

2011年12月14日(水) 作成

2012年1月5日(木) 修正

# 粉末回折測定のための 試料の粉碎と分級

試料粉末が十分に細かくなければ観測される粉末X線回折強度データの再現性は期待できません。このことは1948年にAlexanderらにより概ね正しく説明されています [1]。どこまで細かい粉末を用いる必要があるかは、装置の特性と試料の化学組成に依存します。Table 1 に、典型的な測定条件で、化合物の種類と要求される再現性に応じて、必要な細かさがどのような値とされているかを示しま

す。また，Table 2 に典型的な粉体食品の粒度と平均粒径を示します。

Table 1 観測される粉末回折強度に要求される再現性を実現するために典型的な測定条件に必要な粉末試料の結晶粒径 [1]。

再現性	有機物	ケイ酸塩鉱物	PbO など
±1%	< 10 μm	< 5 μm	< 2 μm
±2%	< 20 μm	< 8 μm	< 3 μm

Table 2 粉体食品の粒度と平均粒径。

	小麦粉 (薄力粉)	片栗粉 (馬鈴薯澱粉)	コーン スターチ
粒度	5~100 μm	2~80 μm	2~30 μm
平均粒径	~50 μm	30-40 μm	~15 μm

粉末回折測定のための試料粉末は、コーンスターチよりさらに細かくなければいけないということを目安にすると良いでしょう。

多くの場合に、粉末X線回折の測定試料は細かく粉砕する必要があります。このときに、瑪瑙（めのう）乳鉢／乳棒が使われる事が多いようです。瑪瑙の硬度は高くないのですが、適度な粘り気があって粒がすべりにくく、効果的に粒に力を加えることができます。強く力を入れて「すりつぶす」というよりも、結晶



Fig. 1 瑪瑙乳鉢と乳棒

粒を「割っていく」感覚に近いかもしれませんが。どの程度細かくなっているかは、粉の見た目や乳棒を動かした時の感触などで判断できます。

また、ある程度粉砕してから細かい粒のみを取り出す分級と言う操作が用いられる場合があります。ただし市販の網篩（あみふるい）の目開きは細かい物でも  $20\ \mu\text{m}$  程度なので、粗大な粒を除去できる効果はあっても、観測される粉末回折強度について高い再現性を期待で



Fig. 2 沈降法（水篩）による分級

きるほど細かい粒のみを取り出す事ができるような効果は期待できません。効果が期待できるのは水篩（すいひ）あるいは沈降法 sedimentation method と呼ばれる方法で分級する操作です。Yukino & Uno は粉碎した GaAs をキシレン中の沈降法により分級し、 $2.5\ \mu\text{m}$  以下の粒径が得られたと述べています [2]。

しかし、物質によっては、粉碎により結晶構造が変化してしまう場合があります。機械化学反応 mechano-chemical reaction によって別の物質に変化してしまう場合は極端な例ですが、結晶中に溶媒が挿入あるいは脱離されたり、剥離した器壁が不純物として混入する場合がありますし、結晶中に歪みが導入される事は避けられません。分子性結晶の場合に

は粉碎によって結晶性が低下することがしばしば問題になります。分級も試料中の特定の成分を優先的に選択する事を意味していますから、多相混合物の定量評価には使えません。

粉碎あるいは分級によって、測定試料が何らかの意味で元の試料と異なったものになってしまうことには十分に注意する必要があります。

## 参考文献

- [1] L. Alexander, H. P. Klug, E. Kummer, “Statistical Factors Affecting the Intensity of X-rays Diffracted by Crystalline Powders”, *J. Appl. Phys.* **19**, 742-753 (1948).

- [2] K. Yukino & R. Uno, “ “ $\epsilon$ -Scanning”–A Method of Evaluating the Dimensional and Orientational Distribution of Crystallites by X-ray Powder Diffractometer”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 661-666 (1986).

名古屋工業大学

セラミックス基盤工学研究センター

[井田 隆](#)