

工業材料の同時定性・定量分析へのX線回折法の 利用に関する研究(Ⅲ)

宮内 宏 哉*¹ 中村 知 彦*²
中西 貞 博*² 山本 孝*³
河合 潤*⁴

【要 旨】

幅広い分野で触媒材料として利用されている銅及び銅化合物は、銅の化学状態が触媒能力に影響するため、銅の化学状態別定性・定量的評価が重要となる。今回、PDFデータベースの参照強度比(RIR)を用いたX線回折法による定量分析方法により、標準物質を用いることなく、定量精度の高い酸化銅(I)、酸化銅(II)の状態別定量分析を行うことができた。

1 はじめに

銅及び銅化合物は、酸化・還元反応を生じやすく、油脂加工、ガス精製、排ガス浄化など、幅広い分野で触媒材料として利用されている¹⁾。これら銅を含む触媒の多くは、反応の活性点が銅にあり、銅の酸化数・結晶構造など化学状態が触媒能力に影響するため、銅の化学状態別定性・定量的評価が重要となる。

銅の化学状態別定性・定量分析は、X線光電子分光分析法による分析方法、湿式化学的に分離する方法などが広く知られている²⁾。しかし、X線光電子分光分析法による分析方法では超高真空を要しかつ極表面の分析に留まること、湿式化学的分離方法では溶解操作の必要性及び複雑さなどの問題点がある。これら問題点を解決すべく銅の化学状態別定性・定量方法として、X線回折法の利用が提案されている³⁾。X線回折法の利用により、

固体触媒材料をそのまま大気下において、酸化銅(I)及び酸化銅(II)の定性・定量分析が可能となる。しかし、本方法では検量線を作成するため標準物質が必要であり、かつ標準物質の結晶性は定量結果に影響するため、標準物質の選択により異なる定量結果が得られる問題点が存在している。

筆者らは、X線回折法による定性・定量分析において、標準物質を必要としない、PDFデータベース中の参照強度比(Reference Intensity Ratios:以下、RIRと略す)を利用した化学状態別定量分析の定量精度について既に報告している⁴⁾。本研究では、このRIRを利用したX線回折法による定量分析方法を用いることにより、標準物質を必要とせずかつ再現性の高い銅の化学状態別定量分析を試みた。

2 実験方法

酸化銅試料は、酸化銅(I)試薬(和光純薬工業、純度99.5%)及び酸化銅(II)試薬(和光純薬工業、純度99.9%)を混合して用いた。試料の化学状態の変化を防ぐため、混合後速やかに測定を行った。

* 1 けいはんな分室 技師

* 2 応用技術室 主任研究員

* 3 京都大学大学院 工学研究科 助教

* 4 京都大学大学院 工学研究科 教授

X線回折装置は、RINT UltimaⅢ（リガク）を用いた。X線は銅管球（40kV、40mA）から生じた $K\alpha$ 線をグラファイトモノクロメータにより単色化して用い、集中法による測定を行った。測定データの解析は、解析ソフトMDI JADE 6.0を用い、PDFデータベースの参照強度比（RIR）を用いた定量分析方法により酸化銅（Ⅰ）と酸化銅（Ⅱ）の存在比の解析を行った。PDFデータベースには、酸化銅（Ⅰ）が#78-2078、酸化銅（Ⅱ）が#80-1916を用いた。

3 実験結果及び考察

酸化銅（Ⅰ）／酸化銅（Ⅱ）の混合比率を変えて作成した試料のX線回折測定結果を図1に示す。混合試料のX線回折測定結果は、酸化銅（Ⅰ）のX線回折パターンと酸化銅（Ⅱ）のX線回折パターンの重ね合わせで得られ、またそのピーク強度は酸化銅（Ⅰ）／酸化銅（Ⅱ）の混合比率により変化している。

このX線回折測定結果に基づき、RIRを用いた定量分析を行った結果を図2に示す。酸化銅（Ⅰ）／酸化銅（Ⅱ）の混合比率に対し、RIRを用いた定量分析結果は高い相関性を有しており、その相関係数は0.9987であった。

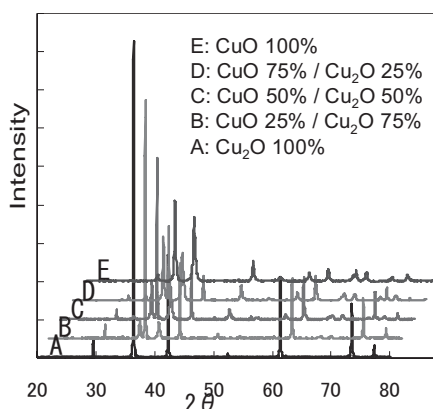


図1 酸化銅（Ⅰ）／酸化銅（Ⅱ）混合試料のX線回折測定結果

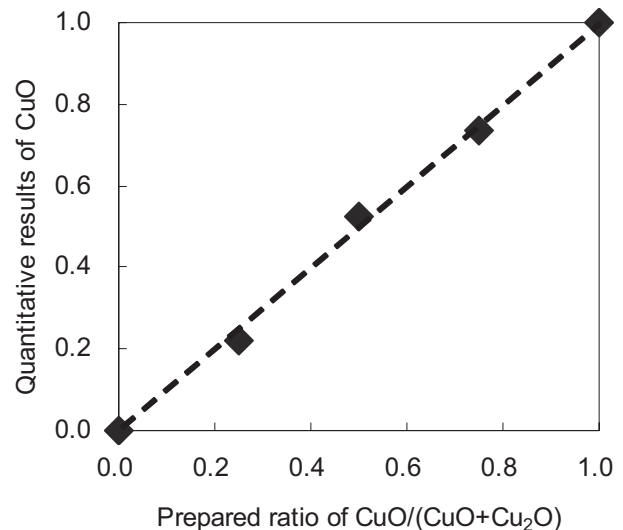


図2 酸化銅（Ⅰ）／酸化銅（Ⅱ）混合試料の定量分析結果

4 まとめ

今回、酸化銅（Ⅰ）／酸化銅（Ⅱ）試薬を混合した試料について、RIRを用いたX線回折法による定量分析を行うことにより、標準物質を用いることなく、定量精度の高い酸化銅（Ⅰ）、酸化銅（Ⅱ）の化学状態別定量分析を行うことができた。

今回の報告は酸化銅（Ⅰ）試薬及び酸化銅（Ⅱ）試薬を混合して作成した試料について、酸化銅（Ⅰ）、酸化銅（Ⅱ）の化学状態別定量分析を行った。一方、既報³⁾では、銅を含む実用触媒材料のX線回折測定により得られた酸化銅（Ⅰ）及び酸化銅（Ⅱ）の（111）回折線をピーク分離し、酸化銅試薬から作成した検量線を用いて、実用触媒材料中の銅の化学状態別定量を行っている。今回報告したRIRを利用したX線回折法による定量分析方法でも（111）回折線をピーク分離した後に定量することは可能である。従って、今回報告したRIRを利用したX線回折法を用いることにより、標準物質及び検量線が不要でかつ精度の高い、実用触媒材料中の銅の化学状態別定量分析を試みる事が今後の課題である。

(参考文献)

- 1) 触媒工業協会：触媒の話，
<http://www.cmaj.jp/index.html>.
- 2) 松本健，木羽敏泰：分析化学，30，12（1981）
- 3) 菊田芳和，阪本博：分析化学，39，T1（1990）
- 4) 宮内宏哉，中村知彦，日置正：X線分析の進歩，37，245（2006）.