

Electron Probe Microanalyser による 硫化鉍物の定量分析に関する基礎的研究 (I)

荻木 浅彦*・島 徹史*・北風 嵐*

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

Asahiko SUGAKI, Hiromi SHIMA and Arashi KITAKAZE

Abstract

Some examinations on the quantitative analysis of complex sulfide minerals were carried out by electron probe microanalyser with three methods as follows:

- (1) The method using metals and simple sulfides as standard samples correcting about the effects of absorption, fluorescence and average atomic number by calibration formula.
- (2) The method using sulfide mineral as standard sample similar to composition of examining specimen, comparing with both intensities of X-ray radiation of elements in standard and examining samples.
- (3) The method using the calibration curves shown the relation between intensities of X-ray radiation and contents of elements in several standard samples which consist of same elements as the analysing sample.

The results obtained by the method using the calibration curves were best among them mentioned above. Also, wittichenite from the Obari and Naganobori mines, and horobetsuite from the Horobetsu mine were tentatively analysed by using calibration curves as shown in Figs. 3 and 4, and their results were in good accordance with stoichiometric composition Cu_3BiS_3 and that of $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ solid solution respectively as shown in Tables 7 and 8.

1. 緒 言

Electron probe microanalyser (以下 EPMA と略称する) は特性 X 線による固体表面における微小部分 (数~数 $100\mu^3$) の非破壊的な定性, 定量, 元素分布等の分析を行なう装置で, 近年急速に発達し, 金属, 鉍物, 無機および有機材料など広い範囲の物質について, これによる分析がすすめられつつある。

筆者らは10数年来, 天然産鉍石鉍物や合成硫化鉍物の研究を行なってきた。この場合顕微鏡的な微小鉍物として産するものが多く, その同定にはこれまで鉍石顕微鏡による方法を用いているが, これだけでは同定困難な場合がしばしばある。このような場合微小部分の化学組成を知ることが重要で, できればその定量値をうることが望まれる。筆者らは金属鉍石中におけるこのような微小鉍物の化学組成を知るために EPMA による分析を現在行なっているが, この場合まえもつ

て分析結果の精度を検討しておく必要がある。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鉍物を用いて, その精度を検討してみた。分析に供した試料は合成および天然産 $\text{Cu} \cdot \text{Bi} \cdot \text{S}$ 系および $\text{Bi} \cdot \text{Sb} \cdot \text{S}$ 系鉍物で, 分析法として

1) 純金属または組成のわかった簡単な硫化物を標準試料とし, これに原子番号効果, 吸収効果, 蛍光励起効果などの補正を行なう方法。

2) 分析試料に組成に近い硫化物を標準試料として用いる方法。

3) 分析試料と同一種の元素を含みその濃度が異なるいくつかの硫化物を標準試料として, 元素濃度とその X 線強度との関係, すなわち検量線を求め, これを用いて分析する方法。

を用い, 上記の鉍物について種々の検討を試みた。この場合分析装置の電気的, 機械的誤差についても当然

* 資源工学科

Table 1 Compositions of standard samples and metals used by analysis of EPMA

specimens		Concentration of elements (wt%)		
Cu-Bi-S		Cu	Bi	S
Copper metal	Cu	99.99	—	—
Chalcocite	Cu ₂ S	79.85	—	20.15
Wittichenite	Cu ₃ BiS ₃	38.45	42.15	19.40
Cuprobismutite	Cu ₂₄ Bi ₂₆ S ₅₁	17.75	62.23	19.02
—	CuBi ₃ S ₅	7.47	73.69	18.84
Bismuthinite	Bi ₂ S ₃	—	81.29	18.71
Bismuth metal	Bi	—	99.9+	—
Sb-Bi-S		Bi	Sb	S
Bismuth metal	Bi	99.9+	—	—
Bismuthinite	Bi ₂ S ₃	81.29	—	18.71
—	Bi ₄ Sb ₂ S ₉	61.11	17.80	21.09
—	Bi ₃ Sb ₂ S ₁₅	40.47	40.47	23.53
—	BiSb ₃ S ₈	27.32	47.59	25.09
Stibnite	Sb ₂ S ₃	—	71.68	28.32
Antimony metal	Sb	—	99.9+	—

考慮する必要がある、これらの点もあわせて検討してみた。以下その結果について報告する。

2. 試料および装置

2.1 試料の作成および調整

分析に用いた試料は純金属、天然産および合成硫化鉱物である。硫化鉱物の合成に用いた starting materials は金属銅 (純度99.999%), 金属ビスマス (純度99.9+%), 金属アンチモン (純度99.9+%) および結晶イオウ (純度99.98%) で、これらの金属およびイオウを Table 1 に示したように、正確に秤量後これを硬質ガラス管中に真空封入し、温度400°~500°Cの管状電気炉中で約1週間加熱合成した。合成物はすべてX線粉末回折や鉱石顕微鏡などの方法で同定され、不純物のまったく認められない均質な合成物が標準試料として用いられた。天然産の硫化鉱物は山形県大張鉱山および山口県長登鉱山産の Cu・Bi・S 系に属する Cu₃BiS₃なる組成をもつ wittichenite および北海道幌別鉱山産の Bi・Sb・S 系に属する Bi₂S₃ と Sb₂S₃ の固溶した鉱物すなわち horobetsuite で、これらもまた標準試料として用いられた。

標準試料として用いられた純金属および合成硫化物と分析試料として用いた天然産硫化鉱物試料を分析に

供するため、まず粉末試料の場合はアクリル樹脂リゴラック中に埋めこみ固結後、試料表面を鉄板およびガラス板上で研磨材を用いてできるだけ平滑にし、最後にアルミナまたはダイヤモンドペーストで研磨仕上げを行なった。一方塊状試料はペークライト樹脂を用い約120°C, 200kg/cm²で加圧成形後その表面を上記同様平滑研磨した。この場合付着した研磨剤および他の不純物を十分取り除くため以上の操作後に超音波洗滌処理を行なった。樹脂と試料に電導性を持たせるためにそれらの平滑面にアルミニウムの薄膜を真空蒸着した。真空蒸着には日立製作所製 HUS-4 形真空蒸着装置を用いた。

2.2 分析装置

分析には日立微小部X線分析装置 XMA-5 形を用いた。この装置は3チャンネルを有し、3つの元素の同時計数ができる。X線検出器にはガスフロー型およびガスシールド型の比例計数管の組み合わせを用い、分光結晶は Cu-K α および Bi-La 線に LiF (Rowland's circle 半径200mm, Johanson型), S-K α および Sb-La 線に ADP (Rowland's circle 半径125mm, Johanson 型) を使用した。計数値の時間変化を連続的に記録させる必要があるときは3チャンネルの計数値と試料電流を同時記録できる4ペン記録計を用い

Table 2 The conditions analysed by EPMA (HITACHI XMA-5)

Accelerating voltage	20KV			
Absorption current	0.05 μ A on pure iron			
Electron beam size	3 $\mu\phi$ on CdS crystal			
X-ray radiations	Cu-K α	Bi-L α	Sb-L α	S-K α
Crystals	LiF	LiF	ADP	ADP
Rowland's circles radius	200mm	200mm	125mm	125mm
X-ray detectors	Fpc, Spc	Fpc, Spc	Fpc, Spc	Fpc, Spc
Linear amplifier gain	Coarse	2	2	2
	Fine	0.5	0.5	0.5
Counting time	20 sec.	20 sec.	20 sec.	20 sec.

Fpc : Flow type proportional counter

Spc : Sealed type proportional counter

た. XMA-5 形による分析条件は Table 2 のようである.

3. 装置の電氣的, 機械的誤差の検討

EPMA で定量分析を行なう場合, 試料, 電子線, 特性 X 線などの性質にもとづく影響や効果を計算して補正を行なわねばならないが, そのまゝに装置自身による誤差を正しく評価しておく必要がある¹⁾. これらの誤差には 1) Kilovolt meter の補正, 2) 電子線電流の安定性, 3) X 線検出系の不感時間による数え落とし, 4) 試料面に対する取り出し角度の変化, 5) 電子線径の変化, 6) 分光結晶における波長設定時の機械的誤差などが考えられる. 以下これらについて検討した結果について述べる.

3.1 Kilovolt meter の補正

筆者らの分析はすべて電子線加速電圧 20KV で測定したので, 特性 X 線の励起電圧が測定加速電圧 20KV にもっとも近い励起電圧 20.0KV をもつ Mo-K α 線をえらび, その強度と加速電圧の関係より高電圧計の補正を行なった. すなわち Fig. 1 に示すように基線と立ち上り線の交点が Mo-K α 線の励起電圧 20.0KV に相当するが, 実際の測定値は 20.2KV となり, 誤差は 0.2KV である*.

3.2 電子電流の安定性特性

X 線の強度は電子線電流に比例して変化するので, その電流の時間的変化が X 線強度におよぼす影響は大きい. このため定量分析に入るまゝに電子線電流の安

* 高電圧計の精度は ± 0.3 KV であるので, 上記の誤差 0.2KV はその精度内に入る.

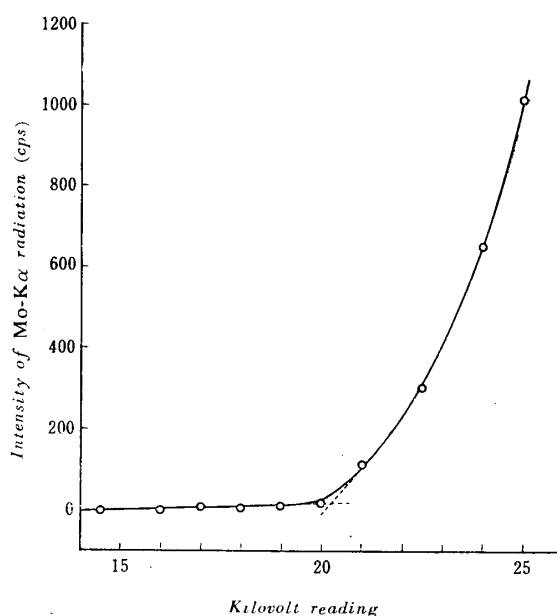


Fig. 1 Calibration of KV meter obtained by measurement of the intensity of Mo-K α radiation.

The intersection of two straight dotted lines shows 20.2KV, though it corresponds to the exciting voltage 20.0KV of Mo-K α radiation. Therefore, correcting value is 0.2KV.

定性についての検討が必要である. まず加速電圧 20KV を加え, 電子線電流を通じた作動の状態で 20 分間放置したあと, 金属鉄上で 10 分間試料電流を連続記録により測定し, その電流の変化を 0.5% 以下の状態にした. もし変化量が 0.5% 以上の場合は電子ビームの軸合せなどの調整を行ない, 変化量が 0.5% 以下になるようつとめた. 電子線電流の安定性の検討に純鉄を用いたのはこれがビームによる contamination などを

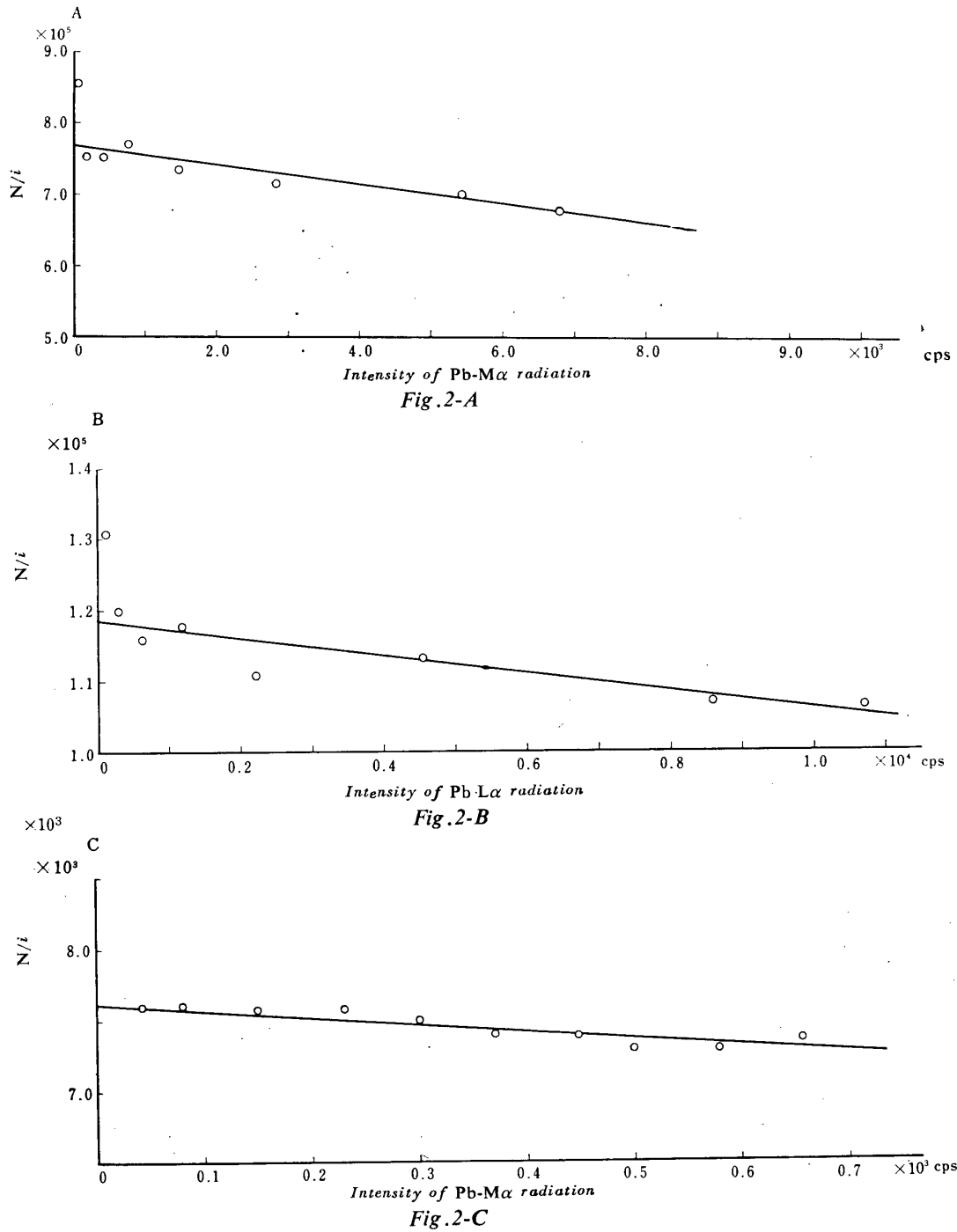


Fig.2 Calibration lines for the dead time of the detector system by measuring intensity of X-ray radiation.

- A : 1st channel : Pb-M α radiation (1st order)
- B : 2nd channel : Pb-L α radiation (1st order)
- C : 3rd channel : Pb-M α radiation (2nd order)
- N : Intensity of X-ray
- i : Absorption current

受けにくく、他の金属に比して安定で、かつその原子番号が分析試料の Cu・Bi・S 系および Bi・Sb・S

系鉱物の平均原子番号* に近いためである。なお定量分析中でもつねに10分間ごとに純鉄によるその試料電

* 試料電流は試料の平均原子番号によって変わるので、電子線は電流の安定性を検討する場合、その校正試料（この場合純鉄）はできるだけ原子番号の近いものがよい。

流の時間的変化を調べ、電子線電流の安定性に注意を払った。

3.3 検出系の不感時間による数え落とし補正

X線の検出に比例計数管を用いる場合計数値が 10^3 cps 以下のときには、検出器およびその後続回路の不感時間による計数の数え落しは非常に少なく問題とならないが、計数値が $10^4 \sim 10^5$ cps あるいはそれ以上になると数え落しは多くなり補正が必要になる。このX線検出系の不感時間は $N_0 = N / (1 - N\tau)$ で表わされる。ここで N_0 は真の強度 (cps), N は実際に計数された強度 (cps), τ は不感時間を表わす。筆者らは三本木²⁾らの述べている方法と同様な方法で $N/i = \alpha (1 - N\tau)$ なる式 (i = 試料電流, α = スケールファクター) を用い、 N/i と N との関係を図示し、 $N = 0$ より α を、 $N/i - N$ 図の直線の勾配より τ を決定した。補正試料に純度99.9%の金属鉛を用い、第1チャンネル Pb-M α 線 (ADP 結晶), 第2チャンネル Pb-L α (LiF 結晶), 第3チャンネル Pb-M α (KAP 結晶) で測定した。その結果は Fig. 2 A, B および C のようで、これより求めた τ 値は第1チャンネル: 1.72×10^{-5} sec., 第2チャンネル: 1.04×10^{-5} sec., 第3チャンネル: 1.10×10^{-5} sec. である。この τ 値と実測計数値 N とから真の強度 N_0 が求められた。

3.4 試料面に対する取り出し角の変化

測定に使用した XMA-5 形は入射電子線と垂直な平面と分光結晶の位置のなす角すなわち X線取り出し角度は 38° に固定されている。試料面が完全に平面で、かつ入射電子線がこの面に対して垂直である場合は問題にならないが、実際には試料面がわずかながら電子線に対して、垂直より傾いている場合が多い。この偏位は試料面に対する X線取り出し角度を変化し、これはただちに X線強度に影響を与える。この偏位による影響を調べるために金属鉄を試料とし、回転角 30° ごとに、 360° にわたって X線強度を測定した。その結果は Fig. 3 のようで、各平均計数値の変動は回転角 0° における平均計数値の 1.1% 以下である。この値はある位置における計数値のばらつき、すなわち平均計数値に対する変動係数が 1.0% であることを考えれば、回転角の変化による平均計数値の差は固定位置における計数変動値にほぼ近く、ほとんど問題にならない。

3.5 電子線のビーム径の大小による影響

金属銅を補正試料として用い、X線強度の計数値に

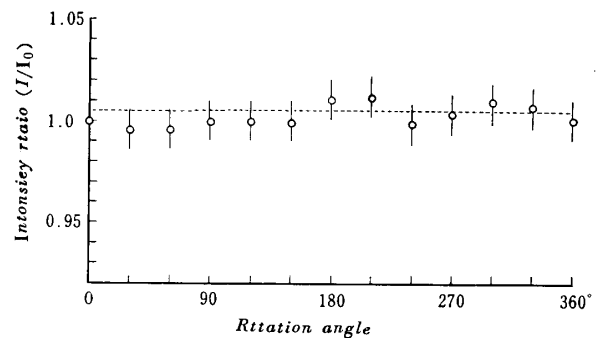


Fig.3 Intensity change by rotation of metal iron specimen with flat surface

I_0 : Intensity of Fe-K α radiation at rotation angle 0°

Intensity of Fe-K α radiation at rotation angles from 30° to 330°

およぼす電子線径の影響を調べた。電子線の径を 3, 12, 30 および 90μ に変化させ、その各による X線強度を計数したが、径 90μ のときの平均計数値は径 3μ のときのその値の 99.2% で、0.8% の偏差がある。この値は平均計数値を求めたさいの変動係数が 0.5% であることを考えれば、電子線の変化による計数偏差は同一電子線径における計数変動値⁴⁾にほぼ近く、これまたほとんど問題にならない。

3.6 波長の設定

波長は分析する元素すべてについて波長走査を行ない、そのピークの半価幅の中心値に設定したが、機械的誤差をなくするため、波長設定方向はつねに高波長側より低波長に向うようにした。ピークの半価幅の中心値の強度とピークの最高強度とは X線強度の統計変動内で一致している。

4. 実験結果

4.1 Cu·Bi·S 系硫化鉍物の測定結果

これまでの筆者らによる Cu·Bi·S の合成実験および相平衡の研究の結果⁵⁾、この Cu·Bi·S 系の 3 成分相としては、Cu₉BiS₈, Cu₃BiS₃ (wittichenite), Cu₂₄Bi₂₆S₅₁ (empletite および cuprobismutite), Cu₃Bi₅S₉, CuBi₃S₅ および Cu₃Bi₃S₇ の 7 相の存在が知られている。これらの合成相の中で Cu₂S-Bi₂S₃ 系に属している Cu₃BiS₃, Cu₂₄Bi₂₆S₅₁, CuBi₃S₅ の 3 相と端成分である Cu₂S, Bi₂S₃ および金属 Cu, Bi を加えた 7 個の試料について分析を行なった。測定は Table 2 に示した条件で定時法により各試料につき 3 点測定し、各点では 20 秒の計数を 5 回行なった。いま 1 例として Cu₂₄Bi₂₆S₅₁ (cuprobismutite) の Cu-

Table 3 Counting data of $\text{Cu}_{24}\text{Bi}_{26}\text{S}_{51}$ (cuprobismutite)

X-ray radiation	Point Number	Counts/20 sec.					Mean Value	s	3s	cv(%)
Cu-K α	1	17745	17739	17645	17688	17507	17665	91	273	0.52
	2	17511	17806	17253	17330	17287	17437	205	615	1.18
	3	17417	17659	17422	17516	17946	17592	197	591	1.12
		mean value					17569	95	285	0.54
Bi-L α	1	19452	19550	19228	19204	19291	19345	134	402	0.67
	2	19434	19372	19432	19229	19371	19367	75	225	0.39
	3	19184	19302	19093	19143	19278	19200	79	237	0.41
		mean value					19304	74	222	0.38
S-K α	1	26662	26193	26700	26805	26284	26529	243	729	0.92
	2	26241	26535	26393	26149	26090	26282	163	489	0.62
	3	26288	25652	26109	25954	25763	25954	219	659	0.84
		mean value					26255	235	705	0.89

s : standard deviation cv : coefficient of variation

Table 4 Counts corrected the dead time of detector system and back ground for measured X-ray intensity of $\text{Cu}_{24}\text{Bi}_{26}\text{S}_{51}$ (cuprobismutite)

	Cu-K α	Bi-L α	S-K α
Measured counts for 20 sec.	17565	19304	26055
Counts/sec.	878.3	965.2	1312.8
Counts corrected for dead time (cps)	886.3	974.9	1342.8
Back ground (cps)	73.5	146.3	8.9
Counts withdrawn back ground (cps)	812.8	828.6	1333.9

K α , Bi-L α および S-K α 線の測定値を示せば Table 3 のようで、各元素の3点の平均変動係数 cv 値は Cu-K α : 0.54%, Bi-L α : 0.38%, S-K α : 0.89% である。この $\text{Cu}_{24}\text{Bi}_{26}\text{S}_{51}$ の測定値について X 線検出系の不感時間およびバックグラウンドの補正*を行なってみた。その結果は Table 4 のようである。他の試料についても $\text{Cu}_{24}\text{Bi}_{26}\text{S}_{51}$ と同様な補正を行ない、その結果えられた各の試料に対する Cu-K α , Bi-L α および S-K α 線の強度は Table 5 のようである。これより求めた Cu, Bi および S の検量線は

* バックグラウンドの測定はピークの波長より波長を低波長側にずらして行なった。この場合分析試料の平均原子番号に近い金属を用いて行なうのが望ましいが、分析試料の平均原子番号が Cu_2S で 26.4, Bi_2S_3 で 70.5 とその差が非常に大きく、またこれらの中間の原子番号をもつすべての金属類の入手が困難であるので、原子番号の近い元素を用いてのバックグラウンドの測定は行なえなかった。

Table 5 Corrected values of the X-ray radiation intensity of metals and synthetic sulfides in the Cu-Bi-S system.

Samples	Cu-K α (cps)	Bi-L α (cps)	S-K α (cps)
Cu metal	4150.2	0	0
Cu_2S	3209.6	0	933.1
$\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_3$	1847.4	408.6	1166.8
$\text{Cu}_{24}\text{Bi}_{26}\text{S}_{51}$	812.8	823.6	1333.9
CuBi_3S_5	416.5	957.9	1396.1
Bi_2S_3	0	1096.2	1480.3
Bi metal	0	1657.3	0

Fig. 4 の A, B および C のようで、これら Cu, Bi および S の濃度に対する X 線強度の比すなわち検量線の勾配を求めた。Cu についてこの勾配は Cu に富む側において 24 cps/wt % であり、Cu 量の低い側において 55 cps/wt % の値である。Bi について、この勾配は Bi の少ない側で 10 cps/wt % で、Bi の多い側で 20 cps/wt % の値である。また S について、この値は S の少ない側で -650 cps/wt %, 多い側で -660 cps/wt % となるが、S の濃度と S-K α 線の強度が負の関係にあるのは S-K α 線が Bi-K α 線により蛍光励起されるためと思われる。これらの濃度 1 wt % に対する X 線強度がかなり大きい値を持つことと、測定値がなめらかな曲線上にのることを考慮すれば、求めた曲線が X 線の強度より組成値をうる検量線として十分利用できる。

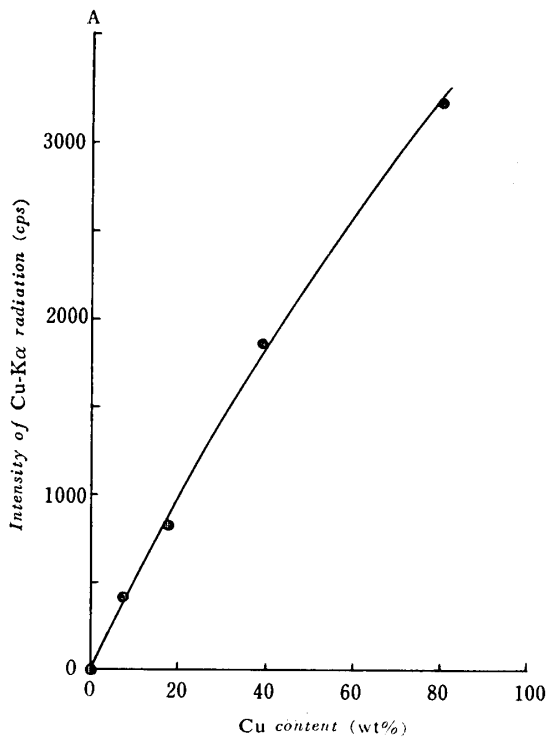


Fig. 4-A

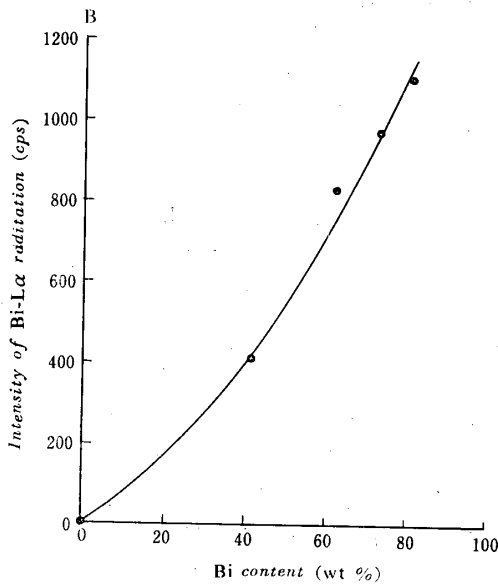


Fig. 4-B

4.2 Bi · Sb · S 系硫化鉍物の測定結果

Bi · Sb · S 3成分系中 Bi_2S_3 - Sb_2S_3 系は連続固溶体をなす⁶⁾ことが知られている。この Bi_2S_3 - Sb_2S_3 固溶体の中間組成の $\text{Bi}_4\text{Sb}_2\text{S}_9$, $\text{Bi}_3\text{Sb}_2\text{S}_{15}$ および BiSb_3S_6 の3個, 端成分 Bi_2S_3 , Sb_2S_3 と金属SbおよびBiを加えた7個の試料について分析を行なった。各試料について分析点は3箇所, 各箇所について5回の分析を行ない, 1回の分析の計数時間は20秒とした。この計数値と濃度の関係を図示すれば Fig. 5のA: Bi-Lα,

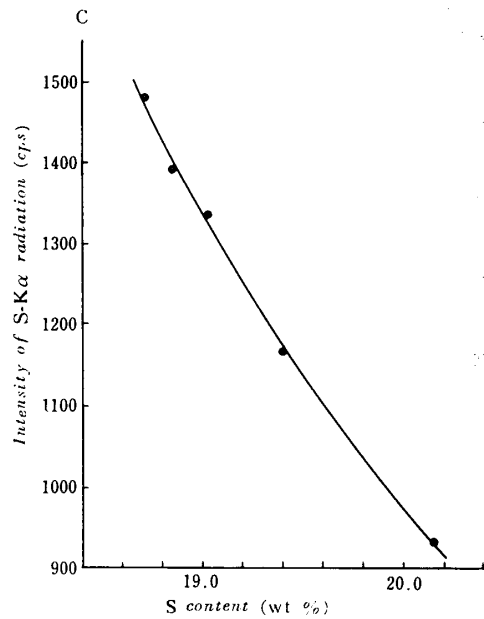


Fig. 4-C

Fig. 4 Calibration curves for copper, bismuth or sulfur contents of Cu-Bi-S minerals.

A: The curve of copper content vs. intensity of Cu-Kα radiation

B: The curve of bismuth content vs. intensity of Bi-Lα radiation

C: The curve of sulfur content vs. intensity of S-Kα radiation S-Kα

B: Sb-Lα, C: S-Kα のようである。検量線の B 濃度に対する Bi-Lα 線の強度比は Bi 含有量の少ない側で 10 cps/wt %, 多い側で 17 cps/wt % である。Sb 濃度に対する Sb-Lα 線の強度比は Sb 含有量の少ない側で 20 cps/wt %, 多い側で 40 cps/wt % の値である。また S 濃度に対する強度比は S の少ない側で 50 cps/wt %, 多い側で 20 cps/wt % である。これらの検量線の濃度に対する勾配がかなり大きい値であることより, 検量線として十分利用できる。

5. EPMA の定量分析とその結果の考察

5.1 EPMAによる定量とその補正

EPMA を用いて上記した硫化物について各元素の濃度を次の3つの方法で定量してみた。すなわち

a) 4) で述べたように組成のわかっている Cu · Bi · S 系および Bi · Sb · S 系硫化鉍物を用いて Cu, Bi, Sb, S 各元素の濃度と X線強度との関係すなわち検量線を求め, これより分析試料中の元素の濃度を直接知る方法

b) 分析試料に近い組成の Bi · Sb · S 系硫化物を標準試料として, 測定した強度と組成の関係より各濃度

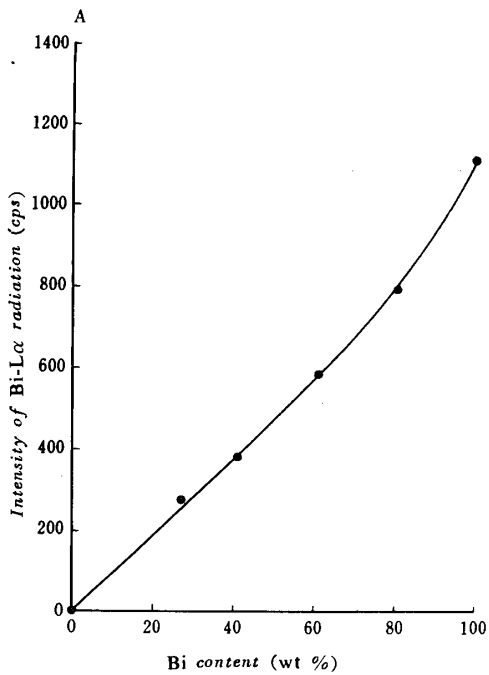


Fig. 5-A

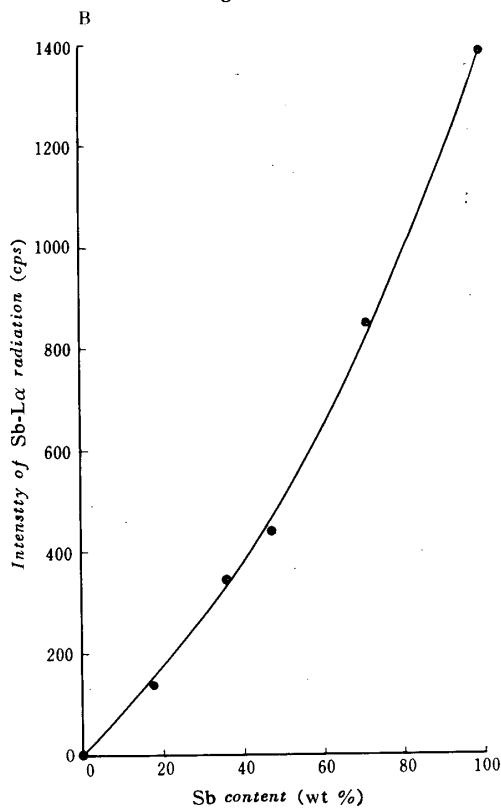


Fig. 5-B

1 wt % 当りの計数値を求め、これより未知 鉱物の組成を知る方法

c) 純金属あるいは簡単な組成の硫化物を標準試料として補正する方法

である。そのうち c) の方法は試料から発生する特性 X 線強度 I_A と標準試料の強度 I_S との比 $I_A/I_S = k_A$ すなわち標準試料に対する相対強度を求め、標準試

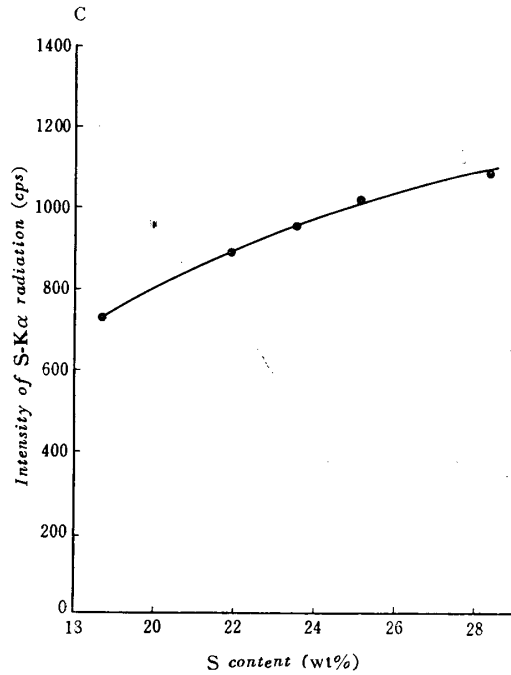


Fig. 5-C

Fig. 5 Calibration curves for metals and sulfur content of Bi-Sb-S minerals.

A: The curve of bismuth content vs. intensity of Bi-Lα radiation

B: The curve of antimony content vs. intensity of Sb-Lα radiation

C: The curve of sulfur content vs. intensity of S-Kα radiation

料の濃度 C_S と相対強度 k_A より真の濃度 C_A を $k_A \times C_S$ の関係から求める方法であるが、一般に $k_A \times C_S$ の値と C_A とは一致しない。この理由はイ) 試料自身による特性線の吸収、ロ) 電子線の試料に対するふるまいの相違すなわち含有元素の種類、濃度つまり平均原子番号の違いによる原子番号効果、ハ) 目的元素以外の共存元素の特性 X 線および連続 X 線による蛍光励起、などが生ずるためである。そのため吸収、原子番号および蛍光励起の補正を行なう必要があり、いくつかの補正計算の方法⁷⁾⁸⁾⁹⁾が知られているが、ここでは筆者らの用いた補正計算方法についてのみ述べる。すなわち吸収補正は Duncumb, Shields が修正した Philibert の補正式¹⁰⁾

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

を用いた。ただし $\sigma^* = 2.39 \times 10^5 / (E_0^{1.5} - E_x^{1.5})$,

$$h = 1.2 \times A/Z^2$$

$$x = \sum_i \mu/\rho \operatorname{cosec} \theta$$

ここで E_0 : 加速電圧, E_x : 励起電圧, A : 原子量,

* σ 値は Lenard 定数を表わす。

Z: 原子番号, μ/ρ : 質量吸収係数, ρ : 密度, θ : X線取り出し角を表わす. この場合試料の h 値は $k_A \times C_S = W_A$ とすれば $\sum W_i \times h_i$ より求められ, これを上式の h に代入すればよい. 分析試料と標準試料の $f(x)$ 値より吸収補正を行なった値 C_{ab} は $W_A \times f_A(x_A) / f_S(x_S)$ より求められる. ここで $f_A(x_A)$ は分析試料, $f_S(x_S)$ は標準試料の $f(x)$ 値を, $f_A(x_A) / f_S(x_S)$ は吸収補正係数 α を表わす.

蛍光励起は Casting の補正式を Reed および Long が修正した補正式¹¹⁾を用いて計算した. これを(2)式に示す.

$$\delta = \frac{1}{2} W_B \cdot P_{ij} \cdot \frac{r-1}{r} \cdot \omega_B \cdot \frac{\mu^{AB}}{\mu^{AB_B}} \cdot \frac{A}{B} \cdot \left(\frac{U_B-1}{U_A-1} \right)^{1.67} \times \left[\frac{\ln(1+X)}{X} + \frac{\ln(1+Y)}{Y} \right] \quad (2)$$

ただし $U = \frac{E_0}{E_x}$, $X = \text{cosec } \theta \cdot \mu^{AB_B} / \mu^{AB_A}$,

$$Y = \sigma / \mu^{AB_B},$$

ここで r: 目的元素 A の K 吸収端における jumping ratio, W_B : A 元素の特性 X 線を励起する共存元素 B の濃度, μ^{AB} : B-K α の A 元素に対する質量吸収係数, E_x : X-K α 線の励起電圧, σ : Lenard 定数, A, B: A および B 元素の原子量を表わし, r は Colby の値, ω_B は Green の B 元素の値を, P_{ij} に関して $P_{KK} = P_{LL} = 1$, $P_{KL} = 0.24$, $P_{LK} = 4.2$ の値を用いた. (2)式より求めた δ 値より, 蛍光補正した濃度 C_f は $C_{ab} \times (1 + \delta_S) / (1 + \delta_A)$ より求められる. ここで δ_S , δ_A はそれぞれ標準試料および分析試料の δ 値, $(1 + \delta_S) / (1 + \delta_A)$ は蛍光補正係数 β を表わす.

原子番号効果の補正は Poole, Thomas¹²⁾の補正式

$$\frac{I_A}{I_S} = k_A \cdot \frac{S_S / R_S}{S_{BA} / R_A} \quad (3)$$

によってなされた. 上式の $(S_S / R_S) / (S_{BA} / R_A)$ は原子番号補正計数 φ を表わし, S および R の算出には, それぞれ Nelms の値および Brand の値を用いた. これら(1), (2), および(3)式の計算より補正值 C_A は $C_A = k_A \times C_S \times \alpha \times \beta \times \varphi$ の関係より求めた. いまこの計算の 1 例を示せば以下のようなものである. すなわち Table 6-(1)のような合成試料 $\text{Bi}_{11}\text{Sb}_{29}\text{S}_{60}$ の Bi-L α , Sb-L α および S-K α 線の強度と金属 Bi, Sb および CdS の強度との比率 (相対強度) から各元素濃度の第 1 近似 $\text{Bi}: 0.270$, $\text{Sb}: 0.437$, $\text{S}: 0.221$ の値をえた. この第 1 近似値を用いて(1)式の吸収補正式より各元素に対する吸収補正係数 α を求めた. これらの値は $\text{Bi}: 1.007$, $\text{Sb}: 1.040$, $\text{S}: 1.074$ である. 同様に(2)式の蛍光補正式より求めた蛍光補正係数 β は $\text{Bi}: 1.000$, $\text{Sb}: 0.997$, $\text{S}: 0.934$ で, また(3)式の原子番

号効果に対する補正係数は $\text{Bi}: 1.084$, $\text{Sb}: 1.020$, $\text{S}: 0.953$ である. これらの吸収, 蛍光および原子番号効果に対する補正係数より, Bi, Sb および S 濃度の第 2 近似値 $\text{Bi}: 0.281$, $\text{Sb}: 0.451$, $\text{S}: 0.221$ をえた. この第 2 近似値を用いて, ふたたび吸収, 蛍光および原子番号効果の補正計数を求め, 上記 3 元素の濃度の第 3 近似値 $\text{Bi}: 0.284$, $\text{Sb}: 0.455$, $\text{S}: 0.223$ をえた. この第 3 近似値を Table 6-(3)に示している. 標準試料として Bi_2S_3 および Sb_2S_3 を用いた場合にも上記と同様な計算を行ない, この結果えられた第 3 近似値を Table 6-(4)に示している.

上述の 3 つの分析方法を用いて Bi_2S_3 - Sb_2S_3 系固溶体の濃度測定を試験的に行なってみた. その結果を表示すれば Table 6 のようである. 分析に供した試料は, 上述のように合成固溶体 $\text{Bi}_{11}\text{Sb}_{29}\text{S}_{60}$ を用い, 上記の 3 方法で分析した結果が真値と比較できるようにした. 表中(1)に $\text{Bi}_{11}\text{Sb}_{29}\text{S}_{60}$ 合成試料の各元素濃度が与えられている. 表中(2)には 5 個の組成既知の Bi_2S_3 - Sb_2S_3 固溶体を標準試料として求めた検量線を利用して分析した各濃度を示している. また(3)および(4)にはそれぞれ Sb_2S_3 , Bi_2S_3 および金属 Bi, Sb, CdS を標準試料として上述のように吸収, 平均原子番号, 蛍光励起などの補正を行なった分析値が示されている. (5)には分析に供した試料の組成に近い $\text{Bi}: 27.3 \text{ wt}\%$, $\text{Sb}: 47.6 \text{ wt}\%$, $\text{S}: 25.1 \text{ wt}\%$ の固溶体を標準試料として, これら各元素 1 wt% あたりの X 線強度—計数値 (cps) をもとにして求めた分析試料中の各濃度が

Table 6 Analytical data obtained by the three methods about synthetic $\text{Bi}_{11}\text{Sb}_{29}\text{S}_{60}$

	1	2	3	4	5
Bi	29.7	29.5	28.4	27.2	27.8
Sb	45.5	45.1	41.8	44.7	45.9
S	24.8	25.3	22.3	25.1	24.4
Total	100.0	99.9	92.5	97.0	98.1

- 1: Theoretical composition of the synthetic material, $\text{Bi}_{11}\text{Sb}_{29}\text{S}_{60}$
- 2: Composition obtained by calibration curve method.
- 3: Composition obtained by correcting calculation method using Bi, Sb and CdS as standard samples.
- 4: Composition obtained by correcting calculation method using Bi_2S_3 and Sb_2S_3 as standard samples.
- 5: Composition obtained by the method using synthetic sulfide BiSb_3S_8 as standard.

Table 7 Natural wittichenite composition obtained by using the calibration curves as shown in Fig. 4 A, B, C

	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	38.45	39.8	40.0	38.0	37.8	37.6	39.7	38.9
Bi	42.14	41.0	41.3	42.4	42.2	42.1	42.9	42.0
S	19.41	19.2	19.2	18.7	19.1	18.5	17.6	18.7
Total	100.00	100.0	100.5	99.1	99.1	98.2	100.2	99.6

1 : Stoichiometric composition of Cu_3BiS_3

2 and 3 : Composition of wittichenite in chalcopyrite from the Obari mine.

4 and 5 : Composition of wittichenite in bornite from the Obari mine.

6 and 7 : Composition of wittichenite in bornite from the Naganobori mine.

8 : Average composition of six samples from No. 3 to No. 7

示されている。これらの分析結果を表中(1)の真値と比較した場合、(2)および(5)の方法による結果が良好であることがわかる。

良好な結果をえた検量線を用いる方法では、他の方法と比べ、X線強度におよぼす試料による吸収、平均原子番号、蛍光励起などの効果や装置の電氣的、機械的誤差が、標準試料、分析試料とも同程度に含まれるため、補正する必要が少なく良好な分析結果がえられたものと考えられる。しかしこの場合には類似の化学組成を有する均質な標準試料数個を必要とし、元素組み合わせによってはこのような標準試料をうる事が難かしいという欠点がある。一方上記(c)で述べた純金属あるいは簡単な硫化物を標準試料として用い、これに各種補正を加えて各濃度を算出する方法は補正式あるいは、各種の係数の不完全さのため1~2%以下の分析精度を期待することは現段階では無理である。以上の結果から、もし分析試料に近い組成の標準試料数個がえられるならばX線強度—濃度関係図すなわち検量線による分析方法が、少なくとも筆者らが取扱った硫化物系についてもっともよいことになる。

5.2 天然産硫化鉱物の分析

上記したように検量線を用いる方法が良好な結果を与えたので、Fig. 4 および 5 に示した検量線を用いて天然産の $\text{Cu} \cdot \text{Bi} \cdot \text{S}$ 系鉱物の wittichenite および $\text{Bi} \cdot \text{Sb} \cdot \text{S}$ 系鉱物の horobetsuite の分析を行なった。

5.2.1 wittichenite の分析

分析に供した wittichenite は山形県大張鉱山¹³⁾ および山口県長登鉱山産¹⁴⁾ の試料で、この鉱物は斑銅

鉱、黄銅鉱あるいは両者と密接に共生して産する。上記鉱山産の wittichenite (Cu_3BiS_3) を Fig. 4 の A, B および C に示した検量線を用いて分析した結果は Table 7 のようである。比較のため理論値 Cu_3BiS_3 組成の Cu, Bi および S の濃度を表(1)に示した。表(2)と(3)に大張鉱山産の黄銅鉱と共生する試料の分析値を、(4)と(5)に大張鉱山産の斑銅鉱中に葉片状を呈して産する試料の分析を、(6)と(7)に長登鉱山産の斑銅鉱中に黄銅鉱と共生して産する試料の分析値を示す。さらに表(8)に(2)~(7)までの天然産 wittichenite の分析値6個の平均値が与えられている。個々の分析値あるいは平均値は Cu_3BiS_3 組成の Cu, Bi および S 濃度とよく一致している。

5.2.2 horobetsuite の分析

北海道幌別鉱山産の $\text{Bi} \cdot \text{Sb} \cdot \text{S}$ 系鉱物 horobetsuite¹⁵⁾ を Fig. 5 の A, B および C に示した Bi, Sb および

Table 8 Composition of horobetsuite from the Horobetsu mine, obtained by using the calibration curves shown Fig. 5 A, B, C

	1	2	3	4
Bi	64.7	53.8	33.2	28.5
Sb	15.9	20.6	41.6	47.3
S	20.2	21.0	24.6	25.1
Total	100.8	100.4	99.4	100.9

1) $(\text{Bi}_{2.89}\text{Sb}_{1.22}) 4.11\text{S}_{5.89}$

2) $(\text{Bi}_{2.55}\text{Sb}_{1.53}) 4.08\text{S}_{5.92}$

3) $(\text{Bi}_{1.25}\text{Sb}_{2.20}) 3.95\text{S}_{6.05}$

4) $(\text{Bi}_{1.04}\text{Sb}_{2.97}) 4.11\text{S}_{5.99}$

S濃度に対する検量線を用いて分析した。えられた結果を Table 8 に示し、化学量論的化学式 (Bi_xS_y) S_0^* と比較しやすいよう、Bi, Sb および S の原子数の総計が10となるように、すなわち重量百分率で示した分析値から Bi, Sb および S の原子数の比を求め原子数の総計が10になるよう計算し、この結果を Table 8 の下段に示した。Bi 原子数と Sb 原子数の合計と S との比すなわち (Bi+Sb) : S の値は 4.11 : 5.89 ~ 3.95 : 6.05 の範囲内にあり、化学量論的の (Bi+Sb) : S の比である 4 : 6 に近い値である。

上記したように天然産 wittichenite および horobetsuite の分析値は化学量論的組成とよく一致しており、用いた検量線が有効であることを示している。

6. 要 約

EPMA を用いて定量分析を行なうとき問題となる装置の電気的、機械的誤差および定量法について検討した結果を要約すれば次のようである。

- 1) 筆者達の使用した日立製 XMA—5 形において、電圧計、電子線電流の安定性、ビーム径による X 線強度の変化などについて吟味したが、その結果は良好で硫化鉱物の定量分析にじゅうぶん使用できる。
- 2) 試料面の数 10 分程度の傾斜は強度に影響しないが、これ以上の傾斜を持つと影響をおよぼすので、研磨時できるだけ良好な平面仕上げをする必要があり、軟い鉱物と硬い鉱物の共生する場合とくに注意する必要がある。
- 3) 定量分析法として a) 合成硫化物より含有元素のおのに対する検量線を求め、これらの検量線を用いて組成を求める方法、b) 分析試料に近い既知組成の硫化物を標準試料として組成を求める方法、c) 純金属あるいは簡単な組成の硫化物を標準試料として補正計算式を用いて計算する方法について試験用合成硫化物を用いて検討した。
- 4) 上記の 3 つの定量法のうち、検量線を用いて組成を求める方法がもっともより分析値を示した。
- 5) 補正計算式を用いる方法はその補正計算が非常に複雑であり、なおかつ補正式および補正に使用する係数に数~10 数%の誤差を含むので分析精度を 1~2% 以下にすることは、現段階では難かしい。

- 6) Cu · Bi · S 系合成硫化物より求めた Cu, Bi および S に対する検量線 (Fig. 4) を用いて、大張鉱山および長登山産の wittichenite を分析した。分析値は Table 7 のようであるが、その値は理論値 Cu_3BiS_3 の組成とよく一致している。
- 7) Bi · Sb · S 系合成硫化物より求めた Bi, Sb および S の検量線 (Fig. 5) を用い、幌別鉱山産の horobetsuite を分析した。その結果は Table 8 に示すように良好な分析値がえられた。

謝辞

実験に供した大張鉱山の銅鉱石は東北大学名誉教授渡辺万次郎先生より、幌別鉱山産の鉱石は北海道硫黄 KK 幌別鉱業所および桜井敏一博士より御恵与いただいたもので、この方々に厚くお礼申し上げる。また定量補正など定量分析に関して有益な御助言をくださった日立製作所那珂工場における XMA 関係の皆様へ感謝する。なお本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費によることを付記し謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) R. D. Dewey : Progress in Nuclear Energy Series K, Volume 9, Analytical Chemistry, Pergamon Press p. 207 (1969)
- 2) 三本木貢治, 大森康男 : 金属学会会報 5, 115 (1966)
- 3) 石川 馨, 藤森利美, 久米均 : 化学者および化学技術者のための統計的方法, 東京化学同人, p. 10 (1966)
- 4) 植田 夏 : 藤森太郎編, 機器分析実験法 (下), 化学同人 p. 697 (1968)
- 5) A. Sugaki, and H. Shima : IMA-IAGOD Meetings '70 collected abstracts p. 220 (1970)
- 6) 巨木浅彦, 島 徹史 : 鉱物誌, 8, 106 (1966)
- 7) 市ノ川竹男 : 応用物理 34, 859 (1965)
- 8) 三本木貢治, 大森康男 : 東北大学選研彙報 21, 171 (1965), 22, 35 (1965), 22, 49 (1965)
- 9) G. Springer : Fortschr. Miner., 45, 103 (1967)
- 10) P. Duncumb and P. K. Shields : Meeting of Electrochemical Society held at Oct. 11th~15th (1964)
- 11) S. J. B. Reed, and J. V. P. Long : X-ray Optics and X-ray microanalysis Standard, Academic Press, 317 (1963)
- 12) D. M. Poole and P. M. Thomas : Jour. Inst. Met., 90, 228 (1962)
- 13) 渡辺万次郎 : 岩鉱 18, 259 (1937), 19, 27, 70 (1937) 20, 232 (1938)
- 14) 巨木浅彦 : 地質誌 59, 1 (1953)
- 15) K. Hayase : Miner. Jour., 1, 189 (1955)

(昭和45年9月14日受理)

* ここで $x+y=4.00$