示差熱分析法によるカルシウムとマグネシウムの シュウ酸塩混合物中の各成分の定量*

武内 次夫， 斎 藤 謙**

示差熱分析計によるカルシウムとマグネシウムのシュウ酸塩の混合物の中の各成分の定量を行なった。カルシウムの定量は示差熱曲線の 850°C 付近の吸熱のピーク（カルシウム塩の脱 CO_2 による）と 220°C の吸熱のピーク（両塩の結晶水の脱離による）とのおおのの面積比を，またマグネシウムの定量は 510°C 付近の吸熱のピーク（マグネシウム塩の脱 $\text{CO}+\text{CO}_2$ による）と 220°C の吸熱のピークとのおおのの面積比をとることにより 10～80% 含有物について約 7% の相対誤差で定量可能であった。つづいてフタル酸水素カリウムを内部標準とする定量法についても研究した。

1 緒 言

示差熱分析法は熱分析のうちでも能率と感度のよいものであり，従来の静的な熱特性のみでは解決できない動的な状況下での熱の収支を比較的容易に求められることに特長を有する。無機窯業関係¹⁾，地質鉱物関係²⁾などでは古くからこの示差熱分析が有効な分析の手段として使用されていたが，以前から行なわれていた方法では測定，記録，炉の温度制御などを主として手動で行なうことが多く，従って非常に労力と時間を要し，しかも得られた結果が再現性に欠ける。このような理由から主として定性分析的研究が行なわれ，定量分析としては注目すべき報告はほとんど見あたらない。しかし最近では，熱電対の起電力を安定に増幅して記録し，また炉の温度を任意のプログラムに従って作動させることも可能になるなどの機器上の進歩³⁾⁴⁾によって上述の難点が解決されつつある。そこで，著者らはここに述べた自動化された示差熱分析装置による定量分析への応用として，無機物の試料としてカルシウムとマグネシウムのシュウ酸塩の混合物の中のおおのの定量を石英小型ルツボを用いて行ない，一応の結果を得た。

2 装 置

2.1 試置の概要

使用した装置は理学電気株式会社において試作した簡易型示差熱分析計を用いた。試料容器，熱電対，電気炉，温度制御装置，記録計などから成り立っており，その各部については以下に述べる。

* 示差熱分析法による定量分析の研究（第1報）

** 名古屋大学工学部工業分析化学教室：名古屋市千種区不老町

2.2 試料容器

純ニッケル製円柱状ブロックで3個の穴を有し，そのおのおのに試料，熱的中性物質（対照用）および熱的中性物質（温度測定用）をつめた透明石英製小ルツボを入れるようになっている。透明石英製小ルツボは外径7 mm，高さ23 mm，肉厚1 mmの円筒で底部に約10 mmの突起があり，その部分に下から熱電対をそう入するようにして直接試料と熱電対とが接触しないようになっている。

2.3 熱電対および記録計

熱電対は示差用および温度測定用ともにアロメル-クロメル（径0.3 mm）を用いた。記録計は日立製 VKP 型電子管式（記録紙の有効幅150 mm，送り速度100 mm/hr，6打点式，打点間隔7.5秒）を用いた。6打点のなかで5打点を示差熱記録用に，残りの1打点を温度記録用にした。示差熱電対の起電力は大倉電気（株）製微小直流電圧計により増幅して記録計に入れた。この電圧計は最高感度が $\pm 25\mu\text{V}$ フルスケールであるが，本実験では主として $\pm 250\mu\text{V}$ フルスケールで測定した。

2.4 電気炉

たて型管状炉式でヒーターはカンタル線の無誘導内巻式，炉内有効直径は50 mmであった。2.2にのべたニッケルブロックは磁製の円管で支えられ，その外側に不透明石英製マントル（外径36 mm）をかぶせ，さらにその外側からこの電気炉で加熱する。

2.5 温度制御装置

石英マントルの外側に装着した白金-白金ロジウム熱電対の起電力を千野製電位差計式自動温度調節計に入れて，その信号で瞬時制動モーターを駆動させてそれによりスライダックをまわして電気炉加熱用電流を加減することにより直線的に温度を上昇させた。本実験では装置

その他の関係で 240°C/hr (毎分 4°C) の割合で上昇させた場合が最も結果がよかったので, この昇温速度によった。

3 熱的中性物質および試料

本実験に使用した熱的中性物質および試料は次のとおりであった。

熱的中性物質: 示差熱分析において使用される熱的中性物質としては一般に α -アルミナ, 石英粒, 空気などがあげられる。この実験は最高温度が 900°C であり, 試料が無機塩の粉体であるなどの理由から α -アルミナを使用した。これは日本軽金属製の純度 99.5% のものであった。

シュウ酸カルシウム: 市販特級品 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を用いた。このものは重量分析の結果純度 99.85% であった。

シュウ酸マグネシウム: 市販特級品および純金属マグネシウムより当実験室でつくったもの ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を用いた。重量分析の結果いずれも 100.15% の純度であった。

4 実験

4.1 実験条件

加熱速度: 従来の示差熱分析の定性的実験においては, 示差熱曲線 (D.T.A 曲線) のピークを鋭くすることに重点をおくことが多く, そのために昇温速度は 600°C/hr (毎分 10°C) が多く採用されていた⁵⁾。一方, 本実験においては定量分析を行なうために, 上述のようにピークを鋭くすることももちろんたいせつではあるが, 特にベースラインの安定した再現性のよい結果を得る必要がある。そのような立場からすると毎分 10°C という昇温速度はやや早過ぎると考えられる。また, 本実験において使用した装置は 480°C/hr (毎分 8°C) までの昇温速度が得られるようになっているが, 種々実験の結果 240°C/hr (毎分 4°C) で行なうのが結果がよかったので, この昇温速度で行なった。

試料の量, 粒度, 充てんについて: 試料は許すかぎり多量につめる程熱の出入が多くてピークが大きく記録されるわけであるが, あまり多量につめすぎると加熱中に試料がその温度において完全に変化し切らないというおそれがある。一方, ピークの大きさは記録計のほうの感度を安定に動作する範囲内で上げてやることにより解決できる。種々実験の結果, 使用した石英小ルツボの大きさなどから再現性ある結果を得るのには約 $100 \sim 120\text{mg}$ の試料が適当であることがわかった。試料の粒度につい

ても再現性のある結果を得るためにはなるべく一定にすべきであり, この実験では 100 メッシュを通ったものを用いた。試料の充てん状態に関しては一般にはかなり強く上部から試料を圧入してできるだけ空気を少なくするようにして行なわれている。しかるに, この実験では加熱過程において脱水 (結晶水の), 脱一酸化炭素, 脱炭酸ガスなどの脱ガス反応があり, あまり固く試料をつめるとこれらの脱離したガスが試料内から円滑に放出されず, ある時間後にこの閉じこめられたガスが急激に放出されるために試料が飛散し装置が汚染されるのみならず, 再現性ある結果を得ることはできない。そこで, 本実験では試料を入れた小ルツボを軽く 10 回たたくことにより空気をなくするという方法を取り, 満足すべき結果を得た。

4.2 シュウ酸カルシウムの示差熱曲線

シュウ酸カルシウム (一水塩) を 4.1 に記した方法で小ルツボにつめ, 熱的中性物質として α -アルミナの $100 \sim 120\text{mg}$ を使用して毎分 4°C の昇温速度で示差熱曲線を描かせ, Fig. 1 にそれを示した。Fig. 1 に見られるように, まず 220°C 付近に吸熱のピークがあり, 次に 480°C 付近を中心として発熱のピーク, 最後に 850°C 付近を中心とする吸熱のピークがある。すなわち, 第一のピークは結晶水の脱離によるものであり 次はシュウ酸カルシウム中の一酸化炭素が脱離してこれが空气中で加熱しているために酸化されて発熱するためのものであり, 最後のピークは前の反応で炭酸カルシウムに変化した試料から炭酸ガスが脱離して酸化カルシウムになるための吸熱によるものである。

Fig. 1 DTA curve of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heating rate: 4°C/min Sample: 120mg
Reference: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.3 シュウ酸マグネシウムの示差熱曲線

シュウ酸マグネシウム (二水塩) を 4.2 に記したと同

様にして示差熱曲線をとり、Fig. 2 にそれを示した。すなわち、前と異なって 220°C と 510°C とに吸熱のピークが存在している。この 220°C のピークは2分子の結晶水の脱離によるものであるが、次の 510°C のピークは一酸化炭素と炭酸ガスの脱離が同時に起り、この吸熱反応のほうが大きくてたとえ一酸化炭素の酸化があっても発熱が小さく、結局全体として吸熱のピークとして現われたものである。そしてそれ以後、 900°C まで加熱しても全く変化は認められない。

4.4 カルシウムとマグネシウムのシュウ酸塩混合物の中のカルシウム分の定量

Fig. 1, Fig. 2 からみられるように、カルシウム塩では 480°C (発熱) と 850°C (吸熱) のピークがあり、他方、マグネシウム塩では 510°C (吸熱) のピークがあってこれらは重ならないと考えられる。DTA 曲線のピ

Fig. 2 DTA curve of $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Heating rate: $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Sample: 120mg
Reference: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 3 DTA curve of mixture of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1:1)

Heating rate: $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Sample: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 60mg
+ $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 60mg Reference: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

ークの面積と反応物質の量との間には Speil-Kerr¹⁰⁾ により比例関係が成立することが提唱されているから、これらのピークを利用してその面積の比をとることによって定量を行なうことを試す。そこで、カルシウムとマグネシウムのシュウ酸塩を 1:1 の重量比でよく混合したものをつくりその DTA 曲線をとった。それを Fig. 3 に示した。それによると 220°C の脱水のピークは重なるが、つづいての 480°C , 510°C , 850°C のピークは分離している。以下簡単のために 220°C のピークを I, 480°C を II, 510°C を III, 850°C を IV と名付け、これらの面積の比をとることから定量を行なった。面積を測定するにはおのおののピークにつき DTA 曲線のベースラインを結んでその上の曲線を上質のケント紙に写し取り、その図形を切り抜いて目方を測ることにした。

実験は種々の割合にカルシウムとマグネシウムの塩を混合し、その約 100mg をとって DTA 曲線をとる、各ピーク的面積を測ってそれよりピークの対の面積比を計算し、カルシウム塩の重量比 (%) との関係を検量線として描いた。その結果は Fig. 4 および Fig. 5 に示した。

面積比をとる組み合わせはいろいろ考えられるが、実験の結果、IV の面積/I の面積および IV の面積/III の面積の対が良好であった。ピークの性質からもわかる

Fig. 4 Relation between wt. % of Ca-salt and ratio of peak area [Peak IV (Ca)/Peak I (H_2O)]

Heating rate: $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Reference: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 5 Relation between wt.% of Ca-salt and ratio of peak area [Peak IV (Ca)/Peak III (Mg)]

Heating rate: $4^\circ\text{C}/\text{min}$ Reference: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

ように Fig. 4 の検量線は比較的直線性がよいが, Fig. 5 のそれは対の分母にマグネシウムの反応によるピークの面積をとる関係上, カルシウムの量が多くなるにつれて急激に上方に向って立ち上がる. また DTA 曲線において, ピーク IV の頂点の温度はカルシウムの量が減少するにつれて低温へと移動する。

4.5 カルシウムとマグネシウムのシュウ酸塩混合物の中のマグネシウムの定量

4.4 の方法によって得た DTA 曲線 (Fig. 3) のマグネシウムのピークの面積と他のピークの面積の比から, 前と同様にしてマグネシウムの定量を行なった. 測定の結果 III の面積/I の面積および III の面積/IV の面積の対が使用できることがわかった. マグネシウム塩の量 (%) とピークの対の面積比の関係を Fig. 6 および Fig. 7 に示した. Fig. 7 の検量線は 4.4 で既に述べたようにピークの性質上マグネシウムの量がふえるにつれて上向に立つようになる。

以上の結果から見られるように, 重量比が 10:1 程度以上に大きくなると検量線において面積比の変化が極端に大きくまたは小さくなり, またピークの対において一方のピークの面積が小さくなるためにその測定誤差が増大し, 全体として実験結果に再現性を欠き定量値の信頼度が低下する. 検量線の使用可能な範囲は両成分ともに 10~90% の間であり, 一方が微量となる場合は定量できない. なお, これらの実験の精度を測った結果を Table I および II に示した.

Fig. 6 Relation between wt.% of Mg-salt and ratio of peak area [Peak III (Mg)/Peak I (H_2O)]

Heating rate: $4^\circ\text{C}/\text{min}$ Reference: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 7 Relation between wt.% of Mg-salt and ratio of peak area [Peak III (Mg)/Peak IV (Ca)]

Heating rate: $4^\circ\text{C}/\text{min}$ Reference: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Table I Determination of Ca-oxalate in mixture Ca and Mg oxalate and its relative error

Mixed Ca-oxalate (%)	Peak IV (Ca)/Peak I (H_2O)			Peak IV (Ca)/Peak III (Mg)		
	Peak area ratio	Found Ca-oxalate (%)	Relative error (%)	Peak area ratio	Found Ca-oxalate (%)	Relative error (%)
15	0.16	14	-7	0.56	14	-7
	0.18	15	0	0.59	15	0
	0.21	16	+7	0.64	16	+7
50	0.76	50	0	2.50	48	-4
	0.80	52	+4	2.75	50	0
	0.80	52	+4	2.88	52	+4
80	1.23	77	-4	7.00	79	-1
	1.26	80	0	7.10	80	0
	1.28	84	+5	7.70	83	+4

Table II Determination of Mg-oxalate in mixture of Ca and Mg oxalate and its relative error

Mixed Mg-oxalate (%)	Peak III(Mg)/Peak I(H ₂ O)			Peak III(Mg)/Peak IV(Ca)		
	Peak area ratio	Found Mg-oxalate (%)	Relative error (%)	Peak area ratio	Found Mg-oxalate (%)	Relative error (%)
15	0.14	14	-7	0.08	14	-7
	0.15	15	0	0.08	14	-7
	0.15	15	0	0.09	15	0
50	0.36	47	-6	0.34	48	-4
	0.37	50	0	0.35	50	0
	0.38	52	+4	0.36	52	+4
80	0.49	77	-4	0.62	78	-3
	0.50	80	0	0.64	80	0
	0.52	85	+6	0.70	84	+5

4.6 内部標準法による定量法

以上述べた方法では、定量の場合に目的成分のピークの面積と両成分の結晶水のピークの面積比および相手成分のピークの面積との比をとった。これに代わる方法としていわゆる内部標準添加法による定量方法が考えられる。示差熱分析法における内部標準物質として具備すべき条件としては次のことが考えられる。i) その物質の熱的ピークが安定で再現性のよいこと、ii) ピークの感度のよいこと、iii) そのピークが試料中の物質のピークと重ならないこと、iv) この物質の添加によって目的成分のピークの安定性に変化を及ぼさないこと、などと思われる。そこで、本実験に適するような内部標準物質について種々実験をしたところ、フタル酸水素カリウムがほぼ満足すべきものであることを知ったので、それを定量に使用した。

Fig. 8 にはフタル酸水素カリウム単独 (約 120mg) の DTA 曲線を示した。すなわち、300°C 付近にかなり鋭い吸熱のピークを与える⁸⁹⁾。これは 2 分子のフタル酸水素カリウムから 1 分子の無水フタル酸と 1 分子の水が脱離するときの吸熱反応によるものである。次に 430°C 付近と 480°C 付近に小さい吸熱のピークを与えるが、その他はベースラインが少しずつ変動するだけで、850°C 付近まではほとんど目立ったピークは認められない。よって、この 300°C 付近のピークを内部標準として使用できるのではないかと考え、フタル酸水素カリウム 20mg とシュウ酸カリウムおよびシュウ酸マグネシウムのおのおの 50mg ずつとりよく混合して DTA 曲線をとった。Fig. 9 がその実験結果であり、これによると 300°C 付近のフタル酸水素カリウムの分解によるピークは他のピークに無関係に現われる。つぎに 480°C 付近のカルシウムによるピークは Fig. 8 と比較してわかるように、吸熱と発熱と相反するため全体として若干発熱のピークが小さくなり、よってこのピークを用いてはカル

シウムの定量はできないと考えられた。510°C 付近のマグネシウムのピークと 850°C 付近のカルシウムのピークは前の Fig. 3 と比較してもほとんどフタル酸水素カリウムの添加による悪影響は認められなかった。以上の結果から、フタル酸水素カリウムの 300°C 付近のピークを内部標準として使用が可能であると思われた。

Fig. 8 DTA curve at KH phthalate

Heating rate: 4°C/min Sample: 120mg
Reference: α -Al₂O₃

Fig. 9 DTA curve of mixture of KH phthalate, CaC₂O₄·H₂O and MgC₂O₄·2H₂O

Heating rate: 4°C/min Sample: KH phthalate 20mg, CaC₂O₄·H₂O 50mg, MgC₂O₄·2H₂O 50mg

そこで、カルシウム塩とマグネシウム塩を種々の割合で混合してその 100mg をとり、これに内部標準物質としてフタル酸水素カリウム 20mg を加えてよく混合し、その DTA 曲線をとった。これらの曲線から、カルシウムについては 850°C のピークの面積/フタル酸水素カリウムのピークの面積に対するカルシウムの重量比 (%), マグネシウムでは 510°C のピークの面積/フタル酸水素カリウムのピークの面積に対するマグネシウムの重量比 (%) の関係から検量線をつくり、これを Fig. 10 に示した。検量線はワン曲したが、カルシウムでは 10~80%, マグネシウムでは 10~90% の範囲で定量に使用することができる。

Fig. 10 Relation between wt. % of Ca or Mg salt and ratio of peak area (Internal standard method)

- (1) KH phthalate as internal standard; Heating rate, 4°C/min; Reference, α - Al_2O_3 Ca/KH phthalate
(2) Mg/KH phthalate

5 考 察

以上の実験結果から見られるように, DTA 曲線のピークの対の面積比と重量比 (%) との関係を検量線とすることにより定量分析を行なうことができた。これらの実験よりカルシウムおよびマグネシウム塩の混合物中の各成分を 10~80 または 90% の範囲で 7% 程度の相対誤差で定量できる。内部標準法についても研究し, フタル酸水素カリウムを使用して一応成功したが, さらに感度がよく, また DTA 曲線の特性がより定量に適するよう内部標準物を研究することにより, 精度の向上をはかることができると思われる。一般に, DTA による分析では試料容器に白金を使用し, 充てん方法も密にする方法が多くとられているが, 本実験では前に記したように石英ルツボを用い, 試料をあらくつめる方法によって一応の結果を得た。またこの実験では, 空気中で加熱を行なったため 480°C, 510°C の反応はいずれも一酸化炭素の酸化反応の加わったやや複雑なものであるが, これを不活性ガス (アルゴン, ヘリウムなど) のなかで行なうときにはこの酸化反応は防止され, よって, より簡単かつ正確な結果が得られるのではないと思われる。著者らは白金容器を用い, 不活性ガス中においての実験も実施する予定でいる。また記録計に打点式を使用した, ペン書き連続式記録計を使用するとさらに有効と思われる。

(昭和 37 年 4 月, 日本化学会第 15 年会において発表)

文 献

- 1) S. Gordon, C. Campbell: *Anal. Chem.*, **27**, 1102 (1955).
- 2) C. W. Beek: *Am. Mineralogist*, **35**, 985 (1950).
- 3) P. F. Kerr, J. L. Kulp: "Differential Thermal Analysis of Reference Clay Mineral Specimens", American Petroleum Institute Project, 49, Rept. No. 3, Columbia Univ. (1949).
- 4) 大坪義雄, 加藤忠蔵: 本誌, **4**, 666 (1955).
- 5) R. C. Mackenzie, K. R. Farquharson: *Compt. rend. XIX Congr. géol. int.*, Alger, 1952, **18**, 183 (1953).
- 6) P. F. Kerr, J. L. Kulp: *Am. Mineralogist*, **33**, 387 (1948).
S. Speil, L. H. Berkelhamer, J. Pask, B. Davices: *U. S. Bureau of Mines. Tech. Paper*, 664 (1945).
- 7) S. Speil, L. H. Berkelhamer, J. Pask, B. Davices: *U. S. Bureau of Mines. Tech. Paper*, 664 (1945).
R. H. S. Robertson, G. W. Brindley, R. C. Mackenzie: *Am. Mineralogist*, **39**, 118 (1954).
- 8) H. J. Borchardt: *J. Chem. Education*, **33**, 103 (1956).
- 9) R. Belcher, L. Erdey, F. Paulik, G. Liptay: *Talanta*, **5**, 53 (1960).

☆

Determination of calcium and magnesium oxalates in mixture by differential thermal analysis. (Studies on determination by differential thermal analysis. I.) Tsugio TAKEUCHI and Ken SAITO (Institute of Technoanalytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Chigusa-ku, Nagoya).

100mg of sample (mixture of calcium oxalate-monohydrate and magnesium oxalate dihydrate) was analyzed with a differential thermal analyser under heating rate of 4°C/min. DTA curve exhibited four peaks, including a peak of endothermic reaction with liberation of crystallizing water from the two compounds (220°C, peak I), another peak of exothermic reaction with liberation and oxidation of CO from calcium oxalate (480°C, peak II), another peak of endothermic reaction with liberation of CO and CO₂ from magnesium oxalate (510°C, peak III), and the last peak of endothermic reaction with liberation of CO₂ from calcium compound (850°C, peak IV).

Determination of calcium was run by an analysis of the relationship between the ratio of peak area (peak IV/peak I or peak IV/peak III) and weight percentage of calcium oxalate. That of magnesium was run by the same method as calcium, where the ratio of peak area to be used was peak III/peak I or peak III/peak IV. Ten to 80% of calcium oxalate in magnesium oxalate or the reverse was determined within -7% error. An internal standard method with KH-phthalate was also studied.

(Received June 20, 1962)