

EPMA オフライン定量補正計算プログラムの改良

赤坂正秀*・山口佳昭**

Improvement of EPMA CORRECTION COMPUTER PROGRAM
for OFF-LINE quantitative analysis

Masahide AKASAKA and Yoshiaki YAMAGUCHI

はじめに

岩石学・鉱物学分野はこの間著しく進歩し、かつては特殊な場合にしか分析されなかった元素（たとえば F・Cl・REE など）もいまでは重要な情報をもたらすものであることがわかり、定量すべき元素の種類が大変多くなっている。また、鉱物の化学組成や構造の不均質性の解析も進み、これらが岩石・鉱物の生成に関する有益な情報を含んでいることが明らかとなって来た。

これらの研究に必要な不可欠の分析機器として1960年代後半から岩石学・鉱物学分野でも広く使われだした波長分散型 EPMA はその後非常に発達し、現在では最高5チャンネルに10個の分光結晶をとりつけることができ、全自動分析が可能となっている。また、元素濃度の面分析もコンピュータ制御のもとで容易にかつ高精度に行うことができるようになってきた。これらの分析を行うためのソフトウェアも良く整備されて使い良いものとなってきた。

本学農学部設置されている JXA-733 マイクロアナライザーもこの間岩石・鉱物の研究に利用され、その成果は、渡辺ら (1982)・YAMAGUCHI (1985, 1987, 1988), KAWAKATSU and YAMAGUCHI (1987), 山口・川勝 (1987, 1988) 等によって公表されている。しかし、この装置は2チャンネル4分光結晶（1チャンネル：STE・TAP, 2チャンネル：PET・LIF）であり、さらにコンピュータ制御されていないため、全自動の装置に比べると非常に労力がかかる。そこで、できるだけ使い良いシステムを目指して日常的に改善して行く必要がある。今回筆者らは補正計算プログラム

を改良したので、以下に解説する。

従来のオフライン定量補正計算プログラムの問題点

EPMA による定量分析のための補正計算はベンス・アルビー法 (BENCE and ALBEE, 1968) か ZAF 法によって行われる。一般に自作の補正計算プログラムはどちらかの方法で、当面必要とする元素に限って本人の都合の良いように作られている場合が多く、測定条件や測定元素の変更などの対応に柔軟性がないことがある。

他方、日本電子(株)のオフライン定量補正計算プログラム XM-OFP は、1) 広く普及しているパーソナルコンピュータ PC-8801・PC-9801 用の N 88 DISK-BASIC で書かれている、2) ベンス・アルビー法と ZAF 法の両方が含まれている、3) X線取り出し角度が 35°・40° の場合について 54 元素 (第1表) の a-factor がディスクにファイルされている、4) このプログラムが全自動 EPMA である JCMA-733 のソフトウェアに近い機能をもつ、などの特徴を持つが、標準試料や未知試料のピーク強度・バックグラウンド強度をファイルする機能がないなどの理由で、実際には非常に使いづらいという欠点をもっている。

そこで、XM-OFP プログラムの特徴を生かしつつ、欠点を解消して実用的なものとするために大幅な改良を行っているが、今回は主にベンス・アルビー補正の部分について、改良点および使用法を解説する。

XM-OFP プログラムの主な改良点

XM-OFP プログラムの主な改良点は、入力した標準試料の C/ β 値・測定時間・ピーク強度・バックグラウンド強度および未知試料の測定時間・ピーク強度・バックグラウンド強度・構造式計算のための酸素数をランダムファイルするようにしたことである。また、

* 島根大学理学部地質学教室
** 信州大学理学部地質学教室

第1表 a-factor等のデータがファイルされている全元素

Z	元素	ライン	酸化物 または単体
8	O	K α	O
6	C	K α	CO ₂
7	N	K α	N ₂ O ₅
9	F	K α	F
11	Na	K α	Na ₂ O
12	Mg	K α	MgO
13	Al	K α	Al ₂ O ₃
14	Si	K α	SiO ₂
15	P	K α	P ₂ O ₅
16	S	K α	SO ₃
17	Cl	K α	Cl
19	K	K α	K ₂ O
20	Ca	K α	CaO
21	Sc	K α	Sc ₂ O ₃
22	Ti	K α	TiO ₂
23	V	K α	V ₂ O ₃
24	Cr	K α	Cr ₂ O ₃
25	Mn	K α	MnO
26	Fe	K α	FeO
27	Co	K α	CoO
28	Ni	K α	NiO
29	Cu	K α	CuO
30	Zn	K α	ZnO
31	Ga	K α	Ga ₂ O ₃
32	Ge	K α	GeO ₂
37	Rb	L α	Rb ₂ O
38	Sr	L α	SrO

Z	元素	ライン	酸化物 または単体
39	Y	L α	Y ₂ O ₃
40	Zr	L α	ZrO ₂
41	Nb	L α	Nb ₂ O ₅
42	Mo	L α	MoO ₃
55	Cs	L α	Cs ₂ O
56	Ba	L α	BaO
57	La	L α	La ₂ O ₃
58	Ce	L α	Ce ₂ O ₃
59	Pr	L α	Pr ₂ O ₃
60	Nd	L α	Nd ₂ O ₃
61	Pm	L α	Pm ₂ O ₃
62	Sm	L α	Sm ₂ O ₃
63	Eu	L α	Eu ₂ O ₃
64	Gd	L α	Gd ₂ O ₃
65	Tb	L α	Tb ₂ O ₃
66	Dy	L α	Dy ₂ O ₃
67	Ho	L α	Ho ₂ O ₃
68	Er	L α	Er ₂ O ₃
69	Tm	L α	Tm ₂ O ₃
70	Yb	L α	Yb ₂ O ₃
71	Lu	L α	Lu ₂ O ₃
72	Hf	L α	HfO ₂
73	Ta	L α	Ta ₂ O ₅
74	W	L α	WO ₃
82	Pb	M α	PbO
90	Th	M α	ThO ₂
92	U	M α	UO ₂

それぞれに修正ルーティンを付加したため、入力ミスをして最初から入力し直す必要がなくなった。未知試料の測定データのファイルをあらかじめ作成するため、データが多数の場合、補正計算を連続的にすることもできるし一部分のみに限ることもできる。

この他にもオリジナルのXM-OFPプログラムに修正を加えて、最終的にバグがなくなったものをBASIC COMPILERでコンパイルし、実行速度を数倍速くした。

プログラムの概略と各ジョブの機能

新プログラム(NXM-OFP)の構成はXM-OFPと同様で、1) ZAF補正プログラム、2) BENCE & ALBEE補正プログラム、3) オペレーション・ガイド、4) ZAF EDITOR、5) BENCE & ALBEE EDITOR、から成る。

補正計算プログラム内のジョブは、ジョブ0: ELEMENT input、ジョブ1: STANDARD Data input、

ジョブ2: UNKNOWN Data input, ジョブ3: Normal Correction, ジョブ4: BALANCE of one element, ジョブ5: FIX of one element, ジョブ6: ATOMIC RATIO, ジョブ7: CLEAR & INPUT K-VALUE, ジョブ8: (C/β) S: correction factor of STANDARD, ジョブ9: PRINT ON, ジョブ10: PRINT OFF, ジョブ11: オペレーション・ガイド, ジョブ12: RESTART, ジョブ13: END, で構成されている。

XM-OFPPでは、ジョブ1: STANDARD Data input およびジョブ2: UNKNOWN Data input の際に元素名・ピーク強度・バックグラウンド強度を入力するようになっていたが、NXM-OFPPでは元素指定のジョブを加えたので2度も元素名の入力をしなくても良くなった。

ジョブ1: STANDARD Data input では、標準試料のデータをディスクファイルから読み込むか、キーボードから入力するか、このジョブを終了してMAIN MENU (JOB LIST) に戻るか、の3つのメニューから選択する。ディスクファイルからの読み込みにしろ、キーボードからの入力にしろ、修正ルーティンによって元素の種類、C/β、ピーク強度、バックグラウンド強度の変更ができる。

ジョブ2: UNKNOWN Data input でも、ディスクファイルの読み込みか、キーボード入力か、終了か、のメニューから選択する。ピーク強度、バックグラウンド強度、構造式計算のための酸素数、などの修正ルーティンがある。

ジョブ3: NORMAL correction は、測定された元素に関する補正計算を行うジョブである。XM-OFPPでは、ジョブ2で未知試料の測定データを入力してからジョブ3を実行する、という操作を繰り返さなければならなかったが、NXM-OFPPでは未知試料のデータファイルを読み込んで、全測定点の連続計算あるいは指定した部分の計算を行う。XM-OFPPでは、構造式の計算はジョブ6で行うようになっていたが、NXM-OFPPでは補正結果の後に構造式を打ち出すように変更した。

ジョブ4: BALANCE of one element は、測定されていないある元素を測定された他の元素の合計の残りとして補正計算を行う。酸素を残り元素と指定することもできるので、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などが多量に含まれている時に、酸素で置き換えて補正計算を行うことができる。XM-OFPPでは、NORMALで計算した後にこのジョブで計算し直したい場合に、ジョブ7で相対強度を入力し直さなければならなかったが、NXM-OFPPでは残り元素の指定をした後に未知試料のファイ

ルを読み込んでNORMAL計算の場合と同様の操作で計算できる。

ジョブ5: FIX of one element は、ある元素の濃度をEPMA以外の方法で求めたり、EPMAで測定されず一定の濃度で含まれていると仮定される場合に、その元素を除いて補正計算を行う。XM-OFPPでは、NORMAL計算の後にこのジョブで計算し直したい場合に、ジョブ7で相対強度を入力し直さなければならなかったが、NXM-OFPPでは、固定する元素とその濃度を入力すればNORMAL計算の場合と同様の操作で計算できる。

ジョブ8: (C/β) S: Correction factor of STANDARD は、複数の酸化物からなる標準試料に関する(C/β)を計算するためのジョブである。XM-OFPPでは、ジョブ7で標準試料の濃度を入力した後にこのジョブを実行するが、NXM-OFPPでは、ジョブ0で元素を指定した後ジョブ8の中で標準試料の濃度を入力し(C/β)を計算する。

NXM-OFPPにおけるジョブ7は、ジョブ6: ATOMIC RATIOのためにのみ備えてあるが、構造式の計算法の問題と合わせて今後検討して行きたい。

NXM-OFPPによる計算例

NXM-OFPPによる補正計算例を最後に示す。これは、標準試料として珪灰石(Ca・Si)、合成スピネル(Mg・Al)、合成 TiO_2 、赤鉄鉱(Fe)、合成 Cr_2O_3 、合成MnO、合成NiO、アノーソクレース(Na・K)を

```
*** B & A 30 ***
```

```
<<<INITIALIZE>>>
```

```
-----
*FILE*
 1 : Angle:35.0° Acc.Voltage:15kV
 2 : Angle:40.0° Acc.Voltage:15kV
 3 : OPTION FILE
-----
```

```
FILE No.? 2
```

```
O.K.-<Y>es or <N>o ? Y
```

```
* Dead Time = 0.0000015
```

```
O.K.-<Y>es or <N>o ? Y
```

第1図 NXM-OFPPプログラム(ペンス・アルビー)における初期設定

**** Bence & Albee ****

<< JOB LIST >>

0: ELEMENT INPUT
 1: STANDARD Data input
 2: UNKNOWN Data input
 3: NORMAL Correction
 4: BALANCE of one element
 5: FIX of one element
 6: ATOMIC RATIO
 7: CLEAR & INPUT K-VALUE
 8: (C/B)s: correction factor of STANDARD
 9: PRINT ON
 10: PRINT OFF
 11: オペレーション・ガイド
 12: RESTART
 13: END

JOB?

第2図 NXM-OFPプログラム(ベンス・アルビー)
 のジョブリスト

STANDARD

*Menu: 1=DISK FILE INPUT of STD DATA
 2=KEYBOARD INPUT of STD Data
 3=END-& Go-to MAIN-MENU ? 1

<STD DATA from FILE>

FILE NAME ? STD80427

** STANDARD ** TIME: 10.0 sec.

Element	P	B	(C/B)s %
SI	133763	749	49.483
TI	112172	261	100.000
AL	153968	218	59.251
CR	25853	49	100.000
FE	39514	109	88.779
MN	38089	83	100.000
NI	51071	218	100.000
MG	60164	126	27.512
CA	50746	107	45.961
NA	9498	71	6.404
K	2926	48	2.827

O.K.-<Y>es or <N>o ? N

<< Correct STD DATA >>

1=Element 2=C/B 3=COUNT 4=BG 5=List & File
 6=Cancel?

第3図 STANDARD Data input ジョブで標準
 試料データファイル STD 80427 を読み込
 んだ状態。データ修正のためのメニュー
 も示す。

UNKNOWN

*Menu: 1=DISK FILE INPUT of UNK DATA
 2=KEYBOARD INPUT of UNK DATA
 3=END & Go to MAIN MENU ? 1

<UNK DATA from FILE>

FILE NAME ? UNK80427

* Nos. of DATA in FILE UNK80427 = 22

* Input DATA NUMBER ('END' for END)? 1

** UNKNOWN ** FILE:UNK80427 DATA NUMBER: 1

SAMPLE NAME: S2
 Meas. Time = 10.0 sec.

Element	P	B
SI	115660	420
TI	989	180
AL	19751	218
CR	40	23
FE	2412	55
MN	80	42
NI	106	77
MG	28798	143
CA	18474	95
NA	1124	76
K	67	57

0 = 6.00 Fe3+/(Fe3+ + Fe2+) = 0.00

O.K.-<Y>es or <N>o ? N

<< Correct UNK DATA >>

1=Count 2=BG 3=0x.Num. 4=Fe3+/(Fe3+ + Fe2+)
 5=List & File 6=Cancel ?

第4図 UNKNOWN Data input ジョブで未知試
 料データファイル UNK 80427 を読み込ん
 だ状態。データ修正のためのメニューも
 示す。

NORMAL CORRECTION

* STANDARD FILE = STD80427

O.K.-<Y>es or <N>o ? Y

* UNKNOWN FILE = UNK80427

* Nos. of DATA in FILE UNK80427 = 22

Starting DATA NUMBER : ? 1

Ending DATA NUMBER : ? 22

第5図 NORMAL correction ジョブで標準試料
 ファイルと未知試料ファイルを読み込ん
 だ状態。UNK 80427 ファイルに22個の
 データが入っていることを表示したので、
 全データの補正計算を指示したところ。

```

** UNKNOWN **      FILE:UNK80427      DATA NUMBER:      1
SAMPLE NAME:S2
Meas. Time = 10.0 sec.
Element      P      B
SI      115660      420
TI      989      180
AL      19751      218
CR      40      23
FE      2412      55
MN      80      42
NI      106      77
MG      28798      143
CA      18474      95
NA      1124      76
K      67      57
O = 6.00      Fe3+/(Fe3+ + Fe2+) = 0.00

```

```

Sample Name : S2
15.0 kV      Angle : 40.0 °

```

Element	C(wt.%)	K(wt.%)	Beta	StdInt	UnkInt	C/B(Std)
SiO2	49.396	42.750	1.155	13575.300	11728.200	49.483
TiO2	0.794	0.711	1.117	11383.100	80.914	100.000
Al2O3	8.938	7.375	1.212	15739.000	1959.170	59.251
Cr2O3	0.073	0.066	1.115	2590.460	1.700	100.000
FeO	5.998	5.281	1.136	3964.060	235.787	88.779
MnO	0.114	0.099	1.149	3822.490	3.800	100.000
NiO	0.064	0.057	1.132	5124.730	2.900	100.000
MgO	15.506	13.069	1.186	6058.590	2877.990	27.512
CaO	17.627	16.600	1.062	5102.820	1843.030	45.961
Na2O	1.085	0.711	1.526	944.055	104.819	6.404
K 20	0.011	0.010	1.101	287.928	1.000	2.827
Total	99.606	86.729				
O	6.000					
SI	1.806					
TI	0.022					
AL	0.385					
CR	0.002					
FE	0.183					
MN	0.004					
NI	0.002					
MG	0.845					
CA	0.691					
NA	0.077					
K	0.001					

第6図 New Mexico産単斜輝石KH-1の分析結果

用い、New Mexico産のアルカリ玄武岩中のメカクリストである単斜輝石KH-1(赤坂ら, 1988)をJXA-733によって分析したものである。加速電圧が15kV、合成スピネル上の試料電流が0.02 μ Aという測定条件である。

第1図では、加速電圧15kV・取りだし角度40°での α -factorなどをFILE No.2で読み込み、DEADTIME

ファイルに入っているDead Timeの値で良いことを確認したところまでを示す。

その後、第2図のJOB LISTが表示される。各ジョブが終わると必ずこのJOB LISTに戻る。

第3図は、ジョブ1を実行させた時のもので、標準試料のファイルSTD 80427を読み込んだ状態を示してある。修正が必要な時のメニューも示されている。

第4図は、ジョブ2を実行させたもので、未知試料のファイル UNK 80427 を読み込んだ状態を示す。修正が必要な時のメニューも示した。

第5図はジョブ3：NORMAL correction を実行させたもので、第6図に単斜輝石 KH-1 の分析結果をプリントしたものを示す。

今後の課題

今回は補正計算プログラムの改良について述べたが、OFF-LINE 定量測定システムとして見た場合、まだいろいろ取り組むべき問題がある。今後もより使いやすいシステムめざして努力したい。

謝辞

EPMA の使用にあたり、日ごろお世話になっている本学農学部古野助教授、上原助手に感謝します。

文献

赤坂正秀・榊原正幸・寺田省一・戸苺賢二・八木健三・石井次郎, 1988: エネルギー分散型 EPMA 法によるケイ酸塩鉱物定量分析の試み。東海大学札幌教養部彙報, No. 8, 77-82.

BENCE, A.E. and ALBEE, A.L., 1968: Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *Jour. Geol.*, **76**, 382-403.

KAWAKATSU, K. and YAMAGUCHI, Y., 1986: Successive zoning of amphiboles during progressive oxi-

dation in the Daito-Yokota granitic complex, San-inbelt, southwest Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 535-540.

KAWAKATSU, K. and YAMAGUCHI, Y., 1987: Microprobe analyses of zoned amphiboles from quartz diorites in the Daito-Yokota granitic complex, San-inbelt, southwest Japan. 島根大学地質学研究報告, 第6号, 175-183.

日本電子(株): INSTRUCTIONS XM-OFP オフライン定量補正計算プログラム No. IEPXM-ŌEP (EP 571101)

渡辺暉夫・小林英夫・安達 浩, 1982: 島根県美都町北東部の三群変成岩中のアルカリ角閃石の産状と共生関係。島根大学理学部紀要, **16**, 143-154.

YAMAGUCHI, Y., 1985: Hornblende-cummingtonite and hornblende-actinolite intergrowths from the Koyama calcalkaline intrusion, Susa, southwest Japan. *Amer. Mineral.*, **70**, 980-986.

山口佳昭, 1987: 高山カルクアルカリ貫入岩体の石英閃緑岩中の磁鉄鉱-チタン鉄鉱。島根大学地質学研究報告, 第6号, 171-173.

山口佳昭, 1988: 高山貫入岩体の石英ハンレイ岩の Fe-Ti 酸化物とリン灰石。山陰地域研究(自然環境), 第4号, 99-102.

山口佳昭・川勝和哉, 1988: 大東-横田地域の石英閃緑岩中のリン灰石の F および Cl 含量。山陰地域研究(自然環境), 第4号, 93-97.