



鉄の歴史

私見・鉄の歴史の周辺で－5

真実を求めて47年

鉄鋼中の硫黄定量方法改善への執念

The Story for 47years of Improvement on Sulfur Determination Methods in Iron and Steel (JIS methods)

大槻 孝
Takashi Otsuki

元(社)日本鉄鋼連盟 標準部

鉄鋼分析経験47年間を通じて脳裏を離れないことは、鉄鋼中の硫黄定量方法との「たたかい」であったと言っても過言ではない程、筆者の分析人生は、真実を求めて「鉄鋼中の硫黄定量方法」についての執念を燃やし続けてきた。その概要を綴ってみた。なお参考までに鉄鋼中の硫黄定量方法規格の変遷を表1に示した。

1 硫黄定量方法の規格分析方法制定の発端

そもそも、筆者が当時担当していた仕事の一つである、標

準化業務の日本における発端はその歴史を辿って見てみると、次のような事実に遭遇する。

故俵国一博士(工学博士、鉄冶金学講座の創始者、文化勲章受章、日本刀の研究)が、大正11年末に、本溪湖煤鉄公司と川崎造船所との間に生じた「銑鉄一千万円事件」裁判の参考人として出廷して銑鉄中の硫黄分析値が採用する定量方法によって著しく異なる事実¹⁾を知り統一した規格分析方法を緊急に制定することが、工業や商業上の現状から必要であることを痛感なされたことから、大正12年に工業品規格統一調査会なるものが設置されたと筆者の調査記録に記載されている。

表1 鉄鋼中の硫黄定量方法規格の変遷

方法 規格	重量法	H ₂ S 発生法	燃 焼 法					
			中和滴定法	よう素滴定法	導電率法	電量法	赤外線吸収法	吸光度法
JES 108 (1930)	亜鉛還元- BaSO ₄ 重量法 [銑鉄・特殊鋼]	Na ₂ S ₂ O ₃ 滴定法 [炭素鋼]	---	---	---	---	---	---
臨時JES 551(1944)	同上	同上	理論力価 [鉄鋼全般]	---	---	---	---	---
JIS G 1215 (1953)	亜鉛還元- BaSO ₄ 重量法 [鉄鋼全般]	---	理論力価 [鉄鋼全般] 燃焼条件改善	---	---	---	---	---
JIS G 1215 (1958)	亜鉛還元- BaSO ₄ 重量法 [銑鉄]	---	理論力価 [鉄鋼全般] 燃焼条件改善 高周波燃焼追加	---	---	---	---	---
JIS G 1215 (1963) ¹⁾	亜鉛還元- BaSO ₄ 重量法 [鉄鋼全般] ²⁾ 洗液からの回収操作追加	---	標準試料対比 [鉄鋼全般] 燃焼条件改善	---	---	---	---	---
JIS G 1215 (1969)	亜鉛還元- BaSO ₄ 重量法 MIBK除鉄- BaSO ₄ 重量法 活性アルミナ分離- BaSO ₄ [鉄鋼全般, >0.005 %]	---	標準試料対比 [鉄鋼全般, >0.005 %]	標準試料対比 [鉄鋼全般, >0.005 %]	---	---	---	バラローズ アニリン法 <0.02 %
JIS G 1215 (1982) ²⁾	MIBK除鉄- BaSO ₄ 重量法 [炭素鋼, >0.005 %] 活性アルミナ分離- BaSO ₄ [鉄鋼全般, >0.003 %]	メチレンブルー 吸光度法 ⁴⁾ [<0.05 %]	同上 Mo<1% に適用 不能	同上	標準試料対比 [鉄鋼全般, >0.005 %]	標準試料対比 [鉄鋼全般, >0.005 %]	標準試料対比 [鉄鋼全般, >0.005 %] 積分法循環法	---
JIS G 1215 (1994)	鉄分離 - BaSO ₄ 重量法 [炭素鋼, >0.005 %] コロイド法 分離-BaSO ₄ 重量法 ³⁾ [鉄鋼全般, >0.003 %]	メチレンブルー 吸光度法 ⁴⁾ [<0.05 %]	同上 Mo<1% に適用 不能	同上	---	---	標準試料対比 [>0.005 %] K ₂ SO ₄ 検量線 [>0.003 %] ⁵⁾	---

¹⁾ 鉄鋼硫黄分析小委員会の成果 ²⁾ 第2次硫黄定量方法検討小委員会の成果 ³⁾ ISO 4934 ⁴⁾ ISO 10701 ⁵⁾ ISO 4935

2 東北大学金属材料研究所勤務時代

2.1 研究所勤務での最初の失敗が硫黄の定量

昭和23年に東北大学金属材料研究所に勤務し、種々の研修をした後、最初に日常分析業務について仕事が硫黄の定量であった。当時の硫黄の定量方法は、燃焼・中和滴定法で鉄鋼試料を酸素を流している高温に加熱した燃焼管中に挿入して燃焼させ、生成したガスを過酸化水素の希薄溶液に吸収させて硫酸とし、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する方法である。この方法自体はまだ現役法として生きている。筆者の失敗とは、当時の世俗のことをご存じの方なら成るほどと直ぐご理解いただけるであろう。昭和23年といえば、終戦直後といってもよく、物がもっともなかった時代であり、今になって考えてみると食うや食わずの時代によくも研究の仕事ができていたものと感心させられた。話を本論に戻すと、使用した過酸化水素は、終戦後に軍から払い下げられた物資で、保管状態なども考慮すると瓶に添付されていた過酸化水素の濃度を信じる方が間違っているといってもよい。正にそのとおりであったのであるが、仕事についたばかりでそんなことまで分かるはずがなく、先生からテストに出されたサンプルの分析値が低く、お目玉を頂戴した。あげくの果てにその原因を尋ねられて答えられなかったのは、大失態であったといまだに悔やんでいる。

2.2 鉄鋼分析の研究の第一歩が硫黄の定量方法

昭和23年の秋になって、研究補助を務めることになった。当時はまだ現在日常的に使われている分光光度計はもちろん、フィルター式の光度計も市販されてはいなかった。まず、カドミウム光電池を東京の秋葉原の電器屋から仕入れて、手作りで光度計を作ることから始めた。その光度計を用いての最初の研究が、p-フェニレンジアミンと硫化物との反応で生ずるメチレンブルーを測定するものであった。この成果は、故武者宗一郎先生（後に大阪府立大学教授）の論文として当時の日本化学会雑誌に掲載されている。

3 八幡製鉄（株）（現、新日本製鉄（株））八幡製鉄所勤務時代

3.1 ユーザーからのクレームで、硫黄定量値に問題のあることが発覚

昭和30年頃、当時のUSA極東空軍からの需要で製造した鋼製品の現品分析で、硫黄定量値が第三者分析値よりも低く、事後、USA極東空軍に納入する鋼製品の硫黄定量に特別の

注文がつけられた。当時の八幡製鉄所における分析担当掛長は、官営八幡製鉄所の流れを汲む栄光に傷がついたとして従業員に大変な檄を飛ばしていたのが非常に印象的であった。この問題は、分析方法規格の根幹を揺さぶるもので、前述の「銑鉄一千万円事件」にも相当するものであった。これを解説すると次のとおりである。

当時の鉄鋼中の硫黄定量方法は、2.1節で述べた方法と同じであるが、過酸化水素の濃度の問題はすでに解決していた。硫黄の燃焼法の基本的な問題として回収率が100%でないことから、標準溶液のファクターは分析試料と類似の鉄鋼標準試料の標準値を基準にすることにしてあり（当時のJISは、まだ理論力価を使用することになっていたが、燃焼法の硫黄回収率が100%ではないことを掴んでいた）、分析担当者は忠実にそれを実行していたので分析担当者に落ち度はなかった。昭和30年といえば、すでに戦後は遠くなった時代とはいいながら外国との交流が少なく分析に関する技術的情報に乏しかったのは否めなかった。しかし、その少ない情報を頼りに問題の解決を探てみると、第一に挙げられるのは標準試料に付いている標準値の水準の違いである。極東空軍の言いたいことは当時のNBS^{*1}（現在のNIST^{*2}）の標準値をベースにすることのようであった。NBSの硫黄標準値は、USA国内の共同実験によって求められていたが、その中心をなす定量方法はASTM法であり、具体的には燃焼・よう素酸カリウム滴定法で、その標定は当時の米国内での共同実験結果から同方法の回収率を推定して理論値に対してある定数を掛けていた。一般的に炭素鋼では、その定数を掛けると高い値が得られるようであった。

これに対して日本でも、燃焼法の基準値となる硫黄の値は硫酸バリウム重量法で得られた値を用いていたので基本的に問題はないと考えていたのは当然のことである。

従って、ここで問題になるのは、両国が基本にしている硫酸バリウム重量法の操作手順の差である。このあたりの技術的な詳細の説明はここでは省略するが、このような問題を解決するには八幡製鉄所1作業所のみでは不可能であり、また、同じような問題は国内の各分析室も抱えている筈である。当時、学術振興会製鋼第19委員会第1分科（分析）で迅速分析方法を主とした方法の開発研究が産学協同でなされていたが、規格分析方法に対する常時検討機関はなかった。この硫黄定量値の問題を契機として国内に規格分析方法の常時検討機関としての委員会を提唱することになり、後藤秀弘博士らのご尽力で日本鉄鋼協会共同研究会の中に鉄鋼分析部会が設立され、その下部機構として「硫黄分析小委員会」が発足した。

※1（米）商務省基準局

※2（米）商務省標準技術院

3.2 硫黄分析小委員会で重量法の詳細な検討

委員長は、当時の特殊製鋼(株)の小泉分析課長が就任し、筆者(八幡製鉄所検定部分析課技術掛長)も委員の一人として活躍したのは言うまでもない。ここでは、硫酸バリウム重量法についてその時点でのJISとASTMの比較を行い、化学量論的な値が得られる硫酸バリウム重量法の確立を目標とした。その要点は、硫黄分の硫酸塩への完全酸化、沈殿生成条件の検討及び沈殿ひょうりょう時の条件検討であった。かくして得られた方法は、JIS G 1215-1964として規格化され、この時点ではJISの分析値とUSAの分析値(NBSの標準値)とは硫黄の低濃度域では一致しなかった。USAの分析値(NBS標準値)は、0.02%以下において回収率が90%にも満たなかった(図1参照)。この小委員会は、昭和36年から昭和39年の間活動した。

4 東京研究所(現、先端技術研究所)勤務時代

4.1 国際化の波がまた硫黄定量方法を変更

鉄鋼分析に関するISO規格を入手し始めるに至ってそれまで日米二国間での問題処理であったことが、国際的处理に変わってきた。この時点で、標準試料も多国間のものが手に入り始めたので、3.2節で解決を見た筈の硫黄定量方法について再度検討してみると日米の値に対して欧州の値が偏っていることが判明した。英国分析値(BAS標準値)が0.02%以下において100%超の回収率が得られた(図1参照)。この再度発生した問題を解決するために第2次硫黄定量方法検討小委員会(委員長:前半は津金特殊製鋼分析課長、後半は大槻新

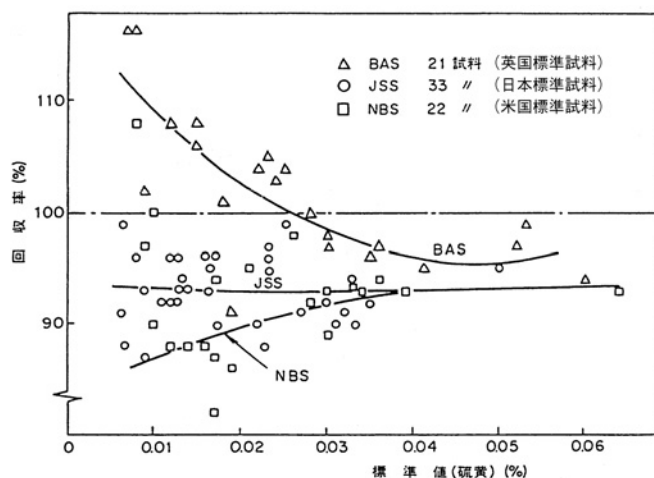


図1 JIS G 1215-1964実施後における各国標準試料の硫黄分析値水準の比較

日鉄東京研究所分析研究室課長研究員)が設立された。この小委員会では、前半は、硫酸バリウム重量法についての国際的整合について検討し、後半は、微量域の硫黄定量方法の確立について検討した。これらの成果は、JIS G 1215-1982として規格化されている。技術的内容については、「日本鉄鋼業における分析技術」²⁾を参照されたい。その要点は、次のとおりである。

- (1) 重量法における鉄の妨害除去対策として、MIBK抽出分離法を採用し、炭素鋼に適用する方法とした。
- (2) ISO法(活性アルミナ分離・硫酸バリウム重量法)を採用し、鉄鋼全般に適用することにした。
- (3) 還元蒸留・メチレンブルー吸光光度法を採用して硫黄含有率<0.05%(m/m)^{*3}に適用することにした。

なお、還元蒸留・メチレンブルー吸光光度法を採用するにあたっては、鉄鉱石分析用に提案された方法³⁾を詳細に検討して鉄鋼用に改善し、小委員会に提案している⁴⁾。

4.2 硫黄定量用基準試料を製造し、標準値決定分析の正確さ向上と省力化に貢献

鉄鋼中の硫黄含有率は、基本的に硫酸バリウム重量法によるなければならないのは前述のとおりである。しかし、鉄鋼標準試料の標準値決定分析に重量法を課するのは酷というものであり、さりとて各所が自由に基準とする標準試料を使用したのでは得られる標準値の信頼性に欠けるものとなる。このことを考慮に入れて日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会(1954年発足)では、全面的に硫酸バリウム重量法や還元蒸留・メチレンブルー吸光光度法を採用して硫黄含有率の標準値を求めた試料を作成し、これらを非売品として「硫黄定量用基準試料」という名称を付け、委員会内で標準値決定作業時のみ使用することにした。要するにJSS(日本鉄鋼標準試料)の硫黄含有率は、重量法にトレーサブルな値付けをしているのである。

このようにして、各国の標準試料の硫黄含有率を再検討してみると図2に示すようにJSSとBAS(英国)との値はよく一致し、IRSID(仏)とBAM(独)の値は高含有率でやや低めに表示され、反対にNBS(米国)の値は全般的に高めに表示されていることが判明した。

5 社団法人日本鉄鋼協会勤務時代

5.1 硫黄含有率表示の国際的整合への働きかけ

1980年(昭和55年)に、日本はISO/TC17/SC1(鉄鋼分析)の幹事国を引き受けることになった。この幹事国引き受

*3 (mass / mass)、質量%

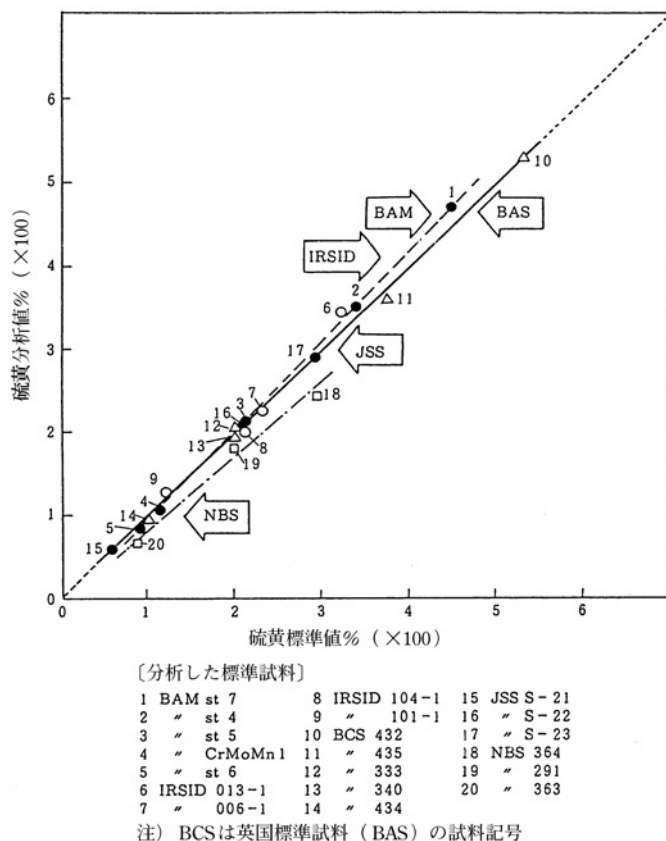


図2 JIS G 1215-1982実施後における各国標準試料の硫黄分析値水準の比較

けは、日本の鉄鋼分析の国際整合化に大きな役割を果たすとともに日本の実力を海外に知らしめることに貢献した。まず、その手始めとして硫黄定量の燃焼法の基準物質に純物質（硫酸カリウム）を使用する提案であった。4.2節に記載したように「重量法」による硫黄基準値の決定もよいが、すでに世界の鉄鋼分析界には重量法を駆使できる技能をもった分析者が不足していたその適用は困難であった。純物質を用いる検量線方式を携えてWGコンビーナーを引き受けたフランスに赴くこと数回、納得させてもらうてISO 4935（高周波燃焼法による鉄鋼中の硫黄定量方法）が確立された。ISO 4935が登録されてから10数年という長年月を経過した結果の成果であった。しかし、その経過時間の大半は日本が幹事国を

引き受ける以前の年数であり、幹事国を諮問する日本鉄鋼分析技術の大きな成果であると見たい。しかし、国際的な規格は整備されたがこれを実行に移すにはまた別の機構が必要であることが分かった。つまり、世界鉄鋼分析者会議（ICASI）なるものを日本の提案で設立して、各国で製造している鉄鋼標準物質の標準値のレベルの一本化や高度な分析技術の伝承に国際的な協力を要請しているのが現状であり、その技術的な推進役を引き受けている。

ISO 4935は、その翻訳規格がJIS G 1215-1994に採用され、また、日本が提案した「硫化水素酸化分離メチレンブルー吸光光度法」がISO 10701として1994年に採択されていて、鉄鋼中の硫黄定量方法は、完全にISOに整合したということができるようになった。

なお、専門的な硫黄定量方法の変遷については、筆者が執筆した技術資料⁵⁾を参照されたい。

6 むすび

以上が、鉄鋼分析経験47年間における真実を求める鉄鋼中の硫黄定量方法改善への執念の記録の概要であり、まだその道程は半ばである。しかし、今後このような執念を燃やし続けてくれる人が出てくることは信じて止まないが、職場環境がそのような人の育成を許してくれるであろうか。

参考文献

- 1) 古谷圭一：正しくよい分析法で裁判の判決，化学，31（1976），39.
- 2) 日本鉄鋼業における分析技術，日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会編，（1982），212.
- 3) ISO/TC102/SC2, Doc.219, (1970), 日本鉄鋼連盟鉄鉱石分析専門委員会資料，ISO分-905, (1971)
- 4) 大槻 孝，徳部春雄，山田 大：製鉄研究，287（1976），41.
- 5) 大槻 孝：鉄と鋼，67（1981），867.

（2000年8月29日受付）