

混合エンタルピー測定用フロー型熱量計の問題点

小川 英生*, 村上 幸夫*

(昭和60年2月25日受理)

Problems in Enthalpy of Mixing Measurement by Using Flow Calorimeters

Hideo Ogawa* and Sachio Murakami*

Two types of flow calorimetric units for enthalpy of mixing measurement have been constructed. One is of the twin isoperibol type, using two silicon PTC sensors for temperature sensing. The other is of the twin conduction type, similar in fundamental structure to that of Wadsö *et al.* The heat sink in the conduction type unit was arranged so as to be in thermal contact with a thermostated water bath, resulting improvement of thermal stability. The final heat exchanger was also placed on the heat sink near the flow cells, to eliminate the "flow effect" effectively. The performance of these calorimeter units has been tested and problems are discussed. Excess enthalpy of benzene + cyclohexane system and enthalpy of dilution of aqueous urea solution were measured at 298.15 K, using these calorimetric units. The conduction type unit is better than the isoperibol type unit in precision and in the ease of procedure.

1. 緒 言

これまで、いろいろな系の混合エンタルピーを測定するために、数多くのフロー型熱量計^{1)~5)}が報告されてきた。これらは抵抗温度計などを使用してセルの温度を測定する等温壁型(または断熱型)と、セルから熱浴への熱流を熱電対やサーモモジュールによって検出する伝導型の二つの型式に大別される。型式が異なれば、装置の特性や使用方法もそれぞれ異なるが、これまで両者の装置を比較、検討した例は少ない。

フロー法による混合エンタルピーを精度良く測定するのに必要な情報を得るために、この代表的な二つの型式のフロー型熱量計を試作し、それぞれの装置について特性のテストを行なった。この論文では、試作した装置の概略と、特性のテストより明らかになった、それぞれの型式における問題点及び、この種の装置の改良法と検定

法について報告する。

2. 装 置

検出回路、恒温槽などの周辺機器は、一組を共用して、2種類の熱測定ユニットを試作した。設計に際し、できるだけ特殊な部品を使用しないで、汎用性の高い装置とするよう心掛けたが、これは高価な機器を購入しなくても、簡単な電子回路についての知識があれば、充分正確な装置が製作でき、熱測定が行なえる事を示すためである。

2.1 シリコン温度センサを使用した熱測定ユニット(等温壁型)

Fig.1(a)に示したように双子型とした。センサの自己加熱による温度上昇を補正するため、混合セルより先に参照セルへも、試料液体を通すようにした。混合セル、参照セルは、それぞれデュワー容器の2本の円形の開口部の中に収めた。混合セルの断面図をFig.1(b)に示す。

検出に使用したシリコン温度センサ(KTY 10A, SIEMENS)は-50℃~150℃の広い温度範囲で、ほぼ一定の正の温度係数を持つため、Fig.2のようなブリッ

*大阪市立大学理学部：大阪市住吉区杉本 3-3-138
〒558

Faculty of Science, Osaka City University
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558

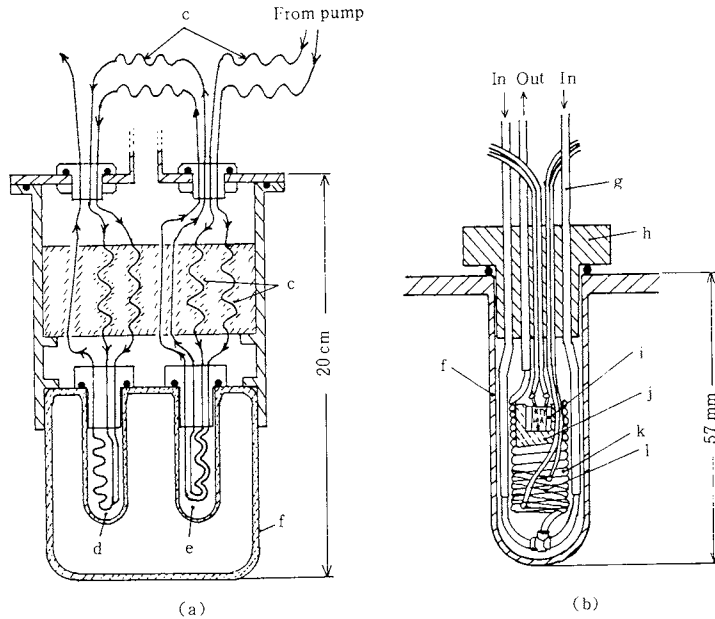


Fig. 1 Schematic diagrams of calorimetric unit (a) and mixing cell (b) of isoperibol type. c, heat exchanger; d, mixing cell; e, reference cell; f, glass dewar vessel; g, teflon tube; h, teflon plug; i, silicon PTC sensor; j, sensor holder (brass); k, coiled stainless-steel tube (40 cm long); l, manganine wire heater (50 Ω).

ジ回路とした場合、温度に対する出力電圧の直線性は極めて良い。ブリッジ供給電圧 1.5 V とした場合、15~45 °C の範囲で $\Delta V/\Delta T \cong 2.05 \pm 0.0016$ (mV K⁻¹) である。

等温壁型では、セル内で発生したエネルギーの大部分が、流れ去る溶液によって持ち出され、熱交換器ブロックに蓄積されないため、伝導型のように熱容量の大きな熱浴(ヒートシンク)は不必要である。また発生した熱によるセルの上昇温度も大きく、熱測定ユニットは小型で構造が簡単な割に高感度とすることができた。またシリコン温度センサがサーモモジュールに比べ安価であるため、後述する伝導型の熱測定ユニットの数分の一の費用で製作できた。

2.2 サーモモジュールを使用した熱測定ユニット(伝導型)

サーモモジュールを使用した熱測定ユニットは、Fig. 3 に示したように、Wadsörs³⁾ のものと類似の双子型である。今回の試作品は、熱浴とセルの配置に改良を加えてある。混合セルで発生した熱が熱浴に伝わり、熱浴の温度が上昇し続けると、参照セルへ熱が流れ込み、正常なデュアル動作をしなくなる。混合セル側のみの信号を出力するシングル動作では、この問題は起らないが、出力信号は不安定である。熱浴を分散して配置すると、場所的に不均一な温度分布が生じる恐れがあるので、熱浴

は一ヶ所にまとめ、直径 20 mm の真鍮製サポーター 2 本を経て潜水容器のフタと熱接触させた。熱浴に対するこのような問題は、他の伝導型の装置(DTA)についても言える。

混合セルは、ステンレススチール管(内径: 1.0 mm, 長さ: 53 cm)をうず巻状に巻いたかきまぜ部に、ステンレススチールブロック製混合部を銀ロウ付けし、ウッドメタルで銅板にはさみ込んだものである。検量ヒーターはマンガン線(50 Ω)を混合部の近くのパイプに直接巻きつけた。参照セルも同一構造であるが、試料液体は通さない。試料液体は、セルに近い熱浴上に設けられた熱交換器を通過してから、混合セルへ導かれる。

各セルの片面は、127 対のサーモモジュール(CP-14-127-06 L, MELCOR)を介して熱浴に接し、もう片面は熱的に絶縁され、熱の逃げを一定にするため、ブロックでおおわれている。

2.3 周辺機器

2.3.1 定速ポンプ

フロー法による測定の精度を左右する要因の一つは、試料液体を送る定速ポンプの流速の安定性及び再現性である。水溶液の測定に使用したポンプは、LKB 社のペリスタティック型ポンプをステッピングモーターで駆動するように改良したものである。流速の再現性は $\pm 0.5\%$

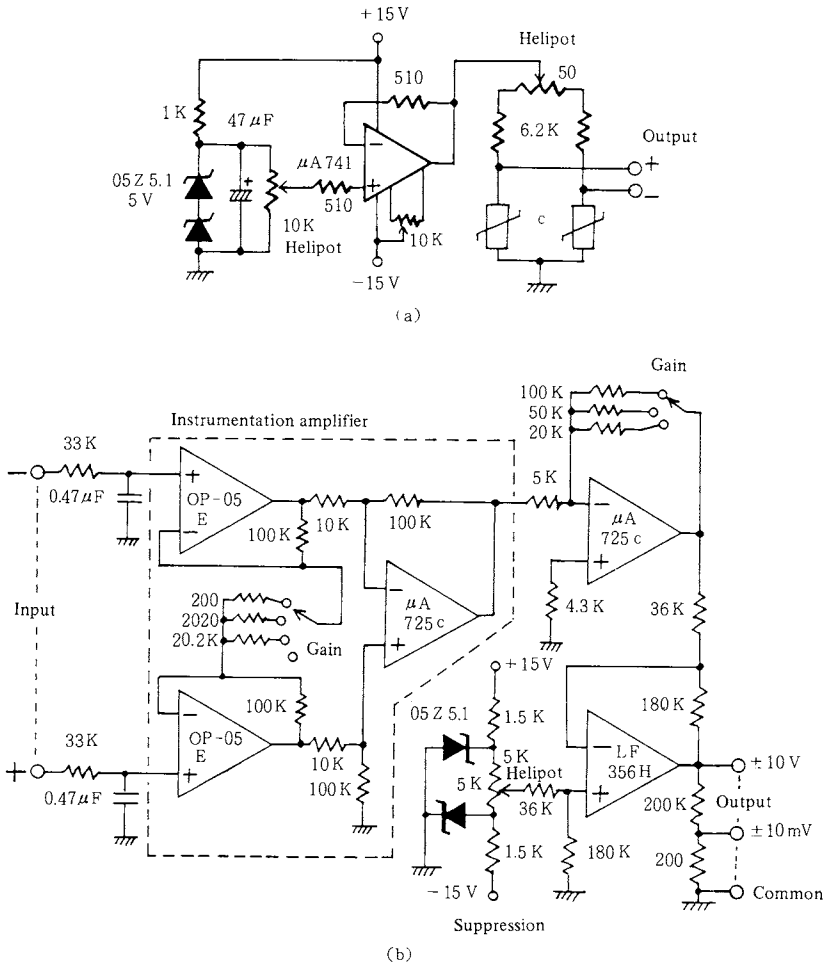


Fig. 2 (a), Wheatstone bridge circuit for isoperibol type calorimeter; (b), schematic diagram of differential amplifier for both calorimetric units. c, silicon sensor (KTY 10A, SIEMENS). Resistance in ohm.

以内であった。

有機溶媒に対しては、試作したピストンポンプを使用した。このポンプはピストンとねじを切った棒を同軸上に連結し、ナットの回転で推進する構造である。ナットはステッピングモーター (KP6 M2-001, 日本サーボ) により 1/30 の減速ギヤを介して回転する。こうする事により、モーターの 1 ステップ当たりの流量は、 $3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ で、モーター及びギヤのバックラッシュなどによる脈流を十分に小さくする事ができた。また低速回転で生じるステッピングモーター特有の振動を減らすため、励磁電流を減少させるようにした。

モーターの回転数は、V/F コンバーター (VFQ-1C, DATEL) より出力される発振周波数を 1/1000 に分周した信号を用いた。発振周波数は V/F コンバーターの

出力を直接周波数カウンター (MH-714, 本多通商) でモニターするようにした。流速の設定は直線的に変えられ、低速でも 5 桁で表示できる。

試作したポンプの流速は二つの方法で決定した。容量既知の毛細管付きガラス容器を満たすのに必要な時間を測定する容量法と、水を使った重量法である。どちらの方法の結果も 0.05% 以内で一致し、流速の再現性は $\pm 0.05\%$ 以内であった。

2.3.2 検量とヒーター回路

電圧レギュレーター IC を使用した定電圧電源と、電流減衰用抵抗からなる電源を試作した。回路電流は、数本の金属被膜抵抗を組合せた標準抵抗の両端電圧を $4 \cdot 1/2$ 桁のパネルメーター (DM-4100D, DATEL) で計測して求める。10, 33, 100, 330, 1KΩ の 5 種類の標準抵

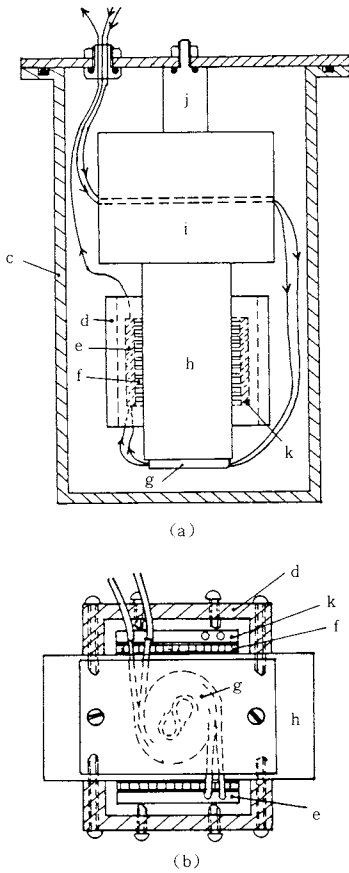


Fig. 3 Block diagram of conduction type calorimetric unit. (a), side view; (b), bottom view; c, submarine chamber (10 cm i.d. and 20 cm long); d, lid (brass block); e, mixing cell (4×4×0.4 cm); f, thermomodule (CP-1.4-127-06L, MELCOR); g, final heat exchanger; h and i, copper block (h: 3.5 kg, i: 3.4 kg); j, brass supporter (2 cm o.d.); k, reference cell.

抗を切り替える事により、 $5 \times 10^{-1} \sim 8 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ の電気エネルギーを±0.02%以内の精度で、ヒーターに供給できる。内蔵標準抵抗の検定は、ヒーターの代わりに10Ω標準抵抗(WSA, 横河電機製作所)を接続し、その両端電圧をデジタル電圧計(2503, 横河電機製作所)で測定して求めた。また各セルの検量ヒーター(マンガン線, $R \approx 50 \Omega$)は、試作した電源より、既知の電流を流した際の両端電圧を測定して、抵抗値を決定した。5種類ある標準抵抗のうち、どの標準抵抗を使用しても、ヒーターの抵抗値は0.02%以内で一致した。このような検定法は、接触抵抗を含めないで計測できる事や抵抗値の回路電流依存性(温度ドリフトに起因する)が調べられる等の利点がある。

2.3.3 熱量変化検出回路

シリコン温度センサブリッジ及び、サーモモジュールの出力は、Fig.2に示したような直流差動アンプで増幅した後、デジタルパネルメーター(DM-4100D, DATEL)で数値化し、同時にレコーダーでモニターした。差動アンプの初段は、高精度オペアンプ(OP-05E, PMI)を使用して計装アンプ⁶⁾型式とした。これは差動増幅の回路において問題となる同相ノイズを、オペアンプ自身の同相入力除去比(OP-05Eでは123 dB)で除去すると共に、高い入力インピーダンスを持つ回路として、ブリッジ出力によく用いられている。試作したアンプは $200 \sim 10^6$ 倍の増幅率を2.5倍ずつ変えられ、オフセット電圧の温度ドリフト及びノイズ電圧は $0.6 \mu\text{V}$ 以下であった。

2.3.4 恒温槽

等温壁型と伝導型の熱測定ユニットは、共に小型(外径:11 cmφ, 高さ:20 cm)であるので、内容積 53 dm^3 の小型恒温槽を製作した。したがって設定温度の変更は容易である。温度制御用の150 Wの線ヒーターは、かきませ機のプロペラの周囲に取りつけた冷却水を循環するコイル状の銅管に巻きつけた。この銅管コイルの外側に、シリコン温度センサと、ブリッジを内蔵したプローブを配した。ブリッジ出力は2.2.3節で述べた高精度オペアンプを用いた増幅器に入力し、設定温度からのずれを検出した。またヒーターは、増幅器出力に比例して位相の変わる交流位相制御回路により制御した。25, 35, 42℃で制御を行ない、水晶温度計でモニターした結果、どの温度でも長時間ドリフトは $\pm 4 \times 10^{-4} \text{ K}$ 以下であり、短時間ではON-OFF制御方式で生じるような不安定さは全く現われなかった。

3. 結果及び考察

3.1 装置的特性と改良

フロー型熱量計は、混合を開始して定常状態になった時、アンプ出力のベースラインからの変位、 ΔV は、単位時間当たりの観測熱量変化、 $\Delta Q/\Delta t$ と次式のような関係がある。

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \epsilon \Delta V \quad (1)$$

ここで ϵ は流速と試料液体の熱容量に依存する検量定数である。(1)式のような関係が成り立つ場合は、熱量評価が容易である。試作した装置について、熱量評価の式を使用する場合、装置的特性がその式に合っているかどうか確認する必要があるので、各熱測定ユニットの特性を検討した。

3.1.1 等温壁型熱量計

この型式のセルは、センサに自己加熱があり、断熱性

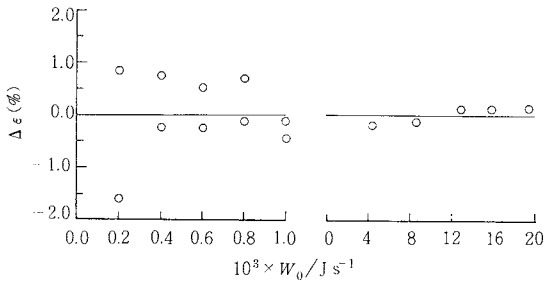


Fig. 4 Deviation of calibration constant, $\Delta\epsilon$, at various heating power, W_0 , for isoperibol type. Water was used as the flowing liquid.

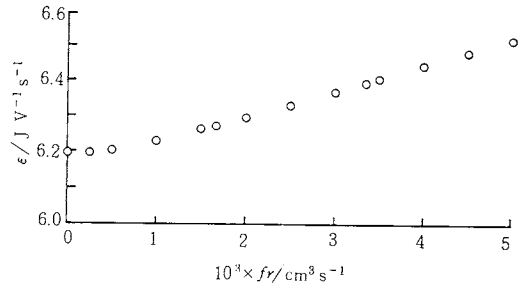


Fig. 5 Flow rate, fr , dependence of calibration constant, ϵ , for conduction type. Water was used as the flowing liquid.

が良いため、常に液体を一定流速で流しておかないと、ベースラインは安定しない。また試料液体の混合を開始してから熱的定常状態になるまで、水溶液の場合に35分も要した。センサの入っているホルダーを小さくすると、増幅率は20%程度小さくなるが、セル内の温度分布は大きくなり、有機液体の混合エンタルピー測定に1%以上の誤差が見られた。このことより、熱が逃げる速度とセルの熱容量の大きさの関係は、重要な問題であると考えられる。セルに有機液体のような熱伝導及び熱容量の小さい液体を流す場合は、水溶液よりもセルの温度上昇と温度分布は大きくなるので、セルの温度分布を減少させるために、全体を銅管内に収めたり、増幅率を小さくするために、温度一定のブロックに熱を逃がす構造とする事などが、改良法として考えられる。

検量定数 ϵ は Fig. 4 に示したように、大きな熱量に対しては $\pm 0.16\%$ 以内で一定であったが、小さな熱量に対しては $\pm 1\%$ 程度の誤差が生じた。これは増幅率が大きいため、検出回路のノイズやドリフトによってもたらされたものである。ブリッジ供給電圧や増幅率を大きくすると、ノイズも大きくなるので、特に微小熱を測定する場合は、感熱体を抵抗温度係数の大きなものに交換する必要がある。サーミスタはよく用いられているが、ブリッジ出力の温度特性は良くない⁷⁾ので注意が必要である。

試作した等温壁型熱量計の熱感度は、検出アンプ入力換算値で、ブリッジ供給電圧が2Vの時 $1.6 \times 10^{-1} \text{ V s J}^{-1}$ であった。

3.1.2 伝導型熱量計

市販のフロー型熱量計に、同一の液体を流すだけで出力電圧の変位が生じることが報告され、その原因として液体とチューブ内側壁面との摩擦熱とかきませ熱などが挙げられた²⁾。しかし、今回試作した装置ではこのような効果はほとんど見られなかった。試作品のセルの構造は市販品とほとんど同一であることから、この流れの効

果の原因は、熱浴に熱がたまったり、恒温槽の温度分布のために、混合セル付近のブロックと、熱交換器に温度差が生じるためと考えられる。またベンゼン+シクロヘキサン系の混合が吸熱過程である事を利用して、ヒーターを利用した熱補償法で混合エンタルピーを測定した。観測熱量変化は、熱補償を行なわないで測定した結果と全く一致した。これらの特性は2.2節で述べた熱浴の構造が効果的である事を示唆している。混合を開始してから、熱的定常状態になるまでの時間は、約12分であった。

検量定数 ϵ は、等温壁型と同様、流す液体と流速を一定にした場合 $\pm 0.03\%$ 以内で一定であった。これはサーモジュールの出力電圧が、両面の温度差に完全に比例する特性からも当然の事と言える。伝導型のもう一つの特徴は、 ϵ の流速と流れる試料液体の C_p への依存性が小さい事である。Fig. 5 に ϵ の水に対する流速依存性を示したが、ベンゼンやシクロヘキサンなどの有機液体に対しても、全く同様な傾向を示した。仮に流速が小さくなったために、セル内での温度分布が大きくなったとしても、サーモジュールは平面上の127点で、セルから熱浴へ流れた熱量の和に比例した出力を与えるため、流速依存性が小さいものと思われる。このように、試作した伝導型熱量計には構造上の重大な欠点は見当たらなかった。

試作した熱量計の増幅器入力換算熱感度は $1.6 \times 10^{-1} \text{ V J}^{-1} \text{ s}$ で、等温壁型と同程度である。しかしモジュールは出力インピーダンスが低いので、電圧性ノイズが小さい利点がある。更に感度を上げるには、セルと接触している表面積当たりのP-N接合の対の数を増やす方法があるが、熱浴の温度の安定性や、混合セルと参照セルのバランスも同時に向上させる必要がある。特に、熱交換器の温度とセルを取り付けた熱浴の温度とが、厳密に一致していなければ、外部から持込まれた熱を測定する危険性がある。

3.2 セルの混合能率

混合エンタルピー測定を行なう系は、混ざり易い系ばかりとは限らない。一般に混ざりにくい系として、1)粘性の高い系、2)密度に大きな差がある系、3)熱力学的に相分離状態に近い系、などが挙げられる。フロー法では、混合後の溶液はセルから流れ去ってしまうため、特に問題である。3)の系に対しては、セル内で相分離を起こしているかどうか、直接確かめる方法はないので、排出される溶液が均一であるかどうかで判断するしかない。1)と2)の系に対しては、予めセルがどの程度の混合能率を有しているか調べる事ができる。1)の系として、ショ糖水溶液の希釈エンタルピーを等温壁型熱量計で測定した。ショ糖の20 wt% 溶液と水との1:1混合の結果は、Guckerら⁸⁾の値の80%しか検出できず、溶液濃度を低くしていくと文献値に接近する傾向が見られた。等温壁型熱量計のセルの混合部の長さは40 cmであり、完全混合され、生じた熱量変化を完全に吸収するには短かすぎるようである。

2)の系として、クロロベンゼン+トルエン系の混合エンタルピーを伝導型熱量計で測定した。Fig. 6にこの系の1:1混合の時の混合エンタルピーを、種々の全流速に対してプロットした。全流速が $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 付近では、混合エンタルピーはほぼ一定の値を示し、また我々の以前の混合エンタルピー測定の結果⁹⁾とも一致する。このことより流速を速くする事により乱流が起こり、完全混合が成立すると考えられる。従って密度差のある2液体が乱流を起こさず混合する際には混ざりにくく、誤差の大きい結果をまねくので特に注意が必要であ

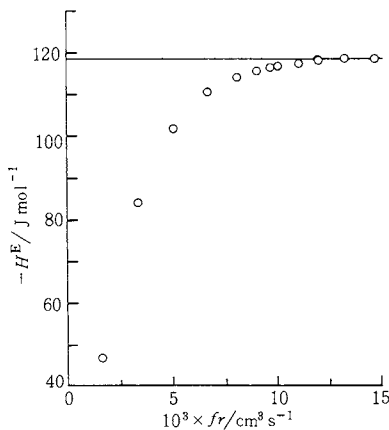


Fig. 6 Dependence of excess enthalpy on total flow rate, fr . H^E , for x toluene + $(1-x)$ chlorobenzene system at $x=0.4888$. Solid line, our previous result⁹⁾. The conduction type unit was used.

る。伝導型熱量計のセルの混合部の長さは53 cmであったが、さらに混合能率を良くするためには、混合部を長くしたり、乱流を起こし易いように、節目をつける方法が考えられる。

3.3 測定上の問題

等温壁型熱量計は、時定数が大きい欠点があり、定常状態を待っている間に、大量の試料を消費する。従ってこの装置を使用する測定は、時間と試料を節約するため、簡易的な熱補償法により行なった。検量ヒーターを用いて補償しきれなかった分のベースラインからの変位は、検量定数を使用して補正した。

伝導型熱量計では、時定数が小さく、熱補償する必要がないので、操作は簡単である。全流速を一定にしないで混合しても、熱量評価が行なえるようにするため、検量定数の流速依存性を予め求めるようにした。混合比の極端な組成での混合において、片方のポンプを低速で使用すると、脈流のため観測熱量に誤差をもたらす事があるが、全流速を大きくすることにより、脈流を相対的に小さくする事ができた。

試作した装置の精度を検討するため、このような方法により標準系の測定を行なった。等温壁型熱量計は、有機液体のモル過剰エンタルピー(H^E)測定には向かないので、尿素^{*1}水溶液の希釈エンタルピーを測定した。得られた結果^{*2}をGuckerら¹¹⁾の積分希釈熱の式から求めた計算値と共に、Table 1に示した。我々の結果は、計算値と1%前後で一致しているが、この1%の誤差は、観測熱量が微小なことから現われる検出回路の不安定さと、ペリスタティック型ポンプの不安定さに起因すると考えられる。

伝導型熱量計を使用して、ベンゼン+シクロヘキサン^{*1}

Table 1 Enthalpy of dilution, ΔH of aqueous urea solutions at 298.15 K, measured by using the isoperibol type unit.

| M_i ^{a)} /mol kg ⁻¹ | M_f ^{b)} /mol kg ⁻¹ | ΔH /J mol ⁻¹ | $\Delta H(\text{calc})$ ^{c)} /J mol ⁻¹ |
|--|--|------------------------------------|---|
| 0.9654 | 0.4679 | 158.2 | 161.1 |
| 1.3861 | 0.6656 | 220.1 | 221.8 |
| 1.8402 | 0.8711 | 281.6 | 283.7 |
| 1.8402 | 0.8696 | 284.9 | 284.1 |

a): initial molality

b): final molality

c): calculated from the equation of Gucker *et al.*¹¹⁾

*1 尿素はSwalz Mann社のultra pure 試薬をそのまま、水、ベンゼン、シクロヘキサンは常法により精製して使用した。

*2 電量モル濃度計算に必要な溶液密度は、文献値¹⁰⁾を使用した。

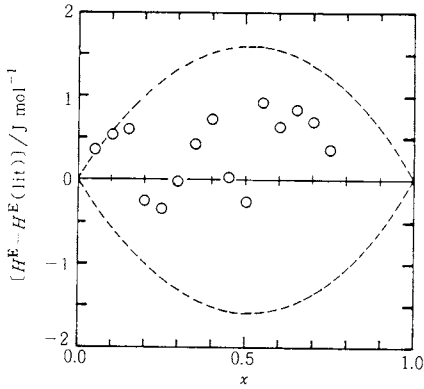


Fig. 7 Deviation from literature value¹²⁾ of excess enthalpy for x benzene + $(1-x)$ cyclohexane system at 298.15 K. ○, Present result obtained by using the conduction type unit. Broken lines show $\pm 0.2\%$ deviation.

系の H^E を測定した。Fig.7 に得られた H^E の測定結果と文献値¹²⁾ との差を示した。今回の結果は、文献値と $\pm 0.2\%$ 以内で一致しており、試作した伝導型熱量計は十分な精度を有することがわかった。

文 献

1) P.R. Stoesser and S.J. Gill, *Rev. Sci. Instrum.*

38, 422 (1967).
 2) P. Monk and I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.* 22, 1842 (1968).
 3) J. J. Christensen, L. D. Hansen, D. J. Eatough, R. M. Izatt and R. M. Hart, *Rev. Sci. Instrum.* 47, 730 (1976).
 4) E. E. Messikomer and R. H. Wood, *J. Chem. Thermodyn.* 7, 119 (1975).
 5) M. A. Siddigi and K. Lucas, *J. Chem. Thermodyn.* 14, 1183 (1982).
 6) 谷本 茂, “オペアンプ実戦技術”, 誠文堂新光社, 東京(1980), p.115.
 7) 二木久夫, 村上孝一, “温度センサ”, 日刊工業新聞社, 東京(1980), p.74.
 8) F. T. Gucker, Jr., H. B. Pickard and R. W. Planck, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 459 (1939).
 9) I. Fujihara, M. Kobayashi and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* 15, 1 (1983).
 10) “International critical table”, McGraw-Hill, N.Y. (1928) Part 3, P 128.
 11) F. T. Gucker, Jr., and H. B. Pickard, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1464 (1940).
 12) R. Tanaka, P. J. D'arcy and G. C. Benson, *Thermochim. Acta* 11, 163 (1975).

〈新刊〉

熱測定の新進 第3巻

(熱・温度測定と熱分析 1985)

B5判 106頁 1部定価4,000円 円300

- | | |
|----------------------------|-------------------|
| 1. ac カロリメトリーの最近の進歩 | (名大工) 八 田 一 郎 |
| 2. 二成分溶液の体積変化 | (阪市大理) 村上幸夫・田村勝利 |
| 3. 分析化学における熱測定 | (お茶の水大理) 藤 枝 修 子 |
| 4. 複合酸化物の等温分解平衡に及ぼす酸素分圧の効果 | (東工大工材研) 中 村 哲 朗 |
| 5. 土壌微生物活性の熱測定による評価 | (農業環境技術研) 金 野 隆 光 |
| 6. 温度測定法の新動向 | (化技研) 天 谷 和 夫 |
| 7. 蓄熱技術の進歩と熱測定 | (電総研) 神 本 正 行 |
- 付 熱測定関連機器資料

編集 日本熱測定学会

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
 電 話 03-815-8163