

技 術 資 料

669.15-198:543

フェロアロイの分析における問題点*

今 井 琢 也**

Some Problems of the Analysis of Ferroalloy

Takuya IMAI

1. 序 説

フェロアロイは“主として鉄鋼原料として使用される金属であつて、鉄などを1種類以上主成分として含有する”ものと定義する。一般にフェロアロイは鉄合金または合金鉄と訳されているが全くこれらの定義と同一であるとは考えられない。すなわちフェロアロイの広い定義の中には

- (1) 鉄を主成分とする合金
 - (2) 非鉄金属を主成分とする合金
 - (3) 非鉄金属または非金属を主成分とするもの
- などが包括される。したがつて一般にはフェロアロイの主成分元素と不純成分元素が区別されて分析されることが多いのである。

2. 標準分析方法

現在フェロアロイの標準分析方法は日本工業規格 (JIS) に指定せられ、通則¹⁾のほかフェロマンガ、フェロシリコン、フェロクロム、シリコマンガ、スピーゲル、フェロタングステン、フェロモリブデン、フェロバナジウム、フェロチタン、フェロホスホル、金属マンガ、金属けい素、金属クロム、カルシウムシリコン、シリコクロム、フェロニッケル、フェロボロン、フェロニオブなど²⁾が判定されている。

しかしながらJISはあくまでも日本の規格であり、ほかの国々では当然別の規格が存在する。すなわち米国ではASTM法³⁾が、英国ではBS法⁴⁾が、ドイツではDIN法⁵⁾が広く採用されている。ただし国際規格(ISO)は残念ながらまだ制定されていない。また本邦では指定されていない合金(シリコアルミニウム、フェロジルコニウム、フェロタンタル、フェロベリリウムなど)や金属(金属ベリリウム、金属タングステン、金属コバルト、金属アルミニウムなど)をふくむ国外規格もあつてフェロアロイ分析方法の定義を一定することは困難である。

つぎに標準分析法の条件であるが、おおよそ次の諸条件が満足されなければならない。

- (1) 製品規格に制定された元素を対象にすること

(指定成分もふくむ)。

(2) 製品規格に指定された必要にして十分な精度の分析方法であること。

(3) できるだけ対象元素単独の結果を求められる方法であること。

(4) 特殊な技能や設備・器具を必要としない一般的なものであること。

(5) あまり時間のかからないこと。
などである。

したがつて、ここでは主としてJIS指定の成分と方法を中心に以下の解説を行ないたいと考える。さて日本工業規格に採用されているフェロアロイ分析方法の選定であるが上記の諸条件は次のように解釈していただいと思う。

(1) 製品規格はフェロアロイ製品規格²⁾の化学成分元素に準拠し、備考に指定されている元素も包含する。
一後述一

(2) 指定される必要にして十分な精度とは製品規格に表示してある化学成分(%)の少なくとも有効数字の1桁下まで分析結果が求められ、ある許容差の範囲であることが必要である。一たとえば0.2%以下と求められた化学分析方法では0.01%まで結果を求められる方法でなければならない。ただし許容差については分析目的や分析成分などによつてこととなることは当然である一

(3) 分析に使われる試料は指定されたフェロアロイのサンプリング方法⁶⁾で調製されたものを使用し、一元素(たとえばマンガを対象元素とする場合はマンガだけ)を分析できなければならない。一もちろん例外もあるが耐火物などに採用されている系統分析は原則として採用していない一

(4) 分析方法の難易度はほぼ工業高校または専門学校の化学専攻者がJISを見ながら分析できる程度であり、一般の金属関係会社の分析室に常備される程度の器具・備品でなければならない。一逆にJIS指定工場ではJIS分析方法に記載されている薬品・器具類は常備しな

* 昭和44年2月22日受付 (依頼技術資料)

** (株)鉄興社 理博

ければならないことになるであろう。

(5) 上記(4)の趣旨と同じく、どのように精度の高い方法であつてもあまり時間のかかる方法は好ましくない。JISの制定目的が日常のロット判定であるかぎり審判的な性格の弱い標準分析は別に定めることが好ましい。——一般には試料を入れない“白試験(空実験)”を並行し分析結果の補正を行ない、含量既知の試料(標準試料など)を使用して正確度に関する精度を向上せしめている。

2.1 主成分の定量方法

フェロアロイ分析法は鉄鋼に準ずることが多く、また分析担当者も鉄鋼分析に従事していることが多い。しかしながら前記のごとくフェロアロイの主成分には鉄以外の金属あるいは非金属がふくまれているので鉄鋼と同一分析方法を採用できるとは限らない。したがって鉄鋼分析において主成分の鉄を分析しない意味と、フェロアロイの鉄を分析対象元素にしないのとは多少意味がことなっている(ただしフェロアロイの中でも純金属などのごとく、鉄が不純成分として重要な意義をもつ場合は例外である)。

たとえばフェロマンガンの場合、主成分は鉄よりむしろマンガンであり、フェロシリコンの場合は当然けい素である。つぎに分析対象となる元素を記載してみよう。—主成分は太字、*印は指定元素—

フェロマンガン(マンガン, 炭素, けい素, りん, いおう)

フェロシリコン(けい素, 炭素, りん, いおう, アルミニウム*)

フェロクロム(クロム, 炭素, けい素, りん, いおう)
シリコマンガン(マンガン, けい素, 炭素, りん, いおう)

スピーゲル(マンガン, 炭素, けい素, りん)

フェロタングステン(タングステン, 炭素, けい素, マンガン, りん, いおう, すず, 銅, ひ素, アンチモン*, ビスマス*)

フェロモリブデン(モリブデン, 炭素, けい素, りん, いおう, 銅, アルミニウム*)

フェロバナジウム(バナジウム, 炭素, けい素, りん, いおう, アルミニウム)

フェロチタン(チタン, 炭素, けい素, マンガン, りん, いおう, アルミニウム*)

フェロホスホル(りん)

金属マンガン(マンガン, 炭素, けい素, りん, いおう, 鉄, 水素*)

金属けい素(けい素, 炭素, りん, いおう, 鉄, カルシウム*, アルミニウム*)

金属クロム(クロム, 炭素, けい素, りん, いおう, 鉄, アルミニウム)

カルシウムシリコン(カルシウム, けい素, 炭素, りん)

シリコクロム(けい素, クロム, 炭素, りん)

フェロニッケル(ニッケル, コバルト, 炭素, けい素, マンガン, りん, いおう, クロム, 銅)

高窒素フェロクロム(クロム, 窒素, 炭素, けい素, りん, いおう)

フェロボロン(ほう素, 炭素, けい素, アルミニウム)

フェロニオブ(ニオブ, タンタル, 炭素, けい素, りん, いおう, すず, アルミニウム)

さて、これらの主成分は当然鉄鋼中の不純物分析方法に準ずるよりは非鉄金属などに準じたほうがはるかに有利である。なお分析対象となる主成分は今後もフェロアロイの製品規格の増加によつて傾向的にはふえるものと考えてよいであろう(しかしながら旧 JIS 規格に比し著しく増加はしていない)。

2.2 不純成分の定量方法

主成分とことなり不純成分はそのまま最終製品に支障をあたえることがおおい。したがってフェロアロイの多くが鉄鋼原料として使用されるものであるならば、当然製品規格は鉄鋼に準ぜしめられることになるであろう。

このことは鉄鋼の技術が進歩し要求される不純成分が厳しくなれば、そのままフェロアロイの規格に移行されるものと考えられなければならない。同時に原料事情・製造方法その他の一次要因によつても変化する(旧 JIS 規格はもちろん、新 JIS においても製品規格は年々改訂されている)。

さて不純成分の分析方法であるが、本質的には鉄鋼分析方法に準ずるものがおおい。またフェロアロイの品種に関係なく(フェロタングステンやフェロニッケルのごとく特殊なものや純金属類は別として)できるだけ最終定量形を共通にしておくほうが便利である。これはフェロアロイの単一品種のみを製造するメーカーはほとんどなく、需要家もおおくの場合最終製品と同一の分析装置を使用するという経済的な事由とも一致する。

以上の傾向は前記諸外国(米国 ASTM, 英国 BS, ドイツ DIN)のほかフランス(NF), 印度(IS)などの規格にも共通の傾向と見ることができる。これらの比較表を表 1 に表示する。

3. 日常分析方法

フェロアロイの分析方法を目的別に大別すると売買に必要な検定分析, 作業管理に必要な工程分析, 研究開発に必要な研究分析そして係争を解決するための審判分析などにわかたれる。この中で検定分析および審判分析は相互に納得する分析方法であり同時に分析結果の権威を必要とするので標準化された既知の方法(たとえば JIS のごとき)が採用されなければならない。また研究分析は主として社内事情によるものであつて一様に論ずることは困難である。したがって本節で問題となるのは工程分析あるいは一部の検定分析に限定せざるを得ないであ

表1 フェロアロイの分析成分比較表
 — () 内は方法数 — (太字は主成分)

規格 品種	日 本 (J I S)	米 国 (A S T M)	英 国 (B S)	ド イ ツ (D I N)	フ ラ ンス (N F)	イ ン ド (I S)	(注)
FMn	Mn (3) C (2) Si P (3) S	Mn (2)* C Si P S	Mn**	Mn C Si P S Cu Ni As Cr Al Ti Fe	Mn P	Mn (2)*** S Si P S (2)	* FMn, SiMn, MnSi, 同一規格 ** FMn, 合金類 同一規格 *** FMn, Sp 同一規格
FSi	Si (2) C (2) P S (2) Al	Si C P S	—	Si C P S Al Mn Cu As Ti Fe Mg Ca N SiO ₂	Si	Si (2) C (2) P S Al	
FCr	Cr C (5) Si P (2) S N	Cr C Si	Cr C Al	Cr (3) C Si P S (2) N Mn (2) Ni Cu As V Fe Cr ₂ O ₃	Cr Si	Cr C Si P S N	
Si Mn	Mn (2) Si (2) C (2) P (3) S	(FMn に 準ずる)	(FMn に 準ずる)	Mn Si S P S (2)	Mn Si	Mn (2) Si C (2) P S	
Sp	Mn (3) C (2) Si P (3)	—	(FMn に 準ずる)	—	—	(FMn に 準ずる)*	
FW	W C (2) Si (2) Mn (2) P (2) S Sn (3) Cu (3) As (2)	W* C Si (2) Mn P S Cu As	* Sn	W (2) C Si Mn P S (2) Sn (2) Cu As	W Si	W C (2) Mn (2) Sn	*FW, MW 同一規格

	Sb Bi	Sb		Ni Co Mo Al Cr Fe		Sb	
FMo	Mo C (5) Si P (3) S (2) Cu Al	Mo Si P S	—	Mo (3) C Si P P (3) Cu Mn As W Fe V	Mo S	Mo C (2) Si S	
FV	V C (2) Si P (2) S Al (3)	V Si P S Al	V	V (2) C Si P S (2) Mn Mn Ni (2) Cu As Cr Ti Fe	V	V C (2) Si P S Al	
FTi	Ti C (5) Si Mn (2) P S Al	Ti C Si Al	—	Ti (3) C Si Mn P S Al As V Fe Cu N O	Ti Al	Ti C Si Al	
FP	P	—	—	P (2) C Si Mn S V Fe	—	P C (2)	
MMn	C (2) Si P (3) S Fe H	—	—	(FMn に準 ずる)	—	—	Mn は計算で 求める
MSi	Si (2) C (2) P S (2) Fe Al Ca	—	—	—	—	—	

MCr	Cr C (5) Si P (2) S Fe (2) Al	—	—	(FCr に 準ずる)	—	—	
CaSi	Ca (2) Si C (2) P	—	—	Ca Si C P S (2)	—	—	
SiCr	Si (2) Cr (2) C (5) P (2)	—	—	—	—	—	
FNi	Ni (3) Co (2) C (5) Si (5) Mn (2) P (2) S Cr (2) Cu (2)	—	—	Ni (2) Co C Si Mn P Cu (2) As Zn Al Fe Ca Mg	—	—	
FB	B C (5) Si Al (3)	B Si Al	B	B	—	—	
FNb	Nb Ta C (4) Si (2) P (2) S Sn Al (2)	—	—	Nb (2) Ta	—	—	

- (注) (1) 本表は昭和 43 年までの資料によつた。したがつて多少の変更や改訂があるかもしれない。
 (2) 日本規格 (JIS) には現在審議中のものもふくまれている—近く制定の予定。
 (3) 各国の規格には本表に記載されていないフェロアロイの分析方法が制定されている国もある。
 (4) 用語などの解釈は国によつて異なるが一応 JJS に統一した。

ろう。

さてフェロアロイの日常分析であるが、鉄鋼のごとくには機器化が進んでいない。たとえば直読式発光分光分析装置とか蛍光X線分析装置とかを常備して日常分析に使用している事業場は数が少なく、多くは化学分析法を採用しているのが実情である。このように鉄鋼メーカーに比しフェロアロイメーカーの検定部門が遅れている最大の原因は経済性によるのであるが、本質的に機器化されない理田がいくつか残されている。これらフェロアロイの本質は根本的な問題であるのでここに別記しておく。

(1) フェロアロイは多品種・少量生産のものが多く、——したがつて相当大規模な生産工場であつても機器化によつて処理するだけの分析依頼が発生しない (たとえば直読式発光分光分析装置で処理できる分析件数は月間約 33000 試料であるが⁹⁾、普通のフェロアロイ工場では同一品種のみで 10000 試料以上になることはまれである)。

(2) フェロアロイの分析成分は品種によつて異なりしかも共通成分は機器化が困難なものが多いこと。——したがつて一般的な共通成分は炭素、けい素、りん、いおうなどに限定せざるを得ない。

(3) フェロアロイを分析する場合、特殊な例外はあるが主成分の定量に主眼が置かれること。——鉄鋼分析の主なる対象は不純成分であるから同じ原点で考えられない。また主成分を機器により定量する場合、十分の精度を得にくいということもいえるだろう。

(4) フェロアロイは偏析が著しく、代表試料の調製が困難であること。——偏析は不純成分のみでなく主成分でも顕著である。(たとえば鉄と著しく比重の異なるけい素やタングステンなどは試料の採り方や調製方法によつて 10% 以上の差を示すことがあり、分析結果の相違で生ずる係争は試料調製方法によることが多い)。

(5) フェロアロイの分析研究が遅れており、標準とする適当な試料が不備であること。

以上列記した諸点はフェロアロイ製造技術の向上と集中合理化によつて次第に改善される傾向にあり、分析装置の機器化は時代の流れであると思われる。しかしながら当分の間は化学分析がフェロアロイ分析の主流であることは論をまたない。

このようにフェロアロイの日常分析は炉前分析としての資格が十分でなく、工程分析と検定分析との中間的な性格を帯びているのである。われわれは通常このような日常分析をタップ (tap) 分析とよんでいる。

タップ分析は各社によつて事情は異なるが次の諸点でほぼ共通している。

(1) 原料配合・操炉条件などの目安とする。——鉄鋼のごとく直ちに必要なアクションをとることは事実上不可能であるが、少なくとも次の交代までに必要なデータをとることが好ましい(分析結果はこの目的のためには 3 時間以内に求められなければならない。なお通常 1 炉につき 1 回 3~7 試料がタップ分析にまわされる)。

(2) 分析成分は操業上必要な成分が優先する。——多くは主成分であるが、最近はりんなどの不純成分が規格上きびしく求められるようになった(したがつて分析方法はある程度迅速性と再現性のある方法が社内法として採用される)。

(3) 多くの場合タップ分析は製品の“格づけ”や仕別けに利用される。——JIS に応じた仕別けや需要家の要望する製品規格の判定資料とされる(規格別に大別して倉庫に保管するか、いくつかのタップで出荷ロットを編成する)。

(4) タップ分析結果で直ちにロットを編成し出荷する場合には検定分析の性格をかねることがある。——ただしこのさいはサンプリングも分析も検定分析に使用される標準方法の精度と大差のないものでなければならない(たとえば含量既知の試料を分析試料中に無作為に挿入し常にチェックが必要である)。

したがつて上記諸条件をほぼ満足せしめるためには

(1) 必要な分析精度を有し

(2) 要求される時間内に分析可能な、迅速性のある

(3) しかもできるだけやさしい、並行分析可能な分析方法でなければならない。

3.1 タップ分析

鉄鋼のごとく分析の機器化が進んでいる業種においても化学分析成分数は総数の約 1/3 であり、1 人あたりの化学分析処理件数は機器分析の 1/3 以下である。したがつてフェロアロイは鉄鋼よりはるかに機器化が困難であり、作業能率の悪い化学分析に依存せざるを得ない。これは本質的な問題である“機器化の難易度”などによるとともに標準法や機器分析研究が遅れているためであるともいえよう。言いかえるとフェロアロイ製造の自動化とともに、好むと好まざるとにかかわらず機器分析に移行せざるを得ないと思う¹⁰⁾。このような傾向は鉄鋼分析への特殊機器分析法についての後藤・広川両氏の解説¹¹⁾があるので参考にさせていただきたい。

先に述べたごとくタップ分析の目的のひとつに迅速性が求められることは当然であるが、主として日本学術振興会・製鋼委員会・分析分科会(製鋼第19委員会・第1分科会など)で審議せられ一部は出版されている¹²⁾。ただしいわゆる“学振法”を審議するメンバーの大部分は鉄鋼分析担当者であつて、フェロアロイ担当者の意向が全面的に反映しているとはいいがたい。たとえば最も必要な成分が未審議であつたり、時間や精度がタップ分析に不適當であるものも含まれる。しかしながらスラグ・鉍石もふくめて現在分析の迅速化に大いに貢献しているものと思われる¹³⁾。

このようにタップ分析の現状も日進月歩であるが、問題点はなお数多く残されている。

(1) 分析機器の進歩によつて作業能率は年々向上しているが、処理件数と経費軽減とのバランスを予想することが必要である。——品種や銘柄の数によつては機器の導入によつて、かえつて原価高をまねくことがある。

(2) 分析作業を高能率化するために導入する機器は応用範囲が広いかなんかを検討しなければならない。——一般に使用される鉄鋼分析用の機器をそのまま適用すると危険である。むしろ原料鉍石やスラグと共用せしめるほうが有利だと思う。

(3) 試料の採取、調製が問題となることが多い。——フェロアロイの性格上、偏析も大きく、硬度も高く、破面の平滑を得にくい品種については、切削・粉碎後加圧・成型するか溶液にする操作が必要となろう。したがつて鉄鋼に広く利用されている発光分光分析装置よりけい光X線や分光光度計のほうが有利である。

(4) 今後のタップ分析の対象元素は次第に主成分から不純成分に移行すると思われる。——たとえばりん・いおう・炭素などのほか、特殊フェロアロイに規定されている成分およびガス分析なども必要になるだろう。

(5) 標準試料の作成が必要であり¹⁴⁾、研究部門や検定部門と協力してタップ分析の研究が先行しなければな

らない。

3.2 研究分析および分析研究

研究分析とは研究のために必要な分析作業をいい、分析研究とは分析方法などの研究を総称している。したがって本節では主として日常分析方法の研究分析および分析研究について述べておきたい。

フエロアロイ研究分析は昭和30年代になって機器分析研究が開始されるとともに本格化した。従来“比色法”とよばれていた吸光光度法の発達、分光分析装置の Littrow 型から格子型への進歩¹⁵⁾、蛍光X線分析の開発¹⁶⁾などがこれである。しかもこれらの研究はたえず行なわれており、専門学協会誌を賑わしている。今後の研究に残された問題点は次のごとくである。

(1) フエロアロイ分析の傾向としては機器の導入であり、そのための分析研究が第一に必要である。

(2) 同時に工程管理のオートメーション化によつて製造現場と分析室との緊密な関係が必要になってくる。

(3) さらに分析結果の表示方法や伝達方法も新たな観点に立たねばならないだろう。

(4) タップ分析の使命は分析をしないでも目的のフエロアロイができるという自動化・工程管理化によつてはじめて達成される。

この時点ではじめて分析者は分析研究に専念できるであろう。

4. 各 論

前節まででフエロアロイ分析上の諸問題を並列的に羅列した。つぎに現在採用されている標準分析方法ならびに日常分析方法の問題点を具体的に列記しよう。

4.1 主成分の分析方法

4.1.1 マンガン

フエロアロイのマンガンは主として容量法または吸光光度法で定量される。ただし金属マンガンだけは純度が高く不純物量が少ないのでマンガンを定量せず不純物を定量して間接に純度を求めている。

ビスマス酸ナトリウム酸化滴定法は古くから標準法として採用せられ、JIS のほか米国・インドなどでも規格法となつている。したがって分析方法として一番無難ではないかと思われる。

過マンガン酸カリウム直接滴定法は Volhard 法ともよばれ日常分析方法としてのみならず英国をのぞいて各国の規格法として採用されつつある。ビスマス酸ナトリウム酸化滴定法とことなり迅速性は高いがやや精度が劣るとされている。しかしながら熟練によつて前記の方法とほぼ等しい精度を得ることができる。本法のポイントは滴定開始時および終結時における温度、pH などであり、液の清濁度によつて著しく判定を妨げられる。

EDTA 滴定法は本邦独自の方法である。Fe³⁺、Al³⁺などを隠蔽し、これらを共存させたままで適当な指示薬

を使用し EDTA 標準液で滴定する最近報告された方法¹⁷⁾の活用である。本法は迅速性・精度などについて前2者に劣るものではないがやや試薬が高価であるという点が問題であろう。

電位差滴定法は本邦で採用されていないが米国・英国・インドなどで採用されている。日常法よりは標準法として個人差のなくなる利点がある。結論として過マンガン酸カリウム直接滴定法と並用することによつて長短相補えるのではないかと思う。

4.1.2 けい素

フエロアロイのけい素は主として重量法によつており各国の規格もほぼ同一である。問題は分解・焼成・秤量に時間のかかりすぎることであつて次第に中和滴定法が採用されつつある。これは可溶性けい素にカリウム塩とふつ化物またはふつ化水素酸を作用させ、けいふつ化カリウム (K₂SiF₆) を分離し水酸化ナトリウム標準液で滴定する方法である。従来迅速性のため精度が犠牲にされていたが、沈殿生成条件・分離洗浄条件などを規定しほぼ重量法に劣らぬ精度を得ることができた。最近 JIS 法のみでなくインド規格にも採用されている。

吸光光度法はフエロアロイの分析方法としてはあまり適当でない。

4.1.3 クロム

フエロアロイのクロム定量法としては重量法を採用しないで容量法(滴定法)によるのが常識であつて各国も容量法に準じている。問題は試料の分解法・クロムの酸化法・そして最終の滴定法で多少操作に変更があるだけであつて原理¹⁸⁾はほぼ同一である。いいかえると試料を完全に分解し、クロムを完全に酸化して妨害元素に注意しつつ滴定するという基礎的な問題に集約される。

ドイツでは電位差滴定法が採用せられ、規格法としては便利であると思われるが、ポーラログラフ法¹⁹⁾などはあまり利用されていない。

4.1.4 タングステン

フエロタングステン中のタングستنは各国とも重量法で定量するのが標準法である。もちろん各法で多少の差異はあるがタングستنをタングステン酸として分離沈殿させ、酸化タングستن (WO₃) を秤量する重量法の骨子は変わらない。問題点はタングステン酸を完全に沈殿分離することと焼成条件である。とくに焼成は温度が適当でないとタングステン酸が還元され、酸化を完全にしないと亜酸化物が生成しやすい。

重量法は精度の高い方法であるにかかわらず日常法として適性を欠くのは迅速性の点である。したがって亜鉛アマルガムなどで還元する容量法が実用的であろう。ただしややもすると誤差が大きくなり熟練を要するので標準法としては不適である。

4.1.5 モリブデン

フエロモリブデン中のモリブデン定量方法としては亜

鉛アマルガムでモリブデンを還元し過マンガン酸カリウムで滴定する方法が一般的である。本法はモリブデンを完全に還元すること、直接空気と接触せしめないこと、アマルガムの滓などの分離を完全ならしめること、そして硝酸などの酸化性物質を追い出しておくことなどに注意すれば従来の重量法に劣らない精度を保持できる。したがって重量法はドイツ・フランス両国で採用されているが最近次第に使用されなくなってきた。吸光光度法²⁰⁾ポーラログラフ法²¹⁾などもあまり使用されていない。

4.1.6 バナジウム

フェロバナジウム中のバナジウム定量方法はいずれも容量法が採用されている。ただし V^{+5} を還元性標準液で滴定する方法と、 V^{+4} を酸化性標準液で滴定する方法に大別される。ただし、いずれの場合もバナジウムの酸化還元反応は急激でなく他の元素より操作に時間が必要である。逆に慎重に操作しさえすれば分析技術の拙劣さもカバーが可能であり、重量法その他の方法が進出する余地はほとんどない。

4.1.7 チタン

フェロチタン中のチタンはアマルガム還元滴定法の改良によつて重量法はほとんど採用されなくなった。重量法は米国・インド・ドイツなどで記載されているが、いずれもクペロン分離法である。

4.1.8 りん

フェロホスホルのりん定量方法は古典的な方法、すなわち重量法が採用されている。一般に使用される中和滴定法は精度の点で好ましくないとされているが、操作に誤まりがなければ思つたよりよい結果が期待できる。

4.1.9 カルシウム

カルシウムシリコン中のカルシウム定量法は滴定法が主体であつて、ドイツが重量法を採用しているのと傾向を異にする。ただし容量法（滴定法）によるカルシウムの分離は重量法と大差なく、精度もよいから滴定法で十分であろう。なおカルシウムは試料の調製さえ完全であるならば蛍光X線分析の応用が可能である。

4.1.10 ニッケル

フェロニッケル中のニッケル定量方法は非鉄に準じ重量法がおもに採用されているが、最近 EDTA を利用する滴定法²²⁾が普及されつつある。

4.1.11 ほう素

フェロボロン中のほう素は各国とも滴定法を採用し、重量法は採用されなくなった。これはイオン交換法や蒸留法の進歩によつて妨害元素との分離が良好になったためと、滴定終点の判定が進歩したためである。たとえば pH メーター²³⁾、電位差滴定²⁴⁾、電量光度滴定²⁵⁾などの装置に改良が加えられ実際の分析試験に利用できるようになったことが大きい。

4.1.12 ニオブ（タンタル）

ニオブはタンタルを随伴することがおおく、フェロニ

オブの場合もその含量が重量法で求められ、タンタルを定量して差引きニオブ量が算出されている。この重量法は古くから知られ、タングステン・モリブデン・チタンなどの分離に注意が必要である。タンタルの定量方法はピロガロール吸光光度法が精度もよく操作も簡便である。ただし pH の管理は常に分析結果を左右する。

4.1.13 窒素

高窒素フェロクロム中の窒素は含有量も多く、一般に蒸留滴定法で所期の結果を得ることができる。真空溶融法はドイツの規格で採用されているが蒸留滴定法と分析結果が一致しないことがある²⁶⁾。しかしながら現在のところ、再現性のよい蒸留滴定法に根本的な欠陥は認められていない。

4.2 不純成分の分析方法

フェロアロイの不純成分は鉄鋼の不純成分と異なり、共通しない成分があつて一様に論ずることは困難である。ただし各種のフェロアロイに共通な分析成分は鉄鋼に準ずるものが多く、最近若松氏のすぐれた資料²⁷⁾が報告された。

4.2.1 炭素

フェロアロイ中の炭素は多くの場合不純成分とされているが、高炭素フェロアロイのごとく主成分に準ずるものと、低炭素フェロアロイのごとく重要な不純成分に指定される場合とがある。したがって分析精度も後者のほうがはるかに高度を要求せられる（フェロアロイの規格で炭素の指定がないのはフェロホスホルのみである）。

これら各種フェロアロイ中の炭素はいずれも燃焼法によつて炭酸ガスを分離発生せしめ、重量法または容量法で定量するのが常法である。ただしクロム・モリブデン・ニッケル・ほう素系低炭素フェロアロイなどについては中和滴定法²⁸⁾、凝縮気化法²⁹⁾、電気伝導度法³⁰⁾などが併用されている。これらの方法は古くから知られているが最近改良が加えられ JIS に採用されたものである。吸光光度法³¹⁾などを採用する試みは最近各所にあらわれているが、まだ一般化するに至っていない。

4.2.2 けい素

けい素系フェロアロイをのぞいて不純成分元素にけい素が指定される場合はきわめておおい。フェロアロイの中でけい素を分析成分として規定していないのはフェロホスホルだけである。分析方法は古くから行なわれている二酸化けい素（無水けい酸）の重量法であり諸外国の場合もほとんど同一の傾向を示している。最近けいふつ化カリウムを沈殿させ水酸化ナトリウムで滴定する方法³²⁾が再検討せられ、重量法では分離困難なフェロタングステン・フェロニオブなどに応用されている。吸光光度法はフェロタングステン以外にはあまり採用されていない。一般的に容量法の条件さえ厳密に規定できるならば一昔ほど分析に手間どることはなくなった。

4.2.3 りん

フェロホスホルをのぞき、フェロアロイ中のりんはいずれも不純成分として重要な意義を有している。したがってりんを分析成分に規定していないフェロアロイはフェロボロンのみである（フェロボロンは一回に使用する量が少なく問題になることはあまりない）。分析方法はりんモリブデン酸アンモニウムの容量法または吸光光度法であつて、沈殿の熟成・発光条件などをのぞき特に問題となる点はない。

4.2.4 いおう

フェロアロイの中でいおうを不純成分元素として指定しないのはスピーゲル・フェロホスホル・カルシウムシリコン・シリコクロム・フェロボロンのみであつて、普通は指定成分となつている。分析方法は諸外国では普通の重量法が採用されているが、JIS では燃焼容量法が広く普及されつつある。燃焼容量法は試料を燃焼して亜硫酸ガスなどとし、過酸化水素水に吸収させ水酸化ナトリウムで滴定する方法が一般的である。しかしながら燃焼困難なけい素系フェロアロイなどには重量法が残されている。またフェロモリブデンのごとく水酸化ナトリウム溶液による滴定が好ましくないものについては、よう素滴定が望ましい。

4.2.5 アルミニウム

フェロアロイの不純成分としてアルミニウムを指定する場合は次第に少なくなつた。この原因は原料事情や製造工程の改善に負うことが大きい。現在はフェロシリコン・低炭素フェロモリブデン・フェロバナジウム・一部のフェロチタン・金属クロム・フェロボロン・フェロニオブのみに指定されている。分析方法としては重量法（りん酸塩法）または EDTA 滴定法³⁹⁾が一般的であり、一部にオキシ法³⁴⁾などが採用されている。

4.2.6 銅

フェロアロイで銅が指定成分となつているものはフェロタングステン・フェロモリブデン・フェロニッケルなどである。いずれも原料中に銅の含まれる危険があり、使用上も問題の多い品種に限られる。元来銅の分析は比較的容易で精度の高い方法が種々発表せられている。問題は他元素からの分離であつて、硫化物などで分離したのち滴定法または吸光光度法を採用するのが普通である。吸光光度法には DDC 法³⁴⁾（ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム）または BCOD 法³⁵⁾（ビスシクロヘキサノンオキザリルヒドロゾン）が使用せられ、いずれも感度良好で応用範囲も広い。

4.2.7 マンガン

マンガンは主成分として重要な元素であるが不純成分としてはフェロアロイの中でフェロタングステン・フェロチタン・フェロニッケルなどに指定されるにすぎない。分析方法はマンガン含有量の多いものは滴定法、一般的には吸光光度法が採用され特に問題となる点は少ない。

4.2.8 すず

フェロアロイですずが分析指定成分となつているのはフェロタングステンおよびフェロニオブであつて、いずれも原料鉱石からの混入を対象にしている。したがってフェロアロイ中のすず存在量は問題にならない程度に微量であるか、不純成分として相当量存在するかのいずれかである。分析方法は通常滴定法が採用されるが、微量の場合は吸光光度法³⁶⁾（フェニルフルオロン法）やポーラログラフ法が便利であろう。

4.2.9 鉄

フェロアロイの中には鉄を主成分として含有するものがおおく、この場合は分析対象成分としていない。しかしながら金属マンガン・金属けい素・金属クロムなどは非鉄金属に準じ不純成分としての鉄を分析しなければならない。分析方法は鉄含有量に応じて EDTA 滴定法³⁷⁾または吸光光度法が採用される。

4.2.10 その他の元素

フェロアロイの中には品種によつて特殊な成分が分析対象元素として指定されることがある。フェロタングステン（ビスマス、アンチモン、ひ素）、金属マンガン（水素）、フェロニッケル（コバルト、クロム）、フェロニオブ（タンタル）などである。

5. 機 器 分 析

化学分析に使用される機器の範囲は非常に広く³⁸⁾、簡単な比色法から核磁気共鳴分光分析にまで及んでいる。したがって吸光光度法やポーラログラフィ、場合によつては pH 調節や滴定方法まで機器分析の定義に包括される場合がある。しかしながら本稿でこれらの広義の解釈にもとづき全般を述べることは不可能であるので、主として鉄鋼の機器分析に準じ³⁹⁾て問題点を列記したいと思う。

さて鉄鋼に採用されている機器分析の規格法も現在では発光分光分析とけい光 X 線分析に限定され、かつ全鋼種に及んでいるわけではない⁴⁰⁾。したがってフェロアロイの規格法としての機器分析方法はいまだ検討中の段階であり、各社が自主的に試用している実情である。しかしながら機器分析のフェロアロイへの応用は時の流れであり、日本フェロアロイ協会・技術委員会（委員長・那須重治氏）の下部組織として分析委員会および機器分析研究会が組織されている。分析委員会は主として JIS 分析方法の改訂に関する答申と業界で採用している日常分析方法の検討に対象が置かれ、機器分析研究会はフェロアロイ分析への機器の応用を研究する会である。もちろん鉄鋼協会に比し規模も小さく、会員数も少ないけれどもそれなりに努力しある程度の成果をあげている。

5.1 発光分光分析

本邦でスペクトル分析と総称されるものにはカウント・メーター（常圧型）、カウント・バック（真空型）、カウ

ント・レコーダ（常圧型・真空型）なども包括され¹⁶⁾機器のタイプは同一ではない。しかしながらJISにおいては通常の光電測光法または黒度比較法による発光分光分析方法として規定されている（前述のごとくフェロアロイについての規定はない）。したがって一般的な問題を列記する。

(1) フェロアロイの場合は製品の平均組成が得られる位置から代表試料を採取することは困難である。また溶湯試料を試料鑄型に注入急冷すると偏析を生じたり、組成が変化したりしやすい。試料の調製については低炭素品や一部のフェロアロイをのぞいて切断・切削が不可能であり、たとえ平均組成が求められる面が成形せられても一定のあらさに表面を研磨することはきわめて困難である（JIS G1253の適用は一般的でない）。

(2) したがってJIS G1202（鉄鋼の発光分光分析方法通則）、1203（鉄および鋼の光電測光式発光分光分析方法通則）に記載されている試料の採取要領および調製方法をそのまま適用することはできない。

(3) 分析方法（発光条件・励起条件・分析線および内標準線）はある程度鉄鋼分析方法と同一であるが、検量線の作成に必要な標準試料が整備されていない（現在鉄鋼協会で池上卓穂氏を中心に検討整備中であるがフェロアロイは不備である）。

(4) 鉄鋼とフェロアロイは当然主成分も異なり、その定量範囲も同一でない（ただしフェロアロイの不純成分定量については一般に弧光法のほうが火花法より好ましい）。

(5) 分析線対表は鉄鋼の場合と同一でない場合がおおい。鉄鋼は鉄と対象元素との分析線対と妨害元素線を検討すればよいが、フェロアロイの場合はさらに複雑になるだろう。

以上の諸点から考察すると低炭素フェロクロムのごとく電炉法で製造され、比較的偏析の少ない低炭素フェロアロイ・あるいは金属マンガンのごとく不純成分が少ないもの（電解製品の場合は偏析に注意）などに限って適用が可能であると思われる。ただし粉末法あるいは溶液法は検討によつては応用範囲が広いが一般分析方法に比しメリットは少ないだろう。

5.2 けい光X線分析

けい光X線分析装置には普通の装置のほかにノレルコ型オートロメーター（直読式）、X線カウンタ・メーターとよばれるものも包括される。JISにはもつとも一般的なけい光X線分析装置が記載されている。鉄鋼分析の装置としては分光分析装置が一步先んじている感じがするがフェロアロイ業界ではX線装置が普及しやすい環境にある（ただしフェロアロイ分析方法のJIS採用はされていない）。問題点を列記すると次のとおりである。

(1) 鉄鋼JISに採用されている分析試料は塊状または板状試料の規定をそのままフェロアロイに応用するこ

とはできない（分光分析の問題点と同じ事由による）。

(2) ただし粉末試料の応用範囲は比較的広範である。もちろん粒度および粒度分布、粉末試料の均一化と成型、X線照射面などが適当でなければならない。

(3) 標準試料の整備と分析精度の向上について今一步の感がある。とくに電源変動や特性変化による測定値の補償方式が未検討であり、測定精度を高める決め手を規格法として欠いている。

(4) 鉄鋼JISと定量範囲ならびに誤差がフェロアロイ分析で要求される値とかならずしも一致しない。

などの問題点は次第に解決されなければならないものである。ただしけい光X線分析方法は原子番号12（マグネシウム）以上の元素に適用が可能であり、鉄鋼の中でも合金鋼に重用されているから、フェロアロイ分析には応用範囲も広いと思われる。たとえばアルミニウム・けい素・りん・いおう・クロム・マンガ・鉄・コバルト・銅・ひ素・すず・タンタルなどの不純物は分析可能であり、主成分の中にも可能な成分はあるであろう。

5.3 その他の機器分析

このほかすでに鉄鋼などの金属分析に採用または試験使用されている機器には、分光光度装置（紫外・可視赤外・原子吸収炎光）、質量分析装置、ガスクロマトグラフ、核磁気共鳴装置、X線マイクロアナライザー、電子顕微鏡、X線回折装置、放射化分析装置（熱中性子・速中性子）などがある。この中には既存の機器の改良あるいは応用（中性子）もあり、原理的に重複する点もあるが今後ますます多様化の傾向が見られる。したがって従来のごとく分析者は化学出身者であるという妄想は次第に物理学の分野に及び、現在では電気・機械の知識なくして機器分析の研究ができない現状である。このことは機器の仕様書が完全であれば実際の操作は誰にでもできるという逆な利点をあげることもできる。

ガス分析は現在金属マンガンの水素のみが規定されているが、多くの問題点を残している。鉄鋼と同様にフェロアロイのガス成分は、水素・酸素・窒素で代表される。これらのガス成分は

- (1) 金属との結合元素
- (2) 包蔵ガス成分
- (3) 付着物または吸着物の構成元素

などに区分される。たとえば高窒素フェロクロム中の窒素は(1)、炭酸ガス（まれには炭化水素類）などは(2)、スラグや付着水分は(3)に代表されるものである。一般に窒素は結合成分、酸素および水素は包蔵ガスや不純物（異物）として存在することがおおい。したがってフェロアロイ中の非金属介在物と総称されるもののうちには、分析的にはガス成分とよばれる化合物が相当含まれている。非金属介在物は大別して

- (1) 酸化物系
- (2) 炭化物系

- (3) 窒化物系
- (4) 硫化物系
- (5) りん化合物系
- (6) 金属間化合物
- (7) 単体 (黒鉛など)

の総称である。これらの組成はX線分析(回折法)、顕微鏡観察(電子線分析をふくむ)などによつて決定せられる。すなわち不純成分元素は次第に含有量の分析のみでなく、組成物の構造解析に移りつつある実情である。

不純物の付着は製品管理上の問題であつて、しばしば経験する分析値の異常値とは本質的に性格を異にする。しかしながら實際上、不純物としての分析成分分析値を実験値(測定値)から分離算出することは困難であらう。ただフェオアロイは鉄鋼に比し一般にスラグの分離が完全でなく、いわゆる非金属介在物量も多いことを常に念頭に置くべきである。——不純物の混在状態もX線や顕微鏡の活用である程度は予知できる場合がある。

——示性分析法——

6. 今後の問題点

以上フェオアロイ分析に関する現時点の問題点を列記したが、なお多くの問題点を将来に残している。

(1) 分析研究について

フェオアロイ分析研究を専攻したいという学卒者が次第に減少しつつある。このことは当協会に投稿する学術報文の中にほとんどフェオアロイ分析研究の論文が見えないことから容易に推察できる。フェオアロイは金属と鉱石、あるいは金属と非金属の中間的な分析知識を必要とし、少なくとも鉄鋼と非鉄金属の中間的存在であることは事実である。したがつてこれらの両者の知識を有して初めてフェオアロイ分析研究者たりえるといえるであらう。

また、最近の傾向として次第に分析方法の機器化が進んでくると、専門的な分析知識のほかに電気(電子)・機械(計測)などの知識が要求される。一般に鉄鋼会社に比しフェオアロイ業者は規模も小さく、協力を受ける電気・機械技術者の数も質も落ちるのは当然である。さらに一日の処理量(試料の数)と品種・成分元素が十分機器導入に見合うかどうかということも当然問題となるであらう。

ここでは詳述する紙面はないが、オランダで組織されている T. N. O. (Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek) の考え方、すなわち資金をあまり要さない自動化 (Low Cost Automation) の手法を導入するのも一つの手段であらう。あるいはフェオアロイ業界で共通の研究の場を持つこともよいであらう。いずれも口の端にのぼることはあつてもなかなか実現しないようである。分析以前の問題が残されていないだろうか。

(2) 金属学としてのフェオアロイについて

分析研究の遅れ以上に今後の問題になるのは教育の場におけるフェオアロイの認識である。私自身 20 有余年フェオアロイ製造について何らかの関連を持つておりながら、多くの学卒の中で一人としてフェオアロイを専攻した部下や仲間を持たなかつた。本邦の工学部(金属・鉱山・電気化学・窯業学科など)でフェオアロイ製造の講座のある大学がいくつあるであらうか。学卒者はせいぜい数ページの講義を受けるだけで、製造するか使用するかしたさい初めてフェオアロイに接するのが実情である。しかも製造方法だけでも電炉・テルミット・電解・融解などの方法があり、組成も純金属・合金(金属間化合物)・金属化合物(炭化物・けい化物)・さらに非金属まで網羅されている。したがつて鉄鋼あるいは非鉄金属よりも場合によつては複雑・広範であることがおおい。あえてフェオアロイの共通点といえば鉄鋼原料であるが、この点も最近は薄らぐ傾向にある(非鉄金属原料あるいはエレクトロニクス用素材として需要が伸びている)。

これらの傾向はフェオアロイ分析の問題点として無視できないポイントである。鉄鋼より困難なフェオアロイの分析を、鉄鋼より貧弱な施設と人容で追いかけることは事実上ますます差を大きくすることになるであらう。ドイツの G.f.E. (ゲゼルシャフト・フュア・エレクトロメタラジ)、米国の U.C.C. (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)・クライマックスなどの各社はそれぞれの場においても指導的立場に立っている。そのような意味でも旧東邦電化と電気冶金両社の合併による日本電工(株)、最近では旧東化と日本フェオアロイの合併による日本重化学(株)の設立はフェオアロイ業界の企業体質を強化することに役立ち、ひいてはフェオアロイの分析以前の問題が除々に解決されるであらうと希望する。

(3) 標準分析方法と標準試料について

本邦においてフェオアロイの分析方法は日本工業規格(JIS)が制定せられ、標準試料も関係者で整備されつつある。欧米各国も本邦と同じ傾向にあり、鉄鋼に比し多少の遅れが認められよう。現在海外から個人的にJISの問合わせがあり、その都度欧訳して返事をしている実情である。国際規格(ISO)はすでに鉄鉱石化学分析方法から審議が開始せられ、将来は鉄鋼やフェオアロイが対象となることは当然予想しなければなるまい。そのさいフェオアロイ協会にISOフェオアロイ化学分析方法の制定に関し何らかの意見を求められた場合、これに応ずる態勢ができていくかいかきわめて疑問である。

フェオアロイ標準試料作製は需要家(主として鉄鋼協会)側の協力によつて可能であらうと考える。もちろん容易ではないにしても既存の旧標準試料調製のごとく、需要家側に試料の調製を依頼しなければならないようなことは発生しないであらう。このことはフェオアロイ

イ製造者側の技術の向上と標準試料に対する認識の深まりによるというべきである。

今後の問題点はフェロアロイ分析方法の機器化に伴う機器分析用標準試料の作製である。本件については残念ながら分析方法の機器研究が先決であり、その緒についたばかりの現状である。

(4) 分析方法の誤差と許容差について

フェロアロイ分析方法の許容差は鉄鋼化学分析方法の許容差について定義・使い方・求め方・現わし方に準じてよい。ただし含有成分の元素と量は異質であり、鉄鋼分析方法の許容差をフェロアロイに適用することは危険である。

許容差とは誤差および偏差によつて生じた分析値の差の管理限界であるから、分析するフェロアロイの種類あるいは元素によつて大幅に変動する。たとえば所内の検定機関により繰り返し求められた所内許容差と所間許容差とは一致しないのが当然である（前者より後者がはるかに大きい）。また標準試料に対する許容差は次第に小さくなるのが通常であろう。したがって含有成分も含有量も全く一致しない鉄鋼とフェロアロイを同一に論ずることは不可能である。しかもフェロアロイ分析担当者はこの無理を承知で鉄鋼分析方法の許容差をフェロアロイにも応用しているのが実情である。標準試料の整備とともにフェロアロイ分析方法の許容差が参考表示されることを望んでいる。

7. 結 語

以上フェロアロイ分析に関する問題点を列記した。紙数の関係もあつて各品種ごとに具体的な問題点を記述できなかったことは残念である。先輩諸賢が筆された“鉄鋼分析の問題点”に比し内容の劣ることも自明の理であろう。しかしながらフェロアロイには元素別に分類してもマンガン系（フェロマンガン・スピーゲル・シリコマンガン・金属マンガンなど）・けい素系（フェロシリコン・金属けい素・カルシウムシリコンなど）・クロム系（フェロクロム・金属クロム・シリコクロムなど）のほか特殊フェロアロイがあつて、いずれも鉄鋼分析の全体に應ずるだけのスパンが必要である。したがって筆の足りない点はお許しいただきたい。

しかしながら本質的には鉄鋼と異質の金属であるフェロアロイも、その分析担当者、分析機器や試薬は最大の需要家である鉄鋼検査部門と共通する点がきわめて多い。いいかえると鉄鋼とフェロアロイの金属の差より、鉄鋼分析とフェロアロイ分析の差は小さいともいえるであろう。現在フェロアロイ分析を担当しているわれわれとしてはフェロアロイ分析方法が鉄鋼分析方法に準ぜられるものはそのまま準用し、特殊な元素のみを分析研究の対象にしたほうが有用であろうと考える。

最後にフェロアロイ分析に対する考え方について東北大学後藤秀弘、八幡製鉄株式会社池上卓穂両氏の長年にわたるご敬示を受けた。ここに紙面をもつて厚く感謝する。

文 献

- 1) 日本分析化学会編：標準分析と試験法 上巻，(1960)，p. 37 [共立出版]
- 2) JIS G 1301 (1960～69)
- 3) JIS G 1311～26 (1960～68)
- 4) ASTM Standard for Chemical Analysis, E 31～63, E 61～61 T (1967)
- 5) British Standard Methods for the Analysis of Iron and Steel 1121, (1943～1968)
- 6) Verein Deutscher Eisenhüttenleute: Handbuch für das Eisenhütten Laboratorium, Band 2, (1956), p. 202
- 7) JIS G 2301～19 (1960～69)
- 8) JIS G 1501～31 (1960～68) 一欠番あり
- 9) 神森：金属誌，7(4)，191 (1968)
- 10) W. LIESEGANG: Tech. Mitt., 56 (1963), p. 412
- 11) 後藤，広川：鉄と鋼，54 (1968) 7, p. 837
- 12) 日本学術振興会編：“鉄鋼迅速分析法” (1956) など
- 13) 細田：最近の分析化学，7 (1956)，p. 129
- 14) 神森：分析化学，16 (1967)，p. 1266
- 15) 板柳：分光研究，5 (1956) 1, p. 8など
- 16) 池上：鉄と鋼，49 (1963)，p. 1931
- 17) R. PRIBIL and M. KAPANICA: Chemist Analyst, 48 (1959)，p. 35
- 18) M. PHILIP: Stahl u. Eisen, 27 (1907)，p. 1164
- 19) J. STABRYN: Hutnické Listy 15 (1960)，p. 302
- 20) L. C. HURD and H. O. ALLEN: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7 (1935)，p. 396
- 21) 黒部，寺田，田島：分析化学，11 (1962)，p. 767
- 22) R. PRIBIL and M. KOPANICA: Chemist Analyst, 48 (1959)，p. 66
- 23) J. R. MARTIN and J. R. HAYES: Anal. Chem., 24 (1952)，p. 182
- 24) R. PRIBIL and L. WÜNSCH: Chem. Listy, 46 (1952)，p. 337
- 25) 飯沼，吉森：分化，9 (1960)，p. 826
- 26) J. CALMETTES and H. GUINOT: Rev. Mét., 57 (1960)，p. 925
- 27) 若松：鉄と鋼，50 (1964)，p. 1468
- 28) M. H. MALINA and T. L. JASEPH: Blast Furn. Steel Pl., 27 (1939)，p. 347
- 29) T. D. YANSEN: Trans. Am. Electrochem. Soc., 37 (1920)，p. 227
- 30) J. R. CAIN and L. C. MAXWELL: J. Ind. Eng. Chem., 11 (1919)，p. 852
- 31) H. G. SHORT and A. I. WILLIAMS: Analyst, 83 (1958)，p. 624
- 32) 後藤，柿田：鉄と鋼，29 (1943)，p. 542
- 33) H. FLASCHKA and H. ABDINE: Chemist Analyst, 45 (1956)，p. 58
- 34) H. BARNES: Analyst, 71 (1946)，p. 578
- 35) C. R. ELLIOTT, P. F. PRESTON and J. H. THOMPSON: Analyst, 84, (1959)，p. 237
- 36) 渡辺：釜石技報，10 (1961)，p. 79
- 37) 上野：“キレート滴定法”，(1965)，p. 257
- 38) H. H. WILLARD, L. L. MERRITT and J. A. DEAN: “Instrumental Methods of Analysis”, 3rd. Ed., (1958) — 日本分析化学会編 “新版，機器による化学分析” など
- 39) 後藤，広川：鉄と鋼，54 (1968)，p. 837
- 40) JIS G 1202～4, 1251～5 など