

平成18年11月30日

第49回分析技術共同研究検討会

材料評価

X線粉末回折法による定量分析に関する
共同研究について



三重県科学技術振興センター
工業研究部窯業研究室
主任研究員 林 茂雄

1. 共同研究の概要

1-1. 共同研究の内容

事務局から配布された光触媒材料である酸化チタン粉末を未知試料として、参加者がX線粉末回折強度を測定し、その測定データを手引き書などに従って解析し、未知試料の相組成分析(定量分析)を行った。なお、本共同分析における解析方法は、リートベルト法とした。

本共同研究を通じて、参加者がX線粉末回折法による定量分析の特徴を理解し、分析方法を習得することが期待される。

1-2. 共同研究実施日程

試料送付日	平成18年6月20日
報告書提出期限	平成18年8月31日
検討会期日	平成18年12月1日
検討会会場	宮城県仙台市 ハーネル仙台

1-3. 配布物

(1) 未知試料(1種類)

日本アエロジル(株) AEROXIDE TiO₂ P25 (Lot.4165122898)

(2) 手引き書等

① 共同分析の手引き書

② 解析ソフトウェアのダウンロードとインストール方法の手順書

③ X線回折データの変換プログラム(XFER)の使用方法

④ 報告書に添付するデータファイル等の作成方法

※ 具体的な解析に関する手引き書は配布しないが、過去2回の共同分析に関する手引き書等を分析分科会のホームページに公開した。

(3) 配布ソフトウェア

① プログラムDISPの修正版

② X線回折データをプログラムPFLSで読み込めるデータ形式に変換するプログラム

③ 追加配布: プログラムPFLSの修正版 (Windows版のエラー回避用)

2. 共同研究参加機関

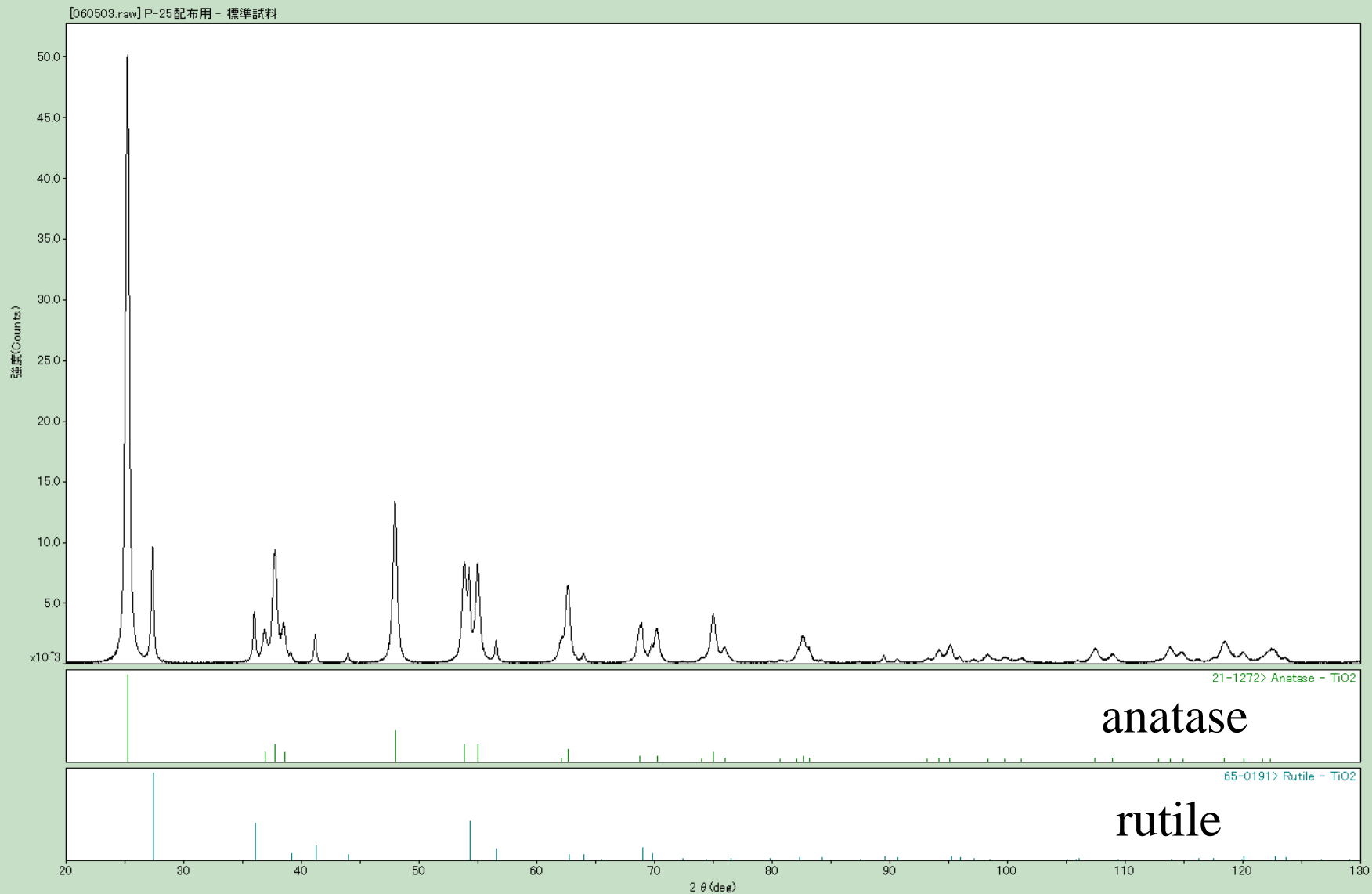
申込数 23件
報告数 22件
回答率 約95%

3. 共同研究結果の報告手順

解析結果は、報告書のシート1（分析担当者の氏名等を記入）、シート2（分析結果を記入）、およびシート3（質問や意見を記入）に記入し、リートベルト法の解析結果データファイルと最終パターンフィッティング図の画像データファイルも併せて報告することとした。

4. 共同研究結果

4-1. 定性分析結果 酸化チタンP-25



4. 共同研究結果

陽極番号	01-1	04-1	04-1	06-1	07-1	08-1	15-1	16-2	17-1	19-3	20-3	21-2	22-1	23-1	24-1	26-1	36-1	36-1	39-1	40-2	41-1	47-1		
分析者	長野伸孝	伊藤伸広	曾根宏	松本和久	宇津木隆宏	小島均	中川昌幸	成田博	早川 亮	野々部美英子	立石賢司	林茂雄	本保栄治	佐々木直哉	貞藤勝彦	宮内宏哉	都寿也	山下有平	伊沢尚	南守	藤元豊	中村英二郎		
試料名	酸化チタン22	酸化チタン22	酸化チタン22	酸化チタン22	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16	酸化チタン16		
1) X線管球の種類	封入式管球	封入式管球	封入式管球	封入式管球	回転対称機X線管球	封入式管球	封入式管球	封入式管球	回転対称機X線管球	回転対称機X線管球	封入式管球	回転対称機X線管球	回転対称機X線管球	回転対称機X線管球	回転対称機X線管球	封入式管球	封入式管球	封入式管球	封入式管球	封入式管球	回転対称機X線管球	封入式管球	封入式管球	
2) 管球のターゲット(対陰極)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	銅(Cu)	
3) X線管球の動作条件	管電圧(kV)	40	30	30	40	30	40	30	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
管電流(mA)	40	40	45	30	300	30	40	40	200	150	40	300	40	150	100	40	40	40	40	40	200	30	30	
4) モノクロメータ	回折側	無	無	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	回折側	
5) ピッチ	185	220	220	185	185	185	285	185	185	185	185	185	185	185	185	285	285	285	285	240	185	170	180	
6) 分散スリットDS(C)	1	1	1	1	1	1	2/3	1	1	1	1	1	1	1	1/2	2/3	2/3	2/3	1/2	0.25	1	1	1	
7) 受光スリットDS(mm)	0.15	0.1	0.1	0.3	0.15	0.3	0.15	0.3	0.15	0.15	0.3	0.15	0.15	0.15	0.15	0.3	0.3	0.3	0.3	2.17	0.15	0.2	0.3	
8) 散乱スリットSSC(°)	1	1	1	1	1	1	2/3	1	1	1	1	1	1	1	1/2	2/3	2/3	2/3	1/2	2.17	1	1	1	
9) 定時スキャン走査法	20.02 ~ 80.00	20 ~ 80	20 ~ 80	20 ~ 90	15 ~ 90	20 ~ 80	18 ~ 80	18 ~ 80	10.0 ~ 90.0	18 ~ 80	15.02 ~ 80.00	20 ~ 130	10 ~ 80	5 ~ 80	10 ~ 120	20 ~ 90	20 ~ 130	10 ~ 130	10 ~ 130	20 ~ 90	10 ~ 130	20 ~ 80	18 ~ 80	
10) 定時スキャン走査法	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
11) 定時スキャン走査法	8	3	3	8 (0.5 s × 16 回)	1	6	8	4	1.6	2	4	4	4	2	20	10	10	2	8	2	32	4	4	
12) 検出器の範囲	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
13) 大回折ピーク強度	17525	4070	4054	27,726	15270	12910.1	8044	26266	14205.6	27122	11930	73709	9707	15394	24530	14536	11241	535	58042	25977	7552	15167		
14) 検出器に存在する相の数と名称(鉱物名)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
2) 各相の名称	rutile, anatase	rutile, anatase	Anatase, Rutile	Rutile, Anatase	Rutile, Anatase	Rutile, Anatase	Rutile, Anatase	Rutile, Anatase	Rutile, Anatase	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile	Anatase, Rutile		
3) 解析条件(リートベルト法)	pfixse	PFLSX	pfls	pfixse ver 5.00	PFLSX(ver.5.00)	PFLSX	PFLSX	PFLSX	PFLSX	PFLSX	RIFTAN-2000	PFLSX Ver.5.00	PFLSX	RIFTAN-2000	PFLSX	RIFTAN-2000	PFLSX	RIFTAN-2000	PFLSX	RIFTAN-2000	PFLSX	PFLSX		
4) 解析範囲(deg.2θ)	20.00 ~ 80.00	20 ~ 80	20 ~ 80	20 ~ 90	15 ~ 90	20 ~ 80	18 ~ 80	18 ~ 80	15.0 ~ 79.5	18 ~ 80	15.02 ~ 80.00	20 ~ 130	15.0 ~ 79.5	15 ~ 79.5	10 ~ 120	20 ~ 90	20 ~ 110	20 ~ 90	20 ~ 90	20 ~ 90	30 ~ 130	20 ~ 80		
5) 解析に用いたバックグラウンド関数	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式	多項式		
6) バックグラウンド関数の場合、その次数	5次	5次	5次	5次	5次	5次	5次	5次	5次	5次	5次	5次	5次	5次	6次	-	5次	5次	5次	5次	5次	5次		
7) 使用したソフトウェア	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数	擬似ホワイト関数		
8) 計算打ち切り強度	8.7	4.1	4.1	6.7	1.1	6	8	4.1	-	2.3	-	4.9	6.1	1.7	-	0	11.2	2	5.5	2.1	32	-		
9) あるいは、計算打ち切り条件等											最高ピーク強度 90.1%						Peak Position ± FWHM×7.00					0.10%		
10) 精密化を行ったパラメータの種類及び拘束条件																								
パラメータの種類	b0~b5, Scale, t0, a, b, c, U, V, W, a0~a2, e/mH, Temp	バックグラウンド関数、ピーク位置補正、2θ零点補正、プロファイルパラメータ(格子定数、半幅幅、非対称性、プロファイルの形状、スケール因子、全体の強度因子)	バックグラウンド関数、ピーク位置補正、2θ零点補正、プロファイルパラメータ(格子定数、半幅幅、非対称性、プロファイルの形状、スケール因子、全体の強度因子)	バックグラウンド関数(5次)、2θ零点補正、格子定数、半幅幅、非対称性、擬似Voigt関数のパラメータ、スケール因子、全体の強度因子	Automaticでフィッティングでました。	bi, t0, a, b, c, alpha, beta, gamma, U, V, W, a2, m/0, e/mH, e/mH, Scale, Temp	バックグラウンド関数の各パラメータ、2θ零点補正、格子定数、半幅幅、非対称性、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子	バックグラウンド関数、半幅幅、非対称性、格子定数、プロファイルの形状に関するパラメータ、スケール因子、温度因子		
拘束条件		各成分の温度因子は同じとした、構造パラメータ(n, x, y, z, Biso)はA値で固定	結晶構造パラメータ(格子定数、原子の位置座標、温度因子、座標占有率)を初期値(文献値)に固定、配向補正なし			構造化を行ったすべてのパラメータについて拘束条件なし	alpha, x, y, z, Biso	すべての成分は異なる半幅幅のパラメータ値である、プロファイル形状に関するパラメータは、同じ値を持つ	結晶構造パラメータは固定	構造パラメータ、K ₀₁ とK ₀₂ の強度比		第2相のプロファイル関数のパラメータを第1相と一緒に拘束		半幅幅									1 a/1 a 2の強度比固定、温度因子は同じ、構造パラメータ文獻値	
7) 相組成																								
第1相	anatase	anatase	anatase	anatase	TiO2-Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase		
定量化(%)	85.2	84.9	84.9	85.4	85.7	85.1	85.3	85.4	85	85.3	84.4	85.2	85.1	85	85.4	85.0	85.4	85.0	84.1	84.8	84.5	85.404	84.3	84.6
第2相	rutile	rutile	rutile	TiO2-Rutile	Rutile	Rutile	Rutile	ルチル	Rutile	Rutile	Rutile	ルチル	Rutile	Rutile	Rutile	Rutile	TiO2(アナターゼ)	Anatase	Rutile	Rutile	ルチル	Rutile		
定量化(%)	14.8	15.1	15.1	14.6	14.9	14.7	14.6	14.6	15	14.7	15.6	14.8	14.9	15	14.6	14.6	14.9	15.2	15.5	14.9	15.6	15.7	15.8	

5. 認定書の発行基準

提出された分析値をZスコア法(JIS Q00043-1:1996)に拠って統計的解析を行い、Zスコアが2以下で、かつ、X線粉末回折データの解析に用いたリートベルト法における重み付き信頼度因子(R_{wp})の値が0.15(15%)以下のものを合格とした。

ただし、...

報告書の「精密化を行ったパラメータの種類及び拘束条件」において、「パラメータの種類」が未記入(2名)、不足や誤っている(3名)ものがあった。また、「拘束条件」が未記入(6名)、不足や誤っている(10名)ものがあった。

しかし、リートベルト法の解析結果データファイルを検証した結果、解析そのものは問題なく実行されていたことから上記認定書の発行基準を満たすものは、合格とした。

6. 質問事項等

機関番号08-1(小島)

・今回のXRD測定は、回転試料台が不調のため「回転なし」で測定しました。試料回転の効果、回転なしの解析への悪影響はあるのでしょうか。

⇒第47回分析技術共同研究で10成分系混合試料を回転させた場合と非回転の場合での解析結果を比較をしましたが、回転有りの方が観測値と計算値の一致度を示す信頼度因子の値が低くなり、より正確な解析が可能でした。

粉末X線回折法では、試料粒子が微細結晶で、試料ホルダ内ではすべての方向に無配向(random orientation)であることが前提です。試料を面内回転することは、この条件を満たす方向に効果があります。

ですから、試料の粒径を $10\mu\text{m}$ 以下に調整して無配向状態にすることに加えて、面内回転することで、X線回折データの正確さをさらに増すことが可能です。

6. 質問事項等

機関番号08-1(小島)

・XRD測定試料の調整は、手作業での試料調整が困難でしたので、東京科学(株)製粉末試料成形機TK-750を用い加圧成形しました。試料成型条件は、解析結果に影響があるのでしょうか。

⇒試料ホルダへの充填における人為的誤差(偶然誤差)を減少するために、成型機を使用する方法があります。

試料成型条件、すなわち正しい試料作成が行える条件を逸脱すると、解析結果に影響があります。

6. 質問事項等

機関番号22-1(本保)

・得られた結果から定量精度は、評価できますか。

⇒真の値が未知ですから定量の正確さ(accuracy)の評価は困難ですが、統計的なバラツキを表す精度(precision)の評価は、誤差伝播の一般式から導いた次式にて、スケール因子の標準偏差から見積もることが可能です。

統計誤差

$$\sigma(W_m) = W_m \left[\left\{ (1 - W_m) \left(\frac{\sigma(S_m)}{S_m} \right) \right\}^2 + \sum_{k \neq m}^N \left\{ W_k \frac{\sigma(S_k)}{S_k} \right\}^2 \right]^{1/2}$$

$\sigma(S_m)$: スケール因子の統計誤差 (Toraya, 1999)

系統誤差

$$\Delta(W_m) = W_m \left\{ (1 - W_m) \left| \frac{\Delta(S_m)}{S_m} \right| - \sum_{k \neq m}^N W_k \left| \frac{\Delta(S_k)}{S_k} \right| \right\}$$

$\Delta(S_m)$: スケール因子の系統誤差 (Toraya, 1999)

6. 質問事項等

機関番号22-1(本保)

・得られた結果から定量精度は、評価できますか。

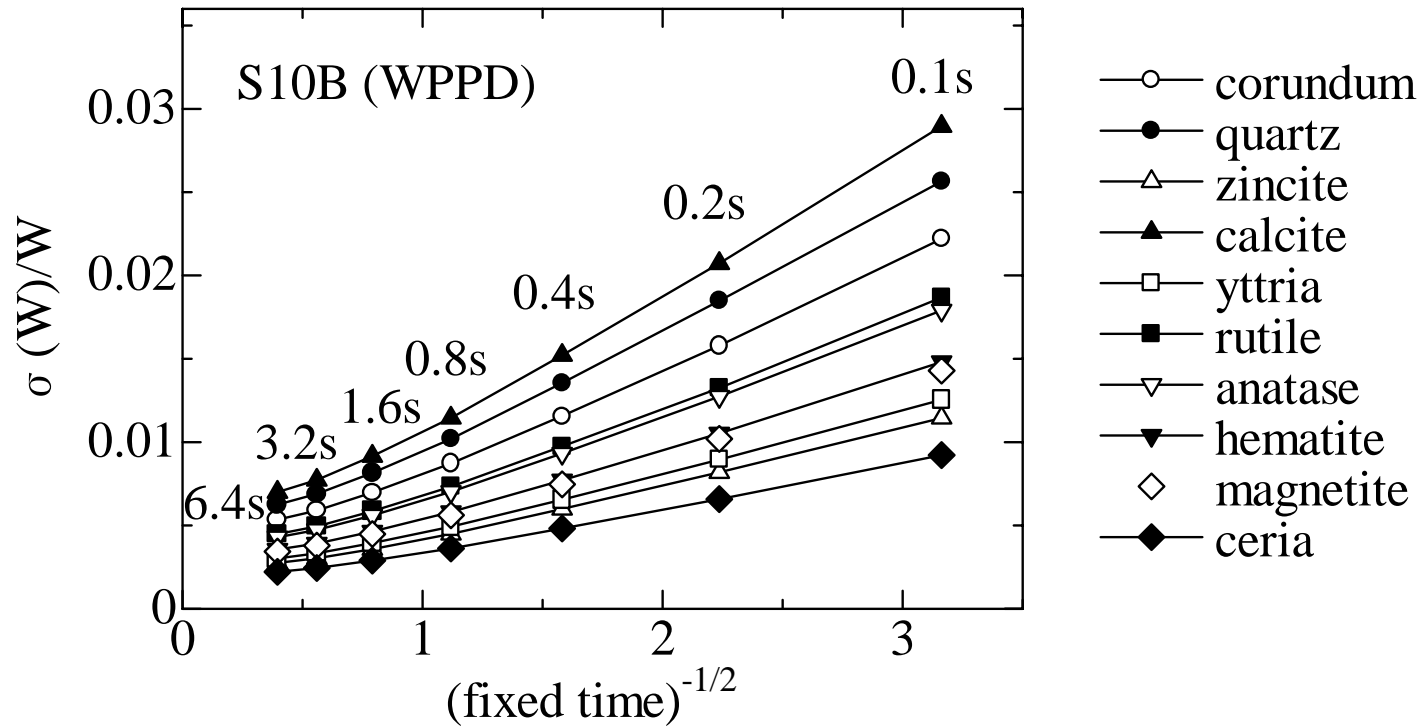
⇒解析結果から統計誤差を求めた一例を示します。

	スケールパラメータ	スケールパラメータの標準偏差	式数(Z)	格子体積(U)
anatase	4.70284	0.00680	4	136.232
rutile	0.81747	0.00325	2	62.417
	スケール因子	スケール因子の標準偏差	重量分率(%)	統計誤差
anatase	0.008630204	0.000012477	85.192	0.053
rutile	0.006548440	0.000026019	14.808	0.053

$$\sigma(W_m) = W_m \left[\left\{ (1 - W_m) \left(\frac{\sigma(S_m)}{S_m} \right) \right\}^2 + \sum_{k \neq m}^N \left\{ W_k \frac{\sigma(S_k)}{S_k} \right\}^2 \right]^{1/2}$$

$\sigma(S_m)$: スケール因子の統計誤差 (Toraya, 1999)

計数時間の短縮に伴う統計誤差の増加



統計誤差

$$\frac{\sigma(W_m)}{W_m} \propto \left(\frac{1}{W_m} - 1 \right)^{1/2} \left(\frac{\Delta 2\theta}{T} \right)^{1/2}$$

(Toraya, 2000)

計数時間が1/10になると、統計誤差は約3倍

6. 質問事項等

機関番号26-1(宮内)

・本年度から初参加のため、平成16・17年度の内容が十分に理解できておらず、結果は得られたものの、その結果が正しいのか、評価・検証する方法がわからない。

⇒パターンフィッティング法における解析結果の評価としては、次の3点が考えられます。

(1) 重み付き信頼度因子(R_{wp})の値が小さい(試料の結晶状態やX線回折データの質にもよるが、10~15%以下)か。

(2) パターンフィッティング図において、観測値(実験データ)と計算値の差である残差プロットが小さいか。

(3) 精密化した各種パラメータの値が、合理的であるか。

6. 質問事項等

機関番号36-1(山下)

・pflsx実行時, オートマティックで解析を行うと異常終了した。そこで, マニュアルで先ず「b0~b5, t0」を精密化, 次に「a, b, c, α , β , γ 」, その後「U, V, W」, 「a0~a2」, 「e/mL0, e/mL1, e/mH0, e/mH1」, 「Scale, Temp」という順序で部分的に精密化させた。その方法で正しい値が出ているのかどうか解らない。

⇒測定データの質が悪いこと(最大回折線強度が500カウント程度)が原因で、オートマティック解析が異常終了したと考えられます。

精密化の方法について、パラメータを個々に(部分的に)精密化することは問題ありませんが、最終的に精密化すべきパラメータを全て精密化する努力は必要です。

6. 質問事項等

機関番号39-1 (伊吹)

・D.F.のFWHMを1、0.5、0.25、0.1と設定してもParameter divergence !!!というメッセージがでて収束しませんでした。D.F.全てを0.5に設定するとRwp factor dose not change.となり収束しませんでした。

⇒プログラムPFLSでの非線形最小二乗法サイクル(パラメータの精密化過程)にて、発散する等の問題にて解析が終了しない場合は、ダンピングファクターを半値幅(FWHM)、ピークの非対称性パラメータと減衰率(Ae/m)に設定してみる等の工夫をしてください。ダンピングファクターは、1以下の値を用います。例えば、0.5, 0.25, 0.125, ...のように 2^{-n} で徐々に小さい値にしていき、最小二乗法サイクルが実行できる値を見いだすとよいでしょう。ただし、あまり小さな値のまま収束すると、真の収束値ではない可能性がありますので、その場合は、ダンピングファクターの値を元に(1に)戻して最終解を求めてください。【平成17年度のガイダンスより】

6. 質問事項等

機関番号40-2(南)

・解析範囲を 10° からとすると、うまくフィッティングできず信頼度因子がかなり大きな値を示しました。これは、低角度では試料部分から入射X線がはみ出すことによるものなのでしょうか？

⇒試料ホルダーの有効幅=20mm, ゴニオメータ半径=185mm, 発散スリット(DS)が 1° の場合、 $2\theta = 20^\circ$ より低角度側で入射X線が試料からはみ出し、照射X線量が減少するためピークの相対X線強度が下がります。

このことから、低角度側にピークが存在しない今回の試料の場合は、 $2\theta = 20^\circ$ からを解析範囲にすることがよいと考えます。

なお、低角度側も解析範囲に加える場合であっても、バックグラウンド関数(多項式であれば4次以上の関数)を用いれば、適切な解析が可能です。