

EPMA による定量分析自動化に関連した諸問題

河内 洋佑* 奥村 公男**

Problems related to programme design for an automated electron microprobe analysis

Yosuke KAWACHI and Kimio OKUMURA

Abstract

The computer controlled electron microprobe has major advantages of speed, accuracy and easy operation. However, efficient utilisation depends very much on how the whole procedure is designed as some users in geological-mineralogical fields are not computer-oriented. Easiness in operation is essential to make it more accessible for students of these fields. A programme, which can be operated without any previous knowledge of computer programming, and is self-explanatory once it is started, is appended. The programme is written in JECASS-X, i.e., modified FOCAL, which in itself is one of the easiest conversational languages and, therefore, can be modified readily if there be a need.

The basic points of the programme design are described and discussed. They include the following:

The peak search by driving the spectrometers is done for both standards and unknowns for all elements to be analysed. It is carried out by traversing either side of the peak position located during the previous search except for the first measurements of the standards for which it is done on predetermined positions given at the onset of the analyses. For the standards, coarse scanning locates the peak and fine scanning is used to accurately set the spectrometers. For the unknowns, only fine scanning is normally used. The error in X-ray intensities due to focusing error of specimen is almost cancelled out by the peak search. Moving average method to locate the true peak top has not been used on the basis that the spectrometer can be accurately set without it and that the method takes too much time.

The peak search can be cancelled when interference due to overlapping peaks is expected and is automatically cancelled when the X-ray intensity is low and approaching noise level. In these cases the spectrometer is set to the peak position located in the previous peak search.

There is no restriction, other than the ones inherited from the construction of the probe, on the order of elements in an analysis and on the combination of spectrometer and element to be analysed. The maximum number of elements to be analysed is 15 which is enough for most purpose, and from which any combination of elements can be chosen without complicated procedure. Positions of peaks can be set easily in a self-explanatory manner and the only new data required on changing crystals are those of the new peak positions.

While peaks are being measured, any unused spectrometer can be used to check whether the beam is hitting the right spot.

Any measurements are automatically repeated with warning comment if the computer detects unusual fluctuation of counting rate.

Measurement of standards and unknowns can be repeated at any time.

Drift correction is based on Faraday cage readings on the digital micromicroammeter taken immediately before the X-ray intensity measurement.

Partial analyses are possible for feldspars, pyroxenes and olivines. Data for carbonates and

*元地質部(Yosuke KAWACHI, Present address: Geology Department, University of Otago, Dunedin, New Zealand)

**地質部

minerals with excess oxygen are corrected with appropriate α factors if it is manually designated so at the appropriate place. When additional data input such as the one just mentioned are required, a bell rings to draw the attention of the operator.

Some important ratios used in geological-mineralogical studies are calculated and printed in addition to the analytical result and cation proportions.

Standard analyses, which are done only once at the beginning, of usual nine elements take about 45 minutes and each unknown about 15 minutes including print-out time.

要 旨

コンピューター・コントロールした EPMA は、初心者にも使い易く、常に一定の精度の分析が能率的に行えるなどの特徴を持っている。だが、プログラム設計の仕方によってはかえって煩雑なものにもなり得る。その真価を十分に発揮させるためには、考慮すべき点がある。筆者らが使っている定量分析プログラムを例にして、この基本的な事項について述べる。このプログラムは、JECASS-X (FOCAL に EPMA 制御機能を加えた言語) を用いて書かれており、必要に応じて、部分変更なども容易である。

標準試料と未知試料の両方とも、分光器をステップ・スキャンし、分析元素の X 線ピークを正確にさがし、そのピーク位置で X 線強度を測定する。標準試料については、粗と精の 2 段階のピークさがしを行い、未知試料については、精だけのピークさがしを行う。他元素のピークが分析元素のピークとオーバーラップしていると予想されるときや、求めるピークの X 線強度が非常に弱く、ノイズとの区別が困難のときは、前回にさがしたときのピーク位置で測定する。このようにして正確に X 線ピーク位置を決めてから X 線強度を測定すると、焦点合わせ (試料面の高さ) の誤差に起因する測定誤差はほとんど取除かれる。

このプログラムでは最大 15 元素まで分析できる。この範囲内で分析元素の種類と総数は任意に選べる。分析に使用しない分光器があるときは、前のサイクルの測定元素のピークに合わせておき、モニターとして利用するとビームシフトなどによりビームが分析点から逸脱するのを検出することができる。試料中の不均質、電気的ノイズなどにより、異常 X 線強度が計測された場合、その旨印字され、自動的に測定を繰返す。標準試料の測定は、いつでも必要なときにできる。標準試料と未知試料の X 線測定の直前には、フェラデー・ケージで電流が測定されており、未知試料測定時のドリフトは自動的に補正される。長石、輝石およびカンラン石については、部分分析も可能である。炭酸塩鉱物や過剰の酸素を持つ鉱物についても、途中で指定すると、各々の補正が行われ

る。岩石鉱物関係でよく用いられる、Mg : Fe 比などは分析結果表に加えてある。

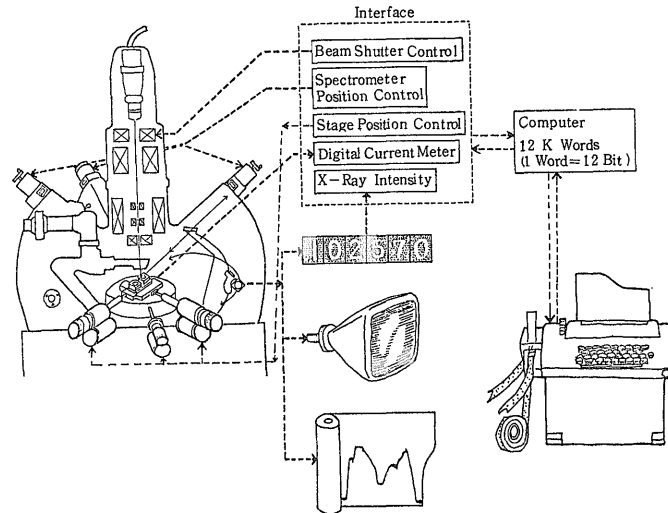
分析に要する時間は、最初に 1 回行う標準試料の測定が 9 元素で約 45 分、未知試料は結果の打出しも含めて 1 点あたり 15 分位である。

1. ま え が き

エレクトロン・マイクロプローブ・アナライザー (以下 EPMA と略す) を用いた鉱物の化学分析は、装置の普及とともに、今や少しも珍しいことではなくなった。わが国では、地質鉱物関係の研究教育機関に設置されているもののみでも既に 20 台を越えている。EPMA を用いた分析を含む研究成果についてはさておくとして、本装置使用に関連した分析技術その他の諸問題についても、最近鉱物学雑誌の特別号「EPMA による鉱物の化学組成に関する基礎的研究」(1976 年 3 月) が出て、わが国におけるその使用の実態がかなり明らかとなった。しかしながら、上記特別号をみても、コンピューターと直結した装置は、地質調査所と新潟大学の 2 機関に設置されているのみのものであって、コンピューター・コントロールが半ば常識化した諸外国での使用法からみて、高度の工業国としていささか意外の感じをまぬがれない。

コンピューター・コントロールした EPMA は、分析精度の点では、最も熟練した分析者の手動分析にまさるものではない。しかし、初心者にも使い易いこと、常に一定の精度が保証されていること、分析が迅速であること等で、手動分析よりはるかにすぐれている。すなわち筆者の一人 (Y. K.) のオタゴ大学¹⁾ における経験によれば、マスター・コースおよびドクター・コースの学生 (時には学部学生) で、EPMA 分析やコンピューターの知識の全くない者に対して、炭素蒸着を含めて数時間の訓練の後に自由に使用させて、最初からいづれも満足す

1) 使用装置は日本電子製 JXA-5A 型 (3 チャンネル) にコンピューター (DEC 社製 PDP 8/f, 16K, ただし 12K のみ使用)、インターフェース、分光器駆動、ステージ駆動、電子ビーム点滅装置、デジタル微小電流計を追加設置したものである。ただし本文にのべる理由によって、通常の定量分析にステージ駆動は使用していない。使用言語は会話型の JECASS-X (12K) (これは DEC 社の FOCAL に若干のコンピューター・コントロール用命令を加えたもの) である (第 1 図)。



第1図 システム構成の概略図

べき分析値を得ている。

コンピューター・コントロールした EPMA は国産品も市販されており、また既設 EPMA 本体に追加装置も可能である。またオンライン・コントロールによる定量分析プログラムも装置とともに供給されている。従ってコンピューター・コントロールの利点に対する理解が深まれば、今後このシステムはもっと普及するものと考えられる²⁾。

さて、コンピューター・コントロールには無人の完全自動運転のレベルのものから、操作の大半は手動で行い、コンピューターは部分的な制御だけを行うものに至る無数の変化が考えられる。それに応じて必要とする装置および制御プログラムにも多くのバリエーションが考えられる。現在地質調査所で使用中の制御システム（奥村ほか、1976）は、三次元的なステージ位置制御を含むかなり高度なものである。しかし試料上の分析位置は、コンピューター・コントロールをするしなにかかわらず手動で探さねばならないのであるから、ステージ制御の導入によって得られるメリットはさして大きいとはいえない。分光器駆動、X線測定、結果の計算および打出しだけでも、コンピューター・コントロール・システムの利点の大半を得ることができる。このために必要な装置は EPMA 本体を除けば、分光器駆動用のステップ・モーター、インターフェース、コンピューターおよびコンピューターの入出力装置（通常テライプ）である。

2) 以下の議論は波長分光型 EPMA を対象としている。エネルギー分光型 EPMA は、波長分光型よりはるかに迅速に分析が行われ、精度もひびきするといわれている (REED & WARE, 1975) が、まだあまり普及していない。

もし予算が許すならばこれに電子ビーム点滅装置（測定時以外の不必要な測定点その他の焼損を避けるため）とデジタル微小電流計（測定中のドリフト補正のため）をつけ加えるのがよい。

手動の EPMA の場合、X線データは自動あるいは手動により、パッチ処理用コンピューター入りに適した形（カードやさん孔テープ）に変えられて計算機に送られ処理されるのが通例であろう（この部分を全て卓上計算機で行うことも可能であり、かつ実際に行われているが、以下の議論からは除く）。通常計算機使用に際しては、一件ごとに若干の使用料ないし負担金が課される。オタゴ大学では、EPMA を24時間連続使用しているためもあって、コンピューターコントロール切かえの結果不要となった計算機使用料、カード・テープ等の消耗品費等だけで、数年ないし10年で初期投資分を補償することができる計算である。この際コンピューター・コントロール化によって、実際の分析時間が短縮されたこと、計算機センターでの待ち時間が全くなくなったこと、EPMA の空き時間を利用して岩石鉱物学関係の諸計算にコンピューターを使用できることなどで得られる有形無形の利益は考慮に入れていない。コンピューター・コントロール化された EPMA は甚だ高価な装置であるが、投資効果は十分にあるものといえることができるであろう。

2. コンピューター・コントロールの備えるべき条件

実際のコンピューター・コントロールには無数のバリエーションが考えられるが、現在オタゴ大学で稼働中の

定量プログラムに準拠しながら、どのような点に留意した分析手順が好ましいかを以下に考察してみたい。コンピューターの容量、演算のスピード、入出力機器の種類、使用言語等のちがいに応じて、以下の議論は若干の影響をうけるであろうが、できる限り一般性のある形できりあげたい。

まず比較のため手動の場合どのような手順で分析が行われるかを考えてみる³⁾。最初に、ある標準試料についてX線強度の最強となる分光器位置が探し出され、そこで測定が行われる。2つ以上の分光器が使用されているときは以上の手順を必要だけくりかえす。つづいて分光器位置はそのまま、未知試料のX線強度が測定される。未知試料が2つ以上あれば、つづけて測定が行われ、最後に再びもとの標準試料について測定が行われる。バックグラウンド(以下BGと略称する)はそれぞれ標準および未知試料測定の直後に測定されることもあるが、そのためには分光器を移動させねばならず、手動による分光器位置の再現性には問題があるので、一つのサイクルの終りに一括して測定する方法を用いる方が多いと思われる⁴⁾。以上が通常の測定の一サイクル⁵⁾であって、分析する全元素を測定し終るまで以上のサイクルをくりかえす。標準試料を未知試料測定の前後に測定する(サンドウィッチするという)のは、未知試料測定中における電子線強度の変動(ドリフトという)を補正するためであって、ドリフトが時間の経過とともに直線的に変化するという単純な仮定にもとづきドリフト補正が行われる。しかし電子線強度の安定性がよければ、2度目の標準試料測定をせず、ドリフト補正をしない方がよい結果が得られることもある。筆者の一人(Y.K.)の使用中の装置では、最初と最後の標準試料X線強度のちがいは、ドリフトよりも焦点あわせの誤差によるものの方が大きかった。

さて、一サイクルで測定できる元素の数は分光器の数以下であるから、通常多元素からなる珪酸塩鉱物などの場合、3ないし4回、時によってはそれ以上のサイクルが必要である。3ないし4サイクルで測定したばあい、手動では、早くても1個の測定完了に20分は必要である。ここには補正計算に必要な時間等は含まれていない。

コンピューター・コントロールの場合、測定そのものについて手動と同じ手順で行うことは可能である。しかしそうすると各サイクルごとに標準試料の測定がそう入

されるため、そのたびに未知試料の分析位置から離れねばならない。もとの分析位置の再現は、ステージ駆動の導入(JXA-5Aの場合再現性は1 μ mといわれている)によって容易に解決されるが、ステージ駆動を導入しなくても同精度の結果が得られるならば(そして実際に得られている以上は)なしで済ませたいところである。また一回の分光器設計によって多数の未知試料を測定しなければこの方法の利点はないが、そうすると全測定の終了まで多数の測定データをコンピューターに記憶させなければならない。ミニコンピューターでは自から記憶容量に限界があるので、あまり多数の未知試料をつづけて測定することはできない⁶⁾。そこで、多数の未知試料で、多くの元素を定量分析するためには、未知試料の分析位置は固定したままで分光器の位置の方をつぎつぎの元素にセットし、一通り測定を終わったところで補正計算や結果の打出しを行い、次の未知試料または標準試料へ移る方法(河内・奥村, 1972)の方が好ましいと考えられる。即ち最初測定全元素について標準試料上でピーク位置とX線強度、BG強度を求め、つづいて未知試料について測定位置を固定したまま分光器を次々と各元素にセットして、同様に測定する方法である。筆者等の経験によれば、この方法では最初の標準試料測定に一元素約5分を要する。標準試料は最初1回測定するのみで、以後試料を交換しない限り、測定をくりかえす必要はない(ただし、ファラデー・ケージとデジタル・マイクロアンメーターを用いたドリフト補正を行っている)。ドリフト補正を行わない時は、電子ビームの安定度によってはときどき標準試料の再測定が必要であるかもしれない。未知試料の測定、補正計算、結果の打出しに要する時間は、9元素につき測定の場合約15分である。ただし補正計算はBENCE and ALBEE (1968)法による(いわゆるZAF法はミニコンピューターの容量の関係で、12Kではオンライン化できない)。

この方法の精度とスピードはピーク位置をいかに早く正しく求め、そこへ分光器をセットするにかかっている。ピーク位置は試料の組成や化学結合状態によっても変化する(ケミカル・シフトという)。しかし標準試料または未知試料表面が光学顕微鏡の焦点位置、すなわちブラッグの条件を満足させる位置から上下にずれていることによっておこるみかけのピーク位置の移動の方が分析結果には重大な影響を及ぼす。即ち、河内・奥村(1972)や田崎・平野(1973)によれば、分析点が焦点位置から上下にずれるとX線強度は低下するが、最も著

3) 以下の考察では、前提として電子ビームの位置、形態の調整、安定度のチェック等はなされているものとする。

4) BG測定法については、たとえば、内山ほか(1972)を見よ。

5) 付録のプログラム中では、サイクルに当たるものをRUNと呼んでいる。

6) 筆者らの装置では、10点の未知試料について9元素までの定量ができる(奥村ほか, 1976)。

しく影響をうける分光結晶がRAPでSiK α ピークの組合せの場合、ずれが5 μm で強度は2ないし3%低下する。EPMA付属の光学顕微鏡そのものの焦点深度はおおよそ5 μm であり（因みにJXA-5Aで318倍の顕微鏡の場合の客観的焦点深度は約4 μm ）、これに眼自身の調節能力にもとづく主観的焦点深度が加わるので、総合的焦点深度はかなり大きくなる。一般的傾向として対物レンズの開口数の小さいほど、また観察者の年齢が若いほど、主観的焦点深度は大きいといわれている（田中、1971）。EPMA付属の光学顕微鏡の開口数は小さい（JXA-5Aで総合倍率318倍の光学系の対物レンズの開口数は0.4）ので、主観的焦点深度は少なくとも数 μm とみこまれ、結局総合的焦点深度は5ないし10 μm に達するであろう。また分光結晶の温度変化のみかけのピーク位置に影響を及ぼす（奥村ほか、1974）。更に求めるX線のピーク付近にエスケープ・ピークや高次線等による重なりが現われるような場合、これらを真のピークと区別しなければならぬ。一般に標準試料では標準として用いられる元素の含有量が大きく、ピークの重なりのないような物質ははじめから扱われるから、あまり問題はおきないが、未知試料の場合には誤差の原因となり得る。またピーク探しに時間がかかりすぎれば、試料表面、焼損やコンタミネーションの付着によるX線強度の変動、ドリフトの増大、ビーム照射点の移動等の問題が生じる。

以上の諸点を考慮に入れ、更に付随した実用上の諸点を考慮すると、ピーク位置設定の手順は次のように設計するのが好ましいと思われる。

3. ピーク位置設定のしかた

標準、未知両試料について、全元素のピーク探しを行うこと

奥村ほか（1974）によれば、試料の表面が焦点からある程度ずれていても、その試料位置で分光器を動かしてピーク探しを行い最高X線強度に分光器をセットすれば、得られるX線強度は、試料が正しく焦点位置にあった場合と極めて近いものを得ることができる。これが試料を固定したまま分光器の移動によって分析を行う方法の基礎をなす重要な点である。手動である標準試料について分光器位置をセットした場合、発見されたピーク位置は一般にその標準試料の位置に対するものであって、次に未知試料を焦点位置付近に持ってきたとき、一般に試料表面の高さは前の標準試料の場合と異なるであろうから、みかけのピーク位置も異なる筈である。またいくつかの異なる標準試料（即ちいくつかの異なる真の焦点位置からのズレ）に対してセットされたいくつかの分光

器位置を固定したままで、未知試料を測定すれば、一般にどのチャンネルから得られるX線強度も真の値と異なることになる。このとき未知試料を上下してある分光器についてX線強度が最大になるよう調整しても（この時試料表面が正しく焦点位置にあるとは限らない。この操作は、あるずれた試料位置で分光器の方を動かしてX線強度の最大を見つけるのと本質的に同一の操作である）、他の分光器については、X線強度は増すかもしれないし、減るかもしれない。一般にRAPを用いたSiK α 線の測定以外では、試料位置の焦点からのズレによるX線強度の低下は相対的に小さいし、またSiは珪酸塩鉱物中で最も大量に含まれる元素の一つなので、試料の上下動を行ってSiについてのX線強度の最大位置を求めて測定を行い、同時に測定される他の元素についてのピーク強度からのズレは無視されるのが通例であった。コンピューター・コントロールにより、各チャンネルごとに毎回ピークを見つける方がすぐれていることは明らかである。

ピークの重なり等干渉が予想される時は、未知試料のピーク探しをしないこと

ピークの重なり等がある場合は、未知試料についてはピーク探しをせず、標準試料か、重なりの影響のない未知試料を使って求められている既知のピーク位置に分光器がセットされることが必要である。こうしないと、時によっては重なっているピークの方が高く現われ、とんでもない分析値を得ることになる。例えばイルメナイト中のバナジウム測定に際して、V K α とTi K β が近接しているため、ピーク探しを行うとTi K β の方が強度が大きく現われることがあり、これがV K α と誤認されることがあり得る。こういう場合、焦点位置からのズレにもとづく多少の精度低下を犠牲にしても、ピーク探しをしない方がよい結果が得られる。なおTiとVの場合には、更にVを含まないTi標準試料上でみかけのVの強度を測定し補正を加える必要がある。

ピーク探しの起点として常に最新のピーク位置を用いること

分光結晶の温度変化や焦点あわせの誤りなどによって、みかけのピーク位置は常時変化している。その回の直前のピーク探しによって発見されたピーク位置をもって以前の位置を常におきかえ、最新の位置を起点としてその前後についてピーク探しを行わせることにより、どんなにピーク位置が変わっても追尾して行くことができるようにすることは重要である。

ピーク位置でのX線強度が低いときは、自動的にピーク探しをキャンセルし、既知の位置に分光器をセットす

ること

未知試料中のある元素の含有量が小さいときピーク探しをすると、探す範囲全域にわたりX線強度が低く、雑音などをピーク位置と誤認したり、ピーク位置が不定となってしまうことがある。これを防ぐために、ピーク探し中の最高強度がある値に達しない時は、その時のピーク探しで得られた位置でなく、既知のピーク位置に分光器を設定することが望ましい(奥村・曾屋, 1976)。

ピーク探しによって必ずピークを捕えること。能率よく行われること

分光器を精度よく設定しようとする、ピーク探しの時の測定位置間隔をせまくとり、かつ各測定位置での測定時間をできるだけ長くしてX線強度の統計変動を小さくするようにしなければならない。一方測定開始に当たって分光器の現在位置をコンピューターに記憶させねばならないが、現在位置を高精度で分光器付属のメカニカル・カウンターから読みとることは不可能であり、読みとった値は真の値とは相当ずれていると思わなければならない。また、その時の測定試料表面の焦点位置に対する関係や、分光結晶の温度の変化などによって、既知のピーク位置はその時のピーク位置からずれていることも多い。従って、ピーク探しを行う際、範囲をある程度大きくとり、ピークを逃さないようにする必要がある。しかしそうすると測定数がふえて、ピーク探しに要する時間が大きくなる。このように互いに矛盾する要求を満足させるために、ピーク探しは粗(分光器移動のステップ間隔とステップ数を比較的大きくとり、ピークを逃さないようにする)と精(ステップ間隔とステップ数を比較的小さくとり、ピークの正確な位置を求める)の2段階がまえで、確実に早くピークを捕捉することと正確な分光器設定という両者の調和をはかる必要がある。ただし、これは標準試料についてのみであって、未知試料については、十分近いピーク位置が既知なのであるから、精のみを行うことで十分である。また各位置における測定時間を適当に択び⁷⁾X線強度の統計的変動をある程度おさえることと同時に試料焼損をできる限り防ぐ考慮が必要である。また、経験上測定時間をあまり短くすると駆動された分光器が実際に定位置に安定する前に測定が行われてしまい、真のX線強度が得られないことがある。

移動平均法を採用するかどうか

ピーク探しの際隣接する何点かの平均(単純または加重平均)をとり、その点を代表させる移動平均法が考え

7) JXA-5Aでは経験上1点につき1秒の測定で十分と思われる。

られ、実用されている(奥村ほか, 1976)。この方法はピーク頂上付近でのX線強度のばらつきを除去し、またX線強度が低いときピークを確実に捕捉するのに有効である。しかし、各測定位置ごとにその前後の強度を含めた計算が必要であるため時間がかかること⁸⁾、常に余分の測定値を記憶しておかねばならないので、コンピューターの記憶容量に負担になりうること、などの問題がある。理想的には、移動平均法を用いることが望まれるが、経験によれば、前述のように粗精の2段がまえによる単純最大強度を求める方法で、実用上差支えない。

4. その他設計上留意すべき点

コンピューターコントロールは手動操作の繁雑さや誤操作を少なくするために考えられたものであるが、設計の仕方によってはかえって複雑なものになってしまうことがある。EPMA分析の初心者が手引き書と首引きにならずに即座に使用できる程度の使い易さが望ましい。そのため、設計に当たっては次の諸点を考慮すべきである。

プログラミングの知識がなくても使用できること

JECASS-X(あるいはそのものFOCAL)はそれ自体FORTRAN等に比べてはるかに習得しやすい言語であるといわれている⁹⁾。しかしながら、それでもなおプログラミングに完全に習熟するには相当の時間と労力が要求される。プログラム言語による分析途中の入力を全くなくしてしまい、コンピューターの発する自明単純な質問に答えるだけで測定が進行するように設計することが好ましい。途中で測定のくりかえしが必要になった場合のように分析測定の流れが変更されなければならないときも、プログラム自体の変更や、プログラム言語の形での流れの変更は避けるべきである¹⁰⁾。

分析したい元素の種類と総数が自由に択べること。分析元素の順序が自由に択べること。分析元素とチャンネルの組合せが自由に択べること。分光結晶の交換などによりピーク位置が大幅に変更になっても対応できること。即存のプログラム(日本電子、オンライン定量分析プログラム説明書COS-APL-QNA-12K-DCU-A;奥村ほか, 1976等)では、分析元素の総数、種類、分析順序や元素とチャンネルの組合せを変更するには、プログラ

8) 特にJECASS-X(≒FOCAL)は演算速度がのろいので、単純にX線最大強度を求めるのに比べて、移動平均法にもとづく最大値の発見には倍ないし3倍の時間がかかる。

9) CHODOS & ALBEE (1972)によれば、FOCALでは3日、FORTRANでは7日が習得に必要であるという。

10) 因みにオタゴ大学ではEPMA使用者に前もってする注意は、コンピューターとテレタイプのスイッチの入れ方、切り方と、プログラム実行開始命令の出し方のみで、コンピューターコントロールに直接関連した実地訓練は1分位で終了している。

ムの一部を変更しなければならなかった。プログラミングの知識があればこの変更は容易である。しかし、変更使用終了後には他の使用者のためにまた元へ戻しておかねばならず、とかくこのような手動操作に際して思わぬ誤操作等トラブルの原因になり易い。このような変更は実際上しばしば必要となる。たとえばあるチャンネルが故障して使用不可能になったばあい、残ったチャンネルのみを使って分析をつづけたいことは往々にして生ずる。あるいはまた結晶交換を行った場合、特別な手順なしに既に記憶されているピーク位置を変更したいことが多い。以上のいずれにも自然に対応できるよう設計される必要がある。

特定の鉱物について部分分析が可能であること

長石(Ca, Na, および K), 輝石(Mg, Fe, および Ca) およびかんらん石(Mg と Fe) は、それぞれかっこ内に示した元素の部分分析でほとんどの場合代表させることができる(中村保夫, 私信; 湯佐, 1975)。部分分析はチャンネルが3つあれば、1回の分光器設定で測定が終了するので全分析よりはるかに早いことはいうまでもない。これら鉱物中の Si や Al の量は、化学当量にもとづく計算によって逆算され、補正に及ぼす影響も考慮される。

分析ごとの分析条件、補正用データ等の新たな入力ができる限り少なくすること。出力、即ち分析途中あるいは分析終了時のプリント・アウトが必要かつ最小限のものであること。

分析ごとに異なるデータ(チャンネルと元素の組合せ、大体のピーク位置等)以外のデータはあらかじめコンピュータに記憶されていることが望ましい。出力としては、個々の測定のX線強度などは必要ないと思われる。

多数の元素についての補正用データを記憶していること

前述の如く、奥村ほか(1974)によれば、試料表面が多少焦点の上下にずれていても、分光器駆動によって得られる最大X線強度は真の強度に近い。即ちピーク探しに際してステージ駆動はしなくてもよいことが知られている。ステージ駆動をしないこと等により、その分多くの元素の補正用データを記憶させることができる。付録のプログラムでは15元素¹¹⁾までを同時に取り扱うことができる。もしこの15元素という枠内で入れかえが必要な場合は、あらかじめデータを上敷きプログラム(overlay programme)として用意しておけば、テレタイプのように

11) Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Cr, Ni, V, Sr, Ba および P の15元素

12) 付録のプログラムでは P をおきかえて Zn を測定できるoverlay が現在用意されている。

な低速の入力装置でも数分で入れかえが完了する¹²⁾。

実際上水や二酸化炭素を除いて15以上の主成分からなる鉱物はほとんど存在しないので、15元素を扱えば十分であると思われる。BENCE & ALBEE (1968) による補正法を用いる。EPMA 分析の限界は、むしろ α 値の知られていない元素があること(取り出し角 40° のEPMAに対しては、主として原子番号75以上の37元素についての α 値が知られていない)、適当な標準試料の入手が困難ないし不可能であること等にあるといえる。

測定に使用しないチャンネルをモニターとして使用できること

細粒鉱物の集合の中で目的の鉱物を分析中など、果して電子ビームが目的の鉱物に当たっているかどうかうたがわしいことはしばしばある。この場合、あるチャンネルをそのサイクルでは使わないことにして、直前の測定サイクルの分光器位置に戻しておけば(特別にそうプログラムしない限り、ピーク位置での測定につづいてBGを測定するので、使わないチャンネルの分光器は最後のBG測定位置に留まっている筈である)、前のサイクルでのX線強度との比較によって、電子ビームが同一の鉱物上にあるかどうかをモニターするのに役立つ。もし電子ビームが当たっていないことが判明したときは、(1)測定をそのまま続行して一応終了し、あらためて分析し直す、(2)測定を中断(JECASS-5Aの場合CONTROL/Cで中断できる)し、プログラムの適当なところから再開続行するか、または(3)次に記すhomogeneity indexを用いた測定の自動くりかえしを応用してその測定を無効化し、正しい分析点を発見するまでこれをくりかえすかの3つの方法が考えられる。

試料中の不均質、電気的騒音等により異常X線強度が得られた場合、測定が自動的にくりかえされること

Boyd (1969)によれば、homogeneity index(σ/\sqrt{N} 。ただし σ は標準偏差値、Nはカウント数)が3以上のときはその鉱物は不均質と考えられるという。Boydはもともと一つの鉱物粒中の何点かを測定し、その間にX線強度の有意の差があるかどうかを判定するためにこの指数を用いた。ある鉱物粒中の異なる何点かを測定して平均する測定法(文献でみる限り、多くのEPMA定量分析はこの方法によっているようである)で、良い酸化物合計値が得られるのは、その鉱物粒が組成的に均質であるが、各サイクル間における分析位置の再現性が著しくよいかの場合に限られる筈である。一般に鉱物は異常構造、離溶構造等の不均質性をもっているもので、異なる何点かの測定の平均から求めた酸化物合計値が良い値を示すことは、むしろ偶然といってよいであろう。偶然に忖

ばれた少数の異なる何点かを測定し平均する方法は、厳密な意味では定量分析というより半定量分析といった方がよい場合があることは否めない。

コンピューターコントロールの場合も試料を動かさず電子ビームを一点に保持する建前ではあるが、分光結晶と試料間の距離の変化、分光結晶相互の間の相対的位置の変化、電磁レンズの励磁状態の時間的変動、試料表面の電気伝導度の時間的変動等の要因によって、電子ビームの位置は規則的または不規則的に相当変動する。ただその変動量は、正常に維持使用されている装置中で、正しく準備された試料を測定する場合比較的小さい¹³⁾というわけである。いいかえると、試料を固定し分光器駆動によって得られた分析値といえども、平面的にある小範囲の組成の平均値であると考えられる。

なお、分光器位置を固定し、未知試料上では即座に測定にかかる方法にくらべて、ここに述べている方法では各分析点上でピーク探しを行うため、鉱物によっては試料表面焼損により、本来のX線強度が得られないばあいもありうる¹⁴⁾。しかし、上記の電子ビーム位置のわずかな移動によって、ビームが厳密に同一点を照射しつづけることがかえって避けられるという消極的プラスもある。

高い homogeneity index は、コンピューターコントロール分析の場合は、ビームが測定途中で目的鉱物を外れて、他の全く組成の異なる鉱物に当たったり、電子ビーム強度の突然の変動があったり、X線計数率の電氣的騒音による変動があったりした等、何等かの異常の発生を知らせるものである。これがある値より高いとき¹⁵⁾測定はくりかえされる必要がある。

標準試料の再測定が自由に行われ得ること

ドリフトの影響その他により標準試料再測定の必要はしばしば生じうる。できる限り標準試料再測定の機会がプログラム上与えられていることが望ましい¹⁶⁾。

その他

測定開始時の分光器現在位置の読とりは分光器窓に表示されているメカニカル・カウンターによるが、表示の精度はよくない。実際の分光器設定は相当の高精度で行われる(JXA-5 Aでは最小分光器移動ステップは5 μ m)。JECASS-5 Aではこのため現在位置を μ m単位で入力す

るようきめられている。これをプログラム上メカニカル・カウンターと同じmm単位の入力でよいことにすることにより、読みとり、あるいは入力の際の誤まりを著しく少なくすることができる。

測定途中で手動入力が必要な場合はベルが鳴り測定者の注意をうながすようにするとよい。

含水鉱物、三価の銻に富む鉱物、炭酸塩鉱物について、途中で指定することによりそれぞれの α 値を用いた補正が行なわれることが望ましい。

計数系の不感時間は各チャンネルに対して別べつに設定できることが望ましい。

Mg:Fe, Mg:Fe:Ca, Na:Ca:K 等、岩石鉱物関係でしばしば用いられるいくつかの比を、補正計算結果にひきつづき計算打出すことは便利である。

ここまでは、デジタル型微小電流計とこれに関連したインターフェースはないものとして論じてきた。これらがないときは、ドリフト補正は行われないので、測定中電子ビームの安定度が高いことが分析に当たって必須の条件である。

デジタル微小電流計と付属のインターフェースおよび標準試料埋込みプレート上のせまく深い小穴(ファラデー・ケージ)を用いて、有効なドリフト補正を行うことができる。即ち各測定の直前に電子ビームをファラデー・ケージ中に照射すると、入射した電子はほとんど捕えられて吸収電流として表示される。他の条件が同一ならばX線強度は照射電流に正比例するので、ドリフトがあっても、次式によって標準試料測定の際の照射電流値にもとづくX線強度 K_0 に正規化、すなわちドリフト補正が行われる。

$$K_u^A = \frac{k_u^A}{k_{ws}^A} \times \frac{C_{ws}^A}{\beta_{ws}^A} \times \frac{F_{ws}^A}{F_u^A}$$

ここでKは未知試料uおよび標準試料ws中の元素AのX線強度の測定された値、Cおよび β は標準試料中のAの濃度および β 値、Fは標準試料および未知試料についてX線測定直前にはかられた照射電流の値である。

この式に、未知試料測定中の各サイクル毎に測られた吸収電流値を用いて、測定中のドリフト補正を目指した項を加えた、より複雑な補正式も提案されている(日本電子、オンライン定量分析プログラム説明書CCS-APL-QNA-12 K-DCU-A)が、実用上は上記の式で十分と考えられる。また実際に、測定中X線強度があまり変化せず吸収電流が急激に低下する炭酸塩鉱物や白母雲、石英などの場合、測定中の吸収電流変化による補正項を入れた式はかえって結果を悪くすることがある。

デジタル微小電流計は、メーター保護のため、チェ

13) JXA-5Aのばあい最大5 μ m位といわれている。

14) これに対しては、手動または試料台移動モーターにより試料を小範囲内で絶えず移動させればよい。

15) 付録のプログラムでは homogeneity index が3以上のとき、その旨コメントを打ち出すと同時に、測定は自動的に繰返される。

16) 付録のプログラムでは、一通り標準試料の測定を終えたところと各未知試料の測定計算終了のあとに、標準試料の再測定が可能となっている。

ック用押しボタンが付属しているが、これを解除せずに
 吸収電流を測定すると電流値はゼロとなってしまう。こ
 れは実際によくやる失敗なので、そのときは自動的に再
 びファラデー・ケージ測定が可能のようにプログラムす
 るとよい。

以上の諸点を全て取り入れたプログラムの一例を付録
 として示す。実際のプログラム実行には α 値、酸化物分
 子量、陽イオン数、陰イオン数その他を含む定数を、主
 プログラムの前または後にコンピューターに入力してお
 く必要がある。いう迄もなく、定数および主プログラム
 は一たん入力したら消さない限りコンピューターに記
 憶されている。通常分析に当たってはあらかじめ入力
 の必要はない。定数は印刷してもあまり意味がないので付
 録からは省略されているが、要望があれば作製法、使用
 法とともに紙テープとして提供の用意がある。

付録のプログラムを開発するに当たり、日本電子KK
 の大井英之(当時)と渡辺正氏の御教示から得るところが
 大きかった。また東京大学中村保夫氏がオタゴ大学用に
 開発されたオフ・ライン用補正プログラム(FORTRAN
 で書かれている)を大いに参考にした。以上の各氏に厚
 く感謝する。

文 献

- BENCE, A. E. & ALBEE, A. L. (1968) Empirical
 correction factors for the electron micro-
 analysis of silicates and oxides. *Jour. Geol.*,
 vol. 76, p. 382-403.
- BOYD, F. R. (1969) Electron-probe study of
 diopside inclusions from kimberlite. *Am.*
Jour. Sci., vol. 267-A, p. 50-69.
- CHODOS, A. A. & ALBEE, A. L. (1972) Automated
 microprobe analysis and applications to

analysis of exotic lunar phases. *Proc. 6th*
Int. Conf. X-ray Optics and Microanalysis.
 p. 779-784.

- 河内洋佑・奥村公男 (1972) オンライン制御したエ
 レクトロンプローブによる珪酸塩の定量分
 析. *Magma*, no. 31, p. 2-6.
- 奥村公男・曾屋竜典 (1976) 自動 EPMA による珪
 酸塩鉱物の定量分析. 鉱物学雑誌, vol. 12,
 特別号, 「EPMA による鉱物の化学組成に
 関する基礎的研究」, p. 116-124.
- ・—————・河内洋佑 (1974) X線マイク
 ロアナライザーによるケイ酸塩の定量分析.
 X線分析の進歩VI, p. 45-53.
- ・—————・————— (1976) ミニコンピ
 ューターによるX線マイクロアナライザー
 のオンラインコントロール. 地質ニュース,
 no. 265, p. 1-11.
- REED, S. J. B. & WARE, N. G. (1975) Quantitative
 electron microprobe analysis of silicates
 using energy-dispersive X-ray spectrom-
 etry, *Jour. Petrol.*, vol. 16, p. 499-519.
- 田中克巳 (1971) 顕微鏡の使い方. 裳華房, 280 p.
- 田崎耕市・平野英雄 (1973) X線マイクロアナライ
 ザー(JXA 5 A) の定量精度に関する2,
 3の検討. 岡大温研報告, no. 42, p. 9-23.
- 内山 郁・渡辺 融・紀本静雄 (1972) X線マイク
 ロアナライザー. 日刊工業新聞社, 243 p.
- 湯佐泰久 (1975) 固溶体鉱物の EPMA 迅速分析法
 —かんらん石, 輝石, 長石について—. 岩
 鉱, vol. 70, p. 141-156.

(受付: 1977年7月18日; 受理: 1978年3月15日)

地質調査所月報 (第 29 卷 第 9 号)

付録 1 半自動 EPMA 分析プログラム (Programme listing)

C JECASS-X- 5A

```

01.05 T !!"SEMI-AUTOMATED QUANTITATIVE ANALYSIS - VERSION 11"!
01.10 T "(BENCE & ALBEE CORRECTION), PROGRAMMED BY Y.KAWACHI,1977"
01.20 L BOF();D 13
01.30 D 14;G 1.6
01.35 T !"-----"!;S RP=0;D 15;G 1.5
01.40 T "-----"!;S RP=1;D 15
01.50 D 16;D 17;D 20;D 21;D 24
01.60 T !!"STD(=0) OR UNK(=1) NEXT?" ;D 2.9;I (Q3)1.7,1.7,1.35
01.70 D 14.15;S 00=0;A !"LSTDJ RUN"R," CH"K;T %2," EL:"J((R-1)*3+K)
01.75 S R=R-1;D 14.2;D 14.25;T !;D 2.2;S I=K;D 14.7;D 14.9
01.80 S 01(I)=0;G 1.6
01.90 L BON(RT)

02.10 L RBL()
02.20 T !" CHECK BEAM, THEN SET BSD AT EXT. READY?" ;D 2.9
02.30 T !" BRING FARADAY CAGE";D 2.7;D 2.4;D 2.45;R
02.40 D 1.9;D 2.4;L BOF();T !" CURRENT",%6.01,MS/50
02.41 S MS=0;F N=1,50;L DMA();S MS=MS+MA
02.45 I (MA)2.3,2.3,7.5
02.50 T !" BRING STD/UNK";D 2.7;D 9
02.60 T !" PK SEARCH(SI ONLY=3,DUAL=2,SINGLE=1,NO=0)?" ;D 2.1;A Q5
02.70 T " UNDER CROSS HAIR. READY?" ;D 2.9
02.90 D 2.1;A Q3

03.05 C HI
03.10 I (01(I))7.5,7.5;I (HI(I)-3)7.5,7.5;S HI=1

04.05 C ITER
04.10 F I=1,3;D 25
04.20 L SSP(IP(1),IP(2),IP(3));L MSR(ST);F I=1,3;D 8

05.05 C PK
05.10 I (1-00)5.6,5.6;S ST=10;S IV(K)=20;S SR=30;D 1.9
05.25 F I=1,3;S XM(I)=0;S 04(I)=EP(01(I))
05.30 F N=-SR/2,SR/2;D 4
05.40 L SSP(SM(1),SM(2),SM(3))
05.50 S IV(K)=5;S SR=10;S ST=20;D 5.9;R
05.60 D 1.9;I (Q5-1)7.5,5.8,5.65
05.65 I (Q5-2)5.7,5.7;I (01(I)-1)7.5,5.8,7.5
05.70 S ST=10;S SR=30;F I=1,3;S IV(I)=20
05.75 D 5.9;S SR=10;D 5.95;D 5.9;R
05.80 S SR=20;D 5.95;D 5.4;R
05.90 D 5.25;D 5.3;D 5.4
05.95 S ST=20;F I=1,3;S IV(I)=5

06.05 C DT
06.30 S XR(I)=XR(I)*10/MT/(1-DT(I))*XR(I)/MT/100000
06.40 S XS(I)=XS(I)+XR(I)

07.05 C MEAS
07.10 S MM=0;S HI=0;F I=1,3;S XS(I)=0;S SG(I)=0;S HI(I)=0
07.20 F N=1,NM;L DMA();S M=MA;S MM=MM+M;L MSR(MT);D 7.95
07.25 S MM=MM/NM;F I=1,3;S XS(I)=XS(I)/NM;D 7.85
07.30 I (NM-1)7.45,7.45;F I=1,3;D 7.75
07.35 F I=1,3;D 3
07.40 I (HI)7.45,7.45,7.6
07.45 T !;F I=1,3;D 7.55
07.50 R
07.55 I (01(I))7.5,7.5;T " AV. "%7.02,XS(L)
07.60 T !!"--HOMOGENEITY INDEX > 3. MEAS REPEATED--"!;G 7.1
07.70 S SG(I)=FSQT(SG(I)/(NM-1));S HI(I)=SG(I)/FSQT(XS(I))
07.75 I (01(I))7.5,7.5;D 7.7
07.80 S SG(I)=SG(I)+(XX(N)-XS(I))^2
07.85 I (01(I))7.5,7.5;F N=(I-1)*NM+1,(I-1)*NM+NM;D 7.8
07.90 I (01(I))7.5,7.5;D 6;S XX(N+NM*(I-1))=XR(I)
07.95 F I=1,3;D 7.9

08.05 C MAX
08.10 I (01(I))8.4,8.4;I (XR(I)-XM(I))7.5,7.5;S XM(I)=XR(I)
08.15 S SM(I)=IP(I)
08.20 I (XM(I)-3*ST)8.3,8.3;S EP(01(I))=SM(I);R
08.30 S SM(I)=EP(01(I));R
08.40 S SM(I)=SP(I)

09.05 C PB
09.10 T !;S K=I;F I=1,3;D 9.8
09.20 D 5;S MT=TP;S NM=NP;D 7;T !;F I=1,3;S PI(I)=XS(I);D 9.7
09.30 S MT=TB;S NM=NB;F I=1,3;S BP(I)=0
09.40 S PC=MM;F II=1,2;D 10
09.50 L BOF();F I=1,3;S PI(I)=P1(I)-(B(I)+B(I+3))/2
09.60 D 11;R
09.70 I (01(I))7.5,7.5;T " PK "%6,EP(01(I))
09.80 I (01(I))7.5,7.5;T " EL",%2,01(I)," (CH",%1,I," "

```

E PMAによる定量分析自動化に関連した諸問題 (河内洋佑・奥村公男)

付録 I つづき

```

10.05 C BG
10.10 I (I1-1)7.5,10.2;T !" BG 2";F I=1,3;D 10.8
10.15 G 10.3
10.20 T !" BG 1";F I=1,3;D 10.7
10.30 L DSP(SP(1),BP(2),BP(3));D 7
10.35 F I=1,3;S B(I+3*(I1-1))=XS(I)
10.40 R
10.70 I (O1(I))7.5,7.5;S BP(I)=-PB(O1(I))
10.80 I (O1(I))7.5,7.5;S BP(I)=2*PB(O1(I))

11.05 C MAP
11.10 I (O0)7.5,11.5;F I=1,3;D 11.3
11.20 R
11.30 I (O1(I))7.5,7.5;S UI(O1(I))=PI(I);D 11.4;R
11.40 S UC(O1(I))=PC;S UC=UC+1;I (UC-1)11.45,11.45;R
11.45 S UC(I)=UC(O1(I));R
11.50 F I=1,3;I (O1(I))7.5,7.5;S SI(O1(I))=PI(I)

12.10 S N=1;T !"PK POSITIONS (TYPE 0 FOR EL NO. IF THAT CH NOT USED)"
12.15 T !" (RUN"%1,R,")";I (R-1)12.2,12.2,12.25
12.20 T !" CH EL NO. PK POSITION"
12.25 F I=1,3;T !,%,I;D 12.9
12.30 S R=R+1;I (NR-R)7.5,12.15,12.15
12.80 A " "EP(J(N-1));S EP(J(N-1))=EP(J(N-1))*1000
12.90 A " "J(N);S N=N+1;I (J(N-1))7.5,7.5;D 12.8

13.05 C INITIAL
13.15 T !"EL NO."";F N=1,15;T %2,N;S J(N)=0
13.20 T !" SI AL TI FE MN MG CA NA K CR NI V SR CO ZN"
13.25 A !"PARTIAL ANAL(OL=-1,PX=1,FELD=2,FULL=0)?"",Q1
13.30 I (Q1)13.7,13.4,13.9
13.40 T !"HIGHEST EL NO. TO BE ANALYSED"%2;A NE
13.50 A !"NO. OF RUNS"NR;S R=1;D 12;D 30
13.60 L ISP(SP(1),SP(2),SP(3));R
13.70 S NE=6;G 13.5
13.80 S NE=9;G 13.5
13.90 I (Q1-1)13.95,13.95,13.8
13.95 S NE=7;G 13.5

14.05 C STD
14.10 S O0=0;S R=0;F K=1,15;S SI(K)=1
14.15 S NP=3;F I=1,3;S O1(I)=0
14.20 S R=R+1;F I=1,3;D 26
14.25 L SSP(MP(1),MP(2),MP(3))
14.30 T !;D 2.2;S I=1;D 14.7;D 14.9;S O1(I)=0
14.35 S I=2;D 14.7;D 14.9;S O1(2)=0
14.40 S I=3;D 14.7;D 14.9;S O1(3)=0
14.45 I (R-NR)14.2;R
14.70 S O1(I)=J((R-1)*3+I)
14.80 T !,"STD"%2,O1(I);D 2.3;S SF(O1(I))=MS/50;D 2.5
14.90 I (O1(I))7.5,7.5;D 14.8

15.05 C UNK
15.10 T !"UNK NO."";D 2.9;S O0=1;S R=1;S UC=0
15.15 F N=1,15;S UI(N)=0;S UC(N)=1
15.20 S NP=3
15.30 F I=1,3;D 14.7;D 26
15.40 D 14.25;I (1-RP)15.45,15.45;D 2.2;D 2.3;S UF=MS/50
15.45 D 2.6;D 2.5
15.50 S R=R+1;I (R-NR)15.6,15.6;R
15.60 D 15.3;D 14.25;D 9;G 15.5

16.05 C K
16.10 S J=0;S KS=0;F N=1,15;S C(N)=0
16.15 S J=J+1;S K(J)=UI(J)*CB(J)*SF(J)*UC(1)/SI(J)/UF/UC(J)
16.20 S C(J)=K(J);S KS=KS+K(J);I (K(J))16.25,16.25,16.3
16.25 S K(J)=-.0000001
16.30 I (J-NE)16.15;F J=NE+1,15;D 16.25
16.35 I (Q1)16.5,7.5,16.45
16.45 I (Q1-2)16.6,16.8,16.8
16.50 C OL
16.55 S C(1)=(C(6)/AW(6)+C(4)/AW(4))*AW(1)/2
16.56 G 16.7
16.60 C PX
16.65 S C(1)=(C(6)/AW(6)+C(4)/AW(4)+C(7)/AW(7))*AW(1)
16.70 S K(1)=C(1);S KS=KS+K(1);R
16.80 C FELD
16.85 S C(1)=(2*C(7)/AW(7)+6*C(8)/AW(8)+6*C(9)/AW(9))*AW(1)
16.90 S C(2)=(C(7)/AW(7)+C(8)/AW(8)+C(9)/AW(9))*AW(2)
16.95 S K(1)=C(1);S K(2)=C(2);S KS=KS+K(1)+K(2)

```

地質調査所月報 (第29巻 第9号)

付録1 つづき

```

17.05 C BA
17.10 I (Q1)17.2,17.3,17.2
17.20 S Q4=0;T !;G 17.4
17.30 T !!"EX OXG(=1),NON-EX OXG(=0) OR CARBONATE(=-1)";D 2.1;A Q4
17.40 S TT=KS;F K=1.4;D 18
17.50 I (2-Q1)17.6,17.6;I (Q1)17.7,17.8,17.7
17.60 S CS=TT-C(1)-C(2);R
17.70 S CS=TT-C(1);R
17.80 S CS=TT

18.10 F J=1,NE;D 19
18.20 S TT=0;F J=1,NE;S C(J)=CT(J)*K(J);S TT=TT+C(J)

19.10 S CT(J)=0;F N=1,NE;S CT(J)=CT(J)+C(N)*A(N+20*(J-1))
19.20 I (Q4)19.3,19.4;S CT(J)=CT(J)+0A(J)*(1-TT);R
19.30 S CT(J)=CT(J)+CA(J)*(1-TT);R
19.40 S CT(J)=CT(J)/TT

20.05 C CAT
20.10 T !!"NO. OF OXG(ANHYDR)";D 2.1;A OT;F J=1,15;S MF(J)=0
20.20 I (2-Q1)20.3,20.3;I (Q1)20.4,20.6,20.5
20.30 D 16.85;D 16.9;S CS=CS+C(1)+C(2);G 20.6
20.40 D 16.55;S CS=CS+C(1);G 20.6
20.50 D 16.65;S CS=CS+C(1)
20.60 S T1=0;S T2=0;F J=1,NE;S T1=T1+OX(J)*C(J)/AW(J)
20.70 F J=1,NE;S MF(J)=OT*MX(J)*C(J)/(AW(J)*T1);S T2=T2+MF(J)

21.05 C TAB
21.10 T !!"OXIDE          K          FACTOR  WT %          CATION"!
21.15 S J=0;I (Q1)21.9,21.2,21.75
21.20 T "S I02 ";D 23
21.22 T "AL2O3";D 23
21.25 T "T I02 ";D 23
21.30 T "FEO* ";D 23
21.35 T "MNO ";D 23
21.40 T "MGO ";D 23
21.45 T "CAO ";D 23
21.50 T "NA2O ";D 23;T "K2O ";D 23
21.55 I (NE-9)21.95,21.95
21.60 T "CR2O3";D 23;T "NIO ";D 23;T "V2O5 ";D 23;T "SRO ";D 23
21.70 T "COO ";D 23;T "ZNO ";D 23;G 21.95
21.75 I (Q1-1)21.2,21.85;D 21.2;D 21.22;S J=6;D 21.45;D 21.5;G 21.95
21.85 D 21.9;D 21.45;G 21.95
21.90 D 21.2;S J=3;D 21.3;S J=5;D 21.4
21.95 T "TOTAL  ",KS,"          ",CS*100,T2,!

23.10 S J=J+1;I (Q1)23.3,23.2,23.3
23.20 I (S I(J)-1)23.4,23.4
23.30 T "%.04,"          ",K(J),C(J)/K(J),C(J)*100,MF(J),!;R
23.40 T !

24.05 C RATIO
24.10 T %5.02;S OL=(MF(4)+MF(6))/100;I (OL-.0001)24.3,24.3
24.20 T !!"MG:FE          ",MF(6)/OL,"          ": ",MF(4)/OL
24.30 S PX=OL+MF(7)/100;I (PX-.0001)24.5,24.5
24.40 T !!"MG:FE:CA          ",MF(6)/PX,"          ": ",MF(4)/PX,"          ": ",MF(7)/PX
24.50 S PL=(MF(7)+MF(8)+MF(9))/100;I (PL-.0001)24.7,24.7
24.60 T !!"CA:NA:K          ",MF(7)/PL,"          ": ",MF(8)/PL,"          ": ",MF(9)/PL
24.70 S AF=OL+MF(2)/100;I (AF-.0001)24.9,24.9
24.80 T !!"AL:FE:MG          ",MF(2)/AF,"          ": ",MF(4)/AF,"          ": ",MF(6)/AF
24.90 S CF=(MF(2)+MF(4)+MF(7))/100;I (CF-.0001)7.5,7.5
24.95 T !!"AL:FE:CA          ",MF(2)/CF,"          ": ",MF(4)/CF,"          ": ",MF(7)/CF

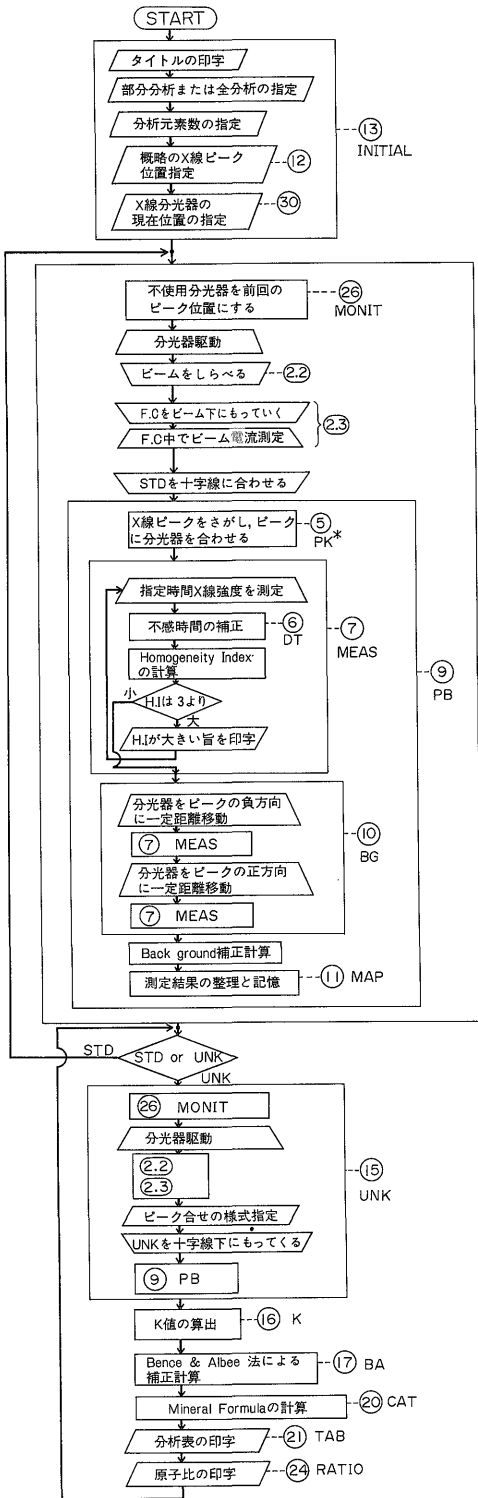
25.05 C ITER SUB
25.10 I (O1(I))25.2,25.2;S IP(I)=O4(I)+N*IV(I);R
25.20 S IP(I)=SP(I);S SM(I)=SP(I)

26.05 C MONIT
26.10 I (J((R-1)*3+I))26.2,26.2;S MP(I)=EP(J((R-1)*3+I));R
26.20 I (NR-1)26.3,26.3;I (R-1)26.3,26.3,26.4
26.30 S MP(I)=SP(I);R
26.40 I (J((R-2)*3+I))26.3,26.3;S MP(I)=SP(I)-PB(J((R-2)*3+I))

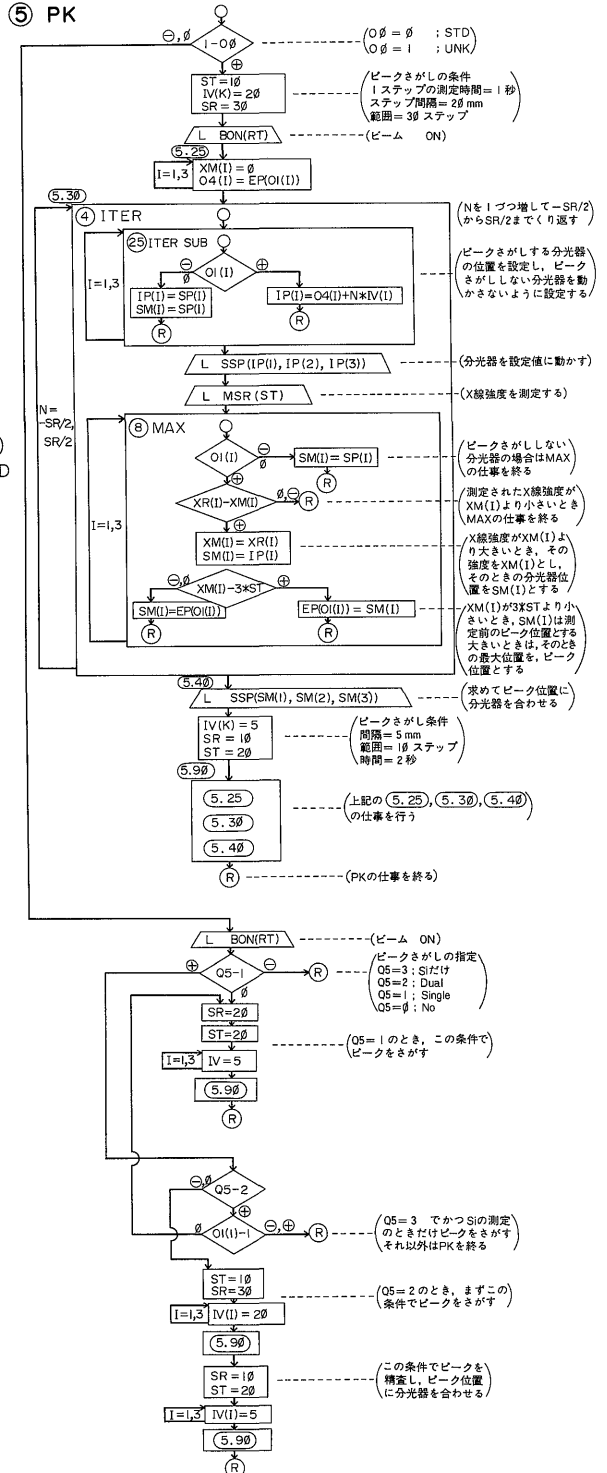
30.10 T !!"PRESENT SPECTR POSITION"!
30.20 F I=1,3;T " CH("%I,I,")";A SP(1);S SP(I)=SP(I)*1000
    
```

付録2 半自動 EPMA 分析プログラムのフローチャート (Flow chart of programme)

円内の数字は、プログラムの Group Number を示し、添付した文字はそのプログラム名を示す。



付録3 ピークさがしプログラム (Group Number, 5; PK) の詳細なフローチャート (Flow chart of peak search programme)



付録 4 変数リスト (List of variables)

GROUP 1 LINES

- RP Faraday cage measurement to be done (=0) or not to be done (=1).
- Q3 Standard (=0) or unknown (=1) to be analysed next.
- 0φ Standard (=0) or unknown (=1).
- R Run no.
- I Channel no.
- J ((R - 1)*3 + I) Element no. to be analysed at channel I on Rth run.
- II Channel no.
- 01(I) Measurement to be done on element no. J or not to be done (=0) on channel I.
- RT Rising time of beam.

GROUP 2 LINES

- MA Probe or absorbed current.
- Q2 Peak search to be done (=1) or not to be done (=0).
- Q3 Dummy question to halt programme execution.

GROUP 3 LINES

- HI(I) Homogeneity index of X-ray intensity on channel I.
- HI Discriminator if homogeneity index to be greater than 3 (=1) or less (=0).

GROUP 4 LINES

- IP(I) Spectrometer position to be set on channel I.
- ST Individual sampling time of peak search.
- 04(I) Peak position on channel I.
- N Counter for number of steps in peak search.
- SP(I) Spectrometer current position on channel I.
- SM(I) Peak position found by peak search on channel I.

GROUP 5 LINES

- JJ Channel no.
- IV(I) Step interval in peak search on channel I.
- SR Step range (number of steps) in peak search.
- XM(I) Maximum X-ray intensity found by peak search on channel I.
- EP(J) Preset peak position of element J on channel I.

GROUP 6 LINES

- XR(I) X-ray intensity on channel I.
- MT Measurement time (in 0.1 sec. unit).
- DT(I) Dead time (in sec.) for channel I.
- XS(I) Sum of X-ray intensity up to NM on channel I.

GROUP 7 LINES

- SG(I) Standard deviation of X-ray intensity on channel I.
- NM Number of measurements
- XX(N) X-ray intensity data row which is arranged in the order of channels and in the chronological order in each channel.
- N Counter for X-ray intensity data row XX(N).

GROUP 9 LINES

- TP Measurement time at peak.
- NP Number of measurements at peak.
- PI(I) Peak X-ray intensity on channel I.
- TB Measurement time at background.
- NB Number of measurements at background.
- BP(I) Peak to background distance on channel I.
- II Counter for the one side or the other of the peak for background measurements.
- B(I) Background intensity on channel I.

GROUP 10 LINES

- PB(J) Peak to background distance on channel I.

GROUP 11 LINES

- UI(J) X-ray intensity of element J in unknown on channel I after dead time and background corrections.
 SI(J) X-ray intensity of element J in standard on channel I after dead time and background corrections.

GROUP 12 LINES

- NR Number of runs.

GROUP 13 LINES

- Q1 Partial (01 = -1, Px = 1, Feld = 2) or full (=0) analysis.
 NE Highest number of element to be analysed.

GROUP 14 LINES

- K Element no.
 SF(J) Probe current measured immediately before X-ray intensity measurement of standard element J.

GROUP 15 LINES

- UF Probe current measured immediately before X-ray intensity measurement of unknown.

GROUP 16 LINES

- KS Sum of K value.
 C(J) Concentration of element J.
 K(J) K value of element J.
 CB(J) C/ β of standard J.
 AW(J) Molecular weight of oxide of element J.

GROUP 17 LINES

- Q4 Excess oxygen (=1), non-excess oxygen (=0) or carbonate (= -1).
 TT Tentative sum of oxide concentrations.
 K Number of iterative calculations of Bence and Albee correction method.
 CS Sum of oxide concentrations.

GROUP 18 LINES

- CT(J) Tentative concentration of oxide of element J.

GROUP 19 LINES

- A ($N + 20*(J - 1)$) Alpha factor of element J against oxide N.
 OA(J) Excess oxygen alpha factor of element J.
 CA(J) CO₂ alpha factor of element J.

GROUP 20 LINES

- OT Number of oxygen (anhydrous basis).
 MF(J) Numbers of cations J in the formula.
 T1 Sum of atomic proportions of oxygen.
 T2 Sum of cations.
 MX(J) Number of metal elements in oxide of element J.
 OX(J) Numbers of oxygen in oxide of element J.

GROUP 24 LINES

- OL (Fe + Mg)/100 in the formula.
 PX (Fe + Mg + Ca)/100 in the formula.
 PL (Ca + Na + K)/100 in the formula.
 AF (Fe + Mg + Al)/100 in the formula.
 CF (Al + Fe + Ca)/100 in the formula.

付録 5 分析結果のプリント・アウトの一例 (An example of print-out)

*GO

SEMI-AUTOMATED QUANTITATIVE ANALYSIS - VERSION 11
(BENCE & ALBEE CORRECTION), PROGRAMMED BY Y.KAWACHI, 1977

EL NO.
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
SI AL TI FE MN MG CA NA K CR NI V SR CO ZN

PARTIAL ANAL (OL=-1, PX=1, FELD=2, FULL=0)? : 0

HIGHEST EL NO. TO BE ANALYSED: 7

NO. OF RUNS: 1

PK POSITIONS (TYPE 0 FOR EL NO. IF THAT CH NOT USED)

(RUN 1)

CH EL NO. PK POSITION

1 :1 :75.8
2 :7 :107.25
3 :5 :67.43

PRESENT SPECTR POSITION

CH(1):126.85 CH(2):119.35 CH(3):119.56

CHECK BEAM, THEN SET BSD AT EXT. READY?: 1

STD 1

BRING FARADAY CAGE UNDER CROSS HAIR. READY?: 1

CURRENT 2340.0

BRING STD/UNK UNDER CROSS HAIR. READY?: 1

EL 1 (CH 1)
AV. 3002.92
BG 1
AV. 8.65
BG 2
AV. 6.55

STD 7

BRING FARADAY CAGE UNDER CROSS HAIR. READY?: 1

CURRENT 2340.0

BRING STD/UNK UNDER CROSS HAIR. READY?: 1

EL 7 (CH 2)
AV. 1215.45
BG 1
AV. 3.30
BG 2
AV. 3.60

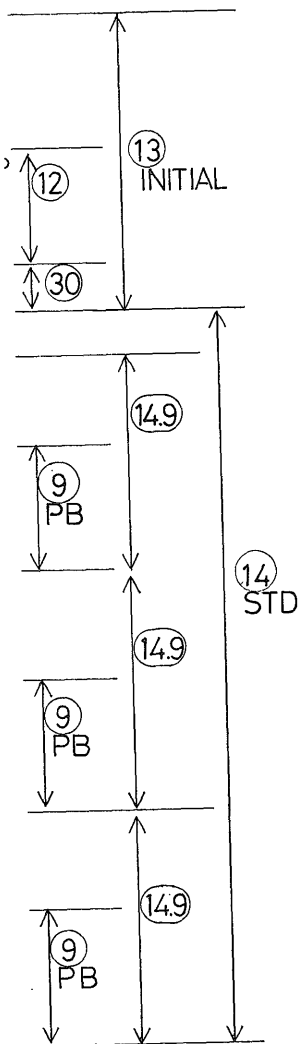
STD 5

BRING FARADAY CAGE UNDER CROSS HAIR. READY?: 1

CURRENT 2320.0

BRING STD/UNK UNDER CROSS HAIR. READY?: 1

EL 5 (CH 3)
AV. 3127.84
BG 1
AV. 28.06
BG 2
AV. 23.20



E P M Aによる定量分析自動化に関連した諸問題 (河内洋佑・奥村公男)

付録5 つづき

STD(=0) OR UNK(=1) NEXT?:0
[STD] RUN:1 CH:3 EL: 5

CHECK BEAM, THEN SET BSD AT EXT. READY?:1

STD 5
BRING FARADAY CAGE UNDER CROSS HAIR. READY?:1
CURRENT 2310.0
BRING STD/UNK UNDER CROSS HAIR. READY?:1

EL 5 (CH 3)
AV. 5450.01
BG 1
AV. 26.20
BG 2
AV. 27.20

STD(=0) OR UNK(=1) NEXT?:1

UNK NO.:WOLL

CHECK BEAM, THEN SET BSD AT EXT. READY?:1
BRING FARADAY CAGE UNDER CROSS HAIR. READY?:1
CURRENT 2300.0
PK SEARCH(SI ONLY=3,DUAL=2,SINGLE=1,N0=0)?:1
BRING STD/UNK UNDER CROSS HAIR. READY?:1

EL 1 (CH 1)	EL 7 (CH 2)	EL 5 (CH 3)
AV. 1500.55	AV. 1205.33	AV. 13.67
BG 1		
AV. 9.50	AV. 3.90	AV. 13.10
BG 2		
AV. 7.45	AV. 3.65	AV. 13.20

EX OXG(=1),NON-EX OXG(=0) OR CARBONATE(=-1):0
NO. OF OXG(ANHYDR):3

OXIDE	K	FACTOR	WT %	CATION
SI02	0.5068	1.0242	51.9072	0.9983
AL2O3				
TI02				
FE0*				
MNO	0.0001	1.2061	0.0116	0.0002
MGO				
CA0	0.4434	1.0980	48.6851	1.0032
NA2O				
K2O				
TOTAL	0.9503		100.6040	2.0017

MG:FE:CA	0.00 :	0.00 :	100.00
CA:NA:K	100.00 :	0.00 :	0.00
AL:FE:CA	0.00 :	0.00 :	100.00

STD(=0) OR UNK(=1) NEXT?:1

UNK NO.:2

CHECK BEAM, THEN SET BSD AT EXT. READY?:1
BRING FARADAY CAGE UNDER CROSS HAIR. READY?:

