

滴定カロリメトリーの高精度化に関する研究

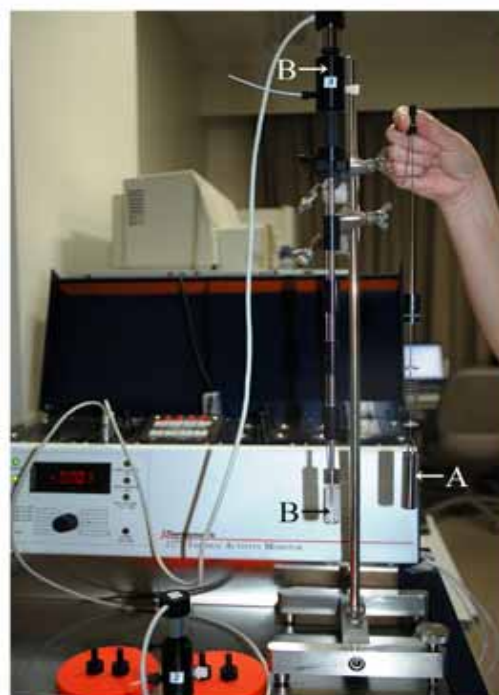
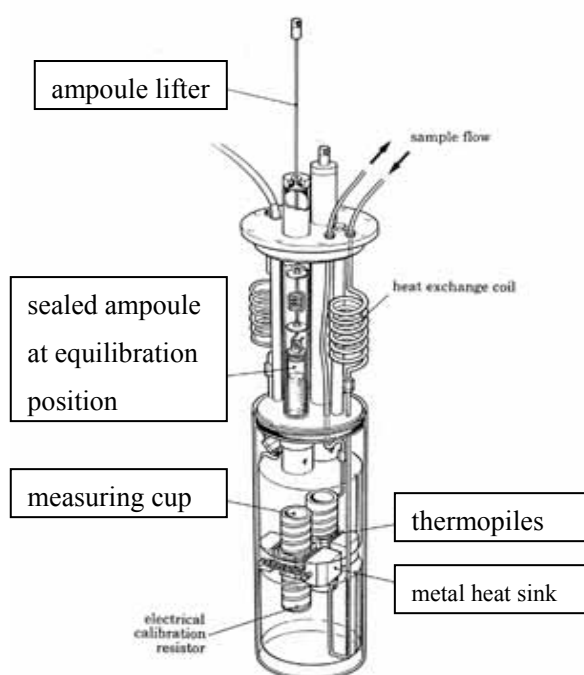
原田 茂治 ・ 野嶋 秀子

1. はじめに

化学研究室では伝導型微少熱量計 (Sweden Thermometric社製 Thermal Activity Monitor 2277 (TAM 2277)) を用いて、米飯の老化エンタルピー¹⁾ や界面活性剤のミセル形成エンタルピー²⁾ の研究を行ってきた。前者の場合のように、試料の経時変化を追う測定には吊り下げ型のアンプル (static ampoule, Fig. 1(b) A) が用いられる。後者の場合のように、溶液の濃度を变化させて熱測定を行うには滴定アンプル (titration ampoule, Fig. 1(b) B) が便利である。Bの下部に位置するアンプル部分に例えば水を入れておく。そして、そこへ滴下する溶液が入ったカヌーラ付きマイクロシリンジのカヌーラを、Bの上部から挿入してアンプル部分に到達させる。マイクロシリンジは高精度のシリンジポンプで駆動して、溶液を少量ずつ注入 (滴下) する毎に熱測定を行う。

Fig. 1(a) Calorimetric Unit

Fig. 1(b) Ampoule for Lifting A and Titration Ampoule B



アンプルは写真の朱色部分に内蔵されているカロリメーターユニット(概略図 Fig. 1(a)) 内へ挿入される。このユニットは ± 0.0001 K 程度に制御された恒温槽と熱平衡状態にある。挿入されたアンプルはユニットの measuring cup に収まり、サーモパイルを介してヒートシンクと繋がっており、試料中の熱変化が捕らえられる。

滴定アンプルを用いる測定のスペック値は、ベースラインドリフトが $1\mu\text{W}$ over 24 h 以下であり、ノイズ(short time (0.1 Hz) at $30\mu\text{W}$ FSD)が $\pm 0.06 \sim 0.1\mu\text{W}$ であるが、従来使用していた滴定アンプルは、恐らくは攪拌機構の経年変化のためにしばしばこの基準を満たさなくなっていた。ベースラインの不安定性は測定精度の低下を意味する。そこで、教員特別研究費によって新規に滴定アンプル(TAM2251-312)を購入するとともに装置上の改良を行い、より高精度の熱測定を可能ならしめようとした。改良点は、シリンジポンプ部分の恒温化である。室温と測定温度が異なる場合、あるいは室温が変動する場合、シリンジポンプから送出される溶液の物質量が、室温と測定温度の温度差や室温の変動に影響されることを防ぐためである。このためにシリンジポンプにセットされるマイクロシリンジを取り囲むジャケットを製作し、ここに ± 0.01 K 程度に制御された恒温水を流すことによって問題点を解決しようとした。Fig. 2 の C がそのジャケットであり、

Fig. 2 シリンジポンプ部分の恒温化



D がそれをセットしたシリンジポンプ(Lund syringe pump2)である。もう一つの改良点は「滴定アンプルが外気と通じている部分の最小化」である。測定

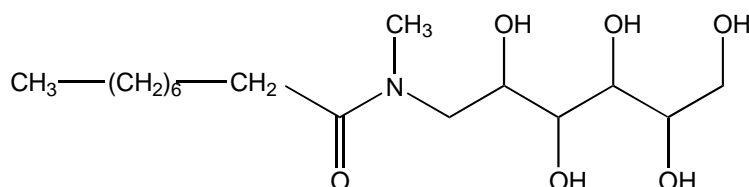
機構は大気圧下になくなくてはならないので、滴定アンブルには外気と通じている部分がある。ここで内部の気相が僅かに流出し、測定誤差を生んでいるものと思われる。テフロンブロックを加工して、この部分を最低必要限のサイズに調整した。有機溶媒系の測定に有効な改良点であると思われる。

2. 測定

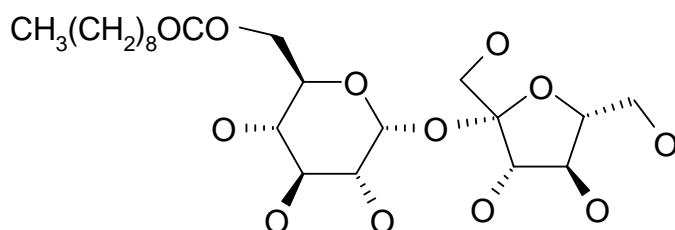
2.1 試料

本報告書で取り扱う試料は以下の非イオン性界面活性剤である。

Nonanoyl-*N*-methylglucamide (Mega 9 と略)



β -D-Fructopyranosyl- α -D-glucopyranoside monodecanoate (Sucrose caprate)



2.2 測定例

1) Mega 9 水溶液の稀釈熱

ここでは従来から使用している滴定アンブルが精度良く動作していたときの一例として、Mega 9 水溶液 (重量分率 $x_s = 0.3372$) を $5 \mu\text{L}$ ずつ 2.7 g の水に滴下したときの熱出力 P を Fig. 3 に示した。低濃度領域の発熱ピークはほぼ同じ大きさであって、約 1 M の Mega 9 溶液が稀薄な単分子分散状態になるときのエンタルピー変化 (の負値) に対応している。ピーク大きさは injection 回数の増加とともに減少し、ミセル形成濃度 (CMC, 0.0240 mol/kg , 15 回目の injection (矢印位置) に対応) よりも高濃度領域では非常に小さな発熱となっている。21 および 22 回目の injection 部分を拡大して Fig. 3 の右図に示した。そのピーク

Fig. 3 The heats evolved by 5 μL injections of aqueous Mega 9 solutions ($x_s = 0.3372$) to ca. 2.7 g water

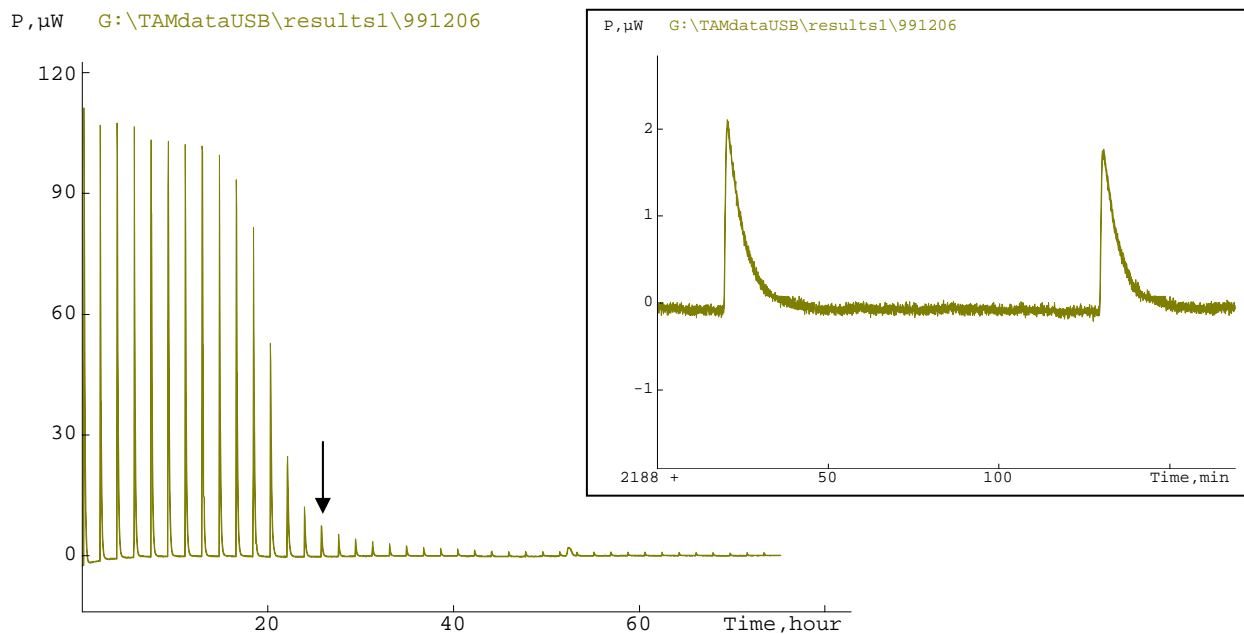
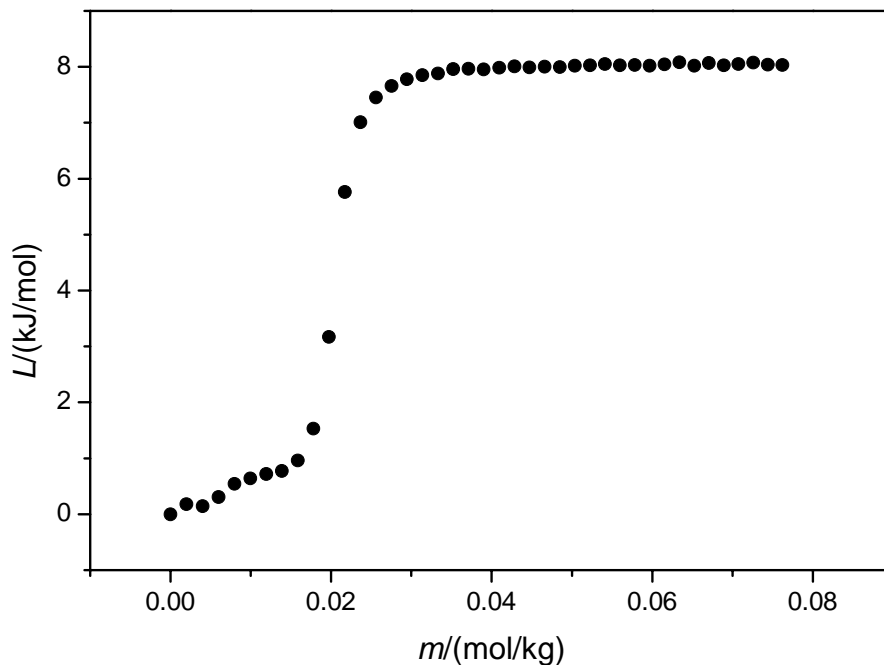


Fig. 4 Partial Molar Enthalpies of Nonanoyl-*N*-methylglucamide in Water at 298.15 K



の高さは概ね $2 \mu\text{W}$ と小さいが、ベースラインノイズは $\pm 0.1 \mu\text{W}$ 以内に収まっており、溶質の部分モルエンタルピーを精度良く評価することができる。ベースラインドリフトは初めの2, 3のピーク部分を除いて $\pm 0.3 \mu\text{W}$ 以内に収まって

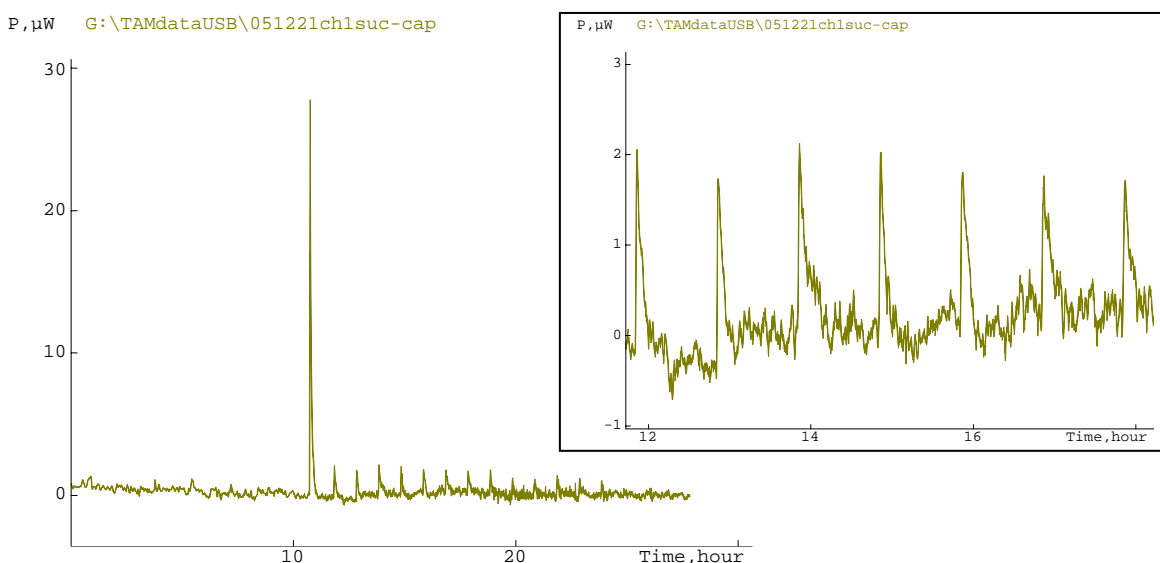
おり、いずれもスペックを満たしている。

無限稀釈を基準とする Mega 9 の相対部分モルエンタルピー L を算出して、重量モル濃度の関数としてプロットした (Fig. 4)。 L は CMC で大きく増加しており、CMC 以上で濃度依存性をもたなくなる。このミセル形成エンタルピーの値は、疎水基の脱水和や会合、親水基の溶解状態の変化に関する情報を含んでいる。

2) Sucrose caprate 水溶液の稀釈熱

本年度の教員特別研究費で新しく滴定アンプル (TAM2251-312) を購入することができた。配備されたのは年末であったので、まだ十分な測定はなされていないが、その一例を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 The heats evolved by 15 μL injections of aqueous 50 mM sucrose caprate solutions to *ca.* 2.4 g water



最初の大きいピークはキャリブレーションによるものであって、injection 毎の発熱ピークは 2 番目以降である。CMC は 2.5 mM であって、9 番目と 10 番目のピークの間にある。CMC までは 2 μW 程度のピークであるが、それ以降は減少しやがてノイズレベルとなる。ベースラインドリフトはスペックを満たしているが、拡大図 (Fig. 5 右図) から明らかなようにベースラインノイズはかなり大きく、 $\pm 0.2 \mu\text{W}$ にも達している。これでは発熱量の算出に大きな誤差を生じる。原因を調査した結果、滴定アンプルに挿入されるカヌーラの先端位置が、アンプル内を攪拌するタービンスターラーに近接しすぎたためとわかり、

改良の結果以下のデータを得た。

Fig. 6 The improved baseline (the upper half of the figure) and the baseline (in enlarged scale) shown in Fig. 5 (the lower half)

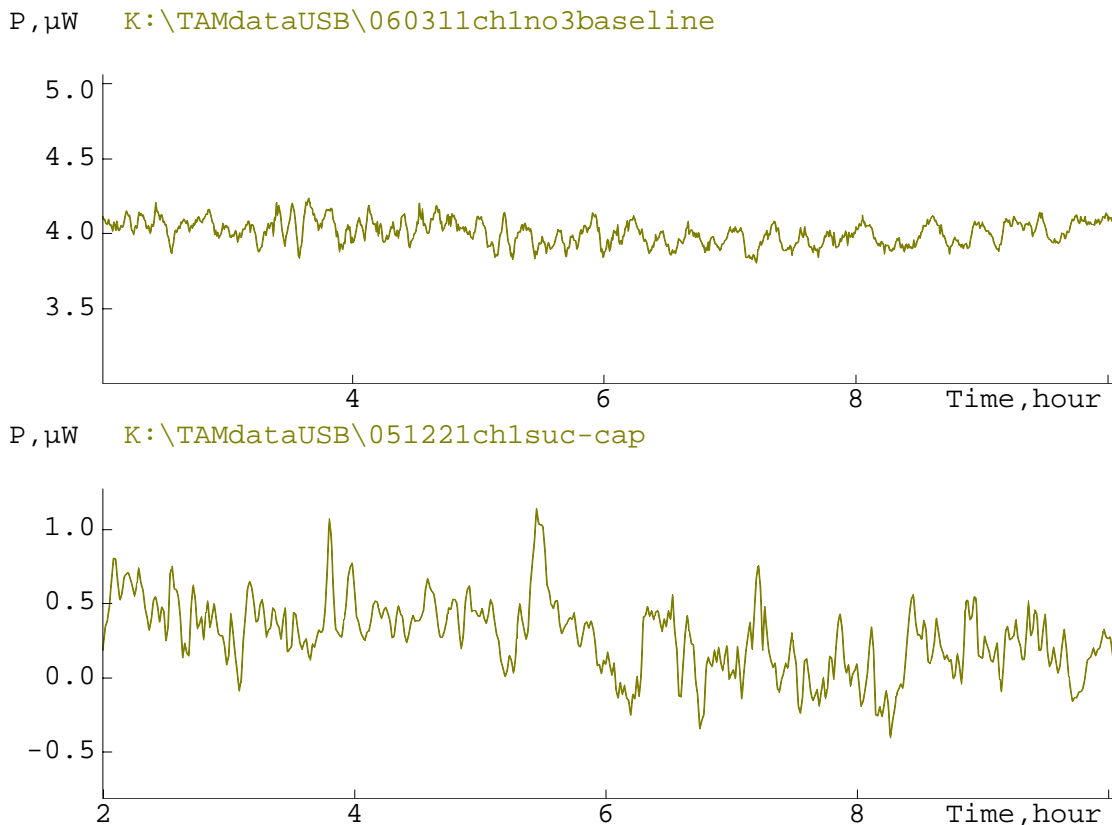


Fig. 6 の下図は，Fig. 5 横軸の 2 ~ 10 h 部分を拡大表示したものであって，ベースラインノイズが大きい。上図は，改良された滴定アンブルによって新たにベースラインを測定した結果を示しており，ベースラインノイズが $0.1\mu\text{W}$ 程度以下に抑制されていることがわかる。これで，マイクロシリンジの恒温化，蒸気相の外部接触抑制とも相まって，一層の高精度滴定カロリメトリーが実施可能になったものと思われる。

3 . 引用文献

- 1) 貝沼 やす子 ,佐原 秀子 ,原田 茂治 ,日本食品科学工学会誌 ,51, 665 – 671 (2004).
- 2) Hideko Sahara and Shigeharu Harada, International Conference on Colloid and Surface Science, p. 259 (2000 . 11. Tokyo).