



UDC 543(093.74) : 546 : 669.14

鉄及び鋼の化学分析方法 日本工業規格 (JIS) の改訂

岸 高 壽*・針間矢 宣 一*²

Revision of Japanese Industrial Standard for Chemical Analysis of Iron and Steel

Hisashi KISHITAKA and Sen-ichi HARIMAYA

1. 緒 言

鉄及び鋼の化学分析法 (JIS G 1201, 1211~1233) は、1969年に制定された後 1972年、1975年に確認処置がとられたが、その内容は約 10年間改訂されずに経過した。

その間、原子吸光分析法が鉄鋼分析に採用され急速に普及するに及びその規格化が強く望まれ、JIS G 1257-1975 鉄及び鋼の原子吸光分析法が制定された。

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会 (以下、分科会と略記) では、通産省工業技術院の委託を受け、1971年から JIS 改訂案文作成のための共同作業に取り組み、昨年 26 成分の規格全部の案文作成が完了した。

この改訂案文作成に当たって、まず官公立研究機関、鉄鋼ユーザー及び鉄鋼メーカーに JIS 改訂に関するアンケートを行い、現規格の使用状況と意見、追加を希望する方法や要望などに関する調査を実施した。そしてその結果に基づいて長期計画を立案して審議検討すると共に、日本鉄鋼業の国際的立場を考慮した基本方針を立てた。

その途中経過については、新見¹⁾が詳細に述べ、更にその共同実験結果について岸高²⁾が記述しているので、それらを参照されたい。

今回は、新しく制定される予定^{*1}の日本工業規格の改訂案文作成の基本方針、各元素定量法の改訂点について紹介する。

2. 規格案文作成の基本方針

規格案文作成に先立つて、次の背景を考慮して基本方針を立案した。

現在、日本の鉄鋼生産は粗鋼で約 1 億 t、ソ連、米国に次いで世界第三位であつて、その生産量の約 30% が輸出されている状態であり、鉄鋼化学分析に関する規格の充実、鉄鋼製品の品質保証の意味で重要な要素となるものである。更に、国際標準化機構 (ISO, International Organization for Standardization) の鉄鋼 (TC 17, Technical Committee 17) と鉄鉱石 (TC 102) の両部門は、日本が幹事国を引き受け、関係諸国と密接な協力を取りながら国際標準化のため積極的な活動を行っている分野であり、国際的立場を十分に考慮する必要がある。

一方、国内の鉄鋼事業所における分析作業は、発光分光分析やけい光 X 線分析などを用いる機器分析体制が確立され、全分析作業量の 90% 以上が機器分析で処理されるまでに達している。しかし本質的に相対的な測定法に頼らざるを得ない機器分析のためにより正確な標準値の提供など、化学分析の必要性は減少どころかその重要性はますます増大しているのが現状である³⁾と考へ、次の基本方針を定めた。

(1) これまでのような炭素鋼を分析する操作を本文とし、銑鉄や合金鋼に適用する操作を備考に示す記述様式に変えて、鉄及び鋼の全般に適用できるような記述様式に改訂する。このため「JIS 化学分析方法の様式」⁴⁾及び「ISO における化学分析方法の様式」⁵⁾を参考にし新しい様式を採用する。

(2) 定量方法ごとの分析精度を記載する。その内容を Table 1 にとりまとめて示した。

(3) 吸光光度法における検量線は、原則として標準元素溶液で作成することを基本とし、標準試料群によつ

*1 日本工業標準調査会における審議状況は、つぎのとおりである。通則、りん、モリブデン、タンゲステン、すず、ほう素、窒素、鉛、ジルコニウム、セレンの各定量方法は、昭和55年2月1日付で改正され規格票も発行された。残りの各定量方法は、鉄および鋼の分析方法専門委員会での審議を終了し、前記標準調査会鉄鋼部会の審議待ちとなつていて、今年度中には発行される予定である。

昭和 55 年 3 月 24 日 受付 (Received Mar. 24, 1980) (依頼解説)

* 川崎製鉄(株)技術研究所(現:川鉄鋼板(株))(Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., Now Kawatetsu Galvanizing Corp.)

*2 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

Table 1. JIS 鉄および鋼の化学分析方法 分析精度

元素	定量方法	範囲 (%)	室内標準偏差 (%)	室間標準偏差 (%)
C G 1211	重量法	0.05 ~ 4.24	$0.0023 \times \{ C (\%) \} + 0.0013$	—
	容量法	0.05 ~ 4.46	$0.0038 \times \{ C (\%) \} + 0.0019$	$0.0125 \times \{ C (\%) \} + 0.0014$
	導電率法	0.014 ~ 4.38	$0.0039 \times \{ C (\%) \} + 0.0020$	$0.0117 \times \{ C (\%) \} + 0.0017$
	赤外線吸収法	0.05 ~ 4.44	$0.0024 \times \{ C (\%) \} + 0.0022$	$0.0172 \times \{ C (\%) \} + 0.0002$
	赤外線吸収法	0.005 ~ 4.80	$0.0065 \times \{ C (\%) \} + 0.0008$	$0.0094 \times \{ C (\%) \} + 0.0021$
Si G 1212	二酸化けい素重量法	0.1 ~ 3.30	$0.0027 \times \{ Si (\%) \} + 0.0029$	$0.0067 \times \{ Si (\%) \} + 0.0016$
	モリブデン青吸光度法	0.011 ~ 0.10	$0.0094 \times \{ Si (\%) \} + 0.0008$	$0.0306 \times \{ Si (\%) \} + 0.0009$
	モリブデン青吸光度法	0.10 ~ 1.0	$0.0052 \times \{ Si (\%) \} + 0.0018$	$0.0076 \times \{ Si (\%) \} + 0.0044$
Mn G 1213	過硫酸塩酸化過マンガン酸カリウム滴定法	0.71 ~ 20.0	$0.0064 \times \{ Mn (\%) \} - 0.0019$	$0.0084 \times \{ Mn (\%) \} + 0.0062$
	過よう素酸ナトリウム酸化吸光度法	0.022 ~ 2.0	$0.0044 \times \{ Mn (\%) \} + 0.0025$	$0.0139 \times \{ Mn (\%) \} + 0.0002$
	過よう素酸ナトリウム酸化吸光度法	2.0 ~ 20.0	$0.0032 \times \{ Mn (\%) \} + 0.0041$	$0.0069 \times \{ Mn (\%) \} + 0.0034$
P G 1214	中和滴定法	0.01 ~ 0.130	$0.0158 \times \{ P (\%) \} + 0.0001$	$0.0549 \times \{ P (\%) \} + 0.0001$
	モリブデン青吸光度法	0.004 ~ 0.092	$0.0019 \times \{ P (\%) \} + 0.0004$	$0.0059 \times \{ P (\%) \} + 0.0009$
	りんバナドモリブデン酸 MIBK抽出吸光度法	0.005 ~ 0.100	$0.010 \times \{ P (\%) \} + 0.0004$	$0.048 \times \{ P (\%) \} + 0.0006$
S G 1215	MIBK抽出-硫酸バリウム重量法	0.005 ~ 0.028	$0.0192 \times \{ S (\%) \} + 0.0002$	$0.0449 \times \{ S (\%) \} + 0.0001$
	硫酸バリウム重量法	0.03 ~ 0.25	$0.0136 \times \{ S (\%) \} + 0.0003$	$0.0195 \times \{ S (\%) \} + 0.0007$
	活性アルミナ分離-硫酸バリウム重量法	0.007 ~ 0.051	$0.0146 \times \{ S (\%) \} + 0.0004$	$0.0336 \times \{ S (\%) \} + 0.0011$
	燃焼-中和滴定法	0.003 ~ 0.039	$0.0096 \times \{ S (\%) \} + 0.0004$	$0.0163 \times \{ S (\%) \} + 0.0010$
	燃焼-よう素酸カリウム滴定法	0.009 ~ 0.23	$0.0129 \times \{ S (\%) \} + 0.0003$	$0.0219 \times \{ S (\%) \} + 0.0010$
	燃焼-赤外線吸収法	0.005 ~ 0.053	$0.0141 \times \{ S (\%) \} + 0.00003$	$0.0109 \times \{ S (\%) \} + 0.00017$
Ni G 1216	還元元素留-メチレン青吸光度法	0.0003 ~ 0.06	$0.0283 \times \{ S (\%) \} + 0.00003$	$0.0303 \times \{ S (\%) \} + 0.00006$
	還元元素留-メチレン青吸光度法	0.006 ~ 0.030	$0.0189 \times \{ S (\%) \} + 0.00025$	$0.0461 \times \{ S (\%) \} - 0.00009$
	ジメチルグリオキシム分離-EDTA滴定法	0.1 ~ 5.0	$0.0029 \times \{ Ni (\%) \} + 0.0029$	$0.0052 \times \{ Ni (\%) \} + 0.0040$
	EDTA滴定法	5.0 ~ 19.6	$0.0111 \times \{ Ni (\%) \} - 0.0566$	$0.0160 \times \{ Ni (\%) \} - 0.0660$
	ジメチルグリオキシム分離-重量法	0.1 ~ 19.6	$0.0027 \times \{ Ni (\%) \} + 0.0049$	$0.0085 \times \{ Ni (\%) \} + 0.0105$
Cr G 1217	水酸化鉄分離吸光度法	0.017 ~ 0.2	$0.0027 \times \{ Ni (\%) \} + 0.0005$	$0.0060 \times \{ Ni (\%) \} + 0.0013$
	水酸化鉄分離吸光度法	0.2 ~ 1.0	$0.0032 \times \{ Ni (\%) \} + 0.0010$	$0.0141 \times \{ Ni (\%) \} - 0.0013$
	くえん酸添加吸光度法	1.0 ~ 5.0	$0.0027 \times \{ Ni (\%) \} + 0.0024$	$0.0062 \times \{ Ni (\%) \} + 0.0062$
	過マンガン酸塩酸化過マンガン酸カリウム滴定法	0.1 ~ 18.56	$0.0032 \times \{ Cr (\%) \} + 0.0067$	$0.0042 \times \{ Cr (\%) \} + 0.0250$
	過硫酸塩酸化過マンガン酸カリウム滴定法	0.1 ~ 24.85	$0.0019 \times \{ Cr (\%) \} + 0.0068$	$0.0047 \times \{ Cr (\%) \} + 0.0188$
Mo G 1218	過塩素酸酸化過マンガン酸カリウム滴定法	1.0 ~ 4.22	$0.0021 \times \{ Cr (\%) \} + 0.0041$	$0.0126 \times \{ Cr (\%) \} + 0.0085$
	ジフェニルカルバジト吸光度法	0.019 ~ 0.50	$0.0057 \times \{ Cr (\%) \} + 0.0015$	$0.0108 \times \{ Cr (\%) \} + 0.0020$
	ジフェニルカルバジト吸光度法	0.50 ~ 2.0	$0.0040 \times \{ Cr (\%) \} + 0.0076$	$0.0196 \times \{ Cr (\%) \} + 0.0060$
	α-ベンゾインオキシム分離-重量法	0.03 ~ 8.85	$0.0039 \times \{ Mo (\%) \} + 0.0068$	$0.0022 \times \{ Mo (\%) \} + 0.0125$
	α-ベンゾインオキシム分離-吸光度法	0.03 ~ 8.85	$0.0035 \times \{ Mo (\%) \} + 0.0070$	$0.0034 \times \{ Mo (\%) \} + 0.0076$
Cu G 1219	チオシアン酸ナトリウム吸光度法	0.18 ~ 9.0	$0.0039 \times \{ Mo (\%) \} + 0.0046$	$0.0049 \times \{ Mo (\%) \} + 0.0076$
	チオシアン酸ナトリウム抽出吸光度法	0.002 ~ 0.03	$0.0093 \times \{ Mo (\%) \} + 0.0001$	$0.0155 \times \{ Mo (\%) \} + 0.0005$
Cu G 1219	チオ硫酸ナトリウム滴定法	0.05 ~ 0.20	$0.0179 \times \{ Cu (\%) \} + 0.0012$	$0.0263 \times \{ Cu (\%) \} + 0.0063$
	ネオクプロイン抽出吸光度法	0.002 ~ 1.0	$0.0095 \times \{ Cu (\%) \} + 0.0007$	$0.0263 \times \{ Cu (\%) \} + 0.0004$

てもよいことを注に示す。

(4) 原子量は、1977年版の国際原子量表に従う。

(5) ISO/TC 17 Steel で審議され、ISO規格とし

て採用された方法は、原則として JIS 規格に採用する。

(6) 鉄及び鋼の原子吸光分析方法は、1975年に JIS

が制定されたばかりであるので、今回は改訂の対象とし

元 素	定 量 方 法	範 囲 (%)	室内標準偏差 (%)	室間標準偏差 (%)
W G 1220	三酸化タングステン重量法	0.5 ~6.0	$0.0047 \times \{ W (\%) \} + 0.0044$	$0.0083 \times \{ W (\%) \} + 0.0098$
		6.0 ~17.1	$0.0012 \times \{ W (\%) \} + 0.0263$	$0.0001 \times \{ W (\%) \} + 0.0745$
	ハイドロキノン吸光光度法	0.5 ~7.0	$0.0040 \times \{ W (\%) \} + 0.0181$	$0.0131 \times \{ W (\%) \} + 0.0102$
	チオシアン酸アンモニウム 吸光光度法	0.05 ~1.0	$0.0093 \times \{ W (\%) \} + 0.0019$	$0.0135 \times \{ W (\%) \} + 0.0039$
	1.0 ~7.0	$0.0087 \times \{ W (\%) \} - 0.0046$	$0.0142 \times \{ W (\%) \} - 0.0034$	
	TPAC-チオシアン酸カリ ウムクロホルム抽出吸 光光度法	0.01 ~1.0	$0.0064 \times \{ W (\%) \} + 0.0009$	$0.0209 \times \{ W (\%) \} - 0.0001$
	1.0 ~7.0	$0.0081 \times \{ W (\%) \} - 0.0009$	$0.0082 \times \{ W (\%) \} + 0.0247$	
V G 1221	硫酸第一鉄アンモニウム滴 定法	0.1 ~3.2	$0.0030 \times \{ V (\%) \} + 0.0028$	$0.0059 \times \{ V (\%) \} + 0.0041$
	N-BPHA 抽出吸光光度 法	0.01 ~0.1	$0.0162 \times \{ V (\%) \} + 0.0007$	$0.0380 \times \{ V (\%) \} + 0.0011$
	0.1 ~0.5	$0.0013 \times \{ V (\%) \} + 0.0031$	$0.0082 \times \{ V (\%) \} + 0.0053$	
Co G 1222	四三酸化コバルト重量法	0.5 ~11.68	$0.0056 \times \{ Co (\%) \} + 0.0023$	$0.0154 \times \{ Co (\%) \} - 0.0075$
	ニトロソR塩吸光光度法	0.1 ~2.0	$0.0196 \times \{ Co (\%) \} + 0.0005$	$0.0364 \times \{ Co (\%) \} - 0.0016$
	2-ニトロソ-1-ナフトール 抽出吸光光度法	2.0 ~16.91	$0.0051 \times \{ Co (\%) \} + 0.0364$	$0.0093 \times \{ Co (\%) \} + 0.0451$
	0.0147	0.0005	0.0012	
Ti G 1223	亜鉛アマルガム還元硫酸第 二鉄滴定法	0.05 ~2.24	$0.0110 \times \{ Ti (\%) \} + 0.0005$	$0.0102 \times \{ Ti (\%) \} + 0.0017$
	チオシアン酸塩-TOPO 抽出吸光光度法	0.009~0.10	$0.0169 \times \{ Ti (\%) \} + 0.0001$	$0.0068 \times \{ Ti (\%) \} + 0.0008$
	ジアチピリルメタン吸光 光度法	0.005~2.0	$0.0061 \times \{ Ti (\%) \} + 0.0008$	$0.0101 \times \{ Ti (\%) \} + 0.0003$
Al G 1224	水銀陰極電解分離 EDTA 滴定法	0.01 ~0.052	$0.0002 \times \{ Al (\%) \} + 0.0012$	$-0.0298 \times \{ Al (\%) \} + 0.0029$
As G 1225	金属ひ素分離亜ひ酸滴定法 よう化ひ素抽出モリブデン 青吸光光度法	0.018, 0.035 0.005~0.1	0.00096, 0.0012 $0.00326 \times \{ As (\%) \} + 0.003$	0.0042, 0.0057 $0.0279 \times \{ As (\%) \} + 0.0002$
Sn G 1226	二酸化マンガン吸着分離よ う素滴定法	0.01 ~0.020	$0.0017 \times \{ Sn (\%) \} + 0.0006$	$0.0280 \times \{ Sn (\%) \} + 0.0011$
	よう化すず抽出フェニル フルオロン吸光光度法	0.007~0.10	$0.0109 \times \{ Sn (\%) \} + 0.0004$	$0.0332 \times \{ Sn (\%) \} + 0.0003$
B G 1227	メチレン青抽出吸光光度法	0.0008~0.015	$0.0335 \times \{ B (\%) \} + 0.00003$	$0.0607 \times \{ B (\%) \} + 0.00001$
N G 1228	蒸留-中和滴定法	0.0047~0.042	$0.004 \times \{ N (\%) \} + 0.00047$	$0.0104 \times \{ N (\%) \} + 0.00036$
	蒸留-ビスピラゾン吸光 光度法	0.0006~0.0170	$0.0254 \times \{ N (\%) \} + 0.00007$	$0.0465 \times \{ N (\%) \} + 0.00019$
	蒸留-インドフェノール吸 光光度法	0.0005~0.0170	$0.0353 \times \{ N (\%) \} + 0.00005$	$0.0413 \times \{ N (\%) \} + 0.00008$
	不活性ガス融解-熱伝導度 法	0.0009~0.0100 0.0110~0.0250	$0.0052 \times \{ N (\%) \} + 0.00008$ $0.0169 \times \{ N (\%) \} + 0.00008$	$0.0009 \times \{ N (\%) \} + 0.00020$ $0.0025 \times \{ N (\%) \} + 0.00024$
Pb G 1229	モリブデン酸鉛重量法	0.05 ~0.22	$0.0288 \times \{ Pb (\%) \} + 0.0042$	$0.0117 \times \{ Pb (\%) \} + 0.0089$
	ジチゾン抽出吸光光度法	0.01 ~0.23	$0.0212 \times \{ Pb (\%) \} + 0.0007$	$0.0287 \times \{ Pb (\%) \} + 0.0028$
	鉄分離ジチゾン抽出吸光 光度法	0.0005~0.0062	$0.0428 \times \{ Pb (\%) \} + 0.00008$	$0.135 \times \{ Pb (\%) \} - 0.00008$
Nb G 1237	ピロガロール吸光光度法	0.058 ~1.0	$0.0060 \times \{ Nb (\%) \} + 0.0035$	$0.0318 \times \{ Nb (\%) \} + 0.0020$
	スルホクロフェノールS 吸光光度法	0.63 ~2.5	$0.0072 \times \{ Nb (\%) \} + 0.0009$	$0.0100 \times \{ Nb (\%) \} + 0.0047$
	スルホクロフェノールS 抽出吸光光度法	0.04 ~0.5	$0.0072 \times \{ Nb (\%) \} + 0.0010$	$0.0248 \times \{ Nb (\%) \} + 0.0002$
Zr G 1232	キシレノールオレンジ吸光 光度法	0.067~0.60	$0.0114 \times \{ Zr (\%) \} + 0.0009$	$0.0123 \times \{ Zr (\%) \} + 0.0051$
	ふつ化物共沈分離キシレ ノールオレンジ吸光光度法	0.008~0.60	$0.0126 \times \{ Zr (\%) \} + 0.0017$	$0.0321 \times \{ Zr (\%) \} + 0.0029$
Se G 1233	2,3-ジアミノナフタリン抽 出吸光光度法	0.105~0.312	$0.0174 \times \{ Se (\%) \} + 0.0004$	$0.0213 \times \{ Se (\%) \} + 0.0037$

元素	定量方法	範囲 (%)	室内標準偏差 (%)	室間標準偏差 (%)
Sb G 1235	塩化アンチモン分離ローダ ミンB吸光光度法 ブリリアントグリーン抽出 吸光光度法	0.0012~0.02	$0.0164 \times \{ \text{Sb}(\%) \} + 0.0001$	$0.0271 \times \{ \text{Sb}(\%) \} + 0.0001$
		0.0012~0.02	$0.0195 \times \{ \text{Sb}(\%) \} + 0.0001$	$-0.0163 \times \{ \text{Sb}(\%) \} + 0.0005$
Te G 1234	塩化第一すず還元吸光光度 法 ビスムチオールII抽出吸光 光度法	0.005 ~0.3	$0.0245 \times \{ \text{Te}(\%) \} + 0.0003$	$0.0743 \times \{ \text{Te}(\%) \} + 0.0016$
		0.001 ~0.06	$0.0460 \times \{ \text{Te}(\%) \} + 0.0006$	$0.0537 \times \{ \text{Te}(\%) \} + 0.0007$

ない。

以上の基本方針に従つて、次節に示す改訂を行つた。

3. 各元素定量方法の概要

今回のおもな改正点は、JIS G 1230 鑄鉄中のマグネシウム定量方法を廃止し、JIS G 1235 鉄及び鋼中のアンチモン定量方法及び JIS G 1234 鋼中のテルル定量方法を新たに追加し、JIS G 1231 鋼中のニオブ及びタンタル定量方法をそれぞれの成分に分離したことである。

以下、各元素定量方法ごとの主な改訂点を紹介する。

3.1 炭素

現行 JIS G 1211 には重量法、ガス容量法、中和滴定法、電気伝導度法（導電率法と改称）、電量測定法（電量法と改称）が採用されていたが、使用頻度の少ない中和滴定法を廃止し、重量法は基準法であるとの考え方と ISO 推奨規格⁶⁾ に採用されていることから存続させることにした。更に、助燃剤にタングステンをを用い、酸素を上下から高压で供給して燃焼を迅速、完全に行わせる特長を持つた赤外線吸収法が広く実用化されていて、その方法の新規採用の希望が多かつた。分科会での共同実験結果でも現行規格法による結果と比較して、赤外線吸収法では分析精度についてよい結果が得られたばかりでなく、操作も容易で迅速であるなどから新たに採用することになった。

炭素定量法の改訂で様式上の最も大きな変更点は、JIS Z 2615 金属材料の炭素定量方法通則が制定されたので、共通する一般事項はすべてそれを引用したことである。

3.2 けい素

二酸化けい素重量法の過塩素酸脱水法については、鋼種によつて最も適した試料分解法を採用した。またけい素の含有率が高い試料の場合ろ液及び洗液からけい素の回収を省くと低値を示すことが認められたので、必要に応じて回収することを注として加えた。更に、ニオブ、タンタル、チタン、ジルコニウム、タングステン及びモリブデンなどを含む場合のふつ化水素酸処理の灰化、強熱条件を ISO/R 629-1967⁷⁾ に合わせ、それら元素を含まない場合と区別した。

モリブデン青吸光光度法は、共存するりん、ひ素、鉄

などのマスキングに従来法ではふつ化水素酸を用いているので、ガラス器具の使用及び環境上問題があり、その改訂を希望する意見が多かつた。今回、しゅう酸を用いてマスキングする方法が新しく提案され、分科会で検討すると共に、共同実験を行つた結果良法と認められたので従来法に代わつてこの方法を採用した。それによつて前記の問題点が解消されることになった。改訂した方法の概要は、次のとおりである。

試料を塩酸と過酸化水素水、又は塩酸と硝酸の混酸で分解し、モリブデン酸アンモニウムでけい素をけいモリブデン酸とし、しゅう酸でりん、ひ素、鉄などの影響を除いた後、硫酸第一鉄アンモニウムでけいモリブデン酸を還元して、生じたモリブデン青の吸光度を測定する方法である。

3.3 マンガン

現行の過硫酸アンモニウム酸化-亜ひ酸ナトリウム滴定法は、酸化生成した過マンガン酸と亜ひ酸の反応が化学量論的でないので、標準法として適切でなく、また環境上亜ひ酸の使用に問題があつたので、過マンガン酸をしゅう酸ナトリウムで直接滴定する方法に修正を加え、しゅう酸ナトリウムを過剰に加え、過マンガン酸カリウムで逆滴定する方法としたものを採用することにした。

過よう素酸ナトリウム酸化吸光光度法は、高マンガン鋼への適用を考慮した実験を行い、適用範囲をマンガン含有率 20% 未滴まで拡大した。また、ISO/R 629⁸⁾ の関連や、溶解酸の変更なども考慮に入れて酸化剤を過よう素酸ナトリウムに変更した。

3.4 りん

中和滴定法は、各鋼種に適した試料分解法をいくつか採用したのみで、基本的には改訂していない。

吸光光度法は、現行のモリブデン青吸光光度法の一部を修正し、更に ISO 規格であるりんバナドモリブデン酸-MIBK 抽出吸光光度法⁹⁾ を新しく採用した。また、吸光光度法の検量線作成のための標準物質として、現行規格のりん酸一ナトリウム ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) から、りん酸一カリウム (KH_2PO_4) を使用することに変更した。

前者は、使用に際し乾燥・恒量とするのに長時間を要する難点があつた。そこでりん酸一ナトリウム、りん酸一カリウム、りん酸二ナトリウムについて、電位差滴定法

及びモリブデン青吸光光度法を用いて純度比較を行い、りん標準物質としての適否を検討した。その結果、試薬純度、吸光光度法の検量線とも三試薬間に差のないことが確認されたので、乾燥・恒量に便利なりん酸-カリウムを用いることにした。

モリブデン青吸光光度法について、ひ素の妨害を除去する方法の改良と鉄共存量の影響が検討された。ひ素の妨害除去法としては、モリブデン青呈色時の硫酸濃度を変えることで、呈色溶液中 0.1 mg までの共存が許容されるようになった。また、鉄共存量の影響については、検量線の作成に試料量と同量の鉄を添加することでその影響を除去することにした。

新しく採用されたりんバナドモリブデン酸-MIBK 抽出吸光光度法は、やや感度が低く、作業性に劣る難点もあるが、鉄量及び共存元素の影響が少ないなどの利点があり、ISO 規格であることから基本方針に従って追加した。方法の概要は、次のとおりである。

試料を硝酸と塩酸の混酸で加熱分解し、過塩素酸白煙処理を行つてりんを酸化する。バナジン酸アンモニウム及びモリブデン酸アンモニウムを反応させてりんバナドモリブデン酸塩を生成させる。ひ素をくえん酸でマスクングした後、MIBK でりんバナドモリブデン酸塩を抽出し、その吸光度を測定する。

3.5 硫 黄

硫黄定量法は、JIS 改訂ごとに種々の改良が行われてきたが、国際的に硫黄定量値の水準を比較するとまだ多少の差があることが判明した。そこでこれらの原因を解明し、更に極微量硫黄定量法を確立するため、分科会内に「硫黄定量法検討小委員会（委員長；大槻孝）を設立して、各定量法の問題点を解決することにした。その結果、小委員会の積極的な活動によつて、今回大幅な改良が行われることになった。

硫酸バリウム重量法は、基準法として重要であり、硫酸バリウム沈殿生成の基本条件から検討しなおした結果、共存する鉄を亜鉛で還元し、硫酸バリウムの沈殿を生成させる現行法は、クロムが共存する場合、クロムが硫酸塩を還元して低値やばらつきの原因となることが明らかとなり、MIBK で鉄を除いた後硫酸バリウムの沈殿を生成させる重量法に変更し、その適用範囲を炭素鋼にとどめた。また、日本とイギリス両国が共同で ISO に提案し、ISO 規格となる予定の方法¹⁰⁾も活性アルミナで硫酸根のみを吸着分離し、マトリックス成分を除去した試料溶液から硫酸バリウムの沈殿を生成させるものであり、上記のクロムなどの影響を除いた方法であることから、積極的に採用し重量法を2方法とした。

燃焼法では、現行の中和滴定法及びよう素滴定法（よう素酸カリウム滴定法と改称）を存続させると共に、操作が簡便で、より高精度な測定法として開発されて実用化している導電率法、電量法、赤外線吸収法（積分法及

び循環法）を新たに採用し、燃焼法は6方法になった。なお、これら燃焼法の表現は、炭素定量法の場合と同様、一般共通事項は JIS Z 2616 金属材料の硫黄定量方法通則を引用し、操作手順が使用する装置の仕様に依存するところが多いため、詳細に規定せず一般的な記述にとどめている。吸光光度法は、パラローズアニリン法に代わつて、還元蒸留-メチレン青吸光光度法を採用した。この方法は、前記小委員会で十分検討して確立した方法であり、比較的微量領域の硫黄含有率を定量でき、検量線も硫酸カリウム試薬を用いて作成できるので標準的な方法と考えてよい。また、この方法では、試料分解時に含有する硫黄を十分に酸化できれば、どのような品種の鉄鋼にも適用できる。方法の概要は、次のとおりである。

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解して硫黄を硫酸塩に酸化する。これを過塩素酸白煙処理して硝酸を除去し、更に乾固して過塩素酸を除去した後、塩酸溶液とする。次により化水素酸-次亜りん酸の還元混酸で鉄を還元し、更に不活性ガス気流中で加熱して硫酸塩を還元して硫化水素を発生させる。これを酢酸亜鉛の吸収液に吸収させた後、ジメチル-p-フェニレンジアミンと第二鉄を反応させてメチレン青を生成させ、吸光度を測定する。

3.6 ニッケル

ジメルグリオキシム分離法の沈殿生成を妨害するコバルト及び銅の共存許容量を明確にし、それに対応する沈殿条件を採用した。重量法を存続させ、滴定法には Cu-PAN 直接滴定法に代わつて、過剰に加えた EDTA を亜鉛標準溶液で逆滴定する方法を採用した。また、備考法であつたムレキサイドを指示薬とするシアン化カリウムあるいは EDTA で滴定する方法は、環境上あるいは滴定終点が不明りょうなどの理由で削除した。

吸光光度法の水酸化鉄分離法及びくえん酸添加法には、銅共存対策を新設又は改訂して、これらを存続させた。水酸化鉄分離吸光光度法における共存銅の妨害は、EDTA の粉末を添加してマスクングする方法を採用し、くえん酸添加吸光光度法では、アルミニウムで還元して金属銅として分離する方法を採用した。

3.7 クロム

過マンガン酸カリウム酸化法、過硫酸アンモニウム酸化法及び過塩素酸酸化法の滴定3方法は、見直し程度でそのまま存続した。ジフェニルカルバジド吸光光度法は、適用範囲を変更するための共同実験を行い、適用上限を 0.5% から 2% に拡大した。

3.8 モリブデン

α -ベンゾインオキシム分離定量法は、重量法、吸光光度法ともほとんど改訂されていないが、共同実験によつて分析精度を求めた。直接吸光光度法は、微量域に適用する備考法を独立させ、チオシアン酸ナトリウム吸光光度法 (0.03% 以上 9% 未満) とチオシアン酸ナトリウ

ム抽出吸光光度法 (0.03% 未満) に区分した。また、チオシアン酸ナトリウム吸光光度法の呈色条件を改め硫酸を添加せず過塩素酸単独で酸濃度を調節し、鉄共存量を一定として呈色の安定をはかった。ISO 規格にはチオシアン酸アンモニウム-n 酢酸ブチル抽出法が ISO 4941-1978⁽¹⁾として制定されているが、JIS 案文の審議時点では ISO 規格としての採用が未決定であつたので、解説に参考法として記載するにとどめた。

3.9 銅

チオ硫酸ナトリウム滴定法は、基本的に改訂していない。現行法の BCOD(キューペラゾン) 吸光光度法は、妨害元素対策の繁雑さ、微量域での再現性不良の難点があつたので廃止し、新たにネオクプロイン吸光光度法を検討し、分析精度を確認して採用した。方法の概要は、次のとおりである。

試料を王水で分解し、硫酸及びりん酸で処理して硝酸及び塩酸を除去する。くえん酸で鉄などをマスクングし、アスコルビン酸で第一銅に還元した後、ネオクプロインと反応させてネオクプロイン銅錯体を生成させ、これを 1,2-ジクロロエタンで抽出して吸光度を測定する。

3.10 タングステン

シニコニン重量法を三酸化タングステン重量法と改称し、現行法の備考操作を本文に取り入れ一本化した。

ハイドロキノン吸光光度法の磁気水銀陰極電解分離法を削除し、鉄共存のまま定量する方法を採用し、適用範囲を 0.5% 以上 7% 未満とした。チオシアン酸アンモニウム吸光光度法には、タングステンの分離に、ニオブを共沈剤とした亜硫酸ナトリウム-タンニン酸による沈殿分離法を新しく採用し、適用範囲を 0.05% 以上 7% 未満に広げた。また、タングステンを沈殿分離しないで、微量域まで定量できる方法として、新たに TPAC-チオシアン酸カリウム-クロロホルム抽出吸光光度法を追加し、その適用範囲を共同実験の結果から 0.01% 以上 7% 未満とした。方法の概要は、次のとおりである。

試料を王水で分解し、硫酸及びりん酸で処理して硝酸を除去する。塩酸に溶解し、塩化第一すずでタングステン及び鉄などを還元する。しゅう酸、TPAC 及びチオシアン酸カリウムを共存させて、タングステンの錯体を生成させた後、クロロホルムで抽出してその吸光度を測定する。

3.11 バナジウム

硫酸第一鉄アンモニウム滴定法及び N-BPHA 吸光光度法とも基本的に改訂されていないが、共存元素の影響を防ぐための操作が加えられた。滴定法においては、マンガンとクロムが共存する場合、混酸(硫酸、りん酸)分解硫酸白煙処理によつて生成する重クロム酸による妨害を、硫酸第一鉄塩で還元して除去する操作を新たに加えた。また、指示薬としてのジフェニルアミンりん酸溶

液の使用量を規定し、クロム含有率の高い場合のクロム揮散処理に用いていた塩酸は、バナジウムの損失があるので塩化ナトリウムのみを規定した。

吸光光度法においては、錯体生成前にりん酸を添加して鉄共存量による影響及びチタン共存による妨害を除くことにした。

3.12 コバルト

コバルト定量法は、四三酸化コバルト重量法 (α -ニトロソ- β -ナフトール重量法を改称)、ニトロソ R 塩吸光光度法、2-ニトロソ-1-ナフトール抽出吸光光度法の 3 方法を採用し、ニトロソ R 塩法以外は改訂せずに存続させた。

ニトロソ R 塩吸光光度法は、鉄共存量の影響が認められること、コバルト量、鉄量及びニトロソ R 塩量との三者の間に複雑な関係があり、これが高合金鋼のコバルト定量値のばらつきや異常値発生の原因であることが指摘され、それぞれの対応策が提出された。それらについて追試検討が行われて改良法が提出され、共同実験を実施し、更に問題点を検討して改正を行った。

3.13 チタン

亜鉛アマルガム還元-硫酸第二鉄アンモニウム滴定法は、水銀を使用する難点はあるが、化学量論的な反応に基づく方法であり、チタン高含有試料に適用できるので、標準定量法として存続させた。

吸光光度法としては、過酸化水素法と TOPO 抽出チオシアン酸塩法が採用されていたが、過酸化水素法は共存元素の妨害があり、比較的不安定であるなどの理由で廃止し、TOPO 抽出チオシアン酸塩法はそのまま存続させた。そのほか新しくジアンチピリルメタン法を採用することにした。この方法は、鉄などの分離を必要とせず、操作が簡易で、しかも共存元素の妨害が少なく、分析精度も良好であることが認められたもので、方法の概要は次のとおりである。

試料を適切な酸で分解し、残さを処理して主液に合わせ、アスコルビン酸で鉄などを還元し、チタンとジアンチピリルメタンの錯体を生成させて吸光度を測定する。

3.14 アルミニウム

今回の改訂にあつて、分科会が実施したアンケート結果では、現行法を使用している事業所は極めて少なく改訂意見も出されていない。

鉄及び鋼中のアルミニウムの定量は、原子吸光分析法 (JIS G 1275) に大部分が移行しているものと考えられるので、今回は現行法の見直しと統一様式による書式の変更にとどめた。ただし酸可溶性アルミニウムと酸不溶性アルミニウムの分別定量についての備考は、試料の分解後の種類や分解条件によつて定量値が異なることがあるので削除することにした。

3.15 ひ素

ひ素定量法には、金属ひ素分離亜ひ酸滴定法とよう化

ひ素抽出モリブデン青吸光光度法の 2 方法が採用されているが、アンケート結果では特に意見がなかつたので、基本的には改訂がなくそのまま継続となり、規格様式の改訂のみにとどめた。

3.16 すず

二酸化マンガン吸着分離よう素適定法では、二酸化マンガン沈殿生成時の遊離硝酸濃度を変更し、すずの回収率を改善した。また、高合金鋼についての配慮が十分でなかつたので、試料の分解方法などを実際試料に適用できるように改訂した。

よう化すず抽出フェニルフルオロン吸光光度法は、適用鋼種の範囲を拡大するため、試料の分解法及び抽出法を改正した。更に抽出時の液温規定など操作の細部を見直し、分析精度の向上をはかった。

3.17 ほう素

現行法には、蒸留分離定量法（クルクミン吸光光度法、中和滴定法、酒石酸バリウム重量法の 3 方法）及びメチレン青抽出吸光光度法が規定されていたが、蒸留分離法の中和滴定法とクルクミン吸光光度法をそれぞれ独立した方法に改訂し、酒石酸バリウム重量法は適用範囲が高濃度域であり、使用頻度が低いことなどの理由から廃止した。

メチレン青吸光光度法の備考であつた可溶性ほう素又は不溶性ほう素のみを定量する方法は、ほう素化合物の酸に対する挙動が明らかでないことから削除することにした。

3.18 窒素

現行法には、蒸留-中和滴定法と蒸留-ネスラー吸光光度法が規定されていたが、使用頻度が少なく、環境保全上問題のある蒸留-ネスラー吸光光度法に代わる方法の採用希望が多かつた。また最近、急速に普及している不活性ガス搬送-熱伝導度法の採用希望が多かつた。これらのことを勘案して蒸留-ネスラー吸光光度法を廃止し、代わつて蒸留-ビスピラズロン吸光光度法と蒸留-インドフェノール吸光光度法を、更にヘリウムを搬送ガスとする融解-熱伝導度法を検討の結果採用することにした。

今回新たに追加した方法の概要は、次のとおりである。

[蒸留-ビスピラズロン吸光光度法] 試料を塩酸で分解し、不溶解残さを硫酸及び硫酸カリウムで処理して主液に合わせる。この溶液を水酸化ナトリウムでアルカリ性にした後、水蒸気蒸留を行い、生成したアンモニアを水に吸収させ、くえん酸とりん酸二ナトリウムの緩衝溶液とクロラミン T を共存させてビスピラズロンを反応させ、生成した呈色液の吸光度を測定する方法で、0.02% 未満の試料に適用する。

[蒸留-インドフェノール吸光光度法] 水蒸気蒸留を行う操作までは、上記ビスピラズロン吸光光度法と同様であるが、生成したアンモニアを希硫酸に吸収させ、次亜塩

素酸ナトリウムとペンタシアノニトロシル鉄二ナトリウム共存の下にアンモニウムイオンとフェノールを反応させて生成した青色錯体の吸光度を測定する方法である。なお、このインドフェノール吸光光度法は、ISO 4945¹⁾に示された方法を、JIS として採用するため分科会で検討を加え、一部改訂して共同実験を行い決定したものである。

[不活性ガス搬送-融解熱伝導度法] この方法は鉄及び鋼中に含まれる低濃度から高濃度にいたる窒素を精度よく迅速に定量できる優れた方法である。我が国においては、装置の市販が方法の確立より先行し、装置の種類も多く、操作手順を詳細に規定するのは困難であり、規格では一般的な表現となつている。この方法は、試料を不活性ガス気流中で強熱して窒素を抽出し、熱伝導度セルに搬送して熱伝導度の変化を測定する方法である。

3.19 鉛

モリブデン酸鉛重量法を、そのまま存続させた。ジチゾン抽出吸光光度法では、微量域に適用する備考法を独立させ、鉄分離-ジチゾン抽出吸光光度法 (0.01% 未満) として区分した。

ジチゾン抽出吸光光度法及び鉄分離-ジチゾン抽出吸光光度法は、チタン及びニオブを含む試料に適用できないので、それらの試料に適用できる方法を JIS 解説に参考法として示した。

3.20 ニオブ

現行 JIS G 1231 では、ニオブとタンタルの定量法を同一規格としてきたが、一元素一規格とする工業技術院の方針に従つて、今回それぞれ別規格にすることにした。

五酸化ニオブ重量法及びピロガロール吸光光度法を、そのまま存続させたが、チオシアン酸吸光光度法は廃止した。新たに沈殿分離操作を必要としない方法として、スルホクロロフェノール S 吸光光度法及びスルホクロロフェノール S 抽出吸光光度法について、分科会で共同実験を行つた結果、分析精度も良好であつたので、これらを採用した。

それらの方法の概要は、次のとおりである。

[スルホクロロフェノール S 吸光光度法] 試料を王水で分解し、硫酸とりん酸で白煙処理して硝酸を除去する。

酒石酸と塩酸で塩類を溶解した後、アスコルビン酸及び EDTA で鉄などをマスキングし、ニオブのスルホクロロフェノール S 錯体を生成させ、その吸光度を測定する。

[スルホクロロフェノール S 抽出吸光光度法] 前述のスルホクロロフェノール S 吸光光度法と同様に操作し、生成したニオブのスルホクロロフェノール S 錯体を n-ブチルアルコールで抽出して吸光度を測定する。

3.21 タンタル

ニオブの項で述べたように、独立規格とし、現行のピロガロール吸光光度法のみを規定した。

3.22 ジルコニウム

現行法には、キシレノールオレンジ吸光光度法が規定され、その方法を存続させることにした。しかし、この方法はニオブの影響が大きいなどの難点があつたので、ニオブ共存対策として若干操作は繁雑になるが、ふつ化物共沈分離キシレノールオレンジ吸光光度法を新たに採用して2方法とした。

ふつ化物共沈分離キシレノールオレンジ吸光光度法の概要は、次のとおりである。

試料を塩酸で分解し、クペロンでジルコニウム錯体を生成させて少量の鉄と共沈させて分離する。この沈殿を硝酸、過塩素酸及びふつ化水素酸で分解して過塩素酸白煙処理後、硝酸で塩類を溶解する。これにふつ化水素酸、硝酸バリウム及び硝酸ランタンを反応させてジルコニウムをふつ化ジルコニウム酸バリウムとしてランタンと共沈させ、ニオブと分離する。沈殿をほう酸、硝酸及び過塩素酸で溶解した後、過塩素酸、チオグリコール酸及び、キシレノールオレンジを反応させて、生じたジルコニウム-キシレノールオレンジ錯体の吸光度を測定する。

3.23 セレン

現行法が制定されて間もないので、基本的には改訂せず、改訂様式に準拠して整理した。

3.24 アンチモン

鉄及び鋼中に含まれるアンチモンは、不純物として微量であり、鋼材規格でも規格成分にないため、定量方法の規格は制定されていなかった。しかし、最近では鋼材に微量のアンチモンを添加することがあり、また工程管理上アンチモンを定量することがあるので、今回の改訂に際しアンチモンの定量方法を規格化することにした。定量方法の選択に当たり、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会法（以下、部会法と略記）として定めていた硫酸酸化イソプロピルエーテル直接抽出ローダミンB法と過塩素酸酸化-イソプロピルエーテル直接抽出ローダミンB法、その後提案された硫酸分解-ブリリアントグリーン抽出法とその改良法で高合金法にも適用可能な王水分解-ブリリアントグリーン法の4法について、比較のための共同実験を実施した。その結果、過塩素酸酸化-イソプロピルエーテル直接抽出法は、過塩素酸処理の操作に難点があり、操作手順の表現も難しく銑鉄及び鋳鉄試料でばらつきがやや大きい結果が得られた。その他の3方法間では分析精度的にも差はないが、硫酸分解-ブリリアントグリーン抽出法では白煙発生後の塩類溶解に長時間を要する難点があることから、硫酸酸化-イソプロピルエーテル抽出ローダミンB吸光光度法（規格では塩化アンチモン分離ローダミンB吸光光度法とした）と、王水分解-ブリリアントグリーン抽出吸光光度法（規格ではブリリアントグリーン抽出吸光光度法とした）の両者を採用することにした。

それらの方法の概要は、次のとおりである。

〔塩化アンチモン分離ローダミンB吸光光度法〕 試料を王水で分解し、硫酸白煙処理した後、塩酸に溶解してイソプロピルエーテルでアンチモンを抽出し、ローダミンBと反応させ、生じたアンチモン錯体の吸光度を測定する。

〔ブリリアントグリーン抽出吸光光度法〕 試料を王水で分解し、亜鉛で硝酸根を分解した後硫酸白煙処理を行い、塩酸に溶解し、亜硝酸ナトリウムでアンチモンを酸化して残った亜硝酸を尿素で分解し、りん酸一ナトリウムで鉄をマスクした後、ブリリアントグリーンと反応させ、生じたアンチモン錯体をトルエンで抽出して吸光度を測定する。

3.25 テルル

テルルを少量添加したテルル快削鋼のテルル定量法として、過マンガン酸カリウム滴定法と塩化第一すず還元吸光光度法が部会法として決定されていたが、JIS改訂アンケート調査で規格化の希望があつたので、部会法を参考にして再検討した結果、塩化第一すず還元吸光光度法と新しく提案されたビスムチオール II 抽出吸光光度法を採用することにした。

今回制定された方法の概要は、次のとおりである。

〔塩化第一すず還元吸光光度法〕 試料を硝酸及び過塩素酸で分解して過塩素酸白煙を発生させ、乾固近くまで濃縮後塩酸溶液とする。溶液中のテルルを塩化第一すずで還元してアラビヤゴムで懸濁させ吸光度を測定する。

〔ビスムチオール II 抽出吸光光度法〕 試料を硫酸と過酸化水素水で分解して過マンガン酸カリウムでテルルを酸化し、溶液中の鉄を、MIBKで抽出分離した後、テルルを塩酸で還元してMIBKに抽出し、更に水で逆抽出し、ピロりん酸ナトリウムを共存させてビスムチオール II と反応させ、テルルとビスムチオール II と反応させ、テルルとビスムチオール II との錯体をを四塩化炭素に抽出し、吸光度を測定する。

4. 結 言

以上、鉄及び鋼の化学分析法の日本工業規格改訂に関する基本的な考え方と改訂点の概要を述べた。

今回の規格改訂案の作成は、検討期間も長期にわたり、改訂に関する研究報告及び共同実験報告の資料数は1000余部にも達した。これらの成果から得られた今回の日本工業規格改訂案は、他にその例を見ないように整備されたものである。しかし、技術は日進月歩であり、いずれまた改訂への時期が来るであろう。

これまで規格改訂のために御努力を賜った分科会委員各位ならびに御指導を賜った後藤秀弘東北大学名誉教授に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 新見敬古: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1744

- 2) 岸高 寿: 鉄と鋼, 66(1980), p. 1206
 - 3) 池野輝夫: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1729
 - 4) 工業技術院標準部材料規格課 (1975) 「JIS 化学分析方法の様式」
 - 5) ISO Guide 18, "Layout for a standard method of chemical analysis" (1978)
 - 6) ISO/R 437-1965 "Chemical analysis of steels. Determination of total carbon (Gravimetric method after combustion in a stream of oxygen)"
 - 7) ISO/R 439-1969 "Chemical analysis of steels. Determination of total silicon (Gravimetric method)"
 - 8) ISO/R 629-1967 "Chemical analysis of steels. Determination of manganese (Spectrophotometric method)"
 - 9) ISO 2732-1973 "Steel and Cast iron-Determination of phosphorus-Spectrophotometric method"
 - 10) ISO/DIS 4934 "Steels and Cast iron-Determination of sulphur content-Gravimetric method" (1978)
 - 11) ISO 4941-1978 "Steels and Cast iron-Determination of molybdenum content-Photometric method"
 - 12) ISO 4945-1977 "Steel-Determination of nitrogen content-Spectrophotometric method"
-