示差熱分析による粉末試料の定量性の検討

(昭和41年4月15日受理)

山本 明・丸田 道男・津山 光^{*1}

示差熱分析 (DTA) によりステアリン酸, 安息香酸, アントラセンの融解の熱ピークを種々の条件で求めた。その結果, ピーク面積は主として雰囲気ガスの影響を強く受け, 試料量 20~100 mg の範囲では試料の種類, 加熱速度が異なっても, 面積と試料量は良い比例関係をしめた。これを面積と熱量の関係として表わすと雰囲気ガスが等しい場合, どの測定結果もほとんど同じ勾配の曲線となり, 各曲線はほぼ同じ位置に集まること, すなわち DTA ピークと熱量を関係づける比例定数はほぼ一定であることがわかった。空気中と熱伝導性の良いヘリウムガス中の測定とをくらべると曲線の勾配は約 2:1 であった。したがって, DTA によって熱量を求める場合試料内の熱伝達は主として粒子間に存在する雰囲気ガスの影響をうけることを考慮しなければならないことがわかる。

1 緒 言

示差熱分析によって得られる熱異常ピークから簡単にエンタルピー変化量を推定する方法はよく用いられており, この原理を利用して定量することができる。熱伝導方程式を厳密に解くことは不可能に近いが, 適当な条件を仮定して, 温度差対時間の関係でえがかれた熱異常ピークと試料の反応のエンタルピー変化量との間に比例関係の成り立つことをしめすことができる。これに関する研究は極めて多いが, たとえば Vold, Speil, Kerr¹⁾ などは試料と中性物質 (基準物質) の熱的特性 (比熱, 熱伝導率等) が近似できると仮定して, ピーク面積とエンタルピー変化の比例性を理論づけている。一方, Boersma²⁾ は試料の熱伝導率が比例定数に含まれるうえ, 熱電対を通じて熱損失があるので, DTA による定量は注意深く行なわなければならないとしている。Boersma が DTA に対して行なった解析によれば

T : 温度, θ : 温度差, r : 半径, a : 試料充てん時の半径,
 t : 時間, c : 試料の比熱, λ : 試料の熱伝導率, ρ : 試料の密度, q : 単位体積当りの転移熱
 とすると, 中性物質と試料に対して

$$\rho c \left(\frac{\partial T_1}{\partial t} \right) - \lambda \operatorname{div} \cdot \operatorname{grad} T_1 = 0$$

$$\rho c \left(\frac{\partial T_2}{\partial t} \right) - \lambda \operatorname{div} \cdot \operatorname{grad} T_2 = \frac{\partial q}{\partial t}$$

上の二式から, 温度差を θ として

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} - \lambda \operatorname{div} \cdot \operatorname{grad} \theta = \frac{\partial q}{\partial t}$$

境界条件として $\theta=0$ ($r=a$), $\theta=0$ ($t=t_1$: 反応開始前の時間)

$\theta=0$ ($t=t_2$: 反応終了後) とすれば

$$\rho c (\theta_2 - \theta_1) - \lambda \int_{t_1}^{t_2} \operatorname{div} \cdot \operatorname{grad} \theta dt = q$$

$t=t_2$ では $\theta_2=\theta_1$ となるであろうから

$$-\lambda \operatorname{div} \cdot \operatorname{grad} \int_{t_1}^{t_2} \theta dt = q$$

この式を半径 r の球の全体積 V について積分し, さらに面積分になおすと面積 S として

$$-S \lambda \frac{d}{dr} \int_{t_1}^{t_2} \theta dt = q V$$

円筒形試料に対しては $V/S=r/2$ であるので, この場合は

$$\int_{t_1}^{t_2} \theta_0 dt = \frac{q a^2}{4 \lambda} \quad (\text{円筒試料})$$

球形の場合は $V/S=r/3$

$$\int_{t_1}^{t_2} \theta_0 dt = \frac{q a^2}{6 \lambda} \quad (\text{球形試料})$$

ここでピーク面積は $\int_{t_1}^{t_2} \theta_0 dt$ であるので, エンタルピー変化量との間の比例定数には試料の熱伝導率が含まれることになる。

著者らは, 適当な条件を仮定して同一の熱伝導方程式から数学的に導びかれる関係式の相反する結論の適否に触れる意図はないが, 経験的に DTA による定量は可能であることを認めており, 5~10% の誤差が許容されるならば, DTA 法によるピーク面積の定量は, 転移, 融解などの熱量を推定するうえにきわめて有利な方法であると考えている。ところで, DTA の試料は液体, ブロック状試料を除いて普通粉末であり, 通常の測定では非常に緻密な状態ではなく, 気孔率の大きいことに気がつくが, これによる影響は無視されるべきではないと考える。

2 理論および実験

2.1 理 論

試料と中性物質をできるだけ熱的に等しい条件下において同時に定速で加熱し, 両者の温度差を連続的に測定して試料の熱的特性に関する知見を得ようとする方法が DTA の基本であり, 比較的短時間に測定でき, 高感度であり, したがって試料量が少なくすむという利点がある。試料内の温度分布は Smith³⁾ が簡単に説明しているが, 一般に, 温度分布は試料容器の寸法が定まれば,

図1 試料充填時の模型

*1 Akira YAMAMOTO, Michio MARUTA, Akira TSUYAMA
 株式会社島津製作所: 京都市中京区西ノ京桑原町。

1) W. J. Smothers, Yao Chiang "Differential thermal Analysis" Chemical Pub. (1958).

2) S. L. Boersma, J. Am. Ceramic Soc., 38, 281 (1955).

3) H. T. Smith, J. Am. Ceramic Soc., 34, 221 (1951).

おもに試料自身の熱伝導率によって決まるものとして解析されているように見受けられる。しかし、前述したように、通常の測定試料は粉末状であり気孔率も大きい。そこで粉末試料の場合、粒子と粒子が点接触に近い状態で接触していると仮定すると、完全に接触しているにしても、その接触面を通じて流れる熱流はきわめて小さいものであると考えられる。一方、粒子の表面は粒子にあるていど吸着している雰囲気ガスによって薄くおおわれ、それらの空間には自由に運動できる気体が存在するであろう。このように簡略化したモデルを図1に示す。気体の熱伝導率は一般に小さいが、試料粒子の状態を図1のように仮定すると、試料内の温度分布は、試料自身の熱伝導率よりも雰囲気ガスのそれによって大きく影響されることが予想される。この仮定が正しいとすれば、Boersma が誘導した式において、比例定数に含まれる試料の熱伝導の値は試料の種類によらず、測定時の雰囲気ガスが変わらなければほぼ一定になり、試料と中性物質の熱伝導率はほぼ等しいと考えた理論⁷⁾に近づいてくることになる。

この仮定がどのていどあてはまるかを検討するために、つぎの条件で実験した。

- i) 試料充てん法⁴⁾
 - a. 試料のみ
 - b. 中性物質で試料をはさむ（サンドウィッチ法）
 - c. 中性物質と均一に混合する（均一混合法）
- ii) 雰囲気
 - a. 空気中で行なう。
 - b. ヘリウムガス中で行なう。
- iii) 試料
 - a. 種類の異なった試料を用いる。
 - b. 融解ピークを利用する。
- iv) 試料量による影響
- v) 加熱速度による影響

簡単に考えて、もし Boersma のいうように試料の熱伝導率がそのまま比例定数に含まれるとすれば、条件 i) および iii) によって、ピーク面積と熱量の関係で明らかに異なった結果が得られるであろう。また、もしほとんど一定の比例関係が得られ、かつ条件 ii) で異なった結果が得られれば、雰囲気の影響が強いことになる。さらに条件 iii) で、融解のピークを利用すれば、固体→液体の変化で試料内の温度分布が変化しやすく、再現性が悪くなる可能性が大きいので、充てん法の良否の比較もできる。iv) および v) から測定条件の検討⁵⁾ができる。

2.2 実験

2.2.1 試料

表1 試料

試料	等級	融点 (°C)	融解潜熱 (cal/g)
ステアリン酸	Gaschro-Pure	69	30.4
安息香酸	資源技研熱量測定用	123	33.9
アントラセン	E. P. 試薬	217	38.6

試料は表1のものをメノウ乳鉢で粉碎し、そのまま、または中性物質と混合して試料セルに充てんした。ステアリン酸については文献値^{6,7)}によると融解熱 47.4 cal/g と記載されているが、純

度、熱量に疑問がもたれるので比熱測定^{*2)}によって計算した結果 30.4 cal/g を得たのでこの値を用いた。試料は単に融解温度と潜熱の立場から選定したもので、それ以外の理由はない。

2.2.2 装置および測定条件 装置は島津示差熱分析装置 DT-10形⁸⁾を使用した。試料セルは白金合金製で寸法は 6φ×18 mm の円筒形、熱電対は C-A 0.4 mmφ である。加熱速度は 2.5, 5, 10, 15°C/min とし、試料量は 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 mg で測定した。中性物質は α-Al₂O₃ (200 メッシュ) または溶融石英 (200 メッシュ) を用いた。試料充てん圧は 2~3 kg である。空気中の実験は静止した雰囲気で行ない、ヘリウム雰囲気の場合、石英マントルを用いて一度減圧にしたあと、約 200 ml/min の気流中で測定した。この条件では試料表面に結合した気体は完全には置換されずに残っている可能性もある。

2.2.3 充てん方法 試料の充てんは図2に示したような形で行なった。クボミの所に熱電対が挿入され十分な接触をする。(a) は試料をセルの底部に入れ、その上に中性物質を適量入れる。(b) は熱電対付近に試料を置き、その上下を中性物質で、サンドウィッチ形に充てんしている。(c) は試料と中性物質を乳鉢で均一に混合して充てんする方法で、いずれの方法でも充てんし終った状態では、基準側の中性物質の量と見かけ上同程度になるような量を充てんした。

図2 試料充填法
(単位 mm)

2.2.4 ピーク面積 面積のとり方には種々あるが、ここではピークは鋭い形をしているので、DTA 曲線で、ベースラインから折れ曲がり始めた点と、試料が融解した後の次のベースラインとピークの直線的な部分の延長線との交点を結んで閉曲線を作り、ピーク面積とした(図3)。面積測定は均質のトレーシングペーパーに写し取り切り抜いて、天びんで紙の重さを測って、重量で表示した。今回は実験の都合で2名の測定者によって行なったので、とくにこの面積測定には個人差^{*3)}が入ると考えられるが、同一の試料には同一人がかかっており、またここでは面

図3 ピーク面積のとり方

*2 この比熱測定装置については別に報告する。精度は ±1% 以内と推定され、-150°C~+100°C の温度域で使用する目的で設計した断熱形熱量計である。

*3 同一ピークに対して各測定者の測定バラツキは 2~3%, 個人差は 2% 程度であった。

7) E. W. Washburn "International Critical Tables of Numerical Data, Chemistry and Technology. Volum V"

8) 山本明, 分析化学, 11, (9), 943~951 (1962).

4) 山本, 丸田, 秋山, 島津評論, 20, 75 (1963).

5) 山本明, 分析化学, 12, 26 (1963).

6) 日本化学会編, "化学便覧",

積と熱量の関係, すなわち曲線の勾配が一定であるかどうかを知
ることを主目的としているので, とくに個人差による補正は行な
っていない。

2.3 結果

ピーク面積と試料量の関係は, 図4に示したように, パラッキ
はあるが比例関係を示し, とくに加熱速度に深く関係するとは思
われない。このことは他の試料や充てん法を変えた場合も同様で

表2 充てん法によるピーク面積のパラッキ

充てん法	面 積 (mg)				
	1*	2*	3*	平 均	バラッキ(%)
図2(a)	50.5	53.5	57.5	53.8	±2.9
(b)	44.0	45.0	53.2	47.4	±4.0
(c)	28.9	31.5	29.8	30.1	±1.1

条件 試料安息香酸 60 mg, 加熱速度: 10 C/min, 中性物質: SiO₂,
雰囲気: 空気。
* 回数

図4 ピーク面積と試料量の関係

試料: 安息香酸, 中性物質: α -Al₂O₃, 雰囲気: 空気
昇温速度 (°C/min) ●: 2.5, ◎: 5, △: 10, □: 15

図5 ピーク面積と試料量の関係

試料: ステアリン酸, 雰囲気: 空気

あった。結果を整理して, 実験値の平均的位置を通る曲線を求め
て比較した。一定条件下のピーク面積の再現性は表2に示すよう
に, 3回の測定では試料と中性物質を均一に混合する図2(c)
の方法がもっとも良いが, ピークの大きさは図2(a)がもっと
も大きい。

3種の試料についての測定結果を図5~図7に示す。いずれも
縦軸はピーク面積, 横軸は試料量である。図からわかるように,
20~100 mgの間では, 充てん法によって大きさは異なるが, 直
線関係が成り立つ。

このままでは面積と融解熱量の関係が明らかでないので, 試料

図6 ピーク面積と試料量の関係

試料: 安息香酸, 雰囲気: 空気

図7 ピーク面積と試料量の関係

試料: アントラセン

図8 ピーク面積と融解潜熱の関係

雰囲気: 空気

図 9 ピーク面積と融解潜熱の関係
雰囲気：空気

図 10 ピーク面積と融解潜熱の関係
雰囲気：空気

量を熱量に換算してプロットしなおしたものを図 8～図 10 に示す。図 8 は試料をセル底部に充てんする方法で試料によって曲線の形、大きさが異なるが、図 9 および図 10 に示すサンドウィッチ形の充てん法と中性物質と均一混合する充てん法の場合、勾配はある範囲ではほぼ等しい。図 9, 10 で曲線が完全に重畳しないのは、①比熱に対する考慮が払われていないこと、②粒子の接触面を通して流れる熱がまったく無視できるわけではないこと、③試料純度が必ずしも明確でないこと、④測定者による個人差、⑤雰囲気ガスの熱伝導率が温度によって変化すること、⑥熱電対起電力が完全に直線的ではないこと、などを考えれば、このていどのずれはありうると考えられる。

図 11 は雰囲気ガスを He ガスに換えた場合の結果で、図にはこれを熱量との関係になおしたものである。雰囲気を変えた場合、このように顕著な変化を示すことがわかる。空気と He ガスの熱伝導率は約 7 倍の差があるが、面積と試料量の関係では約 2 倍しか

図 11 ピーク面積と試料量の関係

図 12 ピーク面積と融解潜熱の関係

図 13 石英粉末の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移の DTA ピーク
6φ×18mm セル使用
基準物質 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10°C/min

変わらない。これについては種々推測できるが、ここでの考察はさしひかえる。別の実験で石英粉末の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移を示す熱ピー

タの真空度による形の変化を定性的に観察したので、これを参考のため図13に示す。石英の粒度は200メッシュで、加熱速度は10°C/min, 6φ×18mmの白金合金セルを使用している。図13で明らかなように、真空度が高くなるにつれてピーク幅が広がり、試料内部の温度分布が雰囲気ガスの影響を強く受けることがわかる。

3 結 論

従来 DTA ピークからエンタルピー変化を求める方法を熱伝導の方程式から理論的に取り扱った研究においては、試料の気孔率の大きいことを考慮し、雰囲気ガスが伝熱におよぼす効果に対して注意している報告はないように見受けられる。著者らが行なった実験では、①測定した試料が3種の有機物である、②ステアリン酸については融解の潜熱は文献値と大きく異なる、③雰囲気ガスは空気とヘリウムの2種である、⑤完全にヘリウムガスに置換されたことを確認していないなどの理由で、速断は許されないが、すくなくとも実験結果は雰囲気による影響が試料粉末の熱伝導の相違よりも大きいこと、したがって、同様な測定条件のもとでは、DTAによる定量は試料の熱伝導の良否によらず可能であることを示している。なお初めに仮定したモデルによれば、当然粒子の

大きさや形状、表面エネルギーなどもピーク面積による定量性と関係していると考えられる。粘土鉱物の DTA では粒子径を小さくするとピークが小さくなり、またピーク位置もずれると報告⁹⁾されているが、このことは結晶がくずれるということも考えられる以外に、試料粒子径の減少によって接触面積が増加して、温度分布の状態が変化するというものも考えられる。

従来の研究に加えても気孔率、接触面積、粒子表面に吸着されている気体薄膜などを考慮して理論的に取り扱うことができれば、理論と実際の間の関係をより密接に結びつけることができる。

また高温域では輻射による熱交換が増加するが、このような温度域では、理論的取り扱いがさらに複雑になるであろうし、たとえば脱水エネルギーの測定など試料の分解によって雰囲気が変わる場合も検討すべきであろう。このように理論的な取り扱いでは、非常に複雑な種々の問題があるが、経験は DTA による熱量の測定が可能であることを示しているの、熱量測定の基準となる物質を適当に選び、注意深く測定すれば、DTA の定量的な応用範囲拡大の可能性はきわめて大きいものと考えられる。

- 9) W. WM. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis" John Wiley & Sons. (1964).

双子型熱量計による液相反応の動力学的研究

——実験装置の試作と無水酢酸の水和反応の解析——

(昭和41年4月15日受理)

高 島 巖^{*1}・米 山 勝 久^{*2}・渡 辺 国 雄^{*3}

複雑な化学反応の厳密な動力学的検討は容易に行なうことができない。そこで実際の工業的反応装置の設計の立場で必要となる反応熱と反応速度論の見掛けの値を双子型熱量計により測定し、その実用性を検討した。

実験装置は双子型熱量計でそのおのおのは約600mlのガラス製2重槽にカキマゼ機、サーミスター、マンガニン線ヒーターおよび試料だめを有する。各熱量計の2重壁の間の空隙には伝熱抵抗を調節するために水を注入してある。各サーミスターはブリッジ回路の2辺に入れ、その温度差を連続的に記録した。

この熱量計は有効熱容量で1.25%, 伝熱抵抗の逆数で2.09%の標準偏差を持っている。精密な反応速度の測定には、その反応の活性化エネルギーの値にもよるが、大概の場合に反応による温度上昇は1°C程度以下におさえることが必要である。

この装置を用い、無水酢酸の水和反応について反応熱と反応速度に関する実験を行なった。反応熱は無限希釈度に外挿した値として $Q_{\infty}=16.1$ kcal/mol, 反応は実験した濃度範囲では1次とみなされ、その速度定数は、 $k=(40.0 \times 10^{-4}) \exp(-11.64/RT)$ sec⁻¹を得た。これらの値は混合熱や混合速度も含まれたもので見掛けの値である。

1 緒 言

実際の工業的化学反应はその現象の複雑さと多様さのため、その平衡論のおよび速度論の検討を行なうことはもちろんのこと、十分な熱化学的検討すらきわめて困難なことである。特に多品種少量生産方式を採用している製薬工業においては、その工程の長いことと、取り扱う物質の複雑さに加えて、新物質あるいは新製造法に対する過当競争と、急激な需要の変動が工業化の時間的制

約を厳しくし、かえって開発研究を経験的な方法に終始させている。

このような方法論的合理性の欠除は、実際に取り扱われている物質の基礎的データの不備にも一因があるが、これらの不可欠なデータを測定する簡便で万能的な方法や装置が存在しないことに最大の原因がある。

この問題に対する一つの試みとして、液相反応を対象とする工業装置の設計や、運転に必要なデータを得るため、双子型熱量計¹⁾

*1 Iwao TAKASHIMA 東京理科大学工学部：東京都新宿区神楽坂。

*2 Katsuhisa YONEYAMA 富士化工(株)：富士市前田。

*3 Kunio WATANABE 大内新興化学(株)：東京都板橋区前野町。

1) H. A. Skinner, "Experimental Thermochemistry Vol. 2" John Wiley & Sons. (1961) p. 157.

2) H. J. Borchartdt, F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 41 (1957).