

技術報告

UDC 543.432.062 : 546.221 : 672.4

メチレン青吸光光度法によるブリキ表面の硫化物の定量*

畑 俊彦**・河野 吉久**・鷺見 清**

Spectrophotometric Determination of Micro-amounts of Sulfide on the Surface of Tin-plated Articles by the Methylene-blue Method

Toshihiko HATA, Yoshihisa KONO, and Kiyoshi SUMI

Synopsis:

This paper describes about an analytical method for evaluating the degree of sulfide stain on the surface of tin-plated articles treated with sulfur-containing solutions. The method is based on the difference in the solubilities of the sulfide and the iron matrix in a dilute hydrochloric acid.

The outline of procedure is as follows:

To dissolve all the sulfide on the surface, the sample is treated with 20 ml of 2N hydrochloric acid at room temperature for 20 minutes under passing nitrogen gas. The evolved hydrogen sulfide is absorbed in a zinc acetate solution and caught as zinc sulfide. Then methylene blue is formed by the reaction of the sulfide ion with P-aminodimethylaniline in the presence of ferric chloride. The micro-amounts of sulfide on the surface of the sample is determined by measuring the absorbance of the methylene-blue at 660m μ .

By this method, several samples (sulfide-treated tin-platings) were analysed and the satisfactory results were obtained.

(Received June, 7, 1972)

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チン塩酸法、多硫化カリウム法などがあるが、いずれもその黒変度によつて定性的に判定している。そこで筆者らは、これらの方法によるブリキ表面の硫化変色の程度を定量的に知る方法を見い出すため種々実験を行ない、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確立したので報告する。

2. 実験試料

実験には下記の試料を用いた。

(1) 硫化処理したスズ板：スズ板 (0.2 mm) を多硫化カリウム溶液 (K_2S_x 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スズの硫化物を生成させたものを使用した。

(2) 硫化処理したブリキ板：ブリキ板 (S = 0.027%) をシスチン塩酸 ($C_3H_7NO_2S \cdot HCl$ の 0.2% 溶液

を 2% Na_2CO_3 で中和して pH 7 に調節したもの) または多硫化カリウム溶液に一定時間浸漬して表面にスズの硫化物を生成させたものを使用した。

(3) ブリキ板 (S = 0.027%)

なお、ブリキ表面に存在するスズの硫化物の形態を電子線回折で調べた結果、 S_nS として存在することがわかった。

3. 試薬および装置

3.1 試薬

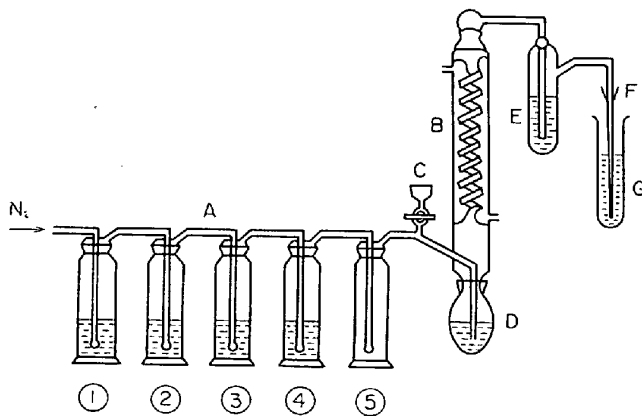
(1) イオウ標準溶液：硫化ナトリウム (特級) を精秤して 1N の NaOH および水に溶解し、 $10\mu gS/ml$ の溶液を調製し、ただちに使用した。なお、硫化ナトリウムの純度はヨウ素滴定法により決定した。

(2) 塩化第 2 鉄溶液：塩化第 2 鉄 (特級) 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

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表
昭和47年6月7日受付

** 川崎製鉄(株)技術研究所



A : Washing bottles containing
 ① KMnO_4 solution
 ② VSO_4 solution
 ③ BaCl_2 solution
 ④ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ solution
 ⑤ Vacant
 B : Condenser
 C : Funnel with cock for HCl
 D : Dissolving flask
 E : H_2S gas washing bottle
 F : Capillary tube
 G : Absorber

Fig. 1. Analytical apparatus for hydrogen sulfide.

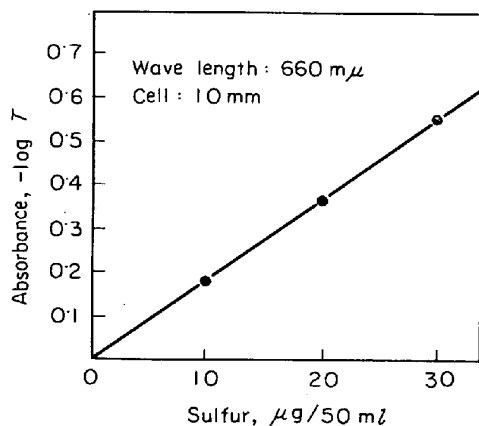


Fig. 2. Calibration curve for sulfur by direct procedure.

ジメチルアニリン塩酸塩を 12N の H_2SO_4 に溶解し、0.2% 溶液を調製した。

(4) 吸収液：酢酸亜鉛（特級）40 g を水に溶解し、氷酢酸 5 ml を添加後水で 2 l にうすめ、1N の NaOH を用いて pH 5.5 に調節して使用した。

(5) 硫化水素洗浄液：リン酸 2 水素ナトリウムとピロガロールの各 10% 溶液を 1:1 の割合に混合したものの 30 ml を使用した。これは使用直前に調製し、1 回分析するたびに取替えた。

3.2 装置

(1) 硫化水素定量装置：硫化水素定量装置は Fig. 1 に示すものを用い、フラスコは硬質ガラス製のものを

使用した。なお、 N_2 ガス洗浄液は ① KMnO_4 溶液 (KMnO_4 1 g を 100 ml の水に溶解したもの)、② VSO_4 溶液 (NH_4VO_3 1g を 0.5N の H_2SO_4 100 ml に溶解し、亜鉛アマルガムにより N_2 気流中で還元したもの)、③ BaCl_2 溶液 (5%)、④ 酢酸亜鉛溶液 (酢酸亜鉛 5 g を氷酢酸 3 ml と適量の水に溶解し、水で 100 ml にうすめたのち 1N の NaOH で pH 5.5 に調節したもの) を順次 4 本の洗浄ビンに入れて連結し、最後に空ビンを経て N_2 ガスを定量装置に導入した。

(2) 分光光度計：日立分光光度計 FPW-4 型ならびに 10 mm セルを使用した。

4. 実験および結果

4.1 検量線の作成

メチレン青吸光度法については、すでに数多くの報告^{1)~4)}があるので、これらの定量条件にしたがつて、イオウ標準溶液を直接吸収液に添加してメチレン青を呈色させ検量線を作成した。その結果を Fig. 2 に示した。

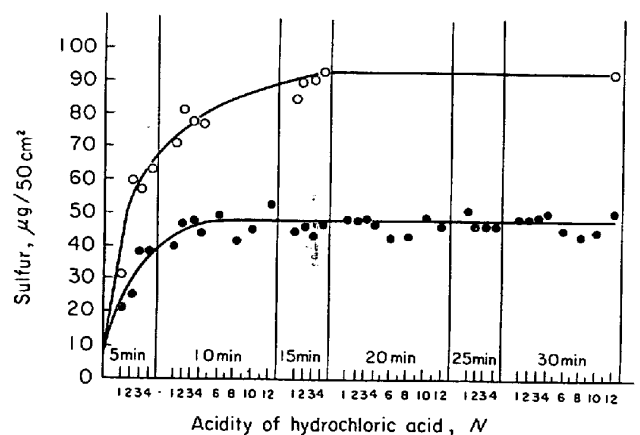
4.2 硫化物の溶解

4.2.1 硫化物の回収と溶解酸の濃度および溶解時間との関係

(1) 硫化処理したスズ板による検討

硫化処理したスズ板 (5×5 cm) を Fig. 1 の分解フラスコにとり、各種濃度の HCl 20 ml を用いて室温で溶解時間を種々かえて試料を処理し、発生する H_2S をメチレン青吸光度法によって定量し、S の回収量を求めた。その結果を Fig. 3 に示した。

この結果から、硫化スズの溶解には酸濃度よりも処理



○ : tin-sheet treated with potassium polysulfide solution for 20 sec.
 ● : Tin-sheet treated with potassium polysulfide solution for 10 sec.

Fig. 3. Effect of acidity and treating time on recovery of sulfide sulfur (Sulfide treated tin-sheet).

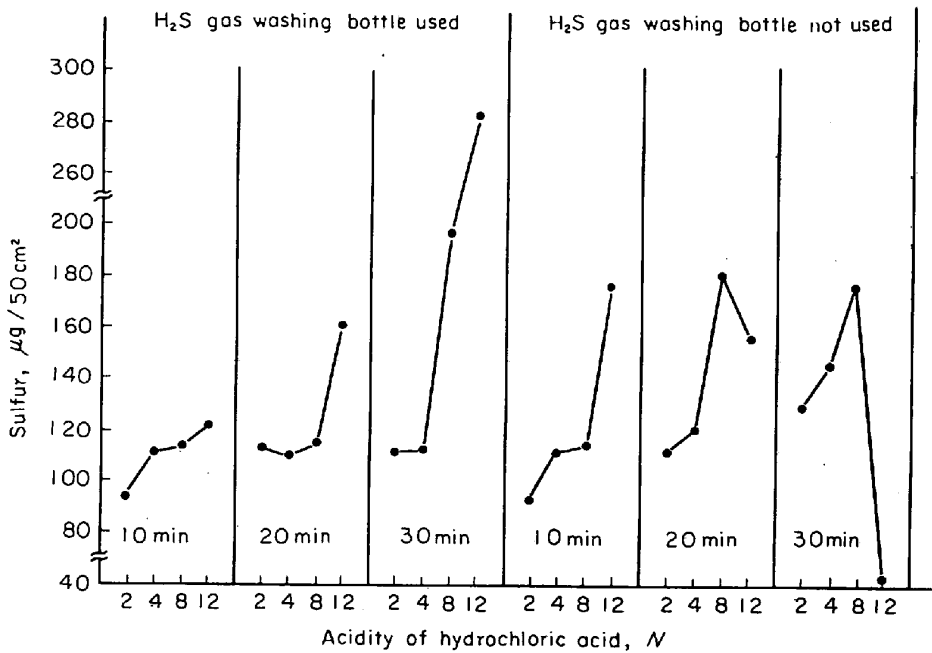


Fig. 4. Effect of acidity and treating time on recovery of sulfide sulfur (Sulfide treated tin-plate).

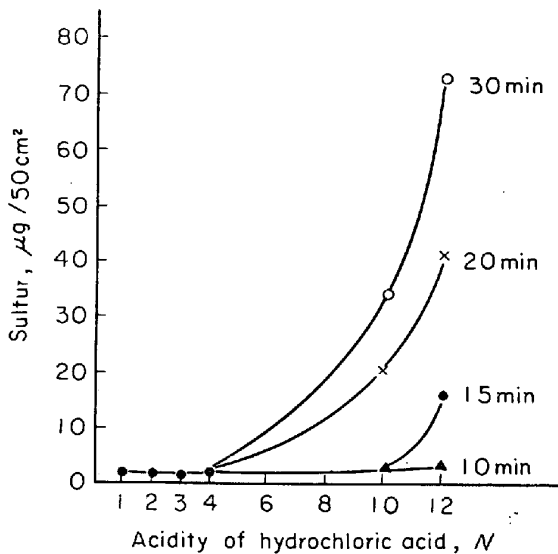


Fig. 5. Effect of sulfur in iron matrix.

時間のほうが大きく寄与するようである。したがって、室温溶解では HCl 濃度が 2N 以上で 20 min 以上処理すると硫化スズは完全に溶解する。

(2) 硫化処理したブリキ板による検討

つぎに、硫化処理したブリキ板 (5×5 cm) を (1) と同様に処理して S の回収量を求めた。また、室温で処理するため Fig. 1 の H₂S 洗浄ビンの必要の有無を調べ、その結果を Fig. 4 に示した。

この結果から、H₂S 洗浄ビンを使用した場合は、HCl 濃度 2~4N、処理時間 20~30 min の場合が安定してお

り、HCl 濃度 8N 以上、処理時間 20 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。H₂S 直接吸収の場合は酸濃度、処理時間が大になると S 回収量が著しく低下した。これは HCl が吸収ビン中にはいり吸収液の pH 値が酸性側に移行し、吸収液の H₂S の捕捉が不完全となるためである。したがって、HCl 濃度は 2N とし、H₂S 洗浄ビンを使用することにした。

4.2.2 地鉄中の硫化物の影響

ブリキ板上の硫化スズを溶解する条件としては HCl 濃度が大で、処理時間が長いほうが良好であるが、このときは地鉄中の硫化物が影響するので、ブリキ板を用いて同様に処理して地鉄からの硫化物の影響を調べ、その結果を Fig. 5 に示した。

この結果から、HCl 濃度 4N 以下では地鉄から影響する S 量は 1μg 以下であるのでほとんど無視できる。しかし、酸濃度が大きく、処理時間が長くなると地鉄からの硫化物の影響が次第に出てくる。したがって、地鉄からの硫化物の影響を考えると HCl 濃度は 2N が適当である。

以上の実験から、これらの方法によるブリキ表面の硫化物を溶解するのに室温で 2N の HCl 20 ml を用いて 20 min 処理することにした。

4.3 分析方法

上記の実験から分析方法をつぎのように規定した。

試料 (S 量が 10~30μg になるよう調節する) を分解フラスコに入れ、Fig. 1 の装置をセットする。この場合

Table 1. Precision data of sulfur determination on treated tin-plate*.

Exp. No	Sulfur found ($\mu\text{g}/50\text{ cm}^2$)	Deviation (μg)
1	73	-4
2	80	3
3	70	-7
4	83	6
5	83	6
6	78	1
7	72	-5
8	75	-2
9	81	4
10	78	1
Average		77.3
Standard deviation		4.4
Coefficient of variation		5.7

* Dipped in potassium polysulfide solution for 15 sec.

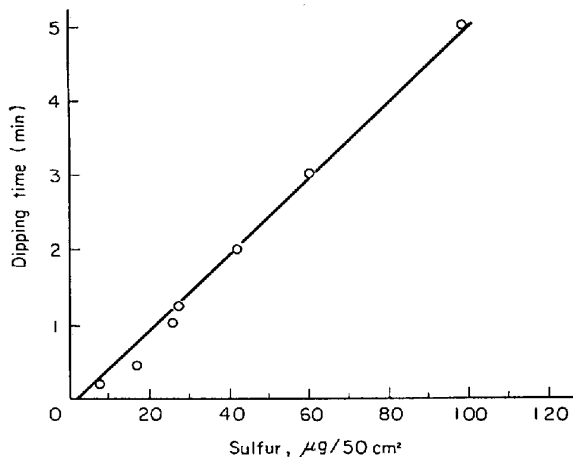


Fig. 6. Relation between dipping time and quantity of sulfide formed by cystein hydrochloric acid solution.

吸収液 35 ml を G に入れておく。N₂ ガスを 5 min 通して空気を追い出したのち 2N の HCl 20 ml を加え、N₂ ガスを 100 ml/min の割合で流し、室温で発生する H₂S を H₂S 洗浄ビン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 FeCl₃ 溶液 1 ml を加えて密せんによくふ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 660m μ 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。

4.4 実際試料への応用

4.4.1 分析精度

硫化処理したブリキ板表面の硫化物を 4.3 の分析方法により定量し、本法の分析精度を求めた結果を Table 1 に示した。

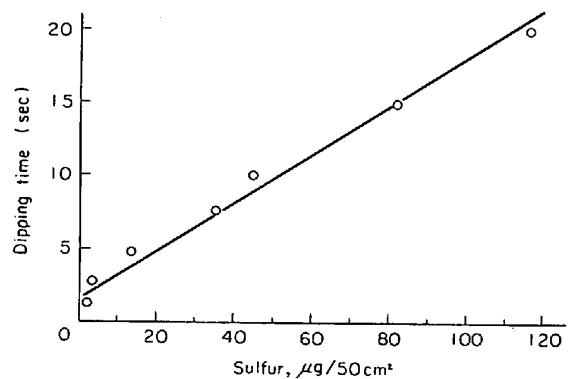


Fig. 7. Relation between dipping time and quantity of sulfide formed by potassium polysulfide solution.

4.4.2 硫化処理時間と定量値との関係

硫化処理時間を変えたブリキ板を本法により分析し、定量値と処理時間との関係を調べ、その結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示した。

5. 考 察

(1) ブリキ表面の硫化物を定量するには、地鉄中の硫化物を溶解せずに表面の硫化物のみを溶解しなければならない。2N の HCl を用い室温で 20 min 処理すると、Fig. 5 の結果からわかるように地鉄から影響する S 量は 1 μg 以下であるので影響しないと考えてよい。しかし、この条件で表面に生成した硫化物が完全に溶解したか否かを確認する必要がある。これについては Fig. 3 の硫化処理したスズ板による実験で、12N の HCl を用いて処理した値と一致していることから、ブリキ表面の硫化物は完全に溶解したと考えられる。

また、硫化スズの無水物に対しては常温で 8.3% の HCl が作用し、水和物に対しては冷たい状態で 4% の HCl が作用するとの報告⁹⁾があり、これらの結果ともよく一致している。硫化処理したブリキ表面の硫化スズはこれらの点および生成状況(浸漬後空気乾燥)から水和物であると考えられる。

(2) Fig. 4 および 5 からわかるように、HCl 濃度が 8N 以上になると、硫化処理した試料と未処理の試料とで、地鉄からの S の影響の程度が若干ことなるのは、未処理のブリキは表面が酸化¹⁰⁾されているのに対し、硫化処理した試料は表面が金属状になっているため反応速度が早く、地鉄からの S の影響を受けたものと考えられる。

(3) 実験に際しては適当な標準試料がなかったためできるだけ実際と合致させるためスズ板の表面に硫化物を生成させたり、実際試料を用いて検討を行なった。

(4) この定量方法は HCl 濃度, 溶解温度および溶解時間を規定してブリキの地鉄の溶解を極端に抑制し, 表面の硫化物のみを溶解して, 発生した H_2S をメチレン青吸光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。

しかし, 実際試料の分析結果では, 精度は $\bar{X}=77.3$ の水準で $\sigma=4.4$, C.V.=5.7 とやや大きいようであるが試料自体にも偏析があり, また, Fig. 6 および 7 の結果から硫化物の生成量と浸漬時間との関係も直線関係が認められ, おおむね良好であり, ブリキ表面の硫化物の簡便な定量法として実用できる。

6. 結 言

以上, ブリキ表面の硫化物定量法について検討した結果, 2N の HCl を用い室温で 20 min 処理し, 発生した H_2S をメチレン青吸光光度法によつて定量すること

により, ブリキ表面の硫化物を簡単, 迅速に定量できることを見出した。

終わりに, 本研究に対してご討論をいただき, 試料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に厚く感謝いたします。また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) 栢, 柿田: 日本金属学会誌, 26(1952), p. 522
- 2) 北川・柴田: 分析化学, 7(1958), p. 181
- 3) 横須賀・白川: 分析化学, 7(1958), p. 368
- 4) 岡・松尾: 日本化学雑誌, 74(1953), p. 618
- 5) 岩崎・大八木: 無機化学全書, VII-1-1, Sn, (1963), p. 326 (丸善)
- 6) 大山・松坂・宮地: 金属表面技術, 17(1966), p. 8
- 7) 鈴木・森本・乾: 東洋鋼板技報, 12(1963), p. 27