

Electron Probe Microanalyser による

硫化鉱物の定量分析に関する基礎的研究 (IV)

荻木 浅彦*, 島 敏史*, 北風 嵐*

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

Asahiko SUGAKI, Hiromi SHIMA, Arashi KITAKAZE

Abstract

Comparative examination on the accuracy of quantitative analysis for sulfide minerals by the electron probe microanalyser has been carried out by the authors in these three years. Several results have been already reported in the first three papers of this series. The effect of the standard samples on the accuracy of analysis, and the relations between the accuracy, explained as relative error to the correct value, and an amount of correction (correction coefficient) are discussed in detail in this fourth report. As mutual relations exist closely between relative errors and amounts of correction, the small amount of correction is desirable if possible. From the results of this examination, reasonable analytical data with acceptable accuracy will be given by using three component sulfide minerals as standard sample and the root mean square value of the relative error is 1.29%, then the error will be expected within 2.0% at the most. On the other hand, two component simple sulfide seems to be insufficient as standard sample, because the root mean square value of the error is so large as 3.43%. Analysis using standard sample which has a similar composition to analysed specimen could give the most accurate value in the case of sulfide mineral analysis. The calibration curve method is also one of the best method for sulfide mineral because the root mean square value of the error shows fairly small value of 1.14% in our examinations.

1. 緒 言

EPMA による定量分析においては、(1)測定の際の加速電圧、試料電流あるいは試料のコンタミネーションなど、(2)分析の基本的な方法、たとえば検量線法によるかあるいは標準試料との相対 X 線強度比を求める方法によるかなど、(3)後者の場合は如何なる補正計算法および各係数を採用するか、さらには(4)標準試料の内容など、非常に数多い要素が分析の精度に影響を及ぼすことが知られている。これらのうち(1)の測定条件については、これまで数多くの議論がなされており、また(3)の補正計算については Sweatman and Long¹⁾, Springer²⁾, Bense and Albee³⁾, Birks⁴⁾ などをはじめの非常に多くの研究者により、種々の方法

が呈唱されており、原子番号効果、吸収効果、蛍光効果などの各効果の補正の細部にわたっては、現在なお多くの研究者により改良が加えられつつある。

筆者らはここ数年、EPMA を用いて天然産鉱石鉱物、あるいは合成鉱物、とくに硫化鉱物の定量分析を行ってきたが、一般の酸化鉱物、珪酸塩鉱物、あるいは合金などに較らば硫化鉱物の分析にはいくつかの困難な要素が存在しているものと思われる。とくに上記(3)の標準試料については、かねてより問題を感じ、主として標準試料と分析精度の問題を中心に、さらには硫化鉱物分析の際の上記(2)の分析方法などについても既知濃度の合成硫化鉱物の EPMA 分析を種々の方法で試みることにより、これまで一連の検討を行ってきた。それらの結果については、すでに本研究報告に

* 資源工学科

3報⁵⁾⁶⁾⁷⁾にわたり報告をしてきた。第1報⁵⁾においては、EPMA 定量分析の基礎的分析法、分析誤差、補正計算などについて述べ、さらに検量線法による分析についての検討をおこない、また第2報²⁾においては主として硫化鉍物定量分析の標準試料に関する検討について詳しく述べた。とくに第2報⁵⁾では Cu-Fe-S 系、Cu-Bi-S 系および Bi-Sb-S 系に属する化学組成のあらかじめ解っている合成鉍物を分析試料とし、1) 純金属、2) 2成分硫化物、3) 分析試料に近い組成の硫化物のそれぞれを標準物質として用いることにより分析を行ない、分析精度の吟味を行った。その結果いづれの系においても分析試料に近い標準物質を用いることが最もよい結果を与えることを報告した。しかしこれまでの報告はすべて各系に属する鉍物ごとに異なる分析法、あるいは異なる標準物質を用いての分析結果を表記し比較検討を加えたにとどまるが、これまでこれらの検討のために行って分析きた数は Cu-Fe-S 系、Cu-Bi-S 系、Cu-Sb-S 系、Bi-Sb-S 系および Cu-As-Sb-S 系などの各系に属する既知濃度合成硫化鉍物について約70余にもおよんでいる。一連の検討にたいする第4報である本報告では、これまでに得られたこれらの結果を総括し、分析試料の種類、あるいはその鉍物が属している系などに全くこだわらず全体として、または分析元素による傾向などについて考察を加えた。

2. 装置および分析試料

EPMA 分析に用いた装置はこれまでと同じ日立微小部X線分析装置 XMA 5型である。本報告は前述のとおり、これまで約2年余にわたる間、機会あるごとに行っていた検討結果の総括であるので分析条件は、その都度多少異っているが、大部分のものについては第2報、第1表に示したとおりである。

分析試料としてはあらかじめ正確に秤量された2種あるいは2種以上の純金属と硫黄から乾式法により合成された Cu-Fe-S 系鉍物6種類、Cu-Bi-S 系鉍物2種類、Cu-Sb-S 系鉍物、Bi-Sb-S 系鉍物、および Cu-As-Sb-S 系鉍物各1種類の計11試料で、それらはいずれも3成分以上の複雑硫化鉍物である。また標準物質としては Cu, Fe, Sb, Bi などの高純度金属、Cu₂S, CuS, FeS, Bi₂S₃, Sb₂S₃ などの2成分系合成硫化鉍物、さらには CuFeS₂, Cu₅FeS₄, Cu₃BiS₃, Cu₃SbS₄, Cu₃AsS₄, Sb₆Bi₄S₁₅ などの3成分系合成硫化鉍物を用いている。これらの分析試料および標準試料の大部分は、やはり第2報にすでにまとめて示し

たのでここでは省略する。

3. 分析精度におよぼす標準試料の影響

個々の系の試料についての分析結果については第1報および第2報にすでに示したが、ここでは Bi₂S₃-Sb₂S₃ 系の固溶体 56.8 Bi₂S₃ · 43.2Sb₂S₃ に対する分析例をひとつだけ Table 1 に示す。この系の鉍物は原子番号の大きい非常に重い元素ビスマスと、比較的軽い元素イオウとの両者が試料中に含まれているため、原子番号効果の補正量がどうしても大きくなり EPMA 定量分析としてはとくにむづかしい試料であるが、Table 1 に明らかなように、3成分鉍物 Sb₆Bi₄S₁₅ を標準試料として用いて分析を行った場合には、金属あるいは Bi₂S₃, Sb₂S₃ などの2成分鉍物を標準試料にした場合より、はるかに真の組成値に近い満足すべき分析値が得られる。

このような個々の系の鉍物についての実際の分析例については上記の一例にとどめ、つぎに約70余の分析例全体をまとめて検討を加えてみたい。以下分析精度は Sweetman and Long¹⁾ と同じ下記の計算式から求められる相対誤差 (relative error) により比較検討を行った。

$$\text{相対誤差(\%)} = \frac{\text{分析濃度} - \text{真濃度}}{\text{真濃度}} \times 100$$

1) 純金属、2) 2成分硫化鉍物、および3) 分析試料と同じ系の3成分硫化鉍物のそれぞれを標準物質として行った分析結果、および検量線法による分析結果約70余りを、分析試料の鉍物の種類に全く関係なく、個々の元素に対する相対誤差をヒストグラムとしてまとめて図示すると Fig. 1 のようになる。この図では参考までに Cu および S の分析結果とそれ以外の元素、すなわち Sb, Bi, As, Fe の分析結果がおのおのの区別して表現されている。図から明らかなように、純金属を標準試料として分析を行った場合の分析結果の相対誤差は -8% から +10% の間に広く分布し、分析値に極度のばらつきが認められるのに比較し、3成分硫化鉍物を標準試料とした場合には相対誤差が0を中心にして非常に集中しており、分析値にばらつきがあまり多くないことが示されている。後者の場合は2, 3の例外を除けば、ほとんどの分析結果が元素の如何にかかわらず、±2%の相対誤差範囲内(大部分は±1.0%以内)であることが示されている。

また元素の種類について考えれば、純金属を標準試料として用いた分析にそれが最も顕著に示されている

が、硫化鉍物の場合、Bi, Sb などのように S にたいして原子番号の差、すなわち原子量の差が大きい元素の方が誤差が大きく現われる傾向にある。

検量線法による分析は、これまで幾度か述べてきた

ように、すべての元素にわたって非常に安定した結果を与え、常に相対誤差が ±2.0% 以内の満足すべき分析値が得られるということが、このヒストグラムからも明らかであろう。

Table 1 Analytical data for synthetic horobetsuite (56.8 Bi₂S₃ · 43.2 Sb₂S₃)

		Analytical data (wt%)				Relative errors (%)			
		1	2	3	4	1	2	3	4
A	Sb	21.9	22.3	22.4	22.0	-8.6	-7.0	-6.6	-8.2
	Bi	55.3	55.3	57.5	55.3	+2.2	+2.2	+6.3	+2.2
	S	23.3	23.1	23.3	23.0	+6.3	+5.4	+6.3	+4.9
	Total	100.5	100.7	103.2	100.3				
		1	2	3	4	1	2	3	4
B	Sb	22.5	22.6	23.7	22.5	-6.1	-5.7	-1.1	-6.1
	Bi	56.2	56.2	55.2	56.3	+3.9	+3.9	+2.0	+4.0
	S	21.6	21.2	22.7	21.2	-1.5	-3.3	+3.6	-3.3
	Total	100.3	100.0	101.6	100.0				
		1	2	3	4	1	2	3	4
C	Sb	23.7	23.7	24.0	23.7	-1.1	-1.1	+0.1	-1.1
	Bi	53.4	53.4	53.7	53.2	-1.3	-1.3	-0.8	-1.7
	S	22.0	21.9	21.9	21.8	+0.4	-0.1	-0.1	-0.5
	Total	99.1	99.0	99.6	98.7				
		1	2	3	4	1	2	3	4
D	Sb	23.4	23.4	23.9	23.4	-2.4	-2.4	-0.3	-2.4
	Bi	53.9	54.1	54.3	53.9	-0.4	-0.0	-0.4	-0.4
	S	22.1	22.1	21.8	21.8	+0.8	+0.8	-0.5	-0.5
	Total	99.4	99.6	100.1	99.6				
		1							
E	Sb	23.97							
	Bi	54.11							
	S	21.92							
Total	100.00								

A : Sb, Bi and natural chalcopyrite as standard.

B : Sb₂S₃ and Bi₂S₃ as standard.

C : Sb₆Bi₄S₁₅ as standard.

D : Calibration curve method

E : Theoretical composition

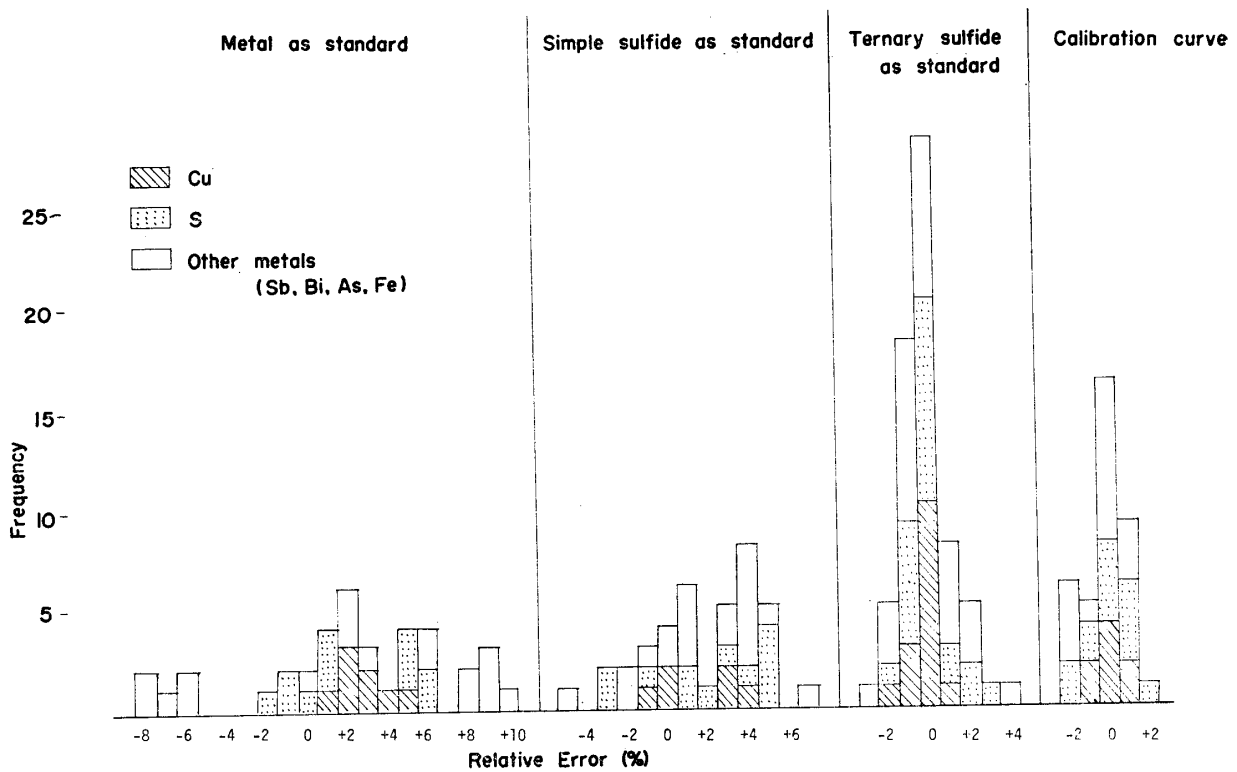


Fig. 1 Relative error histogram for the analysis using pure metal, binary simple sulfide, and ternary sulfide as standard sample, and for an analysis by calibration method

この Fig. 1 のヒストグラムに示された全ての分析値の相対誤差の r.m.s 平均値 (Root Mean Square)* を計算してみると Table 2 のようである。純金属を標準試料にした場合、Cu に対する分析結果では 3.17%、S に対しては 3.81%、Bi, Sb などを含むその他の元素では 7.80%、全元素に対しては 6.06% と非常に大きい誤差をもつことが示されている。これに対して 3 成分硫化鉱物を標準物質として用いた場合には、

Table 2 The root mean square value of relative errors

	1	2	3	4
Cu	3.17%	2.48%	1.10%	0.69%
S	3.81	4.12	1.09	1.03
Others	7.80	3.16	1.46	1.35
Total	6.06	3.43	1.29	1.14

- 1 : Metal as standard
- 2 : Simple sulfide as standard
- 3 : Ternary sulfide as standard
- 4 : Calibration curve method

* 相対誤差の平方和の平均を平方根に開いた値

Cu 1.10%、S 1.09%、Bi, Sb などの元素でも 1.46% 全元素に対して 1.29% と 1.0% を僅かに超える程度の誤差で分析結果が与えられることが期待できる。最近、純金属を標準試料として用いることは分析精度が悪いということで合成単純硫化物 (2 成分系) を天然産硫化鉱物の EPMA 分析の際の標準試料として用いることが比較的多くなされているが、分析試料が 3 成分あるいは、それ以上の成分の複雑硫化物である場合には 2 成分硫化物を用いてもなお 3% 以上の相対誤差が含まれることをこの表は暗示している。

検量線による分析結果はその真値に対する平方誤差 (r.m.s 平均値) においても 1.14% と最もよい値を示しており、硫化鉱物の EPMA 分析、とくに非常に重い金属原子を含んでいるような場合には、可能な限り検量線法によるのが最も望ましいといえる。

硫化鉱物の EPMA 定量分析の標準試料としては、純金属よりはやはり同じ硫化物を、そしてそれも単純硫化物よりは分析試料と類似の系の 3 成分硫化物を用いる方がよい結果を期待できることを既に示したが、この点についてももう少し細かい検討を加えてみたい。

Fig. 2 に Cu-Fe-S 系に属する 4 種類の硫化鉱物に対する分析結果の相対誤差を図示したが、これは既に第 2 報に Table 6 として示した分析例の中の一部を解

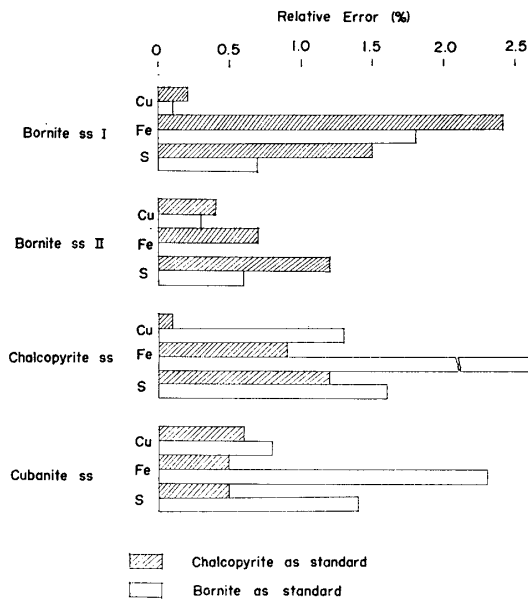


Fig. 2 Relative error diagram for the analyses of the Cu-Fe-S minerals as function of the standard samples

りやすいように棒グラフにて示したものである。これは組成の異なる2種類の斑銅鉱固溶体、黄銅鉱固溶体およびキューバ鉱固溶体の4つの試料を、同じ三成分鉱物である CuFeS_2 、 Cu_5FeS_4 の2種類を標準試料として分析した結果である。図に明らかなように、2, 3の例外を除いて大部分は相対誤差が1.5%以内という比較的良い分析結果を与えているが、より詳細に見るとCuの多い斑銅鉱固溶体の分析では標準試料として CuFeS_2 よりやはりCuの多い Cu_5FeS_4 を用いて分析を行った方が誤差は少くなく、反対にCuがより少くFeの多い黄銅鉱固溶体、キューバ鉱固溶体に対しては CuFeS_2 とより近い組成の標準物質を用いた方が良い結果を示していることが明瞭に示されている。

すなわち、検量線を用いない場合には、分析試料にできるだけ近い組成の標準試料を用いることが、とくに硫化鉱物のように比較的むづかしいEPMA分析の精度を上げるのには最も重要なことと思われる。

4. 補正計算の補正量と相対誤差

前項においてEPMA分析の際に分析試料にできるだけ近い標準物質を用いることが望ましいことを述べたが、もし分析試料に組成の近い標準試料を用いた場合には補正計算による補正量は当然小さい値をとることが予期される(補正係数としては1に近い値とな

る)。このことは既に内山ら⁸⁾によっても述べられているが、EPMA定量分析の分析精度を良くするには見掛けの測定強度比から求められる測定濃度*が真の重量濃度でできるだけ近いこと、いいかえると補正計算の補正量ができるだけ小さいことが当然最も望ましく、その補正量を小さくするために標準物質の組成をできるだけ分析試料に近づけることが要求されるというように考えられる。

そこでいま、上述のすべての分析各々について、補正計算の際の補正量を取りあげ、相対誤差との関係をFig. 3に図示した。ただし補正量(補正係数)は以下のように示している。一般に補正式は、 C を真の重量濃度** k を測定濃度(X線強度比×標準物質中の濃度)、 G_Z を原子番号効果、 G_{Ab} を吸収効果、 G_F を蛍光効果の補正係数とすると次のように書き表わせる。

$$C = k \cdot G_Z \cdot G_{Ab} \cdot G_F$$

その場合、 G_Z 、 G_{Ab} 、 G_F の積、いいかえると最初の測定濃度 k と補正計算後の最終濃度 C との比を全補正係数とし、その補正係数の1.0からのずれの量を補正量として表わしている。

Fig. 3では補正量が0から0.24、相対誤差が9.0%までの範囲に各分析点は広く分布しているが、大部分のものは大体正の相関を示している。いまこの関係をもう少し細かく検討するために、分析元素のなかで常に比較的安定した結果を示し、Bi-Sb-S系の鉱物試料以外の分析試料にはすべて含まれているCuと硫化鉱物では当然のことだが全分析試料に共通して含まれているSの2元素のみを選び出し、Fig. 4およびFig. 5に示した。これらの図では、さらに各分析に用いられた標準試料の種類を記号により区別している。

Fig. 4に示されているCuの場合、2, 3の例外を除くと補正量と相対誤差の間にはかなり明瞭な相関関係が認められる。また標準物質の違いによる差も明瞭に表われてきており、三成分硫化鉱物を用いた場合には、補正量が大体0.02以下(補正係数±1.02)、相対誤差は1.0%以下であるのに対して金属Cuを用いた場合は、補正量が0.04以上、相対誤差は2.0%以上といづれも大きい。二成分硫化鉱物を標準物質として使用した場合は丁度両者の中間に位している。

* 標準試料として目的元素100%の純金属を用いた場合に測定強度比は、そのまま測定濃度を示すが、化合物を用いた際、測定濃度のX線強度比と標準物質中の濃度との積となる。

** 補正後の濃度の意味で一般に未知試料を分析する場合は真濃度が解らないので補正後の濃度を真濃度と呼んでいる。

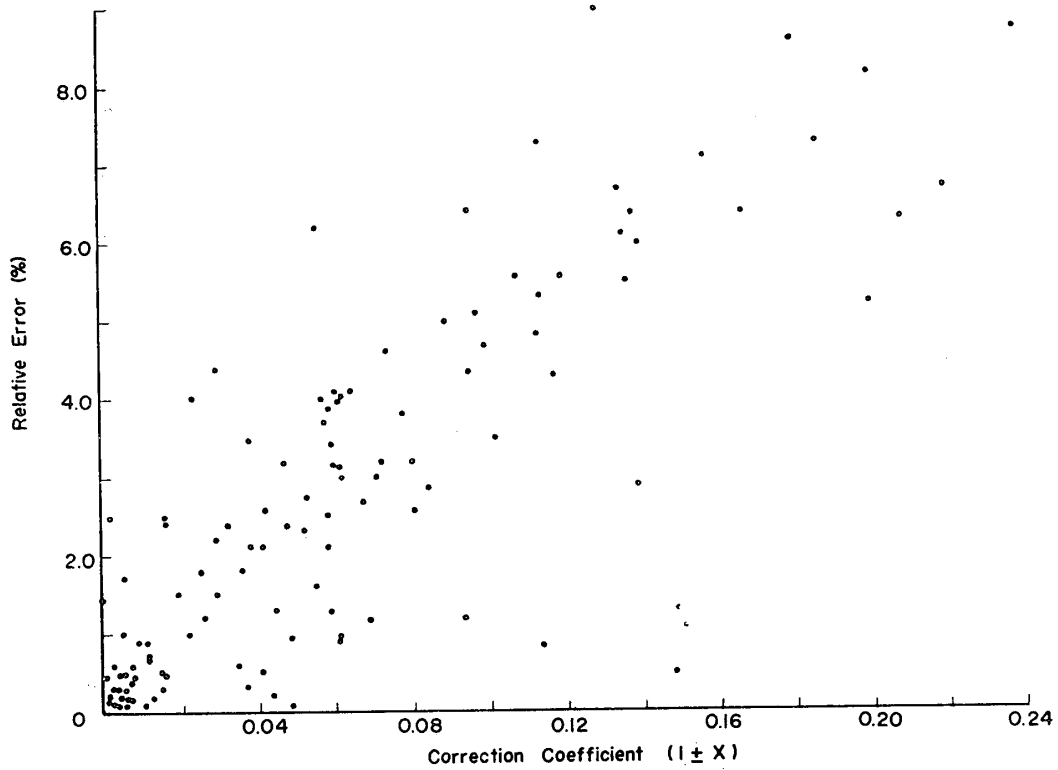


Fig. 3 Relations between the relative error and the amount of correction (correction coefficient) for the total elements

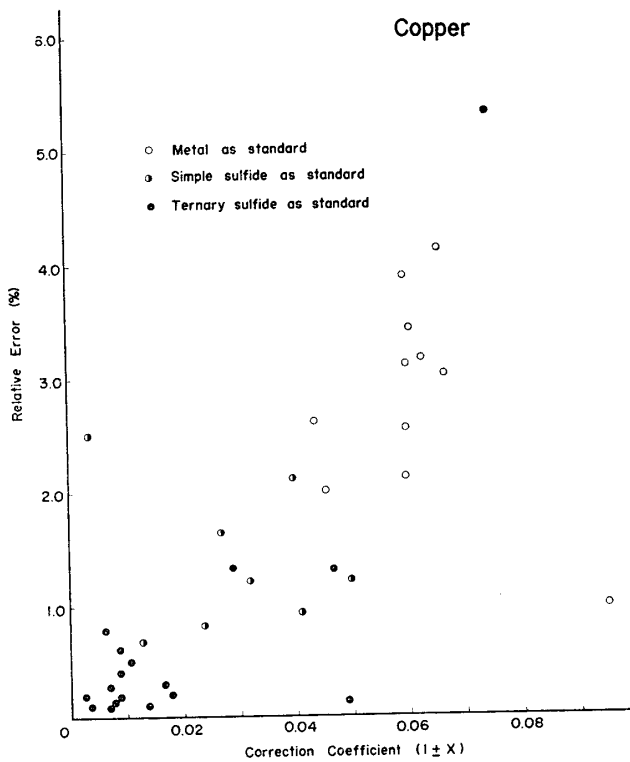


Fig. 4 Relations between the relative error and the amount of correction (correction coefficient) for the element Cu

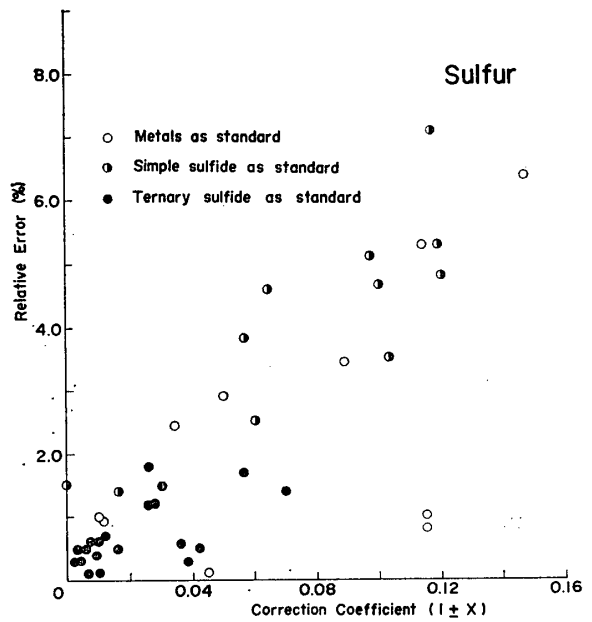


Fig. 5 Relations between the relative error and the amount of correction (correction coefficient) for the element S

Fig. 5 の S の場合も補正量と相対誤差はおおよそ正の相関を示しているが、両者とも Cu の場合よりやや全

一般的に大きい。S においても 3 成分硫化鉱物を標準物質に用いた場合、補正量は 0.04 以下、相対誤差は 2.0% 以下と純金属あるいは 2 成分鉱物を用いた場合に比して小さい値を示している。しかし Cu の場合のように純金属と 2 成分鉱物の両者間には明瞭な差がみられないが、これは Cu, Fe, Bi, Sb など金属を標準物質として用いた場合でも S については常に硫化鉱物のイオンを用いているからであろう。

以上十分に予想されたとおり、EPMA 定量分析の精度は補正量 (補正係数) と密接な関係があり、勿論今回の検討結果からみてもできるだけ補正量を小さくすることが望ましいと言える。補正係数は内山⁸⁾も述べているように、一般に X 線取出角、加速電圧などの測定条件および分析試料と標準試料との平均原子番号 Z の差などの試料内容等によって影響を受けるが、なかでも試料内容、とくに標準試料による影響は硫化鉱物の分析の場合、Fig. 3, 4, および 5 などにみられるように想像以上に大きい。

5. 要 約

EPMA による硫化鉱物の定量分析に関して分析方法、標準試料と分析精度についての一連の検討吟味を行ってきたが、これまでに得られた結果を要約すると以下のものである。

1) 珪酸塩鉱物などに較らべ含まれる元素の原子番号範囲が広い硫化鉱物の分析では検量線による方法が最も安定しており、検量線を作ることが可能である場合には、最も望ましい方法と思われる。一般にこの方法では条件の悪い場合でも相対誤差 $\pm 2.0\%$ 以下、誤差の r.m.s. 平均値はすべての元素に対して 1.14% と非常に低く、普通の場合約 1.0% 程度の精度で分析結果が得られることが期待できる。

2) 既知濃度の標準試料との相対 X 線強度比を求めて補正計算を行うという一般の方法で分析を行う場合、補正量 (補正係数) と相対誤差との間には大体正の相関関係が認められる。したがって補正計算の補正

量はできる限り小さいことが望ましい。

3) この補正量は種々の測定条件または試料内容などにより影響を受けるが、当然、標準試料に何を選ぶかにより、最も大きく左右される。今回の検討結果、とくに Fig. 4 に示された Cu 元素の例に明らかなように、純金属よりは 2 成分硫化鉱物、さらに 2 成分よりは 3 成分硫化鉱物を標準試料に用いた方が補正量は格段に小さくなり、同時に相対誤差も小さくなる。

4) 硫化鉱物の場合、分析精度に及ぼす標準試料の影響は思ったより大きく、2 成分単純硫化物を標準試料として用いた場合でも誤差の r.m.s. 平均値は 3.43% と決して十分満足のいく値ではない。3 成分硫化物を用いた場合には誤差の r.m.s 平均値 1.29% と検量線法について良く、最も条件の悪い場合の分析でもおよそ $\pm 2.0\%$ 以下の相対誤差範囲内で分析が可能であろう。

5) Fig. 2 に示した Cu-Fe-S 系鉱物の分析例で明らかなように、結論として、分析試料にできる限り近い組成の標準試料を用いることが何より望ましい。

参 考 文 献

- 1) T. R. Sweatman and J. V. P. Long : Jour. Petr., 10, 332 (1969)
- 2) G. Springer : Fortshr. Miner., 45, 103 (1967)
- 3) A. E. Bence and A. L. A. L. Albee : Jour. Geol., 76, 582 (1968)
- 4) L. S. Birks : "Electron Probe Microanalysis" Interscience Pub., New York. (1963)
- 5) 荻木浅彦, 島敏史, 北風嵐 : 山口大学工学部研究報告, 21, 20 (1970)
- 6) 荻木浅彦, 島敏史, 北風嵐 : 山口大学工学部研究報告, 23, 103 (1972)
- 7) 荻木浅彦, 島敏史, 北風嵐 : 山口大学工学部研究報告, 23, 173 (1973)
- 8) 内山部, 渡辺融, 紀本静雄 : X線マイクロナライザー, 日刊工業新聞社 P 107, P181-184, (1972)

(昭和48年4月18日受理)