論文 UDC 543.7 : 543.426 : 543.088 : 669.162.12 : 546.72 : 546.28-31 : 546.41-31

ガラスビード法による鉄鉱石のけい光X線分析における鉄分定量におよぼす結合水の影響および SiO_2, CaO の定量*

藤野 允克**・松本 義朗***・落合 崇***
山路 守****・谷 博*****

On the Effect of Combined Water on Iron Content Determination in Fluorescent X-ray Analysis of Iron Ores by Glass Bead Technique and on SiO_2, CaO Content Determination

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

Synopsis:

There has been problems on fluorescent X-ray analysis of iron ores by glass bead technique. Of these, the influence of combined water on the analysis of total iron content and the influence of coexistent elements on the analysis of SiO_2 and CaO contents have been theoretically studied. In the glass bead procedure in which sodium tetraborate is used as fusing flux, calculation is made on the intensity of FeKα, SiKα and CaKα.

The results are as follows :

(1) In the glass bead which is prepared without calcination of iron ore sample with combined water, FeKα intensity increases as combined water is lost out of the system by fusing and heating. For example, Goethite ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) which has 10.1% combined water is analysed more by about 0.5 % T. Fe in the calibration curve of Fe-O binary system sample.

(2) In the analysis of SiO_2 and CaO, the intensities of SiKα and CaKα do not change largely when coexistent iron oxide is substituted with other impurities, that is, the influence of coexistent element is little.

(3) Analytical experiments for JSS standard sample show that the theoretical results of (1) and (2) described adove agree well with experimental ones.

1. 緒言

鉄鉱石のガラスビート法によるけい光X線分析においては, T. Fe, SiO_2, CaO, Al_2O_3 などの成分の分析を対象にしている[1]. T. Fe については不純物の混入により, 定量値の正確度が減少するため, 共存元素補正, 重吸収剤の添加によるマトリックス効果の減少, 内部標準法による誤差の補正, などにより正確度の向上がはかられる.

これに対し, SiO_2, CaO, Al_2O_3 などでは, 補正などの特別な方法を用いなくとも, 良好な正確度が得られる[2]. また, T. Fe 定量における問題点の一つとして結合水の影響があげられるが, これらの項目については従来, あまり検討されていない.

前報[3]において, T. Fe 定量における共存元素補正および重吸収剤によるマトリックス効果の減少について述べたが, 本報告では T. Fe 定量における結合水の影響および SiO_2, CaO 定量における共存元素の影響を理論

* 昭和54年4月日本金属学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.)

的に取り扱つた.

無水ほう酸ナトリウムを融剤として用いたガラスビード法におけるガラスビードからの FeK_α, SiK_α および CaK_α のけい光X線強度を計算することにより

(1) 結合水がガラスビード調製時，加熱により系外に逸失したときの T. Fe の定量値におよぼす結合水の影響

(2) SiO_2 および CaO の不純物の定量値におよぼす不純物相互の影響

のそれぞれについて検討し，さらに共存元素補正係数を求め，影響の程度を実験により確認した.

2. けい光X線強度

ガラスビードからのけい光X線強度を理論計算式により算出した.

FeK_α 強度については，共存元素による励起効果はないので，一次けい光X線強度のみ，SiK_α および CaK_α 強度については，共存元素により励起効果を受けるので，一次けい光X線強度および二次けい光X線強度を計算した.

一次および二次のけい光X線強度 $I_1(\mathrm{ip}), I_2(\mathrm{ip})$ は，それぞれ次の式により与えられる[4].

$$I_1(\mathrm{ip}) = \frac{1}{\sin\Psi} \int_{\lambda_m}^{\lambda_e^i} \frac{Q^{ip}(\lambda)\cdot I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\rho}\Big/\sin\Phi + \frac{\mu(\mathrm{ip})}{\rho}\Big/\sin\Psi} d\lambda \quad \cdots\cdots(1)$$

$$Q^{ip}(\lambda) = \frac{\mu_i(\lambda)}{\rho_i}\cdot W_i\cdot\omega_i\cdot R_p^i\cdot K_i$$

$$I_2(\mathrm{ip}) = \frac{1}{2\cdot\sin\Psi}\sum_{iq} \times\int_{\lambda_m}^{\lambda_e^i} \frac{Q^{jq}(\lambda)\cdot Q^{ip}(\mathrm{jq})\cdot I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\rho}\Big/\sin\Phi + \frac{\mu(\mathrm{ip})}{\rho}\Big/\sin\Psi} \times\left\{\frac{\sin\Psi}{\frac{\mu(\mathrm{ip})}{\rho}}\cdot\log\left(1+\frac{\frac{\mu(\mathrm{ip})}{\rho}\Big/\sin\Psi}{\frac{\mu(\mathrm{jq})}{\rho}}\right) + \frac{\sin\Phi}{\frac{\mu(\lambda)}{\rho}}\cdot\log\left(1+\frac{\frac{\mu(\lambda)}{\rho}\Big/\sin\Phi}{\frac{\mu(\mathrm{jq})}{\rho}}\right)\right\} d\lambda \quad \cdots\cdots(2)$$

ここに，

$I_1(\mathrm{ip})$, $I_2(\mathrm{ip})$ ：i 元素の p 線の一次および二次のけい光X線強度

Φ, Ψ ：照射X線およびけい光X線が試料表面となす角

λ_m：照射X線の最短波長

λ_e^i：i 元素の吸収端波長

$\mu(\lambda)$, $\mu(\mathrm{ip})$：ガラスビードの波長 λ および ip のX線に対する線吸収係数

$\mu_j(\lambda)$, $\mu_j(\mathrm{ip})$：j 元素の波長 λ および ip のX線に対する線吸収係数

W_i：i 元素の重量分比

ω_i：i 元素のけい光収率

R_p^i：ip線の属する系列中での強度比

K_i：i 元素の吸収端における吸収ジャンプ

Φ, Ψ の値はそれぞれ 90°, 35° 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つた場合の Rh 対陰極からのX線強度分布を用いた. 連続X線強度は厚いターゲットから放出されるときの強度分布式を用いた. 特性X線強度は RhK, RhL 線を実測し，K線については，K_α, K_β を 0.60～0.62Å の矩形スペクトル線に換算し，L線については $LL_{\alpha_{1,2}}$ と L_{β_1} にわけ，L_{β_2}, L_{γ_1} 等は L_{β_1} の位置にスペクトル線に換算した.

質量吸収係数は *H. A.* LIEBHAFSKY らによる値[5] を内そうして用いた. この値より求めた化合物の質量吸収係数の一覧表を Table 1 に示す. けい光収率 ω_i は *J. W.* COLBY による Table 2 の値[6] を用いた. ip 線の属する系列中での強度比 R_p^i は ASTM データ[7]より算出した. 吸収ジャンプ K_i は吸収端波長の短波長側と長波長側の吸収係数を上記の *H. A.* LIEBHAFSKY による質量吸収係数を内そうした値より算出した.

2·1 結合水をもつた酸化鉄の FeK_α けい光X線強度

製鉄用鉄源として利用される天然産の鉄鉱石は，酸化鉄鉱，水酸化鉄鉱および炭酸化鉄鉱に分類される. 酸化鉄鉱にはマグネタイト (Fe_3O_4), ヘマタイト (Fe_2O_3) があり， 1～5% 程度の結合水をもち，水酸化鉄鉱は化学的に結合した水を含有する含水酸化第二鉄で，一般的に，$m\mathrm{Fe_2O_3}\cdot n\mathrm{H_2O}$ の化学式により表される[8].

鉄鉱石に含まれる水分には結合水以外に，鉄鉱石の表面に付着した，いわゆる付着水がある[8].

いま，ガラスビードの調製において，前もつて，鉄鉱石の試料を焙焼しない場合，鉄鉱石中に含まれる結合水および付着水は，融解加熱時に，系外へ逸失するため，ガラスビード中の鉄鉱石試料の重量は融解前に行つた試料の秤量値とは異なつたものとなる. この結果，FeK_α 強度は，水分を含まない試料と比較し，水分による差を生じ，T. Fe の定量に誤差が生じる.

この誤差の程度を(1)式を用いて計算した.

Table 1. Numerical values of mass absorption coefficient of compounds (cm^2/g).

λ (Å)	$Na_2B_4O_7$	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3	FeOOH	Mn	V	TiO_2	CaO	P	SiO_2	Al_2O_3	MgO	H_2O
6.0	610.6	1450	1386	1357	1266	1533	1207	8044	6662	251.1	1448	1321	1187	4650
5.0	3664	8694	830.9	8136	759	919.9	724.7	482.7	4000	1822	8686	7928	712.3	277.6
4.0	196.1	4657	445.1	4358	406.7	4925	387.9	258.3	2140	975.4	465.0	424.4	381.3	148.5
3.0	87.7	208.2	2082	1948	1818	220.1	1734	115.5	716.7	436.1	207.9	189.7	170.5	66.5
2.5	52.6	1249	1194	1169	109.1	132.1	104.1	69.3	4300	261.7	124.7	1138	102.3	39.9
2.0	28.2	66.9	64.0	62.6	58.4	70.8	4595	253.6	230.3	140.2	66.8	61.0	54.8	21.4
1.80	21.0	49.8	47.6	46.6	43.5	429.1	342.2	189.0	171.6	104.3	49.8	45.4	40.8	16.5
1.60	15.1	270.1	252.3	244.3	2207	3086	246.1	1359	123.3	75.0	35.8	32.6	29.3	11.5
1.40	10.4	1858	173.6	1681	151.9	2124	169.3	93.5	84.9	51.6	24.6	22.4	20.2	7.9
1.20	6.8	1207	112.8	109.2	98.6	138.0	110.0	60.7	55.1	33.5	16.0	14.6	13.1	5.2
1.00	4.1	72.4	67.7	65.5	59.2	82.8	66.0	36.4	33.1	20.1	9.6	8.7	7.9	3.1
0.80	2.2	38.8	36.2	35.1	31.7	44.4	35.3	19.5	17.7	10.8	5.2	4.7	4.2	1.7
0.60	1.0	17.3	16.2	15.7	14.2	19.8	15.8	8.7	7.9	4.8	2.3	2.1	1.9	0.8
0.40	0.4	5.6	5.2	5.1	4.6	6.4	5.1	2.8	2.6	1.5	0.8	0.7	0.6	0.3
0.20	0.2	0.8	0.8	0.8	0.7	0.9	0.7	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
FeKα (1.9373)	25.8	61.2	58.5	57.2	53.4	64.7	420	232.2	210.8	128.1	61.1	55.7	50.1	19.6
SiKα (7.1262)	988.2	2346	2242	2195.3	2049	2481	1955	1304	1078	406.3	598.6	2139	1922	748.6
CaKα (3.3595)	120.5	285.7	273.1	267.4	249.5	302.2	238.1	158.7	131.3	598.1	285.1	260.5	234.0	91.2

Table 2. Characteristic photon yields ω of the elements for K line.

Atomic number	Element	ω
15	P	0.047
20	Ca	0.142
22	Ti	0.197
23	V	0.227
25	Mn	0.291
26	Fe	0.324

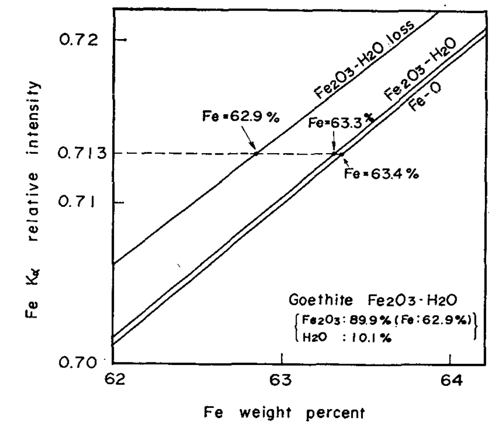

Fig. 1. Theoretical intensity of fluorescent X-rays Fe*Kα* from iron-oxygen binary, hematite-water and hydroxide without water system samples.

鉄鉱石として水酸化鉄鉱を考える．その成分である含水酸化第二鉄が Fe_2O_3 と水との化合物であるので，酸化鉄としてヘマタイト (Fe_2O_3) を考え，ガラスビードの試料を(ｉ)ヘマタイト-水 (Fe_2O_3-H_2O) 二元系および(ii) Fe_2O_3-H_2O 二元系の水がガラスビード調製時，加熱により系外に逸失したときの試料 (Fe_2O_3-H_2O loss) 系とする．

これらの系における FeK_α 強度を鉄-酸素 (Fe-O) 二元系を想定した試料のものと同時に，ゲータイト ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) をその領域に含む組成範囲について Fig. 1 に示す．各々の検量線を比較すると，Fe_2O_3-H_2O 系試料の FeK_α 強度は水素のX線吸収量が酸素のものより小さいため，Fe-O 系試料のものより強い．また，水が逸失したものでは，水に相当する分だけX線の吸収がなくなつているため，強度はさらに強くなつている．

Table 3. Influence of CW T.Fe analysis for various iron hydroxide.

Iron hydroxide	Chemical formula	Composition		Relative intensity for Fe_2O_3-H_2O loss system sample	Analytical value	
		Fe	CW		for Fe_2O_3-H_2O system sample	for Fe-O system sample
Turgite	$2Fe_2O_3 \cdot H_2O$	66.2	5.3	0.740	66.5	66.5
Goethite	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	62.9	10.1	0.713	63.3	63.4
Limonite	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	59.8	14.5	0.688	60.4	60.5
Xanthosiderite	$Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$	57.1	18.7	0.664	57.8	57.9
Limnite	$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	52.3	25.3	0.622	53.2	53.3
Esmeraldaite	$Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$	48.2	31.3	0.584	49.3	49.4

いま，ゲータイトの結合水が逸失したときの T. Fe の定量値について Fig. 1 により考える．ガラスビード調製における秤量時の試料は，結合水がついた状態のものであるので，この試料に対しては，Fe_2O_3-H_2O 系の検量線があてはまり，FeK_α 強度は 0.709 となる．しかし，実際には，ガラスビード調製時の融解・加熱により，水は逸失するため，試料は Fe_2O_3 量そのままで，水の重量だけ減少した試料となり，検量線は Fe_2O_3-H_2O loss 系となり，FeK_α 強度は 0.713 である．この FeK_α 強度で Fe_2O_3-H_2O loss 系試料の検量線により，T. Fe 量を定量するときは T. Fe 量が 62.9% になるのに対し，Fe_2O_3-H_2O 系試料のものでは 63.3% となり 0.4% 程度高く，また，Fe-O 系試料の検量線によると，63.4% となり 0.5% 程度高く定量されることになる．

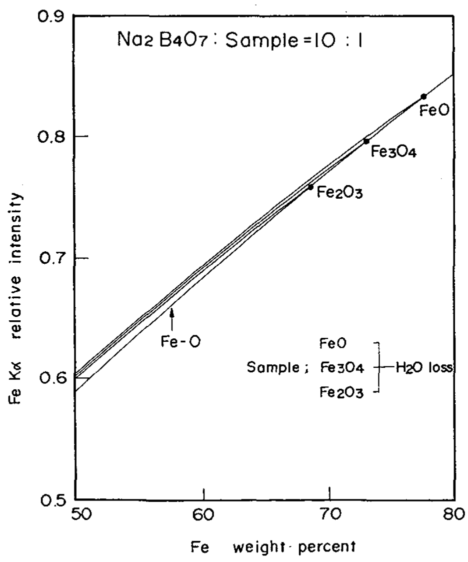

Fig. 2. Theoretical intensity of fluorescent X-rays Fe$K\alpha$ from iron-oxygen binary system sample and one that iron oxide, FeO, Fe_3O_4 and Fe_2O_3, -water system samples lose water.

上記の関係をゲータイト以外の水酸化鉄[9] についても計算すると Table 3 の結果となる．

また，マグネタイト (Fe_3O_4)，ビスタイト (FeO) に水が結合し，その水が逸水したときを想定した FeK_α 強度について，ヘマタイト (Fe_2O_3) のものを含め，Fe-O 系試料のものと同時に Fig. 2 に示す．

2·2 不純物のけい光 X 線強度

鉄鉱石には鉄分以外に不純物として，珪砂 (SiO_2)，アルミナ (Al_2O_3)，石灰 (CaO) などが含まれ，それぞれの不純物は製鉄条件および品質に重要な影響をもつ．例えば，CaO は造滓剤として必要であり，CaO を含むものは鉄分が低くても，鉄鉱石の価値が認められている．SiO_2, Al_2O_3 は鉱滓として，廃棄され，その量が少なければ，鉱滓量も少なく，燃料の使用量も少なくてすみ，また塩基度 (CaO/SiO_2) や流動性にも影響する[8)10)]．

これらの不純物のうち，SiO_2, CaO の定量を目的として，SiK_α および CaK_α のけい光X線強度を(1)式および(2)式を用い計算した．

酸化鉄に Fe_2O_3 を選び，Fe_2O_3 に SiO_2 あるいは CaO が混入した場合の試料について，それぞれ Si と

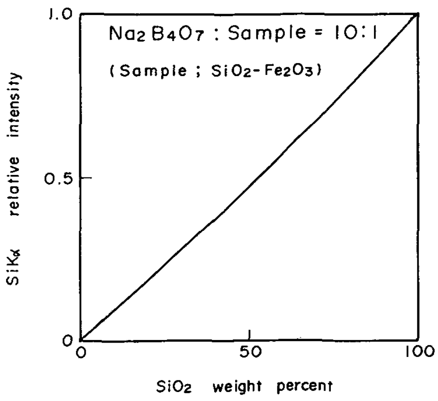

Fig. 3. Theoretical intensity of fluorescent X-ray Si$K\alpha$ from SiO_2-Fe_2O_3 system samples.

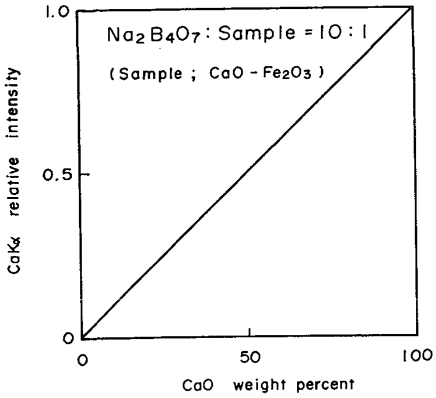

Fig. 4. Theoretical intensity of fluorescent X-ray CaKα from CaO-Fe_2O_3 system samples.

O と Fe, および Ca と O と Fe の 3 元素から成るとして計算した. その計算結果をそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す.

SiK$_\alpha$ 強度については, 下に凸になつており, CaK$_\alpha$ 強度については, わずかに上に凸になつている. SiK$_\alpha$, CaK$_\alpha$ いずれの強度についても, SiO_2 あるいは CaO が Fe_2O_3 と共存する場合, 一次けい光X線強度のみの検量線は下に凸になるが, Ca の K吸収端の波長が Si のものより, FeK$_\alpha$, FeK$_\beta$ の波長に近いため, FeK$_\alpha$, FeK$_\beta$ けい光X線による二次X線の発生量は CaK$_\alpha$ の方が SiK$_\alpha$ より多い. このため, 一次けい光X線と二次けい光X線の和では, SiK$_\alpha$ 強度は下に, CaK$_\alpha$ 強度は上に凸となる.

次に, これらの試料に, さらに他の不純物が混入したもの, SiK$_\alpha$ 強度では SiO_2-Fe_2O_3 二元系試料に Al_2O_3 あるいは CaO が混入したとき, CaK$_\alpha$ 強度では CaO-

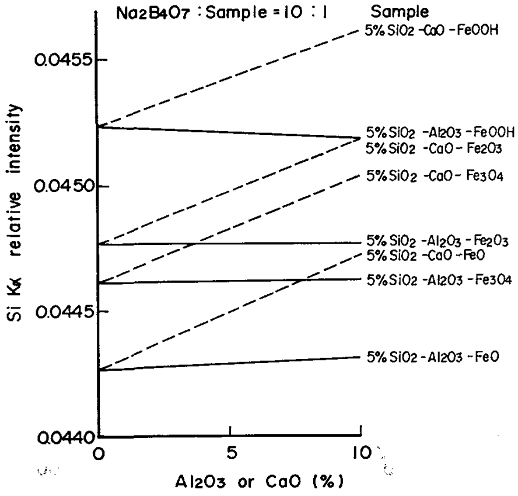

Fig. 5. Theoretical intensity of fluorescent X-ray SiKα from SiO_2-Al_2O_3-iron oxide and SiO_2-CaO-iron oxide system samples.

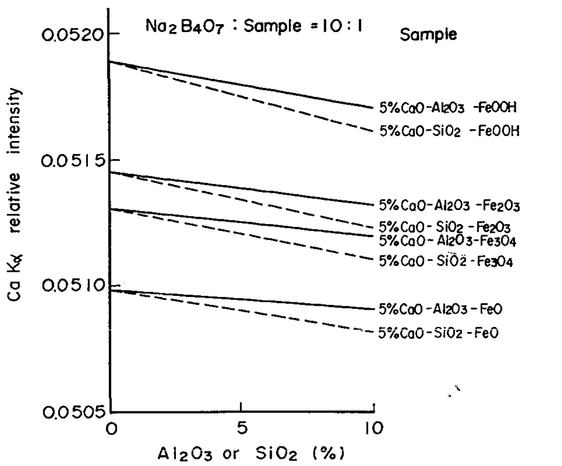

Fig. 6. Theoretical intensity of fluorescent X-ray CaKα from CaO-Al_2O_3-iron oxide and CaO-SiO_2-iron oxide system samples.

Fe_2O_3 二元系試料に Al_2O_3 あるいは CaO が混入したときについて計算を行つた. SiK$_\alpha$ および CaK$_\alpha$ 強度について, それぞれ SiO_2 5% のときに Al_2O_3, CaO が, CaO 5% のときに Al_2O_3, SiO_2 がそれぞれ Fe_2O_3 とおきかわり, 混合したけい光X線強度の変化を Fig. 5, 6 に示す. また, 図には, 酸化鉄が Fe_3O_4, FeO, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ の場合も同時に示した. SiK$_\alpha$ 強度は, 鉄含有量の多い酸化鉄のもの程, 鉄による励起よりも吸収の量の方が多くなり低い. CaO が混入したときは, X線の吸収量が, FeK 吸収端と CaK 吸収端の波長の範囲を除き, CaO の方が酸化鉄より多いが, それ以外の波長の範囲では少なく, また, SiK$_\alpha$ 線の励起量は Fe より Ca による方が多くなるため, SiK$_\alpha$ 強度は CaO 量の増加とともに強くなつている. Al_2O_3 が混入したときは, 照射X線の最短波長から FeK 吸収端の波長の範囲では, 各酸化鉄いずれの X 線吸収量も Al_2O_3 のものより多いが, FeK 吸収端から SiK 吸収端までの範囲の波長および SiK$_\alpha$ におけるX線吸収量は酸化鉄の鉄含有量差により Fe_3O_4, FeO は Al_2O_3 より多く, Fe_2O_3, FeOOH は Al_2O_3 より少ないため, SiK$_\alpha$ 強度は, Fe_3O_4, FeO では増加し, Fe_2O_3, FeOOH では減少している.

CaK$_\alpha$ 強度は, 鉄含有量の多い酸化鉄のもの程, SiK$_\alpha$ の場合と同様に低い. Al_2O_3 および SiO_2 が酸化鉄とおきかわつたときは, 最短波長から FeK 吸収端の波長範囲では各酸化鉄いずれの X 線吸収量も Al_2O_3 および SiO_2 のものより大きいが, FeK 吸収端から CaK 吸収端の波長範囲および CaK$_\alpha$ では各酸化鉄と Al_2O_3 および SiO_2 によるX線の吸収量は同等になり, かつ, FeK$_\alpha$, FeK$_\beta$ により発生していた二次けい光X線が生じなくなるため, CaK$_\alpha$ 強度は減少する. また, Al_2O_3 と SiO_2

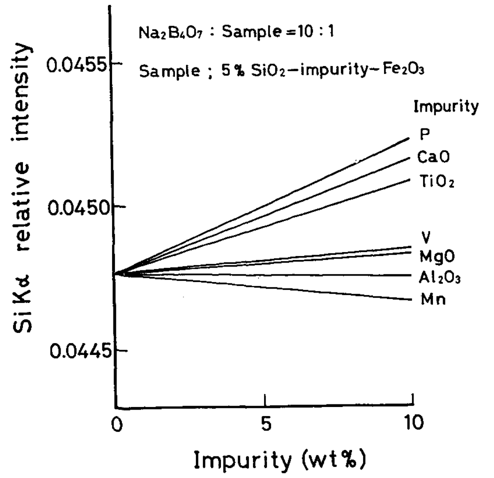

Fig. 7. Theoretical intensity of fluorescent X-ray SiKα from 5%SiO_2-impurity-Fe_2O_3 system samples.

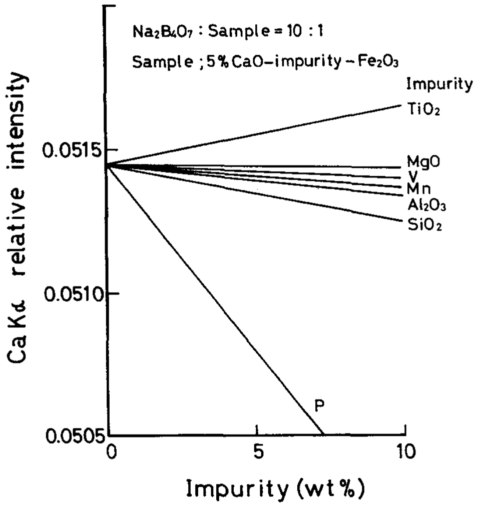

Fig. 8. Theoretical intensity of fluorescent X-ray CaKα from 5% CaO-impurity-Fe_2O_3 system samples.

のX線の吸収量は, SiO_2 の方が多いため, CaK_α 強度は, Al_2O_3 を混入したものの方が SiO_2 を混入したものより強い.

さらに, SiK_α および CaK_α の強度におよぼす Al_2O_3, SiO_2, CaO 以外の不純物 TiO_2, Mn, MgO, P および V の影響についても, 酸化鉄を Fe_2O_3 とし, SiO_2, CaO それぞれ 5% 一定で, Fe_2O_3 が不純物とおきかわつたときの強度変化を Fig. 7 および Fig. 8 にそれぞれ示す.

3. 共存元素の補正

3·1 T. Fe 定量における結合水の補正

酸化鉄が結合水をもつときおよびその結合水が系外に逸失したときの検量線の変化を補正係数の値により評価した.

酸化鉄を Fe_2O_3 とし, 基準検量線を Fe_2O_3-H_2O 系試料, 測定系を水が逸失したときの Fe_2O_3-H_2O loss 系試料の検量線と考えると, 強度補正係数 A_j の値は -0.055, 分析値補正係数 d_j の値は -0.071 となる. また, その結果と, 基準検量線に Fe-O 系を考え, 測定系を Fe_2O_3-H_2O loss 系および Fe_2O_3-H_2O 系としたときの補正係数の値を Table 4 に示す.

3·2 SiO_2 および CaO 定量における補正

SiK_α および CaK_α 強度について, それぞれ SiO_2-酸化鉄系および CaO-酸化鉄系を基準検量線とし, 酸化鉄が, 他の不純物とおきかわつたときの補正係数を FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 および FeOOH の各酸化鉄について求めた. 強度補正係数 A_j および分析補正係数 d_j を

Table 4. Correction factor Aj and dj for hematite-water system.

Analytical calibration curve	Standard calibration curve	Aj	dj
Fe_2O_3-H_2O loss	Fe_2O_3-H_2O	- 0.055	- 0.071
Fe_2O_3-H_2O loss	Fe-O	- 0.061	- 0.079
Fe_2O_3-H_2O	Fe-O	- 0.0067	- 0.0085

Table 5. Correction factor A_j and d_j for SiO_2-j-iron oxide and CaO-j-iron oxide system samples.

i	j \ W_{Fe}	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3	FeOOH
		0.777	0.724	0.699	0.629
SiO_2	Al_2O_3	-0.011	-0.003	0.001	0.012
	CaO	-0.101	-0.094	-0.091	-0.081
	TiO_2	-0.083	-0.075	-0.072	-0.062
	Mn	0.009	0.018	0.021	0.033
	MgO	-0.029	-0.021	-0.017	-0.006
	P	-0.126	-0.119	-0.115	-0.105
	V	-0.030	-0.022	-0.018	-0.008
CaO	Al_2O_3	0.013	0.020	0.023	0.033
	SiO_2	0.030	0.037	0.041	0.051
	TiO_2	-0.045	-0.040	-0.037	-0.029
	Mn	0.008	0.014	0.017	0.025
	MgO	-0.005	0.002	0.005	0.014
	P	0.246	0.255	0.259	0.271
	V	0.005	0.010	0.012	0.019

Note. A_j is equal to d_j

Table 6. JSS standard used for experiment. (wt%)

JSS No.	Description	C.W.	T.Fe	SiO_2	Mn	P	Cu	TiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	V
800-3	Rompin Hematite	4.48	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	2.43	64.68	2.13	0.06	0.039	(0.003)	0.16	0.03	0.02	2.61	0.008
803-2	Harmersley Hematite	1.86	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	0.33	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	1.53	61.15	6.58	0.05	0.261	0.012	0.22	1.21	1.07	1.27	0.16
820-1	Robe River	7.95	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	0.36	60.57	2.26	0.61	0.124	0.011	6.33	0.68	2.15	2.75	0.30
850-3	Marcona Pellet	(0.16)	66.78	2.56	0.04	0.018	0.015	0.08	0.37	0.73	0.49	0.049
851-2	Sintered Ore	0.06	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	(0.12)	67.23	1.31	0.07	0.013	0.009	0.26	0.11	0.82	0.38	0.52

( ) : reference value

Table 5 に示す．SiK_α および CaK_α の検量線は定量範囲を 0～20% としたとき，原点を通る直線であるため，この定量範囲では，各ラインの同一不純物，同一酸化鉄における A_j の値と d_j の値は等しい．

また，補正係数の値は Fig. 5, 6 のけい光X線強度—不純物 j の関係における傾きからもわかるように，酸化鉄の鉄含有量の小さいもの程，傾きが大きく，従つて，補正係数の値は大きくなつている．

4. 測定実験による影響の評価

T. Fe 定量における結合水の逸失の補正および Si_2O, CaO 定量における他の不純物の補正を行い，補正の有無による正確度を比較し，影響の大きさを評価した．試料には，Table 6 に示す日本鉄鋼標準試料鉄鉱石シリーズを用い，ガラスビードの調製は，Table 7 の条件で行つた．けい光X線装置には島津 VXQ-130 D を用い，Rh ターゲット，励起電圧 40 kVP の条件で，Table 8 に示すスペクトル，分光結晶および検出器にて測定した．

Table 7. Fusing condition.

Crucible	for Fusing for Casting	Pt − Au Combination type
Flux	Reagent Amount	$Na_2B_4O_7$ 5 g (± 5mg)
Sample		0.5 g (± 0.5mg)
Fusing	Source of heat Temperature Period	High frequency furnace 1160°C 3 min
Swirling to mix the melt		by high frequency inductance

Table 8. Operating condition of X-ray.

Element	Line	Crystal	Detector
Fe	K_α	200 LiF	Ar Mult.
Si	K_α	PET	Ne Exot. (Be)
Ca	K_α	200 LiF	Ar Exot. (Al)

Table 9. Accuracy for T.Fe, analysis σ_d %).

Uncorrected	Corrected for impurities	Corrected for impurities and water
0.77	0.17	0.15

T. Fe の定量においては (i) 補正をしない定量値 (ii) MgO, Al_2O_3, SiO_2, P. CaO, TiO_2, V および Mn の共存元素補正[3]を行つた定量値 (iii) 水の逸失および (ii) 項の共存元素について補正を行つた定量値の各項目の定量値を求め，その正確度

$$\sigma_d = \sqrt{\Sigma (d-\bar{d})^2/(n-1)} \qquad d = 定量値 - 標準値$$
$$n = 試料数$$

を算出した．その結果を Table 9 に示すが，(i) 項と (ii) 項の定量値の正確度は，明瞭に (ii) 項の方がよく，

(ii)項のものと(iii)項のものを比較すると大差なく，水の逸失の補正の有無による正確度は同程度であることがわかる．

次に，SiO_2 と CaO の定量においては(i)補正をしない定量値と(ii)補正を行つた定量値について比較した．補正は Table 5 の不純物について標準試料中の主成分が，Fe_2O_3 であることとガラスビードでは酸化鉄は，第二鉄になつているとの考えより，Fe_2O_3 による補正係数を用いて行つた．(i)および(ii)項の定量値と標準値との比較を，Fig. 9, 10 にその正確度を Table 10 に示すが，補正したものとしないものの差は，ほとんどなく，補正をしなくても，良好な正確度が得られることがわかる．

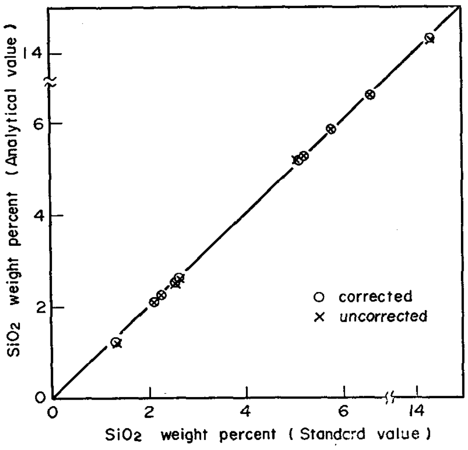

Fig. 9. Experimental results of SiO_2 weight percent analysis of JSS standard samples.

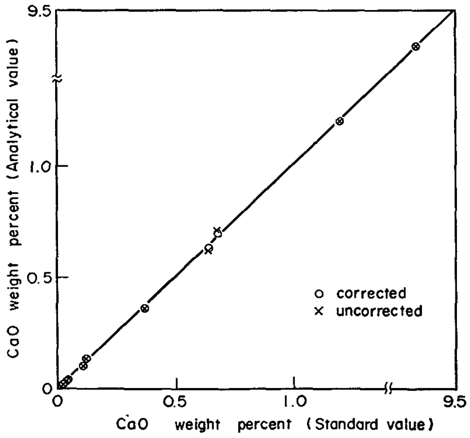

Fig. 10. Experimental results of CaO weight percent analysis of JSS standard samples.

Table 10. Accuracy for SiO_2 CaO analysis (σ_d %).

Component	Uncorrected	Corrected
SiO_2	0.055	0.047
CaO	0.015	0.012

5. 結　　言

ガラスビード法による鉄鉱石のけい光X線分析における諸問題のうち，T. Fe における結合水の影響および SiO_2, CaO 定量における共存元素の影響について理論強度計算を行うことにより次の結果を得た．

(1) 鉄鉱石試料を焙焼せずに，すなわち，結合水をもつたままで，ガラスビードを調製した場合，FeK_α 強度は，水の系外への逸失により増加し，Fe-O 系試料の検量線を用いて T. Fe を定量すると，水 10% を含有するゲータイトでは 0.5% 程度，高く定量される．

(2) SiK_α 強度および CaK_α 強度を吸収効果を計算した一次けい光X線強度と，FeK_α, FeK_β による励起効果を計算した二次けい光X線強度とより求め，SiO_2-Fe_2O_3 系試料および CaO-Fe_2O_3 系試料における検量線はそれぞれ下および上に凸になることを示した．

さらに，酸化鉄が他の不純物とおきかわつたときの SiK_α, CaK_α 強度の変化について計算し，不純物の混入により強度は大きく変化しないこと，すなわち，共存元素の影響が少ないことを示した．

(3) (1)および(2)について，それぞれ，共存元素補正係数を求め，JSS 標準試料を用いた測定実験により，その影響量の大きさを評価した．T. Fe の定量において MgO, Al_2O_3, SiO_2, P, CaO, TiO_2, V および Mn の不純物について共存元素補正をしたものの正確度は 0.17% であるのに対し，それらの不純物と結合水とについて共存元素補正をしたものでは 0.15% で大差なく，結合水の正確度におよぼす影響量は少ない．また，SiO_2 および CaO の定量においては他の不純物の共存元素補正の有無による正確度の差は少なく，補正の必要性は少ない．

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-523 (1979)
3) 藤野允克，松本義朗，落合　崇，山路　守，谷　博：鉄と鋼，66 (1980), p. 2077
4) *T.* Shiraiwa and *N.* Fujino: Japan. J. Appl. Phy., 5 (1966), p. 886
5) *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]
6) *J. W.* COLBY: Advances in X-ray Analysis, 11, (1968), p. 297 [Plenum, New York].
7) *E. W.* WHITE and *G. G.* JOHNSON, Jr.: X-ray Emission and Absorption Wavelengths and Two-theta Tables 2nd ed., ASTM DS-37, (1970), [ASTM].
8) 吉田国夫: 鉱産物の知識と取引, (1978), p. 520. [丸善]
9) 例えば菅又貞夫: 鉄鋼製造法第一分冊(日本鉄鋼協会編), (1972), p. 161 [丸善]
10) 井上 誠: 製銑・製鋼(橋口編), 金属工学講座 4, (1960), p. 79 [朝倉書店]