

© 1990 ISIJ

委員会報告

鉄鉱石の全鉄分析および蛍光 X 線分析
— ISO/TC 102 (鉄鉱石)/SC 2 (化学分析)
日本委員会での検討 —

大 坪 孝 至*

Determination of Total Iron Content and XRF Analysis of Iron Ores
— Study in ISO/TC 102 (Iron Ores)/SC 2 (Chemical Analysis) —

Takashi OHTSUBO

1. はじめに

1986年11月東京で開催された、ISO/TC102(鉄鉱石)/SC2(化学分析)第13回会議において、英国は鉄鉱石中の鉄分の定量法として電量滴定法を提案した。そして、本法では鉄鉱石分析基準試料の鉄分表示値と比較して0.1ないし0.6%低値を示すが、これは基準値決定に用いられた従来の鉄分定量法(二クロム酸カリウム酸化滴定法)に含まれている多くの誤差要因に起因しているものであり、電量滴定法の定量値のほうが正確な定量値であると主張した¹⁾。

また、同会議で豪州は鉄分を含む多元素の分析法として蛍光X線法による分析法を提案した²⁾。この提案法の中には、従来国内では用いられていない補正計算方式や操作が盛り込まれていた。

ISO/TC102/SC2日本委員会分析専門委員会では、上記の点について実験を含む詳細な検討を行い、これに基づいてSC2第14回会議(1988年10月、ブラジル国ペロオリゾンチにて開催)で日本の見解を表明した。

国内委員会の検討内容の概要とSC2第14回会議の結論を以下に紹介し、関係者のご参考に供したい。(委員一覧を下表に示す)

大 坪 孝 至	新日本製鉄(株)解析科学センター (現:(社)日本鉄鋼連盟出向中)
近 藤 隆 明	NKK 京浜製鉄所
松 村 泰 治	川崎製鉄(株)計測物性研究センター
谷 本 義 朗	住友金属工業(株)未来技術研究所
平 口 政 晴	(株)コベルコ科研
今 田 彦 行	日新製鋼(株)呉製鉄所
安 井 康 夫	(社)日本海事検定協会理化学研究所
河 野 浩 一	(株)鳥津製作所計測事業本部
滝 野 久 憲	理学電機工業(株)東京分析センター
馬 本 勝 利	(株)日鉄テクノリサーチ (社)日本鉄鋼連盟標準室

2. ニクロム酸カリウム酸化滴定鉄分定量法の誤差要因についての検討

2.1 経緯

SC2第13回会議で、前記の英国の問題提起に応えるべく、SC2は国際スタディグループでニクロム酸カリウム酸化滴定法の誤差要因についての検討を行うこと、グループの主査を日本に委嘱することを決議した³⁾。

これを受けて、国内委員会ではISO法である(a)塩化チタン(II)還元-ニクロム酸カリウム酸化滴定法⁴⁾と、DIS(Draft International Standard)法である(b)塩化チタン(III)還元-ニクロム酸カリウム酸化滴定法⁵⁾および(c)銀還元-ニクロム酸カリウム酸化滴定法⁶⁾を対象として、誤差要因と考えられる(i)空試験(ii)ニクロム酸カリウム試薬の純度の影響(iii)溶解時における塩化鉄(III)の揮散(iv)バナジウムによる妨害の影響(v)滴定液の調製時と使用時の温度の差の影響について検討した。これに基づいて、上記要因の一部については国際スタディグループで共同実験を実施した。

2.2 定量方法

以下の三法について検討を行った。

(a) ISO 2597-1985 Iron ores-determination of total iron content-titrimetric methods⁴⁾

(b) ISO/DIS 9507 Iron ores-determination of total iron content-titanium(III) chloride reduction method⁵⁾

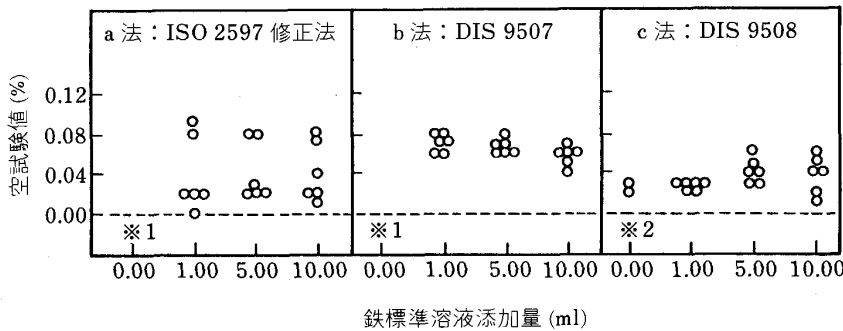
(c) ISO/DIS 9508 Iron ores-determination of total iron content-silver reduction titrimetric method⁶⁾

実験の目的により、分析操作の一部を修正して検討し

平成元年6月12日受付 (Received June 12, 1989)

* ISO/TC 102 (鉄鉱石)/SC 2 (化学分析) 日本委員会委員長 新日本製鉄(株)解析科学センター主幹研究員 工博 (Material Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

Key words : ISO/TC 102/SC 2; iron ores; chemical analysis; determination of total iron content; XRF analysis; titrimetric method; glass bead technique.



※1: 全箇所測定不能
 ※2: 二箇所測定不能

図1 空試験値におよぼす鉄標準溶液添加量の影響 (国内実験結果)

たが、その詳細についてはそれぞれの項目で述べる。

2.3 空試験に関する検討

2.3.1 国内での検討⁷⁽⁸⁾

この問題については、空試験時には濃度既知の鉄溶液を一定量だけあらかじめ添加すべきことなど、従来多くの検討がなされているが、ややもすると空試験は省略されがちであり、省略した場合には高値を招く。従って、これに基づく誤差量を定量的に明らかにしておく必要がある。また、上記三法では空試験の操作法がそれぞれ異なっており、現行の規定に誤差要因が残されていないか、操作法を統一するとすればどのような操作法とすべきかという観点から検討実験を行った。

(1) 実験方法

1) 実験操作

下記の三法の操作手順により、鉄鉱石試料の分析操作に準じて、試薬と鉄溶液を添加して、空試験を行った。

a 法: ISO 2597 7.5.1.1 試料分解-鉄標準溶液添加[†]-7.5.2 還元-7.5.3 滴定

b 法: DIS 9507 7.5.1.1 試料分解-鉄標準溶液添加^{†2}-7.5.2.1 還元-7.5.3 滴定

c 法: DIS 9508 7.5.1.2 試料分解-鉄標準溶液添加^{†3}-7.5.2 還元-7.5.3 滴定

2) 鉄標準溶液 (0.1 mol/l) の調製

純鉄 (ジョンソンマッセイ 4N) 5.585 g を 500 ml 三角フラスコに秤り取り、ロートで蓋をする。塩酸 75 ml を少量ずつ加えて加熱溶解する。放冷後、過酸化水素水 (30%) 5 ml を少量ずつ加えて酸化する。加熱煮沸して過剰の過酸化水素を分解する。冷却後、1 l メスフラスコに移し、標線までうすめる。この溶液の 1.00 ml は二クロム酸カリウム標準溶液 (0.01667 mol/l) 1.00 ml に相当する。

[†] ISO 2597 では、硫酸鉄(II) アンモニウム溶液 1.0 ml を、空試験の滴定直前に加えているが、この溶液の鉄(II)量は経時的に変化するので、b 法に倣って鉄(III)標準溶液を用い、その後還元するように改めた。また、鉄添加量を下記 3) のように改めた。

^{†2} 鉄添加量を下記 3) のように改めた。

^{†3} DIS 9508 では、空試験操作の詳細は規定されていないが、上記 b 法と同様な操作とした。また、本法では二クロム酸カリウム標準溶液 10.00 ml を受器のピーカーにあらかじめ添加するよう規定されているが、この検討実験ではこれを省略した。

3) 鉄標準溶液の添加量

a 法および b 法では、1.00 ml の添加が規定されているが、本実験では 0.00, 1.00, 5.00, 10.00 ml の添加量の比較をし、共存する鉄量によって終点の色調が変化し空試験値に影響を与える可能性について検討した。

4) 鉄標準溶液の力価

上記 2) で調製した鉄標準溶液 30.00 ml を分取して、二クロム酸カリウム標準溶液で滴定して力価を求めた。

なお、純鉄は同一純度表示であっても、実際の純度が異なる場合が多いので、各分析所では同一ロットの純鉄を分割して用いた。

(2) 国内検討実験結果⁷⁽⁸⁾

実験には、国内の三分析所が参加し、各実験条件ごとに独立 2 回の実験を行った。空試験値は次式によって求めた。

$$\text{空試験値 (ml)} = \text{二クロム酸カリウム標準溶液滴定量 (ml)} \times f_1 - \text{鉄標準溶液使用量 (ml)} \times f_2$$

f_1 : 二クロム酸カリウム標準溶液の 0.01667 mol/l に対する力価

$$f_2: \text{鉄標準溶液 0.1000 mol/l に対する力価}$$

空試験実験結果を図 1 に示す。まず、鉄標準溶液を添加しない場合には終点での指示薬の変色が不明瞭で終点判定が困難であり、鉄添加の必要性を再確認した。鉄添加量変化に伴う空試験値の違いは明確ではなかった。平均的には a 法で 0.040 ml, b 法では 0.064 ml, c 法では 0.034 ml を得た。現案文では鉄添加が規定されていない c 法で誤差を生じる可能性があるため、鉄添加を規定するように提案することとした。なお、空試験値 0.04 ml は鉄含有量に換算すると 0.056% に相当する。

2.3.2 国際共同実験結果⁸⁾ と SC2 第 14 回会議の結論⁹⁾

上記 2.3.1 の結果をふまえて、SC2 国際スタディグループで共同実験を行った。

ISO 2597 と DIS 9507 の各方法について、鉄標準溶液添加量は 1.00 ml とし、ISO 2597 については前記 2.3.1 (1) と同様に鉄(III)標準溶液を用い、その後還元するよう改めた。実験結果を図 2 に示す。

図 2 から明らかなように、国内の共同実験結果と比べ

ると所間、および所内の精度が著しく不良である。これは、日本に比べると各国が空試験に不慣れなためであると思われる。

また、現行 ISO 2597 の案文のままでは、硫酸鉄 (II) アンモニウム溶液 1.0 ml を、空試験の滴定直前に加えているが、この溶液の鉄 (II) 量は調製後経時的に変化するるので、使用の都度力価を標定するか、あるいは日本が主査として提案したように、DIS 9507 法に倣って鉄 (III) 標準溶液を用い、その後還元するか、いずれかの修正をする必要性が各国のメンバーによって確認された。

主査 (日本) の国内予備実験および国際実験の結果に基づき、SC2 第 14 回会議では以下のような結論を得た。

(1) 空試験を省略したり不適切な空試験を行うと正誤差を生じる可能性がある。適正な空試験を必ず実行して空試験値を控除しなければならない。

(2) 現行 ISO 2597 では、試薬調製時に決定した硫酸鉄 (II) アンモニウム溶液力価を空試験時に用いているが、この溶液の力価は調製後経時的に変化するるので、DIS 9507 法に倣って鉄 (III) 標準溶液を用い、還元操作を行うよう修正する。

(3) 空試験に用いる鉄溶液の分取時の誤差が無視できないので、ホールピペットの容量は重量法で補正をするよう規定する。

(4) DIS 9508 の空試験に関する規定は不備であるので、DIS 9507 と同様な規定を追加するよう修正する。

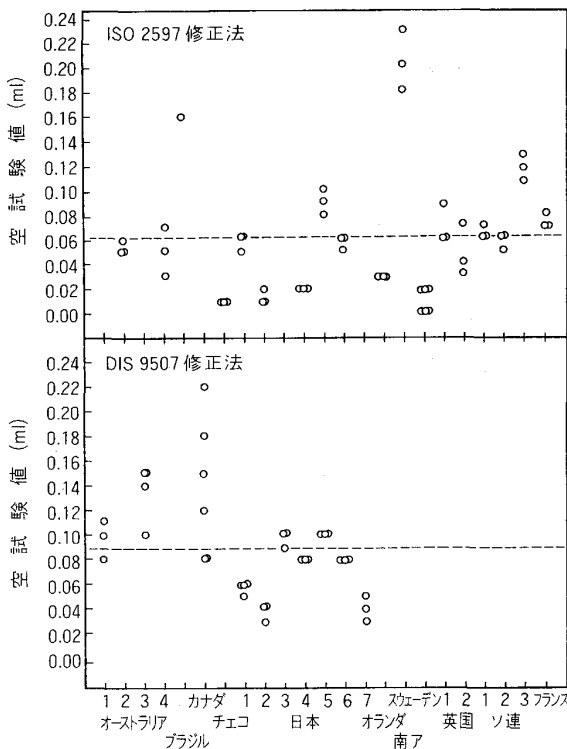


図 2 ISO 2597 修正法及び DIS 9507 修正法による全箇所の空試験値

2.4 ニクロム酸カリウム試薬の純度の影響に関する検討⁹⁾

2.4.1 国内での検討¹⁰⁾

各国のニクロム酸カリウム標準試薬の純度の表示値は 99.9% から 99.99% まで 1 桁異なっている。実際の純度が異なっているのか、あるいは表示値のみが異なっているのか、さらに、実験で得られる滴定値をニクロム酸カリウム標準試薬の純度表示値で補正すべきか否かを明らかにするという観点から検討実験を行った。

(1) 実験方法

1) 実験操作

ビーカーに高純度酸化鉄 (Specpure Fe₂O₃, 1000°C で 1 h 強熱後使用) 0.38 (0.375-0.384) g を 0.0002 g の精度で正確に秤りとり、2.3.1 (1) 法に従って操作しニクロム酸カリウム標準溶液で滴定した。ただし、空試験値は、鉄標準溶液 1.00 ml を加え還元操作をおこなうよう操作を変更して求めた。

2) 試薬

ニクロム酸カリウム標準溶液は、140-150°C で 2 h 乾燥したニクロム酸カリウム標準試薬 2.452 g を秤りとり 500 ml にうすめて調製した。ニクロム酸カリウム標準試薬として、a) NBS SRM 136b (99.98%) b) Merck (99.95%) c) キンダ化学 (99.99%) d) Sigma chemical (99.9%) e) Fison scientific equipment (99.9%) を用いた。ニクロム酸カリウム標準溶液の調製と定量とは同一日とした。

鉄標準溶液 (0.1 mol/l) の調製方法は 2.3.1 (1) 法による。

(2) 国内検討実験結果¹⁰⁾

高純度酸化鉄 (Specpure) 中の鉄分定量値におよぼすニクロム酸カリウム標準試薬の純度の影響について調査した結果を図 3 に示す。酸素以外の不純物を無視できるとして鉄量を求めた理論値 (69.94%) に対し、定量値の最大値は 70.00%、最小値は 69.81%、平均 69.92% で

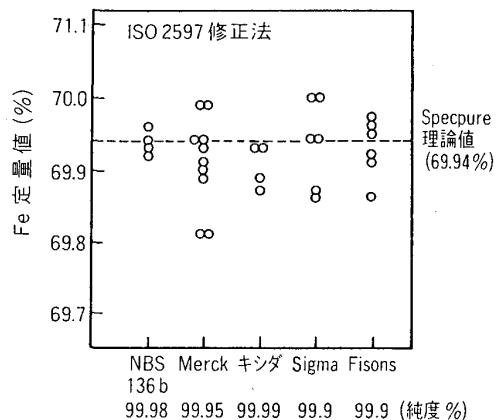


図 3 ニクロム酸カリウム標準試薬の純度の影響に関する国内実験結果

あり、試薬間の有意差は認められなかった。

2.4.2 国際共同実験結果と SC2 第 14 回会議での結論⁸⁾⁹⁾

上記国内実験と同様に、SC2 スタディグループにおいて a 法および b 法について実験を行った結果を図 4 に示す。国内と同様に、試薬間では有意差は認められない。

第 14 回 SC2 会議では、二クロム酸カリウム標準試薬として純度 99.9% 以上のものを使用し、純度による補正は行わないことを決定した。

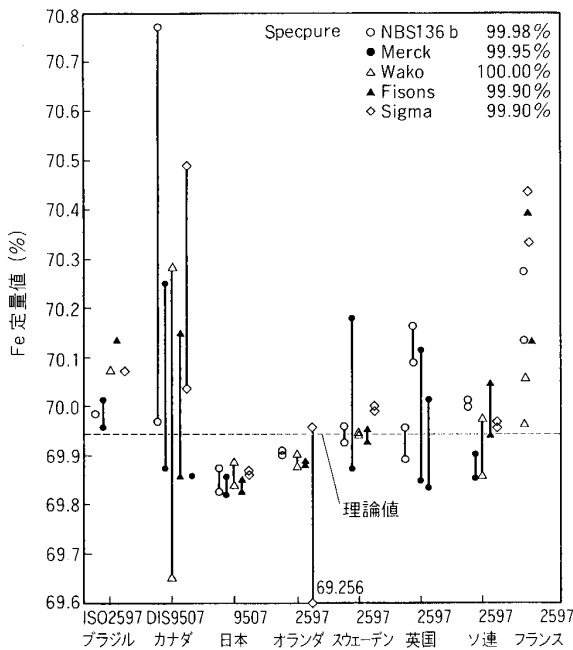


図 4 ニクロム酸カリウム標準試薬の純度の影響に関する国際実験結果

2.5 溶解時における塩化鉄(Ⅲ)の揮散に関する検討⁸⁾

2.5.1 国内での検討¹¹⁾

鉄鉱石を塩酸で分解する操作中に高温で加熱すると、塩化鉄(Ⅲ) (FeCl₃) として揮散し負誤差の原因となるおそれがあるので、これについて定量的な確認をする実験を行った。

(1) 実験方法

1) 実験操作

鉄標準溶液 30.00 ml (240 mg) をビーカーに移し入れ、時計皿で覆い、室温(基準)、80°C、100°C、150°C の各温度で、1 h、2 h、3 h の各時間加熱した後、2・3・1 (1) a 法(空試験操作は修正)で滴定した。

2) 試薬

純鉄(ジョンソンマッセイ, 4N) 8.000 g を 110 ml の塩酸で溶解し、以下 2・3・1 (1) 2) の操作に従い 1 l にうすめ、鉄標準溶液とした。

(2) 国内検討実験結果¹¹⁾

三分析所での実験結果を表 1 に示す。

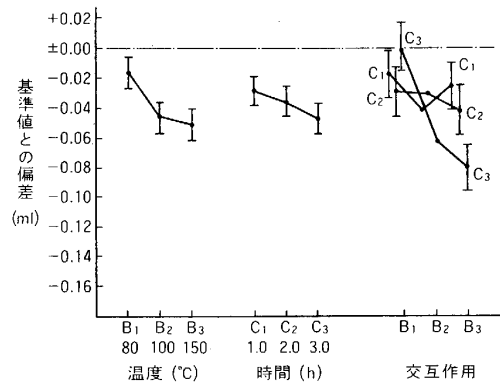


図 5 塩化鉄(Ⅲ)の揮散に対する加熱温度と時間の影響(国内実験結果)

表 1 塩化鉄(Ⅲ)の揮散に関する国内検討実験結果

ニクロム酸カリウム滴定量 (ml)

分析所	液温 (°C)	No. 1			No. 2			No. 3		
		80	100	150	80	100	150	80	100	150
時間	熱板温度 (°C)	105			105			90~100		
	回数	130			136			110~130		
1.0 h	1	42.95	42.83	42.88	42.47	42.47	42.47	42.55	42.55	42.60
		2	42.93	42.90	42.88	42.47	42.47	42.47	42.60	42.60
2.0 h	1	42.93	42.90	42.80	42.47	42.47	42.47	42.58	42.60	42.62
		2	42.90	42.85	42.83	42.47	42.47	42.47	42.55	42.60
3.0 h	1	42.97	42.80	42.75	42.47	42.47	42.42	42.58	42.58	定量不能*
		2	42.99	42.78	42.73	42.47	42.47	42.47	42.60	42.60
室温放置 (基準)	1	42.95			42.47			40.58		
		2	42.99			42.50			42.60	

* 乾固したため定量できず

1) 分析方法: ISO 2597 修正法 2) ニクロム酸カリウム: 和光純薬 3) 試料: JSS 802-3 (酸化鉄)

各測定値から室温保持溶液の定量値平均値をそれぞれ差し引いた値について三元配置の分散分析をおこなった。その結果を図5に示す。温度が高く、時間が長くなるほど低値となる。また、温度と時間の交互作用が強く認められる。分析所間でも高度な有意差が認められたが、この原因はピーカー形状による時計皿との開口部の違いや、測温方法の違いなどによると考えられる。結論としては、通常の加熱温度 80°C では揮散による誤差はほとんど認められないが、誤って高温で加熱すると低値を招くので加熱温度には十分注意すべきことを確認した。

2.5.2 SC2 第 14 回会議での検討結果⁹⁾

上記の日本の国内検討実験結果に基づき、各 ISO, DIS の試料溶解操作案文に、塩化鉄の揮散による誤差を防止するため高温での加熱を避けるよう注を追加することとした。

2.6 バナジウムによる妨害に関する検討⁸⁾

2.6.1 国内での検討¹²⁾

試料中にバナジウムを含有すると正誤差を生じることは良く知られており、その妨害を克服するため試料溶解法として、アルカリ融解-水抽出-沈殿分離-塩酸溶解の操作をとるよう規定されている⁴⁾⁵⁾。他の試料溶解法すなわち、①塩酸分解、②アルカリ融解-塩酸抽出の操作をとった場合に、許容されているバナジウム含有量 (0.1%⁴⁾⁵⁾ がもたらす正誤差を正確に把握し、許容共存量を再検討する実験をおこなった。なお、a, b 二法の代表として b について実験した。

(1) 実験方法

ピーカーにバナジウム標準溶液 (V_2O_5 を少量の塩酸で溶解, 0.3 mg/ml) を 0.00, 1.00, 5.00, 10.00 ml を移し入れ、加熱し乾固する。ついで、酸化鉄 (JSS 802-3) 0.3 (0.25-0.34) g を 0.0002 g の精度で正確に秤り取り、①塩酸分解、②アルカリ融解 (無水 Na_2CO_3 1.3 g + Na_2O_2 2.7 g)-塩酸抽出、または③アルカリ融解-水抽出-沈殿分離-塩酸溶解の各溶解法に従って操作して試料溶液を調製したのち、二クロム酸カリウム標準溶液で滴定した。

(2) 国内検討実験結果¹²⁾

実験結果を図6に示す。アルカリ融解-水抽出-沈殿分離-塩酸溶解ではバナジウムの妨害がほとんど認められないのに対して、塩酸分解法では最も顕著に妨害を受け、アルカリ融解-塩酸抽出法でもほぼ同様の妨害を受けることが確認された。後者の場合、影響の度合いは分析所により若干異なっているが、平均的には V/Fe は 1/1 の割合で正誤差を与える。したがって、現案文のバナジウム許容含有量 (0.1%) では 0.1% の正誤差を生ずる可能性があるため、許容量をもっと下げる必要がある。

2.6.2 SC2 第 14 回会議での結論

本件については、国際的な実験を実施しなかったため各国の認識が統一できず、案文の修正は今後の実験データを見て結論を出すこととなった。

2.7 滴定液の調製時と使用時の温度の差の影響についての検討⁸⁾

2.7.1 国内での検討¹³⁾

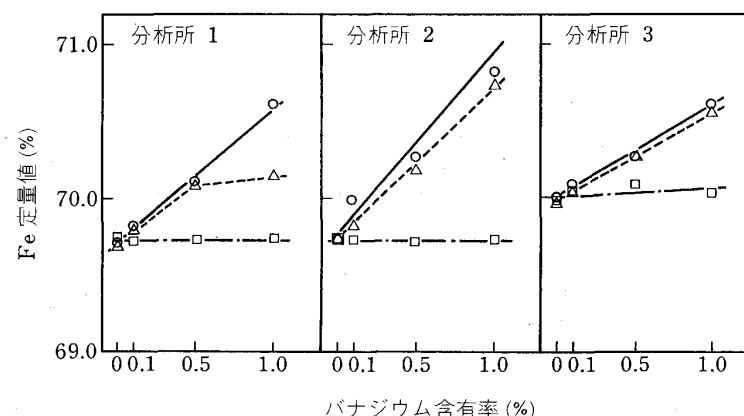
二クロム酸カリウム標準溶液の調製時の温度と滴定時の温度とに差があれば、標準溶液の体積の変化の影響が滴定値の誤差として現れることが考えられる。この影響について定量的な検討をする実験をおこなった。

(1) 実験方法

ISO 2597 4.21 の操作に従って 20°C の水を用いて二クロム酸カリウム標準溶液を調製した。標準溶液を三つのコニカルピーカーに 100 ml ずつ入れ、それぞれ 10°C, 20°C (基準温度), 30°C の温度で 1 h 保持した。20°C に保持していたホールピペット (容量 30.00 ml) でそれぞれの溶液を正確に測り取り、秤量瓶に入れてその重量を正確に測定した。

(2) 国内検討実験結果¹³⁾

温度変化にともなう、同一容量の二クロム酸カリウム標準溶液の重量の変化を表2に示す。温度変化の影響は 1°C あたり、10°C-20°C の範囲では 0.012-0.019%, 20°C-30°C の範囲では 0.009-0.019% であった。この影響は、鉄含有量が約 56% の鉄鉱石試料を分析する場合には、1°C あたり鉄含有率約 0.008% の誤差に相当する。



○: 塩酸分解 △: アルカリ融解-塩酸溶解
□: アルカリ融解-沈殿分離-塩酸溶解

図6 鉄定量値におよぼすバナジウムの影響 (国内実験結果)

表 2 ニクロム酸カリウム標準溶液の温度の影響に関する国内検討実験結果

分析所	(g/30 ml)				
	基準温度 20°C	10°C		30°C	
No. 3	30.0063	30.0409	+0.012	29.9727	-0.009
	30.0025	30.0382	%/°C	29.9790	%/°C
No. 6	30.0118	30.0688	+0.019	29.9590	-0.019
	30.0163	30.0721	%/°C	29.9579	%/°C
No. 7	30.0299	30.0628	+0.012	29.9793	-0.015
	30.0216	30.0623	%/°C	29.9790	%/°C

- 1) 基準温度 20°C の重量に対する各温度の重量変化率の単位温度に対する値
2) ニクロム酸カリウム: キンダ化学

実際には、一般の分析室の温度の変化は数度程度と考えられるが、温度変化が大きい場合には適切な補正をする必要があるため、ニクロム酸カリウム標準溶液の調整時と使用時の温度には十分注意を払うべきである。

2.7.2 SC2 第 14 回会議での結論

現行 ISO 2597 の 7.5.3 の注には、ニクロム酸カリウム滴定量に対して温度差 1°C あたり 0.02% の補正をおこなうよう規定されている⁴⁾。この数字は日本での上記検討結果と完全に一致するものではないが、誤差要因として十分に注意すべきものであることを確認した。国際スタディグループでの実験では、調製時と使用時の温度差が相当認められ、これに対する補正が適正になされていない分析所もいくつかあったので、この点についてさらに注意を喚起することとなった。

3. 蛍光 X 線分析法についての検討

3.1 経緯

ISO/TC102/SC2 で検討中の蛍光 X 線分析による定量法¹⁴⁾ (以下 ISO 法と略記する) は、高純度試薬を混合溶解して作成した合成基準試料を使用することと、一次式の検量線を前提としてデッドタイム (Dead time, 不感時間) 補正と α 補正をする点が、JIS 法¹⁵⁾ と大きく異なる。特にデッドタイム補正がこれまで国内で考慮されなかったのは、多元素同時定量装置では積分電圧法が主流であったため到達 X 線光子数と積分電圧との関係が特定しておらず理論的な評価ができなかったことと、二次式の検量線を採用しているためであった。これらの点と標準試料を使用せず純試薬を用いる点を併せて幾つかの相違点について現在まで多くの国内検討が行われた。

3.2 試薬に関する検討

3.2.1 ほう酸ナトリウムの吸湿に関する検討

JIS 法¹⁵⁾ のフラックスであるほう酸ナトリウムは、ISO 法のフラックス A ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{LiBO}_2$) に比べて吸湿性の点で問題があると外国から指摘されていた。そこで市販のほう酸ナトリウムを粉碎等の処理をせずに吸湿量を調べた。その結果を表 3¹⁶⁾ に示した。デシケータ中で保存した場合の吸湿量は一日当たり 0.01% 程

表 3 ほう酸ナトリウムの吸湿に関する国内検討実験結果¹⁶⁾

分析所 No.*	保存条件 (温度, 湿度)	吸湿率 (%)	
		4 日後	30 日後
39 21 22	大気中 (24°C, 50%) 大気中 (24°C, 60~65%) 大気中 (24°C, 60~65%)	0.07	—
		1.94	8.77
		0.40	—
39 21 22	デシケータ中*2 (25°C, 30~35%) デシケータ中*2 (25°C, 3%) デシケータ中*2 (—, —)	0.04	0.26
		0.05	0.09
		0.04	—

* ISO/TC102/SC2/WG27A で割り当てられた日本の参加メンバーの番号

*2 シリカゲルを入れて使用

表 4 二酸化マンガンの加熱処理に関する国内検討実験結果¹⁸⁾

	分析所 3	分析所 4
MnO ₂ 中の Mn 量 (%)	66.2	65.0
加熱減量 (%)		
1 000°C, 15 h	6.92	10.46
1 200°C, 16 h	7.15	10.56
1 000°C, 15 h 処理後の Mn 含有率 (%)	71.8	71.9
Mn ₃ O ₄ の理論 Mn 量 (%)	72.03	

度であることがわかった。さらにこの吸湿分は 300°C 以上の温度で 1 h 加熱すると除けることがわかった¹⁷⁾。この結果から ISO 法では乾燥条件 500°C, 4 h を付してフラックス B としてほう酸ナトリウムを採用した。

3.2.2 酸化マンガンの調製法に関する検討

検量線用の純試薬のうち四酸化三マンガンは、当初二酸化マンガンを 1 200°C, 24 h の条件で加熱処理して調製することになっていたが、作業性を考慮して低温で短時間の処理を検討した。その結果を表 4¹⁸⁾ に示した。二酸化マンガンの化学量論的な Mn 量は 63.2% であり用いた試薬の Mn 量は 65.0, 66.2% と化学量論値を上回り酸素量が少なかったが、1 000°C, 15 h の加熱で 71.8, 71.9% と Mn₃O₄ の化学量論 Mn 量 72.03% にほぼ近い値になった。この結果をもとに ISO 法の四酸化三マンガンの処理温度を低くして 1 000°C, 24 h となった。

3.3 ビード調製についての検討

3.3.1 ビード調製方法の検討

ISO 法は定量用の校正ビード (Calibration standard sample) のほかにバックグラウンド測定用として Fe 用には 100% SiO₂, Fe 以外の元素用には 100% Fe₂O₃, デッドタイム測定用として 100% Fe₂O₃ と 30% Fe₂O₃-70% フラックス, 重なり補正用として 50% SiO₂-50% CaO の各ビードが必要である。鉄鉱石と組成の異なるこれら試料のビードを作製するのは、割れ発生頻度が高く非常に困難であった。ISO 共同実験の初期には、上記試料のほか鉄鉱石供試料の中にも完全なビードの作製が困難な試料があった。そこで完全なビードを作るため、

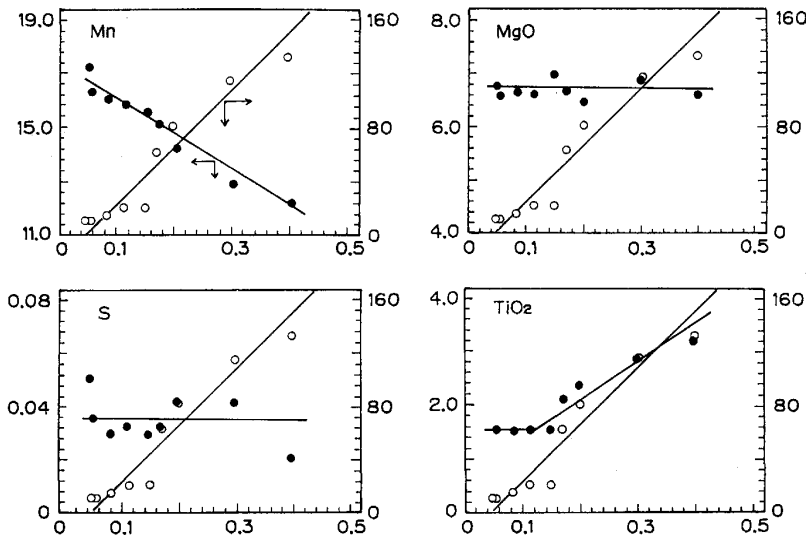
融解・鋳込み分離方式ではヒートパターンの検討, 融解鋳込み兼用方式では融解時間, NH_4I の添加等を検討した.

ヒートパターンは鋳込み後の冷却速度の違い(鋳型を冷鉄板上に置いて急冷, 340°C のホットプレート上に置いて徐冷)を中心に検討した¹⁹⁾が, Na系フラックスでも成功率は当初の20%から70%にまでしか向上しなかった. 融解時間は60 minまで長くしても100% SiO_2 , 50% SiO_2 -50% CaO のビードの割れは改善されなかった. 従って割れの原因は未融解物によるのではなく鋳型からの剥離時のビードと白金皿との濡れ性によると思われる, ヒートパターンのみでの改善は困難であった. ただし, 融解時間によるビード重量変化は 1000°C , 10 minで約2.5%減量, 60 min融解でも更に0.03%減量するだけであった²⁰⁾.

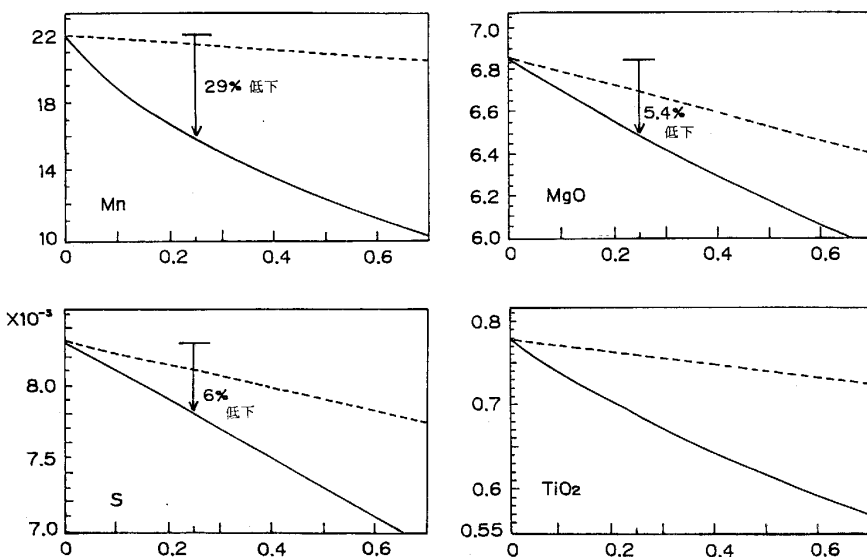
3.3.2 よう素添加の効果と影響についての検討

ビード作製の成功率向上は, 従来より一般的に使用されているハロゲンの添加で達成できた. 検討した添加剤は, 重量変化が起きないように NH_4I を用いた. NH_4I は自動融解装置を使用することを考えると融解前から添加する方が操作上の問題がない. 20 minの融解でもよう素はある程度の量がビードに残っており, 完全な剥離ができた.

しかし, ビード中に残るよう素と各元素に対する影響が不明なので調査した. 調査には軽元素を高濃度で含む製鋼スラグを用いた. 代表成分の結果を図7²¹⁾に示した. ビード中に残るよう素量は添加量にほぼ比例することが分かった. T, Fe, SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Mnは NH_4I の添加量を増すと残存するよう素量にほぼ比例して定量値は低下するし, TiO_2 は逆に増加する. MgO, S, Pは変化しなかった. この現象を考察するためよう素による理論蛍光X線強度の変化を計算した. 図8²²⁾



横軸: NH_4I 添加量(g) 左縦軸: 含有率(%)
右縦軸: ビード中 I の強度(cps)
図 7 よう素の添加量の影響²¹⁾



横軸: よう素/(試料+融剤)
縦軸: 各元素の含有率(%)
実線(—): よう素の吸収と希釈率による強度変化
破線(---): 希釈率のみによる強度変化
図 8 よう素の理論影響量²²⁾

にその結果を示した。図の破線はよう素による希釈率変化に対応した強度変化(仮の検量線で濃度換算して表現)であり、実線がよう素の蛍光 X 線吸収も合わせた強度変化を表している。ビードに残存するよう素量が不明なので次のように推定した。図 7 の Mn の結果から NH₄I の添加量が 0.4 g のとき Mn は 17% から 12% まで率にして 29% 変化したことになる。

この変化が残存よう素の吸収と希釈による蛍光 X 線強度の減少とすると、図 8 よりよう素/(試料+融剤)の比率 0.25 が残存することになる。このビードの MgO と S の蛍光 X 線強度の減少はそれぞれ 5.4% と 6% となる。検量線が原点を通る直線とすると、濃度変化はそれぞれ 6.8%→6.4% と 0.05%→0.047% となる。Ti 以外はよう素の吸収であり、元素により影響量が異なるため図 7 の結果となった。

Ti は K_α (0.27497 nm) によるよう素の L_β (0.27505 nm) が重なることによる増加である。

3.3.3 ビード調製再現性テスト

ISO 法のビード調製再現性テストは、JIS 法を基とする 5 個のビードの Fe で求めた調製再現精度が変動係数 0.5% を超えないことと決めている。これに代わる方法として、10 個の 100% Fe₂O₃ ビードの Fe 分析結果から判断する方法が提案され国際共同実験が実施された²³⁾。強度から求めた変動係数は国際共同実験結果報告値と一致しなかったため詳細について検討を行った。その結果測定値に 100% Fe₂O₃ ビードと 30% Fe₂O₃ ビードから求めたデッドタイムの補正と、マトリックス補正、キャッチウエイト補正を行ったうえで Fe 含有率を計算し再現精度を変動係数で表していることが分かった²⁴⁾。国内分析所の結果²⁵⁾と共同実験結果報告値²⁶⁾も併せて表 5 に示した。

3.4 装置性能についての検討

3.4.1 精度試験

将来、Fe を含め高い精度で定量するためには使用する XRF 装置の性能は 10⁶ カウントで C. V. ≤ 0.1% となることが必要であり、そのため XRF 装置の精度試験を行うことを決めている。同時測定タイプの装置については、スケーラーアウトプット、出力電圧の変動、連続測定の安定性、試料セット再現性、サンプルホルダーの比較が必要である。このうち、スケーラーアウトプット

では 20 回測定値の変動係数は計数値の理論誤差の 1.5 倍以内、50 回連続測定の安定性は 1.3 倍以内と定められている。この数字の根拠を検証した²⁷⁾²⁸⁾。

統計的には各測定値とその母分散で

$$\sum (xi - \bar{x})^2 / \sigma^2 = \chi^2 \dots\dots\dots (1)$$

の比を取ると、その値は自由度 (n-1) の χ² 分布に従う。

測定値の標準偏差は

$$s = \sqrt{\sum (xi - \bar{x})^2 / (n - 1)} \dots\dots\dots (2)$$

だから

$$\chi^2 = (n - 1) s^2 / \sigma^2 \dots\dots\dots (3)$$

となる。標準偏差と母分散の比 (s/σ) を R とすると

$$\chi^2 / (n - 1) = R^2 \dots\dots\dots (4)$$

20 回繰り返しの時、危険率 1% で有意差判定をすると χ² 分布表より χ² = 36.2 で R = √36.2/19 = 1.38 となる。この値より測定値の変動係数は理論誤差の 1.5 倍以内としている。50 回の場合も同じで、R = 1.24 から 1.3 としている。

従って精度試験は χ² 分布の危険率 1% で検定していることになる。

3.4.2 P のバックグラウンドについての検討

同時分析装置の場合、P 用の分光結晶には通常使用している Ge のほかに高感度な分光結晶として KCl も用いられている。この KCl を使用した場合、Fe 以外のバックグラウンド測定用の 100% Fe₂O₃ ビードは Fe のバックグラウンド測定用の 100% SiO₂ ビードに比べて P の蛍光 X 線強度が 3 倍ほど高い。

図 9²⁹⁾ に 100% Fe₂O₃ の P の波高分析 (PHA) 結果を模式的に示した。P の K_α 線は 12.4/6.158 = 2.01 keV であり、Cl は 12.4/4.729 = 2.62 keV、K は 12.4/3.742 = 3.32 keV と分光結晶の蛍光 X 線が測定されている。これは K の吸収端 (0.344 nm)、Cl の吸収端 (0.444 nm) と Fe (K_α = 0.193 nm)、Ca (K_α = 0.335 nm)、Si (K_α = 0.711 nm) から明らかのように、各蛍光 X 線のエネルギーの相対的關係より、Si K_α 線では励起されないが、Fe K_α 線により励起された分光結晶の K K_α 線、Cl K_α 線のため 100% Fe₂O₃ ビードの P K_α 線の

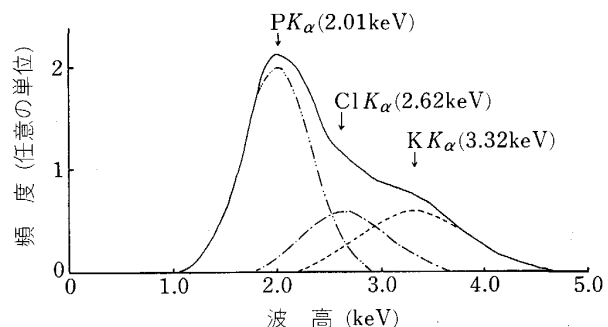


図 9 りんの波高分析 (P.H.A) モデル図²⁹⁾

表 5 ビード作成精度²⁴⁾

分析所 No.	変動係数 (%)		
	国内報告値 ²⁵⁾	再計算結果	国際共同実験結果報告値 ²⁶⁾
21	0.11	0.161	0.161
22	0.11	0.163	0.162
38	0.15	0.272	0.269
39	0.25	0.372	0.385
43	0.15	0.391	0.385
44	0.081	0.128	0.120
45	0.448	0.116	0.117

表 6 励起電圧による蛍光 X 線強度の変化³⁰⁾

蛍光 X 線	50 kV-50 mA	40 kV-60 mA (2.5 kW 換算*)	50 kV/40 kV 対比
Pb L_{β_1} ネット 空試験 S-N	136.6 cps 355.4 cps 0.384	92.08 cps(95.92 cps) 314.85 cps(327.97 cps) 0.292	1.42 1.08 1.32
Mg K_{α} ネット 空試験 S-N	174.6 cps 27.12 cps 6.438	178.4 cps(185.8 cps) 22.03 cps(22.95 cps) 8.098	0.94 1.18 0.80

* 40 kV-60 mA の計数率の 2.5/2.4 倍

エネルギー近傍でのバックグラウンドが高くなったものである。ISO 法では、PHA のウィンドウ幅設定はローレベルの 3 倍となっているが、分光結晶の特性に合った適切なウィンドウ幅、ローレベルの設定が必要である。

3.4.3 印加電圧の影響に関する検討

ISO 法では α_{ij} 係数は X 線管電圧 40 kV で求められた係数が利用できるようになってきているが、国内の鉄鋼分析では一般に 50 kV で測定を行う。

そこで印加電圧を変更したときの問題点として、励起効率の変化、バックグラウンドの変化、 α_{ij} 係数の変化について検討した。

一般に重元素の測定には印加電圧が高い方が、軽元素の測定には印加電圧が低い方が良いとされている。そこで鉄鉱石のガラスビードを用い Pb L_{β_1} と Mg K_{α} で印加電圧と励起効率について測定した。結晶と検出器はそれぞれ LiF-SC, TAP-PC である。またバックグラウンドの変化についても同様に調べた。結果を表 6³⁰⁾ に示した。ネット強度から 50 kV の方が Pb の励起効率は大きく改善されるし、Mg の励起効率はあまり変わらない。バックグラウンドの変化と併せて S/N の変化で見ると、Pb は励起電圧を 50 kV にすれば改善されるが Mg は 20% 程度の低下にとどまり分析上の問題は無視できる。

40 kV と 50 kV の α_{ij} 係数を計算機で算出し比較したところ、 α_{FeMn} で 0.00229 が 0.00219, α_{CaFe} で 0.00033 が 0.00025 程度の違いであり他の係数はほぼ一致した³⁰⁾。これらのことから印加電圧を 50 kV にすることによる分析上の問題点はなく、むしろ Pb を含めた微量元素の定量に有利である。

3.5 デッドタイム補正法についての検討

計数率は計数回路のデッドタイムに基づく数え落としがあるため ISO 法では補正することを前提としている。補正式は次式を用いる。

$$R' = R'' / (1 + t \cdot R'') \dots\dots\dots (5)$$

ただし

R' : デッドタイム補正後の計数率(cps)

R'' : ドリフト補正後の計数率(cps)

t : デッドタイム(s)

3.5.1 Fe のデッドタイムの求め方(本文法)についての検討

デッドタイムは Fe K_{α} 線を用いて測定し全元素に適用する。100% Fe₂O₃ (ビード Fe) と 30% Fe₂O₃ (ビード D) の各ビードの計数率の比は 100% SiO₂ (ビード Si) ビードでバックグラウンド補正をすると理論的には 100:30 になることからデッドタイムをもとめる。ビード Fe とビード D の計数率にドリフト、デッドタイム、マトリックスのそれぞれの補正を行った計数率を $(R_{Fe})_{Fe}$, $(R_{Fe})_D$ とすると

$$(R_{Fe})_{Fe} = (M)_{Fe}(R''_{Fe})_{Fe} / (1 - t \cdot (R''_{Fe})_{Fe}) - (M)_{Si}(R''_{Fe})_{Si} \dots\dots\dots (6)$$

$$(R_{Fe})_D = (M)_D(R''_{Fe})_D / (1 - t \cdot (R''_{Fe})_D) - (M)_{Si}(R''_{Fe})_{Fe} \dots\dots\dots (7)$$

ただし $(M)_j$ は Fe のマトリックス補正係数で () 外の添え字はビードを示す。

ビード Si のデッドタイムは無視する ($t \sim 0$)。

$(R_{Fe})_{Fe}$ と $(R_{Fe})_D$ の比 K は $K = 3.3333$ であるから

$$(M)_{Fe}(R''_{Fe})_{Fe} / (1 - t \cdot (R''_{Fe})_{Fe}) - (M)_{Si}(R''_{Fe})_{Si} = K(M)_{Fe}(R''_{Fe})_{Fe} / (1 - t \cdot (R''_{Fe})_{Fe}) - K(M)_{Si}(R''_{Fe})_{Si} \dots\dots\dots (8)$$

分母を払って展開し、 t の高次項を省略して t について整理すると、次式で t が求められる。

$$t = \frac{K(M)_D(R''_{Fe})_D - (M)_{Fe}(R''_{Fe})_{Fe}}{\{K(M)_D - (M)_{Fe}\}(R''_{Fe})_{Fe}(R''_{Fe})_D - (K-1)\{(R''_{Fe})_{Fe} + (R''_{Fe})_D\}(M)_{Si}(R''_{Fe})_{Si}} \dots\dots\dots (9)$$

求められた t の値で計数率を補正し、(9)式に代入して t を収斂させる。計算は 2 回繰り返す。

3.5.2 Fe 以外の元素のデッドタイムの求め方(本文法)についての検討

多元素同時測定装置では Fe K_{α} 線で求めたデッドタイムを全元素に適用するには疑問があるので、Si K_{α} 線でもデッドタイムを求め Fe K_{α} 線で求めた値と比較検討した。ビード Fe をバックグラウンドとしビード Si と 50% SiO₂-50% CaO (ビード Ca), および 50% SiO₂ ビードとの計数率比 $K = 2.0000$ から、Si K_{α} 線のデッドタイム t_{Si} は(9)式と同様にして求められる(なお、ビード Ca についてはあらかじめ Ca のマトリックス補正を加えたのち計算に供した)。表 7³¹⁾ に測定例を示した。

表 7 測定スペクトル線の違いによるデッドタイム³¹⁾

	第 1 回	第 2 回	第 3 回 ^(a)
X線強度 ($R_{Si}^{\#}/Ca$) (cps)	28 800	28 295	25 017
($R_{Si}^{\#}/Fe$)	26	27	64
($R_{Si}^{\#}/Si$)	58 025	57 871	48 293
($R_{Fe}^{\#}/D$)	250 650	439 830	252 620
($R_{Fe}^{\#}/Si$)	1 357	2 341	956
($R_{Fe}^{\#}/Fe$)	688 210	1 204 500	764 600
デッドタイム t_{Si} (s)	-7.862 D-08	1.618 D-07	-3.317 D-08
t_{Fe}	-1.054 D-08	-2.303 D-09	-3.783 D-08
強度比 計算値 ^(b)	2.0000	2.0007	2.0033
元データ	2.0046	1.9912	2.0049
t_{Si} で補正	2.0000	2.0007	2.0033
t_{Fe} で補正	2.0040	1.9911	2.0030
相対誤差 (% ^(c))	0.198	0.477	0.011

($R_{ij}^{\#}$): j ビード中 i 元素のドリフト補正前の測定計数率 (cps)
 (a): 50% SiO₂ ビード
 (b): 試料の実際重量から計算
 (c): t_{Si} 補正に対する t_{Fe} 補正の相対誤差

Si K_{α} 線で求めたデッドタイムは Fe K_{α} 線のそれと比べて絶対値が大きい。しかし、ビード Ca に対するビード Si の珪素の強度比は第 2 回で 0.477% の相対誤差となるが、第 1 回と第 3 回では 0.198, 0.011% と小さく実用的には Fe K_{α} 線で求めたデッドタイムを代用できる。第 2 回はビード作製誤差、または ($R_{Fe}^{\#}/Fe$) が第 1 回と第 3 回と比べて異常に大きく装置条件不適切と考えられる。

3.5.3 各元素のデッドタイムの求め方 (付属書 F の方法) についての検討

ある元素の高濃度および低濃度の 2 試料の計数率をそれぞれ $R^{\#}_1, R^{\#}_2$ (cps) とし、10⁶ カウントを積分するのに要した時間を T_1, T_2 (s) とすると

$$R^{\#}_1 = 10^6 / T_1 \dots\dots\dots(10)$$

$$R^{\#}_2 = 10^6 / T_2 \dots\dots\dots(11)$$

デッドタイムを t (μ s), デッドタイム補正後の計数率を R'_1, R'_2 とすると

$$R'_1 = R^{\#}_1 / (1 - t \cdot R^{\#}_1) = 10^6 / (T_1 - t) \dots\dots\dots(12)$$

$$R'_2 = R^{\#}_2 / (1 - t \cdot R^{\#}_2) = 10^6 / (T_2 - t) \dots\dots\dots(13)$$

この計数率の比 Q はバックグラウンド補正、マトリックス補正を無視しても一定すると

$$Q = R'_1 / R'_2 = (T_2 - t) / (T_1 - t) \dots\dots\dots(14)$$

Q の変動係数が極小かつ計数誤差の 1.5 倍 (この場合は 0.15%) を超えない t を、X 線管電流を変えて計測した $R^{\#}_1, R^{\#}_2$ から試行錯誤法により求める。

ビード Fe と 30% Fe₂O₃-70% SiO₂ ビードを用いて Fe K_{α} 線のデッドタイムをこの方法と 3.5.1 項の方法で試算した。結果を表 8³²⁾ に示した。二方法で求めたデッドタイムは符号が異なり、補正効果が逆になる。3.5.3 項の方法で求めた t で補正した強度比は 2.64% の相対誤差となり鉄の定量では無視できないが⁴⁾、他の元素でどの程度の誤差となるか検出器ごとに検討しておく必要がある。

表 8 デッドタイム計算方法の比較³²⁾

方法	デッドタイム (μ s)	強度比 [($R_{Fe}^{\#}/Fe$)/($R_{Fe}^{\#}/D$)]	相対誤差 (%)
本文法	-0.1055	3.33102	—
付属書法	0.03304	3.41899	2.64

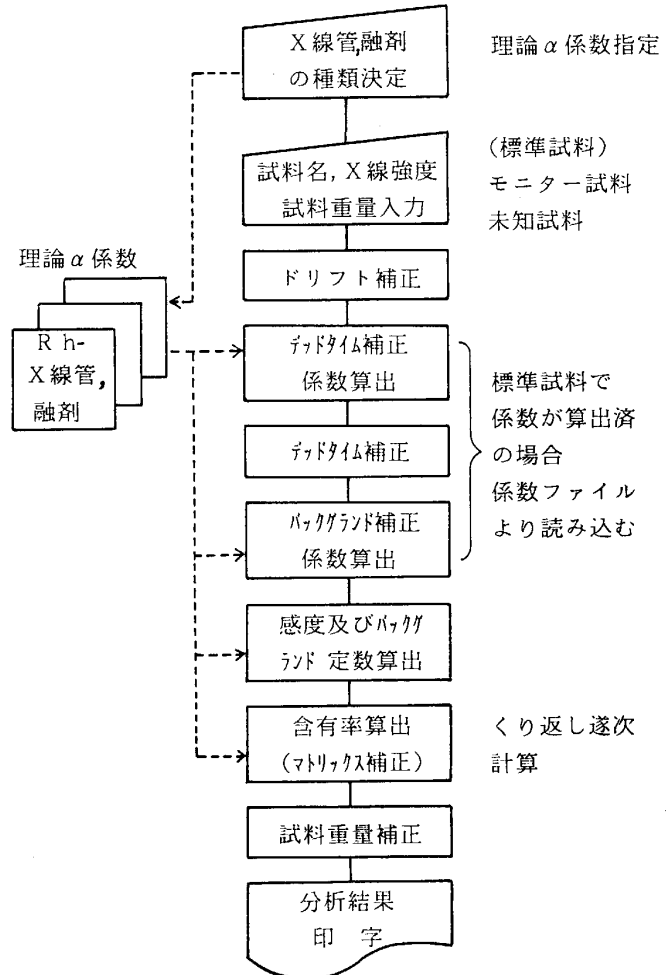


図 10 定量演算フロー概念図

3.6 定量・補正についての検討

ISO 法のマトリックス補正法は α 補正法で分析元素を含めた全元素が補正元素であり、 α_{ij} 係数はフラックスの種類、管球ごとに理論計算で算出されている。LOI (Loss on Ignition) の補正もできるようになっている。定量演算フローを図 10 に示した。

3.6.1 バックグラウンド補正と含有率の算出についての検討

計数率には 3.5 で説明したデッドタイム補正を行い

⁴⁾ 主査からの私信によると、二方法で求めたデッドタイムに差が生じた原因は Fe K_{α} に対する α_{FeFe} の値にあるとのことである。規格で統一的に与えられている理論 α 係数は十分正しいとは言えないので、二方法でデッドタイムを求めると多少の差が出る。ただし、含有率計算では理論の係数に対するデッドタイムを求めて補正しているので結果は正しい。

次にバックグラウンド補正を行う。補正式は重なり補正と同じである。

$$R_i = R'_i - \sum L_{ij} \cdot R'_j \dots\dots\dots (15)$$

ただし L_{ij} は i 元素に対する j 元素のバックグラウンド補正係数

この場合、各分析元素に対する補正元素は、Fe に対して Ca, Ca に対して Si, また Fe, Ca, Si 以外の元素に対しては Si と Ca である。含有率の算出は次式で求められる。

$$C_i = (R_i/S_i) \cdot (1 + \sum 0.01 \cdot \alpha_{ij} \cdot C_j) - B_i \dots\dots\dots (16)$$

ただし C_i : 分析元素 i の含有率

S_i : 分析元素 i の感度

C_j : 補正元素 j の含有率

α_{ij} : α 係数 B_i : バックグラウンド定数

計算は (16) 式で求められた C_j 値を使い (16) 式に代入し収斂させる。

次にバックグラウンド補正係数とバックグラウンド定数、感度の求め方について解説する³³⁾。

3.6.2 バックグラウンド補正係数の求め方についての検討

Fe に対する Ca のバックグラウンド補正係数の求め方を例に解説する。バックグラウンドの共存元素の影響は Fe K_α 線に対する場合と同じと仮定しピード Ca のバックグラウンドを R'_B としピード Si の計数率から推定する。

$$R'_B = (R'_{Fe})_{Si} \cdot (M)_{Si} / (M)_{Ca} \dots\dots\dots (17)$$

ただし $(M)_{Si} = 1 + 0.4674 \alpha_{FeSi}$

$$(M)_{Ca} = 1 + 0.3574 \alpha_{FeCa} + 0.2337 \alpha_{FeSi}$$

バックグラウンドの計数率はピード Ca の計数率より R'_B を減じた値となることからバックグラウンド補正係数 L_{FeCa} は次式で求められる。

$$L_{FeCa} = \{ (R'_{Fe})_{Ca} - (R'_{Fe})_{Si} \cdot (M)_{Si} / (M)_{Ca} \} / (R'_{Ca})_{Ca} \dots\dots\dots (18)$$

3.6.3 バックグラウンド定数と感度の求め方についての検討

分析元素 i のバックグラウンド定数 B_i と感度 S_i はブランク測定用ピード (ピード Fe またはピード Si) と校正用ピード (ピード S) から算出する。ピード Fe およびピード S について (16) 式はそれぞれ次のようになる。

$$B_i = (R_i)_{Fe} \cdot (M_i)_{Fe} / S_i \dots\dots\dots (19)$$

$$S_i = (R_i)_S \cdot (M_i)_S / \{ (C_i)_S + B_i \} \dots\dots\dots (20)$$

感度 S_i は (19) 式, (20) 式より

$$S_i = \{ (R_i)_S \cdot (M_i)_S - (R_i)_{Fe} \cdot (M_i)_{Fe} \} / (C_i)_S \dots\dots\dots (21)$$

得られた S_i を用いて (19) 式より B_i を求める。 S_i はフラックスのみをピードとした場合の i 元素 1% 当たりの計数率で B_i は含有率で表される。

3.7 蛍光 X 線分析法についての検討のまとめ

以上、ISO 法としてまとまるまでに行った多くの国

内検討結果を中心に解説した。まとまった方法は、日本の考え方との相違点も考慮された理論的な裏付けが高い方法であるのみならず、実作業面での煩雑さもかなり解消された方法となった。

4. あとがき

近年、ISO/TC102 (鉄鉱石)/SC2 (化学分析) での規格作成作業に対応して、同国内委員会において検討を進めている事項の内、国内的に特に影響の大きい鉄分の定量法と蛍光 X 線による分析法について、最近の検討内容の概要を紹介し、あわせて ISO/TC102/SC2 第 14 回会議 (1988 年 10 月、ブラジル国ペロオリゾンチにて開催) での結論を簡単に紹介した。関係者の御参考になれば幸いである。

なお、本解説で引用した国内実験は ISO/TC102/SC2 日本委員会メンバー各社が共同して実施したものであり、執筆もそれぞれ分担していただいた。取りまとめに当たっては、近藤隆明、滝本憲一の両氏のお骨折りをいただいた。委員各氏のご協力に深く感謝します。

文 献

- 1) ISO/TC102/SC2 資料 SC2 N835, ISO/TC102/SC2 日本委員会分析専門委員会資料 ISO 分 4628 (以下同様に略記する) (1986)
- 2) SC2 N826, ISO 分 4613 (1986)
- 3) SC2 N853, ISO 分 4678 (1987)
- 4) International Organization for Standardization, 1985-11-15 (日本規格協会から入手可能), ISO 分 4436 (1986)
- 5) International Organization for Standardization, 1987-11-05, ISO 分 4820 (1987)
- 6) International Organization for Standardization, 1988-02-110, ISO 分 4884 (1988)
- 7) ISO 分 4763, 日本海事検定協会 (1987)
- 8) SC2 N928, ISO 分 5027 (1988)
- 9) SC2 N946, ISO 分 5060, SC2 Secretary (1988)
- 10) ISO 分 4800, 川崎製鉄 (1987)
- 11) ISO 分 4753, NKK (1987)
- 12) ISO 分 4764, 住友金属 (1987)
- 13) ISO 分 4800, 川崎製鉄
- 14) ISO 分-4971 (1988)
- 15) JIS M8205¹⁹⁸³ (1983)
- 16) ISO 分-4606 (1986)
- 17) ISO 分-4502 (1986)
- 18) ISO 分-4419 (1986)
- 19) ISO 分-4459 (1986)
- 20) ISO 分-4637 (1986)
- 21) ISO 分-4767 (1987)
- 22) ISO 分-4848 (1987)
- 23) ISO 分-4752 (1987)
- 24) ISO 分-4939 (1988)
- 25) ISO 分-4807 (1987)
- 26) ISO 分-4887 (1988)
- 27) ISO 分-4838 (1987)
- 28) ISO 分-4890 (1988)
- 29) ISO 分-4501 (1986)
- 30) ISO 分-4847 (1987)
- 31) ISO 分-4937 (1988)
- 32) ISO 分-4999 (1988)
- 33) ISO 分-4846 (1987)