

論 文

UDC 543.422.8.066 : 669.14

ガラスビード法による酸化物試料のけい光 X 線分析*

川 村 和 郎**・渡 部 弘**
内 田 虎 男**・小 口 春 雄**The X-Ray Fluorescence Analysis of Oxide Materials by
the Glass Bead Sample TechniqueKazuo KAWAMURA, Hiroshi WATANABE,
Torao UCHIDA, and Haruo KOGUCHI

Synopsis:

An investigation has been made on the fluorescent x-ray analysis of oxide materials using the new glass bead technique and the correction coefficient for absorption and enhancement effects.

Many publications on the glass bead technique have revealed that the breakdown or cracking of glass bead at the preparation has made the application of the technique limited in spite of its wider practicability.

The results obtained are as follows:

- 1) The fusion with use of anhydrous lithium tetraborate and a little amount of sodium bromide enables to get satisfactory glass beads without any strict annealing process to prevent the breakdown or cracking of them, and not to need particular crucibles such as made of Pt-Au to make the melt to be easily released. The addition of small amount of sodium bromide increase greatly the surface-tension of the fused melt and makes the melt release easily even from platinum crucible.
- 2) The glass beads made by the anhydrous lithium tetraborate fusion are satisfactorily subjected to the fluorescent x-ray analysis, because they have flat and smooth surfaces and can be reserved for a long time without any change.
- 3) By introducing the correction coefficients for absorption and enhancement effects, good agreement was observed between the wet chemical and the present fluorescent x-ray analytical methods for various oxide materials such iron making slags, mineral ores and welding fluxes.

(Received Jan. 28, 1974)

1. 緒 言

試料を融解するという手法は、F. CLAISSE¹⁾によりけい光 X 線分析に適用され、その後 J. E. TOWNSEND²⁾、H. J. ROSE³⁾ら多くの研究者によつて研究されてきた。近年、けい光 X 線分析において鉍鉄石、焼結鉍、各種スラグ、酸化物などの粉体試料の試料調製法として、これまでの微粉碎して加圧成型するブリケット法に代わつて、鉍物効果、粒子効果、元素間効果などの相違による影響を軽減できるガラスビード法が急速に注目されるようになってきた。この試料調製法は、試料に融解剤を加え加熱融解し、融解物を鋳型へ注入したり、あるいは融解物の移し変えをおこなわないで融解ルツボごと冷却して均質なガラス円板をつくり、これをけい光 X 線測定

用供試料とするものである。ガラスビード法の報告は数多くあるが、実際にこれらの方法を追試してみると、いずれもガラスビードは試料調製時にクラックが入つたり、あるいは割れてしまつて測定が困難であつた。そこで割れることのないガラスビード試料を調製する方法として著者らは、試料融解剤として、無水四ホウ酸リチウムを用い、更に、少量の臭化ナトリウムの添加により白金ルツボの使用でも融解物の剝離が非常によくなることを見だし、この応用として全くガラスビードの割れを生じない方法を確立した。

* 昭和48年10月日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部
会蛍光 X 線分析分科会にて発表
昭和49年1月28日受付

**新日本製鉄(株)製品技術研究所

この方法は、使用する融解剤の希釈効果により、共存元素の影響を見掛け上少なくする効果があるが、それでも特に組成が大きく異なる場合、その影響を無視することはできなかつた。そこで本実験では共存元素の影響を調査し、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会蛍光 X 線分析分科会で研究された吸収励起効果の総合補正をおこなった補正定量法を採用することにより、従前法に比較し正確さの高い分析を可能とし、これを適用して非常に効果のあることを確認した。

2. 装置および試薬

けい光 X 線分析装置は、電子計算機 (FACOM-R) を付属した理学電機サイマルテックス IV 型を用いた。ガラスビード調製には電気炉(自動温度調節器付)、白金ルツボ、黒鉛板 (37φ×35m/m) を使用した。また融解剤は、無水四ホウ酸リチウム、無水四ホウ酸ナトリウムおよび臭化ナトリウムを、検量線作成用合成標準試料および補正係数決定用試料の調製には MnO を除き試薬特級の MgO, Al₂O₃, SiO₂, CaCO₃, TiO₂, V₂O₅, Fe₂O₃, NiO, ZrO₂, Nb₂O₅, MoO₃, BaO および K₂Cr₂O₇ を用いた。MnO は試薬特級のシュウ酸マンガンと炭酸マンガン重量比で 1:1 の割合に混合し、電気炉を用い石英管中で減圧しながら徐々に 600~700°C に加熱し分解する。そのまま 5 hr 放置して調製したものをを用いた。

3. 実 験

3.1 融解剤の選択

融解剤の検討はこれまで数多く試みられており、最近では、けい光 X 線分析用ガラスフラックス⁴⁾⁶⁾という名称で B₂O₃, Na₂O, Li₂O を主成分とする融解剤が市販され、これらを使用した報告⁶⁾もある。粉体試料をただ単に融解するだけの目的であるならば相当数の融解剤があるが、円板状のガラス板をけい光 X 線測定に供するガラスビード法では、融解剤は失透や結晶化しないで滑らかな面を有するガラスになるということが必須の条件である。また試料保存性のよいものを考慮すると 2, 3 の融解剤に限られてしまう。ガラス状を呈する試薬としては、Li₂B₄O₇, Na₂B₄O₇, B₂O₃, BaB₄O₇, NaH₂PO₄⁷⁾⁸⁾ など種々知られているが、一般には無水四ホウ酸ナトリウムが最も多く利用されている。通常、ガラスは融解状態から固体になるまでの過程で急速な冷却を受け、そのまま常温まで冷却すると必ず熱的歪が入り、その結果短時間のうちに割れたり、クラックを生じたりする。そこで一般には歪の除去をおこなって割れを防ぐ。無水四ホ

ウ酸ナトリウムや無水四ホウ酸リチウムで得られるガラスビードでもガラスビード中の歪を除去するには Fig. 1 に示すような除歪操作^{9)~11)}が必要であつた。簡易歪測定器によりガラスビード中の歪の状況を調べた結果、極力残留歪を少なくするには徐冷を完全にすることが望ましく、その徐冷操作で最も重要な点は徐冷温度と冷却速度のコントロールであることがわかつた。しかし無水四ホウ酸リチウムを融解剤に用いる場合、無水四ホウ酸ナトリウムと異なつて Fig. 1 に示すような除歪操作をおこなわなくともガラスビードの調製が可能であつた。両者のガラスビード中の残留歪は Photo. 1 に示すごとく全く異なつていた。そこでこれらの融解剤について歪による割れの影響をしらべた。融解法は融解物の移し変えをおこなわないで同一容器内で融解と冷却をする簡単な方法を採用した。無水四ホウ酸ナトリウムを融解剤に使用する場合、試料融解後、融解物を 400~450°C の徐冷点に 20~30 min 間保持し、その後歪点 (温度 150~200°C) までゆつくり (30~60 min 以上) と冷却する。このような操作をとればガラスビード中の残留歪は減少し、比較的割れは防止できた。しかし各点の温度、保持時間、冷却速度は試料組成により多少の範囲があり一様に決定することは仲々困難である。徐冷点における保持時間が長いほど、また歪点までの冷却速度が遅いほどガラスビード中の残留歪は減少し、割れにくいようであつた。除歪操作をおこなわないガラスビードは完全に割れを生じた (Photo. 1-A)。いずれにせよ無水四ホウ酸ナトリウムを融解剤に用いる場合、除歪操作のコントロールがむずかしく実際の作業には不適當であつた。無水四ホウ酸リチウムを融解剤に使用する場合に厳密な除歪操作を必要とせず完全なガラスビードを調製することができた。歪測定の結果、ガラスビード中には歪が残留するが無水四ホウ酸ナトリウムのそれとは全く異なり、ガラスビード全体に比較的均一に入つていたことがわかつた (Photo. 1-B)。その結果割れにくくなつたと考えられる。本実験では試料融解性、試料保存性、作業のやりやすさなどを検討し、つぎのような理由から無水四ホウ酸リチウムを採用した。

1) 無水四ホウ酸ナトリウムと異なり、ガラスビードの調製時、Fig. 1 に示すような除歪操作をせずとも割れることなく滑らかな面を有するガラスビードの調製が可能で、作業がやりやすかつた。

2) 無水四ホウ酸ナトリウムと比較し、定量元素の X 線強度が高かつた¹²⁾¹³⁾。

3) ガラスビードは吸湿性がなく、試料保存性が非常にすぐれていた。

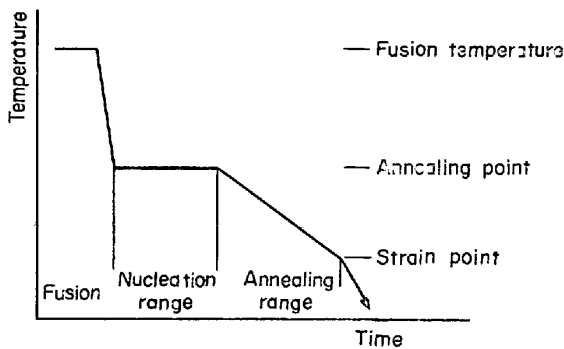


Fig. 1. Annealing process.

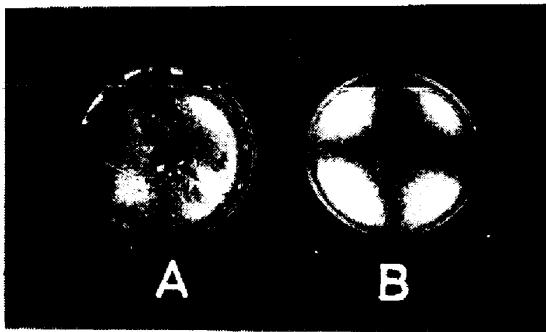
A: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fusion (non-annealing)
B: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fusion (non-annealing)

Photo. 1. Residual strain in the beads.

4) 試料融解性にすぐれ、けい酸塩鉱物でも分解性がよかつた。

3.2 無水四ホウ酸リチウムの試料融解性

四ホウ酸リチウムはメタホウ酸リチウムと同様にけい酸塩鉱物に対しすぐれた試料融解性があることが知られている。メタホウ酸リチウムについては *C. O. INGMELLS*¹⁴⁾¹⁵⁾ や *N. H. SUHR*¹⁶⁾ らの報告があり、岩石や鉱物試料に非常にすぐれた融解性を備えている。四ホウ酸リチウムは融点が 917°C ¹⁷⁾ とメタホウ酸リチウム (融点 849°C)¹⁷⁾ と比較的高いため実際試料を用い、融解温度および融解時間による試料融解性を調査した。各種代表的な鉱物として、けい砂、パイロクロイト、ボウキサイト、ルチル、マグネシアクリンカー、ホタル石、方解石、ジルコンサンドおよび酸化鉄 (試薬 Fe_2O_3) を用い 200 メッシュ以下に粉碎して供試料とした。試料 0.3000 g に融解剤 5.000 g を加え、融解時間を 20 min とし、電気炉を用い融解温度を 1000, 1100, 1150, 1200°C と変えて融解温度による試料融解状況を調べると、1000°C ではルチル、ジルコンサンドが、1100°C ではジルコンサンドのみが融解せずに僅かに残る。1150°C であればすべての試料が十分融解した。また試料および融解剤の量を同じくし、融解温度を 1150°C とし、融解時間による試料融解状況をみると、融解時間を 10,

15, 20, 30 min と変えた時、10 min ではルチル、マグネシアクリンカーおよびジルコンサンドが融解せずに僅かに残る。15 min 以上であればすべての試料が十分融解する。本実験では種々な試料を考慮し、融解温度を 1150°C、融解時間を 20 min と決めた。

3.3 融解量および試料と融解剤の比率

けい光 X 線分析をする場合、一定の照射面積と厚さをもつたガラスビードが必要である。また試料融解時には熱拡散による各成分の均一化を考慮しなければならない。融解量は 2~3 g では量が少なすぎて必要なガラスビードが得にくかつた。5 g 前後であれば融解物の移し変えをおこなわないで同一容器内で融解と冷却をする方法には良好であつた。また試料は使用する融解剤により希釈されるため、融解剤が多ければ X 線強度の低下となる。逆に融解剤が少なれば試料融解が困難となつたりマトリクスの影響を受けたりする。一般には、試料と等量から 30 倍程度の希釈率が実際例から知られるが、10~20 倍の希釈率が一番多く利用されている。そこで全融解量を 5.000 g とし、試料と融解剤の比率を重量比で 1:5, 1:6, 1:9, 1:10, 1:15, 1:17, 1:20 について調査した結果、1:10 以下に希釈すると試料融解が不十分なものがあつた。試料の 15 倍以上の融解剤を用いればほとんどの試料が融解する。また X 線強度からみても良好であつた。本実験では試料 0.3000 g に融解剤 5.000 g を用いることとした。

3.4 ルツボからの融解物の剝離性

これまで、融解物の剝離性については白金に金などを加えた濡れの少ない白金合金ルツボを用いると非常によいことが知られている。しかし今回無水四ホウ酸リチウムを融解剤に用いてみると、ルツボからのガラスビードの剝離は白金一金 (Pt 95—Au 5%) ルツボを用いても多少悪いことが認められた。剝離性については *G. WRONMA*¹⁸⁾ らが銅高含有率試料に対し、ヨウ化ナトリウムを添加して融解物の表面張力効果をねらつて剝離をよくする報告があるにすぎない。そこで添加物による融解物の剝離性について調査した。添加物として、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸リチウムについて無水四ホウ酸リチウム 5.000 g にこれらを 0.100 g それぞれ添加したときの融解物の剝離状況をしらべると、ハロゲン化合物が中でも臭化物やヨウ化物は融解物の表面張力を大きくし、融解物の剝離性に大きく効果をもたらした。その他のフッ化物、塩化物、硝酸塩および炭酸塩は効果がなかつた。本実験では比較的 surface tension

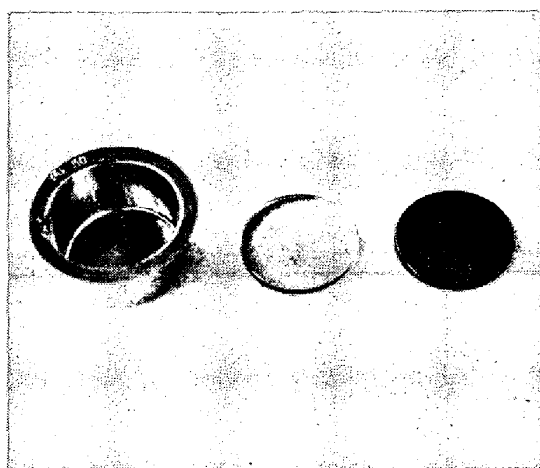


Photo. 2. Platinum crucible used and glass beads by the present fusion technique.

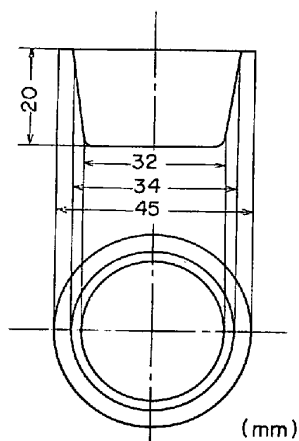


Fig. 2. Platinum crucible.

効果を大きくし、かつ取り扱いやすく吸湿性の少ない臭化ナトリウムを採用した。臭化ナトリウムの添加量は、試料 0.3000 g, 融解剤 5.000 g に対し、0.050, 0.100, 0.200, 0.300 g と変えて融解物の剝離状況をしらべた結果、0.100 g 以上であればほとんどの試料に対し非常に剝離がよかつた。更に、臭化ナトリウムを添加することにより、これまで困難とされていた白金ルツボでもなんら問題なくうまくガラスビードを剝離することができ

た。従つて鑄型へ注入し移し変えをおこなつてガラスビードを調製する方法^{7)8)18)~29)}でも、試料融解ルツボや鑄型の材質は必ずしも白金合金から成るルツボでなくとも、これまで使用されている白金ルツボでも十分良好である。また添加物による白金ルツボからの剝離効果は機器分析ばかりでなく化学分析の分野にも広く応用が可能である。本実験に用いた白金ルツボと得られたガラスビードを Photo. 2 にルツボの図面を Fig. 2 に示す。

3.5 ガラスビード中の臭素量の影響

電気炉を用い試料融解中、明らかに臭素の蒸発が臭覚的に認められる。また同一条件の融解操作で得られるガラスビード中に残留する臭素量をけい光 X 線定性で調べると多少の変動があつた。更に融解時間のみを変化させて試料融解した場合も臭素の残留状況をみると融解時間が長くなるほどガラスビード中の臭素量は減少する。そこでこれらの変動により測定に影響があるかどうかを調査した。同一試料を用い、試料 0.3000 g に融解剤 5.000 g および臭化ナトリウム 0.100 g を加え、電気炉 1150°C で 20 min 間融解して調製した 7 個のガラスビードについて測定 X 線強度の変化を求めその結果を Table 1 の a) に融解時間のみを 15, 20, 25, 30, 40 min と変えてガラスビードを調製したときの測定 X 線強度の変化を Table 1 の b) に示す。Table 1 から明らかなように試料融解時における臭素量の多少の変動は實際上、測定に問題となる変動がないことがわかつた。

3.6 試料経時変化による影響

無水四ホウ酸リチウムを融解剤としたガラスビードは他の融解剤とくらべ、保存性にすぐれていることが知られている。ガラスビード調製時から 18 日間室内放置のものについて経時変化があるかどうか調査した結果、今回検討した成分ではなんら変化は認められず長期間安定していることがわかつた。Fig. 3 に SiO₂, MnO, CaO の結果を示す。

Table 1. Reproducibility test.

| Preparation of the glass bead | Element | T. Fe | SiO ₂ | MnO | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO |
|---------------------------------|--|---------------------------|--|------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | a) 1150°C × 20 min n=7 | Mean intensity (mV) σ (mV) C.V (%) | 11.19 0.186 1.67 | 230.5 3.75 1.63 | 1175 6.49 0.55 | 36.32 1.37 3.73 | 175.9 1.49 0.85 |
| b) 1150°C × 15 to 40 min n=5 | Mean intensity (mV) σ (mV) C.V (%) | 10.12 0.162 1.60 | 235.3 7.94 3.37 | 1175 7.76 0.66 | 34.5 1.72 4.98 | 179.0 3.36 1.87 | 151.1 1.13 0.74 | 9.07 0.14 1.54 |

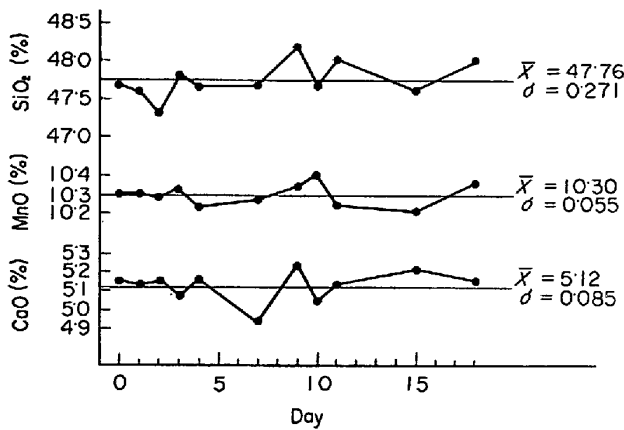


Fig. 3. Repeated analysis of the glass bead during long standing.

3.7 共存元素の影響とその補正

一般に、定量元素の X 線は共存元素により、吸収励起効果を受け、成分が大きく異なる場合は X 線強度の変動を受ける。ガラスビード法では使用する融解剤の希釈効果により、共存元素の影響を見掛け上少なくする効果があるが完全に消去することは困難であり組成が大きく異なる場合、やはり共存元素の影響を無視することはできない⁷⁾。すでに日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会蛍光 X 線分析分科会では共存元素による吸収励起効果あるいは重りの補正をおこなった補正定量法^{30)~35)}が検討され JIS 法にも解説されており種々の鋼種の広い濃度範囲で良好な結果が得られている。そこでガラスビード試料についても、共存元素の影響を調査し、補正係数を用いた補正定量法を試み良好な結果が得られた。

3.7.1 測定用試料の調製

補正係数決定用試料は定量元素 (i) を 5~50%、共存元素 (j) を 5~50% の含有率範囲で変化させ、Li₂

B₄O₇ 5.000 g, NaBr 0.100 g 一試料 0.3000 g をバランスするように試薬により合成し調製した。すなわち融解剤 (Li₂B₄O₇+NaBr) を一定とし、試料量が常に一定量 (0.3000 g) になるように影響の小さい他元素 (例えば Al₂O₃, SiO₂ など) を添加してバランスした。このような融解剤-i-j 三元系の補正係数決定用試料 (約 500 個) を、また二元系検量線用試料 (約 70 個) も同様に融解剤-i 二元系の試薬合成試料をそれぞれ調製した。

3.7.2 補正係数 (d_j) の測定

本実験では比較的簡単な個別三元法により補正係数を求めた。3.7.1 で得られた三元系補正係数決定用試料を用い i 元素のけい光 X 線強度を測定し、二元系検量線用試料から作成した検量線により各共存元素ごとに未補正定量値 (X_i) を求め次式により補正係数を算出した。

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j} \quad d_j : \text{補正係数}$$

W_i : 定量元素の含有率

W_j : 共存元素の含有率

X_i : 二元系検量線から求めた定量元素の未補正定量値

得られた d_j を Table 2 に示す。これらの値は 4~12 個の d_j の平均値を示す。

4. ガラスビードの調製

200 メッシュ以下に粉碎した試料 0.3000 g と無水四ホウ酸リチウム 5.000 g および臭化ナトリウム 0.100 g をはかりとり、よく混合する。試料と融解剤の混合物を白金ルツボに移し入れ、電気炉を用い 1150°C で 20 min 融解する。融解後ルツボを左右に傾けると融解時に発生した気泡は容易にぬける。次にルツボ中の融解物を十分に攪拌しながら黒鉛板上に置き放冷する。冷却後ルツボを裏返しにするとガラスビードは自然に剝離する。得ら

Table 2. Correction coefficient (d_j).

×10⁴

| i \ j | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | MnO | Fe | NiO | ZrO ₂ | Nb ₂ O ₅ | MoO ₃ | BaO |
|--------------------------------|-----|--------------------------------|------------------|-----|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|------------------|--------------------------------|------------------|-----|
| MgO | | 15 | 12 | -5 | 10 | -5 | -7 | -5 | 10 | -11 | -5 | 20 | 7 | -10 |
| Al ₂ O ₃ | -7 | | 6 | 1 | -12 | -2 | -6 | 21 | -3 | -10 | -12 | -10 | -15 | -9 |
| SiO ₂ | -6 | -2 | | 10 | -8 | -2 | -5 | 1 | 5 | -9 | -13 | 25 | -7 | -9 |
| CaO | 2 | 2 | 2 | | 9 | 51 | 44 | 54 | 77 | 49 | 55 | 73 | 66 | 93 |
| TiO ₂ | -4 | 15 | -2 | -13 | | -9 | 39 | 55 | 85 | 45 | 12 | 59 | 37 | 1 |
| V ₂ O ₅ | 1 | 8 | 5 | -18 | -14 | | -53 | 41 | 41 | 84 | -47 | 41 | 31 | -10 |
| Cr ₂ O ₃ | 65 | 99 | -13 | 39 | 31 | 102 | | 55 | 130 | 187 | 22 | 158 | 256 | 113 |
| MnO | -5 | 12 | 2 | -3 | -3 | -7 | 6 | | 128 | 102 | 85 | 86 | 81 | 36 |
| Fe | -16 | 13 | -11 | 5 | 12 | -7 | 1 | 55 | | 158 | 166 | 175 | 104 | 47 |
| NiO | 8 | 18 | 2 | -13 | -3 | 15 | 19 | -15 | -11 | | 94 | 159 | 143 | 22 |
| ZrO ₂ | -2 | 5 | 33 | 20 | -14 | 27 | 29 | 9 | 46 | 11 | | 137 | 38 | -13 |
| Nb ₂ O ₅ | -59 | 14 | -67 | 20 | 86 | 30 | 2 | 118 | 34 | 19 | 68 | | 80 | -8 |
| MoO ₃ | -51 | 12 | 90 | 8 | 86 | 28 | 14 | 103 | 46 | 27 | -43 | 74 | | -13 |
| BaO | -19 | -31 | 9 | 14 | -86 | 13 | 46 | 82 | 168 | 105 | 97 | 127 | 119 | |

Fe : K_β, Ba : L_α, Others : K_α

Table 3. Lines, crystals and detectors.

| Element | Line | Crystal | Detector |
|---------|--------------|---------|----------|
| Mg | K_{α} | ADP | F*1-P.C. |
| Al | K_{α} | EDDT | F*1-P.C. |
| Si | K_{α} | EDDT | F*1-P.C. |
| Ca | K_{α} | LiF | S*2-P.C. |
| Ti | K_{α} | LiF | S*2-P.C. |
| Mn | K_{α} | LiF | S*2-P.C. |
| Fe | K_{β} | LiF | S*2-P.C. |
| Zr | K_{α} | LiF | S*2-P.C. |

*1 Gas flow type *2 Sealed type

れたガラスビードはポリエチレン製袋に保存する。

5. 測定条件

使用した測定条件を次に示す。

X線管球：マクレット社製 Rh 3kW

管電圧，管電流：50kV—50mA

積分時間：40 sec

試料マスク：25 mm ϕ ，金メッキ

試料測定面：ガラスビード上面

スペクトル，分光結晶および検出器は Table 3 に示す。

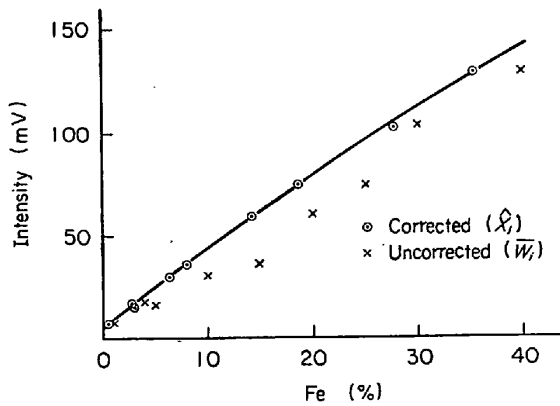


Fig. 4. Calibration curve for total Fe.

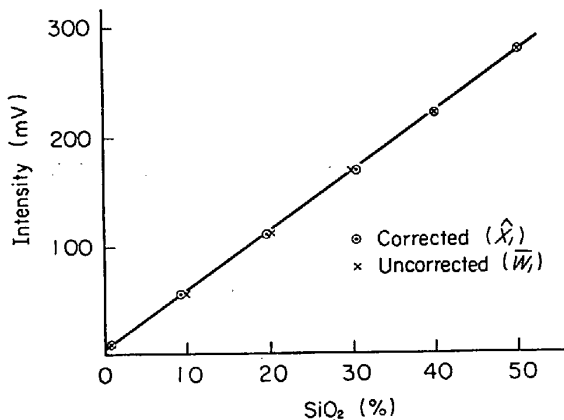


Fig. 5. Calibration curve for SiO₂.

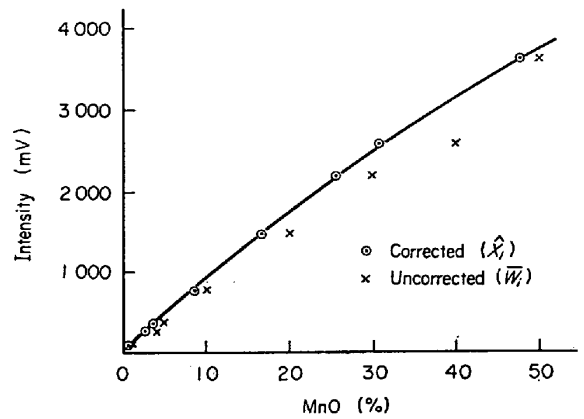


Fig. 6. Calibration curve for MnO.

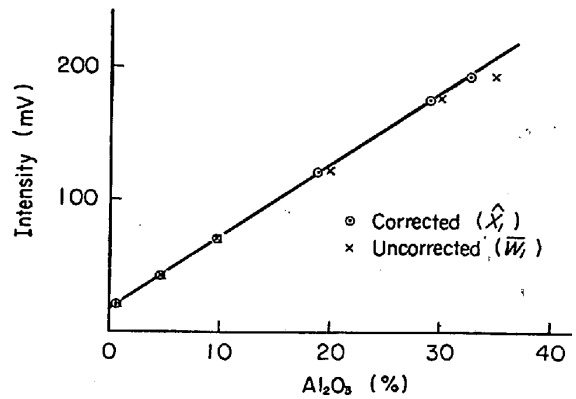


Fig. 7. Calibration curve for Al₂O₃.

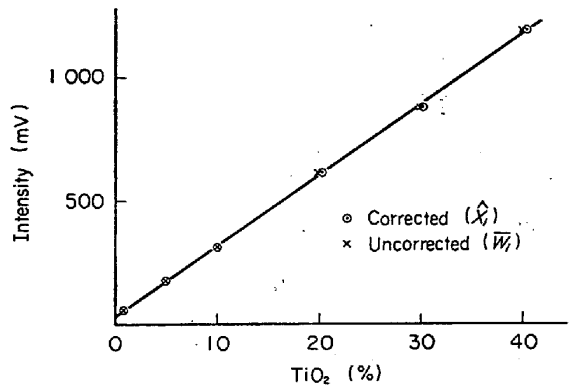


Fig. 8. Calibration curve for TiO₂.

6. 検量線

検量線作成用合成標準試料は試薬特級の Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, CaCO₃, ZrO₂ および当所で調製した MnO を使用し合成し調製した。検量線は Table 2 の補正係数から各検量線作成用合成標準試料の推定基準値 (\hat{X}_i) を

$$\hat{X}_i = \frac{W_i}{1 + \sum d_j W_j}$$

の式より算出し，この値と測定 X 線強度 (I_i) との関

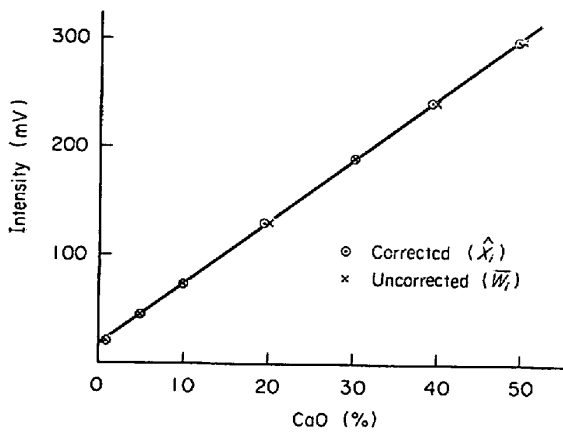


Fig. 9. Calibration curve for CaO.

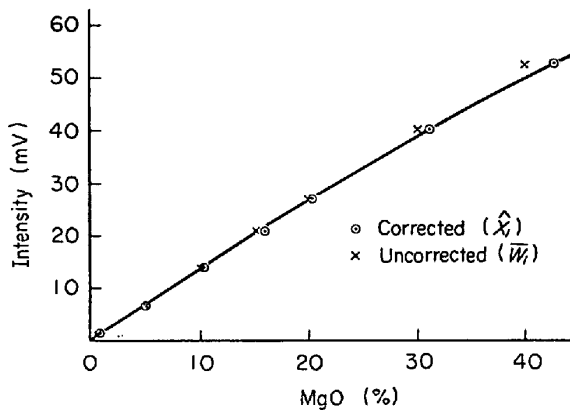


Fig. 10. Calibration curve for MgO.

係をプロットして作成し基準検量線とした。Fig. 4~11に示すごとく補正係数を用い補正することにより良好な基準検量線が得られた。実際試料の定量は、測定 X 線強度からこれらの基準検量線を用いて未補正定量値 (X_i) を求め次式により補正して定量 (\hat{W}_i) 値を求める。

$$\hat{W}_i = X_i (1 + \sum d_j \cdot W_j)$$

7. 精度と正確さ

試料調製からの繰り返し精度について、同一試料を 10

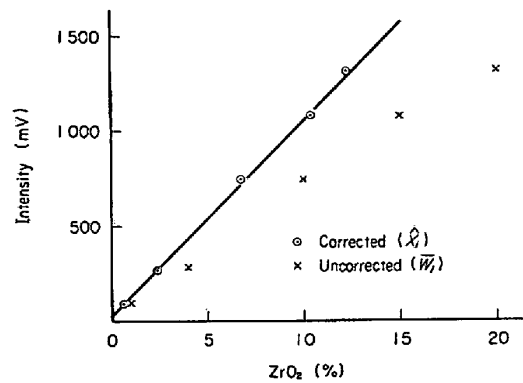


Fig. 11. Calibration curve for ZrO₂.

Table 4. Analytical results of welding-flux (%).

| | T.Fe | SiO ₂ | MnO | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 1 | 2.69 | 40.24 | 15.98 | 2.64 | 4.84 | 24.15 | 7.13 |
| 2 | 2.70 | 41.32 | 16.09 | 3.23 | 4.92 | 24.57 | 7.20 |
| 3 | 2.75 | 42.21 | 16.24 | 3.05 | 5.01 | 24.82 | 7.36 |
| 4 | 2.67 | 39.86 | 15.97 | 2.86 | 4.94 | 24.39 | 7.02 |
| 5 | 2.71 | 40.10 | 15.93 | 2.64 | 4.88 | 24.27 | 7.10 |
| 6 | 2.74 | 40.72 | 16.09 | 2.60 | 4.77 | 24.37 | 6.90 |
| 7 | 2.78 | 41.53 | 16.06 | 3.24 | 4.93 | 24.85 | 7.33 |
| 8 | 2.83 | 40.19 | 16.01 | 2.74 | 4.86 | 24.25 | 6.82 |
| 9 | 2.73 | 40.72 | 15.93 | 2.51 | 4.78 | 24.48 | 7.30 |
| 10 | 2.88 | 41.88 | 16.01 | 2.79 | 4.97 | 24.25 | 7.14 |
| \bar{X} | 2.748 ₈ | 40.87 ₇ | 16.03 ₁ | 2.83 ₆ | 4.89 ₀ | 24.44 ₀ | 7.13 ₉ |
| σ | 0.0656 | 0.814 | 0.0937 | 0.272 | 0.0787 | 0.241 | 0.168 |
| C.V. (%) | 2.38 | 1.99 | 0.58 | 9.59 | 1.61 | 0.98 | 2.35 |

個おのおの調製し、その定量結果を Table 4 に示す。また社内標準試料および市販標準試料を用いてそれぞれ日を変えて 2 回測定した結果を Table 5 に示す。試料調製誤差を含め低含有率をのぞいて変動係数 2~3% 以内で十分分析可能である。Table 6 には、溶接フラックスおよび製鋼スラグについて本法と化学分析値との比較した結果を示す。Table 5, 6 から明らかなように共存元素の補正をおこなうことにより満足すべき値が得られ、補正定量法が有効な方法であることがわかる。

Table 5. Precision test for various steel-working slag-, welding flux- and mineral-standard samples.

| Element | Content range | Mean content | Number of samples | σ | σ_d (corrected) | σ_d (uncorrected) |
|--------------------------------|---------------|--------------|-------------------|----------|------------------------|--------------------------|
| Fe | 1.84 to 29.73 | 10.79 | 15 | 0.102 | 0.244 | 2.747 |
| SiO ₂ | 1.20 to 67.1 | 33.09 | 34 | 0.193 | 0.830 | 0.800 |
| MnO | 0.20 to 45.58 | 9.47 | 24 | 0.092 | 0.374 | 1.005 |
| Al ₂ O ₃ | 0.19 to 38.8 | 12.18 | 26 | 0.078 | 0.476 | 0.400 |
| TiO ₂ | 0.01 to 15.15 | 1.71 | 23 | 0.072 | 0.270 | 0.254 |
| MgO | 0.36 to 44.62 | 8.77 | 28 | 0.330 | 0.677 | 0.657 |
| CaO | 0.08 to 55.61 | 25.38 | 34 | 0.251 | 0.720 | 1.235 |

$$\sigma = \bar{R} \times \frac{1}{d_2} \quad (n=2)$$

\bar{R} : means of range

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum (X-C)^2}{n-1}}$$

X: x-ray fluorescence value, C: standard value, n: number of samples

Table 6. Comparison of the present x-ray analysis with the chemical analysis (%)

| Sample | Method | T.Fe | SiO ₂ | MnO | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO |
|-------------------------|-------------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|------|
| Welding flux A | Chemical X-ray | 2.35 | 40.55 | 16.69 | 2.32 | 5.20 | 24.02 | 9.69 |
| | | 2.38 | 40.28 | 16.34 | 2.58 | 5.02 | 23.51 | 9.82 |
| Welding flux B | Chemical X-ray | 2.89 | 38.95 | 15.36 | 2.99 | 5.15 | 24.43 | 6.54 |
| | | 2.72 | 39.65 | 15.00 | 3.21 | 4.95 | 24.24 | 6.72 |
| Steel-working slag A | Chemical X-ray | 15.57 | 11.74 | 5.79 | — | — | 46.37 | 2.16 |
| | | 15.33 | 11.73 | 5.68 | — | — | 46.63 | 1.88 |
| Steel-working slag B | Chemical X-ray | 29.73 | 9.03 | 5.74 | — | — | 36.06 | 1.88 |
| | | 30.17 | 8.87 | 6.05 | — | — | 36.45 | 1.66 |

8. 結 言

本実験により次の点を明らかにした。

1) 無水四ホウ酸リチウムは融解剤として、非常にすぐれ、また定量元素の X 線強度の低下がない。

2) 試料を無水四ホウ酸リチウムおよび臭化ナトリウムに融解し、厳密な除歪操作なしでただ放冷するだけの操作で試料調製が可能でガラスビードの割れは全くない。

3) ルツボからの融解物の剝離は、少量の臭化ナトリウムを添加することにより、非常によく、融解ルツボは白金ルツボでよい。

4) 試料保存性も経時変化がほとんどなく長期間安定している。

5) 各成分の共存元素の影響は融解剤の希釈効果により見掛け上少なくなるがそれでも組成が大きく異なる場合無視することはできない。

6) 本法は、吸収励起効果の補正をおこなう補正定量法を採用することにより、従前法と比較し、分析精度もすぐれ、すぐれた正確さの高い分析が可能となつた。

7) 本実験の補正定量法は、鉄鋼試料のけい光 X 線分析ばかりでなくガラスビード試料にも十分適用できる。

文 献

- 1) F. CLAISSE: Norelco Repr., 4 (1957)
- 2) J. E. TOWNSEND: Appl. Spectrosc., 17 (1963) 37
- 3) H. J. ROSE, Jr., I. ADER, and J. F. FLANAGAN: Appl. Spectrosc., 17 (1963) 81
- 4) 東芝レビュー, 6 (1971) 809
- 5) 栗原: 特許公報, 昭 46—15718
- 6) 佐藤, 浜田, 松本: 鉄と鋼, 59 (1973) 4, p. 230
- 7) 松村, 小谷, 五藤: 日本金属学会誌, 36 (1972) 2, p. 165
- 8) 服部: 分析機器, 11 (1973) 1, p. 37
- 9) 森谷太郎: ガラス工学ハンドブック, (1963) 16

[朝倉書店]

- 10) 成瀬 省: ガラス工学, (1967) 166 [共立出版株式会社]
- 11) 沢井, 田代, 森谷: ガラス・ハウロウ (工業化学全書 9), (1964) 77 [日刊工業新聞社]
- 12) A. A. TUNEY and H. HUGHES: B. S. C. GS/TECH/243/1/72/C
- 13) A. D. AMBROSE: B. S. C. MG/CC/565/72
- 14) C. O. INGAMILLS: Anal. Chem., 38 (1966) 9, p. 1 228
- 15) C. O. INGAMILLS: Anal. Chem. Acta, 52 (1970) 323
- 16) N. H. SUHR and C. O. INGAMILLS: Anal. Chem., 38 (1966) 6, p. 730
- 17) B. S. R. SASTRY and F. A. HUMMEL: J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958) 1, p. 7
- 18) G. WRONKA and W. BECKER: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 9, p. 645
- 19) 水野, 松村, 小谷, 五藤: 日本金属学会誌, 31 (1967) 10, p. 1 186
- 20) 水野, 松村, 小谷, 五藤: 日本金属学会誌, 34 (1970) 5, p. 476
- 21) 新見, 猪熊, 井上: 住友金属, 23 (1971) 4, p. 157
- 22) 松村, 小谷, 五藤: 分析機器, 10 (1972) 12, p. 779
- 23) G. STAATS and H. BRÜCK: Z. Anal. Chem., 250 (1970) 5, p. 285
- 24) H. M. LÜSCHOW and H. P. SCHÄFER: Z. Anal. Chem., 250 (1970) 5, p. 317
- 25) W. DOBNER, G. WRONKA, and W. BECKER: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 9, p. 643
- 26) A. D. AMBROSE: Metallurgia, 82 (1970) 491, p. 119
- 27) H. HUGHES: B.S.C. GS/TECH/V/1/71/C
- 28) C. PLOWMAN: Analyst, 96 (1971) 1148, p. 776
- 29) H. BLASS, E. LASSNER, and A. LEEB: B.H.M. 116 (1971) 7, p. 241
- 30) 杉本: 分析化学, 11 (1962), p. 1 168
- 31) 杉本: 分析化学, 12 (1963), p. 475
- 32) 足立, 伊藤: 電気製鋼, 34 (1963) 384
- 33) 松村, 小谷, 五藤: 分析化学, 19 (1970), p. 1 393
- 34) 松村, 小谷, 五藤: 分析化学, 20 (1971), p. 493
- 35) 日本鉄鋼協会・鉄鋼分析部けい光 X 線分析分科会: 鉄鋼の工業けい光 X 線分析法 (1973) 日本鉄鋼協会