

次の装置及び操作法を用いて粘度を測定する。

装置

粘度測定は次のいずれかの装置による。

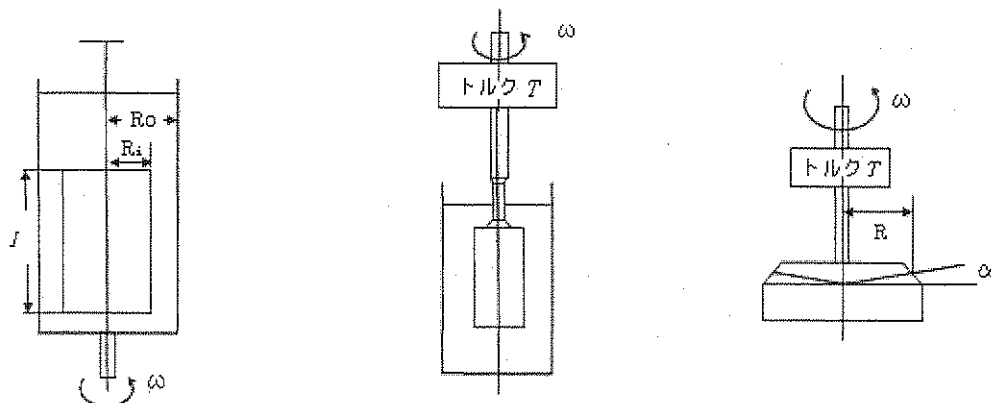


図2 共軸二重円筒形回転粘度計 図3 単一円筒形回転粘度計 図4 円すい—平板形回転粘度計

(1) 共軸二重円筒形回転粘度計 (クエット型粘度計)

共軸二重円筒形回転粘度計は、同一中心軸を持つ外筒及び内筒のすきまに液体を満らし、内筒又は外筒を回転させるとき、液体を介して円筒間に伝わるトルク及びそれに対応する角速度を測定する粘度計である。

図2に示すように、内筒をねじり定数 k の針金で吊る。内筒及び外筒の半径をそれぞれ R_i 、 R_o とし、内筒が液体に浸る部分の長さを l とする。外筒中に液体を入れ、一定の角速度 ω で回転させるとき、液体の粘性のために内筒も回転を始めるが、針金にトルク T が生じるため、内筒は θ だけ回転して釣り合う。このとき $T = k\theta$ であり、 ω と θ との関係を測定することにより、液体の粘度 η を次式によって算出する。内筒を回転させた場合にも、同様の式が成り立つ。

$$\eta = \frac{100T}{4\pi\omega} \left(\frac{1}{R_i^2} - \frac{1}{R_o^2} \right)$$

η : 液体の粘度 (mPa·s)

π : 円周率

l : 円筒 (内筒) の長さ (cm)

ω : 角速度 (rad/s)

T : 円筒面に作用するトルク ($10^{-7}\text{N}\cdot\text{m}$)

R_i : 内筒の外径の 1/2 (cm)

R_o : 外筒の内径の 1/2 (cm)

(2) 単一円筒形回転粘度計 (ブルックフィールド型粘度計)

単一円筒形回転粘度計は、液体中の円筒を一定角速度で回転させたときのトルクを測定する粘度計である。装置の概略を図3及び図5に示す。あらかじめ粘度計校正用標準液を用いて実験的に装置定数 K_B を定めることにより、液体の粘度 η を次式によって算出する。

$$\eta = K_B \frac{T}{\omega}$$

η : 液体の粘度 (mPa·s)

K_B : 装置定数 (rad/cm³)

ω : 角速度 (rad/s)

T : 円筒面に作用するトルク (10⁻⁷N·m)

(3) 円すい-平板形回転粘度計 (コーンプレート型粘度計)

円すい-平板形回転粘度計は、同一回転軸を持つ平円板及び頂角の大きい円すいの隙間に液体を挟んで、一方を回転させ、他方の受けるトルク及びそれに対応する角速度を測定する粘度計である。装置の概略は図4に示す。

円すいと平円板の角度 α の隙間に液体を入れ、円すい又は平円板を一定の角速度若しくは一定のトルクで回転させ、定常状態に達したときの平円板又は円すいが受けるトルク及びそれに対応する角速度を測定することにより、液体の粘度 η を次式によって算出する。

$$\eta = \frac{3\alpha}{2\pi R^3} \cdot \frac{100T}{\omega}$$

η : 液体の粘度 (mPa·s)

π : 円周率

R : 円すいの半径 (cm)

α : 平円板と円すいとがなす角度 (rad)

ω : 角速度 (rad/s)

T : 平円板又は円すい面に作用するトルク (10⁻⁷N·m)

操作法:

(1) 回転粘度計一般

粘度計は、その回転軸が水平面に対し垂直になるように設置する。材料成分各条に規定する試料溶液を調製し、必要量を装置に充てんした後、各条に規定する温度になるまで放置する。粘度の測定精度を1%以内とする必要がある場合、測定系の温度制御は±0.1℃以内に保つ必要がある。次に、試料溶液が、規定の温度にあることを確認した後、装置を作動させる。回転が定常状態に達し、回転数又はトルクに対応する粘度計の指示目盛が安定した後、指示値を読み取り、各々の装置に対応した計算式を用いて粘度 η を算出する。また、あらかじめ粘度計校正用標準液を用いて測定を行い、装置定数の決定又は確認及び操作法の妥当性の確認を行う。

なお、非ニュートン液体の場合、一定の回転速度又は一定のトルクを負荷してみかけの粘度を得る操作を、回転速度又はトルクを変えながら繰り返し、これら一連の測定から試料溶液のずり速度とずり応力の関係(流動曲線)を得る。

粘度計の校正は、水及び粘度計校正用標準液を用いて行う。これらは、回転粘度計の装置定数を決定又は確認するために用いる。また、粘度計の定期的な校正に用い、規定された測定精度が確保されていることを確認する。

(2) ブロックフィールド型粘度計

ローターの種類及び回転数は可変になっており、試料液体に適したものを選ぶ。材料成分各条で規定するローターEとガードFをとり付ける。回転数の切り換えつまみAを各条で規定する回転数に設定する。試料溶液を入れた容器中にEを静かに入れ、試料溶液の液面を液浸マークDに一致させる。スイッチを入れ、Eを回転させると指針Bは0より動き始める。Bが安定するか、あるいは、一定時間経過した後、回転を止め、Bの示す目盛りCを読む。この指示値に、使用したEの種類及び回転数によって定まる換算定数（例えば表2）を乗じて、試料の粘度を算出する。

例えば、各条で、1500～2500（2号、12回転、30秒）ミリパスカル秒（mPa・s）と規定したものは、2号ローターを用い、1分間12回転で30秒後の粘度が1500～2500ミリパスカル秒（mPa・s）であることを示す。また、各条で30000～40000（4号、12回転、安定）ミリパスカル秒（mPa・s）と規定したものは、4号ローターを用い、1分間12回転で指針の目盛り示度が安定したときの粘度が30000～40000ミリパスカル秒（mPa・s）であることを示す。

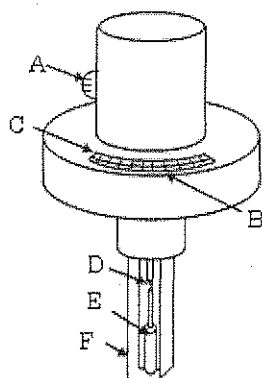


図5 回転粘度計

A：回転数切り換えつまみ、B：指針、C：目盛り、D：液浸マーク、E：ローター、F：ガード

回転数	60	30	12	6
ローターの種類				
アダプター	0.1	0.2	0.5	1.0
1号	1	2	5	10
2号	5	10	25	50
3号	20	40	100	200
4号	100	200	500	1000

17. pH 測定法

pH は、水溶液中の水素イオン濃度の値に活動度係数を乗じた値、すなわち水素イオン活量の逆数の常用対数で定義され、実用的には、試料溶液中の水素イオン濃度の尺度として用いられる。

試料溶液の pH は、標準溶液の pH (pHs) と関連づけて次の式で表され、ガラス電極を用いて pH 計により測定される。

$$\text{pH} = \text{pHs} + \frac{E - E_s}{2.3026RT/F}$$

pHs : pH 標準液の pH

E : 試料溶液中でガラス電極と参照電極を組み合わせた電池の起電力 (V) で、電池の構成は次に示される。

ガラス電極 | 試料溶液 | 参照電極

E_s : pH 標準液中でガラス電極と参照電極を組み合わせた電池の起電力 (V) で、電池の構成は次に示される。

ガラス電極 | pH 溶液 | 参照電極

R : 気体定数

T : 熱力学的温度

F : ファラデー定数

式中の $2.3026RT/F$ は、単位 pH あたりの起電力 (V) の大きさを表し、表 1 に示すような温度依存性がある。

表 1 起電力の温度依存性

液温 (°C)	2.3026 RT/F(V)	液温 (°C)	2.3026 RT/F(V)
5	0.05519	35	0.06114
10	0.05618	40	0.06213
15	0.05717	45	0.06313
20	0.05817	50	0.06412
25	0.05916	55	0.06511
30	0.06015	60	0.06610

pH 標準液

pH 標準液は pH の基準として用いる。pH 標準液の調製に用いる水は、精製水を蒸留し、留液を 15 分間以上煮沸した後、二酸化炭素吸収管 (ソーダ石灰) を付けて冷却する。表 2 に示す 6 種類の pH 標準液を定めるが、それぞれの pH 標準液は、規定された方法により調製する。

これらの pH 標準液は、硬質ガラス瓶又はポリエチレン瓶中に密閉して保存する。なお、塩基性の pH 標準液の保存には、二酸化炭素吸収管を付けての保存が有効である。また、長期間の保存によって pH 値が変化することがあるので、調製後長期にわたるものは新たに調製したものと比較して、pH 値が同一であることを確認してから使用する必要がある。

(1) シュウ酸塩 pH 標準液 pH 測定用ニシュウ酸三水素カリウム二水和物を粉末とし、デシケータ (シリカゲル) で乾燥した後、その 12.71g (0.05mol) を正確に量り、水に溶かして正確に 1000mL

とする。

- (2) フタル酸塩 pH 標準液 pH 測定用フタル酸水素カリウムを粉末とし、110℃で恒量になるまで乾燥し、その 10.21g (0.05mol) を正確に量り、水に溶かして正確に 1000mL とする。
- (3) リン酸塩 pH 標準液 pH 測定用リン酸二水素カリウム及び pH 測定用リン酸水素二ナトリウムを粉末とし、110℃で恒量になるまで乾燥し、リン酸二水素カリウム 3.40g (0.025mol) 及びリン酸水素二ナトリウム 3.55g (0.025mol) を正確に量り、水に溶かして正確に 1000mL とする。
- (4) ホウ酸塩 pH 標準液 pH 測定用四ホウ酸ナトリウム十水和物をデシケーター（臭化ナトリウム飽和溶液）中に放置し、恒量とした後、その 3.81g (0.01mol) を正確に量り、水に溶かして正確に 1000mL とする。
- (5) 炭酸塩 pH 標準液 pH 測定用炭酸水素ナトリウムをデシケーター（シリカゲル）で恒量になるまで乾燥したもの 2.10g (0.025mol) 及び pH 測定用炭酸ナトリウムを 300～500℃で恒量になるまで乾燥したもの 2.65g (0.025mol) を正確に量り、水に溶かして正確に 1000mL とする。
- (6) 水酸化カルシウム pH 標準液 pH 測定用水酸化カルシウムを粉末とし、その 5g をフラスコにとり、水 1000mL を加え、よく振り混ぜ、23～27℃とし、十分に飽和した後、その温度で上澄液をろ過し、澄明なる液（約 0.02mol/L）を用いる。

これらの pH 標準液の各温度における pH 値を表 2 に示す。この表にない温度の pH 値は表の値から内挿法により求める。

表 2 6 種の pH 標準液の pH の温度依存性

温度 (℃)	シュウ酸塩 pH 標準液	フタル酸塩 pH 標準液	リン酸塩 pH 標準液	ホウ酸塩 pH 標準液	炭酸塩 pH 標準液	水酸化カルシウム pH 標準液
0	1.67	4.01	6.98	9.46	10.32	13.43
5	1.67	4.01	6.95	9.39	10.25	13.21
10	1.67	4.00	6.92	9.33	10.18	13.00
15	1.67	4.00	6.90	9.27	10.12	12.81
20	1.68	4.00	6.88	9.22	10.07	12.63
25	1.68	4.01	6.86	9.18	10.02	12.45
30	1.69	4.01	6.85	9.14	9.97	12.30
35	1.69	4.02	6.84	9.10	9.93	12.14
40	1.70	4.03	6.84	9.07		11.99
50	1.71	4.06	6.83	9.01		11.70
60	1.73	4.10	6.84	8.96		11.45

装置

pH 計は、通例、ガラス電極及び、参照電極からなる検出部、検出された起電力を増幅する増幅部及び測定結果を表示する指示部からなる。指示部には、ゼロ校正用つまみ及びスパン（感度）校正用つまみがある。その他、装置によっては温度補償用つまみなどを備えたものがある。

pH 計は、次の操作法に従い、任意の種類の pH 標準液の pH を毎回検出部を水でよく洗った後、5 回繰り返し測定するとき、指示値の再現性が ± 0.05 pH 単位以内のものを用いる。

操作法

ガラス電極は、あらかじめ水に数時間以上浸しておく。pH 計に電源を入れ、装置が安定したことを確認した後、使用する。検出部をよく水で洗い、付着した水はろ紙などで軽くふきとる。

pH 計の校正は、二種類の pH 標準液を用いて、通例、次のように行う。電極をリン酸塩 pH 標準液に浸し、ゼロ校正用つまみを用いて表に掲げた pH に一致させる。次に、予想される試料溶液の pH 値を挟むような pH 値をもつ pH 標準液を第二の標準液として、同様の条件でその pH を測定する。得られた pH が表に掲げた pH に一致しないとき、スパン校正用つまみを用いて、規定の pH に一致させる。二つの pH 標準液の pH が、調整操作なしに規定された pH に、 ± 0.05 pH 単位以内で一致するまで同様の操作を繰り返す。なお、温度補償用つまみがある装置を用いる場合、目盛値を pH 標準液の温度に合わせた後、校正を行う。

なお、自動化された装置において、以上の操作を自動的に行う機能を有している場合、二つの pH 標準液の pH が、規定された pH に ± 0.05 pH 単位以内で一致することを定期的を確認する必要がある。

装置の校正が終了した後、検出部をよく水で洗い、付着した水はろ紙などで軽くふきとる。検出部を試料溶液に浸し、安定な指示値を与えていることを確認した後、その値を読みとる。測定にあたり、必要ならば、試料溶液を緩やかにかき混ぜることができる。

なお、試料溶液の温度は、校正に用いた pH 標準液の温度と等しくさせる必要がある ($\pm 2^\circ\text{C}$ 以内)。また、試料溶液がアルカリ性であるとき、必要ならば、測定用の容器はふた付きのものを用い、窒素などの不活性ガス気流中で測定を行う。また、pH11 以上で、アルカリ金属イオンを含む液は誤差が大きいため、アルカリ誤差の少ない電極を用い、更に必要な補正をする。

注意：pH 計の構造及び操作法の細部はそれぞれの pH 計によって異なる。

18. 比重及び密度測定法

密度 ρ (g/mL 又は g/cm³) とは物質の単位体積あたりの質量であり、比重 d とは、ある体積を有する物質の質量とそれと等体積の標準物質の質量との比であり、相対密度ともいう。

比重 d_t^t とは、試料と水 (H₂O) とのそれぞれ温度 t °C 及び t °C における等体積の質量の比をいう。別に規定するもののほか、比重は d_4^{20} の値とする。

第1法 比重瓶による測定法

(1) 液体試料の場合

比重瓶は、通例、内容 10~100mL のガラス製容器で、温度計付きのすり合わせの栓と標線及びすり合わせのふたのある側管とがある。あらかじめ清浄にし、乾燥した比重瓶の質量 W を量る。次に栓及びふたを除き、試料を満たして規定温度 t °C より 1~3°C 低くし、泡が残らないように注意して栓をする。徐々に温度を上げ、温度計が規定温度を示したとき、標線の上部の試料を側管から除き、側管にふたをし、外部をよくふいた後、質量 W_1 を量る。同じ比重瓶で水を用いて同様に操作し、その規定温度 t °C における質量 W_w を量り、次の式より比重 d_t^t を求める。

$$d_t^t = \frac{W_1 - W}{W_w - W}$$

また、試料及び水に対する測定を同一温度で行うとき ($t' = t$)、温度 t °Cにおける試料の密度 ρ_T' を表1に示した温度 t °Cにおける水の密度 ρ_w' 及び測定された比重 d_i' を用いて、次の式により計算することができる。

$$\rho_T' = \rho_w' d_i'$$

表1 水の密度 (ρ_w')

温度°C	密度 g/mL	温度°C	密度 g/mL	温度°C	密度 g/mL	温度°C	密度 g/mL
0	0.99984	10	0.99970	20	0.99820	30	0.99565
1	0.99990	11	0.99961	21	0.99799	31	0.99534
2	0.99994	12	0.99950	22	0.99777	32	0.99503
3	0.99996	13	0.99938	23	0.99754	33	0.99470
4	0.99997	14	0.99924	24	0.99730	34	0.99437
5	0.99996	15	0.99910	25	0.99704	35	0.99403
6	0.99994	16	0.99894	26	0.99678	36	0.99368
7	0.99990	17	0.99877	27	0.99651	37	0.99333
8	0.99985	18	0.99860	28	0.99623	38	0.99297
9	0.99978	19	0.99841	29	0.99594	39	0.99259
10	0.99970	20	0.99820	30	0.99565	40	0.99222

(2) 固体試料の場合

固体試料の測定ができる比重瓶を用いる。試料は測定できる大きさに砕いたものを用いる。粉末、顆粒、ペレット又はフレーク状のもので測定できる大きさの場合は、そのままの形で試料とする。

あらかじめ清浄にし、乾燥した比重瓶の質量 W を 1.0mg の桁まで量る。適量の試料を比重瓶に採り、質量 W_1 を量る。次に、規定温度 t' より 1~3°C低い温度に調節した浸せき液を入れて、試料を浸し、デシケーターに入れて真空にして、試料から完全に空気を抜き出す。常圧に戻した比重瓶を浸せき液で満たした後、恒温水槽に入れて、規定温度 t' にする。次に、比重瓶の容量限界まで正確に浸せき液で満たし、付着液をよくふき取った後、質量 W_2 を量る。比重瓶を空にして清拭した後、一度沸騰させた蒸留水で満たし、前記と同様に脱気し、規定温度 t' における質量 W_w を測定する。浸せき液に水を用いた場合、試料の比重 d_i' ($t' = t$) は次の式により計算することができる。

$$d_i' = \frac{W_1 - W}{(W_w - W) - (W_2 - W_1)}$$

水以外の浸せき液を用いる場合には、その浸せき液で同様の操作を繰り返し、質量 W_L を測定し、下記の計算式で浸せき液の密度 ρ_{IL}' を計算する。

$$\rho_{IL}' = \frac{W_L - W}{W_w - W} \times \rho_w'$$

ρ_w' : 規定温度 t における水の密度 (g/cm³) (表1参照)

試料の密度 ρ_T' は、次の式により計算することができる。

$$\rho_T' = \frac{(W_1 - W) \times \rho_{IL}'}{(W_{IL} - W) - (W_2 - W_1)}$$

$t' \neq t$ のとき試料の比重 d_t' は、表 1 の t における水の密度 ρ_w' を用いて次の式により計算することができる。

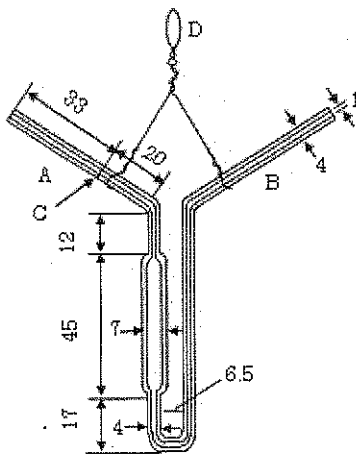
$$d_t' = \frac{\rho_T'}{\rho_w'}$$

浸せき液 試料より比重が小さく、試料に対し、溶解、膨潤、反応などの相互作用のない密度が既知の液体。通常は、新しい蒸留水、精製鉱油などを用いる。気泡を除くため 0.1% 以下の湿潤剤を添加することもある。

第 2 法 シュプレングル・オストワルドピクノメーターによる測定法

シュプレングル・オストワルドピクノメーターは、通例、内容 1~10mL のガラス製容器で、図 1 のように両端は肉厚細管（内径 1~1.5mm、外径 3~4mm）となっており、一方の細管 A には標線 C がある。あらかじめ清浄にし、乾燥したピクノメーターを白金又はアルミニウムなどの線 D で化学はかりの腕のかぎにかけて質量 W を量る。次に規定温度より 3~5°C 低い試料中に細管 B を浸す。A にはゴム管又はすり合わせの細管を付け、泡が入らないように注意し、試料を C の上まで吸い上げる。次に規定温度 t' °C の水浴中に約 15 分間浸した後、B の端に紙片を当て、試料の先端を C に一致させる。水浴から取り出し、外部をよくふいた後、質量 W_1 を量る。同じピクノメーターで水を用いて同様に操作し、その規定温度 t °C における質量 W_w を量る。次の式により比重 d_t' を計算する。

$$d_t' = \frac{W_1 - W}{W_w - W}$$



(数字はmmを示す)

図 1 シュプレングル・オストワルドピクノメーター

また、試料及び水に対する測定を同一温度で行うとき ($t' = t$)、温度 t' °C における試料の密度 ρ_T' を、表 1 に示した温度 t °C における水の密度 ρ_w' 及び測定された比重 d_t' を用いて、次の式により計算することができる。

$$\rho_T' = \rho_w' d_t'$$

第3法 振動式密度計による測定法

振動式密度計による密度の測定は、液体又は気体試料を含むセルの固有振動周期 T (s) を測定することにより、試料の密度を求める方法である。密度を測定しようとする液体又は気体を導入された試料セルに振動を与えるとき、試料セルは試料の質量に依存した固有振動周期をもって振動する。試料セルの振動する部分の体積を一定とすれば、そのときの固有振動周期の2乗と試料の密度との間には直線関係が成立する。

本法によって試料の密度を測定するためには、あらかじめ、規定温度 t °Cにおいて2種類の標準物質（密度 ρ_{S1} 、 ρ_{S2} ）につき、それぞれの固有振動周期 T_{S1} 及び T_{S2} を測定し、試料セル定数 K_t ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^2$) を次式より定めておく必要がある。

$$K_t = \frac{\rho_{S1}^t - \rho_{S2}^t}{T_{S1}^2 - T_{S2}^2}$$

通例、標準物質として水及び乾燥空気が用いられる。温度 t °Cにおける水の密度 ρ_{S1}^t は表1より求め、乾燥空気の密度 ρ_{S2}^t は次式より計算する。ただし、乾燥空気の気圧を p kPa とする。

$$\rho_{S2}^t = 0.0012932 \times \{273.15 / (273.15 + t)\} \times (p / 101.325)$$

次にセル定数が定められた試料セルに試料を導入し、同様にして試料の固有振動周期 T_T を測定すれば、先に求めた標準物質の固有振動周期 T_{S1} 及び規定温度 t °Cにおける水の密度 ρ_{S1}^t を用い、次式より試料の密度 ρ_T^t を求めることができる。

$$\rho_T^t = \rho_{S1}^t + K_t (T_T^2 - T_{S1}^2)$$

温度 t °Cの水に対する試料の比重 d_t^t は、表1に示した温度 t °Cの水の密度 ρ_w^t を用いて次式より求められる。

$$d_t^t = \frac{\rho_T^t}{\rho_w^t}$$

装置

振動式密度計は、通例、内容積約 1mL の管状でその一端を固定したガラス製の試料セル、試料セルに初期振動を与える発振器、固有振動周期の検出部および温度調節部から構成される。

振動式密度計の試料セル室周辺の構造を図2に示す。

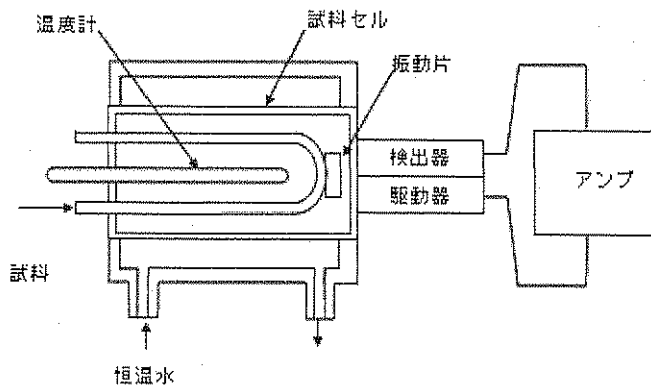


図2 振動式密度計

操作法

試料セルと水及び試料を測定しようとする温度 t °C にあらかじめ調整しておく。試料セルを水又は適当な溶媒を用いて洗浄した後、乾燥空気を通気して十分に乾燥する。乾燥空気の流れを止め、一定温度が保持されていることを確認した後、乾燥空気の与える固有振動周期 T_{S2} を測定する。別に測定場所の大気圧 p kPa を測定しておく。次に試料セルに水を導入し、水の与える固有振動周期 T_{S1} を測定する。水及び乾燥空気についてこれらの値を用いて試料セル定数 K_t を定める。

次に試料セル中に試料を導入し、一定温度が保持されていることを確認した後、試料の与える固有振動周期 T_t を測定する。水及び試料の固有振動周期、水の密度 ρ_{S1}^t 及び試料セル定数 K_t より、試料の密度 ρ_t^t を求める。また、必要があれば、温度 t °C の水に対する試料の比重 d_t^t は、表 1 に示した水の密度 ρ_w^t を用いて計算される。

なお、試料セル中に試料又は水を導入するとき、気泡が入らないよう注意する必要がある。

第 4 法 浮沈法 化学繊維及びプラスチック（粒状、ペレット状、フレーク状等）試料の比重測定に適用する。

(1) 化学繊維試料の場合

繊維試料約 0.1g をとり、適切な脱油液（表 2）約 20mL に約 1 時間浸せきして脱油後、風乾し、かみそりなどを用いて 0.5~1.0mm に切断した後、真空デシケーター（真空度 0.5kPa 以下）中で絶乾状態になるまで乾燥してから用いる。調製した比重測定液約 8mL を沈殿管に入れ、試料を少量投入する。沈殿管に栓をして、試料をよく分散させ、遠心分離器にかけて気泡を除いた後、規定温度 $t \pm 0.1$ °C の恒温水槽中に浸せきし、約 30 分間放置する。試料の浮沈状態を観察し、その状態によって比重測定液の重液又は軽液（表 3）を適量添加し、試料が容器内液中で浮沈平衡状態になるように液の比重を調整する。調整後更に 30 分間恒温水槽中に放置し、試料の浮沈平衡状態を確認する。確認後、測定液の比重を第 1~3 法によって測定し、試料の比重 d_t^t とする。

比重測定液 測定繊維試料に対する重液と軽液（表 3）の適量を添加し、メスシリンダー中で混合し、混合液の比重が測定試料の比重の ± 0.02 の範囲内に入るように調製する。

表 2 化学繊維試料の脱油に用いる脱油液

対象繊維	脱油液
ポリエステル	メタノール
アセテート	ジエチルエーテル
ポリプロピレン	エタノール
その他	エタノール・ベンゼン混合液（容量比 1:2）

表 3 重液・軽液

対象繊維	重液	軽液
ポリプロピレン	水	エタノール
ポリエステル	パークロロエチレン	n-ヘプタン
その他	パークロロエチレン	トルエン

(2) プラスチック（粒、ペレット、フレーク等の形状）試料の場合

250mL のメスシリンダーに調製した比重測定液を正確に 100mL 入れ、規定温度 $t \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の恒温水槽中に浸せきする。試料の幾つかをシリンダーに投入し、気泡がつかないように底まで沈める。約 5 分間放置し、数回かくはんしながら、規定温度 t に安定させる。試料の浮沈状態を観察し、その状態によって比重測定液の重液又は軽液を適量添加し、試料が容器内液中で浮沈平衡状態になるように液の比重を調整する。調整後更にしばらく恒温水槽中に放置し、試料の浮沈平衡状態を確認する。確認後、測定液の比重を第 1～3 法によって測定し、試料の比重 d_t^f とする。

比重測定液 試料に対し、溶解、膨潤、反応などの相互作用のない、密度の異なった 2 種類の相溶性のある液体で、新しく蒸留されたものをそれぞれ重液、軽液とする。重液、軽液の適量を混合し、混合液の比重が試料の比重の ± 0.02 の範囲内になるように調製したものを測定開始時の比重測定液とする。

第 5 法 密度こうばい管を用いた測定法

固体試料を液体中に入れたとき、固体の密度が液体の密度より、大きければ沈降し、小さければ浮上し、等しければ浮遊静止する。密度こうばい管法は、この原理を利用するもので、用いる密度こうばい液が、試料に対して、反応、溶解、膨潤などの作用を及ぼさない場合で、試料の体積が 0.5cm^3 以下程度の試料に適用できる。

密度こうばい管は、垂直に設置した目盛付きガラス円筒で、密度の異なる 2 種類の液体を、その混合比を連続的に変えながら注入することによって調製する。密度こうばい管の目盛と密度の関係は、標準フロートを用いて校正しておく。

装置

図 3 に示す。

- a) ガラス円筒 長さ 1m、内径 4.5cm で、少なくとも 85cm の長さにわたって mm 目盛、10mm おきの全周回線及び 1cm、2cm、又は 5cm ごとの数値表示をもち、その上部にすり合わせキャップのついているもの。ただし、十分に目的を達することのできる場合には、異なる寸法のガラス円筒を使用してもよい。
- b) ガラス容器 同一直径のもの 2 個、それぞれ約 2000mL 又は 1000mL のもの。
- c) サイホン 図 3 に示すもの。

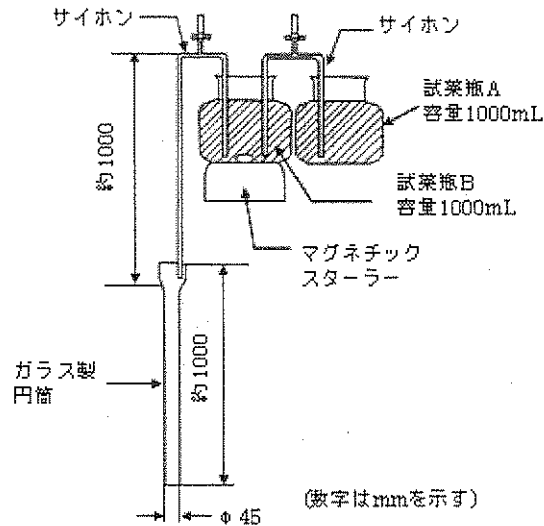


図3 密度こうばい管

標準フロート 直径2~5mmの中空ガラス球とし、その密度が測定結果に必要なけた数と同じけた数まで正確に決められているもの。

密度こうばい管の作り方 密度こうばい管の作り方は、次による。

- a) 必要とする密度こうばい管を作るために、次の式によって、密度こうばい液を構成する2種類の液体の密度 ρ_A 及び ρ_B ($\rho_A < \rho_B$) を決定する。

$$\rho_A = \rho_B - \frac{2(\rho_B - \rho) \times V_B}{V}$$

ρ_A : ガラス容器A中の液の最初の密度 (g/cm^3)

ρ_B : ガラス容器B中の液の最初の密度 (g/cm^3)

ρ : 密度こうばい管の最上部における液の密度 (g/cm^3)

V_B : ガラス容器B中の最初の液の量 (mL)

V : 密度こうばい管中の全液量 (mL)

必要とする測定精度が小数点以下3桁までの場合は、1本の密度こうばい管の下端と上端の密度差が 0.2g/cm^3 以内のものを作る必要がある。

- b) a) の2種類の密度の液体を、表3、表4及び表5を利用して調製し、それらの密度を第1~3法によって測定する。使用する液体は、十分に脱気されたものを用いる。水を用いる場合は、あらかじめ煮沸又は減圧処理する。
- c) 密度の低い液を図3のガラス容器Aに、密度の高い液をガラス容器Bに入れ、両液を同じ高さにして密度の低い方の液で満たしたサイホンで連絡する。
- d) ガラス容器B内の液をかき混ぜ機をかき混ぜながら、その中の液をサイホンによってガラス円筒中へ 20mL/分 以下の速度で、ガラス円筒の器壁を伝わらせながら、注ぎ入れる。
- e) b) ~d) の操作を、規定温度 t °Cで行う。
- f) ガラス円筒に、すり合わせのふたをしてから、規定温度 t °Cに保持した恒温水槽に静かに入れ、1時間以上静置する。密度こうばい管は、測定精度を小数点以下3桁までとする場合は、恒温水槽中で $t \pm 0.5^\circ\text{C}$ 保持する。
- g) 標準フロートをガラス容器Aの液でぬらしてから円筒に静かに入れ、ふたをして、これを密度

こうばい管とする。標準フロートは、測定精度を小数点以下3桁までとする場合は、密度差0.01につき1個以上が適切である。

- h) 24時間後、密度こうばい管中の標準フロートの重心の高さを1mmまで密度こうばい管の目盛から読み取り、標準フロートの密度と密度こうばい管の目盛との関係を示す校正線を作成する。校正線の読み取り精度は、±1mmとする。
- i) この校正線がジグザグを示す場合、又は著しく弓形になる場合には、再びa)～h)の操作を繰り返す。

密度こうばい液 固体試料を溶解又は膨潤させることなく、混合させる2液がよく混じり合うもの。代表的な密度こうばい液系の例と、その液系に可能な密度範囲を、表4に示す。種々の混合液に用いる密度調整用試薬を表5に示す。

表4 密度こうばい液系の例

液系	密度範囲 (g/cm ³)
メタノール/ベンジルアルコール	0.80~0.92
2-プロパノール/水	0.79~1.00
2-プロパノール/ジエチレングリコール	0.79~1.11
エタノール/四塩化炭素	0.79~1.59
エタノール/水	0.79~1.00
トルエン/四塩化炭素	0.87~1.59
水/臭化ナトリウム	1.00~1.41
水/硝酸カルシウム	1.00~1.60
塩化亜鉛/エタノール/水	0.80~1.70
四塩化炭素/1,3-ジブロモプロパン	1.60~1.99
1,3-ジブロモプロパン/臭化エチレン	1.99~2.18
臭化エチレン/ブロモフォルム	2.18~2.89
四塩化炭素/ブロモフォルム	1.60~2.89
2-プロパノール/酢酸メチルグリコール	0.79~1.00

表5 密度調整用試薬の例

試薬名	密度 (g/cm ³)
n-オクタン	0.70
ジメチルホルムアミド	0.94
四塩化エタン	1.59
ヨウ化エチル	1.93
ヨウ化メチレン	3.33

操作法

試料を十分に乾燥させ、同一試料から 3 個の試料を調整して測定用試料とする。試料は、乾燥剤を入れたデシケーター中に保管する。試料の大きさは、その最大部の長さが密度こうばい管の内径の 1/4 以下程度とし、その体積は 0.5cm³ 以下程度とする（通常、2~5mm 角）。化学繊維試料は第 4 法と同様の手順で脱油処理し、風乾後、直径 3mm の輪状に結んで用いる。

また、同時に多数の試料を投入して、既存の校正線を使用して測定する場合には、全試料の投入による液面上昇が 1mm 以下になるように、それぞれの試料の大きさを調整する。

3 個の試料を使用する密度こうばい液系の密度の低い方の液でぬらした後、密度こうばい管に静かに入れる。このとき、試料の表面に気泡が付着しないように注意する。繊維試料の場合は、低密度液に入れたまま、0.7kPa の減圧下に 5 分間保持して脱泡するか、遠心分離機で 2000~3000min⁻¹ の回転数で 2~3 分間処理して脱泡しておく。

試料が液中で平衡に達して静止した後、それらの重心の位置を 1mm まで密度こうばい管の目盛から読み取る。このとき、試料が、標準フロート又は管の内壁と接触している場合には、試験をやり直さなければならない。読み取った値と校正線と比較し、それぞれの試料の値に対応する密度値を、必要とする精度と同じ桁数まで読み取る。

規定温度 t °C における試料の密度 ρ_t' は、読み取った 3 個の試料の密度を平均して求め、校正線の作成に用いた標準フロートの校正密度と同じ小数点以下の桁に丸める。ただし、使用した密度こうばい管の 1mm 当たりの密度こうばいが、標準フロートの校正密度の最小桁位の 1 の変化に相当するよりも大きい場合には、一つ上の桁に丸める。試料の比重 d_t' は、前記で求めた密度及び表 1 の t °C における水の密度 ρ_w' から、次の式によって算出し、小数点以下の桁は、密度と同じ桁に丸める。

$$d_t' = \frac{\rho_t'}{\rho_w'}$$

19. ヒ素試験法

ヒ素試験法は、試料中に混在するヒ素の限度試験である。その限度は三酸化二ヒ素 (As₂O₃) の量として表す。材料成分各条には、ヒ素 (As₂O₃として) の限度を ppm で付記する。

装置

図に示す装置を用いる。

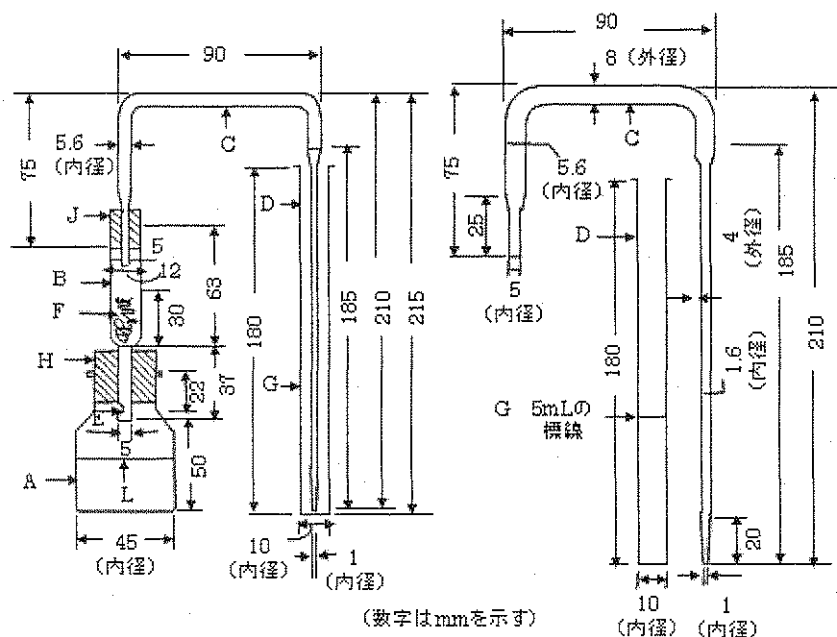


図 ヒ素試験装置

- A: 発生瓶 (肩までの内容約 70mL)
- B: 排気管
- C: ガラス管 (内径 5.6mm、吸収管に入れる部分は先端を内径 1mm に引き伸ばす)
- D: 吸収管 (10mm)
- E: 小孔
- F: ガラスウール (約 0.2g)
- G: 5mL の標線
- H: 及び J: ゴム栓
- L: 40mL の標線

排気管 B に約 30mm の高さにガラスウール F を詰め、酢酸鉛 (II) 試液及び水の等容量混液で均等に潤した後、下端から弱く吸引して、過量の液を除く。これをゴム栓 H の中心に垂直にさし込み、B の下部の小孔 E は下にわずかに突き出るようにして発生瓶 A に付ける。B の上端にはガラス管 C を垂直に固定したゴム栓 J を付ける。C の排気管側の下端はゴム栓 J の下端と同一平面とする。

検液の調製法

別に規定するもののほか、次の方法による。

第 1 法

別に規定するもののほか、試料 1.0g を量り、水 5mL を加え、必要ならば加温して溶かし、検液とする。

第 2 法

別に規定するもののほか、試料 1.0g を量り、白金製、石英製又は磁製のるつぼにとる。これに硝酸マグネシウム六水和物のエタノール (95) 溶液 (1→50) 10mL を加え、エタノールに点火して燃焼させた後、徐々に加熱して灰化する。もしこの方法で、なお炭化物が残るときは、少量の硝酸で

潤し、再び強熱して灰化する。冷後、残留物に塩酸 3mL を加え、水浴上で加温して溶かし、検液とする。

試液

ヒ化水素吸収液：N,N-ジエチルジチオカルバミド酸銀 0.50g をピリジンに溶かし 100mL とする。この液は遮光した共栓瓶に入れ、冷所に保存する。

ヒ素標準原液：三酸化二ヒ素を微細の粉末とし、105°C で 4 時間乾燥し、その 0.100g を正確に量り、水酸化ナトリウム溶液 (1→5) 5mL に溶かす。この液に希硫酸を加えて中性とし、更に希硫酸 10mL を追加し、新たに煮沸して冷却した水を加えて正確に 1000mL とする。

ヒ素標準液：ヒ素標準原液 10mL を正確に量り、希硫酸 10mL を加え、新たに煮沸して冷却した水を加えて正確に 1000mL とする。この液 1mL は三酸化二ヒ素 (As_2O_3) 1 μg を含む。この液は用時調製し、共栓瓶に保存する。

操作法

別に規定するもののほか、図に示した装置を用いて試験を行う。

標準色の調製は同時に行う。

発生瓶 A に検液をとり、必要ならば少量の水で洗い込む。これにメチルオレンジ試液 1 滴を加え、アンモニア試液、アンモニア水 (28) 又は希塩酸を用いて中和した後、薄めた塩酸 (1→2) 5mL 及びヨウ化カリウム試液 5mL を加え、2~3 分間放置した後、更に酸性塩化スズ (II) 試液 5mL を加え、室温で 10 分間放置する。次に水を加えて 40mL とし、ヒ素分析用亜鉛 2g を加え、直ちに B 及び C を連結したゴム栓 H を発生瓶 A に付ける。C の細管部の端はあらかじめヒ化水素吸収液 5mL を入れた吸収管 D の底に達するように入れておく。次に発生瓶 A は 25°C の水中に肩まで浸し、1 時間放置する。吸収管をはずし、必要ならばピリジンを加えて 5mL とし、吸収液の色を観察する。この色は標準色より濃くない。

標準色の調製：発生瓶 A にヒ素標準液 2mL を正確に加え、更に薄めた塩酸 (1→2) 5mL 及びヨウ化カリウム試液 5mL を加えて 2~3 分間放置した後、酸性塩化スズ (II) 試液 5mL を加え、室温で 10 分間放置する。以下前記と同様に操作して得た吸収液の呈色を標準色とする。この色は三酸化二ヒ素 (As_2O_3) 2 μg に対応する。

注意：試験に用いる器具、試薬及び試液はヒ素を含まないか、又はほとんど含まないものを用い、必要ならば空試験を行う。

20. 融点測定法

融点とは、通例、結晶性物質が加熱により融解し、固相と液相が平衡状態にあるときの温度と定義されるが、実用的には試料の加熱昇温過程での状態変化を観察し、融け終わりの温度を測定して、これを融点とする。融点は、純物質においてはそれぞれの物質に固有の値を示すことから、物質の同定、確認に用いられるほか、純度の指標ともなる。

融点は、次のいずれかの方法で測定する。比較的純度が高く、粉末状に試料を調製できる物質の融点は第 1 法により、水に不溶性で粉末にしにくい物質の融点は第 2 法により測定する。なお、高分子樹脂類、合成繊維類の融点は第 3 法により測定してもよい。

第1法 通例、比較的純度が高く、粉末状に試料を調製できる物質に適用する。

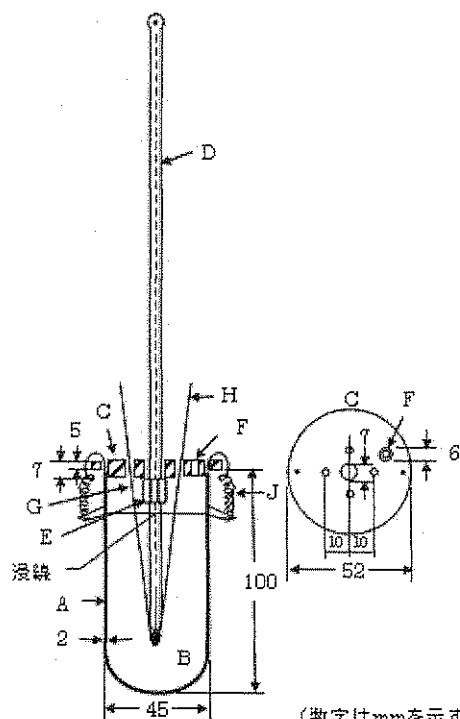
装置

図に示すものを用いる。ただし、攪拌、加温及び冷却操作等が自動化された装置を用いることができる。

浴液：通例、常温における動粘度 $50\sim 100\text{mm}^2/\text{s}$ の澄明なシリコン油を用いる。

浸線付温度計：測定温度範囲により、1号～6号の温度計がある。融点が 50°C 未満のときは1号、 40°C 以上 100°C 未満のときは2号、 90°C 以上 150°C 未満のときは3号、 140°C 以上 200°C 未満のときは4号、 190°C 以上 250°C 未満のときは5号、 240°C 以上 320°C 未満のときは6号を用いる。

毛细管：内径 $0.8\sim 1.2\text{mm}$ 、長さ 120mm 、壁の厚さ $0.2\sim 0.3\text{mm}$ で一端を閉じた硬質ガラス製のものを用いる。



(数字はmmを示す) 図 融点測定装置

- A：加熱容器（硬質ガラス製）
- B：浴液
- C：テフロン製ふた
- D：浸線付温度計
- E：温度計固定ばね
- F：浴液量加減用小孔
- G：コイルスプリング
- H：毛细管
- J：テフロン製ふた固定ばね

操作法

試料を微細の粉末とし、別に規定するもののほか、デシケーター（シリカゲル）で24時間乾燥する。また、乾燥後とあるときは、乾燥減量の項の条件で乾燥したものを用いる。

この試料を乾燥した毛細管Hに入れ、閉じた一端を下にしてガラス板又は陶板上に立てた長さ約70cmのガラス管の内部に落とし、はずませて固く詰め、層厚が2.5~3.5mmとなるようにする。

浴液Bを加熱し、予想した融点の約10°C下の温度まで徐々に上げ、浸線付温度計Dの浸線を浴液のメニスカスに合わせ、試料を入れた毛細管をコイルスプリングGに挿入し、試料を詰めた部分が温度計の水銀球の中央にくるようにする。次に1分間に約3°C上昇するように加熱して温度を上げ、予想した融点より約5°C低い温度から1分間に1°C上昇するように加熱を続ける。

試料が毛細管内で液化して、固体を全く認めなくなったときの温度計の示度を読み取り、融点とする。

装置適合性 装置適合性の確認は、融点標準品を用いて定期的に行う。融点標準品は、2号~5号温度計を用いる場合の装置適合性評価のために調製されたものであり、異なる融点を持つ6種の高純度物質（アセトアニリド、アセトフェネチジン、カフェイン、スルファニルアミド、スルファピリジン、ワニリン）が選択されており、それぞれの物質の融点 MP_T （融け終わり温度）が表示される。予想される試料の融点に合わせて温度計及び融点標準品を選択し、操作法に従って融点標準品の融点を測定するとき、ワニリン及びアセトアニリドの融点が $MP_T \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、アセトフェネチジン及びスルファニルアミドの融点が $MP_T \pm 0.8^\circ\text{C}$ 、スルファピリジン及びカフェインの融点が $MP_T \pm 1.0^\circ\text{C}$ の範囲にあるとき、装置の適合性が確認されたものとする。ただし、上記の測定は繰り返し3回行い、その平均値をもって融点とする。なお、不適合と判定されたとき、上記の操作法に従って試料の充てん、温度計及び毛細管の位置、浴液の加熱・攪拌、温度上昇速度の制御等が正しく行われているか確認し、再試験を行う。これらの条件設定が正しく行われていても、なお上記の判定基準に適合しないとき、浸線付温度計の再検定又は交換を行う必要がある。

第2法 脂肪、脂肪酸、パラフィン又はろう等に適用する。

装置

第1法の装置に替えて、水に入れたビーカーを浴液及び加熱容器として用いる。温度計は、浸線付温度計又は全没式温度計を用いる。また、毛細管は、第1法で規定したものと同様なもので、両端を開いたものを用いる。

操作法

試料を注意しながらできるだけ低温で融解し、これを、泡が入らないようにして毛細管中に吸い上げ、約10mmの高さとする。毛細管から試料が流出しないように保ち、10°C以下で24時間放置するか又は少なくとも1時間、氷上に放置した後、試料の位置が水銀球の中央外側にくるようにゴム輪で温度計に取り付ける。毛細管を取り付けた温度計を水を入れたビーカーに入れ、試料の下端を水面下30mmの位置になるよう固定する。水を絶えずかき混ぜながら加温して、予想した融点より5°C低い温度に達したとき、1分間に1°C上昇するように加熱を続ける。毛細管中で試料が浮上するときの温度計の示度を読み取り、融点とする。

第3法 熱分析法（示差熱分析法又は示差走査熱量測定法）を用いて測定する。

熱分析法は、物質の温度を一定の温度プログラムに従って変化させながら、その物理的性質を温度又は時間の関数として測定する分析法の総称である。

種々の物理的性質のうち、結晶などの固相/液相転移（融解、凝固）又は多形転移などの相変化、

熱分解又は化学反応などに伴う、発熱又は吸熱の熱的挙動を観測する方法を示差熱分析法 (DTA : Differential Thermal Analysis) 又は示差走査熱量測定法 (DSC : Differential Scanning Calorimetry) という。

DTA は、試料の熱的挙動を温度変化として検出する方法であり、DSC は、熱量 (エンタルピー) 変化として検出する方法である。

装置

DTA 又は DSC 装置は、通例、加熱炉部、温度制御部、検出部、雰囲気調節部及び表示記録部から構成される。

示差熱分析法 (DTA) では、加熱炉中に置かれた試料と基準物質を一定速度で加熱又は冷却し、試料と基準物質との間に生じる温度差を熱電対などを用いて、時間又は温度に対して連続的に測定し、記録できるように装置が設計されている。基準物質としては、通例、熱分析用 α -アルミナが用いられる。

示差走査熱量測定法 (DSC) では、測定原理の異なる次の二つの方法がある。

(1) 入力補償示差走査熱量測定 (入力補償 DSC)

加熱炉中に置かれた試料と基準物質を一定速度で加熱又は冷却し、試料と基準物質との間に生じる温度差を白金抵抗温度計などで検出し、その温度差をゼロに保つよう補償回路を作動させる。両者に加えられた単位時間当たりの熱エネルギーの入力差を時間又は温度に対して連続的に測定し、記録できるように装置が設定されている。

(2) 熱流束示差走査熱量測定 (熱流束 DSC)

加熱炉中に置かれた試料と基準物質を一定速度で加熱し、試料と基準物質との間に生じる温度差を熱流束の差としてモニターし、DSC 信号として記録する。熱流束 DSC では、試料と熱源の間の熱流束が試料と熱源の温度差に比例するように熱伝導体を用いられている。また、基準物質と熱源の間についても同様である。

入力補償 DSC 及び熱流束 DSC のいずれの測定法においても、基準物質としては、通例、熱分析用 α -アルミナが用いられるが、単に空容器を基準とすることもある。

操作法

試料及び基準物質を試料容器に充てんした後、一定の温度制御プログラムに従って、加熱炉部を加熱又は冷却し、この温度変化の過程で試料と基準物質間に発生する温度差 (DTA) 又は熱量変化 (DSC) を連続的に測定し、記録する。なお、データ処理を含む装置の取扱いは、各装置で指示された方法及び手順どおりに行うものとする。

あらかじめ、融解又は多形転移など、予想される物理的変化がどのような温度範囲にあるかを知り、かつ予想外の熱的变化が起こっていないことを確認するために、広い温度範囲 (室温～分解開始温度) を速い加熱速度 (10～20°C/分) で走査して予備的実験を行い、測定温度範囲を定める。定められた温度範囲につき、緩やかな加熱速度、通例、約 2°C/分で試験を行う。ただし、ガラス転移など微少な熱変化しか観測されないような場合、加熱速度を上げるなど、観察しようとする物理的変化に対応した加熱速度の設定が必要となることがある。得られた DTA 曲線又は DSC 曲線の発熱又は吸熱ピークを解析し、融解又は多形転移など、観察しようとする物理的変化に伴う熱量の変化量及び温度 (開始温度、ピーク温度及び終了温度など) を求める。

装置の校正

(1) 温度校正

DTA 又は DSC における装置の温度校正は、高純度な金属又は有機物質の融点、あるいは無機塩類又は酸化物の結晶転移点などを用いて行う。通例、熱分析用インジウム、熱分析用スズの融点などが用いられる。

(2) 熱量校正

試料の温度変化に伴う熱量の出入り（エンタルピー変化）を正しく評価するため、熱量標準物質を用いて装置を校正しておく必要がある。熱量標準物質としては、温度校正の場合と同様に、高純度の金属又は有機物の融解熱、あるいは無機塩類の結晶転移熱などを用いて、装置の熱量校正が行われる。通例、熱分析用インジウム、熱分析用スズの融解熱などが用いられる。

操作条件の記載事項

DTA 又は DSC 測定を行った場合、その測定条件に関し、次のことを記録しておく必要がある：試料量、試料容器の開放・密閉の区別、加熱又は冷却速度、測定温度範囲及び雰囲気ガスの種類と流量など。

2.1. 硫酸呈色物試験法

硫酸呈色物試験法は、試料中に含まれる微量の不純物で硫酸によって容易に着色する物質を試験する方法である。

操作法

硫酸は、94.5～95.5%の濃度のものを用いる（硫酸呈色物用硫酸）。あらかじめネスラー管を硫酸でよく洗う。別に規定するもののほか、試料が固体の場合にはネスラー管に硫酸 5mL を入れ、試料を粉末とし、材料成分各条に規定する量を少量ずつ加え、ガラス棒でかき混ぜて完全に溶かす。試料が液体の場合には各条に規定する量を取り、ネスラー管に入れ、硫酸 5mL を加えて振り混ぜる。この間、発熱し温度が上昇するものは冷却し、温度の影響のあるものは標準温度に保ち、15 分間放置した後、液を白色の背景を用い、ネスラー管に入れた各条に規定する色の比較液と側方から観察して比色する。

試料を硫酸と加熱するように規定する場合には、試料及び硫酸をネスラー管にとり、規定に従って加熱した後、比色する。