

© 1986 ISIJ

鉄鉱石中の鉄分の蛍光X線分析における  
結合水および鉄(II)の影響

論文

松本 義朗\*・藤野 允克\*<sup>2</sup>・那須 三郎\*<sup>3</sup>The Influence of Bound Water and Fe(II) on the Determination  
of T.Fe Content in X-ray Fluorescence Analysis of Iron Ore

Yoshiro MATSUMOTO, Nobukatsu FUJINO and Saburo NASU

## Synopsis :

In X-ray fluorescence analysis of total iron (T. Fe) content in iron ore by the glass bead technique, the determination value of T.Fe content is influenced by coexistent impurities in iron ore, the loss of bound water, and the gain of oxygen in glass bead preparation. In this study, the phenomena of the loss of combined water, the gain of oxygen on ignition, and the influence of these phenomena on the analysis of T.Fe content have been investigated. The results were as follows: (1) It was experimentally confirmed that the bound water escaped from the glass bead and an iron metal was converted from a lower to a higher oxidation state, Fe(II)→Fe(III), in glass bead preparation. (2) The phenomena of (1) have an influence on FeK<sub>α</sub> intensities, that is, FeK<sub>α</sub> intensity increased in iron ore containing combined water when the combined water escaped from glass bead. On the other hand, FeK<sub>α</sub> intensity decreased in one containing Fe(II) when the gain of oxygen occurred. (3) The correction factor when the bound water escaped from the glass bead and one when iron ore sample gained oxygen were theoretically derived from the standard curve for Fe-O system sample. (4) In experiments, it was shown that it was effective to correct weight change of iron ore sample (glass bead) in fusing for the determination of T.Fe content of iron ores.

## 1. 結 言

鉄鉱石のガラスビード法<sup>1)</sup>による全鉄 (T. Fe) の蛍光X線分析<sup>2)~9)</sup>においては、鉄鉱石中に共存する不純物、ガラスビード融解・加熱時の結合水の逸失<sup>4)6)10)</sup>、Fe(II)が酸化されFe(III)に変化<sup>4)</sup>するときの酸素の増量などがFeの蛍光X線強度に影響を与えるため、T. Feの分析値の正確さが劣る。これらについては、2, 3の報告がなされているが、結合水の逸失および酸素の増量の影響についてはあまり検討されていない。

著者らは、これまでにT. Feの定量におよぼす不純物の影響<sup>5)</sup>および結合水の逸失についての影響<sup>6)</sup>を主に理論的に述べた。今回、鉄鉱石中の鉄分の蛍光X線分析における結合水および鉄(II)の影響について、実験的、理論的に検討したのでその結果を述べる。内容は次のとおりである。(1) 酸素の増量および結合水の逸失の現象について実験的に把握した。(2) それらの現象がFeK<sub>α</sub>線強度におよぼす影響量を理論計算により求め、さらに補正係数を算出した。(3) 酸素の増量と結合水分

の逸失の影響は、ガラスビード作製前後の重量変動量から近似的に補正可能なことを示し、T. Feの定量実験において、その補正効果を確認した。また、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の脱水・揮散によるガラスビードの重量変動が分析値におよぼす影響についても考察した。

## 2. 実験方法

本実験では無水ほう酸ナトリウム Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>11)12)</sup>を融剤とし混合比を Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:試料=10:1とした。実験試料には、Table 1の戸田工業製のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeOOHの試薬および日本鉄鋼標準試料鉄鉱石シリーズ(JSS標準試料)の鉄鉱石を用いた。融剤にはMerck社製の蛍光X線分析用の無水ほう酸ナトリウム Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

Table 1. Chemical composition of iron oxide reagents(%).

	T. Fe	FeO	C. W.	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69.75	0.03	0.17	<0.01	<0.01	<0.01
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	71.30	24.96	0.45	<0.01	0.20	0.01
FeOOH	60.80	0.03	10.93	<0.01	0.04	0.05

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 3 月 20 日受付 (Received Mar. 20, 1985)

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

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)\*<sup>3</sup> 大阪大学基礎工学部 工博 (Faculty of Engineering Science, Osaka University)

[Art. 6304, スペクトロメルト B10] を用いた。ガラスビードの調製には電気炉 (西村工業, TR-1000 M), 秤量には Mettler 社 HL 32 型分析用電子天秤, 蛍光 X 線強度測定には多元素同時形蛍光 X 線分析装置島津 VXQ-150 を用いた。酸化鉄の形態調査は X 線回折および  $^{57}\text{Fe}$  メスbauer効果測定を室温にて行つた。また,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の熱的挙動を赤外線吸収分析および熱分析により調査した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ガラスビード中の酸化鉄の形態

鉄鉱石は酸化鉄鉱, 水酸化鉄鉱, 炭酸鉄鉱などに分類される<sup>13)</sup>。酸化鉄鉱には, 酸化鉄 (III) 鉄 (II) から構成される磁鉄鉱 (マグネタイト,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 酸化鉄 (III) から構成される赤鉄鉱 (ヘマタイト,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) などがある。ガラスビードの調製は, 通常  $1000\sim 1050^\circ\text{C}$  程度の温度において行われる<sup>3)</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  については, 酸素と反応して  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に変化<sup>14)~16)</sup>し, また, オキシ水酸化鉄鉱である針鉄鉱 (ゲータイト,  $\text{FeOOH}$ ) は結合水 (構造水) をもつが, 高温に加熱されることにより, 結合水が逸失する<sup>17)</sup>と考えられる。

これらの現象の有無を, ガラスビード調製前後のガラスビードの重量の変化をそれぞれの鉄鉱石試料について測定することによつて調べた。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  5 g, 試料 0.5 g を秤量し,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ : 試料 = 10:1 の混合比にて, 95% Pt-5% Au るつぽに入れ, 電気炉で加熱・融解した。加熱温度は  $210\sim 1050^\circ\text{C}$ , 保持時間は 15 min とした。試料には  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeOOH}$  の試薬, および JSS 鉄鉱石試料を用いた。まず,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{FeOOH}$  の試薬について, それぞれ  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と混合し, 加熱したときのガラスビード作製前後の重量変化を測定した。この実験では, 加熱による  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の重量変動があるため,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と酸化鉄の混合試料と同時に  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  のみの試料も電気炉に入れ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  のみの重量変動量を測定することによつて, 酸化鉄試料のみの重量変化を求めた。Fig. 1 にその結果を示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬については  $210\sim 1050^\circ\text{C}$  の温度範囲で, ほとんど重量変化がないのに対し,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  では  $210\sim 400^\circ\text{C}$  程度の温度で重量の増加が認められ,  $1050^\circ\text{C}$  で 2.8% の増加である。この増量は Table 1 の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  試薬中の Fe(II) が Fe(III) に酸化され  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が生成するときの化学量論的な増加量に等しい。 $\text{FeOOH}$  試薬の重量減少については, 重量減少は  $200^\circ\text{C}$  付近から始まり,  $1050^\circ\text{C}$  では飽和に達している。その減少量は  $\text{FeOOH}$  試薬に含有されている  $\text{H}_2\text{O}$  の量と等しい。

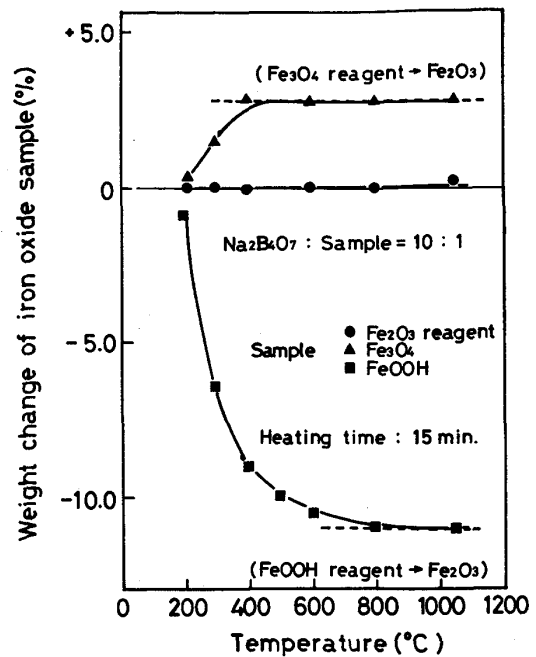


Fig. 1. Weight change of iron oxide reagents in glass bead.

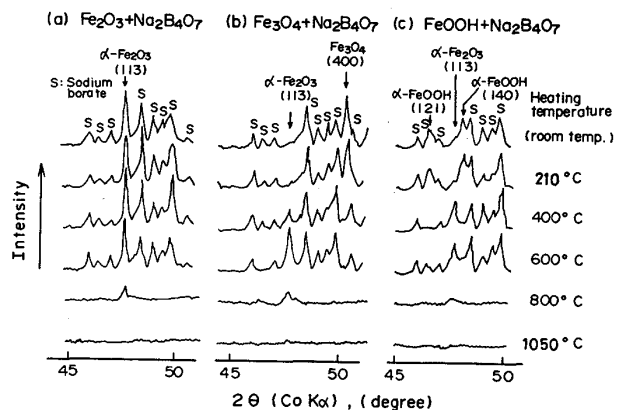


Fig. 2. Results of X-ray diffraction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeOOH-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  glass beads.

次に, X線回折法により, 各試験温度に加熱後の物質の同定を試料冷却後, 粉末状に調製し行つた。X線回折装置には, 理学電機製 RU-200 タイプを用いた。ターゲット Co, 印加電圧・電流  $30\text{ kV}\text{-}100\text{ mA}$ , 走査速度  $2^\circ/\text{min}$ , 時定数  $0.5\text{ s}$  の条件で行つた。この結果を Fig. 2 に示す。X線回折図形には, 酸化鉄の回折線以外に,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  のもの<sup>18)19)</sup>も現れるため, その重なりの影響が比較的少ない  $2\theta$  ( $\text{CoK}\alpha$ )  $45\sim 50^\circ$  の範囲を示した。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬では室温  $\sim 800^\circ\text{C}$  までの加熱温度で  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の X線回折線<sup>20)</sup>が現れている。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  試薬では  $210^\circ\text{C}$  までは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の X線回折線<sup>21)</sup>が現れているが  $600^\circ\text{C}$  では  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のものだけになつている。 $\text{FeOOH}$  試薬では  $400^\circ\text{C}$  で  $\alpha\text{-FeOOH}$  の X線回折線<sup>22)</sup>は消失

Table 2. Mössbauer parameters for  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  glass beads at room temperature.

Sample Heating temperature	Isomer shift (mm/s)	Quadrupole splitting (mm/s)	Linewidth (mm/s)	Internal fields (kOe)	Assignments
210°C	a. $0.26 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$0.41 \pm 0.02$	$490 \pm 2$	two MHS
	b. $0.70 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$0.44 \pm 0.02$	$455 \pm 2$	
400°C	$0.33 \pm 0.02$	$-0.01 \pm 0.01$	$0.45 \pm 0.02$	$502 \pm 2$	MHS
1050°C	$0.52 \pm 0.01$	$1.04 \pm 0.01$	$0.64 \pm 0.02$ $0.66 \pm 0.02$	—	Broad resolved quadrupole doublet texture

Note,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7=1:10$ , MHS: Magnetic Hyperfine Structure, Isomer shift values are relative to  $\alpha\text{-Fe}$  at room temperature

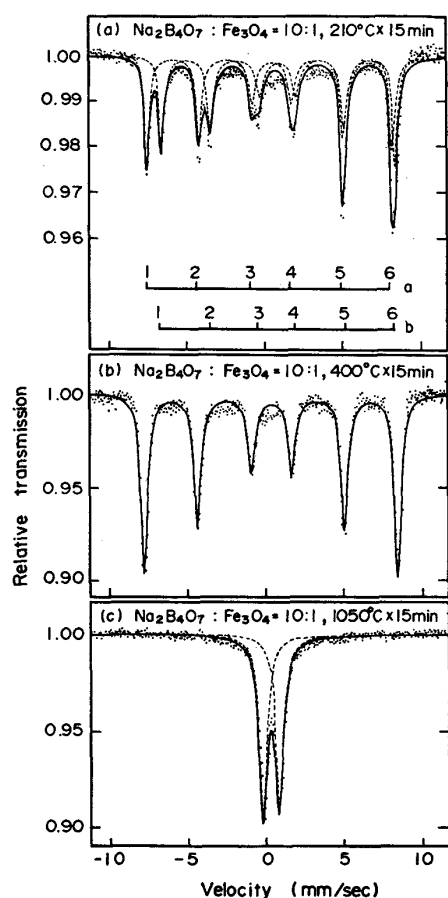


Fig. 3.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  at room temperature.

し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のものが現れており、OHイオンの形で含有されていた水分子(構造水)が脱水して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変わったことを表している。1050°Cでは $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeOOH}$ のいずれの試薬の場合も、結晶質のものX線回折線は消失しガラス状になっていることがわかる。

次に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 試薬の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ との混合試料について $^{57}\text{Fe}$ メスbauer測定を行った。乳鉢で粉碎し、粉末状にした試料をガンマ線吸収体とし室温で透過法により測定した。駆動方法は等加速度モード、線源は $^{57}\text{Co}$

(Rh)、速度基準は純鉄基準とし、速度軸の検定は純鉄の6本の分裂を基準にした。Fig. 3およびTable 2に結果を示す。210°Cに加熱した試料のメスbauerスペクトルは2組の部分的に重なった磁気的分裂のものである。1a, 2a, 3a, 4a, 5a, 6aの6本の吸収線と1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6bの6本の吸収線にわけられ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のスペクトルと同定することができる<sup>23)~25)</sup>。内部磁場 $490 \pm 2$  kOeのaラインは逆スピネル構造の4配位のA位置 $\text{Fe}^{3+}$ イオンのものに相当し、内部磁場 $455 \pm 2$  kOeのbラインは6配位のB位置 $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ のイオンに相当する。この強度比はおおよそ1.1:1.0である。よく知られているように $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のメスbauerスペクトルではaライン、bラインの強度比は約1:2である点から、この試料では、A位置にある $\text{Fe}^{3+}$ が多いことがわかる。したがって210°Cに加熱した試料では $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>26)</sup>が混在している。すなわち、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が酸化により一部、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に変化していることを示している。400°Cに加熱した試料のメスbauerスペクトルでも磁気的分裂が存在するが、その6本の吸収線について、ローレンツ曲線を仮定すると強度比はほぼ3:2:1:1:2:3となる。また、アイソマーシフト、四極子分裂および内部磁場の測定値はそれぞれ $0.33 \pm 0.02$  mm/s、 $-0.01 \pm 0.01$  mm/s および $502 \pm 2$  kOeである。これらは $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 特有のもの<sup>25)~29)</sup>であり、400°Cでは $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 試薬は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ になっていることを表している。1050°Cで融解したガラスビードについては2本のピークは非対称性をもつが、ダブルットとして解釈すると、アイソマーシフトの値は $0.52 \pm 0.01$  mm/s、四極子分裂の値は $1.04 \pm 0.01$  mm/sになる。BUREYら<sup>30)</sup>は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を5~30%の含有率で含むほう酸ナトリウムガラスについて、0.3~0.5 mm/sのアイソマーシフトと1.0 mm/sの四極子分裂を観察し、Feは $\text{Fe}^{3+}$ の状態であることを示している。本実験では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を9.1%含む $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の試料は400°Cの加熱により $\text{Fe}_3\text{O}_4$ は $\text{Fe}_2\text{O}_3$

に変化し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 9.3% 含む  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の試料となつている。この試料の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の含有率は BUKREY らの実験の範囲に含まれる。また、本実験でのアイソマーシフト及び四極子分裂の値は BUKREY らのものとよく一致しており、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を  $1050^\circ\text{C}$  で融解したガラスビード中の Fe は  $\text{Fe}^{3+}$  の原子価状態でガラス中に存在していると判断される。また、 $1050^\circ\text{C}$  に加熱した試料でダブルレットのみが出現したことは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のクリスタリット (crystallites)<sup>30</sup> が形成されないことと併せて、ガラス化していることを表している。なお、ガラス状態では周囲の状況が結晶状態のものに比較し乱れているため、アイソマー・シフト、四極子分裂の値に分布を生じ、それらの重畳したものとして半幅幅は理想的なメスバウアースペクトルの半幅幅<sup>24</sup>)より広がっている。

次に、鉄鉱石試料についての重量の変化を酸化鉄試薬の場合と同様に実験した結果を Fig. 4 に示す。重量変動と温度の関係は鉄鉱石の銘柄により、あるいは Fig. 1 の試薬の場合と比較すると異なっているが Fe(II) を多く含有する JSS 812-2, 830-3 では  $1050^\circ\text{C}$  までの加熱で重量増加が生じている。また、結合水 (鉄鉱石の化学分析では  $105\sim 950^\circ\text{C}$  に加熱する間に発生する水分を化合水として定量する) の多い JSS 801-3 では  $200\sim 1050^\circ\text{C}$  において漸次、重量が減少しており、鉄鉱石試料でも Fe(II) の酸化による重量増加、結合水の逸失による重量減少が生じることがわかる。

### 3.2 FeK $\alpha$ 蛍光X線強度

FeK $\alpha$  蛍光X線強度におよぼす酸化鉄の酸素量の差の影響および結合水の逸失の影響の程度について理論的に計算した。理論計算の方法は前報<sup>5)</sup> に示しているので省略する。Fig. 5 に Fe-O 二元系の試料が酸素と反応し

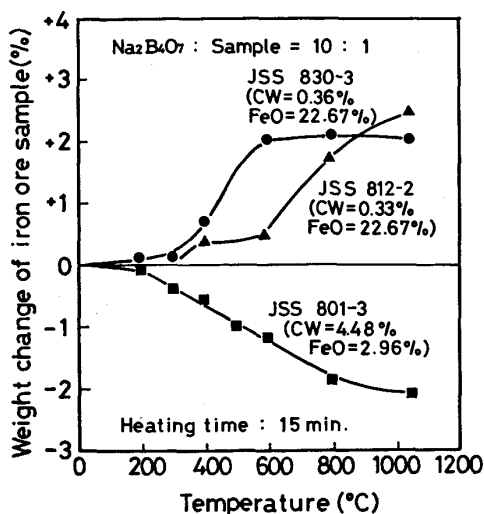


Fig. 4. Results of weight change measurements of iron ores in glass bead.

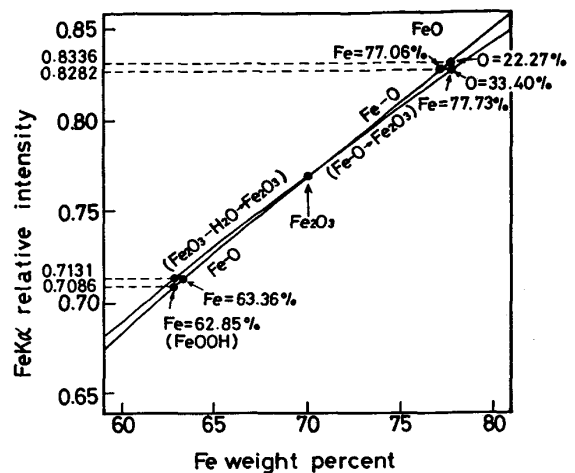


Fig. 5. Theoretical intensity change of fluorescent X-ray FeK $\alpha$  of the glass bead samples by the loss of water and the gain of oxygen on fusing.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  になるとき、および  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  系の  $\text{H}_2\text{O}$  がガラスビード系外に逸失したときの FeK $\alpha$  蛍光X線強度について計算した結果を示す。Fe-O 二元系試料において、Fe% が 69.94%、すなわち  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の Fe% より多い領域における系では Fe が酸素と反応して  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  となる。そのときの FeK $\alpha$  線強度を計算した結果が、Fe-O $\rightarrow$  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  系である。Fe-O $\rightarrow$  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  系について Fe=77.73%、すなわち FeO の場合について考察する。酸素量が 22.27% であつたものに、11.13% の酸素が FeO と反応し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  になると、FeK $\alpha$  線強度が低下する。この強度で Fe-O 系の基準検量線を用いて定量すると Fe=77.06% と定量される。次に、鉄鉱石中の結合水が融解加熱時に、ガラスビード系外に逸失するときの FeK $\alpha$  線強度の変化を計算により求めた。前報<sup>6)</sup> と重複するが概略は次のとおりである。鉄鉱石としてオキシ水酸化鉄を考慮する。その成分である含水酸化第二鉄が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と水との化合物であるので、酸化鉄として、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を考え、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  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を  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3$  系とする。FeOOH の結合水が逸失したときの T. Fe の定量について考える。FeK $\alpha$  線の相対強度 0.7086 で  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3$  系試料の検量線により、T. Fe 量を定量するときは、Fe 量が 62.85% になるのに対し、Fe-O 系試料の検量線によると 63.36% となり、0.51% 高く定量される。

### 3.3 定量補正

#### 3.3.1 補正係数の算出

補正法としては、定量元素も補正項に入れる方法 (補正係数,  $\alpha_{ij}$ )<sup>31)~33)</sup> もあるが、本報告では従来より、本

Table 3. Correction factors  $A_j$  and  $d_j$  for  $(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3)$  and  $(\text{Fe-O}\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3)$  systems.

Analytical calibration curve	Standard calibration curve	$A_j$	$d_j$
$(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3)$	Fe-O	-0.061	-0.079
$(\text{Fe-O}\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3)$	Fe-O	0.058	0.078

Note:  $I_{cor} = I_{obs} (1 + \sum A_j \cdot W_j)$ ,  $W_{cor} = W_{obs} (1 + \sum d_j \cdot W_j)$

邦にて行われている方法<sup>34)35)</sup>によつた。補正係数の算出は、蛍光X線強度補正<sup>36)</sup>および蛍光X線分析値補正<sup>34)</sup>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。蛍光X線強度補正係数  $A_j$  および蛍光X線分析値補正係数  $d_j$  を求めた結果を Table 3 に示す。補正係数の算出にあつたつては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3$  系に対しては、ガラスビード調製前の鉄鉱石試料に対し、逸失した結合水の量を不純物量  $W_j$  として扱い、Fe-O $\rightarrow$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系に対しては、増加した酸素量を  $W_j$  とした。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O $\rightarrow$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系試料の検量線では  $A_j$  の値は -0.062,  $d_j$  の値は -0.079, Fe-O $\rightarrow$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系試料の検量線では  $A_j$  の値は 0.059,  $d_j$  の値は 0.078 となる。

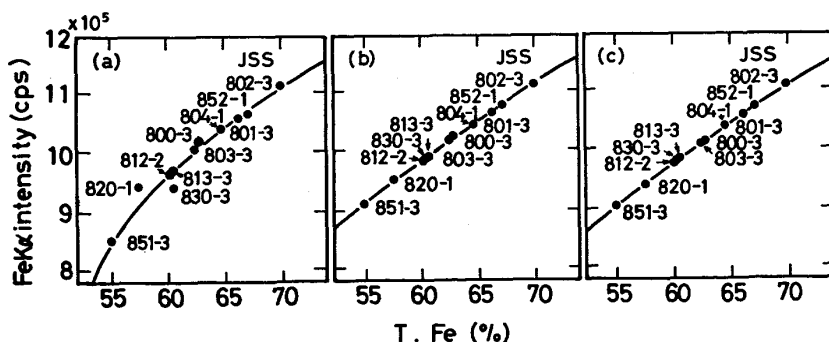
この値について考察すると、結合水の逸失は H<sub>2</sub>O に対応するX線の吸収がなくなることであり、酸素量の増加は、酸素によるX線の吸収が加わることである。この時、H<sub>2</sub>O、一分子に対応するX線の吸収量と O、一原子に対応する吸収量は、ほぼ等しいため、それぞれの補正係数の値の絶対値は、ほとんど一致し、逸失と増加の違いでマイナスとプラスの差になつている。すなわち、結合水の逸失量  $W_{cw}$  と酸素の増加量  $W_o$  の補正で  $W_{cw}$  を負で表し、補正係数に  $|A_{cw}|$  と  $|A_o|$  の算術平均値を採用すると  $A_{cw} \cdot W_{cw} + A_o \cdot W_o = 0.060 (W_o - W_{cw})$  となる。ガラスビード(鉄鉱石試料)重量の増減が酸素の増加と結合水の逸失のみであるとすると鉄鉱石試料の重量変動量を  $W_o - W_{cw}$  として表すことにより補正量を重量変動量から算出できることになる。酸素の増加量よ

り結合水の逸失量が多い場合は、当然、 $W_o - W_{cw}$  はマイナスになる。分析値補正 ( $d_j$  補正) の場合も同様な扱いができる。

### 3.3.2 定量実験

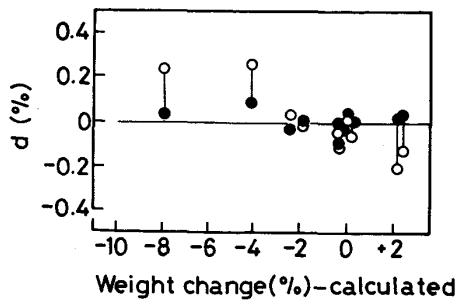
#### (1) 補正実験

上述の補正方法を用いて鉄鉱石試料の場合の T. Fe の定量における補正の効果を日本鉄鋼標準試料鉄鉱石シリーズ<sup>2)</sup>, JSS 800-3, 801-3, 802-3, 803-3, 804-1, 812-2, 813-3, 820-1, 830-3, 851-3 および 852-1 の試料を用いて確認した。この補正計算においては、不純物に対する補正計算も行つたが、そのときの補正係数には前報のもの<sup>5)</sup>を用いた。この実験においては、鉄鉱石試料は 105°C $\times$ 2 h で予備乾燥したものを、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> は予備乾燥をしない as received のものを用いた。ガラスビードの調製は、95%Pt-5%Au るつば(融解鑄込兼用)、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 6 g, 鉄鉱石試料 0.6 g, 融解電気炉 1000°C $\times$ 15 min の条件で行つた。蛍光X線分析装置には分析精度が向上した最新のパルスカウント方式の島津 VXQ-150<sup>37)</sup> を用い、Rh ターゲット、励起電圧 40 kVp, 電流 70 mA, 測定時間 100 s の条件で測定した。ガラスビードは各試料について2個作製し、それぞれ2回のX線強度測定を行い、計4測定値の算術平均値を以下の定量演算に用いた。補正効果を確認するため、(i) 補正をしない分析値 (ii) MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P, CaO, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および MnO の共存元素補正を行つた分析値 (iii) 酸素の増量、結合水の逸失について、ガラスビード作製前後の重量変動量を用い、その値と (ii) 項の不純物について補正を行つた分析値の3通りについて比較した。補正には演算が容易であることから蛍光X線強度補正法を用いた。また、補正計算の不純物の  $W_j$  には標準値を用いた。(i) (ii) (iii) 項について FeK $\alpha$  線強度と T. Fe 量との関係を Fig. 6 に示す。次に、FeK $\alpha$  線強度と T. Fe 量との関係を整理し、その回帰式から各試料の T. Fe を定量した。(ii) (iii) 項について、 $d$ (蛍光X線分析値と標準値の差) と鉄鉱石試料の標準値



(a) Uncorrected  
(b) Corrected for impurities only  
(c) Corrected for impurities and weight change of glass bead  
Solid curves: regression lines

Fig. 6. Relationships between FeK $\alpha$  intensity and T. Fe content.



$d = (\text{analytical value}) - (\text{standard value})$   
 ● Corrected for impurities and weight change of glass bead  
 ○ Corrected for impurities only

Fig. 7. Analytical result of T.Fe content.

Table 4. Accuracy for T.Fe analysis ( $\sigma_d$ , %).

Uncorrected	Corrected for impurities	Corrected for impurities and weight change
0.85	0.16	0.056

から  $(0.1113 \times \text{FeO} - \text{CW})\%$  の式で計算される鉄鉱石試料の理論的質量変動量との関係を Fig. 7 に示す。不純物だけの補正を行つたものに比較し、質量変動の補正も行つたものでは全般に  $|d|$  は小さい。また、不純物だけの補正を行つたときの分析値においては結合水量の多い質量変動量がマイナス側に大きい試料ではプラス側に、Fe(II) の多い試料ではマイナス側にそれぞれ大きく、標準値と差をもつており、この結果は Fig. 6 の理論計算結果と一致する。分析値の正確さ<sup>38)</sup>

$$\sigma_d = \sqrt{\sum d^2 / (n-1)}$$

( $d = \text{蛍光X線分析値} - \text{標準値}$ ,  $n = \text{試料数}$ ) を算出した結果を未補正のものも含め、Table 4 に示す。酸素量の変化と結合水の逸失の補正(質量変動量を用いた補正)が定量補正に効果を有することがわかる。

(2)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の質量変動

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  は吸湿性及び高温で揮散しやすい性質を持ち、これらの現象が蛍光X線強度に影響を及ぼす。この点について考察した。

上述の補正に用いた質量変動の測定値(2個作製したガラスビードの算術平均値)

$$\frac{\text{ガラスビードの融解後の重量} - \text{ガラスビードの融解前の重量}}{\text{鉄鉱石試料の重量}} \times 100\%$$

を鉄鉱石試料の標準値から計算される値  $(0.1113 \times \text{FeO} - \text{CW})\%$  と比較し Fig. 8 に示す。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の重量減少のため、測定値には標準値から予想される変動量に比べて、大きな重量減少が生じている。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  のみのブランク試料の融解前後の質量変動量は、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  6.0 g に

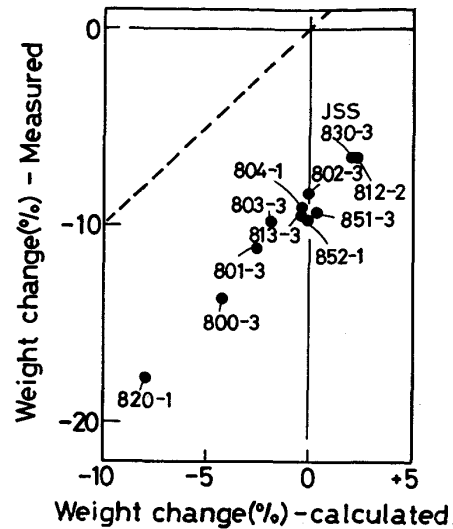


Fig. 8. Results of weight change measurements of glass bead against weight of iron ore sample before fusing.

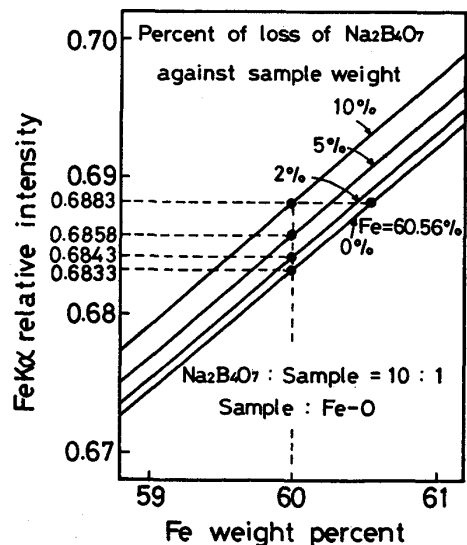


Fig. 9. Theoretical intensity of fluorescent X-ray  $\text{FeK}\alpha$  of Fe-O binary sample when a part of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  escapes from glass bead.

対し 0.0560 g の減量であり  $-0.933\%$  の変動であった。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  : 試料 = 10 : 1 の融解比では、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  のみの質量変動量が  $-0.933\%$  であると、この 10 倍の  $-9.33\%$  が変動量として加わる。上述の質量変動の補正計算では鉄鉱石試料の質量変動以外に  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の質量変動も加わつた量が質量変動量として補正計算に用いられている。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の減量  $W_j$  ( $j = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) が  $\text{FeK}\alpha$  線強度に及ぼす影響を Fe-O 二元系試料について Fig. 9 のとおり計算し、その補正係数を求めると、 $A_j = -0.073$ ,  $d_j = -0.092$  となる。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の減量の補正係数  $A_j$  の絶対値 0.073 は補正係数に用いた 0.060 の値とほぼ等しく、また、上述の補正計算で補正効果が

現れていることから、近似的に  $A_j=0.060$  の値で  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の減量の補正も可能であると考えられる。

次に、ガラスビード調製条件設定の指針として以下の実験を行った。内容は (i) 赤外線吸収分析による  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  中の水分の確認 (ii) 熱分析による加熱時の重量変動挙動の調査である。

(i) 赤外線吸収分析 実験に用いた as received の  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  に含まれる水分についてのスペクトルを DIGILAB 社製 FTS-20E 型フーリエ変換赤外分光分析装置を用い、臭化カリウム錠剤法により調べた。錠剤の成型は試料 5 mg と臭化カリウム 500 mg を混合して行った。この結果を Fig. 10 に示す。対称伸縮振動 ( $\nu_1$ ) と逆対称伸縮振動 ( $\nu_3$ ) の水の赤外吸収が  $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  付近に、変角振動 ( $\nu_2$ ) のものが  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近に、それぞれバンドとなつて現れている<sup>39)</sup>。

(ii) 熱分析  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の加熱時の熱的挙動をセイ

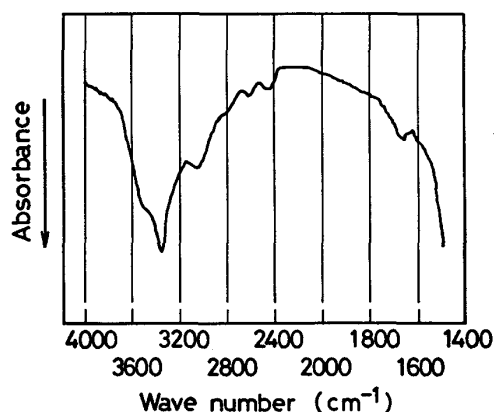


Fig. 10. Infrared absorption spectra of  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

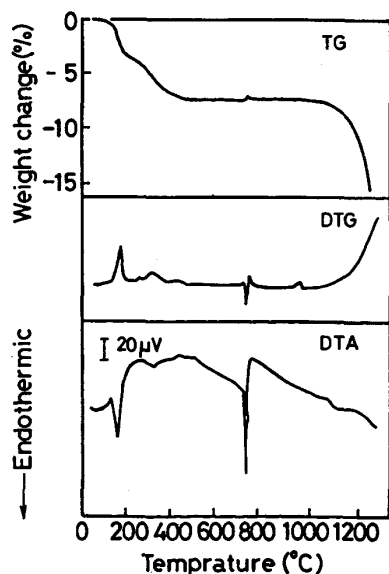


Fig. 11. TG-DTG-DTA curves of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

コー電子工業製 SSC-580 TG/DTA 30 熱分析装置で調べた。試料重量 50.2 mg, 昇温速度  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空気  $100\text{ ml}/\text{min}$  気流中の条件で行った。その結果を Fig. 11 に示す。TG 曲線および DTA 曲線から  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  が含有している水分は  $500^\circ\text{C}$  程度までの昇温で除去されている。このときの蒸発は  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の結合の強さの差により 3 段階に別れて起こっており、熱分析実験に用いた試料が吸湿していたトータルの水分量は 7.3% であつた。また、 $1000^\circ\text{C}$  以上の温度では  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の揮散が著しくなる。

(i)(ii)の結果から  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  は  $500\sim 700^\circ\text{C}$  で予備乾燥したものをを用い、融解加熱温度を  $1000^\circ\text{C}$  とすれば、ガラスビード試料の重量変化は結合水あるいは酸化反応による重量変化により近似するものと推定される。

#### 4. 結 言

ガラスビード法による鉄鉱石中の鉄分の蛍光X線分析における結合水の逸失および Fe(II) の酸化による酸素の増量の影響について次の結果が得られた。

(1) 結合水あるいは Fe(II) を含有する試料ではガラスビード調製における加熱融解時に、結合水が逸失し、Fe(II) が Fe(III) に変化することを実験により確認した。

(2) (1)の現象は  $\text{FeK}\alpha$  線強度 (鉄分の定量値) に影響をおよぼす。すなわち、結合水を含む試料では、結合水の逸失により  $\text{FeK}\alpha$  線強度が強くなり、Fe(II) を含む試料では酸素量の増加により  $\text{FeK}\alpha$  線強度は低下する。Fe-O 二元系試料の検量線を用いると、T. Fe は結合水を含む試料では標準値より高く、Fe(II) を含む試料では低く定量される。

(3) 結合水の逸失および酸素の増量についての補正係数を Fe-O 二元系試料のものを基準検量線として求めた。結合水の逸失と酸素の増量の補正量は近似的にガラスビード作製時の重量変動量から求まることを理論的に示した。

(4) JSS 標準試料を用いた定量実験において T. Fe 定量の正確さは、不純物のみを補正したときは 0.16%, 不純物と重量変動量を補正したときは 0.056% であつた。ガラスビード作製前後の重量変動量を補正に用いることが結合水の逸失および酸素の増量の補正に有効であることを示した。

最後に、本研究の完成にあたり有意義な御指導をいただいた大阪大学基礎工学部教授藤田英一博士、実験面で多大の御援助をうけた住友金属工業(株)和歌山製鉄所山路守氏、鋼管製造所老田昭夫氏に感謝いたします。

## 文 献

- 1) R. JENKINS, R. W. GOULD, and D. GEDCKE: Quantitative X-ray Spectrometry (1981), p. 363 [Marcel Dekker, New York and Basel]
- 2) 日本鉄鋼業における分析技術 (日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会編) (1982)
- 3) 日本工業規格 JIS M8205 (1983)
- 4) W. K. de JONGH: X-ray Spectrometry, 8 (1979), p. 52
- 5) 藤野允克, 松本義朗, 落合 崇, 山路 守, 谷博: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2077
- 6) 藤野允克, 松本義朗, 落合 崇, 山路 守, 谷博: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2086
- 7) 安部忠廣: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1052
- 8) W. K. de JONGH: Norelco Reporter, 23 (1976) 2, p. 32
- 9) 安部忠廣, 安井規子, E. A. OZAKI: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1040
- 10) R. TERTIAN and F. CLAISSE: Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis (1982), p. 196 [Heyden London]
- 11) 大田陸夫, 曾我直弘: 窯業協会誌, 90 (1982), p. 531
- 12) 呉 基東, 森川日出貴, 奥野正幸, 丸茂文幸: 窯業協会誌, 90 (1982), p. 175
- 13) 鉄鋼便覧第3版第II巻製鉄・製鋼 (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 3 [丸善]
- 14) L. HIMMEL, R. F. MEHL, and C. E. BIRCHENALL: J. Metals, 5 (1953), p. 827
- 15) J. K. STANLEY, J. von HOENE, R. T. HUNTOON: Trans. ASM, 43 (1951), p. 426
- 16) W. FEITKNECHT: Pure Appl. Chem., 9 (1964), p. 423
- 17) A. L. MACKAY: Reactivity of Solids, ed. by J. H. DEBOER (1961), p. 571 [Elsevier]
- 18) ASTM X-ray Powder Data, 29-1179 (1979)
- 19) ASTM X-ray Powder Data, 22-1356 (1972)
- 20) ASTM X-ray Powder Data, 24-72 (1974)
- 21) ASTM X-ray Powder Data, 19-629 (1969)
- 22) ASTM X-ray Powder Data, 29-713 (1979)
- 23) S. K. BANERJEE, W. O'REILLY, and C. E. JOINSON: J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 1289
- 24) R. BAUMINGER, S. G. COHEN, A. MARINOV, S. OFER, and E. SEGAL: Physical Review, 122 (1961), p. 1447
- 25) A. ITO, K. ONO, and Y. ISHIKAWA: J. Phys. Soc. Japan, 18 (1963), p. 1465
- 26) O. C. KINSTER, and A. W. SUNYAR: Phys. Rev. Letters, 4 (1960), p. 412
- 27) M. J. TRICKER, J. M. THOMAS, M. H. OMAR, A. OSMAN, and A. BISHAY: J. Material Science, 9 (1974), p. 1115
- 28) S. S. SEKHON, and R. KAMAL: J. Appl. Phys., 49 (1978), p. 3444
- 29) L. H. BOWEN: Mössbauer Effect Reference and Data Journal, 2 (1979), p. 77
- 30) R. R. BUKREY, P. F. KENEALY, G. B. BEARD, and H. O. HOOPER: J. Appl. Phys., 40 (1969), p. 4289
- 31) G. R. LACHANCE and R. J. TRAILL: Can. Spectros., 11 (1966), p. 63
- 32) R. JENKINS: Advances in X-ray Analysis, 19 (1976), p. 1
- 33) P. FRIGIERI, F. ROSSI, and R. TRUCCO: Spectrochimica Acta, 35B (1980), p. 351
- 34) 鉄鋼の工業けい光X線分析法 (日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会けい光X線分析分科会編) (1973)
- 35) A. KUCZUMOW: X-ray Spectrometry, 13 (1984), p. 16
- 36) T. SHIRAIWA and N. FUJINO: Advances in X-ray Analysis, 11 (1968), p. 63
- 37) 福田治郎, 中谷武彦: 島津評論, 38 (1981), p. 35
- 38) M. THOMPSON: Analyst, 107 (1980), p. 1169
- 39) F. A. MILLER and C. H. WILKINS: Anal. Chem., 24 (1952), p. 1253