

X線マイクロアナライザー (JXA5A) の定量精度に関する2,3の検討

田 崎 耕 市

岡山大学温泉研究所 温泉地質学部門

平 野 英 雄

工業技術院 地質調査所鉱床部

(1973年1月12日受理)

そのI: 測定精度について

1. はじめに

X線マイクロアナライザー (electron probe X-ray microanalyzer) は、10~50 kV で加速され、かつ電磁レンズにより、きわめて細くしぼられた電子線を試料に照射し、試料面から発生する特性X線を分光させ (定性分析)、比例計数管で、その強度を定量することを、主目的とした装置である。

岡山大学温泉研究所に設置した装置は、日本電子 KK 製 JXA 5 A 型で、X線とり出し角40°、3チャンネルで、三元素同時分析が可能である。

定量は、標準物質と未知試料とにおける、特性X線の強度比をもとにおこなう。

珪酸塩の定量分析にさいし、標準物質として、一般には酸化物あるいは化学組成が既知の珪酸塩を用いている。

定量分析の精度は、基本的に、標準物質と未知試料の特性X線強度をどれほど正確に測定するかといった点にかかわってくる。

X線マイクロアナライザーにおいて試料面は、高倍率の光学顕微鏡の焦点があったところで、X線分光器にたいしても正しい位置にくるように作られている。

ところが珪酸塩をあつかう場合、標準物質も未知試料も導電性をもたせるために、ダイヤモンドペーストなどで平滑に磨いた表面に炭素蒸着をおこなっている。

このため、光学顕微鏡の観察のみで、電磁的にも正しく焦点のあった状態に試料をもってくることは、それほど容易ではない。

筆者らは、まず、装置全体としての不感時間 (dead time) の補正、アルカリ元素の計数減衰など、測定にともなう基礎的事項の検討をおこない、ついで、試料面、X線分光器、X線検出器 (ガスフロー比例計数管) の三者の正しい位置関係 (ROWLAND 円の上に乗る) から試料面がわずかにはずれた場合、計数値がどのように変動

するかを検討した。

当研究所の麻田齊技官には、包埋研磨試料、研磨薄片について技術的検討をしていただき、多数の研磨試料を作製していただいた。日本電子 KK の平田衡氏には測定上の技術的なことについて意見をいただいた。

補正法に関する問題点について東京大学中村保夫博士から、おおくのことを教えていただいた。また分析に使った kaersutite は、金沢大学地学教室から、わけていただき、森 健氏からは、意見をいただいた。

以上の方々に感謝申上げる。図の清書について山浦裕子氏をわずらわした、お礼申上げる。

2. 不感時間 (dead time) 補正

特性X線の検出に比例計数管が用いられているが、入力が大きくなるにつれて、計数の数え落しが生じて、みかけの計数値は、真の計数値より低くなっていく。したがって、計数値が高いとき、この数え落しについて補正をおこなわずに標準試料と未知試料について強度比をとることは誤りとなる。

計数管があるパルスを受け、これを電気的信号に変換するのに要する時間を不感時間 (dead time) といい、記号 τ であらわすと、

真の計数値 N は、

$$N = \frac{N'}{1 - N'\tau}$$

とあらわせる (KEIL, 1967)。ここで N' はみかけの計数値。

いま、真の計数値 N 、試料電流を i_s 、比例定数を k とすれば、

$$N = k \times i_s \quad \text{が成立する。}$$

$$\text{また } \frac{N'}{1 - N'\tau} = k \cdot i_s \quad \text{から}$$

$$\frac{N'}{i_s} = k (1 - N'\tau) \quad \text{となる。}$$

試料電流を変化させたときの、みかけの計数値をとり、その値を k でわることにより、みかけの計数値 N' を真の計数値 N に変換する係数 $(1-N'\tau)$ がもとまる。

設定された試料電流 i_s と、得られた計数値 N' との比 N'/i_s を N' にたいしてプロットし、その延長と N'/i_s 軸とが交わった点が k をしめす (KEIL, 1967)。

本装置について筆者らは、以下の条件で、不感時間の測定をおこなった。

加速電圧 15 kV, 試料電流 0.035 μ A \sim 0.06 μ A.

試料; MgO, 第2, 第3チャンネル (RAP).

各試料電流ごとに5回測定をおこない、その平均値を計測値とした。

このようにして k は、第1図にしめすように、第2チャンネルで $6.04 \sim 6.06 \times 10^5$, 第3チャンネルで $6.35 \sim 6.39 \times 10^5$ となる。この k をもとにして得られた $(1-N'\tau)$ と N' との関係を第2図にしめす。

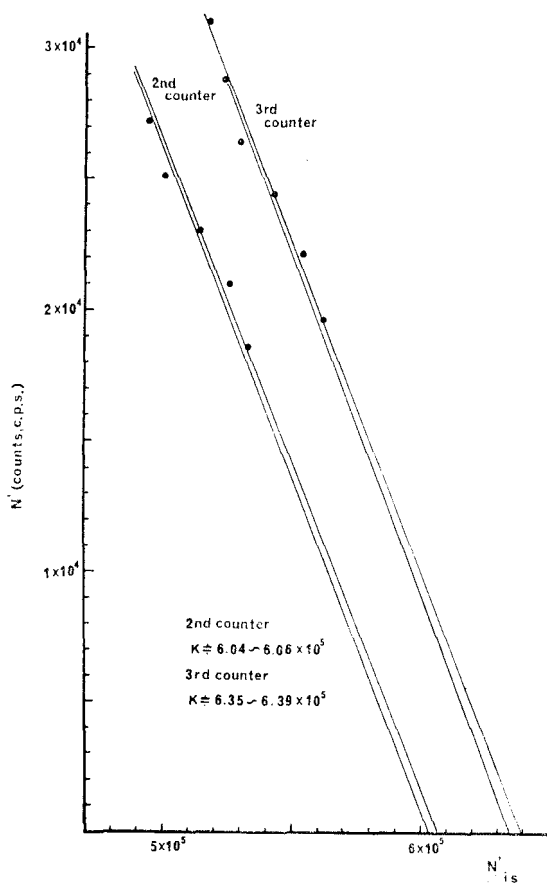


Fig. 1. Relation between observed number of counts per second and sample current. N' ; observed number of counts per second. i_s ; sample current (μ A).

この図から本装置の不感時間 τ は、 $\tau = 5.5 \sim 5.6 \mu$ sec ともとめられた。

日本電子 KK 製の同種装置では、常用不感時間を 4 μ sec としているが、今回の測定では、これより、わずかに大きい値が得られた。

3. アルカリ元素の計数減衰

アルカリ元素 (Na, K) をふくむ試料に電子ビームを照射した際に、試料面から発生する Na, K の特性 X 線の強度は、時間の経過にしたがい著しく減衰する。この傾向は、結晶よりもガラスにおいて、より著しく、また、電子ビームの径を絞ることでより顕著となる。

筆者らは、Na については Amelia の albite と合成ガラス、K については St. Gotthard の adularia と合成ガラスをそれぞれ用いて、検討した。

測定条件はすべて加速電圧 15 kV, 試料電流 0.015 μ A である。

K と Na を比較すると、減衰の傾向は Na において、より著しい。結果を第3図から第7図にしめした。

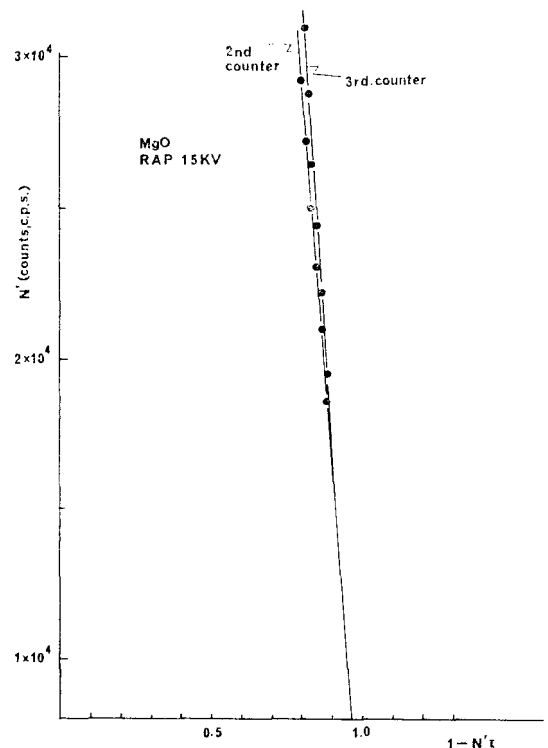


Fig. 2. Observed number of counts per second versus $(1-N'\tau)$. τ ; dead time (μ sec).

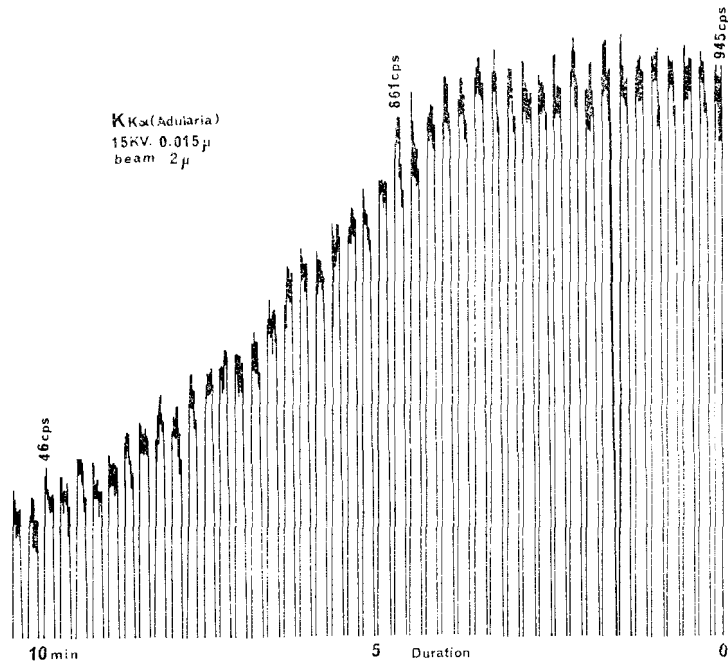


Fig. 3. Fading of $K K\alpha$ (adularia) in duration of bombarding.
Electron beam radius was 2 μ m.

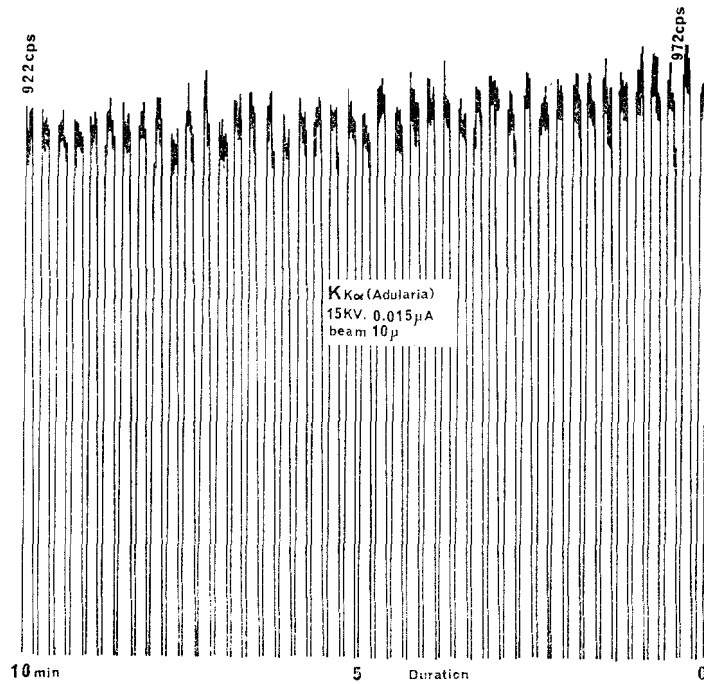


Fig. 4. Fading of $K K\alpha$ (adularia) in duration of bombarding.
Electron beam radius was 10 μ m.

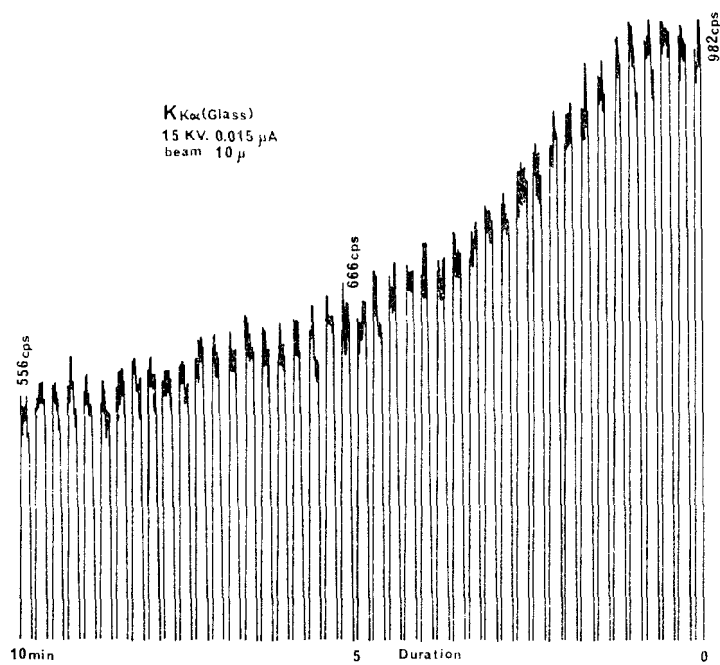


Fig. 5. Fading of K K α (synthetic glass) in duration of bombarding.
Electron beam radius was 10 μ m.

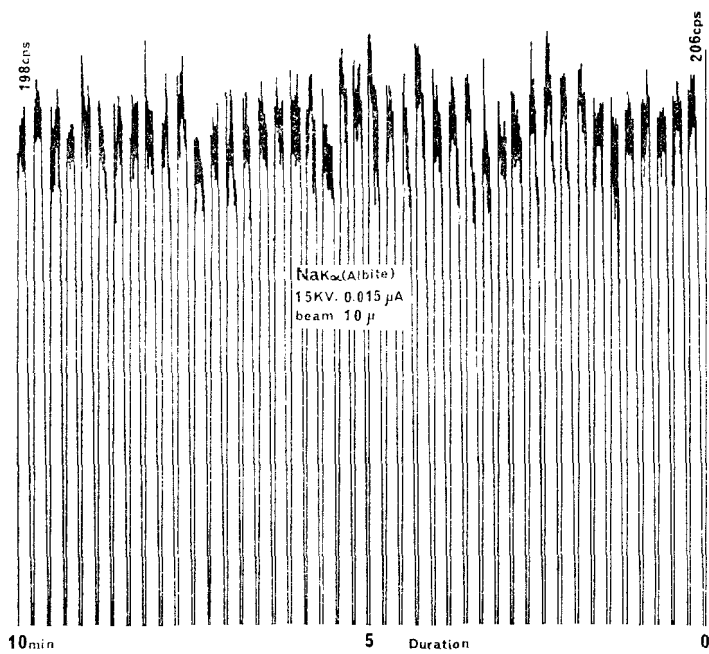


Fig. 6. Fading of Na K α (albite) in duration of bombarding.
Electron beam radius was 2 μ m.

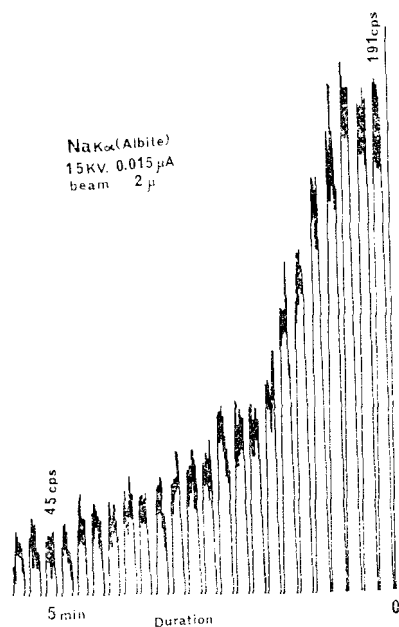


Fig. 7. Fading of $\text{NaK}\alpha$ (albite) in duration of bombarding. Electron beam radius was $10\mu\text{m}$.

K: 結晶 (adularia) では、ビーム径を約 $2\mu\text{m}$ とした時、計数値は、5分後において当初の90%に減じ、その後急激に減少し、10分後には、当初の50%にまで減衰してしまう。

しかし、ビーム径を約 $10\mu\text{m}$ にひろげると、10分後においても当初の95%まで、計数値は、たもたれる。

一方、合成ガラスを使用した場合は、ビーム径を $10\mu\text{m}$ にひろげても、計数値は、5分後において、当初の67%におちてしまう。

Na: 結晶 (albite) の場合、ビーム径を約 $2\mu\text{m}$ とした時の計数値の減衰傾向は著るしく、約2分後において、当初の50%となり、5分後には、当初の約23%にまで減衰してしまう。ビーム径を約 $10\mu\text{m}$ としたとき、10分後においても、計数値は、当初の95%程度までたもたれる。

合成ガラスは、Na 含量がもともと低かったため、計数減衰の測定は、正確ではないが、ビーム径を $10\mu\text{m}$ とした時、5分経過した後における計数値は、当初の約74%になった。

以上の結果から、アルカリ元素の定量に際しては、標準試料、未知試料とも、ビームをひろげて、すばやく測定するか、ビームの照射する試料面を一定速度で移動させながら、測定することがのぞましい。

4. 試料の上・下移動がX線測定強度に及ぼす影響

定量分析をおこなう場合、標準試料と未知試料とは、それぞれ分析のたびに、焦点あわせ、分光器の“ l あわせ”(試料面と分光結晶との間の距離 l を分析すべき特性X線の BRAGG 角を満足する位置にもってくる)をおこなわなければならない。したがって、標準試料と未知試料とが、いつもおなじ測定条件にセットされるとはかぎらない。

そこで、特性X線を放射する試料面が、ROWLAND円から、上下にわずかに、はずれた位置におかれた時、計数率がどのように変動するかを検討した。

測定条件: 光学的に焦点のあった位置で l あわせをおこない、以後、分光器の位置を変化させず、試料面を焦点よりいちじるしくはずれた下方の位置から上方へむかって $5\mu\text{m}$ 単位で上昇させ、その際のX線強度を測定した。加速電圧: 15 kV 、試料電流: $0.02\mu\text{A}$ 、10秒間測定を5回おこない、その平均値をとった。

測定結果: $\text{Mg K}\alpha$ 、 $\text{Si K}\alpha$ 、 $\text{Ca K}\alpha$ 、 $\text{Fe K}\alpha$ について測定した結果を第8図から第15図にしめした。

ビームのみかけの径の大きさを $2\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ とした時、 $2\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ の場合、ほぼおなじ計数率低下パターンが得られ、また、チャンネルによって、わずかにことなっていた傾向をしめす。

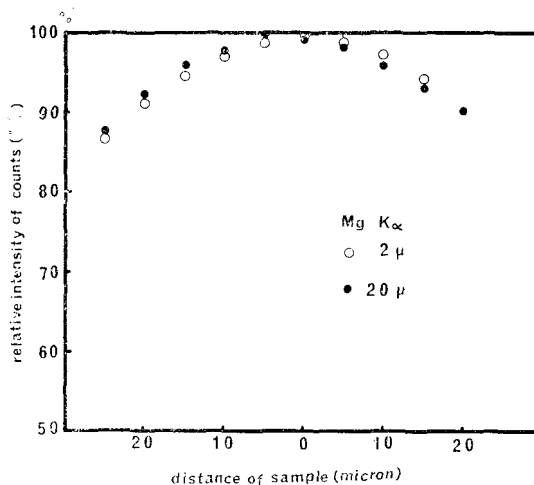


Fig. 8. Variation of relative intensities of $\text{MgK}\alpha$ in relation to vertical displacement of sample MgO (second channel). When electron beam radii were about 2 and $20\mu\text{m}$, maximum counts of $\text{MgK}\alpha$ were 10930 and 10710 cps respectively.

Mg $K\alpha$ (分光結晶, RAP) のとき, 焦点があった位置から $\pm 10\mu\text{m}$ の位置に試料面があれば, 最高計数値の 97 ~ 8% を, $\pm 5\mu\text{m}$ の範囲では, ほぼ 99% 以上の計数値を得る (第 8, 9 図).

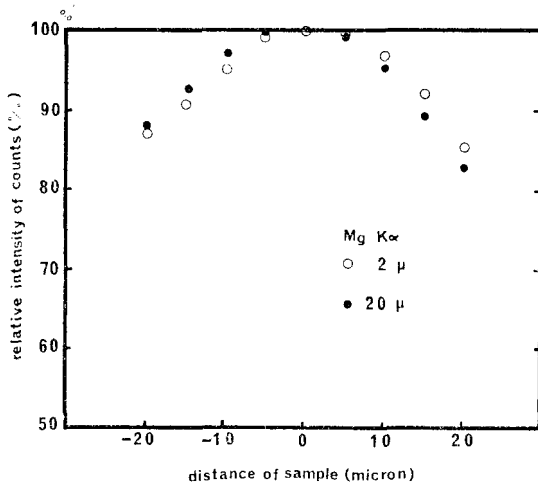


Fig. 9. Variation of relative intensities of Mg $K\alpha$ in relation to vertical displacement of sample MgO (third channel). When electron beam radii were about 2 and 20 μm , maximum counts of Mg $K\alpha$ were 11850 and 11730 cps, respectively.

Si $K\alpha$ (分光結晶, RAP) について, ビーム径を 2 μm , 50 μm とした場合を検討した。

ビーム径 2 μm のとき, 焦点のあった位置から離れるにつれて, 急激に計数率がおちてくる。すなわち, $\pm 5\mu\text{m}$ のとき, 98% になり, $\pm 10\mu\text{m}$ ほど焦点からはずれ

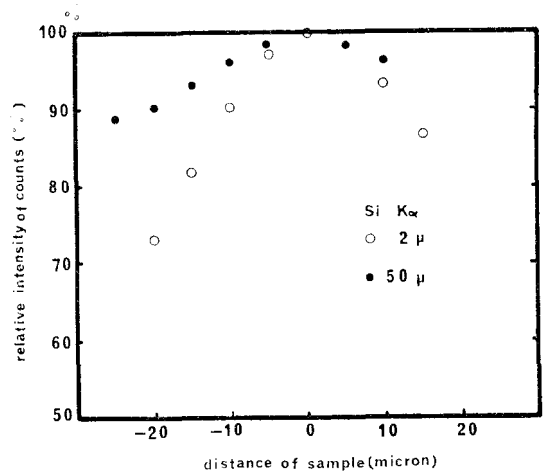


Fig. 11. Variation of relative intensities of Si $K\alpha$ in relation to vertical displacement of sample CaSiO₃ (third channel). When electron beam radii were about 2 and 50 μm , maximum counts of Si $K\alpha$ were 3962 and 3764 cps respectively.

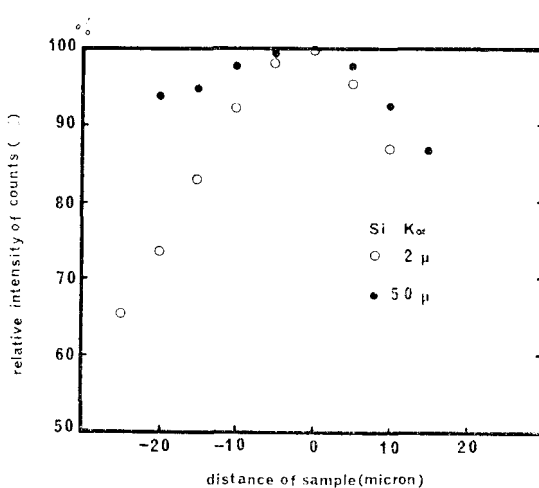


Fig. 10. Variation of relative intensities of Si $K\alpha$ in relation to vertical displacement of sample CaSiO₃ (second channel). When electron beam radii were about 2 and 50 μm , maximum counts of Si $K\alpha$ were 3593 and 3380 cps, respectively.

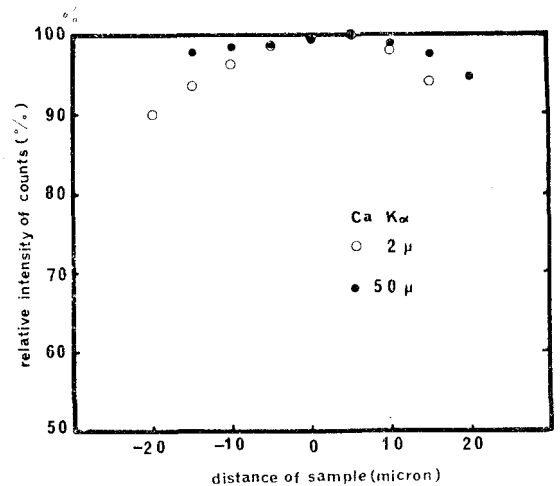


Fig. 12. Variation of relative intensities of Ca $K\alpha$ in relation to vertical displacement of sample CaSiO₃ (first channel). When electron beam radii were about 2 and 50 μm , maximum counts of Ca $K\alpha$ were 4846 and 4835 cps, respectively.

ると、計数率は、約87~92%程度におちる。

ビーム径を $50\mu\text{m}$ とすると、この傾向は弱まるが、得られる計数値そのものが減少する(第10, 11図)。

おなじように、Ca $K\alpha$ 、Fe $K\alpha$ について測定した結果を第12図から第14図にしめす。

以上の結果から、試料面の上下移動の際の計数率の低下傾向は元素によってことなり、測定した元素のうちでは、Si $K\alpha$ においてもっともいちじるしいことがわかる(第15図)。*

このことから、珪酸塩鉱物を定量するとき、もっとも主要な元素である SiO_2 の測定の際に、十分な注意を払うべきであることが理解される。

5. X線放射部分の水平移動(ドリフト)とX線測定強度との関係

電子ビームが試料面のどこを照射しているかは、Zr O_2 上の蛍光を発している位置を光学顕微鏡を通して観察することでもとめる。この場合、光学顕微鏡の視野の中心は、3つのチャンネルの ROWLAND 円が交又する点と一致するように調整されている。

ところが、このようにして視野の中心にもってきたビームの位置が、分析すべき未知試料をセットしたとき、わずかに中心から、はずれてしまうことがある。

この現象は、試料表面の炭素蒸着膜が薄すぎる場合や、不均一に銀ペーストを塗った場合に著しいようである。

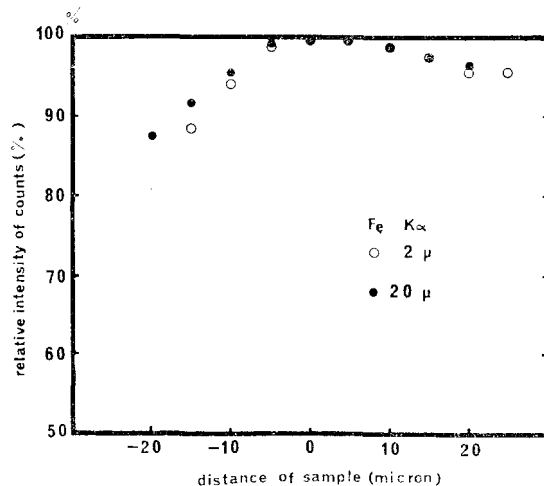


Fig. 13. Variation of relative intensities of Fe $K\alpha$ in relation to vertical displacement of sample Fe_2O_3 (first channel). When electron beam radii were about 2 and 20μ , maximum counts of Fe $K\alpha$ were 4763 and 4812 cps, respectively.

またOMパイプのわずかなよごれが原因になるとも言われている。

3つのチャンネルを使って、同時分析をおこなう場合、このビームのドリフトは、測定に大きな影響を与える。

そこで、ビームをコンデンサーレンズ調整用ネジで強制的に特定の偏った位置に移動させ、ビームが水平面内

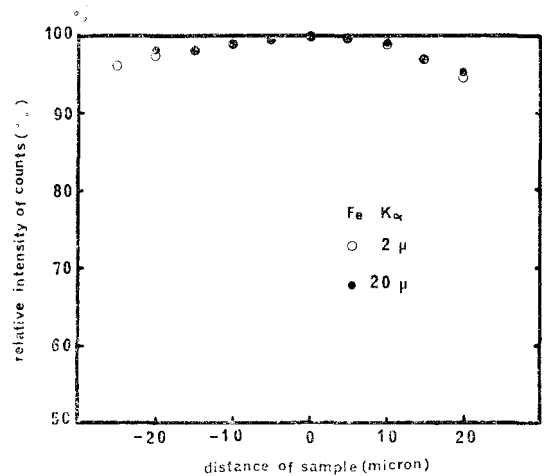


Fig. 14. Variation of relative intensities of Fe $K\alpha$ in relation to vertical displacement of sample Fe_2O_3 (second channel). When electron beam radii were about 2 and $20\mu\text{m}$, maximum counts of Fe $K\alpha$ were 6468 and 6538 cps, respectively.

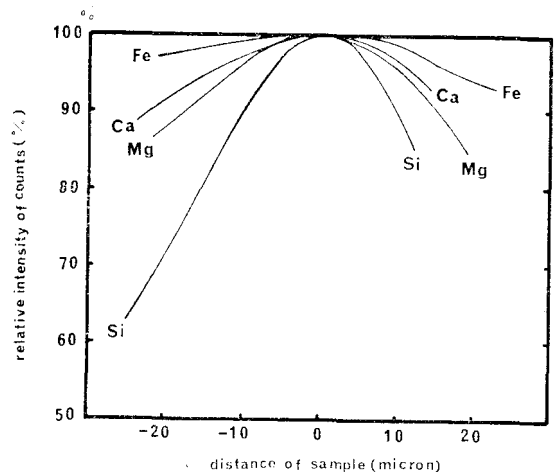


Fig. 15. The effect of vertical displacement for relative intensities of various characteristic X-ray. Electron beam radii was about $2\mu\text{m}$. Si $K\alpha$ was the most sensitive for vertical displacement.

* 分光結晶にPETを用いてSiを計数する場合、計数効率は低下するがfocusingの影響は、はるかに少なくなる。

で ROWLAND 円からはずれた時、計数值がどのように変化するか、また、変化は定量分析の際、どこまで許容されるかを検討した。

条件： 加速電圧 15kV, 試料電流0.02 μ A,
試料 MgO, 電子ビーム径約 2 μ m, 分光結晶 RAP,
使用したチャンネル第2, 第3チャンネル,
視野の中心 O (0, 0), A (+15, 0), B (0, +15), C

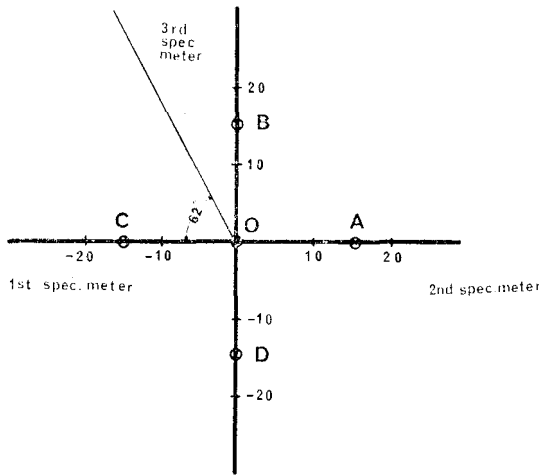


Fig. 16. Drifted position of electron beam.
Electron beam was forced to drift by handling condenser lens.

(-15, 0), D (0, -15) の5点について検討した(第16図)。

第1, 第2チャンネルの分光器, X線検出器は, AOCをふくむ, 紙面に垂直な面内にあり, 第3チャンネルの位置は, 第1チャンネルから62°の位置にある。

結果： 測定結果を第17, 18図および第1表にしめし

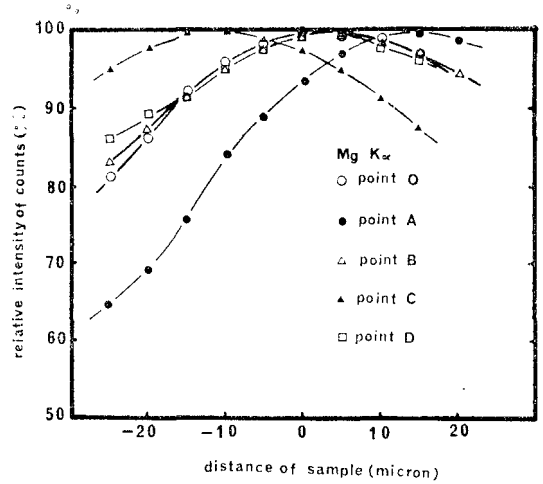


Fig. 17. Variation of relative intensities of MgK α in relation to beam drift. Electron beam radius was about 2 μ m. (second channel).

Table 1. Relations between electron beam drift and maximum counts of X-ray MgK α (15kV, 0.02 μ A).

Position of electron beam	Radius of electron beam channel counts	2 μ m		10 μ m		20 μ m	
		2 nd	3 rd	2 nd	3 rd	2 nd	3 rd
O	C. P. S.	10790	11850	10840	11840	10730	11730
	%	98.5	99.9	99.7	100.0	99.1	99.4
A	C. P. S.	10940	11870	10870	11840	10610	11720
	%	99.9	100.0	100.0	100.0	98.0	99.3
B	C. P. S.	10930	11860	10850	11780	10830	11800
	%	99.8	99.0	99.8	99.5	100.0	100.0
C	C. P. S.	10950	11840	10790	11740	10710	11660
	%	100.0	99.7	99.3	99.2	98.9	98.8
D	C. P. S.	10880	11830	10700	11740	10730	11720
	%	99.3	99.6	98.4	99.2	99.1	99.3

た。第2チャンネルにおいては、点B, O, Dの3点は、分光器にたいして、ほぼ等距離という位置関係にあり、試料面を上下移動させた時、計数率の変動のパターンはこの3点ではほとんど一致する(第17図)。

第3チャンネルでは、分光器とX線を放射する点との距離は、すべてことになっており、試料面を上下移動させた時、計数値が最大になる高さは、すべてまちまちである。すなわち、分光器にもっとも近い点はBであり、逆にもっとも遠い点はDとなる(第18図)。

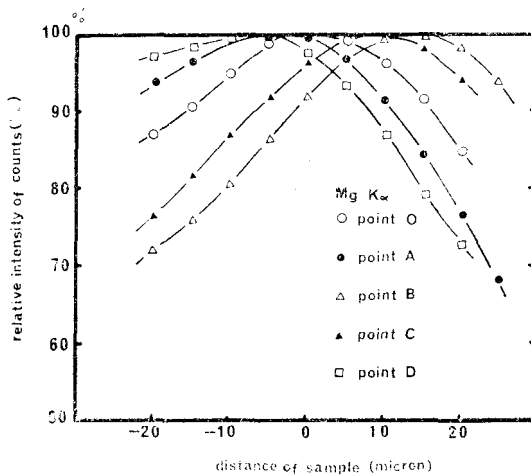


Fig. 18. Variation of relative intensities of MgK α in relation to beam drift. Electron beam radius was about 2 μ m. (third channel).

いま、第17, 18図において、点A~Dの計数率の変化曲線を点Oの曲線にかさねるために平行移動する距離(試料面を上下させる距離)を d とすると、

$$d = x \tan 40^\circ \quad \text{となる。}$$

ここで、 x は試料面上のビームの位置と問題とするチャンネルの ROWLAND 円との水平面内での距離である。

第17・18図からもあきらかなように、電子ビームの照射する点が3つの ROWLAND 円の交点から、はずれた位置にあるとき、試料の高さを一定にし、かつ分光器の位置を不動のままでは、2基以上のチャンネルによって、同時に定量しようとしても、いずれかのチャンネルが ROWLAND 円からはずれてしまい、最高の計数値を得ることはできない。

したがって電子ビームがドリフトしたままで測定しなければならないときには、あとでのべるように、ドリフトが生じた段階で、再び、すべての分光器の l あわせをおこなうか、あるいは試料台を一定間隔で上昇させながら、各チャンネルで同時計数をおこない、それぞれのチ

ャンネル内で、計数値の最大値をとる必要がある。

この関係を第19図にしめす。第19図において、

$$\begin{aligned} PP' &= d = x \tan 40^\circ \\ &\approx 0.84 x (\mu\text{m}) \end{aligned}$$

を満足する d のとき、正しい計数値の得られることがわかる。

x は、原点Oより分光器側に近いとき \oplus 、逆のとき、 \ominus とする。

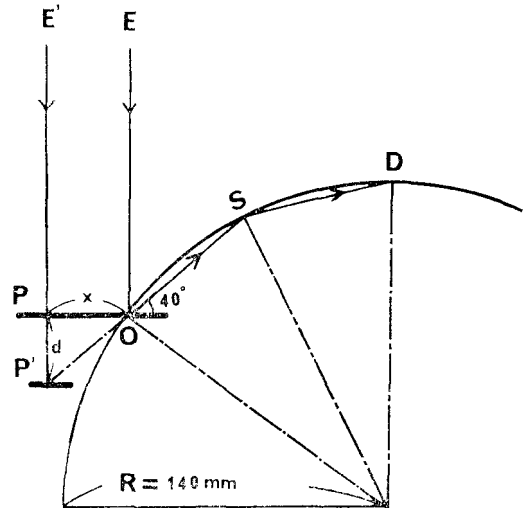


Fig. 19. Electron beam drift and distance of sample where the maximum number of counts should be obtained.

6. 試料位置の変動のたびごとに l あわせをおこなう場合

4. においては、最初、光学的に焦点のあった高さで l あわせをおこない、その後は、試料の高さのみ変化させて、 l は不動のまままで計数をおこなった。

つぎに試料面を $-50\mu\text{m} \sim +30\mu\text{m}$ の間で移動させ、そのたびごとに計数値のピークが得られるよう、分光器の l を微調整したとき、 l の値がどのように変化するかを第20図にしめした。

上下方向に約 $60\mu\text{m}$ の範囲を $10\mu\text{m}$ ごとに試料を移動させ、そのたびに分光器の l あわせをおこなって計数した結果を第21図にしめす。

光学的に焦点のあった位置での計数率を100%とした時、それぞれの高さでの計数率は、第3チャンネルについてみれば、98.8%~99.8%の範囲内にある。これは定量の際にほとんど支障とはならない程度のばらつきである。第2チャンネルにおいては、97~101%と計数率のばらつきがやや大きく、試料面を焦点位置より低めにし

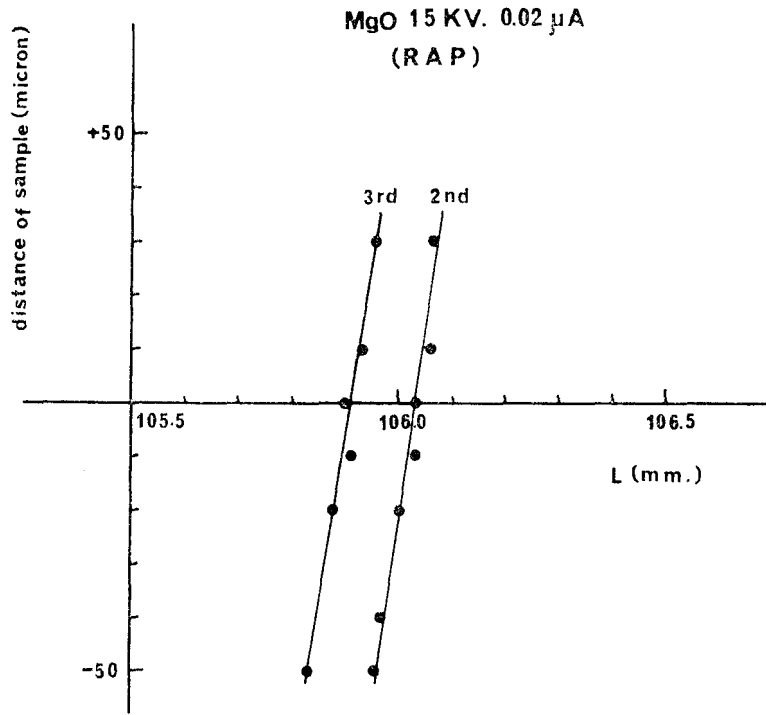


Fig. 20. Reading of l versus distance of sample.

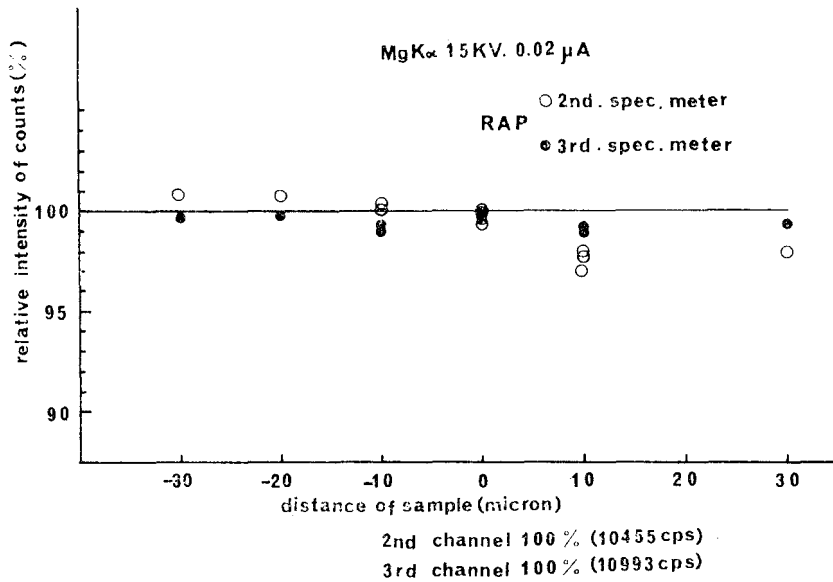


Fig. 21. Relative intensities of MgK α in relation to l -adjusting with every move of sample.

た時、計数率の高くなる傾向がみとめられる。これは、測定時における第2チャンネルの基板のわずかな狂いに原因があるのかも知れない。

このように光学的焦点より上下方向にわずかにずれた試料位置から発生する特性X線は、分光器を微小に動かすことで、回折・集光条件をほぼ満足することがわかった。

この理由としては、以下のことが考えられる。

いま、ある波長 λ のX線はBRAGGの条件、 $2d\sin\theta = n\lambda$ を満足する θ で分光され検出器のストリットに達する。もし、同じ特性X線の発生する位置が上・下方向にわずかにずれてくれば、その入射角 θ' は $\theta' \neq \theta$ となりそのままでは、BRAGG条件を満足しない。

そこで、 $\theta' \pm \theta \Delta = \theta$

$$2d\sin\theta' = n\lambda'$$

を同時に満足する位置にくるよう分光器をわずかに動かせば、 λ' の分光位置で λ のX線を回折させることができる(平田;私信)。

以上の結果から、4. で検討したような、試料面が光学的焦点から微小にずれることによる、計数率の低下は、試料面の焦点あわせをおこなうたびに、同時に分光器の l あわせを再度おこなう、という手順によって、ほぼ、なくすることができる。

ビームがドリフトしている場合についても同様で、ビームが視野の中心から、分光器側によっている場合には、 l を減ずる方向へ、逆の場合には、 l を増す方向へ調整することで、 l は望ましい位置にくる。

例えば、第3チャンネルでビームが視野の中心から約 $10\mu\text{m}$ だけ分光器側によった時、そのままの状態では、計数値はビームが中心にあった時にくらべ、88%におちる。

逆に中心から $40\mu\text{m}$ ビームが遠ざかった時、計数値は67%におちてしまう。

そこで、分光器を前者において $14\mu\text{m}$ もどし、後者では約 $5\mu\text{m}$ 前進させることにより、計数値は、ビームが視野の中心にあるときの99%以上を得ることができる。

7. ま と め

これまで、4, 5, 6. において検討した内容から、通常の定量分析をおこなう場合、つぎのような測定上注意すべき点があげられる。

1) ビームは、かならず、視野の中心にくるよう調整する。試料面上で、ドリフトがさげられない場合、あるいは測定中にコンタミネーションによって、ドリフトが生じた場合には、焦点位置の上下方向にわずかに試料を移

動させ、数回の測定をおこない、その最高値をとるか、あるいは、その時に応じて分光器の l あわせをおこなう。

2) 原則として、試料を上下方向に移動させた場合、焦点あわせと l あわせを、かならず、同時におこなう。

試料ごとに1), 2)の手続きを欠かさないことが、測定精度をたかめる上で、きわめて重要であることがわかった。

その II. BENCE と ALBEE の補正法における 補正係数 α の検討

1. はじめに

EPMA によって珪酸塩の定量分析をおこなうとき、もっとも基本的な値は標準試料と未知試料とにおける特性X線の強度比であるが、よく知られているように、この値はそのままでは濃度比とはならない。

真の濃度比をもとめるためには、この強度比に各種の補正を加えなくてはならない。

珪酸塩分析の定量法には、いくつかの方があるが、ひろく用いられているものとして、

- 1) 検量線法 (KEIL, 1967; SMITH, 1965, 1966 a, b,) など),
- 2) SWEATMAN and LONG (1969) の方法,
- 3) BENCE and ALBEE (1968) の方法,

があげられる。この他、特殊な方法としては、KANO and HIRANO (1970) の方法がある。

1) は各種の補正を加える必要はないが、多数の均質な、そして信頼度の高い分析値をもつ標準試料が、鉱物ごとに必要とされるので、標準試料をあつめる段階において、かなりの困難さがあり、どこでも使える方法ではない。

2) は金属材料などの定量で用いられるようなオーソドックスな方法を珪酸塩の定量に導入したもので、

$$C_{\text{true}} = C_{\text{measured}} \times \frac{R_0}{R_1} \cdot \frac{S_1}{S_0} \times \frac{f(x)_0}{f(x)_1} \times \frac{(1+\tau_0)}{(1+\tau_1)} \\ \times \frac{(1+\psi_0)}{(1+\psi_1)}$$

とあらわされる (SWEATMAN and LONG, 1969)。ここで0は標準試料、1は未知試料である。

式の右辺の第2項は、原子番号効果と励起効果の、第3項は吸収効果の、第4項は特性X線による蛍光励起の、第5項は、連続X線効果のそれぞれ補正項である。

この方法をルーチンにおこなうには、中型程度のコンピュータが必要とされ、当研究所では、現在すぐに利用できない。

なお、補正のくわしい内容については、内山他 (1972)

のべられている。

3) は, ZIEBOLD and OGILVIE (1964)が二成分系の合金において得た, ある元素の濃度とX線強度の間における linear な関係,

$$\frac{C_A}{K_A} = \alpha_{AB} + (1 - \alpha_{AB}) C_A$$

を二成分系の酸化物, 珪酸塩に適用した方法である。ここで C_A は, 純粋なAに比較した時の合金 AB におけるAの濃度, K_A は, 純粋なAにくらべた時の, 合金 AB における特性X線Aの, バックグラウンド補正をした強度, α は経験的に得られた補正係数である。

この方法では, 補正係数は α のみとなり, 補正の計算が簡単であるばかりでなく, 繰返し計算も容易で, メモリーが20ヶ以下の小型電子卓上計算機があれば, 十分に目的を達することができる。

以上のことから筆者らは, BENCE and ALBEE (1968) による補正計算法をとることにした。

2. 既知試料についての補正結果

BENCE and ALBEE の補正方法をおこなうとき, もっとも重要な α 値については, 2ないし3とおりの値が公表されている。

1) BENCE and ALBEE が主として実験値にもとずいて経験的にだした値 (取出し角 52.5° , 加速電圧 15kV) (BENCE and ALBEE, 1968),

2) ALBEE and RAY が DUNCUMB and REED の generation factor, PHILIBERT の吸収補正, REED の 蛍光励起補正等の補正式を用い, コンピューターで計算した値 (取出し角 52.5° , 38.5° ; 加速電圧 15kV, 20 kV) (ALBEE and RAY, 1970),

3) NAKAMURA and KUSHIRO が 1) の値をもとに, 取出し角 40° に計算しなおした値 (NAKAMURA and KUSHIRO, 1970),

4) ALBEE が 2) とおなじ方法で, 取出し角 40° のものについて計算した値 (未公表, 日本電子KKで, ALBEE に計算を依頼したもの)。

JXA 5A は取出し角 40° であるから, 3と4) について検討した。

化学分析値が既知で, 組成が均質とみなされる kaersutite (WILKINSON, 1961) について, 3) と 4) の α 値を用いて補正した結果を第2, 3表にします。

[実験条件]

加速電圧 15kV, 試料電流 $0.02\mu A$ 。

標準試料は以下のとおりである,

Si : ブラジル石英, Ti : 合成ルチル。

Al : 合成コランダム, Mg : 合成ペリクレス,

Fe : 合成ヘマタイト, Mn : ロードナイト,

Ca : 合成珪灰石, Na, K : 合成ガラス。

ビーム径は, ジルカロイ上で発光する蛍光のスポットで約 $5\mu m \sim 3\mu m$ 。

Table 2. Chemical composition of kaersutite corrected by ALBEE's calculated α factors at 15kV accelerating volage.

Oxides	Sample counts	Standard counts	Ki $\times \frac{Cws}{\beta ws}$	β	K $\cdot \beta$	β'	K $\cdot \beta'$	β''	K $\cdot \beta''$	Adjusted K $\cdot \beta''$
SiO ₂	2701.0	7874.0	0.3430	1.1861	0.4068	1.1920	0.4089	1.1916	0.4087	0.4051
TiO ₂	532.5	10095.3	0.0527	1.0910	0.0575	1.0914	0.0575	1.0915	0.0575	0.0570
Al ₂ O ₃	1605.9	13438.2	0.1195	1.2204	0.1458	1.2245	0.1463	1.2238	0.1462	0.1449
FeO	187.5	1546.2	0.1076	1.1217	0.1207	1.1226	0.1208	1.1227	0.1208	0.1197
MnO	14.5	4023.2	0.0011	1.1320	0.0012	1.1331	0.0012	1.1331	0.0012	0.0012
MgO	1158.5	12570.6	0.0922	1.2571	0.1159	1.2544	0.1157	1.2539	0.1156	0.1146
CaO	967.4	4967.3	0.0896	1.0495	0.0940	1.0522	0.0943	1.0520	0.0943	0.0935
Na ₂ O	160.3	220.6	0.0179	1.6397	0.0294	1.6175	0.0290	1.6173	0.0289	0.0286
K ₂ O	159.2	1487.5	0.0156	1.1512	0.0180	1.1498	0.0179	1.1496	0.0179	0.0177
H ₂ O*									0.0168	0.0168
Others									0.0009	0.0009
Total									1.0088	1.0000
Elements (working standard)		Mn K α (Rhodonite)		Ca K α (Wollastonite)		Fe K α (Hematite)		Na K α (Glass. syn.)		K K α (Glass. syn.)
Cws/ β ws		0.4225		0.4602		0.8874		0.0246		0.1455

Table 3. Chemical composition of kaersutite corrected by NAKAMURA's empirical α factors at 15kV accelerating voltage.

Oxides	Sample counts	Standard counts	$Ki \times \frac{Cws}{\beta ws}$	β	$K \cdot \beta$	β'	$K \cdot \beta'$	β''	$K \cdot \beta''$	Adjusted $K \cdot \beta''$
SiO ₂	2701.0	7874.0	0.3430	1.1526	0.3953	1.1581	0.3972	1.1580	0.3972	0.3962
TiO ₂	532.5	10095.3	0.0527	1.1236	0.0592	1.1246	0.0593	1.1246	0.0593	0.0592
Al ₂ O ₃	1605.9	13438.2	0.1195	1.2100	0.1446	1.2166	0.1454	1.2161	0.1453	0.1449
FeO	187.5	1546.2	0.1061	1.1394	0.1209	1.1400	0.1210	1.1399	0.1209	0.1206
MnO	14.5	4023.2	0.0015	1.1835	0.0018	1.1843	0.0018	1.1843	0.0018	0.0018
MgO	1158.5	12570.6	0.0922	1.2538	0.1156	1.2559	0.1158	1.2554	0.1157	0.1154
CaO	967.4	4967.3	0.0856	1.1492	0.0984	1.1486	0.0983	1.1485	0.0983	0.0981
Na ₂ O	160.3	220.6	0.0185	1.6060	0.0297	1.5920	0.0295	1.5915	0.0294	0.0293
K ₂ O	159.2	1487.5	0.0149	1.1319	0.0169	1.1337	0.0169	1.1338	0.0169	0.0169
H ₂ O*									0.0168	0.0168
Others									0.0009	0.0009
Total									1.0025	1.0001

Elements (Working standard)	Mn K α (Rhodonite)	Ca K α (Wollastonite)	Fe K α (Hematite)	Na K α (Glass. syn.)	K K α (Glass. syn.)
Cws/ β ws	0.4080	0.4395	0.8744	0.0255	0.1397

Kaersutite, 標準試料とも, 10 μ m/min. の速度で動かしながら, 10秒間ずつ, 10~20回測定し, このような点を5点ほどとった。

炭素蒸着は両者を同時におこなった。

補正のくりかえしを何回までおこなう必要があるかという点については, 表からもわかるように, 3回のくりかえしで, 実用上十分な収れんが得られる。

この結果得られた分析値は, 理想的には, いずれの補正係数を用いても, 最終的に同じ結果が得られなくてはならないはずであるが, 第4表に示すように, 有意の差がCaOについては約5%, TO₂については約4%, SiO₂については2%, それぞれ生じた。

SiO₂が珪酸塩鉱物の成分のなかで, 一般的にはもっとも主要なものであることからすれば, 2%の差は, 無視できない差であろう。

Ca単斜輝石や, 斜長石の分析においては, 両者の補正係数値の違いは無視できず前者において, "Calculated α "を用いると, SiO₂かおおめに, CaOがすくなくに出ることを経験している。

湿式分析法で得られた分析値の誤差を何パーセント程度にみこむかという問題が一方にはあるが, 仮にこの値を基準にとると, SiO₂についてみれば, 3)の α 値の方が, 4)よりも高い近似をしめている。

今後さらに, 数おおくの信頼度の高い化学分析値をも

Table 4. Adjusted chemical composition of kaersutite

Oxides	A	N	M. K. O	W
SiO ₂	40.51	39.62	39.87	39.66
TiO ₂	5.70	5.92	5.74	5.66
Al ₂ O ₃	14.49	14.49	14.40	14.31
FeO	11.97	12.06	12.00	12.54
MnO	0.12	0.18	0.11	0.09
MgO	11.46	11.54	11.73	11.40
CaO	9.35	9.81	9.87	10.16
Na ₂ O	2.86	2.93	2.93	2.81
K ₂ O	1.77	1.69	1.67	1.59
H ₂ O*	1.68	1.68	1.35	1.68
Others	0.09	0.09	0.15	0.09
Total	100.00	100.01	100.00	99.99

A : Corrected by ALBEE's calculated α factor

N : Corrected by NAKAMURA's empirical α factors.

M. K. O. : Obtained by MORI, KURATA and OBATA (unpublished).

Prove analysis was carried out by the instrument of 38.5° take-off angle. Their H₂O* and others referred to JAKES's unpublished data.

W : Result of wet chemical analysis. Fe₂O₃ was recalculated as FeO (WILKINSON, 1961).

つ各種の鉱物について、このような検討をおこなう必要がある。

3. α 値について

内山他 (1970) ものべているように、各種の補正のうちでも原子番号補正については、いろいろな補正式が提案されており、議論のおおいたところのようである。

ALBEE and RAY も珪酸塩の分析においては、計算された α 値よりも、経験的に導びかれた、“empirical α ” を用いるとのべ、そのような値のいくつかを発表している (ALBEE and RAY, 1970)。

中村は、BENCE and ALBEE による経験的な α 値を取出し角 40° に再計算する際、“empirical α ” と “calculated α ” のちがいが、1) 原子番号補正の計算の際に生じたとした場合、2) 吸収補正の計算の際に生じたとした場合の両者について検討し、1) を採用し、

$$\alpha_{40^\circ, \text{empri}} = \alpha_{52.5^\circ, \text{empri}} \times \frac{\alpha_{40^\circ, \text{calc.}}}{\alpha_{52.5^\circ, \text{calc.}}}$$

が成立するとして計算をおこなった。その際、 $\alpha_{52.5^\circ, \text{calc.}}$ 、 $\alpha_{40^\circ, \text{calc.}}$ については、独自に計算をおこなっている (私信による)。

現在、取り出し角 52.5° 、加速電圧 15kV について発表されている “empirical α ” は、BENCE and ALBEE によるものと、ALBEE and RAY による、いくつかの α がある。このうち、 $\alpha_{\text{MgO}}^{\text{Al}}$ について 1.62 と 1.56 、 $\alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{Al}}$ について 1.01 と 1.04 、 $\alpha_{\text{MgO}}^{\text{Si}}$ について 1.29 と 1.32 、というように重要な α について、ことなつた値が得られている (BENCE and ALBEE, 1968; ALBEE and RAY, 1970)。

そこで、BENCE and ALBEE の “empirical $\alpha_{52.5^\circ}$ ”、ALBEE and RAY の “empirical $\alpha_{52.5^\circ}$ ” ALBEE and RAY の “calculated $\alpha_{52.5^\circ}$ ”、ALBEE の “calculated α_{40° ” をもとに、中村の方法によって “empirical α_{40° ” をもとめてみた (第5表)。

ここにあげた程度の α 値の差が全体として定量値にどのような影響をおよぼすかについては、目下検討中である。

Table 5. Various α factors (15kV)

α A - AB	B. A. Emp. (52.5°)	A. R. Emp. (52.5°)	A. R. Calc. (52.5°)	A. Calc. (40°)	N. Emp. (40°)	N' Emp. (40°)
Al - MgO	1.62	1.56	1.62	1.74	1.76	1.75 1.67
Al - SiO ₂	1.01 ₃	1.03 ₆	1.04	1.04 ₅	1.02	1.02 1.04
Al - CaO	1.18	1.17	1.14	1.17	1.22	1.21 ₅ 1.21
Si - MgO	1.29	1.32	1.39	1.46 ₅	1.37	1.36 1.39
Si - Al ₂ O ₃	1.338	1.34 ₆	1.43	1.52	1.43	1.42 ₅ 1.43
Si - CaO	1.02 ₆	1.03	1.05	1.07	1.05	1.04 ₅ 1.05
Si - FeO	1.189	1.19	1.23	1.299	1.26	1.25 ₆ 1.25 ₇

B. A. Emp. (52.5°): Empirical α factors (take-off angle 52.5°), (BENCE and ALBEE, 1968).

A. R. Emp. (52.5°): Empirical α factors (take-off angle 52.5°), (ALBEE and RAY, 1970).

A. R. Calc. (52.5°): Calculated α factors (take-off angle 52.5°), (ALBEE and RAY, 1970).

A. Calc. (40°): Calculated α factors (take-off angle 40°), (ALBEE, unpublished).

N. Emp. (40°): Empirical α factors (take-off angle 40°), (NAKAMURA and KUSHIRO, 1970).

N'. Emp. (40°): Empirical α factors (take-off angle 40°), Calculation were owed to NAKAMURA's method on the data of BENCE and ALBEE (1968) and ALBEE and RAY (1970).

4. まとめ

BENCE and ALBEE の補正法をつかって珪酸塩の分析をおこなうとき, 1) 補正は3回くりかえすことで十分な収れんが得られる。

2) α 値としては, 経験的にもとめられた, “empirical α ” を使った方が, よい結果が得られる。

3) “empirical α ” についても, ことなつた値があり, 今後さらに検討の必要がある。

文 献

- ALBEE, A. L. and RAY, L. (1970) Correction factors for electron probe microanalysis of silicates, oxides, carbonates, and sulphates. *Anal. Chem.* **42**, 1408-1414.
- BENCE, A. E. and ALBEE, A. L. (1968) Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *J. Geol.* **76**, 382-403.
- 加納 博 (1971) X線マイクロアナライザーとその効用. *MAGMA*, No. 25, 1-4.
- KANO, H. and HIRANO, T. (1970) Electron microanalyses of the Anamushi garnets with special regards to zonal structure. *J. Min. Coll. Akita Univ.*, Ser. A, **4**, 1-13.
- 河内洋佑・奥村公男 (1972) オンライン制御したエレクトロンプローブによる珪酸塩の定量分析. *MAGMA*, No. 31, 2-6.
- KEIL, K. (1967) The electron microprobe X-ray analyzer and its application in mineralogy. *Fortsch. Mineral.*, **44**, 4-66.
- NAKAMURA, Y. and KUSHIRO, I. (1970) Compositional relations of coexisting orthopyroxene, pigeonite and augite in a tholeiitic andesite from Hakone volcano. *Contr. Mineral. and Petrol.* **26**, 265-275.
- SMITH, J. V. (1965) X-ray emission microanalysis of rock forming minerals. I: experimental techniques. *J. Geol.*, **73**, 830-864.
- (1966a) X-ray emission microanalysis of rock-forming minerals. II. olivines. *ibid.* **74**, 1-16.
- (1966b) X-ray emission microanalysis of rock-forming minerals, VI. clinopyroxenes near the diopside-hedenbergite join. *ibid.* **74**, 463-477.
- SWEATMAN, T. R. and LONG, J. V. P. (1969) Quantitative electron probe microanalysis of rock-forming minerals. *J. Petrol.*, **10**, 332-379.
- 内山部, 渡辺融, 紀本静雄 (1972) X線マイクロアナライザ. 日刊工業新聞社.
- ZIEBOLD, T. O. and OGILVIE, R. E. (1964) An empirical method for electron microanalysis. *Anal. Chem.* **36**, 322-327.

PRELIMINARY EXPERIMENTS OF ELECTRON PROBE X-RAY MICROANALYZER (JXA5A)

by Koichi TAZAKI and Hideo HIRANO,* *Division of Geology, Institute for Thermal Spring Research, Okayama University.*

*On leave from Geological Survey of Japan.

Preliminary experiments on the accuracy of quantitative microprobe analysis for the instrument set in the Institute for Thermal Spring Research, Okayama University were carried out.

Dead time of the instrument ranged about 5.5-5.6 microsecond, which delayed 1.5 microsecond than usual value.

Bombarding by finely focused electron beam, intensities of the characteristic X-ray of alkali metal such as $\text{NaK}\alpha$ and $\text{KK}\alpha$ decreased drastically in five to ten minutes.

Intensities of the characteristic X-ray decreased in relation to the degree of off-focusing, when the spectrometer fixed at optically focused position.

Readjusting of spectrometer after every move of sample was indispensable for the proof of accurate intensities.

Applying BENCE and ALBEE's correction method, empirical α factors was approved of preferable for quantitative analyses of silicates than calculated α factors.