

日立 115 形分子量測定装置による二、三の測定例

Hitachi Model 115 Molecular Weight Apparatus and Application Results

山 田 英 雄* 榊 本 和 男*
Hideo Yamada Kazuo Masumoto
小 森 律 夫* 宮 内 圭 治*
Ritsuo Komori Keiji Miyauchi

要 旨

近年合成化学の発達に伴い、いわゆるオリゴマー領域の物質の研究が盛んである。高分子材料、医薬品、界面活性剤などに分子量測定は不可欠となってきた。最近では研究室のみでなく、工場の品質管理、薬品製造工程などにまで利用されてきており、その必要性はますます増加するものと考えられる。

われわれは、蒸気圧差法方式による日立 115 形分子量測定装置を完成したので、主として応用例を述べる。おもな特長としては

- (1) 高性能サーミスタの開発により検出感度が高い。
- (2) 操作性が良好であり、測定技術は不用。
- (3) 恒温槽温度が連続的に変えられる。

などである。

1. 緒 言

薬品、染料、塗料の有機合成化学をはじめ石油化学、油脂工業などの分野で物質の分子量を精度よく測定することは物質の同定、および品質管理などに重要であるため古くから測定法に関しては研究がなされている。

近年、オリゴマー、あるいはテロマーが低重合体として脚光をあび数多くの研究がなされるようになってきたため分子量 500～10,000 程度を簡単に測定できる装置の開発が必要となってきた。この領域の分子量の測定には、高分子の測定法である粘度法、超遠心法、光散乱法、末端基定量法ではいずれも低分子に測定限界があり低分子測定法の浸透圧法も現在のところ分子量の大きな高分子以外には半透膜が実現できないので高分子特有の測定法という感が深く 5,000 以下の分子量測定には利用しにくい。また低分子量物質の測定法として用いられる氷点降下法は高分子に測定限界があり、使用することは困難である。蒸気圧法は、温度の測定と違って圧力の測定では微小な変化を拡大して読みとることができるので高分子でも利用できる可能性があり、オリゴマー、あるいはテロマーの分子量測定には最も期待される測定法である。

蒸気圧法による分子量測定の原理は 1930 年、A. V. Hill 氏によって提起されたが、これまでわずかの蒸気圧変化に伴う微小温度差を正確鋭敏に検出することが困難であったため、その装置の開発が遅れていた。

このたび完成した日立 115 形分子量測定装置は蒸気圧法に基づき、溶媒の飽和蒸気中におかれた溶液滴の蒸気圧平衡に伴う温度上昇を $1 \times 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ の精度で検知し、その測定値より溶質の分子量を間接的に求めるものであって装置構成上最も重要な要素である温度検出用サーミスタの精度、飽和蒸気を醸成させる溶媒槽の安定度、溶液滴の供試機構などを考慮し、簡易迅速分子量測定装置として製品化することに成功したものである。

2. 装置の概要

2.1 構 造

本装置の外観を図 1 に示した。ツマミが少なく、操作性がよいことがわかる。機能系統は図 2 に示すとおりである。本器の重要な部分は検知部と恒温槽の二つから成り立っている。検知部は図 3 に示

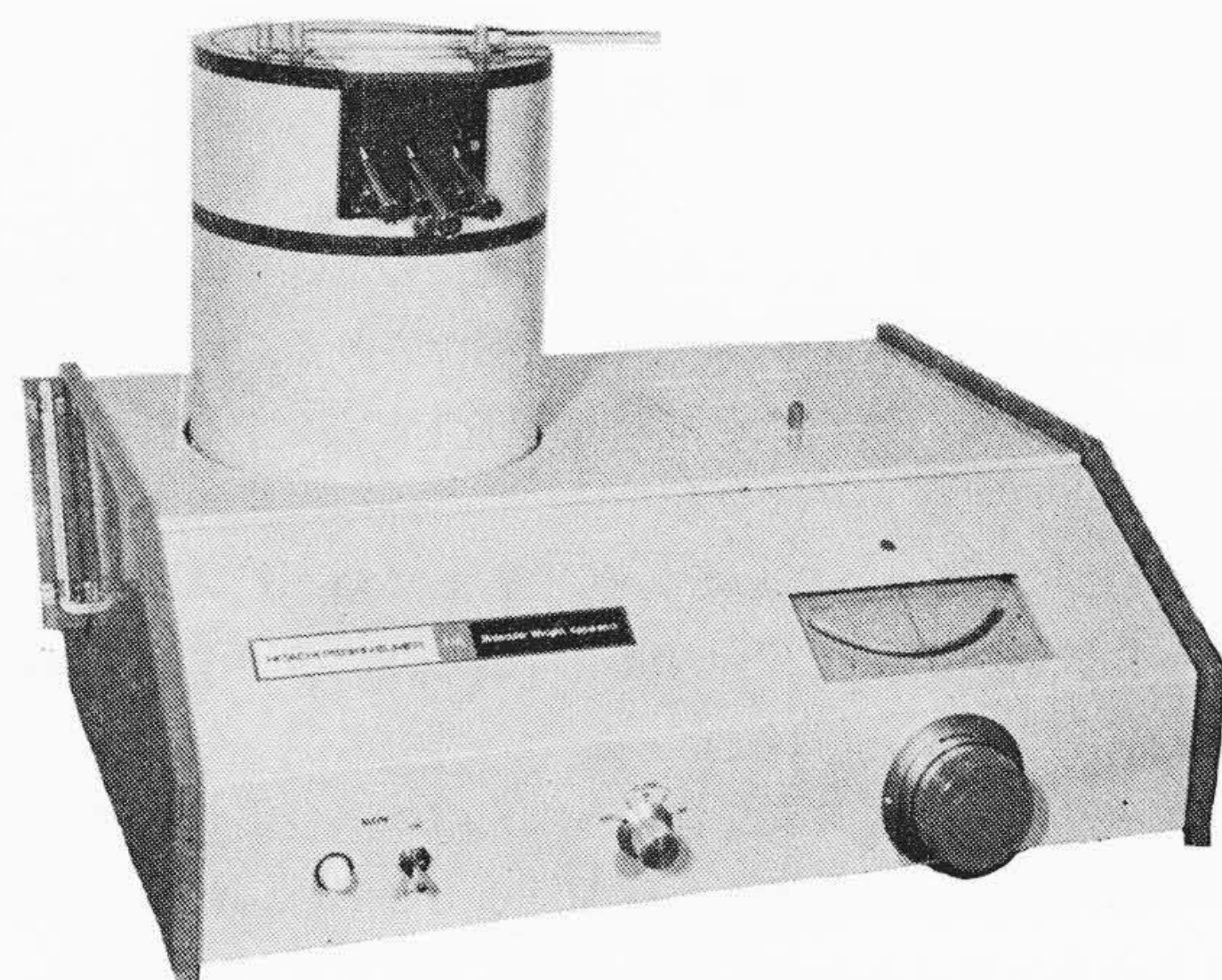


図 1 日立 115 形分子量測定装置

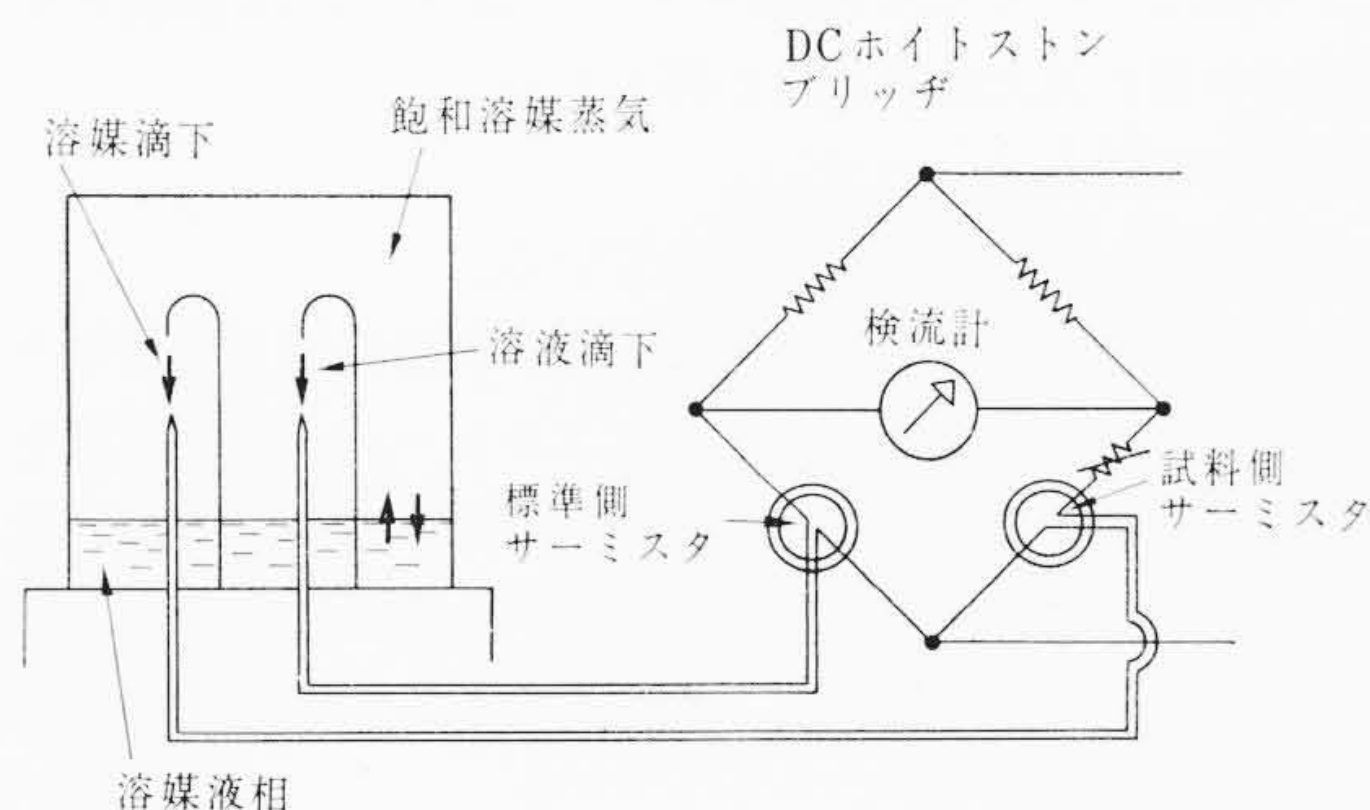


図 2 機能系統図

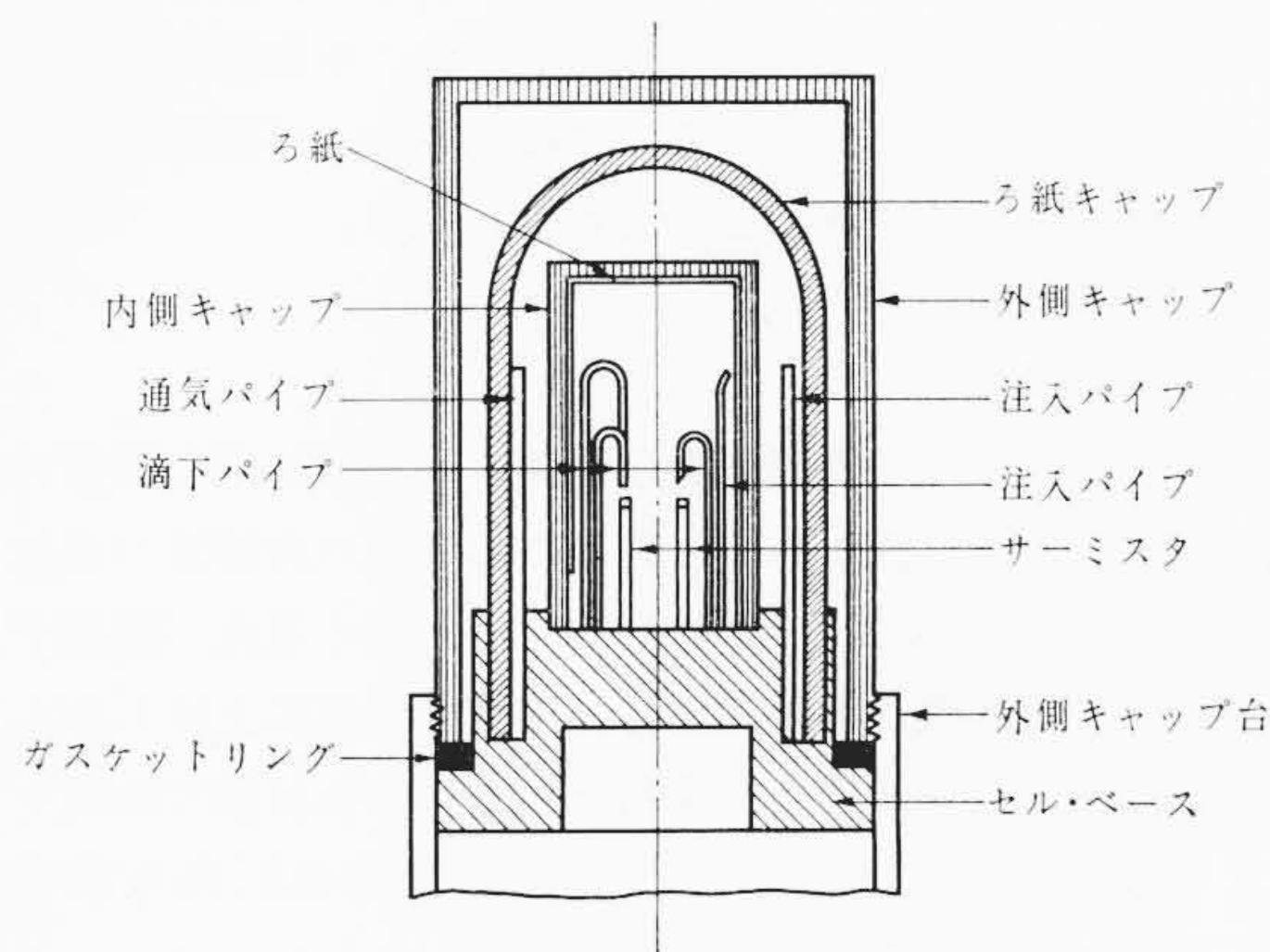


図 3 サーミスタ検知器

* 日立製作所那珂工場

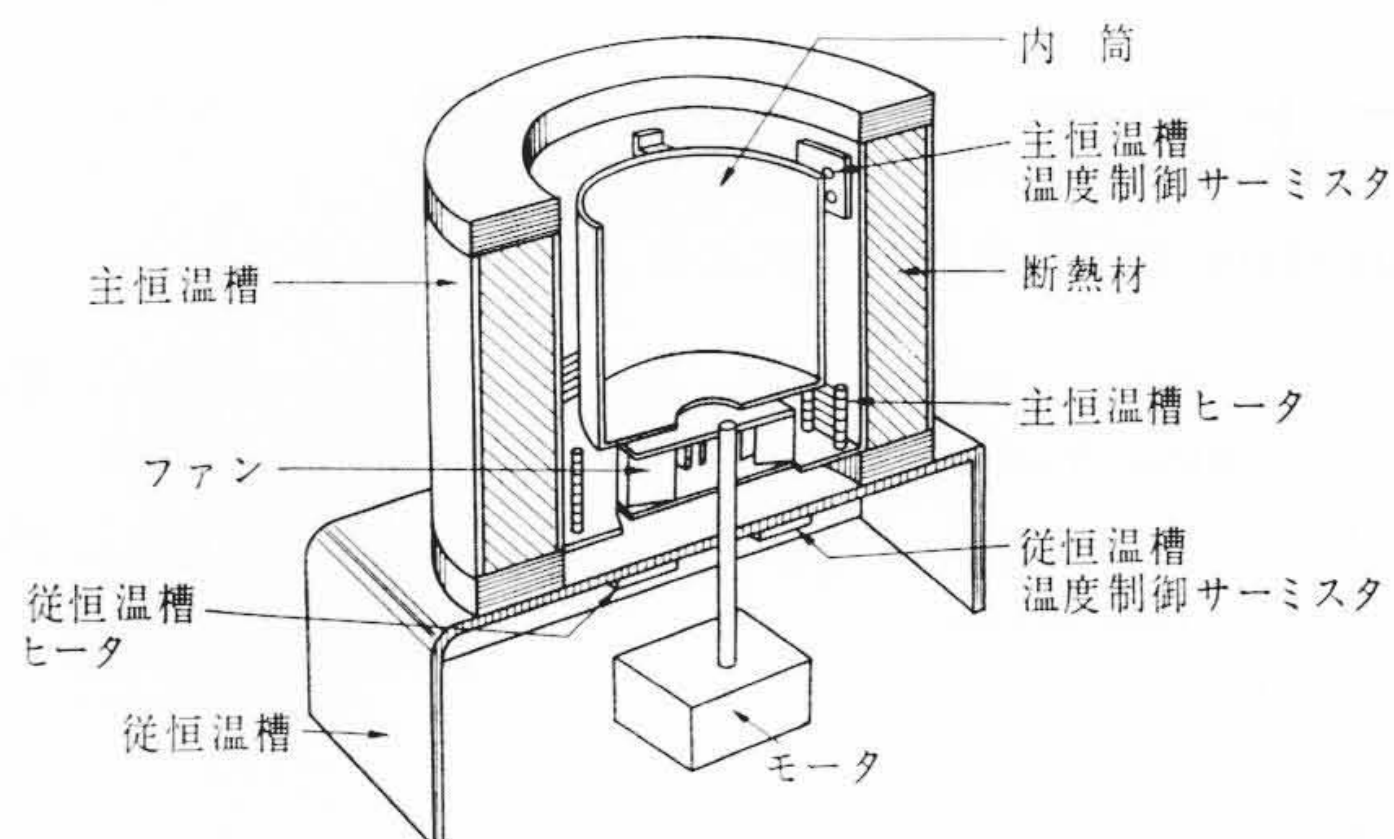


図4 恒温槽

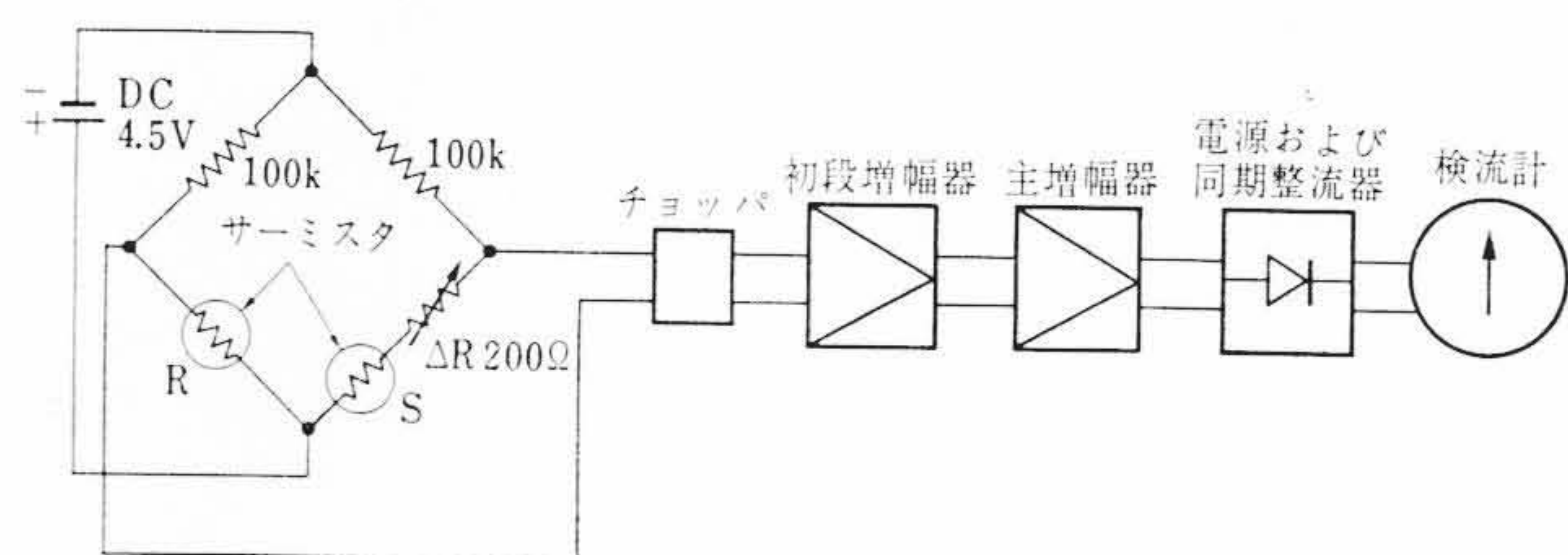


図5 電気部系統図

すようにセルが二重になっており、測定用の溶媒が入れてある。外側、内側両セル内は溶媒の飽和蒸気で満たされる。

内側キャップの内壁には飽和蒸気を作りやすくするためにろ紙を巻き付け、さらにドレンは自然流しとして外部に流れ出し常に溶媒水位が一定になるようにしてある。またこのドレンはバットに溜(た)められ試料室上部のドレン吸出口より外に排出するようになっている。

サーミスタは上向きに取り付けられ先端に白金製のリングを付けて使用される。これは毛細管から滴下した液がいったんサーミスタに溜まり余分な液はあふれて下に落ちるようにするためである。サーミスタ上に溜まる液滴の形状および液量は白金リングの形状、取付位置などにより異なりいったん白金リングを固定すれば液滴の形状、液量は常に一定に保たれ再現性が得られる。

図4に恒温槽部を示した。

恒温槽は主恒温槽と従恒温槽に分かれている。

主恒温槽は従恒温槽の上に設置されており、従恒温槽上面に取り付けられているヒータで熱を加えファンによりヒータから出た熱を対流させ槽内温度の均一を保っている。槽内の温度制御は上部内壁に取り付けられているサーミスタで検知し比例制御方式で制御し設定温度を保っている。外気温の影響を防ぐために恒温槽の外周は断熱材でおおわれている。

従恒温槽は主恒温槽の熱量を常時従恒温槽に向けて放出させるため主恒温槽より常に3~10℃低い温度に制御され、主恒温槽の温度分布を安定する目的で付けられている。この加熱および温度制御は槽内のヒータおよびサーミスタによって行なわれる。

図5に電気部系統図を示した。

2.2 原理

溶媒蒸気で飽和されかつ一定温度を示すふんい気中に同じ温度の溶媒と溶液の二つの液滴が置かれると両者の蒸気圧の内溶液の蒸気圧が低いのでこの溶液にふんい気を形成する溶媒の蒸気が凝縮する。このとき放出する溶媒の潜熱によって溶液の温度が上昇しふんい気の蒸気圧と同じになったとき、すなわち平衡した状態で温度上昇が止まる。図6において T_0 という温度で飽和蒸気圧 P_0 を示す溶媒の蒸気が満たされている中に T_0 の溶液がおかれたとすると、

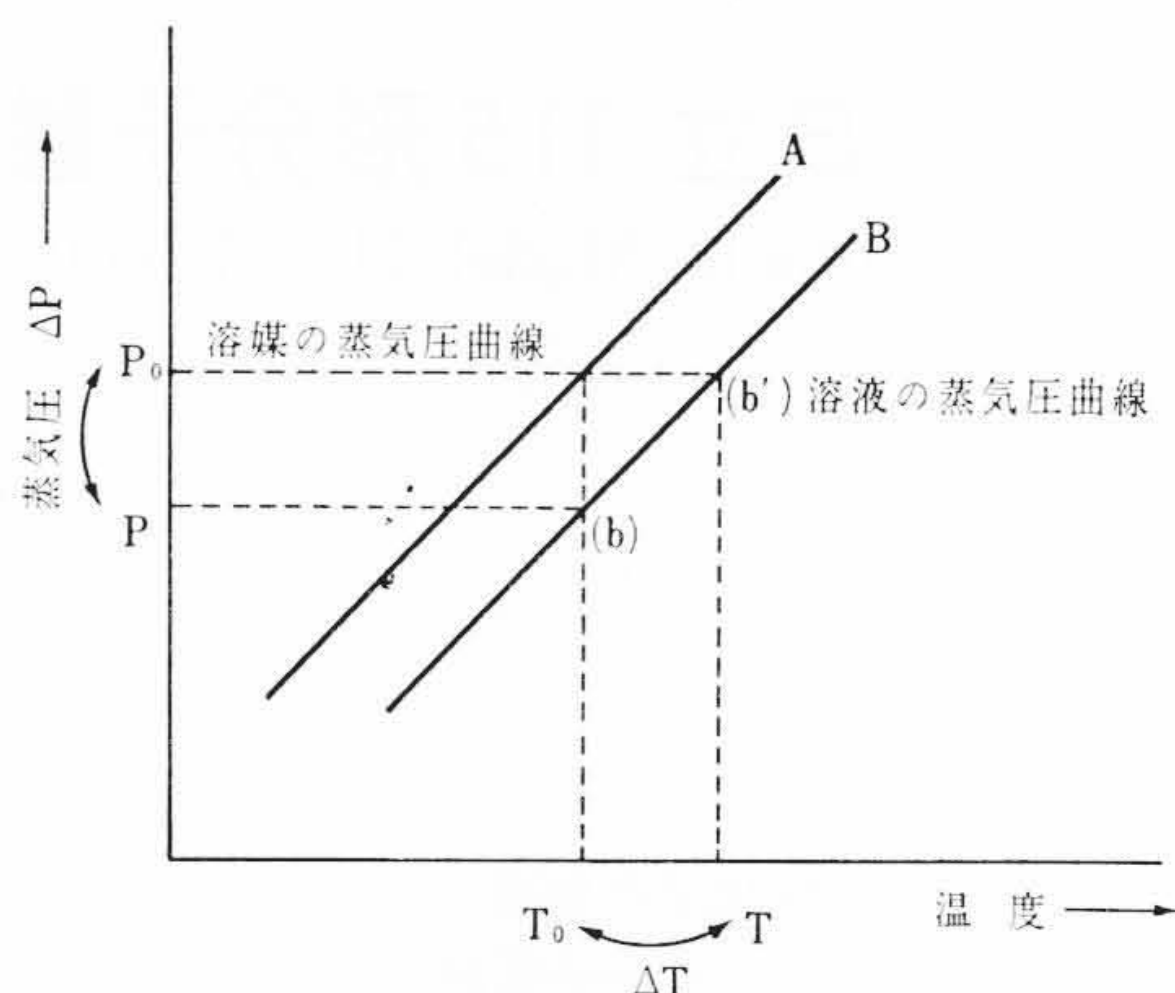


図6 蒸気圧曲線

点(b)に示されるように溶液の蒸気圧は溶媒の蒸気圧より ΔP だけ低いのでこの溶液の上に溶媒の蒸気が凝縮しBの曲線に従って温度が上昇する。そして同じ蒸気圧を示す(b')のところで蒸気圧は平衡になる。このとき溶液の温度は ΔT だけ上昇する。

このように平衡にある二相間で同温度物質を一つの相から他の相に移す場合には、(1)式で示される Clausius-Clapeyron の式が成り立つ。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (1)$$

ここに、 P : 蒸気圧

T : 状態の温度

ΔH : 状態変化に伴う熱含量

ΔV : 状態変化に伴う体積変化

(1)式は L_e : 溶媒の潜熱、 R_G : ガス常数とすれば(2)式で表わされる。

$$-\frac{L_e}{R_G} \cdot \frac{\Delta T}{T_0 \cdot T} = \frac{-L_e}{R_G \cdot T_0^2} \Delta T \quad (2)$$

一般に溶液の蒸気圧は溶媒の蒸気圧より低いのでこの蒸気圧の差と溶液の濃度との間には(3)式で示される Rasult の式が成り立つ。

$$\frac{(P_0 - P)}{P_0} = \frac{n}{(N + n)} = x \quad (3)$$

ここに、 N : 溶媒のモル数

n : 溶質のモル数

x_2 : 溶液のモル分率

希薄溶液の場合には $N \ll n$ であるから(3)式は(4)式のように近似される。

$$\frac{(P_0 - P)}{P_0} = x \doteq \frac{n}{N} \quad (4)$$

$$x = \frac{L_e}{R_G \cdot T_0^2} \Delta T \quad (5)$$

ここに、 L_e : 溶媒の潜熱

R_G : ガス常数

T_0 : 溶媒蒸気の温度

$$\frac{W_2}{M_2} = \frac{L_e}{R_G \cdot T_0^2} \Delta T \quad (6)$$

ここで、 W_2 : 溶液中の溶質の重量

M_2 : 溶質の分子量

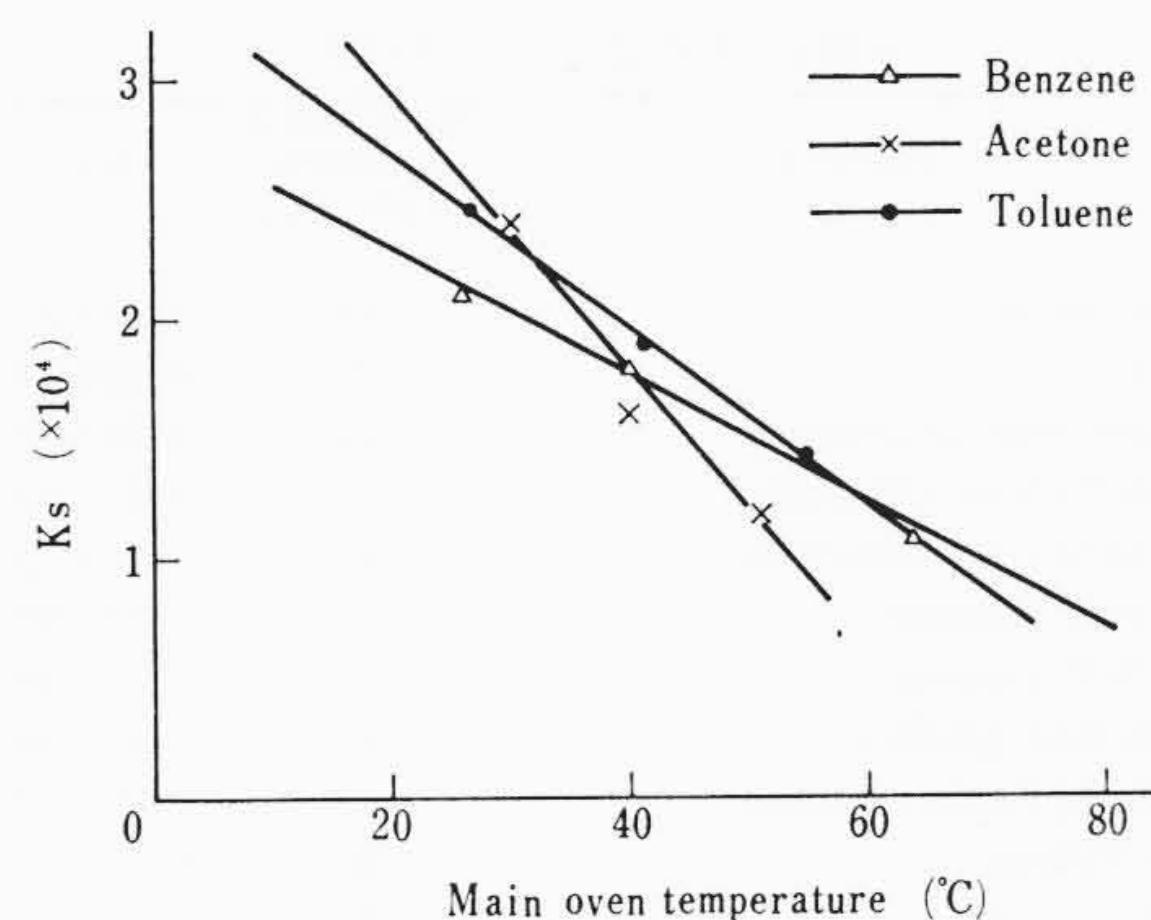
W_1 : 溶液中の溶媒の重量

M_2 : 溶媒の分子量

とすると

表 1 各溶媒による標準物質と K_s 値の関係

Solvent	Solute	Molecular Formula	Molecular Weight	$\Delta R/C$ ($C \rightarrow 0$)	K_s
benzene (main oven temperature 40°C)	naphthalene	$C_{10}H_8$	128.16	141.3	1.81×10^4
	α -naphthol	$C_{10}H_7OH$	144.16	123.8	1.79×10^4
	diphenylamine	$C_6H_5NH_6H_5$	169.22	106.8	1.81×10^4
	pyrene	$C_{20}H_{12}$	200.20	88.9	1.78×10^4
	benzil	$C_6H_5COCOC_6H_5$	210.22	85.4	1.80×10^4
	triphenyl	$C_{18}H_{14}$	230.18	78.2	1.80×10^4
	cholesterol	$C_{27}H_{45}OH$	386.67	46.7	1.81×10^4
	acetanilid	$C_6H_5NHCOCH_3$	135.17	132.4	1.79×10^4
	tristearin	$C_{3}H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$	891.46	20.2	1.80×10^4
chloroform (main oven temperature 25°C)	naphthalene	$C_{10}H_8$	128.16	356.9	4.77×10^4
	α -naphthol	$C_{10}H_7OH$	144.16	324.4	4.67×10^4
	pyrene	$C_{20}H_{12}$	200.20	229.7	4.60×10^4
	benzil	$C_6H_5COCOC_6H_5$	210.22	220.7	4.64×10^4
	triphenyl	$C_{18}H_{14}$	230.18	203.2	4.68×10^4
	cholesterol	$C_{27}H_{45}OH$	386.67	121.6	4.70×10^4
	tristearin	$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$	891.46	51.9	4.63×10^4
distilled water (main oven temperature 40°C)	urea	$CO(NH_2)_2$	60.06	39.3	2.36×10^3
	alanine	$CH_3CH(NH_2)COOH$	89.10	26.6	2.36×10^3
	glycerine	$C_3H_8O_3$	92.10	25.2	2.32×10^3
	raffinose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	594.52	3.8	2.37×10^3
	dextrose anhydrous	$C_6H_{12}O_5$	180.16	13.4	2535×10^3
methyl ethyl ketone (main oven temperature 40°C)	α -naphthol	$C_{10}H_7OH$	144.16	135.2	1.95×10^4
	benzil	$C_6H_5COCOC_6H_5$	210.22	91.3	1.92×10^4
	tristearin	$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$	891.46	21.8	1.94×10^4

図 7 ベンゼン，アセトン，トルエン
各溶媒の K_s 値と主恒温槽温度との関係

持たないこともある。しかし同一物質でも溶媒によってこう配を有するものとそうでないものがある。たとえば前にも述べたようにアスピリンはクロロホルム溶媒ではこう配を有するがアセトン溶媒ではこう配をほとんど持たない。

なお蒸気圧法による測定では分子量分布を有する物質の場合は、平均分子量が計測される。

$$M_2 = \frac{W_2 \cdot M_1}{W_1} \cdot \frac{R_G \cdot T_0^2}{L_e} \cdot \frac{1}{\Delta T} \dots\dots\dots (6')$$

(6')式より溶液の重量比で表わされる濃度を知っておけば、 ΔT を測定することにより、溶質の分子量 M_2 を測定することができる。

この理論式に対しては、種々の補正項が考えられるが、最近上出氏ら⁽⁴⁾は液滴表面積、外圧、溶媒の蒸気圧などの要因を考慮して理論を発展させた。

2.3 分子量算定法

蒸気圧法によって分子量を決定する場合あらかじめ分子量が既知の標準物質で定数を定める必要がある。この K_s 値は溶媒により異なる。

一般に標準物質には、Benzil(分子量 210.22)が使用され、その溶媒の K_s 値を定める。水の場合は Dextrose(分子量 180.16)を用いる。

まず濃度を広範囲に変えて ΔR 値(ΔT に相当)を測定して、 $\Delta R/C$ 値を算定し、これのゼロ外そう値を求め

$$K_s = M_s \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\Delta R}{C}$$

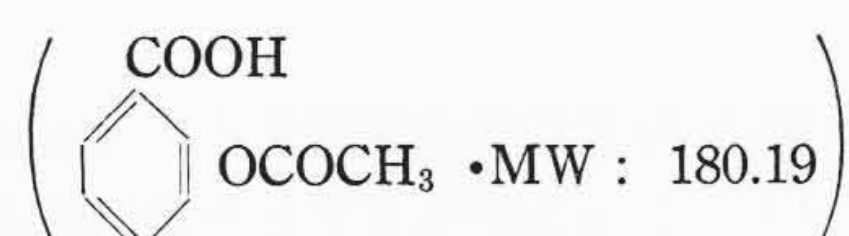
を計算する。同様に未知物質についても種々濃度を変えて $\lim_{C \rightarrow 0} \Delta R/C$ の値を求めて、

$$M = K_s \lim_{C \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta R/C}$$

から分子量が算定される。

$\Delta R/C$ と C をプロットしたとき直線のこう配が(+)および(−)時には(0)を示す場合もある。これは第2ビリアル係数⁽⁴⁾によって左右されるものである。

また、このこう配は物質の分子量とは関係なく低分子物質のアスピリン



をクロロホルム溶媒で測定した場合のようにこう配を有することもあり、また比較的分子量の大きい物質でもポリスチレン(MW: 約 10,000)をベンゼン溶媒で測定した場合のようにこう配をほとんど

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i \cdot N_i}{\sum N_i}$$

ここに、 M_i : i なる種類の分子の分子量

N_i : i なる種類の分子の数

3. 特 長

- (1) 高感度のサーミスタの使用により、理想溶液に近い状態(希薄溶液)で分子量を決定できる。
- (2) 溶液の滴下に特殊機構を使用したので再現性にすぐれ個人差がない。
- (3) 数多くの有機溶媒と水溶媒が同一検知器で測定できる(表2参照)。
- (4) 恒温槽の温度が連続的に変えられるため溶質と溶媒に適した温度が設定できる。また溶質と溶媒との間の熱力学的な相互作用が測定できる。
- (5) 希薄溶液で測定できるため微量試料で分子量を決定できる。

4. 応 用 測 定 例

4.1 K_s の分子量依存性

標準物質の分子量を 60~891 の範囲で変えて K_s 値の分子量依存性の有無をベンゼン、クロロホルム、メチルエチルケトンおよび蒸留水の各溶媒について測定した。その結果を表1に示す。 K_s 値は $\lim_{C \rightarrow 0} \Delta R/C$ から評価したものである。

溶質の分子量によらず同一溶媒、同一温度、同装置であればほぼ一定の値を示す。図7はベンゼンアセトンとトルエンの溶媒温度対 K_s 値をプロットした一例を示したものである。これから K_s 値は溶媒の種類、温度によって変化することがわかる。すなわち溶媒の温度が高くなるにしたがって小さくなる傾向がある。

これらの結果からわれわれが測定した物質については 60~891 の分子量範囲内では分子量依存性は認められなかった。

4.2 溶媒の感度と平衡に達するまでの時間

表2に代表的な溶媒の K_s 値と平衡に達するまでの時間を示す。 K_s 値は溶媒の種類によって異なることがこの表からさらにはっきり

表 2 各溶媒の $K_s \cdot \Delta R$ 1 目当たりの mol/kg および平衡に達するまでの時間

Solvent	Main oven temperature (°C)	K_s	mol/kg/ ΔR	Equilibration time (min)
Benzene	40	1.80×10^4	0.0056×10^{-2}	1.5
Chlorofom	25	4.60×10^4	0.0022×10^{-2}	2
Ethylene chloride	25	2.50×10^4	0.0040×10^{-2}	3
Methylene chloride	25	3.80×10^4	0.0026×10^{-2}	3
Carbon tetrachloride	40	3.40×10^4	0.0029×10^{-2}	0.5
Cyclo hexane	40	1.60×10^4	0.0063×10^{-2}	1.5
Ethyl alcohol	40	0.70×10^4	0.014×10^{-2}	6
Methyl alcohol	40	0.60×10^4	0.017×10^{-2}	6
Methyl ethyl ketone	40	1.90×10^4	0.0053×10^{-2}	8
o-Xylene	40	0.55×10^4	0.018×10^{-2}	10
Djoxane*	35	1.35×10^4	0.0074×10^{-2}	10
Acetone	30	1.50×10^4	0.0067×10^{-2}	3
Ethyl acetate	30	1.90×10^4	0.0053×10^{-2}	5
n-n Dimethylacetamide	55	0.21×10^4	0.048×10^{-2}	20
Methyl iso-butyl ketone	55	0.55×10^4	0.018×10^{-2}	2.5
Pyridine*	55	0.85×10^4	0.012×10^{-2}	6
Toluene	55	0.95×10^4	0.011×10^{-2}	4
n-n Dimethylformamide*	70	0.65×10^4	0.015×10^{-2}	8
Distilled water	40	0.31×10^4	0.032×10^{-2}	2
Tetrahydrofuran	30	2.90×10^4	0.0035×10^{-2}	8
m-Cresol	60	0.10×10^4	0.10×10^{-2}	15
n-Heptane	30	2.15×10^4	0.0047×10^{-2}	2
Diacetone alcohol*	70	0.30×10^4	0.033×10^{-2}	13
iso-Propyl alcohol	40	1.00×10^4	0.010×10^{-2}	13
Na-citrate buffer solution	40	0.31×10^4	0.032×10^{-2}	3
NH ₄ -ammonium buffer solution	40	0.31×10^4	0.032×10^{-2}	3
Physiological salt solution	40	0.31×10^4	0.032×10^{-2}	3

* 印耐溶媒性検相器を使用

Standard sample……benzjl ($C_6H_5COCOC_6H_5$, MW : 210.22)

ただし Distilled water, Buffer solution, Physiological salt solution は Dextrose anhydrous ($C_6H_{12}O_6$, MW : 180.16) を使用した。

有機溶媒は特級試薬を使用した。

ΔR 1 目は 0.2Ω である。

り、測定可能分子量範囲は 3×10^4 である。また水は蒸発潜熱が 539.03 cal/g . 100°C と大きいため K_s が小さく測定可能分子量範囲も 6×10^3 と低い。図 8 に溶媒のベースラインの記録例を示した。

4.3 反応の平衡定数計算への応用例

溶質と溶媒の多くの組合せの溶液については全く正常な分子量が得られるが、ある場合には溶質分子の会合や解離が溶液内で見られることがある。たとえば本装置によって安息香酸 (C_6H_5COOH , MW : 122.12) の分子量をアセトン溶液中で測定すると分子式に相当する値の 123 を示すが、ベンゼン溶液では見かけ上 240 の分子量が測定される。このことは安息香酸がベンゼン溶液中では大部分 2 分子会合していることを示すものであり、これらから溶媒の物質に及ぼす影響を研究することができる。またいろいろ異なった濃度の溶液について分子量を測定すれば、反応 $(C_6H_5COOH)_2 \rightleftharpoons 2C_6H_5COOH$ の平衡定数を計算することができるものとする。また電解質が水中で解離していることは知られている。本装置で電解質の過マンガン酸カリウム ($KMnO_4$, MW : 158.04) と塩化ナトリウム ($NaCl$, MW : 57.45) を水溶媒によって希薄水溶液中での分子量を測定した例では、希薄水溶液中では見かけ上両者とも半分の分子量 78 および 29 を示した。これは希薄水溶液中では Na^+ および Cl^- 分子、 K^+ および MnO_4^- 分子に解離平衡しているためであり、このことから本装置は数平均分子量を示すことが明らかであろう。これを利用していろいろ異なった濃度の溶液について分子量を測定すれば、解離 $NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$, $KMnO_4 \rightleftharpoons K^+ + MnO_4^-$ の平衡定数、あるいは解離度を求めることもできる。本装置は有機化合物はもちろん無機化合物の研究にも応用されるときに、単に分子量測定のみならず、会合、解離平衡定数を求めることができる。

4.4 低分子物質の測定例

本装置で低分子物質である尿素 ($CO(NH_2)_2$, MW : 60.06), アラニン ($C_3H_7O_2N$, MW : 89.10) とグリセリン ($C_3H_8O_3$, MW : 92.10) を水溶媒によって測定した結果、尿素は 60, アラニンは 89, グリセリンは 93 であり、分子量 100 以下でも理論値とよく一致した値を示している。

4.5 混合試料の測定例

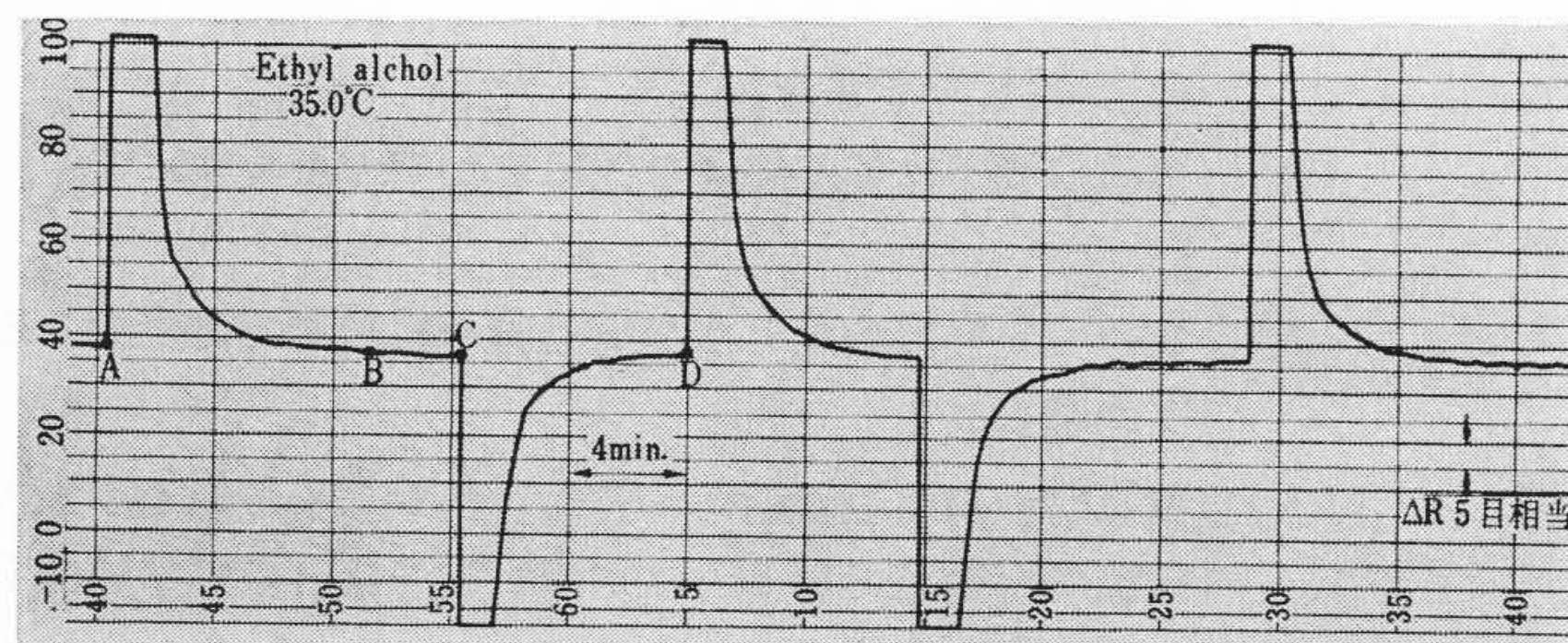
本装置によって示される分子量は数平均分子量であることは 2.4 でも述べた。

図 9 にはベンジル、コレステロール、トリスチアリン、を適宜に混合しその数平均分子量の実測値と計算によって求めた値を示した。また図 10 には分子蒸溜によって分別したテロマーの分別前の数平均分子量と分別後の各溜分の重量とそれぞれの実測分子量とから、計算によって求めた数平均分子量との比較を示した。

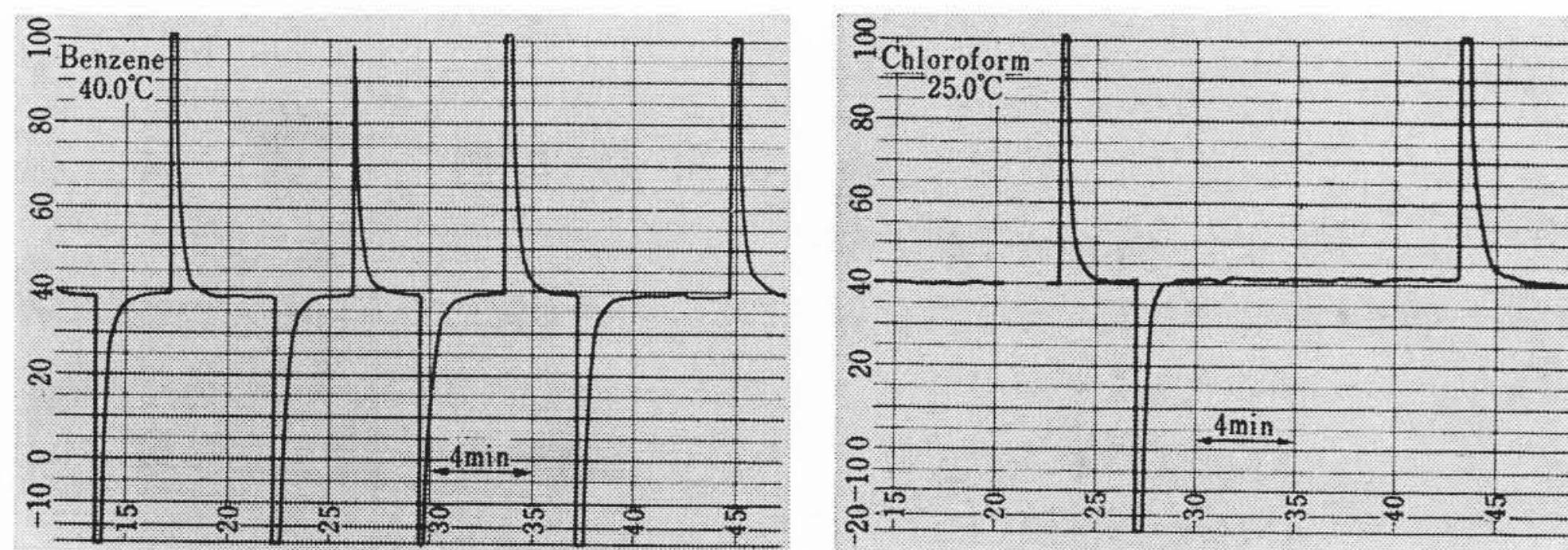
分子量既知物質を混合し測定した結果図 9 からは実測値と計算値とはよく一致することが確認できる。また図 10 に示したように分子量分布をもったテロマーを分溜しても分別後の回収率の良いものについては分別後の数

平均分子量と分別前の数平均分子量とはよく一致していることがわかる。

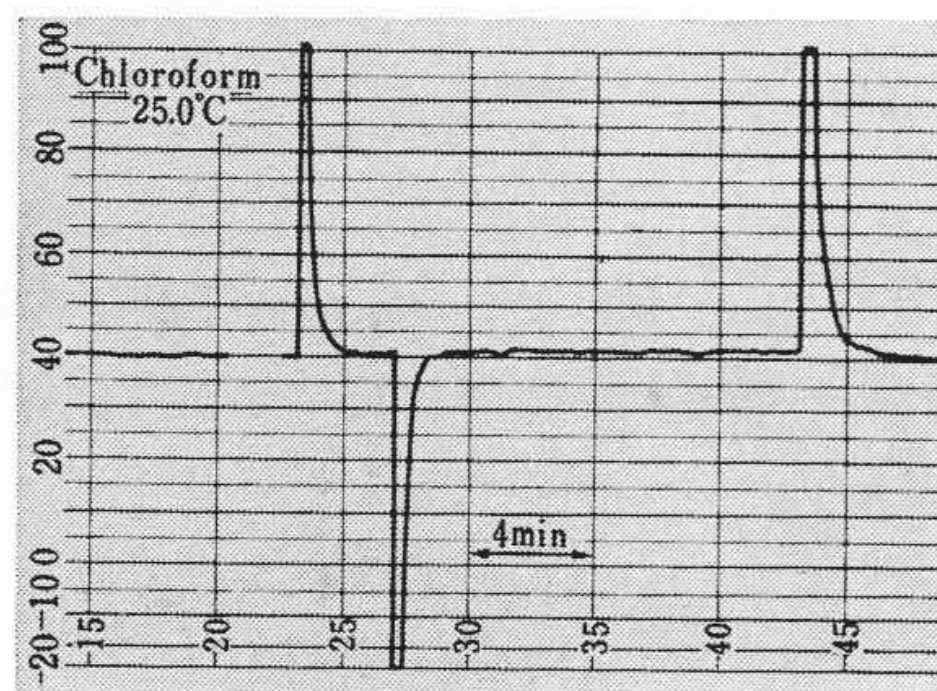
図 11 は本装置が正確な数平均分子量を測定することを応用した一例である。コレステロールとアセトアニリドとを適宜に混合しその数平均分子量を求めてあらかじめ計算によって作成した数平均分子量-混合比曲線からその混合比を求めた例である。実測した値は天びん(ミクロ)によって秤量した値とよく一致している。このよう



エチルアルコール溶媒のベースライン



ベンゼン溶媒のベースライン



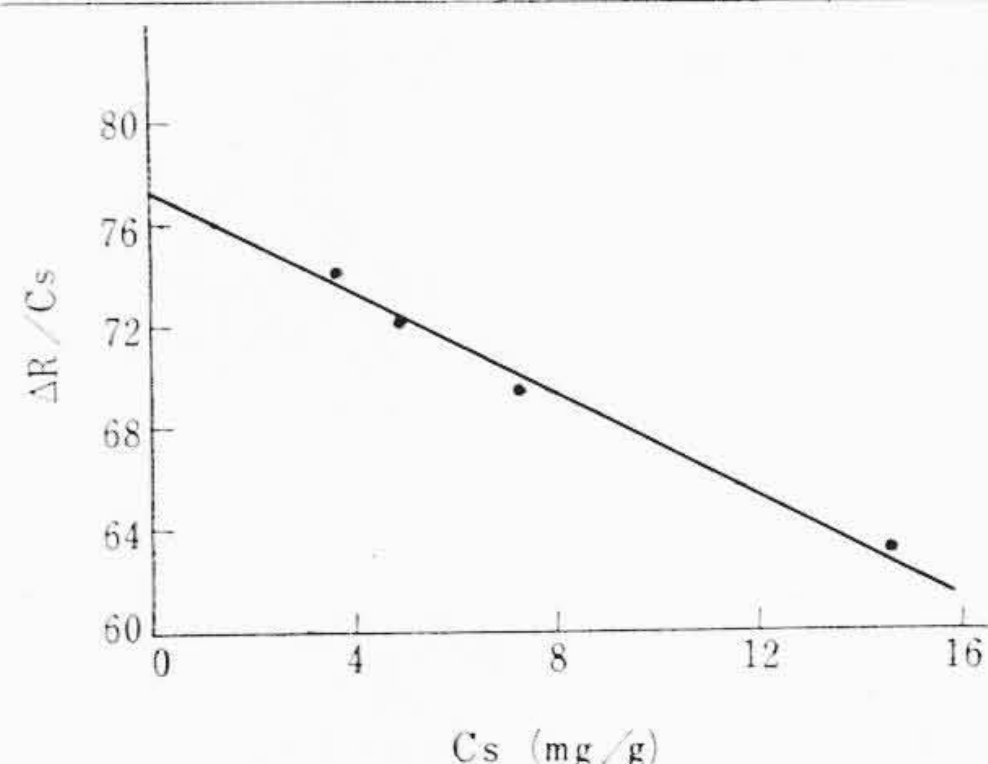
クロロホルム溶媒のベースライン

図 8 記録計によるゼロ調整

りする。平衡に達するまでの時間は溶媒の種類、純度によって若干異なる。また溶液の濃度も関係している。一般に純粋な溶媒ほど濃度が薄く、薄い溶液ほど平衡に達する時間が短くなってくる。表示した時間は溶媒だけの時間であるが溶液の場合は多少時間が長くなる傾向にある。

代表的な溶媒の中では、クロロホルムは蒸発潜熱 (67 cal/g . 0°C) が比較的小さいので K_s が大きく、それゆえ測定に有利な溶媒であ

Benzil : 27.304 mg	Cholesterol : 7.400 mg		Tristearin : 9.080 mg	
Concentration (mg/g)	3.664	4.885	7.327	14.654
Average ΔR	27.1	35.2	51.6	92.7
$\Delta R/Cs$	73.96	72.06	70.41	63.25
$\Delta R/Cs (Cs \rightarrow 0)$	77.3			



$$\begin{aligned} \text{Experimental Value} \\ \bar{M}_n &= \frac{Ks}{\Delta R/Cs (Cs \rightarrow 0)} \\ &= \frac{2.127 \times 10^4}{77.3} = 275 \\ \text{Calculated Value} \\ \bar{M}_n &= \frac{\sum Mi \cdot Ni}{\sum Ni} = 279 \end{aligned}$$

Sample.....Benzil ($C_{12}H_{10}O_2$, MW : 210.22), Cholesterol ($C_{27}H_{45}OH$, MW : 386.67) Tristearin ($C_{57}H_{110}O_6$, MW : 891.46)
Solvent.....Benzene
Temperature.....40°C
KsBenzil in Benzene, 2.127×10^4

図9 ベンジル、コレステロールおよびトリステアリン混合物のベンゼン溶液中での数平均分子量測定例

i-PrOH-VAc 系テロマーの分別					
実験番号	分別前 の量	分別試料 gr	分別収量 gr	各溜分 の量	数平均分子量 (計算値)
1	395	80	32.6	239	402
			45.8	797	
2	541	100	37.0	300	540
			58.0	1,103	
3	493	100	47.8	314	497
			50.2	1,113	
4	721	80	16.0	286	723
			59.8	1,227	
5	832	110.6	24.6	293	781
			76.5	1,680	
			計 78.4		
			計 95.0		
			計 98.0		
			計 75.8		
			計 101.1		

蒸溜条件: 180°C/10⁻³ mmHg 分子蒸溜

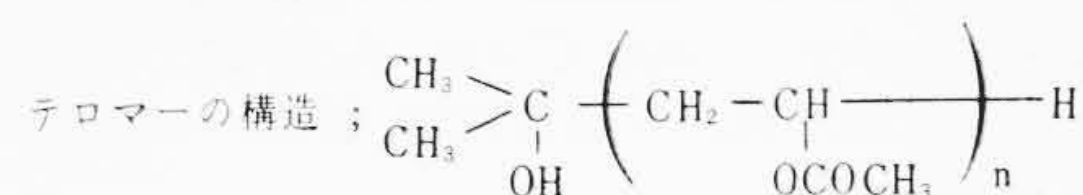


図10 テロマーの分子蒸溜による各溜分の分子量と数平均分子量

に既知物質が二つあってその混合比を計測したい場合、すなわち薬品などの精製過程における純度を知りたい場合などには計算によって数平均分子量-混合比曲線を作成しておけば測定された数平均分子量からその混合比をただちに知ることができる。このように本装置は二量体混合比などの測定に応用できるものとする。

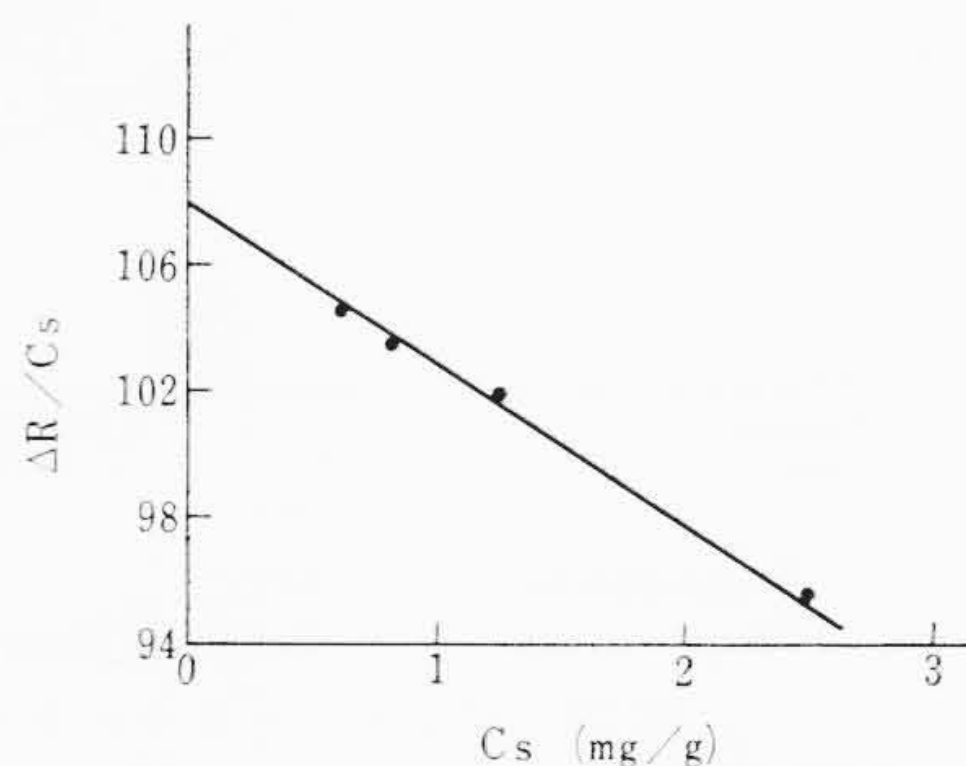
4.6 重合数の測定例

元素分析計により実験式が $(C_{10}H_9N_3)_n$ であることが求められた物質を本装置によって分子量を測定し重合数を求めて、構造を決定した結果について述べる。

本装置によって実測された分子量は343であるから (n) は実験式から2であることがわかる。すなわちこの物質の構造式は $(C_{20}H_{18}N_6)$ である。

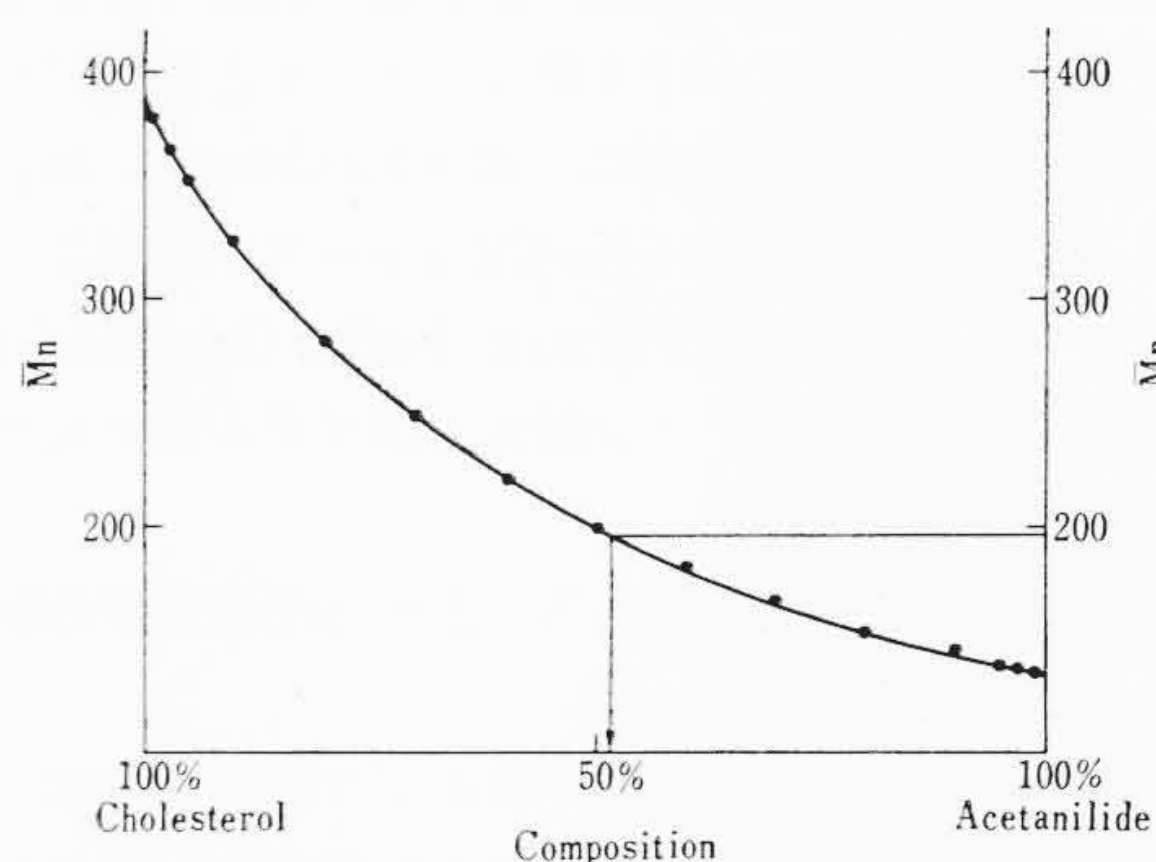
日立 RMU-6E 形質量分析計でこの物質の分子量を求めた結果は342であり、本装置は純粋物質の分子量の測定では誤差ゼロといわれる質量分析計と比較しても測定結果が高精度であることが明らか

Acetanilide : 5.545 mg	Cholesterol : 5.044 mg			
Concentration (mg/g)	0.623	0.830	1.245	2.491
Average ΔR	65.0	86.0	126.8	238.4
$\Delta R/Cs$	104.40	103.59	101.83	95.72
$\Delta R/Cs (Cs \rightarrow 0)$	108.0			



$$\begin{aligned} \text{Experimental Value} \\ \bar{M}_n &= \frac{Ks}{\Delta R/Cs (Cs \rightarrow 0)} \\ &= \frac{2.127 \times 10^4}{108.0} = 197 \\ \text{Calculated Value} \\ \bar{M}_n &= \frac{\sum Mi \cdot Ni}{\sum Ni} = 196 \end{aligned}$$

Sample.....Acetanilide ($C_6H_5NHCOCH_3$, MW : 135.17), Cholesterol ($C_{27}H_{45}OH$, MW : 386.67)
Solvent.....Benzene
Temperature.....40°C
KsBenzil in Benzene, 2.127×10^4



Experimental Value
Cholesterol : 48.2%
Acetanilide : 51.8%
Calculated Value
Cholesterol : 47.7% (5.044 mg)
Acetanilide : 52.3% (5.545 mg)

図11 アセトアニリドとコレステロール混合物の数平均分子量よりの混合比の測定例

である。このように本装置は構造の解明にも使用できる。

4.7 混合溶媒の応用

図12はベンゼンとメチルアルコールを混合しそれぞれの混合割合と Ks 値をプロットした結果を示したものである。これから混合割合に関連して Ks 値が定まることがわかる。

従来蒸気圧法をはじめ被測定物質を溶液にして分子量を決定する方法において使用される溶媒は純溶媒のみ使用可能であるとされている。本装置はこのように混合溶媒においても Ks 値を求めることが可能である。このほかクロロホルムとアセトン、エチルアルコールと蒸留水の場合でも実験的に同じ結果がでることを確認している。

このことから純溶媒に限らず混合溶媒を使用することも可能である。混合溶媒でないと溶液化が困難な物質の分子量を決定するのに好都合である。また溶媒効果が無視できる場合には混合を変えて Ks 値を上げて測定することが考えられる。これらから溶媒の熱力学的な定数の計測にも応用されられると思われる。

4.8 緩衝溶液などを溶媒としての測定例

前項でも装置は混合溶媒を使用することができることを実験的に確かめたのであるが、本項ではアミノ酸分析用緩衝溶液(Na-citrate PH. 4.26)を溶媒として、L-セオニン($C_4H_9O_3N$, MW : 119.12) L-セリン($C_3H_7O_3N$, MW : 105.09)とL-アスパラギン酸($C_4H_7O_3N$, MW : 133.10)のアミノ酸について分子量を測定した例と、生理的食塩水を溶媒としてブドー糖($C_6H_{12}O_6$, MW : 180.16)を測定した例について以下述べる。

緩衝溶液でアミノ酸の分子量を測定した結果はL-セオニンが116, L-セリンが108, L-アスパラギン酸が133と理論値とよく一

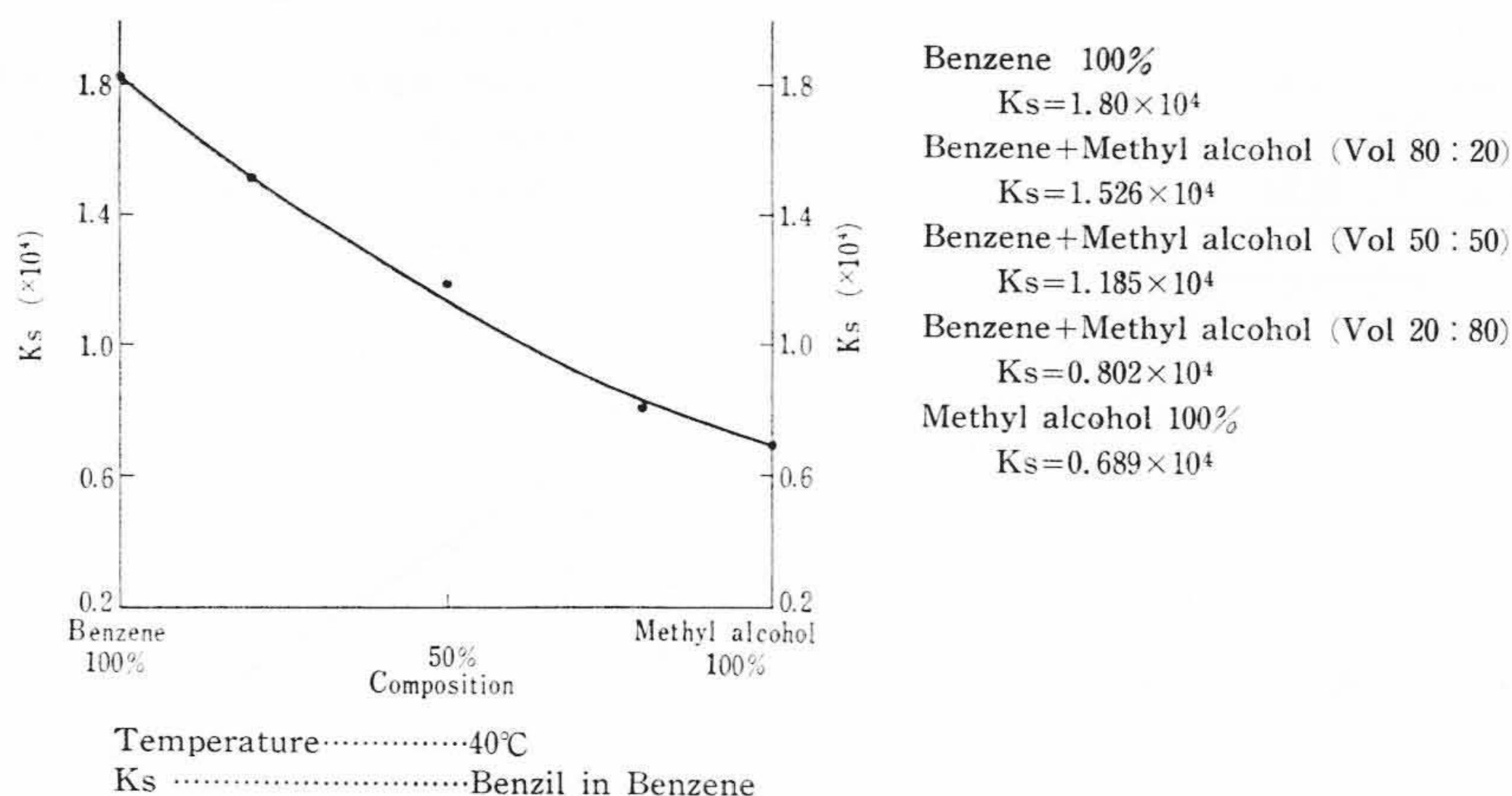


図 12 ベンゼンとメチルアルコール混合割合と K_s 値との関係

致している。また生理食塩水でブドー糖を測定した結果でも 179 と理論値とよく一致している。

緩衝溶液および生理的食塩水中で物質の分子量が決定できるのは、本装置は差分子量（吸光分析における差スペクトルと同義）が求められるためである。すなわち標準側に（水+Na-Citrate、および水+塩化ナトリウム）、試料側に（水+Na-Citrate+アミ酸および水+塩化ナトリウム+ブドー糖）を滴下すれば Buffer Component および塩化ナトリウムは補償されてアミノ酸およびブドー糖のみの分子量が測定されるわけである。

生理的食塩水を溶媒として使用可能であることから注射液中の物質の同定もできるものと考ええる。

またこのように純粋なる溶媒にある物質を溶かした溶液を標準として測定が可能であることから、難溶なサンプルを測定する場合など溶媒に溶解促進剤を加えて使用することもできる。

4.9 金属キレート化合物の溶液中での測定例

従来この種の物質が溶液中で測定された例はない。本装置によって溶液中での分子量測定をした例について述べる。

試料には金属アセチルアセトネート ($\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2)_3$, MW: 326.98), ($\text{Be}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$, MW: 209.01) と ($\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_3$, MW: 352.00) を使用しトルエン溶液中で測定した結果、Al は 327, Be は 208 Cr は 348 の値を示し理論値とよく一致している。このように金属アセチルアセトネートは溶液中において分子量を測定できることがわかる。

5. 結 言

蒸気圧法に基づく日立 115 形分子量測定装置についてその特性と応用測定例について述べた。日立 115 形分子量測定装置は高精度のサーミスタの開発、特殊な溶液滴下機構の採用などによって完成されたもので、在来の装置にはなかった微量試料で、再現性にすぐれた測定が可能であり、単に分子量測定のみならず分子構造の解明などに新しい用途が開け、今後は有機合成化学をはじめ他の各分野での基礎研究、品質管理などに不可欠の機器として使用されるものと思う。

終わりに“テロマーの分子蒸溜による各溜分の分子量と数平均分子量”の測定データをご提供賜ったニチバン株式会社研究所、草賀淳氏に感謝の意を表する。また関係各位のご援助に対して謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) 上出健二, 真田昌彦: 高分子化学 **24**, 751 (1967)
- (2) 篠原功, 土田英俊, 川田力: 早大理工研報 No. 26 (1964)
- (3) A. V. Hill: Proc. Roy. Soc. (London) A. 127.9 (1930)
- (4) E. J. Balde: Biodynamica No. 46 (1839)
- (5) A. P. Brady: T. Phys and Colloid Chem. **55**, 304 (1951)
- (6) R. H. Muller: Anal. Chem. **25**, 1103 (1953)
- (7) M. Daruies, D. K. Thamas: T. Phys. Chem. **60**, 763 (1956)
- (8) J. T. Neamayer: And. Chem. Acta **20**, 519 (1951)
- (9) 二木久夫: 電子技術「温度測定, 制御への応用」**5**, 5 (1964)