ations of 1.2 % and 15 %, respectively.

(Received Sept. 18, 1981)

Keyword phrases

successive determination of Cu and Bi in lead metal; extraction-spectrophotometry with zinc dibenzyl-dithiocarbamate; zinc dibenzylthiocarbamate.

燃焼-赤外線吸収法による鉱石及び フェロアロイ中の硫黄の定量

伊藤 真二[®], 大河内春乃*

(1981 年 10 月 13 日受理)

1 緒 言

鉱石中の硫黄の定量方法は JIS 法として、鉄鉱石は硫酸バリウム重量法(以下、重量法と略す)、及び熱分解ヨウ素酸カリウム滴定法¹⁾が、マンガン鉱石は重量法²⁾が、そしてクロム鉱石は重量法、及び熱分解ヨウ素酸カリウム滴定法又は熱分解中和滴定法³⁾が用いられている。又フェロアロイについては、フェロマンガンは重量法、及び燃焼中和滴定法⁴⁾が、フェロクロムは燃焼中和滴定法⁵⁾が用いられている。

重量法は化学量論的基準法として位置づけられているが、煩雑な操作で長時間を必要とする難点があり、鉄鋼分析では硫化水素発生法や燃焼法⁶⁾などの簡便な方法が開発されている。

そこで著者らは、鉱石及びフェロアロイ中の硫黄の定量に日常作業分析法として燃焼-赤外線吸収法の適用を試み、簡単な前処理及び最適な助燃剤の選択などにより満足すべき結果を得たので報告する。

2 装置及び試薬

実験には高周波誘導加熱炉と赤外線吸収方式の炭素硫黄同時定量装置より成る LECO-CS44 を用いた。これは燃焼ガス積分方式で感度は 1 ppm である。前処理加熱用にはマッフル炉を、燃焼するつばは LECO 製セラミックるつばを使用した。助燃剤には LECO 製タングス

テン、鉄、及び粒状スズと小宗化学製銅チップを、又緩燃剤として小宗化学製酸化チタン、酸化クロムを用いた。

3 検 量 線

燃焼法を適用する際、基準試料が必要であるが、鉱石及びフェロアロイ試料では適当な標準試料がなかったので、通常の鉄及び鋼中の硫黄の定量に使用されている炭素鋼、銑鉄、及び合金鋼の標準試料を用いた。装置を JSS 241-4 (0.0213 %S) で校正し、JSS 240-7 (0.0058 %S), 430-8 (0.0293 %S), BCS 295 (0.055 %S), NBS 4j (0.061 %S), 6f (0.105 %S) を用いて検量線を作成した。この検量線は良い直線性を示した。

4 実験及び結果

4.1 鉱石中の硫黄の定量

4.1.1 化合水の影響 鉱石中には通常数パーセント程度の化合水が含まれている。赤外線吸収法では多量の水蒸気による硫黄回収率の低下やばらつき、試薬(脱水剤)の劣下、装置への悪影響が考えられる。配管の改良、脱水剤の増量、少ない試料量などによりこの問題を解決した報告⁷⁾もあるが、著者らはマッフル炉による予備加熱法の検討を行った。JSS 800-3 ロンピン赤鉄鉱 0.5 g を燃焼するつばに量りとり、マッフル炉内で予備加熱を行い、るつばをとり出してタングステン 2.0 g + 鉄 1.0 g を添加し、硫黄を定量した。鉄及び鋼中の硫黄の定量ではタングステンのみを用いているが、鉱石の場合は燃焼状態も悪く若干低値を示した。鉄添加量を検討した結果、鉄 0.5 g ではやや低値を示し、1.0 g 以上を必要とした。そこで本実験ではタングステン 2.0 g + 鉄 1.0 g を用いた。

4.1.2 予備加熱温度の検討 加熱温度を (500~800) °C の範囲で加熱時間 20 分で行った。Fig. 1 に示すように (600~680) °C において硫黄定量値はほぼ一定であった。600 °C 以下では硫黄の揮散損失はないが化合水が残留し、又 680 °C 以上では化合水の残留はないが硫黄の揮散損失があると考察した。これにより加熱温度を 630 °C とした。

4.1.3 予備加熱時間の検討 化合水含有率の異なる 2 種類の鉄鉱石を用いて加熱温度 630 °C で検討した。Fig. 2 に示すように化合水含有率の高い JSS 800-3 ロンピン赤鉄鉱では (10~20) 分で、又化合水含有率の低い JSS 850-3 マルコナベレットでは (5~20) 分いずれも硫黄定量値はほぼ一定であった。これにより本実験では加熱時間を 15 分とした。

予備加熱温度 630 °C, 加熱時間 15 分, 助燃剤にタン

* 科学技術庁金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒 2-3-12

Fig. 1 Effect of preheating temperature on sulfur determination

Fig. 2 Effect of preheating time on sulfur determination

グステン 2.0 g + 鉄 1.0 g を用い、試料はかりとり量を 0.5 g として定量した結果を Table 1 に示す。分析精度も良好で標準値とも良く一致している。

4.2 フェロアロイ中の硫黄の定量

4.2.1 助燃剤の検討 JSS 730-1 フェロクロム 0.5

Table 1 Analytical values for sulfur in ores

Sample	Standard value	Proposed method	c. v. %	IDMS†
JSS 800-3 (ROMPIN)	0.074	0.072 ₀ (n=8)	1.2	0.073 ₈
JSS 801-3 (INDIAN)	0.006	0.0053 ₇ (n=7)	3.7	0.0062 ₄
JSS 803-2 (HARMERSLEY)	0.007	0.0068 ₁ (n=9)	5.8	
JSS 812-2 (MUSAN)	0.021	0.022 ₁ (n=4)	(2.3)	
JSS 830-3 (PHILIPPINE)	0.005	0.0052 ₈ (n=7)	5.6	
JSS 850-3 (MARCONA)	0.018	0.017 ₅ (n=7)	2.3	0.018 ₆
JSS 851-2 (SINTERED)	0.014	0.013 ₃ (n=9)	1.5	0.013 ₅
JSS 860-2 (Mn ore)		0.0027 ₁ (n=7)	11.0	
JSS 870-1 (Cr ore)	0.068	0.066 ₂ (n=12)	2.7	

† Isotope dilution mass spectrometry²¹, Unit : %

g を供試料として種々の助燃剤の硫黄定量値に及ぼす影響について検討した。銅、スズ、鉄それぞれ (0.5~2.0) g あるいは鉄 1.0 g + スズ 0.5 g の添加は低値を与え好ましくなかった。鉍石の場合と同様にタングステンに鉄を添加し作業性を考慮して連続測定をした場合の硫黄回収率を求めたが、Fig. 3 に示すように硫黄定量値はしだいに減少することが分かった。これに更に酸化チタンを添加した結果、若干抑制されたが漸次減少する傾向がみられた。緩燃剤としては酸化ジルコニウムや酸化クロムが用いられているが、空試験値が高いなどの問題があったので酸化チタンを用いた。又タングステンのみの場合について検討したが、Fig. 3 に示すように良好な結果が得られた。なお、タングステンの添加最適量を (0.5~2.0) g と変化させ調べたところ、1.5 g 以上を必要とした。フェロマンガンを試料量 0.5 g に対して 1.5 g 以上必要であった。

Fig. 3 Effect of accelerators on determination of sulfur during continuous analysis of ferroalloy

4.2.2 燃焼ダストによる吸着 硫黄定量値が漸次減少する原因の一つとして燃焼ダストによる二酸化硫黄の吸着が考えられた。燃焼ダスト量と助燃剤との関係は

次に述べる方法で調べた。JSS 701-1 フェロマンガンを 0.5 g と BAM 043-1 純鉄 0.5 g を供試料とし、それぞれにタングステン 2.0 g とタングステン 2.0 g+鉄 1.0 g の二通りの助燃剤を添加し、るつば全体の質量を測定し、高周波炉で燃焼させ、放冷後のるつば全体の質量を測定し、その増加量を A とする。るつば内容物をメノウ乳鉢を用いて粉碎し、その一部を X 線回折測定した。これらの操作は独立 3 回行った。X 線回折の結果、フェロマンガ試料と純鉄試料の内容物は $\text{FeMn}(\text{WO}_4)_2$ と FeWO_4 と判断され、予想質量増加量 B と A との差からダスト量を計算した。Table 2 に示すように鉄を添加するとダスト量は純鉄試料ではタングステンのみの場合と比較して約 2 倍程度であるが、硫黄定量値が漸次減少したフェロマンガ試料では (5~6) 倍ものダスト量となり、この多量の燃焼ダストに二酸化硫黄が吸着され、低値を示したものと考察した。

Table 2 Relation between combustion accelerators and the amounts of combustion dust

Flux	W 2.0g		W 2.0g+Fe 1.0g	
	JSS 701-1 (Ferro-Mn)	BAM 043-1 (Pure iron)	JSS 701-1 (Ferro-Mn)	BAM 043-1 (Pure iron)
A (g)	0.56	0.62	0.38	0.73
	0.52	0.59	0.33	0.74
	0.52	0.55	0.22	0.79
B (g)	0.62	0.67	0.91	0.95
B-A (g)	0.08	0.05	0.53	0.22
	0.10	0.08	0.58	0.21
	0.10	0.12	0.69	0.16

A: Mass increase measured; B: Mass increase calculated
[$\text{FeMn}(\text{WO}_4)_2$ or FeWO_4]

4.2.3 燃焼ダスト発生の原因 フェロマンガ試料に前述した二通りの助燃剤を添加し、燃焼させたときの硫黄の抽出曲線を Fig. 4 に示す。又同試料で燃焼時間を 1 秒刻みに (1~30) 秒変化させ、合計 60 種のるつば内容物の一部を X 線回折測定した。タングステンのみの場合は燃焼時間が 15 秒程度までは金属タングステンの存在が認められ、抽出曲線も緩やかであるが、鉄を添加した場合は 5 秒程度で金属タングステンの {100}, {200} 面のピークが消え、抽出曲線も急な上昇を描いて

いる。これによりフェロマンガなどの試料では高周波加熱に加えて鉄の酸化熱などにより急激な反応が起き、多量の燃焼ダスト発生をもたらしたものと考察した。

以上の実験結果から、フェロマンガ、フェロクロム中の硫黄の定量にはタングステンのみを (1.5~2.0) g 用いるのが最適である。試料はかりとり量を 0.5 g として定量した結果を燃焼中和滴定法、同位体希釈質量分析法⁸⁾ による結果と併せて Table 3 に示した。

Fig. 4 Extraction curves of sulfur dioxide

Sample: JSS 701-1 Ferro-Mn (S: 0.007%), (A) W 2.0g; (B) W 2.0g+Fe 1.0g

終わりに本研究に当たって御指導を賜りました新日本製鉄(株)基礎研究所須藤恵美子博士に感謝します。

(1979 年 10 月, 日本金属学会)
85 回大会において一部発表)

文 献

1) JIS M8217-1971.

Table 3 Analytical values for sulfur in ferroalloys

Sample	Standard value	This method	c. v. %	IDMS†	Combustion titration method
JSS 701-1 (Ferro-Mn)	0.007	0.0062 ₀ (n=11)	3.2	0.0075 ₃	0.005 ₂ (n=4)
NBS 68b (Ferro-Mn)	0.006	0.0048 ₄ (n=7)	4.1	0.0053 ₈	0.004 ₂ (n=3)
JSS 730-1 (Ferro-Cr)	0.007	0.0072 ₈ (n=11)	4.1	0.0065 ₂	0.008 ₇ (n=10)
JSS 731-1 (High. C Ferro-Cr)	0.026	0.025 ₀ (n=5)	(1.1)	0.029 ₅	0.025 ₄ (n=3)
BCS 204-1 (High. C Ferro-Cr)	0.03	0.030 ₉ (n=11)	2.5	0.036 ₀	0.032 ₃ (n=3)

† Isotope dilution mass spectrometry⁸⁾, Unit: %

- 2) JIS M8237-1969.
- 3) JIS M8268-1969.
- 4) JIS G1311-1974.
- 5) JIS G1313-1978.
- 6) 大槻 孝: 鉄と鋼, **67**, 27 (1981).
- 7) S. Terashima: *Anal. Chim. Acta*, **101**, 25 (1978).
- 8) 斎藤守正, 須藤恵美子: 日本分析化学会第 28 年会講演要旨集, p.576 (1979).

☆

Determination of sulfur in ores and ferroalloys by combustion-infrared absorptiometric method.

Shinji ITOH and Haruno OKOCHI (National Research Institute for Metals, 2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo)

The study of the combustion-infrared absorptiometric determination of sulfur in ores and ferroalloys has been performed. The analytical values of standard ores obtained by using accelerators (combination of tungsten and iron) and sample preheating (preheating temperature: 630 °C, preheating time: 15 min) to eliminate interference due to combined water agreed with the certified values. The coefficients of variation were (1.2~5.8)% except for Mn ore containing very low amounts of sulfur (analytical value: 0.0027%). The combination of accelerators and their optimum amounts were examined for the analysis of ferroalloys. In the case of combination of tungsten and iron, much combustion dust deposited on the dust filter which adsorbed some amount of sulfur dioxide. The tungsten alone gave better results in view of an efficient routine analysis. The analytical values obtained by using tungsten alone (ca. 2.0 g for 0.5 g samples) as an accelerator agreed with those obtained by the other methods (isotope dilution-spark source mass spectrometry and combustion-alkalimetric method).

(Received Oct. 13, 1981)

Keyword phrases

determination of sulfur in ores and ferroalloys; combustion-infrared absorptiometric method.

ゼフィラミン存在下クロムアズロール S によるベリリウムの吸光度定量

西 田 宏*

(1981 年 10 月 22 日受理)

1 緒 言

ベリリウムがゼフィラミン存在下 pH 10 付近で、ク

ロムアズロール S (以下 CAS と略記) と赤色の錯体を生成することを利用して、ベリリウムの吸光度定量を試みた。この方法は同じ試薬による pH 5~6 でのベリリウムの吸光度定量法^{1)~10)}と比較して、定量感度は低い。しかし、陰イオンの影響が少ないので、試薬空試験液と試料液中の陰イオン濃度を等しくする必要がなく⁴⁾¹⁰⁾、又、CAS 溶液の吸光度が、pH 8.8~10.7 の範囲で一定となり、試薬空試験液と試料液の pH を厳密に等しくする必要もないので、操作の簡易化が期待できるため検討を行った。

2 実 験

2.1 試 薬

ベリリウム標準溶液: 硫酸ベリリウム 19.60 g に水 100 ml, 塩酸 20 ml を加えて溶解し、水で正しく 1 l とした。ベリリウム濃度は酸化ベリリウムとしてひょう量する重量法で定めた (Be 1.00 mg ml⁻¹)。使用の際この溶液を 0.1 M 塩酸で正しく 1000 倍にうすめた。

CAS 溶液: 試薬 (同仁化学研製) を Martynov らの方法¹¹⁾で精製し、それを水に溶解した (1.15 mg ml⁻¹, 2×10^{-3} M)。

ゼフィラミン溶液: 試薬 (同仁化学研製) を水に溶解した (5 mg ml⁻¹, 1.35×10^{-2} M)。

緩衝溶液: 0.5 M 塩化アンモニウム溶液及び 0.25 M 水酸化ナトリウム溶液を用いて pH の調節を行った。

その他の試薬はすべて特級品を用いた。

2.2 装 置

吸光度の測定には、日立 139 型分光光度計、光路長 10 mm のガラスセルを用いた。pH の測定には、東亜電波工業 HM 5A 型 pH 計を用いた。

2.3 実験操作

ベリリウム (0.1~3) µg を含む試料溶液を採り、0.05 M EDTA 二ナトリウム溶液 0.5 ml, 0.5 M 塩化アンモニウム溶液 1 ml, CAS 溶液 1.0 ml, ゼフィラミン溶液 5 ml を加え、0.25 M 水酸化ナトリウム溶液で pH 10 に調節する。これを 25 ml メスフラスコに移し、水で正確に 25 ml とし十分振り混ぜる。この溶液を試薬空試験液を対照として 525 nm における吸光度を測定する。

3 実験結果

3.1 吸収曲線

pH 10 においてベリリウム-CAS 錯体の吸収極大は、ゼフィラミン不在下では 500 nm にあるが、ゼフィラミン存在下では 525 nm となり、吸光度はゼフィラミン不在下での約 2 倍となった。又、界面活性剤としてトリトン X100 を用いたときは、錯体の吸収極大は 520 nm と

* 岩手大学工学部共通講座: 岩手県盛岡市上田 4-3-5