

## 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 1221-1

規格名称 鉄及び鋼－バナジウム定量方法－第1部：過マンガン酸カリウム酸化硫酸アンモニウム鉄（Ⅱ）滴定法

## 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 1221:1998は、鉄及び鋼中のバナジウム定量方法を規定したもので、4種類の定量方法を規定している。現行規格は、1998年に改正されて以降、約25年間経過したが、この間、対応国際規格であるISO 4942が2016年に、ISO 4947が2020年にそれぞれ改訂された。また、関係するJIS Z 8402規格群が制定、JIS K 8001及びJIS G 1201が改正され、許容差の計算方法、試薬試験方法、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1部：過マンガン酸カリウム酸化硫酸アンモニウム鉄（Ⅱ）滴定法”として制定し、併せてG 1221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 器具
- 8 試料のはかりとり
- 9 操作
- 10 空試験
- 11 計算
- 12 許容差

附属書A 過マンガン酸カリウム酸化アンモニウム鉄（Ⅱ）電位差滴定法

## (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

強制法規技術基準等に引用される規格

## 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

### 産業標準化の利点があると認める場合

- 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。
- 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。
- ウ. 相互理解の促進、互換性の確保に寄与する。
- 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。
- オ. 技術の普及発達又は国際産業競争力強化に寄与する。
- 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。
- キ. 国際貿易の円滑化又は国際協力の促進に寄与する。
- ク. 中小企業の振興に寄与する。
- ケ. 基準認証分野等における規制緩和の推進に寄与する。
- 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

### 産業標準化の欠点があると認める場合

- 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。
- 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。
- 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。
- 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。
- オ. 対応する国際規格が存在する場合又はその仕上がりが見込める場合であって、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。
- 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。
- 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。
- 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。
- 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。
- 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。
- サ. 工業標準化法の趣旨に反すると認められるとき。

### 国が主体的に取り組む分野に該当する場合

1. 基礎的・基盤的な分野
2. 消費者保護の観点から必要な分野
3. 強制法規技術基準、公共調達基準等に引用される規格
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

### 市場適合性を有している場合

1. 国際標準をJIS化するなどの場合
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
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
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)にあっては中立者] の利便性の向上が図られる場合

目 次

	ページ
序文 .....	1
1 適用範囲 .....	1
2 引用規格 .....	2
3 用語及び定義 .....	2
4 一般事項 .....	2
5 要旨 .....	2
6 試薬 .....	2
7 器具 .....	3
8 試料のはかりとり .....	4
9 操作 .....	4
9.1 試料溶液の調製 .....	4
9.2 バナジウムの酸化 .....	5
9.3 滴定 .....	5
10 空試験 .....	6
11 計算 .....	6
12 許容差 .....	6
附属書 A（規定）過マンガン酸カリウム酸化硫酸アンモニウム鉄（Ⅱ）電位差滴定法 .....	7
附属書 JA（参考）JIS と対応国際規格との対比表 .....	12

## 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 1221:1998** 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 1221** 規格群（鉄及び鋼－バナジウム定量方法）は、次に示す部で構成する。

**JIS G 1221-1** 第 1 部：過マンガン酸カリウム酸化硫酸アンモニウム鉄（Ⅱ）滴定法

**JIS G 1221-2** 第 2 部：*N*-ベンゾイル-*N*-フェニルヒドロキシルアミン抽出分離吸光光度法

# 鉄及び鋼—バナジウム定量方法—

## 第1部：過マンガン酸カリウム酸化 硫酸アンモニウム鉄（Ⅱ）滴定法

### Iron and steel—Determination of vanadium— Part 1: Ammonium iron(II) sulfate titrimetric methods after potassium permanganate oxidation

#### 序文

この規格は、2020年に第2版として発行されたISO 4947を基とし、技術的内容を変更して作成した日本産業規格である。

なお、対応国際規格の具体的な操作方法は、附属書Aに規定し、箇条5まで及び附属書Aにおいて側線又は点線の下線を施してある箇所は、対応国際規格を変更している事項である。技術的差異の一覧表にその説明を付けて、附属書JAに示す。

#### 1 適用範囲

この規格は、鉄及び鋼中のバナジウムの定量方法のうち、過マンガン酸カリウム酸化硫酸アンモニウム鉄（Ⅱ）滴定法について規定する。

この方法は、バナジウム含有率（質量分率）0.04%以上6.0%以下の定量に適用する。なお、本体の方法は、バナジウム含有率（質量分率）0.10%以上6.0%以下の定量に、附属書Aの方法は、バナジウム含有率（質量分率）0.04%以上2%以下の定量に適用する。

注記1 JIS G 1221 規格群の定量範囲を表1に示す。

表1—JIS G 1221 規格群の定量範囲

規格番号	定量範囲 [質量分率 (%) ]
JIS G 1221-1	0.04 以上 6.0 以下
JIS G 1221-2	0.005 以上 0.50 以下

注記2 この規格の対応国際規格及びその対応の程度を表す記号を、次に示す。

ISO 4947:2020, Steel and cast iron—Determination of vanadium content—Potentiometric titration method (MOD)

なお、対応の程度を表す記号“MOD”は、ISO/IEC Guide 21-1に基づき、“修正している”ことを示す。

## 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 K 8001 試薬試験方法通則

JIS K 8005 容量分析用標準物質

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 の簡条 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) 試料を適切な酸で分解し、硫酸アンモニウム鉄（II）でクロム、マンガンなどを還元した後、過マンガン酸カリウムでバナジウムを酸化する。過剰の過マンガン酸を尿素と亜硝酸ナトリウムとで分解した後、ジフェニルアミンを指示薬として硫酸アンモニウム鉄（II）溶液で滴定する。
- b) 試料を適切な酸で溶解し、ペルオキシ二硫酸カリウムでクロム及びバナジウムを酸化する。溶液の電位を確認しながら、硫酸アンモニウム鉄（II）でクロム及びバナジウムを還元する。過マンガン酸カリウムでバナジウムを酸化した後、過剰の過マンガン酸を亜硝酸ナトリウムで、過剰の亜硝酸ナトリウムをアミド硫酸で順次還元する。硫酸アンモニウム鉄（II）溶液で電位差滴定する（附属書 A 参照）。

## 6 試薬

試薬は、次による。

### 6.1 塩酸（1+1）

### 6.2 硝酸

### 6.3 過塩素酸

### 6.4 リン酸

### 6.5 王水（塩酸 3，硝酸 1）

### 6.6 混酸（硫酸 3，リン酸 13，水 14）

### 6.7 塩化ナトリウム

## 6.8 ふっ化水素アンモニウム

## 6.9 ふっ化ナトリウム

## 6.10 亜硝酸ナトリウム溶液 (30 g/L)

**6.11 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液** 硫酸アンモニウム鉄 (II) 六水和物 40 g をはかりとり、水約 100 mL 及び硫酸 (1+1) 100 mL を加えて溶解し、水で液量を 1 000 mL とする。

**6.12 三酸化ニヒ素溶液** 三酸化ニヒ素 0.85 g を水酸化ナトリウム溶液 (50 g/L) 5 mL に溶解し、水 50 mL を加える。硫酸 (1+5) で中和して、炭酸水素ナトリウム 3 g を加えて溶解し、水で液量を 1 000 mL とする。

## 6.13 過マンガン酸カリウム溶液 (3 g/L)

## 6.14 尿素

**6.15 0.008 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液** JIS K 8001 の JA.6.4 g) [0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液 (KMnO<sub>4</sub> : 3.161 g/L)] によって調製及び標定した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液を、使用の直前に、水で正確に 2.5 倍にうすめる。ファクターは、0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクターとする。

**6.16 1/30 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液** 硫酸アンモニウム鉄 (II) 六水和物 13.1 g をはかりとってビーカー (300 mL) に移し入れ、水約 100 mL 及び硫酸 (1+1) 100 mL を加えて溶解する。常温まで冷却した後、溶液を 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。この溶液のファクターは、使用の都度、次によって求める。

水 100 mL 及び硫酸 (1+1) 10 mL を入れたコニカルビーカー (300 mL) に、1/30 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液 25 mL を正確にはかりとって移し入れ、室温まで冷却する。0.008 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液 (6.15) を滴加し、溶液の色が赤紫を呈する点を終点とし、0.008 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の使用量を求め、次の式によってファクターを算出する。

$$F_1 = \frac{F_2 \times V_0 \times 1.2}{25}$$

ここで、

$F_1$  : 1/30 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液のファクター

$F_2$  : 0.008 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

$V_0$  : 0.008 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の使用量 (mL)

**6.17 ジフェニルアミンりん酸溶液** ジフェニルアミン 1.0 g をりん酸 100 mL に溶解する。

## 7 器具

器具は、次による。

**7.1 ビュレット** バナジウム含有率 (質量分率) が 0.3 % 以下の場合は、最小目盛が 0.01 mL のマイクロビュレットを使用する。

**注記** 1 回当たりの吐出量が 0.01 mL 以下の自動ビュレットを用いる場合がある。

## 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

バナジウム定量範囲 [質量分率 (%) ]	試料のはかりとり量 g
0.1 以上 3 未満	1.0
3 以上 6 以下	0.50

## 9 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。

### 9.1 試料溶液の調製

試料溶液の調製は、試料をはかりとってビーカー（300 mL）に移し入れ、次のいずれかによる。

#### a) 混酸で分解容易な試料の場合

- 1) 時計皿で覆って、混酸（6.6）30 mL 及び水 20 mL を加え、穏やかに加熱して分解する。さらに、硝酸（6.2）3 mL を加えて加熱する。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る。
- 2) 放冷した後、水 30 mL を加え、よく振り混ぜて塩類を溶解し、時計皿で覆って、沸騰するまで加熱する。時計皿の下面を少量の温水で洗って時計皿を取り除き、不溶解残さ（渣）を認めない場合は、室温まで冷却して、水で液量を約 200 mL とし、試料溶液とする。

不溶解残さを認めた場合は、溶液をろ紙（5 種 A）を用いてろ過し、ろ紙及び残さを温水で数回洗浄する。ろ液及び洗液は、コニカルビーカー（500 mL）に受け、水で液量を約 200 mL とし、試料溶液とする。ろ紙及び残さは、捨てる。

#### b) 混酸で分解困難な試料の場合

- 1) 時計皿で覆って、王水（6.5）20 mL を加え、穏やかに加熱して分解する。さらに、混酸 30 mL を加えて加熱する。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る。
- 2) a) 2) の操作を行う。

#### c) 銦鉄及び多量のけい素を含む試料の場合

- 1) 時計皿で覆って、ふっ化水素アンモニウム（6.8）0.5 g ～1 g 及び王水 50 mL を加え、穏やかに加熱して分解する。さらに、混酸 30 mL を加えて加熱する。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る。
- 2) a) 2) の操作を行う。

#### d) タングステン、ニオブ又はタンタルを含む試料の場合

- 1) a) 1) の操作を行う。
- 2) 放冷した後、水 30 mL 及びふっ化水素アンモニウム 3 g 又はふっ化ナトリウム（6.9）2 g を加え、よく振り混ぜて塩類を溶解し、時計皿で覆って、沸騰するまで加熱する。時計皿の下面を少量の温水で洗って時計皿を取り除き、不溶解残さを認めない場合は、室温まで冷却して、水で液量を約 200

mL とし、試料溶液とする。

不溶解残さを認めた場合は、溶液をろ紙（5 種 A）を用いてろ過し、ろ紙及び残さを温水で数回洗浄する。ろ液及び洗液は、コニカルビーカー（500 mL）に受け、水で液量を約 200 mL とし、試料溶液とする。ろ紙及び残さは、捨てる。

**e) 炭素含有率が高く、バナジウムの炭化物などが未分解となるおそれがある試料の場合**

- 1) a) 1) の操作を行う。
- 2) 少し放冷した後、硝酸 5 mL を加え、加熱して三酸化硫黄の白煙を発生させる。
- 3) 2) の操作を 2, 3 回繰り返す、バナジウムの炭化物などを分解する。
- 4) a) 2) の操作を行う。

**f) クロム含有率（質量分率）が 10 % 以上の試料の場合**

- 1) 時計皿で覆って、塩酸（1+1）（6.1）30 mL を加え、穏やかに加熱して大部分の試料を分解する。硝酸 5 mL 及び過塩素酸（6.3）30 mL を加えて加熱し、過塩素酸の白煙を発生させ、クロムを二クロム酸に酸化する。時計皿をずらして加熱しながら塩化ナトリウム（6.7）1 g～2 g を少量ずつ分けて加え、褐色の煙が発生しなくなるまで塩化ナトリウムの添加を繰り返す。少し放冷した後、時計皿の下面を水で洗って時計皿を取り除き、引き続き加熱して液

量を約 5 mL とする。

- 2) 放冷した後、水 50 mL を加え、よく振り混ぜて塩類を溶解し、不溶解残さを認めない場合は、室温まで冷却して、りん酸（6.4）20 mL を加え、水を加えて液量を約 200 mL とし、試料溶液とする。

不溶解残さを認めた場合は、溶液をろ紙（5 種 A）を用いてろ過し、ろ紙及び残さを温水で数回洗浄する。ろ液及び洗液は、コニカルビーカー（500 mL）に受け、りん酸 20 mL を加え、室温まで冷却し、水で液量を約 200 mL とし、試料溶液とする。ろ紙及び残さは、捨てる。

## 9.2 バナジウムの酸化

バナジウムの酸化は、次による。

- 1) 試料溶液に硫酸アンモニウム鉄（II）溶液（6.11）を滴加して二クロム酸を還元する<sup>1)</sup>。更に硫酸アンモニウム鉄（II）溶液をマンガン含有率（質量分率）1 % につき 2 mL を加える。

**注<sup>1)</sup>** 二クロム酸を還元すると、試料溶液の色が、とう（橙）色から青緑となる。

- 2) 振り混ぜながら過マンガン酸カリウム溶液（6.13）を滴加して、溶液が僅かに赤紫を呈するようになってから、更に 0.5 mL～1.0 mL を加え、数分間放置する。
- 3) 尿素（6.14）約 5 g を加え、振り混ぜて溶解した後、溶液を振り混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液（6.10）を 1 滴ずつ加えて、過マンガン酸の赤紫を消失させる。
- 4) 三酸化二ヒ素溶液（6.12）5 mL を加え、よく振り混ぜて 3 分間放置する。

## 9.3 滴定

9.2 で得た溶液に、指示薬としてジフェニルアミンりん酸溶液（6.17）を正確に 0.05 mL 加えて振り混ぜる。溶液が紫を呈してから、溶液を振り混ぜながら 1/30 mol/L 硫酸アンモニウム鉄（II）溶液（6.16）をビュレット（7.1）で滴加する。最後の 1 滴で紫が消失する点を終点として、1/30 mol/L 硫酸アンモニウム鉄（II）溶液の使用量（ $V_1$ ）を求める。

**注記** 終点近くでは、特に十分に振り混ぜながら滴加する必要がある。

10 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。なお、9.1 で得た溶液を空試験液とする。

11 計算

試料中のバナジウム含有率を、次の式によって算出する。

$$V=\frac{F_1 \times (V_1 - V_2) \times 0.001 \ 698}{m} \times 100$$

- ここで、
- $V$  : 試料中のバナジウム含有率 [質量分率 (%) ]
  - $F_1$  : 1/30 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液 (6.16) のファクター
  - $V_1$  : 試料溶液の滴定における 1/30 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液の使用量 (mL)
  - $V_2$  : 空試験液の滴定における 1/30 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液の使用量 (mL)
  - $m$  : 簡条 8 ではかりとった試料の量 (g)

12 許容差

許容差は、表 3 による。

表 3—許容差

バナジウム含有率 [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 (%) ]
0.10 以上 3.2 以下	$f(n) \times [0.002 \ 8 \times (I) + 0.003 \ 4]$	$f(n) \times [0.004 \ 8 \times (I) + 0.008 \ 5]$
<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関与した分析室数である。また、(<math>I</math>) は、許容差を求めるバナジウム定量値の平均値 [質量分率 (%) ] である。</p> <p><b>注記</b> この表の許容差計算式は、バナジウム含有率 (質量分率) 0.16 % 以上 3.21 % 以下の試料を用いた共同実験の結果から得た。</p>		

## 附属書 A (規定)

### 過マンガン酸カリウム酸化硫酸アンモニウム鉄 (Ⅱ) 電位差滴定法

#### A.1 一般

この附属書は、過マンガン酸カリウム酸化硫酸アンモニウム鉄 (Ⅱ) 滴定法のうち、対応国際規格の電位差滴定法の操作方法を規定する。

この方法は、銅含有率 (質量分率) 0.04 %以上 2 %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

##### A.2.2 硝酸

##### A.2.3 ふっ化水素酸

##### A.2.4 硫酸 (1+4, 1+50)

##### A.2.5 リン酸

##### A.2.6 ペルオキシ二硫酸カリウム

**A.2.7 硫酸アンモニウム鉄 (Ⅱ) 溶液 (40 g/L)** 硫酸アンモニウム鉄 (Ⅱ) 六水和物 40 g をはかりとり、水約 500 mL で溶解し、硫酸 20 mL を加え、室温まで冷却した後、水で液量を 1 000 mL とする。

##### A.2.8 過マンガン酸カリウム溶液 (5 g/L)

##### A.2.9 亜硝酸ナトリウム溶液 (3 g/L)

##### A.2.10 アミド硫酸溶液 (100 g/L)

**A.2.11 0.003 4 mol/L ニクロム酸カリウム溶液** ニクロム酸カリウム [JIS K 8005 附属書 G [ニクロム酸カリウム (容量分析用標準物質)]] を認証書に記載された方法によって乾燥する。

**注記 1** 140 °C～150 °Cで約 2 時間乾燥した後、デシケータ中で放冷しておくといった方法がある。

このニクロム酸カリウム 1 g をはかりとって、ビーカー (300 mL) に移し入れ、水 20 mL で溶解し、硫酸 (1+4) 160 mL を加える。常温まで冷却した後、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。

**A.2.12 0.025 5 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (Ⅱ) 溶液** 硫酸アンモニウム鉄 (Ⅱ) 六水和物 10 g をはかりとってビーカー (1 000 mL) に移し入れ、水約 500 mL で溶解し、硫酸 25 mL を加える。常温まで冷却した後、溶液を 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。この溶液のバナジウ

ム相当濃度は、使用の都度、次によって求める。

0.003 4 mol/L 二クロム酸カリウム溶液 (A.2.11) 25 mL を正確に分取して電位差滴定装置 (A.3.1) の測定容器に移し入れ、0.025 5 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液を滴加し、滴定曲線の変曲点を終点として、0.025 5 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液の使用量を求め、次の式によってバナジウム相当濃度を算出する。

$$c = \frac{0.025 \times m_0}{49.03 \times V_0} \times 50.94 = \frac{m_0}{V_0} \times 0.026$$

ここで、  
 $c$  : 0.025 5 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液 (A.2.12) 1 mL 当たりのバナジウム相当量 (mg/mL)  
 $m_0$  : A.2.11 ではかりとった二クロム酸カリウムの量 (mg)  
 $V_0$  : 0.025 5 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液の使用量 (mL)  
 0.025 : 0.003 4 mol/L 二クロム酸カリウム溶液の分取比 (=25/1 000)  
 49.03 : 二クロム酸カリウムの式量 (294.18) の 1/6  
 50.94 : バナジウムの原子量

**注記 2** 0.025 5 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液 1 mL が、約 1.299 mg のバナジウムに相当する。

### A.3 装置及び器具

装置及び器具は、次による。

**A.3.1 電位差滴定装置** 電位差検出器として、指示電極 (白金電極) 及び参照電極 (飽和カロメル電極又は銀―塩化銀電極) を備えたもの。測定溶液をかき混ぜる、マグネチックスターラーを備えたものが望ましい。

**A.3.2 器具** ガラス器具は、ひ素含有率 (質量分率) 0.05 %未満のものを用いる。試料溶液の調製 (A.5.1) において、ふっ化水素酸を表 A.2 に従って加える場合は、石英ガラス製又はふっ素樹脂製のビーカー及び同じ素材の時計皿を用いる。

### 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。はかりとった試料中のバナジウム量が 2 mg～20 mg まで変動してもよい。

**表 A.1—試料のはかりとり量**

バナジウム定量範囲 [質量分率 (%)]	試料のはかりとり量 g
0.04 以上 0.25 未満	5
0.25 以上 1 未満	2
1 以上 2 以下	1

### A.5 操作

### A.5.1 試料溶液の調製

試料溶液の調製は、試料をはかりとってビーカー（400 mL）（A.3.2）に移し入れ、次のいずれかによる。

#### a) 硫酸で分解容易な試料の場合

- 1) 時計皿で覆って、硫酸（1+4）（A.2.4）を表 A.2 に従って加える。けい素含有率が高い試料の場合は、ふっ化水素酸（A.2.3）5 滴～10 滴を加える。加熱して、反応による発泡が完全に消失するまで沸騰させる。
- 2) 時計皿の下面を水で洗って時計皿を取り除き、タングステン含有率が高い試料の場合は、ふっ化水素酸を表 A.2 に従って加える。水で 90 mL～100 mL にうすめて、試料溶液とする。

#### b) 硫酸で分解困難な試料の場合

- 1) 時計皿で覆って、塩酸（A.2.1）と硝酸（A.2.2）との混酸で分解した後、硫酸（1+4）を表 A.2 に従って加える。加熱して三酸化硫黄の白煙を発生させる。放冷した後、水を加えて加熱しながら塩類を溶解し、三酸化硫黄の白煙処理を繰り返して、硝酸を完全に除去する。

**注記** 対応国際規格は、混酸の組成及び量を規定していない。

- 2) a) 2) の操作を行う。

表 A.2—試薬の添加量

試料のはかりとり量 g	硫酸（1+4） （A.2.4） mL	ふっ化水素酸 （A.2.3） mL
5	70	13
2	40	7
1	40	5

### A.5.2 クロム及びバナジウムの酸化

試料溶液を約 50 °C まで冷却する。試料のはかりとり量 1 g 当たり、ペルオキソ二硫酸カリウム（A.2.6）3 g を加え、沸騰するまで穏やかに加熱して 10 分以上沸騰させる。

### A.5.3 滴定用溶液の調製

滴定用溶液の調製は、次による。

#### a) クロム及びバナジウムの酸化の制御

- 1) A.5.2 で得た溶液を、室温まで冷却する。
- 2) 水で液量を約 150 mL とする。

なお、溶液中に黒鉛の存在を認めた場合は、溶液をろ紙（5 種 A）を用いてろ過し、ろ紙及び残さは、ふっ化水素酸（A.2.3）を数滴加えた硫酸（1+50）（A.2.4）で洗浄する。ろ液及び洗液は、ビーカー（400 mL）に受け、水で液量を約 150 mL とする。

- 3) 電位差滴定装置（A.3.1）の電極をビーカーに挿入し、溶液をかき混ぜたとき、電位差が 770 mV 以上であることが望ましい。
- 4) 電位差が 770 mV 未満か、又は徐々に低下する場合は、溶液から電極を取り出し、A.5.2 の操作を繰り返す。溶液を室温まで冷却して、水で液量を約 150 mL とした後、電位差が 770 mV 以上であることを確認する。

- b) クロム及びバナジウムの還元 電極をビーカーに挿入し、溶液を一定の速度でかき混ぜながら、硫酸アンモニウム鉄（II）溶液（A.2.7）を僅かに過剰となる（電位差が 500 mV～570 mV の範囲まで降下

する)まで添加して、クロム及びバナジウムを還元する。なお、溶液中のクロム量が多い(試料のはかりとり量が5 g又はクロム含有率が高い)場合は、最初に、濃度が高い(例えば、400 g/L)硫酸アンモニウム鉄(II)溶液を加えてから、40 g/Lの溶液(A.2.7)を添加する必要がある。

#### c) バナジウムの酸化

- 1) クロムの一部が酸化するのを避けるために、b)で得た溶液を15℃以下に冷却する。
- 2) 2分間放置した後、過マンガン酸カリウム溶液(A.2.8)を、電位差が1100 mV～1160 mVの範囲で安定するまで滴加する。クロムが一部でも酸化するのを避けるために、この電位差の範囲を外れてはならない。更に、2～3分間待つて、その間に電位差が30 mV以上増加、又は1100 mV未満に低下してはならない。

**注記** 溶液が濃く着色していない場合は、過マンガン酸による酸化を観測できる場合がある(うすい桃色が2分間継続する)。

- 3) 亜硝酸ナトリウム溶液(A.2.9)を、電位差が850 mVとなるまで滴加して、過剰の過マンガン酸カリウムを還元する。更に、亜硝酸ナトリウム溶液を15滴加える。
- 4) 電位差が約770 mVで安定したら、約30秒間待つてアミド硫酸溶液(A.2.10)5 mLを加える(電位差は、約740 mVまで減少し、再び約800 mVまで増加する)。このとき、液量が200 mL以下の場合は、りん酸(A.2.5)20 mLを加え、200 mLを超える場合は、りん酸を30 mL～40 mL加える。電位差が安定するまで、約2～5分間待つ。電位差が安定した溶液を、滴定用溶液とする。

#### A.5.4 滴定

滴定用溶液をかき混ぜながら0.025 5 mol/L硫酸アンモニウム鉄(II)溶液(A.2.12)を滴加する。電位差変化率が最大となる変曲点を終点とし、0.025 5 mol/L硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の使用量を求める。

**注記** 当量点の電位差は、570 mV～670 mVの範囲にある。

#### A.6 空試験

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。なお、A.5.1で得た溶液を空試験液とする。

#### A.7 計算

試料中のバナジウム含有率を、次の式によって算出する。

$$V = \frac{c \times (V_3 - V_4)}{1\,000 \times m} \times 100$$

$$= \frac{c \times (V_3 - V_4)}{10 \times m}$$

ここで、

- $V$  : 試料中のバナジウム含有率 [質量分率 (%)]  
 $c$  : 0.025 5 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液(A.2.12)  
 1 mL当たりのバナジウム相当量 (mg/mL)  
 $V_3$  : 試料溶液の滴定における0.025 5 mol/L硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の使用量 (mL)  
 $V_4$  : 空試験液の滴定における0.025 5 mol/L硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の使用量 (mL)

$m$  : A.4 ではかり った試料の量 (g)

A.8 許容差

許容差は、表 A.3 による。

表 A.3－許容差

バナジウム含有率 [質量分率 (%) ]	併行許容差 ( $r$ ) [質量分率 (%) ]	室間再現許容差 ( $R$ ) [質量分率 (%) ]
0.04 以上      2      以下	$f(n) \times [0.008\,3 \times (V)^{0.584\,2}]$	$f(n) \times [0.012\,7 \times (V)^{0.604\,1}]$
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、併行許容差の場合は併行分析回数、室間再現許容差の場合は分析に関与した分析室数である。また、( $V$ ) は、許容差を求めるバナジウム定量値の平均値 [質量分率 (%) ] である。		
<b>注記</b> この表の許容差計算式は、バナジウム含有率 (質量分率) 0.035 %以上 1.84 %以下の試料を用いた国際共同実験の結果から得た。		

**附属書 JA**  
(参考)  
**JIS と対応国際規格との対比表**

JIS G 1221-1		ISO 4947 : 2020, (MOD)		
a) JIS の箇条番号	b) 対応国際規格の対応する箇条番号	c) 箇条ごとの評価	d) JIS と対応国際規格との技術的差異の内容及び理由	e) JIS と対応国際規格との技術的差異に対する今後の対策
1	1	変更	バナジウム含有率(質量分率)適用範囲を, <b>ISO</b> 規格は, 0.04 %以上 2 %以下と規定している。 <b>JIS</b> は, 日本独自の定量方法を追加して, 0.04 %以 6.0 %以下に変更している。	現状のままとする。
3	3	追加	<b>JIS</b> は, <b>JIS G 1201</b> の箇条 3 (用語及び定義) を定義している。	現状のままとする。
4	—	追加	<b>JIS</b> は, 定量方法に共通な一般事項として, 鉄及び鋼の定量における共通事項を規定した, <b>JIS G 1201</b> を引用している。	—
5	4	選択	<b>ISO</b> 規格は, 原理を記載しているが, <b>JIS</b> は, これを要旨として記載している。日本独自の操作を追記している。	<b>ISO</b> 規格改訂時に, 操作追加の提案を検討する。
6~12	5 6 8 9	変更	<b>JIS</b> は, 対応国際規格の定量方法のうち, 試薬, 器具, 試料のはかりとり, 操作, 空試験, 計算及び許容差の具体的な手順を附属書 A に規定している。	—
A.1	—	追加	<b>JIS</b> は, 附属書 A が対応国際規格の定量方法の規定であることを記載している。	—
A.8	9.2 Annex B	変更	<b>JIS</b> は, <b>ISO</b> 規格の許容差の式(対数式)を, 鋼材分析規格で共通の記載形式である <b>JIS Z 8402-6</b> の表 1 [許容範囲の係数 $f(n)$ ] を用いた指数式に変更して規定しているが, 技術的差異はない。	—
—	7	削除	<b>ISO</b> 規格は, 試料の採取方法を規定した <b>ISO 14284</b> を引用している。 <b>JIS</b> は, この対応国際規格である <b>JIS G 0417</b> を, この規格の引用規格である <b>JIS G 1201</b> に規定しており, 規定内容は一致している。	—
—	8.1	削除	<b>ISO</b> 規格は, はかりとりの最小読取値を規定している。 <b>JIS</b> は, これを <b>JIS G 1201</b> に規定しており, 規定内容は一致している。	—
—	10	削除	<b>ISO</b> 規格は, 試験報告の記載事項を規定している。 <b>JIS</b> は, これを製品規格で規定している。	現状のままとする。
—	Annex A Annex B	削除	<b>ISO</b> 規格は, 許容差を求めるための国際共同実験の情報を記載している。 <b>JIS</b> は, この情報を不採用とし, 一部を解説に引用している。	—

**注記 1** 箇条ごとの評価欄の用語の意味を、次に示す。

- 削除：対応国際規格の規定項目又は規定内容を削除している。
- 追加：対応国際規格にない規定項目又は規定内容を追加している。
- 変更：対応国際規格の規定内容又は構成を変更している。
- 選択：対応国際規格の規定内容とは異なる規定内容を追加し、それらのいずれかを選択するとしている。

**注記 2 JIS** と対応国際規格との対応の程度の全体評価の記号の意味を、次に示す。

- MOD：対応国際規格を修正している。