

# EPMA を用いた天然試料の定量分析の問題点とその改善

## : 火山ガラス分析法の事例

松本 亜希子<sup>\*1</sup>, 中川 光弘<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup>北海道大学大学院理学研究院・技術部, <sup>\*2</sup>北海道大学大学院理学研究院・自然史科学部門

### 1. はじめに

電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)は、微小領域の分析機器として、幅広い分野で活用されている。定量分析を行う場合には、標準試料の種類や電流値・ビーム径などの分析条件の設定など、様々な要素が結果に大きく影響する。特に、天然試料を取り扱う場合には、構築した分析手法が正しいのかどうかについて検証することが非常に重要となる。

自然科学分野では、広域に分布し地質調査を行う際に有用であるという点から、ここ数十年来、火山灰が注目されてきた。火山灰中にはマグマ片である「火山ガラス」が含まれており、供給火山ごと又は対象の噴火活動ごとにその組成が異なる。その特徴を捉える為に、これまで EPMA による定量分析が行われてきたが、天然試料であるが故にその分析値の正確さなどの検証が難しく、共通の基準データというものが無いのが現状であった。最近、我々の研究室は INQUA-INTAV の火山ガラス分析法の検証プロジェクトに参加し、火山ガラス分析法の分析条件などを検証する貴重な機会を得た。その結果、一部問題が発覚しそれを改善したので、その事例を報告する。

### 2. 火山ガラス分析法の検証プロジェクト

今回我々が参加したプロジェクトは“The INTAV intercomparison of tephrochronology laboratories”という、国際テフラ学会が主催したプロジェクトである。同一試料について、世界中の研究室の各々の分析条件で測定し、どれくらいのばらつきが出るか、その原因は何処にあるか、ということを検証するというものである。結晶が晶出していない均質な試料を 3 種類用意し、EPMA による火山ガラス組成分析値(ZAF 補正法)を研究室間で比較することで、差異の原因とその改善方法が検討された。また、蛍光 X 線分析装置による全岩化学組成分析値(検量線法)と比較し、EPMA 分析値の正確さを検証した(詳細は Kuehn et al., 2010 参照)。我々の研究室では、波長分散型 EPMA(WDS)とエネルギー分散型 EPMA(SEM-EDS)について、このプロジェクトに参加した。

### 3. 結果とその原因

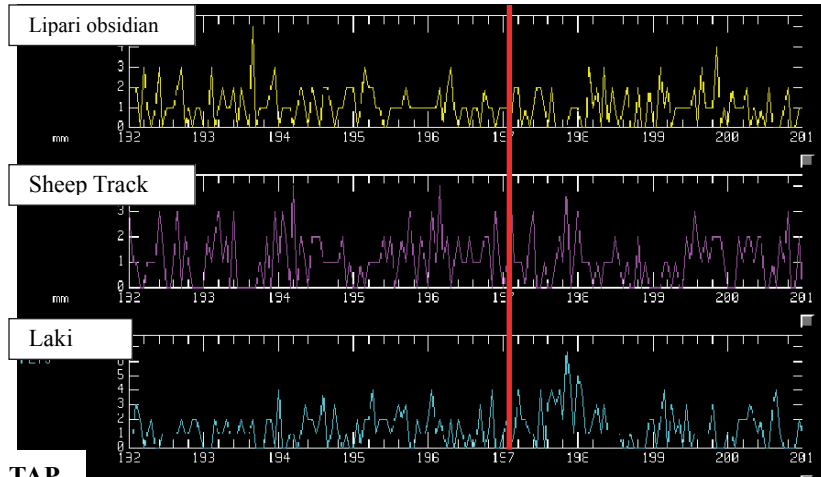
#### 波長分散型EPMA(WDS)

我々の研究室の分析値は、いずれの試料においても、推奨値より  $P_2O_5 \cdot K_2O$  が高く、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  が低い結果になった。これは、P 測定時の分光結晶を、通常 PET にすべきところを TAP にしていた為である。Ca の  $K\beta$  の二次線が重なっているにも関わらず、バックグラウンドの位置を広めに設定していた為、見かけの強度が高くなっていた(図 1)。このことより、ZAF 補正法の場合、たとえ微量の元素でも、間違った定量を行うと、他の元素に大きな影響を及ぼすことが分かる。

#### エネルギー分散型EPMA(SEM-EDS)

SEM-EDS については、CaO が共通して低いという特徴がみられた。また、試料によっては  $Na_2O$  が低いものもある。これらのことから、ビーム照射による試料表面の元素拡散が原因である可能性がある。従って、Na などの軽元素は短時間に測定するなどの対処が必要である。

## PET



## TAP

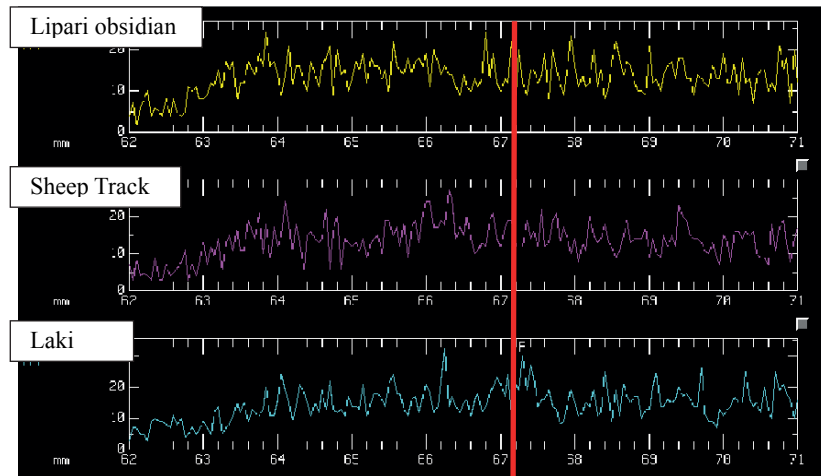


図 1. WDS における P の定性結果. 上: PET, 下: TAP. 縦軸は強度(cps), 横軸は L 値(mm). 赤線は P のピーク位置(理論値)を示す. いずれの試料においても, TAP では, バックグラウンドが高くなっていることが分かる. これは Ca の  $K\beta$  の二次線の影響であり, TAP の場合, バックグラウンド位置を狭くとることが必要であった.

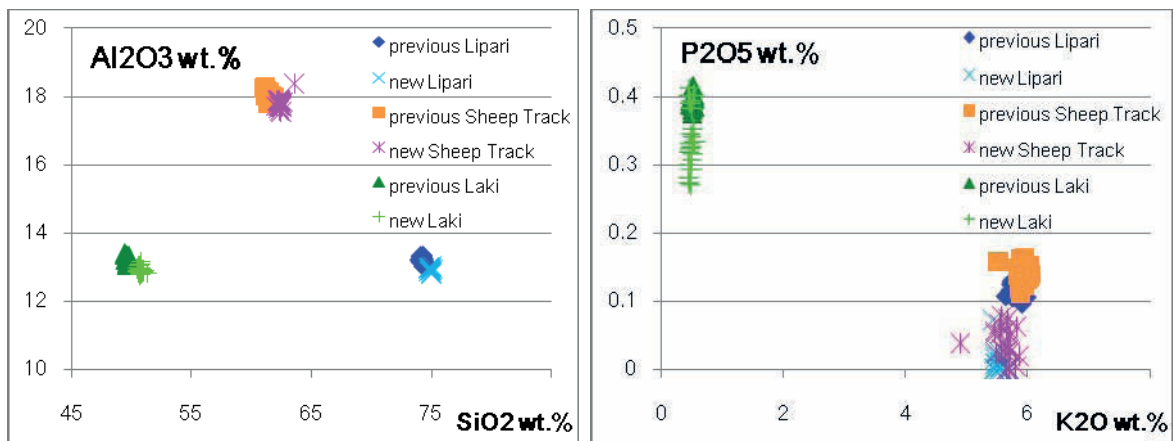


図 2. WDS における P の分析条件を変更した結果. 各試料で,  $\text{SiO}_2$  が高くなり,  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  が低くなったことが分かる. Previous: 条件変更前の分析値, new: 条件変更後の分析値.

## 4. 改善方法

### 波長分散型EPMA(WDS)

P の分析条件を推奨設定に変更した上で測定しなおすと、分析値のズレは、全ての試料において、概ね改善されることが分かった(図 2)。過去の分析データについては、ZAF 補正が 1 次式であることから、分析条件変更前後のデータの平均値を用いて、簡単な補正式を立てることで対応した(図 3)。補正式を作成するにあたり、提供された試料と研究室で所有している試料を合わせた計 8 試料のデータを用いて補正式を立てた。本来は最小二乗法などを用いた厳密な補正式が必要だが、測定誤差・試料内バリエーションの方がはるかに大きいので、この補正式で十分対応可能であると思われる。

### エネルギー分散型EPMA(SEM-EDS)

SEM-EDS では、取得時間が問題視され、K や Na などの軽元素を短時間に、その他の元素は長めに収集するという、2 段階の手法が推奨された(Kuehn et al., 2010)。しかし、推奨された方法でも、我々の研究室では改善が見られなかった。これは、検出器の状態・標準試料の選択など、様々な要素が関わっているからであると思われる。SEM-EDS は、WDS より低電流の為、より狭い範囲を簡単に分析できる。この長所を生かすことを考えると、分析条件を複雑化せず、補正式を作成するなどの対応を研究室単位で行ったほうが良いと思われる。この件については今後の課題としたい。

## 謝辞

本発表は、“The INTAV intercomparison of tephrochronology laboratories”プロジェクトの一環として行われた分析法の検証を基に行った改善法をまとめたものである。Washington Lee 大学の Stephen Kuehn 氏をはじめとするプロジェクトの皆様には、非常に貴重な機会を与えていただいた。ここに深く感謝致します。

## 引用文献

Kuehn, S.C., Froese, D.G., S hane, P., Davies, S., and Allo way, B, 2010 . The IN TAV in tercomparison of tephrochronology laboratories: International Field Conference and Workshop on Tephrochronology, Volcanism and Human Activity, Kirishima, Japan.

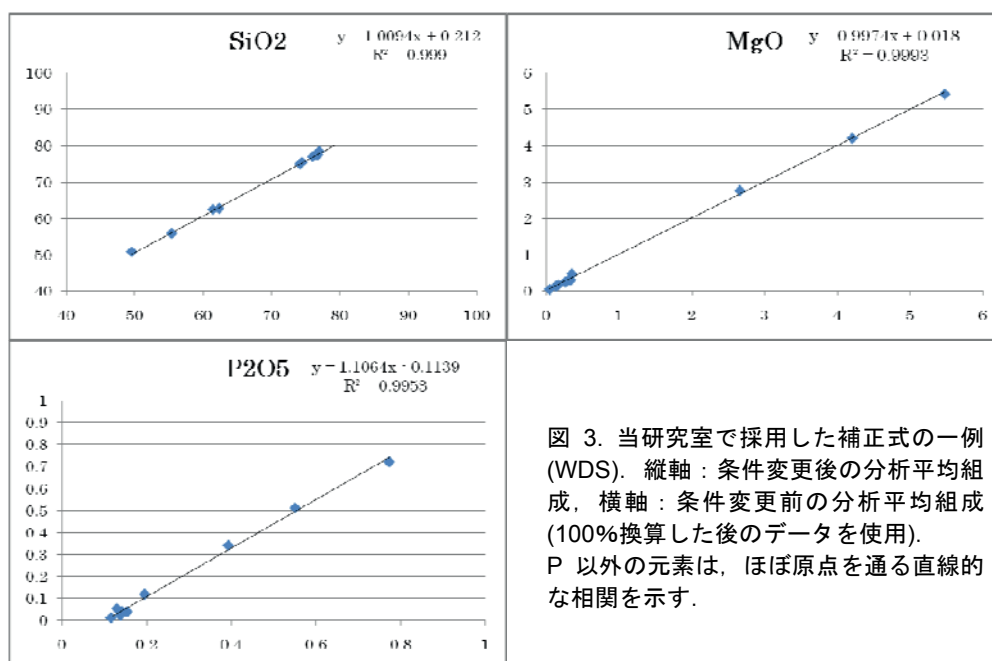


図 3. 当研究室で採用した補正式の一例 (WDS)。縦軸：条件変更後の分析平均組成、横軸：条件変更前の分析平均組成 (100%換算した後のデータを使用)。P 以外の元素は、ほぼ原点を通る直線的な相関を示す。