

論 文

UDC 543.422 : 546.22 : 669.14

還元蒸留メチレン青 (溶媒抽出) 吸光光度法による
鉄鋼中の微量硫黄の定量成田 貴一*・谷口 政行*²・太田 法明*²・諸岡 鍊平*²Determination of Microamounts of Sulfur in Iron and Steel by the
Reduction Distillation-Methylene Blue (Solvent Extraction) Spec-
trophotometric Method

Kiichi NARITA, Masayuki TANIGUCHI, Noriaki OTA, and Renpei MOROOKA

Synopsis :

A sensitive spectrophotometric method has been developed for the determination of microamounts of sulfur in iron and steel.

The sample is dissolved in hydrochloric and nitric acids thus converting sulfur to sulfate. After removing nitric acid by heating with perchloric acid the sulfate is reduced with a mixture of hydriodic and hypophosphorus acids, and the hydrogen sulfide evolved is determined spectrophotometrically as methylene blue. For trace amounts of sulfur below 5 ppm, in order to increase the sensitivity of the method the methylene blue is furthermore extracted into dichloroethane as the ion pair with perchlorate.

The proposed method is applicable to a wide variety of iron and steel samples although a slight modification is required when the sample contains selenium, titanium, niobium and tantalum. The range of determination is 0.5 to 100 ppm using 0.5 g sample ; the standard deviations at the 50 and 2 ppm levels are 0.7 and 0.1 ppm, respectively.

1. 緒 言

最近における溶銑脱硫技術の急速な進歩に伴い、極低硫鋼をはじめ鋼材全般にわたって低硫化が指向されている。こうした製銑、製鋼技術の趨勢のなかで、JIS 法を中心とする従来の硫黄分析技術に標準的な微量硫黄定量法が欠けていることが痛感され、著者らは先にガラスビード-けい光X線分析法を検討して報告した¹⁾。この方法では硫酸バリウム重量法のもつ化学量論性とけい光X線法の高感度、高選択性とを結合させることにより 10 ppm までの硫黄の定量を可能としたが、適用対象鋼種が制限されるほか、極微量域での精度、正確さが若干不足するなどの問題点を残していた。

現在、鉄鋼中の硫黄の日常分析はほとんど高周波燃焼-赤外線吸収法に基づく迅速な機器分析に依存しているが、最近では定量下限 10 ppm 以下の高感度な装置も開発、市販されるに至り、これら機器の基準設定試料の

標準値決定に不可欠な標準化学分析法にも同等以上の感度及び精度が要求されるようになった。こうした条件を具備する方法としてはメチレン青吸光光度法があり、鉄鋼分析への応用例も 2, 3 報告されている²⁾³⁾。しかしこれらの方法は定量下限、対象鋼種、分析操作の容易さなどを考慮すると不満な点が多く、更に試料分解時の硫黄回収率、共存元素の影響、他分析法との比較等の検討が十分でないなど、微量硫黄定量法として完成されたものとはいえなかつた。

上述のような観点から、著者らは還元蒸留分離メチレン青吸光光度法を検討し、好結果を得て日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会硫黄定量法検討小委員会へ報告したが、その後メチレン青溶媒抽出法を適用して定量下限の拡大を図るとともに、1年余にわたり各種鉄鋼試料の分析に実用した結果、銑鉄から高合金鋼までの広汎な鉄鋼試料に含まれる 0.5~100 ppm の硫黄定量に好適な方法であることを確認したので、以下にそ

昭和 56 年 3 月 20 日受付 (Received Mar. 20, 1981)

* (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

*² (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

の詳細をまとめて報告する。

2. 実験方法

2.1 検討した定量方法の概要

硫黄定量法として最も高感度な硫化水素とジメチル-*p*-フェニレンジアミンとの反応に基づくメチレン青吸光光度法を検討した。試料中の硫黄を硫化水素へ変換する方法として最も簡単なものは塩酸分解-直接発生法であるが、その対象はほぼ普通鋼に限られる⁴⁾。また、すず-強りん酸法では処理する試料量が比較的少量であるほか、銅など硫化水素属元素を含む場合の硫黄回収率に問題がある⁵⁾⁻⁷⁾。以上のような点を考慮し、本研究では試料を塩酸と硝酸で分解し、硫黄をいつたん硫酸塩へ酸化したのち、あらためて硫化水素へ還元して定量する方法を検討した。還元剤としては数種のもものが報告されている⁴⁾が、精製の容易さを重視してLUKE⁸⁾のよう化水素酸-次亜りん酸混液を採用した。硫化水素吸収液調製法及びメチレン青呈色法はGUSTAFSSON⁹⁾にほぼ従った。5 ppm 以下の極微量域の定量には溶媒抽出法を併用し、感度増大を図った。

2.2 装置

還元蒸留装置：蒸留フラスコ（試料分解にも使用）、蒸流冷却器（長さ約 150 mm）、洗浄びん及び吸収容器を Fig. 1 のように連結して使用した。ふつ化水素酸、りん酸を使用した場合の空試験値を考慮して石英製としたが、通常の試料の分析にはその必要はない。なお蒸留装置からの排ガスには微量のりん化水素が含まれる¹⁰⁾¹¹⁾ので、室外へ排出した。

ホットプレート：蒸留用熱源として Thermolyne 製温度調節機構付属ホットプレートを使用した。

分光光度計：日立製 124 型ダブルビーム分光光度計を使用した。吸収セルは光路長 10 mm のものを用いた。

2.3 試薬

混酸（塩酸 1 容 + 硝酸 1 容）：使用のつど調製した。

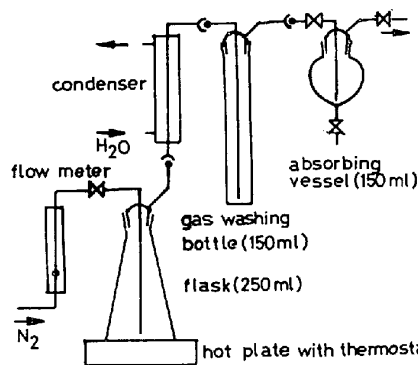


Fig. 1. Apparatus for reduction and distillation.

還元混液：よう化水素酸（57%）4 容と次亜りん酸（50%）1 容を混合し、窒素を通じながら軽く沸騰する程度に約 30 min 加熱し、不純物の硫黄を除去した。密閉した容器に保存すれば、少なくとも 10 ヶ月は使用できた。

吸収液：酢酸亜鉛（2 水塩）55 g と酢酸ナトリウム（3 水塩）14 g を水に溶解し、1 l にうすめて原液とし、使用のつど 5 倍に希釈した。原液の保存中徐々に白濁して沈殿を生成したが、使用上の支障はなかつた。

鉄溶液（0.05 gFe/ml）：純鉄 5 g を塩酸 40 ml で加熱分解し、約 10 min 煮沸したのち、硝酸 5 ml を加えて 2～3 min 煮沸し、水で 100 ml に希釈した。

硫酸第二鉄アンモニウム溶液：硫酸第二鉄アンモニウム（24 水塩）30 g を水に溶解し、250 ml にうすめた。

ジメチル-*p*-フェニレンジアミン溶液：N, N-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン硫酸塩 1 g を水約 500 ml に溶解し、硫酸 180 ml を加え、冷却後 1 l に希釈した。調製後少なくとも 10 ヶ月は使用することができた。

標準硫黄溶液：粉碎後、110°C で 2 h 乾燥した硫酸カリウム 5.435 g を水に溶解し、1 l に希釈して原液（1 mgS/ml）とし、適宜希釈して使用した。

その他：臭化水素酸、ふつ化水素酸、りん酸、硫化ナトリウム、窒素などを使用した。

なお、水は脱イオン水を、また塩酸、硝酸及び過塩素酸は空試験値を極小とするため、市販の超特級または精密分析用を使用した。

3. 定量条件の検討

3.1 メチレン青呈色及び吸光度測定条件

メチレン青生成反応は副反応を伴い、化学量論的でないため、従来提案された呈色方法は細部では研究者ごとに違うといえるほど多数にのぼるが、感度、精度的にみると実用上ほとんど差がないので、最も標準的な GUSTAFSSON⁹⁾の方法を追試した。なおここでは異なる条件間での吸光値を比較すればよいので、硫化ナトリウムの脱酸素水（窒素を通じながら煮沸、冷却した水）溶液を吸収液の原液 10 ml に加え、50 ml に希釈したものを試料溶液として実験を行った。

3.1.1 呈色試薬溶液の添加量

ジメチル-*p*-フェニレンジアミン（以下フェニレンジアミンと略記）溶液を 8, 10, 12 ml, 硫酸第二鉄アンモニウム（以下第二鉄と略記）溶液を 1, 2, 4 ml とそれぞれ 3 水準で変化させて添加し、メチレン青を呈色させ、100 ml に希釈したのち吸光度を測定した。この結果、呈色試薬溶液添加量及びそれに伴う酸濃度の変化

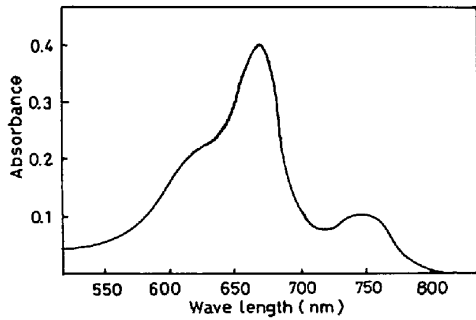


Fig. 2. Absorption curve for MB solution.

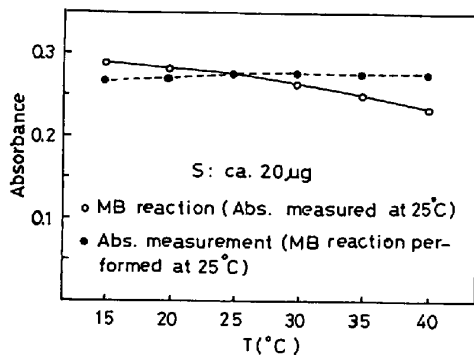


Fig. 3. Effect of temperature on MB reaction and absorbance measurement.

による影響は認められず、試薬溶液添加量は原報⁹⁾どおりそれぞれ 10 ml, 2 ml でよいことを確認した。

3.1.2 メチレン青溶液の吸収曲線

Fig. 2 にメチレン青溶液の吸収曲線を示す。

この吸収スペクトルには 667, 743 nm の吸収ピークのほか、前者の左肩 620 nm 付近に“こぶ”状の吸収がみられる。それぞれメチレン青の単体イオン、酸会合体及び二量体イオンに起因し、その存在割合は温度、酸濃度のほかメチレン青の濃度によつても変化する¹²⁾。したがつてメチレン青溶液の吸光度測定では Beer の法則との完全な一致は期待できない⁹⁾¹³⁾。感度のよい 667 nm を測定波長としたが、後述のように検量線はわずかながら下向きに湾曲したものとなつた。

3.1.3 呈色反応及び吸光度測定時の温度の影響

メチレン青呈色反応及び呈色溶液の吸光度に及ぼす温度の影響を調べた。この結果を Fig. 3 に示す。

実験した範囲では 15°C で呈色させ、25°C 以上に加熱して吸光度を測定するのが感度的に最適であつた。しかし実用上の便宜を考えると、感度を若干犠牲にしても室温付近の一定温度で定量操作を行うのが望ましく、また精度的にもまったく問題のないことを確認したので、以下の実験では吸収液及び呈色試薬溶液の温度を恒温槽を用いて 25°C に調整後、呈色及び吸光度測定を行った。

3.1.4 メチレン青呈色反応時の硫化水素損失の有無

メチレン青呈色反応が酸性溶液中で行われるため、硫化水素の一部が揮発し、回収率低下を招くおそれがあるが、一般にはその影響は無視しうる程度とされる⁹⁾。一方、高濃度域での損失量が大で、検量線湾曲の原因になるとする報告¹⁴⁾もあり、密閉状態で反応させるためあらかじめ減圧した反応容器へ呈色試薬を吸引する方法^{15)~17)}及びゴム球を用いて液溜めから圧入する方法¹⁸⁾が報告されている。

そこで、硫黄約 40 μg を含む硫化ナトリウム溶液を共通の試料溶液として、普通型容器 (Fig. 1) と KÖNIG ら¹⁷⁾の減圧吸入型容器とを用いてメチレン青を呈色させた。この実験で得た吸光度はそれぞれ 0.522, 0.519 (3 回の測定値の平均) で有意な差はなかつた。KÖNIG らの方法は塩酸系の呈色試薬溶液を使用しているなど呈色条件が本法と異なり、そのため操作を煩雑にする特殊な反応容器での呈色を必要としたものと推察される。

なおフェニレンジアミン添加から第二鉄溶液添加までの時間については、3 min 以内であれば測定値への影響はなかつた。また第二鉄溶液添加後の振りませ時間を 10 s ~ 5 min の範囲で変化させ、その影響を検討した結果、45 s 以上激しく振りませることにより一定の吸光度が得られることを確認した。

3.1.5 メチレン青呈色溶液の安定性

メチレン青溶液は呈色後 10 min で一定の吸光度に達し、少なくとも 6 h は変化しなかつた。

3.2 硫酸塩の還元条件

次の基本還元操作に基づき、各種の条件を検討した。

基本還元操作—試料溶液をフラスコにとり、蒸発乾固したのち、塩酸 10 ml を加える。これに還元混液を加えて Fig. 1 のように連結し、ホットプレート上で加熱し、生成した硫化水素を窒素とともに吸収液へ導いて吸収させたのち、メチレン青を呈色させる。

3.2.1 蒸留温度、蒸留時間及び窒素流量の影響

標準硫黄溶液 (S : 30 μg) を試料溶液として、還元蒸留操作を行い、相互に関係する加熱温度 (ホットプレート温度) と蒸留時間の影響を調べた。この結果を Fig. 4 に示す。

この実験から蒸留時間を 30 min 程度とするには 200 °C 以上での加熱を必要とすることがわかつた。窒素流量は Fig. 5 に示すように 50~150 ml/min の範囲で測定結果に影響を与えなかつた。25 及び 200 ml/min での低値は、それぞれ吸収液への硫化水素の搬送不完全、塩酸蒸気のキャリーオーバーによると考えられる。なお窒素は当初 JOHNSON ら¹⁹⁾に従つて塩化第二水銀を含む過マ

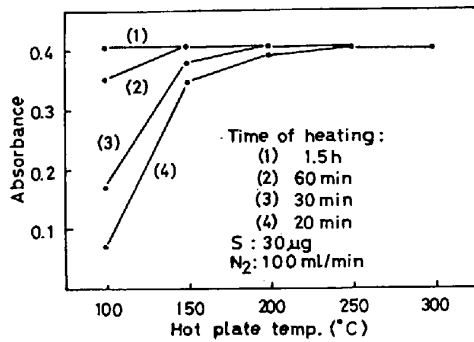


Fig. 4. Effect of temperature and time of heating on sulfate reduction.

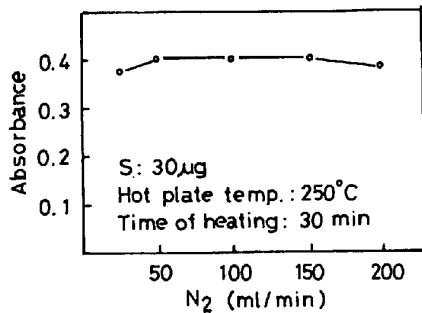


Fig. 5. Effect of nitrogen flow rate on S recovery.

ンガン酸カリウム溶液で洗浄して使用したが、その必要のないことを確認した。また蒸留装置内の空気をあらかじめ窒素で置換しておく操作も不要であった。

3.2.2 酢酸亜鉛吸収液による硫化水素の吸収及び吸収液中での硫化物の安定性

蒸留装置に2個の吸収容器を連結して試料溶液 (S: 50 µg) の還元蒸留を行い、硫化水素に対する酢酸亜鉛溶液の吸収能力を調べた。この結果、発生した硫化水素はすべて最初の吸収液によつて回収され、第2の吸収液にはその痕跡量も存在しないことがわかった。最初の吸収液の温度を約 40°C としても、吸収力の低下はなかつた。また硫化水素吸収後 6 h 放置して呈色させた場合の吸光度は、吸収後直ちに呈色させた場合と一致した。これらのことから、酢酸亜鉛溶液が吸収液として満足すべき条件を備えていることが確認された。

3.2.3 鉄 (III) の予備還元

硝酸を含む混酸で分解した試料溶液中では、主成分の鉄は3価で存在し、還元混液を酸化して多量のような素を遊離させる。遊離ような素が存在すると、蒸留時にその一部が揮散して装置内に凝縮し、生成した硫化水素を元素状態の硫黄へ酸化するため、硫化物の定量的回収を妨害する。その対策として、鉄をあらかじめ MIBK で抽出分離する方法⁹⁾、金属鉄で2価へ還元しておく方法¹⁶⁾¹⁷⁾²⁰⁾などがあるが、還元混液添加後しばらく放置し、遊離よ

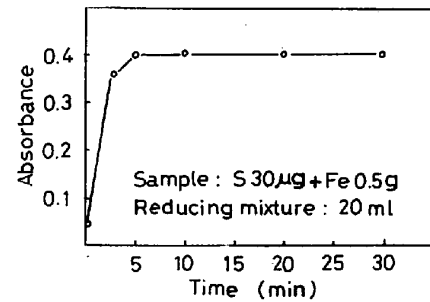


Fig. 6. Effect of time for pre-reduction on S recovery.

う素を混液に含まれる次亜りん酸によりよう化物へ還元したのち硫酸塩の還元を行う LUKE⁸⁾ の方法が最も簡便で、実用的価値が高いと判断された。しかしこの報文は硫化鉛比濁法に関するもので、しかも鉄鋼試料については2, 3の定量例が示されているにすぎないので、その採用に当たつて下記の検討を行った。

(1) 還元混液添加後の放置時間の影響

硫黄 30 µg を含む鉄溶液 (Fe: 0.5 g) を試料溶液とし、少量の塩酸を加えて蒸発乾固する操作を3回反復して硝酸を除去したのち、還元混液を加え、放置時間を変えて蒸留操作を行い、硫黄の回収に及ぼす影響を検討した。この結果を Fig. 6 に示す。

この実験結果から、還元混液添加後 5 min 以上放置することにより鉄 (III) との反応で生成したような素は完全に消失し、硫黄の定量的回収に影響を与えないことがわかつた。

(2) 予備還元時の硫酸塩還元の有無

還元混液を添加した試料溶液を一夜放置したのち蒸留した場合の測定値は、(1) の実験で 5~30 min 放置したときの定量結果と一致した。また鉄を含まない標準硫黄溶液に還元混液を加え、直ちに加熱蒸留した場合の吸光度とも良好な一致を示した。したがつて、常温で放置した場合には硫酸塩の還元による硫黄損失のおそれはない。この実験に関連して、試料溶液を水浴中で加熱して 30 min 蒸留した結果、40°C 以下では硫化水素は検出されなかつたのに対して、50°C では約 8% の硫黄が回収された。還元混液添加の際の反応熱による液温上昇 (7 deg. 程度) を考慮すると、混液添加時の試料溶液の温度は 30°C 以下とする必要がある。

3.2.4 還元混液添加量の影響

前項の (1) で述べたものと同組成の試料溶液を用い、還元混液を段階的に加え、10 min 放置後蒸留して測定値に及ぼす影響を検討した。この結果を Fig. 7 に示す。

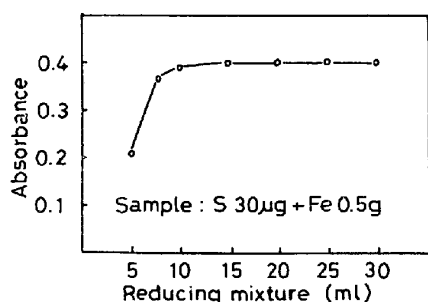


Fig. 7. Effect of amount of reducing mixture on S recovery.

この実験結果から、還元混液 15 ml 以上の添加により一定の測定値が得られることを確かめた。

3.2.5 洗浄液

還元蒸留の際に試料溶液から揮散する塩酸蒸気が、窒素に同伴されて吸収液へ入りこむのを防ぐため、洗浄液として脱イオン水 30 ml を使用した。同一洗浄液を繰り返して使用した場合、3 回程度の使用は問題とはならなかったが、4～5 回以降では硫黄回収率が徐々に低下した。安全を期して蒸留ごとに交換することにした。

3.2.6 硫酸塩の還元率

標準硫黄溶液 (S : 30 µg) を還元蒸留して得られるメチレン青溶液の吸光度と、硫化ナトリウム溶液 (まず濃度約 0.3 mgS/ml のものを調製し、よう素滴定法で正確な濃度を標定後、直ちに脱酸素水で 100 倍に希釈した) 10 ml を直接呈色させて得た吸光度とを比較した。この実験で求めた硫酸塩還元率は約 98% (3 測定値の平均) で、測定誤差を考慮すると本法の還元条件下での硫化水素への還元は化学量論的とみることができる。

3.2.7 その他

蒸留装置はあらかじめ塩酸と還元混液を蒸留し、内部を洗浄後使用した。蒸留順序の影響はなかった。すなわち、硫黄 50 µg を含む試料の直後に空試験溶液を蒸留しても“メモリー効果”は認められず、その逆の場合にも回収率の低下はなかった。装置を長い間空気に接触させると徐々によう素が遊離してくるので、吸収容器は 2 個を 1 組とし、蒸留間隔をなるべく短くして 5 min 以内には次の蒸留に移るよう留意した。

3.3 その他の定量条件

3.3.1 過塩素酸白煙処理による硝酸の除去

試料溶液に硝酸が存在すると、加熱蒸留時に還元混液と反応し、よう素を遊離させて硫黄の定量的回収を妨害するほか、その還元生成ガスが吸収液中で亜硝酸塩を形成してメチレン青反応を妨げる⁹⁾¹⁹⁾。硫黄 20 µg を含有する試料溶液についてその影響を検討した結果、許容量は 1 mg 以下で、3 mg の存在で約 8%、5 mg では約

30% の負誤差をもたらした。したがって試料分解に用いた硝酸は硫酸塩の還元蒸留に先だつて完全に除去しておく必要がある。普通鋼、低合金鋼では、試料溶液を蒸発乾固したのち少量の塩酸を加えて乾固まで加熱する操作を 3 回以上反復すれば、硝酸の除去は完全であった。しかし銑鉄、けい素鋼試料などの場合には、分解時に生ずる析出物に硝酸が包含されるため、その除去が困難となり、蒸留時装置内による素の遊離が観察され、得られる測定値は低く、ばらつきも大きくなる傾向があつた。ぎ酸で分解除去する方法⁹⁾などを試みたが、過塩素酸白煙処理によるのが最も確実であつた。過塩素酸は精密分析用など市販の最高級品にも 1 µg/ml 近くの硫黄を含むものがあり、空試験値への影響を配慮してその使用量を比較的少量の 3 ml に抑えた。したがって、硝酸を完全に除去するため、過塩素酸白煙がほとんど発生しなくなるまで試料溶液を加熱乾固することにしたが、採用した条件の下では少量の過塩素酸は酸化剤として作用せず、少なくとも 2 ml までは硫酸塩の還元に影響を与えなかった。

3.3.2 空試験

空試験溶液には金属イオンが存在しないので、硫黄固定剤として、一般にアルカリ塩が添加される²¹⁾。

実験誤差を考慮し、比較的多くの硫黄を含む模擬空試験溶液 (S : 30 µg, 硫酸カリウムではなく、硫酸から調製) に炭酸ナトリウム 10 mg を添加して回収実験を行った。この結果、塩酸による乾固を反復した場合は硫黄損失がなかったのに対し、過塩素酸白煙処理を行った場合の回収率は 10～20% と極端に低く、硫酸塩が分解して損失を招くことがわかつた。カリウム塩添加の場合も結果はほぼ同様であつた。これについて検討した結果、硫黄固定剤としては鉄、アルミニウムなどが有効で、アルカリのように熱的に安定な過塩素酸塩を形成する元素は不適當であることがわかつた。固定剤の添加量は少量でよく、鉄の場合少なくとも 5 mg を共存させれば、硫黄の損失を完全に防ぐことができた。鉄共存の下では、過塩素酸白煙処理時の加熱温度はクリティカルではなく、ホットプレート温度 250～400°C で硫黄回収率は一定であつた。

本法の全操作を通じての空試験値は吸光度 0.015 程度で、そのうち 0.003 前後はフェニレンジアミンと第二鉄の反応生成物に起因する。硫黄としては 1 µg 弱で、使用酸類、特に過塩素酸からのものが大部分を占めるが、少量の鉄を添加して石英製蒸留装置で精製することにより、無視しうる程度に低減することができた。

3.3.3 検量線の作成

標準硫黄溶液単独 (ただし硫黄固定剤として鉄 10 mg

を含む)の場合と鉄 0.5g 共存時とで得られる検量線に差はなかつたが、諸条件を試料分析時とできるだけ近似させるため、鉄を共存させて作成することにした。検量線は Fig. 8 のように若干下向きに湾曲したが、これは 3.1.2 で述べたメチレン青溶液の吸収特性に基づく。

3.3.4 試料分解酸の組成と分解時の硫黄損失

試料分解酸の組成及び添加剤の効果を硫黄回収率と関連づけた定量的な検討は従来ほとんど行われていないので、詳細に調べた。その結果を Table 1 に示す。

塩酸と硝酸の混酸を使用した場合、硫黄回収率は混合比率とは無関係に一定であつた。硝酸で分解した場合の予想外の低値は、反応が激しく試料片が液面に浮上した状態で分解が進むためと考えられる。酸化力補強用の添加剤としては臭素がすぐれ、硝酸はもちろん塩酸との併用によつても、混酸で分解した場合の定量値とよく一致する結果が得られた。他の 2 種、特に硝酸カリウムには

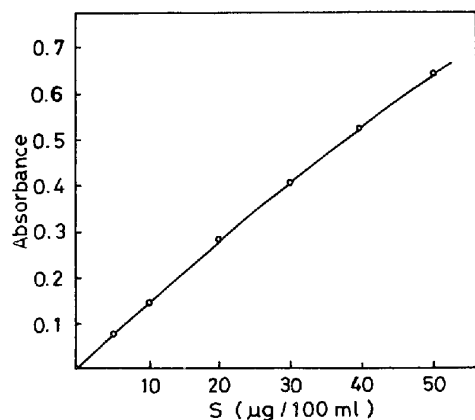


Fig. 8. Calibration curve.

Table 1. Effect of acids and additives used for sample dissolution on S recovery.

Acid and additive	S (%)*
HCl**	0.0001
HCl + KNO ₃ (0.2 g)**	0.0002
HCl + KClO ₃ (0.2 g)**	0.0019
HCl + Br(1 ml)**	0.0055
HCl + HNO ₃ (9+1)**	0.0056
HCl + HNO ₃ (4+1)**	0.0055
HCl + HNO ₃ (3+1)**	0.0056
HCl + HNO ₃ (1+1)***	0.0056
HCl + HNO ₃ (1+3)***	0.0057
HCl + HNO ₃ (1+4)***	0.0056
HCl + HNO ₃ (1+9)***	0.0056
dil. HNO ₃ (1+1)***	0.0027
HNO ₃ **	0.0050
HNO ₃ + Br(1 ml)**	0.0057

Sample: JSS 240-7(C steel), volume of acid(s) used: 10ml.

* Each figure represents the average of duplicate determinations.

** Sample dissolution was assisted with heating at about 200°C.

*** The sample was dissolved without heating.

酸化剤としての効果はなかつた。

次に、混酸 (1 + 1) を分解酸とし、銑鉄、炭素鋼、ステンレス鋼試料各 2 種を分解し、反応生成ガス中に硫黄が含まれるかどうかを検討した。すなわち、生成するガスを枝管付アダプターを経て臭素を含む硝酸へ導き、その中に捕集される硫黄の有無を調べた。この結果、いずれの試料の場合にも反応ガスには硫黄は存在しないことが明らかになった。なお、この実験で使用したアダプターには空冷式コンデンサー的な働きが若干あるので、同時に分解後の試料溶液についても硫黄の定量を行つたが、その定量結果はフラスコだけで分解した場合と一致した。

3.3.5 共存元素の影響

硫黄 20 µg を含む試料溶液に、31 種の元素を塩化物、硝酸塩、ふつ化物などの形で加え、妨害の有無を検討した。その結果を Table 2 に示す。

この実験結果から、ニッケル、クロム、モリブデンなど 27 元素の存在は硫黄定量を妨害しないことがわかつた。タングステン及びけい素は、試料溶液中で析出物を生成するが、その存在は定量値に影響を与えず、それぞれりん酸及びふつ化水素酸で析出物を分解した場合の定量結果と良好な一致を示した。これに対して、ニオブ、チタン、タンタルの 3 元素が含まれる場合は、過塩素酸白煙処理後の不溶性残渣に硫黄が包含されるため、ふつ化水素酸を加えて残渣を完全に分解する必要があつた。セレンは、水素化物として硫化水素とともに蒸留され、微量でもメチレン青の生成を妨害するので、あらかじめ除去しなければならない。臭化物として揮散させることによつて容易に除去することができ、臭化水素酸を加えて加熱蒸発する操作を 2 回繰り返せば、少なくとも 5 mg のセレンの除去は完全であつた (Table 3)。

3.3.6 メチレン青の溶媒抽出

硫黄の定量を目的とするメチレン青溶媒抽出法としてはわずかに北川ら⁶⁾のニトロベンゼン抽出法が知られている。しかしこの方法には、低抽出率のため溶媒 25 ml を 3 回に分けて抽出せねばならない欠点があつた。

そこでメチレン青を適当な陰イオンとのイオン対として抽出すれば大幅な抽出率増大が図れると考え、Iwasaki ら²²⁾が過塩素酸塩の定量に用いた溶媒抽出法を逆に硫黄定量に応用することを試みた。

その結果、少量の過塩素酸の存在の下で 1, 2-ジクロロエタンにより抽出すれば、1 回の抽出でメチレン青を定量的に有機相へ移行しうることがわかつた。この抽出は速やかかつ完全に行われ、ジクロロエタン 10 ml を加えて 15 s 以上激しく振りまぜれば、抽出率はほぼ 100%

Table 2. Effect of coexisting elements.

Addition (mg)	Fe addition (mg)	S found (μg)
—	5	20.0
—	100	20.3
—	200	20.1
—	500	20.0
Ni 200	300	19.7
Cr 200	300	20.0
Mo 200	300	19.5
Co 200	300	20.0
Mn 100	400	20.5
Cu 100	400	20.3
W 100	400	19.8
V 50	450	19.6
Nb* 50	450	19.5
Ti* 30	470	20.0
Si 30	470	19.8
Al 10	490	20.6
Ta* 10	490	19.6
Zr 10	490	19.7
Na 10	490	20.1
K 5	495	19.9
Ca 5	495	20.3
Mg 5	495	20.4
As 5	495	20.2
Sn 5	495	20.1
B 5	495	19.6
Pb 5	495	20.4
Bi 5	495	19.8
Sb 5	495	19.7
Se** 5	495	12.9
1	500	16.1
0.1	500	16.8
0.05	500	18.0
Te 5	495	20.2
Ba 1	500	20.4
Cd 1	500	20.1
Ga 1	500	20.4
Ge 1	500	20.3
Zn 1	500	19.7

S taken : 20.0 μg .* In addition to HCl, small amounts of HF was added to dissolve the residue after HClO₄ treatment, otherwise lower S recovery was obtained.

** The element is distilled together with S and interferes MB reaction. Therefore it must be removed prior to reduction procedure.

Table 3. Analysis of Se containing sample.

Sample	S found (μg)
Fe 0.5g+S 20 μg +Se 5mg	19.8 20.0 19.8 \bar{X} 19.9

Se was removed by treatment with HBr.

であった。過塩素酸添加量は抽出率に影響を与えず、Table 4 に示すように 0.1~1 ml の範囲で一定の吸光度が得られた。またメチレン青抽出溶液の安定性も良好で、抽出後少なくとも 2 h は一定の吸光度を示した。吸収曲線を Fig. 9 に示したが、抽出前にみられた酸との会合体による吸収ピーク (Fig. 2) がなくなり、最大吸収波長は短波長側へシフトして 657 nm となった。検量

Table 4. Effect of addition of perchloric acid on MB extraction.

HClO ₄ (ml)	Absorbance		
	1 st	2 nd	\bar{X}
0	0.133	0.132	0.132
0.1	0.425	0.422	0.424
0.5	0.427	0.426	0.426
1.0	0.424	0.425	0.424

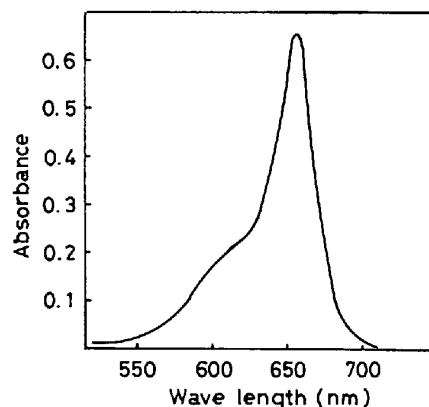
Sample : Aliquot (S 2 μg) taken from MB solution and diluted to 100 ml with blank test solution.

Fig. 9. Absorption curve for MB dichloroethane solution.

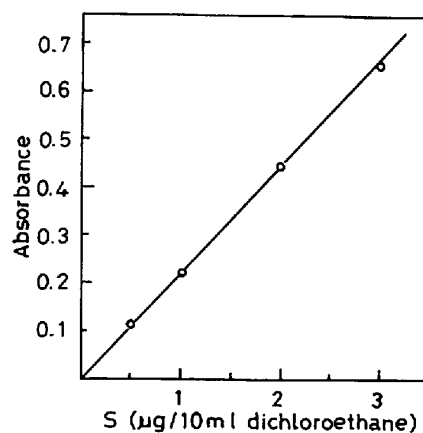


Fig. 10. Calibration curve (extraction method).

線は Fig. 10 のように良好な直線性を示した。

メチレン青ジクロロエタン溶液のモル吸光係数は 7.0×10^4 で、抽出法の適用による感度増大は 1/10 容の溶媒に抽出する濃縮効果を含めて約 17 倍であった。

4. 定量方法

3章で述べた検討結果に基づいて定量方法を次のように決定した。

試料 0.5 g をはかり取って乾燥した分解フラスコに入れ、混酸 10 ml を加え、常温で放置してその大部分を分解したのち、加熱して分解を完了する。次に過塩素酸 3

ml 及び鉄溶液 0.2 ml を加え、加熱して白煙を発生させる。放冷後、塩酸 5 ml を加え*、約 300°C のホットプレート上で白煙がほとんど発生しなくなるまで加熱して乾固する。放冷後、塩酸 10 ml を加え*2、加熱して塩類を溶解したのち、30°C 以下に冷却する。これに還元混液 20 ml をフラスコ内壁を洗いながら加え、10 min 放置する。還元蒸留装置の洗浄びんに水 30 ml、吸収容器に吸収液 50 ml を入れ、試料溶液を含むフラスコを接続する。窒素を 100 ml/min の流量で送りながら、試料溶液を約 250°C に予熱したホットプレート上で 30 min 加熱し、発生した硫化水素を吸収液へ導いて吸収させる。吸収容器をはずし、25°C の恒温槽に入れて約 20 min 放置する。次に液温を 25°C としたジメチル-*p*-フェニレンジアミン溶液 10 ml を吸収容器の内壁に沿わせて加え、静かに混合したのち、硫酸第二鉄アンモニウム溶液 2 ml を加え、容器のコックを閉じて 1 min 激しく振り混ぜる。この溶液を 100 ml メスフラスコへ移して標線まで希釈し、15 min 放置後、667 nm における吸光度を測定する。硫黄含有率が 5 ppm 以下の場合には次の操作による。すなわち、メチレン青呈色溶液を 250 ml 分液漏斗へ移し入れ、過塩素酸 0.5 ml 及び 1, 2-ジクロロエタン 10 ml を加えて 30 s 激しく振り混ぜる。放置して 2 相に分離させたのち、有機相を分液漏斗の脚部に詰めた石英綿でろ過して水滴を除き、吸収セルへ移し入れ、ジクロロエタンを対照として波長 657 nm での吸光度を測定する。空試験値を補正後、検量線から硫黄量を求め、含有率を計算する。

検量線は、鉄溶液 10 ml に標準硫黄溶液を段階的に加え、試料と同様に処理して作成する。

5. 定量精度及び各種鉄鋼標準試料の分析例

5.1 定量精度

Table 5 及び 6 に、本法の定量精度の 1 例を示す。

溶媒抽出法における変動係数はやや大きく、必ずしも良好とはいえない。しかし極微量域での精度としてはほぼ満足すべきものといえよう。定量下限は分析目的によつて異なるが、精度及び感度（単位硫黄量当たりの吸光度）から判断して、溶媒抽出法併用の場合は 0.5 ppm、そうでない場合で 5 ppm 以上の硫黄を含有する試料の分析に適用しうると考えられる。

5.2 各種鉄鋼標準試料の分析例

Table 7 に JSS（日本鉄鋼標準試料）など各種鉄鋼標

* セレンが含まれる場合は、臭化水素酸（47%）5 ml を追加し、白煙発生まで加熱後、更に塩酸、臭化水素酸各 2 ml を加え、以下本文操作へ移る。

*2 チタン、ニオブが含まれる場合は、塩酸に不溶な塩類を分解するため、その含有量に応じてふつ化水素酸 0.2~1 ml を加える。

Table 5. Data on reproducibility.

S (ppm)	\bar{X}	σ	CV(%)
55.3 54.4 55.7 56.7 55.7 56.2 55.8 —	55.69	0.72	1.29

Sample: JSS 240-7(C steel).

Table 6. Data on reproducibility (dichloroethane extraction method).

S found (μg)	\bar{X}	σ	CV(%)
1.07 0.93 1.04 0.97 0.98 1.06 0.96 —	1.001	0.055	5.49

Sample: 10ml Fe solution (Fe 0.5g)+S 1 μg .

準試料の本法による分析結果の 1 例を示す。

著者らは、先に JSS の 0.01% 以下の硫黄標準値に若干高め傾向がみられることを指摘したりが、本法の分析値との比較によりそのことが一層明確になった。これは標準値の最終表示位が 0.001% であることが示すように、微量硫黄定量法が未確立であつたために外ならない*3。表示したのは 2 例にすぎないが、13 種の NBS 試料の分析結果についても、製造年度、鋼種によつて差違はあるが、標準値に高値の傾向がみられることは JSS の場合と同様であつた。EURO 078-1 及び BAM 234-1 の標準値には ppm 位までの表示があるものの、共同分析において大多数の分析所がアルカリ滴定法とよう素滴定法を用い、その所間精度が 10 ppm を越えていることから、その信頼性は必ずしも高いとはいえない。そうしたなかで本法の定量値とよく一致したスウェーデンの JK 24 の標準値決定に用いられた分析法を吟味すると、燃焼-水素還元-メチレン青吸光光度法²³⁾、硫酸カリウムで校正した Leco IR 定量装置、Ströhlein クーロン滴定装置などによる高感度な方法が用いられ、所間精度も 0.4 ppm できわめて良好であつた。

Table 7 には、当所で日常分析に使用している高周波燃焼-赤外線吸収硫黄定量装置 (Leco IR 32 sp) による分析値を併記した。この装置による分析には、一般に硫黄含有率既知の標準試料による機器校正を必要とし、“絶対分析法”とはいえないが、校正後は本法とは測定原理をまったく異なる独立の分析法として扱うことができる。こうした観点から、銑鉄、炭素鋼、高合金鋼など多種多様な試料についての 2 方法の定量値を比較すると、KS M-1 (マルエージ鋼) を除いてほぼ良好な一致がみ

*3 最近 JSS 240-8 など ppm 位までの標準値が付けられた数種の標準試料が頒布されたが、その標準値決定に際しては前記硫黄定量法検討小委員会での詳細な検討を経て新たに JIS に採用された本法を骨子とする還元蒸留メチレン青吸光光度法が用いられており、ここで述べたような高値の傾向のないことを特に付記する。

Table 7. Analysis of JSS and other standard iron and steel samples.

Sample	S (%)			
	Certified value	Present method*	Leco IR 32 sp**	Other methods
JSS 240-7(C steel)	0.007	0.0056	—	—
JSS 240-4(C steel)	0.009	0.0070	—	0.0072 ¹⁾
JSS 651-6(stainless steel)	0.007	0.0062	0.0063	—
JSS 607-6(high speed tool steel)	0.006	0.0042	0.0041	—
JSS 610-6(high speed tool steel)	0.007	0.0054	0.0052	—
JSS 680-1(JAERI-R 7***, heat resisting super alloy)	0.006	0.0042	0.0042	0.0037 ²⁴⁾ 0.0041 ²⁵⁾
NBS 365(electrolytic iron)	0.006	0.0052	0.0052	0.0056 ²⁶⁾
NBS 339(Cr17-Ni9-Se0.25)	0.013	0.0117	—	—
BCS 260/4(high-purity iron)	0.004	0.0036	0.0036	—
IRSID 114-1(4% Si steel)	0.004	0.0034	0.0032	—
EURO 078-1(C steel)	0.0066	0.0062	0.0060	0.0066 ¹⁷⁾
BAM 234-1(high speed tool steel)	0.0049	0.0039	0.0038	0.0044 ¹⁷⁾
JK 24(Cr-Mo steel)	0.0010	0.0011	0.0010	0.0010 ²⁶⁾
KS I-1(iron for steel making)****	—	0.0018	0.0017	—
KS M-1(maraging steel)****	—	0.0041	0.0045	—

* Each figure represents the average of 2 or more determinations.

** Calibrated by JSS 240-7(set-point value : 0.0056%). Each figure represents the average of duplicate determinations. The precision expressed as \bar{R}/d_2 was 0.00012%.

*** Japan Atomic Energy Research Institute Ni-base alloy standard sample.

**** Kobe Steel "company" standard steel sample.

られる。本法が低値を示した KS M-1 には Ti 0.5, Zr 0.01% 程度が含まれるので、過塩素酸処理後の塩類溶解だけでなく試料分解時にもふつ化水素酸を使用した。定量結果に差違はなかった。したがって、今のところ不一致の原因は不明であるが、酸分解法ではチタンなど酸難溶性硫化物形成元素を含む試料の場合硫黄回収が不完全となる可能性があり、従来無視しうるとされてきた酸不溶性残渣からの硫黄回収についても今後検討する必要があると考えられる。

Table 7 には文献から調べた他法、すなわち硫酸バリウム沈殿分離ガラスビード-けい光X線分析法¹⁾、還元蒸留エチレン青吸光度法²⁴⁾、同位体希釈-質量分析法²⁵⁾、及び硫酸カリウム又は硫酸バリウムを機器校正用標準物質とする高周波燃焼-赤外線吸収法¹⁷⁾²⁶⁾ による定量値を参考のため示したが、本法との差は最大 5 ppm, 平均 1 ppm で、ほぼ良好な一致がみられた。

6. 結 言

還元蒸留分離メチレン青吸光度法による鉄鋼中の微量硫黄定量法を詳細に検討し、感度、正確さ及び精度のすぐれた方法を確立した。

本法の分析操作は熟練を必要とせず、所要時間も比較的短く 1 日当り数試料の分析が可能であった。各種鉄鋼標準試料の分析を通じての他法との比較結果も良好で、酸難溶性硫化物形成元素を含有する試料についてはなお検討すべき余地を残したが、銑鉄、炭素鋼、ステンレス鋼、工具鋼などほとんどすべての実用鋼に適用すること

ができた。溶媒抽出法併用時の本法の定量感度は、将来ますます進むと予測される鉄鋼材料の低硫化にも十分対応できるものと考えられる。

文 献

- 1) 成田貴一, 谷口政行, 太田法明, 小谷直美, 五藤武: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 631
- 2) 栢 明, 柿田八千代: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 522
- 3) 神森大彦: 分析化学, 16 (1967), p. 78
- 4) 学振製鋼 19 委員会: 新版鉄鋼化学分析全書 4, (1963), p. 254 [日刊工業新聞社]
- 5) T. KIBA, T. TAKAGI, Y. YOSHIMURA, and I. KISHI: Bull. Chem. Soc. Japan, 28 (1955), p. 641
- 6) 北川 公, 柴田則夫: 分析化学, 7 (1958), p. 181
- 7) H. N. BAJAPEL, C. S. P. IYER, and M. S. DAS: Anal. Chim. Acta, 72 (1974), p. 423
- 8) C. L. LUKE: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1369
- 9) L. GUSTAFSSON: Talanta, 4 (1960), p. 227, 236
- 10) C. VANDAEL: Chimie Analytique, 44 (1962), p. 295
- 11) J. B. DAVIS and F. LINDSTROM: Anal. Chem., 44 (1972), p. 524
- 12) 岡 好良, 松尾茂樹: 日本化学雑誌, 74 (1953), p. 618
- 13) E. ROBINOWITCH and L. F. EPSTEIN: J. Amer. Chem. Soc., 26 (1941), p. 69
- 14) J. K. FOGO and M. MILTON: Anal. Chem., 21 (1949), p. 732
- 15) P. TYOU and L. HUMBLET: Talanta, 3 (1960),

- p. 232
- 16) ISO/TC 102/SC2 Document No. 219E (1970)
 - 17) P. KÖNIG, K-H. SCHMITZ, E. THIEMAN, and P. JAESCH: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976), p. 161
 - 18) 吉田政雄, 寺田 宏: 日本化学会第 11 年会講演, 4K34 (1958)
 - 19) C. M. JOHNSON and H. NISHITA: Anal. Chem., 24 (1952), p. 736
 - 20) 大槻 孝, 徳部春雄, 山田 大: 製鉄研究, (1976) 287, p. 41
 - 21) B-L. SJÖBORG: Talanta, 14 (1967), p. 693
 - 22) I. IWASAKI, S. UTSUMI, and C. KANG: Bull. Chem. Soc. Japan, 36 (1963), p. 325
 - 23) W. KIRSTEN: Microchim. Acta, 35 (1950), p. 1
 - 24) 井沢君江: 日本分析化学会第 25 年会講演要旨集, (1976), p. 260
 - 25) K. WATANABE: Anal. Chim. Acta, 80 (1975), p. 117
 - 26) D. SVEDUNG: Scand. J. Met., 3 (1974), p. 75

統計

韓国の鉄鋼輸出

韓国の 1980 年の全鉄鋼輸出は、前年比約 5 割増の 517 万 t で輸入を大きく上回り、鉄鋼純輸出国としての体制を定着させたかに見える (図 1)。

昨年度の国内経済の極端な不振 (実質 GNP のマイナス成長) にもかかわらず、鉄鋼生産はここ数年の増加傾向を維持し約 800 万 t 強に達した。生産の 30% 前後を占める輸出の増加に負うところが大きい。1980 年は特にその傾向が著しく、輸出比率は実に 44% に

達した。ただし、韓国の場合、素材輸入が多く、例えばホットコイル輸入→再圧延・パイプ製造→製品輸出など、日本のそれと性格が若干異なる。

ところで韓国の鉄鋼輸出のうち日本向けが大幅に増加して 108 万 t (前年比 87% 増) となり、アメリカ向け (109 万 t) と同じ水準に達した。日本向けの主な製品は、厚板 (40 万 t)、鋼塊・半製品 (29 万 t)、銑鉄 (10 万 t) などである。ASEAN 地域、サウジアラビア向けも増加し、輸出先は多様化している (図 2)。

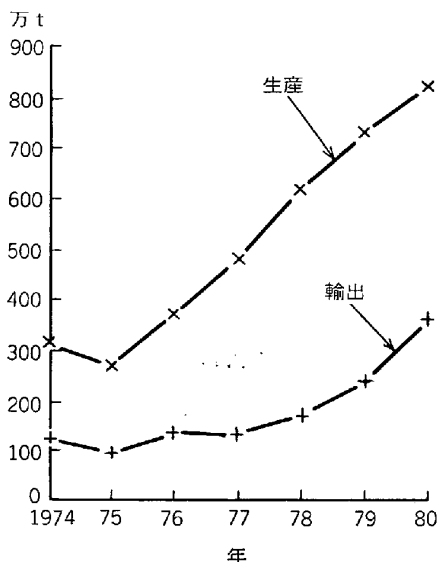


図 1 鋼材生産と鋼材輸出

(日本鉄鋼連盟: 鉄鋼界報, 第 1239 号, 56 年 7 月 11 日)

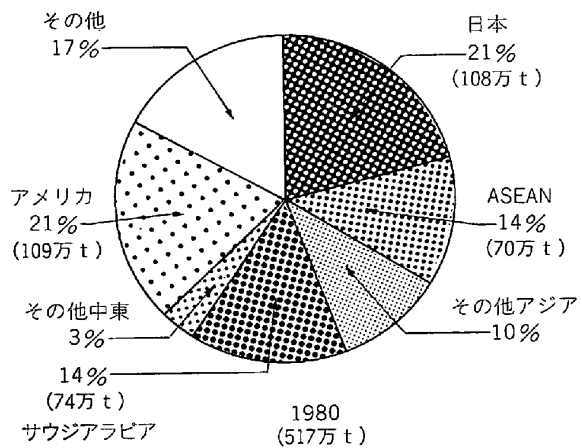


図 2 韓国の仕向先別輸出 (全鉄鋼ベース)