

熱分析による純度の決定

高木 定夫*

1. ま え が き

状態分析の一分野といえる熱分析において、純度の決定や混合試料などの組成分析は最も分析化学に近い利用法といえる。本講座で述べる熱分析を用いた純度決定の原理は溶液の固液平衡の熱力学に基づいており、その適用限界も熱力学によって示される。

古くより凝固点降下の測定が無機化合物や有機化合物の純度決定に利用されて来た。はじめは冷却曲線の測定がもっぱら用いられたが、有効な攪拌や過冷却を防ぐための結晶核挿入の必要など種々の難点を伴っていた。これに対して、加熱方向での固液平衡の測定から不純物濃度を決定する方法が1920年にWhite¹⁾によって提案され、断熱型熱量計を用い、熱平衡の状態で段階的加熱により固液平衡を精密に測定して高純度物質の純度を正確に決定する方法がRossiniとTaylor、その他²⁾により開発された。この方法はWhite-Taylor-Rossiniの方法として、高純度物質の純度決定の標準的方法となっている(確度は0.001 mol%, 感度は0.0001 mol%)^{3~6)}。しかしながら、この方法はどこの研究室でも用いられるといったものではない。一方、研究に使用した試料や薬品工業における製品などの characterization にとって純度の具体的数値は不可欠のものである。このような時代の要請を背景にDSCによって純度を決定する簡便法が試みられ^{14,15)}、その後、多くの研究者達の基礎的検討を経て、高純度物質の純度を3mg程度の少量の試料で短時間に決定し得る比較的信頼出来る方法²⁴⁾として発展して来ており、今後広く利用されることが望まれる。

2. 純度決定の熱力学的基礎

液相では完全に溶け合って溶液を形成し、固相では全く溶け合わない(固溶体を生じない)系^{*1)}の固液平衡を考える。このような系では、溶液相と成分1の結晶との平

衡曲線(共存線)は(1)式で与えられる。 T_1^0 は純粋系における結晶の融点であり、 T は溶液中の不純物濃度がモル分率で $1-x_1^l$ である溶液の平衡温度である。

$$\ln x_1^l \gamma_1^l = \int_{T_1^0}^T (\Delta_f h_1^0 / RT^2) dT \quad (1)$$

ここで、 x_1^l 、 γ_1^l は溶液中の主成分である成分1のモル分率ならびに活量係数であり、 $\Delta_f h_1^0$ は温度 T における融解エンタルピー、 R は気体定数である。 $\Delta_f h_1^0$ と T との関係はKirchhoffの式を用いて次のように与えられる。

$$\Delta_f h_1^0 = \Delta_f h_1^0(T_1^0) + \int_{T_1^0}^T (C_{p,1}^s - C_{p,1}^l) dT \quad (2)$$

ここで、 $C_{p,1}^s$ 、 $C_{p,1}^l$ は成分1の結晶ならびに純粋液体の定圧モル熱容量であり、 $\Delta_f h_1^0(T_1^0)$ は成分1の T_1^0 における融解エンタルピーである。

$$\Delta_f C_{p,1}^0 = C_{p,1}^l - C_{p,1}^s \quad (3)$$

と書くと、この量は殆どの場合、考慮すべき温度域では実際上一定と考えても良いので、 $\Delta_f C_{p,1}^0 = \text{const}$ として(1)式を積分すると、(4)式が得られる。

$$-\ln x_1^l \gamma_1^l = \frac{\Delta_f h_1^0(T_1^0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right) + \frac{\Delta_f C_{p,1}^0}{R} \left(\ln \frac{T_1^0}{T} + 1 - \frac{T_1^0}{T} \right) \quad (4)$$

(4)式を書き直すと次のように表される。

$$\ln x_1^l \gamma_1^l = -A \cdot \Delta T (1 - B \cdot \Delta T + C \cdot (\Delta T)^2 + \dots) \quad (5)$$

ここで、 $A = \Delta_f h_1^0(T_1^0) / R \cdot (T \cdot T_1^0)$ 、 $\Delta T = T_1^0 - T$ である。溶液が理想溶液で近似出来るときは $\gamma_1^l = 1$ となるが、そのような溶液は非常に希薄な溶液であり、 ΔT が十分に小さいので、 ΔT^2 以上の項は省略することが出来る。したがって、そのような系に対しては、

$$-\ln x_1^l - \ln(1 - x_2^l) = \Delta_f h_1^0(T_1^0) \cdot \Delta T / R \cdot (T_1^0)^2 \quad (6)$$

$$x_2^l = \Delta_f h_1^0(T_1^0) \cdot \Delta T / R \cdot (T_1^0)^2 \quad (7)$$

が成立する。ここで、溶液中の不純物のモル分率を x_2^l とした。この式はvan't Hoffの式と呼ばれている。

今、試料全体に含まれている不純物のモル分率を x_2^* とし、主成分である成分1が液相に存在する分率を F とすると、(8)式が成立する。

$$x_2^* = F x_2^l \quad (8)$$

したがって、(7)式、(8)式より、

* 近畿大学理工学部化学科 東大阪市小若江3-4-1, 〒577

Sadao Takagi: Department of Chemistry, Faculty of Science & Technology, Kinki University, Kowakae, Higashi-osaka, Osaka, 577 JAPAN

*1 共融混合物を生ずる系である。

$$T = T_1^0 - \frac{R \cdot (T_1^0)^2 \cdot x_2^*}{\Delta_f h_1^0 (T_1^0)} \cdot \frac{1}{F} \quad (9)$$

が得られ、成分1の結晶の融解分率 F とその際の系の平衡温度 T を測定することにより、 x_2^* を決定することが出来る。純粋な試料の融点 T_1^0 は図1に示すように、平衡温度 T を $1/F$ に対してプロットし、得られた直線を $1/F = 0$ に補外することにより得られる。なお、 $1/F = 1$ のときの T は $x_2^* = x_2^f$ の際の平衡温度、即ちこの試料の凝固点 T_f である。 $\Delta_f h_1^0$ は純度が99%以上であれば、熱分析により得られた測定値を代用することが出来るが、信頼し得る文献値^{7~13)}を用いる方が良いであろう。測定値と純度に関する一例を表1に示しておく³⁶⁾。

本法は上に述べた制限条件を満し、かつ熱力学的平衡測定によってのみ正確に用いられるものであるが、これらの条件を満す場合には、動的測定法であるDSCにも応用して信頼し得る結果が得られている。

上記の取扱いにおいて、理想溶液を仮定していること、 $(\Delta T)^2$ 以上の項を省略していることなどの理由より、純度の高い試料の純度決定にのみ用い得ることに留意する必要がある。また、上記の説明から明らかなように、本法で決定されるのは主成分の純度であって、不純物濃度は不純物の総量としてmol%で与えられる。

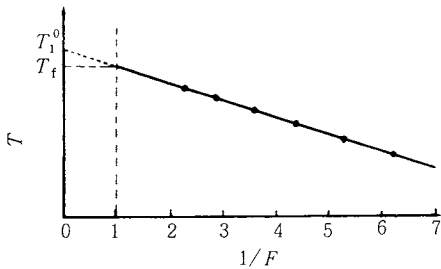


図1 T_1^0 の求め方

表1 共融混合物を生ずる不純物を含有するベンゼンのDSC曲線のピーク面積より求めた融解エンタルピー値と純度との相関³⁵⁾

| 純度 mol % | $\Delta_f h_1^0$ cal mol ⁻¹ | 文献値からのずれ % |
|-------------|---|---------------|
| 99.8 | 2352 | +0.1 |
| 99.05 | 2237 | -4.8 |
| 99.10 | 2131 | -9.3 |
| 97.14 | 1788 | -23.9 |
| 91.5 | 1293 | -49.2 |

3. 連続昇温法

DSCにおいて試料量や加熱速度は試料の熱力学的平衡を達成させる上で大変重要な要因である。試料量を出

来る限り少なくすることによって、試料内部の温度勾配を出来る限りなくすとともに、試料容器底部の温度が直ちに試料の温度になる状態に近づけてやる必要がある。同様に、加熱速度を小さくすることにより、温度センサー、ヒーターを備えた熱浴である試料ホルダーと試料容器ならびに試料を含む系の温度勾配を減少させる。通常 1.25 K/min, 0.5 K/minなどが用いられている。0.5 K/min程度が良いと思う。融解エンタルピーに文献値を用いるときは、試料量は正確に知る必要はないので、再現性のある定量的データが得られる限り少量であることが望ましい。1 mg程度またはそれ以下でよいであろう。

以上のようにして、試料が測定誤差範囲内において熱平衡状態に近づき得たととしても、試料の温度にはその時刻における試料ホルダーの温度 T_p より若干の時間的遅れがある。これは試料ホルダーと試料との間の熱抵抗 R_0 に基づくものであって、温度変化過程の測定では避けられないものである。非常に純粋な金属の融解は極めてシャープであり、試料内部の熱伝導も良いので、DSC曲線における融解ピークの立ち上がり側(融解過程)の勾配は時間軸を横軸として \dot{T}_p/R_0 で与えられる^{16~19)}。ここで、 \dot{T}_p は dT_p/dt であり、試料ホルダーの加熱速度(昇温速度)である。この直線と等温基線(isothermal base line)³⁶⁾との交点の温度が試料の温度と考えられる。図2の(a)に高純度インジウムの例¹⁷⁾を示した。図2(b)はこれと同じ条件下で得られたトリフェニルメタンの融解ピークで、頂点における試料温度を高純度インジウムで求めた \dot{T}_p/R_0 の値を用いて読み取る方法を示したものである¹⁷⁾。DSCピークの頂点における試料容器底部の温度はA点ではなくB点での温度目盛り与えられる。

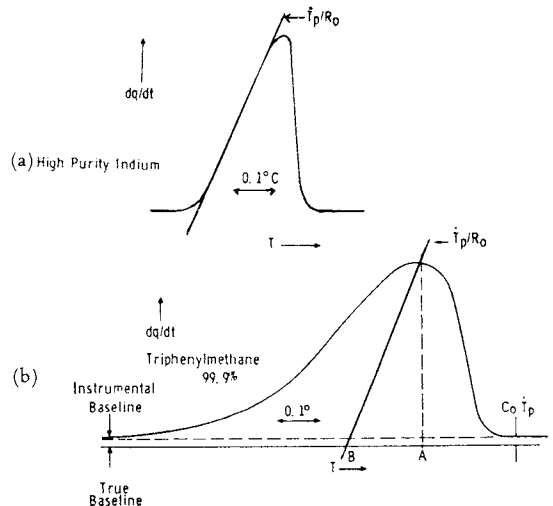


図2 熱抵抗に基づく試料温度の時間的遅れ¹⁷⁾

測定法

- (1) 試料容器を予め洗浄し、良く乾燥しておく。
- (2) 1mg程度の、出来るだけ少量の試料を容器に密封し、容器の底が出来るだけきれいな平面となるよう、濾紙などの上で軽く押しながらかすってやる。繊維などのホコリが附着していないことを確認して秤量しておく。
- (3) 試料容器にホコリなどが附着していないことを確認し(特に底面が大切)、底面が試料ホルダー表面と良く密着するように心掛けながら、試料ホルダーの中央部にセットする。対照(reference)側には空容器を同様にセットする。
- (4) 例えば、Perkin-Elmer DSC-1Bの場合では、ドーム型のカバーをそれぞれのホルダーの上に被せるが、この際つまみの耳の位置が対照側、測定側で対称になる様、いつも再現性よくセットすることなどを心掛ける。カバーの装着、固定などにあたっても、試料の位置がずれたりしない様に静かに操作する。
- (5) 一度融解ピークを画かせたのち、凝固させ、測定に使用する感度を決定する(ピークがおさまる範囲内で出来るだけ感度を上げる)。馴れば、初から(6)の測定条件でデータを探っておくと良い。
- (6) Holdで等温時基線を記録し、出来るだけ小さい速度(例えば 0.5 K/min)で加熱する。融解終了後も少し基線を画き、次いで等温時基線を記録する(図3参照)。
- (7) 試料容器を秤量し、減量していないことを確認しておく。
- (8) 試料の融解温度に近い融点を持った高純度金属試料の融解ピークを試料に用いたのと同じ感度、同じ加熱速度を用いて(6)と同様に測定する。

平衡温度の読取

以上の操作によって、図3の様なDSC曲線と高純度金属試料の融解曲線が測定された。DSC曲線上の任意

表2 高純度金属の融点

| 金属 | $\theta_m/^\circ\text{C}$ | T_m/K |
|----|---------------------------|----------------|
| In | 156.63 | 429.78 |
| Sn | 231.97 | 505.12 |
| Pb | 327.5 | 600.65 |

の点、 A_1, A_2, A_3, \dots における試料温度 T は試料ホルダー(熱浴)と試料容器間の熱抵抗のため、それぞれの点におけるプログラム温度 T_p よりも $(\dot{T}_p/R_0)\Delta t$ だけ低い。それで、同時に測定した高純度金属試料の融解ピークにおける融解中の勾配 \dot{T}_p/R_0 を用い、図2で説明した様にA点より平行線を引き、等温時基線との交点よりその点での試料温度を決定する。 T_p の温度目盛は測定に用いた加熱速度 \dot{T}_p ごとに標準試料を用いて較正しておくことが必要である。温度目盛の較正には、表2に示した標準物質のほか、表3に示した純物質もよく用いられている。

試料温度の決定は \overline{AB} がピークの高さ \overline{PQ} の1/2の点(図3の A_5)までがよい。加熱時基線が著しく変動しているかも知れない領域²¹⁾を避けるためである。

融解分率 F の測定

DSC曲線上で読み取った融解開始点(O)より試料温度を読み取った点(例えば A_5)までに試料が吸収した融解熱(面積 (OA_5B_5))に対応を全融解熱(面積 (OPR))に相当)で除した商は融解分率 F をあたえる。そこで、これらの点 $A_1, A_2, A_3, A_4, \dots$ より下した垂線と、融解曲線ならびに加熱時基線によって囲まれた面積 $a_1, a_2, a_3, a_4, \dots$ および融解ピークの全面積 a_T を測定し、各試料温度における融解分率 $F_1 = a_1/a_T, F_2 = a_2/a_T, F_3 = a_3/a_T, F_4 = a_4/a_T, \dots$ を決定する。面積の測定は、プランメーターを用いる方法は誤差が大きいので、紙を切抜いて秤量する方法が良いであろう。

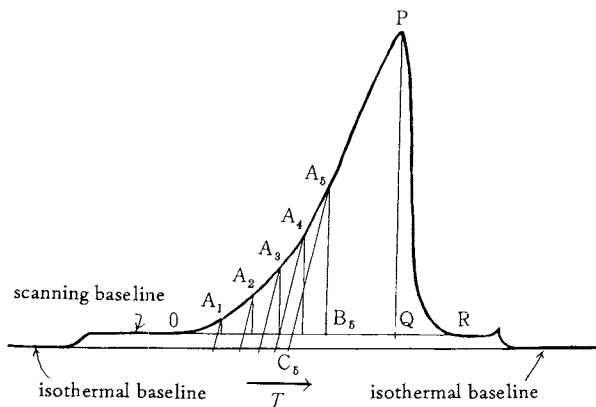


図3 融解ピーク曲線の測定と試料温度ならびにピークの部分面積の求め方

表3 温度較正に用いられる試料

| 純物質 | $\theta/^\circ\text{C}$ | | |
|------------------------------------|-------------------------|------------|------------|
| 水 | 0.00 (mp) | | |
| NH_4NO_3 | 32.1 (転移) | 125.2 (転移) | 169.6 (mp) |
| <i>m</i> -ジニトロベンゼン | 92 (mp) | | |
| <i>o</i> -ジニトロベンゼン | 118.5 (mp) | | |
| 安息香酸 | 122.5 (mp) | | |
| その他DTA用NBS-ICTA標準物質 ³⁶⁾ | | | |

純度の決定

(1) 以上の操作によって得られた試料温度 T と融解分率 F との関係を図1の様なグラフに表わすと、一般に図1の様な直線にならず、上に凹の曲線となる(図4)。(9)式が成立するための条件が満たされているならば、この原因はDSCにより検出される融解開始温度よりも低い共融点から既に僅かながら融解が始まっていることを無視して F を求めたことにあると考えられる。そこで、測定の出来ないこの熱量 q を全融解熱 a_T ならびに各A点までの融解熱 a_1, a_2, a_3, \dots のそれぞれに加えて補正済の F の値を求め直す。

(2) 補正済の融解分率 $F_1 = (a_1 + q)/(a_T + q)$, $F_2 = (a_2 + q)/(a_T + q)$, \dots の逆数と T との関係が直線になる様に q を決定する。

まず、 $1/F$ の値の大きい点、中間の点、小さい点を選び、1, 2, 3 とする。その値を(10)式に代入し、 q の値

$$q = \frac{\left\{ \frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} \right\} a_3 - \left\{ \frac{a_3 - a_2}{a_2 - a_1} \right\} a_1}{\frac{a_3 - a_1}{a_2 - a_1} - \frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1}} \quad (10)^{22)}$$

を求める。これにより補正した $1/F$ と T の関係をプロットすると、僅かにS字型の曲線になるが、変曲点での勾配を補外して T_1^0 を決定し、(9)式より x_2^* を決定する。 T と $1/F$ の関係の直線化に用いるデータの範囲に関し、Driscollら²³⁾は F の下限は2%であり、上限は dq/dt が融解ピーク極大の半分になる点での F 値としている。一般的に F が10%から40%くらいの領域で計算

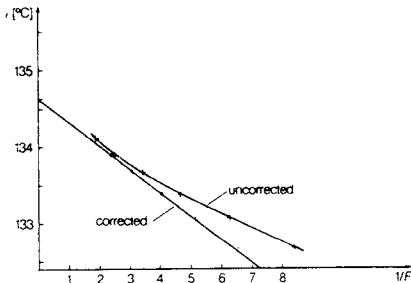


図4 T 対 $1/F$ のグラフ
試料は0.71 mol%の benzamide
を含んだ phenacetin²⁹⁾

するのが良いようである。また、信頼性の高い結果を得るためには T 対 $1/F$ のデータの数(分画数)は多いほど良いので、 F を求めるための面積の分画数は6分画以上、出来れば10分画より多いこと²⁰⁾が望ましい。 q の決定法については他に試行錯誤法などもあるが、Cooksey, Hill²⁶⁾により、試行錯誤を

含まない新しい方法も発表されている。

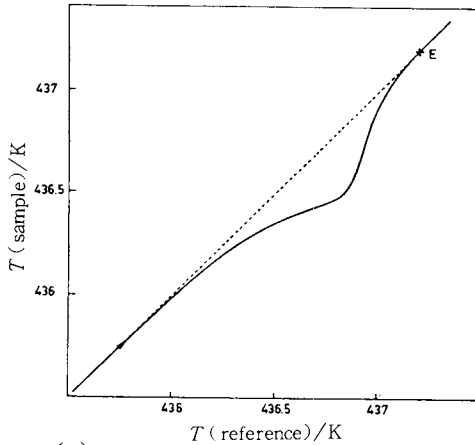
融解分率 F の求め方・別法

先に述べた融解ピークの全面積で各部分融解面積を除くことにより、補正前の融解分率を求める方法は現在最も広く用いられているものである。しかしながら、融解ピーク面積から F を求めるための面積の選び方については種種の方法が提案されてきている。1970年、Barrallら²⁰⁾は全融解熱として選んだ面積の大きさに応じて、得られた純度の値がどの様に变化するかを吟味した。その結果は表4に示した様なもので、融解ピークの全面積(100%)を用いるよりもピークの頂点までの面積(OPQ)を a_T として用いた方がより正しい純度を与えることを示した。更にスズの場合に補外により得られた T_1^0 の値が純粋の白色スズの融点として認められている値に最も良く一致するのが、やはり頂点までの面積を融解熱として用いたときであった。この方法で有機化合物について30回の純度測定を行った結果、 $\pm 5\%$ の精度であった。しかしながら、どの方法がより優れているかということは、融解が進行しつつある際の基線がピーク前後の基線を直線で結んだものからどの様に变化しているかにより判定すべきことである。Heuvelら²¹⁾の研究によれば、加熱速度が小さいほど、基線のずれは小さいものと予想される(参考までに、融解速度の比較的大きい際の例²¹⁾を図5に示した)。現実には、融解は測定温度よりかなり低い共融点から既に始まっており、試料温度は徐々に昇温し、融解ピークを画きつつある間も試料の固液平衡温度は上昇し続けていることを考慮し、ここでは全面積を用いる方法を採用した。Gray¹⁶⁾が理想化されたモデル系で純物質の融解について示した(図6)様な基線の変化を生じた際には、Barrallら²⁰⁾の用いた方法が実際に近いであろう。Flynn²⁶⁾は熱抵抗による熱浴-容器間の熱移動の時定数および装置の電気的応答から来る時定数を考慮した理論的考察を行い、試料側と対照側の熱浴(ホルダー)への熱量供給速度の差であるDSC曲線とは別に、熱浴から試量容器への熱量供給速度を計算して興味ある具体例を示している。これらの理論的取扱いの成果が電算機により簡単に画かれるようになれば、DSCによる純度決定の信頼度はかなり向上するものと思われる。図

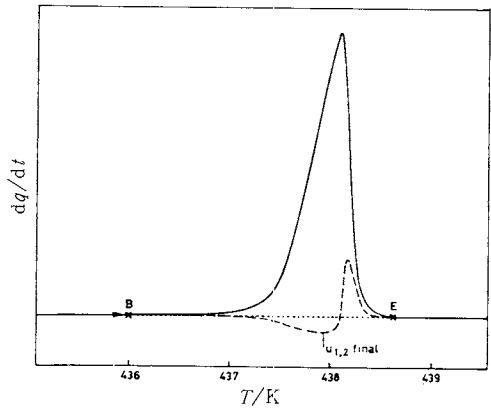
表4 全融解熱として用いたピーク面積の影響²⁰⁾

| | 用いたピーク面積 ^{b)} | 不純物濃度の計算値 | T_i^0 (補外値) |
|-----------------------------------|--|-----------|---------------|
| | % | mol % | K |
| 1.16 mol % の鉛を含むスズ ^{a)} | 43.6 | 0.512 | 229.60 |
| | 70.2 | 0.871 | 230.96 |
| | 88.3 | 0.874 | 230.98 |
| | 96.4 | 1.11 | 231.60 |
| | 98.1 ^{c)} | 1.12 | 231.61 |
| | 100.0 | 1.44 | 232.43 |
| 0.419 mol % の鉛を含むスズ ^{a)} | 27.5 | 0.221 | 230.60 |
| | 28.6 | 0.313 | 231.12 |
| | 59.8 | 0.321 | 231.30 |
| | 61.3 ^{c)} | 0.421 | 231.61 |
| | 100.0 | 0.450 | 232.40 |
| | 1.10 mol % のアントラセンを含む9,10-ジクロロアントラセン ^{d)} | 35.3 | 0.836 |
| 55.2 | | 1.084 | 213.32 |
| 77.2 | | 1.093 | 213.46 |
| 88.0 ^{c)} | | 1.110 | 213.50 |
| 100.0 | | 2.147 | 214.45 |

a) 分析値は原子吸光法による。昇温速度 1.25 K/min, 試料量 2500 mg。 b) 全吸熱ピーク面積に対する比率。 c) ピーク頂点までの面積。 d) 分析値は蛍光分析法による。



(a) In the region of the thermal event, the sample temperature does not closely follow the reference temperature



(b) Melting trace of benzanilide

図5 試料温度が対照側温度より(a)のような遅れを生じている際の基線は融解進行中、(b)の破線のように変動している²¹⁾

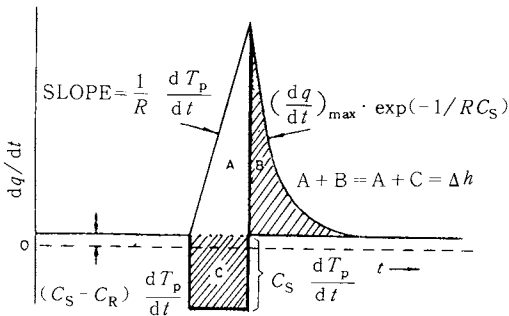


図6 鋭い転移のDSC曲線と基線¹⁶⁾

7 はヘモグロビンの熱変性ピークに対して画かれた基線変化である²⁷⁾。

4. 段階的昇温法

連続昇温法では加熱速度をいかに小さくしても、試料の昇温速度と結晶の融解速度ならびに融解した液体と既に融解していた溶液との拡散速度などの関連で平衡状態からのいくらかのずれは避け難い。これに対し、融解途中の試料を或る温度で定温保持すれば、その試料温度における固液平衡が達成される(攪拌が出来ないので試

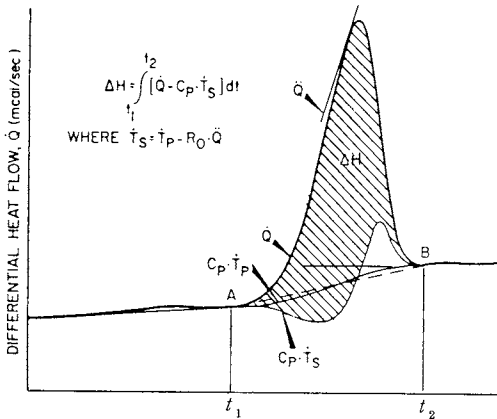


図7 基線の変動を考慮した ΔH の算出²⁷⁾

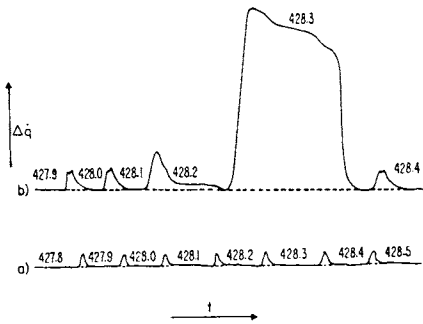


図8 段階的昇温法によるDSC曲線

a)空セル, b)99.99 mol% In, 8.0 mg, 数字はプログラム温度(K)を示す²⁸⁾

料量は少量でなければならない。この様な段階的加熱をいわゆる融解開始温度の下から連続して逐次行えば、各融解率に対応する正確な試料温度が測定出来る。Flynn²⁸⁾はDSCにおける転移の速度論的問題や装置の

表5 段階的昇温法による benzamide 含有 phenacetin の純度決定の結果²⁹⁾

| Impurity weighed in [mol %] | Impurity measured [mol %] | Relative error [%] |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------|
| 0.51 | 0.49 | -3.9 |
| 0.63 | 0.63 | 0.0 |
| 1.09 | 1.08 | -0.9 |
| 1.57 | 1.55 | -1.3 |
| 1.77 | 1.73 | -2.3 |
| 2.53 | 2.37 | -6.3 |
| 3.65 | 3.48 | -4.7 |
| 4.92 | 5.25 | +6.7 |
| 7.33 | 7.09 | -3.3 |
| 10.09 | 10.29 | +2.0 |
| 13.51 | 13.61 | +0.7 |
| 20.23 | 23.32 | +15.3 |

熱的遅れ、電氣的応答の遅れの影響を除くための考察において、プログラム温度日盛を定温的条件下で較正する方法として図8の様な段階的加熱を提案した。この際、この様な段階加熱が van't Hoff 式による純度決定にも用いられることを述べている。この方法は step heating programming technique, isothermal step method などと呼ばれており、Staub, Perron²⁹⁾によって開発された。図9に実例を示す²⁹⁾。T 対 1/F のプロットの直線性も良好である。この方法では熱浴を段階的に加熱し、その試料温度での定常状態の実現を確認して次の昇温に移るため、各段階ごとにその温度での吸熱が終了し、ピーク面積が決定される。そのため、連続昇温法の様な基線変動などの複雑な取扱いが殆ど不要である。表5は0.5~20.23 mol%の不純物を含む phenacetin につき Mettler TA2000により測定した結果²⁹⁾である。不純物が約10 mol%まではほぼ5%の誤差で測定されており、これらのすべてのデータは T 対 1/F のプロットが直線を示して van't Hoff 式を満足していることを示している²⁹⁾。

固溶体を生成する系である hexacosane + octacosane, + pentaacosane の系では図10の様に上に凹の関係を示すことも確かめた²⁹⁾。更に、比較のため表5と同一の系につき連続昇温による測定を行い、共融点より低い温度から測定し、正しい融解熱が得られたにもかかわらず、T 対 1/Fプロットは上に凹となり、約5%の融解熱補正を必要とした(図4)。この事より T 対 1/F の直線化の操作が、測定出来なかった熱量の補正のみを目的としているとは考えられなくなった。試料量(多いと思われる)、F 値を読みとった領域などが不明で

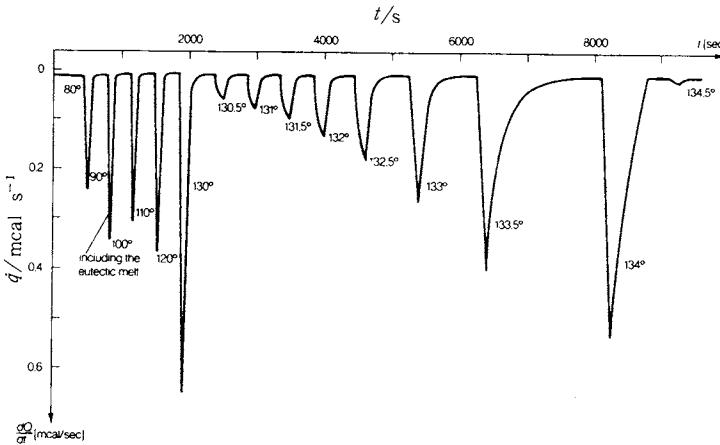


図9 段階的昇温法による 1.06 mol% の benzamide を含む phenacetin (10.7 mg) の融解領域における DSC 曲線

温度の単位は℃, 80~130℃は10℃間隔, 130~134.5℃は0.5℃間隔²⁹⁾

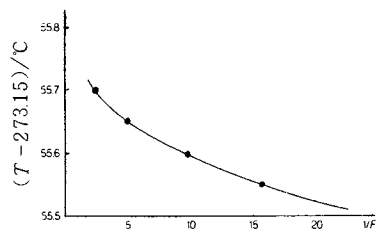


図10 不純物を含む hexacosane の T 対 $(1/F)$ 曲線²⁹⁾

あり、断定は出来ないが、平衡からのずれや基線変動などが原因ではないかと思われる。段階的昇温法は平衡に近い状態のデータが得られること、 T 対 $1/F$ が直線を示すか否かで van't Hoff 式を用いた純度決定法を用い得るか否かを判定し得る点など明らかに連続昇温法より優れているといえる。Zynger³⁰⁾ は Perkin-Elmer DSC-1B を改良し、Staubらと同じ系の測定を行った。図11に 3.96 mol% benzamide を含んだ phenacetin の測定結果を示した。6段階で 5K の昇温である。但し感度の限界で検出出来なかった熱量があり、 T 対 $1/F$ の直線化により 8.5% の補正を行っている。92~100 mol% の範囲で平均 0.5% の精度であった。この様な測定では共融点より低い温度から測定を開始し、過冷却部分の結晶化を完全に行っておく必要があると思われる。Elder³³⁾ は phenacetin に不純物として benzamide および *p*-aminobenzoic acid を種々の割合で加えた三成分系でテストを行い、100~98.5 mol% の範囲で不純物の相対比に無関係に正しい値が得られることを確認した。

5. 固溶体を形成する系の純度測定

主成分と不純物が固溶体を作らず、不純物を含んだ溶液が理想溶液で近似出来ることを前提とした純度決定法を述べた。然しながら高温では固溶体を生じることも多

い。Mastrangelo と Dornte³¹⁾ は固溶体が形成される系の純度を熱量測定法により決定する方法を導いた。

Lewis, Randall の微分方程式³²⁾

$$\frac{dT}{dx_2} = \left(\frac{k}{k'} - 1\right) \frac{RT^2}{\Delta_f h_1^0} \quad (11)$$

を積分して得られる (12) 式より (13) 式を得た。

$$T_1^0 - T = \{R \cdot (T_1^0)^2 / \Delta_f h_1^0 (T_1^0)\} x_2^* (1 - K) \quad (12)$$

$$T = T_1^0 - \frac{R \cdot (T_1^0)^2 \cdot x_2^*}{\Delta_f h_1^0 (T_1^0)} \cdot \frac{1}{\frac{K}{1-K} + F} \quad (13)$$

ここで、 K は不純物 (成分 2) の固相と液相への分配係数 $K = k/k'$ で、Henry の法則の定数に対応するものである。 K の決定は、先と同様に T 対 $1/F$ プロットを作製し、 $F = 1.00, 0.50, 0.25$ に対応する $1/F$ の値 1.00, 2.00, 4.00 における T_1, T_2, T_3 を読み取り、(14) 式に代入して決定する。

$$K = \frac{2}{3} \left\{ \frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_3} - \frac{1}{2} \right\} \quad (14)$$

得られた値を (13) 式に入れてプロットし直し、新しいグラフより T_1, T_2, T_3 を読み直し、(14) 式より K の値を求める。この K を用いて (15), (16) 式より T_0, x_2^* を決定する。

$$T_1^0 = T_1 + (T_1 - T_2)(1 + K) / (1 - K) \quad (15)$$

$$x_2^* = \{ \Delta_f h_1^0 (T_1^0) / R \cdot (T_1^0)^2 \} (T_1 - T_2)(1 + K) / (1 + K)^2 \quad (16)$$

この取扱においても (11) 式は活量係数を 1 として導かれたものであり、希薄溶液でのみ成立するものである。Ramsland³⁴⁾ は固相、液相への分配係数を用いて、広い対象に用い得る取扱いを提案した。

6. あとがき

以上に本法の特徴、原理、ならびに純度決定に用いる

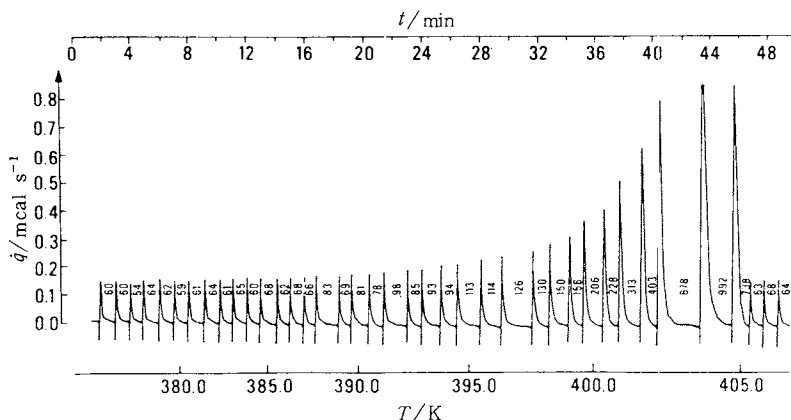


図11 段階的昇温法による 96.04 mol% phenacetin の融解ピーク³⁰⁾

式を導く際の近似について述べた。活量係数を1と近似することにより生ずる誤差が無視出来る場合に限り、純度の絶対測定が可能であるということである。一般的には99 mol%付近を限界のめどとし得るようである。もちろん理想溶液に近い系では、不純物濃度のより大きい場合にも正しい値が得られる。そうでない場合に適用濃度範囲を拡張して使用するときは、純度のめやすとなる値と考へて品質管理等に活用すれば良いのではなからうか。比較的簡便な動的測定の操作で純度の絶対測定を行おうとするのであるから、試料ホルダーと試料容器間の熱抵抗を小さくするなど、既に述べた平衡に近いデータを得るための注意が大切である。段階的昇温法が容易に行い得る装置の市販、普及が待たれる。

文 献

- 1) W. P. White, *J. Phys. Chem.* **24**, 393 (1920).
- 2) W. J. Taylor and F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **32**, 197 (1944); A. R. Glasgow, A. J. Streiff, *et al.*, *ibid.* **35**, 355 (1945).
- 3) J. A. Aston and H. L. Fink, *Anal. Chem.* **19**, 218 (1947); W. M. Smith (Ed.), "Purity Control by Thermal Analysis", Elsevier, 1957.
- 4) 関 集三, 分析化学, **6**, 737 (1957).
- 5) 天谷和夫, 東工試化学工業資料, **30**, 249 (1962).
- 6) 篠田孝子, 熱測定, **2**, 124 (1975).
- 7) J. A. Riddick and W. B. Bunger, "Organic Solvent", 3rd Ed., in "Techniques of Chemistry", Vol. 2, A. Weissberger (Ed.), Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1970.
- 8) B. J. Zwolinski (Ed.), "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds". (API Res. Project 44), TRC Data Distribution Office, Texas A&M Research Foundation, College Station, Texas, 1942~.
- 9) B. J. Zwolinski (Ed.), "Selected Values of Properties of Chemical Compounds" (TRC Data Project), TRC Data Distribution Office, Texas A&M Research Foundation, College Station, Texas, 1955~.
- 10) F. D. Rossini (Ed.), "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", (NBS Circular 500), U.S. Government Printing Office, 1952.
- 11) D. R. Stull, *et al.*, "JANAF Thermochemical Tables", U.S. Department of Commerce, Springfield, 1965.
- 12) R. Holtgren, *et al.*, "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys", Mineral Research Laboratory, Univ. California, John Wiley & Sons, 1963.
- 13) 日本化学会編, 化学便覧, 改訂2版, 基礎編, 丸善, 1979.
- 14) G. L. Driscoll, I. N. Duling, and F. Magnotta, in "Analytical Calorimetry", R. S. Porter and J. F. Johnson (Eds.), Plenum Press, New York, 1968, pp. 271-8.
- 15) N. J. DeAngelis and G. J. Papariello, *J. Pharm. Sci.* **57**, 1868 (1968).
- 16) A. P. Gray, in "Analytical Calorimetry", R. S. Porter and J. F. Johnson (Eds.), Plenum Press, New York, 1968, pp. 209-218.
- 17) E. M. Barrall, II and J. F. Johnson, in "Thermal Characterization Techniques", P. E. Slade and L. T. Jenkins (Eds.), Marcel Dekker, 1970, Chapter 1, pp. 1-39.
- 18) E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin and N. Brenner, *Anal. Chem.* **36**, 1233 (1964).
- 19) M. J. O'Neill, *Anal. Chem.* **36**, 1238 (1964).
- 20) E. M. Barrall, II and R. D. Diller, *Thermochim. Acta* **1**, 509 (1970).
- 21) H. M. Heuvel and K.C.J.B. Lind, *Anal. Chem.* **42**, 1044 (1970).
- 22) D. L. Sondack, *Anal. Chem.* **44**, 888 (1972).
- 23) G. L. Driscoll, L. N. Duling and F. Magnotta, *Proc. ACSS on Analytical Calorimetry*, San Francisco, 1968, p. 271.
- 24) J. Masse and A. Chauvet, *Talanta* **26**, 1019 (1979).
- 25) B. G. Cooksey and R. A. W. Hill, *J. Therm. Anal.* **10**, 83 (1976).
- 26) J. H. Flynn, in "Analytical Calorimetry", R. S. Porter and J. F. Johnson (Eds.), Plenum Press, New York, 1968, pp. 17-44.
- 27) B. Cassel and T. Ohnishi, *ibid.*, Vol. 3, 1974, pp. 147-63.
- 28) J. H. Flynn, *Thermochim. Acta* **8**, 69 (1974).
- 29) H. Staub and W. Perron, *Anal. Chem.* **46**, 128 (1974).
- 30) J. Zynger, *Anal. Chem.* **47**, 1380 (1975).
- 31) S. V. R. Mastrangelo and R. W. Dornte, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6200 (1955).
- 32) G. N. Lewis and M. Randall (Revised by K. S. Pitzer and L. Brewer), "Thermodynamics", 2nd Ed., The Maple Press Company, York, Pa., 1961, p. 235.
- 33) J. P. Elder, *Thermochim. Acta*, **34**, 11 (1979).
- 34) A. C. Ramsland, *Anal. Chem.* **52**, 1474 (1980).
- 35) 崎山 稔, 島津熱分析講習会講演要旨, (株)島津製作所, 1979.
- 36) 神戸博太郎編, "熱分析", 講談社サイエンティフィック, 1975.