

双子伝導型微少熱量計の改良とデータ処理システムの作成

溝田忠人*・竹内純一**・田中宏史**・藤井雄二郎*

An Improvement of a Twin Conduction-type Microcalorimeter and the Data Processing System

Tadato MIZOTA*, Jun-ichi TAKEUCHI**, Hirofumi TANAKA** and Yūjiro FUJII*

Abstract

A twin conduction-type microcalorimeter (Rhesca CM-204-D1) has been improved especially on its agitation mechanism and ampoule-breaker. These mechanisms were simplified that the duration up to thermal equilibrium was shortened and the base line was stabilized. A simple digital data processing system controlled by the microcomputer MZ80K has been made for the data acquisition and calculation required. Heats of immersion of both rutile and anatase in water have been obtained as a function of sample weight and the results were 350 and 500 erg/cm² respectively, for the samples outgassed at 400°C for 1 h in vacuo. Lower limit for heat-detection of this calorimeter system under conditions applied to the present case was 0.1-0.2 joule on the heat of immersion experiment.

1. 緒 言

浸せき熱, 溶液中の溶質の吸着熱, 微量な試料の水和熱, 溶解熱などを直接熱測定するための装置は, 大きく分けて恒温壁型¹⁾, 伝導型²⁾, 及び断熱型熱量計^{3), 4), 5)}の三種類に分類される⁶⁾. またそのいずれもが双子型として, 攪拌, 試料投入機構による熱, 外部温度の変動による熱的乱れ等を打消す試みがなされている. 恒温壁型は長時間にわたる反応には適さず⁷⁾, 断熱型熱量計は, 熱量の絶対値を求めるには適するが, 湿潤熱など微少の熱量を精度よく測定するためには, 比較的大量の試料を必要とする. 比表面積が 140~350 m²/g と大きい物質を用いた三浦らの研究⁴⁾では, 0.2~0.5 g の量であるが, 6~72 m²/g の比表面積をもつ物質を用いた下飯坂³⁾は, 12~30 g の試料を要している. 双子型にすることにより, 伝導型(熱伝導型の意で, Gravel¹⁾は heat-flow を用いている)の場合熱測定に関する種々の変動の影響は1/10~数十分の一に抑えられるとされている⁸⁾. また, 伝導型では, 温度差の検出素子に大型で高性能のものを用いることも可能で, 感度をきわめて高くすることができる. 従って試料の量を少な

くできる.

浸せき熱, 吸着熱測定のために熱量計の備えるべき条件について提及し高橋⁷⁾は, (1) アンブル破壊装置の具備, (2) 長時間の安定性, (3) 減圧状態で試料セルを設置できること, (4) 吸着気体の導入可能, (5) 吸着量測定可能, (6) 時定数が小さいこと, (7) 連続的な気体の導入可能, (8) 測定温度可変, の8点を挙げている. (1)は機構が単純で確実である必要があり, 単純なことは, (6)との関連で, 装置全体の熱容量を小さくし, 従って熱平衡に至るまでの時間も短縮することにつながる. さらに, データ処理に手間のかからないことは, 長時間の測定にはぜひとも必要な条件である.

この研究では, 双子伝導型微少熱量計(株式会社レスカ製 CM-204-D1 型)のアンブル破壊及び攪拌機構等の一部改良し, より使いやすくすると同時に, 安定性, 再現性を改善した. またデータ処理をデジタル化し, より高精度の測定を可能にした.

2. 装置の改良

2.1 レスカ CM-204-D1 微少熱量計の攪拌機構の問題点

* 工学部資源工学科
** 大学院資源工学専攻

本装置は、天谷らにより開発され⁸⁾ 双子伝導型構成で、約 29 kg のアルミブロック中の 2 つの容器の一方を試料側、他方を比較側とし、温度コントロールには、サーミスタ式温度調節器 (千野 E503) を備え、循環水の温度は 0°~80°C まで可変になっている。レスカ社仕様によれば槽内温度安定度は $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ である。測温体には約 $26\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ のサーモジュールを用いている。

試料攪拌機構 Fig. 1A は、別に投下型、液-液混合

型、テフロン製耐酸型などを選択できる。液-液混合型を除いて、試料アンプルの破壊又は、試料の投入は、溶液攪拌軸 (Fig. 1A-⑤) を逆転させることにより、破壊子③が射出され行われる。

アンプル型攪拌機構の問題点は次のようなものであった。溶液の攪拌は非回転歳差運動により攪拌に伴う熱の発生を小さくするよう工夫されているが、その結果攪拌能力が小さくなっている。攪拌軸の逆転 (外部スイッチ操作により可能) により、破壊子③が、パ

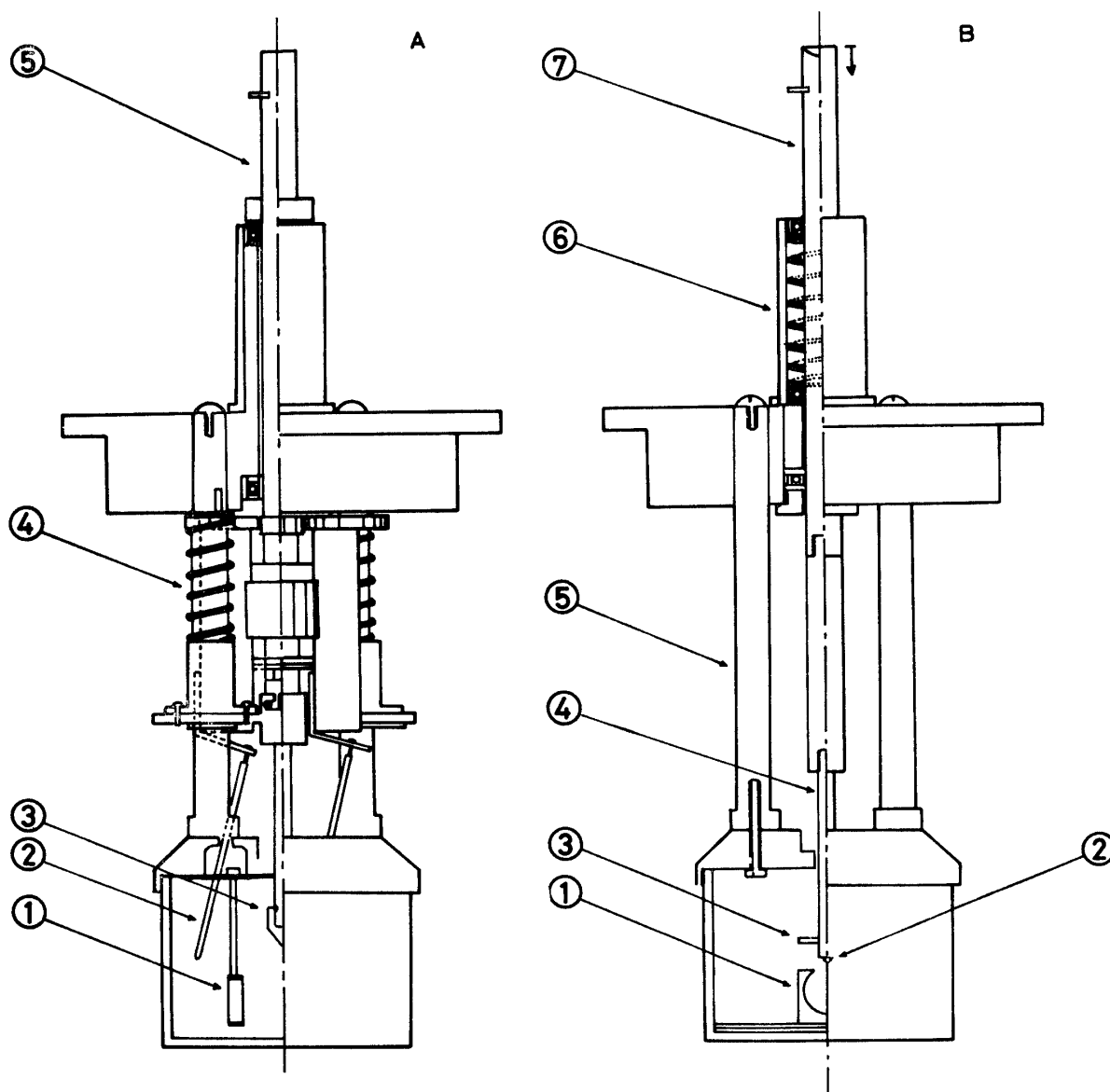


Fig. 1 A: The agitation mechanism before improvement (Rhesca. Co., Ltd).

- ① ampoule stay ② stirrer ③ ampoule breaker ④ shot-spring
⑤ main shaft for agitation

B: Improved mechanism.

- ① ampoule stay ② diamond bit ③ impeller ④ teflon shaft
⑤ setting guide ⑥ spring ⑦ main shaft for agitation and breaking: To break ampoule, this shaft can be pushed downward.

ネ④の力により試料を封入したガラスアンプルを割って、試料と溶液とを接触させるようになっている。このための機構はかなり複雑となり、歯車、バネ、ストッパなどの部品が試料槽の上部に集中し(Fig. 1-A), そこから生ずる摩擦熱の存在、熱容量の増大、上方への熱伝導を大きくするなどの点が問題となろう。また、破壊子射出時の衝撃が大きいこと、アンプル破壊後は、溶液中に破壊子が浸されたまま残ってしまい、破壊前の状態と異なる点は、破壊の前後で攪拌状態に相異を生ずることになり特に問題となろう。試料アンプルは2ml パイレックスを用いているが希にアンプルが割れず、測定に失敗することがあった。

2.2 試料攪拌機構の改良

攪拌機構の改良には、次の点に留意した。

- (1) メカニズムが単純であること。このことは、作成を容易にし、工作精度を良くし、双子型の生命である試料側、比較側の同一性を高めることになる。装置の可動部分や重量を減らすことは、余分な熱の発生を抑え、熱容量を減らして、熱平衡に達するまでの時間を短縮し、安定性を増すと考えられる。
- (2) 動作が確実であること。長時間待って熱平衡に達した後、破壊に失敗することは大きな損失である。
- (3) アンプル破壊前後の状態が、できるかぎり同一であること。溶液の攪拌や、槽のまわり、内部等の形状や熱容量に差を生じさせることは、ベースラインドリフトなどの悪影響を生ずる可能性がある。

Fig. 1B に改良後の攪拌機構を示す。改良前と比較して約 200 g 軽くなっている。溶液槽の上方には、ベークライト製の支柱⁵ 2本と攪拌・破壊兼用の主軸⁷ 1本しかなく、きわめて単純化された。試料アンプルは、①の場所に槽の底に沈めた形にセットされる。アンプルは、テフロンとステンレス製の支え¹で保持されている。攪拌及び破壊は、ベークライトと金属の攪拌主軸⁷とテフロン製の先端部⁴及びインペラ³とその先端に埋込まれた八面体形のダイヤモンド単結晶²からなる。この軸全体がバネ⁶により通常は回転しながら上方に上った状態となっている。回転は3個のベアリングで滑らかに行うことができる。熱量計本体のアルミブロック内にセットした後、熱平衡状態に達し、ベースラインが安定化すると、攪拌棒の上端を治具により押し下げ(現在は手動)、ダイヤモンドのビットがアンプルに触れて割る。割った後は再びバネ⁶の復元力によって軸全体が上にあがって元の状態にもどる。この間攪拌軸の回転は中断することなく続けられている。アンプル表面のビットの触れる部分は、前

もってわずかに凹入させておく(Fig. 4)。

以上の改良により攪拌機構の部品数を大幅に減らし約 200 g 軽くなり、可動部分を減少させた。このことによって熱的平衡状態に達するまでの時間が短縮された。ダイヤモンドビットによる破壊はきわめて小さいエネルギーで行うことができ、確実にされた。

3. データ処理システム

従来本装置のデータ処理は、サーモモジュールからの出力電圧を増幅し、ペンレコーダーでチャートに書き、図型の面積を計測するか、図型を切り取ってその紙の重さを秤るものであった。1組のデータは、試料投入時の熱と、それにほぼ等しくした基準熱ヒータによる熱からなり、この2つの図型の面積の比から熱量を求めなければならない。チャート紙上のデータの計測は煩雑であり、誤りを犯しやすく、精度も十分でなかった。このため、このデータ処理をデジタル化することにした。

この装置のデータ処理の特徴と、処理システムに関して配慮した点は

- (1) 1つのデータの記録時間は3~10hと比較的長い。
- (2) データのはじめの部分は比較的速く変化するが、一般には、きわめてゆっくり変化し、300 msec~数分に一回のサンプリングで良い。サンプリング間隔は、試料及びデータのとり方により自由に変更できるようにしたい。
- (3) データ処理のための計算、即ちベースラインとピークとの間の面積の算出、基準熱との比と熱量の計算、スケール合せ等はフレキシブルに行いたい。
- (4) 本装置は、長時間連続運転され、その間専用のデータ処理システムとなるので、他の用途への転用を考えなくてよいかわりに、できるだけ安価に組みたい。
- (5) 今後の改良に十分対応してゆけること。

以上の理由で、データサンプリングとその処理すべてをマイクロコンピュータで行うこととした。コンピュータは、言語に関してフレキシブルな点、比較的メモリ容量が大きくとれ、インターフェースの簡単な点でシャープMZ80Kシステムを用いた。

MZ80Kシステムは、48K Bite RAMを持ち、インターフェースMZ80 I/O内に5枚までI/Oカードを挿入することができ、他の機器との結合がきわめて容易であった。

作成したデータ処理システムのブロック図をFig. 2に示す。熱量計のサーモモジュール出力電圧は、大倉

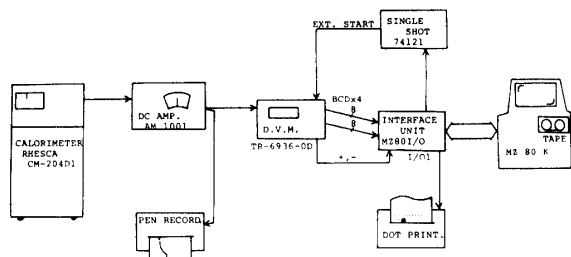


Fig. 2 Block diagram for the data acquisition system.

AM1001 型微小直流電圧計により増幅し、その出力をタケダ理研デジタルパネルメータ (TR-6936-0D) で AD 変換する。BCD4 桁出力は、MZ80 ユニバーサル I/O カードを通して MZ80K に取り込み RAM 内に蓄える。データサンプリングのタイミングは、MZ80K の時計機能を用いて、TR-6936-0D に外部スタートを 1 秒間隔でかけ、ソフト的にデータの変化に必要な判断を行って、データの取捨選択を行っている。言語は、改良途中の便利さから BASIC を用いている。

TR-6936-0D の TTL レベルの入出力信号のうち、BCD4 桁並列データ、極性出力 (+, -) 及び外部スタート信号入力のみを用いた。

BCD4 桁は、8 bits ずつの 2 組とし、MZ80 ユニバーサル I/O カードの 2 入力ポートに直結する。外部スタート命令は、アドレスバス AB3 信号から OUT#8,0 命令で 74121 one shot を通して約 30 msec の負論理信号をつくり (Fig. 3)、TR-6936-0D にスタートをか

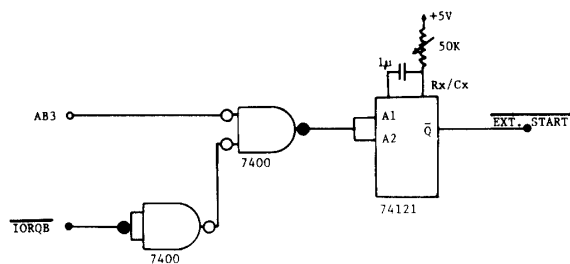


Fig. 3 External start circuit for TR-6936-0D.

ける。この時 1 回サンプリングが行われ、データは固定される。続く INP#n, x INP#n+1, y 命令で、BCD データをコンピュータに取り込む。TR-6936-0D の積分動作終了は、プリントコマンド出力を検出して行うべきであるが、今回は、ソフトウェアで待ちループを作り、データの安定する時間を経験的に求めて行った。極性信号 (+, -) は、負が出た時、アドレスバスの適当な bit に High を加え、INP#n, x 命令のアドレスの一致がとれないようにし、この時データは 8 bits すべてが High になることを検出して負とし、あらた

めて、アドレスの一致のとれる INP 命令によりデータを取る。以上のような一見複雑な方法により、インターフェース内でデータラッチを全く行わず、既製 I/O カード以外では、3 ステートバッファも用いずに、きわめて簡単にインターフェースを行うことができた。特別に組むべき回路は、外部スタート用のパルス遅延回路 (Fig. 3) のみであった。

4. 試料封入方法

浸せき熱、吸着熱など比較的小さい熱量を測定するためには、特に試料封入方法や、試料セット後の吸水の防止法などの取扱いがきわめて重要である。また、水和熱、溶解熱、反応熱など比較的大きな熱の場合でも、伝導型熱量計の場合、試料の量をできるかぎり少なくして測定した方が、比較側との同一性が保ちやすい。本実験では、特に水を断つために、パイレックスガラスのアンブルを試料封入に用いた。

Fig. 4 にアンブルの封入過程を示す。2 ml のアンブル①を洗浄乾燥後、ダイヤモンドビットの当る部分を凹ませる②、試料を秤り込んだ後、アンブルの首の部分キャピラリーに長く引く③、秤量後、真空に引きながら、アンブルの試料の入った部分を、電気炉中に挿入して加熱脱水等の処理を行う。そのままアンブルのキャピラリー部を封じ切って④、グリズ等を除い

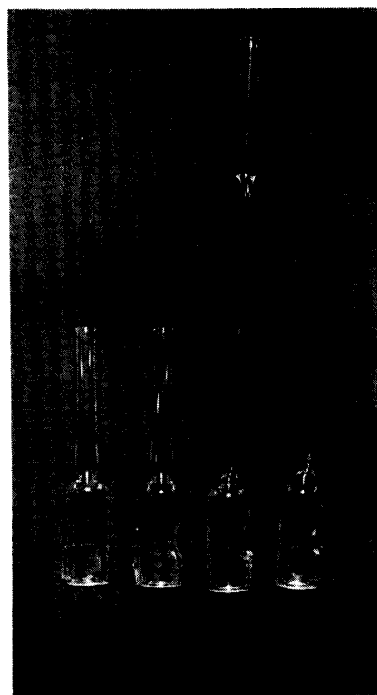


Fig. 4 Preparation of ampoule, 1 (initial ampoule) to 4 (final sealed ampoule).

て、アンプルとキャピラリー部の両方を秤量する。予備の実験により、キャピラリーを封じ切る時の重量の変化は、セミマイクロ天秤の精度以下であり無視できる。比較側アンプルも同様にして作る。重量の変化には、真空封入の際は、空気の重さも考慮されなければならないが、各アンプルの内容積はほぼ同一なので、比較側のアンプルの重量減少で補正できる。

5. TiO₂ の湿潤熱の測定例

Morimoto *et al.*⁹⁾ は、ルチル及びアナターゼの湿潤熱測定を行い、400°C で前加熱されたルチルについて、処理条件により差があるが、約 450~570 erg/cm² の値を得ている (同論文, Fig. 3 より)。このときの試料の比表面積は約 9~10 m²/g である。アナターゼについては、8~12 m²/g の試料で約 500~600 erg/cm² である (同論文 Fig. 1 より)。

本実験では、チタン工業製ルチル及びアナターゼ粉末 (N₂ 吸着 BET 法で、それぞれ7.1及び 7.6 m²/g) の試料重量を変化させ、前述の装置を用い、50 ml の水への湿潤熱を測定し、装置の再現性をテストした。前処理は、400°C で 1 h 真空加熱を行った。Fig. 5, 6 にこのときの結果を示す。試料重量により湿潤熱の値はほぼ直線的に変化するが、これらのグラフは原点を通らない。これは、本装置の熱量検出の限界があるた

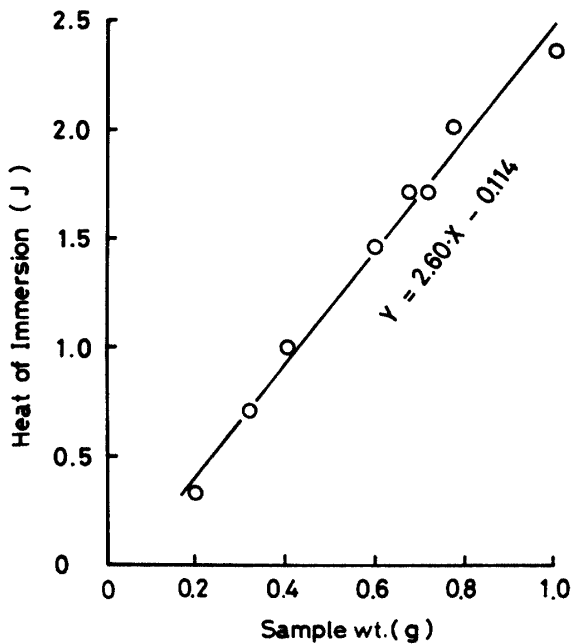


Fig. 5 Relation between sample weight and heat of immersion of rutile into water at 25°C, specific surface area: 7.1 m²/g, preheated at 400°C for 1 h.

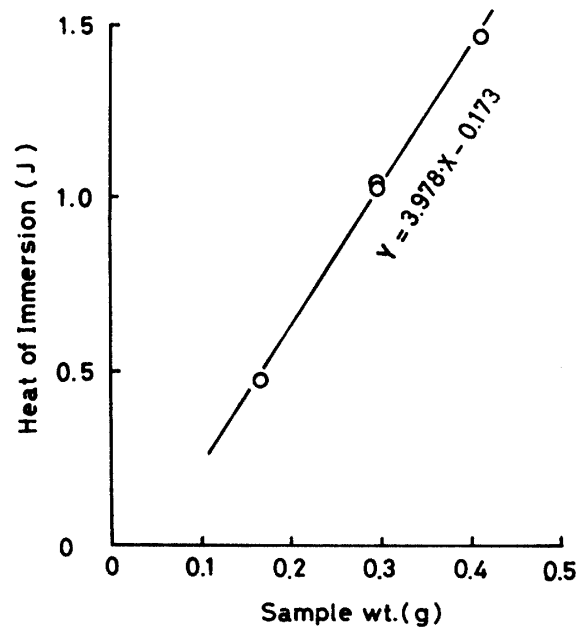


Fig. 6 Relation between sample weight and heat of immersion of anatase into water at 25°C, specific surface area: 7.6 m²/g.

めと考えられる。直線を最小自乗近似で求めた式を図中に示した。直線が縦軸と交わる点は、ルチルで -0.11J, アナターゼで -0.17J であるが、これらの熱量の絶対値、即ち 0.1~0.2J 付近が、この方法及び条件での熱量の検出限界と考えてよい。なお、サーモジュールの出力は、DC Amp. により 250 μV を 10mV に増幅して測定を行った。求めた直線の式より、ルチル及びアナターゼの単位表面積当りの湿潤熱は、それぞれ 350 erg/cm² 及び 500 erg/cm² となった。これらの値は、前処理条件の相違を考慮すると Morimoto *et al.*⁹⁾ の値とよく合っていると見えよう。TiO₂ では、7~8 m²/g 程度の比表面積をもつ試料でも、0.1~0.2 g の量で測定が可能である。本装置のベースラインの安定度は、50 μV レンジ (大倉 AM1001) で測定した所約 ±0.5 μV, 温度変化に直すと ±1×10⁻⁵ deg であった。

Wade and Hackerman (1961)¹⁰⁾ はルチル及びアナターゼの湿潤熱を測定し、比表面積により、単位面積当りの熱量は大きく変わり、比表面積の小さいものの方が大きな値となっている。この実験で用いた 7~8 m²/g, 前処理温度 400°C 程度の値を比較すると、ルチル、アナターゼとも約 2 倍 Wade らの値が大きい。彼らは、比表面積の大きさ (7~250 m²/g) に従って 0.1~5 g の試料を用いている。

6. 結 論

双子伝導型微少熱量計の攪拌機構を改良し、きわめて単純化し、装置の熱容量を減らし、可動部分を少なくすることができた。この結果熱平衡を得るまでの時間を短縮することができ、安定性を改善することができた。アンプル破壊子にダイヤモンドを用いることによって、小さいエネルギーでアンプルを確実に割ることができるようになった。簡単なインターフェースによって、データ処理をマイクロコンピュータ化した。このことによって、データ処理は、精度よく確実に行われるようになった。

改良された装置の精度を確かめる意味で、ルチル及びアナターゼ粉末を 400°C で加熱処理したものについて、試料重量を変えて湿潤熱を測定した。その結果、湿潤熱と試料重量との間により直線性が得られた。250 μ V レンジ (大倉 AM1001 DC Amp.) の測定で、このような湿潤熱の測定では、0.2J 程度の熱量は十分測定できることが判った。装置の安定性はベースラインの安定度が $\pm 0.5 \mu$ V、温度換算で $\pm 1 \times 10^{-5}$ deg であることからさらに増幅度を上げて高感度の測定が可能である。

7. 謝 辞

マイクロコンピュータとのインターフェースに関し

て山口大学工学部電子工学科、高浪五男教授には、種々の御援助をいただいた。この研究の経費の一部は、昭和55年度文部省科学研究費、総合研究(A)「鉱物の微細構造・組織とその特殊条件下における研究」代表者・東京大学理学部竹内慶夫教授から援助をいただいた。科学技術庁無機材質研究所、中沢弘基博士には、装置改良について便宜をはかっていただいた。合わせてここに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Gravelle, P.C.: Adv. Cat., **22**, 191-263 (1972)
- 2) 吉本敏雄, 金子征也: 工業化学雑誌, **69**, 1614-1619 (1966)
- 3) 下飯坂潤三: 東北大学選研彙報, **13**, 159-166 (1957)
- 4) 三浦政治, 直野博光, 岩木 貫, 加藤 俊, 林 正尚: 工業化学雑誌, **69**, 1623-1626 (1966)
- 5) Shergold, H.L. and Kitchener, J.A.: International J. Mineral. Process., **2**, 249-265 (1975)
- 6) 村上幸夫: カロリメトリー II, 新実験化学講座 2, 日本化学会, 立花太郎, 平原秀昭他編, 丸善, (1977)
- 7) 梶 和男, 高橋 浩: 熱測定, **4**, 152-164 (1977)
- 8) 天谷和夫: 工業化学雑誌, **69**, 1571-1579 (1966)
- 9) Morimoto, T., Nagao, M. and Omori, T.: Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 943-946 (1969)
- 10) Wade, W.H. and Hackerman, N.: J. Phys. Chem., **65**, 1681-1683 (1961)

(昭和 56 年 4 月 15 日 受理)