

© 1991 ISIJ

委員会報告

日本鉄鋼連盟 ISO/TC 102 (鉄鉱石)/
SC 2 (分析) 専門委員会

委員長 松 村 泰 治*

Japanese Sub Committee for ISO/TC 102 (Iron Ores)/SC 2 (Analysis)

Yasuharu MATSUMURA

1. ま え が き

国際的に取り引きされる鉄鉱石について、その品位・特性に関する測定・試験方法を規格化するため、ISO (国際標準化機構) に TC 102 (Technical Committee) が設立されたのは 1961 年である。設立を提案した日本は、以来 30 年にわたって幹事国業務を推進しており、国内では日本鉄鋼連盟を事務局とする ISO/TC 102 日本委員会を組織し、その業務を支援してきた。TC 102 にはサンプリング、分析、物理試験、粒度試験および還元鉄の標準化を検討する五つの SC (Sub Committee) が設置されており、日本委員会でもそれぞれの SC に対応する国内専門委員会を設けて、各 SC の業務に積極的に参画している。

国内専門委員会のうち、分析専門委員会の活動については、これまで ISO 規格の概要、審議手順などを中心に既に報告¹⁾されているが、本稿では最近の活動を主体に 1980 年以降の状況を紹介する。

2. 委員会の構成と運営

現在の委員会は、鉄鋼 6 社 (新日本製鉄, NKK, 住友金属工業, 川崎製鉄, 神戸製鋼所, 日新製鋼), 検査会社 (日本海事検定), 工業技術院, 日本鉄鋼連盟の各委員会社および分析機器メーカー 2 社 (島津製作所, 理学電機工業) の臨時委員会社で構成されている。分析機器メーカーの参画は蛍光 X 線分析法 (以下 XRF と略記), 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (以下 ICP と略記) の規格化をより専門的に検討するため、効率的な機器分析法の浸透を反映したものである。

ISO 規格原案の作成・審議には実務の効率的な推進と負荷軽減のため WG (Working Group) 方式が採用されている。分析専門委員会でも同じ方式を採用して、

日本が参画すべき WG にはそれぞれの対外窓口担当委員 (Corresponding partner) のもと、数社が提案された分析法の技術的検討と改善および許容差決定のための国内あるいは国際共同実験に参加している。その結果は WG の主査 (Convener) がまとめ、Convener report の回付および 2 年ごとの国際会議を通じて審議され、規格制定に至る。なお ISO 法の原案作成にあたって分析専門委員会が、JIS 法あるいはそれに準拠した方法を強力に提案するのはいうまでもないことである。これは JIS 法が日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会 (以下鉄共研と略記) で十分に審議された方法で、しかも作業性が良いという実績に基づいている。ただし JIS 法は輸入される高品位の鉄鉱石を対象としているので低品位から高品位までの広範な鉱種を扱う ISO 規格を満足しない場合もあり、後述するように必ずしも日本の提案が受け入れられるわけではない。この場合は国内の実情を反映した改善を実現することに力を注がざるを得ないのが残念である。

3. 活 動 状 況

ISO 規格として登録されている分析方法は Table 1 に示す 26 規格であるが、本年中に発行が予定されている 5 規格を加えれば 23 成分 31 規格が確立したことになる。このうち JIS 法を基にした規格は 8 規格であるが、既報¹⁾の T. Fe (H_2S , $SnCl_2$ 還元容量法), P (容量法), Al (容量法), Mn (吸光光度法), Si (重量法), S (重量法) を除き、その後日本が重要な役割を果たした活動について述べる。

1980 年以降、TC 102/SC 2 ではこれまで 2 年ごとにオタワ、パリ、東京、ブラジル、ロンドンの各会議を開催している。この間新設された WG は 17、完了または中止した WG は 18 である。このうち日本が Convener

平成 3 年 7 月 12 日受付 (Received July 12, 1991)

* 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター主任研究員 (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

Key words: chemical analysis; atomic absorption spectrometry; Xray fluorescent; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; iron ore; ISO standards.

Table 1. ISO Standards for Analysis of Iron ore.

No.	Title	Published	Range (%)
ISO 2596*	Iron ores-Determination of hygroscopic moisture in analytical samples-Gravimetric and Karl Fischer methods	1984.12.1	0.05-6
ISO 2597*	Iron ores-Determination of total iron content-Titrimetric methods	1985.11.15	30-72
ISO 2598*	Iron ores-Determination of silicon content-Gravimetric methods	1980.2.1	1-15
ISO 2599*	Iron ores-Determination of phosphorus content-Titrimetric method	1983.11.1	0.10-5.0
ISO 3886	Iron ores-Determination of manganese content-Periodate spectrophotometric method	1986.6.15	0.02-8
ISO 4686	Iron ores-Determination of silicon content-Reduced molybdenosilicate spectrophotometric method	1980.2.1	0.1-5.0
ISO 4687	Iron ores-Determination of phosphorus content-Molybdenum blue spectrophotometric method	1984.6.1	0.005-0.2
ISO 4688	Iron ores-Determination of aluminium content-Flame atomic absorption spectrometric method	1980.2.1	0.1-5.0
ISO 4689*	Iron ores-Determination of sulfur content-Barium sulfate gravimetric method	1986.10.1	0.01-1.0
ISO 4690	Iron ores-Determination of sulfur content-Combustion method	1986.7.15	0.002-0.25
ISO 4691*	Iron ores-Determination of titanium content-Dianthiprylmethane spectrophotometric method	1985.12.15	0.01-6.0
ISO 4692	Iron ores-Determination of calcium and/or magnesium contents-Flame atomic absorption spectrometric method	1980.6.1	Ca: 0.01-10.0 Mg: 0.01-3.0
ISO 4693	Iron ores-Determination of copper content-Flame atomic absorption spectrometric method	1986.11.1	0.003-1.0
ISO 4694	Iron ores-Determination of fluorine content-Ion-selective electrode method	1987.4.15	0.005-1
ISO 5416	Iron ores-Determination of metallic iron content-Bromine-methanol titrimetric method	1987.11.1	15-95
ISO 5418	Iron ores-Determination of copper content-2,2'-Biquinolyd spectrophotometric method	1984.6.15	0.004-0.8
ISO 6830*	Iron ores-Determination of aluminium content-EDTA titrimetric method	1986.10.15	0.25-5.0
ISO 6831	Iron ores-Determination of sodium and/or potassium contents-Flame atomic absorption spectrometric method	1986.9.15	Na: 0.002-1.0 K: 0.002-1.0
ISO 7335	Iron ores-Determination of combined water content-Karl Fischer titrimetric method	1987.12.15	0.05-10
ISO 7764*	Iron ores-Preparation of predried test samples for chemical analysis	1985.4.15	—
ISO 7834	Iron ores-Determination of arsenic content-Molybdenum blue spectrophotometric method	1987.12.15	0.0001-0.1
ISO 8753*	Iron ores-Determination of lead and/or zinc content-Flame atomic absorption spectrometric method	1987.5.1	Pb: 0.001-0.5 Zn: 0.001-0.5
ISO 9035	Iron ores-Determination of acid-soluble iron(II) content-Titrimetric method	1989.8.15	1-25
ISO 9508	Iron ores-Determination of total iron content-Silver reduction titrimetric method	1990.3.1	30-72
ISO 9517	Iron ores-Determination of water soluble chloride content-Ion-selective electrode method	1989.12.15	0.005-0.1
ISO 9507*	Iron ores-Determination of total iron content-Titanium(III) chloride reduction methods	1990.5.15	30-72

* Based on JIS or modified JIS

を担当した WG は 4 件で、SG (Study Group) が 1 件である。それぞれについては歴代委員長 (川村和郎、佐藤秀之、大坪孝至の各氏: いずれも当時新日本製鉄在籍) の強力なリーダーシップのもと、メンバー各社が分析方法の立案、共同実験の企画・実行・まとめを担当し、規格化に至っている。

まず Pb/Zn 原子吸光法は、当初イギリスが Convener となり粗案をまとめたものの精度確認実験の段階で辞退し、日本が Convener となった。国内では川崎製鉄を中心に、MIBK 除鉄や Zn 逆抽出による精度と感度の向上、共通溶解法の適用などを検討し、オタワ会議を経て規格化を達成した。

ついで Convener を担当した V 原子吸光法、V-BPHA 吸光光度法もスウェーデンあるいはカナダの原案を引き継いで検討した WG である。いずれも神戸製鋼所が主体となって活動し、前者については Ti、Mn の妨害対策、試薬添加順序の影響などを、また後者については溶媒抽出時の回収率向上策などを検討して規格化に至った。

Ni/Cr 原子吸光法は新日本製鉄をリーダーにし JIS 法をベースに原案を作成したものである。共通溶解法の適用、Fe の妨害除去など検討項目も多数あったが、適確な実験と JIS 法のレベルの高さが相まって順調に WG 活動を完了した。

以上、簡単に述べたが、原案作成から規格化に至るまで、主担当会社およびメンバーは共同実験の実施、各国コメントの確認実験と調整などに多大の労苦を費やした。しかし、その成果は諸外国から高く評価されると

もに、日本の高い技術力を誇示した。

一方、これまでに活動を完了した WG のうち Convener でなかった日本が特筆すべき貢献をしたのは T. Fe 分析法と XRF についてであろう。

T. Fe は契約成分中最も重要な元素で、山元と揚地ミルの利害が顕著に現れるうえ、適用される方法も多い。これには新日本製鉄を中心に全メンバーが精力的に取り組んだ。JIS 法をベースにフランスが提案した TiCl_3 還元容量法をはじめ、オーストラリア提案の TiCl_3 還元-過塩素酸酸化容量法、カナダの Ag 還元法に対してはそれぞれ V、Cu などの妨害対策、酸化還元の機構解明、操作の改良など重要な改善を提示し、採用されてきた。またクーロメトリー法については電極などハード面の検討も含めて Convener (イギリス) を支援したが、装置の汎用性という観点から規格化には至らなかった。しかしクーロメトリー法による T. Fe 定量値の低下 (0.1~0.2%) が提起され、これを契機に前述した各分析法の誤差要因を検討すべく SG が発足した。この経緯については既に報告²⁾ されているので詳細は省略するが、その概要は次のようである。

新日本製鉄が主体となって Convener を担当した日本は、液温の影響、標準試薬の純度、妨害元素、空試験の低減など項目ごとにサブリーダーによる検討を実施し、国際共同実験を経て各方法の誤差低減すなわち精度・正確さの向上を達成した。この間の努力・成果は日本の高度な技術力とともにブラジル会議で大いに賞讃されたが、各国の実験結果でかなりの計算ミスが出現したのは分析技術者にとっての痛恨事であった。

XRF は標準物質による一点校正を基準とする α 係数法を提案したオーストラリアを Convener として発足した。JIS 法は標準試料による d_1 補正法を採用しており、当初日本は d_1 補正法の採用を強く主張した。それは JIS 法が精度・正確さの良好な、しかも複雑な計算ソフトの不要な方法であるためであったが、前述したように日本では高品位の鉄鉱石のみに適用しており広範な鉱種への適用性は明確でなかった。また α 係数法は理論的に確立された方法で諸外国もこれを採用していることなどもあって、原案採用を断念せざるを得なかった。しかし決定後は、ピード調製精度の確認、ほう酸ナトリウム系フラックスの適用、高周波炉融解法の採用、積分電圧法の適用など JIS 法の利点を原案に盛り込み、NKK (当初は住友金属工業) をリーダーとして積極的にオーストラリアを支援した。また理論面でも装置測定精度の根拠、デッドタイム補正、マトリックス補正などについて検証し、方法の確立に貢献してきた。検討結果はいずれも報告²⁾ されているので詳細はそれを参照されたい。

これまで述べた以外の各 WG についても日本が強力なメンバーシップを発揮して、規格化の達成に大きな役割を果たしたことはいうまでもないことで諸外国からも評価されているがここでは記述を割愛した。

現在日本が参加している WG は 7 件で他に 1 件の WG が活動中である。

まず XRF (WG 27) は前出した脈石成分 (Si, Al, Ti, P, Mn, Ca, K, S) 主体の分析に引き続き、Fe および微量成分を含む 20 元素 (Fe, Si, Ca, Mn, Al, Ti, Mg, P, S, K, Sn, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Ba) 分析法の検討グループとしてパリ会議で設置された。この WG にも日本は Convener (オーストラリア) の強力な支援者として参画している。すなわち、ピード作製方法、計算プログラムの理論解析、微量元素補正など NKK をリーダーとして実験・検討を推進している。なお XRF に関しては粉末ブリケット法の WG がロンドン会議で設置されたが日本は規格化の意義が不明として参加していない。

XRF と同じパリ会議から始まった ICP (WG 30, Convener: ブラジル) には川崎製鉄をリーダーとして、鉄鋼 JIS に立脚した二元系検量線法、内標準法、P 分析線の検討などを実施している。ICP の分析元素は Si, Al, Ca, Mn, Ti, P などに限定されており、日本提案は微量元素を対象とする次のステップで採用される。なお本法については XRF に劣る精度と高 Si 含有鉱石の分解法が課題となっている。

Sn (WG 31) も前 2 者と同様パリ会議で提案され、カナダが JIS の吸光光度法をベースに予備検討を担当した。しかし 0.001% の感度が得られず日本に Convener を要請された。国内委員会では新日本製鉄を中心にフレイム原子吸光法および黒鉛炉加熱気化 (フレイム

レス) 原子吸光法を組み立て、さらに共同実験とその審議を経て、溶媒抽出・フレイム原子吸光法およびアスコルビン酸を修飾剤とするフレイムレス原子吸光法を提案した。本法は小グループで確認後、精度確認共同実験が実施される予定になっている。

Co (WG 32, Convener: オーストラリア) はブラジル会議で設立され、Sn と同様フレイムレス原子吸光法を検討している。国内では神戸製鋼所を中心に JIS の実績に基づいて溶媒抽出残存 Fe 量の妨害、測定波長などを検討し、方法改善に有益な提案をしている。Co 分析法は各国の提案をふまえてさらに標準化が進められる。

LOI (Loss of Ignition) は水分および化合水の簡便な判定法を確立するため、ブラジル会議で設置された WG (33) である。Convener (オーストラリア) は、かつて日本との個別契約のために両者で検討した方法を提案している。これも他の元素と同様、日本の技術的蓄積を生かした例で、川崎製鉄をリーダーとして共同研究を進めている。

一方、分析方法評価の基準となる CRM (Certified Reference Material) についても規格化の作業が継続しており、ロンドン会議では 2 件の WG が設置された。1 件は各国の CRM について、分析所数、試料粒度、許容標準偏差、均一性などを標準化するグループ (WG 34, Convener: カナダ) で、国内では住友金属工業をリーダーとしている。

他の 1 件は Fe バックグラウンドの影響を補正する ISO 法の成立に伴い P の標準値を見直すために設置されたグループ (WG 36, Convener: オーストラリア) で日新製鋼が国内リーダーを担当している。

いずれの WG も活動を開始したばかりで特記すべき動きはまだない。

ISO/TC 102/SC 2 には各 WG の実験結果を統計評価する業務 (WG 12, Convener: カナダ) があり、永続的に活動している。国内では NKK をリーダーとして許容差算出方法、TC 17 との整合性、用語の定義などを検討し、WG 活動を支援するとともに問題があれば改善策を提起している。

4. 今後の課題

これまで述べたように本委員会は ISO/TC 102/SC 2 メンバーとして、分析方法を規格化する際の建設的な発言、許容差決定のための正確・高精度の実験結果など、その活動を高く評価されている。今後も鉄共研・鉄鋼分析部会と協力して JIS 法の積極的提案により、その ISO 化を推進してゆくが、これには 5 年ごとの ISO 規格見直しも大いに利用しなければならない。

一方、1990 年 6 月通産省は「工業標準化推進長期計画の策定に関する建議」の中で ISO 基本主義への移行

を提唱した。これを実現するには、①国際取引では ISO 規格を基本とすることを契約に明記する、②JIS と ISO との相違を明確にし、整合させる、③ISO 規格を PR し普及させる、④JIS と ISO の審議機関を一体化する、などの方策が必要である。

現在①については TC 102 日本委員会が、また②～④については日本鉄鋼協会と日本鉄鋼連盟がそれぞれ具体策を検討していて、ISO 法の邦訳など一部の作業が進

行している。本委員会もこれに対応していっそう業務の充実を図らなければならない。

文 献

- 1) 日本鉄鋼業における分析技術 (日本鉄鋼協会編) (1982), p. 325
- 2) 大坪孝至: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 172