

ミニコンピュータによる X線マイクロアナライザのオンラインコントロール

奥村公男・曾屋竜典・河内洋佑 (地質部)

I はじめに

最近の電子技術の進歩は非常に急速である。IC (集積回路) が出現したときの驚きもまだ記憶に新しいのだが 現在では数mm四方の小さなチップ中に数百個以上の素子を組込んだ高集積度のIC (LISとかMISと呼ばれる) も作られるようになり 安く大量に生産されている。これらの技術はいち早くコンピュータに応用されており コンピュータの性能を大きく向上させ かつ値段も安くしている。超大型・超高速の高性能コンピュータの開発が進んでいるが 一方では基本的には数個のICで構成される小型のもの(マイクロコンピュータ)も作られており コンピュータの用途を拡大している。

コンピュータの使われ方には大きく分けて 事務計算や科学計算などと 機器の制御に分けることができる。前者の例としては カナ文字でタイプされた電気や水道の領収書など身近なところに いくらかでも見つかる。後者の例も身近にたくさんあるが 注意しないと分りにくいと思う。例えば 最近のゲームマシンにはマイクロコンピュータを使ったものがあるということだ。

ここでは ミニコンを使った例として 分析機器の自動化について説明する。大部分の分析機器は 分析しようとする物質の物理量を測定している。この物理量に補正計算などのデータ処理を加えて 化学組成を求めている。この計算はかなり複雑になることが多いので コンピュータがよく使われる。この場合 分析機器の測定結果を測定者が読みとり メモしておき 測定結果がある程度集まってから 計算機室に行って そのデータをカードにパンチしている。このカードをコンピュータに読ませて 計算を行なう。このような使い方は 科学計算のためということになる。

このように測定者が中間にいて 分析機とコンピュータを仲介するやり方は 分析機器にとっても 測定者にとっても負担の多い方法といわざるを得ない。測定機は測定結果を10進表示の数字など 人間にも分る形に変換して表示しなければならない。それでも 単調な長い桁数の数字は人間にとって扱い易いものでない。途中の人間を省くと 二進表示の数字など 機器が測定したままの形で 容易にコンピュータとデータのやりとり

ができることが多い。

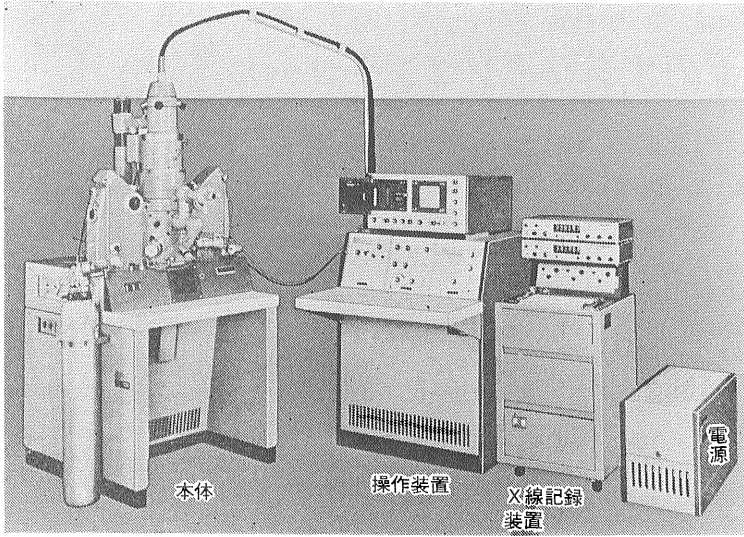
分析機器で測定を行なうための操作は長い間人間がやってきた。このため 人間が操作しやすいように改良されてきた。また 人間が操作できる範囲で利用されてきたといえるかもしれない。だが機械を操作するということは メータを見ながら電流を一定値になるようダイヤルを回すとか ハンドルを一定値だけ動かし 一定時間待ってから ボタンを押すというような単純な動作の繰返しが多量に含まれている。この種の単純な動作を正確に繰返すというのは コンピュータの最も得意とする仕事である。コンピュータと分析機器という組み合わせはこの点で かなり相性がよいといえる。

分析機器はどちらかというと 少数生産される特殊な機器であり 一般にかなり高価である。さらに最近の値上がりも激しいようである。最近になって安くなっているミニコンピュータと比べると 数倍から数十倍の値段のものもある。このように高価な装置の機能を十分に活用するためにも コンピュータの有効利用が必要になっている。

このような状況を反映して 分析機器のオンライン制御(ラボラトリー・オートメーションともいう)に関する報告が多くなっている。これから説明するX線マイクロアナライザの自動化も 1971年頃からアメリカで報告され始めている。

当所でも1972年頃から X線マイクロアナライザのミニコンピュータによるオンライン制御について検討してきた(河内 奥村 1972)。1973年には筆者らの考え方ももりこんだ自動制御装置が日本電子株式会社との協力により完成した(OHYI, OKUDERA, OKUMURA and SOYA, 1976)。現在では最初に分析点の設置を指定すると 以後の測定と補正計算・鉱物分子式の計算を自動的に行なう定量分析プログラム(奥村 曾屋 1976)や線分析 面分析の自動化(OKUMURA, SOYA and OHYI, 1975)も行なっている。この自動分析システムの概要と応用例を以下に説明する。

なお このシステムに関する外国・国内の特許2件が日本電子株式会社と共同出願されている。



第1図
X線マイクロアナライザーの外観 (日本電子株式会社製 JXA-5A カタログによる)

↓第2図 X線マイクロアナライザー本体内部の概念図 (JXA-5A カタログによる)

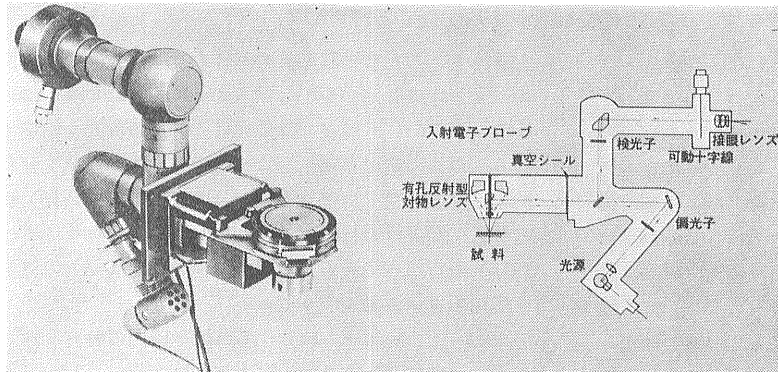
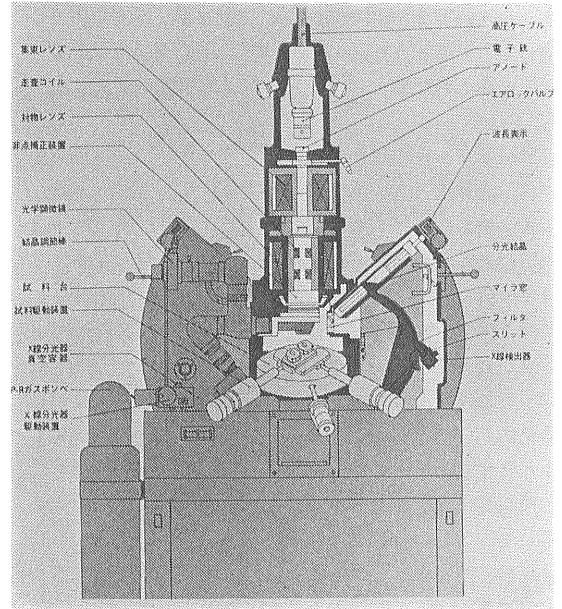
II X線マイクロアナライザー

日本ではX線マイクロアナライザー (XMA と略すことがある) と呼ばれることが多いが ヨーロッパでは Electron probe microanalyser (EPMA と略す この略語も日本で汎用されている) と アメリカでは Microprobe analyzer と呼ばれることが多い。 なんと呼ばれようと同じ装置を意味する。

X線マイクロアナライザーは1951年 パリ大学の R. CASTAING により第1号機が試作され 1955年にはフランスで商業生産を開始した。 その後各国でも作られており 日本も主要生産国である。

X線マイクロアナライザーは $1\mu\text{m}$ 以下に細く絞った電子ビームを固体試料の表面に照射し そこで発生する特性X線の波長と強度を測定し その微小部分の化学組成を決定する分析機器である。

電子ビームを作り 細く収束し 試料に照射する部分



第3図
X線マイクロアナライザーに組込れている光学顕微鏡の構造概念図 (JXA-5A カタログによる)

凹面反射鏡と凸面反射鏡 プリズムなどを組合わせた 複雑な構造の光学顕微鏡が組込まれており 測定点付近の試料観察ができる。 なお研磨薄片 (表面を鏡面状にみかいた岩石薄片であり カバーガラスをかけていない) を用いると反射だけでなく 透過照明による偏光顕微鏡観察もできる。

は電子顕微鏡と同じ機構である。すなわち 第1図に示したX線マイクロアナライザーの写真のうち 本体と電子系操作装置とした部分は見かけも電子顕微鏡と似ている。本体の中は第2図のようになっており 2段の電子レンズが組込れている。分析する試料は表面を平滑に研磨し 導電薄膜のコーティングをしてから この本体に装填する。本体には第3図のような複雑な機構の光学顕微鏡も組込まれており 必要に応じていつでも試料観察ができるようになっている。

本体の左右にとび出している縦長の扇形の部分がX線分光器である。分光結晶を用いてX線を分光し 各測定元素の特性X線の強度を検出し X線記録装置で数える。この部分は原理的に蛍光X線分析装置のX線検出法と似ているが X線マイクロアナライザーは微小部分で発生した弱いX線を計測しなければならないので 分光結晶をわん曲させた集光型が採用されており 機構的にかなり複雑になっている。なお 電子ビームやX線が通過する部分は 10^{-5} mmHg 位の高真空になっている。

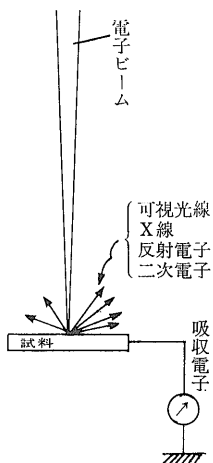
X線マイクロアナライザーの主要目的は特性X線を測定することであるが 電子線が試料に当たったとき得られる特性X線以外の次のような情報も検出できるようになっている (第4図)。

- (1) 反射電子：試料に照射された電子のうち はね返された電子・試料に電子番号の大きい元素が多く含まれると 反射電子も多くなる。また表面状態にもよる。
- (2) 吸収電子：照射された電子のうち 試料に流れた電流。反射電子と表裏の関係にある。
- (3) 二次電子：電子ビームが当たったところで発生する低エネルギーの電子。

さらに ペリクレスや石英に電子ビームが当たると 蛍光を発するのが付属の光学顕微鏡で確認できる。

X線マイクロアナライザーによる分析法として 大きく分けて次のようなものがある。

- (1) 点分析：試料上の1点の分析を行なう。多元素の定量分析のことが多い。
- (2) 線分析：試料を一定速度で移動しながら測定し 試料の組成変化を記録紙上に定性的に記録する。
- (3) 面分析：走査コイル (第2図参照) により 電子ビームを試料面上に走査させ 試料で得られる情報を輝度変調し ビーム走査と同期させたブラウン管に表示する。試料中の元素の分布を定性的に調べるときや 表面の状態を見るのに使われる。



第4図 電子ビーム照射によって得られる主な情報

このように X線マイクロアナライザーはかなり多くの機能を持っており 実際の分析では 試料の種類とその分析目的により多種多様な使い方がされている。

III システムの概要 ハードウェア

コンピュータと分析機器は相性がよいことはすでに書いた。このため 費用さえかければ かなり徹底した自動化も可能である。自動制御でパルプを開き冷却水を流し 電源を入れ ウォーミングアップをし 電子ビームの調整まで行なうことも不可能でないと思う。だが制御する部分が多いということは 経済的な問題を別にしてもあまり好ましいことでない。制御プログラムの作成がめんどみになるだけでなく トラブルの発生率も高くなり 維持が大変になる。

このため 使用目的を明確にし そのための必要最小限のシステム構成とした。また経済的な理由から X線マイクロアナライザーも既存の装置に最小限の改良を加えるだけにとどめた。

使用目的を次のように設定した。

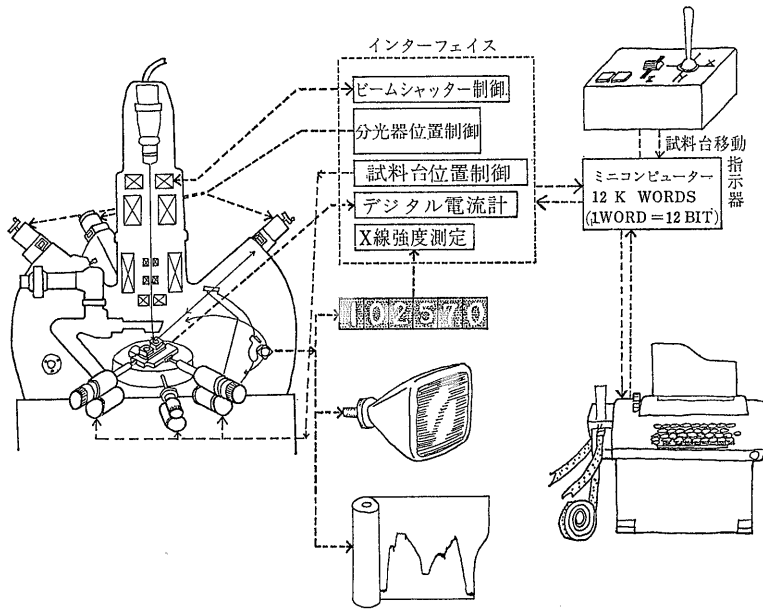
- (1) 最初に分析点を指定すると 以後の操作はすべて自動制御で進行し 最小でも9元素について測定 補正計算 鉱物分子式の計算までできること。
- (2) 分析試料は天然の珪酸塩であり 水を含むなど長時間電子線を照射すると状態が変化する鉱物もある。また X線マイクロアナライザーの持っている機能を生かすためにも 各測定者の手で いつでも容易に分析目的に最適のプログラムの作成・訂正などができなければならない。

この目的を充す最小限のハードウェアとして 次のような部分の制御とデータ収集を行なっている。システム構成の概念図を第5図に示した。

○分光器位置の制御：ミニコンからの指定により 一定角度だけ回転する「ステップモーター」を3個の分光器に取付け 分光器位置の制御を行なう。最小移動距離は $5\mu\text{m}$ (第6図)。

○試料ステージ位置制御：同じくステップモーターにより $1\mu\text{m}$ 単位で3軸(X Y Z)とも制御する(第7図)。

○電子ビーム・シャッター：ミニコンからの指示によ



第5図 X線マイクロアナライザーのオンライン・システムの構成概念図

意味)という。ステップモーターを用いた位置制御の場合 ステージなどの移動は常にミニコンからの命令で動かされなければならない。このためこの装置の「操縦桿」を前後左右に動かして移動の方向と速度をミニコンに入力し次にミニコンの指示によりステップモーターを動かす(第8図)。

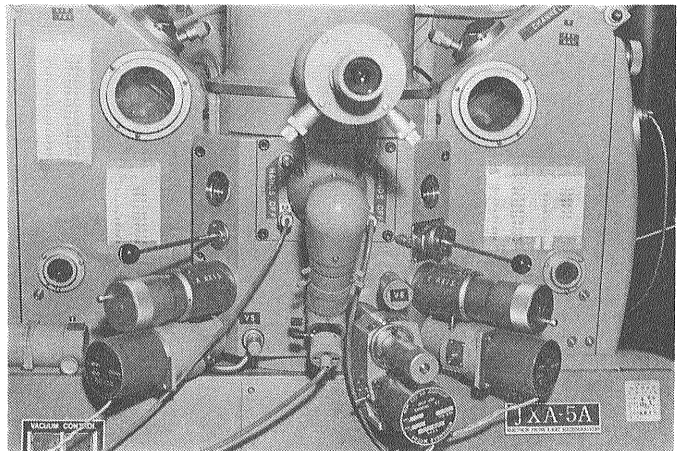
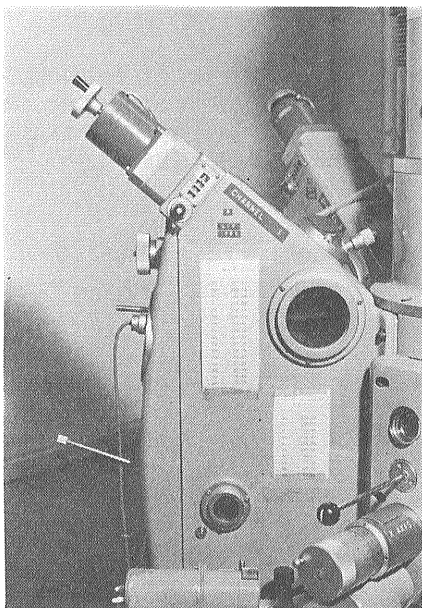
なおX線マイクロアナライザーは日本電子株式会社の JXA-5A であり 3 個の分光器が付いており同時に3元素の測定ができる。ミニコンはアメリカの DEC 社の PDP 8/f で12 K語(1語12bit)の記憶容量を持っている(第9図)。

コンピュータ言語

コンピュータのプログラムは科学計算ではFORTRAN事務計算ではCOBOLを使うことが非常に多い。むしろそれが常識になっているようである。同様に機器を制御するプログラムはアセンブリ語といって実際にコンピュータが実行するときの命令と似た言語で書くのが常識であった。この言語を使うと最小のコンピュータのメモリーで計算時間も短くかなりデリケートな処理を行なうことができる。だが

リビームのオン オフを行なう。

- X線強度測定：ミニコンからの指示により 指定された時間だけX線強度を測定し 結果をミニコンに入れる。
- 試料電流測定：デジタル電流計により試料電流を測定し結果をミニコンに入れる。
- 試料台移動指示器：別名 Joystick (飛行機の操縦桿の



第7図 試料ステージ移動用のステップモーター。試料ステージを3方向(X Y Z)とも 最小 1 μ m のステップ間隔で制御することができる。なお 写真に写っている光学顕微鏡で試料を観察する。

第6図

X線分光器とそれを制御するステップモーター。分光器の位置は コンピュータからの指示により 最小 5 μ m ステップで 3つの分光器とも同時に動かすことができる。

この言語は コンピュータの種類ごとに少しづつ違っており プログラムを書くにはかなり専門的な知識が必要であり プログラム作成 改訂とも容易にはできない。

このシステムの目的の一つに“分析目的に最適のプログラムが容易に作れること”をあげてあるが この言語を使うかぎり 目的達成は不可能である。そこで 既存の高レベル言語に機器操作の機能を付加えることにした。これはアセンブリー語で書かれた基本的な機器操作のサブルーチンを高レベル言語の中に付加しておき必要に応じて 高レベル言語の簡単な命令でそのサブルーチンを呼出し 実行させるものである。こうするとまったくアセンブリー語を知らなくても またコンピュータに関する特殊知識が無くても 分析目的に最適のプログラムを作ることができる。このような言語がなくては 既に述べたように多くの機能を持ち かつ使い方が一定しないX線マイクロアナライザーの能率的な自動化は不可能だと思ふ。

現在使っている言語は DEC 社の会話型言語 FOCAL という言語をもとにして 日本電子株式会社で作成した (OKUDERA, OHYI and HARADA, 1974)。この言語はプログラムの作成 訂正 実行 中止とも非常に簡単である。以下に述べるプログラムはすべてこの言語で書かれている。

IV 自動分析のためのテクニック

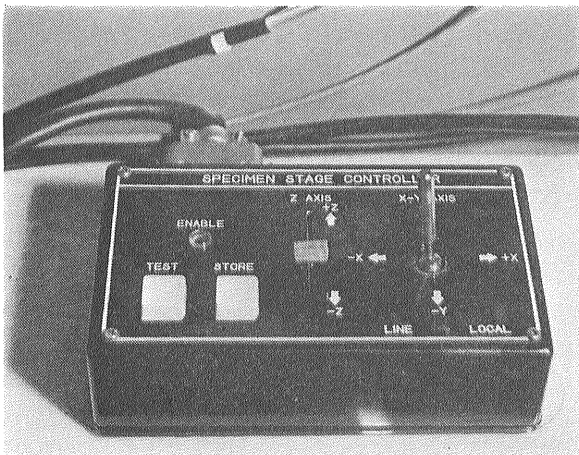
手動操作による分析では 操作する人の熟練の程度によって分析精度がかなり違う。またどんなに熟練した

人でも 時には悪い値を出すことがある。これらの原因はいくつも考えられるが 主要なものとして 分光器を測定するX線の波長に合わせる技術および 光学顕微鏡を見て行なう試料の高さ合わせ すなわちX線発生点の位置合わせの精度をあげることができる。自動分析でも 分析点の指定はもちろん分析者の仕事である。指定してから時間がたてば 指定時よりも精度は悪くなっていると思わなければならない。また途中で電子ビームが移動していれば 分析点ははずれることも予想される。

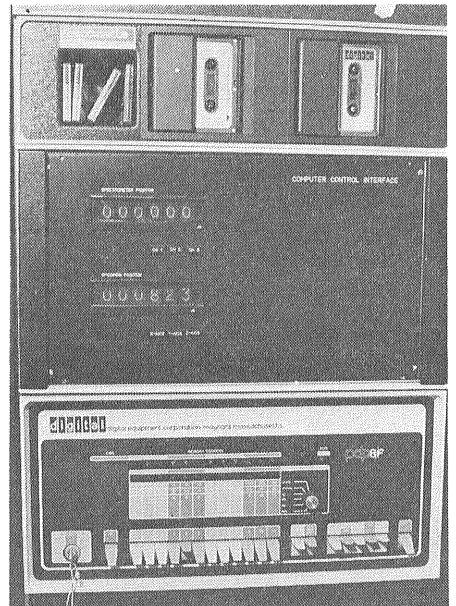
だが長時間にわたって全くビーム位置の変化しない電子系を作るのは困難である。またいくら機械精度の高い試料ステージを作っても $\pm 1\mu\text{m}$ の精度を長時間維持するのは困難である。この種の精度だけを追求すると装置を設置する部屋の条件がきびしくなる。恒温 恒湿 無塵 無振動などの条件を付けられたのでは自動化のありがた味も半減するというものである。そこで このシステムの構成内で これらの問題解決の方法を検討した。

X 線 ピーク・サーチ

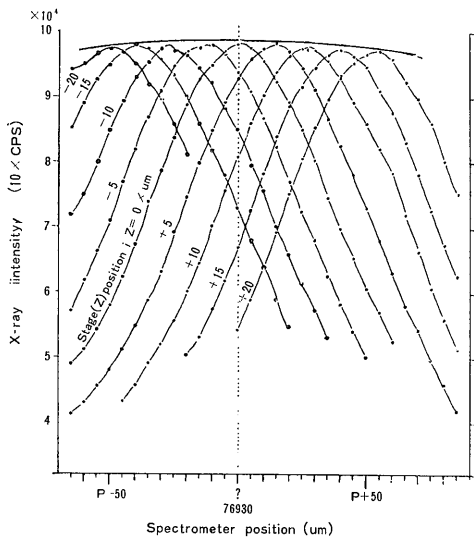
同一波長のX線であっても そのX線が発生する高さすなわち試料面の高さが違うと X線強度が最高になる分光器位置(ピーク位置)が違ってくる。その関係を第9図に示す。RAP という分光結晶で $\text{SiK}\alpha$ を測定するとき ステージの位置(Z)がOのときはP位置 すなわち $76,930\mu\text{m}$ の位置にX線ピークがある。ところ



第8図 試料ステージ移動指示器の外観(日本電子株式会社製) 右側のステック(X-Y AXIS)を任意の方向に倒して ステージ移動の方向と速度を指示し その左側のスライド(Z AXIS)で高さを指示する。この指示にもとづいてミニコンはステージを移動する。“TEST”のボタンを押すとステージは一定値だけ負の方向に移動し 次に正の方向に進みもとの位置にもどり 歯車の遊び(バックラッシュ)を吸収する。また“STORE”のボタンを押すと そのときのステージの位置を標準試料あるいは未知試料としてミニコンに記憶させることができる。



第9図 自動制御装置の外観。下から順にミニコンピュータ(DEC 社製 PDP 8/f 12K 語)、インターフェイス(日本電子株式会社製) カセットテープ(DEC 社製)が重なっている。インターフェイ



第10図 X線発生点（試料面上の電子ビームが当たっている点）の高さとX線ピーク位置の関係。同一波長のX線を分光しても試料の高さが違うとX線ピーク位置もちがう。

がステージの高さが $10\mu\text{m}$ だけ高くなったとする ($Z = 10$) と X線ピークの位置は約 $30\mu\text{m}$ も移動する。もしもとの位置に分光器をセットしたままX線強度を測定すると X線強度は20%も少なく測定されることになる。

ところが試料の高さが多少違っていても その条件でのX線ピークを正確にさがし そのピーク上のX線強度を測定すれば この高さの影響は無視できる位に少なくなる。すなわち 標準・未知試料のX線強度を測定する場合にも まず正確にX線ピークを求めて そのピーク上のX線強度を測定する。こうすると 試料の高さの影響だけでなく 分光結晶の熱膨張によるX線ピークの移動や 元素の結合状態の違いを反映したケミカルシフトなどの影響もすべて最小にすることができる (奥村 曾屋 河内 1974)。

自動分析におけるX線ピークサーチは X線ピーク位置と思われる付近を $5\mu\text{m}$ 間隔でステップ・スキャンし各ステップで測定された値を7点加算のスムージングを行ない 最高位置をピークとしている。この方法では各ステップで1秒間測定すると かなり弱いX線のピークも正確に求めることができる。

電子ビーム位置の検出

しんちゅう製の試料ホルダー上に直径 0.1mm 深さ 10mm 位の小孔を穿ておく。この小孔の直径は深さに比べて著しく小さいので この小孔に入った電子ビームは表面に反射電子として出る割合が非常に小さくなる。

すなわち この小孔の中に入った電子ビームはほとんど全部が試料電流となる。

この小孔が電子ビームの下を横切ったときの試料電流の変化を第10図に示す。この例から分かるように 小孔のエッジで試料電流が急激に変化している。この変化から逆に エッジを求めることもできる。

最初に $20\mu\text{m}$ 間隔で小孔付近を概査し 次に $1\mu\text{m}$ 間隔でエッジ付近を精査すると 20秒間位でこの小孔の中心が $\pm 1\mu\text{m}$ 位の精度で求めることができる。この方法で求めた中心を原点として座標を作っておくと ビームが移動しても あるいは試料ステージに駆動ミスがあってもさらに 試料を交換しても分析点と電子ビームの位置関係を正確に維持することができる。

V 定量分析

電子ビームの調整や試料の装置など すべての前準備が完了してからの自動分析による 標準的な2つの定量分析の流れ図を第11図に示す。

この流れ図の中で測定者が行なうのは最初に10点位までの分析点の位置を指定し 自動分析のスタートを命令することと 測定終了後の鉱物の種類の指定および プリントされる分析値と鉱物分子式などの分析結果 (第13図) から分析結果の良否を判定すること位である。なお補正計算は BENCE and ALBEE (1968) の α -factor 法によっている。

筆者らのX線マイクロアナライザーは3個の分光器しか持っていないので 通常行なわれているように珪酸塩の9元素を測定するためには 少なくとも3回繰返し測定しなければならない。第11図の二つの流れ図はこの繰返し方の違いによるものである。

Aは3元素の標準試料を測定したあと 次々に未知試料の測定点でも同じ3元素を測定し 全点についてこの3元素の測定が終わったら 次の3元素について測定を繰返すやり方である。

Bの方は最初に分光器を動かして9元素の標準試料のX線強度を測定してしまう。次にステージを動かして測定点の1点をビーム下にセットし この1点について分光器を移動しながら全元素の測定を行なう。

Aの方法は 1点の全元素が測定されるまでに 未知試料の分析点が3回同一位置に再現されなければならない。Bの方法はステージを固定したまま その点の全元素が測定されるので ステージの再現誤差は考えなくてよいことになる。しかし分光器が何回も長い距離移動しなければならないので Aの方法よりも分析に要する時間が20~30%多くなる。結局 Aの方法は比較的大きく 均質な試料を能率的に分析するのに適している

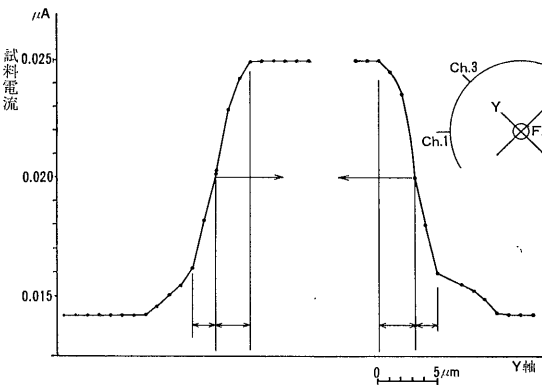
し Bの方法は微細な結晶や微細な累帯構造を持つ鉱物の分析に適しているといえる。

なお これらのプログラムはいくつかのサブプログラムを主プログラムで組合せている。だから主プログラム中の2行だけを書き換えるとAからBまたはBからAへの変更ができる。

このシステムを使った自動分析の精度を検討するため組成の分っている均質な試料として Ti輝石成分の合成ガラス (EPMA 総研 1974) の自動分析を行なった。その結果を第13図に示す。筆者ら (図中 A C) と初めてこの装置にさわる人 (B D) が標準・未知試料の分析点を指定し 前述のAの定量分析プログラムで分析した。A'およびB'は各々AおよびBの分析点を単純に10 μ mだけ移動した点を自動分析している。分析点を指定する時間が省略されているので 分析に要した時間 (Run time) も短くなってきている。図中には各成分ごとに その重量濃度と その元素を測定したときの分光器位置をあわせて示してある。なおAからDまでのデータは装置に電源を入れてからの時間経過 (Warm-up time) の順に並べてある。このガラスを作ったときの調査組成を点線で示してある。

各々の元素を測定したときのX線ピーク位置を見ると 次のような2つの重要な事実に気付くであろう。

SiO₂ の分析例でX線ピークの位置は時間とともに連続的に低角度に移動している。SiO₂ の測定に用いた分光結晶は PET という熱膨張係数の大きいものであり このX線ピークの移動は 測定を始めてから だんだん分光結晶の温度が上昇し そのため分光に用いた結晶面



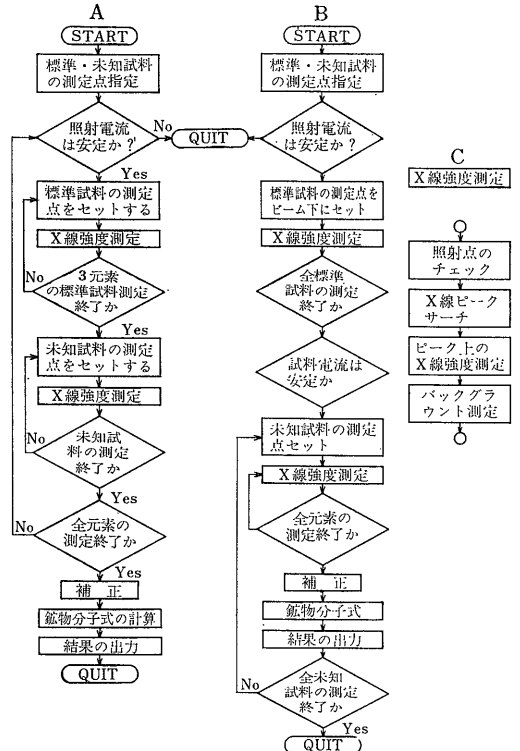
第11図 しんちゅう製の試料ホルダー上に設けた小孔が電子ビーム下を横切ったときの試料電流の変化。小孔のエッジで試料電流は急激に変化している。試料電流をモニターしながら この小孔付近をXおよびY方向に走査すると この小孔の中心を高い精度で決定することができる。

の間隔dが大きくなったためと推察される。また標準試料と未知試料を測定したときのX線ピークの位置はあまり良く一致していない。この分析のときにも標準試料と未知試料の高さはかなり違っていたのではないかと予想される。しかし 分析結果はほぼ一定しており X線ピークサーチが有効であったことを示している。

初心者 (B D) は初めてこの装置にさわり 説明を受けながら分析点の指定を行なったので かなり実行時間が長くなっている。だが 分析結果だけを見ると初心者も慣れている人もなんら差異は見られない。誰がやっても かなり良い結果が得られるとあってよいであろう。

VI 自動制御による面分析と線分析法

X線マイクロアナライザーに装填できる試料の大きさは25 \times 25mm位である。定量分析はその試料中の直径数 μ mという微小部分の化学組成を教えてくれる。だが不均質な試料では 周囲との関係が分らないとその分析値の解釈ができないことが多い。このためビーム走査による面分析などが良く使われている。だがこれらの方法では 微量しか含まれていない元素や組成差が少ない元素の分布はよく分らない。



第12図 自動制御による定量分析の代表的な2つの流れ図。

NO 1 GSJ-EP 411625
 1560.06 508.31 7505.24 1925.74 796.00 6257.07 3330.58 397.33 949.53
 544.88 46.01 816.08 0.00 0.00 671.87 1768.07 1.02 1.00

MINERAL:2
 FE++/T.FE:1

SI02	39.152	SI	1.442		
		*AL	0.559	2.000	2.000
TI02	10.452	AL	0.001		
AL2O3	12.897	TI	0.289		
FE2O3	0.000	FE	0.000		
FE0	0.000	FE	0.000		
MNO	0.000	MN	0.000		
MGO	12.598	MG	0.691		
CAO	25.499	CA	1.006		
NA2O	0.037	NA	0.003		
K2O	0.014	K	0.001	1.991	2.000
H2O	0.000	OH	0.000	0.000	0.000
TOTAL	100.648		3.991	0+0H	6.200

MINERAL:0

第13図

分析結果の例。上から順に整理番号標準未知試料のX線強度が印字され“MINE RAL:”という質問に対して輝石のコード2 および“FE++/T.FE:”に1 すなわち全部を Fe²⁺ と指定すると それ以下の重量百分率および酸素の原子数を6 としたときの各陽イオンの比がプリントされる。試料は Ti 輝石成分の合成ガラスで 第14図の No.1 の最初にプロットされているものである。

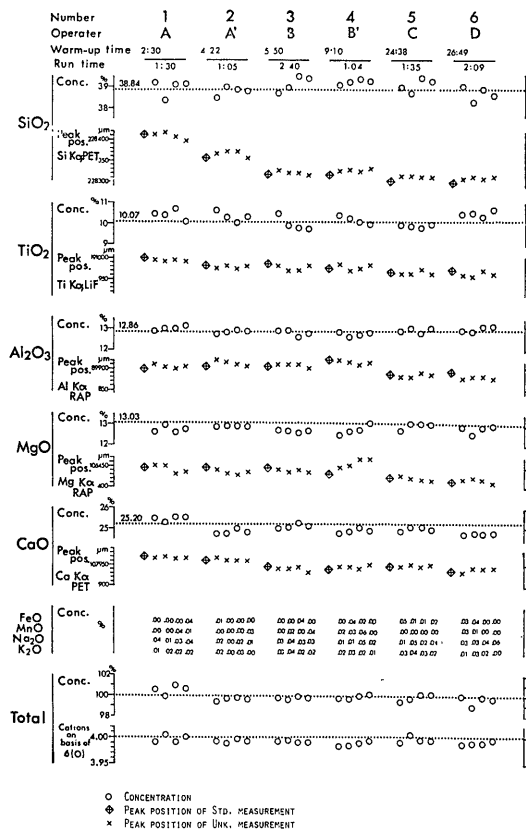
そこで自動分析装置を使って面分析線分析を行なうプログラムを作った。これらの方法は指定した様式によりステージをステップスキャンし各点で3元素のX線強度と試料電流を測定し分析試料の分析目的

に適したデータ処理を行なう。線分析法 (Content profileと呼んでいる) はその結果を3本のグラフとしてタイプライター上にプリントする。面分析 (Content map と Phase map) はそれを地図に表現する。

これらの方法では試料ステージの位置が 1μm 単位で図中に記録される。図中の任意の場所の座標が容易に読みとれるので定量分析を行なう場所も決めやすくなる。また各ステップでのX線強度を測定する時間や測定結果の表現条件は目的に応じて任意に指定することができるので微量元素やわずかの組成差の表現などもできる。

Phase map

Phase mapの例を第15図に示す。これは大島火山の玄武岩中の輝石の例である。大部分の輝石の組成は CaSiO₃-MgSiO₃-FeSiO₃ すなわち珪灰石-頑火輝石-フェロシライトの三成分系で近似できるので測定元素としては Ca Mg Feを選んである。マップ中の文字 A B C と 1~9 は 各々図中上部の三角図の同一文字を付した組成領域を示している。この三角図は測定した3元素の原子比で定義されているので図中の1 2の領域は普通輝石であり 7 8はそれよりカルシウムが少なく 3 6などはより鉄が多いことを意味している。なお火山岩中に出る輝石に含まれる上記3元素の酸化物型の合計は大体35-50%位である。その範囲を超えるものは輝石でないと思ってよい。但し実際の問題としては試料表面の状態によって35%以下が測定されることはあり得る。このため上記の合計が20%以下のときは白地または“-”とプリントさ



第14図 Ti 輝石成分のガラスの分析結果の比較
 加速電圧: 15kV 照射電流: 0.02-0.025μA
 ビーム径: 1-2μm

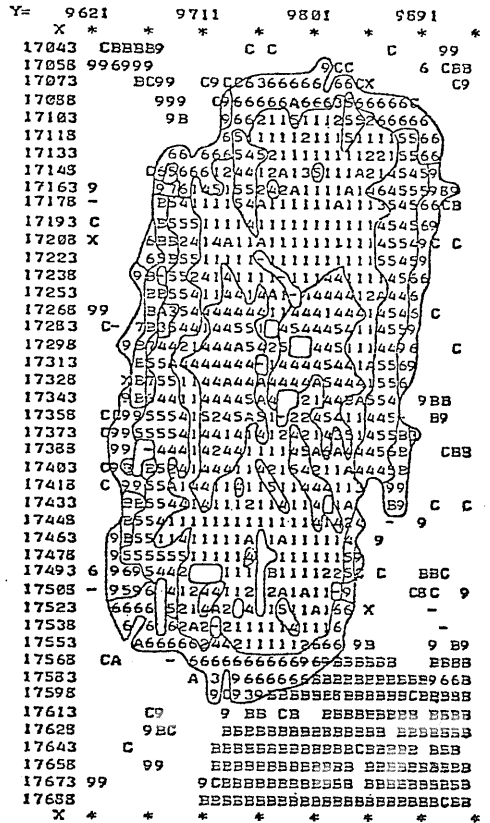
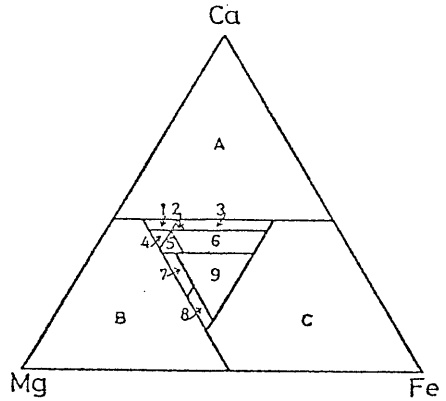
れており 50%以上のときは“×”とプリントされている。このためマップでは斜長石や火山ガラスの部分が白地または“-”になっており 鉄酸化物が“×”とタイプされており 目的とした輝石の外形をうき上らせている。

このマップでは1 2と印字された部分と4 5の部分が明瞭に分布を異にしている。この輝石は結晶の方向により組成差を持っていることが分る。1 2の部分と4 5の部分で定量分析してみると 両者はカルシウムの原子比で 約5%の差しかなかった。

同じ部分をビーム走査による面分析を行なったところ輝石の縁部でわずかに鉄の濃集(ほぼ マップの6 9に相当) だけしか認められず カルシウムには有意の濃度差が認められない。また 重要なことは マップの輝石結晶中でブランクや“-”に印字されている部分がX線強度では より大きい大面積の低濃度部になっていることである。反射電子の凹凸像観察によると その部分に大きな傷が認められる。この傷のためX線強度はかなり減少していると推定されるが このマップでは同時に測定した3元素のX線強度から それらの比率を求めて組成を決めているので 3元素とも同じように受けるX線強度の増大・減少の影響はマップに表われにくいと言える。

同様の理由により 1) 測定中の照射電流が多少変化しても 2) 試料表面の導電膜の厚さが標準試料と未知試料であるいは未知試料中で違いがあっても さらに 3) 試料の高さが多少違っても 原子比の決定には大きな影響が表われないといえる。このためマップの作成は ウォーミングアップ中などに行なうことができる。マップの下側には このマップで識別された各組成領域の回数とその百分率が示されるので 試料中の化学組成差により 微小部分のモード分析もできる。

マップの幅はタイプライターの記録紙の幅に制限されるが 前述のように このマップは長時間にわたって安定した分析ができ かつマップの座標が明示されているので 数回に分けてマップを作り はり合わせても良く連続する。第16図のマップは このようにして数枚のマップをはり合わせたものの一部である。第15図と同じ試料中の別の輝石であり 1つの輝石の結晶中に5つの組成のちがう部分が複雑なパターンの分布をしていることが明瞭に示されている。このマップのモード分析のデータのうち “#”の右側は それまではり合せた数枚の結果を積算したものである。

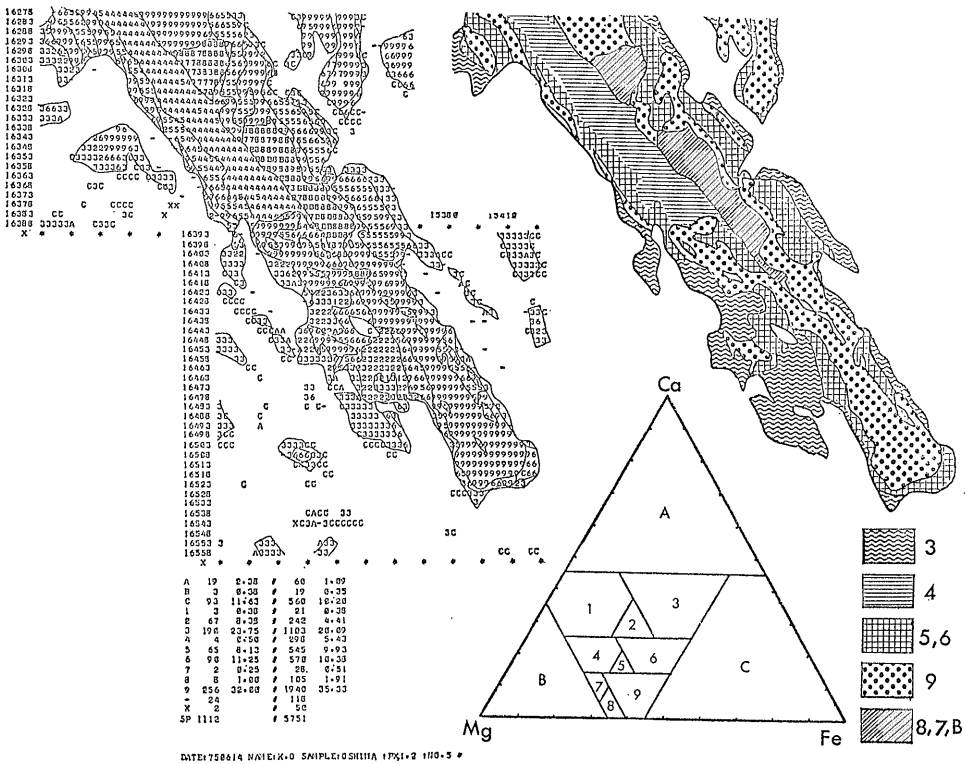


A	36	3-43	#	36	3-43
B	212	20-17	#	212	20-17
C	46	4-38	#	46	4-38
1	241	22-93	#	241	22-93
2	43	4-09	#	43	4-09
3	11	1-05	#	11	1-05
4	166	15-80	#	166	15-80
5	110	10-47	#	110	10-47
6	101	9-61	#	101	9-61
7	4	0-38	#	4	0-38
8	3	0-29	#	3	0-29
9	78	7-42	#	78	7-42
-	17		#	17	
X	4		#	4	
SP	468		#	463	

Content map

Content map は各測定点で測定されたX線強度や試料

第15図 大島火山の玄武岩中の輝石の Phase map. マップ中の文字 A B C と1-9は三角図中の同じ文字を付した領域の組成を代表している。また各領域の分布の割合は マップの下側のデータから容易に読める。



第16図
数枚のマップを
はり合せて広
い面積をカバー
した例。第15
図と同じ試料中
の別の輝石の例
である。この
マップ中の各組
成領域の分布の
割合は 下部の
数表のうち 最
終回のマップに
ついては、*#印
の左側に、それ
までの積算され
た値は右側に表示
されている。

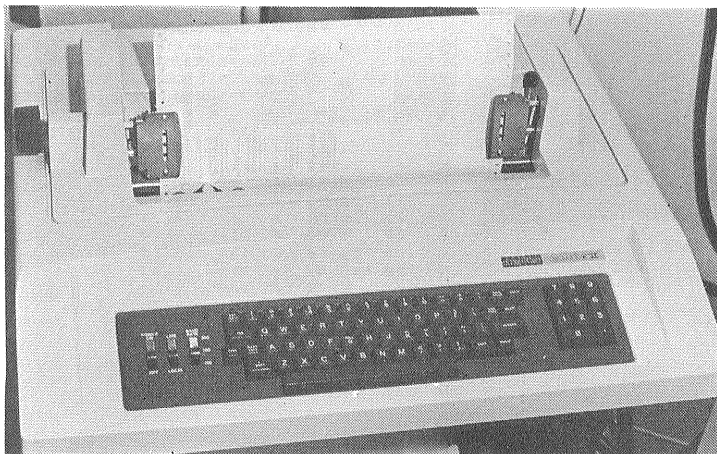
電流およびそれから求めた重量濃度などをあらかじめ指定した基準にしたがって10段階に区分し その段階を示す文字として表現するものである。1 測点で三元素のX線強度と試料電流を測定すると 各々1枚づつ 合計4枚のマップができる。この分析法は同時に測定されたデータでも 各々別のマップに表現されるのであり測定中の照射電流の変化や試料表面の凹凸などの影響を直接的にうける。このため 結果の判読にあたっては他元素のマップも見較べると共に 試料電流のマップも

参考にすることが望ましい。

しかし このマップは測定する鉱物の種類や その鉱物の固溶体関係などが分らなくても 分析条件の指定が容易にできる。また各点での測定時間とマップで区分する範囲は任意に指定できるので かなり低濃度の元素分布も明かにすることができる。

Content profile

第16図のマップに示した輝石を横切るContent profile



第17図
Content map を印字しているプリンター (DEC 社製 LA-36)。
Content map では3元素のX線強度と試料電流を各々1枚のマップにするので最大4枚のマップがプリントされる。各点の測定と同時に最初の1枚が印字され 一行分の測定が終ってから 記憶されているデータにもとづいて 他の3枚がプリントされる。
このプリンターはワイヤー・ドット方式で30字/秒の速さで一行に132字まで印字できる。記録紙はラインプリンター用と同規格であり かつ用紙のセットが容易であるので ラインプリンター用紙の裏面を利用することもできる。

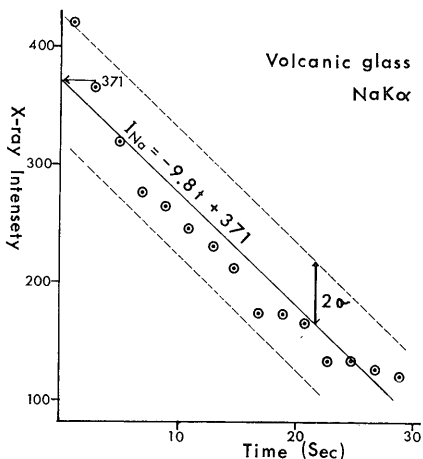
を第17図に示した。測定元素は同じ Fe Ca Mgの3元素である。この図中左側の2つのコラムは分析点の座標(X Y)を μm 単位で表示し3番目のコラムは3成分の酸化物の重量濃度を示す。例えば161511はFeO: 16 wt% CaO: 15wt% MgO: 11wt%を意味する。数字1 2 4で表わした3本のカーブはそれぞれ分光器のチャンネル1 2 3に対応し試料中のFe Ca Mgの原子比を示している。2つ以上の数字が1点に重なるときはそれらの数字の合計が印字される。例えば図中6は2+4 3は1+2を意味する。

図中でPigeoniteと付記した部分の輝石の組成はFeO: 17wt% CaO: 5wt% MgO: 17wt%でありグラフからFe: Ca: Mg原子比はほぼ32:12:56であると読取れる。すなわちこの輝石の分子式は第一近似として $(\text{Mg}_{0.56}, \text{Fe}_{0.32}, \text{Ca}_{0.12}) \text{SiO}_3$ であるといえる。

このようにContent profileから試料の任意の断面の重量濃度と原子比の変化が容易に読みとれるので前述の2つのマップの分析条件を指定するのにも有効である。

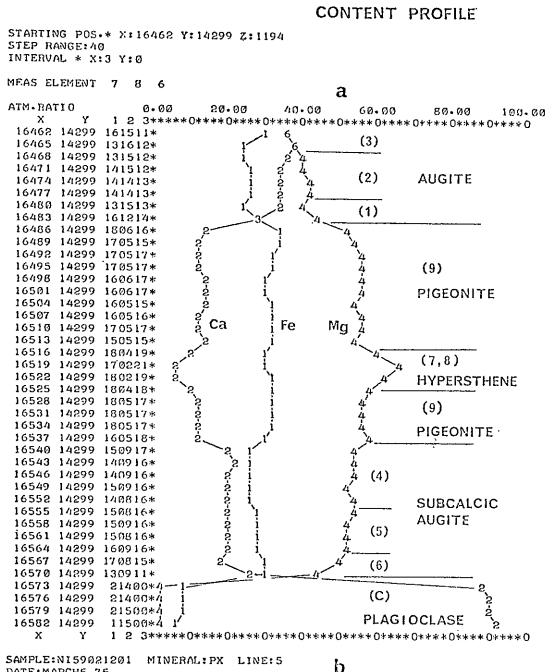
まとめ

コンピュータは一定の仕事迅速・正確に大量処理するのが得意である。一方X線マイクロアナライザーは操作する部分が多くその使い方も多種多様であり一定の仕事ばかりでない。分析機器のなかではコンピュータによるオンライン化のむずかしい部類に属する。だが機器の制御も含めてすべてのプログラムが高レベルのコンピュータ言語で容易に書けるようになると最小のハードウェア構成でもかなり多様な要求に対処できるようになる。例えば定量分析プログラムのうちX線強度サブプログラムだけを変更して第19図に示すようなX線強度減少の補正を加えた分析法にすることも可



第19図

電子線照射を始めてからの時間経過とX線強度の変化(火山ガラス中のナトリウム)。火山ガラスや含水鉱物などのNaやKは時間とともに急速にX線強度が減少し正確な測定が困難である。この種の試料でもX線強度の測定結果から最小二乗法で減少の近似式を計算し補正を加えるとかなり精度の高い分析ができる。



第18図 Content profile の例。第16図の輝石を横断している(本文参照)

能である。ここでは珪酸塩を例にして話を進めてきたが試料の種類と分析目的によってさらに変化に富んだ使い方ができると思う。

参考文献

BENCE, A. E. and ALBEE, A. L. (1968): J. Geol., 76, 382—403.
 EPMA グループ (1974): 鉱物学雑誌 11 特別号 1—75.
 河内洋佑・奥村公男 (1972): マグマ 31 2—7.
 OHYI, H., OKUDERA, S., OKUMURA, K. and SOYA, T. (1976): Develop. Electron Microscopy and Analysis, Venables, J. A. ed., Academic Press, London, 175—178.
 OKUDERA, S., OHYI, H. and HARADA, Y. (1974): Proc. 9th Conf. Microbeam Anal. Soc. 33A—33C.
 奥村公男・曾屋龍典・河内洋佑 (1974): X線分析の進歩 IV 45—53.
 OKUMURA, K., SOYA, T. and OHYI, H. (1975): Proc. 10th Conf. Microbeam Anal. Soc., 61A—61E.
 奥村公男・曾屋龍典 (1976): 鉱物学雑誌 12 特別号 116—124.