

まえがき

この規格は、工業標準化法に基づいて、日本工業標準調査会の審議を経て、通商産業大臣が改正した日本工業規格である。これによって **JIS G 1314** は改正され、この規格によって置き換えられる。

今回の改正では、国際規格と整合させる目的で、**ISO** 規格を翻訳し、**附属書 2** として採用するとともに、各成分の定量方法を附属書方式で表現した。

JIS G 1314 には、次に示す附属書がある。

- 附属書 1 (規定) マンガン定量方法—過マンガン酸カリウム目視滴定法
- 附属書 2 (規定) マンガン定量方法—過マンガン酸カリウム電位差滴定法 (**ISO 4159**)
- 附属書 3 (規定) マンガン定量方法—エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム滴定法
- 附属書 4 (規定) けい素定量方法—二酸化けい素重量法
- 附属書 5 (規定) けい素定量方法—ヘキサフルオロけい酸カリウム沈殿分離水酸化ナトリウム滴定法
- 附属書 6 (規定) 炭素定量方法—燃焼—ガス容量法
- 附属書 7 (規定) 炭素定量方法—燃焼—赤外線吸収法
- 附属書 8 (規定) りん定量方法—モリブドリン酸青吸光光度法
- 附属書 9 (規定) 硫黄定量方法—燃焼—水酸化ナトリウム滴定法
- 附属書 10 (規定) 硫黄定量方法—燃焼—赤外線吸収法
- 附属書 11 (規定) 硫黄定量方法—硫化水素気化分離メチレンブルー吸光光度法

シリコマンガン分析方法

Method for chemical analysis of silicomanganese

序文 規格を適用するに当たっては、その規格が引用している規格も同時に参照しなければならない。

シリコマンガンは、鉄鋼製造の副原料として使用される場合が多いので、主成分であるマンガン及びけい素の定量方法のほか、鉄鋼製造上問題となる炭素など3成分の定量方法についても規定し、JIS G 1314 が1953年に制定された。附属書2は、1978年に第1版として発行されたISO 4159 (Ferromanganese and ferrosilicomanganese—Determination of manganese—content—Potentiometric method) を翻訳し、技術的内容及び規格票の様式を変更することなく作成した日本工業規格である。

なお、この附属書2で点線の下線を施してある“参考”は、原国際規格にはない事項である。

1. 適用範囲 この規格は、シリコマンガン中のマンガン、けい素、炭素、りん及び硫黄の定量方法について規定する。

2. 引用規格 次に掲げる規格は、この規格に引用されることによって、この規格の規定の一部を構成する。これらの引用規格は、その最新版を適用する。

JIS G 1301 フェロアロイ分析方法の通則

JIS K 0121 原子吸光分析通則

JIS K 8001 試薬試験方法通則

JIS Z 2615 金属材料の炭素定量方法通則

JIS Z 2616 金属材料の硫黄定量方法通則

3. 一般事項 定量方法に共通な一般事項は、JIS G 1301 及び JIS K 0121 による。ただし、附属書2には適用しない。

4. 定量方法の区分 シリコマンガン中の各種成分の定量方法は、表1による。

表 1 シリコマンガン中の各種成分の定量方法

成分	定量方法	適用含有率範囲 % (m/m)	附属書 (規定) 番号
マンガン	過マンガン酸カリウム目視滴定法	55 以上 80 以下	1
	過マンガン酸カリウム電位差滴定法 (ISO 4159)	55 以上 95 以下	2
	エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム滴定法	55 以上 80 以下	3
けい素	二酸化けい素重量法	8.0以上 40 以下	4
	ヘキサフルオロけい酸カリウム沈殿分離水酸化ナトリウム滴定法	14 以上 40 以下	5
炭素	燃焼－ガス容量法	0.05 以上 5.0 以下	6
	燃焼－赤外線吸収法	0.001以上 5.0 以下	7
りん	モリブドりん酸青吸光光度法	0.01 以上 0.40以下	8
硫黄	燃焼－水酸化ナトリウム滴定法	0.005 以上 0.10以下	9
	燃焼－赤外線吸収法	0.005 以上 0.10以下	10
	硫化水素気化分離メチレンブルー吸光光度法	0.001 以上 0.05以下	11

附属書 1 (規定) マンガン定量方法—過マンガン酸カリウム目視滴定法

1. **要旨** 試料を硝酸とふっ化水素酸とで分解し、硫酸を加え加熱して硫酸白煙を発生させて硝酸を除去する。酸化亜鉛で中和して鉄などを除去し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

2. **試薬** 試薬は、次による。

a) 塩酸(1+1)

b) 硝酸

c) ふっ化水素酸

d) 硫酸(1+1)

e) 二硫酸ナトリウム

f) 酸化亜鉛乳 酸化亜鉛に水を加えて乳状とする。

g) 0.02mol/l 過マンガン酸カリウム標準溶液 調製及び標定方法は、JIS K 8001 の 4.5 (滴定用溶液) (7) による。

3. **試料はかり採り量** 試料はかり採り量は、0.10g とし、0.1mg のけたまで読み取る。

4. **操作**

4.1 **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次の手順によって行う。

a) 試料をはかり採って白金皿 (100 番) 又はポリテトラフルオロエチレンビーカー (100ml) に移し入れ、適切なふたで覆う。

b) ふたを少しずらして硝酸 15ml を加え、ふっ化水素酸を数滴ずつ滴加して分解する。このとき、反応が激しくなる場合には、容器の外側を水で冷却する。

c) ふたの下面を水で洗ってふたを取り除く。

d) 硫酸(1+1)10ml を加えて加熱蒸発し、硫酸の白煙を約 10 分間盛んに発生させた後、放冷する⁽¹⁾。

e) 水約 30ml を加え、加熱して可溶性塩類を溶解する⁽²⁾。

f) 溶液をろ紙 (5 種 A) を用いてろ過し、温水で数回洗浄する。ろ液及び洗液はビーカー(300ml)に受けて主液として保存する。残さはろ紙とともに白金るつぼ (30 番) に入れて灰化する。放冷した後、二硫酸ナトリウム約 2g を加え、加熱して融解する。放冷した後、先に保存した主液に白金るつぼごと入れ、加熱して融成物を溶解する。白金るつぼを少量の水で洗って取り出す。

注⁽¹⁾ このとき着色した不溶解物がある場合には、塩酸(1+1)約5ml を加えて加熱し、再び硫酸の白煙を発生させる。

⁽²⁾ 未分解残さが認められない場合には、次の f) 操作は行わない。

4.2 **鉄などの除去** 鉄などの除去は、次の手順によって行う。

a) 4.1e)又は f)で得た溶液に水を加えて液量を約 100ml とする。

b) 酸化亜鉛乳[2.f)]を少量ずつ加えて中和し、更に、その少過剰を加えて沸騰するまで加熱する。

c) 沈殿を過剰の酸化亜鉛とともにろ紙 (5 種 A) を用いてろ過し、温水で十分に洗浄し、ろ液及び洗液を三角フラスコ (500ml) に受ける⁽³⁾。

d) 熱水を加えて液量を約 200ml とし、更に、酸化亜鉛乳[2.f)]1, 2 滴を加えて溶液を白濁させる。

注(3) このとき、ろ液及び洗液は白濁してもよい。

4.3 滴定 滴定は、4.2d)で得た溶液を加熱して沸騰させた後、直ちに、0.02mol/l 過マンガン酸カリウム標準溶液[2.g)]で滴定し、溶液が微紅色を呈してから約 1 分間沸騰させても上澄液の微紅色が消えない点を終点とし、0.02mol/l 過マンガン酸カリウム標準溶液の使用量を求める。

5. 空試験 空試験は、行わない。

6. 計算 計算は、試料中のマンガン含有率を、次の式によって算出する。

$$Mn = \frac{V \times F \times 0.001648}{m} \times 100$$

ここに、 Mn : 試料中のマンガン含有率 [% (m/m)]

V : 4.3 で得た 0.02mol/l 過マンガン酸カリウム標準溶液の使用量 (ml)

F : 4.3 で使用した 0.02mol/l 過マンガン酸カリウム標準溶液のファクター

m : 試料はかり採り量 (g)

7. 許容差 許容差は、附属書 1 表 1 による。

附属書 1 表 1 許容差

マンガン含有率 % (m/m)	室内再現許容差 % (m/m)	室間再現許容差 % (m/m)
62.49	0.269	0.319

参考 表中に示すマンガン含有率は、JIS Z 8402 (分析・試験の許容差通則) に基づいた許容差決定のための共同実験に用いた試料中のマンガン含有率である。

附属書 2 (規定) マンガン定量方法—過マンガン酸カリウム電位差滴定法 (ISO 4159)

1. 適用範囲

この附属書 2 は、シリコマンガン中のマンガンを電位差滴定法で定量する方法について規定する。

この方法は、マンガン含有率 55% (m/m) 以上 95% (m/m) 以下のシリコマンガンに適用する。

参考 原文には、“フェロマンガン及びフェロシリコマンガン中の”と記載されているが、フェロマンガンについては、JIS G 1311 に規定してあるので削除し、この附属書では、シリコマンガンについて規定した。また、原文に記載されている“フェロシリコマンガン”は、JIS 製品規格名称に従って“シリコマンガン”とした。

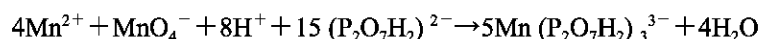
2. 引用規格

ISO 3713 Ferroalloys—Sampling and preparation of samples—General rules [脚注 1)]

参考 原文には、脚注 1) として“現在規格案文作成中”と記載してあるが、この規格は、1987 年に発行されている。

3. 原理

試料を塩酸、ふっ化水素酸と過塩素酸とで分解する。マンガンを次の反応式に従って、pH を調節した二りん酸溶液中において過マンガン酸カリウムで電位差滴定 (注参照) する。



注 この方法は、例えば、電流滴定法や死止法 (dead stop 法) のような他の電氣的滴定法によっても定量できる。

4. 試薬 試薬は、次による。

4.1 過塩素酸 [脚注 2)], ρ1.61g/ml

[脚注 2)] 過塩素酸を白煙まで加熱する場合、有機物などが存在すると爆発する危険があるので注意する必要がある。

4.2 ふっ化水素酸 ρ1.14g/ml

4.3 塩酸 ρ1.19g/ml

4.4 塩酸 ρ1.19g/ml(1+2)

4.5 塩酸 ρ1.19g/ml(1+4)

4.6 ニりん酸ナトリウム、飽和溶液

ニりん酸ナトリウム ($\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 145g をコニカルフラスコ (2l) 中で熱水約 1l を加え、局所でも 60℃を超えないように塩類が完全に溶解するまで加熱した後、冷却する。

この溶液は、使用の都度調製する。

4.7 過マンガン酸カリウム、再結晶

分析級の純過マンガン酸カリウム 50g をはかり採って三角フラスコ(5.1)に移し入れ、温水 (70～80℃) 200ml を加えて溶解する。

還流冷却器(5.2)を三角フラスコに装着して加熱し、20 分間沸騰させる。温溶液をすばやくガラスろ過器 (5.3)を用いて吸引ろ過する。

溶液を激しくかき混ぜながら氷水中で冷却し、10 分間静置して微結晶を沈殿させる。

溶液を少量ずつ注ぎ出す。結晶は、ガラス製スパチュラを用いて気孔度 4 のフィルターを置いた漏斗に移し、数分間吸引してろ過し、母液のほとんどを取り除く。

結晶を水 (脱イオン水を用いてはならない。) 160ml に溶解して再結晶を繰り返す。

ろ過して約 5 分間吸引した後、結晶をガラス製スパチュラを用いて直径 150mm の時計皿上に移し、光及びちりを遮断して空気中で乾燥する。結晶をスパチュラで押しつぶして塊をなくしてから、110℃で 2 時間乾燥し、共栓付きのひょう量瓶中に移し入れる。

暗所に保存する。

この塩は、マンガンとして 34.76% (m/m) を含有する。

参考 0.02mol/l 過マンガン酸カリウム標準溶液 (3.161gKMnO₄/l) (4.8)を JIS K 8001 の 4.5(7)によって調製する場合は再結晶する必要はない。

4.8 0.02mol/l 過マンガン酸カリウム標準溶液 (3.161gKMnO₄/l)

参考 原文には 0.1N 過マンガン酸カリウム標準溶液と記載されているが、SI 単位に従って 0.02mol/l と表現を変更した。また、この標準溶液は、JIS K 8001 の 4.5(7)によって調製し、標定してもよい。

4.8.1 調製

過マンガン酸カリウム 3.20g をはかり採って水 1 000ml に溶解する。6 日間放置する。ガラスウール又はガラスろ過器でろ過し、褐色瓶に移し入れる。混合する。

4.8.2 標定

再結晶した過マンガン酸カリウム(4.7)約 2.5g を 0.000 2g のけたまで読み取ってはかり採り、コニカルフラスコ (250ml) に移し入れ、7.3 の手順に従って正確に操作する。この標定は、定量操作と併行して実施するのがよい。

調製した過マンガン酸カリウム溶液(4.8)のマンガン当量 T は、溶液 1ml に相当するマンガンのグラム数として表示し、次の式によって算出する。

$$T = \frac{m_1 \times 34.76}{100(V_1 - V_0)} \times \frac{50}{250}$$

$$= \frac{0.069\,52m_1}{V_1 - V_0}$$

ここに、 m_1 : はかり採った再結晶過マンガン酸カリウム(4.7)の質量 (g)
 V_0 : 試薬ブランクで消費した過マンガン酸カリウム溶液(4.8)の体積 (ml)
 V_1 : 標定で消費した過マンガン酸カリウム溶液(4.8)の体積 (ml)

5. 装置及び器具

通常、分析室で使用する装置及び器具のほか、次の器具を用いる。

5.1 すり合わせ口付き三角フラスコ

5.2 すり合わせジョイント付き還流冷却器、フラスコ(5.1)と接続できるもの

5.3 ガラスろ過器（気孔度 4）又はろ過漏斗，約 40ml

参考 JIS R 3503（化学分析用ガラス器具）に記載されているろ過板の細孔記号 4 に相当する。

5.4 全量フラスコ，250ml

5.5 ビーカー，600ml

5.6 コニカルフラスコ，250ml

5.7 ポリテトラフルオロエチレン製の皿（250ml），又はポリテトラフルオロエチレン製のビーカー（400ml）

5.8 マグネチックスターラー

5.9 pH メーター，ガラス電極及びカロメル電極付きのもの

5.10 電位差計，白金電極及びカロメル電極付きのもの

6. 試料

試料は，ISO 3713 に従って調製した 160 μ m のふるい目を通した粉末を使用する。

7. 操作

7.1 試料はかり採り量

試料のはかり採り量は， 1.0 ± 0.0002 g とする。

7.2 空試験

空試験は，試料と同じ操作を，同じ試薬の同量を用いて試料と併行して行う。

7.3 定量

7.3.1 はかり採った試料(7.1)を皿又はビーカー(5.7)に移し入れ，塩酸(4.3)10ml 及び過塩素酸(4.1)10ml を加えた後，ふっ化水素酸(4.2)約 20ml を少量ずつ加える [脚注 3]。

[脚注 3] 過塩素酸を添加する前に硝酸を加えて溶液を酸化する。

参考 原文には，脚注 1) のように記載されているが，脚注 1) は重複しているので脚注 3) に修正した。

しかし，4.試薬の項には硝酸の記載はない。また，原文には，7.3.1 は，7.3.1.1（フェロマンガ）と 7.3.1.2（フェロシリコマンガ）に分類して記載されているが，この附属書では，フェロマンガに関する事項を削除し，シリコマンガ（原文では，フェロシリコマンガと記載されている。）について規定した。

なお，フェロマンガに関する事項は，JIS G 1311 に規定してある。

7.3.2 最初は穏やかに加熱し，次第に強く加熱して過塩素酸の濃厚な白煙を発生させる。溶液の粘性が増し，二酸化マンガンの沈殿が生成し始めるまで加熱を継続する。放冷する。

7.3.3 塩酸(4.5)20ml を加え，加熱して可溶性塩類を溶解する。溶液が透明になるまで穏やかに加熱する。洗瓶から水流を吹きつけて容器の内部をよく洗浄し，数分間加熱を続ける。熱水 100ml を加え，室温まで放冷する。ろ過をしないで，全量フラスコ(5.4)に移し入れる。分解に使用した容器をよく洗浄して洗液を先の全量フラスコに移し入れ，冷却した後，標線まで薄める。

参考 下線を施した文章は，原文には記載されていないが，必要であるので追加した。

7.3.4 ピペットを用いて溶液 50ml を分取し，ビーカー(5.5)に移し入れる。水を加えて 100ml に薄める。ニリン酸ナトリウム飽和溶液(4.6)250ml を加える。ビーカーをマグネチックスターラー(5.8)の上に置いてかくはん子を加える。

7.3.5 pH メーター(5.9)を用いて，塩酸(4.4)でこの溶液の pH を 6.5～7.0 に調節する。

参考 原文には、6.5～7 と記載されているが、正確さを考慮して 6.5～7.0 とした。

ビーカーに過マンガン酸カリウム標準溶液(4.8)を少量ずつ加えて滴定する。電位差計の指示に注目し、電位が 100mV 以上急激に増加した点を滴定の終点とする。

試料溶液を別にもう一部分取し、同じ条件で 2 回目の滴定を行うのがよい。

参考 2 回目の滴定を行った後の処理について原文に記載はないが、2 回滴定した場合は平均値を使用することにした。

8. 計算 計算は、試料中のマンガン含有率 [% (m/m)] を、次の式によって算出する。

$$T(V_2 - V_3) \times \frac{250}{50} \times \frac{100}{m_0} = \frac{500T(V_2 - V_3)}{m_0}$$

ここに、 m_0 : 試料はかり採り量 (g)

V_3 : 空試験で使用了過マンガン酸カリウム標準溶液(4.8)の量 (ml)

V_2 : 試料溶液の滴定(7.3.5)に使用了過マンガン酸カリウム標準溶液(4.8)の量 (ml)

参考 滴定を 2 回行ったときは、その平均値を用いる。

T : 過マンガン酸カリウム標準溶液(4.8)1ml 当たりのマンガン相当量 (g)

参考 原文には、 V_0 と記載されているが、これは試薬ブランクの際に使用されている (4.8.2 参照) ので、誤使用を避けるために表現を変更した。

9. 再現性

実験結果によれば、熟練した分析者によるこの方法の再現性は、信頼限界 95% で $\pm 0.20\%$ (m/m) である。

参考1. 原文では、% だけ記載されているが、表示されている数値はマンガン含有率であるので % (m/m) とした。

2. 日本国内における共同実験の結果では、**附属書 2 表 1** のような許容差が得られている。

附属書 2 表 1 許容差

マンガン含有率 % (m/m)	室内再現許容差 % (m/m)	室間再現許容差 % (m/m)
62.49	0.277	0.342

参考 表中に示すマンガン含有率は、JIS Z 8402 に基づいた許容差決定のための共同実験に用いた試料中のマンガン含有率である。

10. 試験結果の報告

試験結果の報告書には、次の情報を記載する。

- この**附属書**に準拠した事項
- 分析結果
- 定量時に注目された非定常的な事項
- この**附属書**に規定されていない操作又は任意的な操作の詳細な事項

附属書 3 (規定) マンガン定量方法—エチレンジアミン 四酢酸二水素二ナトリウム滴定法

1. **要旨** 試料を硝酸とふっ化水素酸とで分解した後、塩酸溶液とし、塩化ヒドロキシルアンモニウム及び 2, 2', 2''-エトトリエタノールを加える。pH を約 10 に調節してシアン化カリウムを加え、チモールフタレインコンプレクソンを指示薬としてエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム (以下、EDTA2Na という。) 標準溶液で滴定する。

2. **試薬** 試薬は、次による。

a) 塩酸(1+1)

b) 硝酸

c) ふっ化水素酸

d) 硫酸(1+1)

e) シアン化カリウム溶液 (10g/l)

f) 二硫酸ナトリウム

g) **アンモニア緩衝溶液** 塩化アンモニウム 54g を水に溶解した後、アンモニア水 600ml を加え、水を加えて液量を 1 000ml とする。

h) 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (50g/l)

i) 2, 2', 2''-エトトリエタノール (別名: トリエタノールアミン) 溶液(1+4)

j) 0.05mol/l EDTA2Na 標準溶液 調製及び標定方法は、JIS K 8001 の 4.5 (滴定用溶液) (3.2)による。

k) **チモールフタレインコンプレクソン指示薬** チモールフタレインコンプレクソン 0.1g に硝酸カリウム 10g を加え、めのう乳鉢でよくすり混ぜる。

安全上の警告 シアン化カリウムは、猛毒であるので、この試薬及びこの試薬溶液を含む溶液の取扱いには特別の注意を必要とする。

3. **試薬はかり採り量** 試料はかり採り量は、0.10g とし、0.1mg のけたまで読み取る。

4. 操作

4.1 **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次の手順によって行う。

a) 試料をはかり採って白金皿 (100 番) 又はポリテトラフルオロエチレンビーカー (100ml) に移し入れ、適切なふたで覆う。

b) ふたを少しずらして硝酸 15ml を加え、ふっ化水素酸を数滴ずつ滴加して分解する。このとき、反応が激しくなる場合には、容器の外側を水で冷却する。

c) 加熱して蒸発乾固し、更に、強く加熱した後、放冷する。

d) ふたの下面を少量の水で洗ってふたを取り除き、塩酸(1+1)10ml を加え、加熱して可溶性塩類を溶解する(1)。

e) 溶液をろ紙 (5 種 A) を用いてろ過し、温水で数回洗浄する。ろ液及び洗液はビーカー (300ml) に受

けて主液として保存する。残さはろ紙とともに白金るつぼ（30 番）に入れ、加熱してろ紙を灰化する。放冷した後、硫酸(1+1)数滴で湿し、ふっ化水素酸約 1ml を加えて加熱し、乾固する。放冷した後、二硫酸ナトリウム約 2g を加え、加熱して融解する。放冷した後、先に保存した主液に白金るつぼごと入れ、加熱して融成物を溶解する。白金るつぼを少量の水で洗って取り出す。

注(1) 未分解残さが認められない場合には、次の **e)** の操作は行わない。

4.2 滴定 滴定は、次の手順によって行う。

- a) 4.1 の **d)** 又は **e)** で得た溶液を三角フラスコ (500ml) に水を用いて移し入れ、水を加えて液量を約 150ml とした後、室温まで冷却する。
- b) 溶液を振り混ぜながら、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 5ml 及び 2, 2', 2'' - ニトロトリエタノール溶液(1+4)20ml を加え、更にアンモニア緩衝溶液 [2.g] 50ml を少量ずつ加えた後、シアン化カリウム溶液 [2.e] 約 1ml を加える。
- c) チモールフタレインコンプレクソン指示薬 [2.k] 0.05～0.08g を加えて振り混ぜた後、直ちに、0.05mol/l EDTA2Na 標準溶液 [2.j] で滴定し、溶液が黄色又は無色に変わった点を終点として、0.05mol/l EDTA2Na 標準溶液の使用量を求める。

5. 空試験 空試験は、行わない。

6. 計算 計算は、試料中のマンガン含有率を、次の式によって算出する。

$$Mn = \frac{V \times F \times 0.002\,747}{m} \times 100$$

ここに、
Mn : 試料中のマンガン含有率 [% (m/m)]
V : 4.2 c) で得た 0.05mol/l EDTA2Na 標準溶液の使用量 (ml)
F : 0.05mol/l EDTA2Na 標準溶液のファクター
m : 試料はかり採り量 (g)

7. 許容差 許容差は、附属書 3 表 1 による。

附属書 3 表 1 許容差

マンガン含有率 % (m/m)	室内再現許容差 % (m/m)	室間再現許容差 % (m/m)
62.59	0.314	0.546

参考 表中に示すマンガン含有率は、JIS Z 8402 に基づいた許容差決定のための共同実験に用いた試料中のマンガン含有率である。

附属書 4 (規定) けい素定量方法—二酸化けい素重量法

1. **要旨** 試料を過酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムとで融解し、塩酸と過塩素酸を加え、加熱して白煙を発生させてけい素を不溶性けい酸とし、こし分けた後、強熱して恒量とし、その質量をはかる。ふっ化水素酸を加え、加熱して二酸化けい素を四ふっ化けい素として揮散させ、強熱して恒量とした後、その質量をはかる。

2. **試薬** 試薬は、次による。

- a) 塩酸
- b) 塩酸(1+1, 1+2, 1+10)
- c) 過塩素酸
- d) ふっ化水素酸
- e) 硫酸(1+1, 1+3)
- f) チオシアン酸カリウム溶液 (飽和)
- g) 融解合剤 [過酸化ナトリウム 2+炭酸ナトリウム 1]

3. **試料はかり採り量** 試料はかり採り量は、0.20g とし、0.1mg のけたまで読み取る。

4. 操作

安全上の警告 過塩素酸の蒸気は、アンモニア、亜硝酸蒸気又は有機物が存在すると爆発する危険がある。蒸気は、過塩素酸を使用しても安全な排気設備を備えた場所で処理しなければならない。

4.1 **試料の分解** 試料の分解は、次の手順によって行う。

- a) 試料をはかり採ってニッケルるつぼ (30ml) に移し入れる。
- b) 融解合剤 [2.g] 3g を加えてよくかき混ぜ、その上を融解合剤 0.5g で覆う。
- c) ニッケル製のふたをして初めは内容物が融解するまで穏やかに加熱した後、約 700℃ (暗赤色状態) で約 5 分間、ときどき振り混ぜながら融解した後、放冷する。
- d) るつぼをふたとともに塩酸(1+2)60ml を入れてあるビーカー (500ml) 中に入れて融成物を溶解し、るつぼとふたを水で洗って取り出す。

4.2 **二酸化けい素の脱水処理及びろ過** 二酸化けい素の脱水処理及びろ過は、次の手順によって行う。

- a) 4.1 d) で得た試料溶液に、過塩素酸⁽¹⁾40ml を加えて砂浴上で加熱蒸発し、過塩素酸の蒸気がビーカーの内壁を伝って逆流する状態で約 15 分間加熱を続けた後、放冷する。
- b) 塩酸(1+1)20ml を加えて加熱し、析出したマンガン酸化物などを分解する。
- c) 温水約 100ml を加えて可溶性塩類を溶解し、直ちに、ろ紙 (5 種 A) を用いてろ過する。使用してきたビーカーを保存し、ろ液は別のビーカー (500ml) に受ける。
- d) c) で保存したビーカーの内壁に付着した残さは、ゴム付きガラス棒でこすって洗い移す。
- e) 初めは 40～60℃ に加熱した塩酸(1+10)で 5 回、次に温水でろ液に鉄 (III) イオンが認められなくなるまで⁽²⁾洗浄し、洗液をろ液に合わせる。沈殿及びろ紙は保存する。

注⁽¹⁾ 過塩素酸の代わりに硫酸(1+1)40ml を使用してもよい。この場合、加熱蒸発して硫酸の白煙を

15分間発生させる。

- (²) 洗液の少量を取り、チオシアン酸カリウム溶液（飽和）を加えてとう（橙）赤色を呈色しなくなるまで洗浄する。

4.3 けい素の回収 けい素の回収は、次の手順によって行う。

- 4.2 e)で得たろ液及び洗液に過塩素酸 10ml を加える(³)。
- ビーカーを砂浴上に置いて加熱蒸発し、過塩素酸の蒸気がビーカーの内壁を伝わって逆流する状態で約 15 分間加熱を続けた後、放冷する。
- 塩酸(1+1)20ml を加えて加熱し、析出したマンガン酸化物などを分解する。
- 温水約 100ml を加えて可溶性塩類を溶解し、直ちにろ紙（5 種 B）を用いてろ過する。
- ビーカーの内壁に付着した残さを、ゴム付きガラス棒でこすってろ紙上に洗い移す。
- 初めは 40～60℃に加熱した塩酸(1+10)で 5 回、次に温水でろ液に鉄 (III) イオンが認められなくなるまで(²)洗浄する。ろ液及び洗液は捨てる。

注(³) 注(¹)において硫酸を使用した場合は、過塩素酸10ml を加える必要はない。

4.4 灰化及びびょう量 灰化及びびょう量は、次の手順によって行う。

- 4.2 e)で保存しておいた沈殿及びろ紙と 4.3 f)で得た沈殿及びろ紙とを白金るつぼ（30 番）に移し入れる。
- 低温で加熱してろ紙を乾燥し、灰化する。
- 約 1 100℃で約 30 分間強熱し、デシケーター中で室温まで放冷した後、白金るつぼの質量をはかる。
- c)の操作を恒量となるまで繰り返す。

4.5 ふっ化水素酸処理及びびょう量 ふっ化水素酸処理及びびょう量は、次の手順によって行う。

- 4.4d)で得た白金るつぼ中の残さを硫酸(1+3)2, 3 滴で湿し、ふっ化水素酸 3～5ml を加えて注意して加熱し、二酸化けい素及び硫酸を揮散させる。
- 硫酸の白煙が発生しなくなるまで加熱を継続する。
- 1 100℃で約 30 分間強熱し、デシケーター中で室温まで放冷した後、白金るつぼの質量をはかる。
- c)の操作を恒量となるまで繰り返す。

5. 空試験 空試験は、試料を用いなくて、試料と同じ操作を、試料と併行して行う。

6. 計算 計算は、試料中のけい素含有率を、次の式によって算出する。

$$Si = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0.4674}{m} \times 100$$

ここに、
Si : 試料中のけい素含有率 [% (m/m)]
*m*₁ : 試料について 4.4 d)で得た白金るつぼの質量 (g)
*m*₂ : 試料について 4.5 d)で得た白金るつぼの質量 (g)
*m*₃ : 空試験において 4.4 d)で得た白金るつぼの質量 (g)
*m*₄ : 空試験において 4.5 d)で得た白金るつぼの質量 (g)
m : 試料はかり採り量 (g)

7. 許容差 この方法による許容差は、附属書 4 表 1 による。

附属書 4 表 1 許容差

けい素含有率 % (m/m)	室内再現許容差 % (m/m)	室間再現許容差 % (m/m)
17.21	0.120	0.526
16.18	0.140	0.554

参考 表中に記載してあるけい素含有率は、JIS Z 8402 に基づいた許容差を求めるための共同実験に使用した試料中のけい素含有率である。

附属書 5 (規定) けい素定量方法—ヘキサフルオロけい酸カリウム 沈殿分離水酸化ナトリウム滴定法

1. **要旨** 試料を硝酸とふっ化カリウム共存のふっ化水素酸とで分解するか、又は試料を過酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムとで融解して硝酸に溶解した後、ふっ化水素酸と硝酸カリウムを加えるかして、ヘキサフルオロけい酸カリウムを沈殿させる。沈殿をこし分け、温水に溶解し、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。

2. **試薬** 試薬は、次による。

a) 塩酸

b) 硝酸(1+1)

c) ふっ化水素酸

d) 融解合剤 [過酸化ナトリウム 1, 炭酸カリウム 5]

e) 硝酸カリウム

f) **硝酸カリウム溶液 (50g/l)** この溶液は、アルカリ性を呈するものがあるので、そのような場合には、硝酸で中和する。

g) **ふっ化カリウム溶液** ふっ化カリウム 200g をふっ化水素酸に溶解し、ふっ化水素酸で液量を 1 000ml とする。

この溶液は、ポリエチレン製の容器に入れて保存する。

h) **0.5mol/l 水酸化ナトリウム標準溶液** 調製及び標定方法は、JIS K 8001 の 4.5 (滴定用溶液) (19.2) による。

i) **フェノールフタレイン溶液** フェノールフタレイン 0.5g をエタノール (95) 100ml に溶解する。

3. **試料はかり採り量** 試料はかり採り量は、0.20g とし、0.1mg のけたまで読み取る。

4. **操作**

4.1 **試料の分解及びヘキサフルオロけい酸カリウム沈殿の生成** 試料の分解及びヘキサフルオロけい酸カリウム沈殿の生成は、次のいずれかの手順によって行う。

a) **酸で分解する場合**

- 1) 試料をはかり採ってポリエチレンビーカー (300ml) に移し入れ、ポリエチレン製のふたで覆う。
- 2) 硝酸(1+1)30ml を加え、ふっ化カリウム溶液 [2.g] 10ml を振り動かしながら少量ずつ加えて分解する。
- 3) 塩酸 5ml を加え、水を加えて液量を約 80ml とし、水浴上で約 15 分間加熱する。
- 4) 少量のろ紙パルプを加え、15℃以下に冷却しながら約 30 分間静置し、ヘキサフルオロけい酸カリウムを沈殿させる。

b) **アルカリ融解で分解する場合**

- 1) 試料をはかり採ってニッケルるつぼ (30ml) 又はジルコニウムるつぼ (30ml) に移し入れる。

- 2) 融解合剤 [2.d)] 3gを加えてよくかき混ぜ、ふたをする。
- 3) 初めは内容物が融解するまで穏やかに加熱した後、約 700℃ (暗赤色状態) で約 5 分間ときどき振り動かしながら融解する。
- 4) 放冷した後、るつぽに少量の温水を加えて穏やかに加熱して融成物を溶解する。
- 5) 硝酸(1+1)50mlを入れてあるポリエチレンビーカー (300ml) 中に温水で洗い移す。ふたも同じビーカーに入れ、温水で洗って取り出す。
- 6) るつぽに塩酸 3mlを加え、るつぽ内壁に付着している融成物を溶解して 5)のポリエチレンビーカーに移し、更に、水でよく洗浄する。水浴上で加熱して融成物を完全に溶解する。
- 7) 水を加えて液量を約 80mlとし、ふっ化水素酸 10ml及び硝酸カリウム 3gを加えてかき混ぜ、水浴上で約 15 分間加熱する。
- 8) 少量のろ紙パルプを加え、15℃以下に冷却しながら約 30 分間静置して、ヘキサフルオロけい酸カリウムを沈殿させる。

4.2 沈殿のこし分け 沈殿のこし分けは、次の手順によって行う。

- a) 4.1 の a) 4)又は b) 8)で得たヘキサフルオロけい酸カリウムの沈殿を、15℃以下に冷却しながら、ポリエチレン製の漏斗でろ紙 (5 種 A) を用いてこし分ける。
- b) 沈殿及びろ紙を 15℃以下に冷却した硝酸カリウム溶液 [2.f)] で約 15 回、十分に洗浄する⁽¹⁾。ろ液及び洗液を捨てる。

注⁽¹⁾ 洗液を青色リトマス試験紙上に滴下させたとき、試験紙が赤く呈色しなくなるまで洗浄する。

4.3 滴定 滴定は、次の手順によって行う。

- a) 4.2 b)で得た沈殿をろ紙とともに三角フラスコ (200ml) に移し入れる。
- b) 温水約 50mlを加え、よく振り混ぜてろ紙を破碎する。
- c) 溶液を加熱して沸騰させた後、フェノールフタレイン溶液 [2.i)] 数滴を加え、0.5mol/l 水酸化ナトリウム標準溶液 [2.h)] を終点近くまで一度に滴下する。
- d) 更に、フェノールフタレイン溶液 [2.i)] を数滴追加して再び 0.5mol/l 水酸化ナトリウム標準溶液 [2.h)] で滴定し、溶液が微紅色となったところで一時滴定を止める。
- e) 三角フラスコに栓をして溶液を激しく降り混ぜ、微紅色が消えたら滴定を続け、再び微紅色に変わる点を終点とし、0.5mol/l 水酸化ナトリウム標準溶液の使用量を求める。

5. 空試験 空試験は、試料を用いないで、試料と同じ操作を、試料と併行して行う。

6. 計算 計算は、試料中のけい素含有率を、次の式によって算出する。

$$Si = \frac{(V_1 - V_2) \times F \times 0.003\,511}{m} \times 100$$

ここに、
Si : 試料中のけい素含有率 [% (m/m)]
*V*₁ : 試料における 0.5mol/l 水酸化ナトリウム標準溶液の使用量 (ml)
*V*₂ : 空試験における 0.5mol/l 水酸化ナトリウム標準溶液の使用量 (ml)
F : 0.5mol/l 水酸化ナトリウム標準溶液のファクター
m : 試料はかり採り量 (g)

7. 許容差 この方法による許容差は、附属書 5 表 1 による。

附属書 5 表 1 許容差

けい素含有率 % (m/m)	室内再現許容差 % (m/m)	室間再現許容差 % (m/m)
17.14	0.280	0.669
16.14	0.244	0.596

参考 表中のけい素含有率は、JIS Z 8402 に基づいた許容差を求める共同実験に使用した試料中のけい素含有率である。

附属書 6（規定） 炭素定量方法—燃焼—ガス容量法

- 1. 要旨** 試料を酸素気流中で高温に加熱し、炭素を酸化して二酸化炭素とする。これを酸素とともにビュレットに捕集してガスの体積を測定し、次に二酸化炭素をアルカリ溶液に吸収させて除き、残りのガスの体積を測定する。
- 2. 装置** 装置は、JIS Z 2615 の 6.3（ガス容量法）の 6.3.2（装置）付図 2（その 1）による。
- 3. 器具及び材料** 器具及び材料は、JIS Z 2615 の 5.（器具及び材料）による。
- 4. 試料はかり採り量** 試料はかり採り量は、附属書 6 表 1 又は附属書 6 表 2 による。

附属書 6 表 1 試料はかり採り量（管状電気抵抗加熱炉を用いる場合）

炭素含有率 % (m/m)	試料はかり採り量 g
0.05 以上 0.3 未満	2.0
0.3 以上 1.0 未満	1.0
1.0 以上 5.0 以下	0.50

附属書 6 表 2 試料はかり採り量（高周波誘導加熱炉を用いる場合）

炭素含有率 % (m/m)	試料はかり採り量 g	助燃剤添加量 g		
		鉄	すず	酸化クロム (III)
0.05 以上 0.2 未満	1.5	なし	なし	なし
0.2 以上 1.0 未満	1.0	なし	0.50	なし
1.0 以上 5.0 以下	0.50	0.50	0.50	0.50

5. 操作

安全上の警告 燃焼操作においては、高温に加熱された磁器燃焼ボート又は磁器燃焼るつぼの取扱いは必ずるつぼ挟みなどを使用してやけどなどをしないように注意しなければならない。また、過剰の酸素排気の手扱いに留意して火災発生の防止に努めなければならない。

5.1 準備操作 準備操作は、JIS Z 2615 の 6.3 の 6.3.3（予備操作）による。ただし、管状電気抵抗加熱炉を用いる場合は、燃焼管内温度を 1 200～1 300℃とする。

5.2 定量操作 定量操作は、次のいずれかの手順によって行う⁽¹⁾。いずれの場合も、JIS Z 2615 の付図 2（その 1）を参照。

注⁽¹⁾ 日常作業にあつては、作業時間の初期、中期及び終期に、必ず炭素含有率既知の試料を用いて分析試料と同じ操作を行い、装置及びその他が正常に作動しているかどうかを試験しなければならない。

a) 管状電気抵抗加熱炉を使用する場合 次の手順によって行う。

- 1) 試料をはかり採って磁器燃焼ボートに移し入れる⁽²⁾。
- 2) 管状電気抵抗加熱炉の燃焼管の入口部を開いて 1) で得た試料が入っている磁器燃焼ボートを燃焼

管内に入れ、燃焼管の中央部に挿入して直ちに気密に栓をする。

3) 三方コック (f) を炉側に開いて酸素の送入量を調節しながら約 2 分間放置する。

4) 以下、JIS Z 2615 の 6.3 の 6.3.4 (定量操作) (2)～(6) の手順に従って操作する。

注(2) 助燃剤を添加する。添加した助燃剤は、試料とよく混合する。助燃剤は、JIS Z 2615 の 5.(13) (助燃剤) に示したものから最も適したもの (例えば、すず、銅、鉄、タングステンなど) を選び、使用する装置に最も適した量を添加する。

b) 高周波誘導加熱炉を使用する場合 次の手順によって行う。

- 1) 試料をはかり採って磁器燃焼るつぼに移し入れる(2)。
- 2) 装置を連結して気密を確認した後、三方コック (m) を閉じ、三方コック (l) を外気側に開く。
- 3) 1) で得た試料が入っている磁器燃焼るつぼを高周波誘導加熱炉の受台上に置き、操作ハンドルを操作して加熱コイルの中心部に挿入し、燃焼管を閉じる。
- 4) 酸素を送入して燃焼管内の空気を置換する。
- 5) 三方コック (l) を閉じて高周波誘導加熱炉を作動させる。
- 6) 10～20 秒間経過してから三方コック (m) を炉側に開き、次に三方コック (l) をわずかに炉側に開いて燃焼ガスを脱硫管 (j) 及び冷却管 (k) を通して徐々にビュレット (n) に導く。
- 7) 1 分間程度経過して試料の燃焼がほぼ完了した後、混合ガスを急速にビュレット (n) の目盛の下部近くまで捕集する。
- 8) 三方コック (l) 及び三方 (m) を閉じ、高周波誘導加熱を止めて約 1 分間放置する。
- 9) 以下、JIS Z 2615 の 6.3 の 6.3.4 (定量操作) (4)～(6) の手順によって操作する。

6. 空試験 空試験は、JIS Z 2615 の 6.3 の 6.3.5 (空試験) による。ただし、高周波誘導加熱炉を使用する場合には、空の磁器燃焼るつぼだけでは高周波が誘導されないので、炭素含有率が低く、かつ、その含有率が既知の鉄鋼試料を試料と同量用いて空試験を行い、空試験で得た炭素量から空試験に用いた炭素含有率既知の鉄鋼試料中の炭素量を差し引いて得られる炭素量を空試験値とする。

7. 計算 計算は、JIS Z 2615 の 6.3 の 6.3.6 (計算) による。

附属書 7 (規定) 炭素定量方法—燃焼—赤外線吸収法

1. **要旨** 試料を酸素気流中で高温に加熱し、炭素を酸化して二酸化炭素及び一酸化炭素とする。これを酸素とともに赤外線吸収セルに送り、二酸化炭素及び一酸化炭素による赤外線吸収量を測定する。

2. **装置** 装置は、JIS Z 2615 の 6.9 [赤外線吸収法 (積分法)] 又は 6.10 [赤外線吸収法 (循環法)] の装置による。ただし、積分法における試料燃焼部には、管状電気抵抗加熱炉も使用できる。

3. **器具及び材料** 器具及び材料は、JIS Z 2615 の 5. (器具及び材料) による。

4. **試料はかり採り量** 試料はかり採り量は、使用する装置に最も適した量とし、0.1mg のけたまで読み取る。

参考 試料はかり採り量は、一般的には 0.50g 又は 1.0g である。

5. 操作

安全上の警告 燃焼操作においては、高温に加熱された磁器燃焼ポート又は磁器燃焼るつぼの取扱いは必ずるつぼ挟みなどを使用してやけどをしないように注意しなければならない。また、過剰の酸素排気の取扱いに留意して火災発生の防止に努めなければならない。

5.1 **準備操作** 準備操作は、JIS Z 2615 の 6.9 又は 6.10 の予備操作による。ただし、管状電気抵抗加熱炉を用いる場合は、燃焼管内温度を 1 200～1 300℃とする。

5.2 **定量操作** 定量操作は、次のいずれかの手順によって行う⁽¹⁾。

注⁽¹⁾ 日常作業にあつては、作業時間の初期、中期及び終期に、必ず炭素含有率既知の試料を用いて分析試料と同じ操作を行い、装置及びその他が正常に作動しているかどうかを試験しなければならない。

a) 管状電気抵抗加熱炉を使用する積分法の場合

- 1) 試料をはかり採って磁器燃焼ポートに移し入れる。
- 2) 助燃剤⁽²⁾を正確に 1～2g をはかり採って 1)の磁器燃焼ポート中の試料の上に載せる。
- 3) 燃焼管の入口部を開いて試料及び助燃剤の入った磁器燃焼ポートを燃焼管内の適切な部位に挿入し、直ちに、気密に栓をする。
- 4) 適切な量の酸素を流し、生成した燃焼生成ガスを酸素とともに赤外線検出器に送り込む。
- 5) 燃焼生成ガス中の二酸化炭素及び一酸化炭素含有量に相当する赤外線吸収量の積分値を指示値として読み取る。

b) 高周波誘導加熱炉を使用する積分法の場合

- 1) 試料をはかり採って磁器燃焼るつぼに移し入れる。
- 2) 助燃剤⁽³⁾を正確に 1～2g をはかり採って、1)の磁器燃焼るつぼ中の試料の上に載せる。
- 3) 試料及び助燃剤の入った磁器燃焼るつぼを高周波誘導加熱炉の受台上に載せ、操作ハンドルを操作して加熱コイルの中心部に挿入し、燃焼管を閉じる。
- 4) 以下、JIS Z 2615 の 6.9 の 6.9.5 (定量操作) の(2)及び(3)の手順によって操作する。

c) **高周波誘導加熱炉を使用する循環法の場合** 循環法による定量操作は、JIS Z 2615 の 6.10 の 6.10.4 (定量操作) の手順に従って操作する。

注⁽²⁾ 助燃剤は、銅又はすすを使用するのがよく、その使用量は、使用する装置に最適な量をあらかじめ調査しておく。

(3) 助燃剤は、タングステンとすすとの当量混合物又は銅を使用するのがよい。その使用量は、使用する装置に最適な量をあらかじめ調査しておく。

6. 空試験 空試験は、試料に添加するのと同量の助燃剤だけを用いて、試料と同じ操作を試料と併行して行う。

7. 計算 計算は、JIS Z 2615 の 6.9 の 6.9.7 (計算) 又は 6.10 の 6.10.6 (計算) による。

附属書 8 (規定) リン定量方法—モリブドリン酸青吸光光度法

1. **要旨** 試料を硝酸とふっ化水素酸とで分解し、過塩素酸を加え、加熱して過塩素酸の白煙を発生させてりんを酸化し、亜硫酸水素ナトリウムを加えて鉄などを還元した後、七モリブデン酸六アンモニウム及び硫酸ヒドラジニウムを加え、加熱してモリブドリン酸青を生成させ、光度計を用いてその吸光度を測定する。

2. **試薬** 試薬は、次による。

a) **硝酸**

b) **ふっ化水素酸**

c) **過塩素酸**

d) **亜硫酸水素ナトリウム溶液 (100g/l)**

e) **呈色試薬溶液** あらかじめ次の二つの溶液を調製しておき、使用の都度、A 液 25ml に B 液 10ml 及び水 65ml の割合で混ぜ合わせる。

A 液 (七モリブデン酸六アンモニウム溶液) 七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 20g を水 300ml に溶解し、硫酸(1+1)700ml を加え、常温まで冷却した後、水を加えて液量を 1 000ml とする。

B 液 (硫酸ヒドラジニウム溶液) 硫酸ヒドラジニウム 1.5g を水に溶解し、水を加えて液量を 1 000ml とする。

f) **標準りん溶液 (100µgP/ml)** あらかじめ 110℃で乾燥して恒量とした後、デシケーター中で室温まで放冷したりん酸二水素カリウム 0.439 4g をはかり採って、ビーカー (200ml) に移し入れ、水約 100ml を加えて溶解し、水を用いて 1 000ml の全量フラスコに移し入れ、水で標線まで薄める。

3. **試料はかり採り量** 試料はかり採り量は、附属書 8 表 1 によって、0.1mg のけたまで読み取る。

附属書 8 表 1 試料はかり採り量

りん含有率 % (m/m)	試料はかり採り量 g
0.01 以上 0.15 未満	0.50
0.15 以上 0.40 以下	0.20

4. **操作**

安全上の警告 過塩素酸の蒸気は、アンモニア、亜硝酸蒸気又は有機物が存在すると爆発する危険がある。蒸気は、過塩素酸を使用しても安全な排気設備を備えた場所で処理しなければならない。

4.1 **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次の手順によって行う。

a) 試料をはかり採って白金皿 (100 番) 又はポリテトラフルオロエチレンビーカー (200ml) に移し入れ、ふたで覆う。

b) 硝酸 20ml を加え、ふっ化水素酸約 5ml を滴加して分解する。このとき反応が激しくなったら、容器の外側を水で冷却する。

c) 過塩素酸 10ml を加えて加熱蒸発し、過塩素酸の白煙を約 5 分間発生させた後、放冷する。

- d) 溶液を温水を用いてビーカー (100ml) に洗い移す。ふたの下面を水で洗ってふたを取り除き、洗液を同じビーカーに入れる。ビーカーを時計皿で覆い、加熱して再び過塩素酸の白煙を発生させ、過塩素酸の蒸気がビーカーの内壁を伝わって逆流する状態で約 15 分間加熱を継続する。
- e) 放冷した後、温水約 30ml を加えて可溶性塩類を溶解する。
- f) 亜硫酸水素ナトリウム溶液を滴加し、マンガン酸化物などを還元して溶解する。
- g) 溶液をろ紙 (5 種 A) を用いて 100ml の全量フラスコにろ過し、温水で 4, 5 回洗浄し、ろ液と洗液を合わせる。常温まで冷却した後、水で標線まで薄める。

4.2 呈色 呈色は、次の手順によって行う。

- a) 4.1 g) で得た溶液を 10ml⁽¹⁾分取して 100ml の全量フラスコ⁽²⁾に移し入れる。
- b) 亜硫酸水素ナトリウム溶液 10ml を加えて振り混ぜ、沸騰水浴中で溶液が無色になるまで加熱する。
- c) 呈色試薬溶液 [2.e)] 25ml を加えて振り混ぜ、再び沸騰水浴中で 20 分間加熱する。
- d) 全量フラスコを流水中に浸して常温まで冷却した後、水で標線まで薄める。

注⁽¹⁾ 呈色溶液中にニッケル5mg, モリブデン4mg, バナジウム1mg, チタン2mg までそれぞれ単独に存在はしてもりんの定量には影響がない。

(²) 新しい全量フラスコを使用するときは、水を標線まで加えて沸騰水浴中で約 10 分間加熱した後、流水中に全量フラスコを浸して冷却する。この操作を数回繰り返してから使用する。

4.3 吸光度の測定 吸光度の測定は、4.2 d)で得た呈色溶液の一部を光度計の吸収セル (10mm) に移し入れ、水を対照液として波長 825nm 付近における吸光度を測定する。

5. 空試験 空試験は、試料を用いないで 4.1~4.3 の手順に従って試料と同じ操作を、試料と併行して行う。

6. 検量線の作成 検量線の作成は、試料と併行して、次の手順によって行う。

- a) 数個のビーカー (100ml) に標準りん溶液 0~8.0ml (りんとして 0~800 μ g) を段階的に正確に取り、過塩素酸 5ml を加えて時計皿で覆い、加熱蒸発して過塩素酸の白煙を発生させ、ビーカーの内壁が透明になり、過塩素酸の蒸気がビーカーの内壁を伝わって逆流する状態で約 10 分間加熱を継続する。
- b) 放冷した後、時計皿の下面を水で洗って時計皿を取り除き、温水約 30ml を加えて塩類を溶解し、溶液を水を用いて 100ml の全量フラスコに移し入れ、常温まで冷却した後、水で標線まで薄める。
- c) この溶液を正確に 10ml 分取して 100ml の全量フラスコ⁽²⁾に移し入れる。以下、4.2 の b)~4.3 の操作に従って試料と同じ操作を行い、得た吸光度と標準りん溶液として添加したりん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。

7. 計算 計算は、4.3 及び 5.で得た吸光度と、6.で作成した検量線とからりん量を求め、試料中のりん含有率を、次の式によって算出する。

$$P = \frac{A-B}{m \times \frac{1}{10}} \times 100$$

ここに、
 P : 試料中のりん含有率 [% (m/m)]
 A : 分取した試料溶液中のりん検出量 (g)
 B : 分取した空試験液中のりん検出量 (g)
 m : 試料はかり採り量 (g)

附属書 9 (規定) 硫黄定量方法—燃烧—水酸化ナトリウム滴定法

1. **要旨** 試料を酸素気流中で高温に加熱して硫黄を二酸化硫黄などに酸化し、これを過酸化水素に吸収させて硫酸を生成させ、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。

2. **試薬** 試薬は、JIS Z 2616 の 7.2 (中和滴定法) (2) (試薬) による。

3. **装置** 装置は、JIS Z 2616 の 7.2(3) (装置) による。

4. **器具及び材料** 器具及び材料は、JIS Z 2616 の 6. (器具及び材料) による。

5. **試料はかり採り量** 試料はかり採り量は、使用する装置に最も適した量とし、0.1mg のけたまで読み取る。

参考 試料はかり採り量は、一般的には 0.5g～1.0g である。

6. 操作

安全上の警告 燃烧操作においては、高温に加熱された磁器燃烧ポート又は磁器燃烧るつぼの取扱いは必ずるつぼ挟みなどを使用してやけどをしないように注意しなければならない。また、過剰の酸素排気の取扱いに留意して火災発生の防止に努めなければならない。

6.1 **準備操作** 準備操作は、JIS Z 2616 の 7.2 の(4) (予備操作) による。ただし、管状電気抵抗加熱炉を用いる場合の燃烧管内温度は、1 450℃⁽¹⁾に保つ。また、高周波誘導加熱炉を用いる場合には、高周波誘導加熱に関する条件⁽²⁾を設定する。

注⁽¹⁾ 高温計の温度指示と燃烧管内温度との差に注意して補正する。

注⁽²⁾ 例えば、高周波発振機の陽極電流及び格子電流など、使用する装置の仕様に応じて決められた条件のことである。

6.2 **定量操作** 定量操作は、次のいずれかによる⁽³⁾。

a) 管状電気抵抗加熱炉を用いる場合 JIS Z 2616 の 7.2 の(5) (定量操作) による。

b) 高周波誘導加熱炉を用いる場合 JIS Z 2616 の 7.2 備考による。

注⁽³⁾ 助燃剤を添加する。助燃剤は、JIS Z 2616の6.12 (助燃剤) に示してあるものから最も適したもの (例えば鉄、タングステン、すずなど) を選び、使用する装置に最も適した量を添加する。

7. **空試験** 空試験は、次のいずれかによる。

a) 管状電気抵抗加熱炉を用いる場合 JIS Z 2616 の 7.2 の(6) (空試験) による。

b) 高周波誘導加熱炉を用いる場合 JIS Z 2616 の 7.2 備考による。ただし、試料を入れないで、試料に添加した量と同じ量の助燃剤を入れたるつぼを用いて行う。

なお、高周波を誘導しない助燃剤を用いる場合には、硫黄含有率ができるだけ低く、かつ、その含有率が既知の鉄などを 0.5～1.0g 追加して行い、追加した鉄などに含まれている硫黄量を差し引いて補正する。

8. 計算 計算は、JIS Z 2616 の 7.2 の(7) (計算) による。

附属書 10（規定） 硫黄定量方法—燃焼—赤外線吸収法

1. **要旨** 試料を酸素気流中で高温に加熱して硫黄を二酸化硫黄に酸化する。これを酸素とともに赤外線吸収検出器に送って、赤外線吸収量を測定する。

2. **装置** 装置は、JIS Z 2616 の 7.7 [赤外線吸収法（積分法）] (2)（装置）又は 7.8 [赤外線吸収法（循環法）] (2)（装置）による。

3. **器具及び材料** 器具及び材料は、JIS Z 2616 の 6.（器具及び材料）による。

4. **材料はかり採り量** 試料はかり採り量は、使用する装置に最も適した量とし、0.1mg のけたまで読み取る。

参考 試料はかり採り量は、一般的には 0.5～1.0g である。

5. 操作

安全上の警告 燃焼操作においては、高温に加熱された磁器燃焼ポート又は磁器燃焼るつぼの取扱いは必ずるつぼ挟みなどを使用してやけどをしないように注意しなければならない。また、過剰の酸素排気の取扱いに留意して火災発生の防止に努めなければならない。

5.1 **準備操作** 準備操作は、JIS Z 2616 の 7.7 の(3)（予備操作）又は 7.8 の(3)（予備操作）による。

5.2 **定量操作** 定量操作は、JIS Z 2616 の 7.7 の(4)（定量操作）又は 7.8 の(4)（定量操作）による⁽¹⁾。

注⁽¹⁾ 助燃剤を添加する。助燃剤は、JIS Z 2616の6.12（助燃剤）に示してあるものから最も適したもの（例えば、鉄、タングステン、すずなど）を選び、使用する装置に最も適した量を添加する。

6. **空試験** 空試験は、JIS Z 2616 の 7.7 の(5)（空試験）又は 7.8 の(5)（空試験）による。

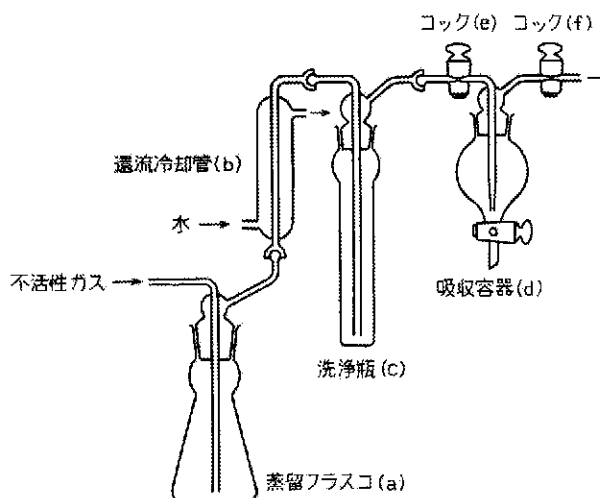
7. **計算** 計算は、JIS Z 2616 の 7.7 の(6)（計算）又は 7.8 の(6)（計算）による。

附属書 11 (規定) 硫黄定量方法—硫化水素気化分離 メチレンブルー吸光光度法

1. **要旨** 試料を塩酸、硝酸及びふっ化水素酸で分解して硫黄を酸化して硫酸塩とする。過塩素酸を加え、加熱して過塩素酸の白煙を発生させて硝酸を除去した後、更に乾固して過塩素酸を除去した後、塩酸溶液とする。よう化水素酸・ホスフィン酸を加えて鉄を還元し、不活性ガス気流中で加熱して硫酸塩を還元し、硫化水素を発生させ、酢酸亜鉛に吸収させた後、*N, N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミンと硫酸アンモニウム鉄 (III) を加えてメチレンブルーを生成させ、光度計を用いてその吸光度を測定する。
 2. **試薬** 試薬は、次による⁽¹⁾。
 - a) 塩酸
 - b) 硝酸
 - c) 過塩素酸
 - d) ふっ化水素酸
 - e) **還元混液** よう化水素酸 (55~58%) とホスフィン酸 (別名：次亜りん酸) (45~55%) とを体積比で 4:1 の割合に三角フラスコ中で混合し、三角フラスコの中に不活性ガスを流しながら、溶液が軽く沸騰する程度に約 30 分間加熱した後、室温まで冷却する。この溶液は褐色瓶に入れて保存する。
 - f) **洗浄液** 塩酸(1+60)と塩化ヒドラジニウム溶液 (5g/l) とを体積比で 3:1 の割合に使用の都度混合する。
 - g) **吸収液** 酢酸亜鉛二水和物 55g と酢酸ナトリウム三水和物 14g を水に溶解し、酢酸 2ml を加え、液量を 1000ml として原液とする。この原液を、使用の都度、必要量だけ水で 5 倍に薄めて吸収液とする。
 - h) **不活性ガス** 純度の高い窒素又はアルゴンを使用する。
 - i) **鉄溶液 (10mg : Fe/ml)** できるだけ硫黄含有率の低い金属鉄 1.000g をはかり採り、ビーカー (300ml) に移し入れ、時計皿で覆い、塩酸(1+1)20ml を加えて溶解し、穏やかに加熱して約 10 分間沸騰させる。これに硝酸 5ml を少量ずつ加えて鉄を酸化し、煮沸して窒素酸化物を追い出す。常温まで冷却した後、時計皿の下面を水で洗って時計皿を取り除き、溶液を 100ml の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄める。
 - j) **硫酸アンモニウム鉄 (III) 溶液** 硫酸アンモニウム鉄 (III) 12 水和物 30g を水に溶解し、水を加えて液量を 250ml とする。
 - k) ***N, N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン溶液** 硫酸 180ml を水約 500ml 中に少量ずつかき混ぜながら加え、室温まで冷却した後、*N, N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン硫酸塩 1.0g を溶解し、水を加えて液量を 1 000ml とする。
 - l) **標準硫黄溶液 (10ugS/ml)** あらかじめ 110℃で 2 時間乾燥し、デシケーター中で放冷した硫酸カリウム 5.4g を水に溶解し、1 000ml の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。この原液を、使用の都度、必要量だけ水で正しく 100 倍に薄めて標準硫黄溶液とする。
- 注⁽¹⁾ 硫酸塩以外の試薬は、すべて硫黄含有率の低いものを使用する。

3. 装置 装置は、次のものを**附属書 11 図 1**のように連結して用いる⁽⁴⁾。それぞれ各部の連結部分は、すべてすり合わせとする。

- a) 蒸留フラスコ (a) 約 300ml の蒸留フラスコ
- b) 還流冷却管 (b) 長さ約 150mm
- c) 洗浄瓶 (c) 約 150ml の洗浄瓶
- d) 吸収容器 (d) 約 150ml の吸収瓶



附属書 11 図 1 気化分離装置連結図

注⁽⁴⁾ 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には、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。

4. 試料はかり採り量 試料はかり採り量は、**附属書 11 表 1**によって、0.1mg のけたまで読み取る。

附属書 11 表 1 試料はかり採り量

硫黄含有率 % (m/m)	試料はかり採り量 g
0.001 以上 0.010 未満	0.50
0.010 以上 0.025 未満	0.20
0.025 以上 0.050 以下	0.10

5. 操作

安全上の警告 過塩素酸の蒸気は、アンモニア、亜硝酸蒸気又は有機物が存在すると爆発する危険がある。蒸気は、過塩素酸を使用しても安全な排気設備を備えた場所で処理しなければならない。

5.1 試料溶液の調製 試料溶液の調製は、次の手順によって行う。

- a) 試料をはかり採って蒸留フラスコ (a) に移し入れる。
- b) 硝酸 5ml, 塩酸 5ml 及びふっ化水素酸 1ml を加えて室温で 5~20 分間放置して大部分の試料を分解した後、加熱して完全に分解する。
- c) 過塩素酸 3ml を加え、鉄溶液 [2.i] を正確に 1.0ml 加え、加熱濃縮して過塩素酸の白煙を発生させた後、放冷する。
- d) 塩酸 5ml を加え、再び加熱して過塩素酸の濃厚な白煙を発生させ、引き続き 250~300℃の熱板上に移

して加熱し、過塩素酸の白煙が出なくなるまで蒸発する。

- e) 熱板から降ろし、放冷した後、塩酸 10ml を加え、加熱して塩類を溶解し、室温まで冷却する。

5.2 気化分離 気化分離は、次の手順によって行う。

- a) 5.1 e) で得た溶液に還元混液 [2.e)] 15ml を加え、10 分間放置して鉄 (III) などを還元した後、更に、還元混液 [2.e)] 5ml を蒸留フラスコ (a) の内壁を洗浄するようにして加える。
- b) 洗浄瓶 (c) に洗浄液 [2.f)] 30~80ml^(f)、吸収容器 (d) に吸収液 [2.g)] 50ml を入れ、還流冷却管 (b) に水道水を流す。
- c) a) の蒸留フラスコ (a) を**附属書 11 図 1** のように連結して不活性ガス [2.h)] を毎分 100ml^(f)の割合で送入する。
- d) あらかじめ約 250℃に加熱してある熱板上に蒸留フラスコ (a) を置いてフラスコ内の試料溶液を約 30 分間^(f)加熱し、気化したガスを不活性ガスとともに洗浄瓶を経由して吸収液中に導いて吸収させる。

注^(f) 洗浄液の量は、洗浄瓶 (c) の内径によって異なるので、液層の高さが 30~50mm 程度になるように入れる。この洗浄液は、その都度交換する。

^(f) 不活性ガスの流速と試料溶液の加熱時間は相互に関係があり、装置内の全体積によって若干異なるので、使用する装置によって適切な条件をあらかじめ求めておく必要がある。

5.3 呈色 呈色は、次の手順によって行う^(f)。

- a) 5.2 d) で得た吸収液を 100ml の全量フラスコに移し入れる。
- b) 液温が 20℃以下になるように冷却し、*N,N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン溶液 [2.k)] 10ml を加えて穏やかに振り混ぜた後、直ちに、硫酸アンモニウム鉄 (III) 溶液 [2.j)] を正確に 2.0ml 加え、1 分間激しく振り混ぜ、水で標線まで薄める。

注^(f) この呈色は、使用する装置及び試薬によって若干異なる場合があるので、再現性の良い値が得られる条件をあらかじめ求めておいて、その条件を厳守する必要がある。特に呈色時の液温及び振り混ぜ条件は、できるだけ一定になるように注意しなければならない。

5.4 吸光度の測定 吸光度の測定は、5.3 b) で得た呈色溶液を 15 分間放置した後、その一部を光度計の吸収セル (10mm) に移し入れ、6. で得る空試験液を対照液として 665nm 付近における吸光度を測定する。

6. 空試験 空試験は、試料を用いないで、試料と同じ操作を併行して行う。

7. 検量線の作成 検量線の作成は、試料と併行して^(f)次の手順によって行う。

- a) 数個の蒸留フラスコ (a) を準備する。
- b) それぞれに標準硫黄溶液 0~5ml (硫黄として 0~50μg) を段階的に正確に加える。
- c) 硝酸 5ml、塩酸 5ml 及びふっ化水素酸 1ml を加えて数分間加熱する。以下、5.1c)~5.4 の手順に従って試料と同じ操作を行い、得た吸光度と標準硫黄溶液として添加した硫黄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。

注^(f) 呈色条件を分析試料の場合と同一にする必要があるので、検量線は、試料と併行してその都度作成しなければならない。

8. 計算 計算は、5.4 で得た吸光度と、7. で作成した検量線とから硫黄量を求め、試料中の硫黄含有率を、次の式によって算出する。

$$S = \frac{A}{m} \times 100$$

ここに、
S : 試料中の硫黄含有率 [% (m/m)]
A : 試料溶液中の硫黄検出量 (g)
m : 試料はかり採り量 (g)

シリコマンガ分析手法 JIS 改正原案作成委員会 構成表

	氏名	所属
(主査)	* 鈴木 邦 輝	日本重化学工業株式会社
(委員)	* 稲本 勇	新日本製鐵株式会社
	* 大槻 孝	元社団法人日本鉄鋼連盟
	* 金 築 宏 治	株式会社神戸製鋼所
	* 唐 島 英 夫	日本電工株式会社
	* 見 持 洋 司	日本重化学工業株式会社
	佐藤 正文	昭和電工株式会社
	杉山 鉄 男	大平洋金属株式会社
	* 戸 館 一	社団法人日本海事検定協会
	* 紅 谷 紀 生	日本鋼管株式会社
	松 本 誠	中央電気工業株式会社
	林 明 夫	通商産業省基礎産業局
	大 嶋 清 治	通商産業省工業技術院
	橋 本 繁 晴	財団法人日本規格協会
(関係者)	増 田 正 純	通商産業省工業技術院
(事務局)	* 奥 山 満 之	日本フェロアロイ協会
	*印は、小委員会委員を兼ねる。	