

講座

高精度マイクロ燃焼熱測定

長野 八久

(受取日：2000年8月30日，受理日：2000年9月30日)

High-precision Micro-combustion Calorimetry

Yatsuhisa Nagano

(Received August 30, 2000; Accepted September 30, 2000)

History of combustion calorimetry is briefly reviewed. It is emphasized that the cooperative research between quantum chemistry and combustion calorimetry is forceful in today's chemistry. The latest high-precision micro-combustion calorimetry is introduced. Several applications of combustion calorimetry in the current science are shown.

1. はじめに

大学で化学を学んだ(あるいは学んでいる)みなさんは燃焼熱という言葉を一度は教科書で目にしているであろう。また、間違いなく現代のほとんどすべての化学者が標準生成エンタルピーという熱力学量を利用することで、燃焼熱測定の恩恵を受けている。ところが、多くの化学者にとって燃焼熱測定はもはや過去のものと思われているのではないだろうか。実際、化学の教科書や化学便覧などには代表的な化学物質の標準生成エンタルピーがすでに与えられているし、燃焼熱の基本的な測定法や標準状態への換算法は1930年代に確立されている。その上、今でもこの分野の研究者は世界的に極めて少ないから、そういう誤解が生まれるのも全く自然な事に違いない。私自身、この分野に職を得るまではそう思い込んでいた一人である。この小稿ではまず、燃焼熱測定が化学の歴史の中で果たしてきた役割を概説し、これからの化学にどういう貢献をするのかを考えることにしよう。次いで、最近著者らが開発した高精度マイクロ燃焼熱量計を紹介しながら測定原理も解説する。最後に幾つかの応用例も示したい。なお、著者はおそらく酸素定容燃焼熱測定に従事しており、本稿の記述もそれに限定されるのをお許し頂きたい。標準生成エンタルピーの決定

に関わる種々の反応カロリメトリーについては、本誌の講座「初心者のためのカロリメトリー」や他の文献を参照して欲しい。¹⁻³⁾

ところで本論に入る前に、物質のエネルギーと生成エンタルピー、燃焼エネルギーとの関係を整理しておこう。ここで言う物質のエネルギーとは、物質の化学変化に関与するエネルギーのことで、構成分子の化学結合エネルギーと凝集エネルギー、運動エネルギーの総和である。原則的に、与えられた温度・圧力において元素単体ごとに熱力学的に最も安定と思われる相を基準(参照相 reference phase)にして、物質のエネルギーを表わしたのが生成エネルギーである。物質の化学的エネルギーを表わすのに構成原子にまで分解する原子化エネルギーを使うことも考えられるが、実際に原子化する事が容易でない元素もあるので、むしろ生成エネルギーを使う方が合理的である。また、物質は温度や圧力の変化によって体積を変化させるから、気体の場合を除けば直接測定できるのは物質のエネルギー変化でなく、エンタルピー変化の場合の方が多い。よって生成エネルギーよりも生成エンタルピーの方が実用的である。以上が物質のエネルギーを表わすのに、もっぱら生成エンタルピーが使われる理由である。生成エンタルピーは温度と圧力の関数であるが、実際には(0 K, 0.1 MPa)もしくは

(298.15 K, 0.1 MPa) の温度・圧力における値として整理される事が多い。特に圧力が0.1 MPaの時を標準状態と呼ぶので、これらを標準生成エンタルピーと言う。標準生成エンタルピーの参照相には幾つかの約束がある。① リンの場合、0.1 MPa, 298.15 K で実際に最安定なのは黒リンであるが、熱力学的に良く分かっている黄リンを参照相にとる。② 0.1 MPa, 298.15 K で気体の元素単体は0 Kまで理想気体を参照相とする。③ 他の元素単体は0 Kにおいて完全結晶を参照相に想定するが、リンおよびスズは黄リン、白色スズを参照相にとる。一般に生成エンタルピーを扱う時、与えられた条件でどの相を参照相にしているのかは注意が必要である。⁴⁾

燃焼エネルギーは燃焼生成物を基準とした物質のエネルギーと見なせる。実際には物質のエネルギーを表すのに燃焼エネルギーが使われることはほとんどないが、燃焼エネルギーから生成エンタルピーを導出するのに困難はない。たとえば、 α -D-グルコース $C_6H_{12}O_6$ の燃焼を考えると、298.15 Kにおける理想燃焼反応は $C_6H_{12}O_6(c) + 6O_2(g) = 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$ と表わされる。実測の燃焼エネルギーから標準燃焼エンタルピー $-\Delta_c H^\circ(C_6H_{12}O_6, c)$, $-2803 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られる。⁵⁾ 水と二酸化炭素の標準生成エンタルピーはそれぞれ $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$ と与えられているので、⁶⁾ $\Delta_c H^\circ(C_6H_{12}O_6, c) = 6\Delta_f H^\circ(CO_2, g) + 6\Delta_f H^\circ(H_2O, l) - \Delta_f H^\circ(C_6H_{12}O_6, c)$ から、結晶状態の α -D-グルコースの標準生成エンタルピーは $-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$ ということになる。⁵⁾ 原理的には、物質の生成エンタルピーは構成元素をそれぞれの参照相にある単体にまで分解すれば得られる。しかし、このスキームは多段階の反応から成り、それぞれの反応ごとに異なる熱測定を行わねばならないから、全く非現実的である。仮に、全ての反応熱の測定が可能であっても、反応の数だけ誤差が積算される。一方、燃焼反応はそれ自身非常に複雑な反応であるけれども、最後は限られた数の燃焼生成物に達し、燃焼生成物の生成エンタルピーさえ分かっていたら、上記のように一つの燃焼熱測定の結果だけから物質の生成エンタルピーを導出することができる。したがって、燃焼熱測定は生成エンタルピーを得るための非常に有力な手段となっている。

2. 燃焼熱測定の歴史

燃焼熱測定は近代化学とともに誕生する。18世紀後半 Laplace と Lavoisier によって氷熱量計がつくられ、1780年にフランス科学アカデミーで報告された。1783年にはこの熱量計で動物熱の測定が行われ、動物が暖かいのは呼吸によって肺で燃焼が起こるからであり、炭酸ガスの定量から木炭の燃焼と同量の熱が発生していると結論した。⁷⁾ Lavoisier の「化学原論」にはリン、炭素、水素、ロウ、オ

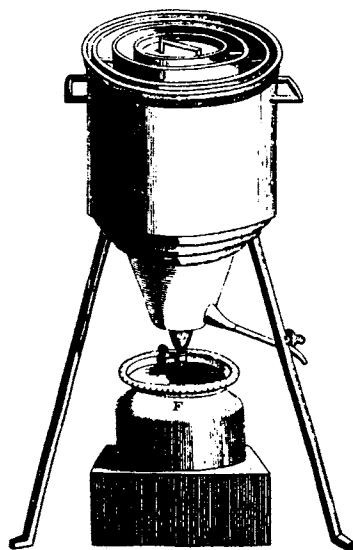


Fig.1 Ice calorimeter of Laplace and Lavoisier. From A. L. Lavoisier, *Traite Elementaire de Chemie*, translated to Jpn. by K Shibata, Asahi Press (1988) (ref.8).

リーブ油の燃焼熱が報告されている。⁸⁾ また、「化学原論」にはLavoisier夫人による精巧な図版とともに氷熱量計の詳細な説明が納められている (Fig.1)。良く知られているように、Lavoisierは燃焼におけるフロギストン説を否定し、燃焼が空気中の酸素による酸化反応であることを提案した。燃焼熱測定はLavoisierの燃焼研究において初めから重要な位置を占めていたが、18世紀後半は熱力学の黎明期であり、熱そのものについての理解を確立していなかった。そのためLavoisierの単体表には当時確認された他の元素とともに光と熱素 (calorique) が加えられている。したがって、Lavoisierの燃焼熱測定は燃焼生成物の分析の一環として行われたとも理解できる。ただし、Lavoisierの熱についての認識は当時としては極めて正確である。すなわち、熱素を無理に具体的な物体であると考える必要はなく、熱素は物体分子を離れさす何か一つの反発の原因であるとした。

19世紀は熱力学が確立していく時代であった。エネルギー保存則も、摩擦や仕事と熱の転換の発見から1840年頃に認知されるようになる。これによって、ようやく熱素の概念が放棄されることになる。化学の分野ではG.H. Hessが反応熱が反応の終状態と始状態の差のみによるという法則を発表したのが1840年である。19世紀後半にはClausiusやGibbs, Helmholtz, Arrhenius, van't Hoff, Boltzmann等が活躍し化学熱力学の基礎が創られた。この時期、燃焼熱測定はコペンハーゲンのThomsen、パリのBerthelot等

によって精力的に行われた。Berthelotの定容燃焼熱量計は今日広く使われている熱量計の原型と言える。⁹⁾しかし、やがて化学反応においてもエントロピーの役割が認識されるようになり (Rayleigh, 1875), 化学平衡を説明する為には当時得られていた反応熱の測定精度は全く不十分なものであることが明らかになった。実際, 例えば室温の化学平衡で平衡定数が2の反応は自由エネルギー変化にして約2 kJ mol⁻¹である。したがって, 燃焼熱測定も1 kJ mol⁻¹の精度が要求される。ここまではCoxとPilcherによるところの熱化学の古典時代である。¹⁰⁾

19世紀後半は鉄鋼, 石炭, 石油, 合成化学などの大規模な重化学工業が勃興していった時代でもあった。これらの産業からは物質の正確な熱力学量が要請されるようになり, それらの決定が国家的な事業に位置づけられるようになった。中でも, アメリカで1901年に創設されたThe National Bureau of Standards (NBS, 現在のThe National Institute of Standards and Technology, NIST)の果たした役割は非常に大きい。¹⁰⁾ Dickinsonはその後のNBSにおける燃焼熱測定の基礎となる技術を確立し, 1915年に報告した。¹¹⁾ 1926年には, NBSのWashburnらによって“International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology”が編纂された。¹²⁾ 1931年Rossiniは水素の燃焼熱測定で水の生成熱の決定した。1933年Washburnは定容燃焼反応過程の考察を行い, 今日使われているWashburnの補正と呼ばれる標準状態への換算法を確立した。¹³⁾ 1934年にはJesseとGreenによって安息香酸の燃焼エネルギーが決められ,¹⁴⁾ 同年IUPACは水素の燃焼反応と安息香酸を化学熱力学の二つの第1次標準と認定した。1938年にはDeweyとHarperによってグラファイトの燃焼熱測定が行われ, 二酸化炭素の生成熱が決められた。¹⁵⁾ このように, 今日の燃焼熱測定の基礎は1930年代にNBSにおいて確立されたといつて過言ではない。NISTの供給する標準安息香酸SRM39iは現在でも燃焼熱測定の第1次標準物質である。

NBSで開発された燃焼熱量計でもっとも高精度のものは, 1973年IUPACの第4回化学熱力学国際会議でArmstrongとJohnsonによって発表された断熱型のもので, 熱伝導をよくするために銀を燃焼容器材料に使うなどしている。¹⁶⁾ この装置は今も現役である。イオウやハロゲン, 金属などを含む化合物の燃焼では, 燃焼容器内の燃焼生成物を酸に溶解, あるいは均一化するため, 燃焼後燃焼容器を攪拌する必要がある。例えば, イオウを含む化合物では硫酸が生成する。硫酸は非常に大きい希釈熱をもっているので, 燃焼容器内で濃度が一樣でなければならない。この攪拌は1950年頃, University of LundのSunnerとU. S. Bureau of MinesのWaddington, Hubbardが熱量計内で燃焼容器

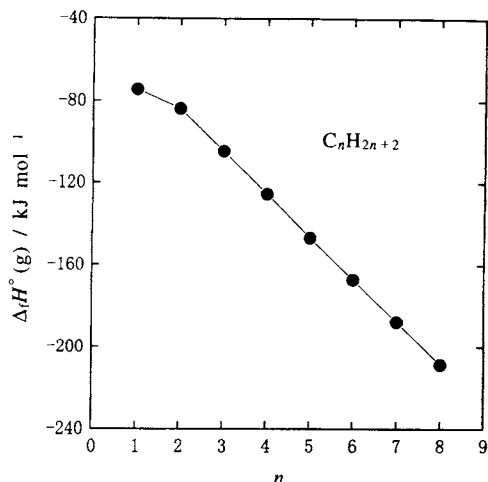


Fig.2 Standard enthalpies of formation of n-alkanes in the gas phase as a function of the number of carbon atoms.

を回転させる技術として完成させた。¹⁷⁾ NBSでの燃焼熱測定は, その本務から標準に関わる物質に限られてきた。NBSで開発された装置はその目的に作られたものであるから, 高精度であるがg単位の試料を燃焼させることになる。しかし, 化学的に興味ある高純度物質がいつもg単位で手に入るわけではないから, 化学熱力学研究のためには燃焼熱測定の微量試料化が必要であった。熱量計の微量試料化は1920年代から各地で断続的に試みられてきたが, これらのマイクロ燃焼熱量計で, g単位で試料を燃焼させるマクロ熱量計の測定精度に達するものは現れなかった。^{18,19)} しかしごく最近, 長野の開発したマイクロ燃焼熱量計は試料量を200分の1にマイクロ化しかつマクロ熱量計の精度に匹敵する高精度化に成功した。²⁰⁾

1930年から1968年までの有機物と有機金属化合物についての反応熱・燃焼熱測定結果の収集と評価がイギリスのCoxとPilcherによってなされ, 1970年出版された。¹⁰⁾ その後, Pedley, Naylor, Kirby (University of Sussex)によって, 1983年までのC, H, O, N, Sおよびハロゲンからなる有機化合物約3000の標準生成エンタルピーの収集, 評価が行われ1986年出版された。⁹⁾ NISTが1997年までに収集した約5000の有機化合物と小さい無機化合物の燃焼熱などの熱化学データは<http://webbook.nist.gov/>でアクセスできる。標準生成エンタルピーは熱力学データベースにおける最も重要な構成要素であるが, 本稿ではデータベースについてこれ以上触れない。生成エンタルピーのデータが集積されてくると, 有機化合物については生成エンタルピーの加成性が検討されることになる。例えば, n-アルカン

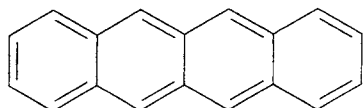


Fig.3 Molecular structure of naphthalene.

の標準生成エンタルピーを単素数の関数として図示すると、Fig.2のようになり、メチレン基についての加成性が認められる。化学結合の本質から分子内の全ての結合は相互に関わっており、棒球模型で表わされるような単純な結合モデルに基づく結合エネルギーの分割はできないことが分かっているから、実測の生成エンタルピーから実際に加成性の成り立つ結合の単位（原子団、例えばメチレン基）を見出すことは理論的にも非常に意味のあることである。この様にしてまとめられたのが、化学結合のグループパラメーターである。⁵⁾

3. 量子化学と燃焼熱測定

20世紀初頭の科学を特徴づけるのは何といっても量子力学の誕生である。1927年にHeitlerとLondonが水素分子モデルを発表し、Paulingが“The Nature of the Chemical Bond”を著したのが1939年である。化学結合についての量子力学的理解が始まったのは、ちょうど精密な燃焼熱測定がなされるようになった頃である。以来、今日まで量子化学は標準生成エンタルピーの検証を受けながら発展してきた。近年計算機の能力が飛躍的に高まり、量子化学計算によって市販のプログラムでも分子の生成エンタルピーが計算されるようになってきた。現在、ごく簡単な分子に限って言えば、実験値に匹敵する精度と信頼性をもつ計算が可能になってきたと思われる。²¹⁾ 原理的には、化学結合を担っているのは電子と核の電荷間の相互作用であるから、分子のエネルギーは計算可能なはずである。しかし、電子が2個以上の分子、つまりほとんどの分子では、それはあくまでも近似計算になるので、実験値による検証が必要である。また、実際の計算機の能力による制約から、計算精度を上げるには、それなりの工夫が必要になる。

量子化学計算の信頼性の高まりによって、燃焼熱測定と量子化学計算は相補的な役割を果たす時代になりつつある。実際、すべての物質の生成エンタルピーが実験で決められるわけではないことは明らかである。毎年膨大な数の新規物質が発見あるいは作り出され、それらについていちいち実験的に生成エンタルピーを決めるのは不可能であるし、極めて基本的な物質であっても安定に単離できないものは生成エンタルピーを実験的に精度よく決めることができない。実験が困難ですでに類似化合物から計算の信頼性が保

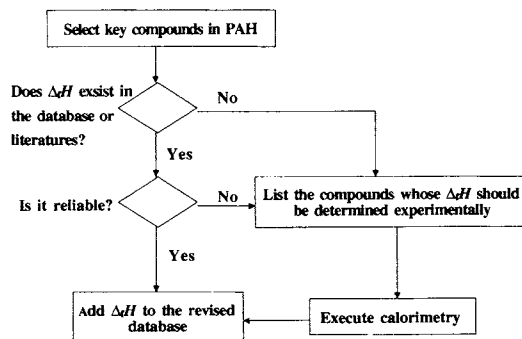


Fig.4 Strategy to develop the database of the standard enthalpies of formation of polycyclic aromatic hydrocarbons by cooperative works between theory and calorimetry.

障されている物質については計算を利用すべきであろう。また、燃焼熱などの測定結果はけっして一様に高い信頼性をもっているわけではない。既知の標準生成エンタルピーについても、量子化学計算と突き合わせる事によって信頼性の評価がなされ、場合によっては再測定ということになる。その典型的な例がナフタセン (Fig.3) である。ナフタセンの燃焼熱は1951年、Magnus, Hartmann, Beckerによって測られたが、²²⁾ 1969年Dewarとde LlanoはSCF計算でその値は0.45 eVほど違っている可能性を指摘した。²³⁾ その後、たびたび理論計算から実験値の大きいエラーの可能性が指摘された。2000年長野は燃焼熱の再測定を行い、Dewarらの指摘が正しい事を確認した。²⁴⁾

量子化学計算を行う側からはその計算の信頼性を検証するために、幾つかのkey compoundsについてその生成エンタルピーが実験的に決定されることが求められる。熱測定研究者は、それらのkey compoundsについて実際に測定可能かどうかを検討し、場合によっては新たな方法を開発せねばならない。この様に、物質のエネルギーについての知識は、量子化学計算と熱測定の密接な連携によってこそ着実に深めることができる。Fig.4は多環芳香族炭化水素の場合を例に、長野が提案している連携のプログラムを示す。これまでも大きい芳香族系の物性や安定性が関心を集めてきたが、異性体間の相対的安定性については曖昧なままである。しかし、分子が大きくなるにつれ、実験的に生成エンタルピーを決めることが困難になる。したがって、大きい芳香族系のエネルギーは、小さいkey compoundsで実証された方法・パラメーターを使った計算に頼ることになる。ナフタセンやコロネンの高精度燃焼熱測定はこの意味で重要である。^{24,25)}

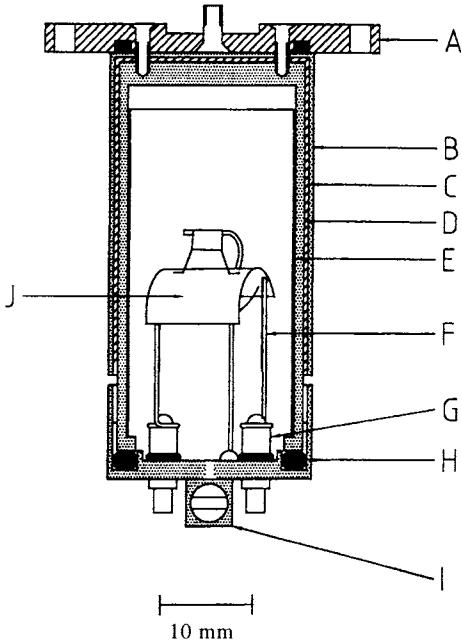


Fig.5 A cross-sectional view of the micro-combustion bomb: A, gold-plated copper flange; B, stainless-steel cap; C, copper cap; D, stainless-steel cap; E, platinum liner; F, Platinum electrode; G, terminal; H, o-ring; I, micro-valve; J, platinum shield. From Y. Nagano, *J. Chem. Thermodyn.* in press (ref.20).

4. 高精度マイクロ燃焼熱測定²⁰⁾

Fig.5に長野が最近開発した高精度マイクロ燃焼熱量計の燃焼容器 (combustion bomb, 9.8 cm³, 90 g) を示す。従来の燃焼熱量計で使われていたものは、容積350 cm³, 重量5 kgのステンレス製であった。燃焼容器の中央にある白金シールド (J) の中に、直径1.6 mmの試料ペレット (1~5 mg) を乗せた白金ボート (3×3 mm²) を固定する。試料の質量はウルトラマイクロ天秤 (標準偏差0.2 μg) で0.1 μgまで読み取り、浮力補正されている。次に、白金電極 (F) 間に太さ30μmの白金線を張り、試料ペレットに接触させる。試料への点火はこの白金線に電流を流し自熱させてなされる。燃焼前も燃焼後と同じく容器内を水蒸気で飽和させるため、容器の底に10 mgの水滴を垂らし、直ちに容器が閉じられる。燃焼容器にはバルブ (I) から2~4 MPaの高純度酸素が充填される。圧力の設定は試料による。試料を燃焼させると同時に容器中央部の温度は1700℃に達する。高精度の熱測定を行うため最も重要なことは、燃焼が始まった時に燃焼容器表面に温度勾配をつくらない事であ

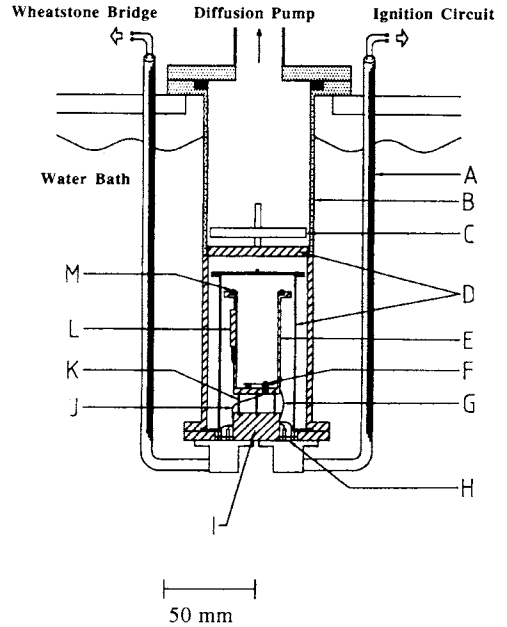


Fig.6 A cross-sectional view of the calorimeter: A, copper tube; B, calorimeter vessel; C, Teflon radiation shield; D, radiation shield; E, bomb holder; F, nickel terminal; G, ignition lead wires (polyurethane-coated copper wire of 0.1 mm diameter); H, hermetic seal; I, thermal anchor; J, lead wires to thermistor (polyurethane-coated copper wire of 0.1 mm diameter); K, stainless-steel support tube (0.88 mm diameter, 0.15 thickness); L, thermistor housing; M, o-ring. Hatched parts are made of gold-plated copper. From Y. Nagano, *J. Chem. Thermodyn.* in press (ref.20).

る。このため、白金シールド (J) は炎が直接容器内壁に当たらないように働き、燃焼容器の温度の上がる部分はステンレス-銅-ステンレス (B, C, D) の三重構造になっている。また、上部フランジ (A) は金メッキされた銅でできている。燃焼容器の内壁は白金板 (E) で覆われている。

燃焼熱測定の前準備ができた燃焼容器は**Fig.6**に示す熱量計のホルダー (E, 銅製金メッキ) に上から挿入される (**Fig.7**)。熱量計のベッセル (B) は (25.598 ± 0.001) °Cに制御された水恒温槽に沈められている。ホルダーは直径0.88 mmの薄肉ステンレスチューブ (K) 4本によって支えられている。このステンレスチューブを伝っての熱漏れは2 mW K⁻¹に過ぎない。燃焼容器の点火用電極はホルダー挿入時にホルダーの電極 (F) と接触し結線される。ホルダーのフランジ (M) に燃焼容器のフランジをネジで固定

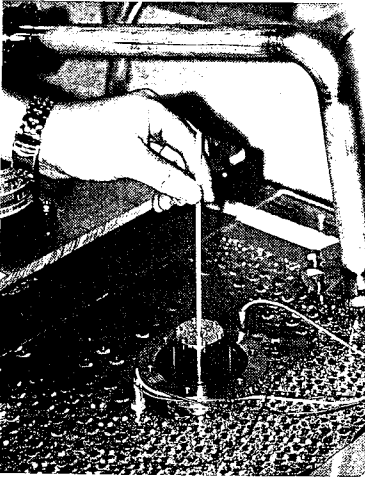


Fig.7 The micro-combustion bomb is inserted into the calorimeter vessel.

する。ホルダーと燃焼容器の熱接触はホルダー内に封じられた空気によって十分に確保される。ホルダーは輻射シールド (D) に覆われる。燃焼容器とホルダーの温度は、ホルダーの側壁のハウジング (L) に固定されたサーミスター (25℃で10kΩ) によって測られる。サーミスターと点火電極からのリード線 (直径0.1 mm) は、サーマルアンカー (I)、ハーメチックシール (H) を経て、銅チューブ (A) から恒温槽の外に取り出される。ベッセル内は拡散ポンプで真空排気される。ホルダーと燃焼容器の熱容量からなる熱量計のエネルギー当量は約68 J K⁻¹で、従来の熱量計の1/200に過ぎない。このことが高精度燃焼熱量計の微量試料化に成功した最大の要因である。

サーミスターから恒温槽の外に取り出されたリード線は、空気恒温槽内のホイートストンブリッジに結線されている。ブリッジのダイヤルは10.7852 kΩに固定されている。ブリッジには定電圧電源から1.001468 Vの電圧がかけられ、2秒毎に偏差電圧がナノボルトメータで読まれる。点火はコンデンサー (470 μF) からの放電により、放電前後の電圧から点火電流のエネルギー (約0.04 J) が算出される。ホルダーまでの回路の抵抗で失われるエネルギーは約10%である。Fig.8に、典型的な測定結果 (アントラセン3.25 mgの燃焼) を示す。温度測定は燃焼容器が熱量計にセットされ真空排気を始めてから約1時間半後に始められる。測定開始時のホルダーの温度は23.6℃である。ホルダーの温度は恒温槽の温度に向かって緩やかに上昇し続ける。温度測定開始から1800秒後、点火回路に電流を流し試料に点火する。ホルダーの温度は速やかに上昇し、約2分で25.5℃に達する。この後、温度測定開始後6600秒まで温度を記録する。この温度の記録は反応前期 (0~1800秒)、反応期

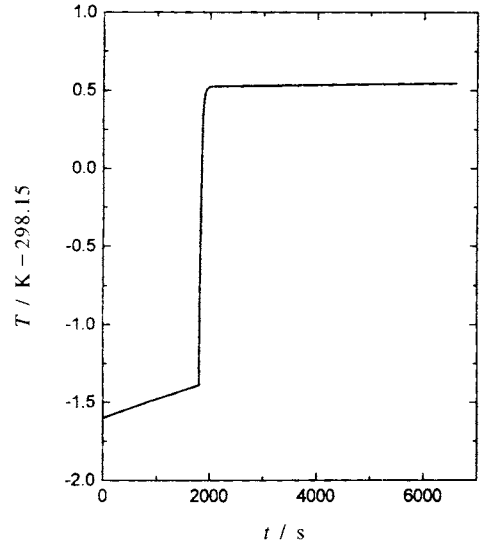


Fig.8 A typical temperature variation in the calorimetry. Anthracene of 3.25 mg was burned. From Y. Nagano, *J. Chem. Thermodyn.* in press (ref.20).

(1800~4000秒)、反応後期 (4000~6600秒) に分割される。反応前期と反応後期の温度データのばらつきはそれぞれ25 μK, 10 μK以下である。反応前期と反応後期の温度変化はニュートン則に輻射による温度上昇の補正項を加えた式、

$$T = T_c - \frac{1}{\left(\frac{1}{T_c - T_0} + \frac{k_r}{k_c} \right) \exp(k_c t) - \frac{k_r}{k_c}}$$

でフィットされる。これにより、この実験における収斂温度 T_c 、熱伝導と輻射による温度上昇の速度 k_c 、 k_r が求まる ($k_r = 0.054 \text{ ks}^{-1}$, $k_r = 0.001 \text{ ks}^{-1} \text{ K}^{-1}$)。これらの定数を用いて、反応期における外部からの熱の流入による温度上昇を見積もり、それを差し引いて燃焼容器内の熱発生だけからおこる断熱温度上昇 ΔT_{ad} を算出する。ここで、熱量計のエネルギー当量 ϵ が正確に分かっていれば、燃焼容器内で発生した熱 ΔU は $\epsilon \times \Delta T_{ad}$ (アントラセン3.25 mgでは約130 J) で与えられる。これから点火エネルギーを差し引いて、試料の質量で割れば試料の単位質量あたりの燃焼エネルギーが得られる事になる。実際には、燃焼副反応の補正や25℃, 0.1 MPaの等温等圧過程への換算を含むWashburnの補正と呼ばれる処理を経て、標準燃焼エネルギーが得られる。²⁶⁾

高精度マイクロ燃焼熱測定は、質量測定精度0.1 μg、温度測定精度10 μKにより5桁のダイナミックレンジを持つ測定である。4~6回の測定で得られた燃焼エネルギーの平均

値の標準偏差sdmは0.004 %である。これはこれまでに作られたマイクロ燃焼熱量計の5倍から10倍の精度である。高精度測定が正確な値を与えるためには、サーミスタの温度目盛りと天秤がこの精度で較正されなければならない。そこで、保証された燃焼エネルギー（指定された燃焼条件下で 26.434 kJ g^{-1} ）を持つ標準安息香酸（NIST SRM 39i）の燃焼実験を行う。この燃焼エネルギーと断熱温度上昇から熱量計のエネルギー当量を決定する。これにより、温度目盛りと天秤の補正が同時に完了する。高精度燃焼熱測定は大きいダイナミックレンジを持つ上に、たくさんの補正を加えるために、仮にエネルギー当量の電気較正が可能であっても、必ず標準安息香酸による較正が成されなければならない。これによって初めて、Washburnの補正の計算も含めた燃焼熱測定の全行程の較正が行われることになる。標準安息香酸で較正された高精度マイクロ燃焼熱量計で決められた標準燃焼エンタルピーは、例えばアントラセンで $-(7065.0 \pm 1.1) \text{ kJ mol}^{-1}$ 、²⁰⁾ フェナントレンで $-(7048.7 \pm 0.9) \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、²⁴⁾ 文献値に良く一致する。ここで、 \pm 以下の値で表わされる不確定度は化学熱力学の約束に従って、overallのsdmの2倍を示す。^{27,28)}

燃焼エネルギーは非常に大きい量である。通常有機物で $10 \sim 50 \text{ kJ g}^{-1}$ 、分子量100程の小さい分子でも数 MJ mol^{-1} になる。これを化学熱力学が要求する精度 1 kJ mol^{-1} で決めねばならないために、高精度の燃焼熱測定が行われる。これに応える熱測定の技術は今日ほぼ完成されていると言えるが、信頼できる燃焼熱の値を得るための最大の問題は試料の純度と完全燃焼の達成にある。熱測定の精度に答える試料の純度は99.99 %である。実際にこの純度の試料が得られるのは希である。多くの場合、可能な限り精製した後NMRやHPLCなどで不純物の同定と定量を行い、測定結果に補正を施す。試料の表面積が大きかったり試料が吸湿性である時は、吸着された水による誤差に注意が必要である。水は秤量時に試料の質量に加わるが、燃焼エネルギーがゼロであるので大きい誤差をもたらす。熱量計をマイクロ化し試料量を少なくする程、完全燃焼の達成は難しくなる。これは、試料の大きさに合わせて白金ボートの熱容量が小さくなる一方で、輻射による熱の放出速度は変わらないためである。燃焼が終了するにつれ、白金ボートの温度が速やかに降下する。1000 °Cを切るあたりから不完全燃焼になる。特に、コロネンなど燃焼速度が遅い試料で不完全燃焼は深刻になる。これを、防ぐため白金ボートを白金シールドで覆ったり、^{25,29)} 白金ボートの下に補助ヒーターをつけるなどの工夫がなされる。³⁰⁾ 従来の約1 gの試料を燃焼させる熱量計では、燃焼によって精製した二酸化炭素を燃焼熱測定後、吸収管に捕捉し重量分析することにより完全燃焼の達成度を確認できた。³¹⁾ しかし、試料量がmg単位になっ

たマイクロ燃焼熱測定では二酸化炭素の定量法がまだ確立していない。

5. 燃焼熱測定の応用

燃焼熱測定は物質のエネルギーを精度よく決める強力な方法である。したがって、燃焼熱から決められるのは標準生成エンタルピーだけではない。ここでは、三つの例を紹介しよう。

5.1 テトラアルキルアンモニウムイオンの絶対水和エンタルピーの決定³²⁾

長野らはテトラメチルからテトラブチルまでのテトラアルキルアンモニウム塩の燃焼熱測定を行った。これによって、テトラアルキルアンモニウム塩の結晶の標準生成エンタルピーが決定され、これに結晶の溶解熱を加えて水和イオンの標準生成エンタルピーを得た。一方、アルキルアンモニウムイオンの気相における生成エンタルピーはプロトン移動反応から良く研究されており、これに基づいて気相におけるテトラアルキルアンモニウムの生成エンタルピーを推定することができた。水和イオンと気相イオンの生成エンタルピーの差として、テトラアルキルアンモニウムイオンの絶対水和エンタルピーが決められ、初めてこれらイオンの疎水性水和エンタルピーの大きさが評価された。

5.2 フラーレン煤の燃焼熱³³⁾

1990年、フラレンは炭素を電極としたアーク放電によって効率よく生成することがKrätschmerらによって報告された。³⁴⁾ 精製されたフラレン C_{60} と C_{70} の燃焼熱測定から、これらはグラファイトに比べて 3 kJ g^{-1} も高いエネルギーをもっていることが明らかになった。³⁵⁾ これは主として、炭素の sp^3 結合系が球状の非平面構造をとることによる歪みのためである。それにも関わらず10 %に達する収率でフラレンが生成することを説明するために、幾つかのフラレン生成メカニズムのモデルが提案された。1994年、萬らはフラレンが効率よく生成するためには、アーク放電の主生成物である煤も単なるグラファイト片ではなく、フラレンと同じくらいエネルギーの高い構造を持っているべきであると考え、アーク放電煤の燃焼熱測定を行い、予想通りアーク放電煤もやはり C_{60} などと同じく高いエネルギーを持っている事を明らかにした。³³⁾ これとほぼ同じ時期に飯島らは高分解能電子顕微鏡でフラレンを含む煤に歪みの大きい籠状構造を見出した。³⁶⁾

5.3 植物組織の燃焼熱

植物が光合成によって変換した太陽光エネルギーは植物体のバイオマスの形で地球を覆っており、これが地表で最も大きいエネルギープールを成している。個々の植物体に目を移すと、植物の成長は自分自身に新たな構成コスト (construction cost)、維持コストをもたらす。また、植物

は環境適応のコストを払わねばならない。したがって、例えば植物体の大きさは光エネルギーの組織への変換効率とこれらのコストとの兼ね合いから決まると考えられる。構成コストは組織のグルコース当量GEで表わされる。1981年McDermittとLoomisは植物体組織のGEがその組成C, H, O, N, Sと簡単な比例関係で表わされることを考察し、またGEは燃焼熱と良い相関があることを示した。³⁷⁾ 1987年、Williamsらはこれをもとに、燃焼熱から構成コストを導く式を提案した。³⁸⁾

6. おわりに

燃焼熱測定の歴史を見ても明らかな様に、いつの時代にあっても科学の発展は科学者の間の緊密なコミュニケーションと協力によってもたらされる。今日、インターネットは科学における日常的なコミュニケーションの在り方を変えつつある。つまり、いつでも世界中の研究者と情報交換できる環境が実現された。燃焼熱の研究者は今のところ日本国内では長野ただ1人であるが、E-mailを使って世界に分散した燃焼熱研究者と密に連絡を取り合い、新しい課題を開拓し共有するようにしようとかかっている。

本稿で紹介した高精度マイクロ燃焼熱量計は、長野ひとりによって完成されたものではない。大阪大学理学部と理学部附属化学熱力学実験施設として発足以来20年を経た現分子熱力学研究センターにおける熱測定技術の蓄積によることは明らかである。また、1966年に全国に先駆け設置された大阪大学工作センター（現職員数17名）があつてこそ、新しい装置の開発が可能になった。実際、思い付きで厄介な細かい仕事を依頼し、急ぎ立てで作ってもらったものの、結局うまく働かず単なるガラクタになってしまったことが数知れずある。新しい技術はこうした失敗の山の上にもこそ出来上がるものだと技官の皆さんに弁解しつつ、心から感謝している。

文 献

- 1) 崎山 稔, 「初心者のためのカロリーメトリー X. 反応カロリーメトリー (1) 標準生成エンタルピーの決定」, 熱測定 **12**, 149 (1985).
- 2) 日本熱測定学会編, 熱測定・熱分析ハンドブック, 丸善, p.57 (1998).
- 3) 日本化学会編, 実験化学講座, 第4版, 4熱・圧力, 丸善, p.181 (1992).
- 4) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, and R. L. Nuttall, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, Suppl.2, p.20 (1982).

- 5) J. B. Pedley, R. D. Naylor, and S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd ed., Chapman and Hall (1986).
- 6) CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics, *J. Chem. Thermodynamics* **10**, 903 (1978).
- 7) 島尾永康, 「物質理論の探求 - ニュートンからドールトンまで -」, 岩波新書 (1976).
- 8) ラヴワジェ, 化学原論, 柴田和子訳, 朝日出版 (1988).
- 9) E. S. Domalski, *Combustion Calorimetry*, S. Sunner, M. Månsson eds. Pergamon Press, p.401 (1979).
- 10) J. D. Cox and G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, 1970.
- 11) H. C. Dickinson, *Bull. Bur. Stand.* **11**, 189 (1915).
- 12) E. W. Washburn ed. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, McGraw-Hill (1926-1933).
- 13) E. W. Washburn, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **10**, 525 (1933).
- 14) R. S. Jessep and C. B. Green, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **13**, 469 (1934).
- 15) P. H. Dewey and D. R. Harper, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **21**, 457 (1938).
- 16) G. T. Armstrong and W. H. Johnson, NBSIR 73-158 (1973).
- 17) G. Waddington, S. Sunner, and W. H. Hubbard, *Experimental Thermochemistry*, F. D. Rossini ed. Interscience Publishers, p.149 (1956).
- 18) M. Månsson, *Combustion Calorimetry*, S. Sunner, M. Månsson eds. Pergamon Press, p.388 (1979).
- 19) M. E. Minas da Piedade, *Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates*, M. E. Minas da Piedade ed. Kluwer Academic Publishers, p.29 (1999).
- 20) Y. Nagano, *J. Chem. Thermodynamics*, in press.
- 21) J. M. L. Martin, *Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates*, M. E. Minas da Piedade ed. Kluwer Academic Publishers, p.373 (1999).
- 22) A. Magnus, H. Hartmann, and F. Becker, *Z. Phys. Chem.* **197**, 75 (1951).
- 23) M. J. S. Dewar and C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 789 (1969).
- 24) Y. Nagano, to be published.
- 25) Y. Nagano, *J. Chem. Thermodynamics* **32**, 973 (2000).
- 26) W. N. Hubbard, D. W. Scott, and G. Waddington, *Experimental Thermochemistry*, F. D. Rossini ed. Interscience Publishers, p.75 (1956).

- 27) F. D. Rossini, *Experimental Thermochemistry*, F. D. Rossini ed. Interscience Publishers, p.297 (1956).
- 28) G. Olofsson, *Combustion Calorimetry*, S. Sunner, M. Mansson eds. Pergamon Press, p.137 (1979).
- 29) Y. Nagano and T. Sugimoto, *J. Therm. Anal. Calorimetry* **57**, 867 (1999).
- 30) M. Sakiyama and T. Kiyobayashi, *J. Chem. Thermodynamics* **32**, 269 (2000).
- 31) F. D. Rossini, *Experimental Thermochemistry*, F. D. Rossini ed. Interscience Publishers, p.59 (1956).
- 32) Y. Nagano, H. Mizuno, M. Sakiyama, T. Fujiwara, and Y. Kondo, *J. Phys. Chem.* **95**, 2536 (1991).
- 33) N. Man, Y. Nagano, T. Kiyobayashi, and M. Sakiyama, *J. Phys. Chem.* **99**, 2254 (1995).
- 34) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- 35) T. Kiyobayashi and M. Sakiyama, *Fullerene Sci. Technol.* **1**, 269 (1993).
- 36) S. Iijima, T. Wakabayashi, and Y. Achiba, *J. Phys. Chem.* **100**, 5839 (1996).
- 37) D. K. McDermitt and R. S. Loomis, *Annals of Botany* **48**, 275 (1981).
- 38) K. Williams, F. Percival, J. Merino, and H. A. Mooney, *Plant, Cell and Environment* **10**, 725 (1987).



長野八久 Yatsuhisa Nagano
 大阪大学大学院理学研究科附属分子熱力学研究センター, Research Center for Molecular Thermodynamics, Graduate School of Science, Osaka Univ., TEL. 06-6850-5525, FAX. 06-6850-5526, e-mail: nagano@chem.sci.osaka-u.ac.jp
 研究テーマ: 化学熱力学, 燃焼カロリメトリー
 趣味: ショスタコービッチ, 現代科学論, おもちゃの修理

【国際会議のお知らせ】

**29th Annual Conference
 NORTH AMERICAN
 THERMAL ANALYSIS SOCIETY**

Short Course: September 22-23, 2001
 Conference: September 24-26, 2001
 Adams Mark Hotel, St. Louis, Missouri

DEADLINES:

Abstracts: March 1, 2001
 Manuscripts: June 15, 2001

Web site <http://www.NATASINFO.ORG>

ESTAC8

8th European Symposium on
 Thermal Analysis and Calorimetry
 Barcelona, 25-29 August, 2002

Web site <http://harsnet.iqs.edu/estac8/>