

## エネルギー分散型X線分析装置による造岩鉱物の定量分析

平山 恭之・福岡 正人

広島大学総合科学部

### Quantitative Energy-Dispersive X-Ray microanalysis of rock-forming minerals

Yasuyuki HIRAYAMA and Masato FUKUOKA

*Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University*

#### Abstract

Quantitative chemical analysis of rock-forming minerals was tried by using the EDX type EPMA - an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX: Philips EDAX DX-4) with a scanning electron microscope (SEM: JEOL JSM-5400) - in Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University. The accuracy of analytical data is almost agree with those by the reference methods of wave-length dispersive X-ray microanalysis using WDX type EPMA and the recommended values for elements with more than 1 wt%. On the other hand, the standard deviation of the measurements for elements with more than 0.5 wt% is two times as much as that by the WDX type EPMA. These results are concordant with previous studies using different EDX type EPMA's. It can be synthetically concluded that our EDX type EPMA has accuracy and precision enough for practical usage on analysis of major elements in rock-forming minerals.

**Key words :** EDX, EPMA, X-ray, rock-forming mineral, chemical analysis

#### 1. はじめに

EPMA (Electron Probe Micro Analyser) による化学分析法は、造岩鉱物の化学組成を決定するために広く用いられている。この方法は測定試料に電子線を照射し、その励起の結果得られた特性X線の強度を利用するものであり、数 $\mu\text{m}$ 程度の微小領域を短時間のうちに化学分析ができるという優れた特徴を持っている。

EPMAには波長分散型 (WDX) とエネルギー分散型 (EDX) の二つの方法がある。WDXは1960年代から広く利用されるようになり、現在、造岩鉱物の化学分析をなすにあたり、正確な定量値を得る一般的な方法として確立している。一方、EDXの造岩鉱物の化学組成の定量への応用は日本では1980年代より始まった。EDXを用いた分析方法や分析例については、Mori & Kanehira (1984)、武蔵野 (1986)、赤坂ほか (1988)、藤野・板谷 (1992)、Yokoyama et al. (1993)、木村 (1994) などの報告がある。EDXはWDXと比べ分解能が一桁劣るため、微量濃度の元素の分析には困難な点を持つものの、以下のような有利な特徴を持っている。多元素を同時分析できるため短時間での測

定が可能である。また、分析に必要な照射電流が小さく、そのため照射電子線の径をより小さくし、測定範囲を絞ることができる。同様の理由で、試料に対する電子線損傷の可能性が低い、あるいは損傷領域を小さくできる。以上のように、EDXは造岩鉱物の化学組成の定量に有用であると考えられる。しかしながら、EDXによる定量分析では、測定条件、EDX装置の機種、そして定量値の計算に利用するコンピュータープログラムの特徴や設定などの各種の条件によって、分析値の正確さや精度、検出限界は大きく異なってくる。従って、EDXによって分析された定量値を論文等で利用する際、使用したEDX分析システムと使用時の条件下における化学分析値の正確さと精度、検出限界を明らかにし、その条件下で得られた分析値がどの程度の信頼性を持つのかを前もって公表しておく必要がある。

広島大学総合科学部には、日本電子製の走査型電子顕微鏡JSM5400とフィリップス社製のX線検出器およびデータ解析部であるEDAX DX-4の組み合わせからなるEDX分析システムが設置されている。本論は、自然界に一般に存在する数種の造岩鉱物の化学組成の定量分析をおこない、このEDX分析システムにおける造岩鉱物の主要元素の化学分析の正確さと精度および検出限界を明らかにすることを目的とした。

## 2. 本EDX分析システムにおける定量分析の概要

EDXを用いた分析システムではスペクトルの処理や定量値の計算の方法は機種によって様々に異なっており、また、同一の機種においても設定によって分析の正確さや精度に違いが生じる。従って、EDXを用いて得られる化学分析の正確さや精度を検討するためには、解析に使用するコンピュータープログラムの特徴と測定時の設定についての詳細を明示する必要がある。以下に、EDXによる定量分析の概要と、本システムに付属するプログラムの特徴および本論で採用した設定について述べる。

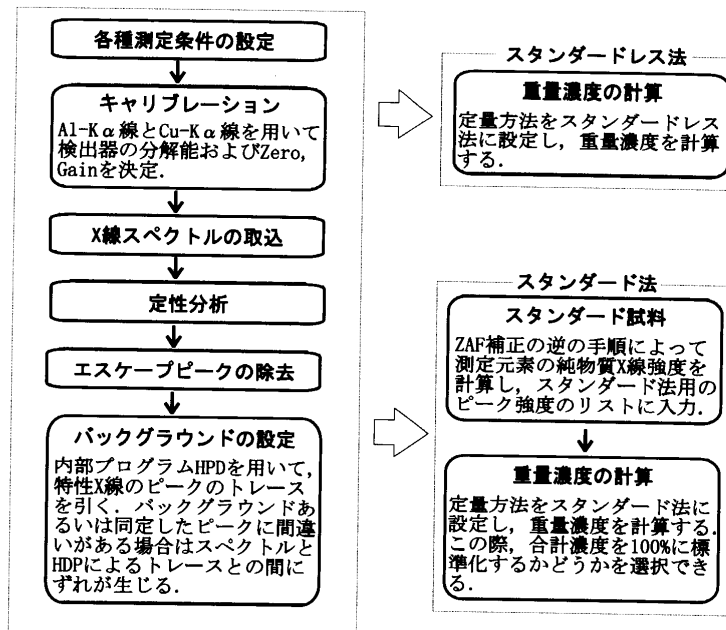


図1. 簡略化したeDX-ZAFによる分析手順

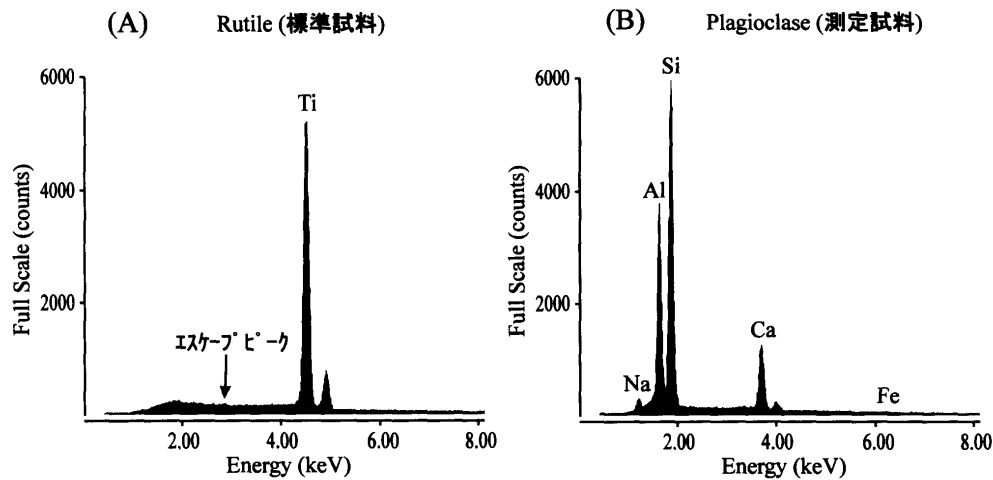


図2. EDXで取り込まれたX線スペクトル

- (A): 標準試料として取り込んだMINM25-53中のrutileのスペクトル。Tiによるエスケープピークの存在が確認できる。  
 (B): 測定試料であるplagioclaseのスペクトル。AlとSiのピークが重複している。

試料に電子線を照射すると様々なX線が発生するが、EDXによる化学組成の定量には特性X線(主として $K\alpha$ 線)を利用する。EDAX DX-4では、化学組成の定性・定量分析のために用意されているeDX-ZAF(本システムではVer.2.20を使用)というプログラムを利用する(図1、2)。このプログラムの操作により電子線の照射によって発生した特性X線をスペクトルとして取り込み(図2)、解析することで化学組成の定量分析をおこなう。eDX-ZAFを用いた簡略化した定性・定量分析の手順を図1に示す。eDX-ZAFでは、標準試料を用いるスタンダード法とあらかじめプログラム内に記録されたピーク強度を用いたスタンダードレス法とがあるが、後者は造岩鉱物などの酸化物の定量には適さない。本論ではスタンダード法で100%に標準化しない設定で定量分析をおこなった。

#### A. 特性X線以外のピークの処理

EDXではSi(Li)検出器の特性により、エスケープピークやサムピークと呼ばれる特性X線以外のピークが形成される(合志・佐藤, 1989; Reed, 1993)。前者は入射した特性X線が検出器のSiの蛍光X線を発生させた後、その蛍光X線が検出器外に逃散した場合に現れるピークであり、その際に入射した特性X線より1.74keV低エネルギー側に生じる(図2)。後者は二種類の特性X線が同時に検出器に入射し、それらが加算されたエネルギー位置に現れるピークである。エスケープピークはeDX-ZAFプログラムの内部処理で除去し、本来のピークの位置に付加した。サムピークは分析に際し無視できる強度でしか発生しないため、特に処理は施していない(Mori & Kanehira, 1984; Reed, 1993)。

#### B. バックグラウンドと重複ピークの分離

Si(Li)検出器から取り込まれたX線スペクトルは化学分析に利用する特性X線とバックグラウンドとして現れる連続X線を合計したものとなっている。eDX-ZAFではスペクトル中のバックグラウンド領域を決めるために、オートモードとマニュアルモードの処理が用意されている。しかしながら、オートモードで決められたバックグラウンドはSiよりも低エネルギー側の実際のバックグラウンド

との一致が悪く、実際の使用には耐え得ないため、本論ではマニュアルモードを採用した。EDXで検出される特性X線のピークにおいては、その形状がincomplete charge collectionのため低エネルギー側に尾を引き、ガウス曲線から外れることが知られている (Mori & Kanehira, 1984; 武蔵野, 1986; Scott et al., 1995)。このことはSiよりも低エネルギーの位置に特性X線を持つ元素の定量値に誤差を生む原因となる。Mori & Kanehira(1984)や武蔵野(1986)は定量値の計算前にこの低エネルギー側の尾部をスペクトルから除去する方法でこの問題を回避した。eDX-ZAF上ではこのような処理をおこなうことは不可能であり、また、本EDX装置で得られるスペクトルでは低エネルギー側の尾部は非常に小さい。以上の理由から、現時点では、この低エネルギー側の尾部をバックグラウンドに含めてバックグラウンドの領域を指定し、eDX-ZAFの内部プログラムHPDで引いた特性X線のガウス曲線によるピークトレースと実際のスペクトルとが一致するようにバックグラウンドを設定している。

重複ピークの分離はeDX-ZAFの内部処理でおこなわれる。重複領域でのあるピークのカウント数とその本来のカウント数との比はピークの位置、該当ピークのエネルギー領域、ガウスピーク標準偏差などに依存し、組成には依存しない。eDX-ZAFではこれを利用し、重複ピークの分離をおこなっている。ただし、この方法では、分離する元素のピークのうち遷移の異なるピークのひとつに重複が生じていない必要がある。

### C. ZAF補正計算

試料中に含まれる元素の濃度は測定された特性X線の強度と標準試料から得られた同元素の純物質X線強度との比から得られる。しかしながら、実際には両者の関係は正確な比例関係にあるわけではなく、原子番号効果の補正 (Z補正)、吸収効果の補正 (A補正)、蛍光励起効果の補正 (F補正)の3つの補正をおこなってはじめて正しい分析値を得ることができる。従って、未知試料中に含まれる元素AのZAF補正後の重量濃度を $C_A$ 、補正前の重量濃度を $K_A$ 、前述の各補正係数をZ、A、Fとすると、 $C_A = K_A \cdot (Z \cdot A \cdot F)_A$ となる。eDX-ZAFでは、該当元素の重量濃度100%のピーク強度と測定された特性X線強度の比から第一近似濃度を計算し、その値からZ、A、Fの各補正係数を計算し、これらの補正係数から第二次近似濃度を求める。更に同じ作業を繰り返して重量濃度の計算値を収束させ、最終的には第四次近似濃度を求めてそれを最終的な定量値とするようになっている。

### 3. 分析条件

走査型電子顕微鏡の加速電圧は15kVとし、照射電流は500pA程度とした (表1)。標準試料のスペクトルの取込み時の電流の変動は0.5%以内で、測定試料の取込み時も含めて1%以内の条件下で測定をおこなった。照射電流は鏡筒下部に取りつけられているファラデーカップで1ポイントの測定ごとに変動をチェックした。測定時間は検出器の不感時間による数え落しを補正したライブタイムで100秒とした。測定はスポットモードでおこなったが、その際の電子線径は、電子線の照射跡から判断して0.5 $\mu\text{m}$ 以下である。作動距離は20mmとしたが、走査型電子顕微鏡では作動距離を正確に測定する方法がないため、これを一定に保つことは難しい。しかも、EDXの検出器で集められる全体のX線強度は作動距離によって変化するため、その変動は測定誤差の一因となる可能性がある。木村(1994)は作動距離を一定に保持するため、試料台の昇降によって焦点合せをし、作動距離を一定に保つ方法を取った。本論においてもこの方法を採用した。X線検出器はSi(Li)半導体検出器であり、X線の取出し角が44.43度の条件で測定をおこなった。この装置の分解能 (Mn-K $\alpha$ 線に対する半値幅) は140+/-1eV程度である。

標準試料にはASTIMEX SCIENTIFIC LIMITED社製のMINM25-53を使用した。各元素の純物質

表1. EDXおよびWDXの測定条件と使用した標準試料

	EDX	WDX
加速電圧	15kV	15kV
照射電流	$5 \times 10^{-10} \text{A}$	$1.2 \times 10^{-8} \text{A}$
電子線径	0.5 $\mu\text{m}$ 以下	5 $\mu\text{m}$
<b>標準試料</b>		
Si	albite	wollastonite
Ti	rutile	TiO <sub>2</sub>
Al	plagioclase	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe	hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mn	rhodonite	MnO
Mg	olivine	MgO
Ca	diopside	wollastonite
Na	albite	albite
K	sanidine	K-feldspar

EDXの標準試料はASTIMEX SCIENTIFIC LIMITED社製のMINM25-53であり、全て天然鉱物である。WDXのものは全て合成物である。

X線強度を得るために使用した鉱物は表1に示している。これらの標準試料から得られるX線スペクトルを、前述したZAF補正の逆の手順を用いて処理し、各元素の純物質X強度を求め、これを定量に使用した。測定試料としては、福島県石川郡産の電気石花崗岩に含まれる muscovite と garnet、および山口県阿武郡産のハンレイ岩中の plagioclase、pyroxene、ilmenite を用意した。これらの鉱物は広島大学機器分析センターのWDXを用いて化学組成を定量しており、本EDX分析システムによる分析値の正確さの検討対象とした。WDXによる分析に用いた標準試料および測定条件は表1に記載してある。また、MINM25-53に含まれる試料のうち、標準試料として使用しなかった almandine garnet および kaersutite、bustamite の測定をおこない、その推奨値との比較もおこなった。以上の鉱物には造岩鉱物における主要9元素が様々な濃度で含まれており、化学組成が比較的均一であるので、本EDXシステムの正確さと精度を調べるのに適した測定試料である。標準試料および測定試料はダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨した後、炭素蒸着を施して導電性を取った。

#### 4. 分析結果および考察

本論で得られたEDXによる分析結果を表2、3に示す。これらの表には、WDXによる分析結果あるいはASTIMEX SCIENTIFIC LIMITED社によるMINM25-53の推奨値を併記している。分析は直線上に20mm程度の間隔で5ポイントおこない、その平均値を採用した (plagioclaseのみ4ポイント)。

分析の正確さを検討するため、WDXの分析値およびMINM25-53の推奨値に対するEDXの分析値の誤差の絶対値と、WDXの分析値およびMINM25-53の推奨値の重量濃度との間の関係を示すグラフを作成した (図3)。30wt%以上の重量濃度を持つ分析値では分析誤差はほぼ1%以内であり、3-30wt%の分析値に対して3%以内、1-3wt%の分析値に対して10%以内、1wt%以下の分析値では更に誤差が大きくなっているのが分かる。重量濃度が0.2wt%より少ない元素は検出がほぼ不可能であった。

元素別に見ると、Kより低エネルギー側の元素についてはEDXの分析値はWDXの分析値および標準分析値と非常に近い値を示している (表2、3)。EDXでケイ酸塩鉱物を分析する場合、分解能がWDXに比べ劣るため、Na、Mg、Al、Siなどの軽元素領域では特性X線のピークの重複が起こ

表2. EDXおよびWDXによるハンレイ岩と電気石花崗岩に含まれる鉱物の分析結果

wt%	ilmenite				plagioclase			
	EDX	WDX	*	**	EDX	WDX	*	**
SiO <sub>2</sub>	n.d.	0.01 (.01)	—	—	52.05 (.37)	52.19 (.19)	-0.3	0.7
TiO <sub>2</sub>	50.91 (.56)	50.19 (.39)	1.4	1.1	n.d.	0.04 (.01)	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	0.03 (.01)	—	—	29.23 (.26)	28.92 (.31)	1.0	0.9
FeO	47.76 (.30)	47.28 (.29)	1.0	0.6	0.43 (.09)	0.53 (.10)	-19	21
MnO	0.75 (.11)	0.80 (.07)	-6.4	15	n.d.	0.03 (.03)	—	—
MgO	0.39 (.22)	0.43 (.03)	-8.1	56	n.d.	0.04 (.02)	—	—
CaO	n.d.	0.01 (.01)	—	—	12.85 (.33)	12.61 (.35)	1.9	2.6
Na <sub>2</sub> O	n.d.	0.02 (.01)	—	—	4.15 (.22)	4.24 (.14)	-2.3	5.3
K <sub>2</sub> O	n.d.	0.01 (.01)	—	—	0.24 (.02)	0.24 (.04)	1.8	8.3
Total	99.81 (.54)	98.77 (.55)	1.1	0.5	98.94 (.31)	98.83 (.22)	0.1	0.3

wt%	pyroxene				muscovite			
	EDX	WDX	*	**	EDX	WDX	*	**
SiO <sub>2</sub>	52.22 (.35)	52.40 (.22)	-0.3	0.7	45.19 (.42)	45.57 (.11)	-0.8	0.9
TiO <sub>2</sub>	0.28 (.11)	0.23 (.01)	23	39	0.23 (.15)	0.21 (.03)	9.4	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.21 (.05)	1.13 (.11)	6.8	4.1	34.72 (.23)	34.79 (.20)	-0.2	0.7
FeO	21.98 (.18)	21.34 (.27)	3.0	0.8	2.63 (.14)	2.54 (.10)	3.7	5.3
MnO	0.46 (.14)	0.50 (.09)	-6.3	30	n.d.	0.04 (.03)	—	—
MgO	20.90 (.16)	21.38 (.13)	-2.2	0.8	n.d.	0.14 (.01)	—	—
CaO	2.25 (.32)	2.08 (.11)	8.0	14	n.d.	0.01 (.01)	—	—
Na <sub>2</sub> O	n.d.	0.02 (.01)	—	—	0.63 (.15)	0.73 (.05)	-15	24
K <sub>2</sub> O	n.d.	0.01 (.01)	—	—	10.19 (.13)	10.24 (.23)	-0.4	1.3
Total	99.31 (.46)	99.08 (.18)	0.2	0.5	93.59 (.89)	94.27 (.54)	-0.7	1.0

wt%	garnet			
	EDX	WDX	*	**
SiO <sub>2</sub>	36.12 (.26)	36.49 (.16)	-1.0	0.7
TiO <sub>2</sub>	n.d.	0.11 (.04)	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.71 (.18)	20.54 (.27)	-4.0	0.9
FeO	25.78 (.27)	25.35 (.31)	1.7	1.0
MnO	17.48 (.29)	16.49 (.34)	6.0	1.7
MgO	0.24 (.12)	0.22 (.01)	5.2	51
CaO	0.30 (.10)	0.30 (.03)	3.0	33
Na <sub>2</sub> O	n.d.	0.03 (.03)	—	—
K <sub>2</sub> O	n.d.	0.01 (.01)	—	—
Total	99.64 (.87)	99.54 (.39)	0.1	0.9

Feは全てがFeOであると仮定し、重量濃度を計算している。( )内は標準偏差の値を示す。\*はWDXに対するEDXの測定誤差であり、\*\*はEDXにおける相対標準偏差である。

\* =  $100 \times (\text{EDX分析値} - \text{WDX分析値}) / \text{WDX分析値}$

\*\* =  $100 \times (\text{標準偏差} / \text{分析値})$

n.d.: 検出不可

表3. EDXによるASTIMEX SCIENTIFIC LIMITED社製 MINM25-53の分析結果

wt%	almandine garnet				bustamite			
	EDX	recom	*	**	EDX	recom	*	**
SiO <sub>2</sub>	39.06 (.29)	39.19	-0.3	0.7	48.38 (.17)	48.1	0.7	0.4
TiO <sub>2</sub>	n.d.	n.m.	—	—	n.d.	n.m.	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.39 (.11)	22.05	-3.0	0.5	n.d.	n.m.	—	—
FeO	23.41 (.19)	23.27	0.6	0.8	8.00 (.10)	8.1	-1.5	1.2
MnO	0.78 (.11)	0.59	33	14	24.96 (.31)	24.3	2.7	1.2
MgO	10.57 (.15)	10.70	-1.2	1.4	0.12 (.10)	0.2	-44	81
CaO	4.09 (.04)	4.20	-2.7	1.0	18.74 (.11)	19.0	-1.2	0.6
Na <sub>2</sub> O	n.d.	n.m.	—	—	n.d.	0.1	—	—
K <sub>2</sub> O	n.d.	n.m.	—	—	n.d.	0.1	—	—
Total	99.30 (.54)	100.00	-0.7	0.5	100.22 (.45)	99.8	0.4	0.4

wt%	kaersutite			
	EDX	recom	*	**
SiO <sub>2</sub>	39.87 (.30)	40.09	-0.6	0.8
TiO <sub>2</sub>	5.07 (.25)	5.04	0.6	4.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.24 (.09)	12.36	-0.9	0.7
FeO	11.60 (.22)	12.23	-5.1	1.9
MnO	0.44 (.06)	0.18	143	14
MgO	12.65 (.21)	12.55	0.8	1.7
CaO	11.44 (.15)	11.56	-1.0	1.3
Na <sub>2</sub> O	2.45 (.19)	2.44	0.3	7.8
K <sub>2</sub> O	1.22 (.05)	1.17	4.3	4.1
Total	96.98 (.38)	97.62	-0.7	0.4

Feは全てがFeOであると仮定し、重量濃度を計算している。( )内は標準偏差の値を示す。\*はMINM25-53の推奨値に対するEDXの測定誤差であり、\*\*はEDXにおける相対標準偏差である。

recom: ASTIMEX SCIENTIFIC LIMITED社によるMINM25-53の推奨値

\* =  $100 \times (\text{EDX分析値} - \text{recom}) / \text{recom}$

\*\* =  $100 \times (\text{標準偏差} / \text{分析値})$

n.d.: 検出不可

n.m.: 記載なし

りやすいことが問題となる。また、これらのピークの重複が起こる軽元素領域では、更に、incomplete charge collectionによってピークの低エネルギー側に尾部が生じることが分析誤差の原因となるとする報告がある (Mori & Kanehira, 1984; 武蔵野, 1986)。この低エネルギー側の尾部の大きさはピークの強度に比例するが、その比率は個々の検出器によって大きく異なる (Scott et al., 1995)。軽元素領域のEDXによる分析には以上のような問題があるが、本論の分析値および特性X線のピークの形態から判断して、incomplete charge collectionの影響は本EDX分析システムでは特に考慮する必要はないと判断され、また、バックグラウンドの設定や重複ピークの分離についても大きな問題はないと考えられる。Ti、Mn、Feなどの重元素領域については、軽元素領域に比べ、EDXとWDXの分析値および標準分析値とのずれがやや大きくなる場合がある。TiO<sub>2</sub>、FeOについてはほぼ満足できる分析値であるが、MnOについては多くの試料でWDXの分析値および標準

分析値より大きな値が出ている。特に、電気石花崗岩中のgarnetに含まれるMnOのEDXの分析値はWDXのものに比べ1wt%ほど大きく、6%の誤差がでている。また、kaersutiteに含まれるMnOの誤差は、MINM25-53の推奨値が0.18%と少なく誤差の出やすい濃度領域ではあるのだが、143%という非常に大きなものである。これらの原因は現状では不明であるが、標準試料の選択に問題があるのかのかもしれない。Mnの分析に関しては、今後、更に検討を進める必要がある。

分析の精度は分析値の標準偏差から検討することができる。従って、EDXによる分析の精度を知るため、重量濃度に対する標準偏差の割合である相対標準偏差を求めた(表2、3)。重量濃度が1wt%以上の分析値では、この値は殆どが2%以内に収まっ

ている。例外は、plagioclaseにおけるCaOとNa<sub>2</sub>O、pyroxeneにおけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaO、muscoviteにおけるFeO、そしてkaersutite中のTiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oである。plagioclase、pyroxene、muscoviteではWDXの分析値における標準偏差も同様に大きくなっているため、測定試料の不均一性を反映しているものと考えられる。kaersutiteの標準偏差が他に比べ大きくなっている理由は判断材料がないため明らかでないが、これも同様の理由であろう。以上のことから、本EDXシステムにおける1wt%以上の分析値では、相対標準偏差は2%以内であるといえる。一方、重量濃度が1%より小さい分析値では、この値はより大きくなり、0.5%より小さい分析値に対しては20%を越えるようになる。

EDXとWDXとの標準偏差を比較すると、一般にEDXはWDXよりも大きな値を示す(表2、3)。0.5wt%以上の濃度を持つ分析値では、EDXの標準偏差はWDXの標準偏差の2倍程度となっている。しかしながら、0.5wt%よりも小さな濃度の分析値ではEDXの標準偏差はWDXに比べ非常に大きくなっている。この原因としては以下の事項が考えられる。一つはEDXとWDXの測定領域の面積の違いである。WDXによる分析では5 $\mu$ mの径を持つ電子線で測定しているのに対し、EDXの電子線の径は0.5 $\mu$ m以下であり、このためEDXの分析値に対して試料の不均質性が反映されている可能性がある。もう一つの原因としては、EDXによる分析では、低濃度の元素の特性X線のピークとバックグラウンドの持つノイズとの識別が困難になるため、分析誤差が出やすくなることが考えられる。前者については、測定時の電子線照射をスポットモードでおこなわずに制限面積内を走査させ、測定面積を広げることで試料の不均質さによる影響を除くことができる。後者については、取り込む総X線量を大きくすることでバックグラウンドのノイズを低減することが可能である。その実現のためには照射電流を大きくする方法と測定時間を伸ばす方法とがある。しかしながら、照射電流を大きくするとSi(Li)検出器の不感時間を増加させることになり、より大きなX線の数え落としの補正を必要とすることになる。一方、測定時間を伸ばすことは全体の分析時間を長くすることになり、定量分析において非常に重要な照射電流の定常性を維持することが難しくなるという問題がある。

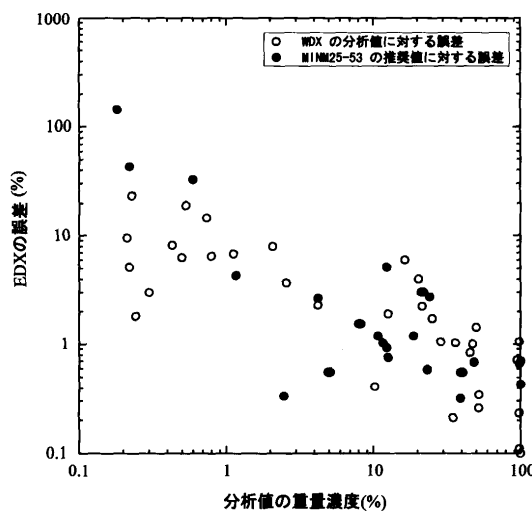


図3. EDX分析値の誤差とWDX分析値およびMINM25-53推奨値との関係



照射電流を長時間安定させることが可能なのであれば、測定時間を伸ばすことを選択するのが現実的であろう。eDX-ZAFでは照射電流の変動に対して補正をおこなうことが可能となっているが、この補正によって計算された分析値の正確さや精度については検討していない。

EDXによる造岩鉱物の化学組成の測定例としては、Mori & Kanehira (1984)、武蔵野 (1986)、赤坂ほか (1988)、藤野・板谷 (1992)、Yokoyama et al. (1993) などがある。本論の分析結果はこれらの他の機種種のEDXによる分析結果とほぼ同等の正確さ、精度を持っている。例えば、Mori & Kanehira (1984) の報告では、EDXによる分析値と湿式分析値との間の正確さは、50wt%の分析値に対し1%、5wt%で3%、0.5wt%で10%であり、前述した本EDXシステムにおける正確さとほぼ一致している。また、Mori & Kanehira (1984)、武蔵野 (1986) はEDXの標準偏差がWDXの2倍程度であることを報告しており、本論の結果と調和的である。

以上のように、本EDX分析システムは本論で採用した各種の条件下において、WDXに比べ分析精度はやや劣るものの、これまでに報告されてきた他のEDXシステムと同等の正確さと精度を持っていることが明らかとなった。重量濃度で3wt%以上の元素に対する分析誤差が3%以内であり、その際の相対標準偏差は2%以内であるので、数%以上の重量濃度を持つ元素の分析については満足のいく正確さと精度を持っている。また、0.2wt%以上の濃度を持つ元素が検出可能であるが、検出限界に近づくほど分析誤差は大きくなる。従って、本EDX分析システムは造岩鉱物の主要成分分析においては十分実用的であるといえる。

## 5. ま と め

本論では、広島大学総合科学部に設置されているEDX分析システムを用いて、造岩鉱物の化学組成の定量を試みた。WDXの分析値およびMINM25-53の推奨値に対する本システムの分析誤差は、30wt%以上の重量濃度を持つ分析値では1%以内、3-30wt%の重量濃度を持つ分析値では3%以内、1-3wt%の分析値では10%以内であり、1wt%以下では誤差は更に大きくなる。元素別に見るとEDXの標準偏差はWDXの標準偏差の2倍程度となっている。これらの分析の正確さと精度は、過去に報告された他のEDXシステムのものとはほぼ同じである。以上のことから、本EDX分析システムは造岩鉱物の主要成分分析において、実用上十分なものである。

## 謝 辞

WDXによる定量分析をしていただいた広島大学機器分析センターの柴田恭宏氏に感謝の意を表します。

## 引 用 文 献

- 赤坂正秀・榊原正幸・寺田省一・戸苺賢二・八木健三・石井次郎、1988、エネルギー分散型EPMA法によるケイ酸塩鉱物定量の試み。東海大学札幌教養部報、No.8,77-82.
- 藤野光裕・板谷徹丸、1992、エネルギー分散型EPMAによる珪酸塩鉱物の定量分析—岡山理科大学分析センターEMAX-2200—。Bull. Hiruzen Res. Inst., Okayama Univ. of Sci., No.18, 43-58.
- 合志陽一・佐藤公隆 編、1989、エネルギー分散型X線分析—半導体検出器の使い方。学会出版センター、日本分光学会測定法シリーズ18、229p.
- 木村純一、1994、エネルギー分散型X線マイクロアナライザーによる火山ガラスの定量化学分析。福島大学理科報告、第54号、19-31.

- Mori, T. and Kanehira, K., 1984, X-ray energy spectrometry for electron-probe analysis., *Jour. Geol. Soc. Japan*, **90**, 271-285.
- 武蔵野 実、1986、エネルギー分散型X線マイクロアナライザーにおけるスペクトラム修正と定量分析。京都教育大紀要、Ser. B, No.68, 29-44.
- Reed, S.J.B., 1993, *Electron Microprobe Analysis, 2nd ed.* Cambridge University Press, Cambridge, 326p.
- Scott, V.D., Love, G. and Reed, S.J.B., 1995, *Quantitative Electron-probe Microanalysis, 2nd ed.* Ellis Horwood Limited, Cornwall, 311p.
- Yokoyama, K., Matsubara, S., Saito, Y., Tiba, T. and Kato, A., 1993, Analyses of Natural Minerals by Energy-dispersive Spectrometer. *Bull. Natn. Sci. Mus.*, Tokyo, Ser. C, 19(4),115-126.