

燃焼室内に助燃用ヒーターを備えた精密微量燃焼熱測定装置

定容燃焼熱測定において一回の燃焼に試料を1グラム程度使用するマクロ測定では高精度測定技術は確立されていますが、エネルギー論や構造論的に興味のある物質は合成できても極めて少量しか得られないことが多くあります。一回の燃焼に要する試料の量が10～20 mgでも測定が可能なマイクロ燃焼熱熱量計の試作改良に関しては既に第26回熱測定討論会（九州）〔崎山稔，清林 哲，1109A（1990）〕で一部報告しましたが，今回完成したのでその詳細について報告を致します。

一口にマイクロ測定といっても単に装置を小型化すれば良いというわけではなく，マクロ測定とは質的に異なった複雑な問題が多々生じてきます。特に燃焼中に容器に熱を奪われることによる不完全燃焼が深刻になります。今回の試作ではその対策として燃焼室を二重構造にして内部の保温を実現すること，及び燃焼皿の底部にヒーターを設けて燃焼試料の温度低下を防ぐことによって対応しました。従来は燃焼補助剤としてパラフィンなどの助燃剤を用いていましたが，

この助燃剤は試料の燃焼と同時に燃えるため燃焼終熄期の高温維持にはあまり役立ちません。それに対しこのヒータは加熱開始時刻・終了時刻および加熱エネルギーを随意に調節することができます。ヒータの使用によって特に燃焼終熄期の燃焼皿の温度を高く保ち，これによって完全燃焼を実現しようというわけです。実際に従来では燃えにくかったポリエチレンやコレステロール，アントラセン，更にフラレーンなどが完全に燃えることが判りました。ヒータに供給されたエネルギーはデジタルマルチメータを使って通電中に約500点の電流・電圧を読み，計算しました。およそ500 Jの燃焼エネルギーに対し点火1秒後から加熱を開始し，10～20秒間，50～150 J程度の電力供給で，調べた範囲の化合物では完全燃焼しました。また今回は点火ヒューズの燃焼熱とはべつに点火の際にコンデンサから供給されたエネルギーもオシロスコープを用いて測定しました。このコンデンサによる供給電力は100 mJ程度で，全燃焼エネルギーに対する寄与は0.02%程度ということになります。

Table 1 Results of calibration experiments with standard benzoic acid (NIST SRM39i). BA, benzoic acid; ΔT_{corr} corrected temperature rise; E_{ign} , ignition energy; E_{el} , electric energy consumed in the internal heater; $\Delta_{\text{IBP}} U$, energy of isothermal bomb process; ϵ (calor), energy equivalent.

Exp. No.	1	2	3	4	5
$m(\text{BA})/\text{mg}$	20.4890	19.2327	20.4076	21.7789	21.1753
$m(\text{fuse})/\text{mg}$	0.1184	0.1231	0.1066	0.1307	0.1066
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{mK}$	432.979	409.326	432.115	458.281	446.762
E_{ign}/J	0.1156	0.0895	0.1335	0.0879	0.1253
E_{el}/J	47.8574	48.4477	49.0496	47.5528	49.2161
$-\Delta_{\text{IBP}} U/\text{J}$	547.1249	514.1287	544.4294	581.7812	564.7135
$\epsilon(\text{calor})/\text{JK}^{-1}$	1374.07	1374.26	1373.38	1373.08	1374.09
mean $\pm$ s.d.m. = 1373.78 $\pm$ 0.23 JK $^{-1}$					

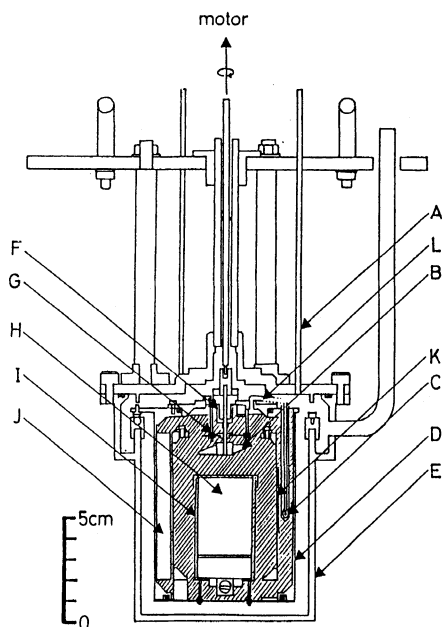


Fig.1 Cross-sectional view of the calorimeter. A, ventilation tube; B, stirrer; C, thermistor; D, calorimeter vessel; E, jacket; F, oil seal; G, stirrer stabilizer; H, combustion bomb; I, container; J, fin; K, pre-heater; L, leak tube.

燃焼室を入れる熱量計本体は等温壁型とし、温度センサとしてサーミスタ(10 k Ω)を用いました。この熱量計を ± 1 mK以内に制御された恒温水槽に浸し定常状態に達した後、サーミスタの抵抗の10秒毎の平均値を記録していきます。点火は前期30分経過後に行い、更に70分間温度を記録します。安息香酸による較正実験およびヒータのみによる測定から熱量計本体中の伝熱媒体としての水の攪拌の状態が測定の度に变化することが再現性を低下させていることが判ったので攪拌に回転数の一定した高トルクモータを用い、更に水の流れを安定化するための整流板を設けるなどの処置を行いました。

ヒータによる供給エネルギーを正確に測定するために、標準物質としての安息香酸(NIST SRM 39 i)を基準とし、安息香酸と電気エネルギーによる実験およびヒータのみによる実験とを比較することによって電気エネルギーの較正を行いました。その結果、熱量計に実際に供給

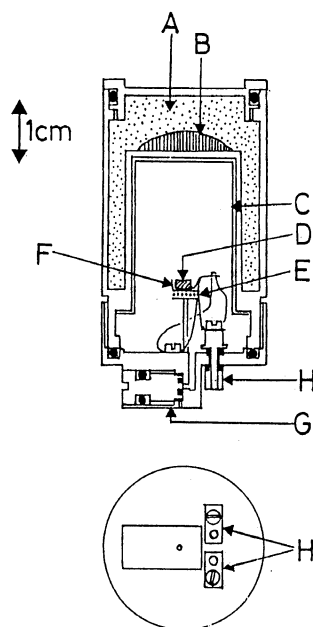


Fig.2 Cross-sectional view of the micro combustion bomb.

A, alumina cement; B, insulation; C, Pt-shield; D, sample; E, internal heater; F, Pt-crucible; G, valve; H, electrode.

された熱エネルギーは測定された電気エネルギーの99.8%であることが判りました。以降、ヒータエネルギーは計算値にこの係数を乗じたものを真のエネルギーとしました。また充填酸素に含まれる窒素によって生成する硝酸の熱的寄与を得るために燃焼後、燃焼室内を洗滌して得た水溶液の紫外吸収測定(202 nm)によって定量しました。生成する硝酸は0.5 μ mol程度で、熱的寄与は約0.03 Jでした。

以上のような手続きに基づき、安息香酸を用いて決定した熱量計のエネルギー当量を表1に示します。表からも判るように20 mgの安息香酸、50 Jの電気エネルギー供給で温度上昇約0.4 K、エネルギー当量の標準偏差は0.02%程度です。

参考文献

清林 哲, 崎山 稔, 第28回熱測定討論会(東京), 3101A (1992).