氷点測定装置による純度測定

(昭和41年4月19日受理)

山本 明・大浦 伸一*

時間-温度曲線から試料の凝固点、融点を求める装置の検討について述べる。温度検出端として Mayers 形の白金測温抵抗体を用い、試料量は 50ml 程度で、非常に簡単な操作で凝固点、融点が 0.01°C の精度で測定できる。*p*-キシレンに不純物としてエチルベンゼンを添加した場合について氷点降下度の測定を行ない、試料容器について測定条件を検討した。

1 緒 言

有機化合物試料の諸物性研究に際しては、試料を精製した場合などに純度が問題になる。純度の測定には、冷却曲線または加熱曲線から凝固点または融点を求め、その氷点降下度から求めるのが精度も高く比較的容易である。この方法はすでに ASTM^{1,2)} *2 で“高純度物質の凝固点からの純度決定”として標準操作法が規定されているが、著者らは、これらの煩雑で取り扱いに熟練を要する点を改良して、自動記録式の精密凝固点(融点)測定装置を開発した。温度検出には、とくに経年変化が極めて小さくなるように考慮した2重コイル巻構造の精密小形白金測温抵抗体を採用した。装置は、記録をフルスケール 0.5°C (温度にして約 5°C 相当) ほどの自動折り返し方式とし、測定温度域は、ほとんどの有機物質の凝固点(融点)の測定ができるように $-190\sim 250^{\circ}\text{C}$ とした。

2 原 理^{3,4)}

微量の不純物を含んだ液体を冷却した場合、その液体が完全に純粋な結晶を極めて微量析出した状態を考える。溶液が理想溶液であるとすると(1)式が成立する。

$$\ln N_1 = -A(\Delta T)[1+B(\Delta T)+\dots] \quad (1)$$

ただし、 N_1 : 液相の多量成分のモル分率

A, B : 氷点降下定数

ΔT : 氷点降下度

物質の純度が十分高ければ、 $(\Delta T)^2$ 以上の項は省略でき、(1)式はつぎのようになる。

$$\ln N_1 = \ln(1-N_2) = -A(\Delta T) \quad (2)$$

$$N_2 = A(\Delta T)$$

液相における不純物のモル分率 N_2 が ΔT に比例するという非常に簡潔な結果が得られる。

この方法は、White⁵⁾によって1920年に提案され、Rossini と Taylor⁶⁾によって発展したので、White-Taylor-Rossini の方法と呼ばれている。

3 装置の構造と機能

3.1 装置の概要

白金測温抵抗体を温度検出部として、熱力学的平衡状態を時間対温度曲線で記録し、その記録の変曲点から凝固点、融点を求めるような装置とした(図1)。とくに白金測温抵抗体は、国際温度目盛の第1次定点を用いて較正を行なったものを用いた。この

図1 精密氷点測定装置

装置の測定原理を図2に示す。試料容器は、2重壁のガラス製容器(図3)として試料周囲の急激な温度勾配をさける構造にした。試料の凝固点が室温以上のものでは、アルミニウムブロックにニクロム線を巻きつけた加熱槽を用い、凝固点が室温以下の場合には、デューワービン槽に冷媒を入れたものを用いる。槽は、それぞれ2個ずつ用意して、一つを凝固点以上に設定し、他方を凝固点以下に設定しておき、試料容器を動かさずに槽を交換することにより冷却、加熱曲線を連続して記録する。加熱槽の温度制御は、サーミスターを使って、室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ の間を 0.1°C の感度で ON-OFF 調節した。試料のかきまぜは、カキマゼ棒の熱伝導と耐食性を考慮して、 $1.2\text{mm}\phi$ ステンレス (18-8Cr) 線を2重コ

*1 Akira YAMAMOTO, Shin-ichi OURA 株式会社島津製作所: 京都市中京区西ノ京桑原町。

*2 American Society for Testing Materials.

1) ASTM Designation, D 1015 (1955).

2) *ibid.*, D 1016 (1955).

3) 関, “日本化学会編, 実験化学講座(第5巻) 相平衡の測定” 丸善(1963) p. 307

4) A. R. Glasgow, Jr., et al., *Research N. B. S.*, 35, 355(1945).

5) W. P. White, *J. Phys. Chem.*, 24, 393 (1920).

6) W. J. Taylor, F. D. Rossini, *Research N. B. S.*, 32, 197 (1944).

図2 測定原理図

イル状に巻いたものを用い、電磁マグネットで上下動して行なう。白金測温抵抗体による試料温度の記録を拡大するために折り返し回路を置いた。記録は、 0.5Ω をフルスケールの95%とし、 0.5Ω ごとに折り返し回路の接点位置を現字管で表示して、その表示数から白金測温抵抗体の抵抗値がわかるようにした。

3.2 温度検出部および測定回路

3.2.1 温度検出部 温度検出部として白金測温抵抗体(図4)を採用した。白金は、純度の高いものが得やすく、線引きなどの加工性にすぐれ、かつ安

図3 ガラス試料容器

図4 白金測温抵抗体

定で精度の高いものが得られるので、精密温度測定用として用いられている。白金測温抵抗体としての条件^{7), 8)}は、焼きなまし後 0°C における抵抗値 R_0 と 100°C における抵抗値 R_{100} との比 R_{100}/R_0 を測り、この値が 1.3910 以上を必要とし、この抵抗比によって白金の純度を規定している。

著者らは、使用温度域が $-190\sim 450^\circ\text{C}$ で、抵抗値が 0°C で 25Ω のものを採用した。普通の白金測温抵抗は、クロスマイカに単線 ($0.1\sim 0.05\phi\text{mm}$) を巻きつけたものであるが、この場合、素線にヒズミが加わり、経年変化が大きくなる欠点があり、また感

図5 300°C 1時間 $\pm 0^\circ\text{C}$ サイクルと抵抗値変化

熱部が大きくなる。著者らは、クロスマイカに $0.05\text{mm}\phi$ の白金線を2重コイル状に巻きつけた小形のものを用いた。感熱部は $5\phi\times 20\text{mm}$ 、硬質ガラス保護管は $7.5\phi\times 400\text{mm}$ である。この方式にすると熱的応答も速く、経年変化も小さくなると考えられる。

白金測温抵抗体の安定性を調べるために、 300°C で1時間保つごとに、水の三重点 (W.T.P) と水の沸点 (W.B.P) で抵抗値を点検した。図5に実験の経過時間に対する抵抗値の変化を示す。15回のくりかえしを与えたが、その変化は、 0.01°C 以内で安定性のよいことを認めた。単線巻きの白金測温抵抗体の場合には、 0.03°C 程度である⁷⁾。

3.2.2 白金測温抵抗体の較正 温度と抵抗値の関係を正確に求めるために、温度の第1次定数^{*3}で抵抗値を測定して、つぎの式を用いて算出した^{9)*4}。

$$\alpha = \frac{R_H - R_0}{100 R_0} \quad (3)$$

$$\delta = 6.527025 \left(444.60 - \frac{R_S - R_0}{R_H - R_0} \right) \quad (4)$$

$$\beta = 0.585200\delta - 5.769259 \left(6.27570 - \frac{R_S - R_X}{R_H - R_0} \right) \quad (5)$$

ここで、 R_S : イオウ点における抵抗値

R_H : 水の沸点における抵抗値

R_0 : 氷点における抵抗値

R_X : 酸素点における抵抗値

以上の定数がわかれば、つぎの一般式によって各温度の抵抗値が計算できる。

$$R_t = R_0(1 + At + Bt^2) \quad (6)$$

(6) 式は、 $0\sim 630.5^\circ\text{C}$ の間で用いられ、 $-183\sim 0^\circ\text{C}$ の間では

*3 水の氷点、水の沸点、イオウ点、酸素の沸点。

*4 白金測温抵抗体の温度と抵抗値の関係は、Callenderの式⁹⁾で表わされる。

$$0\sim 630.5^\circ\text{C} \text{ で、 } t=100 \frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0} + \delta \left(\frac{t}{100} - 1 \right) \frac{t}{100},$$

$$(R_{100} - R_0 = 100\alpha R_0)$$

$$0^\circ\text{C} \text{ 以下で、 } t=100 \frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0} + \delta \left(\frac{t}{100} - 1 \right) \frac{t}{100}$$

$$+ \beta \left(\frac{t}{100} - 1 \right) \left(\frac{t}{100} \right)^3$$

9) F. W. Schwab, E. Wicher, *Research N. B. S.*, 34, 360 (1945).

7) 中央計量検定所資料, 55-19.

8) 中央計量検定所資料, 54-12.

次式を用いる。

$$R_t = R_0[1 + At + Bt^2 + C(t-100)t^3] \quad (7)$$

ここで、 R_t : 温度 $t^\circ\text{C}$ における抵抗値

R_0 : 温度 0°C における抵抗値

A, B, C : 白金測温抵抗体の抵抗温度係数

A, B, C と α, β, δ の関係は、次式のようになる。

$$A = \alpha \left(1 + \frac{\delta}{100}\right) \quad (8)$$

$$B = -\frac{\alpha\delta}{100^2} \quad (9)$$

$$C = -\frac{\alpha\beta}{100^4} \quad (10)$$

α, β, δ の値を (3) (4) (5) 式で求め、(8) (9) (10) 式で A, B, C の値を得て、各温度における抵抗値を計算した。

著者らの採用した白金測温抵抗体では、 α が 0.3916 で、

$$A = 3.97427 \times 10^{-3}, B = 0.5857 \pm 0.0030 \times 10^{-6},$$

$$C = -4.35 \pm 0.20 \times 10^{-12}$$

であった。

また、白金測温抵抗体の自己加熱は、 $i^2 \cdot 5/1000^\circ\text{C}$ で、この装置の場合、誤差を小さくするために、測定電流を 1mA にとった。

3.2.3 ブリッジ回路と記録の拡大 低抵抗の測定を精度高く行なえるように、ブリッジ回路を特別に設計した。ブリッジ回路の抵抗素子は、その抵抗値が室温の影響を受けないことが必要である。そのために抵抗素子は、 50°C の恒温槽の中に入れた。恒温槽内の温度分布を均一にするために、アルミニウムブロックの中に抵抗素子をうめ込むような構造とし、水銀サーモスタットとトランジスター制御回路とリレーを用いて温度制御した。恒温槽のヒーター電力は 10W 程度が適当で、これ以上でも以下でも恒温槽内の温度分布が悪くなる。

低抵抗の測定では、とくに切り換えスイッチの接触抵抗と接触起電力に注意しなければならない。これには Waider-Wolf の回路方式¹⁰⁾を採用し、無視できる程度とした。また、ブリッジ回路に使用するスイッチは、接触抵抗が $1\sim 2\text{m}\Omega$ で、接点に寄生起電力が生じても相殺する構造の 2 重ブラシ式スイッチを用いた。

測温抵抗体とブリッジ回路の接続には、いろいろ方式があるが、動的測定の場合最も精度の高い 3 線式とした。

白金測温抵抗体の抵抗値変化、すなわち試料の温度変化は、折り返し回路で拡大記録する。すなわち、ブリッジ回路の測定辺に入っている白金測温抵抗体の抵抗値が、 0.5Ω 変化すること、同じ測定辺の $0.5\Omega \times 9$ のデケードスイッチ切り換えを行なって、 $0.5\Omega \times 9, 5\Omega \times 9$ として、 $0.5\sim 49.5\Omega$ までの白金測温抵抗体の抵抗値を測定できるようにした。 0.5Ω ごとの折返しは、記録計スパンの 0% と 100% 位置に設定したマイクロスイッチを記録ペンで働かせ、ブリッジ回路のデケードスイッチ切り換え用モーターを駆動することによって行なう。記録計では、フルスケールの 95% を 0.5Ω にとった。こうにした理由は、冷却曲線と加熱曲線を連続してとる場合や、過冷却が非常に大きく結晶析出後大幅に温度がもどる場合を考慮したためである。冷却の際には、 0% 位置のマイクロスイッチが働き、フルスケールの 95% 位置へ折り返す。加熱のときは、 100% 位置のマイクロス

チが働き、 5% 位置へ折り返す。この方式により冷却、加熱曲線が連続して記録できる。抵抗値の読みは、冷却、加熱いずれの場合も記録計の零位置からの読み、折り返し数、すなわち表示数相当の抵抗値を加算する (図 6)。

図 6 冷却、加熱曲線

記録計は、記録紙幅 250mm で、ペンスピード 0.8 秒のものを用いた。記録紙上 1 目盛 2.5mm が 0.055Ω に相当し、白金測温抵抗体では約 0.05°C に相当する。記録紙送りは、 $10, 20, 40\text{mm/min}$ とした。

4 測定と結果の考察

4.1 試料容器における測定条件の検討¹¹⁾

試料容器の中心部に白金測温抵抗体を挿入する構造にしたため、感熱部が直接試料に浸らないことになるが、このようにしたのは、直接試料中に浸すことによる汚染と破損を防ぐことを考慮したためである。しかし、これによる測温誤差については検討を要するので、ベンゼンを試料として、白金測温抵抗体を試料中に直接浸したときと、ガラス管を通して浸したときの凝固点の差を調べた。おのおの場合について各 5 回測定して平均値の差を検討したが差は認められなかった。

試料量は、白金測温抵抗体の感熱部の大きさで決まる。試料への挿入長は、感熱部の長さの数倍必要であるが、それを求めるために同じくベンゼンを用いて、挿入長 $40, 60, 80, 100, 120, 150\text{mm}$ の 6 点について凝固点を調べた。結果は、挿入長 60mm 以上では凝固の変化が見られないので、試料量としては 50ml 以上必要である。試料が 50ml 以下では感熱部と外部雰囲気の間で熱交換を生じ、凝固点が高く出た。また、試料が多過ぎても、試料内の温度分布の均一化が困難で誤差の原因となる。

冷却速度と凝固点の関係については、ベンゼンと、 p -キシレンを用いて調べたが、適値は、 $0.7\sim 1.2^\circ\text{C/min}$ であった。冷却速度を変えて凝固点の変化を調べることは、試料内の平衡の条件を知ることになる。すなわち、結晶化速度を種々変えても凝固点が一致していることは、十分な試料かきまぜが行なわれていて、熱的に均一であることを示している。凝固点と融点の差は、 0.03°C 程度で融点の方が少し高い。この差が小さいことも試料内の平衡の条件の一つであり、この試料容器の場合良好であることを示している。

試料のかきまぜ速度は、過冷却現象を小さくすること、かきま

10) E. F. Mueller, F. Wanner, *Research N. B. S.*, 15, 477 (1935).

11) 山本, 大浦, 島津評論, 22, 123 (1965).

ぜ熱の影響が無視できることを考慮して 200stroke/min とした。かきまぜ熱の影響を調べるために、10 分間かきまぜて後 5 分間かきまぜ中止のサイクルを与え温度変化を記録した。試料とその周囲の熱的平衡状態を得た上で実験を行なった。かきまぜ熱の影響は、 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程度で、試料の冷却、加熱過程の熱流と比較すると無視できた。かきまぜ熱の影響による凝固点補正については、Rossini¹²⁾ の報告がある。

4.2 不純物添加による氷点降下度の検討

試料として、*p*-キシレンを用い、イオン化デテクターによるガスクロマトグラフでその不純物を調べ、キシレンの異性体のみがあることを確かめた。

実験は、表 1 に示すように、*p*-キシレン*5 に既知の微量のエチルベンゼン*6 を混合して、その氷点降下度を調べ、混合比の計算値と、この装置による氷点降下度から求めた純度とを比較検討した。

表 1 *p*-キシレンとエチルベンゼン混合物の純度測定

No.	試料	計算純度 (mol%)	凝固点 (°C)	氷点降下度からの計算純度 (mol%)	純度偏差 (mol%)
(1)	オリジナル <i>p</i> -キシレン	—	12.75	98.71	—
(2)	<i>p</i> -キシレン 88.104g + エチルベンゼン 0.158g	98.59 ₃	12.70	98.59	0
(3)	" 70.859g + " 0.202g	98.48 ₉	12.66	98.49	0
(4)	" 73.217g + " 0.416g	98.21 ₂	12.55	98.22	0
(5)	" 79.282g + " 0.673g	97.93 ₈	12.44	97.94	0
(6)	" 72.749g + " 1.813g	96.36 ₈	11.78	96.34	0.02

図 7 オリジナル *p*-キシレンとエチルベンゼン添加液の冷却曲線

- 12) B. J. Mair, A. R. Glasgow, Jr., F. D. Rossini, *J. Research N. B. S.*, 26, 591 (1941).

*5 *p*-キシレンの純品の凝固点は 13.263°C とした。分子量は 106.16g/mol .

*6 エチルベンゼンの分子量は、 106.16g/mol .

試料量は、 60ml とし、十分均質となるようにかきまぜたものを試料容器へ入れた。冷却槽の温度設定は、ドライアイスアルコールで、*p*-キシレンの凝固点より 20°C 低い -3°C にした。図 7 に *p*-キシレンと不純物としてエチルベンゼンを混合した *p*-キシレンの冷却曲線を示す。純度計算は、試料の純度が高い場合 $(\Delta T)^2$ の項を省略しても、装置の再現性の誤差より十分小さいので (2) 式を用いた。*p*-キシレンの氷点降下定数 A は、 $0.02509^{2)}$ モル分率/度を用いた。

表 1 に示すように、純度 98mol% 以上では、混合の計算値と氷点降下実測値の計算との差は誤差内に入っている。*p*-キシレンの場合、 0.01°C の測温誤差によって生ずる純度誤差は、 $0.027\text{mol}\%$ 程度である。

実験 (6) の 96mol% の場合では、氷点降下から求めた純度の方がやや低く出ている。これは過冷却現象によって凝固点の読みとりに誤差を生じたためと考えられる。

5 結 言

著者らは、すでに温度検出部にクロメル-アルメル熱電対を用いた精密氷点装置¹³⁾を報告したが、再現性は本装置による方がすぐれていた。ベンゼンを用いて 3 日間計 10 回の再現性測定の結果、標準偏差 $\pm 0.006^{\circ}\text{C}$ であった。熱電対の場合、基準冷接点の保守が煩わしいことと、再現性が冷接点に大きく左右されることを考えると、取り扱いが容易で精度が高い装置が得られた。試料容器の構造から、過冷却現象は小さく、 0.5°C 以内におさまリ、とくに安息香酸、DMT*7などの昇華性物質については、過冷却現象は 0.1°C 以内であった。これは、試料容器の上部についた結晶粒が振動などで試料液面に落下して、結晶化の種になったためと考えられる。また安息香酸、DMT の再現性を調べると、同一試料で融解、冷却のくりかえしを与えた場合、くりかえしを行なうごとに 0.02°C 程度の氷点降下を起こした。これは、試料が昇華によって相対的に不純物濃度が高くなるものと考えられる。

装置の測温域は、 $-190\sim 250^{\circ}\text{C}$ であるが、今後さらに高温域まで伸ばし、有機物質のみでなく、金属、無機物について凝固点測定が可能になりたい。白金測温抵抗体についても、クロスマイカを用いず硬質ガラスのみを用いて、 600°C まで測温可能のものを開発する計画である。

- 13) 山本, 分析化学, 11, 290 (1962).

*7 ジメチルテレフタレート。