

© 1987 ISIJ

共同研究会鉄鋼分析部会はたる石分析小委員会



鉄鋼用はたる石分析方法 (JIS M 8514-1976) の改正

委員長 岩田 英夫*

Revision of the Methods for Chemical Analysis of Fluorspar for Iron and Steel Making (JIS M 8514-1976)

Hideo IWATA

1. はじめに

現行の鉄鋼用はたる石分析方法 (JIS M 8514-1976) は昭和 45 年に制定されて以来、技術的内容の改正は行われないまま現在に至っている。

一方、昭和 55 年に ISO/TC175 (鉄鋼用、化学用などすべてのグレードのはたる石分析法) が発足し、日本も国内委員会 (日本鉄鋼連盟、日本無機薬品協会、日本アルミニウム連盟などで構成) を組織し、Pメンバーとして活動を開始した。しかしこの ISO 原案と JIS 法との整合が悪く、かつ JIS 法に技術的欠点が目立った。さらに、製鋼技術の進展に伴い、品位に対する要求も厳しくなり、使用量も増加傾向となってきた。

以上のような状況より、現行 JIS の技術的改正の必要性が高まり、そのために現行 JIS 制定の母体である日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会の中に第二次はたる石分析小委員会を昭和 57 年 6 月に設置し、改正作業に入った。

小委員会メンバーは新日本製鉄 (第一技研*, 広畑, 君津), 日本鋼管 (中研*, 京浜), 川崎製鉄 (技研, 千葉*), 住友金属 (中研* (現総研), 鹿島), 神戸製鋼 (中研 (現コベルコ科研), 加古川), 大同特殊鋼 (中研), 日本冶金 (川崎), 日新製鋼 (呉), 愛知製鋼 (知多) 及び山陽特殊製鋼 (技研) で構成された (*印は ISO/TC175 国内委員会委員)。そして昭和 60 年 10 月に技術面で大幅に改良された改正原案の作成を完了した。この間の会議は 12 回、提出資料数は 159 に及んだ。以下に本改正の概要について述べる。

2. 現行 JIS 法 (JIS M 8514-1976) の問題点

現行の JIS M 8514-1976 において分析方法を規定している成分は、主成分であるふつ化カルシウム (CaF_2) と不純成分である炭酸カルシウム (CaCO_3) 及び二酸化けい素 (SiO_2) である。

2.1 CaF_2 及び CaCO_3 の分析原理

一般に鉱石類の分析結果は化合物態 (主に酸化物) で表示される。しかし、実際の分析操作ではその化合物態を直接定量しているのではなく、化合物態のいずれかの元素を定量し、後は、計算で目的化合物態に換算するのである。

現行 JIS 法の CaF_2 及び CaCO_3 の分析原理は Ca を定量し、後は、計算でおのおのの成分に換算する方法を採用している。この場合、分析用試料をそのまま分析すると両者含量の Ca が定量されるので、事前に CaF_2 と CaCO_3 を分離する必要がある。その分離方法として両成分の酢酸に対する溶解の難易度 (CaF_2 は不溶、 CaCO_3 は可溶) を利用している。すなわち分析用試料を酢酸中で加温処理してからろ過を行い、ろ液中の Ca を定量して CaCO_3 に換算し、残さ中の Ca 定量値から CaF_2 に換算するのである。当然ながら溶解条件 (酢酸濃度、試料粒度、温度、溶解時間など) は規定されている。

この JIS 法には二つの大きな問題点がある。その一つは、日常の分析作業において溶解条件の規制が困難のため、 CaF_2 の一部が酢酸に溶解することである。すなわち溶解した CaF_2 は CaCO_3 として分析表示されることになる。当はたる石分析小委員会で実施したアンケート調査でもほとんどの分析所がこの点を指摘している。

昭和 62 年 1 月 9 日受付 (Received Jan. 9, 1987)

* 本会鉄鋼分析部会はたる石分析小委員会 委員長 日本鋼管 (株) 中央研究所第六研究部部長 (Analysis Research Dept., Advanced Technology Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

Key words: industrial standard; Japan; fluorspar; steelmaking; chemical analysis; ISO; precision; absorptiometry; titrimetry.

一つの実験によれば溶解分離後のろ液中のFを測定した結果、全 CaF_2 (75~98 wt%) の約 1% が溶解していた。

二つ目の問題点は CaF_2 及び CaCO_3 以外のカルシウム化合物 (CaS , CaO , CaSO_4 など) が存在すると、これも定量系に入り、 CaF_2 あるいは CaCO_3 のいずれかに加算されること、また、 CaF_2 及び CaCO_3 以外のふつ化物及び炭酸塩 (MgF_2 , AlF_3 , MgCO_3 など) は逆に定量されないことである。これらの存在の確認は難しいが、例えば朝鮮民主主義人民共和国産はたる石はX線回折結果などにより不純成分が多く存在することを示唆している。

この JIS 法の原理に対して、ISO 原案及びふつ化水素酸用はたる石分析方法 (JIS K 1468-1978) の分析原理は、共に全ふつ素 (F) 及び全炭酸根 (CO_3) を定量し、その後に計算で CaF_2 及び CaCO_3 に換算する方法を採用している。この原理の方が、製鋼プロセスでのはたる石の使用目的から考えて、より適切に品位を代表することになる。

2.2 規定分析成分

鉄鋼製品品質の高級化、製鋼技術の発展などに伴い、特に微量成分の規定要望が強くなってきた。各鉄鋼メーカー、鉄鋼連盟鉄鋼原料品位調査委員会及び検定機関へアンケートを行った結果、現行の三成分以外に P, S, As, Pb, Sb, Al_2O_3 , Fe, Ba 及び強熱減量の規定要望があった。

2.3 規格様式

規格様式が古く、特に適用範囲、分析データの取扱い方、分析精度が規定されていない。

3. 改 定 方 針

現行 JIS の問題点、ISO/TC 175 の審議状況、JIS K 1468-1978 などを考慮のうえ、改訂の基本方針を次のように決定して改正作業に入った。

(1) CaF_2 及び CaCO_3 の分析原理は ISO/TC 175 に整合させて全ふつ素及び全炭酸根を定量し、おのおのの成分に換算する方法とする。

(2) 規定分析成分は CaF_2 , SiO_2 , CaCO_3 , P, S, As, Pb 及び Sb の 8 成分とする。

(3) 分析方法決定に当たっては ISO/TC 175 国内委員会分析分科会と連繫を密にして意志の統一をそこなないようにする。

(4) 分析方法原案の検討は 1~2 分析所で行い、分析精度確認の共同実験は 8 分析所で実施する。

(5) 書式スタイルは鉄鉱石分析方法 JIS (1983 年版) に全面的に準拠することとし、当時改正中であった日本規格協会鉄石類金属材料分析方法規格体系調査委員会様式分科会による新様式案にもできるだけ準拠する。

4. 各成分の改正及び制定概要

4.1 CaF_2

4.1.1 分析方法の選定

ふつ素定量方法として ISO/TC 175 に、ふつ素蒸留-イオン電極電位差滴定法 (独) とふつ素蒸留-硝酸トリウム滴定法 (日本) が提案されている。ISO/TC 175 国内委員会分析分科会の検討によると、イオン電極法は終点決定、ふつ素イオン電極管理などに技術的問題点が多く、一方硝酸トリウム滴定法は良好な結果を得ている。ただし硝酸トリウムは国際規制物資であるので使用に際しては、科学技術庁への届け出が必要である。

そこで当はたる石分析小委員会では硝酸トリウムに替る滴定試薬 (La, Ce, Zr) を検討したがいずれも十分な分析精度が得られなかった。

以上の検討経過より、イオン電極法は時間尚早と判断し、硝酸トリウム滴定法を JIS 化することとした。

4.1.2 分析方法の要旨

0.2 g の試料に 35 ml の過塩素酸を加え、水蒸気蒸留を行い、ふつ素をヘキサフルオロケイ酸として分離する。留出液に緩衝溶液 (pH 3.5) を加えメチルチモールブルーを指示薬として 0.025 mol/l 硝酸トリウム標準溶液で滴定する。

4.1.3 分析技術の要点

蒸留装置には直接加熱式と二重管式で外筒管に沸点 140°C 前後の有機物質を入れて加熱する方式があるが、共同実験結果では分析値に差はなかった。

蒸留については温度が高いと過塩素酸留出の恐れがあること、また低いと蒸留に時間がかかることなどを考慮して、140°C、毎分約 4 ml の蒸留速度で 60 min とした。また装置によつて蒸留効率が少しずつ異なるので、各分析チャンスごとに蒸留効率を求めて結果の補正を行うこ

表 1 CaF_2 共同実験結果 (単位: wt%)

試料名 分析所	中国	タイ	メキシコ	中国	中国	中国
L ₁	84.64 84.88	78.04 78.41	81.20 80.58	98.49 99.21	87.83 88.46	75.29 75.59
L ₂	82.75 82.85	77.71 77.71	79.76 79.58	97.32 96.95	89.10 88.92	75.47 75.28
L ₃	85.36 84.54	78.64 78.86	78.25 79.25	97.34 97.55	90.42 89.81	75.79 74.60
L ₄	84.37 84.77	78.47 79.21	80.25 80.13	98.68 98.17	90.31 90.29	75.57 75.26
L ₅	83.54 82.41	76.08 77.10	83.81 82.91	97.39 98.40	89.32 87.42	75.68 73.86
L ₆	84.93 84.56	78.73 78.84	80.06 80.58	98.46 98.04	89.72 89.46	75.17 75.06
L ₇	84.99 85.19	79.66 79.06	80.56 80.94	99.78 98.40	90.04 90.57	75.80 75.25
L ₈	84.17 84.67	78.63 78.33	80.85 80.14	98.67 97.86	88.70 89.30	75.01 75.21
平均値*	84.289	78.342	80.553	98.170	89.354	75.242
室内精度*	0.406	0.374	0.444	0.543	0.567	0.576
室間精度*	0.881	0.858	1.369	0.661	0.854	0.407
室間変動係数%	1.0	1.1	1.7	0.7	1.0	0.5

* 平均値 $\bar{x}$, 室内精度 σ_w , 室間精度 $\sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_w^2/2}$ (表 1~表 9 に共通)

とした。

4.1.4 分析精度

表1に共同実験結果を示す。表1の室間変動係数0.5~1.7%は他の鉍石 JIS 法解説に記載されている主成分分析精度(鉄鉍石の T.Fe・0.13~0.21%, 石灰石の CaO・0.44~0.70%)に比較すると若干大きい。これは分析者が本分析法に不慣れであつたためと思われる。本分析法を日常使用している ISO/TC 175 国内委員会分析分科会での共同実験結果は0.20~0.38%を示していることより、習熟することによつて向上するものと思われる。

表2には同一試料を本方法と現行 JIS 法で分析した結果を示す。方法間の分析値の差が一定していないのは、2.1で述べた現行 JIS 法の問題点が複合して現れているものと考えられる。

4.2 SiO₂

4.2.1 分析方法の選定

現行 JIS 法は間接重量法であるが、共存する酸化物の重量変化の影響を受けるという原理的な欠陥を持っている。そこで新しい重量法及び容量法を検討したが、最適な方法を見出すことができなかった。

その当時、ISO/TC 175 では化学用はたる石中の SiO₂ 定量法としてアルカリ溶融モリブデン青吸光度法が採用されていたので、これを鉄鋼用に適用すべく検

討した。その結果、分析条件の一部(測定波長、セル長さなど)を変更することによつて適用範囲が拡大できたので本方法を採用した。

4.2.2 分析方法の要旨

0.2 g の試料を炭酸ナトリウムで融解し、融成物を温水に溶解する。これにほう酸を加え、塩酸で pH2 に調節した後、一定量を分取して硫酸で pH 1.1 に調節する。モリブデン酸アンモニウムでけい酸をモリブドけい酸とし、酒石酸と硫酸を共存させてアスコルビン酸でモリブデン青に還元してから、波長 650 nm 付近の吸光度を測定する。適用範囲は 0.2~30 wt% SiO₂ である。

4.2.3 分析技術の要点

試料溶液を硫酸で pH 1.1 に調節するためには、事前に試料溶液を煮沸して CO₂ を除去しておく必要がある。

本方法におけるモリブデン酸錯体の最大吸収波長は 810 nm 付近にあるが、高含有率の SiO₂ に適用するため、650 nm で 10 nm セルを使用することとした。

4.2.4 分析精度

表3に共同実験結果と同一試料を現行 JIS 法で分析した結果を示す。表3よりも分かるように高含有量側でも良好な精度を示しており、また現行 JIS 法との分析値の差もない。

4.3 CaCO₃

4.3.1 分析方法の選定

炭酸根の定量法としては、ISO/TC 175 で酸分解二酸化炭素発生—アルカリ吸収—中和滴定法(独提案)が原案として検討されていた。これに対して日本(ISO/TC 175 国内委員会分析分科会)より定量操作の中で使用する塩化第二水銀を硫酸銅に変更すべく修正案を提出中であり、良好な結果も得られていたので、本修正案を JIS 化することとした。

4.3.2 分析方法の要旨

1~5 g の試料を塩酸で処理し、発生する CO₂ を水酸化バリウム溶液に吸収させた後、過剰のアルカリを塩酸で中和する。更に、一定量の塩酸を正確に加えて炭酸バリウムを溶解し、過剰の塩酸を 0.1 mol/l 水酸化ナトリウム標準溶液で逆滴定する。適用範囲は 0.1~10 wt% CaCO₃ である。

4.3.3 分析技術の要点

試料はかり取り量は、試料中の炭酸カルシウム量が 100 mg を超えないようにしなければならない。また発生する CO₂ を確実に吸収するためには、ガス出口は吸収液面より 10 mm 以上深くすることが必要である。

4.3.4 分析精度

表4に共同実験結果、図1に現行 JIS 法と本方法による分析結果の差を示す。図1より明らかなように現行 JIS 法が高値を示しているが、これは 2.1 で述べたように CaF₂ の一部が溶解したためである。また逆の例と

表2 CaF₂ の新 JIS 案(硝酸トリウム-F 定量法)と現行 JIS (酢酸不溶 Ca 定量法)による分析値の差
(単位: wt%)

分析方法	試料名	中国	タイ	メキシコ	中国	中国	中国
新 JIS 案		84.29	78.34	80.55	98.17	89.35	75.24
現行 JIS		83.34	77.38	78.98	96.98	89.16	75.20
分析値の差 d*		0.95	0.96	1.57	1.19	0.19	0.04

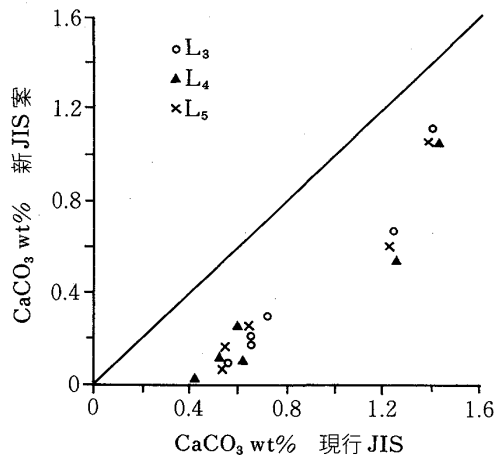
* d=新 JIS 案-現行 JIS

表3 SiO₂ 共同実験結果 (単位: wt%)

分析所	試料名	タイ	中国	メキシコ	中国	中国	中国
L ₁		14.38	15.62	21.24	1.30	6.73	20.40
		14.30	15.46	21.04	1.35	6.75	20.32
L ₂		14.39	15.67	21.00	1.47	6.92	20.04
		14.46	15.57	21.04	1.43	6.81	19.89
L ₃		14.36	15.57	21.40	1.44	6.86	20.10
		14.47	15.95	21.45	1.44	6.86	20.45
L ₄		14.22	15.56	21.17	1.42	6.61	20.28
		14.19	15.62	21.18	1.42	6.64	20.22
L ₅		14.40	15.50	21.10	1.46	6.63	20.25
		14.50	15.50	21.25	1.44	6.75	20.25
L ₆		14.20	15.30	21.15	1.44	6.72	19.90
		14.25	15.40	21.00	1.50	6.75	19.85
L ₇		14.05	15.51	20.98	1.47	6.64	20.26
		14.12	15.35	20.95	1.53	6.58	20.05
L ₈		14.55	15.74	21.34	1.40	6.69	20.24
		14.65	15.70	21.20	1.50	6.68	20.00
平均値		14.343	15.564	21.156	1.454	6.726	20.156
室内精度		0.057	0.117	0.083	0.037	0.045	0.127
室間精度		0.164	0.139	0.145	0.026	0.096	0.165
室間変動係数%		1.1	0.9	0.7	1.8	1.4	0.8
現行 JIS 平均値		14.163	15.622	21.259	1.361	6.538	20.365

表 4 CaCO_3 共同実験結果 (単位: wt%)

試料名 分析所	中国	タイ	タイ	メキシコ	中国	中国
L ₁	0.143 0.133	0.517 0.544	1.012 1.029	0.152 0.183	0.081 0.082	0.258 0.274
L ₂	0.212 0.179	0.663 0.669	1.081 1.098	0.145 0.174	0.093 0.085	0.322 0.318
L ₃	0.179 0.175	0.691 0.649	1.123 1.121	0.219 0.215	0.099 0.107	0.291 0.314
L ₄	0.140 0.135	0.570 0.600	1.070 1.107	0.170 0.175	0.080 0.089	0.292 0.289
L ₅	0.211 0.172	0.606 0.620	1.085 1.051	0.145 0.194	0.084 0.080	0.248 0.256
L ₆	0.128 0.145	0.605 0.609	1.242 1.206	0.189 0.190	0.112 0.134	0.330 0.332
L ₇	0.138 0.131	0.453 0.466	0.968 0.959	0.115 0.126	0.058 0.073	0.261 0.276
L ₈	0.152 0.166	0.609 0.613	0.998 1.051	0.157 0.138	0.114 0.095	0.304 0.314
平均値	0.1587	0.5928	1.0751	0.1679	0.0916	0.2924
室内精度	0.0143	0.0155	0.0213	0.0172	0.0090	0.0087
室間精度	0.0260	0.0697	0.0782	0.0284	0.0178	0.0281
室間変動係数%	16.4	11.8	7.3	16.9	19.4	9.6

図 1 CaCO_3 の新 JIS 案 (炭酸根定量法) と現行 JIS (酢酸可溶 Ca 定量法) による分析値の差

しては日本鉄鋼標準試料 JSS 880-1 (朝鮮民主主義人民共和国) があり, 標準値 3.66 wt% (現行 JIS 法で決定) が本方法では 6.16~6.19 wt% の分析結果を与えた。これは CaCO_3 以外の炭酸塩の存在を示唆している。

4.4 P

4.4.1 分析方法の選定

国内各事業所にアンケートを行つたところ, 14 事業所が社内管理用として P の定量を実施しており, そのうち 13 事業所がモリブデン青吸光度法を採用していた。

一方, ISO/TC 175 国内委員会分析分科会ではアルカリ熔融鉄共沈分離モリブデン青吸光度法を検討中であったので, これを JIS 化することとした。

4.4.2 分析方法の要旨

0.5 g の試料を炭酸ナトリウムと四ほう酸ナトリウムで融解し, 融成物を硝酸で溶解する。アンモニア水を加えてりん酸鉄を沈殿させろ過する。この沈殿を塩酸, 硝

表 5 P 共同実験結果 (単位: wt%)

試料名 分析所	中国	タイ	メキシコ	フェルゲ	中国	中国
L ₁	0.0078 0.0080	0.0158 0.0159	0.0435 0.0438	0.0428 0.0431	0.0038 0.0039	0.0074 0.0076
L ₂	0.0080 0.0078	0.0168 0.0169	0.0444 0.0430	0.0451 0.0453	0.0051* 0.0042*	0.0097 0.0086
L ₃	0.0076 0.0079	0.0160 0.0156	0.0420 0.0423	0.0429 0.0439	0.0040 0.0038	0.0074 0.0075
L ₄	0.0079 0.0073	0.0161 0.0160	0.0431 0.0431	0.0430 0.0422	0.0039 0.0036	0.0083 0.0078
L ₅	0.0072 0.0069	0.0159 0.0150	0.0433 0.0431	0.0424 0.0420	0.0042 0.0032	0.0074 0.0074
L ₆	0.0075 0.0070	0.0148 0.0144	0.0421 0.0430	0.0420 0.0410	0.0036 0.0044	0.0091 0.0085
L ₇	0.0078 0.0079	0.0164 0.0170	0.0450 0.0450	0.0426 0.0423	0.0043 0.0039	0.0080 0.0086
平均値	0.00761	0.01590	0.04334	0.04290	0.00388	0.00809
室内精度	0.00025	0.00033	0.00046	0.00046	0.00040	0.00040
室間精度	0.00034	0.00076	0.00092	0.00118	0.00028	0.00070
室間変動係数%	4.5	4.8	2.1	2.8	7.2	8.6

* JIS Z 8402 の 4.5 手順 2(2) (GRUBBS の方法 5%) により棄却した分析値

酸及び過塩素酸で分解し, 過塩素酸白煙処理をしてろ過する。ろ液の一部を亜硫酸水素ナトリウムで鉄などを還元した後, モリブデン酸アンモニウムと硫酸ヒドラジンを加えて生ずるモリブデン青の吸光度を波長 825 nm 付近で測定する。適用範囲は 0.002~0.07 wt% P である。

4.4.3 分析技術の要点

融解合剤についてはメーカーによりブランクの高いものがあるので注意が必要である。

融成物を硫酸で分解すると, 硫酸カルシウムが析出して試料が分解したかどうか判断できないので, 硝酸で溶解後, アンモニア水を加えてりん酸鉄として回収することにした。

ひ素含有量は調査の結果, 140 wt ppm 以下であり, この程度では妨害とならないのでひ素対策はとらなかった。

4.4.4 分析精度

表 5 に共同実験結果を示すが良好な精度が得られている。

4.5 S

4.5.1 分析方法の選定

アンケート結果によれば国内 14 事業所が社内管理用として S の定量を実施しており, そのうち 10 事業所が熱分解よう素酸カリウム滴定法を採用していた。また鉄鉱石 JIS (JIS M 8217-1983) も同じ方法である。一方, ISO/TC 175 では未検討であった。以上のことより本方法をほたる石用に改良して JIS 法とすることにした。

4.5.2 分析方法の要旨

0.2 g~0.5 g の試料を酸化タングステンと混合し, 窒素気流中で 1200°C に加熱して S を SO_2 とする。これを塩酸に吸収させ, よう化カリウムを含むでんぷんを指示薬として, よう素酸カリウム標準溶液で滴定する。適用範囲は 0.01~1 wt% S である。

表 6 S 共同実験結果 (単位: wt%)

試料名 分析所	中国	メキシコ	メキシコ	中国	中国	朝鮮民主主義人民共和国
L ₁	0.0109	0.1285	0.4332	0.3213	0.3998	0.840
	0.0109	0.1273	0.4355	0.3213	0.4022	0.845
L ₂	0.0063	0.1228	0.4049	0.2954	0.3841	0.8146
	0.0061	0.1191	0.4066	0.3011	0.3924	0.8239
L ₃	0.0112	0.1155	0.4028	0.3067	0.3768	0.8374
	0.0127	0.1150	0.4045	0.3079	0.3893	0.8546
L ₄	0.0099	0.1252	0.4405	0.3257	0.4060	0.8000
	0.0100	0.1196	0.4348	0.3146	0.4080	0.8008
L ₅	0.0098	0.1165	0.4066	0.3084	0.3787	0.8276
	0.0080	0.1183	0.4111	0.3058	0.3812	0.8287
L ₆	0.0079	0.1051	0.4108	0.2937	0.3916	0.8041
	0.0070	0.1068	0.4106	0.2874	0.3917	0.8131
L ₇	0.0151	0.1200	0.4056	0.3028	0.3855	0.8173
	0.0123	0.1233	0.4111	0.3059	0.3907	0.8207
L ₈	0.0082	0.1246	0.4251	0.3150	0.3910	0.8454
	0.0087	0.1238	0.4191	0.3128	0.3911	0.8367
平均値	0.00968	0.11946	0.41642	0.30786	0.39125	0.82561
室内精度	0.00095	0.00200	0.00285	0.00369	0.00409	0.00600
室内間精度	0.00245	0.00669	0.01329	0.01051	0.00892	0.01671
室内変動係数%	25.3	5.6	3.2	3.4	2.3	2.0

4.5.3 分析技術の要点

吸収液への導入管の先端はダストの詰まりがあるので、内径 6 mm の直管とした。また熱分解時、S 含有率の高い試料では SO₂ ガスの発生が急激で滴定が追従できなくなるので、あらかじめ S 含有率に応じてよう素酸カリウム標準溶液を全消費量の 80~90% 加えておくことにした。

検量線は純ふつ化カルシウムに硫酸カリウム標準溶液を添加したものをを用いて作成する。

4.5.4 分析精度

表 6 に共同実験結果を示す。適用下限の要望は 0.001 wt% であつたが表 6 よりも分かるように 0.01 wt% が精度を許容できる下限であつた。

4.6 As

4.6.1 分析方法の選定

ISO/TC 175 国内委員会分析分科会ではひ化水素分離-ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光度法を日本案として提案中であり、検討結果も満足すべきものであつたので、本方法を JIS 法として採用した。

4.6.2 分析方法の要旨

0.1~0.5 g の試料を塩酸、硝酸及び飽和臭素水で分解し、硫酸白煙処理した後、ひ素を亜鉛で還元し、発生したひ化水素をジエチルジチオカルバミン酸銀吸収液に吸収させて、波長 530 nm 付近の吸光度を測定する。適用範囲は 2~200 wt ppm As である。

4.6.3 分析技術の要点

本方法は Sb が妨害するが、秤取試料中に 200 µg 以下の共存であれば影響しない。Sb 含有量は調査の結果、35 wt ppm 以下であつた。ひ化水素吸収液はクロロホルム溶液あるいはピリジン溶液いずれでも良いが、空試験値はピリジン溶液が高値を示した。

表 7 As 共同実験結果 (単位: wt ppm)

試料名 分析所	タイ	中国	メキシコ	メキシコ	中国
L ₁	40	3	139	15	12
	44	3	145	15	11
L ₂	36	2	136	12	11
	35	2	132	12	11
L ₃	43	2	140	12	12
	43	2	140	13	12
L ₄	38	2	135	14	13
	37	1	130	13	11
L ₅	40	2	138	14	13
	36	2	134	13	12
L ₆	38	2	132	14	13
	38	3	129	13	12
L ₇	38	2	136	13	11
	37	2	140	13	11
L ₈	36	2	140	12	11
	37	2	136	12	11
平均値	38.6	2.1	136.0	13.2	11.6
室内精度	1.5	0.4	2.9	0.5	0.7
室内間精度	2.6	0.4	3.9	1.0	0.7
室内変動係数%	6.7	19.0	2.9	7.6	6.0

表 8 Sb 共同実験結果 (単位: wt ppm)

試料名 分析所	タイ	タイ	メキシコ
L ₁	33	30	10
	34	30	10
L ₂	36	27	10
	33	31	8
L ₃	29	31	13
	31	28	9
L ₄	40	32	17
	41	31	13
L ₅	37	29	8
	38	29	9
L ₆	30	31	9
	33	29	12
L ₇	33	34	7
	33	29	5
L ₈	36	30	16
	34	24	12
平均値	34.4	29.7	10.5
室内精度	1.3	2.4	2.0
室内間精度	3.3	1.7	3.0
室内変動係数%	9.6	5.7	28.6

ひ化水素発生フラスコより同時に硫黄化合物が発生するので、酢酸鉛溶液を浸したガラスウールを用いて捕集除去する。

4.6.4 分析精度

表 7 に共同実験結果を示すが、シングル ppm レベルでも満足すべき精度を示している。

4.7 Sb

4.7.1 分析方法の選定

はたる石中の Sb は微量であることが予想されたので、鉄鋼中の Sb 定量に報告されている操作が比較的簡単でかつ感度の良いよう化物-TOPO (トリ-n-オクチルホスフィンオキサイド)・4-メチル-2-ペンタノン抽出原子吸光度法をはたる石用に改良して JIS とした。

4.7.2 分析方法の要旨

0.5 g の試料を硝酸、ふつ化水素酸及び過塩素酸で分解した後、硫酸白煙処理する。塩酸酸性溶液としてから、

Sb をアスコルビン酸とよう化カリウムの共存で TOPO・4-メチル-2-ペンタノンに抽出し、有機相を原子吸光光度計の空気・アセチレンフレイム中に噴霧し、波長 217.6 nm における吸光度を測定する。適用範囲は 10~400 wt ppm Sb である。

4.7.3 分析技術の要点

試料は 1 g でも定量可能であるが、硫酸カルシウムの析出が多くなり操作がしにくくなる。分解酸に過塩素酸を加えるのは硫酸単独の白煙処理をすると試料が完全に分解する前に、硫酸カルシウムの析出がおこり低値を与えるからである。なお過塩素酸白煙処理だけでも低値となる。実験に供したほたる石中には酸不溶性 Sb は存在しなかった。

Sb 抽出時に硫酸 (1+1) として 10 ml までの共存は問題ない。カルシウムは CaF_2 として 1 g までは影響しない。また硫酸カルシウムの沈殿が共存しても抽出率には影響しない。

4.7.4 分析精度

表 8 に共同実験結果を示すが 10 ppm 付近が精度を許容できる下限である。

4.8 Pb

4.8.1 分析方法の選定

選定経過は Sb と同じである。

4.8.2 分析方法の要旨

1 g の試料を硝酸、ふつ化水素酸及び過塩素酸で分解した後、塩酸で乾固させる。塩酸酸性溶液としてから、Pb をアスコルビン酸とよう化ナトリウムの共存で、TOPO・4-メチル-2-ペンタノンに抽出し、有機相を原子吸光光度計の空気・アセチレンフレイム中に噴霧し、波長 283.3 nm における吸光度を測定する。適用範囲は 3~100 wt ppm Pb である。

4.8.3 分析技術の要点

試料分解時に不溶解残さが認められることがあるが、不溶解残さ中の Pb 含有率は極微量であつた。また Pb 抽出時に不溶解残さまたは白濁が認められることがあるが抽出には影響しない。

検量線作成に際しては、カルシウムの存在が抽出有機相の粘性に影響するので、試料と同量のカルシウムも共存させて操作を行う必要がある。

4.8.4 分析精度

表 9 に共同実験結果を示す。シングル ppm レベルでも良好な精度を示している。

表 9 Pb 共同実験結果 (単位: wt ppm)

分析所	試料名	タイ	タイ	フェルゲ	中国
L ₁	23	41	7	2	
	25	39	6	2	
L ₂	25	43	7	2	
	26	44	7	2	
L ₃	25	44	7	2	
	24	43	6	3	
L ₄	26	47	7	1	
	23	46	6	3	
L ₅	24	43	7	4	
	26	40	6	2	
L ₆	28	44	7	2	
	26	42	7	2	
L ₇	19	44	4	2	
	21	38	5	3	
L ₈	24	42	6	2	
	23	44	7	2	
平均値		24.2	42.8	6.5	2.1
室内精度		1.3	0.6	0.6	0.8
室間精度		2.0	2.0	0.8	0.6
室間変動係数%		8.3	4.7	12.3	28.6

5. ISO/TC 175 と新 JIS 案との整合性について

ISO と JIS の整合を図ることを基本方針に作業を進めたが、結果としては、 CaF_2 、 SiO_2 、 CaCO_3 、P 及び As については ISO/TC 175 国内委員会分析分科会で検討中の方法を鉄鋼用ほたる石 JIS 用に改良し、S、Sb 及び Pb については ISO では未検討であつたので新規追加を要望した。

最近の ISO/TC 175 国際会議は昭和 61 年 3 月、東京において開催されたが、鉄鋼用ほたる石分析法として提案した上記全成分の日本案はすべて DP (原案) として登録されることになった。

6. あ と が き

約 3 年間にわたり、参加委員各位の尽力及び ISO/TC 175 国内委員会分析分科会との連繋のもとに技術面で抜本的に改良された新 JIS 案の作成を完了させることができた。またタイミング良くこの新 JIS 案を鉄鋼用ほたる石 ISO 法として提案でき、かつ DP として登録されたことも幸いであつた。

今後、引き続き検討を進めて行かなければならない問題としては、今回は時期尚早と見送つた CaF_2 のイオン電極電位差滴定法あるいは硝酸トリウムを用いない滴定法の研究、S の適用下限の拡大及び新規成分の分析法開発があり、関係各位の研究成果を期待したい。

最後に、協力をいただいた第二次ほたる石分析小委員会各委員に感謝を申し上げる。