

粉末 X 線回折

茨城大学 機器分析センター 大堀祐輔

1. はじめに

粉末 X 線回折法は結晶性物質の同定、構造解析に広く用いられている手法である。茨城大学機器分析センターでは 2013 年 12 月に粉末 X 線回折装置を(株)リガクの SmartLab に更新し粉末試料の定性・定量分析能力が向上したほか、小角 X 線散乱測定や XRD-DSC 同時測定(XRD : X 線回折、DSC : 示差走査熱量測定)、X 線反射率測定等の応用解析も可能となった。

本発表では当センターで行われている粉末 X 線回折法の測定について、いくつかの例を紹介する。

2. 粉末 X 線回折法の原理

波長 λ (Å) の X 線をその波長と同程度の周期で規則的に原子や分子が配列した物質(結晶)に入射した場合、上の格子面と下の格子面でそれぞれ反射された X 線は互いに干渉し合い、光路差が波長の整数倍の時に 2 枚の格子面からの反射波は最も強め合う(図 1)。この強め合う条件をブラッグの条件といい、

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

d : 格子面間隔 λ : X 線の波長

θ : ブラッグ角 n : 整数($n=1,2,3,\dots$)

で表される。粉末 X 線回折法では、X 線の入射角度と観測角度が同じになるように走査して X 線回折パターンを測定し、得られた各回折線にブラッグの式を用いることで格子面間隔や格子定数を得ることができる。また、各回折ピークの位置や強度を ICDD 等に登録されているデータと比較することにより粉末中の物質の同定を行うことができる。

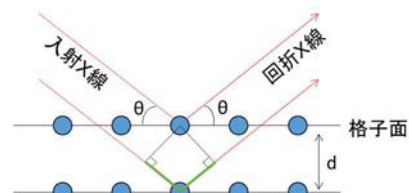


図 1. 結晶によるブラッグ反射

3. 装置

図 2 に機器分析センターで所有する粉末 X 線回折装置の写真を示す。X 線源は Cu 管球を使用しており、検出器は目的に応じてシンチレーションカウンタと半導体検出器を使い分けることができる。また、各種アタッチメントの使用により、10 試料を連続して測定することや、XRD-DSC 同時測定、小角 X 線散乱測定、X 線反射率測定等を行うこともできる。



図 2. 機器分析センター所有の
粉末 X 線回折装置
(株)リガク SmartLab)

4. 測定例

(1) 塩化ナトリウムの XRD 測定

塩化ナトリウムの XRD を例に、定性分析の方法を説明する。図 3 は当センターで測定された塩化ナトリウムの XRD パターンである。XRD 測定では、縦軸を X 線強度、横軸を 2θ としてプロットが行われる。各ピークがブラッグの条件で $n=1$ の場合を満たしているとする、ピーク位置の θ と X 線の波長 λ (Cu $K\alpha_1$ 線の場合、 1.54056 \AA) の値から面間隔 d を表 1 のように求めることができる。更に、各ピークの強度比も合わせてデ

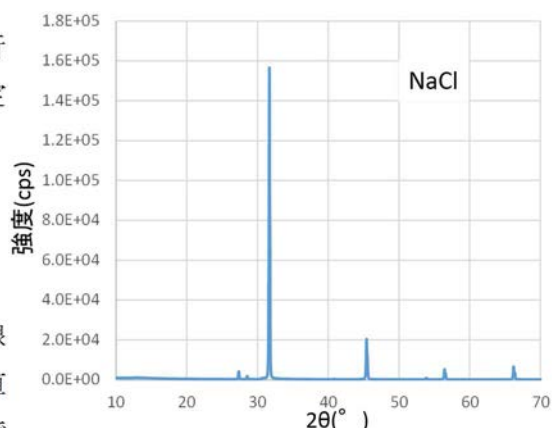


図 3. 塩化ナトリウムの XRD パターン

ータベースに登録されているデータと比較することで、図 3 の XRD パターンは塩化ナトリウムのものであり、それぞれのピークが塩化ナトリウムのどの結晶面に対応しているかを求めることができる(表 1)。

表 1. 塩化ナトリウムの XRD パターンの解析結果

2θ (deg)	d (Å)	高さ(cps)	積分強度 (cps · deg)	結晶相名
27.342	3.2592	26586	4227	Halite(1,1,1)
31.6857	2.8216	1051857	149473	Halite(2,0,0)
45.4124	1.99556	160703	26708	Halite(2,2,0)
53.841	1.70136	6016	1072	Halite(3,1,1)
56.4323	1.62923	41299	7637	Halite(2,2,2)
66.1977	1.41058	54016	8695	Halite(4,0,0)

(2) 基底標準吸収補正法によるフィルタ上に捕集した粉じん試料の定量分析

鉱物性粉じんの作業環境測定では、堆積粉じん試料に遊離ケイ酸が含まれているか X 線回折で定性分析したのち、遊離ケイ酸が含まれている場合には再発じん法により試料をフィルタ上に採取して基底標準吸収補正法と呼ばれる検量線法で遊離ケイ酸の定量分析を行い、管理濃度を決定する。図 4 は石英の検量線であり、縦軸に吸収補正を行った強度、横軸にフィルタ上に堆積した石英の重量を取っている。この検量線を用いると、ある作業場の試料について同様の吸収補正を行うことでその試料中の石英含有量が求められ、フィルタ上の堆積粉じんの重量で割ることで石英含有率が求められる。

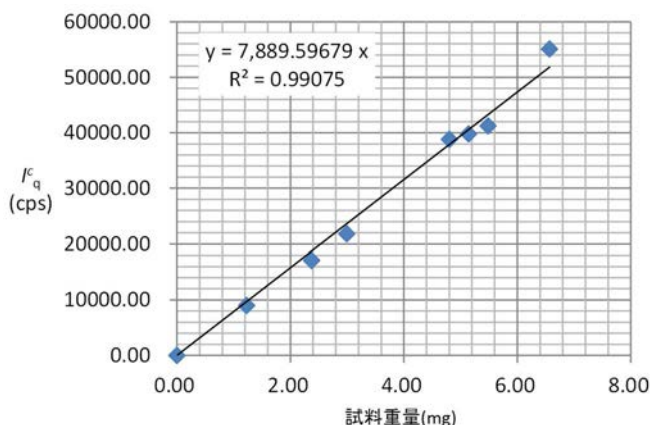


図 4. X 線回折測定による石英の検量線

粉末X線回折

茨城大学 機器分析センター
大堀祐輔

平成27年度 茨城大学工学部技術部研修報告会

粉末X線回折法

結晶性の粉末試料にX線を当てると、決まった条件でのみX線が検出される。

検出器
X線強度(cps)
2θ(deg)

解析

- 粉末試料の定性分析
- 構造解析

装置紹介

- 装置名
全自動水平型多目的X線回折装置 SmartLab (株式会社リガク、2013年12月)
- 光源
3kw Cu封入管式
40kV 30mA
焦点サイズ 0.4×8mm
(ラインポイントフォーカス)
- 検出器
1次元半導体検出器 D/reX Ultra 250
シンチレーションカウンター
- 光学系
集中法：強度・分解能が容易に得られる
通常の定性・定量分析
平行法：誤差要因が少ない
応用測定、リートベルト解析
- 各種スリット、フィルタ等

※赤字は今回使用したもの

アタッチメント

- 標準試料ステージ (ガラス試料板)
- 10試料自動交換ユニット (アルミ試料板、面内回転可)
- 多目的試料高温アタッチメント (大気：室温～1500度、窒素：室温～1300度)
- XRD-DSC同時測定アタッチメント (室温～350度)
- X線小角散乱アタッチメント (粒径分布、粒径1～100nm)
- 薄膜試料用アタッチメント X線反射率測定(膜厚100nmまで) 薄膜XRD測定、配向評価
- ガンドルフィ測定アタッチメント (単結晶、微量試料の測定)

X線回折(XRD)の原理：Braggの条件

結晶にX線を入射すると、上の面と下の面で反射されたX線の光路差(2d sinθ)が波長の整数倍(nλ)となる特定の方向θで最も強め合う

Braggの条件： $n\lambda = 2d \sin \theta$

λ：X線の波長 θ：Bragg角
d：格子面間隔 n=1,2,3,...

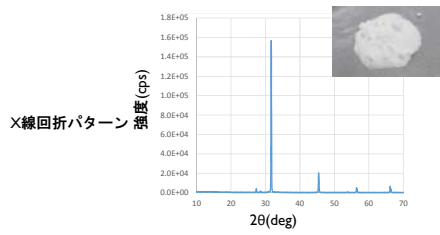
X線回折(XRD)の原理：XRD測定

X線の入射角度と観測角度が同じになるように走査していくとBraggの条件を満たした角度で回折線が得られる

検出器
強度(cps)
2θ(deg)

- X線回折ピークの位置から、Braggの式を用いて面間隔を求めることができる
- 強度比も利用すると、物質の同定や定量分析もできる

測定例 1-1 : NaClのXRD測定



ピークリスト

2θ (deg)	d (Å)	高さ(cps)	積分強度 (cps·deg)	結晶相名
27.3420		26586	4227	
31.6857		1051857	149473	
45.4124		160703	26708	
53.8410		6016	1072	
56.4323		41299	7637	
66.1977		54016	8695	

7

測定例 1-1 : NaClのXRD測定

Braggの式を用いてピーク位置2θから面間隔dを計算

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (n=1 \text{ とする})$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1.54056}{2 \sin(27.3420^\circ \div 2)} = 3.2591(\text{Å})$$

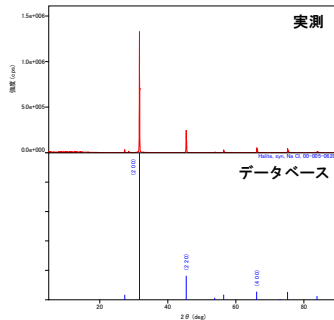
CuKα線の波長
λ=1.54056 Å

2θ (deg)	d (Å)	高さ(cps)	積分強度 (cps·deg)	結晶相名
27.3420	3.2591	26586	4227	
31.6857	2.8215	1051857	149473	
45.4124	1.9955	160703	26708	
53.8410	1.7013	6016	1072	
56.4323	1.6292	41299	7637	
66.1977	1.4105	54016	8695	

8

測定例 1-1 : NaClのXRD測定

ピーク位置・強度比をデータベースに登録されているXRDパターンと比較し該当する物質を検索

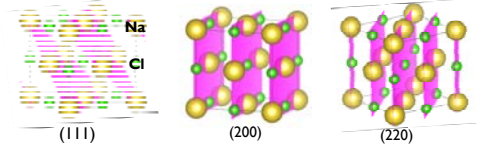


9

測定例 1-1 : NaClのXRD測定

ピークリスト

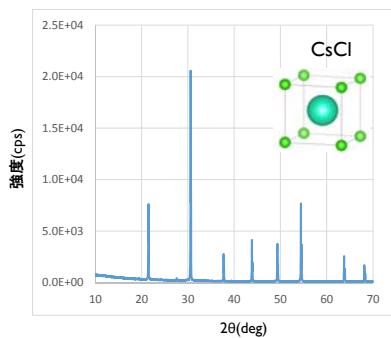
2θ (deg)	d (Å)	高さ(cps)	積分強度 (cps·deg)	結晶相名
27.3420	3.2591	26586	4227	Halite(1,1,1)
31.6857	2.8215	1051857	149473	Halite(2,0,0)
45.4124	1.9955	160703	26708	Halite(2,2,0)
53.8410	1.7013	6016	1072	Halite(3,1,1)
56.4323	1.6292	41299	7637	Halite(2,2,2)
66.1977	1.4105	54016	8695	Halite(4,0,0)



※Halite = NaCl

10

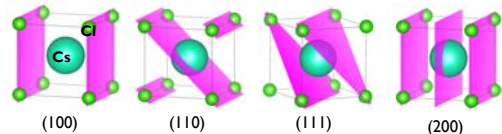
測定例 1-2 : CsClのXRD測定



11

測定例 1-2 : CsClのXRD測定

2θ (deg)	d (Å)	高さ(cps)	積分強度 (cps·deg)	結晶相名
21.539	4.1224	23769	3810	Cesium Chloride(1,0,0)
30.7437	2.90588	123438	21149	Cesium Chloride(1,1,0)
37.8655	2.37410	23417	3250	Cesium Chloride(1,1,1)
43.988	2.0568	31186	4095	Cesium Chloride(2,0,0)
49.4758	1.84075	32932	3722	Cesium Chloride(2,1,0)
54.5618	1.68057	67870	7192	Cesium Chloride(2,1,1)
63.897	1.45570	14483	1758	Cesium Chloride(2,2,0)
68.271	1.37270	10526	1296	Cesium Chloride(3,0,0)
76.663	1.24199	5073	633	Cesium Chloride(3,1,1)



12

測定例 2：基底標準吸収補正法による フィルタ上に捕集した粉じん試料の定量分析

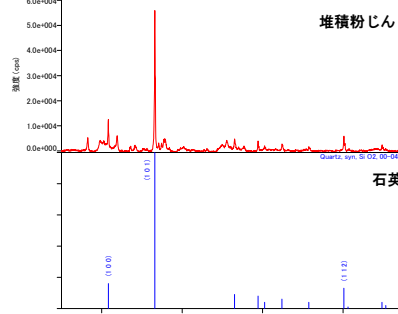
鉱物性粉じんの作業環境測定

測定対象粉じん中の遊離ケイ酸含有率を測定し、
管理濃度を決定する必要がある

- ①採取した堆積粉じんの定性分析をXRDを用いて行い遊離ケイ酸(石英、クリストバライト、トリジマイト)が含まれているかを確認
- ②遊離ケイ酸が含まれている場合、基底標準吸収補正法による定量分析を行い遊離ケイ酸含有量を計算する
- ③ろ紙上の試料捕集量と遊離ケイ酸含有量からその試料の遊離ケイ酸含有率を求める
- ④遊離ケイ酸含有率から管理濃度を計算する

13

測定例 2：基底標準吸収補正法による フィルタ上に捕集した粉じん試料の定量分析

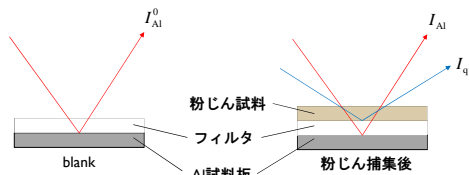


定性分析の結果、
石英が確認された → 再発じん法で試料を採取し、
基底標準吸収補正法による定量分析へ

14

測定例 2：基底標準吸収補正法による フィルタ上に捕集した粉じん試料の定量分析

●基底標準吸収補正法



Al回折線強度の減少率から補正係数を求め、
石英の回折線強度 I_q を補正する。

15

測定例 2：基底標準吸収補正法による フィルタ上に捕集した粉じん試料の定量分析

検量線作成のため、各重量の標準試料について石英の補正回折線強度を求める

No	捕集前 (mg)	捕集後 (mg)	試料重量 (mg)	I_{Al}^0 (cps)	I_{Al} (cps)	I_q (cps)	$2\theta_{Al}$	$2\theta_q$	R_q	ΔR_f	K_f	F_q (cps)
blank			0.00	36874.42	-	0	44.64	26.66	1.65	0.00		0.00
1	17.37	18.61	1.23	-	38409.09	9301.79	44.66	26.68	1.65	1.04	0.97	8993.07
2	17.24	19.62	2.38	-	38212.12	17622.24	44.65	26.72	1.64	1.04	0.97	17111.11
3	17.05	20.04	3.00	-	36506.83	21611.65	44.65	26.71	1.64	0.99	1.01	21790.18
4	17.21	22.02	4.80	-	28695.83	31789.31	44.64	26.70	1.65	0.78	1.22	38795.77
5	17.70	22.85	5.14	-	30227.01	33909.93	44.66	26.69	1.65	0.82	1.17	39759.31
6	17.06	22.54	5.48	-	30760.41	35659.14	44.66	26.72	1.64	0.83	1.16	41237.41
7	17.53	24.10	6.57	-	25475.87	41246.42	44.65	26.69	1.65	0.89	1.33	35059.97

$$I_q^c = K_f \times I_q$$

$$K_f = \frac{-R_q \ln(\Delta R_f)}{1 - (\Delta R_f)^{R_q}}$$

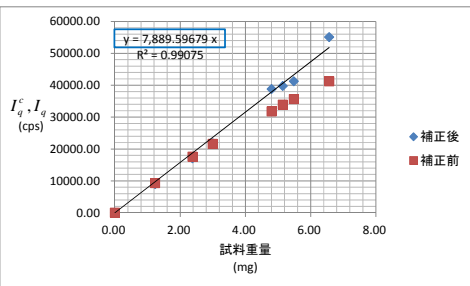
$$R_q = \frac{\sin \theta_{Al}}{\sin \theta_q} \quad \Delta R_f = \frac{I_{Al}}{I_{Al}^0}$$

I_q^c : 石英の補正回折線強度
 I_q : 石英の回折線強度
 K_f : 補正係数
 $2\theta_{Al}$: Alの回折線の位置
 $2\theta_q$: 石英の回折線の位置
 I_{Al} : Alの回折線強度
 I_{Al}^0 : Alの回折線強度(blank値)

16

測定例 2：基底標準吸収補正法による フィルタ上に捕集した粉じん試料の定量分析

補正された石英の回折線強度を縦軸に、試料重量を横軸にとり検量線を作成



石英の検量線

17

測定例 2：基底標準吸収補正法による フィルタ上に捕集した粉じん試料の定量分析

採取したA作業場のサンプルについて石英の補正回折線強度を求める

No	試料重量 (mg)	F_{Al} (cps)	I_{Al} (cps)	I_q (cps)	$2\theta_{Al}$	$2\theta_q$	R_q	ΔR_f	K_f	F_q (cps)
A	6.53	-	23746.26	1223.88	44.65	26.70	1.64	0.64	1.41	1719.59

作成した検量線から採取したサンプルの石英含有量を算出

遊離ケイ酸(石英)含有量

$$\frac{1719.59}{7,889.60} = 0.19 \text{ (mg)}$$

遊離ケイ酸(石英)含有率

$$Q = \frac{0.19}{6.53} \times 100 = 2.91 \text{ (\%)} \quad \text{検量線の傾き (cps/mg)}$$

A作業場の管理濃度

$$E = \frac{3}{1.19Q + 1} = \frac{3}{1.19 \times 2.91 + 1} = 0.67 \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

18

まとめ

- ・ 機器分析センター所有の装置紹介
- ・ XRDの原理
- ・ NaCl、CsClのXRD測定
→ 定性分析の流れ
- ・ 鉱物性粉じんの作業環境測定
→ 定性分析、基底標準吸収補正法による定量分析

19

謝辞

学生実験のデータ (NaCl、CsCl) の使用を許可して下さった
茨城大学理学部 山口 准教授に厚く御礼申し上げます。

20

参考文献等

(株)リガク 粉末X線回折装置定期講習会テキスト
(株)リガク X線回折ハンドブック
粉末X線解析の実際 第2版
作業環境測定ガイドブック1 鉱物性粉じん・石棉
結晶構造描画ソフトVESTA (フリーソフト)
K. Momma and F. Izumi, Commission on Crystallogr. Comput.,
IUCr Newslett., No. 7 (2006) 106-119.

21