

7. 鉱物の同定（Ⅲ）

・電子線を使った機器分析

電子線を使用した電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）は有名ですが、これは小さなものを拡大するのには最もポピュラーな装置となっています。高分解能で最新鋭の機種では原子の結合の様子までも見るすることができます。

このSEMを用いてもXRFと同様に元素の分析が可能です。X線を用いる代わりに電子線を鉱物に照射させるのです。電子線によって、物質からX線（特性X線）が出てきますので、これを検出します。この装置は電子線を照射させるため、金や炭素などを蒸着させて導電性をもたせる必要があります。しかし、最近ではこのような面倒な蒸着を必要としないタイプのSEMも登場してきました。SEMを二重構造にして、ほとんど大気中で測定できるようにしたタイプと、電子線の加速電圧を低く抑えたタイプです。

電子線を数ミクロン程度までの極めて微小な面積の元素分析が可能な装置、いわゆるEPMA（XMA）と呼ばれているものは広く利用されています。このEPMAについて次に説明します。

（Ⅰ）X線マイクロアナライザー（Electron probe X-ray MicroAnalyser (EPMA, XMA)

EPMAと呼ばれる装置は、電子線を試料表面に照射し、その領域から発生する特性X線を分析することで、構成元素の種類、含有量を測定する機器であり、走査型電子顕微鏡（SEM）の機能を有しており、試料を観察しながら目的の場所を選び、直径1～数10 μm の範囲をピンポイントで分析できます。

（1）特性X線の発生

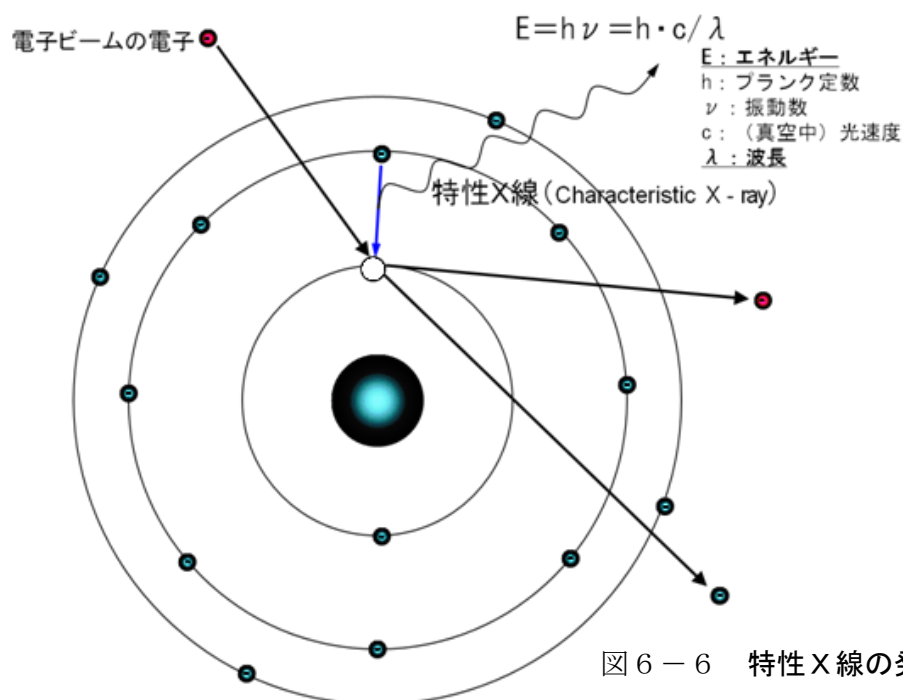


図6-6 特性X線の発生

(2) 試料に照射された電子線によって発生した元素固有の特性X線を利用する。

図6-6のように電子線の電子が試料を構成する元素の軌道電子を弾き出し、その空隙を埋めるために外殻電子が内側の軌道に遷移する際に両者のエネルギー差をX線として放出します。このX線が特性X線（Charctaristic X-ray）です。軌道電子のエネルギー準位は元素固有であり、その差分として放出されるX線も元素固有のエネルギー（波長）を持ちます。この特性X線を計測分析すれば試料を構成する元素を特定でき（定性分析）、元素の含有量が決定できる（定量分析）ことになります。

（Ⅱ）特性X線の種類

一番内側のK殻に遷移して発生する特性X線をK線（ $K\alpha$ 、 $K\beta$ ）と呼び、同様にL殻、M殻に遷移して発生するX線をそれぞれL線（ $L\alpha$ 、 $L\beta$ 、・・・）、M線（ $M\alpha$ 、 $M\beta$ ・・・）と呼ばれます。K線には $K\alpha$ （ $K\alpha_1+K\alpha_2$ ）線、 $K\beta$ 線があり、 $K\alpha$ 線は $K\beta$ 線に比べX線強度が大きいのが特徴です。

岩石を構成する主要10元素Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Feでは通常K線を、原子番号の大きい元素、例えばAgやAuはL線やM線を利用します。特性X線のエネルギーは同じ系列（例えばK系列）では原子番号が増えるに伴って大きくなります。一方、波長は短くなります。

表6-1に挙げた特性X線のうち、エネルギーの近接した $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ は分離せず一つのスペクトルとして現れます。波長分散型分光系に比べエネルギー分解能の劣るエネルギー分散型分光系ではSi以下の原子番号の元素は $K\alpha$ と $K\beta$ も分離できません。

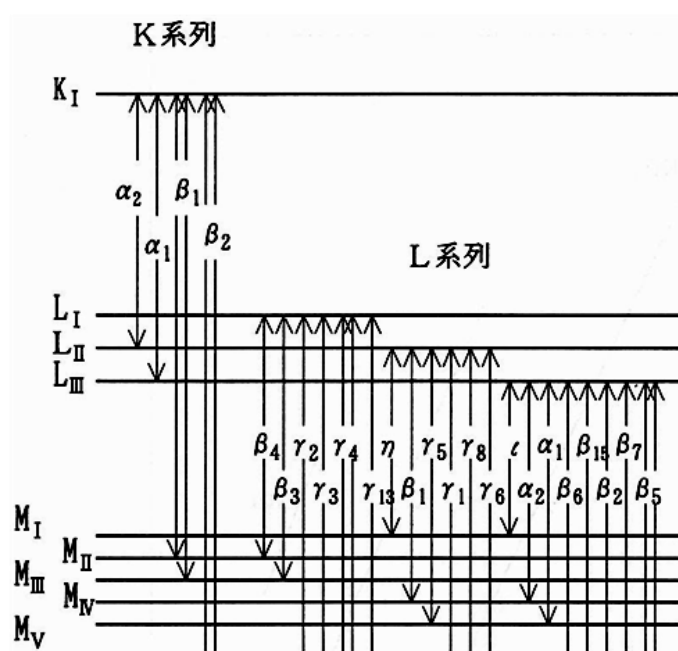


図6-7 特性X線の種類

表 6－1 特性X線（K線）の波長とエネルギー

X線		K α_1		K α_2		K β_1	
		$\lambda(\text{\AA})$	E(keV)	$\lambda(\text{\AA})$	E(keV)	$\lambda(\text{\AA})$	E(keV)
11	Na	11.9101	1.0410	—	—	11.575	1.0711
12	Mg	9.8900	1.25360	—	—	9.521	1.3022
13	Al	8.33934	1.48670	8.34173	1.48627	7.96	1.5574
14	Si	7.12542	1.73998	7.12791	1.73938	6.753	1.8359
15	P	6.157	2.0137	6.160	2.0127	5.796	2.139
16	S	5.37216	2.30784	5.37496	2.30784	5.0316	2.464
17	Cl	4.7278	2.62239	4.7307	2.62078	4.4034	2.8156
18	Ar	4.1918	2.9577	4.1918	2.9577	3.886	3.1905
19	K	3.7414	3.3138	3.7445	3.3111	3.4539	3.5896
20	Ca	3.35839	3.69168	3.36166	3.68809	3.0897	4.0127
21	Sc	3.0309	4.0906	3.0342	4.0861	2.7796	4.4605
22	Ti	2.74851	4.51084	2.75216	4.50486	2.51391	4.93181
23	V	2.50356	4.9522	2.50738	4.94464	2.2844	5.42729
24	Cr	2.2897	5.41472	2.293606	5.40551	2.08487	5.94671
25	Mn	2.10182	5.89875	2.10578	5.88765	1.91021	6.49045
26	Fe	1.936042	6.40384	1.93998	6.39084	1.75661	7.05798
27	Co	1.788965	6.93032	1.79285	6.9153	1.62079	7.64943
28	Ni	1.65791	7.47815	1.661747	7.46089	1.500135	8.26466
29	Cu	1.540562	8.04778	1.54439	8.02783	1.392218	8.90529

（Ⅲ）装 置

EPMA装置は電子銃、各種レンズ、検出器、真空系装置など、SEMと同様な装置構成にX線検出器、光学顕微鏡などが付加されています。（図6－8）

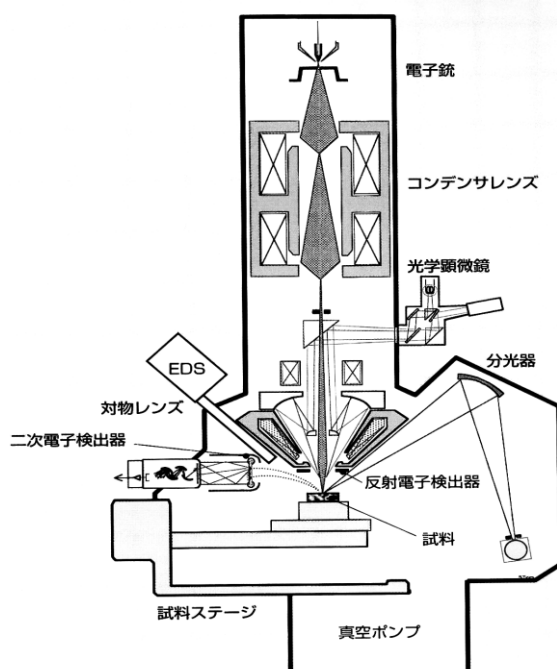


図 6－8 EPMA 装置の構成
（制御・分析・表示部以外）

EPMAのX線分析法は分光系の構造の違いにより、エネルギー分散（Energy Dispersive X-ray Spectrometry）と波長分散型（Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry）に分類します。

両者の違いは主に分光器の相違であり、エネルギー分散型はエネルギー分散型X線分光器（EDS：Energy Dispersive X-ray Spectrometer）、波長分散型は波長分散型X線分光器（WDS：Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer）が装備されています。

次に各装置についてその原理、構造を示します。

（１）エネルギー分散型X線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectrometry）

EDSでは半導体検出器により広いエネルギー範囲の特性X線のスペクトルを同時に測定できるので、迅速な多元素同時測定が可能です。

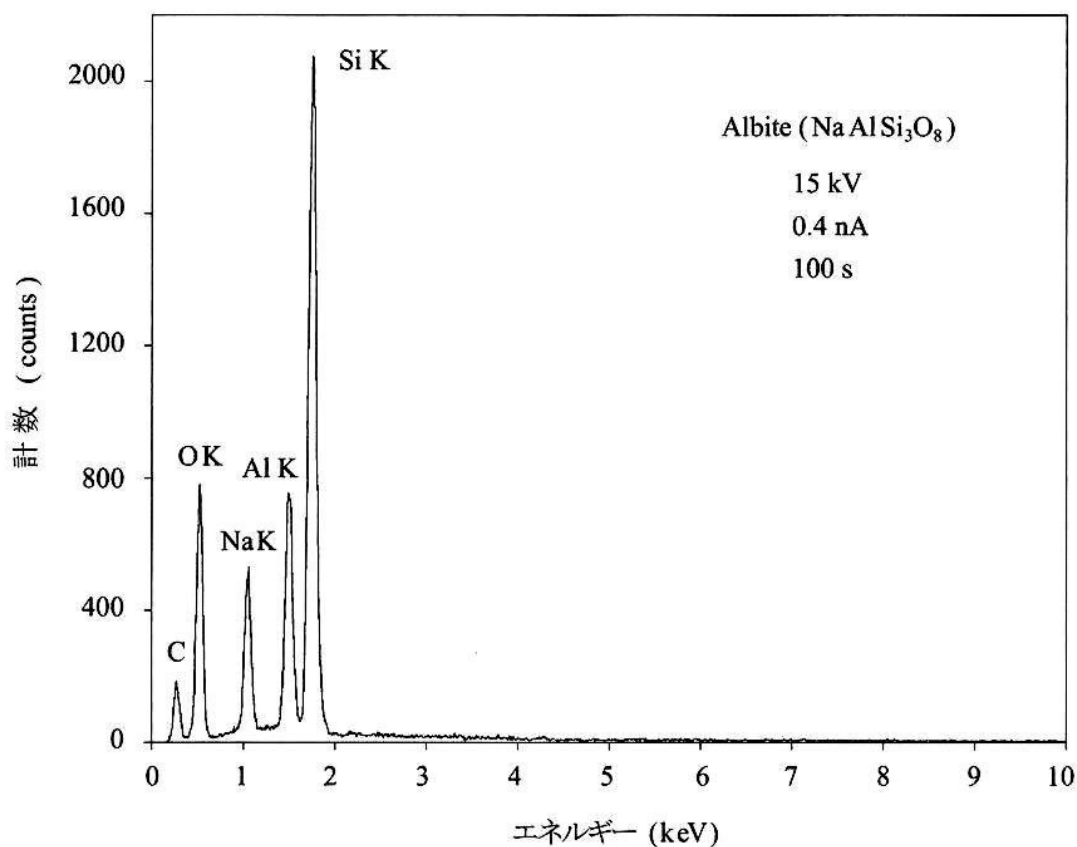


図6-9 斜長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) のスペクトル

（２）波長分散型X線分光法（Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry）

WDSでは発生したX線を分光器の分光結晶を用いてブラッグの条件（ $2d\sin\theta = n\lambda$ ）に合った波長のX線のみ分光して比例計数管などのX線検出器で計測します。比例計数管は、入射したX線が、計数管内の不活性ガスをイオン化し、この時生成されるイオン対の数を計測します。電子は電極に集められ、電気パルスとして出力されます。この信号はプリアンプとアンプと呼ばれる装置で増幅され、単一チャンネル波高分析器（SCA：Single-Channel pulse height Analyzer）によって選別されることでデータ化されます。

・その他の分析機器

(1) SXM 走査型X線分析顕微鏡

回転放物面体X線導管を開発し、微小部分にX線を照射させて分析。前述のXRFで8ミクロンの微小な部分を測定できるようにしたものです。さらに透過X線像も見られるようになっていきます。

(2) ESCAあるいはXPS 光電子分光分析

特性X線を試料に照射させ、その時試料から放出される光電子のエネルギーを測定します。これによって原子の結合状態が分かるもので、しかも非破壊の状態で微量な試料の分析ができます。かつて、ブルー・サファイアを計測したところ、鉄が2価と3価の中間的な状態を確認することができました。これにより青色の原因は、2価と3価の電荷移動ということが分かりました。

(3) PIXE イオンビーム励起X線分析

高いエネルギーのイオンを試料に照射させ、試料原子の内殻電子を電離させた結果生じた空孔を埋める特性X線を測定します。元素の種類と濃度を知ることができます。EPMAより感度が高いのが特徴です。

(4) ICP-MS 誘導結合プラズマ質量分析

高周波数の電流を利用し、高電圧と高周波数の磁場により、誘導結合プラズマを発生させて試料をイオン化させ、そのイオンを計測することで元素の同定・定量を行う方法。試料を微細な霧状にしなければなりません。超高感度で多くの元素が同時に分析できます。レーザーを照射させイオン化させて分析する、LA-ICP-MSと呼ばれる装置もあり、EPMAでは検出できない軽元素のベリリウムやリチウムが検出できます。

(5) AA 原子吸光分光分析

溶液中の元素をppm近くまで検出できます。大変オーソドックスな分析機器ですが、溶液として試料を溶かさなければなりません。従って、このような分析手法は宝石には向きません。

(6) STM 走査型トンネル顕微鏡

トンネル効果を利用したもので、探針と呼ばれる極めて先の尖った針を試料表面に近付けることによって、電流の僅かな変化を調べるもの。この変化を解析すると極めて微細な表面状態が分かります。真珠表面を分析した例がありますが、アラゴナイトの綺麗な結晶が観察されています。

(7) ESR 電子スピン共鳴分析

元素の電荷数が分かります。NMR（核磁気共鳴分析）もこの分析手法の一つで、固体試料の原子排列や電子構造が分かります。最近ではこのESRによって年代測定にも利用されています。

(8) IR 赤外分析

赤外線を吸収する水などの分析には威力を発揮する。FT-IR（フーリエ変換型赤外分析）と呼ばれる装置が、現在最も普及しており、短時間で感度の良い測定結果が得られます。有機物の分析には欠かすことのできない分析手法です。宝石に樹脂を浸透させたりする処理

の鑑別に広く利用されています。

(9) Raman ラマン分析

物質に光を当てた時に見られる散乱光で、インドのラマンが発見したもので、ダイヤモンドの研究や内包物の同定に使われています。現在では、測定結果のデータベース化が行われています。

以上の他にも様々な分析装置が使われています。

7 章のまとめ：

鉱物の同定

・未知な鉱物を同定するためには、X 線回折分析により調べることが広く行われています。その分析結果が、これまで報告されていない場合は、新鉱物の可能性があります。

新鉱物の申請には、X線回折値と共に化学組成を求めることが必要です。そのため、近年では、（ ① ）により化学組成を求めることが行われています。しかし、この（ ① ）では水素やリチウムなどのような軽元素は分析できません。そのため（ ② ）や（ ③ ）などのような別な種類の機器分析を併用することがあります。

上記の括弧内の①～③に入れる語句は？

① = ()

② = ()

③ = ()