

高炉スラグ中単体硫黄の吸光光度分析法

論 文

小野 昭 紘*・山口 直 治*²

Spectrophotometric Determination of Elemental Sulfur in Blast Furnace Slag

Akihiro ONO and Naoharu YAMAGUCHI

Synopsis:

A new spectrophotometric method for determination of elemental sulfur in blast furnace slag has been developed. The outline of the procedure is as follows. A slag sample is powdered with n-hexane using a disk mill and elemental sulfur in the sample is extracted into n-hexane at the same time. The ultraviolet absorption of the n-hexane layer is measured at 275 nm to determine the quantity of elemental sulfur.

By using this method elemental sulfur can be determined with high accuracy, provided the amount is higher than 0.002%. The coefficient of variations at the 0.05 and 0.2% levels of elemental sulfur are 2.3 and 1.4%, respectively. The time required for analysis of one sample is less than 10 min. There is no interference effect for sulfur compounds in the slag sample such as sulfate, thiosulfate, sulfite, sulfide and poly-sulfides.

When a slag sample is powdered under the dry condition before the n-hexane extraction, lower analytical values are obtained, because elemental sulfur changes into poly-sulfides by the reaction with Ca components of the slag sample. This chemical change is found to be suppressed by simultaneous performance of powdering and extraction. Based on this technique, an analytical method is proposed and successfully applied to determine elemental sulfur in a slag sample.

1. 結 言

高炉スラグ中には、約 1% の硫黄が各種形態の硫黄化合物として存在しているが、本報告では単体硫黄の分析方法について検討した。

これまで高炉スラグ中の硫黄の分析は、硫黄化合物の総量を求める燃焼-よう素酸カリウム滴定法が一般に採用されており、単体硫黄の分別定量についての試みは少ない。しかし、単体硫黄自体は二硫化炭素¹⁾、ベンゼン²⁾、エチルアルコール³⁾、n-ヘキサン⁴⁾などの溶媒に溶解し、紫外領域の吸収を示すことが古くから知られている。この性質を利用して、硫黄鉱石など硫黄含有率の高い試料を対象に、二硫化炭素¹⁾あるいはクロロホルム⁴⁾を用いる抽出吸光光度法が報告されている。また、二硫化炭素で抽出したのちに蒸発して残存した単体硫黄の重量をはかる抽出重量法あるいは単体硫黄が昇華しやすい性質を利用した蒸発燃焼法⁵⁾なども試みられている。

著者らは、これまで高炉スラグなど実際試料の分析に用いられたことはないが、二硫化炭素などに比べ定量感度、空試験値、共存成分の影響などの面で有利と考えら

れた n-ヘキサンを抽出溶媒とする吸光光度法について検討した。検討過程で明らかになった、スラグの粉碎条件が単体硫黄の定量値に与える影響を抑制する目的から、スラグ試料を n-ヘキサンを用いて湿式粉碎すると同時に単体硫黄を抽出する分析方法を確立し、良好な結果を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験方法

スラグ試料を乳鉢、振動ミル、ディスクミルを用いて乾式粉碎後に n-ヘキサン抽出を行い、またディスクミル中で n-ヘキサンを用いて湿式粉碎を行い、スラグ試料中の単体硫黄の定量に適した粉碎および抽出条件について調べた。また、単体硫黄およびスラグ含有成分に相当する試薬を用いて粉碎処理を行い、粉碎過程における単体硫黄の化学変化などについて調べた。実験操作は、後述 3.7.1 定量操作に準じた。

2.2 試薬

(1) 標準硫黄溶液 (1000 µg S/ml) 粉末硫黄 1.000 g をメスフラスコ (1000 ml) にはかり取り、n-ヘキサ

昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 10 月 17 日受付 (Received Oct. 17, 1983)

* 新日本製鉄(株)第一技術研究所 理博 (R & D Laboratories - I, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)第一技術研究所 (現: 日本検査(株)) (R & D Laboratories - I, Nippon Steel Corp., Now Japan Inspection Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of slag samples. (%)

Name	Sample	Cooling method	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	FeO	MnO
A		Furnace pit	0.71	34.6	14.6	40.6	7.7	1.0	0.5	0.8
B		Multi-thin-layer	0.74	32.0	15.1	43.4	6.0	1.1	0.7	0.6
C		Multi-thin-layer	0.58	34.1	12.1	40.6	6.3	1.3	0.6	0.6
D		Furnace pit	0.75	33.7	13.9	40.9	7.6	1.1	0.4	0.5

ンで溶解して正確に 1000 ml にうすめた。

(2) n-ヘキサン 空試験吸光度の低い特級品を用いた。

2.3 装置

(1) 振動ミル 平工製作所製振動ミル IT-100 型, 粉碎容器 (10 cc, 円筒形状, ステンレス製). 粉碎容器を水平, 垂直など各方向に振動 (振幅約 13 mm) して粉碎する方式のもの. 約 1~3 mm の石英 10 g を 2 min で 200 メッシュ以下に粉碎できる。

(2) ディスクミル 川崎重工製ディスクミル T-100 型, 粉碎容器 (100 cc, ディスク形状, クロムスチール製). 粉碎容器を偏心回転 (振幅約 11 mm, 1000 RPM) して粉碎する方式のもの. 約 1~3 mm の石英 10 g を約 10 s で 200 メッシュ以下に粉碎できる。

(3) 超音波振とう装置 日本電気製 NUG 5272 型超音波発振器 (定格出力 750 W), 浸漬型振動子 (周波数 40 kHz).

(4) 分光光度計 日立製作所製 200 型分光光度計, ミクロフローセル (光路長 8 mm, 定量 8 μ l).

2.4 試料

実験試料には Table 1 に示す 4 種類の高炉スラグを用いた。いずれも徐冷スラグで A, D はピットさい, B, C は畑さいである。

空気酸化を極力防止し, 均一な試料を得るために, つぎのような試料調製方法を採用した。採取した冷塊スラグ (150 mm ϕ 程度のもの) を約 10 mm ϕ に粗粉碎して風乾し, つぎに鉄乳鉢を用い約 2~3 mm ϕ 以下に粉碎する。窒素ガス流通下で約 2 h 乾燥したのち, 2.00 および 1.19 mm の標準篩を用い, この粒度範囲に篩分調整し, 窒素ガス雰囲気中に保管する。

3. 実験結果

3.1 単体硫黄抽出溶媒の紫外吸収特性

単体硫黄を溶解した n-ヘキサンの吸収スペクトル測定結果を Fig. 1 に示した。その結果, 223 nm, 263 nm および 272~278 nm に各々単体硫黄による吸収ピークが確認された。一方, n-ヘキサンは通常 210 nm より長波長域には吸収を示さないが, 試薬メーカーなどによつ

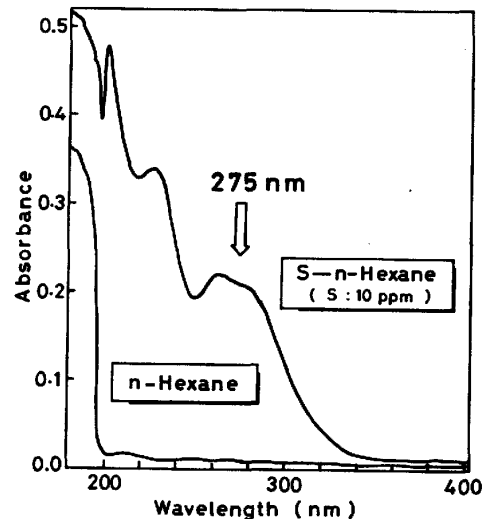


Fig. 1. Absorption spectra of n-hexane and elemental sulfur in n-hexane.

ては 270 nm 付近から短波長域にかけて不純物による複数の吸収ピークを示すものがあつた。

以上から単体硫黄の吸光度測定波長は, n-ヘキサンに含まれる不純物の影響などを考慮して, 272~278 nm にわたる吸収ピークの中間の 275 nm を選定した。

3.2 共存成分の影響

高炉スラグを対象とした場合に予想される共存成分が, n-ヘキサン抽出層の吸収スペクトルに与える影響について調べた。

共存成分としては, 硫化カルシウム (CaS), 硫化アンモニウム溶液 [(NH₄)₂S], 多硫化アンモニウム溶液 [(NH₄)₂S_x], チオ硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₃·5H₂O), 亜硫酸ナトリウム (Na₂SO₃), 硫酸ナトリウム (Na₂SO₄), 酸化カルシウム (CaO), 二酸化けい素 (SiO₂), 酸化アルミニウム (Al₂O₃) の各試薬を対象とした。これらの各試薬 1.0 g をそれぞれビーカーに入れ, n-ヘキサン 100 ml を加えて超音波振とうを 5 min 行い, 乾燥ろ紙でろ過して n-ヘキサン層の吸収スペクトルを測定した。

各スペクトルの測定結果は, いずれの場合も n-ヘキサン単独のスペクトルと一致し, 上記各成分は単体硫黄の定量に影響しないことがわかつた。

なお, n-ヘキサン層のろ過操作時に, とくに手で触れ

たる紙からの汚染が認められた。吸収スペクトルは、300 nm 付近から短波長域にかけて吸光度が増加し、215 nm 付近に大きなピークを形成した。この汚染の問題は、n-ヘキサン層の大部分であらかじめ紙を洗浄し、そのあとのろ液の吸光度を測定することで解決できた。しかし、試料調製時などにおける器具や手指等からの油脂類などの混入は、正誤差を示す場合があるので注意する。

3.3 スラグ試料の乾式粉碎条件と単体硫黄の定量値

3.3.1 単体硫黄の抽出条件

スラグ中の単体硫黄を n-ヘキサンで抽出する条件について調べた。単体硫黄の抽出は、スラグ試料の粒度に依存すると考えられる。しかし、3.3.2~3.3.4 に述べるように粉碎の程度によっては定量値が低下する現象が起こったために、粗粒 (1~2 mm ϕ) のままのものとこれを乳鉢で 3 min 粉碎したものとを 2 種類を対象に検討した。

これらの試料 5.00 g に n-ヘキサン 100.0 ml を加え、超音波振とうによる抽出時間を変えて単体硫黄を定量した。結果を Fig. 2 に示したが、粗粒の場合は 3 min、乳鉢粉碎の場合は 2 min の振とうによって一定値を示した。すなわち、通常抽出されるべき単体硫黄は、短時間の振とうで抽出されてしまい、スラグ粒内に存在する単体硫黄は微粉碎しない限り容易に抽出されないものと思われる。また、超音波振とう法は、スターラーを用いる攪拌抽出法に比べ、迅速で操作も簡単であった。

3.3.2 乳鉢による粉碎

スラグ試料 10 g を鉄乳鉢で一定時間粉碎し、このうちの 5.00 g をビーカーに入れ、n-ヘキサン 100.0 ml を加え、超音波振とうを 5 min 行つて抽出し、n-ヘキ

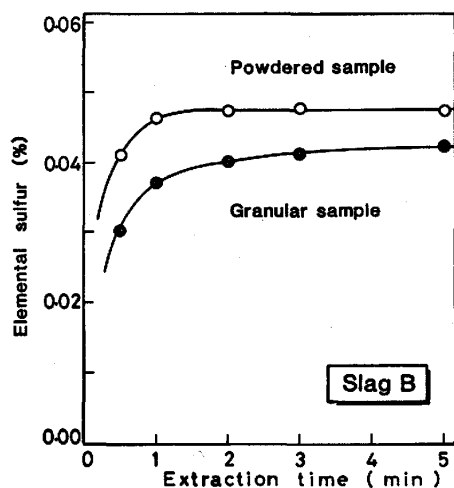


Fig. 2. Effect of ultrasonic vibration time on the extraction of elemental sulfur to n-hexane.

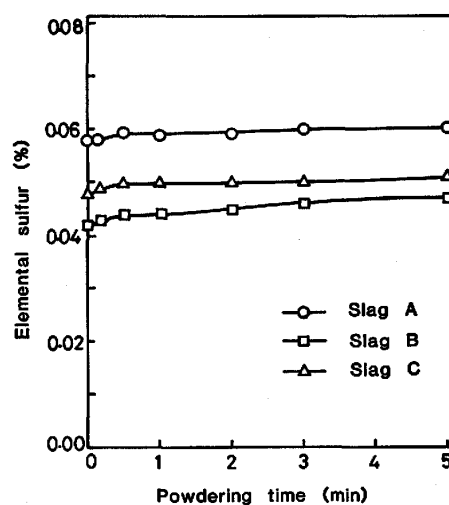


Fig. 3. Effect of powdering time using manual mortar on determination of elemental sulfur in slag samples.

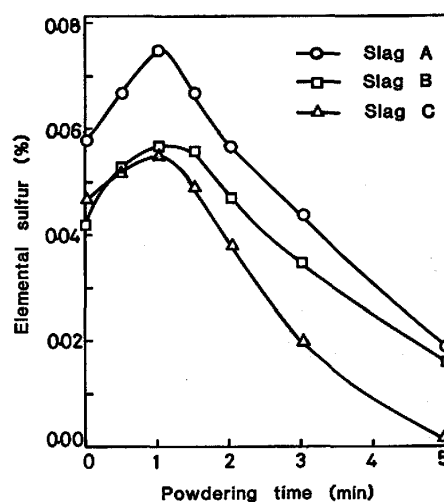


Fig. 4. Effect of powdering time using vibration mill on determination of elemental sulfur in slag samples.

サン層の吸光度を測定した。

結果を Fig. 3 に示した。いずれの試料においても粗粒のまま抽出した場合に比べて若干の高値を得たが、最大で 10% 程度の高値を示すに過ぎなかつた。

3.3.3 振動ミルによる粉碎

乳鉢による手粉碎の代わりに振動ミルを用い、3.3.2 と同様に粉碎時間と単体硫黄の定量値との関係について調べた。

結果を Fig. 4 に示した。いずれの試料についても 1 min の粉碎でもつとも高値を示し、粗粒を直接抽出する場合に比べて著しく高い値を得た。試料 A では 0.058% が 0.075% (29% 増) に、試料 B では 0.047% が 0.055% (15% 増) に、試料 C では 0.042% が 0.057% (36

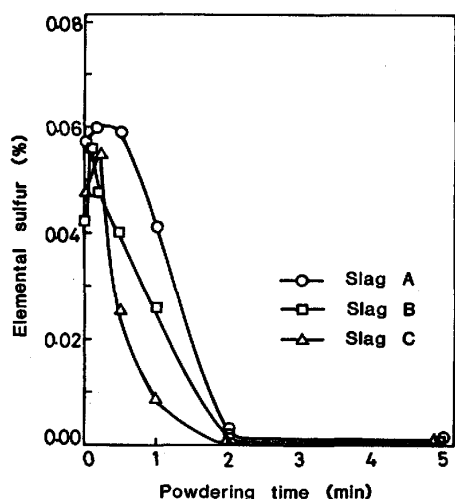


Fig. 5. Effect of powdering time using disk mill on determination of elemental sulfur in slag samples.

% 増) になった。しかし、1 min 以上粉砕を続けると図示したように定量値は減少し、約 2 min の粉砕で粗粒の場合とほぼ同値となり、それ以上粉砕を続けると定量値は激減した。

3.3.4 ディスクミルによる粉砕

振動ミルに比べて更に激しい粉砕が実施できるディスクミルを用い、3.3.2 と同様に粉砕時間と単体硫黄の定量値との関係について調べた。

結果を Fig. 5 に示した。単体硫黄の定量値は、いずれの試料についても 5~10 s の極めて短時間の粉砕でもつとも高値を得、それ以上粉砕を続けると急激に低値を示した。この定量値の減少傾向は、振動ミルの場合よりも著しく、2 min の粉砕でほとんど定量されなくなった。

粉砕初期に定量値が高値を示すことは、スラグ粒内に

存在していた単体硫黄が n-ヘキサンに抽出されやすくなったことで説明できる。更に粉砕を続けた場合に低値を示すことは、粉砕過程における単体硫黄の化学変化などが考えられるが、この点については 3.6 で考察する。

3.4 スラグ試料の湿式粉砕条件と単体硫黄の定量値

上述のように、試料の微粉砕処理により、単体硫黄の定量値は粗粒のままの場合に比べて 15~35% の高値を得た。しかし、最高値を得る粉砕時間はずれるといずれも低値を示し、その現象が顕著なために高値を得る試料粉砕条件を規定することは困難であつた。そこで、粉砕時間による単体硫黄定量値の減少傾向を抑制し、より高い定量値を得る目的で n-ヘキサンを用いる湿式粉砕方法について検討した。

すなわち、ディスクミルに試料 5.00 g と n-ヘキサン 60 ml を入れ、後述 3.7.1 に示す定量操作にしたがつて湿式粉砕時間と単体硫黄の定量値との関係について調べた。

試料 A, B, D についての検討結果を、ディスクミルおよび乳鉢による乾式粉砕の結果と併記してそれぞれ Fig. 6 に示した。単体硫黄の定量値は、いずれの試料についても約 60 s の粉砕で最高値を示し、この値は他の粉砕方法による場合に比べてもつとも高い値であつた。60 s 以上の粉砕で定量値は徐々に減少したが、この減少傾向は前に述べた乾式粉砕に比べ著しく緩慢であつた。これは粉砕過程におけるスラグ中の単体硫黄の変化の速度が大幅に緩和されたことを意味する。その理由としては、湿式粉砕であるために試料を摩擦する強さが減少し、瞬間的に試料に加わる圧力や発熱の影響が抑制されること、および粉砕と同時に単体硫黄が n-ヘキサン層に移行してしまうことなどが考えられる。なお、試料

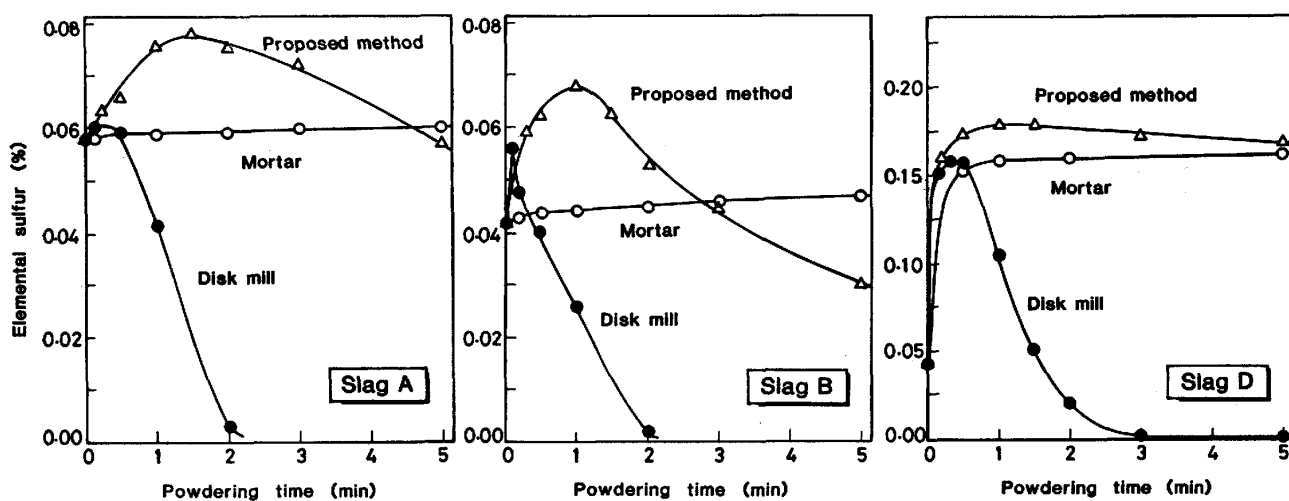


Fig. 6. Effect of powdering time using proposed and conventional methods on analytical results of elemental sulfur in slag samples.

Table 2. Comparison of analytical results of elemental sulfur in slag samples with various powdering methods. (%)

Sample	Without powdering (grain size : 1~2mm)	Powdering method			
		Mortar	Vibration mill	Disk mill	Proposed method
Slag A	0.058	0.060 (300)†	0.075 (60)	0.060 (10)	0.078 (60)
Slag B	0.042	0.047 (300)	0.057 (60)	0.055 (5)	0.068 (60)
Slag C	0.047	0.051 (300)	0.055 (60)	0.055 (10)	0.058 (60)
Slag D	0.043	0.162 (300)	0.168 (30)	0.158 (20)	0.178 (60)

† () : Powdering time (s) required for the maximum analytical results of elemental sulfur

によつて単体硫黄の抽出パターンが異なるが、これはスラグの製造方法に関係してスラグのち密さ、硬さ等の性状、およびスラグの表面、クラック、空孔などへの単体硫黄の析出状態等が影響を与えるためと考えられる。

3.5 スラグ試料の最適粉砕条件

これまで述べた各種粉砕方法による高炉スラグ中単体硫黄の定量値の比較を Table 2 にまとめた。Table 2 には、各粉砕方法で得られた最高値を示した。これらの結果によれば、単体硫黄の定量値は試料の粉砕方法によつて大きな差が認められ、試料の粒度及び粉砕過程での単体硫黄の化学変化が関与していると考えられる。単体硫黄の n-ヘキサンへの抽出の面では試料は微細にするほど望ましいが、実際には微粉砕することによる定量値の増加傾向と粉砕過程での単体硫黄の化学変化に基づく定量値の低下傾向とが同時に進行しているものと考えられる。従つて、後者の低値化傾向を極力抑制した粉砕方法によつて微粉にするのがもつとも適当といえる。粉砕過程での正誤差の原因は考えにくいので、現状ではもつとも高い定量値を得る粉砕条件を選定するのが妥当であり、この場合は真値に近い値を得ているものとする。

各粉砕方法を比較すると、n-ヘキサンを用いる湿式粉砕による場合がいずれの試料においてももつとも高い値を得た。粉砕しない粗粒の場合に比べて単体硫黄の定量値は、試料Aでは 35%、試料Bでは 62%、試料Cでは 23%、試料Dでは 314% と、いずれも著しい高値を得た。粉砕時間についてはスラグの製造方法や粉砕機の性能によつて多少の差はあるものと考えられるが、60s の粉砕で大部分の試料について最高値を得た。

以上の結果から、高炉スラグ中単体硫黄の分析には、n-ヘキサンを用いるディスクミル湿式粉砕法を採用し、粉砕時間としては粉砕機および対象試料によつて最高値が得られる 60s 付近の一定時間を設定することにした。

3.6 スラグ試料の粉砕過程における単体硫黄の変化

高炉スラグを粉砕機で激しく粉砕した場合に、単体硫

黄の定量値が低下する原因について検討し、考察した。

3.6.1 結晶構造の変化

スラグ試料の粉砕過程で α -硫黄が、例えば溶媒に溶解しにくいゴム状硫黄 (λ -硫黄, μ -硫黄) 等に変態する可能性が心配される。そこで、粉末硫黄を振動ミルで 3 min 粉砕したのち、そのうちの一定量を n-ヘキサンで溶解して吸収スペクトルを測定し、粉砕処理前の粉末硫黄の場合と比較した。その結果、両者の吸収スペクトルはよく一致した。

つぎに Al_2O_3 および SiO_2 に粉末硫黄を 10% 混合し、ディスクミルで 5 min 粉砕して調製した試料の X 線回折分析を行った。その結果、 α -硫黄以外の単体硫黄およびその他の硫黄化合物は確認されなかつた。

また、スラグに粉末硫黄を 10% 混合し、ディスクミルで 5 min 粉砕して調製した試料の示差熱分析を行った。その結果、 S_α (Orthorhombic) \rightleftharpoons S_β (Monoclinic) の 95.5°C の変態点を確認することができた。

以上のような実験結果から、スラグ試料を激しく粉砕した場合でも、試料中の単体硫黄が n-ヘキサンに抽出されにくいゴム状硫黄などに変化することはほとんどないといえる。

3.6.2 スラグ成分との化学反応

試料粉砕過程で単体硫黄がスラグ成分と反応して他の形態の硫黄化合物に変化すれば、n-ヘキサンによつて抽出されなくなる。そこで、スラグのマトリックス成分と単体硫黄との反応性について調べた。

高炉スラグのマトリックス成分として試薬の Al_2O_3 , SiO_2 および CaO を用い、これらに 0.1% 相当の粉末硫黄を添加して振動ミルで 3 min 粉砕後、n-ヘキサンで抽出して吸収スペクトルを測定した。その結果、 Al_2O_3 および SiO_2 の場合には単体硫黄はほぼ 100% 回収されたが、 CaO の場合には回収率は約 50% であり、 CaO と単体硫黄が粉砕過程で化学反応を起こしたことが推定された。また、この粉砕試料を 24 h 放置し、再

Table 3. Chemical change of elemental sulfur under disk mill powdering procedure.

Sample	Disk mill powdering time (s)	Recovery of elemental sulfur (%)	
		n-hexane extraction without pretreatment	spectrophotometric method after acetic acid dissolution
CaO added with 0.1% of elemental sulfur	10	93	98
	60	52	76
	300	0	42

び同様に吸収スペクトルを測定したところ、前2者は粉碎直後と一致したが、CaOの場合はn-ヘキサン単独のスペクトルと一致し、単体硫黄は抽出されなかつた。各試料中の全硫黄を同時に燃焼-中和滴定法により求めた結果、それぞれ0.096%、0.106%、0.035%で、前2者は添加した単体硫黄のほぼ100%が残存していたが、CaOの場合は約30%しか残存していなかつた。CaOの場合は、後述のように多硫化カルシウム(CaS·S_x)を生成し、吸湿性のために大気中の水分と反応して一部がH₂Sとなり系外へ離脱したものと考えられる。

CaOと単体硫黄との反応について更に詳しく調べるために、CaOに粉末硫黄を1%添加混合してディスクミルで一定時間粉碎し、n-ヘキサンによる抽出率および酢酸処理後の抽出率について検討した。結果をTable 3に示したが、単体硫黄の回収率は1minの粉碎では約50%で、5minの粉碎では全く抽出されなくなつた。一方、多硫化物の存在を確認する目的でこれらの試料に酢酸を添加してCaOを溶解し、直ちにn-ヘキサンで抽出した場合には、5min粉碎の場合でも約40%の単体硫黄が抽出された。また、粉碎を続けると最初の白色が黄色へと変化し、水を加えると黄色に着色した。

以上の実験結果から、微粉碎した単体硫黄は反応性が著しく活発になり、スラグ成分と反応するものと考えられた。とくにCaOとは反応しやすく、黄色を呈することおよび酢酸酸性下で分解して単体硫黄を遊離することなどからCaS·S_xを生成していると思われる。高炉スラグ中には遊離のCaOは少ないが、スラグ中の硫黄の大部分が形成する硫化カルシウム(CaS)も同様の反応を起こし得るので、上記反応はスラグの粉碎過程で十分

考えられる。

3.6.3 酸化反応

試料粉碎過程で単体硫黄が空気酸化を受けて、硫化物態硫黄(MS)、チオ硫酸態硫黄(MS₂O₃)あるいは硫酸態硫黄(MSO₄)などに形態変化する可能性について調べた。すなわち、ディスクミルで粉碎処理したスラグ試料中の硫黄化合物を形態別に分離定量した。用いた定量方法は著者らが開発した方法⁶⁾で、スラグ試料を酢酸亜鉛溶液中で湿式粉碎したのち、容量法および重量法によつて各形態の硫黄化合物量を求めるものである。本法は、空気酸化を受けやすいMSは湿式粉碎過程で溶出すると同時に硫化亜鉛として固定するなど、定量途中での酸化を極力防止している。また、本法では多硫化物(MS·S_x)が存在している場合、MS·S_xを構成するMSのみが定量され、S_xは定量されない。

分析結果を未粉碎の場合と比較してTable 4に示した。Table 4の結果によれば、各形態別硫黄定量値の総和(ΣS)は、未粉碎試料の場合には全硫黄定量値(T·S)とよく一致しているのに比べ、粉碎試料の場合にはT·Sよりも低い値を示している。スラグ試料に粉末硫黄を添加して粉碎処理した場合には更に両者の差が拡大した。これらの結果から、粉碎処理によつてスラグ中の単体硫黄は、Table 4に示した以外の形態の硫黄化合物に変化したといえる。しかし、粉碎によつてT·Sに変化がないことから、単体硫黄が硫化水素等に変化して系外に離脱したことは考えられない。一方、Table 4に示した各形態別の硫黄化合物の定量結果からは、粉碎処理によつてスラグ中のMSは減少し、MS₂O₃は増加する傾向にあり、MSO₄は変化しないことが認められる。本実験結果からだけでは断定できないが、3.6.2の検討結果も合わせて考えると、単体硫黄は粉碎過程でCaSと反応してCaS·S_xに変化し、酸化反応を受けやすいCaS·S_xの一部が空気酸化を受けてCaS₂O₃に変化する反応が起こっていることが推定される。

3.7 確立した分析方法

3.7.1 定量操作

(1) 採取した高炉スラグをジョークラッシャーで5

Table 4. Comparison of analytical results of sulfur compounds in slag samples with and without powdering.

Sample	Elemental sulfur S	sulfur MS	as sulfur MS ₂ O ₃	compound MSO ₄ (%)	ΣS† (%)	T·S†† (%)	ΣS/T·S×100 (%)
Slag C without powdering	0.057	0.325	0.064	0.133	0.579	0.581	99.7
Slag C with powdering by disk mill for 5min	0.000	0.256	0.126	0.139	0.516	0.581	88.8
Slag C added with 0.2% of elemental sulfur, with powdering by disk mill for 5min	0.020	0.278	0.170	0.131	0.599	0.781	76.7

†ΣS: Sum of contents of elemental sulfur and sulfur forming sulfur compounds (MS, MS₂O₃, MSO₄)

††T·S: Total content of sulfur determined by combustion-titrimetric method

mm 程度の粒度に破碎して一昼夜風乾し、3~5 mm の粒度に篩分整粒して分析試料を調製する[†]。

(2) 整粒試料 5.00 g^{†2} および n-ヘキサン約 60 ml をディスクミルに入れ、約 60 s 前後の一定時間^{†3}粉砕する。

(3) 粉砕容器中の内容物を約 30 ml の n-ヘキサンでピーカー (200 ml) 中に洗い移し、約 3 min 超音波振とうを行い、単体硫黄を確実に抽出する。

(4) 粉砕スラグは短時間で沈降するので、上澄の n-ヘキサン層をメスフラスコ (100 ml) に移し、粉砕スラグを洗浄した n-ヘキサンを標線まで加えて振りまぜる。

(5) n-ヘキサン層を乾燥ろ紙 (5 種 A) でろ過する。最初の約 50 ml でろ紙および吸収セルを十分に洗浄したのち、ろ液の一部を吸収セルに入れて波長 275 nm における吸光度を測定する。

(6) 標準単体硫黄溶液 (1 mg S/ml) の 5 ml までをメスフラスコ (100 ml) に段階的に正確に分取し、n-ヘキサンで標線までろすめる。波長 275 nm における吸光度を測定して検量線を作成し、(5) で得た吸光度をそり入して単体硫黄含有率を求める。

3.7.2 定量感度および精度

上記定量操作にしたがつて作成した検量線の一例を Fig. 7 に示した。直線性は良好で、約 0.002% 以上の単体硫黄の定量に適用できる。本分析法の定量精度としては、高炉スラグ試料 A, C, D を対象に繰り返し再現

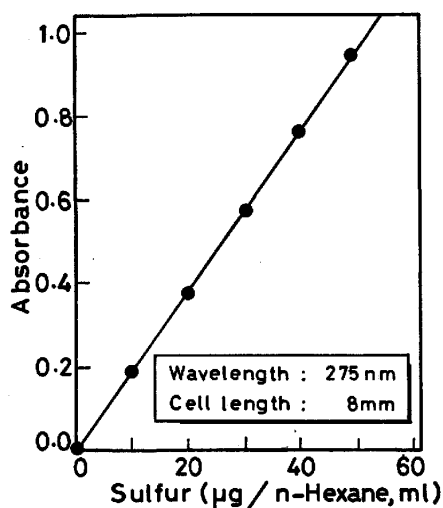


Fig. 7. Calibration curve for determination of elemental sulfur.

[†] 油脂分の混入は正誤差となるため、試料を直接手で触れない。

^{†2} 試料中の水分を測定して重量の補正を行う。

^{†3} 対象とするスラグの性状および粉砕機の性能に適した粉砕時間を正しく設定する。

Table 5. Reproducibility of analytical results by the proposed method.

Run	Slag A	Elemental sulfur (%) Slag C	Slag D
1	0.077	0.058	0.176
2	0.076	0.058	0.178
3	0.078	0.056	0.174
4	0.079	0.059	0.180
5	0.074	0.058	0.178
6	0.080	0.057	0.178
7	0.079	0.058	0.180
8	0.078	0.059	0.176
9	0.078	0.060	0.182
10	0.076	0.058	0.176
\bar{x}	0.0775	0.0581	0.1778
σ	0.0018	0.0011	0.0024
C.V. [†]	2.30	1.89	1.35

[†]C.V.: Coefficient of variation

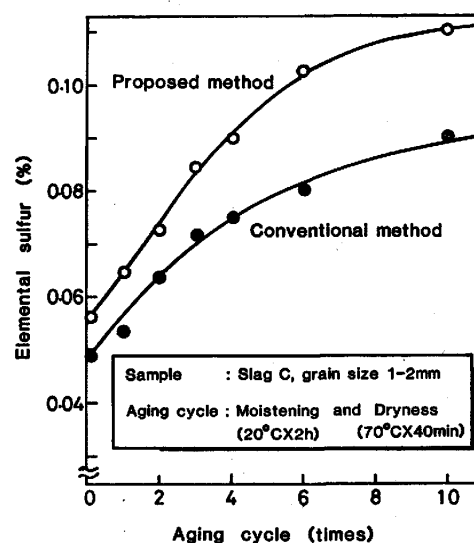


Fig. 8. Dependence of amounts of elemental sulfur in slag samples on number of aging cycle.

性を調べた。結果を Table 5 に示したが、単体硫黄含有率が 0.05~0.2% における変動係数 (C.V.) は 2.3~1.4% と良好な精度であった。また、本法によれば 1 試料 10 min 以内で簡単、迅速に分析でき、共存成分の影響もほとんど受けなかつた。

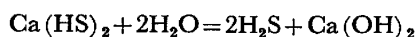
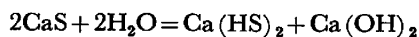
3.8 適用例

本分析法の適用例として、人工的にエージング処理した高炉スラグ中の単体硫黄含有率の変化について調査した結果を述べる。

すなわち、スラグ試料 C 5.00 g を時計皿上に平坦にひろげ、超音波加湿器で純水を 10 min 噴霧して加湿し、飽和食塩水をはつて湿度 100% にしたデシケータ中に 2 h 放置する。つぎに乾燥器中に移して 70°C で 40 min 乾燥後、再び加湿を繰り返す。この加湿・乾燥の繰り返しによる人工的なエージング処理過程におけるスラグ試料中の単体硫黄量を本法によつて定量した。

結果を Fig. 8 に、粗粒のまま抽出した定量結果を

併記して示した。本法による単体硫黄の定量値は、粗粒のまま抽出する方法に比べて著しく高値を得、単体硫黄の二次的生成の現象をより明確に把握できることがわかった。この単体硫黄の生成は、



の反応式で示すように、スラグ中の CaS が空気酸化を受けて単体硫黄を遊離するためと考えられる。この酸化反応は、加湿処理時よりも乾燥処理時に速く進んだ。したがって、加湿状態のスラグ粒表面に空気中の炭酸ガスが吸収され、pH 低下などによつて上記反応は進みやすくなるものと考えられる。エージング処理過程における単体硫黄の生成速度は、エージング初期段階で著しく速いが時間の経過とともに緩慢になる。これは、スラグ粒表面層における CaS ないしは $\text{Ca}(\text{HS})_2$ の濃度低下に依存するためと考えられる。

4. 結 言

(1) 高炉スラグ中単体硫黄の分析方法について検討し、n-ヘキサン抽出吸光光度法を確立した。すなわち、スラグ試料を n-ヘキサンとともにディスクミルで湿式粉砕すると同時に単体硫黄を抽出し、波長 275 nm における吸光度を測定して単体硫黄量を求める。

(2) 本法によれば、高炉スラグ中の 0.002% 以上

の単体硫黄を定量でき、0.05~0.2% の単体硫黄を含む場合の変動係数 (C.V.) は 2.3~1.4% で、精度よく分析できる。1 試料の分析所要時間は 10 min 以内で簡単、迅速に分析でき、スラグ中に含まれる他の硫黄化合物等共存成分の干渉を受けない。

(3) スラグ試料の粒度は、n-ヘキサンによる単体硫黄の抽出率に著しい影響を与えた。一定の粉碎時間で定量値は最高値を示すが、それ以上の粉碎で急激に低値を示す現象が起こった。この現象は、粉碎過程で単体硫黄がスラグ中成分と反応して多硫化物を生成するものと推定された。

(4) 本法が採用した n-ヘキサンを用いる湿式粉砕方法は、他の乾式粉砕方法などに比べてもつとも高い定量値が得られ、試料粉砕過程における単体硫黄の化学変化を最小限に抑制するために有効な方法である。

文 献

- 1) 小沢竹二郎: 日本化学会誌, 87 (1966), p. 578
- 2) N. G. HEATLEY and E. J. PAGE: Anal. Chem., 24 (1952), p. 1854
- 3) M. J. MAURICE: Anal. Chem., 16 (1957), p. 574
- 4) J. G. KOREN: Appl. Spectry., 23 (1969) 3, p. 275
- 5) 越田孝久, 小笠原武司, 畑俊彦: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 443
- 6) 山口直治, 小野昭絃, 安達晃, 黒木弘: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 355