- al.* ed.), Academic Press, N.Y., 361
- 4) 正路徹也 (1974) EPMA 総研京都討論会要旨集, 3.
 - 5) ———・武内寿久福 (1974) EPMA 総研京都討論会要旨集, 4.
 - 6) Duncumb, P. and Shields, P.K. (1963) Brit. J. Appl. Phys., **14**, 617
 - 7) Archard, G.D. and Mulvey, T. (1963) Brit. J. Appl. Phys., **14**, 626
 - 8) Green, M. (1964) Proc. Phys. Soc., **83**, 435
 - 9) Schmitz, U., Ryder, P.L. and Pitsch, W. (1969) 5th Intern. Congr. on X-Ray Optics and X-Ray Microanal., Tübingen, 104
 - 10) 大坂敏明・中沢弘基・正路徹也・嶋崎吉彦 (1973) 日本鉱物学会昭和48年度年会講演予稿集, 57.

バックグラウンド測定法についての若干の考察

Some consideration about background measurement

湯 佐 泰 久 (Yasuhisa Yusa)*

1. はじめに

EPMA による定量分析の精度を上げるためには正確に X 線相対強度を求めねばならぬ。X 線相対強度とは未知試料のある元素についての X 線のピークと標準試料のそれとの比であるが、我々が実験で測定するのはピークとバックグラウンドの含量であって何らかの方法でバックグラウンドの大きさを見積る必要がある。特にピークの小さい時正確を要する。

広く行われているバックグラウンドの測定法には

(A) 分光結晶をピークの位置から両側に一定間隔ずらして測定し、その平均を取る方法 (Move 法と仮称する)。

(B) 分光結晶をピークの位置にセットしたまま、バックグラウンドと平均原子番号との関係から求める方法 (Fix 法と仮称する)。の2方法がある。

バックグラウンドは連続 X 線、散乱した X 線、2 次・後方散乱電子、分光結晶から励起された蛍光 X 線、宇宙線、電気的なノイズ等からなると云われているが、連続 X 線がその大部分を占めると考えられる (Smith and Rucklidge)¹⁾。

連続 X 線のエネルギー I は

* 名古屋大学理学部地球科学教室

$$I = AiZV^n \quad (1)$$

で与えられる。ここで A は比例定数、 i は電流の強さ、 Z は原子番号、 V は加速電圧、 n は大体 2 である。ある波長 λ における $d\lambda$ 巾に入る連続 X 線のエネルギー dI は

$$dI = \frac{BZ}{\lambda} \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) d\lambda \quad (2)$$

という関係式で表わされる(内山ら²⁾)。ここで λ_0 は連続 X 線の最短波長で $\lambda_0(\text{\AA}) = 12.4/V(\text{kV})$, B , i は比例定数である。(2)式が Fix 法のバックグラウンド測定法の根拠で、この方法では平均原子番号が試料と同じで問題としている成分を含まぬ物質の X 線の強さを試料のバックグラウンドとみなす。丁度試料の平均原子番号に合うものは一般にないので、その近くのもの数個の測定を直線で結び求めるのが普通である。この意味では Reed³⁾ が述べているように、微量成分を測る場合未知の試料とほぼ同一成分で、問題とする成分を含まない試料を使用すれば、精度はよいであろう。

バックグラウンド測定に関してはいろいろ問題があるので、若干の実験を行い、その結果について考察した。

2. 実験

波長は $\text{NaK}\alpha$ (11.91\AA), $\text{CaK}\alpha$ (3.36\AA), $\text{NiK}\alpha$ (1.66\AA) を選んだ。通常定量的に測定される元素の波長は大体この範囲に入る。また Na, Ca, Ni の 3 元素は造岩鉱物中に主あるいは微量成分として存在し、しばしば岩石学者の議論の対象となる元素であり、かつ天然の珪酸塩、炭酸塩、酸化物鉱物の構成元素の中では軽元素 ($Z^{\text{Na}}=11$), 中元素 ($Z^{\text{Ca}}=20$), 重元素 ($Z^{\text{Ni}}=28$) を代表するといつてよい。

使用した装置は、日本電子(株)の JXA-5A 型(取り出し角 40°)である。電圧は 15KV と 20kV、電流は真鍮板上で $1.5 \times 10^{-7}\text{A}$, $3 \times 10^{-8}\text{A}$, $6 \times 10^{-9}\text{A}$ の計 6 通りの組合せで実験した。ビーム径は ZrO_2 上で径 10μ , 分光結晶は $\text{NaK}\alpha$ には RAP, $\text{CaK}\alpha$ には PET, $\text{NiK}\alpha$ には LiF を用い、 $\text{NaK}\alpha$ での測定はコロジオン窓の GFPC (ガスフロー比例計数管)を、 $\text{CaK}\alpha$ での測定はマイラー窓の GSPC (ガスシールド比例計数管)を用いた。すべて計数管の電圧は 1.75kV、波高分析器のベースレベルは 0.5V、インテグラル、ゲインは Na-16, Ca-8, Ni-32 である。炭素蒸着膜の厚さは酸化物、珪酸塩では約 250\AA, 500\AA の 2 種である。用いた試料とその重量割合で計算した平均原子番号を次に記す。

(1) 酸化物、珪酸塩 : MgO -10.4, Al_2O_3 -10.6, SiO_2 -10.8, CaSiO_3 -13.6, TiO_2 -16.4, Cr_2O_3 -18.9, Mn_2O_3 -20.2, Fe_2O_3 -20.6, MnO -21.2, NiO -23.7, ZrO_2 -31.7, Albite-10.7, Adularia-11.8 (Albite と Adularia の他はすべて合成試料)

(上)

(中)

(2) 硫化物: Sb_2S_3 -41.1, $Pb_{11}Sb_{26}S_{53}$ -52.6, PbS -73.2 (これらは 73 年度総研送付試料)

第1図 バックグラウンド強度と平均原子番号との関係。各図で上から使用電流 $1.5 \times 10^{-7} \text{A}$, $3 \times 10^{-8} \text{A}$, $6 \times 10^{-9} \text{A}$ での値がほぼ一直線に乗る。● 金属, ○ 酸化物・珪酸塩, ◐ 磷化物, × Move 法で測定したバックグラウンド

(3) 単体金属 : Mg-12, Al-13, Si-14, Ti-22, Cr-24, Mn-25, Fe-26, Co-27, Ni-28, Cu-29, Zn-30, Mo-42, Ag-47, Cd-48, Sn-50, W-74, Au-79, U-92 これらの試料を用い, 分光結晶をそれぞれ $\text{NaK}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$, $\text{NiK}\alpha$ の位置に正確に合わせ, 10 秒ごとのカウント数を 6 回測定し, 大きくはずれる値は除いて平均をとった。Move 法ではピークの両側一定間隔に分光結晶を動かし, 同様に計数し, 両者の平均をとった。これらの結果の一部を第1図に示す。

3. 考 察

(1) Move 法と Fix 法とでは低電流では比較的良好に一致するが, 高電流では一致しない場合がある。

(2) 平均原子番号の計算は原子比によるのではなく, 重量割合によらねばならぬ。図1を原子比で書いた場合点は散在してしまい一定の傾向が読み取れなくなる。この事は原子番号の大きい部分で著しい。 $\bar{Z} < 30$ の部分でも重量割合では単体金属と酸化物。珪酸塩のバックグラウンドは非常によく一致しているが, 原子比の場合酸化物のそれは単体金属のそれより系統的に大きくなる方にずれてしまう。Boyd⁴⁾ は平均原

子番号を原子比で計算しているが、White⁶⁾, Adler⁶⁾, Ziebold⁷⁾ Moberly⁸⁾, Smith and Rucklidge¹⁾ にはいずれも重量割合で計算している。

(3) バックグラウンド強度は平均原子番号と $\bar{Z}=10\sim30$ では直線関係にあるが、 $\bar{Z}>30$ では直線からはずれ低くなる。このような傾向は Smith and Rucklidge¹⁾ の図にも見られる。このことは (2) 式は連続 X 線の発生についての関係式であって、重元素の領域では吸収効果が大きくなるからだと思われる。2, 3 のものは直線から大きくはずれず。たとえば Zn 金属を $\text{NaK}\alpha$ (11.91 Å) の位置で測るとバックグラウンド強度が大へん増す (図 1 で枠外に出る)。これは $\text{ZnL}\beta$ (11.98 Å) が重なるためであろう。逆に大きく減少するのはその波長が試料中の成分の吸収端に近いのかも知れない。Fix 法を用いる時注意しなければならぬ。d の小さい分光結晶を用いると分解能はよくなり、波高分析器で高次の反射が入り込むを防ぐことが出来る。

(4) 硫化物と単体金属とのバックグラウンドの差は小さいが、重元素領域での硫化物と単体金属では硫化物の方が系統的に低い。これも吸収効果の違いによるものかもしれない。

(5) $\bar{Z}=0$ に外挿してもバックグラウンドは 0 にならない。そしてその値は電流強度と正比例の関係にある。このことは散乱した X 線や電子がバックグラウンドの一部を占めているためだろう。

(6) 炭素蒸着膜の厚さはバックグラウンド強度とは無関係である。炭素という軽元素の薄い膜があっても全体としての平均原子番号はあまり変わらないからと考えられる。

(7) 電流とバックグラウンド強度には正比例の関係がある。(1) 式に示されるような関係は連続 X 線の全エネルギーだけでなく、ある波長範囲の連続 X 線についても近似的に成立つためであろう。

(8) P/B 比は電流強度と無関係である。それで比較的低い電流強度を使用した方が不感時間補正の影響も小さく、分析の精度もよくなろう。

文 献

- 1) Smith, D.G.W. and Rucklidge, J.C. (1973) *Advances in Geophysics* (16), Academic Press, 57.
- 2) 内山 郁・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, 東京.
- 3) Reed, S.J.B. (1973) *Microprobe Analysis* (Anderson, A. ed.), John Wiley & Sons.
- 4) Boyd, F.R. (1966) *Carnegie, Year Book* 66, 327.
- 5) White, R.W. (1966) *Contr. Mineral. Petrol.*, 12, 245.
- 6) Adler, (1966) *Method in Geochemistry and Geophysics*, Elsevier.

- 7) Ziebold, T.O. (1967) Anal. Chem., **39**, 858.
- 8) Moberly, Jr. R. (1968) Sedimentology, **11**, 61.

EPMA 分析における波長の設定—とくに コンピューターコントロールについて

Peak-setting of spectrometer of electron probemicroanalyser—with
special reference to computer control of peak-setting

小 松 正 幸 (Masayuki Komatsu)*

は じ め に

EPMA 分析中に特に神経を使わなければならないことの1つは、スペクトロメーターを分析元素の波長のピーク位置にセットすることであろう。分光結晶のほとんどが、温度や湿度変化によって格子間隔が微妙に変わるような物質でできていることや、機械的なずれからピークの位置は毎日ずれているし、同じ日でも変化する。したがってスペクトロメーターをピークの位置に正しくセットすることは、精度のよいデータを得るための必須の条件であると言える。しかし実際にこれを手動で行なうと、非常に神経を使わなければならないし、その都度いちいちピークを捜してセットしたりしていると、分析時間が長くなりかえって誤差が大きくなりかねない。この点コンピューターコントロールによりピークサーチを自動的に行なえば、手動で行なう場合の欠点をほとんどカバーできる。EPMA のコンピューターコントロールは、分析時にまつわる煩わしさを省き、一定時間の分析数を増大させること、分析精度を平均的に向上させることを可能にする。このような全自動化は、相当の経費を必要とし、一般的でないが、せめてピークサーチを自動的に行なう程度の改良を加えることは可能である。小論では、EPMA 分析時における スペクトロメーターのピーク位置への 設定の問題と、コンピューターコントロールによる改良について述べる。

1. ピークシフト

a) ケミカルシフト

元素の結合状態によって特性 X 線の波長が変化することはよく知られている。と

* 新潟大学理学部地質鉱物学教室