差動熱伝導度計のセル平衡に関する理論および平衡法

穂積 啓一郎, 田村 英夫*

多成分系混合ガス中の1成分濃度を差動熱伝導度計で検出するとき、非検出成分の濃度変化にともなう熱伝導度計のブリッジ平衡が崩れると、応答信号はこの不平衡分の干渉を受けるようになる。この不平衡は検出器を構成するカサロメーター対が等しい感度でないとき現われるが、高い精度を必要とするときは単にカサロメーターの幾何学的構造やフィラメント特性をそろえるのみでは完全に等しい感度を期待することができない。ブリッジ回路にセル平衡可変抵抗を入れフィラメント電流を修正することでカサロメーター対の感度平衡をとることができるが、これに関する理論的な解析を試みるとともに、差動熱伝導度法を応用した炭水窒素自動分析計を例にとってセル平衡可変抵抗の平衡点設定に関する実際的方法を適用した。

1 緒 言

ガスクロマトグラフに繁用される熱伝導度計^{1)~3)}のように、比較側セルに恒常的にキャリアガスを流し、これを基準にして試料側セルの熱伝導度変化を測定する方法は、形態的には試料側、比較側セルを含む直流ブリッジ回路を構成してキャリアガス流速、検出器温度、ブリッジ入力電圧などの変動の影響が出力に現われにくくなるよう考慮してあるが、試料側セルの物理条件が理想的に安定した場合を想定すると、理論的には比較側セルを純抵抗に置き替え試料側セル単独の動作を考えればよいことになる。

多成分系混合ガス中の特定成分の濃度を測定するため、吸収剤を試料側、比較側セルの間に流れ、両セルを含む直流ブリッジ回路の出力を取り出して吸収除去された特定成分の濃度を測定する差動熱伝導度計においては^{4)~6)}、上記ガスクロマトグラフ用熱伝導度計とは異なり、吸収にあずからない他成分の組成の変動、すなわち両セル通過ガスの熱伝導度変化に対して等しい感度を示さないと、目的成分の応答信号以外に、感度不平衡に起因する妨害的出力信号を拾い上げることになる。本来両セルの構造やフィラメント抵抗はできるだけ等しいものを選んで組み合わせるが、実際に電流を流すとわずかな感度特性の相違が現われてくるのが普通であり、計測精度を高めるためには、この微小な感度差を電気的に補償しなければならない。

最近水素、炭素、窒素3成分の同時測定の可能な元素分析装置において、燃焼生成ガスである水、二酸化炭素、窒素をヘリウムとともに一定体積に混合し、これを直列

に連結した3組の差動熱伝導度計に通じ、逐次1成分ずつを除去計測するいわゆる自己積分方式が実用されるようになってきているが^{9)~12)}、このうち炭素の分析精度は3/1000以下が常時要求され、したがって差動熱伝導度計のセル平衡は特に完全を期する必要がある。

差動熱伝導度計は従来煙道ガスの濃度測定など比較的精度を要しない領域で主として用いられたため、上記セル平衡などの精密な理論的取り扱いがまったく行われていない。著者らは差動熱伝導度計を組み込んだ元素分析装置柳本 CHN コーダー MT-1 型¹¹⁾の運転にあたって、セル平衡に必要な理論と、これに基づいて電気的なセル平衡点を直流ブリッジによって精密に設定する方法を考案、実施することができたので報告する。

2 装 置

装置¹¹⁾の原理図は Fig. 1 のとおりであって、試料は燃焼系において水、二酸化炭素、窒素に燃焼分解されヘリウムキャリアとともに定量ポンプに吸い込まれる。ポンプ内が一定体積となったときピストンは停止し、ポンプ内でガスの完全混合が行われ、次に混合ガスは Fig. 1 のように水吸収管、二酸化炭素吸収管、遅延コイルをそれぞれ含む3組の差動熱伝導度計に送られ水、二酸化炭素、窒素の濃度が検出記録される。Fig. 1 における3組の差動熱伝導度セルは Fig. 2 に示す寸法の拡散形でセル本体はステンレス製、フィラメントはタングステンとなっており、常温におけるフィラメント抵抗は5Ωを標準にしている。

ブリッジ回路は Fig. 3 に示すとおりであって、0-12 V 可変定電圧電源より直接入力電圧を供給している。水、二酸化炭素検出器にはそれぞれ 2.5~3 V すなわち

* 京都大学薬学部：京都市左京区吉田下阿達町

Fig. 1 Schematic drawing of C. H. N. analyzer
(a) Pump, (b) Combustion system, (c) Delay coil,
(d) Exhaust, (e) Detector, (f) Recorder

Fig. 2 Sectional view of katharometer

全電流 80~100 mA を供給し、窒素検出器には約 5 V
すなわち全電流 150~170 mA を供給する。

3 セル平衡に関する理論

3.1 セル平衡点

Fig. 3 のブリッジ回路は定電圧入力 E_i に対し E_0 という出力を与えている。

$$\frac{R_1 + R_6}{R_1 + R_3 + R_5 + R_6} E_i - \frac{R_2 + R_8}{R_2 + R_4 + R_7 + R_8} E_i = E_0$$

ブリッジが完全に平衡したときの条件は $E_0 = 0$ であるから

Fig. 3 Bridge circuit

(a) Cell balancer, (b) Zero adjuster,
(c) Katharometer

$$\{R_1(R_4 + R_7) - R_2(R_3 + R_5) + R_4R_6 + R_6R_7 - R_3R_8 - R_5R_8\} E_i = 0 \quad (1)$$

ここで R_1, R_2 はフィラメントに電流を通じることによって得られる抵抗値であり、電流を流さないときの抵抗値すなわちセル壁温度のときの値 R_{t1}, R_{t2} が Fig. 3 の回路で与えられる電流によって加熱され、 t_1, t_2 °C 上昇し、温度係数 β_1, β_2 によって抵抗 R_1, R_2 が得られたものとする。

ゆえに

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= R_{t1}(1 + \beta_1 t_1) \\ R_2 &= R_{t2}(1 + \beta_2 t_2) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(2) 式を (1) 式に代入すると

$$R_{t1}(1 + \beta_1 t_1)(R_4 + R_7) - R_{t2}(1 + \beta_2 t_2)(R_3 + R_5) + R_4R_6 + R_6R_7 - R_3R_8 - R_5R_8 = 0 \quad (3)$$

となる。ここで Fig. 1 の二酸化炭素検出器について考えると、(3) 式は両セルにヘリウムキャリアのみが流れている状態でのブリッジ平衡条件を与えており、もし試料に窒素が含まれているため熱伝導度が λ から $\Delta\lambda$ だけ低下し、これに比例してフィラメント温度が上昇するものとする、この影響が出力信号とならないためには

$$\begin{aligned} R_{t1} \left\{ 1 + \beta_1 t_1 \left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right) \right\} (R_4 + R_7) \\ - R_{t2} \left\{ 1 + \beta_2 t_2 \left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right) \right\} (R_3 + R_5) + R_4R_6 \\ + R_6R_7 - R_3R_8 - R_5R_8 = 0 \quad (4) \end{aligned}$$

(3), (4) 式の連立式から両セルを通過するガスの熱伝導度変化がブリッジ出力に現われないような条件を求

めることができる。

(4)-(3)

$$R_{t_1}\beta_1t_1(R_4+R_7)-R_{t_2}\beta_2t_2(R_3+R_5)=0$$

$$\dots\dots\dots(5)$$

$$\frac{R_3+R_5}{R_4+R_7}=\frac{R_{t_1}\beta_1t_1}{R_{t_2}\beta_2t_2}\dots\dots\dots(6)$$

(5)式を(3)式に代入すると

$$R_{t_1}(R_4+R_7)-R_{t_2}(R_3+R_5)+R_6R_4+R_5R_7$$

$$-R_3R_5-R_5R_3=0$$

$$\therefore \frac{R_3+R_5}{R_4+R_7}=\frac{R_{t_1}+R_6}{R_{t_2}+R_8}\dots\dots\dots(7)$$

(6), (7)式より

$$\frac{R_{t_1}+R_6}{R_{t_2}+R_8}=\frac{R_{t_1}\beta_1t_1}{R_{t_2}\beta_2t_2}\dots\dots\dots(8)$$

(8)式において $R_{t_1}\beta_1t_1$, $R_{t_2}\beta_2t_2$ はそれぞれブリッジに電流を流さないときのフィラメント抵抗 R_{t_1} , R_{t_2} が電流を流すことによって獲得する抵抗増大分を示しており, この増大比が $(R_{t_1}+R_6)/(R_{t_2}+R_8)$ に等しいとき上記のようにセル通過ガスの熱伝導度変化を出力に現わさないことになる。しかし(8)式の t_1 , t_2 は可変抵抗 R_3 , R_4 の関数であり, 本式から R_5 , R_6 の値を固定的に求めることはできない。

一方フィラメントとセル壁の温度差 t_1 , t_2 を支えるものは R_1 , R_2 で消費される電流量 I_S , I_R によるジュール熱と, これをセル壁に伝達するガスの熱伝導度 λ およびセルの内部構造によって決められるセル定数 α_1 , α_2 である。

$$I_S^2R_1=J\alpha_1\lambda t_1^2\dots\dots\dots(9)$$

であり, また I_S は

$$I_S=\frac{E_i}{R_3+R_5+R_6+R_{t_1}(1+\beta_1t_1)}$$

であるから

$$\frac{E_i^2R_{t_1}(1+\beta_1t_1)}{\{R_3+R_5+R_6+R_{t_1}(1+\beta_1t_1)\}^2}=J\alpha_1\lambda t_1$$

本式を展開し, t_1 について整理すると

$$R_{t_1}^2\beta_1^2J\alpha_1\lambda t_1^3+2(R_3+R_5+R_6+R_{t_1})$$

$$\cdot R_{t_1}\beta_1J\alpha_1\lambda t_1^2+(R_3+R_5+R_6+R_{t_1})^2J\alpha_1\lambda t_1$$

$$-E_i^2R_{t_1}\beta_1t_1=E_i^2R_{t_1}\dots\dots\dots(10)$$

(10)式から直接 t_1 を算出することはきわめて複雑で

あるので, 実用条件を与え近似式を求めることにする。今二酸化炭素検出器にヘリウムキャリアーが流れているものとし, セル電流を 100 mA とすると, $R_{t_1}=25 \Omega$, $R_3=20 \Omega$, $R_5+R_6=10 \Omega$, $I_S=0.05 \text{ A}$, $E_i=2.8 \text{ V}$, $\beta_1=5.3 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, $\lambda=38 \times 10^{-5} \text{ cal/sec}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C}$, $J=4.2 \text{ W/cal}$, セル定数は $\alpha_1=2\pi l/\ln(r_c/r_\omega)$ で表わされ²⁾, フィラメントの長さ $l \text{ cm}$, フィラメント直径 r_ω , セル内径 r_c を Fig. 2 の寸法で計算すると $\alpha_1=1.2$ となる。これらを式(9)に代入すると $t_1=33^\circ\text{C}$ の予想値が得られる。

以上はきわめてあらい近似値であるが, これによって(10)式左辺の各項の大きさを評価すると

$$R_{t_1}^2\beta_1^2\alpha_1J\lambda t_1^3=2.0$$

$$2(R_3+R_5+R_6+R_{t_1})R_{t_1}\beta_1\alpha_1J\lambda t_1^2=30$$

$$(R_3+R_5+R_6+R_{t_1})^2\alpha_1J\lambda t_1=190$$

$$E_i^2R_{t_1}\beta_1t_1=33$$

となり第3項が支配的であるから, 他を省略すると

$$t_1=\frac{E_i^2R_{t_1}}{(R_3+R_5+R_6+R_{t_1})^2J\alpha_1\lambda}\dots\dots\dots(11)$$

同様の計算と省略を比較側について行なうと

$$t_2=\frac{E_i^2R_{t_2}}{(R_4+R_7+R_8+R_{t_2})^2J\alpha_2\lambda}\dots\dots\dots(12)$$

(11), (12)式は類似の省略を行なっているから, かなり正確に

$$\frac{t_1}{t_2}=\frac{R_{t_1}\alpha_2(R_4+R_7+R_8+R_{t_2})^2}{R_{t_2}\alpha_1(R_3+R_5+R_6+R_{t_1})^2}\dots\dots\dots(13)$$

(8), (13)式より

$$\frac{R_{t_1}+R_6}{R_{t_2}+R_8}=\frac{R_{t_1}^2\beta_1\alpha_2(R_4+R_7+R_8+R_{t_2})^2}{R_{t_2}^2\beta_2\alpha_1(R_3+R_5+R_6+R_{t_1})^2}$$

$R_3+R_4=R_a$, $R_5+R_6=R_7+R_8=R_b$ とすると

$$\frac{R_{t_1}+R_b-R_5}{R_{t_2}+R_8}=\frac{R_{t_1}^2\beta_1\alpha_2(R_a-R_3+R_b+R_{t_2})^2}{R_{t_2}^2\beta_2\alpha_1(R_3+R_b+R_{t_1})^2}$$

$$\dots\dots\dots(14)$$

一方(7)式より

$$\frac{R_3+R_5}{R_a-R_3+R_7}=\frac{R_{t_1}+R_b-R_5}{R_{t_2}+R_8}$$

$$\therefore R_3=\frac{(R_{t_1}+R_b)(R_a-R_7)-R_5(R_{t_2}+R_a+R_b)}{R_{t_1}+R_{t_2}+R_b+R_8-R_5}$$

$$\dots\dots\dots(15)$$

(15)式を(14)式に代入して整理すると

$$\frac{R_{t_1} + R_b - R_5}{R_{t_2} + R_8} = \frac{R_{t_1}^2 \beta_1 \alpha_2 \{R_a(R_{t_2} + R_8) + R_b(2R_{t_2} + R_{t_1} + 2R_b) + R_{t_1}(R_7 + R_{t_2}) + R_{t_2}(R_{t_2} + R_8)\}^2}{R_{t_2}^2 \beta_2 \alpha_1 \{R_{t_1}(R_{t_1} + R_b - R_5) + R_a(R_{t_1} + R_b - R_5) + R_b(R_{t_1} + R_b - R_5) + R_{t_2}(R_{t_1} + R_b - R_5) - R_b R_5\}^2}$$

$$(R_{t_1} + R_b - R_5)^3 = \frac{R_{t_1}^2 \beta_1 \alpha_2 (R_{t_2} + R_8) \{R_a(R_{t_2} + R_8) + R_b(2R_{t_2} + R_{t_1} + 2R_b) + R_{t_1}(R_7 + R_{t_2}) + R_{t_2}(R_{t_2} + R_8)\}^2}{R_{t_2}^2 \beta_2 \alpha_1 \left(R_{t_1} + R_a + R_b + R_{t_2} - \frac{R_b R_5}{R_{t_1} + R_b - R_5}\right)^2}$$

本式の分母の分数項は実際の数値として 1.7 程度であり、同括弧内の全数 100 に比べてきわめて小さい値であるから省略することができる。

ゆえに

$$R_5 = R_{t_1} + R_b - \sqrt[3]{\frac{R_{t_1}^2 \beta_1 \alpha_2 (R_{t_2} + R_8) \{R_a(R_{t_2} + R_8) + R_b(2R_{t_2} + R_{t_1} + 2R_b) + R_{t_1}(R_7 + R_{t_2}) + R_{t_2}(R_{t_2} + R_8)\}^2}{R_{t_2}^2 \beta_2 \alpha_1 (R_{t_1} + R_a + R_b + R_{t_2})^2}}$$

$$= R_{t_1} + R_b - \sqrt[3]{A} \quad \dots \dots \dots (16)$$

(16) 式を (15) 式に代入

$$R_3 = \frac{(R_{t_1} + R_b)(R_a - R_7) - (R_{t_2} + R_a + R_b)(R_{t_1} + R_b - \sqrt[3]{A})}{R_{t_2} + R_8 - \sqrt[3]{A}} \quad \dots \dots \dots (17)$$

(16), (17) 式はやや複雑な式であるが、いずれもフィラメントがセル壁温度のときの抵抗値 R_{t_1} , R_{t_2} , フィラメントの温度係数 β_1 , β_2 , セル定数 α_1 , α_2 が与えられればセル平衡可変抵抗の位置 R_3 とゼロ点調整可変抵抗の位置 R_5 が固定できることを示している。

(17) 式を R_{t_1} について整理すれば

$$R_3 = \frac{\sqrt[3]{A} (R_{t_2} + R_a + R_b) - R_b (R_{t_2} + R_b + R_7) - R_{t_1} (R_7 + R_{t_2} + R_b)}{R_{t_2} + R_8 + \sqrt[3]{A}}$$

本式によれば試料側セルのフィラメント抵抗 R_{t_1} が大きいほど R_3 は減少、すなわち Fig. 3 におけるセル平衡可変抵抗位置を左方に移動させる必要があり、同時に R_5 は増大、すなわちゼロ点調整可変抵抗は位置を下方向にずらさなければならないことが理解できる。

Fig. 4 Shift of cell balancer with accompanying orientation of zero adjuster

3.2 セル不平衡と出力信号

以上の理論はセル平衡点とゼロ点調整位置が与えられたブリッジ回路においていずれも固定的に 1 箇所ずつ存在することを示したのであるが、計算によって R_3 , R_5 を

求めることはフィラメント抵抗や特にセル定数などつかみにくい数値があるので実際には不可能であり、実験的な方法でこれを求めなければならない。

今セル平衡可変抵抗が Fig. 4 で示されるように完全平衡点から左の方へ ΔR_a だけずれている場合を想定し、このためゼロ点調整位置も ΔR_b だけ移動を必要としたとすると、(1)~(3) 式同様の計算をブリッジ入力電圧 E_i を消去しない形で行なったとき

$$\begin{aligned} & [R_{t_1} \{1 + \beta_1 (t_1 + \Delta t_1)\} (R_4 + \Delta R_a + R_7) \\ & - R_{t_2} \{1 + \beta_2 (t_2 - \Delta t_2)\} (R_3 - \Delta R_a + R_5 + \Delta R_b) \\ & + (R_4 + \Delta R_a) (R_6 - \Delta R_b) + (R_6 - \Delta R_b) R_7 \\ & - (R_3 - \Delta R_a) R_8 - (R_5 + \Delta R_b) R_8] E_i = 0 \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (18)$$

ただし Δt_1 , Δt_2 は ΔR_a の変化に伴う t_1 , t_2 の温度変化である。

この状態で試料側、比較側セルの熱伝導度が λ から $\Delta \lambda$ だけ低下したとし、これに伴うフィラメント温度変化を ΔT_1 , ΔT_2 とすると不平衡出力 ΔE がブリッジから現われることになる。

$$\begin{aligned} & [R_{t_1} \{1 + \beta_1 (t_1 + \Delta t_1 + \Delta T_1)\} (R_4 + \Delta R_a + R_7) \\ & - R_{t_2} \{1 + \beta_2 (t_2 - \Delta t_2 + \Delta T_2)\} (R_3 - \Delta R_a + R_5 + \Delta R_b) \\ & + (R_4 + \Delta R_a) (R_6 - \Delta R_b) + (R_6 - \Delta R_b) R_7 \\ & - (R_3 - \Delta R_a) R_8 - (R_5 + \Delta R_b) R_8] E_i \\ & = \Delta E (R_1 + R_3 - \Delta R_a + R_5 + R_6) (R_2 + R_4 \\ & + \Delta R_a + R_7 + R_8) \quad \dots \dots \dots (19) \end{aligned}$$

(19) - (18)

$$\begin{aligned} & \{R_{t_1} \beta_1 \Delta T_1 (R_4 + \Delta R_a + R_7) - R_{t_2} \beta_2 \Delta T_2 (R_3 - \Delta R_a + R_5 \\ & + \Delta R_b)\} E_i \\ & = \Delta E (R_1 + R_3 - \Delta R_a + R_5 + R_6) (R_2 + R_4 + \Delta R_a \\ & + R_7 + R_8) \quad \dots \dots \dots (20) \end{aligned}$$

ここで $R_{t1} \approx R_{t2}$, $\beta_1 \approx \beta_2$, $\Delta T_1 \approx \Delta T_2$, $R_4 + R_7 \approx R_3 + R_5$, また ΔR_a , ΔR_b は近似の微小値であるから $\Delta R_a - \Delta R_b \approx 0$ とすると

$$R_{t1}\beta_1\Delta T_1 E_i \Delta R_a = \Delta E (R_1 + R_3 - \Delta R_a + R_5 + R_6) \cdot (R_2 + R_4 + \Delta R_a + R_7 + R_8) \quad (21)$$

いま(21)式において

$$t_1 + \Delta t_1 + \Delta T_1 = (t_1 + \Delta t_1) \left(1 + \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right)$$

と考えると $\Delta T_1 = (t_1 + \Delta t_1) \Delta \lambda / \lambda$ となるので

$\Delta E =$

$$\frac{R_{t1}\beta_1(t_1 + \Delta t_1) \frac{\Delta \lambda}{\lambda} E_i \Delta R_a}{(R_1 + R_3 - \Delta R_a + R_5 + R_6)(R_2 + R_4 + \Delta R_a + R_7 + R_8)} \quad (22)$$

(22)式において実際には $\Delta t_1 \ll t_1$, $\Delta R_a \ll R_1 + R_3 + R_5 + R_6 \approx R_2 + R_4 + R_7 + R_8$ であるから分子の Δt_1 および分母の ΔR_a を省略すると

$$\Delta E = \frac{R_{t1}\beta_1 t_1 \frac{\Delta \lambda}{\lambda} E_i \Delta R_a}{(R_1 + R_3 + R_5 + R_6)(R_2 + R_4 + R_7 + R_8)} \quad (23)$$

(23)式により, 差動熱伝導度計において吸収に関与しない通過ガスの熱伝導度変化 $\Delta \lambda$ とセル平衡可変抵抗の理想位置からのずれの大きさ ΔR_a があるとき, 両者の相乗積に比例してブリッジに妨害的出力 ΔE が現われることを理解できる。

4 平衡点設定に関する実験的検討

4.1 セル平衡可変抵抗の位置と不平衡出力との直線性

Fig. 1 の装置においてヘリウムキャリアー 138 ml/min, 酸素 7 ml/min, 燃焼炉 840°C, 加熱炉 550°C, ポンプおよび吸収管の恒温そう 43°C, 検出器温度 42.8°C のとき, セル電流 $H = 86$ mA, $C = 95$ mA, $N = 158$ mA を与え基準信号をチャートのゼロ位置から 20~30 mm の間に安定させた. この状態において乾燥窒素 3 ml を 30 cm のステンレス鋼製毛細管を取り付けた注射器にとり, 試料燃焼と同じ操作で燃焼管に注入する. Fig. 5 に示すように水, 二酸化炭素の応答信号の基準信号からのずれを測定すれば, 注入した窒素の通過に起因する H, C 検出器のブリッジ不平衡の大きさを評価することができる。

Fig. 5 Bridge unbalance due to passage of nitrogen through water and carbon dioxide detectors (a) Interfering fraction from nitrogen, (b) Base signals, (c) Response signals, Cell balancer: $H = 1.500T$, $C = 2.000T$

Fig. 6 Bridge unbalances respond to central point of cell balancer

(a) Theoretical; (b) Central point of cell balancer, Ω ; (c) Scale of cell balancer, T

セル平衡可変抵抗の位置を右または左に移動させ, そのたびに基準信号の位置をチャートのゼロ位置から 20~30 mm の間に合わせ同量の窒素を注入する操作をくりかえせば, セル平衡可変抵抗位置と不平衡出力との関係を Fig. 6 のように直交軸にプロットできる。

すなわちセル平衡可変抵抗のダイヤル 1 回転を 1.000 として横軸にとり, 窒素注入時の不平衡出力 mm を縦軸にとれば, H, C 両検出器からきわめてよい直線関係が得られた. これらのこう配は横軸にセル平衡可変抵抗の Ω 数を取り, 縦軸に μV を算入したときそれぞれ $91 \mu V/\Omega$ および $105 \mu V/\Omega$ となっている. セル平衡可変抵抗の理想位置はこれらの直線が横軸と交わる点であ

て、このダイヤル位置においてカサロメーター対の感度は完全に平衡しており、窒素など非検出成分の通過に対して不平衡出力を現わさないことになる。この位置の実用的な求め方はセル平衡可変抵抗の位置 2~3 点を Fig. 6 のような直交軸にプロットし、これらを結ぶ直線と横軸との交点のダイヤル位置に設定すればよい。

セル平衡理論において得られた(23)式の直線関係は上のようにならかなり広い範囲にわたって正しいことが実験的に証明されたが、この理論式に実際の数値をあてはめてみる。混合ガスの熱伝導度を λ_M としたとき $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_M$ で表わされるので H 検出器では

$$\Delta E = \frac{25 \times (5.3 \times 10^{-3}) \times 33 \times \frac{38.0 \times 10^{-5} - 37.3 \times 10^{-5}}{38.0 \times 10^{-5}} \times \left(\frac{86}{2} \times 0.05\right)}{(25+20+5+5)(25+20+5+5)} = 57 \Delta R_a$$

C 検出器では

$$\Delta E = \frac{25 \times (5.3 \times 10^{-3}) \times 33 \times \frac{38.0 \times 10^{-5} - 37.3 \times 10^{-5}}{38.0 \times 10^{-5}} \times \left(\frac{95}{2} \times 0.05\right)}{(25+20+5+5)(25+20+5+5)} = 63 \Delta R_a$$

となり、これから得られる $\Delta E / \Delta R_a$ のこの配は H 検出器では $57 \mu V / \Omega$ 、C 検出器では $63 \mu V / \Omega$ であって、Fig. 6 点線で示されるようになる。なおこの理論計算は t_1 の実数がいろいろの不明確な仮定から得られる数値であることを考えると、かなりよく実験値と一致しているとしてよい。

4.2 平衡点設定後の基準信号および検量値の安定性

上記の方法によって理想位置に設定した装置について乾燥窒素 3 ml を注入することをくりかえした。これによると基準信号の平均値からのばらつきは H、C 両検出器とも 0.2 mm 幅以下であり、基準信号自身のばらつきとあまり区別のつかない程度であった。

次に実際の試料分析における影響を調べるため、安息香酸を数回燃焼させ、これから H、C それぞれの検出感度を求めたのち、同じ試料の燃焼とともに窒素 3 ml を混入して H、C の検出感度を測定した。この結果を

Table I に示す。

水素検出感度 4.25, 4.26 $\mu g / mm$ に対し窒素混入時 4.17, 4.24 $\mu g / mm$ であって、普通の分析試料中の水素含有率が 3~10% 程度であることを考慮に入れると、窒素 3 ml の添加の影響は軽微であると結論できる。

また炭素検出感度 11.46, 11.49 $\mu g / mm$ に対しては窒素の添加時 11.41, 11.40 $\mu g / mm$ となっているが、実際の分析においては試料から生成する窒素量は 0.1~0.5 ml であり検出感度の差は無視できる程度となる。したがって上記方法でセル平衡点を作図的に求め、ここに設定したブリッジ回路は、実際的にもカサロメーター対の正しい感度平衡を保っていることが証明され、特に例として取り上げた CHN コーダーのセル平衡点設定法として好適であると考えられる。

文 献

- 1) 雨宮良三：“ガスクロマトグラフィー”，p. 98 (1962)，(共立出版)。
- 2) 佐藤秀之訳：“ガスクロマトグラフィー”，p. 92 (1962)，(丸善)。
- 3) 舟阪 渡，池川信夫：“最新ガスクロマトグラフィー”，[I]，p. 154 (1965)，(広川書店)。
- 4) 武内次夫，柘植 新：“ガスクロマトグラフの検出器”，p. 20 (1966)，(東京化学同人)。
- 5) 小林英一：計測，**1**，16 (1951)。
- 6) 磯部 辻，大島，難波：“ガス物理分析法”，(1956)，(日刊工業新聞社)。
- 7) 日本分析化学会編：“機器ガス分析法”，p. 209 (1960)，(共立出版)。
- 8) 吉田梅次郎：“電子工学と化学計測”，p. 275 (1960)，(昭晃堂)。
- 9) W. Simon, P. Z. Sommer: *Microchem. J.*, **6**, 239 (1962)。
- 10) J. T. Clerc, W. Simon: *ibid.*, **7**, 422 (1963)。
- 11) K. Hozumi: *ibid.*, **10**, 46 (1966)。
- 12) R. D. Condon: *ibid.*, **10**, 408 (1966)。

☆

Theory on cell balance in differential thermal conductometer and a practical method for counterbalancing. Keiichiro HOZUMI and Hideo TAMURA (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto)

A response signal obtained from a differential thermal conductivity cell, which measures concentration of a selective component in a multi-component system, possibly involves an interfering fraction caused by a bridge unbalance when molar concentrations of undetectable components will vary. The bridge unbalance is mostly attributable to inequality of sensitivities between a pair of katharometers used for the conductivity cell, but the perfect equality may not be expected

Table I Comparison between sensitivities with and without addition of 3 ml nitrogen during combustion of benzoic acid

Sample : Benzoic acide			Sample : Benzoic acid+N ₂ (3ml)		
Sample weight (μg)	Signal (mm)	Sensitivity (μg/mm)	Sample weight (μg)	Signal (mm)	Sensitivity (μg/mm)
2427	H : 27.5	4.26	2250	H : 26.0	4.17
	C : 146.5	11.46		C : 136.5	11.41
2540	H : 29.0	4.25	2451	H : 28.0	4.24
	C : 154.0	11.49		C : 149.3	11.40

even with careful uniformities of geometrical constitution of the katharometers and the filaments, in case that high accuracy will be required.

The authors have therefore conducted a theoretical analysis on a possibility for counterbalancing the sensitivities of the katharometers by inserting a helicalohm, which is so-called a cell balancer, in the bridge

circuit, so that the two filament currents could be retouched. A practical method derived from the theory for finding the actual balance point on the helicalohm has been executed utilizing an automatic recording analyzer for carbon, hydrogen and nitrogen, which employed the differential thermal conductometry.

(Received Apr. 17, 1967)

チロンを指示薬とするクペロンによる鉄(III)の抽出滴定

佐々木 与志実*

クペロンを滴定標準溶液、チロンを指示薬、クロロホルムを抽出溶媒とする鉄(III)の抽出滴定を行った。滴定は、(1) pH 3, (2) 振り混ぜ後の静置時間各 1 分, (3) 取り出し回数 2~3 回で行なえる。クペロン溶液は濃度既知の鉄(III)を同じ条件で抽出滴定し、その 1 ml あたりの鉄当量を求めた。この滴定で 27 $\mu\text{g/ml}$ 以上の鉄(III)が定量でき、また同時に除去できる。滴定条件の pH 3 と鉄(III)の滴定可能最低濃度は指示薬チロンの性質に基づく。本法を原塩、カリ肥料、塩酸、石灰石中の微量の鉄の定量に適用することを目的として、そのときに共存すると思われる他の金属イオンの影響を調べた。

1 緒 言

抽出滴定法は高価な装置を要せず微量の金属の定量が可能でありながら、終点指示の関係上、ジチゾンのように、キレートおよびキレート試薬が強度の色をもつものに限られてきた。しかし、多くのキレート試薬は無色であるため抽出滴定に使用できなかった。Růžička¹⁾は無色の試薬でも水相に適当な金属着色指示薬を用いれば抽出滴定の可能なことを提案した。ジチゾンによる抽出滴定では、滴定標準溶液を加え、振り混ぜるたびに有機層を分離し、捨てなければ終点が得られないので長時間を要する。これに対し、金属着色指示薬を使用する抽出滴定は、水相の指示薬が変色するまで滴定標準溶液を加えればよいからその必要がなく所要時間が短縮される。チロンは鉄(III)を EDTA で滴定するときの指示薬として使用されているが、クペロンを用いる抽出滴定にも使用できた。この方法によると鉄(III)を定量すると同時に水溶液中から除去できると思われる。この 2 点の特色を生かした方法を工業分析に利用しようとしてその基礎的研究を行なった。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

鉄(III)溶液：試薬特級塩化鉄(III) 6 水塩約 13.5g を

* 福井工業高等専門学校：福井県鯖江市下司町

0.1M 塩酸に溶かして 1 l とした。鉄(III)の濃度は重量法²⁾によって $4.96 \times 10^{-2} \text{M}$ (2.77mg/ml) と決定した。

使用にあたっては再蒸留水で 10 倍に希釈して用いた。

クペロン溶液：試薬特級クペロン約 2.3g を再蒸留水 1 l に溶かし、かっ色びんに入れて冷蔵庫中に保存した。使用にあたっては下記の方法により、この溶液を用いて濃度既知の鉄(III)溶液を滴定してこの溶液 1 ml の鉄(III)当量を求めた。なお試薬クペロンはかっ色びんに入れて黒い紙で包み、びんの中には脱脂綿でせんをした炭酸アンモニウムの小びんを入れ冷蔵庫中に保存した。

チロン指示薬：試薬特級品を 2% 水溶液とした。

陽イオン溶液：試薬特級硫酸鉄(II) 7 水塩、バナジン酸アンモニウム、塩化マグネシウム 6 水塩、塩化カルシウム 2 水塩、硝酸クロム(III) 9 水塩、硫酸マンガン 4 水塩、ミョウバンなどをそれぞれはかり、再蒸留水に溶かし、1M 塩酸と 1M 酢酸ナトリウムで pH 3 に調整した。それぞれの濃度は EDTA³⁾で滴定し、鉄(II)とバナジウムは 0.01M に、カルシウムは 2M に、他は 0.1M に調製した。ナトリウムとカリウム溶液は、特級塩化ナトリウム、および塩化カリウムを約 600°C に加熱乾燥して、ひょう量しそれぞれ 2M 溶液を調製した。

クロロホルム：試薬 1 級品を再蒸留水で 5 回洗浄して用いた。

その他の試薬はすべて特級品を用いた。

2.2 装 置

抽出滴定は 50 ml 紡すい型分液漏斗を用いて行ない、クペロン溶液は 10 ml かっ色ビュレットから加えた。

pH 測定には日立堀場製 pH メーター M-5 型を用