

not only for the removal of iron matrices but also for the exclusion of an interfering component like as aluminum ion. This method was applied for the determination of magnesium contents in natural samples such as iron ore, bauxite and cement. The procedure is as followed; Place a 10 ml aliquot of acidic sample solution containing up to 100 μg of magnesium in a 50 ml beaker, and add 1 ml of ethanol. When samples are prepared from bauxite or cement, a proper amount of iron(III) is introduced by adding (1~3) ml of 0.1 M ammonium iron(III) sulfate solution. Adjust the pH to 6 ± 0.5 with aqueous ammonia to precipitate iron(III) hydroxide. Transfer the contents of the beaker completely to a flotation cell, and add 1 ml of 0.1% sodium oleate. By bubbling the sample solution with air from the lower end of the cell, agitate the iron(III) hydroxide

to float up. Filter with suction and wash the precipitate by spraying water. The filtrate and washings are combined into a 50 ml of volumetric flask and dilute to the mark with water. Magnesium concentration in the solution was determined by a.a.s. The standard addition was always carried out to exclude interferences from alkali and ammonium salts.

(Received July 7, 1980)

Keywords

Flotation

Iron

Iron(III) hydroxide precipitate

Magnesium determination

粉末 X 線回折法による亜鉛末中の酸化亜鉛の定量*

中村 利廣[®], 貴家 恕夫**

(1980 年 4 月 28 日受理)

粉末 X 線回折法を用いて、従来正確な定量法のなかった亜鉛末中の酸化亜鉛の定量方法を検討した。亜鉛末中の酸化亜鉛と同じ半値幅になるように加熱結晶化された標準酸化亜鉛を用いて検量線を作成することにより、結晶化度の差に原因する誤差を取り除いた。更に、加熱結晶化する方法と粉碎して結晶化度を低くする方法で調製した酸化亜鉛について、格子ひずみ量を比較して、加熱結晶化した酸化亜鉛のほうが、亜鉛末中の酸化亜鉛に近く、検量線作成用標準物質として適していることを見いだした。この標準酸化亜鉛を用いて、標準添加法で酸化亜鉛 (1.9~5.9)% の試料を定量した。定量下限は 0.27 %, 定量値 3.9 % のときの変動係数は 5.8 % であった。

1 緒 言

粉末 X 線回折法を用いた結晶相の定量分析の誤差は、検量線を作成する標準結晶粉末と定量しようとする結晶の間に結晶子の配向性や結晶化度に差があることに原因していると考えられる。従来の結晶相の定量分析に関する報告では、この点に関してわずかな検討しか行われていない。検討されているものには、石英の粉碎時間と回

折 X 線強度の関係¹⁾、水酸化カルシウムの粉碎時間と回折 X 線強度の関係²⁾、パイライトとマグネタイトの粒度と強度測定再現性の関係³⁾ 及び水酸化ニッケルの粉碎時間と回折 X 線プロファイルの関係⁴⁾ などがある。しかし、これらの検討例はいずれも定性的であり、定量方法に十分反映されているとは言えない。

著者はこうした状況を考慮して、フッ化カルシウムについて粉碎あるいは加熱して、様々な配向性と結晶化度の結晶粉末を作製し、回折 X 線強度と回折 X 線プロファイルの変化について検討した⁵⁾。更に、大気浮遊粒子状物質と降下粉じん中の硫酸カルシウム二水和物の定量^{6,7)} では、試料中の硫酸カルシウム二水和物と同じ回折 X 線ピーク半値幅になるように粉碎した標準硫酸カルシウム

* 粉末 X 線回折分析における試料調製方法の研究 (第 3 報). 前報は中村利廣, 貴家恕夫: 分化, **29**, 467 (1980)

** 明治大学工学部工業化学科: 神奈川県川崎市多摩区生田 5158

二水和物を用いて検量線を作成することにより, 結晶化度の差に原因する誤差を取り除いた. 又, 040 面に著しい配向性を示すスルホニルジアミドの定量⁹⁾では, 粉碎することにより試料と配向指数⁹⁾を等しくした標準スルホニルジアミドを用いることによって, 配向性の影響を取り除けることを示した.

この報告で述べる亜鉛末中の酸化亜鉛の定量方法は, 試料中の配化亜鉛と同じ半値幅になるように加熱結晶化させた標準酸化亜鉛を用いて検量線を作成し, 結晶化度の差による誤差を取り除こうとするものである. 亜鉛末中の酸化亜鉛の定量は, 酸化亜鉛を分離抽出後ポーラログラフ法で分析する方法¹⁰⁾, 亜鉛末の全亜鉛を定量して試料重量との差から酸化亜鉛量を計算する方法がある. 前者は亜鉛との分離が不完全で高値を与える傾向があり, 後者は酸化亜鉛が 0.1% 以下の試料では正確度が悪い上に, 他の成分含有量を正確に定量しておかなければならない. これに対して粉末X線回折法による定量方法は操作が簡単で, 測定の一連の繰り返し精度も良かった.

2 実 験

2.1 試 薬

酸化亜鉛: 関東化学, 特級酸化亜鉛を用いた.

シュウ酸亜鉛: 関東化学, 特級シュウ酸亜鉛を用いた.

亜鉛末: 関東化学, 国産化学, 小宗化学, 純正化学及び和光純薬の特級及び 1 級の亜鉛末, 合計 10 種を用いた.

2.2 装 置

X線回折装置: 島津製作所, GX-III B 型X線回折計にフィリップス回折用X線管球を装着して用いた. フィルターは厚さ 20 μm のニッケル膜を, 検出器はシンチレーション検出器を用いた.

粉碎装置: 石川工場, かくはんらい機 AGA 型を用いた.

電気炉: 三陽理化学機械製作所, SYK-450 T 型電気炉を用いた.

2.3 測定条件

測定にはX線管球を管電圧 30 kV, 管電流 15 mA で用いた. 回折X線強度の測定方法は回折X線ピークの形の影響が少なく, 正確度の高い面積法を用いた. 発散スリット 3 mm, 受光スリット 0.3 mm, 走査速度 0.25 $^{\circ}\text{min}^{-1}$, チャート速度 1 cm min^{-1} で回折図形を記録し, プラニメーターを用いて回折X線ピークの面積を算出した. 一連の測定の度ごとに, 試料板に詰めたまま保存してあるルチル型酸化チタン粉末の強度を測定し, 電

源電圧などによる強度の変動を補正した. すべての測定は 5 回あるいは 10 回行い, その平均値を測定値とした.

2.4 定量操作

試料亜鉛末中の酸化亜鉛と同じ半値幅になるように, 加熱して結晶化された酸化亜鉛を検量線を作成するための標準酸化亜鉛とする. 試料に標準酸化亜鉛を 1%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10% 添加したものについて, 酸化亜鉛の 002 回折X線の強度を測定する. 添加量と回折X線強度の関係線から試料中の酸化亜鉛含有量を算出する.

3 結果と考察

3.1 亜鉛末の回折図形と分析線の選択

試薬特級の亜鉛末の回折図形を Fig. 1 に示す. 図形上から同定された結晶は, 亜鉛, 酸化亜鉛及び鉛の 3 種類である. 3 成分とも純物質を測定したときの格子面間隔の値と一致した. Fig. 1 に示した典型的回折図形から, 他の回折X線と重なり合わないことを条件に, 亜鉛末中の酸化亜鉛の分析線としては, 002 回折X線が適当と考えられる.

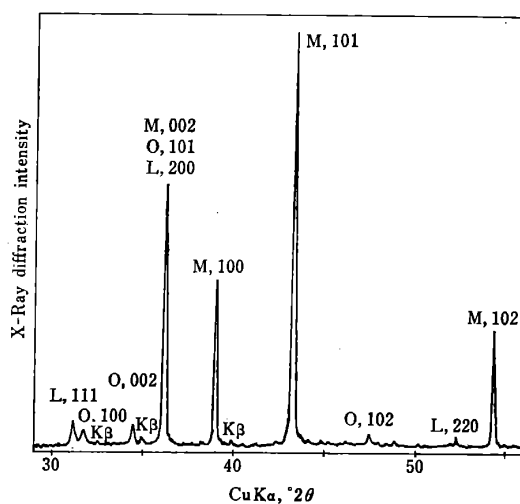


Fig. 1 X-Ray diffraction pattern of zinc powder
M: Zinc; O: Zinc oxide; L: Lead

3.2 標準酸化亜鉛の調製

亜鉛末中の酸化亜鉛の回折X線ピークは, 試薬の酸化亜鉛の回折X線ピークより半値幅が大きく, 従って結晶化度が低い. 試薬の酸化亜鉛をそのまま標準物質に用いると, 試料中の酸化亜鉛のほうが強度が低いと予想されるので, 定量結果に負誤差を生ずる原因になると考えら

れる。そこで、試薬の酸化亜鉛を粉碎して半値幅を段階的に変化させ、この中より試料中の酸化亜鉛と等しい半値幅を持つものを標準物質として用いることによって、結晶化度の差に原因する誤差を軽減することを試みた。又、シュウ酸亜鉛を加熱分解して、生じた酸化亜鉛の加熱温度を変えて、半値幅を段階的に変化させる方法も検討した。

3.2.1 粉碎する方法 試薬の酸化亜鉛を 0.5 g, 粉碎時間を変えて粉碎したときの粉碎時間と回折X線強度の関係を Fig. 2 に示す。粉碎時間と 002 回折X線の半値幅の関係を Fig. 3 に示す。

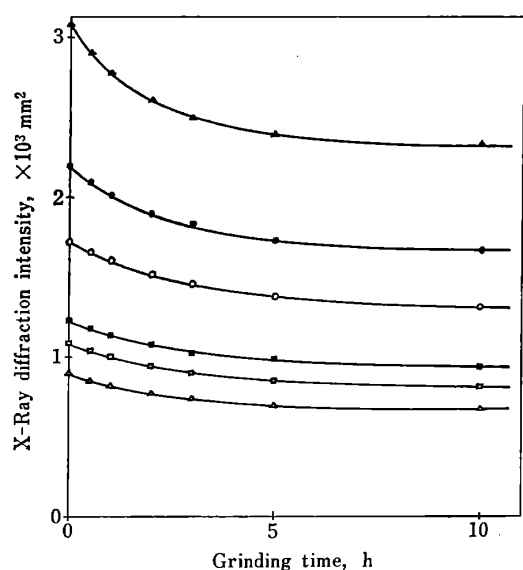


Fig. 2 Effect of grinding time on X-ray diffraction intensity of zinc oxide

Reflection : ● 100; ○ 002; ▲ 101; △ 102; ■ 110; □ 103

測定した各回折X線の強度は粉碎するに従って減少した。粉碎時間3時間までの強度減少は、3時間以後の減少に比べて著しかった。各回折X線の強度の減少率が一樣であり、強度比が変化しなかったことは、酸化亜鉛に配向性による強度の異常がないことを示唆する。更にこの結果から、以後の検討では配向性の影響について考慮する必要はないと考えられる。

002 回折X線の半値幅は粉碎が進むに従って増加した。増加は粉碎時間3時間までが著しく、3時間以後は緩やかで6時間ではほぼ一定に達した。粉碎による結晶化度の低下は粉碎の初期に起こっている。ある程度結晶が破壊すると粉碎が進まない状態に達すると考えられる。

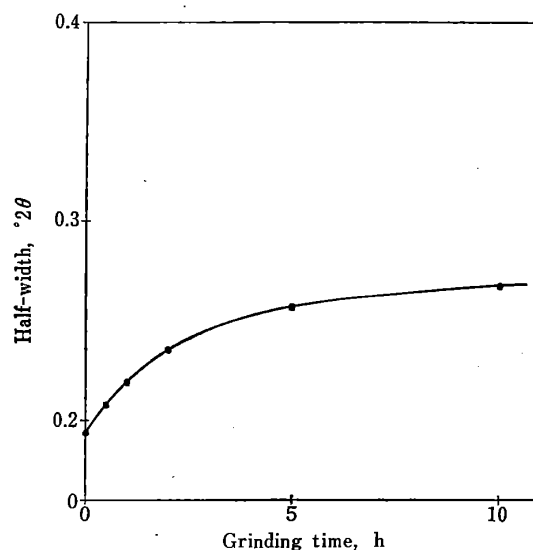


Fig. 3 Effect of grinding time on half-width of 002 reflection of zinc oxide

3.2.2 加熱する方法 シュウ酸亜鉛を電気炉中で 300°C, 3 時間加熱分解した後、生成した酸化亜鉛を 300°C から 1000°C まで加熱温度を変えて、4 時間結晶化させたときの加熱温度と 002 回折X線強度及び半値幅の関係を Fig. 4 に示す。

002 回折X線の強度は加熱温度が上昇するに従って増加した。600°C までの強度の増加は著しく、600°C 以上ではわずかな増加しか示さなかった。800°C 以上の加熱では強度は一定の値を示した。加熱による強度変化は

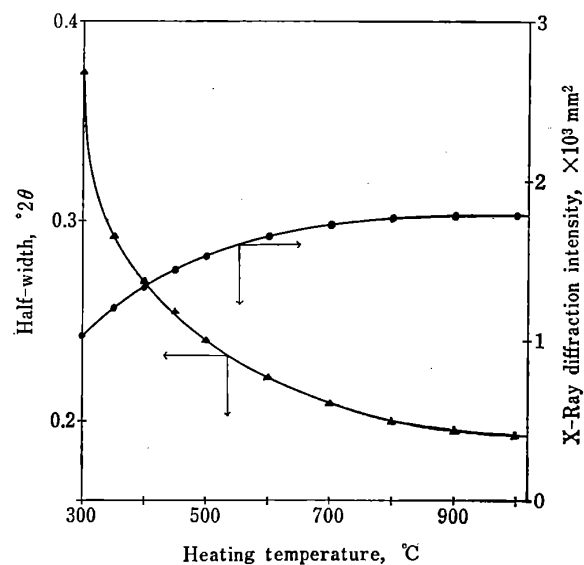


Fig. 4 Effect of heating temperature on X-ray diffraction intensity and half-width of 002 reflection of zinc oxide

● X-Ray diffraction intensity; ▲ Half-width

1040 mm² (300°C) から 1780 mm² (1000°C) までであり, 粉碎したときの強度変化の 1740 mm² (未粉碎) から 1310 mm² (10 時間粉碎) より著しかった. 002 回折 X 線以外の 100, 101, 102, 111 及び 103 回折 X 線の強度も 002 と同様に加熱により増加したが, 強度比は変化しなかった.

一方, 002 回折 X 線の半値幅は加熱温度が高くなるに従って減少した. 減少は強度の変化の場合と同様で, 600°C 以下で著しく 600°C 以上ではわずかであった. 850°C 以上では一定の値を示し, これ以上結晶化度の良くなることを示唆する.

ロットの異なる 10 種類の亜鉛末中の酸化亜鉛の 002 回折 X 線の半値幅を測定すると, 平均 $0.256^\circ \pm 0.002^\circ$ である. この値は Fig. 3 を用いると, 試薬の酸化亜鉛を 5 時間粉碎したもの, Fig. 4 を用いると, シュウ酸亜鉛の熱分解生成物を 450°C で加熱した酸化亜鉛の半値幅とそれぞれ一致している.

Fig. 5 に粉碎して半値幅を増加させた酸化亜鉛及び加熱して半値幅を減少させた酸化亜鉛について, 002 回折 X 線強度と半値幅の関係を示す. 002 回折 X 線の強度は半値幅が増加するに従って直線的に減少した. 又, 強度と半値幅のプロットは, 粉碎及び加熱した酸化亜鉛ともに同一線上に分布しており, 002 回折 X 線については両者に差は見られなかった. しかし, この関係は 002 回折 X 線の半値幅の変化, すなわち 002 面での X 線の見掛け粒子径に差のないことを示すが, 2 種類の結晶粉末が全く同じ結晶状態であると結論はできない.

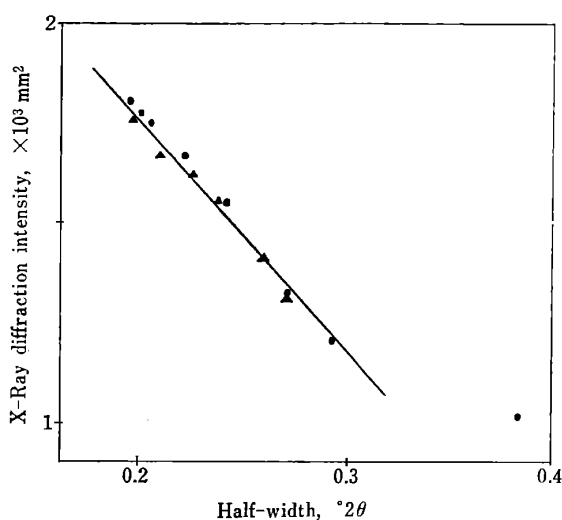


Fig. 5 X-Ray diffraction intensity plotted against half-width of 002 reflection of zinc oxide

● Crystallized by heating at 450°C for 4 h; ▲ Ground for 5 h

そこで, 5 時間粉碎した酸化亜鉛及び 450°C で加熱した酸化亜鉛について, Hall の方法¹¹⁾ により格子ひずみ量を求めた. 5 時間粉碎した酸化亜鉛の格子ひずみ量は 3.75×10^{-3} , 450°C で加熱した酸化亜鉛の格子ひずみ量は 3.02×10^{-3} である. 10 種類の亜鉛末中の酸化亜鉛の平均的格子ひずみ量は 3.09×10^{-3} であり, 450°C に加熱した酸化亜鉛により近かった. このことは, 亜鉛末中の酸化亜鉛は比較的高温の空气中で酸化生成したものであることを示唆する.

以上の実験的検討を総合して, 亜鉛末中の酸化亜鉛を定量するための標準酸化亜鉛には, シュウ酸亜鉛を加熱分解後, 450°C で 4 時間結晶化させた酸化亜鉛が適していると考えられる.

3.3 マトリックスの影響

3.1 に述べたように, 亜鉛末の主な成分は亜鉛, 酸化亜鉛及び鉛の 3 成分である. 鉛は銅 K_α 線に対して吸収係数が大きく吸収効果を示すと考えられるが, 含有量が (0.2~1)% 程度であり, 濃度変化も小さいため検量線の作成に際して考慮しなかった. すなわち, 試料は亜鉛-酸化亜鉛の二成分系と考えて定量方法を検討することにした.

酸化亜鉛の検量線作成用混合物を調製するためのマトリックスには, (1) 亜鉛と吸収係数の等しい他の粉末, (2) 亜鉛末から酸化亜鉛を取り除いたもの, のいずれかを用いれば内標準物質を用いず外標準法で定量できる. しかし, 酸化亜鉛を全く含まない亜鉛末が得られないこと, 及び亜鉛末はロットによって粒子径が異なり, 粒径効果の影響が予想されることから, (1) 及び (2) をマトリックスに用いて外標準法で定量することはできない. そこで, 粒径効果の影響を受けない標準添加法を用いることにした.

3.4 検量線と定量下限

試料の亜鉛末に 3.2 で調製した酸化亜鉛を 1% から 10% まで段階的に添加した. これを粉碎しないようにめのう乳ばち中で手で混合し, 002 回折 X 線の強度を測定した. 酸化亜鉛の添加量と回折 X 線強度の関係を Fig. 6 に示す.

添加量-強度関係線の傾きは試料によって異なった. 試料亜鉛末の粒子直径は No. 1 試料が最も大きく 15 μm であった. 続いて No. 2 の 13 μm, No. 3 の 10 μm 及び No. 4 の 6 μm の順に粒子直径は小さくなる. 粒子直径の大きな亜鉛末ほど検量線の傾きは大きい. すなわち酸化亜鉛の強度は大きく, 明らかに粒径効果が現れて

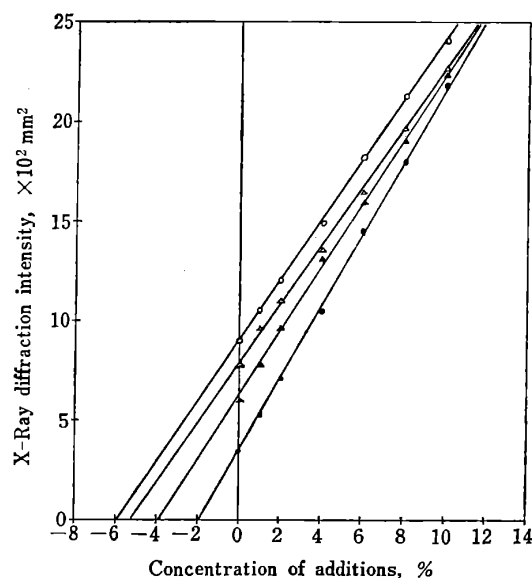


Fig. 6 Calibration curves for zinc oxide in zinc powder by standard addition method

Sample: ● No. 1, ○ No. 2, ▲ No. 3, △ No. 4

いる。

酸化亜鉛含有量 1.9% の亜鉛末を用いて、002 回折 X 線の強度を走査計数法で 10 回繰り返し測定したときの標準偏差の 3 倍に相当する定量下限は 0.27% である。

3.5 定量結果と繰り返し精度

試薬として市販されている 6 種類の亜鉛末中の酸化亜鉛を定量した。本法による結果と、亜鉛をアマルガム化した後酸化亜鉛を塩化アンモニウム-アンモニア水で抽出して EDTA 滴定する方法による結果を併せて Table 1 に示す。化学分析による結果は本法による結果より高値を示した。これは亜鉛のアマルガム化が不完全で、アマルガム化する以前に亜鉛も酸化亜鉛とともに抽出されてしまうことに原因していると考えられる。

本法の繰り返し精度は、10 回繰り返し測定したときの平均値 3.9% の試料に対して変動係数が 5.8% で

Table 1 Analytical results (%)

Sample No.	Chemical analysis† ZnO (%)	X-Ray diffractometry†† ZnO (%)
1	4.24	1.9
2	7.78	5.9
3	4.72	3.9
4	6.81	5.2
5	2.82	2.0
6	2.95	2.0

† $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ extraction, EDTA titration; †† Proposed method

あった。

4 結 言

粉末 X 線回折法を用いて亜鉛末中の酸化亜鉛を定量する方法を検討した。

この方法の特徴は、亜鉛末中の酸化亜鉛と回折 X 線ピークの半値幅が等しくなるように加熱結晶化された標準酸化亜鉛を用いて検量線を作成することにより結晶化度の差に原因する誤差を取り除いた点、及び加熱する方法と粉碎して結晶化度を低くする方法で作製した酸化亜鉛を Hall の方法による格子ひずみ量について比較して、亜鉛末中の酸化亜鉛は加熱法で作製した酸化亜鉛に近い格子ひずみ量を持つことを見だし、加熱結晶化した酸化亜鉛のほうが検量線作成用標準として適していることを指摘した点にある。この標準酸化亜鉛を用いて、標準添加法で幾つかの亜鉛末中の酸化亜鉛を定量し、化学分析値と比較した。化学分析法による結果は、亜鉛と酸化亜鉛の分離が不完全なため高値を示した。従来報告された方法では亜鉛と酸化亜鉛の完全な分離は困難と考えられる。しかし、本法によれば亜鉛末中の酸化亜鉛の定量は可能である。

提案した方法の繰り返し精度は定量値 3.9% の亜鉛末に対して変動係数で 5.8% である。又、定量下限は 0.27% である。

文 献

- 1) E. Niskanen: *Anal. Chem.*, **36**, 1268 (1964).
- 2) L. E. Copeland, R. H. Bragg: *ASTM Bull.*, **228**, 2 (1959).
- 3) 平野四蔵, 貴家恕夫: 分化, **8**, 495 (1959).
- 4) 桐山良一: 化学と工業, **16**, 1103 (1963).
- 5) 中村利廣, 貴家恕夫: X 線分析の進歩, **11**, 145 (1979).
- 6) 中村利廣, 田口雅俊, 貴家恕夫: 明治大学工学部研究報告, **35**, 89 (1978).
- 7) 中村利廣, 田口雅俊, 貴家恕夫: 分化, **29**, 159 (1980).
- 8) 中村利廣, 貴家恕夫: 分化, **29**, 467 (1980).
- 9) 深沢 力, 岩附正明, 川久保進: 分化, **27**, 90 (1978).
- 10) 吉田正雄, 荒田 実: 分化, **15**, 441 (1966).
- 11) W. H. Hall: *J. Inst. Met.*, **75**, 1127 (1950).

☆

Determination of zinc oxide in zinc powder by X-ray powder diffractometry. Toshihiro NAKAMURA and Hiroo SASUGA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Meiji University, Ikuta, Tama-ku, Kawasaki, Kanagawa)

An X-ray diffractometric method is applied to determine zinc oxide with low crystallinity in zinc powder. Zinc oxide prepared by thermal decomposition of zinc oxalate exhibited more approximate

attice distortion ($\beta \cot \theta$) of the zinc oxide in samples than pulverized one due to lower crystallinity. Therefore, thermally decomposed zinc oxide was employed as a standard material. To reduce errors due to the difference in crystallinity between the standard material and samples, the synthesized zinc oxide was heated to such an extent that its half-width of 002 reflection line was equal to that of zinc oxide contained in samples. The standard mixture for calibration was prepared as follows: a known quantity of the standard zinc oxide $\{(1\sim 10)\%$ was added to an aliquot of the sample, and they were mixed by hand in an agate mortar. A straight line was obtained over the range of $(1\sim 10)\%$ additives by measuring the 002 reflection line intensity of zinc

oxide. The present standard addition method was applied to the determination of zinc oxide of $(1.9\sim 5.9)\%$ in zinc powder. The determination limit was 0.27% , and 5.8% of the coefficient of variation was obtained by ten measurements at a level of 3.9% zinc oxide content.

(Received Apr. 28, 1980)

Keywords

Zinc oxide

Zinc powder

X-Ray diffractometry

ヘキサフルオロケイ酸-*N,N*-ジメチルホルムアミド付加物による アルカリ土類金属及びアルミニウムの非水伝導度滴定

吉村 長蔵, 宮本 光雄^{*①}

(1980 年 3 月 24 日受理)

ヘキサフルオロケイ酸を *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) に作用させると, 分析結果よりヘキサフルオロケイ酸の DMF 付加物 ($\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 3\text{DMF}$) と推定される固体を取り出すことができる. これを滴定における標準試薬として用いることを検討した.

DMF 中において, この付加物とアルカリ土類金属及びアルミニウムとの反応を伝導度滴定法により検討した結果, 金属によって反応比は異なるが, 金属: $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 4:1, 2:1, 1:1$ の各点に変曲点が得られ, 更に, 2者混合試料についても反応比の違いにより両者の同時定量が可能であった. 滴定に際して, 無機酸の影響はみられず, 共存水分も 1% 以内であれば結合比に影響は認められなかった.

1 緒 言

非プロトン性極性溶媒の DMF は分子内のカルボニル基の炭素と窒素原子との間に共鳴寄与があって, 多くの無機・有機のプロトン酸及びルイス酸と反応して付加物を形成する¹⁾²⁾が, なかには容易に固体として取り出すことのできるものがある³⁾.

本報ではヘキサフルオロケイ酸の DMF 付加物 (HFSA-3 DMF) を滴定における標準溶液として用い, アルカリ土類金属塩 (ベリリウム, マグネシウム, カルシウム, ストロンチウム, バリウム) の DMF 溶液を対象にし

て, DMF 中における伝導度滴定を検討した. なお, ベリリウムと非常によく似た性質を有するアルミニウムについても併せて検討した.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

DMF: 市販品を無水硫酸ナトリウムで脱水後, 減圧蒸留して使用した. 含有水分のカルフィッシャー法による測定結果は約 $(0.02\sim 0.03)\%$ であった.

アルカリ土類金属及びアルミニウム塩 (塩化物, 硝酸塩, 硫酸塩) はそれぞれ市販特級品をそのまま DMF に溶解させて使用し, 試薬の濃度はすべて $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 程度に調製した後, 別途決定した. すなわち, 大過剰の水に希釈後, 重量法, 比色法, キレート滴定法などにより行った. なお, 図表中ではすべて $f=1.00$ に換算して統一した.

* 近畿大学理工学部応用化学科: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1