

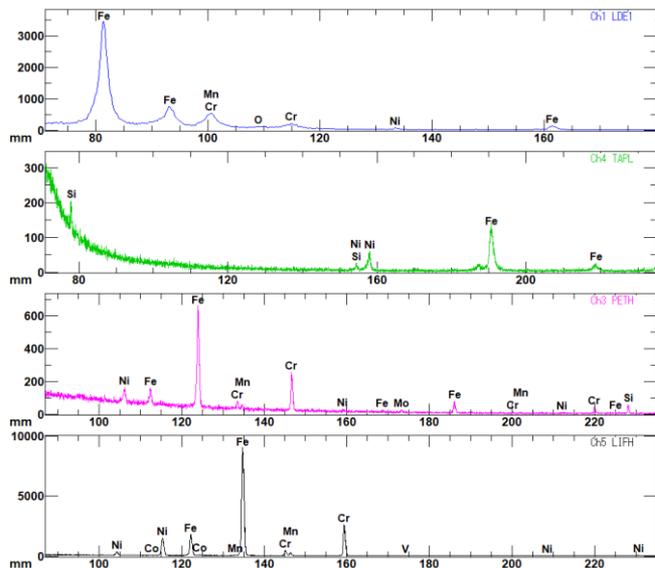
# EPMA分析における留意点 ～定性分析におけるピーク分離～

日本電子株式会社

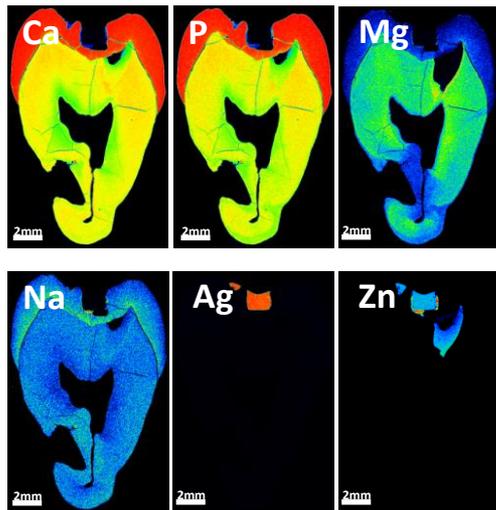
S企画推進本 R&D推進 講習G 土門 武

# はじめに

## 定性分析



## 面分析(カラーマップ)



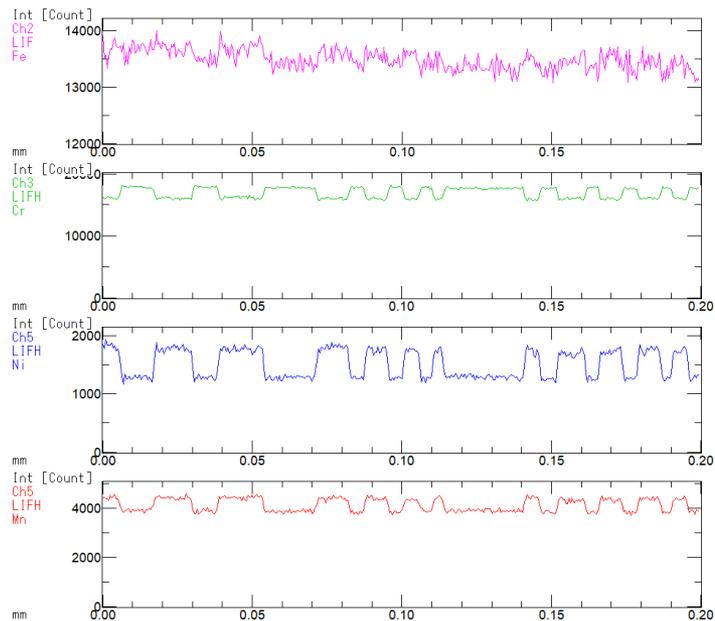
## 定量分析

ZAF Metal

Element	Mass(%)	Atom(%)	K(%)	K-raw(%)	ZAF	Z	A	F
Si	0.284	0.5641	0.156	0.156	1.8222	0.9001	2.0248	0.9998
Fe	70.187	70.0223	68.565	68.565	1.0237	1.0008	1.0327	0.9904
Cr	18.576	19.9043	21.196	21.196	0.8764	1.0048	1.0102	0.8634
Mo	0.238	0.1384	0.187	0.187	1.2732	1.0781	1.1837	0.9977
Cu	0.310	0.2716	0.277	0.277	1.1170	1.0293	1.0853	1.0000
Ni	8.173	7.7570	7.491	7.491	1.0911	0.9820	1.1112	1.0000
Ti	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 ?
Mn	1.324	1.3423	1.300	1.300	1.0184	1.0215	1.0039	0.9931

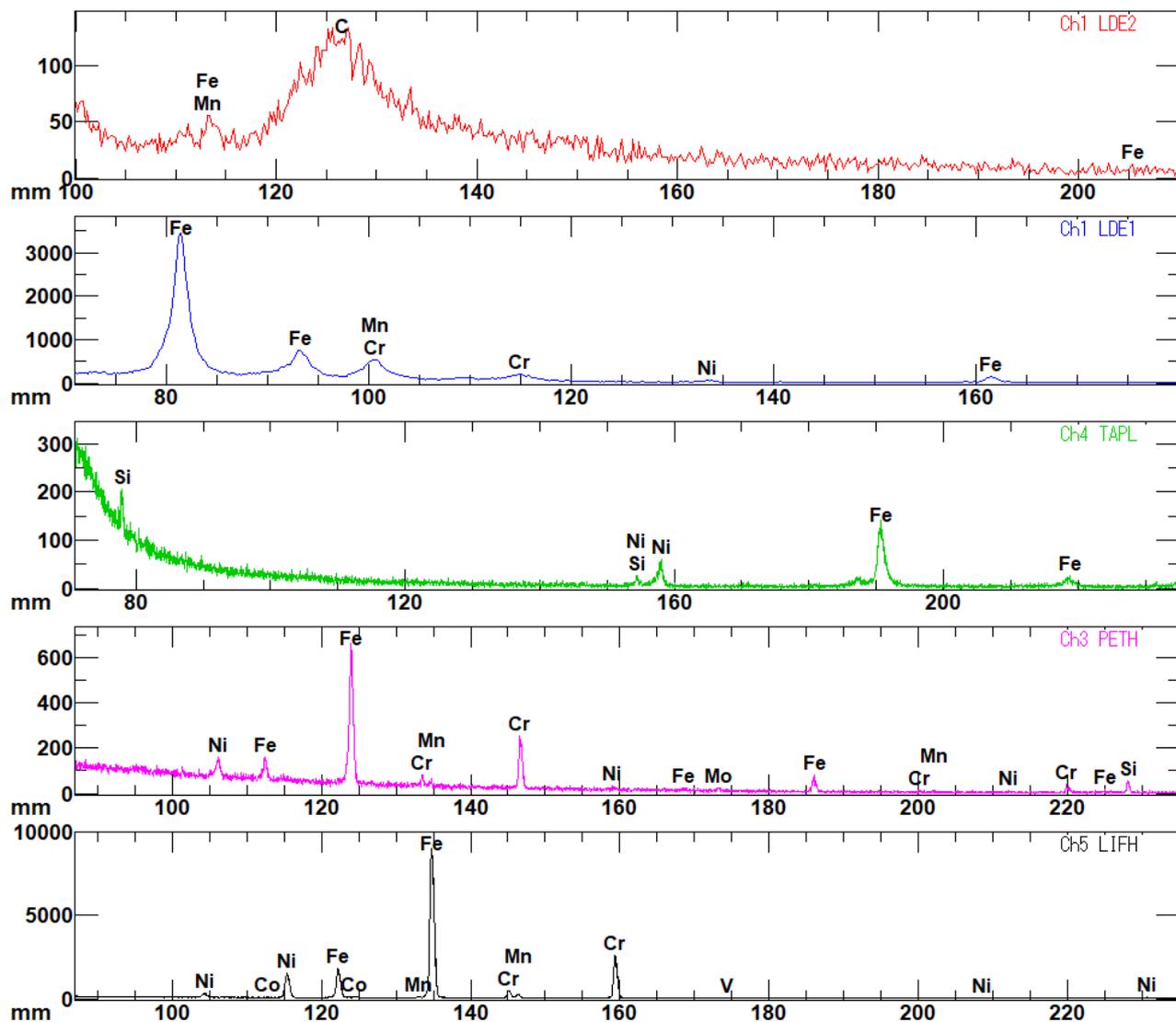
Total 99.092 100.0000 99.172 99.172 Iteration = 4

## 線分析



# 定性分析例 ステンレス鋼(GK-19)

Intensity



GK19  
 加速電圧 20.0 kV  
 照射電流 5.031e-08 A  
 ビーム形状 円 ビーム径 10.0  
 CH-1 LDE2 収集(ms) 400  
 CH-1 LDE1 収集(ms) 400  
 CH-4 TAPL 収集(ms) 120  
 CH-3 PETH 収集(ms) 160  
 CH-5 LIFH 収集(ms) 160

\*ID-Doctor\*  
 Aランク C Si V Cr Mn  
 Bランク Fe Co Ni Mo  
**自動同定元素**

ZAF Metal

Element	Mass(%)	Atom(%)	K(%)
Si	0.495	0.9694	0.272
V	0.066	0.0717	0.070
Cr	20.550	21.7249	23.189
Mn	1.943	1.9437	1.910
Fe	66.645	65.5982	64.984
Co	0.281	0.2622	0.268
Ni	9.955	9.3215	9.144
Mo	0.189	0.1084	0.149
Total	100.124	100.0000	99.985

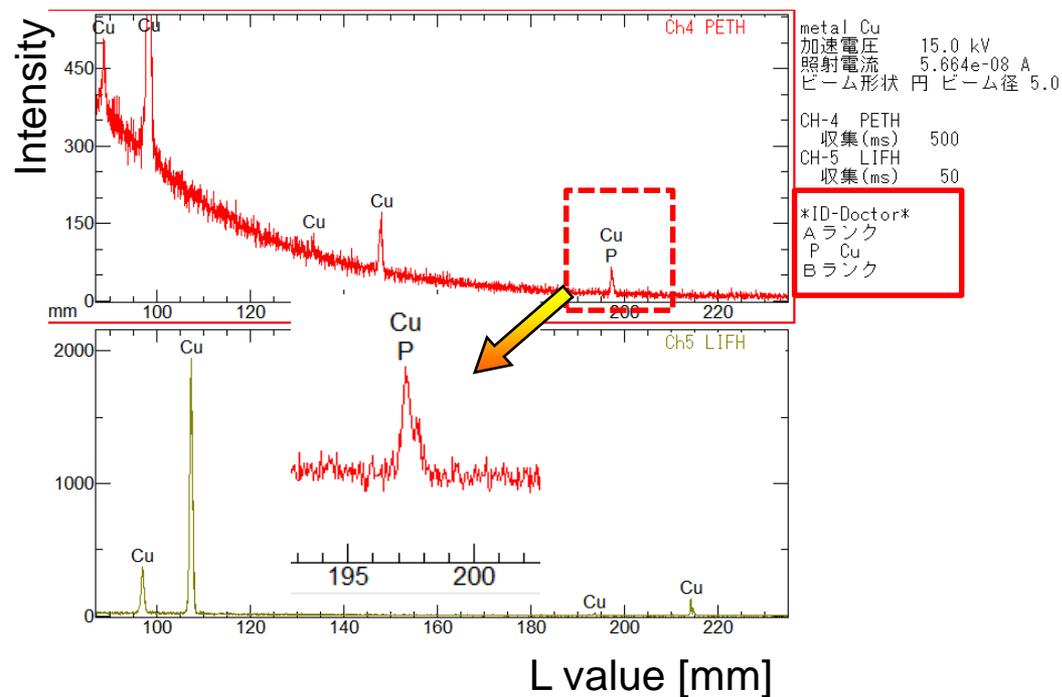
**簡易定量分析結果**

L value [mm]

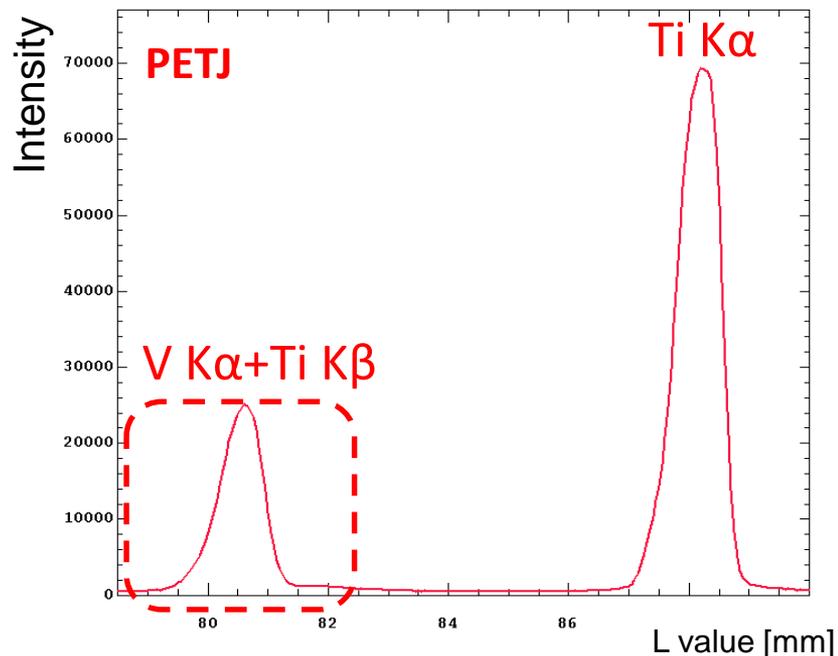
試料中にどのような元素が含まれているか分かる Solutions for Innovation JEOL

# ピークが重なる例

## 例1. pure Cu



## 例2. Ti,V系合金



誤判定・誤った定量値…etc

	Mass%
V	<u>12.08</u>
Ti	89.12
Al	5.67
Fe	0.19
Total	<b>107.06</b>

## 1. 1次線同士の重なりへの対処法

1-1. 分光結晶の選択による回避

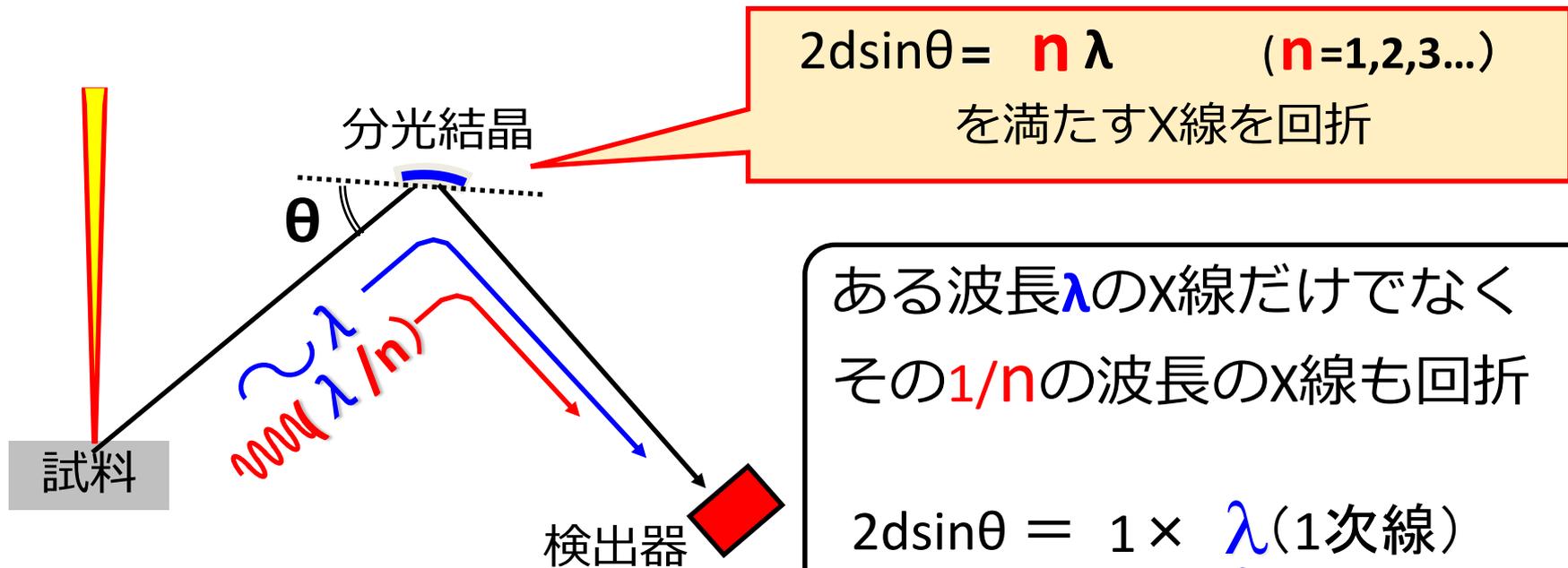
1-2. X線の選択による回避

1-3. 数学的処理による分離

## 2. 1次線と高次線の重なりへの対処法

2-1. 波高分析器による分離

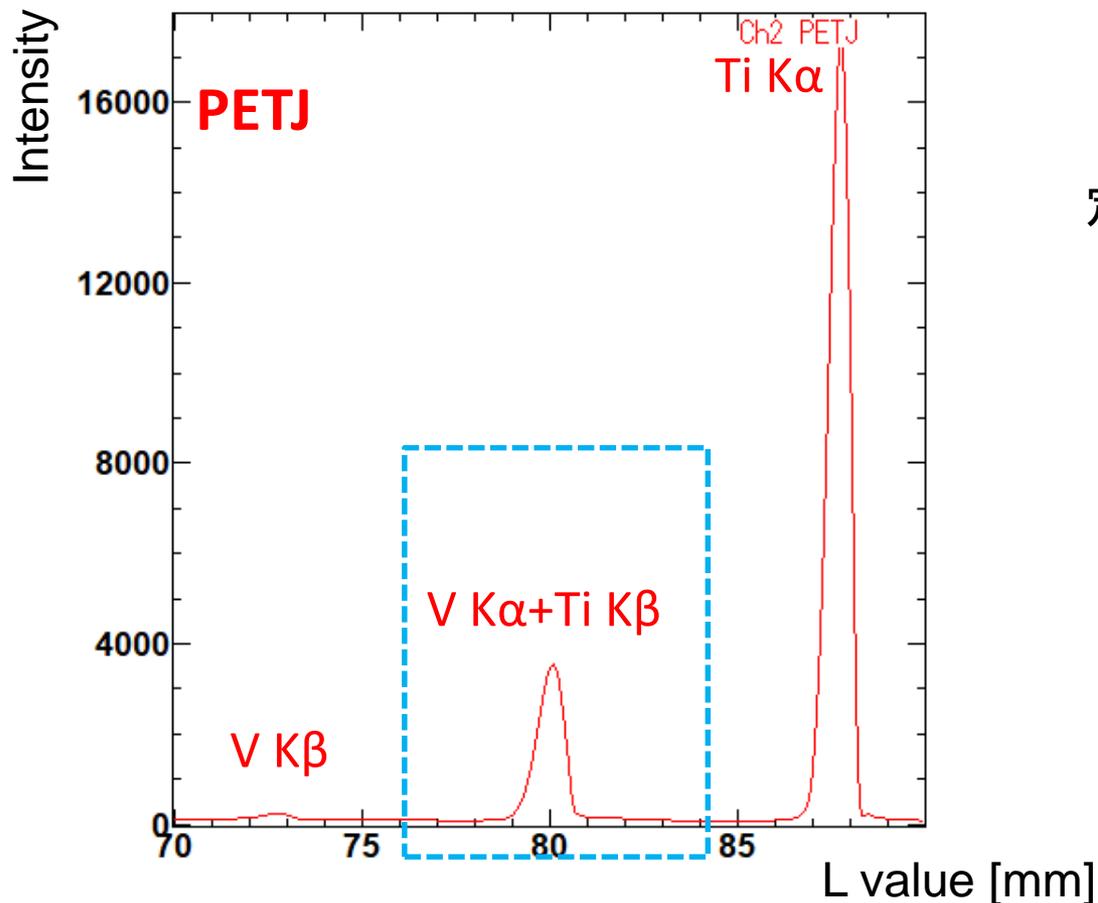
# 1次線、高次線とは？



ある波長 $\lambda$ のX線だけでなく  
その $1/n$ の波長のX線も回折

$$\begin{aligned} 2d\sin\theta &= 1 \times \lambda \text{ (1次線)} \\ &= 2 \times \left(\frac{\lambda}{2}\right) \text{ (2次線)} \\ &= 3 \times \left(\frac{\lambda}{3}\right) \text{ (3次線)} \\ &\vdots \\ &= n \times \left(\frac{\lambda}{n}\right) \text{ (n次線)} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} 2d\sin\theta &= 1 \times \lambda \text{ (1次線)} \\ &= 2 \times \left(\frac{\lambda}{2}\right) \text{ (2次線)} \\ &= 3 \times \left(\frac{\lambda}{3}\right) \text{ (3次線)} \\ &\vdots \\ &= n \times \left(\frac{\lambda}{n}\right) \text{ (n次線)} \right\} \text{高次線}$$

# 例 Ti、V系合金の定量



ピーク位置

V K $\alpha$  : 79.964 mm

Ti K $\beta$  : 80.345 mm

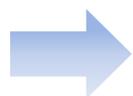
定量分析結果 20kV 20nA

	Mass%
V	<u>12.08</u>
Ti	89.12
Al	5.67
Fe	0.19
Total	<u>107.06</u>

V K $\alpha$   
(PETJ)

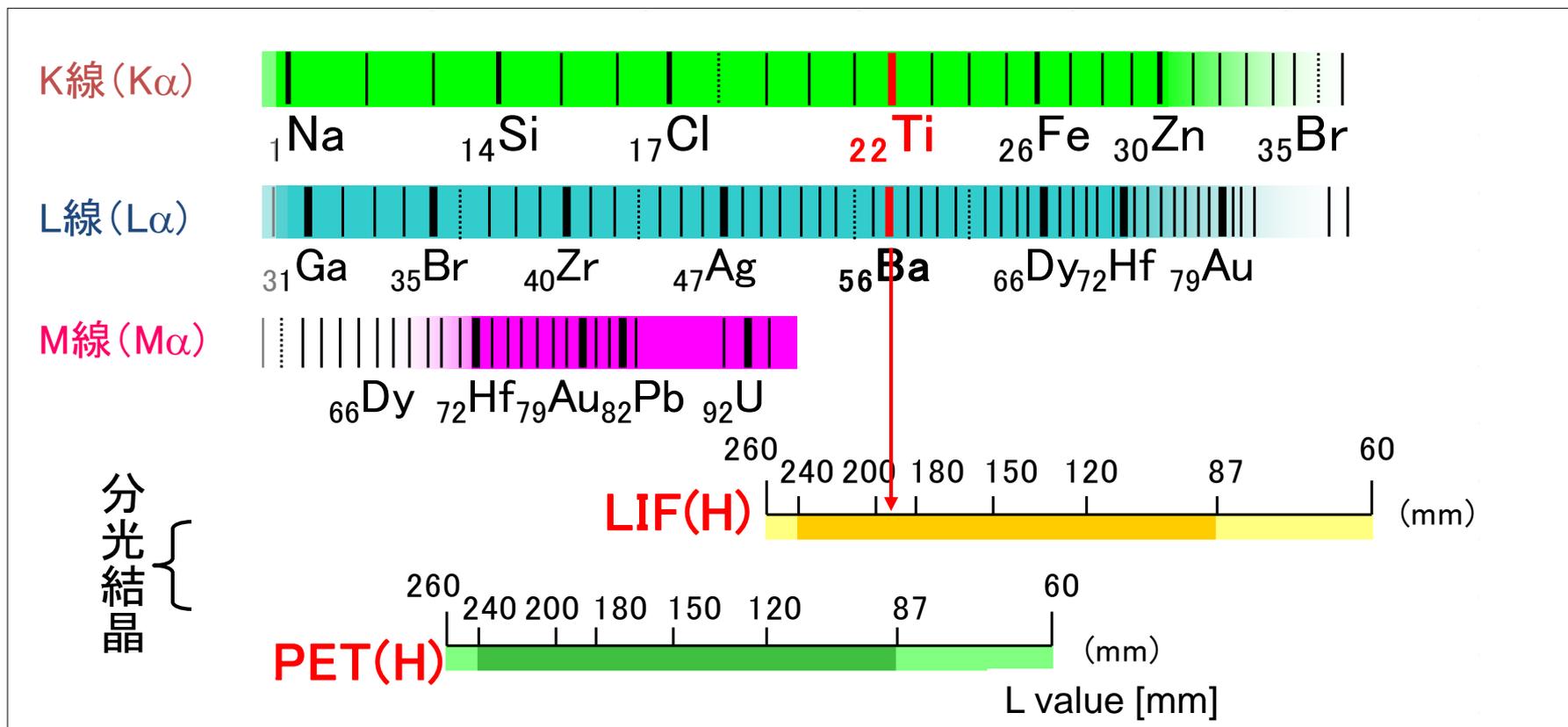
(3点平均)

PETで測定すると、V K $\alpha$  に Ti K $\beta$  が重なる



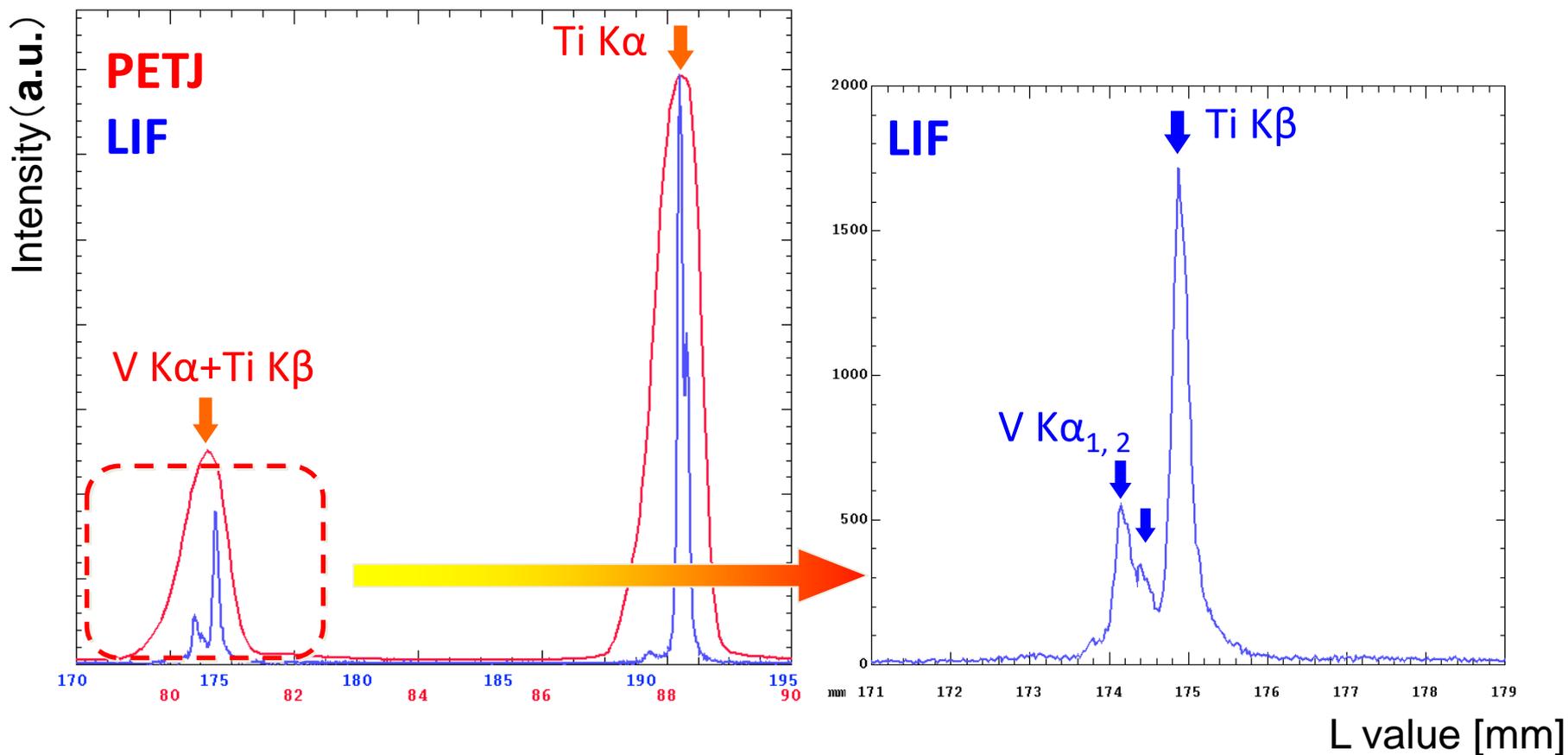
Vの濃度が高く見積もられ、合計が**107%**

# 分光結晶の分光範囲



Ti K $\alpha$  は複数の分光結晶で分光可能

# 例 Ti、V系合金の定量

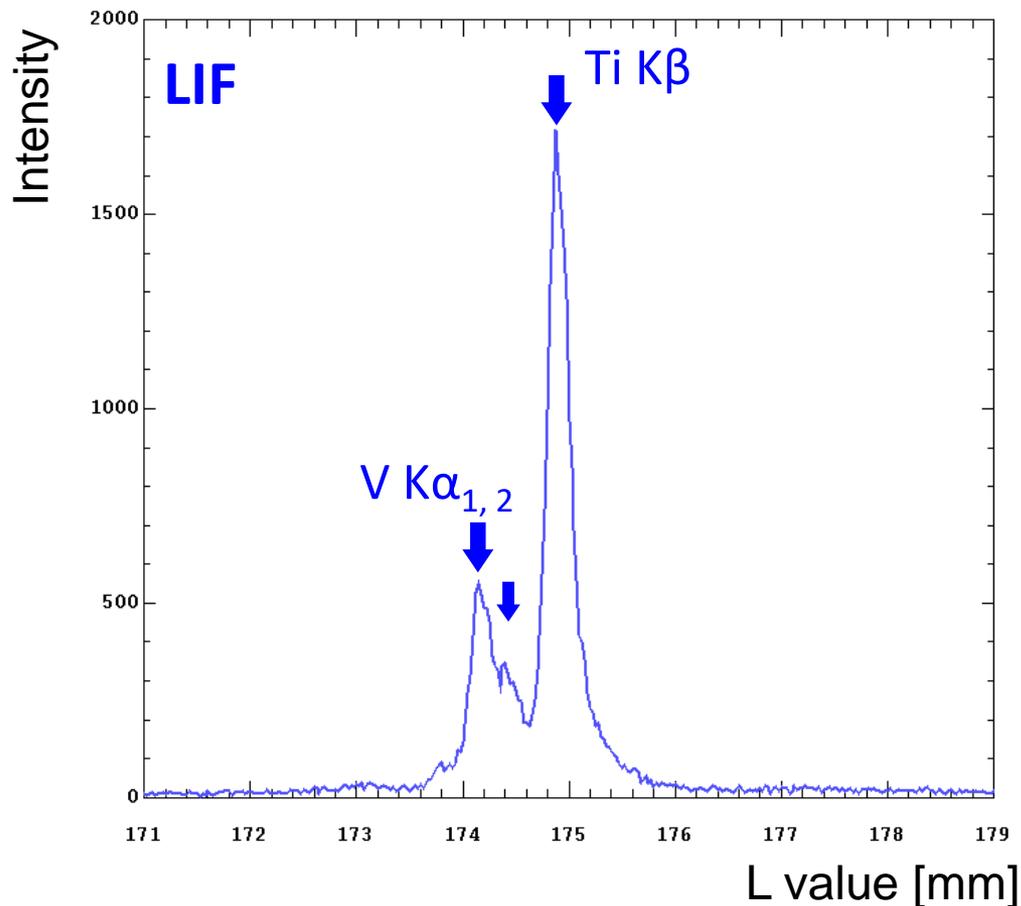


V K $\alpha$  はPETJより高分解能なLIFで分光可能



V K $\alpha$  とTi K $\beta$  がほぼ分離できる

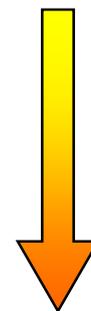
# 例 Ti、V系合金の定量



定量分析結果 20kV 20nA

	Mass%
V	<u>12.08</u>
Ti	89.12
Al	5.67
Fe	0.19
Total	107.06

V K $\alpha$   
(PETJ)



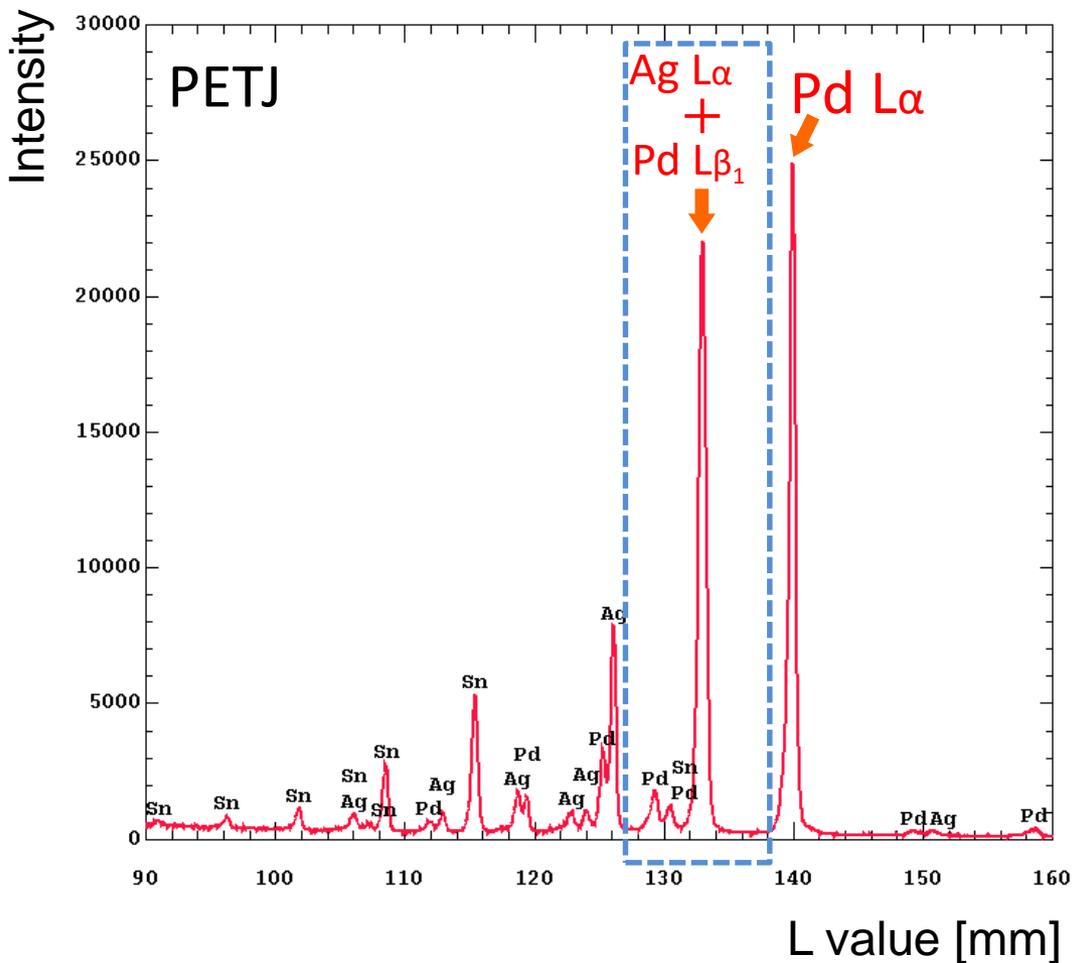
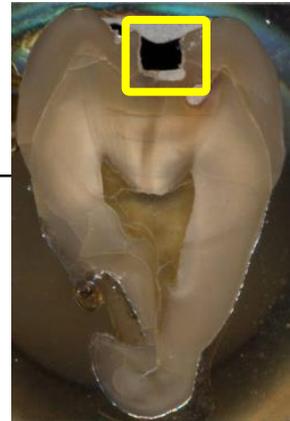
	Mass%
V	<u>4.55</u>
Ti	89.25
Al	5.63
Fe	0.20
Total	<u>99.63</u>

V K $\alpha$   
(LIF)

LIFを用いて再測定した結果、良好な定量結果が得られた

1. 1次線同士の重なりへの対処法
  - 1-1. 分光結晶の選択による回避
  - 1-2. X線の選択による回避
  - 1-3. 数学的処理による分離
  
2. 1次線と高次線の重なりへの対処法
  - 2-1. 波高分析器による分離

# 例 歯科用合金の定量



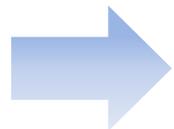
ピーク位置  
 Ag L $\alpha$  : 132.966 mm  
 Pd L $\beta_1$  : 132.794 mm

定量分析結果 20kV 40nA

	Mass%
Ag	<u>34.31</u>
Pd	61.60
Sn	12.57
Pt	0.59
Total	<u>109.07</u>

Ag L $\alpha$ はPET系のみ分光可能

Ag L $\alpha$  と Pd L $\beta_1$  が重なるため、  
 Pd L $\beta$  分だけAgが増加



合計が**109.07%**



# 例 歯科用合金の定量

定量分析結果 20kV 40nA

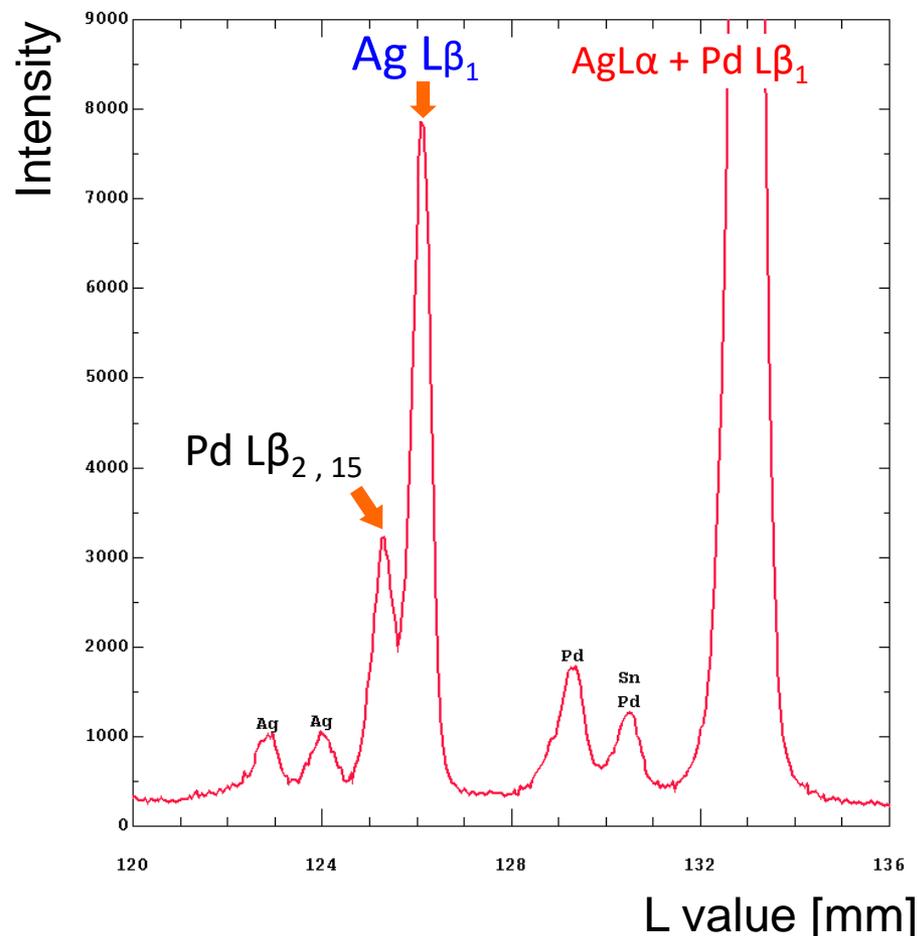
	Mass%
Ag	<u>34.31</u>
Pd	61.60
Sn	12.57
Pt	0.59
Total	109.07

	Mass%
Ag	<u>26.05</u>
Pd	61.20
Sn	12.60
Pt	0.59
Total	<u>100.43</u>

Ag L $\alpha$ 使用



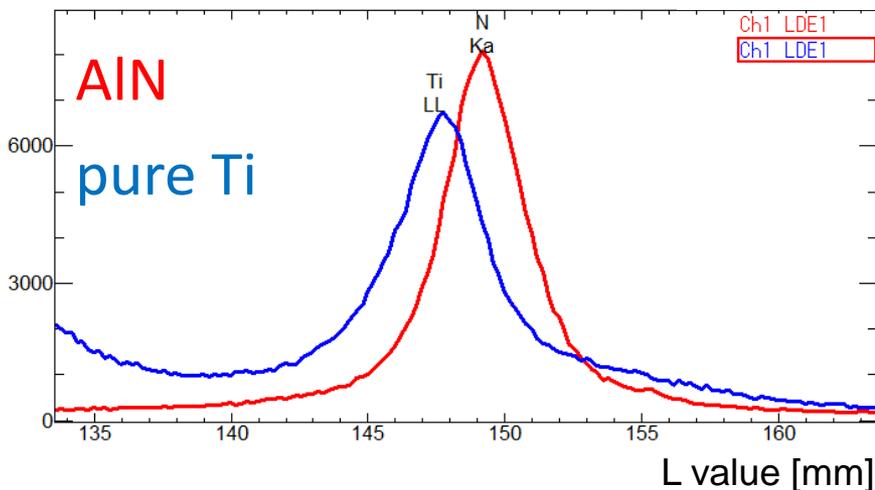
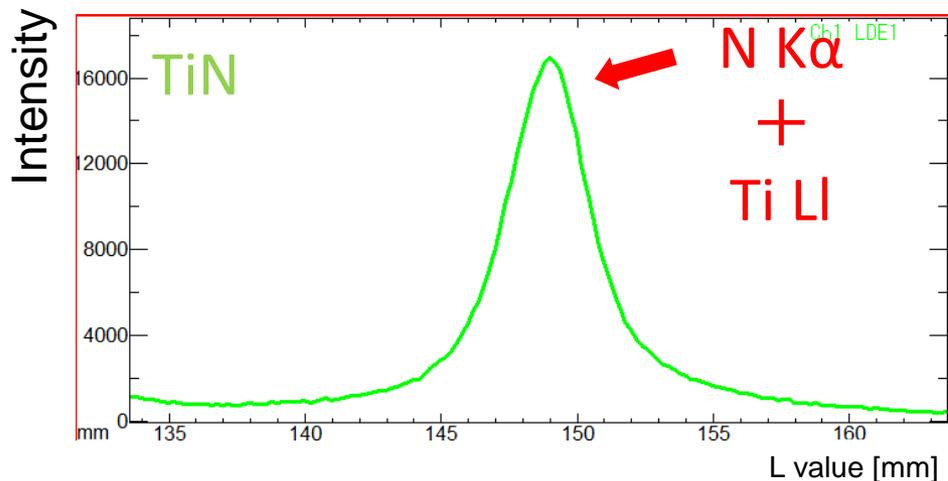
Ag L $\beta_1$ 使用



Ag L $\beta_1$ を用いて定量することで、良い結果が得られた

1. 1次線同士の重なりへの対処法
  - 1-1. 分光結晶の選択による回避
  - 1-2. X線の選択による回避
  - 1-3. 数学的処理による分離
  
2. 1次線と高次線の重なりへの対処法
  - 2-1. 波高分析器による分離

# 例1. 窒化チタン(TiN)の定量



定量分析結果 15kV 50nA

	Mass%	原子比
Ti	79.47	1.000
N	25.57	<u>1.100</u>
Total	<b>105.04</b>	2.100

標準試料: N (AlN), Ti (pure Ti)

N K $\alpha$  と Ti L1 が重なるため、  
Totalが100%を大きく超えている

NはLDE系の結晶のみ分光可能

Nには K $\alpha$  以外のX線が存在しない

数学的処理を用いて分離する必要がある

# 数学的処理による分離

---

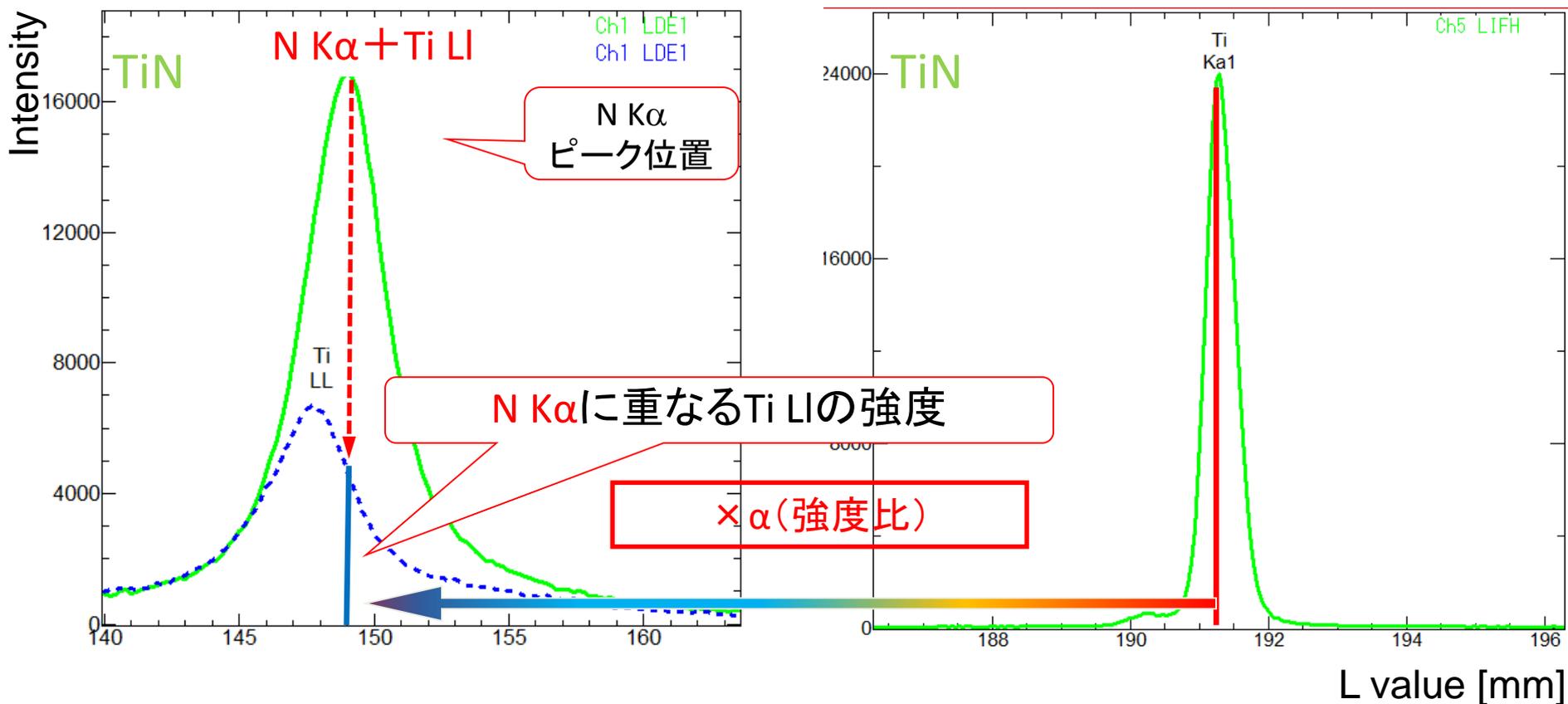
## 1. 干渉補正法 (Overlap correction)

- ・標準試料等で測定したX線の強度比を利用しX線の重なり分を差し引く方法
- ・標準試料と分析試料で吸収効果等によりX線の強度比が変化する場合は精度が低下する場合あり

## 2. 波形分離法 (Deconvolution correction)

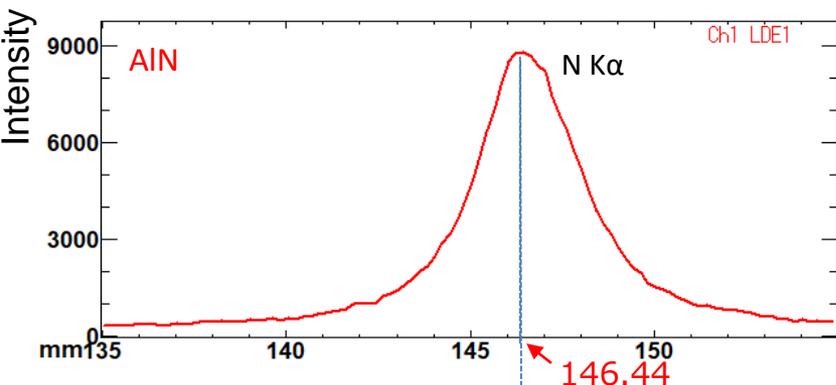
- ・標準試料のスペクトルに最小二乗法を適用し、求めた係数を掛けることで、分析試料のスペクトルを合成する方法
- ・バックグラウンド処理: デジタルフィルタ法
- ・精度のよいフィッティングのためには高計数のスペクトルが必要

# 1. 干渉補正法の考え方



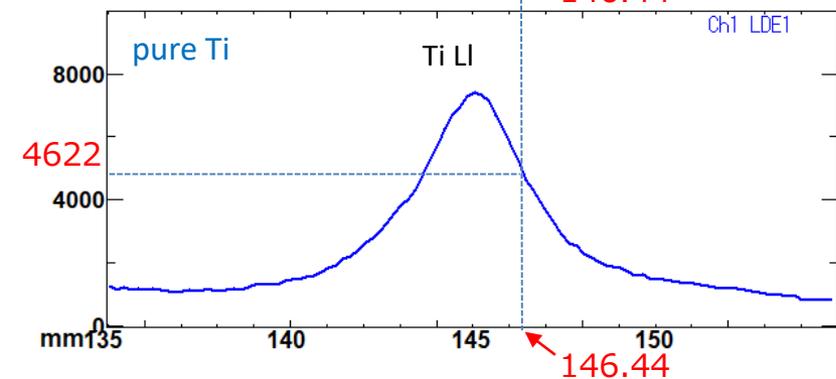
Ti Kα と (N Kα位置での) Ti LL の強度比 ( $\alpha$ ) が分かれば  
分析試料の Ti Kα から重なり分が算出できる

# 1. 干渉補正係数 $\alpha$ の求め方



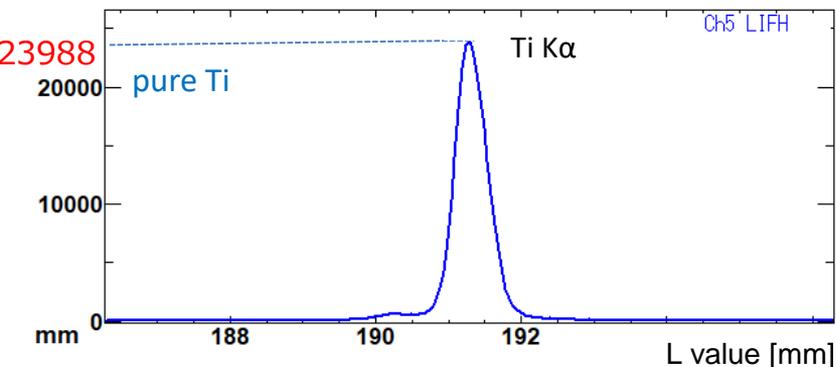
- ① Nの標準試料にて N K $\alpha$  のスペクトルを測定  
N K $\alpha$  のピーク位置を調べる

N K $\alpha$  : 146.44 mm



- ② Tiの標準試料にて Ti L1のスペクトルを測定  
N K $\alpha$  のピーク位置での Ti L1のピーク強度を求める

$$I_{\text{Ti L1 (N K}\alpha)} = 4622$$



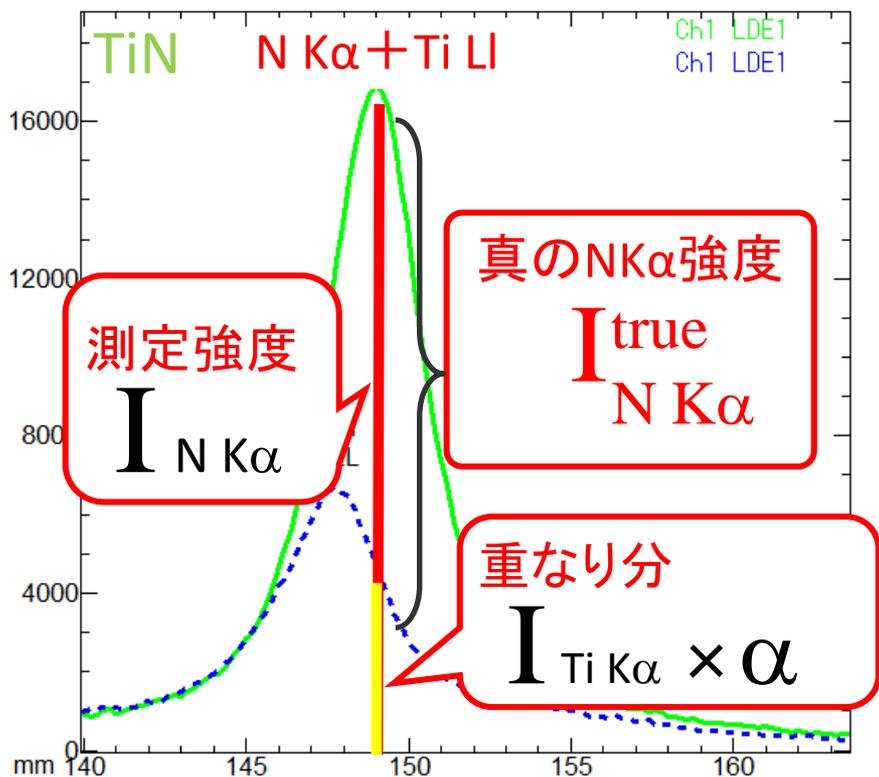
- ③ Tiの標準試料にて Ti K $\alpha$  のスペクトルを測定  
Ti K $\alpha$  のピーク強度を求める

$$I_{\text{Ti K}\alpha} = 23988$$

$$\alpha = \frac{I_{\text{Ti L1 (N K}\alpha)}}{I_{\text{Ti K}\alpha}} = \frac{4622}{23988} = 0.192$$

※干渉補正係数は 定量分析-定量分析条件-干渉補正 から自動で求めることも可能

# 1. 干渉補正法の考え方



強度比 $\alpha$ : 標準試料にて測定

$$\alpha = \left( \frac{I_{\text{Ti L1 (N K}\alpha)}}{I_{\text{Ti K}\alpha}} \right)^{\text{STD}}$$

(仮定  $\alpha^{\text{UNK}} \cong \alpha^{\text{STD}}$ )

重なり分を測定強度より差し引く

$$I_{\text{N K}\alpha}^{\text{true}} = I_{\text{N K}\alpha} - I_{\text{Ti K}\alpha} \times \alpha$$

真の強度より定量結果を再計算

標準試料から求めた強度比で重なり分を算出  
測定強度から重なり分を差し引いて定量結果を得る

# 例1. 窒化チタン(TiN)の定量

定量分析結果 15kV 50nA

標準試料: N (AlN), Ti (pure Ti)

未補正

	Mass%	原子比
Ti	79.47	1.000
N	25.57	<u>1.100</u>
Total	<b>105.04</b>	2.100



干渉補正結果

	Mass%	原子比
Ti	79.47	1.000
N	21.63	<u>0.931</u>
Total	<b>101.10</b>	1.931

(pure Tiより強度比算出)

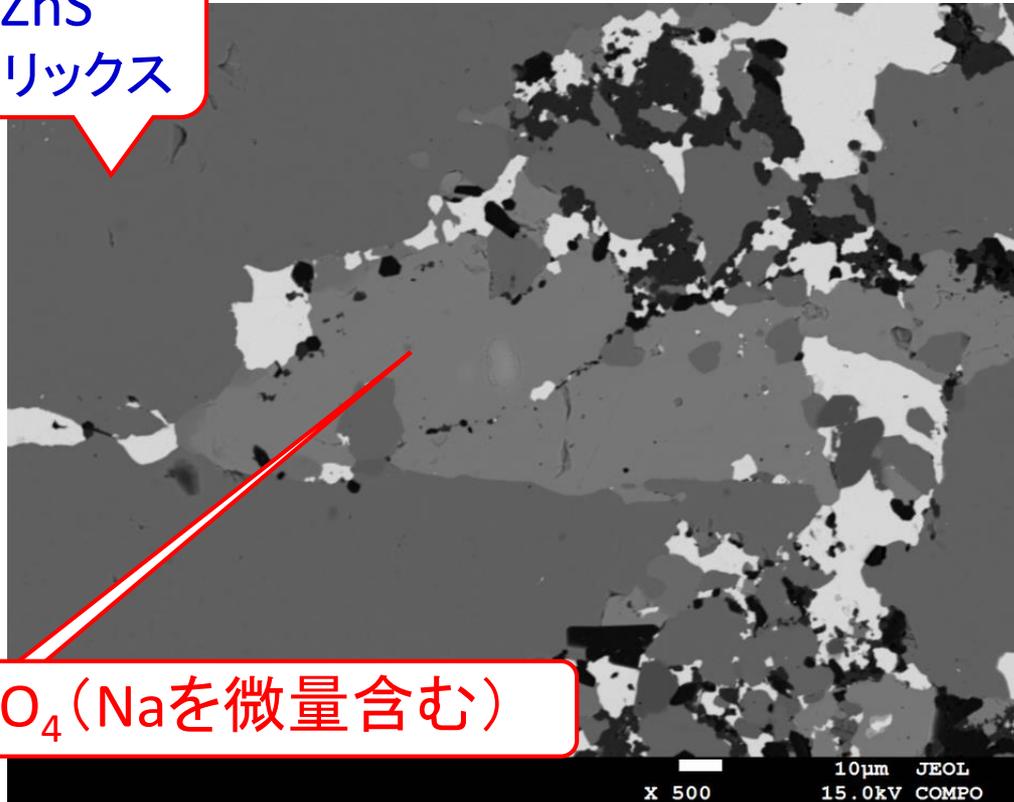
満足な結果が得られた

## 例2. 鉱物試料のカラーマップ

反射電子組成像

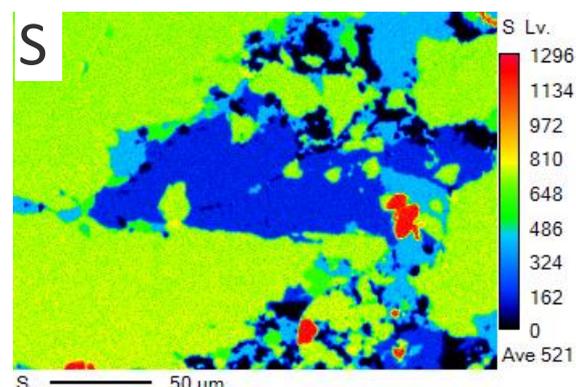
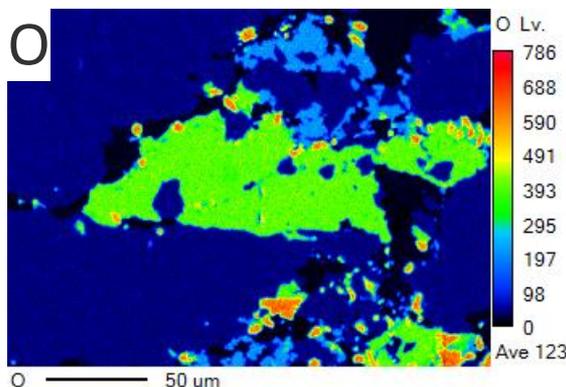
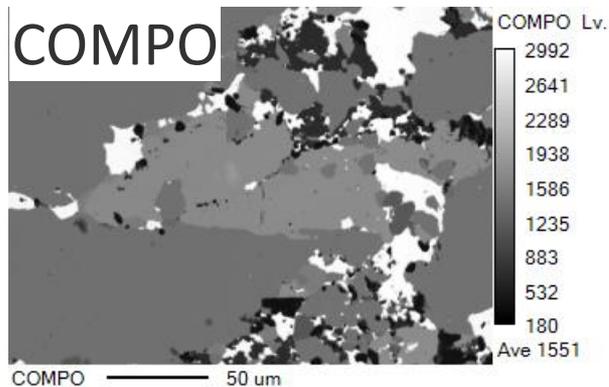
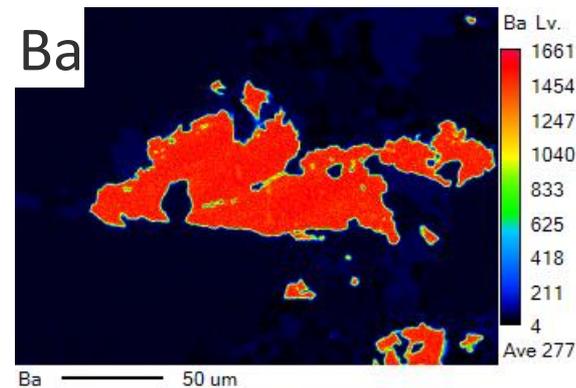
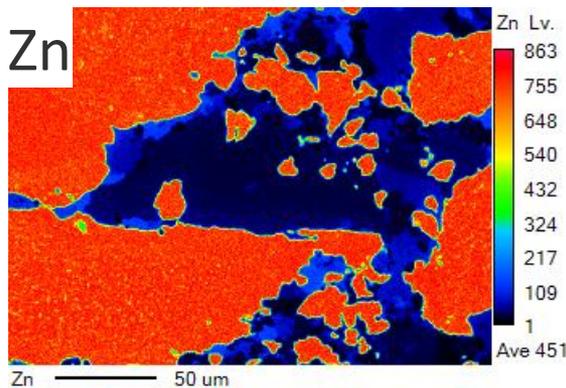
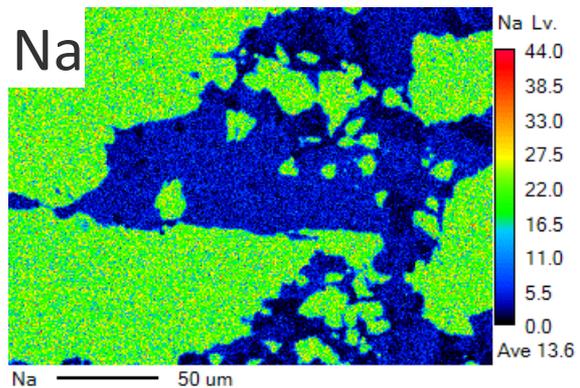
ZnS  
マトリックス

BaSO<sub>4</sub> (Naを微量含む)



Naの分布をマッピングで求める

## 例2. 鋅物試料のカラーマップ(干渉補正未処理)



ZnSにNaが多く含まれる結果

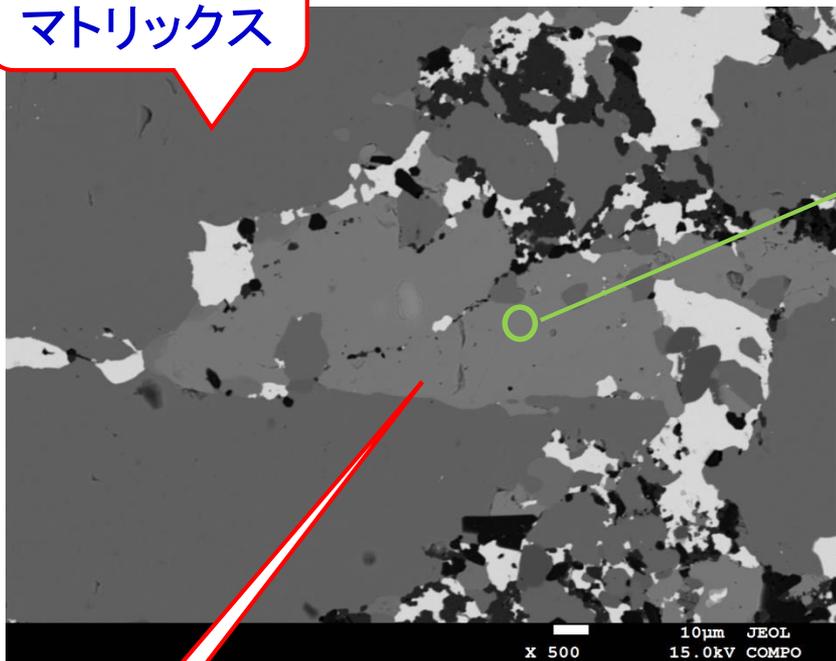


Znの影響

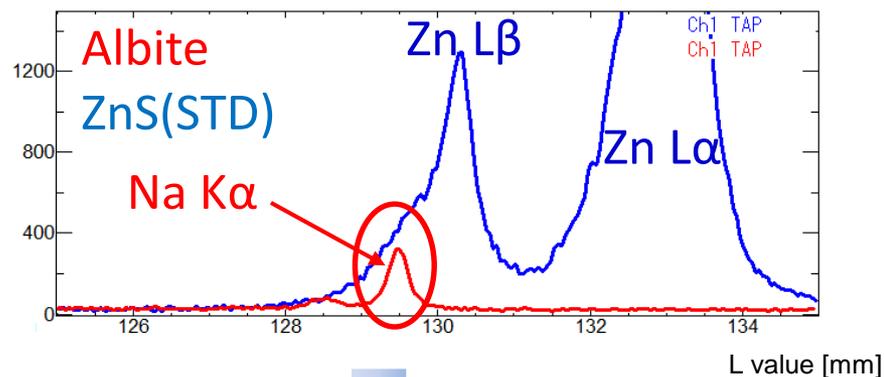
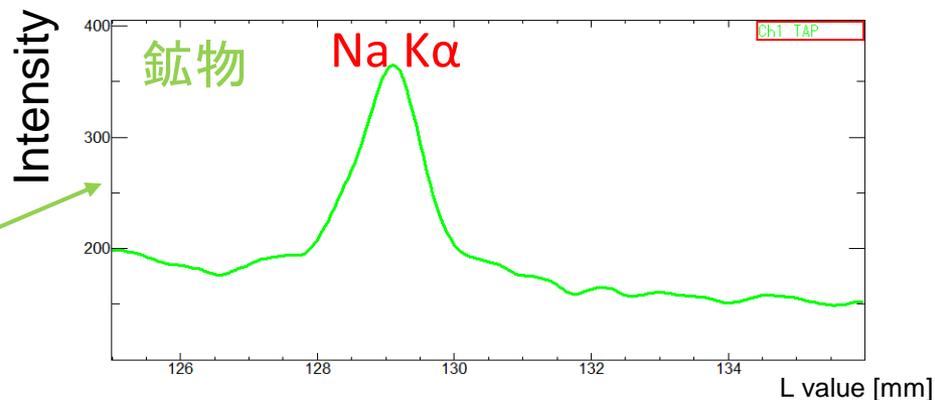
## 例2. 鉱物試料のスペクトル

ZnS  
マトリックス

反射電子組成像



BaSO<sub>4</sub> (Naを微量含む)



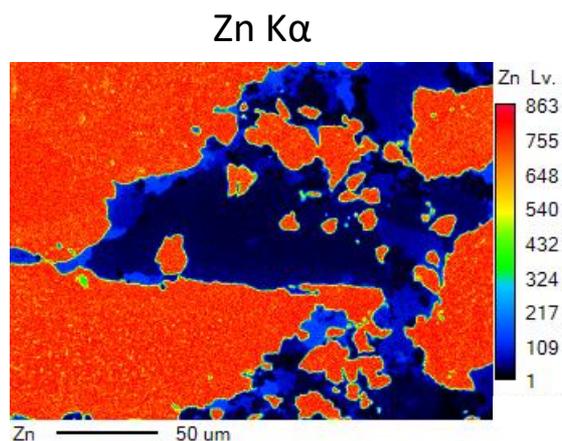
Na Kα は Zn Lβ の干渉を受ける

- Na Kα以外のX線なし  
(Kβ: 強度低すぎる)
- 分離可能な結晶なし

干渉補正法によるマップ処理

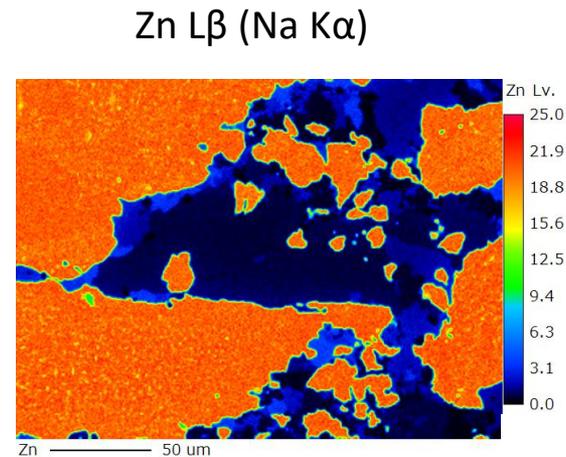
# 干渉補正法 ～マップへの適用方法～

## ① Zn L $\beta$ (Na K $\alpha$ ) のマップを疑似的に作成



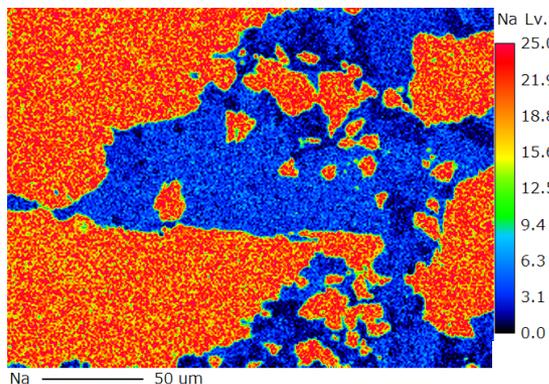
干渉補正係数 $\alpha$   
(標準試料ZnSより計算)

$$\times 0.02 =$$

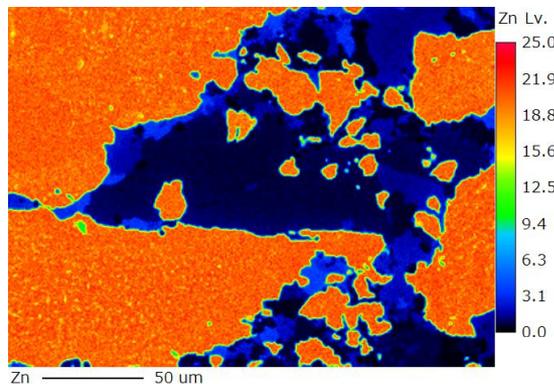


## ② Na K $\alpha$ のマップから、Zn L $\beta$ (Na K $\alpha$ ) の影響を除去

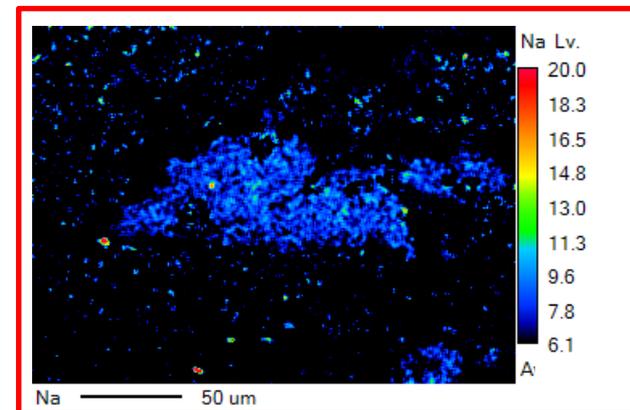
Na K $\alpha$



Zn L $\beta$  (Na K $\alpha$ )



真のNa K $\alpha$



1. 1次線同士の重なりへの対処法
  - 1-1. 分光結晶の選択による回避
  - 1-2. X線の選択による回避
  - 1-3. 数学的処理による分離
  
2. 1次線と高次線の重なりへの対処法
  - 2-1. 波高分析器による分離

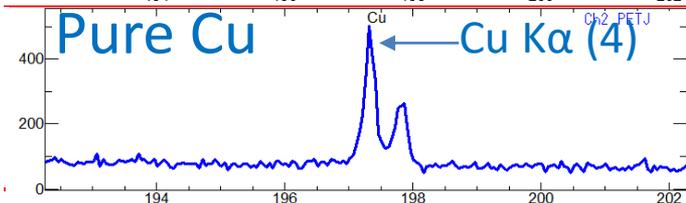
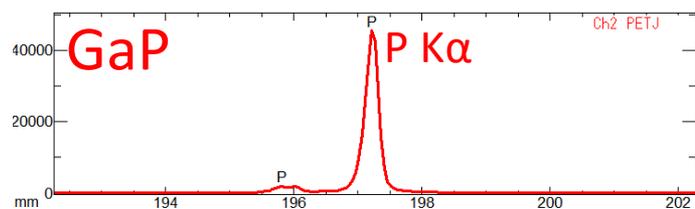
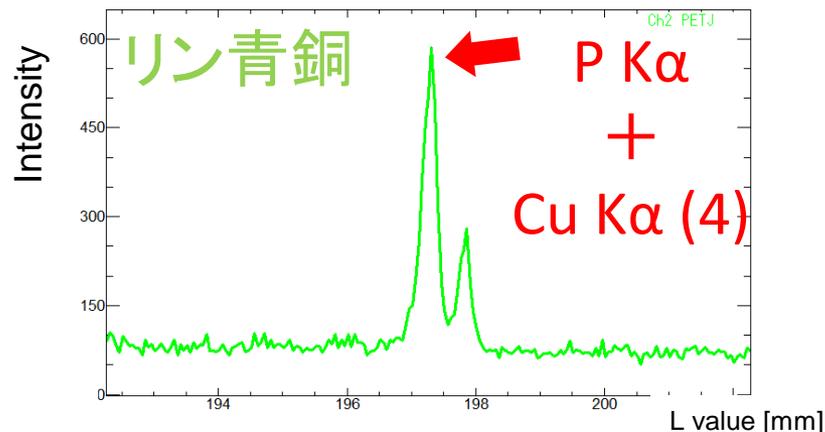
# 例 リン青銅の定量

定量分析結果 20kV 40nA

	Mass%
P	<u>0.60</u>
Sn	6.14
Cu	93.59
Total	100.33

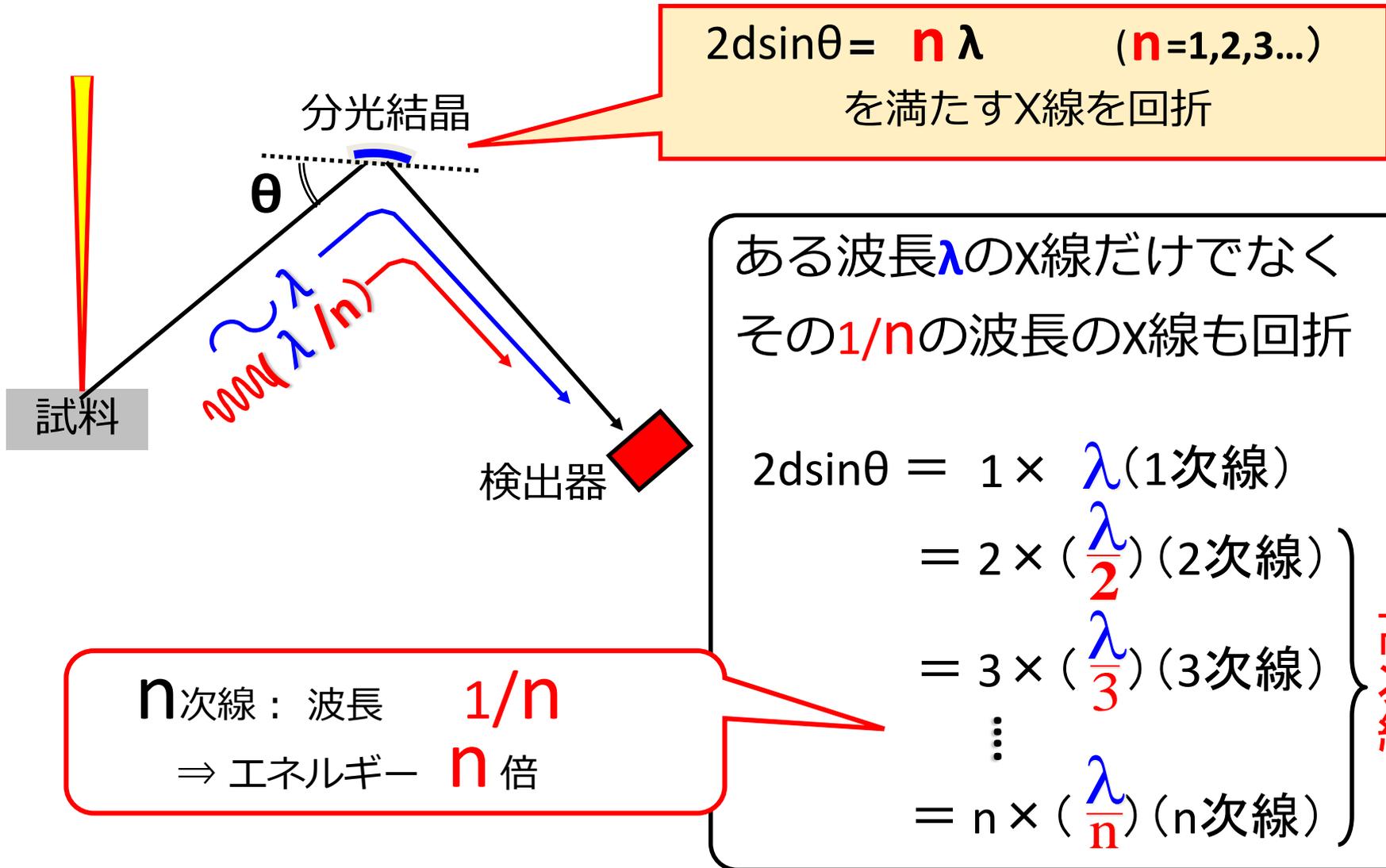
(3点平均)

質量濃度の合計は良好だが・・・

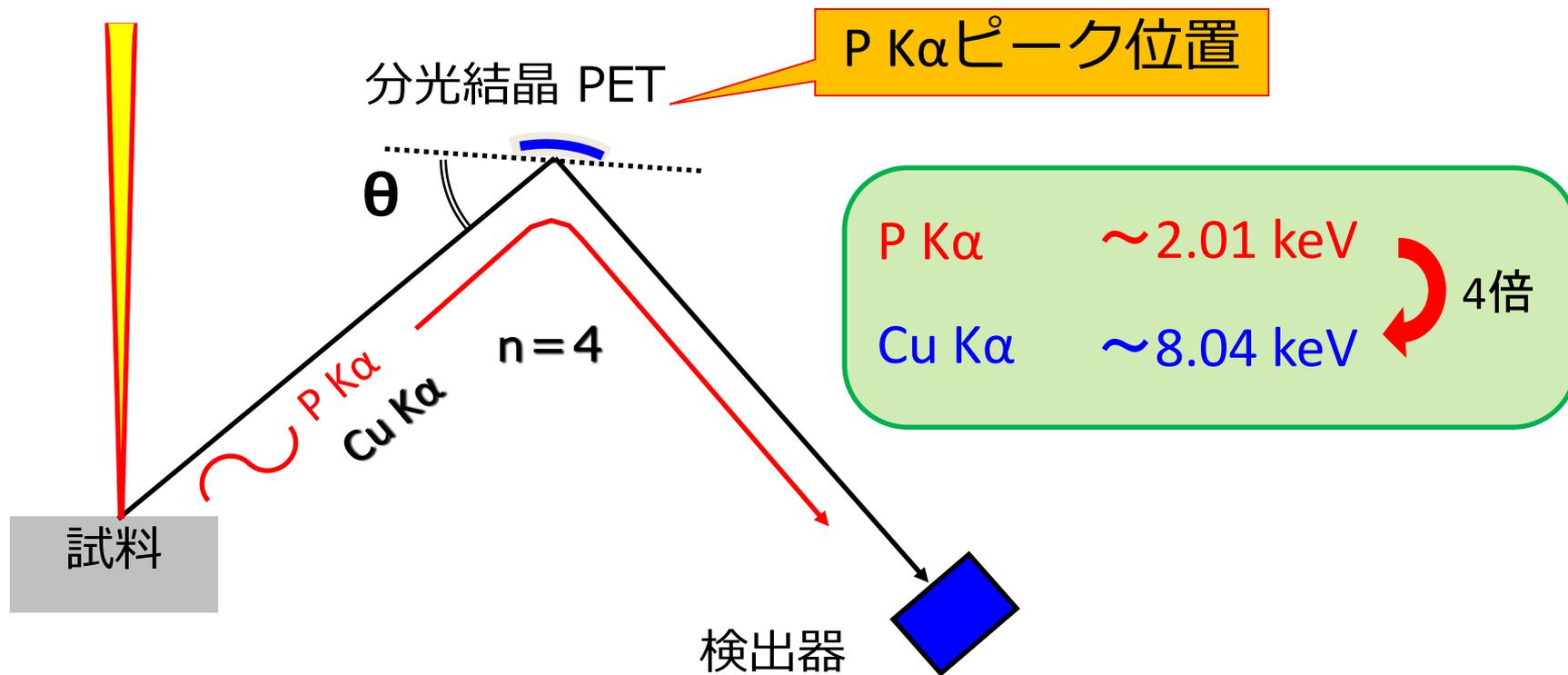


P KαにCu Kαの4次線が重なる  
⇒Pの濃度が高く出ていると思われる

# 1次線、高次線とは？



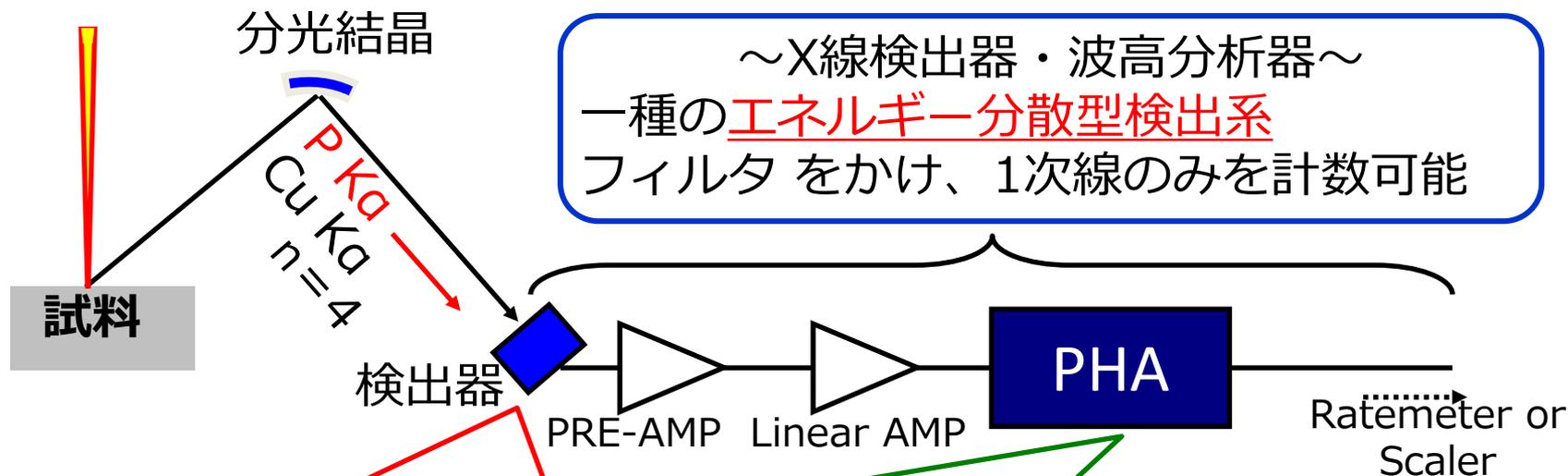
# 1次線と高次線の重なり



P K $\alpha$ の4倍のエネルギーをもつCu K $\alpha$ が回折（4次線）

エネルギーが異なる  $\Rightarrow$  物理的には分離可能

# X線検出器と波高分析器 (PHA)



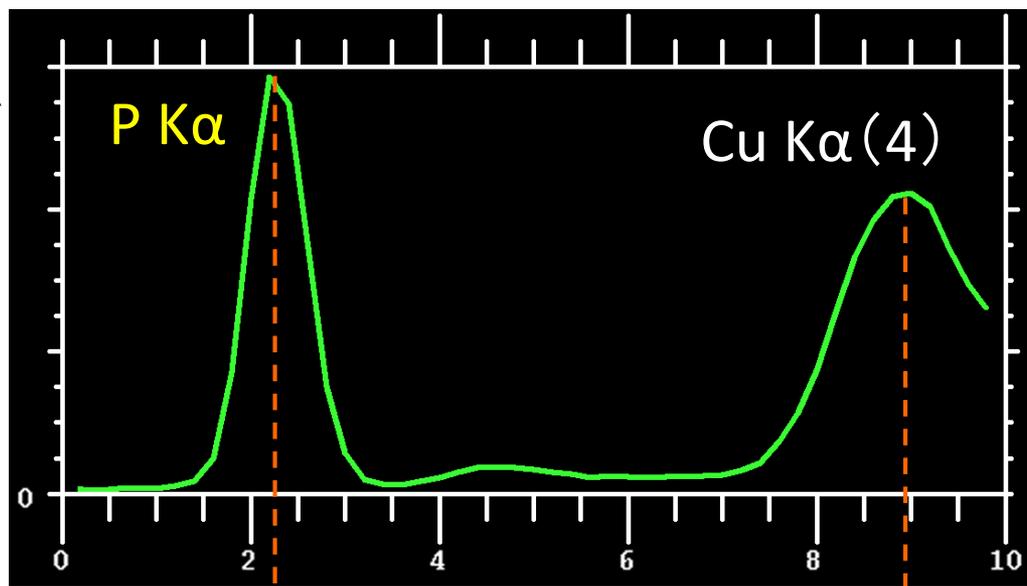
～X線検出器・波高分析器～  
 一種のエネルギー分散型検出系  
 フィルタをかけ、1次線のみを計数可能

**比例計数管**：X線のエネルギーに比例した波高のパルスを発生

**波高分析器**：ある範囲の波高のパルスのみを計数させることができる

# 波高分布曲線 と フィルタの設定

カウント数



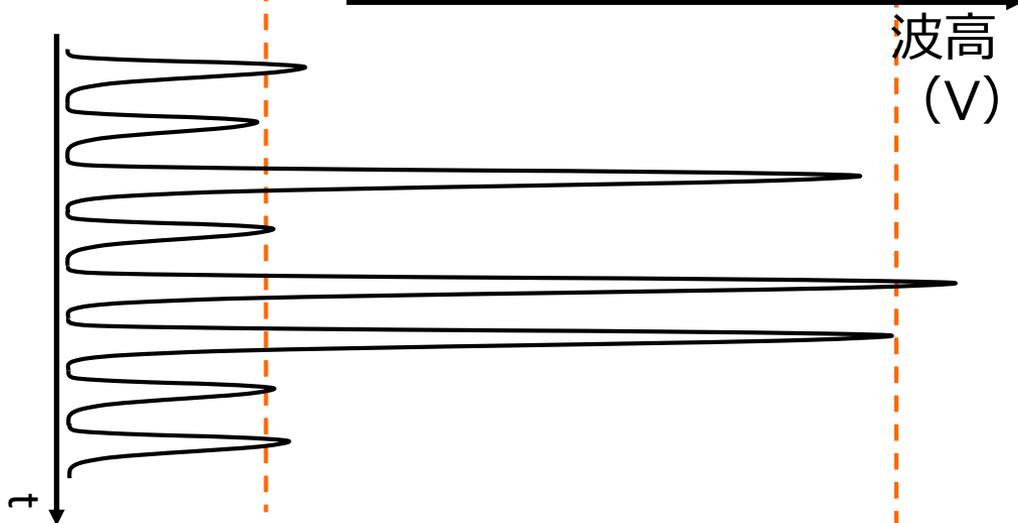
X線の波高を調べるため  
**波高分布曲線**を測定

リン青銅の波高分布曲線

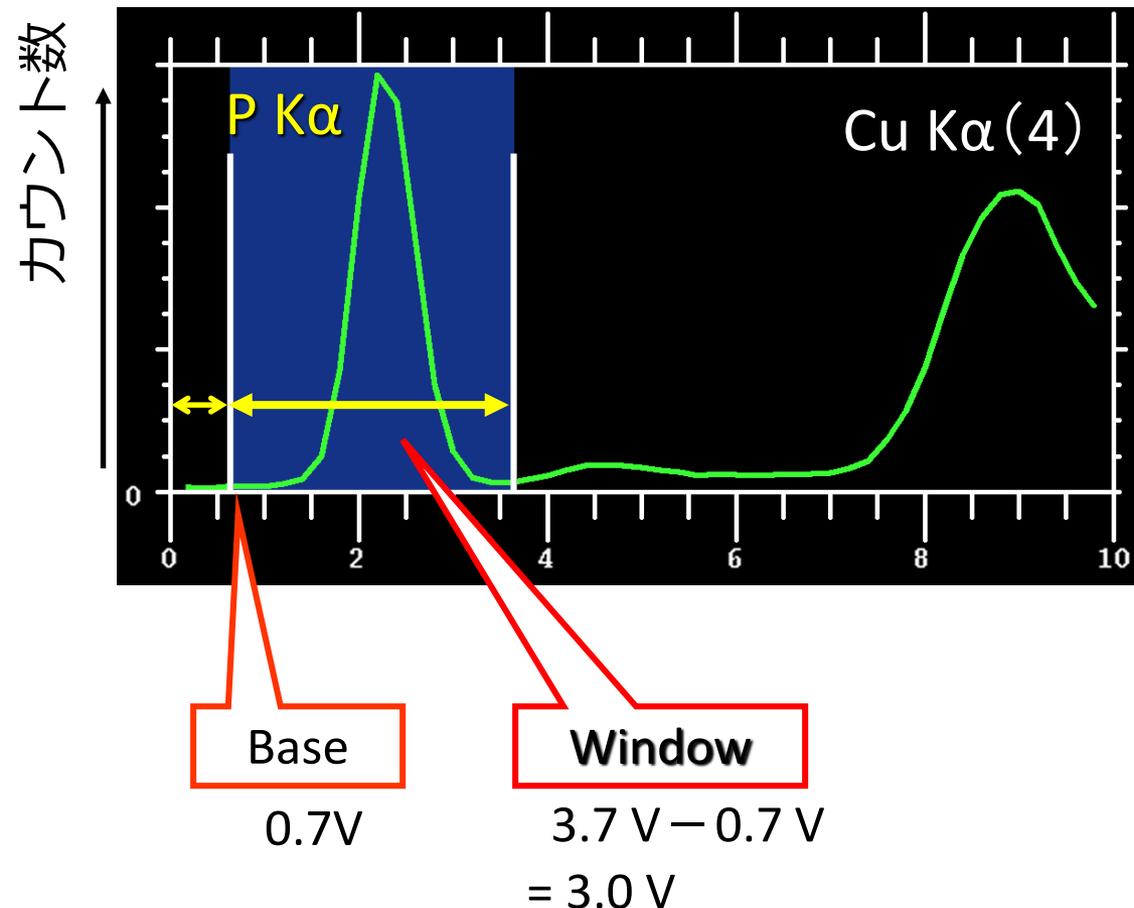
波高  $\propto$  X線のエネルギー



**Cu Kα (4次線)** は  
**P Kα** の4倍の波高



# 波高分布曲線 と フィルタの設定



## フィルタの設定

Base、Windowを  
波高分布曲線より決定



Base、Windowを設定

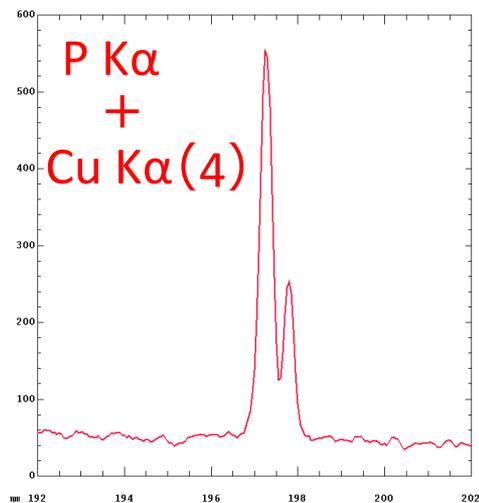


Diff/IntをDiffに設定  
(フィルタON)

Int : フィルタ OFF (Base以上の波高パルスを全て計数)

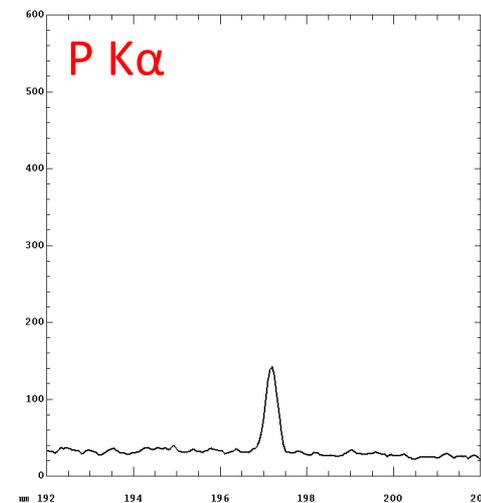
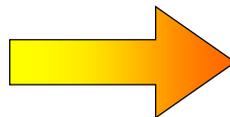
Diff : フィルタ ON (Base以上でWindow内の波高パルスを計数)

# 波高分析器による分析結果



	Mass%
P	<u>0.60</u>
Sn	6.14
Cu	93.59
Total	100.33

PHA未使用



	Mass%
P	<b>0.16</b>
Sn	6.18
Cu	93.55
Total	99.89

PHA使用

Cu Kα 4次線の影響のないPの濃度が得られた

## まとめ

---

- 1次線同士が重なっている場合
  - ① より高角側で分光できる結晶（高分解能）を使用
  - ② 重なっていない別のX線を使用
  - ③ ①、②で対処できない場合、  
数学的処理（干渉補正法or波形分離法）を使用
- 1次線に高次線が重なっている場合
  - ④ 波高分析器でフィルターをかけ、1次線のみを計数

事前に定性分析を行ったり波長表を見ることで、  
他元素のX線が重なっているか確認することが重要  
(1つのピークに2つ以上の元素がアサインされていたら要注意)

ご清聴ありがとうございました

---

