

高性能マイクロボンベ熱量計の開発

崎 山 稔*

1. はじめに

昨年(1973年)9月にオーストリアのバーデンで開催された第3回国際化学熱力学学会¹⁾の講演の中で、最も注目を集めたものの一つに、スウェーデンのMansson女史による燃焼熱測定用高性能マイクロボンベ熱量計の試作²⁾の講演があった。この熱量計については、昨年秋の第9回熱測定討論会(大阪)の特別講演³⁾でも、Sunner教授から紹介されたので、記憶しておられる方も少なくないであろう。燃焼熱測定分野では、愈々本格的なマイクロ時代の幕が開かれたといっても過言ではない。

ボンベ熱量計のミニチュア化が要請される理由は、いうまでもなく、近年有機化学者の手で新たに合成されつつある分子構造論的に興味ある化合物が、通常極く少量しか入手できないし、また高価でもあるという事情からである。燃焼熱測定は多くの有機および有機金属化合物の標準生成エンタルピー決定の最も有力な方法であり、化合物の標準生成エンタルピーと含有元素の原子気体の標準生成エンタルピーとからは(化合物が液体・固体の場合は蒸発熱、昇華熱をも用いて)、気体化合物分子1 molを気体原子に分解する際のエンタルピー変化、すなわち原子化エンタルピーが決定される。この量から直ちに原子化エネルギーが求められる。このエネルギーこそ、気体状原子の状態を基準にして求めた基底状態の分子のエネルギーに他ならず、複雑な分子についてこれを精密・正確に決定しうるのは熱化学的方法を措いて他にはない。興味ある分子構造をもつ化合物の原子化エネルギーを決めることは、最近における理論面での進歩(分子軌道法、結合エネルギー論、分子力学など)と相俟って、分子の安定性を論ずる上でその重要性が一層高まっている。

マイクロボンベ熱量計は、すでに1920年代にRothら⁴⁾によって最初のもので発表されて以来、いくつかの報告が文献に見られるが、本稿では先ずこれら全体を通じて論じられているマイクロ測定の問題点を概括した後、伝導型双子タイプのCalvetらのもの⁵⁾およびMüllerらのもの⁶⁾を除いた、通常の等温壁型乃至は断熱型のものについてマイクロボンベの発展の跡を辿ることにする。

2. マイクロ測定の問題点

現在、マクロの燃焼熱測定では試料サイドに精製困難というような特別の問題がない限り、良質の装置で慎重な測定を行えば、例えば含有元素がC,H,Oの範囲の化合物の場合、異なる測定の結果の違いを1 kJ mol⁻¹以下にすることが可能であり、平均値の標準偏差も0.01%程度にすることができる。マイクロ測定の場合にも、それが現代的意義を持つためには、マクロ測定の高いレベルの正確さ、精密さをできるだけ損わないことが必要である。所で、マイクロ測定は単にサイズを小さくすることが問題ではないのである。マクロの場合とは質的に異なった新たな問題点がいくつか生じてくる。

先ず第一に、試料の精製、封入、秤量、セッティング、酸素充填、生成物分析など測定全般に亘ってマイクロ技術を採用しなければならない。例えば10mgの試料を秤量する場合、燃焼熱としての誤差を0.01%の程度に抑えようとすれば、秤量誤差は1 μ (=10⁻⁶g)しか許されない。現在、有機微量元素分析で使用されるマイクロ天秤の標準偏差は1 μ であるから、これはマイクロ天秤の性能の限界で使用しなければならないことを意味する。マイクロ天秤の使用は高度の熟練を必要とする。秤量を始めとするマイクロ技法の確立・修得はどうしても克服しなければならない問題点である。

第二は試料の不完全燃焼の問題である。不完全燃焼の原因の一つは、試料の分解で生じた気体生成物が完全燃焼する前に低温部に触れて冷却されることにある。そこで先ず試料皿をできるだけ軽量にし、試料との熱接触を悪くする工夫をし、さらに試料皿の上に少し距離をおいてパツフル(通常、白金板)をとりつけて燃焼を小部分に局限し、局所的な高温を実現するのが一つの解決法である。また酸素圧を少し高め(例えば40 atm^{注)}程度)にすることも効果がある。

第三は熱量計の熱容量(エネルギー当量)の減少である。測定精度を直接に左右する要因には前記の秤量誤差と共に温度上昇の測定誤差がある。最終的な誤差を0.01

注. 本稿を通じて atm = 101.325 kPa, torr = (101.325 / 760) kPa を用いる。

* 大阪大学理学部化学教室：豊中市待兼山町1-1

Minoru Sakiyama: Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University

程度にするためには、10mgの安息香酸の発熱量は約264 Jであるから、温度上昇1Kで温度測定分解能が 1×10^{-3} Kの場合、エネルギー当量は数百 J K^{-1} の程度以下でなければならない。熱量計のエネルギー当量を減少させる一つの方策は、ポンペ内の反応で生じた熱を受容し、熱量計全体を熱平衡に近づけるための液体（通常は水）を使うことを止めてアネロイド型¹⁾にすることである。しかし、試料燃焼時には炎がふれるポンペ壁の部分だけが早く熱せられて、ポンペ表面に温度分布を生じ易い。もちろん、温度の不均由る誤差は試料の燃焼と較正実験を同一条件で行わせることによって幾分かは除かれるが十分とはいえない。そこで、ポンペを銅合金のような熱伝導率が高く、機械的性質も悪くない材料で厚肉に作るとか、ポンペを上記の材料で作った厚肉ブロックで覆うとか、ポンペを数種類の材料で積層型に作るとかの方法がとられることが多い。これらの対策はもちろん有効ではあるが、一面でエネルギー当量の増大をもたらすことは否定できない。そこで、むしろ効率の良い水使用の熱量計への復帰という考えもでてくる訳で、Manssonの熱量計はこの方法を採用している。

第四の問題点はポンペ内での揮発性試料の気化である。なんらの被覆・容器なしに試料をポンペ内におく時、ポンペ内の空気の酸素置換の際に気化して失なわれる試料の量は、試料量の減少と共に増加する。これは質量に対する表面積の比の増加によって気化速度が相対的に増大するためである。また、酸素充填後に気化した試料は燃焼時の炎（高温部）の大きさや持続時間から考えて全部が燃焼するとは考えられない。従って、マイクロ型に適したアンブル技術の開発が必要とされ、またポンペの内容積も必要以上に大きくしてはならないことになる。Manssonの熱量計ではこの点にも行き届いた考慮が払われている。

3. ミクロポンペ熱量計の発展

3-1 McEwanらの熱量計⁷⁾

ポンペの断面図を図1に示す。このポンペは50mg程度の貴重試料または爆発性物質の測定のために作られた。

・ 較正用の安息香酸の量で試料の量を代表させることにする（以後同様）。実際の量は有機化合物の場合、組成により安息香酸の $1/2 \sim 3$ 倍程度である。

・ 筆者らの回転式精密ポンペ熱量計（マクロ）の場合には約 15170 J K^{-1} である。

・ アネロイド型には、他にかくはん熱と水の蒸発熱による誤差がない、熱量計と等温壁の間の空間を真空にできる等の長所もある。

爆発性物質は多量に用いると燃焼の際に爆発して飛散し易いので微量の測定が望ましいのである。ポンペの材質はステンレス鋼で、肉厚は3.5mm、内容積は 14 cm^3 である。外形をフラットにし、全体を軽量にするために、酸素導入用のバルブを設けず、底部を可動にしてガスケットで気密を保っている。ポンペは内容積 400 cm^3 の熱量計容器の水に浸る。エネルギー当量

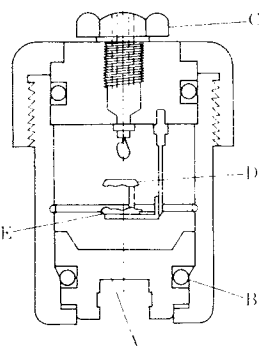


図1 ミクロポンペ（McEwanら）
A：可動底 B：パッキング
C：酸素排出用ねじ D：パッフル E：試料皿

は $1,300 \text{ J K}^{-1}$ である。この熱量計は断熱型で、熱量計と外部のジャケットの温度差を50対の熱電対で検出し、ジャケットの水温をヒーターで調節している。熱量計の温度は20対の熱電対を用い 2×10^{-3} Kの分解能で測定する。論文には安息香酸による較正の結果のみ報告され、エネルギー当量測定の標準偏差は0.2%程度で少し大きい。

3-2 ponomarev らの熱量計

ポンペの断面図を図2に示す。このポンペを図3に示す球形の銅ブロックにセットして熱量計とする。20mg程度の試料のために作られ、ポンペは高さ40mm、直径50mmの円筒形で重さは700g、ニッケル製で中心の球状空間の容積は 8.2 cm^3 である。このポンペを開く銅ブロックは直径70mmの球形で重さ1.5kgである。この熱量計の特徴は水平軸のまわり

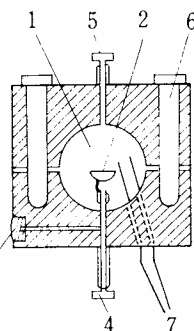


図2 ミクロポンペ
Ponomarev ら
1：燃焼室 2：試料皿
（白金） 3：酸素導入口
4：同上閉止用ねじ
5：酸素排出口および閉止用ねじ 6：ポンペ密閉用ねじ 7：点火用電極

に 90° の振巾で角振動しうることで、従ってC, H, O, N以外の元素を含む化合物にも適用できる可能性がある。この熱量計は等温壁型で、エネルギー当量は約 900 J K^{-1} である。温度測定は 50Ω のカプセル型白金抵抗温度計を用い、上昇温度 0.5 K に対する温度測定分解能は 5×10^{-3} Kであるため、この点が精度向上の制約となっている。安息香酸による較正の後、グルコースの測定が行なわれ、文献値⁸⁾と 0.41 kJ mol^{-1} （0.06%）の差で結果を得ている。

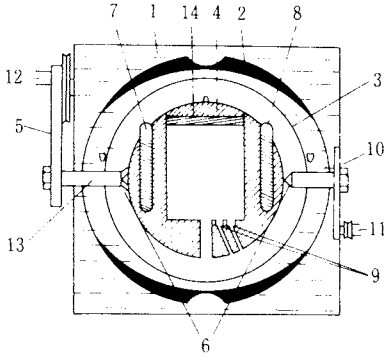


図3 ブロックおよびジャケット：Ponomarev ら
 1：ジャケット水 2：かくはん器 3：等温壁（銅）
 4：球形銅ブロック 5：ポンベ駆動用クランク
 6：ポンベ支持部 7：ヒーター 8：白金抵抗温度計
 9：ポンベ電極用ポケット 10：かくはん器回転用歯車
 11：かくはん器用モーター 12：ポンベ駆動用モーター
 13：リード取出口中空軸 14：ブロックのおじ締め式フタ（銅）

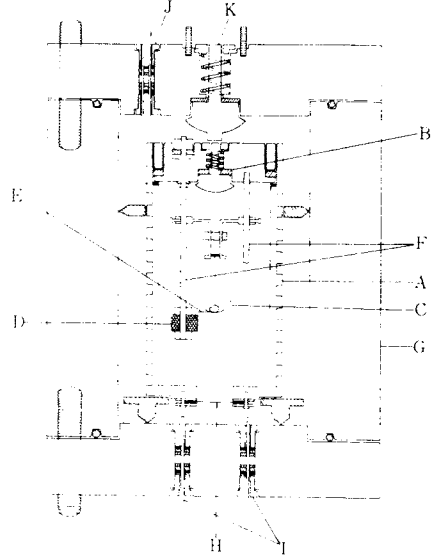


図5 ミクロポンベカロリメーター（Mackle ら）
 A：ポンベ B：酸素導入弁（ポンベ用）C：試料皿
 D：アスベス支持具 E：試料皿支持用白金線
 F：電極 G：外部ジャケット H：過圧防止板
 I：温度計リード取出口 J：点火用リード取出口
 K：ジャケット弁

3.3 Kuitzsch らの熱量計¹⁰⁾

断面図を図4に示す。70 mg 程度の試料に用いる。ポンベはV2A 鋼製で内容積は28 cm³、熱量計は等温壁・アネロイド型で、図で明らかかなように多重ジャケット方式を採用している。エネルギー当量は1,740 JK⁻¹である。温度は白金抵抗温度計で検出し、上昇温度1 Kに対し1×10⁻⁴ Kまで読みとっている。安息香酸による校正後、アズレンの燃焼熱が測定され、文献¹¹⁾との差は2.5 kJ mol⁻¹ (0.05%) の程度である。

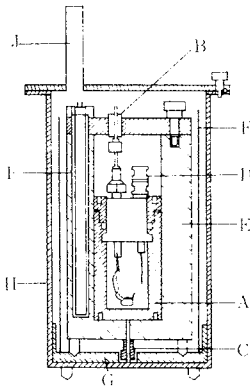


図4 ミクロポンベカロリメーター（Kuitzsch ら）
 A：マイクロポンベ B,C：電極 D：酸素導入・排出弁 E：ブロック F：対流抑制板 G：プラスチック基板 H：真鍮容器 I：銅抵抗温度計 J：リード線取出口

3.4 Mackle らの熱量計

断面図を図5に示す。この熱量計は、既にあちこちで紹介され、余りにも有名であるがそれには理由がある。ポンベは鋼製で肉厚は2-4 mm で外部に均熱用ブロックを持たないアネロイド・等温壁型である。Washburn補正の計算可能な下限である20 atmの酸素圧に対してポンベを保護するために、ポンベと等温壁（肉厚鋼管）の間の空間に、ポンベ内初期圧力と同じ圧力の酸素を封入する。図からわかるように弁

機構も独特である。16 mg 程度の試料に用いられ、エネルギー当量は420 JK⁻¹程度で非常に小さい。ポンベ表面の温度分布の影響を少なくするために、外面の溝にらせん状に銅線を巻きつけて抵抗温度計としている。通常の温度上昇は1 Kで、読み取りは2×10⁻⁵ Kまでである。試料皿の軽量化と熱的隔離によって酸素圧を13 atmまで下げても完全燃焼できる。以上のような他に見られぬ凝ったデバイスを含む装置ではあるが、一つの問題点として炎によるポンベ壁の損傷を防止するためであろうか、100 cm³ という試料量に比して大きい内容積を持ち、蒸気圧の比較的高い試料の気化防止に特別の考慮が払われていないことと相まって、この面での系統誤差を招き易くなっていることが挙げられる¹²⁾。安息香酸による校正の後、アントラセン、ナフタレン、ピフェニル¹³⁾の燃焼実験の結果が報告されているが、特にナフタレンの場合、信頼しうる文献値¹⁴⁾に比較して10 kJ mol⁻¹程度小さい。

3.5 Mansson の熱量計²⁾

図6にマイクロポンベの断面図を示す。ポンベは文字通り親ゆび程度の大きさで内容積は4.5 cm³、ステンレス鋼製で酸素導入・排出用の簡単なバルブ1個を具える。用いる試料は12 mgで、図には裸のベレットが点線で画かれているが、いくらか蒸気圧の高い試料の場合には、白金製のフタのあるデルリン¹⁵⁾（ホリオキシメチレン）製の容器か、

図6 ミクロボンベ (Månsson)

- A : パッキング
- B : 電 極
- C : 酸素導入・排出口密閉用ねじ
- D : 酸素導入管(金)兼支持棒兼電極
- E : ステンレス鋼リング
- F : バッフルおよび点火用白金線支持部
- G : 燃焼条件改善用バッフル板(白金)
- H : ボンベ水を溜める凹部
- I : パッキング(酸素導入設備末端との接続用)
- J : ボンベ閉止用ガスケット(金)
- K : 試料ペレット
- L : 白金皿
- M : 点火用白金線

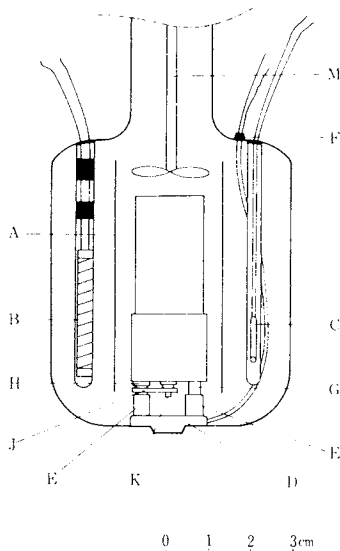
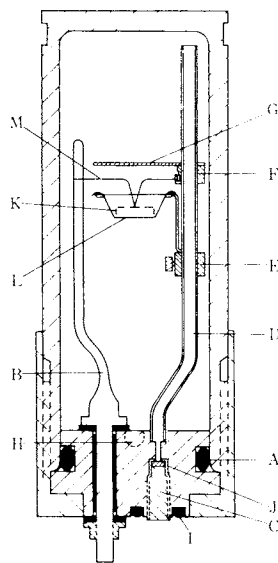


図7 ミクロボンベカロリメータ (Månsson)

- A : 円筒形ガラス隔壁(水流調節用)
- B : ヒーター
- C : サーマスター
- D : ボンベ支持台(デルリン)
- E : ステンレス鋼製ソケット
- F : 点火用リード取出口
- G : ステンレス鋼製プラグ
- H : デルリン製プラグ
- J : 銀製可動橋(E とボンベの電極を電気的に接続)

デルリン製のフタつきの白金容器に試料を入れる。フタに小穴があり、一端を点火用白金線に結びつけた木綿糸をこの小穴を通じて試料まで垂らし、点火線とする。このデバイスにより蒸気圧 20 torr 以下の試料の正確な測定が可能となった。ボンベは図7のガラス製熱量計容器の水中に浸り、この容器は市販の LKB 8700 型熱量計システムにセットされる。熱量計の温度はサーミスターを用いて、温度上昇 0.5 K に対して 1×10^{-6} K の桁まで決定している。安息香酸の燃焼だけでなく、より基本的な電気エネルギーによっても熱量計の較正が行なわれ、後者の方法によるエネルギー当量に対する前者の方法のエネルギー当量の比は $1.00019 \pm 0.00034^{**}$ となり、事実上両者の値は同一と見做すことができる。ジメチルナフタリンの燃焼実験が行なわれ、 $\Delta U_c^\circ = -(41323 \pm 5) \text{ J g}^{-1}$ という結果が得られたが、これは Good によるマクロ測定の結果、すなわち $\Delta U_c^\circ = -(41321.5 \pm 20^{**}) \text{ J g}^{-1}$ と極めて良く一致する。これらの結果はこの熱量計の信頼性を最も雄弁に物語っている。その後この熱量計はブルバレンを始めとする興味深い貴重物質の測定に引き続き用いられている。

* 僅かに吸湿性であるが燃焼熱は小さい。

** 95% 信頼性限界での uncertainty。

*** 平均値の標準偏差。

文 献

- 1) 関集三, 化学と工業 **27**, 18 (1974).
- 2) M. Månsson, J. Chem. Thermodynamics **5**, 721 (1973).
- 3) 「熱・温度測定と熱分析」1974年版に掲載される予定。
- 4) W.A. Roth, H. Ginsberg, R. Lassé, Z. Electrochem. **30**, 417 (1924).
- 5) E. Calvet, P. Chovin, H. Motreux and H. Tachoire, J. Chim. Phys. **57**, 593 (1960).
- 6) W. Müller and D. Schuller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **75**, 79 (1971).
- 7) W.S. McEwan and C.M. Anderson, Rev. Sci. Instrum. **26**, 280 (1955).
- 8) V.V. Ponomarev and Alekseeva, Russ. J. Phys. Chem. **35**, 800 (1961).
- 9) H.M. Huffman, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1400 (1938).
- 10) K. Kuitzsch, H. Schaffernicht and G. Geiseler, Z. Phys. Chem. **223**, 200 (1963).
- 11) E. Kovats, H.H. Günthard and P.A. Plattner, Helv. Chim. Acta **38**, 1912 (1955).
- 12) H. Mackle and P.A.G. O'Hare, Trans. Faraday Soc. **59**, 2693 (1963).
- 13) D.M. Speros and F.D. Rossini, J. Phys. Chem. **64**, 1723 (1960); D.J. Coleman and G. Pilcher, Trans. Faraday Soc. **62**, 821 (1966).
- 14) W.D. Good, J. Chem. Thermodynamics **5**, 715 (1973).