文 献

- 1) 田崎耕市・平野英雄 (1973) 岡大温研報, No. 42, 9.
- 2) Kerrick, D.M., Eminhizer, L.B. and Villaume, J.F. (1973) Am. Min., 58, 920.
- 3) 鹿園直建 (1975) EPMA 総研, 広島討論会要旨集, 28.

EPMA 分析における特性 X 線
スペクトルの波長の重なり

Duplication of characteristic X-ray spectra in
electron micro probe analysis

浦 島 幸 世 (Yukitoshi Urashima)*

1. ま え が き

鉱物のエレクトロンマイクロプローブ分析では、たいてい、試料が多元系であり、その組成元素のすべてがあらかじめ知られているわけではない。その試料による X 線スペクトルは未知の元素を含む多くの元素から発生する X 線量の総和を示すものになっているので、共存元素の特性 X 線の波長の重なりにはとくに注意しなければならない。

定性分析における特性 X 線の波長プロファイルのピークがどの元素のピークであるか、また、定量分析で用いられるピークの強度が測定対象外の元素から発生した特性 X 線の強度を含んでいないか、いずれの場合も、十分な検討が必要である。さらに、バックグラウンド強度 (おもに連続 X 線量) の測定においても、共存元素の影響の有無を確かめなければならない。

吸収・励起効果も共存元素の影響の要素であるが、これらはむしろ定量分析の補正法にかかわることがらであり、特性 X 線の波長の重なりに関しては無視できるので、ここではとりあつかわない。

* 鹿児島大学教養部

2. 定性分析における波長の重なり

A 元素の確認

検出対象元素が決まっているときは、次のいずれかの方法により、ある特性 X 線スペクトルのピークがその元素のみに関係してほかの元素の影響を受けていないことを確かめることができる。

- a 標準試料と分析対象鉱物試料について、その元素の特性 X 線のうち、比較的大きな強度をもつおもなピークの波長と形を比べる。
- b 両者の半価幅を比べる。
- c 同系列のピーク強度比が理論強度比に一致するかどうかをしらべる。
- d 波長の重なる可能性をもつほかの元素によるピークがないことを確かめる。

鉱物の組成元素の種類を知ろうとするときには、予想される元素の特性 X 線のおもなピークを含む波長範囲に対して、分光器を波長走査する。

B 波長の重なり

前記の方法において、次に記すように、一つの鉱物中、あるいは、複数の鉱物中の共存元素から発生する特性 X 線の波長が近接しているか一致しているときには、元素の確認が困難になる。

- a 原子量が小さい元素の一次線とそれよりも原子量が多い元素の高次線の重なり

例 $BK\alpha$ 67 Å と $OK\alpha$ (n=3) 71, 121 Å, $CK\alpha$ 44 Å と $CrL\alpha$ (n=2) 43, 426 Å, $NK\alpha$ 31, 603 Å と $AlK\alpha$ (n=4) 33, 356 Å, $OK\alpha$ 23, 707 Å と $NaK\alpha$ 23, 818 Å, $AsL\alpha$ 9, 671 Å と $RuL\alpha$ (n=2) 9, 691 Å, $SK\alpha$ 5, 373 と $CoK\alpha$ (n=3) 5, 371 Å, $SbL\alpha$ 3, 439 Å と $BiL\alpha$ (n=3) 3, 431 Å

- b 原子番号が小さい元素の K 線と原子番号が大きい元素の L 線の重なり

例 $SK\alpha$ 5, 373 Å と $MoL\alpha$ 5, 406 Å, $TiK\alpha$ 2, 750 Å と $BaL\alpha$ 2, 776 Å, $GeK\alpha$ 1, 256 Å と $HgLa$ 1, 242 Å, $AsK\alpha$ 1, 177 Å と $PbLa$ 1, 175 Å, $AsK\alpha$ 1, 177 Å と $BiLa$ 1, 144 Å, $SeK\alpha$ 1, 106 Å と $BiLa$ 1, 144 Å

- c 原子番号に近い元素の同系列特性 X 線の α 線と β 線の重なり

例 $VK\alpha$ 2, 505 Å と $TiK\beta$ 2, 514 Å, $CrK\alpha$ 2, 291 Å と $VK\beta$ 2, 285 Å, $PdLa$ 4, 368 Å と $RhL\beta$ 4, 374 Å, $RuL\beta$ 4, 372 Å, $AgLa$ 4, 154 Å と $PdL\beta$ 4, 146 Å, $IrMa$ 6, 261 Å と $OsM\beta$ 6, 267 Å, $AuMa$ 5, 840 Å と $PtM\beta$ 5, 818 Å

高次線を一次線から分離するためには波高選別器を用いればよいが、波長が重ならないようにピークを求めることができる場合は、分析線を変更する。

一次線と一次線の重なりは波高選別器によっても分離できない。A の a～d に準じて逆に重なりを推定すること、波長分解能がより高い分光結晶があればそれを用いる

こと、共存元素の濃度が高いときは波長が重ならないほかのピークを求めること、など、場合に応じて、適当な手段をとる必要がある。また、検出器のスリット巾を小さくして波長分解能をあげることも、または、ローランド円の大きい分光器を用いることも、一つの方法である。

特性 X 線の波長の重なるの有無は詳細な波長表でしらべることができるが、おもな波長と強度を図に示しておく、と、実用上便利である。第 1 図は Kemp¹⁾ の波長表によるこのような図の一部を示したもので、AsK α , PbL α , IrL β などの重なりがわかりやすく、PbL α のピークのすその拡がり (Pb の濃度が高いと 1.14 Å から 1.20 Å くらい) の見当もつけやすい。また、第 2 図は波長が重なる特性 X 線のプロファイルを同一条件でチャート記録をした例である。

第 1 図 白金族鉱物中の元素のおもな特性 X 線の波長位置 (1.1~1.2 Å) と強度。下段は白金族元素で、上段はその他の元素。Kemp¹⁾ の波長表による。

第 2 図 特性 X 線スペクトルの波長重なるの例 (PdL α ₁ に重なる RhL β ₁ と RhL β ₂)。加速電圧は 20 kV, 試料電流は 0.01 μ A, 試料は純金属。

自然白金中に Au が、また、オスmium 鉱物中に Ir が含まれていることを示すために用いた分析線がいずれも c の例にあげた M 線であったために、それらの定性分析結果に疑問が残る文献²⁾もある。

3. 定量分析における波長の重なり

A 重なるの種類

定量分析の対象元素の特性 X 線スペクトルのピークがその鉱物中に共存するほかの元素のそれと重なり、見かけの強度が真の強度よりも大きくなる場合は次のように二大別される。

- a 対象元素の一次線にはかの元素の高次線が重なる場合
- b 対象元素の一次線にはかの元素の一次線が重なる場合

前者では、高次線を波高選別器で分離するか、強度が小さくてもほかの元素の影響を受けない分析線を求めて測定する。一次線同志の重なりは分離できないので、共存元素の影響を無視できる場合を除いては、別の分析線を選ぶ（たとえば、 $PbL\alpha$ と $AsK\alpha$ が重なる場合は $AsL\alpha$ を分析線とする）か、あるいは、次のような測定法を用いる。

B 重なり強度の測定

原子番号が大きい元素間では、 α 線と β 線が重なって、適当な分析線を求めにくい場合がある（たとえば、第 2 図の場合）。こういう重なりの分析線でも、定量分析対象の A 元素が B 元素によって見かけ上増加している重なり強度 N_{unkB} を次の方法で求めて、見かけ強度から差引けばよい。すなわち、鉱物中の B 元素に関係する別のピークの強度 I_{unkB} 、B 元素標準試料の同じピークの強度 I_{stdB} 、および、A 元素波長位置の B 元素の強度 N_{stdB} を測定すれば、差引く量は

$$N_{unkB} = \frac{N_{stdB}}{I_{stdB}} \cdot I_{unkB}$$

となる。B 元素の濃度が低いとか、 N_{stdB}/I_{stdB} の値が小さい場合は、重なり強度 N_{unkB} を無視することができる。

鹿児島大学の EMX-SM によって求められた $N_{stdB}/I_{stdB}(L\alpha_1)$ の値の例は次の通りである（測定条件は、加速電圧が 20 KV、試料電流が 0.01 μA 、分光結晶が PET、試料は純金属で、いずれも 7 測定値から最大と最小を除く平均値）。

- $AgL\alpha_1$ に対する $PdL\beta_1$ の重なりでは 0.15
- $AgL\alpha_1$ に対する $RhL\beta_2$ の重なりでは 0.002
- $PdL\alpha_1$ に対する $RhL\beta_1$ の重なりでは 0.14
- $PdL\alpha_1$ に対する $RuL\beta_2$ の重なりでは 0.03
- $RhL\alpha_1$ に対する $RuL\beta_1$ の重なりでは 0.02

筆者および協同研究者が行っている白金族鉱物の定量分析においては、このような方法で分析値が得られている^{3),4)}。

4. バックグラウンドの場合

バックグラウンドの強度を測定する波長位置に共存元素が影響していること、すな

わち、その位置に特性 X 線が重なることがある。

例 PdMa5, 285 Å の +0.1 Å と SKa5, 373 Å; FeKa1, 937 Å, CoKa1, 791 Å, NiKa1, 659 Å, CuKa1, 542 Å および ZnKa1, 437 Å はほぼ 0.1 Å 間隔; PtLa1, 313 Å の +0.1 Å は OsLa1, 391 Å で -0.1 Å は OsLβ1, 140 Å

これらの例の重なりほどは顕著でなくても、鉱物中の共存元素の一次線や高次線がバックグラウンド強度を押しあげている例はしばしば認められるので、鉱物の組成元素数が多いときはとくに注意を要する。このような場合は、分析線の前後を波長走査したチャートプロファイルでバックグラウンド強度の測定に適切な波長位置を選ぶか、バックグラウンド接線を設定するか、原子番号が近い試料でバックグラウンドを知るか、あるいは、別の分析線で測定値をチェックするか、など、状況によって、方法を定める。

謝 辞

特性 X 線の波長の重なりに関する以上の諸事項には、白金族鉱物の研究中に確かめられたことがらが多く、その研究に協力してくださった島津製作所の若林忠男氏と正木俊行氏、および、鹿児島大学の大園義久氏に感謝する。

文 献

- 1) Kemp, I.W. (1959) X-ray Wavelength Table, ARL, Ca.
- 2) Ottemann, J. and Augustithis, S.S. (1967) Mineral. Deposita, **1**, 269.
- 3) 浦島幸世・若林忠男・正木俊行・藤岡洋介 (1974) 鉱山地質, **24**, 407.
- 4) Urashima, Y., Wakabayashi, T., Masaki, T. and Terasaki, Y. (1974) Mineral. Jour., **7**, 438.