

精密マイクロ定容燃焼カロリーメーター

有機化合物の標準生成エンタルピーを精密決定するための最有力な、というより、ほとんど唯一の方法は酸素を用いる燃焼カロリーメーターですが、従来の装置では1回当たり1g前後の試料を燃焼によって消失させるので、数回のくり返し実験で数g、更に高純度試料を得る為の精製ロスを考えると10g以上の量を必要としました。このスケールでは、熱化学データが特に必要とされ乍ら、試料が少量しか入手できなかったり、高価であったりする、分子・電子構造的に興味深い化合物を対象にすることができません。

今回我々が完成させた装置は試料の必要量を一挙に従来の1%，すなわち10mgまで減少させ乍ら、従来の高精度度をそのまま維持して、信頼性の高いデータを供給しようとするもので

す。

今回特に重点を置いたのは定容燃焼室 (combustion bomb) の設計です。断面図を図1に示したのがそれで、ステンレス・スチール製、内容積7.4 cm³、質量73 gで、2個の横置バルブを持ち、内部のフラッシュが可能で、生成炭酸ガスの定量実験に備えています。バルブを横置きにし、高压配管との接続部を燃焼室側で最小限にすることにより、全体の高さを減らし、カロリーメーター本体の熱容量の低減をはかりました。また、酸素充填操作も容易なものにしてあります。燃焼室には約3 MPa (～30気圧) の純酸素を充填し、絶縁電極Aから直径0.05 mmの白金線Bに電流を流し、これを赤熱させて短冊状ポリエチレンフィルムC、更に試料Dに点火し、燃焼させます。試料容器Eは白金製で質量は約50 mg、厚さ0.1 mmの白金板から自作しました。水滴Gは点火前の燃焼室内を水蒸気で飽和させるためのものです。

カロリーメーターは水を伝熱媒体とする定温壁型で、図2には定容燃焼室Eをセットしたカロリーメーター本体Cとそれを囲むジャケットAを示してあります。ジャケット部は±1 mK以内に温度制御された水に浸り、定温壁となります。本体の外壁は真鍮製 (クロムメッキ) で、上部よりアクリル樹脂の管で保持されています。伝熱媒体の水は攪拌器Bでアクリル隔壁Dの内外を矢印の方向に強制対流させて温度の均一化をはかります。水温はサーミスター (0℃で10k Ω) で検出し、これを一

辺とする Wheatstone ブリッジの出力をデジタル電圧計で測定し、電流ゼロに補外したサー

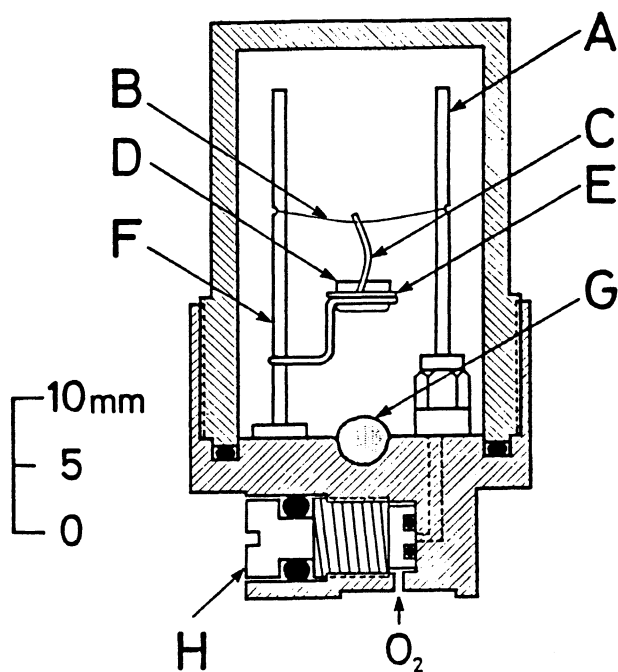


Fig. 1 Cross-sectional view of the micro combustion bomb.

A, Insulated electrode; B, Pt wire; C, Polyethylene fuse; D, Sample; E, Pt crucible; F, Support rod; G, Water drop; H, Valve.

ミスターの抵抗値を求め、予じめ用意した較正データによって IPTS-68 に基づく温度に換算しました。本体はヒーター F を用いて電気エネルギーによって較正を行なうこともできます。

Table 1 Calorimetric data of typical calibration experiment using benzoic acid.

Mass of sample	10.088	mg
Mass of polyethylene	0.077	mg
Initial temperature of reaction period	24.422.90	°C
Final temperature of reaction period	24.989.22	°C
Correction to temperature rise	0.046.82	°C
Corrected temperature rise	0.519.50	°C
Heat evolved from polyethylene	3.57	J
Joule heat for ignition	0.14	J
Correction of reduction from standard state	0.19	J
Heat capacity of contents before reaction	0.32	JK ⁻¹
Heat capacity of contents after reaction	0.33	JK ⁻¹
Energy equivalent	520.09	JK ⁻¹

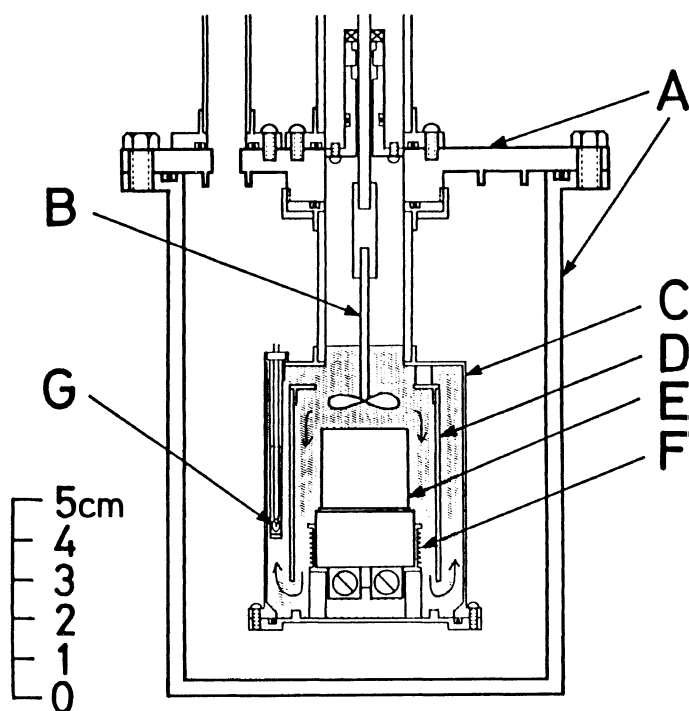


Fig. 2 Cross-sectional view of the calorimeter.
A, Jacket; B, Stirrer; C, Calorimeter vessel; D, Partition; E, Combustion bomb; F, Calibration heater; G, Thermister well.

標準安息香酸 (NBS SRM-39i) を用いての較正実験のデータの一例を表 1 に示しました。10 mg の試料による温度上昇は約 0.5 K で、強制対流の採用によって水温は反応開始後短時間のうちに熱的定常状態に入りますが、電流エ

ネルギーによる較正ではヒーターへの通電に 15 分を要するので、反応期の長さを 20 分に設定しました。6 回の実験から得られたエネルギー当量 (1 K の温度上昇に要するエネルギー) の平均値とその標準偏差は $(520.10 \pm 0.09) \text{ JK}^{-1}$ で、平均値の標準偏差は平均値の $\pm 0.02\%$ 以下で、

十分に精密な測定が可能であることを示しています。また、エネルギー当量の値は、これまで他国の研究者によって発表されたもののうち精密級のものでは最小 (エネルギー感度としては最高) の部類に属します。エネルギー当量の 80% は伝熱媒体の水からの寄与です。

カロリメーターそのものと測定操作について全体としての信頼性をテストするために、IUPAC 推奨のテスト用物質であるコハク酸について燃焼エネルギーを測定しました。6 回の実験から得られた標準比燃焼エネルギーの平均値とその標準偏差は $(12638.1 \pm 3.3) \text{ Jg}^{-1}$ で、マクロ測定による多数の文献値からの選定値 $(12638.0 \pm 1.6) \text{ Jg}^{-1}$ とよく一致しています。もっとも今回の結果の不確定度 $\pm 3.3 \text{ Jg}^{-1}$ を考慮すれば、上記のほぼ完全な一致は偶然の所産と見るべきですが、両者が誤差範囲内で一致することは明らかです。こうして測定の正確さについて実証され、本装置が含有元素 C, H, O の範囲では十分に信頼できるデータを供給できることがわかりました。

電気エネルギーによる較正実験 (6 回) の結果、エネルギー当量として $(520.27 \pm 0.05) \text{ JK}^{-1}$ という結果が得られました。安息香酸による値との差は 0.03% で、これも実用化が有望です。

今後、冒頭でのべた趣旨に沿って広く活用したいと考えています。

参考論文

山根常幸, 崎山稔, 第 21 回熱測定討論会 (札幌), 3105 A (1985).