

マイクロPIXEによるステンレスと珪酸塩ガラス中の微量元素の分析

黒澤正紀* 大井英之** 出口 匡* 村尾 智***

William J. TEESDALE† John. L. CAMPBELL†

Masanori KUROSAWA, Hideyuki OHYI, Yasushi DEGUCHI, Satoshi MURAO, TEESDALE William. J. and CAMPBELL John L. (1997) Micro-PIXE analyses of trace elements in a stainless steel and silicate glasses. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 48 (12), p. 673-689, 10 figs, 2 tables.

Abstract: Twenty three trace elements in a stainless steel (GK-19) and four silicate glasses (JA-1, JB-1a, JF-1, JGb-1) were analyzed by the micro-PIXE at the University of Guelph, to evaluate the accuracy of determination in transition metal analysis. For the stainless steel, obtained Ni concentration agreed well with the recommended value (10.36 wt.%) with 3% error, showing an excellent correction for secondary fluorescence effect in the analytical software. Measured concentrations of Mn, Co and Cu agreed with recommended values within $\pm 10\%$ (average). For the silicate glasses, Mn and Cu contents determined in this study were 20% and 40% lower than the recommended values. The discrepancies may be due to systematic errors of fitting procedure in the analytical software and loss of Cu during the glass preparation. Ni contents of JB-1a and JGb-1 agreed with the recommended values with 15% and 3% errors. The other trace element concentrations agreed with the recommended values within $\pm 9\%$ (JA-1, JB-1a), $\pm 10\%$ (JF-1) and $\pm 16\%$ (JGb-1).

要 旨

PIXEによる遷移金属の定量精度を評価するために、ステンレス鋼(GK-19)と珪酸塩ガラス(JA-1, JB-1a, JF-1, JGb-1)中の微量元素をGuelph大学のマイクロPIXEと解析ソフトウェアを用いて定量した。ステンレス鋼のNiの分析結果は推奨値と誤差3%で一致し、解析ソフトの二次蛍光励起補正は十分であることが示された。また、Mn, Co, Cuなどの遷移金属も主成分に近い濃度であれば、相対誤差10%以下で定量できることが示された。珪酸塩ガラス中の微量のMn, Cuの定量結果は推奨値よりも20%及び40%低い値を示した。この不一致は、解析ソフトの繰り返し計算での系統誤差とガラス作成時のCuの損失によるのかもしれない。JB-1aとGb-1のNi濃度は、相対誤差15%と3%で推奨値と一致した。CuとAgを除く全微量元素の平均的な定量精度は相対誤差でJA-1とJB-1aが9%, JF-1が10%, JGb-1が16%である。

1. 序 論

PIXE (Particle Induced X-ray Emission) は、数MeVのプロトンビームを試料表面に照射し、そこから放出される特性X線を測定することで、主成分から微量成分までの元素分析を非破壊で行う手法である。特に地球科学試料の分析では、ビームをマイクロメートルのサイズに絞って使用されるので、マイクロPIXEと呼ばれる。この分析法では、試料からの信号の発生とその信号に対するマトリックス効果が完全にモデル化されており、それらは原子核物理学での様々なデータベースによって計算可能なので、標準物質を使用せずに定量を行うことができる (Ryan *et al.*, 1990a; Maxwell *et al.*, 1989, 1995)。そのため、PIXEは隕石・高温高圧実験試料など貴重試料の非破壊分析や、重金属硫化物・流体包有物など、組成が複雑なため標準物質の準備が困難な試料の分析法として注目を集めている (Cabri, 1988; Green *et al.*, 1989; Heinrich *et al.*, 1992; Murao *et al.*, 1996)。特に、標準物質を用いずに微量元素を定量できるので、マトリックス効果の補正や均質な標準物質の準備という多くの局所分析法が直面している問題を回避できる。

PIXEによる定量分析のための理論モデルでは、以下の値を計算する必要がある。

Keywords: PIXE, ion beam, quantitative analysis, stainless steel, silicate glass

*筑波大学地球科学系 (Institute of Geoscience, University of Tsukuba; Tsukuba, Ibaraki 305, Japan)

**株式会社クレステック (CRESTEC Co. Ltd.; Nishiki-cho 2-1-30, Tachikawa, Tokyo 190, Japan)

***資源エネルギー地質部 (Mineral and Fuel Resources Department, GSJ)

†ゲルフ大学 (University of Guelph; Guelph, Ontario, Canada N1G 2W1)

- 1) プロトンビームが試料内部に侵入する過程でのエネルギーの減衰
 - 2) プロトンのエネルギーに対する発生した特性 X 線の強度の依存性
 - 3) 発生した X 線の一部が試料表面に向かう途中で試料に吸収される割合
 - 4) 表面から放出される X 線が検出器に到達する割合
- こうした理論モデルでの計算は、試料の構成元素数が増えると相当複雑になるが、既に一般解析用のパッケージソフトが作られており (Ryan *et al.*, 1990a; Maxwell *et al.*, 1989, 1995), その利用により数多くの分析がなされている。それらのソフトを用いた標準物質無しでの微量元素の定量精度は、相対誤差で約10-15%で (Ryan *et al.*, 1990b; Czamanske *et al.*, 1993), 地球科学的な議論を進める上では十分である。

この精度は、それらの解析用ソフトが高い完成度と実用度を持つことを示しているが、一方で、地球科学試料のように FeO を wt.% オーダーで含む物質での微量の Co, Ni, Cu の定量は誤差が大きいことも報告されている (Czamanske *et al.*, 1993; Campbell *et al.*, 1996)。これは、FeK_β の高いピークが CoK_α と完全に重なっていて、更に、CoK_β と NiK_α の小さいピークと重なるため、CoK_α, NiK_α のそれぞれの強度を正確に決定することが困難なためである (Campbell *et al.*, 1996)。遷移金属の定量は、鉱石鉱物の分析やザクロ石の Ni 濃度による地質温度計など (Cabri, 1988; Griffin *et al.*, 1989; Canil, 1994; Murao *et al.*, in print), 地球科学的には重要な応用例が多いので、誤差が小さいことが望ましい。

微量の遷移金属を高精度で定量するには、測定スペクトルから FeK_β, CoK_α, NiK_α の正確な強度を決定することが必要である。その正確さは、解析プログラムでのモデル計算の適切さと使用するデータベースの精度に依存している。特に、遷移金属の定量では、二次蛍光励起の十分な補正が必要である。そこで、本研究では、二次蛍光励起の補正の程度と地球科学試料中の微量の遷移金属の定量精度を確認するために、ステンレス鋼と珪酸塩ガラス中の微量元素の定量を行った。

2. 測定方法

分析は、Guelph 大学のマイクロ PIXE (Guelph Scanning Proton Microprobe) を用いて行われた。この装置では、プロトンビームを試料面に対して 45° の角度で入射し、特性 X 線を試料面に対して 45° の角度、すなわち入射ビームに対して直角方向に取り出すようになっている。装置の概要は付録 1. に示した。使用したプロトンビームのエネルギーは 3 MeV で、スリットと静電レンズを用いて 5 x 10 mm の大きさに絞って試料に照射した。ビームは 45° の角度で照射されるので、その形状は長方

形となり、通常、5 x 10 μm から 30 x 60 μm のビームサイズで使用する。不均質な組成を持つ物質の分析のときは更に大きさを絞る。

ビーム電流は、計数率を考慮して、ステンレス鋼の測定では 4 nA, 珪酸塩ガラスの測定では 4-13 nA とした。有効積算電荷はターゲット電流によって測定され、統計的な精度を考慮して、2.5 μC になるまで測定が行われた。ステンレス鋼では、異なる 10 点を測定し、ガラスでは異なる 6 点を測定して、定量結果はその平均値とした。1 点の測定時間は 5 分から 10 分である。今回の測定では、Ti よりも重い元素を対象に分析が行われ、軽元素 (特に Si) と Fe からの強い特性 X 線を抑制するため、吸収体として厚さ 125 μm の Mylar 膜 (ポリエチレンテレフタレート) と厚さ 250 μm の Al 箔が Si (Li) 半導体検出器の前に固定された。測定は十分に自動化されており、最初に顕微鏡と CCD カメラの下で複数の分析点を位置決めしておけば、コンピューター制御で自動的に順次分析することができる。各分析点では、あらかじめ決められた積算電荷量までビームが照射される。ビームの強度は、単位時間あたりの電荷量で計算され、常にモニター上で観察できる。

測定試料には、日本鉄鋼協会のステンレス鋼標準試料 GK-19 (日本鉄鋼協会, 1964) と地質調査所の標準岩石試料 JA-1, JF-1, JB-1a, JGb-1 をガラス化したものを使用した。ステンレス鋼試料は 5 mm 角のブロック状で、表面には切断時の細かい溝がついているが、研磨せずにそのままスライドガラス上に固定した。標準岩石試料は、両端を溶接した内径 7 mm の白金パイプに封入した後、高周波により 5 分以内に溶融させ、その後、水に投じて急冷してガラス化させ、直径 1 mm 以下のガラス片を試料とした。顕微鏡による観察では、試料内に結晶などの包有物や組成のムラはほとんど観察されず、EPMA による主成分元素の分析でも大きな組成不均質性は認められていない。これらのガラス試料は樹脂に包埋した後、平滑研磨し、更に、チャージアップの防止と積算電荷の測定のため、表面に炭素蒸着を施した。

3 MeV のプロトンを照射する場合、特性 X 線の 90% が発生する深さは、元素により多少の違いはあるが、FeNiS₂ で約 27 μm 以下、FeCr₂O₄ で 22 μm 以下、SiO₂ で 42 μm 以下、ZrSiO₄ で 28 μm 以下となっており、試料は最低 50 μm の厚さが必要となる (Campbell *et al.*, 1995)。また、組成による累帯構造の発達した鉱物の分析では、測定箇所と組成の異なる部分が特性 X 線の通り道にあると相当に定量値が変化する (Czamanske *et al.*, 1993)。そこで、今回の測定では X 線の取り出し角度と通路を考慮して、その通路に不純物や粒界が来ないように測定位置や試料の向きを調整した。

Guelph 大学の PIXE 用解析ソフト (付録 2. を参照) では、マトリックス効果 (試料によるプロトンのエネル

ギー減衰の効果と発生した特製 X 線が吸収試料内部で吸収されて減衰する効果)を見積もるため、主成分元素の組成をあらかじめ求めておくことが要求される。この測定は通常、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA)で行われ、PIXEによる定量分析ではEPMAによるサポートが不可欠であるとされている (Czamanske *et al.*, 1993)。主成分組成の情報は、EPMAでなくてもPIXEによる軽元素測定 (フィルター無し, 0.75MeVで測定)でも求められるが普通はあまり利用されない。今回の測定では、1.0wt.%以上、試料に含まれている元素の推奨値 (日本鉄鋼協会, 1964; Imai *et al.*, 1995)をマトリックスの情報として解析ソフトにあらかじめ代入した。

3. 測定系の標準化と装置定数Hの決定

加速器の立ち上げ後、ビームの照射位置とサイズを調整し、最初に標準物質を測定して、検出器の立体角と積算電荷測定への補正に關係した量である装置定数Hを求めらる。

プロトンが試料に入射すると、周囲の物質との相互作用によってそのエネルギーは徐々に失われ、X線発生のための電離断面積、発生するX線の検出器までの透過効率も減少する。試料のマトリックスM中に濃度Czで存在する元素Zの特性X線強度Y (Z, M) およびHは次の式で表わされる (Maxwell *et al.*, 1989; 1995)。

$$Y(Z, M) = C_z \cdot Q \cdot f_q \cdot \Omega \cdot \epsilon_z \cdot t_z \cdot Y_{lt}(Z, M) \\ H = f_q \cdot \Omega$$

Qは測定したプロトンの電荷 (μC)、 f_q は積算電荷の測定効率で、完全な二次電子の抑制ができれば1.0である。 Ω は検出器の立体角 (steradian)、 ϵ_z は検出器の内部効率で5-20keVのエネルギーではほぼ1.0である。 t_z は吸収体の透過率、 $Y_{lt}(Z, M)$ は $1\mu\text{C}$ 、1steradian及び単位濃度に対して理論的に計算されたX線強度で、実用上は、プロトンの飛程で生じたX線の積算で得られる。これには、マトリックスによるプロトンのエネルギーの減衰だけでなく、発生したX線の吸収の補正も含んでいる。 $Y_{lt}(Z, M)$ は、EPMAの $\Phi(\rho z)$ に似ているが、電離断面積などのデータベースから直接、計算できる。主要ピークによって二次的に励起された蛍光の効果もモデル化されている。

上記の f_q と Ω をまとめて、ZとMに無関係で測定系に固有の値として扱える定数にしたものがHである。検出効率があらかじめ決定されている場合、Hはマトリックス組成が既知の標準物質中のある元素の強度を測定し、上述の式を使用して求めることができる (Maxwell *et al.*, 1995)。この定数の値は検出器の状態変化や積算電

荷の測定効率に異常がなければ常に同じ値を示すので、測定系の状態を判断するのに用いられる。これが定められた値と一致すれば、測定準備が整っていることになるので、試料を順次測定していく。Hの値は、立体角の効果だけでなく、実際の強度測定での積算電荷測定への補正の効果も含む。Guelph大学の測定では、この他に積算電荷の測定効率に対する補正は施されていないので、装置定数Hの正確な決定が重要となる。

装置定数Hの値は、実際には、ある元素に対して理想的に計算された元素のX線強度と測定した強度との比になる。勿論、装置定数Hを1.00と置いて標準物質を定量し、その計算された濃度と真の濃度との比から、Hを決めることもできる。もし、 Ω を独立に決めたいときは、単元素からなる試料を測定するとよい。

装置定数Hは、本来、原子番号や特性X線のエネルギーに依存することはないが、データベースの不備や吸収体の厚みの誤差、検出器の検出効率の不確定性などにより、実際には多少の依存性を示す。特に、Hの値は、K線、L線、M線で異なっているので、それぞれについて決めておく必要がある。また、X線のエネルギーが5keV以下と25keV以上でも値が変化する。低エネルギー側での変化は、検出器の窓の厚さ、不感層の厚さ、氷層の厚さの推定の誤差によるもので、高エネルギー側の変化は結晶の厚さの不確定性によるものである。検出器の効率は、5-20keVのエネルギーのX線に対して1で、それより高エネルギーでは、シリコンによる吸収によって効率が下がり、低エネルギー側では、ベリリウム窓、表面の水、金属の接点、シリコン表面の不感層によるX線の減衰によって下がる (Maxwell *et al.*, 1995)。窓の大きさなど検出器の効率に関するパラメータはあらかじめ正確に決定しておく必要があり、それらが正確に決められていないとHの値に大きなエネルギー依存性が生じる。通常、K線あるいはL線に対して、5-25keVの領域では、単一のHの値を用いるが、原子番号に対するHの依存性を考慮するために、あらかじめHの値とエネルギーの間の相関関係を定めたデータファイルを作成しておき、それを利用することも可能である。

今回の測定では、NIST SRM-1155合金のMo (2.39wt%)を20回測定し、その平均値から装置定数Hを求めた。測定では3MeV、3.8nAのビームを0.5 μC まで照射し、ビームサイズは5x10 μm で、吸収体には厚さ125 μm のMylar filmと厚さ250 μm のAl箔を用いた。測定により決定された装置定数Hの値は0.087である。

この測定では、未知試料の測定に用いるAl吸収体の正確な厚さも同時に決めることができる。合金中のMoのK線の強度は、吸収体の厚みの微小な違いには影響されないため、吸収体の厚みがそれほど正確でなくても、装置定数Hの値を正確に決めることができる。次に、このHの値を使って、同じ合金のFe (64.5%)のK線の

強度から Al 吸収体の厚みを求める。この 2 つの値の完全な一致を得るためには相当の繰り返し計算が必要である。

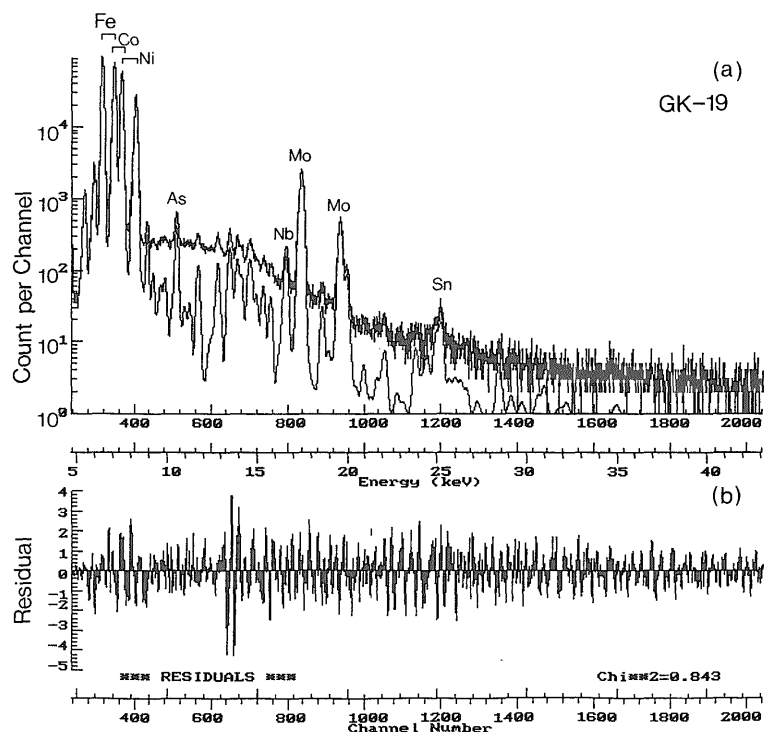
金属と絶縁物では、二次電子の放出が異なるので、積算電荷の測定効率の違いが H の値に反映されるようにも考えられるが、その差は 1% 以下とされている (Czamanske *et al.*, 1993)。これは、既知濃度の様々な標準物質の測定によって確認できる。実際、SRM-1155 合金の Mo から決めた装置定数 H の値を用いて、玄武岩ガラス USGS BHVO-1 の Sr (403ppm), Fe (8.64wt.%) を定量した結果、その濃度は推奨値と完全に一致することを最初に確認した。これは、積算電荷の測定効率の差がほとんどないので、金属と絶縁物の測定で同一の装置定数 H の値が使用できることを示している。測定効率の差が小さいのは、サプレッサー (付録 1. を参照) が効果的に働いているためと考えられる。装置定数 H は、この他、合成硫鉄鈷の Pd (0.1wt%) の測定によっても決められている (Campbell *et al.*, 1995)。

4. ステンレス鋼の測定結果

ステンレス鋼 GK-19 の測定スペクトルを第 1 図に示した。第 1 図-a は、縦軸に特性 X 線の強度をとり、横軸に特性 X 線のエネルギーをマルチチャンネルアナライザーのチャンネル数で示している。チャンネル数の下に対応するエネルギー (keV) を示してある。

PIXE の定量では、各元素から生じるピークを理論的な計算によって求め、それらを足し合わせてモデルスペクトルを合成する。次に、そのスペクトルが実際の測定スペクトルと一致するように、各元素のピーク強度 (= 元素濃度) を繰り返し変化させてフィッティングを行う。モデルスペクトルと測定スペクトルがある誤差範囲内で一致したときに最終的な元素濃度が求まることになる (付録 2 参照)。第 1 図-a の上側は測定スペクトル、下側は最終的に一致したモデルスペクトルである。ただし、モデルスペクトルではバックグラウンドの寄与が足されていないので、第 1 図-a から直接、一致の度合を判断することはできない。

第 1 図-b は、最終的なモデルスペクトルと測定スペク



第 1 図 (a) ステンレス鋼 GK-19 の X 線スペクトル。3MeV のプロトン を 2.5 μC まで照射し、厚さ 250 μm のアルミニウムと 125 μm の Mylar 膜をフィルターとして用いて測定した。上が測定スペクトル、下が理論的に計算されたモデルスペクトル。モデルスペクトルには連続 X 線によるバックグラウンドは加えられていない。(b) 測定スペクトルとモデルスペクトルをフィッティングしたときの残差スペクトル (単位は σ)。フィッティングが良いと 0 になる。

Fig. 1 (a) Micro-PIXE spectra of a stainless steel (Gk-19). The spectra represent a measurement spectrum (upper) and the fitted model-spectrum (lower). The measured spectrum was recorded using 2.5 μC of 3MeV protons, and an aluminum filter 250 μm thick and a Mylar filter 125 μm . The model spectrum contains characteristic X-rays only.

(b) Residual results from a fit between a measured spectrum and a model spectrum. The residuals are in units of one standard deviation.

トルの両方にデジタルフィルターをかけた後、両者の残差を計算したものである(付録.2参照)。縦軸はその残差の σ を示し、通常、それは $\pm 3\sigma$ の範囲内に収まる。残差の値が大きい所は、そのエネルギーのピーク(スペクトル)のフィッティングが良くないことを示す。極端に良くない場合は、再度、フィッティングをやり直す必要がある。スペクトル全体のフィッティングの妥当性は χ^2 乗検定で判断され、通常、その値が1.0以下ならば、ほぼ良いとされる。この測定では、 χ^2 の値が0.843なので、フィッティングでの繰り返し計算はここで終了している。実際の繰り返し計算の回数は20回である。

最終的な定量結果を第1表に示した。表中のerrors(%)は、濃度の計算の際に生じる2つの誤差を示しており、stat.は隣り合ったピークの重なりから生じる誤差(σ)で、fit.は測定スペクトルとモデルスペクトルのフィッティングでの誤差である。検出限界はバックグラウンドとピークの重なりから生じる誤差の 3σ である。この検出限界は単にバックグラウンドから推定できる場合もあるが、実際には、他の元素のピークの重なりによる誤差が加味されるので、それらの値は試料の組成に

よって変化することになる。珪酸塩の分析の場合、重なるピークがなければ、ほとんどの元素の検出限界は数ppmであるが、妨害ピークが存在すると途端に悪くなる。例えば、1000ppmのRbの存在は、Yの検出限界を4.4ppmから20ppmにする。Fは強い γ 線を生じ、REEはピークが複雑に重なり合うので、それらの高濃度の存在も検出限界を悪化させる(Czamanske *et al.*, 1993)。また、吸収体による影響もあって、CrとMnの検出限界はFeの強い特性X線を減衰させるために用いたAl箔の吸収により、相対的に高くなっている。Co, Ni, Cuの検出限界はFeの強いピークが重なったり、隣接するために影響を受けている。

定量結果では、ほとんどの元素の定量値が推奨値(日本鉄鋼協会, 1964)と相対誤差7%で一致しており、特に、Ni濃度は推奨値と相対誤差1%で一致している。一般にNiの定量では、 CoK_{β} が NiK_{α} に重なることと、二次蛍光励起(Niの特性X線の一部がFeの励起に使われてその強度が減少する)が障害となる。 NiK_{α} に対する CoK_{β} の重なりを差引くためには、Co濃度を正確に決める必要があるが、 CoK_{α} は FeK_{β} と完全に重なるので、その定量精度は低い。そこで、ここではCo濃度を K_{α} と K_{β} の両方の特性X線強度から計算した。 CoK_{α} の定量精度は極めて悪いが、重なりが少ない CoK_{β} では結果は改善されている。 CoK_{β} から求めたCo濃度は標準偏差を考慮しても検出限界に近いので、本来、検出限界以下として取り扱うべきかもしれないが、Coが存在しないとして計算すると、Niの定量精度は悪くなり、その悪化がCo濃度の不正確さによるのか二次蛍光励起の不十分な補正に因るのかが判断できない。この測定では、 CoK_{β} から求めたCo濃度が推奨値と相対誤差6%で一致しているので、それをCo濃度とした。この場合、Niの定量精度は二次蛍光励起にのみ影響されていると考えることができる。測定したNi濃度は推奨値と一致しているので、二次蛍光励起の補正はほとんど完璧であることを示している。結局、Niの定量精度は微量のCo濃度の決定の正確さに依存することになる。通常の地球科学試料では、Co濃度は数10ppmなので、多くの場合、検出限界以下の濃度になる可能性があるが、その場合でも、Co濃度を0としないで計算することが重要である。Cr, Mn, Cu濃度も相対誤差で、それぞれ2%, 6%, 3%で推奨値と一致しており、主成分濃度であれば、遷移金属も極めて高い精度で測定できることを示している。

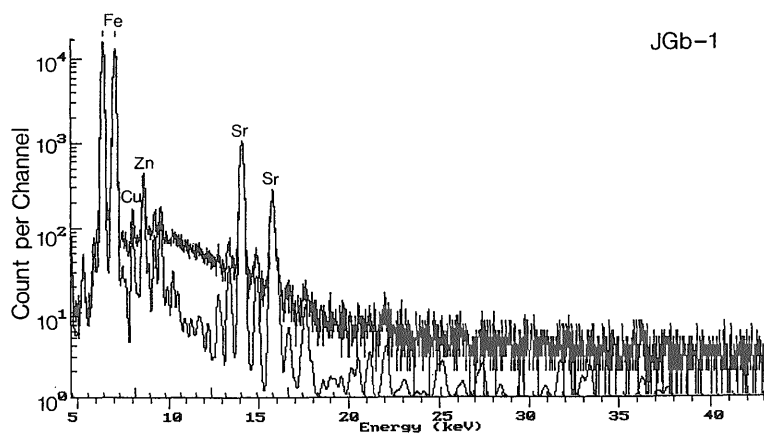
また、オーストラリア連邦産業科学研究機構(CSIRO)のマイクロPIXEによる定量結果(第1表)と今回の結果を比較すると、両者は標準偏差の範囲内ではほぼ一致しているが、Ni濃度は今回の方が推奨値に近く、CSIROの値は低めになっている。これは、Guelph大のソフトウェアでの二次蛍光励起補正の適切さを示している。Cu濃度もCSIROの値の方が低めであるが、これはNi濃度

第1表 PIXEによるステンレス鋼GK-19の分析

Table 1 Quantitative PIXE analyses of a stainless steel (Gk-19).

Element* line	Recommended value	PIXE (CSIRO)		PIXE (Guelph Univ.)			
		wt.ppm	σ	wt.ppm	σ	stat. error	fit. error
Cr K	19.19	19.00 ± 0.08		19.58 ± 1.17	2	11	3529
Mn K	1.74	2.22 ± 0.03		1.63 ± 0.03	6	23	2587
Fe K	68.25	69.20 ± 0.05		69.58 ± 3.33	0	7	412
Co K α	2240	2040 ± 136		11696 ± 637	12	22	2143
Co K β	2240	2040 ± 136		2378 ± 371	109	52	2536
Ni K	10.36	9.22 ± 0.03		10.42 ± 0.74	0	7	75
Cu K	750	494 ± 19		774 ± 84	15	10	104
Zn K				25 ± 12	31	46	13
Ca K				25 ± 6	19	30	9
Ge K				14 ± 5	32	37	7
As K	130	114 ± 5		113 ± 14	3	8	6
Sc K				-	-	-	8
Br K				-	-	-	6
Rb K				-	-	-	12
Sr K				-	-	-	8
Y K				-	-	-	6
Zr K				-	-	-	8
Nb K				77 ± 465	9	5	8
Mo K	1470	1690 ± 14		1548 ± 43	1	3	2
Ru K				-	-	-	9
Rh K				-	-	-	10
Pd K				-	-	-	8
Ag K				-	-	-	7
Cd K				-	-	-	8
In K				-	-	-	10
Sn K	90	83 ± 9		69 ± 12	11	15	9
Sb K				20 ± 10	29	41	12
Tc K				-	-	-	18
Cs K				-	-	-	26
Ba K				-	-	-	35
La K				-	-	-	49
Ta L β				-	-	-	44
W L β				84 ± 13	20	36	35
Re L β				-	-	-	37
Os L β				-	-	-	38
Ir L β				-	-	-	31
Pt L β				-	-	-	23
Au L β				-	-	-	21
Hg L α				-	-	-	26
Tl L α				-	-	-	23
Pb L α				-	-	-	40
Bi L α				-	-	-	20
Th L α				-	-	-	19
U L α				-	-	-	20

*分析対象元素。line: 測定した特性X線。Recommended value: 原子吸光法による推奨値(日本鉄鋼協会, 1964)。濃度は細字: wt.ppm, 太字: wt.%. PIXE [CSIRO]: CSIROのPIXEによる分析値(黒澤ほか, 1996)。PIXE [Guelph Univ.]: 今回測定したGuelph UniversityのPIXEによる分析値(細字: wt.ppm, 太字: wt.%; -: 検出限界以下)。 σ : 10回の測定の標準偏差。stat. error: 2つのピークの重なりによる計算過程での誤差(%), fit. error: フィッティングの計算過程での誤差(%), LOD: 検出限界 [wt.ppm].



第2図 珪酸塩ガラスJGb-1のX線スペクトル. 3MeVのプロトンを2.5 μ Cまで照射し, 厚さ250 μ mのアルミニウムと125mmのMylar膜をフィルターとして用いて測定した. 上が測定スペクトル, 下が理論的に計算されたモデルスペクトル. モデルスペクトルには連続X線によるバックグラウンドは加えられていない.

Fig. 2 Micro PIXE spectrum of a silicate glass (JGb-1). The spectra were measured using 2.5 μ C of 3MeV protons, and an aluminum filter 250 μ m thick and a Mylar filter 125 μ m. The spectra represent a measurement spectrum (upper) and the fitted model-spectrum (lower).

第2表 PIXEによる珪酸塩ガラス(JA-1, JB-1a, JF-1, JGb-1)の分析
Table 2 Quantitative PIXE analyses of silicate glasses at Guelph University.

	JA-1				JB-1a				JF-1				JGb-1			
	Recomm* -ended value	PIXE	σ	LOD	Recomm -ended value	PIXE	σ	LOD	Recomm -ended value	PIXE	σ	LOD	Recomm -ended value	PIXE	σ	LOD
Cr	7.83	-		1635	392	-		1430	5.48	-		1187	57.8	-		1818
Mn	1220	1007	204	216	1150	817	126	228	10	-		171	1460	776	124	289
Fe	4.95	5.11	0.43	91	6.33	5.97	0.23	70	600	510	54	22	10.53	10.75	0.08	95
Co	12.3	-		36	38.6	29	12	41	0.12	-		29	60.1	48	24	41
Ni	3.49	-		9	139	118	2	8	1.36	-		6	25.4	25	3	10
Cu	43	27	6	4	56.7	26	3	5	0.82	-		4	85.7	51	5	5
Zn	90.9	95	9	3	82.1	84	6	3	4.41	5	2	3	109	113	1	4
Ga	16.7	16	2	2	17.9	18	1	3	17.4	17	2	2	17.9	20	2	3
Ge	1.33	2	1	2	1.02	-		2		2	1	2	1.01	-		2
As	2.78	2	1	2	2.3	3	1	2	0.92	-		2	1.09	-		2
Rb	12.3	10	1	2	39.2	39	4	2	266	259	19	1	6.87	4	1	2
Sr	263	262	12	1	442	464	3	2	172	161	26	1	327	338	3	2
Y	30.6	30	4	2	24	22	2	3	2.84	-		10	10.4	9	1	2
Zr	88.3	91	11	8	144	141	10	11	38.6	25	57	7	32.8	27	1	9
Nb	1.85	-		3	26.9	27	4	2	0.74	-	0	2	3.34	-		3
Mo	1.59	-		4	1.57	-		4	0.3	-	0	2	0.59	-		4
Ag	0.033	-		6	0.041	26	9	5	0.017	18	7	5	0.024	12	4	5
Ba	311	284	63	45	504	503	73	46	1750	1707	352	59	64.3	75	44	37
Pb	6.55	7	2	6	6.76	6	1	7	33.4	35	5	5	1.92	-		8
Th	0.82	-		0	9.03	10	4	6	1.17	-		5	0.48	-		6
U	0.34	-		0	1.57	-		7	0.33	-		14	0.13	-		7

*分析対象元素. Recommended value: 推奨値 (Imai et al., 1995). 濃度は細字: wt.ppm, 太字: wt.%. PIXE [Guelph Univ.]: 今回測定した Guelph University のPIXEによる分析値 (細字: wt.ppm, 太字: wt.%, -: 検出限界以下). σ : 6回の測定の標準偏差, LOD: 検出限界.

を低めに推定したためにその影響が現われたと考えられる.

5. 珪酸塩ガラスの測定結果

珪酸塩ガラスの定量結果を第2表に示す. 測定スペクトルの例は第2図に示した. 各試料の定量結果の標準偏差をみると, As, Geは検出限界と同程度の濃度であるため, 標準偏差は大きい(第2表). 難揮発性元素であるZr, Baと低融点元素であるPbでは, 検出限界以上の濃度にもかかわらず, 一部の試料で測定値の標準偏差が

大きい. これは, 溶け残りや蒸発などによるガラスの不均質性を暗示する. Agは標準偏差が大きく, 更にその濃度も推奨値よりも相当に高い値を示しているが, これは, 導通を図るために試料脇に塗られたドータイト(銀ペースト)の一部が表面付近に付着したため, その結果は無視できる. これらの元素を除くと, ガラス中の微量元素分布はほぼ均質であるといえる.

遷移金属の定量結果をみると, MnとCuは推奨値(Imai et al., 1995)よりも低い値を示し, 特に, Cuは相対誤差で約40%低い結果を示している. これらの遷移金属はガラス化の際に白金チューブに吸収された可能性

もあるが、測定標準偏差は小さくそれほど不均質でないこと、吸収されやすいFeは測定値の標準偏差も低く、推奨値と相対誤差6%で一致してほとんど失われていないことから、チューブによる吸収とは考えにくい。実際、同一試料のMnをCSIROのPIXEで測定した結果では、JA-1, 1040ppm; JB-1a, 1210ppm; JGb-1, 1310ppmとなっている(黒澤ほか, 1996)。したがって、これらの傾向は、ステンレス鋼GK-19のように主成分に近い濃度では認められないが、微量元素の場合に生じるフィッティングの問題なのかもしれない。また、Feより低質量の微量元素のピークは、 FeK_{α} のピークとFeのエスケープピークの低エネルギー側の裾と重なっており、それらの重なりを推定する際の誤差が大きく影響している可能性がある。Cuの場合は、CSIROのPIXEで測定した結果(黒澤ほか, 1996)と標準偏差の範囲内で一致している。CSIROでのJB-1aとJGb-1のNiの測定結果は推奨値とほぼ一致しているので、それらのCuの分析値はほぼ正確な定量結果と考えることができる。したがって、Cuの分析値が推奨値よりも低めの値になることについては、ガラス化の際の損失なのかフィッティングの問題なのかを更に検討する必要がある。

微量のCoの定量では、 FeK_{β} と CoK_{α} の面積強度の比が問題となる。両者が重なっている場合、データベースに基づいて FeK_{α} の強度から FeK_{β} のみの強度を計算し、それを FeK_{β} と CoK_{α} の重なりから差し引くことで、 CoK_{α} の面積強度を求める。 FeK_{β} の強度の計算では、 K_{β}/K_{α} 比のデータベースの不確定性と吸収体の厚みの誤差が影響し、通常、それらが複合した誤差は1-5%程度と見積られているので、少なくとも CoK_{α}/FeK_{β} の面積強度の比が0.05以上ないと、Co濃度を求めることはできない(Sie, 1995)。Co濃度が求められないとNi濃度も正確に決定できない。 CoK_{α}/FeK_{β} の面積強度比は、JA-1とJF-1で0.01以下、JB-1aで0.04、JGb-1で0.11となっており、そのため、JA-1とJF-1のCo濃度は検出限界以下、JB-1aも検出限界付近である。Co濃度の定量精度は相対誤差でJB-1aで26%、JGb-1で20%となっている。JGb-1は6点の測定のうち1点だけCo濃度が低く、そのため標準偏差が大きくなっているが、その値をはずすと、定量精度は相対誤差で10%まで回復し、全体の傾向として、 CoK_{α}/FeK_{β} 比が大きければ、すなわち、検出限界よりも高ければ定量精度は良くなる。

Niの定量精度は、JB-1aで相対誤差15%、JGb-1で相対誤差で3%となっている。これは、Co濃度が検出限界以上あることが、Niの定量に重要であることを示唆している。また、Campbell *et al.* (1996)の結果と同様に、Co濃度が実際の濃度よりも低めに見積もられると、Ni濃度も低めになることを示している。

一般に重元素は検出限界が良くないため、定量精度も良くないとされるが、4つのガラスの測定でのPb,

Th, Uの検出限界は10wt.ppm以下で、数ppmのPb(JA-1, JB-1a)やTh(JB-1a)も正確に定量できている。CuとAgを除くと、全元素の平均的な定量精度は相対誤差でJA-1とJB-1aが9%、JF-1が10%、JGb-1が16%で、標準物質を用いない微量元素の分析としては十分である。

6. 結 論

Guelph大学のPIXEとその解析ソフトにより、ステンレス鋼と珪酸塩ガラス中の微量元素を標準物質を用いずに定量分析した。ステンレス鋼のNiの分析結果から、二次蛍光励起の補正は十分なされていることが示され、また、他の遷移金属も主成分に近い濃度であれば、相対誤差5%以下で定量できることが明らかとなった。ガラス中の微量のMn, Coの定量精度は吸収体とFeの影響により10%以上の相対誤差を示すが、Ni濃度は、Coが検出限界以上存在すれば、相対誤差5%以下の精度で定量できることが示された。その他の微量元素についても平均的な定量精度は、相対誤差で約10-15%なので、標準物質の準備が困難で複雑な組成の試料の分析法としてPIXEは極めて実用的で有用な方法である。

また、粉末の標準岩石試料は、封入状態で高周波を用いた短時間の熔融とその後の急冷によって、難揮発性(Zr, Ba)及び揮発性元素(Pb)を除けば、主成分元素と微量元素に関してほぼ均質なガラスにできることが明らかになった。ガラス試料中のCuの分析値が推奨値よりも小さい問題については、試料の作成過程によるのか系統誤差によるのかを、今後、他の分析法で確認する予定である。

謝辞 ハイデルベルグにおける「GUPIXワークショップ」の資料をご教示いただいた筑波大学地球科学系 末野重穂教授、EPMAの測定に協力して頂いた筑波大学分析センター 西田憲正氏、標準岩石試料の入手に便宜をはかって頂いた地質調査所地殻化学部各位にお礼申し上げます。また、査読して頂いた資源エネルギー地質部 月村勝宏博士にもお礼申し上げます。

文 献

- Bambynek, W. (1984) *Proc. Int. Conf. on X-ray and Inner Shell Processes in Atoms, Molecules and Solids*, **X84**, Leipzig.
- Benjamin, T. M., Duffy, C. J. and Rogers, P. S. Z. (1988) Geochemical utilization of nuclear microprobes. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B30**, 454-458.
- Berger, M. J. and Hubbell, J. H. (1987) NIST code

- XCOM 1987. *National Bureau of Standards Report* NBSIR 87-3597.
- Bevington, P. R. (1969) *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. pp.204-246, McGraw-Hill, New York.
- Cabri, L. J. (1988) Applications of proton and nuclear microprobes in ore deposit mineralogy and Metallurgy. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B30**, 459-465.
- Canil, D. (1994) An experimental calibration of the "Ni in garnet" geothermometer with applications. *Contrib. Mineral. Petrol.* **117**, 410-420.
- Campbell, J. L. (1988) Assessment of a self-consistent theoretical data base for L X-ray relative intensities in proton-induced X-ray emission analysis. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B31**, 518-524.
- Campbell, J. L. (1995) In *Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)*, eds., S. A. E. Johansson, J. L. Campbell and K. G. Malmqvist, p.19-100, John Wiley, New York.
- Campbell, J. L. (1996) Lecture note on GUPIX Workshop in Heidelberg, Germany.
- Campbell, J. L., Teesdale, W. J. and Halden, N. M. (1995) Theory, practice and application of micro-PIXE analysis and element-distribution maps. *Can. Mineral.* **33**, 279-292.
- Campbell, J. L., Teesdale, W. J., Kjarsgaard, B. A. and Cabri, L. J. (1996) Micro-PIXE analysis of silicate reference standards for trace Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo and Pb with emphasis on Ni for application of the Ni-in-garnet geothermometer. *Can. Mineral.* **34**, 37-48.
- Campbell, J. L., Wang, J-X, Maxwell, J. A. and Teesdale, W. J. (1989) An exact treatment of secondary and tertiary fluorescence enhancement in PIXE. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B43**, 539-555.
- Chen, M. H. and Crasemann, B. (1985) M X-ray emission rates in Dirac-Fock approximation. *Phys. Rev.* **A30**, 170-176.
- Chen, M. H. and Crasemann, B. (1985) Relativistic cross sections for atomic K- and L-shell ionization by protons, calculated from a Dirac-Hartree-Slater model. *At. Data Nucl. Data Tables* **33**, 217-233.
- Chen, M. H. and Crasemann, B. (1989) Atomic K-, L- and M-shell cross sections for ionization by protons: a relativistic Hartree-Slater calculation. *At. Data Nucl. Data Tables* **41**, 257-286.
- Chen, M. H., Crasemann, B. and Mark, H. (1981) Widths and fluorescence yields of atomic L-shell vacancy states. *Phys. Rev.* **A24**, 177-182.
- Czamanske, G. K., Sisson, T. W., Campbell, J. L. and Teesdale, W. J. (1993) Micro-PIXE analysis of silicate reference standards. *Am. Mineral.* **78**, 893-903.
- Green, T. H., Sie, S. H., Ryan, C. G. and Cousens, D. R. (1989) Proton microprobe-determined partitioning of Nb, Ta, Zr, Sr and Y between garnet, clinopyroxene and basaltic magma at high pressure and temperature. *Chem. Geol.* **74**, 201-216.
- Griffin, W. L., Cousens, D. R., Ryan, C. G., Sie, S. H. and Suter, G. F. (1989) Ni in chrome pyrope garnets: a new geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* **103**, 199-202.
- Heinrich, C. A., Ryan, C. G., Mernagh, T. P. and Eadington, P. J. (1992) Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Econ. Geol.* **87**, 1566-1583.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochem. J.* **29**, 91-95.
- Johansson, G. I. (1982) Modifications of the HEX program for fast automatic resolution of PIXE-spectra. *X-Ray Spectrom.* **11**, 194-200.
- 黒澤正紀, 村尾 智, 大井英之 (1996) 地球科学用 PIXE とその特性. *地調月報* **47**, 471-483.
- Lederer, C. M. and Shirley, V. S. (1978) In *Tables of Isotope*, 7th ed., pp1-1523, John Wiley, New York.
- Marageter, E., Wegscheider, W. and Muller, K. (1984) Radiative Auger transitions and their consideration in deconvolution of energy dispersive X-ray spectra. *X-Ray Spectrom.* **13**, 78-82.
- Marquardt, D. W. (1963) An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **11**, 431-441.
- Maxwell, J. A., Campbell, J. L. and Teesdale, W. J. (1989) The Guelph PIXE software package. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B43**, 218-230.
- Maxwell, J. A., Teesdale, W. J. and Campbell, J. L. (1995) The Guelph PIXE software package II.

- Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B95**, 407-421.
- Murao, S., Sie, S. H. and Suter, G. F. (1996) Distribution of rare metals in kuroko-type ore: a PIXEPROBE study. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B109/110**, 627-632.
- Murao, S., Nakashima, K. and Sie, S. H. (in print) Micro-PIXE reconnaissance of allanite as a praseodymium source. *Intern. Jour. PIXE* **6**, 555-560.
- 日本鉄鋼協会 (1964) 関西分析研究会頒布標準試料分析結果. Ryan, C. G., Cousens, D. R., Sie, S. H., Griffin, W. L. and Suter, G. F. (1990a) Quantitative PIXE microanalysis of geological material using the CSIRO proton microprobe. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B47**, 55-71.
- Ryan, C. G., Cousens, D. R., Sie, S. H. and Griffin, W. L. (1990b) Quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B49**, 271-276.
- Scofield, J. H. (1974) Exchange correction of K X-ray emission rates. *Phys. Rev.* **A9**, 1041-1049.
- Van Espen, P., Nullens, H. and Adams, F. (1980) An in-depth study of energy dispersive X-ray spectra. *X-Ray Spectrom.* **9**, 126.
- Ziegler, J. F., Littmark, U. and Biersack, H. (1985) In *The Stopping and Ranges of Ions in Matter*, pp1-321. Pergamon Press, New York.

(受付: 1997年9月16日; 受理: 1997年11月13日)

付録1. Guelph大学のPIXEの概要

a) 試料室

標記装置では、静電型の小型タンデトロン加速器とそれに内蔵されるイオン源の組み合わせにより、0.75-3MeVのプロトンビームを試料に照射できる。タンデトロン加速器の出口には分析電磁石が置かれ、そこから下流側、試料室まで約8mの距離がある。その間に2つの四重極レンズ、3つのスリット、1つの偏向板(±250V)が設置され、更に、試料室の直前でX及びY方向の収束を行う2つの静電レンズを設けている。2つ目の静電レンズの終端から試料面までは120mmあるので、途中でラスターリングを行うための偏向板も設置してある。この偏向板により、0.6 x 0.6mmの範囲を走査して二次元的な元素分布を知ることが可能で、オンラインで12元素の二次元マッピングができることが、この装置のセールスポイントになっている。スリットは分析電磁石から下流側約2m, 4m, 7mの位置にあり、4m位置のスリットはビームを絞るために150 x 250 μ mのサイズで、7m

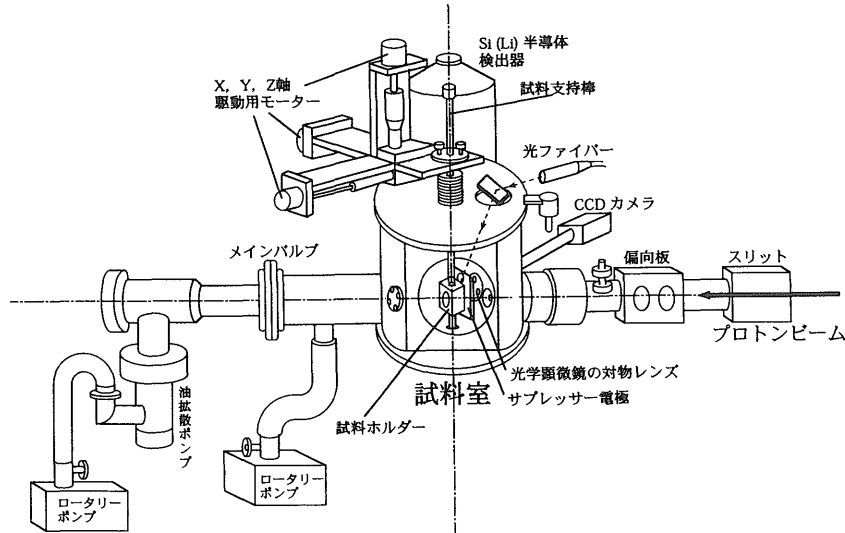
のスリットはビームの拡がりをとるために1 x 1mmのサイズである。いずれのスリットもタンタル製で水冷されている。Guelph大学のビームラインは極めて安定で、ビーム位置は8時間測定しても移動がほとんど認められない。翌日、装置を立ち上げて同じ位置にビームが来る。装置が安定化するのに必要な時間もわずか5分である。また、装置の置かれている部屋は放射線管理区域ではないので、試料状態は測定中も顕微鏡や試料室の側面に開けられたガラス窓から直接観察できる。

PIXEの試料室は内径292mmの円柱状で、X線や γ 線のバックグラウンドを考慮して、アルミ製である(第3図)。試料室は、ベローズを介して油拡散ポンプとロータリーポンプで真空引きされており、真空度は測定時で 10^{-4} torrである。真空度が悪いと、ビームの位置や形が変動する。また、ターボポンプを使用すると、振動と磁場によりビームのふらつきを招くという。

Tiよりも重い元素の特性X線の測定には、Oxford社のPntafet Link Si (Li) 半導体検出器(検出面積: 80mm²)を使用している。その分解能(full-width at half maximum)は、Mn K α (5.9keV)において145eVで、試料と検出器先端の間の距離は25.00mmである。この距離は、装置定数Hの決定に重要なので、ダイヤルゲージを用いて正確に決められている(第4図)。軽元素測定用の半導体検出器は、試料室の上面から差し込むような形で挿入する。検出器からの信号はマルチチャンネルアナライザーに送られ、そこでのスペクトルの取り込みは通常は1024チャンネルだが、最大2048チャンネル、60元素をとりこめる。測定には、5000cps以下が適切な計数率だとされている。

測定の位置関係は、試料面に対し45°でビームを入射、入射ビームに対し90°(試料面に対し45°)で特性X線の取り出しとなっている(第5図)。試料は最高倍率300倍の顕微鏡で観察し、その光軸は試料面に対して垂直なので、ビームの照射位置を正確に決めることができる。顕微鏡はちょうど横倒しの状態で、試料室に挿入されている。観察は、CCDカメラを通じてモニターで行う。顕微鏡による観察では、2種類の対物レンズのついたレボルバーを外部から自動的に回転させることができるので、低倍率(60倍)と高倍率の両方の画像をモニターで観察できる。また、これとは別に、試料室内全体を観察するためのCCDカメラも試料室の上面に備えられている(第3図)。このCCDカメラは、試料室上方から室内を見るかたちになるので、試料の側面を見ることになり、試料面を見ることはできない。

珪酸塩の分析の場合、発生する特性X線の90%は深さ約30-40 μ mよりも浅い領域で生じるが(Campbell *et al.*, 1995)、斜め入射の場合、そうしたビームの浸透深さを考慮すると、照射位置から横に約20 μ m程度離れた場所からも特性X線が発生することになる。そのため、透過



第3図 Guelph大学のmicro-PIXE (Guelph Scanning Proton Microprobe) の試料室付近の概観。

Fig. 3 Schematic diagram of a sample chamber of the micro-PIXE (Guelph Scanning Proton Microprobe) at Guelph University.

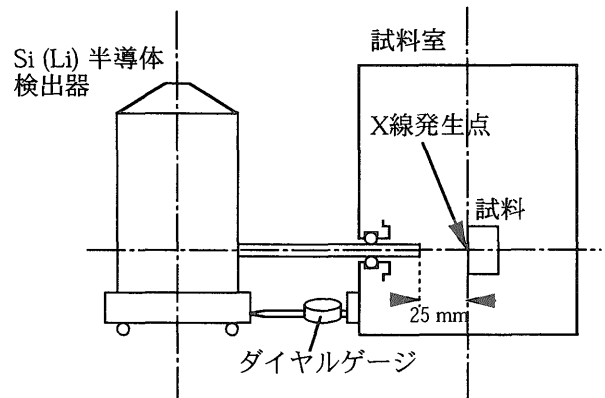
光により、測定点付近に不純物が存在しないかを確認することが絶対に必要となる。そこで、この光学系では、透過光と反射光の両方で試料を観察することができるようになっている。透過光用の照明には試料室に埋め込まれた光ファイバーが用いられている。

主成分元素からの強い特性 X 線の減衰と微量元素ピークの計数率の改善のために用いられる吸収体は、半導体検出器の直前に5種類が縦一列に並べられているが(第6図)、通常、使用されるのは、Feを抑制し、Sr-Nbを測定するための厚さ250 μm のAl箔とCr-Znの測定のための110 μm のAl箔である。この他、検出器の前には、低エネルギーのX線の抑制のために、厚さ125 μm のMylar膜があらかじめ張り付けられている。アブゾーバーは、パソコン操作で外部から自動的に交換できるようになっている。

スペクトルは、パイルアップリジェクターを使用せずに測定される。分析に十分な積算電荷量は試料によるが、通常は2.5 μC 程度で、測定時間は約5分である。積算電荷の測定は、試料に打ち込まれたターゲット電流の測定によっており、その電荷の一部が二次電子として失われないように、試料の周囲に-500Vの電圧をかけたサブレッサーを置いている(第6図)。このサブレッサーはかなり大きなもので、二次電子の逸失による積算電荷測定の見誤差を相当に小さくしていると考えられる。測定した積算電荷は、後で不感時間の補正を行う。

b) 試料の固定

試料ホルダーは、アルミ製で一辺約5cmの立方体をしており、上下の面を除いた側方の4面に試料が固定で

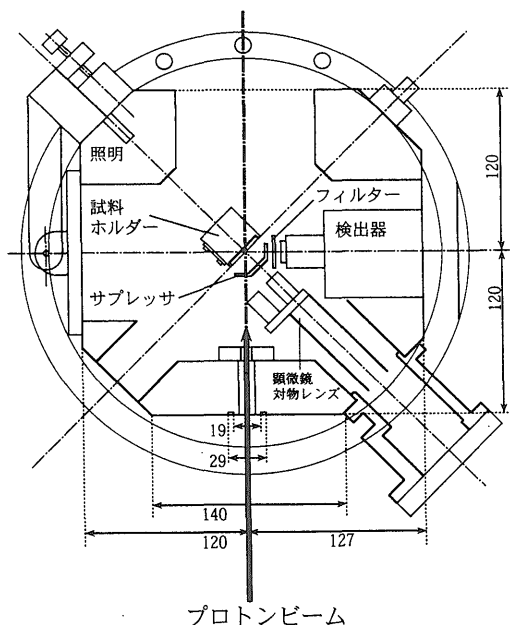


第4図 検出器の位置合わせの様子。ダイヤルゲージで検出器の位置を精密に決定。

Fig. 4 Geometry between a Si(Li) detector and a sample chamber. Distance from the detector surface to the sample surface is accurately determined using a dial gauge.

きるようになっている(第7図)。試料は、直径1インチの樹脂に埋め込んだ状態か、26mm x 48mmのスライドガラスにマウントした薄片であることが望ましい。試料はホルダーの端についている留め金で固定され、導通もはかれる。ホルダーは透過光による観察が可能のように中央に丸い穴が開けられている。また、ホルダーの1つの面には必ず標準物質を固定する。試料ホルダーの上面は、試料室外に置かれたX, Y, Z方向駆動用のステッピングモーターに直結する金属棒を固定するようになっている(第8図)。

試料の挿入には、試料室を大気解放した後、試料室横のガラス窓を開けて、立方体のホルダーを駆動用モーターに直結する金属棒に固定することになる。固定した後、積算電荷測定用のコードをホルダーに接続、金属棒



第5図 PIXEの試料室の平面図。試料室を真上から概観。試料面はビームに対して45°の傾きをもつ。検出器はビームに対して90°の位置に置かれている。
Fig. 5 Schematic diagram of the sample chamber (top view). Incident angle of a proton beam is set at 45° to the sample surface and a Si(Li) detector is located at 90° to the beam direction.

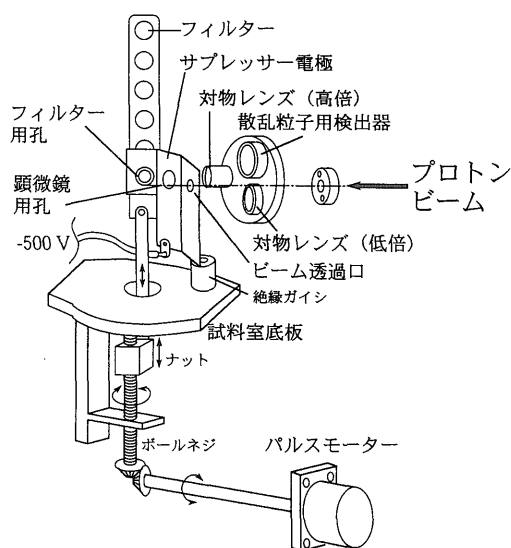
を回転してビームに対して45°の角度、顕微鏡の光軸に垂直になる位置にセットする。この位置になるように、金属棒の上端の部分には穴が穿たれており、そこにビスを差すだけで正確にビームに対して45°の角度に来るように工夫されている(第8図)。

測定位置の決定は、最初に試料室上方のCCDカメラによってラフに、その後、低倍率の顕微鏡で細かく行う。試料の移動は、パソコンからステッピングモーターに信号を送ることで行う。この移動は、1ステップ2.5μmである。次に高倍率で観察して、正確に位置決めを行う。これらの観察はモニターで行い、その画像の切り替えはパソコン上で行う。

ビーム位置は、合成石英か合成サファイアにビームを照射して、その発光の場所で判断する。ビームの位置と形状は長時間安定しているので、モニター上にその発光場所をマークしておけば、マークした位置にビームが存在していることになる。実際の試料に照射されるビームの位置と形状は、照射中に試料表面に残される焦げ痕をモニターで見ることによって判断できる。この焦げ痕は油拡散ポンプからの油粒子が焼けつくことによってできるといふ。

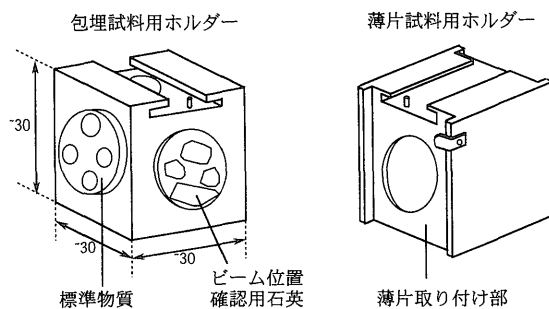
c) データ処理システム

Guelph大学のシステムでは、装置の制御用パソコンとデータ解析用パソコンが別れており、測定中、装置の制



第6図 フィルター(吸収体)の交換システムの概略。試料室内にある5つのフィルターのついた板を、室外に置かれたパルスモーターで上下させて、フィルターを交換。また、その近傍に置かれたサプレッサ電極が大きいこと、顕微鏡の対物レンズはレボルバーについているので、その回転によって高倍・低倍(x300, x60)の切り替えが可能なのが観察光学系の特徴。

Fig. 6 Schematic diagram of a filter (absorber) exchange system. Five filters are set at the exchange system and a filter of interest is selected using a pulse motor. A negatively biased electrode (suppressor) for an accurate measurement of integrated charge is located near the exchnage system. The optical system is a normal viewing with a microscope, giving two magnifications of x 300 and x 60.

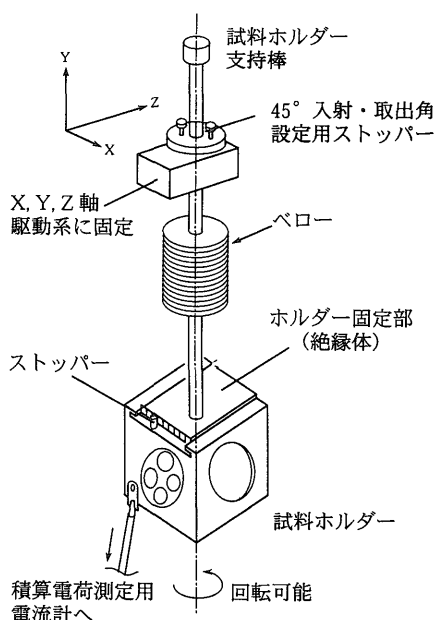


第7図 試料ホルダーの概略図。包埋試料用と薄片試料用がある。薄片試料用には透過光で観察できるように穴が開けられている。

Fig. 7 Sample holders for a petrographic thin section and a polished disc. Holes are opened in the center of the thin section holder for a sample observation by transmitted light.

御用パソコンは電流値と測定点の観察用モニターに使用され、解析用パソコンがデータの解析に使用できるようになっている。

データ処理システムでは、ADコンバーターからのスペクトルデータとスケラーからのデータ(積算電荷と時間など)が取り込まれる。スペクトルデータは、PIXE



第8図 試料ホルダーの固定法. 試料ホルダー(第7図)を支持棒に取り付ける. 支持棒上部には, ビームに対する試料面の角度(入射角)を正確に設定するためのビス(ストッパー)がつけられている.

Fig. 8 Schematic drawing of mounting of a sample holder. The sample holder is attached to the manipulator and then is inserted into the sample chamber. A holder surface is accurately fixed at 45° to the incident beam by a stopper (screw). The manipulator is driven by three stepping motors (X, Y, Z directions).

分析用にゲルフ大学で開発された GUPIX (Maxwell *et al.*, 1989; 1995)を用いて解析される. GUPIX は, ASCII file format と様々なマルチチャンネルアナライザーの binary format (Nucleus PCA binary file format, ND/Canberra 6700 binary format, ND66 pulse height analysis system 等) のスペクトルデータを読み込める. GUPIX の実行コードの演算には, 4Mb のメモリとディスク上に7Mb の free 領域を備えた486系プロセッサの PC が使用されている. ソースコードは Lahey F77L3 extended memory compiler で読み出されている. EGA グラフィックスも備えてある (Maxwell *et al.*, 1995).

また, データ処理システムでは, エネルギースペクトルと一次元(線分析)及び二次元の元素分布のリアルタイムでの表示が可能で, スペクトルの迅速な処理と信頼度の高い組成分析が可能である. 処理は, 測定後か, 最中にバッチ処理で行われる. 濃度への換算は, 複雑なスペクトルでも数分でできる. 二次元の元素分布は, バックグラウンドの除去や補正などの処理は行っていないので, 半定量的なものである.

付録2. スペクトルの処理(濃度への換算)とソフトウェアの概要

a) 解析ソフトウェア GUPIX

GUPIX は既に50以上の研究機関で PIXE 用の解析ソフトとして使用されており, プロトンビームのエネルギーの減衰を無視できる thin target と, エネルギーが試料内で0になる thick target の両方の定量を取り扱うことができる. この他, カルコゲナイド膜や金属蒸着膜などに対して, エネルギーが減衰しながら試料内を透過する "intermediate target" としての取り扱いも可能で, 多層膜の解析などに用いられている. GUPIX は大量のデータを処理するためにバッチ処理が可能になっており, DOS version であるが, Windows version も作成中である.

このソフトは, データ入力とスペクトルフィッティングの2つの部分からなる. データ入力部では, 最初に測定条件とデータ解析の条件を下のような形で入力する.

- 1) 試料に対するビームの入射角 (α 角) と特性 X 線の取り出し角度 (θ 角)
- 2) 入射ビームのエネルギー (keV 単位)
- 3) 試料を透過するビームのエネルギー (keV 単位)
- 4) 多層膜の層の数
- 5) マトリックスの組成
- 6) ビームの浸透深さ(試料の密度)の計算の有無
- 7) チャンネル数から X 線エネルギーを求める計算式のための3つのパラメータ
- 8) ピークの幅と X 線エネルギーの分解能に関する2つのパラメータ
- 9) 最小2乗フィッティングの繰り返し計算の終了条件
- 10) 試料構成元素の吸収端の効果
- 11) スペクトルに現われる元素のピーク
- 12) 表面に薄層あるいは汚染物質として存在する微量元素
- 13) 検出器の検出効率とピークの形
- 14) 吸収体(フィルター)の種類と厚さ
- 15) 装置定数 H の値
- 16) パイルアップの数
- 17) データ出力の形態

3の「試料を透過するビームのエネルギー」は, thin target ならば入射ビームのエネルギーと同一, thick target ならば0である. この値が, 入射エネルギーより小さいときは, intermediate target の補正計算が自動的になされる. 4の「層の数」は, thin target ならば0, thick target ならば1, 多層膜ならばその層の数と透過したビームのエネルギーあるいは各層の厚さを入力する. 5の「マトリックスの組成」では, 試料のマトリックスの組成を合計が1となるように重量分率かストイキオメトリーの形で入力する. 6の「ビームの浸透深さの

計算」は、マトリックスによるビームエネルギーの減衰から計算される。7の「チャンネル数からX線エネルギーを求めるパラメータ」、8の「エネルギー分解能に関するパラメータ」、9の「繰り返し計算の終了条件」、については後述する。11の「スペクトルに現われる元素」については、原子番号11-60の元素のK線、原子番号28-92の元素のL線、原子番号72-83, 90, 92の元素のM線が、サテライト線を含めてあらかじめリストアップされている。13の「検出器の効率」では、窓の厚さ、金属層 (AuあるいはNi) の厚さ、Si不感層とSi結晶の厚さを入力する。ピークの形、特に、低エネルギー側の裾については、後述する。14の「吸収体」に関しては、その種類を原子番号 (1-92) で入力し、厚さを μm 単位、ピンホールの穴の大きさを μm 単位で入力する。ユーザーの必要とする特殊な吸収体の組成は原子番号100-105に登録可能で、例えば、Mylarを原子番号100に登録できる。16の「パイルアップピーク」は、50本まで計算される。主要構成元素のピークについては3次のパイルアップまで考慮される。

b) スペクトルの解析とフィッティングの概要

濃度への換算は、全てのピークを網羅するようなモデルスペクトルを作り、それと測定スペクトルをマルカート (Marquardt) タイプの非線形最小2乗法 (Marquardt, 1963; Bevington, 1969) でフィットさせることで行われる (Maxwell *et al.*, 1989; 1995)。このフィッティングは、測定スペクトルのバックグラウンドを差し引いてから行われるので、モデルスペクトルのバックグラウンドを作る必要がない。また、このフィッティングでは、各元素の主要ピークの高さ以外に、ピークの中心位置と幅、ピーク分解能が変数となる。

モデルスペクトルでは、最初に、K, L, M線のエネルギー、電離断面積、蛍光収量、Coster-Kronig遷移確率、各線の相対強度などをデータベースを用いて計算し、各元素のquasi-Gaussianのピークとその2倍及び3倍のエネルギーのパイルアップを作る。データベースの相対強度は、吸収体の透過、検出器の内部効率、試料のマトリックス効果により変化するので、その寄与も含めて計算される。マトリックス効果は、試料の密度、プロトンの阻止能、X線減衰係数などをデータベースを用いて計算する。その計算には、主成分濃度の情報が必要なので、これをEPMAなどであらかじめ決定しておくことが重要である。

各元素の主要ピークの高さ (あるいは面積) は、測定したスペクトルにフィットするように決め、他のマイナーなピークの強度は、データベースのK線とL線の相対強度に基づいて決められる。測定したピークの形は、検出器の結晶欠陥により生じた不完全なチャージの捕捉によって、低エネルギー側に裾 (tail) を引いたGaus-

sian (Voigtian) となる。そこで、モデルスペクトルのピークについても、低エネルギー側の裾を付け加えることになる。裾の形を記述するパラメータは、X線エネルギーの関数としてコンピューターに保存されたものを利用する (Maxwell *et al.*, 1995)。

スペクトルのフィッティングは、測定スペクトルからバックグラウンドを除いた後に行われる。バックグラウンドの除去は単純なデジタルフィルターを用いて行われるが、その際にスペクトルが相当に変形するので、その変形に合わせる形でモデルスペクトルにもデジタルフィルターを施す。これについては、g)の「バックグラウンド処理」で触れる。フィッティングの良否は、 χ^2 乗検定の値か残差スペクトルで判定され、その値が 3σ 以内になるまで、繰り返し計算が続けられる。フィッティングの結果から、各ピークの強度とそれに伴う誤差が計算され、元素濃度に交換される。また、その測定で得られた検出限界を計算することもできる。最終的な結果はデータベースに移送され、検出器の効率や吸収体の透過率、その他、実験パラメータを打ち出すこともできる。

各元素の主要ピークには計数率とピークの重なりによる 1σ の誤差を含む。繰り返し測定の実験の再現性は、この誤差と、電荷測定約1%の不確定性、試料の傾きと表面の平滑さ、そして、試料の均質性によって決まる。

c) データベースの概要

モデルスペクトルの計算には、K, L, M殻電子の結合エネルギー、電離断面積、蛍光収量、多重電離、プロトン阻止能、X線減衰係数などを含む膨大なデータベースが必要となる (Maxwell *et al.*, 1989; 1995)。

K, L, M線のエネルギーは、Lederer and Shirley (1978)の結合エネルギーの表 (Table 9, 付録III)、プロトン阻止能はZiegler *et al.* (1985)、K, L, M殻の電離断面積はChen and Crasemann (1985, 1989)のECPSSR理論による電離断面積とそれを原子番号や結合エネルギーなどでパラメータ化したものを用いている。K殻の蛍光収量にはBambynekの式 (Bambynek, 1984)、L及びM殻の蛍光収量とCoster-Kronig遷移確率はChen *et al.* (1981)を使用している。K X線の相対強度の計算には、放射的オージェ効果や2重電離によるサテライトを考慮したDirac-Fock計算による値 (Scofield, 1974)を使用しているが、原子番号20-33の元素については実験値に基づいた値を使用している (Maxwell *et al.*, 1989)。L X線については、Dirac-Hartree-Slater計算による値 (Campbell, 1988)、M X線については、Dirac-Fock計算による値 (Chen and Crasemann, 1984)を用いている。減衰係数はNIST code XCOM 1987 (Berger and Hubbell, 1987)を使用しているが、ユーザーが値を設定することもできる。二次蛍光励起の補正はCampbell

et al. (1989) の方法によっている。

d) 主要ピークとサテライト線の記述

測定した X 線スペクトルには、主要線の分裂や、様々な準位間の遷移による多数のサテライト線が観察される。これらを考慮しないと、他の元素のピークとして誤認することになる。モデルスペクトルの合成でもそれらを考慮する必要がある。

K X 線では、原子番号17以上の元素で K_{α} の分裂を、原子番号29以上の元素で K_{β} の分裂を考慮している (Maxwell et al., 1989; 1995)。原子番号ごとにまとめると、以下の点をモデルに含めている。

- Z = 11, 12 一本の K 線
- Z = 13 - 16 K_{α} , K_{β} の 2 本
- Z = 19 - 34 K-L 殻間の遷移による K_{β} のサテライト線
- Z = 20 - 26 K-LM 遷移による放射的オージェ効果
- Z = 20 - 33 K-MM 遷移による放射的オージェ効果
- Z = 17 - 60 K_{α} の分裂 ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$)
- Z = 29 - 30 K_{β} の分裂 ($K_{\beta 1}$, $K_{\beta 3}$)
- Z = 31 - 60 K_{β} の分裂 ($K_{\beta 1}$, $K_{\beta 3}$, $K_{\beta 2}$)

放射的オージェ効果は、通常の非放射的オージェ電子遷移や特性 X 線を放出する一電子遷移などと同様に、内殻電子が空孔になった際に生じる緩和過程の一つで、X 線放射と同時に外殻電子の一つがその X 線のエネルギーの一部をもらって放出される過程である。この過程の起こる確率はわずかであるが、 K_{α} , K_{β} などの強い主要線の低エネルギー側の裾に幅広い弱いサテライト線として認められ、微量元素のピークに重なることがある。この弱いサテライト線については、Marageter et al. (1984) の実験値に合うようにセットされており、K-LM 遷移による放射的オージェ効果は Scofield (1974) の K-MM 遷移での理論に対してスケールアップされている。 K_{β} のサテライト線は、2.5MeV のプロトンについて計算されている。このプログラムでは、これらのサテライト線の相対強度についても、マトリックスによる吸収、検出効率、吸収体による影響を補正している。

L X 線では、L 殻の 3 つの副殻 (L1, L2, L3) の電離断面積、蛍光収量、Coster-Kronig 遷移確率から、それぞれの収量を計算する。副殻内の様々な線の分岐率は、主要線に対する相対強度で規格化されたものが使用されており、マトリックスやフィルター、検出効率の効果も考慮されている。原子番号50以上の各元素に対しては、以下の25の遷移が検討される (下線は主要線に対応)。

- L1線 (9つ) : L1L3, L1M2, L1M3, L1M45, L1N2, L1N3, L1N45, L1O23, L1P23
- L2線 (7つ) : L2M1, L2M4, L2N1, L2N4, L2O1, L2O4, L2P1
- L3線 (9つ) : L3M1, L3M4, L3M5, L3N1, L3N4, L3N5, L3O1, L3O45, L3P1

M X 線も 5 つの副殻を持ち、L 線の場合と同様に取り扱われる。

通常、定量分析に用いる主要ピークは K_{α} あるいは $K_{\alpha 1}$ であるが、 K_{β} を定量分析のための主要ピークとして指定することもできる。また、Fe を主成分として含む試料の微量 Co の分析の場合のように、1 つの元素の K_{α} , K_{β} を別々の元素の主要線として定量することもできる。L 線、M 線でも同様で、マトリックス、検出効率、フィルターによる影響により他の線が最強になれば、 L_{α} ($L3M45$) や $L_{\alpha 1}$ ($L3M5$), M_{α} 以外の線を定量の対象にできる。

e) ピークのエネルギーと分解能

ピーク位置のエネルギーの決定は、スペクトルの解析の基本となる事項である。半導体検出器からの信号は、マルチチャンネルアナライザーに蓄積されるので、得られるスペクトルは、チャンネル数と X 線強度の関数になっている。スペクトル解析では、X 線エネルギーとその強度の関数であることが必要なので、チャンネル数をエネルギーに換算する必要がある。また、検出器のエネルギー分解能は分析の精度や検出限界を決める要素なので、その決定も重要である。

ピークの中心位置にあたるチャンネル数 (c) とピークの幅 (s) は、X 線ピークのエネルギー (E) の多項式で表わせる (Maxwell et al., 1989; 1995)。

$$c = A1 + A2 \cdot E + A3 \cdot E^2$$

$$s = \sqrt{A4 + A5 \cdot E}$$

これらの A1-A5 の数値パラメータは、実験によりあらかじめ決定することができる。通常、A3 は 0 あるいは極めて小さな値である。

検出器の窓に霜がついたりすると、検出器の分解能が低下する。そこで、毎回の測定で 5.9keV でのピーク幅を基に検出器の分解能をチェックしており、ある決められた値よりも悪くなると、警告を発するようになっている。

測定スペクトル中のピークが 1 本なのか 2 本に分けられるのかの判定は、Van Espen et al. (1980) の方法によっている。この方法では、2eV 以上分離した K-X 線のダブルレットを 2 本のピークとして区別できるので、原子番号17以上の K_{α} のペアと原子番号29以上の K_{β} のペアを 2 つのピークとして認識できる。L (または M) X 線では、5eV 以内の分離については 1 つのピークとみなし、強度はその和を、ピーク位置は両者の重みつき平均の位置とする。

f) モデルスペクトルのピークの形

半導体検出器で測定した X 線のピークは、放射的オー

ジェ効果によるサテライトを除いても、検出器の不完全なチャージの補足により低エネルギー側に裾 (tail) を引いている。そこで、それを別の元素のピークとして誤認しないために、モデルスペクトルのピークも、Gaussian か Voigtian (Lorentzian を重ね合わせた Gaussian) を基本にして、それに低エネルギー側の裾の寄与を付け加えて作られている (Campbell, 1995; 1996)。

基本となる Gaussian ピーク $G(i)$ は、以下のようにチャンネル数 i で表わせる。

$$G(i) = H_g \cdot \exp[-(i-c)^2 / (2\sigma^2)]$$

c はピークの中心位置、 σ はピーク幅、 H_g は Gaussian ピークの高さである。 c 、 σ と X 線エネルギーの関係については前述した。

低エネルギー側に伸びる裾は、Gaussian ピークの中心から低エネルギー側に伸びる tailing と、段差状の shelf を合わせたものとして表わせる (第 9 図)。tailing は、2 種類の指数関数的な裾 (short tailing と long tailing) からなり、long tailing: $D1(i)$ はエネルギー 0 にまで広がるもの、short tailing: $D2(i)$ はユーザーが任意に決定する長さのものである。これらの tailing $D(i)$ は以下のように記述される。

$$D1(i) = 0.5 \cdot Hd1 \cdot \exp[(i-c) / \beta 1] \cdot \operatorname{erfc}[(i-c) / \sigma / \sqrt{2} + \sigma / \beta 1 / \sqrt{2}]$$

$$D2(i) = 0.5 \cdot Hd2 \cdot \exp[(i-c) / \beta 2] \cdot \operatorname{erfc}[(i-c) / \sigma / \sqrt{2} + \sigma / \beta 2 / \sqrt{2}]$$

ここで、 Hd : 重ね合わせる前の tailing の高さ、 β : 指数関数の逆側の傾きである。short tailing と long tailing は、この Hd と β の値を設定することで記述できる。shelf も大陸棚の様な shelf: $S(i)$ と端を落とした台状の shelf: $ST(i)$ の 2 つで記述でき、

$$S(i) = 0.5 \cdot H_s \cdot \operatorname{erfc}[(i-c) / \sigma / \sqrt{2}]$$

$$ST(i) = 0.5 \cdot HT \cdot \{ \operatorname{erfc}[(i-c) / \sigma / \sqrt{2}] - \operatorname{erfc}[(i-c + \Delta i) / \sigma / \sqrt{2}] \}$$

ここで、 H_s 、 HT : 重ね合わせる前の shelf の高さである。 Hd 、 H_s 、 HT 、 $\beta 1$ 、 $\beta 2$ 、 Δi の値は、チャンネル数、すなわち、エネルギーに依存する。裾に関するパラメータは X 線のエネルギーに対応した実測値としてあらかじめ決定しておく必要がある。実際には、純粋な金属などの単一のエネルギーの X 線を測定することで、 H_s/H_g 、 HT/H_g 、 Hd/H_g 、 β/σ の各相対量を求めることができる。通常、裾の計算は、5cts 以下のピークには行われない。

また、エスケープピークも裾の構成に重要なので、そ

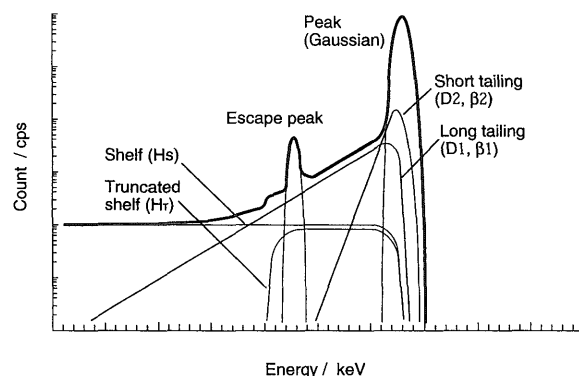
れを Johansson (1982) の式に従って合成する。このピークの計算では、 K_α 、 K_β の両方が考慮されている。エスケープピークも Gaussian で示されるが、普通のピークよりも低エネルギー側の裾が強調された形になる (Maxwell *et al.*, 1995)。

最終的に、モデルスペクトルのピークの形 $F(i)$ は、以下のように、2 種類の tailing と shelf, エスケープピーク $E(i)$ を足し合わせたものとして記述できる。

$$F(i) = G(i) + D1(i) + D2(i) + S(i) + ST(i) + E(i)$$

ただし、使用する検出器の性能によって tailing と shelf の寄与の程度がことなるので、 $D1(i)$ 、 $D2(i)$ 、 $S(i)$ 、 $ST(i)$ のいずれかを含まなくても記述できる。

パイルアップピークは、Johansson (1982) のモデルで計算する。その計算では、強いピークとそのパイルアップの強度を比較して、分解時間 (不感時間) T も決定される。この値はパイルアップの寄与を補正したピーク面積を計算するときに必要な。また、パイルアップを発



第 9 図 半導体検出器で測定された X 線のピークの形と低エネルギー側の裾 (tail) の構成。Campbell (1996) を一部改変。半導体検出器で測定された X 線のピークは低エネルギー側に裾を引いており、この裾を考慮しないと、他の元素のピークとして誤認することになる。この低エネルギー側の裾は、細線で示した Long tailing, Short tailing, Shelf, Truncated shelf の 4 つの成分で記述できる。エスケープピークも測定ピークの重要な構成要素である。太線はそれらを足し合わせてできたモデルピーク。

Fig. 9 Components of lineshape of Si(Li) detector (modification of the figure in Campbell (1996)). The X-ray peaks in Si (Li) spectra exhibit tailing features on the low energy side of the Gaussian peak even after the radiative Auger satellites are removed. The low energy tailing of the peak can be described by an appropriate mixture of various functions of two flat shelves (HS, HT) and two exponential features descending leftward from peak centroid (D1, D2). An escape peak is also an important component of the lineshape of Si(Li) detector. Thick solid line represents a composite spectrum of the low energy tailing features, the escape peak and the Gaussian peak.

生させる元のピークが測定スペクトルの範囲内がない場合は、あらかじめ保存してあるTの値で計算される。

スペクトルに現われるパイルアップの上限度(最大50本)はユーザーが指定できる。繰り返し計算の過程では、フィッティングに入る前に、スペクトル上のピークの面積とエネルギーから、毎回、パイルアップピーク的位置と相対強度が計算される。この計算では、パイルアップの数を制限するために、1カウント以上の高さを持つものだけをパイルアップピークとしている。地球科学試料の測定のように、X線の計数率が高い場合は、triple sum peakも計算される。

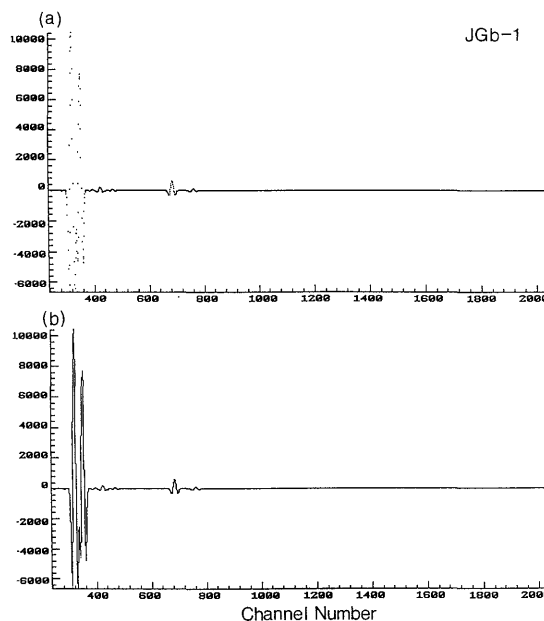
g) バックグラウンド処理

測定スペクトルの連続X線によるバックグラウンドは、EPMAでよく用いられるtop-hat型のデジタルフィルターにより除去される(Maxwell *et al.*, 1989; 1995)。これは、エネルギーに対して直線的に増加・減少する成分を除くように設定されたConvolution filter機能(Maxwell *et al.*, 1989)で、ピークの両脇の低エネルギー側と高エネルギー側のバックグラウンドを直線で結んで、その直線以下のバックグラウンドを除く方法と類似の効果を持つ。ただし、この処理はピークとスペクトルの大きな変形を伴う。top-hat filterを施した珪酸塩ガラスJGb-1の測定スペクトルを第10図(a)に示す。第2図の未処理の測定スペクトルと比較すると、バックグラウンドは除去されているが、スペクトル全体が変形しているため、このままではモデルスペクトルとのフィッティングは困難である。そこで、このソフトでは、測定スペクトルだけでなく、モデルスペクトルにも処理を施してフィッティングを行っている。第10図(b)はフィルター処理を施したモデルスペクトルで、第10図(a)の処理後の測定スペクトルと同様な形になっていることが分かる。

この処理で重要なのは、バックグラウンドを差し引くために設定する2つのパラメータの決め方で、パラメータによって精度、検出感度、標準偏差が変化する(Maxwell *et al.*, 1995)。このパラメータはピークの半値幅(full width at half maximum)に関係するので、フィッティングの計算過程で自動的に決められるが、試料と目的元素によって適切なパラメータは異なるので、ユーザー自身が決定する必要がある。top-hat filterを施すとスペクトルの変形により、検出限界や誤差の計算は複雑となるが、適切な近似とスケールリングで計算されている(Maxwell *et al.*, 1995)。

h) フィッティングの概要

最小2乗フィッティングで決定されるパラメータは、各元素のGaussianピークの高さである。通常、X線強度はピーク面積で表わされるが、モデルスペクトルの合



第10図 デジタルフィルターで処理された珪酸塩ガラスJGb-1のX線スペクトル。(a) 処理された測定スペクトル。(b) 処理されたモデルスペクトル。処理されたスペクトルは、未処理のスペクトル(第2図)から大きく変形している。
Fig. 10 Micro-PIXE spectra of a silicate glass (JGb-1) treated by the digital filter. (a) a filtered measurement spectrum and (b) a filtered model spectrum. The filtered spectra are greatly modified from the law spectra (Fig. 2).

成にはピーク高さが必要なので、フィッティングでもピーク高さを使用する。ピーク面積はピーク幅とピーク高さの両方に比例するので、変換は容易である。モデルスペクトルの合成では、ピーク的位置と幅は先に述べたパラメータA1-A5によって計算され、更にその位置での強度をデータベースから計算する。吸収体、検出効率、マトリックスの効果も加味される。各元素のサテライト線などのピーク高さは、主要線(K.など)の強度が1になるように規格化されている。エスケープピークの高さは、ピーク幅により規格化された相対面積強度のモデルから計算される。最終的なモデルスペクトルは、各元素の様々なピークの合成により作られる。

フィッティングでのパラメータは、各元素の主要線のピーク高さだけであり、サテライト線やエスケープピーク、パイルアップピークなどはフィッティングの対象としない。これは、それらの線の強度は結局、主要線の強度に依存しており、主要線の強度から簡単に計算できるので、改めてフィッティングの必要がないためである。ただし、ピークの重なりなどを考慮するためにそれらの強度の計算は行われる。

スペクトルのフィッティングでは、デジタルフィルターで処理したモデルスペクトルを、同じく処理した測定スペクトルに、最小2乗法を使用してフィットさせる

(Marquardt, 1963; Bevington, 1969). 通常, 非線形性の大きい曲線のフィッティングの場合, 残差平方和を最小化する方法では, 反復計算での解の探索の方向と探索の移動距離の取り方が適切でないと, 解が安定に収束しない. マルカート法は, ガウス-ニュートン法による非線形連立方程式の解法に探索距離の調節項を加えたもので, 解から遠くはなれて非線形の影響が大きい時は調節項を大きく取って最急降下法 (最大傾斜法) に近い形で探索を行い, 解に近づくにつれて調節項を小さくしてガウス-ニュートン法に近い形で探索を行う. この方法を用いると, 解を安定に, かつ速く収束させることができる. 実際の計算では, 残差平方和を各パラメータの微小変化量で偏微分したときの偏微分係数からなるヤコビアン行列を解くことになる.

この計算で重要なのは, 調節項の最初の値の設定と, 解に近づくにつれてそれをどの程度の幅で変化させるかということである. これらが適切でないと収束が悪いか遅くなる. ここでは, 調節項の出発値を0.001とし, パラメータを動かして χ^2 の値を計算し, その値が大きくなれば, 調節項を10倍にし, 小さくなれば, 1/10の値にして計算を繰り返す. 繰り返し計算の終了条件については, ユーザーが設定することができる. あらかじめ繰り返しの回数を決めておき, それに達したら終了するという条件と, χ^2 乗検定の値が前の計算のときよりも下がらなくなったら計算を停止するという条件がある. 繰り返し計算では, 新しいパラメータセットを組み入れたら, その後に毎回, デジタルフィルターを施して計算を行う.

ベストフィッティングが得られたら, 最後にピークの高さを決定するためにピークの線形最小2乗フィッティングを行う. この線形最小2乗フィッティングは, ピークに対する他の元素からの寄与を推定しながら, 各主要ピークごとに独立に行われる. ガウシアンピークは放物線のように高次式で表されるので, 非線形のように思われるが, ピーク高さを合わせるだけならパラメータに関しては1次式なので, 線形最小2乗フィッティングとなる. こうした手法の方が, 非線形によるフィッティング

よりも誤差が小さい. ピーク高さの推定の誤差は, 非線形フィッティングによるピーク幅の推定の誤差にスペクトルにデジタルフィルターをかけた効果に乗じて, それに最後の線形フィッティングでの誤差を加えて計算される. そこから最終的に, フィッティングしたピーク面積の誤差を推定する.

χ^2 の計算では, 測定値に偏りがなく, その誤差が正規分布していると仮定されている. 簡便には, 各チャンネルでの計数統計による誤差だけが考慮されることが多い. しかし, 測定データには, マトリックス効果の補正や, 検出効率, 吸収体の厚みや吸収係数の不確定性などの系統誤差も含まれている. そのため, それらの誤差が与える影響を小さくするために, 普通は各測定値に重みづけを行う (Maxwell *et al.*, 1995).

系統誤差のうち, 吸収体の厚みによる誤差は, 厚くなると (例えば, 50 μm 以上のAl) 影響が大きくなる. これは, 厚みのほんの少しのバラツキが, 吸収体の透過率での大きな誤差となるためである. この誤差の影響はフィッティングの残差として観測可能で, 影響が大きい場合は, 主成分元素の強いK-X線のピークが 3σ 以上の残差を示すようになる. 吸収体の厚さの誤差の推定には, Benjamin *et al.* (1988)を採用しており, 厚さの不確定性は1%としてある. これらの誤差も, デジタルフィルターで処理した影響に乗じて計算されている.

また, スペクトルを記述するモデルは完全ではないので, モデルスペクトルと測定スペクトルの間に系統的なミスフィットを引き起こす可能性がある. そこで, そのような系統誤差に関係した重みづけも行われている. この系統誤差は様々な要因によって生じるが, 元素の各特性X線の相対強度の誤差とピークの形の不完全な記述が主要な原因である. 相対強度での誤差は, データベースの不正確さと試料のマトリックス効果の不完全な補正, 検出効率の誤差, 吸収体の透過率での吸収係数の誤差などによっている. ピークの形の不完全な記述は, 低エネルギー側の裾の影響が大きい.