

(183) プリキ表面の硫化スズと硫化鉄の分別定量

川崎製鉄 技術研究所

○畑 俊彦, 河野吉久  
鷲見 清

1. 緒言

硫化物を含む食品はしけしけ缶の内面が青紫色ないし黒色に変色し商品価値を低下させる。この硫化変色は硫化スズおよび硫化鉄であると報告されている。前報<sup>1)</sup>では酸による硫化物および地鉄の溶解度の差を利用してプリキ表面の硫化物を定量する方法を報告したが、ひきつづいて、試料を特殊な溶解容器を用いて塩酸で処理し、発生した硫化水素および試料溶液中の鉄を定量することにより、プリキ表面の硫化スズおよび硫化鉄を定量する分析法を確立し、実用可能となったので報告する。

2. 分析方法

試料を溶解容器に固定し、定量装置をセットする。窒素ガスを通じながら4N塩酸20 mlを用い室温で20 min処理して、硫化物については発生する硫化水素を洗淨びんを通して吸収液に吸収させる。これにパラアミノジメチルアニリン溶液と塩化第二鉄溶液を加えてメチレン青を発色させ、660 mμにおける吸光度を測定し、また、鉄については試料溶液に酒石酸および塩酸ヒドロキシルアミン溶液を加えたのち、酢酸ナトリウム溶液を加えてPHを調節し、これにオルソフェナントロリン溶液を加えて呈色させ、476 mμにおける吸光度を測定して定量する。これらの定量値から硫化スズおよび硫化鉄量を計算により算出する。

3. 実験

1). 硫化鉄定量における地鉄の影響：硫化スズと硫化鉄の分別定量で一番問題となる点は、硫化鉄の定量においてピンホールを通して地鉄が溶解して正の影響を受けないかということ、これを重点的に検討した。プリキおよび塗付した鉄板に3.2 mmφの鉄露出面を作った試料を用いて、室温で酸濃度、溶解時間を種種かえて処理し、溶出鉄量を調べた結果、鉄板では溶出鉄量が多いが、プリキの場合は非常に少なく、4N塩酸で20 min処理では鉄板の40 μg/100 cm<sup>2</sup>に対してプリキは3 μg/100 cm<sup>2</sup>以下であった。普通のプリキに実在するピンホールは非常に小さいため、ほとんど地鉄の影響は受けないと考えられる。また、マット板を用いて同じ実験を行なったが同様の結果を得た。

2). 缶詰試料による検討：缶詰内面の硫化変色はスズの結晶模様に沿った羽毛状の変色で、前報の硫化処理試料とことなるため分析条件を検討した。缶詰内面の硫化物は室温で濃度が2N以上の塩酸を用いて20 min以上処理すると完全に溶解する。8N塩酸を用い溶解時間が60 min以上になると地鉄中の硫化物が影響してくる。また、鉄量は塩酸濃度が6Nで溶解時間が40 min以上になると地鉄が溶出して影響してくる。したがって、硫化スズおよび硫化鉄を分別定量するには、地鉄の影響を考え、室温で4N塩酸を用いて20 min処理するとよい。

3). 実際試料分析結果：アスパラガス缶詰の缶内面の硫化変色部を本法により分析した結果を表1に示す。

表1. アスパラガス缶詰の缶内面の分析結果の1例(単位: μg/100 cm<sup>2</sup>)

試料	FeS	SnS	貯蔵期間
A社製缶	118	918	1年10月
B社製缶	145	730	2年
C社製缶	79	429	2年
D社製缶	91	278	1年11月

4. 結言

本法は硫化物および地鉄の溶解度の差を利用した定量方法であるため多少の誤差は免れないが、プリキ表面の硫化スズおよび硫化鉄の定量に十分実用できる。

文献1) 畑, 河野, 鷲見: 日本鉄鋼協会第83回講演大会概要集, P. 174.