

## 1. 制定/改正の別

制定

## 2. 産業標準案の番号及び名称

規格番号 JIS G 1220-2

規格名称 鉄及び鋼－タングステン定量方法－第2部：チオシアン酸塩吸光光度法

## 3. 主務大臣

経済産業大臣

## 4. 制定・改正の内容等に関する事項

## (1) 制定改正の必要性及び期待効果

## 【必要性】

JIS G 1220:1994は、鉄及び鋼中のタングステン定量方法を規定したもので、3種類の定量方法を規定している。現行規格は、1994年に改正されて以降、約30年間経過したが、この間、関係するJIS Z 8402規格群、JIS G 1218規格群及びJIS G 1221規格群が制定、JIS G 1201、JIS G 1217及びJIS K 8001が改正され、許容差の計算方法、分析方法規格に要求される事項などが変化してきたため、技術的内容を見直す必要がある。

見直しにあたり、“複数の分析方法が規定されている規格を改正する場合には、分析方法ごとに部編成規格として制定する”とした、原案作成団体（日本鉄鋼連盟標準化センター 鋼材規格及び原料規格検討会）の統一見解に従い、新たに分析原理別に2分割して制定するものである。この規格は、“第2部：チオシアン酸塩吸光光度法”として制定し、併せてJIS G 1220を廃止する。

## 【期待効果】

現行規格を分割制定することによって、規格使用者の利便性が高まるとともに、鉄鋼材料の成分組成が迅速かつ正確に評価され、効率的な産業活動に寄与することが期待できる。

## (2) 制定の場合は規定する項目を、改正の場合は改正点

主な規定項目は、次のとおり。

- 1 適用範囲
- 2 引用規格
- 3 用語及び定義
- 4 一般事項
- 5 要旨
- 6 試薬
- 7 装置及び器具
- 8 試料のはかりとり
- 9 操作
- 10 空試験
- 11 検量線の作成
- 12 計算
- 13 許容差

## (3) 制定・改正の主旨

## ①利点がある場合にその項目(コード等一覧参照)

ア、イ

## ②欠点があるとする項目に該当しないことを確認(コード等一覧参照)

確認

## ③国が主体的に取り組む分野に該当しているか、又は市場適合性を有しているか。

国が主体的に取り組む分野

## ④国が主体的に取り組む分野に該当する場合の内容

幅広い関係者が活用する統一的な方法を定める規格

## ⑤市場適合性を有している場合の内容

## ⑥市場適合性を明らかにする根拠、理由等(定量的なデータ等) ※⑤で「国際標準をJIS化するもの」とした場合は記入不要

コード等一覧	
<b>産業標準化の利点があると認める場合</b>	<p>ア. 品質の改善若しくは明確化、生産性の向上又は産業の合理化に寄与する。</p> <p>イ. 取引の単純公正化又は使用若しくは消費の合理化に寄与する。</p> <p>ウ. 相互理解の促進、互換性の確保に寄与する。</p> <p>エ. 効率的な産業活動又は研究開発活動の基盤形成に特に寄与する。</p> <p>オ. 技術の普及発達又は国際産業競争力強化に寄与する。</p> <p>カ. 消費者保護、環境保全、安全確保、高齢者福祉その他社会的ニーズの充足に寄与する。</p> <p>キ. 国際貿易の円滑化又は国際協力の促進に寄与する。</p> <p>ク. 中小企業の振興に寄与する。</p> <p>ケ. 基準認証分野等における規制緩和の推進に寄与する。</p> <p>コ. その他、部会又は専門委員会が認める工業標準化の利点</p>
<b>産業標準化の欠点があると認める場合</b>	<p>ア. 著しく用途が限定されるもの又は著しく限られた関係者間で生産若しくは取引されるものに係るものである。</p> <p>イ. 技術の陳腐化、代替技術の開発、需要構造の変化等によってその利用が縮小しているか、又はその縮小が見込まれる。</p> <p>ウ. 標準化すべき内容及び目的に照らし、必要十分な規定内容を含んでいない。また、含んでいる場合であっても、その規定内容が現在の知見からみて妥当な水準となっていない。</p> <p>エ. 当該案の内容及び既存のJISとの間で著しい重複又は矛盾がある。</p> <p>オ. 対応する国際規格が存在する場合又はその仕上りが目前である場合であって、当該国際規格等との整合化について、適切な考慮が行われていない。</p> <p>カ. 対応する国際規格が存在しない場合、当該JISの制定又は改正の輸入への悪影響について、適切な考慮が行われていない。</p> <p>キ. 原案中に特許権等を含む場合であって、特許権者等による非差別的かつ合理的条件での実施許諾を得ることが明らかに困難である。</p> <p>ク. 原案が海外規格(ISO及びIECが制定した国際規格を除く)その他他者の著作物を基礎とした場合、著作権に関する著作権者との調整が行われていない。</p> <p>ケ. 技術が未成熟等の理由で、JISとすることが新たな技術開発を著しく阻害する恐れがある。</p> <p>コ. 強制法規技術基準・公共調達基準との関係について、適切な考慮が行われていない。</p> <p>サ. 工業標準化法の趣旨に反すると認められるとき。</p>
<b>国が主体的に取り組む分野に該当する場合</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 基礎的・基盤的な分野</li> <li>2. 消費者保護の観点から必要な分野</li> <li>3. 強制法規技術基準、公共調達基準等に引用される規格</li> <li>4. 国の関与する標準化戦略等に基づき国際規格提案を目的としている規格</li> </ol>
<b>市場適合性を有している場合</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 国際標準をJIS化するなどの場合</li> <li>2. 関連する生産統計等によって、市場におけるニーズが確認できる場合、又は将来において新たな市場獲得が予想される場合</li> <li>3. 民間における第三者認証制度に活用されることが明らかな場合</li> <li>4. 各グループ [生産者等及び使用・消費者又はグループを特定しにくいJIS(単位、用語、製図、基本的試験方法等)にあつては中立者] の利便性の向上が図られる場合</li> </ol>

## 目 次

	ページ
1 適用範囲 .....	1
2 引用規格 .....	1
3 用語及び定義 .....	1
4 一般事項 .....	1
5 要旨 .....	2
6 試薬 .....	2
7 装置 .....	3
8 試料のはかりとり .....	3
9 操作 .....	3
9.1 試料溶液の調製 .....	3
9.2 モリブデンの分離 .....	3
9.3 呈色及び抽出 .....	4
9.4 吸光度の測定 .....	4
10 空試験 .....	4
11 検量線の作成 .....	4
12 計算 .....	5
13 許容差 .....	5
附属書 A (規定) タンニン酸ニオブ共沈分離チオシアン酸塩吸光光度法 .....	7

## まえがき

この規格は、産業標準化法第 14 条第 1 項の規定に基づき、認定産業標準作成機関である一般社団法人日本鉄鋼連盟（JISF）から、産業標準原案を添えて日本産業規格を制定すべきとの申出があり、経済産業大臣が制定した日本産業規格である。これによって、JIS G 1220:1994 は廃止され、その一部を分割して制定したこの規格に置き換えられた。

この規格は、著作権法で保護対象となっている著作物である。

この規格の一部が、特許権、出願公開後の特許出願又は実用新案権に抵触する可能性があることに注意を喚起する。経済産業大臣は、このような特許権、出願公開後の特許出願及び実用新案権に関わる確認について、責任はもたない。

JIS G 1220 規格群（鉄及び鋼－タングステン定量方法）は、次に示す部で構成する。

**JIS G 1220-1** 第 1 部：シンコニン沈殿分離酸化タングステン（VI）重量法

**JIS G 1220-2** 第 2 部：チオシアン酸塩吸光光度法

# 鉄及び鋼－タングステン定量方法－

## 第2部：チオシアン酸塩吸光光度法

### Iron and steel－Determination of tungsten－ Part 2: Thiocyanate spectrophotometric methods

#### 1 適用範囲

この規格は、鉄及び鋼中のタングステンの定量方法のうち、チオシアン酸塩吸光光度法について規定する。

この方法は、タングステン含有率（質量分率）0.01 %以上 20 %以下の定量に適用する。なお、本体の方法は、タングステン含有率（質量分率）0.01 %以上 20 %以下の定量に、**附属書 A**の方法は、タングステン含有率（質量分率）0.05 %以上 7.0 %以下の定量に適用する。

**注記** JIS G 1220 規格群の定量範囲を表 1 に示す。

表 1－JIS G 1220 規格群の定量範囲

規格番号	定量範囲 [質量分率 (%) ]
JIS G 1220-1	0.5 以上 20 以下
JIS G 1220-2	0.01 以上 20 以下

#### 2 引用規格

次に掲げる引用規格は、この規格に引用されることによって、その一部又は全部がこの規格の要求事項を構成している。これらの引用規格は、その最新版（追補を含む。）を適用する。

**JIS G 1201** 鉄及び鋼－分析方法通則

**JIS Z 8402-6** 測定方法及び測定結果の精確さ（真度及び精度）－第 6 部：精確さに関する値の実用的な使い方

#### 3 用語及び定義

この規格で用いる主な用語及び定義は、**JIS G 1201** の**箇条 3**（用語及び定義）による。

#### 4 一般事項

定量方法に共通な一般事項は、**JIS G 1201** による。

## 5 要旨

次のいずれかによる。

- a) **モリブデン分離テトラフェニルアルソニウムクロリド・チオシアン酸塩抽出吸光光度法** 試料を王水で分解し、硫酸及びりん酸を加え、三酸化硫黄の白煙を発生させる。塩酸の濃度を調節し、モリブデンをジイソプロピルエーテルに抽出して分離する。塩化すず(II)を加えてタングステンを還元した後、しゅう酸、テトラフェニルアルソニウムクロリド(以下、TPACという。)及びチオシアン酸カリウムを加え、生成するTPAC・チオシアン酸・タングステン錯体をクロロホルムに抽出し、分光光度計を用いて、404 nmの波長における吸光度を測定する。
- b) **タンニン酸ニオブ共沈分離チオシアン酸塩吸光光度法(附属書Aの方法)** 試料に共沈剤としてニオブを加え、王水、過塩素酸及びふっ化水素酸で分解し、過塩素酸の白煙を発生させる。クロムを酸化した後、塩酸、亜硫酸ナトリウム及びタンニン酸を加えて、タングステンをニオブとともに完全に沈殿させる。沈殿をろ過分離して、硝酸及び混酸で分解した後、塩化すず(II)を加えてタングステンを還元する。チオシアン酸アンモニウムを加え、チオシアン酸・タングステン錯体を生成させる。分光光度計を用いて、400 nmの波長における吸光度を測定する。

## 6 試薬

試薬は、次による。

### 6.1 塩酸(2+1)

### 6.2 王水(塩酸3, 硝酸1)

### 6.3 混酸(硫酸1, りん酸1, 水1)

6.4 **鉄** 純度の高い鉄で、タングステン含有率(質量分率)が、0.001%未満であることが保証されているか、又は0.01%以下で値が特定されているもの。特定された値としては、妥当性が確認されていれば、認証値でなくてもよい。

6.5 **鉄溶液(1 mg/mL)** 鉄0.100 gを王水10 mLで加熱して分解し、混酸15 mLを加え、加熱して2, 3分間三酸化硫黄の白煙を発生させる。放冷した後、塩酸(2+1)約50 mLを加えて塩類を溶解する。常温まで冷却した後、溶液を100 mLの全量フラスコに塩酸(2+1)を用いて移し入れ、塩酸(2+1)で標線までうすめる。

6.6 **塩化すず(II)溶液** 塩化すず(II)二水和物20 gを塩酸(2+1)約30 mLに溶解し、塩酸(2+1)で液量を100 mLとする。この溶液は、使用の都度、調製する。

### 6.7 チオシアン酸カリウム溶液(150 g/L)

6.8 **しゅう酸溶液** しゅう酸二水和物21 gを塩酸(2+1)500 mLに溶解する。

6.9 **TPAC溶液** TPAC  $[(C_6H_5)_4AsCl]$  1 gを水100 mLに溶解する。

### 6.10 ジイソプロピルエーテル

### 6.11 クロロホルム

6.12 **タングステン標準液(W:1 000 µg/mL)** タングステン(VI)酸ナトリウム二水和物1.794 gをはか

りとして、温水約 100 mL に溶解した後、常温まで冷却し、1 000 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線までうすめる。

## 7 装置

装置は、次による。

### 7.1 分光光度計 404 nm の波長における吸光度の測定に適したもの。

## 8 試料のはかりとり

試料のはかりとり量は、表 2 による。

表 2—試料のはかりとり量

タングステン定量範囲 [質量分率 (%) ]	試料のはかりとり量 g
0.01 以上 0.4 未満	0.50
0.4 以上 1 未満	0.20
1 以上 20 以下	0.10

## 9 操作

### 9.1 試料溶液の調製

試料溶液の調製は、次による。

- 試料をはかりとってビーカー（100 mL）に移し入れる。
- 時計皿で覆って、王水（6.2）10 mL を加え、加熱して分解する。混酸（6.3）15 mL を加え、加熱して濃縮する。時計皿の下面を水で洗って時計皿を取り除き、再び加熱して 2, 3 分間三酸化硫黄の白煙を発生させる。
- 放冷した後、塩酸（2+1）（6.1）30 mL を加えてよく振り混ぜ、再び時計皿で覆って、穏やかに加熱して塩類を溶解する。
- 常温まで冷却した後、時計皿の下面を塩酸（2+1）で洗って時計皿を取り除き、溶液を 100 mL の全量フラスコに塩酸（2+1）を用いて移し入れ、塩酸（2+1）で標線までうすめて試料溶液とする。

### 9.2 モリブデンの分離

モリブデンの分離は、次による。

- 9.1 で得た試料溶液を表 3 に従って分取し、分液漏斗（100 mL）に移し入れる。なお、分取した試料溶液中のモリブデン量が 0.4 mg 未満の場合は、ビーカー（100 mL）に移し入れ、次の b)～e) の操作を省略する。

表 3—試料溶液の分取量及び鉄溶液の添加量

タングステン定量範囲 [質量分率 (%) ]	試料溶液の分取量 mL	鉄溶液 (6.5) の添加量 mL
0.01 以上 2 未満	10	0
2 以上 4 未満	5	5
4 以上 10 未満	2	8
10 以上 20 以下	1	9

- b) 鉄溶液 (6.5) を表 3 に従って正確に加える。
- c) ジイソプロピルエーテル (6.10) 20 mL を加え、10 秒～15 秒間激しく振り混ぜる。静置して二層に分離させた後、下層の水相をビーカー (100 mL) に受ける。
- d) 分液漏斗に塩酸 (2+1) 5 mL を加え、10 秒～15 秒間激しく振り混ぜる。静置して二層に分離させた後、下層の水相を c) で水相を受けたビーカーに合わせて保存する。
- e) 再度 d) の操作を行う。有機相は、捨てる。

### 9.3 呈色及び抽出

呈色及び抽出は、次による。

- a) 9.2 で保存した溶液に塩化すず (II) 溶液 (6.6) 10 mL を加えて振り混ぜる。
- b) 時計皿で覆って、熱板上で加熱し、沸騰による気泡が出始めたら、直ちに熱板から降ろし、常温まで冷却する。
- c) b) の溶液を分液漏斗 (200 mL) に移し入れ、ビーカー内をしゅう酸溶液 (6.8) 30 mL で洗って、洗液を分液漏斗に合わせる。TPAC 溶液 (6.9) を正確に 1.6 mL 加え、1 分間激しく振り混ぜる。チオシアン酸カリウム溶液 (6.7) 3 mL を加えて振り混ぜ、クロロホルム (6.11) を正確に 20 mL 加え、1 分間激しく振り混ぜた後、静置して、下層の有機相を呈色液とする。

### 9.4 吸光度の測定

9.3 で得た呈色液を、乾いたろ紙 (5 種 A) でろ過し、最初のろ液数 mL で分光光度計 (7.1) の吸収セル (10 mm) 内部を洗って捨てる。次のろ液の一部を吸収セルに取り、クロロホルムを対照液として 404 nm の波長における吸光度を 9.3 c) の操作終了後 10 分以内に測定する。

## 10 空試験

試料の代わりに試料と同量の鉄 (6.4) を 1 mg の桁まではかりとって、ビーカー (100 mL) に移し入れる。以降、9.1 の b)～d) 及び 9.2～9.4 の手順に従って、試料と同じ操作を試料と併行して行う。9.1 で得た試料溶液を空試験液とする。

## 11 検量線の作成

検量線の作成は、次による。

- a) 7 個のビーカー (100 mL) を準備し、それぞれに鉄 (6.4) 0.200 g をはかりとって移し入れる。
- b) タングステン標準液 (6.12) を表 4 に従って正確に加え、9.1 の b)～d) の手順に従って操作する。



表 4—タングステン標準液添加量

タングステン標準液 (6.12) 添加量 mL	検量線用溶液中の タングステン量 μg
0	0
0.2	20
0.4	40
0.8	80
1.2	120
1.6	160
2	200

- c) b)で得た溶液を 10 mL 分取し、分液漏斗 (100 mL) に移し入れる。なお、9.2 の b)～e)の操作を省略した場合は、ビーカー (100 mL) に移し入れ、次の d)の操作を省略する。
- d) 9.2 の c)～e)の操作を行う。
- e) 9.3 a)の操作を行う。9.3 の b)及び c)並びに 9.4 の操作を、試料と併行して行う。9.3 で得た呈色液を検量線用溶液とする。
- f) 得た吸光度と検量線用溶液中のタングステン量との関係線を作成し、その関係線が原点を通るように平行移動して検量線とする。

## 12 計算

9.4 及び簡条 10 で得た吸光度と、簡条 11 で作成した検量線とから相当するタングステン検出量 (μg) を求め、試料中のタングステン含有率を、次の式によって算出する。

$$W = \frac{m_1 - (m_2 - m_3 \times B)}{m \times 1\,000\,000 \times B} \times 100$$

$$= \frac{m_1 - (m_2 - m_3 \times B)}{m \times 10\,000 \times B}$$

ここで、

- W : 試料中のタングステン含有率 [質量分率 (%)]
- m<sub>1</sub> : 分取した試料溶液中のタングステン検出量 (μg)
- m<sub>2</sub> : 分取した空試験液中のタングステン検出量 (μg)
- m<sub>3</sub> : 簡条 10 ではかりとった鉄 (6.4) 中に含まれるタングステンの量 (μg)
- 鉄中のタングステン含有率 (質量分率) が、0.001 %未満であることが保証されている場合は、0 とする。
- m : 簡条 8 ではかりとった試料の量 (g)
- B : 試料溶液及び空試験液の分取比分取量 (表 3) /100 で求める。

## 13 許容差

許容差は、表 5 による。

表 5－許容差

タングステン含有率 [質量分率 (%)]	室内再現許容差 ( $R_w$ ) [質量分率 (%)]	室間再現許容差 ( $R$ ) [質量分率 (%)]
0.01 以上 7 以下	$f(n) \times [0.0083 \times (W) - 0.0001]$	$f(n) \times [0.0126 \times (W) + 0.0071]$
<p>許容差計算式中の <math>f(n)</math> の値は、JIS Z 8402-6 の表 1 [許容範囲の係数 <math>f(n)</math>] による。<math>n</math> の値は、室内再現許容差の場合は同一分析室内における分析回数、室間再現許容差の場合は分析に關与した分析室数である。また、<math>(W)</math> は、許容差を求めるタングステン定量値の平均値 [質量分率 (%)] である。</p> <p><b>注記</b> この表の許容差計算式は、タングステン含有率（質量分率）0.06 %以上 6.7 %以下の試料を用いた共同実験の結果から得た。なお、この表で規定していない含有率範囲の許容差は、JIS G 1201 の 7.3（許容差が規定されていない場合の取扱い方）による。</p>		

## 附属書 A

### (規定)

## タンニン酸ニオブ共沈分離チオシアン酸塩吸光光度法

### A.1 一般

この附属書は、鉄及び鋼中のタングステンの定量方法のうち、タンニン酸ニオブ共沈分離チオシアン酸塩吸光光度法について規定する。

この方法は、チタン含有率（質量分率）0.25 %以上、ニオブ含有率（質量分率）1.5 %以上及びタンタル含有率（質量分率）1.5 %以上のいずれも含まない試料の、タングステン含有率（質量分率）0.05 %以上 7.0 %以下の定量に適用する。

### A.2 試薬

試薬は、次による。

#### A.2.1 塩酸 (2+1, 1+1)

#### A.2.2 硝酸

#### A.2.3 過塩素酸

#### A.2.4 ふっ化水素酸

#### A.2.5 硫酸 (3+7)

#### A.2.6 リン酸 (1+1)

#### A.2.7 王水 (塩酸 3, 硝酸 1)

#### A.2.8 混酸 (過塩素酸 1, 硫酸 1, リン酸 1, 水 1)

**A.2.9 鉄** 純度の高い鉄で、バナジウム含有率（質量分率）が、0.000 5 %未満であることが保証されているか、又は 0.005 %以下で値が特定されているもの。特定された値としては、妥当性が確認されていれば、認証値でなくてもよい。

**A.2.10 銅溶液 (10 mg/mL)** 銅 [含有率（質量分率）99.95 %以上] 1.0 g を硝酸約 15 mL で分解し、過塩素酸 20 mL を加えて加熱して過塩素酸の白煙を発生させる。放冷した後、水約 50 mL で塩類を溶解し、水で液量を 100 mL とする。

**A.2.11 ニオブ溶液 (5 mg/mL)** ニオブ [含有率（質量分率）99.9 %以上] 5.00 g をはかりとって白金皿 (100 mL) に移し入れ、硝酸 20 mL を加え、ふっ化水素酸を数滴加えて分解する。放冷した後、ふっ化水素酸 (1+10) で液量を 1 000 mL とする。この溶液は、ポリエチレンなどの樹脂製容器に保存する。

**A.2.12 塩化すず (II) 溶液** 塩化すず (II) 二水和物 35 g を塩酸 100 mL に溶解し、塩酸で液量を 500 mL

とする。この溶液は、使用の都度、調製する。

**A.2.13 亜硫酸ナトリウム溶液** 亜硫酸ナトリウム七水和物 10 g を水に溶解し、水で液量を 100 mL とする。この溶液は、使用の都度、調製する。

**A.2.14 よう化カリウム溶液 (300 g/L)** この溶液は、使用の都度、調製する。

**A.2.15 過マンガン酸カリウム溶液 (3 g/L)**

**A.2.16 チオシアン酸アンモニウム溶液 (200 g/L)**

**A.2.17 L(+)-アスコルビン酸溶液 (10 g/L)** この溶液は、使用の都度、調製する。

**A.2.18 タンニン酸溶液 (10 g/L)** この溶液は、使用の都度、調製する。

**A.2.19 タンニン酸洗浄液** 塩酸 (1+100) 1 000 mL にタンニン酸溶液 (A.2.18) 10 mL を加える。この溶液は、使用の都度、調製する。

**A.2.20 しゅう酸アンモニウム溶液 (飽和)** しゅう酸アンモニウム一水和物約 5 g を水に溶解し、水で液量を 100 mL とする。

**A.2.21 BPHA 溶液** *N*-ベンゾイル-*N*-フェニルヒドロキシルアミン 0.2 g をクロロホルム 300 mL に溶解し、ガラス製の着色瓶に保存する。なお、クロロホルムの代わりにキシレンを用いてもよい。

**A.2.22 クロロホルム** A.2.21 でキシレンを用いる場合は、キシレンとする。

**A.2.23 モリブデン標準液 (Mo : 1 000 µg/mL)** モリブデン (VI) 酸アンモニウム四水和物 0.920 g をはかりとって温水に溶解した後、常温まで冷却する。溶液を 500 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線までうすめてモリブデン標準液とする。

**A.2.24 バナジウム標準液 (V : 1 000 µg/mL)** バナジン (V) 酸アンモニウム 1.1482 g をはかりとって温水約 200 mL に溶解し、常温まで冷却した後、溶液を 500 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線までうすめてバナジウム標準液とする。

**A.2.25 タングステン標準液 (W : 1 000 µg/mL)** 6.12 による。

### A.3 装置

装置は、次による。

**A.3.1 分光光度計** 400 nm、460 nm 及び 530 nm の波長における吸光度の測定に適したもの。

**注記** 460 nm の波長はモリブデンの定量 [A.8.2 の a)] に、530 nm の波長はバナジウムの定量 [A.8.3 の a)] に用いている。

### A.4 試料のはかりとり

試料のはかりとり量は、表 A.1 による。

表 A.1—試料のはかりとり量

タングステン定量範囲 [質量分率 (%) ]	試料のはかりとり量 g
0.05 以上 2 未満	1.0
2 以上 4 未満	0.50
4 以上 7 以下	0.20

## A.5 操作

**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。過塩素酸の蒸発処理は、過塩素酸を使用しても安全な排気設備を備えた場所で行わなければならない。

### A.5.1 試料溶液の調製

試料溶液の調製は、次による。

- 試料をはかりとってビーカー（300 mL）に移し入れる。なお、はかりとった試料中のニオブ量が 5 mg 以下の場合、ニオブ溶液（A.2.11）を 1.0 mL 加える。
- 時計皿で覆って、王水（A.2.7）30 mL を加え、加熱して分解する。過塩素酸（A.2.3）20 mL～30 mL 及びふっ化水素酸（A.2.4）1 mL を加え、引き続き加熱して過塩素酸の白煙を発生させ、クロムを酸化した後、更に 5 分～10 分間加熱する。放冷した後、水約 50 mL を加えて塩類を溶解し、塩酸（1+1）（A.2.1）10 mL を加え、水で液量を約 100 mL とする。
- 亜硫酸ナトリウム溶液（A.2.13）20 mL、タンニン酸溶液（A.2.18）10 mL 及びろ紙（6 種）の小片を加え、加熱して 5 分間沸騰させる。30 分間放置した後、時計皿の下面を水で洗って時計皿を取り除き、沈殿をろ紙（6 種）パルプを用いてろ過分離し、タンニン酸洗浄液（A.2.19）で 5, 6 回洗浄する。ろ液及び洗液は、捨てる。
- 沈殿及びろ紙パルプを元のビーカーに移し入れ、時計皿で覆って、混酸（A.2.8）20 mL 及び硝酸（A.2.2）30 mL を加え、加熱してろ紙などを分解する。ろ紙の分解が不完全なときは、硝酸を添加して分解する。

**注記** ろ紙が未分解の間は、過塩素酸と有機物との反応による爆発を防止するために、必ず硝酸を溶液中に残存させている。

- 時計皿の下面を水で洗って時計皿を取り除き、引き続き加熱して三酸化硫黄の白煙を発生させ、更に 1, 2 分間加熱する。放冷した後、水約 50 mL を加えて振り混ぜ、常温まで冷却する。溶液を 100 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線までうすめて、試料溶液とする。試料溶液は、2 時間以上放置しない。

### A.5.2 呈色

呈色は、次のいずれかによる。

#### a) タングステン含有率（質量分率）が 0.25 %未満の試料の場合

- A.5.1 で得た試料溶液 20 mL を分取してビーカー（100 mL）に移し入れ、時計皿で覆って、加熱して液量が 5 mL 以下になるまで濃縮し、常温まで冷却する。
- あらかじめ乾燥した 100 mL の全量フラスコに、1) の溶液を塩化せず (II) 溶液（A.2.12）40 mL を用いて移し入れ、60 °C の水浴中で 10 分間加熱する。
- しゅう酸アンモニウム溶液（A.2.20）10 mL を加え、流水中で常温まで冷却した後、チオシアン酸ア

ンモニウム溶液 (A.2.16) 10 mL を加え、水で標線までうすめて、15 °C ~ 20 °C の水浴中に 10 分間放置して呈色液とする。

**b) タングステン含有率（質量分率）が 0.25 % 以上の試料の場合**

- 1) A.5.1 で得た試料溶液 5 mL を分取して、あらかじめ乾燥した 100 mL の全量フラスコに移し入れ、塩化すず (II) 溶液 40 mL を加え、60 °C の水浴中で 10 分間加熱する。
- 2) a) 3) の操作を行う。

**A.5.3 吸光度の測定**

呈色後 20 分以内に、A.5.2 で得た呈色液の一部を、分光光度計 (A.3.1) の吸収セル (10 mm) に移し入れ、水を対照液として 400 nm の波長における吸光度を測定する。

なお、呈色液中にモリブデン又はバナジウムのいずれかが共存する場合は、ここで得た吸光度を A.8 によって補正する (A.8.1 参照)。

**A.6 空試験**

試料を用いなくて、A.5.1、A.5.2 及び A.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。A.5.1 で得た試料溶液を空試験液とする。

**A.7 検量線の作成**

検量線の作成は、次による。

- a) 7 個のビーカー (300 mL) を準備し、タングステン標準液 (A.2.25) を表 A.2 に従って正確に加える。

**表 A.2—タングステン標準液添加量**

タングステン標準液 (A.2.25) 添加量 mL	呈色液中の タングステン量 μg
0	0
2	10
4	20
8	40
12	60
16	80
20	100
<b>注記</b> 呈色液中のタングステン量は、検量線用溶液中のタングステン量である。	

- b) 混酸 (A.2.8) 20 mL を加え、加熱して三酸化硫黄の白煙を発生させ、更に 1, 2 分間加熱する。放冷した後、水約 50 mL を加えて振り混ぜ、常温まで冷却する。溶液を 100 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線までうすめる。
- c) b) で得た溶液を 5 mL ずつ分取してビーカー (100 mL) に移し入れ、以降、A.5.2 a) の 2) 及び 3) 並びに A.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。
- d) 得た吸光度と呈色液中のタングステン量との関係線を作成し、その関係線が原点を通るように平行移動して検量線とする。

**A.8 妨害元素の吸光度補正**

### A.8.1 吸光度補正

A.5.2 で得た呈色液中に、モリブデンが 0.25 mg 以上共存する場合は A.8.2 によって、バナジウムが 0.02 mg 以上共存する場合は A.8.3 によって、A.5.3 で得た吸光度を補正する。

### A.8.2 モリブデン吸光度補正值の測定

モリブデン吸光度補正值の測定は、次による。

#### a) モリブデンの定量

##### 1) モリブデンの吸光度測定

- 1.1) A.5.1 で得た試料溶液 5 mL を分取して 100 mL の全量フラスコに移し入れる。
- 1.2) 硫酸 (3+7) (A.2.5) 25 mL を加えて振り混ぜ、更にチオシアン酸アンモニウム溶液 (A.2.16) 10 mL を加えて振り混ぜる。よう化カリウム溶液 (A.2.14) 10 mL を加えて振り混ぜ、20 °C～25 °C で 5 分間放置した後、L(+)-アスコルビン酸溶液 (A.2.17) 0.5 mL を加えて振り混ぜ、20 °C～25 °C の水で標線までうすめて約 10 分間放置する。
- 1.3) 1.2) で得た溶液の一部を、分光光度計 (A.3.1) の吸収セル (10 mm) に取り、水を対照液として 460 nm の波長における吸光度を測定する。

##### 2) モリブデンの定量

- 2.1) 7 個のビーカー (300 mL) を準備し、モリブデン標準液 (A.2.23) を表 A.3 に従って正確に加える。

表 A.3—モリブデン標準液添加量

モリブデン標準液 (A.2.23) 添加量 mL	モリブデン量 mg
0	0
1	0.05
2	0.1
4	0.2
6	0.3
8	0.4
10	0.5
注記 モリブデン量は、2.3) で得る溶液中のモリブデン量である。	

- 2.2) 混酸 (A.2.8) 20 mL を加え、加熱して三酸化硫黄の白煙を発生させ、更に 2 分～5 分間加熱する。放冷した後、水 50 mL を加えて塩類を溶解し、常温まで冷却する。溶液を 100 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線までうすめる。
- 2.3) 2.2) で得た溶液を 5 mL ずつ分取して 100 mL の全量フラスコに移し入れ、以降、1.2) 及び 1.3) の操作を行う。
- 2.4) 得た吸光度とモリブデン量 (表 A.3) との関係線を作成して検量線とする。
- 2.5) 1) で得た吸光度と 2.4) で作成した検量線とからモリブデン量 (mg) を求める。

#### b) 吸光度補正值の測定

- 1) 7 個のビーカー (300 mL) を準備し、モリブデン標準液を表 A.3 に従って正確に加える。
- 2) 混酸 20 mL を加え、加熱して三酸化硫黄の白煙を発生させ、更に 1, 2 分間加熱する。放冷した後、水約 50 mL を加えて振り混ぜ、常温まで冷却する。溶液を 100 mL の全量フラスコに水を用いて移

し入れ、水で標線までうすめる。

- 3) 2)で得た溶液 5 mL ずつ分取する。あらかじめ乾燥した 100 mL の全量フラスコに移し入れ、塩化すず (II) (A.2.12) 溶液 40 mL を加え、60 °C の水浴中で 10 分間加熱する。
- 4) しゅう酸アンモニウム溶液 (A.2.20) 10 mL を加え、流水中で常温まで冷却した後、チオシアン酸アンモニウム溶液 (A.2.16) 10 mL を加え、水で標線までうすめて、15 °C ~ 20 °C の水浴中に 10 分間放置する。
- 5) 呈色後 20 分以内に、4) で得た溶液の一部を、分光光度計の吸収セル (10 mm) に移し入れ、水を対照液として 400 nm の波長における吸光度を測定する。
- 6) 得た吸光度とモリブデン量との関係線を作成し、その関係線が原点を通るように平行移動してモリブデン吸光度補正線とする。
- 7) 6) で作成したモリブデン吸光度補正線と a) 2.5) で得たモリブデン量とから、a) 1.1) で分取した試料溶液中のモリブデン量に相当する吸光度を読み取り、モリブデン吸光度補正值とする。

### A.8.3 バナジウム吸光度補正值の測定

バナジウム吸光度補正值の測定は、次による。

#### a) バナジウムの定量

##### 1) バナジウムの吸光度測定

- 1.1) A.5.1 で得た試料溶液 10 mL を分取して分液漏斗 (200 mL) に移し入れ、りん酸 (1+1) (A.2.6) 7 mL 及び銅溶液 (A.2.10) 1 mL を加える。溶液を振り混ぜながら過マンガン酸カリウム溶液 (A.2.15) を滴加して、溶液が僅かに赤紫を呈してから、更に 0.05 mL 加えて 5 分間静置する。
- 1.2) BPHA 溶液 (A.2.21) を正確に 15 mL 加え、溶液を振り混ぜながら塩酸 (2+1) (A.2.1) 10 mL を加える。直ちに 30 秒間激しく振り混ぜ、静置して 2 層に分離する。
- 1.3) 下層の有機相を、乾いたろ紙 (5 種 A) でろ過し、最初のろ液数 mL で分光光度計の吸収セル (10 mm) 内部を洗って捨てる。なお、ろ液が白濁する場合は、ろ紙を 2 枚重ねてろ過する。次のろ液の一部を吸収セルに取り、クロロホルム (A.2.22) を対照液として 530 nm の波長における吸光度を呈色後 30 分以内に測定する。なお、A.2.21 でキシレンを用いた場合は、キシレンを対照液とする。

##### 2) バナジウムの定量

- 2.1) 7 個のビーカー (200 mL) を準備し、それぞれに鉄 (A.2.9) 1.000 g をはかりとって移し入れ、バナジウム標準液 (A.2.24) を表 A.4 に従って正確に加える。

表 A.4—バナジウム標準液添加量

バナジウム標準液 (A.2.24) 添加量 mL	バナジウム量 mg
0	0
1	0.1
2	0.2
4	0.4
6	0.6
8	0.8
10	1
注記 バナジウム量は、2.3) で得る溶液中のバナジウム量である。	



2.2) 時計皿で覆って、過塩素酸 20 mL を加え、加熱して分解する。引き続き加熱して過塩素酸の白煙を発生させ、ビーカーの内部が透明になってから更に 2, 3 分間加熱する。放冷した後、温水約 30 mL を加えて振り混ぜ、塩類を溶解した後、常温まで冷却する。溶液を 100 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線までうすめる。

2.3) 7 個の分液漏斗 (200 mL) を準備し、それぞれにりん酸 (1+1) (A.2.6) 7 mL 及び銅溶液 (A.2.10) 1 mL を入れ、2.2) で得た溶液 10 mL を分取する。溶液を振り混ぜながら過マンガン酸カリウム溶液 (A.2.15) を滴加して、溶液が僅かに赤紫を呈してから、更に 0.05 mL 加えて 5 分間静置する。以降、1.2) 及び 1.3) の操作を行う。

2.4) 得た吸光度とバナジウム量 (表 A.4) との関係線を作成して検量線とする。

2.5) 1) で得た吸光度と 2.4) で作成した検量線とからバナジウム量 (mg) を求める。

#### b) 吸光度補正值の測定

- 1) 7 個のビーカー (300 mL) を準備し、バナジウム標準液を表 A.4 に従って正確に加える。
- 2) A.8.2 b) の 2) の操作を行う。
- 3) 2) で得た溶液を 10 mL ずつ分取してビーカー (100 mL) に移し入れ、時計皿で覆って、加熱して液量が 5 mL 以下になるまで濃縮し、常温まで冷却する。
- 4) あらかじめ乾燥した 100 mL の全量フラスコに移し入れ、塩化すず (II) 溶液 40 mL を加え、60 °C の水浴中で 10 分間加熱する。
- 5) A.8.2 b) の 4) 及び 5) の操作を行う。
- 6) 得た吸光度とバナジウム量との関係線を作成し、その関係線が原点を通るように平行移動してバナジウム吸光度補正線とする。
- 7) 6) で作成したバナジウム吸光度補正線と a) 2.5) で得たバナジウム量とから、a) 1.1) で分取した試料溶液中のバナジウム量に相当する吸光度を読み取り、バナジウム吸光度補正值とする。

#### A.8.4 吸光度の補正

吸光度の補正は、次の式による。

$$A = A_1 - [A_2 \times (B/5) + A_3 \times (B/10)]$$

ここで、

A :	補正後のタングステンの吸光度
A <sub>1</sub> :	A.5.3 で得た吸光度
A <sub>2</sub> :	A.8.2 で得たモリブデン吸光度補正值
A <sub>3</sub> :	A.8.3 で得たバナジウム吸光度補正值
B :	A.5.2 の a) 又は b) で分取した試料溶液の量 (mL)
	a) を選択した場合 : 20
	b) を選択した場合 : 5
5 :	A.8.2 の a) 1.1) で分取した試料溶液の量 (mL)
10 :	A.8.3 の a) 1.1) で分取した試料溶液の量 (mL)

#### A.9 計算

A.5.3 で得た吸光度又は A.8.4 で補正した吸光度及び A.6 で得た吸光度と A.7 で作成した検量線とから相当するタングステン検出量 (µg) を求め、試料中のタングステン含有率を次の式によって算出する。

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m \times 1\,000\,000 \times B} \times 100$$
$$= \frac{m_1 - m_2}{m \times 10\,000 \times B}$$

- ここで、
- $W$  : 試料中のタングステン含有率 [質量分率 (%) ]
  - $m_1$  : 分取した試料溶液中のタングステン検出量 (μg)
  - $m_2$  : 分取した空試験液中のタングステン検出量 (μg)
  - $m$  : A.4 ではかりとった試料の量 (g)
  - $B$  : 試料溶液及び空試験液の分取比  
分取量 (A.5.2) /100 で求める。

A.10 許容差

許容差は、表 A.5 による。

表 A.5－許容差

タングステン含有率 [質量分率 (%) ]	室内再現許容差 ( $R_w$ ) [質量分率 (%) ]	室間再現許容差 ( $R$ ) [質量分率 (%) ]
0.01 以上 7 以下	$f(n) \times [0.007\,6 \times (W) + 0.001\,1]$	$f(n) \times [0.014\,2 \times (W) + 0.002\,2]$
許容差計算式中の $f(n)$ の値は、JIS Z 8402-6 の表 1 [許容範囲の係数 $f(n)$ ] による。 $n$ の値は、室内再現許容差の場合は同一分析室内における分析回数、室間再現許容差の場合は分析に關与した分析室数である。また、( $W$ ) は、許容差を求めるタングステン定量値の平均値 [質量分率 (%) ] である。		
<b>注記</b> この表の許容差計算式は、タングステン含有率 (質量分率) 0.06 % 以上 6.7 % 以下の試料を用いた共同実験の結果から得た。なお、この共同実験では A.2.21 においてキシレンを用いていない。		