543.422.8.063 : 543.088.6

(203)　EPMA定量分析における補正法の検討

70203

豊田中央研究所　○織田勇三　磯谷彰男　飯田耕三

1 緒 言　EPMAで定量分析を行う場合，共存元素の影響により測定特性X線強度は直接濃度に対応しない場合が大部分である．従って補正が必要となる．この補正法は種々報告されており，吸収，原子番号，励起補正を行うのが一般的である．しかし補正計算は2元系においてもかなり複雑であり，3元系以上では電子計算機を用いないかぎり不可能に近い．そこで2元系の補正理論に立脚し，多元系を擬似2元系と考え才1近似値を求め，さらに2元系と多元系の場合の吸収係数と平均原子番号の差等を考慮した才2近似を行うことにより，かなりの精度で多元系の定量補正を簡単に行うことができる．

2 2元系から多元系への拡張　吸収，原子番号，励起補正の補正系数を $G^A(W_A)$, $G^N(W_A)$, $G^F(W_A)$ とすると A 元素濃度: W_A は

$$W_A = G^A(W_A)\cdot G^N(W_A)\cdot G^F(W_A)\cdot I_A \quad \cdots(1)$$

ここで　I_A：測定試料と100%試料からの A 特性X線強度比

の関係にある．ここでの各補正法は Philibert, Pool & Thomas, Reed & Long の方法を用いる．

(i) 吸収補正　試料構成元素を $A, B, C, D\cdots$ とし，ここで $C, D\cdots$ は全てB元素と仮定し，多元系を2元系とした場合の $\chi(=\mu\,\mathrm{cosec}\,\theta)$ と h（原子番に依存するパラメータ）の差は次ぎのようである．

$$\left.\begin{aligned}\Delta\chi &= \bar{\chi}^A - \bar{\chi}^{A'} = W_C(\chi_C^A - \chi_B^A) + W_D(\chi_D^A - \chi_B^A) + \cdots\\ \Delta h &= \bar{h} - \bar{h}' = W_C(h_C - h_B) + W_D(h_D - h_B) + \cdots\end{aligned}\right\} \quad \cdots(2)$$

2元系および多元系に対する G^A をそれぞれ G^A_{bina}, G^A_{multi} とし，$h' \ll 1$, $\sigma > \bar{\chi}^A$, $\Delta h \sim 0.01$ を考慮し，$k_\chi \Delta\chi = (1/\sigma)\cdot \mathrm{Cosec}\,\theta\,\Delta\mu$ と近似すると

$$G^A_{multi} = f(\chi_A^A)/f(\bar{\chi}^A) = \{f(\chi_A^A)/f(\bar{\chi}^{A'})\}(1 + k_\chi\Delta\chi + k_h\Delta h) \fallingdotseq G^A_{bina}\{1 + (1/\sigma)\,\mathrm{cosec}\,\theta\,\Delta\mu\} \quad \cdots(3)$$

ここで　$\Delta\mu = W_C(\mu_C^A - \mu_B^A) + W_D(\mu_D^A - \mu_B^A) + \cdots$，$\sigma$：レナード係数，$\theta$：X線取り出し角

となる．$(1/\sigma)\,\mathrm{cosec}\,\theta$ の値は，例えば，$\theta = 52.5°$，加速電圧 $= 30\,\mathrm{kV}$ のとき 6.9×10^{-4} である．

(ii) 原子番号補正　多元素を2元系とした場合の原子番号: Z の差は次ぎのようである．

$$\Delta Z = \bar{Z} - \bar{Z}' = W_C(Z_C - Z_B) + W_D(Z_D - Z_B) + \cdots$$

ここで　多元系の平均原子番号: $\bar{Z} = W_A Z_A + W_B Z_B + \cdots$

2元系とした場合の 〃 : $\bar{Z}' = W_A Z_A + (W_B + W_C + \cdots)Z_B$

したがって

$$G^N_{multi} \fallingdotseq G^N_{bina}(1 + k_Z\Delta Z) \quad \cdots(4)$$

ここで　$k_Z = (dS/dZ)_{\bar{Z}'}/S + (dR/dZ)_{\bar{Z}'}/R$

となる．k_Z を Pool & Thomas のグラフから求めると $k_Z \fallingdotseq -0.005$ である．

(iii) 励起補正　共存元素による励起による A 特性X線強度を I_f，入射電子線による強度を I_A' とすると次ぎのようになる．

$$G^F_{multi} = 1/(1 + I_f/I_A) \fallingdotseq 1 - I_f/I_A = G^F_{bina}(1 + k_f) \quad \cdots(5)$$

ここで　$k_f = [W_C J_A\{D_B(\mu_A^B/\bar{\mu}^B)(g(\chi_B) + g(y_B)) - D_C(\mu_A^C/\bar{\mu}^C)(g(\chi_C) + g(y_C))\} + W_D J_A\{\cdots\cdots\}\cdots]/1 - (W_B + W_C + \cdots)J_A D_B(\mu_A^B/\bar{\mu}_A^B)\{g(\chi_B) + g(y_B)\}$

(i), (ii) の補正のように簡単にはならないが J_A の値が大部分の場合0.2程度，Dは0.4程度であるため W_C, $W_D\cdots$ が10%以下ではほとんど励起補正は無視してもさしつかえない．

2元系から多元系へ拡張した場合の計算式は(3), (4), (5)を総合して次ぎのようになる．

$$W^A_{multi} = W^A_{bina}(1 + k_\chi\Delta\mu + k_Z\Delta Z + k_f) \quad \cdots(6)$$

3 結 言　従来の方法で多元系の定量補正を行うと計算が非常に繁雑で手計算では不可能に近いが，この方法で行えばかなり簡単であり，精度もよい．ちなみに Fe-Cr-Ni の3元系に適用した場合の相対誤差は Fe で0.1%，Ni で0.0% であった．