

EPMA による多孔質試料および粉末試料の定量の検討

西尾満章, 田沼繁夫

(株)ジャパンエナジー分析センター 〒335-8503 戸田市新曽南 3-17-35

e-mail:mnishio@jenrgy.co.jp

(1999年5月6日受付 ; 1999年5月20日掲載決定)

EPMA による多孔質試料の定量法の検討を行った。検討した定量法はピーク強度法, P/B 法および平均原子番号補正 P/B 法である。試料にはデバルタ合金粉末および Ni, Mo を担持したアルミナ触媒である。デバルタ合金の分析は平均原子番号補正 P/B 法が良い結果を与えた。アルミナ触媒の分析では平均原子番号補正 P/B 法およびピーク強度法により定量を行い, その値を規格化する方法を用いれば定量誤差は 8%以下であった。

Quantitative Electron Microprobe Analysis of Porous Specimens.

Mituaki Nishio and Shigeo Tanuma

Japan Energy ARC.Co.Ltd.

3-17-35, Niizo-Minami Toda-shi, Saitama 335-8503

e-mail:mnishio@j-energy.co.jp

(Received May 6 1999; accepted May 20 1999)

We have studied the analysis method of porous specimen by electron probe microanalyzer (EPMA). We have carried out the quantitative micro probe analyses of powdered Devarda's alloy and alumina catalysis using peak intensity method, P/B ratio method, and mean atomic number corrected P/B ratio method. In the analysis of Devarda's alloy, the mean atomic number corrected P/B method gave excellent results. The peak intensity method (normal method) and the mean atomic number corrected P/B method also gave excellent results of analysis in the alumina catalysis. Their errors of the analyses were less than 8%.

1. はじめに

EPMA における定量分析は一般に ZAF 法が用いられている。この方法は標準試料(濃度既知)と未知試料の X 線の相対強度を求め, その値に Z (原子番号補正), A (吸収補正), F (蛍光励起補正)の補正を行い真の濃度を求める方法である。この方法は試料表面の状態が平坦であり X 線の発生する領域内で濃度が均一であれば Na 以上の元素に関しては十分に正確な値が得られている^[1]。しかし, 未知試料の状態が多孔質や粉末の場合には粒子間に空洞ができるため標準試料と未知試料では X 線の発

生領域に誤差が生じ, 定量誤差が大きくなることが知られている。そこで, P/B 法と呼ばれる方法では通常の ZAF 法で用いられている X 線強度比(ピーク強度比)の代わりにピーク強度とバックグランド強度の比を用いて標準試料との相対強度比とし, これを第一次近似として補正を行っている。さらに, P/B 法に原子番号の効果を加えた理論補正も提唱されている^[2]。今回我々は P/B 法の定量値の正確さについてデバルタ合金を用いて波長分散型 EPMA により, 通常の ZAF 法(以後, ピーク強度法と呼ぶ)と通常の P/B 法(以後, P/B 法と呼ぶ)および平均

原子番号とバックグラウンドの関係を実測値より求め補正を加えた平均原子番号補正 P/B 法 (以後、疑似標準 P/B 法と呼ぶ) について実測値から求めた相対強度と理論相対強度を比較し、これらの分析法の定量値の正確さについて検討した。

2. 実験

2. 1 試料

用いた試料は酸化アルミニウムの単結晶および焼結体である。平均原子番号とバックグラウンドの関係を求めるために用いた試料は Au-Cu 合金 3 種類および Au, Cu の純物質の計 5 種類であり、合金の組成は (Au-50.82wt%, Cu-49.18wt%), (Au-75.61wt%, Cu-24.39wt%), (Au-90.29wt%, Cu: 9.71wt%) である。また、定量値の正確さについての評価にはデバルタ合金粉末試料を用いた。この組成は Al-45.0wt%, Cu-50.0wt%, Zn-5.0wt% である。未知試料の平均原子番号に相当するバックグラウンドの X 線強度を求めるために用いた試料は金属 Al, Si, Ti, Fe, Cu, Zn である。ピーク強度を測定するための標準試料には金属 Al, Cu, Zn を用いた。

2. 2 測定条件

使用した装置は日本電子製 JXA-8900R, 使用した検出器は波長分散型, X 線の取り出し角は 40° である。

酸化アルミニウムの測定に用いたスペクトルは Al K α 線, O K α 線, 分光結晶には Al は TAP, O には LDE1 を用いた。バックグラウンドの測定はピーク位置より Al は $\pm 0.5519 \text{ \AA}$, O では $\pm 3.0 \text{ \AA}$ の位置で行った。加速電圧は 10kV~30kV (5kV 間隔), ビーム径は $30 \mu\text{m}$, プローブ電流は $0.1 \mu\text{A}$ である。Au-Cu 合金の測定は Au L α 線および Cu K α 線の波長位置におけるバックグラウンド位置での X 線強度の測定を行った。分光結晶は Au, Cu いずれも LiF を用い測定したバックグラウンド位置は Au, Cu のピーク位置より $\pm 0.00431 \text{ \AA}$ であり, 加速電圧は 30kV, ビーム径は $10 \mu\text{m}$, プローブ電流は $0.05 \mu\text{A}$ である。

デバルタ合金の測定は Al, Cu, Zn ではいずれも K

α 線を用いた。分光結晶には Al は TAP, Cu, Zn には LiF を用いた。バックグラウンドの測定はピーク位置より Al では $\pm 0.5519 \text{ \AA}$, Cu, Zn では $\pm 0.0431 \text{ \AA}$ の位置で行った。また, 未知試料の平均原子番号に相当する X 線強度を求めるために用いた試料は Al, Si, Ti, Fe, Cu, Zn の純物質であり, 測定は上記に述べたバックグラウンドの位置でその強度を測定した。加速電圧は 10kV~30kV の (5kV 間隔), ビーム径は $120 \mu\text{m} \times 85 \mu\text{m}$ 角および $1 \mu\text{m}$ ϕ , プローブ電流は $0.025 \sim 0.1 \mu\text{A}$ である。

3. 補正計算

通常の ZAF 法における標準試料と未知試料の相対強度 K は次式で表わされる。^[3]

$$K = \frac{I_{unk}}{I_{std}} \cdot C \quad (1)$$

ここで, I_{unk} はピーク強度からバックグラウンドを差引いた未知試料の X 線強度, I_{std} はピーク強度からバックグラウンドを差引いた標準試料の X 線強度, C は使用した標準試料の濃度である。一方, P/B 法においては標準試料と未知試料の相対強度 K は次式で表わされる。^[4]

$$K = \frac{P_{unk}/B_{unk}}{P_{std}/B_{std}} \cdot C \quad (2)$$

ここで, P はピーク強度, B はバックグラウンド強度である。また, 平均原子番号の影響を考慮し, 試料表面のフラットな標準試料のピーク強度を未知試料の表面状態に補正 (疑似標準) した場合の相対強度 K は次式で表わされる。

$$K = \frac{P_{unk}}{(P_{std} \cdot B_{unk}/B_z)} \cdot C \quad (3)$$

ここで B_z はフラットな試料表面のバックグラウン

ド用標準試料の検量線から求めた未知試料の平均原子番号でのバックグラウンド強度である。今回用いたデバルタ合金は組成が明らかであることから理論相対強度は次式で求められる。

$$K = \frac{C_{unk}}{C_{std}} \cdot \frac{ZAF_{unk}}{ZAF_{std}} \quad (4)$$

ここで、 C_{unk} は未知試料の濃度、 C_{std} は標準試料の濃度、 ZAF_{unk} は未知試料の補正係数、 ZAF_{std} は標準試料の補正係数である。この理論相対強度(式4)と実測値から得られた相対強度(式1~3)の比較を行い定量値の正確さを評価した。

4. 結果および考察

4. 1 表面粒子密度の影響

表面粒子密度の影響がピーク強度法による定量分析において、どの程度の定量誤差を与えるかについて粒子密度の異なる酸化アルミニウムの単結晶と焼結体を用いて検討した。O K α 、Al K α 線強度の測定結果をそれぞれ図1および2に示す。

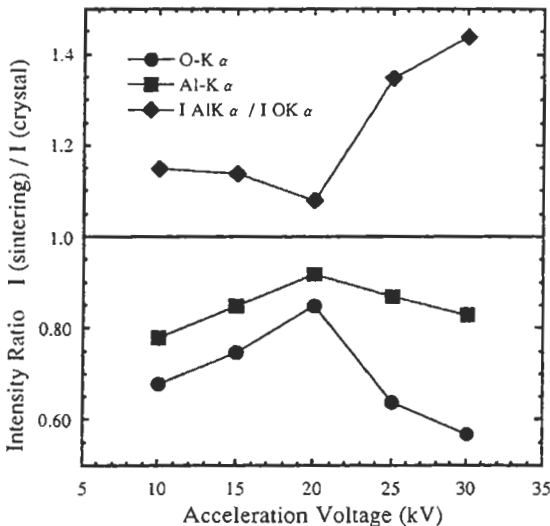


Fig.1 X-ray intensity ratio of sintered Al₂O₃ and single crystal(sapphire).

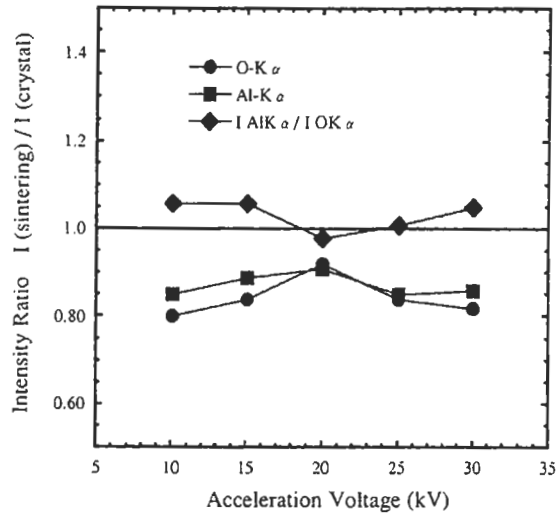


Fig.2 P (Peak) / B (Back) intensity ratio of sintered Al₂O₃ and single crystal (sapphire).

単結晶に比較して焼結体の O K α 強度は 15~45%、Al K α は 10~20%低い値を示した。また、P/B 法では O K α では 10~20%、Al K α では 10~15%低い値を示した。また、O と Al の強度比を比較するとピーク強度法では O と Al の理論濃度比と測定強度比が一致していないが、P/B 法では測定強度比は理論比に良く一致していた。加速電圧の変化による影響も P/B 法では小さいが、ピーク強度法は大きく影響を受けている。このことから、P/B 法を用いれば多孔質試料のように標準試料と未知試料の表面状態が異なる試料でも濃度を規格化することにより、元素濃度比は決定できると考えられる

4. 2 P/B 法によるデバルタ合金の分析

酸化アルミニウムの測定結果から表面に凹凸のある試料に対しては P/B 法が有効であることが判明した。そこで、デバルタ合金の定量分析を P/B 法により行い、ピーク強度法による定量値と比較した。図3および4に Al K α 、Cu K α 、Zn K α の実測値と理論強度比の加速電圧依存性を示す。

図3のピーク強度法においては、Cu については実測値と理論強度比が良く一致しているが Al と Zn の実測値は理論値よりも全体的に低い値を示した。

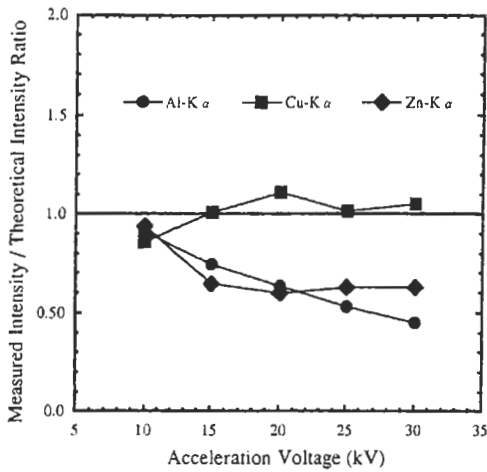


Fig.3 Relation between measured intensity ratios and theoretical values, on peak intensity method.

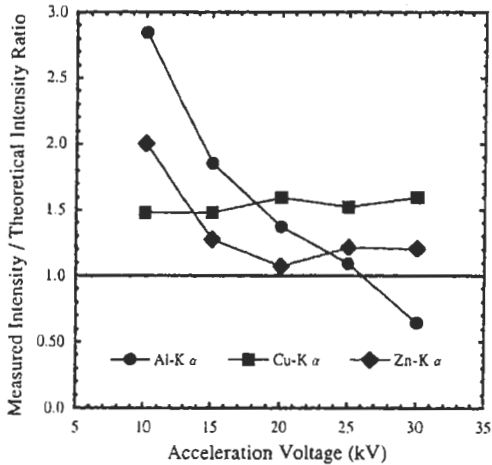


Fig.4 Relation between measured intensity ratios and theoretical values, on P/B method.

特に 15kV 以上では 40%以上低い値を示した。しかし、加速電圧依存性は小さく、15kV 以上ではほぼ一定の値であった。P/B 法ではピーク強度法とは逆の傾向を示した。すなわち、実測値が理論強度比より高い値を示した。また、Al は大きな加速電圧依存性を示し、加速電圧が高くなるに従って実測値は低く、その差はファクター 3 以上であった。この結果は図 1, 2 の酸化アルミニウムの単結晶と焼結体を比較した結果と大きく異なり Cu, Al, Zn の濃度比と強度比が一致する条件は見い出せなかった。この原因は酸化アルミニウムでの比較は表面の粒子密度が異なるだけで標準試料に相当する単結晶と未知試料としての焼結体の間には組成や平均原子番号の違い

がないが、デバルタ合金の測定に用いた標準試料は純物質であり、デバルタ合金とは組成と平均原子番号が大きく異っているためであると推定される。すなわち、P/B 法ではバックグラウンド強度は重要であり分析結果に大きく影響し、その強度は試料の平均原子番号により左右される。したがって、P/B 法では如何にバックグラウンド強度を試料の平均原子番号依存性を考慮することが必要である。

4. 3 平均原子番号とバックグラウンドの関係

デバルタ合金の P/B 法の結果からバックグラウンドについて平均原子番号の補正が必要であると推測された。そこで、平均原子番号とバックグラウンドの関係について検討した。試料は組成のことなる 3 種類の Au-Cu 合金を用いた。図 5 および 6 に Au-L α と Cu-K α のバックグラウンド位置の X 線強度と平均原子番号の関係を示す。

Au-L α と Cu-K α のバックグラウンド位置の X 線強度と平均原子番号の間にはいずれも強い相関があり直線でその変化はフィティング可能であった。この得られた検量線から、未知試料の平均原子番号のバックグラウンド強度を推定することが可能である。したがって、得られたバックグラウンド強度を標準試料のバックグラウンドとし、P/B 法（疑似標準 P/B 法）により定量を行えば表面の粒子密度の補正が可能になると考えられる。

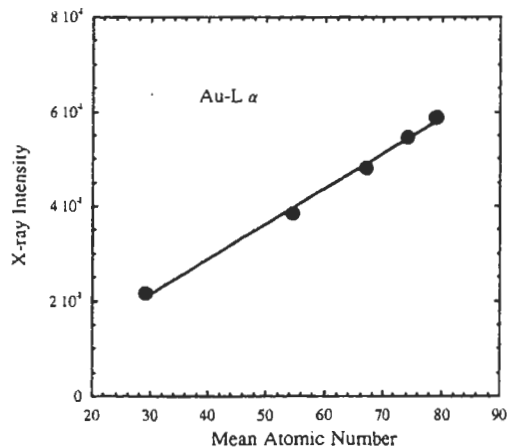


Fig.5 The relation between X-ray intensity at the peak position of Au L α and mean atomic number of the specimen.

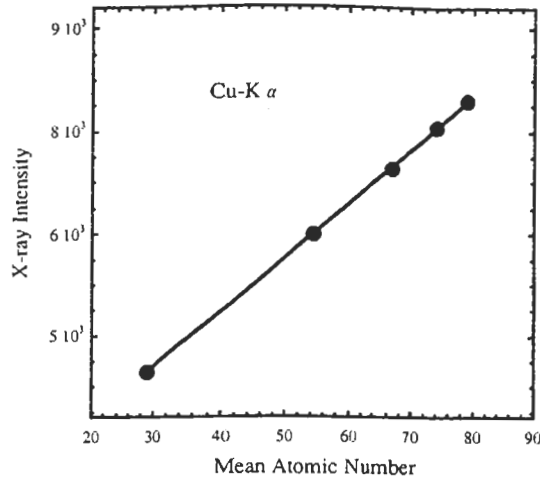


Fig.6 The relation between X-ray intensity at the peak position of Cu Kα and mean atomic number of the specimen.

4.4 疑似標準 P/B 法によるデバルタ合金の分析

図7に Al-Kα, Cu-Kα, Zn-Kα位置のバックグラウンド強度と平均原子番号の関係を示す。

この検量線から平均原子番号の補正を行ったバックグラウンド強度の値を用いてデバルタ合金の定量を行った。

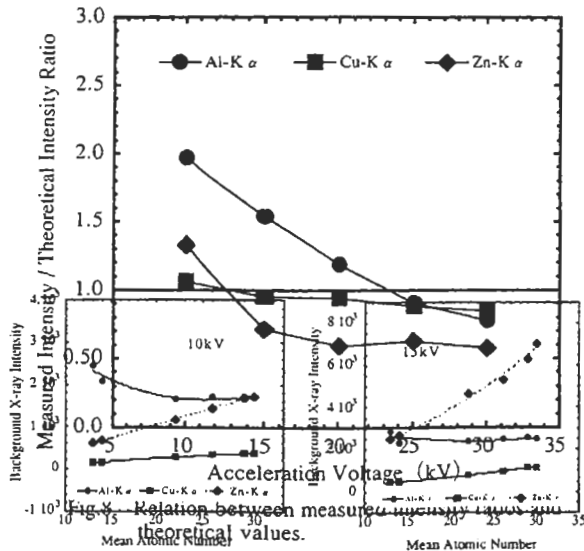


Fig.8 Relation between measured intensity ratio and theoretical values.

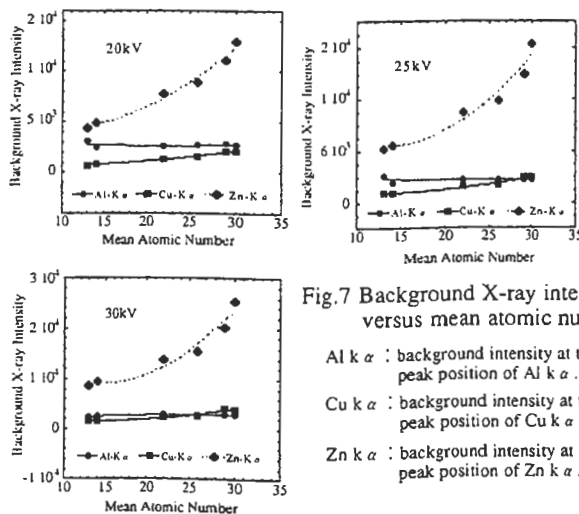


Fig.7 Background X-ray intensity versus mean atomic number.

Al kα : background intensity at the peak position of Al kα .
 Cu kα : background intensity at the peak position of Cu kα .
 Zn kα : background intensity at the peak position of Zn kα .

図8に加速電圧の変化による実測値と理論強度比の関係を示す。

加速電圧の変化による各々の元素の傾向は図4のP/B法と同じ傾向であり, Cuの実測P/B比は理論強度比によく一致した. この値は加速電圧が変化しても値はほぼ一定であった. Alは加速電圧が高くなるに従って実測強度比は低くなる傾向にあり, 加速電圧25kVはほぼ理論値と近い値を示した. Znは加速電圧15kV以上で一定の値を示しているが理論強度比よりも3割から4割低い値を示した. この結果からは, Znの実測値が理論強度比と一致する測定条件は得られなかった. この原因としてZnの偏析の可能性が考えられるため, Zn Kα, Cu Kα, Al Kα線のX線強度マッピングによりZnの分布を測定し, さらに各粒子毎に定量を行いZnの偏析の有無を確認した.

図9にZn Kα, Cu Kα, Al Kα線のX線強度マッピング結果を示す. Table 1に10ポイントの定量値の平均値と標準偏差を示す. 図9のマッピング結果からCuとAlに比較してZnは数十μmの偏析が確認された. また, 粒子毎の10ポイントの定量分析結果の標準偏差からもZnに偏析が多いことが明らかである. 実際の測定視野は, 120μm×85μm角と広い範囲で測定を行ったことから, Znが低い値を示したと考えられる. 偏析の多いZnの値を無視して考えるとCuとAlの値は加速電圧25kV以上では定量値を規格化することで10%の誤差で分析できピーク強度法, P/B法に比較して十分に実用は可能である.

Table.1 Analytical results of Devalda's alloy.

Acc. (kV)	Cu		Al		Zn	
	Ave.(wt.%)	σ^*	Ave.(wt.%)	σ^*	Ave.(wt.%)	σ^*
10	48.8	3.78	49.2	1.65	1.2	0.73
15	53.8	2.25	50.1	3.09	0.4	0.41
20	49.4	3.76	50.4	3.82	0.5	0.67
25	50.6	3.34	49.0	3.79	0.2	0.21
30	47.3	5.56	51.7	6.94	0.3	0.45

* s.d. : standard deviation(n=10)

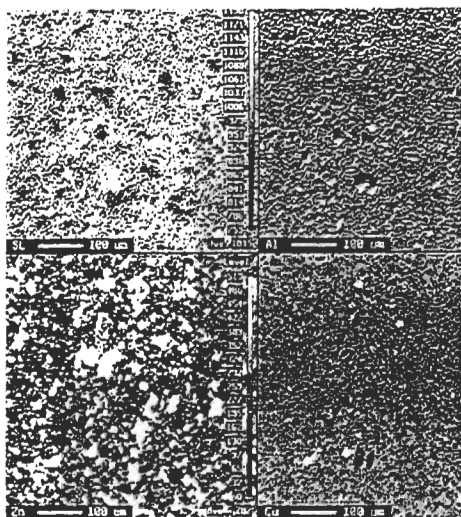


Fig.9 X-ray intensity mapping of Devalda's alloy.

5 Mo,Ni 担持アルミナ新触媒への応用

ピーク強度法, P/B 法および疑似標準 P/B 法により, Ni,Mo 担持アルミナ新触媒の定量を試みた. 測定条件は加速電圧は 20kV, プローブ電流は 0.1 μA, ビーム径は 30 μm φ, Al と O の標準試料には Al₂O₃, Ni と Mo は純物質を用いた. また, バックグランド強度の補正には MgO, Al₂O₃, SiO₂, Al, Si, TiO₂, Fe₂O₃ および NiO を用いた. 図 10 にバックグランド強度と平均原子番号の関係を示す. Table. 2 に標準試料に対する Ni,Mo 担持アルミナ新触媒の相対強度を示す. Table. 3 に定量値を示す.

Table.2 Relative X-ray intensities for Alumina supported Ni-Mo catalysts.

	Al	O	Mo	Ni	Total
Theory	46.9	44.0	2.01	0.83	93.8
Peak intensity ratio method	44.0	40.8	2.00	0.85	87.7
P/B method	40.8	38.5	13.00	2.76	95.1
Modified P/B Method	47.9	44.8	2.04	0.91	95.7

Table.3 Quantitative analytical results of Alumina supported Ni-Mo catalysts.

	Al	O	Mo	Ni	Total
Chemical analysis value	48.7	47.3	2.98	0.98	100.0
Peak intensity ratio method	45.8	44.2	2.97	0.99	94.0
P/B method	46.1	54.7	18.00	3.14	121.9
Modified P/B Method	49.8	48.2	3.02	1.06	102.1

EPMA の定量値は化学分析と比較すると疑似標準 P/B 法とピーク強度法では Al,O,Ni,Mo のいずれの

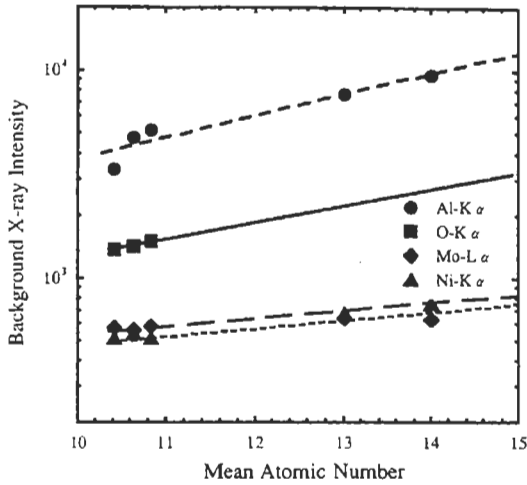


Fig.10 Background x-ray intensity versus mean atomic number.

元素も 8%以内の誤差で定量できた。しかし、P/B 法はNiとMoの値が化学分析値に対しNiで3倍、Moでは6倍と非常に高い値を示し、逆にAlとOは15%低い値を示した。今回用いたNi,Mo 担持アルミナ新触媒については疑似標準 P/B 法およびピーク強度法で定量値を規格化することで十分に実用的である。

6 まとめ

粉末試料および多孔質試料に対してピーク強度法、

P/B 法および疑似標準 P/B 法について検討した。その結果、粉末試料のデバルタ合金の場合（非常に粒子密度が低い状態）では疑似標準 P/B 法を用いて加速電圧 25kV の条件を用いれば実用的な分析が行えた。また、Mo,Ni 担持アルミナ新触媒では、デバルタ合金に比較して試料表面の粒子密度が均一であり密度も高い状態であるためにAl,O,Mo,Ni のいずれの元素も濃度を規格化することにより、疑似標準 P/B 法またはピーク強度法を用いれば相対誤差 8%以下であり実用的には十分と考えられる。

7 参考文献

- [1] 副島啓義：電子線マイクロアナリシス。(1987),P.3382
- [2] V.D.Scott,G.Love and S.J.B.Reed: Quantitative Electron-Probe Microanalysis Second edition (1995),P.210
- [3] 日本電子：X 線マイクロアナライザ講習テキスト 定量分析の実際,P.8
- [4] K.F.J.Heinrich and Dale E.Newbury：Electron Probe Quantitation.(1991),P.265