赤外線分光分析法によるフッ素水酸金雲母中の OH 基の定量†

(昭和 39 年 7 月 31 日 受理)

野田 稲吉・潮 真澄*

フッ素水酸金雲母結晶中の OH 基の定量に赤外線分光分析法を応用した。試料はすべて臭化カリウム錠剤法によった。臭化カリウム粉末を予め電気炉中で 600°C 、5 時間乾燥し、同様にフッ素水酸金雲母も 400°C 、5 時間乾燥した。乾燥金雲母試料 5 mg に乾燥臭化カリウム粉末 100 mg を加え、よく混合し、減圧脱気しながら 100 kg/cm^2 で加圧し錠剤に成形した。塩化ナトリウムプリズムを用い、 $3,720\text{ cm}^{-1}$ での吸収スペクトルを測定した。錠剤中の金雲母結晶の配向度を X 線回折法によって決定した。金雲母結晶の選択的配向による OH 量の定量誤差は金雲母中の OH 2 mol に対して $\pm 0.12\text{ mol}$ 、すなわち $\pm 6\%$ であった。波高の測定誤差を $\pm 0.5\text{ mm}$ とすると $\pm 0.04\text{ mol}$ に相当する。本法による金雲母中の OH 基の定量誤差は化学分析法によって得られた値に比較して $\pm 0.05\text{ mol}$ であった。

1 緒 言

雲母類の赤外線分光分析法による研究は従来多くの報告がある。Serratos¹⁾ および Bradley¹⁾ は白雲母は $3,620 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ に、金雲母は $3,710 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ に OH 結合の吸収バンドが存在することを見出した。Bassett²⁾ は金雲母、白雲母および黒雲母の単結晶を用い、OH イオンの配向と結合様式について研究した。その結果、金雲母、すなわち 3-八面体雲母の OH イオンの双極子モーメントは劈開面に垂直であり、一方白雲母、すなわち 2-八面体雲母は斜に配向していること、また金雲母の OH イオン ($3,700\text{ cm}^{-1}$) は白雲母 ($3,600\text{ cm}^{-1}$) よりも高い振動数の赤外吸収スペクトルを示し、一方黒雲母および鉄に富んだ金雲母は一般に両方の振動数の吸収スペクトルを示すことを認めた。

Vedder と McDonald³⁾ は白雲母の OH イオンの振動について研究し、OH 結合の吸収バンドから振動モーメントの配向を決定し、劈開面から約 16° だけ双極子モーメントが傾いていることを見出した。

著者ら⁴⁾は、フッ素水酸金雲母 $[\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}]$ を水熱合成し、いろいろの割合にフッ素および水酸イオンを含有した金雲母結晶を得た。これらの金雲母の OH 基の定量を赤外線分光分析法により試みたので、その方法の検討結果をここに報告する。

2 基礎実験

測定法はいわゆる臭化カリウム錠剤法によった。よってまず臭化カリウム乾燥条件、錠剤中の雲母結晶の配向、赤外吸収スペクトル波高測定の際の基線の引き方について検討した。測定装置は島津自記赤外分光光度計 (IR 型) を使用した。

2・1 臭化カリウムと試料雲母の乾燥条件

臭化カリウム粉末は大きい吸湿性をもち、表面への吸着水によって、 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 付近と $1,110\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収を示す。この吸着水を除くために、臭化カリウム粉末を 600°C で 5 時間、電気炉

中で乾燥した。冷却後、臭化カリウム粉末を減圧脱気しながら成形 ($20\phi \times 0.3$) し、赤外吸収スペクトルを測定した結果、 $3,300\text{ cm}^{-1}$ の吸着水による吸収バンドが消滅していた。約 30 分間空气中に臭化カリウム成形試料を放置した後、再び測定した結果も同様であった。これらの結果を図 1 に示す。

この結果、臭化カリウム粉末を予め 600°C で 5 時間、乾燥すれ

図 1 (a) 臭化カリウムの赤外吸収スペクトル

図 1 (b) 臭化カリウムの赤外吸収スペクトル

(I): 200°C 、2 時間乾燥した場合(II), (III): 600°C 、5 時間乾燥した場合

(IV): (II) の試料を 30 分間空气中に放置後測定した場合

† 本報を「フッ素水酸金雲母の水熱合成(第3報)」とする。

* Tokiti NODA, Masumi USHIO 名古屋大学工学部応用化学教室: 名古屋市千種区不老町。

1) J. M. Serratos, W. F. Bradley, *Nature* 181, 111 (1958).2) W. A. Bassett, *Bull. Geol. Soc. Am.* 71, 449 (1960).3) W. V. Vedder, R. S. McDonald, *J. Chem. Phys.* 38, 1583 (1963).

4) 野田, 潮, 工化 67, 292 (1964).

ば、臭化カリウム表面の吸着水は除かれ、また秤量、成形および赤外吸収スペクトルの測定操作の間、臭化カリウムの吸収した水分は測定に影響しないことを知った。

金雲母の吸着水の温度による挙動をしらべるために、示差熱分析を行なった。金雲母試料は合成水酸金雲母を用いた。使用した装置は理学電機(株)製の自記示差熱分析計である。

その結果を図2に示す。

図2 合成水酸金雲母の示差熱分析

試料：100 mg, 感度： $\pm 50 \mu V$, 点線：温度曲線, 実線：示差熱曲線

図3 金雲母結晶中の構造水および吸着水の吸収スペクトル
(I)：400°C, 5時間乾燥した場合
(II)：200°C, 2時間乾燥した場合
(III)：未乾燥の場合
(IV)：極く少量の水を添加した場合
(V)：少量の水を添加した場合

(V)のように水の添加量の多い場合には、 $3,720 \text{ cm}^{-1}$ スペクトルは認められない。このことから雲母試料は $400 \sim 700^\circ\text{C}$, 5時間以上乾燥することが必要であることが知られる。

2.2 金雲母-臭化カリウム錠剤成形品中の雲母結晶配向

金雲母結晶中の OH イオンの双極子モーメントは劈開面に垂直であるので、赤外線分光分析法によるフッ素水酸金雲母結晶中の OH 基の定量に際しては、金雲母結晶の配向が問題になる。たとえば、天然産(アフリカおよび朝鮮産)金雲母単結晶の劈開面を図4に示したように、赤外線に対して 90° , 60° および 30° 方向に配置した場合の赤外吸収スペクトルは、図5に示すように、 90° に配置した場合が、スペクトル波高は最小で、傾斜角が小さくな

図4 金雲母結晶の配置方向

図5(a) 天然産金雲母の配向による OH バンドの赤外吸収スペクトル

(I)：朝鮮産金雲母

図5(b) 天然産金雲母の配向による OH バンドの赤外吸収スペクトル

(II)：アフリカ産金雲母

図6 金雲母結晶板の角度と OH バンドの波高との関係
 Δ ：アフリカ産金雲母, $\circ$ ：朝鮮産金雲母

るほど波高は大きくなる。この関係を図示したものが図6である。

臭化カリウムと金雲母の混合粉末をプレス成形加工する際に、金雲母は c 軸を加圧方向に平行に配列しやすいと考えられる。よって、配向の程度を知るために、X線回折法を用いて次の実験を行なった。使用した装置はノレルコ自動記録式X線回折計である。

ルツボ降下法により育成したフッ素金雲母単結晶平行板の c 軸に平行な切断面および金雲母-臭化カリウム成形品の加圧面に垂直な面にX線をあてて回折図を得た。その結果を図7に示す。

図7(I) フッ素水酸金雲母およびフッ素金雲母のX線回折図(I)

水酸金雲母 (No. 70, 800°C, 300 atm) 粉末

図7(II) フッ素水酸金雲母およびフッ素金雲母のX線回折図(II)

フッ素金雲母 (c 軸に平行な面にX線を照射した) 結晶板

図7(III) フッ素水酸金雲母およびフッ素金雲母のX線回折図(III)

[フッ素水酸金雲母 (No. 56, $F_{1.0}$, 600°C, 300 atm) + KBr] 錠剤

図7(IV) フッ素水酸金雲母およびフッ素金雲母のX線回折図(IV)

[フッ素水酸金雲母 (No. 52, $F_{1.0}$, 800°C, 400 atm) + KBr] 錠剤

図7(V) フッ素水酸金雲母およびフッ素金雲母のX線回折図(V)

[フッ素水酸金雲母 (No. 4.2, $F_{1.0}$, 700°C, 500 atm) + KBr] 錠剤

図7(I)はフッ素水酸金雲母のX線粉末回折図である。(II)図はフッ素金雲母単結晶平行板の c 軸に平行な切断面にX線をあてて得られた回折図であり、(III)~(V)図は赤外吸収スペクトル用錠剤試料と同様な条件でプレス成形したものから切り出した試片の加圧方向に平行な面よりのX線回折図である。

加圧成形したフッ素水酸金雲母のほとんどすべてが、その c 軸を加圧方向に配列しているならば、(II)図のように(001), (003), (005)等の(001)回折線が消失していなければならない。しかし(III)~(V)図では(001), (003), (005)等の回折線は相当な強度を示すことから、加圧成形しても全体の金雲母結晶の配向度は大きくないことがわかる。

波高より求めた(001)回折線強度 I_{001} に対する(200), (201)各回折線強度 I_{200} , I_{201} の比を表1に示す。

図7のX線回折図の記録に際しては、発散、散乱両スリットは 1° 、受光スリットは0.2 mmの条件で行なったので、(001)回折線の強度のみは大きく現われているので、発散、散乱両スリットは $1/6^\circ$ 、受光スリットは0.1 mmの条件で取りなおし、次の関係を得たので、(001)回折線の波高に $1/5$ を掛けて計算した。

$$I_{(001)1^\circ-0.2} = 5 \cdot I_{(001)1/6^\circ-0.1}$$

表1をみると、 $I_{(200)}/I_{(001)}$ および $I_{(201)}/I_{(001)}$ 強度比はほぼ一定で、その平均値は10.6および5.5である。すなわち加圧成形した金雲母の配向は各試片についてほぼ同等とみてよい。その変動は $I_{(200)}/I_{(001)}$ で $\pm 21\%$ 、 $I_{(201)}/I_{(001)}$ で $\pm 19\%$ である。

各強度比の理論値は、

表1 フッ素水酸金雲母成形試料の配向

実験番号	調合物	合成温度 (°C)	合成圧力 (atm)	回折線の強度比	
				$I_{(200)}/I_{(001)}$	$I_{(201)}/I_{(001)}$
70	F _{0.0}	800	300	12.4	6.3
35	F _{2.0}	700	300	10.3	5.5
34	F _{2.0}	700	400	10.0	4.7
33	F _{2.0}	700	500	8.8	5.1
42	F _{1.5}	700	500	10.1	6.6
43	F _{1.5}	700	400	11.2	5.1
44	F _{1.5}	700	300	10.3	6.4
49	F _{1.0}	900	400	9.3	5.3
45	F _{1.5}	600	500	12.8	4.5
46	F _{1.5}	600	400	11.5	6.7
47	F _{1.5}	600	300	9.3	5.5
52	F _{1.0}	800	400	9.8	5.3
51	F _{1.0}	800	500	11.8	5.0
53	F _{1.0}	800	300	9.6	5.6
55	F _{1.0}	700	400	8.2	6.6
54	F _{1.0}	700	500	12.3	4.8
56	F _{1.0}	700	300	11.5	6.0
58	F _{1.0}	600	400	10.4	5.3
59	F _{1.0}	600	300	11.9	5.7
65	F _{0.5}	800	300	10.0	5.5

$$\alpha_{\text{theo}} = \frac{I_{(200)}}{I_{(001)}} = \frac{p_{(200)} \cdot (LP_{(200)}) \cdot \{F_{(200)}\}^2}{p_{(001)} \cdot (LP_{(001)}) \cdot \{F_{(001)}\}^2}$$

$$= \frac{(2)(1.21)(106)^2}{(2)(6.27)(34)^2} \div 1.88$$

$$\beta_{\text{theo}} = \frac{I_{(201)}}{I_{(001)}} = \frac{p_{(201)} \cdot (LP_{(201)}) \cdot \{F_{(201)}\}^2}{p_{(001)} \cdot (LP_{(001)}) \cdot \{F_{(001)}\}^2}$$

$$= \frac{(4)(1.12)(112)^2}{(2)(6.27)(34)^2} \div 3.87$$

である。ここで p は多重度, L はローレンツ因子, P は偏光因子を示す。しかるに実測値は $\alpha_{\text{ob}} = 10.6 \pm 2.1$ および $\beta_{\text{ob}} = 5.5 \pm 1.1$ であるから, おのおのを理論値で割ると

$$\alpha = \alpha_{\text{ob}}/\alpha_{\text{theo}} = 5.6 \pm 1.1$$

$$\beta = \beta_{\text{ob}}/\beta_{\text{theo}} = 1.4 \pm 0.29$$

が得られる。

今, $\alpha = 5.6$ をとってみると, 加圧成形によって雲母結晶子は相当配向していることがわかる。このことは多くの結晶が入射線に対して大きい角度の位置にあることを意味するものである。図6をみると, 入射線との角度の大きいところでは角度に対する波高の変化は相当大きいところにあたる。そのために誤差が大きくなりやすい傾向がある。±20% の結晶配向度変動は入射線との角度 60°~90° の高角度範囲において, 波高よみに ±6% の誤差

を生ずることになる。

2.3 OH 吸収スペクトル波高測定の際の基線の引き方

金雲母の配向とともに重要なことは, OH 基の定量に用いる基線の引き方である。本実験内では 4,000~3,800 cm⁻¹ の範囲および 3,000~2,400 cm⁻¹ の範囲が一直線となるような結果が得られたので, 両範囲を結ぶ直線を一応基線にとり, 3,720±30 cm⁻¹ での OH 基の振動に基因する吸収スペクトルの波高を図8のようにして求めた。

この両範囲内では吸着水による吸収スペクトルは示さなかった。フッ素金雲母および水酸金雲母の赤外吸収スペクトルの波高と, 金雲母結晶中の水酸イオン含有量との間に Beer の法則が成り立つものと仮定して, 図9に示したような検量線を求め, これを用いてフッ素水酸金雲母中の OH 基の定量を行なった。

図9 フッ素水酸金雲母中の OH 基の定量に用いた検量線
(ただし, Beer の法則が成立つものと仮定した)

しかし, 基線の引き方には個人的誤差が考えられる。今, 測定された波高の誤差をほぼ ±0.5 mm とすれば, 図9の関係から OH モル数=y 値の誤差は 0.04 mol となる。

以上のように, 金雲母結晶配向の変動による誤差 ±6%, OH 2 mol のときは ±0.12 mol, 基線の引き方による偏差 ±0.04 mol およびその他の誤差を考慮すれば, 金雲母中の OH 2 mol に対して最大 ±0.2 mol, すなわち ±10% の偏差があるものと思われる。

3 実験方法

適量の臭化カリウム粉末をメノウ乳鉢にとり, よく粉砕して 325 メッシュのフルイを通過した部分を集め, 電気炉中にて 600°C で 5 時間乾燥した。水熱合成金雲母も電気炉中にて 400°C で 5 時間乾燥した。乾燥金雲母試料 5 mg を小型メノウ乳鉢 (30 φ) で磨砕し, これに乾燥臭化カリウム粉末 100 mg を加え, 両者をよく混合した。この混合試料を試料錠剤成形器中で減圧脱気後, 20 kg/cm² 予圧し, さらに 100 kg/cm² で 10 分間加圧して径 20 mm, 厚さ 0.3 mm の錠剤に成形した。その吸収スペクトルを塩化ナトリウムプリズムを用い, 4,000~650 cm⁻¹ の範囲で測定し, 3,720 cm⁻¹ での波高より, 図8の検

図8 金雲母結晶中の OH 基による吸収スペクトルの基線

- (I): 水酸金雲母 (No. 70, 800°C, 300 atm) (E_0 は波高(mm)を示す)
 (II): フッ素水酸金雲母 (No. 53, F_{1.0}, 800°C, 300 atm) (E は波高(mm)を示す)
 (III): フッ素金雲母 (ルツボ降下法によるもの)

量線によって OH モル値を求めた。この金雲母錠剤は全面にわたって均一で、かつ透明であり、波数精度および波数再現性はポリスチレン膜を用いて測定した結果はいずれも $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$ であった。

4 実験例および考察

臭化カリウム対フッ素水酸金雲母の比が 20 対 1 になるように

図 10 金雲母結晶中の構造水の赤外吸収スペクトル

- (I): フッ素金雲母 (ルツボ降下法によるもの)
 (II): フッ素水酸金雲母 (No. 43, $\text{F}_{2.0}$, 700°C , 400 atm)
 (III): フッ素水酸金雲母 (No. 46, $\text{F}_{1.5}$, 600°C , 400 atm)
 (IV): フッ素水酸金雲母 (No. 51, $\text{F}_{1.0}$, 800°C , 500 atm)
 (V): フッ素水酸金雲母 (No. 53, $\text{F}_{1.0}$, 700°C , 300 atm)
 (VI): フッ素水酸金雲母 (No. 54, $\text{F}_{1.0}$, 700°C , 500 atm)
 (VII): 水酸金雲母 (No. 70, $\text{F}_{2.0}$, 800°C , 300 atm)

表 2 赤外線分析値と化学分析による計算値との比較

実 番	試 料 調合物	合成温度 ($^\circ\text{C}$)	合成圧力 (atm)	赤外線吸収法	化学分析法	偏 差 $\{y - (2-x)\}$ 値
				$\text{KMg}_3\text{Al} \cdot \text{Si}_3\text{O}_{10}\text{F}_{2-y} \cdot (\text{OH})_y$ y 値	$\text{KMg}_3\text{Al} \cdot \text{Si}_3\text{O}_{10}\text{F}_{2-x} \cdot (\text{OH})_{2-x}$ (2-x) 値	
70	$\text{F}_{0.0}$	800	300	2.00とする	2.00とする	—
35	$\text{F}_{2.0}$	700	300	0.66	0.58	0.08
34	$\text{F}_{2.0}$	700	400	0.67	0.59	0.08
33	$\text{F}_{2.0}$	700	500	0.68	0.59	0.09
42	$\text{F}_{1.5}$	700	500	0.71	0.68	0.03
43	$\text{F}_{1.5}$	700	400	0.71	0.69	0.02
44	$\text{F}_{1.5}$	700	300	0.73	0.71	0.02
49	$\text{F}_{1.0}$	900	400	0.80	0.84	-0.04
45	$\text{F}_{1.5}$	600	500	0.87	0.87	0.00
46	$\text{F}_{1.5}$	600	400	0.90	0.87	0.03
47	$\text{F}_{1.5}$	600	300	0.96	0.88	0.08
52	$\text{F}_{1.0}$	800	400	0.99	0.95	0.04
51	$\text{F}_{1.0}$	800	500	1.03	0.99	0.04
53	$\text{F}_{1.0}$	800	300	1.03	1.02	0.01
55	$\text{F}_{1.0}$	700	400	1.11	1.10	0.01
54	$\text{F}_{1.0}$	700	500	1.14	1.12	0.02
56	$\text{F}_{1.0}$	700	300	1.17	1.12	0.05
58	$\text{F}_{1.0}$	600	400	1.20	1.13	0.07
59	$\text{F}_{1.0}$	600	300	1.21	1.28	-0.07
65	$\text{F}_{0.5}$	800	300	1.57	1.53	0.04

調合成形した錠剤 ($20 \phi \times 0.3$) について測定した $4,000 \sim 2,400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内の赤外吸収スペクトルを図 10 に示す。

今、赤外線分光分析法によって得られた y 値と化学分析法による (2-x) 値⁴⁾ とを表 3 に示す。

表 2 からそれぞれの試料に対応する化学分析値 (2-x) との偏差より、標準偏差として、

$$\sqrt{\frac{\sum \{y - (2-x)\}^2}{n}} \approx \pm 0.05_1$$

をうる。

これは基線の引き方や金雲母結晶配向の変動などによって生じうる偏差 ± 0.2 にくらべると約 $1/4$ である。

以上より金雲母中の OH 値を赤外線吸収分析法によって OH 2 mol に対して $\pm 0.2 \text{ mol}$, すなわち $\pm 10\%$ 以内の偏差で測定しうることを知った。定量に要した時間は約 20 分位であった。

赤外線分光分析計に便宜を与えられた石井研究室および福住研究室に謝意を表す。