補正法について

Correction methods; General remarks

由井俊三 (Shunzo Yui)*

1. 検量線による補正

EPMA による定量分析法は、ある管理された条件の下で、試料と標準試料を加速電子で励起させ、発生した特性 X 線の強度比から試料の化学組成を求める方法である。強度比の測定方法、標準試料についてはすでに述べられているので、ここでは強度比の正しい値が得られたものとしてその処理法について述べる。

未知試料に近い組成の標準試料が得られる場合には、検量線によってまたは単に強度比に標準試料の組成を乗ずることによって、容易に精度の高い分析結果を得ることも可能である²¹⁾。それゆえ、組成に共通性のある多数の試料を分析する場合には、まずそのための標準試料を準備することが望ましい。

2. 計算による補正

試料の組成に近い、理想的な標準試料が得られない場合でも、酸化鉱物・珪酸塩鉱物に対しては単純な酸化物、硫化鉱物に対しては単純な硫化物を標準試料として用い、得られた強度比に基づいて“補正計算”を行ない、かなりまで正確な分析結果を得る場合も多い。現在鉱物学の分野で広く行なわれている補正計算は2つに大別される。その1つは経験的な補正係数を用いる方法であり、他は電子の衝突から X 線の発生・強度の測定にいたる過程で起ると考えられる物理現象について、近似的計算式を推定し、その組合せから組成を求める方法である。

3. 経験的な補正係数を用いる方法

この方法は Bence and Albee¹⁾ によって珪酸塩鉱物の分析に適用された方法である。多くの、酸化物、珪酸塩の2成分系において、酸化物の重量濃度 C と、その酸化物を作る元素の特性 X 線のその端成分に対する強度比 K との間に次の様な関係のあることが認められている。

* 秋田大学鉱山学部

$$\frac{1-K^A_{AB}}{K^A_{AB}} = \alpha^A_{AB} \frac{1-C^A_{AB}}{C^A_{AB}} \quad (1)$$

ここで C^A_{AB} は AO-BO の 2 成分系における AO の重量濃度, K^A_{AB} はバックグラウンドと数え落としの補正を施した A の特性 X 線の端成分 AO に対する強度比である。 α^A_{AB} は AO-BO の組合せ・加速電圧・X 線取出角によってきまり, 組成によらない常数である。多成分系の補正係数は β で表わされている。

$$\beta^A_{ABC \dots n} = \frac{C^A_{ABC \dots n}}{K^A_{ABC \dots n}}$$

この β 係数は多くの場合, 実用上十分な精度で α 係数の各酸化物重量濃度の重みつき平均として与えられる。未知試料の分析に際しては各酸化物の重量濃度が未知数であるので, K を C の第 1 近似として β を求め, K と β から C を求める計算を繰返し, 収斂した値を組成の推定値とする。

α 係数は, まず Bence and Albee¹⁾ によって 10 特性 X 線と 11 酸化物の組合せについて, 加速電圧 15 kV, 取出角 52.5° の場合について, 一部実測, 一部計算によって求められた。この値は, Nakamura and Kushiro²⁾ によって取出角 40° の場合に換算された。さらに Albee and Ray³⁾ は, 後述する個々の物理現象に基づく補正法を逆に用い, 多数の仮想的な酸化物 2 成分系について, その計算強度比から α 係数を求めた。計算による α 係数は種々の加速電圧・取出角について容易に求められる。

この大別して 2 組の α 係数のいずれがより正しい値を与えるかについては種々の意見があり, 両者の平均を採用している人もある。田崎・猪俣⁴⁾ は Nakamura and Kushiro²⁾ を採用している。

この方法の利点は, 計算の容易であること, 実測に基づいて α を決定した場合にはあらゆる要因について補正していること等である。この方法を硫化物に適用する試みは別章で (p. 85) 取扱われている。他方この方法の限界は元素の組合せによっては, α が組成によって変化することである。そのため, 簡便さを若干犠牲にして, α を組成の関数として表わし, この方法の適用範囲を拡げる試みも行われている。

4. ZAF 補正法

EPMA 測定の際の一連の物理現象のおもなものは, 入射電子の試料表面での反射, 試料内への浸透, 浸透した電子による試料を構成する原子の励起, X 線の発生, X 線の試料による吸収, X 線による 2 次 X 線の発生, その試料による吸収等々である。X 線の発生までの諸現象はおもに試料構成原子の原子番号によるので, まとめて原子番号効果と呼ばれ, これに関連して強度比に加える補正を原子番号補正と呼ぶことが多い。X 線の吸収, 2 次 X 線に関係した補正をそれぞれ吸収補正, 蛍光補正と呼ぶ。

この3種の補正を総称して ZAF 補正と略称している。蛍光補正は特性 X 線によるものと、連続 X 線によるものとにわけられる。原子番号補正と吸収補正は1次 X 線に関係したものと一括して取扱われることもある。

この ZAF 補正法を鉱物学関係の雑誌で総合的に論じたのは Sweatman and Long⁵⁾である。彼等の表現は下記の通りである。添字 0 は標準試料, 1 は未知試料を示す。

$$C_{\text{true}} = C_{\text{measured}} \times \frac{R_0}{R_1} \frac{S_1}{S_0} \times \frac{f(x)_0}{f(x)_1} \times \frac{(1 + \gamma_0)}{(1 + \gamma_1)} \times \frac{1 + \psi_0}{1 + \psi_1}$$

原子番号
補正

吸収
補正

蛍光補正
(特性 X 線)

蛍光補正
(白色 X 線)

この式に含まれる各要素について、それを表す近似式、式に含まれる各種の常数の値として、研究者によって異ったものが提案されている。それらはその計算ステップ(第1図)と共に Heinrich⁶⁾によって吟味されている。計算には、現実問題として電算機が不可欠でプログラムとしては150種以上存在するだろうと云われている⁷⁾。

Beaman and Isasi⁷⁾は1970年に入手出来た補正計算電算機プログラム40を吟味している。ZAF 補正計算の36種のプログラムのうち、彼等の推せんしている4種を含めて多くのプログラムが、原子番号補正には Duncumb and Reed¹⁰⁾, 吸収補正には Philibert¹¹⁾, σ は Duncumb and Shield¹²⁾ 又は Heinrich¹³⁾, 質量吸収係数は Heinrich¹⁴⁾ 計算又は表), 特性 X 線による蛍光補正には Reed¹⁵⁾ のものを用い、連続 X 線による蛍光補正を無視している。次章

Figure 1. Hyperbolic approximation iteration. Each step is performed in parallel for all elements present in the specimen

第1図 双曲線近似を用いた繰返し計算。各ステップは必要な全元素について平行して行われる。(Heinrich⁶⁾) I_p : 1次 X 線に関する要因, I_f : 特性 X 線による蛍光励起, I_c : 連続 X 線による蛍光励起, K_n : n回目の計算強度比, C : 重量濃度

第1表 各種の補正計算プログラムによる計算テスト

Alloy Systems	Ti-Nb		Cr-Co-Mo			Fe-Ni	
Elements	Ti	Nb	Cr	Co	Mo	Fe	Ni
True Chemical Concentration	35.0	65.0	9.9	80.6	9.4	43.6	56.4
Calculated Wt. %							
Mean	*1	34.9	65.0	10.3	80.7	9.8	44.8
1 σ		0.9	1.0	0.4	0.5	0.3	0.6
σ/c		2.6	1.5	3.8	0.6	3.1	1.5
Mean	*2	34.8	65.3	10.3	80.8	9.9	45.0
1 σ		0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
σ/c		0.9	0.3	1.9	0.2	2.0	0.7
Shoji		34.6	65.3	10.1	80.6	9.7	45.0

Beaman and Isasi⁷⁾ の第 11 表をまとめ、それに正路のプログラムによる結果を加えたもの。

*1 すべてのプログラムによる結果のまとめ。

*2 p68 下から 9~4 行に示した方式による 13 プログラムによる結果のまとめ。

に掲げた正路のプログラムも同様である。連続 X 線による蛍光補正 (Springer⁸⁾ または Hénoc⁹⁾ による) を考慮しているのは 36 種のうち 7 種のみである。各種プログラムによる補正計算テスト結果を正路による結果と共に第 1 表に示す。

連続 X 線による蛍光励起は一般に影響が小さく、かつその補正計算が複雑であるため、上記の様に省略されることが多いが、Reed¹⁰⁾ によれば、K α 線を用いて原子番号 $Z < 18$ (Ar), L α 線を用いて $Z < 40$ (Mo) の元素を分析する時以外は無視出来るほど小さいとは限らない。

補正計算の際の誤差は、近似式、各種常数、計算の際の簡略化等から生ずるが、Heinrich⁶⁾ はそれらの誤差を最小に留めた新プログラムの開発を報告し、丸野重雄の談話によれば、Henke¹⁷⁾ が質量吸収係数の新しい値を報告している。

EPMA による化学分析の正確さについては Heinrich⁶⁾ 等によっても吟味されているが、補正計算に起因する誤差が、測定の精度・標準試料の品質による誤差と比較して、とくに大きいことはないようである。

文 献

文献は次の論文と重複するものが多いので p. 73 に一括して示す。