

Technical Note テクニカルノート No.TN-19/1 31Jan '08

Title: ドロップ方式による比熱容量(Cp)の測定

比熱容量を 短時間、少量サンプル、高精度 & 簡単 に測定できないか？

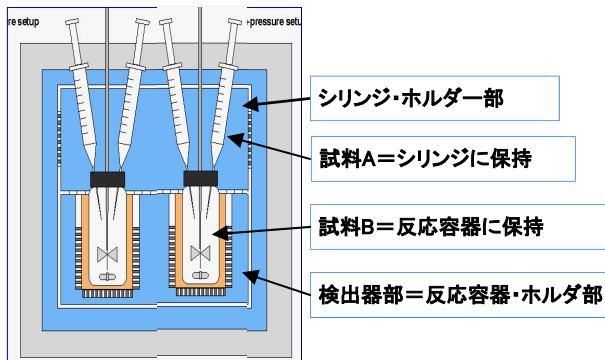
答え: CRCに“ドロップ式熱量計の機能”を追加することで解決することができます。

CRCのCRCモードとは

試料Aを試料Bに注入したときの反応熱だけを測定するため、試料Aの温度＝試料Bの温度となるように

$$\text{シリンジホルダー部の温度} = \text{検出器部の温度}$$

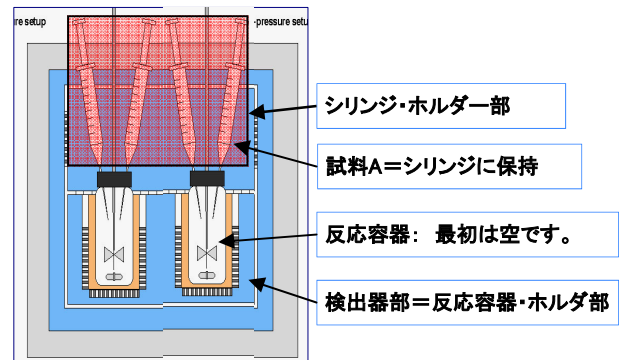
両方の試料温度が同じになるようにしています。CRCモードにより試料Aサンプルがリアクターに注入されたときのサンプル間の温度差による熱量の移動をなくするようにしています。双子型にしているのは、さらにわずかの温度差があっても投入による熱量をキャンセルするためです。



CRCのドロップ式熱量計モードとは

比熱容量を測定するための専用モードです。試料Aを上から下の反応容器に落下させるのでDrop式熱量計と呼ばれています。

試料Aの温度(反応容器の温度よりΔT高い)が落下すると サンプル重量×サンプル比熱容量×ΔTの熱量ΔHが検出されます。未知試料の比熱容量Cpは  $C_{p\text{unknown}} = \Delta H / (\text{サンプル重量} \times \text{温度差} \Delta T)$  で求めることができます。



CRCにはステップ加熱による比熱容量測定プログラムがありますが、多くのCRCユーザにはあまり利用されていないようです。このバイ・ステップ法を使って正確にCpを求めようとすれば、測定データとは別にブランク測定が必要になります。CRCを長らく使いこむうちに検出器の対称性が低下して、ブランク測定の基線が大きく、ずれるようになった場合、バイステップ法では測定誤差が大きくなります。ブランク測定するにはCRCの温度を室温に戻すことが必要になります。数個のCp測定サンプルがあるときも同様です。測定ごとに、CRCの温度を室温に戻すことが必要になります。CRCの温度を室温に戻すには、循環恒温槽の冷却水を流して冷却します。このことが意外に面倒なのでCp測定プログラムが利用されない最大のネックです。

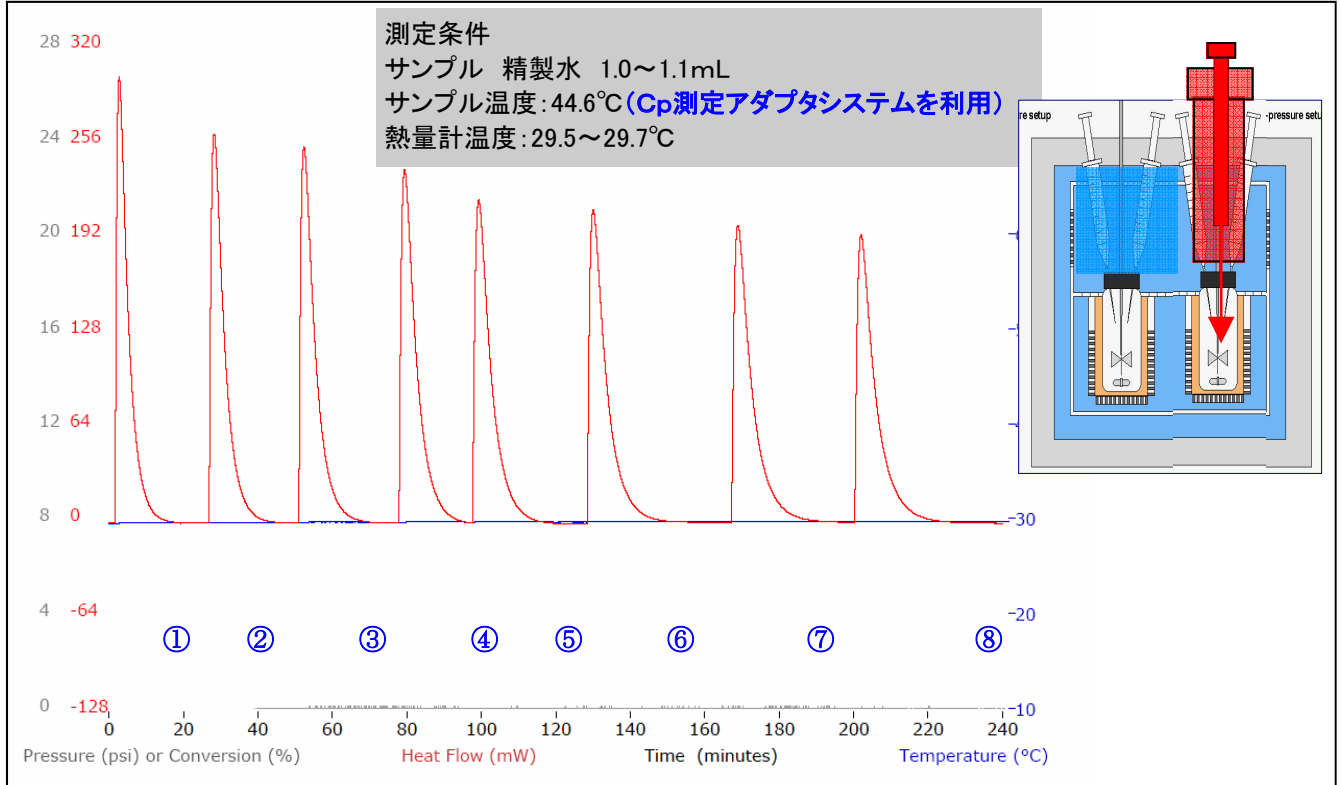
ドロップ熱量計法のメリット

	バイステップ法	ドロップ法
ブランク測定	要	不要
試料量	5~10mL	1~2mL
測定精度	3~4%	2~3%
サンプル 2 点測定	3 時間(冷却時間を含む)	1 時間
温度差の校正	不要	必要

ドロップ法で測定するにはシリンジ・ホルダー部が反応容器の温度と異なる温度になるように温度制御するドロップ法専用のシリンジ・ホルダー部が必要になります。

Technical Note テクニカルノート No.TN-19/2 31 Jan '08

Title: ドロップ方式による比熱容量(Cp)測定例(1) 4時間で8測定可能



実験	発熱量	試料量	$\Delta T$	Cp	文献値比
①	66.15J	1.051g	15.1K	4.17J/K·g	99.7%
②	66.91	1.048	15.0	4.26	101.9
③	69.22	1.098	15.0	4.20	100.5
④	68.65	1.099	15.0	4.16	99.5
⑤	67.34	1.080	14.9	4.18	100.0
⑥	68.25	1.089	14.9	4.21	100.7
⑦	67.23	1.064	14.9	4.24	101.4
⑧	67.09	1.096	14.9	4.11	98.3
平均				4.19±0.04	100.2

平均値 4.19J/g·K 標準偏差  $\sigma=0.044$

この実験では試料を注入するごとにピーク高さは小さくなりますが、ピーク面積は測定サンプルの比熱容量に忠実な値となります。

比熱容量が誤差1~2%の精度で測定可能とすべく、測定サンプル45°C、熱量計30°Cに設定し落下サンプルの温度差 $\Delta T$ は約15°Cにします。

**実験手順**

- I: サンプル(水 約1mL)は比熱測定アダプタに25分間保持し、44.6°Cに安定化させます。
- II: 比熱測定時に比熱アダプタを熱量計に挿入し、測定サンプル(水)をシリンジに注入します。
- III: 注入したらアダプタごとシリンジを熱量計から抜き取ります。
- IV: シリンジ重量を測定し、注入前後の重量差から注入したサンプル重量をmg単位まで求めます。
- V: ピークがベースラインに戻ったら、次のサンプルを注入します。(比熱アダプタ2個で対応可能) ---順次、測定します--- 測定完了

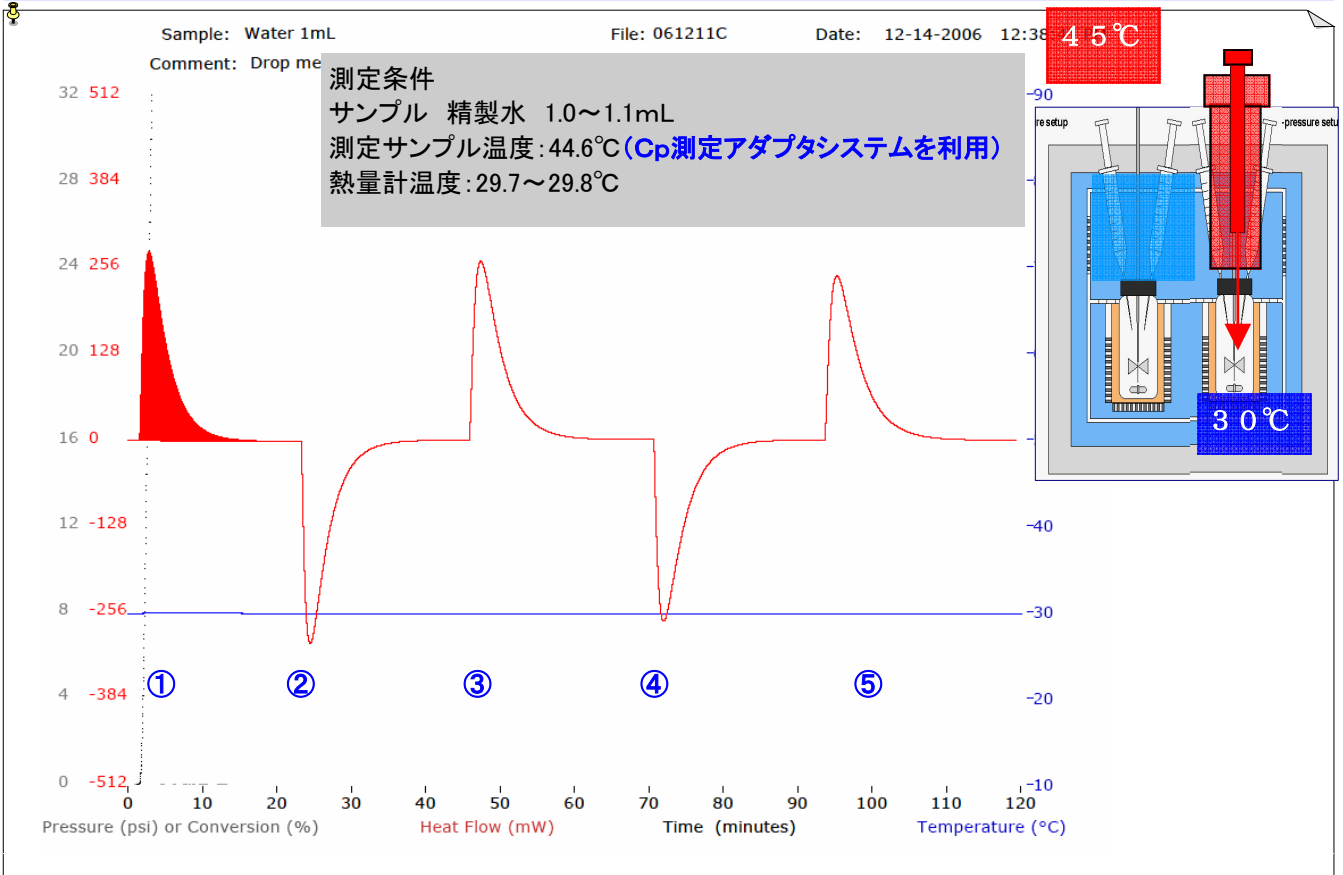
VI: ピークを積分するとき、CRCのサンプル温度を読み取り、正確な $\Delta T$ を求めるようにします。この測定では熱量計温度はスタート時の29.5°Cから29.7°Cまでドリフトしています。

このテクニカルノートについての質問はメールで下記までお問い合わせください。

株式会社パルメトリクス さやま研究室 info@palmetrics.co.jp

Technical Note テクニカルノート No.TN-19/3 31 Jan '08

Title: ドロップ方式による比熱容量(Cp)測定例(2) 2時間・5測定可能です。



実験	発熱量	試料量	$\Delta T$	Cp	文献値比
①	63.99J	1.032g	14.8K	4.19J/K·g	100.2%
②	-67.92	1.095	14.9	4.16	99.5
③	69.99	1.098	14.9	4.27	102.1
④	-68.13	1.078	14.9	4.24	101.4
⑤	69.16	1.089	14.9	4.26	101.9
平均				4.22±0.06	100.9

前頁の8個のデータと併せて水の比熱容量を求めると

$C_p = 4.20 \text{ J/g} \cdot \text{K}$  標準偏差  $\sigma = 0.046$

Cpを測定したいサンプルが2個であれば、測定サンプルと基準サンプル側にそれぞれサンプルを注入することで、効率的な測定が可能です。

測定サンプル側と基準サンプル側に交互に測定サンプルを注入すると測定が効率的です。

実験手順

I: サンプル(水 約1mL)は比熱測定アダプタに25分間保持し、44.6°Cに安定化させます。

II: 比熱測定時に比熱アダプタを熱量計に挿入し、測定サンプル(水)をシリンジに注入します。

III: 注入したらアダプタごとシリンジを熱量計から抜き取ります。

IV: シリンジをアダプタから抜き出し、注入前後の重量差を1mgまで秤量します。

V: ピークがベースラインに戻ったら、次のサンプルを基準サンプル側に注入します。

この場合ピークは吸熱になります。

———順次、測定します——— 測定完了

VI: ピークを積分するとき、CRCのサンプル温度を讀取り、正確な $\Delta T$ を求めるようにします。