

1. はじめに

DSCやDTAの定量化にともない、最近、これを使って化合物中の不純物量を熱的方法によって決定することが盛んになった。物質の融解現象を利用してその融点降下度から熱力学的に不純物量を算定する方法は、すでにW. P. Whiteによって1920年に提案され、RossiniとTaylorによって発展されたものでWhite-Taylor-Rossini¹⁾の方法とよばれている。NBSではかなり多量(50ml)の試料を用いて近似的に平衡の熱力学が成り立つような条件で、加熱曲線法によって純度決定が行なわれ、NBS標準試料の検定に利用されてきた。筆者らも、純度決定法の標準化の国家的要請にもとづいて、断熱型熱量計による高精度化とともに、少量の試料で短時間に測定できる、操作の比較的簡単な示差方式純度決定装置²⁾を試作して、主として有機化合物の純度決定の研究を行ってきた。これまで得られた結果から、熱測定による純度決定法について、問題を取り上げた。

2. 原理と方法

大別して動的方法とよばれる、加熱(冷却)曲線法、DSC、DTAなどの熱分析を利用して測定するものと、静的方法とよばれる、主として断熱型熱量計を用いて行なうものとの二種に別れる。

ある化合物中の不純物が固相において多量成分の結晶と固溶体をつくらず、液相にだけ理想溶液として溶ける場合、この化合物の融解点、または凝固点^{**}の平衡温度 T と融解または凝固した試料の割合 r の関係は、平衡の熱力学によって、次式で表わされる。

$$-\ln(1-N)/r = (T_{mo}^* - T) \Delta H_m / R(T_{mo}^*)^2 \quad (1)$$

ここで T_{mo}^* は純物質の融点、 N は試料中の不純物のモル分率、 ΔH_m は融解熱、 R は気体定数である。

不純物が多量成分の化合物と固溶体をつくるようなものも含まれている場合は、その種類が一種である簡単な場合を仮定して、LewisとRandallの式³⁾が次のように導びかれている。

$$T - T_{mo}^* = \{R(T_{mo}^*)^2 / \Delta H_m\} X_2^0 [K / (1-K) + r]^{-1} \quad (2)$$

ここで X_2^0 は測定試料中の不純物の総モル分率、 K は

Henryの法則の定数である。

平衡温度と融解分率の実測から、式(1)あるいは(2)を使って、不純物量を算出することができる。しかしながらこれらの式は、静的方法のように厳密に熱力学的平衡を成立させて測定する場合には、問題なく適用されるが、動的方法では、測定した温度は、厳密には平衡温度ではないので、上式を用いることは適当ではない。非平衡の場合に成立する非可逆過程の熱力学⁴⁾を用いると、動的測定温度 T_d と融解分率 r との関係は、親和力(affinity)を、 $A(T_d, r)$ とすると、式(1)の代わりに、

$$-\ln(1-N)/r = (\Delta H_m / R) (1/T_d - 1/T_{mo}^*) + (\Delta C_p / R) [1_n(T_{mo}^*/T_d) + 1(T_{mo}^*/T_d)] + A(T_d, r) / RT_d \quad (3)$$

となる。ここで、 ΔC_p は測定試料の固体と液体の熱容量の差である。

3. 熱分析による純度決定の問題点

Platoら⁵⁾は、DSCを使った純度決定を、数多の有機化合物に適用し、その結果を報告している。しかし、熱分析のような昇温過程の測定で、熱力学的平衡が成立しているか否かの吟味は行なわないで、式(1)をそのまま使用したものである。この点をStaubら⁶⁾は指摘して、DTAやDSCなどの熱分析による新しい純度決定法として、段階的加熱方式“Step heating programming technique”を提案し、融解ピークの途中で、加熱をやめて、ベースラインに戻し、その時の温度を、平衡温度とみなして、式(1)を適用する方法を行なった。彼らの報文から引用して、そのDTA曲線を図1に示す。また、筆者ら²⁾は、国際規準に基づいた白金抵抗温度計を使ったDTA装置を試作して、NBSで精製され、99.993 ± 0.003 mol%と純度決定されたNBS標準試料217b 2, 2, 4 トリメチルペンタンを使用して、動的方法における原理的問題点の検討を行なった。同一の原理に基づいて同一の試料について、純度決定を検討する場合、装置の清掃、試料の充填などに細心の注意を払わないと、測定結果に、考えられないような差違が生じ、比較検討することが無意味になる場合がしばしば起る。筆者らは、測定に先立って、断熱型熱量計⁷⁾を使ってNBS標準物質217b 2, 2, 4 トリメチルペンタンの純度を再測定し、99.991₂ ± 0.001₄ mol%で、誤差範囲内でNBSの測定結果と完全に一致することを確かめた。すなわち、三の方法でDTA曲線から純度決定を試みたが、いずれの場合にも、熱力学的非平衡を考慮する必要があることが見い出された。図2は、

* 東京工業試験所：東京都渋谷区本町1-1
Takako Shinoda: National Chemical Laboratory for Industry

** 平衡状態で測定が行なわれれば、融解点と凝固点は一致した値を示す。

熱測定による純度決定

2,2,4-トリメチルペンタンの二つの試料(NBS標準物質217bと、東京化成工業K.K.の高純度試薬E.P.)について、DTA曲線の極大値 T_{max} の測定値と加熱速度 a との関係をプロットしたものである。加熱速度、零のところまでこれらの曲線を外そうしてその温度を求めると、これは仮想的平衡温度、すなわち試料の融点と考えられるので、 $r=1$ として式(1)を適用して純度を求めると、NBS標準試料217bについての結果は、 $99.99_0 \pm 0.00_4 \text{ mol\%}$ となった。

このような非平衡の問題は、測定装置や方法の問題点として以外に、試料が、平衡状態に到達するのに要する時間が、物質の種類によって可成り異なっており、長鎖式化合物、液晶、非晶部分を含む高分子物質、ガラス状態になる物質、多形

現象を示す結晶などの取り扱いには十分な考慮が必要である。筆者らは、顕微鏡・熱分析同時測定装置⁸⁾を使って、ミスチン酸コレステロールの固体からスメクチック液晶への転移を利用して、その純度決定を試みた。図3 aは連続加熱方式によるもので、図3 bは、断続加熱方式によるDTA曲線の結果である。ピーク面積を利用して、転移分率 r を求め、各温度と $1/r$ の関係をプロットした。図4がその得られた曲線で、黒丸の点線が図

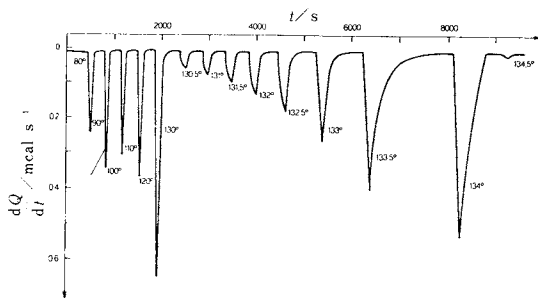


図1 "step heating programming technique" による純度決定のDTA曲線：試料は、ベンズアミド1.06 mol%を含んだフェナセチン10.7 mgを使用(Staubら)

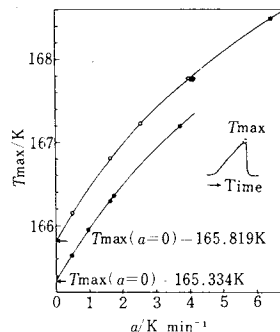


図2 VBS(○)および市販品(●)の2,2,4-トリメチルペンタンの T_{max} と加熱速度(a)との関係

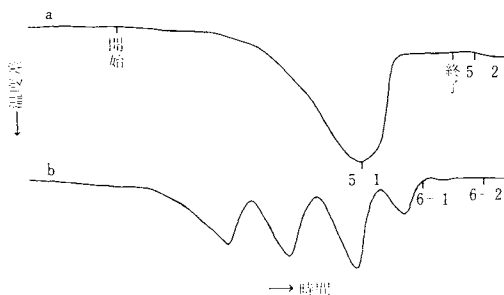


図3 連続および断続加熱方式によるミスチン酸コレステロールのDTA曲線(数字は偏光顕微鏡写真が撮影された点を示す)

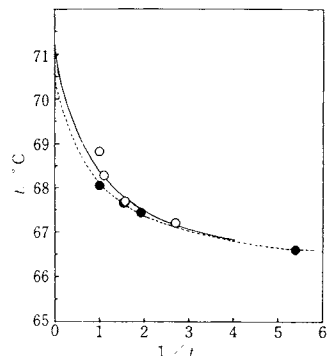
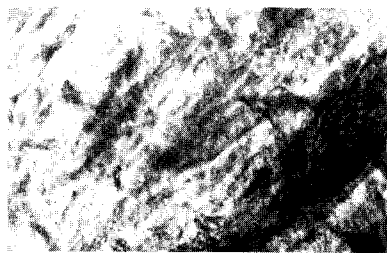


図4 ミスチン酸コレステロールの転移点~転移分率曲線(DTAから)

3-bのそれぞれのDTAの解析から与えられた結果である。この曲線関係は、不純物が式(1)で示されるような理想的な種類のものでないか、あるいは、非平衡のためであるかは、あきらかでないが、いずれにせよ、式(1)の適用は、誤りであることを示している。さらに、同時に撮影された偏光顕微鏡写真はそれを裏付けている。図5-1は、図3-aのDTA曲線のピーク、すなわち、連続加熱方式による $r=1$ の点に対応する写真で、図5-2はできたス



5-1 ($r=1.0$)



5-2(スメクチック液晶)

図5 連続加熱方式によるミスチン酸コレステロールの偏光顕微鏡写真(図3-aのDTAに対応する)

メクテック液晶のものである。また、図6-1は、図3-bの断続加熱方式による $r = 0.994$ の点における写真で、図6-2は転移してできたスメクテック液晶のものである*。これらの顕微鏡写真を比較してみると、断続加熱方式では、偏光顕微鏡では見出しえない程度の平衡条件が満されているのに対し、連続加熱方式の場合には、 $r = 1$ の点で殆んど平衡状態即ちスメクテック状態に到達していないことが明らかである。なお、DTAの加熱速度は、それぞれ $0.21\text{C}/\text{分}$ および $0.22\text{C}/\text{分}$ で、試料量は約 0.07ml であった。動的方法の純度決定で、式(1)が適用できる加熱速度は、一般の有機化合物で、 $0.5\text{C}/\text{分}$ が限界であることが、筆者らの経験⁹⁾から見い出されている。

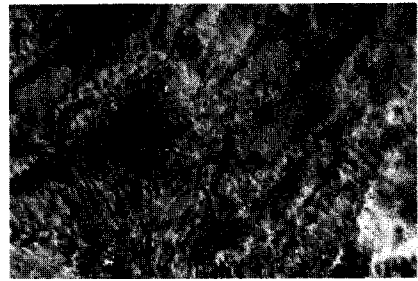
熱分析による純度決定の結果を検討するために、しばしば、ガスクロマトグラフィその他の異なる原理にもとづいて分析した結果と比較することが行なわれるが、原理的に両者の結果の間に差異が生ずる場合が当然であり、むしろ、同一原理による静的方法の測定結果との比較検討が多くの問題点の解明に役立つ場合が多い。

4. 今後の研究課題

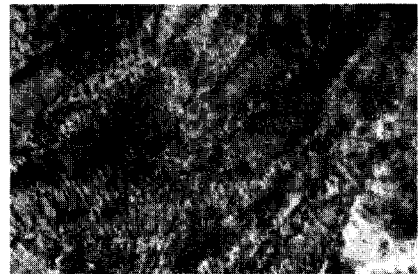
熱分析の定量化は、高純度物質に対する要求の強まりと相まって、純度決定への新しい応用をもたらしたが、ただ安易な応用のみの追求に終ってはならない。おわりに、今後の研究課題をまとめてみた。

- 1) 熱分析の熱量測定の定量化とともに、動作温度計の温度目盛の国際的標準化：純度決定の熱力学的原理からもわかるように、純物質の融点からの降下度を求める必要があるので、純物質の融点を、信頼できる標準データを使用した場合、測定に使用する温度計は、国際的溫度目盛に一致したものでなければならない。
- 2) 熱測定による純度決定に必要な標準物性データの収集：式(1)、(2)および(3)において、 T_m^* 、 ΔH_m 、 ΔC_p 、 K などのデータは、純度決定の際に、その都度測定する必要はなく、その標準データ集があれば、特に、動的な方法などの場合には便利である。
- 3) 動的方法における非平衡分布について、非可逆過程の熱力学にもとづいた原理的な問題点の解明をはかり、式(3)における親和力 $A(T_d, r)$ の測定方法を検討する。
- 4) 静的方法においても、式(1)が適用できる不純物の種類は、厳密に言えば、限られており、不純物が多量成分の化合物と固相および液相において、どのように混合するか、そのいろいろな場合に適用できる純度の算

* ミリスチン酸コレステロールの固体は多形現象を示すので、2つの測定方式において、出発固体は同一条件で注意深くつくられた。



6-1 ($r = 0.9940$)



6-2 (スメクテック液晶)

図6 断続加熱方式によるミリスチン酸コレステロールの偏光顕微鏡写真(図3-bのDTAに対応する)

定式を熱力学的に導びく。

- 5) 3)および4)の研究には、物質の融解現象を分子(物質の構成単位である粒子)科学的な立場で取り扱った基礎研究が必要である。現在、融解点において潜熱の吸収が行なわれている間の分子の動的な振舞を実験的にとらえたデータは極めて少ない。純度そのものは、巨視的な量であるが、同時に、微視的立場で、融解現象を測定するのに、熱測定の技術を利用することが必要である。

文献

- 1) W. P. White, J. Phys. Chem. **24**, 393 (1920); W. J. Taylor, F. D. Rossini, J. Res. NBS **32**, 197 (1944)
- 2) Y. Mashiko, T. Shinoda and H. Enokido, Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 888 (1971)
- 3) S.V.R. Mastrangelo, R. W. Dornte, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6200 (1955).
- 4) I. Prigogin and R. Defay, "Chemical Thermodynamics", Longmans, Green and Co., Ltd. (1954) p. 373.
- 5) C. Plato and A. R. Glasgow, Jr., Anal. Chem. **41**, 330 (1969); C. Plato, ibid. **44**, 1531 (1972).
- 6) H. Staub and W. Perron, ibid. **46**, 128 (1974).
- 7) T. Shinoda, H. Enokido, Y. Maeda, H. Tomita and Y. Mashiko, Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 48 (1973).
- 8) 国久和子, 篠田孝子, 日化32春季年会(1975)
- 9) H. Enokido, T. Shinoda and Y. Mashiko, Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 108 (1971).