

.....  
**技術報告**  
 .....

UDC 669.68 : 546.81'221 : 546.72'221 : 543.24-3

**ブリキ表面の硫化スズと硫化鉄の分別定量\***

畑 俊彦\*\*・河野 吉久\*\*・鷺見 清\*\*

**Fractionating Determination of Micro-amounts of Stannous Sulfide and Ferrous Sulfide on the Surface of Tin-plate by the Spectrophotometric Method**

Toshihiko HATA, Yoshihisa KONO, and Kiyoshi SUMI

**Synopsis:**

This paper describes an analytical method for the fractionating determination of stannous sulfide and ferrous sulfide formed on the surface of some tinplates...the tinplate treated by dipping in potassium polysulfide solution and the inner face of the can of foods containing sulfide. The method is based on the difference in solubility between the sulfide and iron matrix in an dilute hydrochloric acid solution.

The outline of procedure is as follows:

To dissolve all the sulfide on the surface, sample fixed in the special dissolving vessel made of acrylic acid resin is treated with 20 ml of 4N hydrochloric acid at room temperature for 20 minutes under the passing of nitrogen gas. Evolved hydrogen sulfide is absorbed in zinc acetate solution and sulfur as sulfide is determined by the methylene-blue spectrophotometric method. Then, iron in the solution is determined by the o-phenanthroline spectrophotometric method. The micro-amounts of stannous sulfide and ferrous sulfide on the surface of the sample are calculated from these analytical values.

By this method, several samples were analysed and the satisfactory results were obtained.

(Received Feb. 3, 1973)

**1. 結 言**

硫化物を含む食品はしばしば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<sup>1)~4)</sup>されている。前報<sup>5)</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ブリキ表面の硫化物を簡単に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に固定し、塩酸を用いて室温で一定時間処理し、発生した硫化水素はメチレン青吸光光度法により、溶液中の鉄はオルソフェナントリン吸光光度法によつて定量することにより、ブリキ表面の硫化スズと硫化鉄を定量する分析方法を確立し、実用できることがわかつたので報告する。

**2. ブリキ表面の硫化物組成**

ブリキをイオウ含有溶液に浸漬したとき、ブリキ表面にスズの硫化物として SnS のほかに少量の Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> が生成することが報告<sup>4)</sup>されているが、当所で実際に処理したブリキ表面を電子線回折で調べた結果では

SnS が存在することを認めた。また、缶詰の缶内面の硫化変色部の組成については文献によりことなるが、SnS および FeS<sup>1)</sup>, SnS<sup>2)</sup>, SnS と少量の FeS, SnS<sub>2</sub> および FeS<sub>2</sub><sup>3)</sup> などが存在するといわれており、いずれの報告でも主成分が SnS および FeS で、他の硫化物が存在しても少量のようである。したがつて、硫化変色部には SnS および FeS が存在するものと考え、その分別定量法を検討することにした。

**3. 実験試料**

(1) ブリキ (#25 を使用) を多硫化カリウム溶液 (K<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 8g を 2% NaOH 1 l に溶解したもの) に一定時間浸漬して表面に硫化物を生成させたものを使用した。

(2) ブリキにメッキ厚測定器を用いて腐食により、3.2 mm φ の鉄露出面を作つたものを使用した。

\* 昭和47年10月本会講演大会にて発表  
 昭和48年2月3日受付

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所

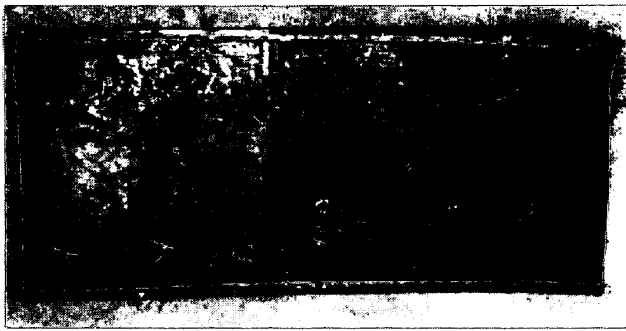


Photo. 1. Sulfide stain of inner surface of asparagus can. (store term : 1 year)

(3) マット板にメッキ厚測定器を用いて腐食により 3.2 mm φ の鉄露出面を作ったものを使用した。

(4) 鉄板に蜜ろうをぬり、3.2 mm φ の鉄露出面を作ったものを使用した。

(5) 市販のホワイトアスパラガス家庭缶を使用、缶内面の硫化変色の状態を Photo. 1 に示した。

#### 4. 試薬および装置

##### 4.1 試薬

(1) イオウ標準溶液:  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  0.3745g を精秤して 1N の  $\text{NaOH}$  溶液 50 ml に溶解し、水で 500 ml とし、これをさらに希釈して S 濃度が  $10\mu\text{g/ml}$ ,  $20\mu\text{g/ml}$  および  $30\mu\text{g/ml}$  のものを調製し、ただちに使用した。なお、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の純度は  $\text{I}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定法により標定した。

(2) 塩化鉄溶液:  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を水に溶解し 10% 溶液を調製した。

(3) パラアミノジメチルアニリン溶液: パラアミノジメチルアニリン塩酸塩 0.2g を 12N の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 ml に溶解して使用した。

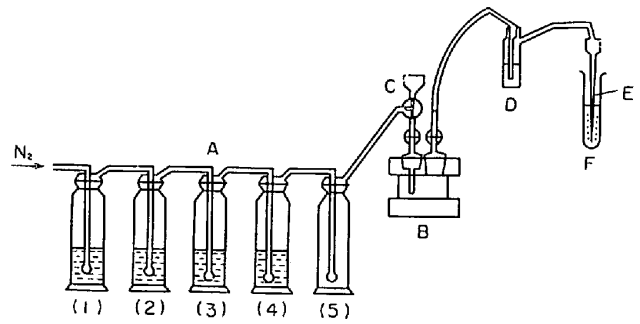
(4) 硫化水素吸収液:  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  40g を水で溶解し、氷醋酸 5ml を添加し水で 2l に希釈したのち 1N の  $\text{NaOH}$  溶液で pH 5.5 に調節して使用した。

(5) オルソフェナントロリン溶液: オルソフェナントロリン 1g をエチルアルコール 100 ml に溶解して水で 500 ml にうすめて使用した。

(6) 鉄標準溶液: 電解鉄 (99.99%) 1g を  $\text{HCl}$  (1+1) 30 ml に溶解し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  で酸化して標準原液を調製し、適宜希釈して使用した。

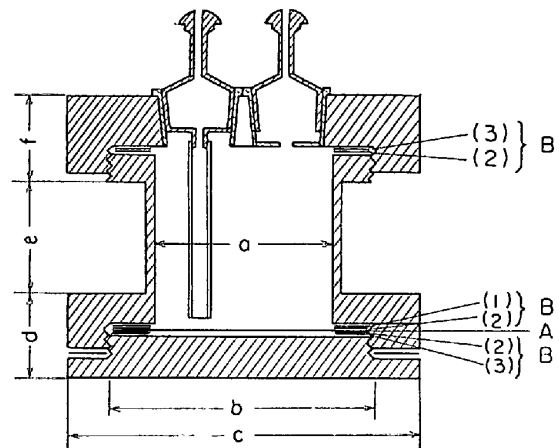
##### 4.2 装置

(1) 定量装置: 定量装置を Fig. 1 に示した。なお試料溶解器および  $\text{N}_2$  ガス洗浄液としてはつぎのものを使用した。



- A : washing bottles containing  
 (1)  $\text{KMnO}_4$  solution  
 (2)  $\text{VSO}_4$  solution  
 (3)  $\text{BaCl}_2$  solution  
 (4)  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  solution  
 (5) Vacant  
 B : Dissolving vessel  
 C : Funnel with cock for  $\text{HCl}$   
 D :  $\text{H}_2\text{S}$  gas washing bottle  
 E : Capillary tube  
 F : Absorber

Fig. 1. Analytical apparatus for hydrogen sulfide and iron.



A : Sample (tin-plate)

B : Packing

- (1) Silicon rubber  
 (2) Vinyl chloride  
 (3) Teflon

Size (unit : mm)		
Sign	Type-A	Type-B
a	60	30
b	100	45
c	120	60
d	30	30
e	30	40
f	30	30

Fig. 2. Dissolving vessel (made of acrylic acid resin).

試料溶解器は地鉄の溶出を防止するために Fig. 2 に示す形状のものを用いた。この溶解器を用いて処理した試料の 1 例を Photo. 2 に示した。

$\text{N}_2$  ガス洗浄液は ①  $\text{KMnO}_4$  溶液 (1% 溶液), ②  $\text{VSO}_4$  溶液 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$  1g を 0.5N の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 ml に溶解し、亜鉛アマルガムにより  $\text{N}_2$  気流中で還元したもの), ③  $\text{BaCl}_2$  溶液 (5% 溶液), ④  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液 [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  5g を氷醋酸 3ml と適宜の水を用

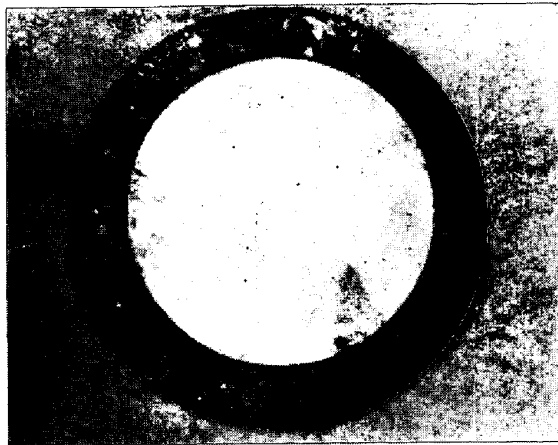


Photo. 2. Sample after treatment with hydrochloric acid in the dissolving vessel.

いて溶解し、水で 100 ml にうすめたもの] を順次 4 本の洗浄びんに入れて連結し、最後に空びんを経て N<sub>2</sub> ガスを試料溶解器に導入する。

また、H<sub>2</sub>S 洗浄液に NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O とピロガロールの各 10% 溶液を 1:1 の割合で混合したもの 30 ml を使用した。これは使用直前に調製し、1 回使用するたびに取替えた。

(2) pH メーター：日立-堀場製 M-5 型を使用した。

(3) 光電光度計：H<sub>2</sub>S 定量には日立製 FPW-4 型、10 mm 液槽を、鉄の定量には平間理研製 5 型、50 mm 液槽を使用した。

## 5. 実 験

### 5.1 検量線の作成

硫化物定量のためのメチレン青吸光光度法<sup>6)~8)</sup>および鉄定量のためのオルソフェナントロリン吸光光度法<sup>9)10)</sup>についてはすでに数多くの報告があるので、これらの分析法にしたがって検量線を作成した。その結果を Fig. 3 に示した。

### 5.2 硫化処理試料<sup>5)</sup>による検討

#### (1) 硫化物の定量

まず、本装置の適用性をみるために、硫化処理時間をかえた 60 mm φ のブリキを Fig. 1 の定量装置を用い前報<sup>5)</sup>で報告した条件、すなわち、2N の HCl 20 ml を用いて室温で 20 min 処理して発生する H<sub>2</sub>S をメチレン青吸光光度法により定量し、定量値と処理時間との関係を調べ、その結果を Fig. 4 に示した。また、硫化処理した試料を用いて求めた分析精度を Table 1 に示した。

#### (2) 鉄の定量

(1)で得た溶液からオルソフェナントロリン吸光光度

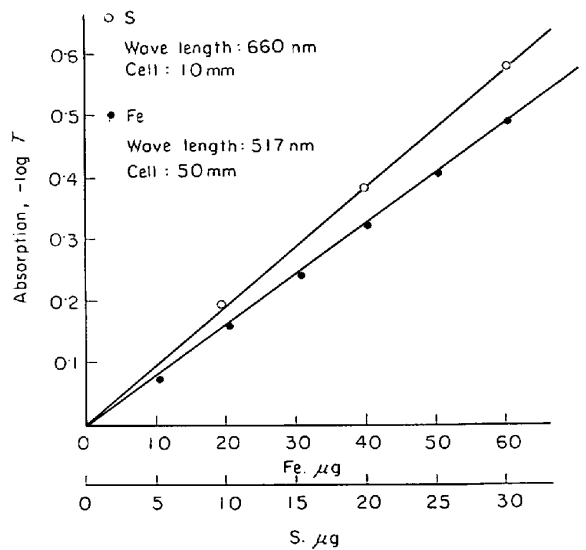


Fig. 3. Calibration curves for sulfur and iron by direct procedure.

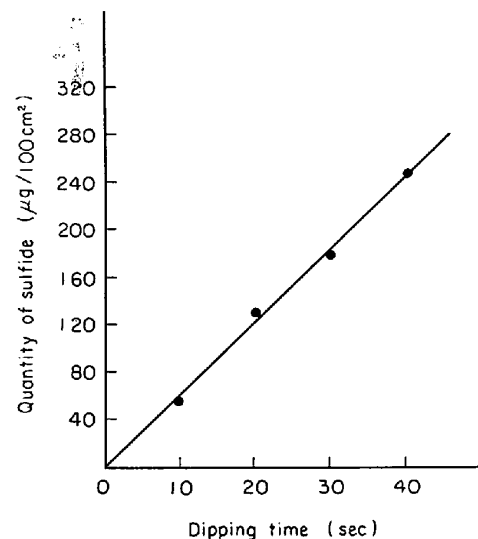


Fig. 4. Relation between dipping time in potassium polysulfide solution and quantity of sulfide formed.

法により鉄を定量したが検出されなかつた。

この結果、硫化物生成量と処理時間の間には直線関係が得られ、また、分析精度も前報の装置で求めた値とほぼ同程度であるので、本装置は使用上問題はない。

### 5.3 地鉄の影響

ブリキ表面の硫化物を溶解するには HCl 濃度が高くて処理時間が長い方がよいが、この条件では地鉄中の鉄と硫化物の影響、とくに鉄の影響が考えられるので、FeS および SnS の分別定量においては、これらの影響を調べる必要がある。前報では HCl 濃度が 4N 以下で処理時間が 30 min 以内ではブリキからの S の影響は 1 μg/50 cm<sup>2</sup> 以下であつたが、鉄については試料の切断面

Table 1. Analytical precision of determination of sulfide on treated tin-plate\*.

Exp. No	S found ( $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ )	Deviation ( $\mu\text{g}$ )
1	85	7
2	81	3
3	72	-1
4	72	-6
5	76	-2
6	81	3
Average		77.8 ( $\mu\text{g}$ )
Standard deviation		4.9 ( $\mu\text{g}$ )
Coefficient of variation		6.3 (%)

\* Dipped in potassium polysulfide solution for 15 sec.

からの溶解が考えられるので、前報で用いた分解フラスコは FeS と SnS の分別定量に使用することができない。そこで Fig. 2 に示した溶解器を考案して試料の切断面が酸に接触しないようにして試料の表面だけを溶解するようにした。しかし、このような装置を使用しても試料自体にピンホールがあつた場合、処理時間が長くなるにつれて、ピンホールを通して地鉄の溶解も考えられるので、実験的に小さい鉄露出面を有する試料をつくり種々実験を行ない酸による鉄の溶解状態を調べた。

5.3.1 鉄板とブリキの鉄露出面の塩酸に対する溶解性の比較

60 mm  $\phi$  のブリキに 3.2 mm  $\phi$  の鉄露出面を3個作った試料と蜜ろうを塗布した60 mm  $\phi$  の鉄板に 3.2 mm  $\phi$  の鉄露出面を3個作った試料を溶解器に取りつけ、2 N の HCl を用いて処理時間をかえた場合と溶解時間を一定にして HCl 濃度をかえた場合について、試料からの溶出鉄量を調べ、その結果を Fig. 5 に示した。

この結果から、ブリキの鉄露出面から溶出する鉄量は鉄板から溶出する鉄量にくらべ非常に少ない。

5.3.2 鉄の溶出量と溶解酸の濃度および溶解時間との関係

60 mm  $\phi$  のブリキに 3.2 mm  $\phi$  の鉄露出面を3個作った試料を溶解器に取りつけ、これに各種濃度の HCl 20 ml を加え、室温で溶解時間を種々かえて処理し、溶出した鉄量を調べた結果を Fig. 6 に示した。

この結果から、酸濃度が大きく、処理時間が長くなると地鉄からの鉄溶出量は次第に増加してくる。HCl 濃度 4N 以下では処理時間が 20 min の場合 3.2 mm  $\phi$  の鉄露出面3個からの鉄溶出量は  $3\mu\text{g}/100\text{cm}^2$  以下であつ

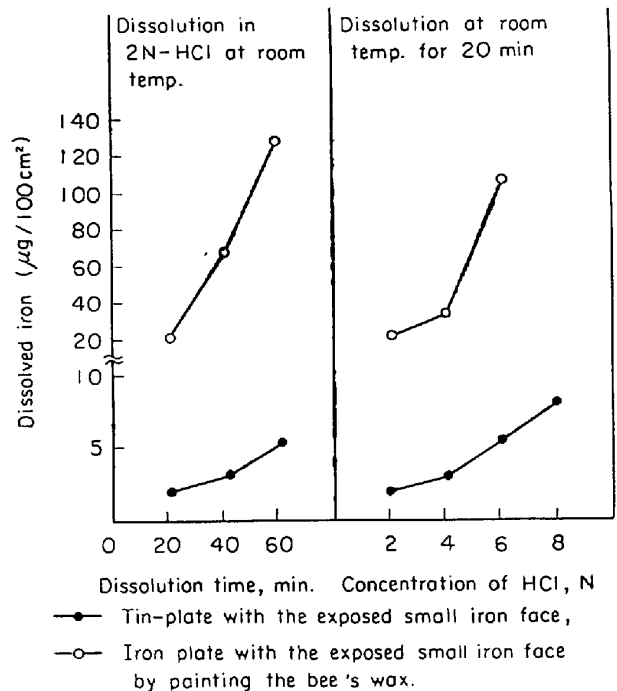


Fig. 5. Effect of concentration of hydrochloric acid and dissolution time on the quantity of dissolved iron.

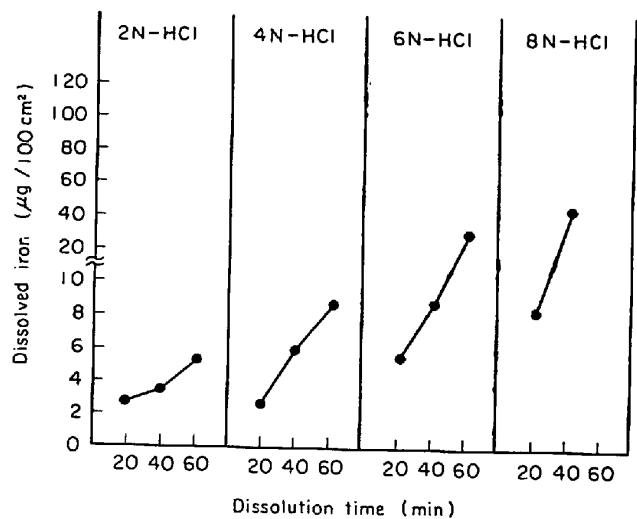


Fig. 6. Effect of concentration of hydrochloric acid and dissolution time on the quantity of dissolved iron (tin-plate with the exposed small iron face).

た。普通のブリキに実在するピンホールは、これにくらべて非常に微少であるため、ほとんど地鉄からの鉄の影響はないものと考えられる。

また、マット板を用いて鉄露出面を作り、同様の実験を行なつたが Fig. 6 と同様の結果が得られた。

5.3.3 鉄の溶出量と鉄露出面積との関係

60 mm  $\phi$  のブリキに 3.2 mm  $\phi$  の鉄露出面を1~5

個作つた各試料を溶解器に取り付け 4N の HCl 20 ml を加え室温で 20 min 処理し、溶出した鉄量を調べたところ、鉄の溶出量は鉄露出面積に関係なく 0.2~0.4 μg であつた。

以上の実験から、鉄が単独に存在するときは HCl の濃度および溶解時間が大になるにつれて溶解量は次第に増加するが、ブリキに鉄の露出面が一部存在するときは HCl に対する鉄の溶解量が前者にくらべ非常に減少する。とくに、HCl 濃度が 4N 以下で溶解時間が 20 min では 3.2 mm φ の鉄露出面が 3 個存在した場合でも鉄の溶出量は 3 μg/100 cm<sup>2</sup> 以下である。したがつて、この条件では地鉄の影響を受けないで、ブリキ表面の SnS および FeS の定量が可能である。

#### 5.4 缶詰缶による検討

硫化処理試料の変色は斑点状で生成の初期の段階であるため、前報で述べたように 2N の HCl で処理すると容易に溶解するが、缶詰缶内面の硫化変色は貯蔵中に相当生成の段階が進行して Photo. 1 に示すように Sn の結晶模様に沿つた羽毛状の変色となり、著しいものは缶詰缶の内面に析出して黒変物質が沈着したりするので、実際の缶詰缶については硫化処理試料とことなるので\* 分析条件を検討する必要があつた。

そこで、缶詰缶を溶解器に取り付け、各種濃度の HCl を用いて室温で処理時間をかけて処理し、H<sub>2</sub>S および Fe の分析条件を調べた。なお、分析は 20 min ごとに溶解酸を交換して行なつた。その結果を Fig. 7 および 8 に示した。

この結果から、缶詰の缶内面の硫化物は室温溶解では HCl 濃度 2N 以上で 20 min 以上処理すると、ほとんど完全に溶解する。HCl 濃度が 8N で溶解時間が 60 min 以上になると地鉄中の硫化物が影響して S 量が高くなつてくる。また、Fe は HCl 濃度が 6N で溶解時間が 40 min 以上になると地鉄で溶出して影響してくる。したがつて、両者より地鉄中の硫化物および Fe の影響を考え、缶表面の FeS と SnS を分別定量するには室温で 4N の HCl を用いて 20 min 処理することにした。

### 6. 定量方法

上記の実験から定量方法をつぎのように規定した。

試料 (60 mm φ または 30 mm φ) をアクリル樹脂製の溶解容器に固定し、Fig. 1 の装置にセットする。この場合、H<sub>2</sub>S 吸収液 35 ml を D に入れておく。N<sub>2</sub> ガスを

\* 硫化処理試料では表面にコロジオン膜を生成したのち、表面にきずをつけ水銀中に浸漬するとスズアマルガムの生成により簡単に硫化物が剝離できる<sup>3)</sup>が、缶詰缶試料では硫化変色が合金層まで達しているため硫化物は剝離しづらい。

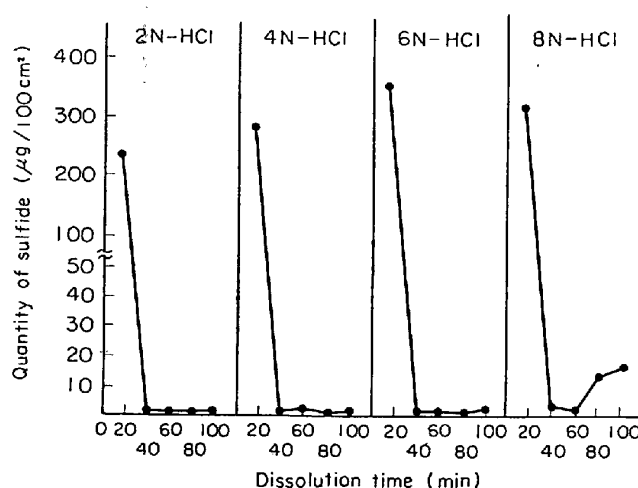


Fig. 7. Effect of concentration of hydrochloric acid and dissolution time on sulfide found (examination on asparagus can).

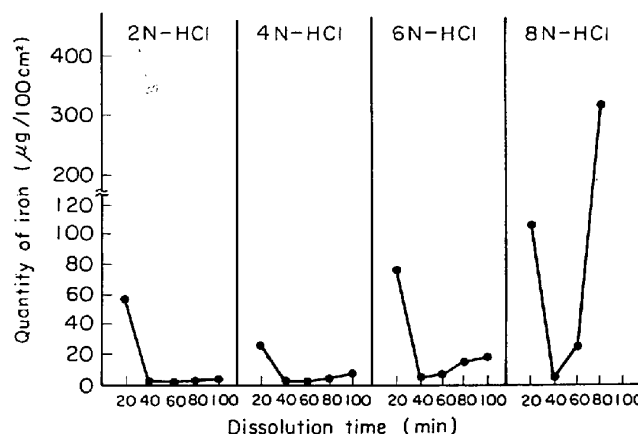


Fig. 8. Effect of concentration of hydrochloric acid and dissolution time on iron found (examination on asparagus can).

5 min 通して空気を追出したのち HCl (硫化処理試料の場合は 2N, 缶詰缶の場合は 4N) 20 ml を加え、N<sub>2</sub> ガス 100 ml/min の割合で流し、室温で発生するガスを H<sub>2</sub>S 洗浄びんを通して吸収液中に 20 min 吸収させる。パラアミノジメチルアニリン溶液 5 ml および FeCl<sub>3</sub> 溶液 1 ml を加えて密栓してよく振りまぜ、メチレン青を発色させ水で全量を 50 ml とし、10 min 後に 660 nm における吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線から硫化物としての S 量を求める。

つぎに、溶解器中の溶液をビーカーに移し、酒石酸溶液 (20%) 5 ml と塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 2 ml を加えよく振りまぜたのち、酢酸ナトリウム溶液 (50%) を用いて pH を 3.7 に調節し、100 ml メスフラスコに移し入れ、これにオルソフェナントロリン溶液を加え、水を用いて標線までうすめたのち、室温で

Table 2. Analytical results of sulfides on inner surface of asparagus can (unit:  $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ ).

Samples	FeS	SnS	Store term
Maker A	118	918	1 year
Maker B	145	730	2 years
Maker C	79	429	2 years
Maker D	91	278	2 years

Table 3. Analytical results of sulfides on inner surface of asparagus can (unit:  $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ ).

Sample	Position	FeS	SnS	Store term
No 1	Upper part	55	612	1 year
	Lower part	194	909	
No 2	Upper part	178	1060	1 year
	Lower part	260	1078	
No 3	Upper part	217	843	1 year
	Lower part	324	1257	

30 min 放置し, 517 nm における吸光度を測定し, あらかじめ作成した検量線から鉄量を求める.

これらの定量値から次式を用いてブリキ表面の FeS および SnS 量を算出する.

$$\text{FeS}(\mu\text{g}) = \text{Fe}(\mu\text{g}) \times 1.574$$

$$\text{SnS}(\mu\text{g}) = \{S(\mu\text{g}) - S(\mu\text{g}) \text{ as FeS}^*\} \times 4.709$$

$$* S(\mu\text{g}) \text{ as FeS} = \text{FeS}(\mu\text{g}) \times 0.365$$

## 7. 実際試料への応用

実際試料 (缶詰缶内面の硫化変色部) を本法により分析した結果の 1 例を Table 2 に示した.

Photo. 1 に示すように硫化変色は缶内面の下部に多く発生しているため, 上部と下部について分析した結果の 1 例を Table 3 に示した.

## 8. 考 察

### (1) ブリキ表面の硫化物の溶解性

本法によりブリキ表面に生成した硫化物が完全に溶解したか否かが問題になるが, 硫化処理した試料については硫化変色が斑点状で生成の初期の段階であるため, 前報で述べたように 2N の HCl で処理することにより完全に溶解するものと考えられる. 缶詰缶内面の硫化物については 4N の HCl で処理した後の試料を X線マイク

Table 4. Measured value of natural electrode potential on iron and tin. (unit: mV vs. S. C. E.).

Metals	2N-HCl	4N-HCl	6N-HCl	8N-HCl*
Fe	-490	-506	-507	impossible
Sn	-543	-603	-636	impossible

\* Accurate measurement was impossible due to vigorous  $\text{H}_2$  evolution.

ロアナライザーで調べた結果, 硫化変色部は正常部 (マトリックス) の S 量と同程度であることおよび Fig. 7 および 8 の結果から硫化物は完全に溶解したと考えられる.

### (2) 硫化鉄定量における地鉄の影響

この分別定量で一番問題となる点は FeS 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である. Fe を HCl に溶解する場合, Fe のみが存在するときは Fe の溶解速度はかなり早い, プリキのピンホールのように, ごく一部の鉄露出面が多量の Sn と共存するときは, Fe の溶解速度は非常におそくなり, 4N の HCl では, その影響は無視できる状態である. したがって Sn メッキ板に露出した鉄面は HCl に溶解しがたい理由を考察してみた.

まず, 2, 4, 6, 8N の HCl 中で Fe および Sn の自然電極電位を測定したところ, Table 4 に示すとおりでこのような液の中では Sn の方が卑であり, このことから Fe の溶出が非常に少なくなることがわかる.

つぎに, プリキ表面の鉄露出面の有無と Sn の溶出量について調べた. すなわち 60 mm  $\phi$  のブリキの中央に 3.2 mm  $\phi$  の鉄露出面を有する試料と露出面のない試料を, HCl 濃度および処理時間を適当に組合せて Sn の減量を求めた結果を Table 5 に示した. なお, 溶出鉄量についても調べたが痕跡程度であった.

Table 5 の鉄露出面の有無の差は鉄露出部を陰極として Sn が陽極的に溶けだした量を示している. この溶出量から Sn-Fe カップルによる腐食電流を求め, 鉄露出面における電流密度を推定した結果を Table 6 に示した.

このような HCl 濃度範囲で鉄露出面は十分な電流密度で陰分極を受けているので, Fe が溶出することはないと考えられる.

### (3) 硫化変色部における硫化鉄の存在

缶内面の硫化変色部に Fe が存在するということは文献にも述べられているが, 当所でも X線マイクロアナ

Table 5. Relation between the existence of exposed iron face on tin-plate and tin loss in weight.

Concentration of HCl (N)	Dissolution time (min)	Tin loss in weight (g)		Difference (g)
		Existence of iron face	No existence of iron face	
2	40	0.0048	0.0013	0.0035
4	30	0.0035	0.0018	0.0017
6	20	0.0023	0.0020	0.0003
8	10	0.0030	0.0030	0.0000

Table 6. Electric current density\* on exposed iron face.

Acidity of HCl (N)	Current density ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
2	293
4	193
6	51
8	0

\*  $D = Q/S \cdot t$   
 Q: Amount of electricity to dissolve constant quantity (Mg) of tin.  
 S: Area of exposed iron face ( $\text{cm}^2$ )  
 t: Time (sec).

イザーで調べた結果、硫化変色部には Fe が存在することを認めた。Table 2 および 3 の実際試料の分析結果で FeS が定量されているが、これは地鉄の影響を受けず、明らかに FeS が存在したことを示している。以上のことから、硫化変色は SnS が主成分でこれに FeS が混在したものと考えられる。

(4) 本法における定量値の信頼性

この定量方法は HCl 濃度、溶解温度および処理時間を規定して、ブリキの地鉄の溶解を極端におさえ、表面の硫化物のみを溶解し発生した  $\text{H}_2\text{S}$  をメチレン青吸光度法により、一方、試料溶液から Fe をオルソフェナントロリン吸光度法によつて定量する方法であるので厳密にいえば多少の誤差は免れない。

実際試料の分析結果では、硫化処理試料については  $\bar{X}$

$=77.8$  の水準で  $\sigma=4.9$ ,  $\text{CV}=6.3$  であり、また、硫化物の生成量と浸漬時間との関係も直線性にあり、前報の結果と同程度である。また、缶詰試料については、FeS の定量において地鉄の影響がないこと、Fig. 7, 8 および X線マイクロアナライザーなどの調査から、酸処理により硫化物が完全に溶解していると考えられるので、本法はブリキ表面の FeS および SnS の分別定量に十分実用することができる。

9. 結 言

以上、ブリキ表面の硫化スズと硫化鉄の分別定量法について検討した結果、硫化処理試料については 2N、缶詰試料については 4N の HCl を用い、特殊溶解器で、室温で 20 min 処理し、硫化物は発生した  $\text{H}_2\text{S}$  をメチレン青吸光度法によつて定量し、Fe は試料溶液からオルソフェナントロリン吸光度法によつて定量することにより、ブリキ表面の SnS と FeS を簡単、迅速に定量できることを見出した。

終わりに、本研究に対して、種々ご討論いただき、また、試料、データの一部を提供していただいた当技術研究所表面処理研究室、原田俊一主任研究員および本研究遂行にあたり、熱心に実験に協力された神谷英一君にお礼申し上げます。

文 献

- 1) 日本缶詰協会編：缶詰製造講義 I, (1970), p. 406 (日本缶詰協会)
- 2) 森, 鈴木, 河原：缶詰時報, 48(1969), p. 760
- 3) B. C. SEILER: Food Technology, 22(1968), p. 1425~1488
- 4) G. EVANS and D. R. GABE: Br. Corros. J., 3, May (1968), p. 105
- 5) 畑, 河野, 鷺見：本誌投稿中 (1973年 2月掲載予定)
- 6) 栢, 柿田：日本金属学会誌, 26(1965), p. 522
- 7) 北川, 柴田：分析化学, 7(1958), p. 181
- 8) 横須賀, 白川：分析化学, 7(1958), p. 368
- 9) 日本学術振興会編：鉄鋼化学分析全書, 9(1963), p. 5 (日刊工業新聞)
- 10) 日本学術振興会編：鉄鋼化学分析全書, 10(1963), p. 193 (日刊工業新聞)