

# X線回折法による少量サンプルの定性分析

大毛 信吾<sup>\*1</sup>, 渥美 太郎<sup>\*2</sup>, 出川 強志<sup>\*3</sup>

## Qualitative Analysis for Various Types of Small Samples by X-ray Diffractometry

Shingo OHKE, Taro ATSUMI and Tsuyoshi DEGAWA

When performing X-ray diffractometry for small amounts of a sample, the background intensity is relatively high with respect to the intensity of the diffraction peaks. Therefore the peak-background (P/B) ratio decreases, and the analysis will generally be difficult. Because background X-rays are considered mainly due to the reflected X-rays from the sample plate, non-reflective sample plates are useful. Non-reflective sample plates, which are made from silicon, do not easily reflect X-rays. One-dimensional semiconductor detectors are also helpful, which can considerably increase X-ray intensity as a result of integration by a number of semiconductor elements. In this paper, we analyze three various samples of cosmetics using a non-reflective sample plate together with a one-dimensional semiconductor detector. We have diffraction patterns of high P/B ratios, and, as a result, succeed in identifying major parts of inorganic components.

**KEYWORDS** : powder X-ray diffractometry, small amount of a sample, non-reflective sample plate, one-dimensional semiconductor detector

### 1. はじめに

エックス線回折法は、主に物質の結晶構造を調べる手段として、研究や工業分野で広く用いられる。エックス線回折法には、粉末エックス線回折法、薄膜エックス線回折法、小角散乱法、残留応力解析など、さまざまな測定方法があり、これらはサンプルの状態や測定の目的に応じて使い分けられている。粉末エックス線回折法では粉末サンプル、薄膜エックス線回折法では固体薄膜サンプルが基本であるが、試料台が水平タイプの装置

ではペースト状サンプル、数センチ大のブロック状サンプルなど、それ以外の形状のサンプルも測定可能である。また、小角散乱法では固体粉末以外に液体サンプルも測定可能である。測定の結果得られる情報も多岐に亘る。粉末エックス線回折法および薄膜エックス線回折法では、それらサンプルを構成する成分の定性分析、定量分析、および結晶構造や結晶化度の解析などが可能である。小角散乱法では、ナノオーダーの構造(粒子径)を解析することができる。残留応力解析では金属片サンプルなどにおいて、曲げや溶接などの加工により生じた、サンプルに内在する圧力を測定する

\*1 技術室(Technical Office), E-Mail: ohke@oyama-ct.ac.jp

\*2 物質工学科(Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering), \*3 技術室(Technical Office)

ことができる。

小山工業高等専門学校・地域連携共同開発センター所有の PANalytical 製エックス線回折装置 Empyrean (図 1) では、3 種類の入射側アタッチメント、3 種類のサンプルステージ、2 種類の検出器を組み合わせることで様々な測定を行うことができる<sup>2)</sup>。



図 1 エックス線回折装置 Empyrean

検出器は、半導体一次元検出器(図 2 上)とプロポーショナル検出器(図 2 下)を選択できる。半導体一次元検出器は半導体素子を一列に並べたもので、各素子の検出結果を積算することによりエックス線強度の増大と測定の高速度化を達成している。サンプル表面に凹凸が無く、結晶に配向性の無い粉末サンプル等の測定の場合であれば、半導体一次元検出器は従来のプロポーショナル検出器などに比べて数十倍のエックス線強度を得ることが可能である。

エックス線の光学系には集中法光学系、平行法光学系があり、用途に応じて使い分ける。Empyrean では入射側のアタッチメントの交換により光学系の切り替えを行う。集中法光学系は通常の粉末エックス線回折法で用いられ、入射側にプログラム制御発散スリット(図 3(a)), 検出器には半導体一次元検出器を用いる。凹凸があるサンプルの場合、集中光学系ではエックス線ピーク角度の正確性が落ち、また半導体一次元検出器の積算



図 2 半導体一次元検出器(上),  
コリメーターとプロポーショナル検出器(下)

のメリットが十分に発揮されない。このような場合平行法光学系が有利であり、入射側にはエックス線ミラー(図 3(b)), 受光側にはコリメーターとプロポーショナル検出器を組み合わせることで正確なピーク角度を求めることができる<sup>3)</sup>。さらに、Empyrean にはエックス線を微小領域に照射するためのダブルクロススリット入射側アタッチメント(図 3(c))も準備されており、半導体一次元検出器と組み合わせることで、 $1 \times 1 \text{ mm}$  程度の微小領域の分析を高精度で行うことが可能である

Empyrean のサンプルステージは水平タイプで、入射側、受光側のアームの動作によって角度が調節される。サンプルステージは固定されているので様々な形状のサンプルを測定することができる。Empyrean には通常のガラスホルダーを挟んで固定するフラットサンプルステージ(図 4(a))の他に、薄膜サンプルやブロック状のサンプルなどの測定のために高さ調節のできる多目的サンプルステージ(図 4(b)), 小角散乱法用の粉末や液体状のサンプルの測定ができるサンプルステージ(図 4(c))が準備されている。

本研究では高感度、高速測定が可能な半導体一次元検出器と無反射試料板を用いて少量サンプルの定性分析を試みた。サンプルには市販の UV カット機能を有する化粧品を用いた。UV カット化粧品には顔料や UV カット材料として微量の酸化亜鉛粉末が含まれている。粉末状、ペースト状、リキッド状の化粧品についてそれら微量無機成分を分析した。集中法で精密なピーク角度を得るためにはサンプル表面の凹凸を約  $0.02 \text{ mm}$  以内にしなければならぬ。本研究のサンプルの場合、サンプルステージからのサンプルの出っ張りが大きく、また平滑性も悪いので精密なピーク角度は

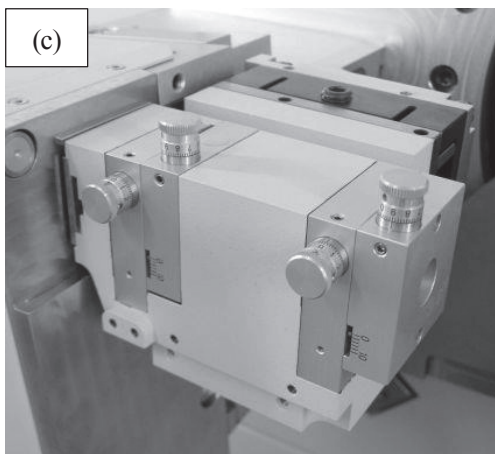
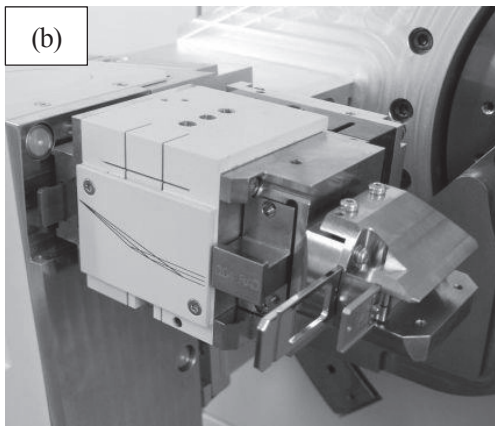
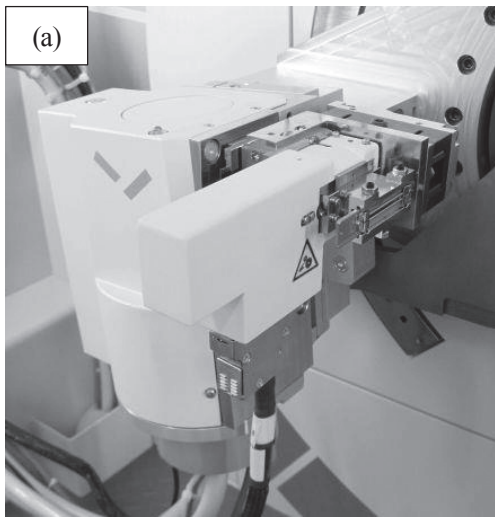


図 3 入射側光学系. (a) プログラム制御発散スリット光学系, (b) エックス線ミラー光学系, (c) 微小領域分析用ダブルクロススリット光学系.

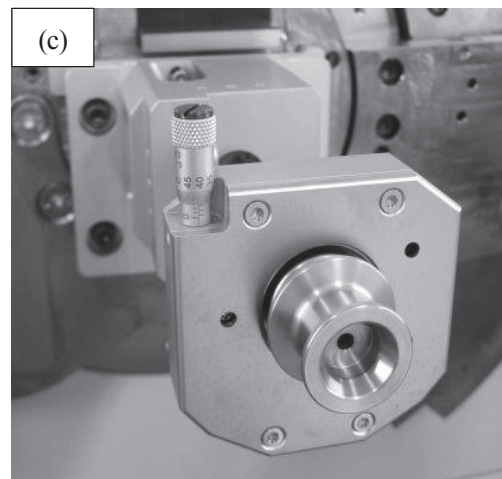
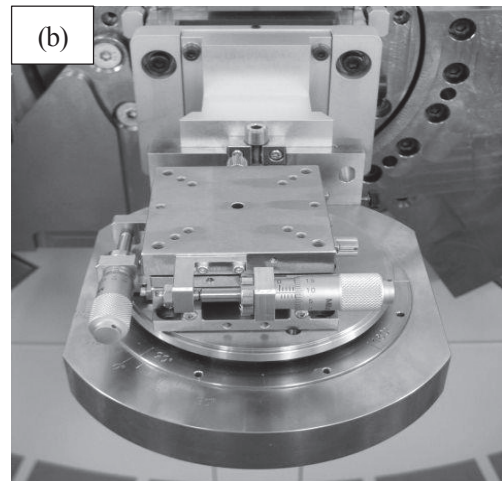
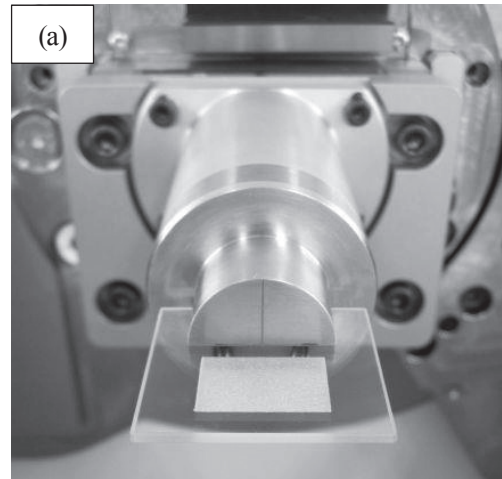


図 4 サンプルステージ. (a) フラットサンプルステージ, (b) 多目的サンプルステージ, (c) 小角散乱法用サンプルステージ.

得られない。精密なピーク角度を得るためには平行法で測定することが望ましいが、平行法では高いエックス線強度を得ることができないため微量成分の同定が困難となる。本研究では集中法光学系と半導体一次元検出器を用いて微量成分の定性分析のみを行い、精密な角度が必要な構造解析やリートベルト法による定量分析は行わなかった。

## 2. 原理

### 2.1 集中法光学系と半導体一次元検出器

集中法光学系では入射エックス線の試料面に対する入射角度  $\theta$  に対して  $2\theta$  の位置に検出器を配置する(図 5)。半導体一次元検出器の場合、回折線に対し垂直方向に複数の半導体素子が一次的に配列されているため、各半導体素子は入射線に対して  $2\theta$  数度の範囲の計測を同時に行っており、素子の位置情報を元に各強度が積算される。従来のシンチレーション検出器やプロポーショナル検出器は、一つの素子のみを持つ 0 次元の検出器とみなすことができる。これら 0 次元の検出器に対し、半導体一次元検出器は複数の素子を積算できるメリットから、極めて高いエックス線強度と測定速度を得ることが可能となっている。

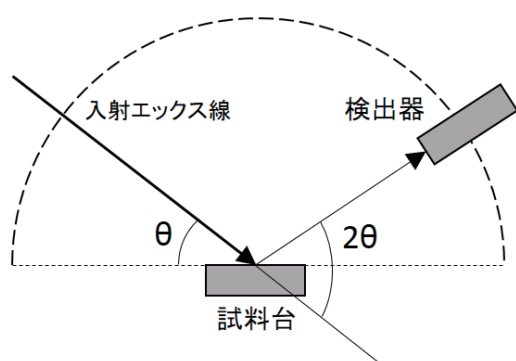


図 5 集中法光学系の配置

### 2.2 無反射試料板

通常の粉末エックス線回折法の際には粉末サンプル用ガラスホルダー(図 6 左)を用いる。ガラスホルダーには  $20 \times 15 \times 0.5$  mm のくぼみがあり、この部分を充填するだけのサンプルが必要となる。必要なサンプル量が得られない場合、発散スリッ

トによってエックス線の照射面積を減らすことができるが、それによって得られるエックス線強度が減少してしまう。より少量のサンプルを測定するためにはシリコン無反射試料板(図 6 右)を用いる。無反射試料板はガラスホルダーに比べてエックス線を反射し難く、試料板からのバックグラウンドを抑えることができる。したがって微量なサンプルでも高い P/B 比を得ることができる。

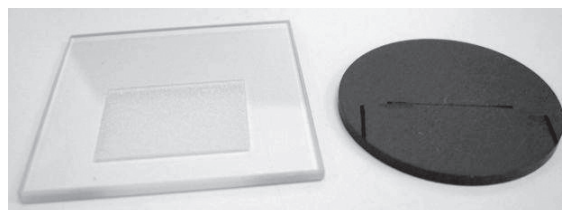


図 6 粉末サンプル用ガラスホルダー(左)と無反射試料板(右)

## 3. 実験方法

### 3.1 サンプル

性状の異なる 3 つの UV カット化粧品について定性分析を行った。粉末状のサンプルの成分表示から、エックス線回折により検出が予想される無機成分は、雲母(マイカ)、酸化亜鉛、酸化チタン、シリカ、酸化鉄、水酸化アルミニウムである。同様に、ペースト状のサンプルでは酸化チタン、酸化亜鉛、滑石(タルク)、アルミナ、シリカ、酸化鉄、リキッド状のサンプルでは酸化亜鉛、雲母、ヒドロキシアパタイト、シリカが予想される。

### 3.2 測定方法

エックス線回折装置は PANalytical 製 Empyrean を用いた。エックス線管球は Cu 管球を用い、入射エックス線として  $\text{CuK}\alpha$  線を用いた。 $\text{CuK}\beta$  線をカットするために Ni フィルターを用いた。測定は、集中法光学系と半導体一次元検出器により行い、 $2\theta$  範囲は  $10^\circ$  から  $120^\circ$  とした。試料台には無反射試料板を用いた。波高分析器(PHA)はデフォルトの設定の通り、エネルギーの下限を 25 パーセント、上限を 80 パーセントとした。データの解析には Empyrean 付属のソフト High Score Plus を用いた。

#### 4. 結果および考察

無反射試料板上に粉末状サンプルを乗せた写真を図7に示す。サンプルの量はガラスホルダーで必要な量の1/10程度である。この状態で測定したエックス線回折パターンを図8に示す。

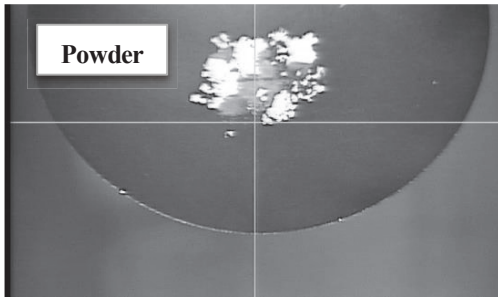


図7 粉末状サンプル

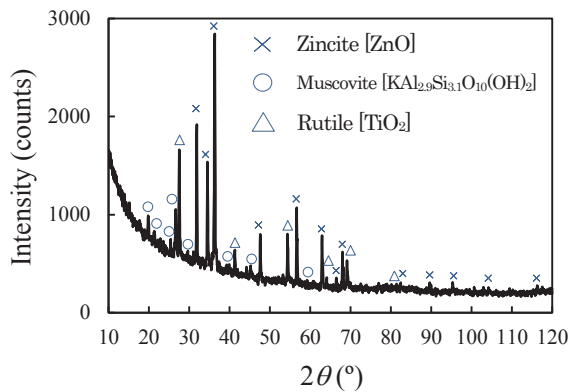


図8 粉末状サンプルの回折パターン

図に見られるように無反射試料板を使用した場合、ベースラインは低角側からなだらかに減少する形となる。定性分析の結果、Zincite(酸化亜鉛)、Rutile(酸化チタン)、Muscovite(雲母・マイカ)が同定された。成分表示にある無機成分は、雲母、酸化亜鉛、酸化チタン、シリカ、酸化鉄、水酸化アルミニウムであった。化粧品の成分表示には、(1) 全成分を配合量の多い順、(2) 配合量の多い順、配合成分1%以下は順不同、(3) 着色剤以外の成分を配合量の多い順、その後着色剤を順不同、(4) 着色剤以外の成分を(2)と同様に並べ、着色剤を順不同、等の決まりがある。今回の測定では配合量の多い方から3番目までの雲母、酸化亜鉛、酸化チタン

までを同定することができた。雲母のピーク強度が酸化亜鉛や酸化チタンに比べて低い、強度比イコール含有比ではない。本測定のピーク角度の精度やピーク強度では定量分析を行うことは困難であり、これ以上の考察を行うことはできない。これらに比べてシリカ、酸化鉄、水酸化アルミニウムの含有量は極めて少量と考えられる。

無反射試料板上にペースト状サンプルを塗った写真を図9に、エックス線回折パターンを図10に示す。

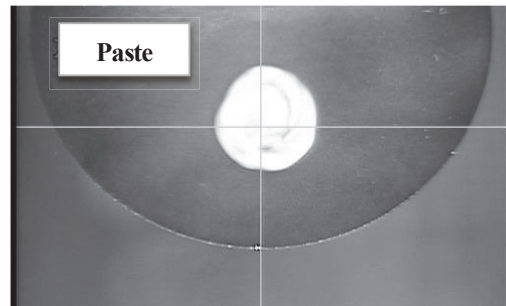


図9 ペースト状サンプル

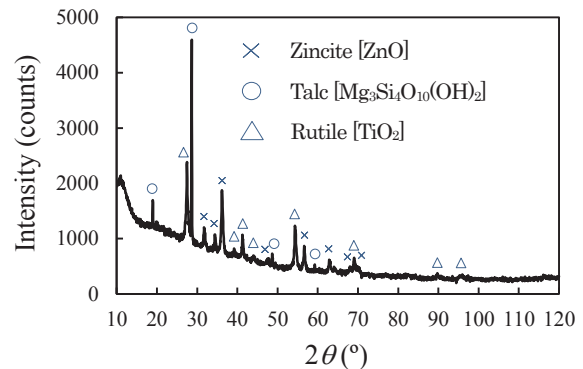


図10 ペースト状サンプルの回折パターン

2θが10~15°付近の幅の広いピークはサンプルに含まれる高分子成分によるものと考えられる。他のピークは、Zincite(酸化亜鉛)、Rutile(酸化チタン)、Talc(滑石・タルク)に帰属できた。成分表示の無機成分は、酸化チタン、酸化亜鉛、滑石、アルミナ、シリカ、酸化鉄の順であり、ペースト状サンプルでも最初の3成分のみ検出することができた。このサンプルの場合もメインピークの強度は、滑石>酸化チタン>酸化亜鉛の順であり、成分表示の順と一致してない。この理由としては滑石の結晶構造の配向性が考えられる。検出できな

かったアルミナ、シリカ、酸化鉄に関しては含有量が極めて少量であることが考えられる。また、ペースト状サンプルは粉末状サンプルに比べてベースライン強度が高い。これは含まれる高分子成分によるものと考えられ、粉末状サンプルに比べて微量成分の検出が困難になっている。

無反射試料板上にリキッド状サンプルを垂らした写真を図 11 に、エックス線回折パターンを図 12 に示す。

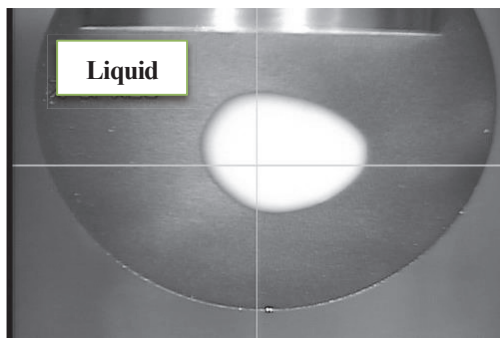


図 11 リキッド状サンプル

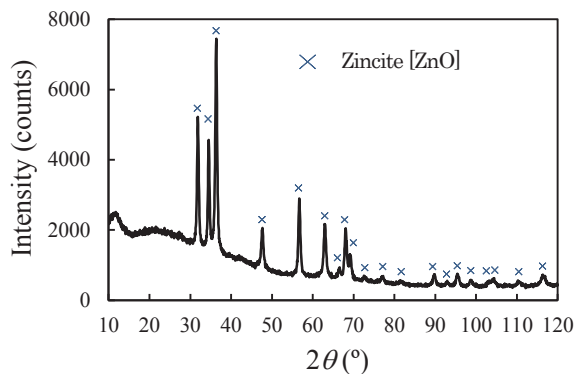


図 12 リキッド状サンプルの回折パターン

このサンプルの場合も  $2\theta$  が  $10\sim 15^\circ$  付近の幅の広いピークや  $22^\circ$  付近を頂点にベースラインがブロードになっている原因は、サンプルに含まれる高分子成分によるものと考えられる。他のピークは全て Zincite(酸化亜鉛)に帰属できた。したがって成分表示にある雲母、ヒドロキシアパタイト、シリカの含有量は酸化亜鉛に比べて極少量と考えられる。リキッド状サンプルの場合、含まれる高分子成分によってペースト状サンプルよりもさらにベースラインが高くなっているため、微量成分の検出がより困難となっている。

## 5. 結論

エックス線回折法により、性状の異なる3種類の化粧品定性分析を行った。高感度、高速測定が可能な半導体一次元検出器と無反射試料台を用いることで、少量のサンプルでも高いP/B比の回折パターンを得ることができた。粉末状、ペースト状、リキッド状サンプルにそれぞれ含まれる主な無機成分を同定することが可能であった。しかし、ペースト状とリキッド状サンプルでは含有される高分子成分によって低角側のバックグラウンドが増加するため、強度の小さいピークの検出が困難となる。

### 参考文献

- 1) B. D. Cullity: 新版 カリティ X線回折要覧, p.169, アグネ (1980)
- 2) PANalytical: Empyrean 付属マニュアル
- 3) 中井 泉, 泉 富士夫: 粉末 X線解析の実際, pp.18-23, 朝倉書店 (2009)

【受理年月日 2015年 9月30日】