

北大工

○松原 嘉市 大鹿 正彦

先に著者は3元系試料のXMA定量分析において、測定された3成分の各X線強度比から濃度Cを求め一つの方法として「Spiral Iteration」¹⁾を提案した。(1)しかし測定頻度の高い特定の3元系(a-b-c)については、前もつて規準化相対強度K($K(a) = I(a) / \{I(a) + I(b) + I(c)\}$, $K(b) = I(b) / \{I(a) + I(b) + I(c)\}$, $K(c) = I(c) / \{I(a) + I(b) + I(c)\}$)を座標とする正三角形上に3成分(例えばaとb)に因する/%等濃度曲線群を記入した1モグラムを用いることが簡便敏捷で便利である。(2)またKの基本となるIは、純粋元素のX線強度Iと試料中の当該元素の強度I(sp)の比として定義されるから、標準物質として純粋元素が用いられない場合とか、試料と類似の構造をもつ濃度既知の物質が標準物質として使用される際には、試料のX線強度比I(sp)は次式のように標準物質の濃度C(st), X線強度I(st), 定量補正係数 α (st), 試料のX線強度I(sp)によつて表現されねばならない。式中の各項は実測・計算によつて与えられるから、I(sp)を求めることができる。
$$I(sp) = \{I(sp) / I(st)\} \times \{C(st) \times \alpha(st)\}$$

(3) 定量補正の精度は採用する補正法、補正法中の各常数の精度の他に、標準物質と試料の構造の相違によつても影響をうけるもの²⁾と想像されるが、もしも純元素と濃度既知の標準物質中の当該元素についてそれぞれX線強度IとI(st)が同時に測定されるならば、上述の精度に影響する包括的な補正因子 β が次式のように決定される。
$$\beta(st) = \{I(st) / I\} / \{C(st) \times \alpha(st)\}$$

試料と標準物質が類似構造であれば、I(sp)に対する β の影響は相殺されるが、異構造の場合には

$$I(sp) = \{I(sp) / I(st)\} \times \{C(st) \times \alpha(st)\} \times \{\beta(st) / \beta(sp)\}$$
となり、 $\beta(sp)$ が定まらなるとI(sp)を求めることができない。ただしこの場合の $I(sp) = C(sp) \times \alpha(sp)$, $I(sp) / I = I(sp) \times \beta(sp)$ 。

以上(2), (3)に留意して規準化相対強度図から求められる濃度値に用し、(i)標準物質として試料と同一構造のものを用い、標準物質中に含有されない元素について包括的な補正因子を考慮に入れた場合と、(ii)純元素を標準物質として用い、包括的な補正因子を考慮しない場合¹⁾について実験を行つた。

試料はNi-Co-S系の合成試料で、Co 3.4, 6.7, 15.4, 20.4 wt%を含有する4種類、いづれもNiS構造でXMAと顕微鏡的に均一な固溶体である。(i)の場合の標準物質は合成NiSで、X線・顕微鏡・XMA・化学分析の結果化学量論的NiSであり、また試料中のCo分析には純Coを標準物質として用い $\beta(NiS)$ を考慮に入れた。(ii)の場合の標準物質は純Ni, Coであるが、試料中のS分析には合成NiSを標準物質とした。XMAの測定条件は取出し角 30° , 加速電圧25kV, 吸収電流 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ A, 分光結晶 NiとCoの $K\alpha$ に対しLiFとS $K\alpha$ に対しPET, 計数時間計数誤差が0.5%以下になるよう設定、測定回数は一試料当り16回。定量補正係数 α を計算するのに用いた補正法は、原子番号補正(DuncumbとReed), 吸収補正(DuncumbとShield), 特性X線蛍光励起補正(Reed), 連続X線蛍光励起補正は微小のため無視した。

実験結果を要約すれば、試料と同一構造をもつ標準物質を用いた(i)法が純元素を標準物質とした(ii)法よりすぐれ、真濃度と測定濃度の差は絶対値で2%以下である。また $\beta(NiS)$ の値は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 程度のもので、Coに対する影響は少なかった。