

70549

# パラローズアニリン吸光光度法による鑄鉄鉄中 極微量いおうの定量法\*

原 寛\*\*・山田二郎\*\*・杉本公雄\*\*・山口 勝\*\*・岩切治久\*\*

## The Determination of Microgram Amount of Sulfur in Pig and Cast Iron with Pararosaniline

Hiroshi HARA, Jiro YAMADA, Kimio SUGIMOTO,

Masaru YAMAGUCHI, and Haruhisa IWAKIRI

### Synopsis:

A method which is rapid and highly sensitive is described for the determination of microgram quantities of sulfur in pig and cast irons.

The sample is burned at 1450°C in a stream of oxygen. The sulfur is converted to sulfur dioxide, which is absorbed into 0.2 M  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$  solution, and determined photometrically with P-rosaniline and formaldehyde at 560  $m\mu$  after 20 min standing.

Vanadium pentoxide is used as a combustion aid.

The limit of identification of sulfur in this method is 0.05  $\mu\text{g}$  per ml.

Time for analysis is about 30 min.

The reproducibility of analytical results by the proposed method as coefficient of variation is 4.1% for carbon steel (0.011% S).

(Received July 7, 1969)

## 1. 緒 言

最近の技術進歩にともなう鉄鋼材料の品質向上の一環として、製鉄、製鋼のプロセスの改良により、低硫鉄、低硫鋼の製造がひろく行なわれるようになってきた。

鑄鉄鉄は、一般に 0.03% 以上のいおうを含んでいるが、特殊な方法によつて脱硫すると 0.003% 前後の含有率になるものもあり、この微量いおうの分析が要求される。

新しく JIS に制定されたパラローズアニリン法は、操作も迅速で、微量いおうの定量も可能であり、微小試料分析への適用が考えられる。

本実験では、おもに鑄鉄鉄を対象として燃焼条件、助燃剤などに若干の検討を加えて、0.0005~0.003% のいおうを精度よく定量できることを確認したのでここに報告する。

## 2. 試薬および装置

(1) 吸収液 (四塩化水銀ナトリウム塩, 0.2 M 溶液)  $\text{HgCl}_2$  54.5 g および  $\text{NaCl}$  23.4 g を水に溶解して 1 l とする。この溶液 12 ml を水で 50 ml にうすめ、吸収びんに入れ使用する。

(2) パラローズアニリン溶液 (0.2%)

パラローズアニリン塩酸塩 1 g を水に溶解して 500 ml とする。

(3) 脱色パラローズアニリン溶液 (0.04%)

パラローズアニリン溶液 (0.2%) 20 ml を塩酸 10 ml で脱色し、水で 100 ml とし、1 hr 放置して使用する。この溶液は使用する当日に調製する。

このほか助燃剤として、五酸化バナジウム、金属銅 (電解銅をミーリング切削し、30~40 mesh のものを使用)、金属すず (純良な金属すずをミーリング切削し、30~40 mesh のものを使用) などを用いた。これらのうち試薬はすべて特級品を用いた。

(4) 電気炉、燃焼管および吸収びん

JIS において規定されたもの (日常分析において使用しているもの) をそのまま用いた。なお燃焼管内温度は 1450°C として用いた。

(5) 光電光度計

日立製自記分光光電光度計, 124 型, 10 mm セル  
島津製スペクトロニック 20, 1/2" セル

## 3. 定量操作

定量操作はつぎの手順によつて行なう。

\* 昭和 44 年 3 月 本会講演大会にて発表  
昭和 44 年 7 月 7 日 受付

\*\* (株) 神戸製鋼所 中央研究所

(1) 試料を注1)あらかじめ空焼きしておいた磁器ポートにはかりとり注2), ポート内に平均にひろげる. これを燃焼管の加熱部(管内温度 1450°C)に入れ, 気密にせんをする.

(2) 試料はそのまま 4 min 加熱し注3), もしこの間に吸収液が上昇しはじめたならば, 吸収液がもとの位置にあるように, わずかに酸素を送入する.

つぎに酸素を毎分 100 ml の割合で送入し, 2分間で試料を燃焼させる. 続いて毎分 1000 ml にして 2 min 送入する.

(3) ガラス製キャップをとりはずし, 放冷したのち吸収びん中の吸収液でキャップを洗いながらメスフラスコ(容量 100 ml)に移し入れる.

少量の水で吸収びん, ガラス製キャップを洗浄しさきのメスフラスコに加える. 注4)

(4) 脱色パラローズアニリン溶液(0.04%)およびホルムアルデヒド溶液(0.5%)をそれぞれ正確に 5 ml 加え, 水で標線までうすめてよくふりまぜる.

25°C の水浴に浸して 20 min 放置後注5)発色液の一部を吸収セルに移し, 560 m $\mu$  付近の吸光度を測定する.

(5) いおうの含有量既知の標準試料注6)を用い, 3.(1)~(4)の手順にしたがって操作し, 吸光度といおう量との関係線を求めて検量線とする.

#### 4. 実験および考察

パラローズアニリン法はすでに多くの報告<sup>2)~6),9)</sup>がなされており, その定量条件に対しては種々の検討が加えられている.

本報告は, 主として鑄鉄鉄について実験した.

##### 4.1 吸収波長

呈色液の吸収曲線は, 555~560 m $\mu$  で最大吸収を示した. 一方空試験液の吸収曲線は, 最大吸収が 550 m $\mu$  付近にあつてはゆるやかな曲線をえがき, そのピークが試料溶液とわずかにずれることが判明した. このことよ

- 注1) パラローズアニリンによる発色は, いおう量が 100 ml 中に約 5  $\mu$ g 以下であると発色しない. 試料中に 5  $\mu$ g~30  $\mu$ g になるようはかりとる.
- 2) ポートは, あらかじめ 1450°C, 酸素気流中で 4 min 空焼きを行なう.
- 3) 鑄鉄鉄以外の鋼種については, 以下の方法で行なう. 試料はそのまま 1 min 加熱し, もしこの間に吸収液が上昇しはじめたら, 吸収液がもとの位置にあるように, わずかに酸素を送入する. つぎに酸素を毎分 600 ml の割合で送入し, 7 min 燃焼させる.
- 4) 亜硫酸ガス吸収後の吸収液は, 発色前 5 hr 以内ならば放置しても影響はない.
- 5) 最大吸収を示すまでの時間は, 液温の影響が大きいため, 水浴を用いて一定温度で放置する.
- 6) 標準試料は, 試料と類似した鋼種で, 活性アルミナ分離重量法または, メチルイソブチルケトン分離重量法により, いおう量を確認したものを使用する. ステンレス鋼などの高合金鋼では, 助燃剤として五酸化バナジウムを 0.2~0.3 g を用いる.

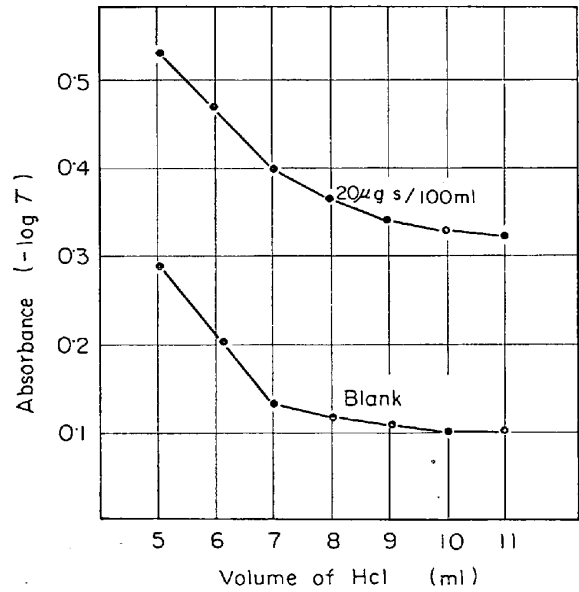


Fig. 1. Sensitivities of various dye-acid mixtures.

り測定波長を 560 m $\mu$  とすることとした.

##### 4.2 脱色パラローズアニリン溶液中の塩酸濃度の影響

脱色パラローズアニリン溶液を調製する際に加える HCl 量について検討を行なつた.

すなわち, 同一試料を処理して吸収させたのち発色させた吸光度と, 加えた HCl 量との関係を測定し, その結果を示したのが Fig. 1 である.

HCl がほぼ 6 ml のときに (sample-blank) の値が最高になる. しかし繰り返して実験した結果によれば, HCl 6 ml の場合は blank が調製のたびにバラツキやすく, かつ吸光度も高い. この点 sample, blank ともその吸光度はやや低くなるが, blank の色が安定する 10 ml を採用した.

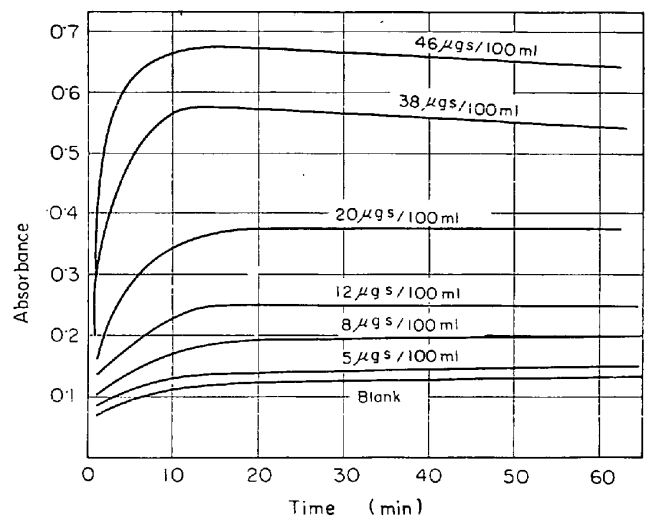


Fig. 2. Effect of time on color development at 25°C.

### 4.3 発色後における呈色液の経時変化

SO<sub>2</sub> 吸収後、発色液を加えて発色させ、その呈色状態について経時変化を求めた。結果は Fig. 2 に示す。

この結果より“最高呈色後の呈色液は 1 hr は安定”ということについてつぎのような知見を得た。

(1) 空試験値の吸光度は、いつまでも一定にならず、時間とともにゆるやかに高くなる。

(2) SO<sub>2</sub> を多く吸収した液は、15~20 min で最高吸光度に達し、以後は徐々に退色する傾向がある。

(3) SO<sub>2</sub> が少量の場合は、呈色の傾向が空試験値と類似し、20 min 放置後もわずかに上昇を続け、50~60 min で安定する。

(4) 上記 4.3 (2) と (3) の中間程度の SO<sub>2</sub> (Fig. 2 における 12~20 μg/100 ml) の場合は、最高に呈色した(15~20 min)後はきわめて安定で、以後 2 hr は一定の吸光度を示す。

これらのことより、長時間安定した呈色を示す領域以外の含有量のものについては(空試験を含めて)、発色後 20 min 放置したのち、測定時間を決めて短時間に測定するのがよい。

### 4.4 パラローズアニリン法の定量下限

特定の試料を用いて処理した場合、はかりとり量が少なく十分呈色しなかった。

そこで NaHSO<sub>3</sub> 標準溶液を調製して吸収液に添加し、呈色する下限を調査した。結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 よりいおうが、4~5 μg/100 ml 以上の濃度で呈色しはじめるものと思われる。

実際の分析に際しては、空試験値の変動、発色液の安定性などの安全範囲を考慮し、定量下限ぎりぎりでの操作

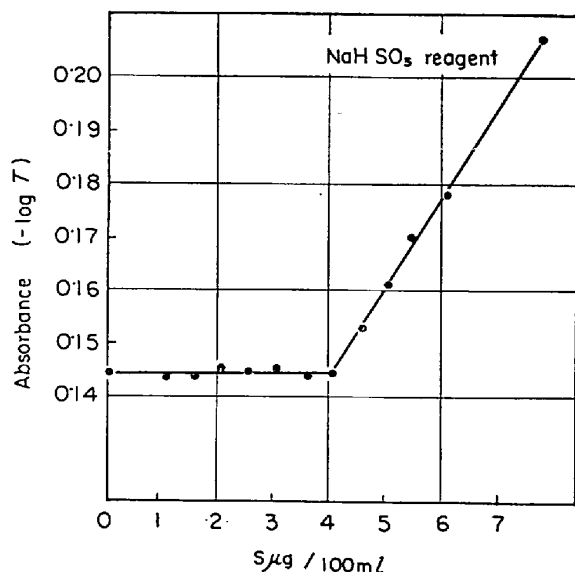


Fig. 3. Lower determination limit.

しないように注意するのが望ましい。

### 4.5 燃焼条件についての検討

本法のようにいおうを燃焼法によつて求める場合、燃焼管内外でいおうの損失を生じることは周知のとおりである。この際に問題となるのは、燃焼温度、燃焼管の汚染などであり、最終的にはいおうの収率である。

燃焼管の汚染に関しては、その原因が試料の燃焼時に飛散する燃焼残渣およびダストであり、ダストは吸収液まで飛来してくる。とくに鑄鉄はC量が多いだけに、燃焼時に生じるダストも多い。

SCARINGELLI<sup>(7)</sup>によれば Fe<sup>3+</sup> の 0.6 mg/100 ml 以上の混入で呈色を減少させるといわれ、酸化鉄を発生させないよう注意しなければならない。また酸化鉄は、600°C 以上で SO<sub>2</sub>→SO<sub>3</sub> の触媒作用をもち<sup>(8)</sup>さらに燃焼管内では SO<sub>3</sub> を捕捉したりする。このため酸化鉄(ダスト)の飛散はできるだけ防止するのが必要で、必然的に予熱、燃焼条件(酸素量の調節)、ポートカバーなどの対策を考慮しなければならない。そこで燃焼条件としての予熱、酸素流量について検討した。

設定条件は種々考えられるが、一応 JIS<sup>(1)</sup>の燃焼時間(予熱を含めて) 8 min を基準にし、この範囲内で酸素流量を検討した。(燃焼管内温度 1450°C)

#### 4.5.1 鑄鉄

鑄鉄の場合、これまでの経験より予熱が 1 min では不十分で、多量のダスト発生が予想される、このため予熱はすべて 2 min 以上行なうこととした。

結果は Table 1 に示す。

Table 1 においては試料量がすべて 0.5 g であるが、別の実験においては試料量 0.2 の場合、この表に示す酸素流量では、いずれも場合もダストの発生もきわめて少なく、比較的良好な結果を得ている。

Table 1 (試料量 0.5 g) においては、試料燃焼時の酸素流量が 200 ml/min 以上になると、予熱は 3 min 以上必要であり、2 min の場合はダストを発生するものが多かつた。また燃焼完了後の追出し時間も 2 min 以上を要し、それ以下では結果がややばらついた。

本実験では、CP-5, 6 による方法がよく、ダストの発生もなく良好な燃焼状態であつた。

#### 4.5.2 炭素鋼

炭素鋼では、予熱を長く行なう必要はないと考えて 1~2 min とし、以後の燃焼、追出し時間について検討した。

その結果、予熱は 1~2 min でよく、また酸素流量も鑄鉄のように燃焼、追出しなどにわたる必要もなく、ほぼ JIS 法どおり予熱 1 min、燃焼、追出しに酸素流量 600 ml/min で約 6 min 間送入すればよく、大部分

Table 1. Comparison of combustion method (cast iron).

Method	Procedure (O <sub>2</sub> ml/min × time)	Abrorbance (-log T)
C P-1	0 × 2 min 300 × 2 600 × 4	$\bar{x}=0.224$ (n = 3) $\bar{R}=0.042$
C P-2	0 × 3 min 200 × 1 1000 × 4	$\bar{x}=0.240$ (n = 3) $\bar{R}=0.018$
C P-3	0 × 3 min 200 × 1 1 000 × 4	$\bar{x}=0.222$ (n = 3) $\bar{R}=0.008$
C P-4	0 × 4 min 200 × 1 1 000 × 3	$\bar{x}=0.200$ (n = 3) $\bar{R}=0.025$
C P-5	0 × 3 min 100 × 2 1 000 × 3	$\bar{x}=0.225$ (n = 5) $\bar{R}=0.010$
C P-6	0 × 4 min 100 × 2 1 000 × 2	$\bar{x}=0.230$ (n = 5) $\bar{R}=0.010$
C P-7	0 × 4 min 100 × 3 1 000 × 1	$\bar{x}=0.245$ (n = 4) $\bar{R}=0.038$

Sample — JSS 12-a (0.005% S) 0.5 g

の鋼試料に対して良好な結果を得た。ただし高炭素鋼は、ダストを発生しやすいので、その含有率に応じて鑄鉄試料と同じ操作で、処理する必要がある。

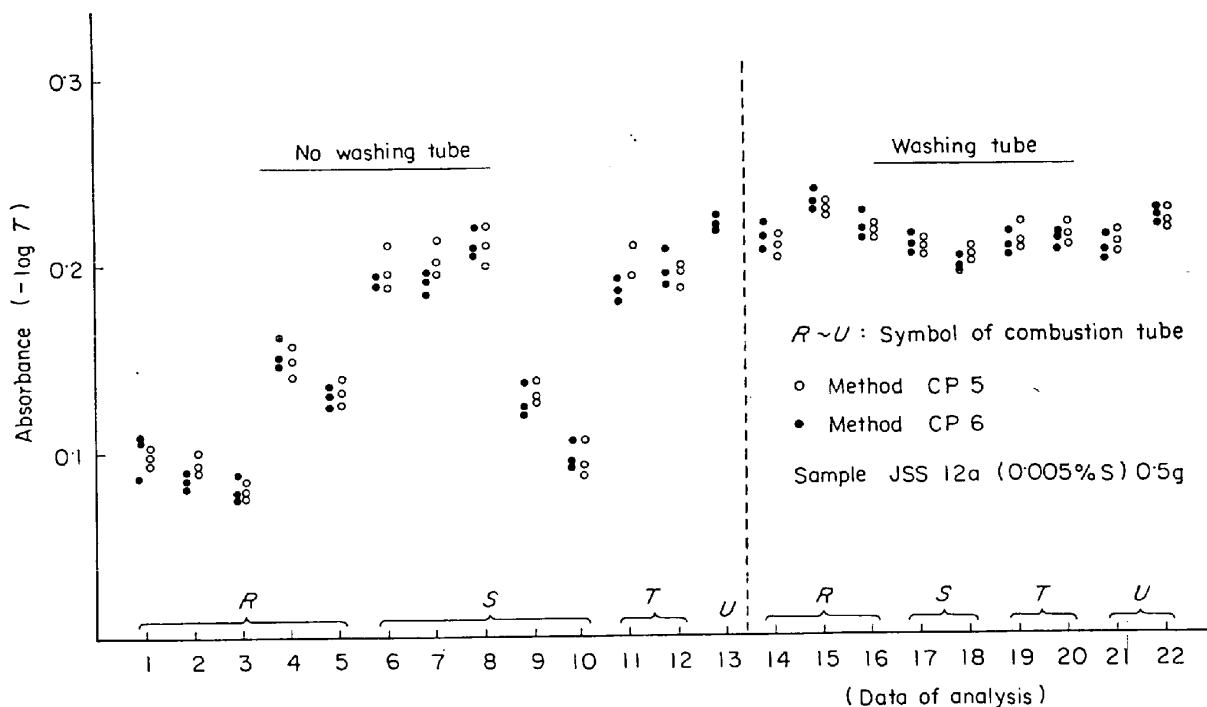


Fig. 4. Variation of absorbance due to date of analysis.

#### 4.6 燃焼管の汚染による影響について

本法は、微量いおうの定量には簡単に迅速性に富む良法である。しかし本実験中に日内の精度に対して、日間の精度が非常に悪い傾向が見られた。この原因については、ダストなどによる燃焼管の汚染もその一つと考えられるので、燃焼管を使用前にブラシで水洗後、電気炉で加熱して試料を処理した。その結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 で明らかなように、加熱する前に燃焼管を水洗して用いれば、日内、日間の精度も良好で、一応満足する結果を得た。

これによつて日間精度を小さくすることができたが、日内においても、数多くの試料を処理した場合、燃焼管の汚染による影響を考慮しなければならない。

この点を確認するため、同一日内に試料を何件処理すればこのような傾向が生じるか、炭素鋼と鉄鉄を用いて実験した。

結果は、炭素鋼については約 35 試料、鉄鉄については約 30 試料までは定量値の低下は認められなかった。

#### 4.7 助燃剤について

高合金鋼などの難燃性試料に添加する助燃剤として、通常 M-Cu, M-Sn, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> などが用いられている。

特に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、最近ひろく用いられるようになり、その利点も種々ある。

##### 4.7.1 M-Cu, M-Sn について

M-Cu および M-Sn を用いて、その使用量、効果、

試料の位置関係などについて実験した。

### (1) 銑鉄の場合

比較的燃焼しやすい銑鉄試料を用いて M-Cu, M-Sn を、それぞれ 0.0~0.7g まで加えて処理した。その結果、添加したものは、添加しなかったものに比較して同等ないしはわずかに低値を示し、添加による効果は認められなかった。これは炭素鋼試料に対しても同じであった。

### (2) 高合金鋼の場合

試料としてステンレス鋼 (GK 19, 18-10) 0.5g を使用し、これに M-Cu, M-Sn を量を変えて添加した (分析操作は炭素鋼と同じ)。その結果を Fig. 5 に示す。

この結果より、M-Cu は 0.2g 以上、M-Sn は 0.3g 以上の添加が必要であった。

また M-Sn の場合は、M-Cu を添加した試料よりダストの発生が多い。これらの点を除けば両者の間には大きな差はなくほぼ同じ結果を得た。

このほか、試料と助燃剤との位置関係については、種々の条件で実験したが、位置による影響はなかった。

#### 4.7.2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> について

いおう定量用助燃剤として V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を用いることは、すでに多くの報告<sup>9)~13)</sup>にみられる。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は試薬をそのまま使用でき、空試験値が小さいことも有利である。本実験は、試薬特級品をそのまま用い、特別な処理はしなかった。

実験は、さきの M-Cu, M-Sn の場合と同一の条件で処理した。結果は、Fig. 5 に合わせて示した。

図に見られるように、他の助燃剤よりも収率がよく、最高の吸光度を示した。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が M-Cu, M-Sn よりも SO<sub>2</sub> の発生率が高い

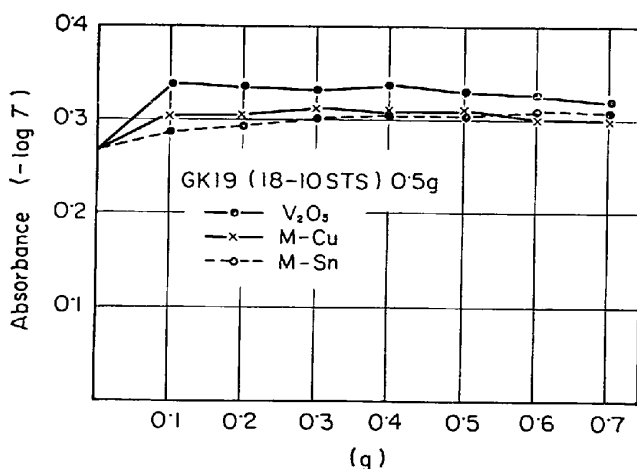


Fig. 5. Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, M-Cu and M-Sn as combustion aid.

Table 2. Effect of flux (Gaschromatograph).

Flux	M-Sn(1g)	M-Cu(1g)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1g)	No flux
Peak area (mm <sup>2</sup> )	970 993	991 944	1116 1094	1054 1087

Sample C-steel (0.021%S) 1g (GK-12)

O<sub>2</sub> 200 ml/min × 4 min

Silicagel (3.5φ × 180 mm) Catch

Column TCP (30% Celite 545) 2 m

He 30 ml/min

ことを確認するために、燃焼ガスクロマトグラフ法によつても実験した。結果は Table 2 に示す。

Table 2 より、ガスクロマトグラフ法によつても、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が助燃剤として、SO<sub>2</sub> の発生率の点よりすぐれていることが確かめられた。

### 4.8 検量線の作成

以上これまでの実験をもとにした定量操作 (3.) にしたがつて、鋼種別に検量線を求め Fig. 6, 7 の結果を得た。検量線の作成にあつては、その方法につき種々の問題も提起されているが<sup>(14)</sup>、本実験においては同一試料を用い、そのはかりとり量を変えて操作した。

Fig. 6, 7 で明らかなように、鋼種によつて収率が異なるため、それぞれやや違った検出量線となつてゐる。

### 4.9 実際試料の定量結果

実験試料を処理定量した結果を Table 3 に示す。

なお、いおう定量値換算に際しての検量線は、鋼種に応じて作成したものをを用いた。

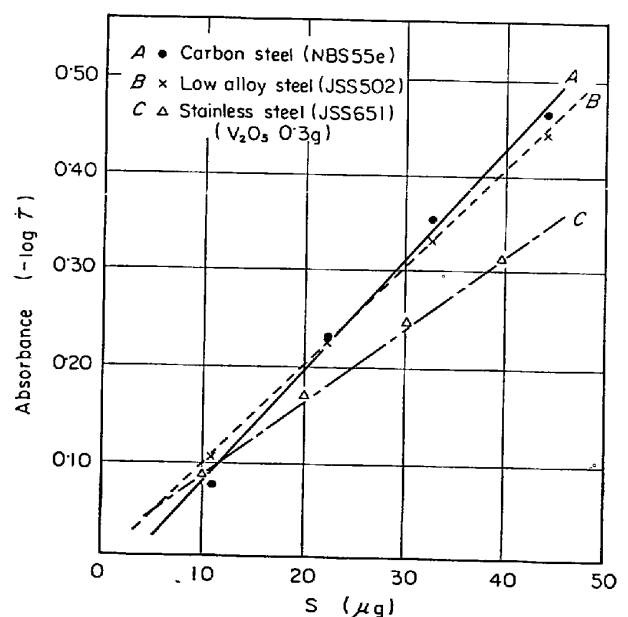


Fig. 6. Calibration curve of sulfur-1.

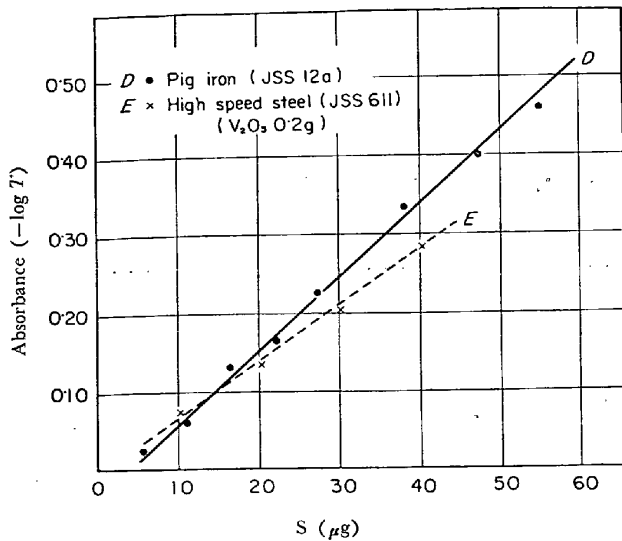


Fig. 7. Calibration curve of sulfur-2.

結 言

パラローズアニリン法の燃焼条件, 助燃剤などの実験を行ない, おもに鑄鉄中の微量いおう定量法について検討を行なった。

(1) 本法は迅速で操作も簡単であり, 低含有率 (0.005% 以下) の試料には最適の方法である。

(2) いおう含有率 0.11% の試料では, 変動係数 4% (n=10) で, 約 30 min で分析ができる。

(3) 燃焼管を, 毎日分析する前 (加熱前) にブラシで水洗することによつて, 日間変動を小さくすることができた。

また日内に 32 本まで分析しても, 定量値に変動はなかつた。

(4) 高合金鋼に添加する助燃剤は,  $V_2O_5$  がよい。

(5) 呈色後の色調は, 吸収したいおう量によつてその傾向が異なり, いおう量が少ないときは 50~60 min まではゆるやかに吸光度が増加し, またいおう量が多いときは, 約 15 min で最高の吸光度に達し, 以後は徐々に低下していく。

(6) 検量線は, 分析試料に類似した鋼種を用いて作成するのがよい。

文 献

- 1) JIS G1215 (1968)
- 2) S. BARABAS, J. KAMINSKI: *Analyt. Chem.*, 35 (1963) p. 1702
- 3) K. E. BURKE, C. M. DAVIS: *ibid.*, 34 (1962) p. 1748
- 4) 鉄鋼いおう分析小委資料, No 244
- 5) 後藤, 柿田, 真壁: *分析化学*, 14 (1965) p. 244
- 6) 後藤 学振報告 19委—7973
- 7) F. P. SCARINGELLI, B. E. SALTZMANN, and

Table 3. Results of determination of sulfur.

Sample	Sample taken (g)	Sulfur found (%)	Standard value (%)	Calibration curve
NBS 51 b (1.2% C)	0.300	0.013 <sub>7</sub> 0.014 <sub>1</sub>	0.014	D
NBS 132A (SKH 9)	0.500 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.2)	0.006 <sub>5</sub> 0.007 <sub>3</sub>	0.006	E
Pig iron-A (low sulfur)	0.700	0.003 <sub>0</sub> 0.002 <sub>7</sub> 0.002 <sub>3</sub> 0.002 <sub>3</sub>	0.003	D
Pig iron-B (low sulfur)	0.500	0.007 <sub>1</sub> 0.006 <sub>9</sub>	0.007	D
JSS 601-1 (SKS-2)	0.500	0.003 <sub>8</sub> 0.004 <sub>0</sub>	0.004	D
NBS 65 d (0.3% C)	0.400	0.009 <sub>9</sub> 0.009 <sub>8</sub> 0.009 <sub>8</sub> 0.010 <sub>2</sub>	0.010	A
JSS 240-1	0.300	0.010 <sub>1</sub> 0.010 <sub>2</sub>	0.010	A
	0.400	0.009 <sub>5</sub> 0.009 <sub>8</sub> 0.010 <sub>4</sub> 0.010 <sub>3</sub>		
JSS 512-1 (S 9 CK)	0.300	0.011 <sub>8</sub> 0.011 <sub>6</sub>	0.011	A
JSS 507-2 (SCM-3)	0.300	0.009 <sub>7</sub> 0.010 <sub>3</sub>	0.010	B
JSS 500-1 (SCM-1)	0.300	0.009 <sub>2</sub> 0.010 <sub>0</sub>	0.010	B
JSS 605-1 (SKT-4)	0.500	0.004 <sub>8</sub> 0.005 <sub>0</sub>	0.005	B
GK 19 (18-8 STS)	0.500 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 0.3)	0.006 <sub>8</sub> 0.005 <sub>3</sub> 0.006 <sub>2</sub> 0.006 <sub>4</sub>	0.006	C
JSS 604-1 (SKD-6)	0.500 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 0.2)	0.008 <sub>1</sub> 0.007 <sub>7</sub>	0.008	C

- S. A. FREY: *Analyt. Chem.*, 39 (1967), p. 1709
- 8) 鉄鋼化学分析全書, 4 (1963) p. 233
- 9) P. W. WEST, and G. C. GAEKE: *ibid.*, 28 (1956), p. 1816
- 10) 後藤, 壇崎: 学振報告, 19委—8290
- 11) C. BLOOMFIELD: *Analyst*, 87 (1962) p. 586
- 12) D. B. HAGERMAN and R. A. FAUST: *Analyt. Chem.*, 27 (1955), p. 1970
- 13) H. GREEN: *Metallurgia*, 60 (1959) p. 229
- 14) 陰山, 蔵田, 森: 学振報告, 19委—8758