

分析方法の原理と分析機器の取扱方法

(2)エックス線回折装置の基礎知識(原理と構造)

エックス線回折法でわかること

- 結晶構造や結晶の状態：原子の並び方に関する情報が得られる。
- 基本的に非破壊（溶解しない）で分析できる。
- 固体であれば、無機化合物、有機化合物、金属を問わない。
- 試料の制限が少なく、多形も分離できる。
- 「良い」単結晶が得られれば、回折パターンを正確に測定して、結晶構造を解析できる。

エクス線回折法の利点と欠点

●利点

- (1) 基本的に非破壊で分析できる。
- (2) 共生する結晶質、有機質の同定、定量ができる。
- (3) 断熱材等の熱履歴や、共存物質との反応履歴が同定できる。
- (4) 0.1重量%以下までの定量(直線的検量線)結果が客観的に得られる。

●欠点

- (1) 十分に粉砕する必要がある。試料表面の平滑性、配向性など。
- (2) 粉砕し過ぎると、結晶構造にダメージを与えたり、反応が生じることがある。
- (3) 回折ピークが近い共存物があると判定しにくい。
- (4) 同形物質(結晶構造が同じ、化学組成が異なる)が区別しにくいことがある。



過大量の評価

電磁波とは

波長帯で名前が異なる



波長 λ が長ければ、周波数は低い（振動数 ν が小さい）
波長 λ が短ければ、周波数は高い（振動数 ν が大きい）



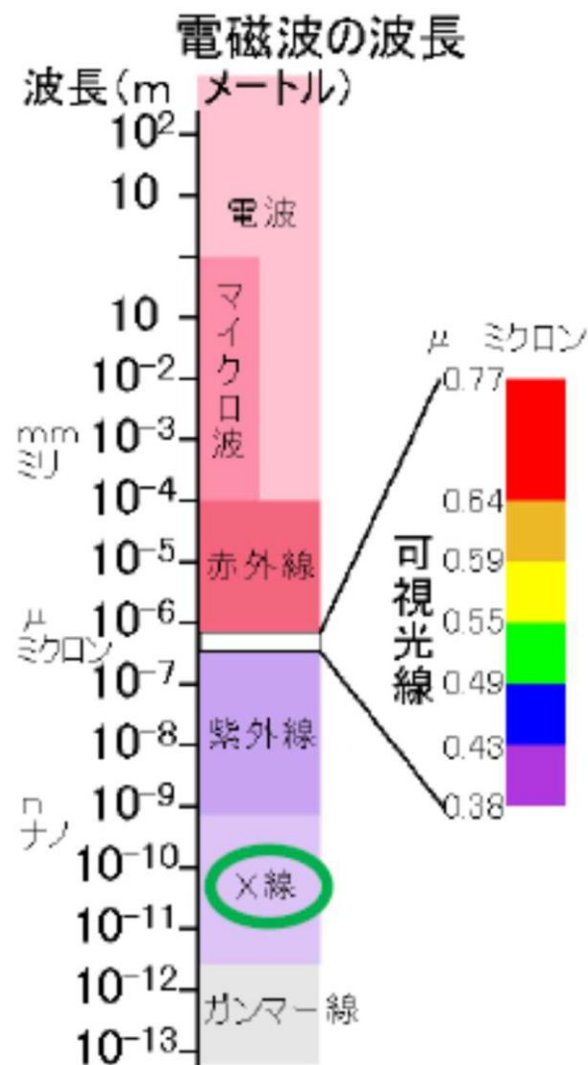
波長によって物体との相互作用が異なる



目的に応じて波長帯を選び、様々な分野に利用

例えば、1年生の基礎化学実験において、ナイロンの合成・アスピリンの合成で分子振動の解析に用いた赤外線吸収スペクトル

本講義では、X線回折による結晶構造解析



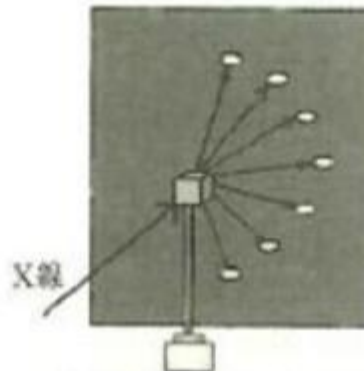
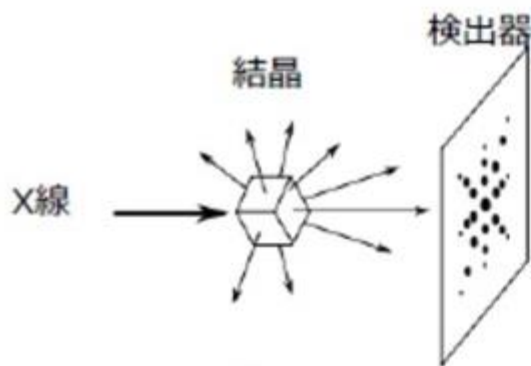
<http://www.geocities.jp/hiroyuki0620783/k3dennjiha/magwave.htm>

エックス線とは

- 波長が短い**X線**は、エネルギーが大きいいため、分子に吸収されることなく、物質を構成する**電子に直接作用する**
- 電磁波（**X線**）は波であるため、X線の波長と同じ程度の間隔で原子が規則的に配列する空間（物質）では「**散乱、回折、干渉**」を起こす



結晶にX線を照射することで、原子（電子）によってX線が放射状に**散乱**されるが、規則的に並んだ原子によって**回折**を起こし、それらが**干渉**することで強め合い（弱め合い）、離れたところに置いた検出器に**X線回折強度**として検出される



(a) 実験のイメージ



(b) ガラス



(c) NaCl 結晶

エックス線の歴史

1895年 ドイツの物理学者レントゲンによって発見
(1901年に第1回ノーベル物理学賞を受賞)



1912年 ドイツの物理学者ラウエが結晶の回折現象を発見し、
X線が電磁波であることを示す
(1914年にノーベル物理学賞を受賞)

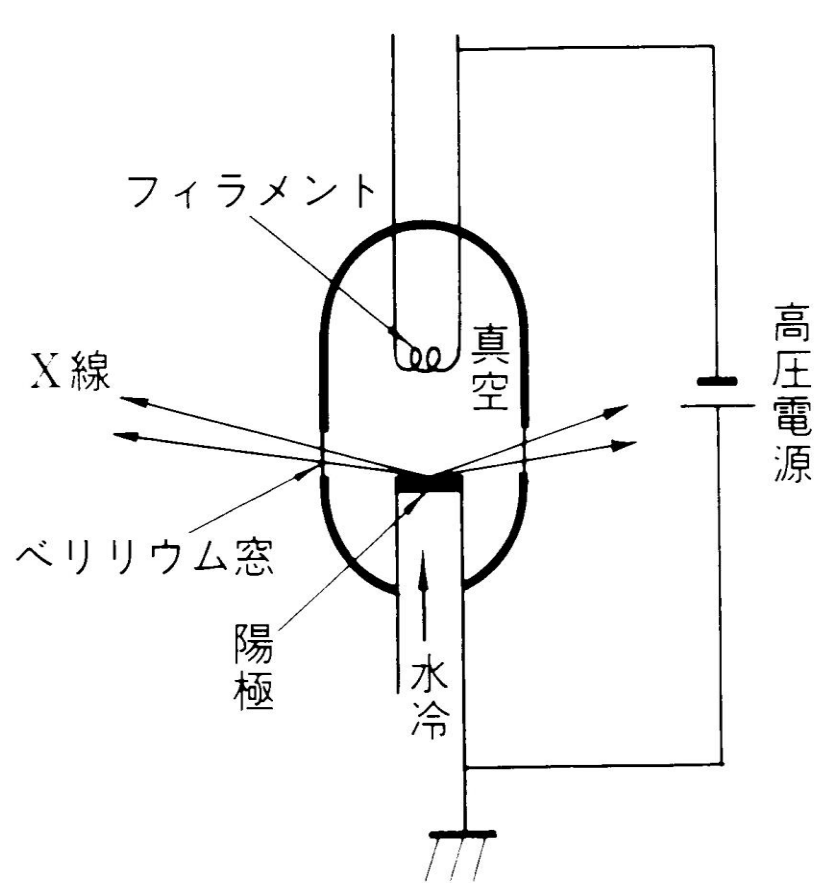


1913年 ブラッグ親子がX線によるNaClの結晶構造の
決定に成功
(1915年にノーベル物理学賞を受賞)

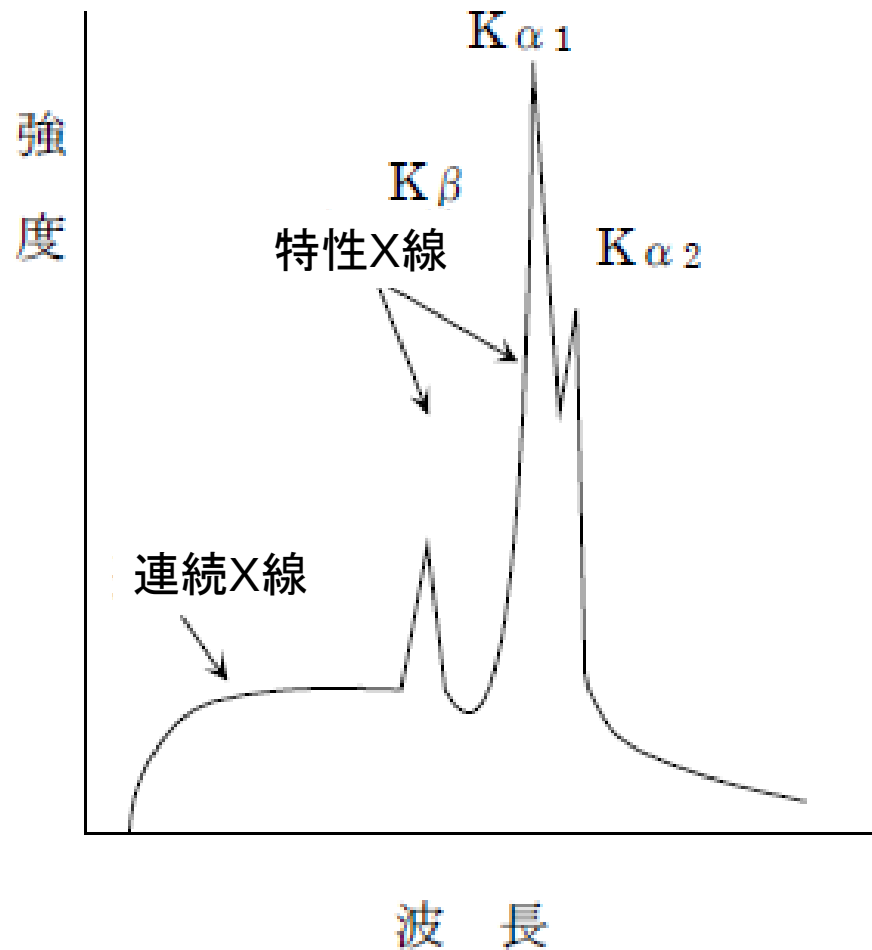


X線回折による結晶構造解析は長い歴史を持つが、今日でもDNA, 機能性物質, 岩石中の鉱物, 隕石の構造解析などが盛んに行われており、我々の生活の基盤や発展を支えている技術の一つと言え、ますますその重要性が増している。

エックス線の発生

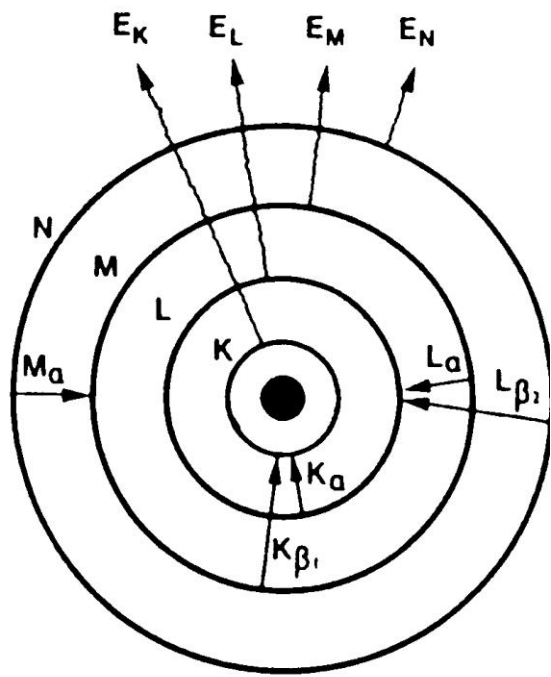


X線の発生

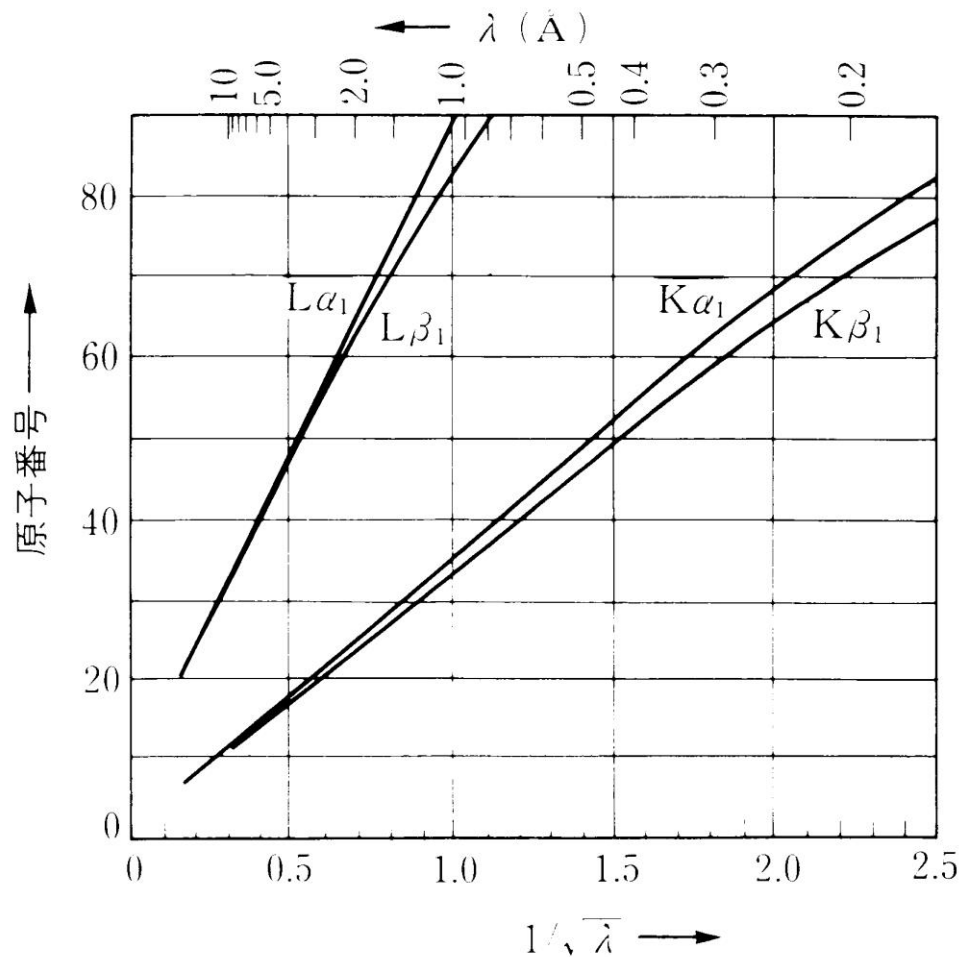


X線スペクトル

特性エックス線の性質

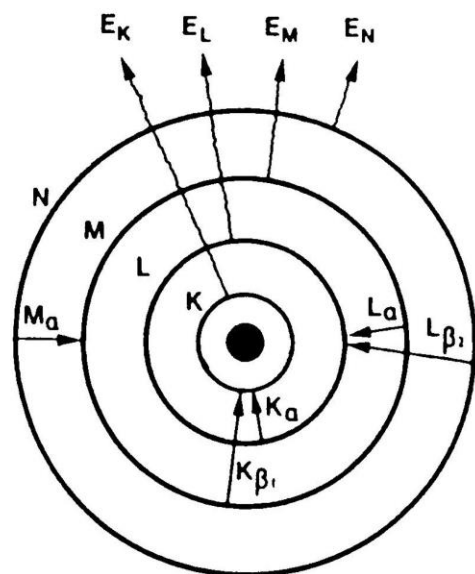


特性X線の発生機構



モーゼリーの関係

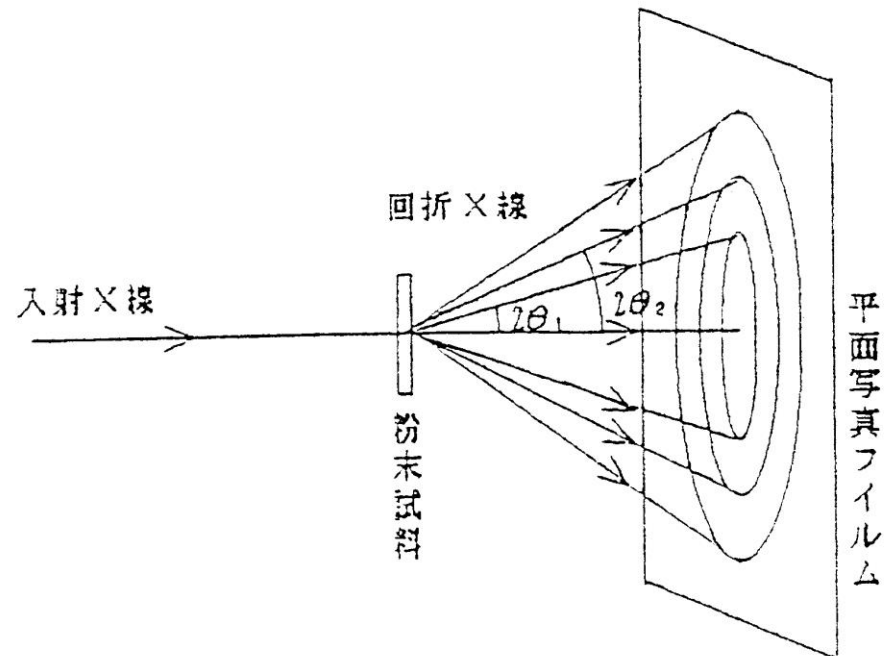
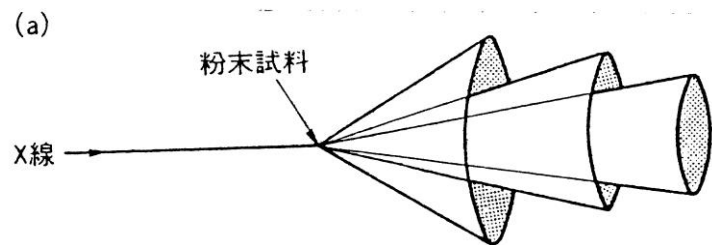
特性エックス線



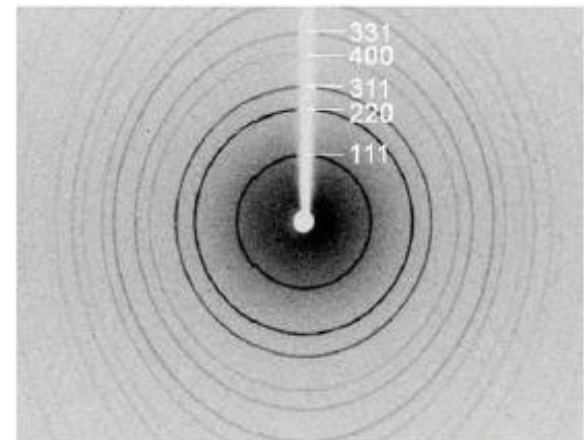
特性X線の発生機構

対陰極	スペクトル線	波長 ($\text{\AA}$)	強度比 (対陰極ごとの相対値)	$K\beta$ フィルター (K吸収端)
$_{42}\text{Mo}$	$K\beta$	0.63225	22.3	$_{40}\text{Zr}$
	$K\alpha_1$	0.70926	100	
	$K\alpha_2$	0.71354	50.6	
	$K\alpha$	0.7107		
$_{29}\text{Cu}$	$K\beta$	1.39217	15.8	$_{28}\text{Ni}$
	$K\alpha_1$	1.54050	100	
	$K\alpha_2$	1.54434	46.0	
	$K\alpha$	1.5418		
$_{27}\text{Co}$	$K\beta$	1.62073	19.1	$_{26}\text{Fe}$
	$K\alpha_1$	1.78890	100	
	$K\alpha_2$	1.79279	53.2	
	$K\alpha$	1.7902		
$_{26}\text{Fe}$	$K\beta$	1.75654	18.2	$_{25}\text{Mn}$
	$K\alpha_1$	1.93597	100	
	$K\alpha_2$	1.93991	49.1	
	$K\alpha$	1.9373		
$_{24}\text{Cr}$	$K\beta$	2.08479	21.0	$_{23}\text{V}$
	$K\alpha_1$	2.28962	100	
	$K\alpha_2$	2.29352	50.6	
	$K\alpha$	2.2909		

エックス線粉末法の原理



X線粉末法の原理

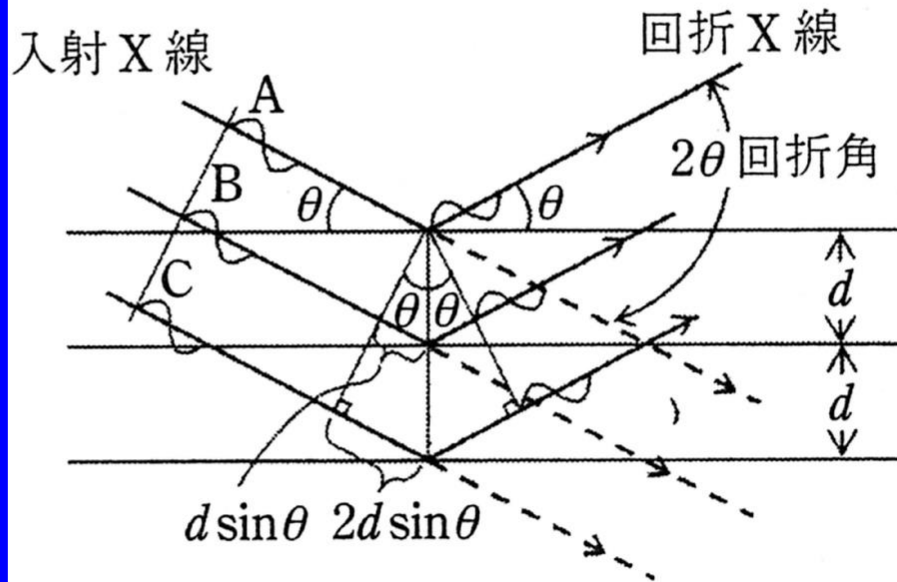
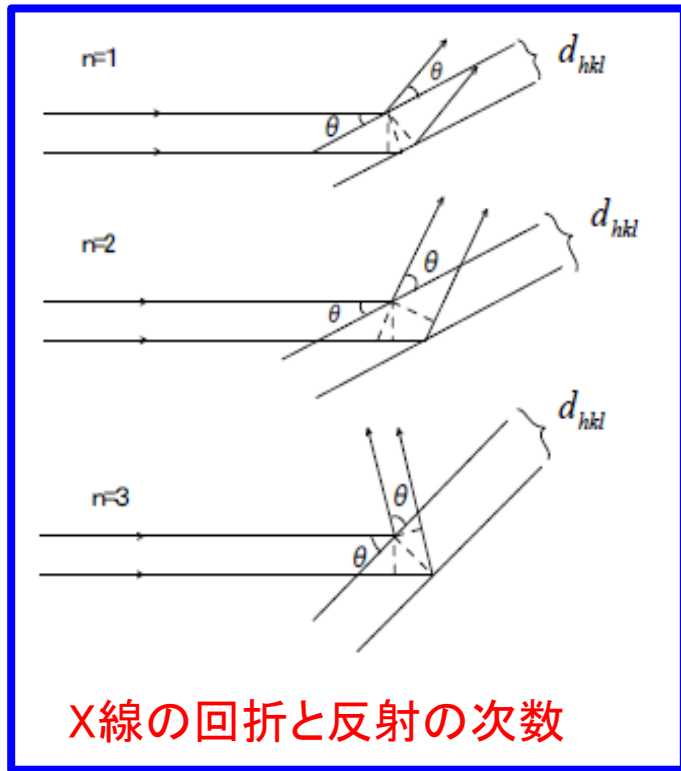


<http://www.ekouhou.net/>

ブラッグの回折条件

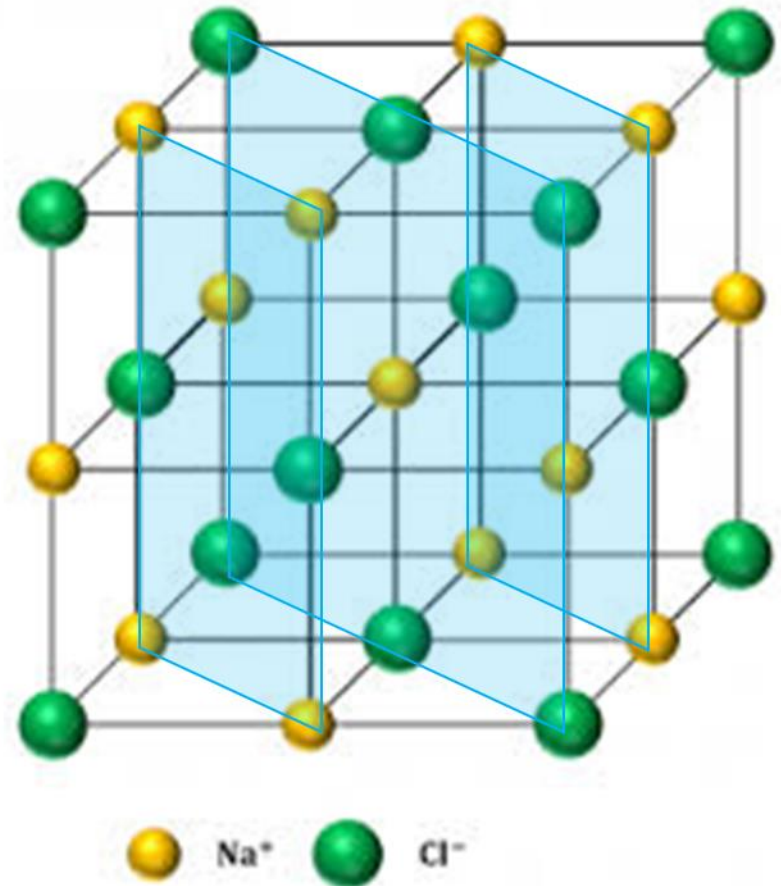
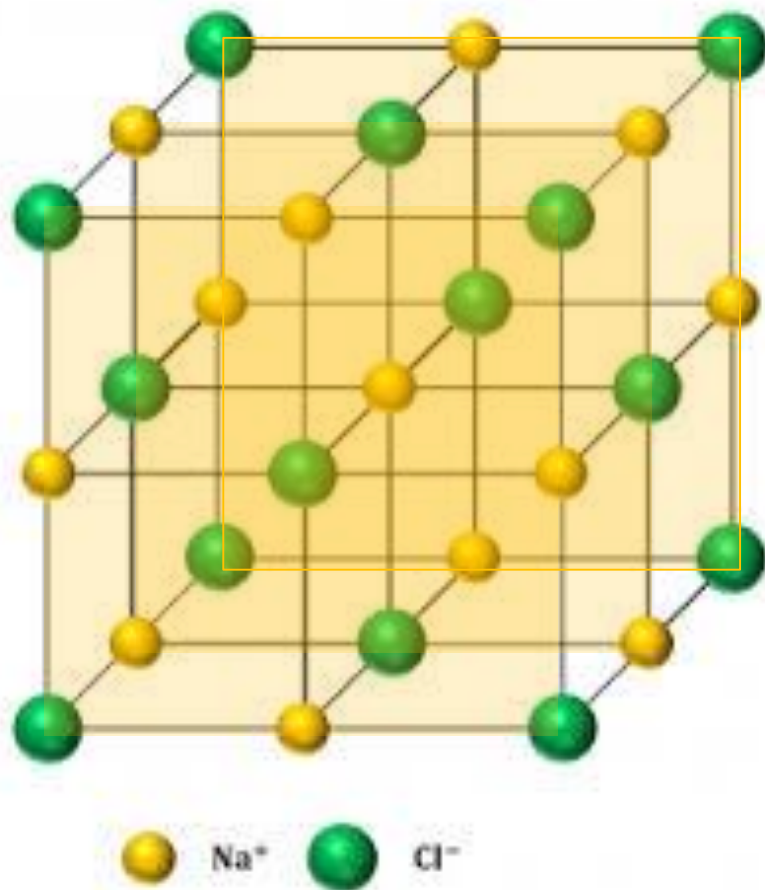
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

n は回折次数（正の整数）で、 θ はブラッグ角と呼ばれている。



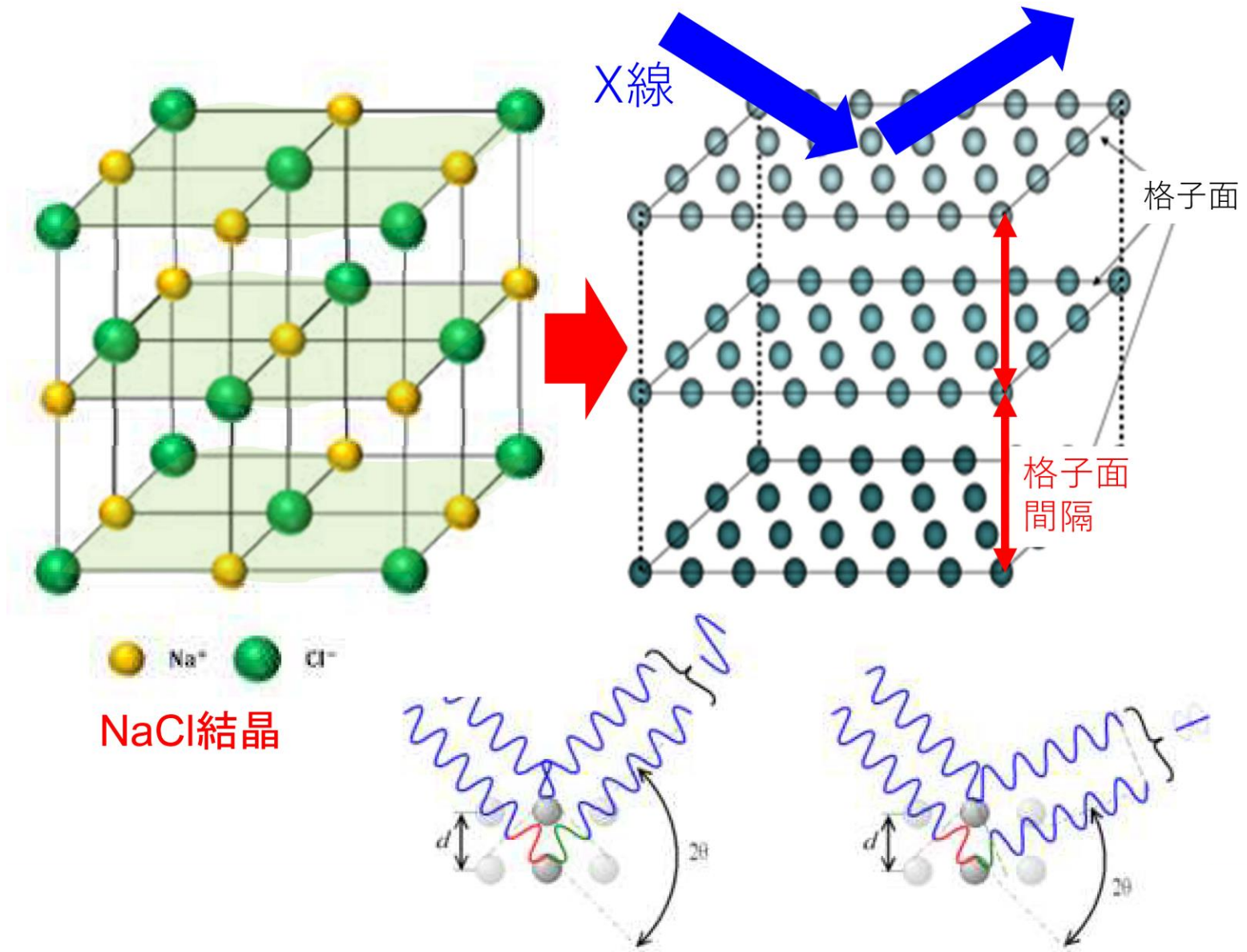
結晶によるX線の回折

NaCl結晶からの回折例



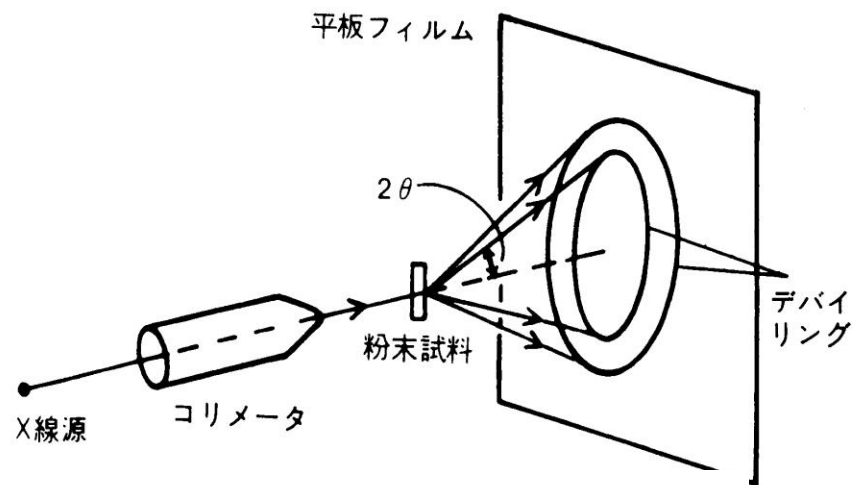
NaCl結晶格子における格子面のとり方の例

NaCl結晶からの回折

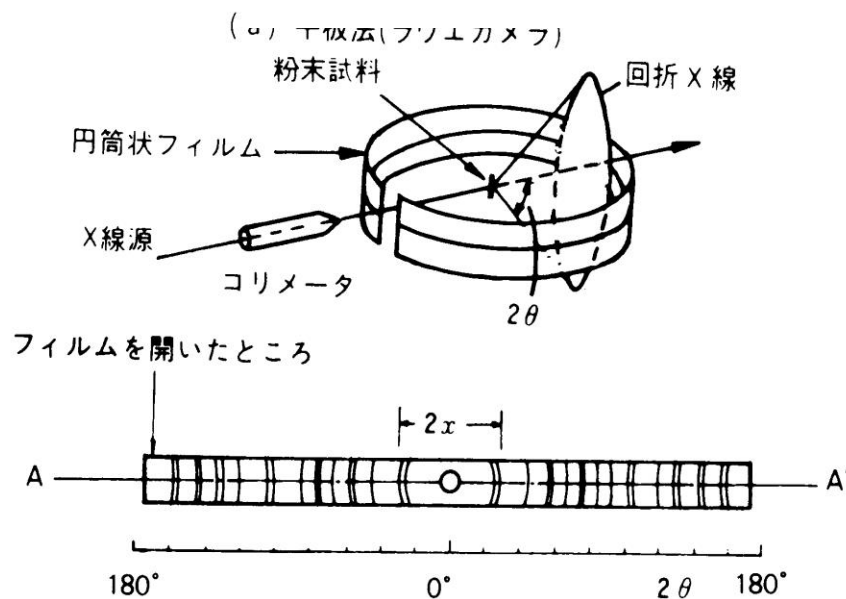


ラウエカメラ・デバイシェラーカメラ

ラウエカメラ



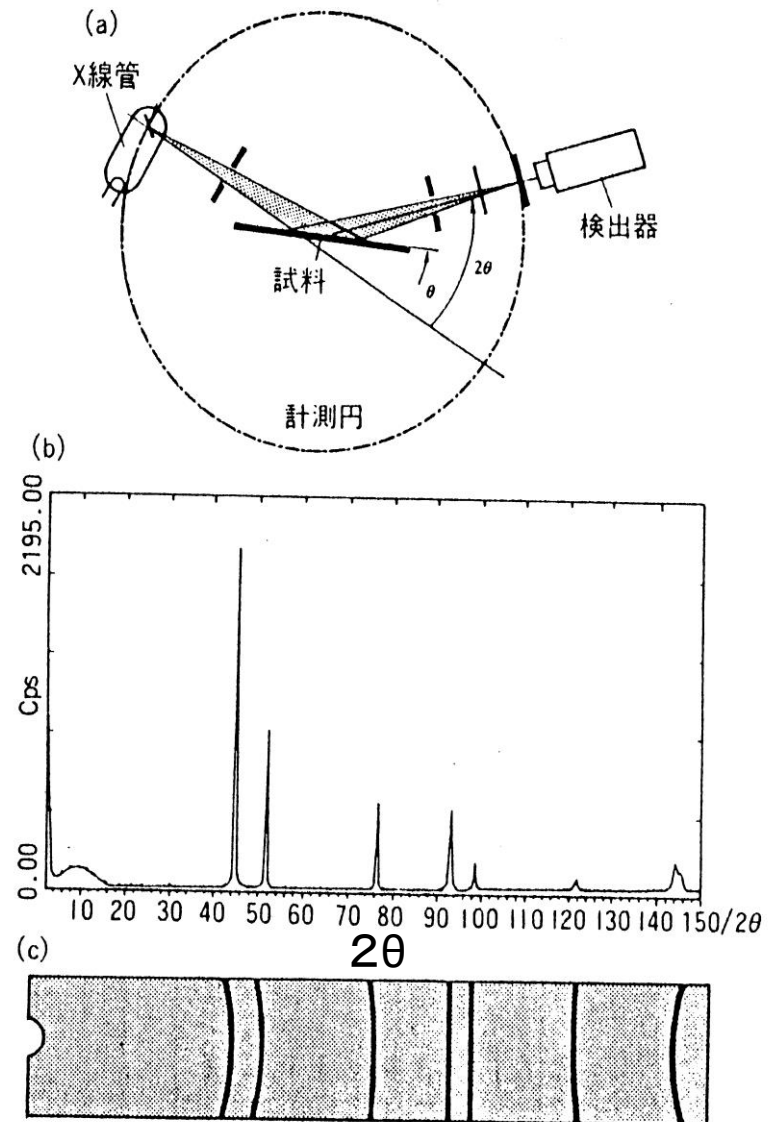
デバイシェラーカメラ



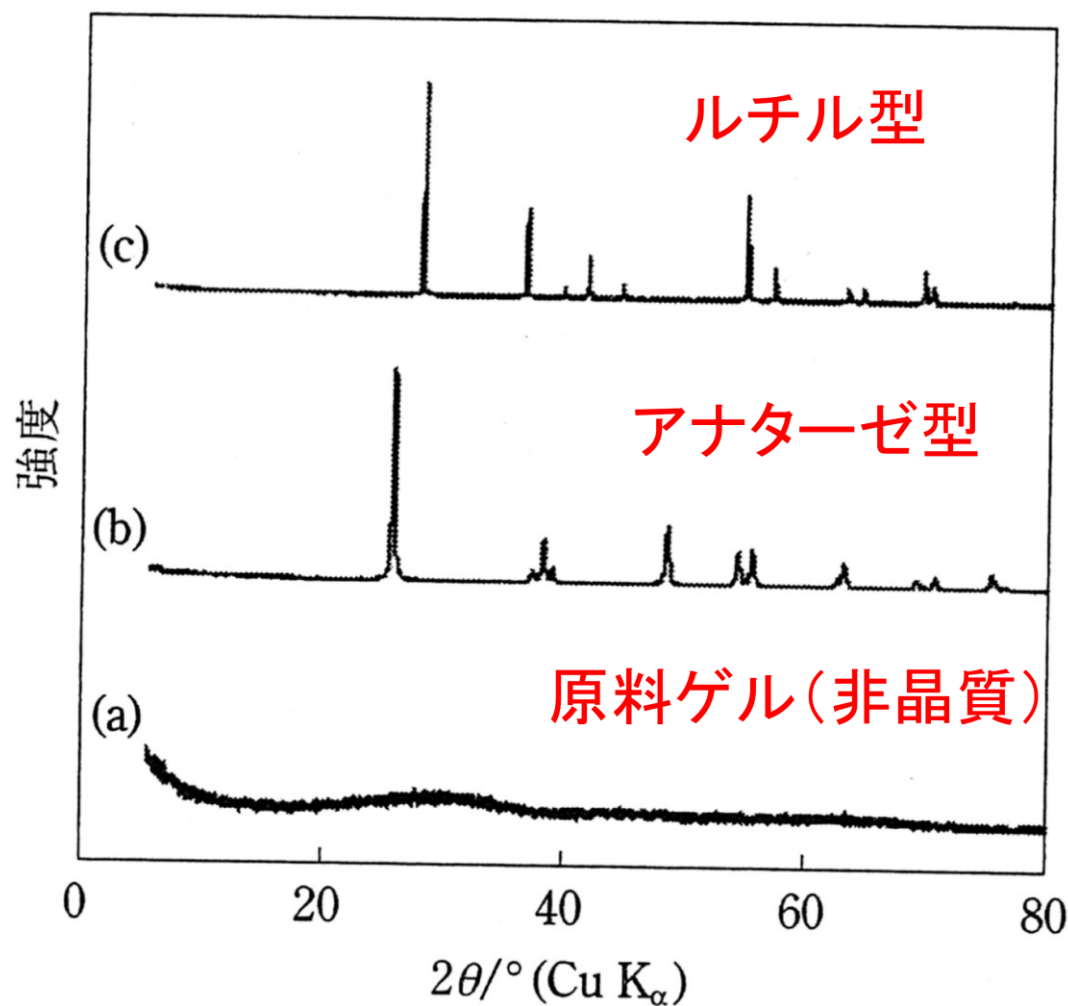
広角ディフラクトメーター



広角ディフラクトメーター



酸化チタンの粉末X線回折パターン



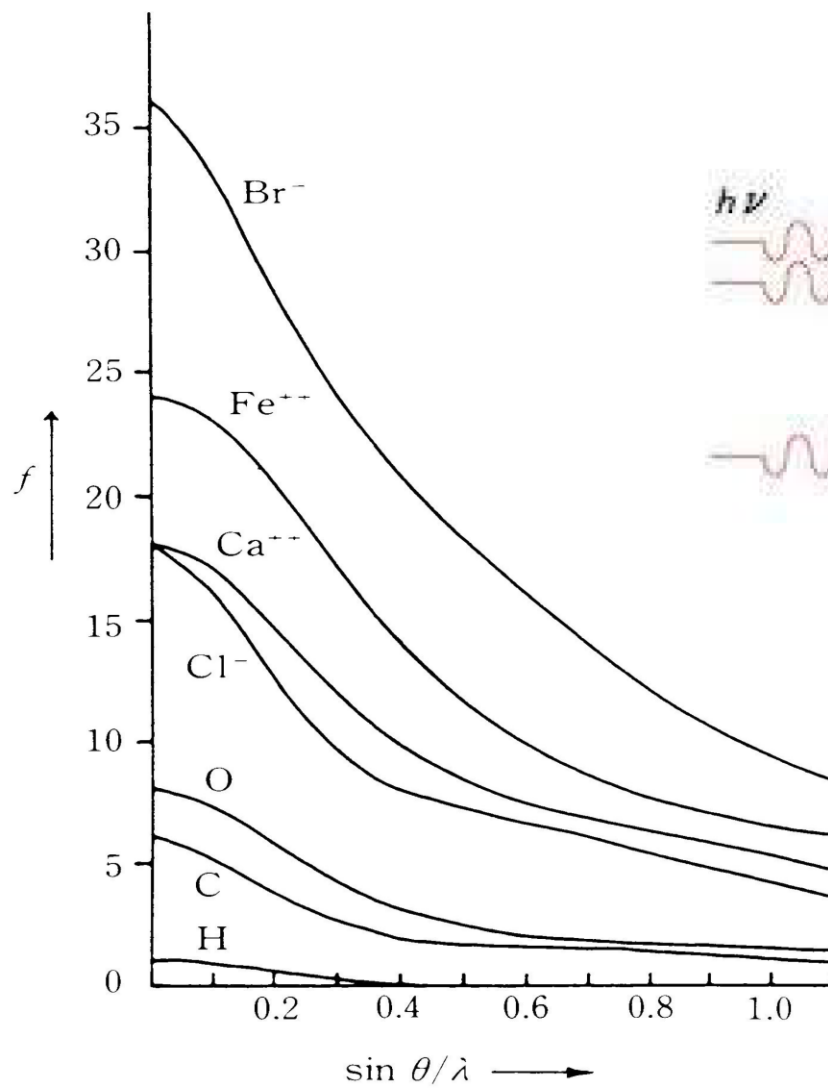
酸化チタン(共沈ゲル)の粉末X線回折パターン

(a)焼成前、(b)650°Cで1時間焼成、(c)1000°Cで1時間焼成

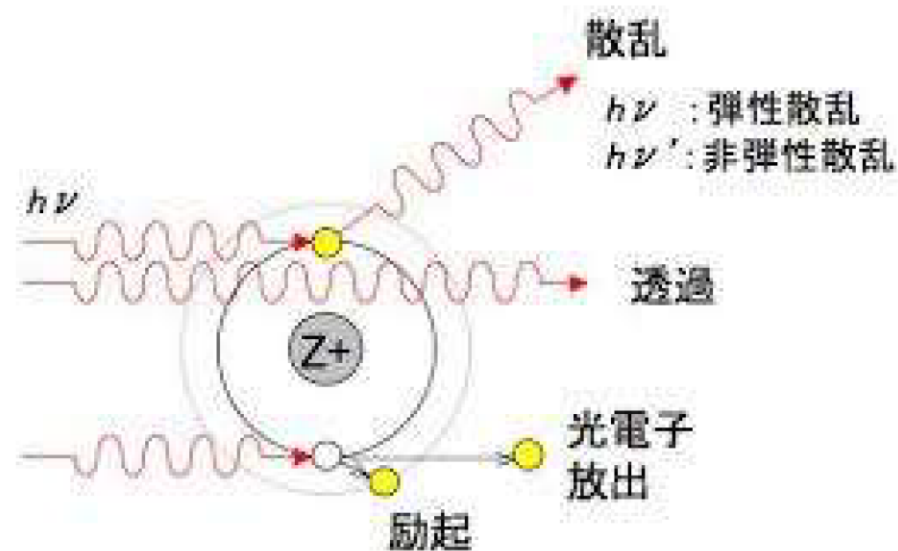
酸化チタン(1000℃焼成試料)の回折データと文献値との比較

1000 ℃ 焼成試料			ルチル型の文献値		
$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	相対強度	$d/\text{\AA}$	相対強度	$h\ k\ l$
27.459	3.2455	100	3.2470	100	1 1 0
36.081	2.4873	44	2.4870	50	1 0 1
39.204	2.2960	6	2.2970	8	2 0 0
41.241	2.1872	22	2.1880	25	1 1 1
44.077	2.0528	9	2.0540	10	2 1 0
54.323	1.6874	56	1.6874	60	2 1 1
56.655	1.6233	18	1.6237	20	2 2 0
62.737	1.4798	9	1.4797	10	0 0 2
64.062	1.4523	9	1.4528	10	3 1 0
65.520	1.4235	1	1.4243	2	2 2 1
69.018	1.3596	18	1.3598	20	3 0 1
69.780	1.3466	9	1.3465	12	1 1 2
72.438	1.3036	2	1.3041	2	3 1 1
74.440	1.2734	1	1.2739	1	3 2 0
76.534	1.2437	2	1.2441	4	2 0 2
79.820	1.2006	1	1.2006	2	2 1 2

エックス線回折の強度：原子散乱因子



原子散乱因子



**X線の弾性散乱強度は、
原子の電子数と関係**

X線回折の強度

回折強度:

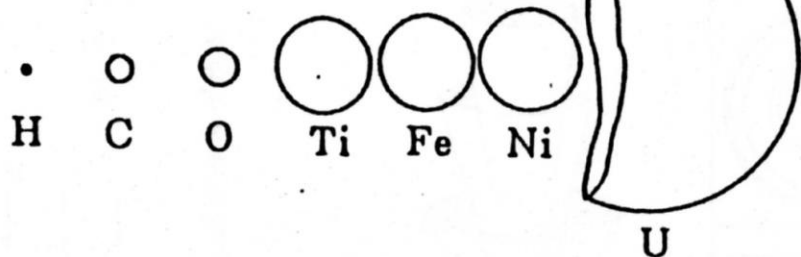
$$I \propto |F|^2$$

構造因子:

$$F_{hkl} = \sum_1^N \underline{f_n} e^{2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)}$$

原子散乱因子

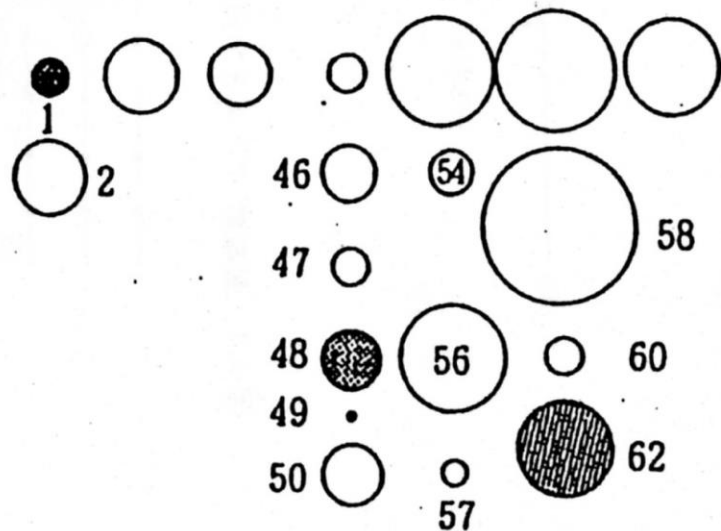
X
線



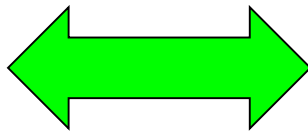
* X線は原子中の電子と相互作用するため、重元素で構成される無機結晶の構造解析に用いられる。

* 中性子線は原子核と相互作用するため、H、Cなど軽元素で構成される有機結晶の構造解析に用いられる。

中性子線



エックス線回折パターンの同定

結晶質物質  X線回折パターン

1:1対応

X線回折図(パターン)は物質の指紋である！

ICDD (International Centre for Diffraction Data) データベース

無機化合物: 460,954件

有機化合物: 560,195件

データ総数: 1021,149件

2022年2月現在

エックス線回折法による同定(定性分析)

JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards)

- ICDD (International Centre for Diffraction Data)

データベース (一般にはICDDデータベース)

ICDD カードの記載内容

欄	記 載 内 容
11	カードの番号
7	化学式及び化学名
8	鉱物であれば鉱物名及び鉱物式 有機物質であれば構造式
3	測定条件等
4	結晶系・空間群・格子定数・単位格子内の 分子数等の結晶学的データ
5	光学的データ (屈折率など)
6	化学分析値, 試料の化学的处理方法, 試料のソース・色, 測定温度等
9	データの信頼性の度合いを示すマーク (★, i, C, ○)
10	観測した回折線の格子面間隔 (d 値) と 相対強度, ミラー指数

33-1161

33-1161

★

d	3.34	4.26	1.82	4.26	SiO ₂					
I/I ₁	100	22	14	22	Silicon Oxide	Quartz, low				
Rad. CuKα, A	1.540598	Filter Mono. Dia			d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off	111	Diffractionmeter 11 cor.			4.257	22	100	1.2285	1	220
Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, Sec. 18 (1981)					3.342	100	101	1.1999	2	215
					2.457	8	110	1.1978	1	221
					2.282	8	102	1.1843	3	114
					2.237	4	111	1.1804	3	310
					2.127	6	200	1.1532	1	311
					1.9792	4	201	1.1405	<1	204
					1.8179	14	112	1.1143	<1	303
					1.8021	<1	003	1.0813	2	312
					1.6719	4	202	1.0635	<1	400
					1.6591	2	103	1.0476	1	105
					1.6082	<1	210	1.0438	<1	401
					1.5418	9	211	1.0347	<1	214
					1.4536	1	113	1.0150	1	223
					1.4189	<1	300	0.9898	1	402
					1.3820	6	212	.9873	1	313
					1.3752	7	203	.9783	<1	304
					1.3718	8	301	.9762	1	320
					1.2880	2	104	.9636	<1	205
					1.2558	2	302	6 reflections to 0.9089		

Rad. CuKα, A 1.540598 Filter Mono. Dia
Cut off 111 Diffractionmeter 11 cor.
Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, Sec. 18 (1981)

Sys. Hexagonal
S_G P₃21 (152)
a₀ 4.9133(2) b₀ c₀ 5.4053(4) Å
a β γ Z 3 D_{6h} 2.649
Ref. Ibid.

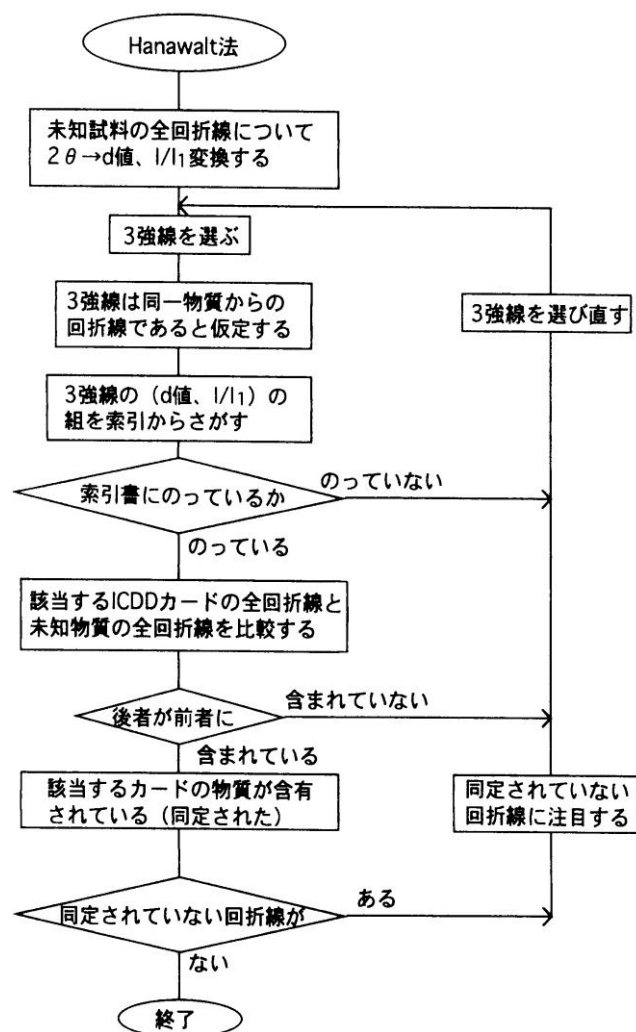
ρ n ω β 1.544 ρ γ 1.553 S_{gm} +
2V D 2.656 mp Colorless
Ref. Ibid.

Sample from the Glass Section at the National Bureau of Standards; ground single crystals of optical quality, locality unknown. Pattern at 25°C.
Silicon (a₀=5.4308 Å) used as internal standard.
F₀ = 76.6(0.0126, 31). Quartz group.
To replace 5-490.

11

d	1a	1b	1c	1d	7	9				
I/I ₁	2a	2b	2c	2d						
Rad. Cut off Ref.	a	Filter	Dia.		8					
	I/I ₁	3			d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys.		SG								
a ₀	b ₀	c ₀	A	C						
a	β	γ	Z	17s						
Ref.		4								
ρ a	n ω β	mp	ρ γ	S _{gm}						
2V	D		Color							
Ref.		5								
		6								

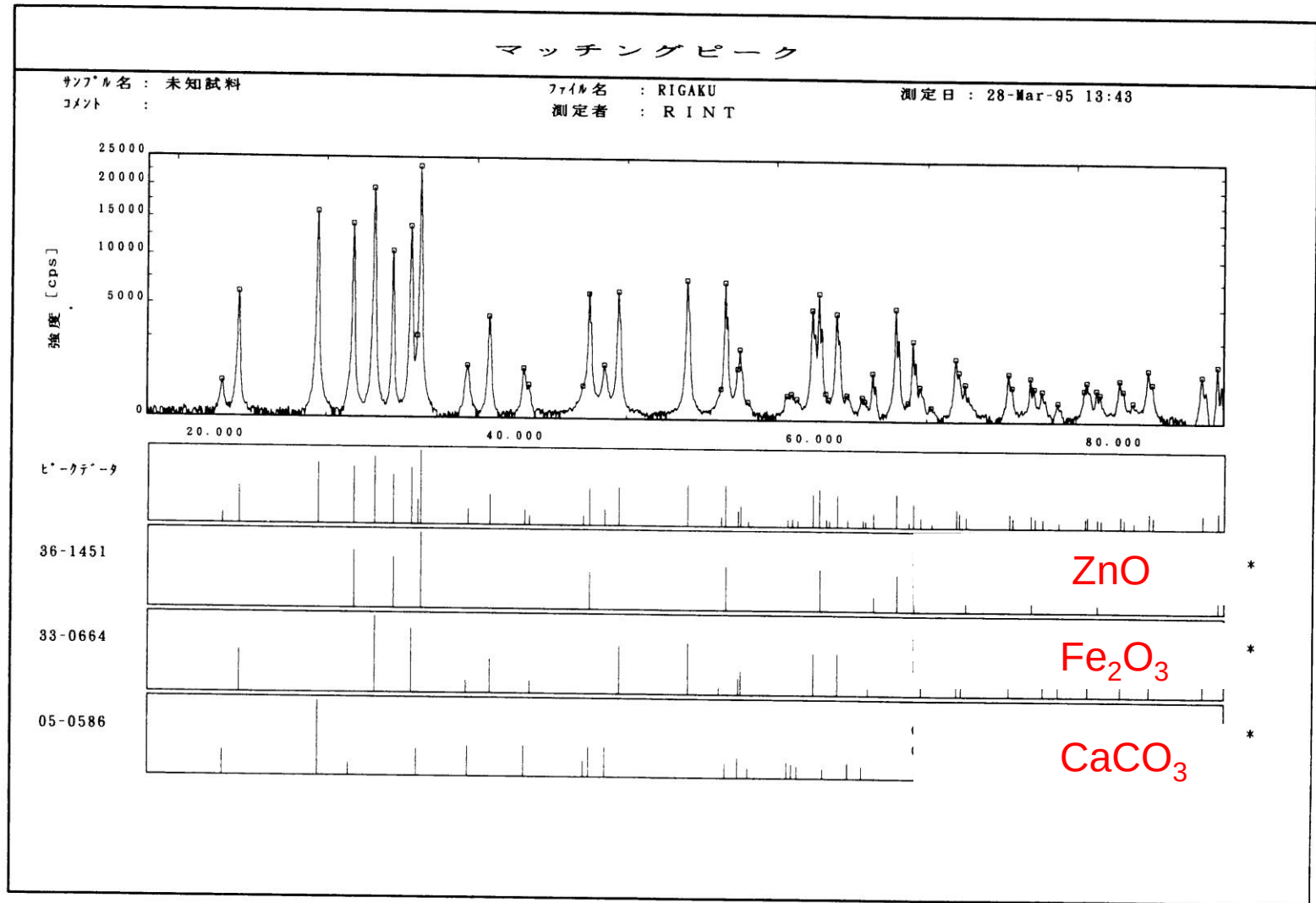
ハナワルト(Hanawalt)法による同定検索



【 ハナワルト法による手順

3.24 - 3.20 (± .01)										File No.	1/c
	3.23 _x	3.26 _x	3.22 _x	4.26 _x	3.78 _x	2.65 _x	1.86 _x	1.89 _x	Rb ₂ 22 ₂ VF ₃	34- 236	
	3.23 _x	3.26 _x	2.53 _x	4.09 _x	1.71 _x	1.70 _x	2.30 _x	1.57 _x	Mn ₂ TeO ₆	25- 551	
	3.22 _x	3.26 _x	3.76 _x	3.27 _x	3.25 _x	4.16 _x	3.45 _x	2.98 _x	(K,Na)AlSi ₃ O ₈ Sandine	19-1227	
	3.22 _x	3.26 _x	3.23 _x	4.26 _x	3.78 _x	2.65 _x	1.86 _x	1.89 _x	Rb ₂ 22 ₂ VF ₃	34- 236	
	3.22 _x	3.26 _x	3.08 _x	2.48 _x	2.10 _x	1.71 _x	1.61 _x	1.52 _x	α-Cu ₂ V ₂ O ₇	26- 566	
	3.21 _x	3.26 _x	4.76 _x	4.02 _x	3.10 _x	3.42 _x	5.82 _x	2.92 _x	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₂	28-1104	
	3.21 _x	3.26 _x	4.03 _x	2.02 _x	1.90 _x	1.87 _x	1.72 _x	5.00 _x	CoV ₂	26- 336	
	3.21 _x	3.26 _x	2.98 _x	3.51 _x	2.02 _x	7.33 _x	7.14 _x	3.56 _x	Rb ₂ ZrSO ₄ F ₂	29-1113	
	3.21 _x	3.26 _x	2.91 _x	3.87 _x	3.77 _x	2.62 _x	3.61 _x	5.87 _x	Pb ₂ Sb ₂ S ₃ , Plagionite	22-1129	
	3.21 _x	3.26 _x	2.02 _x	2.00 _x	3.02 _x	2.73 _x	2.69 _x	4.97 _x	BaLa ₂ W ₂ O ₁₈	29- 177	
	3.20 _x	3.26 _x	3.19 _x	2.75 _x	2.91 _x	8.31 _x	5.81 _x	6.42 _x	Pb ₂ MoO ₆	37-1086	
	3.20 _x	3.26 _x	3.15 _x	4.50 _x	3.95 _x	3.03 _x	2.49 _x	2.25 _x	BaO ₂ ·0.5O ₂ ac	28- 153	
	3.20 _x	3.26 _x	3.06 _x	3.08 _x	3.65 _x	4.82 _x	2.92 _x	1.94 _x	K ₂ S ₂ O ₈	22-1239	
	3.20 _x	3.26 _x	3.00 _x	1.78 _x	2.53 _x	2.20 _x	1.90 _x	1.77 _x	K ₂ Er ₂ Mo ₂ O ₂₈	23-1328	
	3.19 _x	3.26 _x	3.20 _x	2.75 _x	2.91 _x	8.31 _x	5.81 _x	6.42 _x	Pb ₂ MoO ₆	37-1086	
	3.19 _x	3.26 _x	2.74 _x	1.65 _x	1.91 _x	2.59 _x	2.53 _x	2.26 _x	Eu ₂ MoO ₅	32- 379	
	3.24 _x	3.25 _x	3.68 _x	3.14 _x	2.93 _x	7.23 _x	2.99 _x	3.04 _x	RbZnSO ₄ Cl	29-1111	1.57
	3.24 _x	3.25 _x	3.07 _x	3.13 _x	3.10 _x	9.68 _x	3.47 _x	3.39 _x	BaGd ₂ (MoO ₄) ₄	36- 192	
	3.24 _x	3.25 _x	2.67 _x	6.82 _x	4.63 _x	4.60 _x	2.75 _x	2.74 _x	α-K ₂ Sr(CO ₃) ₂	31-1089	
	3.23 _x	3.25 _x	4.60 _x	2.29 _x	5.36 _x	2.75 _x	3.20 _x	3.31 _x	K ₂ GdF ₆	31-1016	
	3.23 _x	3.25 _x	3.41 _x	3.04 _x	2.82 _x	2.61 _x	3.81 _x	3.76 _x	RbH ₂ U ₂ O ₇	35- 906	
	3.23 _x	3.25 _x	3.01 _x	2.99 _x	2.03 _x	2.76 _x	2.70 _x	2.68 _x	KNdMo ₂ O ₅	32- 816	
	3.23 _x	3.25 _x	2.97 _x	3.29 _x	2.81 _x	3.41 _x	2.16 _x	5.92 _x	Ti ₂ CrO ₄	28-1296	
	3.22 _x	3.25 _x	5.97 _x	5.85 _x	1.95 _x	6.75 _x	1.93 _x	4.49 _x	YF ₃ · 1.5NH ₃	28-1449	
	3.22 _x	3.25 _x	3.76 _x	2.65 _x	1.88 _x	1.87 _x	1.61 _x		Cs ₂ CrF ₇	26- 365	
	3.22 _x	3.25 _x	2.73 _x	5.90 _x	4.57 _x	2.08 _x	2.01 _x	2.00 _x	K ₂ Cd ₂ (SO ₄) ₃	20- 864	2.70
	3.22 _x	3.25 _x	2.67 _x	2.88 _x	2.60 _x	3.67 _x	1.94 _x	1.92 _x	CuLa ₂ Ge ₂ O ₉	34- 391	1.70
	3.21 _x	3.25 _x	5.79 _x	4.04 _x	3.42 _x	3.15 _x	2.61 _x	2.00 _x	Pb ₂ F ₂ CO ₃	35- 990	
	3.21 _x	3.25 _x	3.15 _x	3.08 _x	6.17 _x	4.75 _x	2.55 _x	1.58 _x	(Fe, Mg)Al ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂ Scorzaite	35- 632	0.86
	3.21 _x	3.25 _x	3.04 _x	3.47 _x	1.99 _x	2.86 _x	1.85 _x	2.08 _x	K ₆ La ₂ (CrO ₄) ₃ · H ₂ O	31-1040	
	3.21 _x	3.25 _x	2.76 _x	2.11 _x	1.93 _x	1.76 _x	3.81 _x	1.64 _x	Pb ₂ Al ₂ Si ₂ O ₇	30- 690	
	3.21 _x	3.25 _x	2.03 _x	1.99 _x	2.98 _x	9.33 _x	8.61 _x	2.76 _x	γ-KNd(MoO ₄) ₂	32- 817	
	3.20 _x	3.25 _x	3.56 _x	1.83 _x	4.75 _x	1.63 _x	1.56 _x	5.05 _x	Fe ₂ S ₂ O ₄ · xH ₂ O	21- 928	
	3.20 _x	3.25 _x	3.37 _x	4.56 _x	4.04 _x	1.92 _x	2.84 _x	2.11 _x	In ₂ Te ₂ O ₆	30- 635	
	3.20 _x	3.25 _x	3.10 _x	2.15 _x	2.99 _x	2.49 _x	2.30 _x	2.13 _x	Ba ₂ Ni ₃ F ₁₀	26- 172	
	3.20 _x	3.25 _x	2.17 _x	2.82 _x	2.06 _x	2.02 _x	1.48 _x	2.13 _x	CdSb	5- 520	
	3.19 _x	3.25 _x	4.08 _x	3.80 _x	2.77 _x	3.30 _x	2.73 _x	2.88 _x	Ca ₂ (UO ₂) ₂ (TeO ₄) ₂	32- 183	
	3.19 _x	3.25 _x	3.42 _x	6.85 _x	3.34 _x	2.51 _x	2.39 _x	2.22 _x	BiI ₃	36- 859	
	3.19 _x	3.25 _x	2.97 _x	5.07 _x	6.35 _x	7.15 _x	5.38 _x	4.47 _x	K ₂ Al ₂ Si ₂ O ₇ · 3H ₂ O	30- 902	
	3.25 _x	3.24 _x	3.68 _x	3.14 _x	2.93 _x	7.23 _x	2.99 _x	3.04 _x	RbZnSO ₄ Cl	29-1111	1.57
	3.25 _x	3.24 _x	3.07 _x	3.13 _x	3.10 _x	9.68 _x	3.47 _x	3.39 _x	BaGd ₂ (MoO ₄) ₄	36- 192	
	3.25 _x	3.24 _x	2.67 _x	6.82 _x	4.63 _x	4.60 _x	2.75 _x	2.74 _x	α-K ₂ Sr(CO ₃) ₂	31-1089	
	3.25 _x	3.24 _x	2.66 _x	6.47 _x	2.65 _x	2.44 _x	1.87 _x	6.54 _x	Ti ₂ 22 ₂ VF ₃	34- 231	
	3.22 _x	3.24 _x	4.26 _x	3.78 _x	2.65 _x	1.86 _x	1.89 _x	1.63 _x	Rb ₂ 22 ₂ VF ₃	34- 236	
	3.22 _x	3.24 _x	3.42 _x	1.94 _x	3.35 _x	2.09 _x	1.93 _x	3.86 _x	TiI ₂ MF ₄	32-1340	
	3.22 _x	3.24 _x	2.95 _x	2.98 _x	1.75 _x	3.32 _x	2.10 _x	2.55 _x	SrTeO ₃	34-1280	
	3.22 _x	3.24 _x	1.97 _x	3.42 _x	2.82 _x	2.45 _x	2.00 _x	5.67 _x	α-CaSi ₂ O ₆ Pseudowollastonite	31- 300	
	3.21 _x	3.24 _x	4.11 _x	2.16 _x	6.49 _x	3.77 _x	3.73 _x	6.42 _x	(Na, K)AlSi ₃ O ₈ Albite, potassium, high, heated	9- 478	
	3.21 _x	3.24 _x	3.08 _x	3.15 _x	1.57 _x	2.55 _x	1.54 _x	1.99 _x	MgAl ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂ Lazulite	34- 136	
	3.21 _x	3.24 _x	2.54 _x	2.95 _x	3.81 _x	2.17 _x	1.75 _x	2.09 _x	SrTeO ₃ · H ₂ O	30-1307	
	3.20 _x	3.24 _x	3.03 _x	4.64 _x	2.72 _x	2.67 _x	2.26 _x	2.17 _x	Yb ₂ Si ₂ O ₇ , Keiviyte-(Yb)	37- 458	
	3.20 _x	3.24 _x	2.75 _x	2.11 _x	1.92 _x	1.76 _x	3.79 _x	1.64 _x	Pb ₂ Al ₂ Si ₂ O ₇	31- 677	
	3.20 _x	3.24 _x	2.44 _x	3.74 _x	6.40 _x	2.64 _x	1.86 _x	1.62 _x	Ti ₂ FeF ₆	24-1294	
	3.19 _x	3.24 _x	4.99 _x	3.78 _x	2.97 _x	1.98 _x	1.76 _x	5.10 _x	KAm ₂ MoO ₄	34- 464	
	3.19 _x	3.24 _x	4.70 _x	2.41 _x	2.46 _x	4.41 _x	2.16 _x	2.78 _x	Al ₂ (OH) ₂ Sb ₂ ·xFe ₂ (OH) ₂ · xH ₂ O, Balmite	29- 2	1.70

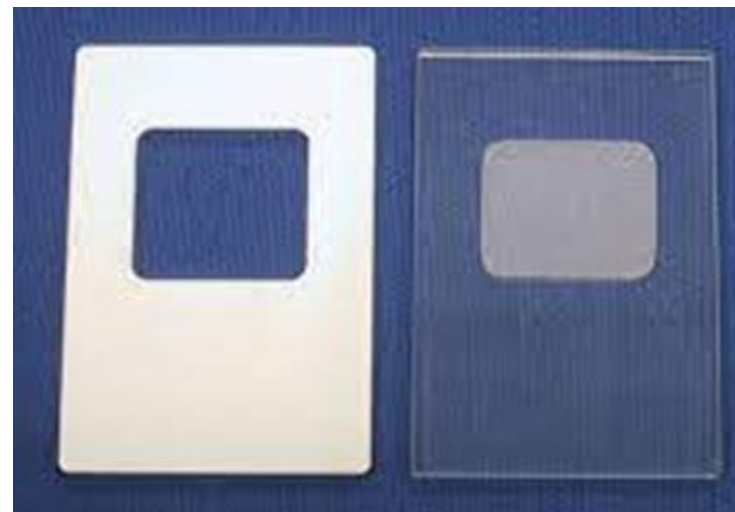
エックス線回折法による同定(定性分析)



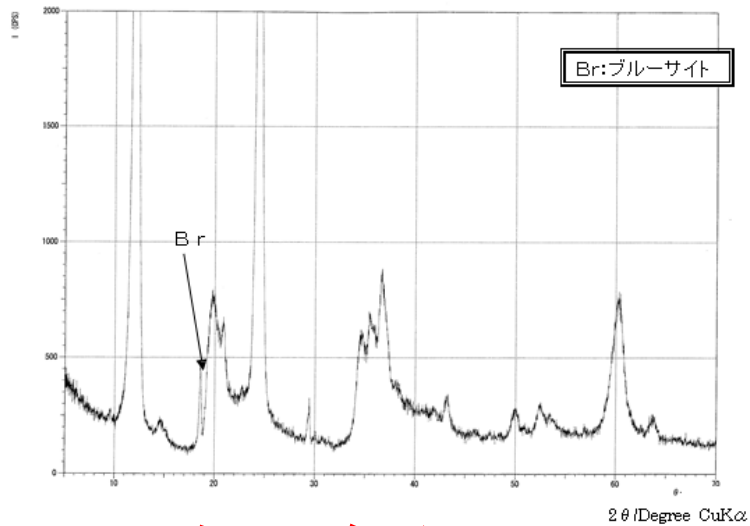
コンピュータ検索の例

試料の作成

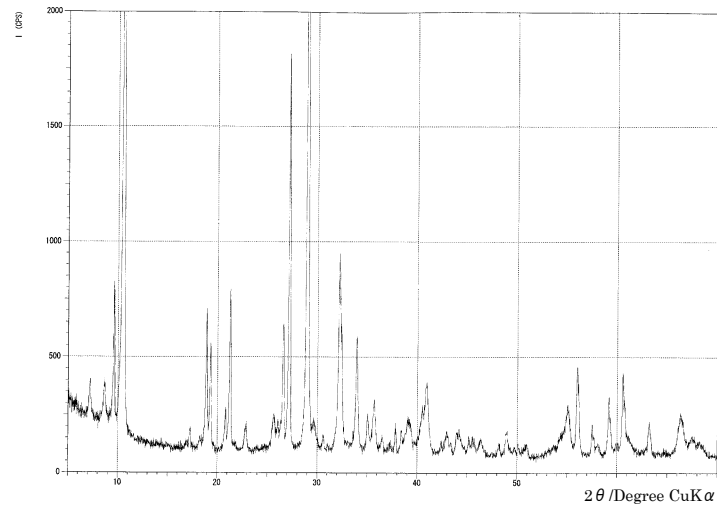
- 粉末試料は、メノウ乳鉢で細かく(325メッシュ(目開き $45\mu\text{m}$)以下: 指先でザラツキを感じられない程度に)粉砕してから試料ホルダーに固定する。
- ブロック状の試料の場合は、適当な大きさに切り、コンパウンドなどを用いて試料ホルダーに固定する。
- 試料面は必ず試料ホルダー表面に一致させる。試料表面の平面度も $2/100\text{mm}$ 程度は必要。



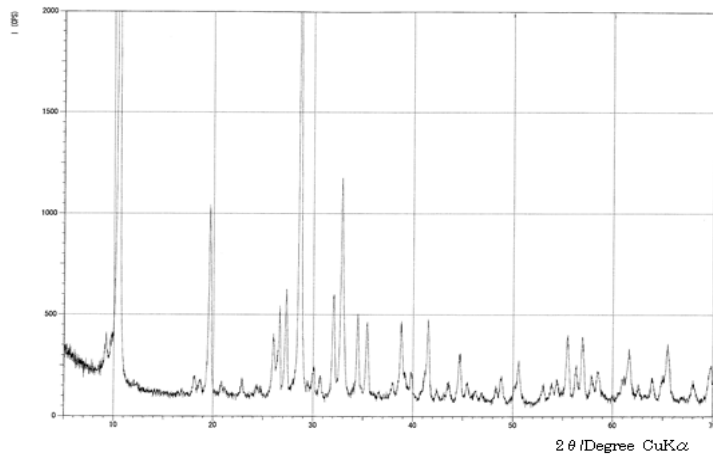
代表的なアスベスト鉱物のエックス線回折パターン



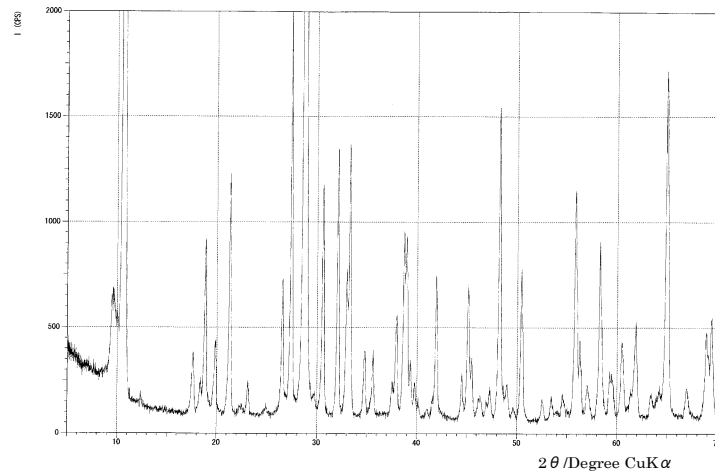
クリソタイル



アモサイト

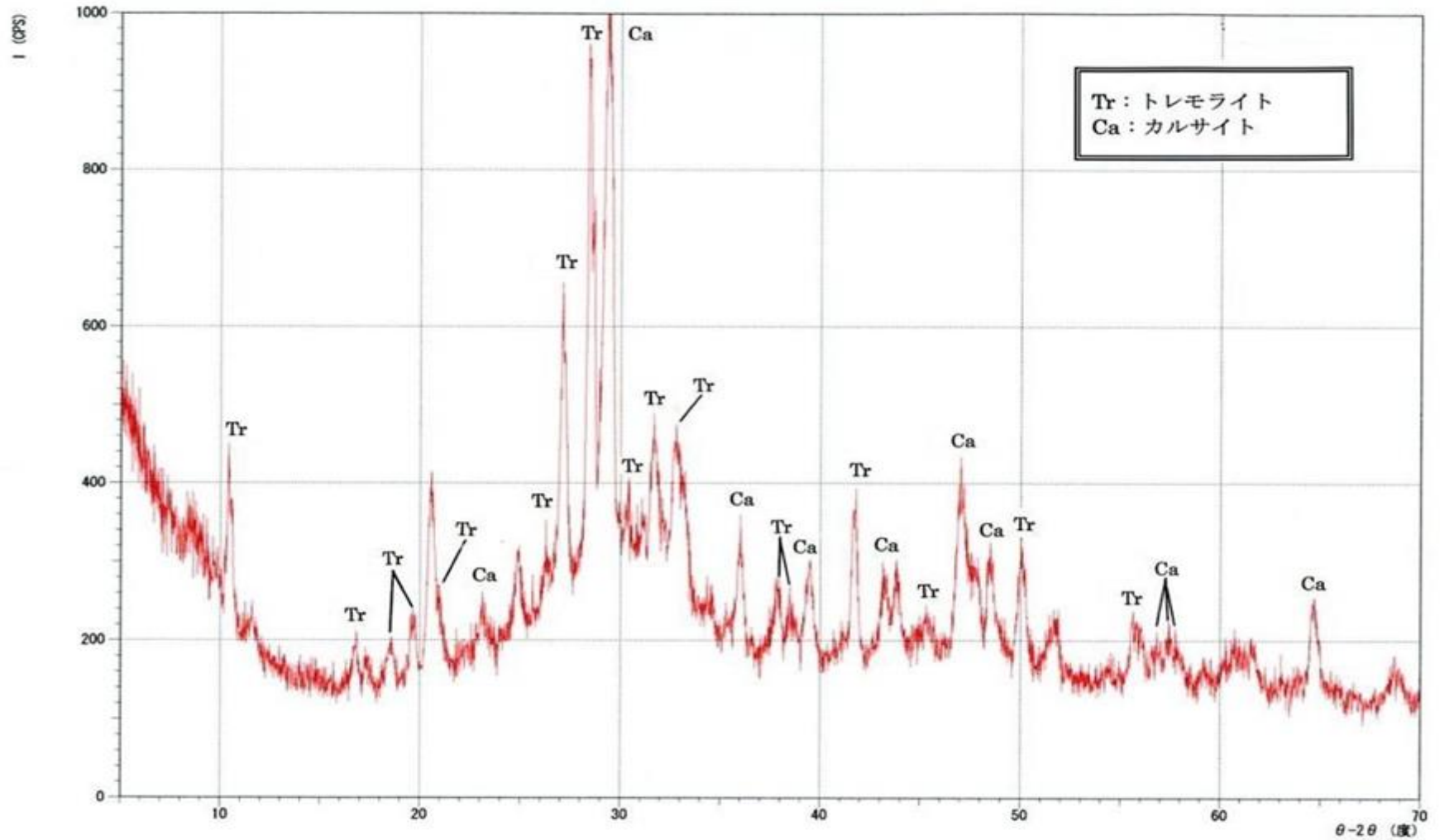


クロシドライト



トレモライト／アクチノライト

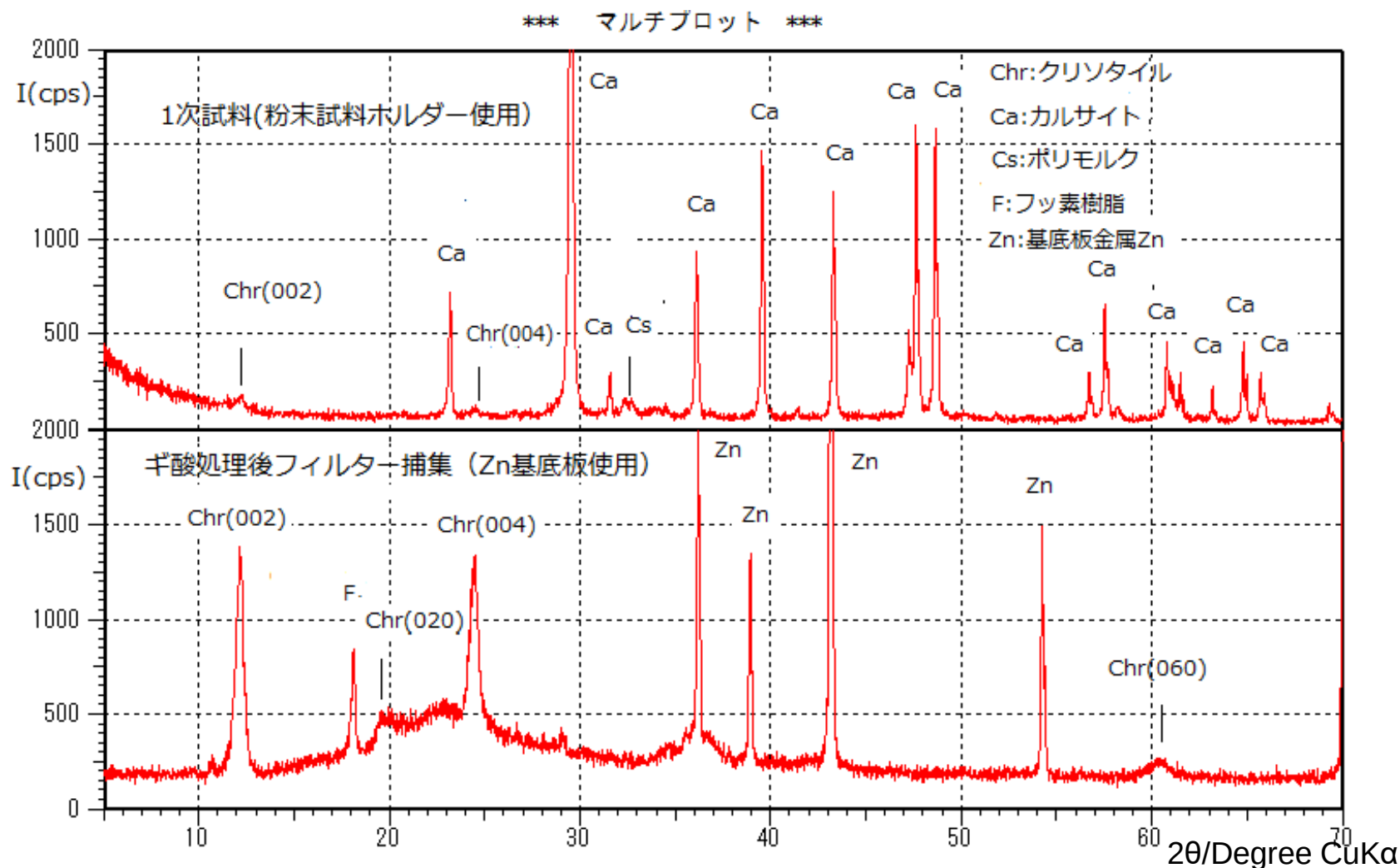
吹付け材のエックス線回折分析例



2 θ /Degree CuK α

スレート材のエックス線回折分析例

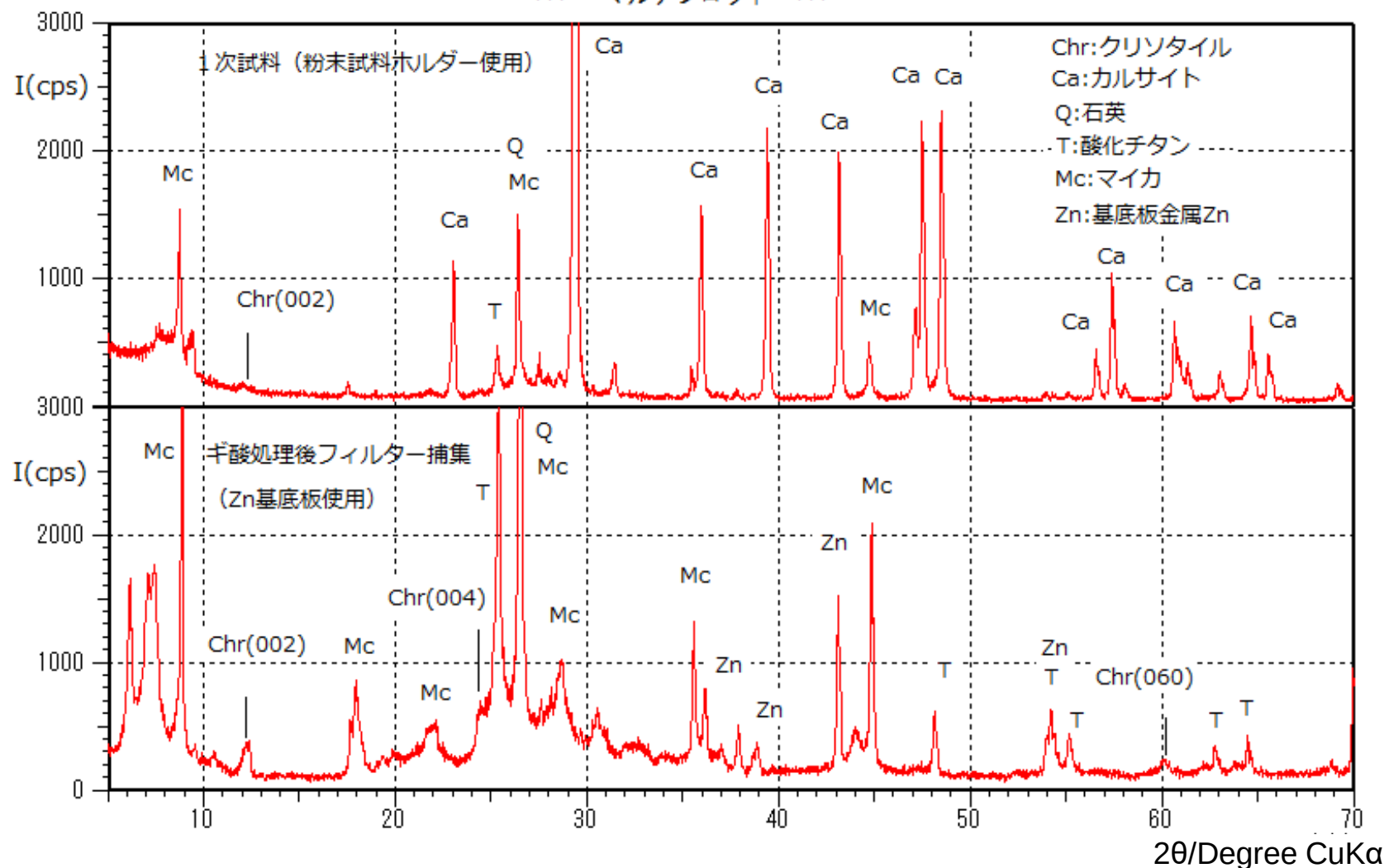
[残さ(渣)率:0.08, スレート板]



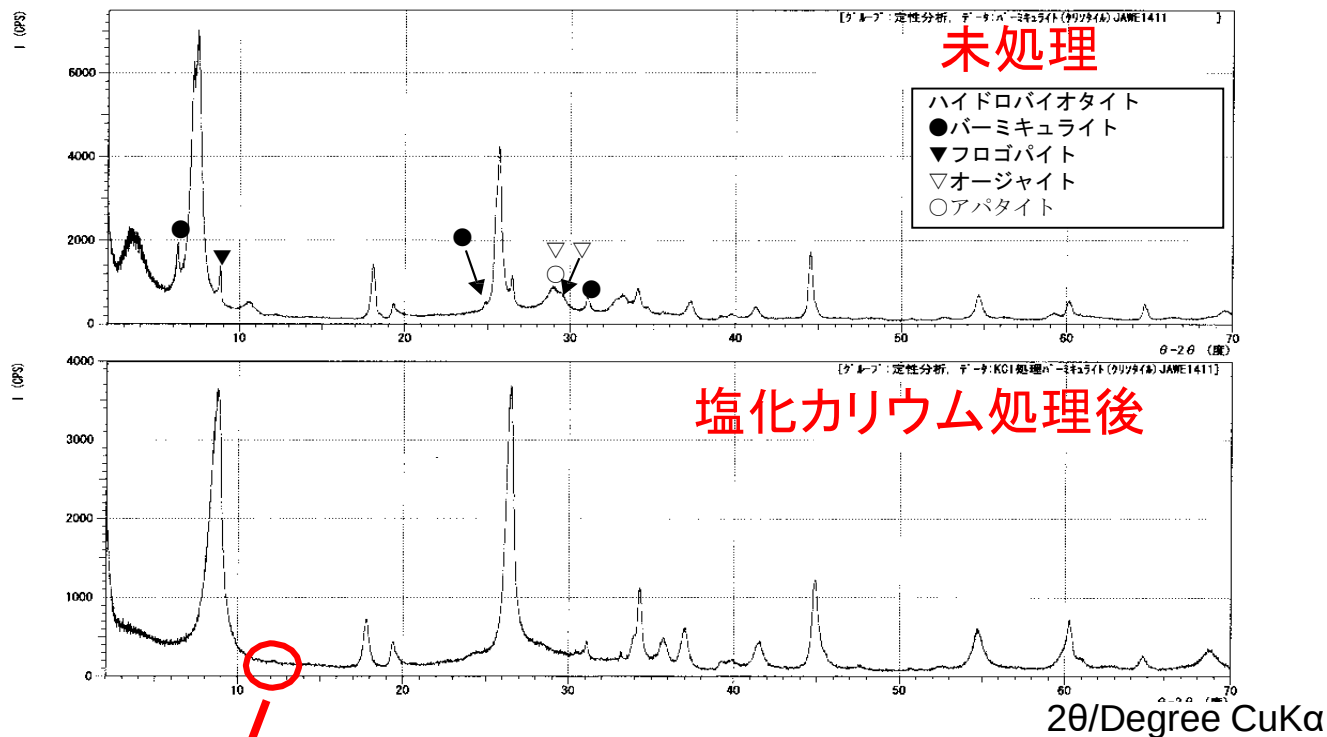
配電盤吹付け材の定性分析例

[残さ(渣)率:0.22, 配電盤吹付け材]

*** マルチプロット ***



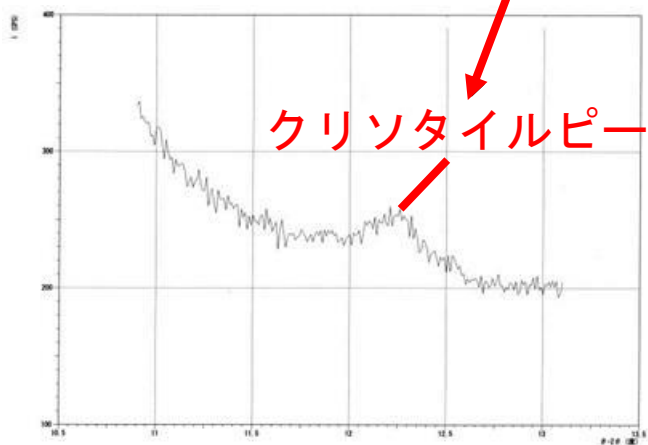
バーミキュライト(クリソタイル0.8%含有)のエックス線回折分析例



クリソタイルピーク (管電圧:40kV、管電流:40mA、走査速度:1° /min)

拡大したX線回折パターン

(管電圧:40kV 管電流:40mA 走査速度1/8° /min)



エックス線回折法(基底標準吸収補正法)



X線回折測定装置

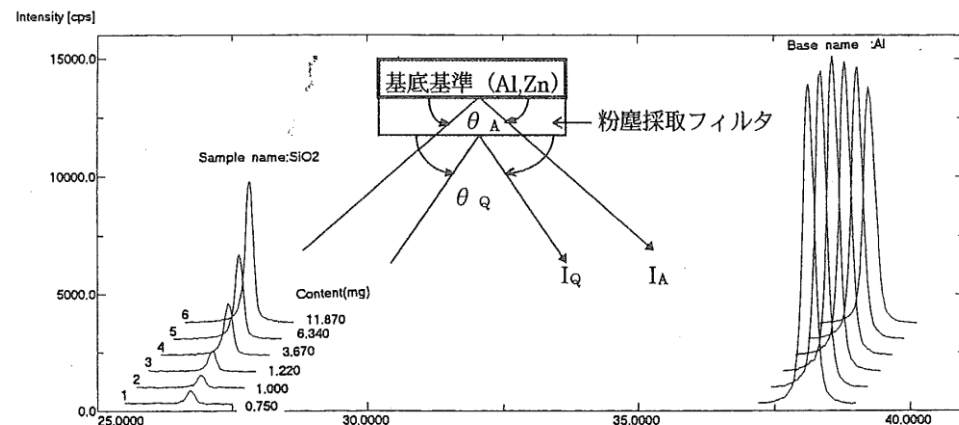


Fig. 2

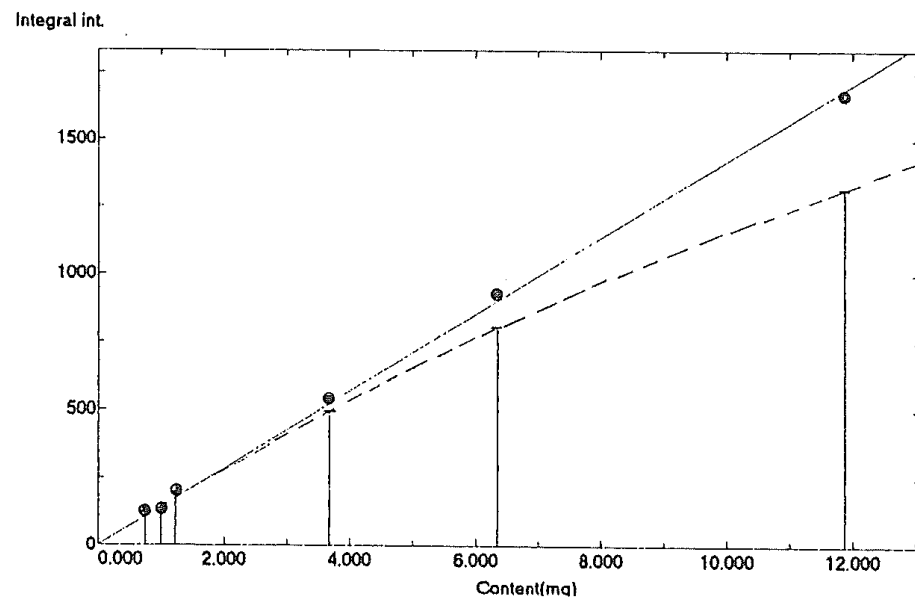


回転試料台

Fig. 3



基底標準吸収補正法による回折線の強度測定



基底標準吸収補正法による検量線(α-石英) 30

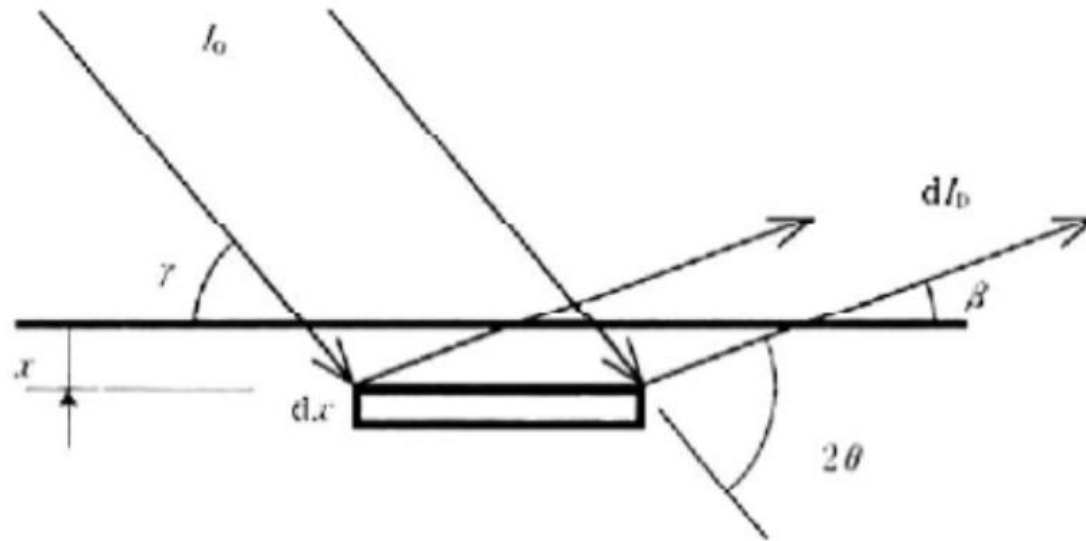
粉末結晶試料における回折強度の一般式

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \right) \frac{1}{2\mu} \left(1 - e^{\frac{-2\mu x}{\sin \theta}} \right) e^{-2M}$$

↑
吸収因子

μ : 試料の線質量吸収係数

十分な厚さの試料からの散乱



ディフラクトメーターでは、 $\gamma = \beta = \theta$ であり、試料厚さが十分な場合には、 $x \rightarrow \infty$ とみなせるから、

$$\text{吸収因子} \doteq \frac{1}{2\mu}$$

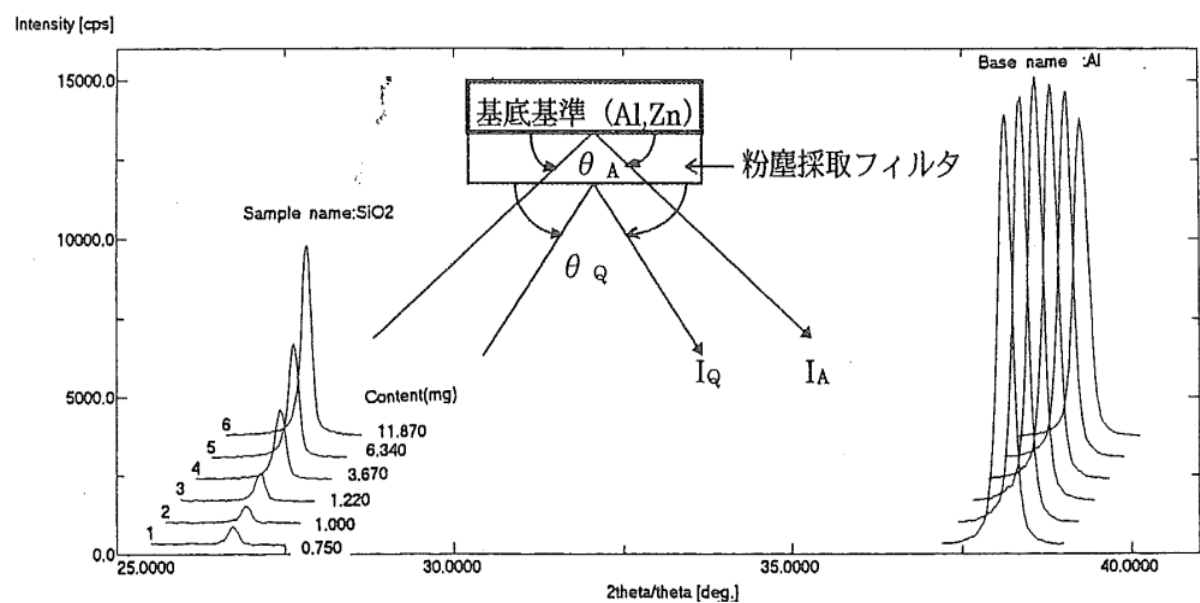
で、 θ に依存しない一定値となる。

種々の物質に対するエックス線の進入深さ

$\phi = 45^\circ$ として計算した d_{99} (μm) の値

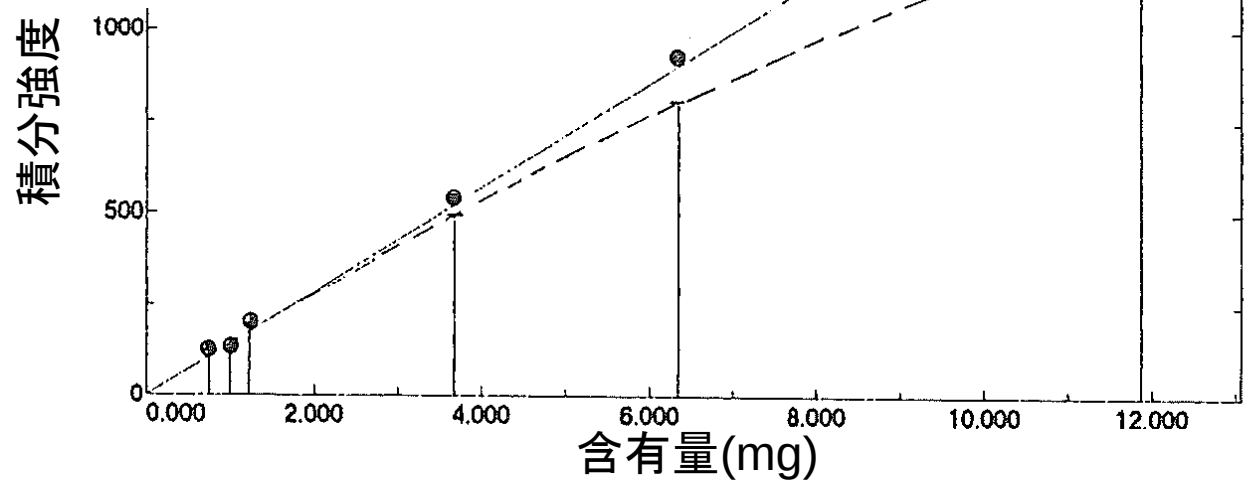
物質 \ 波 長	Mg K α $\lambda \approx 10 \text{ \AA}$	Cr K α $\lambda \approx 2.3 \text{ \AA}$	Sn K α $\lambda \approx 0.5 \text{ \AA}$
鉛 (Pb)	0.6	4	50
真鍮 (Cu と Zn の合金) しんちゆう	0.7	20	170
鉄 (Fe)	0.9	30	260
酸化鉄 (Fe_2O_3)	1.6	60	550
石英 (SiO_2)	7	100	8000
硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$)	12	800	50000
水 (H_2O)	14	900	50000

基底標準吸収補正法



理学電機(株)
「X線回折の手引き」より

基底標準吸収補正法による回折線の強度測定



基底標準吸収補正法による検量線 (α-石英)

基底標準吸収補正法

目的：対象空間中に浮遊する結晶質シリカ（石英）粉塵の濃度を定量する。

理論：

フィルター上に捕集した微量量の結晶質物質について、X線回折強度による直線の検量線を作製するには、標準物質と比較して吸収補正を行う必要がある。そのために、一般的には基底標準吸収補正法が用いられ、粉じん中の石英やアスベスト粒子などの作業環境測定に用いられている。

【定量原理】基底標準吸収補正法は、試料によるX線吸収の影響を試料の後側においた標準物質(基底標準)の回折線強度の変化量によって補正して、定量物質の含有率の多少にかかわらず、純粋な対象物質で作成した検量線を適用する比較的微量試料に適した方法である。基底標準吸収補正法を用いた作業環境中の粉じん定量方法として、銀メンブランフィルターを用いた方法（米国 NIOSH 法）や、金属板の上にメンブランフィルターを接着したもので粉じんを捕集して測定する方法（JIS 法）がある。

金属亜鉛 (Zn) 板を標準に用いた基底標準吸収補正法では、まず試料を載せる前の亜鉛の回折線強度 (I_{Zn0}) を測定する。次に、試料を載せた亜鉛板について、同様に対象物質 S と亜鉛 Zn の 2 つの回折線強度 (I_S と I_{Zn}) を測定する。試料層を X 線が通過する間に吸収が生じ、亜鉛板の回折線強度は、試料を載せていない時に比べて減少する ($I_{Zn} < I_{Zn0}$)。この

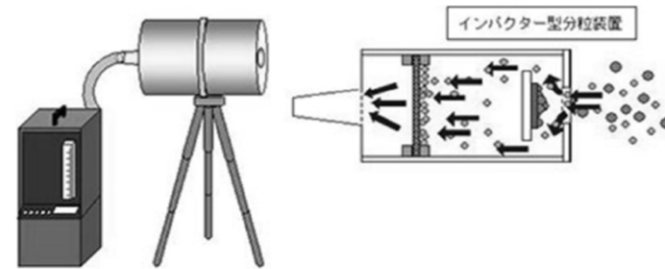


図 1 インパクト型エアサンプラーの外観図

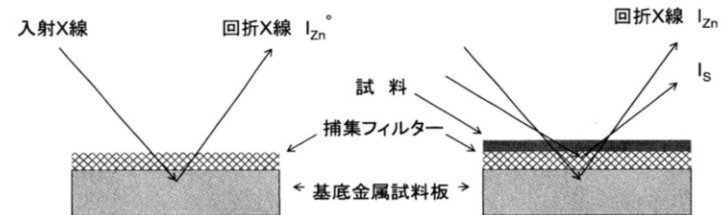


図 2 基底標準吸収補正法による標準および対象物質の X 線回折線の強度測定

基底標準吸収補正法

減少率 $T=(I_{Zn}/I_{Zn0})$ から、次式にしたがって補正係数 F を求める。

$$F = \frac{R \ln T}{T^R - 1} \quad (1)$$

ここで、 R は亜鉛と対象物質 S の回折角 θ の正弦比 $\left(R = \frac{\sin \theta_{Zn}}{\sin \theta_S} A\right)$ 、 A は用いるフィルターによる係数であり、亜鉛板の主回折線角度 ($2\theta = 43.22^\circ$) で測定した場合、メンブランフィルター 0.8、テフロンフィルターで 0.47 程度である。使用する X 線の波長が一定であれば R は定数となるので、 F は結局 T のみの関数となる。

各試料の測定値から得られる T から補正係数 F を求めて、強度補正した回折線強度 I_c を、

$$I_c = I_s \cdot F \quad (2)$$

から求める。この値を純物質 S で作成した回折線強度 (I_c) と対象物質の質量 (W) との関係を示す検量線から対象物質の捕集量 W を求める。

測定： エアーサンプラー（ろ過捕集装置）に、亜鉛板上にメンブランフィルター（直径 25mm）を張り付けた捕集フィルターをセットし、流量 5 L / min にて 90 min 外気を捕集した。

450 L

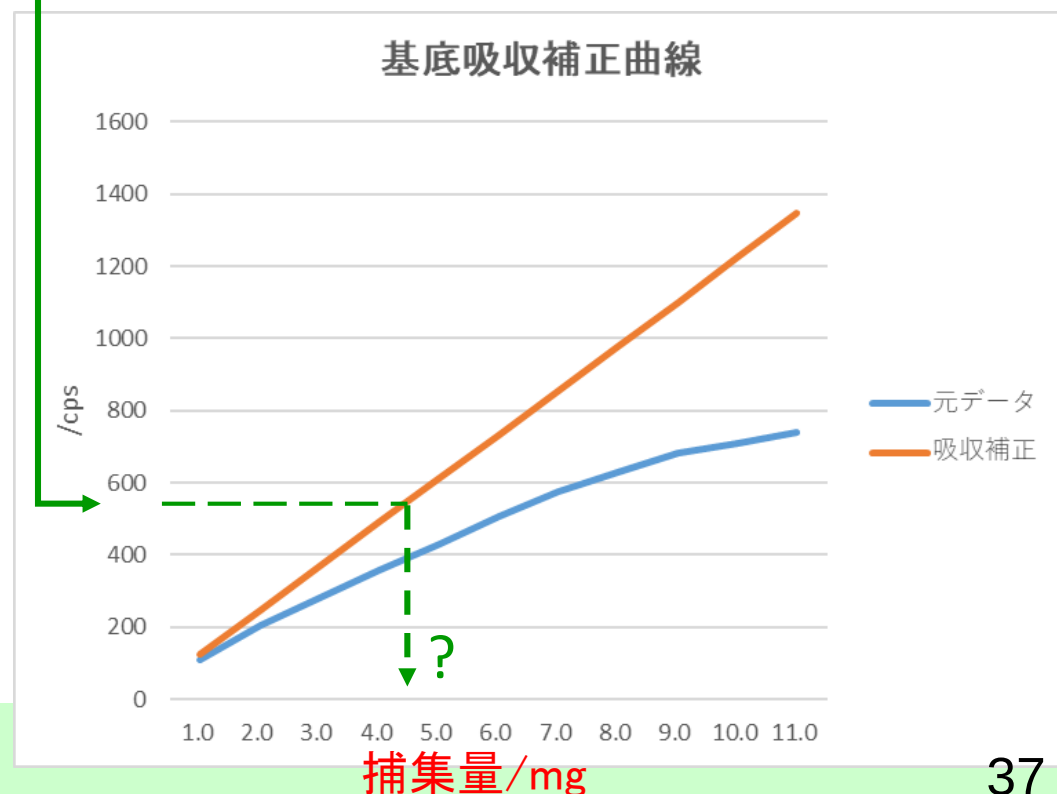
この捕集フィルターを X 線粉末回折装置の回転試料台にセットし、CuK α 線にて 40 kW、40 mA の出力で、X 線回折パターンを測定した。

得られた X 線回折データを以下に示す。

- ・ シリカ（石英）の主回折線(111) : $2\theta = 26.64^\circ$
- ・ 亜鉛板の主回折線(101) : $2\theta = 43.22^\circ$
- ・ フィルターを載せない亜鉛板の最強回折線の強度 : $I_{Zn0} = 15250 \text{ cps}$

シリカ捕集量/mg	$I_{Zn0(101)}$ / cps	シリカ主回折線強度 I_s / cps	亜鉛主回折線強度 I_{Zn} / cps	$R_0 = \sin 21.61^\circ / \sin 13.32^\circ$	$R = R_0 \times 0.8$	I_{Zn} / I_{Zn0}	$R \ln(I_{Zn} / I_{Zn0})$	$(I_{Zn} / I_{Zn0})^{R-1}$	$F = [R \ln(I_{Zn} / I_{Zn0})] / ((I_{Zn} / I_{Zn0})^{R-1})$	シリカ補正回折強度 $I_{sc} = F * I_s$ / cps
1.0	15250	108	12061	1.59854	1.278832	0.790885246	-0.300017052	-0.259194412	1.15749815	125
2.0	15250	204	11269	1.59854	1.278832	0.73895082	-0.386877257	-0.320825546	1.205880459	246
3.0	15250	281	9795	1.59854	1.278832	0.642295082	-0.566148456	-0.432292215	1.309642959	368
4.0	15250	357	8962	1.59854	1.278832	0.587672131	-0.679809298	-0.493286386	1.378122969	490
5.0	15250	429	8429	1.59854	1.278832	0.552721311	-0.758221235	-0.531500964	1.426566058	612
6.0	15250	507	8229	1.59854	1.278832	0.539606557	-0.788930646	-0.545669625	1.445802755	733
7.0	15250	577	7871	1.59854	1.278832	0.516131148	-0.845812303	-0.570791431	1.481823758	855
8.0	15250	630	7268	1.59854	1.278832	0.476590164	-0.947740288	-0.612384065	1.547624019	975
9.0	15250	682	6728	1.59854	1.278832	0.441180328	-1.046470247	-0.648824874	1.61287011	1100
10.0	15250	709	5905	1.59854	1.278832	0.387213115	-1.213330293	-0.702794153	1.72643766	1224
11.0	15250	738	5298	1.59854	1.278832	0.347409836	-1.352045275	-0.741289415	1.823910132	1346
未知試料	15250	387	8542	1.59854	1.278832	0.560131148	-0.741190989	-0.523453984	1.415962075	548

シリカ捕集量/mg	$I_{Zn0(101)}$ / cps	シリカ主回折線強度 I_s / cps	亜鉛主回折線強度 I_{Zn} / cps
1.0	15250	108	12061
2.0	15250	204	11269
3.0	15250	281	9795
4.0	15250	357	8962
5.0	15250	429	8429
6.0	15250	507	8229
7.0	15250	577	7871
8.0	15250	630	7268
9.0	15250	682	6728
10.0	15250	709	5905
11.0	15250	738	5298
未知試料	15250	387	8542



ぎ酸処理を行った標準クリソタイルの吸収補正検量線

