1.600	-42.18
-9	-1.800	-47.74
-10	-2.000	-53.30

(C)項は(B)項の測定で得られた m, p から (1) 式にしたがった。Table II にこの測定に使用したアルメルクロメル熱電対の較正起電力を示す。

高純度の試料について、氷点を昇温曲線から求めることは比較的容易であって、Fig. 7 に示すような明瞭な屈曲点が得られ、測定のバラツキは $\pm 0.03^\circ\text{C}$ であった。また、混合した試料について、計算値と氷点から求めた純度とが良好な一致を示すことから、本装置が高純度での純度測定に簡易な操作で実用しうることを確かめた。なお、ごく多い不純物の場合も、一例として、*p*-キシレンについて、20%付近のものでも昇温曲線から屈曲点を求めることができた。なお、今後測定温度領域も液体窒素温度からプラス数百度まで連続的に測定できるように広げ、応用分野の拡大を計り、同時に白金抵抗体による更に高精度の測定も可能なように開発したい。

(昭和35年11月6日、本会第9年会にて一部発表)

文 献

- 1) ASTM Designation, D 1015-55 (1955).
- 2) *ibid.*, D 1016-55 (1955).
- 3) A. R. Glasgow, Jr., et al.: *Anal. Chim. Acta*, 17, 54 (1957).
- 4) D. G. Barnard-Smith, P. T. White: *ibid.*, 17, 125 (1957).

☆

A new design of an automatic recording apparatus for measurement of freezing point.

Akira YAMAMOTO (Scientific Instrument Div., Shimadzu Seisakusho Ltd.)

An automatic recording apparatus was presented for freezing point measurement in high purity test, where the employed principle followed the ASTM systems.

The reflection mechanisms for the enlarged

recordings of sample temperature, the temperature detector by thermocouples, and minimized sample vessels were newly designed for practical uses. The apparatus was applicable to 10ml specimens. The experiments for *o*-xylene and its blends by toluene were presented.

(Received Oct. 7, 1961)

ポーラログラフ法による鑄鉄中のチタンの定量

福井 三郎, 有田 徳光*

硫酸酸性溶液中で3価の鉄を金属アルミニウムで還元し, 酒石酸, シュウ酸あるいはロッシェル塩などを支持塩とすると, 鉄共存のまま水銀池電極に対し約 $-0.3 \sim -0.4$ V に4価チタンの良好な還元波を生ずる。これを利用して鑄鉄中の微量チタンを定量するための基礎的条件および妨害元素の検討を行なった。その結果, 硫酸濃度を $1.4M$ シュウ酸 (水和物) 濃度を $0.3M$ にした電解支持塩を使用する場合には金属アルミニウムによる鉄の還元も速く, チタンの還元波型も良好で, チタン標準溶液の初期添加法を採用すれば 0.1% 以下のチタン含有試料の定量も可能である。なお実際試料中に含まれる濃度範囲において, 試料中の共存元素のクロム, ニッケル, ケイ素, マンガンおよび銅, バナジウムなどは 1.0% 以下では影響はないが, モリブデンは半波電位の近接による妨害があるので, モリブデンを 0.1% 以上含有する試料は水銀陰極法その他の分離操作によって, あらかじめ除去しておかなければならない。

1 緒 言

ポーラログラフ法によるチタンの定量あるいは各種支持塩下におけるチタンの挙動については現在までにかなりの報告があり^{1)~7)}, また鉄鋼分析においても, Zan'co⁸⁾らは金属アルミニウムで鉄を還元し, 鉄共存のまま 0.1% 以上のチタンの定量を行なっているが, その詳細については明らかでない。そこで, 著者は鑄鉄中の 0.1% 以下の微量チタンにも鉄共存のまま定量できる基礎的条件および妨害元素について検討した。その結果, 金属アルミニウムによる鉄の還元は速く完全であるが, その半面, 硫酸濃度を規制するためチタンの波高は低下し, $1 \times 10^{-4}M$ 以下では波高が小さく定量精度が悪くなるが, チタン標準溶液の初期添加法を採用すると, 試料組成の影響をうけることなくチタンの $4 \times 10^{-5}M$ 程度まで精度よく定量できることを明らかにしたので報告する。なお, 妨害元素は通常, 鑄鉄および鉄鋼試料に含まれる共存元素中ではモリブデンがあり, モリブデンを 0.1% 以上に含有する試料は試料溶解後に水銀陰極法により分離しなければならない。

2 試薬および装置

チタン標準溶液: 試薬特級品の酸化チタン 0.84 g を白金ルツボにとり, ピロ硫酸カリウム $5 \sim 6$ g を加えて融解する。冷却後硫酸 (1+9) にて溶解し全容を 1 l とする。本溶液の濃度は亜鉛アマルガムで還元し, 過マンガン酸カリウム標準溶液で標定した (チタン $0.0100M$)。

金属アルミニウム: 和光純薬製アルミニウム末一級品。

チオシアン酸カリウム溶液: 10 g を水 100 ml に溶解する。

そのほか, 本実験に使用した試薬はすべて試薬特級品または一級品である。

装置: 島津製ペン記録式ポーラログラフ RP-2 型。

3 基礎実験

3-1 硫酸濃度の影響

Vandenbosch⁷⁾ は, $0.4M$ クエン酸ナトリウム中で Ti^{4+} の還元半波電位は pH の下降にしたがって陽電位に移行することを報告しているが, 硫酸濃度はまた, 金属アルミニウムによる鉄の還元およびチタンの還元波形にも関係があるので検討した。

鑄鉄の実際試料 (Ti 0.1%) 0.5 g ずつをとり, それ

* 三菱造船株式会社研究部: 長崎市飽之浦町1丁目