

SEM-EDS による火山ガラスの定量分析と問題点

小 暮 岳 実* 清 水 隆 一* 川 野 良 信**

キーワード：走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分析装置、火山ガラス、定量分析

1. はじめに

SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy — Energy Dispersive Spectroscopy) は、走査型電子顕微鏡での観察時に照射された電子ビームによって試料中の元素が励起されて放出される特性 X 線を検出することで試料の化学分析を行う装置である (佐野, 2003)。EDS は一般に、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) に比べて分析精度が低いため、定量分析には不向きと考えられているが、機器の性能向上に伴いその差は縮まりつつある (木村, 1994)。また、大場ほか (2011) は SEM-EDS と WD-EPMA を用いた珪酸塩鉱物の定量化学分析を比較し、適切な標準試料を用いることで両者は整合的かつ正確な分析値が得られると述べている。つまり、正しく保守・管理された SEM-EDS を用いれば、数 μm の微小サイズの試料についても観察と同時に化学分析を行い、容易にかつ迅速にデータを取得することが可能ということである。

立正大学地球環境科学部環境システム学科では、平成 24 年度末に SEM-EDS の更新を行い、日立ハイテック社製走査型電子顕微鏡 (S-3400N) と Oxford Instruments 社製エネルギー分散型 X 線分析装置 (x-act、分析ソフト: INCA) を設置した (図 1)。新たに導入した機器は、従来設置していた旧型の SEM-EDS (日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-3500N と HORIBA 社製 X 線分析装置 EMAX-7000; 川野ほか, 2010) に比べ性能や操作性が飛躍的に向上しており、以前に比べより詳細な分析を行うことができる。川野ほか (2010) は、主として珪酸塩鉱物の定量化学分析について述べたが、火山ガラスの分析については十分な精度を得ることができず、今後の課題として残していた。新規導入した SEM-EDS は旧機に比べて分析精度が向上しており、珪酸塩鉱物のみならず火山ガラスの定量化学分析にも適している。

本論は、立正大学地球環境科学部に導入された SEM-



図 1 日立ハイテック社製走査型電子顕微鏡 (S-3400N) と Oxford Instruments 社製エネルギー分散型 X 線分析装置 (x-act)

EDS を用いた火山ガラス (特に、数 μm サイズの微小で、一粒もしくは数粒の少量しか得られない場合) の定量化学分析の方法について解説し、分析方法の問題点について議論する。

2. SEM-EDS の概要

新たに導入された SEM-EDS は、旧機と同様に走査型電子顕微鏡部 (SEM 部) とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS 部) から構成されている。電子光学系を構成している電子銃はプリセナードカートリッジフィラメント方式を採用しており、煩雑なフィラメント交換が極めて容易にできるようになった。また、最初からフィラメントのセンタリングも行われており、習熟度の低い学生でも交換にかかる時間は 15 分ほどである。加速電圧は 0.3~30kV の範囲で変更が可能であり、低加速電圧 (3kV) と高加速電圧 (30kV) での二次電子像分解能 (高真空) はそれぞれ 10nm と 3.0nm である。倍率は 5~300,000 倍で自由に変更できる。対物ガラス絞りは 4 孔可

* 立正大学大学院地球環境科学研究科

** 立正大学地球環境科学部

動絞りで、観察条件によって適切な絞りを選択することが可能である。試料ステージは5軸標準モーターステージを備え、試料位置をパソコンに記録させておけば、必要ときに自由に指定の場所に自動で移動することが可能である。例えば、試料への照射電流を調整するためのファラデーカップには分析中何度も移動することが予想されるため、予め位置を記録させておき、自動で移動することによって測定時間の短縮を図ることができる。最大試料径は200mm、最大試料厚は80mmであるが、モーターステージの可動範囲によって若干制約を受ける。すなわち、試料径と試料厚は試料室に入れる前に計測し、それをパソコンに入力することによって移動できる範囲が決めてられてしまう。試料を傾斜して観察することも可能であるが、化学分析を行う際はX線の取り出し角度を決めているために水平を保つようにしている。X線の取り出し角は35°であり、SDD (Silicon-Drift Detector) 検出器 x-act が付属している。SDD 検出器は従来のSi (Li) 検出器に比べ高い計測率で測定が可能であり、短時間で分析することができる。検出器はペルチェ素子によって冷却されるため、従来のような液体窒素による冷却の必要はなく、ランニングコストの低減に繋がっている。排気系はターボ分子ポンプと油回転ポンプによって行われており、旧機には必要であった循環式冷却水装置は不要である。SEMの制御はDell社製のデスクトップコンピュータによって行われており、操作OSはWindows7である。パソコンの操作はマウス、キーボード、トラックボールを内蔵した操作ボックスによって行われる。観察用モニターは19型LCDでHi-Mouseによって、EDS操作モニター間でカーソルの共有ができる。

前述したSDD検出器 x-actはBe～Puまでの検出が可能であり、検出された特性X線エネルギー強度はINCAがインストールされたデスクトップコンピュータのモニター画面に表示され、元素分析に供される。分析機器の定量最適化を行うためにCoの標準試料上でX線強度を測定し、自動的に最適化を実施している。最適化のための試料は純金属であればCo以外でも問題はないため、純度99.99%のNiを用いる場合もある。旧機種と同様にEDS使用時には試料への照射電流のモニタリング用として $\mu\mu$ 電流計 (HORIBA 製作所製 MA-10) がSEMの試料ステージに接続されている。

3. 測定試料

今回分析に用いた火山ガラスは多孔質の軽石試料から

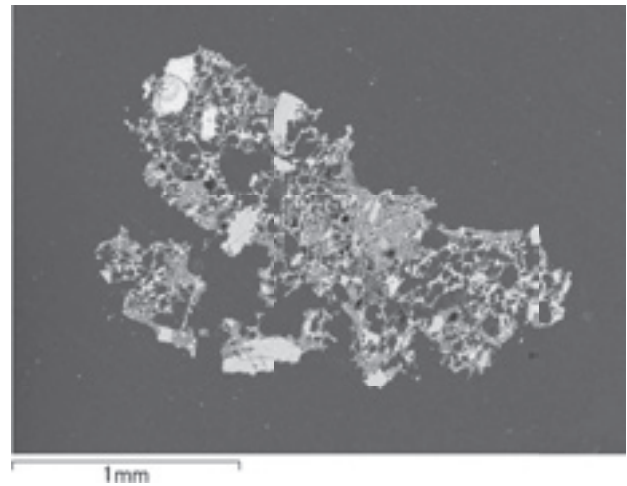


図2 分析に用いた軽石試料（浅間山 As-A 軽石）の電子顕微鏡写真

得られたものである（図2）。この多孔質の軽石試料は、群馬県内の遺跡で泥流堆積物中から採取した浅間火山のAs-A (1783年)、As-B (1108年)、As-C (4世紀) (年代はいずれも新井、1979) および、榛名山の二ッ岳噴火による榛名二ッ岳-渋川テフラ (Hr-FA: 6世紀初頭) の火砕流堆積物軽石と、榛名二ッ岳-伊香保テフラ (Hr-FP: 6世紀中葉) 中の降下堆積軽石 (年代はいずれも早田、1989) である。

4. 試料の前処理

1) エポキシ樹脂による固定

少量の火山ガラスを分析するためには、分析作業行程の途中で試料の紛失を防ぐ必要があるため、以下のように樹脂に埋め込む方法を採用した。

- ①カバーガラスにワセリンを塗り、アルミパイプ (直径10mm程度の方がよい) でマークを付ける (図3a)。
- ②試料をハンドピックして、マークの内側のワセリ

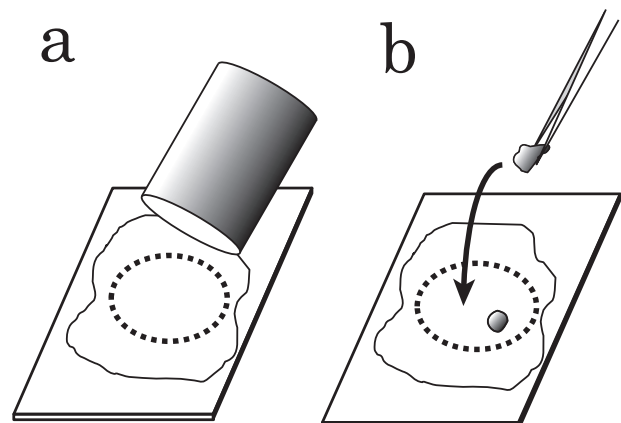


図3 分析試料の樹脂封入方法

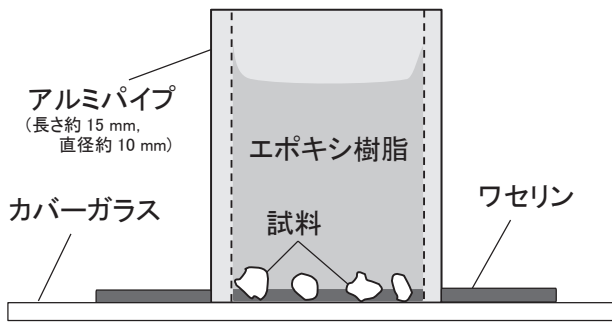


図4 樹脂封入試料の模式断面図

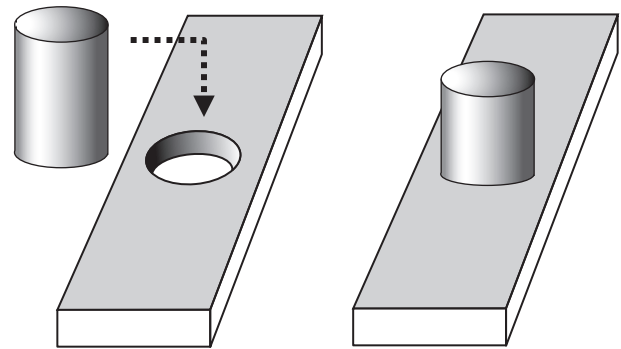


図5 樹脂封入試料の研磨用具

ンに貼り付ける (図3b)。

- ③長さ15mm程度に切ったアルミパイプをかぶせる。
- ④浸透性の高いエポキシ樹脂を、爪楊枝で数滴パイプ内壁に沿わせて滴下し、樹脂が試料間に完全に浸潤するのを確認する (浸潤がうまくいかない場合は、カバーガラスを含む分析試料全体を密閉容器内に入れ、ポンプで吸引して真空にすることにより樹脂の浸潤を促す)。
- ⑤浸潤が確認できたら、エポキシ樹脂が硬化するまで放置する。
- ⑥樹脂による試料の固定が確認できたら、パイプ八分目までエポキシ樹脂を流し込み、全体が硬化するまで放置する。

これらの工程で、試料はカバーガラスの直上に樹脂で固定される (図4)。カバーガラスにワセリンを塗っているため、アルミパイプは容易にカバーガラスから外すことができる。

2) 研磨と蒸着

EDSにより高精度に化学分析する場合、試料の表面が平滑になっている必要がある。そのためには、試料表面を研磨する必要があり、以下に示す研磨作業を行った。なお、各作業工程終了後は、次工程への研磨剤の混入を避けるため必ず超音波洗浄を行った。

- ①平滑な板上に1000番の耐水ペーパーを固定し、試料の一部がわずかに出るまで研磨する。試料を耐水ペーパー上で往復することによって研磨するが、一回往復する毎に試料を45°ほど回転させると良い。
- ②平滑な板上に2000番の耐水ペーパーを固定し、試料の最も広い断面がでるまで研磨する。この場合も一回往復する毎に試料を45°ほど回転させると平滑な面を得られやすい。また、削りすぎないように、逐次実体顕微鏡下で研磨状態を確認しながら

作業を進める。

- ③研磨機 (metkon 社製 Forcipol IV) に羊毛シートをセットし1 μm のダイヤモンドスプレー研磨剤を用いて、毎分200回転ほどで鏡面研磨する。時々潤滑液と研磨剤を添加する。また、試料を垂直に立てておく治具を用意すると良い (図5)。この作業の際にも、数秒ごとに試料を45°ほど回転させると平滑に研磨される。
- ④実体顕微鏡で研磨面を確認し、綺麗に鏡面研磨がされているか確認する。
- ⑤イオン Sputter (日立製作所製 E-1010) を用いカーボン蒸着を行う。蒸着方法は川野ほか (2010) に基づき、カーボン膜厚を30nmに調整した。また、一度に蒸着する事ができるのは、10mm径のアルミパイプを用いた場合、4個程度である。

5. 火山ガラスの定量化学分析方法

1) スタンダード試料

EDSにより計測されるのは特性X線強度 (cps: カウント/秒) である。この計数値を元素含有量に換算するためには、元素含有量が得られているスタンダード試料の特性X線強度を測定し、そのX線強度に対応する元素含有量を予め登録しておく必要がある。そして、未知試料の特性X線強度を測定し、スタンダード試料のX線強度と比較して元素含有量を求める。本論で分析するのは火山ガラス試料であるため、その密度は低く、金属元素の含有率も低いいため、珪酸塩鉱物などをスタンダード試料とすると密度の違いによる反射やX線吸収率が異なるため正確なデータが得られず不適切である。そのため今回の分析では、密度が火山ガラスに近く、元素含有量も未知試料と共通する黒曜岩 (Astimex Scientific 社製スタンダード試料 MINM25-

53) を用いた。

2) 分析条件と計算方法

前述のように分析に用いた S-3400N は加速電圧を 0.3 ~ 30kV の範囲で変更できる。今回の実験では一般に最も良く用いられる加速電圧 15kV を測定条件に採用した。また、照射電流はファラデーカップで 0.9nA に調整する。一般に、ガラス中のアルカリ元素である Na⁺ イオンや K⁺ イオンは、加速電圧が高くなるにつれ、また電流密度が大きくなるにつれ、X 線強度が小さくなることが知られている (内山ほか、1972)。照射電流がやや高いために試料でのダメージが懸念されるが、測定時間を短くすることでダメージの軽減を図った。一方、測定時間の短縮は特性 X 線強度の安定を損なう可能性が内包される。今回は測定時間を変えながら試料表面の状態を確認し、測定時間を 40 秒と定めた。試料表面の観察と定量化学分析を同時に行うことが目的であるため、両者を適切に行う対物ガラス絞りの値を 3 とした。また、定量化学分析時のワーキングディスタンス (W.D.) は 10mm である。

INCA プログラムでは、アナライザ分析とポイント & ID 分析を選択することができる。アナライザ分析は走査画面全体を分析する方法で分析地点の移動や記録はやや煩雑となる。一方、ポイント & ID 分析は低倍率で試料全体の画像を取得し、その画像内の任意のポイントを複数箇所設定し測定を行うことができる。ただし、X 線を受け取る SDD 検出器 x-act に近い部分では特性 X 線強度が相対的に強くなり、検出器から遠い場所では強度が弱くなる傾向が認められる。この現象はコリメーターの交換により軽減されたものの完全には解消することができない。分析値を 100% に規格化する場合は特に問題ないが、火山ガラスや含水珪酸塩鉱物など必ずしも 100% とならない試料の場合は、面倒でもアナライザ分析を行うほかない。よって、今回の分析ではアナライザ分析を採用している。スタンダード試料と未知試料の特性 X 線強度はそのまま濃度を表してはならず、補正が必要となる。補正方法について

表 1 定量化学分析における測定条件

加速電圧	15.0kV
照射電流	0.9nA
測定時間	40秒
分析方法	アナライザ分析
プロセスタイム	5
W.D.	10mm
X 線取り出し角度	35.0°
対物ガラス絞り	3
カーボン膜厚	30nm
定量補正法	INCA 補正法

W.D., ワーキングディスタンス

は INCA の解析プログラムに内蔵されている補正方法によった。本研究で決定した測定条件を表 1 に示す。黒曜岩スタンダード試料の特性 X 線強度を測定後、その値を既知データと共にスタンダード登録し、その黒曜岩自身の分析を行った。分析は 2 回 (1 回目: 2013 年 7 月、2 回目: 同年 12 月) 行い、その都度スタンダード登録を行い実施した。また、黒曜岩をスタンダード試料として、浅間山と榛名山の軽石を分析した。

6. 測定結果

1) 黒曜岩の分析結果

結果を表 2 および図 6 に示す。SiO₂ では推奨値が分析値より平均 1.5wt% ほど高い値を示す。この傾向は 2 回の分析値両方に認められる。また、1 回目の分析値自体には 2 wt% ほどの変動があり 2 回目の分析値はその範囲内に収まっている。分析値の標準偏差は 1 回目の分析で 0.44、2 回目の分析で 0.10 である。Al₂O₃ では、分析値の範囲内に推奨値が含まれ大きな差異は認められない。また、1 回目と 2 回目の分析もほぼ重複し、差は認められないものの 2 回目の分析値がやや富む傾向がある。FeO では推奨値と分析値の間に差異は無いものの、2 回目分析値がやや富む傾向があり、Al₂O₃ よりも顕著である。CaO は分析値に 0.4wt% ほどの組成

表 2 黒曜岩スタンダードの推奨値と平均分析値 (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
推奨値	73.94	13.11	1.72	0.76	4.06	5.04	98.63
1 回目分析値平均 (n=15)	75.18	13.23	1.60	0.78	3.98	4.98	99.76
1 回目標準偏差	0.44	0.19	0.17	0.06	0.36	0.10	
2 回目分析値平均 (n=10)	75.02	13.41	2.05	0.80	4.26	4.99	100.53
2 回目標準偏差	0.10	0.14	0.17	0.08	0.12	0.07	

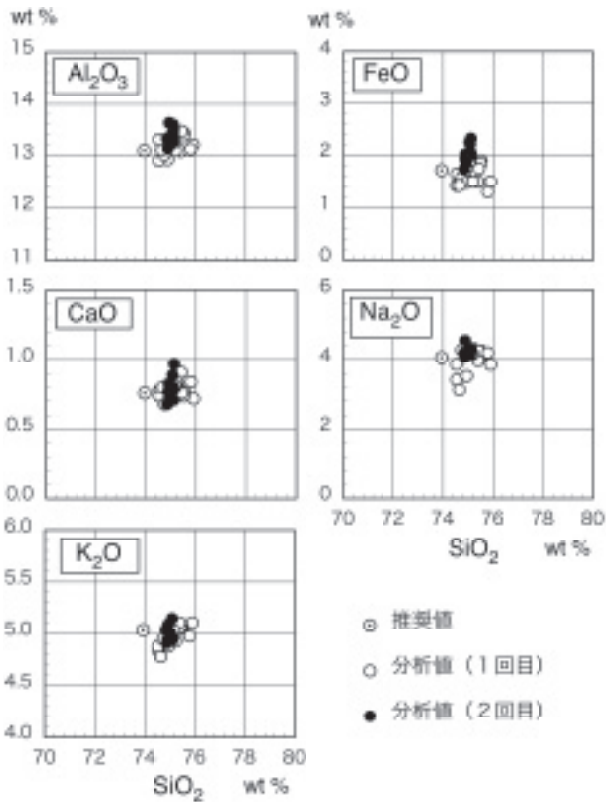


図6 黒曜岩スタンダードの繰り返し分析結果

幅があるものの、平均値と推奨値はほぼ同じ値を示し、1回目と2回目の分析値もほぼ重複する。Na₂OはFeOと同様に2回目分析値がやや富む傾向がみられ、1.5wt%ほどの範囲で変動している。推奨値は分析値の範囲内に含まれる。K₂Oについては分析値の範囲内に推奨値が含まれ大きな差は認められない。1回目と2回目の分析値も組成は重複している。

2) 浅間・榛名軽石の分析結果

図7にはSiO₂とFeO、Al₂O₃の関係を示した。浅間

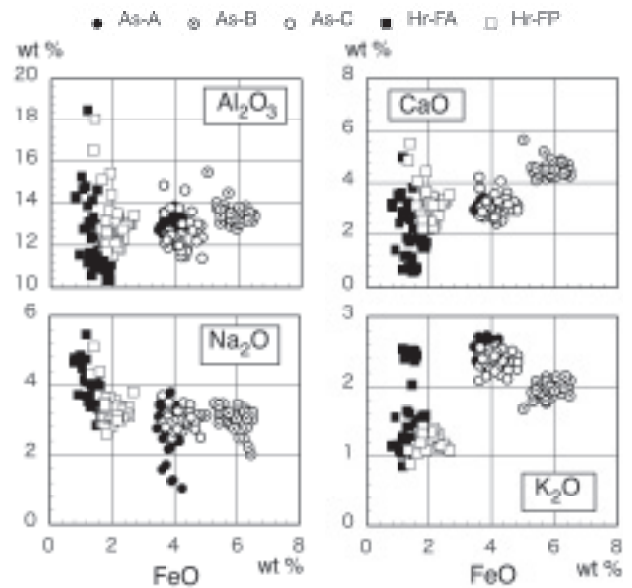


図8 浅間火山、榛名火山の軽石のFeOに対するAl₂O₃、CaO、Na₂O、K₂Oの関係

山軽石の中でAs-BはSiO₂に乏しく、次いでAs-C、As-Aの順にSiO₂が増加する傾向が認められる。また、As-Bと他の2つの軽石の間には組成ギャップが認められる。榛名山軽石の中ではHr-FAがSiO₂に富むが、黒曜岩スタンダード試料に認められるSiO₂の変位を考慮した場合、Hr-FPとHr-FAのSiO₂値に差異が認められるとは言いがたい。Al₂O₃に注目すると、Hr-FAが最も組成幅が広く、他の軽石の組成領域を全て包括している。また、Hr-FPの組成幅も広く、浅間山軽石の組成範囲よりも広い。浅間山軽石では、As-BがややAl₂O₃に富む傾向がみられるが、As-AとAs-Cの組成領域は重複し、差は認められない。FeOをみるとそれぞれの軽石で組成差が明瞭である。特に、As-Bは最も

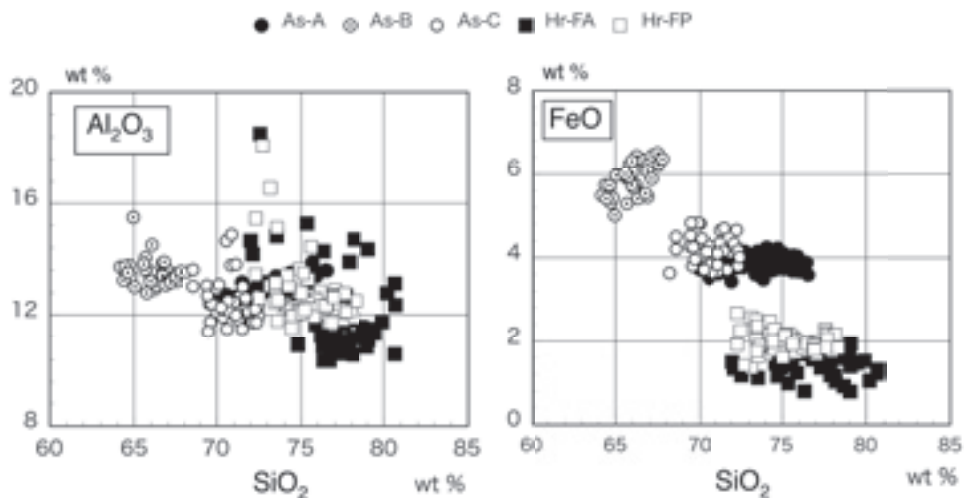


図7 浅間火山、榛名火山の軽石のSiO₂に対するAl₂O₃とFeOの関係

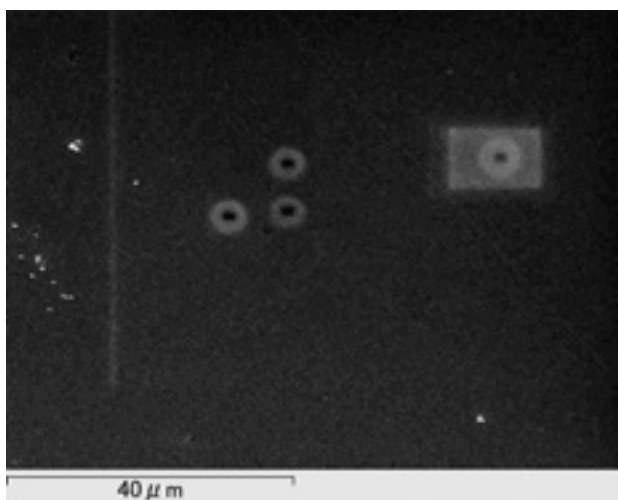


図9 黒曜岩スタンダードにみられる試料ダメージの電子顕微鏡写真

FeO に富み、組成ギャップを挟んで As-C、As-A と乏しくなる。榛名山軽石では両者の組成は重複するものの、Hr-FP が Hr-FA に比してやや富む傾向にある。

SiO₂を用いてこれらの軽石の組成差を明らかにするには限界がある。そこで、FeO と各元素との相関を図8に示した。浅間山軽石の中で As-B は As-A や As-C と比べると、CaO 含有量に富み、K₂O 含有量に乏しく、明確に区別できる。Al₂O₃や Na₂O は両者の組成範囲は重複し、区別することは困難であるものの、一方、As-A と As-C を比較すると、前述のように As-C がやや FeO に富むものの他の元素は分布が重なり区別することができない。榛名山軽石では、Hr-FP が Al₂O₃、CaO と Na₂O で、Hr-FA は Al₂O₃、CaO、Na₂O、K₂O で組成幅が広がる傾向がそれぞれ認められる。また、Hr-FP は Hr-FA に比して FeO にやや富む傾向がみられる。

7. 考察

1) 試料ダメージについて

測定時間を長く取るとカウント数が増加するが、試料に与えるダメージも大きくなる。本研究で対象とした火山ガラスや軽石のガラス部分は密度が小さいため鉱物試料に比べて電子ビームでのダメージを受けやすい。火山ガラスの X 線ダメージについては木村 (1994) で詳しく述べられている。0.3nA 程度であれば Na や K などの軽元素についてのカウント数には変化が認められないものの、EPMA のように 2 桁ほどの照射電流を当てた場合では明らかに試料にダメージを与えることが知られている (木村, 1994)。回避する方法として

はビーム径を大きくし、電子ビームの集中を避けることが考えられている。今回の測定では、安定した特性 X 線強度を得るために SEM-EDS としてはやや高い 0.9nA の照射電流を用いており、40秒間 X 線を照射した場合、試料にダメージを与えしまう (図9)。回避方法として、まず考えられるのは照射電流を下げることである。しかしながら、今回のような火山ガラスの同定には TiO₂や MgO など 1 wt% を下回る元素の測定も必要であり、照射電流を下げると分析に必要な特性 X 線強度が得られなくなるか、もしくは分析精度が低くなることが懸念される。また、測定時間を短縮することも同様の結果を生むことになり、解決策とはなり得ない。今後は加速電圧の変更も含め、試料ダメージを軽減しつつ、分析精度を上げる条件について検討を行う必要がある。

2) SiO₂の過剰値について

今回の分析における最大の問題点は SiO₂の分析である。Al₂O₃、FeO、CaO、Na₂O、K₂O では、スタンダード登録後に、スタンダード自体を繰り返し測定しても明瞭な差は生じなかった。しかしながら、SiO₂のみ 1.5wt% ほど高い結果が得られる (図6)。繰り返し測定時、分析場所は常に移動しているため、前述のような試料ダメージがその原因とは考えられない。また、ここには示さないが同様の検証を石英スタンダードでも行ったが 2.0wt% ほど高く検出された。このことから、SiO₂の過剰値の原因が試料の密度差、すなわち珪酸塩鉱物と火山ガラスとの違いに起因するものではないことも明らかである。1 回目に行った検証と 2 回目に行った検証で、同じ傾向が認められたことから、分析機器そのものの特性である可能性がある。機器メーカーと共に検討を進めているが未だに解決に至っていない。

黒曜岩スタンダードの SiO₂は 74wt%、石英のそれは 100wt% であることから、それぞれ含有量との相対誤差としては 2.0% が算出される。つまり、未知試料の分析を行った際、SiO₂には約 2% の相対誤差があると認識しておく必要がある。また、1 回目と 2 回目の黒曜岩分析値 (表2) をみるとそれぞれの標準偏差は 0.44wt% と 0.10wt% である。すなわち、相対誤差は約 2% あるものの、分析値は安定していると考えられる。よって、今回測定した軽石中の火山ガラス同士の比較を行う場合は、本分析方法でも有効であると判断される。しかしながら、既報の文献に掲載されている分析値との比較検討には十分な注意が必要であろう。先に

述べたように珪酸塩鉱物や火山ガラスの高精度な分析方法を確立すると共に、SiO₂の過剰値問題にも早急な対策が望まれる。

8. まとめ

本研究では、平成24年度末に立正大学地球環境科学部環境システム学科に導入された日立ハイテック社製走査型電子顕微鏡 (S-3400N) と Oxford Instruments 社製エネルギー分散型 X 線分析装置 (x-act、分析ソフト:INCA) による火山ガラスの分析を試み、その問題点について検討した。加速電圧を15kV、照射電流を0.9nA、測定時間を40秒と測定条件を定め、黒曜岩スタンダードを用いて浅間山と榛名山の軽石中の火山ガラスの分析を行った。黒曜岩スタンダード自体の繰り返し測定の結果、SiO₂には約2 wt%の相対誤差があると推定される。Al₂O₃、FeO、CaO、Na₂O、K₂O など他の元素については大きな差は認められなかった。SiO₂量に問題はあるものの火山ガラス同士の比較を行う場合は、一定の成果が得られると考えられる。一方、今回の分析方法では黒曜岩スタンダードにダメージを与えることが判明した。SiO₂の相対誤差の問題も含め、分析精度を上げる条件について今後検討を続ける予定である。

謝 辞

本装置は地球環境科学部環境システム学科の教育・研究機器として平成24年度に導入された。環境システム学科関係者各位には機器の導入および保守・管理に関して日頃よりご協力いただいている。本研究を進めるにあたり、SEM-EDSの機器更新は必要不可欠なものであった。関係各位に厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 新井房夫 (1979) 関東地方北西部の縄文時代以降の指標テフラ層. 考古学ジャーナル, 157, 41-52.
- 川野良信・管野稔洋・三浦亜由美 (2010) SEM-EDX による珪酸塩鉱物の定量化学分析. 地球環境研究, 12, 99-107.
- 木村純一 (1994) エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザーによる火山ガラスの定量化学分析. 福島大学理科報告, 54, 19-31.
- 大場 司・林信太郎・鈴木真悟・近藤 梓・葛巻貴大・緒方武幸 (2011) 秋田大学における造岩鉱物科学組成分析: 教育文化学部 SEM-EDX と工学資源学部 WD-EPMA の定量分析値の整合性について. 秋田大学大学院工学資源学研究科研究報告, 32, 1-6.
- 佐野貴司 (2003) 走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型分析

装置を用いた鉱物および珪酸塩ガラス中の元素の定量-. 富士常葉大学研究紀要, 3, 251-270.

早田 勉 (1989) 6世紀における榛名火山の2回の噴火とその災害. 第四紀研究, 27 (4) 297-312.

内山 郁・渡辺 融・紀本静雄 (1972) X線マイクロアナライザ. 日刊工業新聞社, 243p.

付 録

SEM-EDS 使用マニュアル

S-3400N の始動

1. SEM 本体下部前面にある EVAC パネルの POWER キーを START まで回した後、ON 側にする。
2. 装置の立ち上げと同時にデスクトップパソコン (以下、PC と略) が起動するので、S-3400N のソフトを立ち上げる。この際、パスワードは空欄のままログインする。
3. モニター画面の電源は切っている場合もあるため、その時は個別に電源を入れる。

試料交換

1. 導電性テープでアルミニウムの試料台に試料を固定し、全体の高さを高さゲージで測るとともに、試料台の直径 (試料サイズ) も測定する。試料台から試料がはみ出していた場合、試料台中央からはみ出している部分までを測定し、それを2倍して直径とする。
2. SEM 本体下部前面にある AIR ボタンを押して試料室を大気圧にする。リークする際、3回電子音が鳴るので、約100秒待機する。
3. PC ソフト画面の「観察試料の設定」ボタンを押す。
4. SEM 鏡体側面の試料ステージを完全に引き出し、PC ソフト画面の「OK」ボタンを押す。
5. PC ソフトの観察試料 / 検出器の設定ダイアログに表示される「試料サイズ」と「試料高さ」に、手順1で実測した試料の値を選択する。
6. PC ソフトの「ステージ移動」ボタンをクリックし、ステージを上限位置まで移動させる。ステージが上限位置まで移動すると電子音が鳴り止む。
7. 試料ステージに試料台ベースをセットし、本体のチェックゲージに試料が接触しないことを確認する。調整が必要な場合は、ソフトの「Up」「Down」ボタンで調整する。
8. 試料ステージをゆっくりと鏡体内にスライドし、EVAC パネルの EVAC ボタンを押して真空排気する。真空排気の際、1回電子音が鳴り、その後EVAC

ボタンの点滅が止まるまで2分ほど待機する。

停止

1. 真空モードを「高真空」に設定し、PCソフト画面左上の「ストップ」ボタンをクリックする。
2. EVACパネルのAIRボタンを押すか、またはソフト画面右上のAIRをクリックし、試料室を大気圧にする。リークする際、3回電子音が鳴るので、約100秒待機する。
3. SEM鏡体側面の試料ステージをゆっくり引き出し、試料ステージから試料台ベースを取り外す。
4. PCソフトの「観察試料の設定」をクリック後、「Exit SEM Manager」をクリックし、ソフトを終了する。
5. 試料ステージをゆっくりと鏡体内に戻し、EVACパネルのEVACを押して試料室を真空排気する。
6. EVACパネルのEVACボタンが点滅せずに緑色になっていることを確認。
7. PCをシャットダウンし、EVACパネルのPOWERキーをOFF側にする。

SEM像の観察

1. フィラメントに加速電圧を印加する。加速電圧印加中は、電圧と電流表示部は設定した加速電圧とエミッション電流が表示される。加速電圧の設定方法は4種類ある。①電子ビームブロックをクリックして、設定を開き、電子光学系タブ内の[ON]ボタンをクリックする。②電子ビームブロック左のスタート[ON]ボタンをクリックする。③コントロールパネルの観察タブ内にある電子ビームブロックで[ON]ボタンをクリックする。④コントロールパネルの観察タブ内にある詳細設定ボタンをクリックし、電子ビームブロックで[ON]ボタンをクリックする。それぞれ加速電圧入力部で、リストから使用したい加速電圧値を選択する。
2. フィラメントの設定を行う。コントロールパネルの観察タブ内にある詳細設定ボタンをクリックする。ラジオボタンの高を選択し、[AFS]ボタンをクリックする。フィラメント調整はスライダを動かして調整する。
3. 電子光学系の条件設定は、以下の2つの方法がある。①観察タブで加速電圧、プローブ電流、フォーカス位置、詳細設定などの設定を行う。②設定ウィンドウで、加速電圧、フィラメント、ガンバイアス、プローブ電流、フォーカス位置、オート機能、デガウスなどの電子光学系に関する条件の設定を行う。
4. 装置の性能を最大限に発揮させるためには電子光学系の軸調整および非点補正が不可欠である。しかし、むやみに行くことは却って状態を悪くするので、以下の作業は操作に熟練した者しか行ってはならない。①ビームアライメント水平、傾斜調整、②対物可動絞りの機械的軸調整、③アパーチャーアライメント調整、④ステイグマアライメントの調整、⑤オートフィラメントサチュレーション (AFS) アライメント X、Y 調整。
5. 観察に必要な検出器を選択する。オペレーションパネルの画像タブ内にある検出器ブロックで行う。検出器は二次電子検出器 (SE:Secondary Electron)、反射電子検出器 (Backscattered Electron) のいずれかを選択する。検出器の設定を変えると、自動的にコントラスト・明るさの調整を行う。
6. 倍率を設定するには以下の3つの方法がある。①MAGNIFICATIONつまみで設定する。②コントロールパネルの倍率コントロール部で倍率を設定する、③予め設定しておいた2つの倍率プリセットボタンをクリックすることによりその倍率に設定する。
7. スキャンスピードは13種類あり、状況によって使い分けることができる。スキャンスピードの設定は、コントロールパネルの4つのスキャンスピードボタンで行う。
8. 調整画像の明るさとコントラストを調整するには、オート (ABCC: Auto Brightness Contrast Control) とマニュアルの2通りがある。コントロールパネルのオートコントロール部の[明るさ]ボタンをクリックするか、調整メニューのABCCを選択する。
9. ステージの操作はトラックボールによるマニュアル操作もしくはオペレーションパネルのステージタブ上で操作する。
10. ステージ座標は登録することができ、登録されている位置への移動が可能である。絶対座標で最大200ポイントの登録が可能である。オペレーションパネルのステージタブの位置メモリボタンをクリックすると、ステージメモリウィンドウが開く。そこで必要なデータを入力し、登録する。
11. 画像の保存はダイレクトセーブ、キャプチャしてキャプチャ画像ウィンドウにリスト表示されている画像を保存するキャプチャ画像保存、自動的に保存するクイックセーブがある。
12. 停止するには、加速電圧の遮断を行う必要がある。まず、処理中のすべてのウィンドウを閉じる。コン

トロールパネルの [ストップ] ボタンをクリックし、加速電圧を OFF にする。

定量分析

1. マイクロマイクロアンペア ($\mu\mu$) 計を鏡体側面に接続し、MODE を [OFF] から [MEAS.] に、POLARITY を [- (マイナス)] に、RANGE を [$\times 10^{-10}$] にする。
2. 加速電圧を [ON] にし、フィラメント電流を上げて SEM 像を出す。SEM 画像の調整を行う。
3. INCA の電源 (パソコン台にある) を入れる。コンピュータが立ち上がるので、INCA プログラムを起動する。
4. まず、電子顕微鏡設定を行う。適当な試料にビームを当て X 線収集を開始する。ここで、入力計数率、収集計数率、デッドタイムなどを確認する。入力計数率は検出器に入射した X 線カウント数であり、収集計数率は計測した X 線カウント数である。また、デッドタイムは入射した X 線カウント数に対する計測できなかった X 線カウント数の割合を表している。
5. 定量最適化を行う。最適化試料として Co が用意されているが、純金属の Ni も用意しており、試料とともに試料室に入れる場合は Ni を試料台に貼り付けておくと便利である。最適化試料に X 線を照射し、X 線収集を始める。X 線収集が終わったら、登録しておく。
6. 鉍物スタンダードの標準試料のファラデーカップを SEM の視野中心にもってくる。フォーカッシングを慎重に行う。
7. 視野全体がカップの中に含まれるまで拡大を続ける。
8. マイクロマイクロアンペア ($\mu\mu$) 計で照射電流が 0.9 nA になるように、プローブ電流を調整する。
9. 測定する試料の SEM 像を出し、フォーカッシングを慎重に行う。
10. 視野をスタンダード登録した標準試料と同じ倍率まで拡大する。
11. INCA のアナライザボタンをクリックし、スペクトル収集の設定を行う。
12. 収集停止タブでライブタイムを設定する。
13. スペクトルの各種条件タブでプロセスタイムを 5 に設定する。プロセスタイムは数字が大きいほどエネルギー分解能が高くなるが、計数率が低くなる性質がある。
14. X 線収集を開始する。設定したライブタイムで測定は自動的に終了する。
15. フローチャートから定性ウィンドウを開き、測定する元素を選択する。周期律表の元素をクリックすると元素ラインマーカーが表示されるので、必要によって元素の追加、削除を行う。
16. フローチャートから定量設定ウィンドウを開き、必要な設定を行う。オプションですべての元素を選択。定量結果のノーマライズはチェックしない。
17. フローチャートから定量ウィンドウを開くと結果が表示される。
18. ポイント & ID ナビゲータを使用して分析することも可能である。操作方法はアナライザとほぼ同じであるが、予め分析範囲の画像を取り込んでおき、ポイントを指定することで連続的な分析が可能である。しかしながら、検出器までの距離に応じて、X 線強度が変化するため、値をノーマライズしない限りはアナライザでの分析を使用した方が良い。

INCA によるスタンダードの登録

1. 定量分析の方法に基づいて、鉍物スタンダードの標準試料の X 線強度をとる。
2. フローチャートからスタンダードを選択する。
3. スタンダードに使用するスペクトルを選択する。
4. [新規スタンダード] ボタンをクリックする。
5. [元素追加] ボタンをクリックし、必要な元素と質量濃度値を入力する。
6. ラインからスタンダードに登録する線 ($K\alpha$ 線など) を選択する。
7. [スタンダード登録] ボタンをクリックする。[リストア] ボタンをクリックするとスタンダード情報がデフォルトに戻されてしまう。

INCA によるプロファイル最適化

1. 定量分析の方法に基づいて、鉍物スタンダードの標準試料の X 線強度をとる。
2. フローチャートから定量設定を選択し、[設定] ボタンをクリックする。
3. [プロファイル最適化] ボタンをクリックする。
4. プロファイル最適化に使用するスペクトルを選択する。
5. 必要な元素を一覧の中から選択し、[元素追加] ボタンをクリックする。
6. 最適化する元素を元素リスト上でクリックする。
7. 最適化に使用する X 線ラインを一覧の中から選択

し、[最適化フィット] ボタンをクリックする。

8. 最適化プロファイルの詳細画面が表示されるので、[OK] ボタンをクリックする。
9. 手順8の詳細画面上の値 (エネルギーシフトと分散値) が安定するまで、手順7～8を繰り返す。
10. [終了] ボタンをクリックする。

イオンスパッター (E-1010) の使い方

1. イオンスパッター本体の [MAIN VALVE] を [CLOSE] から [OPEN] にまわす。
2. 金属蒸着用チャンバーを外し、カーボン蒸着用チャンバーを取り付ける。
3. カーボン蒸着用チャンバーのフックを解除し、上部を外す。
4. ピンセットを使ってカーボン蒸着用のイオン源を慎重にセットする。その際、試料表面とイオン源の距離は50mmになるよう試料台を調節する。距離50mmでのカーボンの膜厚はおよそ30nmである。
5. チャンバーの上部を取り付け、フックで固定する。
6. [POWER] を [ON] にする。
7. 真空計が7 Pa (0.05 Torr) よりも低くなるまで待つ。
8. カーボン蒸着ユニットの [SUPPLY] を [ON] にする。
9. [CURRENT ADJUST] のつまみをまわして、20Aにする。真空度が低下した場合、しばらく電流を上げるのを止めて、真空度が上がってから徐々に電流を上げていく。
10. 電流を上げると同時にイオン源が発光し、蒸着が始まる。20Aでしばらく待つとイオン源が切れ、発光が止まる。
11. [CURRENT ADJUST] をまわして、0に戻す。
12. カーボン蒸着ユニットの [SUPPLY] を [OFF] にする。ただし、手順10の蒸着終了後、自動的に [OFF] になっている場合もある。
13. チャンバー内が冷却するまで15分ほど待つ。
14. [POWER] を [OFF] にして、真空を破る。
15. チャンバーを外して、試料を取り出す。
16. カーボン蒸着用のチャンバーやチャンバー底面はヘキ酸を用いて洗浄する。エタノールやアセトンでも

良いが、発火の危険性があるので使用を避ける。

17. 金属蒸着用のチャンバーを取り付け、[POWER] を [ON] にする。
18. 真空になったら、[MAIN VALVE] を [OPEN] から [CLOSE] にまわす。
19. [POWER] を [OFF] にして、終了する。

イオンスパッター (E-1010) によるカーボンイオン源の焼き出し

イオン源の不純物を取り除くために予め焼き出しを行う必要がある。以下にその方法を説明する。

1. イオンスパッター本体の [MAIN VALVE] を [CLOSE] から [OPEN] にまわす。
2. 金属蒸着用チャンバーを外し、カーボン蒸着用チャンバーを取り付ける。
3. カーボン蒸着用チャンバーのフックを解除し、上部を外す。
4. カーボン蒸着用のイオン源をセットする。一度に3本の焼き出しができる。
5. チャンバーの上部を取り付け、フックで固定する。
6. [POWER] を [ON] にする。
7. 真空計が7Pa (0.05 Torr) 程度でよい。
8. カーボン蒸着ユニットの [SUPPLY] を [ON] にする。
9. [CURRENT ADJUST] のつまみをまわして、15 Aにする。電流は3分後に自動で切れる。
10. [CURRENT ADJUST] をまわして、0に戻す。
11. カーボン蒸着ユニットの [SUPPLY] を [OFF] にする。
12. チャンバー内が冷却するまで15分ほど待つ。
13. [POWER] を [OFF] にして、真空を破る。
14. チャンバーを外して、焼き出したイオン源をピンセットを使って慎重に取り出す。
15. 金属蒸着用のチャンバーを取り付け、[POWER] を [ON] にする。
16. 真空になったら、[MAIN VALVE] を [OPEN] から [CLOSE] にまわす。
17. [POWER] を [OFF] にして、終了する。

Quantitative Chemical Analyses of Volcanic Glass Using a Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Detector and its Related Issue

KOGURE Takemi*, SHIMIZU Ryuichi*, and KAWANO Yoshinobu**

*Graduate School of Geo-environmental Science, Rissho University

**Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University

Abstract:

This paper presents analytical procedures to determine major elements of volcanic glass, using HITACHI High Technologies scanning electron microscopy (SEM : S-3400N) with Oxford Instruments energy dispersive spectroscopy (EDS : x-act) at Department of Environment Systems, Rissho University. The analytical condition of exposed electron beam is 15 kV accelerating voltage, 0.9 nA beam current, and 40 seconds acquisition live time. In results of duplicate measurements of standard obsidian, SiO₂ contents are about 2% higher than recommended value. Differences from recommended values are not occurred in other elements, such as Al₂O₃, FeO, CaO, Na₂O, and K₂O. Therefore, the analytic method can be used to compare volcanic glasses. The next step is to resolve the overestimation of SiO₂ contents.

Keywords: Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy, Volcanic Glass, Quantitative Chemical Analysis

