

水酸化알루미늄 · 겔의 Grain Size 와
制酸도에 관한 研究

盧 台 宣

慶熙大學校 醫科大學

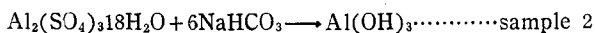
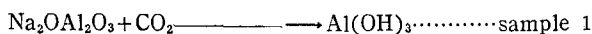
Studies on the Grain Size and Acid-consuming Capacity of Aluminium-Hydroxide Gel

Tae Sun Roe*

(Received, Feb., 15, 1972)

There are some reports in which they studied on the change of acid-consuming capacity of aluminium hydroxide resulted from the passing of time. However, the relationship between grain sizes (particle sizes) and the acid-consuming capacity of dried aluminium hydroxide gel was not been studied. And studies on the grain sizes of aluminium hydroxide gel qualified by pharmacopoeia of Korea has not been reported.

For the purpose of studying these two problems, the author prepared two-kinds of aluminium hydroxide gel as follows:



Both of sample 1 and 2 are found to be amorphous by X-ray diffraction methods, and their acid-consuming capacities were determined by the method of pharmacopoeia of Korea.

The grain size was measured by X-ray diffraction method, the particle sizes observed by electron microscopy, and the change of acid-consuming capacity with passing [of time was determined by the method of pharmacopoeia of Korea.

The results of these studies are summerized as follows:

1. The grain size was linearly enlarged as the time goes by.

The aluminium hydroxide gel gradually [crystallized in a certain period of time.

* School of Medicine, Kyung Hee University.

2. The acid-consuming capacity was in exponential function, decreased as the grain size of them enlarged.
3. One particle consists of tens of grains.
4. Grinding the sample obtained in any period of testing time in mortar did not change both their grain size and their acid-consuming capacity.
5. The grain size of dried aluminium hydroxide gel ought to be micronized less than 100\AA for maintaining the ability such as consumes 250ml of 0.1N-HCl solution per 1g of $\text{Al}(\text{OH})_3$ described in pharmacopoeia of Korea.

4. 緒 論

無定形 水酸化알루미늄·겔의 制酸도와 水溶液中에서의 老化現象에 대해서는 많은 報告가 있다. Ginsberg¹⁾ 등은 生成直後の 無定形 水酸化알루미늄·겔을 aluminogel이라고 부르고 老化와 더불어 서서히 pseudo-böhmite, bayerite 또는 hydnar-gillite로 結晶化한다고 報告하였다. 清水²⁻⁴⁾ 등은 겔의 生成條件, 老化條件 등을 系統的으로 變化시켜 生成되는 結晶形에 관한 一聯의 검토를 하였다. 兪⁵⁾는 水酸化알루미늄·겔을 各種 溫度에서 恒溫으로 保存하면서 制酸도의 經時變化를 追跡하여 溫도와 老化速度的 關係가 Arrhenius의 關係를 滿足시킬을 究明하고 이로부터 常溫에서의 老化速度를 算出하였으며 아울러 活性化에너지를 계산한 結果, 乾燥水酸化·알루미늄·겔 製造時的 溫度條件이 制酸도를 支配하는 가장 큰 因子가 된다는 事實을 理論적으로 뒷받침하였다. 또 趙⁶⁾는 老化를 阻止하기 위하여는 pH 5以下로 老化液을 調節함이 必要함을 밝혔다.

그러나 水酸化알루미늄·겔의 制酸도와 老化現象을 그 Grain의 크기의 立場에서 論한 報文은 없다.

著者は 反應物質을 달리하는 두 方法으로 水酸化 알루미늄·겔을 만드려 이들의 制酸도를 測定하고 X-선 廻折法으로 grain size를 測定하고 電子顯微鏡으로 particle size를 測定하여 制酸도와 grain size (또는 partich size)와의 關係를 經時的으로 究明하였다.

여기서 grain size라 함은 慣例에 따라 結晶性物質을 粉末로 하였을때 微細한 各個의 單結晶의 크기를 의미하며, particle size라 함은 여러개의 grain이 모여 外見上 마치 한개의 粒子처럼 보이는 것의 크기를 의미한다. 이 兩者를 區別하여 쓰기로 하였다.

實驗 및 計算

試料의 製造

試料 1 : $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 수용액에 CO_2 가스를 注入시켜 生成된 水酸化알루미늄·겔을 물로

充分히 洗滌한 다음 50°C에서 乾燥시켰다. Al_2O_3 濃度は 58.52%였다. 老化物試料은 乾燥된 狀態대로 기밀용기에 저장, 室温放置하여 使用하였다.

試料 2 : $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 의 수용액에 $NaHCO_3$ 의 수용액을 교반하면서 加하였다. 生成된 水酸化알루미늄·젤은 물로 充分히 洗滌한 다음 50°C에서 乾燥시켰다. 老化物은 試料 1의 경우와 같이 乾燥된 狀態로 기밀용기에 저장, 室温에서 放置하여 使用하였다. Al_2O_3 濃度は 53.55%였다.

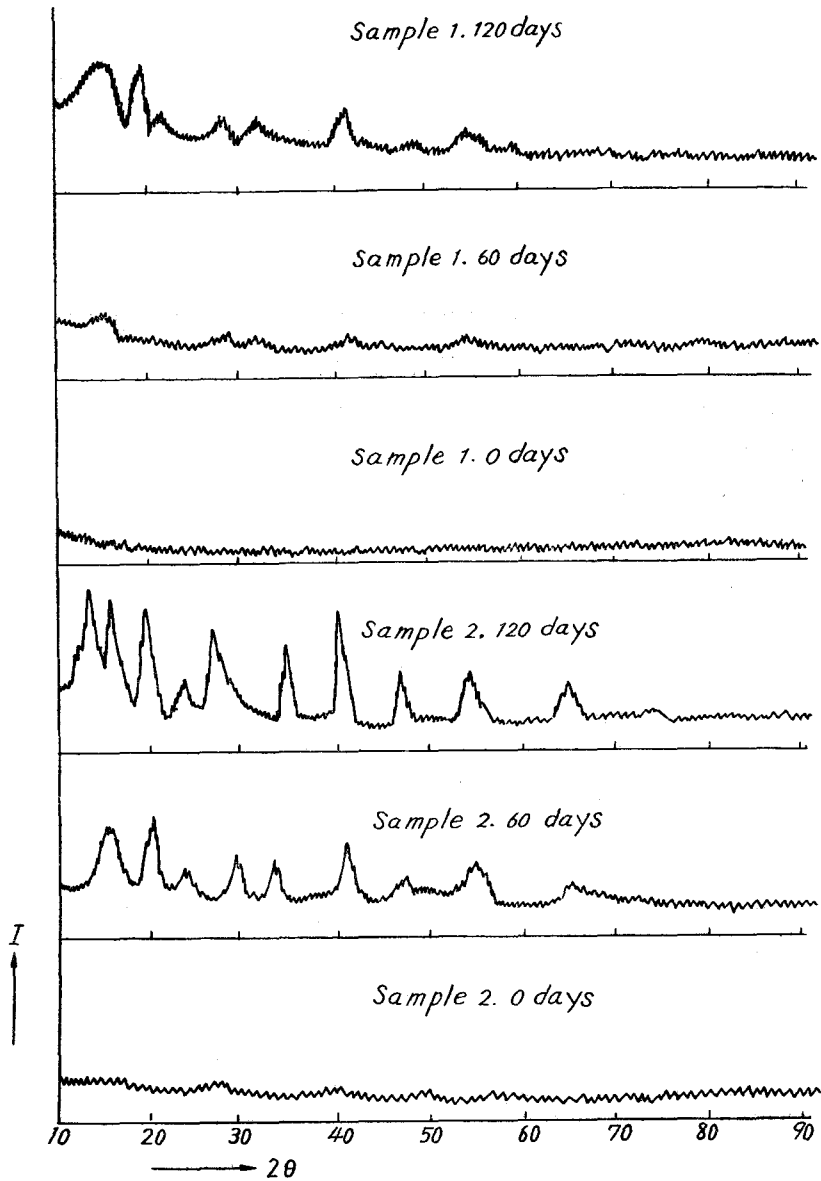


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of dried aluminum hydroxide gel with time at room temperature.

制酸度 測定

制酸도는 藥典規定에 기재된 水酸化알루미늄·겔의 制酸度測定方法에 따라 經時的으로 測定하여 Al_2O_3 1g에 대한 1/10N염산의 소모량으로 換算하여 Table 1에 表示하였다.

Table 1. Change of acid consuming capacity of dried aluminium hydroxide gel with time at room temperature.

Sample 1		Sample 2	
Time(day)	ml of N/10 HCl per Al_2O_3 1g	Time(day)	ml of N/10 HCl per Al_2O_3 1g
0	540	0	462
60	430	60	225
120	318	120	143

X-선 廻折 實驗

試料를 粉碎하여 200 mesh를 通過한 粉末試料를 使用하여 X-線粉末 廻折裝置를 利用하여 다음 條件으로 diffraction pattern을 얻어 Fig. 1에 表示하였다.

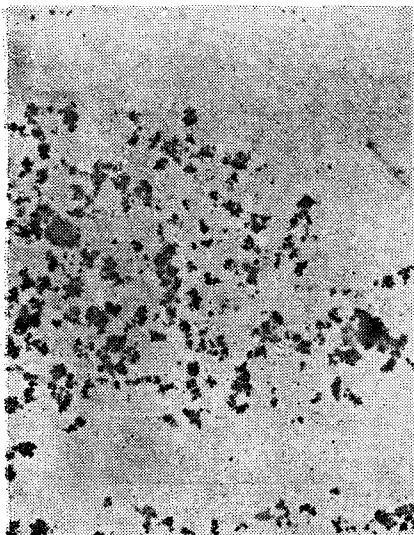
Target : Cu (Ni-filter)

走査角度範圍 : 2θ 로 $10^\circ \sim 80^\circ$

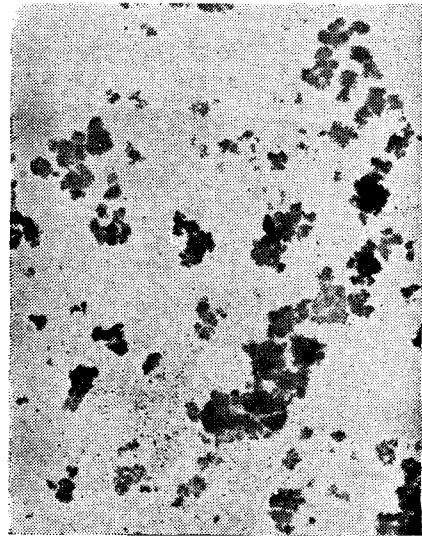
管電壓 및 電流 : 30KV, 15mA

Chart速度 : 2400 mm/hr.

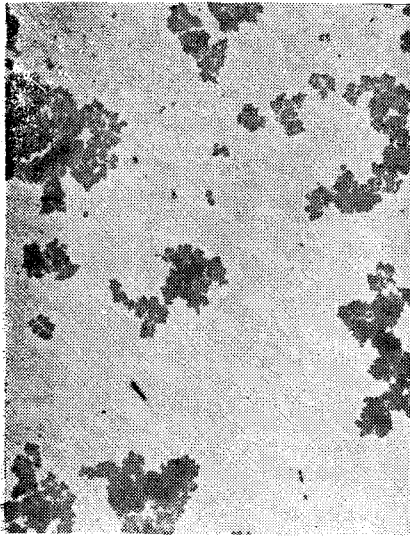
Time constant : 4



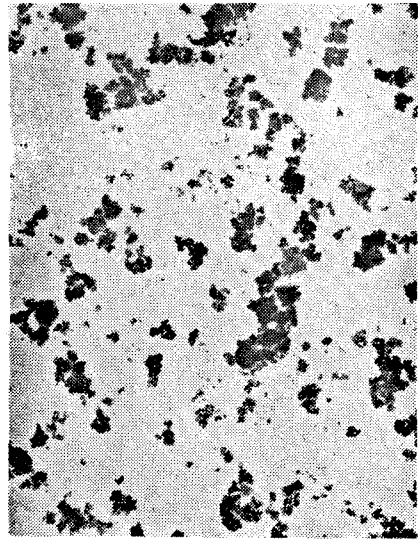
Sample 1~0 day



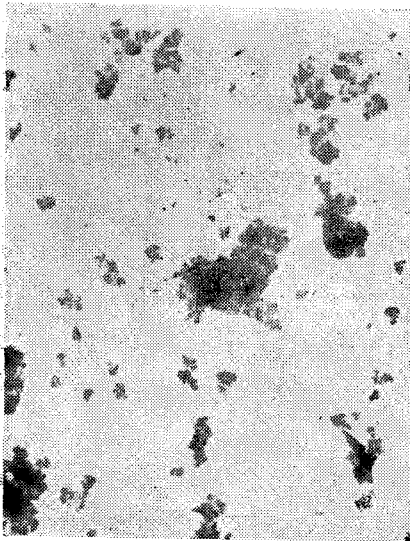
Sample 1~60 days



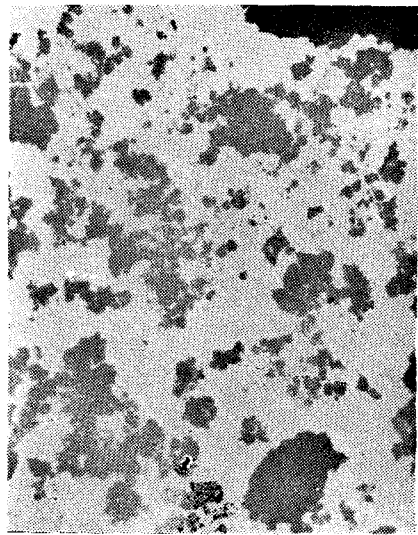
Sample 1~120 days



Sample 2~0 days



Sample 2~60 days



Sample 2~120 days

Fig. 2. Micrograms of dried aluminium hydroxide gel with time at room temperature.

電子顯微鏡實驗

60 KV 電壓과 10^{-4} mmHg진공도에서 15,000배의 電子顯微鏡 寫眞을 촬영하여 Fig. 2에도 시하였다.

2. 平均直徑이 $2 \times 10^{-5} \sim 10^{-6}$ cm인 것.

이 경우 diffraction pattern에서는 broad한 diffraction maximum이 나타난다. 이 경우 broadening 부터 Grain size를 測定하는 原理는 다음과 같다.

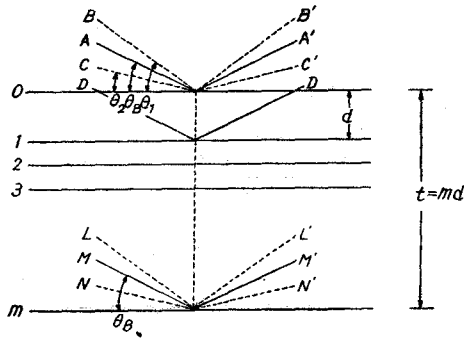


Fig. 3. Effect of grain size for X-ray Diffraction.

Fig. 3에서 제 1面과 제 2面에 의하여 散亂된 beam의 徑路差가 波長의 整數倍보다 極히 조금 相違한 값이라면 제 1面에 의하여 散亂된 beam과 正確히 半波長 位相이 相違한 beam을 散亂하는 面은 結晶面의 下部 깊이 있을 것이다. 만약 結晶이 매우 적어서 그러한 面이 存在하지 않을 경우에는 모든 散亂 beam의 完全한 相殺은 일어나지 않는다. 따라서 位相의 不一致의 程度와 crystal size 사이에는 어느 關係가 있게 된다.

예컨대 어느 特定한 反射面을 생각하여 이 面에 수직한 方向으로 晶 두께가 t인 結晶을 생각해 보자. 이런 面이(m+1)枚 있다고 하고 Bragg角 θ 는 變化하는 量이라고 생각하자. 그리고 正確히 Bragg의 法則을 滿足시키는 角을 θ_B 라고 한다.

$$\lambda = 2d \sin \theta_B$$

Fig. 3에서 A, D,M은 反射面에 대하여 正確히 角 θ_B 를 이루고 있다. 제 1面에 의하여 散亂된 beam b'는 A'와 1 波長差가 있게 되고 m번째 面에 의하여 散亂된 beam M'는 A'와 m 波長差가 있게 된다. 따라서 廻折角이 θ_B 일 경우 beam A', D',M'는 完全히 位相이 一致하며 振幅最大의 散亂 beam이 된다.

Bragg角 θ_B 로부터 極히 조금 다른 入射 beam을 생각하면 破壞의 干涉은 完全하지 못하다. 예컨대 beam B는 表面에 의한 散亂 beam B'가 m번째 面에 의한 散亂 beam L'와(m+1)波長差가 되는 程度로 θ_B 보다 조금 큰 入射角 θ_1 을 가지고 있다. 즉 結晶內에 1 枚의 面이 있고 이 面에 의하여 散亂된 beam은 表面에 의한 散亂 beam B'와 (整數+0.5)波長差의 徑路差를 이룬다. 이 2개의 beam은 서로 相殺하게 되고 結晶全體에 亘하여 다른 2枚의 面들끼리의 散亂 beam도 서로 相殺하여 全體적으로 結晶의 上半部에 의하여 散亂된 beam은 下半部에 의하여 散亂된 beam가 相殺한다. 따라서 $2\theta_1$ 의 角으로 廻折된 beam의 強度는 零이 된다. 이와 같은 方法으로 고찰하면 θ_B 보다, 조금 적은 θ_2 를 생각할때 $2\theta_2$ 의 角으로 廻折된 beam의 強度도 零이 된다. 즉 θ_2 로 入射하여, m번째 面에 의한 beam N'가 表面에 의하여 反射된 beam C'와 (m-1) 波長差를 이룬다. 角 2θ 로 廻折된 X-선의 強度는 零이 아니고 零과 角이 $2\theta_B$ 인 경우의 最大強度와의 中間值를 갖게 된다. 廻折 beam의 強度와 2θ 와의 關係를 나타내는 곡선을 Fig 4-(a)에 도시하고 bragg조건을 正確히 만족하는 廻折線을 Fig4-(b)에 도시한다.

Fig. 4-(a)의 廻折線의 幅은 結晶의 두께가 적어질수록 增大한다. 幅 B는 最大強度의 半값을 가진 곳에서 radian으로 測定된다.

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2$$

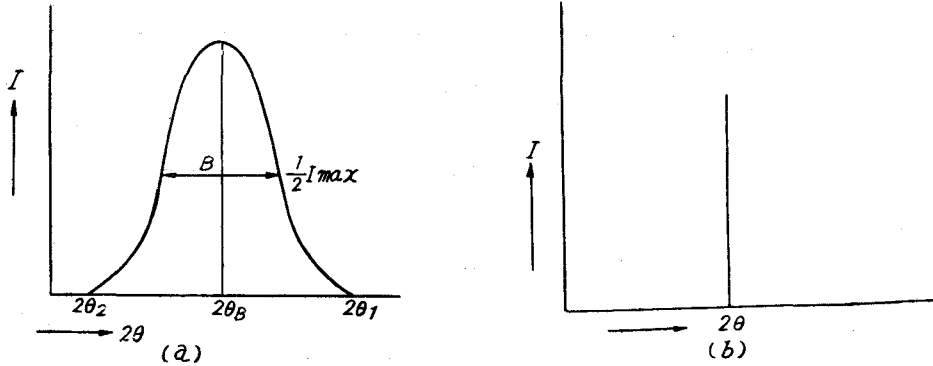


Fig. 4. Effect of grain size for X-ray diffraction curve.

이들 2개의 角에 對한 徑路差를 표시하는 式은 다음과 같다.

$$2t \sin\theta_1 = (m+1)\lambda$$

$$2t \sin\theta_2 = (m-1)\lambda$$

따라서

$$t(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda$$

따라서 $2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda$

θ_1 및 θ_2 가 θ_B 와 極히 비슷한 값을 하고 있을 때는

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B$$

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$$

따라서

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos\theta_B = \lambda$$

$$t = \frac{\lambda}{B \cos\theta_B}$$

著者は 위의 關係式을 使用하여 diffraction curve의 幅을 測定하여 grain size를 測定한 結果 Table 2 및 Fig. 5와 같은 結果를 얻었다.

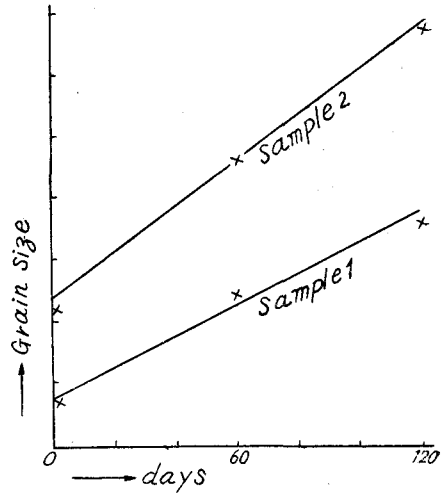


Fig. 5. Dependence of grain size upon aging time of Aluminium Hydroxide Gel.

Table 2. Change of Grain size of dried aluminum hydroxide gel with time at room temperature

Sample 1		Sample 2	
Time(day)	grain size(Å)	Time(day)	grain size(Å)
0	less than 100	0	206
60	250	60	470
120	367	120	688

Table 3. Dependence of acid consuming capacity upon grain size of aluminum hydroxide gel

Grain size(Å)	Acid consuming capacity (ml of N/10 HCl per Al ₂ O ₃ 1g)
100	540
206	462
250	430
367	318
470	225
688	143

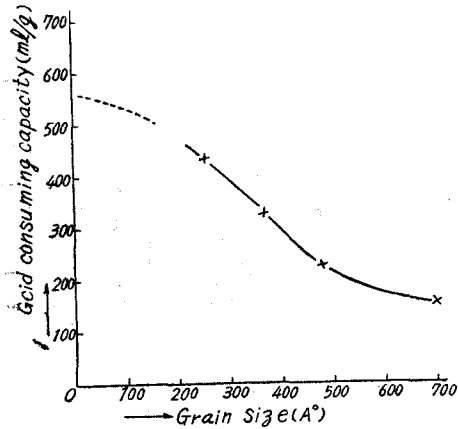


Fig. 6. Dependence of acid-consuming capacity upon grain size of aluminium hydroxide gel.

Table 1. 과 Table 2. 를 綜合한 制酸도와 grain size와의 관계는 Table 3. 과 같으며 이를 도시하면 Fig. 6. 과 같다.

3. 平均直徑이 $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}$ cm인것

이 경우는 line broadening은 없고 X-선 粉末法을 利用하기에 適合하다.

4. 平均直徑이 10^{-3} cm보다 큰 것

直徑이 너무 커서 粉末法을 使用하기에 不適當 하므로 試料의 粉碎가 要請된다.

電子顯微鏡寫眞의 檢討

Fig. 2 에 도시된 바와 같이 grain size가 커짐에 따라 particle size도 커져가고 있으며 大略 幾十個의 grain이 모여서 한個의 particle을 形成하고 있다.

X-선 분말 廻折法에 의하여 測定한 grain size와 전자현미경에 의하여 측정된 particle size는 試料(새로 만든 試料, 經時試料)를 mortar로 갈아도 아무 변화가 없었다.

結 論

1. grain size는 時間과 더불어 linear하게 커져간다. 즉 알루미늄·겔은 時間과 더불어 結晶化한다. (Fig. 5.)

2. grain size에 對한 制酸도는 grain size가 커져감에 따라 exponential function 的으로 減小한다.

3. 한個의 particle은 大略 幾十個의 grain이 모여서 形成된다.

4. 試料는 經時的인 것을 포함하여 mortar로 갈아도 grain size나 制酸도는 변하지 않는다.

5. 制酸力이 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 1g當 0.1N-HCl용액 250ml以上(藥典規定)을 소모할수 있는 grain size는 100\AA 以下이어야 한다.

文 獻

- 1) H. Ginsberg, W.Hüttig: *Z. Anorg. U. allgem. Chem.* **309**, 233(1961), **318**, 238(1962)
- 2) 清水義勝, 官重敏, 丹木好右衛門: *Kogyo Kagaku Zasshi* **67**, 138 (1964)
- 3) 清水義勝, 丹木好右衛門: *Kogyo Kagaku Zasshi* **67**, 798 (1964)
- 4) 清水義勝, 三井成秋, 丹木好右衛門; *Kogyo Kagaku Zasshi* **67**, 1190 (1964)
- 5) 俞炳嵩: 藥學會誌; **6**, 7 (1962)
- 6) 趙文惠: 藥學會誌 **8**, 37 (1964)
- 7) B.D. Cullity: *Elements of X-ray diffraction, Chapter 3*(1956)