比濁法によるセレン中の微量硫黄の定量

横須賀 繁，白川 彰一*

微量の硫酸バリウムの比濁定量を行うにあたり，エタノール+プロピレングリコールを溶媒として選り，その最適濃度を決定し，塩化バリウム濃度，酸濃度，混合方法，共存塩類，および共存不純物の影響などについて検討を行いそれぞれの最適条件を定めた．また主成分であるセレンの分離には臭化水素酸を用い，全セレンを臭化物として完全に分離した．この際硝酸ナトリウムの一定過剰量を共存させて硫酸塩の損失を防止するなどの対策を行った．これらを総合して精製セレン中の0.0005%までの硫黄を±4%程度の精度で定量した．操作所要時間は約8時間である．本法は吸光度測定であるために，比濁のために特殊の装置を必要とせず工業分析に利用できるものとする．本法の特徴は，吸光度測定法では困難とされた微量硫酸バリウムの比濁定量を精度よくおこなうための特別な条件を吟味決定したところにあると考える．なお本法の条件を nephelometric な方法に応用した結果についても併記したが，この方法によれば 0.00001%程度以上の硫黄を広い範囲にわたって定量することができる．

1 緒 言

セレン中の微量硫黄の定量は，整流板や光電池の製造その他に用いられる精製セレンの製造に，不可欠のものであるが，いまだ満足すべき定量法が見当らない．ここには，試料中の全硫黄を硫酸塩としたのち，セレンを臭化物として除去し，塩化バリウムを加えて硫酸バリウムの濁りをつくり，吸光度を測定する比濁定量法について報告する．

硫酸バリウムのような結晶質のものの比濁法は，その濁りが不安定で，再現性が悪く，また定量に利用できる範囲がせまくて従来実用的なものがほとんどなかった．今までの方法は大別してつぎの二つである．一つは数 mg 程度の硫酸バリウムの濁りをつくり，透過度測定方式によって定量するもの¹⁾，もう一つは，微量の硫酸バリウムの濁りを nephelometric に測定しようとするもの²⁾である．前者は水溶液で濁りをつくるもので，古くからあるが，再現性にとばしく，硫酸バリウムが多量の場合に，迅速法として，およその量を定め得るに過ぎない．後者は Bechhold と Hebler³⁾ が指摘したグリセリンとアルコールを用いる溶液にならって，有機溶媒を用いるものであるが，その利用範囲は，硫酸バリウムが微量の場合に限られており，硫黄として10γ以上の場合には，再現性がきわめて悪くなり，実用性にとばしい．

筆者らは5~100γの広い範囲にわたって，再現性のよい硫酸バリウムの濁りを得られる条件を選び，これによって得られた濁りを，通常の透過度測定方式の光電光度計を用いて測定する実用的な方法を得ようとした．

* 住友金属鉱山(株)別子鉱業所：新居浜市金子乙

2 基礎実験

2.1 試薬および装置

2.1.1 試薬 水：アルカリ性過マンガン酸カリウム溶液より硬質ガラス製蒸留器を用いて再蒸留した．

塩酸，硝酸，臭化水素酸，エタノール：いずれも蒸留精製した．

グリセリン：1級品．

プロピレングリコール：U.S.P. XIV 品．

ポリビニールアルコール：重合度 1900 の試薬を水に溶解した．

セレン：当所製の蒸留セレンおよび粒状セレン．

硫酸イオン標準溶液A：特級品硫酸カリウムを比濁用溶媒に溶解し，10γS/mlとした．

硫酸イオン標準溶液B：特級品硫酸カリウムを水に溶解して，20γS/mlとした．

塩化バリウム溶液：特級品塩化バリウムの1M溶液をつくり，24時間以上放置したのち，ガラスろ過器でろ過し，この250mlに，エタノールとプロピレングリコールの等容混合液650mlを加え，水で1000mlに稀釈した（塩化バリウムとして0.25Mの溶液）．

比濁用溶媒：エタノールとプロピレングリコールの等容混合液650mlと，硝酸(12N)25mlを水で1000mlとしたもの．

硝酸ナトリウム溶液：特級品硝酸ナトリウムを水に溶解し，10mg Na/mlとした．

2.1.2 装置 ベックマン分光光度計 DU 型および平間光度計 II 型ならびにこれらに比濁用附属装置を

つけて nephelometer としたものを使用した。吸光度測定用キュベットは 1cm のもの、濁り生成用試験管は共セン付で、径 1cm、容量 20 ml のものを使用した。

2.2 吸収曲線

硫酸イオン標準溶液 A の一定量を試験管にとり、比濁用溶媒で全液量を 5ml とし、塩化バリウム溶液 5ml を加え、あとに記した方法でふりまぜたのち、1cm のキュベットにとり、バックマン分光光度計を用いて、各波長における吸光度を測定した（正確には、透過度を測定し、この逆数の対数をとったのであるが、便宜上本報では、以後これを吸光度と呼ぶ）。得られた吸収曲線は Fig. 1 のとおりであり、350~400m μ で測定を行うのが感度もよく、またあとに述べるように共存イオンによる影響も少いので、以後の測定は 372m μ のフィルターを用い、平間光度計によって行った。

Fig. 1 吸収曲線

2.3 発濁、測定の際条件

2.3.1 攪拌方法 塩化バリウム溶液を速かに加えたのち、ただちに 30~120 秒間激しく振盪したもの、やや激しく 1~5 分間振盪したもの、ゆっくり 5~10 回倒立させてふりまぜたものを各種試みた結果、ゆっくり 10 回ふりまぜる（試験管にセンをして転倒を 10 回くりかえす）のが最も再現性がよかった（以下ふりまぜの方法はこれによっている）。

2.3.2 静置時間および温度 ふりまぜたのち、5~30 分間静置したものを測定した結果、10 分間以上静置後測定すれば再現性のよい結果が得られることがわかった。15 分間静置後測定することにした。温度は 20°C 以下の一定温度であれば測定値は一定であったが、20°C をこえると再現性が悪くなった。

2.3.3 塩化バリウム濃度と有機溶媒濃度 比濁用溶媒中のエタノールとプロピレングリコールの等容混合液の濃度を 40, 60, 70%, 塩化バリウム溶液の濃度を 0.04, 0.15, 0.24, 0.35, 0.40M とした場合の硫酸 0~100 γ の濁度を測定した。

結果は Fig. 2 のとおりであり、この結果からつぎの

Fig. 2 エタノールとプロピレングリコールの等容混合液および塩化バリウム溶液の濃度の影響

I: エタノールとプロピレングリコールの等容混合液の濃度が 70% の場合
II: エタノールとプロピレングリコールの等容混合液の濃度が 60% の場合
III: エタノールとプロピレングリコールの等容混合液の濃度が 40% の場合
A: BaCl₂ 溶液の濃度が 0.40M の場合
B: BaCl₂ 溶液の濃度が 0.35M の場合
C: BaCl₂ 溶液の濃度が 0.24M の場合
D: BaCl₂ 溶液の濃度が 0.15M の場合
E: BaCl₂ 溶液の濃度が 0.04M の場合

ことがわかった。

エタノールとプロピレングリコールの等容混合液の濃度が (1) 40% の場合は、硫酸イオン濃度-濁度関係線はいちじるしくワン曲し、また濁度の再現性がとぼしく一定した値が得られない。(2) 60% の場合は、塩化バリウム溶液の濃度が 0.24~0.35M で上記の関係線はほぼ直線になるが、塩化バリウム溶液の濃度の変化による影響がやや大きい。(3) 70% では、塩化バリウム溶液の濃度が 0.24~0.40M で上記の関係線はほぼ直線となり、塩化バリウム溶液の濃度変化による濁度の変化は小さい。

なお塩化バリウムは溶解度の関係上、他の塩類（硝酸ナトリウムなど）が共存する場合、0.30M 以上とすることはむずかしく、エタノールとプロピレングリコールの等容混合液も 70% 以上とすることは、同様に塩類の溶解度の点で困難である。したがって以上の結果を総合して、エタノールとプロピレングリコールの等容混合液の濃度は 65%, 塩化バリウム溶液の濃度は 0.25M を最適濃度として選んだ。

2.3.4 酸の濃度 比濁用溶媒の硝酸の濃度を 0.15, 0.20, 0.30, 0.40M とした場合の濁度を測定した。この際のエタノールとプロピレングリコールの等容混合液の濃度は 65% で、塩化バリウム溶液の濃度は 0.25M である。また硝酸ナトリウムをナトリウムとして 25mg 共存させた。結果は Fig. 3 のとおりで、硝酸の濃度を増せば吸光度は増大し、単位硝酸濃度の変化に対する濁度の変化は小となる。ただし、硝酸濃度が 0.5M になれば、塩類の析出が始まるので、実際操作の点から、最適濃度として 0.30M を選んだ。

2.4 塩類共存許容量

ナトリウム塩は本法では操作上必然的に入ってくるの

で、この影響および共存許容量を調べた。この結果ナトリウム 75mg までの共存はあまり影響をあたえない（各硫酸イオン濃度における濁度が、各 5% 程度増大するのみ）ことがわかった。ただし硫酸イオン添加量 0 のときは、ナトリウム塩の存否による濁度の差は硫酸イオンを添加してある場合に比して少し小さい。これは試薬中の極微量の硫酸イオンの誘発沈澱によるものと考えられる。

2.5 濁度の経時変化

硫黄 50~100 γ , ナトリウム共存量 25mg で上述の条件で濁りをつくり、その経時変化を調べた結果は Fig. 4 のとおりであり、濁りは約 40 分間安定である。

2.6 各種溶媒の比較

エタノールとプロピレングリコールの等容混合液の濃度と塩化バリウム溶液の濃度を種々に組合わせ、変化させた場合については、上に述べたが、以下にこれ以外の各種溶媒について検討した結果について記述する。

エタノールは沈澱促進剤、プロピレングリコールは保護膠質として加えたのであるが、今この量的な比をかえた場合、保護膠質としてグリセリンを用いた場合、ポリビニールアルコールを用いた場合について述べる。操作は前記同様で、硫酸イオン溶液および塩化バリウム溶液の有機溶媒濃度は同一である。

2.6.1 エタノール-プロピレングリコール系溶媒

前述のものはエタノールとプロピレングリコールの容量比が 1:1 であったが、これを 1:3, 2:1 とし、この混合液を 60% 含む溶媒をつくらせて実験した結果は、いずれもエタノールとプロピレングリコールの容量比が 1:1 の場合に比して優れてはいないことがわかった。

2.6.2 エタノール-グリセリン系溶媒 エタノールとグリセリンの容量比を 2:1, 1:1 とし、これを 50% 含む溶媒をつくらせて実験した結果、硫酸イオン濃度と濁度の比例性、濁度の再現性および感度においてエタノール-プロピレングリコール系溶媒に劣っていることがわか

った。

2.6.3 エタノール-ポリビニールアルコール系溶媒

プロピレングリコールのかわりにポリビニールアルコール（以下 P.V.A. と記述する）を保護膠質として用い、エタノールおよび P.V.A. の最適濃度を調べた結果は Fig. 5 のとおりでエタノール 15%, P.V.A. 0.5% がよいことがわかった。感度を上げるためにはエタノール 5%, P.V.A. 1% がよいようであるが、エタノールの濃度変化の影響が大きく、また P.V.A. 1% 溶液は粘稠性が大き過ぎて精度が悪くなる。一般にエタノール-P.V.A. 系溶媒では安定性がとばしく、再現性がエタノール-プロピレングリコール系溶媒に劣っているようである。

2.7 共存物質の影響およびその除去

硫酸イオン標準溶液 B の一定量を取り、これに硝酸ナトリウム溶液を加え、各種イオンを添加し、硝酸を加えて蒸発乾固する。これに比濁用溶媒 10ml を加えて溶解後その 5ml を試験管にとり、塩化バリウム溶液 5ml を加えて、前に定めた方法で濁りをつくり、測定した結果は Tab. 1 のとおりで、硫黄 50 γ の場合銅、鉛は 10 倍量の存在が許容され、セレン、アンチモンは等量の存在が許容されることがわかった。セレン、およびアンチモ

Tab. 1 共存物質の影響 (S 50 γ の場合)

共存物質 (名)	共存物質 (量, γ)	吸光度	共存物質 (名)	共存物質 (量, γ)	吸光度
—	—	0.110	Sb	50	0.110
Cu	50	0.114	"	250	0.163
"	250	0.114	"	500	0.235
"	500	0.113	Fe	50	0.257
Pb	50	0.112	"	250	0.790
"	250	0.108	"	500	1.320
"	500	0.110	Te	50	0.108
Se	50	0.113	"	250	0.110
"	250	0.127	"	500	0.108
"	500	0.137	—	—	0.111

Fig. 3 HNO₃ 濃度の影響

Fig. 4 経時変化

Fig. 5 エタノール濃度とポリビニールアルコール (P.V.A.) 濃度

ンが 250 γ 以上存在すればいずれも正の誤差をあたえる。これは亜セレン酸バリウムおよびアンチモンの加水分解物の沈澱生成によるものと考えられる。鉄は 372 $m\mu$ では、はなはだ大きい吸光度をあたえる。不純物が多量に存在する場合は、アンモニア性としてロ別することにより、ヒ素、アンチモン、ビスマス、スズ、鉛、セレン、テルル、鉄、アルミニウム、ケイ酸などの影響を容易に除去することができる。

2.8 試料の処理

(1) 試料 2 g をはかりとり、硝酸+塩酸 (1+3) 20 ml を加えて加熱溶解し、硫酸イオン標準溶液 B を硫黄として 0~200 γ 加え、つぎに種々量の硝酸ナトリウム溶液 (ナトリウムとして 0, 50, 100 mg) を添加して蒸発乾固する。これに臭化水素酸 2~3 ml を加えてふたたび蒸発乾固し、さらに臭化水素酸 20 ml を加えて蒸発乾固する操作を 2 回行って完全にセレンを除去したのち、硝酸 5 ml を加えて蒸発乾固する。これに比濁用溶媒 10 ml を加えて溶解し、その 5 ml を試験管に分取し、塩化バリウム溶液 5 ml を加えて濁りをつくり、濁度を測定した。…サンプルシリーズ

(2) 硫酸イオン標準溶液 B を硫黄として 0~200 γ とし、試料の場合と同様に操作して濁度を測定した。…ブランクシリーズ。

(3) 硫酸イオン標準溶液 B を硫黄として 0~200 γ とし、種々量の硝酸ナトリウム溶液を加えたのち、硝酸 5 ml を添加して蒸発乾固する。これに比濁用溶媒 10 ml を加え、以下試料の場合と同様に操作して濁度を測定した。…スタンダードシリーズ

この結果つぎのことがわかった。

i) ナトリウム塩の添加量は 50 mg でよい (なおナ

トリウム塩を添加しない場合は、濁度の測定値は 1/2 以下となる)。

ii) 上に設定した方法で操作中に硫酸イオンの損失はおこらない。

iii) ナトリウム塩および臭化水素酸、とくに後者のなかには、特級品を蒸留精製して用いたにもかかわらず、かなりの量の硫黄を含んでいる。

iv) 各種の濃度-濁度関係線は Fig. 6 に示すように並行であり、上記の方法で試料中の硫黄の定量ができる。

3 定量方法

粉末 (-100 メッシュ) 試料 2 g を硝酸+塩酸 (1+3) 20 ml に溶解し、硝酸ナトリウム溶液 (10 mg Na/ ml) 5 ml を加えて蒸発乾固する。これに臭化水素酸 (比重 1.48) 20 ml を添加してふたたび蒸発乾固し、さらに臭化水素酸 5 ml を加えて蒸発乾固する操作を 2 回行って完全にセレンを除去したのち、硝酸 5 ml を加えて蒸発乾固する。

これにエタノールとプロピレングリコールの等容混合液 65% (容量) を含む 0.3 M 硝酸溶液 10 ml を加えて溶解したのち、その 5 ml を共セン付試験管にとり、塩化バリウム溶液 {エタノールとプロピレングリコールの等容混合液 65% (容量) を含む 0.25 M 塩化バリウム溶液} 5 ml を加え、センをして 10 回転倒させて攪拌し、15 分間静置後、波長 372 $m\mu$ 附近の吸光度を測定し、全操作を通じて空実験を行って補正し、検量線により硫黄量を定める。検量線は硝酸ナトリウム溶液 (10 mg Na/ ml) 5 ml に種々量の硫酸カリウム標準溶液を加えた試料をつくり、これを上記の方法によって処理して吸光度を測定し、硫黄量と吸光度の関係線を作製する。

濁りをつくる際およびそれ以降の操作は 20°C 以下の一定温度で行う。また試料中に鉄その他の不純物を多く含有する場合は、セレンを除去し硝酸乾固を行ったのち、硝酸 (1+10) 0.5 ml と水 20 ml を加えて加温溶解し、これにアンモニア水 5 ml を添加して加温後ロ別して鉄その他の不純物を除去する。これを加熱蒸発して、アンモニアを揮散させ、硝酸を加えて蒸発乾固したのち、有機溶媒を添加する操作に移る。

4 定量結果

精製セレン (硫黄 0.0002%) に種々量の硫黄を加えてつくった試料中の硫黄を、本法にしたがって定量した結果は、Tab. 2 のとおりであり、工業分析法として満足し得るものである。なお各種セレン試料を定量した結果を Tab. 3 に記した。

Fig. 6 硫黄濃度-濁度関係線(吸光度法)

Tab.2 合成試料定量結果

Se (g)	S添加量 (γ)	定量値 (%)
2	20	0.0020
"	"	0.0021
"	"	0.0021
"	"	0.0020
"	40	0.0042
"	"	0.0041
"	"	0.0043
"	"	0.0040
"	80	0.0080
"	"	0.0084
"	"	0.0082
"	"	0.0082

Tab.3 各種セレン中の硫黄定量結果

試 料 名	定量値 (%)
A 社粒状セレン	0.0005 ₀
" "	0.0005 ₁
" "	0.0005 ₂
" 粉状セレン	0.0050
" "	0.0052
B社粒状セレン	0.0013
" "	0.0013
" "	0.0012
" 粉状セレン	0.013
" "	0.013
C 社粒状セレン	0.0015
" "	0.0015

5 nephelometric な測定について

上述した諸条件は 5~100 γ の硫黄の吸光度測定方式による比濁定量のためのものであるが、これを散乱光 (Tyndall 光) の強さを測定するいわゆる nephelometric な方法に応用した結果は下記のとおりで、0.2~20 γ の範囲においても 10~100 γ の範囲においてもともに能率よく測定ができた。

5.1 濃度と散乱光の強さの関係

3 定量方法の検量線のつくり方によって処理し、できた濁りを比濁計で測定した結果は Fig. 7 のとおりであり、0~200 γ の範囲では散乱光の強さは硫酸イオンの濃度にはほぼ比例するとみてよい。200 γ を越えれば筆者らの選んだ条件では曲線となる (Tab.4 参照)。この方法による定量値の再現性は吸光度測定の場合に較べて良好である。またこの場合鉄の共存による影響も吸光度法に比しはなほ小さく、硫黄50 γ の場合鉄 100 γ の共存は 2% 程度負の誤差をあたえる程度である。また経時変化も小さく60分間位は安定とみなし得る。この方法では感度は十分高いので定量下限は空実験値の大きさおよびその変動の程度によって左右されるから、セレン試料の場合、試料を多くとり、溶解後大部分のセレンを亜セレン

Tab.4 S量と散乱光度

S 量 (γ)	散乱光度
0	0.1
50	8.2
100	16.4
150	24.3
200	32.6
250	39.6
300	47.0
400	60.0
500	70.5

酸および塩化物の形で加熱し揮散させて除去したのち、なるべく少量の臭化水素酸を用いて完全にセレンを除去し適当に分液して 0.2~20 γ 程度となるようにすれば 0.00001% 程度の硫黄を定量することが可能である。この場合の検量線を Fig. 8 に示した。これは硫酸カリウム標準溶液を硫黄として 0~20 γ とり、試料と同様に処理したのち濁度を測定したものである。

Fig.7 硫酸イオン濃度-濁度関係線(散乱光度法)

Fig.8 S 20 γ 以下の場合の検量線

5.2 本法による定量結果

散乱光を測定する方法で各種セレン中の硫黄を定量した。試料処理方法は吸光度測定方式の場合と同様であり、結果は Tab.5 のとおりである。

終りに本報告の発表を許可された当社取締役別子敏業

Tab.5 nephelometric 方法による定量結果

試 料 名	定量結果 (%)	試 料 名	定量結果 (%)
蒸溜セレン A	0.00072	蒸溜セレン C	0.00006 ₇
"	0.00074	"	0.00006 ₄
"	0.00072	"	0.00006 ₄
蒸溜セレン B	0.00024	蒸溜セレン D	0.00002 ₈
"	0.00023	"	0.00002 ₈
"	0.00022	"	0.00002 ₂

所長岩沢武雄氏ならびに終始御鞭撻を賜った技師長百田諒吉氏に感謝する。

文 献

- 1) R. B. Rudy: *J. Research*, NBS, **16**, 555 (1936).
- 2) G. Toennies, B. Bakay: *Anal. Chem.*, **25**, 160 (1953).
- 3) H. von Bechhold, F. Hebler: *Kolloid Z.*, **31**, 70 (1922).

Turbidimetric determination of microquantities of sulfur in selenium. Shigeru YOKOSUKA and Shōichi SHIRAKAWA (Bess Mine Office, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

This method is a turbidimetric determination of barium sulfate by estimating the light absorbancy of barium sulfate suspension. The sample is dissolved in nitric acid-hydrochloric acid mixture for conversion of the sulfur to sulfate, and the selenium is separated by volatilizing it off as a bromide by addition of hydrogen bromide. The process is carried out in the presence of a certain amount of sodium nitrate in order to avoid the

loss of sulfate.

For determination of turbidity, an aqueous solution slightly acidified with nitric acid containing 65% of an equal mixture of ethanol and propylene glycol is used. A 0.25M barium chloride solution is also prepared by using the same solvent. Under these conditions the relationship between the amount of sulfate and the light absorbancy was the most satisfactory, as indicated in Fig. 2. The effect of concentration of acid, the method of mixing, and the effect of coexisting substances were investigated in detail; and a method of determination up to a limit of 0.0005% sulfur in selenium with $\pm 4\%$ error was established. The time required for this procedure is 8 hours. The merit of this turbidimetric method is that the determination of a microquantity of barium sulfate, which was difficult by heretofore known methods, can now be accomplished with good accuracy. The results of application of this method to the nephelometric method are also described.

(Received Dec. 5, 1957)

メチレンブルー法によるニッケル地金中の微量硫黄の定量

横須賀 繁, 白川 彰一*

試料中の全硫黄を硫酸塩としたのち、ヨウ化水素酸+ギ酸+赤リンの還元剤を用いて硫化水素としてとり出し、酢酸亜鉛溶液に吸収させ、塩化鉄の存在でパラアミノジメチルアニリンと反応させて生成したメチレンブルーの吸光度を測定する方法で微量の硫黄を定量した。

ここに定めた条件のもとでは硫酸塩→硫化水素の反応における銅、亜鉛、コバルト、鉄、アルミニウム、ヒ素、アンチモン、ビスマス、スズ、鉛、マンガンなどの共存の影響はない。硫化水素→メチレンブルーの反応における各種要因中、酸濃度の影響は特異的であつ大きく、吸収曲線の形に大きな変化をあたえる。この方法をニッケル地金に応用して 0.0001% までの硫黄を $\pm 3\%$ 程度の精度で迅速(所要時間は約 6 時間)に定量した。

1 緒 言

ニッケル地金中の硫黄の定量は、真空管電極用などの純ニッケルの製造に必要なものであるが、今まで適当な方法がなかった。鉄合金などの場合によく用いられる誘導加熱炉を用いる燃焼容量法¹⁾は、ニッケル地金のように微量硫黄のときは、精度のよい結果は得られない。また試料中の硫黄を硫化水素として取り出す気化法²⁾は、試料中の全硫黄が硫化物の形で存在していない場合は用い難い。筆者らは、試料中の全硫黄を硫酸塩としたのち、還元剤によって硫化水素として取り出し、これを吸光度法で定量する方法を検討した。

硫酸塩を硫化水素にかえる還元剤については、今まで色々と研究されているが^{3)~5)}、装置あるいは実験条件設定の困難さなどに問題があつて、工業分析法として適当なものが少ない。筆者らは Johnson⁵⁾, St. Lorant⁶⁾ の方法を、地金試料に適用できるように改良した。前記以外にも種々の還元法が報告されているが^{7)~9)}、いずれも微量硫黄の場合は用いられない。

生成した硫化水素の定量にはヨード滴定法¹⁰⁾、硫化ビスマスあるいは硫化鉛として沈澱させ、懸濁状態で透光度を測定する方法¹¹⁾ などがあるが、筆者らは硫化亜鉛として沈澱させたのち、メチレンブルー法で定量した。ヨード滴定法は数%程度の微量硫黄の場合には精度がよい。硫化物懸濁液の吸光度測定法は感度は高いが、

* 住友金属鉱山(株)別子鉱業所:新居浜市金子乙