397. 穂積啓一郎, 今枝一男, 田中原子: 有機微量分析の研究 (第5報)

炭水素分析に於ける過酸化鉛用加熱モルタルに就いて

Keiichiro Hozumi, Kazuo Imaeda, and Motoko Tanaka: Studies on Organic Microanalysis. V. Heating Mortar for Lead Peroxide in Carbon and Hydrogen Determination.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

燃焼管末尾の過酸化鉛は分析中 180~200° の範囲内に於いて或る一定温度を保持しなければならないが、初期に利用された定沸点物質 (デカリン, サイメン等), 或は金属塊をガスバーナーで加熱する方法を用いることは種々の不便がある。現在迄之に対する改良に就いては既に多数の報文が提出されているが^{1)~5)}, 最も一般的に用いられているのは, かなりの熱容量を有する金属塊に適当な方法で発熱体を挿入し, 自動温度制御により電源回路の一部又は全部を断続する方式である。この方法に依れば燃焼管内温度変化は殆んど温度計に現れない程度とすることが出来る⁶⁾。

一般論としてこの様な恒温炉の温度—時間の関係は次の理論式で示される。

$$\theta = JR (1 - e^{\frac{-t}{RC}}) \quad (1)$$

但し θ は t 秒目の温度, J は熱流, R は熱絶縁抵抗, C は熱容量である。然して金属塊の如き熱伝導のよいものでは, R は金属以外の他の要素によつて主として決定されるから, この場合の時定数は殆んど熱容量 C に関係すると見てよい。故に上記電源回路の断続による温度制御法は θ の変化勾配を小さくする為に余程熱容量を大きく取らなければならない。

阪本⁶⁾に依れば, 商用電源から得た適当な分圧をそのまま加熱モルタルに加え好結果を得ている。即ち本法は (1) 式に於ける $t \rightarrow \infty$ の時の θ の有限値への収斂に伴う自己調節作用を利用したわけであるが, この時は

$$\theta_{t \rightarrow \infty} = JR$$

となり, ジュール熱が単位時間の消費電力 W に比例する点から供給電圧 E 及び発熱体の抵抗 r との関係は

$$\theta_{t \rightarrow \infty} \propto WR = E^2 R / r$$

実際には R, r 共に種々の要素が入り込んで一定値を取らないが, 少くとも E の変動は平衡温度に最も大きな影響を与えることとなる。従つて本法は電源電圧が余程安定な分析室以外は相当問題となる。著者等の分析室では絶えず 5% 前後の, 時として 10% にも達する電圧変動が, 全く不規則に, 且つ凡ゆる週期を以つて現れる。

Fig. 1 は電源電圧 100 V にて 190° を示すべく調節した本法による恒温炉につき, その電圧変動に伴う燃焼管内温度変化を, 6 時間に亘り 5 分毎に追跡した一例である。

Fig. 1

以上の如き見地から, 過酸化鉛用加熱モルタルに一般に要求されている様に炉体自身が $\pm 2^\circ$ 程度の温度差で高まるという条件⁴⁾⁵⁾は, 自己調節法では, 特に本邦に於ては甚だ困難なところが多いのではないかと思われる。但

1) Schneider, Mater: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **9**, 295 (1937).2) Fischer Scientific Co.: Laboratory **10**, No. 4, 68 (1939).3) Smith, Tatlor: Anal. Chem. **13**, 203 (1941).4) Fischer: Ind. Eng. Chem. **21**, 827 (1949).5) 三井: 化学 **5**, No. 12, 15 (1951).6) 阪本: 本誌 **72**, 509 (1952).

し分析中に於ける過酸化鉛の温度変化がどの程度まで許容出来るかと云う点に就いては未だ定説無く、実用上はかなりの変動も容認出来るのかも知れない。之に就いては今後の研究に期待する次第である。尙又自己調節法では供給電力が小さい為平衡温度に達するまでに多大の時間を空費する。之を避ける為には手働で初期に稍々過大な電力を供給してやらなければならない。

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 2 と 3 は以上の諸点から著者等の利用した自動制御による恒温炉である。即ち先端に白金板を有するバイメタルを、燃焼管孔 *a* に平行に穿った孔 *b* に挿入し、白金板の真上から白金線を縦に通して接点を形成せしめた。本接点の断続はサイラトロン（Thyratron）のグリッド制御による電源回路の開閉となり、発熱体挿入孔 *d* に入れたニクロム線で必要な温度に加熱されることとなる。温度は *c* に挿入した温度計により白金接点を上下に加減して適当な位置を探せば、以後殆んど調節の必要はない。特にグリッド制御法を採用したため、スパークによる接点の損耗は全く見られない。金属塊は 350 g の自重を有するアルミニウム筒を用い、重クロム酸カリ溶液中に電解してアルマイト処理を行つた為、ニクロム線は裸のまま挿入することが出来た。本装置による温度上昇は Fig. 4 に示す。但し之は燃焼管内で測定したものである。

Fig. 4

本研究は京都大学富田眞雄教授並びに大阪大学上尾庄次郎教授の終始懇篤な御指導により行われたものである。両師に対し深甚の謝意を表する。

京都大学医学部薬学科

Summary

Automatic temperature control method for heated mortar used for lead peroxide is described for laboratory use. The apparatus is an aluminum cylinder in whose wall several holes are punched and through which bimetal, combustion tube and nichrome wire are inserted. The movement of the contact point of bimetal is conducted by Thyatron, through which the main circuit is controlled. The aluminum cylinder is surface-treated with alumite so as to enable insertion of a live nichrome wire. The temperature variation inside the combustion tube, when this thermostatic furnace is used, was hardly detected by a thermometer.

(Received June 26, 1952)