

[26]

氏 名 (本 籍)	た ぬま しげ お 夫 (埼玉県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 139 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 57 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Light Element Analysis by Electron Probe Microanalyzer (X線マイクロアナライザーによる軽元素の定量分析)
主 査	筑波大学教授 理学博士 長 島 弘 三
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 長 生
副 査	筑波大学教授 理学博士 日 高 人 才
副 査	筑波大学助教授 理学博士 杉 谷 嘉 則

論 文 の 要 旨

微小領域の定量分析法として、現在最も確立された方法は、X線マイクロアナライザーによる方法である。ところがX線マイクロアナライザー法は、軽元素、特に第2周期に属するホウ素、炭素、酸素、フッ素に対しては、その実用上の重要性にも拘らず、適用が極めて困難であった。その理由は、それらの元素の発するX線の波長が長いこと、(1)適当な面間隔を有する分光結晶を得にくいこと、(2)吸収効果が極めて大きいこと、の二つであった。(1)については種々の分光結晶が開発され、測定可能となってきた。そこで(2)について、上記の諸元素のうちで、分析化学的に最も重要である酸素を対象とし、吸収補正式の確立、即ち定量法の開発をめざしたのが本研究である。

研究方法としては、従来用いられてきた吸収補正式、即ちPhilibertの発生関数モデルから導かれたsimple Philibert, full Philibert, Yakowitz—Heinrichの式を酸素化合物中の酸素の定量に適用し、比較検討すること、最適励起電圧を求めることから始めた。そして、通常元素に適用しうる上記の補正式を用いても、分析の精度が上らないのは、発生関数モデルが実際と合わないためであると結論に達し、新しいモデルの導入により、よい精度の定量を可能にした。

本研究は6章からなる。第1章は序論で、第2章は、 LnNbO_4 (Ln: 希土類元素), Ca, Sr, Baの硫酸塩, MgO , TiO_2 等の二成分系酸化物, 数種のケイ酸塩の酸素の従来の吸収補正式を用いた定量分析検討結果であって、無機化合物中の酸素の定量のための最適励起電圧は10~15 KVであることを見出した。上記の3式中ではfull Philibert式がやや良い結果を与えた。(RMS誤差: ケイ酸塩

5.2%, LnNbO₄5.2%, 硫酸塩 14.8%, 二成分系酸化物 9.8%)。これは同式中の表面附近の X 線の発生を示す項の寄与によると結論された。硫酸塩の酸素の分析精度は、上記のように良くないが、硫黄の分析精度は RMS 誤差 3.3% (simple Philibert) で極めて良く、両元素の発生関数、吸収効果の違いによることがよく分る。

このように軽元素の定量には、新しい吸収補正式が必要であり、第 3 章でそれが検討された。ふつうの元素の EPMA 分析では、吸収は 20% 以下であるのに対し、軽元素の分析では 50~90% 起る領域が重要である。このような領域では Philibert の式は正しい結果を与えない。それは、その式の基礎となる発生関数が式の有効性を決定し、Philibert のモデルが実際と異っているためである。

発生関数を求めるには 2 法がある。一つはトレーサー法と呼ばれる実験的方法であり、もう一つはモンテカルロ法と呼ばれる理論的方法である。両者に基づいて二つの新しい吸収補正式、I 式、II 式を提案し、実際試料に応用した。I 式はモンテカルロ法によって求められた発生関数に最も似ているガウス発生関数より導かれたものであり、II 式は実験的に求められた発生関数を組みこんだものである。

この二つの式の有効性を検証するために、二成分系合金に応用した。その結果 RMS 誤差は I : 5.66%, II : 5.46% となり、simple Philibert : 6.16%, full Philibert : 8.33% より精度がよく、提案した補正法が軽元素以外の定量にも用いることが分った。酸素分析にもこの 2 式はよい定量値を与えた。(RMS 誤差 : I 5.6%, II 5.0%, simple Philibert 9.6%, full Philibert 8.5%, データ数 160)。この誤差は十分実用分析にたえることを示すものである。

第 5 章は新しい補正式 (II 式) を用いた含水鉱物の分析であって、全酸素の定量値から金属成分に当量の酸素を差引く方法により、精度よく、水を定量しうることを報告している。第 6 章は結論である。

審 査 の 要 旨

EPMA は、微小部分の分析法として、現在広く実用化されている機器であるが、軽元素の定量は極めて困難とされてきた。その原因である吸収補正に取り組み、新しい極めて信頼性の高い吸収補正式を造り上げた本論文は、電子線、X 線と物質の相互作用という基礎的観点からも、実用性の観点からも価値の高いものである。本論文では、対象は酸素に限られているが、著者の提案した補正式の使用により、他の軽元素の定量も可能となり、冶金学、鉱物学、ニューセラミクス製造等に貢献することと思われる。また含水鉱物の EPMA 分析は、従来、問題の多かった分野であるが、それが巧みに解決されたことからみても、提案された補正式の有効性を知ることができよう。

よって、著者は、理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。