

UDC 543.7 : 543.426 : 543.088 : 691.162.12 : 546.72

論 文

ガラスビード法による鉄鉱石中の鉄分のけい光X線分析*

藤野 允克**・松本 義朗***・落合 崇***

山路 守****・谷 博*****

Fluorescent X-ray Analysis of Iron Content in Iron Ores by Glass Bead Technique

Nobukatsu FUJINO, Yoshiro MATSUMOTO, Takashi OCHIAI, Mamoru YAMAJI, and Hiroshi TANI

Synopsis:

Fluorescent X-ray analysis of iron contents in iron ores by glass bead technique has been theoretically studied. Calculation has been made on $\text{FeK}\alpha$ fluorescent X-ray intensity in Fe-O binary sample and in Fe-O-impurity ternary sample in various fusion procedures by means of theoretical formulas for fluorescent X-ray intensity.

The results are as follows:

1. In the comparison of characteristics of various fusion procedures, the intensity decreases, the derivative of calibration curve increases and matrix effect decreases with X-ray absorption of glass bead. For example, in the procedure in which lanthanum oxide is used as reagent, matrix effect is low and lanthanum oxide is useful as heavy absorber, while vanadium oxide has a little effect as heavy absorber and matrix effect is not low.

2. In the procedure in which sodium tetraborate is used as flux, calibration curve for iron-oxygen binary system sample is made, and $\text{FeK}\alpha$ intensity is calculated for iron-oxygen-impurity ternary system samples when impurity is substituted with oxygen in iron-oxygen binary system sample.

Theoretical correction factors are derived from the change of $\text{FeK}\alpha$ intensity. It is shown in experiments that these correction factors have an effect on analysis of iron content.

1. 緒 言

鉄鉱石、焼結鉱、酸化ペレット等のガラスビード法によるけい光X線分析法は鉄鋼業の工業X線分析において重要な部分を占め、本分析法は数次の共同実験を経て、鉄鋼協会分析部会法¹⁾となり、現在、JIS 化が鉄鋼協会共同研究会にて進められている²⁾。また、国際標準化機構 (ISO, International Organization for Standardization) の TC (Technical Committee) 102 の鉄鉱石分析法を扱う Sub Committee SC-2 においても鉄鉱石中の諸成分分析法として、すでに決定している化学分析法のほかに、ガラスビード法によるけい光X線分析法の

検討を行うことが決定されている³⁾。この検討項目には (1) けい光X線装置の性能、精度、デッドタイム補正、感度 (2) 精度、感度向上のためのガラスビード作製技術の比較、が計画されており、(2) 項には重吸収剤添加の有無によるガラスビード法およびマトリックス補正の使用についての検討が含まれている。ガラスビード法の種類についても、これまでに数法が ISO に提案され英国およびイタリアからはそれぞれ酸化ランタンおよび酸化バナジウムの試薬を添加する方法が提案^{3) 4)} されている。

ガラスビード法における共存元素の影響についての報告は現在までにも示されてきた^{5) 6)}が、鉄鉱石に関するガ

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 2 月 6 日受付 (Received Feb. 6, 1980)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuhondori Amagasaki 660)

**** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所 (Wakayama Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

***** 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

ラスビードの種類についての比較⁷⁾, 補正係数の算出⁸⁾等の例は少ない。

本報告では、鉄鉱石中の鉄分のけい光X線分析を目的として、理論強度式を用い、鉄のけい光X線強度を算出することにより以下の内容について理論的に検討した。

(1) 各ガラスビード法におけるけい光X線強度の比較および不純物として、けい酸、酸化カルシウム等が混入された場合のX線強度の変化。このときのガラスビード法の種類は融剤として無水ほう酸ナトリウム、無水ほう酸リチウムをそれぞれ単独に用いたとき、および無水ほう酸リチウムに酸化バナジウムあるいは酸化ランタンの試薬を添加したものとした。

(2) 融剤に無水ほう酸ナトリウムを用いたガラスビード法を選び、鉄-酸素二元系試料についての検量線を求め、酸素と不純物としての第三物質との置換によつて変化する $\text{FeK}\alpha$ けい光X線強度に対する、けい酸、酸化カルシウム等の影響および補正係数を算出した。

また、算出したこれらの値を測定実験における定量に用い補正の効果を確認した。

2. 鉄のけい光 X 線強度

ガラスビード中の鉄のけい光X線 ($\text{FeK}\alpha$) 強度を理論強度式より算出した。計算式は一次けい光X線強度式のみでよく、これを(1)式に示す^{9)~11)}。

$$I_1 = (\text{FeK}\alpha) = \frac{1}{\sin \Psi} \int_{\lambda_m}^{\lambda_K^{\text{Fe}}} \frac{Q_{\text{FeK}\alpha}(\lambda) \cdot I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\rho} \left/ \sin \Phi + \frac{\mu(\text{FeK}\alpha)}{\rho} \right/ \sin \Psi} d\lambda \dots\dots\dots (1)$$

ここに Φ , Ψ はそれぞれ照射X線の入射角およびけい光X線の取り出し角, μ/ρ はガラスビードの質量吸収係数, Q は λ に対する $\text{FeK}\alpha$ の発生効率で

$$Q_{\text{FeK}\alpha}(\lambda) = \frac{\mu_{\text{Fe}}(\lambda)}{\rho_{\text{Fe}}} \cdot W_{\text{Fe}} \cdot \omega_{\text{Fe}} \cdot R^{\text{FeK}\alpha} \cdot K_{\text{Fe}} \dots\dots\dots (2)$$

であらわされる。ここで ω_{Fe} , $R^{\text{FeK}\alpha}$, K_{Fe} はそれぞれ $\text{FeK}\alpha$ に対するけい光収率, $\text{FeK}\alpha$ の K 系列での強度比, 吸収ジャンプであり, W_{Fe} は Fe の重量分比である。また, λ_m , λ_K^{Fe} はそれぞれ照射X線の最短波長, Fe の吸収端波長であり波長積分は λ_m から λ_K^{Fe} まで $0.02 \text{ \AA}$ ピッチで行った。 Φ , Ψ の値は $\Phi = 90^\circ$, $\Psi = 35^\circ$ とした。照射X線強度は 50 kVP 全波整流で平滑フィルターの入った場合の Rh 対陰極からのX線強度分布を用いた。照射X線は連続X線と特性X線とからなるが、連続X線強度については厚いターゲットから放出されるフォトン数の強度分布式

$$I_0(\lambda) \propto \frac{\lambda - \lambda_m}{\lambda_m \cdot \lambda^2} d\lambda \dots\dots\dots (3)$$

より算出した強度¹²⁾に、X線管球の取り出し窓材のベリリウム (厚さ, 0.15 mm) による吸収量を計算したものを用いた。

特性X線強度はテフロンにより散乱したX線を RhK について、分光結晶に LiF, 検出器にシンチレーションカウンタを用いて 0.05° ピッチのステップスキャン方式で測定した。この強度について、 $\text{RhK}\alpha$ ($0.615 \text{ \AA}$), $\text{RhK}\beta$ ($0.546 \text{ \AA}$) およびそれらのコンプトン散乱スペクトルすべてを $0.60 \sim 0.62 \text{ \AA}$ の矩形スペクトルに、連続X線の強度比より換算した。以上の連続X線および特性X線から成る Fig. 1. の照射X線の強度分布を(1)式の $I_0(\lambda)$ に用いた。

質量吸収係数は H. A. LIEBHAFSKY らによるもの¹³⁾を Fig. 2. のように内そうし、各入射X線および $\text{FeK}\alpha$ の波長における値を用いた。

2.1 $\text{FeK}\alpha$ けい光X線強度とガラスビード法との関係

鉄鉱石のガラスビード法によるけい光X線分析法について、これまでに各種の方法が提案されている。

無水ほう酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) あるいは無水ほう酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) の融剤を単独に用いるガラスビード法、英国およびイタリアからは $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に試薬としてそれぞれ酸化ランタン (La_2O_3) および酸化バナジウム (V_2O_5) を添加するガラスビード法、日本からは Fe の定量に三酸化コバルト (Co_2O_3) の内標準を加えて $\text{FeK}\beta/\text{CoK}\alpha$ を測定することによりマトリックス効果を減少させるガラスビード法¹⁾, などが提案されている。

これらのガラスビード法のうち、Co 内標準法を除く、Table 1. の各方法について $\text{FeK}\alpha$ けい光X線強

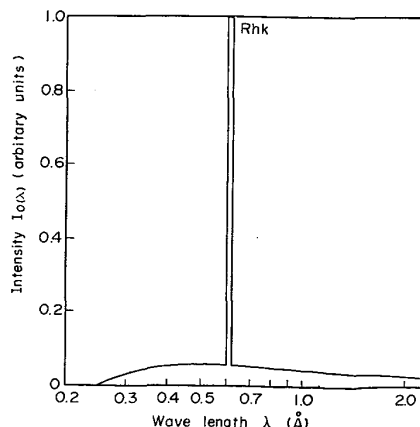


Fig. 1. Relative intensity for X-ray spectrum emerging from a X-ray tube with a rhodium target at 50 kVP.

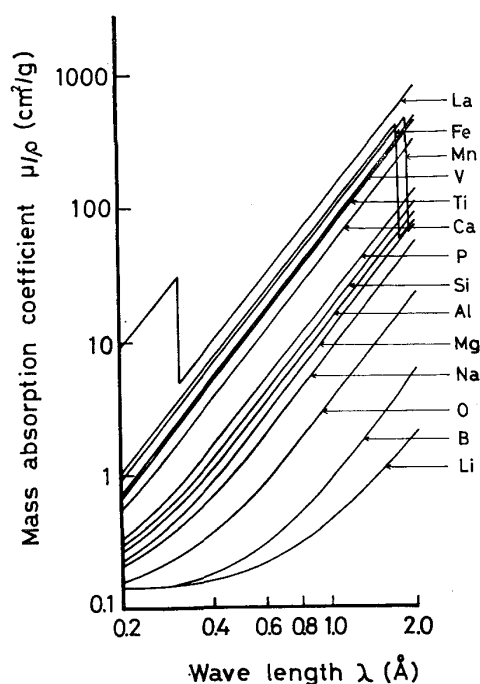


Fig. 2. Log-log plot showing mass absorption coefficient as a function of wavelength for various elements.

Table 1. Various fusion procedures.

No.	Fusing flux	Reagent	Composition of fusion mixture	Proposal nation
			Sample: Fusion flux: Reagent	
A	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	—	1 : 10	—
B	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	—	1 : 10	—
C	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	V_2O_5	1 : 9 : 0.4	Italy
D			1 : 9 : 1	
E	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	La_2O_3	1 : 9 : 1	Britain
F			1 : 9 : 2	

度の相対X線強度および強度におよぼすけい酸 (SiO_2) および酸化カルシウム (CaO) などの共存元素量の影響を(1)式を用いて算出した。

なお、 La_2O_3 を添加する英国提案法については、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と La_2O_3 の比が、9:2⁽¹⁴⁾から9:1⁽¹⁵⁾に修正され、 V_2O_5 を添加するイタリア提案法については、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と V_2O_5 の比が、9:0.4⁽¹⁶⁾から9:1⁽¹⁷⁾に修正されているが、計算はいずれの融解条件の場合についても行った。

まず、鉄-酸素 (Fe-O) 二元系の試料を想定し、各ガラスビード法における $\text{FeK}\alpha$ 強度と Fe 量の間係を Fig. 3. に示した。

次に、Fe-O 二元系に不純物として SiO_2 あるいは

CaO が混入された場合の試料における $\text{FeK}\alpha$ 強度を酸化鉄をヘマタイト (Fe_2O_3) としたときについて計算を行った。代表例として、A, B のガラスビード法についての結果を Fe-O 二元系試料のものと同時に Fig. 4, 5 に、また、この図の右下に拡大図をそれぞれ示す。これらの図より、不純物として、 SiO_2 あるいは CaO が含有されたときの $\text{FeK}\alpha$ 強度は、Si, Ca のX線吸収量が0のものより多いため、Fe-O 二元系試料のものより減少しており、その減少量は CaO の方が SiO_2 の場合より多いことがわかる。

また、 SiO_2 , CaO 以外に MgO , Al_2O_3 , P, TiO_2 ,

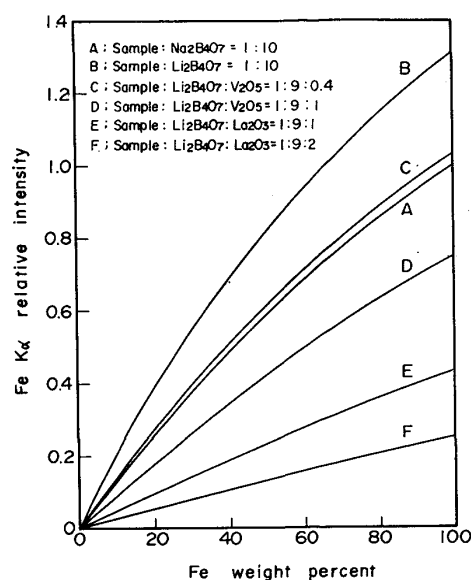


Fig. 3. Theoretical intensity of fluorescent X-ray $\text{FeK}\alpha$ from iron-oxygen system samples for various fusion procedures A~F.

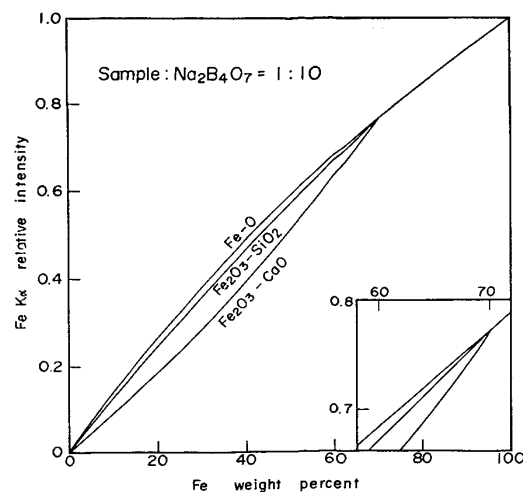


Fig. 4. Theoretical intensity of fluorescent X-ray $\text{FeK}\alpha$ from iron-oxygen binary and hematite-impurity system samples for fusion procedure A.

V_2O_5 および MnO についてもヘマタイトに不純物として混入した場合の $FeK\alpha$ 強度の相対変動量

$$(I_{Fe-O-j} - I_{Fe-O}) / I_{Fe-O} \dots\dots\dots (4)$$

I_{Fe-O} , I_{Fe-O-j} : それぞれ Fe-O 二元系, Fe-O-j

三元系試料における $FeK\alpha$ 強度

を Fe 量 66.4% (Fe_2O_3 , 95%) において算出した結果を Fig. 6 に示す. また, Fe-O 二元系試料における Fe 量 65.0% の $FeK\alpha$ 強度に対する Fe-O-j 三元系試料での Fe 量を各ガラスビード法および不純物 j について結果を Table 2 に示す. これらの関係は各ガラスビード法のガラスビードの X 線の吸収量の程度と対応している.

いま, 理論強度式 (1) 式の X 線吸収の項を, 融剤, 添

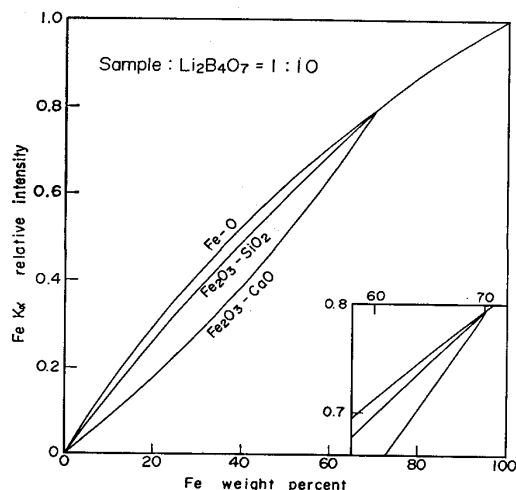


Fig. 5. Theoretical intensity of fluorescent X-ray $FeK\alpha$ from iron-oxygen binary and hematite-impurity system samples for fusion procedure B.

加試薬, 酸化鉄および不純物の項にわけ, 次のように変形する.

$$I_1 = (FeK\alpha) = \frac{1}{\sin \Psi} \int_{\lambda_m}^{\lambda_K^\circ} \frac{Q_{FeK\alpha}(\lambda) \cdot I_0(\lambda)}{\mu'_f \cdot W_f + \mu'_r \cdot W_r + \mu'_{Fe} \cdot W_{Fe} + \mu'_O \cdot W_O + \mu'_j \cdot W_j} d\lambda \dots\dots\dots (5)$$

ここで $\mu' = \frac{\mu(\lambda)}{\rho} \left/ \sin \Phi + \frac{\mu(FeK\alpha)}{\rho} \right/ \sin \Psi$, W は重量分比であり, 添字 f, r, Fe, O および j はそれぞれ融剤, 添加試薬, 酸化鉄中の鉄分, 酸化鉄中の酸素分および不純物を表す.

融剤 および 添加試薬による X 線吸収の量は (5) 式の

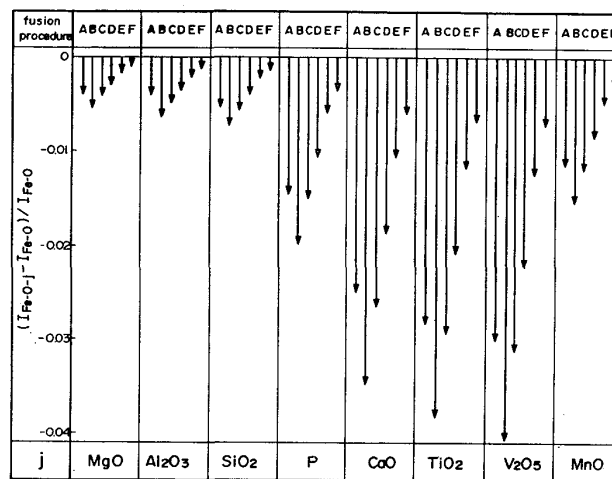


Fig. 6. Theoretical calculation result of relative change of fluorescent X-ray $FeK\alpha$ from iron-oxygen binary and hematite-impurity system samples for various fusion procedures at 66.4% Fe content (95% Fe_2O_3).

Table 2. Calculated Fe weight percent from iron-oxygen binary and hematite-impurity system samples for various fusion procedures (wt%).

Fusion procedures	Relative intensity	Fe-O system	Fe ₂ O ₃ -j system							
			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO
A S: Na ₂ B ₄ O ₇ = 1:10	0.727	65.0	65.4	65.5	65.6	66.3	66.9	67.0	67.1	66.1
B S: Li ₂ B ₄ O ₇ = 1:10	0.754	65.0	65.6	65.7	65.8	66.7	67.4	67.5	67.6	66.4
C S: Li ₂ B ₄ O ₇ :V ₂ O ₅ = 1:9:0.4	0.730	65.0	65.4	65.5	65.6	66.3	67.0	67.1	67.2	66.1
D S: Li ₂ B ₄ O ₇ :V ₂ O ₅ = 1:9:1	0.707	65.0	65.3	65.3	65.4	66.0	66.5	66.6	66.7	65.8
E S: Li ₂ B ₄ O ₇ :Li ₂ O ₃ = 1:9:1	0.683	65.0	65.2	65.2	65.2	65.5	65.7	66.0	66.0	65.5
F S: Li ₂ B ₄ O ₇ :Li ₂ O ₃ = 1:9:2	0.669	65.0	65.1	65.1	65.1	65.3	65.5	65.6	65.6	65.3

S: Sample

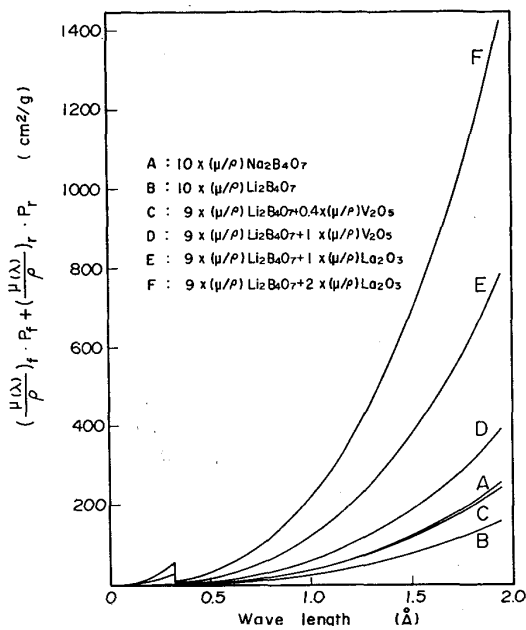


Fig. 7. Mass absorption coefficient as a function of X-ray wavelength for various fusion procedures.

$\mu'_f \cdot W_f + \mu'_r \cdot W_r$ の大きさに対応しているが、各ガラスビード法における試料に対する融剤と添加試薬の重量比が異なるため、Fe 量を試料重量比に用いる検量線では次の

$$\mu'_f \cdot P_f + \mu'_r \cdot P_r$$

P_f, P_r : 試料 1 に対するそれぞれ融剤および添加試薬の割合

の大きさを考えるのが妥当である。

近似的には、入射角および取り出し角をそれぞれ 90° とした入射X線および FeK α けい光X線についての

$$\left(\frac{\mu(\lambda)}{\rho}\right)_f \cdot P_f + \left(\frac{\mu(\lambda)}{\rho}\right)_r \cdot P_r \quad \text{および} \quad \left(\frac{\mu(\text{FeK}\alpha)}{\rho}\right)_f \cdot P_f + \left(\frac{\mu(\text{FeK}\alpha)}{\rho}\right)_r \cdot P_r$$

の大きさにより各ガラスビード法のガラスビードのX線吸収量の程度を知ることができる。この値の計算結果を Fig. 7 に示す。この結果と Fig. 3 の結果とが、よく対応していることがわかる。すなわち、X線の吸収量の大きいガラスビード法のものほど FeK α 強度は弱く、検量線の直線性がよくなる。

また、不純物が混入したときの、Fe-O 二元系試料に対する強度の変化は、入射X線を単色X線と考えると、近似的に次のように表せる。

$$\frac{I_{\text{Fe-O-j}} - I_{\text{Fe-O}}}{I_{\text{Fe-O}}} = \frac{\mu'_0 (W_{\text{O}^{\text{Fe-O-j}}} - W_{\text{O}^{\text{Fe-O}}}) - \mu'_j \cdot W_j}{\{\mu'_f \cdot W_f + \mu'_r \cdot W_r\} + \mu'_0 \cdot W_{\text{Fe}} + \mu'_0 \cdot W_{\text{O}^{\text{Fe-O-j}}} + \mu'_j \cdot W_j}$$

..... (6)

ここで、 $W_{\text{O}^{\text{Fe-O-j}}}$ および $W_{\text{O}^{\text{Fe-O}}}$ はそれぞれ Fe-O-j 系における酸化鉄中の酸素および Fe-O 二元系試料中の酸素の重量分比である。

この式において、Fe 量を一定とすると、変数となるのは $\{\mu'_f \cdot W_f + \mu'_r \cdot W_r\}$ と $\mu'_j \cdot W_j$ である。 $\mu'_j \cdot W_j$ および $\{\mu'_f \cdot W_f + \mu'_r \cdot W_r\}$ の大きさはそれぞれ不純物およびガラスビード法の種類により変化するが、 $\{\mu'_f \cdot W_f + \mu'_r \cdot W_r\}$ の値が大きい程、 $\mu'_j \cdot W_j$ の変化量に対する $(I_{\text{Fe-O-j}} - I_{\text{Fe-O}}) / I_{\text{Fe-O}}$ の変化量は少なく、マトリックス効果が少ないことがわかる。上記の Fig. 6 の FeK α 強度の変動量の結果と Fig. 7 の各ガラスビード法のX線の吸収量の大きさを表す結果とが対応する。

また、添加試薬のマトリックス効果に対する影響については次のとおりである。La₂O₃ を添加する英国提案法では、マトリックス効果がかなり減少でき重吸収剤として有効である。これに対し、V₂O₅ を添加するイタリア提案法では、添加量が試料に対し 0.4 のものでは Na₂B₄O₇ 単独のガラスビード法と同等であり、重吸収剤としての効果は少なく、添加量が試料に対し、1 のものでは、効果が、多少、現れている。

2.2 無水ほう酸ナトリウムを用いたガラスビード法における FeK α けい光X線強度

無水ほう酸ナトリウムと試料の混合比が 10 : 1 の融解条件において、FeK α 強度と Fe 量の関係が酸化鉄の酸素の含有量の差によりどのように変化するか、また、SiO₂ と CaO が同時に試料に混入したときは、どのような関係になるかを確認する目的で以下の計算を行った。

酸化鉄として、ビスタイト (FeO)、マグネタイト (Fe₃O₄)、ヘマタイト (Fe₂O₃) およびゲータイト (FeO-OH) を選び、これらの酸化鉄に、不純物として SiO₂、CaO が混入した試料についての FeK α 強度を計算した。その結果を Fe-O 二元系試料のものと同時に Fig. 8, 9 に示す。

Fe-O 二元系試料では Fe 含有率と FeK α 強度は一对一の対応を示すが、SiO₂ あるいは CaO が混入した場合には、共存元素としての酸素の含有率の差によつて酸化鉄の種類により検量線に差が生じることがわかる。

また、ヘマタイトに共存元素として、SiO₂ と CaO が共存した Fe₂O₃-SiO₂-CaO 系試料での FeK α 強度を CaO 5% および 10% の一定量に SiO₂ が混入したとき、SiO₂ 5% および 10% の一定量に CaO が混入したとき、それぞれについて Fig. 10, 11 に Fe-O 二元系試料のものと同時に示す。

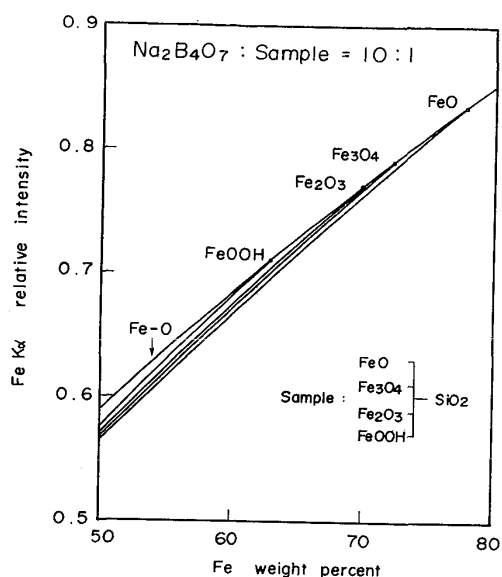


Fig. 8. Theoretical intensity of fluorescent X-ray $\text{FeK}\alpha$ from iron-oxygen-borax and iron oxide-silicic acid-borax systems.

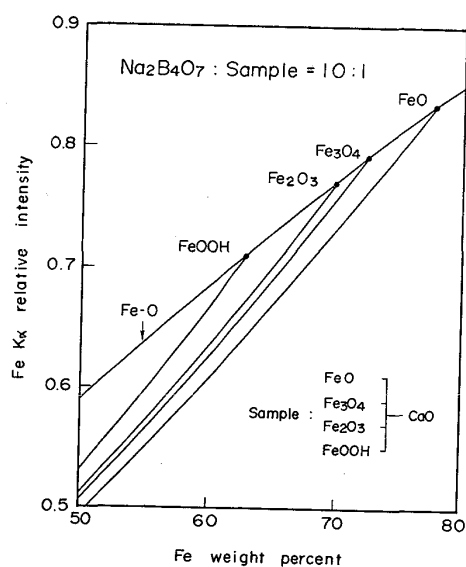


Fig. 9. Theoretical intensity of fluorescent X-ray $\text{FeK}\alpha$ from iron-oxygen-borax and iron oxide-calcium oxide-borax systems.

3. 無水ほう酸ナトリウムを用いたガラスビード法における共存元素の補正

補正法としては、定量元素も補正を行う方法（補正係数, α_{ij} ）もある¹⁸⁾が、本報告では JIS にも採用され、算出も容易で、従来より、本邦にて行われている方法¹¹⁾によつた。

補正は、けい光X線強度補正およびけい光X線分析値補正の2種類について行つた。

補正を行うための基準検量線としては、Fe-O 二元系試料の検量線を考えた。強度補正は Fig. 12 により示

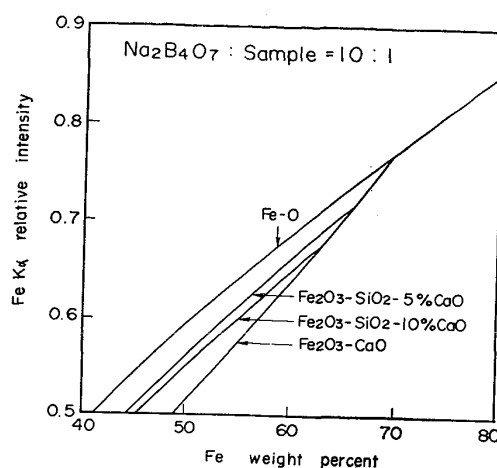


Fig. 10. Theoretical intensity of fluorescent X-ray $\text{FeK}\alpha$ from iron-oxygen-borax, hematite-silicic acid-5% calcium oxide-borax, hematite-silicic acid-10% calcium oxide-borax and hematite-calcium oxide-borax systems.

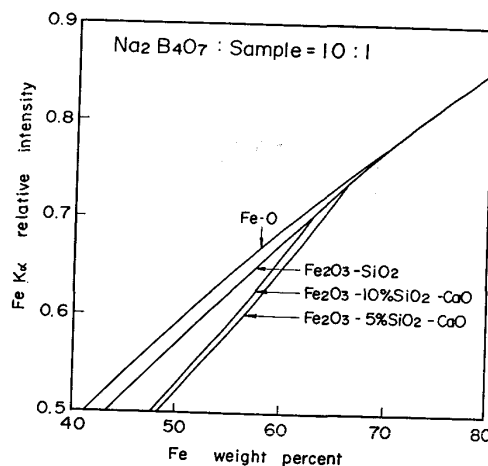


Fig. 11. Theoretical intensity of fluorescent X-ray $\text{FeK}\alpha$ from iron-oxygen-borax, hematite-10% silicic acid-calcium oxide-borax and hematite-5% silicic acid-calcium oxide-borax systems.

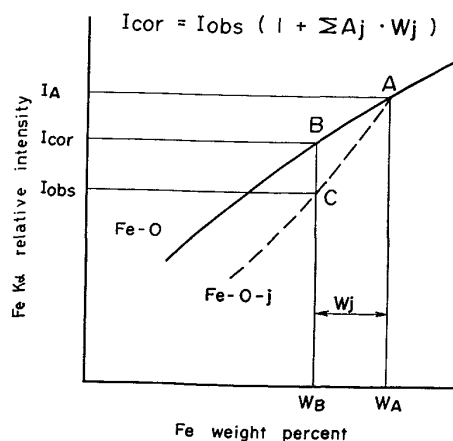


Fig. 12. Schematic diagram of iron-oxygen-impurity system sample for fluorescent X-ray intensity correction.

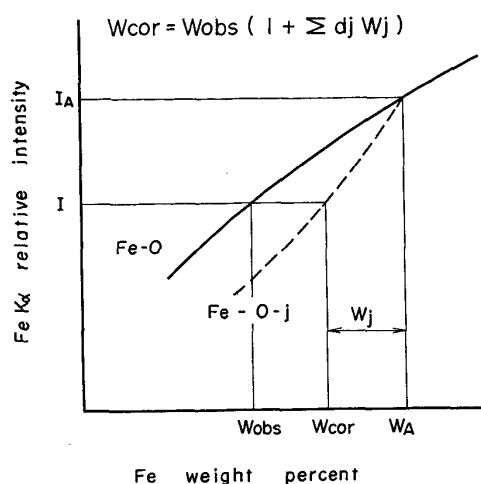


Fig. 13. Schematic diagram of iron-oxygen-impurity sample for analysis value correction.

される。不純物 j が重量比 W_j 混入したとき、Fe 量はそのまま酸素が不純物 j と置き換わるとする。このとき、強度補正は、Fe-O-j 系試料における強度 I_{obs} を Fe-O 系試料における強度 I_{cor} に補正するもので次式で表される¹⁹⁾。

$$I_{cor} = I_{obs} \cdot (1 + \sum A_j \cdot W_j) \quad (7)$$

ここで A_j は不純物 j のけい光 X 線強度補正係数である。

分析値補正は Fig. 13 により示される。Fe-O-j 系試料の測定において、測定強度が I の場合、Fe-O 系試料の検量線では定量値が W_{obs} になる。分析値補正は、この W_{obs} を Fe-O-j 系試料の検量線上の定量値 W_{cor} に補正するもので補正式は次式で表される¹⁹⁾。

$$W_{cor} = W_{obs} \cdot (1 + \sum d_j \cdot W_j) \quad (8)$$

ここで d_j は不純物 j のけい光 X 線分析値補正係数、 W_j は不純物 j の重量比である。

FeK α 強度に対する不純物の補正係数を FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ および FeOOH の酸化鉄について計算した。その結果を、けい光 X 線強度補正係数、けい光 X 線分析値補正係数について、それぞれ Table 3, 4 に示す。補正係数の大きさには各酸化鉄による差はないことがわかる。

次に、理論計算によつて算出した上記の補正係数による補正効果を確認する目的で、Table 5 に示す日本鉄鋼標準試料を用いて測定実験を行つた。けい光 X 線装置は島津 VXQ-130 D 型を用い、Rh ターゲット、励起電圧 40 kV の条件で測定を行つた。

各試料の FeK α 強度と、その標準値とより検量線を作成し、測定 FeK α 強度から、この検量線を用いて定

Table 3. Correction factor A_j for iron-oxygen-impurity-borax system.

W_{Fe}	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	FeOOH
j	0.777	0.724	0.699	0.629
MgO	0.079	0.079	0.079	0.080
Al ₂ O ₃	0.095	0.095	0.095	0.096
SiO ₂	0.110	0.111	0.110	0.111
P	0.300	0.300	0.300	0.300
CaO	0.533	0.533	0.533	0.533
TiO ₂	0.593	0.593	0.593	0.594
V ₂ O ₅	0.630	0.630	0.630	0.631
MnO	0.237	0.237	0.238	0.238

Table 4. Correction factor d_j for iron-oxygen-impurity-borax system.

W_{Fe}	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	FeOOH
j	0.777	0.724	0.699	0.629
MgO	0.100	0.100	0.100	0.100
Al ₂ O ₃	0.121	0.121	0.121	0.121
SiO ₂	0.140	0.140	0.140	0.140
P	0.380	0.380	0.380	0.379
CaO	0.675	0.675	0.675	0.675
TiO ₂	0.752	0.751	0.752	0.751
V ₂ O ₅	0.798	0.798	0.798	0.798
MnO	0.298	0.300	0.300	0.301

量した各試料の定量値を補正を行わない未補正定量値 (Uncorrected) とした。

けい光 X 線強度補正係数 A_j を用い、強度補正を行い、二次回帰式により求めた基準検量線と、理論強度式により求めた Fe-O 系試料の基準検量線を比較して、それぞれ Fig. 14 に示す。Fe-O 系試料の基準検量線が、正しいかどうかについて実験により確かめることは不可能であるが、補正係数より算出した基準検量線とはほぼ一致している。本来、基準検量線には、Fe-O 系試料のものをを用いるべきであるが、定量にあたっては、補正後、

Table 5. JSS standard used for experiment. (wt%)

JSS No.	Description	T. Fe	SiO ₂	Mn	P	Cu	TiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	V
800-3	Rompin Hematite	62.85	2.60	0.22	0.042	0.065	0.08	0.02	0.22	2.01	0.006
801-3	Indian Iron Ore	64.68	2.13	0.06	0.039	(0.003)	0.16	0.03	0.02	2.61	0.008
803-2	Harmersley Hematite	62.61	5.23	0.09	0.058	(0.001)	0.12	0.04	0.04	2.85	(0.003)
812-2	Musan Iron Ore	60.19	14.35	0.03	0.043	(0.001)	0.06	0.64	0.46	0.40	0.003
813-2	Algarrobo Iron Ore	61.15	6.58	0.05	0.261	0.012	0.22	1.21	1.07	1.27	0.16
820-1	Robe River Ore	57.62	5.80	0.04	0.034	(0.001)	0.22	0.12	0.12	2.60	(0.004)
830-3	Philippine Iron Sand	60.57	2.26	0.61	0.124	0.011	6.33	0.68	2.15	2.75	0.30
850-3	Marcona Pellet	66.78	2.56	0.04	0.018	0.015	0.08	0.37	0.73	0.49	0.049
851-2	Sintered Ore	57.25	5.12	0.51	0.063	0.018	0.62	9.34	0.68	2.23	0.040
852-1	Savage River Pellet	67.23	1.31	0.07	0.013	0.009	0.26	0.11	0.82	0.38	0.52

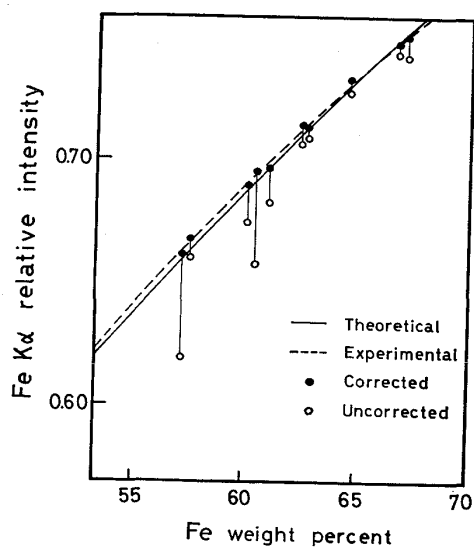


Fig. 14. Experimental results of FeK α intensity from JSS standard samples. Open circles, observed results; closed circles, corrected results; solid curve, theoretical intensity; dashed curve, regression line.

回帰した式を基準検量線として用いた方が妥当と考えられる。

定量にあつての補正は、分析値補正について行つた。Table 4の補正係数を用い、推定基準値 ($\hat{X}_{Fe}$)を

$$\hat{X}_{Fe} = \frac{W_{Fe}}{1 + \sum d_j W_j}$$

の式より算出し、各試料についての $\hat{X}_{Fe}$ と FeK α 強度とから基準検量線を求めた。次に、FeK α 強度からこの基準検量線を用いて未補正定量値 (X_{Fe})を求め、

$$\hat{W}_{Fe} = X_{Fe} \cdot (1 + \sum d_j \cdot W_j)$$

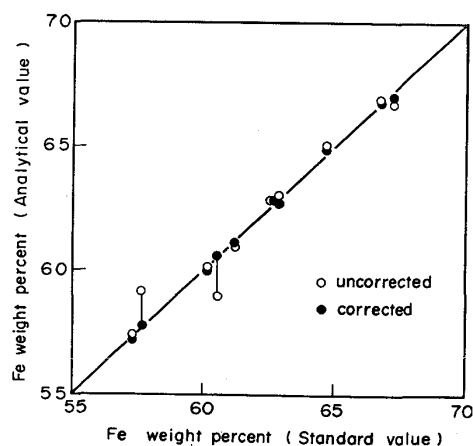


Fig. 15. Experimental results of analysis of JSS ore standards. Open circles, uncorrected analytical value; closed circles, corrected analytical value.

の関係式より補正を行つた定量値 (W_{Fe}) を補正定量値 (Corrected) とした。

以上に求めた未補正定量値および補正定量値を標準値と比較した結果を Fig. 15 に示すが、補正定量値は標準値と、よく一致しており、本理論計算により求めた補正係数は鉄鉱石の鉄分のけい光X線分析に有効な補正効果を有することがわかる。

4. 検 討

ガラスビード法による鉄鉱石のけい光X線分析については、日本鉄鋼協会共同研究会分析部会けい光X線分析分科会にて共同実験が行われ、そのJIS化が進められているが、鉄分の定量は Al₂O₃, SiO₂, CaO と異なり、正

確度が劣るため、JIS 化から除外される予定である。

しかし、けい光X線による分析は湿式化学分析と比較し、当然ながら、容易に行えることより、鉄鉱石中でも重要な分析対象元素である鉄分のけい光X線による分析が望まれる。

鉄分については、不純物の混入により鉄のけい光X線強度が大きく変動し、正確度が減少するものである。

この解決法としては、試料と融剤との混合比を増す方法、ガラスビードに重吸収剤を添加し、マトリックスの影響を減少させる方法、内部標準法により誤差を補正する方法、補正式により補正定量を行う方法があり、これらの方法により、正確度は向上する。

しかし、これらの方法では各々に欠点を有している。試料と融剤との混合比を増す方法、重吸収剤を添加する方法では、けい光X線強度が弱くなるため、鉄分以外の微量元素の測定精度が低下し、重吸収剤を用いる方法、内部標準法では、添加試薬が高価であり、また、秤量および融解技術等の問題を有している。

融剤に、無水ほう酸リチウムあるいは無水ほう酸ナトリウムを単独に用いたときには、廉価で操作は簡便であるが補正の必要がある。

鉄分のけい光X線分析を商取引に用いるためには、上記の問題があり、ガラスビード法の選択、融解技術の確立等の検討項目が残っている。本理論計算により、それらについての若干の知見を得ることができ、鉄分についても検討元素として取り上げられている ISO の計画に役だつものと考ええる。

5. 結 言

ガラスビード法による鉄鉱石の鉄分のけい光X線分析について理論強度計算により検討を行い次の結果を得た。

(1) 各種のガラスビード法における、 $\text{FeK}\alpha$ けい光X線強度と Fe 量との相関を表す検量線を鉄-酸素二元系試料および、不純物が混入した試料について算出し、各ガラスビード法の評価を行った。

その結果、ガラスビードのX線吸収量の大きいもの程、 $\text{FeK}\alpha$ 強度は弱くなるが、検量線の勾配が急になり、マトリックス効果は減少することが示された。また、 La_2O_3 を添加する英国提案法では、この現象がよく現れ、 La_2O_3 は重吸収剤として有効であり、マトリックス効果が減少するのに対し、 V_2O_5 を添加するイタリア提案法では V_2O_5 の添加量が少ないと、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単独のガラスビード法と同等であり、重吸収剤としての効果は少ないことがわかった。

(2) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を融剤として用いたガラスビード法における補正係数を理論計算より求め、JSS 標準試料を用いた実験により、この補正係数の値は、補正の効果を十分に有することを示した。

最後に、本研究の機会を与えられ、発表を許可された住友金属工業(株)常務取締役中央技術研究所長小田尚輝博士、理論面において終始ご指導をいただいた同研究所副所長白岩俊男博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 佐藤秀之: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1200
- 2) 日本鉄鋼協会共同研究会分析部会資料 FX-525 (1979)
- 3) 日本鉄鋼連盟 ISO 鉄鉱石委員会分析専門委員会資料 ISO 分 2748 (1978)
- 4) 日本鉄鋼連盟 ISO 鉄鉱石委員会分析専門委員会資料 ISO 分 2796 (ISO/TC 102/SC2 (IWG 15-1) N497E), (1978)
- 5) 川村和郎, 渡辺 弘, 内田虎男, 小口春雄: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1892
- 6) 白岩俊男, 藤野允克, 原田武男: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1900
- 7) 藤野允克, 落合 崇, 松本義朗: 鉄と鋼, 64 (1978), S 358
- 8) 日本鉄鋼協会共同研究会分析部会資料 FX-510 (1979)
- 9) T. SHIRAIWA and N. FUJINO: Japan. J. Appl. phys., 5 (1966), p. 886
- 10) T. SHIRAIWA and N. FUJINO: X-ray Spectrometry, 3 (1974), p. 64
- 11) 日本工業規格 JIS G1256 (1973)
- 12) A. H. COMPTON, S. A. ALLISON: X-rays in Theory and Experiment 2nd ed., (1935) [D. Van Nostrand Co., Ltd., New York]
- 13) H. A. LIEBHAFSKY, H. G. PFEIFFER, E. H. WINSLOW, and P. D. ZEMANY: X-rays, Electrons and Analytical Chemistry, (1972), p. 525 [John Wiley & Sons, Inc. New York]
- 14) 日本鉄鋼連盟 ISO 鉄鉱石委員会分析専門委員会資料 ISO 分 2347 (1977)
- 15) 日本鉄鋼連盟 ISO 鉄鉱石委員会分析専門委員会資料 ISO 分 2383 (1977)
- 16) 日本鉄鋼連盟 ISO 鉄鉱石委員会分析専門委員会資料 ISO 分 2304 (1976)
- 17) 日本鉄鋼連盟 ISO 鉄鉱石委員会分析専門委員会資料 ISO 分 2495 (1977)
- 18) W. K. de JOUGH: X-ray Spectrometry, (1973), p. 151
- 19) 日本鉄鋼協会 鉄鋼分析部会けい光X線分析分科会: 鉄鋼の工業けい光X線分析法, (日本鉄鋼協会編) (1973)