mium could be minimized by the use of potassium persulfate fusion in the chemical pretreatment. Sensitivities (ppm/1% absorption) were: Ti 1.4, V 1.1,

Ni 0.3, Cr 0.2, Pb 0.9 and Bi 0.8. The detection limits were about one tenths of the above concentrations. (Received Sept. 21, 1968)

差動走査熱量法，示差熱分析法および熱重量分析法による 石こうの定量分析*

橋詰 源蔵， 網田 佳代子**

(1968 年 12 月 2 日受理)

差動走査熱量計 (DSC) による $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ - CaSO_4 各混合系の定量分析方法について検討した。

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 混合系の分析において， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 2 段階の加熱脱水に相当する二つの吸熱ピークを明りょうに分離させるための測定条件について検討した。その結果，試料容器としてふたに小さなピンホールをあけたアルミ製の密封型の容器を用い，昇温速度を大きくして測定した場合にピークの分離は良好であった。またこの測定条件では，測定誤差の一つの原因になると考えられる $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ の脱水ピークのあとに現われる CaSO_4 の結晶化による発熱ピークが小さくなった。

DSC による方法と従来より行なわれている示差熱分析法および熱重量分析法と比較した結果，DSC による方法は迅速でしかも精度のよい方法であることがわかった。

1 緒 言

焼き石こうとして一般に用いられている硫酸カルシウムの半水合物 (以下半水石こうという) 中には，しばしば硫酸カルシウムの 2 水合物 (以下 2 水石こうという) が混在し，また最近では，水に可溶性である (III) 型の結晶形を有する無水の硫酸カルシウム (以下無水石こうという) を含む焼き石こうが製造されている。

焼き石こうの品質は，その中に混在する 2 水石こうあるいは無水石こうの量によって著しく左右される。したがってその組成を知ることは重要なことである。

分析方法については従来より種々検討されている。たとえば 2 水，半水および無水石こうの結晶形の差を利用した X 線回折による分析法¹⁾²⁾，2 水および半水石こうの加熱による脱水を利用した示差熱分析法 (以下 DTA 法と略記)³⁾ および熱重量分析法 (以下 TGA 法と略記)⁴⁾

などがある。これらの諸方法のうちの DTA 法に対応して，最近になって開発され，その利用が急速に広められつつある差動走査熱量計を用いる方法 (以下 DSC 法と略記) がある。

ここで DTA 装置と DSC を簡単に比較する。DTA は試料と不活性標準試料との間の温度差を測定するのに対し，DSC は試料と標準試料の各ホルダーを同一温度に保つために補償回路から供給される電力を記録する。しかもチャート紙上に記録されたピークの面積はかなり正確に熱量に比例する。また小さな試料ホルダーは加熱炉を兼ねており，その熱容量が小さいので加熱速度は最大で 1 分間 80°C と非常に大きく，しかも装置に試料を入れて所定の温度にセットして測定を開始するまでに要する時間は数分以内である。

著者らはこのような特徴をもつ DSC を中心にして熱分析法による工業分析法を検討していく予定であるが，本報では DSC 法による石こうの分析法について検討した結果およびそれと従来の方法すなわち DTA 法，TGA 法との比較について報告する。

* 差動走査熱量法，示差熱分析法および熱重量分析法による工業分析法の研究 (第 1 報)

** 兵庫県立工業試験場：神戸市須磨区行平町 3 丁目

2 実 験

2.1 試 料

2 水石こう: 塩化カルシウム水溶液と硫酸ナトリウム水溶液を反応させ, 得られた 2 水石こうの沈殿をろ過し蒸留水で洗浄したのち, 乾燥を速くするためにメチルアルコールとエチルエーテルを流しよく吸引したのち 80°C で乾燥した.

半水石こう: 上記の 2 水石こうを硝酸中で加熱脱水することにより調製した⁵⁾. ろ過乾燥の手順は 2 水石こうの場合と同様である.

無水石こう: さきの 2 水石こうを 250°C で 8 時間加熱脱水して調製した.

なお, これらの各試料を X 線回折により検討した結果, 各試料とも他の石こうの存在は認められなかった.

2.2 装置および測定条件

2.2.1 DTA 法および TGA 法 装置は理学電機 (株) 製の複数炉型の自動記録式示差熱天びん装置で, DTA および TGA の同時測定が行なえるものを使用した. 試料容器は白金製で, 直径 7 mm, 深さ 19 mm のものを用い, これに 300 mg の試料を詰めて測定に供した. 装置の操作条件は示差感度 ± 500 , $\pm 250 \mu\text{V}$, 重量感度 ± 50 , $\pm 25 \text{ mg}$, 昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 記録紙速度 $180 \text{ mm}/\text{hr}$ であった. なお, 不活性標準試料としては α -アルミナを使用した.

参考のために 2 水石こうと半水石こうを 5:5 の割合で混合した試料の DTA 曲線と TGA 曲線を Fig. 1 に示した. また DTA ピークの大きさの測定法および重量変化の測定法もあわせて示した. なお簡単にするために 2 水石こうが脱水して半水石こうに変化する反応に相当する第 1 段の吸熱ピークを A ピーク, 半水石こうが無水石こうに変化する脱水反応に対応する第 2 段の吸熱ピークを B ピークと呼ぶことにする.

2.2.2 DSC 法 装置はパーキンエルマー社製の DSC-1B 型を用いた. 試料ぎらはアルミ製のものを用いた. 測定の条件については次に述べる.

2.2.3 DSC 法による測定条件の検討 開放型の試料ぎらを用い, 2 水石こうと半水石こうを 5:5 の割合で混合した試料を乾燥窒素気流中で DSC で測定したサーモグラムを Fig. 2 の (I) に示した. この測定条件ではピークの立ち上がりは明確でなく, 二つのピークの分離も良好でない. したがってピークの高さまたは面積を測定するためのベースラインの取り方が困難であることがわかる. このことより面積測定の方法を簡便にし, 誤差を少なくするためには, ピークの分離をよくする測定条件が必要であると考えられる. なお, DTA 法における

Fig. 1 DTA and TGA curves of the mixture of dihydrate and hemihydrate (5:5), and measuring methods of DTA peak intensity
Range: $\pm 250 \mu\text{V}$; Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$; Sample weight: 300 mg; Atmosphere: Air

Fig. 2 DSC curves of the mixture of dihydrate and hemihydrate (5:5), at heating rate $40^\circ\text{C}/\text{min}$

(I) Sample pan: Open, Atmosphere: N_2 ; (II) Sample pan: Pin hole pan; Atmosphere: Self-atmosphere

これらのピークの分離は, 試料容器に試料を詰める方法を考慮することにより, かなり良好になるが完全ではない.

宮崎は⁶⁾, 2 水石こうの 2 段の加熱脱水反応が水蒸気

分圧の大きな影響を受けること、すなわち減圧あるいは乾燥気流中での DTA 曲線は 2 本の吸熱ピークを示さず、2 水石こうから無水石こうまでの変化に相当する 1 本の吸熱ピークのみを示すのに対し、分解時における水蒸気分圧が高いほど 2 本の吸熱ピークの温度差は大きくなり、また分離もよくなることを示した。これらのことを考慮して、試料の詰め方、測定の方のふんい気の影響について検討した。普通の方法すなわち開放型の試料容器を用い、窒素気流中 (I) で昇温速度を変えた場合のピーク温度変化と、試料容器としてふたに小さなピンホールをあけた密封型の容器を用い、乾燥窒素を流さずに (II)、昇温速度を変化させた場合のピーク温度変化とを Fig. 3 に示した。Fig. 3 より明らかなように、(I) の測定法よりも、(II) の測定法のほうが二つのピークの温度差は大きくなり、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のときに温度差は最高になるが、第 1 段の脱水ピークのテリングは昇温速度 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のほうがより少なくなり、ピークの分離はよくなる。2 水石こうと半水石こうを 5:5 の割合で混合した場合にも同じ傾向を示す。(II) の方法でふたをはずし、窒素気流中で測定すれば、二つのピークの温度差はますます小さくなり、分離がわるくなる。これら

Fig. 3 Effect of heating rate and sample pan on the temperature of the peak max. of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

—○— Peak A: Pin hole sample pan, self-atmosphere;
 —△— Peak A: Open sample pan, N_2 ; —●— Peak B:
 Pin hole sample pan, self-atmosphere; —▲— Peak B:
 Open sample pan, N_2

のことから、(II)の方法で昇温速度 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した場合に、ピークの立ち上がりおよび分離が他の昇温速度で測定した場合に比べていっそう良好になることは、昇温速度 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の測定条件のほうが水蒸気分圧の高いふんい気にあるためと考えられる。なお、2 水石こうと半水石こうを 5:5 で混合した試料のサーモグラムを Fig. 2 の (II) に示した。

また Fig. 2 の (I) と (II) を比較すると、(I) は二つの吸熱ピークの現われたのに発熱ピークが認められる。この発熱ピークは半水石こう単独を、開放型の試料容器を用い、窒素気流中で測定した場合に、2 水石こうよりも顕著に現われるが、双方とも (II) の測定方法を用いることにより発熱ピークはほぼ消える。この原因として、水蒸気存在により、脱水後の無水石こうの結晶化が促進されるためと推察される。

なお、半水石こうでは、開放型の試料容器を使用し、窒素気流中で測定を行ない、面積測定は低温側バックグラウンドを延長して行なった。

次に試料量とピークの大きさとの関係を検討した結果、試料量とピーク面積の間にはよい直線関係があることがわかった。このこととひょう量誤差および試料容器への試料封入の難易性を考慮して、1 回の測定試料量は約 10 mg とした。

3 結果と考察

検量線は 2 水石こう-半水石こう混合系および半水石こう-無水石こう混合系についてそれぞれ 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1 の割合の混合物から作製した。またその再現性は 1:9, 5:5 の混合試料について検討した。それらの結果を次に述べる。

3.1 DTA 法

3.1.1 2 水石こう-半水石こう混合系 ここには示さなかったが、A ピークの高さ、面積および B ピークを用いた内標準法による相対高さ、相対面積と 2 水石こうの含有量との関係は佐藤³⁾の結果とよく一致した。

一方、A ピーク、B ピークの高さと面積および内標準法による相対高さ、相対面積の標準偏差を Table I に示した。Table I より Fig. 1 中に示した (I) の方法による A ピークの高さの再現性が最も良好であり、標準偏差は 5% 以下であることがわかる。

3.1.2 半水石こう-無水石こう混合系 B ピークの高さおよび面積による検量線を Fig. 4 に示した。半水石こうの含量と B ピークの高さおよび面積との間には、いずれも良好な直線関係の成立することが認められる。

Table I Comparison of the precision of values determined by various measuring methods of the peak intensity (DTA, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$)

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)		5/5			1/9		
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (g)							
Method		A peak	B peak	Ratio of A/B	A peak	B peak	Ratio of A/B
Height (1)		2.48	2.54	7.27	4.65	3.32	2.76
Height (2)		2.68	3.53	9.53	5.36	3.26	2.99
Area (1)		3.08	8.04	2.37	8.23	5.11	7.32
Area (2)		3.06	6.85	3.17	8.02	5.24	6.12

Range: $\pm 250 \mu\text{V}$; Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$; Sample weight: 300 mg; Atmosphere: Air

Fig. 4 Calibration curve of content of calcium sulfate hemihydrate by various determination methods (absolute) with DTA

Range: $\pm 250 \mu\text{V}$; Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$; Sample weight: 300 mg; Atmosphere: Air; —●— Peak area; —○— Peak height

そしてこれらの測定値の再現性はピークの面積のほうが良好で, Table II に示したように標準偏差は 5% 以下である。

3.2 TGA 法

この方法の再現性は Table III に示したように, 2 水石膏と半水石膏との混合系では標準偏差 3% 以下であり, Table II から半水石膏と無水石膏との混合系では 2% 以下で非常によい結果を与えることがわかる。

Table II Precision of the determination of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ in $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ - CaSO_4 by various analytical methods (% coefficients)

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (g)	5/5	1/9
CaSO_4 (g)		
DTA (peak area)	2.02	4.87
TGA	1.3	0.9
DSC ($40^\circ\text{C}/\text{min}$)	2.61	3.09

DTA and TGA—Range: $\pm 250 \mu\text{V}$, Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$, Sample weight: 300 mg, Atmosphere: Air; DSC—Sample pan: Open, Heating rate: $40^\circ\text{C}/\text{min}$, Sample weight: 10 mg, Atmosphere: N_2

Table III Precision of values measured by TGA (coefficient %)

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	5/5		1/9	
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (g)				
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$
Relative std. dev. (%)	2.0	3.0	2.8	1.3

Range: $\pm 250 \mu\text{V}$; Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$; Sample weight: 300 mg; Atmosphere: Air

3.3 DSC 法

3.3.1 2 水石膏-半水石膏混合系 Fig. 5 に昇温速度 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ におけるピーク面積と 2 水石膏の含量との関係を示し, Table IV に昇温速度の異なる場

Fig. 5 Calibration curve of A and B peak area vs. content of calcium sulfate dihydrate by absolute method with DSC

Heating rate: $40^\circ\text{C}/\text{min}$; Sample pan: Pin hole sample pan; Atmosphere: Self-atmosphere; Sample weight: 10 mg; —○— A peak; —●— B peak

Table IV Relative standard deviation (%) of values measured by DSC at various heating rate

Heating rate (°C/min)	CaSO ₄ ·2H ₂ O (g)			CaSO ₄ ·1/2 H ₂ O(g)		
	5/5		Ratio of peak area A/B	1/9		Ratio of peak area A/B
	Peak area A	Peak area B		Peak area A	Peak area B	
	peak	peak		peak	peak	
5	2.21	5.16	14.13	16.35	14.47	22.54
10	2.65	7.75	6.70	4.18	5.00	6.07
20	2.23	3.51	3.98	3.43	3.42	4.39
40	2.28	2.83	1.86	2.68	2.63	2.28

Sample pan : Pin hole pan ; Atmosphere : Self-atmosphere ;

Sample weight : 10 mg

合における測定値の再現性を示した。測定値の再現性は昇温速度 40°C/min の場合が最も良好である。

40°C/min 以外の昇温速度で測定した場合、測定値のばらつきはやや大きい、40°C/min と同じ傾向を示した。また B ピークの再現性は A ピークよりもわるく、しかも昇温速度が小さくなるほど偏差は大きくなっていることがわかる。このことより熱分解に及ぼすふんい気の影響は 2 段目の脱水反応ピークに、よりいっそう大きな影響を及ぼすものと考えられる。

Fig. 5 に示した 2 水石こうの検量線は DTA の場合と同様に湾曲している。この原因としては、試料の熱容量の変化、熱伝導度の差などが考えられる。Fig. 6 は熱容量、熱伝導の異なるグラファイトと α -アルミナをそれぞれ 2 水石こうに混合した試料の A ピークの面積を、2 水石こうの単位重量あたりに換算した値と混合割合との関係を示したものである。Fig. 7 は同様のことを半水石こうについて求めた結果である。Fig. 6 より、グラファイトを混合した場合には 2 水石こう単独の場合との差は認められないが、 α -アルミナを混合した場合は、半水石こうを混合した場合と同様の傾向を示している。すなわち、 α -アルミナの混合量の増加に伴って A ピークは小さくなる。一方、Fig. 7 より半水石こうの B ピークはほとんど変化しない。

以上の結果だけでは、これらの変化の原因を明らかにすることはできないが、DSC 法による測定も DTA 法の場合と同様に混合物の成分によって測定するピークの大きさに変化のあることは注意すべきことであろう。

3.3.2 半水石こう-無水石こう混合系 Fig. 8 は昇温速度 40°C/min で測定した検量線である。Fig. 8 より半水石こうの含量と B ピークの面積はよい直線性を示す。Table II には、昇温速度 40°C/min で測定したときの再現性のみ示しているが、昇温速度の小さい 10°C/

Fig. 6 The matrix effect on peak (A) area

Heating rate : 40°C/min ; Sample pan : Pin hole
sample pan : Atmosphere : Self-atmosphere ; Sample
weight : 10 mg ; —○— Graphite ; —×— α -Alumina ;
—●— Calcium sulfate hemihydrate

Fig. 7 The matrix effect on peak (B) area

Heating rate : 40°C/min ; Sample pan : Pin hole
sample pan : Atmosphere : Self-atmosphere ; Sample
weight : 10 mg ; —○— Graphite ; —×— α -Alumina ;
—●— Calcium sulfate hemihydrate

min における測定値の再現性のほうが良好である。しかし分析時間短縮の点で 40°C/min のほうが測定時間は 1/4 の 10 min で、非常に短く、標準偏差 3% という値は定量分析にとってわるい値ではない。したがってこの系の測定も 40°C/min の昇温速度で行なった。

再現性が 2 水石こう-半水石こう混合系とは逆に、昇温速度が小さいほうが良好であることは、2 水石こうの脱水により生成する半水石こうに水蒸気ふんい気が大いなる影響を及ぼすことを考慮すれば当然の結果である。

Fig. 8 Calibration curve of peak area vs. content of calcium sulfate hemihydrate by absolute method with DSC

Heating rate: 40°C/min; Sample pan: Open sample pan; Atmosphere: N₂; Sample weight: 10 mg

4 結 論

2 水石膏-半水石膏混合系および半水石膏-無水石膏混合系の DSC 法による分析方法について検討した結果, 熱分解時における水蒸気分圧を大きくするように試料を作製することによって, 1 試料につき 10 分間以内に標準偏差 3% 程度で測定可能である。そして従来より行なわれている DTA 法, TGA 法の所要時間約 1 時間と比較して, 迅速性では数段すぐれた方法であると結論できる。

終わりに, DSC の使用を許可された当試験場竹内貞治化学部長ならびに横山 督高分子研究室長に謝意を表す。

文 献

- 1) 高嶋四郎, 橋詰源蔵, 萩野友治: 日塩誌, **10**, 182 (1956).
- 2) 清水和雄, 村上正祥, 清水幸夫, 竹中況三: 同上, **12**, 130 (1958).
- 3) 佐藤克哉, 山崎 進, 千住晃三: 本誌, **16**, 1040 (1967).
- 4) 関谷道雄, 瀬戸山克己: 工化, **69**, 1833 (1966).
- 5) 千谷利三: “無機化学”, p. 238 (1959), (産業図書).
- 6) 宮崎秀甫: 工化, **70**, 261 (1967).

☆

Quantitative analysis of gypsum by differential scanning calorimetry, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis. (Studies on technical analytical methods by differential scanning calorimetry, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis. I.) Genzo HASHIZUME and Kayoko AMITA (Industrial Research Institute, Hyogo-Pref., Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe-shi)

Methods for the analysis of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ - CaSO_4 with a differential scanning calorimeter (DSC) are presented, and the results are compared with those by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA).

It is already known that the endothermic peak of dehydration ($-3/2\text{H}_2\text{O}$) of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ partially overlaps with that of dehydration ($-1/2\text{H}_2\text{O}$) of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ in thermograms of DTA and DSC, but they are clearly separated on DSC curve by using sample pan with a cover having a pin hole and by carrying out the procedure in the self-generating atmosphere and at an increased heating rate, 40°C/min.

Determination of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ - CaSO_4 is successfully done by using the open sample pan in nitrogen gas with the heating rate, 40°C/min.

Only 10 min. is needed for one measurement and the relative standard deviation is less than 3%.

The DSC method is much more simple and rapid than X-ray diffraction method, TGA and DTA.

(Received Dec. 2, 1968)

☆

☆