

ナフタリン硝化物のX線的研究

第II報 回折強度による定量分析の検討

薙波桂芳*・佐々木勝*

1 緒 言

工業的に製造使用されているジニトロナフタリン(DNN)は1.5-DNNと1.8-DNNとの混合物である。両者の分離定量は比較的困難であるので、その定量分析にX線回折強度を利用してみようと考えて計数管式X線回折装置による回折強度の比較値を測定した。

2 実験方法

1.5-DNNと1.8-DNNをそれぞれアセトンより再結晶させた。M.P.: 1.5-DNN $>200^{\circ}\text{C}$, 1.8-DNN $168\sim 9^{\circ}\text{C}$ 。これらをめのう乳鉢で十分に粉碎し、種々の割合で混和して更に粉碎混合した。ここでは粒度は特に測定はしてないが、指先にて磨合わせる時、掬う滑かさを与える程度のもとなつた。これらを試料とした。使用した装置は理学電機製ガイガーフレックスで、対陰極Cu、ニッケルフィルターを入れ、30kV、10mA、掃引 $1^{\circ}/\text{分}$ 、 2θ $10\sim 30^{\circ}$ の間の回折図形を描かせた。

試料は異性体の混合物であるから吸収係数の変化はないものと考えてその効果を無視し、強度の相対値はピークの高さを以て表わすこととした。これは測定条件に余程注意せねば回折強度との比例関係は得られぬものといわれているが、ここでは一応高さを以て相対強度としてゆく。

3 結果と考察

得られた回折図形をFig. 1に示す。 2θ の 14° を境にして、右方の 13° 附近のピークは1.5-DNNの強度を認むためのもので、左方の 15.5° 附近のピークは1.8-DNNの強度を認むためのものである。両者はスケールに合わせて強度の調節がしてあるが同じ試料について計測装置の倍数を変えただけのものである。それらのピークを読んでまとめた結果をFig. 2に示す。これによれば、1.5-DNNの方は試料中の含有量と回折強度の間に略々直線関係が見られるが、1.8-DNNでは満足しうる関係がない。これらは同じ試料についての結果であるから原因は1.8-DNNの結晶自体に在るものと思われる。それは1.8-DNNが板状の結晶を作り易く且硬いためにガイガーフレックス

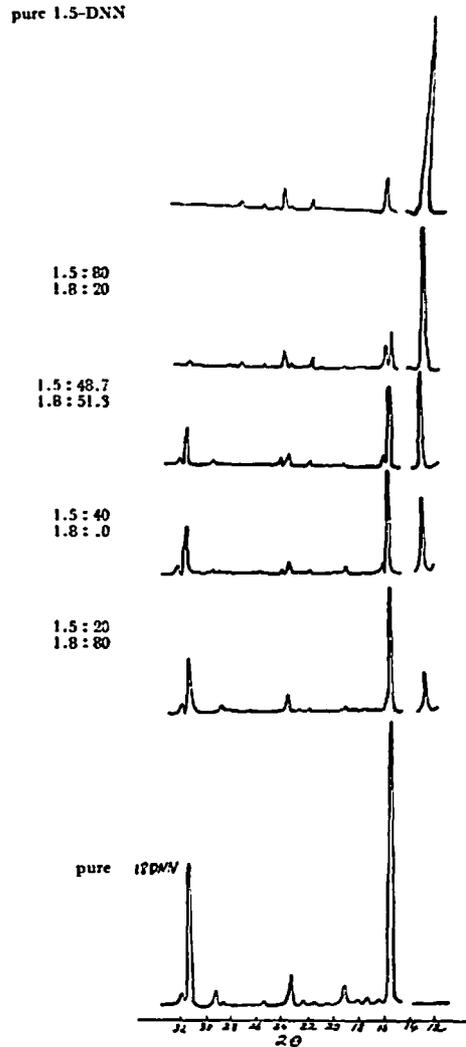


Fig. 1 X-ray diffraction intensity distribution of the sample

用試料容器 (Fig. 3) に圧填する際、その並び方に方向性が生ずることによるものと考えられる。1.5-DNNが20%入つたものから1.5-DNNの含量の増加に伴つて1.8-DNN回折強度が略々直線的に減少してゆくのので加えられた1.5-DNNが1.8-DNNの揃つた並び方を阻止しているものと考えられる。そこで、純粋な結晶を混合したものについては、1.8-DNNの含

昭和35年1月29日受理
*東京大学工学部火薬学教室

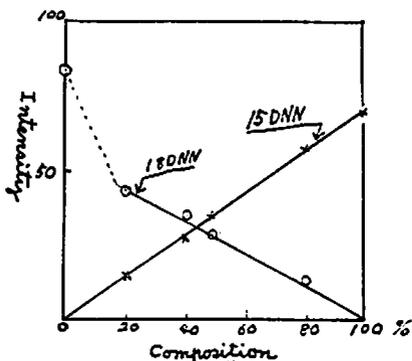


Fig. 2 Relation between wt% and peak height

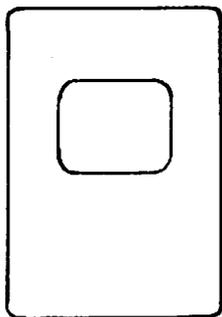


Fig. 3 Sample holder

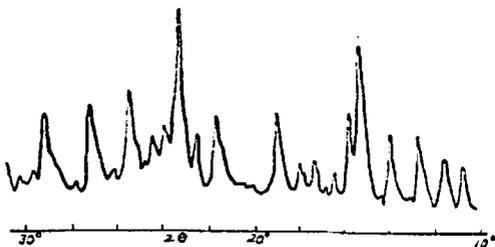


Fig. 4 X-ray diffraction intensity distribution of on industrial DNN

有量が80%以下ならば、その組成はこの方法によつて定量しうる可能性のあることが分つた。

1.5-DNN については、結晶が軟い針状であるため方向性の問題に邪魔されることなく定量可能である。

扱、Fig. 4 は工場製品をそのまま粉砕して回折強度を測定した一例である。スケールに合わせて撮つてあるので Fig. 1 とは直接の比較は出来ないが、例えば、この Fig. 4 においては 16° 近くのピークに比して 24° 近くのピークは稍々高い。Fig. 1 においては 24° 附近のピークはどの配合試料においても著しく低い。このことは工業用 DNN はその結晶生長の具合が純粋な化合物とは全く異つていることに原因すると思われ、工業用 DNN の分析には純物質をただ粉砕混合しただけで求めた上掲の検量線は用いられない。この点についての検討は後に行う。

4 結 論

純粋な DNN の結晶を混合粉砕した試料について X線回折強度と組成の関係を求めた。1.5-DNN については全組成で直線関係にあるが、1.8-DNN については含有量約80%以下でないとい直線関係にはならず、又その直線性も良好でない。工業用 DNN は純物質とその回折強度の分布がかなり様相を異にしていて、結晶生長の具合が純物質とは異なるものであることが認められ、回折強度による定量分析特に 1.8-DNN の分析には特別の考慮を要することが分つた。

本実験は昭和27年頃理学部地質学教室に Nolerco の装置が入つた際須藤俊男氏の御好意により予備実験を行い、その後工学部にガイガーフレックスが入つてから更に実験したものである。茲に同氏の御好意に深謝致します。

X-ray study of dinitronaphthalene. II. Research on quantitative analysis by diffraction intensity

Keiho Namba & Masaru Sasaki

Pure crystalline 1.5-DNN and 1.8-DNN were crushed and mixed in various ratios, and the diffracted X-ray spectrographs were recorded by Geiger counter using Geigerflex.

The diffraction intensity of 1.5-DNN increased almost linearly as its content increases, but that of 1.8-DNN deviated from linearity

after about 80 wt. percent. The diffraction intensity distribution of an industrial DNN differed from those of the mixtures of pure materials, especially as regards the ratios of the corresponding peak heights of 1.8-DNN, probably because of preferred orientation of the pure material. (Univ. of Tokyo)