

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

5. 粉末X線回折測定のための試料の準備

5.1 試料の粉砕

(1) 試料粉砕の重要性

粉末X線回折データの解析では、原則的には観測された回折強度に寄与する結晶粒子の数が十分に多いことが前提とされる。元の試料が、結晶粒の凝集した多結晶体の場合に、平滑な表面を測定対象とする選択もありうるが、ピーク位置だけでなくピーク強度にも正確さが要求されるなら、多結晶体試料を粉砕して粉末状にしてから測定試料とする。また元の試料が粉末状だったとしても、粉末X線回折測定のためには、さらに微細化するために粉砕処理を施すことは、普通に行われる操作である。

どこまで粉末を細かくすれば良いかについては既に調べられており、Cu K α X線源を用いた伝統的なブラッグ・ブレンターノ型の粉末回折計を用いた測定に関して、誤差を抑制するための指針として、Table 5.1.1 に示すような目安がある (Alexander et al., 1948)。これは典型的な粉末回折装置の幾何学的な構成 (ジオメトリ) に基づいて、先験的に予想される値であるが、系統的な実験の結果からも裏付けられている (Ida et al., 2009)。

この統計変動は観測される粉末回折強度に寄与する結晶粒の数が有限であることに由来し、粒子統計効果・粒子統計誤差・粒子統計変動などと呼ばれる。

例えば、粉末試料のX線照射体積中に1億個の結晶粒子があるとする。粒子が出鱈目な向きを向いていたとして、偶然ブラッグの条件を満たす向きを向く確率は概ね 10^{-6} から 10^{-5} 程度である (現実の装置のジオメトリから、赤道方向へは線焦点X線源の実効幅とゴニオメーター半径の比から 10^{-4} 程度に相当する許容角度範囲、軸方向へはソーラースリットの開き幅から、 10^{-2} から 10^{-1} 程度に相当する許容角度範囲しかない) (3.2 節, 3.3 節)。かりに確率が 10^{-5} であるとする、回折条件を満たす結晶粒の数は平均 1000 個程度になる。平均 1000 個だとしても、現実には 999 個になる場合も 1001 個になる場合もありうる。単純化すればこの確率分布はポアソン分布に従うはずであり、平均 1000 個であれば標準偏差 $\sqrt{1000} \sim 32$ に相当する強度のばらつきが現れる。この場合粒子統計による粉末回折強度の相対的な変動は 3.2 % に相当する。このような状況は、粉末X線回折

測定では日常的に生じており、それは 1948 年には既に知られていたということを強調したい。「粉末 X 線回折測定 of 誤差が強度の平方根に比例する」場合もあるが、それはカウント数が少なく、粒子が十分に小さく、粒子統計誤差より**計数統計誤差**の影響の方が優勢な場合のみである。

Table 5.1.1 観測される粉末 X 線回折強度の粒子統計変動の予測値

粒子サイズ (μm)	種々の線吸収係数値 μ に対して予想される粒子統計変動 (%)				
	$\mu = 5 \text{ cm}^{-1}$	$\mu = 20 \text{ cm}^{-1}$	$\mu = 100 \text{ cm}^{-1}$	$\mu = 500 \text{ cm}^{-1}$	$\mu = 2000 \text{ cm}^{-1}$
1	0.02	0.04	0.1	0.2	0.4
2	0.06	0.1	0.3	0.6	1.2
5	0.2	0.5	1.1	2.4	4.9
10	0.7	1.4	3.1	6.9	13.8
20	2.0	3.9	8.7	19.5	39.0
30	3.6	7.2	16.0	35.8	
40	5.5	11.0	24.7		
50	7.7	15.4	34.5		
Cu K α 線源の場合に該当する物質	有機化合物	有機金属化合物	ケイ酸鋇物	Cu, Ni, TiO ₂ , CdSO ₄	Ag, Pb, PbO, HgO

例えば、典型的なケイ酸鋇物（石英など）で、粉末回折強度の統計変動を数 % 以内に抑制するには、粒子の大きさを 10 μm 以下の大きさまで粉砕する必要がある。ただし、これは結晶粒が 10 μm 程度の大きさであれば粒子統計変動が数 % 程度になりうると言う意味であり、試料粉末は必ず 10 μm 以下の細かさまで粉砕しなければいけないと言う意味ではない。

粒子のサイズを半分にすれば粒子体積は 1/8 になり、回折に寄与する粒子数を 8 倍に増やせる。結果として、回折に寄与する粒子数が有限であることによる測定値の統計変動を $1/\sqrt{8} \approx 0.35$ 倍に抑制することができる。このことは、粉末を試料ホルダーに詰め直して測定し直す操作を 8 回繰り返して平均をとると、ほぼ同程度の効果がある。粉砕のためのコストは概ね粒子の**表面積**に比例するので、粒子のサイズを半分にするためには 4 倍の粉砕コストが必要になるが、粉末を充填し直す測定を繰り返すより、試料を粉砕しなおす方が低コストに目的を達成できる場合が多い。

シンチレーション検出システムによる粉末 X 線回折計であっても、平板試料を面内に回転させながら測定を行うと、静止試料と比較して観測される回折強度に寄与する粒子数を

100 倍程度に増やすことができる (de Wolff, 1959; de Wolff et al. 1959)。静止試料と比較すると面内回転試料には十分な面積を持つ円筒型の試料ホルダーが必要となるので、必要な試料の量が多くなるが、それが問題にならないければ効果的である。ただし、ステッピングモーターの回転軸に試料ホルダーが直接的に取り付けられるタイプの回転試料台では、モーターの発熱が試料に伝わり、試料温度が外気温より数°C 程度高くなる場合がある。装置製造会社の販売する試料回転アタッチメントを利用する場合には、そのことを考慮した方が良い (補足 5.1.1)。

Si ストリップ検出器のような一次元検出器を用いて、検出器位置の走査と、強度の積算を組み合わせれば、回折に寄与する粒子数を 100 倍程度に増やすことができる。この場合には必要な試料の量は変わらず、温度上昇も気にならない。

(2) 試料の線吸収係数の計算

試料をどの程度の量準備すべきか、どこまで細かく粉砕すべきか、あるいは粉末 X 線回折測定の結果がどの程度の統計変動を含みうるかを正しく予想するためには、試料の**線吸収係数** μ 、あるいはその逆数に相当する**侵入深さ** μ^{-1} をあらかじめ知っておく必要がある。元素ごとに単位質量あたりの線吸収係数は X 線のエネルギーによって決まる。これを**質量吸収 (減衰) 係数** mass attenuation coefficient と呼び、記号 (μ/ρ) で表す。これを ミュー・オーバー・ロー 元素ごとの質量吸収係数の一覧表は International Tables for Crystallography Vol. C にも記載されているが、米国国立標準技術局 NIST の Web サイトから参照することもできる。

化学式 $A_x B_y C_z \dots$ で表される物質の**密度**が ρ 、元素 A, B, C, \dots の**原子量**が M_A, M_B, M_C, \dots 、質量吸収係数が $(\mu/\rho)_A, (\mu/\rho)_B, (\mu/\rho)_C, \dots$ で表されるとすると、この物質の質量吸収係数は

$$(\mu/\rho)_{A_x B_y C_z \dots} = \frac{x M_A (\mu/\rho)_A + y M_B (\mu/\rho)_B + z M_C (\mu/\rho)_C + \dots}{x M_A + y M_B + z M_C + \dots} \quad (5.1.1)$$

と表され、線吸収係数は

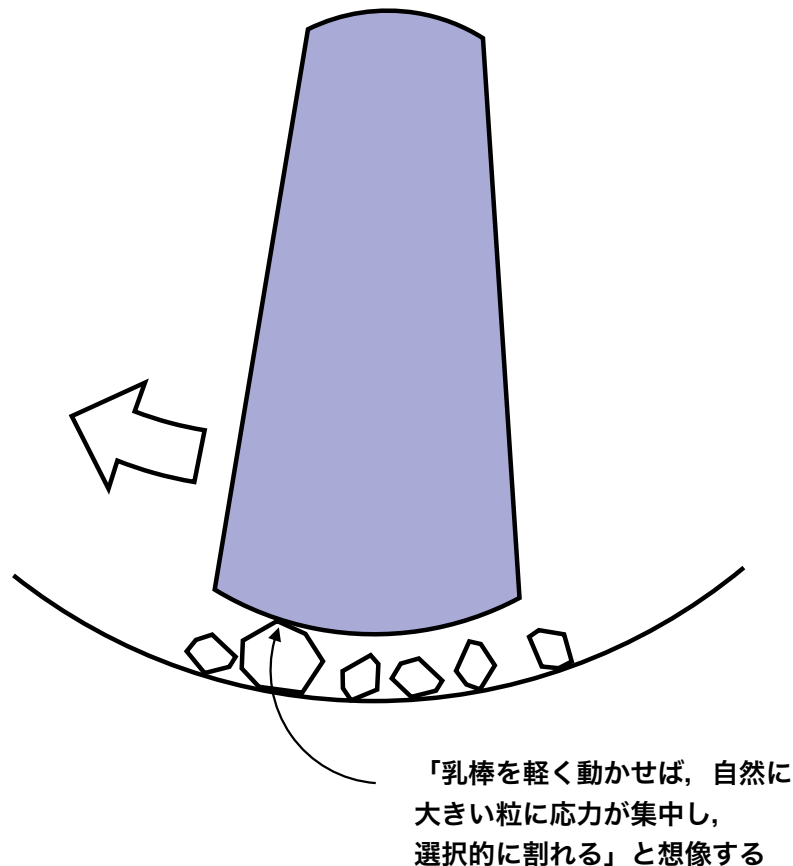
$$\mu = \rho (\mu/\rho)_{A_x B_y C_z \dots} \quad (5.1.2)$$

となる。ふんたい 粉体の かさみつど **高密度** (空隙の体積を含んだ見かけの密度) がわかれば、粉体の平均的な線吸収係数が求められる。手作業で粉末を試料ホルダーの凹部に充填した場合の おうぶ **空間充填率** は、典型的には 20% から 40% 程度である。

(3) 粉砕の方法

粉末 X 線回折測定に限らず、試料を細かく粉砕するためには「にゅうばち **メノウ乳鉢**・にゅうぼう **乳棒**を使って、ていねい **丁寧に**、やさ **優しく** す **擦ると良い**」と言われる。試料の性状にもよるが、一回の粉末 X 線回折測定に用いる試料を準備するために、粉砕のために手作業で十数分から数十分程度の時間をかけるのは普通である。

メノウの主成分は石英だが、微細な結晶粒の緻密な集合体であり、韌性（粘り気）を持つ。新しいメノウ乳鉢・乳鉢の表面は滑らかに仕上げられており、乳鉢を軽く動かして粒を転がせば粗大な粒子に応力が集中して割れる（Fig. 5.1.1）。乳鉢を軽く持って指を動かせば、粉末が粗い状態であれば指先の感触で粗さを感じられるはずである。硬度の高い試料粉末を強く乳鉢に押し付けると乳鉢や乳鉢の表面に傷がつく。また、乳鉢を乳鉢に叩きつけるようなことをしてはいけない。



※メノウ乳鉢は乳鉢に叩きつけてはいけない。

Fig. 5.1.1 メノウ乳鉢・乳鉢の扱い方 (1)

使用後のメノウ乳鉢はエタノールで湿らせたキムワイプ（紙製のワイパー）などで拭いてきれいにする。発色の強い試料が付着して染みのようになり、拭いとりきれないときに、不要な白煉瓦を粉砕する操作をすればきれいになる場合がある。メノウ乳鉢を加熱すると割れる場合があるので、加熱するタイプの乾燥器を使ってはいけないと言われる（Fig. 5.1.2）。

メノウ乳鉢・乳棒以外に、粉末を掬ったり、掻き落とす・拭う・寄せるなどの操作のためにミクロスパテルやポリスマン (Fig. 5.1.3) を使う。また、薬包紙・キムワイプを準備する。机の上にはコピー紙などを敷いてから作業すると良い (Fig. 5.1.2)。

※メノウ乳鉢は乾燥器に入れてはいけない。

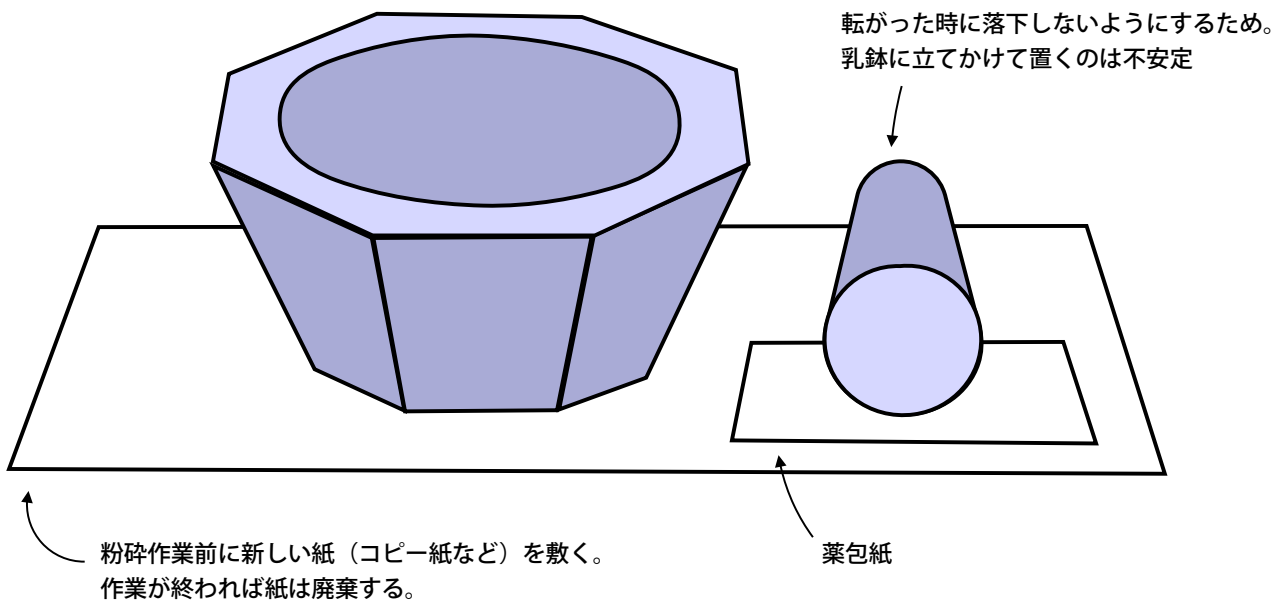


Fig. 5.1.2 メノウ乳鉢・乳棒の扱い方 (2)

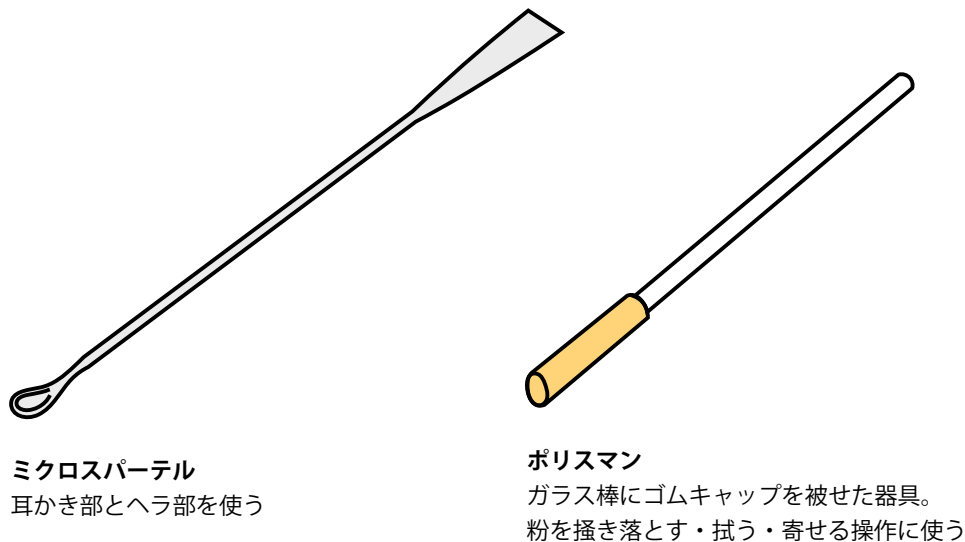


Fig. 5.1.3 ミクロスパーテルとポリスマン

湿式粉碎は多くの場合に有効である。乳棒や乳鉢の縁に付着した粉末を少量のエタノールやアセトンなどで洗い落としながら擦れば、回収率も良くなる。粉碎が進めば溶媒に微粒子が均一に分散してペースト状になる。湿式粉碎の後乾燥した粉体は凝集塊を作る場合が多いので、乾燥後にごく軽く乾式粉碎をし直して凝集塊を細かくする。程良い大きさの凝集塊（顆粒）の形成されている方が、粉体を均一に詰めやすくなる傾向がある。

粗い粒子を排除するために、**網篩**など機械的な手法を使い、粒子の大きさを粉体を分類する「分級」の操作が用いられる場合がある。しかしこの操作は実試料と測定試料との間に組成の違いを導入する可能性があるため、定量分析が目的の場合には注意が必要である。網篩の細かさは1インチ（25.4 mm）中の目の数（メッシュ）で表現されるが、最近では網目の大きさ（目開き）が明記される場合も多い。100, 200, 400 メッシュと呼ばれる網篩の目開きはそれぞれ 150 μm , 80 μm , 30 μm 程度である。網篩で篩った粉の代表粒径はそれより小さくなるはずだが、必要とされる精度に応じて、網篩で篩った後に、さらに粉碎が必要になる場合もある。

「粉末を指先で擦ってざらついた感じがなくなるまで擦り潰すと良い」と言われる場合がある。確かに人間の指先には、圧力受容体である**マイスナー小体**が比較的高密度に分布していると言われるが、その間隔は概ね 0.2 mm 程度であり、数十 μm 以下の大きさの粒の粗さを指先で擦って区別できる人は、実際には稀と思われる。指先で擦ってざらついた感じがするようでは粗すぎて、粉末X線回折測定には向いていない。ざらついた感じがなくなるまで粉碎することは前提として、さらに細かく粉碎することも効果的と考えた方が良さそうだ。

(4) 粉末の混合・均一化

数回に分けて合成・分級・粉碎などの処理を行って得られた粉末を合わせて測定する場合や、内部標準試料を混合する場合に、混合粉末を**均一化**する処理が必要となる。混合粉末を均一化するためにどのようにすれば良いかは単純な問題ではない。粉末を密閉した容器に入れて、容器を振ったり回転させて粉を動かすのは良く取られる方法であるが、密度の異なる物質がむしろ分離する場合もありうる。粉末を混合した状態で粉碎処理を施すのも良く取られる方法である。湿式粉碎はこの場合にも有効である。

色の異なる粉末を混合する場合には、肉眼や顕微鏡で混合粉末を観察しながら作業をすれば、ある程度均一性を確かめられる。粉末を混合する作業に慣れていなければ、作業を始める前に確かめて見ると良いであろう。

混合粉末の均一性を保証するためには、複数回粉体の異なる位置からサンプリングを行って、それぞれについて粉末回折測定を実施し、測定結果を比較することが最も確実な方法と思われる。

(補足 5.1.1) 米国国立標準技術研究所の評価部門で用いられる平板回転試料台

米国国立標準技術研究所 NIST の評価部門では、モーターの発熱が試料に伝わらないようコグド・ベルト（タイミング・ベルト）を使ったベルトドライブにより試料を面内回転させる機構が用いられている。

参考文献 5.1

- Alexander, L., Klug, H. P. and Kummer, E. (1948). “Statistical factors affecting the intensity of x-rays diffracted by crystalline powders,” *J. Appl. Phys.* **19**, 742–753. [doi: [10.1063/1.1698200](https://doi.org/10.1063/1.1698200)]
- de Wolff, P. M. (1959). “Particle statistics in x-ray diffractometry I. General theory,” *Appl. Sci. Res. Sect. B*, **7**, 102–112. [doi: [10.1007/BF02921902](https://doi.org/10.1007/BF02921902)]
- de Wolff, P. M., Taylor, J. M. and Parrish, W. (1959). “Experimental study of effect of crystallite size statistics on x-ray diffractometer intensities,” *J. Appl. Phys.*, **30**, 63–69. [doi: [10.1063/1.1734976](https://doi.org/10.1063/1.1734976)]
- Ida, T., Goto, T. and Hibino, H. (2009). “Evaluation of particle statistics in powder diffractometry by a spinner-scan method,” *J. Appl. Crystallogr.*, **42**, 597–606. [doi: [10.1107/S0021889809020378](https://doi.org/10.1107/S0021889809020378)]