

試料量 1 mg の微小燃焼熱量計の完成

20 世紀の化学を特徴づけるとすれば、原子論を実体として捉えたことと化学結合の量子力学的理解ではないでしょうか。今日の化学結合の基本概念は量子力学の生成期にできあがったわけですが、それが実際の多様な化学結合系に適用されるまでには長い時間を要しました。その理論面の発展は実験的に決められた物質の標準生成エンタルピーによって支えられて来ました。燃焼熱測定はその実験側の主役を努めてきました。この様に燃焼熱測定は 20 世紀化学における歴史的役割を果たしてきたのですが、時代が下るにつれて次第に化学の前衛から取り残されるようになってきたのも事実です。これには幾つかの理由が考えられます。第 1 に教科書に現れるような典型的化学結合エネルギーは調べ尽くされたに違いないと一般に思われるようになったこと、第 2 に燃焼熱測定技術が今日の化学の要請に応えきれなくなったこと等が上げられます。ところが実際には、結合エネルギーが実験的に評価されている化学結合は、周期律表に 100 以上の元素があることを考えれば未だ圧倒的に少数です。また、フラーレンの発見は炭素においてすら我々の想像以上に多様な結合系が存在することを知らしめるものでした。燃焼熱測定がこれからも化学結合論を支える支柱であることは間違いないことです。

現代の化学結合論の要請にこたえるために克服すべき技術上の課題は何と言っても、まず試料の少量化でした。第 1 世代と言うべき燃焼熱量計は今から 60 年以上も前に完成されたものですが、今日なお最も測定精度の高い熱量計として使われています。化学の教科書に現われる基本的有機化合物の標準生成エンタルピーはすべてこの熱量計で決められて来たと言えます。しかし、この熱量計では 1 回の燃焼実験におよそ 1 g もの高純度試料を必要とし、最終的に信頼の置ける標準生成エンタルピーを得るまでに 5~10 g もの試料を消費します。この結果、実際に測定可能な化合物は容易に手に入りやすいものに限られてきたわけです。20 年以上に

亘り、熱量計のマイクロ化の努力が各地の燃焼熱研究グループによって進められてきました。これについては既に本誌 No.16 に詳しく紹介しています。マイクロ化はマイクロ熱研究センターでも崎山らによって取り組み、91 年に補助ヒーターで加熱する方式のマイクロ燃焼熱量計が完成し、世界に先駆けて 2 つのフラーレン C_{60} 、 C_{70} の燃焼熱が測定されました。この熱量計でおよそ一回の燃焼につきおよそ 10 mg まで少量化することに成功しました。しかし、この少量化でさえ今日の様々な分析手段比べるとまだ 1 桁多いと言えます。

長野らは最近試料量 1 mg を目標に燃焼熱量の開発に取り組み、これを完成させました。この熱量計はこれまでに各地で作られたどのマイクロ熱量計よりも少量試料で測定でき、かつ測定精度はどれにも劣らず、また操作性も高いものになっています。熱量計としては非常に完成度の高いものができたと考えています。この熱量計の測定精度を決めているのは、主として微量試料の秤量操作です。実際現在市販されている最高感度のウルトラマイクロ天秤で、0.1 μg ま

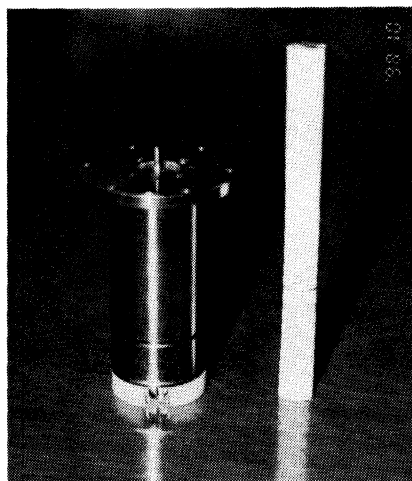


Fig.1 Micro-combustion bomb. The right is an 8 cm long cigarette as a scale.

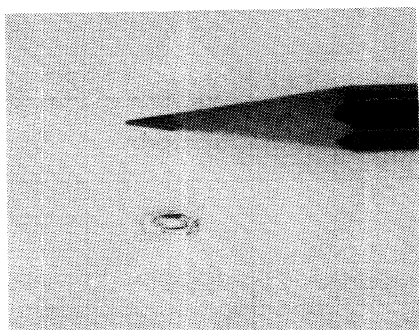


Fig.2 A 2 mg sample pellet is loaded on a small platinum boat (crucible).

で正しく読み取ったとしても 1 mg 試料の測定精度は 0.01 % より上げることができません。この熱量計はほとんどこの限界に達しています。より精度の高い秤量技術が確立されれば、さらに熱量測定の精度も上げることができると思われます。これで今日まで最高の精度を保ってきた第 1 世代の熱量計に代わる、第 2 世代の燃烧熱量計の標準形がいよいよ完成に近づきました。燃烧熱測定も新時代を迎えます。

この熱量計の最大の特徴は試料の燃烧法にあります。これまで崎山らのマイクロ燃烧熱量計開発でも一番労力が費やされたのが、微量試料の完全燃烧の達成です。崎山らは燃烧を助ける補助ヒータの導入によってこれを達成しました。この方法はこれまでどの熱量計でも完全燃烧が困難であった物質でも測定できるようになった点で画期的でした。今回開発された熱量計では、これとは違って燃烧で発生する熱を短い燃烧時間の間、狭い領域に閉じ込める方法によって完全燃烧を達成しました。実際、安息香酸を燃やすと 1 mg でも約 26 J ものエネルギーが放出されます。これは例えば 190 mg の白金の温度を 1000 度上げるのに十分の熱です。我々は直径

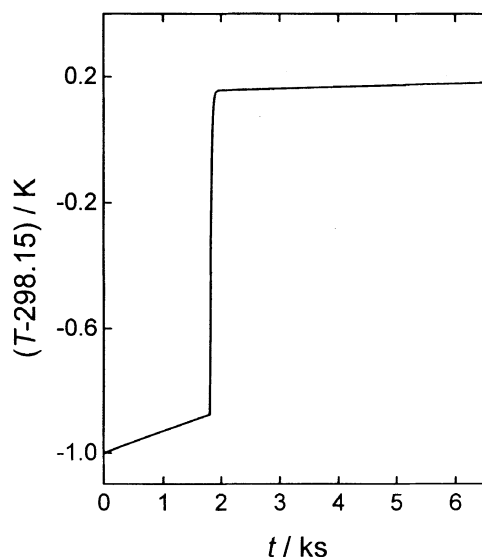


Fig.3 Combustion experiment by burning 2.2 mg of benzoic acid and 0.3 mg of Vaseline. The temperature jump is beyond 1 K. $\Delta T_{\text{corr}} \cong 0.01$ K.

4 mm、長さ 8 mm の薄肉の白金円筒を燃烧容器の中に設置し、この円筒の中で試料を燃烧させる方法を開発しました。これにより、完全燃烧が達成されるとともに、これまでのように燃烧によって燃烧容器の壁が局所的に加熱され燃烧容器の壁が局所的に加熱され燃烧容器表面の温度が不均一になることも防ぐことができ、熱量計を一気に小さくすることも可能にしました。この熱量計の熱容量（エネルギー当量）は他のマイクロ熱量計の実に 20~30 分の 1 です。このことで、微量試料でも第 1 世代熱量計に匹敵する大きい温度ジャンプを得ることができました。またその立ち上がりはこれまでのどの熱量計よりも鋭いものになっています。

(長野八久)