吸湿-乾燥の繰り返しで塩化アンモニウム粉体の吸湿速度、乾燥速度におよぼす影響

(昭和 46 年 3 月 17 日 受理)

金 沢 孝 文・海 保 守・近 沢 正 敏^{*1}

1 緒 言

著者らは先に水溶性塩化物粉体の吸湿過程を検討した結果、試料の吸湿に有効な表面積は、吸湿量の増加につれて、まず急激に減少し、次に直線的に漸減し、最後に一定化して、その後試料がすべて溶液となるまではほとんど変化しないことを明らかにし、これは吸湿初期において、粒子間隙を溶液が満たし、粒子が凝集していく過程と考えた。本報では、吸湿中の試料の状態を推測する目的で、吸湿速度と、吸湿した試料を真空乾燥した時の重量の経時変化との関係を調べ、同時に、吸湿-乾燥の繰り返しによる試料の状態の変化も追ってみた。

2 実 験

試料には、塩化アンモニウムの飽和水溶液をアセトン中に注ぎ、生じた沈殿をロ別後自然乾燥して得た粉体を使用した。粉体の比表面積は $0.093 \text{ m}^2/\text{g}$ (窒素を用いた BET 法による) で、粒径の比較的均一な立方体の結晶からなる。

吸湿速度および乾燥時の重量変化の測定装置は、既報¹⁾のものと同じく、タンゲステン製スプリングを内装した測定容器、水蒸気源の水溜め、水銀マノメーターからなる。定温、一定水蒸気圧のもとで、試料 (30 mg) をつるしたスプリングの伸びを、一定時間ごとに読みとって、吸湿速度を測定した。また、試料が一定量の水分を吸収したら、水蒸気の供給をとめ、真空ポンプで測定容器内を排気して、試料を乾燥させ、この時の重量減少を一定時間ごとに求めた。2~3 時間乾燥したのち、再び水蒸気を供給して、吸湿速度を測定した。このようにして、吸湿-乾燥を繰り返し、毎回吸湿速度と乾燥時の重量減少を測定した。

3 結果と考察

塩化アンモニウムのような水溶性無機塩単味の吸湿量と時間の関係は、一定水蒸気圧下では直線状をなす^{2,3)}。この直線の傾きから吸湿速度を求め、最終吸湿量を一定にした場合の吸湿-乾燥の繰り返しによる吸湿速度の変化を調べた (表 1)。これから吸湿乾燥を繰り返すことは、吸湿速度にほとんど影響しないことがわかる。これは吸湿に有効な表面積¹⁾が吸湿-乾燥を繰り返しても変化しないことを意味する。

一方、この時の乾燥曲線 (図 1) は、始めの繰り返し 2 回を除

いてはほぼ 1 つの曲線に収束している。とくに乾燥初期において再現性が見出され、吸湿の結果形成される溶液面が近似的に同一な状態で現出することを意味する。これは吸湿速度が大体一定であるという事実と一致する。初めの数回の繰り返しにみられる乾燥曲線の位置の変化は、吸湿の結果生じた溶液膜の表面張力によって、粒子が凝集

していく過程を示すと考えてよい。ある程度凝集すると、粒子は安定な位置に固定されるから、その後の乾燥曲線は大体一定となると考えられる。また、吸湿-乾燥の繰り返しの回数が多くなると、乾燥で除けられない水分が増してくる。この水は急激な乾燥の結果生じた析出微結晶によって、粒子間隙とか、粒子表面の細孔などに閉じ込められたものであろう。繰り返し回数が多くなると、このような水が蓄積し、残留する量も増大するものと考えられる。なおこの水は非常に揮散しにくく、数時間の真空乾燥では除去できないことがわかった。

最終吸湿量を一定にし、吸湿時の温度を変えて吸湿させた試料の乾燥曲線を図 2 に示す。またその測定とともに吸湿速度の測定も行なった。吸湿時の水蒸気圧と、測定温度における塩化アンモ

表 1 吸湿速度の変化

温度: 20℃, 水蒸気圧: 17.5 mmHg

繰り返し回数	吸 湿 速 度 (mg/min)
1	0.387
2	0.374
3	0.378
4	0.376
5	0.392
6	0.381
7	0.368
8	0.383
9	0.377
10	0.385

図 1 吸湿-乾燥を繰り返した時の乾燥曲線

温度: 20℃, 最終吸湿量: 11.4 mg/30 mg

図中の数値は繰り返し回数

^{*1} Takafumi KANAZAWA, Mamoru KAIHO, Masatoshi CHIKAZAWA 東京都立大学工学部工業化学教室: 東京都世田谷区深沢.

1) 金沢孝文, 海保 守, 近沢正敏, 工化, 74, 152 (1971).

2) 金沢孝文, 工化, 68, 623 (1965).

3) 山本隆一, 高橋智雄, 薬学雑誌, 76, 7 (1956).

図 2 乾燥曲線と温度の関係

最終吸湿量: 10.3 mg/30 mg

図中の数値は吸湿、乾燥時の温度を示す。15' は最初の乾燥曲線

ニウム飽和水溶液の平衡水蒸気圧との差に対して、吸湿速度をプロットすると、直線関係が得られた (図 3)。図 2 において、乾燥の初期段階に再現性があることと、図 3 にみられる直線関係と

図 3 水蒸気圧差と吸湿速度との関係

図中の数値は測定温度を示す

から、吸湿中の試料粒子の状態は吸湿時の温度、吸湿速度などに影響されないことがわかる。また図 2 によれば、吸湿時の温度があがると、蒸発しきらない水分量が増加する。この実験の温度範囲では、水蒸気の揮発速度におよぼす温度の影響は小さいと考えられるから、温度による上記の効果の原因は、乾燥前の溶液膜の状態にあると思われる。すなわち、温度が高いほど試料の溶解度は大きく、乾燥時に析出してくる結晶量も多くなり、間隙などに残留する水分量が増加するのであろう。

フッ素燃焼ガスクロマトグラフ法を用いる炭水素分析^{*1}

(昭和 46 年 5 月 4 日 受理)

浅井 勝一・石井 大道^{*2}

1 緒 言

前報¹⁾で、従来の元素分析の酸素による燃焼法に代わってフッ素による燃焼法を提案し、有機物中の多成分元素の同時分析ができる新しい分析法を確立する目的でその装置の試作をした。そして若干の実験をした結果この方法の可能性を見出したことを報告した。ここでは、これらの装置により、有機物をフッ素燃焼させたとき生成する四フッ化炭素とフッ化水素のガスクロマトグラフによる適切な分離条件について検討し、この方法による炭水素の分析法を確立する目的で研究した。これらの腐食性ガスをガスクロマトグラフで直接分離するためにはカラム充填物は耐食性でなければならず、そのための諸検討がすでに報告されている^{2~10)}が四フッ化炭素とフッ化水素の分離に関する研究は見当ら

ない。そこで、両者を分離するために種々検討した結果、ポラパック Q カラムがこの目的に適していることを見出し、このカラムによって炭素および水素のこの方法による元素分析を可能とすることができたので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

試料の前処理系装置：前報¹⁾で試作したフッ素源の小型フッ素

*1 この報文を「フッ素燃焼ガスクロマトグラフ法による元素分析の研究 (第 2 報)」とする。

*2 Katsuichi ASAI, Daido ISHII 名古屋大学工学部工業分析化学第一講座：名古屋市中千種区不老町。

1) 浅井勝一, 石井大道, 工化, 74, 167 (1971)。

2) 浅井勝一, 石井大道, 水谷友二, 工化, 74, 368 (1971)。

3) 浅井勝一, 石井大道, 工化, 74, 1107 (1971)。

4) 荒木 峻, 加藤竜夫, 跡部輝彦, 分析化学, 12, 450 (1963)。

5) 加藤竜夫, “ガスクロマトグラフ”, 化学の領域増刊 58, 第 5 集, 南江堂 (1963), p. 43。

6) J. F. Ellis, G. Iveson, “Gas Chromatography”, Butterworths, London (1958), p. 300。

7) J. F. Ellis, C. W. Forrest, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 150 (1960)。

8) J. F. Ellis, C. W. Forrest, P. L. Allen, *Anal. Chim. Acta*, 22, 27 (1960)。

9) T. R. Phillips, D. R. Owens, “Gas Chromatography”, Butterworths, London (1960), p. 308。

10) A. G. Hamlin, G. Iveson, T. R. Phillips, *Anal. Chem.*, 35, 2037 (1963)。