(兵庫中央工業試験所*) (昭和30年9月26日受理)

X-Ray Diffractometer による工業分析法の研究

(I) 誤 差 に つ い て

萩 野 友 治・橋 詰 源 蔵・高 嶋 四 郎

Quantitative Analysis of Powder Mixtures by Geiger-Counter

X-Ray Diffractometer

I. The Research of the Error

YUJI HAGINO, GENZO HASHIZUME and SHIRO TAKASHIMA

(Central Research Institute of Industry, Hyogo Pref.)

Studies on the quantitative analysis of crystalline powder mixtures have been performed by many workers owing to the advent of Geiger-Counter X-Ray diffractometer. This report dealt with the standard measurement of mixtures of KCl and NaCl, the accuracy of this method and more accurate technique to be used for analytical method suitable in practical plant operation. The following precautions were found to be necessary for increasing the accuracy of the experiment: 1). The sample must be fine enough with sufficient mixing by grinding. 2). Large slit must be used. 3). The intensity must be calculated from the area of diffraction peak, also the height must be taken as the intensity when the effects of crystallite are negligibly small. Since it is difficult to prepare sample consisting of a homogenous mixture, it is recommended to take a mean value of several measurement in practical operation. Thus, the relative error of $\pm 11\%$ from a single estimation of a mixture of KCl and NaCl (1:1 by weight) was decreased to $\pm 5\%$ by taking the average of 5 measurements.

(Received September 26, 1955)

I 緒 言

X線廻折法による定量分析の研究は Clark, Reynolds によって始められてから写真法によって若干試みられて来たが、黒化度より廻折線の強度を求める際の誤差が大きくかつ測定に手数と時間を要するために賞用される迄には至らなかった。1947年頃よりガイガーカウンター式 X-Ray Diffractometer が製作されるに及びX線廻折による定量分析は前記の難点を克服し得るようになり、かつ構造異性をも含めた state analysis が可能である等の特色を有するために各国において急速に研究が進められている¹⁾。我国においても既に 岩井²⁾ による石英の分析に関する報告がある。

著者等も 1954 年末 Seifert の X-Ray Diffractometer を設置以来本法がその特色を発揮し得る分野の検討並びに本法を適用するに当って派生する種々の問題の解決法等に就いて一連の研究を続けている。

本報においては先ず本方法に於ける誤差の要因並びにこの対策等について検討し、実用的な測定方法を研究した結果を報告する。

装置の構造に関してはすでに Norelco 型についての紹介³⁾があり、著者等の使用したものもそれと大同小異であり詳細は省略するが主な諸元を列記すると

管球規格	60 KV 30 mA (封入管) 対陰極 Cu.
ゴニオメーター	半径 250 mm
スリット	0.05 mm ~ 2 mm 可変
計数管走査速度	2°, 1°, 1/3 °/min 3 段切換

* 神戸市須磨区上手崎町三丁目

計数率

30, 100, 300, 1000, 1000, 3000, 10000, 30000, count/sec.

(10000 count/sec 迄は X 線強度と計器の指示とは比例)

レートメーターの時定数 0.3, 1, 3, 10, sec

記録紙の走行速度 0.5, 1, 2, cm/min

本実験に用いた X 線は CuK_α 線で、フィルタはニッケル箔を用いた。

II 実 験

X-Ray Diffractometer による定量分析は要するに結晶性粉体に X 線を照射して、各物質により廻折される X 線の強度比からその混合比を求めることであり、分析の誤差を論ずる場合も廻折 X 線の強度比に認められる誤差を検討すれば足りる。

NaCl-KCl 混合系の分析。著者等は先ず結晶形も簡単に取扱い易い、NaCl-KCl 混合系の分析を対象として選んだ NaCl, KCl の特級試薬を粉砕し 300 メッシュの篩を通した後 1:1 の重量比に約 1 時間混合磨砕したものについての廻折図を第 1 図に示す。

両者の混合比が変化すれば NaCl と KCl の廻折線の強度比が変化し、それらの間に次の関係が成立する¹⁾。

$$W_{\text{KCl}}/W_{\text{NaCl}} = K \cdot I_{\text{KCl}}/I_{\text{NaCl}}$$

故に予め混合比既知の試料について適当な廻折線を選び強度比、混合比間の検量線亦は比例恒数を求めておけば混合比未知の試料の強度比の測定より混合比が判る。

またある物質中の KCl の含有率を決定し度い場合は試料に適当な割合の NaCl を添加して廻折強度比を測定

第1図 KCl, KCl (1:1) の試料の廻折図

第2図

第3図

することによって目的を達する事が出来る。

いずれの廻折線を選ぶかは主として混合比によって決めるべきで、一例として NaCl-KCl 混合系において混合比 W_{KCl}/W_{NaCl} が比較的1に近い場合及び0に近い場合に適用すべき検量線を求めた結果を第2, 3図に示す。

図に見られる様に第2図は W_{KCl}/W_{NaCl} 0.05~10 の範囲、第3図は同じく 0.005~0.1 の範囲の測定に用いることが出来る。(Kの添字は用いた廻折線に対応する面間隔値を示す。)

誤差の要因。上述の分析において誤差を生ずる要因を列挙すると

1. サンプルに基づく誤差。
 - a). 混合の不均一による誤差。 b). 結晶の配向による誤差。 c). 結晶子の大きさに基づく誤差。
2. 機械的な誤差。
 - d). 電圧の変動による誤差。 e). 計数誤差。 f). 記録装置による誤差。
3. 計測に基づく誤差。
 - g). 強度測定誤差。

等があげられる。

第1表 強度比の再現性

同一試料面		異なる試料面
0.98		0.88
0.99		1.05
0.96		0.97
1.01		0.89
0.97		1.13
0.98		1.01
0.98	平均	0.99
0.00030	分散	0.0092

1. 試料に基づく誤差

先ず乳鉢で $W_{NaCl}/W_{KCl} = 1$ に十分混合磨砕した試料の同一部分について繰返し強度比を測定した場合と、混合比は同一の試料を別々に作成しその各々に就いて強度比を測定した場合における強度比の分散を求めた結果を第1表に示す。

両者の分散に極めて有意の差があり、本分析においては試料に基づく誤差が大きく、他の誤差は無視し得る事が判る。そこで試料中の混合の不均一および結晶の粒度に基づく配向の有無が誤差に及ぼす影響を検討するために、予め300メッシュを通過したNaClおよびKClを1:1の比に混合し、乳鉢で混合磨砕を続け、5, 20, 40, 8, 120分後にそれぞれサンプリングして、各々6個の試料を作り、第1図に示した廻折図を求め、 I_{KCl}/I_{NaCl} を200, 220, 222の廻折について測定すると共にKCl, NaClの200の強度を1として220, 222の強度を求めた結果を第2表に示した。猶これ等の値は6個の測定値の平均である。

第2表 混合磨砕時間による強度比の変化

時間分	I_{KCl}/I_{NaCl}			I/I_0			
	200	220	222	200	220	220	222
5	0.83	1.11	1.46	0.59	0.19	0.45	0.10
20	0.86	1.21	1.51	0.68	0.22	0.49	0.13
40	0.98	1.20	1.54	0.73	0.24	0.52	0.15
80	0.98	1.30	1.56	0.75	0.24	0.56	0.15
120	0.99	1.25	1.65	0.83	0.30	0.60	0.19
Hanawalt の表による強度比				0.60	0.14	0.83	0.33

なお混合磨砕時間ごとの測定値の分散を200の廻折強度比について示すと第3表のようになる。

第2表で明かなようにKClとNaClの廻折強度比は混合磨砕が進むに従って大きくなり、約40分で略一定になるようである。またKClおよびNaClの異なる指数の廻折強度比も変化し略完全に磨砕されていると考え

第3表 混合磨砕時間ごとの測定値の分散

時間分	1	2	3	4	5	6	平均	分散
5	0.86	0.80	0.88	0.80	0.88	0.79	0.83	1.86×10^{-3}
10	0.88	0.87	0.87	0.86	0.83	0.86	0.86	0.30×10^{-3}
40	0.97	1.02	1.00	0.98	0.97	0.95	0.98	0.62×10^{-3}
80	1.01	0.97	0.98	0.96	0.95	1.00	0.98	0.50×10^{-3}

られる 120 分の試料についての相対強度が Hanawalt の表にある値とは明かに異っている。その原因は目下不明である。

また第 3 表の各測定値の分散では混合磨砕時間によって分散に差があるとは云えなかった。

更に試料の混合磨砕時間の強度比に及ぼす影響を明瞭に観察するために、ゴニオメーター上のガイガー管の前方にフィルムを置き（第 4 図）、15, 30, 60, 120 分磨砕した試料について写真をとった（第 5 図）。その結果 300 メッシュを通過したものでも 15, 30 分間の磨砕では粒度が大で多くの斑点が現れており、60 分以上磨砕した試料では完全な ring になっているのが見られ、前述の強度比より推定した必要磨砕時間と一致した。

第 4 図

以上から測定の精度を上げるためには 40~60 分間の磨砕が必要であると思われる。(Alexander 等は 5μ 以下と報告している)。

これ等混合の不均一或いは結晶子が大き過ぎて斑点を生じる場合の誤差を小さくする方法として、スリット巾を大きくする事が考えられる。

混合比 1:1 の種々の試料について、スリット巾を 2.0 mm, 0.5 mm とした場合の相対強度を比較すると第 4 表のようになった。

第 4 表 スリット巾を変えた場合の精度

スリット巾	2.0	0.5
	0.98	1.05
	1.01	1.12
	0.97	0.96
	0.99	0.94
	0.98	0.99
	0.97	0.96
平 均	0.98	1.00
分 散	3.0×10^{-4}	4.6×10^{-3}

両者の分散には有意の差があり、スリット巾を大きくした方が精度が良くなると云える。但しスリット巾を大きくすると相隣り合う廻折線の分離が悪くなり後述するように正確さの点で問題を生じる場合がある。

次に KCl と NaCl の完全な混合法の一つとして熔融混合を試みた。すなわち白金皿上に等量の KCl, NaCl をとり之を熔融した後急激に冷却して得た半透明の固体を粉碎して作った試料に就いて測定した結果、此の場合、KCl, NaCl の 200 の廻折線の巾が前述の試料の場合よりも大きく、急激な析出のために結晶子が極めて小さくなっているのが認められた。(第 6 図)*

15 分間

30 分間

60 分間

120 分間

第 5 図

* 註. ここで注意すべきは、廻折線のひろがりや粒子の大きさだけではなく固溶体の存在にも基因する事である。一般にイオン半径が相当に異なる場合には、固溶体を作り難いとせられている。

KCl, NaCl においては、 $K^+ \cdots 1.33 \text{ \AA}$, $Na^+ \cdots 0.95 \text{ \AA}$ なるイオン半径を有する。これらの値は相当に異っていて、固溶体が生成しても不安定であると思われるが、この点についての詳細は別の機会に検討する。

第5表 等量熔融混合物の強度比

	KCl 200		NaCl 200		I_{KCl}/I_{NaCl}	
	高さ	半価巾	高さ	半価巾	高さ	面積
1	7.7	0.60	8.3	0.47	0.94	1.16
2	7.3	0.59	7.7	0.49	0.95	1.14
3	7.8	0.59	8.2	0.48	0.96	1.18
4	8.1	0.58	8.4	0.49	0.96	1.13
5	7.8	0.57	8.2	0.49	0.95	1.14
			平均		0.95	1.15

高さ及び半価巾は相対値であり、単に乳鉢で磨砕した試料の半価巾は KCl, NaCl 共に 0.30~0.33 であった。猶面積は高さ半価巾の積より求めた。

第6図 熔融混合物より折出した試料の廻折図

この試料について強度比を測定した結果は第5表に示したように、強度として高さをとった場合と面積をとった場合とは異なった。

このように廻折線が拡がる場合には強度としては当然面積をとるべきであるが、その強度比は 1.15 となり前述の 0.99 とは明かに有意の差が認められる。

この原因として熔融中の蒸発による事が考えられるので K, Na の分析を行った結果は Na...19.2%, K...26.6%より KCl:NaCl=1.03:1.00 で、誤差の範囲内で混合比は 1:1 であり、かつその試料を 1 カ月放置した後再び強度比を測定した結果廻折線の拡がりには減じその強度比が 1.03 に変化していたのでこの場合のように結晶に歪を生じている場合等には注意を要する。

2. 機械的誤差

著者等の使用した装置について一次電源電圧の変動に基ずく誤差を検討するために NaCl の 200 の廻折線を用い、一次電圧が規定の 220 V の際の強度が 430 count/sec になるように調整し、次いで電圧を 230 V に上げ更に 210 V に下げた際の強度変化を記録したのが第7図である。

この結果一次電圧の変動 ± 10 V に対し強度比の変動は $\pm 5\%$ 以下であった。

計数管の走査速度を 1/3, 1 度/分(θ)

レートメーターの時定数を 1, 10 秒

第7図 一次電圧の変動による強度変化

次に測定条件、すなわち計数管の走査速度、計数率およびレートメーターの時定数の値を種々変えれば、測定値の正確さ、信頼性も当然異って来ると思われる。

例えば、走査速度を大にすれば、測定に要する時間は短縮されるが、廻折線の分離が悪くなり、時定数を

大きくすれば、X線強度の統計的変動に基ずく誤差を小さくする事が出来るが、また廻折線の分離が悪くなる共にその形状に対する忠実性も低下する。計数率を大にすれば強度の統計的変動は小さくなるが、計数管の寿命は短くなる。

以上の諸点を考慮して実用的な測定条件を求めるために次の実験を行った。

計数率を 1000, 3000 count/sec

を各々組合せた 8 種の条件で混合比 1:1 の同一試料面について測定を 5 回づつ、繰返した結果を第6表に示す。

第6表 計数誤差

	A	B	C	D	E	F	G	H
走査速度 度/分	1/3			1				
時定数 sec	1		10		1		10	
計数率 count/sec	3000	1000	3000	1000	3000	1000	3000	1000
1	1.00	0.99	0.99	1.00	0.97	0.96	0.98	0.99
2	0.99	0.97	1.00	0.97	0.97	0.96	0.96	1.01
3	0.95	0.97	0.98	0.95	0.66	0.98	0.97	1.01
4	0.99	0.96	0.98	0.96	0.99	0.97	0.98	0.99
5	1.00	1.02	0.96	0.99	0.98	1.00	0.97	1.00

第5表の分散分析を行った結果有意の差は認められなかった。

分析に要する時間の短縮、計数管の寿命等を考慮して F の測定条件が実用的であると考えられる。

亦自記装置を用いた記録法と手働法とを混合比 1:1 の同一試料面に就いて適用した結果を第7表に示す。

両者の分散には極めて有意の差が認められ手働法の方が精度がよいと云える。

此の場合平均値にも有意の差が認められるが、之は記録法に用いた測定条件(第5表F)では第1図に示した NaCl の (1:1) の廻折線と KCl の 200 の廻折線の分離が充分でなく、手働法では完全に分離したためではないかと考えられる。

第7表 手働法と記録の比較

	手働法	記録法
1	0.99	1.01
2	0.99	1.03
3	0.97	1.02
4	0.98	0.98
5	0.98	1.03
6	0.99	1.00
7	0.97	1.04
8	0.98	1.01
9	0.99	0.99
10	0.98	1.01
平均	0.98	1.01
分散	5.4×10^{-5}	2.6×10^{-4}

3. 計測に基ずく誤差

強度の測定方法として高さを用いる場合および面積を用いる場合の二つがある。特に第8図のように相隣り合う廻折線が充分に分離されない場合高さは A, B 等の測

第8図 高さの測定法 混合比を異にする場合の誤差。以上はすべて KCl, NaCl の混合比 1:1 の試料について論議して来たが、混合比 9:1 の場合について KCl, NaCl の 200 の廻折線を用いて測定した結果を第8表に示す。

第8表 混合比を異にする場合

9:1	1:1	1:9	
9.6	1.01	0.113	
8.7	0.97	0.112	
8.4	0.98	0.109	
8.7	0.96	0.104	
8.5	0.95	0.111	
9.2	1.00	0.110	
8.6	1.02	0.113	
8.7	0.98	0.114	
9.2	1.05	0.110	
8.8	0.99	0.110	平 均
0.44	0.32	0.0036	標準偏差

すなわち混合比 1:10~10:1 の範囲では各強度比の測定における誤差は $\pm 10\%$ 以下 (95% 限界) である。

更に混合比が大きいか或は小さい時には誤差が大きくなるので、第3図に示したように適当な廻折線を選んで測定する必要がある。

III 要 約

X-Ray Diffractometer を用いて結晶の混合比を定量する場合の誤差の問題を KCl~NaCl 混合系を用いて検

定法が考えられるが、本実験においては何れをとっても強度比には殆んど差が認められなかった。

また面積を採用する場合には記録紙の走行速度を十分大きくして、半価巾の測定精度を上げる必要がある。

討した結果、本定量法においては、試料に基づく誤差が極めて大きく、特に結晶子の大きすぎる場合や結晶子の大きさの異なる二成分の混合する場合は精度や正確が低下し易い。精度を上げる為には KCl~NaCl 混合系では 40 分以上磨砕混合する必要がある。

測定条件としては、計数管走査速度 1 度/分、レートメーターの特定数 1~3 秒、計数率 1000 カウント/秒、スリット巾は各廻折線の分離を著しく悪くしない範囲で成可く大きくとる等が実用的なものと思われる。

このようにして測定しても各測定値の誤差は漸く $\pm 10\%$ 以下の程度である。しかし一回の測定は僅か数分で完了する故、数回の測定値の平均を求めて精度を上げる事が出来る。

混合比の定量限界は、

各々の 200 の廻折線を用いた場合 $W_{KCl}/W_{NaCl} = 0.05$ 10:1, KCl の 200 と NaCl の 111 を用いた場合 0.005 ~ 0.1 である。

著者等は引続き本分析法の特色を特に発揮し得るような問題に対してこれを適用すべく研究を続行中である。

本研究実施に当り種々の助言と激励を賜った大阪大学角戸正夫氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) L. Alexander, Harold. P. Klug : *Anal. Chem.*, **20**, 886 (1948).
L. Alexander, Harold. P. Klug, E. Kummer : *Anal. Chem.*, **20**, (1948).
G. L. Clark, W. F. Loranger, S. J. Bodnar : *Anal. Chem.*, **26**, 1413 (1954).
L. Alexander, H. P. Klug : *Appl. Phys.*, **19**, 742 (1948). 等がある。
- 2) 岩井他：窯協，**59**, 432 (195).
- 3) 篠田：高分子，**4**, 107 (1955).
高野，飯高：鉱物学雑誌，**2**, 214 (1955).