

部会報告

UDC 543.426 : 543.05 : 622.341.1 : 546.72-31

ガラスビード法による鉄鉱石類のけい光X線分析方法*

—鉄鋼協会・分析部会法の制定について***—

佐 藤 秀 之**

Fluorescent X-ray Analysis of Iron Ore and the Like by Glass Bead Technique

— On the Establishment of ISIJ Iron & Steel Analysis Committee Method —

Hideyuki SATO

1. はじめに

ガラスビード法とは、鉄鉱石などの酸化物試料をほう酸ナトリウムやほう酸リチウムなどで融解してガラスビードを作製し、そのビードをけい光X線分析装置により分析する方法をいう。すなわちガラスビード法では融解後の融解物冷却時にビードとして成型し、そのビードをそのままけい光X線分析する一連の分析方法をいう。

さて鉄鋼業においては、けい光X線分析法導入時から酸化物試料の融解法について種々試みられ、当分科会での報告数は21件を数えている。しかし白金-金-(ロジウム)るつぼが開発されるにおよんで、ガラスビードの作製は容易となり、融解法の実用性は飛躍的に向上した。時あたかも作業性改善要請と相まって業界に広く普及するに至った。このような背景のもとに、鉄鉱石類のガラスビード法について当分科会としても検討することとなり、以後数次の共同実験を経て確認された内容を盛り込んだ分析方法を案文し、昭和51年5月開催の第38回分析部会において分析部会法として承認を得たのでその内容を報告する。

2. 本法の問題点

本法は各所でそれぞれの経験をもっており、これら各所の方法を普偏化するための問題点を把握する必要があった。そのため試料のみは共通とし、他の条件は各所にゆだねることにより共同実験を試みた。参加事業所11箇所の主な実験条件はつぎのとおりであった。

融解剤	無水ほう酸ナトリウム使用事業所	9
	無水ほう酸リチウム 使用事業所	1
	市販融解合剤	1
試料と融解剤との混合比	1 : 7	1
	1 : 10	5

加熱方法	ガスバーナー	1 : 15	5
	電気炉		7
	高周波炉		3
			1
加熱時間	高周波炉	3分	
	電気炉, ガス	10~20分	
攪拌	すべての実験で1~数回行なっている。		
鑄込み方法	融解鑄込み兼用		6
	融解鑄込み分離		5

以上のように使用条件は多岐にわたっていた。これらの問題を整理する意味で、(1)融解剤のX線の検討、(2)融解操作中の温度変化、(3)ガラスビード剝離促進剤の検討((4)ビード内偏析、(5)鉄鉱石中Fe定量の際のCoの添加効果、(6)ガラスビードの再現性のチェックなどを検討することとした。

(1) 融解剤のX線の検討

融解剤として用いられている $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ および市販融解合剤を用いた場合の測定元素の相対X線強度を算出して見た。i元素のけい光強度 I_i は、2次励起効果を見無視して(1)式のようになる。

$$I_i = K \cdot W_i \int_{\lambda_m}^{\lambda_e} \frac{Q_i(\lambda) I_0(\lambda)}{\lambda_m \mu(\lambda) / \sin \alpha + \mu(i) / \sin \beta} d\lambda \dots (1)$$

ここで α : 1次X線の入射角, β : けい光X線の取出し角, $Q_i(\lambda)$: 波長 λ の1次X線によるi元素の特性X線の励起効率, λ_m : 1次X線の最端波長, λ_e : i元素の吸収端波長, $\mu(\lambda)$: 波長 λ に対するガラスビードの質量吸収係数, $\mu(i)$: i元素の測定X線に対する質量吸収係数 W_i : ガラスビード中のi元素の含有率, $I_0(\lambda)$: 1次X線の波長を持つX線強度である。

この際1次X線の波長分布 $I_0(\lambda)$ および励起効率 $Q_i(\lambda)$ は正確な数値が得がたい。また計算を容易にするため1次X線が吸収端波長から構成されたとすると $\mu(\lambda_e)$

* 昭和51年12月2日受付 (Received Dec. 12, 1976)

** 共同研究会鉄鋼分析部会けい光X線分析分科会主査, 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products Research and Development Laboratories, Nippon Steel Co., 5-10-1 Fuchinobe Sagami-hara)

*** 本法を鉄鋼協会法として制定方を申請する予定

表 1 各種融解剤の相対X線強度

融解剤	スペクトル FeK _α	CaK _α	SiK _α	AlK _α	MgK _α
Na ₂ B ₄ O ₇	1	1	1	1	1
Li ₂ B ₄ O ₇	1.39	1.49	1.45	1.47	1.42
市販融解合剤	1.04	1.05	1.05	1.05	1.05

= μ_i となり(1)式はつぎのようになる。

$$I_i = K' \frac{W_i}{\mu(i)}$$

$$= K' \frac{1}{f \mu(i)} \quad \text{ここで } f \text{ は稀釈率で } W_i \propto \frac{1}{f}$$

これを稀釈率 1:10 の場合について、Fe を 60% とし FeK_α, CaK_α, SiK_α, AlK_α, MgK_α の μ(i) を求めて前記3試薬のけい光X線強度比を求めたのが表1である。表から明らかのように、ほう酸リチウムがX線強度的には最適であるが、現場での使用の判断はこのほか融解温度、融解時の粘度、融解剤の価格等を加味した実用性によつてい。

(2) 融解操作中の温度変化

熱源はガス、電気、高周波である。特にガスの使用は簡便であり、多数の事業所で用いられている。しかしガラスビードを精度よく作製するためには加熱温度が所定の温度範囲内になければならない。その点ガス加熱は電気炉加熱に比べ不安定な要因があるので、ガスによる加熱の融解操作中の温度変化を調べた¹⁾。試料 0.7 g と無水ほう酸ナトリウム 6.3 g を 30 ml の白金のつぼに採り、図1に示す方法で融解物および容器の温度を測定した。その際、融解中に 20 sec 攪拌を行ないその際の温度変化も調べた。この結果つぎのことがわかった。

- 温度が定常状態(この場合 1060°C)になるのに 7 min を要した。
 - 攪拌にともない約 100°C の温度低下が起きるが、復帰するのに約 2.5 min を要する。
 - るつぼと融解物との温度差は約 50°C あり、常時のつぼの方が温度が高い。
- しかしガス加熱は比較的安定している。

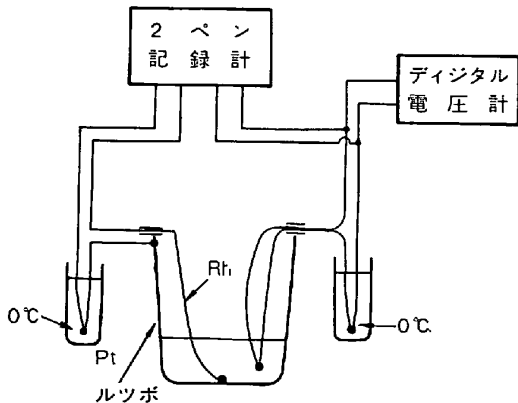


図1 溶融温度測定法

一方高周波炉および電気炉の適用についても検討が行なわれ、これらは温度よりも作業性改善に主眼がおかれ²⁾³⁾⁴⁾て装置の試作もされている。また電気炉については攪拌機構付電気炉の開発⁵⁾⁶⁾もあり、より安定にビードを作製する技術の完成を目指している。

(3) ガラスビード剝離促進剤の検討

本法が実用化されるためには、ガラスビードが確実にしかも分析精度のよいものが得られることが前提である。分析精度が得られない原因は種々あるが、その大きな原因の一つとして白金-金つぼの底面の変型変質があげられる。これは使用熱源の種類や加熱温度によつても異なるが、使用回数を増せばいずれにしても起きる現象である。そのような場合ビードのるつぼからの剝離が困難となり、場合によつては割れを起こす。たとえ割れなくてもビード底面(分析面)が荒れ、X線的に散乱が多く、分析精度のよいビードとはならない。このような場合るつぼを再加工するか、研磨⁷⁾するか、あるいはできるだけ加熱時間を短かくして変型、変質を防ぐか、あるいは融解るつぼと鑄込みるつぼを分離していた。これについて新たな解決を試みたのが剝離促進剤の添加である⁸⁾⁹⁾。融解剤に NaBr, KBr などを少量添加(融解剤の約 1/500 重量比)することによりビードの剝離性が良くなるほか、ビード表面が剝離促進剤を添加しなかつた場合に、上に凸であるが、適量添加により平坦となり上面測定も可能であることが判明した。

(4) ビード内偏析について

安定したビードを作製するにあたっては、ビード間の誤差が小さいことはもちろん、ビード内での偏析がないことが必要となる。このためビード内での偏析調査を化学分析、けい光X線および EPMA により確認した^{10)~12)}。その結果鉄鉱石の CaO, SiO₂, Al₂O₃ についてはさほど偏析は認められないが、Fe および Co についてはビード上面と下面では定量値に影響をおよぼす程度に濃度差があることが判明した。この原因について深く追求はしていないが、Fe が多量でしかも他元素よりガラス化しにくいことが考えられる。そのビードを再融解してビードを作り直すと、実用上影響のない程度に濃度差は減少する。すなわち融解を完全に行なうことで解決できることがわかった。

(5) 鉄鉱石中 Fe 定量の際の Co の添加効果

融解法により鉄鉱石中の Fe を定量する場合、FeK_α または FeK_β の強度のみを測定するか、あるいは融解

表 2 T. Fe 分析の際の FeK_β 単独測定と FeK_β/CoK_α 測定の比較

	FeK _β	FeK _β /CoK _α
$\bar{\sigma}_M$ (測定値再現性)	0.08	0.21
$\bar{\sigma}_d$ (正確度)	0.74	0.30

表 3 融 解 条 件 一 覧

事業 所名	融 解 用	つ 成 型 用	ぼ 成 用	融 剂		試 料 量 (g)	CO ₂ O ₃ 量 (g)	融 解		攪 拌	調 製 再 現 テ ス ト 結 果 (C.V.%)	そ の 他
				種 類	量 (g)			熱 源	温 度 (°C)			
1	Pt-Au 5%	同 左	同 左	Li ₂ B ₄ O ₇	5 (±5mg)	0.5 (±0.5mg)	0.05 (±0.1mg)	電 気	1200	20	5, 10, 20 min に攪拌	NaBr 0.10 g 添加 上面を分析
2	Pt-Au	同 左	同 左	Na ₂ B ₄ O ₇	5 (±2mg)	0.5 (±0.5mg)	0.05 (±0.05mg)	ガ ス (COG)	1000	30	10 min, 20 min, 30 min (泡めき)(均質化攪拌)(同左)	NaBr 0.05 g 添加 ガス加熱では, S のバレッツキが大きい.
3	Pt-Au	同 左	同 左	Na ₂ B ₄ O ₇	3 (±0.2mg)	0.3 (±0.2mg)	0.03 (±0.2mg)	ガ ス	1100	20	溶解後, 3~5 min ごとに攪拌	
4	Pt-Au 5%	同 左	同 左	Li ₂ B ₄ O ₇	5 (±<1mg)	0.5 (±<0.1mg)	0.01 (±<0.1mg)	電 気	1000	25	5~15 min 15分~25 min 左右傾斜 左右+前後傾斜	0.75
5	Pt-Au 5%	同 左	同 左	Na ₂ B ₄ O ₇	4 (±10mg)	0.4 (±1mg)	0.04 (±0mg)	高周波	1000	4	融解前に混合し, 融解中 Pt-Au 棒で常時攪拌	0.14
6	Pt	Pt-Au-Rh (400°C)	同 左	Na ₂ B ₄ O ₇	7 (Co ₂ O ₃ 1%含む)	0.7	0.07	ガ ス	1150	20	融解前ルツボ内混合 10 min, 15 min, 20 min に (20 s) (20 s) (5 s) 攪拌	0.23
7	Pt-Au	同 左	同 左	Na ₂ B ₄ O ₇	5 (±1mg)	0.5 (±0.1mg)	0.05 (±0.1mg)	電 気	1000	25	機械的に自動攪拌	0.56
8	Pt-Au 5%	同 左	同 左	Na ₂ B ₄ O ₇	5 (±1mg)	0.5 (±0.5mg)	0.05 (±0.1mg)	ガ ス	1000	20	ハンドにて常時攪拌	0.46
9	Pt-Au 5%	同 左	同 左	Na ₂ B ₄ O ₇	3 (±6mg)	0.3 (±0.6mg)	0.03 (±0.1mg)	高周波	1050	3	高周波誘導攪拌	0.75
10	Pt-Au 5%	Pt-Rh-Au 15% 5% (700°C)	同 左	Na ₂ B ₄ O ₇	10 (±0.1mg)	1.0 (±0.1mg)	0.10 (±0.1mg)	ガ ス	1000	10	融解前混合し, 融解中3回各 30 s, 銚込み前30 sの震蕩混 合	0.10
11	Pt-Au 5%	グラフト イト (250°C)	同 左	Na ₂ B ₄ O ₇	15 (±20mg)	1 (±2mg)	0.1 (±0.2mg)	電 気	1050	23	炉内で5分ごとに各3回 振り混ぜながら攪拌	0.003
12	Pt	グラフト イト (450°C)	同 左	Na ₂ B ₄ O ₇	15 (±10mg)	1.5 (±1mg)	0.15 (±0.1mg)	電 気 (攪拌中) (はガス)	1050	15	融解10 min 後ガスパーナー上 で2 min 間ゆり動かし攪拌	0.15
13	Pt-Au	同 左	同 左	Li ₂ B ₄ O ₇	5 (±0.1mg)	0.5 (±0.1mg)	0.05 (±0.1mg)	電 気	1100 ~1200	27	5 min ごと30 s ずつ4回, 炉 内で前後, 左右に傾ける, 水 平面にそってまわす等した.	0.45

表 4 実 験 結 果

	T. Fe	SiO ₂	Mn	P	Cu	TiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S
平均含有率	62.01	5.11	0.201	0.0806	0.0213	0.96	1.53	0.68	1.82	0.025
σ_M (2 σ 棄却後)	0.21	0.047	0.0027	0.0015	0.0016	0.013	0.022	0.069	0.036	0.0037
σ_P (同 上)	0.32	0.068	0.0031	0.0013	0.0025	0.014	0.014	0.048	0.032	0.0086
σ_d (同 上)	0.30	0.075	0.0071	0.0018	0.0039	0.015	0.023	0.046	0.048	0.0114
σ_d の C.V.%	0.48	1.47	3.48	2.23	19.25	1.6	1.50	6.8	2.64	45.6

σ_M : 測定値の σ , σ_P : ビード間の σ , σ_d : 標準値定量値の σ

時に Co₂O₃ を添加して FeK β /CoK α の強度比を測定すべきかについて共同実験により検討した。参加事業所は13箇所、その実施方法はつぎのとおりである。同一鉄鉱石試料を用い Co₂O₃ を添加した5個のビードを作製し、各々独立5回 FeK β , CoK α の測定を行ない、各所での測定値の再現精度の平均 $\bar{\sigma}_M$ と、各所での定量値と標準値の差の平均 $\bar{\sigma}_d$ (正確度) を求め、さらに全体を平均した $\bar{\sigma}_M$, $\bar{\sigma}_d$ を求めて見た。さらに FeK β /CoK α についても同様の算出を行なった。その結果を表2に示す¹³⁾¹⁴⁾。

以上のように FeK β 単独測定 of 再現精度は、FeK β /CoK α のそれよりよいにもかかわらず、正確度は逆に悪くなる。このことは Co 内標準が有効であることを示している。以後 Co 内標準法を操作標準とすることとした。

(6) ガラスビードの再現性のチェックについて

ガラスビードが精度よく作製するために、予想される問題点を(1)~(5)で検討してきた。この検討結果を作業標準にとり入れることにより一応の成果は期待できる。しかし各所の温度、容器、攪拌などのちがいがあリ予想されない問題点もあろう。そこで不良なビードの判定の方法について種々論議した。その結果、同一試料を数回繰返してビードを作製し、その各ビードのスペクトル強度の変動係数率 (C.V.%) が1%以下であるなら安定した良好なビードであると判定した。実施方法の詳細は後述する分析方法で述べる。変動係数率の設定値は小さいほど好ましいが、その数値を決定する前に共同実験を行なった。最小は0.1%、最大は0.62%で平均0.34%であり、1%は安全を見て設定したものである。

3. 共同実験

上記のような諸検討をえて、総合的な共同実験を行ない、本法の正確度を確認するとともに分析方法立案のベースとすることを目的とした。実験概要は、JSS 標準試料8本を用い、Co₂O₃ を加えたビードを日を変えてそれぞれ2箇所ずつ作製して、その平均強度と標準値との回帰から各ビードの含有率を求める。その実験に先立つて1

試料について5箇のビードを作製してガラスビードの調整テストを行ない良好なビードが得られていることを確認しておいた。その際の各所の融解条件を表3に、実験結果を表4に示す。

表4から明らかなように、 σ_d の平均含有率に対する相対変動率は5%以内で良好である。しかし MgO, Cu, S は5%を超えている。協議の結果、MgO, Cu については管理分析の精度を満たしているので採用することとしたが、Sについては決定を見送ることとした。

4. 分析方法の決定

上記のような検討および共同実験を経て、鉄鉱石の分析方法を案文した。この案文は日本鉄鋼協会、分析部会第38回会議(51年5月)において部会法として承認された。分析方法は本文末尾に掲載した。

5. 今後の問題

1976年春に開かれた ISOTC 102/SC2 会議において鉄鉱石中の諸成分分析法としてすでに決定を見ている化学分析方法のほかに、融解法によるけい光X線分析方法の検討を行なうことが決定され、一部活動を開始した。このような時機に本法が決定されたことはきわめて有意義なことと考える。それとは別に今後ガラスビード法が鉄鉱石以外の原材料分析にも利用したい希望も多い。そのためには多種の酸化物試料に対して、迅速簡便なビード作製方法の確立はもとより、総合吸収補正係数 (d_j) 法の適用なども今後の検討課題であらう。その意味でも本法の制定は実用化の第一歩を印したものと考える。

文 献

- 1) 日本鉄鋼協会, 共同研究会, 鉄鋼分析部会, けい光X線分析分科会資料 FX 354
- 2) 同 上 FX 318
- 3) 同 上 FX 355
- 4) 同 上 FX 356
- 5) 同 上 FX 336
- 6) 金属学会シンポジウム「機器分析用金属および粉体試料の前処理」50, 11

7) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会 けい光X線分析分科会資料	FX 306	11) 同 上	けい光X線分析分科会資料	FX 334
8) 同 上	FX 319	12) 同 上		FX 335
9) 川村ら: 鉄と鋼, 61 (1974), p. 1892		13) 同 上		FX 351
10) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会		14) 同 上		FX 366
				FX 367

日本鉄鋼協会 鉄鋼分析部会法

ガラスビード法による鉄鉱石類の分析方法*

1. 定 義

ガラスビード法とは、試料及び融解剤を適当な融解容器にとり、加熱融解後冷却してガラスビードを作製²⁾し、それをけい光X線分析法にて分析する方法をいう。

2. 適 用 範 囲

本法は鉄鉱石、焼結鉱、酸化ペレット及び砂鉄のガラスビード法について規定する。その分析成分は全鉄、けい酸、マンガン、りん、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、銅に適用し、その定量範囲は表1に示すとおりである。

表1 定 量 範 囲

成 分	定量範囲 (%)
全 鉄	57.0~67.0
け い 酸	2.0~14.0
マ ン ガ ン	0.04~0.5
り ん	0.02~0.3
酸 化 チ タ ン	0.06~6.0
酸 化 カ ル シ ウ ム	0.05~9.0
酸 化 マ グ ネ シ ウ ム	0.09~2.0
酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム	0.4~3.0
銅	0.008~0.06

3. ガラスビードの調製

3-1 試薬：無水ほう酸ナトリウム又は無ほう酸リチウム^{注1)}、三二酸化コバルト^{注2)}

3-2 容器：次の2種類を基準とする。

(1) 融解鑄込み兼用型

加熱融解により変質変型しにくい材質で、しかも融解完了後の冷却により、ガラスビードに成型され、容易に剝離する容器を用いる^{注3)}。

(2) 融解鑄込み分離型

加熱融解により変質しない容器^{注4)}により融解を行い、融解後融解物を鑄込み用容器^{注5)}に移して冷却し、ガラスビードに成型され容易に剝離する容器を用いる。

3.3 ガラスビード調製方法

(1) 秤量：標準網篩 149 μ 以下に粉碎した鉄鉱石類試料1 (重量比)と、これに7~15倍量中の一定量の融解剤及び0.1倍量の三二酸化コバルトを1/500の精度で秤り採る^{解4,5)注6)}。その場合、秤量後の試料及び試薬は直接容器に移し軽く攪拌する。

(2) 融解及び成型

a) 融解鑄込み兼用法：試料および試薬を3.2(1)の容器に採り、電気炉、ガスバーナー、高周波炉などの熱源により融解する。標準加熱温度は次のとおりであるが、温度はできるだけ一定にすることが必要である。

無水ほう酸ナトリウム 1000~1050°C

無水ほう酸リチウム 1100~1150°C

融解中、融解物を攪拌し、気泡を揮散させつつおよそ次の時間を加熱する。

高周波炉 3~5 min

電気炉、ガスバーナー 20~25 min

融解完了後、冷却してガラスビードを取り出す。

b) 融解鑄込み分離法：試料および試薬を3.2(2)の融解用容器に採り、以下3.3(2)a)に準じて融解し、その後融解物をあらかじめ250~400°Cに加熱してある鑄込用容器に移して成型冷却し、ガラスビードを取り出す。

4. ガラスビードの検定

融解方法および容器の適否を判定するために、次に述べる方法により検定を行う。まず、標準試料またはこれに準ずる試料の中から適当な試料を一本選び出し、3.3の方法によりガラスビードを5個作製する。そして装置

注1) 融解剤は含水試薬を用いないこと。無水ほう酸ナトリウム(ガラスほう砂)または無水ほう酸リチウムを用いる。また、空試験値の低い試薬が好ましいが、たとえ低くともロット番号が変わると空試験値が変動し、定量値に影響を与えることがあるので、濃度既知の試料により誤差の確認を行い、もしも許容差を越えている場合は、検査線も新しい試薬により作成し直さなければならない。

注2) 鉄に対する共存元素の影響を補正するための内標準物質として用いる。

注3) 容器の材質は、白金-金(5~20%)、白金-金(5~20%)-ロジウム(3~5%)などが用いられる。容器寸法は融解量、熱源、X線照射面積により異なるが、ほぼ次のとおりである。底面 30~33mm ϕ 、高さ12~22mm、上面 33~40mm ϕ

注4) 白金または白金-金製容器を用いる。

注5) 融解鑄込み兼用型の容器を用いてもよい。

注6) 鉄を分析成分としない場合は三二酸化コバルトは添加しない。

* 分析方法のみ独立した文章としたので、前文の表の表示とは連続させてないのでご注意願いたい。

の最適条件により鉄のけい光X線強度 (FeK_β スペクトル線, ただし三二酸化コバルトを添加しない場合はFeK_α スペクトル線でもよい) を各ビードごと独立5回測定して表2のように整理する。

続いて, (1)式によりビード調製の再現精度 (σ_p) を算出し(2)式により検定を行う⁶⁾。

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_j (X_{ij} - \bar{X})^2}{(5 \times 5) - 1} - \frac{\sum_i \sum_j (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{(5 - 1) \times 5}} \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{\sigma_p}{\bar{X}} \times 100 < 1.0 \dots\dots\dots (2)$$

表2 測定データの整理

測定(j) ビード(i)	1	2	3	4	5	平均
1	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	\bar{X}_1
2	X ₂₁	X ₂₂	X ₂₃	X ₂₄	X ₂₅	\bar{X}_2
3	X ₃₁	X ₃₂	X ₃₃	X ₃₄	X ₃₅	\bar{X}_3
4	X ₄₁	X ₄₂	X ₄₃	X ₄₄	X ₄₅	\bar{X}_4
5	X ₅₁	X ₅₂	X ₅₃	X ₅₄	X ₅₅	\bar{X}_5
全平均						\bar{X}

表3 スペクトル線

元素	スペクトル線	波長 (Å)	次数	分光結晶
Fe	FeK _β	1.757	1	LiF
Si	SiK _α	7.126	1	EDDT 又は PET
Mn	MnK _α	2.103	1	LiF
P	PK _α	6.158	1	EDDT, PET 又は Ge
Cu	CuK _α	1.542	1	LiF
Ti	TiK _α	2.750	1	LiF
Ca	CaK _α	3.359	1	EDDT 又は LiF
Mg	MgK _α	9.889	1	ADP, KAP 又は RAP
Al	AlK _α	8.338	1	EDDT 又は PET
Co	CoK _α	1.790	1	LiF
注7) Fe	FeK _α	1.937	1	LiF

注7) ガラスビードの検定の際に, FeK_β が使用できない時利用。

この検定に合格したなら5の試料の分析に入り, 不合格の場合は再度融解条件を検討する。

5. 試料の分析

5.1 スペクトル線

この分析方法で用いるスペクトル線は表3による。

5.2 検量線の作成

表4に示す日本鉄鋼標準試料⁸⁾を用いて, 3.3の方法によりガラスビード2個ずつ作製し, けい光X線分析装置の最適条件で測定し, 2個の平均強度と標準値とで検量線を作成する。ただし全鉄の測定は FeK_β と CoK_α について行い, FeK_β/CoK_α の強度比で検量線を作成する。

5.3 試料の分析

試料を 3.3 に準じてガラスビードを作製して測定を行い, 5.2 で作成した検量線により定量を行う。この場合, 濃度既知の試料⁹⁾も同時にビードを作製して定量を行い, その値が許容差¹⁰⁾にあることを確認する。

5.4 検量線の修正

5.3 で濃度既知の試料が許容差内にない場合, 更にもう4個ガラスビードを調製し, 4に準じて検定を行い, 検定値内なら検量線の修正をする。検定値をはずれた場合は再度融解条件の検討を行う。

解 説

1. 原案作成までのいきさつ

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会けい光X線分析分科会は, 酸化物粉体試料の融解法について本分科会設立当初から研究してきた。しかし最近に至り, ガラスビードが容易に作製できる技術が完成し, 分析方法として検討すべきであるとの決定が第23回分科会においてなされた。以来, 鉄鉱石を対象として共同実験を重ねながら検討の結果成案を得, 分析部会法として第38回部会

注8) 表4以外の標準試料を用いてもよい。

注9) 測定濃度と同程度の標準試料が望ましい。

注10) 基準試料の定量値と基準値との差が解表1の再現精度の1.5倍を許容限界の目安とする。

表4 標準試料一覧

JSS No.	品名	T.Fe	SiO ₂	Mn	P	Cu	TiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
800-1)	ロンピン赤鉄鉱	62.85	2.61	0.22	0.042	0.064	0.09	0.02	0.22	2.01
800-2)										
801-1)	インド赤鉄鉱	64.66	2.13	0.06	0.039	0.004	0.16	0.03	0.02	2.60
801-2)										
803-1)	ハマスレー	62.67	5.21	0.09	0.057	—	0.12	0.04	0.04	2.82
812-1)	茂山	60.19	14.39	0.03	0.042	(0.0015)	0.06	0.63	0.46	0.40
813-1)	アルガロポ	61.15	6.61	0.05	0.260	0.012	0.21	1.20	1.08	1.27
830-1)	フィリッピン砂鉄	60.53	2.27	0.61	0.125	0.011	6.37	0.66	2.18	2.74
830-2)										
850-1)	マルコナベレット	66.76	2.56	0.04	0.017	0.015	0.09	0.37	0.73	0.48
850-2)										
851-1)	焼結鉄	57.25	5.11	0.51	0.063	0.018	0.61	9.30	0.68	2.22

において決定を見た。

2. 融解後融解粉末を加圧成型する方法は、本法では扱わない。

3. 今回規定した分析成分は、融解法共同実験(FX-353, FX-403)で対象にした成分に限った。これらの成分のほかに、硫黄も定量可能との報告(FX-347)もあり、今後の検討により対象成分の拡大は可能である。定量範囲も同様であり、共同実験で使用した標準試料の濃度範囲としたが、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、銅の定量下限は、共同実験で得られた正確度の2倍をとった。上限は拡大の可能性はある。共同実験で確認された本法の正確度は解表1のとおりである。

解表 1 本法の正確度及び再現精度
(ビード作製精度及び測定精度)

成 分	正 確 度 (σ_d) %	再 現 精 度 (σ_p) %	平 均 含 有 率 (%)
全 鉄	0.30	0.040	62.0
け い 酸	0.075	0.068	5.1
マ ン ガ ン	0.007	0.003	0.2
錳	0.002	0.002	0.081
酸 化 チ タ ン	0.015	0.014	1.0
酸 化 カ ル シ ウ ム	0.023	0.014	1.5
酸 化 マ グ ネ シ ウ ム	0.046	0.048	0.7
酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム	0.048	0.032	1.8
銅	0.004	0.003	0.021

本実験は 1202 ページの表3に示す共同実験より求めた。

本実験は解表2に示す共同実験により求めた。(解表2は 1202 ページの表3と同一なので省略した。)

4. 試料試薬の秤量の一例は次のとおりである。

解表 3 測定データの整理

測定(j)	1	2	3	4	5	平均	範囲
ビード(i)							
1	X_{11}	X_{12}	X_{13}	X_{14}	X_{15}	\bar{X}_1	R_1
2	X_{21}	X_{22}	X_{23}	X_{24}	X_{25}	\bar{X}_2	R_2
3	X_{31}	X_{32}	X_{33}	X_{34}	X_{35}	\bar{X}_3	R_3
4	X_{41}	X_{42}	X_{43}	X_{44}	X_{45}	\bar{X}_4	R_4
5	X_{51}	X_{52}	X_{53}	X_{54}	X_{55}	\bar{X}_5	R_5
						平均	\bar{X}
						範囲	R

$$\sigma_p = \sqrt{\left(\frac{R}{2.33}\right)^2 - \frac{1}{5}\left(\frac{\bar{R}}{2.33}\right)^2} \dots\dots\dots(\text{解1})$$

試料(g) 融解剤(g) 三二酸化コバルト(g)
 0.5000±0.0010 5.0000±0.0100 0.0500±0.0001

5. 融解剤である無水ほう酸ナトリウム、または無水ほう酸リチウムは一種類でも二種類混合でもよい。また、これら試薬のほかに臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭素酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、よう化ナトリウムなどの試薬を少量添加して融解すると、ビード上面も平坦となり、上面も測定面となしうるので便利である。ただしこれら試薬中に測定スペクトルと重なるスペクトルを発生するものがあるので注意を要する。

6. 本文(1)式は計算が複雑なので、測定データを解表3のように整理して、本文(1)式の代わりに(解1)式を用いてもよい。