尿素とコレステロールのミクロ燃焼熱測定

ミクロ燃焼熱測定の実験的に最も深刻な問題は完全燃焼の実現です。発生熱量が我々の場合600J以内と小さいため，燃え切らぬうちに試料の温度が下がると未燃焼物として炭素を残します。痕跡量の炭素であっても，試料が元々少量のため，最終結果に深刻な影響を及ぼします。助燃剤として標準安息香酸は有効であるが強力ではありません。今回は，より強力な助燃剤である流動パラフィン[$\Delta_c u^\circ = -(45909.3 \pm 4.1)$ J/g]を用いて行った難燃性の尿素とコレステロールのミクロ燃焼熱測定の結果を報告します。尿素（CH_4ON_2）はN含有率が46.6%と高く，ＩＵＰＡＣからN含有率が高く難燃性のN化合物の燃焼熱測定の試験物質として推奨されています。コレステロール（$C_{27}H_{46}O$）も有機元素分析の標準物質の中では難燃性物質として知られています。

既発表のミクロ燃焼熱量計を用い，水蒸気で飽和した3.04MPaの酸素中で，ポリエチレンのフィルムを導火材として試料錠剤に点火しました。錠剤は比較的柔らかく作って流動パラフィンの浸透と保持を容易にした方が成功率が高いことがわかりました。試料皿は厚さ0.03㎜の白金板から従来のものよりやや大型に作りました。標準安息香酸（NBS SRM-39i）による較正実験，試料燃焼実験とも副反応生成物の硝酸の定量にはＵＶ吸光度法を用いました。燃焼ガス中のCOの有無を検知管で調べました。得られたエネルギー当量 ε(calor)/(J/K) の値は533.216, 533.343, 533.995, 532.932, 532.932, 533.091, 532.227で，平均値とその標準偏差（sdm）は(533.134±0.064)，sdmの相対値は，0.012%でした。測定に用いた試料は，尿素は熱量測定用標準試薬（NBS－SRM2152）で1回の使用量は20㎎，コレステロールは元素分析用標準試薬（SMA－SP－12，キシダ化学）で1回の使用量は7㎎で，ともに温度上昇は0.7K程度です。

測定結果のまとめを表1に示します。試料に対する燃焼熱比で尿素には67%，コレステロールには34%の割合で流動パラフィンを使用しました。尿素についてＮＢＳの保証書は質量比で2%の安息香酸の点火剤としての使用を推奨していますが，ミクロ測定では点火不可能でした。標準燃焼エネルギーのoverall sdmの計算を表2に，標準熱力学量を表3に示します。後者の表のuncertaintyは，overall sdmの2倍です。

Table 1 Summary of experimental results.

	$-\Delta_c U^\circ_m$/(kJ/mol)	
	Urea	Cholesterol
	632.81	16497.8
	633.42	16514.4
	633.35	16507.0
	633.28	16498.6
	632.49	
mean :	633.07	16504.5
sdm(rsdm) :	0.18(0.028%)	3.9(0.024%)

尿素についての文献値との比較を表4に示します。文献値との一致は良好で，使用した試料の量を考えるとuncertaintyはむしろ小さいともいえますが，後述するようにこれで満足する訳には参りません。また，硝酸のＵＶ定量法の信頼性も，ニコチン酸に続いて確認され，N化合物のミクロ測定法の重要な一環として定着したといえます。コレステロールの$\Delta_c H^\circ_m$もJohnson（1975）の文献値－(16524.0±3.9)kJ/molと，今回のuncertaintyの範囲内で一致しています。コレステロールは$\Delta_c H^\circ_m$の絶対値が大きいため，uncertaintyが±8.8 kJ/molにも達しました。uncertainty増大の原因がミクロ燃焼熱の熱量測定自体のなかにあることは表2からも明らかです。即ち，最も完全性の高い燃焼反応といえる安息香酸による較正実験のsdmが大きく，それに対応してより複雑な試料物質の燃焼実験におけるsdmも大きく，更に流動パラフィンの使用で全燃焼熱中の試料の寄与率が低

Table 2 Calculation of final overall sdm.

	Urea		Cholesterol	
	rsdm%	weight	rsdm%	weight
ε(calor)	0.012	1	0.012	1
$\Delta_c U°$(BA)	0.004	1	0.004	1
$\Delta_c U°$(compd)	0.028	1	0.024	1
$\Delta_c U°$(oil)	0.009	0.67	0.009	0.34
overall	0.032		0.027	

Table 3 Standard thermodynamic quantities.

Compound	Urea(cr)	Cholesterol(cr)
$\Delta_c U°_m$/(kJ/mol)	−633.07±0.40	−16504.5±8.8
$\Delta_c H°_m$/(kJ/mol)	−631.83±0.40	−16531.8±8.8
$\Delta_f H°_m$/(kJ/mol)	−333.34±0.51	−667±11

Table 4 Comparison with literature values for urea.

	m/mg	$\Delta_c H°_m$/(kJ/mol)
Huffman(1940)	2450	−631.75±0.18
Johnson(1975)	700	−631.78±0.17
Present study	20	−631.83±0.40

下したことが，overallのsdmの増大の原因であり，較正実験のsdmをもっと小さくすることができれば，overallのsdmも小さくなります。難燃性の更に高い試料では流動パラフィンを増量する必要があり，その場合には試料物質の標準燃焼エネルギーのsdmは全燃焼熱への試料物質の寄与率の低下と共に，その逆数に比例して増加しますので，エネルギー当量のsdmの減少がますます必要です。

現在，われわれの装置ではエネルギー当量の相対sdm (rsdm) は0.01%程度ですが，マクロ測定のrsdmは0.002%程度です。ミクロ燃焼熱測定が真の意味でマクロ測定にとって換わるためには，装置の改良を含めた熱量測定法の抜本的見直しを迫られていると言わざるを得ません。

参考文献

海野雅司，崎山　稔，第24回熱測定討論会(東京)，2207B(1988).