

粉末 X 線回折法による酸化鉄の定量分析

渥美 太郎*¹, 大毛 信吾*², 出川 強志*²

Quantitative Analysis of Iron Oxides using Powder X-ray Diffraction Technique

Taro ATSUMI, Shingo OHKE and Tsuyoshi DEGAWA

Iron oxides such as wuestite, magnetite and hematite were analyzed by a powder X-ray diffraction system consists of a Cu X-ray source and a one-dimensional semiconductor detector. In this system, a pulse height analyzer (PHA) is also useful to not only cut off continuous X-rays also reduce influence by fluorescent X-rays from the samples containing iron. By adjusting a lower energy level of the PHA, it is possible for the samples to obtain an X-ray diffraction pattern with high peak to background ratio. A semi-quantitative analysis was successfully performed for a two-phase mixture of magnetite and hematite. However the quantitative values of the two-phase mixtures containing wuestite were in no agreement with the respective target values. A correction equation derived from the quantitative results of the two-phase mixtures was of use to determine the quantity of wuestite, magnetite and hematite in the three-phase mixture.

KEYWORDS : Powder X-ray diffraction, Iron oxide, One-dimensional semiconductor detector, Pulse height analyzer, Semi-quantitative analysis

1. はじめに

粉末 X 線回折法は固体サンプルに照射した X 線が原子の周りにある電子によって散乱, 干渉して起こる回折を解析し, 含まれる相の同定(定性)や定量を行う方法である. 非破壊で分析できるため, 金属, セラミックス等に対して広く用いられている.

X 線回折法で使用する X 線管球のターゲットはサンプルによる X 線の吸収や必要な面間隔の範囲, 精度などを考慮して決めなければならない. 表 1 にターゲットの特性 X 波長, K 系列吸収端波長と

用途を示す. 通常はターゲットに銅を選択し, 回折には強度の強い特性 X 線である Cu K_α 線を用いる. 回折に用いる X 線の波長がサンプルを構成する元素の吸収波長端よりもわずかに短い場合, その元素が入射 X 線により励起されて蛍光 X 線が発生する. X 線管球に銅ターゲットを用いた場合は鉄系のサンプルの測定の際に蛍光 X 線によってバックグラウンドが大きくなり, ピークとバックグラウンドの強度比(P/B 比)が低下する. このため鉄系サンプルを測定する場合には, X 線管球を鉄やコバルト管球に変えることが望ましいが, 測定の利便性は失われる.

通常の X 線回折装置では, 全ての測定の X 線源

*1 物質工学科(Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering), E-mail: atsumi@oyama-ct.ac.jp

*2 技術室(Technical Office)

表 1 X線管球のターゲットの特性X線波長¹⁾と用途

ターゲット	特性X線波長(Å)			K系列吸収端波長(Å)	用途
	K α_2	K α_1	K β		
Cu	1.544390	1.540562	1.392218	1.38059	鉄系試料以外の試料の測定
Co	1.792850	1.788965	1.62079	1.60815	鉄系試料の測定(バックグラウンドは高いが、強度が強い)
Fe	1.939980	1.936042	1.75661	1.74346	鉄系試料の測定に最適
Cr	2.293606	2.28970	2.08487	2.07020	鉄系試料の応力測定(バックグラウンドは低い、強度が弱い)
Mo	0.713590	0.709300	0.632288	0.61978	鉄鋼試料および透過法で吸収係数の大きな試料の測定

に銅ターゲットを用い、発生した強度の強い Cu K α 特性 X 線の回折を分析に利用する。このとき同時に発生する連続 X 線や Cu K β 線は測定の妨げとなる。連続 X 線はバックグラウンドとなり、P/B 比を悪化させる。Cu K β 線の強度は K α 線の約 1/4 と比較的強いので、K β 線を除去しなければ K α 線と K β 線の回折線が同時に観測されて解析が困難となる。そのため測定の際は必要以外の波長の X 線を取り除く単色化を行う。X線検出器がシンチレーションカウンターの場合、単色化に用いられる結晶モノクロメーターは Cu K β 線や連続 X 線を除去すると同時に鉄系サンプルからの蛍光 X 線も除去することができる。近年、X線の検出に半導体 1 次元検出器が用いられるようになり、従来のシンチレーションカウンター等と比較して高速、高感度の測定が可能になった。しかし半導体 1 次元検出器では従来の結晶モノクロメーターを使用することができないので、Cu K β 線の除去には Ni フィルターを用い、蛍光 X 線の低減には波高分析器 (PHA) が用いられる。

本研究では半導体 1 次元検出器を用いた X 線回折装置によるウスタイト(FeO)、マグネタイト(Fe₃O₄)、ヘマタイト(Fe₂O₃)の測定において、蛍光 X 線の影響を低減させるための最適な PHA 設定条件を決めることを目的とした。この条件を用いて、ウスタイト、マグネタイト、ヘマタイト混合物の準定量法による定量分析を検討した。

2. 原理

2.1 測定原理

半導体 1 次元検出器は、X 線の照射による半導体固体内部の電離作用を利用した高速検出器であ

る。半導体検出素子はエネルギー分解能と高速応答性に優れており、これがストリップ状に複数の素子が 1 次的に配列されていることで、さらなる高速測定が可能となっている。半導体 1 次元検出器の測定原理を図 1 に示す。

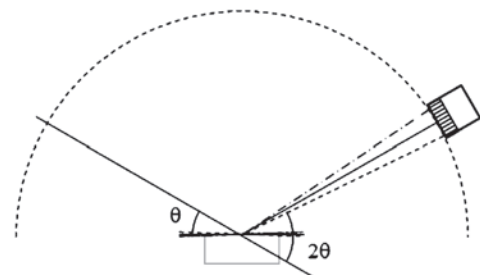


図 1 半導体 1 次元検出器の測定原理

集中法光学系に半導体 1 次元検出器を用いた場合、図 1 に示すように入射 X 線の角度 θ に対して 2θ の位置にある半導体素子によって測定が行われると同時に、その素子の前後に 1 次元に整列した素子によって $2\theta \pm$ 数° の測定も行われる。素子の数だけ測定が行われ、それらの値が積算されるため、X 線強度は従来のシンチレーションカウンターやプロポーションナルカウンターに比べて数十倍となる。この半導体 1 次元検出器の特性が発揮されるのは集中法光学系による測定でサンプルに強い配向性がない場合である。

図 2 に半導体 1 次元検出器を用いた集中法光学系を示す。入射側、受光側のソラスリットはアンブレラ効果(垂直発散)を低減させる。入射側、受光側の散乱防止スリットは発散スリットのエッジによる散乱 X 線や低角測定時の直接 X 線などの検出器への入射を防ぐためのものである。半導体

検出器用の結晶モノクロメーターは強度減衰率が極めて大きいことから、高速測定の利点が失われる。このため半導体1次元検出器を使用する場合、Cu K_β線の除去にはNi フィルター、蛍光 X 線の影響の低減には PHA が用いられる。

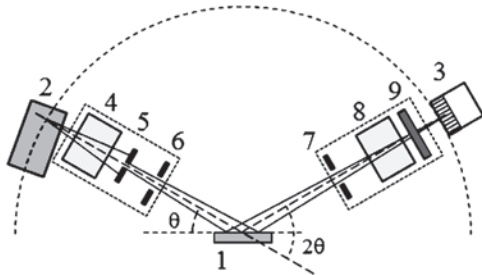


図2 半導体1次元検出器を用いた集中光学系

1. サンプル, 2. X線源, 3. 半導体1次元検出器, 4, 8. ソラーズリット,
5. 発散スリット, 6, 7. 散乱防止スリット, 9. Ni フィルター.

図3にPHAの原理を示す。検出器から生じるパルスの波高は入射X線のエネルギーに比例するので、エネルギーの上限値(UL値)と下限値(LL値)を設定することで不要なパルスを除去し、必要なパルスを計数することができる。鉄系サンプルからの蛍光X線は約7 keVと、Cu K_α線のエネルギー約8 keVに非常に近い。PHAを用いてCu K_α線と蛍光X線を完全に分離することは困難であるが、LL値を上げてエネルギー幅を狭めることによって、蛍光X線の影響をある程度軽減することができる。

本研究で単色化方法の比較として用いた、シンチレーションカウンターとモノクロメーターの集

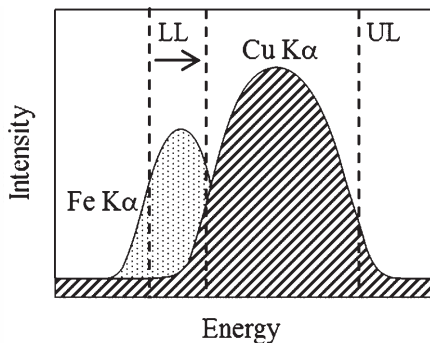


図3 波高分析器の原理

中光学系を図4に示す。シンチレーションカウンターは0次元検出器であり、データ測定の手数が半導体1次元検出器と比較して大きく劣るが、単色化に分光結晶による回折を利用したモノクロメーターを用いることができる利点がある。結晶モノクロメーターは連続 X 線、蛍光 X 線、K_β線をほぼ完全に除去でき、また K_α線の減衰率が Ni フィルターや PHA の場合と比較して小さい。

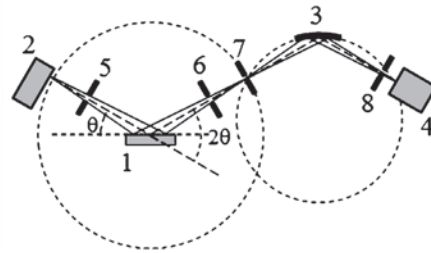


図4 シンチレーションカウンターとモノクロメーターを用いた集中光学系

1. サンプル, 2. X線源, 3. モノクロメーター, 4. シンチレーションカウンター, 5. 発散スリット, 6. 散乱スリット, 7, 8. 受光スリット.

2. 2 定量分析 (準定量)

準定量はマトリクスフラッシング法、RIR法とも呼ばれ、参照物質に対する強度比を用いて含有相の重量比を求める方法である^{2,3)}。検量線が不要で、リードベルト法のように結晶学の知識や解析ノウハウが必要ない簡便な方法である。

サンプルに相 A, B, C, …が含まれるとする。準定量では、相 A の重量分率 X_Aは以下のように表される。

$$X_A = \frac{I_A k_A}{I_A k_A + I_B k_B + I_C k_C + \dots}$$

ここで、I は各相の X 線のメインピーク強度、k はその純粋な相と参照物質とを重量比 1:1 で混合したときのメインピーク強度の比である。通常、k には、参照物質に α-Al₂O₃ (NIST SRM 676)を用いた参照強度比(Reference Intensity Ratio : RIR)が用いられる。多くの物質の RIR は ICDD (International Centre for Diffraction Data)の PDF(Powder Diffraction Files)に掲載されている。

3. 方法

試薬には FeO (高純度化学, 純度 99.9 %, 180 μm 以下), Fe₃O₄ (キシダ化学, 純度 90 % 以上), Fe₂O₃ (和光純薬, 純度 95 % 以上) を用いた。FeO は粒度が荒いため, アルミナ乳鉢を用いて粉碎してから使用した。定量分析は 2 相混合サンプルと 3 相混合サンプルについて行った。2 相混合サンプルは FeO-Fe₃O₄, FeO-Fe₂O₃, Fe₃O₄-Fe₂O₃ のそれぞれに対して重量比で 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1 のものを作製した。3 相混合サンプルは FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ の重量比が 10:45:45, 40:20:40, 40:40:20, 90:5:5 のものを作製した。

測定には PANalytical 製 X 線回折装置 Empyrean を用いた。入射 X 線として Cu K α 線を用い, Cu K β 線は Ni フィルターを用いてカットした。集中光学系で測定を行い, 半導体 1 次元検出器を使用した。スキャン範囲は 2θ で $10 \sim 120^\circ$ とし, ステップサイズが約 0.5° になるようスキャンステップ時間を調節した結果, 測定時間は 2 分 46 秒であった。鉄を含まないサンプルの測定における PHA の設定は, LL 値が 25 %, UL 値が 80 % である。本研究では, UL 値を固定したまま LL 値を 25, 35, 40, 45 % と変化させて測定を行った。

比較としてリガク製 X 線回折装置 Ultima IV を用いた測定も行った。Cu K α 線を用い, 単色化に結晶モノクロメーター, 検出器にシンチレーションカウンタを用いた。Empyrean による測定同様, 集中光学系, スキャン 2θ 範囲を $10 \sim 120^\circ$ とした。スキャン速度は $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ とした。

全てのデータ解析には Empyrean 付属のソフト, High Score Plus を用いた。ピークの帰属のための PDF の自動検索条件を RIR 値が記載されているもののみとしたので, ピークに一致する PDF の決定と同時にソフトウェアが自動で準定量を行う。FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ の PDF はそれぞれ複数存在し, 特に FeO, Fe₃O₄ では, PDF によって RIR が大きく異なる。自動検索によって選択された最も一致する PDF は混合比によって異なる場合があり, 選ばれた PDF の RIR によっては定量値の計算に大きく影響する場合がある。そこで本研究では各相の PDF に 2 相系サンプルの自動検索において最も出現頻度の高かったものを用い, RIR を固定して準定量を行った。

4. 結果および考察

4. 1 PHA の設定

X 線回折装置 Empyrean で PHA の LL 値設定を変えて FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ を測定したときのメインピークの相対強度をそれぞれ図 5~7 の(a)~(d)に, 比較としてモノクロメーターを用いた X 線回折装置 Ultima IV による結果を (e) に示す。

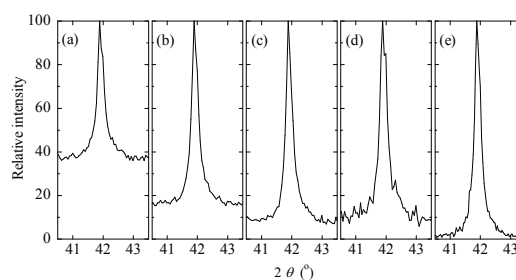


図5 FeO のメインピークの相対強度 PHA の LL 値 (a) 25 %, (b) 35 %, (c) 40 %, (d) 45 %. (e) モノクロメーター。

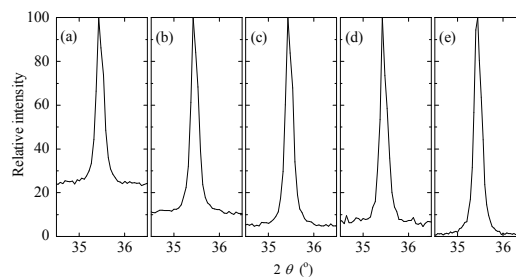


図6 Fe₃O₄ のメインピークの相対強度 PHA の LL 値 (a) 25 %, (b) 35 %, (c) 40 %, (d) 45 %. (e) モノクロメーター。

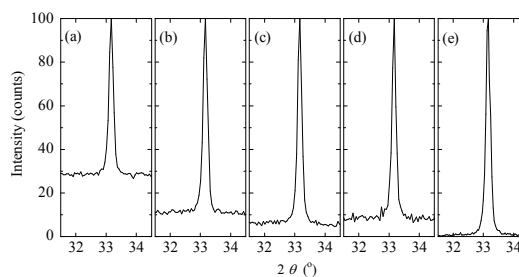


図7 Fe₂O₃ のメインピークの相対強度 PHA の LL 値 (a) 25 %, (b) 35 %, (c) 40 %, (d) 45 %. (e) モノクロメーター。

図に見られるように、通常の測定の際に設定されているLL値25%では蛍光X線によってベースライン強度が増加しているため、P/B比が小さい。LL値を増加させると蛍光X線の影響は減少し、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ともにLL値が40%のときにP/B比が最大になった。図8に示すように、LL値を増加させることで蛍光X線を除去すると同時にCu K_α線も一部除去されるため、メインピークのX線強度も減少する。このため各サンプルでLL値を45%に設定すると、ベースライン強度の減少をピーク強度の減少が上回り、P/B比が低下する。以上の結果からX線回折装置EmpyreanでFeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃の測定を行う際の最適なPHAのLL値は40%であることがわかった。

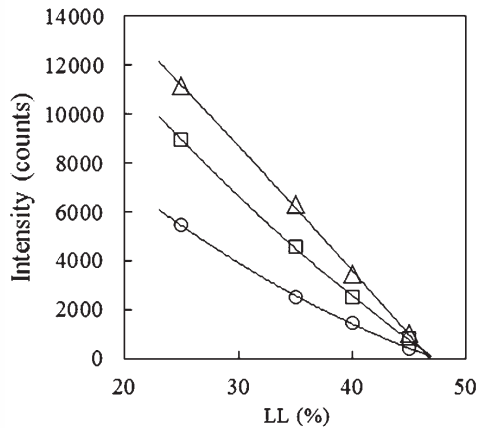


図8 PHAのLL値とメインピーク強度との関係
(○) FeO, (Δ) Fe₃O₄, (□) Fe₂O₃.

X線回折装置Empyreanの半導体1次元検出器ではモノクロメーターを使用することができないため単色化方法の違いのみを比較することはできないが、参考として図5~7(e)にX線回折装置Ultima IVによるシンチレーションカウンターと結晶モノクロメーターを用いた測定結果を示した。結晶モノクロメーターによる単色化の方がPHAよりも蛍光X線が除去された高いP/B比の回折パターンを得ることができる。X線回折装置Empyreanによる測定はUltima IVよりも測定時間とX線強度の点で有利であり、LLを40%に設定した測定条件において測定時間が約1/20で約3倍のX線強度が得られた。

4.2 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃混合サンプルの定量分析

Fe₃O₄-Fe₂O₃混合サンプルの準定量を行う際、Fe₃O₄のRIRに4.99 (PDF 01-089-3854), Fe₂O₃のRIRに3.11 (PDF 01-080-5405)を用いた。Fe₃O₄の定量値を混合比に対してプロットしたものを図9に示す。X線回折装置Empyreanの定量結果(図中○)とUltima IVによるP/B比の高いデータから求められた定量結果(△)は良く一致している。したがってEmpyreanのPHAのLL値を40%にすることによって、定量分析に影響がないレベルまで蛍光X線の影響を除去できているといえる。両測定装置の結果ともにFe₃O₄の定量値は含有量に対して直線的に増加しているが、Fe₃O₄量の増加とともに定量値と含有量にずれが生じている。したがって単色化方法に依らず、Fe₃O₄-Fe₂O₃混合サンプルに対して準定量によるおおよその定量分析は可能であるが、Fe₃O₄含有量が増加するとその値は小さく見積もられることがわかった。

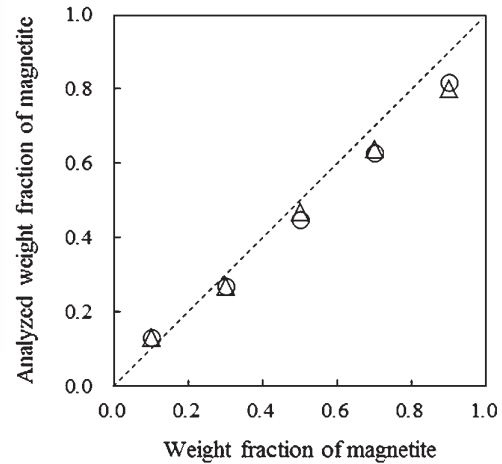


図9 Fe₃O₄-Fe₂O₃サンプルにおけるFe₃O₄の含有量と定量値との関係
(○) Empyrean, (Δ) Ultima IV.

FeO-Fe₃O₄混合サンプルの定量結果およびFeO-Fe₂O₃混合サンプルの定量結果をそれぞれ図10と11に示す。FeOのRIRには4.99 (PDF 01-074-1885)を用いた。FeOを含むサンプルの場合は、X線回折装置Empyreanの定量結果(図中○)とUltima IVの定量結果(△)の間にばらつきが見られた。また両測定装置ともにFeOの定量値と含

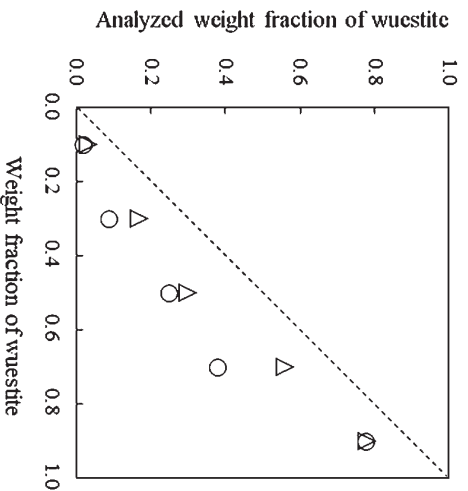


図 10 FeO-Fe₃O₄ サンプルにおける FeO の含有量と定量値との関係

(○) Emptyrean, (△) Ultima IV.

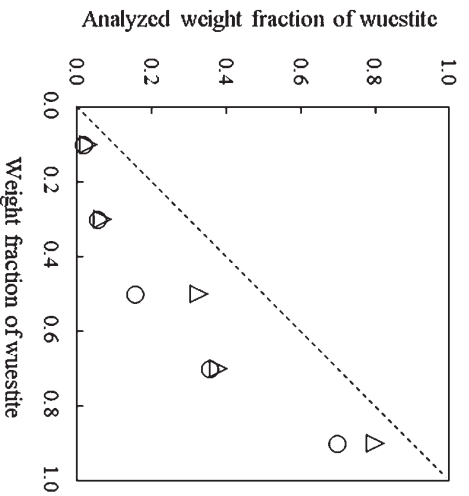


図 11 FeO-Fe₂O₃ サンプルにおける FeO の含有量と定量値との関係

(○) Emptyrean, (△) Ultima IV.

有量の差が大きく、FeO 含有率が 0.5 以下の場合定量値は含有量の半分以下となった。このように単色化法に依らず、FeO を含む混合サンプルを定量することは不可能であった。これまでに酸化鉄混合物の定量分析において選択配向の影響を防ぐために、複数の回折線の強度を用いる方法⁴⁾が報

告されている。本研究においても FeO のへき開や異方成長によって引き起こされる選択配向が定量値のずれの一因と考えられるが、それだけではこの大きなずれを説明できない。今後、この原因について詳しく検討する必要がある。

4. 3 定量値の補正

FeO を含む混合サンプルにおいて、準定量による定量値と混合割合との間に大きな差が生じた。ここでは 2 相混合サンプルにおける定量値を用いて補正式を決定し、3 相混合サンプルの混合比を見積もることを試みた。

実際の FeO 含有率を X_{FeO} 、準定量によって求められた含有率を X'_{FeO} とし、その差を

$$\Delta X_{\text{FeO}} = X_{\text{FeO}} - X'_{\text{FeO}}$$

とする。X 線回折装置 Emptyrean による測定から得られた FeO-Fe₃O₄、FeO-Fe₂O₃ サンプルのデータを用いて ΔX_{FeO} を計算し、 X'_{FeO} に対してプロットしたものを図 12 に示す。この ΔX_{FeO} の X'_{FeO} に対する変化は Fe₃O₄ や Fe₂O₃ に依存しないと仮定し、 X_{FeO} が 0 および 1.0 のとき ΔX_{FeO} の値をゼロとしてデータの曲線近似を試みた。 ΔX_{FeO} が生じる原因が不明なため、ここでは適当な関数を用いてフィッティングを繰り返し、決定係数の高いものを探した。図 12 に曲線で示した式は、

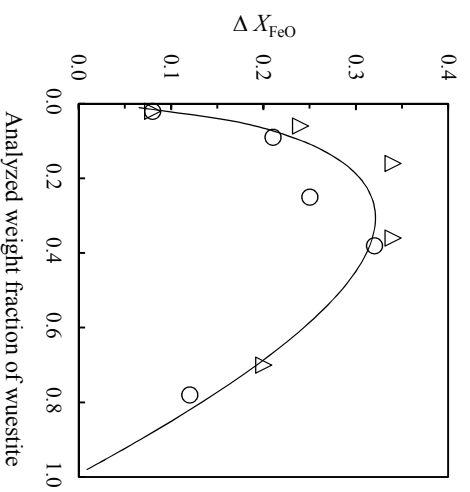


図 12 Emptyrean で測定した場合の FeO の含有量と定量値との差

(○) FeO-Fe₃O₄, (△) FeO-Fe₂O₃.

$$\Delta X_{\text{FeO}} = 2.528 \left(X'_{\text{FeO}} \right)^{0.7} - 2.524 X'_{\text{FeO}} - 0.010 \quad (1)$$

であり、決定係数は $R^2 = 0.9668$ で今回フイッチャインダした曲線の中で最大であった。

図13には Ultima IV によるデータから計算した ΔX_{FeO} を X_{FeO} に対してプロットしたものを示すが、図12と比較してデータのばらつきが大きく、曲線フイッチャインダで式を決定することができなかった。そこで、Emptyrean と同様な式と仮定してフイッチャインダを行った。図中の曲線の式は、

$$\Delta X_{\text{FeO}} = 1.646 \left(X'_{\text{FeO}} \right)^{0.7} - 1.638 X'_{\text{FeO}} - 0.001 \quad (2)$$

決定係数は $R^2 = 0.8332$ である。

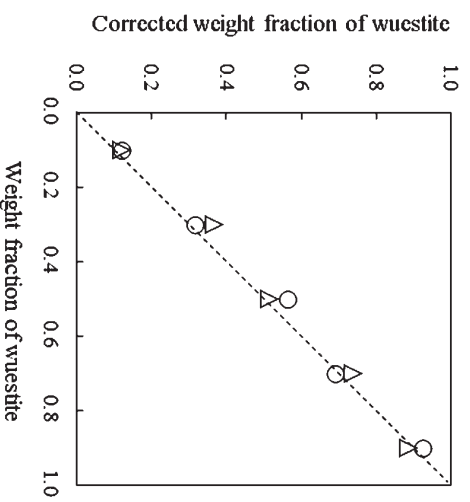


図14 Emptyrean で測定した FeO の定量の補正
(○) FeO-Fe₃O₄, (△) FeO-Fe₂O₃.

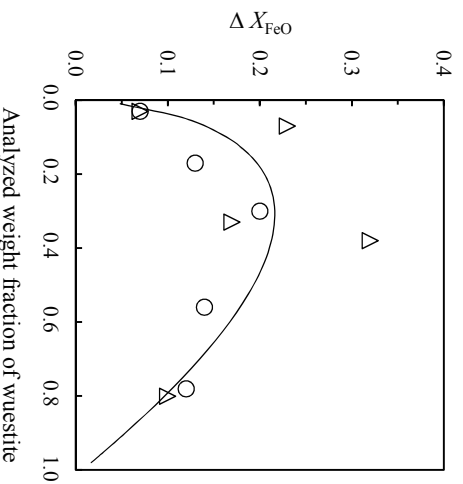


図13 Ultima IV で測定した場合の FeO の含有量と定量値との差
(○) FeO-Fe₃O₄, (△) FeO-Fe₂O₃.

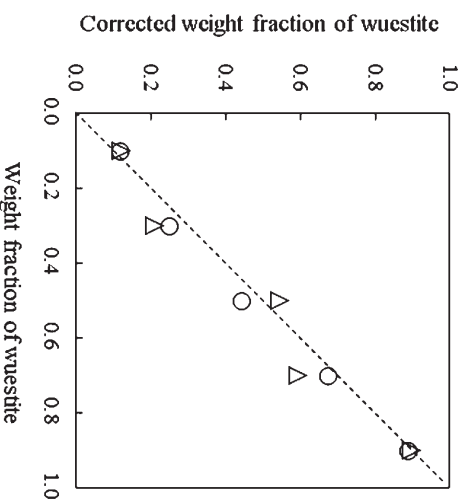


図15 Ultima IV で測定した FeO の定量の補正
(○) FeO-Fe₃O₄, (△) FeO-Fe₂O₃.

(1)式を用いて Emptyrean で測定した FeO-Fe₃O₄ および FeO-Fe₂O₃ の定量値を補正したものを図14に示す。補正した値はほぼ混合割合と等しくなっていることがわかる。同様に(2)式を用いて Ultima IV で測定した FeO-Fe₃O₄ および FeO-Fe₂O₃ の定量値を補正したものを図15に示す。Ultima IV の場合は FeO の混合割合が 0.3~0.7 のときに補正値のばらつきが大きいのが、これは補正式の決定係数が小さいことが原因と考えられる。

この補正を、FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ 混合サンプルの定

量分析に適用した。最初に FeO の準定量によって求められた含有率 X_{FeO} と(1)または(2)式を用いて含有率 X_{FeO} を求めた。次に、Fe₃O₄ と Fe₂O₃ の含有率について補正を行った。図9に示した Fe₃O₄-Fe₂O₃ の定量結果より、準定量によって求められた Fe₃O₄ の含有率 X_{FeO4} と実際の含有率 X_{FeO4} との関係は、Emptyrean の場合、

$$X_{\text{FeO4}} = 1.146 X'_{\text{FeO4}} - 0.027 \quad R^2 = 0.997 \quad (3)$$

Ultima IV の場合,

$$X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1.167 X'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 0.039 \quad R^2 = 0.998 \quad (4)$$

である. FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ 混合サンプルにおいても準定量により求められた Fe₃O₄ と Fe₂O₃ の比は Fe₃O₄-Fe₂O₃ 混合サンプルのときと変わらないと仮定し, (3)または(4)式より Fe₃O₄ と Fe₂O₃ の含有比 $X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} / X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ を決定した. 最初に決定した FeO の含有率を除いた Fe₃O₄ と Fe₂O₃ の含有率 $1 - X_{\text{FeO}}$ と含有比 $X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} / X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ から, Fe₃O₄ の含有率 $X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ と Fe₂O₃ の含有率 $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ を決定した.

FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ 混合サンプルの混合割合と準定量で求めた含有率と補正した含有率とを図 16(Empyrean)と図 17(Ultima IV)において比較した.

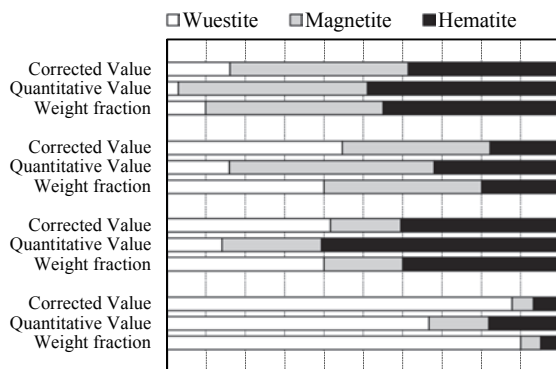


図 16 FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ の混合比と定量値およびその補正值との比較 (Empyrean による測定)

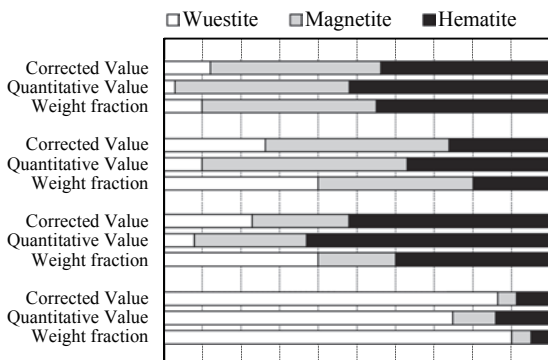


図 17 FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ の混合比と定量値およびその補正值との比較 (Ultima IV による測定)

準定量による定量分析では FeO の分析値は実際の含有割合よりも小さくなった. Empyrean で定量した値を補正した場合, 図 16 に見られるように, 混合割合に近い補正值を得ることができた. Ultima IV の場合, FeO の混合比が 40 % のサンプルで補正值と混合割合に大きな差が生じた. これは決定係数の低い(2)式を補正に用いているためである.

5. 結論

半導体 1 次元検出器を用いた粉末 X 線回折法によって酸化鉄を測定し, 蛍光 X 線の影響を最小にする PHA 条件を決定した. 得られた P/B 比はモノクロメーターを用いて得られたものには及ばないものの, 通常の測定の 3~4 倍であった. この PHA 条件を用いた Fe₃O₄-Fe₂O₃ 2 相混合サンプルの準定量では比較的良好な結果が得られたが, FeO を含む 3 相混合サンプルでは定量値と混合比との間に大きな差が見られた. モノクロメーターを用いた場合の定量分析も同様な結果であるため, この差は単色化法によるものではない. 2 相混合サンプルの準定量結果から補正式を作成し, 3 相混合サンプルの準定量値を補正したところ, およその混合比を求めることができた.

参考文献

- 1) B. D. Cullity: 新版 カリティ X 線回折要覧, p. 469-471, アグネ(1980)
- 2) F. H. Chung: Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis, Journal of Applied Crystallography, Vol.7, pp.519-525 (1974)
- 3) F. H. Chung: Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principle of X-ray Diffraction Analysis of Mixtures, Journal of Applied Crystallography, Vol.7, pp.526-531 (1974)
- 4) R. R. Biederman, R. F. Bourgault, and R. W. Smith: Quantitative X-ray Diffraction Phase Analysis of the Oxidation of Steel by A Direct Comparison Method, Advances in X-Ray Analysis, Vol. 17, pp.139-149 (1974)

【受理年月日 2015年 9月30日】