

粉末X線回折法 基礎講座

第5回定量分析

葛巻 貴大*

粉末X線回折法は、様々な結晶性物質を対象とした分析法として広く利用されている。本稿では、X線回折法を用いた定量分析法のうち、RIR(Reference Intensity Ratio)法とRietveld法について、その基礎と実際の評価例を述べる。

RIR法は、回折ピークの積分強度と、データベースなどに登録されているRIR値を基に定量分析を行う。本手法では、定性分析が終わると同時に迅速な定量分析ができる。ただし、選択配向などにより、ピークの強度比がデータベースと異なる場合には、正確な定量を行うことは困難となる。

Rietveld法は、結晶構造から得られた計算パターンを実測パターンにプロファイルフィッティングすることにより、結晶構造を精密化する手法である。この時得られるスケール因子と結晶構造を用いることにより定量分析が可能となる。本手法は、選択配向を持つ試料や複雑な回折パターンを持つ試料についても、正確な定量分析ができる。また、本手法と、内部標準法、PONKCS(Partial Or No Known Crystal Structure)法、RIR法とを組み合わせることで、非晶質相の定量分析も可能である。

1. はじめに

粉末X線回折法基礎講座第4回では、「定性分析」に関して述べた⁽¹⁾。第5回では、「定量分析」について説明する。

粉末X線回折法は、様々な結晶性物質を対象とした分析法として広く利用されている。材料の特性や機能は、結晶構造やそれらの量比に依存することが多いため、粉末X線回折法による定量分析は、研究開発から品質管理に至るまで広く使用されている。

粉末X線回折法における古典的な定量分析法として、検量線法がある。検量線法は、結晶相の含有率とX線回折強度との相関関係を利用し、定量分析を行う手法である。一般的には、共存する他の相のピークと重なりのない、被検相の最大のピークの積分強度を用いて定量を行うため、誤差要因が少なく、正確な定量が可能である。ただし、検量線法は、検量線の作成に被検相の純物質が必要で手間がかかること、被検相のピークに共存する他の相のピークが重なった場合、定量誤差が大きくなることなどから、近年では使用頻度が減少している。これに対して、標準物質が不要なスタンダードレスな定量分析法として、参照強度比(Reference Intensity Ratio: 以下、RIR)法⁽²⁾とRietveld法⁽³⁾が利用されている。本稿では、RIR法(またはRIR定量と呼ぶ)と、Rietveld法による定量分析について述

べる。なお、パターンフィッティングによる定量分析法として、DD(Direct Derivation)法があるが、これは文献(4),(5)に詳しく記載されているので、参照されたい。また、定量分析では、取得するデータの質を高めることが非常に重要である。あわせて、文献(6),(7)を参照されたい。

2. RIR法について

スタンダードレスな定量法の一つであるRIR法では、基本的には、回折ピークの積分強度と、データベースなどに登録されているRIR値を基に定量分析を行う。RIR値は、対象の結晶相にコランダムを等量混合した際の最強線同士の強度比である。通常、定量分析では、回折ピークの積分強度を用いるが、結晶ごとに散乱因子が異なるため、回折線強度は異なる。このとき、RIR値を用いることにより、結晶相間の散乱因子の違いを補正することができるため、定量分析が可能になる。RIR法の式は、次式で表される

$$W_i \propto \frac{I_i^{\max}}{R_i} \quad (1)$$

ここで、 W_i は分析相*i*の質量分率、 $I_i^{\max}$ はピークの強度、 R_i はRIR値である。 $I_i^{\max}$ として、通常は最も強度が高い回折ピーク(最強線)の積分強度を選択するが、最強線に他の相との重なりが認められる場合などは、第2,3強線を選択する。現在では、様々な物質に

*株式会社リガク X線機器事業部 応用技術センター

RIR 定量				
データセット: Mix2		☒ すべてに反映		
ピーク	2θ (°)	積分強度 (c...)	Anatase	Rutile
1	25.244(5)	4170(46)	☒ 1 0 1	☐
2	27.372(3)	1137(14)	☐	☒ 1 1 0
3	36.019(3)	489(7)	☐	☐ 1 0 1
4	36.879(7)	224(4)	☐ 1 0 3	☐
5	37.736(3)	894(8)	☐ 0 0 4	☐
6	38.502(4)	271(4)	☐ 1 1 2	☐
7	39.116(3)	76(2)	☐	☐ 2 0 0
8	41.172(3)	242(4)	☐	☐ 1 1 1
9	43.987(4)	85.8(19)	☐	☐ 2 1 0
10	47.9755(16)	1249(8)	☐ 2 0 0	☐
11	53.8366(18)	780(7)	☐ 1 0 5	☐
12	54.2652(14)	681(7)	☐	☐ 2 1 1
13	55.002(2)	790(6)	☐ 2 1 1	☐
14	56.572(4)	209(4)	☐	☐ 2 2 0
15	62.060(6)	128(3)	☐ 2 1 3	☐
16	62.640(2)	727(5)	☐ 2 0 4	☐ 0 0 2
17	63.994(4)	95(2)	☐	☐ 3 1 0
18	67.687(12)	3.6(10)	☐	☐
19	68.700(3)	273(5)	☐ 4 0 0	☐
RIR 値設定...				
データセット / 重量分率 (wt...)		Value, Unit	Anatase	Rutile
Mix2		0	72.8(3)	27.2(3)

図 1. SmartLab Studio II を用いた RIR 定量時のピーク選択画面。

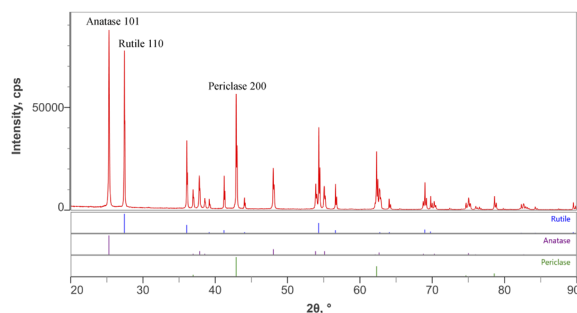


図 2. 模擬試料 A の RIR 法による定量分析に用いた回折ピーク。

表 1. RIR 法を用いた各相の解析値と秤量値 (mass%)。

結晶相	解析値	秤量値
ルチル	33.1	33.3
アナターゼ	34.5	33.3
ペリクレーズ	32.4	33.3

対して、実測や計算によって RIR 値は求められており、例えば ICDD などによってデータベース化されている。図 1 に SmartLab Studio II を用いた RIR 定量のピーク選択画面を示す。

RIR 定量の長所は、定性分析が終わると同時に迅速な定量分析ができる点である。定性分析で選択したカードに RIR 値が記載されていれば、ボタン 1 つで定量可能である。ルチル (TiO_2)、アナターゼ (TiO_2)、ペリクレーズ (MgO) をそれぞれ等量混合した試料 (模擬試料 A) を用いた、RIR 定量結果を図 2 と表 1 に示す。

模擬試料は、ピークの重なりがなく、また、選択配向 (配向) を有しない。このような試料では、正確な定量分析が可能であることがわかる。ただし、RIR 定量

では、配向などにより、ピークの強度比がデータベースと異なる場合や、ピークの重なりが多くピークが分離できない場合には、正確な定量を行うことが困難である。このような試料については、次章で示す Rietveld 法による定量分析が適している。

3. Rietveld 法による定量分析

Rietveld 法は、格子定数や結晶系、原子座標などから得られた計算パターンを、実測の回折パターンに最小二乗法を用いてフィッティングすることにより、結晶構造パラメーターを精密化する手法である。SmartLab Studio II では、次式の重み付き残差二乗和 $S(x)$ を最小にする計算を行う。

$$S(x) = \sum_i \frac{1}{\sigma(y_i)^2} [y_i - f_i(x)]^2 \quad (2)$$

ここで、 y_i は測定強度、 $\sigma(y_i)$ は計数統計誤差を加味した統計的重み、 f_i は計算強度である。また、計算強度 f_i は、次式により計算される。

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_k m_k |F(h_k)|^2 P_k LP(\theta_k) G(\Delta 2\theta_{ik}) + y_b(2\theta_i) \quad (3)$$

このとき、 s はスケール因子、 $S_R(\theta_i)$ は表面粗さ補正因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 $D(\theta_i)$ は照射幅補正因子、 m_k はブラッグ反射の多重度、 F は結晶構造因子、 h_k は回折指数 hkl 、 P_k は配向関数、 $LP(\theta_k)$ はローレンツ・偏光因子、 $G(\Delta 2\theta_{ik})$ はプロファイル関数、 $y_b(2\theta_i)$ はバックグラウンド強度である。被検試料に複数の結晶相が含まれる場合には、結晶相ごとに精密化が行われ、スケール因子やピーク位置・形状が、実測パターンと最も近くなるように最適化される。このとき、精密化されたスケール因子は、それぞれの相の含有量に比例することから、スケール因子と結晶構造を用いることにより、次式を用いて定量分析を行うことができる。

$$W_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i}{\sum_j s_j Z_j M_j V_j} \quad (4)$$

ここで W_i は分析相 i の質量分率、 s はスケール因子、 Z は単位胞中に含まれる化学式数、 M は式量、 V は単位胞の体積である。なお、SmartLab Studio II では、式 (5) を用いて、結晶構造パラメーターを RIR 値に変換した後に定量分析に用いている。

$$R_i = \frac{I_i^{\max} Z_c M_c V_c}{I_c^{\max} Z_i M_i V_i} \quad (5)$$

ここで、 R_i は分析相 i の RIR 値、 $I_i^{\max}$ は分析相 i の最大ピーク強度、下付きのサフィックス c はコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) の値を示している。そのため、SmartLab Stu-

dio II では、結晶構造がないカードについても、その d - I と RIR 値が求められている場合には、定量分析を行うことが可能である。

Rietveld 法による定量分析は、RIR 法とは異なり、複数の相が混在し回折ピークが多数重なる試料にも適用可能である。また、配向についても、March–Dollase 関数⁽⁸⁾や球面調和関数⁽⁹⁾で補正可能である。配向を持つ試料について、RIR 法と Rietveld 法の定量結果を比較するため、ルチル、アナターゼ、カルサイト (CaCO_3) を等量混合した試料 (模擬試料 B) の解析を行った。図 3 に模擬試料 B の RIR 法による定量で計算に用いた回折ピークを、図 4 に Rietveld 法によるプロファイルフィッティング結果を、表 2 に RIR 法と Rietveld 法の解析結果比較を示す。

配向により、カルサイトの 104 反射強度は高くなるため、単一のピークを用いる RIR 法では、配向を持つ結晶相の定量誤差が大きくなる。スタンダードレスな定量法は各結晶相の合計値が 100% になるように計算されるため、定量誤差が他の相にも及ぶ。これに対し

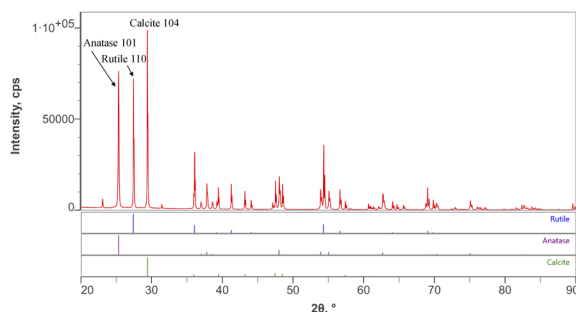


図 3. 模擬試料 B の RIR 法による定量分析に用いた回折ピーク。

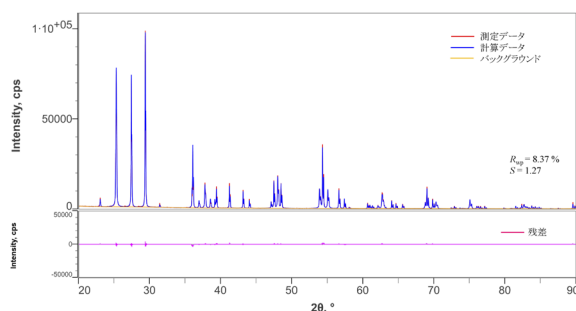


図 4. 模擬試料 B の Rietveld 法によるプロファイルフィッティング結果。

表 2. 模擬試料 B を用いた RIR 法と Rietveld 法の解析結果比較 (mass%).

結晶相	解析値 (RIR 法)	解析値 (Rietveld 法)	秤量値
ルチル	30.4	33.8	33.3
アナターゼ	29.7	32.5	33.3
カルサイト	39.9	33.7	33.3

て、Rietveld 法では、配向補正が可能なので、正確な定量分析を行うことができる。なお、配向補正は、配向が既知の結晶相のみに使用するのが望ましい。正しく測定が行われたにも関わらず、計算パターンと実測パターンの間の残差が大きい場合、未同定の結晶相が存在する、初期構造モデルが間違っている、などの可能性がある。残差が残るという理由のみで配向関数を使用すると、正確な評価ができなくなる可能性があるので注意されたい。

Rietveld 法は、工業的にはセメント工場の品質管理用途など、広く使用されている手法である。セメントの原料であるクリンカーには、主相として、エーライト、ビーライト、アルミネート、フェライトがある。これらは、複雑な回折パターンを示し、多くのピークが重なるため、検量線法や RIR 法での定量分析は困難である。図 5 に NIST クリンカー試料の Rietveld 法によるプロファイルフィッティング結果を示す。表 3 に Rietveld 解析結果と認証値を示す。

セメント材料のような複雑な回折パターンを示す試料についても、正確な定量分析ができていることが確認できる。

Rietveld 解析が正しく行われたかを評価するための指標として、 R_{wp} 、 R_p 、 R_e 、 S が使用されることが多く、これらは次式で与えられる。

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - f_i(x))^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (6)$$

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum_i |y_i - f_i(x)|}{\sum_i y_i}} \quad (7)$$

$$R_e = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (8)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (9)$$

ここで、 w_i は計数統計誤差を加味した統計的重み、 N は全データ点数、 P は精密化するパラメーター数を示す。

R_{wp} は Rietveld 解析における最も一般的な R 因子であり、バックグラウンド強度を含む一致度を重み付きで示す。ただし、 R_{wp} 、 R_p は、バックグラウンド強度や回折強度により値が変動する。そのため、 R_{wp} と統計的に予想される理想的な R_{wp} を示す R_e とを比較するためのパラメーターとして、 S が使用される。 S はフィッティングの良さを示す実質的な指標として使用されることが多く、 S の値が 1 に近いほど精密化が正しく行

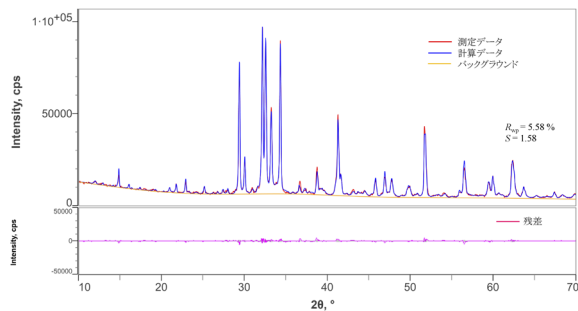


図5. NIST 2687のRietveld法によるプロファイルフィッティング結果.

表3. NIST 2687のRietveld解析結果と認証値(mass%).

結晶相	解析値	認証値
エーライト	71.5	71.27±1.27
ビーライト	13.2	12.57±1.22
アルミネート	11.7	11.82±1.03
フェライト	2.8	2.81±0.68
アルカナイト	0.85	0.92±0.15

表4. 解析終了後の R_{wp} の値の目安.

試料タイプ	R_{wp} の目安(%)
通常試料	10.0–15.0程度
高バックグラウンド試料	5.0–10.0程度
低結晶性試料	7.0–13.0程度
高結晶性試料	15.0–20.0程度

われたことを示す. 表4に試料タイプごとの R_{wp} の値の目安を示す. 解析時の参照として使用されたい.

なお, S については, 1.3より小さければ満足するべき解析結果とみなしてよいとされている⁽¹⁰⁾. ただし, 複数の結晶相が混在する試料を対象とするRietveld法による定量分析では, 解析結果は1.3より高い値になる場合が多い. 著者らの経験では, S の値が2.0を超えても, 残差プロファイルを確認し問題がなければ, 適切な結果が得られている場合が多い. これらの指標は, フィッティングの程度を示す指標であるが, 値が十分に低い場合でも, 解析パラメーターが物理的に不適切な値に収束している場合がある. 正確な定量分析を行うには, R 因子や S の値のみを確認するのではなく, 相ごとの計算パターンと実測パターンの一緻度や, 定量結果が元素分析結果と矛盾がないことなどを確認することが重要である.

4. Rietveld法による非晶質相の定量分析

これまでの定量分析では, 主に結晶相を対象としてきたが, 結晶化していない物質, いわゆる非晶質相の定量分析も可能である. 非晶質相が結晶相と同じ物質由来である場合は, 結晶相由来の回折パターンと, 非

晶質相由来のハローと呼ばれる幅広いパターンの積分強度をピーク分離により算出し, その比を用いることにより, 両者の量比を算出することが可能である. ただし, 非晶質相が結晶相と異なる物質由来である場合は, ピーク分離だけでは非晶質相の定量的な評価は困難である.

そのような試料の場合, Rietveld法と, 各種手法を組み合わせることにより, 非晶質相の定量分析を行うことができる. SmartLab Studio IIには, 内部標準法⁽¹¹⁾, PONKCS(Partial Or No Known Crystal structure)法⁽¹²⁾, RIR法が実装されている. これらの手法を, 以下では内部標準/Rietveld法, PONKCS/Rietveld法, RIR/Rietveld法と呼ぶ. 内部標準/Rietveld法では, 被検試料に混合した内部標準物質の添加量と解析結果の差から, 間接的に非晶質相の含有量を算出する. これに対して, PONKCS/Rietveld法とRIR/Rietveld法では, 非晶質相由来の回折パターンに, それぞれ仮想的な結晶構造やRIR値を設定することで, 非晶質相の含有量を直接定量することができる. 本章では, これらの原理と評価事例について述べる.

4.1. 内部標準/Rietveld法を用いた非晶質定量

内部標準/Rietveld法では, 結晶性が高い物質を内部標準として被検試料に既知量を添加・混合し, 内部標準物質を含んだ混合物の測定データをRietveld法にて解析する. このとき得られる内部標準物質の定量値は, 非晶質相の量を無視して得られるものなので, 試料に非晶質相が含まれる場合には, 実際に添加した量よりも高めに算出される. この高めに算出された分が, 非晶質相の影響であると考え, 下記の式を用いることで非晶質相の含有率を間接的に算出する.

$$C_i = \frac{X_i \times 100}{C_{STD}} \times C_{STD} \quad (10)$$

$$C_A = 100 - C_{STD} - \sum C_i' \quad (11)$$

式(10)と式(11)より, 非晶質濃度 C_A は非晶質相を含む残分の濃度(mass%)として計算される. ここで C_{STD} は添加した内部標準物質の濃度(mass%), C_{STD}' はRietveld法により得られた内部標準物質の定量値(mass%), C_i は内部標準法により求めた結晶相 i の定量値(mass%)である. 内部標準物質は, 常温・常圧下で安定であり, 被検試料を構成する結晶相には含有せず, 被検試料と内部標準物質の吸収係数の値が近く, 混合による変質がない物質が用いられることが多い. 例えば, セメント材料に添加する内部標準物質として, コランダムが用いられることが多い⁽¹³⁾. 内部標準物質の添加濃度は様々であるが, 10から20 mass%程度が添加されている⁽¹⁴⁾. ルチルとシリカの等量混合試料に, 非晶質シリカを60.0 mass%混合した試料(模擬試料C)を用い,

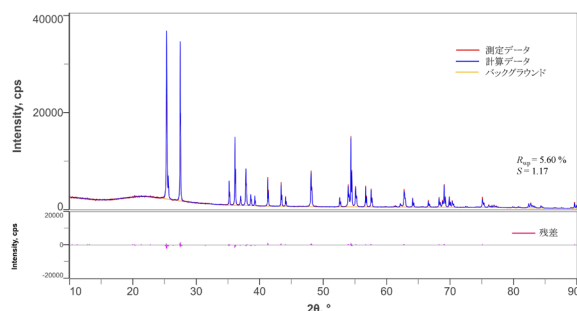


図6. 模擬試料CのRietveld法によるフィッティング結果.

表5. 模擬試料Cを用いた内部標準/Rietveld法による各相の解析値と秤量値(mass%).

結晶相	解析値	秤量値
ルチル	20.2	20.0
アナターゼ	19.9	20.0
非晶質シリカ	59.9	60.0

内部標準/Rietveld法による非晶質定量を行った(図6, 表5). なお, 模擬試料Cには, 内部標準物質としてコランダムを10.0 mass%になるように添加した.

本手法は, 古典的に使用されてきたが, 前述の通り, 内部標準物質を被検試料に混合する必要があるため, 調製が煩雑となる. そのため, 近年では, 非晶質相の定量法として, 次章で説明するスタンダードレスな手法である, PONKCS/Rietveld法やRIR/Rietveld法が使用される場合が多い.

5. PONKCS/Rietveld法を用いた非晶質定量

スタンダードレスな非晶質定量法であるPONKCS/Rietveld法では, Rietveld法による定量分析時に, ハローに仮想的な結晶構造を設定することにより, 非晶質相の定量分析を行うことができる. この時設定する結晶構造は, 単位胞中に含まれる化学式数 Z , 式量 M , 単位胞の体積 V の3点である.

本手法の解析では, まず, 非晶質相100%の単物質を測定して実測パターンを得る. 次に, 得られた実測パターンに仮想的な格子定数を設定し, Pawley⁽¹⁵⁾法などによりプロファイルフィッティングを行い, V を算出する. 最後に, 非晶質相量が既知の混合試料の実測データについて, V を設定した非晶質相の構造モデルを用いてプロファイルフィッティングを行い, ZM の値を決定する.

本手法は, 一度非晶質相に仮の結晶構造を設定できれば, 同一の非晶質相を持つ試料の評価も可能であるため, 被検試料の迅速な評価が可能である. 混合試料Cに加え, ルチルとアナターゼの等量混合試料に非晶質シリカを40.0 mass%(模擬試料D), 50.0 mass%(模擬試料E)になるように混合した試料を用い, PONKCS/

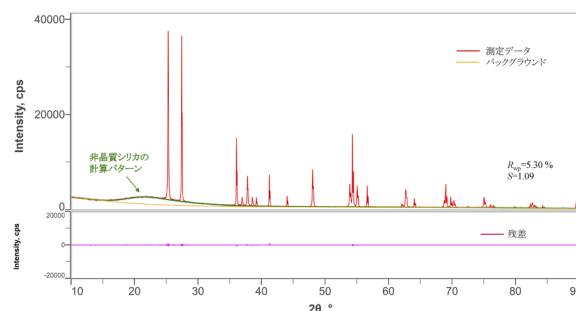


図7. 模擬試料CのPONKCS/Rietveld法によるフィッティング結果.

表6. 模擬試料C, D, Eを用いた, PONKCS/Rietveld法による非晶質定量結果(mass%).

非晶質シリカ含有率	解析値
40.0	40.3
50.0	50.3
60.0	59.6

Rietveld法による非晶質定量を行った(図7, 表6).

なお, 解析にはSmartLab Studio IIのテンプレート機能を用いた. Rietveld解析では, 得られる定量値は解析条件に依存するため, 同じ測定データでも解析の仕方によって定量結果が異なることが多い. テンプレート機能を用いることで, 同じ初期値および条件で解析を行うことができ, 各試料の非晶質シリカの秤量値とRietveld解析による定量値は非常によく一致した.

5.1. RIR/Rietveld法を用いた非晶質定量

PONKCS/Rietveld法とは異なり, RIR/Rietveld法では, 非晶質相にRIR値を設定することにより, 非晶質定量を行う.

$$W_A = \frac{S_A/R_A}{\sum S_j/R_j} \quad (12)$$

W_A は非晶質の質量分率, S_A はRietveld解析により求めたスケール因子, R_A は非晶質相のRIR値である. 本手法では, PONKCS/Rietveld法と同様に, 非晶質相量が既知の混合試料を用いて, 実験的に非晶質相のRIR値を決定する. 一度非晶質相のRIR値を決めれば, 被検試料の正確かつ迅速な評価が可能である.

なお, 本手法の実際の評価例については, 文献(16), (17)を参照されたい.

6. おわりに

以上, 粉末X線回折法基礎講座第5回では, 「定量分析」を行うための手法と実際の評価事例について説明した. Rietveld法による定量分析では, 配向を補正可能で, ピーク分離が不可能なほどピークが近接していても定量値を算出できる. また, 試料の特性に影響を与えることが多い非晶質相の含有量を迅速に定量す

ることが可能になった。正しく定量分析を行うには、質の高い測定データを取得する必要がある。また、定性分析が正しく行われていないと、その後の定量分析の結果も正しくないことになる。本稿とともに、第2回「装置構成の選択」、第3回「試料調製およびスキャン条件」、第4回「定性分析」の内容を合わせて確認されたい。

参考文献

- (1) 笠利実希：リガクジャーナル, **52**, No. 2, (2021), 20–25.
- (2) F. H. Chung and R. W. Scott: *J. Appl. Cryst.*, **6**(1973), 225–230.
- (3) H. M. Rietveld: *J. Appl. Cryst.*, **2**(1969), 65–71.
- (4) 虎谷秀穂：リガクジャーナル, **48**, No. 2, (2017), 12–18.
- (5) 虎谷秀穂：リガクジャーナル, **50**, No. 2, (2019), 29–36.
- (6) 大森雅志：リガクジャーナル, **51**, No. 1, (2020), 18–25.
- (7) 大森雅志：リガクジャーナル, **52**, No. 1 (2021), 12–16.
- (8) W. A. Dollase: *J. Appl. Cryst.*, **19**(1986), 267–272.
- (9) M. Järvinen: *J. Appl. Cryst.*, **26**(1993), 525–531.
- (10) R. A. Young: *The Rietveld Method*. ed. By R. A. Young, Oxford Univ. Press, Oxford (1993), Chap. 1.
- (11) R. C. Jones, C. J. Babcock and W. B. Knowlton: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64** (2000), 1100–1108.
- (12) N. V. Y. Scarlett, I. C. Madsen: *Powder Diffr.*, **21** (2006), 278–284.
- (13) 佐川孝広, 名和豊春：セメント・コンクリート論文集, **68**(1), 2014, 46–52.
- (14) 大淵敦司, 山田康治郎, 朝倉秀夫, 戸松一郎, 村田 守：耐火物, **66**(2014), 547–552.
- (15) G. S. Pawley: *J. Appl. Cryst.*, **14** (1981), 357–361.
- (16) 大淵敦司, 葛巻貴大, 中村利廣：分析化学, **68** (2019), 609–614.
- (17) 葛巻貴大, 大淵敦司, 笠利実希, 小澤哲也：リガクジャーナル, **53**, No. 1, (2022), 13–19.