終りにのぞみ、御指導を賜った北海道大学理学部教授太秦康光博士に厚く御礼申し上げる。試料のX線分析については北海道大学理学部無機化学教室の諸賢の厚意によった、あわせて御礼申し上げる。

(昭和36年10月、本会北海道支部研究発表会で一部講演)

文 献

- 1) H. Flaschka : *Chemist Analyst*, 44, 2 (1955).
- 2) 鷺塚重成 : 本誌, 10, 585 (1961).
- 3) D. G. Peters, E. H. Swift : *Talanta*, 1, 30 (1958).
- 4) E. Dönges : *Z. anorg. Chem.*, 253, 337, 345 (1947).
- 5) E. H. Swift, E. A. Butler : *Anal. Chem.*, 28, 146 (1956).
- 6) D. F. Bowersox, E. H. Swift : *ibid.*, 30, 1288 (1958).
- 7) D. F. Bowersox, D. M. Smith, E. H. Swift : *Talanta*, 3, 282 (1960).
- 8) D. F. Bowersox, D. M. Smith, E. H. Swift : *ibid.*, 2, 142 (1959).
- 9) D. M. King, F. C. Anson : *Anal. Chem.*, 33, 572 (1961).
- 10) 鷺塚重成 : 本誌, 10, 580 (1961).
- 11) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2nd Ed., p. 474 (1950).
- 12) 上野景平 : "キレート滴定法", p. 200 (1957), (南江堂).
- 13) International Critical Tables, VI, p. 152 (1929).
- 14) International Critical Tables, VII, p. 240 (1930).
- 15) 久保輝一郎, 加藤誠軌 : "X線回折による化学分析", (1955), (日刊工業).
- 16) F. W. Neumann : *Chem. Reviews*, 35, 351 (1944).
- 17) R. P. Bell : "The Proton in Chemistry", p. 134 (1959), (Cornell University Press).

☆

Rate of precipitation and quantitative separation of nickel sulfide with thioacetamide from ammonia-ammonium nitrate solution. (Chemical

studies on metal sulfides with thioacetamide. III.) Shigenari WASHIZUKA (Asahikawa Branch, Hokkaido Gakugei University, Asahikawa, Hokkaido)

Rate of precipitation and quantitative separation of nickel sulfide in solutions buffered with ammonia and ammonium nitrate wherein a stoichiometric equation $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{Ni}^{2+} \longrightarrow$

$\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2 + \text{NiS} + \text{NH}_4^+$ persists have been studied over the temperature range from 50 to 80°C with the concentration of ammonia from 0.4 to 1.2M. An apparent rate equation $-d[\text{Ni}]/dt = k[\text{CH}_3\text{CSNH}_2] = (k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] + k_b[\text{NH}_3])[\text{CH}_3\text{CSNH}_2]$ was obtained where $k_{\text{OH}} = 27.4 \text{ l/mol} \cdot \text{min}$, $k_b = 1.26 \times 10^{-2} \text{ l/mol} \cdot \text{min}$ at 65°C and ionic strength of 0.5, and the energy of activation regarding rate const. of k was found to be 16,000 cal/mol.

It has been concluded that the precipitation reaction of nickel sulfide in ammoniacal solution is a general base catalysis by hydroxyl ion and ammonia, the experimental evidence of which rests essentially on the form of the observed rate constant, k , which is the sum of the two terms, namely, $k = k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] + k_b[\text{NH}_3]$. This supports the present view that the acid-base reaction between thioacetamide and the bases is a rate-determining step in the precipitation of sulfide.

The sequence of the reactions is

The crystal structure of nickel sulfide obtained by the thioacetamide method was found to belong to Hexagonal-NiAs type by means of X-ray powder method.

(Received July 20, 1962)

示差熱分析における測定条件の検討

山 本 明*

示差熱分析においては得られる記録が、試料の設定、測定条件、装置特性などに左右される要素が大きく、DTAの定量的取扱いを困難にしているため、その条件について検討した。

24φ mm のニッケルブロックを用い、6φ mm の対称型試料孔の場合には、試料量 100 mg 程度で 10°C/min の昇温速度によれば定量性のある記録を得ることができる。

* 島津製作所科学器械工場：京都市中京区西京桑原町

1 緒 言

物質の状態分析の一方法として、示差熱分析は古くから窯業、鉱物の分野で広く行なわれている。本法が非常に簡便で、しかも高度な熱特性の分析に適していることはよく知られているが、他の機器分析で得られるような定量性に欠ける点で多くの問題を含んでおり、一般的でないとされていた。しかし、種々の機器分析による物性の追及が進むにつれて、熱的な要素による分析も改めて認識され、近年、有機無機のあらゆる分野で示差熱分析がとり上げられつつある。本法が定量性に多くの難点のあったことは、従来多くの分析結果がその報告者に特有な機器、測定条件で行なわれ、相互に比較対照できる結果が得にくい点にあった。近年の機器の進歩は装置の面で種々改良がなされ、多くの労力と時間を要しなくなってきたが、熱的な測定の困難性は種々の面で宿命的なものである。

示差熱分析は高感度で簡易な点が分析手段としてきわめて有利である反面、サンプリングおよび測定条件、装置構造上の特性がきわめて微妙にデータに反映される点が大い難点とされている。ここでサンプリングおよび測定条件とそれに関係する装置の特性を検討し、容易に再現できる最適条件を求めることを目標とし、広い応用面への適応性を示す。

2 条件の検討

熱量、温度などの熱的な諸量の絶対測定の精度を上げることは非常にめんどろで困難な問題であるので、複雑な要素を簡単な方法で相対的に消去することにより、高い感度で熱収支の測定を行なおうとする点で示差熱分析は他の熱分析に比し有利な手段であるといえる。通常の熱的測定が静的な平衡状態で得られるものと異なり、示差熱分析は動的な状態での対称におかれた二物質間の差異から熱的变化を求める点で能率的である。しかしながら、相対する二物質（試料と中性物質）間の熱特性を高感度で検出して、完全に対称にすることが困難なために得られるデータが再現しにくく、従って定量的扱いを困難にしているものである。

示差熱分析として定量的取扱いのための基本的条件は次の点を満足させることにある。

- (1) 試料と中性物質は熱的に同条件におかれる。
- (2) 昇温速度は一定に保たれそれが再現される。
- (3) 試料の熱収支に伴う吸発熱は損失なく捕そくされる。
- (4) 試料内での温度分布は均一である。

以上の条件が満たされれば得られる結果は完全に定量的な取扱いができ、時間あるいは温度対示差温度で示されるデータのピーク面積はその試料反応のエントロピー変化に相当するものであって、この仮定を満足する場合について多くの人による理論式の誘導がなされている^{1)~4)}。

しかしながら、実際の測定にはこれら条件を完全に満たすことは困難であって、ある程度の近似で行なわれなければならない。装置としてはこれらが満足しやすいような構造を考慮して設計すべきであり、次に二、三検討を加える。

2.1 試料の相似保持の問題

試料と中性物質がともに熱的に等しい特性をもつ場合は少なく、通常は比熱、熱伝導度などが相違する。従って、いかなる種類の試料に対しても、それらによる相似条件のずれを小さくするためには必要な感度の得られる程度で少量のサンプリングにすべきであり、このことは試料内部での温度こう配をも減少させる。熱電対およびその絶縁がいし寸法から最少試料量については寸法的限度があり、通常 $0.5 \sim 0.3 \phi$ mm の熱電対を用いた場合、試料量として 0.1 ml 程度が限度である。試料容器としては、試料の急速な吸発熱にも応じられるように十分な熱を供給できる、ある程度熱容量のある熱良導体を用いなければならない。この場合、あまり大きいブロックではブロック内の温度分布も考慮しなければならず、適当な寸法が実験的に定められた報告がある⁵⁾。試料の熱変化によって温調の乱れを生じないだけの熱容量の大きいブロックとしては $24 \phi \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 程度のニッケルがよい結果を与えている。他の金属あるいは金属酸化物などでもこれらの条件を備えていれば、耐熱性、耐食性から考えて選択すればよい。

熱電対の支持はサンプリングごとに、そう入位置が変わらないで試料の中心部に再現してセットできる構造が必要である。熱電対頭部の位置による示差ピークの大きさについては、Cole⁶⁾ らによれば円柱状の中心に軸方向に熱電対をそう入する場合、頭部が試料の高さの $9/14$ の位置にあるときが最もピークが大きいと報告されている。このほか、熱電対のそう入方法としては上から直接に入れる方式、側面から入れる方式なども多いが、いずれも難点があって一般的でない。Fig. 1 に示す形状のものが種々の実験から良好な結果を得ている⁷⁾。

試料は薄肉の白金合金セルに入れ、間接に熱電対に接するような構造とすれば試料のセッティングの条件は再現できる⁸⁾。試料セルのおう部は熱電対がいしの寸法か

ら規定されてくるし、試料量を小さくすることから外径も限定されてきて Fig. 1 に示すものに落着いてくる。Murphy⁹⁾ の報告でも同様の結論を出している。

Fig. 1 Dimension of nickel block and sample cell

2.2 サンプリング

試料をどのような形状で充てんするかによって DTA データが大きく相違する。これには試料形状、粒度、密度などの種々の要素が考えられる。

粒度については、主として熱伝導と反応の進行に関係がある。試料内の熱伝導は粒度を細くし空気層を小さくすることにより良好になしうるので、なるべく細粉を密に充てんすることが好ましい。粒度を非常に細くすると表面活性の問題も試料によっては起りうる。

quartz の変態、halloysite, hydroferric oxide の脱水などについての粒度の影響としては、ピークの形は粒度の細かいほどピーク温度が低くなるが、面積はほとんど変わらないと報告されている¹⁰⁾。また、kaolin の粒度とピークの関係について質量変化を伴うような反応の場合、粒子径が小さいほどピークは低温側へずれる報告がある¹¹⁾。

試料と反応しない中性物質を混合して密につめると、熱的特性を基準側と近づけることになりよい記録が得られるので、有機物のように熱伝導のわるい試料はほとんどこの方法で分析される。

サンプリングの他の要因として、充てんの圧力、試料と中性物質の混合の方法、寸法などの問題がある。

試料の寸法-量と DTA データの関係について Murphy⁹⁾ は 1/4 in 径の試料孔が最も詳細な記録が得られたと報告している。試料寸法としては測温体からうける

制約もあるが、試料内温度分布、熱変化の捕そくのためにもできるだけ小さいほうがよい。

充てんの圧力は粉末の空げきを小さくする意味で高いほうがよいが、脱水、気化、分解などで発生するガスがある程度容易に離脱しうほうがよい場合も多いので、著者らは手で強くつめる程度、約 2 kg の圧力で充てんしてよい再現性を得ている⁷⁾。

少量の試料の場合、あるいは熱伝導の非常にわるい試料については中性物質を試料に混合することを考えなければならない。この場合

- A) 試料を中性物質でサンドウィッチ状につめる。
- B) 何層にも交互に少量ずつサンドウィッチする。
- C) 均一混合してつめる。

Fig. 2 Packing forms of sample

このいずれかがとられる。A) の方法では試料の状態変化、すなわち溶融や分解の際に形状の変化を生じ、空げきが無作為に生ずるためピークが段状になりやすく、先端が分れたりして正常なデータが得られないことが多く試料量が比較的多い場合に特に著しい。またピーク前後のベースラインのずれも大きい。従ってこの方法は少量の試料であまり形状変化のない場合、たとえば転移、結晶水の放出などに有効である。B) の方法は層状に充てんする量をごくわずかにすることで A) の欠点が補えるが、感度としては C) に近くなる。注意してつめることにより先端の分離やベースのずれもなくすることができる。C) の方法は試料が溶液など液状の場合、溶融などの相変化の場合に最も有効で、この場合も少量ずつ十分に圧入充てんすれば再現性のよい記録が得られる。ただし、あまり微量の混合比の場合はピークが十分つかめない。一般の試料は C) の方法に従うのがよいが、試料の形状がワタ状、糸状あるいはチップ、細片状

Table I D. T. A. condition

Sampling	Opening of first peak	Peak temp. of first peak	Opening of second peak	Peak temp. of second peak	Area of second peak
Tight packing	143°C	152°C	192°C	205°C	925mm ²
Soft packing	145	151	190	203	635
Homogeneous mixing with fused silica powder (C)	142	151	193	205	560
Sandwiched with fused silica powder (A)	139	143	188	200	275

Sample: Ca(H₂PO₄)·2H₂O 200mg in 6φmm Pt-cell Inert material: Fused silica powder
 Range X-axis: 10mm/min Y-axis: ±250μV by A-C thermocouple Heating rate: 10°C/min

の場合は A) あるいは B) の方式をとらねばならない。

形状変化の大きいもの、相変化のある場合は通常 C) が適し、結晶水の放出、転移などは A) あるいは B) を用いる。たとえば、リン酸水素カルシウムの場合、充てんの様式が異なるときのデータの相違を Table I に示す。この試料は特に形状による影響が著しい。

Table I から同一の試料量を同条件下で測定しても充てんの方法でピーク面積が大きく異なることがわかる。第2の脱水ピークは第1の脱水で影響され、充てんにより異なることを示しており、強く充てんしたもののほど大きくなっている。A) の方法では脱水による水が散出しやすいのでピークが小さくなると考えられる。

2.3 試料量とピーク面積

DTA のピーク面積はその反応の熱量に比例することについては多くの理論的解析がなされている¹⁾²⁾。しかし、実際の測定では有限の試料量について行なわれるので、試料量とピーク面積が特定のサンプリングの場合、どのような関係があるかを確かめなければならない。試料として安息香酸をとり、中性物質として溶融石英を用いて均一混合し、10°C/min で昇温記録した場合の DTA ピークについて、試料量とピーク面積の関係を Fig. 3 に示す。なお、ピーク面積の求め方としては、ピーク前のベースとピーク後のベースを結ぶ線でかこまれた面積をとった。

この結果から、試料が 25~150 mg では良好な直線関係が得られるが、混合比が小さくなると伝熱損失などのために比例関係がずれることがわかる。従って、試料を混合して測定する場合は 10% 以上の混合にすべきである。

次に上と同条件の測定で初のベースライン位置と反応後のベースラインのずれの量をとると Fig. 4 となる。

このずれの量は試料中の反応物質の増えるほど試料側と基準側の熱的相似条件がくずれることを示している。

DTA 記録から融点、ピーク頂温度をとる場合、試料量の大小によってピークの大きさが異なるが、その関係

Benzoic acid content in 400 mg sample, mg

Fig. 3 Peak area of various sample content

D. T. A. condition

Sample cell: 6φ×18 mm

Sample: Benzoic acid mixed with fused silica powder weighed up to 400 mg

Heating ratio: 10°C/min

Thermocouple: Chromel alumel 0.4φmm

Inert material: Fused silica powder

Benzoic acid content in 400 mg sample, mg

Fig. 4 Relation between base line changes and sample content in D. T. A. peaks of benzoic acid melting

D.T.A. conditions: Same as Fig. 3

を Fig. 5 に示す。融点はピークの前のベースラインおよびピーク前面の線の接線の交点温度として読みとっている。

Fig. 5 から、試料量が増すほど反応温度は高いほうへずれることがわかる。このことは試料内部での温度伝

達の遅れがあることを意味するものと考えられるので、この測定条件下では 100 mg 以下の試料量で測定するのがよい。

Fig. 5 Peak temperature (A) and melting temperature (B) vs. benzoic acid content

D.T.A. condition: Same as Fig. 3

2.4 昇温速度とピーク

昇温速度が DTA 記録に関係することは当然考えられることで、試料内での熱伝達おくれ、反応の本質的な速度、検出系の追従、試料部の構造などの多くの要素により複雑な関係があり理論的に簡単に求めることは困難である。そこで一定の試料について実験的に種々最適条件を求めようとする試みが多くなされている¹²⁾。Georgia kaolin について、Speil の実験によれば 5~20°C/min の昇温でピーク面積は昇温速度が大きいほど広く、かつピーク位置も高温側へずれることを報告している。また Spinedi, Franciosi は kaolin について昇温速度が 12.0°C/min の場合最大ピーク面積を得たと報告している。また、あまり大きい速度およびあまり小さい速度では正しい DTA ピークを示さない¹³⁾ので、0.6~1.5°C/min がよいという報告があるが²⁾、著者らの実験によれば 6φ mm のセルを用い 100 mg 程度の試料では 10°C/min でも十分良好な結果を得ている¹³⁾。これらはいずれも用いた測定部の構造とも関係があるので、装置条件を考慮のうえ定めなければならない。

昇温速度とピーク面積については、長沢、都築⁴⁾によれば円筒形の試料孔について次式が成立することを示している。

$$\int_{t_1}^{t_2} \theta dt = \frac{\rho \gamma_0^2}{4\lambda} \Delta H \quad \dots\dots\dots (1)$$

この式は Speil の示す関係式 (2) と同等であって、

$$\Delta H = \frac{gK_s}{m} \int_a^c y dt \quad \dots\dots\dots (2)$$

これらの式には昇温速度の項を含まず、これに関係なく成立するはずで、このことは試料部の構造を考慮することによって実験的に確かめることができる。Fig. 6 に安息香酸の溶融のピークについて昇温速度とピーク面積の関係を示す。

Fig. 6 Relation between heating rate and peak area

D.T.A. condition

Sample: (Benzoic acid 100 mg) homogeneous mixture

(Fused silica 300 mg)

Sample size: Pt-alloy cell 6φ×18 mm

Inert material: Fused silica powder

Chart X axis: 10 mm/min

Y axis: ±250 μV

Thermo couple: Chromel alumel 0.4φmm

上記 (1), (2) 式で示されるように昇温速度により面積は変わらないが、試料形状、量などによる伝熱の関係からこの測定条件では 5~10°C/min が良好な再現を得ていることは Spinedi, Franciosi の kaolin の場合と同様の結果である。なお、昇温速度が大きくなるとピーク前後のベースラインが異なってくるので面積計算の誤差も大きくなり、20°C/min 以上はバラツキも多くなる。

Fig. 7 に昇温速度とピーク前後のベースラインのずれを Fig. 6 と同条件の場合について示す。これから 10°C/min 以下がベースラインのずれも小さく面積測定が再現できることがわかる。

Fig. 8 に昇温速度によるピークの融点およびピーク頂値の変化を示す。Fig. 6 と同条件での測定で、これにより昇温速度を大きくするとピークが高温側へずれるので、10°C/min 以下が適当であることがわかる。

Fig. 7 Relation between base line shift and heating rate

D.T.A. condition : Same as Fig. 6

Fig. 8 Peak temp. (A) and melting temp. (B) vs. heating rate

D.T.A. condition : Same as Fig. 6

Fig. 9 に昇温速度によるピーク高さおよび幅の関係を示す。これから昇温速度を大きくするとピークは高くシャープになるが、 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上ではこれ以上大きくならないことを示している。従って、ピーク高さが大きくしかも比較的幅がシャープにとれる昇温速度は $10\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であることがわかる。

Fig. 9 Relation between heating rate and peak height or peak width

D.T.A. condition : Same as Fig. 6

3 結 論

DTA における分析の良否はほとんどサンプリングとその測定条件に左右される。装置としてはできるだけ種々な条件の設定に応じられ、かつ安定した再現性のある構造としなければならない。Fig. 1 のブロック寸法による試料部構造が比較的良好で、その容器構造においては、試料の形状に応じた採取法で十分良好な温度分布状態が得られるようにすれば、試料量として $50\sim 100\text{ mg}$ をとり、 $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温記録によって、良好な定量性のある記録が得られる。このことは従来鉍物関係で行なわれていた $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度は、試料量、試料形状を考慮すれば有機物の分野にも適用できることを示した。従って、DTA の本質である迅速性と動的な分析法がサンプリングを考慮することによってすべての分野で定量的に扱うことも十分可能である。

文 献

- 1) W. J. Smother, Y. Chiang : "Differential Thermal Analysis", p. 78 (1958), (Chem. Publishing Co., Inc. N. Y.).
- 2) 千原秀昭 : "実験化学講座", 第5巻, p. 172 (1958), (丸善).
- 3) 神戸博太郎 : 高分子, 9, 389 (1960).

- 4) 長沢敬之助, 都築芳郎: 窯協, 68, C 321 (1960).
- 5) 大坪義雄: 旭化学工業奨励会, 4, 91 (1958).
- 6) W. F. Cole, N. M. Rowland: *Amer. Mineralogist*, 46, 304 (1961).
- 7) 山本 明: 本誌, 11, 943 (1962).
- 8) 大坪義雄: 実用新案出願公告, 昭 35-25900.
- 9) C. B. Murphy: *Anal. Chem.*, 30, 867 (1958).
- 10) W. J. Smother, Y. Chiang: "Differential Thermal Analysis", p. 116 (1958).
- 11) W. J. Smother, Y. Chiang: *ibid.*, p. 54.
- 12) W. J. Smother, Y. Chiang: *ibid.*, p. 118.
- 13) 山本 明: 島津評論, 18, 109 (1961).

☆

Considerations on measuring conditions in differential thermal analysis. Akira YAMAMOTO (Scientific Instrument Div., Shimadzu Seisakusho

Ltd., Nakakyo-ku, Kyoto)

It has been said that D. T. A. data are difficult to be used in quantitative analysis, because the delicacy in setting samples as well as measuring conditions and characteristics of each apparatus affects the records seriously.

An extensive investigation by the author on sampling and heating ratio revealed that in the case of using a 24φ mm nickel block sample holder in which two symmetric sample holes of 6φ mm were drilled, a reproducible quantitative D. T. A. was available by selecting the optimum sampling condition to each form of sample with the sample mass of about 100 mg and the heating rate of 10°C/min.

(Received Aug. 22, 1962)

ヘテロポリ青を抽出するリンの吸光定量*

宮 本 正 俊**

モリブドリン酸を還元して得られるいわゆるヘテロポリ青を有機溶媒で抽出して吸光定量することを検討し, 次の方法を得た. ヒドラジンで還元して得たヘテロポリ青をアセトフェノンまたは3-methyl-1-butanolで抽出し, 抽出層の785 mμの吸光度を測る. 青色は1時間以内安定である. 操作はきわめて簡単であり, また, 抽出しない方法に比べて共存イオンによる妨害が少ない. 定量範囲はそれぞれ, 0.1~4 μg または 0.2~6 μg であって, 従来の方法よりきわめて鋭敏である.

1 ま え が き

微量のリンを信頼性よく定量できるいわゆるヘテロポリ青法について先に報告¹⁾したが, 定量感度をさらに上げるために, ヘテロポリ青を有機溶媒で抽出する吸光定量法を検討した. モリブドリン酸を有機溶媒で抽出し, これを塩化第一スズ溶液とふって還元する従来の方法²⁾³⁾は, あまり鋭敏でなく, また, 操作も簡単でない. 従来最も鋭敏と思われていた方法はLueckおよびBoltzの方法⁴⁾である. この方法では, 有機溶媒で抽出したモリブドリン酸を加水分解し, 得られるモリブデン酸の230 mμにおける吸光度を測って10~50 μg/100 mlのリンを定量するが, 操作が簡単でない. これに反して, 著者の方法は操作がきわめて簡単であり, 長波長部における吸光度を測るので予測しない誤差を生ずるおそれが少

ない. 本法によると0.125~4 μgのリンが定量でき, 従来知られているリンの吸光定量法のいずれよりも鋭敏である. なお, 並木⁵⁾はn-ブタノールで抽出してPO₄ 2~30 μgを定量する同様な方法⁶⁾を極く最近発表した.

2 定 量 法

本法は3でのべる実験結果を基にして組立てられたものである. リンを発色させてヘテロポリ青にしたときの青色が薄い, または, ほとんど認められない場合には, 本法が適用される. 青色が濃くて抽出に適当でない場合は, 溶液が透明ならば抽出しないで, 水溶液の820 mμにおける吸光度を測って定量⁷⁾できる. このため, 新しく供試溶液をとって発色し直さなくても, リン0.1~30 μgの広範囲量を定量できる.

2.1 装置と試薬

特に断らない限り, これらのものは前報¹⁾で用いたものと同様である. 有機溶媒は次のように精製してから用

* 微量リンの吸光定量法の研究 (第2報)

** 東海電極製造株式会社技術研究所: 藤沢市大鰐天神台