

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

三社分析技術研究会成果報告書

ステンレス鋼の分析 (Ⅲ)

1991年8月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



三社分析技術研究会成果報告書

ステンレス鋼の分析（Ⅲ）

実施責任者	富樫	昭夫*
報告者	富樫	昭夫
	谷口	政行**
	原田	誠***

要 旨

（目 的）

炉材料としてのステンレス鋼の三社比較試験による分析法の検討と確立

（方 法）

動燃事業団、(株)コベルコ科研及び住友金属工業(株)の三社分析部門の専門家からなる三社分析技術研究会において、分析の比較試験を行い検討し、良好に適用できる分析方法について取りまとめた。

（結 果）

三社分析技術研究会は、高速増殖炉の燃料被覆管材に用いられているステンレス鋼について機器分析用の標準試料を製作し、化学分析の比較試験を行い表示値の決定を実施してきた。この共同研究において得られた分析法の成果を集約した既報告書「ステンレス鋼の分析法（Ⅰ）」の内容を修正、追加等を行い第二報をまとめた。成果は次のとおりである。

- (1) 製作したステンレス鋼標準試料の化学成分規格にある23元素について各社ごとに検討し、所間の比較試験で好成績を得た分析法を収録した。
- (2) 同様に各社、所間で比較試験した機器分析のICP発光分光分析法及び蛍光X線分析法について収録した。
- (3) 製作した標準試料、SS-1～12の表示値を取りまとめた。

* 再処理技術開発部プロセス・分析開発室

** (株)コベルコ科研

*** 住友金属工業(株)

三社分析技術研究会の構成

- 富樫 昭夫 (動燃事業団東海事業所再処理技術開発部プロセス・分析開発室長)
- 原田 誠 (住友金属工業株式会社鋼管製造所品質保証室長)
- 老田 昭夫 (住金テクノリサーチ化学分析室長)
- 谷口 政行 (株式会社コベルコ科研 取締役)

関係者名簿

動燃事業団

- 岡本 文敏 (東海事業所再処理技術開発部プロセス・分析開発室)
- 大内 義房 (")
- 菅沼 隆 (")
- 根本 昌明 (")
- 倉形 光一郎 (")

住友金属工業

- 岡 圭男 (鋼管製造所技術部技術開発室)
- 吉野 豊 (住金チューブテクノス試験課)
- 鈴東 重治 (")
- 遠藤 丈 (住金テクノリサーチ化学分析室)
- 林 考純 (")

コベルコ科研

- 諸岡 練平 (受託研究部)
- 今北 毅 (材料解析部分析解析研究室)
- 堀井 浩子 (")

ま え が き

動燃事業団が研究を推進している高速増殖炉の燃料被覆管等の炉材料にはステンレス鋼が使用され、その化学成分の規格は厳しく定められており、燃料被覆管等の品質保証分析及び受入れ分析に関しては合金成分及び不純物元素の分析が実施されている。ステンレス鋼の分析については日本工業規格に「鉄及び鋼の分析方法」として、炭素、けい素、マンガン等20数元素の分析方法が確立規格化されており、これらの方法は広範囲にわたって利用されている。さらに、分析精度の向上及び迅速化を図るためには機器分析の活用が望ましく、機器分析に必要な標準試料の開発が不可欠である。動燃は昭和50年以降、けい光X線分析及び発光分光分析法を主体として、ステンレス鋼標準試料（SS-1～12）を製作してきた。この標準の表示値決定においては、住友金属工業株式会社、株式会社コベルコ科研と動燃再処理技術開発部プロセス・分析開発室の三社で運営している三社分析技術研究会の協力を得て共同分析を進めてきた。

本研究会の成果として、ステンレス鋼の化学成分の規格にある元素を対象に、三社で分析方法を検討し集約した「ステンレス鋼の分析法（I）」（PNC N841-76-24）については、1976年に作成されて以来利用されてきたが、この間にJIS規格として採用された方法や廃止された方法、あるいは新たに開発された方法がでてきた。本報告書はこれらの修正、追加等を行い、改訂版として再編集したものである。

目 次

1. 炭素 (C)	
1-1 高周波燃焼赤外線吸収法 (炭素・硫黄同時定量)	1
2. けい素 (Si)	11
2-1 モリブデン青吸光光度法	11
2-2 二酸化けい素重量法	15
3. マンガン (Mn)	20
3-1 過よう素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光光度法	20
3-2 原子吸光光度法	25
4. りん (P)	30
4-1 モリブデン青吸光光度法	30
5. 硫黄 (S)	36
5-1 還元蒸留メチレンブルー吸光光度法	36
6. ニッケル (Ni)	43
6-1 ジメチルグリオキシム分離定量法	43
7. クロム (Cr)	47
7-1 過硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法	47
8. モリブデン (Mo)	53
8-1 チオシアン酸ナトリウム吸光光度法	53
8-2 原子吸光光度法	58
9. コバルト (Co)	61
9-1 2-ニトロソ-1-ナフトール抽出吸光光度法	61
9-2 原子吸光光度法	67
10. ほう素 (B)	70
10-1 蒸留分離-クルクミン吸光光度法	70
11. 窒素 (N)	75
11-1 蒸留中和滴定法	75
12. 銅 (Cu)	80
12-1 ネオクプロイン抽出吸光光度法	80
12-2 原子吸光光度法	85

13. チタン (T i)	88
13-1 ジアンチピリルメタン吸光光度法	88
14. バナジウム (V)	93
14-1 N-B P H A抽出吸光光度法	93
14-2 原子吸光光度法	97
15. ニオブ (N b)	101
15-1 フィチン分離-スルホクロロフェノールS抽出吸光光度法	101
16. ひ素 (A s)	105
16-1 よう化ひ素抽出モリブデン青吸光光度法	105
16-2 水素化物発生-原子吸光法	109
17. アルミニウム (A l)	114
17-1 原子吸光光度法	114
18. 窒素 (N) , 酸素 (O)	118
18-1 不活性ガス融解熱伝導度測定法, 赤外線吸収法 (窒素, 酸素同時定量) ...	118
19. タングステン (W)	122
19-1 T P A C-チオシアン酸カリウム-クロロホルム抽出吸光光度法	122
20. すず (S n)	127
20-1 T O P O抽出原子吸光法	127
21. タンタル (T a)	131
21-1 ビクトリアブルーB-ベンゼン抽出吸光光度法	131
22. ジルコニウム (Z r)	138
22-1 T T A抽出アルセナゾⅢ吸光光度法	138
23. 誘導結合プラズマ発光分光分析法	147
24. けい光X線分析法	154

1 炭 素

1-1 高周波燃焼赤外線吸収法（炭素・硫黄同時定量）

1. 要 旨

試料を酸素気流中で燃焼し、試料中の炭素及び硫黄をそれぞれ二酸化炭素及び二酸化硫黄とする。これを酸素と共に赤外線吸収セルに送り、それぞれのガス濃度に比例して吸収された赤外線吸収量を電氣的に測定する。

2. 適用範囲

この方法は、鉄及び鋼中の炭素含有率0.0002%以上の試料に適用する。

3. 試薬及び器具

1) 過塩素酸マグネシウム（アンヒドロ） 10～20メッシュ

2) アスカライト 20～30メッシュ

3) 助燃剤

金属銅、タングステンまたはすず入りタングステン：炭素及び硫黄含有率が低く、かつその変動が少ないもの。

4) 純鉄

空試験に用いる。：炭素及び硫黄含有率ができるだけ低く、かつその変動が少なく既知のもの。

5) 酸素ガス（99.95%以上）

6) 窒素ガス（99.95%以上）

赤外線吸収セル周囲のバージ用：LECO CS-44、IR-12に使用

7) 窒素ガスまたは乾燥エアー

燃焼炉及びオートローダーなどのニューマチックガスとして使用

8) るつぼ

空試験値が低く安定しているもの（必要に応じて1000℃以上で空焼きして使用する）

9) ガラスウール

二酸化炭素、二酸化硫黄などを吸着しないものを使用する。

4. 装 置

高周波燃焼-赤外線吸収式炭素・硫黄同時定量装置（LECO社製CS-46、CS-144 またはこれと同等の性能を有する装置）、高周波燃焼-赤外線吸収式炭素定量装置（LECO社製IR-212またはこれと同等の性能を有する装置）

1) 酸素精製部

酸素中に含まれる二酸化炭素及び水分を除去するために、過塩素酸マグネシウム及びアスカライトをそれぞれ詰める。

2) 試料燃焼部

高周波誘導加熱炉を用いる。最適燃焼条件を得るために高周波出力のコントロールできるものが望ましい。

3) 燃焼ガス精製部

取じん管にはガラスウールまたはメタルフィルター、脱水管には過塩素酸マグネシウム、触媒炉は350~450℃に加熱し白金触媒、ミストトラップにはセルロースをそれぞれ詰める。

4) 赤外線測定部

赤外線吸収検出部は赤外線発生源、吸収セル、赤外線検出器などからなり、二酸化炭素及び二酸化硫黄の赤外線吸収量を測定できるもので45~50℃の恒温槽に格納されているものを用いる。

測定回路は直線化回路、積分回路、演算回路などからなり、検出器から取り出された電気信号を二酸化炭素及び二酸化硫黄濃度と直線関係に変換積分し、炭素量及び硫黄量に比例した値として指示計に表示させる。指示計は試料はかり取り量に応じてその含有率を表示するのが望ましい。

5. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考						
<p>1. 予備操作</p> <p>1) 電源を入れ、酸素及びニューマチックガスを指定の割合で流し各部を安定させた後、装置の気密を確認する。</p> <p>2) 計測部の電気的なチェックをする。</p> <p>3) 電子天秤のバランス調整をする。</p> <p>2. 装置の校正 (キャリブレーション)</p> <p>4) 純鉄を用い、るつぼ及び助燃剤のブランクを測定し装置の調整をする。</p> <p>5) 標準試料をるつぼにはかり取り、助燃剤を添加して測定し、検量線の設定をする。</p> <p>3. 測 定</p> <p>6) 電子天秤を用いて試料を炭素含有率に応じてはかり取る。</p> <p>7) 助燃剤を一定量加える。</p> <p>8) るつぼ及び試料を高周波炉内に挿入し燃焼させる。</p> <p>9) 分析結果は指示値を読み取る。</p> <p>10) るつぼを高周波炉から取り出す。</p>	<p>1) 全ての操作は装置の取扱い説明書に従って操作する。</p> <p>2) 指示計のゼロ点調整などをする。</p> <p>3) 電源を入れた後、約15分間の安定時間を必要とする。</p> <p>4) 分析試料、るつぼ、助燃剤などは手でさわらない。</p> <p>5) 標準試料はできるだけ実際試料に近い組成のものを使用するのが望ましい。</p> <p>6) 使用する装置により測定範囲、最大はかり取り量が異なるので標準試料で十分確認する。</p> <p style="text-align: center;">試料はかり取り量 (LECO CS-144)</p> <table border="1" data-bbox="931 1111 1357 1227"> <thead> <tr> <th>成分</th> <th>絶対量 (mg)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>炭素</td> <td>35mg以下</td> </tr> <tr> <td>硫黄</td> <td>3.5mg以下</td> </tr> </tbody> </table> <p>7) 助燃剤は試料 1 g に対してわず入りタングステン 1 g で十分であるが試料形状、材質、分析成分により異なるため最適な助燃剤の種類、添加量を確認しておく。</p> <p>9) 必要があれば検量線を作成し定量してもよい。</p> <p>10) 試料が完全に燃焼したかどうか確かめる。燃焼したように見えて不十分なこともあるので、るつぼを四つ切りにして確認することが望ましい。</p>	成分	絶対量 (mg)	炭素	35mg以下	硫黄	3.5mg以下
成分	絶対量 (mg)						
炭素	35mg以下						
硫黄	3.5mg以下						

6. 解 説

- 1) この方法は従来の方法に比べ更に迅速であり、分析範囲及び正確さも匹敵する。
これらの装置は、それぞれ構造、操作方法など多少の差異があり、細部にわたる規定は困難であるため、基本的な事項と一般的な操作手順を規定することにとどめた。
- 2) この方法は試料を酸素気流中で加熱燃焼させ二酸化炭素及び二酸化硫黄とした後、

赤外線吸収セルを持つ赤外線検出計でその濃度を測定するもので、その原理は、極性基を有する物質に赤外線を照射すると分子内運動エネルギーが変化し、分子に固有の特定波長の赤外線が吸収されるが、その吸収量は圧力一定のガス体ではガス濃度に比例する。そこで目的成分の赤外線吸収量を測定することにより、その成分濃度変化を連続的に求めることができる。

- 3) 助燃剤としては、タングステン、銅、すず入りタングステンなどが用いられるが、微量炭素分析には、銅またはすず入りタングステンが良く、タングステンではタングステンカーバイドを生成し低値を示すことがある。硫黄を同時に分析する場合には銅では硫酸銅を生成し硫黄が低値を示すためすず入りタングステンが良い、しかし、すず入りタングステンはダストの発生量が多く硫黄の吸着が起こるので、分析対象濃度範囲に応じた助燃剤の種類、助燃剤添加量、クリーニング条件等事前に検討する必要がある。
- 4) 分析用切粉採取時、汚染に十分注意する必要がある。その汚染除去法として通常有機溶剤洗浄が一般的であるが、ppmオーダーでの分析は不十分な場合があり分析精度の向上及びブランク低減方法として試料及びびるつぼ、助燃剤の加熱除去方法をとる必要がある。

試料前処理方法について図1に示すがステンレス鋼の場合、酸素気流中で800℃まで加熱除去したものが最も良好な結果が得られたが実用上大気中600℃×5分間加熱でよいことがわかった。

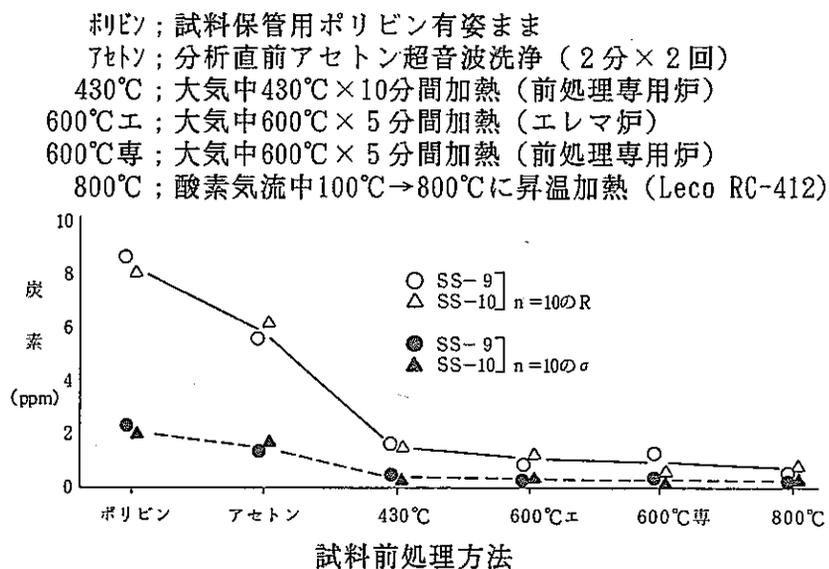


図1 試料前処理方法による分析精度(連続繰返し分析)

7. ステンレス鋼中の微量炭素分析法

製作した標準試料の内、SS-9、-10は炭素の含有量が数10ppmであり、ステンレス鋼中の微量炭素分析用標準として使用が可能である。しかし、微量の炭素分析においてはブランクの低減や付着炭素の除去等の取扱い上の注意が必要であることから、測定法を規定して用いることになり、条件の検討を行った。

7-1 微量炭素分析時の表面付着炭素除去方法について

1. 目的

第59回三社分析技術研究会でSS-9及びSS-10について再分析を実施し ppmオーダの表示値にすることが承認された。そこでより精度を向上させるために共同分析用試料の付着炭素量及びその除去方法について検討を行った。

2. 分析装置

1) 装置名：Leco社製 RC-412

2) 分析成分及び分析範囲

① 分析成分：炭素、水

② 分析範囲：0.1 μ g~50mg (炭素、水とも)

3) 分析可能温度範囲：100 $^{\circ}$ C~1100 $^{\circ}$ C

4) 分析対象 (キャリアガス別)

① 酸素キャリア

酸化性雰囲気です料を加熱することにより炭素はCO₂、水素はH₂Oとし赤外線吸収法で測定する。有機炭素の存在はCO₂とH₂Oの重なったピークで確認することができる。

② 窒素キャリア

不活性雰囲気です料を加熱することにより試料からの水分とカーボネイトとしての炭素が検出される。この場合、有機炭素は検出されない。

3. 検討結果

酸素気流中で100℃～800℃まで100℃/分の昇温速度で加熱して分析した。

1) ブランク測定結果を表1に示す。

表1 ブランク測定結果 (ppm)

	酸素ガスブランク	試料ポートブランク
1	0.5	1.8
2	0.8	1.7
3	0.0	1.2

2) 試料前処理による共同分析用試料 (SS-9、SS-10) の付着炭素分析結果を表2に示す。

表2 試料前処理後の付着炭素分析結果 (ppm)

試料	試料の前処理		
	送付まま	アセトン洗浄	加熱
SS9-1A	3.7	3.8	1.3
	3.4	2.9	1.2
SS9-1B	6.1	3.8	1.0
	2.9	3.9	1.3
SS10-1A	8.1	4.6	1.3
	6.6	5.3	1.4
SS10-1B	2.6	6.2	1.0
	5.0	5.1	0.9

アセトン洗浄：アセトン超音波洗浄2分間を2回
加熱：大気で430℃を10分間

3) 共同分析試料 (SS-9、SS-10) の抽出パターンを別紙-1に示す。

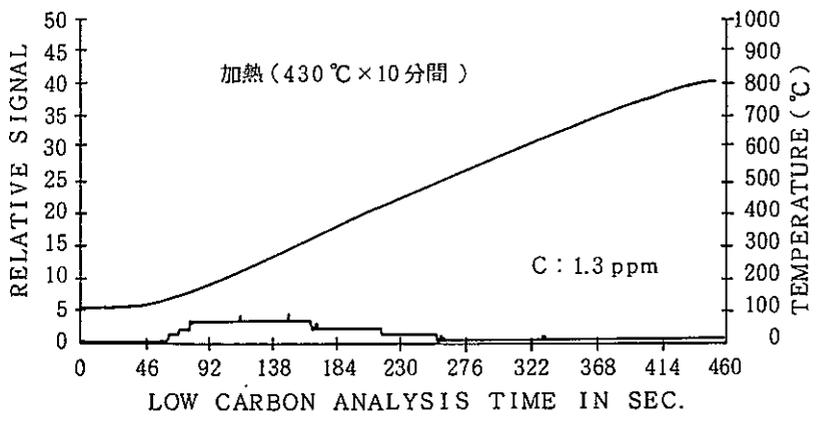
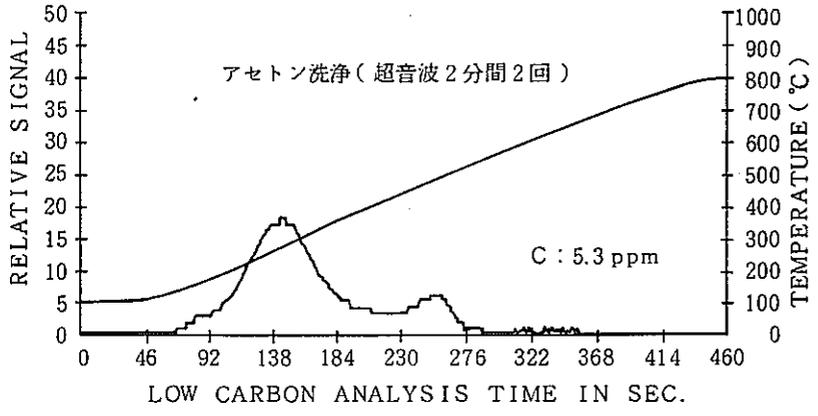
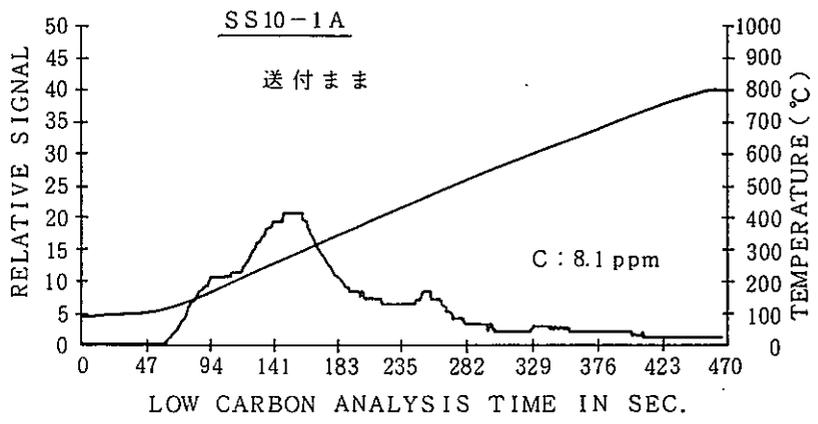
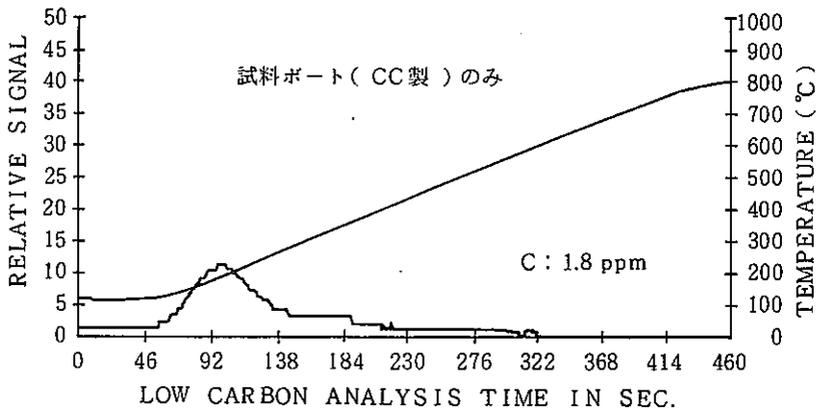
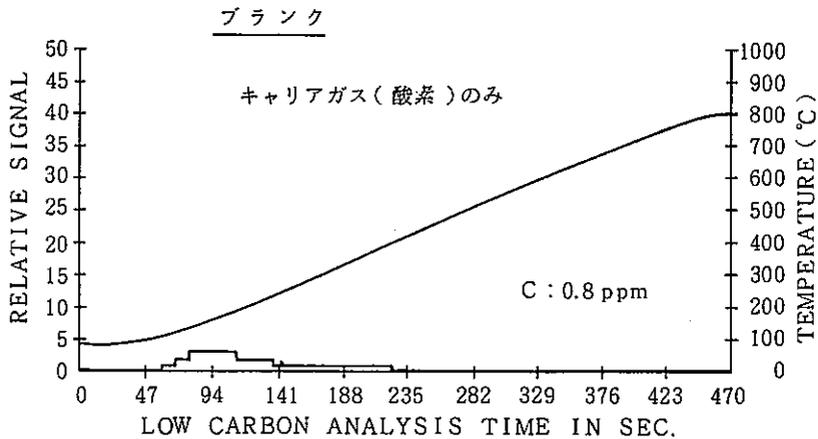
4. 結論

- 1) 送付ままの試料では、表面付着炭素が約3～8 ppmあり、そのバラツキも大きい。
- 2) アセトン超音波洗浄では、配布されている試料 (SS-9、SS-10) の付着炭素の除去は不可。

3) 今回の検討結果より、付着炭素除去法として加熱法を取る必要がある。その条件として大気中で430℃を10分間の処理が適当と思われる。

尚、別紙-1の図から今回の試料では、430～800℃の間では、脱炭は起こっていない。

(別紙-1)



7-2 予熱処理試料の試料保管による影響

1. 供試料

SS9-1A、SS9-1B、SS10-1A、SS10-1B

(7-1の表面付着炭素測定に使用した試料を用いた)

2. 予熱条件

酸素気流中で100~800℃まで100℃/分の昇温速度で加熱。

3. 試料保管期間及び保管状態

保管期間：H 1.12.18 ~ H 2.1.23 (36日間)

保管状態：封筒に入れ大気中室温(約24℃)に保管(放置)

4. 分析装置

Leco IR-212(高感度検出器付き)

5. 分析条件

るつぼ：1100℃×3時間→炉冷→デシケータ保管、分析直前になるつぼと助燃剤

(Sn+W:Lecocel II)を大気中600℃×5分間予熱

装置校正：所内標準試料(CMV6;0.3296C%)

6. 分析結果

試料	(ppm)			
	SS9-1A	SS9-1B	SS10-1A	SS10-1B
1	35.1	34.9	29.9	29.2
2	35.4	35.2	29.4	29.4
3	34.9	35.3	29.4	30.0
4	35.1	35.5	29.6	29.6
5	35.2	35.2	29.3	29.3
6			29.8	
X	35.14	35.22	29.57	29.50
R	0.5	0.6	0.6	0.8
σ	0.18	0.22	0.24	0.32
CV	0.52%	0.62%	0.82%	1.07%
X	35.18		29.54	
R	0.6		0.8	
σ	0.19		0.27	
CV	0.55%		0.90%	

試料予熱後の試料保管時の汚染は認められなかった。

7-3 微量炭素試料の前処理方法及び分析条件

1. SS-9、SS-10炭素共同分析試料の前処理方法

各試料10g（各社分）を石英ボートに入れ、Leco RC-412に挿入→酸素気流中で加熱

加熱条件：100℃→800℃（100℃/min. で昇温）

800℃×10分間保持

800℃から取り出しデシケータ中で室温まで放冷し、アセトンで脱脂した試料ビンに入れ各社に送付（中ふた部にアルミホイール）

2. ステンレス鋼標準試料（SS-9、SS-10）の炭素の分析条件

1) 方法；高周波燃焼－赤外線吸収法

2) 装置；LECO IR-212型（高感度検出器）

3) ルツボ・フタの空焼き及び保管方法

；1100℃×3 Hr.（大気中）デシケータ保管

4) 表面付着炭素の除去方法

① 試料；上記1で処理した共通試料

② フタ；なし

③ 助燃剤及びルツボ；助燃剤及び3)の保管ルツボを分析直前に600℃×5分間（大気中）

5) 助燃剤の種類及び重量；LECOCEL II 約1g

6) 試料量；約1g

7) 試料、助燃剤の充填方法；下から助燃剤、試料

8) ブランク値；0 ppm/g（測定方法；LECO純鉄を用いて測定）

2 けい素 (Si)

2-1 モリブデン青吸光光度法

1. 要 旨

試料を塩酸と過酸化水素水で溶解し、モリブデン酸アンモニウムを加え加熱し、けい素をけいモリブデン酸とし、ふっ化水素酸を加えて、りん・ひ素・鉄などの影響をのぞいたのち、硫酸第一鉄アンモニウムを加えて、けいモリブデン酸を還元し、生じたモリブデン青を測定する。

2. 適用範囲

本法は、鋼中のけい素含有率2%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び器具

1) 塩 酸

2) 過酸化水素水 (30%)

3) モリブデン酸アンモニウム溶液 (14%) : モリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 149 g を温水を用いて溶解し、冷却後水で1000mlにうすめて調製し、使用のつど沈殿物をこしわけ、ろ液を使用する。

4) ふっ化水素酸 : ふっ化水素酸 130ml を水で1000mlにうすめ、ポリエチレン容器に入れて保存する。

5) 硫酸第一鉄アンモニウム溶液 : 硫酸第一鉄アンモニウム300 g を加温した水500mlに溶解し、硫酸 (1 + 1) 200ml を加え水で1000mlにうすめる。

6) 標準けい素溶液 : あらかじめ1000℃で強熱し、デシケーター中で放冷した純粋な二酸化けい素0.428 g を白金るつぼにはかりとり、無水炭酸ナトリウム2.5 g を混和して融解する。冷却後温水 100ml を入れた白金皿またはポリエチレンビーカー中に浸して融成物を抽出溶解したのち、白金るつぼを水洗いしてとり出す。冷却後、少量のろ紙

パルプを入れたろ紙（5種B）を用いてろ過し、炭酸ナトリウム溶液（1%）で洗浄する。ろ液と洗浄は1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめて0.2mg/mlの原液とし、ポリエチレン容器に入れて保存する。この溶液は使用のつど重量法でけい素含有率を決め、水でうすめて50 μ gSi/mlの溶液を調製する。

7) 分光光度計 10mm石英セル

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考								
<p>1. 試料はかり取り</p> <p>1) 試料を石英ピーカー(200ml)にはかり取る。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">けい素含有率 (%)</th> <th style="text-align: center;">試料はかり取り量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">0.1%未満</td> <td style="text-align: center;">0.5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0.1 ~1.0%</td> <td style="text-align: center;">0.1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1.0 ~2.0%</td> <td style="text-align: center;">0.1</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">空試験を並行して行う。</p>	けい素含有率 (%)	試料はかり取り量 (g)	0.1%未満	0.5	0.1 ~1.0%	0.1	1.0 ~2.0%	0.1
けい素含有率 (%)	試料はかり取り量 (g)								
0.1%未満	0.5								
0.1 ~1.0%	0.1								
1.0 ~2.0%	0.1								
<p>2. 分 解</p> <p>2) 塩酸15mlと過酸化水素水10mlを徐々に加え、砂浴上で約30秒間加熱分解する。</p> <p>3) 水約20mlを加え砂浴上で約3分間加熱し完全に分解し、流水中に浸して冷却する。</p>	<p>2) 塩酸の使用量はモリブデン酸アンモニウム溶液を加える時の酸濃度が0.6~0.9Nとなるよう15mlとする必要がある。 過酸化水素水はけい素を含むものがあるのでできるだけ純良なものを使用する。 反応が急激なので反応が弱まった時に分解していれば加熱する必要はない。なお分解できない場合は、更に過酸化水素水を追加し、空試験にも同量追加する。</p> <p>3) 溶解後、炭化物などの不溶解残分がある場合は、No.5 Bろ紙でろ過したあとで冷却する。</p>								
<p>3. 分 液</p> <p>4) 溶液を250mlメスフラスコに移し入れ標線まで水を加える。 5) メスフラスコ(100ml)に正しく分取し、標線まで水を加える。</p>	<p>5) 分取量</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">けい素含有率 (%)</th> <th style="text-align: center;">分取量 (ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">0.1%未満</td> <td style="text-align: center;">50.0</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0.1~1.0%</td> <td style="text-align: center;">25.0</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1.0~2.0%</td> <td style="text-align: center;">5.0</td> </tr> </tbody> </table>	けい素含有率 (%)	分取量 (ml)	0.1%未満	50.0	0.1~1.0%	25.0	1.0~2.0%	5.0
けい素含有率 (%)	分取量 (ml)								
0.1%未満	50.0								
0.1~1.0%	25.0								
1.0~2.0%	5.0								

手順及び操作	備考
<p>4. 呈色</p> <p>6) モリブデン酸アンモニウム溶液10mlを加え、少量の水をふきつけて、メスフラスコ内壁についているモリブデン酸アンモニウムを洗い落とし、沸騰水浴中に30秒間浸し、ただちに流水中に浸して液温を約30℃とする。</p> <p>7) ふっ化水素酸20mlを加えかるく振り混ぜ、30秒以内に硫酸第一鉄アンモニウム溶液5ml加えてふりませ、水を標線まで加えてよくふりませる。</p> <p>5. 測定</p> <p>8) 約1分間後に10mmセルにとり空試験値を対照に810nmでの吸光度を測定する。</p> <p>6. 計算</p> <p>9) あらかじめ作成してある検量線よりけい素量を求め、次式によって計算する。</p> $\text{けい素含有量 (\%)} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : けい素検出量 (g) W : 試料はかりとり量 (g)</p>	<p>7) ふっ化水素酸を加えるとリンモリブデン酸およびひ素モリブデン酸はただちに分解するが、けいモリブデン酸は徐々に分解するので30秒以内に硫酸第一鉄アンモニウム溶液を加えてけいモリブデン酸をモリブデン青まで還元しておく必要がある。</p>

5. 検量線の作り方

純鉄（けい素のなるべく少ないもの）を試料はかりとり量に応じてはかり取り標準けい素溶液（50 μ gSi/ml）を次表に従って段階的に加え、以下操作手順2)以降に従って吸光度を測定し、けい素量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。操作手順3)では煮沸しない程度に加熱して炭酸ガスを追い出す必要がある。ただし純鉄中けい素量は、空試験値として補正する必要がある。

定量範囲(%)	純鉄はかりとり量(g)	標準けい素溶液添加量 (ml)	分取量 (ml)	測定波長(nm)
0.1%未満	0.5	0 ~ 20	50	810
0.1~1.0	0.1	0 ~ 20	25	810
1.0~2.0	0.1	0 ~ 100	5	810

6. 解 説

- 1) 本法は J I S G1212-1985 鉄及び鋼中のけい素定量法 5. モリブデン青吸光度法、備考 1 を参考にして作成した。
- 2) 本法では可溶のけい素のみが定量され、鉄鋼中に介在物 (SiO_2 など) として存在するけい素は定量されない。したがって介在物けい素含有率が多い試料では、重量法分析値に比べてやや低値をあたえる。しかし、本法の適用範囲であるけい素含有率 0.1% 未満の試料では、ほとんどその差はない。
- 3) けいモリブデン酸の還元剤には、塩化第一すず、(1.2.4)Pアミノナフトールスルホン酸、第一鉄などが用いられているが、鉄共存量が多い場合には、けいモリブデン酸を還元するのに第一鉄が適当であったので、これが採用された。
- 4) 検量線の一例を次図に示す。

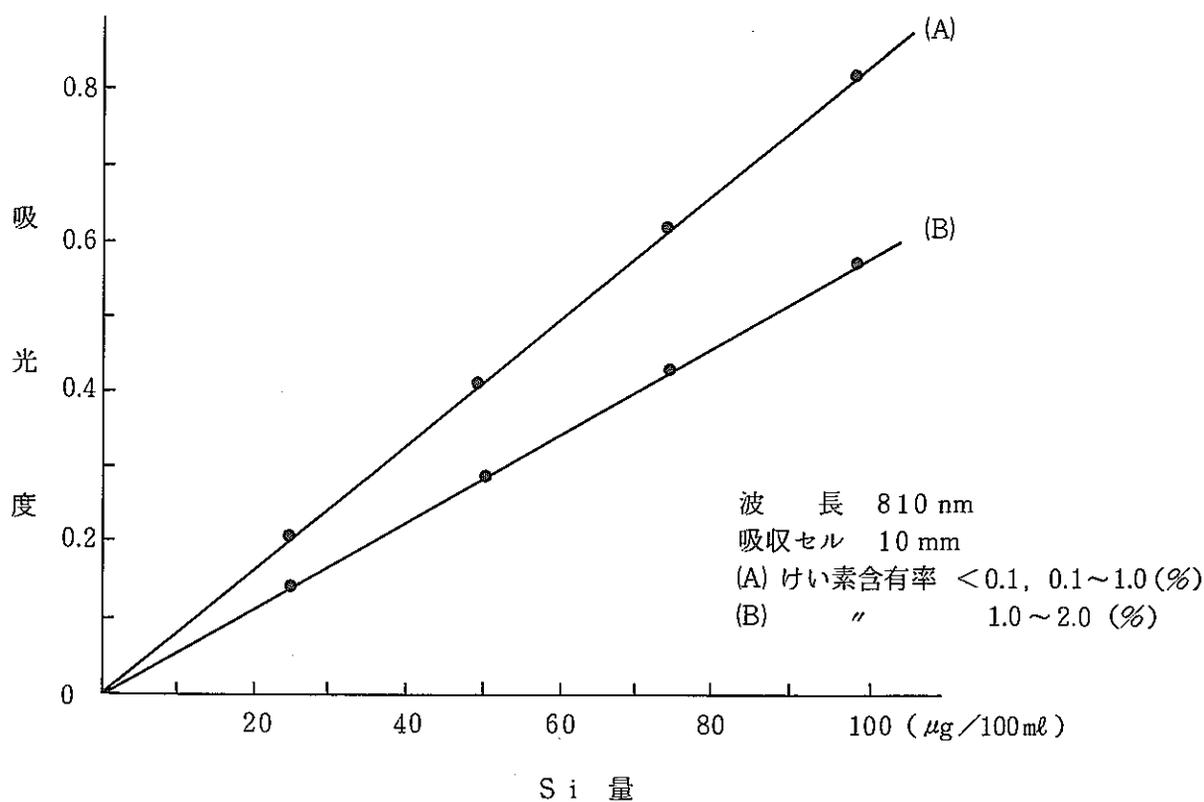


図 1 検 量 線

2-2 二酸化けい素重量法

1. 要 旨

試料を混酸で分解し、過塩素酸を加え、加熱蒸発してけい素を不溶性二酸化けい素とし、こしわけた後強熱して恒量とし、つぎにふっ化水素酸を加えて二酸化けい素を蒸発揮散させ、その減量をはかる。

2. 適用範囲

本法はけい素含有率0.1%以上のけい素を含むステンレス鋼に適用する。

3. 試 薬

- 1) 塩酸 (1 + 4、1 + 10)
- 2) 混酸 (塩酸 2、硝酸 1)
- 3) 過塩素酸 (60%)
- 4) ふっ化水素酸 (46%)
- 5) 硫酸 (1 + 1、1 + 3)
- 6) チオシアン酸アンモニウム溶液 (飽和)

4. 操 作

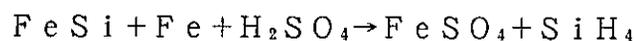
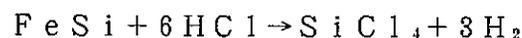
手 順 及 び 操 作	備 考						
<u>1. 試料はかり取り</u> 1) 試料をビーカー(300ml)にはかり取る。	1) 試料はかり取り量 <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th>けい素含有率(%)</th> <th>試 料 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.1~1.0</td> <td>3.000</td> </tr> <tr> <td>1.0 以上</td> <td>1.000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="margin-left: 20px;">試薬だけの空試験を並行して実施する。 標準試料を同時に定量して分析値をチェックする。</p>	けい素含有率(%)	試 料 (g)	0.1~1.0	3.000	1.0 以上	1.000
けい素含有率(%)	試 料 (g)						
0.1~1.0	3.000						
1.0 以上	1.000						
<u>2. 分 解</u> 2) 時計ざらで覆い、混酸 (20~30ml) を加え、静かに加熱して分解する。	2) 反応が急激であれば加熱する必要はない。						

手順及び操作	備考						
<p>3. 脱水</p> <p>3) 過塩素酸を試料はかり取り量に応じて添加し、加熱濃縮して蒸発した過塩素酸の蒸気がビーカーの内壁を伝わって逆流する程度に、15～20分間加熱を続ける。</p> <p>4. ろ過</p> <p>4) 冷却後、温水 120mlを加え、かき混ぜて塩類を溶解し、直ちにろ紙（5種B）で沈殿をこし分け、ビーカーの内壁に付着した二酸化けい素は、ゴム管付きガラス棒でこすり落とし、ろ紙上に移す。</p> <p>5. 洗浄</p> <p>5) ろ紙及び残渣は温水と温塩酸（1+10）で交互に約5回ずつ、最後に温水で洗液に鉄イオンの反応がなくなるまで洗浄する。</p> <p>6) ろ紙及び洗液は捨てる。</p> <p>6. 灰化及びひょう量</p> <p>7) 残渣はろ紙と共に白金るつぼ（30番）に移し、乾燥後低温でろ紙を灰化した後、1100℃～1200℃で30分以上強熱して恒量とし、デシケーター中で冷却して第1回目の質量をはかり、この質量をw_1とする。</p>	<p>3) 過塩素酸添加量</p> <table border="1" data-bbox="911 398 1339 577"> <thead> <tr> <th>試料量 (g)</th> <th>過塩素酸量 (ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>40</td> </tr> </tbody> </table> <p>過塩素酸による脱水の不十分は低値原因となる。 Mo、Tiの含有率が高い場合（5%以上）は過塩素酸白煙発生時に沈殿が析出し完全に脱水できないので、過塩素酸の代わりに硫酸（1+1）を試料1.0gのとき20ml、3.0gのとき30mlを加え加熱し硫酸白煙を15～20分間発生させる。</p> <p>4) 硫酸で白煙処理した場合は、塩酸（1+4）50mlを加え塩類を溶解する。ただし、長時間加熱すると析出した二酸化けい素が、再溶解するおそれがあるので、短時間の内に操作する必要がある。</p> <p>5) 洗液の少量にチオシアン酸アンモニウム溶液（飽和）を加えて赤色の呈色を示さなくなるまで洗浄する。</p> <p>6) 硫酸白煙処理をした場合、ろ液及び洗液はビーカー（500ml）に集め加熱白煙処理及び4）、5)のろ過洗浄を行いろ液及び洗液からけい素を回収し主沈殿に合わせる。 過塩素酸白煙処理の場合でも高けい素試料等は必要に応じて回収操作(3)～(4)を行う。</p> <p>7) 直接高温で灰化すると炭化物が残留する、またゲル状沈殿物中の水分が急激に放散されけい酸がこれに共なって飛散する等の誤差の原因となる。 Nb、Ta、Ti、Zr、W、及びMoを含む場合、灰化放冷後硫酸（1+1）約2mlを加え加熱し硫酸白煙が発生しなくなるまで注意して加熱を続け、更に800℃で恒量として第1回目の質量をはかる。</p>	試料量 (g)	過塩素酸量 (ml)	1	20	3	40
試料量 (g)	過塩素酸量 (ml)						
1	20						
3	40						

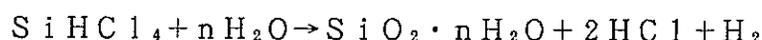
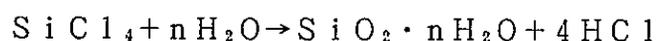
手順及び操作	備考
<p>7. ふっ化水素酸処理及びひょう量</p> <p>8) 残渣を硫酸(1+3)で湿し、ふっ化水素酸約5 ml加え、注意して加熱して二酸化けい素及び硫酸白煙が発生しなくなるまで加熱して揮散させ、更に1100℃～1200℃で30分以上強熱し恒量とし、デシケータ中で放冷して第2回目の質量をはかり、この質量をw_2とする。</p> <p>8. 計算</p> <p>9) 試料中のけい素含有率を次式によって算出する。</p> $\text{けい素(\%)} = \frac{(w_1 - w_2) \times 0.4674}{w} \times 100$ <p>ここに</p> <p>w_1 : 第1回目に恒量とした、不純二酸化けい素を含む白金るつぼの質量(g)</p> <p>w_2 : 第2回目に恒量とした、不純物を含む白金るつぼの質量(g)</p> <p>w : 試料はかり取り量(g)</p>	<p>8) ふっ化水素酸はその1 mlにつき強熱残渣が0.04mgを越えないようにする。</p> <p>Nb、Ta、Ti、Zr、W、及びMoを含む場合、灰化放冷後硫酸(1+1)約2 mlとふっ化水素酸約5 mlを加え加熱し硫酸白煙が発生しなくなるまで注意して加熱を続け、更に800℃で恒量として第2回目の質量をはかる。</p> <p>9) 空試験値を補正する。</p>

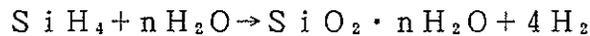
5. 解説

- 1) 本法は、鉄及び鋼のけい素定量方法 J I S G 1212-1981 に準じて見直しを行い作成したものである。
- 2) 本法の原理は、試料を鉍酸に溶解してけい酸(大部分はオルトけい酸・ H_4SiO_4)としたのち、過塩素酸により脱水してメタけい酸(H_2SiO_3)として析出させ、沈殿物として分離するものである。即ち試料を酸で分解の際、中間生成物として SiH_4 , $SiCl_4$, $SiHCl_3$ 等を生じ、

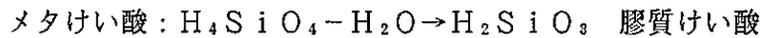
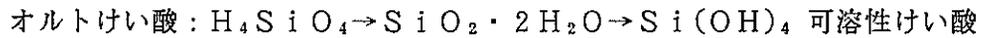


これらは生成と同時に、直ちに水と反応してけい酸を生成するものと推定される。

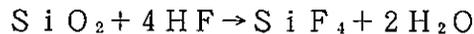




生成したけい酸の組成式は明らかでないが、次のように推定される。



3) 灼熱灰化して得られた残渣を、ふっ化水素酸で処理する。



少量の硫酸を添加して処理する。これは水分を脱水し、反応を促進させ、ふっ化水素酸が二酸化けい素またはその無水物として作用して $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$ けいふっ化水素酸を生成し、これは過剰のふっ化水素酸と共に揮散するが一部分は次のような加水分解により $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + 6\text{HF}$ のちに少量の二酸化けい素が残留する。この加水分解を防止するためにも硫酸の少過剰の添加が必要である。また他の不純物 (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 など) を揮発し易いふっ化物を生成するが、硫酸の存在により硫酸塩として固定され、灼熱することにより酸化物となる。

4) 脱水して得られた二酸化けい素は再び溶解するため、塩類溶解後速やかにろ別する必要がある。二酸化けい素の溶解度はpHおよび温度により変化する。

5) 過塩素酸は二酸化けい素を純粋に脱水すると共に、他の共存元素(ニッケル、クロムなど)を可溶性塩とする目的に対し、極めて好適であるので非常に多く作用されている。一般の使用品は60%程度のものであり、室内保管でも安全である。高濃度のもは冷暗所に保管し、棚など高所には置かないことが大切である。特に強力な酸化剤であるから有機物、硫黄酸化物と烈しく反応し、特に高温においては爆発的に作用するため取扱いには充分注意する必要がある。従って過塩素酸を使用するドラフトチャンバーは過塩素塩類、有機物、硫黄の塩類等の付着物を防ぐため定期的に水洗し爆発事故を未然に防止するよう心掛るべきである。

6) 沈殿物の灼熱は、銑鉄中の黒鉛炭素およびろ紙に水分が付着したものなどを直接高温で灼熱すると、燃焼し難い黒鉛の同素体や、けい素の炭化物などの未燃焼炭素分が残留し、二酸化けい素に吸着、着色することが多く、純白色になりにくくまた同様に白金るつぼを急に加熱すると、縮小していたゲル状沈殿中の水分が急激に放散され、この際二酸化けい素が粉末状となり一部揮散するなど誤差の要因となるため、白金る

つぼに沈殿物及びろ紙を入れたのち徐々に加熱乾燥し、ろ紙を灰化したのち強熱させる必要がある。

7) 洗浄液として、酒石酸アンモニウム溶液の使用は二酸化けい素が溶解するので削除することとした。

また、洗浄終了の鉄イオンの確認方法としてチオシアン酸アンモニウム溶液(飽和)による呈色を採用し備考に入れた。

8) 硫酸白煙処理を行った場合けい素の回収は1回では不十分であり、また高けい素含有鋼についても不十分なことがあるため、再回収操作を備考に入れることとした。

3 マンガン (Mn)

3-1 過よう素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光度法

1. 要 旨

試料を塩酸、硝酸で分解して、過よう素酸ナトリウムを加え煮沸し、マンガンを通マンガン酸に酸化し、放冷後尿素を加えて一定量に薄め波長530nm 付近の吸光度を測定する。次に残っている呈色溶液に亜硝酸ナトリウムを加え過マンガン酸の赤紫色を消し、再び前と同じ条件で吸光度を測定する。その差からマンガン量を求める。

2. 適用範囲

この方法は、鋼中のマンガン含有率20%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩 酸

2) 硝 酸

3) 硝酸 (1 + 1)

4) 硫酸 (1 + 5、1 + 100)

5) りん酸

6) 混酸 (硫酸 6、りん酸 7、水 37)

7) 鉄 できるだけ純度の高い鉄で、マンガンを含わないか、マンガン含有率ができるだけ少なく既知であるもの。

8) 過よう素酸ナトリウム溶液 (5w/v%)

9) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10w/v%)

10) 尿素溶液 (10w/v%)

11) 標準マンガン溶液 A (2 mgMn/ml) 金属マンガン (99.95%以上) 1.000gをビーカー (300ml) にはかり取り硝酸 (1 + 1) 30mlを加え加熱分解し、放冷後500mlの全量

フラスコ (500ml) に移し入れ、水で標線まで薄め標準マンガン溶液 A (2 mgMn/ml) とする。

12) 標準マンガン溶液 B (0.1mgMn/ml) 標準マンガン溶液 A の一部を水で正確に20倍に薄め標準マンガン溶液 B (0.1mgMn/ml) とする。

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考												
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をビーカー (300ml) にはかり取る。</p> <p>2. 分 解 2) 塩酸、硝酸20mlを加え、静かに加熱分解する。さらに混酸25mlを加えて静かに加熱し、硫酸白煙を発生させる。</p> <p>3) しばらく放冷し、硝酸(1+1) 5 mlを加え、加熱して鉄などを酸化し、静かに煮沸して酸化窒素を除去する。</p> <p>4) マンガン含有量に応じて水で薄める。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="934 757 1335 1102"> <thead> <tr> <th>Mn含有率 (%)</th> <th>試料量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.1%未満</td> <td>1.000</td> </tr> <tr> <td>0.1 ~ 1.0</td> <td>0.250</td> </tr> <tr> <td>1.0 ~ 2.0</td> <td>0.100</td> </tr> <tr> <td>2.0 ~ 5.0</td> <td>0.500</td> </tr> <tr> <td>5.0 ~20.0</td> <td>0.200</td> </tr> </tbody> </table> <p>標準試料を同時に定量して分析値をチェックする。</p> <p>2) クロム又はタンゲステンを含み混酸で分解しにくい試料は硫酸(1+5) 20ml及びりん酸 5 mlを加えて加熱し硫酸白煙を発生させて分解する。 銑鉄などの試料で分解時二酸化けい素、黒鉛などの残渣を認めたときは、ろ紙(5種A)を用いてろ過し、少量の硫酸(1+100)で洗浄した後、ろ液及び洗液を蒸発し、液量を約30mlとする。</p> <p>4) Mn含有率0.1%未満 ; 30ml 0.1~2.0% ; 80ml 20%以上の場合は手順及び操作3)で得た試料溶液を放冷した後、全量フラスコ(250ml)に移し入れ、水で標線まで薄める。この溶液をビーカー(300ml)に25ml分取し、混酸23mlを加えて加熱し、しばらく煮沸した後、温水約60mlを加える。</p>	Mn含有率 (%)	試料量 (g)	0.1%未満	1.000	0.1 ~ 1.0	0.250	1.0 ~ 2.0	0.100	2.0 ~ 5.0	0.500	5.0 ~20.0	0.200
Mn含有率 (%)	試料量 (g)												
0.1%未満	1.000												
0.1 ~ 1.0	0.250												
1.0 ~ 2.0	0.100												
2.0 ~ 5.0	0.500												
5.0 ~20.0	0.200												

手 順 及 び 操 作	備 考
<p>3. 酸 化</p> <p>5) 過よ素酸ナトリウム溶液 (5 w/v%) 10ml を加えて加熱煮沸し、呈色し始めてから引続き 5 分間煮沸してマンガン を過マンガン酸に酸化した後、マンガン含有量に応じて水で薄め冷却する。</p>	<p>5) Mn 含有率 0.1% 未満 ; 0ml 0.1% 以上 ; 約 30ml</p>
<p>4. 定 容</p> <p>6) 尿素溶液 (10w/v%) 10ml を加えマンガン含有率に応じて全量フラスコに移し入れ、水で標線まで薄める。</p>	<p>6) Mn 含有率 0.1% 未満 ; 100ml 0.1% 以上 ; 250ml</p>
<p>5. 吸光度の測定</p> <p>7) この溶液の一部を光度計の吸収セル (10ml) に取り、波長 530nm 付近の吸光度を測定する。</p> <p>8) 次に残っているメスフラスコの呈色液に亜硝酸ナトリウム溶液 (10w/v%) 1~4 滴を加えて、過マンガン酸の赤紫色を消した後、その一部を光度計の吸収セルに取り、前と同じ条件で吸光度を測定する。</p>	<p>8) クロム、コバルト及びニッケルの含有量が少なく、各有色イオンによる吸光度が波長 530nm 付近において無視できるときは亜硝酸ナトリウム溶液の添加を除き、呈色液の吸光度から直接マンガン量を求めてもよい。ただし、使用する検量線は、純鉄を添加して作成したものをを用いる。</p>
<p>6. 計 算</p> <p>9) あらかじめ作成してある検出線から測定した吸光度の対によりマンガン量を求め、次式から試料中のマンガン含有率を算出する。</p> $\text{マンガン (\%)} = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>ここに、A : 分取した試料溶液中のマンガン量 (g) W : 試料はかり取り量 (g) B : 試料溶液の分取比</p>	<p>亜硝酸ナトリウム溶液 (10w/v%) 1~4 滴の添加による溶液の増量は無視する。このため添加する亜硝酸ナトリウム溶液は最小限にとどめ、よくかき混ぜながら、1 滴ずつ加える。</p>

5. 検量線の作り方

マンガン含有率の範囲ごとに下表に従い、段階的にマンガン標準溶液をビーカー (300ml) に正確に加え、混酸 25ml、硝酸 (1+1) 5 ml を加えて静かに加熱し、煮沸して窒素酸化物を除去した後、以下手順及び操作 4) 以降に従って吸光度を測定し、マンガ

ン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

マンガン含有率 (%)	標準Mn溶液の種類	標準Mn溶液の添加量 (ml)
0.1 未満	B	0 ~ 10
0.1 ~ 2	B	0 ~ 25
2 ~ 20	A	0 ~ 20

6. 解 説

- 1) 本法はJ I S G1213-1981鉄及び鋼中のマンガン定量方法 5. 過よう素酸ナトリウム酸化吸光光度法に準じて見直しを行い作成した。
- 2) 適用範囲については、J I Sに準じて2%未満から20%未満に改正した。
- 3) 試料分解酸は、ステンレス鋼、高合金鋼まで分解容易な塩酸、硝酸分解とした。塩素イオンの残存は、過よう素酸ナトリウムを無駄に消費し、呈色に長時間を要するので硫酸白煙処理を行うこととした。
- 4) 本法の原理は、通常の試料溶液中でマンガンは2価などの低酸化状態で存在することが多いため過剰の過よう素酸ナトリウムによりマンガンを完全酸化 (Mn^{7+}) させる。その反応式は次の通りである。



このマンガン(VII)の吸光度を測定し、次に亜硝酸ナトリウムによってマンガン(II)にし、これの吸光度を測定し、その差からマンガンを定量するものである。

- 5) マンガン量が少ない場合には過よう素酸ナトリウムでの酸化に長時間必要であるため呈色し始めてから、少なくとも5分間煮沸を続ける必要がある。また、過よう素酸ナトリウムで酸化した場合は、クロムイオンはほとんど重クロム酸に酸化されない。
- 6) りん酸の添加は二酸化マンガン、過よう素酸またはよう素酸マンガンの沈殿生成を防ぐことができ、さらに生成した過マンガン酸を安定にすることができる。しかし、りん酸濃度が1.2N以上になると過よう素酸ナトリウムによるマンガンの酸化は抑制される。ただし、硫酸0.7N、りん酸0.6Nの場合、硝酸は0.8Nまで影響は認められない。
- 7) 尿素溶液の添加は、過マンガン酸の分解に用いた過剰の亜硝酸ナトリウムを分解するために添加する。

8) 吸収曲線及び検量線の例を示す。

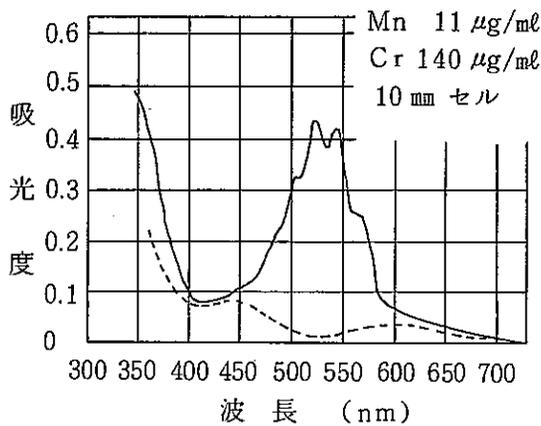


図1 吸収曲線

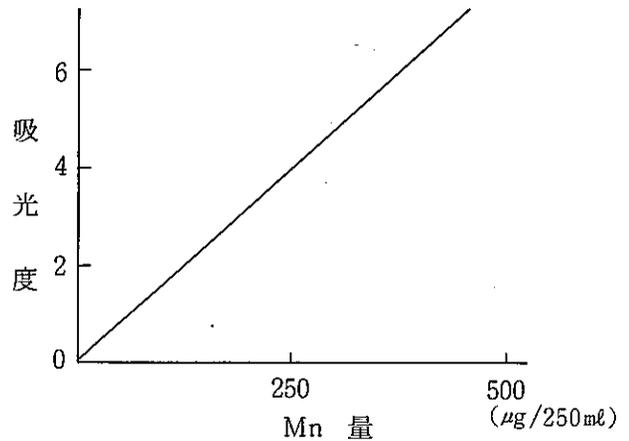


図2 検量線

9) 波長530nmにおける有色イオンの吸収を無視することができる場合の例を示すと、フィルターS53、直径40mmの試験管形吸収セル使用の場合、試料はかり取り量0.25gでは、それぞれクロム1%、コバルト4%、ニッケル16%までは影響が認められなかった。したがって炭素鋼及び銑鉄では呈色液の吸光度から直接マンガン量を求めてもよいが、光度計のろ光板または分光器の性能によって影響する共存元素の範囲が異なるため、一応これらの影響を除くために、有色イオンを補正することとした。

10) 亜硝酸ナトリウム添加による溶液の増量の影響については、直径40mmの試験管形または長さ30mmの角形吸収セルに必要な液量はそれぞれ40ml、30mlであり、これに亜硝酸ナトリウム溶液(10w/v%) 4滴(0.2ml)を加えたときに生じる液量の増加は0.7%以下であり、したがって吸光度の測定に与える誤差も0.7%以下である。一般に吸光度では正確度1%以上の測定は困難であるため、この液量の増加は無視できる。しかし、10mm角セルのように少容量の吸収セルを用いて高精度の測定を行う場合には、この溶液の増加は無視できなくなるため本文のような操作とした。

なお、マンガン含有率1%の試料0.25g中のマンガン全量を過マンガン酸とし、これを還元するのに要する亜硝酸ナトリウム溶液(10w/v%)の量は0.1mgであるため、1~4滴で0.05~0.2mlあり十分で、それ以上加える必要はない。

3-2 原子吸光光度法

1. 要 旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し、過塩素酸を加え、加熱して過塩素酸の白煙を発生させる。塩酸で塩類を溶解し、溶液をろ過してけい素を除去する。このろ液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、その吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は、鋼中のマンガン含有率0.001wt%以上2.0wt%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩 酸

2) 塩酸 (1 + 1、2 + 100)

3) 硝 酸

4) 過塩素酸

5) 鉄 できるだけ純度の高い鉄で、マンガンを含有しないもの又はマンガン含有率が既知で、できるだけ低いもの。

6) 標準マンガン溶液 (200 μ gMn/ml) マンガン (99.9wt%以上) 1.000gをビーカー (200ml) にはかり取り、塩酸30mlで加熱分解する。放冷後、全量フラスコ (1000ml) に移し入れ水で標線まで薄めて標準マンガン原液 (1.00mgMn/ml) とする。この溶液の一定量を使用の都度正確に5倍に薄め、標準マンガン溶液とする。

7) 原子吸光光度計

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考								
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をビーカー (200ml) にはかり取る。</p> <p>2. 分 解 2) 塩酸20ml、硝酸10mlを加え、加熱分解する。 3) 過塩素酸15mlを加え、引続き加熱して過塩素酸の白煙を5～6分間発生させる。 4) 放冷後、塩酸(1+1) 10mlを加えて塩類を溶解する。</p> <p>3. ろ 過 5) ろ紙(5種A) を用いて全量フラスコ(100ml) に移し入れる。 6) 温塩酸(2+100) 及び温水で交互に洗浄する。</p> <p>4. 希 釈 7) 室温まで放冷した後、水で標線まで薄める。</p> <p>5. 測 定 8) 水を用いて零点を調整した原子吸光光度計の空気・アセチレンフレーム中に噴霧し波長279.5nmにおける吸光度を測定する。</p> <p>6. 計 算 9) 同時に作成した検量線を用いてマンガン量を求め、試料中のマンガン含有量を、次式により算出する。</p> $\text{マンガン wt\%} = \frac{A_1 - A_2}{m} \times 100$ <p>ここに、A_1 : 試料溶液中のマンガン検出量(g) A_2 : 空試験液中のマンガン検出量(g) m : 試料はかり取り量(g)</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="921 477 1321 707"> <thead> <tr> <th>Mn含有率 (%)</th> <th>試料量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.001～0.10</td> <td>1.000</td> </tr> <tr> <td>0.10～1.0</td> <td>0.500</td> </tr> <tr> <td>1.0～2.0</td> <td>0.200</td> </tr> </tbody> </table> <p>空試験及び標準試料を同時に分析し、結果を補正、チェックする。</p> <p>5) 試料溶液中に二酸化けい素などの不溶解残渣がない場合、ろ過操作を省略してもよい。 6) 塩化鉄(Ⅲ)の黄色が認められなくなるまで洗浄する。</p> <p>8) 検量線作成用の溶液についても同時に測定する。また、測定する溶液の数が多い場合は、適当な間隔で特定の溶液をはさんで測定し、測定条件の変動をチェックする。</p> <p>9) 空試験に使用した鉄中にマンガンが含まれる場合は、はかり取った鉄中のマンガン量を差し引いて補正する。</p>	Mn含有率 (%)	試料量 (g)	0.001～0.10	1.000	0.10～1.0	0.500	1.0～2.0	0.200
Mn含有率 (%)	試料量 (g)								
0.001～0.10	1.000								
0.10～1.0	0.500								
1.0～2.0	0.200								

5. 検量線の作成

純鉄を試料はかり取り量に応じてはかり取り、標準マンガン溶液(200 μ gMn/ml) 0～25mlを正確に段階的に加え、操作及び手順の2.分解、以降に従って試料と並行して操作し、測定した吸光度とマンガン量との関係線を作成し、その関係線を原点を通るように平行移動して検量線とする。

6. 解 説

- 1) 本法は、J I S G 1257-1988 鉄及び鋼の原子吸光分析方法 マンガン定量方法に準じて見直しを行い作成した。
- 2) 試料はかり取り量と含有率の関係及び測定波長は、従来そのままとした。
- 3) 試料分解方法については、吸光度測定時にけい素の影響から、過塩素酸白煙処理により、けい素を除去する方法を本文法とした。
- 4) 過塩素酸の残存は20ml/100mlまで吸光度にほとんど影響を与えない。
- 5) 本法は鋼中の銅、コバルトの連けい定量に使用できる。その場合、含有率により試料はかり取り量が異なることがあるので注意する。
- 6) マンガンに対して、塩酸、硝酸、過塩素酸の干渉は少なく、硫酸、りん酸の干渉は大きい。
- 7) 共存元素の干渉
 1. 鉄：鉄量の増加にともないマンガンの吸光が減少する。(試料中に含まれる鉄量と、検量線作成溶液中の鉄量をほぼ一致させる必要がある。また鉄のバックグラウンド吸光があるので、微量のMn (<0.01%) を定量する場合は補正する必要がある)
 2. 試料溶液中に銅50mg、ニッケル100mg、クロム200mg、モリブデン30mg、アルミニウム10mg、コバルト50mg、すず5mg、チタン5mg、けい素25mgまでは干渉を与えない。
- 8) マンガン測定のための代表的なスペクトル線には279.5、279.8、280.1及び403.1nmの4本があるが、279.5nmが最も感度が高く、403.1nmが最も低い。

9) 測定条件の1例を示す。

装置 : ジャーレルアッシュAA-1型

波長 : 279.5nm

ランプ電流 : 15mA

スリット幅 : 0.1mm

アセチレン : 1.2ℓ/min

空気 : 5.8ℓ/min

10) 検量線の一例を示す。

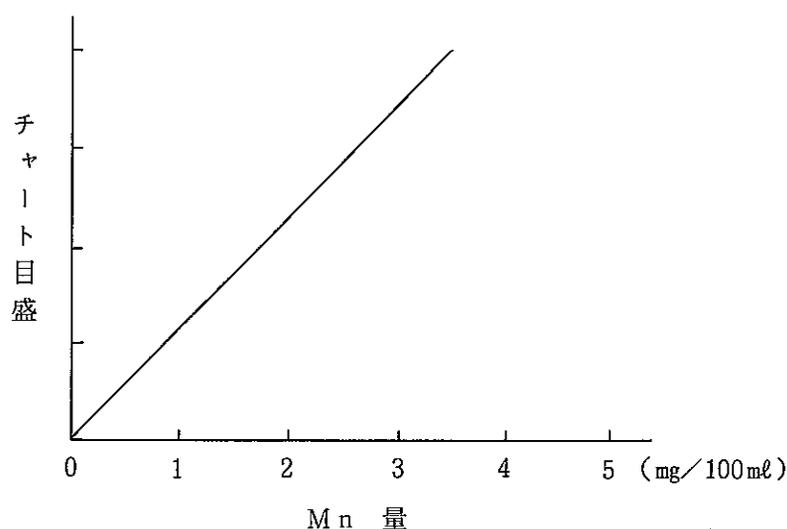


図1 検量線

11) 純鉄の純度が良いものが得られない場合は次の様にして調製した塩化第二鉄溶液 (約20mgFe/ml) を用いて検量線を作成する。

純鉄1.000gずつを5個はかり取り、それぞれビーカー(300ml)に移し入れる。塩酸10mlを加え、時計ざらで覆い、静かに加熱分解する。過酸化水素水5mlを加え鉄を酸化した後、加熱を続けて蒸発し、焼き付かないように注意して乾固する。冷却後塩酸(10+6)10mlを加えて塩類を加温溶解し、常温まで冷却する。塩酸(10+6)約20mlを用いて分液漏斗(200ml)に洗い移す。メチルイソブチルケトン(以下MIBKと略す)30ml加え、1分間激しく振り混ぜる。静置して二相に分離後、水相を捨てる。有機相に塩酸(10+6)20mlを加え1分間激しく振り混ぜ、有機相を洗浄する。静置して二相に分離後、水相を捨てる。有機相に水20mlを加え1分間激しく振り混ぜ、鉄を逆抽出する。二相に分離後水相をビーカー(300ml)に移し入れる。更に10mlを分液

漏斗に加えて1分間激しく振り混ぜ、二相に分離後水相を先のビーカーに集める（有機相は不要）。この水溶液を加熱して大部分のMIBKを蒸発揮散させた後、硝酸5mlを加えて加熱を続け乾固する。冷却後、塩酸（1+1）20mlを加え、静かに加熱して塩を溶解し、冷却する。このようにして調製した5つの溶液を合わせ250mlメスフラスコに水で移し入れ、水で標線までうすめる。

なお参考までにMIBKによる各元素の抽出率を次の表に示す。

表1 MIBK-7M・HClによる抽出率

元 素	抽出率 (%)	元 素	抽出率 (%)	元 素	抽出率 (%)
Al ³⁺	0	Fe ³⁺	99.996	Sb ⁵⁺	99
Bi ³⁺	0.5	Mn ²⁺	0.7	Sn ⁴⁺	~ 93
Co ²⁺	2 ~ 3	Mo ⁶⁺	~ 96	Ti ⁴⁺	0
Cr ³⁺	0	Ni ²⁺	~ 1	V ⁵⁺	~ 81
Cr ⁶⁺	~ 98	Pb ²⁺	0	Zn ²⁺	5 ~ 6
Cu ²⁺	4	Sb ³⁺	69.2		

4 り ん (P)

4-1 モリブデン青吸光光度法

1. 要 旨

試料を硝酸と塩酸の混酸で分解し、過塩素酸を加えて白煙処理を行い、クロムを塩化クロミルとして揮散除去する。塩類を水で溶解し一定量を分取する。亜硫酸水素ナトリウムを加えて鉄を還元した後、モリブデン酸アンモニウムと硫酸ヒドラジンを含む呈色試薬を加えて加熱し、りんモリブデン酸の還元によって生じたモリブデン酸の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のりん含有率0.5%以下の試料に適用する。

3. 試 薬

1) 塩 酸

2) 混 酸 (硝酸 1, 塩酸 1, 水 1)

3) 過塩素酸 (60%)

4) 硫 酸 ・ 硫酸ヒドラジン溶液 : 硫酸 (1 + 1) 600ml に水 400ml を加える。この溶液 25ml、及び硫酸ヒドラジン溶液 (0.15w/v%) 10ml 及び水 65ml の割合で混合する。

5) 亜硫酸水素ナトリウム溶液 (10w/v%)

6) 混合試薬溶液

A液 : 結晶モリブデン酸アンモニウム [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] 20g を温水約100mlに溶解し、これに硫酸 (1 + 1) 600mlを加えて冷却し、水で1000mlにうすめる。

B液 : 硫酸ヒドラジン(H₂NNH₂ · H₂SO₄) 1.5g を水で溶解し、水で1000mlにうすめる。

上記の溶液をA液25ml、B液10ml、水65mlの割合で混合する。この混合試薬は変色

するので使用のつどこれを調製する。

7) 標準りん溶液 ($10 \mu\text{g P/ml}$) : りん酸-ナトリウム ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を 110°C で恒量とした後、デシケーター内で冷却したもの $0.387/\text{g}$ をはかり取り、水で溶解し、水で 1000ml にうすめる。この原液を水で正しく10倍にうすめる。この標準溶液の標定は次のように操作する。

三角フラスコ (300ml) 2個を用意し、第1のフラスコには炭素鋼 2g 及び標準りん原液 10.0ml (りん 1mg 相当) をとり、第2フラスコには炭素鋼 2g をはかり取り、第1のフラスコには硝酸 20ml 及び水 20ml を加え、酸化窒素などを除去した後、過マンガン酸カリウム溶液 ($2\text{w/v}\%$) を少量ずつ数回にわけて加え、これを煮沸して、わずかに二酸化マンガンの沈殿を生ずるようにする。硫酸第一鉄アンモニウムの小結晶を少量ずつ加えてふりませ二酸化マンガンの沈殿を還元分解した後、煮沸して過剰の第一鉄を酸化する。水を加えて約 60ml にうすめ、アンモニア水を加えて溶液が褐色になるまで中和する。硝酸 5ml を加え水でうすめて液量を約 100ml とする。これにモリブデン酸アンモニウム溶液 (モリブデン酸アンモニウム 40g を水 300ml 及びアンモニア水 80ml に加熱溶解し、冷却後その少量ずつを硝酸 (1+1) 600ml 中に加える。この際硝酸は流水中で冷却しながらたえずふりませる。この溶液は使用のつど沈殿物をこしわけて、ろ液を使用) 100ml を加え、 50°C の水溶中で溶液が約 50°C になるまで加熱した後、フラスコにゴムせんをした3分間激しくふりませる。これを 50°C の水溶中で30~60分間静置し、沈殿を生成させる。沈殿ろ紙 (6種9cm) でこしわけ、フラスコ及び沈殿を硝酸 (2+100) で洗液の鉄イオンのなくなるまで洗浄する。つぎに硝酸 (2+10000) でフラスコを3回、沈殿を5回、さらに硝酸カリウム溶液でフラスコを2回、沈殿を1回洗浄する。沈殿はろ紙とともにもとのフラスコに移し、水約 50ml を加えてふりませ、ろ紙を十分に破壊した後、N/10水酸化ナトリウム標準溶液の過剰を加えて沈殿を溶解しフェノールフタレイン溶液 (フェノールフタレイン 0.10g をエチルアルコール 90ml に溶解し水で 100ml にうすめる) 5~6滴を滴下し、N/10硝酸標準溶液で滴定し、最後の1滴で赤色が消失する点を終点とする。つぎの式によって標準りん溶液 1ml あたりのりん相当量を求める。

$$f = 0.01 \times 0.135 \times (V_1 - V_2)$$

ここに f : 標準りん溶液 1ml のりん相当量 (g)

V_1 : 第1のフラスコ中のりん定量に要したN/10水酸化ナトリウム標準溶液の使用量 (ml)

V_2 : 第2のフラスコ中のりん定量に要したN/10水酸化ナトリウム標準溶液の使用量 (ml)

N/10水酸化ナトリウム標準溶液及びN/10硝酸標準溶液の調製及び標定は次のように行う。

N/10水酸化ナトリウム標準溶液：水酸化ナトリウム約47gを水約1ℓに溶解し新たに作った飽和水酸化バリウム溶液を沈殿が生じなくなるまで加え、強く振りまぜる。炭酸ガスをさえぎり2～3日間放置し、上澄み液約100mlを炭酸ガスを含まない水で1ℓにうすめる。この溶液はポリエチレンびんにソーダ石灰管を付けてたくわえる。

真空硫酸デシケーター中で乾燥したスルファミン酸（標準試薬）2～2.5gを正しくはかり取り、水で溶解した後250mlメスフラスコに移し入れ標線までうすめる。これから正しく25.0mlを分取し200mlの三角フラスコに移し入れ、ブロムチモールブルー溶液（ブロムチモールブルー0.10gをエチルアルコール20mlに溶解し水で100mlにうすめる）を指示薬として、N/10水酸化ナトリウム溶液で滴定し次式によってN/10水酸化ナトリウム標準溶液の力価を求める。

$$f_1 = \frac{W \times 0.1}{0.00971 \times V}$$

f_1 : N/10水酸化ナトリウム標準溶液の力価

W : スルファミン酸はかり取り量 (g)

V : N/10水酸化ナトリウム標準溶液滴定量 (ml)

N/10硝酸標準溶液：硝酸7.5mlを1000mlのメスフラスコにとり、水で標線までうすめる。この溶液の標定はN/10水酸化ナトリウム標準溶液25.0mlを正しく200mlの三角フラスコにとり、フェノールフタレイン溶液を指示薬としN/10硝酸標準溶液で滴定し、この力価を次式によって求める。

$$f_2 = \frac{25 \times f_1}{V_2}$$

f_2 = N/10硝酸標準溶液の力価

f_1 = N/10水酸化ナトリウム標準溶液の力価

V_2 = N/10硝酸標準溶液の使用量 (ml)

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考										
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をはかり取り、三角フラスコ（容量200ml）に移し入れる。</p> <p>2. 分 解 2) 混酸30mlを加え徐々に加熱して分解する。</p> <p>3) 過塩素酸15mlを加えて加熱を続け、フラスコ内が透明となり過塩素酸の蒸気がフラスコ内壁を伝って逆流する程度に保持し、液が赤色を呈するまで十分酸化する。</p> <p>3. クロムの揮散 4) 塩酸を滴下し大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させる。</p> <p>5) 引き続き加熱し、過塩素酸の蒸気がフラスコの内壁を逆流する程度に5～6分間保持し、熱板よりおろし、放冷する。</p> <p>4. 希釈・分取 6) 水約40mlを加え、振り混ぜて塩類を溶解し、ろ紙（5種A）を用いて100mlメスフラスコへろ過し、温水で洗浄する。流水を用いて室温まで冷却し、水で標線までうすめる。</p> <p>7) 2個のメスフラスコ(100ml)へ10.0mlずつを分取する。</p> <p>5. 鉄還元 8) 亜硫酸水素ナトリウム溶液（10w/v %）10mlを加え、沸とう水溶中で溶液の赤かっ色が消失し、溶液の色が変化しなくなるまで加熱する。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="932 470 1356 784"> <thead> <tr> <th>りん含有率 (%)</th> <th>はかり取り量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.01未満</td> <td>1.0</td> </tr> <tr> <td>0.01以上0.15未満</td> <td>0.50</td> </tr> <tr> <td>0.15以上0.30未満</td> <td>0.25</td> </tr> <tr> <td>0.30以上</td> <td>0.10</td> </tr> </tbody> </table> <p>全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。同時に標準試料を分析しチェックする。</p> <p>2) 試料が分解しない場合は混酸を追加する。</p> <p>4) 加熱しながら塩酸を滴下したとき、クロムは還元されるので、数滴滴下したならば再び酸化を行う操作をくり返し、クロム(VI)による赤色が認められなくなるまで行う。</p> <p>5) 呈色時の過塩素酸濃度が0.9Nをこえるとりんの呈色が妨害されるので白煙処理は十分に行う。</p> <p>6) 新しいメスフラスコを使用する時は水を標線まで加え、沸とう水溶中で約10分間加熱し、流水で冷却し、この操作を繰り返す、容積変化がわずかになってから使用する。</p> <p>8) 呈色前に鉄を還元しておく必要がある。</p>	りん含有率 (%)	はかり取り量 (g)	0.01未満	1.0	0.01以上0.15未満	0.50	0.15以上0.30未満	0.25	0.30以上	0.10
りん含有率 (%)	はかり取り量 (g)										
0.01未満	1.0										
0.01以上0.15未満	0.50										
0.15以上0.30未満	0.25										
0.30以上	0.10										

手 順 及 び 操 作	備 考
<p>6. 呈 色</p> <p>9) 第1のメスフラスコには混合試薬25ml、第2のメスフラスコには硫酸・硫酸ヒドラジン溶液25mlを加えて振り混ぜ沸とう水溶中で加熱する。</p> <p>10) 流水中で室温まで冷却した後、水で標線までうすめる。</p> <p>7. 測 定</p> <p>11) 溶液の一部を光度計の吸収セルにとり第2の溶液を対照液として波長825nm 付近の吸光度を測定する。</p> <p>8. 計 算</p> <p>12) 検量線よりりん量を求めりん含有率を次式によって算出する。</p> $\text{りん}(\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>A : りん検出量 (g) B : 分取比 W : 試料はかり取り量 (g)</p>	

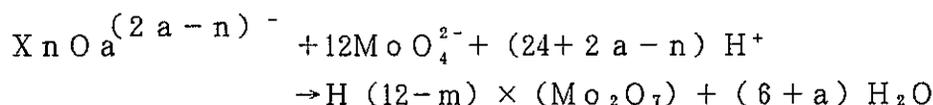
5. 検量線の作成

標準りん溶液(10 μ gP/ml) 0~10.0mlを段階的に100mlのメスフラスコにとり、過塩素酸1ml及び水を加えて液量を約10mlとし、亜硫酸水素ナトリウム溶液(10w/v%) 10mlを加え、沸とう水溶中で溶液の赤かっ色が消失するまで(溶液の色が変化しなくなるまで)加熱する。以下操作5.9)以降の第1のメスフラスコと同じ操作を行って吸光度との関係線を求め検量線とする。

6. 解 説

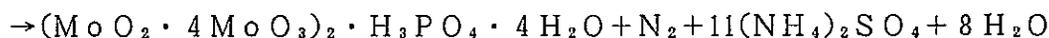
- 1) 本法はJ I S G 1214-1985、J I S G 1281-1985、J I S K 8006-1985に基づいて作成した。
- 2) りん含有率既知の標準試料を用いて検量線を作成してもよい。
- 3) Ni、Cr、Mo、Ti、V、Coなどは亜硫酸水素ナトリウムで還元され青色を呈し、その量が多くなると正誤差を与えるが、同じ試料溶液を対照液として用いれば影響を示さない。本法ではクロムを塩化クロミルとして除去している。

- 4) 還元に必要な亜硫酸水素ナトリウム溶液(10%)は鉄量100mgまでは10mlでよい。
- 5) モリブデン青の呈色条件については、硫酸濃度0.9~1.2N、モリブデン酸アンモニウム量は100~130mg/100ml、硫酸ヒドラジン量は2~5mg/100mlが適当である。
- 6) 呈色のための加熱時間は試料量によって異なる。鉄量50mgまでは10分間、100mgまでは20分間の加熱時間が必要である。
- 7) ひ素の影響は通常のスチンレス鋼に含まれる程度の量であれば妨害しない。
- 8) ヘテロポリ酸の生成は次のように考えられている。



XはP⁵⁺、As⁵⁺、Si⁴⁺、Ge⁴⁺

モリブデン青の組成は明らかではない(生成条件により異なる)が次のようなものと考えられる。



還元されて生成したモリブデン青はコロイド溶液である。また還元生成物は還元時における酸濃度で吸収スペクトルが異なり、硫酸或いは過塩素酸が約1Nのときは800~830nmにおいて最大吸収を示す(ヘテロポリブルー)、それより低濃度では650~700nmに最大吸収を示す(モリブデンブルー)

- 9) 吸収曲線の1例及び検量線の1例を示す。

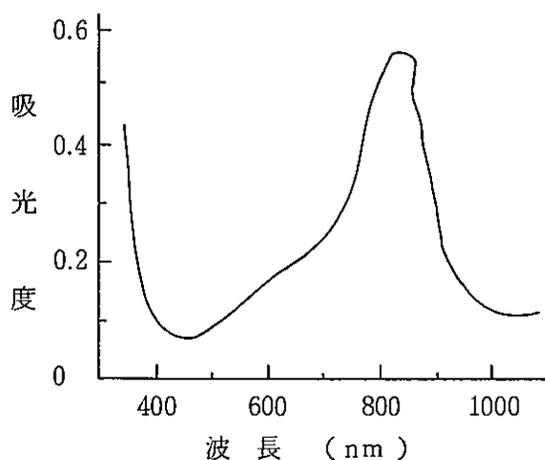


図1 吸収曲線

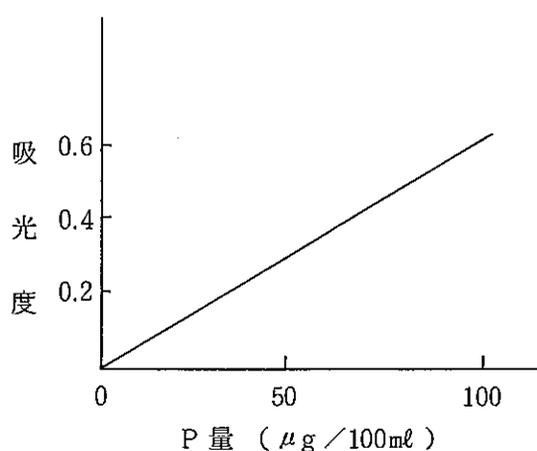


図2 検量線

5 硫 黄 (S)

5-1 還元蒸留メチレンブルー吸光光度法

1. 要 旨

試料を塩酸と硝酸の混酸で分解し、硫黄を硫酸塩に酸化する。過塩素酸白煙処理をして硝酸を除去した後、塩酸溶液とする。よう化水素酸一次亜りん酸の還元混液で鉄を還元し、更に不活性ガス気流中で加熱して硫酸塩を還元して硫化水素を発生させる。これを酢酸亜鉛の吸収液に吸収させた後、N, Nジメチル-P-フェニレンジアミンと第二鉄を生成させて、メチレンブルーを生成させ、吸光度を測定する。

2. 適用範囲

この方法は、硫黄含有率0.0003%以上0.01%未満のステンレス鋼試料に適用する。

3. 試薬、器具及び装置

- 1) 塩 酸
- 2) フッ化水素酸
- 3) 過塩素酸
- 4) 塩酸 (1 + 15)
- 5) 臭化水素酸
- 6) 混酸 (塩酸 1、硝酸 1) : 使用の都度調製する。
- 7) 還元混液 : よう化水素酸 (57%) 4 容と次亜りん酸 (50%) 1 容を混合し、窒素ガスを流しながら約115°Cで軽く沸騰する程度に約150分間加熱後冷却し、褐色瓶に入れ保存する。
- 8) 吸収液 : 水400mlに酢酸亜鉛二水和物 5 gを溶解する。水酸化ナトリウム(30 g / l) 200mlと塩化アンモニウム70 gを添加し水で、1000mlに希釈する。
- 9) 鉄溶液 (10 g / l) : 高純度鉄1.00 g (0.01 gまで正確にはかる)をはかり取って

ビーカー (300ml) に移し入れ、時計皿で覆い、塩酸(1 + 1) 20mlを加え加熱し分解した後、更に約10分間ゆっくり煮沸する。硝酸 2 mlを少量ずつ加えて鉄を酸化し、室温まで冷却後水で100mlに希釈する。

10) 塩化鉄(Ⅲ)溶液：塩化鉄(Ⅲ)・6水和物 1 gを水40mlに溶解し塩酸10mlを加え、水で100mlに希釈する。

11) 窒素ガス

12) N, N-ジメチル-P-フェニレンジアミン塩酸溶液：N, N-ジメチル-P-フェニレンジアミン塩酸塩 ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$) を水100mlに溶解する。塩酸230mlを加え、水で500mlに希釈する。

13) 標準硫黄溶液(1 g S/l)：あらかじめ2時間110℃で乾燥しデシケーターで室温まで放冷した硫酸カリウム5.4352 gをはかり取る。水に溶解し、1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄め原液とする。

14) 標準硫黄溶液(1 mg S/l)：標準硫黄溶液(1 g S/l) 1.0 mlを1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄める。使用の都度用意する。

15) 標準硫黄溶液(10mg S/l)：標準硫黄溶液(1 g S/l) 10.0mlを1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄める。

16) 蒸留装置：次のものを図1のように連結して用いる。

ふっ化水素酸を使うので、石英製を用いることが望ましい。

i) 蒸留フラスコ(a)：容量約300ml

ii) 還流冷却管(b)：長さ約150mm

iii) ガス洗浄瓶(c)：容量約150ml

iv) 吸収容器 (d)：20mlまたは100mlのメスフラスコ

蒸留装置は、新しく使用するとき又は長時間使用しなかった後に使用するとき、空試験操作を繰り返し行って空試験値が安定してから本試験を行う。

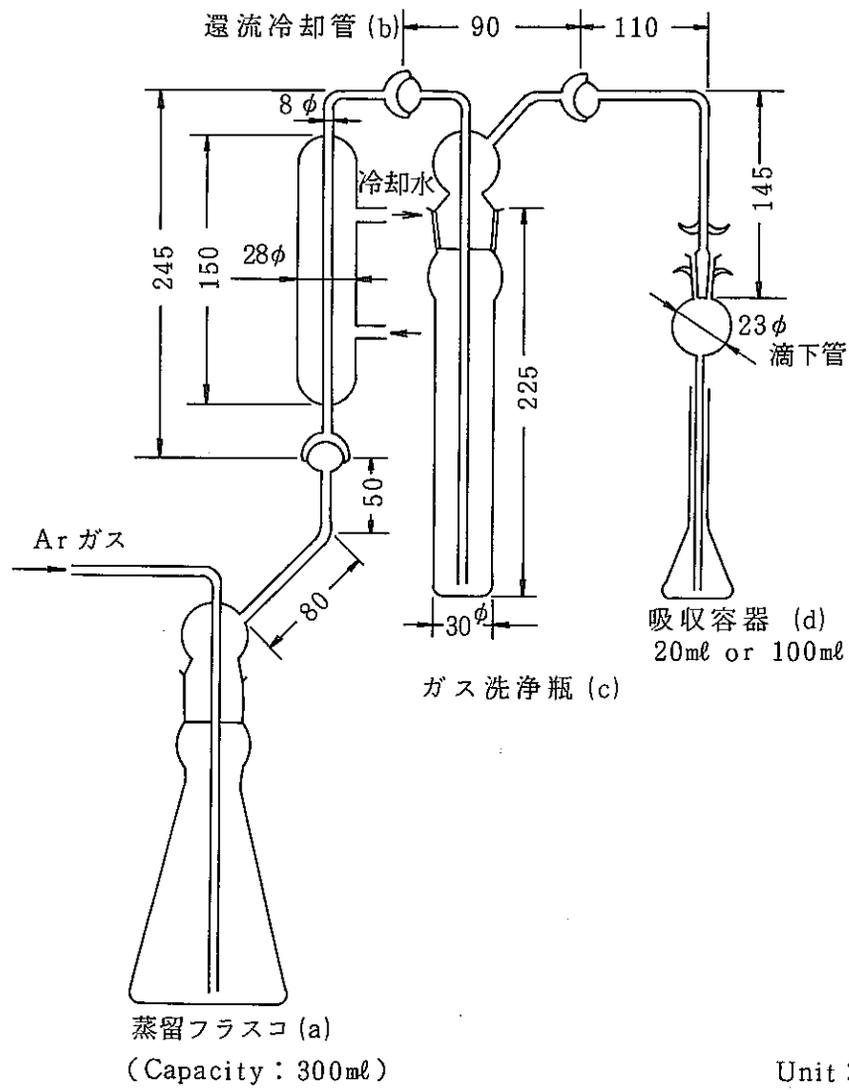


図1 還元蒸留装置連結図

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考															
<p>1. 試料はかり取り</p> <p>1) 試料をSの予想含有率に応じて、1 mgの桁まで試料量表に従いはかり取り、蒸留フラスコに移し入れる。</p> <p>2. 分 解</p> <p>2) 塩酸と硝酸の混酸15mlを加える。室温で30分間放置し大部分の試料を分解した後、加熱し試料を完全に分解する。</p> <p>3) 過塩素酸5.0mlと鉄溶液1.0mlを正しく加え、加熱し白煙を発生させる。</p> <p>4) 放冷後、塩酸 5 mlを加え約 300℃のホットプレート上で再び加熱し、白煙を発生させる。</p> <p>5) 加熱して白煙が発生しなくなる程度に蒸発乾固させる。</p> <p>6) 放冷後、塩酸10mlを加え加熱し塩類を溶解し、室温まで冷却する。</p> <p>3. 還元蒸留</p> <p>7) 還元混液20mlをフラスコに入れ、10分間放置する。</p> <p>8) ガス洗淨瓶に水30ml、吸収容器に吸収液を加え、還流冷却器に冷却水を流し、蒸留フラスコを図1のように連結する。</p>	<p>1) 全操作にわたって空試験を行い結果を補正する。空試験値はSとして1 mgを越えないようにする。</p> <p><試料量表></p> <table border="1" data-bbox="926 568 1353 741"> <thead> <tr> <th>S含有率</th> <th>試料量</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0003~0.0010%</td> <td>1.00g</td> </tr> <tr> <td>0.0010~0.010%</td> <td>0.50g</td> </tr> </tbody> </table> <p>2) 加熱には専用ヒーター、定温乾燥器などを使用する。</p> <p>3) 鉄溶液を加えるのは、空試験溶液に含まれる硫黄を硫酸鉄(Ⅲ)として固定するためである。</p> <p>4) Seを含む試料の場合放冷後、塩酸 5 mlと臭化水素酸 5 mlを加え、約 300℃のホットプレート上で再び加熱し、白煙を発生させる。</p> <p>6) 試料中にTiあるいはNbを含む場合、塩酸10ml添加後、ふっ化水素酸 1 mlを加える。 Ti10mg、Nb10mg、Ta 3 mg以上を含む場合、放冷後、塩酸10ml、臭化水素酸0.5mlを加え約150℃ホットプレート上で20分加熱し、塩類を溶解し室温まで冷却する。</p> <p>7) 還元混液を加えてから放置するのは、鉄(Ⅲ)などの還元によって生成したよう素を混液中の次亜りん酸と反応させ完全に還元するためである。</p> <p>8) 吸収容器容量と吸収液量</p> <table border="1" data-bbox="926 1771 1353 2007"> <thead> <tr> <th>S含有率</th> <th>吸収容器容量 (ml)</th> <th>吸収液量 (ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0010% 以下</td> <td>20</td> <td>10.0</td> </tr> <tr> <td>0.0010 ~0.010%</td> <td>100</td> <td>50.0</td> </tr> </tbody> </table>	S含有率	試料量	0.0003~0.0010%	1.00g	0.0010~0.010%	0.50g	S含有率	吸収容器容量 (ml)	吸収液量 (ml)	0.0010% 以下	20	10.0	0.0010 ~0.010%	100	50.0
S含有率	試料量															
0.0003~0.0010%	1.00g															
0.0010~0.010%	0.50g															
S含有率	吸収容器容量 (ml)	吸収液量 (ml)														
0.0010% 以下	20	10.0														
0.0010 ~0.010%	100	50.0														

手 順 及 び 操 作	備 考																					
<p>9) 窒素ガスを毎分 100mlで送入し、フラスコをあらかじめ 250℃に加熱してあるホットプレートを使用して、試料溶液を114℃~118℃の温度で30分間加熱する。 窒素ガスを搬送ガスとして、蒸留されたガスをガス洗浄瓶の水を通過させたのち吸収液に吸収させる。</p> <p>4. 発 色</p> <p>10) 吸収容器と滴下管を装置からはずす。滴下管の先端を吸収溶液中につけ、その内壁を洗浄するため、マイクロピペットを用い滴下管の上端から塩酸1.0mlを加えたのち水で洗浄する。</p> <p>11) 滴下管をはずし、吸収容器をゆっくり振り混ぜ25℃の恒温槽中に20分間放置する。</p> <p>12) N, N-ジメチル-P-フェニレンジアミン溶液を表のように吸収容器に加えて静かに振り混ぜ、ただちに塩化鉄(Ⅲ)溶液を表の通り加え約1分間激しく振り混ぜる。</p> <p>13) この溶液を標線までうすめる。</p> <p>5. 測 定</p> <p>14) 15分間放置後、この溶液の一部を表に示すセルに移し、波長665nmの吸光度を測定する。</p> <p>6. 計 算</p> <p>15) あらかじめ作成してある検量線から硫黄量を求め、硫黄含有率を次の式によって算出する。</p>	<p>9) 114~118℃の加熱は、あらかじめ空試験を行って、加熱した溶液中に温度計を浸し、ホットプレート温度と溶液温度の関係を確認してホットプレートを調整する。</p> <p>10) 洗浄水使用量</p> <table border="1" data-bbox="915 656 1345 835"> <thead> <tr> <th>S含有率</th> <th>洗浄水 (ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0010%以下</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>0.0010~0.010%</td> <td>1 ~ 2</td> </tr> </tbody> </table> <p>11) 発色時の液温は、20~25℃の範囲内に調節する。</p> <p>12) 試薬添加量</p> <table border="1" data-bbox="915 965 1345 1249"> <thead> <tr> <th>S含有率</th> <th>N, N-ジメチル-P-フェニレンジアミン溶液 (ml)</th> <th>塩化鉄(Ⅲ)溶液 (ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0010%以下</td> <td>2.0</td> <td>0.4</td> </tr> <tr> <td>0.0010~0.010%</td> <td>10.0</td> <td>2.0</td> </tr> </tbody> </table> <p>14) 水を対照に光度計を調整しておく。</p> <p>使用セル</p> <table border="1" data-bbox="915 1491 1345 1664"> <thead> <tr> <th>S含有率</th> <th>セル (mm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0010%以下</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>0.0010~0.010%</td> <td>20</td> </tr> </tbody> </table> <p>この溶液の吸光度は発色後少なくとも5時間は変化しない。</p>	S含有率	洗浄水 (ml)	0.0010%以下	1	0.0010~0.010%	1 ~ 2	S含有率	N, N-ジメチル-P-フェニレンジアミン溶液 (ml)	塩化鉄(Ⅲ)溶液 (ml)	0.0010%以下	2.0	0.4	0.0010~0.010%	10.0	2.0	S含有率	セル (mm)	0.0010%以下	10	0.0010~0.010%	20
S含有率	洗浄水 (ml)																					
0.0010%以下	1																					
0.0010~0.010%	1 ~ 2																					
S含有率	N, N-ジメチル-P-フェニレンジアミン溶液 (ml)	塩化鉄(Ⅲ)溶液 (ml)																				
0.0010%以下	2.0	0.4																				
0.0010~0.010%	10.0	2.0																				
S含有率	セル (mm)																					
0.0010%以下	10																					
0.0010~0.010%	20																					

手順及び操作	備考
$\text{硫黄含有率 (\%)} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液の硫黄検出量 (g) W : 試料はかり取り量 (g)</p>	

5. 検量線の作成

6個の蒸留フラスコに鉄溶液 1.0mlを加え、表1に示すように標準硫黄溶液を各々添加する。

混酸15mlを加えた後、過塩素酸5.0mlを加え、加熱し白煙を発生させる。

3.操作 2.4)以降の手順に従って操作し、硫黄量と吸光度の関係線を作成し検量線とする。

表1 検量線の作成条件

S含有率 (%)	標準硫黄溶液 (ml)	標準硫黄溶液 (ml)	硫黄量 (μg)
<0.0010	0	—	0
	1.0	—	1.0
	3.0	—	3.0
	5.0	—	5.0
	7.5	—	7.5
	10.0	—	10.0
0.001~0.010	—	0	0
	—	0.5	5
	—	1.0	10
	—	2.0	20
	—	3.0	30
	—	5.0	50

6. 解 説

- 1) この方法は、J I S G1215-1982 及び I S O規格案 (資料No17/1/WG 25N7) を参考に作成した。
- 2) 試料分解は通常フラスコ中で行うことができるが、チタン、ジルコニウムを含む特殊な試料では、硫黄化合物の分解・酸化が完全ではないので、その対策として高压分解のつぼの使用を規定していた (3社成果集特殊鋼の分析法 (I))。本法ではふっ化水素酸を使用することにより、通常のフラスコ分解でも硫黄を回収できるようになった。
- 3) 硫黄を硫化水素に還元する反応は、114~118℃が最適でこの温度が低いと還元作用が不完全となり、また 120℃以上ではホスフィンの発生が認められるので、反応条件をコントロールすることが重要である。
- 4) 検量線の一例を示す。

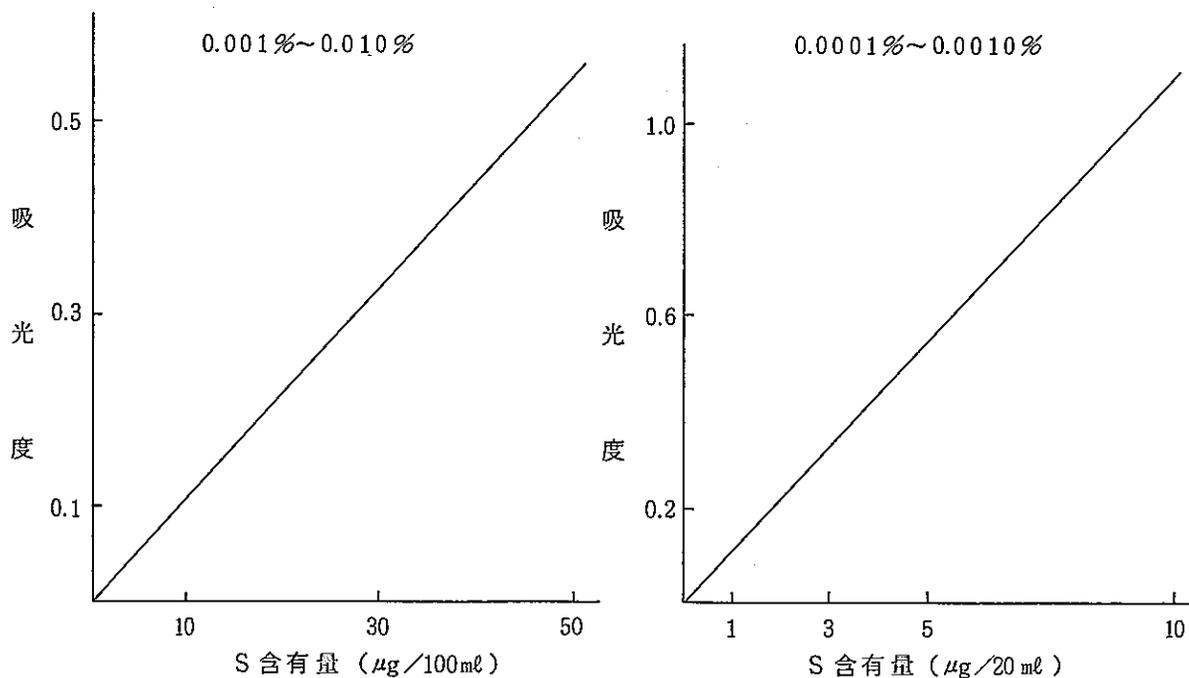


図 2 検 量 線

6 ニッケル (Ni)

6-1 ジメチルグリオキシム分離定量法

1. 要 旨

試料を塩酸および硝酸で分解し、残渣はろ過し、ろ液にくえん酸を加え、つぎにアンモニア水を加えて弱アルカリ性とし、ジメチルグリオキシム溶液を加えてニッケル・ジメチルグリオキシムを沈殿させたのち沈殿をろ過し、硝酸を加えて溶解したのち酢酸アンモニウムでpHを調節し、Cu-PANを指示薬としてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム標準溶液で滴定し、ニッケルを定量する。

2. 適用範囲

本法は鉄および鋼中のニッケル含有率0.1%以上の試料に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 塩 酸
- 2) 塩酸 (1 + 1、2 + 100)
- 3) 硝 酸
- 4) 硝酸 (1 + 2)
- 5) アンモニア水
- 6) くえん酸溶液 (50w/v%)
- 7) 酢酸アンモニウム溶液 (50w/v%)
- 8) ジメチルグリオキシム溶液：ジメチルグリオキシム 1 g をエチルアルコール (95w/v%) 100ml に溶解する。
- 9) M/50エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム標準溶液 (7.444g $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O / l$)：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (以下 EDTA と略称) 7.5 g をはかりとり、水約 100ml に溶解し、水で 1000ml にうすめる。この溶液の力価は、つぎのようにして決める。

標準ニッケル溶液10mlをビーカー(300ml)にとり、4-2)の分液操作以下の手順に準じて操作し、この滴定量からM/50に対する力価をつぎの式によって決める。

$$F = \frac{f \times 10}{V \times 1.174}$$

ここに、F : M/50 EDTA標準溶液のM/50に対する力価

V : 使用したM/50 EDTA標準溶液量 (ml)

f : 標準ニッケル溶液 1 ml中のニッケル含有量 (mg)

10) 標準ニッケル溶液 (1 mg Ni / ml) : ニッケル (純度99.5%以上) 1.00 gをビーカー(500ml)にはかりとり、硝酸(1+1)約20mlに溶解し、硝酸(1+1) 20mlを加えて加熱蒸発して白煙を発生させ、冷却後水を加えて塩類を溶解したのち、1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で正しく標線までうすめ、1 mlに1 mgのニッケルを含む標線溶液を調製する。

11) Cu-PAN溶液 : 1-ピリジルアゾ-2-ナフトール(PAN) 0.1 gと、Cu-EDTA 1.3 gをイソプロピルアルコール(50v/v%)、またはジオキサン(50v/v%) 100mlに溶解する。あるいは、市販の混合製剤 1 gをイソプロピルアルコール(50v/v%) またはジオキサン(50v/v%) 100mlに溶解する。

12) ホットプレート付きステアラー

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考				
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をビーカー(300ml)にはかりとる。</p> <p>2. 分 解 2) 塩酸20mlを加えて加熱分解し、硝酸 2 mlを徐々に加えて鉄を酸化し、引き続き加熱して蒸発乾固する。</p> <p>3. 希釈・分散 3) これに塩酸(1+1) 20mlを加えて加熱溶解し、温水約50mlでうすめたのち、ろ紙(5種B)を用いてろ過し、温塩酸(2+100)で十分に洗浄する。ろ液および洗液はメスフラスコ(100ml)に</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="911 1563 1339 1688"> <tr> <td>ニッケル含有率(%)</td> <td>はかり取り量(g)</td> </tr> <tr> <td>1 以上</td> <td>0.500</td> </tr> </table> <p>2) 酸処理後、溶液中に二酸化けい素、その他の残渣を認めないときは、蒸発乾固を省略してもよい。</p> <p>3) 10%以上のニッケルを含む試料にあっては、ろ液および洗液を100 mlのメスフラスコに移し適宜に分取して操作する。</p>	ニッケル含有率(%)	はかり取り量(g)	1 以上	0.500
ニッケル含有率(%)	はかり取り量(g)				
1 以上	0.500				

手順及び操作	備考
<p>とり、水で正しく標線までうすめ、分取してビーカー（300ml）に移し入れる。</p> <p>4. 沈殿</p> <p>4) これにくえん酸溶液（50%）10mlを加え水で300 mlにうすめ煮沸近くまで加熱し、あらかじめ加熱したホットプレート付きステアラーで攪拌させながらアンモニア水を加えて弱アルカリ性とし、ここれに試料中のニッケル予想含有量0.01gにつきジメチルグリオキシム溶液10mlの割合で徐々に加え、ニッケルジメチルグリオキシムを沈殿させ、約1分間攪拌する。</p> <p>5. ろ過</p> <p>5) 沈殿をろ紙（5種A）でこしわけ、温水で約5回洗浄する。ろ紙上の沈殿は射水してもとのビーカーに洗い落とし、硝酸（1+2）30mlを加えて加熱溶解し、これをもとのろ紙に注いで残りの沈殿を溶解し、ビーカー（300ml）にろ過する。さらに少量の硝酸を加えた温水でろ過する。さらに少量の硝酸を加えた温水でろ紙を十分洗浄後、ろ液と洗液を数分間煮沸して、ニッケルジメチルグリオキシムを分解する。</p> <p>6. 呈色</p> <p>6) 水を加えて液量を150mlとし、Cu-PAN溶液約5滴を加えて振り混ぜたのち、よくかきまぜながら酢酸アンモニウム溶液を徐々に加え、黄色から赤紫色に変色してから、さらに10ml加える。</p> <p>7. 滴定</p> <p>7) 溶液を煮沸直前まで加熱し、ただちにM/50 EDTA標準溶液で滴定し、最後の1滴で黄色を呈する点を終点とする。</p> <p>8. 計算</p> <p>8) ニッケル含有率を、次の式によって算出する。</p> $\text{ニッケル}(\%) = \frac{V \times 0.001174}{W} \times 100$	<p>4) クロム2%以上を含有する試料には、くえん酸溶液20mlを添加する。多量のニッケルを含む試料にあっては、ジメチルグリオキシム溶液を加えてニッケルを沈殿させ、しばらく静置したのちこしわけ。ただしニッケル含有率の低い試料、または沈殿の生成が不完全であると認めた場合は、数時間静置したのちこしわけ。ジメチルグリオキシム溶液による沈殿がニッケルジメチルグリオキシム以外の不純物を含有するおそれがある場合は、この沈殿を塩酸（1+1）20mlに溶解し温水約50mlを加え、くえん酸溶液2mlを加えたのち、3)の操作手順に準じて再沈殿を行うことが必要である。この時沈殿を静置する時間は、約10分間でよい。</p> <p>7) 滴定に際しては、ホットプレート付きステアラーを用いるとよい。</p>

手順及び操作	備考
ここに V : M / 50 EDTA 標準溶液使用量 (ml) W : 試料はかり取り量 (g)	

5. 解 説

- 1) 本法は、「J I S G1216-1985 鉄及び鋼中のニッケル定量方法」を参考に作成した。
- 2) 沈殿の洗浄は、完全に行う必要はなく、傾斜法で2～3回行ったのちろ紙上に移す方が迅速でよい。また、沈殿溶解の操作は、ろ紙上からただちに硝酸(1+2) 30mlを加えて溶解してもよい。煮沸によるニッケルジメチルグリオキシムの分解は、非常に迅速に行われる。
- 3) 滴定時の溶液量は、その時のニッケルイオン濃度と、ニッケルD E T Aの条件定数(みかけの定数)、C u - P A Nの変色域などを考慮して、約200ml程度で行うようにした。

7 クロム (Cr)

7-1 過硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法

1. 要 旨

試料を王水で分解し、硫酸、リン酸を加え加熱して硫酸白煙を発生させる。触媒として硝酸銀を加え、さらに過硫酸アンモニウムを加えてクロムを酸化して重クロム酸とする。同時に生成した過マンガン酸を塩酸で分解し、ついで発生した塩素を硫酸マンガンを除去する。冷却後、硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を過剰に加えて重クロム酸を還元し、過剰の硫酸第一鉄アンモニウムを過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定する。

2. 適用範囲

クロム含有率0.1%以上の試料に適用する。

3. 試 薬

- 1) 塩酸 (1 + 3)
- 2) 硝 酸
- 3) 硫酸 (1 + 1)
- 4) りん酸
- 5) 王 水
- 6) 硝酸銀溶液 (0.5w/v%)
- 7) 過硫酸アンモニウム溶液 (25w/v%)
- 8) 過マンガン酸カリウム溶液 (2 w/v%)
- 9) 硫酸マンガ溶液 : 硫酸マンガ (4 ~ 6 水塩) 100 g を水に溶解して1000mlとする。
- 10) N / 10硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 [39.22 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} / \ell$] 水約300mlに硫酸(1 + 1)60mlを加え、硫酸第一鉄アンモニウム約40gを加えて溶解し、水で1000mlに薄める。この溶液の標定は使用の都度、N / 10過マンガン酸カリウム標準溶液で次の様にして行う。

本溶液25.0mlを正確に三角フラスコ(300ml)にとり水約25ml、りん酸5mlを加えN/10過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、微紅色を呈する点を終点とする。

$$f = \frac{F \times V}{25}$$

ここに f : N/10に対するN/10硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液の力価

F : N/10に対するN/10過マンガン酸カリウム標準溶液の力価

V : 滴定に要したN/10過マンガン酸カリウム標準溶液使用量 (ml)

11) N/10過マンガン酸カリウム標準溶液 (3.161g KMnO₄/ℓ)

過マンガン酸カリウム約3.3gを三角フラスコ(2ℓ)にはかりとり、水約1050mlを加えて1~2時間静かに煮沸し、一夜暗所に放置する。上澄み液をガラスフィルター(4G)でこす。(前後に水洗いしない)これを約30分間蒸気洗浄した褐色瓶に入れ暗所にたくわえる。この溶液の標定は次の様にして行う。

しゅう酸ナトリウム(標準試薬)を150~200℃で約1時間乾燥し、デシケーター中で冷却した後、2~2.5gを正しくはかり取り、ビーカー(300ml)に移し入れ水約150mlを加えて溶解した後、メスフラスコ(250ml)に移し入れ、水で標線までうすめてよく振り混ぜる。25.0mlを正確にビーカー(500ml)に分取し、水約200ml、および硫酸10mlを加え、液温を25~30℃とし、ゆるくかき混ぜながら本品を滴定所要量の約2ml手前までビュレットのコックを全開にして注加する。紅色が消えるまで放置後、55~60℃に加温し、さらに本品で30秒間微紅色を呈するまで滴定する。(終点前の0.5~1mlは1滴ずつ前に加えた過マンガン酸カリウムの色が消えてから加える。)別に水200mlに硫酸10mlを加え、55~60℃に加温したものについて空試験を行って補正する。

$$F = \frac{W \times \frac{1}{10}}{V \times 0.006702}$$

ここにW : しゅう酸ナトリウムはかり取り量 (g)

V : 滴定に要したN/10過マンガン酸カリウム標準溶液使用量 (ml)

F : N/10に対するN/10過マンガン酸カリウム標準溶液の力価

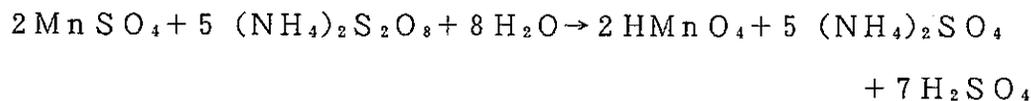
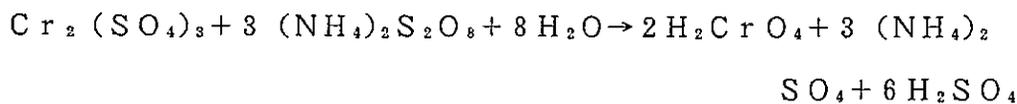
4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考										
<p>1. 試料はかり取り</p> <p>1) 試料をはかり取り、三角フラスコ (500 ml) に移し入れる。</p> <p>2. 分 解</p> <p>2) 王水30mlを加えて静かに加熱して分解する。分解後、硫酸(1+1) 16mlとりん酸 5 mlを加えて加熱を続け、硫酸白煙を約 5 分間発生させる。</p> <p>3) 放冷後、温水約 150mlを加え、塩類を溶解する。</p> <p>3. クロムの酸化</p> <p>4) 硝酸銀溶液 (0.5w/v%) 10mlを加えて加熱し、煮沸しはじめたら過硫酸アンモニウム溶液 (25 w/v%) 25mlを徐々に加え約 5 分間煮沸する。</p> <p>5) 過マンガン酸カリウム溶液 (2 w/v %) を溶液が紅色を呈するまで滴下する。</p> <p>4. 過マンガン酸の分解及び塩素の除去</p> <p>6) 塩酸(1+3) 5 mlを加えて過マンガン酸を分解する。</p> <p>7) 硫酸マンガン溶液 (10w/v %) 5 mlを加え約 2～3 分間煮沸する。</p> <p>8) 水を加えて約 300mlとし、流水で室温以下に冷却する。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="926 472 1354 757"> <thead> <tr> <th>クロム含有率 (%)</th> <th>(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>< 1</td> <td>2.0</td> </tr> <tr> <td>1～3</td> <td>1.0</td> </tr> <tr> <td>3～10</td> <td>0.50</td> </tr> <tr> <td>> 10</td> <td>0.20</td> </tr> </tbody> </table> <p>空試験及び標準試料を並行して行い、結果の補正及びチェックをする。</p> <p>4) 過硫酸アンモニウムによるクロムの酸化は溶液の酸濃度が 3 N 以下で完全であり、本法によれば約 2 N となる。 過硫酸アンモニウム溶液添加量は低クロム鋼では10mlで十分である。約 5 分間加熱することで過剰の過硫酸アンモニウムを分解する。</p> <p>5) この操作でクロムは完全に 6 価に酸化される。マンガン含有率が高い試料については省略してよい。</p> <p>6) 溶液と過マンガン酸の呈色又は二酸化マンガンの沈殿が残存するときは、塩酸(1+3) をさらに 2～3 ml 追加し、煮沸する。煮沸時間が 3 分以上になると重クロム酸が還元されて低値となるので注意する。</p> <p>7) 分解により生じた塩素は正誤差を与えるので加熱して追い出す。</p>	クロム含有率 (%)	(g)	< 1	2.0	1～3	1.0	3～10	0.50	> 10	0.20
クロム含有率 (%)	(g)										
< 1	2.0										
1～3	1.0										
3～10	0.50										
> 10	0.20										

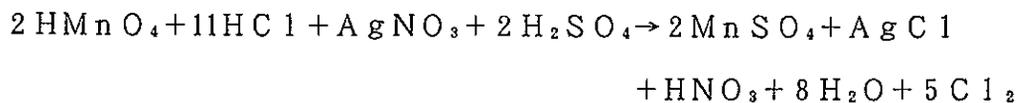
手 順 及 び 操 作	備 考
<p>5. 滴 定</p> <p>9) N/10硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を加えて重クロム酸を還元した後、更に過剰に5～10mlを正確に加える。</p> <p>10) 直ちにN/10過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し微赤紫色となった点を終点とする。</p> <p>6. 計 算</p> <p>11) クロム含有率を次の式によって算出する。</p> $\text{クロム}(\%) = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.001733}{W} \times 100$ <p>ここにV₁ : N/10硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液使用量 (ml) V₂ : N/10過マンガン酸カリウム標準溶液使用量 (ml) W : 試料はかり取り量 (g)</p>	<p>10) バナジウムを含む試料では、過マンガン酸の赤紫色が約1分間保持される点を終点とする。</p>

5. 解 説

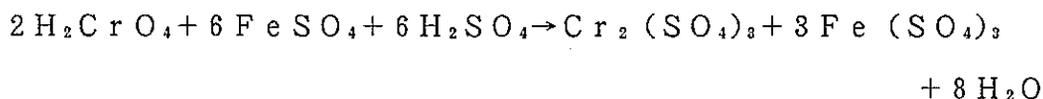
- 1) 本法はJIS G1217-1981に基づいて作成した。
- 2) りん酸の存在は5mlまでは定量結果に影響を与えず、塩類を水に溶解するとき容易に溶解できること、及びマンガン量が高いときに二酸化マンガンの生成を防ぎ、過マンガン酸の分解を容易にし、滴定時に第二鉄による着色を防止して終点が見やすくなる。
- 3) 本法における化学反応式は次の様に説明させている。試料分解後、硝酸銀を触媒として加えさらに過硫酸アンモニウムを加えてクロムを酸化する。



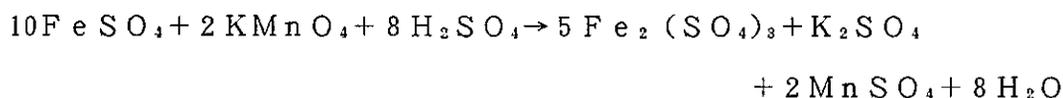
これに塩酸を加えて生成した過マンガン酸を分解し、ついで硫酸マンガンを添加する。



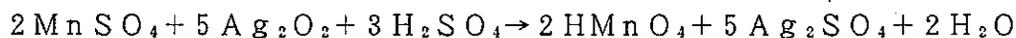
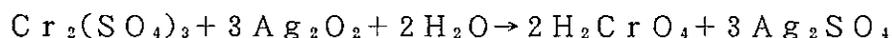
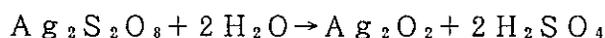
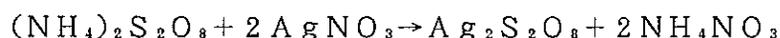
冷却後硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を過剰に加えて重クロム酸を還元し



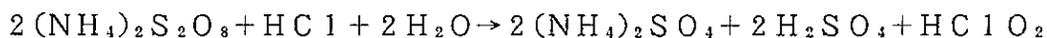
過マンガン酸カリウム標準溶液で過剰の硫酸第一鉄アンモニウムを逆滴定してクロムを定量する。



4) 過硫酸アンモニウムでクロムを酸化するさい、マンガンも同時に酸化されて過マンガン酸を生成し、これがまたクロムを酸化する。マンガン含量が少ない場合はクロムの酸化が不十分となることがあり過マンガン酸カリウム溶液を数滴加えてクロムの酸化を完全にする必要がある。銀イオンが存在しない場合は、酸化は極めて緩慢であり、これに少量ずつ銀イオンを増すに従い直線的に酸化が促進され、ある限度以上に達すれば数秒間にクロムを完全に酸化できる。硝酸銀の作用は次のように説明されている。

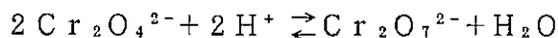


過硫酸アンモニウムの分解は相当長時間を要するものであるが、硝酸銀および塩酸の存在においては、短時間で分解し、過剰塩酸も妨害とならないといわれている。



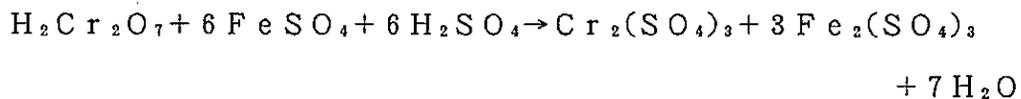
過硫酸アンモニウムでクロムを酸化するときの硫酸濃度は重要な因子であり、硫酸濃度が大なるときは過硫酸アンモニウムは分解してカロー氏酸(H_2SO_5)及び $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ を生じ硫酸溶液中で $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を熱に弱い HCr_2O_5 に変化し、ついで $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ に還元するといわれている。

5) クロム酸イオンは中性またはアルカリ性溶液で黄色の CrO_4^{2-} として存在し、酸性溶液で赤色の重クロム酸イオン $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ として存在する。この関係は可逆的である。



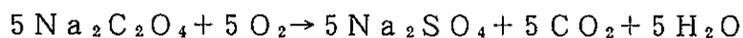
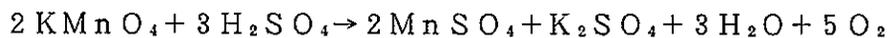
このことから本法では酸性であるので4)で述べた反応式は再考すべきと思われるが、

ここでは硫酸第一鉄アンモニウム溶液で滴定する場合の式のみを変更するにとどめる。

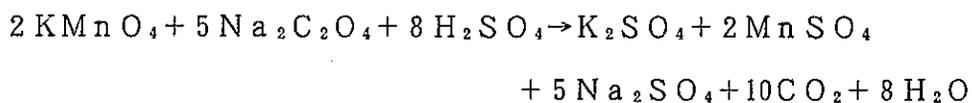


6) 標準溶液の標定の際の化学反応を以下に記す。

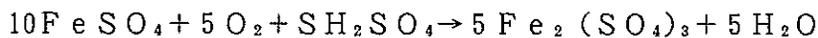
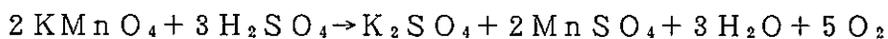
a) 過マンガン酸カリウム溶液の標定



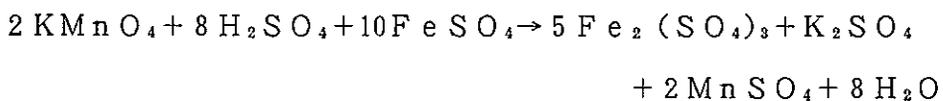
全反応式



b) 硫酸第一鉄アンモニウム溶液の標定



全反応式



8 モリブデン (Mo)

8-1 チオシアン酸ナトリウム吸光光度法

1. 要 旨

試料を塩酸及び硝酸で分解後、過塩素酸を加えて白煙を発生させる。チオシアン酸及び塩化第一すずを加えて生ずるチオシアン酸モリブデン錯塩の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のモリブデン含有率2%以上5%未満の試料に適用する。

3. 試 薬

1) 塩 酸

2) 硝 酸

3) 過塩素酸 (60%)

4) 塩化カリウム

5) 純 鉄

6) 純鉄溶液：純鉄0.475 gをビーカー (200ml) にはかり取り時計皿で覆い、過塩素酸20mlを加えて加熱分解した後、引き続き加熱して過塩素酸の濃厚な白煙を発生させ、鉄を酸化した後放冷し、過塩素酸76mlを加え塩類を溶解して100mlのメスフラスコに移し、これを水で標線まで薄める。

7) 塩化第一すず溶液：塩化第一すず($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 50 gを塩酸(1+1)200mlに加熱溶解し、冷却した後水を用いて500mlにうすめる。この溶液には約2 gの金属すずを加えて、かっ色瓶中に保存する。

8) チオシアン酸ナトリウム溶液 (10w/v%)

9) 標準モリブデン溶液 (0.1mgMo/ml)：モリブデン酸アンモニウム [(NH_4)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] 1.8402 gを温水に溶解した後冷却し、水を用いて1000mlにうすめて振り混ぜる。この溶液の力価は、 α -ベンゾインオキシム分離重量法によって決

定する。この溶液を原液とし、使用の都度正確に水で10倍に薄めて標準溶液とする。

標準モリブデン原液の力価は次の様にして決める。

標準モリブデン原液20.0mlをビーカー（容量 300ml）にとり、時計皿で覆い、硫酸（1+5）40ml、硝酸 5 mlを加え加熱して硫酸白煙を発生させる。冷却後水約50mlを加え、おだやかに加熱して塩類を溶解し、ろ紙（5種B）を用いてろ過し、温流酸（2+100）で十分に洗浄する。ろ液及び洗浄液をビーカー（300ml）に集め、水で約100mlに集める。約25℃に冷却後、硫酸第一鉄アンモニウム溶液（ $(\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 100gを適量の水に溶解し、これに硫酸（1+1）100mlを加え、さらに水で1ℓにうすめる）5～10mlを加える。溶液を10℃以下に冷却し、かき混ぜながら徐々にα-ベンゾインオキシム溶液（α-ベンゾインオキシム10gをメチルアルコール500mlに溶解する）10mlを加え、さらにモリブデン量0.01gについて5ml過剰に加え、かき混ぜながら溶液が黄色を呈するまで臭素水（飽和）を加え、つぎになお少量のα-ベンゾインオキシム溶液を加える。冷却しながら、ときどきかき混ぜて10分間放置後少量のろ紙パルプを入れたろ紙（5種A）でこしわける。沈殿をα-ベンゾインオキシム洗浄液（α-ベンゾインオキシム溶液約40mlを硫酸（1+99）1ℓ中に加える。使用の都度調製）でじゅうぶん洗浄し、これをろ紙とともに磁製のつぼに移し入れ、乾燥後、約500℃で注意して加熱し、ろ紙を灰化し、冷却後ひょう量する。

次式によって標準モリブデン原液のモリブデン量（mgMo/ml）を算出する。

$$\text{Mo (mg/ml)} = w \times 666.6 / 20$$

ここに w：酸化モリブデン（ MoO_3 ）の重量（g）

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考
1. 試料はかり取り 1) 試料0.25g を1mgの桁まではかり取りビーカー（200ml）に移し入れ時計皿でおおう。	1) 全操作を通して空試験を行い、結果を補正する。同時に標準試料を分析し結果をチェックする。

手順及び操作	備考
<p>2. 分解</p> <p>2) 塩酸15ml、硝酸5mlを加えて加熱分解した後、過塩素酸30mlを加え、引き続き加熱して濃厚な白煙を発生させ、液が赤色となるまでクロムを酸化し、ここに塩化ナトリウム0.5~1.0gを数回にわけて加え、大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させ除去する。引き続き加熱して、5分間過塩素酸の濃厚な白煙を発生させた後、熱源からおろし放冷する。</p> <p>3. ろ過及び分液</p> <p>3) 温水約30mlを加え塩類を溶解し、ろ紙(5種A)を用いて、メスフラスコ(500ml)にろ過し、温水で5~6回洗浄する。常温になるまで放冷し、水を加えて標線までうすめてよくふりませる。これから正確に10.0mlをとり、50mlのメスフラスコに入れ、純鉄溶液10mlを加える。</p> <p>4. 呈色</p> <p>4) これにチオシアン酸ナトリウム溶液10mlを加えてよくふりませ、次にメスフラスコをふりませながら塩化第一すず溶液を正確に5.0ml加え、水で正しく標線までうすめてふりませ、10~25℃で約20分間放置する。</p> <p>5. 測定</p> <p>5) この溶液の一部を光度計のセルにとり、波長460nm付近における吸光度を測定する。</p> <p>6. 計算</p> <p>6) 検量線よりモリブデン量を求め次式によって含有率を算出する。</p> $Mo(\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>A : モリブデン検出量 (g) B : 分取比 W : 試料はかり取り量 (g)</p>	<p>2) 試料が過塩素酸だけで分解可能な場合には、王水(塩酸3、硝酸1)の添加を省略してもよい。けい素含有率の高い試料は、ふっ化アンモニウム0.2~0.5gを加えて試料の分解を容易にしてもよい。</p> <p>5) 呈色したチオシアン酸モリブデン錯塩は、10~25℃で10分間放置すれば少なくとも20分間は安定である。</p>

5. 検量線の作成

純鉄0.500gを数個のビーカー(200ml)にはかり取り、標準モリブデン溶液(0.1ml Mo/ml)0~25mlを段階的に正確に加えて時計皿で覆う。過塩素酸20mlを加えて静かに加熱して鉄を分解する。引き続き加熱濃縮して過塩素酸の濃厚な白煙を発生させ、1~

2分間加熱する。放冷後、温水約30mlを加えて塩類を溶解し、常温まで冷却して100mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄める。これから10mlを分取して50mlのメスフラスコに移し、過塩素酸8mlを加える。以下、4.操作4.4)以降の手順に従って操作し、モリブデン量と吸光度との関係線を求め検量線とする。

6. 解 説

1) 本法は

(1) J I S G1218 鉄及び鋼中のモリブデン定量方法

(2) PNC N841-76-24 3社分析技術研究会成果報告書 ステンレス鋼の分析法(1)を参考にして作成した。

2) 共存鉄量は吸光度に影響を与えるので共存鉄量を呈色液中約50mgとなるようにし、また、呈色操作前に過塩素酸を添加し、酸濃度を一定にするようにした。

3) クロムを呈色液中に4mg以上含む試料については、クロムを完全に酸化した後、塩化クロミルとして揮散させる操作としたが、塩化ナトリウムの粉末を用いて1.0gを少量ずつ2～3回に分けて加える操作がよい。

4) 放置時間については10～25℃で10分間放置すれば、少なくとも20分間は安定な吸光度を示す。

5) 本法によれば呈色液中にニッケル25mg、コバルト5mg、バナジウム0.5mg及び銅0.15mgまでの単独の共存はモリブデン定量上、支障とならない。その他の元素は通常のステンレス鋼に含まれる濃度範囲では妨害しない。

6) チオシアン酸はモリブデン(V)と反応して赤血色の錯塩を作り、この色の濃さはモリブデン量、酸度チオシアン酸の濃度、放置時間などに影響される。塩化第一すずにより、鉄を還元してチオシアン酸鉄の赤色を無色にすると同時に、無色の6価モリブデン錯塩を赤血色の5価モリブデン錯塩にする。このさい一部還元が進行して5価より低価のモリブデンとなって褪色の原因になるともいわれている。この褪色を防止するため過塩素酸を添加すると還元抑制剤として作用する。同時に鉄も3価から2価への還元が抑制され無色の2価の鉄塩となるのに一定の時間を要する。この反応は温度に敏感で、高温になるにつれ鉄の還元及び褪色は早くなるから発色温度には十分注意を要する。

7) 吸収曲線の1例及び検量線の1例を示す。

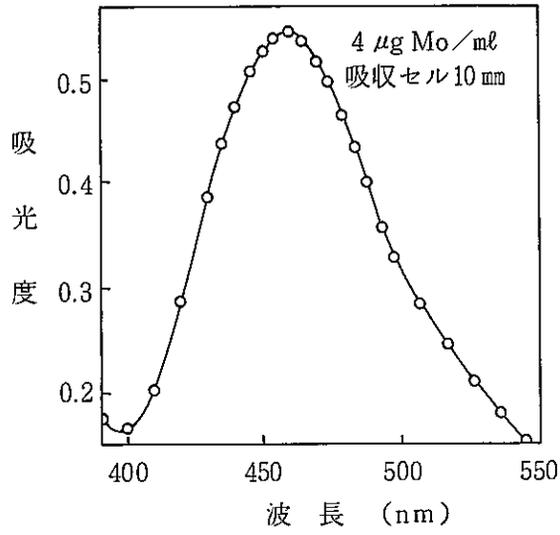


図1 吸収曲線

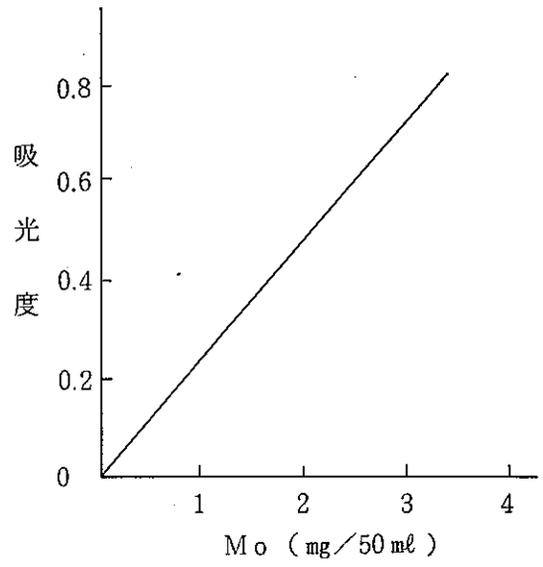


図2 検量線

8-2 原子吸光光度法

1. 要 旨

試料を王水で分解し、過塩素酸を加えて白煙処理をした後、ろ過する。ろ液に干渉防止剤としてアルミニウムを加え、水で一定量に薄め、原子吸光光度計を用いて吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のモリブデン含有率0.001%以上30%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

- 1) 塩酸 (2+100)
- 2) 過塩素酸
- 3) 王水 (塩酸3、硝酸1)
- 4) アルミニウム溶液 (12mgAl/ml) : 塩化アルミニウム ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)110g を水で溶解し、水で1000mlに薄める。
- 5) 標準モリブデン溶液 (1.00mgMo/ml) : 金属モリブデン (99.9%以上) 1.00g を塩酸 (1+1) 30mlと少量の硝酸で分解し、冷却後1000mlの全量フラスコに移し入れ、水で標線まで薄める。
- 6) 原子吸光光度計

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考								
1. 試料はかり取り 1) 試料をはかり取ってビーカー (200 ml) に移し入れる。	1) 試料はかり取り量 <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th>Mo含有量 (%)</th> <th>はかり取り量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.1 未満</td> <td>1.00</td> </tr> <tr> <td>0.1以上1.0未満</td> <td>0.50</td> </tr> <tr> <td>1.0以上3.0未満</td> <td>0.10</td> </tr> </tbody> </table>	Mo含有量 (%)	はかり取り量(g)	0.1 未満	1.00	0.1以上1.0未満	0.50	1.0以上3.0未満	0.10
Mo含有量 (%)	はかり取り量(g)								
0.1 未満	1.00								
0.1以上1.0未満	0.50								
1.0以上3.0未満	0.10								

手 順 及 び 操 作	備 考
<p>2. 分 解</p> <p>2) 王水20mlを加えて加熱分解する。過塩素酸10mlを加えて引き続き加熱し、過塩素酸の白煙を5～6分間発生させる。放冷した後、水約30mlを加えて塩類を溶解する。</p> <p>3. ろ 過</p> <p>3) ろ紙（5種A）を用いて、100 mlの全量フラスコにろ過し、温塩酸(2+100)でろ紙上に塩化第二鉄の黄色が認められなくなるまで洗浄し、更に温水で3、4回洗浄する。</p> <p>4. 希 釈</p> <p>4) 常温まで冷却した後、アルミニウム溶液10mlを加え、水で標線まで薄める。</p> <p>5. 測 定</p> <p>5) 希釈した溶液の一部を原子吸光光度計のN₂O-C₂H₂フレイム中に噴射し、313.3nmにおける吸光度を測定する。</p> <p>6. 計 算</p> <p>6) 検量線からモリブデン量を求め、次式によってモリブデン含有率を算出する。</p> $Mo(\%) = \frac{A}{W} \times 100$ <p>ここに、 A：モリブデン検出量（g） W：試料はかり取り量（g）</p>	<p>全操作を通じて空試験を行い、結果を補正する。標準試料を同時に分析して、結果をチェックする。</p> <p>2) タングステンを含む試料の場合には、次のように操作する。 混酸(硫酸3、リン酸3、水16)30mlを加えて加熱分解した後、硝酸3mlを加える。引き続き加熱し、濃厚な硫酸白煙を発生させる。</p> <p>3) 溶解中に二酸化けい素などの不溶解残渣のない場合はろ過を省略してもよい。</p> <p>5) 測定条件は装置によって異なるのであらかじめ最適条件を調べておく。</p>

5. 検量線の作成

純鉄を試料はかり取り量に応じてビーカー(200ml)にはかり取り、標準モリブデン溶液0～5.0mlを段階的に加え、4.操作 2.2)以降の手順に従って操作し、モリブデン量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。検量線は分析の都度作成する。

6. 解 説

1) 本法は、J I S G1257-1988 に基づいて作成した。

- 2) タングステンを含む試料の場合には、王水分解-過塩素酸白煙処理法では析出するタングステン酸にモリブデンの吸着があるのでりん酸を含む混酸の使用が必要である。
- 3) 鉄量の変化が吸光度に与える干渉は顕著であり、チタン及びバナジウムは正誤差を与えるが、アルミニウムを 120ml 共存させると、これらの干渉を抑制することができる。試料溶液中にマンガン10mg、ニッケル50mg、クロム50mg、バナジウム 5 mg、チタン 5 mg までの共存の干渉はない。
- 4) 吸光線としては313.3、317.0、319.4、379.8nmなどがあるが、感度が最もすぐれている313.3nmが一般に用いられる。
- 5) 本法はバナジウム、チタニウムの連けい定量に用いることができる。
- 6) 測定条件の一例を示す。

波 長	313.3nm
ランプ電流	20mA
スリット幅	0.1mm
アセチレン	5.2ℓ/min
一酸化二窒素	5.6ℓ/min

- 7) 検量線の一例を示す。

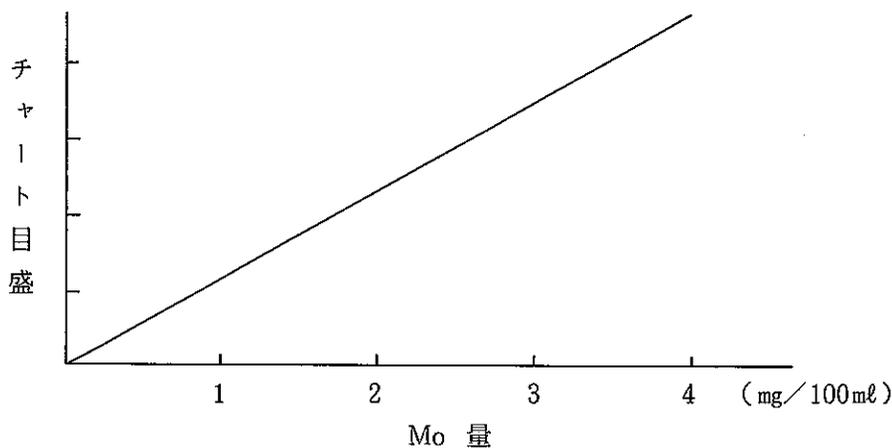


図1 検量線

9 コバルト (Co)

9-1 2-ニトロソ-1-ナフトール抽出吸光度法

1. 要 旨

試料を王水で分解後、過塩素酸を加え白煙を発生させ、塩酸を加え加熱し、クロムの大部分を揮散させる。

この溶液にくえん酸溶液を加え、アンモニア水を用いpH7.0±0.2とし、2-ニトロソ-1-ナフトール溶液を加えてコバルトを呈色させ、これをベンゼンで抽出し塩酸及び水酸化ナトリウム溶液で洗浄後、波長370nm付近の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は、コバルト含有率0.1%以下のステンレス鋼の分析に適用する。

3. 試薬及び装置

- 1) 王 水
- 2) 塩 酸
- 3) 塩酸 (1+10)
- 4) 硝 酸
- 5) 過塩素酸
- 6) 水酸化ナトリウム (4w/v%)
- 7) アンモニア水 (1+1、1+2)
- 8) 過酸化水素水
- 9) くえん酸溶液 (50w/v%)
- 10) メチルイソブチルケトン
- 11) ベンゼン
- 12) 鉄溶液

純度の高い鉄1.00gをはかり取ってビーカー(200ml)に移し入れ、時計皿で覆って

王水20mlを加えて加熱分解する。これに過塩素酸15mlを加え、加熱蒸発して過塩素酸の白煙を発生させ、更に4～5分間濃厚な白煙を発生させる。放冷後、塩酸(10+6)20mlを用いて溶液を分液漏斗(100ml)に洗い移す。これにメチルイソブチルケトン20mlを加えて約1分間振り混ぜる。静置して二層に分離後、下層を捨て、分液漏斗に水20mlを加えて約1分間振り混ぜる。静置して下層をビーカー(200ml)に移し、更に水5mlを分液漏斗に加えて同様に操作して下層を同じビーカーに集める。ビーカーを時計ざらで覆って煮沸した後、硝酸5ml及び過塩素酸15mlを加え、加熱蒸発して白煙を発生させ、更に4～5分間濃厚な白煙を発生させる。放冷後、水50mlを加えて塩類を溶解し、常温まで冷却する。この溶液を100mlのメスフラスコに移して水で標線まで薄める。

13) マンガン溶液

マンガン(99%以上)0.5gをはかり取ってビーカー(300ml)に移し入れて時計皿で覆い、硝酸10ml及び過塩素酸15mlを加えて分解した後、加熱蒸発して濃厚な白煙を発生させる。放冷後、水50mlを加えて加熱し、二酸化マンガンの色が消失するまで過酸化水素水を滴加し、煮沸して過剰の過酸化水素を分解した後、常温まで冷却して保存容器(500ml)に移し入れ、水で500mlに薄めたもの。

14) 2-ニトロソ-1-ナフトール溶液

2-ニトロソ-1-ナフトール($\text{NOC}_{10}\text{H}_7\text{OH}$)0.1gに水酸化ナトリウム溶液(4w/v%)15滴及び水1mlを加えて溶解した後、水で100mlに薄めたもの。

15) 標準コバルト溶液($10\mu\text{gCo/ml}$)

コバルト(99.5%以上)0.100gをはかり取ってビーカー(200ml)に移し入れ、時計皿で覆い、硝酸(1+1)10ml及び過塩素酸5mlを加えて加熱分解し、引き続き加熱して濃厚な白煙を発生させた後、常温まで放冷して1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて標準原液($100\mu\text{gCo/ml}$)とした後、この原液から使用の都度、一定量を分取して正確に10倍に薄めたもの。

16) pHメーター

17) 振とう機

18) 分光光度計 10mmセル

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考												
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をビーカー (200ml) にはかり取る。</p> <p>2. 分 解 2) 時計皿で覆い、王水20mlを加えて加熱分解する。 3) これに過塩素酸15mlを加え加熱蒸発して過塩素酸の白煙を発生させ、更に4~5分間濃厚な白煙を発生させる。</p> <p>3. クロムの揮散 4) 引き続き加熱しながら、塩酸10mlを少量ずつ滴加してクロムの大部分を塩化クロミルとして揮散させて再び過塩素酸の白煙を発生させる。</p> <p>4. クロムの還元 5) 放冷後、水50mlを加えて塩類を溶解し、過酸化水素水を滴加してクロムを還元する。 6) 加熱してしばらく煮沸し、過剰の過酸化水素を除去する。</p> <p>5. 定 容 7) 常温まで冷却し、100 mlのメスフラスコ中にてろ紙(5種A)を用いてろ過する。 8) 残渣及びろ紙を水で洗浄した後、水で標線まで薄め、残渣とろ紙は捨てる。</p> <p>6. 分 取 9) 一定量をビーカー (200ml) に分取する。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="923 474 1354 701"> <thead> <tr> <th>コバルト含有率 (%)</th> <th>試料はかり取り量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.025未満</td> <td>1.0</td> </tr> <tr> <td>0.025以上0.10未満</td> <td>0.25</td> </tr> </tbody> </table> <p>4) 呈色操作における分取液中のクロム量が10mg以下の場合は、クロムの揮散操作を省略してもよい。</p> <p>8) 残渣にタングステン酸を認めた場合は、洗浄液として過塩素酸(1+100)を用いる。</p> <p>9) 試料の分取量</p> <table border="1" data-bbox="923 1632 1354 1859"> <thead> <tr> <th>コバルト含有率 (%)</th> <th>試料溶液の分取量(ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.01未満</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>0.01以上 0.1未満</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table>	コバルト含有率 (%)	試料はかり取り量(g)	0.025未満	1.0	0.025以上0.10未満	0.25	コバルト含有率 (%)	試料溶液の分取量(ml)	0.01未満	25	0.01以上 0.1未満	10
コバルト含有率 (%)	試料はかり取り量(g)												
0.025未満	1.0												
0.025以上0.10未満	0.25												
コバルト含有率 (%)	試料溶液の分取量(ml)												
0.01未満	25												
0.01以上 0.1未満	10												

手順及び操作	備考
<p>7. 呈色</p> <p>10) くえん酸溶液 4 ml を加え、pHメーターを用いてアンモニア水(1+1又は1+2)で溶液のpHが7.0 ± 0.2になるように調製する。</p> <p>11) この溶液を分液漏斗(100ml)に移し入れ、水を加えて液量を50mlとし、常温まで冷却する。</p> <p>12) これに2-ニトロソ-1-ナフトール溶液 5 ml を正しく加えて振り混ぜ、5分間以上放置する。</p> <p>8. 抽出</p> <p>13) ベンゼン 20ml を正しく加え、栓をして約30秒間激しく振り混ぜる。</p> <p>9. 洗浄</p> <p>14) しばらく静置して二層に分離後、下層の水溶液相を捨て、有機相に塩酸(1+10) 5 ml を加えて約10秒間激しく振り混ぜる。</p> <p>15) 静置後、下層の水溶液相を捨て、有機に水酸化ナトリウム溶液 5 ml を加えて約10秒間激しく振り混ぜる。静置後、下層の水溶液相を捨てる。</p> <p>16) 水溶液相に着色が認められなくなれば、更に塩酸(1+10)で1回洗浄した後、水溶液相を捨てる。</p> <p>10. 吸光度の測定</p> <p>17) 有機相を乾燥ろ紙(5種A)でろ過して最初のろ液を捨て、次のろ液からその一部を10mmセルに取り、ベンゼンを対照溶液として波長 370 nm 付近の吸光度を測定する。</p> <p>11. 計算</p> <p>18) あらかじめ作成した検量線からコバルト含有率を算出する。</p> $\text{コバルト(\%)} = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>A : 試料溶液のコバルト含有量 (g) W : 試料はかり取り量 (g) B : 試料溶液の分取比</p>	<p>10) 試料溶液分取量が25mlのときは、アンモニア水(1+1)を、10mlのときは、アンモニア水(1+2)を用いる。</p> <p>15) この洗浄操作を、水酸化ナトリウム溶液により水溶液相に黄色の着色が認められなくなるまで繰り返す。</p>

5. 検量線の作成

コバルト含有率範囲ごとに数個のビーカー(200ml)を準備してそれぞれに表1に従って鉄溶液を加え、更に標準コバルト溶液を段階的に正確に加える。これらにマンガン溶

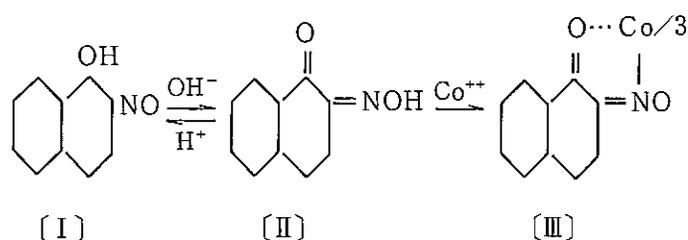
液 1 ml 加え、操作手順 7.10)~17) に従って操作を行いコバルト量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

表 1 検量線の作成条件

コバルト含有率 %	鉄溶液 [6.2(9)] 添加量 ml	標準コバルト溶液添加量 ml
0.01未満	25	0 ~ 2.5
0.01以上 0.025未満	10	
0.025 以上 0.1未満	2.5	

6. 解 説

- 1) 本法は J I S G 1122-1985 に基づいて作成した。
- 2) 2-ニトロソ-1-ナフトールは 1-ニトロソ-2-ナフトールの異性体で類似の構造をもち〔I〕と〔II〕の間で平衡状態にあり〔II〕構造でコバルトと反応して〔III〕を形成する。



- 3) 本法においてニッケル 5 mg、クロム (3 価) 10 mg、バナジウム 3 mg、モリブデン 5 mg、銅 0.25 mg 及びマンガン 5 mg までの単独の共存は妨害しない。
- 4) 図 1 にコバルトの 2-ニトロソ-1-ナフトールキレートの吸収曲線を示す。

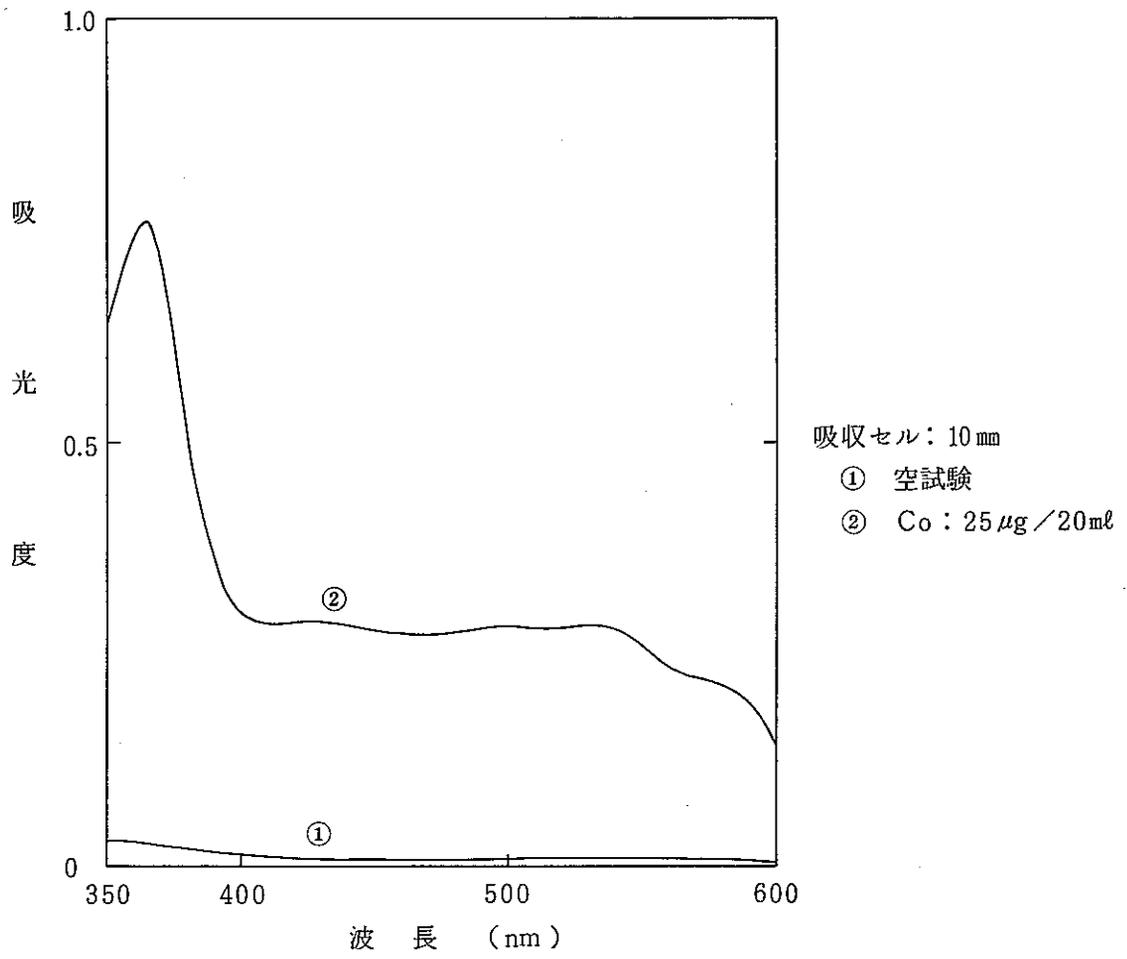


図1 吸収曲線

9-2 原子吸光光度法

1. 要 旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し、過塩素酸を加えて白煙処理をした後、ろ過する。水で一定量に薄め、原子吸光光度計を用いて吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のコバルト含有率0.005%以上0.1%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

- 1) 塩酸及び塩酸 (2+100)
- 2) 硝 酸
- 3) 過塩素酸
- 4) 標準コバルト溶液 (100 μ g Co/ml) : 金属コバルト (99.9%以上) 1.000g を硝酸 (1+1) 30ml で分解し、冷却後1000mlの全量フラスコに移し入れ、水で標準まで薄める。使用の都度水で正しく10倍に薄めて標準コバルト溶液とする。
- 5) 原子吸光光度計

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料1gを1mgの桁まではかり取ってビーカー (200ml) に移し入れる。</p> <p>2. 分 解 2) 塩酸20ml及び硝酸10mlを加えて分解する。過塩素酸10mlを加えて引き続き加熱し、過塩素酸の白煙を5~6分間発生させる。放冷した後、水約30mlを加えて塩類を溶解する。</p> <p>3. ろ 過 3) ろ紙 (5種A) を用いて 100mlの全量フラスコにろ過し、温塩酸(2+100) を用いてろ紙上に塩化第二鉄による黄色が認められなくなるまで洗浄し、更に温水で3、4回洗浄する。</p>	<p>1) 全操作を通じて空試験を行い、結果を補正する。標準試料を同時に分析して結果をチェックする。</p> <p>3) 溶液中に二酸化けい素などの不溶解残渣がない場合はろ過を省略してもよい。</p>

手 順 及 び 操 作	備 考
<p>4. 希 釈 4) 常温まで冷却した後、水で標線まで薄める。</p> <p>5. 測 定 5) 希釈した溶液の一部を原子吸光光度計のアセチレン-空気フレーム中に噴霧し、240.7nm における吸光度を測定する。</p> <p>6. 計 算 6) 検量線からコバルト量を求め、次式によってコバルト含有率を算出する。</p> $C o (\%) = \frac{A}{W} \times 100$ <p>ここに、 A : コバルト検出量 (g) W : 試料はかり取り量 (g)</p>	<p>5) 分析試料数が多い場合は、数試料ごとに特定の溶液を噴霧し、前の吸光度と比較して測定条件の変動をチェックする。測定条件は装置によって異なるのであらかじめ最適条件を調べておく。</p>

5. 検量線の作成

分析試料にできるだけ近い組成の溶液を作成し、それに標準コバルト溶液 0～10ml を段階的に加え、4. 操作2.2)以降の手順に従って操作し、コバルト量と吸光度との関係線を求め、検量線とする。検量線は分析の都度作成する。

6. 解 説

- 1) 本法は、J I S G 1257-1988 に基づいて作成した。
- 2) 本法は銅、マンガンとの連けい定量に適用できる。
- 3) 試料の分解に用いられる塩酸、硝酸、過塩素酸、硫酸については、硫酸は添加量の増加とともにかなり急激に吸光度が低下するが、その他の酸については、20ml/100ml までは添加量を増加させても吸光度の低下はごくわずかであり、ほとんど干渉しない。
- 4) コバルトの吸収を示す代表的な波長として、240.7、241.4、242.5、243.2、及び252.1nmがあるが、この中で感度は240.7nmが最もよく、242.5、252.1、243.2、241.4nmの順に低くなる。240.7nmと252.1nm以外は鉄のバックグラウンド吸収が大きく実用的でない。

5) コバルト量が $500 \mu\text{g}/100\text{ml}$ 以上であれば、ニッケル、クロム、鉄は影響しないが、 $500 \mu\text{g Co}/100\text{ml}$ 以下になると影響するので検量線を作成する場合は分析試料にできるだけ近い溶液を用いる。

6) りんと硫黄は 0.5%、けい素と銅は 1%、マンガン、モリブデン、バナジウム、アルミニウム及びチタンは 2% 共存しても吸光度に干渉を与えない。

7) 測定条件の一例を示す。

波 長	240.7nm
ランプ電流	15mA
スリット幅	0.18nm
アセチレン	3 ℓ / min
空 気	12 ℓ / min

8) 検量線の一例

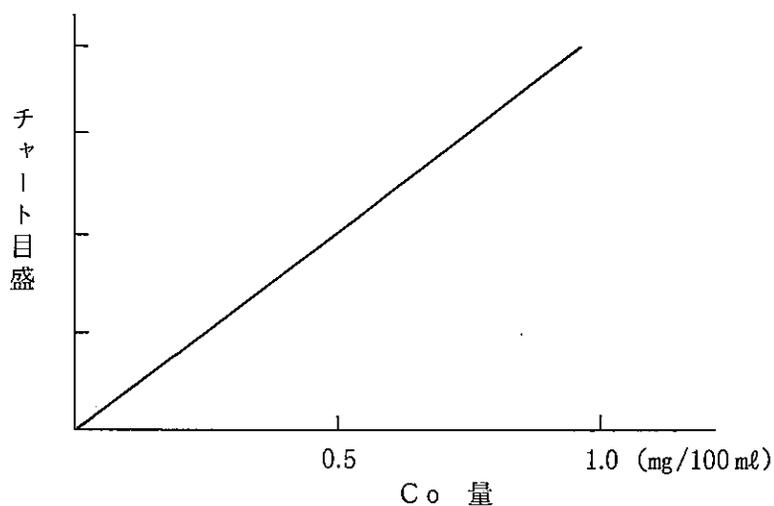


図 1 検 量 線

10 ほう素 (B)

10-1 蒸留分離-クルクミン吸光光度法

1. 要 旨

試料を王水で分解し硫酸-りん酸混酸を加えて加熱脱水する。これにメチルアルコールを加えてほう素をほう酸メチルとして蒸留し、水酸化ナトリウム溶液に吸収させる。吸収液を蒸発乾固した後、塩類を塩酸-酢酸混酸に溶かす。これにクルクミン、硫酸-酢酸混酸を加え呈色させ、メチルアルコールで一定量に希釈し、波長550nmでの吸光度を測定し、ほう素を定量する。

2. 適用範囲

本法は、ステンレス鋼中のほう素含有率0.0001%以上0.10%未満の試料に適用できる。

3. 試薬及び装置

- 1) 王 水 (塩酸 3、硝酸 1)
- 2) 混酸(a) [(1+1) 硫酸 1 + りん酸 2]
- 3) 混酸(b) (塩酸 1 + 酢酸 2) 使用の都度調製する。
- 4) 混酸(c) (硫酸 1 + 酢酸 1) 密封して保存する。
- 5) 水酸化ナトリウム溶液 (0.8%)
- 6) クルクミン溶液 (0.15%)

クルクミン (植物性) 0.15 g を酢酸に溶解して100mlとする。

- 7) メチルアルコール (特級)
- 8) ほう素標準溶液 (100 μ gB/ml)

ほう酸0.5715 g を水に溶解し 1 l とする。使用の際は水で正確に希釈して使用する。

- 9) 冷却水循環装置
- 10) 赤外線ランプ (100V 100W)
- 11) 不活性ガス、窒素又はアルゴン

12) ホットプレート (サーモスタット付き)

13) 蒸留装置 (図1)

14) 分光光度計

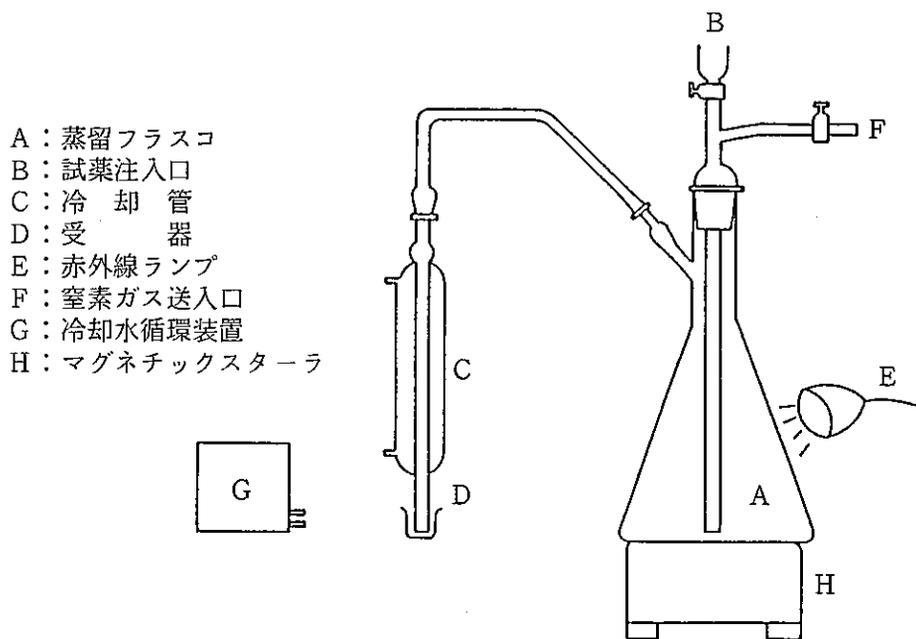


図1 蒸留装置 (全石英製)

4. 分析操作

手順及び操作	備考								
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料を石英製蒸留フラスコ(500ml)に正しくはかり取る。</p> <p>2. 分解 2) 王水20mlを加えて加熱分解する。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="931 1532 1357 1796"> <thead> <tr> <th>ほう素含有率 (%)</th> <th>試料はかり取り量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0001~0.001</td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td>0.001~0.002</td> <td>0.25</td> </tr> <tr> <td>0.002~0.005</td> <td>0.1</td> </tr> </tbody> </table> <p>標準試料を同時に分析して分析値をチェックする。試薬のみの空試験を並行して実施する。</p>	ほう素含有率 (%)	試料はかり取り量 (g)	0.0001~0.001	0.5	0.001~0.002	0.25	0.002~0.005	0.1
ほう素含有率 (%)	試料はかり取り量 (g)								
0.0001~0.001	0.5								
0.001~0.002	0.25								
0.002~0.005	0.1								

手順及び操作	備考
<p>3. 白煙・脱水処理</p> <p>3) 混酸(a)15mlを加え、加熱して白煙をわずかに発生させる。</p> <p>4) 放冷後、蒸留フラスコの内面を少量の水で洗い流し、再び加熱をして白煙を約10分間発生させ、水分を完全に除去したのち、蒸留フラスコに栓をして室温まで放冷する。</p> <p>4. 蒸留</p> <p>5) 蒸留フラスコに回転子を入れ、あらかじめ窒素ガスを流してある蒸留装置に連結する。</p> <p>6) 受器に水酸化ナトリウム溶液(0.8%) 5mlを入れて、冷却管(c)の流出口の先端が溶液中に浸るようにする。</p> <p>7) 試薬注入口を開いて蒸留フラスコにメチルアルコール40mlを徐々に加える。</p> <p>8) ただちにスターラを回転させ、ゆるやかに攪拌し赤外線ランプで加熱し、蒸留する。</p> <p>9) 流出液量が25mlになったら加熱蒸留をやめる。</p> <p>10) 少量のメチルアルコールで冷却管の先端を洗い、白金ビーカー(150ml)に移し入れる。</p> <p>5. 蒸発乾固</p> <p>11) 熱板上でゆるやかに加熱し、蒸発乾固する。</p>	<p>3) 白煙発生は約1分間とする。</p> <p>4) 水分が残っていると、低値を示すから完全に脱水する必要がある。あまり長時間の加熱は蒸留時メチルアルコールに溶解しにくくなるので注意する。</p> <p>5) 受器は石英ビーカー(50ml)を使用する。</p> <p>8) メチルアルコールと試料溶液の混合が不十分だと低値を示すので、十分混合する。窒素ガスの流量は、逆流しない程度でよい。蒸留速度は、20分間位で25mlになるのがよい。また、冷却水を10℃以下にするので、冷却管に水滴が付着して受器に流入することがあるので冷却管にガーゼ等を巻くなどの処理をする。</p> <p>11) 加熱温度は90℃～110℃とする。</p>
<p>6. 呈色</p> <p>12) 冷却後、混酸(b) 1.0mlを加えて塩類をよくほぐす。次にクルクミン溶液(0.15%) 5.0mlを加えよくかき混ぜて、10分間放置する。</p> <p>13) 混酸(c) 4.0mlを加えよくかき混ぜて、20分間放置する。</p> <p>7. 希釈</p> <p>14) メチルアルコール約50mlを加えて呈色体を溶解し、ポリエチレン製メスフラスコ(100ml)に移し入れ、メチルアルコールで標線までうすめよく振り混ぜ10分間放置する。</p> <p>8. 測定</p> <p>15) 溶液の一部を吸収セル(10mm)に移し入れ、メチルアルコールを対照に波長 550nmでの吸光度を測定する。</p>	<p>14) ポリエチレン製メスフラスコは、乾燥したものか、十分にメチルアルコールで洗浄したものをを用いる。</p>

手順及び操作	備考
<p>16) あらかじめ作成してある検量線を用いて、ほう素量を求める。</p> <p>9. 計 算</p> <p>17) ほう素含有量を次式によって計算する。</p> $\text{ほう素 (\%)} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : ほう素検出量 (g) W : 試料はかり取り量 (g)</p>	

5. 検量線の作成

純鉄(ほう素含有率0.0001%以下) 0.500 gを蒸留フラスコにはかり取り、ほう素標準溶液(1 μg/ml)から、0~5.0mlを段階的に加え、操作2)以降に従って操作し、吸光度とほう素との関係線を作成して検量線とする。

検量線の一例を示す。

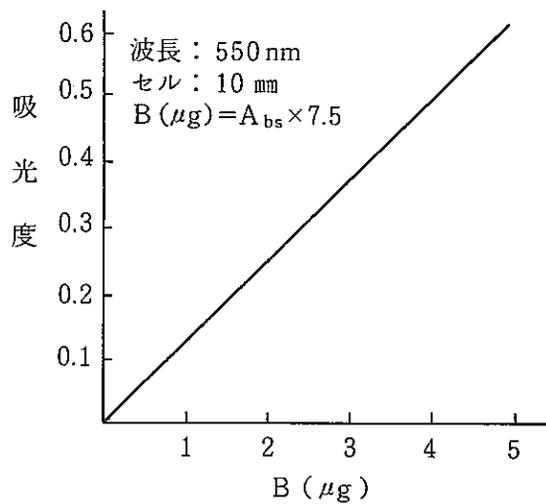


図2 検 量 線

6. 解 説

- 1) 本法は、住友金属(株)中央研究所で提案された方法に基づいて作成した。
- 2) 鉄、その他の元素からほう素を分離する蒸留分離法は、石英製の特殊な装置を必要とするが、鋼種に左右されず完全な分離法である。蒸留フラスコは試料の分解フラスコと兼用でき溶解酸として硫酸とりん酸を用いることから、鋼中におけるほう化物は酸不溶性ほう素として1 ppm 程度残るが、実際の分析法としては無視され、また水分の除去も簡単で、かつ完全に行い得る。
- 3) 混酸(b)の添加は、試料中のけい素および試料分解フラスコがりん酸に溶解して、蒸留の際にメチルアルコールによりけい酸エステルとして、けい素量で300~900 μ g 留出されるが、けい素のクルクミンに対する許容量は20 μ g 以下とされている。このけい素の妨害抑制に効果があり、1 mlを添加することにより、けい素の影響が除去できる。
- 4) クルクミン溶液 (0.15%) の添加量は、ほう素5 μ g で4~6 ml加えることにより吸光度が安定することから5 mlを用いることにした。クルクミン溶液添加後混酸(c)を添加するまでの放置時間は20分まで特に有意差は認められないので10分間とした。混酸(c)の添加量により空試験も上昇するので適正添加量は4 mlとした。また混酸(c)添加後、完全呈色までの放置時間は15分以上において完全呈色するので安全を見て20分間放置することにした。
- 5) 呈色体をメチルアルコールで溶解したのちの放置時間は、5分以上で安定するので10分間とした。また、呈色錯体の安定性は2時間までは影響がなかった。
- 6) 呈色前の水分および呈色体をメチルアルコールで溶解するため、この時点における水分の影響については、吸湿0.1mlまでの影響はなく、通常操作上は問題ない。

11 窒 素 (N)

11-1 蒸留中和滴定法

1. 要 旨

試料を塩酸または硫酸で分解し、不溶解残渣をろ過する。ろ液を水酸化ナトリウムでアルカリ性にした後、水蒸気蒸留を行い、留出したアンモニアをほう酸溶液に吸収させ、スルファミン酸標準溶液で滴定する。不溶解残渣を硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅で分解し、この溶液を水酸化ナトリウムでアルカリ性にした後、ろ液の場合と同様に処理してスルファミン酸標準溶液で滴定する。前後の滴定の含量を求める。

2. 適用範囲

窒素含有率の全範囲に適用する。

3. 試薬及び装置

- 1) 塩酸 (1 + 1)
- 2) 硫 酸
- 3) 硫酸 (1 + 5)
- 4) ほう素溶液 (0.5w/v%、又は0.1w/v%)
- 5) 水酸化ナトリウム溶液 (50w/v%)
- 6) 硫酸カリウム
- 7) 硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- 8) スルファミン酸標準溶液 (3.466 g $\text{HOSO}_2\text{NH}_2 / \ell$ 又は 0.6932 g $\text{HOSO}_2\text{NH}_2 / \ell$) : スルファミン酸 (容量分析用標準試薬) をあらかじめ減圧硫酸デシケータ中に約48時間保っておき、その3.466 g 又は 0.693 g を水に溶かし、1000ml のメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄める。これらの溶液 1 ml はそれぞれ 0.5mg 及び 0.1mg の窒素に相当する。

9) メチルレッド・メチレンブルー混合溶液：メチルレッド0.125gとメチレンブルー0.083gをエチルアルコール(99.9v/v%)に溶解し、エチルアルコール(99.9v/v%)で100mlに薄める。

10) 水蒸気蒸留装置(付図参照)：蒸留装置は硬質ガラスで作成し、水蒸気発生フラスコ、蒸留フラスコ、漏斗、球室、及びじゃ管からなる。各部はすり合わせ連結を行い、スプリング又はクランプで固定するようにする。受器には硬質ガラス三角フラスコ(300ml)を使用する。水蒸気発生フラスコと蒸留フラスコとの間にトラップを連結してもよい。トラップの底部の小管にはピンチコックを付けたゴム管を備える。

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考						
<p><u>1. 試料はかり取り</u> 1) 試料5gを三角フラスコ(500ml)にはかり取る。</p> <p><u>2. 分 解</u> 2) 塩酸(1+1)70ml又は硫酸(1+5)70mlを加え静かに加熱して分解する。</p> <p><u>3. ろ 過</u> 3) ろ紙(5種B又はC)を用いてろ過し、水で十分洗浄し、ろ液及び洗液をビーカー(300ml)に集め主溶液とする。洗浄後の残渣及びろ紙は保存しておく。</p> <p><u>4. 水蒸気蒸留</u> 4) 蒸留フラスコ(b)に水酸化ナトリウム溶液(50w/v%)55mlを入れ、すり合わせ部(h₁)で球室(d₁)に連結し、固定する。受器フラスコに窒素含有率に応じて0.1%又は0.5%ほう酸溶液20mlを入れ、冷却じゃ管(c)の先端が液中に入るようにする。</p>	<p>1) 全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。標準試料を同時に分析し結果をチェックする。 水はイオン交換水を用いる。空試験値は主溶液処理の場合は窒素として0.04mg以下、残渣処理の場合は0.1mg以下であること。試料の定量を行う前に空試験値がほぼ一致するまで空試験を行い、その平均値をとる。</p> <p>4) 蒸留装置の新しいもの又は、引き続き使用しなかったものは、これを予め冷却じゃ管(c)に水を通さず、2~3時間水蒸気を通じて洗浄する。</p> <p style="text-align: center;">ほう酸溶液の濃度</p> <table border="1" data-bbox="906 1883 1306 2002"> <thead> <tr> <th>窒素含有率(%)</th> <th>ほう酸濃度(%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.03未満</td> <td>0.1</td> </tr> <tr> <td>0.03以上</td> <td>0.5</td> </tr> </tbody> </table>	窒素含有率(%)	ほう酸濃度(%)	0.03未満	0.1	0.03以上	0.5
窒素含有率(%)	ほう酸濃度(%)						
0.03未満	0.1						
0.03以上	0.5						

手順及び操作	備考						
<p>5) 漏斗(f)から主溶液を蒸留フラスコ(b)に入れ少量の水でビーカー及び漏斗を洗浄する。さらに水を加えて蒸留フラスコ(b)中の液量を約 250ml とする。</p> <p>6) 水蒸気発生フラスコ(a)から水蒸気を送り水蒸気蒸留を行う。受器フラスコ中の全液量が約 120 mlに達したら、受器フラスコを下げて冷却じゃ管(c)の先端を液面から離し、しばらく蒸留を続け、冷却じゃ管(c)の内部を洗浄する。さらに冷却管の先端の外部を水で洗った後受器フラスコを取り出す。</p>	<p>5) 液量が増大すると蒸留中溶液が蒸留フラスコ(b)からあふれ球室(d)までのぼることがある。液量が 300 mlまでならそのようなことはない。</p> <p>6) 投げ込みヒーターの電流を断つと、トラップ内(g)内はただちに減圧となり、蒸留フラスコ(b)からトラップ(g)に逆流するので、これをトラップ下部のピンチコックを開いて抜きとり、つぎの蒸留に備える。水蒸気発生フラスコ(a)は、一連の定量が終わるまで絶えず水蒸気を発生させておくといよい。</p>						
<p><u>5. 滴定</u></p> <p>7) この蒸留液にメチルレッド・メチレンブルー混合溶液 3 滴を指示薬として加えスルファミン酸標準溶液で滴定する。</p>	<p>7) スルファミン酸標準溶液濃度</p> <table border="1" data-bbox="926 887 1329 1077"> <thead> <tr> <th>窒素含有率(%)</th> <th>スルファミン酸溶液</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.03未満</td> <td>0.693(g/l)</td> </tr> <tr> <td>0.03以上</td> <td>3.466(g/l)</td> </tr> </tbody> </table>	窒素含有率(%)	スルファミン酸溶液	0.03未満	0.693(g/l)	0.03以上	3.466(g/l)
窒素含有率(%)	スルファミン酸溶液						
0.03未満	0.693(g/l)						
0.03以上	3.466(g/l)						
<p><u>6. 残渣処理</u></p> <p>8) 保存しておいた不溶解残渣をろ紙とともに試料分解時の三角フラスコ(500ml)に入れ硫酸カリウム10g、硫酸銅1g、及び硫酸20mlを加える。</p> <p>9) 徐々に加熱して水分を蒸発させた後、フラスコの口に漏斗をのせ、約1時間煮沸する。室温まで放冷後、水約100mlを加えしばらく煮沸して二酸化硫黄を除去した後、室温まで冷却する。</p> <p>10) この残渣分解液を4.4)~5.7)に従って操作する。ただし水蒸気蒸留時に蒸留フラスコ(b)に添加する水酸化ナトリウム溶液は80mlとする。</p>							
<p><u>7. 計算</u></p> <p>11) 窒素の含有率を、次の式によって算出する。</p> $\text{窒素 (\%)} = \frac{(V_1 + V_2) \times f}{W} \times 100$ <p>V₁ : 主液からの蒸留液の滴定に使用したスルファミン酸標準溶液滴定量 (ml)</p> <p>V₂ : 残渣分解液からの蒸留液の滴定に使用したスルファミン酸標準溶液の滴定量 (ml)</p>							

手順及び操作	備考
f : スルファミン酸標準溶液 1 ml に相当する窒素量 (g/ml) スルファミン酸標準溶液 (0.693g/l) のとき 0.00010 スルファミン酸標準溶液 (3.466g/l) のとき 0.00050 W : 試料はかり取り量 (g)	

5. 解 説

- 1) 本法は J I S G 1228-1980 に基づいて作成した。
- 2) 試薬はすべて窒素化合物含有率のできるだけ低いものを使用する。試薬中のアンモニウム塩だけでなく窒素の酸化物 (NO_2 、 NO_3) でも試料分解のとき発生機の水素によって、水蒸気蒸留のとき第一鉄塩によって一部還元され、アンモニウム塩となり影響するが空試験では定量されない。
- 3) 蒸留装置はほうけい酸ガラスを用いると、熱膨張が小さく、温度の高い時でも接合部の取りはずしが容易であり、破損も少ない。
- 4) 蒸留は通常10分前後で完了するが、蒸留の速さはその蒸留条件すなわち熱源などによっても異なるので蒸留時間は決めずに留出液量で決めた。
- 5) 硫酸カリウム、硫酸銅及び硫酸による残渣処理法は340~350℃に1時間以上保っても窒素の損失はおこらない。
- 6) 大気中にアンモニア或いは窒素の酸化物の多い所では空試験値が増大するのでこのような雰囲気は避ける。

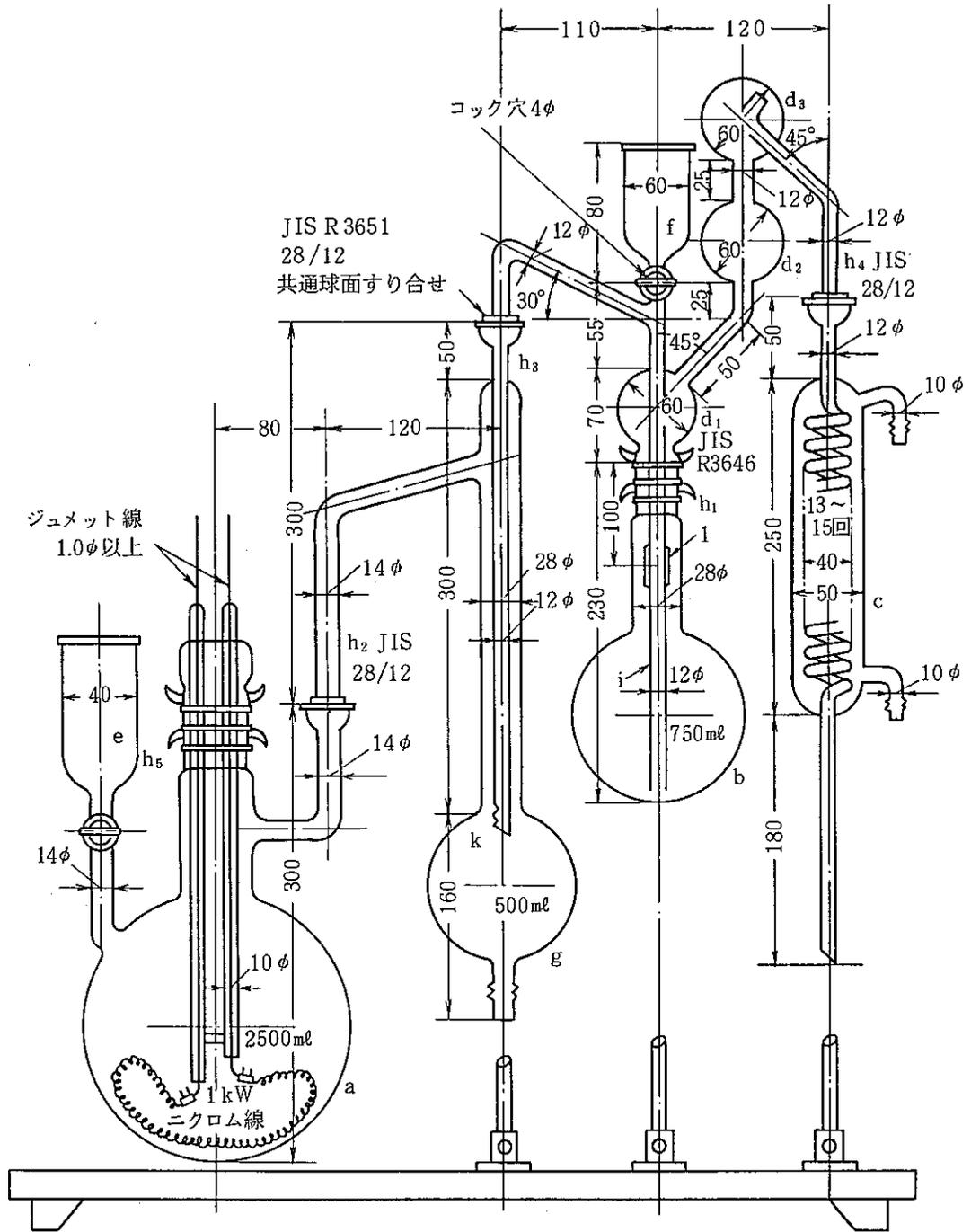


図1 水蒸気蒸留装置

12 銅 (Cu)

12-1 ネオクプロイン抽出吸光光度法

1. 要 旨

試料を王水で分解し、硫酸とりん酸を用い、白煙を発生させ塩酸、硝酸を除去する。クエン酸を加え、アンモニア水でpHを調節する。ふっ化水素アンモニウムを用いてタングステンをマスクし、アスコルビン酸で鉄、銅などを還元し、ネオクプロインを加え、ネオクプロイン銅(I)を1,2-ジクロロエタンに抽出し、吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は鉄及び鋼中の銅含有率1%未満の試料に適用する。

3. 試 薬

- 1) 塩 酸
- 2) 硝 酸
- 3) 混酸：硫酸5、りん酸10、水85の混合液
- 4) 王 水
- 5) アスコルビン酸溶液(3w/v%) この溶液は使用の都度調整する。
- 6) クエン酸溶液(20w/v%)
- 7) アンモニア水(1+1)
- 8) 過酸化水素水
- 9) ふっ化水素アンモニウム溶液(1w/v%)
- 10) 1,2-ジクロロエタン
- 11) 標準銅溶液(10 μ gCu/ml)：純銅(純度99.9%以上)0.100gをはかり取り、ビーカー(容量200ml)に入れる。硝酸約5mlを加えて分解する。硫酸(1+1)10mlを加えておだやかに加熱し、硫酸の白煙を発生させる。放冷後、少量の水でビーカー内壁を洗浄し、ふたたびおだやかに加熱し、硫酸の白煙を発生させた後、放冷する。水約

50mlを加えて塩類を溶解し、500 mlのメスフラスコに移し水で標線までうすめて原液とする。原液より正しく25mlを分取して500mlのメスフラスコに入れ、硫酸(1+1) 5 mlを加え水で標線まで薄める。

- 12) ネオクプロイン溶液：ネオクプロイン (2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン) 0.1 gをはかり取りメチルアルコール35mlを加え水で1 lとする。

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考								
<p><u>1. 試料はかり取り</u> 1) 試料0.100gをはかり取り、ビーカー (200ml) に移し入れる。</p> <p><u>2. 分 解</u> 2) 王水 5 mlを加え加熱して分解する。これに混酸10mlを加え引き続き加熱し、硫酸の白煙が発生したなら熱源より降し、数分間冷却した後、ビーカー内壁を少量の水で洗浄する。過酸化水素水 2～3 滴を加えて振りませ、ふたたびおだやかに加熱し、硫酸の白煙が発生し始めたならば熱源より降し、しばらく放冷する。</p> <p><u>3. pH調節</u> 3) クエン酸溶液 (20w/v%) 20mlを加えて振りませ次にアンモニア水(1+1) 10mlを加えて振りませ、室温となるまで冷却する。アスコルビン酸溶液 (3 w/v%) 10ml、およびふっ化水素アンモニウム溶液 (1 w/v%) 10mlを加える。</p> <p><u>4. 抽 出</u> 4) この溶液を分取して分液漏斗に移し入れる。</p>	<p>1) 全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。同時に標準試料を分析し結果をチェックする。</p> <p>2) 白煙の発生を認めたならすぐ冷却する。強く白煙を発生させると以降の操作で沈殿を生ずることがある。</p> <p>3) さめ切ってしまうと以降の操作でとけないことがある。 1時間以内の放置は支障はない。抽出時、pH 3.5から7.5で銅は定量的に抽出される。本文操作によればpH 4.7～6以内になる。タングステンを含まない試料ではふっ化水素アンモニウムの添加は省略してよい。</p> <p>4) 分取率は次の表に従う。</p> <table border="1" data-bbox="926 1664 1357 1939"> <thead> <tr> <th>銅含有率 (%)</th> <th>分取率</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.05未満</td> <td>全量を使用</td> </tr> <tr> <td>0.05以上 ～ 0.25未満</td> <td>10/100</td> </tr> <tr> <td>0.25以上～1未満</td> <td>5/100</td> </tr> </tbody> </table>	銅含有率 (%)	分取率	0.05未満	全量を使用	0.05以上 ～ 0.25未満	10/100	0.25以上～1未満	5/100
銅含有率 (%)	分取率								
0.05未満	全量を使用								
0.05以上 ～ 0.25未満	10/100								
0.25以上～1未満	5/100								

手 順 及 び 操 作	備 考
<p>5) ネオクプロイン溶液10mlを加え、水で液量を約100mlとする。1,2-ジクロルエタンを正しく10ml加え、1分間激しく振りまぜて静置する。</p> <p>5. 測 定</p> <p>6) 有機相の一部を脱脂綿でろ過し、光度計のセルにとり、1, 2-ジクロルエタンを対照とし波長460nm付近の吸光度を測定する。</p> <p>6. 計 算</p> <p>7) 検量線より銅量を求め、次式によって銅含有率を算出する。</p> $Cu (\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>A : 銅検出量 (g) B : 分取比 W : 試料はかり取り量 (g)</p>	

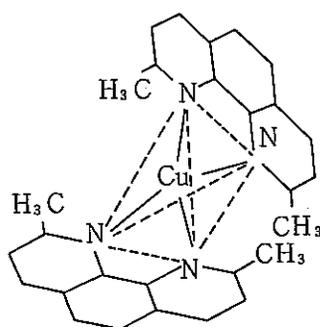
5. 検量線の作成

数個の分液漏斗に混酸10ml、クエン酸溶液(20w/v%)、アンモニア水(1+1) 10mlを加え、室温となるまで冷却する。これに標準銅溶液を0～5 mlを段階的に加え、アスコルビン酸溶液(3w/v%) 10ml、ネオクプロイン溶液10mlを加え、水で液量を100mlとする。1, 2-ジクロルエタンを正しく10ml加え、約1分間激しく振りまぜて静置する。以下4. 操作5. 6)以降の手順に従って操作し銅量と吸光度との関係線を求め検量線とする。

6. 解 説

- 1) 本法はJ I S G 1219-1981に基づいて作成した。
- 2) 銅はpH3.5～7.5の範囲で定量的に抽出される。本法によればpHは4.7～6以内になる。この様にpHの許容範囲は大きいのでpHメーターを用いなくてもよい。
- 3) ネオクプロインの添加量は5～10mgの範囲で吸光度は一定となる。
- 4) アスコルビン酸の添加量は第二鉄100mgのとき0.2gあればよい。本法では0.3g添加している。
- 5) 抽出する際の振とう時間は45秒以上で一定の吸光度を示す。
- 6) 抽出時の水量については、1, 2-ジクロルエタンは若干水に溶解するが、分液漏斗にあらかじめ100mlの所に印をつけておく程度の管理で良好に定量できる。

- 7) 共存鉄量については100mgにおいても問題はない。
- 8) 吸光度の安定性については、ジクロルエタンの蒸発を妨ぐときは数時間は安定である。
- 9) ネオクプロインがCuに対して特異的に反応するのは立体障害に基づくもので、Cu(I)に対して次のようなキレートを生成する際メチル基は立体的な障害を与えないが、Fe(II)とキレートを生成する場合には八面体構造をとるためメチル基の立体障害があらわれ、安定なキレートを生成しない。



- 10) 吸収スペクトルの一例及び検量線の一例を示す。

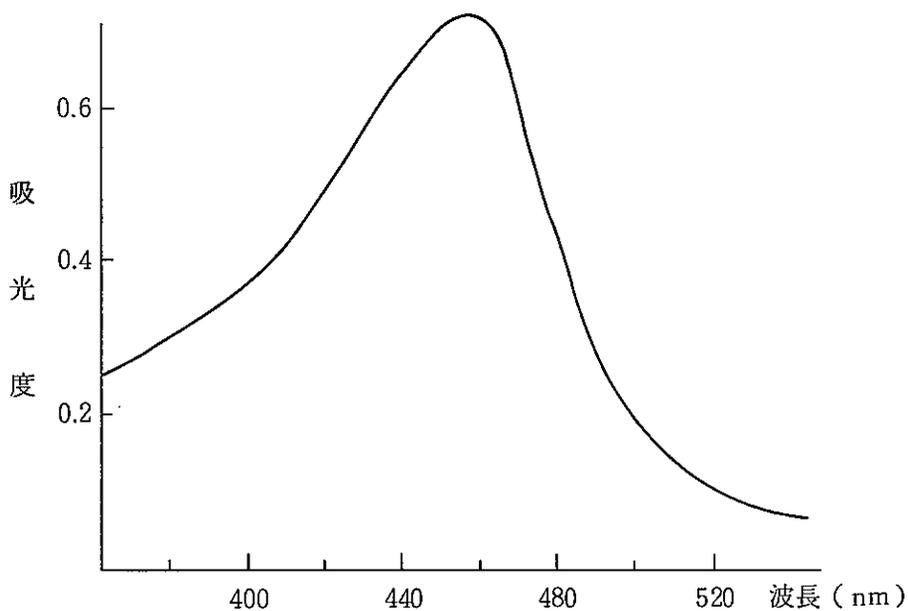


図1 吸収曲線

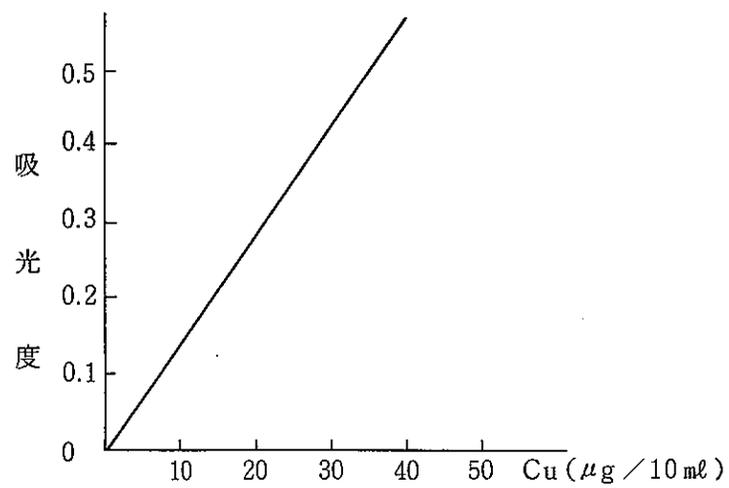


图 2 检 量 线

12-2 原子吸光光度法

1. 要 旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し、過塩素酸を加えて白煙処理をした後、ろ過する。水で一定に薄め、原子吸光光度計を用いて吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中の銅含有率0.001%以上1%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩酸及び塩酸(2+100)

2) 硝 酸

3) 過塩素酸

4) 標準銅溶液(1.00mgCu/ml) : 金属銅(99.9%以上)1.000gを硝酸(1+1)30mlで加熱分解し、冷却後1000mlの全量フラスコに移し入れ、水で標線まで薄める。

5) 原子吸光光度計

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考						
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をはかり取りビーカー(200ml)に移し入れる。</p> <p>2. 分 解 2) 塩酸20ml及び硝酸10mlを加えて引き続き加熱し、過塩素酸の白煙を5~6分間発生させる。放冷した後、水約30mlを加えて塩類を溶解する。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Cu含有率(%)</th> <th>はかり取り量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.1未満</td> <td>1.00</td> </tr> <tr> <td>0.1以上 1.0未満</td> <td>0.50</td> </tr> </tbody> </table> <p>全操作を通じて空試験を行い、結果を補正する。標準試料を同時に分析して結果をチェックする。</p>	Cu含有率(%)	はかり取り量(g)	0.1未満	1.00	0.1以上 1.0未満	0.50
Cu含有率(%)	はかり取り量(g)						
0.1未満	1.00						
0.1以上 1.0未満	0.50						

手 順 及 び 操 作	備 考
<p>3.ろ 過 3) ろ紙(5種A)を用いて100mlの全量フラスコにろ過し、温塩酸(2+100)でろ紙上に塩化第二鉄による黄色が認められなくなるまで洗浄し、更に温水で3, 4回洗浄する。</p> <p>4.希 釈 4) 常温まで冷却した後、水で標線まで薄める。</p> <p>5.測 定 5) 希釈した溶液の一部を原子吸光光度計の空気-アセチレンフレーム中に噴霧し、324.7nmにおける吸光度を測定する。</p> <p>6.計 算 6) 検量線から銅量を求め、次式によって銅含有率を算出する。</p> $Cu (\%) = \frac{A}{W} \times 100$ <p>ここに、 A : 銅検出量 (g) W : 試料はかり取り量 (g)</p>	<p>5) 分析試料数が多い場合は、特定の溶液を数試料ごとに噴霧し、前の吸光度と比較して測定条件の変動をチェックする。測定条件は装置によって異なるのであらかじめ最適条件を調べておく。</p>

5. 検量線の作成

純鉄を試料はかり取り量に応じてビーカー (200 ml) にはかり取り、標準銅溶液 0 ~ 5.0 mlを段階的に加え、4. 操作2.2)以降の手順に従って操作し、銅量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。検量線は分析の都度作成する。

6. 解 説

- 1) 本法は、J I S G1257-1988に基づいて作成した。
- 2) 本法はステンレス鋼中のマンガン、コバルトとの連けい定量に適用できる。
- 3) 鉄を除き通常のステンレス鋼中に含まれる濃度範囲では、銅の吸光度に干渉を与える成分はない。
- 4) 銅の分析線は324.7nmと327.4nmが主に用いられるが、感度としては 324.7nmの方がいくらかよい。

5) 測定条件の一例を示す。

波長	324.7nm
ランプ電流	10mA
スリット幅	0.1mm
アセチレン	1.2ℓ/min
空気	5.8ℓ/min

6) 検量線の一例を示す。

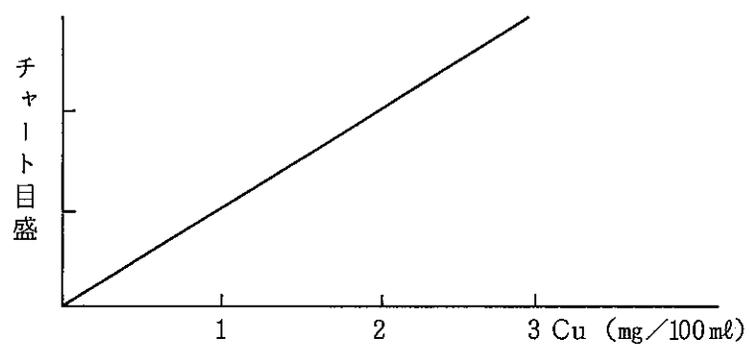


図1 検量線

13 チ タ ン (Ti)

13-1 ジアンチピリルメタン吸光光度法

1. 要 旨

試料を硫酸で分解し、過酸化水素水を加えて鉄などを酸化したのち、ろ過して残渣を硝酸、過塩素酸、硫酸で分解し主液に合せる。一定量を分取しアスコルビン酸を加えて鉄などを還元したのち、塩酸及びジアンチピリルメタンを加えて呈色し、その吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は鋼中のチタン含有率の0.5%未満の試料に適用する。

3. 試 薬

- 1) 塩酸 (1 + 1、2 + 98)
- 2) 硝 酸
- 3) 過塩素酸
- 4) 硫酸 (1 + 1)
- 5) 王 水
- 6) アスコルビン酸溶液 (10w/v%) : 使用の都度調製する。
- 7) ジアンチピリルメタン溶液 (1.5w/v%) : ジアンチピリルメタン15gを水300ml及び硫酸 (1 + 1) 30mlを加え加熱して溶解したのち、常温まで冷却後、水で1ℓにうすめる。不溶解残渣があればろ過して、かっ色びんに保存する。
- 8) 標準チタン溶液 (20 μ gTi/ml) : チタン (99.9%以上) 0.100gを塩酸 (1 + 1) 100mlで加熱分解し、常温まで冷却後、1000mlのメスフラスコに移し入れ、塩酸 (1 + 1) で標線まで薄め標準原液とする。これより50mlを分取して 250mlのメスフラスコに移し入れ、塩酸 (1 + 1) で標線まで薄めて標準溶液とする。
- 9) 分光光度計

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考										
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をビーカー（容量300ml）にはかり取る。</p> <p>2. 分 解 2) 王水30mlを加えて静かに加熱分解したのち、硫酸(1+1) 10mlを加えて引き続き加熱し、硫酸白煙を発生させる。</p> <p>3. 塩類溶解 3) 塩酸(1+1) 20mlを加えたのち温水20mlを加えて、静かに加熱し塩類を溶解する。</p> <p>4. ろ過洗浄 4) ろ紙（5種B）を用いてろ過し、温塩酸（2+98）で3～4回、温水で2～3回洗浄し、ろ液は主液として保存する。</p> <p>5. 残渣処理 5) 残渣はろ紙と共に元のビーカーに移し入れ、硝酸20ml、過塩素酸 5 ml及び硫酸(1+1) 10mlを加えて加熱し、硫酸白煙を十分に発生させ液量 2～3 mlとしたのち熱源より降ろし放冷する。</p> <p>6) 塩酸(1+1) 10mlを加え静かに加熱して塩類を溶解する。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="934 465 1361 779"> <thead> <tr> <th>チタン含有率 (%)</th> <th>試料はかり取り量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.1未満</td> <td>1.0</td> </tr> <tr> <td>0.1以上 0.2未満</td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td>0.2以上 0.5未満</td> <td>0.2</td> </tr> <tr> <td>0.5以上 2 未満</td> <td>0.1</td> </tr> </tbody> </table> <p>全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。標準試料を同時に分析し、結果をチェックする。</p> <p>2) クロム及びニッケルなどを多量に含む場合は、あまり硫酸白煙を発生し過ぎると塩類が溶けにくくなるので注意が必要である。</p> <p>3) ニオブを含む試料については、しゅう酸アンモニウム(3w/v%) 40 mlを加えたのち、塩酸(1+1) 20mlを加えて塩類を溶解する。</p> <p>5) 残渣が多い場合は、ろ紙と共に白金るつぼに移し入れ、乾燥したのち強熱灰化して冷却する。硫酸(1+1)で湿し、ふっ化水素酸(46%)約 5 mlを加え静かに加熱し、シリカ及び硫酸を揮散させる。冷却後ピロ硫酸カリウム 2 gを加えて融解したのち、白金るつぼをビーカー（容量 300ml）に入れ、主液の適量を加えて静かに加熱して融成物を溶解し、白金るつぼを温水で洗って取り出したのち、手順及び操作5.6)以降に従って操作する。</p>	チタン含有率 (%)	試料はかり取り量 (g)	0.1未満	1.0	0.1以上 0.2未満	0.5	0.2以上 0.5未満	0.2	0.5以上 2 未満	0.1
チタン含有率 (%)	試料はかり取り量 (g)										
0.1未満	1.0										
0.1以上 0.2未満	0.5										
0.2以上 0.5未満	0.2										
0.5以上 2 未満	0.1										

手順及び操作	備考
<p>6. 希釈</p> <p>7) 先の主液と合せメスフラスコ(容量 100ml)に移し入れ、水で標線まで薄めてよく振り混ぜる。</p> <p>7. 分取</p> <p>8) チタン含有率が1%未満の場合は10ml、1%以上の場合は5mlを正確にメスフラスコ(50ml)2個に定量用と対照試験用として分取する。</p> <p>8. 呈色</p> <p>9) アスコルビン酸溶液(10w/v%) 8mlを加えて振り混ぜ、第二鉄などを還元する。</p> <p>10) 塩酸(1+1) 8mlとジアンチピリルメタン溶液(1.5w/v%) 20mlを加え、水で標線まで薄めてよく振り混ぜる。対照試験用メスフラスコは、ジアンチピリルメタン溶液のみの添加を省いて同様に操作し、対照溶液とする。</p> <p>9. 測定</p> <p>11) 20分間以上放置したのち、溶液の一部を吸収セルにとり、対照溶液を対照として、波長385nm付近の吸光度を測定する。</p> <p>10. 計算</p> <p>12) あらかじめ作成してある検量線を用いてチタン量を求め、次の式からチタン含有率を求める。</p> $\text{チタン}(\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>ここに、 A : 試料溶液のチタン含有量 (g) W : 試料はかり取り量 (g) B : 試料溶液の分取比</p>	<p>7) 不溶解物の存在する場合は、ろ紙(5種A)でろ過し温水で洗浄したのち、主液と合せる。タンゲステンなどのような微細な沈殿をろ過する場合は、ろ紙(5種C)パルプを用いるとよい。</p> <p>11) 対照は水を用いてもよい。このときは、別に測定した対照溶液の吸光度を差し引く。</p>

5. 検量線の作成

標準チタン溶液(20 μ gTi/ml) 0~8.0mlを段階的にメスフラスコ(50ml)に加え、塩酸(1+1) 8ml、ジアンチピリルメタン溶液(1.5w/v%)を加え水で標線までうすめて振り混ぜたのち、手順及び操作9.11)以降に従って操作し、吸光度とチタン量との関係線を求めて検量線とする。または、チタン含有率既知の標準試料を用い、手順及び操作1.以降に従って処理し、吸光度とチタン含有量との関係線を求めて検量線とする。

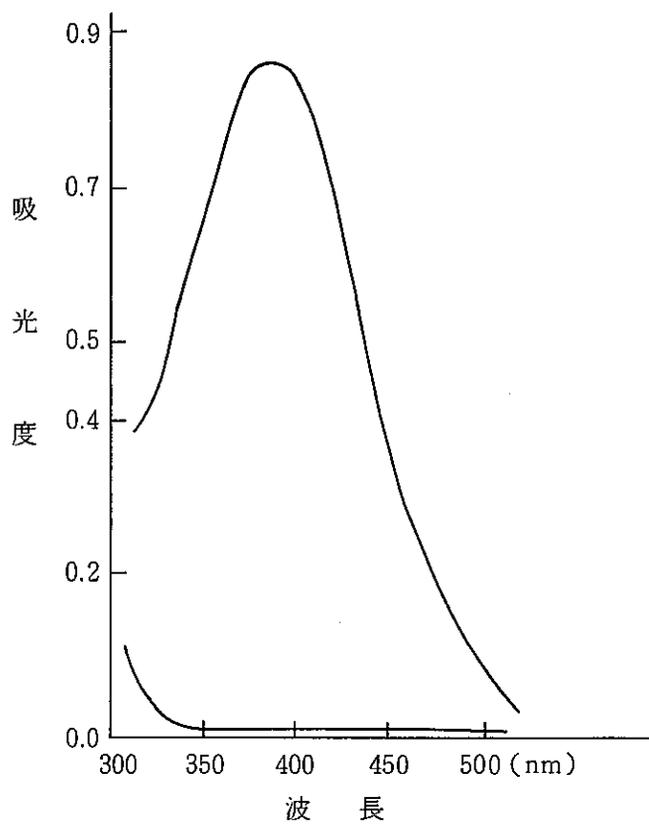


図1 吸 收 曲 線

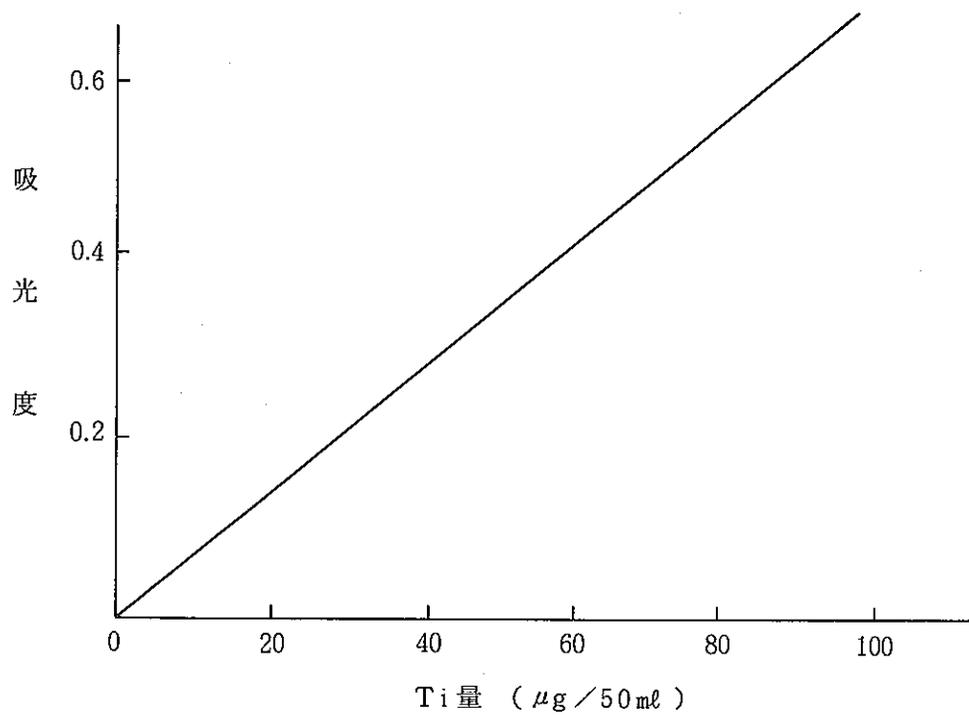


図2 檢 量 線

14 バナジウム (V)

14-1 N-BPHA抽出吸光光度法

1. 要 旨

試料を王水で分解し、過塩素酸白煙処理を行った後、過マンガン酸カリウムを加えてバナジウムを酸化する。これにN-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン (N-BPHA) クロロホルム溶液を加え、バナジウムの錯体を抽出し、その吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はステンレス鋼中のバナジウム含有率0.5%未満の試料に適用する。

3. 試 薬

- 1) 塩酸及び塩酸 (2 + 1)
- 2) 過塩素酸 (60%)
- 3) 王 水
- 4) 過酸化水素水 (3%)
- 5) りん酸 (1 + 1)
- 6) 塩化ナトリウム
- 7) 過マンガン酸カリウム溶液 (0.3w/v%)
- 8) 銅溶液：銅 1 g を硝酸で分解し、過塩素酸 20ml を加えて過塩素酸白煙処理を十分行い、冷却後水で 100ml とする。
- 9) N-BPHA クロロホルム溶液：N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン 0.2 g をクロロホルム 300ml に溶解し、かっ色びんに入れて保存する。
- 10) 標準バナジウム (100 μ gV/ml)：金属バナジウム (99.9%以上) 1.000 g をはかり取ってビーカー (500ml) に移し、王水 30ml を加え、加熱分解し濃縮する。塩酸 20ml を加え、加熱溶解し、冷却後 1000ml のメスフラスコに移し、水で標準までうすめる。この溶液を原液とし、使用のつど水で正しく 10 倍にうすめる。

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考								
<p>1. 試料はかり取り</p> <p>1) 試料をビーカー (200ml) にはかり取って時計ざらで覆う。</p> <p>2. 分 解</p> <p>2) 王水を試料はかり取り量に応じて20~50ml加えて加熱分解する。過塩素酸25mlを加えさらに加熱を続け、過塩素酸の濃厚な白煙を発生させてクロムを酸化する。</p> <p>3. クロム揮散</p> <p>3) 溶液の色が赤色を呈したなら、塩化ナトリウムを少量ずつ分けて加えクロムを塩化クロミルとして揮散除去する。</p> <p>4) 放冷後、温水約30mlを加え、これに過酸化水素水 (3%) を滴加した後、加熱し、1~2分間煮沸して過剰の過酸化水素を分解する。</p> <p>4. ろ 過</p> <p>5) ろ紙(5種A) を用いて100mlのメスフラスコにろ過し、温水で3~4回洗浄した後、常温まで冷却し、水を加えて標線までうすめて振り混ぜる。</p> <p>5. 抽 出</p> <p>6) 分液漏斗 (200ml) にりん酸 (1+1) 7 mlと銅溶液 1 ml、それに試料溶液10.0mlを正確に分取して加える。</p> <p>7) 振り混ぜながら過マンガン酸カリウム溶液を滴加し、微紅色を呈してからさらに1滴を過剰に加えて約5分間静置してバナジウムを完全に酸化する。N-BPHAクロロホルム溶液15.0mlを加え、つぎに塩酸(2+1) 10mlを加えて過剰の過マンガン酸カリウムを還元し、約30秒間振り混ぜて静置する。</p> <p>6. 測 定</p> <p>8) 二相に分離後、有機相を乾燥ろ紙 (5種A) 又は脱脂綿でろ過する。この溶液の一部を光度</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="911 461 1339 712"> <thead> <tr> <th>V含有率 (%)</th> <th>はかり取り量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.05未満</td> <td>2.0</td> </tr> <tr> <td>0.05以上 0.1未満</td> <td>1.0</td> </tr> <tr> <td>0.1以上 0.5未満</td> <td>0.20</td> </tr> </tbody> </table> <p>全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。同時に標準試料を分析し結果をチェックする。</p> <p>3) 過塩素酸の濃厚な白煙を発生させても溶液の色が赤色を呈させなくなるまでこの操作をくり返す。</p>	V含有率 (%)	はかり取り量 (g)	0.05未満	2.0	0.05以上 0.1未満	1.0	0.1以上 0.5未満	0.20
V含有率 (%)	はかり取り量 (g)								
0.05未満	2.0								
0.05以上 0.1未満	1.0								
0.1以上 0.5未満	0.20								

手順及び操作	備考
<p>計の吸収セルに取り、波長 530nm付近の吸光度を測定する。</p> <p>7. 計算</p> <p>9) 検量線よりバナジウム量を求め次式よりバナジウム含有率を算出する。</p> $V(\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>A : バナジウム検出量 (g) B : 分取比 W : 試料はかり取り量 (g)</p>	

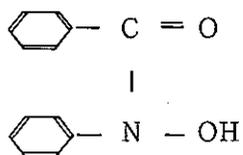
5. 検量線の作成

純鉄 1 g を数個のビーカー(200ml)にはかり取り、標準バナジウム溶液(100 μg/ml)を 0~10ml 加え、以下 4 操作 2.2)以降の手順に従って操作し吸光度とバナジウム量との関係線を求めて検量線とする。

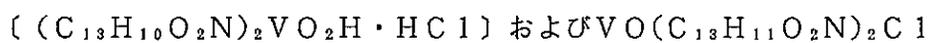
6. 解説

- 1) 本法は J I S G1221-1981 に基づいて作成した。
- 2) 本法によれば、分取した溶液中に鉄 200mg、ニッケル 100mg、コバルト 100mg、クロム(Ⅲ) 10mg、アルミニウム 50mg、銅 50mg、チタン 5 mg、モリブデン 10mg、ジルコニウム 5 mg、ニオブ 2 mg、ひ素 1 mg、すず 1 mg、鉛 1 mg、アンチモン 1 mg 及びビスマス 1 mg までの共存は支障とならない。
- 3) 銅溶液を添加することにより、鉄、マンガンなどの共存元素の影響を防止することができ、空試験値も減少する。
- 4) バナジウム(V)の N-BPHA 錯体の呈色はすみやかであり、ただちに吸光度の測定を行ってもよく、クロロホルムの揮散を防止すれば 4 時間は安定である。
- 5) クペロンに類似した構造をもつ N-BPHA は白色針状結晶 (m. p. 121~122°C) で有機溶媒にはよくとける。金属イオンとの反応性はクペロンと類似しているが熱、光、空気に対してはクペロンより安定である。水溶液中では弱い一塩基酸として振舞う。アルカリと濃硝酸は BPHA を分解する。酸性溶液では Sn, Zr, V(V),

Mo (VI), W (VI) と pH 4 では Cu, Fe, Al と水に不溶のキレートを作るが Co, Cl, Pb, Hg, Mn, U (VI), Zn とは反応しない。V (V) は 2~10 M の強酸溶液から紫色の不溶性キレートを沈殿しクロロホルムに抽出される。



V (V) の紫色の N-BPHA 錯体は比較的濃い塩酸溶液では次の様な組成を持つと思われる。



6) 吸収曲線の一例及び検量線の一例を示す。

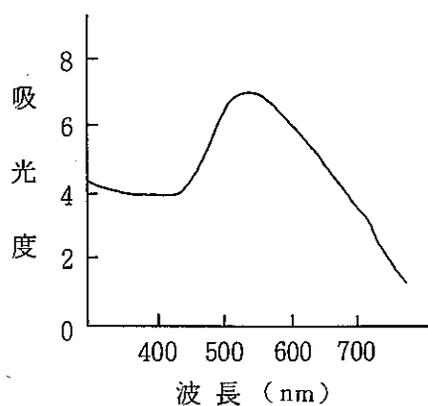


図1 吸収曲線

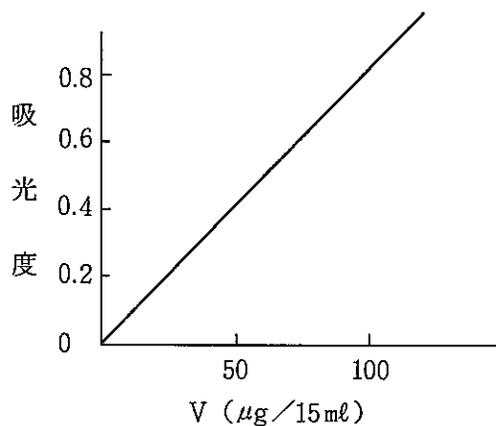


図2 検量線

14-2 原子吸光光度法

1. 要 旨

試料を塩酸及び硝酸で分解し、過塩素酸を加えて白煙処理をした後、ろ過する。ろ液に干渉防止剤としてアルミニウムを加え、水で一定量に薄め、原子吸光光度計を用いて吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は、ステンレス鋼中のバナジウム含有率0.005%以上3.5%未満の試料に適用する。

3. 試料及び装置

1) 塩酸、及び塩酸 (2 + 100)

2) 硝 酸

3) 過塩素酸

4) 純 鉄

5) 塩化アルミニウム溶液 (12mgAl/ml) : 塩化アルミニウム ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) 110g を水で溶解し、1000mlに薄める。

6) 標準バナジウム溶液 (1.00mgV/ml) : バナジウム (99.9%以上) 1.000gをはかり取ってビーカー (500ml) に移し、王水30mlを加え加熱分解し濃縮する。塩酸20mlを加えて加熱分解し、冷却後1000mlの全量フラスコに移し、水で標線まで薄める。

7) 原子吸光光度計

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考						
1. 試料はかり取り 1) 試料をはかり取ってビーカー(200ml) に移し入れる。	1) 試料はかり取り量 <table border="1"> <thead> <tr> <th>バナジウム含有率 (%)</th> <th>はかり取り量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.005以上 0.2未満</td> <td>1.00</td> </tr> <tr> <td>0.2以上 3.5未満</td> <td>0.20</td> </tr> </tbody> </table>	バナジウム含有率 (%)	はかり取り量(g)	0.005以上 0.2未満	1.00	0.2以上 3.5未満	0.20
バナジウム含有率 (%)	はかり取り量(g)						
0.005以上 0.2未満	1.00						
0.2以上 3.5未満	0.20						

手 順 及 び 操 作	備 考						
<p>2. 分 解</p> <p>2) 塩酸20ml、硝酸10mlを加えて加熱分解する。</p> <p>3) 過塩素酸を加え、加熱して白煙を発生させ、濃縮する。</p> <p>4) 放冷した後、塩酸10mlを加え、加熱して塩類を溶解し、水20mlを加える。</p> <p>3. ろ 過</p> <p>5) ろ紙(5種A)を用いて100mlの全量フラスコにろ過し、温塩酸(2+100)でろ紙上に塩化第二鉄の黄色が認められなくなるまで洗浄し、更に温水で3、4回洗浄する。</p> <p>4. 希 釈</p> <p>6) 常温まで冷却した後、アルミニウム溶液10mlを加え、水で標線まで薄める。</p> <p>5. 測 定</p> <p>7) 希釈した溶液の一部を原子吸光光度計の亜酸化窒素-アセチレンフラーム中に噴霧して、318.4nmにおけるバナジウムの吸光度を測定する。</p> <p>6. 計 算</p> <p>8) 検量線からバナジウム量を求め、次式によってバナジウム含有率を算出する。</p> $V(\%) = \frac{A}{W} \times 100$ <p>ここに、 A : バナジウム検出量 (g) W : 試料はかり取り量 (g)</p>	<p>全操作を通じて空試験を行い、結果を補正する。標準試料を同時に分析して結果をチェックする。</p> <p>3) 過塩素酸添加量</p> <table border="1" data-bbox="911 555 1339 745"> <thead> <tr> <th>試料はかり取り量 (g)</th> <th>過塩素酸 (ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1.00</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>0.2</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table> <p>過塩素酸の残存量はできる限り少なくする。(フラーム安定時間を長くするため)</p> <p>5) 溶液中に二酸化けい素などの不溶解残渣がない場合は、ろ過を省略してもよい。</p> <p>7) 分析試料数が多い場合は、特定の溶液を数試料ごとに噴霧し、前の吸光度と比較して測定条件の変動をチェックする。測定条件は装置によって異なるのであらかじめ最適条件を調べておく。</p>	試料はかり取り量 (g)	過塩素酸 (ml)	1.00	15	0.2	10
試料はかり取り量 (g)	過塩素酸 (ml)						
1.00	15						
0.2	10						

5. 検量線の作成

1) バナジウム含有率0.2%未満

純鉄1.000 gをはかり取ってビーカー(200ml)に移し入れ、標準バナジウム溶液0～20mlを段階的に加え、4.操作2.2)以降の手順に従って操作し、バナジウムと吸光度との関係線を作成して検量線とする。検量線は分析の都度作成する。

2) バナジウム含有率0.2%以上3.5%未満

純鉄0.200 gをはかり取ってビーカー(200ml)に移し入れ、標準バナジウム溶液0～7.0 mlを段階的に加え、4.操作2.2)以降の手順に従って操作し、バナジウム量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。検量線は分析の都度作成する。

6. 解 説

1) 本法は、J I S G 1257-1988に基づいて作成した。

2) タングステンを含まないほとんどの鋼種は塩酸と硝酸で分解するが、まれにバナジウムの炭化物、酸化物が分解せずに残存して低値を示すことがある。そのため適用鋼種の広い王水分解、過塩素酸白煙処理が用いられる。タングステンを含む試料の場合は、タングステン酸の析出を抑えるため、硫酸とりん酸による分解法が用いられる。

3) 本法はモリブデンとの連けい定量に使用できる。ただし連けい定量を行う場合は、試料はかり取り量が異なることがあるので、検量線の作成などに注意を要する。

4) 鉄の干渉はアルミニウムの添加によって弱めることができる。アルミニウム溶液1.2mg/mlの濃度のもとでは1 mlあたり、マンガン500 μg、ニッケル1000 μg、クロム1000 μg、コバルト500 μg、銅500 μg、モリブデン100 μg、チタン100 μg、タングステン400 μgまでは共存しても干渉しない。

5) 一酸化二窒素とアセチレンの圧力や流量は測定に大きな影響を与える。還元性のフレイムは吸光度が増加し感度が良い。しかし、アセチレンの流量が多くなるとノイズの増加、鉄の干渉などが現れるので流量の設定には注意する。

6) 測定条件の一例を示す。

波 長	318.4nm
ランプ電流	18mA
スリット幅	0.1mm

アセチレン 4.8ℓ/min

一酸化二窒素 5.4ℓ/min

7) 検量線の一例を示す。

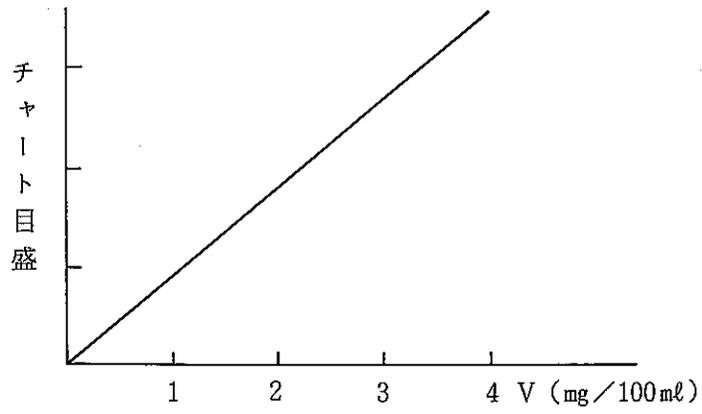


図1 検量線

15 ニ オ ブ (Nb)

15-1 フィチン分離-スルホクロロフェノールS抽出吸光度法

1. 要 旨

試料を混酸で分解し、過塩素酸白煙を発生させる。亜硫酸水素ナトリウムを加えて、クロム、鉄などを還元した後、フィチンを加えてニオブを分離する。沈殿を硝酸、過塩素酸、硫酸で分解し、酒石酸、塩酸を加えて一定量を分取し、アスコルビン酸、EDTA及びスルホクロロフェノールSを加え、加熱してニオブ-スルホクロロフェノールS錯塩を生成させる。この錯塩をn-ブチルアルコールで抽出し吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はニオブ含有率0.5%未満のステンレス鋼の試料に適用する。

3. 試 薬

- 1) 塩酸及び塩酸(1+1)
- 2) 硝 酸
- 3) 過塩素酸
- 4) 混酸(塩酸1, 硝酸1, 水1)
- 5) 硫酸(1+1)
- 6) りん酸(1+1)
- 7) 亜硫酸水素ナトリウム
- 8) ふっ化水素アンモニウム
- 9) 酒石酸溶液(20w/v%)
- 10) フィチン溶液(1w/v%) : フィチン酸カルシウム5gを水300ml及び過塩素酸10mlに加熱分解し、不溶解残渣があればろ過した後、水を加えて500mlとする。
- 11) アスコルビン酸溶液(1w/v%) : この溶液は使用の都度調製する。
- 12) エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)溶液 : エチレンジアミン四酢酸

ニナトリウム（2水塩）1gを水に溶解して100mlとする。

13) スルホクロロフェノールS溶液(0.05w/v%) : スルホクロロフェノールS 0.05gを水で溶解して100mlとする。この溶液は褐色びんに保存し、使用の都度ろ過する。

14) n-ブチルアルコール

15) 標準ニオブ溶液 (100 μgNb/ml) : 金属ニオブ (99.7%以上) 0.100gをはかり取って白金皿に入れふっ化水素酸10mlを加え、これに硝酸数滴を加えて分解し、硫酸(1+1) 5mlを加えて加熱し、硫酸白煙を発生させる。水冷後、水で冷却しながら酒石酸溶液(20%) 20mlを加えて振り混ぜ、さらに流水中で冷却する。これを酒石酸溶液(0.8%)で1000mlにうすめる。

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考								
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をビーカー (500ml) にはかり取る。</p> <p>2. 分 解 2) 混酸15ml及びふっ化水素アンモニウム 0.3~0.5gを加え加熱分解する。 3) 過塩素酸15mlを加えて引き続き加熱して白煙を2~3分間発生させ熱源より降ろして放冷する。水でビーカー内壁を洗い、再び加熱して白煙を発生させる。</p> <p>3. 還 元 4) 塩酸10mlを加えた後、水約 200mlを加え塩類を溶解した後、亜硫酸水素ナトリウム 3gを加えて静かに加熱し、約10分間煮沸する。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="911 1084 1337 1447"> <thead> <tr> <th>ニオブ含有率 (%)</th> <th>はかり取り量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.1未満</td> <td>0.500</td> </tr> <tr> <td>0.1以上0.25未満</td> <td>0.200 + 純鉄0.300</td> </tr> <tr> <td>0.25以上 0.5未満</td> <td>0.100 + 純鉄0.400</td> </tr> </tbody> </table> <p>全操作を通して空試験を行い結果を補正する。標準試料を同時に分析し結果をチェックする。</p> <p>2) けい酸を揮散させる。</p> <p>3) ふっ化物が残っているとフィチンによる沈殿が生成しにくくなる。</p>	ニオブ含有率 (%)	はかり取り量 (g)	0.1未満	0.500	0.1以上0.25未満	0.200 + 純鉄0.300	0.25以上 0.5未満	0.100 + 純鉄0.400
ニオブ含有率 (%)	はかり取り量 (g)								
0.1未満	0.500								
0.1以上0.25未満	0.200 + 純鉄0.300								
0.25以上 0.5未満	0.100 + 純鉄0.400								

手順及び操作	備考
<p>4. フィチン分離</p> <p>5) フィチン溶液 (1 w/v%) 5 ml を加えて静かに約10分間煮沸する。</p> <p>6) 約5分間静置した後、少量のろ紙パルプを添加したろ紙 (5種B) を用いてろ過し、温水で数回洗浄する。</p> <p>5. 沈殿溶解</p> <p>7) 沈殿ろ紙と共に元のビーカーに移し入れ、硝酸30ml、過塩素酸4 ml、硫酸(1+1) 60ml、及びりん酸(1+1) 40mlを加え、静かに加熱分解し、引き続き加熱して硫酸白煙を発生させた後、熱板よりおろし放冷する。</p> <p>6. 希 釈</p> <p>8) 酒石酸溶液 (20w/v%) 25mlを加え、直ちに塩酸(1+1) 25mlを加えて塩類を溶解し、室温まで冷却した後メスフラスコ(100ml)に移し入れ、水で標線までうすめてよく振り混ぜる。</p> <p>7. 呈 色</p> <p>9) この溶液から 5.0mlを分取し、50mlメスフラスコに入れる。これに塩酸(1+1) 15ml及びアスコルビン酸溶液 (1 w/v%) 5 mlを加えて振り混ぜ8分間放置する。EDTA溶液 5 mlを加えて振り混ぜた後、スルホクロロフェノールS溶液 3.0mlを加え水で標線までうすめる。</p> <p>10) これをあらかじめ60℃~65℃とした水浴中で5分間加温してニオブを完全に呈色させた後、流水中で室温まで冷却する。</p> <p>8. 抽 出</p> <p>11) この溶液を分液漏斗 100mlに移し、メスフラスコ内を水 5 mlで洗浄して主溶液に合せる。n-ブチルアルコール20.0mlを加え30秒間振とうする。</p> <p>12) 静置して二相が分離した後、水相を捨てる。</p> <p>9. 測 定</p> <p>13) 有機相の一部を脱脂綿または乾燥ろ紙 (5種A) でろ過して、光度計のセルに取り、n-ブチルアルコールを対照液として、波長 660nm付近の吸光度を測定する。</p> <p>10. 計 算</p> <p>14) 検量線よりニオブ量を求め、次式によってニオブ含有率を測定する。</p> $\text{ニオブ (\%)} = \frac{A}{W \times B} \times 100$	<p>7) 硫酸、及びりん酸は正確に加える。</p> <p>9) スルホクロロフェノールSは試薬による変動があるのでロットごとに最適添加量をきめる必要がある。</p> <p>10) 呈色時の温度を、70℃以上にするとニオブの呈色は低下する。</p> <p>11) n-ブチルアルコールの代わりにイソアミルアルコールを使用してもよい。</p>

手順及び操作	備考
A : ニオブ検出量 (g) B : 分取比 W : 試料はかり取り量 (g)	

5. 検量線の作成

純鉄0.5gを数個はかり取りビーカー(500ml)に移し入れ、標準ニオブ溶液(100 μ g Nb/ml)0~6.0mlを段階的に加え以下4操作2.2)以降の操作を行ってニオブ量と吸光度との関係線を作成し検量線とする。

6. 解 説

- 1) 本法は鉄共研化学分析分科会提出資料CA-1059(日本冶金)、学振19委-8753の改良(住友金属工業鋼管製造所)、及びステンレス鋼中の分析方法(住金:三社分析技術研究会提出資料)に基づいて作成した。
- 2) フィチンの沈殿を溶解する際に加える硫酸、りん酸の量はそれらの増加と共に吸光度が低下するので正確に加える。
- 3) 還元剤としてアスコルビン酸を用いる場合は、鉄が共存しない場合、吸光度にバラツキを生ずるので試料は、はかり取り量に応じて純鉄を増加することにした。
- 4) チタン1%、ジルコニウム1%、バナジウム10%、タングステン0.3%、モリブデン5%、までは妨害しない。その他の元素については通常のスチンレス鋼に含まれる程度の量であれば妨害しない。
- 5) 検量線の一例を示す。

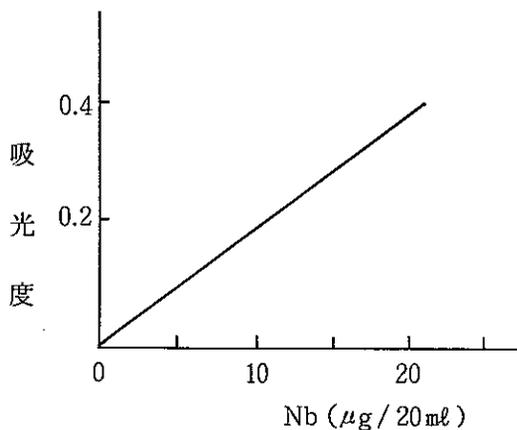


図1 検 量 線

16 ひ素 (As)

16-1 よう化ひ素抽出モリブデン青吸光度法

1. 要 旨

試料を硫酸及び過塩素酸で分解し、白煙処理をして放冷する。塩酸の一定量で分液漏斗に移し、三塩化チタンで鉄を還元する。よう化ナトリウム及びベンゼンを加えてよう化ひ素を抽出し、ベンゼン層からひ素を水で逆抽出し、過マンガン酸カリウム、モリブデン酸アンモニウム及び硫酸ヒドラジンを加え、水浴中で加熱し、呈色したモリブデン青の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は鉄及び鋼（ステンレス鋼）中のひ素含有率0.1%未満の試料に適用する。

3. 試 薬

- 1) 塩酸 (2 + 1)
- 2) 硫酸 (1 + 1)
- 3) 王 水
- 4) 過塩素酸 (60%)
- 5) 硫酸 (1 + 10)
- 6) 三塩化チタン溶液 (20w/v%)
- 7) よう化ナトリウム溶液 (75w/v%)
- 8) 過マンガン酸カリウム溶液 (0.5w/v%)
- 9) モリブデン酸アンモニウム溶液 (1 w/v%)
- 10) 硫酸ヒドラジン溶液 (1 w/v%)
- 11) ベンゼン
- 12) 洗浄液 : 塩酸 (1 + 1) 80ml によう化ナトリウム7.5g を溶解し、塩酸 (1 + 1) で100ml にうすめる。この溶液は使用の都度調製する。

13) 標準ひ素溶液 ($10 \mu\text{g As/ml}$) : 三酸化ひ素 (容量分析用標準試薬) 0.6601 g を水酸化ナトリウム溶液 (5%) 15 ml に溶解し、水 50 ml を加えてうすめた後、硫酸 (1+5) 8 ml を加えて酸性とし、加熱してしばらく煮沸させる。冷却後、これを水で 100 ml にうすめて原液とする。この原液を水で正確に 50 倍にうすめて標準溶液とする。

14) 純 鉄

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考						
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をビーカー (200ml) にはかり取る。</p> <p>2. 分 解 2) 硝酸(1+1) 10ml を加えて加熱分解し、過塩素酸 5 ml を加え、加熱を続けて過塩素酸の白煙を発生させる。</p> <p>3. 還 元 3) 放冷した後、塩酸(2+1) 45ml を用いて分液漏斗(100ml) に移し入れ流水で冷却する。三塩化チタン溶液を滴加して鉄を還元し、溶液にチタンの赤紫色の着色が約 1 分間保持するまで加え、さらにその過剰 1 ml を加え、水で 50ml にうすめる。</p> <p>4. 抽 出 4) よう化ナトリウム溶液 5 ml を加えて振り混ぜ、ベンゼン 20ml を加えて約 1 分間振とうし、静置した後下層を捨てる。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="925 896 1324 1070"> <thead> <tr> <th>ひ素含有率 (%)</th> <th>g</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>< 0.04</td> <td>0.50</td> </tr> <tr> <td>0.04~0.1</td> <td>0.20</td> </tr> </tbody> </table> <p>同時に全操作にわたって空試験を行い結果を補正する。標準試料を同時に分析し結果をチェックする。</p> <p>2) 硝酸(1+1) 10ml で分解困難な試料は王水 10ml を用いて分解したのち、過塩素酸 5 ml を加える。二酸化けい素、黒鉛などの残分は共存のまま操作しても影響はない。</p> <p>3) 三酸化チタン溶液は空気酸化をうけて濃度が低下し、鉄の還元に多量を用いるとベンゼン抽出時の塩酸濃度が低下してよう化ひ素の抽出が不完全となるので、古い三塩化チタン溶液は使用しない。合金鋼などでは、クロムが還元するまで三塩化チタン溶液を加えることになるので相当量必要である。</p>	ひ素含有率 (%)	g	< 0.04	0.50	0.04~0.1	0.20
ひ素含有率 (%)	g						
< 0.04	0.50						
0.04~0.1	0.20						

手順及び操作	備考
<p>5. 洗浄、逆抽出 5) ベンゼン層を洗浄液約10mlで1分間振とう洗浄し、洗液は捨てる。ベンゼン相に水30mlを加えて約30秒間振とうし、水相は 100mlのメスフラスコに移し入れる。</p> <p>6. 呈色 6) 硫酸(1+10) 10ml、過マンガン酸カリウム溶液 2 mlを加えてひ素を酸化し、モリブデン酸アンモニウム溶液 7 mlを加えて振り混ぜ、硫酸ヒドラジン溶液10mlを加え、水で正しく標線までうすめる。これを沸とう水浴中に入れ3分間加熱し、モリブデン青を呈色させた後、流水を用いて常温まで冷却する。</p> <p>7. 測定 7) この溶液の一部を光度計のセルにとり波長 850nm付近における吸光度を測定する。</p> <p>8. 計算 8) 検量線を用いてひ素含有率を算出する。</p> $\text{ひ素含有率 (\%)} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>ここに A : ひ素検出量 (g) W : 試料はかりとり量 (g)</p>	<p>6) 呈色のための加熱時間は沸とう水浴中で3分間が最も安定な最高呈色が得られ、これより長く加熱すると冷却後の最高呈色を得るまでさらに放置を必要とする。</p> <p>7) フィルター光度計を用いる時は 750nm のフィルターを用いるとよい。</p>

5. 検量線の作成

純鉄0.500 gに標準ひ素溶液(10 μ g As/ml) 0~20.0mlを正しく段階的に加え、以下手順及び操作の2、2)以降の操作を行って吸光度とひ素量との関係線を求めて検量線とする。

6. 解説

- 1) 本法はJ I S G1225-1981に基づいて作成した。
- 2) 三塩化チタンの添加については添加しなくてもひ素はほぼ完全に抽出されるが、遊離よう素による着色でベンゼン相との分離が見にくくなる。
- 3) ひ素抽出時の塩酸およびよう化ナトリウム溶液の濃度は塩酸 6 N以上、よう化ナトリウム 0.5M以上で抽出率が最高となる。1回の抽出でほとんど完全にベンゼンに抽

出される。有機相に抽出されたひ素は水で逆抽出される。

- 4) 妨害元素については一般に鉄鋼中に含まれる元素で塩酸酸性溶液からよう化物としてベンゼンに抽出される成分はない。
- 5) 本法は硫酸酸性でAs(V)がモリブデン酸塩と反応して生成するヘテロポリ酸を還元して生成するモリブデンブルーの吸光度を測定する。モリブデンブルーは $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2\text{H}_3\text{AsO}_4$ のような組成のものとみられ、その中のモリブデンは低原子価の状態が存在する。還元の条件はヘテロポリ酸中のモリブデンは還元されるが、過剰に存在する試薬のモリブデン酸塩は還元されないようにする。
- 6) 吸収曲線及び検量線の一例を示す。

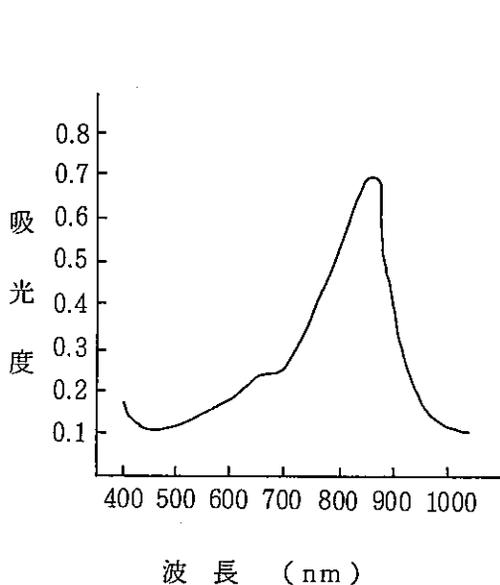


図1 吸収曲線

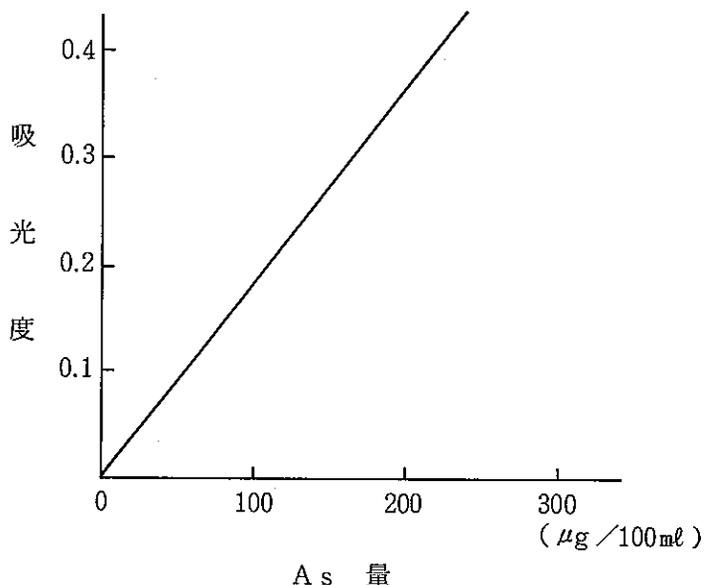


図2 検量線

16-2 水素化物発生-原子吸光法

1. 要 旨

試料を王水で分解し、過塩素酸を加えて白煙処理する。放冷後塩酸を加えたのち、ニッケルなどのマスキング剤としてチオ尿素を、鉄などの還元剤としてアスコルビン酸などを加える。フローインジェクション分析装置に試料溶液の一定量を注入し、ひ素の水素化物を発生させる。これを加熱した石英管中で原子化し、その原子吸光を測定する。

2. 適用範囲

本法は鉄及び鋼（ステンレス鋼）中のひ素含有率0.01%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

1) 塩酸（1+1）

2) 塩酸 2N：塩酸172mlを水で2ℓにうすめる。

3) 王 水

4) チオ尿素溶液（1w/v%）

5) 混合還元液：アスコルビン酸溶液（5w/v%）1容にヨウ化ナトリウム溶液（5w/v%）1容を加える。

6) 水素化ホウ素ナトリウム溶液：水素化ホウ素ナトリウム4g及び水酸化ナトリウム1gを水で溶解し1ℓに希釈する。この溶液は使用のつど調製する。

7) 標準ひ素溶液（1 μ gAs/ml）：三酸化ひ素（容量分析用標準試薬）0.6601gを水酸化ナトリウム溶液（5%）15mlに溶解し、水50mlを加えた後、硫酸（1+5）8mlを加えて酸性とし、加熱してしばらく煮沸する。放冷後、これを水で500mlに希釈して原液とする。この原液を水で正確に100倍に希釈して標準溶液とする。

8) 純 鉄

9) フローインジェクション分析装置：ペリスタルティックポンプ等の送液ポンプ、テフロンチューブなどを用いた図1のような流路系を持つ装置を使用する。キャリアーとして塩酸（2N）を5.5ml/分、ひ素の還元水素化ほう素ナトリウム溶液を3.5ml/分、発生したひ素水素化物を搬送するためにアルゴンガスを75ml/分流通しておく。

気液分離管は図2に示すものを用いる。

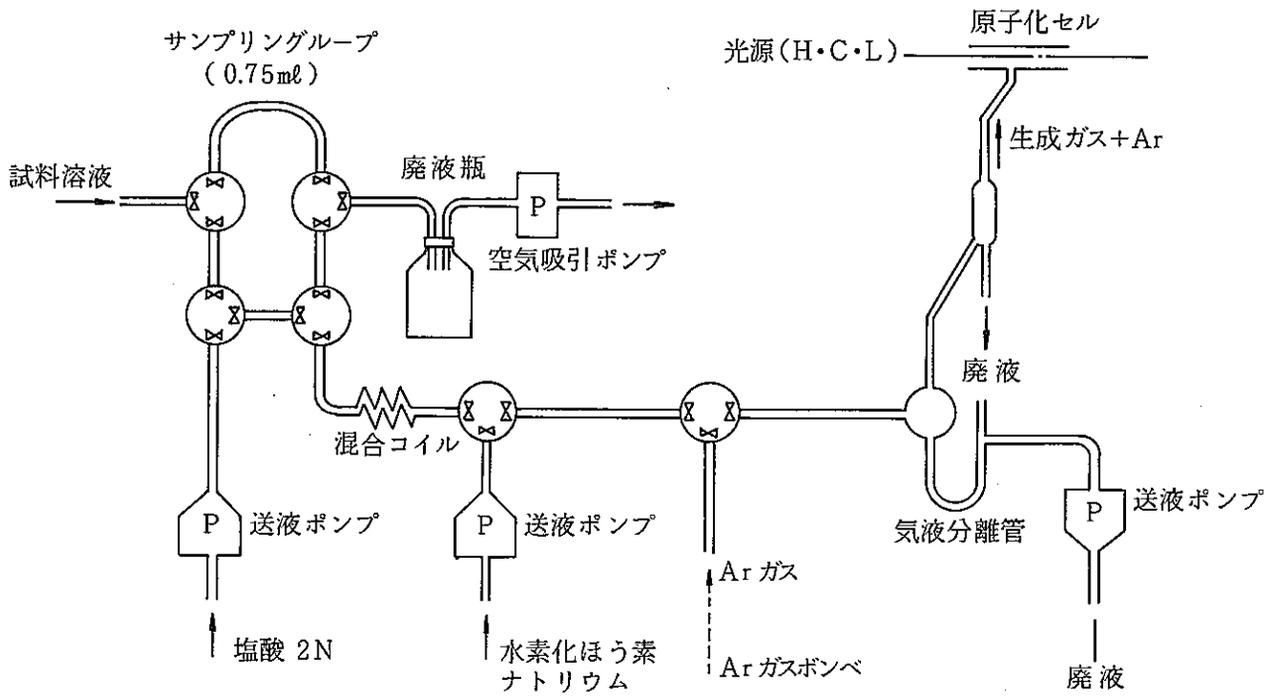


図1 フローインジェクション装置のフローダイヤグラム

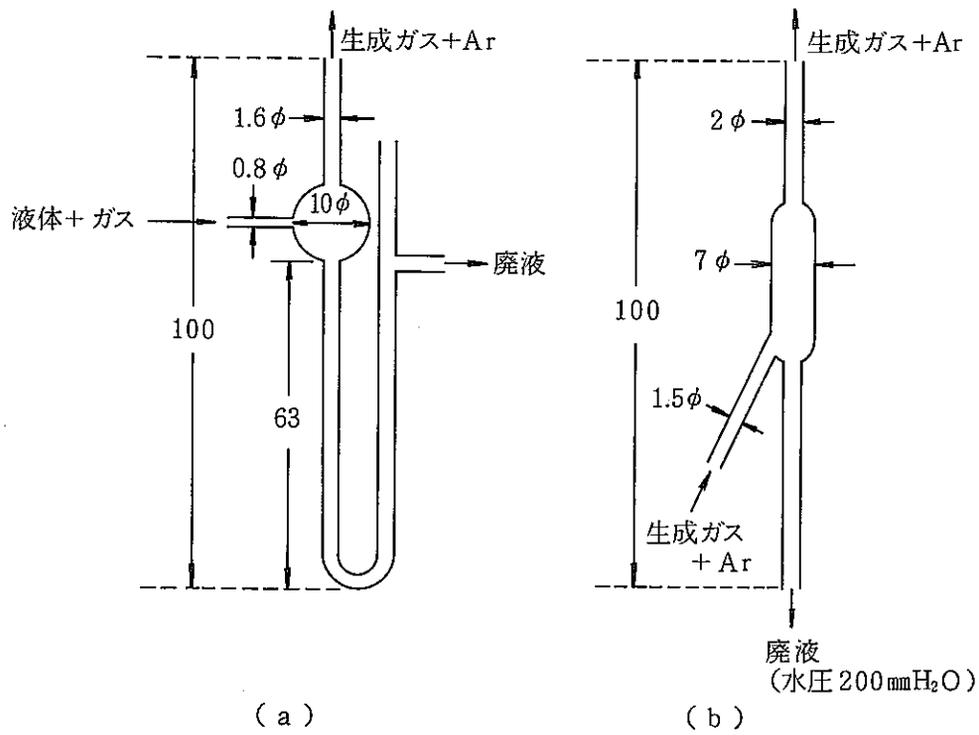


図2 気液分離管 (寸法: 内径)

10) 原子吸光光度計：原子吸光光度計のフレーム部の光軸上に図3に示す石英製原子化セルを設置して使用する。

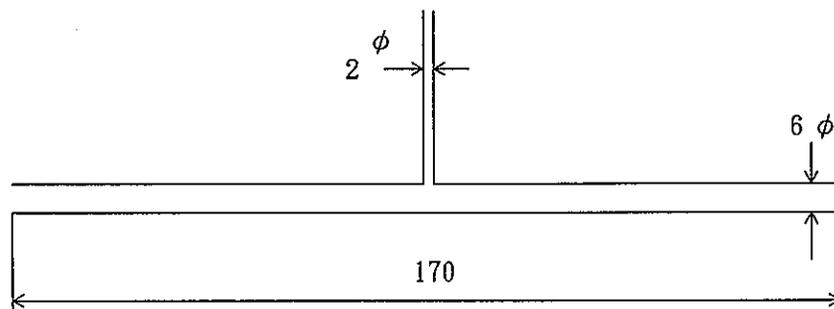


図3 石英加熱管（寸法は内径）

石英管の中央部に90mmにわたって0.5mm×1.4m（約10Ω）のカンタル線を巻きつけアルミナで被覆し、スライダックでカンタル線にかかる電圧を調整してセル内の温度を1100°Cとする。

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考
<p>1. 試料はかり取り</p> <p>1) 試料0.200gをビーカー(200ml)にはかり取り、時計皿でおおう。</p> <p>2. 分 解</p> <p>2) 王水20mlを加えて加熱分解する。過塩素酸10mlを加え加熱して過塩素酸の白煙を発生させる。放冷後、少量の水でビーカー内壁を洗浄し、再び加熱して白煙を発生させる。</p> <p>3. 還 元</p> <p>3) 放冷後、水で塩類を溶解したのち、メスフラスコ(100ml)に洗い移す。塩酸(1+1)20ml、チオ尿素溶液10ml、混合還元液10mlを加えたのち、水で標線まで希釈する。</p> <p>4. 水素化物の発生及び原子吸収の測定</p> <p>4) あらかじめ測定条件に設定しておいたフローインジェクション分析装置に試料溶液を導入する。</p> <p>5) 加熱石英管に導入されたひ素の193.7nmにおける原子吸光を測定する。</p> <p>5. 計 算</p> <p>6) 検量線よりひ素量を求め、次式によってひ素含有率を算出する。</p> $\text{ひ素\%} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : ひ素検出量 (g) W : 試料はかり取り量 (g)</p>	<p>1) 全操作を通じて空試験を行い結果を補正する。標準試料を同時に分析し結果をチェックする。</p> <p>3) ひ素含有率が0.001%以上の場合は、メスフラスコに洗い移したのち水で100mlに希釈する。これより10mlをメスフラスコ(100ml)に分取し、塩酸(1+1)20ml、チオ尿素溶液10ml、混合還元液10mlを加え水で標線まで希釈する。</p>

5. 検量線の作成

純鉄0.2gを数個のビーカー(200ml)にはかり取り、これに標準ひ素溶液(1μgAs/ml)0~5mlを段階的に正しく加え、以下手順及び操作の2、2)以降の操作を行って原子吸光ピーク値とひ素量の関係線を求めて検量線とする。

6. 解 説

- 1) 本法は、B. Welg らの方法 (Analyst, vol. 109, p577 (1984)) を参考にして、コベルコ科研が検討の上、作成したものである。
- 2) 共存元素の影響は、ニッケルにおいて認められるので、ニッケル含有率の高い試料は標準添加法を用いて分析する必要がある。
- 3) 本法では、ひ素のほかビスマス、アンチモン、テルル、セレンの定量が可能である。
- 4) 本法で得られた測定チャートの一例を図4に示す。試料溶液を1回導入するごとに、図に示すようなスパイク状のピークが得られる。

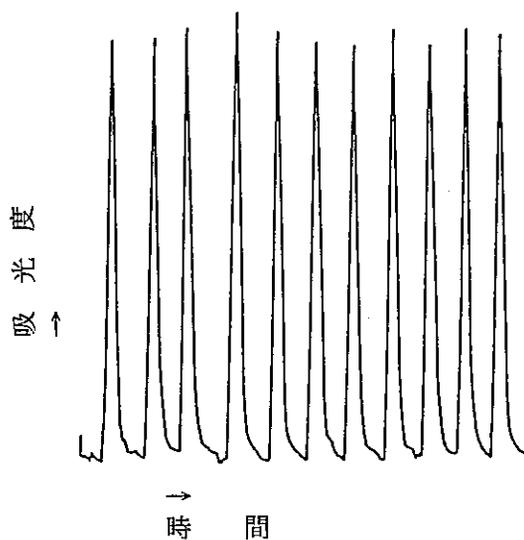


図4 同一試料溶液のくり返し測定

17 アルミニウム (Al)

17-1 原子吸光光度法

1. 要 旨

試料を適切な酸で分解した後、不溶解残渣をろ過し、ろ液は主液として保存する。不溶解残渣は強熱灰化後、ふっ化水素酸処理により二酸化けい素を揮散させた後、融解し主液に合わせる。この溶液を原子吸光光度計の一酸化二窒素・アセチレンフレーム中に噴霧し、その吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は鉄及び鋼中のアルミニウム含有率0.001%以上2.0%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

- 1) 塩酸 (4 + 3、1 + 1、1 + 3、1 + 4、2 + 100)
- 2) 硝酸
- 3) 過塩素酸
- 4) ふっ化水素酸
- 5) 硫酸 (1 + 1)
- 6) 王 水
- 7) 混酸 (塩酸 1、硝酸 1、水 2)
- 8) 鉄

検量線作成用に用いる。：できるだけ純度の高い鉄で、アルミニウムを含有しないもの、またはアルミニウム含有率が既知で、できるだけ低いもの。

- 9) 二硫酸ナトリウム
- 10) 過酸化水素水
- 11) 4 - メチル - 2 - ペンタノン

12) 標準アルミニウム溶液 (100 μ g Al/ml)

アルミニウム (99.9%以上) 1.000 gをはかり取って、ビーカー (200ml) に移し入れ、時計皿で覆い、塩酸 (1 + 1) 30mlで加熱分解する。室温まで放冷した後、1000 ml全量フラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて標準アルミニウム溶液 (1.00mgAl/ml) とする。使用の都度、この溶液一定量を水で正しく10倍に薄めて標準アルミニウム溶液とする。

13) 振とう機

14) 原子吸光光度計

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考										
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をアルミニウム含有率に応じてビーカー (200ml) にはかり取る。</p> <p>2. 分 解 2) 混酸20mlを加えて加熱分解する。</p> <p>3) 引続き加熱して窒素酸化物などを追い出した後、放冷する。</p> <p>3. ろ過、洗浄 4) この溶液をろ紙 (5種C) を用いてビーカー (300ml) にろ過し、ビーカー壁はゴム管付きガラス棒を用いて付着物をこすり落としてろ紙上に洗い移す。 5) 過塩酸 (2+100) を用いて、ろ紙に塩化鉄 (Ⅲ) の黄色が認められなくなるまで洗浄し、次に、温水で数回洗浄し、ろ液及び洗液を主液とする。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="937 1016 1361 1308"> <thead> <tr> <th>Al含有率 (%)</th> <th>摂取量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.001~0.050</td> <td>2.000</td> </tr> <tr> <td>0.050~0.20</td> <td>1.000</td> </tr> <tr> <td>0.20 ~0.50</td> <td>0.500</td> </tr> <tr> <td>0.50 ~1.0</td> <td>0.200</td> </tr> </tbody> </table> <p>標準試料を同時に定量してチェックする。</p> <p>2) 混酸で分解困難な試料は王水 15mlで加熱分解し、過塩素酸15mlを加え引続き加熱して過塩素酸の白煙を約10分間発生し放冷後、水約30mlを加え塩類を溶解する。</p>	Al含有率 (%)	摂取量 (g)	0.001~0.050	2.000	0.050~0.20	1.000	0.20 ~0.50	0.500	0.50 ~1.0	0.200
Al含有率 (%)	摂取量 (g)										
0.001~0.050	2.000										
0.050~0.20	1.000										
0.20 ~0.50	0.500										
0.50 ~1.0	0.200										

手順及び操作	備考
<p>4. 除鉄</p> <p>6) この主液を約10mlになるまで濃縮した後、塩酸15mlを加え、放冷後分液ろ斗(100ml)に塩酸(4+3)を用いて移し入れ、液量を約50mlとする。</p> <p>7) 4-メチル-2-ペンタノン約80mlを加え30秒間激しく振り混ぜた後、静置し下層の水溶液を元のビーカー(300ml)に移し入れる。</p> <p>8) 有機相に再び塩酸(4+3)約10ml加え振り混ぜ下層の水溶液を元のビーカーに合わせ、有機相は捨てる。</p> <p>9) この溶液を静かに加熱して溶解している4-メチル-2-ペンタノンを揮散させ、引続き加熱して液量2~3mlまで濃縮し、主液として保存する。</p> <p>5. 残渣処理</p> <p>10) 不溶解残渣は、ろ紙と共に白金るつぼ(30番)に移し入れ、乾燥した後、強熱し灰化する。</p> <p>11) 放冷後、残渣を硫酸(1+1)2、3滴で湿し、ふっ化水素酸5mlを加え、静かに加熱して二酸化けい素及び硫酸を揮散させる。</p> <p>6. 融解</p> <p>12) 二硫酸ナトリウム1.5gを加え、ふたをして初めは徐々に加熱し、次第に温度を高めて、暗赤熱状に加熱して残渣を融解する。</p> <p>13) 放冷後、白金るつぼに塩酸(1+3)10mlを加え、静かに加熱して融成物を溶解した後、少量の水で、主液に合わせる。</p> <p>7. 定容</p> <p>14) 全量フラスコ(100ml)に水で洗い移し、常温まで冷却した後、水で標線まで薄める。</p> <p>8. 吸光度の測定</p> <p>15) 原子吸光光度計を用いて、溶液の一部を一酸化二窒素・アセチレンフレイム中に噴霧し、波長309.3nmにおける吸光度を測定する。 並行して、検量線作成用標準溶液の吸光度を測定する。</p>	<p>6) アルミニウム含有率0.05%以上の場合本操作を除いてもよい。</p> <p>11) 不溶解残渣に二酸化けい素が含まれていない場合は、ふっ化水素酸処理を省略してもよい。</p> <p>14) 除鉄操作を行った場合、全量フラスコ(50ml)に移し定容とする。</p> <p>15) 測定条件は使用する装置に応じて、あらかじめ、最適の条件を設定しておく。</p>

5. 検量線の作成

定量範囲に応じて試料はかり取り量と同量の純鉄をビーカー(200ml)にはかり取り、標準アルミニウム溶液0~20.0mlを段階的に加え、手順及び操作2)~15)に従って吸光度を測定し、アルミニウム量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

- 1) 本法は、J I S G1257-1988鉄及び鋼の原子吸光分析方法アルミニウム定量方法に準じて見直しを行い作成した。
- 2) 一般的にステンレス鋼のアルミニウムは0.05%以下であるため、高感度である鉄分離法を本文操作とし、酸分解直接法を備考法とした。
- 3) J I S法では、鉄分離法の定量範囲を0.001w t %以上0.010w t %未満としているが、今回の見直しにおいても従来のまま0.05%未満とした。
- 4) 分析線は309.3nmと396.2nmがあるが、309.3nmの方が若干感度が高いため採用した。
- 5) 試料溶液50ml中に鉄20mg、クロム20mg、ニッケル20mgまでは、二硫化ナトリウム1gの共存で影響ない。ただし、アセチレン過多のフレイムでは、これ以下の濃度でも影響し、感度が低下することがある。

18 窒素 (N) 酸素 (O)

18-1 不活性ガス融解熱伝導度測定法、赤外線吸収法 (窒素、酸素同時定量)

1. 要 旨

試料をインパルス炉にて加熱融解し、窒素及び一酸化炭素として抽出する。これらの抽出ガスを不活性ガスにより酸化炉に搬送して、一酸化炭素は二酸化炭素とした後、その濃度に比例した熱伝導度差または赤外線吸収量を電氣的に測定し窒素または酸素を定量する。

2. 適用範囲

この方法は、鋼中窒素及び酸素含有率0.0001%以上0.1%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び器具

- | | |
|---|--|
| 1) 過塩素酸マグネシウム (アンヒドロン) | 10~20メッシュ |
| 2) アスカライト | 20~30メッシュ |
| 3) 酸化銅 | 10~20メッシュ |
| 4) 金属銅 | 0.8mm φ × 3 ~ 4 mmの線状 |
| 5) ヘリウム | (純度 99.99v/v%以上) |
| 6) 窒素ガス | (純度 99.99v/v%以上) |
| 7) 二酸化炭素ガス | (純度 99.99v/v%以上) |
| 8) 窒素ガスまたは乾燥空気 | : ニューマチックガスとして使用 |
| 9) ガラス・ウール (パイレックス・ウールの直径1~5 μmでやわらかく、窒素、一酸化炭素などが吸着しないもの) | |
| 10) すず | : 粒状またはペレット状で酸素含有率が低くかつ安定しているもの。 |
| 11) 黒鉛るつぼ | : 空試験値が低く安定しており、使用する分析装置に適合する形状、材質のもの。 |

4. 装 置

熱伝導度式窒素・酸素同時分析装置 (LECO TC-30、TC-36など)

熱伝導度・赤外線吸収式窒素・酸素同時分析装置 (LECO TC-136、TC-436
など)

熱伝導度式窒素・酸素分析装置：単能器 (LECO TN-14、RO-16など)

赤外線吸収式酸素分析装置 (LECO RO-17、RO-18、RO-116など)

これらと同等の性能を有する装置

1) キャリヤガス精製部

キャリヤガスとして使用するヘリウム中に含まれる酸素、二酸化炭素などを除去するために金属銅を詰めたステンレス鋼管を約 450℃に加熱する小型管状電気炉と、アスカライト及び過塩素酸マグネシウムをそれぞれ詰め連結する。

2) インパルス炉部

銅製の水冷式電極 (上、下部) の間に黒鉛るつぼをはさんで気密に保たれた炉室を形成し、黒鉛るつぼに大電流を流し短時間で2500℃以上に加熱できるインパルス炉を用いる。空焼きしたるつぼを大気にさらさず試料を投下できるもの。

3) 抽出ガス精製部

吸じん管にはガラスウール、酸化炉は約 450℃に加熱し酸化銅、脱水管には過塩素酸マグネシウム等をそれぞれ詰める。

4) 測定部

測定部は熱伝導度検出器及び赤外線検出器からなり、窒素及び二酸化炭素を測定できるもので45~50℃の恒温槽に格納されているものを用いる。

測定回路は直線化回路、積分回路、演算回路などからなり、検出器から取り出された電気信号を窒素及び二酸化炭素濃度と直線関係に変換積分し、窒素量及び酸素量に比例した値として指示計に表示させる。指示計は試料はかり取り量に応じてその含有率を表示するのが望ましい。

5. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考
<p>1. 装置の始動</p> <p>1) 電源を入れ、キャリアガスを流し、酸化炉などの電源を入れる。</p> <p>2. 電気チェック及びガスチェック</p> <p>2) 計測部の電氣的なチェック、ガス流路のリーク、圧力、流量をチェックする。</p> <p>3. 電子天秤の調整</p> <p>3) 電子天秤のバランス調整をする。</p> <p>4. ブランク測定</p> <p>4) 分析試料を用いないで試料と同じ操作を行いブランク量を測定し調整する。</p> <p>5) 空焼き及び分析時のるつぼ加熱電流または電力が正常であることを確認する。</p> <p>5. キャリブレーション</p> <p>6) 酸素及び窒素含有率既知の標準試料を用いて3回以上行い、その平均値で装置校正を行う。</p> <p>6. 測 定</p> <p>7) 前処理された試料を一定量はかり取り、試料投入装置に入れる。</p> <p>8) 試料重量を設定する。</p> <p>9) るつぼを設定したインパルス炉に通電してるつぼを脱ガス温度に加熱し、るつぼの脱ガスを行う。</p> <p>10) 試料をるつぼに投入して、インパルス炉に通電するつぼをガス抽出温度に加熱する。</p> <p>11) 指示計の値を読み取り、鋼中含有率とする。</p>	<p>1) すべての操作は、装置の取扱い説明書に従って操作する。</p> <p>2) マイコン組込の装置では、これらのチェックは自動的に行われ、異常があればアラームが出る。他の装置では、取扱い説明書に従って操作する。</p> <p>3) 電源を入れた後、約15分間の安定時間を必要とする（天秤組込の装置を使用する場合）</p> <p>4) 空焼き済みのるつぼ、浴剤などは直接手で触らないこと。</p> <p>5) あらかじめ標準試料を用いてガス抽出の最適な電流値または電力値を求めておく。</p> <p>6) キャリブレーションは標準試料の代わりに標準ガスを用いて行ってもよい。</p> <p>7) 装置及び含有量に応じて試料をはかり取る。 試料形状により、あらかじめ空焼きしたるつぼに直接試料を入れてもよい。 試料及び空焼きしたるつぼは直接手で触らないこと。</p> <p>9) 酸素分析で浴剤を必要とする場合は、あらかじめ浴剤をるつぼに入れ、るつぼとともに脱ガスを行う。</p> <p>11) 必要であれば検量線を作成して定量してもよい。</p>

6. 解 説

- 1) 今回、見直しにあたって市販されている本法原理の分析装置を調査した結果、原理的には同じであるが細部の操作手順が異なっているため、主な操作方法のみとした。
- 2) 本法は窒素、酸素同時定量としているがアルミニウム、マンガン等の蒸気圧の高い成分が多く含まれている試料の場合ゲッター作用（Al、Mn等蒸気圧の高い、酸素との親和力の強い成分が高温加熱により蒸発しガス回路上の低温部に蒸着され、一度抽出された酸素（CO）と再結合する現象）により、低値を示すことがある。

これを抑制するためには、より蒸気圧の高い成分を浴として添加しゲッター作用を起こす元素の蒸発を抑える必要がある。このため、一般的にスズがよく用いられる。

ただし、スズを用いた場合窒素の抽出率が低下し、バラツキが大きくなるため窒素分析は実用上不可能となり同時分析はできない。

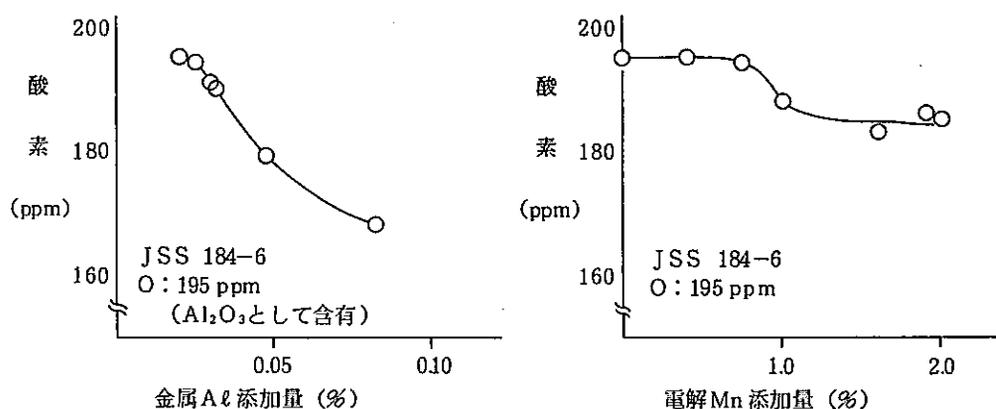


図1 Al、Mnによるゲッター作用

- 3) ゲッター作用抑制の最適スズ添加量は分析装置により異なるので、あらかじめ最適添加量を検討する必要がある。LECO TC-36の例を下図に示す。

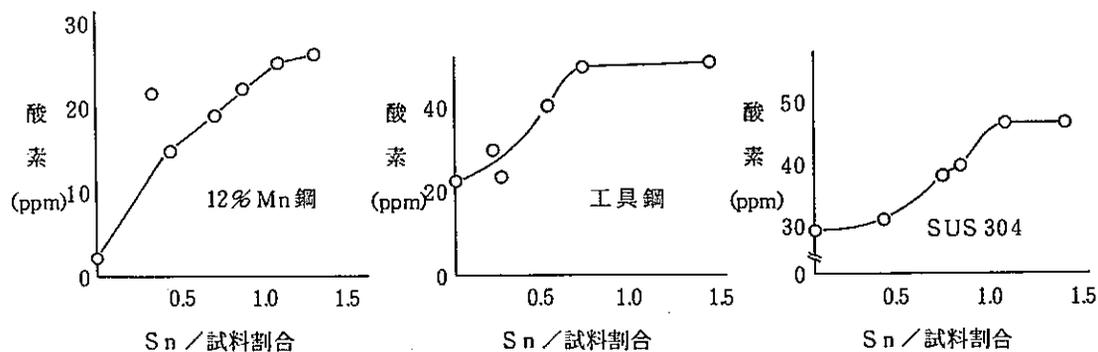


図2 スズ添加量とゲッター作用抑制効果

19 タングステン (W)

19-1 TPAC-チオシアン酸カリウム-クロロホルム抽出吸光度法

1. 要 旨

試料を王水で分解し、混酸（硫酸・りん酸）を加えて白煙処理し、塩酸を加えて塩類を溶解したのち、塩化第一すずでタングステンを還元する。しゅう酸、テトラフェニルアルソニウムクロライド及びチオシアン酸カリウムを加えて、タングステンの錯体を生成させた後、クロロホルムで抽出しその吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は、鋼中のタングステン含有率0.01%以上10%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

- 1) 塩酸 (2+1)
- 2) 王 水
- 3) 混酸 (硫酸 1、りん酸 1、水 1)
- 4) 塩化第一すず溶液 (20w/v%) : 塩化第一すず (2 水塩) 20 g を適量の塩酸 (2+1) に溶解し、塩酸 (2+1) で100mlにうすめる。この溶液は使用の都度調製する。
- 5) しゅう酸 (3 w/v%) : しゅう酸15 g を塩酸 (2+1) の適量に溶解し、塩酸 (2+1) で500mlにうすめる。
- 6) テトラフェニルアルソニウムクロライド溶液 (0.025M) : テトラフェニルアルソニウムクロライド [(C₆H₅)₄AsCl] 1 g を約80mlの水で溶解したのち、水で正確に100mlにうすめる。(以下TPAC溶液と略す。)
- 7) チオシアン酸カリウム溶液 (15w/v%)
- 8) イソプロピルエーテル (備考で使用)
- 9) クロロホルム

10) 標準タングステン溶液 (200 μg W/ml)

タングステン酸ナトリウム (2水塩) 1.7941gを水で溶解したのち、水で1000mlに
うすめ標準原液とする。正しく水で5倍にうすめて標準溶液とする。

11) 純鉄

12) 鉄溶液 (1 mgFe/ml) (備考で使用) : 純鉄0.100gを王水10mlで加熱分解し、混酸
15mlを加え2~3分間白煙処理した後冷却し、塩酸(2+1)で100mlのメスフラスコ
に移し入れ、塩酸(2+1)で標線まで薄める。

13) 振とう機

14) 分光光度計

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考								
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をビーカー (200ml) にはかり、時計皿 でふたをする。</p> <p>2. 分 解 2) 王水10mlを加え静かに加熱分解する。 3) 混酸15mlを加えて加熱濃縮し、2~3分間白 煙を発生させる。</p> <p>3. 希 釈 4) 放冷後、塩酸(2+1) 約30mlを加えよく振り混 ぜ静かに加熱して塩類を溶解する。 5) 常温まで冷却したのち、メスフラスコ(100ml) に移し入れ、塩酸(2+1)で標線までうすめてよ よく振り混ぜる。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="937 1133 1367 1451"> <thead> <tr> <th>タングステン 含有率 (%)</th> <th>試料はかり 取り量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.01以上 0.04未満</td> <td>0.500</td> </tr> <tr> <td>0.04以上 1未満</td> <td>0.200</td> </tr> <tr> <td>1以上10未満</td> <td>0.100</td> </tr> </tbody> </table> <p>全操作を通じて空試験を行い、 結果を補正する。標準試料を同時 に分析し、結果をチェックする。</p>	タングステン 含有率 (%)	試料はかり 取り量 (g)	0.01以上 0.04未満	0.500	0.04以上 1未満	0.200	1以上10未満	0.100
タングステン 含有率 (%)	試料はかり 取り量 (g)								
0.01以上 0.04未満	0.500								
0.04以上 1未満	0.200								
1以上10未満	0.100								

手順及び操作	備考								
<p><u>4. 分 取</u> 6) タングステンの含有率に応じて、ビーカー(100ml)に分取する。</p> <p><u>5. 還 元</u> 7) 塩化第一すず溶液(20w/v%) 10mlを加え、振り混ぜたのち時計皿でおおい、加熱して煮沸による気泡が出始めたなら直ちに熱板上から降ろす。</p> <p><u>6. 呈 色</u> 8) 流水中で常温まで冷却したのち、分液漏斗(容量 200ml)に移し、ビーカー内をしゅう酸(3 w/v%) 30mlで洗って分液漏斗に合せたのち、TPAC溶液(0.025M) 1.6mlを正確に加えて振り混ぜ、更にチオシアン酸カリウム溶液(15 w/v%) 3 mlを加えて振り混ぜる。</p> <p><u>7. 抽 出</u> 9) クロロホルム20mlを正確に加えて、1分間激しく振り混ぜる。</p>	<p>6) 分取量</p> <table border="1" data-bbox="911 389 1339 618"> <thead> <tr> <th>タングステン含有率(%)</th> <th>分取量 (ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.01以上 2 未満</td> <td>10.0</td> </tr> <tr> <td>2 以上 4 未満</td> <td>5.0</td> </tr> <tr> <td>4 以上10未満</td> <td>2.0</td> </tr> </tbody> </table> <p>分取した試料溶液中に鉄50mg、クロム20mg、ニッケル10mg、モリブデン 0.4mg、ニオブ 1 mg、タンタル 1 mg、チタン 0.2mg、及びバナジウム 0.1mgまで共存しても差し支えない。</p> <p>分取した試料溶液中にモリブデンが 0.4~1 mg共存する場合は、次のように操作を行う。試料溶液をタングステン含有率に応じて分液漏斗(容量100ml)に分取する。分取量が 5 ml及び 2 mlの場合は、鉄溶液(1 w/v%) 5 ml及び 8 mlを正確に加えて液量を10mlとする。イソプロピルエーテル20mlを加え10~15秒間激しく振り混ぜ静置して二層に分離したのち、下層の水相をビーカー(容量 100ml)に移し入れ、分液漏斗に塩酸(2+1) 約 5 mlを加えよく振り混ぜ静置したのち、水溶液層を先のビーカーに移し入れる。有機相は捨てる。この操作を2回繰り返す、主溶液としたのち手順及び操作5.以降に従う。</p>	タングステン含有率(%)	分取量 (ml)	0.01以上 2 未満	10.0	2 以上 4 未満	5.0	4 以上10未満	2.0
タングステン含有率(%)	分取量 (ml)								
0.01以上 2 未満	10.0								
2 以上 4 未満	5.0								
4 以上10未満	2.0								

手順及び操作	備考
<p>8. 測定 10) 静置して二層に分離した下層の有機相を、乾燥ろ紙(5種A)を用いてろ過し、その一部を吸収セルにとり、クロロホルムを対照として波長404nm付近の吸光度を測定する。</p> <p>9. 計算 11) あらかじめ作成した検量線から、タングステン量を求め、次の式からタングステン含有率を算出する。</p> $\text{タングステン (\%)} = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>ここに、 A : 試料溶液のタングステン含有量 (g) W : 試料はかり取り量 (g) B : 試料溶液の分取比</p>	<p>10) ろ過後、放置すると退色するので10分以内に吸光度を測定する。</p>

5. 検量線の作成

純鉄0.200gをビーカー(200ml)にはかり取り、標準タングステン溶液(200 μ g W/ml) 0~10.0mlを段階的に正確に加え、以下手順及び操作2. 2)以降に従って処理し(ただし10ml分取する。)、吸光度とタングステン含有量との関係線を作成して検量線とする。

6. 解説

1) 本法は、J I S G1220-1980に基づいて作成した。

2) 本法における酸濃度の影響については、抽出時の塩酸濃度は5~9Nの範囲で吸光度は一定であり、8Nを用いることにした。硫酸、りん酸量については、硫酸(1+1) 5ml、りん酸 8mlまでは分取液中に単独で共存しても影響はない。しかしながら試料 0.5gで混酸15mlを用いた場合、呈色液中に2mlまで共存しても影響はないが、これ以上共存すると低値を与えると言われているので、試料溶液の分取率は1/10以下とする必要がある。

3) T P A C溶液の添加量については、1.0~2.0mlの間で一定の吸光度が得られるが、T P A C溶液の添加量は正確に加える必要がある。

4) 塩化第一すず溶液(20w/v%)の添加量については、2~15mlの間において10mlまで

は影響はほとんどなく、添加量が多くなると吸光度は低値を示す傾向があり、チオシアン酸カリウム溶液(15w/v%)の添加量については、2～8 mlの間では一定の吸光度を示したので3 mlを用いることにした。

- 5) 塩化第一すず溶液(20w/v%) 10ml添加によるタングステンの還元時間についてはいろいろ指摘されているが、沸とう浴中で3分以上加温すれば充分であることから5分間とした。
- 6) 共存元素の影響については鉄10～50mgの範囲で検討を行ったが影響はなく、モリブデンについては呈色液中に0.2mg以上共存すると高値を与える。塩化第一すずで還元する前にイソプロピルエーテルでモリブデンを抽出除去することにより1 mgまでの影響はなくなる。チタンについては、呈色液中に3 mg、バナジウムは0.1mgまで共存しても影響はないが、それ以上共存すると低値を与える。ニオブについては、0.2 mg以上共存すると高値を与えるが、TPAC溶液を添加する前にしゅう酸溶液(3 w/v%) 30mlを添加することにより、0.7mgまでの共存は許容される。
- 7) モリブデンをイソプロピルエーテルで抽出分離した場合に用いる検量線は、試料と同様に抽出操作を行って作成する必要がある。
- 8) 本法における検量線の一例を示す。

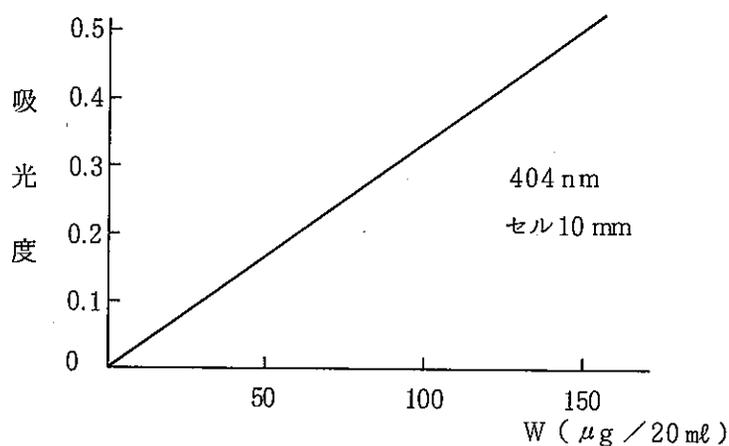


図1 検量線

20 す ず (Sn)

20-1 TOPO抽出原子吸光法

1. 要 旨

試料を王水で分解し、硫酸を加え、加熱濃縮して硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去した後、塩酸で塩類を溶解する。次に、アスコルビン酸で鉄などを還元し、よう化カリウムを加えてすずをよう化物とし、トリオクチルフォスフィンオキシド（以下、TOPOという）-4-メチル-2-ペンタノンで抽出した後、有機相を原子吸光光度計の一酸化二窒素・アセチレンフレイム中に噴霧し、その吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は鋼中すず含有率0.002wt%以上0.10wt%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

- 1) 塩酸 (1 + 1、2 + 100)
- 2) 硫酸 (1 + 1)
- 3) 王 水
- 4) 鉄 できるだけ純度の高い鉄で、すずを含有しないもの又はすず含有率ができるだけ低く既知のもの。
- 5) よう化カリウム溶液 よう化カリウム41.5g及びアスコルビン酸15gを温水約50mlに溶解し、塩酸(1 + 1) 30mlを加えた後、水で100mlに薄める。この溶液は使用の都度調製する。
- 6) アスコルビン酸溶液 (200 g / l) この溶液は使用の都度調製する。
- 7) 4-メチル-2-ペンタノン
- 8) TOPO-4-メチル-2-ペンタノン溶液 TOPO 1gを4-メチル-2-ペンタノン100mlに溶解する。

9) 標準すず溶液 (20 μg Sn/ml) すず(99.9wt%以上) 0.500gをはかり取り、白金皿(100番)に移し入れ、時計皿で覆い、塩酸50mlを加え、50~80°Cに加熱して分解する。放冷後500mlの全量フラスコに塩酸(1+1) 50mlを用いて移し入れ、塩酸175mlを加える。水を標線近くまで加えて振り混ぜ、室温まで放冷した後、水で標線まで薄めてすず標準原液(1.00mgSn/ml)とする。使用の都度この原液の一定量を正しく50倍に薄めて標準すず溶液(20 μg Sn/ml)とする。

10) 原子吸光光度計

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考						
<p>1. 試料はかり取り 1) 試料をビーカー(200ml)にはかり取る。</p> <p>2. 試料分解 2) 王水15mlを加えて加熱分解する。</p> <p>3) 硫酸(1+1) 5 mlを加え静かに加熱し、わずかに塩類が析出し始めたらビーカーを低温部に移し引き続き加熱して硫酸の白煙を発生させる。 4) 放冷後塩酸(1+1) 10mlを加え加熱して塩類を溶解する。</p> <p>3. 還 元 5) アスコルビン酸溶液(0.2g/ml) 10mlを加え、よく振り混ぜ5分間放置し鉄などを還元する。</p> <p>4. 抽 出 6) 分液漏斗(100ml)に少量の水で洗い移す。 7) よう化カリウム溶液10mlを加え水で液量を約50mlとする。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" data-bbox="906 949 1337 1126"> <thead> <tr> <th>すず含有率(wt%)</th> <th>試料量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.002~0.020</td> <td>1.00</td> </tr> <tr> <td>0.020~0.10</td> <td>0.20</td> </tr> </tbody> </table> <p>試料の代わりに純鉄を試料と同量はかり取り並行して実施し、空試験とする。標準試料も同時に分析し定量値をチェックする。</p> <p>2) 黒鉛及びけい酸の沈殿を認めた場合はろ紙(5種B)を用いる過し、温塩酸(2+100)及び温水でろ紙に塩化鉄(Ⅲ)の黄色が認められなくなるまで洗浄する。</p>	すず含有率(wt%)	試料量(g)	0.002~0.020	1.00	0.020~0.10	0.20
すず含有率(wt%)	試料量(g)						
0.002~0.020	1.00						
0.020~0.10	0.20						

手順及び操作	備考
<p>8) T O P O - 4 - メチル - 2 - ペンタノン溶液を正確に10ml加え、20秒間激しく振り混ぜ静置して二層に分離後、下層の水溶液層を除去する。</p> <p>5. 吸光度の測定</p> <p>9) 4 - メチル - 2 - ペンタノンで零点を調整した原子吸光光度計を用いて、有機層を一酸化二窒素・アセチレンフレイムに噴霧し、波長286.3nmにおける吸光度を測定する。</p> <p>6. 計算</p> <p>10) 試料溶液の吸光度を検量線に挿入してすず量を求め、すず含有率を次式により算出する。</p> $\text{すず wt \%} = \frac{A_1 - A_2}{m} \times 100$ <p>ここに、A_1 : 試料液中のすず検出量 (g) A_2 : 空試験液中のすず検出量 (g) m : 試料はかり取り量 (g)</p>	<p>9) 有機溶媒の蒸発をできるだけ防止し、極力速やかに測定する。</p> <p>10) 空試験に使用した鉄中にすずが含まれている場合は、はかり取った鉄中のすずを差し引いて補正する。</p>

5. 検量線の作成

定量範囲ごとに、試料はかり取り量と同量の純鉄を数個のビーカー(200ml)にはかり取り標準すず溶液0~10.0mlを段階的に正確に加え、以下手順及び操作2以降に従って操作し、試料と並行して測定した吸光度とすず量との関係線を作成し、その関係線を原点を通るように平行移動して検量線とする。

6. 解説

1) 本法は、J I S G1257-1988鉄及び鋼の原子吸光分析方法 すず定量方法に準じて作成したものである。

今までの、よう化テトラ-n-ヘキシルアンモニウム-M I B K抽出原子吸光法でも精度的に十分であり、特に問題はないが、今回の見直しに際してJ I S法を採用することとした。

2) 塩酸、過酸化水素水による試料分解は、すずの揮散があり低値となる。また、王水は高合金鋼の分解にも適用できるが、硝酸の共存はすずの抽出率を低下させるので、硫酸白煙処理を行い硝酸を除去することとした。硫酸は3mlまで共存しても、すずの抽出に影響しない。

- 3) すず抽出時の塩酸濃度の影響は、よう化カリウム濃度によって異なる。抽出時の液量50ml中によう化カリウム4gと塩酸5mlが共存したときに一定の吸光度が得られる。
- 4) アスコルビン酸は鉄1gに対して1~2gの添加でよい。
- 5) 抽出溶媒中のT O P O濃度は5g/l以上、振り混ぜ時間は10秒以上で、それぞれ一定の吸光度が得られるが、安全を見てT O P Oは10g/lを10ml、振り混ぜ時間を30秒とした。
- 6) 原子吸光のフレイムは感度の点から空気・アセチレンフレイムより一酸化二窒素・アセチレンフレイムの方が優れている。また、分析線としては波長284.0nm、286.3nmなどがあるが、286.3nmの方が感度及びS/Nとも優れている。
- 7) すずを抽出した測定溶液からの有機溶媒の蒸発を防げば2時間は安定である。
- 8) 共存元素の影響は鉄以外マンガン、ニッケル、クロム、コバルトは20wt%まで、モリブデン、バナジウムは10wt%まで、チタン、ニオブ、銅は2wt%まで、鉛、亜鉛は1wt%まで、それぞれ単独の共存は影響しない。

また、タングステンは試料分解時、タングステン酸の沈殿を生成するが、すずの回収に10wt%まで影響しない。

21 タンタル (Ta)

21-1 ビクトリアブルーB-ベンゼン抽出吸光光度法

1. 要 旨

試料を王水で分解し、硫酸、りん酸及びふっ化水素酸を加え硫酸白煙を発生させる。水で塩類を溶解したのち、ふっ化水素酸を加え分液漏斗に移し入れ、ビクトリアブルーBを加えてタンタル錯体をベンゼンで抽出する。ベンゼン層を洗浄したのち、ベンゼン層の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は、鋼中のタンタル含有率0.001%以上0.2%未満の試料に適用する。

3. 試薬及び装置

- 1) 王 水
- 2) 硫酸 (1 + 1)
- 3) りん酸 (1 + 1)
- 4) ふっ化水素酸 (46%)
- 5) ふっ化水素酸 (10N) : ふっ化水素酸 (46%) 38mlを水で100mlにうすめる。
- 6) ビクトリアブルーB溶液 (0.12w/v%) : ビクトリアブルーB 1.2gを1 lの水で溶解し、乾燥ろ紙 (5種A) でろ過したのち使用する。
- 7) アスコルビン酸溶液 (2 w/v%) : アスコルビン酸 2 gを水に溶解して水で100mlに薄めたもの。この溶液は、使用の都度調製する。
- 8) 洗浄液
硫酸 (1 + 1) 90ml、りん酸 (1 + 1) 40ml、ふっ過水素酸 (10N) 40ml及びビクトリアブルーB溶液 (0.12w/v%) 150mlを混合し、室温まで冷却したのち、水で500mlにうすめる。この溶液は、ポリエチレン製試薬びんに保存する。
- 9) ベンゼン

10) 標準タンタル溶液 ($10 \mu\text{g Ta/ml}$)

金属タンタル (99.9%以上) 0.1000 g を白金ざらにはかりとり、ふっ化水素酸 (46%) 10 ml と硝酸数滴を加えて静かに加熱分解する。冷却後水で1000 ml にうすめたのち、ポリエチレン製試薬びんに保存し標準原液とする。正しく水で10倍にうすめて標準溶液とする。

11) 石英ビーカー (容量200 ml)

12) 分液漏斗 (ポリエチレン製容量200 ml)

13) 光度計

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考										
<p>1. 試料はかりとり 1) 試料を石英ビーカー (容量200 ml) にはかりとる。</p> <p>2. 分 解 2) 王水15 ml を加え静かに加熱分解する。 3) 硫酸 (1+1) 9 ml、りん酸 (1+1) 4 ml 及びふっ化水素酸 3 ml を添加したのち静かに加熱し、硫酸白煙を発生させる。</p>	<p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="906 987 1334 1339"> <thead> <tr> <th>タンタル含有率 (%)</th> <th>試料はかりとり量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.008 未満</td> <td>0.500</td> </tr> <tr> <td>0.008 以上 0.04 未満</td> <td>0.250</td> </tr> <tr> <td>0.04 以上 0.1 未満</td> <td>0.100</td> </tr> <tr> <td>0.1 以上</td> <td>0.100</td> </tr> </tbody> </table> <p>標準試料を同時に行い定量値をチェックする。 試薬のみの空試験を並行して実施する。</p> <p>3) 硫酸白煙を長時間発生させると、硫酸の揮散量が多くなるため低値を示す原因となるので、発生時間は 450°C の熱板上で、約 3 分間でよい。 呈色液中にほう素 $20 \mu\text{g}$ 以上共存する場合は正誤差を与えるので、硫酸白煙を発生させ水で塩類を溶解したのち、メチルアルコールを約 40 ml 添加し、再び硫酸白煙を発生させ、ほう化メチルとしてほう素を揮散させたのち手順および操作 3 以降に従う。</p>	タンタル含有率 (%)	試料はかりとり量 (g)	0.008 未満	0.500	0.008 以上 0.04 未満	0.250	0.04 以上 0.1 未満	0.100	0.1 以上	0.100
タンタル含有率 (%)	試料はかりとり量 (g)										
0.008 未満	0.500										
0.008 以上 0.04 未満	0.250										
0.04 以上 0.1 未満	0.100										
0.1 以上	0.100										

手順及び操作	備考						
<p>3. 希 釈</p> <p>4) 水でビーカー壁を洗浄して液量約20mlとし、静かに加熱して塩類を溶解する。</p> <p>5) 冷却後ふっ化水素酸 (10N) 4 mlを正確に加え、水でポリエチレン製分液漏斗 (容量200ml) に移し入れ、液量を85mlとしたのち軽く振り混ぜる。</p> <p>4. 錯体生成</p> <p>6) ビクトリアブルー B 溶液 (0.12w/v%) 15mlを加え、よく振り混ぜる。</p> <p>5. 抽 出</p> <p>7) ベンゼンを正確に加え、30秒間激しく振り混ぜる。</p> <p>8) 静置したのち、下層の水溶液層を除去する。</p> <p>6. 洗 浄</p> <p>9) 洗浄液25mlを添加し、30秒間激しく振り混ぜる。</p> <p>10) 静置したのち、下層の水溶液層を分離し、再び洗浄液25mlを添加し、先の操作を繰り返す。</p> <p>7. 測 定</p> <p>11) 下層の水溶液層を分離したのち、ベンゼン層を乾燥ろ紙 (5種A) 9 cmでポリエチレン製漏斗を用いてろ過しながら、石英製セル内を5回洗浄したのち、ろ過液の一部を吸収セルにとり波長630nmにおける吸光度を測定する。</p>	<p>4) タンタル含有率 0.1%以上の試料については、呈色液中にタンタル含有量 100μg以下になるように適宜分取する。酸濃度は手順および操作2と同様になるように調製する。</p> <p>5) ふっ化水素酸の添加には、ポリエチレン製メスピペットを用いる。</p> <p>6) バナジウム、タングステンを含む試料については、アスコルビン酸溶液 (2 w/v%) 3 mlを加え振り混ぜたのち、ビクトリアブルー B 溶液 (0.12w/v%) を加える。 アスコルビン酸 (2 w/v%) 3 mlを加えることにより、バナジウムの影響は除去できる。 タングステンは呈色液中に10mgまでの影響はなくなる。</p> <p>7) ベンゼン添加量</p> <table border="1" data-bbox="937 1182 1368 1384"> <thead> <tr> <th>タンタル含有率 (%)</th> <th>ベンゼン添加量 (ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.008 未満</td> <td>20.0</td> </tr> <tr> <td>0.008 以上</td> <td>50.0</td> </tr> </tbody> </table> <p>11) 吸光度を測定する前に、石英セル内部をタンタル錯体を抽出したベンゼンで、十分洗浄を行う必要がある。この洗浄を十分行わないで吸光度測定すれば退色が著しく大きな分析誤差を生ずる原因となる。</p>	タンタル含有率 (%)	ベンゼン添加量 (ml)	0.008 未満	20.0	0.008 以上	50.0
タンタル含有率 (%)	ベンゼン添加量 (ml)						
0.008 未満	20.0						
0.008 以上	50.0						

手順及び操作	備考
<p>8. 計算</p> <p>12) あらかじめ作成した検量線から、タンタル含有量を求め、次の式からタンタル含有率を算出する。</p> $\text{タンタル (\%)} = \frac{A}{W \times R} \times 100$ <p>ここに A : 試料溶液のタンタル含有量 (g) W : 試料はかりとり量 (g) R : 試料溶液の分取比</p>	

5. 検量線の作成

試料と同量の純鉄を石英ビーカー（容量200ml）にはかりとり、標準タンタル溶液（10 μg Ta/ml）0～10.0mlを段階的に加え、手順および操作2以降に従って処理し、吸光度とタンタル含有量との関係線を作成して検量線とする。なお検量線の空試験値はわずかではあるが日間に変動が認められるので、分析を行うたびに作成するのが望ましい。またニッケル基合金（インコネル系、インコロイ系）及び純鉄で作成した検量線には差は認められない。

6. 解説

- 1) 本法は、メチルバイオレット、マラカイグリーン、ビクトリアブルー-Bなどのトリフェニル系の試薬はふっ化タンタルと錯体を生成し、ベンゼン、トルエンなどの溶媒に選択的に抽出されることから検討したが、日常作業分析法として十分な精度が得られることから作成した。
- 2) ビクトリアブルー-B錯体生成時の酸濃度は、硫酸3N～4N、ふっ化水素酸0.6N以上でほぼ一定の吸光度が得られることから、本法では硫酸3.25N、ふっ化水素酸0.8Nとなるように規定した。りん酸の添加については、試料分解操作が容易なことから添加することにしたが、呈色液中に3mlまで共存しても影響は認められないが、2ml以下となるように操作を規定した。
- 3) ビクトリアブルー-B添加量と錯体生成量との関係については、ビクトリアブルー-B（0.12w/v%）10ml以上添加することにより、ほぼ一定の吸光度が得られることから

15ml添加するように規定した。

- 4) 共存元素の影響については、鉄量は錯体生成時 1 g 共存しても影響はなく、その他の元素については、ニッケルとクロム³⁺50mg、モリブデン12.5mg、マンガン、銅、すず及びチタン 5 mg、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、鉛及び亜鉛は 2.5mg がそれぞれ呈色液中に共存しても影響はないが、クロム⁶⁺、バナジウム及びタングステンが多量共存する場合には、抽出後の分離状態が悪く、吸光度の測定が困難である。
- 5) 妨害元素の除去法については、クロム⁶⁺は分解酸が硫りん酸を用いるので問題はないがバナジウム及びタングステンの影響についてはアスコルビン酸(2 w/v%) 3 mlで還元することにより、バナジウムの影響は全くなり、タングステンにおいては10mgまでは影響はなくなる。アスコルビン酸の添加量を増加すればタングステン許容量は多くなることは考えられる。ほう素については、硫酸白煙発生時にメチルアルコールを加えてほう酸メチルとして揮散させることにより、その影響は全くなり。ニオブはタンタルと化学性質が類似しているが、硫酸、りん酸、ふっ化水素酸及びビクトリアブルー-Bの混合洗浄液で2回ベンゼンで抽出したタンタル錯体を洗浄することにより、ニオブの影響を除去できる。
- 6) タンタルビクトリアブルー-B錯体の吸光度測定において、錯体をろ紙でろ過するときの吸着およびセルの洗浄回数により、吸光度に及ぼす影響が大きくバラツキの原因となるので特に注意する必要がある、その一例を次に示す。
- ① Ta 50 μ g を呈色し、ベンゼン50mlで抽出し10mlを連続してろ過し、10mlごとに吸光度を測定した。

通過量 (ml)	10	20	30	40	50
吸光度	0.500	0.550	0.568	0.572	0.576

② ろ過条件の要因に対し、吸光度を測定した。

要 因	吸 光 度
呈色錯体の全量をポリエチレン漏斗を用いて、ポリエチレン製ビーカーにろ過して吸光度を測定	0.530
呈色錯体の全量を同じろ紙で2回ろ過して、吸光度を測定	0.528
呈色錯体の全量を違うろ紙で2回ろ過して、吸光度を測定	0.448
呈色錯体の全量を違うろ紙で3回ろ過して、吸光度を測定	0.394

③ 測定時のセルの洗浄回数について、最初の1回は捨て、2回目を吸収セルに入れた液の吸光度を洗浄回数1回とし、順次入れ換え吸光度を測定した。その一例を表に示す、以上の結果から呈色錯体をベンゼンで抽出したのち、ベンゼン層をポリエチレン製漏斗を用いてろ過しながら、石英セル内を5回洗浄したのち吸光度を測定することにした。

回数 試料	1	2	3	4	5	6	7	8
ブランク	0.004	0.004	0.004	—	—	—	—	—
A	0.274	0.290	0.303	0.313	0.323	0.325	0.325	0.327
B	0.294	0.320	0.329	0.350	0.359	0.365	0.367	0.370
C	0.465	0.490	0.510	0.515	0.528	0.530	0.540	0.540
D	0.254	0.270	0.285	0.290	0.295	0.297	0.299	0.298

7) 測定セルを連続して使用すると、タンタルビクトリアブルーB錯体がセルに着色して(約10回の使用で吸光度が0.010程度上昇する)誤差の要因を作るので注意する必要がある。本操作において着色したポリエチレン製分液漏斗などの洗浄は、少量のアセトンで洗浄し、硫酸(1+1)で洗浄したのち水洗するとよい。

8) 本法における検量線の一例を図1に示す。

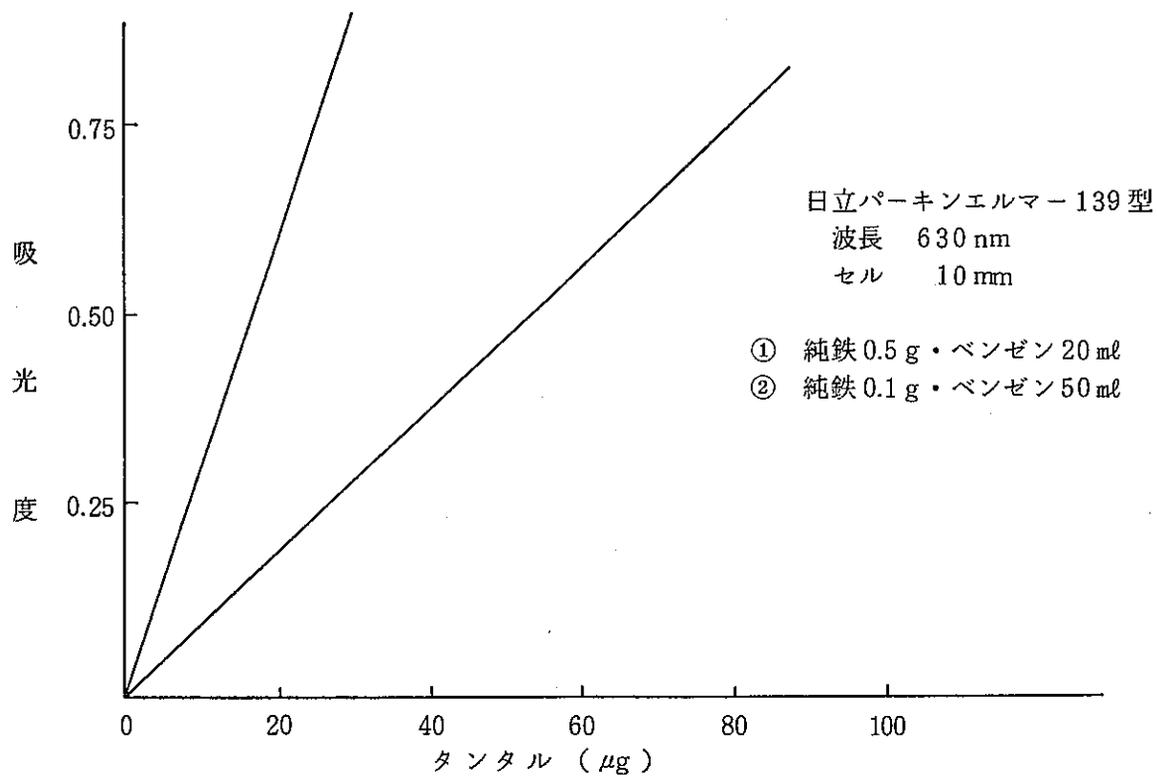


図1 検量線

22 ジルコニウム (Zr)

22-1 TTA抽出アルセナゾⅢ吸光光度法

1. 要 旨

試料を王水で分解し、ふっ化水素酸及び過塩素酸を加え残渣を完全に分解し白煙処理を行って、ふっ化水素酸を除去した後、ニオブ、タングステン含有鋼は更に硫酸処理を行い4M塩酸溶液からジルコニウムを0.5M・TTA-キシレン溶液で抽出し、次に0.4M・HF-0.2M・HNO₃で逆抽出する。水相を過塩素酸、硝酸で白煙処理を行ってふっ化水素酸を除去した後、硝酸、尿素及びアルセナゾⅢと反応させ生じたジルコニウム-アルセナゾⅢ錯体の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は鉄及び鋼中のニオブ1.5%、タングステン0.5%、モリブデン10%、チタン5%及びバナジウム5%以下の0.0004%~0.3%のジルコニウム分析に適用する。

3. 試薬及び器具

- 1) 塩 酸
- 2) 塩酸 (1+1、1+2)
- 3) 硝 酸
- 4) 過塩素酸
- 5) ふっ化水素酸
- 6) 王 水
- 7) 硫酸 (1+1)
- 8) 抽出液 (ふっ化水素酸 ; 0.4M - 硝酸 ; 0.2M) ふっ化水素酸16ml、硝酸13mlを水で1000mlとする。
- 9) 尿素溶液 (10w/v%)
- 10) アスコルビン酸

- 11) T T A 溶液 (11.25w/v%) テノイルトリフルオロアセトン45gをキシレン 400mlに溶かす。
- 12) アルセナゾⅢ溶液 (0.12w/v%) アルセナゾⅢ0.60gに水約250mlを加え、水酸化ナトリウム溶液 (1w/v%) を加えて、pHを約7とし、水で500mlに薄める。
- 13) 標準ジルコニウム溶液 (5 μg Zr/ml) 金属ジルコニウム0.1000gを秤取って、白金皿に移し入れ、水10ml及び過塩素酸10mlを加えた後、ふっ化水素酸数滴を加え静かに加熱して分解する。完全に分解後、引き続き加熱し白煙を発生させる。放冷後硝酸 (4+1) 200 mlで1000ml全量フラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて原液とする (100 μg Zr/ml)。使用の都度、この原液の一定量の水で正しく20倍に薄めて標準ジルコニウム溶液とする。
- 14) 分光光度計

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考										
<p>1. 試料秤取り</p> <p>1) 試料を石英ビーカー (100ml) にはかり取る。</p>	<p>1) 試料はかり取り量</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Zr含有率(%)</th> <th>はかり取り量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0004~0.006</td> <td>0.50</td> </tr> <tr> <td>0.001 ~0.015</td> <td>0.20</td> </tr> <tr> <td>0.002 ~0.030</td> <td>0.10</td> </tr> <tr> <td>0.030 ~0.30</td> <td>0.10</td> </tr> </tbody> </table> <p>空試験を並行して行う。</p>	Zr含有率(%)	はかり取り量(g)	0.0004~0.006	0.50	0.001 ~0.015	0.20	0.002 ~0.030	0.10	0.030 ~0.30	0.10
Zr含有率(%)	はかり取り量(g)										
0.0004~0.006	0.50										
0.001 ~0.015	0.20										
0.002 ~0.030	0.10										
0.030 ~0.30	0.10										
<p>2. 分 解 (ニオブ、タングステンを含有しない場合; HClO₄法)</p> <p>2) 石英時計皿で覆い、王水10mlを加え加熱分解する。</p> <p>3) ふっ化水素酸 2 ml及び過塩素酸15mlを加え濃厚な白煙が発生するまで加熱し残渣を完全に分解し、放冷する。</p> <p>4) 少量の水でビーカー内壁を洗い、再び濃厚な白煙が発生するまで加熱する。この操作を3回繰り返して、ふっ化水素酸を完全に除去し液量を1 ml以下とする。</p>	<p>4) ニオブ、タングステンを含有する場合は本項を省略し3. 分解の5)以降に従い操作する。</p>										

手 順 及 び 操 作	備 考										
<p>3. 分 解 (ニオブ、タンゲステンを含有する場合; H_2SO_4法)</p> <p>5) 2. 分解の2)~3)に従って処理する。但し、ふっ化水素酸除去後軽く乾固する。</p> <p>6) 放冷後、塩酸 1 mlを加え緩やかに加熱し塩類を溶解し、硫酸 (1+1) 2.0 mlを加え低温部で加熱し、ビーカー内に残存する過塩素酸の白煙を発生させる。</p> <p>4. 還 元</p> <p>7) 放冷後、塩酸(1+2) 約10 mlで、ビーカー内壁を洗い加熱して塩類を溶解する。</p> <p>8) 溶液をしばらく放冷し、温かい内にアスコルビン酸 (試料 0.2 gにつき約 1 g)を加え、振り混ぜ鉄等を還元し冷却する。</p> <p>5. 抽出分離</p> <p>9) 試料溶液を分液ろ斗(100 ml)に分取し、塩酸 (1+2) で液量を約25 mlとする。</p> <p>10) T T A 溶液10 mlを加え 5 分間振り混ぜる。2 相に分離後水相を捨て有機相に塩酸(1+2) 10 mlを加え 1 分間振り混ぜ洗浄する。2 相に分離後水相を捨てる。</p> <p>11) 有機相にふっ化水素酸 (0.4M) - 硝酸 (0.2 M) 溶液10 mlを加え、3 分間振り混ぜて、ジルコニウムを逆抽出する。約 5 分間放置後水相を元のビーカーに移し入れ、有機相に更にふっ化水素酸-硝酸溶液 5 mlを加え30秒間振り混ぜ水相を同じビーカーに移す。</p> <p>12) 過塩素酸15 ml及び硝酸 1 mlを加え濃厚な白煙が発生するまで加熱し冷却する。少量の水でビーカー内壁を洗い再び濃厚な白煙を発生させる。この操作を 3 回繰り返して、ふっ化水素酸を完全に除去し液量を 1 ml以下とする。</p> <p>6. 呈 色</p> <p>13) 硝酸30 mlを加え煮沸近くまで加熱した後放冷し、全量フラスコ (50 ml) に移し入れ水で液量を約40 mlとする。</p>	<p>6) 硫酸量が変わると誤差原因になるので硫酸の白煙が発生しないように注意し加熱白煙処理を行う。</p> <p>8) ジルコニウム含有率0.03%以上の場合全量フラスコ (50 ml) に塩酸 (1+2) で移し入れ、塩酸 (1+2) で標線まで薄める。</p> <p>9) 試料溶液分取量</p> <table border="1" data-bbox="909 940 1332 1232"> <thead> <tr> <th>Zr含有率 (%)</th> <th>分取量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.030以下</td> <td>全 量</td> </tr> <tr> <td>0.030~0.075</td> <td>20.0</td> </tr> <tr> <td>0.075~0.15</td> <td>10.0</td> </tr> <tr> <td>0.15 ~0.30</td> <td>5.0</td> </tr> </tbody> </table> <p>尚、ニオブ、タンゲステンを含有する場合は塩酸(1+2) で液量を約50 mlとする。</p> <p>10) ニオブ、タンゲステンを含有する場合、T T A 溶液添加後の振り混ぜは20分間行う。</p>	Zr含有率 (%)	分取量 (g)	0.030以下	全 量	0.030~0.075	20.0	0.075~0.15	10.0	0.15 ~0.30	5.0
Zr含有率 (%)	分取量 (g)										
0.030以下	全 量										
0.030~0.075	20.0										
0.075~0.15	10.0										
0.15 ~0.30	5.0										

手順及び操作	備考
<p>14) 尿素溶液(10w/v%) 2.5mlを加え振り混ぜ放冷する。</p> <p>15) アルセナゾⅢ溶液(0.12w/v%) 5.0mlを加え振り混ぜ、流水中で室温まで冷却した後、水で標線まで薄める。</p> <p>7. 吸光度測定</p> <p>16) 呈色液の一部を吸収セル(10mm)に移し入れ、並行操作を行った空試験液を対照に波長670nm付近の吸光度を測定する。</p> <p>8. 計算</p> <p>17) あらかじめ作成している検量線よりジルコニウム量を求め、次式によりジルコニウム含有率(%)を求める。</p> $\text{ジルコニウム (\%)} = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>A : 試料液中のジルコニウム量 (g) W : 試料秤取り量 (g) B : 試料溶液の分取比</p>	

5. 検量線の作成

石英ビーカー(100ml)に純鉄0.2gを秤取り、標準ジルコニウム溶液0～6ml(ジルコニウムとして0～30μg)を段階的に取り、ニオブ、タングステンを含まない場合は4.2.2)以降の、ニオブ、タングステンを含む場合は4.3.5)以降の手順に従って操作し、吸光度とジルコニウム量との関係線を作成して検量線とする。

6. 解説

1) 鉄及び鋼中のジルコニウム分析方法として、JIS本法にキシレノールオレンジ吸光度法、参考法にアルセナゾⅢ吸光度法が採用されているが本文法はNbの影響が大きく、その分離操作が煩雑である。また、参考法においてもニオブ、チタン等の影響があり、定量下限や所間精度にも問題がある。そこでジルコニウムをあらかじめTTAキシレン抽出により分離した後アルセナゾⅢ吸光度法を採用することにより、共存元素の影響も少なく、鋼中0.0004～0.30%のジルコニウムを良好な精度で分析可能であることを確認したので、今回の改訂に当たり本法を採用した。

2) T T A抽出時の塩酸濃度の影響は2~10Nの間で影響なく抽出可能であるが、鉄などの還元を容易にするため塩酸濃度を4N(1+2)に規定した。(図1)

3) 抽出時の液量の影響は過塩素酸系では液量10~40mlで影響がなく抽出できる。また、硫酸系では40ml以下では低値を示すため、過塩素酸系:25ml、硫酸系:50mlとした。(図2)

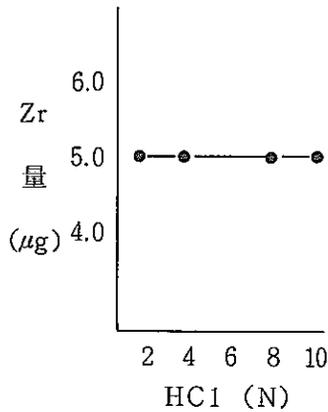


図1 塩酸濃度の影響 (抽出時)

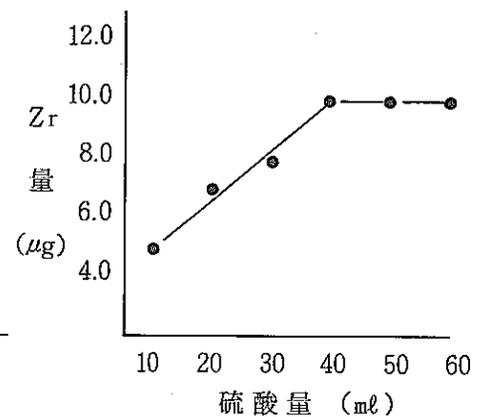
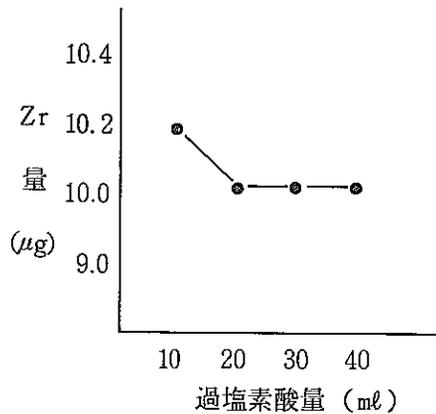


図2 抽出液量の影響

4) 抽出時間の影響は過塩素酸系では3分以上で、硫酸系では15分以上で一定値が得られた。そこで過塩素酸系:5分間、硫酸系:20分間とした。(図3)

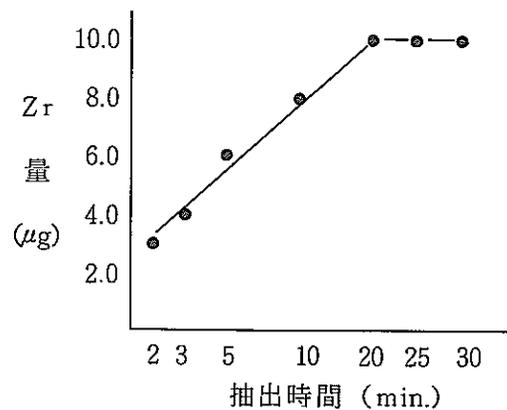
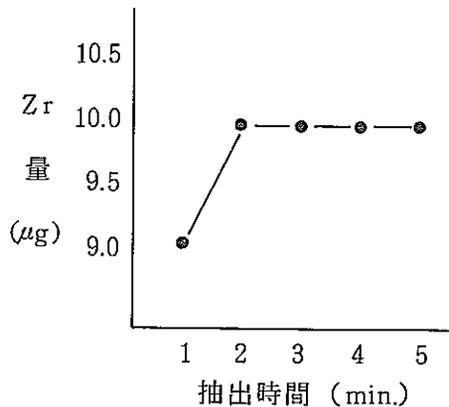


図3 抽出時の時間の影響

5) 逆抽出時間の影響は過塩素酸系でT T A抽出後調査した結果、1分以上の抽出で一定値が得られたので、逆抽出時間を3分間とした。(図4)

6) 逆抽出時のふっ化水素酸濃度の影響は硝酸濃度一定(0.2M)とし、ふっ化水素酸濃度を0.1~0.6Mの間でT T A溶液より逆抽出した結果、0.2M以上で一定値を得た。

そこで、ガラス製分液漏斗使用のため損出を考慮してふっ化水素酸濃度を 0.4M とした。(図 5)

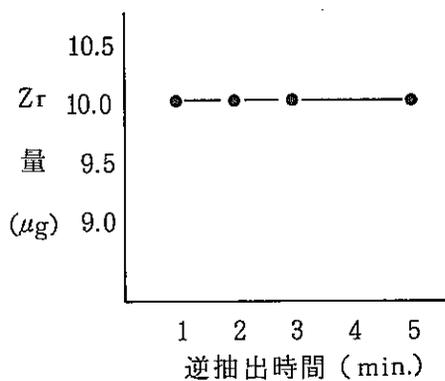


図 4 逆抽出時間の影響

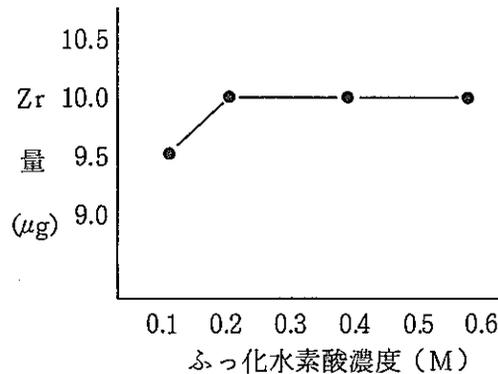


図 5 逆抽出時ふっ化水素酸濃度の影響

7) 逆抽出時の硝酸濃度の影響

影響はふっ化水素酸濃度一定 (0.4M) とし、硝酸濃度を 0 ~ 0.6M の間で逆抽出した結果、0.1 M 以上で一定値を得たので硝酸濃度を 0.2M とした。(図 6)

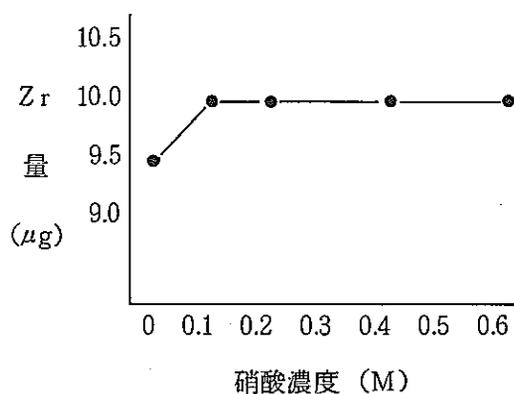


図 6 逆抽出時硝酸濃度の影響

8) 共存鉄量の影響として過塩素酸系及び硫酸系について0~1.0 gについてその影響について調べた結果、過塩素酸系では1.0 gまで特に問題無し、しかし硫酸系では0.5 gで白煙処理がやや困難であるが分析上0.5 g以下で問題無し、1.0 gでは処理不可である。(図7)

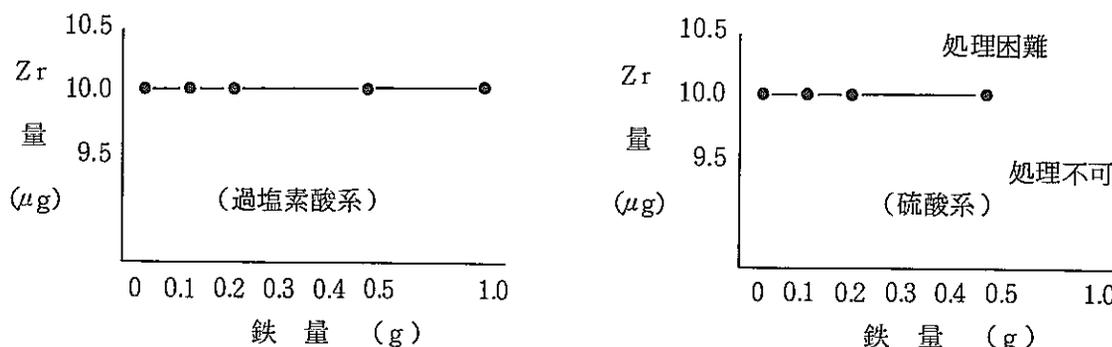


図7 共存鉄量の影響

9) 抽出時の残存過塩素酸量の影響は共存鉄量を0.2 gで調べた結果、過塩素酸量の増加に従い若干の低値を示すものの、大きな差は認められ無かったが安全をみて過塩素酸白煙処理後の液量を1 ml以下とした。(図8)

10) Nb、W含有鋼の析出抑制の目的で硫酸処理を行うため、その残存量の影響について鉄量0.2 gで調査した結果、硫酸(1+1) 2 ml以上で抽出率は直線的に低下するが1 mlでは処理不能であるため、硫酸(1+1) 2 mlを正確に添加することとした。(図9)

11) 分液による抽出時の残存硫酸量の影響をFe 0.2 gにZr 50 μg、100 μg添加後、硫酸処理を行い20/50、10/50、5/50分取し、水で液量を50 mlに希釈して測定した結果、2.5倍以上の希釈を行えば硫酸の影響がほとんど無くなり過塩素酸用の検量線の使用が可能となる。(表1)

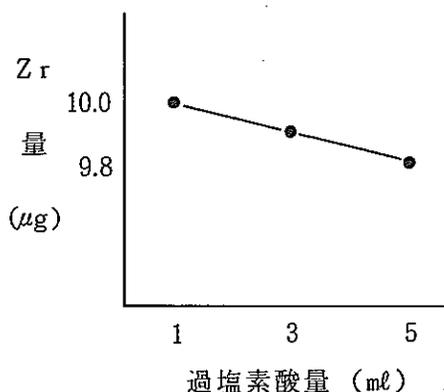


図8 残存過塩素酸量の影響

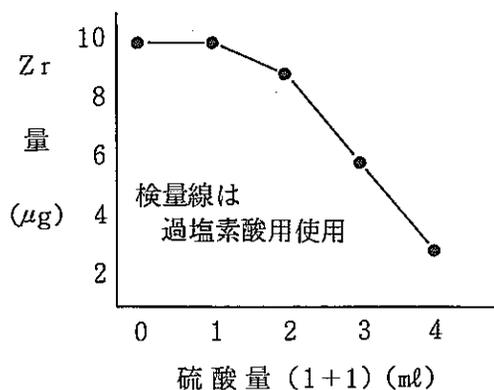


図9 残存硫酸量の影響

表1 分取液中硫酸量の影響

分取 (ml)	分取液中Zr (μg)	Zr (μg) HClO ₄ 検量線	Zr (μg) H ₂ SO ₄ 検量線
5 / 50	10	10.0	11.2
10 / 50	20	20.0	24.6
20 / 50	20	20.0	24.5

12) 共存Nbの影響は過塩素酸系 (Nb ; 0 ~ 2 mg)、硫酸系 (Nb ; 0 ~ 4 mg) で調べた結果、過塩素酸系ではNb : 0.1 mg以上の含有で低値を示した。また、硫酸系ではNb : 3 mgまで影響の無いことを確認した。この低値の主な原因は過塩素酸系のNb : 1 mg以上現れているようにニオブ酸の析出であるものと思われる。硫酸系ではH₂SO₄ (1 + 1) 2 mlでニオブ3 mgまで抑制できているものとする。(図10)

13) 共存Wの影響は過塩素酸系 (Nb ; 0 ~ 1 mg)、硫酸系 (Nb ; 0 ~ 2 mg) で調べた結果、過塩素酸系ではW : 0.1 mg以上の含有で低値を示した。硫酸系ではW : 1 mgまで硫酸の効果により許容できる。(図11)

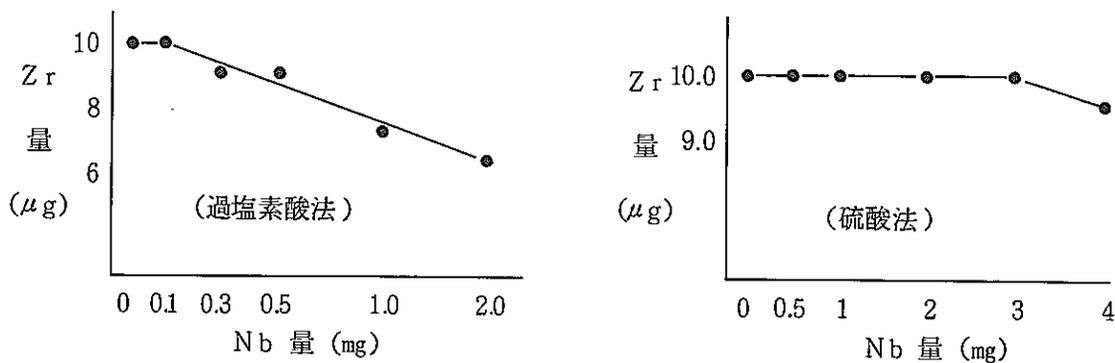


図10 共存ニオブ量の影響

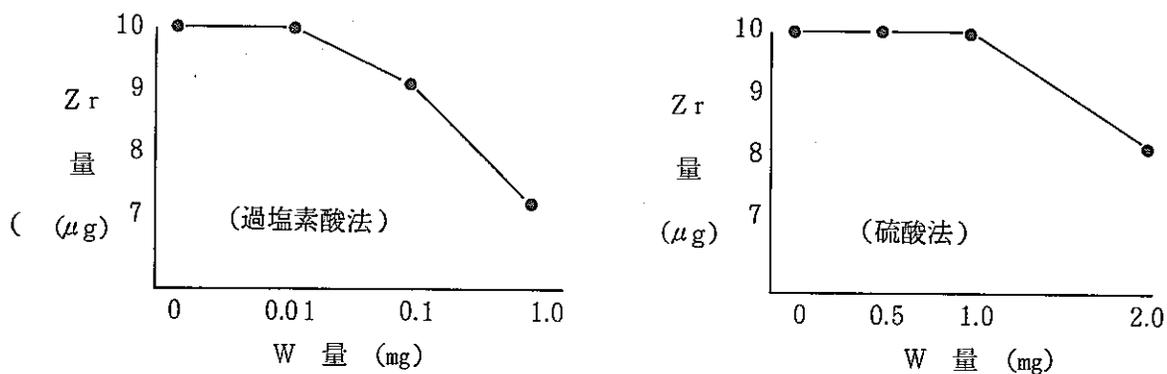


図11 共存タングステン量の影響

14) Ni、Cr、Mo、Ti、V共存の影響を過塩素酸系及び硫酸系で調べた結果、表2に示す共存量まで影響無いことを確認した。検量線の例を図12に示した。

表2 共存元素の許容上限

共存元素	鉄0.2g中許容量 (mg)	
	過塩素酸法	硫酸法
Ni	50	50
Cr	50	50
Mo	20	20
Ti	5	10
V	10	10

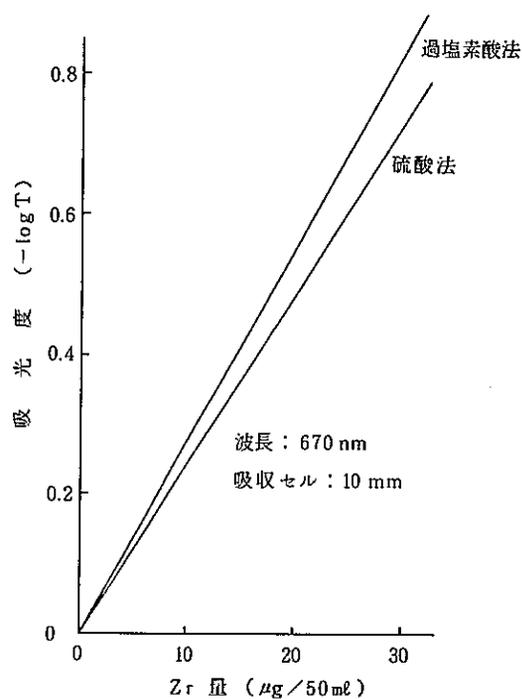


図12 検量線

23 アルミニウム (A l)、クロム (C r)、
マンガン (M n)、モリブデン (M o)、
ニオブ (N b)、ニッケル (N i)、
チタン (T i)、バナジウム (V)、
タングステン (W)、ジルコニウム (Z r)

23-1 誘導結合プラズマ発光分光分析法

1. 要 旨

試料を塩酸と硫酸で分解し、硫酸-リン酸混液を加えて加熱し白煙を発生させる。内標準としてイットリウムを加えた後、一定量に薄め誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて各元素の発光強度を測定する。

2. 適用範囲

この方法は、アルミニウム、クロム、マンガン、モリブデン、ニオブ、ニッケル、チタン、バナジウム、タングステン、ジルコニウム含有率 0.001%以上のステンレス鋼試料に適用する。

本法における対象元素の測定波長及びB E C *値を表1から表4に示す。

表1 測定波長及びB E C 値 (動燃事業団)

分析元素	測定波長 (nm)	B E C 値 (ppm)	備考 (共存元素の補正值等)
A l	394.403	303	Cr 1%当たり-0.00011% Ni 1%当たり-0.00017%
C r	267.716	5352	
M n	257.610	228	
M o	202.030	480	
N b	316.340	135	
N i	231.604	507 6988	Cr鋼(SS-11, SS-12) 高Ni鋼(SS-9, SS-10)
T i	334.941	32	
V	331.071	110	
W	220.448	469	
Z r	348.823	19	

* B E C : Background equivalent concentration

表2 測定波長及びB E C値 (コベルコ科研)

分析元素	測定波長 (nm)	B E C 値 (ppm)	備考 (共存元素の補正值等)
A l	394.40	200	Ni 1%当たり-0.0002%
C r	267.72 283.56	2600 2600	高Ni鋼 (SS-9, SS-10) Cr鋼 (SS-11, SS-12)
M n	257.61	69	
M o	202.03*	250	
N b	319.50	280	
N i	231.60 341.48	410 3700	Cr鋼(SS-11, SS-12) 高Ni鋼(SS-9, SS-10)
T i	334.94	40	
V	311.07	96	Ti 1%当たり0.0610% Zr 1%当たり0.0400%
W	207.91*	100	
Z r	343.82	98	

* 2次線

表3 測定波長及びB E C値 (住金鋼管)

分析元素	測定波長 (nm)	B E C 値 (ppm)	備考 (共存元素の補正值等)
A l	394.40	826.3	Ni:-4.82, Cr:-0.75, Mo:-3.51
C r	267.72 298.92	4893	(5%未満) (5%以上)
M n	257.61	3.0	Ni:-3.39, W:-22.65
M o	202.03 277.54	322.8 840.6	(2%未満) (2%以上)
N b	319.50	206.2	V:-658.78, W:-90.43
N i	231.60 341.44	269.4 3993	(4%未満) (4%以上)
T i	334.94	30.0	Cr:-3.44, Nb:-29.38
V	311.07	224.3	Ti:-156.50
W	220.45	1518	V:102.09, Nb:-42.88, Al:-46.25
Z r	339.20	101.9	Ti:-16.02, Fe:-0.25

* 共存元素の補正值は、対象元素1%当たりの影響量 (ppm) を示す。

表4 測定波長及びB E C値（住金テクノリサーチ）

分析元素	測定波長 (nm)	B E C 値 (ppm)	備考 (共存元素の補正值等)
A l	394.4	423	
C r	267.7	206	
M n	257.6	174	
M o	202.0	1550	
N b	319.5	456	
N i	231.6	254	
T i	337.3	20	
V	311.1	152	Ti (0.013/Ti 1%)
W	220.5	1390	Al (0.076/Al 1%)
Z r	339.2	86	

* B E C 値は、0.5 g F e / 100ml 溶液の値。

3. 試薬及び装置

- 1) 塩 酸
- 2) 硝 酸
- 3) 混酸 A (硝酸 1 + 塩酸 9)
- 4) 混酸 B (硫酸 1 + リン酸 1 + 水 1)
- 5) 酒石酸溶液 (20w/v%)
- 6) イットリウム溶液 (1 mg Y / ml)

酸化イットリウム (純度99.9%以上) 0.635 g をはかり取ってビーカーに移し入れ、塩酸10ml加えて加熱分解した後、500mlに薄める。

- 7) 標準アルミニウム溶液 (100 μ g Al / ml)

アルミニウム (純度99.9%以上) 0.100 g を白金皿 (100ml) にはかり取り、塩酸10 mlを加えて静かに加熱分解する。冷却後、1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて標準アルミニウム溶液とする。

- 8) 標準クロム溶液 (100 μ g Cr / ml)

二クロム酸カリウム [$K_2Cr_2O_7$] (標準試薬) 0.283 g をビーカー (200ml) にはかり取り約100mlの水に溶解し、1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで

薄めて標準クロム溶液とする。

9) 標準マンガン溶液 (100 μ g Mn/ml)

マンガン (純度99.9%以上) 0.100 gをビーカー (200ml) にはかり取り、硝酸 (1 + 1) 10mlを加えて加熱分解する。冷却後、1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて標準マンガン溶液とする。

10) 標準モリブデン溶液 (100 μ g Mo/ml)

モリブデン酸アンモニウム [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] (純度99.9%以上) 0.184 gをビーカー(200ml) にはかり取り、約100mlの水を加えて静かに加熱分解する。冷却後、1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて標準モリブデン溶液とする。

11) 標準ニオブ溶液 (100 μ g Nb/ml)

850±15°Cで強熱して恒量とした五酸化ニオブ[Nb₂O₅] (純度99.9%以上) 0.1432 gをビーカー(200ml) にはかり取り、硫酸 2 mlと硫酸アンモニウム 2 gを加えて加熱分解し、加熱を続けて硫酸白煙を発生させる。冷却後、1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて標準ニオブ溶液とする。

12) 標準ニッケル溶液 (100 μ g Ni/ml)

ニッケル (純度99.9%以上) 0.100 gをビーカー (200ml) にはかり取り、硝酸 (1 + 1) 10mlで分解した後、加熱して酸化窒素などを追い出す。冷却後、1000mlのメスフラスコに移し入れ水で標線まで薄めて標準ニッケル溶液とする。

13) 標準チタン溶液 (100 μ g Ti/ml)

チタン (純度99.9%以上) 0.100 gをビーカー (200ml) にはかり取り、塩酸 (1 + 1) 50mlを加えて静かに加熱分解する。冷却後、1000mlのメスフラスコに移し入れ、塩酸 (1 + 1) で標線まで薄めて標準チタン溶液とする。

14) 標準バナジウム溶液 (100 μ g V/ml)

五酸化バナジウム [V₂O₅] (純度99.9%以上) 0.1758 gをビーカー (200 ml) にはかり取り、硫酸 (12.5M) 40mlと硝酸 5 mlで加熱分解し、加熱を続けて硫酸白煙を発生させる。冷却後1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて標準バナジウム溶液とする。または、メタバナジン酸アンモニウム [NH₄VO₃] (純度99.9%以上) 0.2296 gをビーカー (200ml) にはかり取り、約100mlの水を加えて静かに加熱

分解する。冷却後、1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて標準バナジウム溶液としても良い。

15) 標準タングステン溶液 (100 μg W/ml)

タングステン酸ナトリウム (Na₂WO₄) (純度99.9%以上) 0.1794gをビーカー (200ml) にはかり取り、約100mlの水に溶解し、1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて標準タングステン溶液とする。

16) 標準ジルコニウム溶液 (100 μg Zr/ml)

オキシ硝酸ジルコニウム [ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O] (純度99.9%以上) 0.293gをビーカー (200ml) にはかり取り、硝酸 (1 + 1) 50mlを加えて静かに加熱分解する。冷却後、1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄めて標準ジルコニウム溶液とする。

17) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (以下、ICP発光分析装置と略記する)

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考
<p>1. 試料はかり取り</p> <p>1) 試料 0.5gをはかり取り、ビーカー (200ml) に移し入れる。</p> <p>2. 分 解</p> <p>2) 混酸 A 50mlを加え加熱分解する。</p> <p>3) 少量の水で時計皿及びビーカー壁を洗い、混酸 B 25mlを加えて加熱濃縮し白煙を発生させる。</p> <p>4) 室温まで冷却後、塩酸15mlと酒石酸(20w/v%) 10mlを加え加熱して塩類を溶解する。</p> <p>3. 希 釈</p> <p>5) 室温まで冷却後、100 mlのメスフラスコに移し入れイットリウム溶液10mlを正確に加えた後、標線まで水で薄める。</p> <p>4. 測 定</p> <p>6) この溶液をICP発光分析装置のプラズマ中に噴霧し、アルミニウム、クロム、マンガン、モリブデン、ニオブ、ニッケル、チタン、バナジウム、タングステン及びジルコニウムの発光</p>	<p>1) 標準試料を同時に分析し、チェックする。 全操作にわたって空試験を行い、結果を補正する。</p> <p>2) 分解中は時計皿で覆っておく。 ジルコニウムなどの不溶解性残渣が認められた場合は、本文6. 解説4) 法による。</p> <p>5) 各元素量に応じて試料を分取する。</p> <p>6) 測定条件は、装置によって異なるので、あらかじめ最適条件を求めておく。 測定条件を表5に示す。</p>

手順及び操作	備考
強度を測定する。 5. 計算 7) 同時に作成した検量線より各元素量を求め、次式によって各元素の含有率を算出する。 $\text{各元素含有率 (\%)} = \frac{A}{B \cdot W} \times 100$ A : 測定溶液の各元素量 (g) B : 分取比 W : 試料はかり取り量 (g)	

表5 ICP発光分析装置及び測定条件

	動燃事業団	コベルコ科研	住金鋼管	住金テクリサーチ
〔装置名〕	島津製作所 ICPS-1000 II	島津製作所 ICPV-1000	島津製作所 ICPV-1000	島津製作所 GVM-1000P
〔測定条件〕				
クーラントガス (ℓ/min)	15.0	14.0	13.0	14.0
プラズマガス (ℓ/min)	1.2	1.5	1.2	1.5
パージガス (ℓ/min)	3.5	3.5	2.0	4.0
キャリアガス (ℓ/min)	1.0	1.2	0.95	1.0
測定高さ (mm)	15	15	15	15
高周波出力 (kW)	1.2	1.3	1.2	1.3
サンプル洗浄時間	60 sec.	60 sec.	60 sec.	60 sec.
内標準元素	Y	Y	Y	Y
積分時間	5 sec. 2回	20 sec. 2回	20 sec. 2回	20 sec. 2回

5. 検量線の作成

アルミニウム、クロム、マンガン、モリブデン、ニオブ、ニッケル、チタン、バナジウム、タングステン及びジルコニウムの標準溶液を試料中の各元素の含有率に応じてビーカー(200ml)に段階的に加えた後、4.2.2)～4.4.6)の手順に従って操作し、各元素の発光強度と各元素量との関係線を作成して検量線とする。また、アルミニウム、クロム、マンガン、モリブデン、ニオブ、ニッケル、チタン、バナジウム、タングステン及びジルコニウム含有率既知のステンレス鋼標準試料を用いて、4.1.1)～4.4.6)の手順に従って操作し、発光強度と各元素量との関係線を作成して検量線としても良い。

検量線の一例を次図に示す。

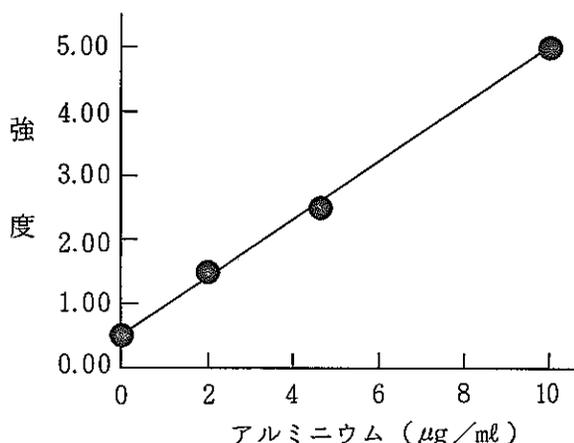


図1 検量線

6. 解 説

- 1) この方法は、(株)住金テクノリサーチ及び住友金属工業(株)鋼管製造所の検討結果に基づいて行われた共同実験の結果を参考に作成した。
- 2) ICP発光分析法では、分析に用いる各元素の測定波長及び分光器の分解能によって、共存元素の影響が異なるのであらかじめ影響量を測定し分析値を補正する必要がある。
- 3) ICPの発光状態は、試料溶液吸入量などによって変わるおそれがあるので内標準としてイットリウムを用いて測定値を補正することとした。
- 4) この方法でジルコニウムなどの残渣が認められた場合は、以下の操作で分析する。

4.2.4) の操作後ろ紙 (No. 5 C) を用いてろ過し、ろ液と洗液は主液とする。残渣はもとのビーカーに移し入れ、硝酸20ml、過塩素酸 5 ml及び硫酸 5 mlでろ紙と残渣を加熱分解し、液量が 5 ml程度まで加熱濃縮する。室温まで冷却後、ふっ化水素酸 2 ml加え残渣を完全に分解する。更に加熱し、液量が 2 ml程度になるまで濃縮し、過剰なふっ化水素酸を除去する。室温まで冷却後、水20mlで塩類を溶解し、ろ紙 (No. 5 A) を用いてろ過し、主液に合わせる。以下4.3.5)～4.4.6) の手順に従って操作する。

- 24 クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、
マンガン(Mn)、モリブデン(Mo)、
銅(Cu)、コバルト(Co)、チタン(Ti)、
タングステン(W)、バナジウム(V)、
ニオブ(Nb)、アルミニウム(Al)、
ジルコニウム(Zr)、けい素(Si)、
りん(P)、ひ素(As)、タンタル(Ta)

24-1 けい光X線分析法

1. 要 旨

平面に調製した試料に一次X線を照射して元素を励起し、発生した分析元素のけい光X線を分光結晶で分光して検出器に導き、その強度を測定し、あらかじめ標準試料を用いて作成してある検量線から分析元素の含有率を求める。

2. 適用範囲

この方法は、ステンレス鋼中のクロム、ニッケル、マンガン、モリブデン、銅、コバルト、チタン、タングステン、バナジウム、ニオブ、アルミニウム、ジルコニウム、けい素、りん、ひ素、タンタルの分析に適用する。定量範囲を表1に示す。

表1 各元素とその定量範囲

元素	定量範囲 (%)
Cr	8.00 ~ 20.00
Ni	0.300 ~ 32.50
Mn	0.300 ~ 2.50
Mo	0.01 ~ 3.90
Cu	0.001 ~ 0.400
Co	0.007 ~ 0.210
Ti	0.002 ~ 0.600
W	0.010 ~ 2.300
V	0.001 ~ 0.490
Nb	0.002 ~ 0.300
Al	0.002 ~ 0.120
Zr	0.008 ~ 0.060
Si	0.007 ~ 1.50
P	0.010 ~ 0.040
As	0.003 ~ 0.035
Ta	0.001 ~ 0.06

3. 試薬及び装置等

1) エチルアルコール

2) 標準試料は、分析試料と同一の処理を行った分析面をもち、類似の化学組成を有するもので分析対象元素を適当量段階的に含有し、化学分析法によってその含有率を決定した標準試料を用いる。表2に、動燃が製作した標準試料(SS-1~12)及びその他の標準試料の組成を示した。

3) けい光X線分析装置

4) 回転研磨機

5) 研磨紙 (Al₂O₃, SiC)

4. 操 作

手 順 及 び 操 作	備 考
<p><u>1. 測定準備</u> 1) 使用するX線管球を装置にセットする。 2) 冷却水を流し、スイッチを入れる。</p> <p><u>2. 試料研磨</u> 3) 回転研磨機に水を流し、分析試料及び標準試料のX線照射面を平滑にする。 4) 研磨済試料表面をイオン交換水→アルコールの手順で洗い乾燥する。</p> <p><u>3. 測 定</u> 5) 分析条件及び装置操作手順に従ってPHAの設定を行う。 6) 分析目的元素に応じ、分光系の条件を設定する。 7) 試料室に標準試料及び分析試料をセットする。 8) 測定を開始する。</p> <p><u>4. 計 算</u> 9) 測定終了後、データ処理装置により検量線を作成し、各元素の含有率を求める。</p>	<p>2) X線管球及び装置のウォーミングアップを30分以上行う。</p> <p>3) Alの分析時はSiO研磨紙を用い、その他の元素分析時はAl₂O₃研磨紙を用いる。</p> <p>5) ~ 8) 操作法は、各けい光X線分析装置の取り扱い法に従う。</p>

5. 検量線の作成

1) マトリックス補正法

マトリックス補正法については種々の補正法があるがここでは鉄鋼等の分析に用いられているJIS G1256に基づく方法について示す。

① 補正式の考え方

各分析元素の検量線を主要元素と分析元素の2元系の検量線（基準検量線）をもとにして考える。鉄鋼を例にとり、主要元素がFeであり分析元素をi元素とすると、図1はFeとi元素の2元系の検量線と、共存元素であるj元素を含んだ試料の測定値との関係を示している。j元素をWj wt%含有した時の2元系検量線からの偏差ΔXiが次式の関係にあるものとする。

$$\Delta X_i = X_i \cdot d_j W_j \quad (5-3) \quad X_i : \text{基準検量線による定量値 (未補正定量値)}$$

d_j : 吸収励起補正係数

W_j : j元素の含有量

i 元素の真の含有量 W_i は

$$W_i = X_i + \Delta X_i \quad (5-4)$$

(5-3)、(5-4) より

$$W_i = X_i (1 + d_j W_j) \quad (5-5)$$

従って共存元素を多元素含む場合は

$$W_i = X_i (1 + \sum d_j W_j) \quad (5-6)$$

この方法は、Fe と i 元素の 2 元系からの偏差を補正する方法であるため、Fe を加補正元素には加えない。鉄鋼においては上記吸収励起補正係数例として J I S G 1256 解表 9.10 に示されておりこれをを用いることができる。補正定数

が求められていない場合、2 元系試料より基準検量線を作成し多元系試料の未補正定量値と (5-6) 式から多重回帰法により d_j を求める。

② 基準検量線の作成

d_j が既知である場合には各標準試料の分析元素について次の推定基準値 \hat{X}_i を求める。

$$\hat{X}_i = \frac{W_j}{1 + \sum d_j W_j} \quad (5-7)$$

この推定基準値 \hat{X}_i と X 線強度測定値 I_i から基準検量線 (5-8) 式を作成する。

$$\hat{X}_i = a I_i^2 + b I_i + c \quad (5-8)$$

③ 定量方法

1. 分析試料の X 線強度から基準検量線を用いて未補正定量値 X_i を求める。
2. これを (5-9) 式に従って補正して定量値とする。

$$\hat{W}_i = X_i (1 + \sum d_j W_j) - \ell_j W_j \quad (5-9)$$

ℓ_j : 重なり補正係数

分析試料の加補正元素 (j 元素) の含有量 W_j は、他の分析方法で得られた値を用いてもよいが本法で同時に分析を行う場合には、 W_j の代わりに j 元素の未補正定量値 X_j を代用する。 W_j と X_j の差が定量値に誤差を与えるならば求めた \hat{W}_i を再度他の補正元素の W_j として代入して計算する。通常この計算は装置と結合さ

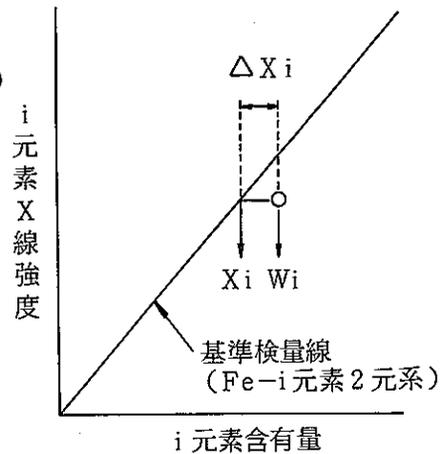


図 1 基準検量線

せた電子計算機によって行う。

④ 補正例

ステンレス鋼中のCrの補正例を図2に示した。

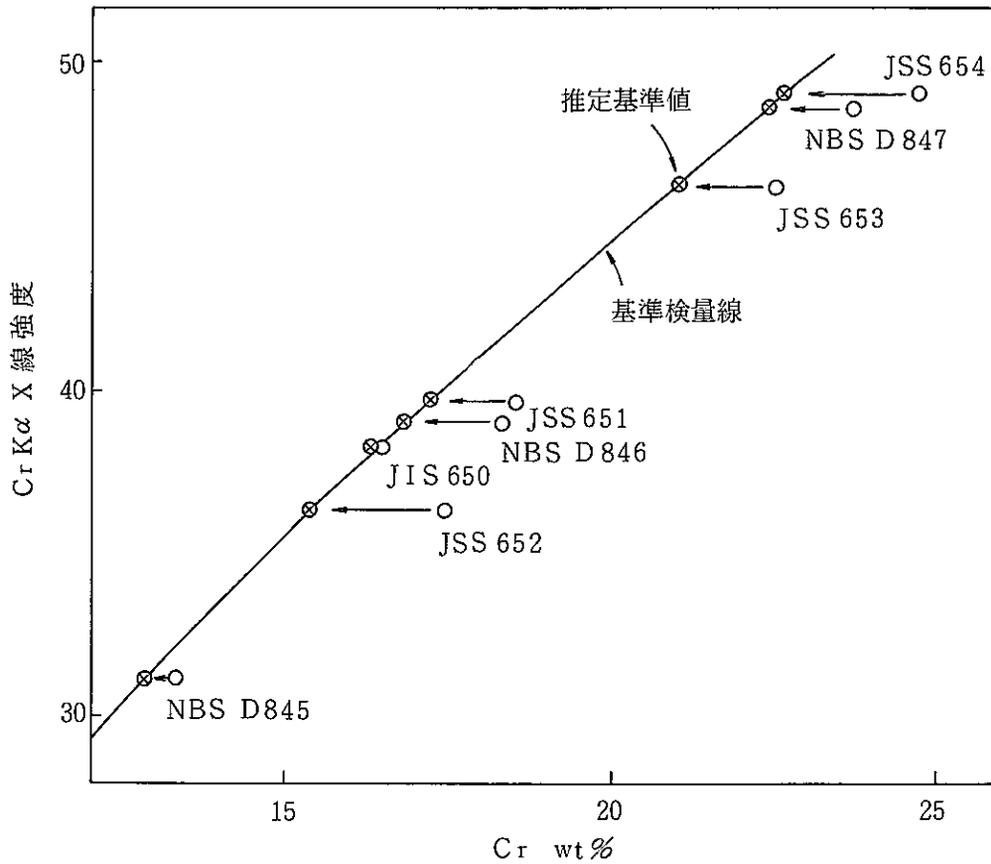


図2 ステンレス鋼中のCrのマトリックス補正

6. 解 説

- 1) けい光X線分析方法の一般事項については、J I S G 1204 (鉄及び鉄鋼のけい光X線分析法の通則) による。
- 2) 分析試料はn = 2で行い、分析許容差内に入らないときは再分析を実施する。
- 3) この分析方法を適用する試料は塊状または板状の試料とする。
- 4) 本法における分析条件の一例を表3に示す。

表2 標準試料の組成

単位：%

Element Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Co	Ti	Al	As	Sn	Nb	Zr	W	Ta	Sb	Pb	B	N	O	
SS-1	0.041	0.036	1.00	0.028	0.010	0.001	9.04	14.91	3.89	0.001	0.007	0.003	0.002	0.009		<0.002						0.0022	0.0041		
SS-2	0.053	0.49	1.47	0.029	0.009	0.082	11.05	16.82	2.85	0.055	0.052	0.061	0.035	0.008		0.025						0.0022	0.0046		
SS-3	0.011	1.05	2.09	0.030	0.015	0.210	13.37	19.88	2.09	0.114	0.207	0.100	0.037	0.007		0.052						0.0031	0.0122		
SS-4	0.049	1.49	2.45	0.026	0.009	0.394	15.17	19.89	1.05	0.303	0.208	0.240	0.118	0.007		0.119						0.0028	0.0051		
SS-5	0.042	0.50	1.70	0.011	0.007		13.39	17.36	2.47					(<0.003)	0.001		0.0054	<0.005	<0.001	(<0.0002)		(<0.0001)	0.0049	0.0064	
SS-6	0.078	0.50	1.67	0.020	0.012		13.52	17.39	2.50					0.011	0.010		0.0142	0.010	0.004	0.0010		0.0013	0.0126	0.0053	
SS-7	0.101	0.51	1.67	0.031	0.024		13.47	17.42	2.51					0.018	0.020		0.0179	0.022	0.008	0.0185		0.0025	0.0204	0.0036	
SS-8	0.135	0.51	1.68	0.040	0.032		13.50	17.42	2.50					0.033	0.029		0.0523	0.030	0.014	0.0030		0.0037	0.0312	0.0041	
SS-9	0.0036	0.208	1.59		0.0009		18.92	9.98	2.04	0.003		0.189	0.022			0.052	(0.001)	<0.02				0.0023	0.0039		
SS-10	0.0029	0.416	1.85		0.0012		32.24	15.85	2.91	0.206		0.60	0.028			0.298	0.112	0.10				0.0030	0.0021		
SS-11	0.106	0.007	0.31		0.0007		0.34	8.06	0.11	0.105		0.002	0.020			0.034	<0.001	1.44				0.0025	0.0013		
SS-12	1.101	0.015	0.61		0.0009		0.99	12.02	0.60	0.491		0.022	0.018			0.103	<0.001	2.30				0.0039	0.0010		
NBS-1152	0.163	0.654	1.19		0.017	0.497	10.21	18.49	0.366	0.044	(0.095)	(0.12)	(0.003)	(0.01)	(0.004)	(0.20)	(0.03)		(0.085)		(0.001)	(0.005)			
NBS-1154	0.094	1.09	1.74		0.033	0.560	10.26	19.58	0.463	0.061	(0.12)	(0.48)	(0.035)	(0.03)	(0.023)	(0.26)	(0.022)		(0.045)		(0.012)	(0.0006)			
NBS-1155	0.046	0.50	1.63		0.018	0.169	12.18	18.45	2.38	0.047	0.101										0.001				
NBS-1185	0.11	0.40	1.22		0.016	0.067	13.18	17.09	2.01			<0.001				<0.001			<0.001						
JSS650-1	0.055	0.66	0.37	0.023	0.005	0.080	0.24	16.45	0.011																
JSS651-1	0.067	0.47	1.78	0.040	0.005	0.084	8.86	18.65	0.072		0.23														
JSS652-1	0.062	0.54	1.94	0.037	0.008	0.22	11.79	17.44	2.46																
JSS653-1	0.068	0.72	1.61	0.038	0.006	0.055	13.67	22.50	0.081																
JSS654-1	0.053	0.70	1.54	0.021	0.010	0.066	19.80	24.71	0.069																
JSS655-1	0.055	0.60	1.58	0.033	0.006	0.089	11.54	18.54	0.052							0.59			0.03						

()は参考値

表3 分 析 条 件

元 素	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Mn	Si	Al	As	Ta	P	Zr	W
スペクトル線	K α	K α	K α	L α	K α	K α	L α									
X 線 管	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr									
管電圧 (kV)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
管電流 (mA)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
分光結晶	LiF	LiF220	EDDT	EDDT	LiF	LiF220	Ge	LiF	LiF220							
検 出 器	SC	PC	PC	SC	SC	PC	SC	SC								
X 線 経 路	Vac	Vac	Vac	Vac	Vac	Vac	Vac									
スリット	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S									
P・H・A	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3	2-2	2-2	3-3	3-3	3-3	3-3	3-3
測定時間 (秒)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	100	100	80	80	100	40	100
試料マスク	Al 30 ϕ	Cu 30 ϕ	Al 30 ϕ	Al 30 ϕ	Al 30 ϕ	Al 30 ϕ	Al 30 ϕ									
試料回転 (rpm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
研 磨 紙	Al ₂ O ₃	Si c	Al ₂ O ₃													