

5. 粉末X線回折測定のための試料の準備

5.1 試料の粉碎

(1) 試料粉碎の重要性

粉末X線回折データの解析では、原則的には観測された回折強度に寄与する結晶粒子の数が十分に多いことが前提とされる。元の試料が、結晶粒の凝集した多結晶体の場合に、平滑な表面を測定対象とする選択もありうるが、ピーク位置とピーク強度に正確さが要求される場合には、多結晶体試料を粉碎して粉末状にしてから測定試料とする。また元の試料が粉末状だったとしても、粉末X線回折測定のためには、さらに微細化するための粉碎処理を施すことは、普通に行われる操作である。

どこまで粉末を細かくすれば良いかについては既に調べられており、Cu K α X線源とシンチレーション計数器 (scintillation counter) あるいはガイガー・ミュラー計数器 (Geiger-Müller counter)、比例計数管 (proportional counter) などのゼロ次元検出器を用いた伝統的なブラッグ・ブレンターノ型の粉末回折計を用いた測定に関して、誤差を抑制するための指針として、[Table 5.1.1](#) に示すような目安がある (Alexander *et al.*, [1948](#))。これは典型的な粉末回折装置の幾何学的な構成 (ジオメトリ geometry) に基づいて、先験的に予想される値であるが、系統的な実験の結果からも裏付けられている (Ida *et al.*, [2009](#))。

この統計変動は観測される粉末回折強度に寄与する結晶粒の数が有限であることに由来し、粒子統計効果・粒子統計誤差・粒子統計変動などと呼ばれる。

例えば、粉末試料のX線照射体積中に1億個の結晶粒子があるとする。粒子が出鱈目な向きを向いていたとして、偶然ブラッグの条件を満たす向きを向く確率は概ね 10^{-6} から 10^{-5} 程度である (現実の装置のジオメトリから、赤道方向へは線焦点X線源の実効幅とゴニオメーター半径の比から 10^{-4} 程度に相当する許容角度範囲、軸方向へはソーラースリットの開き幅から、 10^{-2} から 10^{-1} 程度に相当する許容角度範囲しかない) ([3.2 節](#), [3.3 節](#))。かりに確率が 10^{-5} であるとする、回折条件を満たす結晶粒の数は平均 1000 個程度になる。平均 1000 個だとしても、現実には 999 個になる場合も 1001 個になる場合もありうる。単純化すればこの確率分布はポアソン分布に従うはずであり、平均 1000 個であれば標準偏差 $\sqrt{1000} \sim 32$ に相当する強度のばらつきが現れることになり、この場合粒子統計による粉末回折強度の相対的な変動は 3.2% に相当する。このような状況は、粉末X線回折測定では日常的に生じており、そのことは 1948 年には既に知られていたことを強調したい。「粉末X線回折測定の誤差が (X線光子の計数がポアソン過程 Poisson process に従うので) カウント数の平方根に比例する」場合もありえないわけではない

が、それはカウント数が少なく、粒子が十分に小さく、粒子統計誤差より**計数統計誤差**の影響の方が優勢な場合のみである。

Table 5.1.1 観測される粉末X線回折強度の粒子統計変動の予測値

(Alexander et al. [1948](#))

粒子サイズ (μm)	種々の線吸収係数値 μ に対して予想される粒子統計変動 (%)				
	$\mu = 5 \text{ cm}^{-1}$	$\mu = 20 \text{ cm}^{-1}$	$\mu = 100 \text{ cm}^{-1}$	$\mu = 500 \text{ cm}^{-1}$	$\mu = 2000 \text{ cm}^{-1}$
1	0.02	0.04	0.1	0.2	0.4
2	0.06	0.1	0.3	0.6	1.2
5	0.2	0.5	1.1	2.4	4.9
10	0.7	1.4	3.1	6.9	13.8
20	2.0	3.9	8.7	19.5	39.0
30	3.6	7.2	16.0	35.8	
40	5.5	11.0	24.7		
50	7.7	15.4	34.5		

Cu K α 線源の場合に該当する物質	有機化合物	有機金属化合物	ケイ酸鋇物	Cu, Ni, TiO ₂ , CdSO ₄	Ag, Pb, PbO, HgO
----------------------------	-------	---------	-------	--	------------------

例えば、典型的なケイ酸鋇物（石英など）で、粉末回折強度の統計変動を数%以内に抑制するには、粒子の大きさを 10 μm 以下の大きさまで粉砕する必要がある。ただし、これは結晶粒が 10 μm 程度の大きさであれば粒子統計変動が数%程度になりうると言う意味であり、試料粉末は必ず 10 μm 以下の細かさまで粉砕しなければいけないと言う意味ではない。

粒子のサイズを半分にすれば粒子体積は 1/8 になり、回折に寄与する粒子数を 8 倍に増やせる。結果として、回折に寄与する粒子数が有限であることによる測定値の統計変動を $1/\sqrt{8} \approx 0.35$ 倍に抑制することができる。このことは、粉末を試料ホルダーに詰め直して測定し直す操作を 8 回繰り返して平均をとると、ほぼ同程度の効果がある。粉砕のためのコストは概ね粒子の**表面積**に比例するので、粒子のサイズを半分にするためには 4 倍の粉砕コストが必要になるが、粉末を充填し直す測定を繰り返すより、丁寧に試料を粉砕する方が低コストに目的を達成できる場合が多い。

ゼロ次元検出システムによる粉末X線回折計であっても、平板試料を面内に回転させながら測定を行うと、静止試料と比較して観測される回折強度に寄与する粒子数を 100 倍程度

に増やすことができる (de Wolff, 1959; de Wolff et al., 1959)。静止試料を用いた測定と比較して、面内回転試料には十分な面積を持つ円筒型の試料ホルダーが必要となるので、必要な試料の量が多くなるが、それが問題にならないければ粒子統計誤差を抑制するために効果的である。ただし、ステッピングモーターの回転軸に試料ホルダーが直接的に取り付けられるタイプの回転試料台では、モーターの発熱が試料に伝わり、試料温度が外気温より数°C 程度高くなる場合がある。装置製造会社の販売する試料回転アタッチメントを利用する場合には、そのことを考慮した方が良い (補足 5.1.A)。

シリコン・ストリップ検出器のような一次元検出器を用いて、検出器位置の走査と、強度の積算を組み合わせた測定 (**連続走査積算** continuous-scan integration) (補足 5.1.B) を用いれば、回折に寄与する粒子数を 100 倍程度に増やすことができる。この場合に必要な試料の量は変わらず、温度上昇も気にならない。回折に寄与する粒子数が 100 倍であれば、ゼロ次元検出器を用いる場合と比較して粒子の大きさ (粒径) が 4 ~ 5 倍程度でも同等の粒子統計を確保できることになる。粉碎コストが表面エネルギーに比例すれば、粉碎コストを約 1/20 まで低減できる。このときには、Table 5.1.1 中の「粒子サイズ」の値を 4 ~ 5 倍した値を目安とすればよい。

(2) 試料の線減衰係数の計算

試料をどの程度の量準備すべきか、どこまで細かく粉碎すべきか、あるいは粉末 X 線回折測定の結果がどの程度の統計変動を含みうるかを正しく予想するためには、試料の線減衰係数 リニア アテニュエーション コエフィシエント linear attenuation coefficient μ , あるいはその逆数に相当する侵入深さ ペネトレーション penetration depth μ^{-1} をあらかじめ知っておく必要がある (補足 5.1.C)。元素ごとに「単位質量あたりの線減衰係数」は X 線のエネルギーによって決まる。これを質量減衰係数 アテニュエーション コエフィシエント mass attenuation coefficient と呼び、記号 (μ/ρ) (ミュー・オーバー・ロー) で表される。質量減衰係数の単位としては通常 cm^2/g が用いられる。代表的な X 線源について元素ごとの質量減衰 (吸収) 係数の一覧表は国際結晶学連合 IUCr の発行する International Tables for Crystallography Vol. C にも記載されているが、米国国立標準技術局 NIST の web サイト (X-ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>) から、元素と光子エネルギーごとの質量減衰係数 μ/ρ の値を参照することができる。

化学式 $A_x B_y C_z \dots$ で表される物質の密度が ρ , 元素 A, B, C, ... の原子量が M_A, M_B, M_C, \dots , 質量減衰係数が $(\mu/\rho)_A, (\mu/\rho)_B, (\mu/\rho)_C, \dots$ で表されるとすると、この物質の質量減衰係数は

$$(\mu/\rho)_{A_x B_y C_z \dots} = \frac{x M_A (\mu/\rho)_A + y M_B (\mu/\rho)_B + z M_C (\mu/\rho)_C + \dots}{x M_A + y M_B + z M_C + \dots} \quad (5.1.1)$$

と表され、線減衰係数は

$$\mu = \rho(\mu/\rho)_{A_x B_y C_z \dots} \quad (5.1.2)$$

となる。粉体の^{ふんたい}**嵩密度**^{かさみつど}（^{くうげき}空隙の体積を含んだ見かけの密度）がわかれば、粉体の平均的な線減衰係数が求められる。手作業で粉末を試料ホルダーの^{おうぶ}凹部に充填した場合の**空間充填率**は、典型的には 20% から 40% 程度である。

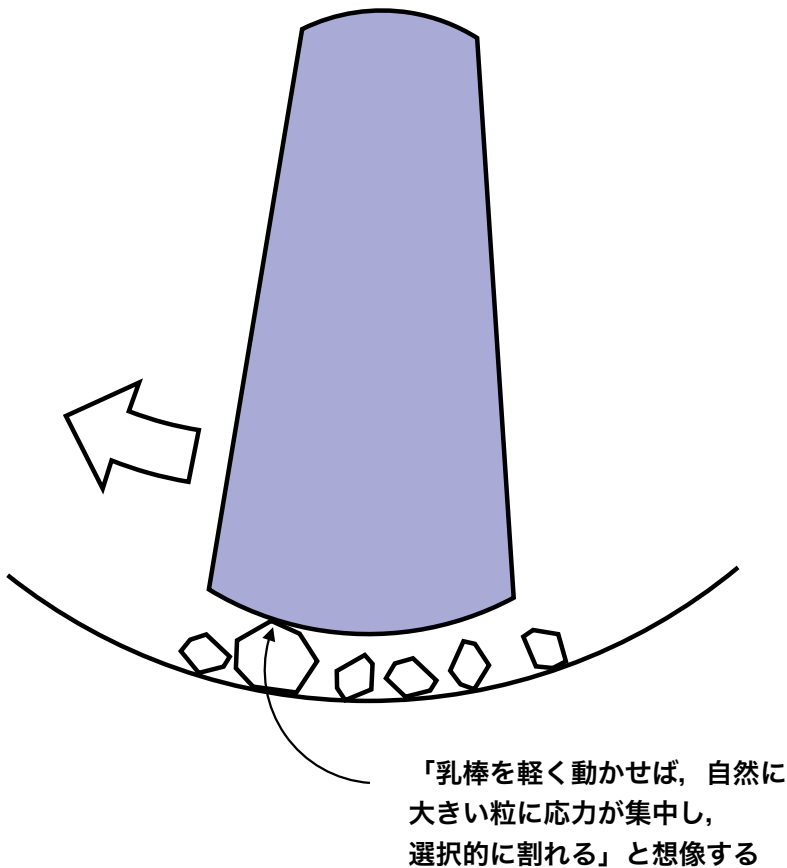
(3) 粉砕の方法

粉末X線回折測定に限らず、試料を細かく粉砕するためには「**メノウ乳鉢・乳棒を使っ**^{にゅうぼち にゅうぼう}**て、丁寧**^{ていねい}**に、優しく**^{やさ}**擦ると良い**^す」と言われる。試料の性状にもよるが、一回の粉末X線回折測定に用いる試料を準備するための粉砕作業に十数分から数十分程度の時間をかけるのは普通である。粉砕機を用いる選択もありうるが、器壁の剥落による不純物の混入が問題になる場合もある。また少量の試料を処理する場合に高い回収率が得られにくくなる傾向がある。

メノウの主成分は石英（水晶^{クォーツ} quartz）だが、微細な結晶粒^{ちみつ}の緻密な集合体であり、^{じんせい}靱性（^{ねぼりけ}粘り気）を持つ。新しいメノウ乳鉢・乳棒の表面は滑らかに仕上げられており、乳棒を軽く動かして粒を転がせば粗大な粒子に応力が集中して割れる（[Fig. 5.1.1](#)）。乳棒を軽く持って指を動かせば、粉末が粗い状態であれば指先の感触で粗さを感じられる。

粒が粗ければ粒の結晶面が光って見える場合もあり、そのような状況では粒が粗過ぎることがわかる。また粒の粗い段階では乳棒を動かした時「カリカリ・ゴリゴリ」のような音がするが、粉砕が進行すれば音の調子は変化する。

乳鉢や乳棒に^{かたまり}塊状の粉末が強く付着すると粉砕は進行しなくなるので、そのような場合には、ポリスマンやヘラなどの器具を使って付着物を掻き落としてから作業を進める。



※メノウ乳棒は乳鉢に叩きつけてはいけない。

Fig. 5.1.1 メノウ乳鉢・乳棒の扱い方 (1)

硬度の高い試料粉末を強く乳鉢に押し付けて動かすと乳鉢や乳棒の表面に傷がつく。また、乳棒を乳鉢に叩きつけるような動作をしてはいけない。メノウ乳鉢を加熱すると割れる場合があるので、加熱するタイプの乾燥器を使ってはいけないと言われる (Fig. 5.1.2)。

使用後のメノウ乳鉢はエタノールで湿らせたキムワイプ（紙製のワイパー）などで拭いてきれいにする。発色の強い試料が付着して染みのようになり、拭いとりきれないときに、不要な白煉瓦を粉砕する操作をすればきれいになる場合がある。

メノウ乳鉢・乳棒以外に、粉末を掬ったり、掻き落とす・拭う・寄せるなどの操作のためにミクロスパーテルやポリスマン (Fig. 5.1.3) を使う。また、薬包紙・キムワイプを準備する。机の上にはコピー紙などを敷いてから作業すると良い (Fig. 5.1.2)。

※メノウ乳鉢は乾燥器に入れてはいけない。

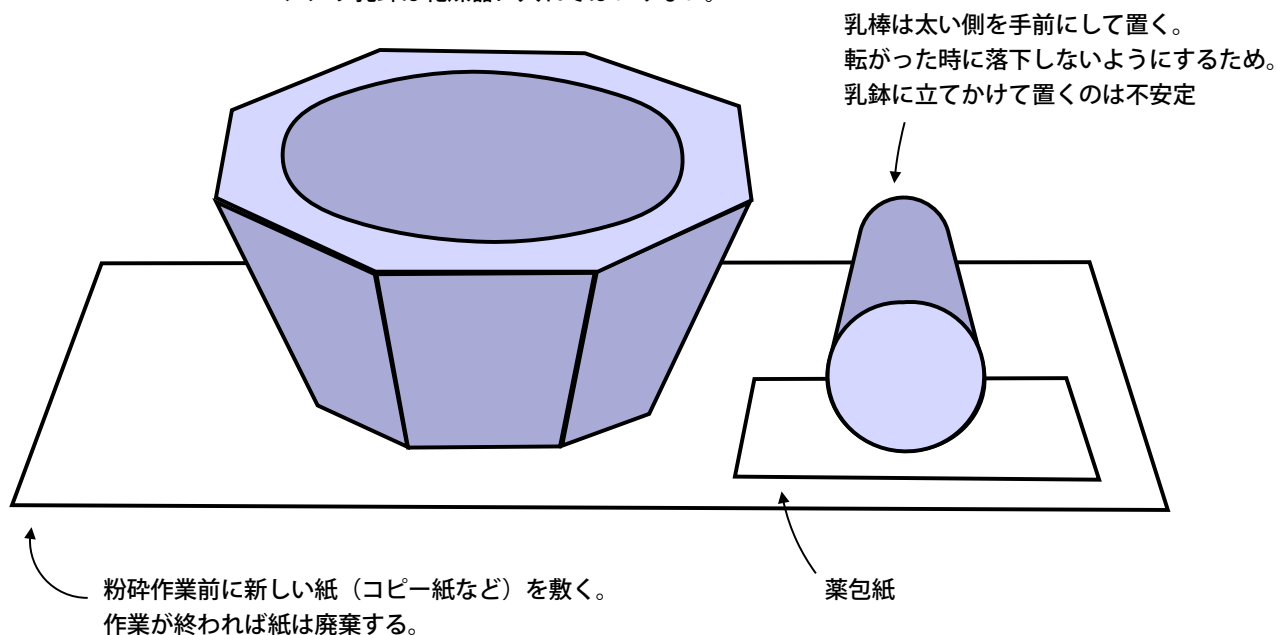


Fig. 5.1.2 メノウ乳鉢・乳棒の扱い方 (2)

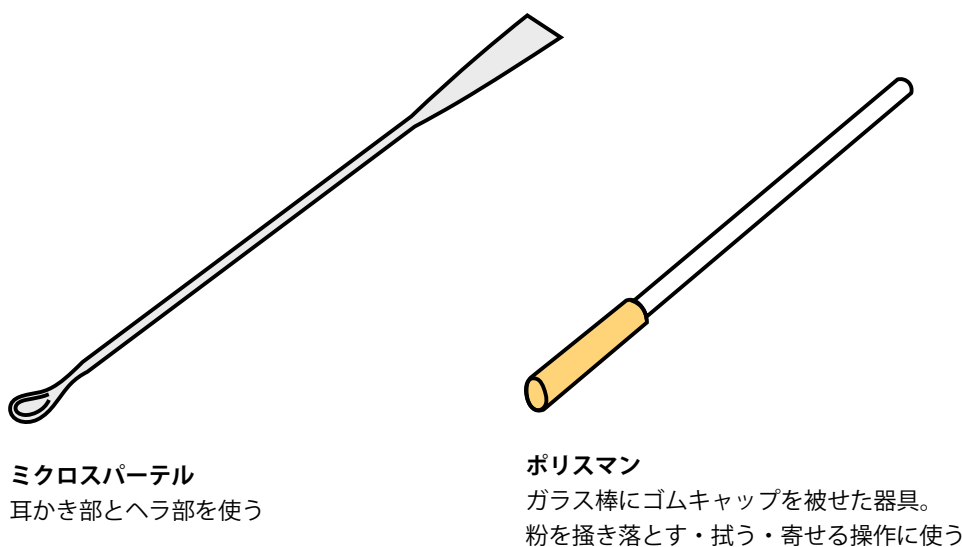


Fig. 5.1.3 ミクロスパーテルとポリスマン

湿式粉砕^{しっしきふんさい}は多くの場合に有効である。乳棒や乳鉢の縁^{ふち}に付着した粉末を溶解度の低い少量の溶剤（無機試料に対するエタノールやアセトンなど）で洗い落としながら擦れば、回収率も良くなる。粉砕が進めば溶媒に微粒子が均一に分散してペースト状になる。湿式粉砕の後乾燥した粉体は凝集塊^{ぎょうしゅうかい}を作る場合が多いので、乾燥後にごく軽く乾式粉砕^{かんしきふんさい}をし直して、凝集塊をほぐすようにする。程良い大きさと球形に近い凝集塊^{かりゅう}（顆粒）の形成されている方が、粉体を均一に詰めやすくなる傾向がある。

粗い粒子を排除するために、^{あみふるい}網篩など機械的な手法を使い、粒子の大きさを分類する「分級」の操作も用いられる場合がある。しかしこの操作は実試料と測定試料との間に組成の違いを導入する可能性があるため、混合物の定量分析が目的の場合には注意が必要である。網篩の細かさは1インチ（25.4 mm）中の目の数（メッシュ）で表現されるが、最近では網目の大きさ（目開き）が明記される場合も多い。100, 200, 400メッシュと呼ばれる網篩の目開きはそれぞれ150 μm, 80 μm, 30 μm程度である。網篩で篩^{ふる}った粉の代表粒径は目開きの大きさより小さくなるはずだが、必要とされる精度に応じて、網篩で篩^{ふる}った後に、さらに粉砕が必要になる場合もある。

「粉末を指先で擦^{こす}ってざらついた感じがしなくなるまで擦^すり潰すと良い」と言われる場合がある。確かに人間の指先には、圧力受容体であるマイスナー小体が比較的高密度に分布していると言われるが、その間隔は概ね0.2 mm程度と見積もられ、数十μm以下の大きさの粒の粗さを指先で擦^{こす}って区別できる人は、実際には稀と思われる。指先で擦^{こす}ってざらついた感じがするようでは粗すぎて、ゼロ次元検出器を用いる粉末X線回折測定には向いていない。ざらついた感じがしなくなるまで粉砕することは前提として、さらに細かく粉砕することが効果的である場合もあると考えた方が良い。

(4) 粉末の混合・均一化

数回に分けて合成・分級・粉砕などの処理を行って得られた粉末を合わせて測定する場合や、意図的に内部標準試料を混合する場合に、混合粉末を均一化する処理が必要となる。混合粉末を均一化するためにどのようにすれば良いかは、単純な問題ではない。粉末を密閉した容器に入れて、容器を振ったり回転させて粉を動かすのは良く取られる方法であるが、容器を単調に回転させる方法では密度の異なる物質がむしろ分離する場合もあると言われる。

混合前の試料粉末が凝集塊を形成していることも良くあることであり、この場合は容器を振ったり回転させるだけでは均一に分散させることはできない。粉末を混合してからさらに粉砕処理を施すのは良く取られる方法である。湿式粉砕はこの場合にも有効である。

色の異なる粉末を混合する場合には、肉眼や顕微鏡で混合粉末を観察しながら作業をすれば、均一化がどのように進行するかを確かめられる。粉末を混合する作業に慣れていなければ、作業を始める前に、何か色の付いた粉を混ぜてみて、確かめて見ると良いであろう。

混合粉末の分散・均一化は重要だが、決定的に有効な方法は存在しないと考えた方が良い。地味で手間もかかる作業だが、複数回粉体の異なる位置からサンプリングを行って、それぞれについて粉末回折測定などの評価測定を実施し、測定結果を比較することが、最も確実な方法である。

(補足 5.1.A) 米国国立標準技術研究所の評価部門で用いられる平板回転試料台 (↔)

試料台をモーターの軸に直結するタイプの回転試料台では、モーターの発熱が試料に伝わることを避けることはできない。金属製の歯車で動力を伝達するタイプのものでも、かなり熱が伝わる場合がある。米国国立標準技術研究所 NIST の評価部門では、モーターの発熱が試料に伝わりにくいようコグド・ベルト (タイミング・ベルト) を使ったベルトドライブにより試料を面内回転させる機構が用いられている。 (↔)

(補足 5.1.B) 連続走査積算測定 (↔)

一次元半導体ストリップ型検出器を用いた連続走査積算測定 (continuous-scan integration measurement) では、検出器を一定角速度で連続的に回転し、原則的にすべての検出ストリップからのカウント数が記録される。検出器の中心 (center) ストリップの角度を $2\Theta_c$ としたときに、入射視射角が Θ_c となるように試料も連動して回転する。オフセット角 2ψ の非中心 (off-center) ストリップが X 線を検出するとき、そのカウント数は回折角 $2\Theta_c - 2\psi$ のときのものとして積算する。

この手法を Panalytical 社では実時間多重ストリップ法 (real-time multi-strip technology) と呼び、リガク (Rigaku) 社では時間遅延積算法 (time delay integration method) と呼ぶ。 (↔)

(補足 5.1.C) 減衰と吸収 (↔)

物質を透過する時の X 線の減衰は、主に吸収によると考えても良く、従来は (IUCr の International Tables for Crystallography でも) 減衰 attenuation という語ではなく、吸収 absorption という語が用いられていた。しかし、吸収によらない弾性散乱によっても X 線は減衰するので、本来は吸収と弾性散乱による減衰を合わせて考えなければならない。米国国立標準技術研究所 NIST の物理評価部門から公開されるデータベースでは減衰と吸収とは明確に区別されており、本稿でも「減衰」の語を用いることとした。 (↔)

参考文献 5.1

- Alexander, L., Klug, H. P. and Kummer, E. (1948). “Statistical factors affecting the intensity of x-rays diffracted by crystalline powders,” *J. Appl. Phys.* **19**, 742–753. [doi: [10.1063/1.1698200](https://doi.org/10.1063/1.1698200)]
- de Wolff, P. M. (1959). “Particle statistics in x-ray diffractometry I. General theory,” *Appl. Sci. Res. Sect. B*, **7**, 102–112. [doi: [10.1007/BF02921902](https://doi.org/10.1007/BF02921902)]
- de Wolff, P. M., Taylor, J. M. and Parrish, W. (1959). “Experimental study of effect of crystallite size statistics on x-ray diffractometer intensities,” *J. Appl. Phys.*, **30**, 63–69. [doi: [10.1063/1.1734976](https://doi.org/10.1063/1.1734976)]
- Ida, T., Goto, T. and Hibino, H. (2009). “Evaluation of particle statistics in powder diffractometry by a spinner-scan method,” *J. Appl. Crystallogr.*, **42**, 597–606. [doi: [10.1107/S0021889809020378](https://doi.org/10.1107/S0021889809020378)]