

© 1988 ISIJ

委員会報告

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会

鉄及び鋼の原子吸光分析方法
(JIS G 1257-1975) の改正

針間矢 宣 一*

Chemical Analysis Subcommittee, Iron and Steel Analysis Committee, The Joint
Research Society of ISIJ
Revision of the Methods for Atomic Absorption Spectrochemical Analysis
of Iron and Steel

Sen-ichi HARIMAYA

1. 緒 言

鉄及び鋼の原子吸光分析方法の日本工業規格 (JIS G 1257)¹⁾ は、1975 年に制定されて以来、約 10 年間技術的内容の改正がなく現在に至っている。

その間、鉄鋼の製錬技術の目覚ましい進歩によつて、鋼中の不純物元素を低減した高級鋼の商業的製造が可能となり、製品の高品質化がはかられ、これら鉄鋼材料の品質管理に対して、各元素定量法の適用範囲を微量域へ拡大する高感度化と精度の向上に関して厳しい要求が出されるようになった。

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、化学分析分科会と略記) では、鉄鋼中に存在する可能性の高い成分の高感度定量法の開発と標準化に関する共同研究²⁾ を実施して、前記した要望に対応したが、その実験には高感度な原子吸光分析法が多用され、その優れた特徴が再認識されると共に、規格の改正が強く要請された。そこで、原子吸光分析法の使用状況及び規格の改正に関するアンケートを化学分析分科会参加事業所

(表 1 に示す) に求めたところ、多くの意見が提起され、審議の結果、製品の品質向上に対応した改正原案を作成し、工業技術院に答申することになった。

この報告は、新しく改正される予定の JIS G 1257 の改正原案作成の基本方針及び各元素定量法の主要改正点について紹介する。

2. 改正原案作成の基本方針

規格原案作成に当たつて、次の方針をたてた。

(1) 基本的には、1982 年版鉄及び鋼の化学分析方法 (JIS G 1211~G 1237) の原案作成時の方針³⁾ を踏襲する。故に記述様式も上記規格に整合した様式に改める。

(2) 定量法の適用範囲は、JIS 鉄及び鋼の化学分析法の各元素定量法と提案する原子吸光法の分析精度を比べながら勘案する。

(3) 室内及び室間許容差について 1975 年版の規格では解説に示していたが、今後における規格改正の基礎を確固たるものにするため、許容差の見直しを行うための共同実験を実施し、その結果を本文に規定する。

表 1 化学分析分科会参加事業所

東北大学 (金属材料研究所)、愛知製鋼(株) (知多)、川崎製鉄(株) (技研)、川崎テクノリサーチ(株) (千葉、知多、阪神、水島)、合同製鉄(株) (大阪)、(株)神戸製鋼所 (尼崎、高砂、神戸)、溶接棒、加古川)、(株)コベコ科研本社、新日本製鉄(株) (室蘭、釜石、君津、名古屋、堺、広畑、光、八幡、ブランド事業部、大分、第一技研、第二技研、第三技研)、住友金属工業(株) (総合技研、鋼管、和歌山、製鋼所、小倉、鹿島)、大同特殊鋼(株) (中研)、山陽特殊鋼(株) (技研)、(株)中山製鋼所、日新製鋼(株) (呉)、日本金属工業(株)、NKK (中研、京浜、福山)、(株)日本製鋼所 (室蘭)、日本冶金工業(株) (川崎)、日立金属(株) (安東)、三菱製鋼(株) (技術開発)

昭和 63 年 3 月 3 日受付 (Received Mar. 3, 1988)

* 本会共同研究会鉄鋼分析部会 化学分析分科会 前主査 川鉄テクノリサーチ(株)総合検査・分析センター総括技術室部長 (Chemical Analysis and Physical Testing Center, Kawasaki Steel Techno-research Corporation, 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

Key words : iron and steel ; atomic absorption spectrometry ; quality control ; measurement accuracy ; standardization ; standard ; tolerance ; stainless steel ; high alloy steel ; alloying element.

(4) 製品品質の向上に即応した高感度な方法を採用する。ただし、黒鉛炉法、水素化物発生法などの提案については、今回の改正では見送ることとする。

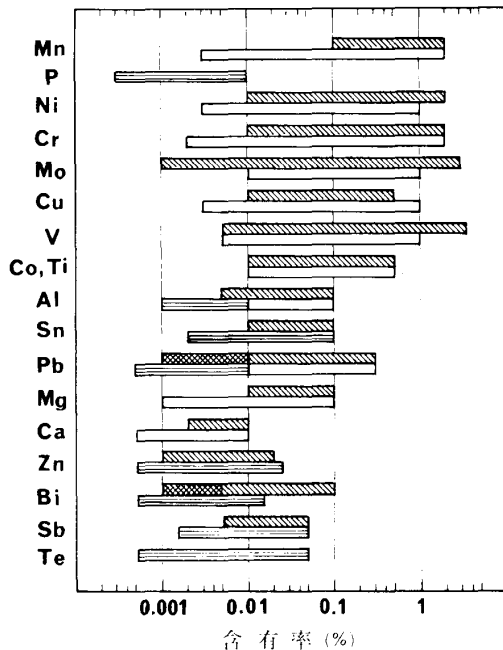
(5) ISO/TC17 Steel で審議され、ISO 規格に規定された Ni 及び Cu 定量法については、提案法との整合性をはかると共に、その他についても ISO の動きを極力取り込む。さらに、各事業所で使用している装置が目的に対して適用できる性能であることを保証するために基本的な実施基準を設ける前段として装置性能についての予備調査を行う。

3. 今回の主な改正点

今回の主な改正点は、次のとおりである。

(1) Si 定量法を規格から削除した。Si 定量法は、試料の分解操作における Si のゲル化の問題及び検量線の作成に標準試料群を用いなければならない欠点があり、また JIS G 1212 (鉄及び鋼中の Si 定量法) と比較して、分析精度にやや難点があり、規格法としては適切でないと考え、削除することにした。

(2) P 定量法及び Te 定量法を新しく制定するとともに、鉄鋼製品の高品質化に対応して、定量感度の向上をはかるため有機溶媒抽出法を採用した。すなわち、P 定量法はモリブドリン酸抽出法、Al 定量法には鉄分離法、Sn, Pb, Bi, Sb 及び Te 定量法にはよう化物抽出法、Zn 定量法はよう化テトラヘキシルアンモニウム・トリオクチルアミン (以下、THAI・TOA と略記) 抽出法を新しく採用した。各元素定量法の適用範囲について、現行



現行法; 酸分解直接法 抽出法
改正案; 酸分解直接法 抽出法

図1 現行法と改正案定量法の適用範囲比較

JIS との比較を図1に示した。

(3) 規格法として、定量方法の適用範囲を明らかにする必要がある。しかし、定量下限を定めるにはいろいろの考え方があり、統一的な定義は定められていない。

そこで従来から採用していた方法、すなわち、定量方法(案)が決定した後、JIS Z 8402 (分析・試験の許容差通則)に準拠し、適用範囲内に入る予想含有率の試料、数種類を選択して共同実験を行い、その際用いた試料における室間精度から判定するという基本的な考え方は踏襲するが、判定基準は、室間標準偏差の値から定量下限を求める方法についての当委員会報告⁴⁾によつて、室間変動係数 $|CV(\%)| \leq 20\%$ を基に算出し、その値の妥当性を検討して決定することにした。

一例として、今回新しく採用した Bi 定量方法のよう化物抽出法について、共同実験のデータを表2、実験試料の含有率と室間変動係数の関係を図2に示した。

従来は最低含有率の試料の室間精度もしくは室間変動係数のみで定量下限を推定していたが、今回の改正では規格法として信頼性のある適用範囲を定めることを考慮して、実験に用いたすべての試料のデータから判定することにした。

(4) 試料分解法に混酸(塩酸+硝酸)を用いる方法を採用した。従来は噴霧部のキャピラリーの損傷を考慮して塩酸酸性の測定溶液を用いていたが、分析装置の改良により、このような問題が解決されたこと、また、ステ

表2 ビスマス定量法共同実験結果

(単位: wt%)

番号	Bi-1	Bi-2	Bi-3	Bi-4	Bi-5
	分析所 品種 微量元素鋼	微量元素鋼	炭素鋼	ビスマス 添加溶製鋼	ビスマス 添加溶製鋼
L1	0.0009	0.0035	0.0054	0.0117	0.0141
	0.0009	0.0035	0.0054	0.0117	0.0141
L2	0.0007	0.0034	0.0056	0.0117	0.0142
	0.0008	0.0033	0.0057	0.0117	0.0144
L3	0.0006	0.0033	0.0049	0.0115	0.0143
	0.0006	0.0033	0.0049	0.0108	0.0137
L4	0.0005	0.0032	0.0054	0.0116	0.0141
	0.0006	0.0033	0.0056	0.0118	0.0143
L5	0.0007	0.0034	0.0058	0.0119	0.0144
	0.0006	0.0034	0.0056	0.0121	0.0143
L6	0.0006	0.0032	0.0055	0.0116	0.0140
	0.0006	0.0032	0.0056	0.0117	0.0139
L7	0.0007	0.0033	0.0056	0.0113	0.0140
	0.0008	0.0034	0.0052	0.0116	0.0137
L8	0.0007	0.0035	0.0056	0.0116	0.0141
	0.0007	0.0034	0.0055	0.0116	0.0141
L9	0.0008	0.0034	0.0056	0.0112	0.0138
	0.0007	0.0032	0.0055	0.0114	0.0142
L10	0.0006	0.0031	0.0055	0.0118	0.0139
	0.0007	0.0033	0.0053	0.0116	0.0140
平均値	0.00069	0.00333	0.00546	0.01159	0.01408
範囲	0.0004	0.0004	0.0009	0.0013	0.0007
室内精度	0.000055	0.000077	0.000126	0.000194	0.000189
室間精度	0.000102	0.000101	0.000222	0.000239	0.000162

表 3 ISO 規格の装置性能基準値の例

	測定範囲 (wt%)	波 長 (nm)	精 度 下 限 (%)		感 度 下 限 ($\mu\text{g/ml}/1\%$ 吸 収)	検 出 下 限 ($\mu\text{g/ml}$)	直 線 性
			低 濃 度 部	高 濃 度 部			
ISO 4940 Ni 定量法	0~0.1 0~0.5	232.0 352.5	0.5	1.0	0.10 0.50	0.15 0.30	>0.7
ISO 4943 Cu 定量法	0~0.5	324.7	0.5	1.0	0.10	0.15	>0.7

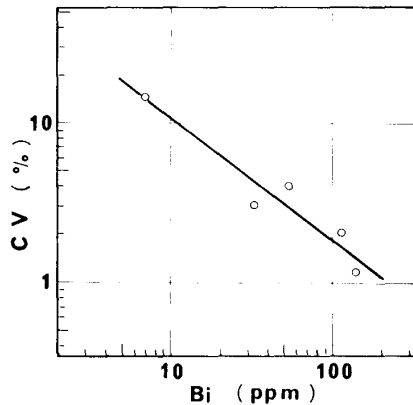


図 2 ビスマス定量法の成分含有率と空間変動係数の関係

ンレス鋼や高合金鋼の分析に適用しやすくすることを考慮した。

(5) 空試験を定量操作と並行して行うことは、JIS G 1201 (鉄及び鋼の分析方法通則) に規定しているが、本文にも空試験の項を設けて操作を具体的に記載した。

(6) 高感度定量法の適用範囲の明確化などを考慮して、検量線作成における標準溶液の添加量を具体的に規定した。

(7) 原子吸光分析法は、一般の化学分析方法と比較して、装置の測定条件によつて空間分析精度が左右されることが多い。このため ISO/TC17/SC1 では、装置を適正条件に設定するための方法^{5)~7)}が、すでに一部の ISO 規格⁸⁾⁹⁾に採用されている。それには装置の安定性、感度、検出下限、検量線の直線性をチェックするための四つの基準とその試験法が示されている。しかしその基準値の決め方については、まだ最終決定がなされておらず現在も審議が続けられている。そこで今回の改正では、この方法を参照して各社の装置について調査した結果を、解説に記載するとどめた。参考のため、ISO 提案による装置性能の試験方法を次に示した。

また、ISO 規格に採用された Ni 及び Cu 定量法の装置性能基準値の例を表 3 に示した。

①精度下限 (Minimum precision)

(a) 高濃度部：検量線作成用の最高濃度溶液をくり返し 10 回測定したときの吸光度の標準偏差と最高濃度溶液の平均吸光度の比が、1.0~1.5% を超えない。

$$\frac{\text{最高濃度溶液の吸光度の標準偏差}}{\text{最高濃度溶液の平均吸光度}} \times 100$$

$$\leq 1.0 \sim 1.5\% (n=10)$$

(b) 低濃度部：検量線作成用の最低濃度溶液 (最高濃度の 1/10 濃度) をくり返し 10 回測定したときの吸光度の標準偏差と最高濃度溶液の平均吸光度の比が、0.5% を超えない。

$$\frac{\text{最低濃度溶液の吸光度の標準偏差}}{\text{最高濃度溶液の平均吸光度}} \times 100$$

$$\leq 0.5\% (n=10)$$

ただし、1.0~1.5% 及び 0.5% の値は、元素により、また分析の目的で変化する。

②感度下限：特性濃度 (Characteristic concentration)

1% 吸収すなわち吸光度 0.0044 に相当する分析元素の濃度 ($\mu\text{g/ml}$) である。この値は通常、吸光度 0.1 相当の分析元素濃度溶液の吸光度を測定して算出する。この値は、元素、測定波長によつて異なるが、定量適用範囲は特性濃度の 20~125 倍吸光度で 0.1~0.55 が望ましい。

③検出下限 (Limit of detection)

吸光度 0 よりわずかに大きい値 (通常吸光度 0.01 付近) を示すような分析元素濃度溶液の吸光度の標準偏差の 2 倍の値。一般に、定量しようとする最低濃度は検出下限の 10 倍以上の値にすべきである。

④検量線の直線性 (Curve linearity)

検量線高濃度部 20% 範囲の吸光度差と同じようにして測定した低濃度部 20% 範囲の吸光度差の比が 0.7 以上でなければならない。

$$\frac{\text{検量線高濃度部 20\% 範囲の吸光度差}}{\text{検量線低濃度部 20\% 範囲の吸光度差}} \geq 0.7$$

4. 名元素定量法の概要

各元素定量方法の主な改正点を以下に示す。

また、共同実験によつて定めた室内及び室間許容差を表 4 にまとめた。

4.1 マンガン (Mn) 定量方法

現行 JIS では、分析線に波長 403.1 nm を用いていたが、高感度化の方針に従つて低濃度側の分析線には、感度、輝度ともに最も優れている波長 279.5 nm を採用し、0.003 wt% まで適用範囲を拡張した。

しかし、Fe のバックグラウンド (以下、B. G と略記)

表 4 各元素定量法の室内・室間許容差

(単位: wt%)

元 素	定 量 方 法	許容差適用範囲	室 内 許 容 差	室 間 許 容 差
Mn	酸分解直接法	0.003 ~0.50 0.50 ~2.0	$D_2 \{0.0165 \times Mn \text{ (wt\%)} + 0.00035\}$ $D_2 \{0.0033 \times Mn \text{ (wt\%)} + 0.0061\}$	$D_2 \{0.0132 \times Mn \text{ (wt\%)} + 0.00041\}$ $D_2 \{0.0123 \times Mn \text{ (wt\%)} + 0.0008\}$
P	モリブドリン酸抽出法	0.0003~0.010	$D_2 \{0.0195 \times P \text{ (wt\%)} + 0.00005\}$	$D_2 \{0.0404 \times P \text{ (wt\%)} + 0.00006\}$
Ni	酸分解直接法	0.003 ~0.10 0.10 ~1.0	$D_2 \{0.0020 \times Ni \text{ (wt\%)} + 0.00036\}$ $D_2 \{0.0082 \times Ni \text{ (wt\%)} + 0.0019\}$	$D_2 \{0.0097 \times Ni \text{ (wt\%)} + 0.00050\}$ $D_2 \{0.0088 \times Ni \text{ (wt\%)} + 0.0015\}$
Cr	酸分解直接法	0.002 ~0.50 0.50 ~2.0	$D_2 \{0.0118 \times Cr \text{ (wt\%)} + 0.00015\}$ $D_2 \{0.0025 \times Cr \text{ (wt\%)} + 0.0053\}$	$D_2 \{0.0177 \times Cr \text{ (wt\%)} + 0.00006\}$ $D_2 \{0.0079 \times Cr \text{ (wt\%)} + 0.0027\}$
Mo	酸分解直接法	0.01 ~1.0	$D_2 \{0.0124 \times Mo \text{ (wt\%)} + 0.0016\}$	$D_2 \{0.0180 \times Mo \text{ (wt\%)} + 0.0019\}$
Cu	酸分解直接法	0.003 ~0.10 0.10 ~1.0	$D_2 \{0.0211 \times Cu \text{ (wt\%)} + 0.00013\}$ $D_2 \{0.0070 \times Cu \text{ (wt\%)} + 0.0010\}$	$D_2 \{0.0161 \times Cu \text{ (wt\%)} + 0.00034\}$ $D_2 \{0.0113 \times Cu \text{ (wt\%)} + 0.0008\}$
V	酸分解直接法	0.005 ~0.16	$D_2 \{0.0063 \times V \text{ (wt\%)} + 0.0003\}$	$D_2 \{0.0078 \times V \text{ (wt\%)} + 0.0006\}$
Co	酸分解直接法	0.01 ~0.23	$D_2 \{0.0089 \times Co \text{ (wt\%)} + 0.0007\}$	$D_2 \{0.0170 \times Co \text{ (wt\%)} + 0.0004\}$
Ti	酸分解直接法	0.01 ~0.42	$D_2 \{0.0152 \times Ti \text{ (wt\%)} + 0.0005\}$	$D_2 \{0.0216 \times Ti \text{ (wt\%)} + 0.0003\}$
Al	酸鉄分解直接法	0.005 ~0.076 0.001 ~0.010	$D_2 \{0.0088 \times Al \text{ (wt\%)} + 0.0006\}$ $D_2 \{0.0286 \times Al \text{ (wt\%)} + 0.00012\}$	$D_2 \{0.0282 \times Al \text{ (wt\%)} + 0.0008\}$ $D_2 \{0.0216 \times Al \text{ (wt\%)} + 0.00035\}$
Sn	よう化物抽出法	0.002 ~0.020	$D_2 \{0.0130 \times Sn \text{ (wt\%)} + 0.00015\}$	$D_2 \{0.0326 \times Sn \text{ (wt\%)} + 0.00035\}$
Pb	酸分解直接法 よう化物抽出法	0.086 ~0.30 0.0005~0.010	$D_2 \{0.0137 \times Pb \text{ (wt\%)} + 0.0000\}$ $D_2 \{0.0102 \times Pb \text{ (wt\%)} + 0.00005\}$	$D_2 \{0.0148 \times Pb \text{ (wt\%)} + 0.0015\}$ $D_2 \{0.0176 \times Pb \text{ (wt\%)} + 0.00008\}$
Mg	酸分解直接法	0.001 ~0.032	$D_2 \{0.0157 \times Mg \text{ (wt\%)} + 0.00008\}$	$D_2 \{0.0282 \times Mg \text{ (wt\%)} + 0.00016\}$
Ca	酸分解直接法	0.0007~0.0081	$D_2 \{0.0286 \times Ca \text{ (wt\%)} + 0.00005\}$	$D_2 \{0.0140 \times Ca \text{ (wt\%)} + 0.00017\}$
Zn	酸分解直接法 THAI・TOA抽出法	0.005 ~0.021 0.0005~0.0050	$D_2 \{0.0137 \times Zn \text{ (wt\%)} + 0.00006\}$ $D_2 \{0.0145 \times Zn \text{ (wt\%)} + 0.00008\}$	$D_2 \{0.0275 \times Zn \text{ (wt\%)} + 0.00020\}$ $D_2 \{0.0283 \times Zn \text{ (wt\%)} + 0.00011\}$
Bi	よう化物抽出法	0.0005~0.015	$D_2 \{0.0110 \times Bi \text{ (wt\%)} + 0.00005\}$	$D_2 \{0.0068 \times Bi \text{ (wt\%)} + 0.00012\}$
Sb	よう化物抽出法	0.0019~0.050	$D_2 \{0.0170 \times Sb \text{ (wt\%)} + 0.00034\}$	$D_2 \{0.0192 \times Sb \text{ (wt\%)} + 0.00027\}$
Te	よう化物抽出法	0.0005~0.050	$D_2 \{0.0118 \times Te \text{ (wt\%)} + 0.00009\}$	$D_2 \{0.0189 \times Te \text{ (wt\%)} + 0.00008\}$

THAI・TOA: よう化テトラヘキシルアンモニウム・トリオクチルアミン
 D_2 の値は、JIS Z 8402 表 4 による。

吸収があること、また Fe の共存量によつて Mn の感度が低下するので、検量線作成時には、共存 Fe 量を考慮する必要がある。

共存する Si の影響は、測定装置、光束のフレームを通過する位置によつて異なるので、過塩素酸白煙処理を行つて Si を除去することにした。

4.2 りん (P) 定量方法

新しく制定された定量元素であり、適用範囲が 0.0003 wt% 以上 0.010 wt% 未満と高感度で優れた方法である。

定量方法の概要は、次のとおりである。

試料を硝酸 (1+1) または混酸 (塩酸 1, 硝酸 1) で分解した後、過塩素酸白煙を発生させる。過塩素酸または硝酸で酸濃度を調整し、モリブデン酸アンモニウムを添加してモリブドリン酸を生成させた後、酢酸イソブチルで抽出し、有機相を原子吸光光度計の一酸化二窒素・アセチレンフレーム中に噴霧し、P と化合している Mo の吸光度を測定する間接法である。

共存元素の影響は、過塩素酸または硝酸で酸濃度を調整することによつて妨害を抑制している。ただし、W を 0.01 wt% 以上含む試料には適用できない。

4.3 ニッケル (Ni) 定量方法

現行 JIS では、分析線に波長 232.0 nm、及び 341.5 nm を用いていたが、ISO 規格との整合性及び感度、検量線の直線性を考慮して含有率 0.10 wt% 以上では直線性の良い波長 352.5 nm を採用し、波長 341.5 nm は削除した。

波長 232.0 nm で測定する場合、Fe の B. G 吸収があり、Fe 0.5 g/100 ml の共存で Ni 約 0.0026 wt% に相当する吸収を示すこと及び Ni の近傍線が多いので、分解能の悪い装置を用いると検量線の直線性に欠けることがあり、装置性能を測定し基準値 (表 3) との整合性を調査することが望ましい。

4.4 クロム (Cr) 定量方法

現行 JIS では、試料の分解に塩酸と過酸化水素を用いていたが、鋼種によつて酸に不溶解の炭化物や酸化物などが残さ中に確認されたので、王水で分解する方法を採用した。さらに王水分解でも残さに Cr が認められる場合は、残さを二硫酸カリウムで融解する方法を採用した。また、現行 JIS では、分析線に波長 357.9 nm を用いていたが、含有率 0.5 wt% 以上の試料には、検量線の直線性を考慮して、波長 425.4 nm を採用することにした。

4.5 モリブデン (Mo) 定量方法

適用範囲を共同実験結果と他の化学分析法との精度比較から 0.01 wt% 以上 1.0 wt% 未満に縮小した。

Mo を定量する対象鋼種は、炭素鋼から低合金鋼及び高合金鋼と広範囲にわたるので、試料の分解に混酸法(塩酸 1, 硝酸 1, 水 2), 王水分解過塩素酸白煙処理法及び W 含有鋼には硫酸, りん酸で分解してタングステン酸の析出を防ぐ方法を採用した。しかし, 各酸の Mo に対する干渉が異なるので, 試料溶液調製法ごとに検量線を作成する必要がある。

4.6 銅 (Cu) 定量方法

適用範囲が 0.003 wt% 以上 1.0 wt% 未満に拡大された。

分析線として波長 324.7 nm を用いていたが, 適用範囲の拡大, 検量線の直線性, ISO との整合性を考慮して含有率 0.10 wt% 未満は最も感度の高い波長 324.7 nm, また 0.10 wt% 以上では波長 327.4 nm を採用した。

両波長とも Fe の B. G 吸収がわずかに認められるので, 検量線作成には注意する必要がある。

4.7 バナジウム (V) 定量方法

適用範囲の上限を他の化学分析法との精度比較及び検量線の直線性を考慮して含有率 1.0 wt% (3.5 wt%) 未満に縮小した。また, W 1.0 wt% または Ti 0.5 wt% 以上含有する試料の場合, 試料分解の際にそれらの元素が加水分解し, V を吸着して低値を示す原因となるので, それらの元素が共存する試料には適用できない。

干渉抑制剤として添加するアルミニウム溶液濃度を ISO 法との整合性をはかるため, 12 mg/l から 20 mg/l に変更した。

4.8 コバルト (Co) 定量方法

方法は改正されず, 記述様式を統一した。

4.9 チタン (Ti) 定量方法

分析線として現行 JIS では 364.3 nm 及び 365.3 nm の 2 波長を採用していたが, 後者を使用している分析所は少なく, 精度的にも前者に劣ることから, 365.3 nm の波長は削除した。

4.10 アルミニウム (Al) 定量方法

今回の改正に対するアンケート結果から, 適用下限拡大の希望が強く, 微量域の定量法として Fe を 4-メチル-2-ペンタノン (以下, MIBK と略記) で抽出分離する方法及び Fe を分離せず濃厚溶液を直接噴霧するインジェクション法の 2 方法が提案された。審議の結果, インジェクション法は現時点で一般的でなく, 今回は鉄分離法を新たに追加するにとどめた。しかし, 共同実験結果では定量操作の簡便なインジェクション法の分析精度も優れていることから参考法として解説に記載した。

鋼中に形成される酸化アルミニウムなどの酸不溶解残さの融解には, 二硫酸塩が使用されているが, 二硫酸塩での融解では, 残さの融解が不十分で低値になるという

指摘があり, 炭酸ナトリウムと四ほう酸ナトリウムの混合融剤を用いる方法を追加した。しかし, 使用した融剤を用いた検量線を作成する必要があることはいうまでもない。

4.11 すず (Sn) 定量方法

前節で述べたように, よう化物抽出法の採用で適用下限が 0.002 wt% まで拡大し高感度化された。

よう化すず (II) の抽出条件は, よう化カリウム濃度, 塩酸濃度の相関があり, 抽出時の液量 50 ml によるよう化カリウム 4 g と塩酸 5 ml が共存する条件が最適である。

分析線には, 感度及び S-N 比に優れた 286.3 nm を選定したが, Sn の測定ではフレーム組成と光束位置による感度変化が著しいので, 最適条件の選定が望まれる。

4.12 鉛 (Pb) 定量方法

Pb の定量法には, 鉛快削鋼に適用する酸分解直接法と鋼中不純物を定量するためのよう化物抽出法の 2 方法を採用した。

鉛快削鋼中の Pb は鋼中に固溶しているのではなく, 数 μm 程度の粒子となつて介在しているので, 分析試料は 1 g 以上はかりとることが望ましいといわれており, 1.0 g をはかり取ることにした。しかし, Pb の測定には Fe の B. G 吸収があり, 0.1% 以下の定量にはその補正が必要である。

微量 Pb 定量法のようなよう化物抽出法におけるよう化鉛抽出条件は, よう化カリウム濃度 0.5 M, TOPO 濃度 5 g/100 ml の MIBK を用いた場合に, 塩酸濃度 10 ml/50 ml までは影響しない。また, 高速度鋼など W 含有試料の場合, タングステン酸の沈殿が析出し, その塩に Pb が吸着されて負誤差を与えることがあるので注意する必要がある。解説に示した。

4.13 マグネシウム (Mg) 定量方法

適用下限が 0.001 wt% に拡大された。妨害元素の Si, Al 及び Ti などの共存による干渉抑制剤として, 塩化ストロンチウムも使用できるが, 空試験値の小さい塩化ランタンの使用を追加した。

4.14 カルシウム (Ca) 定量方法

適用範囲は 0.0005 wt% 以上 0.010 wt% 未満としたが, 共同実験結果における適用範囲下限での空間精度にやや難点があつた。その原因を調査した結果, 分析所間によつて空試験値に大きな差があるためと推定されたので, 空試験値の管理手法についての注意事項を解説に記載した。

すなわち, 定量に使用する水及び試薬類の厳選 (炭酸ナトリウムの精製法など) 及びそれらの計量添加などによる空試験値の低減と安定化について補言した。

4.15 亜鉛 (Zn) 定量方法

Zn 定量法は, Zn 含有率によつて酸分解直接法 (0.005 wt% 以上 0.025 wt% 未満) 及び適用下限の拡大を目的とした THAI·TOA 抽出法 (0.0005 wt% 以上

0.0060 wt% 未満) の 2 方法を採用した。

酸分解直接法では、Fe 及び Cr の B. G 吸収があり、また Ti, V の共存許容量も比較的小さいので留意する必要がある。

THAI・TOA 抽出法は微量域定量法として新制定された方法であり、方法の概要を次に示す。

試料を王水で分解し、硫酸を加えて加熱濃縮して硝酸を除去した後、塩酸で塩類を溶解する。アスコルビン酸で鉄を還元し、THAI・TOA で亜鉛の錯体を生成させ、MIBK で抽出した後、有機相を原子吸光光度計の空気・アセチレンフレーム中に噴霧し、その吸光度を測定する。

4.16 ビスマス (Bi) 定量方法

現行 JIS 法では直接法と鉄分離増感法の 2 方法を採用しているが、新しくよう化物抽出法を採用して、0.0005 wt% 以上 0.015 wt% 未満に適用範囲を拡大した。

よう化ビスマスは、アスコルビン酸で共存する Fe を還元し、抽出時の液量 50 ml による化カリウム 0.5～4 g、塩酸 5～15 ml、硫酸 2.5 ml の共存で、TOPO 5 wt% 濃度の MIBK に抽出され一定の吸光度を示した。

4.17 アンチモン (Sb) 定量方法

適用範囲を微量域へ拡大するため直接法を削除し、よう化物抽出法を採用し、0.0015 wt% 以上 0.05 wt% 未満に適用できるようにした。

よう化アンチモン(Ⅲ)の抽出条件は、Fe をアスコルビン酸で還元した後、抽出時の液量 50 ml による化カリウム 2.25 g 以上、塩酸 5 ml、硫酸 2.5 ml の共存で、TOPO 1 wt% 濃度の MIBK に抽出する。

4.18 テルル (Te) 定量方法

新しく制定した定量成分であり、Bi, Sb などと同様、よう化物抽出法を採用し、適用範囲は 0.0005 wt% 以上 0.050 wt% 未満である。方法の概要を次に示す。

試料を王水で分解し、硫酸を加えて加熱濃縮して硝酸を除去した後、塩酸で塩類を溶解する。アスコルビン酸で鉄などを還元し、よう化カリウムでテルルをよう化物とし、TOPO・MIBK で抽出した後、有機相を原子吸光

光度計の空気・アセチレンフレーム中に噴霧し、その吸光度を測定する。

5. 結 言

鉄及び鋼の原子吸光分析法の JIS 規格改正について、その主要改正点の概要を述べた。

改正案の作成には、実用鋼を用いた共同実験による許容差の確認を含めて約 5 年間に要し、改正に関する研究報告及び共同実験報告などの資料は 230 部にも達し、技術的に整備された新規規格案となつている。

JIS 規格の重要性は言うまでもないが、今後の改正案作成及び規格を活用される方々は、次のことに留意されることを望みたい。

(1) 規格改正業務の効率化をはかる必要がある。一規格 (21 定量法) の改正案作成に数年を要したが、現在の技術革新の速度を考えればもつと短期間で完成、公布される配慮が望まれる。その一手段として鉄及び鋼の化学分析法の規格との合併による一元素一規格とし、改正の必要度が高い定量法から優先的に実施し、総花的な改正は行わないようにするなどが考えられる。

(2) 規格を活用される方は、規格の解説を熟読の上規格本文の定量法を採用されたい。規格制定の歴史、主要改正点、定量操作の注意点、共同実験結果と許容差の関係など、規格本文で表現されにくいことが記述され、分析技術の質的向上に役立つことが多いと考える。

最後になつたが、規格改正のためにご協力を賜つた化学分析分科会の委員各位に感謝の意を表する。

文 献

- 1) JIS G 1257-1975
- 2) 針間矢宣一: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 2169
- 3) 岸高 壽, 針間矢宣一: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 54
- 4) 岸高 壽: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1206
- 5) ISO/TC17/SC1 N 562 (1983)
- 6) ISO/TC17/SC1 N 563 (1983)
- 7) ISO/TC17/SC1 N 568 (1986)
- 8) ISO 4940 (1985)
- 9) ISO 4943 (1985)