

粉末X線回折法による化学分析

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
井田 隆

4. 粉末X線回折装置の取り扱いかた

4.5 外部標準法と内部標準法

二相以上の複数相の混合物が粉末X線回折による同定・定性分析の調査対象となった場合、各成分の単一相を入手できれば、各成分相の測定を同じ装置・同じ条件で実施して、実測の粉末回折パターンを直接比較すれば最も説得力のある結果になる。データベース利用による同定・定性分析を実施する前に、まずそのことを検討すべきである。

しかし、調査対象の測定結果に、物質の特定あるいは単離、単一成分の入手の困難な成分相に由来する回折ピークが含まれる場合には、回折ピーク位置とピークごとの相対的な強度に基づいてデータベースを検索し、成分相の帰属を試みることになる。

粉末X線回折のデータベース ICDD PDF (Powder Diffraction File) に記載される情報の基本は、各回折ピークの位置に対応づけられる格子面間隔 d 値とピークの相対強度値 I の一覧表 (d - I リスト) である。回折角 2θ のピーク位置を d 値に変換するためにはブラッグの式： $\lambda = 2d \sin \theta$ を用いる。 λ はX線のピーク波長であり、International Tables for Crystallography Vol. C (International Tables) によれば Cu $K\alpha_1$ 輻射と $K\alpha_2$ 輻射のピーク波長は、それぞれ $\lambda_{\text{Cu},K\alpha_1} = 0.15405929(5)$ nm, $\lambda_{\text{Cu},K\alpha_2} = 0.154441(2)$ nmとされている。この波長の値のうち、6～8桁目の数値は実験条件や解析手法によって変わる可能性もあり、必ずしも確定的とは言えないが、5桁目までは実験条件や解析手法によらずほぼ確定した数値とみなして良い。 $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線が分離していない場合に、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ のピーク位置の重み付きの平均位置 $K\bar{\alpha}$ として $\lambda_{\text{Cu},K\bar{\alpha}} = 0.154187$ nm とすることが有効な場合もある。それでも3～4桁の精度は期待できる。

格子面間隔 d 値は、物質固有の値であるから、粉末X線回折測定によって得られる回折ピーク位置から求められる d 値を、データベースに記載された d 値と照合すれば、物質の特定ができる。

結晶性物質で原子配列は3次元の周期性を持つので、仮に独立な3方向への周期性に対応する3つの d 値をそれぞれ3桁の精度で求めることが可能であれば、理想的には最大で $10^9 =$ 十億種類の物質を区別できることになる。

しかし、ブラッグの式から計算で得られる回折ピーク位置は、通常の粉末X線回折装置を用いて測定される場合には、ブラッグの式から計算される本来の位置から必ずずれるものと考え方が良い。そのずれは装置や測定方法に由来する場合も、測定試料の性質による場合もある。

標準物質を用いてピーク位置ずれの修正を行う方法として、標準試料のみの測定を目的の試料と同一の条件で行って比較する外部標準法と、目的試料の粉末に標準物質の粉末を混合した試料を作製して測定を行う内部標準法とがある。装置と測定方法に由来するピーク位置のずれは、外部標準法で修正できる。測定試料の性質に由来するずれは内部標準法を用いなければ修正できない。非晶質相を含む試料の定量分析を実施する場合には必ず内部標準法を用いるが、このことについては別の節で述べる。

外部標準法の場合には、測定に用いた試料を他の測定に流用することができるが、内部標準法では標準試料を混入するために、その試料は他の測定に使えなくなる。また外部標準法としての標準試料は繰り返し利用できるが、内部標準法として用いる場合、高価な標準試料を使い捨てにしなければならないコスト面での問題もある。ピーク位置補正を目的とした場合に、内部標準法を用いるのが確実と思われる場合は確かにあるのだが、そのコストが合理的とみなせるかは十分に検討すべきである。

典型的な粉末X線回折測定に関しては、計算ピーク位置と実測ピーク位置のずれ方は、装置と試料の理論的なモデルに基づいて、ほぼ合理的に再現されるようになっている。装置部品の幾何学的な寸法と配置の情報を用いて、ピーク位置について高速数値計算で自動修整を施す手法も提案されている (Ida et al., 2018)。

(1) 外部標準法

標準試料を目的の試料と同じ条件で測定し、同じようにデータ処理を施した結果を比較すれば、装置と測定条件・データ処理に依存するピーク位置のずれを知ることができる。このことはピーク位置の補正処理（こうせい較正）を実施するかに関わらず意味がある。目的の試料で観測された回折ピーク位置が、データベースに記載された候補物質についての記載から計算されるピーク位置とずれていた場合、「どの程度どのよう^にずれるのか」を知れば、「測定した試料の特定の成分が、候補物質と一致するか」について、より正当な判断をすることができる。あらかじめNISTの標準粉末などを丁寧に充填した試料板を準備して確保しておき、定期的に測定を実施すれば、装置の経時劣化の評価も可能であり、装置の故障や不調にも気づきやすい。

ブラッグ・ブレンターノ型の回折計で観測されるピークシフトのうち「試料の位置ずれ」specimen displacementに由来する部分は、分析対象の試料と標準試料とで、いずれの試料の表面についても正確にゴニオメーターの回転軸に一致させるか、あるいは同じよう^にずれることが保証されていれば外部標準法でも補正できるはずである。しかし、ガラス製の試料板に粉末試料を充填する際に、粉末を常に過不足なく詰めることは、初心者には難しいかもしれない。

また、「試料の透過性」^{サンプル トランスペアレンシー} sample transparency に由来するピークシフトは、分析対象の試料と標準試料とが、いずれも X 線に対する透過性の低い物質であれば問題にはならない。しかし、試料内部への X 線の侵入が無視できない場合に、外部標準法を用いるためには、同じ透過率を持つ標準物質が必要になる。そのような標準物質が得られる場合はありえない訳ではないが、あまり一般的ではないであろう。

以上の外部標準法に関する問題は、分析対象の試料に標準試料を混合した試料について測定を行う内部標準法を用いれば解消できるはずであることから、一般的には「内部標準法の方が信頼性は高いが、コスト面でのメリットから外部標準法を用いる」場合が多かったと思われる。

(2) 内部標準法

標準試料を目的の試料粉末に混合して測定を行う。前項で述べたように、試料の位置ずれと透過性に由来するピークシフトは、この方法を用いれば補正できるとされる。しかし、かりに高価な NIST SRM640 シリーズや SRM660 シリーズなどのピーク位置（格子定数）標準のための製品を用いるとしても、「標準試料のピーク位置が出現する最低角度」よりも低角側に出現するピークの位置は、「補間」^{インターポレーション} interpolation ではなく「補外」^{エクストラポレーション} extrapolation により予想しなければならなくなり、これが本質的に困難であることは良く知られている。この問題は外部標準法か内部標準法かによらない。

外部標準法を用いるとしても、内部標準法を用いるとしても、観測されるピーク位置の補正をするためには、なんらかの「ピークシフトモデル」を用いることが事実上必須となる。

参考文献 4.5

Ida, T., Ono, S., Hattan, D., Yoshida, T., Takatsu, Y. and Nomura, K. (2018). “Improvement of deconvolution-convolution treatment of axial-divergence aberration in Bragg-Brentano geometry,” *Powder Differ.* **33**, 121–133. [doi: [10.1017/S0885715618000349](https://doi.org/10.1017/S0885715618000349)]