自動 EPMA による珪酸塩鉱物の定量分析

Quantitative analysis of silicate minerals by automated electron probe microanalyser

奥村 公男 (Kimio Okumura)*

曾屋 龍典 (Tatsunori Soya)*

I. はじめに

地質学・鉱物学の分野で EPMA は最近急速に普及しており、偏光顕微鏡や X 線回折装置と並んで日常的な研究手段の一つとなりつつある。しかし良好な分析結果を得るには、試料 (2.5 cm × 2.5 cm 位) 中の分析点を 1-2 μm の精度で数回も電子ビーム下にもって来て、かつ試料表面の焦点を合わせたり、測定する元素の X 線ピークに分光器を合わせるなどかなり熟練と時間を要する手順を経なければならない。このため高い精度の分析結果を定常的に得ることは必ずしも容易でない。

ミニコンを使用して、これらの問題を解決しようとする努力はアメリカを中心に 1971 年頃から始まった²⁾³⁾。筆者らも同じころから検討を始めた。筆者らは分析点指定後の一連のプロセス、すなわち標準・未知試料の X 線強度測定、補正計算そして鉱物分子式の作成までをオンラインで行い、かつ初心者にも容易に使えるシステムを目標とした。

筆者らはまず EPMA の定量分析の精度と関係している EPMA の機構および測定方法上の問題点を検討し、分析試料の焦点あわせ (試料の高さ) の重要性などを指摘した⁷⁾。しかし、試料の高さに 10 数 μm 程度の違いがあっても、それに応じて X 線ピーク位置を決めてから X 線強度を測定すれば、分析精度への影響は無視できる位に少ない⁷⁾¹⁰⁾。こうすれば分析点の焦点あわせの許容範囲が著しく大きくなるだけでなく、測定中の分光結晶の温度変化による影響やケミカルシフトの影響も無視できる⁸⁾。

上記のような筆者らの要求を満たすシステムが、日本電子株式会社の協力により完成し、現在では定量分析だけでなく半定量の線分析や面分析も自動制御で行っている。線分析法と面分析法の概略は報告した⁹⁾ので、ここでは定量分析法について報告する。

* 地質調査所 Geological Survey of Japan

謝 辞

本システムの実現まで絶えず指導して下さいました地質調査所河内洋佑、小野晃司および協力を惜しまれなかった日本電子株式会社大井英之、平田 衡、奥寺 智の各氏に心から感謝する。

II. システムの構成

システム構成の概略を第1図に示す。EPMA は日本電子製 JXA-5A で、ローランド円半径 140 mm, X 線取出角 40° の分光器が3個付いている。ミニコンは DEC 社製 PDP-8/e で 12K 語 (1語 12bit) のメモリー容量を持っている。インターフェイスは日本電子株式会社に作製された。

プログラムは高レベルの会話型言語 JECASS で書くことができる。JECASS は DEC 社の会話型言語 FOCAL をもとにして、一般の計算命令などの他に、EPMA の制御命令 (LINK 命令) も可能にしたもので、機械語やアセンブリ言語を知らなくてもプログラミングができる。以下に述べる9元素の定量分析・補正・鉱物分子式のプログラムと線分析プログラムを同時にミニコンに入れておき、必要に応じて、どちらでも呼び出して実行することができる。

第1図 オンライン・コントロールした EPMA のシステム構成概念図

III. 定 量 分 析

ウォーム・アップ、加速電圧・照射電流の設定、電子ビームの調整などがすべて完了し、標準および未知試料が装填されてからの定量分析の標準的なプロセスの概要を第2図に示した。通常、測定者が行わなければならないのは、最初の標準および未知試料上の分析点の指定と、9元素の測定終了後の鉱物コード番号などのタイプインおよび次にタイプアウトされる化学組成と鉱物分子式の表(第4図)から分析結果の良否を判定することだけである。分析結果が思わしくないときは測定中の試料電流、X線ピーク位置、X線強度など(第3図)を考慮して、問題のある元素または未知試料の測定をやりなおすことができる。

筆者らの EPMA は3つの分光器しかないため、9元素を測定するには、少くとも3回の繰返し測定が必要である。この繰返し方には2つの方法がある。(1) 3元素の標準試料を測定した後、同じ3元素を未知試料の各点ごとに測定し、全測点終了後に次の3元素の測定を繰返す。この流れ図を第2図に示した。(2) 元素の標準試料の測定後に未知試料の1点にステージを

固定したまま、分光器位置を3回動かして3元素ずつ9元素を測定する。

(1)の方法では3回にわたって、未知試料を同位置に再現しなければならない。しかし、コンピュータ制御をしているとはいえ、再現の精度はビームドリフトも含めると数 μm の誤差範囲を持っている。微細な鉱物や微細な累帯構造を持つ鉱物の分析には不向きであると言える。一方(2)の方法は1つの未知試料に関して、ステージを固定したまま9元素を測定するので、分析点ははずすことは少ない。だが分光器移動に時間がかかるため、全体の所要時間は(1)の方法より20~30%余分になる。(2)の分析法については、すでに報告した⁵⁾のでここでは(1)の方法について述べる。

第2図 定量分析の流れ図

なお、これら定量分析プログラム

はいくつかのサブルーチンから構成されているので、(1) から (2) の方法への変更メインプログラム中の 2 行だけを書き改めればよい。また必要に応じて、例えば鉱物分子式の作成のように 1 つのサブルーチンだけを実行することもできる。

分析点の指定 (JOB SUBROUTINE)

試料ステージはプログラムの指示以外に、“ジョイステック”(操縦桿の意)という装置を使って、測定者の指示どおりに動かすこともできる。ジョイステックはラジコン模型飛行機の操縦装置に似ており、ステージはこの操縦桿の倒れた方向に、倒れた量に比例した速度で動く。

分析点の指定はこの装置を使ってステージを動かし、分析点を光学顕微鏡の十字線の交点と一致させ、焦点を合わせ、テレタイプからこの分析点の番号をタイプインすればよい。この分析点の座標 (X, Y, Z) はコンピュータに記憶され、以後の測定ではプログラムに従って自動的にこの点がビーム下にセットされる。

照射電流のチェック (BEAM CURRENT CHECK SUBROUTINE)

X 線強度は照射電流とはほぼ比例することが知られており、測定中の照射電流の安定性は直接的に分析精度と関係している。照射電流は測りにくいので、通常、試料ホルダーのしんちゅう部などにビームを当て、試料電流を測ることで代用されている。だがこの方法では表面の微細な凹凸やコンタミネーションの影響を受けるので精度が良くない。

筆者らは試料ホルダーに設けた直径 0.1 mm、深さ 20 mm 位の小孔(ファラディケージ* と呼んでいる)を用いて照射電流を測定している。この小孔は深さに比べて径が小さいため、この小孔に入った電子ビームは反射しにくく、ほとんど全部が吸収される。このためファラディケージで測った試料電流は照射電流にほぼ等しく、精度も高い。

自動分析では最初にファラディケージがビーム下にセットされ、照射電流が 0.1 秒ずつ繰返し測定され、20 回のバラツキが 0.5% 以下であれば安定と判定される。不安定と判定されると測定は中断される。3 元素の全測点終了毎に、このサブルーチンが実行されるので長時間安定性もチェックできる。

ファラディケージの周囲のしんちゅう部にビームが当たったときの試料電流はケージ内で測定された照射電流の 60% 位であるので、ステージを X および Y 方向にステップ・スキャンし、各点で試料電流を測定し、その電流の変化からエッジをさがし、小孔の中心を決めることができる。この方法で電子ビームと小孔の中心の相対的位置関係は約 $\pm 1 \mu\text{m}$ の精度で求まるので、測定中のビームのドリフトやステージのモータ駆動ミス等があれば検出し、補正することができる。

* 第 2 図では F.C. と略した。

X 線強度の測定 (X-RAY MEASUREMENT SUBROUTINE)

標準・未知試料とも X 線強度の測定は第 3 図の右側の流れ図に示した 4 段階から成っている。

照射点のチェック (IRRADIATING POINT CHECK SUBROUTINE)

樹脂等に埋め込んだ微細な構物の分析では、わずかのビームドリフトでも目的の鉱物をはずれ樹脂上にビームが当り、真空中に樹脂が蒸発する。これを防ぐため、測定の初めに 0.1 秒間だけビームを出し、試料電流を測定する。通常の鉱物の試料電流は照射電流の 92% 以下であるが、樹脂または鉱物の凹部では 92% 以上である。92% 以上の電流が流れると測定を中止し、その旨タイプアウトし、分析点の訂正などの指示を待っている。自動分析実行中でも、オプションによりジョイステックを使って微修正することができる。

X 線ピークあわせ (PEAK SEARCH SUBROUTINE)

筆者らのプログラムの特徴は標準・未知試料いずれの測定でも X 線ピーク位置をさがし、そのピーク上の X 線強度を測定することである。この利点についてはすでに述べた。筆者らのやり方では、全体の分析精度がピークさがしの精度に依存していると言っても過言でない。

ピークさがしは前回標準試料を測定したときのピーク位置を中心に 21 ステップの範囲 (1 ステップは $5\mu\text{m}$ であるので $100\mu\text{m}$) をステップスキャンし、各ステップの前後 3 ステップ (合計 7 ステップ) の X 線強度の和を比較し、ピークを求める。ピークがこの範囲内に無いときは、ステップスキャンの中心を動かしピークを追いかける。7 点の和を比較しているため、各ステップでの統計変動はかなり平均化され、1 ステップの測定時間は 0.5~1 秒でも十分である。標準試料のピーク位置はミニコンに記憶され、次のピークさがしの中心となる。この方法でも X 線の強度が著しく弱いときには正確なピーク位置が求まらないので、高最点でも 30 カウント以下の場合には標準試料のピーク位置で X 線強度を測定する。微量な元素の測定に主点があるときは、各ステップでの測定時間を長くすればよい。またピークさがしに時間がかかると、コンタミネーションの影響が出るので、通常分析点と $5\mu\text{m}$ はなれた点でピークをさがす。

X 線強度およびバックグラウンドの測定

ピーク位置が決まると分光器はピーク位置にセットされ、指定した回数だけ指定した時間の X 線強度を測定する。バックグラウンドはピークの両側に、各元素ごとにあらかじめ決めてある距離だけ分光器を移動して測定される。

補正計算 (B-A CORRECTION SUBROUTINE)

補正は Nakamura and Kushiro の α -factor⁶⁾ を用い Bence and Albee 法¹⁾ で 3 回

の繰返し計算を行っている。9 元素より多くの元素を測定するときや、これら 9 元素以外の元素を測定する場合は、標準・未知試料の X 線強度に整理番号、鉱物のコード番号、コメントなどを加え紙テープに出力し、当所の中型コンピュータ (Tosbac 3400) で Sweatman and Long 法¹¹⁾の補正および鉱物分子式の計算ができるが、まだ中型コンピュータを使ったプログラムは整備されていない。

第 3 図 測定中のデータの記録例 (部分)

テーブル中、左端の見出しに続く数字は各々、STAGE : 分析点の座標 (X, Y, Z) ; PK : 試料電流, 分光器, 元素コード, ピーク位置, ピーク位置を決めた X 線強度 (7 個の移動平均の最高値) ; Ø : 試料電流, ピーク位での X 線強度, 不感時間補正後のデータ (CPS) ; 1 と 2 : ピークの両側でのバックグラウンド ; X : 試料電流の平均, 不感時間とバックグラウンド補正後のデータ (CPS) を示す

```

1 0.38
2 1863 0.38
X 1862 3338.58
Q1C=871.8

SET 3 SPOT 0
STAGE 22515 20068 1152
PK 1951 3 9 89928 6.1005E-05
0 1949 73681 7554.71
0 1949 73668 7566.93
0 1949 72553 7444.34
1 1951 193 19.38
2 1951 182 18.20
X 1950 7505.24

SET 3 SPOT 1
STAGE 15761 5566 594
PK 1809 1 7 134435
0 1809 36 3.68 17698 1777.86 8264 826.88
0 1815 24 2.48 17724 1768.29 8243 826.69
0 1818 23 2.38 17551 1766.62 8122 814.52
1 1814 37 3.78 66 4.68 93 9.30
2 1813 25 2.58 47 4.78 52 5.28
X 1814 - 0.53 1768.87 816.88

SET 3 SPOT 2
STAGE 16282 5547 404

```

```

*****
NO 1 GSJ-EP AL1625
1569.86 528.31 7505.24 1925.74 796.82 6257.37 3338.58 397.33 949.53
544.88 46.21 816.28 2.88 0.02 671.87 1768.87 1.82 1.88

MINERAL:2
FE++/T.FE:1

S102 39.152 SI 1.442
AL 0.559 2.888 2.288

T102 19.452 AL 3.881
AL203 12.897 TI 0.289
FE2O3 0.803 FE 0.888
FEO 0.808 FE 0.888
TiO 0.808 HM 0.888
H2O 12.598 HG 0.691
CAO 25.499 CA 1.026
Na2O 0.837 NA 0.223
K2O 0.814 K 0.221 1.991 2.888

H28 0.888 OH 0.228 0.222 0.222
TOTAL 188.648 3.991 0.04 6.282
MINERAL:0
*****

```

第 4 図 分析結果の一例

上から順に、整理番号、標準・未知試料の X 線強度が印字され、“MINERAL:” という質問に輝石のコード 2, および “FE++/T.FE:” に 1, すなわち鉄をすべて Fe²⁺ と指定すると、それ以下の重量百分率および酸素を 6 としたときの陽イオンの比がタイプアウトされる。第 5 図の No. 1, A の最初の分析結果である。

第 1 表 測定元素の組合せと標準試料

	Ch-1	Ch-2	Ch-3
Set 1	Ti (Rutile)	K (Adularia)	Na (Jadeite)
Set 2	Mn (Rhodonite)	Si (Quartz)	Mg (Periclase)
Set 3	Fe (Hematite)	Ca (Wollastonite)	Al (Corundum)

鉱物分子式の計算 (MINERAL FORMULA SUBROUTINE)

分析結果の良否の判定は通常の場合、測定元素の酸化物の重量百分率の合計が 100 % に近いことと、その鉱物の分子式の計算結果 (第 4 図) によって行う。鉱物分子式

第 5 図 Ti 輝石成分のガラスの分析結果比較。(本文参照)

加速電圧 15 kV, 照射電流 0.020~0.025 μ A, ビーム直径 1~2 μ m

の計算は補正計算終了後にタイプアウトされる質問“MINERAL:”および $\text{Fe}^{++}/\text{T, Fe:}$ ”に答えて鉱物種のコード番号および全鉄中の Fe^{++} の割合をタイプインすればよい。含水鉱物の場合は理想的な分子式に含まれる水の量から逆算して水の重量百分率を求め、テーブルに加える。鉄の2価・3価の割合を概算する方法も報告⁴⁾されているが、現在のEPMAの分析精度を考えると、この方法が常に最良とは限らないので、一度計算された結果や鉱物の種類を考慮して測定者が適当な割合を指定することになっている。なお分子式の計算結果を見て、鉱物の種類判定の誤りに気付いたときは、計算終了後の質問“MINERAL:”に新しいコードをタイプインすればよく、0とタイプインするまで何回でも繰返し計算できる。

IV、分析精度の検討

この定量分析システムの分析精度をチェックするため、EPMA グループ配布のTi輝石成分のガラスの自動分析を行い、その結果を第5図に、測定元素の組合せと標準試料を第1表に示す。筆者ら(A, C)と初心者(B, D)が未知試料上の任意の4点と標準試料の分析点を指定し、自動制御で分析した。A'およびB'は各々AおよびBの分析点を10 μm だけ移動し、繰返し分析したので、分析点指定の時間が省略され、分析に要した時間(run time)が短くなっている。分析結果はEPMAに電源を入れてからの時間(warm-up time)の順に、重量百分率で表わした組成とその測定を行ったピーク位置がプロットされている。なおこのガラスを作ったときの調合組成を点線で示した。

各元素を測定したときの分光器位置を見ると、いくつかの興味ある事実が分る。PETのように熱膨脹係数の大きい分光結晶で $\text{SiK}\alpha$ のように高角度に位置するX線を測定するときは電源投入後数時間にわたって、X線ピーク位置が規制的に低角度側にシフトしている。また低角度に位置する元素、例えばRAPで $\text{AlK}\alpha$ や $\text{MgK}\alpha$ を測定するときは、測定のとどピーク位置がかなり変動しており、その巾は20 μm に及ぶ。試料の高さ変化によるX線ピークのシフトは低角度の場合に顕著である³⁾ことから考え、これらピーク位置の変動は高さ指定のパラツキを反映したものと思われる。

一方分析された化学組成を見ると、この結果は手動操作の分析例に比べて、特に優れているとは言えないと思う。しかし分析結果は終始、一定の範囲内にあり、特に悪いものはない。分光結晶の温度変化の影響や、試料の高さ設定の誤差の影響も分析結果からはほとんど読みとれない。初心者は分析点の指定などに手間どったため、分析に要した時間(Run time)がかなり長くなっているが、分析精度の上からは経験者と区別がつかない。初心者にも容易に使える自動分析システムの作成という筆者らの目標はほぼ達成されたと言って良いであろう。

文 献

- 1) Bence, A.E. and Albee, A.L. (1968) J. Geol., **76**, 382-403.
- 2) Chodos, A.A. and Albee, A.L. (1972) Proc. 6th Cong. X-ray Optics and Microanal. 779-784.
- 3) Finger, L.W. and Hadidiacos, C.G. (1971) Carnegie Inst. Wash. Year Book, **70**, 269-275.
- 4) ——— (1972) Carnegie Inst. Wash. Year Book **71**, 600-603.
- 5) 河内洋佑, 奥村公男 (1972) マグマ, **31**, 2-7.
- 6) Nakamura, Y. and Kushiro, I (1970) Contr. Mineral. Petrol., **26**, 265-275.
- 7) 奥村公男, 曾屋龍典, 河内洋佑 (1974) X線分析の進歩, VI, 45-53.
- 8) ———, ——— (1974) EPMA 総研討論会要旨集, 9-10.
- 9) Okumura, K., Soya, T. and Ohyi, H. (1975) Proc. 10th Conf. Microbeam Anal. Soc. 61A-E.
- 10) 曾屋龍典, 奥村公男, 河内洋佑 (1974) 地調月報, **25**, 303 (演旨).
- 11) Sweatman, T.R. and Long, V.P. (1969) J. Geol., **10**, 332-379.