

各結晶相の積分強度と化学組成から求める新しい定量分析法

虎谷 秀穂*

1. はじめに

多成分結晶材料の定量分析法は、研究開発における材料の解析評価、原材料の品質管理等に広く使用されている。定量分析に関して過去に様々な方法が提案されてきたが、現在では、特定物質を対象とした方法、例えば単斜晶-正方晶 Y-doped ZrO_2 ⁽¹⁾ や α - β 型 Si_3N_4 ⁽²⁾ の存在比測定等以外に、どの種の物質に対しても適用できる汎用法として、検量線法⁽³⁾、RIR (Reference Intensity Ratio) 法^{(4),(5)} およびリートベルト法⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾ が主に使用されている。検量線法は、測定対象物質と標準物質の混合比の変化に伴う両回折線強度比の変化から検量線を事前に作成し、実試料の分析では、測定した強度比を検量線に当て嵌めて逆に混合比を推定するものである。検量線の作成に手間を要する代わりに比較的正確な結果が得られるとされている。RIR 法は、その方法の名前の通り、標準物質の強度を基準にして対象物質の測定強度を標準化し、定量を行うものである。データベース化された標準物質との強度比 (RIR) を使用でき、内部標準の添加も必要なく、対象物質の最強ピークが含まれる領域を1回測定するだけで容易に定量を実施できる。リートベルト法による定量 (以下、リートベルト定量) は、個々の結晶相に対応する計算パターンを重ね合わせ、それぞれの強度比を表したスケール因子の最適化によって重量分率を求めるものである。個々の計算パターンは結晶構造モデルによって拘束されているため、セメントのような複雑な回折パターンにも適用でき、またパターン全体のデータを使用するので比較的正確な結果が求まるとされている。この方法は、対象物質に該当する結晶構造モデルさえ入力できれば使用できるが、逆に構造モデルが得られない対象には適用できない。この問題を補う方法として POKKCS 法⁽¹⁰⁾ などが提案されている。

ここで紹介する新しい定量法は⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾ リートベルト定量と同様にパターン全体の回折線データを使用する

もので、リートベルト定量に劣らない正確な定量結果を得ることができる。一方、リートベルト定量に必要な結晶構造モデルに該当する情報を化学組成情報で置き換えることができ、対象結晶相の化学組成さえ分かれば適用できる。それ故、リートベルト定量が適用できる物質以外にも、結晶構造データが得られない物質、あるいは両者が混在した物質、さらに未知物質でもその化学組成を推定できれば定量を実施できる。また、個々の結晶相が理想の化学組成からずれた物質、例えば造岩鉱物から成る天然資源やセメント・スラグ、非化学量論物質等、化学組成が不確実でも定量結果が大きく影響されないという特徴を持っている。以下、この方法の理論と幾つかの応用例を紹介する。

2. 理論

2.1. Intensity-composition formula

我々が実験室で通常使用している粉末回折計は、集中法あるいは Bragg-Brentano geometry と称される幾何光学に基づいて設計されている。この場合、混合物 (成分数 = K) 中における k 番目の成分の j 番目の回折線の積分強度 I_{jk} は次式で与えられる⁽¹⁴⁾。

$$I_{jk} = I_0 \frac{QV_k}{\mu U_k^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta_{jk}}{2 \sin \theta_{jk} \sin 2\theta_{jk}} m_{jk} |F_{jk}|^2 \quad (1)$$

ここで I_0 は入射 X 線強度、 Q は光の速度、波長などの物理定数および光学系パラメータを含む量、 V_k は試料の被照射体積、 μ は混合物試料に対する線吸収係数、 U_k は単位胞体積、 $\sin \theta_{jk}$ は走査に関する幾何学因子、 $1 + \cos^2 2\theta_{jk} / 2 \sin 2\theta_{jk}$ はローレンツ偏向因子、 m_{jk} は反射の多重度、 F_{jk} は構造因子である。体積 V_k に物質密度 d_k を乗じた量はその体積に該当する重量 $W_k = V_k d_k$ であり、 d_k は $d_k = Z_k M_k / U_k$ で与えられる。ここで Z_k は化学式単位の式数、 M_k は化学式単位に相当する分子量である。 V_k を $V_k = W_k U_k / Z_k M_k$ 、幾何学因子を $(1 + \cos^2 2\theta_{jk}) / 2 \sin \theta_{jk} \sin 2\theta_{jk} = G_{jk}^{-1}$ でそれぞれ置き換えることにより、式 (1) は次式となる。

* 株式会社リガク 顧問

$$I_{jk} = I_0 \frac{Q W_k}{\mu Z_k M_k U_k} G_{jk}^{-1} m_{jk} |F_{jk}|^2 \quad (2)$$

話はここで多少脱線するが、リートベルト定量では、一般に積分強度を $I'_{jk} = G_{jk}^{-1} m_{jk} |F_{jk}|^2$ として計算し、各結晶相のプロファイル強度に乘じるスケール因子 Sc_k を $Sc_k = W_k / Z_k M_k U_k$ と定義して最小二乗法フィッティングが行われる。各結晶相の重量分率 w_k は次式で与えられる。

$$w_k = W_k / \sum_{k'=1}^K W_{k'} \quad (3)$$

$W_k = Sc_k Z_k M_k U_k$ を式(3)に代入すれば、リートベルト定量でよく使用される式⁽⁹⁾が導かれる。

ここで話を元に戻し、式(2)の両辺に G_{jk} を乗じ、最低角反射を含む広い角度域 $[2\theta_L, 2\theta_H]$ における全反射に対して成分ごとに足し合わせ、次式を得る。

$$\sum_{j=1}^{N_k} I_{jk} G_{jk} = I_0 \frac{Q}{\mu} \frac{W_k}{M_k} \frac{1}{Z_k} \left[\frac{1}{U_k} \sum_{j=1}^{N_k} m_{jk} |F_{jk}|^2 \right] \quad (4)$$

ここで N_k は角度域 $[2\theta_L, 2\theta_H]$ に含まれる k 番目の成分に属する回折線の本数である。ここで重要なことは、式(4)のカギ括弧内の量は Patterson 関数 $P(u, v, w)$ の原点におけるピークの高さに等しいことであり、次式が成立する (補遺を参照)。

$$\frac{1}{U_k} \sum_{j=1}^{N_k} m_{jk} |F_{jk}|^2 = P(0, 0, 0) \quad (5)$$

X線回折で回折線の積分強度をピークの高さで置き換えるのと同様に、Patterson 関数の原点ピークの高さ $P(0, 0, 0)$ をここでは逆にピークの積分値で置き換えれば、次式が成り立つ。

$$P(0, 0, 0) \cong C Z_k \sum_{i=1}^{N_k^A} n_{ik}^2 \quad (6)$$

ここで C は比例定数、 n_{ik} ($i=1$ to N_k^A) は化学式単位内の個々の原子に属する電子の個数、 N_k^A は化学式単位内の原子の総個数である。式(5)および(6)より、式(4)は次式となる。

$$\sum_{j=1}^{N_k} I_{jk} G_{jk} = I_0 \frac{Q}{\mu} \frac{W_k}{M_k} C \sum_{i=1}^{N_k^A} n_{ik}^2 \quad (7)$$

ここで以下の量を定義して式(7)の量を置き換えれば、

$$S_k = \sum_{j=1}^{N_k} I_{jk} G_{jk} \quad \text{and} \quad a_k = M_k / \sum_{i=1}^{N_k^A} n_{ik}^2 \quad (8)$$

$W_k = (\mu / I_0 Q) a_k S_k$ となり、これを式(3)に代入し、重量分率 (w_k) を求める次式を得る。

$$w_k = a_k S_k / \sum_{k'=1}^K a_{k'} S_{k'} \quad (9)$$

式(8)における a_k は対象物質の化学式さえ分かれば計算できる量であり、それ故式(9)はローレンツ偏向因子等を含む補正 (G_{jk}) を施した積分強度の総和 (S_k) と、構成している結晶相の化学式が分かれば定量できることを示している。なお、式(9)を Intensity-Composition formula (IC formula) と呼ぶ。 w_k に対する標準不確かさ ($\sigma(w_k)$) の算出に関しては文献(11, 12)を参照されたい。

3. この方法の精度・確度

3.1. 実験・解析

以下にこの方法の精度・確度に関する幾つかの試験結果を示す。試料は市販の試薬をあらかじめ秤量して混合したもので、強度測定には一次元検出器 (D/teX Ultra あるいは D/teX Ultra 250) を装備した RIGAKU 社製 Ultima IV あるいは SmartLab を用いた。積分強度抽出等のデータ処理および既存の方法による定量分析には、データ解析用ソフトウェア PDXL の自動解析処理モードを用いた。次式で定義される RMSE (Root-Mean-Square Error) を用いて各方法の正確さを評価した。

$$RMSE = \left[\frac{1}{K} \sum_{k=1}^K (w_k - w_k^{\text{weighed}})^2 \right]^{1/2} \quad (10)$$

ここで w_k^{weighed} は混合試料作成時の秤量値である。

3.2. 繰り返し測定と定量値の再現性

5回の試料詰め直し・繰り返し測定の結果を図1に示す。用いた試料 (S3-1) は TiO_2 (Anatase) + TiO_2 (Rutile) + Si の3成分系で、その混合重量比は 54.00 : 24.47 : 21.53 (wt.%) である。図の縦軸は RMSE を示し、横軸は解析に用いた角度域 $[2\theta_L, 2\theta_H]$ で、 $2\theta_H$ を 30° から 120° まで順次拡張した時の RMSE の変化を示している。水平に引かれた点線および破線はそれぞれ RIR 法およびリートベルト定量における RMSE の最大および最小

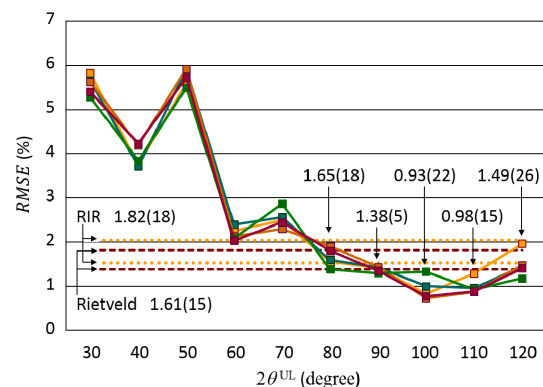


図1. 5回繰り返し測定の結果。

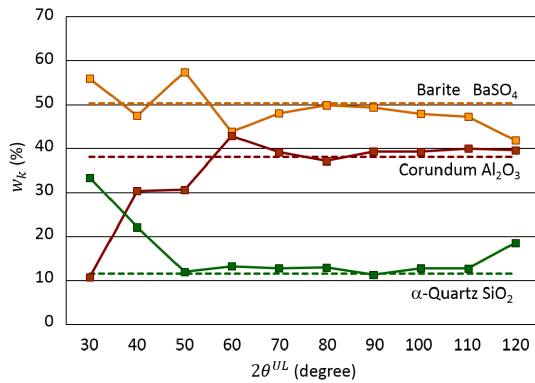


図2. 強い散乱体が含まれる試料 (S3-2) の定量結果.

表1. 3 種の方法による定量値に対する RMSE の比較. (試料は S3-2)

$2\theta_H$ (°)	IC-formula					Rietveld	RIR
	80	90	100	110	Average		
RMSE	1.00	0.89	1.63	2.14	1.41	9.32	10.74

表2. 3 種の方法による定量値に対する RMSE の比較.

$2\theta_H$ (°)	Sample	IC-formula					Rietveld	RIR
		80	90	100	110	Average		
RMSE	S3-3 (1)	2.02	4.30	3.05	2.02	2.85	1.47	12.32
	S3-3 (2)	2.42	4.85	3.57	2.50	3.34	0.85	9.88

値を示し、図中の数値は5回繰返し測定による RMSE の平均値およびカッコ内の数値はその平均値に対する標準偏差を示す. $80^\circ \leq 2\theta_H \leq 110^\circ$ の角度域で RMSE は 2% を切り、この角度域における RMSE の全平均は 1.24% で、他の 2 法よりも良い結果が得られている. 5 回測定でその平均値に対する標準偏差は 0.2% 程度である.

3.3. 強い散乱体を含む試料の定量

原子番号 58 の Ba を構成元素として含む 3 成分系試料 (S3-2) (BaSO_4 (Barite) + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + $\alpha\text{-SiO}_2$, 混合重量比は 50.27 : 38.13 : 11.60 wt.%) の定量結果を図 2 に示す. 図中の破線は各成分の秤量値で、折れ線は、図 1 と同様に、 $2\theta_H$ を 120° まで順次拡張した時の定量値の変化を示している. 先の例と同様に、 $80^\circ \leq 2\theta_H \leq 110^\circ$ の角度域で秤量値に十分に近づいていることがわかる. これら定量値に対する RMSE は他の 2 法に比べて十分に低い値を示しており (表 1), 化学組成情報のみで正確な定量ができることを示している.

3.4. 配向性が高い試料の定量

平板試料ホルダーに充填した時に強い配向性を示しやすい CaCO_3 (Calcite) を含む 3 成分系試料 (CaCO_3 + CaF_2 (fluorite) + TiO_2 (anatase), 混合重量比は 43.40 : 33.37 : 23.23 wt.%) の 2 回詰め直し・繰返し

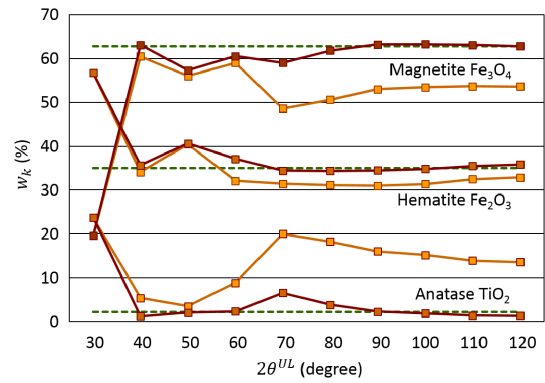


図3. 微量成分が入った試料 (S3-4) の定量結果.

測定による定量結果を表 2 に与える. RMSE は 3% 前後で、配向補正を適用したリートベルト定量よりも高い値を示した. しかし、パターン全体のデータを用いるので、RIR 定量よりも十分に良い結果が得られている.

3.5. 微量成分を含む試料の定量

Fe_3O_4 (Magnetite) + Fe_2O_3 (Hematite) の中に TiO_2 (anatase) を微量含む 3 成分系試料 (S3-4) (混合重量比: 62.87 : 35.00 : 2.13 wt.%) の定量結果を図 3 に示す. 図 2 と同様に、秤量値 (破線) に対して $2\theta_H$ を 120° まで順次拡張した時の定量値 (w_k) の変化を折れ線で示す. 微量成分である anatase の回折線は $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ の範囲において 7 本が認識されており、その内 2 本は独立したピークとして分解されたが、残る 5 本は magnetite および hematite のピークの下に埋もれていた. このような場合、観測された回折線強度を anatase 分と magnetite あるいは hematite 分とに分配しなければならない. 単純な分配法である等分割 (equi-partition) を適用した時の定量値を黄土色の折れ線で示している. 一つの回折線強度を多量に含まれる magnetite/hematite と微量の anatase とで等分割した場合、anatase の方が強度の分け前を余分に得ることになり、anatase が多量に含まれる結果になっている. 一方、体積比例分割 (volume-proportional partition) という新しい方法で分割した場合 (赤茶色の折れ線), 強度の合理的な分配がなされ、 $80^\circ \leq 2\theta_H$ において 3 成分とも定量値が秤量値に近い結果が得られている. この体積比例分割法は、物質密度情報と重量分率から逆に体積分率を求め、その体積分率に比例して強度を反復的に分割して求める方法であり、詳しくは文献 (11) を参照されたい.

この定量結果に対する RMSE を、もう 1 件の微量成分を含む試料 (S3-5) ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + TiO_2 (Rutile) + CeO_2 , 混合重量比は 95.23 : 3.72 : 2.13 wt.%) の定量結果と併せて、表 3 に与える. RMSE に関しては他の 2 法よりも良い結果が得られていることが分かる.

3.6. 4 成分系試料の定量

単斜晶系で結晶の対称性が低く、多数の回折線を持

表3. 3種の方法に対するRMSEの比較.

$2\theta_H$ (°)	Sample	IC-formula					Rietveld	RIR
		80	90	100	110	Average		
RMSE (%)	S3-4	1.16	0.39	0.33	0.55	0.61	0.84	1.33
	S3-5	0.38	0.35	0.27	0.39	0.35	0.59	0.77

表4. 3種の方法に対するRMSEの比較.

	Sample	IC-formula			Rietveld	RIR
		IPF (VPP)	IPF (EqP)	WPPD		
RMSE (%)	S4-1 (1)	20.88	14.29	1.04	4.92	31.73
	S4-1 (2)	25.72	16.12	1.21	2.48	23.40

つ gypsum を 10 wt.% 含んだ 4 成分系試料 (S4-1) (CaF_2 (fluorite) + TiO_2 (anatase) + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypsum), 混合重量比: 51.83 : 25.21 : 12.99 : 9.97 wt.%) の定量結果を表4に示す. 回折パターンの分解に個別プロファイルフィッティング法 (表4で記号 IPF) を用いた場合, RMSE に関して好ましい結果は得られていないが, 全パターン分解法 (表4で記号 WPPD) を用いた場合, RMSE は 1% 程度となり, 他の対称性が高い結晶性試料と比べてそんな色ない定量値が得られている. これは, IC formula が, 正確な積分強度測定さえ得られれば, 正確な重量分率を導けることを示している.

4. 化学組成が不確定な物質の定量分析

式(8) が示すように, IC formula における a_k の値は化学組成のみによって決定される. しかし, このパラメータ a_k の性質を知ることによって, 定量分析の対象をさらに広げることができる.

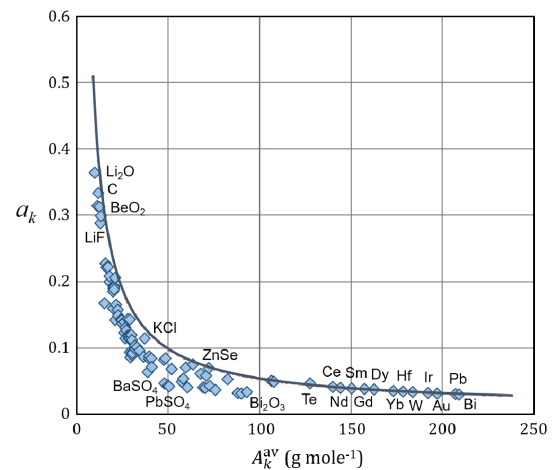
4.1. パラメータ a_k の性質

分子量 M_k をその化学式に含まれる原子の総個数 N_k^A で割った量として, 平均の原子量 ($A_k^{\text{av}} = M_k / N_k^A$) を定義する. また原子量と原子番号の比を $D = (\text{atomic weight}) / (\text{atomic number})$ と定義した場合, $D \approx 2$ となる^(注). 原子に属する電子の個数は原子番号に等しく, それ故 A_{ik} を原子量とした時 $n_{ik} \approx A_{ik} / D$ で与えられる. 個々の原子の原子量を $A_{ik} = A_k^{\text{av}} + \Delta_{ik}$ と表わせれば, 式(8)より, 次式を得る⁽¹³⁾.

$$a_k = \frac{D^2}{A_k^{\text{av}}} \left[1 + \frac{1}{N_k^A} \sum_{i=1}^{N_k^A} \left(\frac{\Delta_{ik}}{A_k^{\text{av}}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (11)$$

式(11) におけるカギ括弧内の第2項は, 対象物質の

(注) D は原子番号の増加とともに 2 よりも大きくなる傾向にある. より厳密な取り扱いに関しては文献13の式 (27) を参照されたい.

図4. 100個の単体・化合物に対する a_k の A_k^{av} に対するプロット.

化学式における個々の原子の原子量の平均原子量 (A_k^{av}) からの分散を表している. 同一元素から構成される単体は分散がゼロで, 式(11) は $a_k = D^2 / A_k^{\text{av}}$ となる. a_k は A_k^{av} に近似的に逆比例し, 軽元素で構成された物質は比較的大きな a_k の値を持ち, 逆に重元素を多く含む物質は小さい値を持つ. 100個の単体・化合物⁽¹⁵⁾ の a_k を A_k^{av} に対してプロットしたものを図4に示す. 単体は $a_k = D^2 / A_k^{\text{av}}$ の曲線に沿って分布し, 分散が大きな物質は曲線から下方に離れて分布することが分かる. さらに式(11) から, 同じような元素で構成された物質が同じような比重を持つと同様に, 同種の元素で構成される物質は同じような a_k の値を持つことが分かる.

4.2. a_k の誤差が w_k に与える影響

誤差の伝播公式⁽¹⁶⁾ に従い, a_k の不確かさ ($\sigma(a_k)$) が w_k に与える影響を次式で評価できる.

$$\sigma(w_k) = w_k \left[(1 - 2w_k) \frac{\sigma^2(a_k)}{a_k^2} + \sum_{k'=1}^K w_{k'}^2 \frac{\sigma^2(a_{k'})}{a_{k'}^2} \right]^{1/2} \quad (12)$$

混合物中における全成分が同じような化学組成を持つ場合, $a_1 \approx a_2 \approx \dots \approx a_K \approx a^{\text{av}}$ が成り立つ. ここで a^{av} は a_k ($k = 1$ to K) の平均値であり, $\sigma(a^{\text{av}})$ はその標準偏差である. この場合, 式(12) は次式で置き換えられる.

$$\sigma(w_k) = w_k \left[(1 - 2w_k) + \sum_{k'=1}^K w_{k'}^2 \right]^{1/2} \frac{\sigma(a^{\text{av}})}{a^{\text{av}}} \quad (13)$$

4.3. 類似化合物の a_k の値

構成原子数が異なる一連の hydrated magnesium silicates (HMS) および hydro carbon (HC) の a_k 値を表5に与える. 化学式単位における構成原子の数が増えるに従って分子量および電子の個数の二乗和がともに増大するが, a_k の値はほとんど変化しない. a_k の平均値 (a^{av}) に対する標準偏差は僅か 0.02% および 0.32% である. 例えば表5に示された4種の HMS がそれぞれ 25% ずつ秤量されて式(9) で定量された場合, 個々の

a_k の代わりに a^{av} を用いて定量したとしても、そのことが与える誤差は $\sigma(w_k)/w_k=0.00018$ にすぎず、実際上は無視できる大きさである。

4.4. 多形および多型の定量分析

天然鉱物および合成物には多数の多形 (polymorph) および多型 (polytype) の存在が知られている。これらは一般に異なる結晶構造と異なる物理的／化学的性質を示すが、同じ多形／多型の群はいずれも同一の化学組成を持ち、それ故 a_k の値も同じとなる。これらの物質の定量分析では、式(9)は次式となる。

$$w_k = S_k / \sum_{k'=1}^K S_{k'} \quad (14)$$

表5. HMSおよびHCの2種の類似化合物群に対する a_k の値の比較。

	化学式	M_k	$\sum n_{ki}^2$	a_k
HMS	$\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$	199.034	1046	0.19028
	$\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$	339.742	1786	0.19023
	$\text{Mg}_7(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$	480.450	2526	0.19020
	$\text{Mg}_9(\text{SiO}_4)_4(\text{OH})_2$	621.157	3266	0.19019
	平均値			0.19022 (4)
HC	C_{10}H_8	128.175	368	0.3483
	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178.235	514	0.3468
	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	228.295	660	0.3459
	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	278.356	806	0.3454
	平均値			0.3466 (11)

すなわち、化学組成情報さえも不要で、積分強度のみで定量できることになる。このことは前節で述べた一連の類似化学組成の物質に対しても当てはまる。 a_k の代わりに a^{av} を用いた場合、あるいは式(14)のように a_k を省略した場合の、 w_k に対する誤差の影響は、式(13)を用いて予測できる。

4.5. 理想の化学組成から外れた造岩鉱物の定量

岩石を構成する造岩鉱物は、一般に多様な微量成分を含み、また結晶学的に異なる席に多種の原子が分配されるなど、化学組成が複雑で、定量分析の現場では、理想の化学組成から外れた物質の定量分析が求められる。このことは天然資源に限らず、セメントのような生産物でも同様である。IC formulaで用いるパラメータ a_k は化学組成のみに依存し、例えばAlが四面体席あるいは八面体席を占めようと関係せず、またFeをCr, Mn, Co, Niで一部置換してもほとんど変化せず、よって定量値にはほとんど影響しない特徴を持っている。

幾つかの代表的な造岩鉱物に対する a^{av} の値を表6に与える。これらは世界中で採取され、微量成分を含めて報告されている化学分析値のデータ^(17,18)から a_k の値を個々に求め、 a^{av} および平均値に対する標準偏差($\sigma(a^{av})$)を求めたもので、 a^{av} からの最大偏差($\Delta a_k^{\min}$ および $\Delta a_k^{\max}$)を併せて載せてある。表6右端の N は集計に用いたデータ点数である。

セラミックスの原料として使用される風化花崗岩の主要構成造岩鉱物は quartz, orthoclase, albite および bio-

表6. 代表的な造岩鉱物に対する理想の化学組成式と a^{av} および関連パラメータ。

Mineral/group	理想の化学組成	a^{av}	$\sigma(a^{av})$	$\Delta a_k^{\min}$	$\Delta a_k^{\max}$	N
Olivine	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	0.1554	0.0257	-0.0420	0.0341	21
Orthopyroxene	$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$	0.1599	0.0143	-0.0251	0.0278	19
Anthophyllite	$(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	0.1696	0.0090	-0.0145	0.0105	11
Muscovite	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	0.1709	0.0091	-0.0318	0.0074	15
Biotite (igneous)	$\text{K}(\text{Fe,Mg})_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	0.1461	0.0055	-0.0100	0.0083	16
Orthoclase	KSi_3AlO_8	0.1756	0.0036	-0.0070	0.0064	16
Albite	$\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$	0.1868	0.0013	-0.0020	0.0017	14

表7. 風化花崗岩に対するシミュレーションの結果。

成分	S_k	a_k	$100 \times w_k$ (%)	$100 \times \Delta w_k$ (%)					
				+-	-+	--	++	+-	+-
Quartz	4657.0	0.1854	48.0	-0.26	0.41	0.33	0.26	-0.40	-0.33
Orthoclase	3790.5	0.1756	37.0	0.56	-0.46	-0.51	-0.57	0.45	0.50
Albite	1059.7	0.1868	11.0	-0.13	0.17	0.00	0.13	-0.17	-0.00
Biotite	492.8	0.1461	4.0	-0.17	-0.12	0.18	0.17	0.12	-0.18

titeで、その成分重量比は各地域の代表的な例として48:37:11:4と報告されている⁽¹⁹⁾。風化花崗岩の定量分析のシミュレーションの結果を表7に示す。これは、左端に与えられた観測積分強度の和(S_k)に対して、 a_k の値(実際には表6のそれぞれの造岩鉱物に対する a^{av} の値)を使用した時に、表7の w_k の値が得られると言うものである。実際の化学組成は産地によって異なるので、 a_k の値を $a^{\text{av}} \pm \sigma(a^{\text{av}})$ と変化させ、その時に w_k の値がそれぞれどのように変化するかを Δw_k として示している。各鉱物に対する $|\Delta w|$ の平均値は0.33, 0.51, 0.10, 0.16% (全平均0.27%)であり、これらの値は式(12)から予測される誤差0.37, 0.48, 0.11, 0.15% (全平均0.28%)とよく一致している。この結果は、表6に与えられた平均値(a^{av})を使ったとしても、予想される定量誤差は高々この程度であり、産地別に集積した化学分析値を用いれば、 a_k に関してこれ以上の正確さで定量分析を実施できるものと考えられる。もちろん、ここで積分強度の測定精度に関する問題は別である。

4.6. 未知相の定量分析

本方法は対象となる結晶相の積分強度を測定できれば、あとは化学組成が分かれば定量することができる。化学組成が未知の結晶相の場合、その化学組成を推定できれば定量が可能である。あるいは、他の結晶相と同じような化学組成を持っていると推定できれば、他の結晶相から a_k の値を推定して定量できる。しかし、未知の結晶相が必ずしも他の成分と似た化学組成と限らない場合もあり得る。そのような場合、未知相(UK)の a_k の値を次式から求めることができる⁽¹³⁾。

$$a_{\text{UK}} = \frac{1}{S_{\text{UK}}} \left(a_{\text{B}} \sum_{k=1}^K S_{k'} - \sum_{k'=1}^{K-1} a_{k'} S_{k'} \right) \quad (15)$$

ここで S_{UK} は未知相に対する S_k 、 a_{B} は試料全体のバッチ化学組成から求められる a_k の値である。詳しくは文献(13)を参照されたい。

5. まとめ

- 1) 多成分系試料において、各相の化学組成と測定した回折線の積分強度がどの結晶相に属するかを判別できれば、個々の結晶相の重量分率を算出できる。それ故、対象の結晶相の構造パラメータが既知、未知、あるいは両者が混合している試料でも定量分析を実施できる。
- 2) 測定範囲内の全ての回折線データを使用するので統計精度が向上し、定量精度はリートベルト定量に劣らない。また配向性がある場合でも、単一ピークを使用する方法に比較して系統誤差はるかに軽減される。
- 3) 化学組成にある程度の不確定性があっても、定量

結果に大きく影響しない。また、化学組成を推定できれば未知相の定量分析を実施できる。

- 4) 全パターン分解法の適用は、本方法の適用対象範囲を拡張する。

補遺：Patterson関数

結晶にX線が照射された時に、X線の散乱に参与しているのは電子であり、X線結晶構造解析で我々に見えているのは原子核の周囲に存在する電子の分布である。結晶内における電子の分布を表す電子密度分布関数 $\rho(x, y, z)$ は、フーリエ級数を用いて次式で与えられる。

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{U} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (16)$$

ここで x, y, z は単位胞内における空間座標を表し、 $F(hkl)$ は指数 hkl の回折線に対する構造因子である。Patterson関数は電子密度分布関数のself-convolutionとして次式で定義される⁽²⁰⁾。

$$P(u, v, w) = U \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz \quad (17)$$

式(16)を式(17)に代入し、次式を得る。

$$P(u, v, w) = \frac{1}{U} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \quad (18)$$

Patterson関数は原点 $u, v, w=0, 0, 0$ において次式となる。

$$P(0, 0, 0) = \frac{1}{U} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \quad (19)$$

Patterson関数は、電子密度関数と同様に、結晶の単位胞と同じ大きさの格子を持つ周期関数で、電子密度分布のself-convolutionであることから、単位胞内の全原子が作る原子間ベクトル位置にピークを持つ。例えば結晶が単位胞内にAとBの2種の原子を持つ場合、数えられる原子対とそれに対応する原子間ベクトルは自分自身をも含めて $\overline{AA}, \overline{AB}, \overline{BA}, \overline{BB}$ の4ベクトルである。Patterson空間では原点から $\overline{AB}$ および原点を対象中心として反対側の $\overline{BA}$ の位置にピークがあり、そして原点に $\overline{AA}$ および $\overline{BB}$ のピークが重なることになる。

電子密度関数は結晶内の電子の分布を表すことから、結晶内におけるある原子の中心から隣接原子の境界近傍までを積分すれば、その積分値はその原子が持つ電子の個数に等しくなる。ここで問題を理解しやすくするために、規格化された一次元Gauss関数 $G(x)$ を用いて格子周期 $a=1$ を持つ結晶内における原子の

電子密度分布を表す。その原子が持つ電子の個数が n の場合、 $\rho(x) = nG(x)$ であり、 $\int \rho(x) dx = n$ となる。次に Patterson 関数の場合、 $P(u) = \int \rho(x) \rho(x+u) dx$ で定義され、 $\rho(x)$ に $nG(x)$ を代入すれば、Gauss 関数と Gauss 関数の convolution は同じく Gauss 関数であるので、原点から $\overline{AB}$ 位置におけるピークは $P(u) = \int n_A G(x) \times n_B AG'(x+u) dx = n_A n_B G''(u)$ となり、その積分値は $n_A n_B$ となる。原点において $\overline{AA}$ および $\overline{BB}$ の2つのピークが重なった場合、その積分値は $n_A^2 + n_B^2$ となる。

謝 辞

解析に用いた測定データは株式会社リガク・応用技術センターの八坂美穂氏によって提供されたもので、ここに感謝の意を表する。また、同社 ASD の姫田章宏氏および室山知宏氏と有意義な討論が持たれたことに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) R. C. Garvie and P. S. Nicholson: *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (1972), 303–305.
- (2) D. Y. Li, B. H. O'Connor, Q. T. Chen and M. G. Zadnik: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994), 2195–2198.
- (3) L. E. Alexander and H. P. Klug: *Anal. Chem.*, **20** (1948), 886–889.
- (4) F. H. Chung: *J. Appl. Cryst.*, **7** (1974), 519–525.
- (5) F. H. Chung: *J. Appl. Cryst.*, **7** (1974), 526–531.
- (6) H. M. Rietveld: *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969), 65–71.
- (7) P. –E. Werner, S. Salomé and G. Malmros: *J. Appl. Cryst.*, **12** (1979), 107–109.
- (8) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984), C199–C121.
- (9) R. J. Hill and C. J. Howard: *J. Appl. Cryst.*, **20** (1987), 467–474.
- (10) N. V. Y. Scarlett and I. C. Madsen: *Powder Diffraction*, **21** (2006), 278–284.
- (11) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **49** (2016), 1508–1516.
- (12) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **50** (2017), 665.
- (13) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **50** (2017), 820–829.
- (14) R. W. James: *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, Bell, (1967).
- (15) L. Bragg and G. F. Claringbull: *Crystal Structure of Minerals*, Bell, (1965).
- (16) J. R. Taylor: *An Introduction to Error Analysis*, Oxford University Press, (1982).
- (17) W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman: *Rock-Forming Minerals*, Vols. 1–3, Longmans, (1967).
- (18) W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman: *Rock-Forming Minerals*, Vol. 4, Longmans, (1971).
- (19) S. Sudo: *Chishitsu News*, **555** (2000), 12–17 (in Japanese).
- (20) H. Lipson and W. Cochran: *The Determination of Crystal Structure*, Bell, (1968).