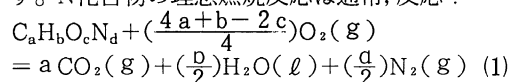


含窒素有機化合物のマイクロ燃焼熱測定

これまで対称物質の含有元素がC, H, Oの範囲に限られていたマイクロ燃焼熱測定の適用範囲をN化合物にまで拡大するための実験法の確立が本研究の目的です。

N化合物が酸素中で燃焼すると、含有窒素の大部分は N_2 となりますが、一部は酸化され、水と反応して硝酸（と微量の亜硝酸）を生成します。N化合物の理想燃焼反応は通常、反応：



として定義されますから、この反応の標準反応エンタルピーを決定するには、生成した硝酸を定量し、副反応： $(\frac{1}{2})H_2O(l) + (\frac{1}{2})N_2(g) + (5/4)O_2(g) = HNO_3(aq)$ 、の寄与を補正することが必要です。本研究では硝酸の定量法として分光法を採用し、IUPACからN含量15%以内の易燃性化合物のテスト物質として推奨されているニコチン酸（NBS SRM-2131）の燃焼熱を測定し、本法の信頼性をテストしました。

燃焼熱測定には本レポートNo.6（1985）で紹介した精密マイクロ定容燃焼熱量計を用い、標準安息香酸（NBS SRM-39 i）で較正しました。燃焼室の内部は比較的多量の硝酸が生成することを考慮し、試料燃焼時に高温になる部分をスポット溶接で自作した白金製のものに変えました。実験はシリーズI（温度上昇0.5K）とシリーズII（同1.0K）の二つのシリーズで行ないましたが、使用した試料皿も、それぞれ38 mg, 65mgと従来より更に軽量ながら、要所を白金細線で補強したものを使用しました。ニコチン酸は3.04MPaの酸素圧力下で容易に完全燃焼します。

硝酸の定量には日立分光光度計330型を用い、洗液の総量を100 cm^3 として、光路長1 cmのセルで300~187nmの範囲で吸光度 $A[=\log_{10}(I_0/I)]$ 、 I_0, I はそれぞれ入射光と透過光の強度を測定しました。吸収曲線の一例を図1に示します。硝酸濃度と NO_3^- の201nmの吸収極大のAの関係は希釈した硝酸標準液を用いて、 $c/(\text{mol}/$

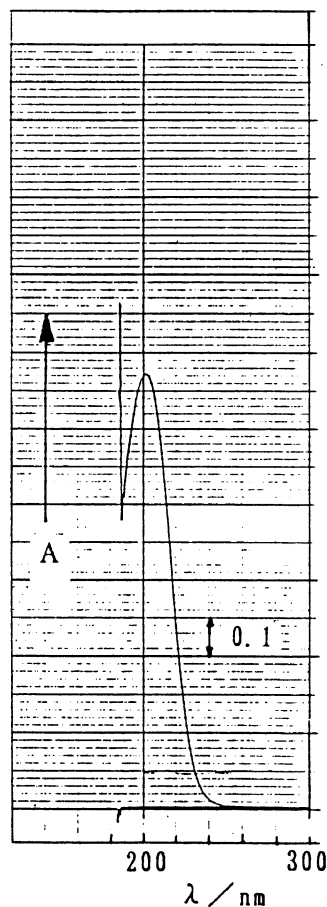


Fig. 1 Absorption band due to $NO_3^-(aq)$.

$\text{dm}^3)=1.022 \times 10^{-4} A$ 、と求まりました。

実験データを各シリーズ一例ずつ表1に示しました。得られた標準燃焼エネルギーの値は表2に示す通りで、文献値との比較を表3に示します。今回の結果は、uncertaintyがやや大きいものの、マクロ測定と比較して遜色のない結果が得られ、今回の測定が全体として信頼できることを示しています。

今回の実験における硝酸の生成量は二つのシリーズで夫々、11 μmol , 21 μmol で、これを0.01 mol dm^{-3} の標準水酸化ナトリウム水溶液で滴定した場合、滴定液の量は1.1 cm^3 , 2.1 cm^3 にしか

Table. 1 Typical calorimetric data.

	Series I	Series II
Exp	NIC-04	NIC-11
$m(\text{NA})/\text{mg}$	10.8379	21.9960
$m(\text{PE})/\text{mg}$	0.1330	0.1775
$(T_i/\text{K})-273.15$	24.41172	23.97528
$(T_f/\text{K})-273.15$	24.96694	25.00364
$\Delta T_c/\text{K}$	0.08259	0.07253
$\varepsilon(\text{calor})/(\text{J}/\text{K})$	521.63	520.59
$\varepsilon^i(\text{calor})/(\text{J}/\text{K})$	0.32	0.41
$\varepsilon^f(\text{calor})/(\text{J}/\text{K})$	0.33	0.43
$\Delta U_x/\text{J}$	0.17	0.30
$n^i(\text{HNO}_3)/\mu\text{mol}$	11.28	21.39
$\Delta_{\text{dec}}U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	0.66	1.26
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{J}$	0.14	0.14
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{mg}$	-14	-2
$\Delta_{\text{BP}}U/\text{J}$	-246.52	-497.83
$\Delta_c u^\circ/(\text{kJ}/\text{g})$	-22.186	-2.186
$\Delta_c U_m^\circ/(\text{kJ}/\text{mol})$	-2731.4	-2731.4

Table. 2 Summary of calorimetric results.

	$-\Delta_c U^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	
	series I	series II
	2732.35	2730.58
	2730.66	2730.89
	2731.37	3731.93
	2731.12	2731.40
mean:	2731.38	2731.20
	0.36	0.30

Table. 3 Comparison with literature values.

	$m(\text{NA})$ mg	$\Delta_c U_m^\circ$ kJ/mol	$\Delta_c H_m^\circ$ kJ/mol
Present study, series I	11	-2731.4 ± 1.5	-2730.8 ± 1.5
series II	22	-2731.2 ± 1.1	-2730.6 ± 1.1
Sato-Toshima <i>et al.</i>	1200	-2731.45 ± 0.48	-2730.83 ± 0.48
Johnson	350	-2731.29 ± 0.38	-2730.67 ± 0.38

参考文献

崎山 稔, 海野雅司, 三津橋 務, 第23回熱測定討論会(広島), 2109B (1987).

なりません。これに対して分光法には感度上の問題はあります。硝酸生成の全発熱量への寄与率は0.25%で、硝酸量を0.5%以内の正確さで決定すれば最終結果への影響は無視できます。この点では滴定法と分光法の間に優劣の差はありませんが、測定の容易さの点で分光法が勝っています。

分光法で一つ注意すべきことは、201nmに極大をもつ吸収バンドの全容が記録できないことですが、これもベースライン補正を予め行っておけば、図1に示すように200nmまでは補正は完全ですから、きわどい所で201nmでの吸光度の正確な測定が可能です。

最後に分光法による硝酸定量法の要点をまとめておきます。

- (1) 硝酸濃度が0.1~0.2mmol dm⁻³になるように試料溶液を調製する。
- (2) 吸光度Aを波長範囲300~187nm, フルスケール0~2程度の感度で測定する。
- (3) ベースライン補正が正しく施されていることをブランク測定で確認する。
- (4) 280~300nmの領域を吸光度決定のベースラインとして採用する。
- (5) 希釈した標準液を用い、同一条件で校正を行なう。