

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

荻木 浅彦*・島 徹史*・北風 嵐*

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

Asahiko SUGAKI, Hiromi SHIMA and Arashi KITAKAZE

Abstract

Some comparative examinations on the accuracy of quantitative analysis of sulfide minerals have been carried out by means of the electron probe microanalyser. Detailed discussion on the method using the calibration curve which is adopted by us in general has been reported as the first report of this series. This report is the second one of the series and contains mainly discussions on the comparison of the analytical errors between two methods of using pure metal and sulfide minerals as standard samples. Several synthetic and natural sulfide minerals of the Cu-Fe-S, the Bi-Sb-S, and Cu-Bi-S systems were analysed and the results are corrected on effects of absorption, fluorescence and average atomic number by using a common equations. The results of analyses are shown in Tables 5, 6, 7, and 8 with relative errors to the theoretical values. As clearly shown in the tables, the analyses using a calibration curve method and/or using sulfide most minerals which have a similar composition to analysed specimens as standard sample could give the most accurate analytical data in the case of sulfide mineral analysis.

1. 緒 言

Electron probe microanalyser (以下 EPMA と略称する) による定量分析については、現在なお補正計算法その他にいくつかの問題があるとはいえ、基礎理論、方法などはおよそ固りつつあり、有効な研究手段として広く用いられてきている。筆者らも、かねてより従事している天然産鉱石鉱物の研究、あるいは硫化鉱物の合成と相平衡研究において、ここ数年、その手段の一つとして EPMA を用い、鉱物とくに硫化鉱物の分析を行ってきた。しかし一般に硫化鉱物の EPMA による定量分析は、珪酸塩鉱物、酸化鉱物、あるいは合金などの分析に比べ、はるかに多くの問題をかかえているといえる。したがって種々の分析方法の細部にわたり比較検討をおこない、できるだけ早く硫化鉱物の定量分析に最も適した方法を確立する必要がある。筆者らは、このため化学組成のあらかじめわかっている合成および天然産硫化鉱物を用いて、その精度を検討する一連の実験を行ってきた。本報告は、

この一連の検討にたいする第2報である。

第1報¹⁾においては、EPMA による定量分析の基礎的な分析法、誤差、補正などについての検討、さらに既知濃度標準試料をいくつか用い検量線を作って分析する方法に関する検討を詳しく述べた。この検量線を用いる方法は、比較的簡単に分析値を得ることができ、またその分析精度も非常に満足すべき結果が与えられることが確かめられた。しかし天然産未知鉱物の分析の場合など、常にその未知鉱物の分析に適当な検量線を作り得るような標準試料を得ることは非常にむづかしい。また多くの元素を含む多成分の複雑な組成の硫化鉱物を分析するためには、種々の組成の非常に多数の標準試料が必要となる。現段階において、とくに良い標準試料の確保がむしろ EPMA 定量分析の隘路となっていることを思うとき、上述の検量線を用いる分析方法がいかに迅速かつ手軽で、精度がよいとはいえず万能でないことは明らかである。

ここに比較的小数の標準試料を用いることにより分

* 資源工学科

析を可能ならしめる方法, すなわち分析元素1つにつき1つの適当な標準試料を用い, それとの相対強度を求めて適当な補正計算を行いできるだけ真の組成値に近い値を求める方法の検討がなされねばならない。この場合, 補正計算方法そのものも勿論十分検討されねばならないが, まず問題になるのは標準試料の問題であろう。本報告では, 主としてこの標準試料に関する検討をとりあげ, いくつかの系の合成ならびに天然産硫化鉱物を1) 純金属を標準試料として用いる方法
2) 比較的単純な硫化物を標準試料として用いる方法
3) 分析試料に組成の近い硫化物を標準試料として用

いる三種類の方法にて分析を行い, 精度の吟味を行った。また一部の試料について, 検量線を用いて分析を行ない比較検討を試みた。

2. 装置および試料

2.1 分析装置

EPMA分析には日立微小部X線分析装置XMA-5型を用いた。その詳細については前報¹⁾に述べたので, ここには省略するが, 今回の分析条件は Table 1 のようである。

Table 1 The conditions of analysis by EPMA (HITACHI XMA-5)

| | | | | | | |
|------------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| Accelerating voltage | 20 KV | | | | | |
| Absorption current | 0.020 μ A on CuFeS ₂ | | | | | |
| Electron beam size | 3 μ on CdS crystal | | | | | |
| X-ray radiations | Cu-K α | Fe-K α | As-K α | Sb-L α | Bi-L α | S-K α |
| Crystals | LiF | LiF | LiF | ADP | LiF | ADP |
| Rowlands circles radius (mm) | 200 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |
| X-ray detector | Fpc+Spc | Fpc+Spc | Fpc+Spc | Fpc+Spc | Fpc+Spc | Fpc+Spc |

Fpc : Flow type proportional counter
Spc : Sealed type proportional counter

Table 2 Composition of analytical and standard samples used by analysis of EPMA

| Specimens | | Concentration of elements (wt %) | | | | | |
|--------------------|--|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | Cu | Fe | As | Sb | Bi | S |
| Bornite ss-1 | Cu ₅₅ Fe ₇ S ₃₈ | 68.00 | 8.00 | — | — | — | 24.00 |
| Bornite ss-2 | Cu ₅₁ Fe ₁₀ S ₃₉ | 64.00 | 11.00 | — | — | — | 25.00 |
| Chalcopyrite ss-1 | Cu ₂₈ Fe ₂₅ S ₄₇ | 37.50 | 30.50 | — | — | — | 32.00 |
| Chalcopyrite ss-2 | ≈ Cu ₂₅ Fe ₂₅ S ₅₀ | 35.00 | 30.50 | — | — | — | 34.50 |
| Cubanite ss | Cu ₂₁ Fe ₄₃ S ₃₆ | 23.50 | 41.50 | — | — | — | 35.00 |
| Wittichenite ss | Cu ₇₃ Bi ₂₇ S ₇₇ | 36.38 | — | — | — | 44.26 | 19.36 |
| Stibiobismuthinite | 56.8Bi ₂ S ₃ ·43.2Sb ₂ S ₃ | — | — | — | 23.97 | 54.11 | 21.92 |
| Famatinite ss | Cu ₁₅ As ₂ Sb ₃ S ₂₀ | 45.18 | — | 7.11 | 17.31 | — | 30.40 |
| Bornite | Cu ₅ FeS ₄ | 63.31 | 11.13 | — | — | — | 25.56 |
| Chalcopyrite* | CuFeS ₂ | 34.62 | 30.43 | — | — | — | 34.94 |
| Chalcocite | Cu ₂ S | 79.85 | — | — | — | — | 20.15 |
| Covellite | CuS | 66.46 | — | — | — | — | 33.54 |
| Stibnite | Sb ₂ S ₃ | — | — | — | 71.69 | — | 28.31 |
| Bismuthinite | Bi ₂ S ₃ | — | — | — | — | 81.29 | 18.71 |
| Stibiobismuthinite | Bi ₃ SbS ₆ | — | — | — | 12.94 | 66.62 | 20.44 |
| Enargite | Cu ₃ AsS ₄ | 48.41 | — | 19.02 | — | — | 32.57 |
| Famatinite | Cu ₃ SbS ₄ | 43.26 | — | — | 27.63 | — | 29.11 |

* Natural sample no mark : Synthetic samples
Upper group minerals are analytical samples
Lower group minerals are standard samples

2・2 分析試料

分析あるいは標準試料には、乾式法で合成した硫化鉱物および天然産黄銅鉱を用いたが、そのいずれもがあらかじめ組成のわかっている試料である。これらの試料はまとめて Table 2 に示した。硫化鉱物の合成に用いた出発物質は金属銅 (99.999%), 金属鉄 (99.99%), 金属ビスマス (99.9+%), 金属アンチモン (99.9+%), 金属砒素 (99.9+%) および結晶イオウ (99.98%) で、正確に秤量後、これを硬質ガラスまたは石英ガラス管中真空封入し、電気炉中にて加熱反応せしめて合成した。乾式合成の方法については、筆者²⁾らが既に詳しく報告しているのでここでは省略する。天然産黄銅鉱は秋田県釈迦内鉱山産の単結晶で不純物を全く含んでいない。試料はすべて X 線回析および反射顕微鏡で十分にしらべ、不純物の認められない均質と思われるものを用いた。

3. EPMA 定量分析の補正

普通 EPMA を用いて定量分析を行う場合には、純金属、あるいは簡単な組成の硫化物を標準試料として相対強度を求め、原子番号効果、吸収効果、蛍光励起効果などの補正計算を行ない分析値を求める。これら補正計算の方法については、すでに多くの研究者³⁾⁴⁾⁵⁾により報告されており、それぞれの文献に示されている補正式ならびに補正係数は決して数少くはなく、その選択は現在個々の分析者に任されている状態である。前報においても、筆者らが用いた計算方法について述べたが、その後にも多くの改良された補正方法、係数などが報告されてきているので、今回は前報とは若干異なる係数および補正式を採用した。以下第 1 報と相違する点を中心に今回用いた補正計算法について簡単に述べる。

3・1 原子番号効果の補正

原子番号効果の補正は前報と同じく Poole, Thomas⁶⁾の補正式

$$\frac{I_A}{I_S} = K_A \cdot \frac{S_S/R_S}{S_A/R_A} = K_A \cdot \varphi \quad (1)$$

を用いた。ここで φ は原子番号補正係数を、 S_S および S_A はそれぞれ標準試料および分析試料の電子侵入因子、 R_S および R_A はそれらの後方散乱因子を表わす。多成分を含む試料の S および R の算出は次式(2)および(3)を用いて計算される。

$$R = \sum_i C_i R_i \quad (2)$$

$$S = \sum_i C_i S_i \quad (3)$$

ここで C_i は i 元素の濃度を表わす。

R_i および S_i の値は前報で述べた Nelms⁷⁾ の値および Brand⁸⁾ の値を今回は用いず、以下にのべる方法により上式を用いて計算した。

(3)式中の i 元素の S の値 S_i は Bethe⁹⁾ の式を用いて求めたが、それを(4)式として次に示す。

$$S_i = \text{const} \cdot \frac{1}{E_i} \cdot \frac{Z_i}{A_i} \cdot \ln\left(1.166 \frac{E_i}{J_i}\right) \quad (4)$$

ここで $E_i = (E_0 + E_x)/2$, E_0 : 測定電圧, E_x : 測定特性 X 線の励起電圧, Z_i : i 元素の原子番号, A_i : i 元素の原子量, J_i : i 元素の mean ionization potential (eV) をあらわす。また(4)式の J_i については Duncumb, Da Casa¹⁰⁾ の(5)式によった。

$$J_i = \{14.0(1 - e^{-0.1Z_i}) + 75.5/Z_i^{2i/7.5} - Z_i/(100 + Z_i)\} Z_i \quad (5)$$

(2)式中の R_i の値は Bishop¹¹⁾ の示した $R_i(Z_i W_{0i})$ の式

$$R_i = a_0 + a_1 W_{0i} + a_2 W_{0i}^2 + a_3 W_{0i}^3 + a_4 W_{0i}^4 \quad (6)$$

により求めた。ここで $W_{0i} = E_{xi}/E_0$, a_0, a_1, \dots は $a_j (j=1 \sim 4)$ として次式により与えられ

$$a_j = b_{0j} + b_{1j} Z_i + b_{2j} Z_i^2 + b_{3j} Z_i^3 + b_{4j} Z_i^4 \quad (7)$$

b の値は Table 3 に示した数値をもちいた。

Table 3 Coefficient for calculations of R factor

| | b_{0j} | b_{1j} | b_{2j} | b_{3j} | b_{4j} |
|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $j=0$ | $+1.0088 \times 10^{+2}$ | -7.6070×10^{-4} | -3.5702×10^{-3} | $+1.6329 \times 10^{-4}$ | -9.6521×10^{-7} |
| $j=1$ | -6.1134×10^{-1} | $+6.0271 \times 10^{-1}$ | $+1.6222 \times 10^{-2}$ | -4.5936×10^{-4} | $+2.5267 \times 10^{-6}$ |
| $j=2$ | -9.1447×10^{-1} | $+2.9326$ | -1.7636×10^{-1} | $+2.8558 \times 10^{-3}$ | -1.3294×10^{-5} |
| $j=3$ | -7.0753×10^{-1} | -4.6855 | $+2.9116 \times 10^{-1}$ | -4.6797×10^{-3} | $+2.1597 \times 10^{-5}$ |
| $j=4$ | $+1.3735$ | $+1.9015$ | -1.2703×10^{-1} | $+2.1144 \times 10^{-3}$ | -9.8423×10^{-6} |

After Bishop¹¹⁾ (1967)

3.2 吸収効果および蛍光効果の補正

吸収効果の補正は Heinrich¹²⁾ の σ 値* を使った Philibert¹³⁾ の補正式

$$\frac{1}{f(x)} = \left(1 + \frac{x}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \times \frac{x}{\sigma}\right) \quad (8)$$

$$\sigma = 4.5 \times 10^5 / (E_0^{1.65} - E_x^{1.65})$$

を用いた。ここで x の計算に必要な質量吸収係数は Heinrich, Mckinley¹⁴⁾ による値を採用した。

また蛍光励起効果の補正は前報(2)式を用いて計算した。

以上の原子番号効果, 吸収効果および蛍光励起効果の補正式によりそれぞれの補正係数を求め, 次式により補正值を求めた。

$$W = C_i \cdot \frac{R_S S_A}{R_A S_S} \cdot \frac{f(x)_S}{f(x)_A} \cdot \frac{1+r_S}{1+r_A} \quad (9)$$

ここで S および A はそれぞれ標準試料および分析試料を表す。また普通補正計算は 3 回繰返し行ったが大抵の場合補正值は 3 回の計算にて十分収斂した。

4. 分析結果およびその考察

Table 4 Counting data for Cu-Fe-S minerals

| Samples | Counts/20 sec. | | | | | Mean value | s | H. I. |
|-------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|
| Bornite ss-1 | 26221 | 26031 | 25761 | 26438 | 25957 | 26081.6 | 258.5 | 1.60 |
| Bornite ss-2 | 23772 | 24285 | 24263 | 24353 | 24345 | 24203.6 | 244.2 | 1.57 |
| Bornite | 24262 | 24164 | 24455 | 24355 | 24557 | 24358.2 | 154.5 | 0.99 |
| Chalcopyrite ss-1 | 13700 | 13797 | 13779 | 13794 | 14019 | 13817.8 | 119.2 | 1.01 |
| Chalcopyrite ss-2 | 12763 | 12890 | 12852 | 12910 | 12944 | 12870.6 | 103.2 | 0.91 |
| Chalcopyrite | 12927 | 12949 | 12805 | 12944 | 12910 | 12907.0 | 59.0 | 0.51 |
| Cubanite ss | 8690 | 8570 | 8537 | 8588 | 8533 | 8583.6 | 63.7 | 0.68 |

s : standard deviation

H. I. : homogeneity index

4.2 Cu-Fe-S 系鉱物の分析結果およびその考察

Cu-Fe-S 系に属する鉱物は数多く知られているが, まず stoichiometric な組成をもつ合成斑銅鉱について 3 種類の分析を行った。その結果を Table 5 に示したが, 表中 2 は Cu および Fe に対しては高純度の金属鉄, 金属銅を, S に対しては CuS を標準試料として分析した結果を示し, 3 には Cu, Fe, S の標準試料として黄銅鉱を用いた場合, 4 には検量線を用いて分析を行った結果が示されている。また Table 5 には 1 に示されている既知の組成から予想される各元素

* 前報で用いた σ 値は Duncumb, Shield¹⁵⁾ の値

$\sigma = 2.39 \times 10^5 / (E_0^{1.5} - E_x^{1.5})$ である。

** homogeneity index が 3.0 以上であると不均質であることを示し, 3.0 以下であると計数誤差内で均質であることを示す。

4.1 試料の均質性の検討

試料の均質性については Table 2 に示したすべての試料の各々の含有元素につき, つぎのようにして検討を行った。すなわち Table 1 に示した条件で, 定時法により各試料, 各元素につき 5 点, X 線強度の測定を行ない, その標準偏差および homogeneity index を求めることにより検討した。いま Table 4 に Cu-Fe-S 系の 7 つの試料についての Cu-K α 線の測定例を示した。5 点の測定値の平均値 (\bar{N}), 標準偏差 (s) の値から Boyd et al¹⁶⁾ の homogeneity index ($s/\sqrt{\bar{N}}$) を計算すると Table 4 にみられるように 0.51~1.60 の値が与えられ, この値からこれらの試料は Cu については一応誤差の範囲内で均質であることが知られる。さらにこの Cu-Fe-S 系鉱物試料については Fe-K α , S-K α について, また他の試料についても同様な測定と検討を行った。すべての試料の各含有元素に対する homogeneity index は 2.0** 以下であり十分均質であるといえる。

の重量百分率とのそれぞれの相対誤差があわせて示されている (以下, 表のすべてに同じ表現が用いられている)。表から明らかなように純金属を標準試料として用いた場合の分析精度は同じ 3 成分硫化鉱物である黄銅鉱を用いた場合に較らべて悪く, この場合はその誤差が Fe において極端に表われてきている。この傾向は以後述べるすべての例についても一様に言えることで, 硫化鉱物の定量分析の際, 標準試料に関して重要な点であろう。

さらにもう少し詳しく検討を行うため, この系の中, 斑銅鉱固溶体*** 2 試料, 黄銅鉱固溶体*** 2 試料, およびキューバ鉱固溶体*** 1 試料の合計 5 ケの合成試料につ

*** これら固溶体の組成はそれぞれ stoichiometric な組成からはずれている。

Table 5 Analytical data for bornite

| Element | Analytical data(wt %) | | | | Relative error (%) | | | |
|---------|-----------------------|--------|-------|--------|--------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Cu | 63.31 | 63.89 | 63.27 | 63.99 | — | +0.9 | -0.1 | +1.1 |
| Fe | 11.13 | 12.17 | 11.14 | 11.16 | — | +9.3 | +0.1 | +0.3 |
| S | 25.56 | 25.93 | 25.42 | 25.07 | — | +1.4 | -0.5 | -1.9 |
| Total | 100.00 | 101.99 | 99.83 | 100.22 | | | | |

1 : Theoretical composition

2 : Composition obtained by correcting calculation method using Cu, Fe and CuS as standard

3 : Composition obtained by correcting calculation method using natural chalcopyrite as standard

4 : Composition obtained by calibration curve method

Table 6 Analytical data for Cu-Fe-S minerals

| Samples | | Analytical data(wt %) | | | | Relative error (%) | | |
|-------------------|---|-----------------------|-------|-------|--------|--------------------|------|------|
| | | Cu | Fe | S | Total | Cu | Fe | S |
| Bornite ss-1 | 1 | 68.00 | 8.00 | 24.00 | 100.00 | — | — | — |
| | 2 | 68.18 | 8.19 | 24.35 | 100.70 | +0.2 | +2.4 | -1.5 |
| | 3 | 68.05 | 8.14 | 23.83 | 100.02 | +0.1 | +1.8 | -0.7 |
| | 4 | 68.30 | 8.11 | 23.98 | 100.39 | +0.4 | +1.4 | -0.1 |
| Bornite ss-2 | 1 | 64.00 | 11.00 | 25.00 | 100.00 | — | — | — |
| | 2 | 63.76 | 11.08 | 25.31 | 100.15 | -0.4 | +0.7 | +1.2 |
| | 3 | 63.83 | 11.00 | 24.84 | 99.67 | -0.3 | 0.0 | -0.6 |
| | 4 | 63.60 | 10.78 | 24.84 | 99.22 | -0.6 | -2.0 | -0.6 |
| Chalcopyrite ss-1 | 1 | 37.50 | 30.50 | 32.00 | 100.00 | — | — | — |
| | 2 | 36.57 | 30.52 | 32.11 | 99.20 | -2.5 | -0.1 | -0.3 |
| | 3 | 36.51 | 30.21 | 33.02 | 99.74 | -2.6 | -1.0 | +3.2 |
| | 4 | 37.26 | 30.64 | 32.38 | 100.28 | -0.6 | +0.5 | +1.2 |
| Chalcopyrite ss-2 | 1 | 35.00 | 30.50 | 34.50 | 100.00 | — | — | — |
| | 2 | 34.96 | 30.78 | 34.07 | 99.81 | -0.1 | +0.9 | -1.2 |
| | 3 | 34.54 | 28.96 | 35.04 | 98.54 | -1.3 | -5.0 | +1.6 |
| | 4 | 34.82 | 30.61 | 33.93 | 99.36 | -0.5 | +0.4 | -1.7 |
| Cubanite ss | 1 | 23.50 | 41.50 | 35.00 | 100.00 | — | — | — |
| | 2 | 23.36 | 41.30 | 35.32 | 99.98 | -0.6 | -0.5 | +0.5 |
| | 3 | 23.32 | 40.55 | 35.49 | 99.36 | -0.8 | -2.3 | +1.4 |
| | 4 | 23.66 | 41.04 | 34.96 | 99.66 | +0.7 | -1.1 | -0.1 |

1 : Theoretical composition

2 : Natural chalcopyrite as standard

3 : Synthetic stoichiometric bornite as standard

4 : Calibration curve method

き分析を行った。この場合標準試料としては stoichiometric な黄銅鉱および斑銅鉱を用いたが、その分析結果は、Table 6 に示されている。また Table 6 には比較のため検量線法による分析結果も示している。ここに用いた標準試料は両者とも Cu-Fe-S 系の 3 成分鉱物であり、どちらかといえば分析試料の組成に近い組成の試料といえるので、1, 2 の例外を除けば概して硫化鉱物の EPMA による分析値としては非常に良好な値を示しているといえる。いま Table 5 及び 6 に示した 6 試料以外に Cu-Fe-S 系合成鉱物試料 18 ケをも加えて、黄銅鉱を標準試料として分析した結果の Cu, Fe, S それぞれ 3 元素における相対誤差を図示すれば、Fig. 1 のようになり、若干のばらつきは認められるが、ほとんどの分析値は $\pm 1\%$ の範囲内に

あるといえる。しかしなお Table 6 を詳細に比較検討を加えると、明らかに Cu の多い斑銅鉱固溶体の分析には黄銅鉱を標準試料に用いるよりは斑銅鉱を、また Cu の少ない黄銅鉱、キューバ鉱固溶体にたいしては斑銅鉱よりもより近い組成の黄銅鉱を標準試料に用いた方が良い分析結果を示していることがわかる。すなわち硫化鉱物の EPMA による定量分析では（おそらく硫化鉱物に限らないものと思われるが）分析試料にできるだけ近い組成の標準試料を用いた方が好ましい分析結果を与えることが予想される。一方検量線による方法は、組成のかなり広い範囲にわたって常に少なくとも相対誤差が $\pm 2\%$ 以下という比較的安定した精度での分析が可能である。

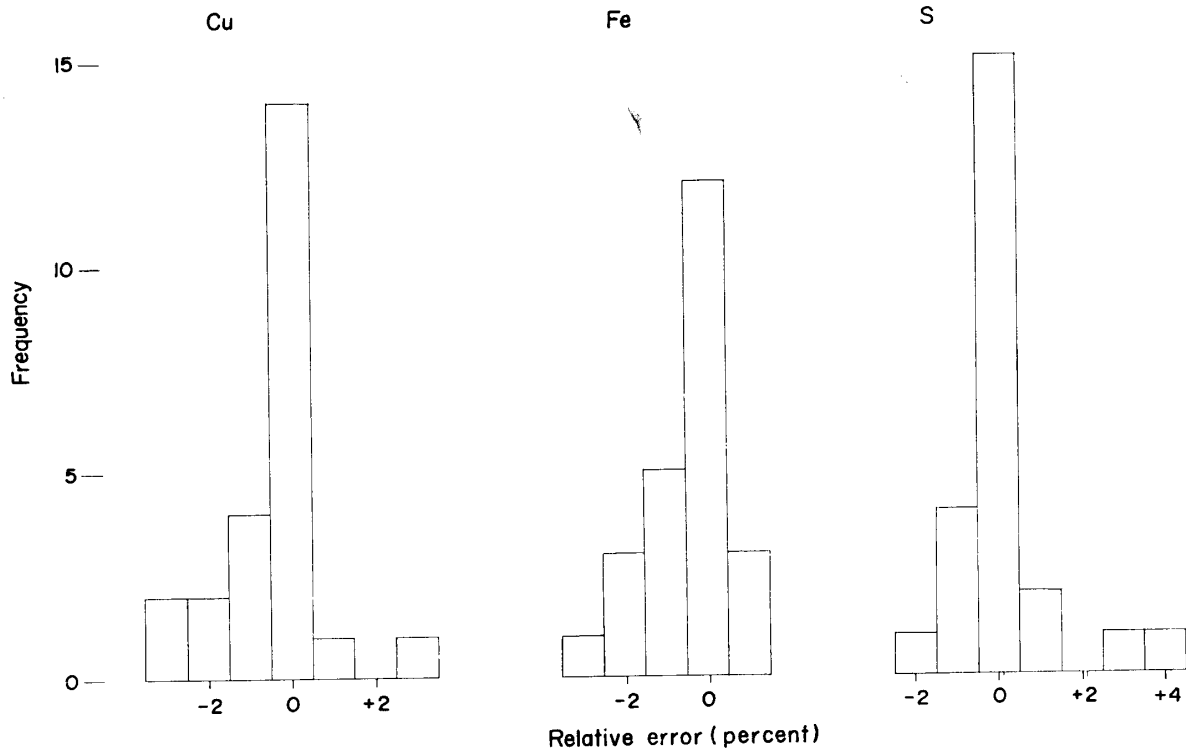


Fig. 1 Error histogram for Cu, Fe and S after correction in Cu-Fe-S minerals using natural chalcopyrite as standard

4・3 Bi-Sb-S 系鉱物の分析結果およびその考察

Bi-Sb-S 3 成分系中、 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 系は連続固溶体をなす¹⁷⁾¹⁸⁾ことが知られている。この固溶体の中間組成の $56.8\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot 43.2\text{Sb}_2\text{S}_3$ を分析試料とし、3 種類の標準試料を用いての分析、さらにこれについても検量線法による分析をも加えて 4 種類の方法で分析を行った。結果は Table 7 のとおりであるが、表中 2 は Bi および Sb に対してはそれぞれ純金属ビスマス、アンチモンを、S に対しては CuFeS_2 を標準試料にし

て分析、補正計算を行った結果を、3 は Bi に対して Bi_2S_3 , Sb に対して Sb_2S_3 とこの系の端成分を標準試料として用いた場合の結果、4 は分析試料により近い固溶体 $3\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ を標準試料として用いた分析結果が示されている。1 および 5 はそれぞれ分析試料の理論値および検量線法による分析結果である。また Table 7 にはこれまでの表と同じように、それぞれの分析値の相対誤差が与えられている。

これら 4 つの分析値を較べると、4 に示されている

Table 7 Analytical data for stibiobismuthinite (56.8 Bi₂S₃ · 43.2 Sb₂S₃)

| | | Analytical data (wt %) | | | | Relative error (%) | | |
|--------------------|---|------------------------|-------|-------|--------|--------------------|------|------|
| | | Bi | Sb | S | Total | Bi | Sb | S |
| Stibiobismuthinite | 1 | 54.11 | 23.97 | 21.92 | 100.00 | — | — | — |
| | 2 | 57.51 | 22.43 | 23.33 | 103.27 | +6.3 | -6.4 | +6.4 |
| | 3 | 55.24 | 23.75 | 22.75 | 101.74 | +2.1 | -0.9 | +3.8 |
| | 4 | 53.76 | 24.02 | 21.85 | 99.63 | -0.6 | +0.2 | -0.3 |
| | 5 | 54.31 | 23.87 | 21.75 | 99.93 | +0.4 | -0.4 | -0.8 |

- 1 : Theoretical composition 2 : Bi, Sb and CuFeS₂ as standard
 3 : Bi₂S₃ and Sb₂S₃ as standard 4 : 3 Bi₂S₃ · Sb₂S₃ as standard
 5 : Calibration curve method

分析試料に組成的に近い 3 Bi₂S₃ · Sb₂S₃ を標準試料として分析を行い、補正を加えた値が Bi, Sb, S に対する相対誤差がそれぞれ -0.6%, +0.2%, -0.3% ともっとも良い値を示し、ついで検量線による方法がほぼ同等の精度で良い結果を与えている。純金属あるいは端成分硫化物を標準試料とした場合の結果は満足のいく値ではなく、いずれも Bi がかなり多く Sb が少くでている。とくに純金属 Bi, Sb を用いた場合の誤差は極度に大きく数パーセントを超えている。この系の鉍物は原子番号の大きい非常に重い元素 Bi と比較的軽い元素 S が同時に試料中に含まれているため、EPMA による分析にとってはむづかしい試料であると思われ、事実補正計算を行うと Bi あるいは Sb に対する補正係数、とくに原子番号効果の補正量が大きく、ごく僅かの factor の違いでも結果に大きな誤差を与えることが予想される。このような場合でも今回の例にみられるように、分析試料に近い組成の標準試料を用いること、また可能な場合は検量線法をとると

かなり良い結果が得られる。

4.4 Cu-Bi-S 系鉍物の分析結果およびその考察

Cu-Bi-S 3成分系には数多くの安定相が存在する¹⁹⁾が、そのうち合成ウイチヘン鉍 Cu₇₃Bi₂₇S₇₇ を分析試料とし、標準試料としてそれぞれ、1) 金属 Cu, Bi, と黄銅鉍, 2) 端成分の Cu₂S と Bi₂S₃, 3) 三成分相である Cu₃BiS₃ を用いて分析を試みた。第8表にはその結果が、相対誤差とともに示されている。結果はこれまで述べてきたほかの系の硫化鉍物の場合と全く同じで、組成の近い3成分硫化物を用いた場合は相対誤差が3元素とも0.5%以下、分析値 total が99.98%と非常に良い値を示しているのに反して、純金属を標準試料に用いた場合は±5%以上の誤差を与えている。

5. 要 約

EPMA を用いて硫化鉍物の定量分析を行う場合、まず第一に問題となる標準試料の違いによる分析の精

Table 8 Analytical data for wittichenite (Cu₇₃Bi₂₇S₇₇)

| Element | Analytical data (wt %) | | | | Relative error (%) | | | |
|---------|------------------------|--------|--------|-------|--------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Cu | 36.38 | 38.31 | 35.94 | 36.18 | — | +5.3 | -1.2 | -0.5 |
| Bi | 44.26 | 45.80 | 44.64 | 44.43 | — | +3.5 | +0.9 | +0.4 |
| S | 19.36 | 20.39 | 20.25 | 19.37 | — | +5.3 | +4.6 | +0.1 |
| Total | 100.00 | 104.50 | 100.83 | 99.98 | | | | |

- 1 : Theoretical composition
 2 : Cu, Bi and CuFeS₂ as standard
 3 : Cu₂S and Bi₂S₃ as standard
 4 : Cu₃BiS₃ as standard

度という問題を中心に、あらかじめ組成のわかっている合成硫化鉱物および天然産硫化鉱物を用いて、分析の方法、精度などにつき検討を行った。以下その結果を簡単に要約する。

1) いくつかの既知標準試料により作られた検量線を用いて分析を行う方法は、補正計算の必要もなく、手軽で迅速に結果を得ることができる点非常に便利であり、硫化鉱物の場合、またその分析精度も非常に良好であることが確かめられた。今回の結果に関する限り、そう分析例は多くはないが少くとも±2%の相対誤差範囲内で分析し得ることが示されており、さらに適当な標準試料を得ることができれば多くの場合1%以下の相対誤差での分析が期待される。

2) しかし普通は適当かつ多数の標準試料を得ることはむづかしいので、数少ない標準試料を用いてそれとの相対強度を求め、さらに補正計算を行うことにより真の組成値にできるだけ近い値を求めるという一般的な方法が、硫化鉱物の分析の場合も当然広く行われねばならない。この場合、標準試料の選択は分析結果に多大の影響を与えることが確かめられ、この影響は硫化鉱物分析の場合、予想されたより大きい。

3) 標準試料として、もっとも手軽に得られる純金属を用いた場合、どの系の硫化鉱物についても常にすべての分析方法中最悪の結果を示した。ほとんどの場合、±5%以上の相対誤差を分析結果に与え、この結果から硫化鉱物の定量分析の場合、標準試料として純金属は不適當であろうと考えられる。

4) 今回のすべての系の試料についての分析結果において、標準試料として常にもっとも良い分析値を与えたのは、分析試料に近い組成をもつ硫化物であった。このことは Cu-Fe-S 系、Bi-Sb-S 系、Cu-Bi-S 系などすべての系の鉱物に関して一致してみられたが、Table 6における Cu-Fe-S 系の斑銅鉱、黄銅鉱およびキューバ鉱固溶体の分析結果は、とくに標準試料の組成が分析試料に近ければ近い程、より正しい値を与えることを明瞭に示している。結論としては硫化鉱物の EPMA による定量分析の際、その標準試料は可能な限り、分析試料の予想される組成に近いことが望ましい。適当な標準試料を選んだ場合には、補正された分析値は±1%以下の相対誤差範囲の値を得ることは十分可能である。

5) 3成分の複雑な組成を有する硫化鉱物の分析を

行うとき、標準試料としてその鉱物の属する系の2成分端成分相を用れば、純金属を用いるよりは遙かに真の値に近い値が得られる。今回の実験結果からは一、二の例外を除くと、この場合大体±3%程度の相対誤差範囲内で分析値が得られるものと思われるが、決して十分満足される値が常に得られるとは限らない。

参 考 文 献

- 1) 荻木浅彦, 島 敏史, 北風 嵐: 山口大学工学部研究報告, **21**, 209 (1970)
- 2) A. Sugaki and H. Shima: Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ., **15**, 15, 33 (1965)
- 3) T. R. Sweatman and J. V. P. Long: Jour. Petr., **10**, 332 (1969)
- 4) G. Springer: Fortschr. Miner., **45**, 103 (1967)
- 5) A. E. Bence and A. L. Albee: Jour. Geol., **76**, 382 (1968)
- 6) D. M. Poole and P. M. Thomas: Jour. Inst. Met., **90**, 228 (1962)
- 7) A. T. Nelms: Natl. Bur. Std. (U. S.) Circ. **577**, and Supplement (1946)
- 8) J. O. Brand: Ann. Phys., **27**, 609 (1936)
- 9) H. A. Bethe: Ann. Phys., **6**, 325 (1930)
- 10) P. Duncumb, P. K. Shields-Mason and C. Da Casa: Vth International Congress on X-ray Optics and Microanalysis (1969) 146
- 11) H. E. Bishop: Optiques des rayons X et micro-analyse, **153** (1967)
- 12) K. F. J. Heinrich and H. Yakowitz: Vth International Congress on X-ray Optics and Microanalysis (1969) 151
- 13) J. Philibert: X-ray Optics and X-ray Microanalysis **379** (1963)
- 14) T. D. Mckinley, K. F. J. Heinrich and D. B. Wittry: The Electron Microprobe, John Wiley & Son (1965)
- 15) P. Duncumb and P. K. Shields: Meeting of Electrochemical Society Oct. (1964)
- 16) F. R. Boyd, L. W. Finger and F. Chayes: Carnegie Inst. Washington Year Book, **67**, 210 (1968)
- 17) 荻木浅彦, 島敏史: 鉱物雑, **8**, 106 (1966)
- 18) G. Springer and J. H. G. Laflamme: Canad. Miner., **10**, 847 (1971)
- 19) A. Sugaki and H. Shima: IMA-IAGOD Meetings 70 Collected abstracts, 220 (1970)

(昭和47年9月15日受理)