

FP法によるコンプトン散乱線レシオ法の拡張と 鉱石中金属元素の分析

本間 寿*

1. はじめに

共存元素によるマトリックスの影響を補正する定量方法の一つとして内標準法がある。蛍光X線分析では試料によって散乱された散乱X線を内標準に用いることができる。なかでもコンプトン散乱線を内標準に用いた共存元素補正法（コンプトン散乱線内標準法またはコンプトン散乱線レシオ法）は、内標準元素を試料に添加するような煩雑な前処理が不要なため利便性が高く、岩石など地質系試料の微量重金属元素の共存元素補正法としてよく用いられる。

リガクはFP（ファンダメンタルパラメータ）法を用いてコンプトン散乱線レシオ法を拡張し、鉱石中の有用金属元素分析において適用含有率範囲の拡大および分析精度の向上を実現した。本報ではそれら分析事例を紹介する。

2. コンプトン散乱線レシオ法とその拡張

測定線と近傍のバックグラウンドは波長が近くマトリックスの影響が同じとみなせる。そのため強度の比をとることでマトリックスの影響を補正することができる。これは散乱線内標準法と呼ばれる。

コンプトン散乱線強度は試料の平均的な原子番号、すなわち質量吸収係数と相関することから、散乱線内標準法同様、測定線強度との比をとることでマトリックスの影響を補正することが可能である。

コンプトン散乱線レシオ法による検量線式は式(1)で表される。この内標準法は共存元素の詳細な情報（成分・含有量）無しでマトリックスの影響の補正が可能のため簡便かつ実用的な方法として利用されてきた。

$$W_i = AI_R^2 + BI_R + C \quad (1)$$

$$I_R = I_i / I_{\text{Compton}}$$

A, B, C : 定数

I_i : 元素iの蛍光X線強度

I_{Compton} : コンプトン散乱線強度

コンプトン散乱線レシオ法を適用する際、分析線とコンプトン散乱線波長の間に他の主成分元素の吸収端が存在すると両者の質量吸収係数の比の関係性が崩れるため、測定線波長とコンプトン散乱線波長との間に主成分の吸収端が存在しないことが条件となる。珪酸塩岩石の場合、鉄が主成分として含まれるため、鉄の吸収端波長より短波長の元素がコンプトン散乱線レシオ法の対象となる。岩石中の微量重元素の多くがこの波長範囲にあり、共存元素補正に用いることができる。

適用含有率範囲に関し、Potts⁽¹⁾は数100 ppm以上ではさらなる補正が必要と指摘している。また、Arai⁽²⁾、片岡ら⁽³⁾は鉄鉱石中の鉄や銅精鉱中の銅といった高含有率金属元素へ拡張するためコンプトン散乱線レシオ法に共存元素補正項の導入を行った。

リガクはFP法による理論X線強度計算機能を拡張し、コンプトン散乱線レシオ法適用時の共存元素補正係数を理論計算可能な定量散乱線FP機能をソフトウェアに実装した⁽⁴⁾。これにより、従来多数の標準物質を準備して多重回帰計算で求めていた補正係数がモデル組成から理論計算で得られるようになり利便性が向上した。この機能は現在リガクの波長分散型蛍光X線分析装置（WDXRF）のZSX Primusシリーズ、Super-mini200, Simultixで利用できる（オプション）。

理論マトリックス補正を加えたコンプトン散乱線レシオ法の検量線式(2)を以下に示す。なお、ここでコンプトン散乱線レシオ法に伴う理論マトリックス補正係数を α^* とし、通常の理論マトリックス補正係数 α と区別した。

$$W_i = (AI_R^2 + BI_R + C) (1 + \sum \alpha_j^* W_j) \quad (2)$$

$$I_R = I_i / I_{\text{Compton}}$$

*株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

表1. 理論マトリックス補正係数の比較 (鉄鉱石).

成分	コンプトン散乱線 レシオあり	コンプトン散乱線 レシオなし
T.Fe	—	0.0601
SiO ₂	0.0023	0.0224
CaO	0.0099	0.1000
MnO	0.0165	0.1755
Al ₂ O ₃	0.0017	0.0183
TiO ₂	0.0093	0.0995
MgO	0.0016	0.0160
P	0.0056	0.0583
S	0.0071	0.0717
K ₂ O	0.0096	0.0992
V	0.0172	0.1840

A, B, C: 定数

I_i : 元素iの蛍光X線強度

I_{Compton} : コンプトン散乱線強度

α_j^* : コンプトン散乱線レシオ法適用時の
元素jの理論マトリックス補正係数

W_j : 共存元素jの含有率

補正係数 α^* はFP法を用いて算出するが、鉱石分析の場合は理論計算の補正モデルに d_j 法 (JIS法) を適用する。また、計算の際、通常酸素をベース成分とし、定量成分の自己吸収は補正項に含めない。

本法で算出される補正係数 α^* は、従来の理論マトリックス法による補正係数 α と比較して数値がおおよそ一桁小さい (表1)。これは分析値算出の際、共存元素の分析誤差の影響が小さいことを意味し、粒度効果、鉱物効果の影響を受けやすい粉末の加圧成形法による分析に有利である。

3. 分析例

3.1. 鉄鉱石

鉄鉱石は、その品質の指標として鉄鉱物の種類や鉱石サイズ、不純物元素の種類・含有量などがあるが、最も重要なのは鉄品位、すなわち全鉄 (トータル鉄, T.Fe) 含有量である。この鉄品位が取引価格を左右している。鉄鉱石は取引量が大きく鉄品位の誤差が影響するため全鉄の分析には高精度が求められる。一方、山元では品質および加工プロセス管理のため1日1000点を超えるような分析要求があり、分析コストの低減についても強く求められる。

加圧成形法による蛍光X線分析は、迅速かつ大量の試料分析の要求に見合う分析手法である。現在ブラジルをはじめ多くの鉄鉱石鉱山で蛍光X線装置がプロセス管理用に使用されているが、分析精度向上の要求は高い。この加圧成形法による鉄鉱石中全鉄分析に本補

表2. 鉄鉱石検量線正確度.

成分	含有率範囲	検量線正確度 (mass%)
T.Fe	29.0–69.8	0.14
SiO ₂	0–45	0.69
CaO	0–20	0.11
MnO	0–1.1	0.0057
Al ₂ O ₃	0–6.8	0.27
TiO ₂	0–6.3	0.0078
MgO	0–3.5	0.10
P	0–0.59	0.0065
S	0–0.85	0.0068
K ₂ O	0–0.69	0.0067
V	0–0.46	0.0020

測定装置: ZSX Primus IV

正法を適用した。

3.1.1. 標準試料と試料調製

検量線作成用試料にはJSS, BAS, BCS, NBS, LKAB, CSMI, IMZから供給されている24点の標準物質を用いた。これら鉄鉱石標準物質は、ヘマタイト鉱、マグネタイト鉱、リモナイト鉱、砂鉄、酸化鉄、焼結鉱、ペレットなどから成り、鉄鋼原料として用いられる天然鉄鉱石と処理鉄鉱石をほぼ網羅している。全鉄含有量範囲は29.0–69.8 mass%である。

標準物質はタングステンカーバイド製粉碎容器を用いて粉碎後、アルミリングを用いて250 kNで加圧成形した。なお、加圧成形にバインダー (成形助剤) を用いるとコンプトン散乱線レシオ法による検量線は正確度が悪化するため⁽⁵⁾、加圧成形の際にバインダーは用いていない。鉄鉱石試料は比重が高いことから万一の場合も考慮すれば測定は上面照射型装置が望ましい。

3.1.2. 装置

測定装置は走査型の波長分散型蛍光X線分析装置リガクZSX Primus IVを用いた。測定条件は50 kV-50 mAとした。

比較として多元素同時型の波長分散型蛍光X線分析装置リガクSimultix14による測定も行った。測定条件は50 kV-50 mAとした。

3.1.3. 検量線と分析結果

検量線はMg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Feの11元素について作成した。各成分の含有率範囲と検量線正確度を表2に示す。また、全鉄について本法と従来法である理論マトリックス補正法、コンプトン散乱線レシオ法を適用した検量線を示す (図1)⁽⁶⁾。これら検量線は同じ強度データを用いて作成した。さらに鉄鉱石の認証標準物質を用いてそれぞれの補正法で定量分析を行い、結果を比較した (表3)⁽⁶⁾。

検量線正確度および定量分析結果からコンプトン散

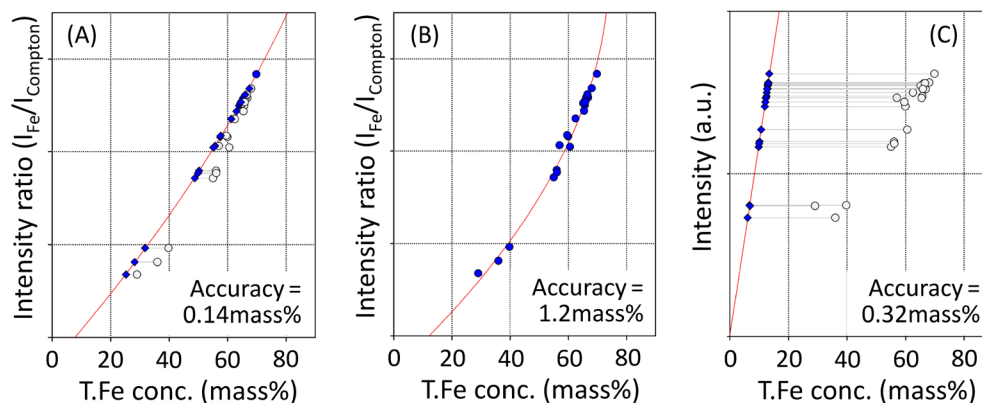


図1. 鉄鉱石中の全鉄 (T.Fe) 検量線.

測定装置: ZSX Primus IV

(A) コンプトン散乱線レシオ+理論マトリックス補正

(B) コンプトン散乱線レシオ補正

(C) 理論マトリックス補正

表3. 各補正法による鉄鉱石分析結果.

認証物質	T.Fe 認証値	(mass%)					
		補正法					
		本法	誤差	理論 マトリックス 補正	誤差	コンプトン 散乱線 レシオ法	誤差
ECRM 677-1	51.54	51.34	-0.20	49.65	-1.89	53.46	1.92
JSS 821-1	57.05	56.87	-0.18	57.73	0.68	59.76	2.71
JSS 806-1	62.77	62.57	-0.20	63.86	1.09	63.86	1.09
ASCRM030	56.76	56.64	-0.12	57.27	0.51	59.46	2.70
ASCRM031	62.53	62.44	-0.09	64.11	1.58	63.94	1.41
ASCRM032	63.53	63.58	0.05	64.35	0.82	64.50	0.97
ASCRM033	58.45	58.05	-0.40	59.46	1.01	60.82	2.37
ASCRM034	61.59	61.53	-0.06	61.95	0.36	63.05	1.46
ASCRM035	62.35	62.37	0.02	62.39	0.04	63.59	1.24
正確度	—	0.183		1.04		1.88	

Homma et al. ⁽⁵⁾ を一部変更. 測定装置: ZSX Primus IV

乱線レシオ法に理論マトリックス補正を加えることで従来の補正法と比較して分析の正確さが大きく向上することがわかる. また, 表3の測定試料は, 鉄鉱物としてヘマタイトを主体とする鉱石から水酸化鉄のゲーサイトを多量に含む鉱石まで鉱物構成が様々である. このように鉱物構成が異なるにもかかわらず, 全鉄含有量について良好な分析結果が得られるということは, 鉱石タイプや鉱山によらず適用可能であることを意味する.

図2に Simultix14による全鉄検量線を示す. 同時型装置でもほぼ同等の結果が得られている.

3.2. 銅鉱石

銅鉱石は採掘後, 選鉱工程を経て銅精鉱として出荷される. 鉱石中に0.5–2 mass%ほど含まれる銅は選鉱によって25–35 mass%ほどに濃縮される.

銅精鉱の価格はCu, Au, Agの3元素で決定される

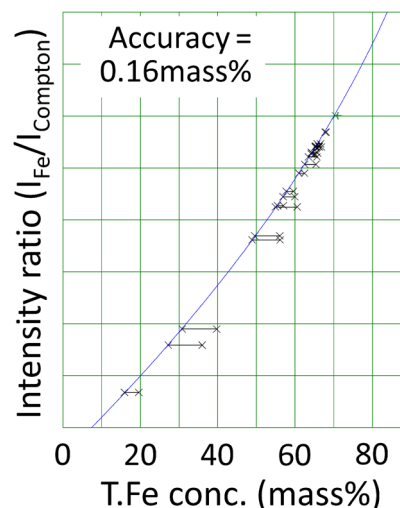


図2. 鉄鉱石中の全鉄 (T.Fe) 検量線.

測定装置: Simultix 14

(図1とは一部標準試料が異なる)

が, 銅鉱石は一般に多数の重金属元素を伴い, 特にAs, Sb, Bi, F, Cl, Hg, Zn, Ni, Pbなどは取引価格に影響する不純物元素として取扱われる⁽⁷⁾. このほかにも銅鉱石には多数の金属元素が含まれるが, これらは鉱床タイプによって組み合わせが異なる. このように銅鉱石・銅精鉱は多様な元素管理が必要なことから多成分分析が容易な蛍光X線による分析が適している.

3.2.1. 標準試料と試料調製

検量線の作成には12点の市販標準試料を用いた. 標準試料の供給元はGeostats Pty Ltd, Mongolia Central Geological Laboratory, Ore Research & Exploration Pty Ltdである. 使用した検量線用標準試料は5点の銅精鉱を含み, 銅含有量は0.14–32 mass%である.

試料はクロムスチール製粉砕容器で微粉砕後アルミリングを用いて300 kNで加圧成形した.

3.2.2. 装置

測定装置は走査型の波長分散型蛍光X線分析装置リガク ZSX Primus II を用いた。測定条件は 50 kV-50 mA とした。

3.2.3. 検量線と分析結果

検量線は Ni, Cu, Zn, Pb, Co, As, Ag, S, Fe, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Mo, Sn, Se, Sb の 21 成分について作成した。表 4 に各成分の検量線正確度を示す。

図 3 に銅検量線を示した。コンプトン散乱線レシオ法のみを適用した場合、検量線正確度は 0.51 mass% であり、本法によって正確度が向上していることがわかる。

3.3. ニッケル鉱石

ニッケル鉱石は硫化鉱と酸化鉱に大別されそれぞれ構成鉱物が異なる。ニッケルの平均品位は硫化鉱が約 0.6 mass% で酸化鉱は約 1.3 mass% である⁽⁸⁾。資源量は酸化鉱が 70% を占めるが、生産量はほぼ同じである。平均品位の低い硫化鉱の生産量が高い理由は、浮遊選鉱で濃縮ができ、既存の乾式製錬法で容易に製錬が可能のためである。

酸化鉱は選鉱による濃縮が困難であるため、鉱石または中間製品（フェロニッケル、マット、ミックスサルファイド）として出荷される。酸化鉱は一部の高品位ニッケル鉱石を除き経済的な製錬法が確立していなかったが、近年湿式製錬法が実績を上げており⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾、今後は酸化鉱によるニッケル生産が拡大すると予想される。

ニッケル鉱石中の有価金属はニッケル、コバルト、銅、PGM（白金族元素）⁽⁷⁾ であるが、酸化鉱の湿式製錬では、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムがプロセス中の硫酸を消費し、製錬コストに影響するためこれら軽元素の管理も重要であり、軽元素に対する高い分析能力も必要となる。

蛍光X線分析の場合、コバルトの測定線である $K\alpha$ スペクトルと主成分の Fe $K\beta 1$ スペクトルの波長が近いいため、鉄含有量が高くコバルトが微量なニッケル鉱石の分析には高いスペクトル分解能が必要である。軽元素の感度およびスペクトル分解能の点からニッケル鉱の分析には WDXRF による測定が必要である。

3.3.1. 標準試料と試料調製

酸化鉱の検量線作成には 14 点の標準物質を用いた。

表 4. 銅鉱石精鉱検量線正確度。

(mass%)

成分	含有率範囲	検量線正確度
Cu	0.14–32	0.12
Zn	0.0013–12	0.080
Ni	0.0021–0.13	0.0012
Pb	0.014–1.3	0.021
Co	0.0054–0.077	0.0055
As	0.0052–0.26	0.004
Ag	0.0019–0.016	0.0002
S	1.2–34	1.2
Fe	1.6–30	0.90
Mg	0.038–3.2	0.19
Al	0.043–7.5	0.34
Si	1.8–36	1.2
P	0.0055–0.080	0.0024
K	0.078–4.7	0.065
Ca	0.16–6.3	0.15
Ti	0.044–1.0	0.035
Mn	0.022–0.13	0.011
Mo	0.0006–0.14	0.0026
Sn	0.015–0.11	0.008
Se	0.0012–0.056	0.0004
Sb	0.0019–0.046	0.0011

測定装置：ZSX Primus II

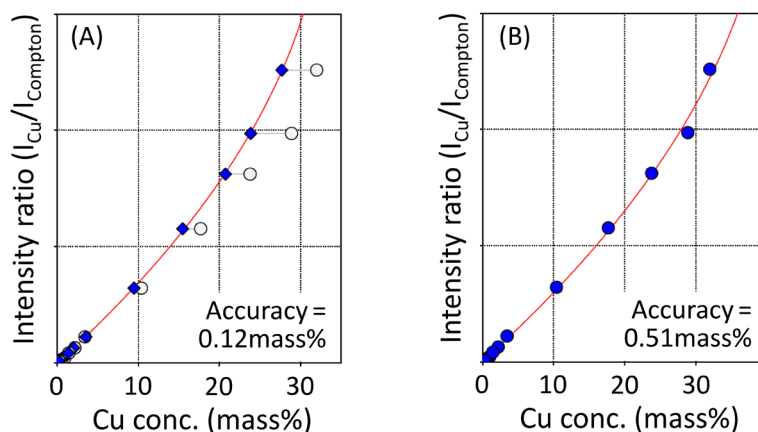


図 3. 銅鉱石、精鉱の銅検量線。

測定装置：ZSX Primus II

(A) コンプトン散乱線レシオ+理論マトリックス補正

(B) コンプトン散乱線レシオ補正

これらは ECRM, Geostats Pty Ltd, Ore Research & Exploration Pty Ltd から供給されている市販標準物質である。ニッケルおよびコバルトの含有量範囲はそれぞれ 0.37–2.9 mass%, 0.021–0.090 mass% である。標準物質はクロムスチール製粉碎容器を用いて粉碎後、アルミリングを用いて 150 kN で加圧成形した。加圧成形にはバインダーを用いていない。酸化鉱の測定には下面照射型の卓上 WDXRF を用いたため測定に当たって 4 ミクロン厚のプロレンフィルムで分析面をサポートした。

硫化鉱の検量線には Geostats Pty Ltd, IGS, Ore Research & Exploration Pty Ltd の 13 点の標準試料を用いた。ニッケル含有量範囲は 0.41–11.7 mass% であり、ニッケル精鉱を含む。これら標準物質はクロムスチール製粉碎容器を用いて粉碎後アルミリングを用いて 150 kN で加圧成形した。酸化鉱同様、バインダーは用いていない。

3.2.2. 装置

酸化鉱の測定は波長分散小型蛍光 X 線分析装置リガク Supermini200 を用いた。測定条件は 50 kV-4 mA である。

硫化鉱は多元素同時型の Simultix14 を用いた。測定条件は 50 kV-50 mA とした。

3.3.3. 検量線と分析結果

酸化鉱は Ni, Cu, Co, Zn, S, Cr, Fe, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn の 16 成分について検量線を作成した (表 5)。このうちニッケル、鉄、亜鉛について本法を適用した。酸化鉱は超塩基性岩を源岩とし、それらの風化によって生成するため鉄、マグネシウムに富む。ニッケル資源として利用可能な酸化鉱に限っても鉄の含有率範囲は 10 mass% から 50 mass% 程度まで連続的に変化する。この鉄検量線を図 4 に示す⁽¹¹⁾。作成した検量線を用い標準試料を未知試料として定量し、鉄の分析結果

について理論マトリックス補正法とコンプトン散乱線レシオ法による結果と比較した (表 6)。含有率範囲の広いニッケル酸化鉱中の鉄も本法によって正確度が向上することがわかる。

硫化鉱は Ni, Cu, Co, Zn, Pb, As, S, Cr, Fe, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn の 18 成分について検量線を作成した (表 7)。図 5、図 6 はそれぞれ硫化鉱のニッケル検量線および鉄検量線である⁽¹²⁾。酸化鉱同様良好な検量線が得られている。

4. まとめ

Application Note で報告されたデータを中心に、コンプトン散乱線レシオ法に理論マトリックス補正を加え

表 5. ニッケル酸化鉱検量線正確度。

(mass%)

成分	含有率範囲	検量線正確度
Ni	0.37–2.9	0.030
Co	0.002–0.090	0.0031
Fe	8.9–47	0.27
Mg	1.2–17	0.32
Na	0.006–0.47	0.016
Al	0.62–4.5	0.19
Si	3.2–33	0.71
P	0.002–0.017	0.0010
S	0.002–1.3	0.016
K	0.009–0.28	0.0018
Ca	0.095–9.0	0.021
Ti	0.012–0.21	0.0014
Cr	0.14–1.8	0.022
Mn	0.009–0.28	0.0067
Cu	0.085–0.58	0.0019
Zn	0.005–0.14	0.0017

測定装置：ZSX Primus II

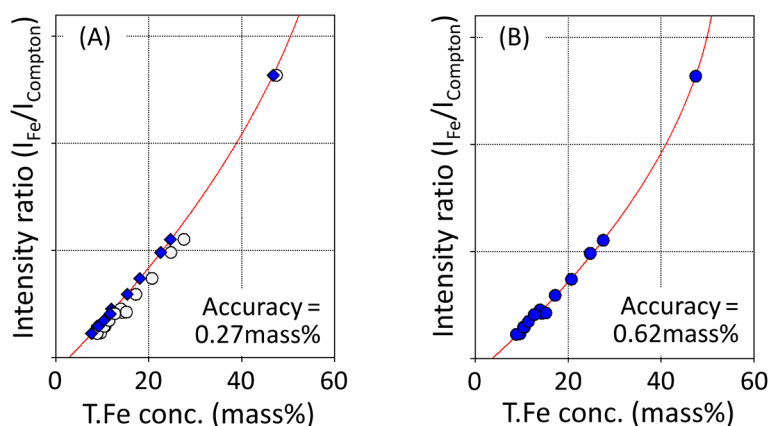


図 4. ニッケル酸化鉱中の鉄検量線。

測定装置：Supermini200

(A) コンプトン散乱線レシオ+理論マトリックス補正

(B) コンプトン散乱線レシオ補正

表6. 各補正法によるニッケル酸化鉱中の全鉄分析結果.

試料	T.Fe 標準値	補正法					
		理論		コンプトン		誤差	
		本法	誤差	マトリックス 補正	散乱線 レシオ法		
1	47.46	47.49	0.03	47.73	0.27	47.45	-0.01
2	14.4	14.1	-0.3	14.3	-0.1	13.7	-0.7
3	9.68	9.66	-0.02	9.52	-0.16	9.33	-0.35
4	14	14.8	0.8	15.2	1.2	14.4	0.4
5	15.2	14.8	-0.4	14.9	-0.3	13.7	-1.5
6	10.6	10.9	0.3	10.8	0.2	10.7	0.1
7	20.72	20.66	-0.06	20.23	-0.49	20.48	-0.24
8	8.90	9.00	0.1	9.10	0.2	9.18	0.28
9	27.57	27.72	0.15	27.60	0.03	27.45	-0.12
10	10.45	10.44	-0.01	10.60	0.16	10.75	0.3
11	24.76	24.75	-0.01	24.16	-0.6	25.20	0.44
12	17.23	16.99	-0.24	17.17	-0.06	17.37	0.14
13	11.48	11.41	-0.07	11.69	0.21	11.98	0.5
14	12.70	12.54	-0.16	12.80	0.1	13.41	0.71
正確度	—	0.28		0.49		0.55	

Application Note⁽⁸⁾ から作成. 測定装置: Supermini200

表7. ニッケル硫化鉱検量線正確度.

成分	含有率範囲	検量線正確度
Ni	0.41–12	0.16
Cu	0.022–1.5	0.019
Co	0.013–0.27	0.0069
Zn	0.0067–2.7	0.0049
Pb	0.0011–0.21	0.0037
As	0.0005–0.21	0.0038
S	1.4–27	0.78
Cr	0.0096–0.22	0.018
Fe	6.8–45	0.79
Na	0.053–1.9	0.093
Mg	1.2–20	0.92
Al	0.55–6.8	0.20
Si	4.5–24	0.87
P	0.0075–0.077	0.0019
K	0.019–1.1	0.021
Ca	0.51–5.9	0.18
Ti	0.039–1.1	0.010
Mn	0.027–0.13	0.0026

測定装置: Simultix 14

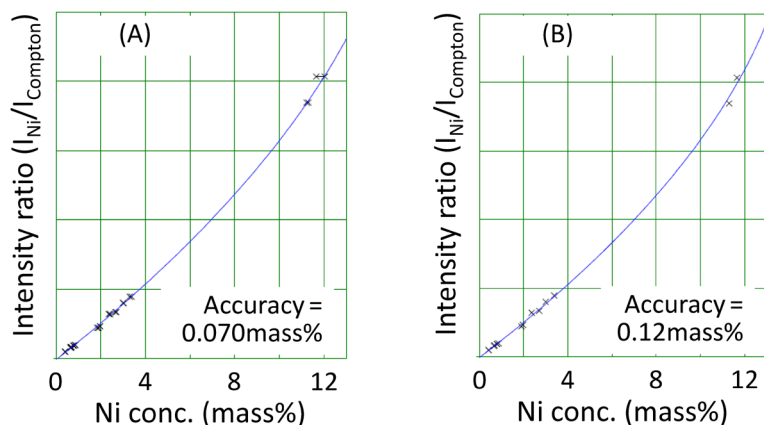


図5. ニッケル硫化鉱, 精鉱のニッケル検量線.

測定装置: Simultix 14

(A) コンプトン散乱線レシオ+理論マトリックス補正

(B) コンプトン散乱線レシオ補正

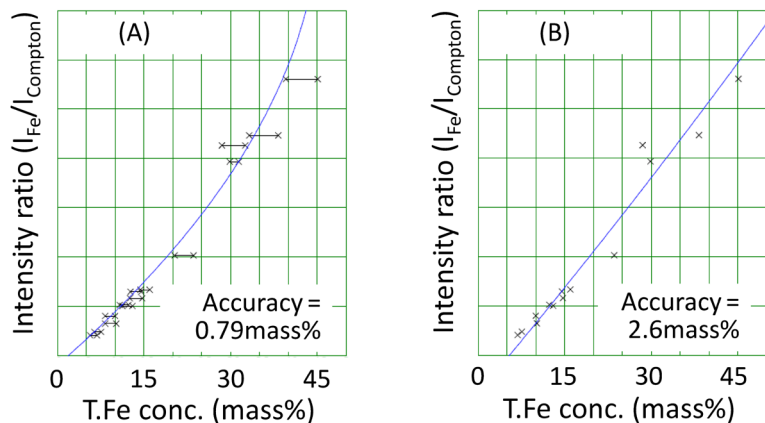


図6. ニッケル硫化鉱, 精鉱の鉄検量線.

測定装置: Simultix 14

(A) コンプトン散乱線レシオ+理論マトリックス補正

(B) コンプトン散乱線レシオ補正

ることで鉱石中金属元素の検量線正確度向上が図れることを紹介した。従来のコンプトン散乱線レシオ法が対象としていた微量金属元素だけでなく、鉄鉱石中の全鉄や銅精鉱中の銅、鉄など高含有率の成分でも良好な結果が得られる。

本法で得られる共存元素の理論マトリックス補正定数は、通常の理論マトリックス補正定数よりおよそ一桁小さくなるため共存元素の分析誤差の影響が軽減されるのも大きな特長である。粉末の加圧成形法では粒度効果、鉱物効果の影響をキャンセルすることは不可能である。そのため加圧成形法による分析値は必ずこれら不均質効果による誤差を含んでいる。この影響が要求精度を上回るのであればガラスビード法を適用せざるを得ない。しかし、硫化鉱など非酸化物のガラスビード化は容易ではなく、鉱山山元でのプロセス管理用など大量の試料処理にはコスト負担も大きい。

本法を適用した成分の分析結果に対して不均質効果に起因する共存元素の誤差の影響が軽減できることは実用面で大きな利点であるといえる。

参考文献

- (1) P. J. Potts: *Handbook of silicate rock analysis*, Springer, (1992).
- (2) T. Arai: *Trans. ISIJ*, **17** (1977), 636–642.
- (3) 片岡由行, 河野久征, 丸山恒夫, 岡田収一郎: X線分析の進歩XIII, (1981), 145–152.
- (4) 片岡由行, 古澤衛一, 鎌田繁生: X線分析方法および装置, 特許第3059403号 (2000-07-04).
- (5) XRF1002: Application Note, 株式会社リガク, (2013), 1–4.
- (6) H. Homma, H. Inoue, T. Moriyama and Y. Yamada: AXAA-2017 Workshops, Conference and Exhibition, (2017).
- (7) 中村 廉: 銅 (精鉱), 諸原料の買鉱契約比較, 新井憲一編, (社)日本メタル経済研究所, (2016), 1–9.
- (8) 尾崎佳智, 阿部 徹, 香川 豊: *Journal of MMIJ*, **130** (2014), 93–103.
- (9) 土田 直行: *Journal of MMIJ*, **124** (2008), 549–553.
- (10) 土田直行: 金属資源レポート, (2010), 289–306.
- (11) XRF1052: Application Note, 株式会社リガク, (2014), 1–4.
- (12) XRF1051: Application Note, 株式会社リガク, (2013), 1–4.