

小特集：応用熱測定

小特集の編集にあたって

応用熱測定研究グループ

主査 小沢 丈夫^{*1}

熱測定は、古くから科学の研究に応用されてきたが、多大な労力を要し、また、熱流の制御が困難であり、精度も上げにくいと、広く一般に普及しなかった。しかし、近年の電子技術の進歩は、これらの困難を取り除き、比較的よい精度で熱測定を行うことを可能にした。このため、ここ約20年間に機器の開発も進み、測定結果の解析の方法も進歩して、ほとんどあらゆる科学分野の研究に活用されるようになった。研究開発での普及は、やがて、徐々に生産現場での各種の試験への熱測定の浸透をもたらしつつある。

このような状況をとらえて、昭和55年に本学会の中に応用熱測定グループが組織され、食品、医薬品および鉱工業での現場における工程管理、品質管理などへの熱測定の応用を検討することとなった。これまで、アンケートによる実態調査、ミニシンポジウムの開催が行われたが、さらに、具体的事例の収集、紹介により、熱測定のどのような特質が、現場への浸透をもたらしているのかを探ることとした。すでに、6件の事例が本誌に紹介されているが、今回は、食品、農業、土木、金属、触媒、医薬品、燃料における9件の事例を集めて小特集とし、会員諸氏に紹介し、今後の現場の応用の参考とすることとした。これらの事例がヒントとなって、さらに多くの生産現場での熱測定の活用が促進されることを期待したい。

1. 油脂食品への熱分析利用

Application of Thermal Analysis to Fat and Oil

新谷 勲^{*2}

油脂領域に導入された機器分析では、現在ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー及び質量分析計などが分析機器のなかで中核的存在として用いられ、主として化学的組成と分子構造の解析に利用されている。一方、加工油脂業界では近年とくに栄養的特性と並んで物理的特性が要求され、重要視されるようになった。X線回折や電子顕微鏡による方法は古くから行われていたが、最近では著しく進歩した熱分析や核磁気共鳴測定(NMR)などによる検討が行われている。

油脂での熱分析は、油脂の融解、凝固現象を把握する上に重要な分析法で、油脂の昇温、降温による熱分析曲線は油脂の融解、凝固に伴う吸熱、発熱プロセスと結晶転移に伴う吸熱、発熱プロセスが直接反映しており、これらは構成するグリセリドの種類と量に裏づけられる。

本稿ではこれらの測定法ならびに測定例について述べるとともに工程管理への応用及び見通しについて述べる。

1. 加工工程での品質管理

1.1 水素添加(硬化)

食用油脂の水素添加(水添)の工程管理には一般に融点、よう素価、固体脂指数(SFI)が測定されている。大豆油を順次段階的に水添し、急冷、固化したのち0°C、1時間熱処理してそのDTA曲線の変化をみるとFig. 1に示すように、よう素価の高い間は可塑範囲は広いが結晶性に乏しく明確なパターンを得ることができない。水添が進むにしたがって融解特性を見出すことが可能となり、しかもピークは単純となる¹⁾。しかし20°C、2カ月熱処理したやし油の場合²⁾はFig. 2に示すように水添がすすむ程複雑なピークとなり、油脂の種類によっても特徴がみられる。また最近では同じよう素価でも融解挙動の異なる選択水添の技術もすすんでいることからこれらの検討にも有効な分析手段と言える。

*1 T. Ozawa, 電子技術総合研究所：茨城県筑波郡桜村梅園1-1-4 〒305

*2 I. Niuya, (財)日本食品油脂検査協会：東京都中央区日本橋浜町3-27-8 〒103

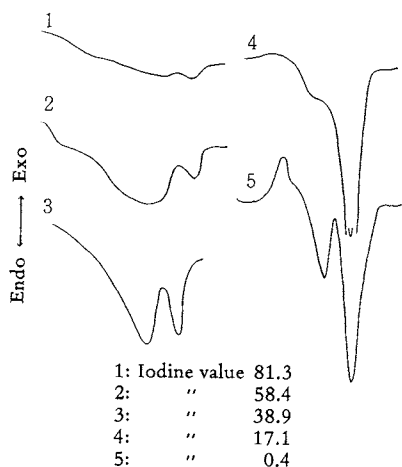


Fig. 1 DTA curve of hardened soybean oil.

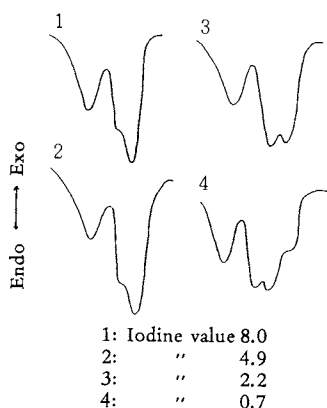


Fig. 2 DTA curve of hardened coconut oil.

1.2 エステル交換

エステル交換は2種またはそれ以上のグリセリドの脂肪酸基の交換を行う反応で豚脂、合成油脂、カカオ代用脂、高リノール型マーガリンなど各種の製造に広く利用され、対象はほとんど固形脂である。方法にはランダムとダイレクト交換法の2方法があるが、前者で行った場合の反応のチェック方法はほとんど不可能に近く、わずかに融点、SFIの変化から判定しているにすぎない。Kaufmannら³⁾は数種類の油脂についてエステル交換を行い、エステル化の判定方法として融解挙動の変化をDTAにより求めている。また、やし油のグリセリド組成は特異的であるが、エステル交換によりDTA曲線のピーク温度に変化がみられ^{4,5)}、豚脂の場合はDTA曲線に明らかな差があらわれる⁶⁾。

1.3 分別及びブレンド油

分別油脂は工業的にはもとの油脂の性質を変えて新しい有用な製品を生産する方法でパーム油、ハードバター

など広く行われているが、この工程管理にも利用できる。またウインタリングはサラダ油の製造には不可欠な工程であるが、その程度を知る方法として低温での融解、凝固挙動を連続降、昇温DTA曲線から求めることができる。Fig.3は綿実油の場合であるが、ウインタリングにより高温側のピークが小さくなっている⁷⁾。オリーブ油⁸⁾やカカオ脂⁹⁾についても同様の報告がある。

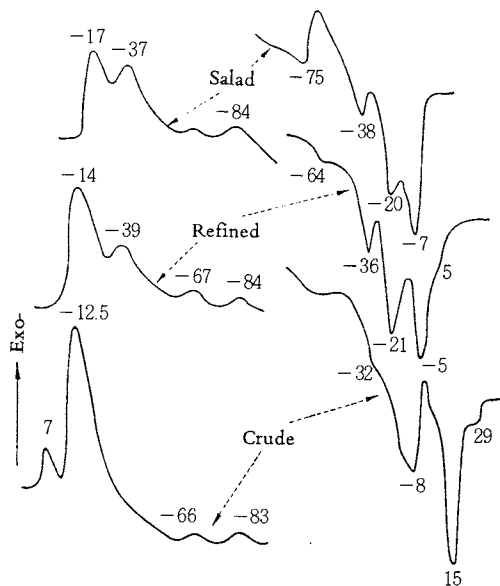


Fig. 3 Continuous cooling and heating DTA curve of cotton seed oil.

マーガリンやショートニングは使用目的に応じた物性を得るため数種類の液体油や硬化油のような固形脂をブレンドしている。この場合も一例をFig.4に示すように固形脂と液体油の配合に応じて高温側と低温側のピークがみられる¹⁰⁾。また長鎖脂肪酸を多く含む魚油と分子鎖の短いやし油をブレンドした場合も同様の検討を行うことができる¹¹⁾。

2. 固体脂指数及び水分

2.1 固体脂指数 (SFI)

DTA, DSC曲線に現われる吸熱ピークは転移による吸、発熱ピークを含んでいるものの、油脂の融解を昇温とともに連続的に示しているものと見なすことができる。しかもDSCでは吸熱ピーク面積は油脂の融解熱量に相当することからSFIを求めることができる。算出方法及び特徴については各研究者によって差がみられる。

Benzは完全固体から完全液体までの全融解熱量(ΔH_0)に対する完全固体から任意温度までの融解熱量(ΔH_t)より、 $\Delta H_t/\Delta H_0$ で求める方法¹²⁾。及び油脂の融解熱量(J

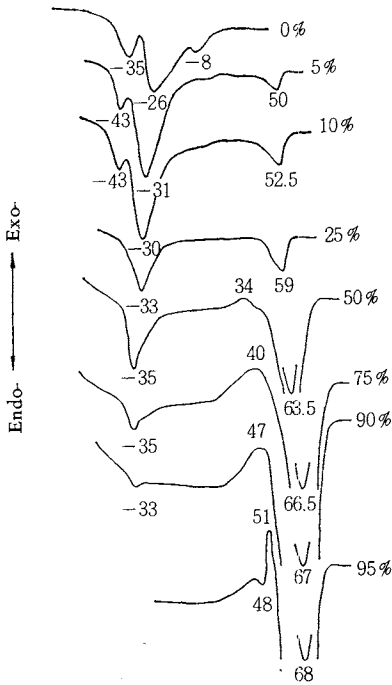


Fig. 4 Heating DTA curves of soybean oil containing hardened soybean oil.

/g)を一定として(ΔH_e)と任意温度までのSFIをその温度までの熱量(ΔH_t)から $\Delta H_t/\Delta H_e$ で求める方法¹³⁾について述べ、DSC、膨張法、NMR法の3方法について比較検討を行っている。各種の割合に水添した綿実油についてNMR法と比較した結果、SFIの多い低温では差がみられるもののSFIの少ない高温では一致した結果が得られている。

Millerら¹⁴⁾はあらかじめ既知SFIのもののDSC曲線を求め、未知試料のDSC曲線と比較して求める方法を用いて検討し、膨張法より精度はやや劣るが、測定に要する時間は膨張法が3~4時間に対し40分で済み工程管理の場合には迅速法といえると報告している。Predergast¹⁵⁾、Walkerら¹⁶⁾もDSC法は迅速でしかも試料量が少なくてすむと述べている。

市販DSC 2機種(P: Perkin-Elmer社製DSC-1型, R: 理学電機製連続高低温型差動熱量計)と広幅NMR法、膨張法の比較を行ったところ、Fig. 5のSFI曲線で示すように、機種別間の誤差は少なく特殊な油脂以外では充分実用的でしかも短時間で測定できることを確認した¹⁷⁾。

2.2 マーガリンの水分

マーガリン、バターのような油中水型エマルジョンの降、昇温DSC曲線はFig. 6に示すように水が添加され

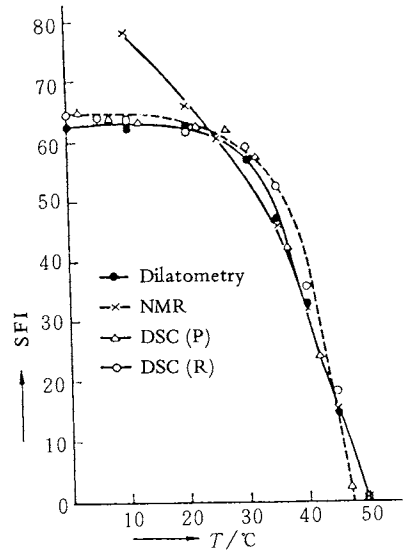


Fig. 5 SFI curve of hardened fish oil (IV 44.8) by DSC, NMR and dilatometry.

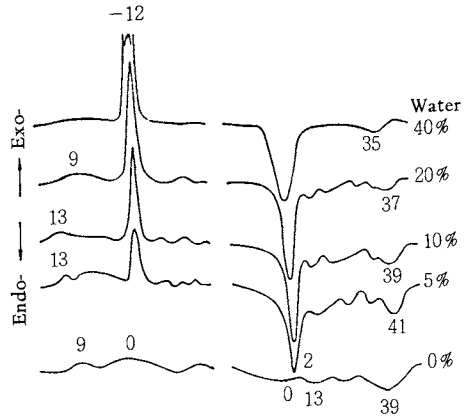


Fig. 6 DSC curve of margarine.

ると、降温DSCでは-12°Cに発熱ピークが、また昇温DSCでは+2°Cに吸熱ピークが現われ、水の混入を検出することができる。そして水に相当するピーク面積を水の融解熱を335 J/gとして水分量を測定することができる¹⁸⁾。また昇温DSC曲線から含水状態のままSFIも同時に算定できる。算出方法はFig. 7に示したように水の融解ピーク面積を除いた油脂の全面積をトレーシングペーパーに写しとり、任意温度における面積重量とから次式によって求めた¹⁸⁾。

$$(SFI = 100 - \frac{\text{任意温度における面積重量}}{\text{全面積重量}} \times 100)$$

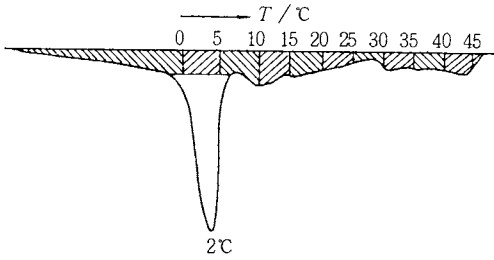
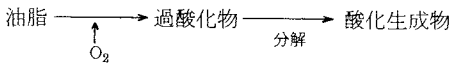


Fig. 7 Calculation of SFI from heating DSC curve in margarine.

3. 酸化安定性の測定

油脂にとって非常に重要な問題であるが測定法としてはAOM法 (Active Oxygen Method) とオープンテストがある。AOMは高度な測定技術が要求されることと時間のかかる不利があり、オープンテストはさらに長時間を要する。そこで実用的見地からこれに代る熱分析の応用が試みられ、従来のAOMや吸収スペクトル法と対比されている。

油脂の酸化機構は非常に複雑であるが、特徴を簡略化するとつぎのように示される。



この反応の過程には O_2 の付加及び分解による重量の増減と反応熱の収支が伴う。熱分析はこれらの物理的変化を検出し、油脂の酸化安定性を評価しようというものである。測定にはDTA, DSC及びTGが用いられ、昇温あるいは定温で検討されている。

3.1 DTA, DSC法

DSCによる測定はCross¹⁹⁾が最初に行ったもので、 O_2 ガスを流しながら151°Cまたは170°Cの定温で行う方法である。定温保持中に酸化が始まると発熱反応が起るためDSC曲線はゆるやかに基線から発熱側にシフトする。この発熱側にシフトするまでに要した時間をAOM値と比較すると良く一致することを見出した。しかし常圧法では発熱反応が穏やかに起きるため、DSC曲線が基線から発熱側へシフトする時点が見極めにくい欠点がある。そこで高圧DSC法が検討された²⁰⁾。装置内に O_2 ガスを2.9~4.9MPa入れ定温法で行うと、常圧法に比べて①圧力の増加により測定温度での油脂の揮発、揮散が防げる、②反応が急激に起るため、発熱反応の開始時点が容易に見きわめられる、③分析時間の短縮と低い反応温度で行える、などの利点がある。

昇温による高圧DTAの場合、明瞭な発熱ピークを得るには O_2 ガスが4.9MPa以上必要であり、また発熱ピーク温度は試料容器の材質に影響されることも報告され

ている²¹⁾。

3.2 TG法

TGで測定する場合も昇温あるいは定温法があり、雰囲気ガスも大気中または O_2 気流中で行う方法がある。定温法²⁰⁾では、 O_2 ガスを50 ml/min流しながら炉の温度を137°Cに保持するとFig. 8に示すようなTG曲線が得られる。このTG曲線で重量が最初増加するまでの時間を誘導期とし、AOMとの相関を求めると良い結果が得られる。

昇温法では²²⁾、温度を一定速度で上昇させながらFig. 9に示すように試料の重量変化を連続的に記録するもので、TG曲線から重量増加の最初の温度 T_1 と最大重量増加時の温度 T_2 及び総重量増加 ΔW が得られる。これらのうちAOMとの相関は T_1 が適している。昇温法は定温法に比べて分析時間が短縮される利点がある。TG法によ

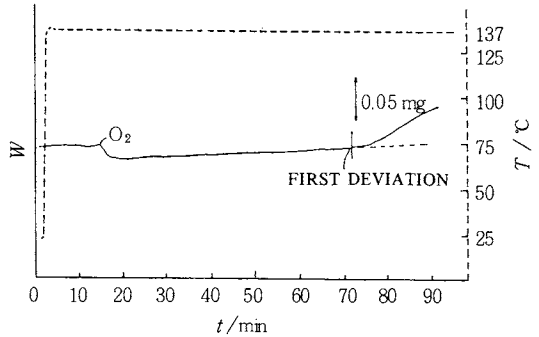


Fig. 8 TG curve of vegetable oil oxidative stability. Atmosphere, O_2 at 50 ml/min; 137°C.

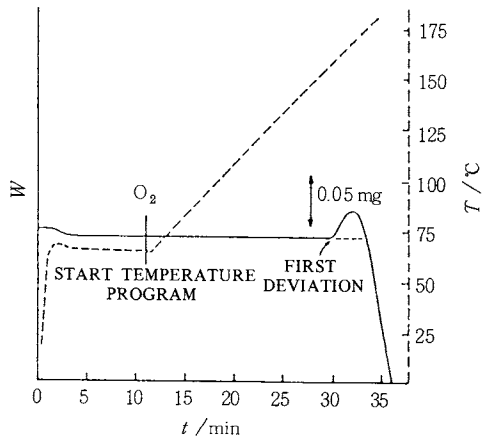


Fig. 9 TG curve of vegetable oil oxidative stability. Atmosphere, O_2 at 50 ml/min; isothermal at 65°C, Program 5°C/min.

る問題点は、一般の食用油には少ないがロウエステルのような揮発性成分を多く含む試料では酸化の開始時を正しく見きわめられないことがある。この場合はTG曲線をO₂雰囲気中(1)と、N₂ガス雰囲気中(2)で別々に測定し、(1)から(2)のTG曲線を差引くことにより、すなわち測定雰囲気中での酸化に伴わない揮発性成分量を相殺することにより酸化開始温度を正しく求めることができる²³⁾。

このように油脂の酸化安定性にはいろいろの方法が用いられている。これらの方法を比較する目的でTG-DTG-DTAの同時測定が行われた²⁴⁾。その結果、昇温法ではTG, DTG, DTA曲線のいずれからも新鮮な油と極度に劣化した油を容易に見きわめられるが、新鮮な油とやや劣化した油との相異は明瞭でない、一方、定温法ではこれら3種の油の相異を見きわめられ、この場合測定温度が低いほど明瞭になると報告されている。しかしいずれにしても熱的方法はまだ実用段階に達したとはいえないが、今後の検討しだいによっては有効な方法と思う。

4. 偽和油脂の判別

油脂食品の純粋性は世界各国の共通の問題とされており、とくに商品価値の高いバター、オリーブ油、カカオ脂、豚脂などでは問題となる。これらの異種脂肪の検出方法として種々の方法が行われており、主として化学分析が用いられているが、熱分析による方法も試みられている。DTA, DSCによる鑑別はトリグリセリド組成が油脂の種類により特有なため、①融解状態からの結晶化及び結晶状態から融解への挙動、②結晶化後の多形変態速度の違いを利用したものである。

4.1 豚脂中の異脂肪

豚脂中の異種脂肪の検出法としてはポーマー法があるが、この方法により得たアセトンからの析出グリセリドの熱処理条件を適当に選ぶことにより結晶変態の違いによるDTA曲線のパターンの変化から牛脂5%以上の混入を判定できる²⁶⁾。しかしこの方法は試料の前処理に時間がかかることと、馬脂の混入されたときは判別できないので油脂そのままの検出についてDTA分析を行った。Fig. 10は20℃、20時間熱処理したもののDTA曲線であるが曲線の変化及びピーク高さの比を求めることによって牛脂、馬脂ともに10%以上から判別できる²⁶⁾。これらの方法は結晶変態の差を昇温DTAで求めたものであるが、融解状態からの結晶化挙動を降温DTAで測定するとFig. 11に示すように牛脂の場合検出限界は5%となる²⁷⁾。他にDTAやDSCを用いた多くの報告^{28~31)}があることから実際面での品質管理に使えるものと思う。

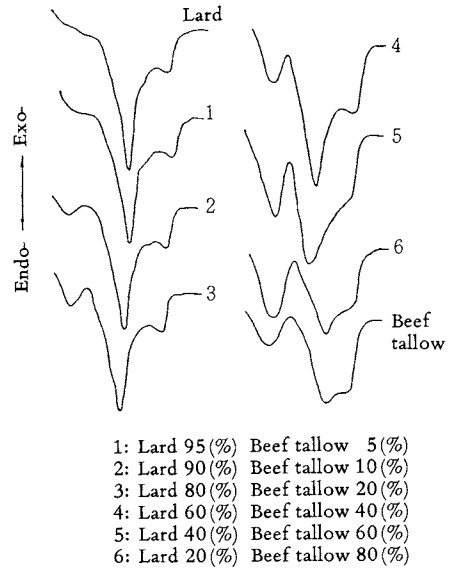


Fig. 10 DTA curve of lard containing beef tallow.

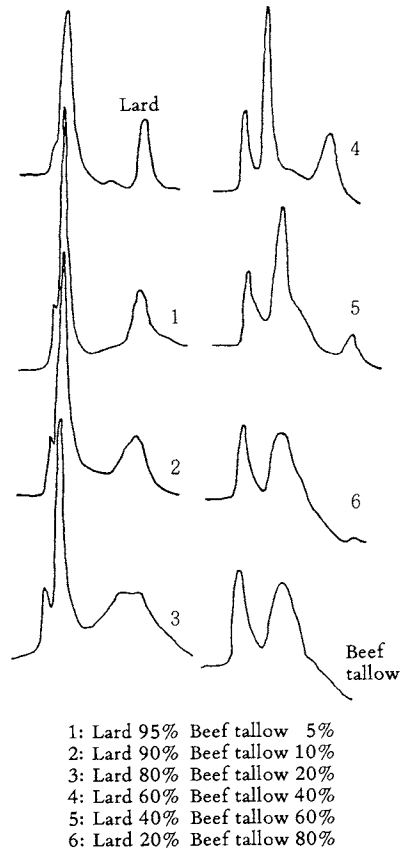


Fig. 11 Cooling DTA curve of lard containing beef tallow.

4.2 バター脂の純度判別

この判別法は古くから検討され、ステロール、脂肪酸やトリグリセリド組成によって行われている。やし油のような植物油脂が混入された場合、ステロールのガスクロマトグラフ法がすぐれているが他の動物脂は判別不可能である。DTAではFig. 12に示すように牛脂5%以上で判別でき³²⁾、他にも同様の報告³³⁾がある。またギー(水牛の乳脂)に偽和された他の動物脂の検出手段としてDTA³⁴⁾及びDSC³⁵⁾による検討が行われ、5~10%以上の水牛体脂肪または豚脂の検出ができること報告している。バター脂への偽和は昔から問題視されていることからさらに検討すれば有効な判別手段として期待できる。

しかし合成乳脂肪が混入された場合、その検出はきわめて困難で従来からのいかなる化学的分析法を用いても不可能である。この場合連続降昇温DTAを行うとFig. 13に示すように5~10%混入されると14~15°Cの肩的ピークが明瞭な発熱ピークになることから判別できる³²⁾。

4.3 ごま油、オリーブ油

ごま油中の偽和油の検出についてはほとんど報告がみあたらない。またオリーブ油については古くから多くの報告があり、最近では分光光度計による方法、溶剤分別法、薄層クロマト法などによる判別についての報告があるが精度も悪く、操作も煩雑である。

液体油が低温領域でそれぞれ異なったDTA曲線を示す点に着目して他の植物油を種々の割合に配合したところ、降温DTAでごま油の場合、大豆油、綿実油、なたね油ともに20%から判別できた³⁶⁾。

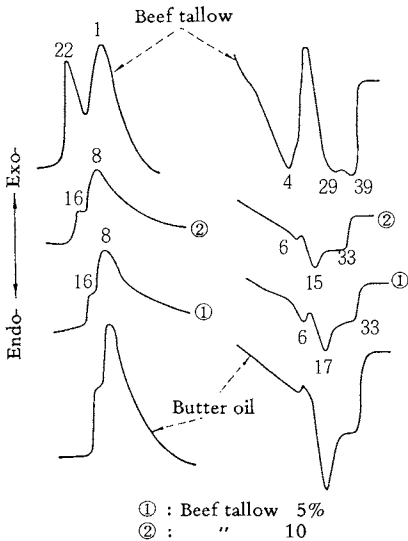


Fig. 12 Continuous cooling and heating DTA curve of butter oil containing beef tallow.

オリーブ油の場合、大豆油、綿実油では20%、カポック油ではFig. 14に示すように10%から判別可能である³⁶⁾。ごま油、オリーブ油ともに大体20%以上の場合は偽和されたと判別することができる。しかし偽和油の種類、量まで判別することはできないが、他法に比較して迅速、簡便に行うことができ、他の化学的分析法と併用すればさらに有効な方法となるかもしれない。まだ分析例が少なくさらに条件など今後の検討課題である。

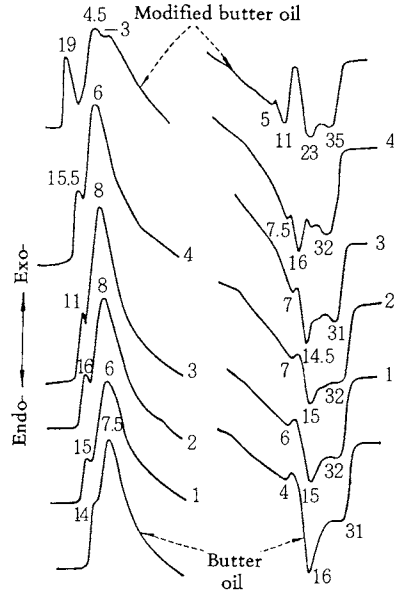


Fig. 13 Continuous cooling and heating DTA curve of butter oil containing modified butter oil.

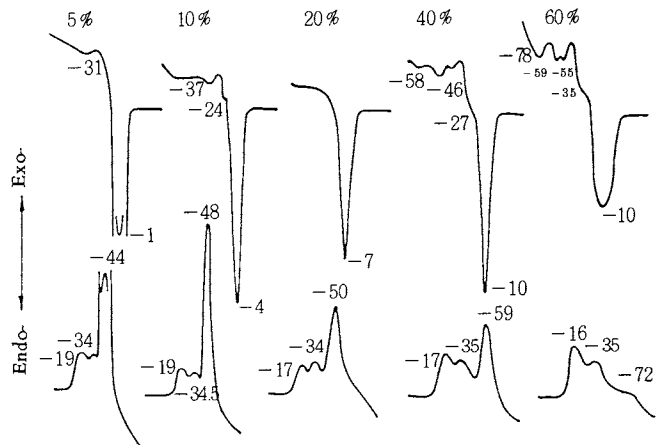


Fig. 14 DTA curve of olive oil containing kapok oil.

5. あとがき

単一トリグリセリドやモノグリセリドまたは混合物についての多形現象についてのDTA, DSCによる基礎的研究についての報告は非常に多い。またバター脂、硬化油のような固形脂についての熱処理温度及び時間による多形結晶に関する報告も多い。その他熱分析を利用した相図の作成、温度及び熱量の測定も行われているが、実際の製品管理または工程管理に利用されるまでにはまだかなりの検討が必要である。

油脂では熱、温度に関係する分析項目として、融点、凝固点、タイター、曇り点、冷却試験、発煙点、引火点、燃焼点、SFI及びAOMなどがあり、いずれも公定分析法が決めている。しかしこれらの方法の判定は最後はすべて視覚によるもので熟練による個人差はさけられない。そこで今後の研究課題として熱分析による応用が試みられないものかどうか検討すべきであろう。

なお、融点についてはMettler Instrument Co.製の全自動熱分析装置による透明融点^{37,38)}、滴点³⁹⁾、軟化点^{40,41)}及びエレクトロス社製自動融点測定装置による上昇融点⁴²⁾及び軟化点⁴³⁾などは一種の熱分析の実用化された例であって精度、時間、操作が簡便なことから品質管理など日常検査にも利用されている。

DTAが油脂化学に取り入れられた時期はガスクロマトグラフィーの出現とほぼ一致する。しかしその後の普及度合は格段に開いている。これはガスクロマトグラフィーがきわめて汎用性に富んだ分析機器であるのに対して、DTA(DSC)は非常に限られた領域での分析機器という特殊性によるものである。今後普及度合の差は縮まると考えられないが、油脂の熱的挙動を的確にとらえ得る有力な機器として油脂及び油脂利用食品の分野で利用される頻度は漸次増えるものと思う。

文 献

- 1) 新谷 勳, 丸山武紀, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **18**, 459(1969)
- 2) 新谷 勳, 丸山武紀, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **18**, 783(1969)
- 3) H. P. Kaufmann, H. Schnurbusch, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* **61**, 177 (1959)
- 4) 新谷 勳, 今村正男, 岡田正和, 太記 治, 松本太郎, 油化学 **18**, 730(1969)
- 5) 新谷 勳, 丸山武紀, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **19**, 135(1970)
- 6) 今村正男, 新谷 勳, 松本太郎, 油化学 **18**, 124 (1969)
- 7) 新谷 勳, 丸山武紀, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **19**, 210(1970)
- 8) R. Perron, A. Mathieu, C. Poquot, *Rev Franc Corp Gras*. **13**, 81 (1966)
- 9) A. Mathieu, H. Chaveron, R. Perron, C. Poquot, *Rev Franc Corp Grass*. **12**, 639 (1965)
- 10) 新谷 勳, 丸山武紀, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **18**, 849(1969)
- 11) 新谷 勳, 丸山武紀, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **19**, 946(1970)
- 12) A. P. Benz, 1967, A.O.C.S. Spring Meeting
- 13) A. P. Benz, B. G. Bridenbach, *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **46**, 60 (1969)
- 14) W. J. Miller, W. H. Koester, F. E. Freebery, *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **46**, 341 (1969)
- 15) J. A. Predergast, *Proc. Intern. Conf. Thermal Analysis 2nd Worcester* Vol. II 1313 (1969)
- 16) R. C. Walker, W. A. Bosin, *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **48**, 50 (1971)
- 17) 鈴木一昭, 村瀬行信, 永井友明, 丸山武紀, 新谷勳, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **22**, 732(1973)
- 18) 丸山武紀, 新谷 勳, 今村正男, 油化学 **20**, 290 (1971)
- 19) C. K. Cross, *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **47**, 229 (1970)
- 20) R. L. Hossel, *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **53**, 179 (1976)
- 21) M. Yamasaki, A. Nagao, *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **60**, 59 (1980)
- 22) H. J. Nieschlag, J. W. Hagemann, J. A. Rothfus, *Anal. Chem.* **46**, 2215 (1974)
- 23) J. W. Hagemann, J. A. Rothfus, *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **56**, 629 (1979)
- 24) I. Bužas, E. Kurucz, J. Holló, *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **56**, 685 (1979)
- 25) 今村正男, 新谷 勳, 丸山武紀, 松本太郎, 油化学 **17**, 665(1968)
- 26) 今村正男, 新谷 勳, 丸山武紀, 松本太郎, 油化学 **18**, 171(1969)
- 27) 今村正男, 新谷 勳, 丸山武紀, 松本太郎, 油化学 **18**, 292(1969)
- 28) E. Mareš, *Nahrung* **9**, 881 (1965)
- 29) 長崎晶子, 岡田敏史, 伊阪 博, 持田研秀, 医薬品研究 **4**, 52(1973)
- 30) B. Lőránt, *Gordian* **70**, 384 (1970)
- 31) A. Huyghebaert, L. Kiekens, H. Hendrickx, *Z. Lebensmittel-Untersuchung u. Forschung* **149**, 24 (1970)
- 32) 新谷 勳, 丸山武紀, 守瀬恵美子, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **19**, 215(1970)
- 33) J. B. Roose, L. G. M. Tuinstra, *J. Neth. Milk Dairy* **23**, 37 (1969)
- 34) P. Lambelet, O. P. Singhal, N. C. Ganguli, *J.*

1. 油脂食品への熱分析利用

- Am. Oil Chemist's Soc.* **57**, 364 (1980)
- 35) P. Lambelet, N. C. Ganguli, *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **60**, 1005 (1983)
- 36) 新谷 勲, 丸山武紀, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **19**, 288 (1970)
- 37) 兼松 弘, 丸山武紀, 木下葉子, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **27**, 161 (1978)
- 38) 兼松 弘, 木下葉子, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **27**, 165 (1978)
- 39) 兼松 弘, 木下葉子, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, 油化学 **27**, 454 (1978)
- 40) 兼松 弘, 木下葉子, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学 **28**, 180 (1979)
- 41) 兼松 弘, 木下葉子, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学 **28**, 344 (1979)
- 42) 兼松 弘, 木下葉子, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学 **30**, 881 (1981)
- 43) 兼松 弘, 木下葉子, 新谷 勲, 松本太郎, 油化学 **31**, 175 (1982)

2. 氷結点調節がDSCにおよぼす影響

Effect of Freezing-point Control on DSC

山根昭美*, 景山拓一*
秋田幸一*, 野口 誠*

先に、筆者ら^{1~3)}は未だ未踏の0℃以下のマイナス温度領域での食物の保存について挑戦を試み、常識的に考えられてきた凍結死の基点は0℃ではなく、それよりもさらに下がった位置にある氷結点が生死の境となること、ついでこの水温領域で凍らせないようにして食品を製造したり、保存したり、乾燥したりすることにより、今まで以上にとりたて、もぎたての自然の風味と感触を生かした新しい食品が得られることを明らかにし、これらの食品を氷温貯蔵食品 (Controlled Freezing - Point Storage of Foods) と名づけた。

またこの氷温貯蔵食品の基点となる氷結点の調節技術について植物の場合、葉や根から不凍液を吸収させることによって、また加工食品では、塩、糖、アルコールなどの氷点降下剤を使用して食品の氷結点を人為的に調節できることもすでに明らかにした。

本報告では、氷結点調節が食品中の水におよぼす影響について、示差走査熱量計 (DSC) による熱測定、ならびに顕微鏡による組織観察などの検討を行なったので、その経過の概要について述べる。

1. 実験方法

(1) 供試試料: 鶏肉 (ブロイラー, 手肉, 生)

(2) 氷結点調節試料の調整法

試料に氷点降下剤 (乳酸ナトリウム) を添加, -1.0℃ 48時間浸透処理後, 水洗, 水切を行なって氷結点 -1.0℃

(無処理) ~ -6.5℃ の氷結点調節試料を作成した。

(3) 氷結点の測定

試料約 10 g を試験管 (φ 14 × 100 mm) に採り自記記録温度計 (千野 GV-2.200) センサーを中心部に固定, 低温恒温器 (0℃ ~ -20℃) 中で冷却して冷却曲線を記録し, 過冷却が破れて温度が上昇し終った点を読み取り氷結点を求めた。

(4) DSC 曲線ならびに不凍水量の測定^{4,5)}

測定試料はプレート穴径 φ 4 mm の肉挽器に 3 回かけて均一にしたのち, 20℃ で減圧乾燥を行ない水分を調整した。

装置は低温型示差走査熱量計 (島津製, DSC 31 型) を用い, 試料をアルミニウム製セルに約 10 mg を分取, 精秤して, 昇温, 冷却とも速度 5℃/min で DSC 曲線を測定した。潜熱量 (ΔH) は吸熱, 発熱とも, 融解熱ピークの開始点と終了点を結んで得られるピーク面積をプランメーターで測定, この面積と純水の融解熱が与えるピーク面積との比によって融解熱量を計算した。この操作を所定水分に調整した試料について行ない融解熱 (ΔH) と水分 (W) (%) をグラフ上にプロットし $\Delta H=0$ に外挿した水分 (%) を求め次の式によって試料中の不凍水量 (W_u) を算出した (Fig. 1)。

$$W_u (\%) = \frac{B(1-A)}{1-B} \times 100$$

A: 氷結点調節試料の水分含有率

B: $\Delta H=0$ における水分含有率

(5) 肉組織の顕微鏡観察ならびにドリップ量の測定

肉組織の顕微鏡観察は, 試料を -20℃ に 1 ヶ月間凍結

* A. Yamane, T. Kageyama, K. Akita and M. Noguchi, 鳥取県食品加工研究所: 鳥取県境港市中野町 2032-1 〒684

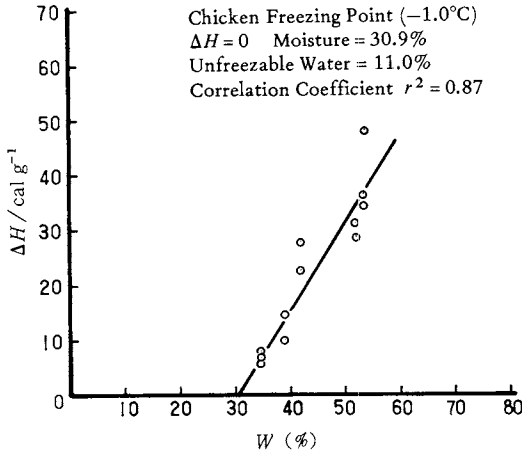


Fig. 1 Method of calculation of unfreezable water.

貯蔵後、凍結マイクロームで切片を作成、染色を行なった後、顕微鏡(50倍)で組織の観察を行なった。またドリップ量(D)は、凍結前ならびに凍結貯蔵後の試料30g(約1cm角切り)を密閉容器に採り、20°C 24時間放置後の遊離液の容量を秤り、試料100g当りに換算して求めた。

2. 結果及び考察

(1) 氷結点の相違とDSC曲線、ならびに不凍水量の変化

氷結点調節試料のDSC曲線は、冷却時、氷結点付近において発熱によるシャープなピークが記録される。このピークの立上がりはほぼ氷結点に近い温度から開始されるが、試料が過冷却を起したと思われる時には、かなり低い温度において発熱が開始され、氷結点とピークの立上がりとは必ずしも一致しない。昇温時、吸熱パターンは氷結点の相違によって異なり、氷結点の高い試料ではピークを中心に左右対称に近い図形を示すが、氷結点が低くなる程図形は対称性を失ない、吸熱開始温度もより低温から始まる傾向が見られる(Fig. 2)。

また、各試料の水分調節を行なって熱測定を行ない不凍水量を算出した結果、各試料中の不凍水量は、氷結点-1.0°Cで10.1~11.0%、-3.0°Cで12.7~13.0%、-6.5°Cで17.6~19.0%を示し、氷結点の低下によって不凍水量が増加することが示唆された。なお今回の測定で発熱量と吸熱量は、ほぼ近い値を示すものの若干の差が見られまた氷結点(T_f)の低い試料程、相関係数(r^2)が低くなる点は、さらに測定法等の検討が必要と思われる(Table 1)。

(2) 氷結点の相違と肉組織ならびにドリップ量の変化
凍結貯蔵後の肉組織を観察したところ、氷結点-1.0°C

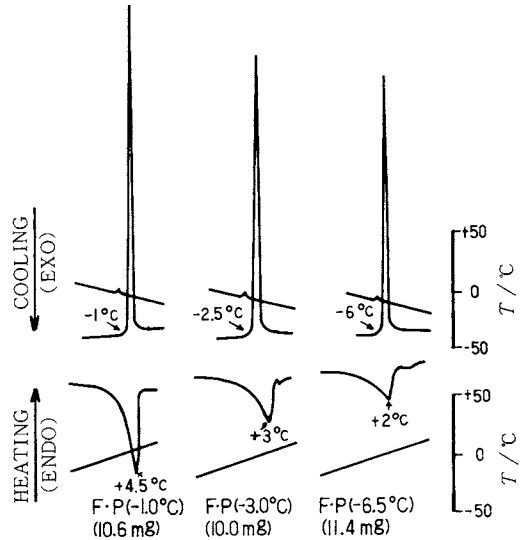


Fig. 2 DSC curves of Freezing-Point controlled chicken (± 100 mj).

Table 1 Unfreezable water of Freezing-Point controlled chicken.

T_f °C	W %	W at $\Delta H=0$ %	W_u %	r^2
-1.0	75.5	Cooling 30.9 Heating 29.1	11.0 10.1	0.87 0.89
-3.0	73.9	Cooling 32.7 Heating 33.2	12.7 13.0	0.79 0.82
-6.5	68.8	Cooling 37.9 Heating 36.1	19.0 17.6	0.69 0.75

Freezing Point (°C)	Before Freezing	Freeze Storage (One Month)
-1.0		
-3.0		
-6.5		

Photo 1 Photomicrograph of Freezing-Point controlled chicken.

2. 氷結点調節がDSCにおよぼす影響

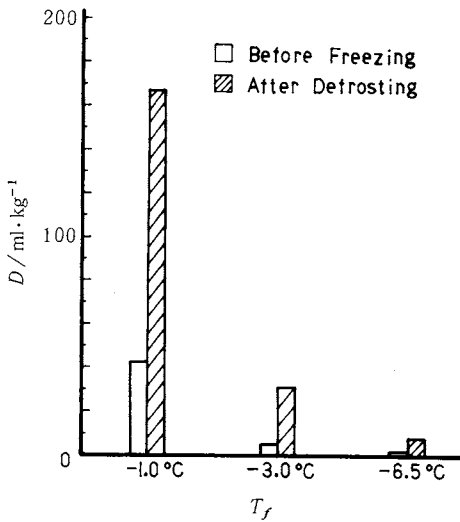


Fig. 3 Drip Value of Freezing-Point controlled chicken.

の試料は肉組織中に大きな氷結晶が形成されるのに対し氷結点の低い試料では氷結晶が小さくなる傾向が見られ、特に-6.5°Cの試料では凍結前とほとんどかわらない肉組織の状態を示した(Photo 1)。また解凍後のドリップ量

も氷結点の低いもの程、少なくなる傾向が見られ(Fig. 3), これらのことから氷結点調節によって肉組織の損傷が少なくなることが推察された。

要 約

氷結点を-1.0~-6.5°Cに調節した鶏肉のDSCによる熱測定を行なったところ、昇温時の吸熱は氷結点の低いもの程、より低温から開始され、また不凍水量も氷結点の低いもの程、増加することが示唆された。なお同じ試料を-20°Cに1ヶ月貯蔵したところ、氷結点の低いもの程、肉組織中の氷結晶が小さく、解凍によるドリップ量が少なくなる傾向が見られた。

なお、本文における1 calは4184 Jである。

文 献

- 1) 山根昭美, 食品工業 **17** (No. 20), 2(1974)
- 2) 山根昭美, 日本食品工業学会誌 **29**, 736(1982)
- 3) 山根昭美, 食品低温流通 **12** (No. 3), 28(1983)
- 4) 若松利男, 佐藤 泰, 日本農芸化学会誌 **53**, 415(1979)
- 5) K. Koga and H. Yoshizumi, *J. Food Science* **42**, 1213 (1977)

3. 土の熱伝導率測定による水分量測定とその農業技術への応用

Water Content Measurement of Soil by Thermal Conductivity Measurement and Its Application to Agricultural Technology

粕 淵 辰 昭*

土中の水分量を非破壊で正確に知りたいという、農業・農学上の要請は大きい。これは、植物の生育が土中の水に大きく依存しているからである。このため、土中の水の状態と移動法則を明らかにすることが、土の物理学の最大に関心であったし、今日もそうである。水分をまず正確に知ることから現象を明らかにし、法則化し、さらに予測・制御という応用へとつながっていく。現在、実験室レベルでは、十分正確に水分量を計測することが可能となっている。しかし、実際の農業の現場(圃場)では残念ながら満足できる方法が提案されていない。

「たかが土の中の水」がどうして測定できないのか、という訳は、土が固相・液相・気相の三相から構成され、

このうちの液相の質量だけを非破壊で分離して測定しなければならないということにある。実験室内で正確に水分を測定する方法は、ガンマー線の吸収を利用するもので、約1%以内の精度で可能である。しかしこの方法は取り扱い上の制限が大きく、現場での使用は困難である。現場で用いる方法としては、電気抵抗法、テンシオメーター法、中性子散乱法などがあるが、いずれも一長一短があり、満足できるものとなっていない。

筆者は、これまで土の熱的性質について一連の仕事を行ってきたが、このなかで、比較的容易にかつ正確に熱伝導率を測定できる双子型非定常プローブ法¹⁾を開発した。また、この方法を用いて土の熱伝導現象を検討してきた。この結果、土の熱伝導率(λ)と水分量(W)との間に高い相関関係のあることを見出した²⁾。このことは、

* T. Kasubuchi, 農業環境技術研究所: 茨城県筑波郡谷田部町観音台 〒305

正確な熱伝導率を測定できれば水分量に変換できることを意味している。さらに、同時に土中の温度分布を測定すると、水分とともに土中の熱フラックスも得ることができる。

土の熱伝導率は、短時間に、土に熱的影響を与えることなく測定しなければならない。これは土中の水分や空気が熱により対流を起すことと、実際の土では熱や水が平衡状態になく動いているからである。このため熱伝導率の測定は、非定常で数分以内に行うこと、ヒートプローブの昇温は1℃程度におさえることが必要である。この制限のなかで精度を上げるために、比較測定法が有効である。この方法による測定例を図1に示す。熱伝導率の大きさは、水のその附近にあること、水分に大きく依存していることが明らかである。

農業の現場で長期にわたり、土中の水分のデータを得ることは、すでに述べたように大きな意義がある。熱伝導率の経時測定は、センサー(直径1mm、長さ5~50cm)を埋設するのみで容易である。現在、パソコンを利用した現場での自動計測システムを開発中であり、ほぼ実用可能な域に達している。残された課題は、とくに水

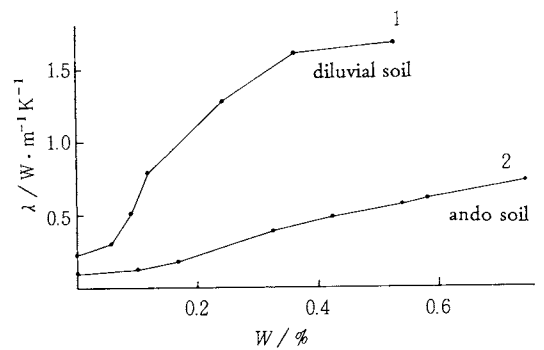


Fig. 1. Relation between thermal conductivity and water content.

分計測に限らないが、不均一で、広面積の対象をどのようにしてとらえるか、また技術的には、安価で長期使用に耐えるような測定システムへの改良である。

文 献

- 1) T. Kasubuchi, *Soil Sci.* **124**, 255 (1977)
- 2) 粕刈辰昭, 農業技術研究所報告 **B33**, 1(1982)

4. マスコンクリートの水和熱の測定

Measurement of Hydration Heat of Mass Concrete

山 川 秀 次*

1. はじめに

マスコンクリート構造物の温度ひび割れの発生に影響する主要因は、コンクリート部材の温度上昇(量)である。このため、マスコンクリート構造物の温度ひび割れを防止しないしは抑制するためには、コンクリートの温度上昇(量)を少なくすることが基本となる。一般に、マスコンクリート構造物の温度上昇は、セメントの水和熱により生じるため、マスコンクリート構造物のひび割れを抑制するためには、コンクリートの水和熱を事前に把握することが肝要となる。

2. コンクリートの水和熱測定方法

コンクリートの水和熱を測定する方法は、溶解熱方法(JIS R5203)と呼ばれるセメントの水和熱を測定してコンクリートの温度上昇を算出する方法とコンクリート

の断熱温度上昇を直接試験する方法とに分類できる。一般にマスコンクリート構造物の温度上昇予測には、コンクリートの打設温度の相違に起因する温度上昇量の差を考慮できることから後者の試験方法が適している。

3. コンクリートの断熱温度上昇に関する知見

コンクリートの断熱温度上昇に及ぼす要因は非常に多いが、セメントの種類、単位セメント量および打込み温度の3要因が卓越している。このため、マスコンクリートの施工には、発熱量の少ない中庸熱セメントが適している。さらに、施工性ならびに所定の強度が確保しうる範囲で出来る限り単位セメント量を減らした方がよく、またマスコンクリートの打設温度は低い方が望ましい。

4. コンクリートの断熱温度上昇試験方法及び留意点¹⁾

コンクリートの断熱温度上昇は、同一配合であっても骨材、セメントの種類および打設温度により異なった曲

* H. Yamakawa, (財)電力中央研究所土木研究所：我孫子市我孫子 1646 〒270-11

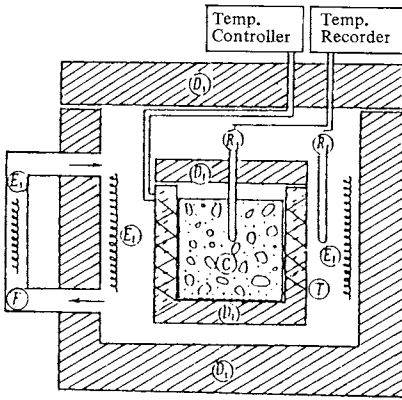


Fig. 1 Adiabatic test apparatus for temperature increase.

線となる。このため、コンクリートの断熱温度上昇曲線を正確に求めるためには、現場で打設するコンクリートと同じ材料を用いて、しかも練り上がり温度が現場で打設するコンクリートと等しくなるようにする必要がある。

断熱温度上昇試験用の供試体の容積は、試験時の誤差を考慮すると少なくとも 20 l 程度は必要である。また安定したコンクリートの練り上がり温度を得るためには、練りませ前日にすべての材料を所定の練り上がり温度に調節した恒温室に放置しておくのがよい。さらに、コンクリート中の水分が蒸発するのを防止する目的でコンクリートは薄鋼板製の容器に入れ、蓋をハンダ等で密封する。このように容器に密封したコンクリートを Fig.1 に示す断熱温度上昇試験装置に設置し、コンクリートの断熱温度上昇を測定する。この試験装置の特徴は以下の通りである。①コンクリート供試体②は断熱材 D_1 , D_2 によって熱的に外部遮断されている。②コンクリート温度が上昇するとヒータ E_1 , E_2 によって装置内の温度が上昇し、常にコンクリート温度と装置内の温度が平衡を保つようになっている。③ヒータ E_1 は継続的に熱を供給し、ヒータ E_2 は熱電対③および温度調節計により作動し、断続的に熱を供給する。

コンクリートの断熱温度上昇試験結果は、最小二乗法を用いて、 $T=K(1-e^{-at})$ で示される近似式を用いて示されることが多いが、富配合コンクリートならびに遅延剤を使用したコンクリートに適用する場合には、かなりの誤差を生じるため、以下に示す 2 式を用いて近似するのが適当と考えられる。

$$T = at \quad (\text{初期の 6 時間前後迄に適用する直線式})$$

$$T = K(1 - e^{-\alpha(t-t_0)\beta}) \quad (\text{上記以後に適用})$$

尚、 K はコンクリートの究極温度 ($^{\circ}\text{C}$)、 t , t_0 は材令 (d)、 α , β はそれぞれ反応速度係数および反応加速度係数と呼ばれるものである。

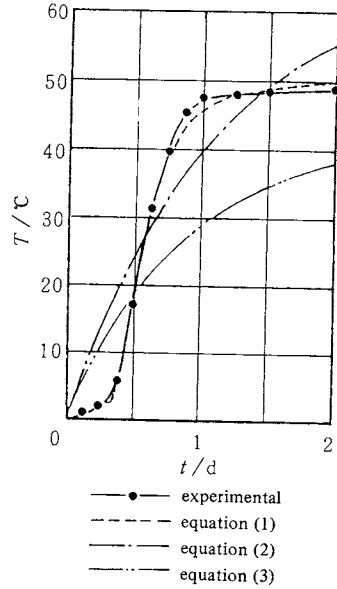


Fig. 2 Adiabatic temperature increase.

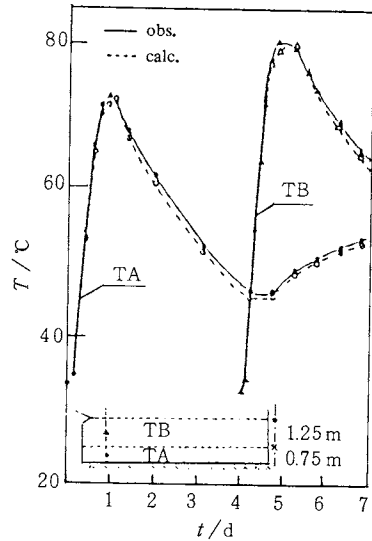


Fig. 3 Adiabatic temperature increase.

Fig. 2 に上式を実際の試験結果に適用した例を示す。また、上記の断熱温度上昇試験結果を用いて解析したマスコンクリートマットの計算結果と温度実測結果との比較を Fig.3 に示す。Fig.3 より明らかなように、コンクリートの断熱温度上昇式を含めた正しい熱定数が与えられれば解析値と実測値とは非常に良好な一致を示す。

参考文献

1) コンクリート工学協会, コンクリート技術の要点'82

5. DSCによる銅ばね材料の材質管理

Application of DSC to Quality Control of Cu-Be Spring Materials

大島 民夫*

1. はじめに

銅-ベリリウム(Cu-Be)合金は高強度、良伝導性、耐摩耗性などを備えた析出硬化型の合金で、信頼性の高いばね材料として広く使用されている¹⁾。代表的な合金は1.0 mass%のBeと0.2 mass%以上のCoを含むもので25合金と呼ばれている。Coは結晶粒界における不均一析出による機械的性質の劣化を防ぐために添加してある。

この合金の優れた特性は、熱処理によって最適な析出状態にした時に得られるので析出のための時効温度と時間をどのように決めるかが重要である。またユーザーの手間を省くために時効処理したものが市販されているが、納入するまでの経歴(搬入途中の温度や時間、負荷による歪みなど)によって材料特性が微妙に変化したり、使用中に経年変化を起こしたりするという問題があるので(他の銅合金でも同様)、ユーザー側で材料の状態をチェックして管理できる手軽な方法があれば大変有益である。これは航空機の高度計などに使用された場合、安全上からも極めて重要である。熱分析は合金の時効析出状態を調べるのに極めて有効であることが知られている²⁾ので筆者は、本合金のDSCによる熱処理管理を試みてかなりの成果をあげることができた。その経緯と測定上の工夫点について述べる。

2. 銅ベリリウム合金のDSC

Cu-Be系合金を高温の単相(固溶体)状態から室温の水中に急冷し過飽和固溶体としたもの(この熱処理を溶体化という)を適当な温度で時効処理すると、G.P.ゾーン → r'' 準安定析出相 → r' 準安定析出相 → r 平衡析出相、とかなり複雑な段階を経て平衡状態(r 相と母相との共存状態)に近づいていき³⁾、その過程で種々の性質が変化する。

2.1 溶体化試料のDSC

Fig.1は溶体化処理を施した合金を10℃/minの昇温速度で測定したDSC曲線である。25合金でもCoを含

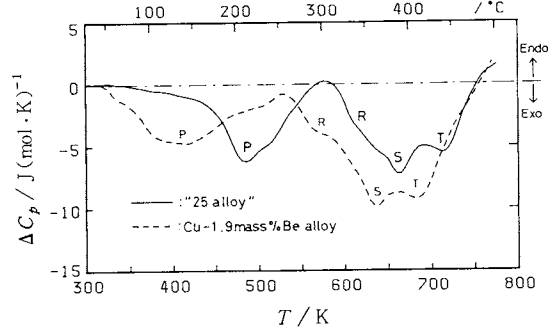


Fig.1 DSC(ΔC_p-T) curves of "25 alloy" and Cu-1.9mass%Be alloy after solution heat treatment (by quenching into water from 820℃ after holding at 820℃ for 30 min). (DSC heating rate: 10℃/min)

まないCu-1.9 mass% Be二元合金でも共に四つの発熱ピークP, R, SおよびTが順次に現われる。これらの曲線はベースライン(3を参照)との差を比熱変化(ΔC_p)に換算して示したものである(以降 ΔC_p-T 曲線と略称する)。発熱P, R, SおよびTはそれぞれG.P.ゾーンの形成, r'' 相の析出, r' 相の析出, および r 相の析出に起因するものである⁴⁾。

2.2 時効試料のDSC

Fig.2は時効処理した25合金試料を5℃/minで昇温測定した場合の ΔC_p-T 曲線および硬さ変化を示す。330℃にて2h時効するとビッカース硬さ、 H が400という高い値に達するが、350℃時効ではかえって軟化してしまう。AからEまでの ΔC_p-T 曲線は同じ英文字で示した硬さに達した試料について得られたものであり、Fは溶体化試料のものである。各曲線をFと比較してみると発熱ピークが順次に消滅していくのがわかる。最高硬さに達した試料では発熱ピークPは見られず、320~400℃の範囲に吸熱ピーク Q_2 が現われる。この吸熱は時効中に析出した r'' および r' 相の再固溶によるものであり、 r 相の析出による発熱ピークTが曲線Fにおける発熱Tよりも小さいのは、吸熱 Q_2 がTに重なっているためである。この合金では r'' および r' 相が結晶粒内で均一かつ微細に析出すると良好な機械的特性が得られること

* T. Ohshima, 東北大学工学部金属材料工学科：仙台市荒巻青葉 〒980

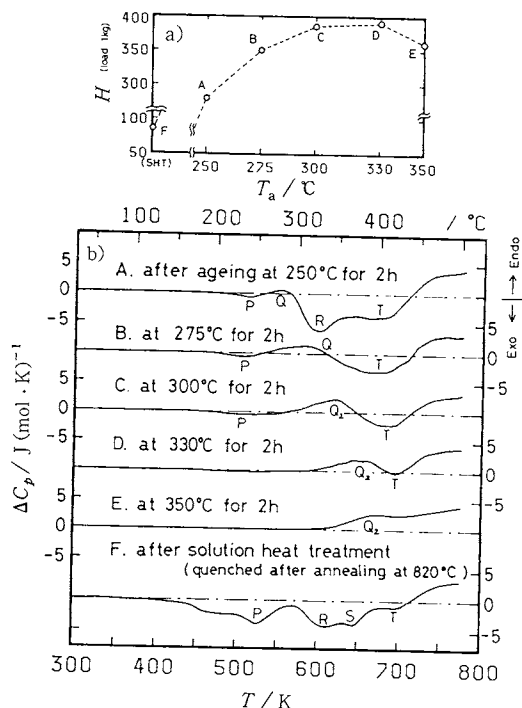


Fig. 2 a) Isochronal hardening curve of "25 alloy" aged at each temperature, T_a for 2h and held at room temperature for more than one year after solution heat treatment (SHT).
 b) DSC (ΔC_p - T) curves of "25 alloy" with the same ageing heat treatments as in a). (DSC heating rate: 5°C/min)

が知られており⁵⁾, そのことは ΔC_p - T 曲線にもはっきり反映している。

したがって、ひとたび良好な熱処理条件が明らかにされれば、その試料で得られる DSC 曲線を標準とすることによって熱処理の適否、すなわち材質の良否を決定することができる。あわせて金属顕微鏡による結晶粒径のチェックをするのが望ましい。一般に結晶粒が微細かつ均一なほど熱処理による機械的特性の向上が期待できるからである。

3. DSC のベースラインはどのようにして決めるか

合金の場合には発熱や吸熱の様子を知ることが最も重要であるので、何の反応も起こらない場合の DSC 曲線をベースラインとするのが望ましい。しかし発熱と吸熱反応が重なって進行するような場合、その決定には任意性が入りやすい。そこで筆者は次のようにしてベースラインを決定している。まず、通常の昇温測定を析出が最

も進むと判断される温度まで行なう。その後 DSC 装置内で室温付近まで自然冷却させ、2 回目の測定を 1 回目より数 10°C 高い温度まで行ない再び自然冷却させる。このようなサイクルを必要に応じてさらに繰り返す。その結果得られた数本の DSC 曲線からベースラインが決定できる。

一般に溶質原子の母相中での固溶度は温度に依存するので、たとえば過飽和固溶状態の合金を昇温していくと次第に析出が起こるが、その生成物はある特定の温度以上になると再固溶し始める。したがって DSC 曲線で一連の発熱ピークの高温側で吸熱が始まる点では平衡析出相がおよそ最も多く存在する状態になっている。その温度で昇温を止めて自然冷却させた後、再昇温させてもそれ以上の析出は進行しない。したがってこの時得られる DSC 曲線はベースラインに非常に近いものとなる。

Fig. 3 は測定最高温度を 500, 550, 600 および 650 °C と変えて繰り返し測定をして得られた DSC 曲線を重ねて示したものである。昇温を繰り返すたびに高温側での吸熱開始点が点 d, e, f と次第に高温側にずれていくのは、平衡析出相が粗大化してより安定になっていくためである。Fig.3 のようにしてベースラインは点 a から f までの滑らかな曲線とそれを高温側に外挿した f-g からのものと決定される。この方法は原則として、試料交換の度に行う必要があるが、試料の特徴がわかれば 2 回の昇温だけからでもベースラインは決定できる。

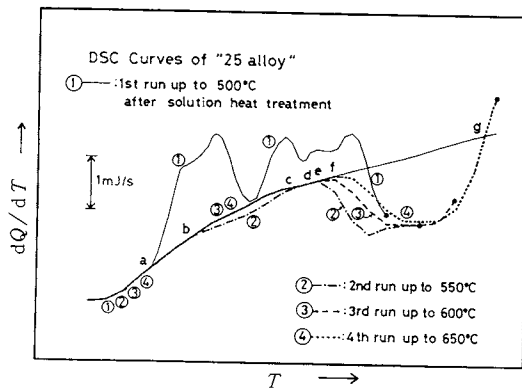


Fig. 3 Determination of the base line by repeating DSC measurement. After each run, the specimen is cooled naturally to room temperature in the DSC apparatus.

4. 二、三の工夫

本合金をはじめとして、一般に金属や合金は酸化されやすい場合が多いので、筆者は、高純度 Ar ガスの約 1 cm³/s の微流中で測定している。さらに、DSC 測定の

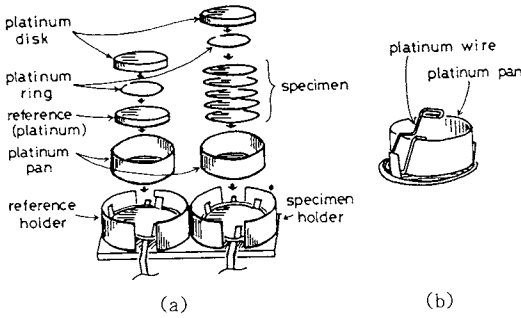


Fig. 4 a) Setting of thin plate specimen.
b) Fixing of platinum pan on specimen holder.

再現性を向上させるために次のような工夫を施した。

i) 本合金のようなばね材料は厚さ0.2mm程度の薄板である場合が多い。薄板を重ねて試料とする場合には、Fig. 4-a)のように、薄板間の熱接触を良好にし同時に試料容器のふたの役割も果たす円盤状の白金(約150mgのもの)を載せて再現性を向上させた。なお、白金円盤への反応熱の散逸を防ぐために図に示した白金リング(線径約 ϕ 0.3mm)を挿入した。

ii) 試料容器の移動防止：試料ホルダーと容器の間に遊びがあるとDSC曲線の再現性が悪いので、Fig. 4-b)

のような形の白金細線を用いて容器を軽く固定した。これによる熱の散逸は無視でき、多少の震動が加わってもDSC曲線には悪影響を及ぼさなくなった。

iii) 薄板の切り出し方： ϕ 4.5mmの円盤状の試料は、加工ひずみが入らないように放電加工によって切り出しているが、これは手軽ではない。そこで試料をニッパーによって多角形状に切り出す方法を試みた所、時効試料の場合ニッパーによる加工ひずみの影響はほとんどなく、時効処理の適否の判定には支障がないことがわかった。ただし、薄板がぴったりと積み重なるように、切り端に板の上下からはみ出すような“耳”が残らないように、また不用意な加工ひずみを加えないよう十分注意しなければならない。

文 献

- 1) 宮崎諭吉, 日本金属学会会報 **15**, 621 (1976)
- 2) 平野賢一, “熱・温度測定と熱分析 1975”, p. 73
- 3) S. Yamamoto, M. Matsui and Y. Murakami, *Trans. JIM* **12**, 159 (1971)
- 4) K. Hirano and T. Ohshima, Proceedings of 6th ICTA **2**, 37 (1980) Birkhäuser Verlag, Basel·Boston·Stuttgart
- 5) Y. Mishima, T. Okubo and R. Shiromizu, *Trans. JIM* **10**, 73 (1969)

6. 伝導型熱量計による触媒の酸性度測定への応用

Measurement of Catalyst Acidity by Means of Calorimetry

松本英之*

1. はじめに

日本は国土も狭く資源・エネルギーにも恵まれていないために、化学工業原料の多くを海外に依存している。したがって輸入された原料は、一つの無駄もなくしかもなるべくエネルギーのかからない方法によって、高付加価値製品へ転換させねばならず、それには触媒技術をめきにしては考えられなくなっている。触媒はいうまでもなく化学反応速度の制御を行なうものであり、原料を効率よく目的の製品に転換させるために不可欠のものである。最適の触媒を選択することにより、エネルギー消費も少なく目的の製品に対する選択性も高く反応を行なわせることができる。現在市販されている触媒だけでも、

1,000種類を超えており化学工業会社では絶えずよりよい触媒を求めて改良研究・開発研究が行なわれているのが現状である。触媒開発は最終的には反応試験によって評価を行なうものであるが、最適触媒を探索する過程においては、単に反応試験のみならず触媒の諸物性を測定して、反応にとって最も好ましい触媒物性を知ることが必要とされる。

炭化水素の異性化・分解反応においては、触媒の酸性度が反応に重要な役割を演じていることが知られている。さらに最近注目を浴びているゼオライトも、分子をふるい分けられる程度の細孔構造を持ち、かつ、固体酸性を有しているために、興味深い種々の反応が提案されており、こうした領域においても触媒のもつ酸性度測定が重要な役割を果しているのである。

* H. Matsumoto, 日揮(株)技術研究本部：横浜市南区別所 1-14-1 〒232

2. 触媒の固体酸性測定

固体酸性の測定は原理的にはアンモニア、ピリジン、*n*-ブチルアミンといった塩基性物質を触媒に吸着させて、その吸着量から酸量を、吸着塩基と酸点の相互作用の強さから酸強度を求めるものである。これは反応に有効な酸性質は単に酸点の数だけでは十分でなく、酸の強度も重要であるため、酸強度分布の測定が必要となるのである。従来は Benesi 法と呼ばれる指示薬を用いた滴定法が広く使われていたが、この方法では指示薬の変色を観察する方法のために、白色の試料にしか適用されなかった。また指示薬は嵩高い分子が多く、ゼオライトのような分子レベルの細孔を有する試料の測定には適用できなかった。そこで塩基を吸着させて、その昇温脱離を行なうことで酸強度についての情報を得ようとする方法が広く行なわれるようになった。ただしこの方法は簡便ではあるが昇温速度等の測定条件にデータが左右されることと、強度の因子として脱離温度という定性的な値しか得られない。これに対して、伝導型熱量計を用いる酸強度分布の測定法は、1970年代中頃から機器の感度や安定性が大幅に改善されて、だれにでも測定できる方法として触媒酸性度測定法として定着してきた¹⁾。伝導型熱量計による酸強度分布の測定の利点は、酸強度が吸着塩基の吸着エネルギーとして測定されるために、強度というイメージに近く、かつ再現性も高い点にあるといえよう。測定装置は双子型伝導型熱量計に通常の真空系を接続したもので、吸着塩基には通常アンモニアが使われる。測定試料は吸湿性であることが多いので、測定に先立ち 400℃で 5 hr 以上真空加熱した後に熱量計にセットされる。真空系には米国 MKS 社製のキャパシタンスマンオメーターが備えられており、これによってアンモニアの圧力変化が測定される。測定方法の詳細については文献²⁾にゆずるが、アンモニアを少量ずつ吸着させていき、その時々が発生吸着熱、 q を積算アンモニア量、 V に対してプロットしていくと Fig.1 のような酸強度分布曲線を得ることができる。この際初期アンモニア導入量は少量にして、徐々に導入量を増やしていく方が好ましい。この方法で測定する場合、酸量は次のような方法で定義される。すなわち、試料に十分アンモニアを吸着させておき、次に吸着温度と同じ温度(この場合は 25℃)で脱気を行ない、この温度で脱離するアンモニアを除いた後、再びアンモニアを導入して吸着熱を測定する。これは物理吸着熱が測定されたものと考え、物理吸着熱以上の吸着熱を示す点を酸点と呼ぶ。我々の検討では、いろいろな試料ではば 80 kJ/mol であったので、80 kJ/mol 以上の吸着熱を持つ点を酸点と呼んでいる。

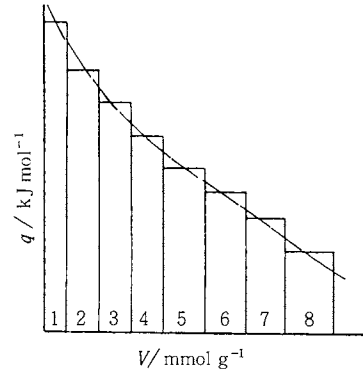


Fig. 1 Heats of adsorption with eight pulses of ammonia.

3. 伝導型熱量計による固体酸性の測定

ゼオライトはシリカとアルミナのゾルを水熱合成することによって得られるが、この時のシリカとアルミナの割合をかえることによって、酸性を大幅に制御することができる。Fig.2には調製段階のシリカ/アルミナのモル比を 50~600 までかえて合成したゼオライトの酸強度分布を熱量計で測定した結果である³⁾。シリカ比の増加と共に酸量が減少している様子がよく判る。そこでこの 4種のゼオライトを触媒として炭化水素の分解反応のモデル反応としてよく使われるキュメンの分解反応をこの上で行ない、その 300℃における分解活性、 k と熱量計で測定された酸量との相関を求めると、Fig.3のように整理できた。これから判断すると酸点が多ければ多いほど分解活性が高く触媒として好ましいようにみえるが、あまり酸点が多過ぎると目的の反応以外の種々の反応が併行的に進行し、炭化水素は炭素にまで分解され、これ

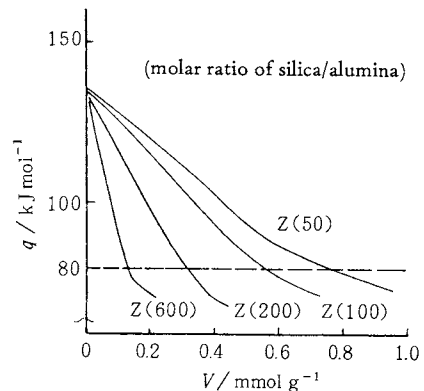


Fig. 2 Acid strength distribution curves of the zeolites with various molar ratio of silica/alumina.

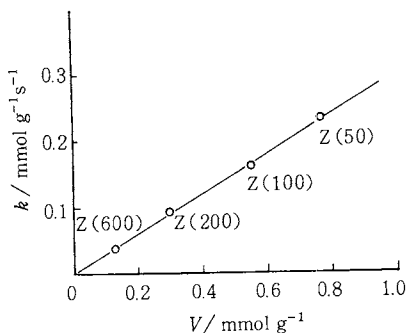


Fig. 3 Relationship between activity and amount of acid.

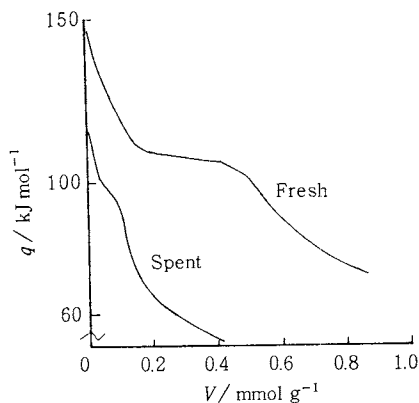


Fig. 4 Acid strength distribution curves of fresh and spent alumina catalysts.

が触媒の細孔を閉塞したり活性点を覆って活性劣化の原因となってしまうことが多い。例えば Fig.4 はアルコールを脱水してエチレンを製造する触媒の fresh の時の酸強度分布と反応を終った後の触媒の酸強度分布を比較したものである。初期に較べてかなり酸量が減少しており、炭素析出による活性劣化が酸量の減少にあらわれていることが判る³⁾。したがって触媒活性に対しては酸性は必要でも、それが多過ぎるといろいろなトラブルの原因となることが多い。そのために通常は製造された触媒をそのまま反応に供するのではなく、いったん水熱処理などを行なって安定化させることが行なわれる。Fig.5 には流動接触分解プロセスに使われるシリカ・アルミナ触媒を 760℃, 12 hr, 水熱処理したものの酸強度分布と水熱処理をしないものの酸強度分布とを比較したものである⁴⁾。

このように触媒の酸性度の測定は、新しい触媒の開発や劣化触媒の原因究明に必要なばかりでなく、触媒を最適な状態で使用するための処理の管理にも利用すること

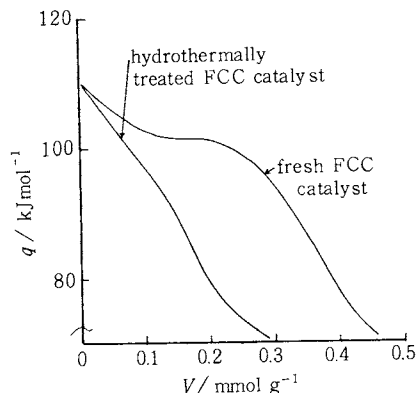


Fig. 5 Acid strength distribution curves of fresh and hydrothermally treated FCC catalyst

ができるために、非常に重要な役割を果たしているといえよう。

4. 今後の展望

伝導型熱量計による固体酸性の測定は、装置の進歩によって誰にでも手軽に測定できる方法としてみます利用されていくものと思われる。ただし伝導型熱量計による方法は一点一点の吸着平衡を測定する方法であるために測定に時間がかかるという欠点があった。そこで終夜無人で運転できる自動測定装置を試作し、一試料の測定時間を半減することができた。さらに工場などで多量の試料を同時に測定するための装置のニーズもあることと思う。

一方、触媒反応は実際は 300~400℃位の温度域で行なわれていることから、反応条件下における酸性度測定なども試みられており、この面の研究が進み酸性度の測定が反応条件下でないとならないというような結果でもあれば、他に反応条件下で測定できる方法がないだけに、伝導型熱量計による固体酸測定がさらに大きなウエイトを持つようになるであろう。

文 献

- 1) K. Tsutsumi, H. Q. Koh, S. Hagiwara, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **48**, 3576 (1975)
- 2) 谷口人文, 増田立男, 堤 和男, 高橋 浩, 東京大学生産技術研究所報告 **29**, 224 (1981)
- 3) 松本英之, 古田昭男, 井村晃三, 猪俣 誠, ゼオライト小討論会予稿集(触媒学会), p. 10 (1980)
- 4) 増田立男, 谷口人文, 堤 和男, 高橋 浩, 東京大学生産技術研究所報告 **29**, 270 (1981)

7. ヒト血清アルブミンおよび赤血球に対するイオン性薬物の結合

Binding of Ionic Drugs to Human Serum Albumin and Erythrocyte

山本孫兵衛*, 安芸初美*

1. 緒言

薬物の生体内動態には血液の蛋白質成分である血清アルブミン(HSA), グロブリン, α_1 -酸性糖蛋白質(AGP)や赤血球(E)などが関与している。特にHSAは薬物と非特異的相互作用をもち、一定の結合部位($i=1\sim m$), 結合定数(K_i)及び結合モル比(n_i)で結合平衡を保ちながら薬物輸送蛋白質として機能している。そして非結合薬物のみが薬効を発現する。またEと薬物の結合は溶血を誘起することがあり、薬物の毒性発現に関わる。したがって、蛋白質-薬物結合の状態が病態や薬物併用などによって変動すると、結合パラメータ K_i , n_i すなわち熱力学的パラメータ ΔH , ΔH_m , ΔS は変化し、その変化方向にしたがう薬効・毒性の著しい差が生じやすい。

血液蛋白質-薬物結合の研究はHSAに関するものが多い。しかし、HSA-薬物の結合パラメータは測定条件によって左右され、測定結果は著しく異なる。一般に、蛋白質-薬物結合の実験は出来るだけ *in vivo* に近い条件下で行なわれる必要があり、フローカロリメトリーはその条件に適合する。そのメリットは、(1)結合反応の ΔH は直接測定値なので van't Hoff プロットからよりも精密な議論が出来るし、(2)結合薬物と非結合薬物の分離操作を必要とせず、(3)貴重な試料を微量で連続反応させ熱量検出が短時間で済み、(4)血液、血球の色調、濁りによって測定が妨害されないことである。さらに、(5) *in vivo* で血液と薬物の相互作用を直接観測出来る可能性が高く、将来臨床方面で有効利用が展開出来る。

2. 実験方法

2.1 試料と測定モード

薬物は再結晶品, HSAはSigma ロット品, ヒト赤血球は日赤提供濃厚赤血球, カロリメータはPicker 修正形(自作)とLKB 2277形を $37 \pm 0.005^\circ\text{C}$ で使用した。送液速度はGilson 4連ペリスタルポンプにより 2 mg s^{-1} を基準とした。

測定モード(Fig.1)の(1)はHSA-薬物反応で緩衝

* M. Yamamoto and H. Aki, 福岡大学薬学部: 福岡市城南区七隈 8-19-1 〒814-01

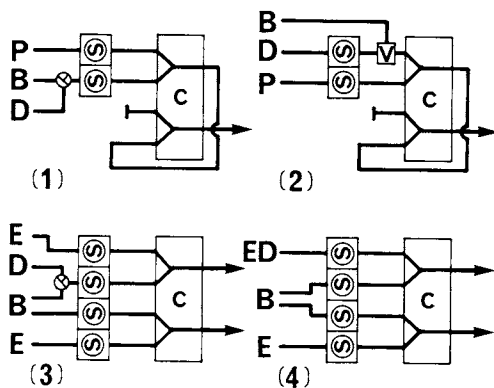


Fig. 1 Flow Microcalorimetry Modes.

Ⓢ, peristaltic pump; Ⓜ, mixing vessel; □, calorimeter; B, buffer; P, protein in B; E, erythrocyte suspension; D, drug in B.

液による希釈熱(ΔQ_{dil})や、混合液の摩擦熱などを相殺して差動熱量を検出する場合、(2)は薬物濃度を連続変化する場合とした。(3)は赤血球-薬物反応の測定に優れ、 ΔQ_{dil} は平行測定とした。溶血時間の長い場合は(4)とした。

2.2 データの解析

蛋白質-薬物結合は多重平衡反応として、結合熱量(ΔQ)滴定曲線から、非線形最小二乗法による曲線あてはめを $i=2$ まで行ない、パラメータの最適値を求めた。

3. 結果と考察

3.1 HSA-イオン性薬物結合

HSAはイオン性薬物との非特異的相互作用にも独立した $i=1\sim 3$ の結合部位“特異性”が存在しうる。この多様な結合性を評価するためには各種薬物について ΔQ 滴定曲線を測定し、結合モデルを仮定してシュミレーション解析を行ない、 K_i , n_i , ΔH , ΔH_m , ΔS を算出しなければならない。Fig.2はアニオン性薬物4種とカチオン性薬物2種の滴定曲線を示した。HSA結合が薬効発現のプロセスに重要な役割を果たす薬物の解析結果($i=1$)はTable Iにまとめた。

一般に、カチオン性薬物(Table Iの(1), $pK_a > 8$)

はHSA結合の $\Delta Q < 0$ は非常に小さい。 $\Delta H < 0$, $\Delta H_m < 0$ は小さく、 $\Delta S > 0$ は比較的大きい。そのため、HSA結合の状態は非常に不安定であり、薬効発現へのHSAの関与は薄い。事実、AGP結合がより重要である。アニオン性薬物は2群に大別され、(2)は $\Delta H < 0$, $\Delta H_m < 0$, $\Delta S < 0$ が大きい、しかし、(3)は $\Delta H < 0$, $\Delta H_m < 0$, $\Delta S \geq 0$ が比較的小さい。また、(2)は ΔQ がシミュレーション($i=1$)を外れるのでイオン性結合の関与す

る $i \geq 2$ の結合部位の拡大があり、(3)はすべて $i=1$ の疎水性結合のみが考えられる。内因性非結合脂肪酸は(2)の $\Delta H < 0$, $\Delta H_m < 0$ を変動させる。

3.2 赤血球 - イオン性薬物結合

赤血球とイオン性薬物の ΔQ 滴定曲線はFig.3に示した。内方陥没変形で溶血させるカチオン性薬物(向精神薬)FPZ, PPZ, CPRZの $\Delta Q < 0$ は、外方突出変形で溶血させるアニオン性薬物(抗炎症薬)FA, IP, PBの

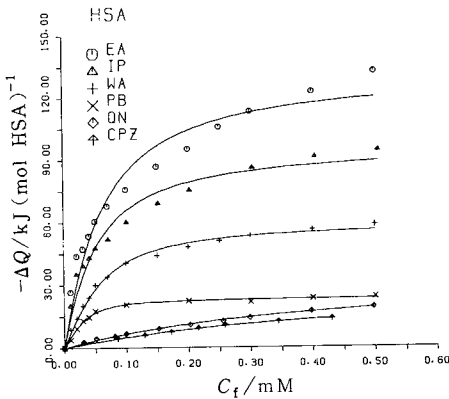


Fig. 2 Enthalpy Change of Drug Binding to HSA EA, ethacrynic acid; IP, ibuprofen; WA, warfarin; PB, phenylbutazone; QN, quinidine; CPZ, chlorpromazine.

The points show the experimental results and the lines represent best-fit simulations by the least squares method using one-class binding model. C_f is final drug concentration.

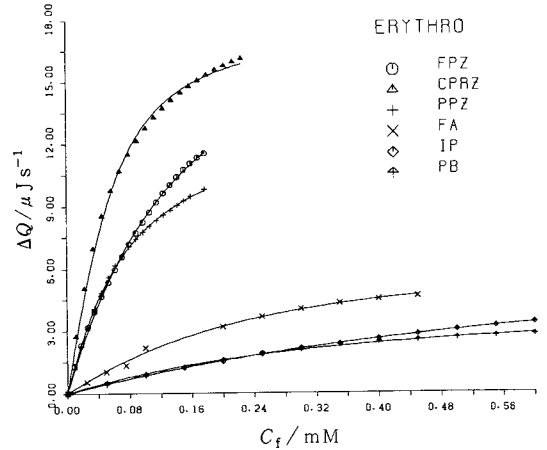


Fig. 3 Heat Produced during Titration of Drug to 4% Erythrocyte Suspension. FPZ, fluphenazine; CPRZ, chlorperazine; PPZ, perphenazine; FP, flurbiprofen; others, see Fig. 2.

Table I Binding and Thermodynamic Parameters for Drug-HSA Complex and Effect of Free Fatty Acids in HSA.

↑↑ or ↓↓, increase or decrease ≥ 18 kJ/mol by binding to defatted HSA; ↑ or ↓, increase or decrease < 18 kJ/mol by binding to defatted HSA; ↔, insignificant change.

ΔH and ΔH_m represent the molar enthalpy change of the drug and HSA, respectively.

Drugs	K $10^4/M$	n	$-\Delta H$ kJ/mol	$-\Delta H_m$ kJ/mol	ΔS J/mol/K	pK _a
(1) Chlorpromazine	1.174	2.7	6.201	16.92	66.27	9.3
Promethazine	0.536	8.5	3.448	29.37	18.70	9.1
Quinidine	0.476	2.1	13.37	28.47	33.60	8.3
Propranolol	3.112	2.6	20.25	53.01	28.70	9.5
(2) Ibuprofen	2.938	1.7	56.78 (↑↑)	95.10 (↑↑)	-93.39	5.2
Flufenamic acid	1.200	3.5	75.86 (↑↑)	264.3 (↑↑)	-156.2	3.9
Ethacrynic acid	2.146	1.6	83.01 (↑↑)	131.8 (↑↑)	-180.9	3.5
Clofiburic acid	2.414	1.6	51.64 (↑↑)	81.84 (↑↑)	-78.74	3.0
(3) Warfarin	4.665	1.5	41.55 (↑)	61.50 (↑)	-41.38	5.1
Phenylbutazone	9.888	1.0	24.60 (↔)	23.60 (↔)	15.94	4.5
Sulfinpyrazone	2.366	1.4	22.71 (↔)	32.38 (↔)	13.10	2.8
Oxyphenbutazone	2.779	1.6	36.06 (↓)	58.58 (↓↓)	-27.07	4.7

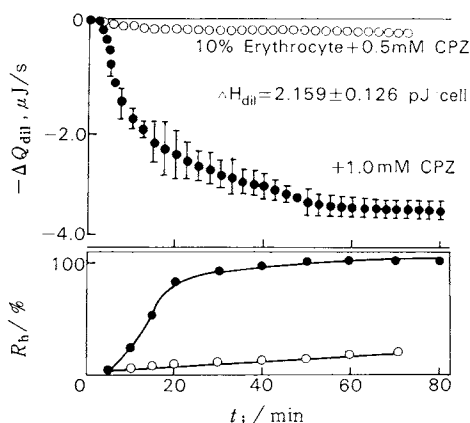


Fig. 4 Heat Effect of Hemolysis by CPZ.
 R_h and t_i are hemolysis ratio and incubation time, respectively.

いずれよりも顕著に大きい。溶血を誘起する薬物濃度以下では、カチオン性薬物は赤血膜結合性が強く、 K はHSA結合のものよりも5~10倍大きい。反対に、アニオン性薬物の膜結合性は弱く、結合状態は不安定である。カチオン性薬物は、赤血球1個当りの ΔH がアニオン性のもよりも3~4倍大きく、膜透過によってヘモグロビン結合を起こす。薬物が溶血濃度以上になると $\Delta Q_{dh} > 0$ が観測されるが、その時間的変化は溶血曲線と非常に良く対応する(Fig. 4)。50%溶血濃度と ΔQ 滴定曲線の解析から得た膜結合薬物濃度との間には有意な相関性が認められている。

以上、フローカロリメトリーはイオン性薬物のHSA結合およびその競合的置換、赤血球結合および溶血を定量的に論ずる上に至便である¹⁾。

文 献

- 1) 山本孫兵衛, 安芸初美, 長 茂, 第19回熱測定討論会講演要旨集, 146(1983).

8. 燃焼熱量計による燃料などの試験

Test of Fuel with Combustion Calorimeter

佐々木 正 治*

1. Bomb 熱量計による燃焼熱の測定

1.1 固体, 液体燃料

燃料は、燃焼によって発生する燃焼熱を利用するものであるから、その高低によって価値を判定されるため、燃料の発熱量は性状試験の中で最も重要である。

固体, 液体燃料の高発熱量の測定は、一般に、Bomb 熱量計によって、試料を定容で高圧酸素(2.45~2.94MPa, 25~30 kg/cm²)中で完全燃焼し、その時発生した熱量をボンブ周囲の内筒水に伝えて、その温度上昇と水の質量から発熱量を求める。この計算に際して重要なのは、熱量計の熱当量の補正であるが、これには熱量標準薬の安息香酸(C₆H₅COOH, 26.460 kJ/g · 20°C)を試料と同一方法で燃焼して求める。わが国では、この型式の熱量計のうち、相対断熱方式による燃研式断熱熱量計が使用されている。そして、石炭、コークス類の固体燃料、原油、燃料油の液体燃料については、JIS^{1,2)}において機器、測定法、補正などが詳細に規定されていて、その

測定精度は繰り返し精度209 J/g, 再現精度627.9 J/gが定められている。JIS¹⁾においては、燃研式自動熱量計も参考法として採用されているが、この熱量計では測定の自動化、測定値の記録化が開発されている^{3,4)}。

1.2 食品, 飼料

食品や飼料は、炭水化物、たんぱく質、脂肪分などの栄養成分とともに、総合評価値としての燃焼熱(カロリー)も重要な値である。小出ら⁵⁾は、食品成分表において、食品に固有の特性をしめす数値としては、むしろ食品の燃焼熱の実測値を掲げるべきであることを提案している。食品や飼料の発熱量の測定方法としては、従来、規定された方法がなく、成分値からの換算値によって求められていたが、その値は実測値と偏差が大きく、近時熱量計の改良とともに実測によることが多くなってきた。熱量計としては、操作の簡易性、精度上から燃研式自動熱量計が使用されている。

1.3 排棄物, その他

排棄物の燃焼処理に際して、その発熱量は、焼却設備の設計、燃焼管理などの上から必要な物性値である。排棄物のうち、都市ゴミの発熱量は、近時、プラスチック

* M. Sasaki, (財)省エネルギーセンター: 港区西新橋 2-39-3 〒105

表1 ごみ質の変化

年度	47	48	49	50	51	52	53	54	55
プラスチック (乾物%)	7.8	8.6	9.9	10.9	12.7	14.6	16.5	18.8	21.6
厨 介 (〃)	6.0	5.9	5.8	5.7	5.5	5.4	5.2	5.0	4.7
紙 (〃)	18.5	18.2	17.8	17.6	17.0	16.5	16.0	15.3	14.4
不燃物 (〃)	10.8	10.8	10.5	10.3	10.0	9.7	9.4	8.9	8.4
雑 物 (〃)	10.1	10.1	9.8	9.6	9.4	9.1	8.7	8.4	8.0
水 分 (%)	46.8	46.4	46.2	45.9	45.4	44.7	44.2	43.6	42.9
低 発 熱 量 (kcal/kg)	1,400	1,460	1,550	1,630	1,760	1,910	2,050	2,220	2,420

などの高分子物質の使用増加にともなって逐年高くなり昭和47年から昭和55年の変化の一例は表1⁶⁾のようである。したがって、その焼却処理による廃熱の利用もエネルギーの有効利用上から重要な課題で、最近では、発電、地域暖房、フレーム栽培など広く利用されている。

排棄物の発熱量は、従来その成分値から多くの推算式が発表されている⁷⁾が、いずれも経験的なものであって実測値との偏差は大きく、実際に測定を行うことが提唱されてる。

排棄物の燃焼熱の測定は、試料が水分や不燃質が多く、完全燃焼をするため特別な試料処置を要することがある。難燃性試料の処置としては、助燃剤として雁皮紙に包む方法、流動パラフィンを追加する方法など⁸⁾がある。

Bomb熱量計は、有機化合物の純度測定やインキ、塗料などの燃焼性の測定用などに使用されることがある。

また、新建材、木材などの燃焼性の判定のため燃焼熱が用いられることもある。

2. 流水型熱量計による燃焼熱の測定

2.1 燃料ガス

都市ガスや高炉ガスなどの気体燃料の発熱量は、一定流速の流水に燃焼熱を伝えて、熱量計入口、出口の流水温度差と流水質量から高発熱量を測定する流

水型熱量計によって測定される。この型式の熱量計のうちJIS²⁾に指定されるものはJunkers式流水型熱量計である。この熱量計では、純水素の燃焼熱(16.9kJ/Nm³)を基準として熱量計の効率を定めて測定が行われる。

参考文献

- 1) JIS M8814-1980
- 2) JIS K2279-1980
- 3) 佐々木, 伊藤, 沖野, 島津評論 **29**, 3(1972)
- 4) 伊藤, 国松, 第19回熱測定討論会予稿集(昭58)
- 5) 小出, 宮崎, 武庫川女子大紀要 **25** (1978)
- 6) 日本技術経済センター編, 廃棄物発電システム, プラントの開発と廃熱利用技術集(昭49)
- 7) 西崎, 三浦, 細田, 北海道工業開発試験所技術資料 **9** (昭57)
- 8) 佐々木, 熱量, コロナ社(昭34)
- 9) JIS K2303-1980

9. 高圧DTAによる触媒性能試験

Test of Catalytic Activity by High-pressure DTA

奥 谷 猛*

石炭水添反応などの高圧反応の触媒性能試験には、従来、回分式オートクレブなどの高圧装置が用いられているが、多大の労力と高度の実験技術が必要である。これに対し、DTAは動的な非等温系での測定であり、かつ、広範囲の温度領域にわたって迅速に測定できるために、高圧反応に適用が多く試みられるようになった。ここでは、石炭水添反応に適用している例を紹介したい。

DTAを石炭水添反応の触媒の性能試験に適用した例

* T. Okutani, 北海道工業開発試験所：札幌市豊平区月寒東2条17丁目2-1 〒061-01

として石井ら¹⁾の研究がある。石井らは、容積約60mlの双子型オートクレブを用い、19.6MPa、500℃まで測定できる高圧DTA装置を試作し、水添反応に用いられる種々の触媒の性能を、300-450℃で発生する発熱ピーク頂点の温度から比較し、さらにDTA曲線と触媒のX線結果より、触媒作用を考察している。

石炭水添反応条件下では、水素の量が不十分である時、石炭の熱分解生成物の縮重合(炭化反応)も生じる。この反応は、水素添加反応と同様に発熱反応である。そのため、石炭水添反応においては、高温高圧下で反応物(石

9. 高圧DTAによる触媒性能試験

炭), 触媒と水素との接触を維持するための攪拌が問題となる。攪拌を行わない, あるいは, 攪拌が不十分な高圧DTA装置を用いる場合, 得られた発熱ピークは石炭水添反応と炭化反応の両者に帰因している。従って, 触媒の性能試験では, 十分注意を払わなければならない。石井らの研究¹⁾では, 攪拌を行っていないが, 取り扱った石炭は, 褐炭である住吉炭(C含量, 75.5%)である。この石炭は, 通常の高圧水素中での昇温過程で軟化溶解せず, 粉体のままで存在するので, DTA測定中は, 石炭, 触媒と水素との接触は十分保持されているものと考えられる。

軟化溶解する瀝青炭などの水添反応を取り扱う場合には, 電磁攪拌装置などの攪拌装置を取り付ける方法が考えられるが, しかし, 攪拌装置を取り付けることにより装置が大きくなり, 熱の検出精度, 感度の減少, 操作の煩雑さが加わり, DTA測定には好ましくない点が出てくる。そこで, 石炭, 触媒と水素との接触を維持するために, 試料中に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の様な水添反応に関与しない適当な粒径をもつ粒子を混合する方法^{2,3)}が考案された。この方法を用いることにより, 全ての石炭の水添反応についてDTA測定が可能になった。その結果の例をFig. 1に示した。石炭はLiddell炭(Australia産瀝青炭, C含量, 83.0%), 触媒は, (1)無添加, (2)赤泥-硫黄,

(3)塩化亜鉛である。(2)の赤泥-硫黄では, DTA曲線が350℃以上で発熱側にシフトするが, 450℃迄の測定範囲では, ピークは得られなかった。しかし, (3)塩化亜鉛では, 390℃にピーク頂点をもつ, 水添反応による発熱ピークが得られた。これらの実験では, 炭化反応は生じておらず, 塩化亜鉛触媒は, 赤泥-硫黄触媒よりも水添反応に対し高活性であることがわかった。

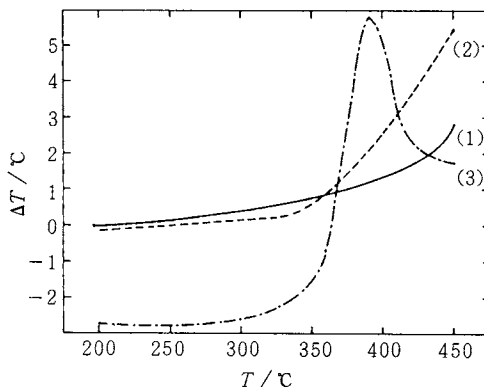


Fig. 1 DTA curves in hydrogenation of Liddell coal.

- (1) without catalyst,
- (2) red-mud sulfur catalyst,
- (3) zinc chloride catalyst.

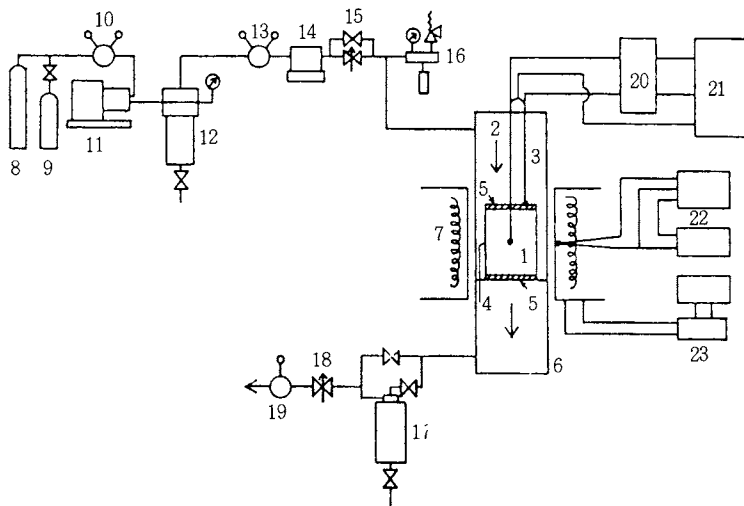


Fig. 2 Schematic diagram of high-pressure gas flow DTA apparatus:
 1, sample; 2, thermocouple (sample); 3, thermocouple (reference);
 4, sample cell; 5, porous stainless plate; 6, reactor tube; 7, electric
 furnace; 8, 9, gas cylinder; 10, pressure regulator; 11, diaphragm
 compressor; 12, accumulator; 13, pressure regulator; 14, mass flow
 meter; 15, flow control valve; 16, pressure transducer & safety
 valve; 17, drain separator; 18, flow control valve; 19, back pressure
 regulator; 20, DC amplifier; 21, recorder; 22, program controller;
 23, PID-SCR unit.

他のタイプのDTA装置として、Fig. 2に示したOne cellタイプの高圧ガスフローDTA装置⁴⁾が、石炭、触媒と水素の接触を良好に維持するのに適している。この装置は、気体が試料層内を通過するようになっており、気体-固体の接触が十分行なえるようになっている。測定は、29.4 MPa、700℃迄の範囲で可能である。DTA測定は、試料セル(4)の外部と試料層の中心の温度差を測定することにより行なわれる。

文 献

- 1) 石井忠雄, 真田祐治, 武谷 愿, 工化 **71**, 1783 (1968)
- 2) S. Yokoyama, S. Ueda, Y. Maekawa, M. Shibakoka, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* **24**, 289 (1979)
- 3) T. Okutani, N. R. Foster, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **22**, 308 (1983)
- 4) T. Okutani, S. Yokoyama, Y. Maekawa, R. Furuichi, T. Ishii, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **22**, 306 (1983)

結晶性高分子の融解温度決定のISO規格

国際標準化機構(ISO)のプラスチック関連の規格(第61専門委員会担当)のうち、熱分析技法を用いるものについては、本誌 **10**(1) 35 (1983)に紹介したが、そのとき進展がみられず、記述しなかった表記の規格につき、その後の情報が入ったので、以下に記述する。

それは、ISO/DIS 3146であり、1981年の大会において小修正が行われた後、1983年の大会で審議の結果、書面審査と共同実験による確認を行い、DIS (Draft International Standard) として議決することになった。共同実験にはカナダ、米国、イタリア、ソ連、日本が参加している。

規格は3つの方法より成る。A法は毛細管に充てんした試料の目視観察であり、B法は偏光顕微鏡により試料の光学的変化を観察するものである。これに対し、C法は、DTAあるいはDSCによる方法である。C法においては、50mg以下の試料を推奨昇温速度10K/minで加熱し、外挿開始温度とピーク温度とを求めることになっている。また、ICTA-NBSの標準物質(CRM)より、KNO₃、In、Sn、AgSO₄が推奨されている。

なお、この分野の日本における担当機関は、プラスチック標準試験方法研究会である。

(文責 電総研・小沢)

熱測定 の 進 歩 第 1 卷

(熱・温度測定と熱分析 1983)

編集：日本熱測定学会

B 5 判 130頁 ¥3,500円 (送料別)

発行：(株)科学技術社

〒113 東京都文京区湯島1-5-31
第一金森ビル Tel. 03 815 8163

〈目 次〉

1. 高温質量分析法による熱力学的研究…………… (名大工) 松井恒雄, 内藤奎爾……………	1
2. 高温、複雑冶金物質の熱測定…………… (東北大選研) 板垣乙未生……………	15
3. 新しい温度計・センサーの開発の現状と可能性…………… (化技研) 天谷和夫……………	25
4. Deconvolutionの基礎と現状…………… (化技研) 田中達博……………	37
5. サーマトロピック高分子液晶の熱的性質…………… (東理大) 小出直之, 竹田政民……………	55
6. 機能性高分子のカロリメトリ…………… (織高研) 森本 敏……………	69
7. 非電解質溶液の蒸気圧測定…………… (近畿大理工) 高木定夫……………	89
8. 金属、合金の熱測定…………… (東北大工) 平野賢一……………	103
付, 熱測定関連機器資料……………	S 2 ~ S 24