

が算出された。

このようにして2年間、9回にわたる分科会によつて鉄及び鋼に関する C, Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Mo, Cu, W, V, Co, Ti, Al, As, Sn, B, N, Pb, Mg, Nb·Ta 及び Zr の22元素の各定量方法ならびに通則の JIS 改訂原案が作成された。これらの改訂原案は、JIS G-1211~G1232-1969 及び JIS G1201-1969 として生かされた。

また、同時に Sb, Bi, Se, Te 及び Zn の5元素について鉄鋼分析部会法が作成された。これは、これらの元素を規定した鋼材規格が制定されていないので差しあたり部会法とされたものである。

この分科会は JIS 改訂原案作成委員会の役目をはたし上記の通り23規格の原案作成作業を完了したが、検討元素数に比べて検討期間と各社の共同実験能力に制限があり、なお検討すべき余地が多々残された。このため、この鉄鋼化学分析分科会が昭和43年5月に解散されるとほぼ同時に、あらためて化学分析分科会を設置し長期的討議のもとに時間をかけて検討を続けることになつ

た。(化学分析分科会については別項参照)

#### 4. 結 言

以上、部会及び過去に活躍した分科会、小委員会の活動状況と成果について紹介した。また現在活動中の分科会の成果については別項の通りである。いままでに機器分析装置の導入・改良、分析方法通則の整備、化学分析方法の改善と新法の開発、直読式発光分光分析方法、蛍光X線分析方法及び原子吸光分析方法の確立と JIS 化、非金属介在物分析方法の確立、分析許容差の決定等多くの成果を挙げ鉄鋼業の今日の発展に寄与してきた。しかし、分析技術は日々新たにさるべきものであり国際社会に対応できる為にも、今後とも長期的な視野に立つて新しい課題に取り組み、部会活動を積極的に推進するとともにその成果の活用を図ってきたい。

最後に、鉄鋼分析部会の発足当時から当部会の発展のために尽力下され、既に故人となられた前川静弥、岡崎和の両氏に謹んで哀悼の意を表します。

UDC 543.422

## 化 学 分 析 分 科 会

(Report of the Chemical Analysis Subcommittee)

主 査 新 見 敬 古\*

### 1. 緒 言

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会は、現場における分析上の諸問題点の迅速な解決を計ることを目的として、昭和41年5月26日池上卓穂委員長(八幡製鉄)のもとに発足した。この委員会は昭和43年5月13日の第9回委員会をもつて一応終了した。この分科会の資料の番号は化分 No. と呼称された。これを第1次と考えるならば、その後、第2次として組織替えのうえ、昭和43年8月27日に神森大彦氏(新日本製鉄)を分科会主査として第1回会議が開催された。この分科会の資料の番号は CA No. と呼称された。その後第4回会議で前神森大彦主査から新見敬古主査(住友金属)に受継がれて現在に至っている。それ以降、当分科会は順調に発展し、昭和49年2月26日までに32回の会議が開催された。その間、報告討議された資料数は1000部にもおよんでいる。これらの内容は鉄鋼業における鉄鋼分析、鉄鉱石分析および鉄鋼原材料品の化学分

析方法における問題点の解決ならびに新分析方法の確立に関して長期計画を立て、それに基づいてこの共同研究が取り上げられている。その成果の一部は鉄鉱石の分析方法通則 JISM 8202-1971、鉄鉱石の原子吸光分析方法 JIS M8204-1971、鉄鉱石中の酸化ナトリウムおよび酸化カリウム、コバルト、化合物、全鉄、酸化第一鉄、二酸化けい素、マンガン、りん、いおう、銅、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ニッケル、クロム、バナジウム、ひ素、すず、亜鉛、鉛およびビスマスの定量方法 JISM 8209~8230-1971、つぎに鉄鋼化学分析としては鋼中のセレン定量方法 JISG 1233-1973 の他に、現在鉄鋼 JIS 化学分析方法全般について改訂のための共同研究が進められている。さらに新しい分析方法として、鉄および鋼の原子吸光分析方法 JIS G 1205-1974 が採用され規格分析方法となつてい

\* 住友金属工業(株)中央技術研究所

る。鉄鋼の JIS 化学分析方法についても現行法と ISO 分析法（国際標準化機構）との比較、問題点の把握および新分析方法の採択を行ない、国際的な視野のもとで技術的向上が計られている。さらに、最新の機器分析装置の導入に関しても、その問題点と早期改良を目標に審議が進められている。このほか ISO 委員会および標準試料委員会関係の情報も逐一報告され、問題点については遅滞なく審議検討を加え、その成果はそれぞれの委員会に還元させてきている。以下に当分科会の活動状況と研究成果について鉄鋼化学分析、鉄鉱石化学分析、原子吸光分析およびその他の分析に分類して詳述する。

## 2. 活動と研究成果

### 2.1 鉄鋼化学分析関係

(1) 炭素 現行 JIS G1211 法および最新の機器分析法では感度不足ならびに標準試料の欠除などにより、鉄鋼中 0.005% 以下の極微量 C を精度良く定量することは非常に困難なため、高感度でしかも化学量論的に反応の進む非水溶媒滴定法について検討を行なった。その結果 0.005% 以下の極微量に対して有効な方法であることが認められたので、さらに詳細な項目について検討を続けている。一方、現場の迅速分析用として赤外吸収法による C, S 同時定量装置も急速に普及してきているので、より一層の有効利用を計るため装置の特徴、問題点の確認などについても調査検討を進めている。

(2) けい素 JIS G1212 の過塩素酸脱水法による重量法で、Si の含有率が高いとき汚液からの回収を省くと低値を与えることが認められたが、この操作は作業性が非常に悪いので、現行法の備考法として必要に応じて汚液からの回収操作を行なうことにし、JIS 法改訂時に追加する予定にしている。吸光光度法については、Si の含有率 0.1% 以下を定量目標にした JIS 法備考 2 の改良法と ISO/TC 17, 1025E 法との比較検討結果では、改良法の方が作業能率、0.002% 付近の微量域での正確度など総合的に若干優れていることがわかった。なお、ふつ化水素酸を用いない ISO 分析法も、先の JIS 法備考 2 の改良法と合わせて検討されている。また、0.01% 以下の極微量 Si の定量についても 5cm セルを用いた新しい方法も検討されている。

(3) マンガン 現行 JIS G 1213 の容量法は高 Mn 鋼に対する配慮が欠けているので、他の容量法とも合わせて詳細な比較検討を行なった結果、JIS 法は高 Mn 標準試料で力価を決めない限り十分な精度が得られないことがわかった。種々の方法を総合的に判断した場合、過硫酸アンモニウム酸化-しゅう酸ナトリウム・過マンガ

ン酸カリウム滴定による逆滴定法が高 Mn 鋼に対し精度良く定量できることが認められたので、共同実験を行なった結果、煮沸時間、終点の確認、滴定時の液温などまだ煮詰めなければならない問題点が残されていることが認められ、これらの問題点を解決するためさらに検討を続けている。なお、本法については JIS 法の改訂に採用する予定にしている。吸光光度法については適用範囲の拡大を目的とした JIS の改良法を作成し、種々検討のうち共同実験を行なった結果、高 Mn 鋼に対しても精度良く定量できることが確認され特に問題もなかったがより充実した方法に改良するため、実際試料によるデータの蓄積、尿素と硝酸銀添加による酸化促進の効果と Cr の酸化の問題について検討を進めている。

(4) りん 現行 JIS G1214 の吸光光度法は As の妨害が著しいため改良法を作成し共同実験を行なったがまだ十分には解決できなかったため、引き続き As の影響除去法について検討を進めている。ISO/TC 17, N 1026 法は Fe 量および他の共存元素の影響が少ないなど利点は認められたが、感度が低く 0.01% 以下の微量 P の定量が困難で、しかも作業性が劣る点も確認されたため、今後の予定としては ISO 委員会の結果を吸収しつつ平行して検討を進めていくことになっている。

(5) いおう 現行 JIS G 1215 の硫酸バリウム重量法については、以前から精度の点に問題があるとされていたので、問題点を具体的に抽出するため共同実験を行なった結果、銑鉄、炭素鋼および低合金鋼では比較的良い結果が得られたが、S 含有率が 0.01% 以下の試料およびステンレス鋼において精度の劣ることが認められた。一方、微量 S の回収率を高めるには沈殿凝集剤としてセパランを添加すれば効果のあることも確認されてきたため、所間精度の向上を目標に JIS G 1215 の備考 3 および 4 と合わせて検討を進めている。ステンレス鋼の場合は微量 S の検討項目以外に Cr の影響除去についても考慮しなければならないので、現在 S の回収率向上に関する検討を進めている。なおその際、ISO/TC 17, N230 E 法についての ISO 委員会の検討経過をも参考にしながら改善していくことにしている。

高周波燃焼法による中和滴定法およびよう素滴定法については、抵抗炉燃焼方式に比べ回収率が高く正確度も良好とされているが、共存元素の影響など具体的なデータの裏付けが不十分であったため、当分科会で系統立てて検討を行なった結果、るつぽに多孔質のサルファーキャップを使用し、620~630°C に加熱した高温ダストキャッチャーを採用することにより、ほとんどの共存元素の影響は緩和され、炭素量の補正のみで正確度が著しく

向上することが認められた。一方、助燃剤に金属 Sn およびふつ化カルシウムを用いることにより、鋼種に関係なく力価を統一できることも確認されたので、さらに共同実験によつて共存元素の影響、助燃剤の材質、量などを検討し、回収率の向上改善を計つていく予定にしている。また、高周波燃焼装置による発振特性の差が共存元素、回収率にも影響すると推定されているので、機器操作の標準化の形式についても調査中である。

抵抗炉燃焼法による中和滴定法およびほう酸ナトリウム滴定法については、共存元素の影響が複雑に絡み、検討結果もまぢまぢに報告されているうえ、従来の Cu, Sn などの助燃剤には疑問があり、五酸化バナジウムにより良好な結果が得られるとの報告もみられるので、さらに詳細な点について検討を進めている。

電量測定法については、共同実験を行なつた結果、S 含有率が 0.04% 以下の炭素鋼および低合金鋼では現行 JIS 法よりも所間精度は良好であり、JIS 法に採用しても問題のないことは確認できたが、S 含有率 0.04% 以上の高含有鋼、ステンレス鋼および銑鉄については、なお検討を要する点が残されている。

その他、機器分析法として C の項で述べた赤外吸収法による C, S 同時定量装置も感度および能率の点で電量法とほとんど差はなく、むしろ Se の影響がないなど有利な点も認められるので、今後さらに詳細な検討を行なうことにしている。以上説明してきたように、S については検討項目が多く残されてきているが、JIS 法の改訂に精力的に取り組むべく独立に S 小委員会を設けて検討を進めていくことになつた。

(6) ニッケル 現行 JIS G 1216 のジメチルグリオキシム分離容量法では Cu の影響、吸光光度法では Cu, Mn および Co の影響が認められている。前者においては金属 Cu または硫化銅として沈殿分離する方法とアスコルビン酸添加法とについて検討を行なつてきた結果、アスコルビン酸隠蔽法が作業性の点で優れているので、JIS 法改訂時に採用することを目標に共同実験を行なう予定になつている。後者の Cu の影響については、EDTA を粉末のまま添加して Cu を隠蔽する方法が優れていることがわかつたので、JIS 法改訂時に採用することを目標に共同実験を行なう予定になつている。Mn と Co の影響については今のところ良好な方法が見つかつていないので、まだ調査段階である。ISO 法の各方法は ISO 委員会においても現在討議検討中であり、種々問題点も提議されているので、進捗状況を確かめながら順次検討していく予定である。

(7) クロム JIS 法および ISO/TC 17, 323 F の

滴定法については、Co, Ni, V など着色イオンは終点の判定を不明瞭にするので、これらの対策について検討を行なつている。Co については Ni 溶液、Ni に対しては Co 溶液を添加する補色法で解決できることがわかつた。V の影響については現在検討中である。JIS G 1217 の吸光光度法の適用範囲の拡大を計るため検討を行なつてきた結果、2% まで適用可能であることが認められたので、今後、ISO/TC 17, 1300 E/F のよい点も積極的に取り入れていき、早急に改良法を作成し JIS 法改訂に採用することを目標に共同実験を行なうことになつている。

(8) モリブデン JIS G 1218 の直接吸光光度法における過塩素酸単味での呈色条件、Nb と W の影響除去方法、高 Cr 鋼分析における Cr の除去方法および 0.03% 以下の微量域用の抽出法について検討を行なつた結果、過塩素酸単味での呈色条件、Cr の除去方法および抽出法については問題点を解決することができ、共同実験の結果も良好であつたので、方法を整理して JIS 法改訂に採用する予定になつている。Nb と W の影響についてはかなりの成果を得てきているが、もう少し検討を続けてより完全なものとしてから共同実験が予定されている。

(9) 銅 現行 JIS G 1219 の BCOD 吸光光度法は Ni, Co など有色イオンの影響など、誤差要因が多いため評判があまりよくない。したがつて、JIS 法改訂には新分析方法に変更することを目標に、ネオクプロイン抽出吸光光度法、バソクプロイン抽出吸光光度法および 2, 2'-ピキノリン直接吸光光度法などについて検討を行なつてきた。その結果、第 1 の方法は操作が比較的簡単でしかも共存元素の影響がほとんど存在しないため、検量線の一本化が可能であるところに特長があり、第 2 の方法は特殊鋼分析に有効であり、そして第 3 方法は感度が若干劣るが、操作が簡単でしかも共存元素の影響も少ないところに特長のあることがわかつたため、現在方法をしぼるべくさらに詳細な項目について検討を進めている。

(10) タングステン 現行 JIS G 1220 の方法は操作が煩雑で、しかも微量域での回収率が不明確であるなど問題点が見受けられたので、微量 W の回収率の向上を計り、さらに Mo あるいは V が共存しても定量を可能にするため、Nb による共沈分離操作を含むチオシアン酸アンモニウム吸光光度法と、分析操作の非常に簡単な TPAC 抽出吸光光度法の 2 方法について重点的に検討を行なつてきた。その結果、JIS 法の改訂に採用するという初期の目標に対しほぼ満足すべき成果を得てきて

いるが、チオシアン酸アンモニウム吸光光度法に関しては方法の一本化についての条件検討、TPAC 抽出吸光光度法においては Nb, Ta, Mo, V, Ti および Fe などの影響についての再検討を行なっており、近々、共同実験の実施が予定されている。

(11) バナジウム 現行 JIS G 1221 の容量法における W および Ta の隠蔽法について検討を行なった結果、ふつ化アンモニウムを添加すれば十分効果の得られることが確認できた。一方、N-BPHA 抽出吸光光度法における Cr の影響については、過塩素酸白煙処理時塩化ナトリウムを添加して塩化クロミルとして除去すれば、V の損失が起こらないことがわかった。また、本法に MIBK 除鉄操作を加えて、0.003%以下の極微量 V を精度良く定量する方法も確立した。さらに操作の簡単な ISO/TC 17, EURONORM 101 法である 3, 3'-ジメチルナフチジン直接吸光光度法について検討を行ない、問題点のほとんどを解決してきたが、吸光度の時間変化、発色機序などについてはまだ十分な結論を得ていないので、現在検討中である。

(12) コバルト 現行 JIS G 1222 の  $\beta$ -ニトロソ- $\alpha$ -ナフトール抽出吸光光度法は微量 Co 定量用であるが、操作が煩雑でしかも有色イオンの影響が認められるので、これに代る方法として、ニトロソ R 塩錯体を TOA-クロロホルム溶液で抽出し、定量する方法について検討を行なった結果、本法は 0.001%までの定量が可能であると同時に、共存元素の影響がほとんどないため、高合金鋼まで適用可能であることもわかった。一方、現行のニトロソ R 塩直接吸光光度法については Fe 量の影響が認められ、高合金鋼までを一本の検量線で定量することができなかつたが、Fe の一定量を添加しりん酸でブランク値を抑制することにより、検量線の本一本化を可能にした。それと同時に Fe, Ni および Cr の三者間の相互の影響についても検討し、現行法よりも操作の簡単な方法が作成できた。現在 JIS 法改訂に両方法とも採用する目標で、さらに細部について検討を進めている。

(13) チタン 現行 JIS G 1223 に示されている標準 Ti 溶液の調製方法では加水分解を起す恐れがあるので、JIS 法改訂には塩酸 (1+1) で希釈する方法に改めることにした。ジアンチピリルメタン吸光光度法については、低合金鋼はほとんど問題ないので、特殊鋼および高合金鋼への適用を主体に検討を行なってきた。すなわち、W の影響は酒石酸で隠蔽するのが最も効果があり、また王水分解では、C および Si の多い鋼種では分解が不十分となる恐れがあるので、塩酸と硫酸で分解し白煙処理ののち、硝酸で酸化すれば残さ処理が不要となるこ

とを見出した。また、加熱状態で発色させれば呈色時間が大幅に短縮できることも確認した。本法については現在 JIS 法改訂に採用すべく、実際試料への適用および共同実験の準備が進められている。

(14) ひ素 現行 JIS G 1225 のよう化ひ素抽出モリブデン青吸光光度法について、硝酸で分解が困難な高合金鋼への適用を計るため、王水分解法の検討を行なった結果十分適用できたので、JIS 法改訂に王水分解法を追加することになった。また、W の高い試料では、低値を示すことが検討の結果から明らかになったが、現時点では満足すべき解決法が得られていないので、今後とも調査検討を続けることになっている。

(15) すず 現行 JIS G 1226 の容量法は高合金鋼についての配慮が十分でないため、試料の分解方法から実際試料への適用につき改良法を作成すべく検討を進めており、JIS 法改訂にその成果を反映させる予定になっている。吸光光度法については適用鋼種の範囲を拡大するため、試料の分解方法について検討を行なった結果、王水+硫酸分解法を用い白煙が出はじめた時点で加熱をやめれば、王水残存の影響および高 Cr 鋼での難溶性硫酸塩の問題は解決できることがわかった。一方、Mo の含有率が 3%以上の高 Mo 鋼に対する配慮も十分でないので、ベンゼン相の洗浄方法などにつき検討を行なっている。以上吸光光度法における問題点についても、早急に解決を計ることになっている。

(16) 窒素 現行 JIS G 1228 法の作業能率の向上を計るため、試料を過塩素酸で分解する方法について検討を行なってきた。その結果、作業性は良好であるがブランク値が高く、しかも定量値も若干高値を示すことなど問題点も明らかになったので、さらに詳細な検討を加えバイアスの問題、過塩素酸、ろ紙および酸不溶性窒素の分解試薬などに起因するブランク値の低減についてほぼ満足すべき成果を得てきた。引き続き白煙処理時の窒素の揮散とその対策および実際試料への適用効果について検討中である。つぎに残さ処理を省略する方法として、硫りん酸白煙処理法について検討を行なった結果、本法は難溶性の窒化物 (TiN, ZrN, BN, NbN) も容易に分解され再現性も良好で、しかも本法はブランク値が低いので、硫酸の使用量を少なくすれば微量 N の定量にも適用できることがわかったが、一方、りん酸のブランク値の低減および微量 N 定量における蒸留段階での問題など、まだ解決しなければならない点も残されているので、適用鋼種の範囲および操作条件の改善などと合わせて検討を続けている。

乾式法として抵抗加熱融解・熱伝導度測定法とインパ

ルス加熱融解・熱伝導度測定法の2方法について調査検討を行なった結果、N含有率が30 ppm以上では検量線の直線性は非常に良好であるが、30 ppm以下では彎曲し、また検量線の勾配は標準窒素ガスと標準試料との間で若干差を生じることもわかった。現在、共存元素の影響確認とその対策、標準試料に頼らない絶対検量法の確立、鋳鉄、特殊鋼への適用、切削試料と塊状試料との比較など、装置の有効利用を計る方法について検討を進めている。以上、過塩素酸溶解法、硫りん酸溶解法および乾式法の3方法については、規格分析方法にするべく検討が進められている。

鋼中極微量N定量方法としてビスピラゾン吸光光度法について検討を行なった結果、吸光度の測定段階では特に問題はないが、試料の分解方法および蒸留分離の段階においてなお一層の検討を必要とするので、現在実験中である。

(17) 鉛 現行 JIS G 1229 法における微量域での精度向上と Ti の妨害除去を計る目的で、よう化物分離-MIBK 抽出-ジチゾン抽出吸光光度法について検討を行なった。その結果、本法によれば 0.0005% までの Pb を精度良く定量できることが確認できた。現行 JIS 法との兼合いについてはさらに検討を行ない、その結果をみた上で決めることになっている。

(18) マグネシウム 現行 JIS G 1230 法では滴定時に共存塩類が多く終点が判然としないため、過剰滴定となり高値を示すことは以前から問題になっていた。この点については、Mg を水酸化物として沈殿分離してから滴定すれば終点が明瞭となり、良好な結果の得られることが認められたが、希土類元素を含有する試料では若干高値を示すこともわかった。本法についてはさらに詳細な点について検討を進めている。

(19) ニオブ 現行 JIS G 1231 の Nb 定量方法に対し、迅速な方法として、スルホクロロフェノール S 抽出吸光光度法が学振に提案 (学振 19 委 9004, 9005) されたが、抽出溶媒、還元剤および共存元素の影響とその対策など、まだ十分には解決されていない点多かつたので検討を行なった。その結果、ほぼ満足すべき結論が得られたので、改良法を作成し共同実験を行なったが、Nb 含有率が 0.5% 以上で所間精度が悪く、しかも多くの問題点が指摘されたため、再度共存元素の対策と適用範囲の確認に重点をおき積極的に検討をやり直している。一方、作業性および Nb 含有率が 0.1% 以上に対しては、抽出吸光光度法よりもむしろスルホクロロフェノール S 直接吸光光度法の方が優れているという報告も提案されたので、なお詳細に検討を行なったのち、抽出吸光光度

法と合わせて共同実験を行ない、JIS 法の改訂にはその成果を取り入れる予定になっている。

(20) ジルコニウム 現行 JIS G 1232 法では、Nb を含む試料中の Zr は定量できないので、ふつ化物分離-XO 吸光光度法とアルセナゾ III 吸光光度法の2方法について検討を行ない、前者は現行 JIS 法の参考法として採用されている。後者について共同実験を行なった結果、所間精度が悪くしかも問題点もかなり多く指摘されたが、現時点では、良好な解決策が見当たらないので自発研究の形で検討を進めている。一方、極微量 Zr 定量方法としてクペロン分離-アルセナゾ III 吸光光度法について検討を行なった結果、0.003% 以下の定量に対して有効な方法であることがわかったので、さらに詳細な点について検討を進めている。

(21) アンチモン 現在、部会法としてローダミン B-イソプロピルエーテル抽出吸光光度法があるが、新しくブリリアントグリーン-トルエン抽出吸光光度法およびブリリアントグリーン-ベンゼン抽出吸光光度法について検討を行なった結果、両者とも二酸化けい素の析出による吸着および共存元素の影響調査など、まだ検討を要する点が残されているが、ローダミン B 法よりも良法であることが認められたので積極的に検討を進めている。

(22) ビスマス 現在、部会法としてよう化ビスマス-アミルアルコール抽出吸光光度法と DDTc-四塩化炭素抽出吸光光度法の2方法があるが、DDTC-四塩化炭素抽出吸光光度法における Fe 分離方法について検討を行なった結果、Fe 除去には酢酸ブチルよりも MIBK の方が塩酸濃度が低くてよいことが認められたので、さらに詳細な検討を行なうことになっている。

(23) セレン Se 添加ステンレス鋼の試料規格化に伴い、工業技術院より分析方法の JIS 化の要請を受けたので、3,3'-ジアミノベンジン抽出吸光光度法よりも操作の簡単な 2,3-ジアミノナフタリン抽出吸光光度法と燃焼電量法の2方法について種々検討を行ない共同実験を実施した結果、前者については、分析精度は他の元素の吸光光度法と比べて全く遜色なく良好であることが確認できたが、V の影響が認められ呈色液中 0.3 mg/20 ml 以上の共存は許されることがわかったので、その旨を明記して JIS G 1233-1973 法に制定された。後者については S の定量方法が確立されてからさらに検討を進める予定になっている。

## 2.2 鉄鉱石化学分析関係

(1) 化合水 精度良く定量できるカールフィッシャー容量法を JIS 本文法に採用することになり、従来の重量法は第2法とすることにした。電位差滴定法について

は装置の性能の点で備考法にすることになった。

(2) 全鉄 塩化第一すず還元重クロム酸カリウム滴定法における V, Cu および有機物の影響について検討し, Vはその許容量を 0.05% 以下に規定し, 0.05~0.5% の場合には, 還元時の塩酸濃度を調節し, その影響を防止する方法を備考法とし, 従来の備考法は適用範囲を 0.5% 以上に繰り上げ本文法別法として制定された。Cu については, 滴定時の液温を 10°C 以下とすれば 0.1% まで許容できることがわかりこのことを注に明記し, また, 有機物の影響を防止する方法としては酸化操作を本文法に入れることになった, ISO 委員会で検討された硫化水素還元重クロム酸カリウム滴定法については, 操作にやや難点があるが共存元素の影響を受けないので, 組成未知の試料および Cu を 0.1% 以上含む試料の分析方法として利点があるので, 新たに JIS 法として採用された。

公害物質を用いない定量方法として, Al, 三塩化チタン還元ニュートラルレッド指示薬による滴定法, アスコルビン酸還元・よう素酸カリウム滴定法および塩化第一すず還元・よう素酸カリウム滴定法などについて検討が進められている。

(3) 酸化第一鉄 重クロム酸カリウム滴定法が本文法になつてきているが, まだ良い方法が開発されていない。このほか参考法として臭素-メタノール溶解法から求める FeO, Fe<sub>3</sub>C を定量する方法がある。

(4) 二酸化けい素 重量法では, F を含む試料について ISO 法に規準を合わせ, ほう酸を添加する操作を備考として追加した。また, ISO/TC 102 委員会で検討が進められていたモリブデン青吸光光度法を, 15% 以下の試料に適用する方法として JIS 法に採用した。なお, ほう酸の添加量とその影響除去については検討事項として審議されている。

(5) マンガン 過硫酸アンモニウム酸化吸光光度法に代つて過よう素酸ナトリウム酸化吸光光度法を採用した。それに伴い過硫酸アンモニウム酸化-しゅう酸ナトリウム滴定法は適用範囲を 10~20% とし, 終点の見易い過マンガン酸カリウム逆滴定法に改められた。

(6) りん 従来の備考法の炭酸ナトリウム融解法が二酸化チタンを多量に含む試料に適用する方法として本文法に採用された。

(7) いおう 熱分解法は Cl 含有試料には適用できないことを注に明記した。N<sub>2</sub> 搬送熱分解法について検討を行なった結果, O<sub>2</sub> 搬送のときより収率が高く分析データも安定していることが確認できたので, さらに詳細な項目について検討を進めている。

(8) 銅 BCOD 吸光光度法が迅速な方法として広く採用されるようになった。そこで本法につき, 共同実験を行なった結果, DDTC 抽出吸光光度法に比べ精度, 作業性とも良好であることが確認できたので JIS 本文法として採用し, DDTC 抽出吸光光度法を削除した。同時に参考法として載せていたポーラログラフ法も削除された。

(9) 二酸化チタン 共同実験の結果から過酸化水素吸光光度法に比べ, ジアンチピリルメタン吸光光度法が精度, 作業性とも優れていることがわかつたので, 過酸化水素吸光光度法が削除され, ジアンチピリルメタン吸光光度法が JIS 法に採用された。なお, 酸分解困難な試料に対する方法として, 過酸化ナトリウム直接融解法が備考法として採用された。

(10) 酸化アルミニウム Cu-PAN-EDTA 滴定法は削除され, 終点の鮮明な XO-Zn 逆滴定法を採用した。妨害元素である Sn, V および Pb への対策として, DDTC-クロロホルム抽出法が備考法に規定された。また, オキシ法については水酸化ナトリウムによる Al 分離法の代わりに, クペロンで Fe, Ti, および V を抽出除去する方法が採用され, 一方, Al が多い場合はオキシ塩を強熱灰化し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として秤量する重量法が, ISO/TC 102 分析法に合わせて新しく採用された。

(11) 酸化カルシウム EDTA 間接容量法が削除され, 代わりに ISO/TC 102 委員会で検討されていたカルセイン・チモールフタレイン混合指示薬による EDTA 直接法が本文法として採用された。本法は終点が明瞭であり, 分析精度も良好である。

(12) 酸化マグネシウム MIBK 分離・Ca 分離 EDTA 滴定法が削除され, Fe を MIBK で抽出除去し, その他の元素はヘキサメチレンテトラミンおよび DDTC で分離除去後, EDTA 滴定法で MgO と CaO の含量を求めたのち, CaO 分を差し引いて定量する間接法が採用された。この方法は ISO 法として提案された方法で, 良好な精度で定量できることが確認された。

(13) ニッケル ジメチルグリオキシム吸光光度法において呈色後の錯体安定性に問題があつたため, アンモニア水の添加量を増加して pH を高くするように改良された。また, 操作を行ないやすくするため, 残さ処理前に過塩素酸白煙処理を行なうように改められた。

(14) クロム ジフェニルカルバジド吸光光度法については, (i) 普通試料に適用する方法, (ii) 酸分解困難な試料および銅含有率 1% 以上の試料に適用する方法, (iii) V 含有率 0.5% 以上で Cr 含有率の 10 倍以上の試料に適用する方法の 3 方法に分けた。なお, ジフ

フェニルカルバジドの溶媒にアセトンの使用もできるようにした。

(15) バナジウム 適用範囲の広いりんバナドタンゲステン酸抽出吸光光度法を JIS 法として採用するため、N-BPHA 法と合わせて共同実験を行なった結果、両方法とも精度上問題のないことがわかったので N-BPHA 法は現状とし、りんバナドタンゲステン酸抽出吸光光度法は適用範囲を 0.01%以上として新しく JIS 法に採用された。

(16) ひ素 塩化第一すず還元ひ素分離-モリブデン青吸光光度法が削除され、鉄鋼に見做つてよう化ベンゼン抽出-モリブデン青吸光光度法が採用されることになった。本法は共同実験結果によつても非常に精度のよいことが確認されている。なお、容量法は 0.1%以上に適用する方法として残されている。

(17) すず 水酸化ベリウム共沈分離-酸化ヘマトキシリン吸光光度法を削除し、鉄鋼に見做つてよう化すず抽出-フェニルフルオロン吸光光度法を採用するため実験を行なった結果、迅速性、精度とも優れていることが確認できたので JIS 法に採用された。なお、直流ポーログラフ法は削除された。

(18) 亜鉛 EDTA 滴定法および吸光光度法をダストに適用できるように、前処理方法が新しく備考に加えられた。

(19) 鉛 鉄鉱石中の Pb は微量なのでジチゾン抽出吸光光度法を残し、ポーログラフ法は削除された。

(20) ビスマス 残さ処理および二酸化マンガ共沈分離とを省略する方法として、硫酸およびりん酸の混酸で溶解する方法が JIS 備考法として採用された。

(21) コバルト Co 定量方法の JIS 法制定の要望があり、鉄鉱石中の Co は微量であるため鉄鋼に見做つてβ-ニトロソ-α-ナフトール抽出吸光光度法が新しく採用された。

(22) 酸化ナトリウムおよび酸化カリウム  $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  定量方法の JIS 法制定の要望があり、炎光光度法が新しく採用された。

### 2.3 原子吸光分析関係

(1) 鉄鋼分析方法の JIS 化 最近の原子吸光分析法の普及状況から考え、鉄鋼分析の JIS 化について当分科会で審議を行なった結果、鉄鋼 JIS 化学分析方法とは別の規格体系とし、今回は早急に制定することを目標にした。各方法については現在市販されている一般的な機器で、直接あるいは簡単な Fe 分離操作を加えるのみで定量できるものとし、Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Cu, V, Co, Ti, Al, Sn, Pb, Mg, Ca, Zn, Bi および Sb の 17 元

素を候補にあげて検討することになった。以上の考えに基づいて検討および共同実験を行なった結果、ほとんどの元素は直接法だけが採用されたが、Pb と Bi は含有量が少ないので MIBK 抽出による Fe 除去法も規定された。なお、検量線は原則として分析試料と同量の Fe を共存させて求めているが、Ni, Co, Zn, Bi および Sb などのように、Fe あるいは他の共存元素に基づくバックグラウンドの影響を大きく受ける場合には、分析試料と組成の近い標準混合溶液を用いて検量線を作成し定量することになった。各元素の定量範囲は原則として共同実験範囲としたので、今回制定した JIS 法“JIS G 1205-1973”に示した値は必ずしも機器の測定範囲と一致するものではなく、今後の検討によりさらにその拡大が可能である。

本文法に採用された試料の分解法は Si, Mn, Ni, Cr, Cu, Co, Ti および Al が塩酸-過酸化水素分解法、Mo, V, Pb, Mg および Zn が塩酸または王水で分解後過塩素酸による白煙処理法、Sn, Ca, Bi および Sb については王水分解法である。なお、Ti については酸に不溶性の Ti を含む試料も認められたので、残さ処理を入れた方法を本文法に採用した。つぎに共存元素の干渉に関しては、干渉防止剤を添加してこれらの影響を除去することにした。つまり Si, Mo, V および Ti の定量には Al, Ca と Mg の定量には Sr または La, Al の定量にはピロ硫酸カリウムを適宜添加してこれらの干渉の防止を計った。さらに Cr と Ca については空気-アセチレンフレームの使用も可能であるが、この場合、他元素の干渉が著しいため、干渉の少ない亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いることにした。Si と V については、標準混合溶液から求めた検量線と標準試料で作成したものとの間でバイアスを生じた。この傾向は実験所によつて大きく異なつたが、原因は装置および測定条件の相違が共存元素の干渉の程度にも影響を与えるものと考えられるので、この 2 元素については標準試料で検量線を作成する方法が本文法に採用された。連けい定量法に関しては多くの方法について審議を行なつてきたが、方法として満足のいくものに体系づけるまでには至らなかつたので、今回は個々の元素から他の元素へ連絡する方法を解説に記載するのみにとどめた。

(2) 鉄鉱石分析方法の JIS 化 鉄鉱石分析方法の JIS 改訂に当り、原子吸光分析法の導入について審議を行ない JIS 化することにした。方法について調査検討を行なった結果、適用可能な成分は Mn, Cu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO, Ni, Cr, Zn, Pb, Bi, Co,  $\text{TiO}_2$ , V,  $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  の 15 成分であり、また同一溶液から各成

分の含有率を求める連けい定量法が主であつたので、方法を試料の溶解操作と干渉抑制剤添加の有無に基づいて、つぎの3方法に整理されることになつた。すなわち第1の方法は、試料を王水分解後ピロ硫酸カリウムで残さ処理を行なつたのち、主液に合わせ水で一定量に希釈し、原子吸光光度計により Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni, Cr, Zn, Pb, Bi および Co を定量する。さらにこの溶液の一定量を分取し、Al, Ti などの干渉を抑制するために Sr を共存させたのち、原子吸光光度計により Mn, CaO, MgO を定量する方法である。第2の方法は、試料の分解操作は第1の方法と同じであるが、干渉抑制剤として Al を共存させてから一定量に希釈したのち、原子吸光光度計により TiO<sub>2</sub> および V を定量する方法である。第3の方法は、試料を塩酸およびふつ化水素酸で分解後、過塩素酸を加えて塩類を溶解し一定量に希釈したのち、原子吸光光度計により Na<sub>2</sub>O と K<sub>2</sub>O を定量する方法である。以上3方法について共同実験を行ない良好な結果が得られたので、JIS 法“JIS M 8204-1971”として制定された。

(3) 適用範囲の拡大 極微量元素を定量する場合、他元素の干渉が大きくなると同時に感度も不足してくるので、溶媒抽出-原子吸光分析法が有効な手段となつてくる。したがつて当分科会においても、溶媒抽出-原子吸光分析法に関する研究も積極的に進めている。たとえば、よう化物を MIBK で抽出する方法として、鉄鋼中の Sn, Pb および Ca の定量法について検討を行なつた結果、Sn は MIBK の単独抽出では経時変化が認められたが、TOPO+MIBK で抽出を行なえば錯体の安定化が計れることが認められた。また、Pb および Cd については抽出時にジフェニルグアニジンを添加することにより、抽出率を増大させることができることも確認した。よう化テトラ-n-ヘキシルアンモニウム-MIBK で抽出する方法として、鉄鋼中の Bi, Sb および Te の定量法について検討を行なつた結果、ppm オーダーの極微量が精度良く定量できることが確認できた。間接定量法としては、P および As をモリブデン酸とのヘテロポリ酸として有機溶媒で抽出後、Mo の吸光度を測定することにより鉄鋼中の ppm オーダーの P および As を定量する方法、さらに鉄鋼中の S を活性アルミナ分離後一定量の Ba を添加し BaSO<sub>4</sub> を生成させ、過剰の Ba の吸光度を測定することにより、0.001%までの微量 S を間接的に定量する方法について検討を行なつてきた。当分科会では上記方法の適用拡大ならびにその他の定量法についても積極的に検討を進めている。さらに、原子吸光分析装置の性能チェック、較正方法お

よび最適設定条件の確認法等に関する規格基準を設けるために、現場での実態および文献などを参考にして技術的検討を進めている。

#### 2.4 その他

ISO 関係については、ISO 法として制定されたものは積極的に JIS 法に取り入れていくことも当分科会の一つの方針であるので、ISO/TC 17, SC 1 分科会および ISO/TC 102, SC 2 分科会にて審議された定量方法については、両分科会より紹介され、JIS 法あるいはその改良法との比較も含め、十分に審議検討を行なつたのち共同実験を実施し、結果の良好なものについてはそのままか、あるいは一部改良を加え、積極的に JIS 法に採用することになつている。一方、標準試料委員会とも標準値決定分析方法の点で当分科会とは密接な関係にあるので、標準値決定に関しての情報および問題点については逐一報告され、十分に審議検討を行なうなど、標準試料委員会とも連絡がとられている。今まで述べられてきたことのほかに、従来化学分析の合理化および省力化において重要なテーマの一つである化学分析方法の自動化について、鋼試料の自動溶解装置、P 自動分析装置および Mn 自動分析装置について審議が行なわれており、今後の装置の開発および現場への適用についてさらに検討を進めることになつている。

### 3. 結 言

初めに述べたように化学分析分科会の活動目的は、現場あるいはユーザーからの分析についての要望に対処し問題点の解決を計り、その成果は JIS 法にも反映させていくことと同時に、非公開を原則とした討議の場で忌憚のない情報交換を行ない、相互に切磋琢磨し、技術水準の向上を計るところにある。これらの成果については、多忙なる現場の職務の合間合間に開かれる開催数、膨大な資料数、さらに夕刻におよぶ長時間にわたる熱心な討議などからうかがい知ることができる。このうち化学分析方法の JIS 化に関する成果については、鉄鉱石分析全般にわたる JIS 法の改訂および Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Co の新規成分の追加制定、鉄鋼の Se 定量方法の JIS 化、ならびに鉄鋼および鉄鉱石の原子吸光分析法の JIS 法制定がある。鉄鋼 JIS 化学分析方法に関しては全面的な改訂を行なうため、現行 JIS 法の改良および新分析法についての検討実験を進めている。なお、本件については当分科会の検討結果のみならず、広くユーザーの方々からの意見および新分析法に関する御提案なども検討していくことになつており、現在各界に対しアンケートの形で回答を頂く段階になつている。技術的には最近急速に進歩し



てきている分析方法の一つとして原子吸光分析法があるが、本法の感度向上および適用範囲の拡大、公害物質を用いない分析方法の開発、ISO 委員会および標準試料

委員会と線密な連けい、化学分析方法の自動化などについても多くの成果が得られ、鉄鋼化学分析方法の技術水準の向上に貢献してきている。

UDC 543.423

## 発 光 分 光 分 析 分 科 会

(Report of the Photoelectric Emission Spectrochemical Analysis Subcommittee)

主 査 井 樋 田 睦\*  
河 島 磯 志\*\*

### 1. は じ め に

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会発光分光分析分科会は昭和 38 年 1 月発足した。以来 10 年、23 回の会議が開かれ、会議資料および自発研究報告合わせて 400 資料が提出された。本分科会発足のころは鉄および鋼の光電測光式発光分光分析方法およびその通則 (JIS G 1253 および 1203) の原案が JIS 専門委員会を通過したばかりのころであった。本分科会の活動を一口に言えば、この JIS の分析方法の裏付けデータの作成および新しい方法に対して改訂点を見出して改正案に追加することであった。

今次大戦後、荒廃したわが国鉄鋼業は、朝鮮動乱を契機として、飛躍的な工場拡張と急速な技術革新が起り、生産部門での分析技術者の不足となった。その対策として、分析技術者を増員せずに分析所要時間の短縮が要望された。その結果として、光電分光計の急速な設置と、それによる分析方法の採用が始まった。表 1 はその当時の分析室の様子を示す統計的な数字を示す。

これによると、いかに光電測光-発光分光分析が迅速で、低コストで、信頼できる方法であることが推定できるであろう。本分科会の活動は光電分光計の普及発達を促し、それが製鉄技術の進歩に貢献し、鉄鋼業の今日の繁栄の一端をにない、鋼材の価格安定に大きく寄与したと言つても過言ではあるまい。

また昭和 46 年 5 月制定された JIS Z 2611 金属材料の光電測光法による発光分光分析方法通則の原案作成段階では、その前年、完全に改訂したばかりの JIS G 1203 の字句を若干修正しただけのものを、その JIS 専門委員会に提出し、制定された。この方法の制定当時は鉄および鋼とアルミニウム地金およびアルミニウム合金との分析に適用されたが、今後制定されるその他の金属材料の

光電測光-発光分光分析方法にも適用されることになる。この事実によつても本分科会はわが国工業界の分析分野の先達となり、多大の貢献をしていることがわかる。

このような分科会の活動とその成果について、本稿で述べることにする。

### 2. 本分科会の活動状況

第 1 回会議において、当時新しく制定される工業標準分析法にはその裏付けデータが不足していることが指摘され、共同研究方針としてそのデータの蓄積を行なうことを申し合せている。この 10 年間の本分科会の進め方を振り返ると、各社の現行分析法の実態調査と自発研究報告などから分析方法の問題点および新方法の進捗状況を把握し、共同実験方針を打立ててその解決と確認を行なっている。さらにその結果を JIS 法の裏付けデータまたは改訂点としたが、一方、JIS 法改訂前の対策として、共同実験データは詳しく解析し、“鉄と鋼”誌上に分科会報告としてまとめ、その内容の正否を世に問うことにしている。

表 2 はこのような概念に基づき、本分科会の活動状況を年表としてまとめたものである。

### 3. 分析操作の迅速化

俄国一教授は日本學術振興會製鋼第 19 委員会で、当時の平炉製鋼法の鉄鋼迅速分析法の分析所要時間は 1 元素あたり 15 min 以内と言われている。現在の転炉製鋼法ではサンプリングから分析値の報告完了まで 2 min 以内と言われている。その所要時間目標は現在の光電測光-発光分光分析法では 1 試料あたり 5 元素の全分析所要時間が 1 min 以内の可能性がでてきた。このような

\* 日本鋼管(株)技術研究所 工博

\*\* 新日本製鉄(株)本社技術開発部 工博