

Electron Probe Microanalyser による 硫化鉱物の定量分析に関する基礎的研究 (V)

荻木 浅彦*・島 敏史*・北風 嵐*

Fundamental Study on the Quantitative Analysis of Sulfide Minerals by Electron Probe Microanalyser (V)

Asahiko SUGAKI, Hiromi SHIMA and Arashi KITAKAZE

Abstract

In the calibration curve method of the quantitative analysis with EPMA, a calibration curve is generally made by plotting the measured relative X-ray intensity K to the weight fraction of composition C . Ziebold and Ogilvie found empirically that a plot of C/K against C is approximate linear in the binary alloy system and its straight line function is written $C_{AB}^A/K_{AB}^A = \alpha_{AB}^A + (1 - \alpha_{AB}^A) C_{AB}^A$. Then, some experiments to determine whether this function is also applicable in the case of sulfide system have been carried out. It was shown that a plot of C/K against C makes also simple straight line in the experiments on the three binary systems of $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$, $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$, and $\text{Cu}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$. The fact suggests the possibility that the method using empirical correction factor developed by Bence and Albee on silicate is useful on sulfide as well.

1. 緒 言

普通 EPMA による定量分析においては、大きくわけて次の 2 種類の方法のいずれかを用いて未知試料の化学組成が求められている。すなわち、(1)標準試料と分析試料の分析対象元素の相対 X 線強度比を求め、原子番号効果、吸収効果および蛍光効果に対する補正計算を行なう方法、(2)既知組成のいくつかの標準試料を用いて検量線を求め、これを用いて分析を行なう方法の 2 種類である。これらのうち(1)の補正計算については Sweatman and Long¹⁾, Springer²⁾, Birks³⁾, Smith and Rucklidge⁴⁾ などをはじめ多くの研究者により議論され、検討が加えられてきている。また(2)の検量線による方法については Ziebold and Ogilvie⁵⁾、Bence and Albee⁷⁾, Albee and Ray⁸⁾ らにより議論されてきている。

筆者らはここ数年、EPMA を用いて天然産硫化鉱物、あるいは合成硫化鉱物の定量分析に関して、上記(1)の補正計算による方法および(2)の検量線を用いる方法の両者を吟味するために正確な化学組成の知られている合成硫化鉱物を分析試料として、一連の検討を行

なってきた。これらの結果については、すでに本研究報告に 4 報⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾ にわたって報告してきた。これらの報告で、上記(2)の検量線を用いる方法がとくに硫化鉱物に対してはかなりよい分析結果を比較的容易に与えることを指摘してきた。しかし、これまでに用いた検量線はすべて X 線強度と濃度との関係を直接求めたものであり、これらの検量線は Fig. 1 および第 1 報 Fig. 4 および 5 に示すように、比較的なめらかな曲線となっている。これらの検量線を新たに求めるためには多くの化学組成既知の標準試料を必要とする。とくに 4 成分あるいは、それ以上の多成分系鉱物の分析を行なうためには、すべての分析対象元素を含む標準試料を必要とし、それぞれの元素に対する検量線を求めることが必要となり、実際上非常に困難である。

一方 Ziebold and Ogilvie⁵⁾ は多くの 2 成分合金系に対する検量線を検討し、Fig. 1 に示されているような曲線について、真濃度と相対強度の比と真濃度とは簡単な直線の関係にあることを示した。いまこれまで筆者らの求めてきた硫化鉱物系の検量線に対しても、彼らの経験的な直線関係が成立するとすれば、検量線

を求めるための標準試料の数も少くすみ、検量線法による硫化鉱物の定量分析はより容易かつ精度のいいものになるであろう。今回の実験の目的はまず第一に実際の硫化鉱物における測定値が、彼らの直線の式にのるかどうかを検討することにある。

Ziebold and Ogilvie は直線の式に α -factor なる係数を導入し、この値の知られた 2 成分合金系の試料の化学組成は相対強度が求められると容易にえられることを示した。さらに彼らは 3 成分あるいは、それ以上の多成分系合金にも、この方法が適用できる可能性を指摘した。その後、Bence and Albee⁷⁾ および Albee and Ray⁸⁾ は、この方法が酸化物、珪酸塩、炭酸塩、磷酸塩および硫酸塩などの鉱物にも適用できることを知り、上記(1)の補正計算の方法より簡単な計算で、しかも同程度、あるいはそれ以上高い精度の分析結果がえられることを示した。

しかしながら、現在まで上記の Ziebold and Ogilvie の示した式を硫化鉱物の定量分析に適用した例はほとんどなく、これを検討してみる必要があった。現在すべての硫化鉱物系について検討中であるが、これまで $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ 系および $\text{Cu}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$ 系に属する硫化鉱物について、ある程度の結果をえたので報告する。

2. 検量線

Ziebold and Ogilvie の示した検量線に対する直線式は次のようである。

$$C_{AB}^A/K_{AB}^A = \alpha_{AB}^A + (1 - \alpha_{AB}^A)C_{AB}^A \quad (1)$$

ここで、 C_{AB}^A は A-B 合金の A 元素の濃度を、 α_{AB}^A は A 元素の A-B 合金系における補正係数 (α -factor) を示し、相対強度 K_{AB}^A は次式で示される。

$$K_{AB}^A = I_{AB}^A/I_{100}^A \quad (2)$$

ここで I_{AB}^A は A-B 合金の A-X 線の強度を、 I_{100}^A は純金属 A の A-X 線強度を示す。(1)式の α -factor は A-B 2 成分系中のいくつかの C_{AB}^A が知られた合金について、 K_{AB}^A が測定されれば、 C_{AB}^A/K_{AB}^A と C_{AB}^A との図を描き、求めた直線を $C_{AB}^A = 0$ に外挿することにより求められる。

さらに彼らは 3 成分合金にも上記(1)式の検量線を利用し、A-B-C 3 成分系のうち、A-B および A-C 2 成分系で(1)式の直線関係が成立すれば、3 成分系において次式が成立することを示した。

$$C_{ABC}^A/K_{ABC}^A = \alpha_{ABC}^A + (1 - \alpha_{ABC}^A)C_{ABC}^A \quad (3)$$

ここで α_{ABC}^A は

$$\alpha_{ABC}^A = \frac{\alpha_{AB}^A C_{ABC}^B + \alpha_{AC}^A C_{ABC}^C}{C_{ABC}^B + C_{ABC}^C} \quad (4)$$

なる式で示される。(3)式は(1)式と同様と真濃度 (C_{ABC}^A) と相対強度 (K_{ABC}^A) との比は真濃度と直線関係にあることを示し、 α_{ABC}^A は α_{AB}^A および α_{AC}^A が知られておれば、A 元素と共存する B, C の濃度から求められる。

硫化鉱物を EPMA で分析する場合、標準物質として純金属でなく簡単な組成の硫化物を用いて行なうのが望ましい結果を与えることは前報で述べた。また本研究で行なった分析は 3 成分系中のうち AC-BC join について行なったもので、この場合標準試料として端成分硫化物を用いた方がよい。標準物質として純金属でなく A-B 2 成分系化合物を用いた場合(3)式をそのまま適用できないので以下のように(3)式を展開した。(1)および(2)式より

$$C_{WS}^A / \{\alpha_{AB}^A + (1 - \alpha_{AB}^A)C_{WS}^A\} = K_{WS}^A = I_{WS}^A/I_{100}^A \quad (5)$$

ここで ws はいま用いた 2 成分の標準物質を示す。(5)式中 $\alpha_{AB}^A + (1 - \alpha_{AB}^A)C_{WS}^A = k^A$ とすれば次式のように簡単な式で示される。

$$C_{WS}^A/k^A = I_{WS}^A/I_{100}^A \quad (6)$$

また(2)式および(3)式より 3 成分系について次式が導かれる。

$$C_{ABC}^A / \{\alpha_{ABC}^A + (1 - \alpha_{ABC}^A)C_{ABC}^A\} = K_{ABC}^A = I_{ABC}^A/I_{100}^A \quad (7)$$

(7)式を(6)式で割ると(8)式となる。

$$\frac{C_{ABC}^A \cdot k^A}{C_{WS}^A \times \{\alpha_{ABC}^A + (1 - \alpha_{ABC}^A)C_{ABC}^A\}} = \frac{I_{ABC}^A}{I_{WS}^A} \quad (8)$$

ここで標準物質と分析試料の X 線強度比に標準試料の分析元素濃度を乗じた値、すなわち対純物質相対強度を K_{100}^A とすれば、 K_{100}^A は

$$K_{100}^A = I_{ABC}^A \cdot C_{WS}^A / I_{WS}^A \quad (9)$$

の式で示される。(9)式を(8)式に代入すると(8)式は次式のようになる。

$$C_{ABC}^A/K_{100}^A = \{\alpha_{ABC}^A + (1 - \alpha_{ABC}^A)C_{ABC}^A\}/k^A \quad (10)$$

(3)式が成り立つとき、標準物質に純金属でなく、2 成分系の化合物を用いた場合にも(10)式の直線関係が成り立つ。実際の硫化鉱物系において、上記(10)式が成り立

っているか否かについて検討した。

3. 分析装置および分析試料

EPMA の分析に用いた装置は、これまで報告したと同じ日立微小部 X 線分析装置 XMA-5 型であり、測定条件は第 2 報第 1 表に示したと同様で、加速電圧 20 kV, 試料電流 0.020 μ A (CuFeS₂ 上), X 線取り出し角 38° であり、測定 X 線および分光結晶は Cu-K α , Bi-La, Pb-La : LiF, S-K α , Sb-La : ADP である。

検量線作成用試料としてはあらかじめ正確に秤量した金属および硫黄から乾式法で合成した単純硫化鉍物、およびそれらの合成単純硫化鉍物を用いて同様に合成した 3 成分鉍物を用いた。それらは Bi₂S₃-Sb₂S₃ 系 3 種, PbS-Sb₂S₃ 系 2 種, Cu₂S-Bi₂S₃ 系 3 種の合計 8 種の硫化鉍物である。これらの測定試料の化学式および化学組成を Table 1 に示している。

4. 測定結果

測定は Table 1 に示した Bi₂S₃-Sb₂S₃ 系, PbS-

Sb₂S₃ 系および Cu₂S-Bi₂S₃ 系合成硫化鉍物について行なった。

4.1 Bi₂S₃-Sb₂S₃ 系について

Bi-Sb-S 3 成分系中連続固溶体¹³⁾¹⁴⁾を形成する Bi₂S₃-Sb₂S₃ join 上の合成硫化鉍物 Bi₁₄Sb₆S₃₀, Bi_{11.4}Sb_{8.6}S₃₀ および Bi₅Sb₁₅S₃₀ の中間固溶体 3 種, 端成分硫化鉍物 Bi₂S₃ および Sb₂S₃ の合計 5 試料について測定した。測定は上記した条件で各試料につき 5 点測定し、各点では 10 秒の計数を 5 回行なった。これらの計数値のおののにつき不感時間およびバックグラウンドの補正を行なった。標準物質に Bi に対し Bi₂S₃ を, Sb および S に対し Sb₂S₃ を用いて上記(9)式に従って相対強度 (K) を求めた。これらの結果を Table 2 中欄に真濃度 (C) と比較して示している。前報までの検量線の表現と同様な相対強度 (K) と真濃度 (C) との関係を図示すれば Fig. 1 の Bi, Sb, および S のようになり、なめらかな曲線で表わされる。これら K

Table 1 Chemical composition of standard samples used by analysis of EPMA

Standard Samples	Chemical composition (wt%)				
	Cu	Pb	Bi	Sb	S
Bi ₂ S ₃	—	—	81.29	—	18.71
Sb ₂ S ₃	—	—	—	71.69	28.31
PbS	—	86.60	—	—	13.40
Cu ₂ S	79.85	—	—	—	20.15
Bi ₁₄ Sb ₆ S ₃₀	—	—	63.35	15.82	20.83
Bi _{11.4} Sb _{8.6} S ₃₀	—	—	54.11	23.97	21.92
Bi ₅ Sb ₁₅ S ₃₀	—	—	27.26	47.65	25.09
Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	—	55.23	—	25.97	18.80
Pb ₁₁ Sb ₂₈ S ₅₃	—	30.85	—	46.15	23.00
Cu ₃ BiS ₃	34.85	—	42.15	—	19.40
Cu ₂₄ Bi ₂₆ S ₅₁	17.75	—	62.43	—	19.02
CuBi ₃ S ₅	7.47	—	73.69	—	18.84

Table 2 Experimental data for Bi₂S₃-Sb₂S₃ system

Standard Samples	Weight fraction (C)			Relative intensity (K)			C/K		
	Bi	Sb	S	Bi	Sb	S	Bi	Sb	S
Bi ₂ S ₃	0.8129	—	0.1871	0.8129	—	0.2143	1.0000	—	0.8731
Bi ₁₄ Sb ₆ S ₃₀	0.6335	0.1582	0.2083	0.6153	0.1290	0.2285	1.0296	1.2264	0.9116
Bi _{11.4} Sb _{8.6} S ₃₀	0.5411	0.2397	0.2192	0.5206	0.2010	0.2257	1.0393	1.1925	0.9300
Bi ₅ Sb ₁₅ S ₃₀	0.2726	0.4765	0.2509	0.2554	0.4338	0.2624	1.0673	1.0984	0.9562
Sb ₂ S ₃	—	0.7169	0.2831	—	0.7169	0.2831	—	1.0000	1.0000

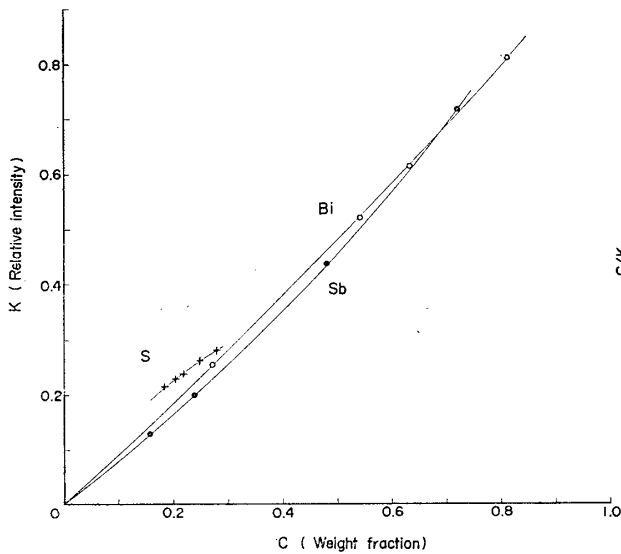


Fig. 1 The calibration curves for Bi, Sb and S for $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system

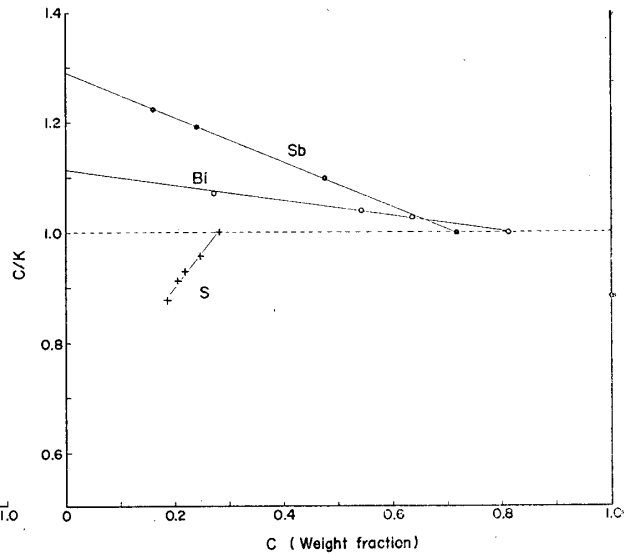


Fig. 2 The calibration curves for C/K vs C for $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system

および C の値より C/K の値を計算し (第 1 表右欄) 真濃度 (C) を横軸に, 真濃度と相対強度 (K) との比 (C/K) を縦軸にとって, C/K と C との関係を図示すれば Fig. 2 のようになる. 図から明らかなように Bi の測定値は標準試料の Bi_2S_3 に相当する $C = 0.8129$, $C/K = 1$ の点にはじまり $C = 0$ で $C/K = 1.11$ を通る直線によく一致する. 同様に Sb については標準試料 Sb_2S_3 に相当する $C = 0.7169$, $C/K = 1$ の点と $C = 0$, $C/K = 1.29$ を結ぶ直線に一致している. S についても全く同様な直線のあることが知られる. これらのことから Bi, Sb および S 各々の元素について (10) 式 $C/K = \{\alpha + (1 - \alpha)C\}/k$ の直線関係を満足することが知られる.

以上のように Fig. 1 のような曲線で示される検量線は C/K と C 図に表現すると直線で示され, 検量線は誤差の小さい直線の式で表わされるので, 分析試料の化学組成は比較的容易に, よい精度で求めることができる.

4・2 PbS-Sb₂S₃ 系について

Pb-Sb-S 3 成分系中 $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ 系 join 上の硫化鉱物 $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ および $\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{28}\text{S}_{53}$ と端成分硫化物 PbS, Sb_2S_3 の計 4 試料について $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 系と同様に測定した. 測定値からえられた結果は Table 3 のようであり, 相対強度は Pb に対し PbS, Sb に対し Sb_2S_3 , S に対し Sb_2S_3 を標準試料として求めた. これらの結果を上記 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 系の場合と同様に真濃度 (C) と相対強度 (K) との比 (C/K) と濃度 (C) の関係を図示すれば第 3 図の Pb, Sb および S のようである. 図から明らかなように各元素の測定値は, その元素の測定に用いた標準試料に対応する点にはじまる直線で示される. これらのことは $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 系と同様に (10) 式を満足させる結果である. また Fig. 3 の Sb に対する直線は Fig. 2 のそれとほぼ一致する結果となっているが, これは Sb および S と共存する元素が前者では Pb, 後者では Bi と原子番号が近いことによるものと考えられる.

Table 3 Experimental data for $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ system

Standard Samples	Weight fraction (C)			Relative intensity (K)			C/K		
	Pb	Sb	S	Pb	Sb	S	Pb	Sb	S
PbS	0.8660	—	0.1340	0.8660	—	0.1556	1.0000	—	0.8612
$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	0.5523	0.2597	0.1880	0.5225	0.2206	0.2091	1.0570	1.1772	0.8991
$\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{28}\text{S}_{53}$	0.3085	0.4615	0.2300	0.2813	0.4169	0.2385	1.0967	1.1070	0.9644
Sb_2S_3	—	0.7169	0.2831	—	0.7169	0.2831	—	1.0000	1.0000

Table 4 Experimental data for $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ system

Standard Samples	Weight fraction (C)			Relative intensity (K)			C/K		
	Cu	Bi	S	Cu	Bi	S	Cu	Bi	S
Cu_2S	0.7985	—	0.2015	0.7985	—	0.2015	1.0000	—	1.0000
Cu_3BiS_3	0.3485	0.4215	0.1940	0.4596	0.3030	0.2520	0.8366	1.3911	0.7698
$\text{Cu}_{24}\text{Bi}_{26}\text{S}_{51}$	0.1775	0.6243	0.1902	0.2258	0.6145	0.2881	0.7680	1.1720	0.6602
CuBi_3S_5	0.0747	0.7369	0.1884	0.1036	0.7103	0.3015	0.7210	1.0374	0.6249
Bi_2S_3	—	0.8129	0.1871	—	0.8129	0.3197	—	1.0000	0.5852

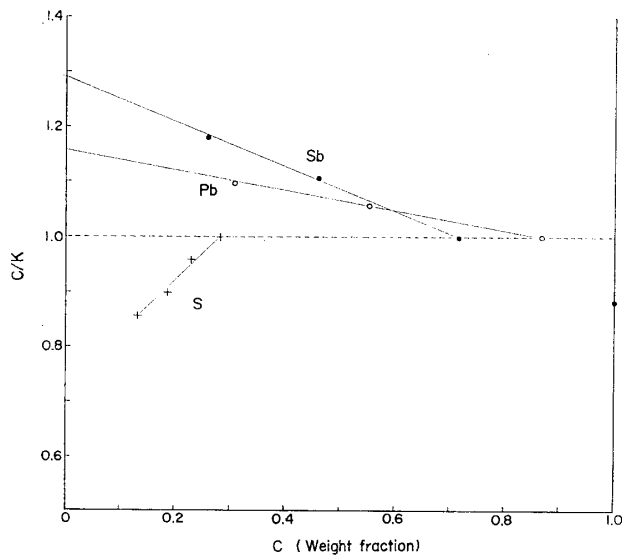


Fig. 3 The calibration curves for C/K vs C for $\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ system

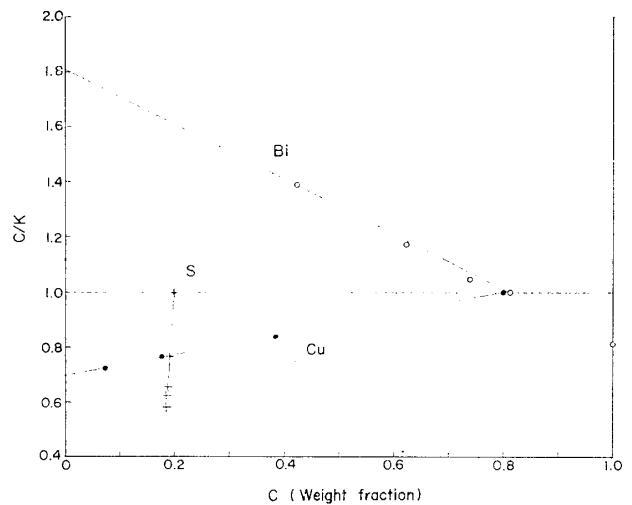


Fig. 4 The calibration curves for C/K vs C for $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ system

4.3 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ 系について

$\text{Cu}-\text{Bi}-\text{S}$ 3成分系中 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ join 上の Cu_2S , Cu_3BiS_3 , $\text{Cu}_{24}\text{Bi}_{26}\text{S}_{51}$, CuBi_3S_5 および Bi_2S_3 の計5試料について上記と同様に測定した。得られた測定値を基にして、 $\text{Cu} : \text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Bi} : \text{Bi}_2\text{S}_3$, $\text{S} : \text{Cu}_2\text{S}$ を標準試料として相対強度を求め、この結果を Table 4 に掲げている。これら C および K の値から C/K の値を計算し、相対強度と並べて表に示している。この C/K と C の値より上記と同様な図で Fig. 4 に表わしている。図において Bi は下向き、 Cu は上向きの直線となり、一方 S に対しては垂直に近い直線で示されているが、これは $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ 系において S の濃度の差が非常に小さい ($\Delta C = 0.014$) ことにもとづいている。このように Cu , Bi および S についての結果はほぼ直線上にあり(10)式を満足させる。

5. 要 約

EPMA を用いて硫化鉍物の定量分析を行なう際に

用いた検量線について、Ziebold and Ogilvie の示した検量線の式(1)および(3)式が適用できるか否かについて $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系, $\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系および $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ 系硫化鉍物について検討を行なった。結果を要約すれば次のようである。

- (1) $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系合成硫化鉍物より求めた Bi , Sb および S に対する検量線は、標準試料に Bi_2S_3 , Sb_2S_3 を用いた場合においても、真濃度 (C) と相対強度 (K) の比と真濃度との関係は直線的となり (Fig. 2), (3)式より導びいた(10)式を満足させる。
- (2) $\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系および $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ 系硫化鉍物より求めたそれぞれの元素に対する検量線は $C/K-C$ 図で示せば直線となり (Fig. 3, Fig. 4), (10)式を満足する。
- (3) 結局 Fig. 1 あるいは 1, 2 報で示したような曲線で示される検量線は $C/K-C$ 図で表わせば直線となり、簡単な直線の式で表わすことができる。このことは、Fig. 1 のような曲線の検量線を描くには少

なくとも数種の標準試料を必要とするに対し、直線の検量線の場合2ないし3種類(最低2種)のわずかな標準試料で十分検量線を求めることができる。

- (4) さらに未知試料の分析に際し、一度直線の式を求めておけば、相対強度を測定するのみでは簡単な計算により容易に、精度よく分析値をえることができる。
- (5) 今回の実験結果は広く珪酸塩および酸化鋳物などに対して用いられている Bence and Albee 法が硫化鋳物に対しても適用できる可能性を示しており、現在、Bence and Albee が珪酸塩および酸化鋳物などについて適用できる α -factor を求めたと同様に、一般の硫化鋳物の分析に適用できる α -factor について検討中であり、これについては後に報告する予定である。

参 考 文 献

- 1) T.R. Sweatman and J.V.P. Long: Jour. Petr., 10, 332 (1969)
- 2) G. Springer: Fortschr. Miner., 45, 163 (1967)
- 3) L.S. Birks: "Electron Probe Microanalysis" Interscience Pub., New York. (1968)
- 4) D.G.W. Smith and J.C. Rucklidge: "Advances in Geophysics" Vol. 16, Academic Press, New York (1973) p.58
- 5) T.O. Ziebold and R.E. Ogilvie: Anal. Chem., 35, 621 (1963)
- 6) T.O. Ziebold and R.E. Ogilvie: Anal. Chem., 36, 322 (1964)
- 7) A.E. Bence and A.L. Albee: Jour. Geol., 76, 382 (1968)
- 8) A.L. Albee and L. Ray: Anal. Chem., 42, 1408 (1970)
- 9) 萱木浅彦, 島敏史, 北風嵐: 山口大学工学部研究報告, 21, 209 (1970)
- 10) 萱木浅彦, 島敏史, 北風嵐: 山口大学工学部研究報告, 23, 103 (1972)
- 11) 萱木浅彦, 島敏史, 北風嵐: 山口大学工学部研究報告, 23, 173 (1972)
- 12) 萱木浅彦, 島敏史, 北風嵐: 山口大学工学部研究報告, 24, 39 (1973)
- 13) 萱木浅彦, 島敏史: 鋳物雑, 8, 196 (1966)
- 14) G. Springer: Canad. Miner., 10, 847 (1971)

(昭和48年12月15日受理)