多孔質物質の EPMA 定量分析における 細孔構造の X 線強度への影響*

荒 谷 卓 弥** 向 井 田 健 一***

Influence of Pore Structure on X-Ray Intensity in EPMA Quantitative Analysis of Porous Matter

by

Takuya ARAYA and Ken-ichi MUKAIDA

(Muroran Institute of Technology, Muroran)

The quantitative determination method of the chemical composition of a solid matter by using an Electron Probe Micro Analyzer has been widely applied in the analysis of metals and minerals. However, this method has not been used for catalysts, synthetic minerals and composite materials which are porous matters. It comes from several reasons: (1) surface roughness of porous matter, (2) increase in electron beam penetration depth, and (3) electric charge up in an insulator such as oxides and organic substances. In the conventional quantitative analysis of EPMA, nonporous matter is preferred not only as the measuring samples, but also as the standard samples. The main purpose of this study is to find out a method to calculate the true composition of a porous matter referable to the data of nonporous samples. The present report describes the influences of the pore structure of analyzing samples on the X-ray intensity observed and on the composition corrected by the conventional Bence and Albee calculation method. Three series of samples known as industrial catalysts, *i. e.*, SiO_2 gel, $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ (W) and SiO_2MgO (SM) were used, and each series consisted of several samples controlled to various porosities by calcination. The pore structure was measured by a mercury porosimeter. The results obtained were as follows.

(1) The X-ray intensity was found to be greatly influenced by the porosity and the pore structure of the samples.

(2) The experiments of SM calcined at lower temperatures and of porous metal (Pb) plate show that the data are meaningless unless a proper linear relation between the incident beam current and the absorbed one exists, since the sample can be charged up electrically.

(3) The sum of the mass fraction corrected by the Bence and Albee method approached to 1.0 with decreasing porosity of samples W and SM.

(Received Feb. 9, 1979)

キー・ワード：定量分析，多孔質物質，X線マイクロアナライザ，細孔径分布，空間率

1 緒 言

EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による固体組成の定量分析は、非多孔質の金属、鉱物に対して広く行われているが多孔質の触媒や人工鉱物、複合材料などに対しては正確な定量分析値が得られないため適用されていないのが現状である。その理由として

多孔質物質が電子線とX線とのかかわる場合に(1)細孔による試料面の平滑さの欠如、(2)細孔による電子線侵入領域の増大、ならびに(3)試料の帯電、などの問題があげられる。しかし現実の固体物質ではほとんどが多孔質といってもよく、多孔質であってもこれを非多孔質として扱っている場合もあり、正規に多孔質物質への応用の道が開かれるならば EPMA の応用範囲は格段に増加することになる。このようなことからまず多孔質物質の EPMA による定量分析を可能にするための基礎的知見を得ることを本研究の目的とした。

微粉成形試料 (多孔質体) にはシリカアルミナ、シ

* 本報を「多孔質物質の EPMA 定量分析 (第1報)」(Quantitative Analysis of Chemical Composition for Porous Matter with EPMA, I) とする。

原稿受理 昭和54年2月9日

** 室蘭工業大学 室蘭市水元町

*** 正 会 員 室蘭工業大学 室蘭市水元町

リカマグネシアを用い、焼成温度ならびに焼成時間を変えて細孔空間率の異なるものをつくり、これらの定量分析に影響を及ぼす測定因子としてビーム径、ビーム電流の範囲を変え、その範囲内で細孔構造（空間率、細孔径分布）の定量補正值に与える影響について検討を行った。

2 実 験

試料は市販の共ゲル化法シリカアルミナ (W) および自作の混練法シリカマグネシア (SM) を用い、Table I に示すように焼成の温度および時間を変えて空間率 (ϵ) の異なる試料を作った。空間率、細孔径分布は水銀ポロシメータで測定した。EPMA は日本電子・JXA-50A 型を用いた。定量分析条件はビーム径 D_b 3 および $10\mu\text{m}$ 、ビーム電流 i_b 8, 16 および 30 nA で行い、加速電圧は酸化物の定量分析に通常用いられる 15 kV とした。測定を行った特性 X 線 $\text{SiK}\alpha$ 、 $\text{AlK}\alpha$ 、 $\text{MgK}\alpha$ 線の分光には分光結晶 RAP (Rubidium Acid Phthalate) を、また酸化物との比較を行う鉛試料のための特性 X 線 $\text{PbK}\alpha$ 線には LiF (Lithium Fluoride) を用いた。EPMA 定量分析用試料はエポキシ樹脂に埋め込んだ後、3000 番のエメリー紙で準備研磨し、さらに研磨布 Molcloth で琢磨した。研磨後の洗浄はエチルアルコールを使用し、導電性を得るため 200 Å の厚さに炭素蒸着し定量分析に供した。

Table I. Porosity measured.

	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: W $\epsilon(-)$	$\text{SiO}_2\text{-MgO}$: SM $\epsilon(-)$
500°C 2 hr	0.4458	0.6955
900°C. 4 hr	0.3566	0.5779
1200°C. 4 hr	0.0319	0.2017
1400°C. 4 hr	—	0.0050

EPMA による定量分析は、電子プローブ（加速電子流束）を試料に照射し、その照射電子が試料原子内電子をはじき飛ばし、その結果空になった電子軌道を、より高準位の電子軌道にある電子が移動して満たす際に生じる準位差に対応するエネルギー ($\Delta E = h\nu$) が特性 X 線（周波数 ν ）となる現象を利用し、この各原子に固有の特性 X 線の強度を計数（カウント/秒/照射電流）することによりなされる。この場合、X 線強度計数は標準試料（既知組成の均質安定試料）と未知試料について同一の電子プローブ条件で行われた。

試料中で発生する未知試料中 j 元素の一次特性 X 線強度 I_{jv}° 、標準試料のそれを I_{js}° とすると、二次的効果を考慮しないならば、特性 X 線の種類 ($j\text{-K}\alpha$ など) および強度 (I) はそれぞれ構成元素および組成濃度に対応するので、真の質量濃度 C_j は(1)式で表さ

れる。

$$C_j = \frac{I_{jv}^\circ}{I_{js}^\circ} \quad (1)$$

しかし実際に測定される未知試料ならびに標準試料の特性 X 線強度 I_{jv} 、 I_{js} は試料が複数多元素の集合体であること、試料内で発生する一次特性 X 線 I° が試料自身によって吸収を受けること、他元素を蛍光励起させて二次 X 線を発生させることなどの二次的効果によって、それぞれ I_{jv}° 、 I_{js}° と一致しない。このため真の濃度 C_j を求めるための近似濃度として相対強度 k_j を(2)式で与える。

$$k_j = \frac{I_{jv}}{I_{js}} \quad (2)$$

k_j から二次的効果を考慮して C_j を求める補正計算には一般に ZAF 法が用いられるが、酸化物に対してはより簡単な Bence and Albee 法（以下 BA 法）がよく用いられる。

BA 法においては、上述の元素 j を酸化物 j に置き換えて考える。いま未知試料成分が、 a , b , c , ..., j , ..., n の酸化物から構成されていると考える。多成分酸化物における任意の単一着目成分 j の濃度に対し、二次的効果を補正する係数 β_j を計算するのに、その着目成分 j と他の各成分を組み合わせてできる二成分系酸化物の二次的効果を補正する係数 α を用いる。すなわち酸化物 j の真の質量濃度 C_j は多成分の酸化物に対する係数 β_j により(3)式で与えられる。

$$C_j = \beta_j k_j \quad (3)$$

さらに係数 β_j は、係数 α を用いて(4)式のように求められる。

$$\beta_j = \frac{\alpha_j^a k_a + \alpha_j^b k_b + \dots + \alpha_j^i k_i + \alpha_j^j k_j + \dots + \alpha_j^n k_n}{k_a + k_b + \dots + k_i + k_j + \dots + k_n} = \frac{\sum_{i=a}^n \alpha_j^i k_i}{\sum_{i=a}^n k_i} \quad (4)$$

(4)式において分母、分子の k_a , k_b , ..., k_n は本来 C_a , C_b , ..., C_n であるべき値であるが、真の濃度 C が未知であるため近似値として k を用いるのである。したがって、第一次近似の β_j^1 から近似の C_j^1 を求め、これを(4)式に適用して第二次近似の β_j^2 , C_j^2 を求める。この近似計算の繰返しにより第 $(l-1)$ 次と第 l 次の近似の β_j^{l-1} , C_j^{l-1} ; β_j^l , C_j^l を求めて、絶対値 $|C_j^l - C_j^{l-1}|$ が許容差以内ならば C_j^l を求める質量濃度 C_j とする。求められた各成分質量濃度 C_a , C_b , ..., C_n の総和は、測定誤差や含有成分のうち測定落しがなく、計算に用いた α 係数に間違いがなければ 1 に近似するのである。通常この計算は電子計算機を用いて行われ、その計算手順を Fig. 1 に示した。図中 k_j^1 は測定された相対強度である。(4)式の α 係数は測

*1 水沢化学工業(株)商品“シルビード”。

Fig. 1. Flow chart of BA method.

定条件により異なるが、本研究では取出し角35度，加速電圧 15 kV での Albee の α 係数を用いた。

3 結果と考察

3・1 試料の細孔構造

水銀ポロシメータで計測された試料W, SM の細孔径分布をそれぞれ Fig. 2, 3 に示す。Fig. 2 のWの500℃焼成体において，細孔径 100 Å 以下に存在していた細孔容積は 900℃で処理することにより 15 Å 以下の細孔容積が消滅する。さらに焼成温度を上昇させ

Fig. 2. Pore size distribution (W).

Fig. 3. Pore size distribution (SM).

るにつれ 15~100 Å の細孔容積も著しく減少している。いずれの分布曲線も単峰性を示しており，焼成による細孔構造の極端な変化は見られなく，低温焼成物のもっていた細孔構造が収縮して単にち密になっただけである。これは共ゲル化物の特徴である。一方，Fig. 3 の SM の細孔構造は W と異っておりその細孔容積分布は，焼成温度 500℃ で双峰性を示している。これを 900℃ で処理すると 100 Å 以下のミクロ孔は消滅し単峰性となり，さらに 1200℃ 処理すると 1000 Å までの細孔も消滅する。混練法 SM はマクロ孔が多いので高温焼成によってはじめて化学的変化を生じ細孔構造の変化をもたらしているものと考えられる。

3・2 EPMA による定量分析結果および考察

3・2・1 空間率 ϵ と測定相対強度 (単一成分)

試料 SiO_2^{*2} について Fig. 4 に空間率 ϵ と相対強度 k_{Si} の関係を示した。 ϵ の減少とともに相対強度 k_{Si} は増加しており， $\epsilon=0.85 \sim 0.2$ 付近までは指数的に増加している。したがって，細孔が X 線発生に大きな影響を与えていることは明らかである。^{*3}

Fig. 4. Relative intensity vs. ϵ (SiO_2).

3・2・2 空間率 ϵ と測定相対強度 (二成分系)

ミクロ的にも組成が均質で ϵ のみが異なる一連の試料が存在するとすれば ϵ と相対強度の関係は容易に明らかになるのであるが，用いた試料 W や SM にはミクロ組成にばらつきがあると考えられるので， ϵ の異なる試料の特定の分析点に対する測定 X 線強度 I が必ずしも ϵ の差異のみに対応しているとはいえない。そこで ϵ と X 線強度との関係を明らかにするため次のように近似的に考えた。試料 W, SM において，分析点が異なることによる組成のばらつきは高温焼成試料の実測から各成分とも平均濃度に対して 3 wt % 以内であった。また I の代わりに相対強度 k をとっても同じであるがこれらのことから，各元素の I ではなく 2 成分の相対強度の和 $\sum k_j$ をとることによりミクロ組成のばらつき

*2 ケイ酸エチルとアンモニア水からの沈殿物 (焼成温度, ϵ , 800, 0.850/900, 0.618/1000, 0.483/1150, 0.363/1200, 0.198)

*3 分析条件 加速電圧 15 kV

Fig. 5. Relative intensity vs. ϵ (W).

Fig. 6. Relative intensity vs. ϵ (SM).

きによる Σk_j の変化への寄与は小さくなり、主として ϵ の寄与として Σk_j の変化をみることができる。

試料 W についての空間率 ϵ と相対強度 Σk_j との関係を図 5 に示した。 ϵ が小さくなるにつれ Σk_j は増加し、ビーム径 D_b が $10\mu\text{m}$ での Σk_j の方がビーム径 $3\mu\text{m}$ の Σk_j より大きい。細孔分布が W と明らかに異なる試料 SM についてのそれは Fig. 6 に示した。 Σk_j が ϵ の増加とともに全般的に減少しているのは W と同様の傾向であるが、 Σk_j のばらつきが大きいこと、 D_b による影響が明確でないこと、および ϵ が 0.6 付近で急激な減少を示していることなどが W と大きく異なる点である。

3・2・3 多孔質物質における電子線、X 線の挙動

多孔質物質の構造と電子線の侵入、X 線の発生の状態をまとめてモデル化し Fig. 7 に示した。モデル A

Fig. 7. Schematic diagram of electron beam and X-ray path.

は細孔のない理想的な標準物質に対しビーム径 D_b の電子線が照射された状態を示し、X 線発生に有効な領域(破線内)は多孔質物質に比べ小さい。モデル B1, B2 は W に相当する単峰性多孔質物質の 500°C , 1200°C 焼成物の状態を示し、黒丸は共沈シリカアルミナ微粒子を表す。X 線発生有効領域はモデル A に比べ細孔空間の影響を受け広がりと考えられる。^{*4} B2 は B1 より A に近い状態にあることを示す。モデル C1 は SM に相当する双峰性細孔分布をもつ不均質物質であり、黒丸は微細シリカ、白い粒子は疎大マグネシア粒子を表す。 ϵ が大きい X 線発生有効領域は図のように大きくなっていると考えられる。C2 はその焼結物で熱による化学変化のためシリカによるマイクロ孔は消失し、X 線発生有効領域も小さくなる。しかし、C2 には多くのマクロ孔が存在し、表面には凹凸がある。また C3-I と C3-II は C2 の表面での電子照射位置によって X 線の吸収効果に差ができることを示している。この場合、C3-I のとき Σk_j が過大、C3-II のとき過小となるが、このことは Fig. 6 において SM に関する Σk_j のばらつきが大きく、中でも D_b の大きい方がばらつきの少いことから、照射面積が大きい場合に両者の平均的な値をもたらすものと考えられる。

モデル B, C のいずれの場合においても、試料が導体ならば細孔はファラデー・ケージのように電子線を吸収するが、酸化物などのような場合には導電性蒸着膜をほどこしても内部まで蒸着できないため帯電を起こす。帯電は酸化物分析には致命的である。

3・2・4 導電性多孔質物質 導電体として非多孔質金属鉛 ($\epsilon=0$) と粒径 $15\sim 20\mu\text{m}$ の微粒子鉛の圧縮成形体 ($\epsilon=0.4$) について X 線強度を測定比較した結果を図 8 に示す。 $\epsilon=0$ に比べ $\epsilon=0.4$ の相対強度 k_{pb} は 5% ほど小さく細孔による影響の無視できな

*4 多孔質空間率が増すと密度が小さくなり、質量吸収係数が減少することにより、電子線侵入深さ、吸収効果に大きく影響を及ぼす。

*5
いことを示す。

3・2・5 ビーム電流と吸収電流 鉛ならびにW,

Fig. 8. Relative intensity vs. ϵ (Pb).

Fig. 9. Beam cur. vs. absorbed cur. (Parentheses which was marked on a symbol in this figure showed to be unstable state in the condition.).

SMの吸収電流 i_a とビーム電流 i_b との関係は Fig. 9 に示す。図中 () のついた SM の低温焼成物は、吸収電流が一定とならず帯電を起こしていると考えられる不安定試料であり、ビーム電流に対して吸収電流が著しく小さくなっており定量分析の不可能な試料である。() のついていない酸化物および鉛にはビーム径に無関係に直線関係が認められた。鉛が酸化物より傾きが小さいのは酸化物より平均原子番号が大きく反射電子となる割合が大きいかからと考えられる。

3・2・6 Bence and Albee 法による補正值

Table II に各試料中の2元素のみを測定しBA法による補正を行った結果を示す。 ϵ が小さい(焼成温度が高い)ほど $\sum C_j$ が1.0に近い良好な結果を得るが、 D_b による補正結果に対する影響は明りょうにはあらわれなかった。さらにTable III にビーム径10 μm , ビーム電流15~18 nA で数元素に対して補正を行った結果を示す。この結果もTable II で示したものと同様の結果を示した。

4 結 言

(1) 単一成分、二成分の多孔質構造をもつ物質では、空間率 ϵ が定量分析に大きく影響する。

(2) 空間率 ϵ の小さい安定物質では吸収電流 i_a とビーム電流 i_b の間に直線関係が得られるが、 ϵ が大きく双峰性細孔分布を有する物質においては、この関係は得られず帯電しやすいため定量分析が不可能である。

Table II. Corrected composition by BA method (two components).

	t (°C)	D_b (μm)	k_{Si} (-)	C_{Si} (-)	$k_{Al,Mg}$ (-)	$C_{Al,Mg}$ (-)	$\sum k_j$ (-)	$\sum C_j$ (-)	ϵ (-)
W	500	3	0.6692	0.7139	0.0889	0.0927	0.7581	0.8066	0.4458
		10	0.6784	0.7326	0.1121	0.1167	0.7905	0.8493	
	900	3	0.6877	0.7503	0.1339	0.1394	0.8216	0.8897	0.3566
		10	0.7103	0.7800	0.1526	0.1586	0.8629	0.9386	
	1200	3	0.7726	0.8419	0.1476	0.1535	0.9202	0.9954	0.0319
		10	0.7374	0.8043	0.1431	0.1489	0.8805	0.9532	
SM	1200	3	0.3768	0.4436	0.4176	0.4704	0.7944	0.9140	0.2017
		10	0.3281	0.4197	0.4767	0.5029	0.8048	0.9226	
	1400	3	0.4378	0.5330	0.3684	0.3940	0.8062	0.9271	0.0050
		10	0.3188	0.4021	0.3954	0.4188	0.7142	0.8209	

Table III. Corrected composition by BA method (five components, beam dia.; 10 μm).

	t (°C)	k_{Si} (-)	C_{Si} (-)	k_{Al} (-)	C_{Al} (-)	k_{Mg} (-)	C_{Mg} (-)	k_{Na} (-)	C_{Na} (-)	k_K (-)	C_K (-)	$\sum k_j$ (-)	$\sum C_j$ (-)	ϵ (-)
W	500	0.6315	0.7006	0.1476	0.1548	0.0002	0.0002	0.0088	0.0124	0.0013	0.0015	0.7894	0.8695	0.4458
	900	0.7065	0.7794	0.1591	0.1658	0.0006	0.0007	0.0028	0.0020	0.0009	0.0011	0.8692	0.9498	0.3566
	1200	0.8869	0.9704	0.1726	0.1794	0.0001	0.0001	0.	0.	0.0006	0.0007	0.8869	0.9705	0.0319
SM	1200	0.3449	0.4405	0.0017	0.0025	0.4822	0.5134	0.0061	0.0080	0.0001	0.0001	0.8350	0.9645	0.2017
	1400	0.4350	0.5365	0.0024	0.0033	0.4040	0.4368	0.0111	0.0135	0.0002	0.0003	0.8527	0.9904	0.0050

*5 分析条件: 加速電圧 25 kV

(3) 空間率 ε が小さく表面の凹凸も小さい試料においては補正後の値は良好な結果を得る.

(4) 検量線法では EPMA 分析で多孔性物質の分析は困難であり, 補正計算法によるのが適当と考えられる.

試料作成ならびに測定方法に関してご指導いただきました日本電子(株)に対し, ここに謝意を表します.

使用記号

C : 質量分率濃度	(—)
D_b : ビーム径	(μm)
h : プランク定数 6.625×10^{-34}	($\text{J} \cdot \text{sec}$)
i_a : 吸収電流	(nA)
i_b : ビーム電流	(nA)
I° : 試料内で発生する一次特性 X 線強度	(cps)
I : 測定された特性 X 線強度	(cps)

k : 相対強度 (—)

α : Albee の α 係数 (—)

ε : 空間率 (—)

ν : 特性 X 線周波数 (Hz)

添 字

j : 成分 j の酸化物

S : 標準試料

U : 未知試料

(昭和54年11月7日 第16回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 青木宏一, 沢谷 精, 製鉄研究, **254**, 6396 (1966).
- 2) Bence, A. E., and A. L. Albee, J. Geol., **76**, 382 (1966).
- 3) 日本電子(株)提供資料