

論 文

UDC 543.426 : 546.72 : 669.162.12

鉄鉱石中の鉄分の蛍光 X 線分析*

白岩 俊男**・藤野 允克**・原田 武男***

Fluorescent X-ray Analysis of Iron Content in Iron Ores

Tosio SHIRAIWA, Nobukatsu FUJINO, and Takeo HARADA

Synopsis :

There has been problems on fluorescent X-ray analysis of iron contents in iron ores. It is the most important problem that the working curves of iron are different depending on the type of ore, such as hematite (Fe_2O_3), magnetite (Fe_3O_4), goethite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and limonite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). A theoretical calculation has revealed the reason for this effect. In the calculation, oxygen is considered an coexistent element and it is shown that the difference in coexistent elements cause the difference in $\text{FeK}\alpha$ fluorescent X-ray intensity of the same weight fraction of iron for various types of ore.

Theoretical calculation were applied to the several types of ores and impurities and experimental results agreed well with the theoretical results.

Theoretical correction method, interval standard correction method, and the dilution method with borax fusion and acid solution are also discussed theoretically.

(Received April 4, 1974)

1. 結 言

鉄鉱石中の成分の蛍光 X 線分析は、鉄鋼の工業 X 線分析法の中でも大きな部分を占めている問題である。しかしながら今日まで鉄鉱石成分中の鉄成分の分析については種々の問題点があつて、要求されるに十分な精度を得るに至らなかつた。本報告ではこれらの問題点を要因別とし、これを理論的に取扱うことによつて問題解決を検討したものである。

鉄鉱石中の鉄の蛍光 X 線分析での問題点は従来より知られてきたものであるが、要約すると次のごとき問題に整理される。すなわち

(1) 粉末を固化した試料(粉末ブリケット)を用いた場合に結晶形態別(マグネタイト, ヘマタイト, リモナイトなど)に応じた検量線が別々に生ずる。

(2) 粉末ブリケット法においては粉碎の程度が X 線強度に影響するが、この関係が判然とせぬこと。

(3) 溶液法, 融解法などの手段によつて検量線の層別が防ぎうるけれども、この理由が明確にされていないこと、

(4) 鉄鉱石中の鉄成分に商取引の対象として扱われるため従来の標準分析法である湿式分析と比較して精度的に問題があること

などである。

以上の問題点のそれぞれについて蛍光 X 線強度の理論計算式を基礎とした考察を加えて、実験的に問題を把握し、解決の可能性について検討したものである。

この結果上記の問題については、理論計算によつて鉄と化合した酸素の差が不純物の共存下において吸収効果を示すことが明らかとなり、この対策として用いられている融解法や内部標準法の効果を理論的に裏付けることができた。

また粉末ブリケット法について吸収補正を考慮した場合の誤差の減少の効果を実験的に示すことに成功した。

現在では蛍光 X 線分析法の装置的な進歩によつて測定上の問題はほとんど解消しており、粉体試料に特有の問題となる試料調整の問題が残されているが、粉末ブリケット法の粉碎器としてもニューマチックミルによる自動成型器や融解法を目的とした融剤の開発および溶融自動装置なども優秀な機器が市販されており、本報に示した理論的考察が実用分析上に有効に活用されることを望むものである。

* 昭和49年4月4日受付

** 住友金属(株)中央研究所 理博

*** 住友金属(株)中央研究所

2. 鉄鉱石中の鉄の蛍光 X 線強度

蛍光 X 線の強度は一般的に理論計算によつて求めることができることが鉄鋼についてはよく知られている。しかしながら鉄鉱石の場合には経験的に知られてきた結晶形態別の検量線の存在については鉄の結合状態や結晶形態の差の影響や、燐酸あるいはアルカリ溶解による水溶液などのいわゆる溶解法、溶液法による解決法および鉱石をガラス化させて均一化するガラス・ビード法、融解法による解決法などの研究よりそれぞれの仮説がたてられ、単に共存元素の影響として考えてよいのかという疑問が残されてきた²⁾。

著者らはこれらの諸問題を純理論的立場で取扱うこととし、個々の問題はすべて酸素を含めた共存元素の影響、すなわち吸収効果について検討することにする。

まず、化学結合、結晶構造の影響については FeK α を用いて測定する限り X 線の発生確率および蛍光 X 線エネルギーに影響しないことは従来のデータより確認し、酸化鉄 (Fe₃O₄, Fe₂O₃, Fe₂O₃·H₂O, Fe₂O₃·3/2 H₂O) それぞれの X 線強度を算出し、共存不純物をも計算した³⁾。

計算式は一次蛍光 X 線強度式のみでよい。これを (1) 式に示す。

$$I_1 = (\text{FeK}\alpha) = \frac{1}{\sin\psi} \int_{\lambda_m}^{\lambda_{K\alpha}^0} \frac{Q_{\text{FeK}\alpha}(\lambda) I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\rho} / \sin\phi + \frac{\mu(\text{FeK}\alpha)}{\rho} / \sin\psi} d\lambda \quad (1)$$

ここに ϕ , ψ はそれぞれ照射 X 線の入射角および蛍光 X 線の取出角、 μ/ρ はマトリックスの質量吸収係数、

Q は λ に対する FeK α の発生効率で

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

であらわされる。ここで ω_{Fe} , $R^{\text{FeK}\alpha}$, K_{Fe} はそれぞれ FeK α に対する蛍光収率、FeK α 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。

蛍光 X 線分析の場合、蛍光 X 線強度は標準試料との強度比として与えられるので、(1) 式波長積分の外に出しうる定数はすべて消えるので、実数値による計算は吸収に関する項のみとなる。実数値を入れた計算は実験条件を考慮し、30KVp、全波整流の場合のタングステン対陰極からの連続 X 線強度分布を用いた。また質量吸収係数は従来より用いている数表を引用した。これ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。

2.1 酸化鉄の FeK α 蛍光 X 線強度の算出

基本となる酸化鉄の FeK α 強度比を式 (1) を用いて算出した。このときの計算は鉄-酸素二元系を想定し、代表的な酸化物であるマグネタイト (Fe₃O₄)、ヘマタイト (Fe₂O₃)、ゲータイト (Fe₂O₃·H₂O)、およびリモナイトとして選んだ中間の Fe₂O₃·3/2 H₂O についても計算を行なった。この結果を Fig. 1 に実線にて示した。また、この鉄-酸素二元系に不純物としてアルミナ (Al₂O₃) が混入された場合の計算を鉄と酸素とアルミナの三元系として考えて行ない、これを Fe₃O₄, Fe₂O₃, Fe₂O₃·H₂O, Fe₂O₃·3/2 H₂O のそれぞれについて計算を行なった。この結果も Fig. 1 に実線で示した。またこの図の右下に二倍の拡大図を示した。

Fig. 1 より明らかな様に鉄-酸素二元系では Fe の含有率と FeK α 強度とは一対一対応を示すけれども、不純物

Table 1. Numerical values of mass absorption coefficient of compounds (cm²/g).

λ	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	Fe ₂ O ₃ ·3/2 H ₂ O	MnO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	CaO	CaCO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇
1.70	288.0	278.0	252.1	240.7	285.2	167.2	45.8	41.3	37.0	118.8	155.3	92.4	18.3
1.60	248.2	240.4	217.2	207.4	245.2	142.3	38.3	34.6	31.0	100.7	131.6	78.3	15.4
1.50	211.4	204.8	185.0	176.6	207.5	119.9	31.7	28.8	25.7	84.4	110.3	65.6	12.9
1.40	177.6	172.0	155.6	148.3	173.8	99.9	26.0	23.6	21.0	69.6	91.2	54.2	10.4
1.30	146.0	141.4	127.7	121.9	143.2	81.3	21.0	19.0	17.0	56.7	74.2	44.1	8.4
1.20	118.8	115.1	103.9	99.2	115.1	65.1	16.7	15.0	13.4	45.3	59.4	35.4	6.7
1.10	93.9	90.9	82.0	78.4	91.6	51.4	12.9	11.6	10.4	35.3	46.5	27.8	5.2
1.00	72.4	70.4	63.5	60.7	70.3	39.3	9.9	8.9	7.9	27.1	35.5	21.2	3.9
0.90	54.4	52.7	47.6	45.4	52.6	29.3	7.0	6.6	5.9	20.1	26.4	15.7	2.9
0.80	39.3	38.0	34.3	32.8	37.9	21.0	5.2	4.7	4.2	14.4	18.9	11.3	2.1
0.70	27.0	26.2	23.7	22.6	26.0	14.4	3.6	3.2	2.9	9.8	12.9	7.9	1.5
0.60	17.5	17.0	15.3	14.6	16.8	9.3	2.4	2.1	2.0	6.4	8.4	5.2	1.1
0.50	10.5	10.1	9.1	8.7	10.0	5.5	1.4	1.3	1.2	3.7	5.0	3.0	0.6
FeK α (1.9373)	54.3	53.2	49.9	48.4	49.4	234.8	66.7	60.3	54.0	169.0	220.2	132.2	26.9
FeK β (1.7565)	40.8	40.0	37.7	36.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MnK β	52.1	51.1	48.1	46.8	47.4	226.6	63.8	57.8	51.8	—	212.0	—	—

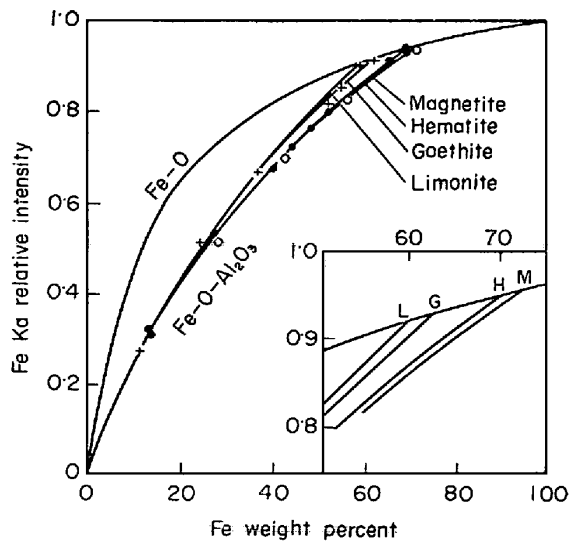


Fig. 1. Fluorescent X-ray intensity of iron-oxygen binary and iron-oxygen-alumina tertiary system. Solid curves, theoretical; ○, magnetite; ●, hematite; +, goethite experiments. A part of the figure is enlarged and shown in a corner.

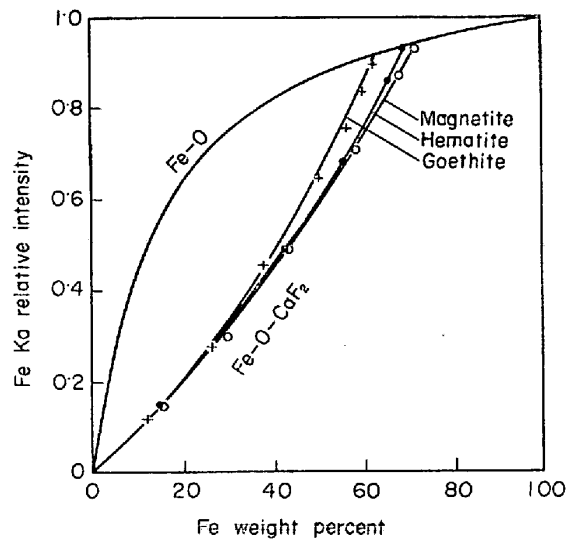


Fig. 3. Fluorescent X-ray intensity of iron oxide-fluorite system. Solid curves, theoretical; ○, magnetite; ●, hematite; +, goethite experiment.

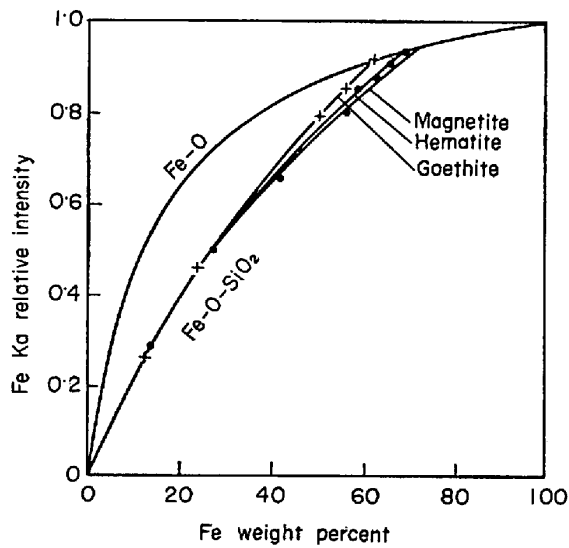


Fig. 2. Fluorescent X-ray intensity of iron oxide-silica system. Solid curves, theoretical; ●, hematite; +, goethite experiments.

が入った場合には出発点を異にする検量線が生ずるものである。この差は共存元素としての酸素の含有率の差に

よって生ずるものであるから、 FeK_{α} 強度のみからは Fe 含有率を求めることはできない。

不純物としてアルミナを想定したが、その他に珪砂 (SiO_2) および螢石 (CaF_2) についても同様の計算を行なった。これらの不純物は実験によつて確認することが可能なものとして選んだものである。この計算結果を Fig. 2, 3 に示す。

2.2 酸化鉄の螢光 X 線強度の測定実験

理論強度計算結果を実験的に確認することを目的として、合成試薬を用いたブリケット試料を作成し、測定を行なった。

標準としては純鉄ブロックを用い、この標準試料と試料との FeK_{α} 強度比を測定した。

酸化鉄試料の組成を Table 2 に示す。この中で Fe_2O_3 が最も純度が高いため、この螢光 X 線強度を理論値と比較検討した。理論強度はヘマタイトについては 0.939 が得られており、実験値は 0.935 であり、やや低値を示している。この原因は不純物によつて鉄分 (T, Fe) が減少したこと、不純物の吸収効果が存在することを考慮すれば実験誤差範囲であると考えられる。

Table 2. Chemical composition of the synthetic iron oxide (wt %).

Iron oxide	T.Fe	Fe_2O_3	FeO	H_2O	S	SiO_2	Al_2O_3	Mn	Cu
Magnetite (Fe_3O_4)	71.65	73.59	25.99	0.28	0.34	0.18	0.08	0.07	<0.01
Hematite ($\alpha-Fe_2O_3$)	69.78	99.68	0.12	0.13	0.01	0.13	0.12	0.07	<0.01
Maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$)	68.20	96.83	2.59	0.41	1.05	0.31	0.16	0.09	<0.01
Goethite ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$)	61.61	87.86	0.05	9.72	0.98	0.22	0.10	0.07	<0.01

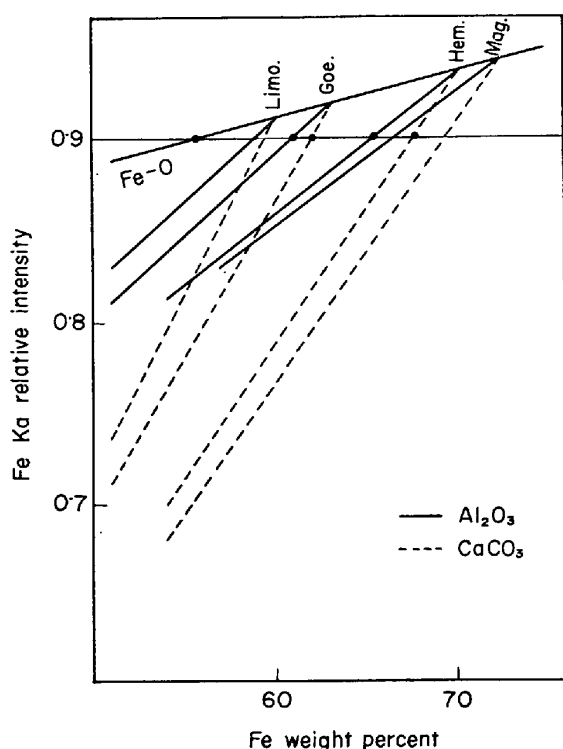


Fig. 4. Theoretical intensity of fluorescent X-rays $FeK\alpha$ from iron oxide-impurity system. Thick solid curve, iron-oxygen binary system; thin solid curve, alumina impurity; broken curve, calcite impurity.

不純物による $FeK\alpha$ 強度の低下については、補正に関する項にて後述するのでここでは触れないこととし、広範囲の不純物の存在下での $FeK\alpha$ 強度の理論計算結果を確認することを目的として、Table 2 の酸化物それぞれに Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 を混合した試料を作成し実験を行なった。

実験は島津製 FX-402 型蛍光分析装置を用いて、タングステン管球(30KVP-5 mA 全波整流)にて直径7 mm マスクの試料を純鉄対比法にて定計数方式 (4×10^4) を用いた。

実験結果のそれぞれを Figs. 1~3 にプロットした。この結果より計算値が極めて良好なことが判明した。し

たがって鉄鉱石中の鉄の定量に関する諸問題を検討する場合に理論強度計算を適用することが可能であり、次に諸問題への適用を試みた。

3. 融解法および溶液法による検量線の一元化

検量線が多元化する問題は共存元素としての酸素量の差によつて生ずることが判明した。この結果から考えれば融解法も溶液法もいつたん溶液中で化合物は分解され、安定な一定の状態になるものである。したがって融解法では通常の融剤の場合には融解中に酸化鉄はすべて第二鉄の形態に変化し、ガラスビードになつたのちも安定状態となる。また溶液法の場合も溶液の種類により第二鉄あるいは第一鉄に変化しているため、同じ不純物を含む場合には一本の検量線しか生じないことは当然である。

いま述べたのは、不純物が一種類の場合であるが、融解法や溶液法を用いた場合には希釈効果と呼ばれる効果が知られており、この効果は不純物の種類が変わっても、ほぼ一定した検量線を示すことを意味している。この現象についても吸収効果の面から検討を行なつた。

Fig. 4 は酸化鉄に不純物として Al_2O_3 および $CaCO_3$ が混入した場合の検量線を示した。いま測定値が 0.90 であると仮定した場合、酸化鉄としてヘマタイト、ゲータイトおよび仮想した Fe-O 二元系のそれぞれが何パーセントの Fe を含んだときの強度となるかを計算した。この結果は Fig. 4 に点で示し、この数値を Table 3 に示した。比較としてはホウ砂($Na_2B_4O_7$)によつて希釈したものと考え、酸化鉄 5 に対しホウ砂 95 を加えた組成について希釈しないものと比較した。このとき強度比は純鉄の 0.15 のところで比較した。これを Fig. 5 と Table 3 に示す。

この両者を比較すれば明らかに希釈法を用いた方が誤差は小となつている。また、希釈によつて生ずる秤量誤差を考慮しなくてもよいと考えうるならば、検量線の傾きが大となつていることから、測定値に対する定量値誤

Table 3. Calculated Fe weight percent from iron oxide-impurity systems and from iron oxide-impurity-borax systems.

Iron oxide	Hematite (Fe_2O_3)		Goethite ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$)		Fe-O
	Al_2O_3 (%)	$CaCO_3$ (%)	Al_2O_3 (%)	$CaCO_3$ (%)	
Impurity					None (%)
Iron-oxide-impurity system ($I=0.90$)	65.0	67.2	60.5	61.8	57.4
Iron oxide-impurity-borax system ($I=0.15$)	59.5	61.0	58.8	59.5	57.9

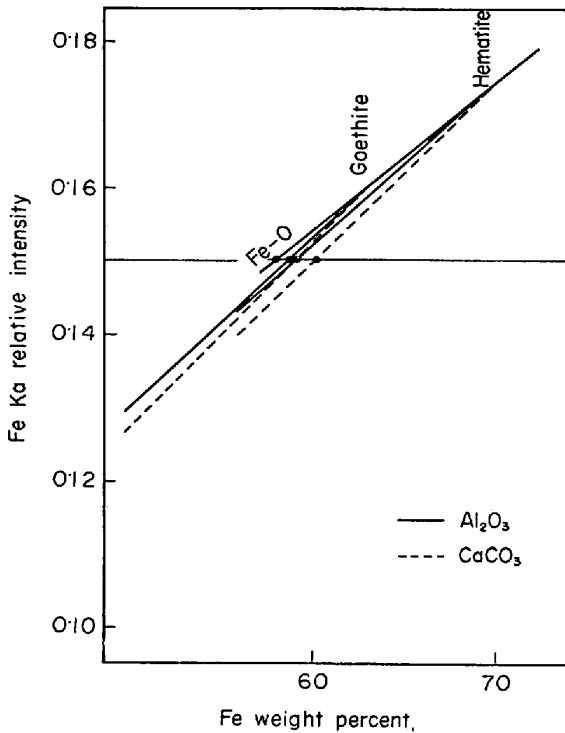


Fig. 5. Theoretical intensity of fluorescent X-rays $FeK\alpha$ from iron oxide-impurity 95% borax system. Thick solid curve, iron-oxygen 95% borax system, thin solid curve, alumina impurity; broken curve, calcite impurity.

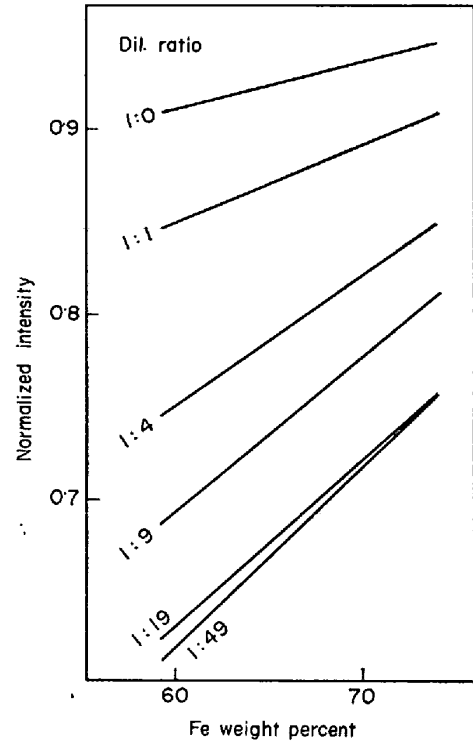


Fig. 7. Calibration curves for the iron-oxygen system diluted with various rate of borax. Abscissa is the original iron composition, and ordinate is the intensity ratio to that of diluted pure iron.

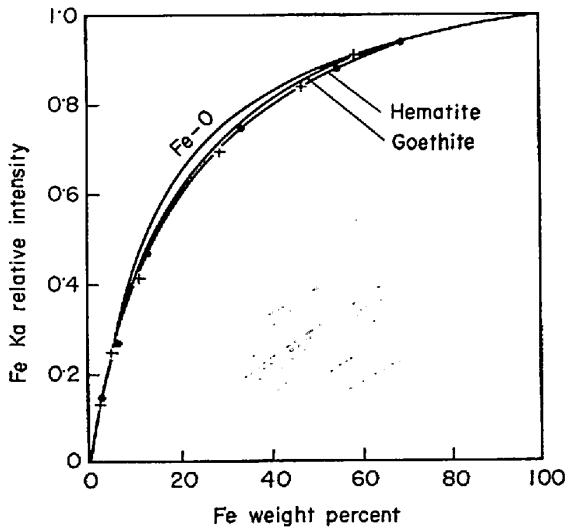


Fig. 6. Fluorescent X-ray intensity of iron oxide-borax system. Solid curves, theoretical; ●, hematite; +, goethite experiments.

差も減少すると考えてよい。

希釈の効果はどのように現れるかを知るために酸化鉄-ホウ砂系の検量線を Fig. 6 に示し、種々の希釈率ともその酸化鉄中の鉄含有率とを計算より求め、この勾配を

グラフとして Fig. 7 に示した。この両図より希釈率が4以上では勾配が急となることが示されている。

しかしながら、本質的に共存元素による吸収効果は残存するので、吸収効果を補正する方法を考察した。

4. 内部標準法

内部標準法は $FeK\alpha$ あるいは $K\beta$ の吸収効果を近似した $MnK\beta$ あるいは $CoK\alpha$ によつて実測し、強度比の形で求める方法であり、実用的には簡単なことから普及しており、 Co_3O_4 を使用した Co 内標準法は多くの報告も出されており⁴⁾、日本鉄鋼協会共同研究会分析部会においても共同研究が行なわれ、効果が確認されている⁵⁾。

ここに述べるものは金属マンガンを入標準とした場合の $FeK\alpha$ 蛍光 X 線強度と内標準として加えた総重量 20% のマンガンからの $MnK\beta$ のそれぞれの蛍光 X 線強度とその相対比を算出し、この効果を理論的ならびに実験的に確認した。また、後述するところの共存元素の補正についても検討した。

理論強度計算および実験はすべて全重量の 20% の金属マンガンを入標準とし、それぞれ純 Fe および純 Mn

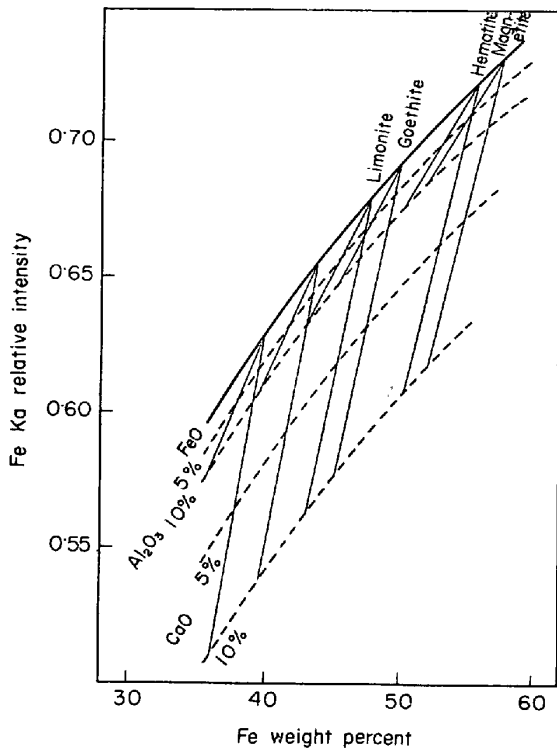


Fig. 8. Theoretical intensity of fluorescent X-rays $FeK\alpha$ from iron oxide-impurity system containing 20% manganese internal standard.

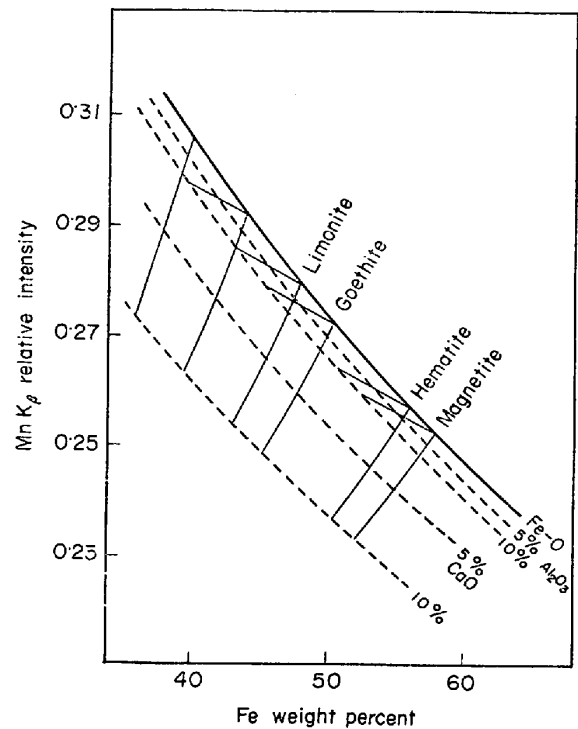


Fig. 9. Theoretical intensity of fluorescent X-rays $MnK\beta$ from 20% manganese internal standard in iron oxide-impurity system.

に対する強度比として求めた。不純物は Al_2O_3 , CaO を考えた。Fig. 8, Fig. 9 に、 $FeK\alpha$, $MnK\beta$ の理論強度を示し、Fig. 10 に $FeK\alpha/MnK\beta$ 強度比を示した。図から明らかなように共存元素による吸収効果は相対強度比をとることにより著しく減少する。しかしながら、Fe 量として約 1% の誤差が Al_2O_3 と CaO との間には残存することが判明した。

5. 共存元素の補正

5.1 直接ブリケット法に対する補正

前項までに示したごとく共存元素による吸収効果の程度を定量的に知ることが可能となった。これらの吸収効果は鉄鋼の蛍光 X 線分析法の場合と同様に理論強度計算によつて求めることが可能である。

補正を行なうための基準検量線としては鉄-酸素二元系の検量線を考えれば、酸素の定量が不可能であっても残元素と見なしうるので都合がよい。この考え方に合金の場合鉄を残元素と見なすことと同様な考え方である。補正の考え方としては、この Fe-O 基準検量線を考へて、酸化鉄と不純物とが入れ換るものを基準検量線から酸素と不純物が置換され、Fe 量は変化しなかつたと考えることにする。この関係を Fig. 11 に示す。Fig. 11

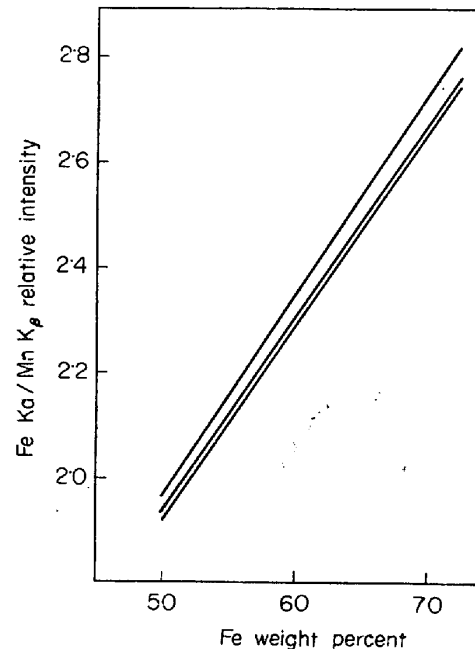


Fig. 10. Theoretical intensity ratio of $FeK\alpha$ to $MnK\beta$ on iron oxide-impurity 20% manganese system.

に基準検量線を Fe-O で示す。いま、Fe を W 含有する純粋の酸化鉄の $FeK\alpha$ 強度が I であるとし、この酸化鉄に不純物が入つたと考えれば、Fe 量は減じて W' とな

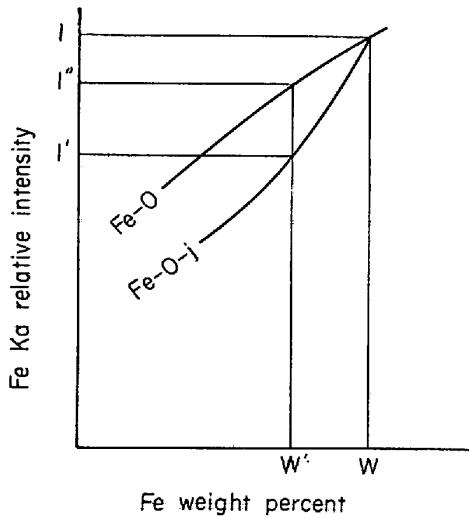


Fig. 11. Schematic diagram of iron-oxygen impurity system.

Table 4. Correction factor A_j for iron-oxygen-impurity system.

W_{Fe}	W_{Fe}				
	Fe	Fe_3O_4	Fe_2O_3	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	$Fe_2O_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O$
J	1 000	0.724	0.700	0.629	0.599
Al_2O_3	0.33	0.43	0.44	0.48	0.50
SiO_2	0.38	0.49	0.50	0.54	0.56
CaO	1.41	1.83	1.88	2.04	2.13
TiO_2	1.52	1.97	2.02	2.20	2.29
Mn	0.83	1.08	1.11	1.21	1.26
MgO	0.29	0.38	0.39	0.42	0.44
S	1.07	1.38	1.42	1.55	1.61
P	0.88	1.14	1.17	1.27	1.32

り, $FeK\alpha$ 強度は三元系検量線 Fe-O-j に沿って減じ, I' となる. このときに存在する不純物を O と置換したならば, Fe は W' のままで Fe-O 検量線上の I' 強度となるはずである. したがって補正係数は I' を I'' に補正し, Fe-O 基準検量線を用いて定量することになる. この補正式は

$$I_{cor} = I_{obs} (1 + \sum A_j W_j) \quad (3)$$

で示される. ここで I_{obs} は測定強度比であり, A_j は不純物 j の蛍光 X 線強度補正係数, W_j は不純物 j の重量分比, I_{cor} は補正強度である. この計算結果を, Table 4 に示す. 計算結果は種々の酸化物組成について示して

Table 6. Correction factor $A_j^{FeK\alpha}$ for the iron oxide containing 20% Mn internal standard method.

Iron oxide	Fe %	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	S	MgO	MnO
Fe_3O_4	57.9	0.32	0.37	1.68	1.70	1.24	0.26	0.73
Fe_2O_3	56.0	0.32	0.38	1.71	1.73	1.27	0.27	0.75
$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	50.3	0.35	0.40	1.82	1.85	1.35	0.29	0.80
$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	47.9	0.35	0.42	1.87	1.90	1.39	0.30	0.82

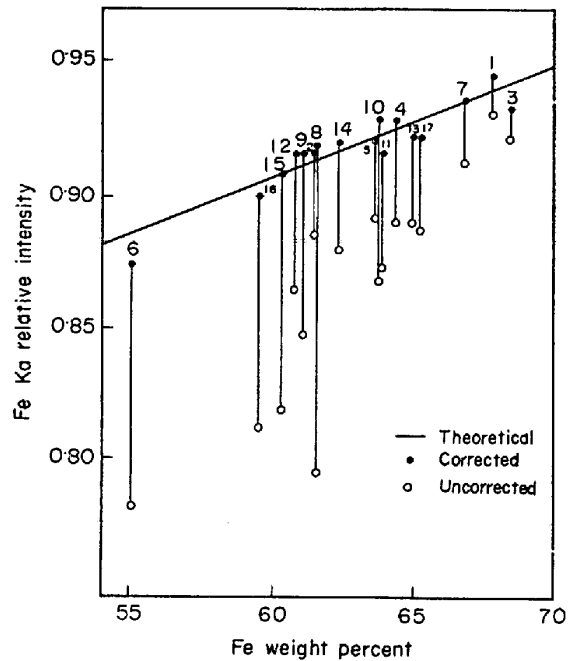


Fig. 12. Experimental results of $FeK\alpha$ intensity from iron ores. Open circles, observed results; closed circles; corrected results; solid curve, theoretical intensity; suffix number, sample number in Table 5.

あるが実用的には Fe_2O_3 のところの値ですべてを代表しても大差はない.

直接ブリケット法に適用した例を Fig. 12 に示した. ここに使用した鉱石の成分を Table 5 に示す. 実線は Fe-O 基準検量線であり, 白丸は実験値, 黒丸は補正值である. 測定値のバラツキが軽減したことが明瞭に示されているが, Fe-O 基準検量線自身の勾配が小であることは定量値の化学分析値との差は大きくなる傾向である.

5.2 マンガン内標準法に対する補正

マンガン内標準法の場合は誤差自身が補正されて小となっていることおよび希釈効果によつて検量線の勾配が大であることから, 補正の必要性は大分薄れるけれどもこの程度を知る意味から補正係数を求めてみた. $FeK\alpha/MnK\beta$ の補正係数は次の式で与えられる.

$$I_{cor}^{FeK\alpha} = I_{obs}^{FeK\alpha} \{1 + \sum_j A_j^{FeK\alpha} W_j\} \quad (4)$$

Table 5. Chemical composition of the iron ores (wt %).

	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	P	MgO	CaO	Cu	Mn	H ₂ O	H ₂	TiO ₂
1	67.80	0.39	96.52	0.69	1.32	0.003	0.021	tr.	0.18	tr.	0.02	1.20	0.08	0.05
2	61.45	0.49	87.31	3.74	1.32	0.035	0.062	0.09	0.18	tr.	0.09	7.00	0.79	0.12
3	68.44	0.34	96.48	0.63	0.77	0.005	0.034	tr.	0.15	tr.	0.03	1.00	0.10	0.07
4	64.38	1.38	90.51	1.90	5.23	0.004	0.053	0.06	0.18	tr.	0.05	1.30	0.14	0.07
5	63.62	4.91	85.50	1.90	2.16	0.030	0.045	0.50	0.14	0.077	0.27	4.41	0.52	0.09
6	55.07	4.91	73.27	2.97	12.32	1.048	0.025	0.41	0.72	0.055	0.05	1.09	0.13	0.10
7	66.81	0.21	95.29	1.08	2.38	0.019	0.058	0.06	0.11	0.011	0.14	0.71	0.09	0.09
8	61.54	25.53	59.62	1.33	6.28	0.621	0.026	0.60	4.85	tr.	0.15	0.76	0.07	0.14
9	61.08	12.12	73.86	0.82	6.11	0.340	0.054	3.25	1.06	0.021	0.04	2.13	0.24	0.11
10	63.75	21.92	66.78	0.78	5.44	0.004	0.122	1.22	2.00	0.005	0.04	0.95	0.09	0.10
11	63.83	7.92	83.34	0.60	5.39	0.033	0.145	0.39	0.54	0.019	0.04	1.53	0.17	0.10
12	60.79	2.63	83.99	1.96	7.07	0.210	0.019	0.08	0.17	0.014	0.16	3.97	0.43	0.08
13	64.95	0.36	92.46	1.95	3.24	0.005	0.029	0.06	0.29	tr.	0.06	2.15	0.18	0.08
14	62.33	6.74	81.62	3.25	4.07	0.017	0.028	0.06	0.09	0.046	0.30	4.29	0.45	0.11
15	60.32	15.12	69.44	0.66	6.42	1.711	0.045	2.15	1.62	tr.	0.02	1.90	0.21	0.08
16	59.47	11.07	72.73	1.30	6.95	0.095	0.223	1.83	2.27	0.005	0.02	1.90	0.18	0.14
17	65.25	7.89	84.52	0.61	4.16	0.016	0.114	0.40	0.42	0.021	0.07	2.28	0.17	0.08

Table 7. Correction factor $A_j^{MnK\beta}$ for the iron oxide containing 20% Mn internal standard method.

Iron oxide	Fe %	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	S	MgO	MnO
Fe ₃ O ₄	57.9	0.34	0.39	1.78	1.93	1.32	0.28	0.91
Fe ₂ O ₃	56.0	0.34	0.40	1.81	1.96	1.35	0.29	0.93
Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	50.3	0.36	0.42	1.91	2.07	1.42	0.30	0.97
2Fe ₂ O ₃ ·3H ₂ O	47.9	0.37	0.43	1.96	2.12	1.45	0.31	0.99

Table 8. Correction factor $A_j^{FeK\alpha/MnK\beta}$ for the iron oxide containing 20% Mn internal standard method.

Iron oxide	Fe %	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	S	MgO	MnO
Fe ₃ O ₄	57.9	-0.02	-0.02	-0.10	-0.23	-0.08	-0.02	-0.18
Fe ₂ O ₃	56.0	-0.02	-0.02	-0.10	-0.23	-0.08	-0.02	-0.18
Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	50.3	-0.02	-0.02	-0.09	-0.22	-0.07	-0.01	-0.18
2Fe ₂ O ₃ ·3H ₂ O	47.9	-0.02	-0.02	-0.08	-0.22	-0.07	-0.01	-0.17

$$I_{cor}^{MnK\beta} = I_{obs}^{MnK\beta} \{1 + \sum_j A_j^{MnK\beta} \cdot W_j\} \quad (5)$$

$$\therefore \frac{I_{cor}^{FeK\alpha}}{I_{obs}^{MnK\beta}} = \frac{I_{obs}^{FeK\alpha}}{I_{obs}^{MnK\beta}} \{1 + \sum_j (A_j^{FeK\alpha} - A_j^{MnK\beta} W_j)\} \quad (6)$$

となり $A_j^{FeK\alpha} - A_j^{MnK\beta}$ が $FeK\alpha/MnK\beta$ 強度比の補正係数である。この演算結果を Table 6, 7, 8 に示す。これから明らかなように補正係数は直接ブリケットに比しきわめて小になっている。これを実験に適用した結果を Fig. 13~15 に示す。使用した鉄鉱石成分は Table 9 に示した。これらの図より比をとつた場合にはバラツキも減少しており、補正量も少ないことが明らかにされている。しかしながら、金属マンガン的配合する場合、均一性に問題があり、そ性変形によつて鉄鉱石粒子にコーティングされたごときものも存在し、検討の項にて論ずる。

6. 検 討

鉄鉱石蛍光 X 線分析に関しては、Fe 以外の成分、た

例えば CaO, Al₂O₃, SiO₂, S などは特別な補正などを用いなくとも良好な結果が得られることは周知であるが、Fe については問題が残されてきた。この問題を理論強度計算から判断した結果、現在までに知られている諸問題はすべて吸収効果の計算より解明することができた。

試料を粉末として圧縮成型する直接ブリケット法は理論的に見れば均質な試料である限りパッキングの影響は現われず、表面状況のみに影響されるけれど、実用上の問題としては不純物の分布や粒径の不揃いなどから粉碎度の影響を受ける。現在鉄鋼関係で使用されている条件はロータリー・ミルあるいはニューマティック粉砕器（ジェットマイザー）を用いればほぼ理論強度に近いものが得られ、実用的には問題ないことが確認されている。しかしながら Fe の定量に関しては銘柄別検量線の採用などから問題は残されており、理論補正法についても検量線の勾配の低いことなどから根本的対策とはなつ

Table 9. Chemical composition of the iron ores (wt %).

No	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	P	MgO	CaO	Cu	Mn	H ₂ O	TiO ₂
1	66.45	0.18	94.80	0.97	2.76	0.019	0.054	Tr	0.19	Tr	0.16	0.58	0.07
2	59.45	9.26	74.70	1.06	7.27	0.139	0.043	2.91	1.28	0.025	0.04	2.21	0.11
3	68.75	0.30	97.96	0.53	0.61	0.005	0.021	0.03	0.14	Tr	0.02	0.66	0.66
4	62.13	25.90	60.05	1.36	6.16	0.661	0.025	0.55	4.85	0.010	0.17	0.68	0.13
5	64.88	6.07	86.01	1.26	2.64	0.032	0.019	0.37	0.27	0.073	0.25	2.34	0.05
6	56.24	17.53	60.92	3.29	9.41	0.354	0.037	0.91	3.95	0.032	0.25	2.06	0.17
7	63.82	14.64	74.97	1.02	4.77	0.010	0.194	0.91	1.55	0.010	0.07	1.21	0.21
8	64.57	27.28	62.01	0.97	4.46	0.068	0.015	2.69	1.44	0.005	0.16	0.72	0.08
9	64.50	8.98	82.24	0.80	4.64	0.040	0.108	0.33	0.69	0.013	0.08	1.64	0.18
10	65.91	7.63	85.75	0.60	3.38	0.017	0.107	0.23	0.26	0.017	0.03	1.60	0.08
11	66.44	0.09	94.89	0.78	3.30	0.013	0.039	0.08	0.15	Tr	0.24	0.61	0.11

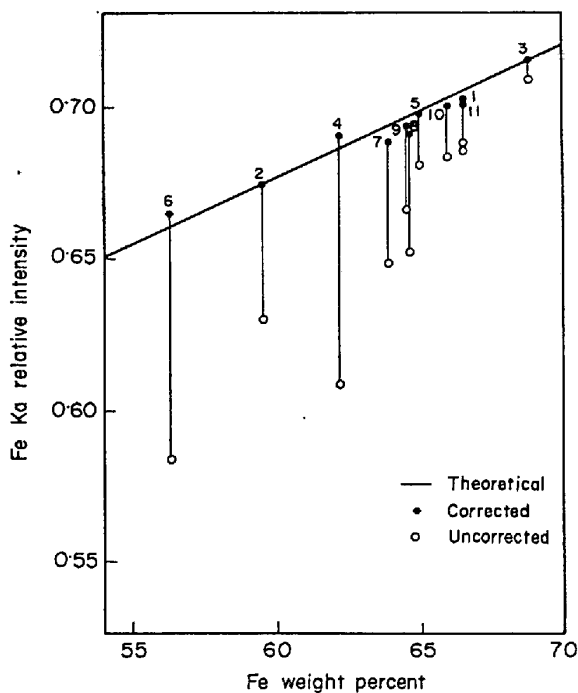


Fig. 13. Experimental results of FeK α intensity from iron ores containing 20% manganese internal standard. Open circles, observed results; closed circles, corrected results; solid curve, theoretical intensity; suffix number, sample number in Table 9.

ていない。

実用的見地からの内部標準法は Co_3O_4 が普及しており良好な成績が得られているが、秤量、混合の精度の問題が残されている。

一方、融解法は高周波溶融装置が進歩し、融剤の自動秤量、自動融解、試料装填までが行なわれ、所要時間も数分程度であるため、今後は利用が増加することが予想される。この方法に関する技術的検討は目下日本鉄鋼協会共同研究会分析部会蛍光 X 線分析科会にて共同実験が行なわれており、融剤、融解法等の影響に関する研究

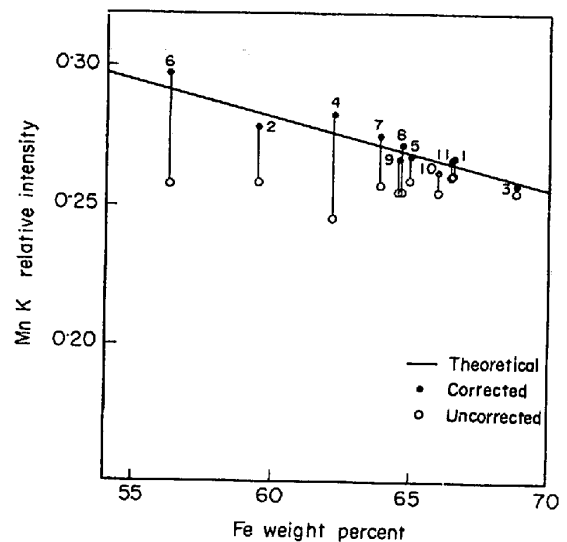


Fig. 14. Experimental results of MnK β intensity from 20% manganese internal standard in iron ores. Open circles, observed results; closed circles, corrected results; solid curve, theoretical intensity; suffix number, sample number in Table 9.

が完成される予定である。

しかしながら鉄鉱石中の鉄分の分析と蛍光 X 線にて行なつた結果については、従来の商取引に用いられてきた湿式化学分析の精度は現在のところでは期待できず、あくまで管理分析としての使用にとどめるべきであり、鉄鋼生産上での効果は大であり目的を確認して適用することが大切であろう。

7. 結 言

鉄鉱石中の鉄分の蛍光 X 線分析上の諸問題について理論強度計算によつて次の結果を得た。

(1) 蛍光 X 線強度の理論強度を算出した結果は実験値と良好な一致を示し、理論強度計算が鉄鉱石粉末ブ

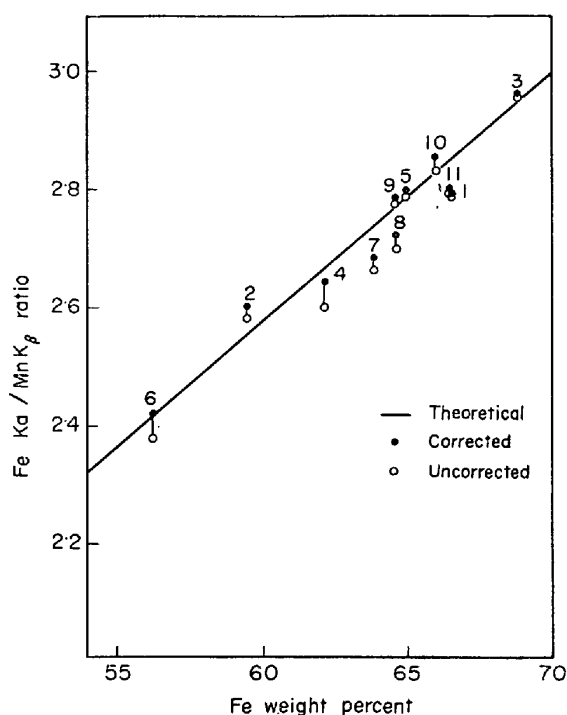


Fig. 15. Experimental results of intensity ratio of $FeK\alpha$ to $MnK\beta$ on iron ores containing 20% manganese internal standard. Open circles, observed results; closed circles, corrected results, solid curve, theoretical ratio; suffix number, sample number in Table 9.

リケットに適用することが可能なことが証明された。

(2) 酸化鉄の差によつて生ずる検量線の勾配の差は出発点が鉄-酸素二元系検量線上での異なつた点から出発し、不純物による吸収効果によつて生ずるものである。すなわち、この現象は酸素をも含めた共存元素の吸収効果にほかならない。

(3) 溶液法・融解法による検量線の一本化と希釈効果はそれぞれ次の効果である。すなわち溶液に溶解あるいは融剤へ融解した場合には鉄分は一定した酸化物となり、化学量論的な一定した酸素と結合する。したがつて吸収効果も不純物のみを考慮すればよいことになる。また希釈効果は吸収の小さな物質のため検量線の傾斜が急となり、物質による吸収効果の差も小となり、秤量が正しいとする限り精度の向上となる。

(4) 共存元素の補正法は理論強度計算より求めた補正係数を用いて、直接ブリケット法、金属マンガン内部標準法について実験とともに示し、補正の効果を明らかにした。

なお本研究の完成にあたり多大の御援助をうけた住友金属中央技術研究所分析研究室、和歌山製鉄所試験課、鹿島製鉄所各位に対して感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. SHIRAIWA and N. FUJINO; Japan. J. Appl. Phys., 5 (1966), p. 886
- 2) 日本鉄鋼協会共同研究会分析部会資料
FX-11, (1963)
// FX-12, (1963)
// FX-16, (1963)
// FX-18, (1963)
// FX-19, (1963)
// FX-20, (1963)
- 3) N. FUJINO; Thesis, Osaka Univ. Fluorescent X-Ray Analysis of Iron Content in Iron Ores (1968) [Sumitomo Metal],
- 4) 川村和郎, 渡辺俊雄, 西坂孝一, 小野寺政昭, 植村健: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 679
- 5) 日本鉄鋼協会共同研究会分析部会資料
FX.214 (1971)