

組成不均質な粉体試料のEDS定量分析値 相対誤差の実証的評価

平 賀 章 三

(奈良教育大学地学教室)

(昭和59年4月28日受理)

Positive Estimation of Relative Errors in EDS Quantitative Analyses of Chemically Heterogeneous Samples

Shozo HIRAGA

(Department of Earth Science, Nara University of Education, Nara 630, Japan)

(Received April 28, 1984)

Abstract

EDS quantitative analyses were carried out. Ten analysed samples are the pulverized volcanic rocks, whose silica content is in the range of 50 to 75 wt%. The relative errors were positively estimated in the analyses. The standard compositions for the estimation are the values which had been obtained through wet method. After due consideration for the values estimated in various modes of sample preparation, of spectra acquisition, and of data processing, the following are concluded.

- 1) The adequate accuracy is nearly assured even for the grain size of 100 to 150 mesh, if only the sample would be thoroughly mixed and then homogeneous.
- 2) The recommended mode of spectra acquisition is the one where a counting time is preset.
- 3) A least squares fitting method is the best mode of data processing.
- 4) When the above methods are adopted, the expected relative errors are as follows. As to Si, Al, Fe, Ca, Na and K, those are less than or equal to 5%, and about 10 and 20% for Ti and Mg respectively.

序 論

EPMA は、本来、試料微小部の化学組成を分析する装置である。しかしながら、照射電子ビームのオーダーで見て、均質な試料ばかりとは限らない。たとえば、そのような岩石試料では、一般にガラス化し均質な試料として、分析に供するのが通例である。

もし、ガラス化のステップを省略してもさしつかえないならば、かなりの便宜が与えられることになる。これは、数多の試料をルーティーンで分析する必要がある場合、とくに顕著なことである。

不均質な試料をガラス化することは、平均的組成を有する、均質な試料を得ることに他ならない。本質的な事からは、平均的組成を求めることだから、試料を、ではなく分析方法を変えて、それを可能としても同じことである。すなわち、面分析を行うことによって、平均的組成を得ることが考えられる。

一般に、不均質な試料の面分析は、ガラス化試料の点分析に比べ、精度が落ちると予想される。それでも必要な精度が保証されるならば、面分析の利点を看過するには及ばない。この点を検討するため、今回、組成不均質な粉体試料の面分析を行い、各種データ処理法ごとに、分析値相対誤差の実証的評価を試みたので報告する。

試 料

EDS 定量分析に供した試料は、湿式分析用に調整された 100~150 メッシュ程度の、火山岩の粉末10試料で、湿式分析により得られた化学組成^{1,2)}と共に、大阪府立大学総合科学部地学教室の岡本健二氏から供与されたものである。酸化物重量%で提供された化学組成をもとに、原子重量%を算出し、それを分析値相対誤差評価の、規準組成として採用した。これら各

表1 EDS 定量分析に供した試料の規準組成

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Range	dev	d/M
Si	WT%	23.42	25.80	26.50	27.35	28.75	29.17	29.68	32.73	34.17	35.14	23.42-35.14	3.58	12.2
SiO ₂	WT%	50.10	55.20	56.70	58.50	61.50	62.40	63.50	70.03	73.10	75.17	50.10-75.17	7.67	
Ti	WT%	0.52	0.49	0.44	0.49	0.43	0.41	0.38	0.21	0.24	0.06	0.06-0.52	0.14	38.4
TiO ₂	WT%	0.86	0.81	0.74	0.82	0.72	0.69	0.64	0.35	0.40	0.10	0.10-0.86	0.24	
Al	WT%	9.74	8.94	9.16	8.68	8.26	8.04	7.83	7.80	7.57	6.46	6.46-9.74	0.88	10.7
Al ₂ O ₃	WT%	18.40	16.90	17.30	16.40	15.60	15.20	14.80	14.73	14.30	12.21	12.21-18.40	1.67	
Fe	WT%	7.44	6.78	6.00	5.93	4.93	4.73	4.48	2.12	1.64	1.09	1.09-7.44	2.09	46.4
FeO	WT%	9.57	8.73	7.72	7.63	6.34	6.09	5.77	2.73	2.11	1.40	1.40-9.57	2.69	
Mg	WT%	3.81	2.95	2.42	2.44	1.86	1.81	2.07	0.34	0.43	0.05	0.05-3.81	1.15	63.4
MgO	WT%	6.31	4.89	4.02	4.05	3.09	3.00	3.43	0.57	0.71	0.08	0.08-6.31	1.91	
Ca	WT%	7.44	5.95	5.65	5.57	4.62	4.36	4.30	2.10	1.49	0.74	0.74-7.44	2.04	48.3
CaO	WT%	10.41	8.32	7.91	7.79	6.46	6.10	6.02	2.94	2.08	1.03	1.03-10.41	2.85	
Na	WT%	1.77	2.19	2.57	2.45	2.54	2.44	2.55	2.54	3.37	2.28	1.77-3.37	0.38	15.4
Na ₂ O	WT%	2.38	2.95	3.47	3.30	3.43	3.29	3.44	3.43	4.54	3.08	2.38-4.54	0.51	
K	WT%	0.50	0.42	0.59	0.80	1.10	1.22	1.23	3.05	2.01	4.23	0.42-4.23	1.18	78.1
K ₂ O	WT%	0.60	0.50	0.71	0.96	1.32	1.47	1.48	3.68	2.42	5.10	0.50-5.10	1.42	

酸化物重量%の値は、試料1・7・8・10については文献1)、他は文献2)による。

FeO 重量%の値には、Fe₂O₃ 重量%の値も加えてある。

試料の規準組成, および各元素の組成領域, 標本標準偏差, 変動係数等を, 参考のため表 1 に示しておく.

EDS 定量分析用の試料は, 1) 粉碎: 粒度の影響も検討するため, 上述の粉末10試料を, さらに数 μm 程度に粉碎したのも用意, 2) 樹脂による固定を行い, $6\text{mm}\phi\times 5\text{mm}$ のタブリットを作成, 3) ダイヤモンドペーストによる仕上研磨, 4) カーボン蒸着, 以上の手順に従って準備した.

方 法

HITACHI X-650 Electron Probe X-Ray Microanalyser, および KEVEX Micro-X 7000 Analytical Spectrometer を用いて, 前述試料のスペクトルを得た. 実験条件は, 加速電圧: 20kV , 照射電流: $200\mu\text{A}$, 分解能: $10\text{eV}/\text{ch}$, 倍率: 25, 分析モード: SAA ($3\text{mm}\times 4\text{mm}$) である. スペクトル収集モードとしては, 1) 計測時間を300秒に固定 (300S), 2) 最高ピーク 1 チャンネルあたりの計測数を 1 万に固定 (DYN1%), 3) 総計測数を40万 (400KI) あるいは 50万に固定 (500KI), 以上 3 モードを採用した.

得られたスペクトルに対し, KEVEX QUANTEX-RAY SYSTEM を用いて, 定量分析を行った. データ処理の手順は, 1) メモリーから旧データを消去, 2) ディスクからのスペクトル呼出, 3) イスケイプピークの除去, 4) AP0 (後述) 以外では, バックグラウンドスペクトルの重ね合わせ, および減算, 5) 分析元素リストの設定, 6) バックグラウンドの自動計算, および減算, 7) AP1 (後述) については, ピーク幅を 18ch に設定, 8) ANA コマンドによるスペクトル合成, およびディコンボリューション, 9) 各種モード (後述) による定量分析, 10) 次スペクトル処理のためのポジション設定, 以上である.

定量分析値を得るため, 今回検討した各種データ処理モードは, 次の 5 種である. 1) AP0: 得られたスペクトルからイスケイプピークおよびバックグラウンドを除去するだけで, 後は標準試料を用いずに, おおよその定量分析値を求める簡易分析法である. 2) AP1: 分析対象元素のピーク幅を, あらかじめ一定値に設定している点, およびバックグラウンドスペクトルを考慮している点で, AP0 と異なる. 3) ZAF: プログラム MAGIC V³⁾ により, 原子番号, 吸収および蛍光効果に対する補正を行い, かつ標準試料を用いる定量分析法である. 4) LS1: 最小二乗フィッティングによる定量分析法で, 1 次の関係式に基づいている. 5) LS2: 2 次の関係式に基づいている点で, LS1 と異なる. これら 5 種のデータ処理法の詳細を, 実際に用いたオートプログラムのリストの形で, 表 2 に示しておく.

なお, APP (AP0 および AP1) 以外のデータ処理における標準試料スペクトルには, 今回分析した試料のスペクトルそのものを転用し, その組成としては, 表 1 に示した湿式分析による原子重量%を用いた. また, 相対誤差の評価は, EDS 定量分析結果の, 規準組成に対する%誤差の絶対値で行ったが, 全体を 100% に規格化して出力されるデータ処理モードにおいては, 規準組成の総和で規格化しなおしたものを, EDS 定量分析値とした. さらに, これら APP および ZAF においては, 系統誤差の有無をも検討した.

表 2 EDS 定量分析に用いたオートプログラムのリスト

AP0	AP1	ZAF	LS1	LS2
CLR1	CLR1	CLR1	CLR1	CLR1
99	99	99	99	99
RCL	RCL	RCL	RCL	RCL
1	1	1	1	1
ESC	ESC	ESC	ESC	ESC
-	OVR	OVR	OVR	OVR
-	0	0	0	0
-	BLK	BLK	BLK	BLK
-	Y	Y	Y	Y
-		40- 75	40- 75	40- 75
-	SUB	SUB	SUB	SUB
SETEL	SETEL	SETEL	SETEL	SETEL
SETEL	SETEL	SETEL	SETEL	SETEL
NA MG AL SI K CA TI FE O	NA MG AL SI K CA TI FE O	NA MG AL SI K CA TI FE O	NA MG AL SI K CA TI FE O	NA MG AL SI K CA TI FE O
BKA	BKA	BKA	BKA	BKA
BKS	BKS	BKS	BKS	BKS
-	SETRO	-	-	-
-	18	-	-	-
ANA	ANA	ANA	ANA	ANA
ALL	ALL	ALL	ALL	ALL
		104-104	104-104	104-104
104-104		125-125	125-125	125-125
125-125		148-148	148-148	148-148
148-148	86-192	174-174	174-174	174-174
174-174	313-349	331-331	331-331	331-331
331-331	351-387	369-369	369-369	369-369
369-369	432-468	450-450	450-450	450-450
450-450	621-657	639-639	639-639	639-639
639-639				
N	N	N	N	N
Y	Y	Y	Y	Y
APP	APP	ZAF	LSQ	LSQ
-	-	ALL	ALL	ALL
-	-	*	*****	*****
-	-	*	*****	*****
-	-	*	*****	*****
-	-	*	*****	*****
-	-	*	*****	*****
-	-	*	*****	*****
-	-	*	*****	*****
-	-	*	*****	*****
SETPO	SETPO	SETPO	SETPO	SETPO
+	+	+	+	+
LOOP	LOOP	LOOP	LOOP	LOOP
ROF	ROF	ROF	ROF	ROF

-は、他モードの対応箇所におけるコマンドが、欠如していることを示す。

* 位置には、用いた標準試料スペクトルの、番号が登録されている。

結果および考察

100~150 メッシュ程度の粉体試料について評価した, EDS 定量分析値の相対誤差を, 表 3 に示す. いずれのスペクトル収集モードにおいても, 最良のデータ処理モードは, LSQ (LS1 あるいは LS2) であることが認められる. さらに, Mg および Ti の精度はやや落ちるが, 他の元素については, 数%の相対誤差を見積れば十分なこともまた認められる.

表 3 EDS 定量分析における相対誤差評価 I

	300S					DYN1%					500KI					
	AP0	AP1	ZAF	LS1	LS2	AP0	AP1	ZAF	LS1	LS2	AP0	AP1	ZAF	LS1	LS2	
Si	Mean	+ 8	4	+ 4	3	3	+ 7	4	+ 4	3	3	8	4	+ 4	3	3
	Dev	4	3	2	3	3	4	3	1	3	3	3	3	2	3	3
	D/M	48	73	40	84	83	47	76	33	89	98	40	77	41	90	94
Ti	Mean	-40	28	18	13	11	-31	24	14	12	10	-35	26	16	9	12
	Dev	22	13	14	13	9	12	9	9	15	9	16	11	10	9	12
	D/M	55	47	76	100	82	37	38	64	126	98	45	42	59	97	100
Al	Mean	7	+ 11	- 11	3	3	7	+ 11	- 11	4	4	7	+ 11	- 11	3	3
	Dev	3	5	5	2	2	4	6	5	2	2	3	5	5	2	2
	D/M	52	47	43	57	50	51	50	43	51	49	40	49	44	52	50
Fe	Mean	-37	- 40	- 14	5	6	-37	- 41	- 14	4	5	-35	- 39	- 11	5	5
	Dev	7	7	6	5	6	7	6	5	4	4	10	8	6	4	5
	D/M	19	17	42	87	90	19	15	34	88	91	27	22	57	84	87
Mg	Mean	-53	147	153	18	26	-53	141	146	40	53	-54	145	149	13	27
	Dev	27	376	395	27	52	31	377	396	85	137	29	369	382	15	52
	D/M	52	256	259	149	198	58	268	271	210	261	54	254	257	110	192
Ca	Mean	16	19	7	4	4	16	21	10	5	4	14	18	7	5	4
	Dev	5	5	5	4	3	6	14	15	8	3	4	5	5	6	3
	D/M	34	28	71	96	81	40	68	148	152	91	28	28	70	126	78
Na	Mean	-18	+ 10	6	4	4	-20	10	7	5	5	-19	11	6	4	4
	Dev	5	8	5	2	3	5	7	5	4	4	6	7	6	2	2
	D/M	29	75	82	65	69	27	65	77	76	72	32	67	97	55	49
K	Mean	3	6	11	9	5	5	5	12	5	5	16	4	12	8	5
	Dev	2	3	9	7	4	4	5	11	4	4	36	4	10	5	3
	D/M	71	56	79	86	82	69	105	96	84	75	226	79	87	66	75

+あるいは-は, 観察された系統誤差を示す.

数 μm 程度にまで粉碎した試料についての結果は, 表 4 に示す. 表 3 におけると同様の特徴が認められるが, K については, APP によるデータ処理がやや良好な結果を示した. なお, スペクトル収集モード 500KI を 400KI に変更したのは, 他のモードと比較するため, 計測時間が同程度になるよう考慮したからである.

表4 EDS 定量分析における相対誤差評価Ⅰ

	300S					DYN1%					400KI					
	AP0	AP1	ZAF	LS1	LS2	AP0	AP1	ZAF	LS1	LS2	AP0	AP1	ZAF	LS1	LS2	
Si	Mean	+ 8	4	+ 3	5	4	+ 9	4	2	5	4	+ 8	4	2	5	4
	Dev	4	3	1	4	3	4	3	1	4	2	4	3	1	4	3
	D/M	47	80	45	79	61	41	73	44	80	55	47	77	36	81	57
Ti	Mean	-33	27	14	14	9	26	29	21	14	11	29	32	19	15	11
	Dev	7	11	18	14	8	10	26	28	15	13	10	24	39	25	11
	D/M	22	43	128	95	96	41	91	132	101	121	36	76	207	164	108
Al	Mean	7	+ 11	- 10	5	5	7	+ 11	- 9	5	5	7	+ 11	- 9	5	5
	Dev	3	5	4	3	3	3	6	5	3	3	3	5	4	3	3
	D/M	47	48	45	58	65	49	51	51	62	65	50	49	51	59	65
Fe	Mean	-38	- 42	- 12	7	8	-38	- 42	- 11	7	7	-38	- 42	- 11	8	7
	Dev	6	6	5	9	10	8	6	4	8	8	5	6	4	8	9
	D/M	16	14	44	119	122	21	13	39	111	109	14	13	42	101	126
Mg	Mean	-55	139	144	57	47	-55	158	163	63	47	-55	160	178	79	79
	Dev	30	364	377	130	98	28	415	428	163	111	29	428	473	188	188
	D/M	55	261	262	227	209	52	262	263	258	238	52	268	266	238	238
Ca	Mean	14	18	7	5	4	14	18	7	5	5	16	17	7	6	5
	Dev	4	5	3	3	3	5	5	4	3	4	3	5	3	4	4
	D/M	29	29	42	59	76	39	28	57	47	81	20	30	34	65	82
Na	Mean	-20	11	+ 25	10	8	-28	11	+ 24	12	12	-20	10	+ 27	9	8
	Dev	6	8	8	7	7	26	11	12	7	7	5	6	7	7	7
	D/M	28	71	32	74	90	92	97	48	61	60	26	55	25	69	92
K	Mean	4	4	12	7	6	12	4	10	9	9	5	4	7	7	7
	Dev	3	2	10	4	3	25	3	8	5	4	2	3	5	5	4
	D/M	68	55	83	53	52	211	65	80	54	46	46	77	68	63	57

+あるいは-は、観察された系統誤差を示す。

表3および表4を比較すると、より細粒の粉体試料を用意したにもかかわらず、かならずしも精度が向上していないことを、認めざるを得ない。より細粒にしたものの、試料の攪拌が不十分で、かならずしもより均質とはならなかったのであろうか。Mg あるいは Na といった特定元素の精度が、とくに LSQ によるそれが悪化していることから、この推測はうなづけよう。

いずれのスペクトル収集モードが奨められるかを検討するため、やや乱暴ではあるが、表4に示した10試料の相対誤差平均値を用い、各データ処理モードおよび各元素について、その統計量を計算してみた。表4の値を用いたのは、上述のような弱点があるものの、同程度の計測時間という条件をより重視したためである。結果を表5に示す。

石灰岩はともかく、今回分析したような一般の岩石においては、O を別にすると Si がもっとも多く含まれている。このような試料で DYN モードを採用すると、Si 含有量の多い試料

表5 EDS 定量分析において評価された相対誤差の平均値

		AP0	AP1	ZAF	LS1	LS2	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
300S	Mean	22	32	28	14	11	5	19	7	22	88	10	15	7
	Dev	18	45	47	18	14	2	10	3	17	49	6	7	3
	D/M	80	141	167	129	126	43	51	35	80	55	61	49	45
	dev	17	42	44	17	14	2	9	2	15	44	5	7	3
	d/M	75	132	157	121	118	38	46	32	71	49	54	44	40
DYN1%	Mean	23	35	31	15	13	5	20	7	21	97	10	17	9
	Dev	17	52	54	20	14	2	7	3	17	58	6	8	3
	D/M	71	149	174	131	112	47	37	36	82	60	58	47	33
	dev	16	48	50	18	13	2	7	2	16	52	5	7	3
	d/M	67	140	163	123	104	42	33	32	74	54	52	42	30
400KI	Mean	22	35	32	17	16	5	21	7	21	110	10	15	6
	Dev	18	52	59	25	26	2	9	2	17	55	6	8	1
	D/M	80	149	182	150	162	44	43	34	81	50	56	56	24
	dev	17	49	55	24	24	2	8	2	15	49	5	7	1
	d/M	75	139	170	140	152	40	38	30	73	44	50	50	22

ほど早く計測が終了し、他元素の精度は悪くなる。また、総計測数を固定するモードにおいても、励起効率の大きな元素が多く含まれているほど、他元素の精度が悪くなること同様である。したがって、多元素同時定量を行うには、計測時間を固定するモードがもっとも無難な方法で、このことは表5の結果にも表われている。

摘 要

シリカ含有量 50~75% にわたる火山岩の粉末10試料について、EDS 定量分析を行い、湿式分析による値を規準組成として、相対誤差を実証的に評価した。各種試料調整法、スペクトル収集モード、およびデータ処理モードにおける相対誤差の評価結果を検討して、次の結論を得た。

- 1) 試料粉体を十分に混合して可能な限り均質にしさえすれば、100~150メッシュ程度の粒度でも、ほぼ満足のゆく精度が保証される。
- 2) スペクトル収集については、計測時間をプリセットするモードが望ましい。
- 3) データ処理については、最小二乗フィッティング法が最良である。
- 4) 以上の方法を採用した時に期待される相対誤差は、Si, Al, Fe, Ca, Na, K については5%以下、Ti, Mg についても、それぞれ10あるいは20%程度である。

謝 辞

大阪府立大学総合科学部地学教室の岡本健二氏には、貴重な火山岩粉末試料を、その分析値と共に提供していただいた。奈良国立文化財研究所埋蔵文化財センターの秋山隆保氏、および

高田中学校の田口一男氏には、データ処理のためのマイクロコンピューター使用を、快く許していただいた。以上の方々に、記して謝意を表す。

文 献

- 1) 岡本健二 (1977) : 私信.
- 2) OKAMOTO, K. (1979) : Geochemical study on magmatic differentiation of Asama volcano, central Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **85**, 525-535.
- 3) COLBY, J. W. (1980) : MAGIC V—A Computer Program for Quantitative Electron Excited Energy Dispersive Analysis. "QUANTEX-RAY™ Instruction Manual (2nd Ed.)", E1-E12. KEVEX Corporation, California.