

川崎製鉄 技術研究所

○畑 俊彦, 河野吉久, 鷺見 清.

1. 緒言

硫化物を含む食品は、しばしば缶の内面に硫化変色を生じて商品価値を低下させる。ブリキの耐硫化性を簡単、迅速に試験する方法として、システイン塩酸法、多硫化カリウム法などがある。ブリキ表面の硫化変色の程度を判定する簡便な定量法の要求があった。そこで筆者らは、酸による硫化物および地鉄の溶解度の差を利用したブリキ表面の硫化物の定量方法を検討し、簡便法として実用できる方法を確認した。

2. 分析方法

試料を溶解フラスコに入れ、 $H_2S$  定量装置をセットする。窒素ガスを通じながら  $2N-HCl$   $20\text{ ml}$  を用い、室温で  $20\text{ min}$  処理して発生するガスを  $H_2S$  洗浄ビン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  $FeCl_3$  溶液を加えてメチレン青を発色させ、 $660\text{ m}\mu$  における吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線から硫化物としての  $S$  量を求める。

3. 実験

1). 硫化物の回収と溶解酸の濃度、温度および溶解時間との関係；適当な標準試料がないので、できるだけ実際と合致させるため、硫化物処理したスズ板を用いて硫化スズの溶解条件を調べた。室温溶解では  $HCl$  濃度  $2N$  以上で  $20\text{ min}$  処理すると硫化スズは完全に溶解した。つぎに、硫化物処理した電気ブリキ板を用いて検討を行なった結果、 $HCl$  濃度  $2\sim 4N$ 、溶解時間  $20\sim 30\text{ min}$  で安定しており、 $HCl$  濃度  $8N$  以上、溶解時間  $20\text{ min}$  以上になると地鉄中の硫化物が影響し相当高値を示した。

2). 地鉄中の硫化物の影響：未処理の電気ブリキ原板を用いて同様にして硫化物の影響を調べたところ、 $HCl$  濃度  $4N$  以下、溶解時間  $30\text{ min}$  以内では原板からの  $S$  量の影響は  $1\text{ }\mu\text{g}$  以下であったので、ほとんど影響しない。

3). 実際試料の分析結果：多硫化カリウム溶液処理した電気ブリキ板を用いて求めた分析精度は、 $n = 10$  で、 $\bar{x} = 77.3$  の水準で、 $\sigma = 4.4$ 、 $C.V = 5.7$  であった。

また、硫化物の生成量と浸漬処理時間との関係を調べたが、図1に示すように直線関係が認められおおむね良好であった。

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、ブリキ表面の硫化物の定量に簡便法として十分実用できる。

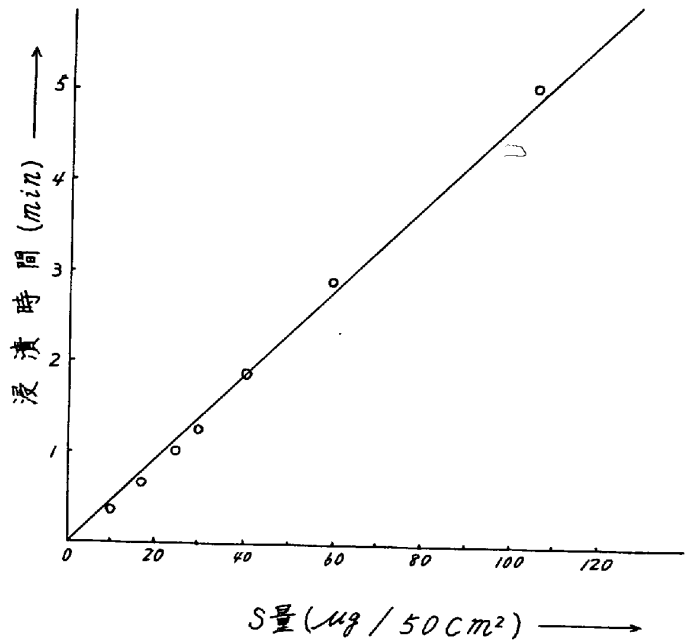


図1. システイン塩酸法による硫化物生成量と浸漬時間との関係