

16. X線分析法

[1] X線源

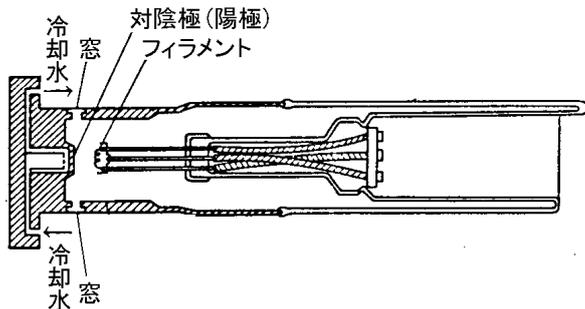
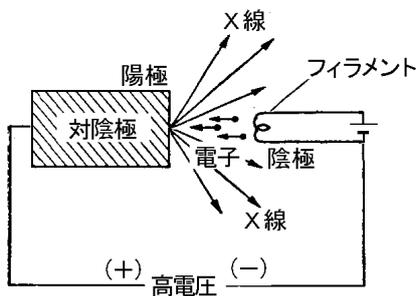


図1. X線管

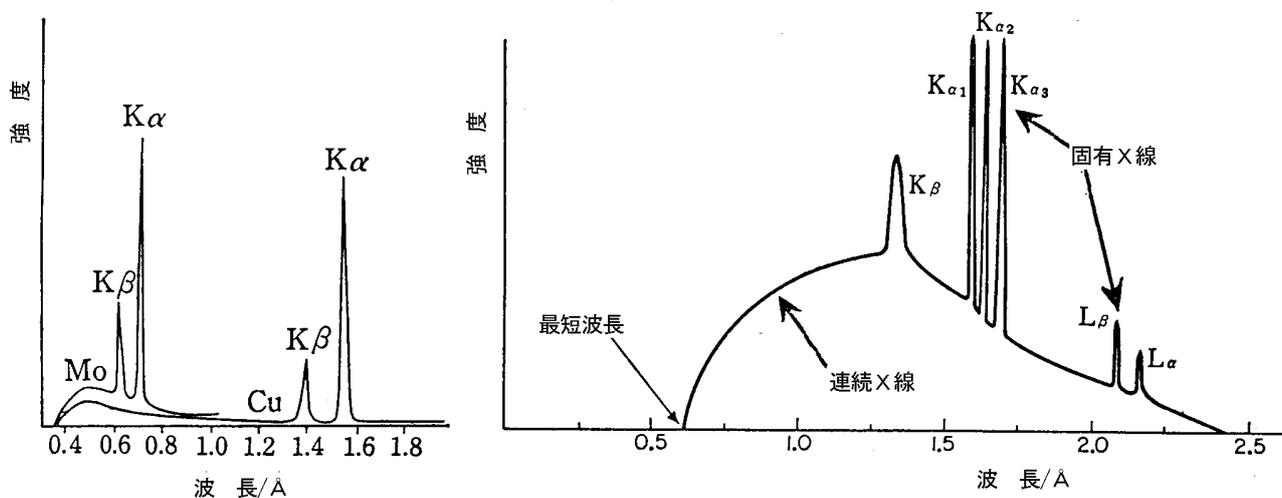


図2. X線管のスペクトル [左: Mo, Cu (励起電圧 35 kV), 右: Cu (励起電圧 20 kV)]

連続X線

Duane-Huntの法則, $eV = h\nu_c$, 最大振動数, $\lambda_c = c / \nu_c$, 最短波長

[問1] 励起(加速)電圧が 50 kV である時, X線管から発生するX線の最短波長を求めよ。35 kV, 20 kV の場合にはどうか。

固有(特性)X線

K系列X線 K-series X-ray, L系列X線 L-series X-ray

Moseleyの法則 $\{\lambda(\text{ある固有X線})\}^{-1/2} \propto Z$

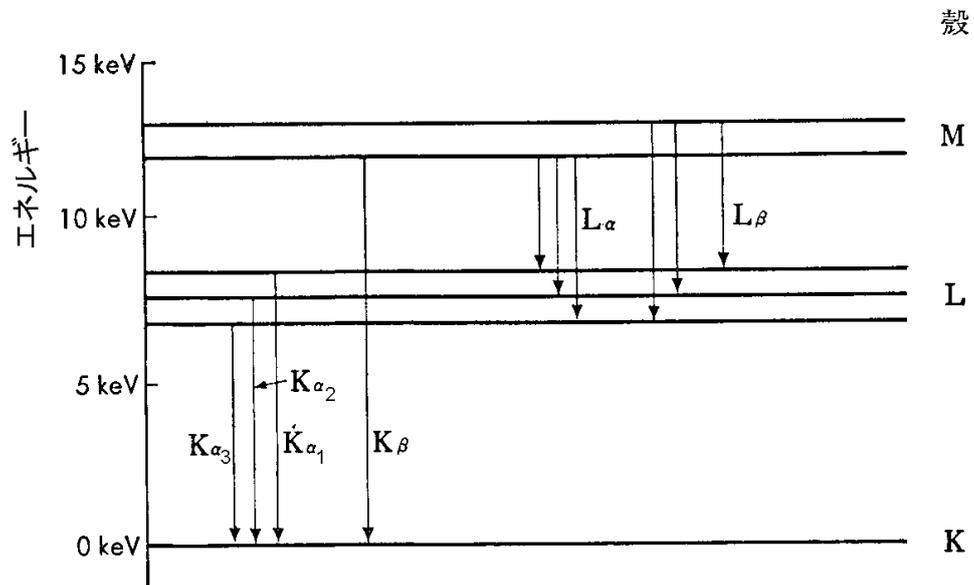
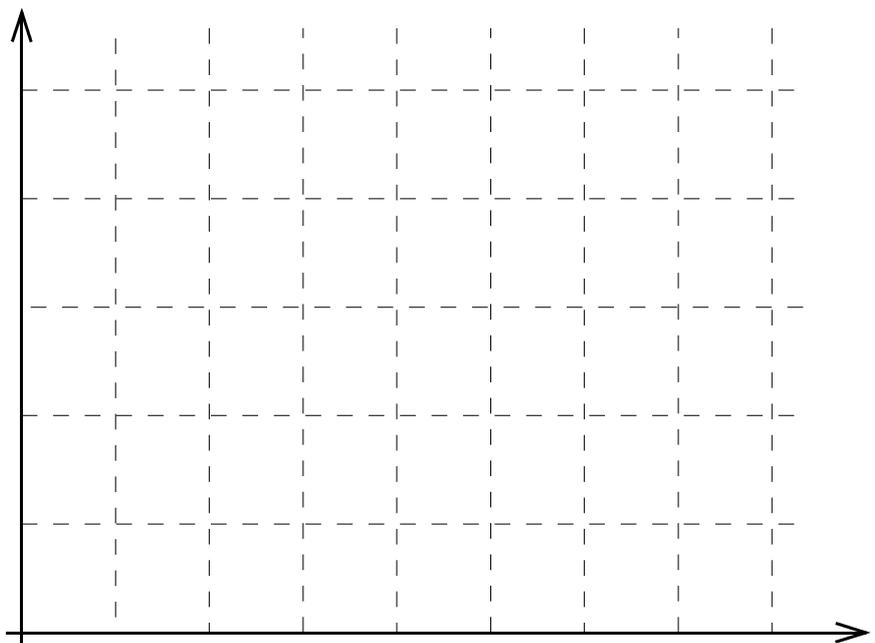


図3. 原子のエネルギー順位と固有X線

[問2] K_{α1}線の波長 $\lambda/\text{\AA}$ は次の通りである。Moseleyの法則を確認せよ。

- Al 8.338
- Cl 4.728
- Sc 3.031
- Mn 2.102
- Cu 1.540
- As 1.175
- Rb 0.926
- Nb 0.747
- Rh 0.613
- In 0.512
- I 0.433
- La 0.371



[2] 分光器

弾性散乱, B r a g g の式, 分光結晶

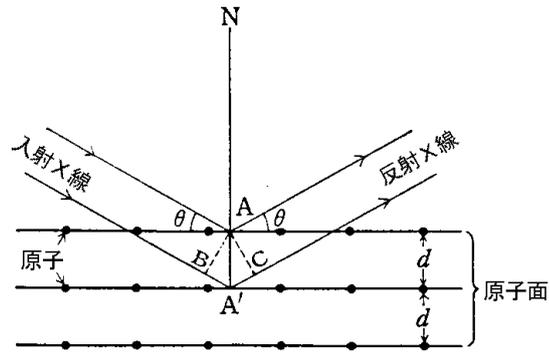


図4. X線の回折

[問3] B r a g g の式を導け。

[問4] X線を分光結晶で分光した場合に, 入射X線の進行方向と反射X線の進行方向の「角度の差」(この差を回折角という)を求めよ。

[問5] L i F分光結晶の(200)面は $2d = 4.028 \text{ \AA}$ である。問1に示されている K_{α_1} 線のいくつかについて, 回折角 2θ を求めよ。

[3] 検出器

写真法

X線フィルム, 黒化度

計数管法

電子なだれ avalanche,

ガイガー-ミュラー計数管 Geiger-Muller counter,

比例計数管 proportional counter

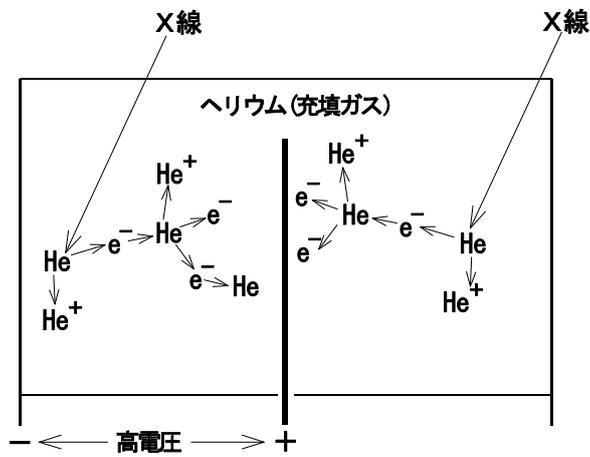


図5. 計数管の動作原理

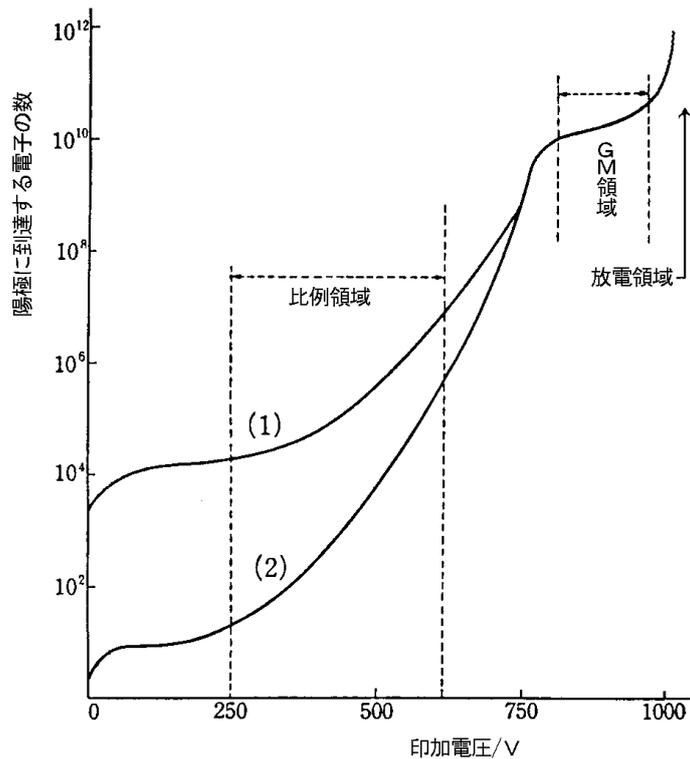


図6. 印加電圧の影響

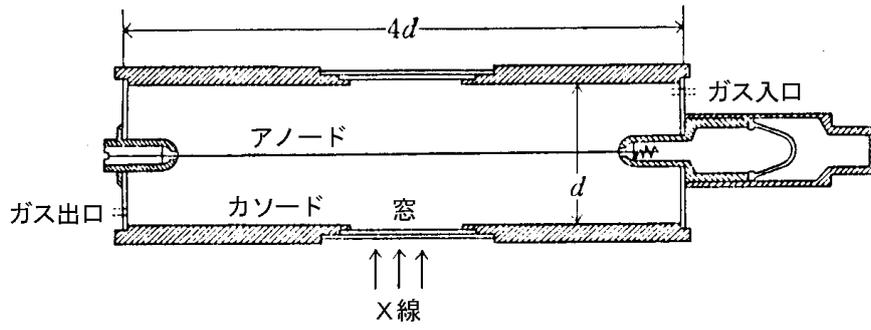


図7. 計数管

[問6] ガイガー・ミュラー(GM)計数管と比例計数管の違いを述べよ。

発光法

蛍光板, シンチレーション計数管 scintillation counter

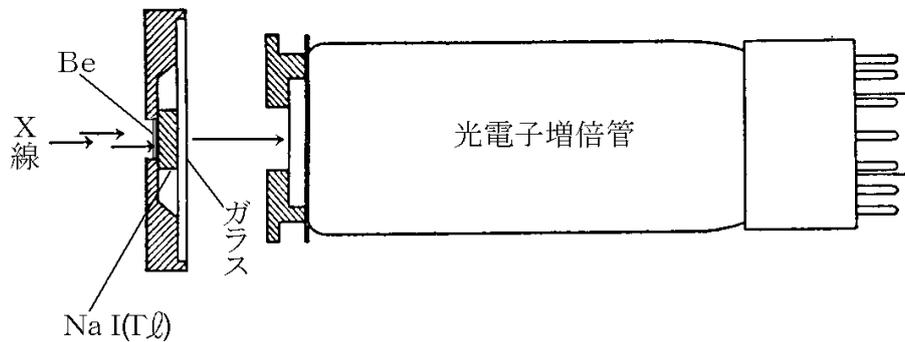


図8. シンチレーション計数管

[4] X線回折

B r a g g の式, L a u e 法, 粉末法

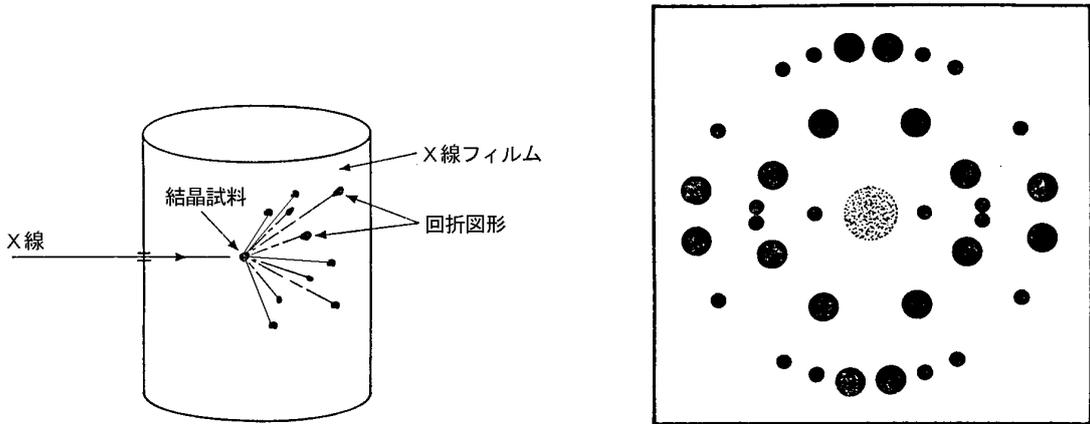


図 9. 単結晶による回折

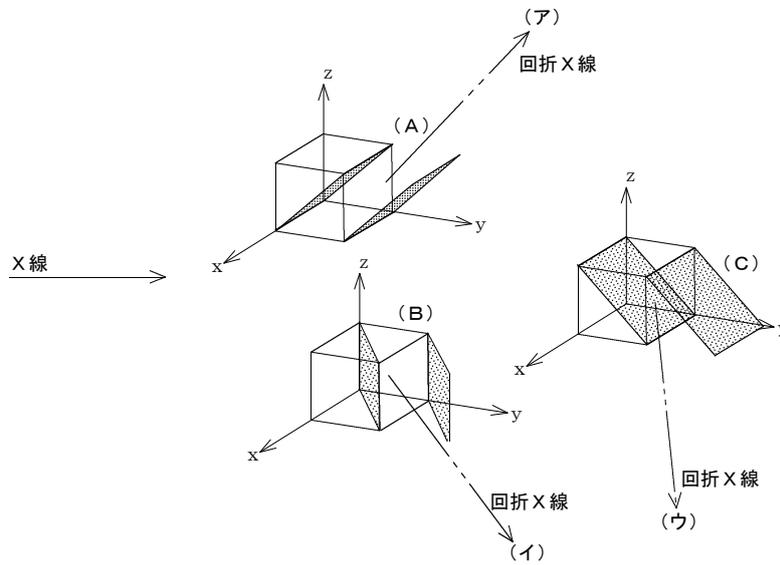


図 10. 結晶面と X線回折

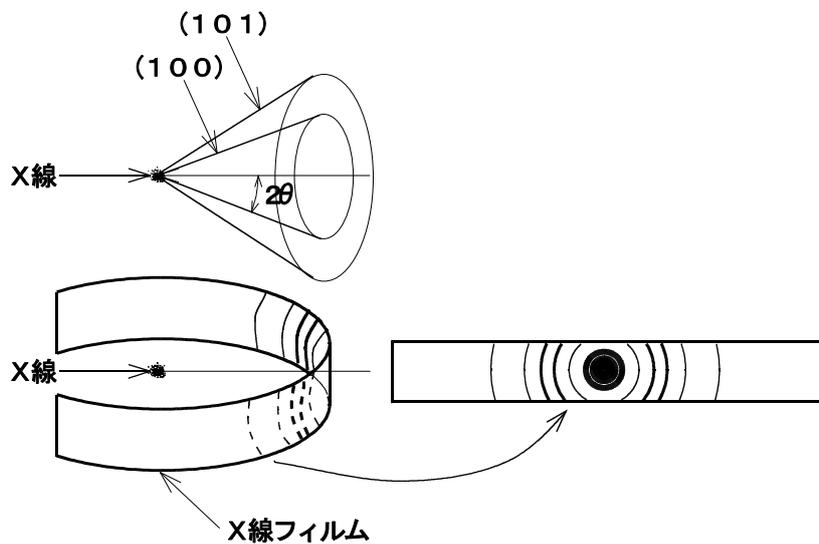


図 11. 粉末法

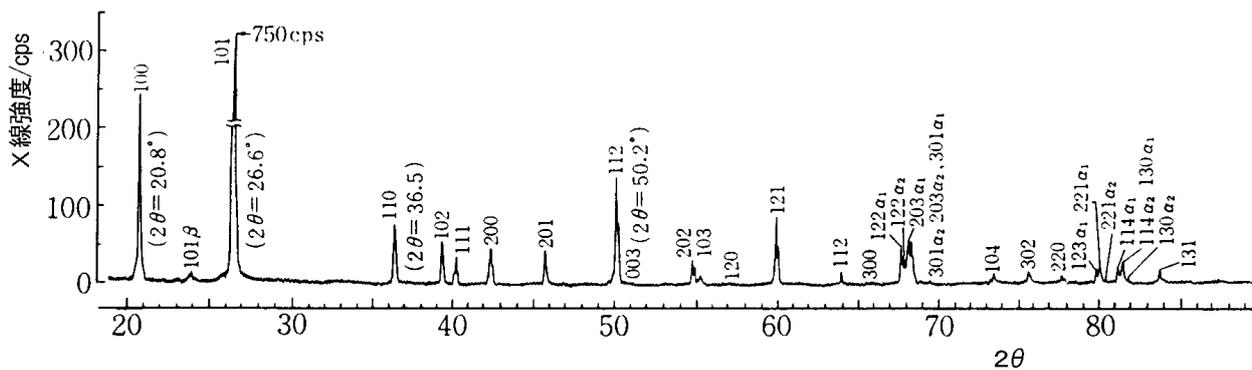
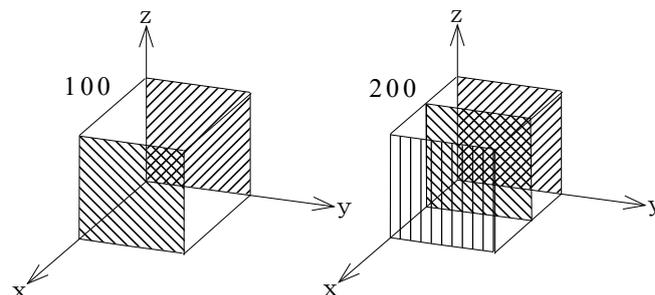


図12. α-石英のX線回折スペクトル, Cu(Kα₁)

[問7] 図12中の100とか101などの数字は「ミラー指数」と呼ばれているもので、結晶の面を表している。

右図には、100面と200面について、原点を通る面と、100面についてはその隣の1つの面を、200面についてはその隣にある2つの面が表示されている。

ミラー指数について調べて、つぎのミラー指数が表す(例に示されているように、隣り合う2つ以上の)面を描け。

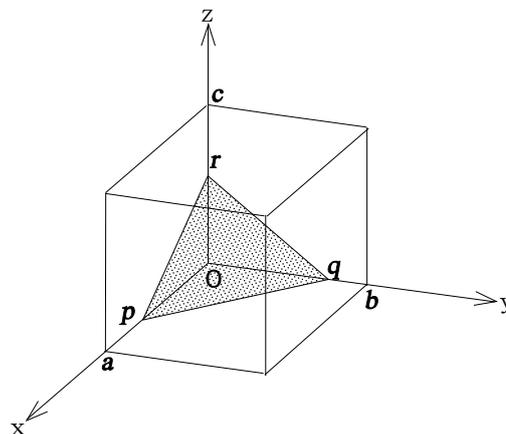


- 101 110 102 111 201 220 003 302 123

[問8] x-軸, y-軸, z-軸と, p, q, r で交わる平面がある(右図)。

「原点」と「この平面」との距離(原点からこの平面に垂線を引いて、「原点」から「垂線と平面との交点」までの距離) d が、次式で表されることを示せ。

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{p}\right)^2 + \left(\frac{1}{q}\right)^2 + \left(\frac{1}{r}\right)^2}}$$



[問9] ある立方格子の格子定数が a ($b = a$, $c = a$) であるとき、つぎのミラー指数が表す面の面間隔を求めよ。

1 0 1 1 1 0 1 0 2 1 1 1 2 0 1 2 2 0 0 0 3 3 0 2 1 2 3

[問10] 金属鉄の1つの状態は、体心立方格子で、格子定数（立方体の単位格子の長さ）は 2.86 \AA である。照射しているX線は、Cuの $K_{\alpha 1}$ で、その波長は 1.540 \AA である。

- (a) 1 0 0面による回折角が 31.2 度であることを確かめよ。
- (b) 2 0 0面による回折角が 65.2 度であることを確かめよ。
- (c) 1 0 1面による回折角を求めよ。
- (d) 1 1 1面による回折角を求めよ。

[問11] ある結晶の格子定数は x -軸： $a = 4.26 \text{ \AA}$ 、 y -軸： $b = 3.01 \text{ \AA}$ 、 z -軸： $c = 5.41 \text{ \AA}$ であるという。照射しているX線は、Cuの $K_{\alpha 1}$ で、その波長は 1.540 \AA である。

- (a) 1 0 0面による回折角が 20.8 度であることを確かめよ。
- (b) 1 0 1面による回折角が 26.6 度であることを確かめよ。
- (c) 1 1 0面による回折角が 36.5 度であることを確かめよ。
- (d) 1 1 1面による回折角が 40.2 度であることを確かめよ。
- (e) 1 1 2面による回折角を求めよ。
- (f) 2 0 0面による回折角を求めよ。
- (g) 2 2 0面による回折角を求めよ。
- (h) 2 0 2面による回折角を求めよ。
- (i) 3 0 0面による回折角を求めよ。
- (j) 3 0 2面による回折角を求めよ。

《 50.1 度, 42.4 度, 77.6 度, 54.8 度, 65.7 度, 75.5 度》

[5] 蛍光X線分析法

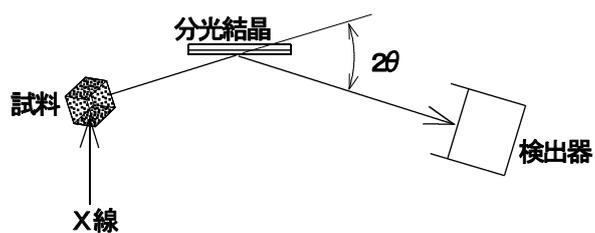


図13. 蛍光X線装置

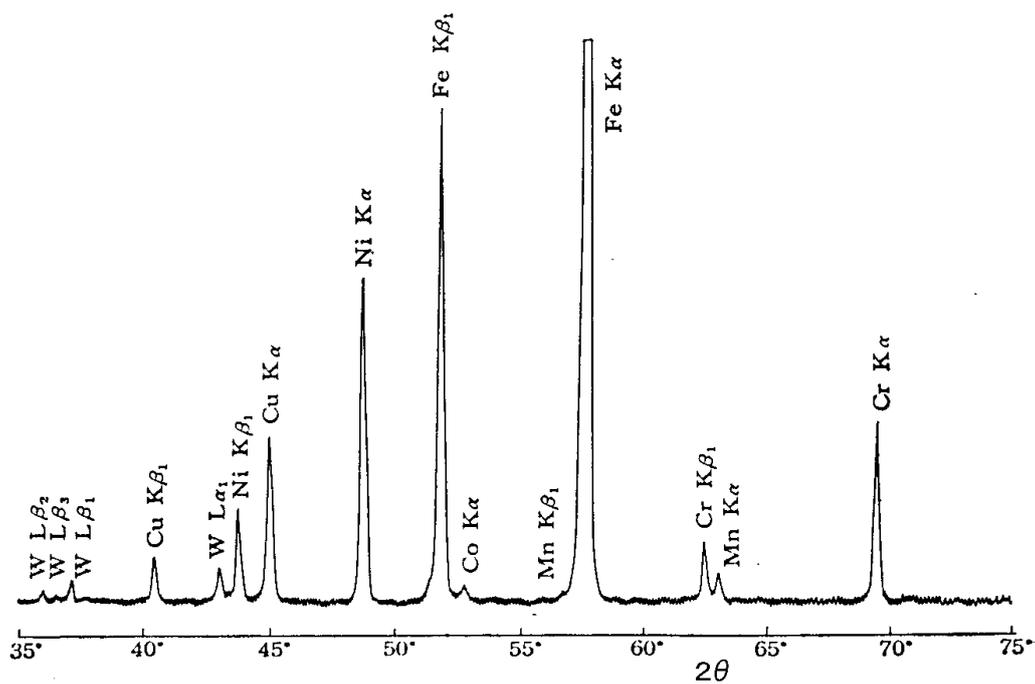


図14. ステンレス鋼の蛍光X線スペクトル

[6] X線マイクロアナライザー

表面分析, 微少部分, スキャン(走査), 電場, 磁場, 平面的(2次元)元素分布

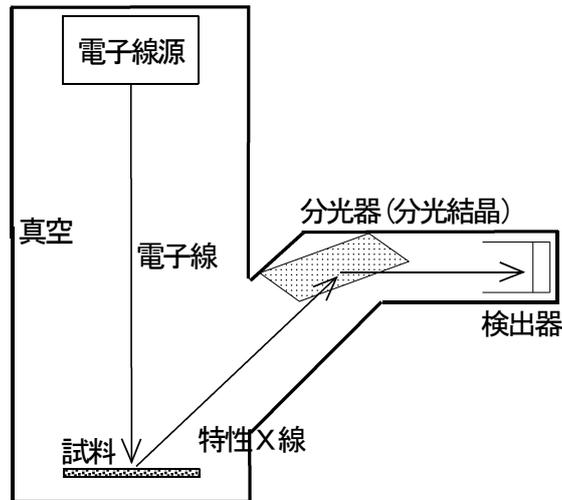


図15. X線マイクロアナライザー

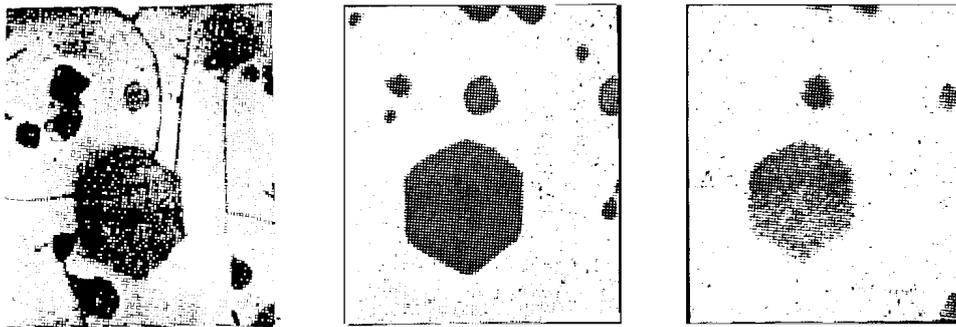


図16. ステンレス鋼の表面分析

[左]: 光学像 [中]: アルミニウム(A・)K α_1 特性X線像 [右]: 窒素(N)K α 特性X線像

[7] 参考図書

- (1) 田中 誠之, 飯田 芳男「機器分析(三訂版)」裳華房, 1996, p152
- (2) J.W.ロビンソン(氏平 祐輔)「機器分析—基礎と応用—」講談社, 1978, p295
- (3) 武内 次夫編「工業分析化学 下巻」学術図書, 1977, p81

[8] 総合問題

[問12] * X線分析法のうち, X線の散乱と吸収を利用する分析法をそれぞれ1つ選び, その測定原理, 特徴, 分析対象あるいは目的を説明せよ。

[問13] * X線の光電効果により生じる物理現象を測定する分析法を3つ挙げ、それぞれについて名称、略号、分析原理を簡潔に説明せよ。

[問14] * X線のトムソン散乱を利用するX線回折分析法について、結晶によるX線回折の原理および分析システムの概略を簡潔に説明せよ。

[問15] * 機器分析において用いられる下記の分析法について電磁波の名称、その波長範囲、測定している物理現象を述べよ。

分析法	電磁波の名称	波長範囲	物理現象
核磁気共鳴法			
マイクロ波吸収法			
ラマン分光法			
原子発光分析法			
蛍光X線分析法			

[問16] * 次の問に答えよ。

(1) 以下の各ブロック中に示すコンポーネントを組み合わせるにより2種類の機器分析装置を構成せよ。構成図を示し、名称、原理および特徴を書け。ただし、各ブロックからの選択数には制限はない(0もあり得る)。また、細かなもので不足するものがあれば補充してもよい。

Aブロック

マイクロウェーブ発信器、中空陰極ランプ、高周波発信器、X線管、紫外線ランプ、タングステンランプ、アルゴンイオンレーザー、原子炉、イオン源、ネルンスト灯、ヘリウムボンベ、送液ポンプ、真空ポンプ

Bブロック

インジェクター、空気-アセチレン炎、ゴニオメーター、試料セル、誘導結合プラズマ、滴下水銀電極、電磁石、噴霧器、恒温槽

Cブロック

紫外・可視分光計、マイケルソン干渉分光計、マジックT検出器、マススペクトロメーター、高周波コイル、半導体検出器、熱伝導度検出器、分離カラム、屈折計、電位差計

[問17] * 以下に示す項目から3つを選び、分析を行うために原理的に最適であると思われる機器分析法を、それぞれについて1つずつ挙げよ。また、その理由を記せ。

固体の結晶構造、触媒表面の化学的状態、燃焼ガス中のCO濃度、排水中の重金属濃度、ガソリンの組成、温泉水の酸性度、メチルラジカルの検出、脳の診断、炭素同位体による年代測定、高分子の分子量分布の測定、排水中の塩化物イオン濃度、指輪中の金属組成の非破壊分析、気体の分子量、色素の色評価、ポリビニールアルコール材料中のOH基の測定、水道水中のNaの濃度、茶中のカフェイン濃度

