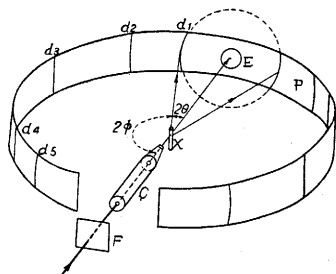


X線回折による定量分析について

片岡 邦郎・一色 貞文

1. ま え が き

X線が結晶によって回折されることを利用して、結晶物質の結晶構造の解析や固定を行なう方法がX線回折法であって、この方法により多結晶の粉末や金属のX線回折写真を撮り、構造解析を行なう方法をX線回折粉末法または Debye-Scherrer 法と呼んでいる。この方法の原理を説明すると、第1図に示すように銅、鉄などの対陰極から放射された特性X線を吸収フィルタFを通して単色化した後、スリットcを通過させて、X線を細いビームに絞り棒状の多結晶試料Xに照射する。入射したX線の



第1図 X線回折写真の説明図

の式

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots (1)$$

によって与えられる。ここで

- λ; 特性X線の波長
- d; 結晶格子の格子間隔
- θ; 回折角, X線を回折させた格子面と入射X線のなす角
- n; 回折の次数

またこのときの回折線の強度 I は試料が一成分のみの多結晶より成るとき次式で与えられる¹⁾。

$$I = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 c^2} \right) \left(\frac{\lambda^2 A}{32 \pi r} \right) \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \cdot \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \dots\dots\dots (2)$$

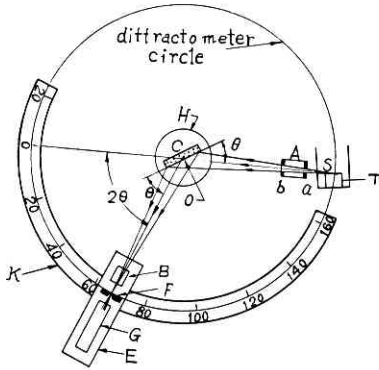
ここで、

- I; 一つの回折線の積分強度
- I₀; 入射X線の強度
- $\frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$; ローレンツ偏光因子
- e, m; 電子の電荷, 質量
- c; 光速
- r; 試料とフィルムまたは計数管との距離

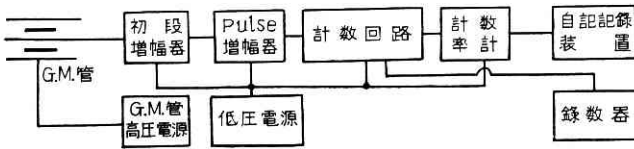
- A; 入射X線の回折方向に対する断面積
- v; 結晶格子の体積
- F; 構造因子
- P; 格子面の重複数
- e^{-2M}; 温度因子
- μ; 試料の吸収係数

この回折X線をフィルムPにより感光撮影すれば、試料のX線回折線像 (Xray diffraction pattern or Debye ring) d₁, d₂, d₃……が得られる。この回折線像は試料を構成する化合物の結晶構造により一義的に決定され、その化合物に固有のものである。そこで未知の試料についてX線回折写真を撮り、その回折線像を既知の物質の回折線像のデータと比較し、まったく一致するものを見出せば、未知試料の名称、化学構造などが一挙に分かるわけで、このようなX線回折による定性分析法は材料分析のための迅速で簡便な極め手として材料研究のあらゆる分野で縦横に駆使されている。

また試料が数種の化合物の混合物であるときは、その回折線像は個々の構成要素の回折線像を重ね合わせたものとなるから、それらを検出分離すれば、試料の構成を知ることができる。さらに各構成要素の回折線強度 I を比較すれば試料の混合比を知ることができ、定量分析が可能である。しかし従来線強度の測定はフィルム上の回折線の濃度を測微光計で測ることにより行なわれていたので、測定誤差が大きくしかも多大の労力を要し、定量分析への利用は困難で少数例に留まっていた。1940年にX線 diffractometer が発明され回折線の角度、強度の測定が容易に精密にできるようになって回折法を定量分析へ利用する道が開かれた。ここでX線 diffractometer の原理を説明すると²⁾、これは電源が自動安定されるX線発生装置と、G. M. 計数管を備えた Goniometer および放射線の計数装置より成っている。その基本の原理は写真法と同様で(第2図)、対陰極 T から放射された特性X線はソーラーズリット A, スリット ab を通って試料板表面 C に入射する。試料板 C は Goniometer K の中心軸 O (紙面に垂直) を回転軸としてゆっくり回転し、X線の入射方向と試料板表面のなす角 θ が(1)式の回折条件を満たしたとき、入射X線は試料表面に平行な結晶格子面により強く回折され、2θ の方向へ進む。一方 G. M. 計数管 G は試料板 C の2倍の角速度でそれと同方向に回転しており、C が θ の回折角のとき G は 2θ の位置にある



(a) X線 diffractometer の説明図



(b) X線 diffractometer 計数装置の Block Diagram



(c) X線 diffractometer 左よりX線発生装置および Goniometer, 計数記録装置, X線回折用試料加熱自動制御装置

第 2 図

の表面と G のスリット F とは近似的に同一円周上にあるように設計されているため、S から出た divergent X ray は C で反射され、convergent X ray となってスリットに集中し、いっそう強力な回折X線が得られる。G.M.管へ入ったX線はパルスに変えられ、計数装置へ送られる。この点は通常の放射線計数装置と変わらないが、ただ計数装置には積分回路と積算回路があり、前者は毎秒当たりの回折X線強度の変動率をG.M.管の回転と連動して進行する chart 上に記録し、2θ と回折線強度を対照させた回折曲線図を画くようになっている(第4図)。

また後者はX線のカウント数を計数し、回折角や線強度のより精密な測定に用いられる。その Block Diagram を第2図(b)に示す。

このX線 diffractometer により、X線回折の定量的な利用は著しく容易になったが、それでもまだその応用例

から、回折X線はこの G.M.管系により捕捉され、ソーラスリット B、スリット F を通って G.M.管 G に達してカウントされる。

またX線管の焦点 S と C

はその定性的な利用の状況に較べると極めて僅かで、同じX線による蛍光定量分析に比しても劣っている。

これは通常分析に際し、試料を構成する各成分化合物について、定性的にはその名称と化合物構造を知り、定量的には全鉄、全マンガンのように含有元素の全量を知れば足りることが多くそれには化学分析やX線蛍光分析の方がよりよい精度で定量しうるためと考えられる。しかしX線回折による定量分析も成分を化合物としての状態で定量し得る点で、元素分析である蛍光、分光、化学分析にまさる独自の長を持っており、たとえば鉄鉱石中の各種鉄酸化物をそれぞれ別個に定量したり、酸化チタンの Anatase—Rutile 変態のような同素変態やその他の固体化学反応の定量的追跡など State Analysis の有力手段として、今後広範囲な応用が期待されている。そこで以下簡単にX線回折による定量分析の原理と応用例を紹介してみよう。

2. 理論

1) 直接比較法

前述したようにこの定量分析では試料面から回折された求める結晶質成分の適当な回折線強度を測定するのであるが、ある未知成分の一回折線の強度 I は試料中の未知成分の濃度試料面に入射する一次X線の強度に比例し、またその結晶構造により一義的に決定される量(通常回折曲線のピークの面積で表わされる)である。ただ回折X線が試料中を通過する際、吸収を受け、線強度が試料の吸収係数に応じて減少するので、その補正を考慮しなければならない。この間の関係を Klug²⁾等は次式で与えた。

$$I = \frac{K\chi}{\rho[\chi(\mu - \mu_M^*) + \mu_M^*]} \dots \dots \dots (3)$$

ここで

- I; 求める成分による一つの回折線強度
 - ρ; 求める成分の密度
 - χ; 求める成分の濃度
 - μ; 回折X線に対する求める成分の質量吸収係数
 - μ_M^{*}; 試料中の残余の全成分による質量吸収係数
 - K; 装置と求める成分の結晶構造によりきまる定数
- 一般に μ_M^{*} は未知で測定できないから、μ_T^{*} = [χ(μ - μ_M^{*}) + μ_M^{*}] とおけば、(3)式は

$$I = \frac{K\chi}{\rho\mu_T^*} \dots \dots \dots (4)$$

ここで μ_T^{*} は未知成分を含めた試料それ自体の質量吸収係数であるから、実験的に求められ、また ρ は既知または測定可能で、一方 K も χ=1 のときの回折線強度を測れば得られるので、任意の試料の ρ, μ_T^{*}, I を測定してこの式によって計算すれば、求める濃度 χ が得られる³⁾。また試料の各成分の組成の変動が狭い範囲に限られているときは、あらかじめ作った混合試料による χ と

I との検量線図を作っておけば、求める試料成分の I の測定から直ちに χ を求めることができる。しかし通常は試料組成の変動が大きく、また試料の結晶粒子の大きさにより μ_T^* の値も変動する⁽⁹⁾ から、求める成分による線強度 I_1 と第 2 の成分による線強度 I_2 との比を求め、これらの影響を消去するようにしている。

いま試料が 2 成分 χ_1, χ_2 のみより成るとすれば、

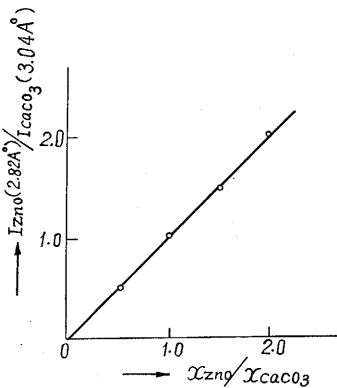
$$I_1 = \frac{K_1 \chi_1}{\rho_1 \mu_T^*}, \quad I_2 = \frac{K_2 \chi_2}{\rho_2 \mu_T^*} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\chi_1 + \chi_2 = 1 \quad \dots\dots\dots (6)$$

I_1, I_2 の比を取れば

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{K_1 \rho_2}{K_2 \rho_1} \right) \frac{\chi_1}{\chi_2} = (\text{const.}) \frac{\chi_1}{\chi_2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

したがって成分 χ_1, χ_2 の混合比をかえた数個の試料を



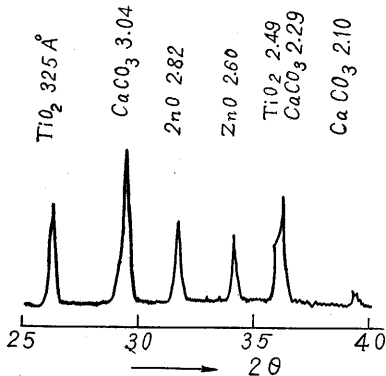
第 3 図 検量線の一例

作り、 χ_1, χ_2 による回折線強度 I_1, I_2 を測り、 I_1/I_2 の検量線を画くと原点を通る直線となる (第 3 図)。したがって未知試料についてその I_1/I_2 を測れば、検量線と (6) 式により求める濃度 χ_1 が得られる。さらに第 3, 第 4 の

成分が含まれている場合でも、同様な計算操作により、濃度の測定ができる。

2) 内部標準法

しかし試料中に非晶質が混合していたり、他の成分が未知で多種のときは直接比較法を用いることは困難であるから、試料に一定重量比の内部標準物質を混合し、この内部標準による回折線強度 I_s と求める成分による I_1 との比をとる方法が用いられている。この場合求める濃度 χ_1



第 4 図 回折強度曲線

CaCO₃, ZnO, TiO₂ 混合試料

は以下のようにして与えられる。

$$\chi_1 = \frac{\chi_1'}{1 - \chi_s} \quad \dots\dots\dots (8)$$

χ_s ; 内部標準を添加した試料中の内部標準の濃度

χ_1' ; 内部標準を添加した試料中の未知成分の濃度

一方 (5) 式より

$$\frac{I_1}{I_s} = \frac{K_1 \rho_s \chi_1'}{K_s \rho_1 \chi_s} \quad \dots\dots\dots (9)$$

であるから、これを (6) 式に入れて、 χ_1' を消去すれば、

$$\chi_1 = \frac{\chi_s}{1 - \chi_s} \times \frac{K_s \rho_1}{K_1 \rho_s} \times \frac{I_1}{I_s} = (\text{const.}) \frac{I_1}{I_s} \quad \dots\dots (10)$$

それゆえ未知試料の I_1/I_s を測定し、あらかじめ作っておいた I_1/I_s : χ_1 の検量線と対照すれば求める濃度 χ_1 が直ちに得られる (第 8 図)。

3) 標準添加法

通常定量分析には内部標準法が最もよく用いられているが、このような検量線を作成する法によらず、直接計算などにより未知成分を求める方法もあり、Martin⁽⁴⁾ および Copeland⁽⁵⁾ により提案されている。このうち前者は任意の内部標準の線強度とそれを試料中に混合したときの線強度の比と試料中の未知成分の線強度とから未知成分量を求める方法であって、これはすでに詳しく紹介されている⁽⁶⁾ から略す。Copeland の方法はこれと類似の定量法が蛍光 X 線分析で利用されているので⁽⁹⁾、述べてみる。

これは試料中の 2 成分 χ_1, χ_2 の線強度比が I_1/I_2 であるとき、試料に χ_1 と同じ物質の純粋成分 ξ (試料 1g 当たり) を添加すると、添加により、 χ_1, χ_2 の線強度比は I_1'/I_2 となるが、添加量と線強度の増加が近似的に比例するとして、

$$\frac{I_1'}{I_2} = \left(\frac{K_1 \rho_2}{K_2 \rho_1} \right) \frac{\chi_1 + \xi}{\chi_2} = (\text{const.}) (\chi_1 + \xi) \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで I_1/I_2 対 χ_1 のグラフを考え ($I_1/I_2, \chi_1$) と ($I_1'/I_2, \chi_1 + \xi$) の 2 点を通る直線を $I_1/I_2 = 0$ まで外挿すれば、未知成分の濃度 χ_1 が試料 1g 中の g 量で与えられる。

以上述べたような方法が X 線回折定量分析の主な方法であるが、これらはそれぞれの状況に応じて選択して用いられるべきもので、すべての場合に適用しうる方法はない。以下その応用例について紹介してみよう。

3. 応用例

1) 残留オーステナイトの定量^(7), 1)

鋼を焼入れすると高温相のオーステナイト (以下 γ と書く) は $M_s \sim M_f$ 変態温度で急激に炭素を過飽和に固溶したマルテンサイト (以下 α' と書く) に変態するが、その際 γ の全部が α' に変態するわけではなく常にある程度の γ が残留オーステナイトとして室温まで持ち来たされる。この残留 γ は鋼の使用中に室温で徐々に α' に変態し、その際著しい体積膨脹を伴うので、その部分に変態

応力を生じ、機械工具材としてはもちろん、溶接材などでも固溶水素ガスの遊離を促進し、いわゆるビード下割れの原因となって都合が悪い。そこで残留 γ 量を正確に知ることが必要であり、磁気、体積膨脹測定、顕微鏡検査等による定量の試みがなされていたが、いずれも多大の労力を要し、精度も十分でなく、特に10~15%以下の少量の残留 γ の測定ができなかった。Averbach, Cohen等は低炭素合金鋼の焼入れ、焼戻しについて磁気、比容積、鏡検、硬度、電気抵抗等の広範な実験を行ない、その一環としてX線による残留 γ 量の精密な定量に成功した。分析法としては、直接比較法を取り、CoまたはFeK α (35~40kV, 10mA)の特性X線をrock saltの単結晶の(200)面によって単色化させ、divergent slitを通して焼入鋼試料の表面に照射して、その回折写真を撮りこれを測微光計にかけて、回折線強度曲線を描かせ、それから γ と α' それぞれの回折線の積分強度の比を求めた。この場合100% α' は得られない——残留 γ 量は炭素量とともに減るが、零にはならず、0.2%Cの場合、液体窒素温度に焼入れしても0.3vol.%の残留 γ がある——ので検量線を作る代わりに理論的計算によっている。

いま焼入鋼中の残留 γ, α' による一対の隣接回折線強度を $I_\gamma, I_{\alpha'}$ とすると、(7)式から γ と α' の濃度 $C_\gamma, C_{\alpha'}$ は

$$\frac{I_\gamma}{I_{\alpha'}} = \frac{R_\gamma}{R_{\alpha'}} \frac{C_\gamma}{C_{\alpha'}} \dots\dots\dots (12)$$

$$C_\gamma + C_{\alpha'} = 1 \dots\dots\dots (13)$$

で与えられるので、 $R_\gamma, R_{\alpha'}$ を計算により求め、 $I_\gamma, I_{\alpha'}$ を測定すれば $C_\gamma, C_{\alpha'}$ が求められるわけである。

ここで $C_\gamma, C_{\alpha'}$; γ, α' の濃度とし、(2)式より

$$R = \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 \rho \left(\frac{1 + \cos^2\theta}{\sin^2\theta \cos^2 2\theta} \right) \right] (e^{-2M})$$

としてこれを計算する。

R中の諸因子は純鉄として求め炭素量および合金量により補正する。また第3相のセメンタイトがあるときは鏡検により定量するか、または上と同様にして、Rcの計算値とセメンタイトの線強度 I_c の測定値と $C_\gamma + C_{\alpha'} + C_c = 1$ の式から三者を求めている。第1表はT-鋼(1% C, 1.5% Cr, 0.2% V)をオーステナイト化後油焼入れしたときの残留 γ のX線および鏡検による測定値である。この方法は当然他の金属における各相間の定量にも応用できるわけであるが、その場合計算によって検量線の作成に代える方法が常に適用できるとは限らない。したがって鏡検などの他の定量法と対照して作った検量線を用いるか、またはそれぞれ100%各相のみより成る金属片を粉末にしたものを混合した試料を作り、それによって検量線を作成せねばならない。またこの方法による場合にもそれぞれの相の結晶粒子の大きさがほぼ等しく十分

第1表

オーステナイト化温度 °C	鉄炭化物積 %	残留オーステナイト量 体積 %	
		X線	鏡検
955	0.2	20.0±1.0	20.1±1.0
900	2.6	14.0±0.8	13.8±1.0
845	4.0	7.0±0.4	6.0±1.0
790	10.0	3.1±0.3	2.0±1.0

小さくて方向性を持たず、おのおの線吸収係数も同じくらいであることが望ましい。

2) a. 硫化鉱中のマグネタイトの定量⁸⁾

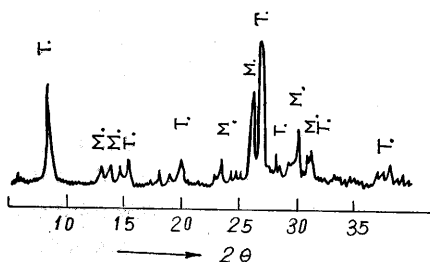
内部標準による定量法はX線回折定量法の中で最も古い歴史を有しており、1936年 Clark等は炭塵中の石英—無定形を除く—について螢石を内部標準としてフィルム、測微光計を用いた定量を行なっている⁹⁾。その後G. M. 管等を用いたX線 diffractometer が発明されそれに伴って、X線定量法は著しく精度が向上し、また簡易化されたが、その際にも内部標準法を中心とした理論化と、おもに石英を対象とした実用化が行なわれてきた。その他の物質についての報告はまだ多くはないが、最近の例として平野氏等はNaClを内部標準として、硫化鉱中のマグネタイト(Fe₃O₄)、パイライト(FeS₂)、カルコパイライト(CuFeS₂)の定量例を報告している。これら硫化鉱は銅精錬に用いられるが、マグネタイトは廃泥として捨てられている現状なので、その利用のためまずその定量が必要であるのに、これらは化学分析では十分な精度で分離して定量することが困難なものである。氏等はX線 diffractometer を使い、CoK α , 25kV 8mAのX線で、硫化鉱に内部標準としてNaClを混合し、その回折強度曲線を自記記録させ(第5図)、各成分と内部標準との線強度比を回折線面積比から求め、これをあらかじめ作成した内部標準と各成分との検量線と対照して、未知成分の定量を行ない、磁気分離法や化学分析による結果と比較している。第2表にその一部を示す。

第2表

硫化鉱中のマグネタイト				
試料	X線分析	磁気分離法	試料の主な組成	
産地	Fe ₃ O ₄ (平均値)	Fe ₃ O ₄		
柵原	20.6	21.6	magnetite, pyrite calcite, α -quartz	
久原	25.3	27.5	magnetite, pyrite α -quartz, chlorite, chalcopyrite	
久根廃泥	3.7	3.0	magnetite, α -quartz 少量の chlorite	
釜石磁鉄鉱	85.1	88.0		

b. 還元マグネタイト中の純鉄の定量

マグネタイト Fe₃O₄ のような鉄鉱石を炉内で高温に保ち、COガスのような還元性気体を送気すると、鉄鉱



第10図 一塩基性硫酸鉛(M.)と三塩基性硫酸鉛(T.)の混合試料

知りたとき、3)の標準添加法を用いることができれば、適当な内部標準を見出し検量線を作成する労が省けるから便利であり、また実際蛍光X線分析では成功例が報告されているが、これをX線回折に用いてみると必ずしも良い結果が得られなかった。これは未知濃度が事実上図上の2点とそれを結ぶ延長線により決定されるため、測定誤差の大きい回折法ではその影響がより大であったためと考えられるので、これを改良すべく検討している。以下に顔料として用いられる白亜 CaCO_3 、亜鉛華 ZnO 、チタン白 TiO_2 についてその混合試料および塗料中の同成分を内部標準法、標準添加法により定量した例、および一塩基性硫酸鉛 PbOPbSO_4 と三塩基性硫酸鉛 $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ の混合試料について同様定量した例を示す。

なお3例とも $\text{CuK}\alpha$, 30kV, 15mA のX線で、X線 diffractometer により測定した。例1, 2の内部標準として塩化カリ KCl を -325 mesh にふるい、さらにこれを十分磨砕して用いた。

第3表

試料	混合または化学分析値	内部標準法	標準添加法	残りの成分	
No. 1	ZnO	40.0	41.5	35	
	CaCO_3	50.0	51.5	—	
	TiO_2	10.0	9.5	14	
No. 2	ZnO	16.3	15.0	14	他に Ca_2PbO_4 カオリン、タルク
	CaCO_3	30.9	—	—	
	TiO_2	7.8	7.2	—	
No. 3	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	37.5	36.5	32	残り $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$

4. 結 語

以上X線回折による定量分析法についてその原理とこれに用いられる装置およびその利用例を紹介した。なおこれらの定量法はそれぞれの得失に応じて用いられるべきものであって、たとえば、

(1) 直接比較法のうちで線強度と未知成分の濃度を対比させる方法は最も簡単であるが、比較的狭い濃度範囲でしか用いられない。また二成分の線強度比と濃度比を対照させる方法は組成範囲の制限がなく、金属板などの定量も可能であるが、すべての構成要素について検量線を作ることが必要で、またその線強度が著しく異なる二つの回折線強度の比を求めねばならず、誤差が大きくなることがある。

(2) 内部標準法は適当な内部標準を用いれば、測定成分以外のものについての知識は不要で、また十分微細な内部標準を用い、ほぼ同程度の回折線強度を比較するように試料に混合する量を選ぶことができるから、誤差を最も小さくすることができる。しかしその主要な回折線が試料中の各成分による回折線と重ならない物質を内部標準に選ぶ必要があり、これが容易でないことがある。また金属の場合には試料を粉末にせねばならない。

(3) 回折法による定量分析はどの方法によっても測定誤差がやや大きい。たとえば前述の顔料の混合試料と塗料の内部標準法による定量では一試料を平均6回測定して、 $C = \pm 3\%$ 程度であった。一方蛍光分析ではこれが1%以下である。これは試料を十分磨砕混合し、粒径を 5μ 以下とすること。大きな入射スリットを用い照射面積を大にすること。X線 diffractometer による場合、chart 記録法によらず計数法を用いる。さらに進んでは試料板を回転させるなどの処置によって、さらに縮少しうると考えられるが、これについては改めて検討することにした。

終わりにこれをまとめるにあたって適切な助言と協力を与えられた岡崎清(オリンパス光学)、李海洙(一色研)の両氏に深く感謝する。(1960. 6. 30)

文 献

- 1) Cullity, B. D., Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, Inc., Mass., U. S. A.
- 2) Klug, H. P. X-ray diffraction Procedures John Wiley & Sons, Inc. N. Y.
- 3) Leroux, J., Anal. Chem., 25(1953)740.
- 4) Martin, D. E., Gross, S. T., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 95~8 (1944)
- 5) Copeland, L. E., Bragg, R. H., Anal. Chem., 30. 2 (1956) 196.
- 6) 仁田勇 X線結晶学(上) 丸善 (1958).
- 7) Averbach, B. L., Cohen, M., Trans. A. I. M. E., 176, 401 (1948), Averbach, B. L., Cohen, M., Trans. A. I. M. E., 47 (1955) 267.
- 8) 平野, 貴家 分析化学 8, 8(1958)495.
- 9) 広川 金属学会誌 23, 7 (1959) 376.