

塩基性鋼滓中の硫黄の定量*

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—III)

若 松 茂 雄**

Determination of Sulfur in Basic Slag.

(Study on the chemical analysis of basic slag—III)

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

This investigation was undertaken to find rapid and accurate chemical methods for the analysis of basic slag. In the report (III), a simple combustion procedure and spectrophotometric methods were described for the determination of sulfur which are contained in basic slag. Combustion procedure: weigh a sample of 0.3~0.6 grams in to combustion boat. The boat is covered and preheated in the combustion tube for at least 2mn. The tube is stoppered and the flow of oxygen (800 to 1000 ml. per 2mn.) started through the train. A temperature of 1350 to 1400°C is maintained in the furnace.

The combustion gases (SO_2 , SO_3 etc.) are conducted into the absorbing solution. The absorbent consists of 50 ml. of H_2O_2 (0.1%) and 10 ml. of CuCl_2 (0.009%). In the absence of F^- , sulfur may be determined by titration with 0.01N NaOH . In the presence of F^- , sulfurs is determined by titration with 0.04 BaCl_2 using sodium rhodizonate as an indicator.

Spectrophotometric method: 2 gram of sample mixed with 20 gram of Na_2O_2 is fused, the product is extracted with water. Make up to 100 ml. with water. Pipet 20 ml. of solution. Add 30 ml. of Fe^{3+} - HClO_4 solution. Measure the absorption at $380\text{m}\mu$ in 1cm. cell against the blank.

I. 緒 言

塩基性鋼滓中のSの定量法は、現在学振法として規定されている測嵩法¹⁾は、操作もやや繁雑であり、得られる結果も不確実で信頼できがたく、かつ試料の種類によつては定量不可能の場合を生じる。一般には重量法²⁾が多く用いられているが、これは周知のように分析に長時間を要し、そのうえ相当の熟練を要し、はなはだ不便である。

このためにかなり多くの工場では燃焼法^{3)~5)}を利用している。著者もこれに関してはすでに報告を公表⁶⁾している。しかし、燃焼法はフッ化物を含有する試料の場合に問題がある。これに対しても多くの研究^{7)~10)}がある。著者はフッ化物を含有する鋼滓の場合、磁器ボートにCaOおよびMgOを敷き、その上に試料を置き燃焼にさいして試料とボートとの接触を絶ち、 SiF_4 の発生を防止する方法をとつた⁶⁾。この方法でも一応良好な結果を得ることができるが、完全に SiF_4 の発生を防止することができず、信頼性に欠ける点がある。よつて、その後種々な方法について検討した結果、ロジソン酸ナトリウムを用いる方法⁷⁾が比較的無難で良好な結果が得られることを認めたので、フッ化物を含有する鋼滓中のSを

燃焼法で定量する場合は、この方法によることとした。さらにその後、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 錯塩の近紫外部における吸収を利用した、Sの吸光光度定量法を考案することができた¹¹⁾。同法¹¹⁾のように若干重りの多い試料の場合には吸光光度法によることとした。

以下これらの方法について報告する。

II. 燃 焼 法

1. 試薬および装置

(1) 試 薬

吸収液: H_2O_2 (30%) 3.5 ml を水 1 l に加える。使用にさいしては、この溶液 50 ml に $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.09 g を水 1 l に溶解した溶液 10 ml を加え、0.01N NaOH 標準液で正確に中和する。

メチルレッド溶液: メチルレッド 0.02 g をアルコール 100 ml に溶解する。

0.01N NaOH 標準液: NaOH 0.4 g を水 1 l に溶解し、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液 (飽和) 1 ml を加える。この標準液の力価はスルファミン酸で標定する。

* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表

** 東都製鋼株式会社技術部

アルコール

0.1N KOH 溶液

ロジソン酸ナトリウム溶液 (0.05%): 調製後 24 h 以上経過したものは使用してはならない。

0.04N BaCl₂ 標準液: BaCl₂·2H₂O 4.9 g を水 1 l に溶解する。この標準液の力価は BaSO₄ による重量法で決定する。

0.04N (NH₄)₂SO₄ 標準液: (NH₄)₂SO₄ 2.7 g を水 1 l に溶解する。この標準液の力価決定方法は BaCl₂ 標準液の場合と同じである。

(2) 装置

本法で使用する、酸素清浄装置、燃焼炉 (炭化ケイ素系発熱体を使用)、吸収ビンなどは JIS の鋼および鉄の S 分析方法¹²⁾に準ずるので記述を省略する。

2. 分析操作

(1) フッ化物を含まぬ場合

吸収液を入れた吸収ビンを装置にとりつけ、燃焼管内の温度を 1350~1400°C としたのち、試料 0.3~0.6 g を入れた磁器ボートを燃焼管内の最高温度部位に挿入し気密にセンをする。約 2mn 予熱したあと、酸素を 800~1000 ml/mn で約 10mn 送入する。このようにして試料中の S を完全に SO₂ などとして吸収液に吸収させる。酸素の送入をやめたならば、吸収ビンをとり外し、メチルレッド溶液 3~4 滴を加え、0.01N NaOH 標準液で滴定し、つぎの式によつて S 量を算出する。

$$S (\%) = \frac{0.01N \text{ NaOH 標準液使用量 (ml)} \times 0.0160}{\text{試料 (g)}}$$

(2) フッ化物を含有する場合

上記 (1) と同様に操作し、試料中の S を完全に SO₂ などとして吸収液に吸収させる。ただし、この場合、吸収液の使用量は H₂O₂ 溶液 20 ml、CuCl₂ 溶液 5 ml とする。吸収ビンをとり外し、これにアルコール 20 ml を加え、メチルレッドを指示薬として、KOH 溶液で注意して中和し、さらにその過剰 1 滴を正確に加える。

つぎにロジソン酸ナトリウム溶液 1 ml を加えたのち、BaCl₂ 標準液でわずかに Ba が過剰になり、ロジソン酸バリウムは赤色を呈するまで滴定する。過剰の Ba を (NH₄)₂SO₄ 標準液で逆滴定し、赤色の消失した点を終点とし、つぎの式によつて S 量を算出する。

$$S (\%) = \frac{[0.04N \text{ BaCl}_2 \text{ 標準液使用量 (ml)} - 0.04N \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4 \text{ 標準液使用量 (ml)}] \times 0.0640}{\text{試料 (g)}}$$

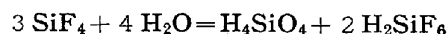
3. 検討

フッ化物を含まぬ試料の場合については、すでにその検討の詳細を別に発表⁶⁾してあり、分析操作も鉄鋼の場合とほぼ同様なので記述を省略し、フッ化物を含有する

場合について報告する。

SO₄²⁻ に対して過剰の Ba を加えて、過剰の Ba をロジソン酸ナトリウムを指示薬として、(NH₄)₂SO₄ 標準液で逆滴定する方法は古くから行なわれ、多くの研究^{13)~15)}がある。したがつてその条件などもよく知られているので、ここでは主として F の影響について検討を行なつた。

NaF を磁器ボートに入れ、酸素気流中で 1350~1400°C で強熱すると SiF₄ を発生する。これを H₂O₂ 吸収液に吸収させると、次式のごとく H₂SiF₆ を生成する。



このようにして得た H₂SiF₆ を含む吸収液 25 ml に SO₄²⁻ の一定量を加え、2 分析操作 (2) の方法にしたがつてロジソン酸ナトリウムを指示薬として BaCl₂ 標準液および (NH₄)₂SO₄ 標準液で SO₄²⁻ を定量した。この結果を Table 1 に示す。ただし、Table 1 には SO₄ を S に換算して表示した。

Table 1. Determination of sulfur in presence of H₂ SiF₆

S added (mg)	Found	
	0.04N BaCl ₂ used (ml)	S (mg)
1.65	2.60	1.65
	2.60	1.65
	2.59	1.64
3.30	5.20	3.30
	5.18	3.28
	5.20	3.30
4.84	7.57	4.80
	7.65	4.85
	7.60	4.82

H₂SiF₆ が共存する場合、周知のように H₂SiF₆ は H₂SO₄ とほぼ同様な強酸であるから、これを通常の NaOH 標準液で滴定する方法では、いちじるしく高い値が得られるが、本法によれば Table 1 にみるように H₂SiF₆ の影響なく理論値と等しい値が得られる。したがつて、フッ化物を含有する鋼滓中の S を定量する場合は、本法によれば定量が可能であると考えられる。

ただ本法では滴定操作に若干の熟練を要し、滴定にさいしてはつぎの注意が必要である。

(1) 吸収液とアルコールの液量の比が、3:2 となるようにし、吸収液量がそれより多くなならないようにす

ること。したがってアルコール添加量を 20 ml とした場合総液量は 50 ml を超えないことが必要である。アルコール量が少ないと BaSO₄ の沈澱生成が困難になり、定量が不可能になる。

(2) KOH で中和するさい、中和点より 1 滴過剰に KOH 溶液を加えること、これは正確に中和点でとめると (NH₄)₂-SO₄ 標準液による逆滴定にさいし pH が低くなり、メチルレッドの赤色が出現し、終点の判別が困難になるからである。

(3) BaCl₂ 標準液をあまり過剰に入れすぎると、ロジソン酸バリウムが沈澱し、滴定が不可能になる。

4. 実際試料の分析例

フッ化物を含有しない塩基性平炉滓、およびフッ化物を含有する塩基性電気炉滓中の S を本法によつて定量した結果を Table 2~3 に示す。

Table 2. Determination of S in basic O. H. slags by NaOH titration method.

Sampl	NaOH tirtration method* S (%)	Gravimetric method S (%)
Basic O.H slag		
1	0.233	0.235
// 2	0.138	0.135
// 3	0.201	0.197
// 4	0.220	0.220

Table 3. Determination of S in basic E.A.F. slags by BaCl₂ titration method.

Sample	BaCl ₂ * tirtration method S (%)	Gravimetric method S (%)	Remark
Basic E.A.F slag			
1	0.078	0.079	CaF ₂ 6.23%
// 2	0.254	0.250	CaF ₂ 7.60%
// 3	0.295	0.297	CaF ₂ 5.93%
// 4	0.350	0.353	CaF ₂ 8.31%

* Average of three determinations.

III. 吸 光 光 度 法

S あるいは SO₄²⁻ の吸光光度定量法としては、クロム酸バリウム法、ベンチジン法、クロラニール酸バリウム法などが知られているが、これらの方法はいずれも間接法であつて、適用できる試料の種類には制限がある。鋼滓中の S の定量にこれらの方法を応用することはなかなか困難であり、特別な利点もないから試みられたこともない。したがって、現在鋼滓中の S の吸光光度定

量法は全く知られていない。

しかし、前述のように燃焼法にも種々問題のある現状よりみて、簡易、迅速に吸光光度法により S の定量ができれば、はなはだ便利である。

著者は鋼滓中の S を吸光光度法によつて定量する目的で種々検討した結果、Fe₂(SO₄)₃ の 380mμ の波長における吸収を利用すれば、比較的高濃度の S の吸光光度定量の可能なことをみいだした。よつてこの方法を利用して高炉滓中の S の定量法を確立した。なお、この方法の基礎実験および硫化鉄、硫酸塩などに応用した結果については別に報告¹⁾してあるので、ここでは主として高炉滓に應用した結果について報告する。

1. 試薬および装置

(1) 試 薬

Na₂O₂

Fe-HClO₄ 溶液: 電解鉄 5g に HCl(1+1) 30 ml を加え、加熱分解する。(この処理により電解鉄中に S を含有することがあつても駆除される。) これに HClO₄ (60%) 30 ml を加え、ひきつづき加熱し約 10mn 濃厚な HClO₄ 白煙を発生させ HCl を完全に駆除する。冷却後水 20 ml を加え塩類を溶解したのち、HClO₄ (60%) を加えて 500 ml とする。

H₂SO₄ 標準液: H₂SO₄ (比重 1.84) 10 ml に水を加えて 1 l とする。この標準液の S 含有量は BaSO₄ による重量法によつて決定する。

(2) 装 置

分光光電光度計: 吸収セルは 1cm のものを使用する。

2. 分析操作

試料 2g を Ni ルツボにはかりとり、Na₂O₂ 約 20g を加えよく混和したのち、電気マッフル炉中で加熱溶解する。(このさいバーナーを用いると燃料ガス中の S が混入するおそれがある。) 700~800°C で約 5mn 溶融状態を保つたのち、加熱をやめ冷却する。温水 50 ml 中に融塊をルツボごと入れ、内容物を溶出する。ルツボを取りだしたのち、加熱して約 2mn 煮沸し過剰の Na₂O₂ を分解する。冷却後、溶液を沈澱とともに 100 ml メスフラスコに入れ標線まで水を加える。よく振りまぜたのち、乾燥口紙で口過し、口液から 20 ml を正確に分取し、50 ml メスフラスコに入れる。これに Fe-HClO₄ 溶液 30 ml を正確に加える。Cr⁶⁺ を含有する場合は H₂O₂ (30%) 1~2 滴を加え還元する。液温を 25±0.5°C に調節し、空実験液 (全操作について試薬のみを試料と同様に処理したもの。) を対照として、380mμ の波長における吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検

量線よりS量を求める。

本法は0.2%以上のS含有量の試料に適用する。

3. 検討

周知のように $Fe_2(SO_4)_3$ の吸収極大は $300m\mu$ 付近にあり、従来の報告^{16)~18)}では、いずれもこの付近の波長において、大過剰の硫酸塩の共存のもとに、微量のFeの定量を行なっている。著者は逆に大過剰の Fe^{3+} の存在のもとに、少量のSの定量を行つたものである。本法の場合も $300m\mu$ 付近の波長を用いればより少量のSの定量が可能であると考えられるが、 $300m\mu$ 付近の波長では $Fe-HClO_4$ の吸収も大となり空実験値が大となること、共存成分の影響も無視し得なくなるので $380m\mu$ の波長を使用することとした。 $380m\mu$ の波長を用いる場合、 $0.5mg$ 以上のSの定量が可能である。

$380m\mu$ の波長のもとでは $Fe-HClO_4$ の吸収はごくわずかでSの定量の支障とならない程度であるが、 Fe^{3+} および $HClO_4$ の量に比例して吸光度も若干変化するから Fe^{3+} および $HClO_4$ の添加量は常に一定であることが必要である。また、吸光度測定時の液温は $25 \pm 0.5^\circ C$ の範囲が適当で、この範囲外では吸光度が変化する。しかし、一定の温度における吸光度の安定性は最大で12h程度までは吸光度に変化は認められなかつた。

(1) 検量線の作製

$Fe-HClO_4$ 溶液 $30ml$ に H_2SO_4 標準液の種々の量

Table 4. Chemical composition of basic O. H. slag (%)

T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
10.25	20.38	1.51	7.55	45.10	5.42	2.30	0.053	1.83	1.05

(Sとして5~60mg)を加え、さらに水を加えて正確に50mlとして空実験液を対照として $380m\mu$ の波長における吸光度を測定し検量線を作製した。この結果はFig. 1に示すように、検量線は原点を通る直線となりBeerの法則にしたがうのが認められた。

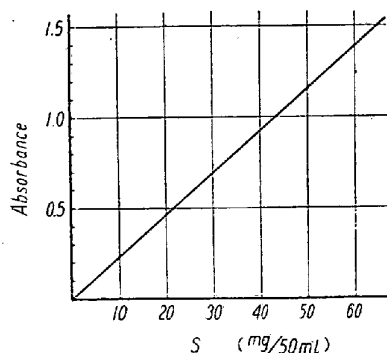


Fig. 1. Calibration curve for determining sulfur.

Wave length: $380m\mu$
 Ceel : 1cm
 Temp. : $25 \pm 0.5^\circ C$

なお、 Na_2O_2 20gをNiルツボにとり2.分析操作にしたがつて処理し、100mlメスフラスコに入れたのち、このうちから分取したアルカリ溶液を上記

の水の代りに入れ、50mlとした場合もFig. 1と同一結果が得られた。

(2) 試料の分解ならびに鉄の分離

本法では SO_4^{2-} を大過剰の Fe^{3+} および $HClO_4$ の共存のもとに $Fe_2(SO_4)_3$ として吸光度を測定するのであるが、前述のように Fe^{3+} の共存量が異なると吸光度も変化するので、試料を分解し、試料中のSを完全に SO_4^{2-} としたのち、Feの共存量の不明な場合は、あらかじめFeを分離し、さらに一定量のFeを加える必要がある。

したがつて、本法を銅滓中のSの定量に応用する場合試料の分解はアルカリ熔融法よれば、Feの分離も同時に行えて便利である。そこで、本法では Na_2O_2 で熔融する方法を利用し、つぎの検討を行なつた。

NiルツボにTable 4に示した組成の塩基性銅滓2gをはかりとり、これにS含量既知のFeS粉末、および Na_2O_2 20gを加えよく混和し、以下、2.分析操作にしたがつて処理しSを定量する。この結果をTable 5に示す。

Table 5にみるように、S量がごく微量(0.02mg)の場合は感度が不足で定量できないが、S量0.5mg以上では、ほぼ満足すべき結果が得られた。これによつて試料をアルカリ熔融法によつて分解すれば、分解にさいしてSの揮散もなく、かつFeとの分離も完全であること

Table 5. Recovery of sulfur from known samples of sulfur.

S present (mg)	Absorbance	S found (mg)
0.02	0.000 0.000	0.00 0.00
0.56	0.013 0.013	0.56 0.56
5.43	0.128 0.127	5.43 5.40
27.07	0.635 0.635	27.0 27.0
43.30	1.02 1.01	43.4 43.0
54.12	1.27 1.28	54.0 54.5

がたしかめられた。

(3) 共存成分の影響

上記のように試料を Na_2O_2 によつて溶融分解し、温水で溶出することによつて、Fe とともに Mn, Ca, Mg, Ti などは沈デンとなつて分離される。Si, Al, PO_4 などは溶液中に入るが妨害とはならなかつた。Cr は H_2O_2 で還元することによつて妨害を防止することができた。

その他、 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , As^{5+} , Mo^{6+} , V^{5+} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ などについて検討したが、これらのうち、 Mo^{6+} , V^{5+} , Cl^- および NO_3^- が妨害となつた。

4. 実際試料の分析例

本法によつて高炉滓中の S を定量した結果を Table 6 に示す。

Table 6. Determination of S in B. F. slags by spectrophotometric method.

Sample	Spectrophotometric method		Gravimetric method
	Absorbance	S (%)	S (%)
B. F. slag 1	0.053	0.56	0.60
	0.055	0.59	
	0.055	0.59	
B. F. slag 2	0.130	1.38	1.37
	0.129	1.37	
	0.131	1.39	
B. F. slag 3	0.150	1.59	1.60
	0.148	1.57	
	0.150	1.59	

Table 6 にみるように、本法は高炉滓のごとく、S 含有量の比較的高い試料に適用し、再現性よく良好な結果を得ることができる。

分析所要時間は約 30mn で、燃焼法 (15~20mn) と比較しても、さして遜色がない。

IV. 結 言

本第 3 報においては、塩基性鋼滓中の S の定量法について検討し、燃焼法および吸光光度法による定量方法を確立した。

1. 燃焼法

燃焼法による分析操作は、試料中フッ化物を含有する

場合と含有しない場合で、分析操作を変え、フッ化物を含有する場合は、 H_2SiF_6 の影響のない、ロジソン酸ナトリウムを指示薬として、 BaCl_2 標準液で滴定する方法を採用し、フッ化物を含有しない場合は、通常の NaOH 標準液で滴定する方法をとつた。

2. 吸光光度法

高炉滓などのように、S 含有量の比較的高い試料を対象として、著者の考案した $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の近紫外部の吸収を利用する S の吸光光度定量法を応用し、鋼滓中の S の吸光光度定量法を確立した。

本法は試料を Na_2O_2 で溶融分解したのち、温水で溶解し、ろ過し、Fe その他の沈デンを分離する。このろ液に Fe- HClO_4 溶液を加えて SO_4^{2-} を $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ とし、380m μ の波長における吸収を測定する方法で、操作も簡易で、分析所要時間も約 30mn の短時間である。(昭和 34 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) 学振編：鉄鋼迅速分析法, p. 288 (1956) (丸善版)
- 2) 学振編：鉄鋼化学分析全書 (下巻) p. 502 (1952) (日刊工業新聞社版)
- 3) 森本武生：学振報告 19 委 2519 (1952)
- 4) 米井徹夫：学振報告 19 委 2941 (1953)
- 5) 前川静弥, 米山善夫：学振報告 19 委 4470 (1957)
- 6) 若松茂雄：東都製鋼, 4, (1957) 43
- 7) 米井徹夫：学振報告 19 委 3133 (1953)
- 8) 前川静弥, 米山善夫：学振報告 19 委 4609 (1957)
- 9) 前川静弥, 米山善夫：学振報告 19 委 4853 (1957)
- 10) 若松茂雄：学振報告 19 委 2564 (1952)
- 11) 若松茂雄：分析化学, 8, (1959) 372
- 12) JIS, G, 1215 (1958)
- 13) Kolthoff, Stenger: Volumetric Analysis, Vol. II, 306, 310 (1947)
- 14) Mestayer: Eun., 38, 81 (1951)
- 15) 向山朝之：分析化学, 4, (1955) 558
- 16) R. Bastian, R. Weberling, F. Pallila: Anal. Chem., 25, (1953) 284
- 17) 石橋雅義, 重松恒信, 北川豊吉, 田伏正之：日化 76, (1955) 788
- 18) 石橋雅義, 重松恒信, 田伏正之：北川豊吉：分析化学, 5, (1956) 279