

# 新しい定量分析法： the direct-derivation method の基本原理と使用法

虎谷 秀穂\*

## 1. はじめに

X線回折法を用いた定量分析の目的は、混合物における各相の重量比を求めることです。定量分析は研究開発や品質管理の現場において、定性分析（結晶相の同定）に次いで広く行われており、今までに数多くの方法が提案されてきました<sup>(1)</sup>。現在では、例えばジルコニア<sup>(2)</sup>、あるいは窒化ケイ素等<sup>(3)</sup>、特定の物質の定量分析に特化した方法もありますが、様々な物質に対して適用できる汎用の定量分析法としては検量線法<sup>(4)</sup>、RIR (Reference Intensity Ratio) 法<sup>(5),(6)</sup>、リートベルト法<sup>(2),(7)-(9)</sup>が主として使用されています。本稿で紹介する the direct derivation method (DD法) も汎用の定量分析法の一つです<sup>(10)-(15)</sup>。混合物の回折パターンは各結晶相からの回折パターンが重なって観測されたものです。定量分析を実施するためにはこの重なった回折パターンを強度に関して結晶相ごとに分離することが必要です。分離された各結晶相の強度データから重量比を求めるにあたり、リートベルト法を用いた定量分析（リートベルト定量）では結晶構造データを必要とし、RIR法では実験あるいは計算によって求めたRIR値を必要とします。一方、DD法は各結晶相の化学組成のデータのみで重量比を計算できるのが大きな特長です。定量分析は定性分析を実施後に行われる、あるいは分析者にとって化学的に既知の物質に対して適用されることが多く、扱っている物質の化学組成がわかっている場合がほとんどです。それ故、重なったパターンを分離して各相の強度さえ求めれば、DD法は高い結晶性の物質から低い結晶性のもの、さらには非晶質物質まで、どのような状態の物質が混在していても無制限に適用できます。

DD法は極めて簡単な原理に基づいています。重量比を導くパラメータは化学組成のみから正確に計算でき、それ故、定量分析の正確さは専ら分離された強度データの正確さに依存します。最良の道具の選択に

よって質の高いデータが得られます。このことを実践するためには、重なったパターンを分離する様々な手法の扱いを理解することが重要です。本稿の読者のほとんどは分析に携わっている方々であり、その多くは既に定量分析の経験があると思います。また、中には原著論文を読みたい方もいると思います。扱っている諸量を明確に記すためにも、各ステップに必要な基本の式を示すことにしました。詳細は文献10-15を参照してください。

## 2. DD法の原理

ここに中身が一樣に詰まった立方体があります (図1)。その外形寸法から体積 ( $V_{\text{cube}}$ ) を測定できますが、大きな秤がないために重量 ( $W_{\text{cube}}$ ) を測定できません。しかし、この立方体と同じ物質の1g当たりの体積 ( $V_{1g}$ : 比容積) がわかれば、次式を用いて立方体の重量が求まります。

$$W_{\text{cube}} = \frac{V_{\text{cube}}}{V_{1g}} \quad (1)$$

DD法も式(1) で表された立方体の重量測定と同じ考えに基づいています。ここでは立方体の体積をある結晶相から散乱されるX線強度の総和で置き換えます。この散乱強度の総和を1g当たりの散乱強度で割れば、重量が求まります。散乱強度の総和とは、取りあえず、例えば最低角側から高角の $2\theta=100^\circ$ まで、バックグラウンド強度を除いたピークプロファイル強度を全て積算したものに相当すると考えておいてください。K個 ( $k=1-K$ ) の成分から成る混合物の場合、k番目の成分の重量  $W_k$  は、式(1) に倣って次式で求まります。

$$W_k = C \frac{S_k}{a_k^{-1}} = C a_k S_k \quad (2)$$

ここで  $S_k$  は k番目の結晶相からの散乱強度の総和、 $a_k^{-1}$  は ( $a_k$  の逆数の形で表してありますが) 単位重量当たりの散乱強度に相当する量、そして  $C$  は比例定数で

\*株式会社リガク 顧問

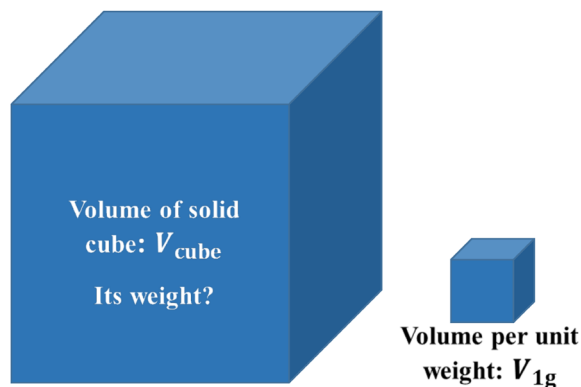


図1. DD法の基本的な考え方は立方体の重量を求めるのと同じ。

す。ある結晶相の散乱強度を絶対スケールで測定することは実験的に困難です。例えば、同じ試料でも入射強度を2倍にすれば、試料の重量が増えてもいないのに観測される回折強度も2倍になるからです。しかし、定量分析において我々が知りたいのは混合物中の各相の重量比です。そこで全重量の総和を1に規格化し、次式によって $k$ 番目の成分の重量分率 $w_k$ を求めることができます。

$$w_k = \frac{W_k}{W_1 + W_2 + W_3 + \dots + W_K} \quad (3)$$

式(2)を式(3)に代入し、次式が得られます。

$$w_k = a_k S_k / \sum_{k'=1}^K a_{k'} S_{k'} \quad (4)$$

式(2)における比例定数は分母と分子で相殺され、消えています。式(4)では各結晶相の相対強度比が重要であって、各結晶相の強度がそれぞれ2倍になっても重量分率に影響しません。式(4)がDD法で使用される重量分率を求める基本の式で、この式をthe intensity-composition (IC) formulaと呼びます。この式のintensityは散乱強度の総和 $S_k$ から来ています。Compositionの意味は、この後すぐ明らかになります。IC formulaを用いて各成分の重量分率を求めるには、2種の量が必要です。一つは $S_k$ 、すなわち結晶相ごとの散乱強度の総和で、観測値です。もう一つはパラメータ $a_k$ で、こちらは計算から求めることができる理論値です。

### 3. 単位重量当たりの散乱強度

結論から言うと、パラメータ $a_k^{-1}$ は次式で簡単に求めることができます。

$$a_k^{-1} = \frac{1}{M_k} \sum_{i=1}^{N_k^A} n_{ik}^2 \quad (5)$$

ここで $M_k$ は $k$ 番目の成分の化学式量 (chemical formula weight), そして $n_{ik}$ はその化学式に含まれる個々の原

子 (総数が $N_k^A$ 個) に属する電子の数です。ある原子に属する電子の数の二乗 ( $n_{ik}^2$ ) がその原子が持つ総散乱強度を表し、化学式に含まれる全原子に対して $n_{ik}^2$ を足し合わせた量が、その化学式単位が散乱する強度の総和に相当します。一方、それに対応する単位重量が化学式量 ( $M_k$ ) で、式(5)が化学式量当たりの散乱強度を表しています。例えば、 $\alpha$ -quartzの化学組成は $\text{SiO}_2$ です。周期律表の数値を用いてその化学式量は $M_k=28.086+2 \times 15.999=60.084$  g/mol, 一方、電子の個数の二乗の和は $14^2+2 \times 8^2=324$ で、式(4)で用いる $a_k$ の値は $a_k=60.084/324=0.18544$ と計算されます。すなわち、IC formulaで用いるパラメータ $a_k$ の値は、その結晶相の化学組成がわかれば周期律表と卓上計算機を用いて簡単に求まります。これで、the intensity-composition formulaにおけるcompositionの由来がわかりと思います。しかし、本当に単位重量当たりの散乱強度を化学組成から求めることができるのでしょうか？式(5)は、最初、単結晶構造解析で使用されてきたパターン関数の原点におけるピークの頂点の高さとピークの積分値との関係から近似的に求められました<sup>(10),(16)</sup>。続けて任意の原子集団からの散乱強度に対しても成り立つことが理論的に証明されています。このことは、IC formulaを非晶質成分の定量分析にも適用できることを意味しています。詳しくは、文献10および14を参照ください。

### 4. パラメータ $a_k^{-1}$ の特長

個々の回折線の強度、あるいは理論粉末回折パターンを計算するためには原子散乱因子や、結晶構造パラメータが必要です。しかし、回折・散乱強度をその相に対して全て足し合わせた量は、式(5)を用いて化学組成のみから計算でき、それを用いて定量分析を実施できます。パラメータ $a_k^{-1}$ の値は化学組成のみに依存し、物質固有の値であり、単位重量当たり散乱強度と言う物理的意味を持っています。また、ここで $A_k^v$ をその物質を構成する原子の平均原子量 ( $A_k^v=M_k/N_k^A$ ), そして $D$ =原子量/原子番号とした時、 $a_k^{-1}$ は $a_k^{-1} \approx A_k^v/D$ の関係にあります。 $D$ は $D \approx 2$ であり (例えばSiの場合、 $D=2.006$ ), よって $a_k^{-1}$ はその物質の平均原子量に比例します<sup>(12),(13)</sup>。

式(4)から明らかなように、同じ化学組成を持つ多形の定量分析では $a_k$ の値が不要となり、観測強度のみから定量分析を実施できます。また、表1に示したように、類似化学組成の物質はほぼ同じ大きさの $a_k^{-1}$ 値を持ちます。式(5)からわかるように、これは原子の数あるいは原子番号が増えれば電子の数も増え、分母・分子で増減が相殺されるからです。天然に算出する造岩鉱物は様々な微量元素を含み、また配位多面体席で種々イオンの置換が起こり、複雑な化学組成を持

表1. 類似化学組成を持つ一連の化合物 (magnesium silicate hydrates および hydrocarbons) に対する  $a_k$  値の比較<sup>(12)</sup>. 最下段の数値は  $a_k$  の平均値, そして括弧内の数値は平均値に対する標準偏差.

Chemical formula	$a_k$	Chemical formula	$a_k$
$Mg_3(SiO_4)(OH)_2$	0.19028	$C_{10}H_8$	0.3483
$Mg_5(SiO_4)_2(OH)_2$	0.19023	$C_{14}H_{10}$	0.3468
$Mg_7(SiO_4)_3(OH)_2$	0.19020	$C_{18}H_{12}$	0.3459
$Mg_9(SiO_4)_4(OH)_2$	0.19019	$C_{22}H_{14}$	0.3454
Average	0.19022 (4)	Average	0.3466 (11)

ちますが, 理想の化学式を用いて  $a_k$  値を求めても, それによる定量値への誤差の影響は微々たるものです. 固溶体や非化学量論的物質等, 化学組成の変動が与える定量値への影響および誤差の大きさの計算法に関しては文献12を参照ください.

### 5. 各結晶相の強度の総和 ( $S_k$ ) を求める

§1で述べたように, 混合物の観測粉末回折パターンは, 混合物を構成する各成分相の回折・散乱パターンを重ね合わせたものです. それに対応する計算パターン  $y(2\theta)$  は,  $y(2\theta)_k$  で表される個々の成分パターンを重ね合わせて合成されます. 成分数が  $K$  の混合物の場合, それは次式で表されます.

$$y(2\theta) = y(2\theta)_{BG} + \sum_{k=1}^K y(2\theta)_k \quad (6)$$

ここで  $y(2\theta)_{BG}$  はバックグラウンド強度です. DD法に必要な観測量は, 混合物を構成する相ごとの回折・散乱強度の総和 ( $S_k$ ) です. それ故, まずは重なった回折パターンを個々の回折パターンに分離することが必要です. パターン分離のために様々な方法を駆使できますが, それらは2つの範疇に分類できます. 一つは回折パターンを個々の回折線に分解し, その後, それら強度を相毎に区分して足し合わせるものです. もう一つは個々のパターンを直接フィッティングしてパターン分離を試みるものです.

#### 5.1. 個別プロファイルフィッティング

粉末回折パターン上で個々の回折線位置を認識できれば, 個別プロファイルフィッティング (individual profile fitting=IPF) 法を適用し, 比較的狭い  $2\theta$  範囲において重なった回折線を分解できます. この方法を3本の回折線が重なった  $\alpha$ - $SiO_2$ +Si 混合物の回折パターンに適用した結果を図2に示します.  $I_{jk}$  を  $k$  番目の成分の  $j$  番目の回折線の積分強度, そして  $P(2\theta)_{jk}$  をプロファイルの形状を表す規格化されたプロファイル関数とすれば, 個々の回折線は  $I_{jk}P(2\theta)_{jk}$  としてモデル化されます. 回折パターン  $y(2\theta)$  は, 図2に示したように個々の回折線の重ね合わせとして合成され, 次式で

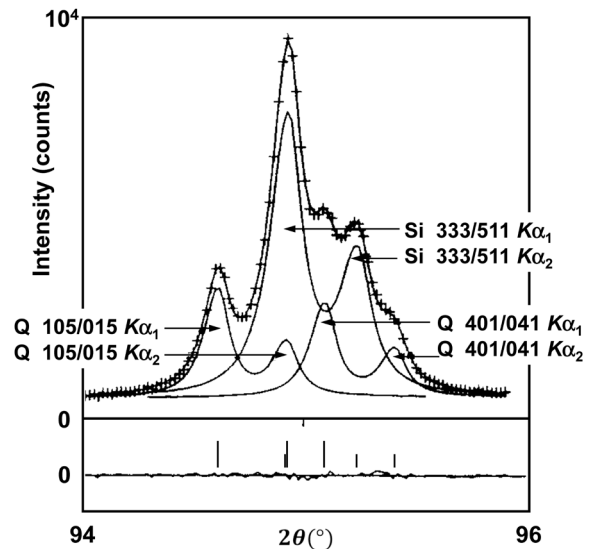


図2.  $\alpha$ - $SiO_2$ +Si 混合物からの3本の重なった回折線に対して個別プロファイルフィッティング法を適用した結果<sup>(17)</sup>. +印が観測値, 直線が計算値, 図の下部に観測値と計算値の差のプロットを示す. 縦の棒線は回折線位置を示すマーカー. 以下, 表示は同様.

与えられます<sup>(17)</sup>.

$$y(2\theta) = y(2\theta)_{BG} + \sum_k \sum_j I_{jk} P(2\theta)_{jk} \quad (7)$$

ここで  $y(2\theta)_k = \sum_j I_{jk} P(2\theta)_{jk}$  です. 最小二乗法を用いて式(7)を観測パターンにフィッティングすることにより, 積分強度パラメータ ( $I_{jk}$ ), ピーク位置, プロファイルの幅および形状を表すパラメータが精密化されます. 市販あるいはフリーの粉末回折データ解析用ソフトウェアを用いて, これら一連の作業を低角から高角まで自動でこなすことができ, 処理終了後に  $d$  値, 積分強度 ( $I$ ), 指数 ( $hkl$ ) のリストが結晶相毎に出力されます. 得られた回折線の位置・強度情報 ( $d$ - $I$  data) を結晶相の同定に使用できます. DD法では, 相毎に区分した積分強度を足し合わせることで  $S_k$  を求めます (計算式は §5.2.aの式(8)を参照). 回折パターンがそれほど複雑でない場合, この方法で正確なデータを取得できます<sup>(10),(16)</sup>.

#### 5.2. 全パターンフィッティング法

複雑な回折パターンを分離するためには, 全パターンフィッティング (whole-powder-pattern fitting=WPPF) 法が威力を発揮します. WPPF法には Pawley法<sup>(18)</sup> や Le Bail法<sup>(19)</sup> に基づいた全パターン分解 (whole-powder-pattern decomposition=WPPD) 法, リートベルト法<sup>(7)</sup>, バックグラウンドを除去した観測パターンを直接フィッティングする full-pattern-fitting (FPF) 法<sup>(20)</sup> が含まれます. これらの方法は解析の目的がそれぞれ異なり, それに応じてプロファイル強度の計算に用いる計算モデル (フィッティング関数) も異なります.

DD法では、現在、従来の上記3種に新しく1種を加えた4種の異なるフィッティング関数を使用できます。これら4種の関数に対して、それぞれtype-A, B, C およびC<sub>2</sub>という名称が与えられており<sup>(13),(15)</sup>、対象物質の解析条件に合わせてそれらを自在に選択・結合し、同時にフィッティングすることができます。DD法を使いこなすためには、これら関数の特長と適用条件の違いを理解することが必要です。

a) **Type-A 関数：WPPD法を用いる**

Type-A 関数はPawley法で使用するフィッティング関数と同じであり、IPFで用いる式(7)と同じ表現形式を持ちます。広い2θ領域中における回折線の全ての積分強度パラメータI<sub>jk</sub>を最小二乗法で精密化します。一方、IPFと異なり、回折線位置は格子定数によって拘束されており、個々の回折線位置の代わりに格子定数を精密化します。精密化後、結晶相ごとに出力される積分強度データ{I<sub>jk</sub>}から、次式を用いて結晶相ごとの回折強度の総和(S<sub>k</sub>)を求めます。

$$S_k = \sum_{j=1}^{N_k} I_{jk} G_{jk} \quad (8)$$

ここでG<sub>jk</sub>はローレンツ・偏光因子に対する強度補正項です。Type-A 関数の適用には格子定数のデータが必要です。さらに空間群データがあれば余計な計算を避け、より正確な解析を実行できます。

b) **Type-B 関数：既に求めた積分強度データを用いる**

三斜晶系や単斜晶系のように結晶の対称性が低い物質、あるいは格子定数が大きい物質などは、中角、高角域で多数の回折線が重なったパターンを示します。このような結晶相の回折パターンが複数重なると、さすがのWPPD法でも正確な分解が困難になります。ましてや微量成分が含まれる場合はなおさらです。このような場合、該当する成分の積分強度パラメータが事前に求まっていれば、それにスケール因子を乗じ、積分強度パラメータの代わりにスケール因子を精密化することによってフィッティングでき、精度を大きく改善できます。

Type-A 関数を用いたWPPD法を該当する単成分回折パターンに対して適用し、得られた積分強度データを{I'<sub>jk</sub>}とします。I'<sub>jk</sub>にスケール因子S<sub>c<sub>k</sub></sub>を乗じた量(S<sub>c<sub>k</sub></sub>I'<sub>jk</sub>)をtype-A 関数におけるI<sub>jk</sub>と置き換えた関数をtype-B 関数と呼びます。WPPFではパラメータI'<sub>jk</sub>を固定し、代わりS<sub>c<sub>k</sub></sub>を精密化します。ここでI'<sub>jk</sub>の代わりに記号I'<sub>jk</sub>を用いるのは、WPPDにおいてその場で精密化する積分強度パラメータ{I'<sub>jk</sub>}と区別するためです。Type-B 関数では、式(8)は次式に置き換わります。

$$S_k = S_{c_k} \sum_{j=1}^{N_k} I'_{jk} G_{jk} \quad (9)$$

上記のように、該当する成分物質の回折パターンの分解によって事前に{I'<sub>jk</sub>}を求めるのも一つの方法です。結晶構造パラメータから構造因子を計算するソフトウェアがあれば、計算で{I'<sub>jk</sub>}を求めることもできます。多少近似が粗くても構わない場合には、定性分析で用いるデータベースのd-Iデータから{I'<sub>jk</sub>}を用意できます。

c) **Type-C 関数：バックグラウンドを差し引いた単成分試料の観測パターンを用いる**

Type-B 関数の場合、事前に求めた{I'<sub>jk</sub>}を用いてk番目の結晶相の回折パターンを合成し、それに乗じたスケール因子を精密化してパターンをフィットさせます。パターンを合成してフィットする代わりに、回折パターンそのものが事前に用意されていれば、それにスケール因子を乗じてフィットさせても同じことです。

単成分として存在するk番目の成分物質を混合物に対する測定と同一条件下で測定し、得られた観測回折パターンからバックグラウンドを除去したピークプロファイルの強度をy(2θ)'<sub>k</sub>とします。y(2θ)'<sub>k</sub>にスケール因子S<sub>c<sub>k</sub></sub>を乗じたS<sub>c<sub>k</sub></sub>y(2θ)'<sub>k</sub>を用いるのがtype-C 関数で、Type-B 関数と同様に重なったパターンの分離に使用できます。個々の回折線強度を足し合わせる代わりに、次式を用い、補正因子を乗じたS<sub>c<sub>k</sub></sub>y(2θ)'<sub>k</sub>G(2θ)を解析2θ領域[2θ<sub>L</sub>, 2θ<sub>H</sub>]において積分することにより、強度の総和が求められます。

$$Y_k = S_{c_k} \int_{2\theta_L}^{2\theta_H} y(2\theta)'_k G(2\theta) d(2\theta) \quad (10)$$

ここで強度の総和が積分値という意味で記号Y<sub>k</sub>を用いています。S<sub>k</sub>=Y<sub>k</sub>であることを容易に証明できます<sup>(13)</sup>。なお、個々の成分観測パターンをフィッティングして定量分析をする手法は古くからFPF法<sup>(20)</sup>として知られてきました。ただし、FPF法による定量分析はRIR法と同じ原理に基づいており、実験的にRIR値を求める必要があります<sup>(13)</sup>。

Type-A およびtype-B 関数の場合はプロファイルの半値幅や形状パラメータを調節してフィッティングできます。一方、パターンの形状が固定されたtype-C 関数の場合、type-C 関数を適用した成分物質が構造的に不安定でプロファイルの幅や形状に経時変化生じるといった時には不利になります。一方、低結晶性物質のように結晶構造モデルに基づく回折パターンの計算も、またWPPD法による個々の回折線への分解も困難な場合には、type-C 関数が威力を発揮します。

d) **Type-C<sub>2</sub>関数**：バックグラウンドを差し引かずに観測パターンを用いる

Type-C関数は有用な関数ですが、関数を使用する前に測定した回折パターンからバックグラウンドを除去する必要があります。バックグラウンド除去は、解析2θ範囲においてバックグラウンド領域が明確な場合は困難な作業ではありませんが、単成分試料とは言え、試料が非晶質の場合、水和物のように結晶性が低い場合、構造欠陥があって散漫散乱が顕著な場合、有機物でよく見られるように結晶の対称性が低く、弱い回折線が中角・高角領域で密に重なって観測されるような場合には困難な作業になります。このバックグラウンドを除去すること無しに、単成分試料の観測パターンをそのままフィッティングに使えるようにしたのがtype-C<sub>2</sub>関数です<sup>(15)</sup>。なお、スケール因子を乗じてパターンをフィッティングするプロセスは、type-C関数と同様です。

単成分の観測粉末パターンを  $y(2\theta)_k^S = y(2\theta)_{BG,k}' + y(2\theta)_k'$  と表します。ここで  $y(2\theta)_{BG,k}'$  はバックグラウンド強度です。  $Sc_k y(2\theta)_k' G(2\theta)$  を積分した量は  $Y_k$  として式(10)で定義されます。一方、式(10)では切り落とされたバックグラウンド強度のみを  $Sc_k y(2\theta)_{BG,k}' G(2\theta)$  として同じ2θ範囲で積分した量を  $B_k$  とします。さらに、バックグラウンドを含めたままのプロファイル強度を  $Sc_k y(2\theta)_k^S G(2\theta)$  として同じ2θ範囲で積分した量を  $Y_k^{BP}$  すれば、  $Y_k^{BP} = B_k + Y_k$  と表されます。ここで上付きのBPはバックグラウンドとピークプロファイル強度を合計した値であることを意味しています。Type-C<sub>2</sub>関数を用いたWPPFは  $Y_k^{BP}$  を出力します。  $B_k$  と  $Y_k$  の比率を  $R_k = B_k / Y_k$  と定義すれば、出力された  $Y_k^{BP}$  は次式によって  $Y_k$  に変換できます<sup>(15)</sup>。

$$Y_k = \frac{Y_k^{BP}}{1 + R_k} \quad (11)$$

式(11)を用いれば、type-C<sub>2</sub>関数を他の関数と一緒に組み合わせてフィッティングできます。

Type-C<sub>2</sub>関数を使用する場合、通常、  $R_k$  値を必要とします。しかし、解析対象の混合物が以下の条件を満たす場合、  $R_k$  値が不要になります。

- 1) 混合物を構成する全成分にtype-C<sub>2</sub>関数を適用できる、
- 2) 全成分が以下の条件を満たす。

$$R_1 \approx R_2 \approx R_3 \approx \dots \approx R_k \quad (12)$$

式(11)を式(4)に代入した場合、式(12)が満足されていれば、式(4)は次式となります。

$$w_k = a_k Y_k^{BP} / \sum_{k'=1}^K a_{k'} Y_{k'}^{BP} \quad (13)$$

その結果、IC formulaから  $R_k$  が消去され、  $Y_k^{BP}$  を用いて定量できることがわかります。式(12)が満足されるのはそれ程特殊なことではありません。例えば多形、H, C, O, Nの原子で構成された多くの有機物、化学組成的に同種元素で構成された類縁物質などです。§7で実例を述べますが、同じか、あるいはお互いに近い  $a_k$  値を持つ多くの物質に対して適用できると考えられます。

一方、CuKα線を用いてFeが含まれた試料を測定した時にFeからの蛍光が強く、その成分だけ高いバックグラウンドを与えるような試料に対しては、式(12)の適用が困難になります。その場合にはtype-C<sub>2</sub>関数を指定した成分に対して式(11)を適用します。  $R_k$  値を実験的に求める2つの実験的方法に関しては文献15を参照ください。

## 6. リートベルト定量とDD法

リートベルト定量も、その理論を再考すれば、式(5)に該当する量を計算していることがわかります<sup>(13)</sup>。構造因子の絶対値の二乗  $|F(hkl)|^2$  を有限の2θ範囲において足し合わせるにより、単位重量当たりの散乱強度の和が計算されており、この足し算を逆格子空間において無限大まで行えば、この量は  $a_k^{-1}$  [式(5)]に等しくなります。リートベルト定量は有限の2θ範囲において測定したデータを用いて実施できますが、そのためには必ず結晶構造パラメータを必要とします。DD法では、単位重量当たりの散乱強度の総和を化学組成のみから計算できます。使用する観測データの測定範囲は原理的には逆格子空間において無限大です

表2. WPPFで使用されるフィッティング関数のまとめ。

Type	A	B	C	C <sub>2</sub>
$y(2\theta)_k$	$\sum_j I_{jk} P(2\theta)_{jk}$	$Sc_k \sum_j I'_{jk} P(2\theta)_{jk}$	$Sc_k y(2\theta)_k'$	$Sc_k y(2\theta)_k^S$
$S_k$	$\sum_{j=1}^{N_k} I_{jk} G_{jk}$	$Sc_k \sum_{j=1}^{N_k} I'_{jk} G_{jk}$	$Y_k$	$\frac{Y_k^{BP}}{1 + R_k}$
Adjustable intensity parameter	$I_{jk}$	$Sc_k$	$Sc_k$	$Sc_k$
Input data	Unit-cell parameters	$\{I'_{jk}\}$ , unit-cell parameters	$y(2\theta)_k'$	$y(2\theta)_k^S$

が、観測散乱強度の総和は相対比  $S_1 : S_2 : S_3 : \dots : S_K$  が有効であって、使用される強度データの  $2\theta$  範囲は実質上、リートベルト定量と同じです。

現在使用できる4つの型に分類されたフィッティング関数を表2に示します。リートベルト定量は、結晶構造パラメータから計算した  $\{I_{jk}\}$  を用い、type-B関数を全成分に適用して定量分析に相当します。精密化されたスケール因子から、HillとHoward<sup>(9)</sup>によって提案された式を用いて重量分率を計算します。一方、DD法では、表2に示した様々な関数を散乱強度の総和 ( $S_k$ ) を導き出すことに使用できます。複数の関数を組み合わせて使用できることが、DD法を高い結晶性を持つ物質から低い結晶性の物質、さらには非晶質物質などが混在した混合物に対しても適用できることを可能にしています。たとえ未知物質が混在していても、その化学組成を試料全体のバッチ化学組成から推定して定量分析することができます<sup>(12)</sup>。

7. 解析例

上記各種関数の使い方を理解するには、実例を示すのが近道です。以下に示した例は全てDD法と各種関数を試験するために行った解析例です。混合物試料は試薬を所定の重量比に秤量して混合したもので、個々の試料は標準的な手順で回転式の平板試料に充填されました。粉末回折プロファイルの測定には、入射側に  $\text{CuK}\alpha$ 線源と回折側に次元検出器 (D/teX Ultra 250, strip width=75  $\mu\text{m}$ , 256 channels) を備えたRigaku社製SmartLabを使用しました。回折計の光学系はBragg-Brentano幾何学に基づいたもので、スリット等の選択も標準的なものでした。詳しくは引用された元の論文を参照ください。なお、定量結果に関して  $w_k^{\text{weigh}}$  は秤量値 (%),  $\Delta w_k$  は  $\Delta w_k = w_k - w_k^{\text{weigh}}$  (%) を示します。

7.1. Type-A, B およびC関数の自在な結合

解析対象は3成分系で、 $\alpha$ -quartz ( $\text{SiO}_2$ ), albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) を5:4:1の重量比で混合したもので、セラミックス原料として使用される風化花崗岩を模したものです。以下に解析手順をステップごとに示します<sup>(13)</sup>。

- 1) Pawley法を用いて測定したalbiteの単成分粉末回折パターンを分解し、精密化された積分強度データ  $\{I_{jk}\}$  を得ます。Albiteは三斜晶系に属し、図3に示したWPPFの結果は多数の回折線が密に並んだ様子を示しています。得られた積分強度パラメータにスケール因子を乗じ、type-B関数として使用します。
- 2) Kaoliniteは粘土鉱物の1種で、通常、積層不整のために拡がった回折線と散漫散乱を示します。その回折パターンは、積層不整を考慮すること無しにモデル化することも、また個々の回折線に分解

することも困難です。測定したKaoliniteの単成分粉末回折パターンからバックグラウンド強度を差し引いたパターンを図4に示します。このパターンにスケール因子を乗じ、type-C関数として使用します。

- 3) 三方晶系で結晶の対称性が高く、小さい単位胞を持つ $\alpha$ -quartzに、その場でパターン分解を実施するtype-A関数を指定します。

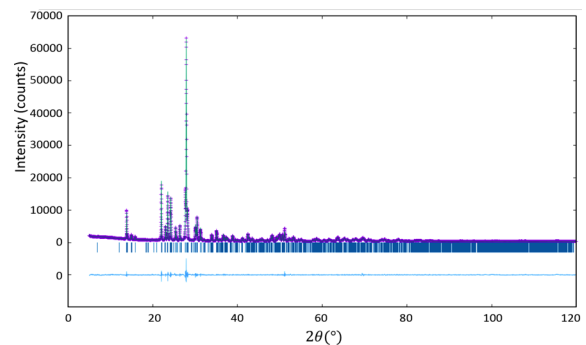


図3. 単成分albite粉末回折パターンに対するWPPFの結果<sup>(13)</sup>。

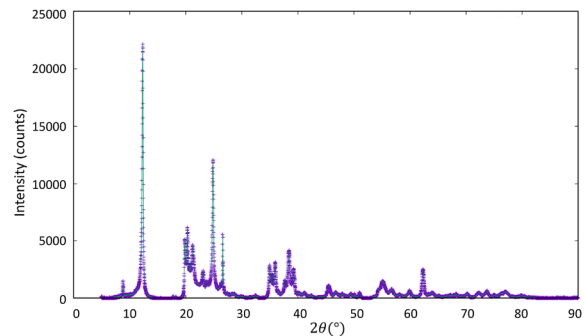


図4. バックグラウンド除去後の単成分kaoliniteの粉末回折パターン。

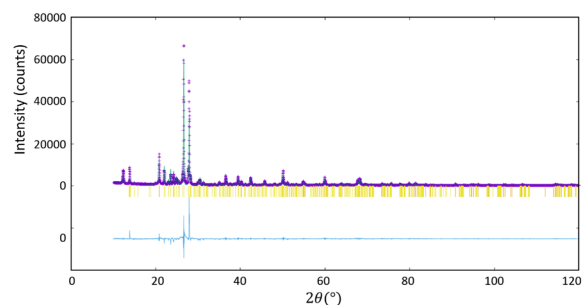


図5. 三成分系  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  + albite + kaolinite 混合物の回折パターンに対するWPPFの結果<sup>(13)</sup>。

表3. 3成分系混合物に対する定量分析の結果<sup>(13)</sup>。

	Scan	$\alpha$ -quartz	albite	kaolinite	RMSE
$w_k^{\text{weigh}}$ (%)		50.00	39.97	10.03	
$\Delta w_k$ (%)	1 <sup>st</sup>	-0.54	-0.02	0.57	0.46
	2 <sup>nd</sup>	0.78	-0.78	0.00	0.63
	3 <sup>rd</sup>	0.34	-0.81	0.47	0.57

4) 定量分析の対象である3成分系混合物に対するWPPFにおいては、 $\alpha$ -quartzの積分強度パラメータ  $\{I_{jk}\}$ 、albiteおよびkaoliniteのスケール因子 ( $Sc_k$ ) を、 $\alpha$ -quartzおよびalbiteの格子定数等、他のパラメータと共に精密化します。

混合物試料に対するWPPFの結果を図5に、そして詰め直し3回繰り返し測定による定量分析の結果を表3に示します。この事例では $\Delta w_k$ に対するroot-mean-square error (RMSE) が0.5%前後で定量分析できることが分かります。Type-A, BおよびC関数をそれぞれ一つずつ結合してWPPFを行いました。試料に合わせてtype-A関数のみ、あるいはtype-AとB関数の組み合わせ等、自在な組み合わせが可能です。

7.2. Type-C<sub>2</sub>関数を用いた定量分析

a)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2成分系の定量分析

試料は5つの異なる重量比を持つ $\alpha$ -型と $\gamma$ -型の酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の混合物です。同じ条件下で測定した $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回折パターンを重ね合わせて図6に示します。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は内部標準試料としても使用されるほど熱的にも化学的にも安定した構造を持ち、高い結晶性と鋭い回折線を示します。一方、欠陥のある立方スピネル型構造を持つ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は崩れた回折線と全2 $\theta$ 域で散漫散乱を与えています。前者の計算パターンは容易に得られますが、後者は結晶構造モデルからパターンを計算することも、またPawley法で個々の回折線に分解することも、あるいは正確にバックグラウンドを決めることも極めて困難です。図6において、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のバックグラウンドの方が高く見えますが、これは $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からの散漫散乱のためであって、同一条件下で測定した同一化学組成を持つ両物質のバックグラウンドの高さはほぼ同じであるべきで、それ故、式(12)がこの系に対して成立していると考えられます。

図6に示された、バックグラウンド強度を含んだままの両回折パターンをtype-C<sub>2</sub>関数として $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の両相に指定します。両相を含んだ混合物に対するWPPFで精密化されるパラメータは、スケール因子、2 $\theta$ 軸方向におけるパターンのズレ補正 (1/100°以下)、およびバックグラウンド関数のパラメータのみです。重量比が95:5および5:95の2つの混合物に対するWPPFの結果を図7および図8に示し、定量分析の結果を表4に示します。 $|\Delta w_k|$ の値は平均で僅か0.05%です。図7では $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のパターンの痕跡すら見られませんが、正確に定量できていることが分かります。式(12)による条件が成立しない事例として、CuK $\alpha$ 線を用いて測定されたFeを含む混合物の定量分析の結果に関して、文献15を参照ください。

b) 非晶質成分の定量分析

試料は $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>およびglass-SiO<sub>2</sub>からなる2成分系混

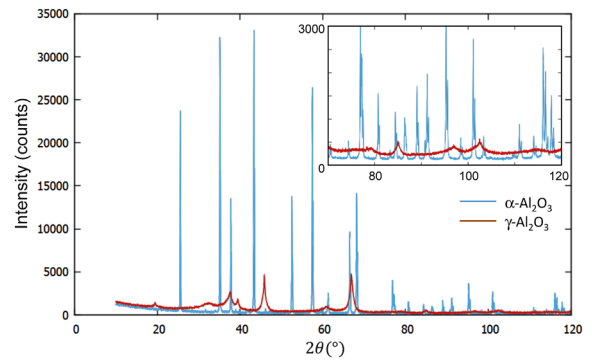


図6. 同一条件下で測定した単成分 $\alpha$ -および $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の観測パターンを同一強度スケールで重ねたもの。内部の図は一部領域の拡大図。

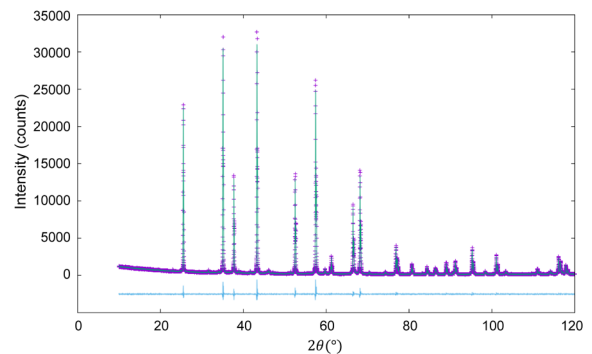


図7. 重量比95:5の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物の回折パターンに対するWPPFの結果<sup>(15)</sup>。

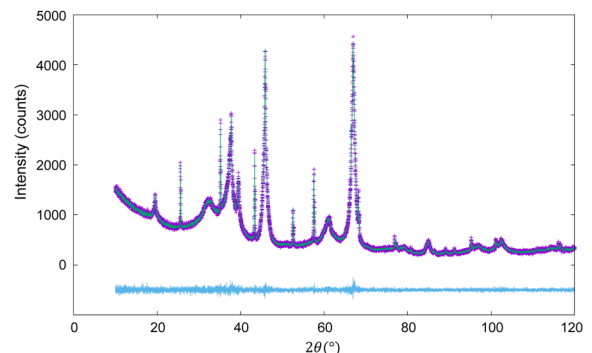


図8. 重量比5:95の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物の回折パターンに対するWPPFの結果<sup>(15)</sup>。

表4. 5つの異なる重量比を持つ2成分系 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料に対する定量分析の結果<sup>(15)</sup>。  $w_k^{weigh}$ および $\Delta w_k$ に関する数値は $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するもの。

wt. ratio	95:5	75:25	50:50	25:75	5:95	$ \Delta w_k _{lav}$
$w_k^{weigh}$ (%)	5.01	25.05	50.04	75.00	95.01	
$\Delta w_k$ (%)	-0.04	-0.10	-0.00	-0.05	-0.06	0.05

合物で、上記と同じく両成分にtype-C<sub>2</sub>関数を指定します。すなわち、両成分に対して測定されたバックグラウンドを含んだ回折パターンおよび非晶質の散乱パターンを、スケール因子の精密化のみで混合物の粉末パターンにフィッティングします。混合比が2:8の試料に対するWPPFの結果を図9に示します。また、定

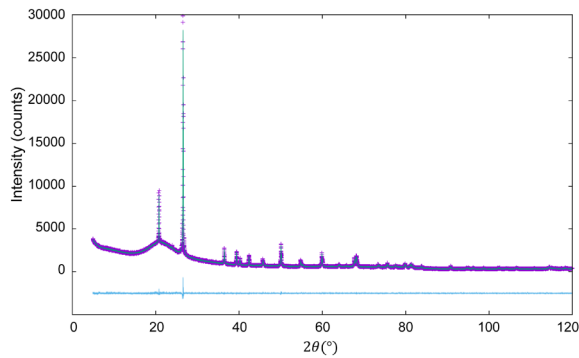


図9. 重量比2:8の $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>+glass-SiO<sub>2</sub>混合物の回折パターンに対するWPPFの結果<sup>(15)</sup>.

表5. 4つの異なる重量比を持つ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>+glass-SiO<sub>2</sub>の2成分系試料に対する定量分析の結果<sup>(15)</sup>.  $w_k^{\text{weigh}}$ および $\Delta w_k$ に関する数値は非晶質成分に対するもの.

wt. ratio	80:20	60:40	40:60	20:80	$ \Delta w_k _{\text{lav}}$
$w_k^{\text{weigh}}$ (%)	19.68	40.35	60.01	80.17	
$\Delta w_k$ (%)	0.4	-0.2	-0.4	-0.7	

量分析の結果を表5に示します.

非晶質成分を含んだ試料の定量分析の場合、非晶質成分に対してバックグラウンドを事前に除去したtype-C関数を指定することも可能です。しかし、非晶質のハローの形状は、上記Kaoliniteのような結晶質成分と違ってバックグラウンド関数との干渉が強く、正確な定量分析が困難な場合が多くあります<sup>(14)</sup>。それに対してtype-C<sub>2</sub>関数はその干渉を避けることができ、表5に示したように正確な定量分析を可能にします<sup>(15)</sup>。

### 8. まとめ

DD法の基本原理と使い方に関して説明しました。DD法は簡単な原理に基づき、単位重量当たりの散乱強度は化学組成から計算できます。重量分率を計算するために必要な観測量は個々の相の散乱強度の総和で、それらの相対比が有効な量となります。WPPFは重なった回折パターンを分離するための有力な手段で、4種のフィッティング関数を示しました。解析対象の条件に合わせてそれらを様々に組み合わせ、同時にフィッティングさせることができます。Type-C<sub>2</sub>関

数は最近加えられた新しい関数ですが、少ないパラメータで迅速で安定した最小二乗精密化を実施できます。この関数に対して使用の手順を確立すれば、誰が分析しても同じ結果を得ることができ、品質管理等に最適な関数と考えられます<sup>(15)</sup>。

結晶構造解析も今までの平均構造の世界から、例えばナノ結晶とか、無秩序構造とか、非晶質物質とか、平均構造からずれた構造を解析することに関心が移ってきています。それと共に定量分析もそれらの物質が共存した状態の定量分析が必要になり、その要望にDD法が応えることができると考えています。パターン分離の方法は今後もさらに進歩していくと期待されます。

### 参考文献

- (1) H. P. Klug and L. E. Alexander: *X-ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, (1974).
- (2) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984), C199-C121.
- (3) D. Y. Li, B. H. O'Connor, Q. T. Chen and M. G. Zadnik: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994), 2195-2198.
- (4) L. E. Alexander and H. P. Klug: *Anal. Chem.*, **20** (1948), 886-889.
- (5) F. H. Chung: *J. Appl. Cryst.*, **7** (1974), 519-525.
- (6) F. H. Chung: *J. Appl. Cryst.*, **7** (1974), 526-531.
- (7) H. M. Rietveld: *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969), 65-71.
- (8) P.-E. Werner, S. Salome and G. Malmros: *J. Appl. Cryst.*, **12** (1979), 107-109.
- (9) R. J. Hill and C. J. Howard: *J. Appl. Cryst.*, **20** (1987), 467-474.
- (10) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **49** (2016), 1508-1516.
- (11) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **50** (2017), 665.
- (12) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **50** (2017), 820-829.
- (13) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **51** (2018), 446-455.
- (14) H. Toraya and K. Omote: *J. Appl. Cryst.*, **52** (2019), 13-22.
- (15) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.*, **52** (2019), 520-531.
- (16) H. Toraya: *Rigaku Journal (English version)*, **34** (2018), No. 1, 3-8.
- (17) R. A. Young (Ed.): *The Rietveld Method*, Oxford Univ. Press, (1995).
- (18) G. S. Pawley: *J. Appl. Cryst.*, **14** (1981), 357-361.
- (19) A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet: *Mater. Res. Bull.* **23** (1988), 447-452.
- (20) D. K. Smith, G. G. Johnson Jr, A. Scheible, A. M. Wims, J. L. Johnson and G. Ullmann: *Powder Diffr.*, **2** (1987), 73-77.