

## Flow Microcalorimeter

村上幸夫\*

Solution calorimetry では Batch 型や希釈型の熱量計が用いられているが恒温槽と熱平衡になるのに長時間を要するし、混合手段、攪拌など技術的に問題が多いので最近サーモパイルを感熱体とする flow microcalorimeter が発表された。<sup>1-4)</sup> しかしサーモパイルを使っているため応答速度が比較的遅い欠点がある。またこの種の熱量計で最も重要な一定流速で試料を流さねばならないがこの点満足されるものでなかった。本論文<sup>5-7)</sup>の熱量計はこれらの欠点を改良したものである。図1は混合熱用熱量計の原理を示したもので、既存の熱量計との相違は反応セル内で生じた熱変化を熱交換用液体が吸収し、すばやく系外に逃がす点である。即ち一定流速で流れる試料A, Bがaで混合され熱交換部fを通り一度系外に排出された後、反応セルと同じ構造の参照セルを通り熱交換部fを経て系外に排出される。一方C部で電磁石形振動子によって0~10 Hz に変調された熱交換用液体が試料の流れと逆方向へ反応セルと参照セルに向って交互に流れ熱交換部fを経て感熱体(サーミスター)dを通して系外へ排出される。従って反応セルと参照セルの温度がサーミスターによって交互に検出され、ロックイン増巾器で増巾され記録計のY軸の入力となる。試料の流速と熱交換用液体のそれを感度、応答速度が最大になるように選ぶと試料の熱容量、粘度らの影響を無視できる。また1本のサーミスターで両セル内の温度変化を測る利点がある。一定流速で試料を流すポンプは図2のような構造である。一方の軸はモーターで固定され、もう一方の軸は可動するコマ形の2つのポンプ(図2の6)がボール(8)で連結されている。ポンプ内部は入口と出口に導かれる2本の平行な溝(6)が掘ってあり、それに垂直に8つの穴(4,5)があけられている。その穴に2本の溝にまたがるようにU字形のテフロンチューブ(1)が埋め込まれている。可動軸側のポンプはモーターの回転軸とある角度をもって回転するのでテフロンチューブの移動距離がこの角度に依存することになり排出流量が角度の関数になる。

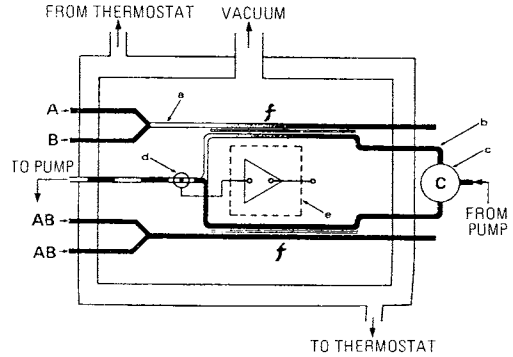


図1 混合熱測定用熱量計

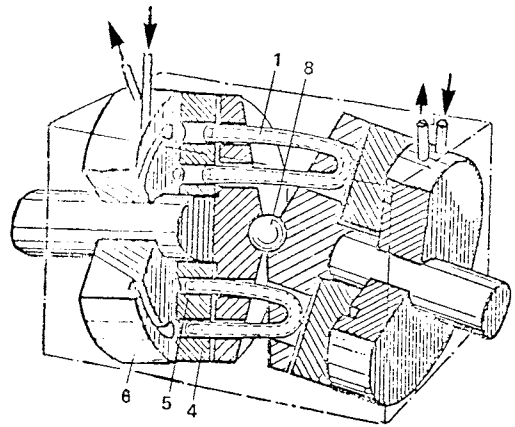


図2 ポンプの内部

このようなポンプが2台図3のように配置し、7の可動レバー(記録計のX軸と連結)を動かすことにより可動軸側ポンプが連続的に角度を変えるので2台のポンプから排出される流量も連続的に変化する。このポンプの脈流は流速の1%以下で圧力依存も少ない。熱量計の性能としては再現性が $\pm 0.2\%$ 、温度感度が $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ 、応答速度が6秒以下で試料容量は10mlで全濃度領域を約20分間で測定することができる。

図4は溶液熱容量用熱量計の図である。まず参照液(熱容量の既知の純液体)がポンプPを通り試料セルに流れ一度系外に排出されてから参照セルを通して系外に排出される。この時両セルのヒータ(ツェナーダイオード)によって温度差のないように両セルの温度を約1.5℃位上昇させる。両セルの温度差はサーミスターにより検出される。次に参照液を試料液に代えると試料セルに試料が入り、参照セルに参照液の入った状態で両液の熱容量の

\* 大阪市立大学理学部化学科：大阪市住吉区杉本町

Sachio Murakami: Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka City University

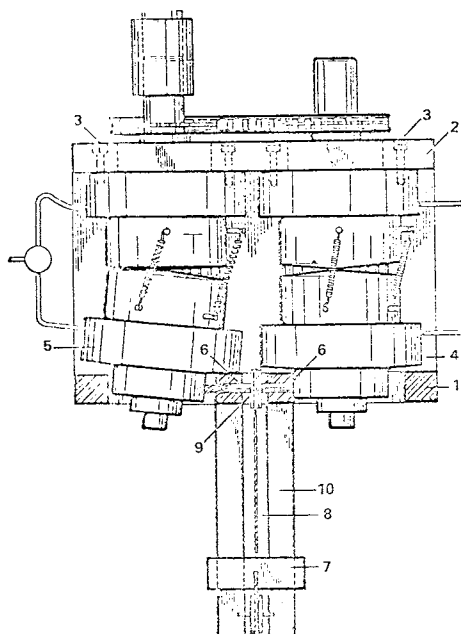


図 3 ポンプの全景

違いによる温度差が生じるのでこの差を零にするように試料セル側のヒータの電流を変える。両セルは直列に連結されているので全流路の流速は一定になり両セルを熱平衡にするため供給したエネルギー量が両液の熱容量の差に比例することになる。この熱量計の性能は感度が  $5 \times 10^{-5} \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ 、再現性が  $\pm 0.2\%$ 、応答速度が 2 秒以下で試料は 5 ml で充分である。

現在のところこれらの熱量計は電解質水溶液の測定<sup>(8,9)</sup>が主に行なわれているが非電解質溶液や生化学分野でも利用されるだろう。

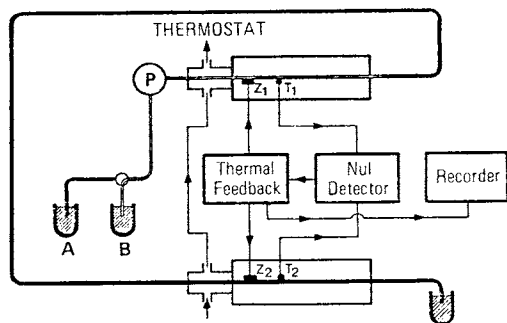


図 4 熱容量測定用熱量計

文 献

- 1) P. R. Stoesser, S. J. Gill, Rev. Sci. Instr. **38**, 422 (1967)
- 2) P. Monk, I. Wadsö, Acta. Chem. Scand., **22**, 1842 (1968)
- 3) M. L. McGlashan, H. F. Stoeckli, J. Chem. Thermodynamics **1**, 589 (1969)
- 4) J. M. Sturtvant, P. A. Lyons, J. Chem. Thermodynamics **1**, 201 (1969)
- 5) P. Picker, C. Jolicœur, J. E. Desnoyers, J. Chem. Thermodynamics **1**, 469 (1969)
- 6) P. Picker, P. A. Leduc, P. R. Philip, J. E. Desnoyers, J. Chem. Thermodynamics **3**, 631 (1971)
- 7) P. Picker, Can. Research and Development **7**, 11 (1974)
- 8) J. L. Fortier, P. A. Leduc, P. Picker, J. E. Desnoyers, J. Solution Chem. **2**, 467 (1973)
- 9) P. R. Philip, J. E. Desnoyers, J. Solution Chem. **1**, 353 (1972)

Bulletin of Thermodynamics and Thermochemistry ご購読のおすすめ

上記“Bulletin”は、IUPACの物理化学部・化学熱力学および熱化学委員会から、Michigan大学Westrum教授をEditorとして、毎年一回発行されています。発行のおもな目的は、世界の化学熱力学研究者の間の研究成果の相互コミュニケーションをよくすることにあり、また、化学熱力学・熱測定分野での世界中の研究室の年々の研究成果（とくに未発表のもの）を調査・分類して、毎年の文献リストとともに掲載する年報で、最近は生化学分野にも力を注いでいます。世界中の研究室から情報提供を受けて、そのほとんどを網羅して居り、わが国でも、熱測定学会に設けられたBTT作業グループが、国内の情報収集に全面的に協力しています。また、

索引（物質索引）が完備しているので、きわめて重宝なものであり、この分野の最新の情報を得るためになくてはならない存在となっています。関係の研究者にとって有用であるので、ご購読をおすすめします。

1973年版(No.16)まで既刊。1974年版は9月末ごろ入荷の予定です。ミシガン大学出版局に直接注文しても購読できますが、下記にも多少の部数が（バックナンバーも）取揃えてあります。御希望の方には1部4,500円程度（送料とも）でお頒けしますので、お申し出下さい。

連絡先： 東京都文京区本郷7-3-1 (〒113)  
東京大学工学部原子力工学科 高橋洋一