

解 説

溶液用を中心とした熱量計の開発と応用 — 熱量計形式の選択と設計手法 —

小川 英生

東京電機大学 理工学部 理学系

(受取日：2019年3月8日，受理日：2019年4月10日)

Development and Application of Solution Calorimeter – Guide for Selection of Detection Principle and Design Technique of Calorimeter –

Hideo Ogawa

Division of Science, School of Science and Engineering, Tokyo Denki University

(Received Mar. 8, 2019; Accepted Apr. 10, 2019)

In the past 40 years, several types of solution calorimeters have been designed and constructed in my laboratory. Suitable construction type and detection principle were selected for each calorimeter considering required precision, measurement purpose, term for development and costs or fund. Improved Picker's type flow calorimeter was designed to measure excess heat capacity with "direct mixing" mode, which was enabled by making two flow paths in the each flow cells. Twin conduction type of flow microcalorimeters were developed for excess enthalpy of binary liquid, and enthalpy of dilution of polymer solution taking account of high accuracy and precision. A simple isoperibol calorimeter for heat of solution was constructed using a Dewar vessel to write a text book for undergraduate student at first, however this prototype was succeeded to development of the research level adiabatic one. To visualize the "calorie" of food or fuel, simple combustion calorimeter was assembled using thermometer, stirrer, beaker and flask to record the movie for scientific TV program. In those developing of calorimeter, suitable type of detection, mixing or reaction manner and construction details have been selected to save time and money for construction, and those viewpoints will be important to familiarize means of calorimetry to the scientific research and industrial analysis.

Keywords: flow microcalorimeter, conduction calorimeter, adiabatic calorimeter, excess enthalpy, excess heat capacity, enthalpy of solution

1. はじめに

先端の溶液用熱量計は試料量のマイクロ化，測定精度の高精度化や温度と圧力の測定条件の広帯域化を追求して開発・改良が行われてきたため，複雑な構造となり市販品は高額で手に届きにくい物となってきた。自作する場合は機械，電気，材料，情報処理の知識と工作技術・経験が必要であり，試作改良を数回繰り返すため開発に時間を要する。装置開発をしているとしばしば「工作は技師の仕事で研究者が行うべき仕事ではない」との見解を示され，斬新なものでなければ開発した装置のみの論文は困難で，装置製作後に実験が始まるので，短期間で成果を上げにくい。また装置に懲って，研究手段が目的化してしまう場合も多い。このような現状が実験手段として熱量測定法の採用を遠ざける原因となっている可能性がある。

しかし言うまでもなく実験装置構築は実験科学における重要なスタート地点である。独自の装置の開発により他の研究者が行えない実験が可能となり，装置開発から取り組む研究者が減少するなか，装置研究者の希少価値は急上昇

しているように感じられる。また，実験装置構築のノウハウを持ち独自装置による予備の実験が行えることにより企業や他研究機関との連携や外部資金獲得のきっかけともなりうる。著者は学部卒業研究以来，40年以上にわたって熱量計の製作に取り組んできた経験から，研究環境や研究費に恵まれない方にこそ是非，熱量計の自作に挑戦されることをお勧めしたい。

熱量計製作や開発は決して難しくない。実験の目的を十分に検討して要求する精度と機能を絞り込むことで，製作コストと時間は大幅に節減可能で，実際，多くの装置は安価な部品と汎用機器，市販電子計測機の組み合わせで構築可能である。初めは研究の中心の実験用ではなく，補足データ取得用のつもりで製作していく過程で，経験を積む事ができる。本稿では熱量計製作と改良への参考として頂くため，溶液熱量計の基本と筆者の熱量計製作と測定の事例をいくつか紹介する。いくつかの出版物に熱量計の自作例や，熱量計と測定法の技術的な解説が書かれているので本稿と合わせて参考にして頂きたい。¹⁻⁴⁾

2. 溶液用熱量計の特徴と形式選択

熱量計の熱量検出原理は基本的に、(1) 熱の逃げを完全に無くして試料の温度上昇を測定する断熱型か、(2) 反応(混合)セルから一定温度の熱ブロックへの熱伝導量を測定する伝導型かに大別され、その中間として(3) デュワー瓶で熱の逃げを小さくした容器を恒温槽に収めた恒温壁型がある。(3)の方法では熱の逃げを Fig.1 に示したようにニュートン冷却曲線で補正することで(1)と同じ熱量検出原理となる¹⁾。図において断熱温度変化と見なす評価時間点²⁾は、混合時では逆緩和関数型曲線となるため、温度変化の立ち上がりの時定数後、即ち 63% 立ち上がったところに取り、検量ヒーターで加熱した場合は 50% 温度変化したところにする。最近著者は簡易な熱量計として(4) 恒温壁型の熱の逃げを逆に大きくした疑似伝導型を試作しており、この方法では(2)と同一の熱量評価法となる。この詳細は次報で述べる。他に特殊なものとして(5) 混合セルを一定冷却速度で冷却しながら温度を一定に保つように加熱制御する等温動作型(アイソサーマル)があり、(5)は熱力学的に測定温度が最も厳密とされている。

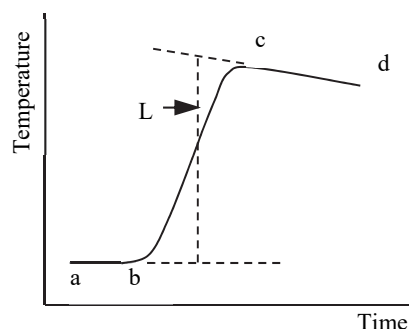


Fig.1 Typical thermogram obtained by isoperibol calorimeter measuring enthalpy of dissolution. Solute was mixed to solvent at point b, Baseline a – b of before mixing and cooling curve c – d of after mixing were extended to the estimation time to evaluate L of imaginary adiabatic change of temperature on mixing.

溶液の性質を研究する上では溶液の熱容量測定や昇温熱分析よりも、純成分同士の混合、溶質の溶媒への溶解や溶液の希釈に伴うエンタルピー変化の測定の方が、溶液の性質の混合・希釈前の状態との異なりがわかるため広く行われている。熱容量測定では断熱型が用いられるが、溶液と混合前の純液体との熱容量差が小さいので温度走査型の熱量計は用いられず、溶液と参照液体との熱容量差の測定が行われる(4節)。溶液の過剰定圧熱容量は要求精度が高くなければ過剰エンタルピー(混合エンタルピーと一致)の温度変化からも求められる。溶液の混合、溶解、希釈熱測定用熱量計では、連続した測定に用いるには伝導型や疑似伝導型の測定原理が適しているが、混合やかき混ぜ機構が必要となる。混合方法がバッチ法(1回混合)の場合は断熱型や恒温壁型の測定原理でも製作できる。

熱量計は操作性、精度、迅速さ、測定条件など要求性能が良いほど高額となるので、装置導入にあたってまず、①要求精度、②汎用性、③予算と開発(調達)期間④要求測定速度および⑤試料量の検討を勧める。一般に高額かつ装置構造が複雑となるのは、熱量検出形式では、恒温壁<疑似伝導<断熱<伝導型の順となり、温度や熱伝導量の検出方式では、ガラス液柱温度計<白金測温体<サーモモジュール=サーミスタブリッジによる検出の順となる。

液体試料を扱う溶液用熱量計では、その性質を生かして固体用や気体用と異なる装置構造を採用することができる。“液体”が高密度で体積当たりの熱容量の大きな流体である

ことから、試料の混合や外部から熱量計本体内への導入方法としてバッチ法(隔壁法やシリンジによるインジェクション法)、フロー法、逐次希釈法や滴定法が採用できる(Table 1)。フロー法以外ではセルを気体用のように完全な気密構造とする必要もなく、精密熱容量測定用途以外では固体用の様に高真空に保つ必要も無い。また、溶液を穏やかにかき混ぜることでセル内の温度分布を小さく保つことができるので、セルの外側の温度を断熱制御することも容易である。一方、有機溶媒など揮発性の試料を扱う場合は蒸発熱の影響を受けないように気相(蒸気相)の体積をできるだけ小さくし、気密性を高くする必要があるが、一定容積のセルでは少量の気相部分を残し、大気圧に通じる細管を設置しないと、わずかな体積変化でも大きな圧力変化を生じてしまう。混合希釈方式は、バッチ法<連続希釈法<滴定法<フロー法の順に構造が複雑となり製作費用と時間が必要となる。試料量は溶質: 0.1~1 g, 溶媒や純成分液体: 数 mL~数十 mL のものの製作が容易である。

Table 1 溶液熱量計の試料の混合、溶解、希釈法の得失

方 法	バッチ法 隔壁法	逐次希釈法 滴定法	フロー法 連続希釈法
仕組み	セル中に隔壁で仕切った二つの部屋に二種の試料をセットし、隔壁を除いて混合する	一方の試料液体にセル外部からもう一方の液体を数回に分けて続けて注入する。	2 台の微量定速ポンプから 2 種類の試料液体をセルにフローさせて混合・希釈する。
利 点	小型、最も簡単、安価に製作できる。自作可能で取り扱いやすい	1 回のセットで濃度変化のデータが連続して得られる。	ポンプの流速変化で全混合比の測定が迅速にできる。気相がない。累積誤差がない。
欠 点	1 回の試料セットで 1 点のデータしか得られない	1 点ごとの精度が低く誤差が累積されていく。	平衡状態に到達しないので試料が流れ去る危険性がある

3. 恒温水槽その他の要求性能

高精度な溶液熱量計では恒温槽が必要となるが、熱量検出法によって恒温槽の要求性能が異なる。断熱型熱量計では恒温槽温度を熱量計内の試料と同温度に制御する必要があり、溶解熱の場合(6節)、試料溶解時の温度変化速度が極めて速いため断熱温度制御の追従を早くする必要がある。そのため恒温水の熱容量の小さい小型の恒温槽(1 L 以下)を製作し、目的温度より 2 K 低い恒温水を循環しながら熱量の大きなヒーターで制御する。試料と加熱直後の恒温槽循環水の温度差をサーミスタブリッジで検出し直流精密アンプで増幅後、市販の PID 制御ユニット(チノー, DB550 など)でヒーターを交流ゼロクロススイッチング制御することで、溶質の溶解後数秒で温度変化に追従させることができる。恒温壁型では余り外部の温度変化の影響を受けないので、±0.1 K 程度の市販の恒温槽に収める事で十分高精度な測定ができ、恒温槽を使わなくてもデュワー瓶を用いるだけで KCl の水への溶解熱を 3% 以内の精度で測定できる(7節)。伝導型と疑似伝導型では原理的に恒温槽の温度

のゆらぎはベースラインのゆらぎに直結する。高精度測定のためには ± 1 mK 以下の恒温槽が必要となる。さらに微小熱量の高精度測定のためには、出力信号中の外部(恒温槽)の温度ゆらぎによる成分を取り除く目的で、試料セルと同じ構造で同じ熱容量の参照セルを熱ブロックに試料セルと対照的に配置した双子型熱量計を設計する必要がある。

他に熱量計に必要な構成要素として温度差や熱伝導量の検出回路の微小電圧出力を増幅する精密 DC アンプ、出力信号電圧に対応する単位時間当たりの熱量 (J s^{-1}) に換算するための電氣的検量回路があるが、これらは直流電子回路の知識があれば自作できる。^{1,2)} アンプ出力は種々の方法で A/D 変換して PC に取り込めるが、出力電圧の定常状態を測定するフロー型熱量計以外は、恒温壁型では出力の時間変化を取って、伝導型では出力の時間積分値を求める必要があるため、信号サンプリング時の時間記録が正確な方式が必要となる。

4. 熱容量測定用フロー型熱量計

Picker らは基準液体と試料溶液との体積当たりの熱容量差を精密に測定するフロー型熱量計を報告した。⁵⁾ この方式をさらに改良し、Fig.2 に示したように、①各セルの流路を二つとし、②サーミスターをセンサーに、金属被膜抵抗をヒーターとすることで電子回路の精度を向上させ、③2 台の精密なピストンポンプで純成分を送ることで直接過剰熱容量を高精度測定する熱量計を開発した。^{6,7)}

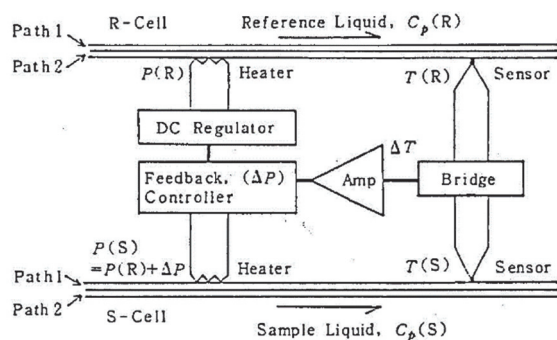


Fig.2 Schematic diagram of flow calorimeter for measuring heat capacity of liquid. T and P denote temperature and heating power.

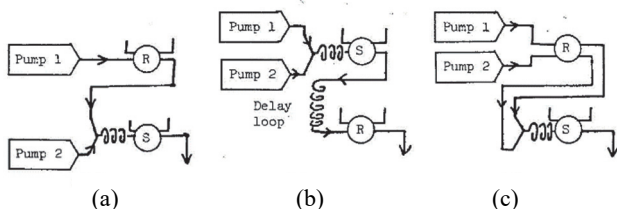


Fig.3 Flow system of calorimeter. S and R denote sample and reference cells, respectively. (a) is mode for calibration of heat loss, (b) is delay mode (Picker's normal mode) and (c) is direct mixing mode for excess heat capacity measurement.

サーミスタブリッジ回路は熱交換器と二つのセルの 3 系統の回路としている。恒温槽との熱交換器を経て流れた 2 液体は先ずヒーターで加熱され、センサーまで流れることで温度分布を解消した後、両セルの上昇温度を検出する。試料セル側に流れる液体の熱容量が参照セルと異なることで両セルは温度差を生じるが、この温度差信号を 0 にするように、試料セルのヒーターを比例・長時間積分方式で負

帰還 (PI - NFB) 制御する。ここで、両セルのヒーター電力 P は次式のように試料液体のモル熱容量 C_P 、モル流速 dn/dt と温度上昇 δT の積と熱の逃げ H_L の和で消費される。

$$P = C_P \cdot (dn/dt) \cdot \delta T + H_L \quad (1)$$

この装置は Fig.3 に示したように二つのセルの二つの流路のつなぎ方で様々な使い方が可能である。(a)ではセルの熱の逃げを求めることができる。ポンプ 1 を一定流速とし、ポンプ 2 で試料セルのみ同じ液体の流速を少し変化させることで流速に対する熱量の微分値が得られるので、これから全熱量のうちの熱容量による実効値を求め、全熱量から差し引くと H_L が求められる。(b)は Picker の装置の通常をつなぎ方で、両セルを流れる液体の体積が一定に保たれることから体積当たりの熱容量の差が分かるので、基準液体に対して各純成分液体の熱容量が求められる。(c)は物質質量流速が一定となるので、混合前後のモル熱容量の差、即ち過剰モル定圧熱容量 C_P^E が直接求められる直接混合モードである。直接混合モードで、R セルに成分 1 と 2、S セルに溶液 (sol) を流した場合、熱の逃げを補正した両セルの有効電力 P_e は(1)式よりそれぞれ次式で表される。

$$P_e(R) = \{ C_{P,1}^* \cdot (dn_1/dt) + C_{P,2}^* \cdot (dn_2/dt) \} \cdot \delta T \\ = (x_1 \cdot C_{P,1}^* + x_2 C_{P,2}^*) \cdot \{ d(n_1+n_2)/dt \} \cdot \delta T \quad (2)$$

$$P_e(S) = C_{P,sol} \cdot \{ d(n_1+n_2)/dt \} \cdot \delta T \quad (3)$$

ここで、 $C_{P,i}^*$ および x_i は成分 i のモル熱容量およびモル分率である。(3)式から(2)式を引いて(2)式で割ると、測定で検出される電力から C_P^E が求められる次式を得る。

$$\Delta P_e / P_e(R) = C_P^E / (x_1 \cdot C_{P,1}^* + x_2 C_{P,2}^*) \quad (4)$$

ここで、 ΔP_e は両セルの有効電力差である。実際の検出回路、熱の逃げの求め方および熱容量の算出式はより複雑で技術的問題なので省略する。

この装置により直接混合法で求めた結果の精密さ(再現性)は Fig.4 で比較したように非常に良好である。この系の文献値は測定法と使用装置の異なりにより食い違いが見られ、Arnaud らは過剰エンタルピー測定温度依存性から求めており、Benson らと Grolier らは Picker のフロー型装置を用いている。

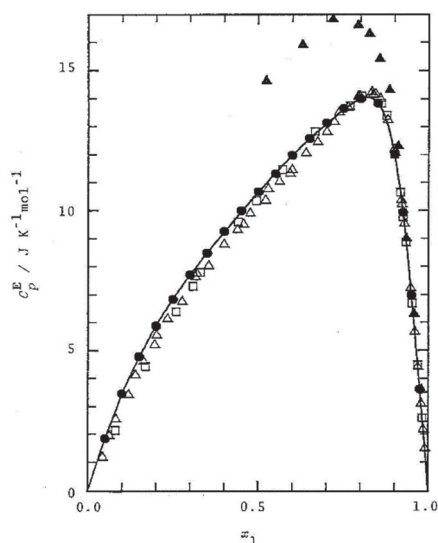


Fig.4 Excess molar heat capacities C_P^E for water(1) + ethanol(2) mixture at 298.15 K. ●: Ogawa *et al*, ▲: Arnaud *et al*, △: Benson *et al*, □: Grolier *et al*.

5. 混合熱, 希釈熱測定用フロー型熱量計

混合, 希釈熱測定はフロー法を採用することで, ①気相の蒸発による誤差, ②ガラス製セルに見られる混合操作を複雑にする隔壁や③水銀シールの使用から解放されるため蒸気圧の大きな有機溶媒の測定に適している。溶液用フロー型熱量計の登場以来,⁸⁾ 有機液体の混合熱測定は文献値間の食い違いがほとんど見られなくなった。著者らはベースラインが安定なため試作装置を高分子の希釈熱測定に用いた後,⁹⁾ フロー型装置の問題点を十分検討した。¹⁰⁾ その後, 課題を改良した熱量計 (Fig.5) を開発した。¹¹⁾ この装置では熱ブロックを恒温水槽と最適に熱接触させることで, 大きな熱量の混合熱測定を連続して行っても熱ブロックの温度が 10 mK 以上変わらず, ベースラインも常に 0 V を示す。また, フロー法は希薄領域で完全混合しているか疑わしいとの指摘を時々受けるが, 混合セル (Fig.6) の混合チューブに乱流を生じさせるため多数のくぼみを付け, 1 m の長さ巻くことで尿素の希釈熱測定結果は IUPAC 推奨値と一致している。混合熱測定の精度検定では IUPAC はシクロヘキサン+ヘキサン系を推奨しているが, 吸熱系ではベンゼン+シクロヘキサン系, 発熱系では 1,4-ジオキサン+四塩化炭素系が市販試薬の純度が高いので手軽である。

混合エンタルピー $\Delta_{\text{mix}}H$ は熱力学的理想混合からの過剰エンタルピー H^E と等しいため, 溶液の安定性に及ぼす熱的な寄与を表し, 混合エントロピーが理想混合に近い系では分子間ポテンシャルの同種分子間と異種分子間の差の効果を考察するのに適した量である。開発した装置により塩素

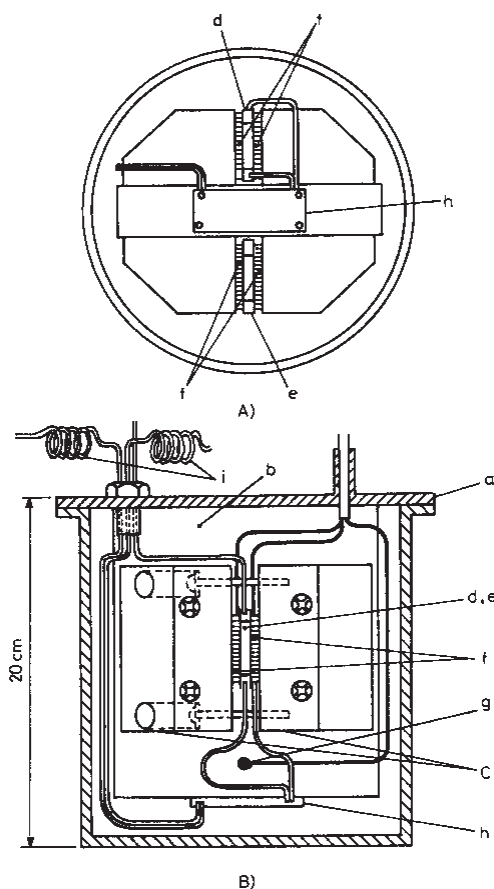


Fig.5 Bottom (A) and side (B) view of flow calorimetric unit for enthalpy of mixing. Parts: a, waterproof vessel; b and c, main and sub heat sink block; d and e, mixing and reference cell; f, thermomodule; g, temperature sensor; h and i, heat exchanger with water thermostat bath and heat block.

系溶媒の全廃に伴う代替溶媒の候補物質, ハイドロフルオロエーテル (HFE) と各種有機溶媒との混合系の H^E 測定を行った。⁹⁾ HFE の一種, HFE-347pc-f 系の結果を Fig.7 に示す。ヘプタンとの系の結果は組成 $0.3 < x_1 < 0.7$ で放物線型の濃度依存性が頭打ちとなり, 直線的な濃度変化を示している。このような濃度依存性は二液相分離や固液共存などの二相領域で現れる。この系のように大きな吸熱を伴う系では溶液が不安定である事が多い。

フロー法は流路を耐圧, 耐熱構造とし①高精度な高圧ポンプ, ②安定な高温恒温槽および③出口圧制御のための背圧弁の使用で高温高圧測定用の装置に変えることができる。フロー法の装置の構成要素として最も精度に影響するのはポンプの流速の安定性であり, 高耐圧, 高精度なシリンダーポンプが市販されている (260D 型, ISCO, USA)。LC に用いられる比較的安価なプランジャー型ポンプを使用する際は圧力による流速変化が大きいため, 設定値ではなく実際に送った試料量を重量法などでモニターする必要がある。高温・高圧装置の開発は容易ではなく, 仏パスカル大で Mathonat らの装置を学んだ帰国後に製作した。¹²⁻¹⁴⁾

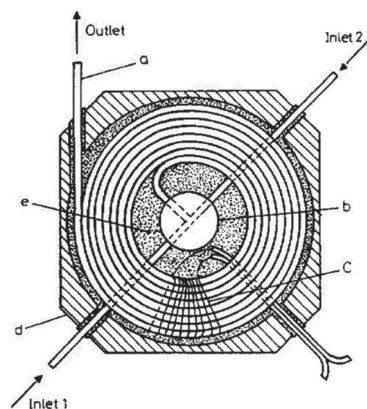


Fig.6 Perspective of the flow mixing cell of 50 mm width and 5 mm thickness. Parts: a, mixing tube with several friction; b, mixing port; c, manganin wire heater for electrical calibration; d, copper frame; e, epoxy resin containing copper powder.

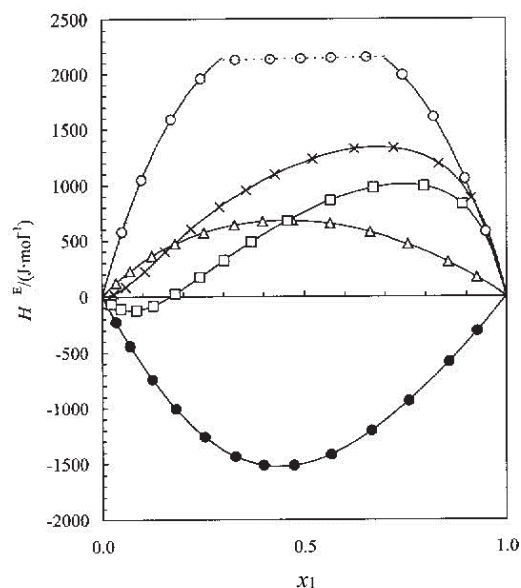


Fig.7 Excess molar enthalpies of binary mixtures of HFE-347pc-f (1) + organic solvent (2) at 298.15 K. Marks: $\circ$, hexane; Δ , benzene; $\square$, ethanol; $\times$, 1-propanol; $\bullet$, 2-butanone.

6. 溶解熱測定用断熱型熱量計

常温付近の液体用の断熱型熱量測定法による高精度測定は、混ぜることで系と恒温槽全体の温度分布を小さくできるため固体に比べ簡単である。筆者は小型デュワー瓶の熱量計 (Fig.8) を小さな筒型恒温槽に格納し、熱量計の外部を測定温度より 2 K 低温の恒温槽からの循環水を試料と同温にヒーターで制御する断熱機構を採用した。この熱量計は製作初めの段階では恒温壁型であったが、¹⁵⁾ 断熱型へ改良することで精度は 1 % から 0.1 ~ 0.3 % に向上した。¹⁶⁾

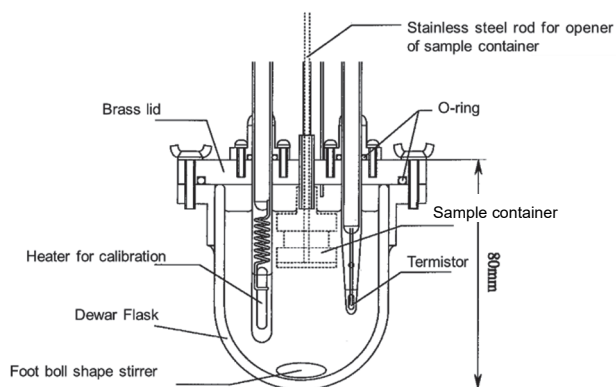


Fig.8 Homemade adiabatic calorimeter for enthalpy of solution. Water circulating outside of calorimeter is controlled to be the same temperature with solution.

固体溶質は Fig.9 に示したテフロン製組立試料容器にセットし、熱平衡に達したら真ん中のステンレス棒を押すことで上蓋、胴体、底蓋が外れて試料が溶解する。溶質が液体の場合は熱量計の蓋の上部にガスタイトシリンジを取り付ける。断熱型なのでシリンジと溶媒は同温となる。恒温槽上部からシリンジの内筒を押して溶解させる。このときシリンジの液相の上下に空気層を設けることで、混合前の拡散混合を防ぎ、溶解時の溶質残量も少量にできる。

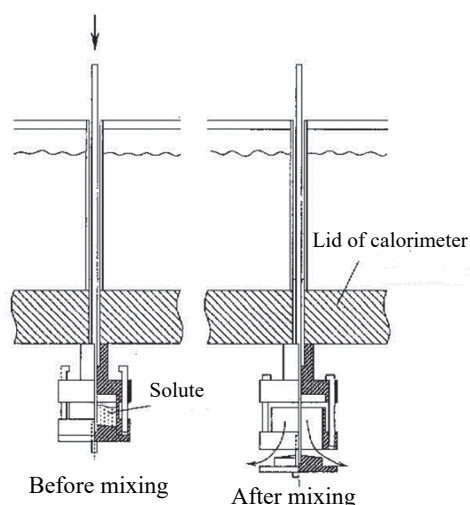


Fig.9 Sample container of solid solute for dissolution calorimeter. The container was separated to three parts in the calorimeter by pushing central rod.

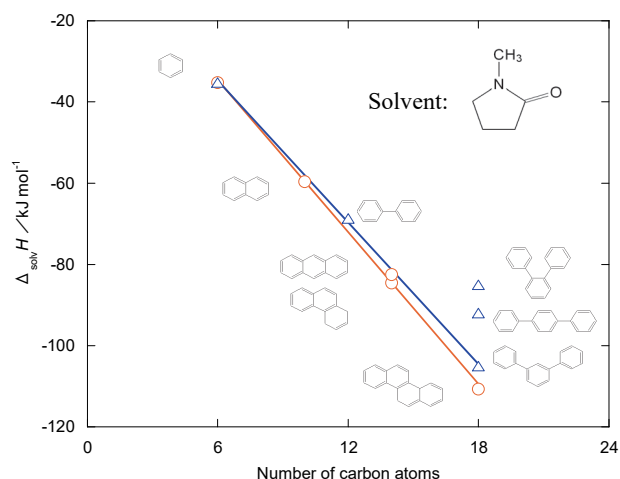


Fig.10 Plots of apparent enthalpies of solvation $\Delta_{\text{sol}}H$ of cata-condensed aromatic hydrocarbons, $\bigcirc$ or poly phenyls, $\triangle$ in NMP solvent against the number of carbon atoms in solute molecule at 298.15 K.

溶解熱測定では溶解前後の状態間のエンタルピー差を測定するが、混合前の溶質が固体の場合、固体の構造を保つエネルギー (格子エネルギー) によって値が大きく変わるので溶解熱から溶液状態を議論することが難しくなる。昇華熱や蒸発熱が得られる試料ではそれを溶解熱から引くことで溶媒和熱が得られ、解析が単純化できる。例えば、一つのベンゼン環の炭素原子当たりの溶媒和の寄与が構造上のどの部位も同等となる構造、即ち原子団グループ寄与が厳密に成り立つベンゼン環の連なり方を調べた結果を Fig.10 に示した。¹⁶⁻¹⁸⁾ グループ寄与が良く成り立つのはカタ縮合環化合物ではジグザグ構造のフェン系列であり、大場らによる部分モル体積の RISM 理論からの予想と一致する。¹⁹⁾ この研究で意外であったのはベンゼン環が多数連なる化合物が無極性の炭化水素に余り溶けないことで、格子エネルギーが大きいため溶解熱の吸熱が大きくなるのが原因と考えられる。しかし、強極性の有機溶媒には誘起双極子相互作用が働くため四つの環が縮合したクリセンまで溶ける。

溶質が昇華しない糖や塩の場合は格子エンタルピーを理論計算するか、それができない場合は溶媒に予め加えた成分の添加効果を見る測定が、結果の解析が行いやすい。この熱量計を断熱型に改良する前の恒温壁型の時に糖とアミドの水+エタノール混合溶媒への溶解エンタルピーに適用したところ、スクロースはエタノール濃度増加と共に吸熱が大きくなり溶けにくくなることなど、溶解度が溶解熱を反映する極めて分かりやすい結果が得られた。¹⁵⁾ 溶解エンタルピー測定が手軽になれば薬剤の溶解性や溶液の安定性の改善など工業的な開発に有効と考えられる。

7. 熱量測定をもっと身近な物に

筆者は元々、混合、希釈エンタルピーや過剰熱容量を溶液研究の主測定としていたが、学部学生用の実験教科書の執筆依頼があり、誰でも簡単に製作できる溶解熱測定を題材とするため実際に Fig.11 に示した恒温壁熱量計を試作して実験を行った。¹⁾ ガラスデュワーの中瓶(a)だけを購入し、これに発泡スチロールの蓋を取り付けた簡単な物で、恒温槽は使用しない。固体試料は使い捨て PP シリンジを輪切りにしたものにセットし、内筒のゴムシール部のみで蓋をした。これを蓋に通過したガラス管にシリコンチューブで

連結して熱量計中の溶媒につかるように収めた。試料を溶媒に溶解させる場合はガラス管外部に空のシリンジ(b)をつないで、空気を送って蓋を外す機構を考案した。温度は0.01 Kの白金温度計(c)で読み取る。検量ヒーター(d)は先を閉じたガラス管に金皮抵抗を収め、シリコン油で熱伝導を良くしたものを蓋に取り付け、測定温度に合わせる加熱もこれで行う。溶液のかき混ぜは簡単にフットボール回転子(e)とマグネチックスターラ(f)で行える。KClの200 mol倍の水への溶解エンタルピー測定で性能評価を行った結果、前述の様に3%以内と意外に高い精度が得られた。これが溶液の精密熱量測定はフロー法が最高との思い込みからの脱却に役立ち、6節の断熱熱量計開発へとつながった。

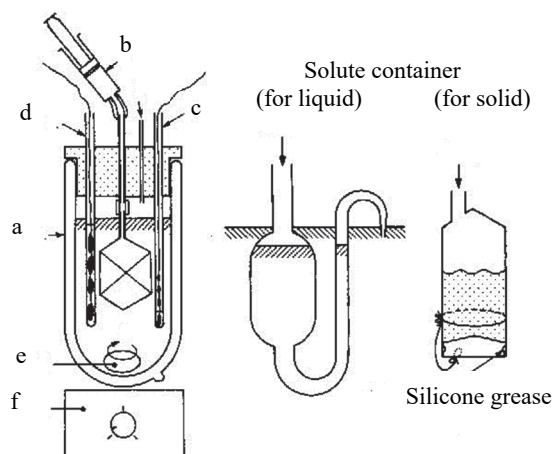


Fig.11 A simple isoperibol calorimeter for heat of dissolution. Symbols, a to f are described in text.

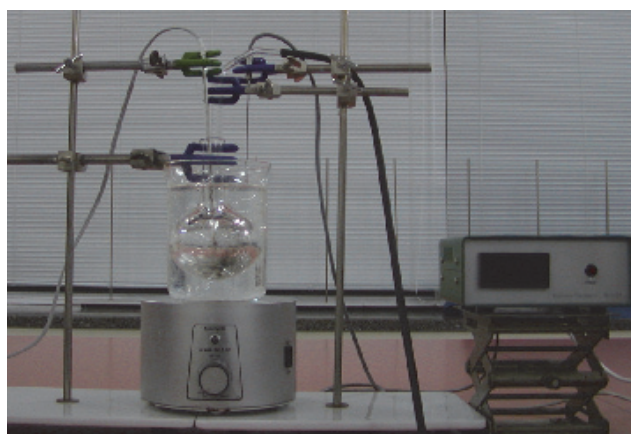


Fig.12 Photo of simple calorimeter for enthalpy of combustion.

その他、日本テレビの番組「所さんの目がテン」より食品のカロリーを可視化する実験の依頼を受けた。しかも2週間後収録なので、急遽、透明ガラス器具で外水温の温度上昇を観測する燃焼エンタルピー測定装置(**Fig.12**)を組み立てた。フラスコ中に酸素を吹き込んで乾燥食品を燃焼してカロリーを測定した。点火はガラス管で絶縁した二本の針金の間に銅の細線を渡して電気を流し、焼き切る方式とした。乾燥食品が激しく燃焼する映像で“カロリー”が分かると大変好評であった。その後、同番組の燃料のテーマの回でも実験し、ダイエットがテーマのNHKの番組でも協力した。

8. 終わりに

混合熱測定用の双子伝導フロー型熱量計は製作が大変であるが、精度1~3%のバッチ法の実験は、精密温度計さえあれば恒温槽を使わない恒温壁型熱量計で十分実施でき装置は簡単に自作できる。このような装置でも主目的の実験ではなく、精度が確認されていれば研究論文にも結果を記載できる。最後に、第3節以外の装置開発は教養課程の教員時代に機械科の卒業研究に協力する中で進めることができた。学生諸君と知恵を絞りながら設計を進め、低予算で作ることができたことは、大変ありがたかった。

本講は東京工業大学で平成30年11月1日に行った第54回熱測定討論会の特別講演の内容をまとめたものである。

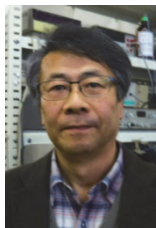
謝 辞

これらの研究の遂行に当たり、多大なご支援、有益なご助言を頂いた大阪市立大学(故)村上幸夫教授、(株)東京理工 萩原清市博士、大阪工業大学(故)影本彰弘教授、東京電機大学 木村二三夫博士、名城大学 大場正春教授および大阪産業大学 藤原一朗教授に心より感謝申し上げます。また装置製作や測定を行った東京電機大学の学生諸君、数度にわたって研究助成頂いた東京電機大学総合研究所およびフロンティア共同研究センターにお礼申し上げます。最後に、第54回熱測定討論会において特別講演の機会を与えて下さった実行委員長、東京工業大学 川路均教授に謝意を表します。

文 献

- 1) 足立ら編「物理化学実験のてびき」2・1 反応熱・混合熱測定 p.43-p.52, 化学同人 (1993).
- 2) 日本化学会編, 実験化学講座第5版, 6巻, 「温度・熱, 圧力」, 4.6 混合熱測定, p.156-170, 丸善 (2005).
- 3) 日本熱測定学会編「熱量測定・熱分析ハンドブック」第2版, 丸善 (2010).
- 4) 萩原清市「各種熱量計の開発と材料研究への応用」東京理工 (2001).
- 5) P. Picker, P.-A. Leduc, P. Philip, and J. Desnoyers, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 361-642 (1971).
- 6) H. Ogawa and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **88**, 255-260 (1985).
- 7) H. Ogawa and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **109**, 145-155 (1986).
- 8) P. Monk and I. Wadso, *Acta Chem. Scandinavica* **22**, 1842-1852 (1968).
- 9) H. Ogawa, Y. Baba, and A. Kagemoto, *Makromol. Chemie* **182**, 2495-2503 (1981).
- 10) 小川英生, 村上幸夫, *熱測定* **12**(4), 163-169 (1985).
- 11) H. Ogawa and M. Kojima, *J. Thermal analysis* **38** 1873-1881 (1992).
- 12) C. Mathonat, V. Hynec, V. Majer, and J.-P. Grolier, *J. Solution Chem.* **23**, 1161-1182 (1994).
- 13) J.-Y. Coxam, J.-P. Grolier, and H. Ogawa, *Fluid Phase Equilibria* **226**, 141-148 (2004).
- 14) G. S. Fang, K. Tsukamoto, M. Maebayashi, M. Ohba, and H. Ogawa, *J. Chem. Thermodyn.* **78**, 204-214 (2014).
- 15) H. Ogawa, N. Murase, and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **253**, 41-49 (1995).
- 16) H. Ogawa, S. Murakami, T. Takigawa, and M. Ohba, *Fluid Phase Equilibria* **136**, 279-287 (1997).
- 17) T. Sugiura and H. Ogawa, *Fluid Phase Equilibria* **277**, 29-34 (2009).

- 18) T. Sugiura and H. Ogawa, *J. Chem. Thermodyn.* **41**, 1297–1302 (2009).
- 19) M. Ohba, T. Takigawa, H. Ogawa, S. Murakami, and H. Nomura, *Fluid Phase Equilibria* **136**, 289-297 (1997).



小川 英生
Hideo Ogawa
E-mail: hogawa@mail.dendai.ac.jp