

— 化学分析分科会 —

岩田 英夫*・吉川 裕泰*²

— Report of Chemical Analysis Subcommittee —

Hideo IWATA and Hiroyasu YOSHIKAWA

1. はじめに

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会は化学分析分科会、機器分析分科会、表面分析小委員会及び析出物分析小委員会から構成されている。その中でも化学分析分科会は1968年8月に設置されて以来、いわゆる湿式化学分析技術を中心にJIS等に見られる分析法の「標準化」及び「新分析技術開発及びその交流」を主体とした活動を行っている。

化学分析分科会の活動状況報告¹⁾は1982年以降行われていない。この間には鉄鋼の精錬を中心とした製造技術の進歩によって各種の高級鋼も日常的に生産されるようになり、これら製品の製造管理及び品質保証に必要な各元素の分析法も微量域まで拡大し、高感度、高精度分析が要求されてきた。また、鉄鋼業の多角経営化に伴い、新素材も研究対象となってきた。このようなニーズに対して当分科会は誘導結合プラズマ発光(ICP)分析法JISの制定及び原子吸光分析法と鉄鋼用はたる石分析法JISの改正等の標準化、さらに将来の高感度分析法としてのフレイムレス原子吸光分析法による微量元素定量技術の検討を開始するなど活発に活動してきた。

そこで、既報告¹⁾後の当分科会全体の活動経過及び今後の課題について紹介したい。

2. 組織及び運営

化学分析分科会は表1に示す事業所の参加により活動している。活動テーマはその時々の技術動向に合わせて決められるが、最近の主たるテーマは超微量分析技術の開発及びJISとISO(国際規格)の整合化である。

活動は幹事会とワーキンググループ(WG)を中心として行っており、分科会は原則として年2回開催される。図1はこれまでに終了したもの及び活動中のWGテーマである。

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)、科学技術庁(金属材料技術研究所)、愛知製鋼(株)(知多)、川鉄テクノリサーチ(株)(阪神、千葉、水島、知多)、川崎製鉄(株)(技研)、(株)コベルコ科研、(株)神戸製鋼所(高砂、神戸、溶接棒、加古川)、山陽特殊鋼(株)、新日本製鉄(株)(室蘭、釜石、君津、堺、名古屋、広畑、光、八幡、プラント事業部、大分、第一技研、第二技研、第三技研)、住友金属工業(株)(鉄鋼技研、鋼管、和歌山、製鋼所、小倉、鹿島)、住金テクノリサーチ(株)、大同特殊鋼(株)(研開)、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)(安来)、三菱製鋼(株)(東京)、日新製鋼(株)(呉)、(株)中山製鋼所(本社)、合同製鉄(株)(大阪)、日本金属工業(株)(相模原)、通産省(基礎産業局)、日本鉄鋼連盟、日本鉄鋼協会

3. 活動状況

3.1 標準化

前述したように分析法の標準化は当分科会の大きな任務である。その成果はJIS法として工業技術院より公布され、原料及び製品の円滑な商取引に活用されている。

現在JIS法として鉄鋼の各成分の定量方法(JIS G1201, 1211~1229, G1232~1237)、鉄鉱石の各成分の定量方法(JIS M8202, 8207, 8208, 8210~8230)、鉄鋼用はたる石分析方法(JIS M8514)、鉄鋼の原子吸光分析法(JIS G1257)及び鉄鋼の誘導結合プラズマ分析法(JIS G1258)の計53規格が公布されている。鉄鋼²⁾、鉄鋼用はたる石³⁾、原子吸光分析法⁴⁾およびICP分析法⁵⁾についてはそれぞれのJIS制定に関する解説が既に報告されているのでここでは省略することとする。

そこで、ここでは図1に示した上述以外のWGを中心にその活動概要を紹介する。

3.1.1 ほう素定量WG(活動期間1985~1990)

現行JIS法の今後の検討項目として蒸留分離クルクミン吸光光度法の10ppm未満での分析精度の向上及び後述するようにISO法への整合という点から主成分共存のまま定量するクルクミン吸光光度法の採用を目的としてWGが発足した。5年にわたる共同研究の結果、

* 化学分析分科会主査 NKK 中央研究所主席研究員(Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)

*² 化学分析分科会主査直属幹事 NKK 京浜製鉄所分析技術チーム主査(Keihin Works, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

Key words: Activity of Chemical Analysis Subcommittee; Iron and Steel Analysis Committee; Joint Research Society of ISIJ.

	1983	84	85	86	87	88	89	90	91
1 分科会									
2 幹事会									
3 W G									
原子吸光分析 (鉄鋼) (担当 川崎製鉄)									
鉄鋼用はたし分析 (リーダー NKK)									
ICP分析 (鉄鋼) (リーダー NKK)									
ほう素 (鉄鋼) (リーダー コベルコ科研)									
りん (鉄鋼) (リーダー 住友金属)									
ニオブ・タンタル (鉄鋼) (リーダー 大同特殊鋼)									
鉄鉱石分析 (リーダー NKK)									
鉄鉱石中硫黄分析 (リーダー 新日鉄)									
フレームレス原子吸光分析 (鉄鋼) (リーダー 金材技研)									
微量ひ素 (鉄鋼) (担当 新日鉄)									
クロム・バナジウム電位差滴定 (鉄鋼) (担当 川崎製鉄)									
分析方法通則 (担当 NKK)									

図 1 化学分析分科会活動概要

表 2 クルクミン吸光光度法による鋼中ほう素定量共同実験結果

		単位 wtppm									
試料	分析所	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
L1		2.0	5.2	6.5	14	21	33	42	48	59	84
		0.9	4.9	9.2	17	24	35	43	49	58	86
L2		1.5	6.3	9.7	14	20	30	40	49	66	95
		1.5	6.5	10.0	14	20	30	40	50	65	97
L3		1.4	6.1	10.0	13	19	26	39	47	60	90
		1.4	6.5	9.5	12	18	28	38	47	62	90
L4		1.0	6.5	9.3	14	19	27	38	49	67	93
		1.2	6.2	9.6	13	19	27	39	49	60	94
L5		1.4	6.2	9.6	12	18	26	37	48	59	96
		1.3	5.8	9.5	12	18	26	37	49	60	95
L6		1.6	5.7	8.4	12	18	28	40	44	61	91
		0.4	6.8	9.6	13	19	30	39	45	62	90
L7		0.9	6.3	8.8	16	17	27	38	44	65	93
		1.2	7.2	9.9	19	16	27	37	46	62	89
L8		0.8	5.8	8.0	13	18	26	40	46	64	89
		0.8	5.1	8.5	13	18	27	40	47	58	88
平均値		1.20	6.07	9.13	13.81	18.36	27.50	39.19	47.31	62.31	91.25
室内精度		0.11	0.44	0.82	1.15	0.46	0.80	0.56	0.75	1.89	1.32
空間精度		0.26	0.56	0.72	1.85	1.07	1.44	1.73	1.87	3.017	3.67

前述した方法のうち蒸留分離吸光光度法はその分析条件を変更することで、例えばほう素含有率 8.92 ppm でその室内精度は 0.22 ppm, 空間精度 0.64 ppm, 定量下限 1 ppm である分析方法を確立した。また ISO 法 (未蒸留分離直接法) は呈色操作における諸条件を検討し、ISO 法より条件規制, 操作時間を緩和できることを見いだしたうえ定量下限が 2 ppm である方法を確立した。なお、この方法は現行 ISO 法 (定量下限 5 ppm) よりも精度も良好であり、近い将来 ISO に提案して国際規格

の改訂につなげたいと考えている。

なお、当 JIS 案は他の定量方法 (蒸留分離滴定法, メチレン青吸光光度法) の一部技術的な改良, さらに JIS 書式等を見直した後, 新 JIS 案として現在工業技術院へ提出している。

共同実験の成果の一例として新しく JIS 案に取り入れたクルクミン吸光光度法による共同実験結果⁶⁾を表 2 に示す。

3・1・2 りん定量 WG (活動期間 1985~1990)

表 3 モリブドリン酸抽出吸光光度法による鋼中りん定量共同実験結果

		単位 wtppm							
分析所	試 料	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8
L 1	1	1	9	20	27	40	56	90	3
	1	1	10	19	28	46	57	92	4
L 2	2	1	14	19	23	47	50	77	3
	1	1	10	15	23	46	50	76	3
L 3	1	1	11	19	28	49	55	82	4
	1	1	11	20	27	50	54	86	3
L 4	1	1	11	17	24	49	54	86	5
	1	1	13	17	24	48	55	87	4
L 5	1	1	10	20	26	56	54	91	4
	1	1	11	19	30	52	56	93	4
L 6	1	1	11	20	24	54	64	91	4
	1	1	12	16	28	51	61	88	4
L 7	2	2	11	18	25	42	51	89	4
	2	2	10	19	30	50	54	90	4
L 8	2	2	12	19	26	47	56	90	5
	2	2	11	17	26	46	56	90	5
平均値		1.3	11.1	18.4	26.2	48.3	55.2	87.4	4.0
室内精度		0.25	1.25	1.58	1.92	2.84	1.25	1.50	0.50
室間精度		0.46	0.90	1.17	1.83	3.62	3.60	5.08	0.66

精錬技術の進歩による不純物元素の低減化に伴ってりん定量方法の定量下限拡大に対するニーズが強くなったこと、さらに現行 JIS 法のモリブデン青吸光光度法における共存元素（ニオブ、ジルコニウム、タングステン）の影響が指摘されたことにより WG を設置してそれぞれの課題を検討した。前述したほう素定量 WG と同じく 5 年の共同研究の結果、定量下限の拡大化に対しては定量下限がそれぞれ 3 ppm であるモリブドリン酸抽出吸光光度法及びモリブドリン酸抽出モリブドリン酸青吸光光度法を確立した。また、共存元素の影響についてはニオブ及びジルコニウム対策として分析操作時に使用するふっ化水素酸の使用量を変更することで、タングステンについては水酸化ベリリウム共沈分離法を併用することでそれぞれの妨害を除去することができた。すなわち、ニオブ、ジルコニウム及びタングステンを含む試料では低値を示すこと、あるいはその対策法も現行 JIS に記載されている内容では不十分であったことが、今回の改訂で改良されたわけである。これらの成果をまとめて新 JIS 案として工業技術院に提出している。ただし、従来まで制定されていた中和滴定法はほとんどの事業所が使用していないため新 JIS 案から削除した。

微量りんの共同実験結果の一例⁷⁾を表 3 に示す。

3・1・3 ニオブ・タンタル定量 WG (1989 より活動中)

共存元素の影響を受けやすく分析精度が悪いとの指摘及び微量域まで定量できる方法であることとのニーズにより WG を発足させた。

タンタルについては現行のピロガロール吸光光度法を廃止することとして、新たにふっ化物ピクトリアブルー B 抽出吸光光度法を検討した。特に呈色条件や抽出条

件を規定することで例えば共存元素 Nb による高値誤差もなくなり、かつ 5 ppm まで定量可能な方法を確立した。これを新 JIS 法として工業技術院へ提出中である。

一方、ニオブについては ISO 法を含めて各種の定量方法を調査したが、共存元素量に制約が多く良好な方法が見当たらないこと、さらに現行 ICP 分析法の適用範囲拡大といったニーズもあることから ICP 分析法による検討を開始している。

3・1・4 鉄鉱石分析 WG (1989 より活動中)

鉄鉱石の各成分の JIS 規格 (24 規格) は 1983 年に改訂されて以来その内容は改正されていない。当分科会で事前調査を行ったところ、ISO との整合、規格様式、技術面などで改正が必要であることがわかり WG が発足した。ISO 法の翻訳規格化、定量下限の確定などを中心に進行中である。

また、鉄鉱石中の硫黄定量法に新たに燃焼赤外吸収法を採用するために鉄鉱石中硫黄燃焼赤外吸収法 WG (1990 より活動中) が発足し、化合水の影響、定量範囲などの各基礎条件について共同研究が精力的に進行している。

3・1・5 その他

その他に WG を発足させずに改正検討リーダーのみを決めて新 JIS 案を作成しているものもある。

すなわち、分析方法通則、鉄鋼中のクロム及びバナジウムの電位差滴定法及び鉄鋼中のひ素の吸光光度法の 4 規格である。

分析方法通則は鉄鋼分析方法全体を統制する規格であり、現行規定されている分析精度を新しい規格様式に従って分析許容差に変更する必要があること、定量上下

限を規定する必要があること及びさらに後述するように ISO 法への整合性を強力に推進する必要性のあることから新 JIS 案を作成した。クロムの電位差滴定法は ISO 法の翻訳規格第 1 号である。一方、ひ素は定量下限の拡大化を図ったものであり、水酸化ベリリウム共沈・三水素化ひ素蒸留分離ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法を検討し、定量下限を 50 ppm から 5 ppm に改善する方法を確立した。

以上の 3 規格も新 JIS 案として工業技術院へ提出中である。

3.2 新分析技術開発と交流

これまで述べてきたように当分科会は JIS のメンテナンスに多くのパワーをさいている。しかし、技術レベルを向上すると同時に将来のニーズに対応できるよう新分析技術を開発し、将来の標準化に備えることも肝要である。そのために課題を設定して自由研究報告や依頼講演を実施している。最近のテーマは超微量分析及び新素材分析である。

自由研究報告は 1983 年以降に 46 件の報告があった。その内訳を表 4 に示す。

分析方法としては吸光光度法、原子吸光分析法及び ICP 分析法が大半を占め、かつ溶媒抽出や共沈分離といった分離濃縮法を併用して高感度定量法を検討していることがうかがえる。これら検討結果が JIS 法に反映され、新 JIS 案として提案されたものも少なくない。

表 4 自主研究報告の概要

分析方法	件数	前処理法	件数
1. 吸光光度法	25	1. 溶媒抽出	10
2. 原子吸光・ICP 分析法	14	2. 沈殿分離	6
3. 滴定法	4	3. 蒸留分離	5
4. その他	3	4. イオン交換	2
		5. その他	23

表 5 フレームレス原子吸光法による鋼中ひ素定量共同実験結果

試料 分析所	単位 wtpm			
	As-1	As-2	As-3	As-4
L 1	7	12	26	25
	7	12	27	23
L 2	6	12	25	21
	6	13	25	22
L 3	6	11	25	21
	6	11	25	22
L 4	7	13	26	24
	7	12	27	26
L 5	6	11	26	22
	7	11	25	22
平均値	6.5	11.8	25.7	22.8
室内精度	0.32	0.45	0.55	1.00
室間精度	0.74	1.22	1.14	2.38

また、分析対象を材料別に分けると最近 2~3 年は鉄鋼材料以外にセラミックスや高純度金属の報告も見受けられるようになってきた。さらに、依頼講演は 1989 年からこれまでに誘導結合プラズマ-質量分析法、フレームレス原子吸光法、酸素分析法及び分離濃縮法を用いる高純度鉄中の極微量元素定量の 4 テーマの講演があった。

一方、高感度定量法として注目されているフレームレス原子吸光法を鉄鋼分析にも応用すべく検討を開始している。同装置の各事業所への導入もほぼ半数近くにはのぼってきたことから当分科会でも WG として発足させた。

既に鉄鋼中のひ素定量法についての検討は終了し、次にアルミニウム定量法の検討を開始することになっている。ひ素定量の共同実験結果⁸⁾を表 5 に示す。10 ppm 以下のひ素が良好な精度で定量できている。

4. 今後の課題

4.1 国際化

鉄鋼分析に関する ISO 制定には日本が大きく貢献している。すなわち、ISO/TC102/SC2 (鉄鉱石の分析, 日本鉄鋼連盟), ISO/TC17/SC1 (鉄鋼の分析, 日本鉄鋼協会) 及び ISO/TC175 (ほたる石の分析, 日本鉄鋼連盟) が JIS 法の提案を含めて積極的に活動している。当分科会はこれら委員会と連携を密にして JIS 法の提案または ISO 法の採用など JIS と ISO の整合化に努力してきた。しかし、これまでの国内における規格の運用は JIS 中心主義であったため、整合化検討の努力が不十分であったことはいえない。

最近、世界経済のグローバル化の進展に鑑み、JIS 中心主義から ISO 基本主義への転換を、日本工業調査会が通産大臣に建議した (平成 2 年 6 月)。このことは将来的には ISO 法による分析作業の実施を意味する。すなわち、ISO 制定に努力を注がなければならない。そのためにいっそうの技術力向上と国内におけるこれまでの審議体制の検討が必要となるであろう。そして ISO 法にこれまで以上に日本の分析技術を反映すべく努力しなければならない。

4.2 化学分析技術者の育成

標準試料を必要としない化学分析技術は分析の基準となるものであり、その技術の育成は経験に負うところが多く時間がかかる。一方、世界的に化学分析技術者が減少していると言われている。鉄鋼業が開発型及び新素材開発を指向している今日、また ISO で中心的立場を確保するために、化学分析技術の充実が必要であり、化学分析技術者の育成・維持が大きな課題である。

5. おわりに

化学分析分科会の活動経過の概要を紹介してきた。

分析技術の維持、改善及び標準化を共通課題として分析部門の機能向上、生産性向上、コストダウンに寄与できる分科会活動を目指すと共に、国内外の関連する機関との協力体制を考えながら活動を推進していく予定である。

最後になったが各事業所のこれまでの協力に感謝の意を表するとともに、今後の更なる積極的な活動を期待している。

文 献

- 1) 日本鉄鋼業における分析技術(日本鉄鋼協会共同研究会

鉄鋼分析部会編)(1982), p. 181

- 2) 岸高 寿, 針間矢宣一: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 54

- 3) 岩田英夫: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1103

- 4) 針間矢宣一: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1540

- 5) 秋吉孝則: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1248

- 6) コベルコ科研: 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会第13回化学分析分科会提出資料(化学-324)(1990)

- 7) 住友金属工業: 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会第13回化学分析分科会提出資料(化学-323)(1990)

- 8) 科学技術庁金属材料技術研究所: 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会第13回化学分析分科会提出資料(化学-316)(1990)

— 機 器 分 析 分 科 会 —

小 野 昭 紘*

— Report of Instrumental Analysis Subcommittee —

Akihiro ONO

1. 機器分析分科会活動の経過

1.1 分科会設置の経緯

日本鉄鋼協会共同研究会機器分析分科会は、歴史が古くその前進が1963年(昭和38年1月)に発光分光分析分科会および蛍光X線分析分科会が発足したことに始まる。当時は転炉製鋼法が普及し始め、鉄鋼分析に機器分析の導入が進められている状況下であり、当分科会は機器分析を能率よく現場作業に移行できるようにし、迅速化、合理化を鉄鋼各社が協力して当たることをまず第一の目的とした。

その後、両分科会は1984年(昭和59年11月)日新製鋼(株)呉製鉄所で開催された第45回発光分光分析分科会、第46回蛍光X線分析分科会まで後述のように精力的な活動を展開した。この時期は両分科会が発足してから実に約20年の長い年月が経過しており、発光、蛍光両分析技術は鉄鋼製造の工程管理分析法として必要不可欠な確固たる地位を築いていた。一方、製鉄現場の分析部門の合理化も進められ、スタッフ要員の削減の影響により当時鉄鋼分析部会に設置されていた5分科会、2小委員会全体の活発な活動の維持が苦しい状態となっていた。また、分科会における検討課題も単に共同実験

のみでは解決できないような難題が多くなっている状況にあった。

以上のような状況から、1985年から発光、蛍光両分科会は組織を一つに統合して機器分析分科会として活動することになった。第1回機器分析分科会は1985年5月神田学士会館で開催され、新分科会の運営方針として、(1)共同研究活動を通して新しい技術の評価および普及、技術的課題の解決、情報の交換、(2)標準化の推進、(3)分析設備、組織、要員、管理体制についての情報交換が承認された。また具体的な進め方としては、各テーマごとにワーキンググループ(WG)を設けて研究、検討する体制が採用された。このような方針および研究体制のもとで、現在までの7年間活発な活動を続けてきている。

1.2 分科会の組織と運営

発光分光分析分科会、蛍光X線分析分科会および機器分析分科会の運営は、それぞれ特徴をもって遂行されてきた。発光、蛍光両分科会は、多少の差はあるものの基本的には主査および直属幹事と数名の幹事からなる幹事会によって方針が決められ、各社の現行分析法の実態や自発研究から問題点を把握し、共同実験の方法を検討して素案を作り、これを全体会議である分科会で再検討

* 機器分析分科会主査 新日本製鉄(株)先端技術研究所主任研究員 理博(Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

Key words: instrumental analysis; emission spectrochemical analysis; fluorescent X-ray analysis; iron and steel.