

X線粉末回折法による定量分析法 (第1報)

トリポリリン酸ソーダの定量について

高 木 利 治
相 浦 惇

Determination of Crystal Materials in Commercial Sodium Triphosphate Quantitative Analysis by X-ray Diffraction Method (1)

Toshiharu Takagi
Makoto Aiura

It is well known that there are two crystal phases of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ and $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ in the Tripoly phosphate. For quantitative analysis of each phase, we have at present only physical methods, such as Chromatography, Infra-Red and X-ray Diffraction method, etc.

In this study, we have modified and further developed the X-ray Diffraction method by Mabis and Others.

1. まえがき

最近トリポリリン酸ナトリウム($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)の需要が増加し、化学の分野においてセikan剤、表面活性剤として使用されている。トリポリリン酸ナトリウムには2つの結晶態 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ と $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$) が存在し、又製造工程中より混入する不純物としてピロリン酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、メタリン酸ナトリウム (NaPO_3)、無定形のポリメタリン酸ナトリウム ($(\text{NaPO}_3)_n$) がある。これらトリポリリン酸塩の分析法として化学的純度決定法と物理的方法の2通りがある。前者としては Bell 法^{1) 2)} として有名な Zn-滴定法、比色法、Weser のトリスコバルト法^{3) 4)}、そのほか Quimby 法⁵⁾、Cale法⁶⁾、又 Quimby のラジオアイソトープ法⁷⁾ などがある。しかしいずれもトリポリリン酸ナトリウムの2つの結晶態、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ と $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ とを検知せず、その分離定量には現在のところ次に述べるような物理的方法しか手段がない。物理的方法として今まで研究されたものに Crowther⁸⁾、Joseph⁹⁾ 等のエルーシヨクロマト法、Ebel's¹⁰⁾ のペーパークロマト法、Corbridge¹¹⁾ の赤外線吸収法、そして Raistrich¹²⁾、Mabis¹³⁾、Faurarbue¹⁴⁾、橋詰¹⁵⁾ 等による X線を利用する分析法がある。しかしいずれもいまだ十分でなく今後の発展に期待するところが多い。

筆者らは Mabis¹³⁾ 等が行った MgO を内部標準として使用した X線粉末回折法を更に発展させようと試み、その研究の一端をここに紹介することにする。

2. 実験の部

一般に市販のトリポリリン酸ナトリウムはすでに述べたように $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaPO_3 の混合物よりなっていることは X線粉末回折図を撮ることによって明らかに判定できる。又ほかにオルソリン酸塩を含み得る可能性もある。

一方 Alexander と Klug⁽¹⁶⁾ によって X線粉末回折法による多成分結晶混合物の定量分析の理論的基礎が発表されている。それによると

$$x_i = K I_i / I_s$$

である。ここに x_i は i 成分の重量、 I_i は i 成分の回折線の強度、 I_s は内部標準の回折線の強度である。ゆえに I_i と I_s を測定すれば x_i 重量を求めることができる。K は内部標準の重量比が一定ならば変化しない。

島津製作所 GX-2 ディフラクトメーター、Cu 管球、Cu $K\alpha$ 線 (Ni フィルター) を使用した。X線強度の測定にはガイガー計数管を使用し、回折線最強度の位置において自動計数装置による一定時間の計数値と回折図形より回折線最強度の位置における高さを

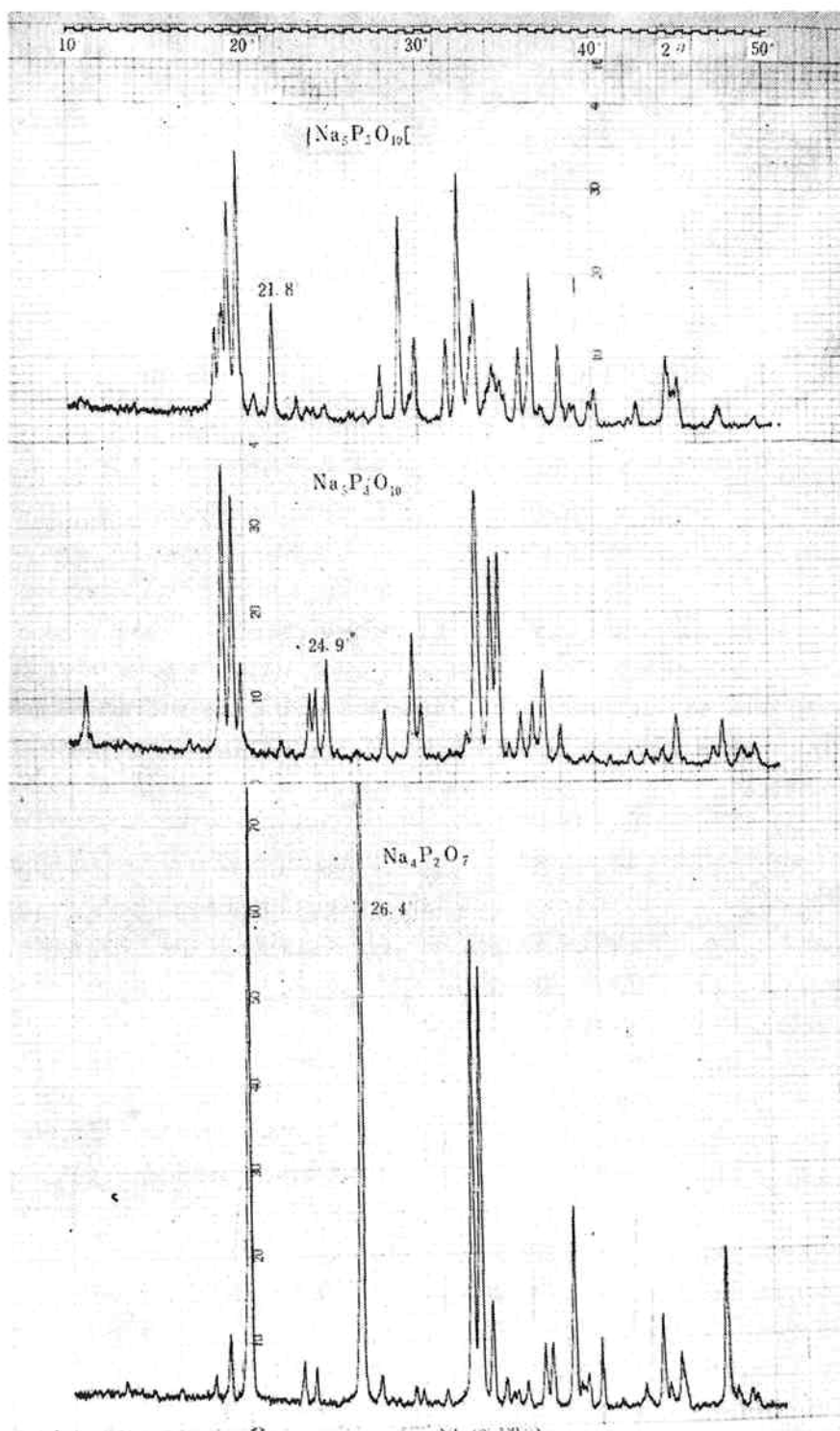


写真 1

C・P・Sに交換したものの2通りの実験を行った。

内部標準物質としてMgOを使用しリン酸塩の回折線のあらわれない $d^\circ(200)=2.10\text{\AA}$ ($2\theta=42.93$) の回折線を標準として、MgOの量は標準試料および未知試料に対して10%重量比を採用した。 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の回折線はそれぞれ $d^\circ=4.08\text{\AA}$, 4.57\AA , 4.39\AA を使用しMgOの回折線強度に

対するそれぞれの強度の比をそれぞれの成分の重量百分率に対してプロットした。どの実験においても回折線の両側において生ずるバックグラウンドを差引いてある。

(1) 標準試料の調製

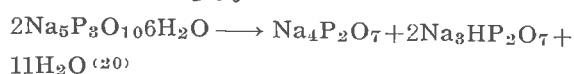
トリポリリン酸ナトリウムの精製に関しては Thilo と Seemann⁽¹⁷⁾ の方法, Inorg Synth,⁽¹⁸⁾ Bell,

⁽²⁾, 実験化学講座⁽¹⁰⁾, Quimby,⁽²⁰⁾ Mabis,⁽¹³⁾, 橋詰⁽¹⁵⁾, に種々発表されている。筆者らは Mabis⁽¹³⁾ の方法を骨子として他の方法を併用し次に述べるような方法によって精製純粋なものを調製した。

[イ] トリポリリン酸ナトリウム 6 水塩 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

市販のトリポリリン酸ナトリウム ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) を 20°C 以下の水に溶解し 12~15% 溶液を調製する。(市販トリポリリン酸ナトリウム純度 85% とみなし), これを迅速にグラスフィルターで吸引口過す。次にこの透明な口液に全量の $\frac{1}{4}$ のエタノールをゆっくりとかくはんしながら加え沈殿を生成させる。約 30 分のかくはんの後生成した結晶をグラスフィルターで別し, 少量の 1:1 エタノール水で 2 回洗浄を繰返した後, 附着する液の大部分をアスピレーターで吸引除去する。湿った結晶は再び 20°C 以下の水に溶解し再結晶を繰返す。7 回の再結晶の後精製した $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は 40°C 位の温度でできるだけエタノールを除去する。

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の再結晶に際し $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は水溶液中において次式の反応によって加水分解するから注意すべきである。



この加水分解式にはいろいろ異説のあるところであるが⁽²⁰⁾ 加水分解をすることには誤りはないようであ

る。

[ロ] トリポリリン酸ナトリウム II 型 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$)
上記のようにして再結晶した $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を白金皿に入れ 400°C で約 2 時間加熱脱水精製した。再結晶後の $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は脱水反応の過程において

$$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85^\circ \sim 120^\circ\text{C}} \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \quad (17)$$

の反応を行うから加熱操作中結晶の一部が飛散するようなことはさげなければならない。

他に $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ の生成に関して先に述べたような Na_2HPO_4 と NaH_2PO_4 とから出発する方法, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ を焼鈍する方法等の文献があるが, 実際に行った結果より上記の 6 水塩より出発する方法が最も純度の高いものが得られた。

[ハ] トリポリリン酸ナトリウム I 型 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$)
再結晶 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を白金皿に入れ 500°C で 2 時間加熱脱水することによって精製した。

[ニ] ピロリン酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)
試薬 1 級品を 60°C の温湯より再結晶を 2 回繰返し 110°C にて約 5 時間脱水乾燥して精製した。

[ホ] 酸化マグネシウム (MgO)

試薬特級品を 110°C で 2 時間加熱脱水したものを使用した。

上記のようにして精製した標準品は粉碎し 200 メッシュの篩を通過させ X 線的に純粋であることを確かめ

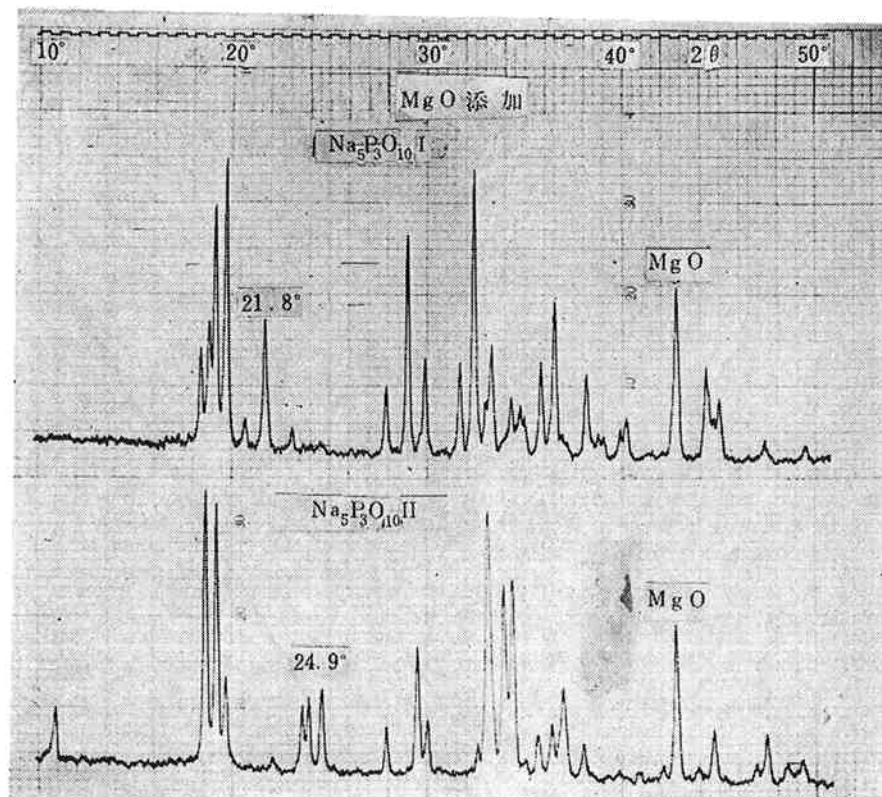


写真 2

た後、デシケーター中に貯蔵した。Fig. 1 にその回折線を示してある。

(2) 既知組成の混合標準試料の調製

前述のようにして精製された試料はI型, II型, ピロリン酸ナトリウムの含有量がお互いに0から100%の種々の重量比をとるように秤量混合され, 内部標準物質として10%のMgOが加えられた。Carl⁽²¹⁾が発表している篩に4回ハケでふるい落す方法で, 均一なものを調製した。これらは再び一定時間ライカイ機によって粉碎を繰返し, 再び200メッシュの篩を完全に通過させ標準混合試料とした。粉碎時間とバラツキ関係についてはあとに示す。検量線作成用に使用した, 各 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の混合割合はTable 1のごとくである。実際の秤量には全量20gとしてTable 2のごとくである。

Table 1 標準混合割合

No.	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ I wt%	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ II wt%	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ wt%	MgOwt%
1	0	100	0	10
2	100	0	0	10
3	0	0	100	10
4	2	90	8	10
5	5	80	15	10
6	10	70	20	10
7	15	60	25	10
8	20	50	30	10
9	25	40	35	10
10	35	55	10	10
11	40	20	40	10
12	50	45	5	10

Table 2 標準秤量割合

No.	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ I g	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ II g	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ g	MgOg
1	0	18.000	0	2.000
2	18.000	0	0	2.000
3	0	0	18.000	2.000
4	0.360	16.200	1.440	2.000
5	0.900	14.400	2.700	2.000
6	1.800	12.600	3.600	2.000
7	2.700	10.800	4.500	2.000
8	3.600	9.000	5.400	2.000
9	5.500	7.200	6.300	2.000
10	6.300	9.900	1.800	2.000
11	7.200	3.600	7.200	2.000
12	9.000	8.100	0.900	2.000

(3) 試料ホルダーおよび試料ホルダーへの充填

試料ホルダーとして, アルミ板 $15 \times 20 \times 2$ mmを使

用した。試料ホルダーへの試料の充填は鏡の平板上にアルミの試料ホルダーを置き, その試料室に試料を入れパレットナイフで押え平滑にしたものを使用した。このようにして調製された試料面は $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の場合を除き, そのX線回折強度比は統計的バラツキを示している。偏向回折現象を除去するために, Beattyの方法⁽²²⁾, Mabisの方法⁽¹⁸⁾, 或いはLiddel⁽²³⁾, 橋詰⁽²⁴⁾の方法等, 種々発表されているが, 本実験のように試料調製方法を同一にすることによって, 強度の測定にピロリン酸ナトリウムのようにヘキカイ面を使用しなければ筆者らが行った試料調製の方法で十分満足し得る結果を得ることができると考える。以下実験結果を述べその例とする。

3. 実験結果

測定条件

Cu-Target 35KV 15mA Niフィルター

時定数 2.5秒

第1スリット 1mm

第2スリット 0.5mm

ガイガー計数管電圧 1500V

自動計算装置 設定時間 30秒

レンジ 1000 c.p.s.

(1) 自動計数装置を使用する方法

$\text{MgO } 2\theta = 42.93^\circ$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I } 2\theta = 21.80^\circ$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II } 2\theta = 24.81^\circ$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 2\theta = 26.40^\circ$ の最強度点で

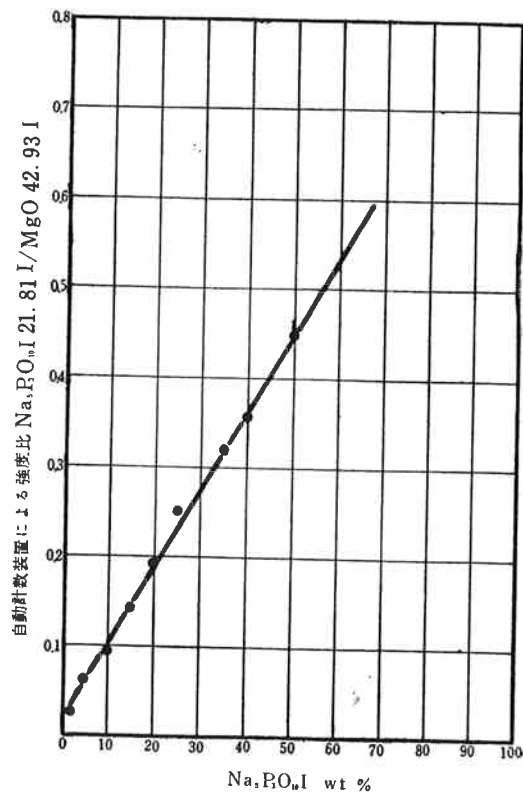


Fig. 1 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$

それぞれ30秒間のカウント数を5回繰返し測定し、ピークの両側の回折線のない点のバックグラウンドの値をそれぞれ差引いて、その平均値とMgOの強度との比を計算しグラフ上にプロットした。それぞれの測定値と検量線を Table 3 および Fig. 1, 2, 3 に示す。

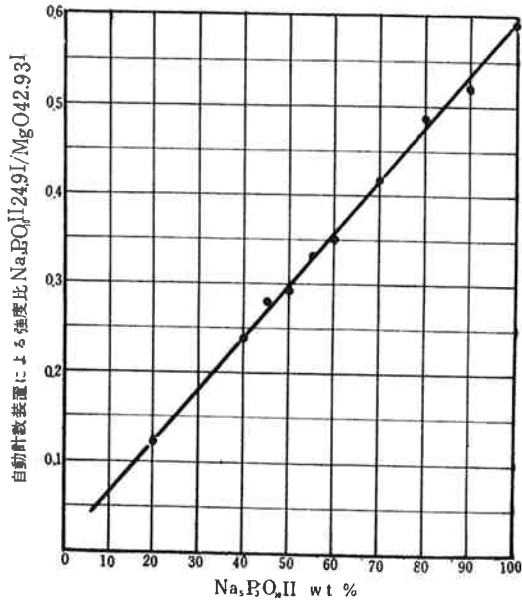


Fig. 2 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$

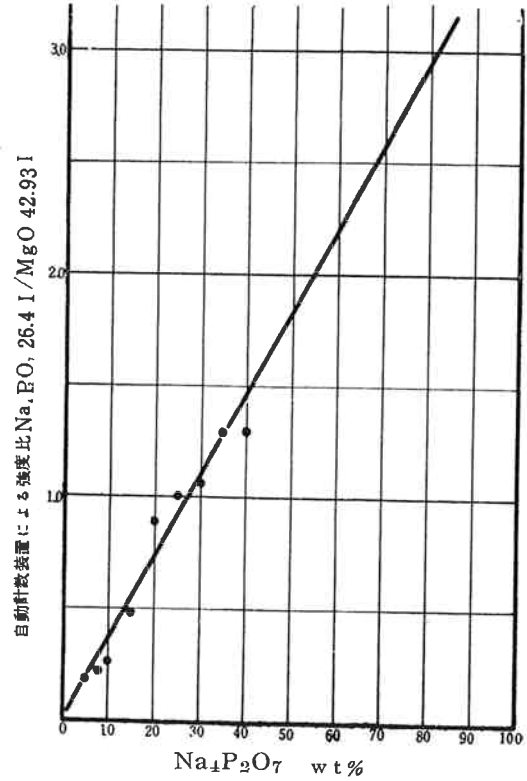


Fig. 3 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

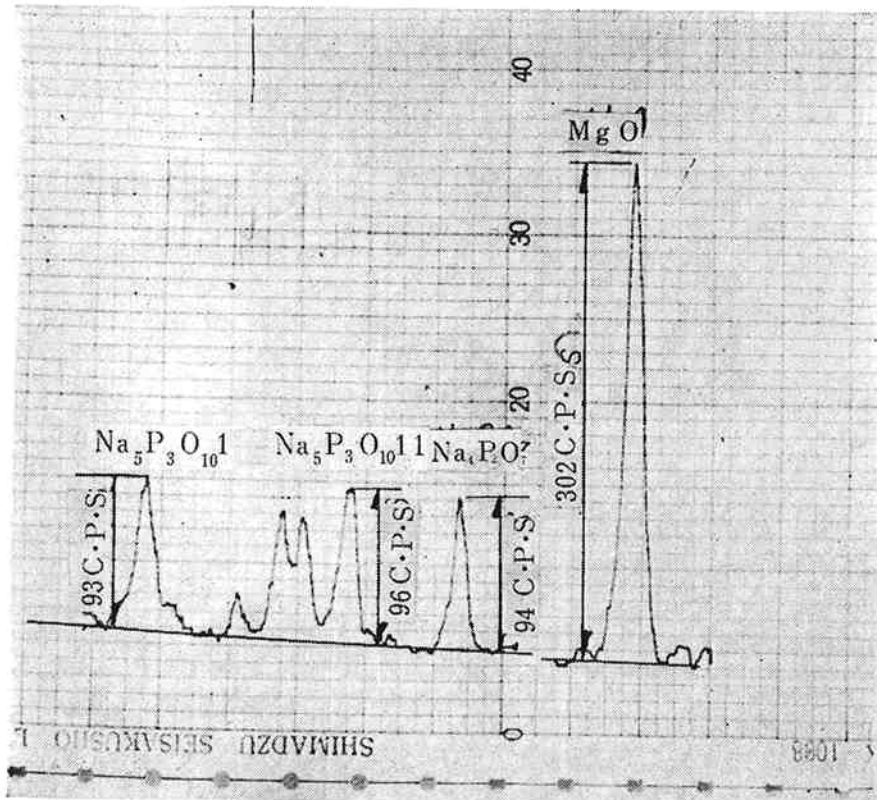


写真 3

Table 3 自動計数装置による $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の MgO に対する強度比

No.	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ I/MgO I	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ I/MgO I	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ I/MgO I
1	—	0.5895	—
2	0.8269	—	—
3	—	—	3.676
4	0.0262	0.5204	0.220
5	0.0636	0.4856	0.486
6	0.0951	0.4169	0.894
7	0.1425	0.3513	1.016
8	0.1922	0.2928	1.075
9	0.2506	0.2412	1.309
10	0.3214	0.3325	0.263
11	0.3587	0.1237	1.304
12	0.4512	0.1803	0.193

(2) ピーク高さを使用する方法

写3のようにバックグラウンドとピーク最強値の差を計算しC・P・Sに変換し、各 MgO の同様な強度値に対する比を求め、グラフ上にあらわした。Table 4 および Fig. 4, 5, 6 のごとくである。

Table 4 ピーク高さによる $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の MgO に対する強度比

No.	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ I/MgO I	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ I/MgO I	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ I/MgO I
1	—	0.5704	—
2	0.8000	—	—
3	—	—	3.090
4	—	0.5070	0.208
5	0.0657	0.4927	0.821
6	0.1010	0.4175	1.519
7	0.1378	0.3569	1.081
8	0.1832	0.3015	0.710
9	0.2463	0.2794	1.011
10	0.2857	0.2857	0.319
11	0.3443	0.1245	2.245
12	0.4618	0.2591	0.259

4. むすび

検量線を作成するまえに再現性と粉末度の影響を調査するために、2つの実験を行った。その1つは試料充填のしかたとバラツキの関係、その2は粉碎時間による強度比の変動である。Table 5 に試料充填のしかたとバラツキの関係を示した。これによると筆者らが行った充填の方法で、変動係数は約3%である。又 Table 6 と Fig. 7 に粉碎時間と強度比の関係を

示してある。これは混合前粉碎し200メッシュ通過させた各試料を混合後0から80分の間ライカイ機で粉碎を繰返し、 MgO の強度に対するそれぞれ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$, および $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の強度の比の関係を求めたものである。これによると $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を除いて約40分間の粉碎を行うことによって強度比はほとんど一定となる。

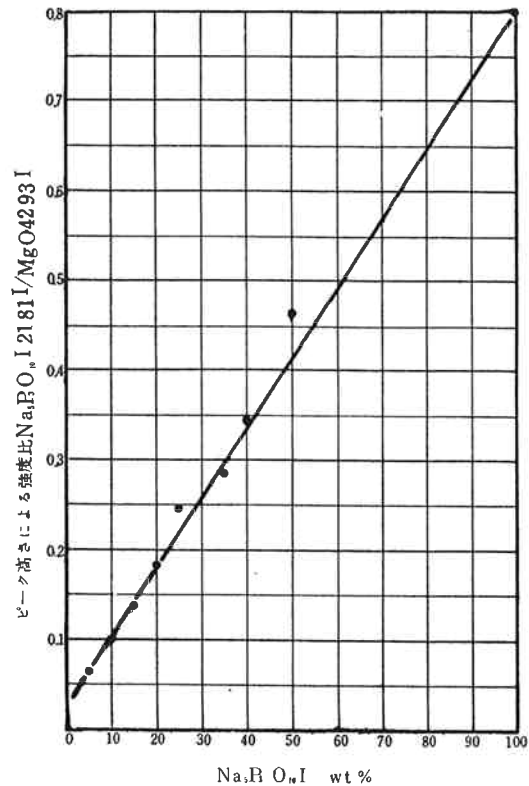


Fig. 4 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$

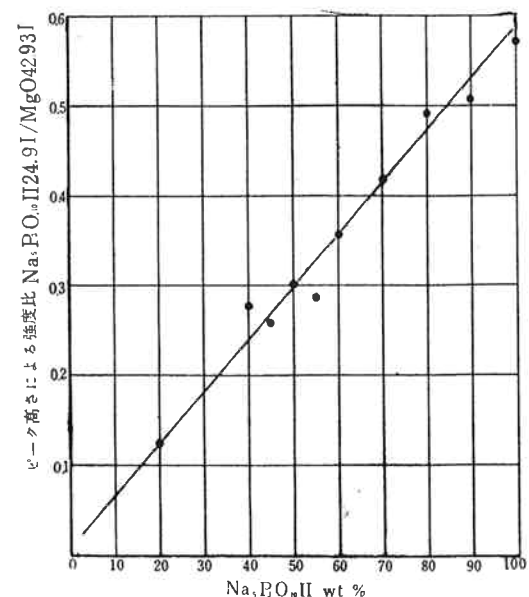


Fig. 5 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$

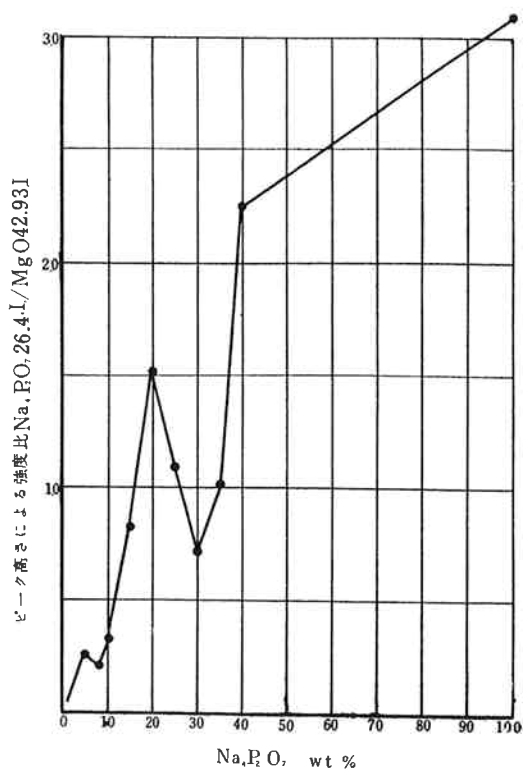


Fig. 6 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

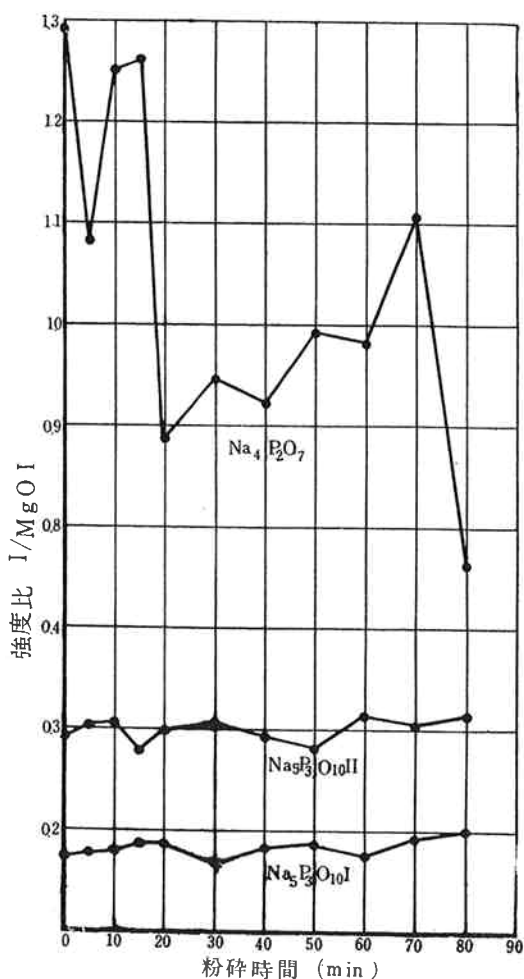


Fig. 7 粉砕時間と強度比との関係

Table 5 粉砕時間の強度比に与える影響 (自動計数装置を使用)

粉砕時間 min	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ I/MgOI	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ I/MgO I	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ I/MgO I
0	0.1733	0.2908	1.2392
5	0.1789	0.3040	1.0830
10	0.1800	0.3050	1.2537
15	0.1867	0.2763	1.2648
20	0.1859	0.2970	0.8864
30	0.1675	0.3068	0.9935
40	0.1826	0.2921	0.9224
50	0.1859	0.2800	0.9440
60	0.1765	0.3144	0.9832
70	0.1940	0.3040	1.1080
80	0.2006	0.3146	0.7685
T	2.0119	3.2850	11.4467
\bar{x}	0.1829	0.2986	1.0406
$\hat{\sigma}$	0.0104	0.0122	0.1564
R	0.0331	0.0383	0.4463
$C_v \times 100$	5.70(2.90)	4.04(2.50)	15.03(13.01)

() 内はバックランドを差引かないで計算したものである。

Table 6 試料の充填の仕方による強度比に与える影響

No.	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ I/MgO I
1	0.5715
2	0.6110
3	0.5922
4	0.5879
5	0.5850
T	2.9476
\bar{x}	0.5895
R	0.0395
$\hat{\sigma}$	0.01698
$C_v \times 100$	2.88(1.55)

() 内はバックランドを差引かないで計算したもの。

これらの実験から先に述べた偏向回折現象を除くため種々行われた試料充填の方法は $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を例外として必要なく筆者らの行った充填の方法によって十分満足できる。

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の場合強度の測定に回折線としてヘキカイ面を使用したため偏向回折現象を起していることが明らかであると考えられる。しかしながら $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ および $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ の検量線より推定して、他成分への影響は少いように考えられる。又 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の場合、自動計数装置を使用した場合とピーク高さによる

場合を比べて、ピーク高さによる検量線の方がバラツキが大きく偏向回折現象の影響を受けやすい。

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ および $\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{I}$ に関する検量線は Fig. 1, 2, 4, 5, のごとくほとんど直線でバラツキも少く $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{II}$ および I の定量に使用できると考えられる。自動係数装置とピーク高さによる方法の比較は NaP_2O_7 の検量線から判定できるように自動計数装置による方法がバラツキも少なく直線的であつた。しかし両者の傾斜はほとんど等しい。

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の強度の測定に回折線としてヘキカイ面を使用せず他の回折線を選択することが望ましいが $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$ および II, 6 水塩と重複しない回折線を見出すことは困難であつた。

この方法による誤差の原因となる一つの大きな要素は無定形の NaPO_3 のごときの混入の可能性である。このような場合、化学的分析の方法と、この方法による分析値は一致しない。このX線的方法は結晶質のみの測定であつて、他の化学分析との併用が望ましい。

又この実験においてバックグラウンドを差引いてあるがバックグラウンドを差引かない場合には、試料の充填の場合の変動係数は1.55%、粉碎時間の影響の場合の変動係数は $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{I}$, II, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ に関して、それぞれ2.90, 2.50, 13.01%であつた。これよりバックグラウンドの測定点の選択に、よりよい位置を選べば、誤差は大変小さくなるということがいえる。

文 献

- 1) R. N. Bell : Anal. Chem., 19, 97 (1947)
- 2) R. N. : ibid., 24, 1997 (1952)
- 3) H. J. Weiser : ibid., 28, 477 (1956)
- 4) H. W. McCune, G. J. Arguette : ibid., 27, 401 (1955)
- 5) O. T. Quimby, A. J. Mabis, H. W. Lampe : ibid., 26, 661 (1954)
- 6) W. R. Cale : Can. Chem. Process Inds, 32, 741 (1948)
- 7) O. T. Quimby : Chem. Revs., 40, 141 (1947)
- 8) J. Crowther : Anal. Chem., 26, 1383 (1954)
- 9) A. Joseph. Grande, John., Beukenkamp : ibid, 28, 1497 (1956)
- 10) Ebel's : ibid., 28, 1093 (1956)
- 11) D. E. C. Corbridge E. J. Lowe : ibid., 27, 1383 (1955)
- 12) B. Raistrich : Sci. J. Roy. Coll. Sci., 19, 9 (1949)
- 13) A. J. Mabis, Oscar, T. Quimby : Anal. Chem., 25, 1814 (1953)
- 14) F. Faurarque : Industrie Chimique, 41, 44 (1954)
- 15) 橋詰, 萩野, 小林, 分析化学, 7, 287 (1958)
- 16) Alexander Leroy and Klug, H. P. : Anal. Chem., 20, 886 (1948)
- 17) Thilo, Erichand Seeman, Hans : Z. anorg und allgemchem., 267, 65 (1951)
- 18) Inorg, Synth, Vol. III, p. 102.
- 19) 実験化学講座, 9, 78 (1958)
- 20) O. T. Quimby : Ind. Eng. Chem., 58, 603 (1954)
- 21) Carl, H. F. : Am. Mineralogist, 32, 508 (1947)
- 22) Beatty, S. V. D. : ibid., 39, 74 (1949)
- 23) R. W. Liddel : J. Am. Chem. Soc., 71, 207 (1949)
- 24) 橋詰, 日塩紙.