

最近の粉末X線回折データ検索

松崎 尹雄*

1. 序

X線回折法による定性分析および定量分析は、(1)元素分析ではなく、化合物の相の分析ができる。(2)混合物の分析ができる。(3)非破壊分析である。(4)10 μ g程度の少量試料でも分析ができる特徴をもち、広く利用されている。その定性分析は標準データとして登録されている単品の回折図形と比較して行なうのが通例である。

粉末回折標準データ集は1938年にHanawaltらが、1000種の化合物を収録して発表した時に始まった¹⁾その後、ASTM (American Society for Testing Materials)により編集された時期を経て、現在はJCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)がその編集に当たっている。28巻(1979年版)までの収録数は34,534種(うち、無機化合物24,971種)にのぼっている。標準データの増加に従い、Hanawalt法、Fink法による粉末回折図形の同定作業は熟練と時間を要する困難なものとなり、電算機による検索が試みられるようになった。

1964年以来、いくつかの検索プログラムが作成され、多くの成功例が報告されているにも拘らず、国内外において電算機による検索は普及していない。その理由は次のように考えられている。①電算機による検索が一義的な解を与えるまでに到っていない。②回折データ測定のデジタル化が遅れており、電算機にデータをインプットする作業が繁雑である。③大型電算機でしか使用できず、ターンアラウンド時間を考えると手検索より速いとは言えない。④電算機コストと手検索のコストを比較した実証データがない。

筆者は、一番の障害は、⑤電算機の与える検索結果から正しい解を選び出す作業が手検索に近い労力を必要とする点にあると感じている。そこで、グラフィック・ディスプレイ、プロッターを用い、検索結果をアナログ化して判断できるシステムを作成した。このシステムでは回折データ測定30分、検索2分、検索結果

の判断に5～30分、合計約1時間で1試料の同定を行なうことができる。

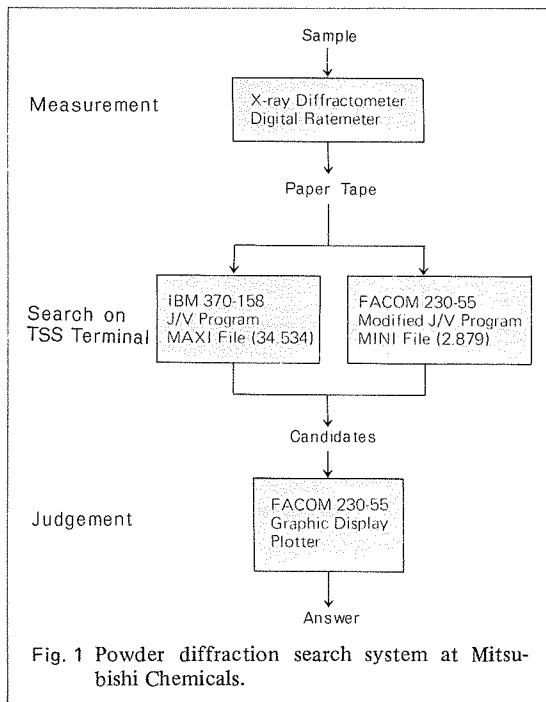
1977～78年にJCPDSの主催により Second Round Robin が67人の参加者を得て行なわれた²⁾これは検索に潜む問題点を洗い出すことを目的に、JCPDSが作成した混合物試料を参加者に与え、その同定を競わせたものである。筆者はこのシステムを用いて参加し、100%正解という成績を収めることが出来た。

今や、電算機による検索は、容易に、短時間で、確実に結果を得ることが出来る手法として確立されたと言って良いであろう。

以下、化成総研の検索システムを紹介し、二回にわたるRound Robinの結果から電算機による検索の現状を記してみたい。

2. 検索システム

化成総研の検索システムの概略をFig. 1に示す。この



* 三菱化成工業株式会社総合研究所

システムでは序文で述べた問題点の②③④⑤は解決されている。①に関しては粉末X線回折が混合物の同定を対象としていることから避けることの難しい本質的問題であり、このために検索結果の判断が重要な過程となっている。しかし、電算機プログラムの論理の改良、標準データの質的向上により改善はされていくであろう。

2.1 測定

通常のX線回折計にRTC社製のマイコンによるピーク検出器を接続し、各ピークの回折角 2θ と強度 I を紙テープに打ち出している。装置の外観をPhoto.1に示す。

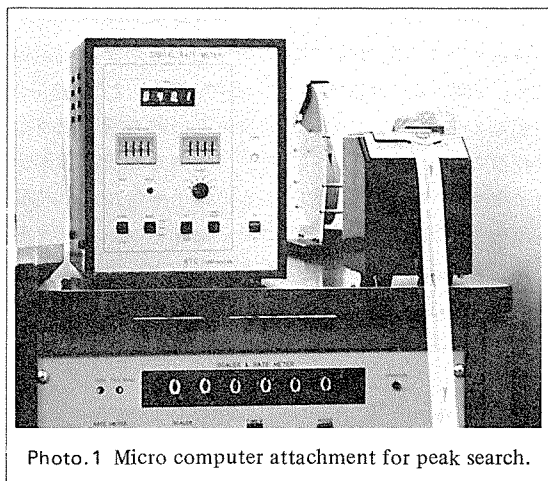


Photo.1 Micro computer attachment for peak search.

ピーク検出の論理は $0.05^\circ (2\theta)$ ごとの積算計数値を平滑化した後、時間 t の計数値を I_t として次のように表わされる。

- (1) $I_t - I_{t-1} \geq 0.7 \sqrt{I_{t-1}}$ が二回連続 (ピークの立ち上がり)。
- (2) $I_t - I_{t-1} \geq 0.7 \sqrt{I_t}$ が二回連続 (ピーク後の下降)。
- (3) $I_p \geq 5 \sqrt{I_b}$ 。但し I_p はピークの最大値、 I_b はピーク両端のバックグラウンドの低い方をとる。

この三条件を満たした場合にピークとして認め、ピーク位置 2θ とピーク高さ I を最大値付近5点の計数値から放物線近似で求める。単純な条件ではあるが、十分満足すべき値が得られている。Cu管球を用い 2θ で $4 \sim 70^\circ$ の範囲を測定するためには走査速度を $2^\circ/\text{min}$ として33分必要である。

2.2 TSS端末での検索

化成総研の電算機構成をFig. 2に示す。利用者は各研究室にあるTSS端末を操作することによりIBM370-158とFACOM230-55を同時に使用することが出来る。測定で得た紙テープはTSS端末から読み込まれ、IBM又はFACOMにより検索が行なわれる。

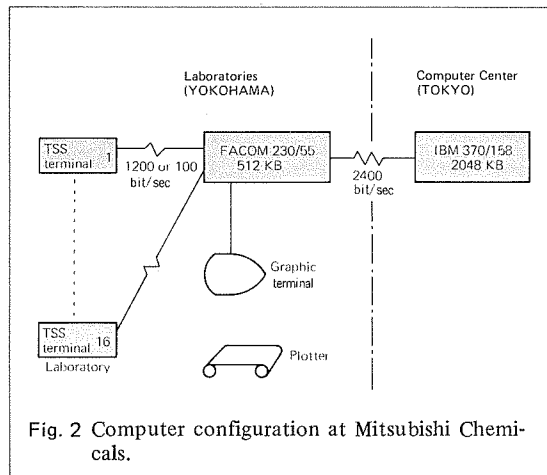


Fig. 2 Computer configuration at Mitsubishi Chemicals.

ここでMINIファイルについて触れておこう。JCPDSの全ファイル(これをMAXIファイルと呼ぶ)のうち通常の検索に必要とされる標準データは極く一部分に過ぎないことが明らかにされている。これはJCPDSのファイルには高温・高圧でしか存在しない相とか、非常に稀にしか存在しない元素を含む相などが登録されているためである。そこでFEP(Frequently Encountered Phases)と名付けられる出現頻度の高い物質を集めて小さなファイル、既ちMINIファイルを作成すれば、ノイズが減り、正答率が良くなり、検索時間も短くなると期待される。化成総研では次の5種のファイルを統合してMINIファイルとしている。

JCPDS FEP File	2518種
NBS File	948種
Dow Chemical File	302種
MRL File, Penn. State Univ.	197種
D. K. Smith's Mineral File	199種

このMINIファイルのデータ数、2879種はミニコンで検索する場合にも適当な値であると思われる。MINIファイルの大きさ0.5M Byte、MAXIファイルは5.2M Byteである。

2.2.1 IBM370-158での検索

検索プログラムはJCPDSの標準データ集に付属しているJohnson & Vandプログラム³⁾を使用している。このプログラムの内容については他書⁴⁾に詳しく紹介したので触れない。19版のプログラムの必要コアサイズは260K Byte、オーバレイ構造にすれば172K Byteである。検索に要するCPU時間は1件当りMAXIファイルで40秒、MINIファイルで12秒であるが、マルチジョブシステムのためターンアラウンド時間は3～30分かかっている。電算機コストはMAXIファイルで4,000円、MINIファイルで1,200円である。

[illegible]

```

***SUBSTI FINAL REPORT***
  BASED ON ORIGINAL PATTERN

  PDF SCALE FORMULAE
40831 0.589 ZN                                     *4
210603 0.433 K2 S2 07
109173 0.835 AL2 05                                *4
50586 0.278 CA C 03                                *4
211276 0.324 TI 02                                 *4
50664 0.093 ZN 0                                     *4
220346 0.115 FE ( O H )3
120186 0.029 ( CA, NA, K )5 ( SI, AL )6 015 . 5 H2 4
50490 0.558 SI : C2
90371 0.104 ( TI H2 )                               6U

```

J/Vプログラムを簡略化し、100K Byteのプログラムを作成し、MINIファイルを用いて検索を行なっている。CPU時間は1件当たり20秒であり、ターンアラウンド時間は30~90秒と非常に短い。電算機コストも約600円と少額であり、明らかに手検索より安価である。Table. 1の入力データで得たアウトプットをTable. 3に示す。この試料はタイトルに示される化合物を混合して作成したものであり、候補の順位を見るとTable. 2よりも良い

```

*** INPUT *** AL203 S102 T102 CAC03 ZHC (UT % OF 72/10/10/5/3)
IFL 1 IV 2 XOF 1 NUM 3 PER 33 BK 1 U 22.0 - 1.349
POSITIVE AL CA TI Z N1 MG NA K FE
UNDETMD H C O F P S CL
CHEM ORCD 23 CANDIDATE 70

*** FINAL REPORT *** AL203 S102 T102 CAC03 ZHC (UT % OF 72/10/10/5/3)
50490 ( S1 O2 ) 9H44 1.00
21276 ( T1 O2 ) 67M4 0.99
100173 ( AL2 O3 ) 10R44 1.00
50586 CA C O2 0.61
40931 ( ZK ) 2PM4 0.0
50664 ( ZK O ) 4H44 0.32
201115 NA FE O2 5.19
240027 CA C O3 C4 0.0
190926 K AL S13 OR x4 0.05
70158 ( FE, HG 12 S1 O4 x4 0.13

```

現在のところ電算機のアウプットがそのまま同定結果として使えるには致っていないので、Table 2、Table 3 の候補の中から人間の手により正しい解を選び出さなければならない。しかし、数字の羅列を相手に標準データと実測回折図形を比較するには手検索に近い時間と集中力が要求される。そこで、候補の標準データと実測回折図形をディスプレイ上で重ね合わせることに より迅速に判断できるようにした。

AL₂O₃ SiO₂ TiO₂ CaCO₃ ZnO (WT % OF 72/10/10/5/3)

I

2 THETA (°)

4- 831 Zn	a1	DET
5- 490 Si O2	a1	
9- 500 Ca C O3	a1	DEL
3- 664 Zn O	a1	
9- 371 (Ti H2)	63	
10- 173 AL2 O3	a1	VBR
12- 186 (Ca) NA	a1	
21- 682 H2 S2 O7	a1	BRY
21- 274 Ti O2	a1	
22- 346 FE T O H S		SLO

面の上部に実測回折図形、下部に候補の標準データのJCPDS番号と化学式を表示する。実測回折図形は入力データの 2θ とIの値からガウシアン近似で合成したものである。操作のための命令は5種類であり、画面下部の右側に表示されている。ライトペンでこれらの命令を指示することにより会話形式の処理が出来る。写真は命令GETを指示し、次にTiO₂を指示した段階を示している。同様に標準データを次々に表示し、その一致の程度を即座に判断することができる。必要コアサイズは96K Byte、CPU時間は約8秒である。Fig. 3はPhoto. 2と同じものをプロッターで描いたものであり

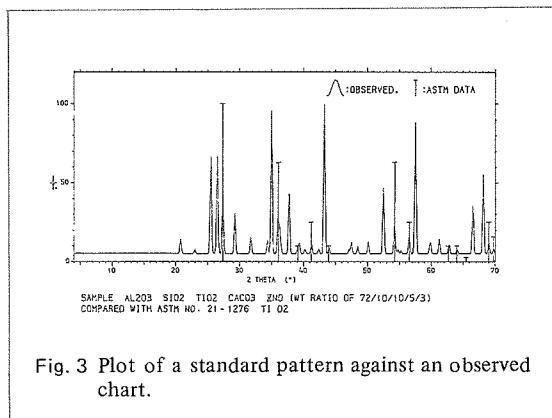


Fig. 3 Plot of a standard pattern against an observed chart.

ディスプレイが利用できない場合には候補の標準データごとにこのような図を作成して比較すれば、ディスプレイの場合と同様に短時間で正しい解を見つけることが出来る。

3. 検索例

Table 4はSecond Round Robinの際の筆者の検索結果を示している(この場合はMAXIファイルを用いている)。この結果は100%正しかったのであるが、必ずしも、単純に得られたものではない。例えば5番の試料では MgSiO_3 が最終の10個の候補の中には含まれず、13番目に出現していた。また2番の試料は1回の検索では $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ と PbBr_2 しか得られず、同定されたピークを除いて二回目の検索を行なって $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ と PbCl_2 を見つけている。

Second Round Robin 全参加者の平均正答率は91%と後に述べるFirst Round Robinの際の71%よりかなり高かった。これは主として問題が易しかったためと思われる。検索に費やした時間を見るとHanawalt法による手検索では平均2、3時間、J/Vプログラムによる検索では1.7時間(電算機時間を除く)となっており、大きな差は認められない。電算機のターンアラウンド時間を考えれば、殆んど同程度の時間を費やしている

と思われ、電算機による検索が不人気である理由が裏付けられている。筆者の検索ではこの時間は0.5時間であり、ディスプレイの利用が迅速化に大きく寄与していることが理解されよう。

Sample No.	Given Data	Identified phases
1	Inorganic no chem 5-89° 76 lines	16- 713 Fe_3S_4 6- 545 Fe_2CuO_4 6- 464 CuS 24- 76 FeS_2
2	Inorganic no chem 5-49° 66 lines	18- 702 $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ 5- 608 PbBr_2 25- 448 $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ 26-1150 PbCl_2
3	Inorganic Ba, Sr, Ca, S H, Li, B, C, N, O, F, Na, Mg 5-56° 82 lines	5- 378 BaCO_3 24-1035 BaSO_4 5- 593 SrSO_4 6- 226 CaSO_4
4	Mineral no chem 5-82° 86 lines	5- 586 CaCO_3 5- 453 CaCO_3 25- 127 CaCO_3 8- 449 ZnCO_3
5	Mineral F, Ca, Si H, Li, B, C, N, O, F, Na, Mg 5-52° 67 lines	22- 539 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 20-1139 Fe_2SiO_4 5- 490 SiO_2 19- 768 MgSiO_3
6	Organic H, C, N, O 5-41° 53 lines	11- 855 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ 23-1670 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ 26-1826 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$

Table 4 Author's result in the Second Round Robin (1978).

4. 電算機による検索の現状

Table 5のFirst Round Robinの結果⁵⁾は電算機によ

Search Method	Number of Participant	Sample 1 Calcite $\alpha\text{-SiO}_2$ Kaolinite Montmorillonite	Sample 2 CuFeS_2 Gibbsite BaSO_4	Sample 3 Rutile Anatase V_2O_5 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sample 4 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ LiF BaCO_3 KBr	Average
Hand	2	65	70	88	65	72
J/V	3	65	96	98	100	90
Frevel	1	85	80	70	100	84
Nichols	2	70	97	75	68	78

Table 5 Score based on search method (%) in the First Round Robin (1976).

る検索のレベルを良く表現している。これはJ/V、Frevel、Nicholsの電算機プログラムと手検索の正答率を比較したものである。原報と異なり、J/V法については上位3人、手検索については上位2人の得点を平均している。Frevel、Nichols法については参加者はプログラム作成者自身と思われるので原報の値をそのまま用いている。この表は各方法を適確に用いた場合に得られる正答率を表わしていると考えてよい。電算機による検索が手検索を上回ること、電算機による検索で得られる凡の正答率など、筆者の経験からもこの表は納得のいく数値が出ている。First Round Robinでは7人の参加者がJ/Vプログラムを使用しているが、中には正答率が36%、41%という参加者もいてJ/Vプログラムの使用に関してもknow how 的要素があることを示唆している。

5. 検索の技術

検索プログラムの能力を十分に発揮させるためにいくつか注意が必要である。

(1) 元素情報を用いること。現在の方法では非常に簡単な場合でない限り、4～5成分系の混合物を元素情報なしに同定することはかなり困難である。発光分光分析、蛍光X線分析を利用して元素を確実に絞ることが望ましい。元素分析結果が得られない場合でも試料の由来などの知識から存在の可能性のある元素を与えて検索を行なう。筆者は元素に関する情報がない場合には①Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、Ti、Zn、Sb、Baと②H、C、N、O、F、P、S、Clを与えて、①の元素だけ、又は①と②の元素から成る化合物のみを検索するようにしている。

Dow ChemicalではこのうちTi、Zn、Sb、Ba、Fを含めず、Bを追加した元素組成で検索を行なっているが、化学会社同士で組成が類似している点が興味深い。

(2) 標準データと実測回折図形の回折線を対応させる際に一致と見なす許容巾を1000/d単位で2～3、即ち $\Delta 2\theta \approx 0.2 \sim 0.3^\circ$ とすること。許容巾を小さくすれば候補の数をそれだけ絞ることができる。現在のX線回折計の精度は良いのであるが、標準データには写真法で測定された精度の悪いものも多いため、最小でも2とすることが必要である。

(3) X線回折の測定範囲をCuK α 線を用いる場合に少なくとも 2θ で4～70°とすること。狭い範囲で検索することが不利なことは当然である。さらにピークが存在しないということも大切な情報であるので、ピークが存在しない領域も検索の範囲に含めなければならない。

6. 半定量分析

混合物試料の成分が同定されれば、各成分に対応す

る回折ピークの強度比からその成分の含有量を求めることが出来る。JCPDSのSearch Manualには約1500の物質について α -Al₂O₃のX線回折強度を基準にした当該物質のX線回折強度の比I/I_cが記載されている。これは当該物質と α -Al₂O₃の最強回折線のピーク高さの比であり、これを用いて粗い定量を行なうことが出来る。例に用いた試料への適用結果をTable. 6に示す。

JCPDS No.	Formula	I/I _c	Actual wt %	Estimated wt %
10- 173	Al ₂ O ₃	1.0	72	67
21-1276	TiO ₂	3.4	10	8
5- 490	SiO ₂	3.6	10	12
5- 586	CaCO ₃	2.0	5	11
5- 664	ZnO	4.5	3	2

Table 6 Example of semi-quantitative analysis.

7. 結語

合金のように組成が変化するとともに回折角がシフトするとか、粘土鉱物に見られるようなpreferred orientationとかの特殊な問題がない一般的な場合には、4～5成分以上の混合物でも現在のシステムで容易に検索できることが理解されたと思う。ミニコンで制御され、測定から検索、アナログ表示までを一貫して行なう独立した装置が発売されれば、電算機による検索は広く普及して行くであろう。

今後の課題として、誰が使用しても良い結果が得られるように電算機プログラムを改良すること、上記のような特殊な問題に対応できる検索論理の開発、標準データを充実させ、精度の悪いものを修正していくこと、蛍光X線分析と同時に測定できる装置の開発などが残されている。

参 考 文 献

- (1) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn and L. K. Frevel: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10** (1938), 457
- (2) C. R. Hubbard and R. Jenkins: Acta Cryst. **A34**, (1978), S384
- (3) G. G. Johnson and V. Vand: Ind. Eng. Chem. **59**, (1967), 18
- (4) 松崎尹雄: X線分析の進歩 **X** (1978), 33
- (5) R. Jenkins: Adv. X-ray Anal. **20** (1977), 125