

ジエチルエーテル 30 mL を加え、振り混ぜて抽出する。ジエチルエーテル層は分液漏斗 A に合わせる。これに水 10 mL を加え、静かに 2 ~ 3 回倒立した後、静置し、分離した水層を除く。更に水 50 mL ずつで 3 回洗い、回の進むにつれて次第に強く振る。更に洗液がフェノールフタレイン試液で呈色しなくなるまで水 50 mL ずつで洗った後、10 分間放置する。水ができるだけ除き、ジエチルエーテル抽出液を三角フラスコに移し、ジエチルエーテル 10 mL ずつで 2 回洗い込む。次に無水硫酸ナトリウム 5 g を加えて振り混ぜた後、傾斜してジエチルエーテル抽出液をナス型フラスコに移す。残った硫酸ナトリウムはジエチルエーテル 10 mL ずつで 2 回以上洗い、洗液をフラスコに合わせる。ジエチルエーテル抽出液を 45 °C の水浴中で振り動かしながら、アスピレーターを用い、濃縮して約 1 mL とし、直ちに 2-プロパノールを加えて溶かし、1 mL 中に 6 ~ 10 ビタミン A 単位を含むように正確に薄め試料溶液とする。この液につき、紫外可視吸光度測定法により試験を行い、波長 310 nm, 325 nm 及び 334 nm における吸光度 A_1 , A_2 及び A_3 を測定する。

$$1 \text{ g 中のビタミン A 単位数} = E_{\text{1cm}}^{1\%} (325 \text{ nm}) \times 1830$$

$$E_{\text{1cm}}^{1\%} (325 \text{ nm}) = \frac{A_2}{W} \times \frac{V}{100} \times f$$

$$f = 6.815 - 2.555 \times \frac{A_1}{A_2} - 4.260 \times \frac{A_3}{A_2}$$

f : 補正係数

V : 試料溶液の総 mL 数

W : 試料溶液 V mL 中の試料の g 数

53. 比表面積測定法

気体吸着法は、粉末試料に吸着する気体量を吸着気体の圧力の関数として測定する方法であり、粉末試料の比表面積の算出に用いられる。通例、測定は液体窒素の沸点 (-196 °C) において行う。

粉末試料に、気体を物理吸着させたとき、吸着した気体量 V_a と吸着平衡にある吸着気体の圧力 P との間には、 P/P_o の値が 0.05 ~ 0.30 の範囲内で、次式の関係がある。

$$\frac{1}{\left\{ V_a \left(\frac{P_o}{P} - 1 \right) \right\}} = \frac{(C-1)}{V_m C} \times \frac{P}{P_o} + \frac{1}{V_m C}$$

P : 吸着平衡圧 (kPa)

P_o : 測定温度における吸着気体の蒸気圧 (kPa)

V_a : 吸着平衡時の吸着量 (mL)

V_m : 单分子層吸着量 (mL)

C : 吸着熱、凝縮熱などによる定数

粉末試料の比表面積 S は、吸着気体の单分子層吸着量 V_m から求められる。

$$S = \frac{V_m \times N \times a}{m \times 22400}$$

S : 比表面積 (m²/g)

N : アボガドロ数

a : 吸着気体分子 1 個の有効断面積 (m²)

m : 粉末試料の質量 (g)

比表面積の単位は、通例、m²/g の単位を用いて示す。

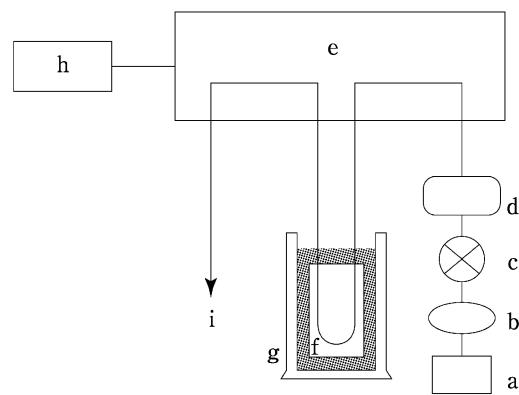
気体吸着は、次に記載する方法のいずれかにより測定する。

第1法 流動法

流動法は、吸着気体とそれを搬送するキャリヤー気体の混合気体を、試料に接触通過させ、通過前後の吸着気体の濃度変化から吸着量を求める方法である。吸着気体として、通例、窒素を用いるが、小さな比表面積をもつ試料の測定には、クリプトンなどを用いる。また、キャリヤー気体としては、ヘリウムを用いる。

装 置

本装置は、通例、試料容器、気体供給部、気体混合部、気体流量調節器、気体濃度検出器及びデュワー瓶からなる。試料容器はガラス製で、気体が流通できる U 字形である。また、気体流路と気密を保って接合できるものである。気体供給部は、吸着気体用とキャリヤー気体用の 2 種類がある。気体混合部は吸着気体とキャリヤー気体を混合するものであって、吸着気体の濃度を 5 ~ 30 vol% の範囲で変化させることができる。気体流量調節器は、混合気体を試料容器に供給する流量を調節するもので、流量計を付属している。気体濃度検出器には、通例、熱伝導度検出器を用い、混合気体中の吸着気体の濃度変化を検出する。デュワー瓶は、試料容器を冷却するための液体窒素を保存するのに用いる。



a : 気体供給部

b : 気体混合部

c : 気体流量調節器

d : 冷却装置

e : 気体濃度検出器

f : 試料容器

g : デュワー瓶

h : 記録装置、データ処理装置及び記録計

i : ガス出口

図 53-1 比表面積測定装置の模式図 (流動法)

操作法

あらかじめ試料容器の質量を精密に量る。全表面積が少なくとも 1 m²となる程度の量の粉末試料を試料容器に入れる。試料表面に物理的に吸着している気体物質を取り除くため、前処理を行う。前処理は、不活性気体あるいは測定に使用する混合気体に試料を連続曝露することにより行う。試料の物理的又は化学的特性に影響がない程度に熱を加えることもある。さらに、

その試料容器を減圧下で脱気することもある。前処理が終われば、その試料容器の質量を精密に量り、前に量った試料容器のみの質量を差し引くことで、粉末試料の質量を得る。脱気処理中に、気体混合部と気体流量調節器を操作し、所定の混合比の混合気体を装置に流す。約1mLの体積既知の純粋な吸着気体を流し、その時の気体濃度検出器の出力を記録し、ピーク面積を積分しておく。その後、試料容器を気体濃度検出器に装着し、再び混合気体を装置に流通させる。試料容器が液体窒素に浸るようにデュワー瓶を設置し、吸着に伴う出力を記録し、ピーク面積を積分する。2つの積分値の比較より、吸着量を計算する。次に、試料容器からデュワー瓶をはずし、速やかに試料容器を常温に保つ。この時認められるピークは、吸着した気体の脱着によるものであり、その積分値を求ることにより、脱離量を計算する。

更に、気体混合部を操作して、混合気体の混合比を変えて少なくとも3種類の混合比で測定を行う。流動法の場合、この混合比が表面積計算における相対圧となる。通例、吸着した気体の量としては脱離量を用いる。

第2法 容量法

容量法は、容積既知の容器に粉末試料を入れ、試料表面における気体の吸着に伴う圧力変化から吸着量を求める方法である。吸着気体として、通例、窒素を用いるが、小さな比表面積をもつ試料の測定には、クリプトンなどを用いる。

装置

本装置は、通例、ガス供給部、試料容器、較正された容積部分、真空ポンプ、圧力計、真空計、デュワー瓶を備えた基本的な構成を有している。試料容器はガラス製で、本体装置との脱着が簡単に行え、試料の前処理が容易にできる構造である。デュワー瓶は、試料容器を冷却するための液体窒素を保存するのに用いる。なお、死容積は、試料を容器内に入れた後、吸着気体が、試料容器、圧力計及びそれらを連結して結ぶ系内で占める全空間を示し、吸着量の測定精度を高めるために小さいことが望ましい。

操作法

あらかじめ空の試料容器の質量を精密に量る。粉末試料の全表面積が少なくとも1m²となるように採取し、試料容器に入れる。試料表面に物理的に吸着している気体物質を取り除くため、試料容器を減圧下で脱気することにより前処理を行う。また試料の物理的又は化学的特性に影響のない程度に熱を加えることもある。前処理後の試料容器を再び秤量し、試料容器の空質量を差し引くことにより、試料の質量を得る。

一定量の吸着気体を採取し、液体窒素により冷却された試料容器に導入する。吸着気体が試料に吸着し、新たな固-気吸着平衡に達するまで圧力は低下する。吸着気体量は、導入気体量と死容積中の非吸着気体量との差から計算する。死容積は吸着測定前又は測定後に、ヘリウムを使って測定する。

BET多点法では、吸着気体の平衡相対圧が0.05～0.30の範囲内で吸着量を3点以上測定し、BET一点法では相対圧0.30付近における吸着量を1点測定し、比表面積を計算する。

装置の校正

装置の校正は、比表面積測定用 α -アルミナを用いて行う。操作法に規定された方法で比表面積測定用 α -アルミナの比表面積を測定するとき、その比表面積は、それぞれの比表面積測

定用 α -アルミナに規定された範囲内にあること。ただし、比表面積測定用 α -アルミナは、指定された方法で前処理しておく必要がある。

54. 沸点測定法及び蒸留試験法

沸点の測定及び蒸留試験は、別に規定するもののほか、次の第1法又は第2法による。沸点は、最初の留液5滴が冷却器の先端から留出したときから、最後の液がフラスコの底部から蒸発するときまでの温度とする。また、蒸留試験は規定の温度範囲の留分の容量を量るものである。

第1法 規定の温度範囲が5°C未満のとき

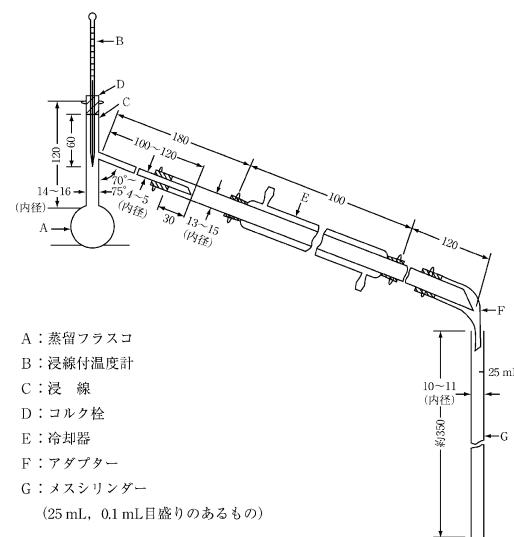
(1) 装置

図54-1に示すものを用いる。

(2) 操作法

あらかじめ液温を測定した試料25mLを0.1mLの目盛りのあるメスシリンダーGを用いて量り、内容50～60mLの蒸留フラスコAに入れ、このメスシリンダーを洗わずに受器とし、Aに沸騰石を入れ、浸線付温度計Bは浸線Cがコルク栓Dの下端にくるように、また、水銀球の上端が留出口の中央部にくるように付け、Aに冷却器Eを連結し、EにはアダプターFを接続し、Fの先端は受器のメスシリンダーGの口にわずかに空気が流通するようにしてさし込む。Aを覆う高さの風呂を付け、適当な熱源を用いてAを加熱する。ただし、直火で加熱するときは、Aを石綿板(150mm×150mmの金網に厚さ6mmの石綿を固着し、中央部に直径30mmの円形の穴を開いたもの)の穴にのせて加熱する。

別に規定するもののほか、測定温度200°C未満のものは1分間4～5mL、200°C以上のものは1分間3～4mLの留出速度で蒸留し、沸点を読み取り、また、蒸留試験では留液の温度を初めの試料の液温と等しくし、留分の容量を量る。



数字はmmを示す

図 54-1