

マイクロ燃焼熱測定のための揮発性有機物固体の新しい封入法

昨年の本レポートNo. 6 では、1 回の測定当たり、従来のマクロ測定の場合の1 %に当る10 mgの試料量で、高精度マクロ測定の結果と比較して遜色のない良い結果が得られるマイクロ燃焼熱量計の試作を紹介しました。この装置を用いて行なった測定の結果はこの号の研究紹介19でも発表してあります。そこで測定対象となった物質は、いずれも常温での飽和蒸気圧が低く、裸のままの錠剤に点火して燃焼させることができました。

蒸気圧の高い物質は燃焼室 (combustion bomb) 中で試料の一部が気化し、生じた蒸気のうち炎に巻きこまれた部分しか燃焼しないので、何らかの対策を講じない限り、良い結果を得ることができません。現に、我々の装置で、常温での蒸気圧が0.03 mmHg のピフェニルを錠剤成型しただけで、そのまま燃焼させた場合、モル標準燃焼エネルギーとして、 $-6220 \text{ kJ mol}^{-1}$ 付近の値を得ましたが、この値は信頼しうる文献値に比較して 20 kJ mol^{-1} (0.3 %) も絶対値が小さく、上記の問題点が如実に示されています。

また、質量に対する錠剤の表面積の比は質量の減少と共に増大し、気化速度が相対的に増加して、正しい秤量が不可能になることも大きな問題です。例えば、常温での飽和蒸気圧が0.23 mmHg のナフタリン数 mg を直径 3 mm の錠剤に成型した場合、減量速度は毎分 $1 \times 10^{-6} \text{ g}$ の大きさになります。 $1 \times 10^{-6} \text{ g}$ ($=1 \mu\text{g}$) は常識的には極めて微量な量ですが、マイクロ燃焼熱測定では標準的な試料量 10 mg の 0.01 % に相当し、0.01 % の桁の精確度を問題にする高精確度測定では十分に「大きな」量なのです。

従来、マイクロに燃焼熱測定分野では揮発性物質の容器として次の三種類が用いられています。①白金のフタをもつポリオキシメチレン容器またはその逆の組合せ、②ポリエチレンアンブル、③ワセリンで密封するフタつき特殊白金容器。今回、我々はマクロ燃焼熱測定で広く用

いられているポリエチレンテレフタレート (PET: 商品名はテトロン、マイラー、メリネクス等) のフィルムで作った袋 (bag) に試料を封入して燃焼させる新技術の開発を行ないました。

マクロ測定での技法で利用できる部分はそのまま利用しますが、マイクロ測定に固有の問題も出て来ます。その一つは秤量時の試料の減量の問題であり、もう一つは熔封時のPETの熱分解による袋の減量の問題です。これらは次のような手順によって同時に解決しました。

厚さ $25 \mu\text{m}$ のPETのフィルムを適当な大きさに切りとり、2つ折りして2枚の板ガラスに挟み、はみ出した巾 1 mm の合わせ目に熱空気流を吹きつけて熔接し、 $5 \times 8 \text{ mm}^2$ 程度の袋を作ります。これを先ず秤量し、次に試料錠剤を入れ重量の時間的変化を測定します。例えばピフェニルのように、減量速度が毎分 $0.1 \mu\text{g}$ 程度ならばそのままでもよいのですが、これを越えるナフタリンの様な場合には、ピンで開口部を軽く閉じて、袋からの蒸気の逸出を制御する必要があります。ニッパーの刃で開口部を軽く抑えて、刃の外側のPETフィルムの合わせ目を熔封します。試料重量は密封直前の全重量(計算値)と最初の袋の重量の差として求め、袋の重量は密封後の全重量と今求めた試料重量の差として求めます。PETには僅かに吸湿性がありますので、重量と相対湿度の関係は予め調べて較正曲線を作製しておき、秤量は定温 (23°C)・恒湿の条件下で行なって、相対湿度50%の値に換算します。燃焼に用いる浅い白金皿の上ではPETの袋は滑りやすいので、少量のワセリンを用いて皿に袋を固定します。ワセリンはパラフィン系炭化水素の混合物ですから、助燃剤にもなります。

もう一つの問題はPETの不完全燃焼 (ススの生成) です。マクロ測定ではPETは容易に完全燃焼しますが、質量に対する表面積が大きいマイクロ測定では、マクロ測定に比較して試料

Table 1. Standard specific energies of combustion.

	$-\Delta_c u^\circ / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$		
	<u>Vaseline</u>	<u>PET</u>	<u>Naphthalene</u>
	46163	22811	40266
	46182	22827	40139
	46211	22812	40130
	46227	22817	40212
	46226	22821	40174
	46162		
Mean :	46195	22817	40184
Sdm :	12	3	25

からの放熱の問題が深刻で、PETのように1 g 当りの燃焼エネルギーが小さい物質などは不完全燃焼を起し易くなります。この問題の解決にはかなり手間どりましたが、結局、試料部を囲む円筒形（フタ付き）の内部シールドを白金薄板（側面は0.05 mm，天井は0.1 mmの厚さ）で作って、燃焼室内に設置し、燃焼熱の一部を放射あるいは熱気流として試料部に還流させて、試料が燃えつきるまで十分な高温を維持できるようにすることによって基本的に解決することができました。この内部シールドはワセリンのように燃焼時に炎が長く伸びて燃焼室の天井にふれ、そこにススを生成する可能性がある物質に対しても有効に作用します。

ワセリン，少量のワセリンと共にPET，そして上述の方法でナフタリンを燃焼させて得た試料1 g 当りの標準燃焼エネルギーのデータを表1に示しました。この結果から導いたナフタリンの298.15 Kにおける1 モル当りの標準燃焼エネルギーは $-(5155.6 \pm 8.1) \text{ kJ mol}^{-1}$ で、

信頼性が高い2つの文献値 $-(5156.9 \pm 1.6) \text{ kJ mol}^{-1}$ および $-(5156.2 \pm 0.9) \text{ kJ mol}^{-1}$ と良い一致を示しています。しかし、不確定度 ($\pm 8.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) が大きいのが難点です。一つには全熱量の40%程度がワセリンとPETの寄与であり、全熱量の測定のパラツキが全部ナフタレンにしわよせされることが原因です。同時に、ワセリンとPETの使用に伴ない、従来の300 J (温度上昇0.6 K) の熱量測定から520 J (1 K) への移行という熱的負荷の増大に対する対処が十分でないことが挙げられます。このことは、標準安息香酸を用いて決定したエネルギー当量の平均値の相対標準偏差が0.02% から0.03% に増大したことに現われており、この面の改善によって更に高い精度を達成できるものと考えられます。

参考文献

崎山 稔，山根常幸，川崎健司，第22回熱測定討論会(筑波)，D108(1986)。