- 3) R. L. Bielecki, N. A. Turner: *Anal. Biochem.*, **17**, 278 (1966).
- 4) S. Katz, A. Lewis: *ibid.*, **17**, 300 (1966).
- 5) 五島文韶, 横山香寿子: 本誌, **18**, 1493 (1969).
- 6) 武者宗一郎, 越智 紘: 同上, **14**, 728 (1965).

☆

Thin-layer electrophoresis of amino acids on Japanese acid clay. Fumiaki GOSHIMA and Yuriko CHIHAYA (Faculty of Education, Gifu University, Nagara, Gifu-shi)

The separation of seven neutral amino acids by thin-layer electrophoresis on Japanese acid clay (JAC) has been described.

Glass plates ($3 \times 17 \times 0.2 \text{ cm}$) were coated with a thoroughly mixed slurry of 40 g of JAC (Nakarai Chemicals, Kyoto Japan) in 75 ml of 1% sodium salt

of carboxymethyl cellulose to 0.5 mm thickness and air-dried overnight before use. Five microliters of amino acid mixture was applied on a point 4 cm from the plate-end, and a d. c. potential of 720 volts was applied for 60 minutes through the plate saturated with 0.1N acetic acid.

The plate was dried in an oven at $100 \sim 110^\circ \text{C}$ for 5 minutes, and then a solution of 0.5% ninhydrin in 95% ethanol was sprayed. The spots of amino acids appeared after heating at $100 \sim 110^\circ \text{C}$ for 10 minutes.

A mixture of cystine tryptophan, proline, phenylalanine, tyrosine, leucine and serine was separated on a single layer.

Tryptophan gave a violet spot by heating the plate before spraying the ninhydrin solution, and this reaction was specific and was not interfered from other amino acids.

(Received Nov. 4, 1969)

差動走査熱量法および示差熱分析法のサーモグラムに及ぼす 水酸化マグネシウムの結晶粒子の大きさの影響*

橋詰 源蔵, 網田 佳代子**

(1969 年 11 月 6 日受理)

結晶粒子の大きさが熱分析に及ぼす影響について、試料として水酸化マグネシウムを用い、示差熱分析装置、差動走査熱量計を使って検討した。

電子顕微鏡、電子線回折、X線回折、表面積測定により、試料として用いた水酸化マグネシウムがひずみの少ない、表面のかなりきれいな単結晶粒子であることを確かめた。

サーモグラムのピーク立ち上がり温度(分解反応開始温度)は示差熱分析法、差動走査熱量法ともに結晶粒子の大きさに依存しない。ピーク頂点温度と粒子の大きさとの間には、特に差動走査熱量法において指数関係が存在した。

ピーク面積については、示差熱分析法では希釈して充てん効果を除くと必ずしも結晶粒子の大きさと順とは一致しない。差動走査熱量法では粒子の表面積との間に直線関係が存在することを認めた。

1 緒 言

熱分析法のうちでよく用いられている示差熱分析(以下 DTA と略記)を行なう場合、分析結果に影響を及ぼす因子として、装置、測定条件、試料の状態などがある。たとえば、試料粒子の大きさとその分布が熱分析に

及ぼす影響についての Speil¹⁾, Norton²⁾ などの報告は相反する結果を得ている。これは DTA 法の測定条件の統一が困難なことを意味している。したがって DTA 法による定量分析では、データの誤差が 10% 前後であればよいといわれている。

最近急速に発展してきた差動走査熱量計(以下 DSC と略記)は多数の成書に紹介され、また著者らも前報³⁾に述べたように、その測定誤差は 2~3% 以下でピーク面積は熱量にかなりよく比例する。

著者らは粒子の大きさが熱分析結果に及ぼす影響につ

* 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2報)。第1報は橋詰源蔵, 網田佳代子: 本誌, **18**, 838 (1969)

** 兵庫県立工業試験場: 神戸市須磨区行平町3丁目

いて、かなりきれいな単結晶粒子の水酸化マグネシウムについて、DSC により検討し、DTA による結果と比較した。

2 実 験

2.1 試 料

試料として用いた結晶粒子の大きさの異なる水酸化マグネシウムは、著者ら⁴⁾が前に酸化マグネシウムの性質について検討したと同じ方法で製造した。粒子の大きさの異なる水酸化マグネシウムをつくる他の方法として、異なる塩の水溶液反応などがある⁵⁾。著者らはこれらの製法による残留イオンの相違による効果などを避けるため、アース製薬社製の塩基性炭酸マグネシウムを原料として用いた。塩基性炭酸マグネシウムを 400~900°C の間の各温度で恒量 (56.9% 重量減少) になるまで加熱分解し、得られた酸化マグネシウムに脱炭酸した水を反応させ、水酸化マグネシウムの沈殿をろ過したのち、乾燥を早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、炭酸ガスの吸収を避けるために真空乾燥を行なった。なお、生成した水酸化マグネシ

ウムはX線回折により酸化マグネシウムが存在しないことを確かめた。

2.2 水酸化マグネシウム結晶粒子の性状

前述のように製造した水酸化マグネシウム結晶粒子の性状を、電子顕微鏡、X線回折装置、ソーフトメーターを用いて測定した。

電子顕微鏡は日本電子(株)製を用いた。Fig. 1 に塩基性炭酸マグネシウムを 600°C, 900°C で加熱分解した酸化マグネシウムおよびそれから得られた水酸化マグネシウムの電子顕微鏡写真を示す。Fig. 1 より明らかなように、塩基性炭酸マグネシウムの加熱温度が高いほうが酸化マグネシウムの結晶粒子が成長し、水酸化マグネシウム粒子の大きさは酸化マグネシウムの大きさに依存する。また写真の黒化度の違いから、粒子の厚さの増加が認められる。

Fig. 2 に制限視野法による電子顕微鏡像と電子線回折

Fig. 1 Electron micrographs of magnesium oxide and magnesium hydroxide

Electron micrograph

Electron diffraction pattern

Fig. 2 Electron micrograph and electron diffraction pattern by field limiting method of magnesium hydroxide

図形を示す。水酸化マグネシウム粒子が六方晶のきれいな単結晶であることがわかる。

結晶粒子の大きさは、理学電機(株)製のX線回折装置を用いて測定した。ターゲットは銅、フィルターはニッケルを用いた。測定条件は 走査速度: $1/4, 1/8 (2\theta)/\text{min}$, 時定数: 8 sec, 管電圧: 40 kV, 記録紙速度: 2 cm/min とした。

Fig. 3 に酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムのX線回折図形を示す。回折線の半値幅の広がりには石英を用いて得られた補正曲線を用いて求め、Scherrer の式によって結晶子の大きさを算出した。回折線強度および結晶子の長さ、厚さを Table I に示す。Table I から明らかなように原料の熱分解温度が高くなるにしたがい結晶の厚さは長さに比べ著しく成長することを示している。

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO

表面積はパーキンエルマー社製ソフトメーターを用い、BET の式により窒素の吸着量から求めた。また別にX線回折法で求めた結晶子の大きさを用い、水酸化マグネシウムを正六角板状単結晶粒子、比重 2.39 として表面積を算出した。その結果も Table I に示した。X

Table I Some characters of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ prepared from MgO obtained by calcining $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at various temperature

Temperature calcining $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (°C)	Diffraction intensity (Relative)			Crystallite size (Å)		Surface area (m^2/g)	
	$I_{(001)}$	$I_{(110)}$	$I_{(110)}/I_{(001)}$	$D_{(001)}$	$D_{(110)}$	By X-ray diffraction	By adsorption of nitrogen
450	91	76	0.35	58	367	118	107
500	100	90	0.38	106	480	74	86
600	93	85	0.38	100	525	74	72
650	95	93	0.41	202	822	41	50
800	100	101	0.42	635	1550	17	14
900	100	100	0.42	610	1380	19	21

線回折法から求めた表面積の値と BET 法より求めた値はよく一致した。これらのことから、試料の水酸化マグネシウムは細孔の少ない、かなりきれいな表面を持つ単結晶粒子である。

2.3 DTA 法

装置は理学電機(株)製自動記録式示差熱、熱重量同時測定装置を用い、測定条件は示差感度： $\pm 25 \sim \pm 250 \mu\text{V}$ ，昇温速度： $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，記録紙速度： $180 \text{ mm}/\text{h}$ ，試料容器：白金製直径： 7 mm ，深さ： 19 mm ，試料量：約 300 mg ，対照試料：原料塩基性炭酸マグネシウムを 900°C 以上で分解させて生成した酸化マグネシウムを用いた。水酸化マグネシウム試料のかさが異なるため、対照試料として用いた酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムを $1:1$ ， $3:1$ ， $7:1$ ， $15:1$ ， $31:1$ ， $63:1$ の割合で混合し、希釈効果について検討した。

ピーク面積は DTA 法，DSC 法ともにピークにそって切り抜いた紙の重量より測定した。

2.4 DSC 法

装置はパーキンエルマー社製を用い、測定条件は昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，感度： $4 \text{ mcal}/\text{sec}$ ，記録紙速度： $20 \text{ mm}/\text{min}$ ，窒素気流中でアルミ製オープンサンプルパンを用いた。

試料量とピーク面積の関係を Fig. 4 に示す。試料量とピーク面積は直線関係を示す。相対標準偏差は 3% 以下である。一般に DSC 法では試料量 30 mg 程度まで

Fig. 4 Curve of peak area with DSC vs. weight of $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; Atmosphere: N_2

はピーク面積と直線関係が存在するが、本実験においては、試料が多い場合分解ガスの影響で Fig. 5 に見られるようにサーモグラムに乱れを生じ、ピーク面積の測定が困難なため、試料量は約 2 mg とした。

Fig. 5 DSC thermogram of a large amount of $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; Atmosphere: N_2 ; Sample weight: About 10 mg

3 結果と考察

3.1 DTA 法

DTA 曲線のピーク立ち上がり温度は結晶粒子の大き

Fig. 6 Dilution effect on temperature of peak max. with DTA

Range: $50 \mu\text{V}$; Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$; —○— 450°C ; —●— 500°C ; —△— 650°C ; —×— 800°C

さに依存せず, $340 \pm 3^\circ\text{C}$ であった. ピーク頂点温度と結晶粒子の大きさおよび希釈効果についての結果を Fig. 6 に示す. ピーク頂点温度は希釈割合の増加とともに低温側へ移行し, 結晶粒子が大きくなるにしたがって高くなる.

DTA 曲線のピーク面積の結果を Fig. 7 に示す. 面積はそれぞれの希釈割合における面積を同一試料量に換算した結果である. 原料加熱温度 800°C の試料はかさが低く, 希釈による充てん効果は少ないが, 原料加熱温度が低くなるにしたがい充てん効果は大きく, 希釈度によるピーク面積の変化が大きくなる. じゅうぶんに希釈された時点において, ピーク面積の変化は必ずしも結晶粒子の大きさ順に従っていないことが認められる.

Fig. 7 Dilution effect on peak area of DTA

Range: $50 \mu\text{V}$; Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$; —○— $450^\circ\text{C}/\text{min}$; —●— $500^\circ\text{C}/\text{min}$; —×— $800^\circ\text{C}/\text{min}$

3.3 DSC 法

DSC 法から得たサーモグラムのピーク立ち上がり温度は $327 \pm 3^\circ\text{C}$ である. 脱水分解開始温度が結晶粒子の大きさによらないことは DTA 法と一致するが, 昇温速度, その他の条件が異なるため温度の相違* が認められる.

次にピーク頂点温度と粒子の長さの関係を Fig. 8 に

Fig. 8 Relation between crystallite size ($D_{(110)}$) and temperature of peak maximum with DSC

Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; Atmosphere: N_2 ; Sample weight: About 2 mg

示す. 結晶子の長さとはピーク頂点温度の間に指数関係が存在し, 脱水分解反応速度が結晶粒子の長さの影響を受けることを示し, DTA 法と同じ結果を示している. 水酸化マグネシウムの脱水分解反応が六方晶の層中を水が 2 次元拡散することによって進行することは結晶学的にも当然である. またこのことは Anderson ら⁶⁾が TGA を用いた等温熱分解実験から証明している.

ピーク面積と試料の比表面積との関係を Fig. 9 に示す. ピーク面積は試料の表面積と直線関係にある. Vaivads ら⁶⁾の報告によると塩基性炭酸マグネシウムを

Fig. 9 Relation between specific surface area and peak area by DSC

Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; Atmosphere: N_2 ; Sample weight: About 2 mg

* 化学便覧では水酸化マグネシウムの分解温度は 350°C と記載されているが, Anderson や他の報告⁷⁾では 247°C などの低い温度が認められ, 分解温度は試料の作製法および測定法によって異なる.

300~1400°C の温度で処理して酸化マグネシウムを生成した場合、塩基性炭酸マグネシウムを分解させた温度が低いほど酸化マグネシウムは活性であり、それらの酸化マグネシウムを水和して得られる水酸化マグネシウム生成熱は 8.2 から 9.4 kcal/mol の異なる値であり、これは酸化マグネシウムの表面積の相違と構造欠陥が原因である。著者らが用いた試料はほとんどひずみのない、完全に近い単結晶であるから、ピーク面積（分解熱）の差は表面積（結晶粒子の大きさ）に依存すると考えられる。結晶粒子の大きさによる分解エネルギーの違いを次のように考える。すなわち、結晶エネルギーは結晶の表面層よりも内部層において大きく、内部層と表面層との占める割合により分解エネルギーが異なる。大きな結晶粒子ほど分解エネルギーが大きくなり、すなわち定量的分析を行なうとピーク面積が大きくなるのであろう。

4 結 論

表面のかなりきれいな、ひずみの少ない単結晶に近い粒子の大きさの異なる水酸化マグネシウム試料の熱分析を行なうと、サーモグラムのピーク立ち上がり温度およびピーク頂点温度は DTA 法、DSC 法ともに同じ傾向を示し、分解開始温度は粒子の大きさに依存しないが、分解速度は粒子の大きさの影響を受け、特に DSC ではピーク頂点温度と結晶粒子の長さとの間に指数関係があることを認めた。

またピーク面積については、DTA 法では粒子の大きさ順の系統的な変化は認められない。一方、DSC 法では表面積と直線関係にあることが明らかになった。

以上のことから、DSC を用いて熱分析を行なう場合、得られる結果は試料の大きさに依存し、熱量測定との誤差の原因になることが推察される。逆にこのように感度、精度のよい DSC を使うことにより、結晶状態についての知見を得られる可能性が存在すると思う。

終わりに、本研究において電子顕微鏡による測定にご協力いただいた当試験場横山 崇金属分析研究室長、DSC の使用を許可された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。

（昭和44年4月、日本化学会第22年会において発表）

文 献

- 1) S. Speil, L. H. Berkelhamer, J. A. Pask, B.

Davis : *U. S. Bur. Mines, Tech. Papers*, 664 (1945).

- 2) F. H. Norton : *J. Am. Ceram. Soc.*, **22**, 541 (1939).
- 3) 橋詰源蔵, 網田佳代子 : 本誌, **18**, 838 (1969).
- 4) 橋詰源蔵, 新井祥文, 石野通雄, 高嶋二郎 : 兵庫県工業奨励館研究報告, 5 (1966).
- 5) 白根文男, 杉森敏郎, 吉沢四郎, 岡田辰三 : 工化, **62**, 956 (1959).
- 6) A. Vaivads, V. A. Vishnevskaya : *Latrijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser.*, 643-50 (1965); *Chem. Abstr.*, **64**, 16717 (1966).
- 7) P. J. Anderson, R. F. Horlock : *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1993 (1962).

浜野健也 : 窯協, **71**, 101 (1963).

☆

Effect of the particle size of crystalline magnesium hydroxide on differential scanning calorimetry and differential thermal analysis.

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

Magnesium hydroxides, $Mg(OH)_2$, of various particle size were prepared by suspending magnesium oxide, MgO , in the water free from CO_2 at room temperature for a period enough to the hydration about a week. The MgO was obtained by heating basic magnesium carbonate ($5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$) at 400~900°C.

The $Mg(OH)_2$ was observed under an electron microscope and examined by electron diffraction by field limiting method. Consequently, it was recognized that each particle of $Mg(OH)_2$ was a nearly perfect single crystal. The size of the crystallite and the crystallinity were determined by X-ray diffraction method. The surface area was measured by adsorption of nitrogen or by calculation from the size of crystallite, the values being in good agreement.

The temperature at which an endothermic peak on the thermogram in differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) starts is independent on the particle size of $Mg(OH)_2$.

The maximum temperature of the peak rises exponentially with increasing size of the crystallite. The relation between the peak area of DTA and the particle size is not systematic, but the peak area in DSC decreases in inverse proportion to an increase of the surface area of $Mg(OH)_2$.

(Received Nov. 6, 1969)

☆

☆