

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 1319 : 1982** は改正され、この規格に置き換えられる。

今回の改正では、国際規格との整合化を図るために、**ISO** 規格の翻訳を**附属書 2** として規定している。

JIS G 1319 には、次に示す附属書がある。

- 附属書 1 (規定) チタン定量方法—アルミニウム還元硫酸アンモニウム鉄 (III) 滴定法(1)
- 附属書 2 (規定) チタン定量方法—アルミニウム還元硫酸アンモニウム鉄 (III) 滴定法(2) (**ISO 7692**)
- 附属書 3 (規定) 炭素定量方法—燃焼—赤外線吸収法
- 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—チタン分離モリブドけい酸青吸光光度法
- 附属書 6 (規定) マンガン定量方法—過マンガン酸吸光光度法
- 附属書 7 (規定) りん定量方法—チタン分離モリブドリん酸青吸光光度法
- 附属書 8 (規定) 硫黄定量方法—燃焼—赤外線吸収法

フェロチタン分析方法

Methods for chemical analysis of ferrotitanium

序文 この規格は、**附属書 2(規定)**に 1983 年に発行された **ISO 7692, Ferrotitanium—Determination of titanium content—Titrimetric 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規定し、さらに、対応国際規格には規定されていない定量方法を**附属書 1, 3, 4, 5, 6, 7** 及び **8** として追加して作成した日本工業規格である。

1. 適用範囲 この規格は、フェロチタン中のチタン、炭素、けい素、マンガン、りん及び硫黄の定量方法について規定する。

備考 この規格の対応国際規格を、次に示す。

ISO 7692 : 1983 Ferrotitanium—Determination of titanium content—Titrimetric method

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 G 2309 フェロチタン

JIS K 8001 試薬試験方法通則

JIS K 8005 容量分析用標準物質

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** による。ただし、**JIS G 1301** は、**附属書 2(規定)**には適用しない。

4. 定量方法の区分 定量方法の区分は、**表 1** による。

表 1 定量方法の区分

成分	定量方法	適用含有率範囲 % (m/m)	附属書 (規定) 番号
チタン	アルミニウム還元硫酸アンモニウム鉄 (III) 滴定法(1)	20 以上 75 以下	1
	アルミニウム還元硫酸アンモニウム鉄 (III) 滴定法(2) (ISO 7692)	20 以上 75 以下	2
炭素	燃焼－赤外線吸収法	0.001 以上 0.40 以下	3
けい素	二酸化けい素重量法	0.10 以上 10 以下	4
	チタン分離モリブドけい酸青吸光光度法	0.01 以上 0.10 以下	5
マンガン	過マンガン酸吸光光度法	0.05 以上 2.0 以下	6
りん	チタン分離モリブドリンドリン酸青吸光光度法	0.005 以上 0.05 以下	7
硫黄	燃焼－赤外線吸収法	0.001 以上 0.10 以下	8

附属書 1 (規定) チタン定量方法— アルミニウム還元硫酸アンモニウム鉄 (III) 滴定法(1)

1. **要旨** 試料を硫酸と塩酸とで分解し、硝酸で酸化した後、加熱して硫酸白煙を発生させる。アルミニウムでチタンを還元した後、チオシアン酸アンモニウムを指示薬として硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液で滴定する。

2. **試薬** 試薬は、次による。

- a) 塩酸
- b) 塩酸 (1+1, 1+4)
- c) 硝酸
- d) ふっ化水素酸
- e) 硫酸
- f) 硫酸 (1+1)
- g) 水酸化ナトリウム溶液 (200g/λ)
- h) チオシアン酸アンモニウム溶液 (100g/λ)
- i) 炭酸水素ナトリウム溶液 (飽和, 約 100g/λ)
- j) 炭酸ナトリウム溶液 (20g/λ)
- k) 二硫酸カリウム
- l) アルミニウム 99% (m/m) 以上でチタン及び銅の含有率が 0.01% (m/m) 以下のもの。1 個が約 1g の長方形、棒又は線状のものを使用前に塩酸 (1+5) で洗浄する。
- m) 1/30mol/λ硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液 硫酸アンモニウム鉄 (III) ·12 水 16g を塩酸 (1+1) 10ml を含む水約 300ml に溶解し、溶液を 1 000ml 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。この溶液のファクターは、次の手順によって求める。

1) 1/30mol/λチオ硫酸ナトリウム標準溶液の調製及び標定

1.1) **調製** チオ硫酸ナトリウム五水和物 8.3g と炭酸ナトリウム 0.2g をはかり取り、溶存酸素を含まない水 [JIS K 8001 の 3.6(4)による。] 1000ml に溶解し、気密容器に入れて 2 日間放置する。

1.2) 標定方法

1.2.1) JIS K 8005 の 2.(11)で規定するよう素酸カリウムを、JIS K 8005 の 4.表 1 の乾燥条件に従って乾燥し、デシケーター中で放冷した後、1.0~1.3g を 0.1mg のけたまではかり取って、1 000ml の全量フラスコに移し入れ、水を加えて溶解し、水で標線まで薄める。この溶液 25ml を正確に共通すり合わせ三角フラスコ (200ml) に取る。

1.2.2) よう化カリウム 2g 及び硫酸 (1+1) 2ml を加え、直ちに栓をして穏やかに振り混ぜ、暗所に 5 分間放置した後、1.1)で調製した 1/30mol/λチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液が薄い黄色になってから指示薬としてでんぶん溶液 (調製は、JIS K 8001 の 4.4 表 8 による。) 0.5ml を加え、引き続き滴定して溶液の色の青が消える点を終点とし、1/30mol/λチオ硫酸ナトリウム溶液の使用量を求める。

1.2.3) 別の共通すり合わせ三角フラスコ (200ml) に水 25ml を取り、以下、1.2.2)の操作を行う。

1.2.4) 次の式によって 1/30mol/λチオ硫酸ナトリウム標準溶液のファクターを算出する。

$$F_1 = \frac{m \times 25 / 1000}{0.001185 \times (V_1 - V_2)} \times \frac{P}{100}$$

- ここに、
 F_1 : 1/30mol/lチオ硫酸ナトリウム標準溶液のファクター
 m : 1.2.1)はかり取ったよう素酸カリウムの質量 (g)
 P : よう素酸カリウムの純度 [% (m/m)]
 V_1 : 1.2.2)で得た 1/30mol/lチオ硫酸ナトリウム溶液の使用量 (ml)
 V_2 : 1.2.3)で得た 1/30mol/lチオ硫酸ナトリウム溶液の使用量 (ml)

2) 1/30mol/l硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液の標定

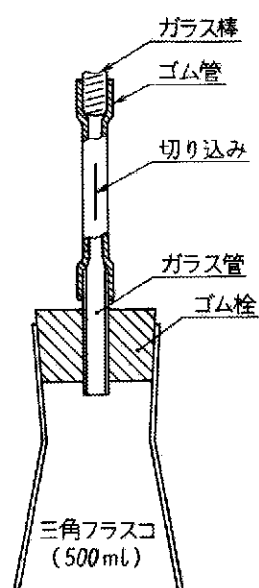
- 2.1) 共通すり合わせ三角フラスコ (300ml) に 1/30mol/l硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液を正確に 25ml 取り、水 35ml、塩酸 (1+1) 3ml 及びよう化カリウム 3g を加え、直ちに栓をして穏やかに振り混ぜ、暗所に 10 分間放置する。
- 2.2) 遊離したよう素を 1) で調製及び標定した 1/30mol/lチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、溶液が薄い黄色になってから酢酸ナトリウム溶液 (250g/l) 10ml 及び指示薬としてでんぷん溶液 (調製は、JIS K 8001 の 4.4 表 8 による。) 3ml を加え、引き続き滴定して溶液の色の青が消える点を終点とし、1/30mol/lチオ硫酸ナトリウム標準溶液の使用量を求める。
- 2.3) 別の共通すり合わせ三角フラスコ (300ml) に水 60ml を取り、塩酸 (1+1) 3ml 及びよう化カリウム 3g を加え、直ちに栓をして穏やかに振り混ぜ、暗所に 10 分間放置し、以下、2.2) の操作を行う。
- 2.4) 次の式によって 1/30mol/l硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液のファクターを算出する。

$$F_2 = \frac{(V_3 - V_4)}{25} \times F_1$$

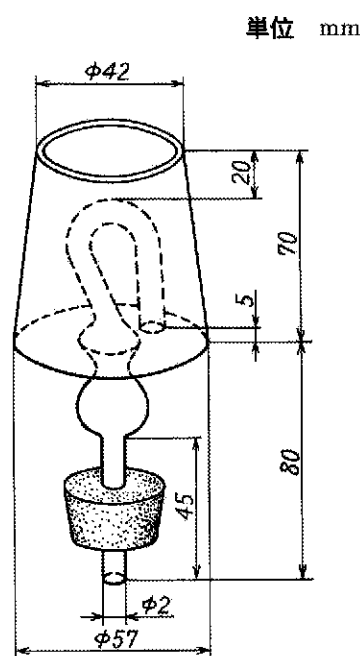
- ここに、
 F_2 : 1/30mol/l硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液のファクター
 V_3 : 2.2)で得た 1/30mol/lチオ硫酸ナトリウム標準溶液の使用量 (ml)
 V_4 : 2.3)で得た 1/30mol/lチオ硫酸ナトリウム標準溶液の使用量 (ml)
 F_1 : 1/30mol/lチオ硫酸ナトリウム標準溶液のファクター

3. 還元用器具 還元用器具は、次のいずれかを用いる。

- a) 弁付きゴム栓 (附属書 1 図 1 参照) ゴム栓にガラス管を通し、これにゴム管を付ける。ゴム管は先端をガラス棒などで閉じ、先端とガラス管の中間部にかみそりなどを用いて 10~15mm の切り込みを付ける。
- b) キャップ付きゴム栓 (附属書 1 図 2 参照) キャップに炭酸水素ナトリウム溶液 (飽和、約 100g/l) を入れて用いる。



附属書 1 図 1 弁付きゴム栓



附属書 1 図 2 キャップ付きゴム栓

4. **試料はかり取り量** 試料はかり取り量は、1.0g とし、0.1mg のけたまで読み取る。

5. 操作

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) 試料をはかり取ってビーカー (500ml) に移し入れ、水 50ml を加え、時計皿で覆い、硫酸 30ml をかき混ぜながら少量ずつ加え、次の塩酸 50ml をかき混ぜながら少量ずつ加える。ビーカーを穏やかに加熱して試料を分解し、硝酸 10ml を加えた後、時計皿の下面を水で洗って時計皿を取り除き、引き続き加熱して硫酸の白煙を発生させる。放冷した後、ビーカーの内壁を少量の水で洗い、再び加熱して濃厚な硫酸の白煙を約 5 分間発生させる。放冷した後、水 200ml を加えてよくかき混ぜ、穏やかに加熱して可溶性塩類を溶解する⁽¹⁾。

注⁽¹⁾ この溶液に未分解残さが認められない場合には、次の b) 及び c) の操作は行わない。

- b) 溶液をろ紙 (5 種 C) を用いてろ過し、ろ紙及び未分解残さを温めた塩酸 (1+4) 及び温水で洗浄してろ液及び洗液をビーカー (500ml) に集めて保存する。
- c) 残さをろ紙とともに白金るつぼ (30 番) に移し入れ、乾燥した後、徐々に加熱してろ紙を灰化する。放冷した後、硫酸 (1+1) 2, 3 滴で残さを湿し、ふっ化水素酸 1~2ml を加え、加熱して二酸化けい素及び硫酸を揮散させる。放冷した後、白金るつぼに二硫酸カリウム 3g を加え、加熱して徐々に温度を上げ、約 700℃で加熱して残さを融解する。放冷した後、白金るつぼを b) で保存しておいたろ液及び洗液中に入れ、加熱して融成物を溶解し、るつぼを水で洗って取り出す。
- d) 常温まで冷却した後、溶液を 500ml 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。

5.2 **チタンの還元** チタンの還元は、次のいずれかの手順によって行う。

a) **試料中にパナジウム、モリブデン、又はすずを含有していない場合**

- 1) 5.1d) で得た溶液から 50ml を分取して三角フラスコ (500ml) に移し入れ、塩酸 60ml を加え、水で液

量を約 200ml とする。

- 2) アルミニウム[2.1]約 3g を加え、還元用器具(3.)のゴム栓をはめ込んで加熱し、アルミニウムが分解し始めたら熱源から降ろして放置し、アルミニウムの分解が終了したら再び加熱して 1～2 分間沸騰させた後、流水中で常温まで冷却する。

b) 試料中にバナジウム、モリブデン又はすずを含有する場合

- 1) 5.1d)で得た溶液から 50ml を分取してビーカー (300ml) に移し入れ、水酸化ナトリウム溶液を滴加して中和し、さらに、その 10ml を過剰に加え、加熱して 1～2 分間沸騰させた後、常温まで冷却する。
- 2) 沈殿をろ紙 (5 種 B 又は 6 種) を用いてこし分け、炭酸ナトリウム溶液でビーカー内を 1 回、ろ紙及び沈殿を 2, 3 回洗浄する。ろ液及び洗液は捨てる。
- 3) 沈殿に温水を吹き付けて元のビーカーに洗い落とし、ろ紙に付着している沈殿は、温めた塩酸 (1+1) 20ml を注いで溶解し、溶液を元のビーカーに受ける。ろ紙を温めた塩酸 (1+4) で洗浄して洗液を元のビーカーに合わせる。ビーカーを穏やかに加熱して沈殿を完全に溶解した後、三角フラスコ (500ml) に移し入れ、塩酸 50ml を加え、水で液量を約 200ml とする。
- 4) a)2)の操作を行う。

5.3 滴定 5.2 の a)2)又は b)4)で得た溶液が入っている三角フラスコから還元用器具を取り外し、直ちに指示薬としてチオシアン酸アンモニウム溶液 10ml を加え、1/30mol/l 硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液 [2.m)] で滴定し、約 1 分間赤褐色が残る点を終点とし、1/30mol/l 硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液の使用量を求める。

6. 空試験 試薬だけを用いて 5.1～5.3 の手順に従って試料と同じ操作を試料と併行して行う。

7. 計算 試料中のチタン含有率を、次の式によって算出する。

$$Ti = \frac{(V_5 - V_6) \times F_2 \times 0.001597}{m \times 1/10} \times 100$$

ここに、 Ti : 試料中のチタン含有率 [% (m/m)]

V_5 : 5.3 で得た 1/30mol/l 硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液の使用量 (ml)

V_6 : 6. で得た 1/30mol/l 硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液の使用量 (ml)

F_2 : 1/30mol/l 硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液のファクター

m : 試料はかり取り量 (g)

附属書 2 (規定) チタン定量方法— アルミニウム還元硫酸アンモニウム鉄 (III) 滴定法(2)

序文 この附属書は、1983 年に第 1 版として発行された ISO 7692, Ferrotitanium—Determination of titanium content—Titrimetric 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. 目的及び適用範囲 この附属書 2 (規定) は、フェロチタン中のチタンを滴定法で定量する方法について規定する。

この方法は、チタン含有率 20～75% (m/m) のフェロチタンに適用する。

参考 ISO の原文では、80% (m/m) であるが、ISO 5454 及び JIS G 2309 の製品規格上限値である 75% (m/m) とした。

2. 引用規格

ISO 3713 : 1987 Ferroalloys—Sampling and preparation of samples—General rules

参考 ISO の原文では、注(1)現在案文作成中になっている。

ISO 5454 : 1980 Ferrotitanium—Specification and conditions of delivery

JIS G 2309 フェロチタン

3. 原理 試料を硫酸、ふっ化水素酸、硝酸及び塩酸に溶解する。妨害元素（クロム、バナジウム、モリブデン及びず）が存在する場合には、過酸化水素を共存させてチタンを水酸化チタンとして分離する。

チタンを二酸化炭素又は窒素の雰囲気中でアルミニウムによってチタン (III) に還元する。チタン (III) を、チオシアン酸塩を指示薬として硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液で滴定する。

4. 試薬 分析に際しては、特に規定しない限り、保証された分析級の試薬及び蒸留水又はそれに相当する水だけを使用する。

4.1 アルミニウム純度 99.5% (m/m) 以上、厚さ 0.05mm のはく（箔）状のものでチタンを含有しないもの。

4.2 炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃)

4.3 硝酸 密度 1.42g/ml

4.4 硫酸 密度 1.84g/ml

4.5 塩酸 密度 1.19g/ml

4.6 ふっ化水素酸 密度 1.14g/ml

4.7 硫酸 (1+1) 水 1 容に硫酸(4.4)1 容を少量ずつかき混ぜながら加え、かき混ぜながら冷却する。

4.8 硫酸 (1+4) 水 4 容に硫酸(4.4)1 容を少量ずつかき混ぜながら加え、かき混ぜながら冷却する。

4.9 水酸化ナトリウム溶液 100g/l

4.10 水酸化ナトリウム溶液 20g/l

4.11 チオシアン酸アンモニウム溶液 100g/l

4.12 窒素 酸素を含まず (10ppm/V 以下), 純度 99.998% (m/m) のもの。又は同様な純度をもつ二酸化炭素。

4.13 過酸化水素 30%又は原液

4.14 硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液 硫酸アンモニウム鉄 (III) $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 10.2g をビーカー (400ml) にはかり取って, 冷水 100ml 及び硫酸(4.7)50ml 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。

この溶液 1ml は, チタン約 1mg に相当する。

4.15 硫酸鉄 (III) 溶液 純鉄 2g に塩酸(4.5)50ml を加えて溶解し, 硝酸(4.3)10ml を加えて酸化し, 硫酸(4.7)40ml を加え, 硫酸の白煙が発生するまで加熱する。放冷して水で 200ml に薄め, 15 分間煮沸する。冷却した後, 水を用いて 500ml の全量フラスコに移し入れ, 水で標線まで薄める。

4.16 スポンジチタン又は金属チタン 純度 99.9% (m/m) 以上のもの。

4.17 チタン標準溶液 (0.500gTi/l) この溶液は, 次に示すいずれかの方法によって調製する。

4.17.1 酸化チタン (IV) を用いる場合 あらかじめ 800℃で 2 時間焼成してある酸化チタン (IV) 0.8340 ± 0.0002g をはかり取って, 同質のふた付き白金るつぼ又は板状のふたがついた体積 170ml の石英るつぼ若しくは石英コニカルフラスコに移し入れる。これに二硫酸カリウム 10g を加え, 穏やかに加熱して融解する。

放冷した後, 石英るつぼ及び石英コニカルフラスコの場合には, 直接温水 100ml を加えて融成物を溶解し, ビーカー (400ml) に静かに移し入れる。石英るつぼ及び石英コニカルフラスコを水で数回洗う。

白金るつぼを使用した場合には, 放冷した後, 温水 100ml の入ったビーカー (400ml) に入れて融成物を溶解する。融成物が溶解してからるつぼを水で数回洗浄して取り出す。

硫酸(4.8)50ml を融成物の溶液に加え, 熱板上で穏やかに加熱して透明な溶液とする。冷却した後, 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。

4.17.2 ヘキサフルオロチタン酸カリウムを用いる場合 あらかじめ 105℃で 2 時間乾燥しておいたヘキサフルオロチタン酸カリウム $[\text{K}_2\text{TiF}_6]$ 2.5060 ± 0.0002g をはかり取って白金るつぼに移し入れる。白金るつぼをビーカー (100ml) に入れ, 硫酸(4.8)50ml を加え, ヘキサフルオロチタン酸カリウムが溶解するまで (15 分間) 加熱する。冷却した後, るつぼを取り出して水で数回洗浄する。この溶液を水を用いて 1 000ml の全量フラスコに移し入れ, 水で標線まで薄める。

5. 装置 通常, 分析室で使用する器具及び次の器具を使用する。

5.1 ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ビーカー 体積 250ml のもの。

5.2 ガラスビーカー 体積 600ml のもの。

5.3 フラスコ 平底でコニカル又は円筒状で体積 500ml のもの。

5.4 Bunsen 弁又は Goeckel 球管冷却器 Bunsen 弁 (附属書 2 図 1 参照) は, 2 本のガラス管 (2 及び 6) が通ったゴム栓(1)から成っている。ゴム管(3)がそれらのガラス管に固定してあり, それらの上端はガラス栓(5)で閉じてある。ガラス管(2)に固定してあるゴム管(3)は, 長さ方向の中央部に安全かみそりで長さ 10 ~ 15mm のスリット(4)が切り込まれている。管(6)は, 滴定溶液の表面上 5cm のところに末端があり, ガスをゴム管(3)の方向へ流すとき, ギョム管(3)を取り替えることによって窒素又は二酸化炭素を送り込むことができる。

5.5 磁気かき混ぜ器 PTFE でカバーした回転子付き

5.6 窒素雰囲気中における滴定用装置（附属書 2 図 2 参照）

6. **試料** 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。又は、JIS G 2309 による。

7. 操作

7.1 **試料のはかり取り** 試料のはかり取り量は、 1 ± 0.000 g とする。

7.2 **空試験** 空試験は、試料だけを用いないで、試料と同じ操作を同じ試薬の同量を用いて、試料の分析と併行して行う。

7.3 **確認試験** チタン含有率既知の同じ種類の 1 個又は数個の試料を用い、チタンの定量を、試料の分析と併行して同じ操作で実施することによって、作業する操作の確認試験を行う。

7.4 硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液の標定

7.4.1 **スポンジチタンを使用する方法** スポンジチタン(4.16)を 0.75～0.85g はかり取って定量する。

7.4.2 **標準チタン溶液を使用する方法** ピペットを用いてチタン標準溶液(4.17)50ml をコニカルフラスコ (500ml) に取り、硫酸(4.7)5ml 及び塩酸(4.5)80ml を加える。次に 7.5.3.2 の手順に従って操作する。

標準溶液を調製する際に使用した試薬中にチタンが含有しなかったことを確認するために同じ条件で空試験を行う。

7.5 定量

7.5.1 **試料の分解** はかり取った試料を 250ml の PTFE ビーカーに移し入れ、水約 20ml 及び硫酸(4.7)35ml を加える。反応が緩慢な場合には、塩酸(4.5)20ml 及びふっ化水素酸(4.6)1ml を加える。ビーカーを PTFE 製のふたで覆う。溶液を冷却しながら硝酸(4.3)5ml を滴加して酸化する。

反応が終了したら、ふたを取り去って硫酸の白煙が発生するまで穏やかに加熱する。引き続き約 5 分間加熱する。放冷し、塩酸(4.5)30ml を加え、穏やかに振り混ぜ、ふたをして熱板上で加熱して溶液を透明にする。塩酸(4.5)5ml でふたを洗浄する。冷却した後、水を用いて溶液を 500ml の全量フラスコに移し入れ、水で標線まで薄める（溶液 A とする。）。

試料中のチタンの予想含有率が、20～45% (m/m) の範囲であるならば、溶液 A から正確に 50ml を分取する。チタンの予想含有率が、45～75% (m/m) の範囲であるならば、溶液 A から正確に 25ml を分取する。

この分取した溶液は、硫酸鉄 (III) 溶液(4.15)10ml の入っているビーカー (250ml) に移し入れ、妨害元素を含む場合には、7.5.2 の手順に従って分離するか、又は分離操作が必要ない場合にはコニカルフラスコ (500ml) に移し入れて 7.5.3.1 の手順に従って操作する。

7.5.2 **妨害元素の分離** ビーカー (250ml) に分取した溶液 A に水酸化ナトリウム溶液(4.9)50ml 及び過酸化水素(4.13)2ml を加え、加熱して 5 分間沸騰を続ける。

沈殿を沈降させ、2 枚の迅速ろ紙又はろ紙パルプを加えたるろ紙を用いてろ過する。水酸化物の沈殿をすべてろ紙上に移してから、ろ紙と沈殿を水酸化ナトリウム溶液(4.10)で洗浄し、さらにビーカーと沈殿を水酸化ナトリウム溶液(4.10)約 10ml で 6 回洗浄する。

漏斗の脚部を水で洗浄し、漏斗をコニカルフラスコ (500ml) の上に置く。

ビーカー (250ml) 中に塩酸(4.5)45ml 及び硫酸(4.8)15ml を加えて 60～70℃に加熱する。この混酸を用いてろ紙上の水酸化物沈殿を溶解する。その際、混酸は、10ml ずつに分けて加え、各回の溶液が完全にろ紙を通過してから次の添加を行うようにする。ビーカーが空になってから塩酸(4.5)35ml を加え、加熱し、その約 10ml ずつを用いてろ紙を洗浄する。最後にビーカー、ろ紙及び漏斗の脚部を熱水 (70～80℃) で洗浄

する。この際、洗浄する熱水の量は、40ml を超えてはならない。

7.5.3.2 の手順に従って操作する。

7.5.3 滴定

7.5.3.1 妨害成分が共存しない場合 溶液 A から分取した溶液をコニカルフラスコ (500ml) に移し入れ、塩酸(4.5)85ml 及び水 25ml を加える。

7.5.3.2 の手順に従って操作する。

7.5.3.2 チタンの還元 試料溶液 (7.5.2 又は 7.5.3.1 で調製された) に炭酸水素ナトリウム(4.2) 2 ± 0.2 g 及び数片に切断したアルミニウム (4.1) 4 ± 0.2 g を加える。直ちに、フラスコに Bunsen 弁又は飽和炭酸水素ナトリウム溶液を充満した Goeckel 球管冷却器 (5.4 参照) を取り付ける⁽¹⁾。還元操作中かき混ぜを続ける。

注⁽¹⁾ 還元の終了時点で、Goeckel 球管冷却器のバルブに吸引が起こるかもしれないので、そのときは、飽和炭酸水素ナトリウム溶液を迅速に添加する必要がある。

7.5.3.3 窒素雰囲気中における滴定 アルミニウムが完全に溶解する前に、Bunsen 弁の下向き管(6)を、ゴム管(3)を取り除いて窒素源に接続する。窒素の流速を 0.7 ± 0.1 l/min に調節する。アルミニウムが溶解したら (泡立ちが止んだら)、フラスコを完全に冷水に浸し、窒素をゴム管(3)のスリット(4)から逃避させ、溶液を室温まで下げる (約 7 分間必要とする)。

窒素の流れを中断することなく、Bunsen 弁を取り外し、チオシアン酸アンモニウム溶液(4.11)10ml を加え、磁気かき混ぜ器 (5.5 参照) の回転子を挿入する。下向き管(6)を冷水で洗浄し、窒素源に接続した Bunsen 弁を再び滴定装置に接続する (附属書 2 図 2 参照)。

磁気かき混ぜ器(5.5)の上に置き、硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液(4.14)で、永続的な桃色が生じるまで滴定する。

8. 結果の表示

8.1 硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液が、スポンジチタンで標定されている場合 硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液が、スポンジチタン (7.4.1 参照) で標定されている場合には、次の式によってチタン含有率 [% (m/m)] を計算する。

$$[m_1 / (V_2 - V_1)] \times [(V_3 - V_1) / m_2] \times 100$$

ここに、
 V_1 : 空試験で消費した硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液(4.14)の量 (ml)
 V_2 : スポンジチタンを使用して標定した際に消費した硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液(4.14)の量 (ml)
 V_3 : 試料溶液で消費した硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液(4.14)の量 (ml)
 m_1 : 7.5.1 で分取した溶液に含まれるスポンジチタン(4.16)の量 (g)
 m_2 : 7.5.1 で分取した溶液に含まれるフェロチタンの量 (g)

8.2 硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液が、チタン標準溶液で標定されている場合 硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液が、チタン標準溶液 (7.4.2 参照) で標定されている場合には、次の式によってチタン含有率 [% (m/m)] を計算する。

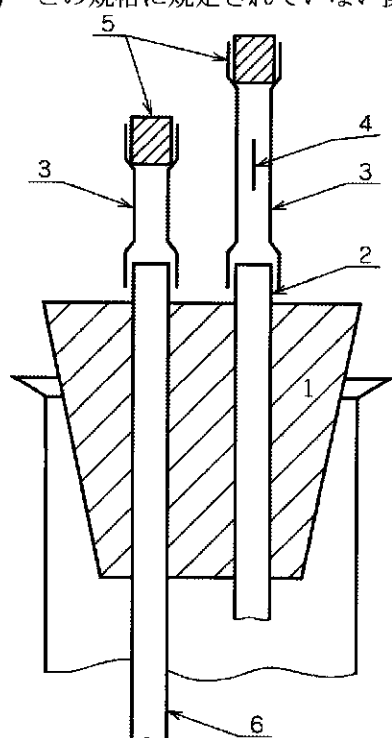
$$[m_1 / (V_2 - V_1)] \times [(V_3 - V_4) / m_2] \times 100$$

ここに、
 V_1 : 標定の際の試薬の空試験で消費した硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液(4.14)の量 (ml)
 V_2 : チタン標準溶液(4.17)50ml を滴定した際に消費した硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液(4.14)の量 (ml)

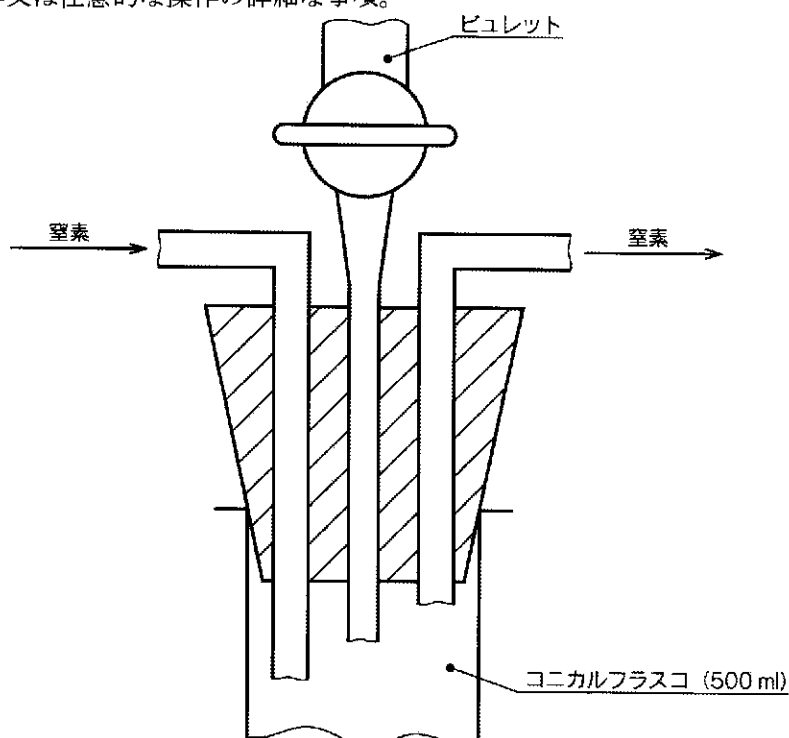
- V_3 : 試料溶液で消費した硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液 (4.14) の量 (ml)
 V_4 : 空試験で消費した硫酸アンモニウム鉄 (III) 標準溶液 (4.14) の量 (ml)
 m_1 : チタン標準溶液(4.17)50ml 中に含まれるチタンの量 (g)
 m_2 : 7.5.1 で分取した溶液中に含まれるフェロチタンの量 (g)

9. 結果の報告 試験結果の報告は、次の情報を記載する。

- この規格に準拠したこと。
- 試料の識別に関すること。
- 分析結果。
- 定量時に注目された非定常的な事項。
- この規格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 2 図 1 Bunsen 弁



附属書 2 図 2 窒素雰囲気中における滴定用装置

附属書 3 (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、炭素を二酸化炭素及び一酸化炭素とし、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)] の 6.9.3 (装置) 又は 6.10 [赤外線吸収法 (循環法)] の 6.10.2 (装置) 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) 及び 6.9.2 (材料) による。

4. **試料はかり取り量** 試料はかり取り量は、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 試料はかり取り量は、一般的には、0.5g 又は 1.0g である。

5. 操作

安全上での警告 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には、必ずるつぼ挟みなどを使用し、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 6.9.4 (予備操作) 又は 6.10.3 (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には、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、中期及び後期に、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) 試料をはかり取って磁器燃焼ボートに移し入れる。

2) 助燃剤⁽²⁾を正確に 1～2g をはかり取って 1)の磁器燃焼ボート中の試料の上に置く。

注⁽²⁾ 助燃剤は、JIS Z 2615の5. (器具及び材料) の (13) (助燃剤) に示されたものから最も適したもの (一般に、銅、すすなど) を選び、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) 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ボ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吸収セルに送り込む。

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) 試料をはかり取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 をはかり取って 1)の磁器燃焼るつぼ中の試料の上に置く。

注⁽³⁾ 助燃剤は、JIS Z 2615の5. (器具及び材料) の(13) (助燃剤) に示されたものから最も適したもの

の（一般に、タングステンとすずとの混合物、銅など。）を選び、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) 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) JIS Z 2615 の 6.9 の 6.9.5（定量操作）の(2)及び(3)の手順に従って操作する。

c) 高周波誘導加熱炉を使用する循環法の場合 JIS Z 2615 の 6.10.4（定量操作）に従って操作する。

6. 空試験 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 6.9.7（計算）又は 6.10.6（計算）による。

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** 試料を硫酸と塩酸とで分解し、加熱して硫酸白煙を発生させ、けい素を不溶性のけい酸とする。沈殿をこし分けた後、強熱して二酸化けい素とし、その質量をはかる。

次に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蒸発揮散させ、強熱した後、その質量をはかる。

2. **試薬** 試薬は、次による。

- a) 塩酸
- b) ふっ化水素酸
- c) 硫酸 (1+1, 1+4)
- d) 過酸化水素
- e) 洗浄溶液 塩酸 2, 過酸化水素 2 及び水 96 の割合で混合する。

3. **試料はかり取り量** 試料はかり取り量は、3.0g とし、1mg のけたまで読み取る。

4. 操作

4.1 **試料の分解** 試料をはかり取ってビーカー (500ml) に移し入れ、時計皿で覆い、硫酸 (1+4) 100ml を加え、かき混ぜながら塩酸 30ml を少量ずつ加えた後、加熱して分解する。室温まで冷却した後、溶液をかき混ぜながら過酸化水素 10ml を少量ずつ加えてチタンなどを酸化し、再び加熱して過酸化水素を分解する。時計皿の下面及びビーカーの内壁を少量の水で洗って時計皿を取り除き、再び加熱して蒸発し、硫酸の濃厚な白煙を約 5 分間発生させた後、室温まで放冷する。

4.2 **けい酸の分離** 4.1 で得た溶液に塩酸 20ml 及び水約 200ml を加えてかき混ぜ、時計皿で覆い、穏やかに加熱して可溶性塩類を溶解し、更に約 1 分間煮沸する⁽¹⁾。直ちに沈殿をろ紙 (5 種 B) でこし分け、ビーカー内壁に付着した沈殿をゴム付きガラス棒でこすってろ紙上に移し、ろ紙及び沈殿を初めは温めた洗浄溶液[2.e)]で洗液に過チタン酸の黄色が認められなくなるまで洗浄し、次に温水で十分に洗浄する。

注⁽¹⁾ 長時間の加熱は、不溶性けい酸が再び可溶性になるおそれがあるので、加熱溶解はできるだけ短時間で行い、直ちにろ過する。

4.3 **ひょう量** ひょう量は、次の手順によって行う。

- a) 4.2 で得た沈殿をろ紙とともに白金るつぼ (30 番) に移し入れ、加熱してろ紙を乾燥した後、低温で灰化する。
- b) 1100℃以上で 30～45 分間強熱し、デシケーター中で常温まで放冷した後、その質量をはかる。この操作を恒量となるまで繰り返す。
- c) 白金るつぼ中の沈殿を硫酸 (1+1) 2, 3 滴で湿し、ふっ化水素酸 5ml を加え、穏やかに加熱して二酸化けい素及び硫酸を揮散させる。
- d) 1100℃以上で強熱し、デシケーター中で常温まで放冷した後、その質量をはかる。この操作を恒量となるまで繰り返す。
- c) b)で得た質量から d)で得た質量を差し引く。

5. **空試験** 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** 試料中のけい素含有率を、次の式によって算出する。

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

ここに, Si : 試料中のけい素含有率 [% (m/m)]

m_1 : 4.3.e)で得た質量 (g)

m_2 : 5.で得た質量 (g)

m : 試料はかり取り量 (g)

附属書 5 (規定) けい素定量方法一 チタン分離モリブドけい酸青吸光光度法

1. **要旨** 試料をふっ化水素酸と硝酸とで分解し、過マンガン酸カリウムを加えて加熱し、チタンを加水分解させてろ別する。ろ液に七モリブデン酸六アンモニウムを加え、けい素をモリブドけい酸とした後、L(+) -酒石酸及び還元試薬を加えてモリブドけい酸青を生成させ、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(1)。

注(1) 試薬は、けい素含有率の低いものを使用し、水は蒸留水を用いる。また調製した試薬溶液は、ポリエチレン容器に保存する。

a) 塩酸 (1+1)

b) 硝酸 (1+1)

c) ふっ化水素酸 (1+2)

d) ほう酸

e) アンモニア水 (1+1)

f) 過マンガン酸カリウム溶液 (30g/l)

g) **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 106g を約 800ml の温水に溶解し、室温まで冷却した後、水で液量を 1 000ml とする。

この溶液は、使用の都度、ろ紙 (5 種 B) でろ過して用いる。

h) **還元試薬溶液** 亜硫酸水素ナトリウム 30g、亜硫酸ナトリウム 1g 及び 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸 0.50g を、水約 180ml 中に加え、約 50℃に加熱して溶解する。室温まで冷却した後、水で液量を 200ml とし、ろ過する。

この溶液は、調製した後、10 日以上経過したものは使用してはならない。

i) **L(+) -酒石酸溶液 (200g/l)**

j) **標準けい素溶液 A (100µgSi/ml)** あらかじめ 1 000℃で強熱し、デシケーター中で常温まで放冷した二酸化けい素 0.2140g をはかり取って白金るつぼ (30 番) に移し入れ、炭酸ナトリウム 1g を加えて混合し、加熱して融解する。放冷した後、温水約 100ml を入れたポリエチレンビーカー (200ml) 中に浸し、水浴上で温めて融成物を溶解した後、白金るつぼを水洗して取り出す。常温まで冷却した後、溶液を 1 000ml 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。

k) **標準けい素溶液 B (10µSi/ml)** 標準けい素溶液 A[j)] を使用の都度、必要量だけ水で正確に 10 倍に薄めて標準けい素溶液 B とする。

3. **試料はかり取り量** 試料はかり取り量は、0.50g 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) 試料をはかり取ってポリエチレンビーカー (200ml) に移し入れ、ポリエチレン時計皿で覆い、水 40ml、

ふっ化水素酸 (1+2) 5ml 及び硝酸 (1+1) 1ml を加え、沸騰水浴中で加熱して分解した後、水約 100ml 及びほう酸 5g を加えて振り混ぜる。

b) 沸騰水浴中で加熱してほう酸を溶解する。

4.2 チタンの分離 4.1 で得た溶液に過マンガン酸カリウム溶液を滴加し、溶液が微紅色を呈してからさらに過剰に 5, 6 滴加えた後、ときどき振り混ぜながら沸騰水浴中で約 90 分間加熱してチタンを完全に加水分解させる。室温まで冷却した後、時計皿の下面を少量の水で洗って時計皿を取り除く。溶液をろ紙パルプを入れたろ紙 (5 種 B) とポリエチレン漏斗とを用いて別のポリエチレンビーカー (500ml) にろ過し、ろ紙と沈殿を液量が約 200ml になるまで水で洗浄する。

4.3 呈色 4.2 で得た溶液の pH が 0.8~1.5 の範囲にあることを確認した後⁽²⁾、セモリブデン酸六アンモニウム溶液[2.g]5ml を正確に加えてよく振り混ぜ、20~30℃で 15~20 分間放置する。L (+) -酒石酸溶液 5ml を加えて振り混ぜ、次に還元試薬溶液[2.h]3ml を正確に加えてよく振り混ぜた後、溶液を 250ml 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、20~30℃で約 10 分間放置する。

注⁽²⁾ このとき pH が 0.8 以下の場合には、アンモニア水 (1+1) を用いて 0.8~1.5 に調節する。また、pH が 1.5 以上の場合には、塩酸 (1+1) を用いて 0.8~1.5 に調節する。

4.4 吸光度の測定 4.3 で得た溶液の一部を光度計の吸収セル (10mm) に取り、水を対照液として、けい素含有率が 0.05% (m/m) 未満の場合には、波長が 810nm 付近の、けい素含有率が 0.05% (m/m) 以上の場合には、波長 650nm 付近の吸光度を測定する。

5. 空試験 6. の検量線の作成操作において得られる標準けい素溶液を添加しない溶液の吸光度を、空試験の吸光度とする。

6. 検量線の作成 検量線の作成は、次のいずれかによる。

6.1 試料中のけい素含有率が 0.05% (m/m) 未満の場合 数個のポリエチレンビーカー (200ml) を準備し、標準けい素溶液 B[2.k]0~25.0ml (けい素として 0~250μg) を段階的に加え、水で液量を約 40ml とした後、ポリエチレン時計皿で覆い、ふっ化水素酸 (1+2) 5ml 及びほう酸 5g を加える。以下、4.1.b) ~4.4 の手順に従って試料と同じ操作を試料と併行して行い、得た吸光度とけい素標準溶液として加えたけい素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。

6.2 試料中のけい素含有率が 0.05% (m/m) 以上の場合 数個のポリエチレンビーカー (200ml) を準備し、標準けい素溶液 A[2.j]0~5.0ml (けい素として 0~500μg) を段階的に加え、水で液量を約 40ml とした後、ポリエチレン時計皿で覆い、ふっ化水素酸 (1+2) 5ml 及びほう酸 5g を加える。以下、4.1.b) ~4.4 の手順に従って試料と同じ操作を試料と併行して行い、得た吸光度とけい素標準溶液として加えたけい素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 4.4 及び 5. で得た吸光度と 6. で作成した検量線とからけい素量を求め、試料中のけい素含有率を、次の式によって算出する。

$$Si = \frac{A_1 - A_2}{m} \times 100$$

ここに、
 Si : 試料中のけい素含有率 [% (m/m)]
 A_1 : 試料溶液中のけい素検出量 (g)
 A_2 : 空試験液中のけい素検出量 (g)

m : 試料はかり取り量 (g)

附属書 6 (規定)

マンガン定量方法—過マンガン酸吸光光度法

1. **要旨** 試料を硫酸と塩酸とで分解し、過酸化水素でチタンなどを酸化した後、加熱して硫酸白煙を発生させる。過よう素酸ナトリウムを加えて煮沸してマンガン进行过マンガン酸に酸化し、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) 塩酸 (1+1)

b) 硫酸 (1+1)

c) 過酸化水素

d) 過よう素酸ナトリウム溶液 (50g/λ)

e) 亜硝酸ナトリウム溶液 (100g/λ)

f) 尿素溶液 (100g/λ)

g) **標準マンガン溶液 (100μgMn/ml)** マンガン [99.5% (m/m) 以上] 0.100g をはかり取ってビーカー (300ml) に移し入れ、時計皿で覆い、硫酸 (1+1) 20ml を加え、穏やかに加熱して分解する。常温まで冷却した後、時計皿の下面及びビーカーの内壁を水で洗浄し、時計皿を取り除く。溶液を 100ml の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄めて原液 (1000μg/ml) とする。この原液を使用の都度、必要量だけ水で正確に 10 倍に薄めて標準マンガン溶液とする。

3. **試料はかり取り量** 試料はかり取り量は、試料中のマンガン含有率に応じて**附属書 6 表 1**によって、0.1mg のけたまで読み取る。

附属書 6 表 1 試料はかり取り量

マンガン含有率% (m/m)	試料はかり取り量 g
0.05 以上 1.0 未満	1.0
1.0 以上 2.0 以下	0.50

4. 操作

4.1 **試料溶液の調製** 試料をはかり取ってビーカー (300ml) に移し入れ、時計皿で覆い、水約 20ml、硫酸 (1+1) 20ml 及び塩酸 (1+1) 10ml を加え、穏やかに加熱して分解する。少し放冷した後、過酸化水素 5ml を少量ずつ加えてチタンなどを酸化し、再び加熱して過酸化水素を分解する。時計皿の下面及びビーカーの内壁を少量の水で洗浄し、時計皿を取り除く。引き続き加熱して硫酸の白煙を 2~3 分間発生させる。放冷した後、塩酸 (1+1) 20ml 及び水約 50ml を加えて振り混ぜ、穏やかに加熱して可溶性の塩類を溶解する。常温まで冷却した後、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。

4.2 **呈色** 呈色は、次の手順によって行う。

a) 4.1 で得た溶液を乾いたろ紙 (5 種 B) でろ過し、初めのろ液は捨て、次のろ液から正確に 20ml をビーカー (200ml) に取り、硫酸 (1+1) 10ml を加える。

b) 加熱して硫酸の白煙を 2~3 分間発生させる。放冷した後、水約 60ml を加え、時計皿で覆い、加熱して 2~3 分間沸騰させる。過よう素酸ナトリウム溶液 10ml を加え、引き続き沸騰する程度に加熱し、

溶液が過マンガン酸の赤紫を呈してから 5 分間以上⁽¹⁾加熱してマンガンを完全に過マンガン酸に酸化する。この溶液を流水中で常温まで冷却し、尿素溶液を加えた後、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。

注⁽¹⁾ 試料中のマンガン含有率が0.1% (m/m) 未満の場合は、10～20分間加熱する。

4.3 吸光度の測定 吸光度の測定は、次の手順によって行う。

- a) 4.2b)で得た溶液の一部を光度計の吸収セル (10ml) に取り、水を対照液として、波長 530nm 付近の吸光度を測定する。
- b) 全量フラスコに残った溶液を振り混ぜながら、亜硝酸ナトリウム溶液を 1 滴ずつ加え、過マンガン酸の色を完全に消した後、溶液を約 1 分間振り混ぜて亜硝酸ナトリウムの分解による泡立ちを消失させる。溶液の一部を光度計の吸収セル (10mm) に取り、水を対照液として、波長 530nm 付近の吸光度を測定する。
- c) a)で得た吸光度から b)で得た吸光度を差し引く。

5. 空試験 6.の検量線の作成操作において得られる標準マンガン溶液を添加しない溶液の吸光度を、空試験の吸光度とする。

6. 検量線の作成 数個のビーカー (200ml) を用意し、標準マンガン溶液 [2.g] 0～20.0ml (マンガン量として 0～2000μg) を段階的に取り、硫酸 (1+1) 10ml を加える。以下、4.2b)～4.3c)の手順に従って試料と同じ操作を試料と併行して行い、得た吸光度と標準マンガン溶液として加えた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。

7. 計算 4.3c)及び 5.で得た吸光度と 5.で作成した検量線とからマンガン量を求め、試料中のマンガン含有率を、次の式によって算出する。

$$Mn = \frac{A_1 - A_2}{m \times \frac{1}{5}} \times 100$$

ここに、
Mn : 試料中のマンガン含有率 [% (m/m)]
A₁ : 分取した試料溶液中のマンガン検出量 (g)
A₂ : 分取した空試験液中のマンガン検出量 (g)
m : 試料はかり取り量 (g)

附属書 7 (規定)

りん定量方法—チタン分離モリブドリン酸青吸光光度法

1. **要旨** 試料をふっ化水素酸と硝酸とで分解し、硫酸を加え、加熱して硫酸の白煙を発生させた後、水酸化ナトリウムを加えてチタンなどを沈殿させ、ろ別する。ろ液を塩酸で酸性とし、塩化鉄(III)加え、アンモニア水でアルカリ性とし、りんを水酸化鉄と共沈させてこし分ける。沈殿を硝酸で溶解し、過塩素酸を加え、加熱して過塩素酸の白煙を発生させた後、亜硫酸水素ナトリウムで鉄(III)を還元する。七モリブデン酸六アンモニウムを加えてりんをモリブドリン酸とした後、硫酸ヒドラジニウムで還元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) 塩酸 (1+1)
- b) 硝酸
- c) 硝酸 (1+2, 1+50)
- d) ふっ化水素酸
- e) 過塩素酸
- f) 硫酸 (1+1)
- g) アンモニア水 (1+1)
- h) 水酸化ナトリウム溶液 (200g/l)
- i) 塩化鉄(III) 溶液 塩化鉄(III) 六水和物 10g を塩酸 (1+1) 10ml に溶解し、水で液量を 100ml とする。
- j) 亜硫酸水素ナトリウム溶液 (100g/l)
- k) 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、七モリブデン酸六アンモニウム溶液 25ml, 硫酸ヒドラジニウム溶液 10ml 及び水 65ml の割合で混合する。
 - 1) **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 を温水約 100ml に溶解し、硫酸 (1+1) 700ml を加え、室温まで冷却した後、水で液量を 1 000ml とする。
 - 2) **硫酸ヒドラジニウム溶液 (1.5g/l)**
- l) **標準りん溶液 (100µgP/ml)** あらかじめ 110℃で恒量となるまで乾燥してデシケーター中で常温まで放冷したりん酸二水素カリウム 0.4394g をはかり取り、ビーカー (200ml) に移し入れ、水約 100ml に溶解し、溶液を 1 000ml 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。

3. **試料はかり取り量** 試料はかり取り量は、1.0g とし、1mg のけたまで読み取る。

4. **操作**

4.1 試料溶液の調製 試料をはかり取って白金皿（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、ポリエチレン時計皿で覆い、硝酸 20ml を加えた後、ふっ化水素酸を少量ずつ滴加して試料を分解する。ポリエチレン時計皿の下面を水で洗って時計皿を取り除き、硫酸（1+1）10ml を加え、再び加熱して硫酸の白煙を発生させ、引き続き加熱して硫酸の白煙がほとんど出なくなるまで乾固する。放冷した後、塩酸（1+1）20ml を加え、穏やかに加熱して可溶性塩類を溶解し、溶液をビーカー（500ml）に移し入れ、温水で液量を約 200ml とする。

4.2 チタンなどの分離 4.1 で得た溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えて中和し、更に 10ml を過剰に加え、時計皿で覆い、穏やかに加熱して 3～5 分間沸騰させる。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、沈殿及び溶液を 500ml 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。この溶液を乾いたろ紙（5 種 B）でろ過し、初めのろ液は捨て、その後のろ液を乾いた 250ml の全量フラスコに受けて標線まで入れる。

4.3 りんの共沈分離 りんの共沈分離は、次の手順によって行う。

- a) 4.2 で得た溶液の全量をビーカー（500ml）に移し入れ、全量フラスコ内を少量の水で洗ってビーカー内の溶液に合わせ、溶液を塩酸（1+1）で中和し、更に 10ml を過剰に加えた後、時計皿で覆い、穏やかに加熱して 1～2 分間沸騰させる。
- b) 塩化鉄（III）溶液 [2.i] 5ml を加え、アンモニア水（1+1）で中和し、更に 5ml を過剰に加え、穏やかに加熱して約 1 分間沸騰させる。
- c) 静置して沈殿が沈降した後、時計皿の下面を少量の温水で洗って時計皿を取り除き、沈殿をろ紙（5 種 A）を用いてこし分け、温水で 2, 3 回洗浄する、洗液は捨てる。元のビーカーを漏斗の下に置き、温めた硝酸（1+2）をろ紙上に注いで沈殿を溶解し、溶液を元のビーカーに受ける。ろ紙を温めた硝酸（1+50）で十分に洗浄し、洗液をろ液に合わせる。過塩素酸 10ml を加え、時計皿で覆い、加熱して過塩素酸の蒸気がビーカー内壁に逆流する状態を約 10 分間持続させる。
- d) 放冷した後、温水約 30ml を加えて塩類を溶解し、加熱して 1～2 分間沸騰させる。時計皿の下面を水で洗って時計皿を取り除き、溶液をろ紙（5 種 A）でろ過し、温水で十分に洗浄する。ろ液及び洗液を 100ml の全量フラスコに水を用いて移し入れ、常温まで冷却した後、水で標線まで薄める。

4.4 呈色 呈色は、次の手順によって行う。

- a) 4.3d) で得た溶液から 10ml を分取して 100ml の全量フラスコに移し入れる。
- b) 亜硫酸水素ナトリウム溶液 10ml を加え、沸騰水浴中で溶液が無色になるまで加熱した後、呈色試薬溶液 [2.k] 25ml を加えて再び沸騰水浴中で約 15 分間加熱する。この溶液を流水で常温まで冷却した後、水で標線まで薄める。

4.5 吸光度の測定 4.4b) で得た溶液の一部を光度計の吸収セル（20mm）に取り、水を対照液として波長 825nm 付近の吸光度を測定する。

5. 空試験 試薬だけを用いて、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、次の手順によって行う。

- a) 数個のビーカー（100ml）を準備し、標準りん溶液 [2.1] 0～5.0ml（りんとして 0～500μg）を段階的に加える。これらに塩化鉄（III）溶液 [2.i] 5ml 及び過塩素酸 5ml を加え、時計皿で覆い、加熱して過塩素酸の白煙を発生させる。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する。常温まで冷却した後、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。

- b) この溶液を 10ml 分取して 100ml の全量フラスコに移し入れ、以下、**4.4b)**及び **4.5** の手順に従って試料と同じ操作を試料と併行して行い、得た吸光度と標準りん溶液として加え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 **4.5** 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。

$$P = \frac{A_1 - A_2}{m \times \frac{1}{20}} \times 100$$

ここに、
 P : 試料中のりん含有率 [% (m/m)]
 A_1 : 分取した試料溶液中のりん検出量 (g)
 A_2 : 分取した空試験液中のりん検出量 (g)
 m : 試料はかり取り量 (g)

附属書 8 (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、硫黄を二酸化硫黄とし、これを酸素とともに赤外線吸収セルに送り、二酸化硫黄による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)] の(2) (装置) 又は 7.8 [赤外線吸収法 (循環法)] の(2) (装置) による。

3. 試料はかり取り量 試料はかり取り量は、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 試料はかり取り量は、一般的には、0.5g 又は 1.0g である。

4. 操作

安全上での警告 燃焼操作においては、高温に加熱された磁器燃焼るつぼの取扱いには、必ずるつぼ挟みなどを使用し、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。

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

4.2 定量操作 定量操作は、JIS Z 2616 の 7.7(4) (定量操作) 又は 7.8(4) (定量操作) による⁽¹⁾⁽²⁾。

注⁽¹⁾ 日常作業にあつては、作業時間の初期、中期及び後期に、必ず硫黄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。

注⁽²⁾ 助燃剤は、JIS Z 2616 の 6.12 (助燃剤) に示されたものから最も適したもの (一般に、タングステン、すずなど。) を選び、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。

5. 空試験 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。

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

原案作成委員会 構成表

社団法人 日本チタン協会技術委員会分析分科会 構成表

	氏名	所属
(主査)	稲 本 勇	新日本製鐵株式会社・株式会社日鐵テクノリサーチ
	岡 圭 男	住友金属工業株式会社
	福 田 建一郎	株式会社住友シチックス尼崎
	乾 道 春	株式会社神戸製鋼所・株式会社コベルコ科研
	久留須 一 彦	古河電気工業株式会社
	豊 嶋 雅 康	住友軽金属工業株式会社
	服 部 兆 隆	東邦チタニウム株式会社・株式会社テスコ
	前 田 繁 則	株式会社ジャパンエナジー分析センター
	横 溝 耿	三菱マテリアル株式会社
	吉 川 裕 泰	日本鋼管株式会社
(事務局)	伊 藤 均	社団法人日本チタン協会

日本フェロアロイ協会分析専門委員会 構成表

	氏名	所属
(主査)	鈴 木 邦 輝	日本重化学工業株式会社
	大 槻 孝	前社団法人日本鉄鋼連盟
	稲 本 勇	社団法人日本鉄鋼連盟
	戸 舘 一	社団法人日本海事検定協会
	金 築 宏 治	株式会社神戸製鋼所
	杉 山 鉄 男	大太平洋金属株式会社
	佐 藤 正 文	昭和電工株式会社
	松 本 誠	中央電気工業株式会社
	河 野 政 治	日本電工株式会社
	紅 谷 紀 生	日本鋼管株式会社
	見 持 洋 司	日本重化学工業株式会社
	佐 藤 哲 哉	通商産業省基礎産業局
	大 嶋 清 治	通商産業省工業技術院標準部
	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標準部
(事務局)	奥 山 満 之	日本フェロアロイ協会