

論 文

硫化水素発生-紫外吸収法による鋼中微量硫黄の定量

小野 昭 紘*・大 槻 孝*²

Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Sulfur in Steel by Reduction to Hydrogen Sulfide

Akihiro ONO and Takashi OTSUKI

Synopsis :

A new chemical method for determination of micro amounts of sulfur in steel has been developed. It is found that H_2S is easily evolved during sample dissolution with strong H_3PO_4 containing $Fe(II)$ ions, and the solution absorbing H_2S shows the characteristic absorption at 232 nm in ultraviolet region.

The developed apparatus is mainly consisted of reaction vessel for sample dissolution and H_2S evolution, scrubbing vessel for removal of evolved water vapour and iron phosphite mist, absorption vessel for H_2S and constant flowrate pump for transferring the absorbing solution to flowcell of U. V. meter.

The analytical procedure is performed as follows: 0.500 g of sample and 20 ml of strong H_3PO_4 containing $Fe(II)$ ions are put into the reaction vessel. The sample is dissolved by heating in N_2 stream. H_2S is evolved in the reaction vessel, scrubbed with 6N HCl in the scrubbing vessel and absorbed with 5.00 ml of 0.05N NaOH. The absorbing solution is circulated through flowcell of U. V. meter by the pump. Absorbance is continuously measured at 232 nm until it becomes constant.

Above 0.5 ppm of micro amounts of sulfur can be easily determined with high accuracy. The time required for analysis of one sample is less than 10 min. The analytical results of steel samples are in good agreement with those obtained by the conventional method. Moreover, the proposed method has been improved for the higher sensitivity by concentration of sulfide ion with the anion exchange resin.

1. 緒 言

近年の脱硫技術の発展に伴って、極低硫鋼がラインパイプ材、電磁鋼、ステンレス鋼などで製造が可能になった。また、鋼中硫黄の低減化による材質特性の研究が鋭意推進されることによつて、極微量硫黄の正確な定量分析が必要になつている。

現在、鋼中硫黄の定量は燃焼-赤外線吸収法がもつとも一般的に採用されており、簡単、迅速に定量でき工程管理分析に適していることから、10 ppm 以下の微量硫黄定量へ適用するための検討が行われている。しかし、この方法は、いわゆる対標準試料との比較法であるため、より信頼性の高い微量硫黄の定量を可能とするためには、微量硫黄の標準値を決定する基準となる分析方法がまず必要であり、その開発が現在強く要請されている。

燃焼-赤外線吸収法以外に微量硫黄の定量方法として JIS には燃焼-パラローズアニリン吸光光度法¹⁾ が定められているが、最近より高感度な方法として $HI \cdot H_3PO_2$ 還元-メチレン青^{2)~4)}、同-エチレン青吸光光度法⁵⁾⁶⁾ が検討されている。しかし、これらの定量方法も感度的に十分であるとはいえず、定量操作の煩雑さや分析所要時間が長い点について改善の余地がある。

以上のような背景から、著者らは試料溶解と硫化水素の発生を同時に行え、空試験値による影響のない強りん酸還元蒸留法と、発生させた硫化水素を従来のように呈色反応を行わずに直接紫外部の吸光度を測定する新しい検出法を基本に、鋼中微量硫黄の分析方法及び装置について検討した。本報では先ず第一段階として炭素鋼を対象に検討を行った。また、更にこの方法を発展させ、陰イオン交換樹脂を用いる硫化物イオンの濃縮操作を取り

昭和 54 年 6 月日本分析化学会分析化学討論会にて発表 昭和 56 年 3 月 16 日受付 (Received Mar. 16, 1981)

* 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

入れた極微量硫黄の定量方法及び装置についても検討した。

2. 開発した定量方法及び装置

2.1 方法の原理

開発した微量硫黄の定量方法は、硫化水素発生-紫外吸光度法を基本原理とする。すなわち、Fe(II)-強りん酸還元液を用いて鋼試料を溶解しながら鋼中の硫黄化合物を還元して硫化水素として発生させ、水酸化ナトリウム溶液中に吸収させる。硫化水素は吸収液中で硫化物イオンに解離し、紫外領域の 232 nm の波長で極大吸収を示すので、この吸光度を連続測定して硫黄含有率を求める。空試験値は全くなく、また硫化水素の発生状況の追跡も同時に行えるので、微量硫黄定量方法として有利な特長をもっている。

2.2 開発した装置

開発した定量装置の概観を Photo. 1 に、本装置の主要部分である硫化水素発生部の詳細を Fig. 1 に示した。本装置は試料溶解及び硫化水素発生部、硫化水素洗浄部、硫化水素吸収部及び吸光度測定部の各部から構成されている。

2.2.1 試料溶解及び硫化水素発生部

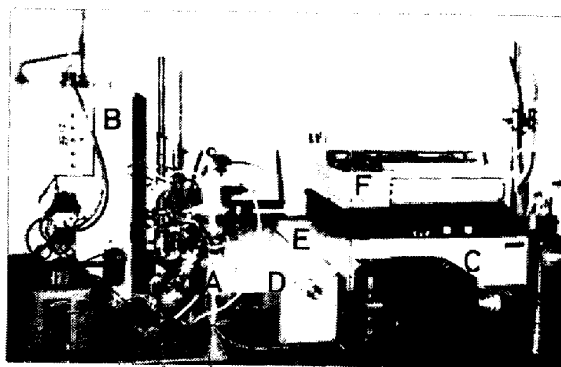
鋼試料の溶解及び含有される硫黄化合物を硫化水素として発生させる還元反応は、Fig. 1 に示した硫化水素発生装置の下部に位置する反応槽中であり行われる。反応槽は強りん酸還元液の浸食による耐久性の面から石英製とし、硫化水素の発生を効率よく行うために内容積を約 100 ml とできる限り小型にした。反応槽上部側壁には試料及び還元液の投入口、及び窒素吹き込み管を取りつけ、槽下部外壁には帯状ニクロム線ヒーターを巻きつけて固定した。

2.2.2 硫化水素洗浄部

反応槽から発生した硫化水素は、窒素ガスによつて反応槽上部に取りつけた洗浄槽中に送り込まれ、硫化水素とともに随伴してくる微量のりん酸鉄ミスト及び水蒸気などが除去される。洗浄槽は洗浄液の液温上昇を防止するためにガラス製で二重管構造とし、外槽に冷却水を流して冷却した。内槽の容積は約 15 ml で、逆止弁つき細管で硫化水素を導入し、また内槽の上部に洗浄液注入管及び下部に同排出管を取りつけた。

2.2.3 硫化水素吸収部及び吸光度測定部

洗浄槽を出た硫化水素は、上部に一体として取りつけた吸収槽内に逆止弁つき細管を通つて送り込まれ、吸収液中に吸収される。吸収槽は内容積約 10 ml の小型とし、槽最頂部と低部に吸収液を紫外分光光度計へ循環する出



A : Reaction vessel, B : Reagent addition device, C : Constant flowrate pump, D : Flow path exchanger, E : U. V. spectrophotometer, F : Recorder

Photo. 1. The developed apparatus for determination of micro amounts of sulfur.

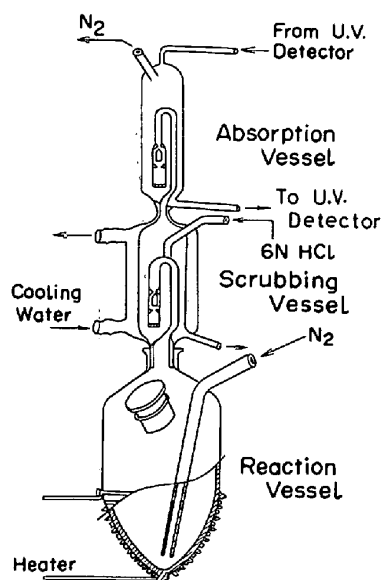


Fig. 1. Details of the apparatus for dissolution of steel sample and absorption of the evolved hydrogen sulfide.

入口及び上部に吸収液の供給と窒素ガスの排出を行う管を取りつけた。吸収液は槽低部の管から定流量ポンプによつて分光光度計のフローセル（光路長：8 mm、内容積：8 μ l）へ送り込まれ、流路切り替え器を通つて吸収槽頂部の管から吸収槽内壁にそつて槽内へ戻される。このように硫化水素は吸収槽で上記経路を循環する吸収液中に吸収され、かつ分光光度計で吸収液の 232 nm における吸光度が連続的に測定される。すなわち、本法は硫化水素の発生状況を追跡でき、吸光度の増加が認められなくなった時点の吸光度から硫黄の含有率を求める。

2.3 定量方法操作

(1) 洗浄液供給装置の電磁弁を動かして、6N 塩酸洗浄液の一定量を硫化水素発生装置の洗浄槽上部まで注入する。洗浄槽外槽に冷却水を流す。

(2) 自動ビューレットによつて計量した 5.00 ml の

0.05N 水酸化ナトリウム吸収液を、テフロン管を通して吸収槽へ注入する。

(3) 定流量ポンプを作動させ、吸収液を吸収槽と分光光度計のフローセル間に 10 ml/min の流量で循環させる。光度計の波長を 232 nm に設定し、光度計及び記録計のゼロ調整を行う。

(4) 反応槽のキャップを開け、鋼試料 0.500 g または 1.00 g を投入する。強りん酸還元液 20 ml を注射器を用いて注入し、直ちにキャップをしめる。

(5) 窒素ガスを 100 ml/min の流量で送り込み、ヒーターを働かせると同時に記録紙の自動送りを開始する。

(6) 鋼試料は溶解し、硫黄成分は硫化水素に還元されて発生し、吸収液の紫外吸光度の変化が記録される。吸光度の上昇が停止し、一定値を示すようになったらヒーターの電源を切る。記録された吸光度をもとに、検量線から鋼中硫黄含有率を算出する。

(7) 流路切り替え器を切り替えて吸収液を系外に排出し、吸収液約 10 ml を再び注入して経路を循環洗浄する。洗浄槽の排出用電磁弁を開き、洗浄液を排出する。

(8) 反応槽のキャップを開け、試料溶液排出びんを介して真空ポンプに接続するテフロン管（内径 3 mmφ、外径 5 mmφ）をそう入し、真空ポンプ用弁を開き、試料溶液を排出する。

(9) 検量線の作成、上記(1)~(6)の操作にしたがって分析が終了したのち、試料溶液を排出せずに約 10 min 間窒素ガスを吹き込んだまま放冷する。この中に 0~25 μgS/ml に段階的に調整した標準硫黄溶液の 1.00 ml を正確に移し入れ、上記(5)以降の操作にしたがって吸光度を測定する。各硫黄濃度ごとに同様の操作を行い、各硫黄量と吸光度との関係線を検量線とする。

2.4 試薬

(1) 標準硫黄溶液 (1000 μgS/ml) 110°C で 2 h 乾燥した硫酸カリウム 5.4352 g を水で溶解し、1000 ml のメスフラスコに移し入れて水で標線までうすめる。

(2) Fe(II)-強りん酸還元液 りん酸 300 ml に純鉄 2 g を加え、窒素ガスを吹き込みながらパーナーで加熱し、白煙を発生させて不純物として含まれる硫酸塩を除去して調整する。白煙発生後短時間で硫酸塩は除去されるが、本分析装置を用いて硫黄を定量し確認する。

(3) 吸収液 (0.05N NaOH 溶液)

(4) 洗浄液 (6N HCl 溶液)

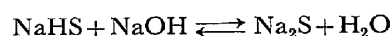
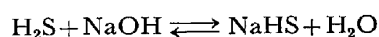
(5) 溶離液 (5 w/v% NaCl 溶液)

(6) 陰イオン交換樹脂 Bio Rad Laboratories 製, AG 1 × 4, Cl 型, 粒度: <400 mesh.

3. 実験及び結果

3.1 硫化水素吸収液の紫外吸収特性

鋼試料中の硫黄を還元して発生させた硫化水素は、アルカリ性溶液中で次式に示す反応によつて吸収され、水硫化物イオン (HS⁻) 及び硫化物イオン (S²⁻) に解離すると考えられる。



硫酸カリウム溶液を本法によつて還元蒸留し、発生させた硫化水素を吸収させた水酸化ナトリウム溶液の紫外吸収スペクトルの測定結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 には硫化アンモニウム溶液を希アンモニア水で希釈した溶液の測定結果を併記したが、いずれも波長 232 nm に極大吸収を示すスペクトルが得られ、この極大吸収は硫化物イオンに基づくものであることがわかった。したがって、還元蒸留した鋼試料中の硫黄量は、これまでのように呈色反応などを行わずに吸収液の 232 nm における紫外吸収を直接測定して求められることが明らかになった。

硫化水素の吸収液は pH 7 以上のアルカリ性溶液でなければならないが、硫化物イオンの極大吸収波長である 232 nm 付近に吸収を示さないことが好ましい。Fig. 2 に示したように、0.2N の水酸化ナトリウム溶液は 232 nm にわずかな吸収を示すが、0.05N に濃度を低下させた場合には吸収はほとんど認められなかった。

以上の結果から、硫化水素の吸収には 0.05N の水酸化

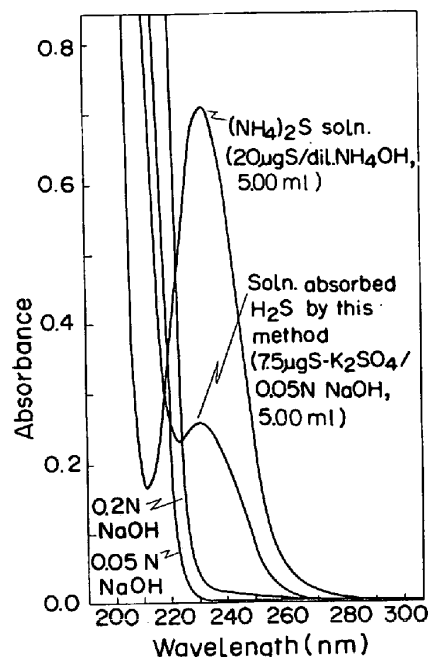


Fig. 2. Ultraviolet absorption spectra of sulfide ion and absorbing solutions.

ナトリウム溶液 5.00 ml を用い、硫化物イオンの紫外吸収は波長 232 nm で測定することにした。なお、2.3 の操作にしたがつて鋼試料中の硫黄を還元蒸留する際に、還元液からりん酸白煙が、洗浄液からわずかな塩化水素が吸収液中に送り込まれてくるが、鋼試料中の硫黄が全量還元される時間内においては、吸収液が酸性になつて硫化水素の吸収を不完全にすることはなく、また硫化物イオンの紫外吸収測定を妨害することはなかつた。

3.2 硫化水素の吸収方法

硫化水素はアルカリ性溶液に確実に吸収させることが可能であるが、硫化水素の吸収以外に次のような操作も同時に行う必要がある。それは、(1) 強りん酸還元液の脱水により、あるいは標準溶液の添加によつて発生する水蒸気の除去、(2) 還元蒸留時に発生するりん酸鉄ミストの除去、(3) 硫化水素の吸収液に達するまでの経路における付着残留防止である。

(1) については、発生する水蒸気が吸収液量を増加させて負誤差の原因となるために、Fig. 1 に示したように反応槽と吸収槽の間に洗浄槽を設け、ここで吸収除去することにした。強りん酸還元液 20 ml を用い、2.3 の操作にしたがつて約 10 min 還元蒸留を行つた場合約 2 ml の水が脱水され、また標準溶液を添加した場合にはその全量が蒸発したが、これらは洗浄槽中の塩酸に吸収されて吸収液量を増加させることはなかつた。

(2) については、反応槽で微量発生するりん酸鉄ミストが吸収液中にもち込まれ、水酸化鉄の沈殿が生ずるにはいたらないが極めて薄い黄色を呈し、これが紫外領域で大きな吸収を示すために正誤差の原因となつた。この問題は、上記(1)の場合と同様に洗浄槽を設けることによつて解決できた。

(3) については、硫化水素は水に溶解する性質 (2.55 ml H_2S /ml H_2O at 20°C) をもつために、還元蒸留では一般に加湿雰囲気となる反応槽から吸収槽にいたる導管内壁に付着残存しやすく、負誤差の原因となる。本法においては、反応槽から洗浄槽にいたる導管内は強りん酸の白煙により酸性雰囲気であり、温度も高いため硫化水素の付着残存が起ることは考えにくい、洗浄槽から吸収槽にいたる導管内での付着残存は起こりうる。そこで、洗浄槽内に 1N 塩酸を入れ、還元蒸留を 8 min 行つたのち、吸収槽の導管内に吸収液を逆流させて導管内を洗浄した結果、硫黄定量値は約 5% 高値を示し、導管内に硫化水素の残留が認められた。ところが、6N 塩酸を用いた場合には、上記の導管内を洗浄した時と同じ定量値が得られ、導管内を洗浄しても値は変わらなかつた。2.3 の操作にしたがつて鋼試料を還元蒸留し、洗浄液に

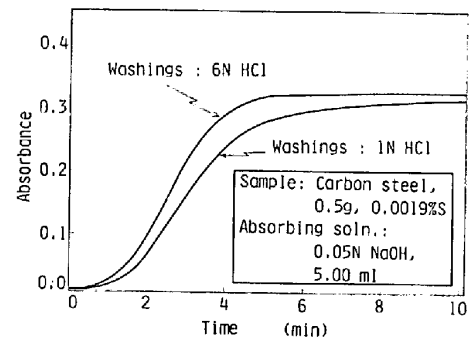


Fig. 3. Relation between absorbing rate of hydrogen sulfide and concentration of hydrochloric acid in scrubbing solution.

1N 及び 6N の塩酸を用いた場合の硫化水素の吸収状況を比較した実験結果を Fig. 3 に示した。

これらの結果から、洗浄液に 6N 塩酸を用いた場合には、キャリアーガスによつて発生した微量の塩酸蒸気が導管内を酸性雰囲気中に保ち、この作用によつて導管内壁への硫化水素の残留を防止し、硫化水素の全量を直ちに吸収液中に送り込むことが可能になつたものと考えられる。

3.3 強りん酸中還元用金属の種類の影響

硫黄化合物を硫化水素として還元蒸留するために、強りん酸中に添加するもつとも有効な還元用金属について調べた。これまで、強りん酸発生法における還元用金属としては $Sn^{(7-9)}$ 、 $Cr^{(10,11)}$ 、 $Ti^{(10)}$ 、 $Mn^{(10)}$ 、 $Mo^{(10)}$ 及び $W^{(10)}$ が検討されている。この中からより一般的な Sn、Cr 及び鉄鋼試料に有効と考えられた Fe を対象に還元力について検討した。

すなわち、本装置の反応槽中にりん酸 20 ml 及び 0.1 ~ 0.5 g の Sn (粉状, <200 mesh)、Cr (粉状, <200 mesh) 及び Fe (切削粒) を添加して加熱し、りん酸中に不純物として含まれる硫酸塩が硫化水素として還元蒸留される速度を測定した。りん酸中には比較的少量の硫酸塩が不純物として含まれているために、吸収槽と分光光度計のフローセルの中間にスターラーで攪拌できるようにフラスコを設置し、50.0 ml の 0.05 N 水酸化ナトリウム溶液を入れ、循環しながら硫化水素を吸収させた。

実験結果を Fig. 4 に示したが、Cr 及び Fe を用いた場合は硫酸塩の硫化水素への還元速度は速いが、Sn の場合は非常に遅く還元が不十分であることがわかつた。

Sn については、りん酸 20 ml 中に 0.5 g の金属 Sn を添加したが、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 1.0 g を添加した場合も Fig. 4 とほとんど変わらず、還元力は弱かつた。Sn を用いたこれまでの報告では、強りん酸 200 g に $SnCl_2 \cdot$

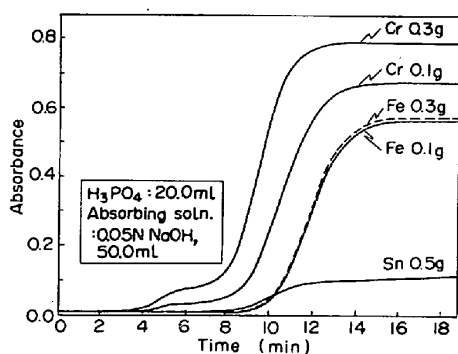


Fig. 4. Effect of reducing metals on reduction rate of sulfate to hydrogen sulfide in phosphoric acid.

2H₂O 20~80 g⁷⁾, 強りん酸 250 g に SnCl₂·2H₂O 50 g⁸⁾ を添加して, Sn(II)-強りん酸還元液を調整している. これらの Sn 量は本実験に比べて非常に多く, 多量の Sn を添加した場合には還元力は強まるものと考えられる. しかし, 還元用金属添加量を多くすると強りん酸還元液の粘性が増して取り扱いにくくなり, また鋼試料の溶解速度が低下し, 溶解時に鉄の塩類が析出しやすくなるなど問題が起こり適当でない.

Cr を用いた場合は, Fe に比べて硫化水素の発生開始時期が早く, また硫化水素の発生量も多い結果を得た. これは使用した金属のりん酸による溶解速度及び不純物として含まれる硫黄化合物の影響を受けるので, 本質的な還元力については一概に比較することはできない. Cr は粉状のものを用いたために, 切削粒を用いた Fe に比べて溶解が速く, また不純物の硫黄化合物を含むことから, Fe の場合の硫化水素の発生状態と異なつたものと考えられる. りん酸に Cr を添加して加熱すると, Cr が溶解して, コバルト青の色調を呈して硫化水素を発生し始め, 次第に濃い青色を呈し, りん酸白煙が発生し始めると緑色から濃緑色へと変化する. この色調の変化は Cr の価数を表しており, 2 価及び 3 価の Cr イオンが還元力を発揮していると考えられる.

Fe は硫黄化合物をほとんど含まない鋼を用いたため, 添加量が 0.1 g 及び 0.3 g の場合で硫化水素の発生状態はほぼ同じ結果を得, Cr と同様に強い還元作用を起すことが明らかになった.

以上述べたように, りん酸中に添加する還元用金属は Cr(II, III)-強りん酸 (濃緑色) よりも鋼試料の溶解状態を観察しやすい Fe(II)-強りん酸 (淡桃色) を用いることにした.

3.4 強りん酸中還元用 Fe 量の影響

強りん酸中の Fe(II) 量と硫黄化合物の硫化水素への還元速度との関係について検討した. すなわち, 本装置

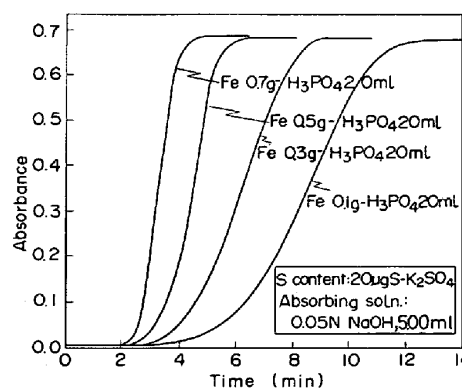


Fig. 5. Relation between reduction rate of sulfate ion and content of iron in strong phosphoric acid.

の反応槽中にりん酸 20 ml 及び Fe 切削粒 0.1~0.7 g を入れて加熱し, りん酸及び Fe 中に含まれる硫黄化合物を硫化水素として除去する. 硫化水素の発生完了を吸収液の紫外吸収測定により確認したのち, 加熱をやめて窒素ガスを吹き込みながら冷却する. このようにして調整した Fe(II)-強りん酸還元液中に標準硫黄溶液 (20 µg/ml) 1.00 ml を正確に添加し, 2.3 の操作に準じて硫化水素の発生速度を測定した.

測定結果を Fig. 5 に示したが, 強りん酸還元液中の Fe(II) 量が多い程, 硫化水素の発生が速いことがわかった. S 換算値で 20 µg の硫酸塩の全量を硫化水素として還元蒸留するためには, りん酸 20 ml (強りん酸として約 15 ml) 中の Fe(II) 量が 0.1 g の場合は加熱開始から約 12 min を要した. しかし, Fe(II) 量が 0.7 g の場合は, 約 4 min の短時間で蒸留でき, 還元液の液温が上昇して硫化水素が発生し始めてから完了するまでの時間は約 2 min と極めて迅速であつた. Fe(II) 量を 1.5 g 以上にした場合は, 還元蒸留時にりん酸鉄の析出が起こりやすくなる, 鋼試料の溶解力が低下する, あるいは粘性が高くなつて反応槽からの排出が困難になるなどの問題が生じた.

以上から Fe(II)-強りん酸還元液は, りん酸 20 ml 中に Fe 0.5~0.7 g を添加して調整するのがもつとも適当であることがわかつた. しかし, 本分析法は鉄鋼試料を対象とするために, 鋼試料としての Fe 自体も溶解と同時に還元作用を発揮すると思われるので, 還元液中の Fe(II) 量は実際には更に少量でもよいことになる. そこで, 2.2 で調整した強りん酸還元液 (Fe 0.13 g/H₃PO₄ 20 ml) 20 ml を用い, 鋼試料を 0.5 g として硫化水素の発生状況を調べた.

結果を Fig. 6 に示した. 加熱を開始してから約 4 min 程度まで鋼試料の溶解反応が進行しているが, その後の約 2 min で硫化水素の発生は完了した. この結果が

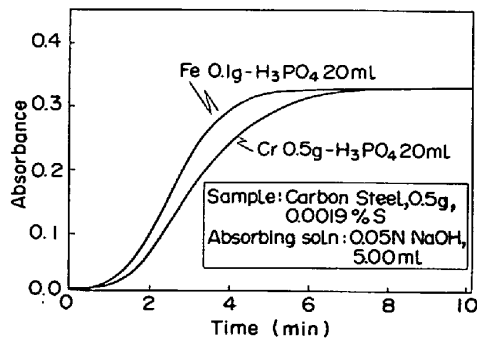


Fig. 6. Reduction rate of sulfur contained in steel sample by iron-or chromium strong phosphoric acid.

ら、鋼試料は強りん酸によつて溶解されると同時に強力な還元作用を発揮しているものと考えられる。したがつて、鋼を分析対象とする場合は、本来強りん酸中に還元用金属を含有させる必要がないが、強りん酸還元液の調製過程でりん酸中に不純物として含まれる硫黄化合物を除去する目的で少量の還元用金属の添加が必要となる。2.2 で述べた Fe(II)-強りん酸還元液の調製方法においては、Fe 添加量は少量であるが、加熱を続けりん酸白煙が発生し始めた時点で不純物の硫黄化合物を確実に除去することができた。

Fig. 6 には Cr(II, III)-強りん酸還元液を用いた場合の結果を併記したが、Fe(II)-強りん酸還元液の場合に比べて硫化水素の発生速度は遅かつた。これは、りん酸 20 ml 中の Cr 量を 0.5 g と多くしたために、鋼試料の溶解速度が低下したためと考えられる。この結果からも強りん酸中の還元用金属の含有量は極力少なくし、鋼試料中の Fe の還元作用を利用する方法が有利である。

3.5 加熱温度及びキャリアーガス吹き込み量

鋼試料の溶解及び硫化水素の還元蒸留のための加熱は、反応槽の側壁に巻きつけたヒーターの温度を調節して行つた。鋼試料中の硫黄化合物を迅速に還元蒸留するためには、鋼試料の溶解反応が極端に激しくならない程度に、なるべく短時間で槽内の液温が高温になる加熱条件がもつとも適していた。容量 180 W のヒーターを用い、電圧を 35 V に調節した場合に適切な加熱を行えたが、この条件で加熱してりん酸白煙が発生している時の還元液の液温は 410°C であつた。

Table 1. Reproducibility of results by the proposed method.

Sample	Proposed \bar{x} (n=10)	Method σ	(S%) C.V.	Conventional method* (S%)
Carbon steel A	0.0003 ₉	0.00002	6.3	0.0003
B	0.0008 ₀	0.00003	3.9	0.0008
C	0.0018 ₅	0.00005	2.5	0.0019
D	0.0055 ₂	0.00011	1.9	0.0054

* Ethylene blue spectrophotometric method⁶⁾

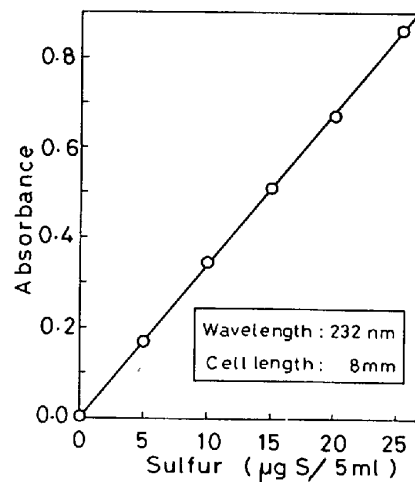


Fig. 7. Calibration curve.

硫化水素の発生促進及びキャリアーガスとしての窒素ガスの吹き込み量は、多過ぎると硫化水素の吸収が不完全になり、少なすぎると硫化水素の発生速度が遅くなつた。しかし、その流量は厳密に制御する必要はなく、100 ± 10 ml/min 程度が適当であつた。

4. 適用結果

4.1 定量結果

2.3 の操作にしたがつて標準硫黄溶液を用いて作成した検量線の一例を Fig. 7 に示した。吸収液量を 5.00 ml とした場合に、10 μg の S は吸光度 (吸収セル光路長: 8 mm) で 0.36 を示して定量感度も高く、また直線性も良好であつた。

本法の各鋼種への適用の第一段階として硫黄含有率の低い炭素鋼 4 種を対象に定量精度について検討した。10 回繰返して定量した場合の精度を Table 1 に示した。本法による定量精度は良好で、Table 1 に併記した王水分解-HI-H₃PO₂還元-エチレン青吸光光度法⁶⁾による定量値ともよく一致した。

4.2 本法の特徴

本法は、従来の還元蒸留-メチレン青吸光光度法⁴⁾及び還元蒸留-エチレン青吸光光度法⁶⁾に比べて次のような特徴をもっている。

4.2.1 定量感度、精度

本法は、従来法⁴⁾⁶⁾と比べて、同一光路長の吸収セルを用いた場合には検出感度はほぼ同程度であるが、定量操作の単純さや空試験値をもたないなどの優位性から、定量下限は更に低く、0.5 ppm 程度までの微量硫黄を定量できる。定量精度については、4.1 で述べたが、定量操作における誤差要因が少ないため、未熟練者であつても高い精度を得ることができる。

4.2.2 操作簡易性, 迅速性

本法は, 鋼試料の溶解と硫化水素の還元蒸留の両操作を同時に行い, また発生させた硫化水素濃度の検出には呈色操作を行わずに直接紫外吸収を測定するために, 操作簡易性及び迅速性に優れている. 試料を反応槽内に投入するなどの簡単な操作だけでよく, 未熟練者でも容易に定量することができ, 1 試料約 10 min の短時間で迅速に定量できる. 従来法⁴⁾は, 鋼試料溶解 (王水)-乾涸 (硝酸除去)-予備還元 (Fe(III)→Fe(II))-還元蒸留 (HI-H₃PO₄)-硫化水素吸収 (酢酸亜鉛溶液)-呈色 (メチレン青またはエチレン青)-吸光度測定 (670 nm) など煩雑な操作を必要とし, とくに還元蒸留時間が長いので 1 試料約 100 min 程度の分析時間を必要とする.

4.2.3 空試験値

鋼試料溶解酸等の一般試薬中には, 硫黄化合物が不純物として含まれており, 微量硫黄分析においてはこれらの不純物による空試験値及び呈色試薬自体による空試験値が定量精度低下の原因となるのでとくに注意を要する. 本法は, Fe(II)-強りん酸還元液及び水酸化ナトリウム吸収液の 2 種の試薬を使用するのみで, 前者は試薬調製段階で硫黄化合物は除去され, 後者は 0.05 N の希薄溶液であるために空試験値は全く認められない. また, 呈色操作を行わないために紫外吸収測定における空試験も認められず, これらの点は微量分析法として本法のとくに有利な点といえる.

4.2.4 硫化水素発生状況の追跡

還元蒸留法における硫化水素の発生速度は, 一般に加熱温度, 蒸留溶液量, キャリアーガス吹き込み量等によって著しく影響される. したがって, 通常はこれらの蒸留条件を厳密に制御し, かつ安全を見込んだ蒸留時間を設定している. 本法は従来法とは異なり, 吸収液を紫外分光光度計に循環し, 硫化水素の吸収と紫外吸光度の測定を同時に行うために, 硫化水素の発生状況を直接観察することができる. 硫化水素の発生終了時期を確認するため, 蒸留条件の多少の変動を許容でき, また蒸留時間を最少限に抑えられるなどより合理的である.

4.2.5 耐久性

本法で用いる強りん酸還元液は解砕力が強いために, 石英製である反応槽の耐久性が懸念される. 粉碎した石英ガラスは, 強りん酸によつて比較的容易に溶解されるが, 本装置の反応槽は約 150 試料の分析を実施したあともほとんど浸食されることはなかつた. これは, 定量操作の過程で反応槽内壁にりん酸鉄が析出して強固に付着する現象が起るが, この付着膜によつて浸食が防止されるものと考えられる. 一方, キャリアーガス吹き込み

用の石英管は, 80 試料程度を分析した時点で浸食されてしまうために, 簡単に交換できるようにした.

5. 定量感度向上の試み

1~2 ppm 以下の極微量硫黄を精度よく定量するためには, 本法の定量下限を更に低下し, 無理なく定量できるようにする必要がある. そこで, 吸収液中の硫化物イオンをイオン交換樹脂で濃縮する方法によつて定量感度の向上を試みた.

5.1 硫化物イオンのイオン交換挙動

硫化水素が水酸化ナトリウム吸収液中で解離した硫化物イオンの陰イオン交換樹脂による吸着及び溶出挙動について調べた. 2.3 の定量操作にしたがつて発生させた硫化水素の吸収液を, 陰イオン交換樹脂約 2 g を充填したカラム (内径 9 mmφ, 長さ 50 mm) に定流量ポンプで送り込んで硫化物イオンを樹脂に吸着させ, 次に塩化ナトリウム (5 w/v%) を送り込んで硫化物イオンを溶出させ, 紫外吸収を測定する方法によつて検討した.

カラムを通過した硫化水素吸収液の 232 nm における吸収は全く認められず, 硫化物イオンは陰イオン交換樹脂に容易に吸着できることがわかつた. また, 樹脂に吸着された硫化物イオンは, 塩化ナトリウム溶液を送り込むことによつて容易に溶出できることがわかつた. 塩化ナトリウム溶液の流量を 5.0 ml/min とした場合の硫化物イオン (4 μg S) の溶出曲線の一例を Fig. 8 に示したが, 硫化物イオンは約 1 min の短時間で迅速に溶出で

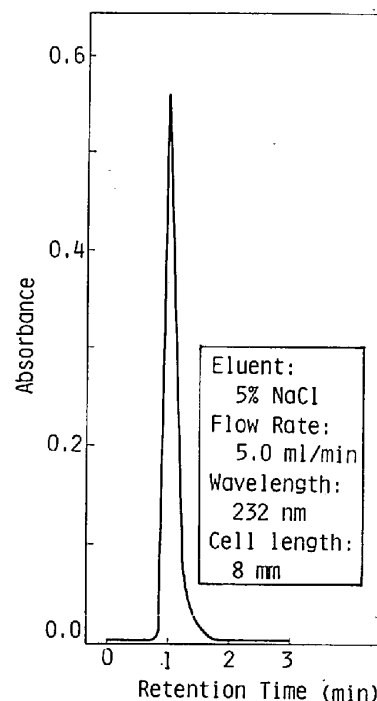


Fig. 8. Elution curve of sulfide ion.

きた。この溶出液をメスフラスコに受けて溶液量を 10.0 ml として測定した 232 nm における吸光度は、イオン交換処理を行わずに溶液量を 10.0 ml としたときの硫化水素吸収液の吸光度と全く一致した。この結果から、上記の方法における陰イオン交換樹脂による硫化物イオンの吸着及びその溶出は確実に行われていることが裏づけられた。

5.2 イオン交換濃縮方法

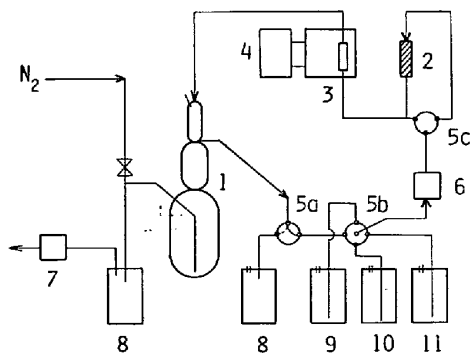
Fig. 1, Photo. 1 に示した本分析装置に流路自動切り替え器及びイオン交換カラム等を設置し、Fig. 9 に示すような極微量硫黄分析装置を組み立てた。本装置を用いるイオン交換濃縮及び極微量硫黄定量操作は次のとおりである。

(1) 2.3 の操作にしたがつて吸収液を吸収槽と分光光度計の経路を循環させながら、反応槽から還元蒸留によつて発生する硫化水素を吸収させる。

(2) 分光光度計の 232 nm における吸光度が一定となつて硫化水素の発生完了を確認したならば、流路切り替え器 5c を作動させて吸収液をイオン交換カラムへ送り込む (流量: 10 ml/min)。約 2 min で吸収槽及び各流路中の硫化物イオンは樹脂に吸着される。

(3) 流路切り替え器 5b を作動させ、溶離液 (5 w/v % 塩化ナトリウム溶液) をカラムへ送り込み (流量: 5.0 ml/min)、分光光度計のフローセルを通過する溶出液の 232 nm における吸光度を連続測定する。記録されたピーク高さより硫黄含有率を求める。溶出液は吸収槽を通り、流路切り替え器 5a を経て排出される。

(4) 洗浄液 (純水) をカラム、フローセル、吸収槽、廃液タンクの経路に約 2 min 送り込んで (流量: 10 ml/min) 洗浄する。



1: Reaction vessel, 2: Ion exchange column, 3: U. V. spectrophotometer, 4: Recorder, 5a-5c: Flow path exchanger, 6: Constant flowrate pump, 7: Vacuum pump, 8: Waste water, 9: Scrubbing solution, 10: Eluent, 11: Absorbing solution

Fig. 9. Apparatus for determination of micro amounts of sulfur by ion exchange concentration-ultraviolet spectrophotometric method.

(5) 吸引ポンプを作動させ、反応槽中の試料残留液を排出し、吸収液 (0.05 N 水酸化ナトリウム溶液) 5.00 ml を吸収槽へ送り込み (流量: 1.0 ml/min)、次の試料の分析を開始する。

以上の各操作は、各部のスイッチを操作する半自動操作で実施したが、シーケンスプログラマーを接続するなどで自動化は容易に行える。

5.3 定量感度

標準硫黄溶液を対象に、5.2 の操作にしたがつて作成した検量線の一例を Fig. 10 に示した。イオン交換樹脂濃縮を行わない場合 (Fig. 7) に比べて約 4 倍定量感度を向上させることができた。カラム径、樹脂粒度、溶離液組成及び流量等硫化物イオンの溶出条件を詳細に検討することにより、更に感度向上が期待できる。

本法を実際試料の分析に適用した結果、Table 1 に示したイオン交換濃縮を行わない場合の定量値とはほぼ一致した結果を得た。硫黄含有率が更に低い鉄鋼試料への適用性については未検討であるが、低濃度域においてもイオン交換樹脂による吸着濃縮は問題なく行えるので、十分適用できるものと考ええる。1 ppm 以下のような極微量硫黄を正確に定量する必要性が生じた場合、検出方法の開発による感度向上は困難といえ、上記のような濃縮による感度向上が有効な方法として活用されると考える。

6. 結 言

(1) 鉄鋼中の微量硫黄を正確かつ迅速に定量する目

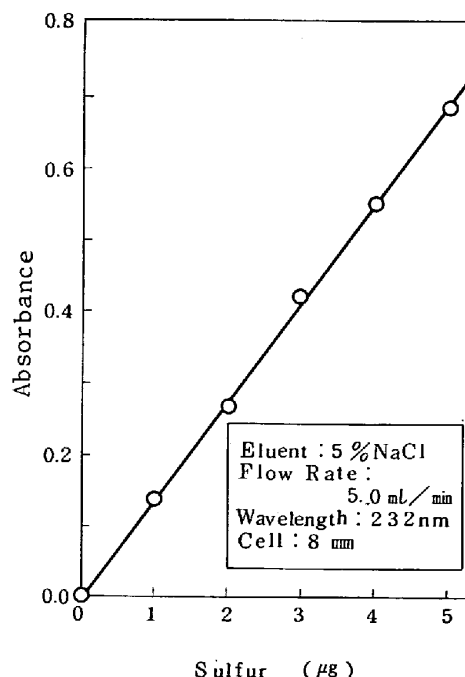


Fig. 10. Calibration curve through procedure of ion exchange concentration.

的で、炭素鋼を中心に鋼試料からの硫黄成分の分離及び検出方法について基礎的に検討し、新しい分析方法及び装置を開発した。

(2) 本法は、鉄鋼試料を Fe(II)-強りん酸還元液で溶解すると同時に解離した硫化物イオンの紫外吸収を連続測定して硫黄含有率を求めることを基本原理とする。

(3) 分析方法確立の基礎実験過程でとくに次のような点を明らかにした。

(i) 硫化水素が水酸化ナトリウム吸収液中で解離した硫化物イオンは、紫外領域の 232 nm に極大吸収波長をもっており、呈色操作を行わずに硫黄分量を検出できる。

(ii) 鋼試料の溶解及び硫化水素の還元蒸留は、Fe(II)-強りん酸還元液が最適で空試験値がなく、硫化水素の発生速度が速い。

(iii) 硫化水素を 6N 塩酸で洗浄後、吸収液に送り込むことにより、硫化水素の導管内壁等への付着残存を防止できる。

(4) 本法は、鋼試料及び還元液を反応槽内へ投入するなどの簡単な操作によつて、0.5 ppm 程度までの微量硫黄を 1 試料約 10 min で迅速に定量することができる。定量操作の簡単さ、空試験値がないこと、呈色反応を行わないこと、硫化水素の発生完了を確認できることなど誤差要因が少ないため定量精度も良好である。

(5) また、本法を基本に、硫化物イオンを陰イオン交換樹脂に吸着濃縮する手法を加えることにより、更に極微量域の硫黄の定量の可能性を明らかにした。

文 献

- 1) JIS G 1215-1969 「鉄及び鋼中の硫黄定量法」.
- 2) L. GUSTAFSSON: *Talanta*, 4 (1960), p. 227, p. 236
- 3) 柏明, 柿田八千代: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 522
- 4) 大槻 孝, 徳部春雄, 山田 大: 製鉄研究, (1976) 287, p. 41, 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 10 回鉄鋼分析部会化学分析分科会硫黄定量法検討小委員会 (1976) (私信)
- 5) M. B. KLOSTER, M. P. KING: *J. Am. Water Works Assoc.*, 69 (1977), p. 544
- 6) 大槻 孝, 稲本 勇: 鉄と鋼, 66 (1980), S 398
- 7) T. KIBA, T. TAKAGI, Y. YOSHIMURA, and I. KISHI: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28 (1955), p. 641
- 8) T. KIBA, I. AKAZA, N. KISHI, and S. TAKI: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30 (1957), p. 482
- 9) 北川 公, 柴田則夫: 分析化学, 7 (1958), p. 181
- 10) S. SUZUKI, K. HARIMAYA, N. TSUJI, and N. YAMAOKA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30 (1957), p. 771
- 11) A. A. FEDROV and A. M. KRICHEVSKAYA: *ZABODOSKAYA Lab.*, 36 (1970), p. 1433, *Industrial Laboratory*, 36 (1970), p. 1829