

ノート

X線回折計による酸化ニッケル中の金属ニッケルの定量*

加藤時信, 天満照郎**

1. 緒 言

前報¹⁾では、酸化ニッケル中に含まれる金属ニッケルの定量法として、臭素メタノールにより分離抽出した金属ニッケルをセリウム・EDTAを用いる置換滴定により定量する方法を確立し、この方法と塩化第二水銀法により分離抽出した金属ニッケルをジメチルグリオキシム吸光光度法により定量する方法と比較して、前者が精度よく定量できることを報告した。

X線回折計の定量分析への応用は古くから行なわれており、金属酸化物と共存する金属の分離定量法としては鉄についての報告²⁾などがあるが、酸化ニッケル中の金属ニッケルの定量への応用例は見当たらない。

本報は、前報¹⁾より更に簡易迅速定量を目的として、分離・滴定操作のいらぬX線回折計による定量方法を検討し、前報¹⁾の臭素メタノール法と比較した。

本法を実際試料に応用したところ、簡便法として有効な方法であることがわかったので報告する。

2. 実験及び結果

2・1 装置

X線回折計：理学電機、ガイガーフレックス D2 型
混合粉碎機：a. 石川式攪拌播潰機 AGA 型

(めのう乳ばち使用)

b. Spex, mixer mill No.8000

(試料びん：ポリスチレン製、ボール：透明アクリル樹脂製)

2・2 試薬

金属ニッケル、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化第二鉄、けい酸及び酸化第二コバルトはいずれも市販特級試薬であり、それぞれX線回折計により不純物による回折線が現われないことを確認した。これらの試薬はいずれも 200mesh 以下の粒度のものをを用いた。

2・3 応用試料

応用試料はキューバ産の酸化ニッケル 5 種類を用いた。これらの試料の性状、由来については前報¹⁾に述べたので省略する。

2・4 内部標準物質の選択

本法は内部標準法を採用した。

内部標準物質に適した結晶粉末の条件として、回折線が分析成分の近くに現われ、他の成分の回折線と重なり合わないこと、回折線強度が十分強く、安定であることなどがあげられる。ほとんどの場合、試料の摩砕により回折線強度が変化するが中村ら³⁾はこの点に着目して、従来からX線回折計による定量に内部標準物質として使用されてきた多くの結晶について回折線強度の摩砕による変化をくわしく調べ、内部標準物質として適した結晶の選択を行なっている。その中で、Table 1 に示した結晶は摩砕による回折線強度の変化が小さく、内部標準物質として優れていることを示している。

Table 1 に示した結晶の中から金属ニッケルの定量に適したものを選択した。

金属ニッケルの最強回折線は $2.03\text{\AA}$ であり、Table 1 に示した結晶のうち、金属ニッケルの近くに回折線をもつ結晶には酸化ニッケル、酸化マグネシウム及び酸化亜鉛があげられる。これらの内、酸化ニッケル($2.09\text{\AA}$)は分析試料に多量共存するので内部標準物質として用いられない。また、酸化マグネシウム($2.11\text{\AA}$)は酸化ニッケル($2.09\text{\AA}$)の回折線との分離が不完全であるので不適当であった。酸化亜鉛($2.48\text{\AA}$)は Fig.1 に示した

* 本報を「金属酸化物中に含まれる金属元素の分離定量(第2報)」とする。本誌 No.13, 7(1973)「臭素メタノール法による酸化ニッケル中の金属ニッケルの定量」を第1報とする。

** 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

Table1 Choice of internal standard materials

Substance	d (Å)	hkl
α -SiO ₂	3.34	101
TiO ₂ (Rutile)	3.25	100
KCl	3.15	200
NaCl	2.82	200
NH ₄ Cl	2.74	110
Fe ₂ O ₃	2.69	104
Fe ₃ O ₄	2.53	311
ZnO	2.48	101
MgO	2.11	200
NiO	2.09	200
Ni	2.03	111

T. Nakamura, H. Sasuga : Analyst, 22, 47 (1973)

ように回折線の重なりがなく、しかも回折線強度が強いため、本法の内部標準物質としては最も適した結晶と考えられたので、酸化亜鉛を内部標準物質として選んだ。

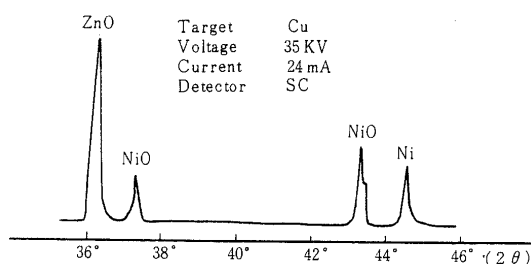


Fig.1 X-ray diffraction pattern of a mixing sample (Ni : NiO : ZnO = 1 : 1 : 2)

2・5 試料調製方法の検討

2・1に示した2種類の混合粉碎機を用いて、試料調製の条件を検討した。

試料として試薬の金属ニッケル、酸化ニッケル及び酸化亜鉛をそれぞれ Table2 に示した割合ではかり取り、合わせたのち、装置と混合粉碎時間を変えて処理し、アルミ試料板につめて、それぞれ試料のはかり取りから6回繰り返しX線回折計により測定した。それらのピーク面積強度比は Table 2 に示したとおりである。6回の繰り返し測定値の平均値からの標準偏差(S)をみると; Spex, mixer millで30分、50分及び石川式攪拌播潰機で30分の標準偏差はほぼ同じであるが、両装置で10分間処理した場合の標準偏差は大きく、両装置とも10分間の処理では混合不十分であることがわかった。一方、半値幅をみると、Spex, mixer millで処理した場合は、半値幅の変化は極めて小さいが、石川式攪拌播潰機で処理した場合は極端に半値幅が大きくなり、ピークの高さは小さくなって、酸化亜鉛及び金属ニッケルの回折線がそれぞれ近接する酸化ニッケルの回折線との分離が不完全になる (Fig.2 参照)。

これらのことから、試料の調製条件は、粉末試料(約200mesh)に内部標準物質として酸化亜鉛を所定の割合で加えたのち、Spex, mixer millで30分間混合粉碎することとした。

2・6 X線回折計の測定条件の設定

金属ニッケル及び酸化亜鉛の回折線強度並びにそれらのピークの半値幅などを考慮して、X線回折計の条件は Table 3 のとおり設定して測定した。

Table 2 Influence of mixing conditions

Apparatus		Spex, mixer mill (Vial : Plastic)			Ishikawa, pulverizer (Agate mortar)	
Mixing time		10 min	30 min	50 min	10 min	30 min
Peak intensity ratio (Ni/ZnO)	1	0.479	0.499	0.507	0.486	0.532
	2	0.466	0.470	0.488	0.491	0.524
	3	0.478	0.483	0.478	0.505	0.548
	4	0.496	0.482	0.480	0.475	0.527
	5	0.480	0.493	0.484	0.455	0.547
	6	0.502	0.476	0.481	0.491	0.524
Average		0.4835	0.4838	0.4863	0.4838	0.5337
Standard deviation		0.0120	0.0098	0.0098	0.0157	0.0101
Half width (mm)	Ni	8.461	8.694	8.883	10.261	10.556
	ZnO	6.944	7.184	7.311	10.672	13.767

Sample: Ni 400mg + NiO 3,400mg + ZnO 800mg

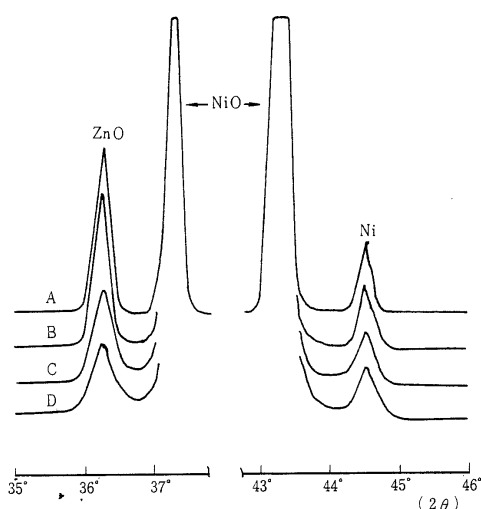


Fig.2 X-ray diffraction patterns of mixing sample (Ni: NiO : ZnO = 1 : 9 : 2)

- A: Spex, mixer mill 10min
 B: Spex, mixer mill 30min
 C: Ishikawa, pulverizer 10min
 D: Ishikawa, pulverizer 30min

Table 3 Working conditions of X-ray diffractometry

Target	Cu
Filter	Ni
Voltage	35 KV
Current	24 mA
Count full scale	8,000 cps
Time constant	1 sec
Scanning speed	0.25°/min
Chart speed	10mm/min
Divergency slit	1°
Receiving slit	0.15mm
Detector	SC

2・7 検量線の作成

金属ニッケル含有率を横軸にとり、酸化亜鉛 (2.48 Å) と金属ニッケル (2.03 Å) の回折線ピーク面積強度比を縦軸にとって検量線を作成した。

検量線は Fig.3 に示したように、原点を通る良い直線関係が得られた。

金属ニッケル含有率を 4%、10% 及び 20% に調製した標準試料のそれぞれ 6 回の繰り返し測定精度を標準偏差で示したのが Table 4 である。

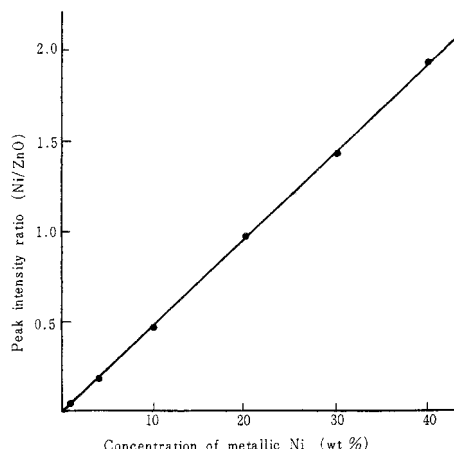


Fig.3 Calibration curve for metallic nickel

Table 4 Precision of the X-ray differ.

Peak intensity ratio (Ni/ZnO)	n	Ni 4 %	Ni 10 %	Ni 20 %
		0.184	0.499	0.958
2		0.190	0.470	1.007
3		0.194	0.483	0.942
4		0.191	0.482	0.957
5		0.204	0.493	0.952
6		0.183	0.476	1.001
Average		0.1910	0.4838	0.9695
Standard deviation		0.0070	0.0098	0.0250

2・8 共存成分の影響

応用試料として用いたキューバ産の酸化ニッケルには、酸化ニッケル及び金属ニッケル以外に少量の鉄、コバルト及びけい素が含まれており、それらの量はそれぞれ酸化物として約 0.5～1.0% である。応用試料の X 線回折図 (Fig.4) からは酸化ニッケル及び金属ニッケルの回折線以外は検出されず、少量のその他の共存成分がどのような化合物として存在しているか確認していないが、金属ニッケル及び内部標準物質の酸化亜鉛の回折線強度にはほとんど影響ないものと考えられる。

少量の共存成分が仮に Fe₂O₃、SiO₂ 及び Co₂O₃ (Fig.5 参照) として存在するものとして、これらをそれぞれ 2% 添加して金属ニッケルの回収率を調べた結果は Table 5 に示したとおりである。これはそれぞれ 1 回の測定結果であり、確かなことは言いえないが、これらの金属酸化物がそれぞれ 2% 以内含まれる場合では金属ニッ

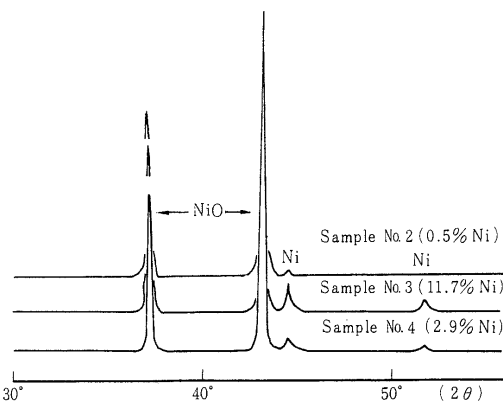


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Green nickel oxide(Cuba)

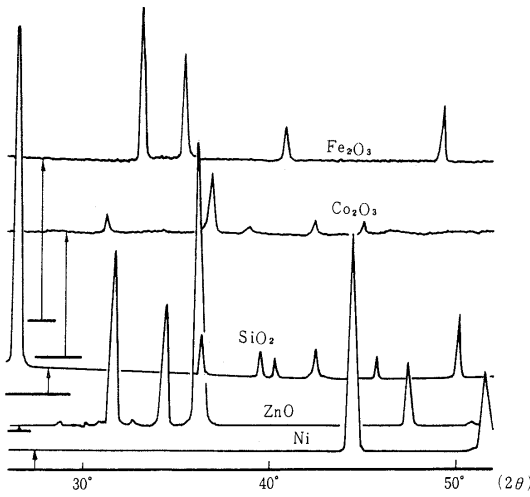


Fig.5 X-ray diffraction patterns

Table 5 Effects of diverse metallic oxides

Metallic oxide	Recovery
Fe ₂ O ₃ 2 %	102 %
SiO ₂ 2 %	109 %
Co ₂ O ₃ 2 %	106 %

ケルの定量値にほとんど影響はないものと思われる。

2・9 応用例

キューバ産の酸化ニッケルに含まれる金属ニッケルの

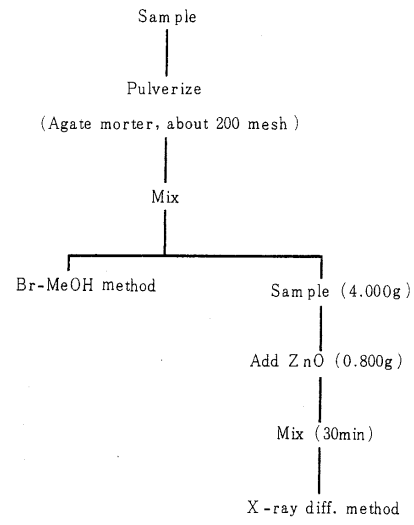


Fig.6 Analytical scheme

定量手順は Fig.6 に示したとおりである。

4 種の応用試料に含まれる金属ニッケルの定量結果は Table 6 に示した。X 線回折計による定量値と臭素メタノール法による定量値は良く一致している。なお、金属ニッケル含有量が 1%以下の試料 (Sample No.2, 金属ニッケル 0.5%) の金属ニッケルの回折線ピーク面積の測定は困難であった。

Table 6 Analytical results of Green nickel oxide (Cuba)

Sample No.	Br-MeOH method Ni %	X-ray diff. method Ni %	The Italian official report * Ni %
1	4.35	4.9	4.78
3	11.73	11.3	12.40
4	2.89	3.4	3.02
5	10.08	8.7	13.12

* Mercuric chloride method

2・10 本法と臭素メタノール法の比較

Sample No.1 を用いて X 線回折計による方法と臭素メタノール法によって、それぞれ繰り返し測定した結果を Table 7 に示した。これらの定量値の平均値からのばらつきを標準偏差で比較すると Table 7 に示したように臭素メタノール法の繰り返し精度がすぐれていることがわかる。

Table 7 Repeatability of the
determination of metallic
nickel (Sample No.1)

Br-MeOH method		X-ray diffr. method	
4.43	4.19	5.1	4.5
4.38	4.27	5.2	5.7
4.49	4.20	4.6	4.4
4.49		4.8	5.1
Average	4.350	4.925	
Standard deviation	0.045	0.405	

3. 要 約

X線回折計を用いて酸化ニッケル中に含まれる金属ニッケルの定量方法について検討した結果次の知見を得た。

- 本法の内部標準物質には酸化亜鉛が適している。
- 試料の混合粉碎にめのう乳ばちを用いた過激な条件の場合は摩砕効果を強く受けて金属ニッケル及び

酸化亜鉛の回折線強度が弱くなり、そのうえピーク幅が広がる欠点を持っている。一方、プラスチック容器を使用した Spex, mlxer mill による試料の混合粉碎が良好な結果を与えた。

- 金属ニッケル含有率と回折線強度比 (Ni: ZnO) の間により直線関係が得られた。
- 応用試料に含まれる共存成分は金属ニッケルの定量にほとんど影響がなかった。
- 本法により応用試料中に含まれる金属ニッケルの定量値は臭素メタノール法による定量値とよく一致した。
- 本法は金属ニッケルの含有率が 1%以下の試料への応用は困難であった。
- 本法と臭素メタノール法の繰り返し精度を比較した結果、臭素メタノール法がすぐれていた。
- 本法による定量操作は極めて簡単であり、臭素メタノール法に比べて迅速性と簡易性においてはるかにすぐれていた。

文 献

- 加藤時信, 天満照郎, 佐々木俊文: 本誌, No.13, 7 (1973).
- 貴家恕夫: 分化誌, **16**, 894 (1967).
- 桐山良一: “X線工業分析,” 第3集, P.7 (南江堂) (1966).
- 中村利広, 貴家恕夫: 分化誌, **22**, 47 (1973).

Determination of Metallic Element in Metallic Oxide (2)

Determination of Metallic Nickel in Nickel Oxide by X-ray Diffractometer

Tokinobu KATO, Teruo TEMMA

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, Japan.

—Received June 30, 1973—