

特集 — 熱測定と教育

解 説

学生実験における熱測定実験の取り組み

武井 孝, 宮本 治子, 香川 末雄, 吉田 博久

首都大学東京 都市環境学部 分子応用化学コース

(受取日: 2015年11月10日, 受理日: 2015年12月14日)

**Approach to Thermal Analysis of Undergraduate Experiments
for Applied Chemistry**

Takashi Takei, Haruko Miyamoto, Sueo Kagawa, and Hirohisa Yoshida

Division of Applied Chemistry
Faculty of Environmental Sciences
Tokyo Metropolitan University

(Received Nov. 10, 2015; Accepted Dec. 14, 2015)

The approach to the experiment of the thermal analysis for the undergraduates in our university has been reported. The solid phase transition behavior of NH_4NO_3 was analyzed by the self-made DTA apparatus. The transition temperatures and heats of transition of three phase transitions were estimated from the DTA measurement. The data obtained by the students were compared to the reference data. The experimental average value of the first transition temperature was higher than the reference value by 8°C , whereas those of the second and third ones agreed within 2°C . The experimental average values of the heats of the transitions were lower than the reference values by 40%. We discussed some problems about the abnormal estimation of the heats, the validity of the reference sample for the correction of the heats, and the measurement techniques.

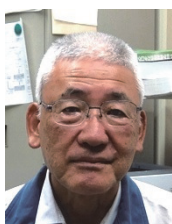
Keywords: education, DTA, NH_4NO_3 , Na_2SO_4 , phase transition



武井 孝
Takashi Takei
takei-takashi@tmu.ac.jp



宮本 治子
Haruko Miyamoto
miyamoto-haruko@jmj.tmu.ac.jp



香川 末雄
Sueo Kagawa
kagawa-sueo@jmj.tmu.ac.jp



吉田 博久
Hirohisa Yoshida
yoshida-hirohisa@tmu.ac.jp

1. はじめに

著者らの所属する首都大学東京の分子応用化学コース（定員 60 名）では、2 年次と 3 年次に基礎専門科目として、学生実験をそれぞれ後期週 1 日 2 時限分、前・後期週 2 日 4 時限分実施している。2 年次では、分析化学、物理化学、無機化学、生命化学、有機化学に関する基礎実験、3 年次では、より高度な機器分析化学、電気化学・エネルギー化学、環境化学、無機材料化学、物理化学、化学工学・触媒化学、生命化学、高分子化学、有機材料化学に関する基礎実験を行っており、広範囲の化学分野を網羅した実験テーマの構成となっている。

一連の学生実験テーマの中で、熱測定に関する実験テーマとして、2 年次に実施の「反応熱の測定」と 3 年次実施の「熱分析による相転移現象の評価」が挙げられる。「反応熱の測定」では、簡易断熱型熱量計を用いて、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和熱を、中和反応による溶液の温度上昇を測定して求めている。このときの温度計測に、従来はベックマン温度計を用いていたが、環境保護の観点から水銀を使用しているベックマン温度計を廃止し、現在では E 型熱電対（クロメル-コンスタンタン）を用いて温度計測を行っている。

3 年次に実施している「熱分析による相転移現象の評価」では、自作の簡易 DTA 装置を用いて硝酸アンモニウムの固相転移の測定を行っている。この実験の目的は、DTA 装置の構成や原理の習得、無機材料の相転移現象と熱分析法の理解である。現在、高性能で使いやすい熱分析装置が市販されているが、原理を理解するためには、自作 DTA による測定が適切であると考えた。また、硝酸アンモニウムは、無機材料の中でも比較的低温域（室温から 130 °C 付近まで）に複数の固相転移を示すことから、学生実験の試料としては、安全面や加熱装置の面で適当であると思われる。これまでに DTA 装置の自作^{1,2)}や熱測定の実験教材の例³⁾が記述されており、多くの大学の学生実験で自作 DTA 装置による熱分析実験が採用・実施されているのではないかとと思われる。しかしながら、実際に得られたデータや実験上の問題点に関する報告はほとんどないようである。本報告では、本コースの学生実験で実施している自作の簡易 DTA 装置を用いた硝酸アンモニウムの固相転移の測定について装置構成、実験手法、結果の検証と問題点について報告する。

2. 実験装置と実験法

2.1 実験装置

自作の DTA 装置は文献²⁾を参考にして作製した。装置の概略図を Fig.1 に示す。外径 10 mm のガラス試料管を 2 本（試料側と参照側）差し込む穴をもつ円筒状のアルミニウム製加熱ブロックを作製した。当初、熱伝導性を考慮して銅製のブロックを作製したが、加工性や表面酸化の問題から、アルミニウム製ブロックへと変更した。示差熱電対は、銅-コンスタンタンの組合せを採用し、直径 0.20 mm の両金属線を学生自身で酸素バーナーによって溶接して作製した。示差熱電対の導通がとれていることをテスターで確認した。両金属線とも絶縁被覆がないので、銅線側にアルミナ製保護管を通して、ショートを防いだ。ブロックの加熱には、マンテルヒーターを用いて、温度制御には卓上型精密温度調節器（DSSP93 シリーズ、シマデン）を使用した。実験を始めた当初は、スライダックを用いて温度制御を行っていたが、精密温度調節器に換えることで、正確な温度制御が可能となった。示差熱電対からの信号は、データロガー（midi LOGGER GL220, GRAPHTEC）を介して、ノート型パソコンに USB ケーブルで送られ、信号のリアル

タイムでの画面表示、ハードディスクへの保存が行われる。一方、試料温度については、試料部分が狭いので直接試料温度を測定することは不可能なため、加熱ブロックの温度を測定し、測定終了後に試料温度との差を校正物質の相転移温度を基準として補正することで試料温度を求めた。加熱ブロックの温度も、データロガーを介してパソコンに収集される。温度測定および温度制御用の熱電対は、市販の K 型シース熱電対を用いた。データロガー+パソコンの導入によって、コストダウンをはかることができ、テーマのローテーションによって学生 2 人 1 組で 1 セットの装置で実験ができる体制となっている。

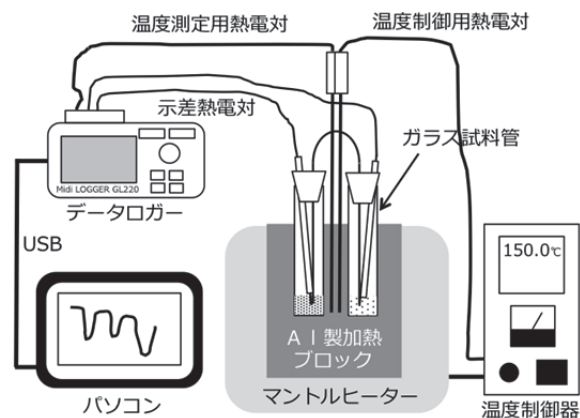


Fig.1 Illustration of the self-made DTA apparatus.

2.2 試料

測定試料として、硝酸アンモニウム（特級，関東化学）を実験直前に 100 °C で 30 分間加熱して使用した（爆発等の危険性があるため、大量に加熱してはならない）。参照試料として α -アルミナ（特級，関東化学）を使用した。熱量校正物質には、硫酸ナトリウム（特級，関東化学）を使用し、熱量校正は、245.8 °C を開始温度とする硫酸ナトリウムの固相転移エンタルピー：48.03 J g⁻¹ を用いた。

2.3 測定とデータの整理

測定を開始する前に、データロガーの設定を確認した。サンプリング間隔は 0.5 秒、昇温速度は 5 °C min⁻¹ とした。

硝酸アンモニウムと α -アルミナをそれぞれ約 0.18 g 正確にガラス試料管にはかりとった。測定試料側および参照側の示差熱電対の先端部を硝酸アンモニウム試料と α -アルミナ試料の中心部に位置するようにセットして、位置がずれないようにシリコーン栓で固定した。このとき、測定試料側と参照側を間違えないように注意する。温度測定用および温度制御用シース熱電対を加熱ブロックの中心の穴に差し込んだ。示差熱電対からの信号が安定していることを PC の画面で確認した。安定していない場合は、示差熱電対の接触によるショートや示差熱電対の接合部の導通不良がないかチェックする。示差熱電対からの信号が安定していることを確認した後に、加熱を開始すると同時にデータの取得を開始した。

硝酸アンモニウムは、169.5 °C で融解し、試料に直接接している示差熱電対と反応して熱電対が断線してしまうため、最終の固相転移が終了した後に、融解する前に硝酸アンモニウムの入ったガラス試料管を加熱ブロックから静かに抜き出し、融解を回避した。

次に、乳鉢で粉砕した硫酸ナトリウムを約 0.18 g 正確にガラス試料管にはかりとり、参照側の α -アルミナはそのまま利用し、示差熱電対をセットして硝酸アンモニウムと同様に測定を開始した。固相転移のピークが認められ、信号

が基線にもどったら測定を終了した。

パソコンで取得したデータは, Excel を使用してグラフ化し, 印刷してデータ解析を行った。試料温度は, 硫酸ナトリウムの相転移温度を基準に, 加熱ブロックの温度を補正して求めた。硝酸アンモニウムの相転移温度は, 転移開始温度を作図により求めた。さらにピーク面積を半値幅法や印刷したピークを切り取って重量をはかる方法などによって求めた。校正物質である硫酸ナトリウムによって, 装置定数を求めて硝酸アンモニウムの各ピーク面積からそれぞれの転移熱量を求めた。

3. データの検証

3.1 文献値との比較

硝酸アンモニウムは, Table 1 に示すように室温から融点までに3つの相転移が観測されることがわかっている。

Table 1 Phase transition behavior of NH_4NO_3 .⁴⁾

T_{tr} (°C)	ΔH (J/g)	Change in crystal system
32.23	21.24	orthorhombic → orthorhombic
84.1	16.87	orthorhombic → tetragonal
125.85	55.47	tetragonal → cubic

学生実験で得られた硝酸アンモニウムの DTA 曲線の例を Fig.2 に示す。室温から融点までに3つの固相転移が明確に観測された。得られた DTA 曲線の中には, ノイズが大きいデータや基線が傾いているデータ, ピークが割れてしまったデータなどが認められ, その場合, なぜそのようなデータになったのか考察するように指導している。

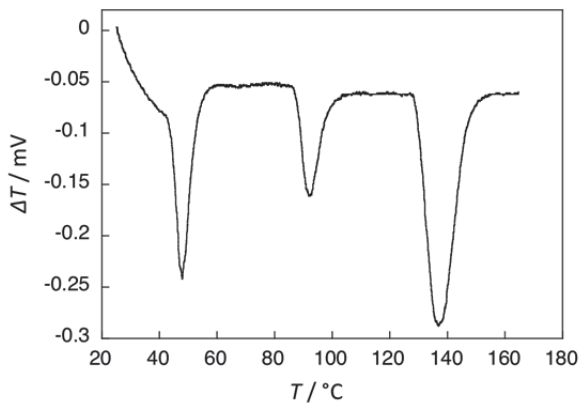


Fig.2 The example of DTA curve of NH_4NO_3 obtained by the self-made DTA apparatus.

実験によって得られた硝酸アンモニウムの相転移温度と転移熱量を文献値と比較した。Table 2 に学生実験で得られたそれぞれの平均値と標準偏差を文献値とともに示す。

実験で得られた相転移温度の平均値は3つのピークとも文献値よりも高い値を示した。特に第1ピークのずれが約8°Cと大きかった。第2ピークおよび第3ピークの平均値は, 文献値と1~2°Cの差であった。一方, 転移熱量の平均値は, 文献値と比較すると3つの熱量とも著しく小さい値を示し, 文献値からのずれは, 約40%であった。

Table 2 Comparison of the experimental average values with the reference values. (n = 63).

Peak	T_{tr} (°C)		ΔH (J/g)	
	Reference	Average	Reference	Average
1st	32.23	40.3±8.6	21.24	13.9±7.4
2nd	84.1	85.0±10.9	16.87	9.8±4.5
3rd	125.85	127±6.3	55.47	31.6±13.2

次にデータのばらつきを Fig.3 に示す。

Fig.3 から, 第1ピークの相転移温度が他のピークに比べ文献値よりも高い温度に分布していることが認められた。また, どの相転移においても, 相転移熱量の平均値は文献値よりも約40%小さく算出され, 文献値から数分の1から数倍の異常な熱量が算出されているケースも認められたため, 次に熱量校正と測定試料について検討した。

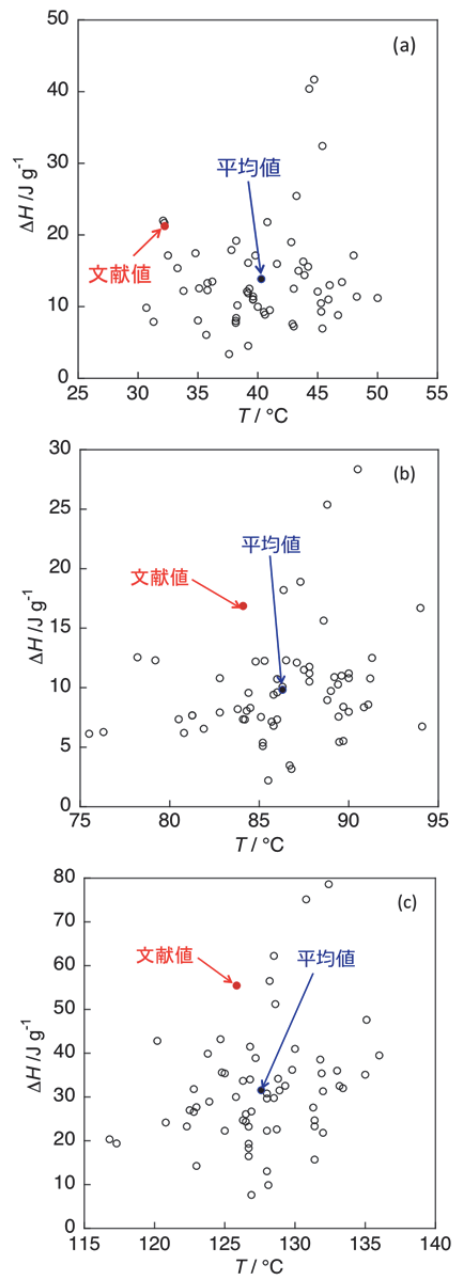


Fig.3 Distributions of the data for the phase transition temperatures and heats of phase transition of NH_4NO_3 . (a) 1st peak, (b) 2nd peak, (c) 3rd peak.

3.2 熱量校正の問題点

本実験では、熱量校正に当初 Sn の融解エンタルピー (m.p. = 231.9 °C, $\Delta H = 60.42 \text{ J g}^{-1}$)⁵⁾ を使用していた。しかし、本装置は、測定試料と示差熱電対が直接接触するタイプであるため、Sn の試料形状と少ない試料量では測定に支障がでることがあった。また、Sn が融解することで示差熱電対の再使用が不可能である問題も抱えていた。そこで、現在では粉体であり、かつ適切な固相転移温度を有する硫酸ナトリウムを採用している。

硫酸ナトリウムの熱量校正物質としての適性を検討するためにこの固相転移について調査したところ、複雑な固相転移現象を示すことがわかった。⁶⁾⁻¹⁰⁾ Fig.4 に現在推定される硫酸ナトリウムの固相転移挙動を示す。

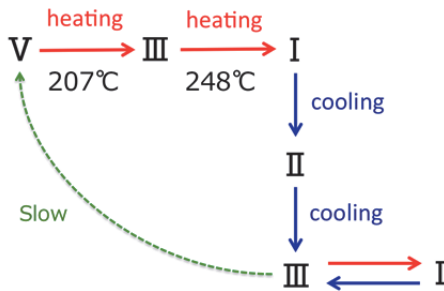


Fig.4 Scheme of Na₂SO₄ solid phase transitions.

硫酸ナトリウムは、加熱により V 相から 207°C で III 相に相転移し、248°C で I 相に相転移する。I 相は冷却過程で II 相を経て準安定相の III 相に相転移する。また III 相は、ゆっくりと V 相に転移するとされているが、雰囲気などの影響を受けるため、定量的な研究例はないようである。我々は、III 相と I 相の可逆的な相転移を熱量校正に使用していると考えられるが、この相転移の熱量として、 52.57 J g^{-1} ,¹¹⁾ 45.19 J g^{-1} ,¹⁰⁾ 33.47 J g^{-1} ,⁷⁾ などの複数の値が報告されている。さらに本実験では、均一な試料充填をはかるために硫酸ナトリウムを粉砕して使用していたが、粉砕によって相転移挙動が変化するという報告¹²⁾ があり、粉砕せずに使用した方がよいと思われる。

Fig.5 に硫酸ナトリウムを粉砕せずに市販の DTA 装置 (TG/DTA 7200, SEIKO) で繰り返し測定した DTA 曲線を示す。最初の加熱では、ピークが複数のピークの重なりのように観測され、複数の結晶相の存在が示唆された。2 回目以降の加熱ではスムーズなピークとなり、おそらく単相になっていると推定される。これより、測定前に一度加熱することで安定した相転移を観測できると考えられる。

熱量校正物質として Na₂SO₄ を使用するためには、測定前の加熱と使用する Na₂SO₄ 試薬の転移熱量をあらかじめ DSC によって測定しておくことが必要と考えられる。

また、相転移を観測する温度範囲が、室温から 140 °C 付近までであるのに対して、熱量校正に使用した硫酸ナトリウムの転移温度が約 230 °C であり、測定試料と校正試料の温度差も誤差の一因となっていると考えられ、今後他の熱量校正物質の使用を検討する必要がある。

3.3 測定試料の問題点

固相転移の測定対象とした硝酸アンモニウムは、前述したように無機化合物としては、比較的低温において 3 種の固相転移が観測され、DTA による固相転移現象の観察対象としては適切な試料と考えて選択したが、実験をはじめた当初は、ピークが 2 つしか観測されず戸惑った。しかし、あらかじめ 100 °C で 30 分加熱することで再現よく 3 つの

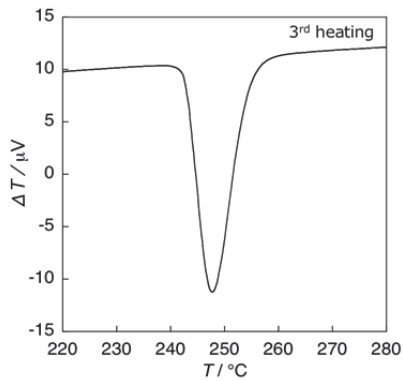
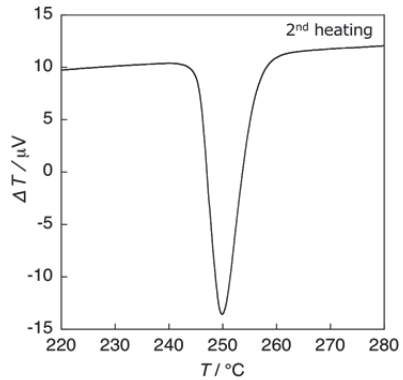
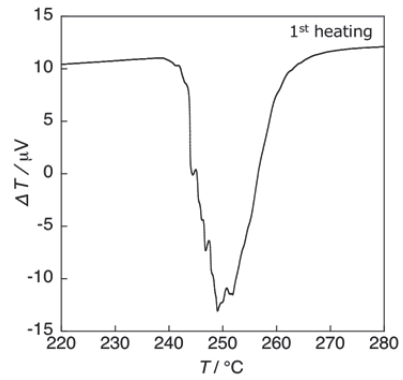


Fig.5 DTA curves of Na₂SO₄ obtained by the commercial apparatus.

ピークを観測できるようになった。Fig.6 に硝酸アンモニウムを市販の DTA 装置 (TG/DTA 7200, SEIKO) で繰り返し測定した DTA 曲線を示す。最初の加熱過程では、第 2 ピークが観測されていないが 2 回目、3 回目の加熱では 3 つのピークが観測されている。硝酸アンモニウムは、32 °C に相転移を有し、吸湿性も示すため、保管中の温度や雰囲気の影響によって試料の結晶相が刻々変化していることが考えられる。硝酸アンモニウムの第 1 ピークの相転移温度は、水分の影響を受けることが報告^{13,14)} されており、本実験の文献値との差異の要因と考えられ、今後試料の作製法や保管法、測定時の雰囲気に注意を払う必要がある。今回使用したガラス製試料管は、シリコーン栓で示差熱電対を固定すると同時に、試料管のふたの役割も果たしているが、密閉度は高くなく、今後試料管の形状について改良する必要があると考えている。

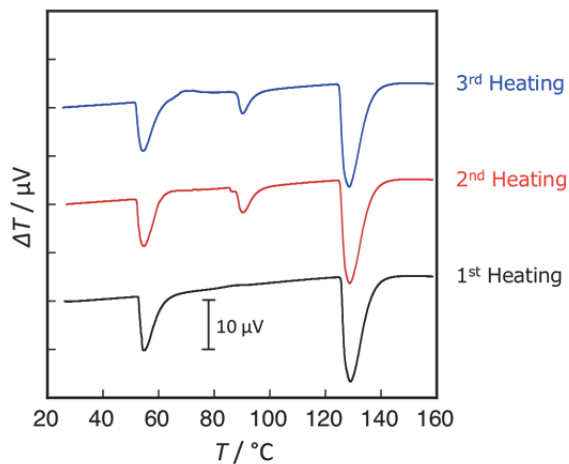


Fig.6 DTA curves of NH_4NO_3 obtained by the commercial apparatus.

4. まとめ

本学の学生実験で行っている自作 DTA 装置による硝酸アンモニウムの相転移挙動の実験について、部品を含めた装置構成、詳細な実験操作法、実際に学生実験で得られたデータの検証、検証によって浮き彫りとなった問題点について報告した。現在、多くの分析機器の性能や使いやすさが向上していることは喜ばしいことではあるが、その装置構成や測定原理を正しく理解していることは、誤ったデータの取得や解釈の回避、新しい実験法への展開、トラブルへの適切な対処などに必要なことである。今回報告した自作の DTA 装置は、これまでも報告されているが、装置構成や測定原理を理解するための適切な教材であることを改めて実感した。

現在、類似の学生実験を行っているあるいはこれから実験を計画しようと考えている方々に本報告が参考になれば幸いである。また、今年度から、本装置を用いて「PET のガラス転移、冷結晶化、融解の測定」を新しい追加テーマとして実施している。機会があればまた報告させていただきたいと考えている。

謝 辞

本学生実験テーマの立ち上げは、現名古屋工業大学藤 正督先生と協力して行った。ここに感謝の意を表す。また、本報告には本学で行われた学生実験のデータを使用した。学生諸君に感謝する。

文 献

- 1) 脇原将孝, 谷口雅雄, 化学教育 **31**, 38-41(1983).
- 2) 千原秀昭, 徂徠道夫 編, 「物理化学実験法 第 4 版」, p107, 東京化学同人 (2000).
- 3) 古賀信吉, 山村泰久, 齋藤一弥, 西本右子, 田中晴彦, *Netsu Sokutei* **32**, 26-33 (2005).
- 4) 日本化学会編, 「化学便覧 基礎編 改訂 5 版」, II-p253 (2004).
- 5) 日本熱測定学会編, 「熱量測定・熱分析ハンドブック 第 2 版」, p342, 丸善 (2010).
- 6) G. E. Brodale and W. F. Giaque, *J. Phys. Chem.* **76**, 737-743 (1972).
- 7) M. D. Karahanavala and U. R. K. Rao, *J. Thermal Anal.* **17**,

- 457-461 (1979).
- 8) H. G. Wiedermann and W. Smykatz-Kloss, *Thermochimica Acta.* **50**, 17-29 (1981).
- 9) S. E. Rasmussen, J-E, Jørgensen, and B. Lundtoft, *J. Appl. Cryst.* **29**, 42-47 (1996).
- 10) S. M. Bobade, P. Gopalan, and A. R. Kulkarni, *Ionics* **15**, 353-355 (2009)
- 11) F. C. Kracek, *J. Phys. Chem.* **33**, 1281-1303 (1929).
- 12) Q. R. Goyal, V. V. Deshpande, and M. D. Karkhanavala, *Indian J. Chem.* **9**, 1006-1007 (1971).
- 13) 長谷昌紀, 清山哲郎, “硝酸アンモニウムの転移におよぼす水分および熱履歴の影響”, 工業化学雑誌 **67**, 2010-2014 (1964).
- 14) C. Sjölin, “Influence of moisture on the structure and quality of ammonium nitrate prills”, *J. Agric. Food Chem.* **19**, 83-95 (1971).