

粉末X線回折法 基礎講座

第4回 定性分析

笠利 実希*

1. はじめに

粉末X線回折法 基礎講座第3回では、質の高いデータを取得するための「試料調製」および「スキャン条件」に関して述べた⁽¹⁾。第4回では、「定性分析」について説明する。

粉末X線回折法による定性分析は、蛍光X線分析のような元素分析ではなく、物質がどのような結晶構造で存在しているのかを把握する結晶相分析である。X線回折法は非破壊分析であるため、測定後の試料を別の分析に再利用することができる。材料の性質と機能は結晶構造に依存することが多く、粉末X線回折法による定性分析は、研究から生産、エンジニアリングまで、材料の評価と品質管理に不可欠な手法となっている。

近年、解析ソフトウェアの進歩により、定性分析の結果は簡単に得ることができるようになった。しかし、結果の妥当性については解析者自身が評価する必要がある。本稿では、粉末X線回折法による定性分析に関する基本的な事項について解説するとともに、解析時の注意点やノウハウについても説明する。

2. 定性分析の基本

2.1. 結晶構造と回折パターン

粉末X線回折法の基本である Bragg の回折条件は以下の式で表される。ここで、 d は格子面間隔、 θ はブラッグ角、 λ はX線波長である。

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (n \text{ は整数})$$

結晶性物質はそれぞれ固有の結晶構造を持っており、その格子面間隔も固有の値となる。上式から、格子面間隔が異なれば回折条件を満たすブラッグ角も変わるため、物質によって固有の回折パターンを示すこととなる。

*株式会社リガク 応用技術センター

粉末X線回折法による定性分析は、被検試料の回折パターンと既知物質の回折パターンとを比較し、前者の中に後者の回折パターンが含まれていれば、その物質が含まれていると判定する。既知物質の回折パターンとしては、主に市販のデータベースを用いる。このようにして粉末X線回折法による定性分析では、被検試料に含まれる結晶相を決定することから、「結晶相同定（以下同定とする）」と呼ばれることが多い。

図1に α -石英の同定結果を示す。赤線が測定プロファイル、青色バーがデータベースに登録されている α -石英の回折パターンを示している。測定プロファイルのピーク位置とピーク強度比は、データベースの値と一致しているため、被検試料は α -石英であることがわかる。

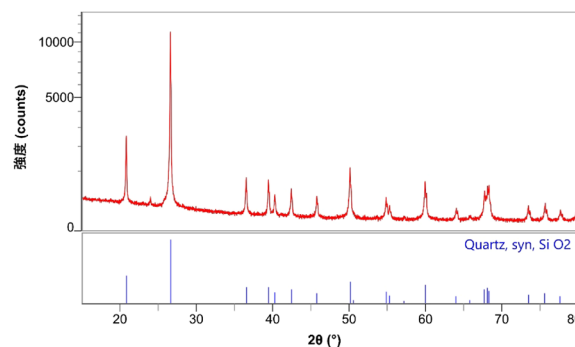


図1. α -石英の結晶相同定結果。

2.2. データベース

一般に、同定には International Centre for Diffraction Data (ICDD) が頒布している粉末X線回折データのデータベースが広く使われている。ほかに、Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Crystallography Open Database (COD), 日本結晶学会が提供している無機結晶構造データベースなどがある。ICDDに収録されている各データは、かつては実際に印刷されたカードとして頒布されていた。この名残から、現在でも各データのことを「カード」と呼ぶことがある。現在

ICDD が頒布するデータベースには Powder Diffraction File (PDF) として、PDF-2, PDF-4+, PDF-4/Organics, PDF-4/Minerals, PDF-4/Axiom があり、目的に応じて使い分けられている^{(2),(3)}。

PDF-2 のカード 1 件には、1 つの物質についての回折データ (格子面間隔, 回折 X 線強度, ミラー指数など) が記載されている。また、結晶学的データ, 光学的データ及び測定条件などが記載されているカードもある。2021 年 9 月現在, PDF-2 2022 が頒布されており, 327,624 件のカードが収録されている。

図 2 に α -石英のカードを, 表 1 にその記載内容を示す。カードの信頼性を表すクオリティマーク (QM) には以下のものがある。S (Star) は信頼性の高いデータ, I (Indexed) は回折 X 線の強度を再検討したものであるが S より精度の低いデータ, C (Calculated) は計算で求めたデータ, R (Rietveld) はリートベルト解

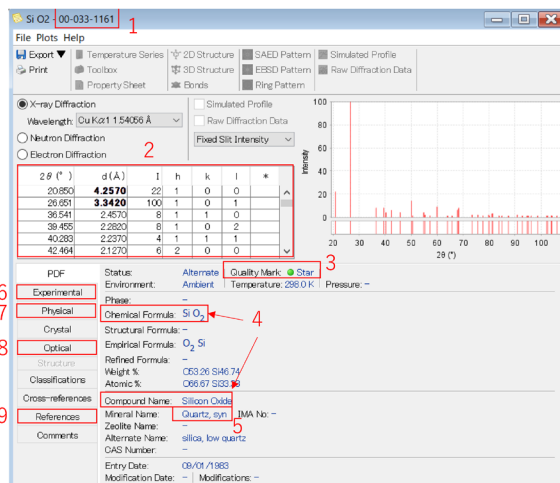


図 2. α -石英のカード。

表 1. カードの記載内容。

欄	記載内容
1	カードの番号
2	観測した回折線の格子面間隔 (d 値) と相対強度, ミラー指数
3	データの信頼性を表すマーク (Star, Indexed, Calculated, Blank など)
4	化学式および化学名
5	鉱物であれば鉱物名および鉱物式 有機物質であれば構造式
6	測定条件など
7	結晶系・空間群・格子定数・単位格子内の分子数などの結晶学的データ
8	光学的データ (屈折率など)
9	参考文献

析で求めたデータである。また, O (Low-Precision) は信頼性の低いデータで, B (Blank) は無評価のデータである。

2.3. 同定作業の手順

同定の方法には, マニュアル検索とコンピューター検索がある。以前はコンピューター検索の方法として主に Johnson/Vand⁽⁴⁾, SANDMAN⁽⁵⁾ のプログラムが使われていた。現在は, これらの方法を基にして, 精度よく同定できるように改良されたコンピューター検索が広く行われている。図 3 にコンピューターによる同定の一般的な手順を, 図 4 にリガクの X 線分析統合ソフトウェア SmartLab Studio II (以下 SLSII とする) の解析画面を示す。以下では, 同定作業の手順について SLSII の機能を例にとって説明する。

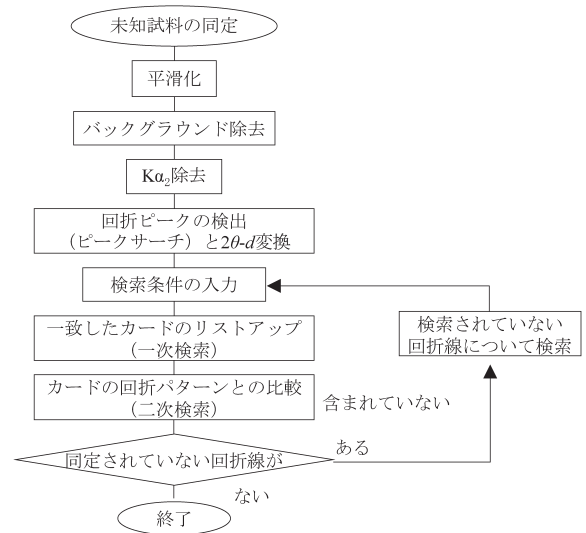


図 3. コンピューターによる同定の手順。

まず, 同定に必要な格子面間隔と相対強度を算出するため, ピーク処理を行う。現在では, 測定データの読み込みと同時に自動でピークサーチ, バックグラウンドプロファイル検出, プロファイルフィッティングが行われ, ピークリストとバックグラウンド情報が瞬時に得られる。図 4 (a) は SLSII に α -石英と α -アルミナの混合物の測定データを読み込んだ直後の画面の一部であり, ピークプロファイリングが自動で行われピークリストが表示される。

続いて検索条件を入力し, あらかじめコンピューターにインストールされているデータベースの中から, 条件を満たし含有している可能性のある化合物を検索する。これをサーチマッチという。検索条件とは, 膨大なカードの中から検索したい結晶候補を絞り込むための条件であり, 例えば, 格子定数の許容誤差や含有元素の指定, 検索時のピーク位置と強度の重みづけなどがある。図 4 (b) は SLSII で元素情報を設定し, サーチマッチを行う画面である。

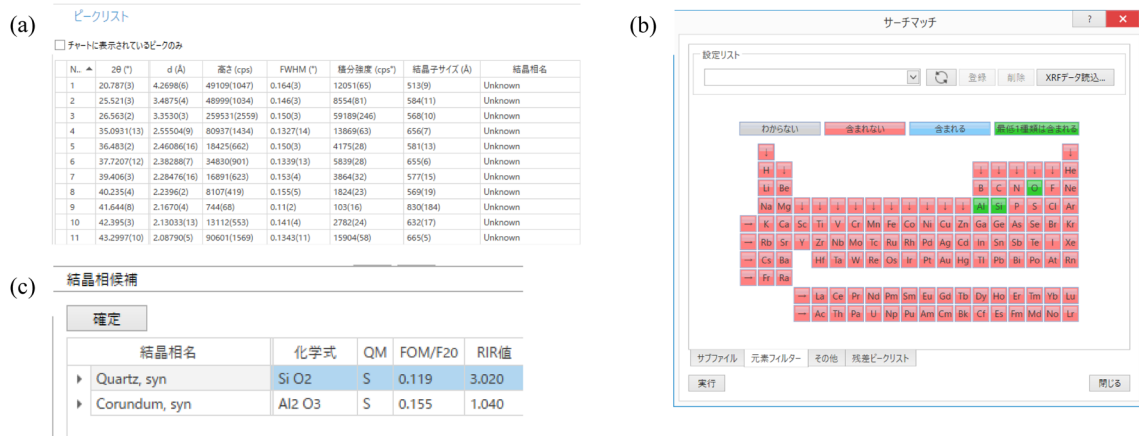


図4. SLSIIにおける同定手順。(a) ピークリスト, (b) サーチマッチの条件例, (c) 結晶相候補への追加。

まず、含まれている可能性が最も高いとSLSIIが判断した物質が、結晶相候補リストに追加される。結晶相候補リストにカードが追加されると、ピークリストからその物質の回折パターン（強度）を差し引くことで残差ピークリスト（残差グラフ）が生成され、次の結晶相候補の検索に利用される。この作業を残差ピークリストのピーク強度が十分に小さくなるまでSLSIIが自動で繰り返し行う。図4(c)はSLSIIのサーチマッチ後の画面であり、 α -石英と α -アルミナが結晶相候補リストに追加されている。

上記の作業で同定された物質はあくまでSLSIIが含有していると判断した物質である。最終的には解析者が同定された物質を確認し、その妥当性を評価する必要がある。例えば、明らかに含まれていないであろう元素を含む物質が同定されている場合や、QMの信頼性が低い場合には、それらの物質を同定結果から外し、検索条件を変更して別の物質を探す。同定されていないピークが無くなれば同定作業は終了となる。

また、既知物質を合成した場合や、他の研究結果から被検試料に含まれている物質が予測できる場合は、データベースの中の対象カードを手動で検索し、X線回折プロファイルと既知パターンを比較して同定作業を行うこともある。データベースに収録されていない物質は基本的に同定することができないが、その純物質があるならば一度その純物質の粉末X線回折測定を行い、その測定データを格子面間隔と強度比の一覧である*d-I*リストとしてユーザーデータベースに収録し、同定することが可能である。

3. 定性分析による分析項目

3.1. 結晶状態の判別

同定を行うには、被検試料が結晶性物質である必要がある。図5に示すように構造に原子配列の3次元的な周期性のある結晶であればX線回折プロファイル上に複数の鋭いピークが現れるが、周期性の低い液体や

非晶質であればハローと呼ばれるブロードなピークが現れる。同定は、試料形状が粉状、板状、塊状、線状であっても可能である。ただし、結晶性物質であっても結晶性が低い場合にはピーク幅が広がり、同定が困難になることがある。

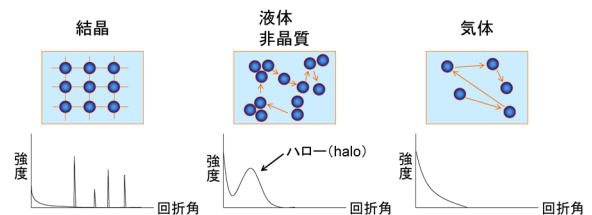


図5. 試料状態によるX線回折プロファイル。

3.2. 結晶相分析

本稿の「はじめに」でも述べたように、粉末X線回折法では、結晶構造が記載されたカードと照らし合わせることで、物質の結晶構造を知ることができる。このため、結晶多形の区別が可能である。結晶多形とは、化学組成が同じでも、物質が複数の異なる結晶構造を持つことである。例として、図6に酸化チタンの代表的な多形であるAnataseとRutileの結晶構造を示す。また、図7にAnataseとRutileの混合物の結晶相同定結果を示す。元素分析の場合には、元素組成の情報しか得ることができない。しかし、粉末X線回折分析では、2つの物質の結晶構造の差から異なる回折パターンとなるため、酸化チタンがどのような結晶構造で存在しているのかを評価することができる。

被検成分が混合物であればX線回折プロファイルは複数の物質の回折パターンの重ね合わせとなるが、固溶体として存在していると一つの物質の回折パターンとなる。このため、被検試料が固溶体として存在しているのか混合物として存在しているのかを判断することも可能である。ただし、粉末X線回折法では元素情報を得ることができないため、わずかな固溶を判断するためには元素分析を併用することが必要である。

結晶相分析の応用として結晶相変化のその場分析がある。試料の温度、湿度、雰囲気、負荷状態、充放電状態などを変化させ、その場でX線回折プロファイルを取得することで、試料を複数個用意しなくても結晶相の変化を確認することができる。

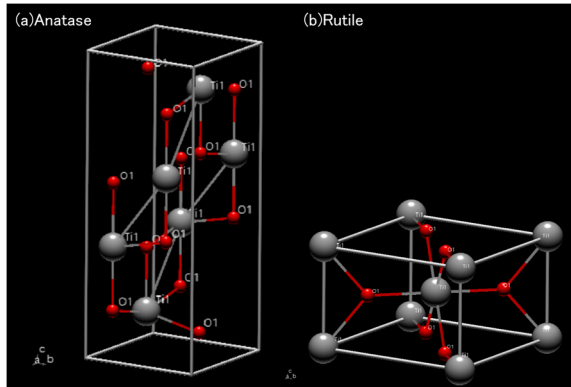


図6. (a) Anatase と (b) Rutile の結晶構造.

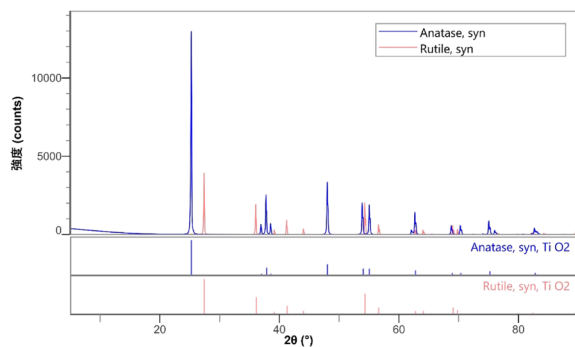


図7. Anatase と Rutile の混合物の結晶相同定結果.

4. 同定作業の注意点

4.1. 測定データの質

光学系調整や試料位置調整、試料調製、測定条件の設定が不十分な場合、質の高いデータを得ることができない。試料が基準位置から偏心している場合や、ゴニオメーターのゼロ点がずれている場合にはピーク位置がシフトする。また、粗大粒子が存在するなど試料の粉砕が十分に行われていないと、質の高いデータを得ることができない。データの質が悪く、正しいピーク位置、ピーク強度比が得られないと同定が困難になる。装置の調整が不十分な場合には各種調整を、粗大粒子が存在する場合には、試料の粉砕や測定時の試料回転が質の高いデータを得るのに効果的である。

粗大粒子が存在しているが粉砕を行えない、また選択配向が存在するような試料には、2次元検出器を用いて2次元画像を取得するのが有効である。2次元画像では、結晶粒が大きい結晶相のデバイリングは斑点状に、選択配向している結晶相のデバイリングは円弧

状になる。2次元画像の情報を利用することで、粗大粒子や選択配向の存在を考慮しながら同定を行うことができる。図8に [00 l] 方向に選択配向性を持つマイカの2次元画像と、2次元画像を変換して得られた1次元プロファイルを示す。図8の2次元画像では、デバイリングは直線状に変換され表示されている。2次元画像中央に向けて強度が強くなっている、つまりデバイリングが円弧状になっているピークが存在するため、選択配向の存在が確認できる。SLSIIでは2次元画像を読み込むとデバイリングの広範囲の領域を自動で1次元プロファイルに変換する。このため、2次元画像の中心部以外の情報が得られ、(00 l) 面以外からの回折線も確認することができる。強度比よりもピーク位置を重視してサーチマッチを行うことで、正しい同定結果が得られる。

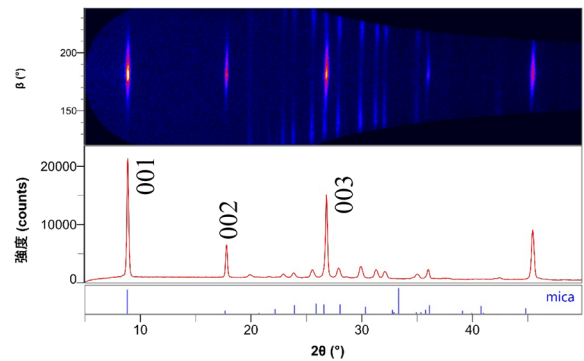


図8. マイカの2次元画像と1次元プロファイル.

0次元検出器や1次元検出器では、2次元画像の中心部のみを走査して1次元プロファイルとするため、デバイリングが綺麗な円状になっていないとうまく同定できないことがある。

質の高いデータを得るための各種条件については、「粉末X線回折法 基礎講座」の第2,3回に詳細に記述されているため、そちらを参照されたい^{(1),(6)}。

4.2. 微量相の同定

粉末X線回折法の検出感度は、蛍光X線分析やICP分析と比較すると低く、物質により異なるが検出限界は0.01~10%程度と言われている^{(7),(8)}。ピークが検出できても、第一強線しか確認されていないような場合には、同定は困難である。X線回折法のみによる同定が困難な場合、蛍光X線分析による元素分析などと組み合わせ、多角的に分析することで微量相を同定できることがある。SLSIIではリガクの蛍光X線分析装置から得られた元素分析結果をサーチマッチの検索条件に反映できる機能があり、簡単に2つの分析手法を組み合わせることができる。微小ピークの分析時には、以下の点を踏まえ、微量相由来のピークであるかどうか注意する必要がある。

(1) プロファイルフィッティング

2.3 節「同定作業の手順」において、測定データを読み込むと自動でピークリストが得られると述べたが、微量相の同定には注意が必要である。これは測定された X 線回折プロファイルによっては、微小ピークがリストアップされていないことや、ノイズがピークとしてリストアップされることがあるためである。このような場合には、SLSII でピークサーチを行う際の「 σ カット値」を変更することが有効である。 σ カット値は、ノイズとピークを識別するためのしきい値で、S/N 比が σ カット値より大きい場合ピークとみなす。 σ カット値はデフォルトで 3 に設定されている。ピークの追加や削除は手動で行うこともできる。

(2) 目的の特性 X 線以外によるピーク

微小ピークが $K\alpha$ 線由来のピークでない可能性もある。 $K\alpha$ 線由来の強いピークが観測された場合には、 $K\beta$ 線由来のピークが $K\alpha$ 線の低角度側に観測されることがある。また、X 線管球を長期間メンテナンスせずに使用していると、ターゲット金属表面にフィラメント由来のタングステンが蒸着し、タングステンの特性 X 線による回折線が観測されることもある。結晶性の良い物質の場合は、高角度側で $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線が分離する。 $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の強度比はおおよそ 2:1 であるため、 $K\alpha_2$ 線由来のピークが大きく見えるような場合には、異なるピークが重なっている可能性がある。図 9 に示すように、SLSII ではカーソルの位置 (図 9 中ピンクの線) を $K\alpha_1$ 線によるピークの位置に合わせると、その他の特性 X 線由来のピークの位置 (図 9 中の黄緑の線) を簡単に確認することができる。

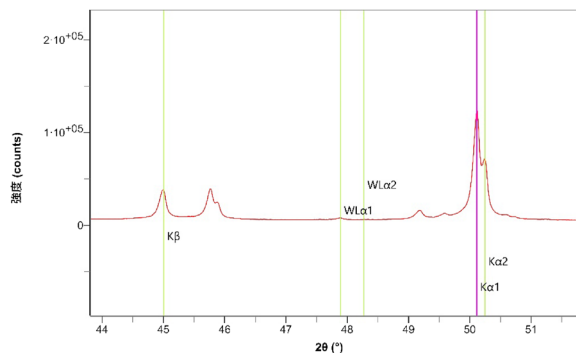


図 9. SLSII の $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$, WLa_1 , WLa_2 線を確認する機能 (ピンクの線: $K\alpha_1$ 線, 黄緑の線: その他).

(3) 試料以外からのピーク

試料ホルダーやアタッチメントのフィルムなどからの回折線が確認される場合もある。これらのピークは、試料を充填していない状態で測定を行うことで試料由来かどうかを判断することができる。

4.3. データベースと測定結果の差異

同定作業を行う中で、データベースに収録されてい

るデータ (カード) と、被検試料の測定データから算出される d 値や最強線に対する各ピークの相対強度 (以下規格化強度とする) が多少異なることがある。これは、先に述べたように装置の状態や試料調製の出来など測定に起因する以外に、カードの信頼性や試料の性質に起因する場合がある。

(1) カードに起因する場合

カードに記載されている波長と被検試料を測定した時の波長が異なる時は規格化強度が変化する。カードの中には化学分析で試料が確認されておらず、情報が異なるものがある。また、カメラ法で測定されたカードでは吸収効果のために低角度側で規格化強度の値が小さくなっている場合がある。ほかにも、1950 年以前に発表されたカードは写真法による測定が多く、これらのカードでは $K\alpha_1$ 線, $K\alpha_2$ 線の 2 重線が分離されていない、強度が低い反射を見逃している、大きな格子面間隔の回折 X 線が欠けていることもあるなど、回折 X 線強度の精度も悪い。なお、信頼性の低いカードは順次新しいカードに置き換えられている。

(2) 試料の性質に起因する場合

プロファイルを変化させる試料の性質を表 2 に、プロファイルの変化を図 10 にまとめた。これらのことから、実測のプロファイルとカードの数値が一致しないことがある。試料の性質によるプロファイルの変化は避けることができないため、同定作業中に測定データとカードが一致しなければ、表 2 に示した事項について検討する必要がある。

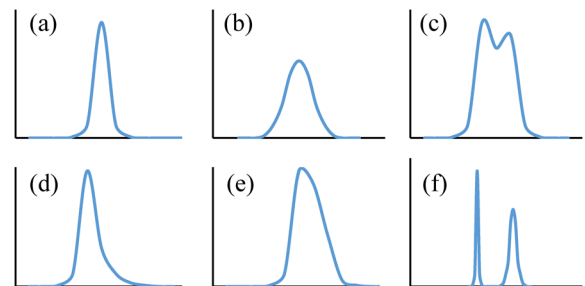


図 10. 試料の性質によるプロファイルの変化。
(a) 基準ピーク (b) ピーク幅の広がり (c) ピーク分裂
(d) 裾引き (e) 非対称ピーク (f) ピークの尖鋭化。

4.4. 適切なカードの選択

SLSII では、サーチマッチを行うと FOM が小さいカードから順に結晶相候補リストに加えられていく。FOM は Figure of Merit の頭文字を取ったもので、測定データとカード情報との一致度を表す指数である。SLSII ではこの値が小さいほど、一致度が高いことを表す。FOM が最も小さい結晶相のカードだけでなく、化学組成や格子定数がわずかに異なり、似たような X 線回折パターンを示すカードがあれば、図 11 に示すようにそれらのカードも同じグループとしてまとめら

表2. プロファイルを変化させる試料の性質.

試料の性質	プロファイルの変化
選択配向	規格化強度がデータベースと異なる
不純物の固溶, 熱膨張	ピーク位置がシフトする
結晶子サイズが小さい (0.1 μm以下)	ピーク幅が広がる
格子定数がわずかに異なる同型の物質の混在 試料の組成が局所的に不均一な固溶体 単位格子の基本構造からのわずかな歪み	ピークが分裂する
積層不整構造	不整のある面からのピークが高角度側に裾を引く
不完全固溶体	ピークが非対称型になる
針状結晶, 偏平な結晶	特定のピークが尖鋭になる (他のピークは広がる)
格子歪	高角でピーク幅が広がる

れる. このような場合, FOMが小さいだけでなく, QMが高いカードを選択する. 基本的には, QMがSかIのカードを選ぶのが良い. 被検試料の化学組成が未知であり, 固溶体が同定された場合には, 固溶体のカードではなく, X線回折パターンがほとんど変わらない単純な組成のカードを選択することが多い. また, 定量分析を行う場合には, RIR値や結晶構造など必要な情報が載っているカードを選択する.

近年では解析ソフトウェアの性能も向上し, コンピューター検索により短時間で簡単に同定できるが, 最終的には本稿で述べた注意点を踏まえ, 解析者自身で解析結果を確認する必要がある. 微量相が存在する場合や複雑なプロファイルから同定を行う場合には, 正しくピークサーチされていることの確認をお勧めする. 第5回では「定量分析」について, 解析原理やノウハウ, 注意点を交えて紹介する予定である.

結晶相名	化学式	QM	FOM/F20	RIR値	DBカード番号
<input type="radio"/> Zinc	Zn	I	0.832	8.460	01-078-7029 ...
<input type="radio"/> Cadmium Zinc	Cd0.0137 Zn0.9...	I	0.746	8.570	01-071-6883 ...
<input checked="" type="radio"/> Zinc	Zn	I	0.832	8.460	01-078-7029 ...
<input type="radio"/> Zinc, syn	Zn	I	0.838	8.990	03-065-3358 ...
<input type="radio"/> Lithium Zinc	Zn0.99 Li0.01	I	0.841	8.410	01-077-2883 ...
<input type="radio"/> Zinc, syn	Zn	S	0.861	3.800	00-004-0831 ...
<input type="radio"/> Zinc	Zn	S	0.867	8.390	01-078-9363 ...
<input type="radio"/> Copper Gold Iron	Cu6.2 Au3.7 Fe...	I	0.953	0.000	00-040-1292 ...
<input type="radio"/> Cadmium Zinc	Cd0.011 Zn0.989	I	1.004	8.560	01-077-7303 ...
<input type="radio"/> Manganese Zinc	Mn0.012 Zn0.9...	I	1.011	8.470	01-077-2964 ...

図11. サーチマッチによりグループ化された結晶相.

5. おわりに

以上, 粉末基礎講座第4回では, 「定性分析」に関する基礎についてノウハウを交えて解説した. 正しく分析するためには, 質の高い測定データを取得するため, 本稿とともに第2回「装置構成の選択」と第3回「試料調製およびスキャン条件」の内容を合わせて確認されたい.

参考文献

- (1) 大森雅志: リガクジャーナル, **52** (2021), No. 115, 12-16.
- (2) International Centre for Diffraction Data: “2022 ICDD PDF Products,” available from <https://www.icdd.com/pdf-product-summary/>, (accessed 2021-9-10).
- (3) S. Gates-Rector, T. Blanton: *Powder Diffr.*, **34** (2019), 352-360.
- (4) G. G. Johnson and Jr. V. Vand: *Ind. Eng. Chem.*, **59** (1967), 19-31.
- (5) W. N. Schreiner, C. Surdukowski, and R. Jenkins: *J. Appl. Cryst.*, **15** (1982), 513-523.
- (6) 大森雅志: リガクジャーナル, **52** (2020), No. 113, 18-25.
- (7) 株式会社リガク: X線回折ハンドブック (第6版).
- (8) 株式会社リガク: Application Note, B-XRD 1004 「デスクトップX線回折装置を用いた0.01 mass%の遊離けい酸の検出」.