

EPMAにおける吸収補正および原子番号：補正酸化鉍物（ガラクス石・ヤコブス鉍）

広渡，文利
九州大学理学部

奥寺，智
日本電子株式会社応用部

<https://doi.org/10.15017/4706187>

出版情報：九州大学理学部研究報告．地質学．11（1），pp.133-145，1971-12-20．Faculty of Sciences, Kyushu University

バージョン：

権利関係：



EPMA における吸収補正および原子番号補正

酸化鉱物（ガラクス石・ヤコブス鉱）

広 渡 文 利・奥 寺 智

Absorption and atomic number corrections in electron probe micro analysis: oxide minerals (galaxite and jacobsite)

Fumitoshi HIROWATARI and Satoru OKUDERA

Abstract

Quantitative electron probe microanalysis was performed on two kinds of oxide minerals, galaxite and jacobsite, using various methods of correction. Experimental conditions are as follows: accelerating voltage, 15KV; specimen current, $0.015\mu\text{A}$ (on pure iron-metal); spot of electron beam, $10\mu\phi$; standard specimens, pure metals (Mn, Fe, Al, Zn, Ti, Ni, Mg); analytical crystals, LiF (MnK α , FeK α , ZnK α , NiK α), KAP (AlK α , MgK α), PET (TiK α).

The emitted X-ray intensities from samples and standard specimens are obtained as mean values of ten sets of counts per ten seconds for each emission, and corrected for background and dead time. On the basis of the relative intensities obtained, absorption and atomic number corrections are made using the following procedures. The absorption corrections are calculated by PHILIBERT'S (1963) and ADLER and GOLDSTEIN'S (1965) procedures. The atomic number corrections are calculated by the methods of POOLE and THOMAS (1963), SMITH (1965), REED (1964), and DUNCUMB and REED (1968). These results are discussed, and it is concluded that the absorption correction by the PHILIBERT'S method and the atomic number correction by the DUNCUMB and REED'S method may be more suitable compared to the other methods.

I. 序 言

最近，EPMA による鉱物の定量分析が急速に増加し，その精度も向上しつつある．ことに造岩鉱物（かんらん石類，輝石類，長石類，ざくろ石類など）の分析精度は，化学分析の精度に劣らない結果が報告されている (SMITH, 1966a, 1966b; SMITH & RIBBE, 1966; HOWIE & SMITH, 1966; RIBBE & SMITH, 1966; BENCE & ALBEE, 1968; SWEATMAN & LONG, 1969; KNOWLES et al, 1969; SIIVOLA, 1970; NAKAMURA & KUSHIRO 1970)．

しかしながら，すべての鉱物について必ずしも満足すべき結果が報告されているとは限らない．何故ならば，EPMA による定量分析を行なうにあたっては，つねに吸収補正，原子番号補正，および蛍光励起補正という厄介な補正を行わねばならないからである．この補正方法は，最近では定着しつつあるが，鉱物試

料についてはいまだ多くの問題がある．

本報告では，酸化物とくにガラクス石およびヤコブス鉱について，EPMA による定量分析を行ない，相対強度の均一性および吸収補正・原子番号補正法の検討を行なったので，その結果を報告し，あわせて補正方法について若干の考察を試みることにする．

本文をまとめるにあたって，絶えず激励と援助を賜った吉村豊文先生，九州大学片山信夫先生にお礼申し上げる．また実験に協力して戴いた島田允堯，本村慶信両氏に感謝する．なお膨大な補正計算に数ヵ月間にわたって尽力して下さった梅津秀美嬢に深く謝意を申し上げます．最後に EPMA の交付を受けた文部省科学研究助成課当局に謝意を申し上げます．

II. 実験方法

A. 実験試料

実験に用いた試料は，佐賀県厳木鉱山産のガラクス石 (galaxite) およびヤコブス鉱 (jacobsite) である．第1図に示すように，ガラクス石は2種類，ヤコ

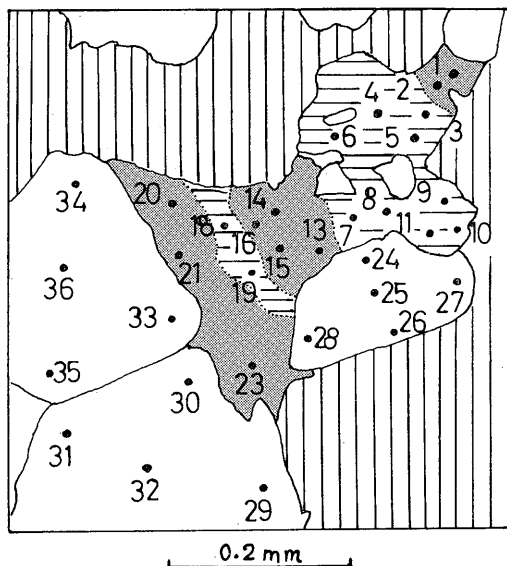
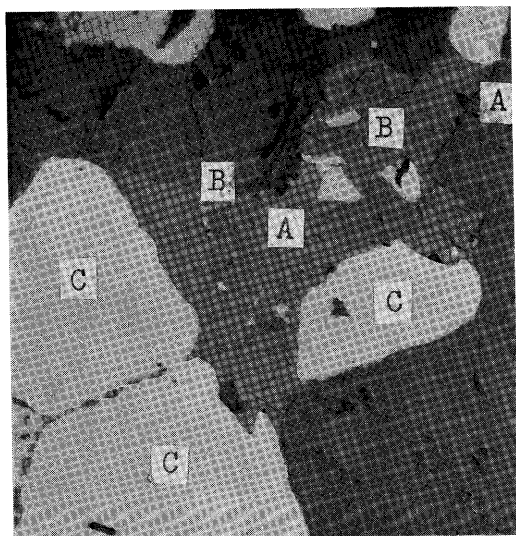


Fig. 1. Photomicrograph and sketch of galaxite and jacobsite.

A: galaxite (gray), B: galaxite (dark gray), C: jacobsite (white). Dots with numbers are analysed points.

ブス鉱は1種類である。試料名はつぎのとおりである。

試料A: ガラクス石 (灰色の反射色を示す部分)

試料B: ガラクス石 (暗灰色の反射色を示す部分)

試料C: ヤコブス鉱 (白色の反射色を示す部分)

それぞれの大きさは、 $200 \times 500 \mu$ で共生関係は第1図に示すとおりである。

B. 実験方法

試料は樹脂に埋め最終研磨はダイヤモンドペースト

(1μ) で仕上げ、アセトンで洗滌した。標準試料は純金属 Mn, Fe, Al, Zn, Ti, Ni, Mg を使用し、実験試料と同様に研磨し、実験試料と同時にカーボン蒸着を行なった。

使用機械は、日本電子(株)製 JXA-5A 型で、取り出角は40度である。実験条件はつぎのとおりである。

加速電圧: 15 kV, 試料電流: $0.015 \mu A$ (純鉄上), ビーム径: $10 \mu\phi$, 分光結晶: LiF (MnK α , FeK α , ZnK α , NiK α), PET (TiK α), KAP (AlK α , MgK α)。

測定した数は、試料Aでは13点、試料Bでは8点、試料Cでは13点である(第1図)。測定方法は、標準試料・分析試料のそれぞれについて10秒間のカウント数を10回測定し、その算術平均を測定強度とした。さらに、数え落し補正およびバックラウント補正を行なった。その結果を第1表に示す。第1表の第1欄は試料の測定点、第2欄は試料のX線強度、第3欄は標準試料の強度である。

III. 実験結果と補正方法

A. 相対強度 (K)

試料のX線強度を標準試料のX線強度で割ったものが相対強度である。第1表の第4欄は、それぞれ Mn, Fe, Al, Zn, Ti, Ni, Mg の相対強度である。表から分るように、試料Aの13点 (Nos. 1, 2, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 20, 21, 23) および試料Bの8点 (Nos. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 18, 19) の相対強度は、いずれも実験誤差の範囲で一致している。試料Cについても、Fe, Al 以外はほぼ一致する値を示している。Fe, Al については、No. 24~28とNo. 29~36との間に差違が認められるが、これは Fe-Al の相関関係を示すものである。

B. 吸収補正法

相対強度をもとに吸収補正を行なうのであるが、吸収補正は一般に最も補正量の大きいものである。本補正は、はじめ CASTAING (1951, 1960), CASTAING & DESCAMPS (1955) により理論づけられ、その後多くの人々によって改良、修正されてきた (WITTRY, 1963; ARCHARD & MULVEY, 1963; BIRKS, 1963; PHILIBERT, 1963; COSSLETT & THOMAS, 1964)。

これらの中で、今日最も使われている補正式は、PHILIBERT (1963) によるもので次式に示される。

$$F(X) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left[1 + h \left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right)\right]} \dots (1)$$

$$\chi = \frac{\mu}{\rho} \operatorname{cosec} \theta, \quad \frac{\mu}{\rho}: \text{質量吸収係数}$$

Table 1. Relation between relative intensity K, absorption correction factor F(A), and corrected concentration CA for Mn, Fe, Al, Zn, Ti, Ni, and Mg.

Mn

NO.	C.P.S. (sam.)	C.P.S. (std.)	K	F(A)		CA(metal)		CA(oxide)	
				PHIL.	ADL.	PHIL.	ADL.	PHIL.	ADL.
1	942.2	5362.2	0.1752	1.0065	1.0072	17.46	17.64	22.77	22.78
2	920.2		0.1711	1.0064	1.0072	17.22	17.23	22.23	22.25
9	909.8		0.1691	1.0065	1.0072	17.02	17.02	21.97	21.98
10	917.5		0.1706	1.0064	1.0072	17.17	17.17	22.16	22.17
11	910.3		0.1695	1.0067	1.0072	17.04	17.04	22.00	22.00
13	964.3		0.1794	1.0064	1.0072	18.05	18.06	23.30	23.32
14	961.4		0.1788	1.0062	1.0072	17.99	18.00	23.23	23.24
15	939.0		0.1747	1.0066	1.0072	17.58	17.59	22.70	22.71
16	952.5		0.1771	1.0063	1.0072	17.82	17.83	23.01	23.02
17	944.4		0.1756	1.0064	1.0072	17.67	17.68	22.82	22.85
20	947.7		0.1762	1.0064	1.0072	17.73	17.74	22.89	22.91
21	939.1		0.1739	1.0064	1.0072	17.50	17.51	22.60	22.61
23	914.4		0.1700	1.0064	1.0072	17.11	17.12	22.09	22.11
3	901.7		0.1675	1.0067	1.0072	16.87	16.87	21.78	21.78
4	895.6		0.1664	1.0065	1.0072	16.75	16.76	21.63	21.64
5	891.6		0.1668	1.0065	1.0072	16.79	16.80	21.68	21.69
6	869.8		0.1616	1.0066	1.0072	16.26	16.27	21.00	21.01
7	907.8		0.1687	1.0064	1.0072	16.98	16.99	21.92	21.94
8	846.6		0.1573	1.0068	1.0083	15.84	15.85	21.74	20.47
18	890.6		0.1655	1.0068	1.0083	16.66	16.68	21.52	21.54
19	861.5		0.1601	1.0071	1.0083	16.12	16.14	20.82	20.84
24	1157.8		0.2151	1.0096	1.0103	21.71	21.72	28.03	28.04
25	1146.6		0.2130	1.0091	1.0083	21.50	21.47	27.75	27.72
26	1163.7		0.2162	1.0085	1.0083	21.80	21.79	28.15	28.14
27	1139.7		0.2117	1.0089	1.0093	21.36	21.36	27.58	27.58
28	1163.5		0.2162	1.0089	1.0093	21.81	21.81	28.16	28.16
29	1154.7		0.2145	1.0092	1.0093	21.65	21.65	27.95	27.95
30	1150.7		0.2138	1.0098	1.0103	21.59	21.59	27.87	28.34
31	1167.3		0.2169	1.0088	1.0093	21.88	21.89	28.26	28.26
32	1154.8		0.2145	1.0093	1.0103	21.65	21.67	27.95	27.98
33	1127.7		0.2095	1.0094	1.0103	21.14	21.16	27.30	27.32
34	1141.1		0.2121	1.0092	1.0093	21.40	21.40	27.66	27.63
35	1154.7		0.2145	1.0091	1.0093	21.65	21.65	27.95	27.95
36	1151.1		0.2140	1.0089	1.0093	21.59	21.59	27.87	27.88

Fe

1	745.3	5382.7	0.1374	1.0030	1.0031	13.79	13.78	17.73	17.73
2	721.9		0.1313	1.0031	1.0031	13.71	13.16	16.94	16.93
9	687.6		0.1267	1.0030	1.0031	12.70	12.70	16.34	16.34
10	709.6		0.1308	1.0029	1.0031	13.11	13.11	16.87	16.34
11	755.5		0.1393	1.0031	1.0031	13.97	13.97	17.98	17.97
13	795.0		0.1468	1.0029	1.0031	14.72	14.72	18.94	18.94
14	809.5		0.1494	1.0028	1.0031	14.98	14.98	19.27	19.27
15	725.0		0.1357	1.0030	1.0031	13.41	13.41	17.26	17.25
16	774.7		0.1429	1.0028	1.0031	14.33	14.32	18.43	18.42
17	782.6		0.1443	1.0029	1.0031	14.48	14.47	18.62	18.62
20	783.6		0.1445	1.0027	1.0031	14.49	14.49	18.64	18.64
21	762.3		0.1406	1.0029	1.0031	14.10	14.10	18.14	18.14
23	734.2		0.1354	1.0029	1.0031	13.58	13.58	17.47	17.47
3	476.0		0.0873	1.0032	1.0041	8.76	8.76	11.27	11.27
4	502.4		0.0922	1.0030	1.0041	9.25	9.25	11.90	11.90
5	530.7		0.0974	1.0030	1.0041	9.77	9.78	12.57	12.58
6	518.8		0.0952	1.0031	1.0041	9.55	9.55	12.28	12.29
7	541.1		0.0994	1.0029	1.0041	9.98	9.98	12.83	12.84
8	468.5		0.0859	1.0032	1.0041	8.61	8.62	11.08	11.09
18	546.3		0.1004	1.0032	1.0041	10.07	10.07	12.96	12.96
19	510.7		0.0937	1.0035	1.0041	9.40	9.40	12.09	12.09
24	1931.7		0.3580	1.0055	1.0062	35.99	36.01	51.46	51.48
25	1936.7	7301.6	0.3589	1.0051	1.0051	35.89	36.07	51.32	51.57
26	1940.8		0.3597	1.0046	1.0051	36.13	36.14	51.66	51.67
27	1949.2		0.3613	1.0050	1.0051	36.31	36.31	51.92	51.91
28	1982.6		0.3675	1.0054	1.0062	36.95	36.97	52.82	52.86
29	2373.5		0.3244	1.0051	1.0051	32.61	32.60	46.62	46.61
30	2394.2		0.3273	1.0056	1.0062	32.91	32.93	47.06	47.08
31	2362.9		0.3229	1.0049	1.0051	32.45	32.45	46.39	46.39
32	2286.4		0.3125	1.0053	1.0062	31.41	31.43	44.91	44.94
33	2427.0		0.3318	1.0053	1.0062	33.36	33.38	47.69	47.72
34	2386.5		0.3262	1.0052	1.0062	32.79	32.81	46.88	46.92
35	2406.2		0.3289	1.0051	1.0051	33.06	33.06	47.27	47.27
36	2293.9		0.3134	1.0049	1.0051	31.50	31.50	45.03	45.04

Table 1. (continued)

Al

NO.	C.P.S. (sam.)	C.P.S. (std.)	K	F(A)		CA(metal)		CA(oxide)	
				PHIL.	ADL.	PHIL.	ADL.	PHIL.	ADL.
1	15491.1	106382.8	0.1454	1.7455	2.0356	25.39	29.60	48.13	56.12
2	14850.2		0.1394	1.7332	2.0212	24.16	28.18	45.80	53.42
9	15407.1		0.1446	1.7306	2.0260	25.03	29.30	47.45	55.55
10	15201.1		0.1427	1.7368	2.0405	24.78	29.12	46.98	55.21
11	15175.7		0.1425	1.7401	2.0405	24.79	29.07	47.00	55.11
13	15241.8		0.1431	1.7369	2.0405	24.85	29.20	47.11	55.36
14	14726.2		0.1382	1.7479	2.0502	24.17	28.34	45.82	53.73
15	15449.4		0.1450	1.7301	2.0260	25.09	29.38	47.57	55.70
16	14911.0		0.1400	1.7465	2.0502	24.45	28.70	46.35	54.41
17	15060.0		0.1414	1.7439	2.0502	24.65	28.98	46.73	54.94
20	14870.1		0.1396	1.7477	2.0502	24.40	28.62	46.26	54.26
21	15017.4		0.1410	1.7428	2.0453	24.57	28.83	46.58	54.66
23	15234.7		0.1430	1.7356	2.0502	24.82	29.32	47.05	55.58
3	17741.0		0.1660	1.6798	1.9610	27.95	32.67	52.99	61.94
4	17665.3		0.1659	1.6813	1.9610	27.89	32.53	52.87	61.67
5	17426.9		0.1636	1.6900	1.9747	27.65	32.31	52.42	61.25
6	17678.0		0.1660	1.6787	1.9610	27.87	32.55	52.84	61.71
7	17380.9		0.1682	1.6838	1.9656	27.48	32.08	52.10	60.82
8	18147.3		0.1704	1.6502	1.9215	28.12	32.74	53.31	62.07
18	17245.5		0.1619	1.7020	1.9930	27.56	32.27	52.25	61.18
19	17727.2		0.1665	1.6965	2.0502	28.24	34.13	53.54	64.70
24	2524.6		0.0235	1.9000	2.2435	4.47	5.28	8.47	10.01
25	2990.3		0.0279	1.9172	2.2376	5.35	6.24	10.14	11.83
26	2966.9		0.0277	1.8984	2.2376	5.25	6.19	9.95	11.74
27	2575.5		0.0240	1.9012	2.2493	4.59	5.39	8.70	10.74
28	2302.7		0.0214	1.9081	2.2553	4.09	4.83	7.75	9.16
29	3320.4	90918.7	0.0363	1.8784	2.2145	6.81	8.03	12.91	15.28
30	3313.3		0.0362	1.8771	2.2087	6.68	8.00	12.89	15.17
31	3589.5		0.0392	1.8764	2.2087	7.36	8.66	13.95	16.42
32	3685.4		0.0403	1.8327	2.2031	7.38	8.89	13.99	16.85
33	2967.7		0.0324	1.7202	2.2260	5.57	7.21	10.56	13.67
34	2999.1		0.0327	1.8839	2.2260	6.17	7.29	11.70	13.87
35	3017.0		0.0329	1.8819	2.2260	6.20	7.33	11.75	13.90
36	3437.5		0.0376	1.8578	2.2260	6.98	8.36	13.23	15.85

Zn

1	265.6	7491.9	0.0313	1.0395	1.0291	3.25	3.22	4.05	4.01
2	202.7		0.0228	1.0401	1.0291	2.38	2.35	2.96	2.93
9	252.1		0.0269	1.0392	1.0291	2.79	2.76	3.48	3.44
10	228.0		0.0263	1.0397	1.0291	2.74	2.71	3.41	3.37
11	223.9		0.0257	1.0401	1.0291	2.67	2.64	3.32	3.29
13	199.4		0.0224	1.0406	1.0301	2.34	2.31	2.91	2.88
14	208.8		0.0237	1.0411	1.0301	2.46	2.43	3.06	3.02
15	208.4		0.0237	1.0399	1.0291	2.46	2.43	3.06	3.02
16	221.4		0.0254	1.0407	1.0301	2.64	2.61	3.29	3.25
17	217.3		0.0249	1.0406	1.0301	2.59	2.56	3.22	3.19
20	225.3		0.0259	1.0406	1.0301	2.70	2.67	3.36	3.32
21	222.2		0.0255	1.0403	1.0301	2.66	2.62	3.31	3.26
23	217.8		0.0249	1.0399	1.0291	2.59	2.55	3.22	3.17
3	252.2		0.0297	1.0354	1.0269	3.07	3.04	3.83	3.78
4	247.2		0.0290	1.0357	1.0269	3.01	2.98	3.74	3.71
5	252.5		0.0297	1.0361	1.0269	3.08	3.05	3.83	3.80
6	233.9		0.0271	1.0358	1.0269	2.81	2.78	3.50	3.50
7	235.0		0.0274	1.0362	1.0269	2.84	2.81	3.54	3.50
8	196.0		0.0222	1.0350	1.0259	2.29	2.27	2.86	2.83
18	284.7		0.0340	1.0360	1.0269	3.52	3.49	4.38	4.34
19	313.6		0.0379	1.0349	1.0259	2.68	3.89	3.34	4.84
24	49.8		0.0015	1.0550	1.0399	0.16	0.15	0.19	0.19
25	49.4		0.0015	1.0564	1.0399	0.16	0.15	0.19	0.19
26	46.6		0.0011	1.0549	1.0399	0.11	0.11	0.14	0.14
27	46.3		0.0011	1.0552	1.0399	0.11	0.11	0.14	0.14
28	48.2		0.0013	1.0555	1.0410	0.14	0.14	0.18	0.17
29	48.6		0.0013	1.0537	1.0388	0.14	0.13	0.18	0.16
30	50.8		0.0016	1.0536	1.0388	0.17	0.16	0.21	0.20
31	51.8		0.0017	1.0535	1.0388	0.18	0.18	0.23	0.22
32	55.7		0.0023	1.0532	1.0388	0.24	0.23	0.30	0.29
33	49.0		0.0015	1.0541	1.0388	0.16	0.15	0.19	0.19
34	47.7		0.0012	1.0541	1.0388	0.13	0.12	0.16	0.15
35	48.8		0.0013	1.0564	1.0388	0.14	0.13	0.18	0.16
36	52.0		0.0019	1.0524	1.0388	0.20	0.19	0.25	0.24

Table 1. (continued)

Ti

NO.	C.P.S. (sam.)	C.P.S. (std.)	K	F(A)		CA(metal)		CA(oxide)	
				PHIL.	ADL.	PHIL.	ADL.	PHIL.	ADL.
1	350.9	90058.4	0.0021	1.0277	1.0343	0.22	0.22	0.36	0.37
2	379.5		0.0024	1.0272	1.0332	0.25	0.25	0.42	0.42
9	321.1		0.0018	1.0277	1.0332	0.19	0.18	0.31	0.30
10	332.5		0.0019	1.0276	1.0332	0.20	0.19	0.32	0.32
11	446.1		0.0032	1.0274	1.0332	0.33	0.32	0.55	0.53
13	419.8		0.0029	1.0270	1.0332	0.30	0.29	0.49	0.48
14	389.7		0.0026	1.0270	1.0331	0.26	0.26	0.44	0.43
15	424.2		0.0029	1.0273	1.0332	0.30	0.30	0.50	0.50
16	351.6		0.0021	1.0272	1.0332	0.22	0.22	0.36	0.37
17	393.5		0.0026	1.0272	1.0332	0.27	0.26	0.45	0.43
20	376.6		0.0024	1.0272	1.0332	0.25	0.24	0.41	0.40
21	393.9		0.0026	1.0273	1.0332	0.27	0.26	0.45	0.43
23	346.9		0.0021	1.0275	1.0332	0.21	0.21	0.36	0.35
3	227.9		0.0008	1.0288	1.0354	0.09	0.08	0.14	0.13
4	169.5		0.0002	1.0288	1.0354	0.02	0.02	0.03	0.03
5	153.8		0.0000	1.0287	1.0354	0.00	0.00	0.00	0.00
6	178.6		0.0003	1.0295	1.0343	0.03	0.03	0.05	0.05
7	178.5		0.0003	1.0284	1.0354	0.03	0.03	0.05	0.05
8	268.3		0.0013	1.0287	1.0354	0.13	0.13	0.22	0.22
18	256.9		0.0012	1.0288	1.0354	0.12	0.12	0.20	0.20
19	194.3		0.0016	1.0293	1.0343	0.25	0.16	0.41	0.27
24	3928.9		0.0417	1.0195	1.0244	4.25	4.26	7.08	7.11
25	3246.0		0.0341	1.0211	1.0244	3.48	3.48	5.80	5.80
26	3299.6		0.0347	1.0198	1.0244	3.58	3.54	5.89	5.90
27	3537.0		0.0373	1.0197	1.0244	3.80	3.82	6.34	6.37
28	3790.3		0.0401	1.0195	1.0244	4.09	4.11	6.82	6.86
29	3440.2		0.0362	1.0199	1.0244	3.69	3.71	6.16	6.19
30	3850.1		0.0408	1.0199	1.0244	4.16	4.17	6.94	7.00
31	3281.3		0.0345	1.0201	1.0244	3.51	3.52	5.86	5.87
32	3501.3		0.0369	1.0201	1.0244	3.76	3.78	6.28	6.31
33	3618.4		0.0382	1.0198	1.0244	3.90	3.91	6.50	6.52
34	3518.7		0.0371	1.0198	1.0244	3.78	3.79	6.31	6.32
35	3447.8		0.0363	1.0198	1.0244	3.70	3.71	6.18	6.19
36	3555.4		0.0375	1.0191	1.0234	3.82	3.84	6.37	6.41

Ni

1	448.1	9638.7	0.0451	1.0525	1.0456	4.74	4.71	6.04	5.99
2	441.0		0.0444	1.0532	1.0456	4.67	4.63	5.94	5.89
9	442.9		0.0445	1.0518	1.0445	4.68	4.64	5.95	5.90
10	451.0		0.0454	1.0524	1.0456	4.78	4.74	6.08	6.03
11	453.0		0.0456	1.0531	1.0456	4.80	4.76	6.11	6.06
13	424.6		0.0426	1.0548	1.0478	4.49	4.46	5.72	5.68
14	435.9		0.0437	1.0551	1.0478	4.61	4.58	5.81	5.83
15	439.2		0.0443	1.0531	1.0456	4.65	4.61	5.92	5.87
16	442.9		0.0445	1.0542	1.0467	4.70	4.65	5.98	5.92
17	447.1		0.0450	1.0540	1.0467	4.74	4.70	6.03	5.98
20	437.2		0.0439	1.0543	1.0467	4.63	4.59	5.90	5.84
21	448.4		0.0451	1.0536	1.0467	4.75	4.71	6.05	5.99
23	453.0		0.0456	1.0528	1.0456	4.80	4.76	6.11	6.06
3	472.7		0.0476	1.0452	1.0401	4.97	4.94	6.33	6.29
4	458.9		0.0461	1.0459	1.0401	4.82	4.97	6.14	6.10
5	460.8		0.0463	1.0466	1.0412	4.85	4.82	6.17	6.13
6	469.6		0.0473	1.0459	1.0401	4.94	4.91	6.29	6.25
7	457.7		0.0429	1.0475	1.0412	4.49	4.46	5.72	5.68
8	451.5		0.0454	1.0447	1.0390	4.74	4.72	6.04	6.01
18	457.6		0.0460	1.0466	1.0412	4.82	4.79	6.13	6.10
19	464.5		0.0468	1.0390	1.0390	4.59	4.86	5.84	6.18
24	365.7		0.0361	1.0791	1.0456	3.90	3.77	4.96	4.80
25	357.1		0.0353	1.0812	1.0694	3.82	3.78	4.86	4.81
26	357.8		0.0353	1.0791	1.0694	3.81	3.78	4.85	4.81
27	353.5		0.0349	1.0795	1.0694	3.77	3.73	4.79	4.75
28	354.8		0.0350	1.0798	1.0706	3.78	3.74	4.81	4.76
29	354.0		0.0350	1.0772	1.0671	3.77	3.73	4.80	4.75
30	357.9		0.0353	1.0771	1.0671	3.80	3.77	4.84	4.80
31	374.7		0.0371	1.0766	1.0671	3.99	3.96	5.08	5.04
32	384.1		0.0381	1.0759	1.0660	4.10	4.06	5.22	5.17
33	353.8		0.0349	1.0777	1.0683	3.76	3.73	4.78	4.75
34	371.5		0.0368	1.0774	1.0683	3.96	3.93	5.04	5.00
35	353.6		0.0349	1.0779	1.0683	3.76	3.73	4.78	4.75
36	351.7		0.0347	1.0752	1.0660	3.73	3.70	4.72	4.71

Table 1. (continued)

NO.	C.P.S. (sam.)	C.P.S. (std.)	K	F(A)		GA(metal)		GA(oxide)	
				PHIL.	ADL.	PHIL.	ADL.	PHIL.	ADL.
1	302.2	55469.8	0.0052	2.3374	2.7793	1.22	1.46	2.03	2.42
2	318.8		0.0055	2.3153	2.7426	1.28	1.52	2.12	2.52
9	289.7		0.0050	2.3106	2.7426	1.16	1.37	1.92	2.27
10	283.9		0.0049	2.3214	2.7513	1.14	1.35	1.89	2.24
11	278.3		0.0048	2.3275	2.7700	1.12	1.33	1.86	2.21
13	288.6		0.0050	2.3216	2.7700	1.16	1.38	1.92	2.29
14	305.8		0.0053	2.3423	2.7793	1.24	1.47	2.06	2.44
15	264.5		0.0046	2.3092	2.7336	1.05	1.25	1.75	2.07
16	277.3		0.0048	2.3394	2.7793	1.12	1.33	1.86	2.21
17	293.4		0.0051	2.3344	2.7793	1.19	1.41	1.97	2.34
20	291.4		0.0051	2.3413	2.7793	1.18	1.40	1.96	2.32
21	310.4		0.0054	2.3325	2.7700	1.26	1.49	2.08	2.47
23	301.5		0.0052	2.3143	2.7426	1.21	1.43	2.01	2.37
3	383.7		0.0067	2.2191	2.6215	1.49	1.76	2.46	2.92
4	362.1		0.0063	2.2216	2.6215	1.41	1.66	2.33	2.75
5	356.3		0.0062	2.2373	2.6465	1.39	1.65	2.31	2.74
6	365.2		0.0064	2.2170	2.6215	1.41	1.67	2.35	2.70
7	357.3		0.0062	2.2261	2.6297	1.39	1.66	2.30	2.75
8	383.5		0.0067	2.1658	2.5258	1.45	1.69	2.41	2.80
18	341.4		0.0060	2.2758	2.6980	1.35	1.61	2.25	2.67
19	366.7		0.0064	2.2591	2.6550	1.44	1.70	2.39	2.82
24	75.8		0.0011	2.5944	3.1241	0.29	0.34	0.47	0.56
25	79.6		0.0012	2.5894	3.1241	0.30	0.37	0.51	0.61
26	77.6		0.0011	2.5894	3.1241	0.29	0.35	0.48	0.58
27	76.9		0.0011	2.5967	3.1258	0.29	0.35	0.48	0.58
28	80.5		0.0012	2.6019	3.1258	0.31	0.37	0.51	0.61
29	87.1		0.0013	2.5551	3.0778	0.33	0.40	0.55	0.66
30	84.1		0.0013	2.5528	3.0778	0.32	0.39	0.53	0.65
31	91.9		0.0014	2.5515	3.0778	0.35	0.42	0.58	0.70
32	102.7		0.0016	2.5449	3.0664	0.40	0.48	0.67	0.80
33	81.9		0.0012	2.5664	3.0892	0.31	0.37	0.51	0.61
34	92.6		0.0014	2.5658	3.0892	0.36	0.43	0.60	0.71
35	80.8		0.0012	2.5655	3.0892	0.31	0.37	0.51	0.61
36	94.7		0.0014	2.5180	3.0328	0.36	0.44	0.60	0.73

C.P.S., corrected counts per 10 seconds; sam, sample; std, standard specimen.
PHIL., PHILIBERT's method; ADL., ADLER and GOLDSTEIN's method.

θ : X線取り出角

σ = Lenard 係数

$h = 1.2A/Z^2$, A : 原子量

Z : 原子番号

(1)式は吸収効果と原子番号効果補正を含んでいる。

ところで $X=0$ のときは $F(0)=1/(1+h)$ となる。 $f(X)=F(X)/F(0)$ の定義から、(1)式は次のようにに書くことができる。

$$f(X) = \frac{1+h}{\left(1+\frac{X}{\sigma}\right)\left[1+h\left(1+\frac{X}{\sigma}\right)\right]} \dots\dots\dots (2)$$

すなわち、(2)式が PHILIBERT の吸収補正のみを補正する一般式である。ここで PHILIBERT は、 σ, h の値を CASTAING & DESCAMPS(1955) の実験値に一致するように決めている (PHILIBERT, 1963, table 1, 3)。

一方, DUNCUMB & SHIELD (1963), GREEN (1963), ADLER & GOLDSTEIN(1965), HEINRICH(1966), DUNCUMB et al (1969) らは、原理的には PHILIBERT の(2)式を用いているが、 σ, h を測定加速電圧と測定元素の励起電圧、および原子番号によって変化すると

して、 σ の適正值を示している。ADLER & GOLDSTEIN(1965) は、 $\sigma_{\text{eff}}=2.39 \times 10^5/E_0^{1.5}-E_c^{1.5}$ とし、 $\sigma_{\text{eff}}, h, X$ の関係を計算し表にしている。

ここでは、PHILIBERT、および ADLER & GOLDSTEIN による補正計算を行ない、両者の補正係数 $F(A)$ を求め比較検討することにする。

1) PHILIBERT による吸収補正の計算

計算例として試料AのNo. 1を用い、Mn の吸収補正について述べる。

a) 金属の相対強度 (K) から酸素の相対強度を仮定する。

酸素の強度を仮定するためにまず Mn, Fe, Al, Zn, Ti, Ni, Mg の相対強度を酸化物になおす。試料はガラクス石であるので、酸化物の形はそれぞれ MnO, FeO, Al_2O_3 , ZnO, TiO_2 , NiO, MgO となる。酸化物の全量から金属の全量を引き、酸素の相対強度を 24.54 と仮定した (第2表)。

b) 試料の重量平均原子番号 ($\bar{Z}_{\text{sam}}$) を求める。

$$\bar{Z}_{\text{sam}} = Z_{\text{Mn}} \times \frac{K_{\text{Mn}}}{\sum \text{Metal} + \text{O}} + Z_{\text{Fe}} \times \frac{K_{\text{Fe}}}{\sum \text{Metal} + \text{O}}$$

Table 2 Assumption of relative intensity of oxygen in sample.

Mn	17.52	MnO	22.62	oxygen = Σ oxide - Σ metal = 78.71 - 54.17 = 24.54
Fe	13.74	FeO	17.68	
Al	14.54	Al ₂ O ₃	27.56	
Zn	3.13	ZnO	3.90	
Ti	0.21	TiO	0.27	
Ni	4.51	NiO	5.74	
Mg	0.52	MgO	0.86	
Σ metal	54.17	Σ oxide	78.71	

$$+Z_{Al} \times \frac{K_{Al}}{\Sigma \text{Metal} + O} + \dots + Z_0 \times \frac{K_0}{\Sigma \text{Metal} + O}$$

$$= 25 \times \frac{17.52}{78.71} + 26 \times \frac{13.74}{78.71} + 13 \times \frac{14.54}{78.71} + \dots + 8 \times$$

$$\frac{24.54}{78.71} = 17.35 \div 17$$

$Z_{Mn}, Z_{Fe} \dots = Mn, Fe, \dots$ の原子番号

$K_{Mn}, K_{Fe}, \dots = Mn, Fe \dots$ の相対強度

ΣMetal 金属のみの全重量

c) σ, h を求める (PHILIBERT, 1963, table 1, 3)

$\sigma = 5900$ (加速電圧: 15kV)

$h_{Mn} = 0.105$ ($Z_{Mn} = 25$), $h_{sam} = 0.15$ ($\bar{Z}_{sam} = 17$)

d) χ_{sam}, χ_{std} を求める. (HEINRICH, 1966),

$$\mu_{Mn}^{Mn} = 79.5, \mu_{Mn}^{Fe} = 89.4, \mu_{Mn}^{Al} = 117.4, \mu_{Mn}^{Zn} = 138.9$$

$$\mu_{Mn}^{Ti} = 472.5, \mu_{Mn}^{Ni} = 112.6, \mu_{Mn}^{Mg} = 93.8, \mu_{Mn}^{O} = 30.9$$

$$\mu_{Mn}^{sam} = \mu_{Mn}^{Mn} \times \frac{K_{Mn}}{\Sigma \text{Metal} + O} + \mu_{Mn}^{Fe} \times \frac{K_{Fe}}{\Sigma \text{Metal} + O}$$

$$+ \mu_{Mn}^{Al} \times \frac{K_{Al}}{\Sigma \text{Metal} + O} + \dots + \mu_{Mn}^{O} \times \frac{K_O}{\Sigma \text{Metal} + O}$$

$$= 79.5 \times \frac{17.52}{78.71} + 89.4 \times \frac{13.74}{78.71} + 117.4 \times \frac{14.54}{78.71}$$

$$+ \dots + 30.9 \times \frac{24.54}{78.71} = 99.139$$

$$\mu_{Mn}^{std} = 79.5$$

$$\chi_{Mn}^{sam} = \mu_{Mn}^{sam} \times \csc 40^\circ = 99.139 \times 1.556 = 154.260$$

$$\chi_{Mn}^{std} = \mu_{Mn}^{std} \times \csc 40^\circ = 79.5 \times 1.556 = 123.702$$

e) $f(\chi)_{Mn}^{sam}, f(\chi)_{Mn}^{std}$ を求める.

$$f(\chi)_{Mn}^{sam} = \frac{1+h}{(1+h) \left[1+h \left(1+\frac{\chi}{\sigma} \right) \right]} =$$

$$\frac{1+0.15}{\left(1+\frac{154.260}{5900} \right) \left[1+0.15 \left(1+\frac{154.260}{5900} \right) \right]} = 0.9712$$

$$f(\chi)_{Mn}^{std} = \frac{1+0.105}{\left(1+\frac{123.702}{5900} \right) \left[1+0.105 \left(1+\frac{123.702}{5900} \right) \right]}$$

$$= 0.9775$$

f) C_{Mn}^1 を求める.

$$C_{Mn}^1 = K_{Mn} \times \frac{f(\chi)_{Mn}^{std}}{f(\chi)_{Mn}^{sam}} = 17.52 \times \frac{0.9775}{0.9712} = 17.52 \times$$

$$1.0065 = 17.64$$

2) ADLER & GOLDSTEIN による吸収補正の計算

a) PHILIBERT の場合と同じ.

b) 試料の分子平均原子番号を求める.

$$\bar{Z}_{sam} = Z_{Mn} \times N_{Mn} + Z_{Fe} \times N_{Fe} + Z_{Al} \times N_{Al} + \dots + Z_0 \times N_0$$

$$\text{ここで, } N_{Mn} = \frac{C_{Mn}/A_{Mn}}{C_{Mn}/A_{Mn} + C_{Fe}/A_{Fe} + \dots + C_0/A_0}$$

$C_{Mn}, C_{Fe}, \dots = Mn, Fe \dots$ の重量%

$A_{Mn}, A_{Fe}, \dots = Mn, Fe \dots$ の原子量

$$\bar{Z}_{sam} = 25 \times \frac{0.41}{3.51} + 26 \times \frac{0.34}{3.51} + 13 \times \frac{0.65}{3.51} + \dots +$$

$$8 \times \frac{1.92}{3.51} = 13.6 \sim 14$$

c) σ_{eff}, h を求める (ADLER & GOLDSTEIN, 1965)

$\sigma_{eff} = 5776$ ($MnK\alpha = 15 \text{ kV}$)

$h_{Mn} = 0.105 \sim 0.11$ ($Z_{Mn} = 25$), $h_{sam} = 0.18$

($\bar{Z}_{sam} = 14$)

d) χ_{sam}, χ_{std} を求める.

$$\chi_{sam} = 146.876 \sim 147$$

$$\chi_{std} = 123.702 \sim 124$$

e) $f(\chi)_{Mn}^{sam}, f(\chi)_{Mn}^{std}$ を σ_{eff}, χ, h の表から求める.

$$f(\chi)_{Mn}^{sam} = 0.970 \quad (\sigma_{eff} = 5776, \chi = 124, h = 0.18)$$

$$f(\chi)_{Mn}^{std} = 0.977 \quad (\sigma_{eff} = 5776, \chi = 147, h = 0.11)$$

f) C_{Mn}^1 を求める.

$$C_{Mn}^1 = 17.52 \times \frac{0.977}{0.970} = 17.52 \times 1.0072 = 17.64$$

3) 吸収補正の結果

以上, 試料AのNo. 1のMnについて吸収補正の計算例を示したが, Fe, Al, Zn, Ti, Ni, Mg についても, 同様な補正計算を行なって吸収補正が終了する.

同様な補正計算を34点について行ない吸収補正係数 $F(A)$ を求めた。その結果を第1表の第5・6欄に示す。 $F(A)_{\text{PHIL}}$, $F(A)_{\text{ADL}}$ は、それぞれ PHILIBERT, ADLER & GOLDSTEIN の方法によって求めた補正係数。表から分るように、Mn, Fe, Zn, Ti, Ni については、両者の $F(A)$ は著しい相違が認められないが、Al, Mg については著しく異なることが分る。

この補正係数 $F(A)$ によって補正した値が吸収補正値 CA で、その結果を第1表の第7, 8, 9, 10欄に示す。 $CA(\text{metal})$ は金属, $CA(\text{oxide})$ は酸化物の重量%である。両者を比較すれば ADLER & GOLDSTEIN による補正は、PHILIBERT によるものより全量で±5%高く、PHILIBERT の補正値の方が妥当である。

C. 原子番号補正

本補正は物理的にも最も複雑でむづかしいといわれる (DUNCUMB & REED, 1968; ADLER, 1966)。原子番号補正は、CASTAING (1960) の第2近似式をもとに POOLE & THOMAS (1963), THOMAS (1964) によって行なわれた。その後多くの人々によって改良された

り、実際に使用し易いように工夫されてきた (DUNCUMB & SHIELD, 1963; REED, 1964; ZIEBOLD & OGLIVIE 1963, 1964; SMITH, 1965; SPRINGER, 1966, 1967; DUNCUMB & REED, 1968; SWEATMAN & LONG, 1969)。

今回は原子番号補正の原理については説明しないが、実験に用いた試料(酸化物)に対して適当と思われる補正法、つまり POOLE & THOMAS (1963), SMITH (1965), REED (1964), DUNCUMB & REED (1968) の4つの方法について補正計算を行ない、その結果を検討する。以下計算例としては、吸収補正計算と同様に試料AのNo. 1を用いる。

1) POOLE & THOMAS による計算

POOLE & THOMAS (1963) の補正式は次式で示される。

$$C_A^2 = C_A^1 \times \frac{\bar{S}_{\text{sam}} \cdot \lambda_{\text{std}}}{\bar{S}_{\text{std}} \cdot \lambda_{\text{sam}}} = C_A^1 \times \frac{\alpha_{\text{sam}}}{\alpha_{\text{std}}} = C_A^1 \times \frac{\sum \alpha_i C_i}{\alpha_A}$$

C_A^1 : A元素の吸収補正値

S : stopping power

λ : backscattering parameter

Table 3 Atomic number correction calculated by the method of POOLE and THOMAS.

	C_A^1		C_A^1	α_A	$\sum \alpha_i C_i$	$\frac{\sum \alpha_i C_i}{\alpha_A}$	C_A^2
Mn	17.64	MnO	22.77	7.11	1.254	1.1256	19.85
Fe	13.79	FeO	17.73	7.03	0.969	1.1384	15.70
Al	25.39	Al ₂ O ₃	48.13	8.18	2.077	0.9784	24.84
Zn	3.25	ZnO	4.05	6.94	0.226	1.1874	3.86
Ti	0.22	TiO ₂	0.36	7.35	0.016	1.0888	0.24
Ni	4.74	NiO	6.04	6.88	0.326	1.1632	5.52
Mg	1.22	MgO	2.03	8.29	0.101	0.9654	1.18
	66.25		101.11				
O	(34.86)			8.72	3.038	0.9178	32.00
					8.003		102.84

Table 4 Atomic number correction

Z		C_A^1	$\bar{Z} = \sum Z_i C_i$	Z/A	$\bar{Z}/A = \sum Z_i / A_i C_i$	V_k	$\log_e (V_o - V_k)$	$\log Z$
25	Mn	17.64	4.410	0.455	0.080	8.5	2.139	3.219
26	Fe	13.79	3.555	0.466	0.064	7.9	2.068	3.258
13	Al	25.39	3.300	0.482	0.122	13.4	2.927	2.565
30	Zn	3.25	0.975	0.459	0.015	5.3	1.667	3.401
22	Ti	0.22	0.048	0.459	0.001	10.0	2.303	3.090
28	Ni	4.74	1.327	0.477	0.023	6.7	1.902	3.332
12	Mg	1.22	0.146	0.494	0.006	13.7	3.148	2.485
8	O	(34.86)	2.789	0.500	0.174	14.5	3.716	2.079
			16.582		0.485			

Table 5 Atomic number correction calculated by the method of REED.

Z		$\ln \bar{E}$	$\ln Z$	Z/A	Sstd.	$\bar{Z} = \frac{\sum Z_i C_i}{\sum C_i}$	$\ln \bar{Z}$	$\bar{Z}/A$	Ssam.	$\frac{Ssam.}{Sstd.}$	Rstd.	Rsam.	$\frac{Rstd.}{Rsam.}$	$\frac{Ssam.}{Rstd.} \times \frac{Sstd.}{Rsam.}$	C_A^2
25	Mn	2.375	3.219	0.455	1.682	4.410	2.809	0.080	1.991	1.184	0.873	0.946	0.9228	1.0926	19.27
26	Fe	2.403	3.258	0.466	1.717	3.555	2.809	0.064	2.005	1.168	0.874	0.949	0.9210	1.0757	14.83
13	Al	2.116	2.565	0.482	1.972	3.300	2.809	0.122	1.866	0.946	0.926	0.902	1.0266	0.9712	24.66
30	Zn	2.514	3.401	0.459	1.677	0.975	2.809	0.015	2.059	1.228	0.923	0.968	0.9535	1.1709	3.81
22	Ti	2.303	3.091	0.459	1.772	0.048	2.809	0.001	1.956	1.136	0.900	0.930	0.9677	1.0993	0.24
28	Ni	2.455	3.332	0.477	1.747	1.327	2.809	0.023	2.030	1.162	0.911	0.968	0.9411	1.0936	5.18
12	Mg	2.098	2.485	0.494	2.052	0.146	2.809	0.006	1.857	0.905	0.931	0.901	1.0333	0.9351	1.14
8	O	2.048	2.079	0.500	2.255	2.789	2.809	0.174	1.833	0.813	0.955	0.888	1.0754	0.8743	30.48
						16.582		0.485							99.61

Table 6 Atomic number correction calculated by the method of DUNCUMB and REED.

Z		$\bar{E}$	$J_{(eV)}$	$\bar{Z}/A$	Sstd.	Ssam.	$\frac{Ssam.}{Sstd.}$	Rstd.	Rsam.	$\frac{Rstd.}{Rsam.}$	$\frac{Ssam.}{Rstd.} \times \frac{Sstd.}{Rsam.}$	C_A^2
25	Mn	10.75	316	0.080	1.675	1.785	1.066	0.873	0.946	0.9228	0.9836	17.35
26	Fe	11.05	332	0.064	1.705	1.775	1.041	0.874	0.949	0.9210	0.9586	13.22
13	Al	8.30	142	0.122	2.035	2.048	1.006	0.926	0.902	1.0266	1.0330	26.23
30	Zn	12.35	392	0.015	1.654	1.748	1.057	0.923	0.968	0.9535	1.0077	3.28
22	Ti	10.00	270	0.001	1.728	1.827	1.057	0.900	0.930	0.9677	1.0220	0.23
28	Ni	11.65	360	0.023	1.732	1.758	1.015	0.911	0.968	0.9411	0.9553	4.54
12	Mg	8.15	133	0.006	2.109	2.070	0.982	0.931	0.901	1.0333	1.0144	1.24
8	O	7.75	127	0.174	2.132	2.069	0.970	0.955	0.888	1.0754	1.0434	36.37
				0.485								102.46

a) $\bar{E} = \frac{1}{2}(E_0 + E_c)$, J を求める (DUNCUMB & REED, 1968)

b) (6)式より S_{std} , S_{sam} を求める (第6表).

$$S_{Mn}^{std} = \ln(1.166 \times \frac{\bar{E}}{J}) \times \frac{Z}{A} = \ln(1.166 \times \frac{10.75}{0.316}) \times \frac{25}{54.94}$$

$$= 3.681 \times 0.455 = 1.675$$

$$S_{Mn}^{sam} = \ln(1.166 \times \frac{10.75}{0.316}) \times 0.485 = 1.785$$

c) R_{std} , R_{sam} を DUNCUMB & REED (1968) のグラフから求める.

$$R_{std} = 0.873, \quad R_{sam} = 0.946$$

5) 原子番号補正の結果

以上, POOLE & THOMAS, SMITH, REED, および DUNCUMB & REED による原子番号補正法を, 試料AのNo. 1について, Mn の場合を説明した. Fe, Al, Zn, Ti, Ni, Mg についても同様な計算を行ない. それぞれ原子番号補正係数 $F(Z)$ を求めた. 計算を行なった試料は, 測定点34のうち試料AからNo. 1, 13, 試料BからNo. 5, 18, 試料CからNo. 27, 32の6点を

任意に選んだ. その結果を第7表に示す. それぞれの表の $K(A)$ は相対強度, $F(A)$ は PHILIBERT による吸収補正係数, $C(A)$ は吸収補正值, $F(Z)$ はそれぞれ POOLE & THOMAS, SMITH, REED, DUNCUMB & REED による原子番号補正係数, $C(A)$ はそれぞれ原子番号補正值である.

表から分るように, POOLE & THOMAS, SMITH, REED の $F(Z)$ は, ほぼ類似する傾向を示すが, DUNCUMB & REED による $F(Z)$ は, 前3者に較べてやや異なる. そこで, $C(A)$ の total をみると, POOLE & THOMAS法では98.13~102.84%, SMITH法では98.47~102.24%, REED 法では95.95~99.61%, DUNCUMB & REED法では97.15~102.31%である. これらの値は蛍光励起補正を行っていないが, EPMAの精度では止むを得ない値である. ($\pm 2\%$ 内にある)

しかしながら, ここで酸素Oの値をみると, 前3者の場合は, 試料 A, B のガラクス石で30~32%, ヤコブス鉱では25~27%である. 一方 DUNCUMB & REED の場合は, それぞれ35~36%, 31~32%である. この値を第7表の下欄の ΣO と比較すれば, POOLE & THOMAS, SMITH, REED の場合は, 酸素の量がガラ

Table 7. Comparison of the atomic number corrections calculated by the methods of POOLE and THOMAS, of SMITH, of REED, and of DUNCUMB and REED.

SAMPLE NO. 1

	K[A]	F[A]	C[A]	F[Z]*	C[A]*	F[Z]†	C[A]†	F[Z]‡	C[A]‡	F[Z]§	C[A]§
MN	0.1752	1.0065	17.64	1.1256	19.85	1.1018	19.44	1.0926	19.27	0.9772	17.24
FE	0.1374	1.0030	13.79	1.1384	15.69	1.0895	15.02	1.0757	14.83	0.9588	13.22
AI	0.1454	1.7455	25.39	0.9784	24.84	0.9927	25.21	0.9712	24.66	1.0328	26.22
ZN	0.0313	1.0395	3.25	1.1874	3.86	1.2205	3.97	1.1709	3.81	1.0069	3.27
TI	0.0021	1.0277	0.22	1.0888	0.24	1.1012	0.24	1.0993	0.24	1.0219	0.22
NI	0.0451	1.0525	4.74	1.1632	5.22	1.1190	5.30	1.0936	5.18	0.9571	4.54
MG	0.0052	2.3374	1.22	0.9654	1.18	0.9496	1.16	0.9351	1.14	1.0147	1.24
O			[34.85]	0.9178	[32.00]	0.9152	[31.90]	0.8743	[30.48]	1.0431	[36.36]
ΣM			[66.25]		[70.88]		[70.34]		[69.13]		[65.95]
ΣO			[34.85]		[35.65]		[35.71]		[35.04]		[35.12]

SAMPLE NO.13

	K[A]	F[A]	C[A]	F[Z]*	C[A]*	F[Z]†	C[A]†	F[Z]‡	C[A]‡	F[Z]§	C[A]§
MN	0.1794	1.0064	18.05	1.1163	20.15	1.0972	19.80	1.0871	19.62	0.9772	17.64
FE	0.1468	1.0029	14.72	1.1290	16.62	1.0840	15.96	1.0702	15.75	0.9525	14.02
AI	0.1431	1.7369	24.85	0.9703	24.11	0.9876	24.54	0.9671	23.55	1.0266	25.00
ZN	0.0224	1.0406	2.34	1.1776	2.75	1.2157	2.84	1.1652	2.73	1.0012	2.34
TI	0.0029	1.0270	0.30	1.0799	0.32	1.0964	0.33	1.0945	0.33	1.0616	0.32
NI	0.0426	1.0548	4.49	1.1536	5.18	1.1143	5.00	1.0889	4.89	0.9515	4.27
MG	0.0050	2.3216	1.16	0.9574	1.11	0.9444	1.06	0.9310	1.08	1.0075	1.17
O			[34.57]	0.9048	[32.07]	0.9109	[31.42]	0.8700	[30.00]	1.0367	[35.76]
ΣM			[65.91]		[70.24]		[69.53]		[67.96]		[64.76]
ΣO			[34.57]		[34.98]		[35.14]		[34.10]		[34.10]

Table 7. (continued)

SAMPLE NO.5

	K[A]	F[A]	C[A]	F[Z]*	C[A]*	F[Z]†	C[A]†	F[Z]‡	C[A]‡	F[Z]§	C[A]§
MN	0.1668	1.0065	16.79	1.1097	18.63	1.0935	18.35	1.0834	18.19	0.9612	16.14
FE	0.0974	1.0030	9.77	1.1223	10.96	1.0824	10.57	1.0668	10.42	0.9383	9.17
AL	0.1636	1.6900	27.65	0.9645	26.67	0.9800	27.10	0.9596	26.53	1.0076	27.86
ZN	0.0297	1.0361	3.08	1.1706	3.60	1.2158	3.74	1.1616	3.58	1.0295	3.04
TI	0.0000	1.0287	0.00	1.0735	0.00	1.0906	0.00	1.0897	0.00	1.0425	0.00
NI	0.0463	1.0466	4.85	1.1468	5.56	1.1229	5.45	1.0945	5.31	0.9441	4.58
MG	0.0062	2.2373	1.39	0.9517	1.32	0.9361	1.30	0.9248	1.29	0.9874	1.37
O			[35.19]		[31.39]	0.9016	[31.96]	0.8643	[30.64]	1.0158	[34.99]
ΣM			[63.59]		[66.74]		[66.51]		[65.32]		[62.16]
ΣO			[35.19]		[35.54]		[35.71]		[35.04]		[35.00]

SAMPLE NO.18

	K[A]	F[A]	C[A]	F[Z]*	C[A]*	F[Z]†	C[A]†	F[Z]‡	C[A]‡	F[Z]§	C[A]§
MN	0.1655	1.0068	16.66	1.1165	18.60	1.0984	18.30	1.0882	18.13	0.9723	16.20
FE	0.1004	1.0032	10.07	1.1292	11.37	1.0895	10.97	1.0748	10.82	0.9505	9.57
AL	0.1619	1.7020	27.56	0.9704	26.74	0.9841	27.12	0.9647	26.59	1.0178	28.05
ZN	0.0340	1.0360	3.52	1.1777	4.15	1.2177	4.29	1.1664	4.11	0.9962	3.50
TI	0.0012	1.0288	0.12	1.0800	0.13	1.0945	0.13	1.0935	0.13	1.0088	0.12
NI	0.0460	1.0447	4.82	1.1538	5.56	1.1269	5.43	1.0995	5.30	0.9555	4.61
MG	0.0060	2.2758	1.35	0.9575	1.30	0.9402	1.27	0.9279	1.25	0.9976	1.35
O			[35.57]	0.9103	[32.58]	0.9059	[32.22]	0.8675	[30.84]	1.0254	[36.47]
ΣM			[64.10]		[67.85]		[67.51]		[66.33]		[63.40]
ΣO			[35.59]		[36.12]		[36.05]		[35.39]		[35.49]

クス石およびヤコブス鉱で著しく不足となる。一方 DUNCUMB & REED の場合は、やや余剰であるが、前者に較べてほぼ満足すべき値である。

このことから、POOLE & THOMAS, SMITH, REED 法は金属元素がやや高目に、酸素が低目にでる傾向がある。したがって、DUNCUMB & REED 法が前3者に較べて有効であるといえる。

IV. 結 論

以上、ガラクス石、ヤコブス鉱を実験試料として、

PHILIBERT および ADLER & GOLDSTEIN による吸収補正、さらに POOLE & THOMAS, SMITH, REED, および DUNCUMB & REED による原子番号補正を行ない、それぞれの補正方法の検討を行なった。これらの結果を要約すればつぎのとおりである。

1) EPMA による分析領域は、せいぜい5~10 $\mu\phi$ の微小範囲であるが、第1表に示すように、多数の測定を行なったにも拘らず、実験誤差範囲にある。このことは EPMA による定量分析結果が分析試料（大きき200×500 μ ）の化学組成を代表するものと考えて差

Table 7. (continued)

SAMPLE NO. 27											
	K(A)	F(A)	C(A)	F(A)*	C(A)*	F(Z)‡	C(A)‡	F(Z)‡	C(A)‡	F(Z)‡	C(A)‡
MN	0.2117	1.0085	21.30	1.0693	22.84	1.0472	22.37	1.0415	22.25	0.9784	20.90
FE	0.3613	1.0050	36.31	1.0815	39.27	1.0325	37.49	1.0231	37.15	0.9519	34.56
AL	0.0240	1.9012	4.59	0.9295	4.24	0.9566	4.39	0.9292	4.26	1.0347	4.75
ZN	0.0011	1.0552	0.11	1.1280	0.13	1.1417	0.13	1.1061	0.12	0.9924	0.11
TI	0.0373	1.0197	3.80	1.0344	3.93	1.0503	3.99	1.0483	3.98	1.0187	3.87
NI	0.0349	1.0795	3.77	1.1051	4.16	1.0686	4.03	1.0503	3.96	0.9594	3.62
MG	0.0011	2.5967	0.29	0.9171	0.26	0.9193	0.27	0.8970	0.26	1.0182	0.30
O			[29.67]		[25.88]	0.8907	[26.44]	0.8397	[24.93]	1.0493	[31.15]
			99.84		100.71		99.11		96.91		99.26
ΣM			[70.17]		[74.83]		[72.67]		[71.98]		[68.11]
ΣO			[29.67]		[31.24]		[30.04]		[30.16]		[28.94]

SAMPLE NO. 32											
	K(A)	F(A)	C(A)	F(A)*	C(A)*	F(Z)‡	C(A)‡	F(Z)‡	C(A)‡	F(Z)‡	C(A)‡
MN	0.2145	1.0093	21.65	1.0700	23.17	1.0542	22.82	1.0476	22.68	0.9753	21.12
FE	0.3125	1.0053	31.43	1.0822	33.99	1.0376	32.59	1.0292	32.33	0.9488	29.80
AL	0.0403	1.8327	7.38	0.9301	6.87	0.9596	7.08	0.9334	6.89	1.0300	7.60
ZN	0.0023	1.0532	0.24	1.1288	0.27	1.1519	0.28	1.1067	0.27	0.9903	0.24
TI	0.0369	1.0201	3.76	1.0351	3.90	1.0534	3.96	1.0525	3.96	1.0131	3.81
NI	0.0381	1.0759	4.10	1.1058	4.53	1.0736	4.40	1.0544	4.32	0.9543	3.91
MG	0.0016	2.5449	0.40	0.9177	0.37	0.9205	0.37	1.0004	0.36	1.0125	0.42
O			[30.31]		[26.50]	0.8962	[27.09]	0.8474	[24.62]	1.0493	[31.72]
			99.27		99.60		98.59		96.43		98.61
ΣM			[68.96]		[73.10]		[71.50]		[70.81]		[66.89]
ΣO			[30.31]		[31.59]		[31.09]		[30.73]		[29.63]

ΣM, total of metals; ΣO, total of oxygen; K(A) relative intensity, F(A) absorption correction factor, F(Z) atomic number correction factor, and C(A) corrected concentration.

*POOLE and THOMAS' method, ‡ SMITH's method, ‡ REED's method, and 豊 DUNCUMB and REED's method.

支えないといえる。すなわち、試料が均一な場合は測定点を数点選べば、試料の化学組成を代表することができる。

2) 吸収補正は、PHILIBERT および ADLER & GOLDSTEIN の方法を検討したが、今回用いた試料については、PHILIBERT の方法がよい結果を示した。

3) 原子番号補正は、PHILIBERT の吸収補正值を用いて、POOLE & THOMAS, SMITH, REED, および DUNCUMB & REED の補正法によって検討した結果、DUNCUMB & REED の方法が、最もよい結果を示すことが分った。

なお、今後の問題としてつぎのような問題がある。

1) 補正計算の基礎になる相対強度の精確な測定。このためには、とくに分析機械の試料電流の安定性、標準試料の純度の検討、計数器の数え落し補正、background の補正法の検討、加速電圧の選定など十分検討する必要がある。

2) 吸収補正については、酸化物の場合に酸素の相対強度をどのように仮定するか、また Lenard 係数 σ 値の選定、質量吸収係数値の選択など今後検討する必要がある。

3) 原子番号補正についても、酸素の仮定の問題、他の補正法 (SPLINGER, 1967), R 値の選定についてもさらに検討すべきである。

引用文献

- ADLER, I. (1966): *X-ray emission spectrography in Geology*. Elsevier Publishing Company, 258 pp.
- , and GOLDSTEIN, J.I., (1965): Absorption tables for electron probe microanalysis. *NASA, Tech. Note, D-2984*; 276pp.
- ARCHRRD, G.D. and MULVEY, T. (1963): The effect of atomic number in X-ray microanalysis. *3rd X-ray optics and X-ray microanalysis*. 393~410.
- BIRKS, L. S. (1963): *Electron probe microanalysis*. Interscience publishers, 253pp.
- CASTAING, R. (1951): Application des sondes électroniques á une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. Thesis Univ. Paris, 140pp.
- (1960): Electron-probe microanalysis. *Advan. Electron. Electron Phys.* 13; 317~387.
- CASTAING, R. and DESCAMPS, J. (1955): Sur les bases physiques de l'analyse ponctuelle par spectrographie X.J. *Phys. Radium*, 16; 304~317.
- DUNCUMB, P. and SHIELDS, P.K., (1963): The present state of quantitative X-ray microanalysis. I. Physical basis. *Brit. J. Appl. Phys.*, 14, 617~625.
- and ——— (1964): Effect of critical excitation potential on the absorption correction in X-ray microanalysis. *Tube Instruments Res. Lab., Tech. Rept.*, 181.,
- , and REED, S.J.B. (1968): The calcul-

- ation of stopping power and back scatter effects in electron probe microanalysis. *N.B.S., Spec. Publ., No. 298*, 133~154.
- , and SHIELD-MASON, P.K., and DA CASA, C. (1969): A accuracy of atomic number and absorption corrections in electron probe microanalysis. *5th., X-ray optics and X-ray microanalysis*. 146~150.
- HEINRICH, K.F.G. (1966): X-ray absorption uncertainty. *The electron microprobe*, John Wiley & Son. 296~377.
- NAKAMURA, Y., and KUSHIRO, I. (1970): Compositional relations of coexisting orthopyroxenes, pigeonite and augite in a tholeiitic andesite from Hakone Volcano. *Contrib. Min. Petr.*, **26**(4), 265~275.
- POOLE, D.M. and THOMAS, P.M. (1962): Atomic number effects in microprobe analysis. *3rd X-ray optics and X-ray microanalysis*, 411~417.
- PHILIBERT, J. (1963): A method for calculating the absorption correction in electron-probe microanalysis. *3rd X-ray optics and X-ray microanalysis*, 379~392.
- REED, S.J.B. (1964): Measurements of the atomic number effect in some natural minerals and comparison with a proposed correction method—*Lecture at the I. European colloquium on electronprobe microanalysis, Delft*.
- RIBBE, P.H., and SMITH, J.V. (1966): X-ray emission microanalysis of rock-forming minerals. IV. plagioclase feldspar. *Jour. Geol.*, **74**(4), 463~477.
- SMITH, J.V. (1965): X-ray emission microanalysis of rock-forming minerals. I. Experimental technique. *Jour. Geol.*, **73**, 830~864.
- SMITH, J.V. (1966a): X-ray emission microanalysis of rock-forming minerals. II. Olivines. *Jour. Geol.*, **74**(1), 1~16.
- (1966b): X-ray emission microanalysis of rock-forming minerals. VI. Clinopyroxenes near the diopside-hedenbergite join. *Jour. Geol.*, **74**(4), 463~477.
- , and RIBBE, P.H. (1966): X-ray emission microanalysis of rock-forming minerals. III. Alkali feldspar. *Jour. Geol.*, **74**(4), 197~216.
- SPRINGER, G. (1966): Determination of the atomic number effect on some minerals. *4th X-ray optics and X-ray microanalysis*. 296~304.
- (1967): Investigations into the atomic number effect in electronprobe microanalysis. *N. Jahrb. Miner., Monatsh.*, **9**~**10**, 304~317.
- SWEATMAN, T.R., and LONG, V.P. (1969): Quantitative electronprobe microanalysis of rock-forming minerals. *Jour. Geol.*, **10**(2), 332~379.
- THOMAS, P.M. (1964): A method for correcting for atomic number effect in electron probe microanalysis. *U.K. At. En. Authority, Res. Group. Rept.*, R-4593.
- WITTRY, D.B. (1963): Methods of quantitative probe analysis. *Symposium on X-ray and Electron Probe Analysis.*, 128~150.
- ZIEBOLD, T.O. and OGILVIE, R.E. (1964): An empirical method for electron microanalysis. *Anal. chem.*, **36**, 322~327.