鉱物表面状態に起因する化学組成の測定誤差

Measurement error of chemical composition due
to the mineral surface states

興野 純 (Atsushi KYONO)*

This study estimates the influence of surface morphology of specimen on actual quantitative analysis results measured using the wavelength dispersive spectrometer (WDS) detector and the energy dispersive spectrometer (EDS) detector. The polishing plane of mineral specimens can yield reliable and reproducible results from the WDS measurement, but the measurement errors become larger with an increase of the surface roughness. On the other hand, the EDS semi-quantitative results greatly deviate from the ideal chemical compositions of minerals regardless of their surface roughness. Since rigorous quantitative analysis of a mineral is based on determining an intensity ratio between a characteristic X-ray peak in the mineral and the same peak in a standard measured under identical operating conditions, the measurement errors of chemical composition occur unless the X-ray intensities can be accurately measured under the identical conditions. Serious measurement errors may bring us to mischaracterized interpretations and erroneous descriptions.

Keywords: Quantitative analysis, WDS, EDS, Chemical composition, Measurement error

I. はじめに

ナノテクノロジー技術の発展に伴い電子顕微鏡をはじめとする微小領域の分析機器の性能は飛躍的に向上した。最近では数 nm の大きさの鉱物さえ観察することが可能となり、これによりこれまでの概念を変えるような事実も次々と発見されている。例えば、数 nm の赤鉄鉱 (α -Fe₂O₃) やゲーサイト (α -FeOOH) では、その粒子サイズが小さくなるほど周囲の元素との反応速度も急激に増加する (Hochella *et al.*, 2008)。これは、大気圏や水圏、生物圏といった地球システム内において、実際にはナノサイズの鉱物が最も重要な役割を担っていることを示している。さらに、粒子サイズが 3 nm の ZnS では、50 °C 付近で表面に水蒸気が吸着しただけで相転移が発生し結晶性の低い状態から閃亜鉛鉱型構造に変化する (Goodell *et al.*, 2008)。近い将来、数 Å で観察される世界からさらに画期的な発見がもたらされることは間違いない。今日の分析者は、コンピューターのディスプレイに表示される目的項目をマウスオペレーションでクリックするだけで、数 μ m の鉱物の結晶形態から結晶構造、元素組成、元素分布まで豊富な情報を簡単に得ることができるようになった。そ

のため、近年は数 μ m の大きさの新たな鉱物種の発見も相次いでいる (e.g., Mas *et al.*, 2007; Gianfagna *et al.*, 2007; Stanley *et al.*, 2007)。我々は今まで分析が困難だった微小領域の世界に足を踏み入れているわけだが、装置の原理や構成、測定試料の状態や測定条件による誤差等を適切に認識した上で結果を評価しなければ、安易な判断は予想外の現象に直面した際に誤った解釈を生む恐れがある。ある発見が誤った解釈をされた場合、その発見が早い時期であるほどそうした誤りは存在し続け、後の研究者たちを悩ませることになる。鉱物は、結晶構造と化学組成によってその種類が厳密に定義されている以上、両者の決定には十分な検討と慎重な判断が必要である。特に化学組成の決定には測定による様々な誤差が入り込みやすい。先端分野の研究であるほど、誤差には十分に留意して測定を行い真実を反映した信頼できる分析結果を示さなければならない。

本稿では、微小な鉱物の化学組成を定量分析によって決定する際に、誤差の原因の一つとなる分析試料の表面状態 (不定形凹凸面) の効果を実験的に検証したので、その結果を報告する。

Albite

Forsterite

Galena

Fig. 1. SEM photographs showing surface morphology of three minerals polished with 1 μ m diamond paste, SiC polishing paper of 2000 mesh, and that of 800 mesh. The scale bar represents 1 μ m.

II. 化学組成分析

1. WDS と EDS

鉱物の化学組成の決定は、電子線を試料表面に照射し、励起され発生した特性 X 線を測定する電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) を使用することが一般的である。この方法には二通りあり、一つが波長分散型分光器 (wavelength dispersive spectrometer: WDS) によって測定する方法、もう一つがエネルギー分散型分光器 (energy dispersive spectrometer: EDS) によって測定する方法である (Reed, 1997; 木ノ内, 2001)。

WDS は、試料から発生した特性 X 線をブラッグの回折条件によって波長ごとに異なる角度に回折させ強度を測定する方法である。X 線の回折には分光結晶と呼ばれる単結晶が用いられ、分光する X 線の波長範囲に適した原子面間距離の異なる分光結晶が使用される。X 線の検出

器には比例計数管が用いられている。WDS では、ブラッグの法則を満たす幾何学的集光条件になるように、試料の励起位置、分光結晶、検出器が、ローランド円と呼ばれる一つの円周上に位置している。WDS は、エネルギー分解能が高くかつバックグランドレベルが低いので、同じようなエネルギーの特性 X 線を出す元素も区別して測定することが可能である。しかし、分光器による試料からの X 線強度損失が大きいので、それを補うために試料に強い電子線を照射する必要がある。強い電子線の照射は、試料に電子線ダメージを与えるだけでなく、電子線の拡散領域は加速電圧に比例しているため、X 線発生領域の拡がりや空間分解能を低下させるという短所もある (Reed, 1997; 木ノ内, 2001)。

一方、EDS は Li を拡散させた Si 半導体検出器によって、試料からの特性 X 線のエネルギーを測定している。半導体 X 線検出器に入射した特性 X 線は、電離作用に

Fig. 2. ED spectra from the minerals polished with 1 μm diamond paste.

Fig. 3. WD spectra from the minerals polished with 1 μm diamond paste.

よってそのエネルギーに比例した数の電子・正孔対を半導体中に発生させ、それが電気パルスとして検出される。この電気パルスの大きさが入射 X 線のエネルギーに比例することから、電気パルスを信号処理することによってスペクトルに変換される。半導体検出器の Si 単結晶は、性能劣化を防ぐために液体窒素によって冷却する必要がある。EDS は試料への電子線ダメージが少なく空間分解能にも優れている。さらに、短時間で全元素が同時に測定可能という長所がある。しかし、その一方でスペクトルが重なりやすく連続 X 線の影響によりピークとバックグラウンドの X 線強度比 (I_p/I_B) が小さくなり、WDS に比べてエネルギー分解能が低くなる短所がある (Reed, 1997)。

WDS と EDS の大きな違いは、WDS は X 線を波として扱い、EDS は X 線を粒子として扱う点である。検出限界 (I_p/I_B 比) については、WDS では約 0.01 wt% であるのに対し、EDS では約 0.5 wt% である。エネルギー分解能は、分光結晶と X 線エネルギーによって異なるが、WDS では約

10 eV であるのに対して、EDS では約 150 eV である。したがって、EDS の定量分析の精度は WDS よりも 1 桁以上悪い (Reed, 1997)。厳密な定義はないが、分光結晶を使った WDS を備えた装置のことを電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA)、走査型電子顕微鏡 (SEM) に EDS 備えたものを分析 SEM あるいは、SEM-EDS と呼ぶことが多い。しかし、これはあくまでも便宜的に区別しているだけで、いずれも分析装置としては EPMA である。

2. 定量分析

分析試料から発生する特性 X 線の強度は、基本的には重量濃度に比例する。元素 A を含む分析試料から発生した元素 A の特性 X 線強度 (I_A^{sample}) と、分析試料と同一条件下で発生した 100% 元素 A からなる標準試料から発生した元素 A の特性 X 線強度 (I_A^{standard}) の比 ($K_A = I_A^{\text{sample}}/I_A^{\text{standard}}$) は、分析試料中の元素 A の重量濃度に比例する。しかし、試料内部の吸収や励起の影響 (原子番号効果 Z, 吸収効果 A, 蛍

Table 1. Quantitative WDS analysis results of albite

1 μ m diamond paste							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	68.38	68.26	68.70	68.55	68.57	68.49	0.17
Al ₂ O ₃	19.63	19.30	19.34	19.41	19.51	19.44	0.13
Na ₂ O	11.60	11.64	12.00	11.59	11.97	11.76	0.21
K ₂ O	0.11	0.09	0.11	0.12	0.08	0.10	0.02
CaO	0.08	0.04	0.06	0.08	0.05	0.06	0.02
Total (wt%)	99.81	99.34	100.21	99.74	100.18	99.85	0.36
Formula based on 8 O atoms							
Si	2.991	3.000	2.997	3.000	2.992	2.996	0.004
Al	1.012	1.000	0.995	1.001	1.003	1.002	0.007
Na	0.984	0.992	1.015	0.983	1.013	0.997	0.015
K	0.006	0.005	0.006	0.007	0.004	0.006	0.001
Ca	0.004	0.002	0.003	0.004	0.002	0.003	0.001
Sum	4.998	4.999	5.016	4.995	5.015	5.004	0.010
2000 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	68.49	68.34	68.28	67.85	67.75	68.14	0.32
Al ₂ O ₃	19.69	19.40	19.35	19.36	19.46	19.45	0.14
Na ₂ O	11.85	11.82	11.18	11.86	11.63	11.67	0.29
K ₂ O	0.13	0.15	0.18	0.16	0.13	0.15	0.02
CaO	0.17	0.20	0.21	0.19	0.17	0.19	0.02
Total (wt%)	100.33	99.92	99.19	99.41	99.15	99.60	0.51
Cations per 8 O atoms							
Si	2.985	2.992	3.002	2.987	2.987	2.991	0.007
Al	1.012	1.001	1.003	1.005	1.011	1.006	0.005
Na	1.002	1.004	0.953	1.012	0.995	0.993	0.023
K	0.007	0.008	0.010	0.009	0.008	0.008	0.001
Ca	0.008	0.010	0.010	0.009	0.008	0.009	0.001
Sum	5.014	5.014	4.978	5.021	5.008	5.007	0.017
800 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	65.71	66.49	63.25	61.49	63.48	64.08	2.01
Al ₂ O ₃	18.37	18.52	17.50	17.18	20.37	18.39	1.24
Na ₂ O	11.18	10.54	10.11	10.29	12.67	10.96	1.04
K ₂ O	0.11	0.13	0.09	0.11	0.13	0.11	0.02
CaO	0.08	0.04	0.06	0.07	0.08	0.07	0.02
Total (wt%)	95.44	95.72	91.00	89.13	96.73	93.60	3.33
Cations per 8 O atoms							
Si	3.004	3.021	3.024	3.009	2.895	2.990	0.054
Al	0.990	0.992	0.986	0.991	1.095	1.011	0.047
Na	0.992	0.929	0.937	0.976	1.120	0.991	0.077
K	0.006	0.008	0.006	0.007	0.008	0.007	0.001
Ca	0.003	0.002	0.003	0.004	0.004	0.003	0.001
Sum	4.995	4.951	4.955	4.987	5.122	5.002	0.070

光励起効果 F; ZAF 効果) により特性 X 線強度が厳密に重量濃度に比例するとは限らない。真の重量濃度 (C_A) を求めるためには, ZAF 効果による補正係数 (G_A) を計算する等, 相対強度 (K_A) を補正することによって, 真の重量濃度 ($C_A = K_A \cdot G_A$) を得ている。EPMA による定量分析では, 特性 X 線の強度測定は, 標準試料と分析試料を完全に同一条件で計測することが前提である。ここでの同一条件としては, 以下の三つが挙げられる。

- (1) 装置条件 a. 光学顕微鏡の焦点 b. 電子光学系の軸 c. 照射電流の安定性
- (2) 測定条件 a. 照射電流と加速電圧 b. 照射電子線の径 c. 測定 X 線と分光結晶の選択
- (3) 試料条件 a. 電子線に対する試料面の角度 b. 表

面状態 c. 蒸着材と膜厚

計算によって補正できるのは試料内部の元素組成の影響のみであり, 測定時に起きるその他の誤差は補正できない。定量分析では第一に標準試料の質の良否が分析精度に大きく影響する。測定では正確な相対強度を求めることが最も重要であり, 標準試料と分析試料が同一条件下で計測されていない場合には, 得られた結果には誤差が入り込む。定量分析は分析試料の表面を平坦にして特性 X 線強度を測定することが必要とされているが, これは元素の重量濃度を求める際の特性 X 線の強度比 (K_A) が, 分析試料と標準試料の同一条件測定を前提としているためである。EDS では試料表面の凹凸はその結果にあまり影響しないとされている。しかし, 実際には, 定量分析

Table 2. Quantitative WDS analysis results of forsterite

1 μ m diamond paste							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	40.82	40.68	40.68	40.62	40.50	40.66	0.12
MgO	49.83	49.82	49.46	49.87	49.67	49.73	0.17
FeO	8.63	8.37	8.65	8.56	8.75	8.59	0.14
NiO	0.39	0.29	0.44	0.39	0.43	0.39	0.06
Total (wt%)	99.68	99.16	99.23	99.43	99.35	99.37	0.20
Formula based on 4 O atoms							
Si	0.999	0.999	1.000	0.997	0.996	0.998	0.002
Mg	1.818	1.824	1.813	1.824	1.820	1.820	0.005
Fe	0.177	0.172	0.178	0.176	0.180	0.176	0.003
Ni	0.008	0.006	0.009	0.008	0.009	0.008	0.001
Sum	3.001	3.001	3.000	3.004	3.004	3.002	0.002
2000 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	40.93	41.24	40.72	41.30	40.33	40.90	0.40
MgO	49.77	49.89	49.69	49.34	49.63	49.66	0.20
FeO	8.23	8.18	8.12	8.03	8.49	8.21	0.17
NiO	0.41	0.28	0.41	0.41	0.34	0.37	0.06
Total (wt%)	99.33	99.59	98.94	99.09	98.78	99.14	0.32
Formula based on 4 O atoms							
Si	1.003	1.006	1.002	1.012	0.996	1.004	0.006
Mg	1.818	1.815	1.822	1.803	1.827	1.817	0.009
Fe	0.169	0.168	0.167	0.165	0.175	0.169	0.004
Ni	0.008	0.006	0.008	0.008	0.007	0.007	0.001
Sum	2.997	2.995	2.999	2.988	3.004	2.996	0.006
800 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	27.20	26.92	26.94	27.26	27.22	27.11	0.16
MgO	41.07	41.07	41.08	41.24	41.50	41.19	0.19
FeO	7.86	7.65	7.64	7.94	7.89	7.80	0.14
NiO	0.33	0.34	0.33	0.30	0.35	0.33	0.02
Total (wt%)	76.45	75.97	75.99	76.74	76.95	76.42	0.44
Formula based on 4 O atoms							
Si	0.888	0.885	0.885	0.887	0.884	0.886	0.002
Mg	2.000	2.012	2.012	2.001	2.009	2.007	0.006
Fe	0.215	0.210	0.210	0.216	0.214	0.213	0.003
Ni	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.000
Sum	3.112	3.115	3.115	3.113	3.116	3.114	0.002

では表面の凹凸が発生する特性 X 線を遮るため、検出される特性 X 線の強度は低下する。試料に遮られる特性 X 線は、波長の長い(原子番号の小さい元素の)特性 X 線の方が波長の短い(原子番号の大きい元素の)特性 X 線よりも物質に吸収されやすい。つまり、表面の凹凸の影響は軽元素ほど大きくなる。さらに、散乱した X 線が周囲の元素を励起させ、それによって別の X 線も発生する。このような効果から、試料表面の凹凸部分から定量分析値としての信頼できる特性 X 線強度を測定することは難しい。EDS の定量分析法には、標準試料を用いない半定量分析(スタンダードレス分析)という方法も今日広く使われている。この方法は、標準試料のスペクトルをあらかじめデータとして保存しておき、分析試料のスペクトルと比較して相対強度を求める方法である。この他にも、分析試料の全スペクトルの特性 X 線強度を 100% として、元素ごとの特性 X 線強度の割合を相対強度とする方法も使われている。半定量分析の場合には、標準試料を用い

ないために高い精度は期待できないが、大まかな元素濃度は簡単に知ることができる。

III. 測定方法

1. 試料

分析試料は、albite (Minas Gerais, Brazil), forsterite (San Carlos, Arizona), galena (神岡鉱山栃洞鉱床) の三種類を使用した。試料は、2~3 mm の結晶片をエポキシ樹脂(ペトロポキシ 154) でスライドガラスに接着固定し研磨処理を行った。研磨工程は、準備研磨、仕上げ研磨、ダイヤモンド琢磨の三段階で行い、研磨剤にはそれぞれ SiC 系耐水研磨紙 800 番(粒度平均 20 μ m), 2000 番(粒度平均 7.9 μ m), ダイヤモンドペースト(粒度平均 1 μ m) を用いた。研磨作業は、準備研磨、仕上げ研磨の段階では潤滑液を使用して手動で行い、ダイヤモンド琢磨は回転円板研磨機によって行った。導電性処理にはカーボン蒸着を施した。蒸着の厚さはカーボン蒸着後の蒸着膜の色合いに

Table 3. Quantitative WDS analysis results of galena

1μm diamond paste							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
Pb	85.90	85.77	86.38	86.25	86.39	86.14	0.29
S	13.21	13.46	12.96	13.28	13.59	13.30	0.24
Total (wt%)	99.12	99.22	99.34	99.53	99.98	99.44	0.34
Pb	1.003	0.993	1.016	1.002	0.992	1.001	0.010
S	0.997	1.007	0.984	0.998	1.008	0.999	0.010
Sum	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	0.000
2000 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
Pb	85.06	84.90	86.14	86.47	86.97	85.91	0.90
S	13.10	13.05	13.09	13.26	13.09	13.12	0.08
Total (wt%)	98.16	97.94	99.23	99.73	100.06	99.03	0.94
Pb	1.002	1.003	1.009	1.004	1.014	1.007	0.005
S	0.998	0.996	0.991	0.996	0.986	0.993	0.005
Sum	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	0.000
800 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
Pb	86.12	86.32	87.83	85.77	87.37	86.68	0.88
S	13.44	13.43	12.69	13.25	12.91	13.14	0.33
Total (wt%)	99.56	99.75	100.52	99.02	100.28	99.82	0.60
Pb	0.996	0.997	1.034	1.001	1.023	1.010	0.017
S	1.004	1.003	0.966	0.999	0.977	0.990	0.017
Sum	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	0.000

よっておよそ 10 ~ 20 nm であることを確認した。表面状態による定量分析値への影響を調べるために、測定する試料は、研磨工程が準備研磨 (研磨紙 800 番) までのもの、仕上げ研磨 (研磨紙 2000 番) までのもの、ダイヤモンド琢磨 (ダイヤモンドペースト) まで行ったものの三種類に対してそれぞれ行った。Figure 1 に測定試料の表面状態を示す。定量分析を行う測定領域 (約 10 μm 範囲) 内には、albite, forsterite では、ダイヤモンド琢磨処理によって平坦面が得られていることが確認できる。Galena では、試料のモース硬度が低いいためダイヤモンド琢磨処理を施しても表面に凹凸が残っている。準備研磨 (研磨紙 800 番) 処理の試料は、表面には 1 ~ 10 μm の大きさの起伏があり、空孔も無数に存在している。

2. 分析条件

WDS の測定には、電子プローブマイクロアナライザー (JEOL: JXA-8621) を使用した。定量分析を実施する前に、試料の構成元素は定性分析によって確認している。定性分析は、ダイヤモンド琢磨処理を施した試料に対して実施した。定量分析の測定条件は、加速電圧 20 kV, 照射電流 10 nA, 照射プローブ径 10 μm とした。X 線取り出し角度の 40 ° である。標準試料には、albite (NaKα), MgO (MgKα), Al₂O₃ (AlKα), quartz (SiKα), pyrite (SKα), adularia (KKα), wollastonite (CaKα), Fe₂O₃ (FeKα), NiO (NiKα), galena (PbMα) を用いた。

EDS の測定は、走査型電子顕微鏡 (JEOL: JSM-5600LV) に搭載されている Super Mini Cup 形 EDS 検出器によって

行った。測定条件は、加速電圧 15 kV, 計測時間 100 秒, 分析倍率 10000 倍, X 線取り出し角度 30 ° である。スポットサイズは SSM 係数率が 15% から 20% になるように調整し自動照射電流補正を行った。照射電流は、albite では 390 ~ 370 pA, forsterite では 400 ~ 380 pA, galena では 170 ~ 150 pA の範囲であった。定量分析は、Analysis Program (定性・定量分析ソフト) の半定量分析 (スタンダードレス分析) 機能を使用した。

定量分析値は、試料ごとにアトランダムに試料内の 7 点を測定し、平均全重量濃度から外れる上下 2 点を除外し 5 点を測定結果とした。

IV. 結 果

Figure 2 に EDS のスペクトルデータを示す。EDS では構成元素すべてのピークを同時に確認することができた。しかし、エネルギー分解能が低いため galena では PbMα 線と SKα 線が重なっている。この場合は、高エネルギー側に PbLα が検出されているか否かによって Pb の有無を判断するが、10.5 keV の付近から PbLα 線のピークも確認することができた。加速電圧が一定であれば Mα 線と Lα 線の強度比は決まっているので、その比から PbMα 線と SKα 線の強度分も見積もることができる。Figure 3 に WDS のスペクトルデータを示す。WDS では、EDS では分離が難しい α 線と β 線が明瞭に区別できた。WDS は、ピークとバックグラウンドの X 線強度比 (I_p/I_B) も大きく、化学組成の議論、特に化学組成のわずかな変化や不定比

Table 4. Semi-quantitative EDS analysis results of albite

1 μ m diamond paste							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	59.48	59.56	60.22	59.73	59.59	59.72	0.30
Al ₂ O ₃	20.50	20.26	19.74	20.06	19.81	20.07	0.32
Na ₂ O	19.93	20.10	19.92	20.14	20.40	20.10	0.20
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	0.03
CaO	0.09	0.08	0.12	0.08	0.14	0.10	0.03
Total (wt%)	100.00	100.00	100.00	100.01	100.00	100.00	0.00
Formula based on 8 O atoms							
Si	2.725	2.730	2.756	2.738	2.737	2.737	0.012
Al	1.107	1.095	1.065	1.084	1.072	1.085	0.017
Na	1.770	1.787	1.768	1.790	1.817	1.786	0.020
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001	0.002
Ca	0.004	0.004	0.006	0.004	0.007	0.005	0.001
Sum	5.606	5.616	5.595	5.616	5.637	5.614	0.016
2000 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	60.19	60.14	60.30	60.45	60.10	60.24	0.14
Al ₂ O ₃	19.97	19.78	19.73	19.98	19.92	19.88	0.11
Na ₂ O	19.78	19.98	19.90	19.51	19.93	19.82	0.19
K ₂ O	0.06	0.01	0.00	0.06	0.00	0.03	0.03
CaO	0.01	0.09	0.06	0.00	0.05	0.04	0.04
Total (wt%)	100.01	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	0.01
Cations per 8 O atoms							
Si	2.753	2.754	2.759	2.761	2.751	2.756	0.004
Al	1.076	1.067	1.064	1.075	1.075	1.071	0.006
Na	1.754	1.774	1.765	1.728	1.769	1.758	0.018
K	0.004	0.001	0.000	0.003	0.000	0.002	0.002
Ca	0.000	0.004	0.003	0.000	0.002	0.002	0.002
Sum	5.587	5.600	5.591	5.567	5.597	5.588	0.013
800 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	60.56	60.99	60.25	60.74	60.58	60.62	0.27
Al ₂ O ₃	19.76	19.56	19.75	19.94	19.73	19.75	0.13
Na ₂ O	19.65	19.33	19.94	19.26	19.62	19.56	0.27
K ₂ O	0.03	0.00	0.05	0.00	0.01	0.02	0.02
CaO	0.00	0.13	0.00	0.06	0.07	0.05	0.05
Total (wt%)	100.00	100.01	99.99	100.00	100.01	100.00	0.01
Cations per 8 O atoms							
Si	2.767	2.781	2.758	2.769	2.767	2.768	0.008
Al	1.064	1.051	1.065	1.071	1.062	1.063	0.007
Na	1.740	1.709	1.770	1.703	1.738	1.732	0.027
K	0.002	0.000	0.003	0.000	0.001	0.001	0.001
Ca	0.000	0.006	0.000	0.003	0.003	0.002	0.003
Sum	5.573	5.547	5.596	5.546	5.571	5.567	0.021

を議論するような場合には、EDS よりも WDS の方が有利である。

WDS による albite の定量分析結果を Table 1 に示す。ダイヤモンド琢磨処理を施した試料では、平均 Si + Al の値は 3.998 apfu であり、albite の化学組成の理想値 (4.000 apfu) とは 10 分の数 % 以下の極めて高い精度で一致した。平均 Na + K + Ca の値も 1.006 apfu であり、理想値 (1.000 apfu) との差は 10 分の数 % 以下であった。さらに、ダイヤモンド琢磨処理の試料では、定量分析値の標準偏差も小さくデータの再現性も高かった。表面状態が仕上げ研磨 (研磨紙 2000 番) 処理の試料においても、その平均値は 10 分の数 % 以下の精度で一致した。しかし、ダイヤモンド

琢磨処理の試料に比べるとわずかに標準偏差が大きくなった。準備研磨 (研磨紙 800 番) 段階の試料では、重量濃度の合計が 100 wt% におよそ 5 ~ 10 wt% 満たなかった。これは、正確に分析試料の X 線強度が測定されていないためである。準備研磨 (研磨紙 800 番) 段階の試料では、陽イオン数は albite の化学組成を結果的には示しているが、この測定から得られた各元素の重量濃度は著しく精度を欠いており、この化学組成に本質的な意味はない。forsterite の WDS による定量分析結果を Table 2 に示す。ダイヤモンド琢磨処理の試料では、Si の陽イオン数は 0.998 apfu、Mg、Fe、Ni の陽イオン数の合計値は 2.004 apfu であり、forsterite の理想値 (Si = 1.000 apfu、Mg + Fe + Ni =

Table 5. Semi-quantitative EDS analysis results of forsterite

1 μ m diamond paste							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	36.42	36.58	36.37	36.42	36.03	36.36	0.20
MgO	57.37	57.26	57.61	57.60	58.08	57.58	0.32
FeO	6.09	5.97	5.93	5.88	5.75	5.92	0.12
NiO	0.13	0.18	0.09	0.09	0.14	0.13	0.04
Total (wt%)	100.01	99.99	100.00	99.99	100.00	100.00	0.01
Formula based on 4 O atoms							
Si	0.891	0.894	0.889	0.890	0.881	0.889	0.005
Mg	2.092	2.086	2.099	2.098	2.117	2.098	0.012
Fe	0.125	0.122	0.121	0.120	0.118	0.121	0.003
Ni	0.003	0.004	0.002	0.002	0.003	0.003	0.001
Sum	3.111	3.106	3.111	3.110	3.119	3.111	0.005
2000 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	36.36	35.99	36.75	36.12	36.82	36.41	0.37
MgO	58.00	57.72	57.33	57.69	57.14	57.58	0.34
FeO	5.51	6.01	5.56	5.87	5.90	5.77	0.22
NiO	0.14	0.27	0.36	0.32	0.14	0.25	0.10
Total (wt%)	100.01	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	0.01
Formula based on 4 O atoms							
Si	0.887	0.882	0.897	0.884	0.899	0.890	0.008
Mg	2.110	2.108	2.086	2.105	2.079	2.098	0.014
Fe	0.112	0.123	0.113	0.120	0.120	0.118	0.005
Ni	0.003	0.005	0.007	0.006	0.003	0.005	0.002
Sum	3.112	3.118	3.103	3.115	3.101	3.110	0.007
800 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
SiO ₂	36.13	36.32	36.34	36.34	36.17	36.26	0.10
MgO	57.73	57.84	57.81	57.38	57.81	57.71	0.19
FeO	5.74	5.45	5.73	6.02	5.70	5.73	0.20
NiO	0.39	0.40	0.13	0.26	0.32	0.30	0.11
Total (wt%)	99.99	100.01	100.01	100.00	100.00	100.00	0.01
Formula based on 4 O atoms							
Si	0.884	0.887	0.888	0.889	0.885	0.887	0.002
Mg	2.106	2.106	2.105	2.093	2.108	2.104	0.006
Fe	0.118	0.111	0.117	0.123	0.117	0.117	0.004
Ni	0.008	0.008	0.003	0.005	0.006	0.006	0.002
Sum	3.116	3.112	3.113	3.110	3.116	3.113	0.003

2.000 apfu) とは 10 分の数 % 以下の精度で一致した。仕上げ研磨 (研磨紙 2000 番) 処理の試料でもそれぞれ 10 分の数 % 以下の精度で forsterite の化学組成の理想値と一致したが、試料状態が粗面になるにつれて標準偏差は増加していた。この傾向は、albite と同様であった。forsterite の準備研磨 (研磨紙 800 番) の試料では、分析試料の X 線強度が正しく測定できていないために重量濃度の合計値が 100 wt% にはるかに満たなかった。galena の WDS による定量分析結果を Table 3 に示す。ダイヤモンド琢磨処理の試料からは、Pb と S の元素数はそれぞれ、Pb = 1.001 apfu, S = 0.999 apfu (理想値 Pb = S = 1.000 apfu) の定量分析結果が得られた。仕上げ研磨 (研磨紙 2000 番) 処理の試料でも同様に 10 分の数 % 以下の精度で galena の化学組成が得られた。しかし、これまでのケイ酸塩鉱物の傾向と違って、galena では準備研磨 (研磨紙 800 番) 処理の試料でも galena の化学組成が得られた。この場合、準備研磨の分析試料表面からは正確な X 線強度の測定は保証され

ておらず、得られた結果には確実に測定誤差が入り込んでいる。定量分析の結果だけを見ると、Pb/S 比は Pb の方がわずかに大きいため“Pb_{1+x}S”のような不定比性の概念を解釈の中に取り入れてしまいかねない。しかしこれは、表面の凹凸によって結果的に Pb の方が見かけ上多くなっているに過ぎず、測定誤差と考えて良い。この原因は、試料から発生した特性 X 線のうち、波長の短い PbM 線よりも波長の長い SK 線の方が表面の凹凸部分に多く吸収され、SK 線の相対強度が低下したためだと考えられる。

表面状態の異なる試料に対する EDS による半定量分析値を Table 4 から Table 6 に示す。Table 4 は albite の半定量分析結果である。Si + Al の平均陽イオン数は、albite の理想的化学組成 (3.000 apfu) から約 10%, Na + K + Ca では理想値 (1.000 apfu) から約 70% ずれていた。この理想値からの大きなずれは、表面状態に関係なくすべてで同様であった。一方、それぞれの分析値の元素濃度の標準偏差は比較的小さい値に収まっていたため、分析結果だけを

Table 6. Semi-quantitative EDS analysis results of galena

1 μ m diamond paste							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
Pb	82.11	81.94	77.45	77.78	83.56	80.57	2.77
S	17.89	18.06	22.55	22.22	16.44	19.43	2.77
Total (wt%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	0.00
Pb	0.831	0.825	0.694	0.703	0.881	0.787	0.083
S	1.169	1.175	1.306	1.297	1.119	1.213	0.083
Sum	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	0.000
2000 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
Pb	79.09	76.03	75.87	74.49	77.11	76.52	1.71
S	20.91	23.97	24.13	25.51	22.89	23.48	1.71
Total (wt%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	0.00
Pb	0.738	0.659	0.655	0.623	0.685	0.672	0.043
S	1.262	1.341	1.345	1.377	1.315	1.328	0.043
Sum	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	0.000
800 grit paper							
No.	1	2	3	4	5	Mean	S.D.
Pb	79.76	80.45	79.69	83.55	80.14	80.72	1.61
S	20.24	19.55	20.31	16.45	19.86	19.28	1.61
Total (wt%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	0.00
Pb	0.758	0.778	0.756	0.880	0.769	0.788	0.052
S	1.242	1.222	1.244	1.120	1.231	1.212	0.052
Sum	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	0.000

見ると定量値は収束しているように見誤りかねない。forsterite の半定量分析値を Table 5 に示す。ここでも、Si の陽イオン数は forsterite の理想値 (1.000 apfu) から約 10% , Mg, Fe, Ni の陽イオン数の合計値 (2.000 apfu) から約 20% ずれていた。albite の場合と同様に、分析値は全体にばらつきは少なく標準偏差は概ね小さい値に収まったが、実際の WDS によって測定した値とは大きくかけ離れている。galena の半定量分析結果を Table 6 に示す。EDS では $PbM\alpha$ 線と $SK\alpha$ 線が重畳するため X 線強度を正しく算出することは難しく、その結果は S が理想値 (1.000 apfu) から常に 10% 以上多く見積もられていた。EDS による半定量分析の精度は、試料表面の凹凸による依存性は見受けられないが、それ以上にスペクトルの重なりやピークとバックグラウンドの X 線強度比 (I_P/I_B) の低さなどの分析装置に依存する測定誤差の方が非常に大きい。

V. ま と め

試料の表面状態の違いによる WDS と EDS による定量分析結果の比較を行った。実験の結果、WDS では試料表面が粗くなるほど定量分析値の標準偏差が大きくなり分析精度は下がることが確認できた。真実を反映した化学組成を求めるためには、平坦な試料表面に対して正確な X 線強度を計測することが望ましい。ただし、微小領域の測定においては、照射電子線の拡散領域 (例えば深さ方向) にも留意する必要がある。また、galena のように試料表面の凹凸にも関わらず理想値に近い値を示す場合もあった。したがって、化学分析値の解釈や化学組成の議論に

は慎重な検討が必要である。一方、EDS は全元素の情報を短時間で簡単に得ることができた。空間分解能も高いので微小領域の分析には優れていると思われるが、半定量分析値は WDS よりも 1 桁以上悪く、化学組成に関するデータの精度は保証できない。微小な鉱物の化学組成を EDS によって測定し、半定量分析から決定する場合には、その精度に対して十分な認識が必要である。

謝 辞 筑波大学研究基盤センター分析部門西田憲正博士には、電子線プローブマイクロアナライザーの装置の原理や測定方法、試料作製方法等について多くのご助言を頂きました。国際農林水産業研究センター八田珠郎博士には、走査型電子顕微鏡の測定で大変お世話になりました。島根大学総合理工学部赤坂正秀教授、茨城大学理学部木村 眞教授には、本論文を査読して頂き有益なコメントを頂きました。以上の方々に、ここに記して深く感謝申し上げます。

引用文献

- Hochella, Jr. M.F., Lower, S.K., Maurice, P.A., Penn, R.L., Sahai, N., Sparks, D.L. and Twining, B.S. (2008): Nano-minerals, mineral nanoparticles, and Earth Systems. *Science*, **319**, 1631-1635.
- Gianfagna, A., Andreozzi, G.B., Ballirano, P., Mazzioti-Tagliani, S. and Bruni, B.M. (2007): Structural and chemical contrasts between prismatic and fibrous fluoro-edenite from Biancavilla, Sicily, Italy. *Can. Mineral.*, **45**, 249-262.
- Goodell, C.M., Gilbert, B., Weigand, S.J. and Banfield, J.F.

- (2008): Kinetics of water adsorption-driven structural transformation of ZnS nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4791-4796.
- 木ノ内嗣郎 (2001): EPMA 電子プローブ・マイクロアナライザー . pp. 346, 技術書院, 東京 .
- Mas, G.R., Bengochea, L. and Mas, L.C. (2007): Burkeite and hanksite at Copahue, Argentina: the first occurrence of sulphate-carbonate minerals in a geothermal field. *Mineral. Mag.*, **71**, 235-240.
- Reed, S.J.B. (1997): Electron Microprobe Analysis. 2nd Edition. pp. 326, Cambridge University Press, Cambridge.
- Stanley, C.J., Jones, G.C., Rumsey, M.S., Blake, C., Roberts, A.C., Stirling, J.A.R., Carpenter, G.J.C., Whitfield, P.S., Grice, J.D. and Lepage, Y. (2007): Jadarite, $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$, a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia. *Eur. J. Mineral.*, **19**, 575-580.