

X線回折 - ケイ光 X線分析装置 (X-ray Diffractometer - X-ray Fluorometer, XDF*)

担当研究員 工学部応用化学科 野口文雄

1. はじめに

金属、半導体、セラミックス、有機物質等多くの固体物質の大部分は結晶体である。結晶内の原子間の距離にはほぼ等しい波長のX線を結晶にあてると、その結晶構造に特有な回折図形が得られる。この現象を利用して、物質を単体及び化合物として直接同定する方法がX線回折分析法 (X-ray Diffractometry, XD) である。一方、固体に限らず液体でもエネルギーの大きなX線をこれに照射すると、その成分元素に固有な波長のケイ光X線 (特性X線) が発生する。このX線の波長を測定して、元素の定性、定量を行う方法がケイ光X線分析法 (X-ray Fluorometry, XF) である。

*この装置はXDとXFの共用装置で、分析センターの前身である共通機器運営委員会の申し合せでXRDと略称されているが、今後XDFと改称する。

2. X線回折分析法 (XD)

2.1 原理

結晶によって散乱されるX線の回折条件は、Braggの式(1)で示される。

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

λ : X線の波長 d : 結晶面間隔

θ : 回折角 (入射角=反射角)

波長の一定な単色X線を用いる実験では、回折角を測ることにより、(1)式を用いて d 値が求まる。ランダムな配向を取る多数の微結晶を含む粉末試料にX線束を照射する場合を考える。このような試料では、条件式(1)を満たす結晶面が必ず存在し、回折線は入射X線と 2θ の角度をなす方向に生ずる (図1)。

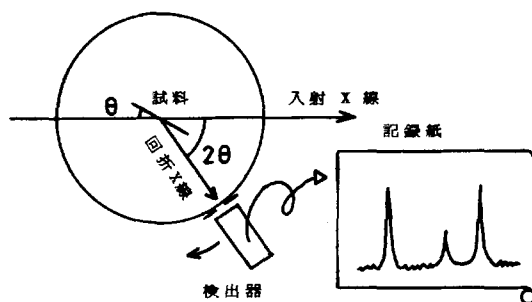


図1 デイフラクトメータ 原理図

したがって、単色X線を試料に照射し、試料とX線検出器の双方を倍角の関係 (試料 θ 回転、検出器 2θ 回転) に保って同時回転させると、 d 値の異なる回折線のX線強度を示す回折ピークがレコーダーに順次記録される。このようにして回折図形を得るX線回折の方法をデイフラクトメータ法という。

2.2 装置のあらまし

装置はX線発生装置、X線管球、ゴニオメータ、X線検出器 (Scintillation Counter, SC)、計数記録装置、レコーダーの各部からなる。X線管球は普通銅をターゲットとした出力2 kWのものを用いる。一般に回折図形のバックグラウンドが高くなる原因として、試料からのケイ光X線や白色X線による散乱線が考えられる。このようなX線の信号を除くため、本装置にはSCの手前に黒鉛単結晶のモノクロメータが装備されている。このため $\text{CuK}\alpha$ 線のみが検出され、S/N比の良いデータが得られる。X線管球のシャッターの開閉およびゴニオメータの操作はすべて防X線カバーの外から遠隔操作されるシステムとなっており、測定者は放射線障害を心配せずに測定できる。

レコーダとゴニオメータはサイマルスタート機構により連動しており、角度マークが回折図形と一緒に記録され、 2θ の読み取りが簡便に行える。

2.3 測定の方法

試料は一般に多結晶粉末を用いる。粒度は指先に感じない程度（約10ミクロン）が望ましい。これより細かいものは回折線の巾に広がりが生じ、定量を目的とする場合は好ましくない。まず適量の粉末試料をメノウ乳鉢に取り、良くすりつぶし、2、3滴の流動パラフィン等を加えて練り合せ、ペースト状の試料にする。この試料をガラス試料板（凹部面積20mm×15mm、深さ0.2mm）に充填し、表面を平らにする。この試料板をゴニオメータに装着すれば、測定の準備は終りである。装置のスイッチ類には番号が付してあり、標準操作法（研究実績抄録集№2 P52, 1978）を見ながら番号の順に操作すれば、初めての人でも簡単に測定できる。通常の測定に要する時間は一つの試料で約15分である。なお試料の形状は必ずし

も粉末に限られず、微結晶の集合体であれば板状のものでも良く、この目的のためにアルミニウムの試料板が用意してある。

2.4 XDで得られる情報

a) 定性分析 XDによる定性分析は、未知試料の回折図形と既知物質の回折図形とを比較照合して行われる。ASTM (American Society for Testing Materials) その他の諸団体によりすでに数万におよぶ物質のデータが集められ、ASTM (JCPDS) カードとして発行されている。測定室にはこのカードを図書にまとめたもの（無機、有機各Vol. 1~20）がある。このカードには、結晶構造によって支配される回折線の強度比 I/I_0 (I_0 ; 最強線の強度) と d 値が記されている。カードの索引には、物質名索引と d 値からカードを検索する数値索引とがある。試料が多数の混合物でなければ、これらの索引を用いて同定は比較的容易にできる。一例として α -石英 (SiO_2) の回折図形を図2に示す。

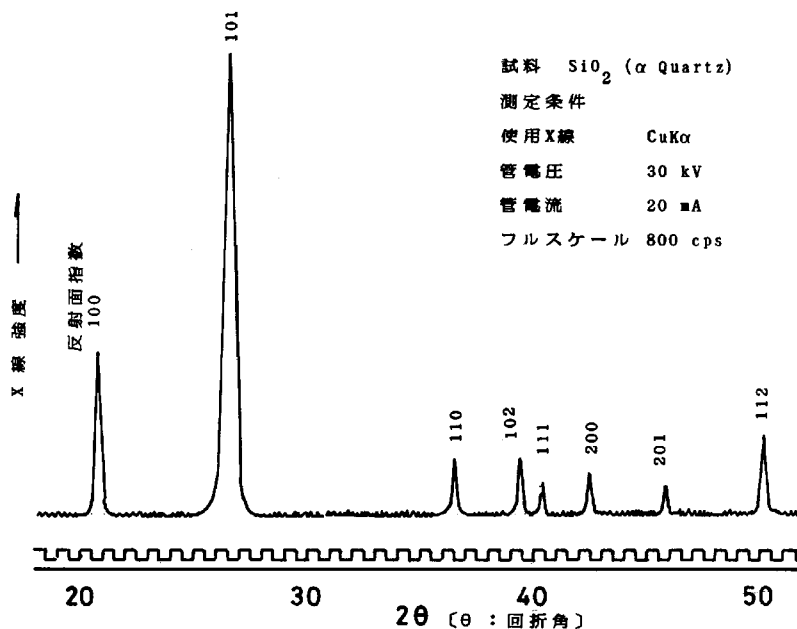


図2 デイフラクトメータ法による測定例

酸化ケイ素には無定形のものとは6種類の結晶質異性体(多形)があり、これらの回折図形はすべて異なる。したがって、XDでは通常の化学分析では不可能な多形の同定ができる。

b) 定量分析 混合物中での目的成分の回折線強度は濃度に依存するが、強度と濃度との関係は試料のX線吸収係数に依存し、吸収係数はまた濃度とともに変化するため、一般には直線関係とならない。この問題を避ける分析方法に内部標準法がある。この方法は目的成分と異なる一定量の標準物質(Si、KClが良く用いられる)を試料に添加して複合試料を作成して、特定の回折線について試料と標準試料との回折線の強度比を測定するものである。内部標準法を用いて検量線を作成しておけば定量分析が可能である。回折線の強度は相対積分強度で表されるため、回折線のピーク面積を測る必要がある。多くの試料を扱う実験では、この作業がなかなか面倒である。現在では、マイクロコンピュータを導入すれば複雑なデータ処理が簡単に行えるようになっている。さらに、大型コンピュータに接続すれば装置の直接制御及びデータ処理も効率よく行える。

3. ケイ光X線分析法(XF)

3.1 原理

試料(固体及び液体)の元素にK殻の電子の結合エネルギーよりも大きなエネルギーをもつX線を当てると、K殻の電子がたたき出されて、その空所にL、M、N・・・殻の電子が入り込む(図3)。この時K系列のケイ光X線(Fluorescent X-ray, FX)が発生する。これらのX線を分光結晶(d値が分かっている単結晶)に導き入れ、 2θ (θ ; 回折角)を測れば、(1)式によりFXの波長が求まる。FXの波長は個々の殻における電子の結合エネルギーの差によって定まるものであるから、各元素に固有である。それ故、FXスペクトルを同定することにより元素分析を行うことができる。

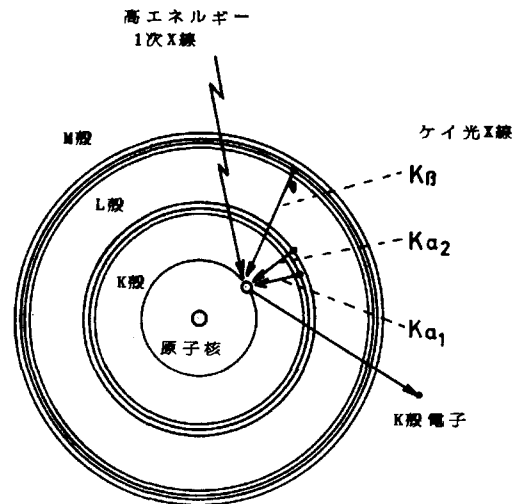


図3 ケイ光X線の発生機構

3.2 装置のあらまし

Moseleyの法則により原子番号が小さくなるほどFXの波長は長くなる。長波長のX線の吸収係数は大きいので、軽元素のFXは空気中では空気に吸収され易い。試料室は必要に応じて真空に引くことができ、軽元素の試料でも感度良く測定できるようになっている。1次X線を発生させるためのX線管球として現在、クロムをターゲットとした2.7kWの高出力のものを用いている。分光結晶は表1に示した4種類のもので装備されており、原子番号9(F)から92(U)までの元素のうち周期律表0族元素を除くすべての元素について分析できる。X線の検出器には重元素測定用のSCと軽元素用のガスフロー比例計数管が装備されている。分光結晶、検出器の選択および回折角の設定をすべて全自動で行うプログラムユニットが26種類の元素について準備されており、定量分析を手軽にできるシステムとなっている。

表1

分光結晶	反対面	2d (Å)	測定対象元素
LIF	200	4.0273	原子番号12(K) ~ 92(U)
EDDT	020	8.803	Al, Si
Ge	111	6.5327	S, P
RAP	100	26.121	F, Mg, Na

3.3 測定の仕方

試料ホルダーは円筒形で、固体用（標準容積 50 mmφ × 30 mm max）と液体用（容積 15 ml）がある。固体または液体の試料はそのままホルダーに入れて、ホルダーを試料室に装着する。粉体の試料の場合は、試料室の汚染を防ぐため、あらかじめプレスして固形試料に成形しなければならない。測定自体はXDと同様、標準操作法に従って簡単にできるようになっている。

3.4 XFで得られる情報

a) 定性分析 各元素のFXの波長と 2θ の関係を示すスペクトル表が各分光結晶ごとに用意されており、スペクトルの同定はきわめて簡単である。定性分析の一例として、塩化ビニル板のFXスペクトルを図4に示す。XFによるスペクトルは発光分光法に比較して単純で、しかも安定なものが得られる。原子番号の違いによる分析法であるため、化学的に同族の元素たとえばZr-Hf、

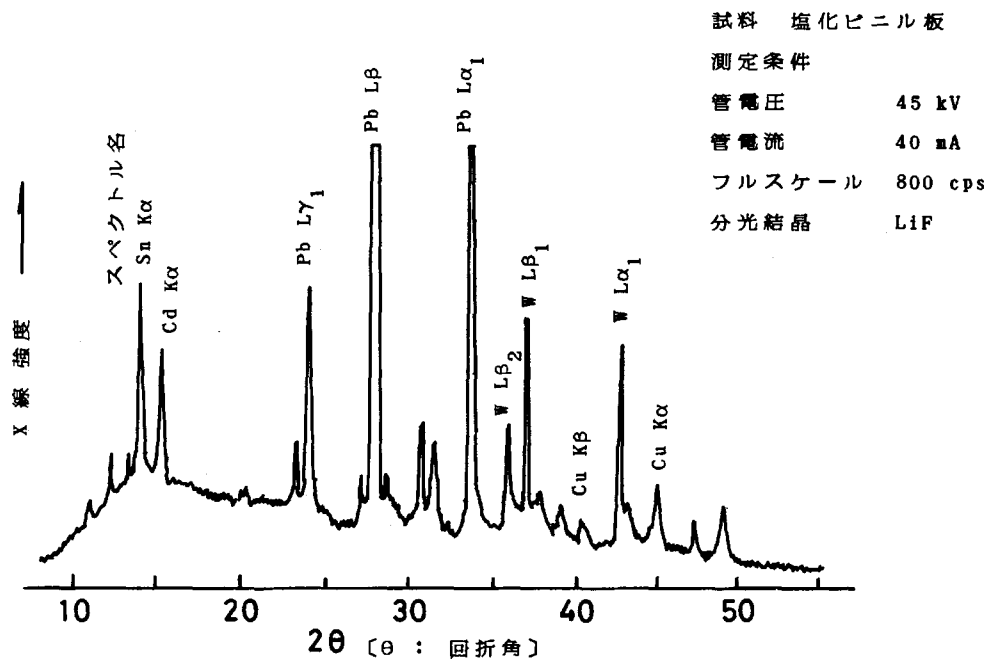


図4 ケイ光X線スペクトルの測定例

Nb-Ta等化学分析がきわめて困難なもの分析も容易に行える。

b) 定量分析 標準の試料を準備して、検量線を作成すれば、FXの強度を測定して定量分析を行うことができる。とくにXFでは、軽元素中に存在する微量（ppmオーダー）の重元素の分析に有利である。電着装置などの試料濃縮装置が市販されており、これらを用いて前処理した試料ではppbオーダーの分析も期待できる。

このような微量分析は公害関係の分野で盛んに用いられている。

4. 現有装置

今ある装置は昭和49年7月に納入された理学電機製DS型で、工学部応用化学科棟4階418号室に設置されている。この装置には表2に示すようなアタッチメントがついており、ディフラクトメータ法以外の各種の回折実験ができるようになっている。しかしX線発生装置が1台しかなく使用頻度が高くなってきており、これらのアタッチメントを十分に使える状態ではなく、X線発生装置、計数記録計、レコーダ等を導入し、XDおよびXFを分離することが当面の課題となっている。

表 2

アタッチメント	実 験 例
DTA連動高温X線回折装置	金属の状態図の作成、金属酸化物の格子定数シフトの測定、熔融試料からの析出結晶相の観察
極点図形法X線回折装置	金属および高分子化合物における繊維構造の測定
ワイセンベルグカメラ	結晶構造解析
ラウエカメラ	単結晶の鑑定、結晶配向の測定