

## 技術資料

UDC 543 : 669.1

## 鉄 鋼 の 化 学 分 析\*

若 松 茂 雄\*\*

## Chemical Analysis of Iron and Steel

Shigeo WAKAMATSU

## 1. 緒 言

鉄鋼関係の分析は、直読式の発光分光、蛍光X線、原子吸光その他の機器によるものが、工場においてはもちろん、研究室においても、いまや主流を占めていることは周知のとおりである。

それにもかかわらず、化学分析\* の重要性は現在においても、いささかも減少していないと一般にいられているのは、主として上記各機器分析に用いる標準試料の標準値の決定が、化学分析に依存していることによるためであるが、それ以外にも最近原子吸光分析はもちろん、発光分光分析においても、前処理として試料の分解妨害成分の分離、微量成分の濃縮など、化学分析の技術を利用することが多く、機器分析といえど化学的手法から全面的に脱却することが困難なためでもある。さらに現在においても機器分析適用困難あるいは不利な部門が鉄鋼関係の分析の分野だけについてみても、まだかなり多くの部分を占め、この方面における化学分析の必要性も無視できない。

したがって、いかに機器分析が発展し普及しても、分析技術者であるかぎり、化学分析の理論および技術が不用になるということは当面考えられない。しかしながら、現実には分析技術者の多くは日常化学分析に従事する機会が少なくなっており、その技術も低下してゆく傾向にあるのも事実である。このことは機器分析の正確度\*\*にも影響をおよぼすおそれがあり、重大である。そのためいかにして化学分析の技術水準を向上させ、かつ後進を養成してゆくかが、分析管理者の目下の重要な関心事となつている。

\* 分析化学用語辞典<sup>1)</sup>によれば、「化学分析とは、試料の化学組成を認知するもので、化学的方法のみによる分析の意味ではない。すなわち、物理的方法を用いる場合でも、分析化学では物理分析とはいわない」と説明されている。しかし、ここでは、いわゆる機器分析との対比においていわれている。主として化学的手法による分析を化学分析と称し、その範囲も一般の通念にしたがつて重量法、容量法および吸光度法とする。原子吸光法も化学分析の範疇に入れている人もあるが、別に記述されるので、ここでは除外する。

\*\* 以下正確度を Accuracy, 精度を Precision の意味に使用する。

このような意味をもつ、鉄鋼関係における化学分析の現状と問題点について、以下少しく述べることにする。なお、鉄鋼関係の分析と一口にいつても、主原料、副原料、燃料、耐火物、製品、副成品、廃棄物など範囲は広いが、ここでは紙面の都合上、鉄鋼関係における代表的な分析である、鉄および鋼の分析に限って記述する。

## 2. 鉄鋼分析に利用されている化学分析法

現在、鉄および鋼の化学分析法としては、JIS<sup>2)</sup> に採用されているものが、代表的な分析法と考えるとよいと思われる。JIS に分析法が規定されている元素と用いられている方法をまとめると表1のごとくである。

表1にみるごとき、C以下の23元素が普通鉄鋼中に添加され、あるいは不純物として存在することが多く、したがって分析される頻度も高い。このほかにも鉄鋼中にはAg, Au, Be, Bi, Ca, Cd, Ga, Ge, Hf, K, Li, Na, Pd, Pt, Sb, Sc, Se, Te, Th, U, Y, Zn, その他La, Ceなどの希土類元素が存在し、あるいは存在の可能性があり、これらの元素の分析法も研究されている<sup>3)</sup>。

これらの諸元素を分析する化学分析法は、周知のように重量法、容量法、吸光度法の3種に大別される。JISでは吸光度法および容量法が圧倒的に多く、重量法の比率は少なくなっているが、これをJIS以前のJES(日本標準規格)と比較すると、JESでは表2に示すごとく、重量法が主体となつていて、当時まだ光電光度計を使用する吸光度法は存在せず、その前身の比色法<sup>4)</sup>すら採用されていなかった。

\* 昭和49年2月21日受付(依頼技術資料)

\*\* トピー工業(株)開発本部 工博

† これらのうち、Be, Se, Te, 希土類元素などは、鉄鋼中に特に添加されることもある。

†† JIS以前の公定法で、昭和28年現JISが制定されるとともに廃止された。

††† 広義には吸光度法も比色法のうちに含まれるが、ここでは肉眼で試料溶液の色調あるいは色の濃さを標準と比較する方法を比色法とし、光電光度計を用いて光の吸収度合いを測定する方法を吸光度法とする。

表1 JISに採用されている化学分析法

元素	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	W	V	Co	Ti	Al	As	Sn	B	N	Pb	Mg	Nb, Ta	Zr	計	
重量法	1	1			1	1		1		1		1					1		1		1		10	
容量法	2*		1	1	2	1	3		1		1		1	2	1	1	1	1		1			20	
吸光光度法		1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	2	2	1	1	2	1	1			3	1	29

\* このほかに電気伝導度法および電量測定法が規定されている。

表2 JESに規定された化学分析法

元素	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	W	Mo	V	Co	Al	Ti	As	計
重量法	1	1			1		1		1	1		1	1	1		9
容量法			1	1		1		1			1				1	6
比色法																0

表3 JISに採用されている重量法

元素	方 法	適用範囲 (%)
C	燃焼後、CO <sub>2</sub> をソーダ石灰などに吸収	>0.05
Si	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> またはHClO <sub>4</sub> で加熱脱水、SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> Oを析出	>0.1
S	KClO <sub>3</sub> 酸化、Fe <sup>3+</sup> 還元後、BaCl <sub>2</sub> でBaSO <sub>4</sub> を沈殿	>0.005
Ni	酒石酸でFeその他を隠蔽後、ジメチルグリオキシムで沈殿	>0.1
Mo	α-ベンゾインオキシムで沈殿	>0.03
W	HNO <sub>3</sub> ・シンコニンで沈殿	>0.5
Co	ZnO乳でFeその他を分離後、α-ニトロソ-β-ナフトールで沈殿	>0.5
B	蒸留分離後、酒石酸とBaCl <sub>2</sub> でほう素酒石酸バリウムを沈殿	>0.1
Pb	H <sub>2</sub> Sで沈殿分離後(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> で沈殿	>0.05
Nb, Ta	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> とタンニンで加水分解沈殿	>0.1

表1および表2から、分析に長時間要し、かつ、操作に熟練を要する重量法が敬遠され、比較的操作の簡易な容量法および吸光光度法が、多く利用されるようになった様子が明らかに看取される。特に吸光光度法は光度計の進歩にともなつて、急速に発展し、現在ではこれが鉄鋼分析のみならず、あらゆる分野における化学分析の主流を占めている、といつても過言ではない。

### 3. 重量法

前述のようにJISに採用されている重量法は、他の方法より比率的には少なくなつてはいない、数のうえではJES当時と比べても、決して減少していない。わずかにTiが廃止されたのみである。逆にBの重量法などは最近になつて追加されたものである。その他の方法はJES以来一貫してほとんど同じ方法(ただし、細部に变化はある)が採用されて\*、現在にいたつている。これらの方法の概要と適用範囲を表3に示す。

これらの方法は、重量法が持つ数々の欠点を内蔵しながら、なおかつ、今日まで一般に利用されているのは、表3のC以下の元素の場合、重量法のうちでは比較的操

作が簡易で、容易に共存成分から純粋な形態で分離しうること、秤量形の組成が一定で安定していること、適用範囲内では他の方法よりも正確度がすぐれ、分析法の基準として認められていること、などによるものと考えられる。しかし、鉄鋼分析全般からみれば、重量法には前述のような短所があり、さらに表3に示したように微量成分の定量に適しないので、微量成分の定量を必量とする度あいの多い、特に最近の鉄鋼分析の分野では、ますます利用範囲のせばめられてゆく傾向のあるのは否めないことである。

ただ、Moの場合、沈殿剤が酢酸鉛から有機試薬のα-ベンゾインオキシムに変わったように、また、Bでは新しい沈殿剤が発見されたことにより、新たに重量法がJISに採用されるなど、すぐれた沈殿剤が発見されたり操作が改良されることにより、重量法の価値が再認識されることもあり、鉄鋼分析において重量法が全面的に廃されることはないと考えられる。

広く分析化学全般からみれば、化学分析の基本として考えられていることから、重量法の位置は依然として高く、これに関する研究も多く行なわれている<sup>4)</sup>。現在その研究の方向は主として、選択性の高い新しい有機沈殿剤の開発、純度の高い沈殿を得るための均一溶液からの

\* Moのみは変更がありJESではPbMoO<sub>4</sub>法が採用されていた。

表 4 昭和 31 年までの学振法の分類

元 素	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Ni	Cr	W	Mo	V	Co	As	Ti	Sn	Mg	Te	N	計
重 量 法		1																		1
容 量 法	2	1	5	1	1	4	1	3	5	2		2		1	2	1	1	1		33
吸 光 光 度 法		2		1				1	2		2		1	3	1	1			2	16

表 5 JIS に用いられている容量法の分類

元 素	C	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	V	Ti	Al	As	Sn	B	N	Mg	計
中 和 滴 定 法	1		1	1									1	1		5
酸 化 還 元 滴 定 法		1		1		3	1	1	1	1	1	1				11
錯 滴 定 法					1					1					1	3
測 容 法	1															1

沈殿生成法 (PFHS 法) などにむけられている。つい最近も高クロム鋼中 S の重量法が検討された<sup>6)</sup> ように、現在利用されている方法にも問題がないわけでもないのに鉄鋼分析の分野でも、もう少し重量法に眼をむけることが必要のように思われる。

#### 4. 容 量 法

容量法は操作が比較的簡易で、分析に時間を要しないこと、多数の試料を並列して分析するのに便利なこと、などのため、現在でも研究室はもちろん工場の作業分析としても多く利用されている。JIS の制定される前後、機器分析の普及する以前、すなわち昭和 30 年頃までは迅速分析法といえは容量法が代表していた。その頃学振\* を中心として鉄鋼の迅速分析法が盛んに研究されていて、その中心であった容量法は急速に発展した。その状況はそれまでに学振で審議決定された迅速分析法を集録し、昭和 31 年に出版された“鉄鋼迅速分析法”<sup>6)</sup> を見れば明らかである (表 4 参照)。参考までにその 10 年後、昭和 41 年に出版された統編<sup>7)</sup> について示すと、ここではその後の 10 年間に決定された分析法のうち、重量法 1、容量法 8、吸光光度法 46 となつていて、いかにその後の 10 年間に吸光光度法の発展がめざましかったかがわかる。

容量法は周知のように滴定のさいに利用される化学反応にしたがつて、中和滴定、酸化還元滴定、沈殿滴定、錯滴定の 4 種に分類される。そのほか特殊なものとして C、Si、P、S などの場合に利用されている測容法がある\*\*。JIS の鉄鋼分析に用いられている方法を、これにしたがつて分類すると表 5 のごとくである。なお、JIS

には沈殿滴定法は採用されていない。沈殿滴定法は滴定終点の判別に熟練を要するのと、他法に比し特に利点が認められないため、もともと鉄鋼分析ではあまり利用されていなかった。よつて、これについての記述は省略する。

##### 4.1 測容法

鉄鋼分析では、C の場合のように  $O_2$ 、 $CO_2$  の混合ガスを KOH 溶液中を通し  $CO_2$  ガスのみを吸収させ、吸収前後のガスの容積の差から C 量を算出する方法と、Si、P、S の場合<sup>6)</sup> のように、 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 、りんモリブデン酸アンモニウム、 $BaSO_4$  などの沈殿を遠心分離器で強制的に沈着させ、その容積から、それぞれの元素量を算出する方法がある。

前者の方法は簡便であり、精度的にもすぐれているので、現在も JIS<sup>8)</sup> に採用されており、広く一般に利用されている。後者はかなり雑な方法であり、精度的にも問題がある。吸光光度法の発達する以前、迅速法として炉前分析などに一時期利用されたことがあるが、現在ではほとんど用いられていない。

##### 4.2 中和滴定法

表 5 にみるように、JIS では C、P、S、B、N の 5 つの非金属元素に適用されている。このことは鉄鋼分析では中和滴定法の適用は制限され、容量法の主流とはなりえないことを示すものである。

C および S の場合は鉄鋼試料を酸素気流中で加熱燃焼させ、 $CO+CO_2$  あるいは  $SO_2+SO_3$  として抽出し(最終的に  $CO_2$  あるいは  $H_2SO_4$  の形態として、これをアルカリで滴定する\*)。B および N では蒸留によつて抽出分離し、最終的に  $H_3BO_3$  あるいは  $NH_4OH$  として、アルカリあるいは酸で滴定する。また、P はりんモリブ

\* 日本学術振興会、製鋼第 19 委員会第 1 分科会 (分析)

\*\* 広義の容量法には容積を測定する方法、すなわち測容法も含まれるが一般には滴定法のみを意味する。JIS では滴定法と容量法 (測容法) を区別して使用している。

\*  $CO_2$  の場合はアルカリで吸収し、過剰のアルカリを酸で逆滴定する。

表 6 JIS に採用されている酸化還元滴定法

元素	方 法	適用範囲 (%)
Mn	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 酸化-NaAsO <sub>2</sub> 還元滴定	>0.03
Cr	KMnO <sub>4</sub> 酸化-Fe <sup>2+</sup> 還元-KMnO <sub>4</sub> 酸化滴定 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 酸化-Fe <sup>2+</sup> 還元-KMnO <sub>4</sub> 酸化滴定 HClO <sub>4</sub> 酸化-Fe <sup>2+</sup> 還元-KMnO <sub>4</sub> 酸化滴定	>0.1 >0.1 >1
S	SO <sub>2</sub> -I <sub>2</sub> 酸化滴定	>0.005
Cu	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 沈殿分離-KI 添加-I <sub>2</sub> 遊離-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 還元滴定	>0.05
V	KMnO <sub>4</sub> 酸化-Fe <sup>2+</sup> 還元滴定	>0.05
Ti	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 沈殿分離-Zn(Hg) <sub>x</sub> 還元-Fe <sup>3+</sup> 酸化滴定	>0.05
Al	MIBK 抽出-NaOH 沈殿分離-オキシソルニチン沈殿分離-KBrO <sub>3</sub> 溶解-KI 添加-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 還元滴定	>0.1
As	SnCl <sub>2</sub> 還元-沈殿分離-I <sub>2</sub> 溶解-As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 還元滴定	>0.01
Sn	MnO <sub>2</sub> 共沈分離-HgCl <sub>2</sub> ·Na <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> 還元-I <sub>2</sub> 酸化滴定	>0.01

デン酸アンモニウムとして沈殿させたのち、これをろ過分離し、沈殿をアルカリに溶解し、過剰のアルカリを酸で滴定する。このように鉄鋼分析では中和滴定法を適用するには、あらかじめなんらかの方法によつて、目的元素を共存成分から分離する必要がある。この点に中和滴定法の問題点がある。ある場合には時間的に、ある場合には精度的な不利が生じる。

C の場合は抽出には問題がないが、これは弱酸の滴定であるから、滴定操作にいささか困難が伴う。したがつて、JIS<sup>9)</sup>に採用はされているが、微量Cの定量など特殊な場合にしか利用されていない。また、そのように適用範囲が規定されている。SはCと同様燃焼法によつて抽出されているが、CとくらべSは抽出が困難で100%の抽出は不可能とされている。燃焼方法のいかんによつて抽出率の変化する可能性があり、不安定な要素をもっている。Pはりんモリブデン酸アンモニウムの沈殿の組成に問題があり、ある程度の不純物の共存は避けられないといわれている。このためASTM<sup>9)</sup>では、この沈殿をさらにアルカリに溶解し、最終的にはMg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の形態とする重量法をも採用している。Bは蒸留に長時間と熟練を要し、Nは、鋼中のNは固溶体、窒化物など種々な形態で存在しているが、それらのNのすべてがNH<sub>3</sub>として回収しえているかどうか疑問点がある。

こうしてみると、最近比較的閑却されている容量法のうちでも特に関心のうすい中和滴定法はまだ研究を必要とする点が多くなるのがわかる。

#### 4.3 酸化還元滴定法

酸化還元滴定法はNiなど特に安定な元素を除き、きわめて多くの元素に適用でき適用範囲が広い。JISでも容量法中最も多く採用されている。JISに採用されている酸化還元滴定法の概要を表6に示す。

酸化還元滴定法の特長の一つは、Feその他の分離を

必要とせず、これらが共存のまま滴定を行なえるものがあることである。JISではMn, Cr, Vの滴定法がそれであるが、そのほかTi, Snなども直接滴定を行なう方法がある。こうした方法では当然操作が簡易となり、時間的にも有利になる。さらに精度も比較的良好である。このことが容量法が今でも多く利用される原因となつていられる。ただ、分離を必要とするものについては、中和滴定法と同様な問題点がある。特にAlは数度にわたり分離を繰返し、時間と熟練を要するばかりでなく、精度にも影響をおよぼすおそれがある。そのほかTiにおける(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>沈殿法、AsにおけるSnCl<sub>2</sub>還元、I<sub>2</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>滴定法、SnにおけるMnO<sub>2</sub>共沈分離HgCl<sub>2</sub>·Na<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>還元法などは、数種の方法のなかから、慎重な検討の末えらばれ、さらに改善に改善を重ねた結果、決定された方法ではあるが、まだ十分とはいえない点がある。たとえば、AsのHgCl<sub>2</sub>還元法自体鉄鋼分析以外の立場の人からみると、批判の余地があるであろうし、SnのMnO<sub>2</sub>共沈法も理論的に不明の点がある。回収率は95%といわれているが、条件によつては変動する可能性があるように思われる。また、現在のような状況のもとではAsの場合に限らずHgその他公害発生源となる試薬を使用する分析法は好ましくない。この点については現在各所で、その対策が検討されている。

#### 4.4 錯滴定法\*

一座配位子による錯滴定は以前鉄鋼分析でもCu, Ni\*\*などの定量に利用されていたが、現在はもつぱらキレート滴定法が利用されている。しかし、鉄鋼分析における利用度は表5にみるようにごくわずかである。

\* 一座配位子(NH<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>など)により錯塩生成反応を利用する滴定法と多座配位子(EDTAその他)によるそれを総称して錯滴定という。特に後者のみを指す場合にはキレート滴定法というのが普通である。

\*\* CN<sup>-</sup>によるNiの錯滴定がJIS<sup>11)</sup>に備考法としてわずかに残されている。

分析化学全般からみると、今や容量法の主流はキレート滴定法が占めている観があり、鉄鋼関係の分析の分野でも、鉍石、耐火物、スラッグなどの部門では多く利用されている。特にスラッグ分析では Fe, Mn, Al, Ca, Mg などの主成分の定量に全面的に利用されて好成績をあげている。

キレート滴定法が容量法の主流を占めるにいたつた理由をあげればつきのごとくであると思われる。

(1) 1価金属を除く多くの金属イオンと安定なキレート化合物をつくり、かつ、それらの金属イオンとキレート試薬の反応当量点を鋭敏に示すすぐれた金属指示薬が数多く発見され、滴定が可能となつた。現在、47種の金属イオンを直接滴定、逆滴定、置換滴定により定量することができ、また、14種の金属イオンおよび12種の非金属イオンを含む陰イオンを間接滴定によつて定量することができる<sup>10)</sup>といわれているが、このように広範囲の金属、非金属に適用しうる滴定法は他にない。

(2) このように適用範囲が広いということは、他面からいえば選択性が乏しいということで、欠点ともなるものであるが、キレート試薬の場合、溶液の pH によつて金属イオンとの化合物の安定度が変化し、ある範囲の pH ではごく限られた金属イオンとしか反応しないという性質がある。したがつて、pH を適当に調節することにより、選択性の乏しいという欠点をおぎなうことができる。そればかりでなく、この性質を利用して、数元素の連続滴定も可能となる。たとえば  $Fe^{3+}$  と  $Al^{3+}$  の共存する溶液において、まず、pH を 2 に調節し  $Fe^{3+}$  を EDTA で滴定し、つぎに pH を 3 とし  $Al$  を滴定することにより、これらの連続滴定ができる。なお、この場合、Mn, Ca, Mg などが共存していても、この pH 範囲では EDTA と反応しないので妨害とはならない。また、 $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  の分別定量は従来の方法ではかなりめんどうであるが、キレート滴定法によれば、両者の共存する溶液を pH 2 とし EDTA で滴定すると  $Fe^{3+}$  のみが定量される。つぎに適当な酸化剤で  $Fe^{2+}$  を酸化すれば、ひきつづき  $Fe^{2+}$  相当の Fe が定量され、簡単に両者が連続的に分別定量される。

(3) 同じ pH 範囲でともに反応する数種の金属イオンの共存する場合には、条件さえ適当ならば妨害成分を

隠蔽する方法もある。隠蔽剤としては KCN, トリエタノールアミンなどが一般的である、KCN によつて  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  などが隠蔽されるから、これらの共存において Ca, Mg などの滴定が可能である。トリエタノールアミンは  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  などの3価の金属イオンの隠蔽にすぐれた効果を示す。

このように、pH の調節、隠蔽剤などを組合せて使用することにより、選択性の乏しいことの欠点をおぎなうと同時に、従来の滴定法では考えもおよばなかつたような応用方法が開発されている。

このすぐれた滴定法が前記のように鉄鋼分析にあまり利用されていないのは、鉄鋼の場合 Fe の存在が圧倒的に多く、前処理として Fe の分離を必要とし、キレート滴定法の利点が十分発揮できないためである。JIS に採用されている3元素についてみても、表7に示すように Ni を除き Al, Mg とともに2回分離を繰返し、Fe その他の除去を行なつている。この点からみれば他の滴定法に比し、特にすぐれているとはいえない。他の元素に利用するにしても、現行の Al, Mg と同等か、あるいはそれ以上の複雑な分離操作を必要とすることが予想される。鉄鋼分析に関するかぎり、今後ともキレート滴定法が大幅に採りいれられる見込みは少ないように思われる。

## 5. 吸光光度法

第2章で述べたように、現在化学分析の分野で吸光光度法が主流を占めているのは、光度計の進歩、発達にささえられている面が大であるが、それ以外にも幾つかの理由が考えられる。それをあげるとつきのごとくである。

(1) 分析操作が比較的簡易、迅速である。

(2) ほとんどすべての金属、非金属に適用でき、応用範囲が広い。

(3) 常量はもちろんであるが、特に微量成分の定量に適する。

(4) 個人誤差の入る機会が少なく、精度が高い。

これらの理由について、以下少しく布衍すればつきのごとくである。

表 7 JIS に採用されているキレート滴定法

元素	方 法	適用範囲 (%)
Ni	重量法と同様ジメチルグリオキシム沈殿分離-指示薬 Cu-PAN, EDTA 直接滴定	>0.1
Al	磁気水銀陰極電解分離-クツペロン分離-EDTA 添加-指示薬 XO, トリウム塩逆滴定	>0.01
Mg	MIBK 抽出分離-しょう酸アンモニウム沈殿分離-指示薬 EBT, EDTA 直接滴定	>0.01

表 8 JIS に採用されている吸光光度法

元 素	方 法	適用範囲 (%)
Si	HNO <sub>3</sub> ・HCl 分解-モリブデン酸塩添加-HF 添加-Fe <sup>2+</sup> 塩添加, 発色-測定	<1
Mn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> 分解-NaIO <sub>3</sub> 添加, 発色-測定	<2
P	HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> 分解-Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 添加-モリブデン酸塩添加, 発色-測定	<0.5
S	燃焼発生 SO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> HgCl <sub>4</sub> 吸収-脱色パラロズアニン, ホルムアルデヒド添加, 発色-測定	<0.02
Ni	(1) HClO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> 分解-I <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> OH 添加, Fe 分離-ジメチルグリオキシム添加, 発色-測定 (2) 王水, HClO <sub>4</sub> 分解-くえん酸添加-I <sub>2</sub> , ジメチルグリオキシム添加, 発色-測定	<1 1~5
Cr	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 分解-KMnO <sub>4</sub> 添加-ジフェニルカルバジド, HF 添加, 発色-測定	<0.5
Mo	(1) α-ベンゾインオキシム分離後-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> CNS, KI 添加, 発色-測定 (2) HClO <sub>4</sub> 分解-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaCNS, SnCl <sub>2</sub> 添加, 発色-測定	0.03~6 <6
Cu	HClO <sub>4</sub> 分解-くえん酸, NH <sub>4</sub> OH 添加-キヌベラゾン添加, 発色-測定	<0.8
W	(1) 磁気水銀陰極電解分離-SnCl <sub>2</sub> , ハイドロキノロン添加, 発色-測定 (2) シンコニン沈殿分離-SnCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> CNS 添加, 発色-測定	<0.5 0.5~5
V	HClO <sub>4</sub> 分解-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加-銅溶液, KMnO <sub>4</sub> 添加-Na-BPHA クロロホルム, HCl 添加, 発色, 抽出-測定	<0.5
Co	(1) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> 分解-酢酸ナトリウム, ニトロソR 塩, HNO <sub>3</sub> 添加, 発色-測定 (2) 王水, HClO <sub>4</sub> 分解-くえん酸, NH <sub>4</sub> OH 添加-β-ニトロソ-α-ナフトール添加, 発色-ベンゼン抽出-測定	0.1~20 <0.1
Ti	(1) HClO <sub>4</sub> 分解-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加, 発色-測定 (2) 王水, HClO <sub>4</sub> 分解-HCl, SnCl <sub>2</sub> 添加-NH <sub>4</sub> CNS, TOPO シクロヘキサン添加, 発色, 抽出-測定	0.01~2 0.1~2
Al	(1) MIBK 抽出分離-チオグリコール酸, クロムアズロール S 添加-pH 調節, 発色-測定 (2) 磁気水銀陰極電解分離-酢酸アンモニウム, チオグリコール酸, アラビアゴム, アルミノン添加, 発色-測定	<0.1 <0.1
As	NaI, ベンゼン抽出-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KMnO <sub>4</sub> 添加-モリブデン酸塩, 硫酸ヒドラジン, 添加, 発色-測定	<0.1
Sn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解-KI, ベンゼン抽出-フタル酸カリウム, アラビアゴム, フェニルフルオロン添加, 発色-測定	<0.1
B	(1) 蒸留分離-HCl, 酢酸エチル, クルクミン添加, 蒸発乾固, 発色-MIBK 抽出-測定 (2) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解-HF 添加-Fe <sup>2+</sup> 塩, メチレンブルー添加, 発色-ジクロルエタン抽出-測定	<0.1 <0.015
N	蒸留分離-ネスラー試薬添加, 発色-測定	<0.03
Pb	HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> 分解-酒石酸, Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , NaCN 添加-ジチゾンベンゼン添加, 発色, 抽出-測定	<0.5
Nb	(1) 加水分解分離-Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , ピロガロール添加, 発色-測定	0.01~1
Nb, Ta	(2) フィチン分離-SnCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> CNS 添加, 発色-MIBK 抽出-測定	<0.2
Ta	(3) 加水分解分離-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ピロガロール添加, 発色-測定	0.01~1
Zr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解-チオグリコール酸, チオ尿素, キシレノールオレンジ添加, 発色-測定	0.02~0.6

(1)については、まず感度が高いから試料採取量が少なくてすむことがあげられる。重量法、容量法などでは普通 1~5g を必要とするが、吸光光度法ではおおむね 0.1~1g の範囲である、このことは単に分解時間の短縮ということばかりでなく、分解から吸光度測定までの間のすべての操作の簡易化、迅速化につながる。

また、操作自体も簡易なものが多い。表 8 に示した JIS に採用された方法だけについても、試料分解後ただちに、あるいは Fe その他妨害成分を隠蔽し、発色操作にうつれる、ごく単純な方法が Si, Mn, P, S, Ni(2), Cr, Mo(2), Cu, V, Co(1), (2), Ti(1), (2), B(2), Pb, Zr の 16 方法におよんでいる。これは選択性の高い発色試薬が多く開発されていることを示すものである。この方面は現在も盛んに研究されている。今後さらに多くの元素について、こうした簡易な方法の開発されることが期待される。

最近急速に発展した有機溶媒による抽出法も簡易化に

大きく貢献している。抽出法は元来分離と濃縮を目的としたものであるが、結果として簡易化、迅速化につながる。JIS にも多く採用されているが、これにより分離操作がいちじるしく簡易化されている。さらに、濃縮により感度が増し、吸光光度法の微量域における威力が一層増大した。

なお、以前炉前分析などを主眼とした迅速分析法と称してきたものは、重量法あるいは容量法の操作の一部を省略したり、簡略化し、時間的短縮をはかつたものが多く、精度は若干犠牲にしてもやむを得ないという観点に立っていた。ここでいう操作の簡易化、迅速化はそういう意味でないことは、前述の記述からもうかがえると思うが、原理的に単純化されるもので、精度はあくまでも要求されるものを満足することを前提としている。

(2)については、JIS では C と Mg が吸光光度法を採用していないが、もちろん、鉄鋼中のこれらの元素の吸光光度定量法も多く研究されていて、そのうちには実

用に供しうる方法がいくつかある。ただ、CとMgの場合は選択性の高い適当な発色試薬が開発されていないため、前処理として容量法などと同様な分離操作を必要とし、現在採用されている方法よりも、簡便性、迅速性において必ずしもすぐれているとはいえないことによるものと思われる。Mgの場合、改訂前のJIS<sup>12)</sup>にはオキシンスルファニル酸による間接吸光光度法が採用されていたが、現行法<sup>13)</sup>ではこれに代りキレート滴定法が採用された。吸光光度法必ずしも万能でないことを物語るものである。

しかし、ほとんどあらゆる元素が定量できる点において吸光光度法にまさる方法はない。そして、前記のような若干の例外はあるが、操作においてもおおむね他の諸法よりも簡易迅速である。第2章にあげたJISに分析方法が規定されていない20数元素についても、すべて吸光光度定量法が確立している<sup>3)</sup>、それが代表的な方法となつている。

(3)については、表3, 7, 8の適用範囲をみてもわかるように、吸光光度法自体元来微量域の定量に適している。神森<sup>14)</sup>は純鉄中の極微量不純物の定量にあたり、微量域の定量に適しているとされている吸光光度法、原子吸光法、炎光度法、放射化分析法、発光分光分析法、固体質量分析法などを比較検討し、特殊な装置と技術を必要とする放射化分析法、固体質量分析法を除き、他の一般的な分析法のなかでは1ppm程度まで正確に定量するには吸光光度法、特に抽出吸光光度法が最も適しているとの結論を得て、定量を行なつた36元素のうち、32元素まで吸光光度法を利用している。このように吸光光度法は微量域の定量において特色を発揮する分析法である\*。

一方、近年鉄鋼の基礎研究の分野において、高純度鉄によつて鉄の物性の本質をきわめようとする動きが高まると同時に、応用研究の分野においても、鋼中の微量成分の鋼に対する影響についての関心が高まり、鉄鋼研究の各分野において、微量元素に関する研究が盛んになってきた。また、実際面においても、鋼の性質改善のために少量の添加で大きな効果のあるTi, B, Nb, Ta, Zr, Beなどを含む鋼が多く開発され、市販されるようになった。

これらの研究、製造において、すべていわゆる微量分

析の範疇にはいる分析を必要とする。そしてその必要量は現在膨大なものに達している。この要求に即時、簡易迅速に応えられる化学分析法は吸光光度法を以てほかにない。最近の有機溶媒による抽出吸光光度法の発展が迅速化ばかりでなく、定量下限を下げ、より一層微量域の定量に威力を増したことは、前節で述べたとおりである。これが鉄鋼分析の分野で吸光光度法が急速に普及した、主たる原因といえると思う。

微量分析とはどの範囲をいうかについて、分析化学の研究者の間では、最近数ppm~100ppmの範囲を微量分析(Trace analysis)、ppb~数ppmの範囲を極微量分析(Ultra trace analysis)というように、おおむね合意されているということであるが、鉄鋼分析の分野においては、従来から微量分析としばしば口にはするが、その範囲についてはまだ統一的な見解が得られていない\*\*。これは、Ni, Crなどのように、10%あるいは20%以上の多量が添加されることもある元素の場合は0.1%程度でも、微量といえるだろうし、また、B, Nなどのように0.003%程度で通常の含有量といえるものの場合には、0.01%でも感覚的に微量とはいいいにくい、このように個々の元素によつて微量に対する観念が異なるためであると思う。しかし、総合的にみて鉄鋼分析についても微量分析に対する前記の規定は妥当のように思う。

微量分析の範囲を上記のように規定すると、特に10ppm台以下の分析には、常量の分析のさいには経験しなかつた、特殊な困難が生じる。鉄鋼分析技術者が最初にそれを経験したのは、20数年以前鋼中の0.003~0.005%範囲のBの分析においてであつた。水、試薬、器具などからくる空試験値が、試料中に存在するB量の数倍、数10倍にも達し、分析者によつて分析値がはなはだしく食い違うのが常であつた。当時、鉄鋼研究者がデータを発表するのに、Bだけは分析値を示さず、添加量ですました例が多かつたことから、いかに周辺からBの分析が信頼されていなかつたかがわかる。これは当時試薬、器具などに良質なものがなかつたことにもよるが、分析技術者に微量分析に対する配慮の足りなかつたことも、有力な原因の一つであつたと思う。

現在、微量分析に対する知識と経験が増し、水などはイオン交換樹脂と蒸留の2段精製が常識となつているし、雰囲気、試薬、器具はもちろん汚紙にいたるまで注意をおこたらず、適当な対策をほどこし、あらゆる汚染源を遮断するよう心掛けている。Bの分析についていえば、空試験値はほとんど問題にならない程度に低下し、かつ

\* JISでは表8にみるように、Ni, Mo, W, Coなどで高含量域にも適用しているが、これらの場合は試料採取量を少なくするほか、発色溶液の希釈率を大にすると、吸光度の測定にさいし感度の低い吸収帯を用いるなどして、感度をおとして定量するのが普通で、精度的に問題があり、有効な利用方法とはいえない。なお、高含量域を精度よく定量する方法として示差法が推奨されている。しかし、これにも種々な制約がある。

\*\* 神森<sup>14)</sup>は純鉄中の不純物の定量において1~10ppm範囲を極微量としている。

表 9 鉄および鋼分析方法の所内許容差抜萃

元 素	分 析 方 法	成分範囲 (%)	所内許容差 (%)
Si	重量法 モリブデン青吸光光度法	0.05~1 0.5 ~1	0.023 0.018
S	重量法 パラローズアニリン吸光光度法	0.005~0.1 0.01 ~0.02	0.005 0.002
Ni	重量法 ニッケル・ジメチルグリオキシム吸光光度法	0.01~0.2 0.01~0.1	0.002 0.008
W	重量法 チオシアン酸アンモニウム吸光光度法	0.5~1 0.5~1	0.054 0.040
Co	重量法 ニトロソR塩吸光光度法	2~5 1~5	0.086 0.085
Pb	重量法 ジチゾン抽出吸光光度法	0.1~0.5 0.1~0.5	0.062 0.028
Nb, Ta	重量法 ピロガロール吸光光度法	0.1~1 0.5~1	0.018 0.002

一定化することに成功している。しかし、それでも思わぬ失敗をすることがある。沓紙をはるのに沓紙に指を直接接触したことが、分析値のバラツキの原因になったというような報告を聞いたことがある。これなどはその1例である。ppb 単位の極微量分析となると、この程度でも不十分で、分析室の空気、分析者の衣服からして清浄化してからでないと、満足な分析はできないとのことである。

(4)については、第3章重量法の項でも述べたように現在でも重量法が分析法の基本とされている。もちろんこれには多くの反論があり、おおむねその論拠にもうなずけるものが多い。それにもかかわらず、化学が質量をもつた物質を直接取扱う学問であるかぎり、質量測定に基礎をおく重量法が基本であるというという考えかたは説得力があり、分析化学に従事する学者、研究者の多くに共感を得ている。

しかし、重量法が分析の基本となるにふさわしい正確度をあげるためには、そのきわめて複雑な操作に対し、高度の熟練を必要とし、とうてい現在の一般の分析技術者のすべてが、それを可能とすることは困難である。

表9にJISの鉄および鋼の分析方法の通則<sup>15)</sup>にのせられている分析方法の所内許容差表の抜萃を示す。表9にみるように吸光光度法はNi, Coを除きいずれも重量法(容量も同じである)よりも精度がよい。これは操作が簡易で分離その他複雑な操作を必要としない場合が多いから、その面から誤差の生じる機会が少なく、かつ、最後の吸光度の測定を機器によつて行なうので、測定のさいの個人誤差も少ないのによるものと思われる。

前記の許容差はその分析方法自体のもつ精度を示すものであるが、それは分析者の技術が最高かつ同一水準にあるとの仮定のもとにおいて成り立つ。しかし、実際にはそういうことはありえない。許容差決定のための分析にあたっては、もちろん優秀な技術者が担当したに違いないが、そのなかにも経験および習熟度に少しの格差もなかつたとはいえないと思う。高度の熟練を要する重量法の場合、その格差が分析値にいくらかは影響をおよぼしているように、その許容差の数字から思われてならない。これに対して吸光光度法の場合はそういう技術の格差の存在を思わせない。それほどよい精度が得られている。このことはあまり高度の技術を必要としない、ということ物語るものである。

とはいえ、吸光光度法には重量法や容量法にはない独自の難かしさがあつて、実際にはそれほど容易ではない。試薬、器具、機器などの調整、管理の面での困難さが他の方法よりも大である。微量域の分析でなくても、前述の微量分析と同様な細心の注意が必要である。腕よりも頭がより要求されるといえる。そういう点では吸光光度法のほうが難かしいという感じがする。

## 6. 結 言

以上鉄鋼関係の化学分析法の現状と問題点について、鉄および鋼のみにしぼり、それもJISに規定されている元素の分析法を中心として、重量法、容量法および吸光光度法の分類に従つて述べた。したがつて、鉄鋼関係の化学分析全体からみれば、ごく小部分を述べたにすぎない。そして、記述にもれた部分の多くは日頃関係者の注



意をひくことの少ない、いわば日陰の存在ともいえる分野である。こうした方面にこそ、むしろ問題が多いと思われる。今後適当な時期に適当な人に、この点についての展望をねがいたいと考えている。

従来比較的良好に研究されてきた鉄および鋼の化学分析法についてみて、前章まで縷々記述してきたように、まだ完全ではなく、ほとんどすべての分析法において検討、改善を要する点が少ない。多くの分析技術者は心情的には機器分析よりも化学分析を信頼し、化学分析を基本とし、これに郷愁を感じているが、日常作業と直結する部分が少なく、接触する機会が少ないため、これに対する研究の意欲が低下しているのが実状である。これをいかにして振興するかが緒言に述べた技術水準の維持、向上とともに現在の課題であるといえる。

## 文 献

- 1) 日本分析学会編: 分析化学用語辞典, (1965), p. 27 [広川書店]
- 2) JIS, G 1211~1232 (1969)
- 3) 若松: 鉄と鋼, 53(1969), p. 1095
- 4) 藤目, 吉田, 多賀: 分析化学, 進歩総説, 19 (1970), p. 12R
- 5) 津金, 青山: 鉄と鋼, 59(1973)11, p. S621
- 6) 学振編: 鉄鋼迅速分析法, 付解説, (1956)[丸善]
- 7) 学振編: 鉄鋼迅速分析法, 続, 付解説 (1966) [丸善]
- 8) JIS G 1211 (1969)
- 9) ASTM Standards, Part 32 (1964), p. 19
- 10) 上野: キレート滴定法, (1972), p. 183[南江堂]
- 11) JIS, G 1216 (1969)
- 12) JIS, G 1230 (1959)
- 13) JIS, G 1230 (1969)
- 14) 神森: 分析化学, 15(1966), p. 1414
- 15) JIS, G 1201 (1969)

## 「極 限 を 追 求 す る た め に」

現在のように鋼の性質で極限の追求が行なわれると、分析についても今迄になかったシビアさが要求されてくる。以下に註文を具体的に示してみよう。

1) 極微量分析: O, C, P, S etc の重要元素の含有量が従来、考えられなかつたほどにまで低下してきたために、これらの元素の極微量を高精度で、しかも迅速に定量分析する必要が生じた。目標値と精度は以下の通り。

O: <20ppm±2ppm, C: <20ppm±2ppm, P, S: <50ppm±5ppm, B: <5ppm±0.5ppm

2) 形態別分析: Oでも粒界に析出しているのか、介在物なのか、介在物とすれば、サイズ分布が問題になる。Nでも固溶しているのか、どんな形の窒化物を形成しており、それぞれのサイズがどうかということ。AlN については、従来から $\mu$ 以下の微細なものが正しく定量されていない。Ti についても、炭化物、窒化物、酸化物、硫化物の分離定量が必要であるし、サイズも溶接性に大きな影響をもつ。Nb, Zr についても同じようなことがいえる。Sについては、最近 Ce や Ca 添加が行なわれているが、化合物の定量化が必要である。

3) 放射線利用: フィンントラック エッチング法はBの分布を知る上できわめて有効な方法であつた。この方法は放射能のために利用上制約条件が多すぎるが誰でもてがるに使えるものにした。

4) コンピューター利用: カントバックについては第3元素の影響を自動的に補正して正しい値をうちだすとか、EPMA についても各種の補正を自動的に行なつて介在物、析出物の定量分析をするなどにコンピューターを活用していかなければならない。そのためにはソフトの開発が必要であり、開発したソフトは皆が使えるようにしたい。どうしても溶液分析に頼らなければならないときには操作そのものの省力化、無人化(ビジネスオートメ、メカニカルオートメ、プロセスオートメを駆使して)を追求する必要がある。

4) 表面分析技術: 表面や粒界などはごく薄層の特性を知ることが必要で、この点 ESCA や Auger 分析などの新手法が期待できる。早急に利用技術の確立が望まれる。

5) 希元素の分析: 従来ほとんど用いられていない元素の定量分析法の確立、ことに精度と迅速性の向上が望まれる。これらの元素として、La, Ce, Sb, Hf, Ta, Re etc があげられる。

—新日本製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所所長 瀬川 清—