

EPMA 定量補正計算における電算機プログラム

中尾真人* 太田善規** 小木曾敏三郎***
(昭和50年5月20日受理)

A Computer Program for Correctional Calculation in Quantitative Analysis Using X-Ray Microanalyzer

Masato NAKAO, Yoshinori OHTA and Toshisaburo OGISO

In quantitative analysis using X-ray microanalyzer, mass concentration is obtained by the relative X-ray intensity which is the ratio of characteristic X-ray intensity of the sample to the standard sample.

It is necessary to be corrected in order to obtain the true mass concentration, because many samples are composed of multi-elements system.

At present, several methods for calculating the corrections have been reported by a number of other authors. These methods, however, usually are complicated and time consuming.

In this paper, the measured X-ray intensity is corrected using FORTRAN computer program. The program which was developed by the present authors is possible to reduce the burden more than the ordinary calculating procedures.

The calculating method will be used widely in the future, because the source program and the various charts of physical constant are filed on the magnetic disc.

The method of Philibert's absorption correction, Poole-Thomas's atomic number correction and Reed's fluorescence correction are adapted.

1 ま え が き

X線マイクロアナライザー(以下EPMAと略記)とは極めて細く絞った電子線を試料に照射して、そこから放射される特性X線の波長と強度を測定することにより、含まれている元素の定性または定量分析をする装置である。

この装置は1949年フランスのCasting¹⁾により開発され、現在では分光結晶、検出器等の技術的進歩で超軽元素の分析も可能となり、応用範囲も拡大された。

EPMAの定量分析では検量線法による場合を除いて濃度既知(100%純元素)の標準試

* 電気工学科 技官
** 電気工学科 講師
*** 電気工学科 教授

料と未知試料の発生特性 X 線強度比から重量濃度を求める。しかし一般に未知試料の多くは多元素より構成されているので入射電子線と試料間の物理的諸効果により、発生特性 X 線強度比に変化をもたらす、このため真の重量濃度を求めるためには実測特性 X 線強度比に補正を施す必要があり、現在この補正法には多くの報告がある^{2,3,4)}。しかしこれらの補正法による計算は一般に複雑で繰り返しにより値を近似させなければならない。また各種の物理定数表をたびたび使用しなければならない等の要因があるために机上計算にたよることは面倒なことである。

そこで本論文では、補正計算に電算機を利用し、従来計算に要していた時間と労力を削減し、またデータの整理及び保管にも役立てようとするものである。

また作成したソースプログラムと各種の物理定数表をファイルしてカタログしたのでパーミットコマンドを発行することにより、数枚の実測データカードをもつだけでこれらのプログラムを自由に利用することを可能とし EPMA の分析における利用度の拡大をはかった。

なお、分析元素は最大10元素で分析 X 線は K_{α} 線のみでなく L_{α} 線も考慮してある。

2 定量補正の意義

いま同一条件下において元素 A を含む試料より発生する特性 X 線の強度を I_A^{UNK} 、標準試料より発生する特性 X 線の強度を I_A^{STD} 、とすると

$$k_A = \frac{I_A^{UNK}}{I_A^{STD}} \quad (1)$$

ここで k_A は相対 X 線強度と呼ばれる。未知試料及び標準試料中の元素 A の濃度を C_A^{UNK} 、 C_A^{STD} とすると

$$\frac{I_A^{UNK}}{I_A^{STD}} = \frac{C_A^{UNK}}{C_A^{STD}} = k_A \quad (2)$$

標準試料として100%純元素 A を用いると

$$C_A^{UNK} = k_A \quad (3)$$

となり、未知試料中の A 元素の濃度が求まる。しかし、相対 X 線強度は試料中での X 線の吸収やけい光励起等による効果を見逃しているため、真の濃度を表わしてはいない。したがって k_A に補正を施し真の濃度を求める必要がある。

補正が必要となる原因として

- 試料間の電子線挙動の差異による原子番号効果。
- 試料間の X 線吸収の度合いの違による吸収効果。
- 未知試料中の他元素の特性 X 線及び試料間の連続 X 線強度の差異によるけい光効果があり、各々原子番号補正、吸収補正、けい光補正と呼んでいる。

いま最終の補正係数を各々 G_Z (原子番号補正)、 G_{Ab} (吸収補正)、 G_F (けい光補正) とすれば、真の濃度 C と相対 X 線強度 k の関係は一般に次式で示される。

$$C = k \cdot G_Z \cdot G_{Ab} \cdot G_F \quad (4)$$

結局、補正とは各々の係数を求めることに帰着する。

以下試料中における入射電子の挙動につき略述する。

2.1 X線の物質による吸収

図1に示したように強度 I_0 の X 線が厚さ z の物質に直角に入射するとその一部は物質に吸収され強度は低下する。透過した X 線の強度を I とすれば次式によって示される。

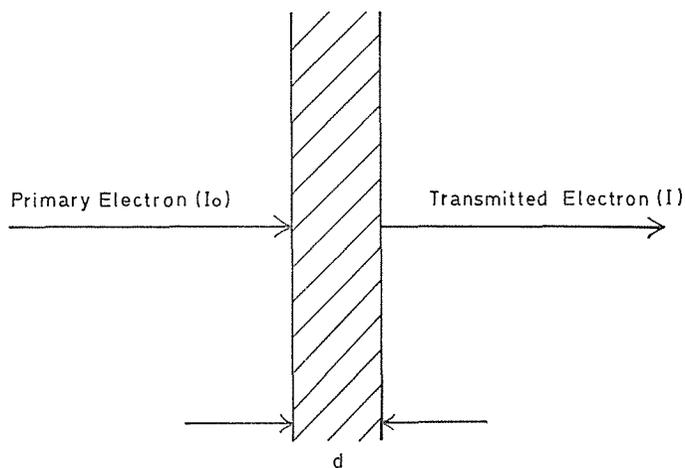


図1 X線の吸収

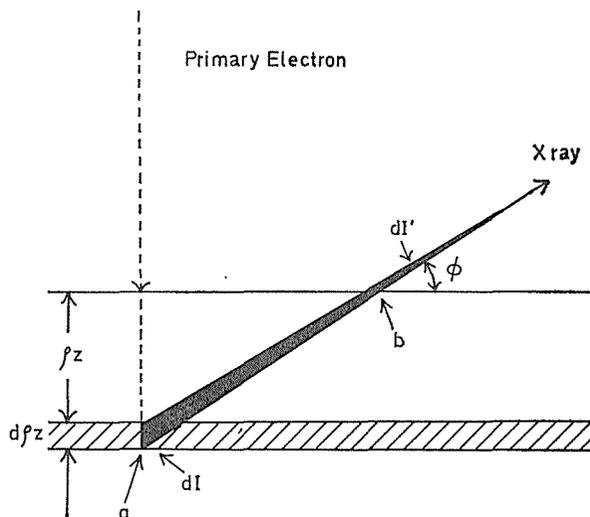


図2 X線の発生と吸収

$$I = I_0 \exp(-\mu z) \quad (5)$$

ここで μ は線吸収係数, また μ の代りに質量吸収係数 (μ/ρ) を使うと物質固有の値となり (5) 式は次のように変形される.

$$I = I_0 \exp\{-(\mu/\rho)\rho z\} \quad (6)$$

ただし, ρ は密度, ρz は質量厚さ (mass thickness), また元素が n 個で構成されている場合には次式が成立する.

$$(\mu/\rho)^n = \sum_{i=1}^n C_i (\mu/\rho)^i \quad (7)$$

ここで C_i は物質を構成する i 番目の元素の濃度で $\sum C_i = 1$ である.

図 2 は元素 A を含む試料について発生関数の様子を示したもので ρz の点における $d(\rho z)$ 層より発生した A 元素の特性 X 線強度 dI_A は試料表面上に到達する間に吸収によって弱められ, dI_A' になる. $a-b$ 間の距離は $\rho z \operatorname{cosec} \phi$ なので dI_A' は次式で示される.

$$dI_A' = dI_A \exp\{-(\mu/\rho)_A \rho z \operatorname{cosec} \phi\} \quad (8)$$

ただし ϕ は X 線取出し角, これより全測定 X 線強度は次式となる.

$$I_A' = C_A \int_0^\infty \Phi_A(\rho z) \exp(-\chi_A \rho z) d(\rho z) \equiv C_A F_A(\chi_A) \quad (9)$$

ここで $\chi_A = (\mu/\rho)_A \operatorname{cosec} \phi$, また $F_A(\chi_A)$ は $\Phi_A(\rho z)$ の Laplace 変換である.

したがって, 未知試料における元素 A の測定 X 線強度は $I_A^{UNK'} = C_A F_A^{UNK}$, また標準試料では $I_A^{STD'} = F_A^{STD}(\chi_A^{STD})$ と与えられるので C_A は次式で示される.

$$C_A = \frac{I_A^{UNK'} F_A^{STD}(\chi_A^{STD})}{I_A^{STD'} F_A^{UNK}(\chi_A^{UNK})} = k_A \frac{F_A^{STD}(\chi_A^{STD})}{F_A^{UNK}(\chi_A^{UNK})} \quad (10)$$

吸収のない場合の発生特性 X 線強度は

$$F(0) = \int_0^\infty \Phi(\rho z) d\rho z \quad (11)$$

となるので

$$f(\chi) = \frac{F(\chi)}{F(0)} \equiv \frac{I'}{I} \quad (12)$$

ただし I は測定 X 線強度, I' は発生 X 線強度とすると C_A は次式で示される.

$$C_A = \frac{f_A^{STD}(\chi_A^{STD}) F_A^{STD}(0)}{f_A^{UNK}(\chi_A^{UNK}) F_A^{UNK}(0)} \quad (13)$$

ここで $f(\chi)$ は発生 X 線強度のうち, どの程度が測定 X 線強度として現われるかを示したもので, 両試料間の吸収効果の差異を補正する係数で次式で示される.

$$G_{Ab} = \frac{f_A^{STD}(\chi_A^{STD})}{f_A^{UNK}(\chi_A^{UNK})} \quad (14)$$

また $F(0)$ は試料中で吸収の起こらない場合の発生 X 線強度を示し、含有元素の原子番号 Z に依存するので原子番号効果を補正する係数で次式で示される。

$$G_Z = \frac{F_A^{STD}(0)}{F_A^{UNK}(0)} \quad (15)$$

ここで

$$F(0) = R \int_{EK}^{E_0} \omega_{K^A} \frac{N_0}{A} \frac{Q_{K^A}}{S} dE \quad (16)$$

ただし N_0 : アボガドロ数 A : 原子量 Q_K : 単位体積中の原子数 R : 後方散乱因子
 S : 阻止能 (stopping power)

ある物質が X 線を吸収するという事は二次 X 線 (けい光 X 線) の放出があることを考えなければならない。試料中で発生する特性 X 線量は一次 X 線と二次 X 線の和で与えられるが EPMA の分析では後者の X 線はそれ程大きくない。

しかし合金等のように多元素で構成されている試料においては共存元素の特性 X 線を考慮する必要がある。

測定 X 線の総強度を I_A' とすれば次式で示される

$$I_A' = {}^{pr}I_A' + {}^{se}I_A' + {}^{fl}I_A' \quad (17)$$

ただし ${}^{pr}I_A'$: 一次 X 線強度, ${}^{se}I_A'$: 二次 X 線の強度, ${}^{fl}I_A'$: 他元素の特性 X 線に起因する二次 X 線強度。

したがってこれらの補正係数の最終形は次式で示される。

$$G_F = \frac{(1 + {}^{se}\gamma + {}^{fl}\gamma)^{STD}}{(1 + {}^{se}\gamma + {}^{fl}\gamma)^{UNK}} \quad (18)$$

ただし ${}^{se}\gamma = {}^{se}I_A' / {}^{pr}I_A'$, ${}^{fl}\gamma = {}^{fl}I_A' / {}^{pr}I_A'$ 通常標準試料としては純元素を用いるので ${}^{fl}\gamma^{STD} = 0$ である。

また連続 X 線に起因するけい光励起を無視すると次式で示される。

$$G_F = \frac{1}{(1 + {}^{fl}\gamma)^{UNK}} \quad (19)$$

3 使用した補正法

3.1 Philibert の吸収補正法²⁾

Philibert は実測相対 X 線強度 k_A から吸収補正を施した濃度 C_A を求めるために (14) 式の $f(\chi)$ を次式で示した。

$$f(\chi) = \frac{1+h}{(1+\chi/\sigma)\{1+h(1+\chi/\sigma)\}} \quad (20)$$

ただし $\chi = (\mu/\rho) \operatorname{cosec} \phi$, $\chi = \sum C_i \kappa_i$, $h = 1.2 \sum C_i \frac{A_i}{Z_i^2}$

ϕ : X線取出し角 σ : レナード定数 Z : 原子番号

多元系元素で構成される試料の質料吸収係数については (7) 式に示したが, 原子量 A および原子番号 Z についても同様に重量濃度の重み付き平均値として次式で示される

$$A^n = \sum_{i=1}^n C_i A_i \quad (21)$$

$$Z^n = \sum_{i=1}^n C_i Z_i \quad (22)$$

3.2 Poole-Thomas の原子番号補正³⁾

実測相対 X 線強度 k_A から原子番号補正を施こした濃度 C_A を求めるために (15) 式に (16) 式を代入し次式を導いた.

$$G_Z = \frac{R_A^{STD} \int_{EK(A)}^{E_0} Q_{K(A)}/S_A^{STD} dE}{R_A^{UNK} \int_{EK(A)}^{E_0} Q_{K(A)}/S_A^{UNK} dE} \quad (23)$$

ここで

$$P = \int_{EK}^{E_0} Q_K/S_A dE \quad (24)$$

とおけば (23) 式は次式で示される.

$$G_Z = \frac{R_A^{STD} P_A^{STD}}{R_A^{UNK} P_A^{UNK}} \quad (25)$$

Poole-Thomas は (24) 式の S に平均値的なものを考え, これを積分外に出し, R も加速電圧に依存しない型とし, $R = \text{Const}'/\lambda'$ とした.

したがって補正係数 G_Z は

$$G_Z = \frac{(S\lambda')^{UNK}}{(S\lambda')^{STD}} \quad (26)$$

ただし S は stopping Power, λ' は Back-scatter parameter で各々相反する特性を持っている.

3.3 Reed のけい光補正 (特性 X 線)⁴⁾

Reed は実測相対 X 線強度 k_A からけい光補正を施こした濃度 C_A を求めるために (19) 式の $f^I \gamma$ を次式で示した. ただし A を励起元素, B を被励起元素とする.

$$f^I \gamma_A = C_B J(A) D \frac{(\mu/\rho)_B^A}{(\mu/\rho)_B^{AB}} \{g(x) + g(y)\} \quad (27)$$

ここで

$$x = \{(\mu/\rho)_A^{AB}/(\mu/\rho)_B^{AB}\} \operatorname{cosec} \phi \quad (28)$$

$$g(x) = \frac{\ln(1+x)}{x}$$

$$y = \sigma/(\mu/\rho)_B^{AB} \quad (29)$$

$$g(y) = \frac{\ln(1+y)}{y}$$

$$D = \left(\frac{U_0^B - 1}{U_0^A - 1} \right)^{1.67} \quad (30)$$

ただし、 U_0 はオーバーボルテージ・レシオで励起電圧 EK と加速電圧 $E0$ の比として表わされる。

4 補正計算プログラムの概略

図3に作成したプログラムのフローダイアグラムを示す。

まず①で計算に必要な物理定数表をファイルより読み込む、ファイルの内容を次に示す。

- 1) stopping power : S
- 2) Back scatter parameter : λ'
- 3) Renard 定数 : σ
- 4) 質量吸収係数 : $(\mu/\rho)_K, (\mu/\rho)_L$
- 5) 臨界励起電圧 : EK, EL
- 6) 原子量 : A
- 7) Philibert の J の値 : $J(K), J(L)$
- 8) 臨界励起元素原子番号 : ZK', ZL'
- 9) 元素名

なおこれらの総ファイル使用容量は約 250KB, また検索はすべて原子番号 Z をキーとして行っている。

②では実測データとして標準試料及び未知試料について含有する各々の元素の特性 X 線強度, バックグラウンドの値を読み込む。

また計算上必要なデータとして加速電圧 $E0$, 原子番号 Z, 被分析元素の数 N の値及び分析に用いた特性 X 線の種別を $K\alpha$ 線なら 1, $L\alpha$ 線なら 0 として各々読み込む。

③では実測特性 X 線強度よりバックグラウンドを減算し, 次式で示される不感時間による X 線の数え落としの補正をしてから相対 X 線強度を求める

$$I = \frac{I'}{(1-\tau I')} \quad (31)$$

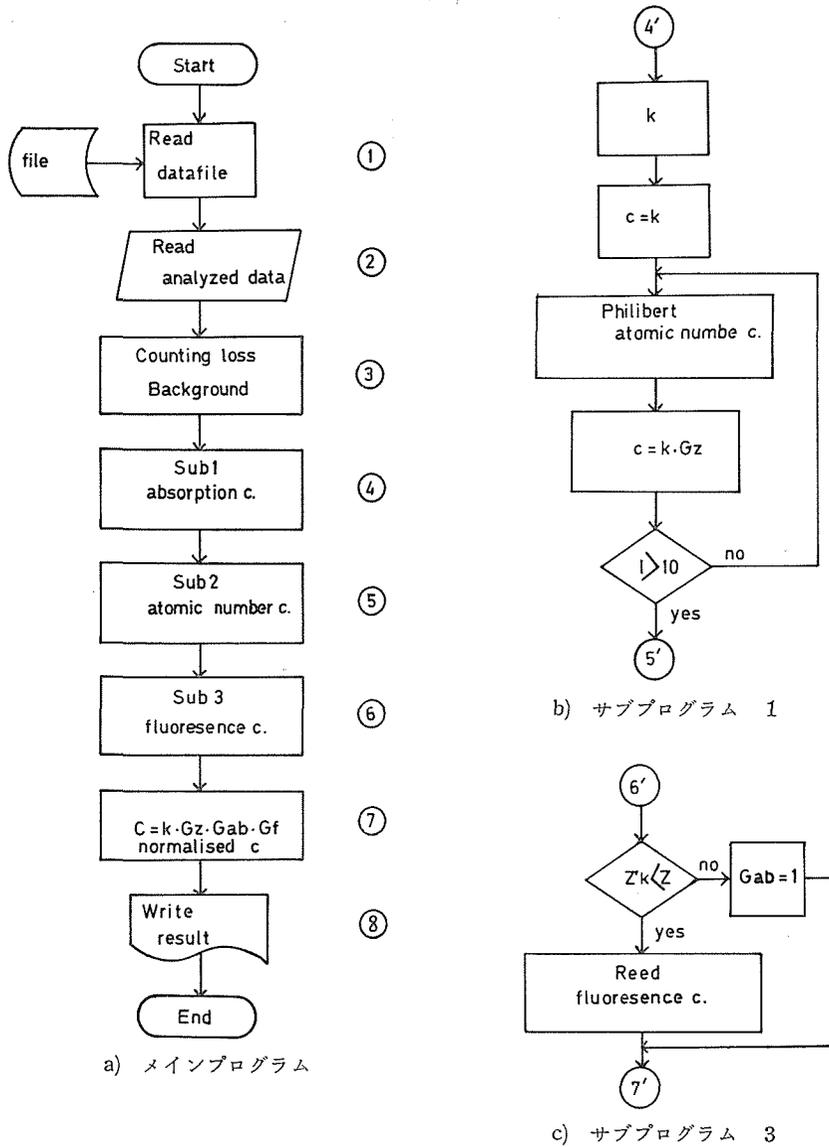


図3 補正計算フローダイアグラム

ただし I' は実測計数率, I は真の計算率, τ は分解時間で本装置では $\tau = 2.5 \mu\text{sec}$ である。

④では一般に補正係数が大きいと考えられる吸収効果について SUBROUTINE 1 で定義された Philibert の補正法を用い計算する(図3 b 参照)。

ここで補正式中の C_i の値はすべて真の濃度であり実際には分っていないので初期値と

して相対 X 線強度 k をもって代表させ逐次、近似をよくして補正係数の値に変化がなくなるまで繰り返すがここでは繰り返し回数を10回とした。

⑤では SUBROUTINE 2 で Poole-Thomas の原子番号補正計算を④と同様な方法で行う。

次に⑥では SUBROUTINE 3 で定義された Reed のけい光補正計算をするが、すでに知られているように波長の異なる X 線に対する質量吸収係数の変化は、ある波長の X 線に対して顕著であり、この波長を吸収端と呼ぶ、いま λ_i を吸収端の波長とすると加速電圧 E_0 及び励起電圧 EK が $E_0 > EK$ の条件下では $\lambda < \lambda_i$ 波長の X 線は吸収体の i 特性 X 線を発生する。

上記のことからこの補正に関しては試料中の含有元素のすべてが必ずしも補正の対象とはならず、励起可能な元素の中で原子番号の最少のもの、すなわち臨界励起元素原子番号以上の原子番号をもつ元素についてのみ補正計算をする。したがって、けい光励起されない元素の補正係数は1である。

⑦で今まで求めた補正係数から濃度 C_i を求めるが、各々の元素の濃度の総和を100%とし次式で標準化する。

$$C_{i(r)} = \frac{C_i}{\sum C_i} \times 100 \quad (32)$$

⑧で計算された各々の補正係数、濃度及び測定条件等を元素名と共に印刷する。

また一般にケミカルシフトを生ずるおそれのある元素 (K_α 線では $Z < 18$, L_α 線では $Z < 45$) についてはメッセージを出す。

なお、サブプログラム 2 はフローダイアグラムとして示していないが、サブプログラムの 1 の中味を Poole-Thomas の原子番号補正、補正係数も G_Z として各々置き換えられるので省略した。

5 計 算 例

表1に未知試料として標準試料うめ込み用ホルダー (プラス) について C_u と Z_n の分析を行った結果を示す。

表1 測定結果 (C_u, Z_n)

試料	波長 Å	加速電圧 KV	試料電流 μA	ピーク強度 C. P. S	BG C. P. S	分光結晶
C_u K_α STD	1.545	30	0.01	16813	61	LIF
C_u K_α UNK	1.545	30	0.01	10818	61	LIF
Z_n K_α STD	1.441	30	0.01	18572	120	LIF
Z_n K_α UNK	1.441	30	0.01	7093	120	LIF

研磨はアルミナ 0.05μ でバフ仕上げした。また、X線強度及びバックグラウンドの値は計数管のスケーラータイムを 10sec に選び10回の測定における算術平均をとったものである。

図4はこれらの測定結果をカードに変換した形で、1枚目のカードの2は被分析元素の数、2枚目のカードは左から各々、 C_u 、 Z_n の原子番号、標準試料及び未知試料のX線強度、バックグラウンド強度、X線の種別を示す。3枚目のカードは同様に Z_n についてのものである。4枚目のカードは加速電圧が30KVであることを示す。

また、これらの入力形式で計算機にイン・プットさせた結果を図5に示す。

重量濃度は C_u 62.7%、 Z_n 37.26%で各々補正を施さない場合に比して、 C_u 1.74%、 Z_n 0.52%の誤差が認められた。プラス中の C_u 、 Z_n などの場合には原子番号が接近し、質量吸収係数も小さいので補正係数も割合小さい。

図6はTi 44.9%、Ni 55.1%を想定した場合の計算結果である。Ti、Ni系の合金は $NiK\alpha$ 線によって $TiK\alpha$ 線がけい光励起されるが、図中の(Ni)は励起元素を示している。

6 む す び

EPMAにおける分析は非破壊的でしかもミクロンの分析が可能という特徴があるが、仮りに半定量分析といえども補正值を無視することはできない。

本論文では従来これらの補正計算に要していた時間と労力が大巾に節減された(CTIME 5 sec 以下)またデータと共に測定条件を明記することにより整理の面で有効であった。さらにソースプログラムと物理定数表をファイルしたので利用度の拡大がはかれるものと思われる。

また今後はミクロンオーダーで均一な合金標準試料(例えばNBS)を用い計算結果のチェックを行うことにより、一層精度の高い分析ができるものと思われる。

終りにのぞみ、本研究の機会を与えて下さった信州大学データステーションセンター長、本学部長の小山恒夫教授に心より感謝致します。

また本研究を始めるに当り、有益な示唆を与えて頂いた電気工学科山田一助教授、日頃御指導を頂いている電気工学科の諸先生方に深く感謝致します。

プログラム作成上、有益な御助言を頂いた情報工学科中村八東助教授ならびに電算室中村孝道技官さらに実験面で御助力頂いた機械工学科山崎隆夫技官に心より御礼申し上げます。

なお、使用したEPMAは島津製作所EMX-SM型、電算機は信州大学データステーションを経由して東大HITAC 8800/8700、プログラムはFORTRANによる。

文 献

- 1) R. Castaing, and A. Guinier: Proceedings of Conference on Electron microscopy, Delft (1949).
- 2) J. Philibert, and R. Tixier: Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), ser. 2, 1 (1968), 695.

- 3) D. M. Poole, and P. M. Thomas: *J. Inst. Met.*, **90** (1962), 228.
- 4) S. J. B. Reed: *Brit. J. Appl. Phys.*, **16** (1965), 913.
- 5) J. D. Brown: *The Electron microprobe*, (1964), 189, New York, John Wiley and Sons.
- 6) J. E. Restall: *Metallurgia*, LXXX, No. 479 (1969), 121.
- 7) 大久保, 宮下, 榊井, 徳永: 鉄と鋼, **56**(1970,) 86.
- 8) 市ノ川: 綜合報告 'X線マイクロアナライザによる定量分析' 応用物理 34(1965). P. 858~873.
- 9) 内山, 渡辺, 紀本: 'X線マイクロアナライザ' 日刊工業, 1972.