

was added to 1 g of Hijiki sample, the recovery of DMAA was 99.7 % and 99.4 %, if this amount of nickel was present. (3) When a Hijiki sample was digested by three types of acid mixtures, (a) sulfuric and nitric acid, (b) sulfuric, nitric and perchloric acid, and (c) sulfuric, nitric, and perchloric acid containing nickel, the last method which was proposed in this paper gave the highest value of the arsenic content.

(Received Sept. 25, 1980)

Keyword phrases

determination of total arsenic in food; wet digestion with nickel ion; graphite furnace atomic absorption; comparison of wet digestion methods.

同位体希釈-スパークイオン源質量分析法による鉄鋼中の硫黄定量*

斉藤 守正[®], 須藤 恵美子^{**}

(1980 年 5 月 28 日受理)

³⁴S 濃縮硫黄をスパイクとして用いる 同位体希釈-スパークイオン源質量分析法によって鉄鋼中の硫黄定量を行った。スパイク溶液は ³⁴S 濃縮硫黄 (単体) を硝酸と塩素酸カリウムで溶解し, 調製した。試料前処理は重量法に準じた。スパイクとともに硫黄を硫酸バリウムとして沈殿させた後, 高純度黒鉛粉末と混合し電極を作製した。

試料溶解には硝酸と塩酸と塩素酸カリウムを用いれば硫黄の損失がないこと, 使用するスパイク溶液は経時変化があるので調製後 1 か月以内に使用する必要があることなどを明らかにした。本法による精度は硫黄含有量が (0.007~0.029) % の日本鉄鋼標準試料などに対して変動係数で 5 % 以内であった。

1 緒 言

最近, 鉄鋼中の硫黄は脱硫法が進むに従って含有量が低下してきた¹⁾。各種鉄鋼中の硫黄含有量の迅速定量法として, 発光分光分析法や, 燃焼赤外線吸収法などが用いられている。燃焼法の場合は硫酸カリウムが基準に用いられているが, 燃焼による完全抽出の問題があり, 同じ鋼種の標準試料を必要とする。

硫黄の基準分析法としては化学量論的分析法による重量法が用いられていたが, 操作が煩雑であり, 特に 0.01 % 以下の微量硫黄の定量に適用する場合は問題がある。最近, 還元蒸留メチレンブルー吸光光度法が JIS に採用された²⁾。しかし, 硫黄の定量には微量域の定量のみならず正確さ, 及び汚染の問題などがあり³⁾, 同位体希釈-質量分析法⁴⁾, けい光 X 線分析法⁵⁾ など他の方法による比較検討がされることが望ましい。

そこで著者らは, 高感度であるスパークイオン源質量分析法と, 正確さが高い同位体希釈法とを組み合わせた方法によって検討した。同位体希釈法は重量法のように絶対値を求める必要がないため, マトリックスの影響, 及び化学分析操作における損失の誤差による問題を除くことができる利点がある。

スパークイオン源質量分析法を用いる同位体希釈法は, 金属^{6)~10)}, 岩石など地質試料¹¹⁾の微量元素定量に應用されているが, 硫黄の定量に應用された報告はまだない。金属元素分析の電極試料調製の多くは電解法によって行っている。

しかし, 硫黄はこの方法によって電極試料を調製することができないので試料前処理として重量法に準じ, すなわち硫酸バリウムを生成させて, これを高純度黒鉛粉末と混合する方法¹²⁾によって電極を作製して質量分析を行った。

この方法によって鉄鋼中の硫黄定量の基礎条件について検討し良好な結果が得られたので報告する。

* 同位体希釈-スパークイオン源質量分析法による金属中の不純物の定量 (第 1 報)

** 金属材料技術研究所: 東京都目黒区中目黒 2-3-12

2 実 験

2.1 装置及び試薬

実験には AEI MS7 二重収束型質量分析器, イオン検出には Ilford θ_2 (5cm×25cm) 乾板を用いた. スペクトル線の黒度測定には 理学電気(株)製 CM-1A 型(観測スリット幅 50 μ , 測定スリット幅 5 μ , スリット高さ 0.5 mm) ミクロホトメーターを用いた. 塩酸, 硝酸(s.p. 1.42), 臭素水, 塩素酸カリウムは試薬特級(小宗化学製)を, 亜鉛は 99.999% の純度(小宗化学製)のものを用いた.

2.2 スパイク溶液

スパイク用濃縮 ^{34}S は Oak Ridge National Laboratory 製で濃縮度 85% のものである. 市販濃縮 ^{34}S は単体であるのでまず溶解法について検討した. 硝酸 50 ml, 硝酸 50 ml と塩素酸カリウム 1 g, 硝酸 50 ml と臭素水 5 ml, 塩酸 50 ml と臭素水 5 ml, 水酸化ナトリウム(20% 溶液)の 5 種類について単体濃縮 ^{34}S 5 mg を使用した場合について検討した. その結果, 硝酸と塩素酸カリウムには比較的容易に溶解したので本実験にはこの調製法を用いて ^{34}S スパイク溶液を調製した. すなわち, 濃縮 ^{34}S (3~10)mg に塩素酸カリウム 1 g と硝酸 50 ml を加えゆっくり加熱する. この溶液量で完全に分解しない場合は冷却後, 塩素酸カリウム少量を含有する硝酸を加え再び加熱する. 溶解後, 硝酸を加えて 100 ml にする. このスパイク溶液は調製の都度, 硫酸バリウム沈殿法で標定を行ったが, 完全に溶解していた.

2.3 操作法

2.3.1 電極試料の調製 硫酸バリウム沈殿生成条件は JIS 重量法²⁾に準じた. ただし, 本法は重量法のように 100% 硫黄を回収する必要がないので洗浄などは簡略にした. すなわち, 試料 (5 g) を 500 ml ビーカーに正確に量り取り, 塩素酸カリウム (1 g) を加え, 氷などで冷却しながら硝酸 (50 ml) を加えた後, スパイク溶液を加える. その添加量は測定される ^{32}S と ^{34}S との同位体存在比が 1 になる量である. 更に塩酸 (50 ml) (3.2 参照) を徐々に加え試料を溶解する. 必要ならば静かに加熱する. 完全に溶解後, 引き続き加熱し, 液量 10 ml とする.

冷却後塩酸 (10 ml) を加え, 約 150 °C で蒸発乾固する. 乾固後引き続き熱板上で加熱する (約 150 °C). 冷却後, 塩酸 (1+1) 60 ml を加え可溶性塩類を溶解し, 更に水 20 ml を加え約 5 分間沸騰する. 残さをろ紙 (5 種 A にろ紙パルプを加えたもの) を用いてろ過し, 塩酸 (2

+100) で 2 回洗浄する. 溶液を加熱蒸発させ 10 ml にする. 塩酸 10 ml 及び水 25 ml を加え, 亜鉛約 5 g を加え, (60~70) °C の水浴上で熱し鉄(III)を鉄(II)に還元する. ろ紙 5 種 C を用いてろ別し, 塩酸 (1+99) で 2 回洗浄する. 溶液を (60~70) °C に加熱し, かき混ぜながら塩化バリウム溶液 (約 10%) 10 ml を添加し, (60~70) °C の水浴上で約 2 時間加温した後, 室温で 1 夜放置する. ろ紙 5 種 C を用いてろ過し, 熱水で 1 回洗浄する. 沈殿物をろ紙とともに白金のつばに入れ, 強熱して灰化する. 灰化物をめう乳ばちに移し, 細かく粉碎した後, 高純度黒鉛粉末 (200~300)mg を加える. プラスチック製容器に移し, タングステン製ボールを入れ, スペックス製ミキサーミル (No. 8000) で約 15 分間 (2 回に分ける) 混合する. 混合物を約 25 mm ϕ の穴のあいたポリエチンスラグに入れ, AEI 製サンプルモールドによって電極とする.

2.3.2 測定条件 質量分析器の測定条件を Table 1 に示す. この測定条件で露出を変えて (3×10^{-12} ~ 3×10^{-10}) C で 1 枚の乾板で撮影する¹³⁾. これを 3 回繰り返す.

Table 1 Experimental conditions of spark source mass spectrometer

Instrument	AEI MS7	
Instrumental parameters	Objective slitwidth	120 μ m
	Accelerating voltage	20 kV
	Magnet current	235 mA
Sparking conditions	Spark voltage	40 kV
	Pulse duration	25 μ s
	Repetition frequency	(10~300)Hz
Vacuum	Analyzer	1×10^{-8} Torr
	Ion source	1×10^{-6} Torr
Detector	Ilford Q ₂	
Developing conditions	Developer	ID-13, 20 °C, 3 mm
	Fixing	Fuji fixer, 5 mm

2.3.3 計算方法 同位体存在比測定には, 得られた ^{32}S と ^{34}S とのスペクトル線をミクロホトメーターで黒度を測定した. これを Seidel 関数 $\Delta (\log 1/T - 1)$ (T : 透過率) に変換したものをイオンモニター電荷計で電気的に得られた電氣量に対してプロットし, Seidel 関数が 0 になるスペクトル線の露出量を求めた. これにより得られた露出量比から, 式 (1) より硫黄定量の計算を行う.

$$C_s (\%) = \{Y \times K \times T (R_0 - R_2/R_2 - R_1) - B\} \times 100/M \quad \dots\dots\dots (1)$$

Y は添加したスパイク硫黄の量 (g), K は試料とスパイクの硫黄の原子量比, T は試料の ^{34}S の存在度とスパ

イクの ^{34}S の存在度との比, R_0 はスパイクの ^{32}S と ^{34}S の同位体比, R_1 は試料中の ^{32}S と ^{34}S の同位体比, R_2 は試料にスパイク溶液を添加して同位体交換平衡が成立した ^{32}S と ^{34}S 同位体比, B は空試験値 (g), M は試料重量 (g) である.

式 (1) は室住ら¹⁴⁾の式に空試験値 B を入れた式である. 試料中の ^{32}S と ^{34}S の同位体比 R_1 として 22.6₈ を用いた (3.3 参照). 又, 試料中の ^{34}S の存在度, 及び硫黄の原子量などは Gulhuie による原子量の表¹⁵⁾ の値 { (^{34}S の存在度: 4.22 (%), 原子量: 32.064) } を用いて計算した. スパイクの ^{32}S と ^{34}S の同位体比, 原子量などは 3.3 に示す値を用いた. これらの値より K , T , R_0 , R_1 を計算し, そして直接測定される R_2 の値より硫黄定量を行った.

3 結果及び考察

3.1 スパイク溶液の経時変化

濃縮 ^{34}S を硝酸と塩素酸カリウムで溶解してスパイク溶液を調製した. この溶液を 100 ml ガラス製メスフラスコに長く保存しておいた後使用すると硫黄の定量値が異なることがあったので, 濃縮 ^{34}S 約 0.05 mg/ml のスパイク溶液を調製し, その経時変化を調べた. 定量法はスパイク溶液 10 ml を分取して硫酸バリウム沈殿法によって行い, 硫黄の回収率を求めた. その結果の 1 例を Fig. 1 に示す. Fig. 1 に示すように, 約 1 か月経過後この溶液を使用すると正しい硫黄の定量値が得られないことが分かる. それゆえ調製後 1 か月以内に使用するほうがよいことが分かった.

3.2 溶解酸の影響

鉄鋼試料における試料溶解法は種々検討されているが¹⁶⁾, 本報告においても使用する酸の種類によって定量

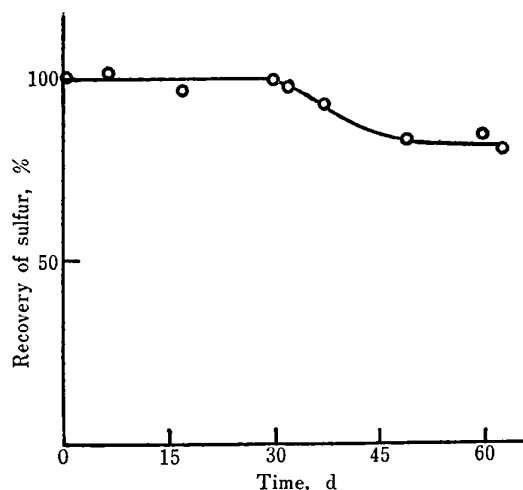


Fig. 1 Influence of elapse of time on the sulfur concentration in the ^{34}S enriched spike solution

値に差があるかどうかを確認するため, 溶解酸について検討した.

試料に ^{34}S スパイクを添加した後, 硝酸 50 ml と塩酸 50 ml と塩素酸カリウム 1 g (A法), 王水 40 ml と臭素水 5 ml (B法), 王水 40 ml (C法), 塩酸 40 ml と臭素水 5 ml (D法) の 4 種類について硫黄の回収率を比較検討した. 試料は硫黄含有量の少ない硫黄専用鋼, 炭素鋼, ステンレス鋼, 高速度鋼, 電解鉄などの標準試料を用いた.

温度はいずれの場合も氷などで冷却しながら酸を加え, その後室温まで上げて溶解し, それでも溶解しない試料はゆっくり加熱して溶解した.

溶解酸の違いによる硫黄含量の測定結果を Table 2 に示す. 電解鉄などの純鉄, ステンレス鋼, 高速度鋼などは 4 方法間に差は認められなかったが, 炭素鋼に関して D法は他の方法より低値を与えた. 今回の実験には上

Table 2 Effect of dissolution method on sulfur content of steels

Sample	HNO ₃ +HCl (1+1) +KClO ₃ (A)		HNO ₃ +HCl (1+3) +Br ₂ (B)		HNO ₃ +HCl (1+3) (C)		HCl+Br ₂ (D)	
	$\bar{x}$ (%)	c. v. (%)	$\bar{x}$ (%)	c. v. (%)	$\bar{x}$ (%)	c. v. (%)	$\bar{x}$ (%)	c. v. (%)
Steel for sulfur JSS 240-3 (S: 0.009 %)	0.0075 ₄	6.5	0.0076 ₁	5.6	0.0076 ₂	7.2	0.0071 ₉	9.9
Carbon steel JSS 164-2 (S: 0.006 %)	0.0041 ₆	7.0	0.0043 ₁	4.3	0.0039 ₅	6.1	0.0021 ₅	39.6
Carbon steel JSS 450-1 (S: 0.006 %)	0.0046 ₀	3.0					0.0032 ₁	15.6
Stainless steel JSS 652-3 (S: 0.008 %)	0.0073 ₃	4.5	0.0072 ₄	6.2	0.0070 ₁	6.8	0.0069 ₁	7.2
High speed steel BCS 244/1 (S: 0.008 %)	0.0066 ₉	4.3	0.0069 ₂	5.1	0.0065 ₂	5.1	0.0067 ₁	5.4
Electrolytic iron (S: <0.005 %)	0.0043 ₁	8.7					0.0041 ₂	8.9

$\bar{x}$ (%): Sulfur content (%); Mean value of six determinations; c. v. (%): Coefficient of variation

記4者の中で精度がよいA法, すなわち硝酸と塩酸と塩素酸カリウムで試料を溶解することにした。

3.3 同位体比の測定

天然に存在する硫黄の同位体比は場所によって異なることが知られている(原子量で約0.0005%)¹⁷⁾。そこで高純度単体硫黄(Johnson Matthey 製), 特級硫酸ナトリウム(小宗化学製), 鉄鋼標準試料 NBS 19f, 高純度カーボン(日立分光用カーボン)について³²Sと³⁴Sの同位体比の変動を調べた。その結果をTable 3に示す。それぞれの試料とも繰り返し分析精度は5%以内であり, 試料間の差は繰り返し分析精度内で一致しているので実際の硫黄定量, すなわち式(1)の R_1 としては, これらの値の平均値 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}=22.6_8$ の値を用いた。³²Sと³⁴Sのスペクトル線測定における他の元素による影響を調べた結果, 考えられる $^{64}\text{Zn}^{2+}$, $^{16}\text{O}_2^{+}$ などによる影響はなかった。濃縮³⁴Sスパイクについて同位体比を測定した。 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}=0.169_5$ {C.V.(%)=3.1}, $^{33}\text{S}/^{34}\text{S}=0.00203_5$ {C.V.(%)=4.2}, $^{36}\text{S}/^{34}\text{S}=0.00314_5$ {C.V.(%)=3.8}であった。この値は5回繰り返し測定した値の平均値である。この値をGulhuieによる原子質量の表¹⁸⁾より計算し,³⁴Sの存在度は85.31₀(%), 濃縮³⁴Sスパイクの原子量は33.68₀となった。Oak Ridge National Laboratoryの保証値より計算すると $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}=0.162_5$ となり, 測定された値0.169₅と異なる値が得られた。これは質量分析の乾板の強度計算に通常乳剤感度補正を行うが,³²Sと³⁴Sとのスペクトル線が近接しているため補正計算を行わなかったことが相違の原因の一つと考えられる。式(1)には実測した同位体比及び原子量を用いた。

Table 3 Isotope ratio of natural sulfur

Materials	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$	c. v. (%)	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ reference value†
Elemental sulfur	22.7 ₃ (n=8)††	3.4	Average =22.6 ₈ ±0.82 22.5 ₁
Carbon	22.2 ₄ (n=5)	4.0	
Na ₂ SO ₄	22.9 ₆ (n=5)	3.9	
NBS 19f	22.7 ₇ (n=5)	3.2	

† Ref. 15); †† Number of measurements

3.4 黒鉛粉末, 試薬中の硫黄空試験の検討

生成した硫酸バリウムは不導体であるので良導体物質と混合して電極を作製する必要がある。一般に電極支持体には黒鉛, 金, 銀, アルミニウムなどの粉末が用いられているが, 本法では硫黄含有量の少ない黒鉛粉末を使用した。黒鉛粉末はRingsdorff製質量分析用(ペレット用)高純度品(A)とNational Carbon製分光分析

用高純度品(B)の2種類について硫黄空試験含有量を同位体希釈法で定量した。その結果をTable 4に示す。Ringsdorff製のものは硫黄含有量が少ないがばらつきが大きい。National Carbon製のものは硫黄含有量が比較的多いがばらつきが小さいので, 本実験には後者のNational Carbon製の黒鉛粉末を使用した。

Table 4 Determination of blank values of sulfur in high purity graphite powder, reagents and zinc used

Materials	$\bar{x}$ (mg)	c. v. (%) ^{d)}
Graphite powder ^{a)} (A) (1 g)	0.0019 (n=6)	18.6
Graphite powder ^{b)} (B) (1 g)	0.0027 (n=6)	7.1
HNO ₃ (50 ml) + KClO ₃ (1 g) ^{c)}	0.0005~0.0007	
HCl (50 ml) ^{c)}	0.0002~0.0004	
Zinc (99.999 %), (5 g) ^{c)}	0.0001~0.0006	

a) Ringsdorff's graphite powder; b) National spectroscopic powder (SP-1); c) Special grade (Koso Chemical Co.); d) Coefficient of variation

用いた試薬, 硝酸と塩素酸カリウム, 塩酸及び亜鉛について硫黄空試験の量を同位体希釈法で調べた。亜鉛5gは塩酸10mlと蒸留水10mlに(60~70)°Cの温度で溶解させた場合について検討した。得られた結果をTable 4に示す。黒鉛を含め全量としての硫黄は約(3~4)µgであった。実際の硫黄の定量計算はこの値を差し引いて行った。

3.5 定量結果

日本鉄鋼標準試料硫黄専用鋼 JSS 240-4, 241-4, 242-4及び普通鋼 NBS 72について硫黄含有量を定量した。その結果をTable 5に示す。本法で得られた値は, 標準値より幾分低値を示す傾向があったがおおむねよい一致といえる。これはメチレンブルー法, けい光X線分析法で得られた値と同じ傾向だった。本法は, 変動係数が5%以内と精度のよい方法である。

4 結 言

同位体希釈-スパークイオン源質量分析法で鉄鋼中の硫黄の定量法を検討し, 次の結論を得た。

市販スパイク用³⁴Sは硝酸と塩素酸カリウムで溶解するのが最も良いが, 調製後1か月以内に使用する必要があった。鉄鋼試料を酸で溶解する場合, 硝酸と塩酸と塩素酸カリウムを使用すれば試料中の硫黄は完全に硫酸イオンになる。

電極支持体に高純度黒鉛粉末を使用し, 黒鉛粉末中に

Table 5 Analytical results of sulfur in steels by isotope dilution-spark source mass spectrometry

Sample	Standard value (%)	S found (%)	$\bar{x}$ (%)	c. v. (%) ^{a)}	Other method (%)	
					Methylene Blue ^{b)}	X-Ray fluorescence ^{c)}
Steel for sulfur JSS 240-4	0.009	(0.0076 ₂ , 0.0073 ₆ , 0.0068 ₄ , 0.0074 ₃ , 0.0077 ₁ , 0.0078 ₄)	0.0074 ₇	4.7		0.0069
Steel for sulfur JSS 241-4	0.023	(0.019 ₆ , 0.021 ₀ , 0.021 ₂ , 0.022 ₄ , 0.019 ₆ , 0.028 ₁)	0.020 ₉	4.8	0.021 ₀	0.021 ₈
Steel for sulfur JSS 242-2	0.031	(0.029 ₃ , 0.028 ₁ , 0.026 ₈ , 0.028 ₈ , 0.027 ₆ , 0.028 ₆)	0.028 ₂	3.2		
Low alloy steel NBS 72f	0.024	(0.022 ₉ , 0.023 ₀ , 0.023 ₀ , 0.021 ₈)	0.022 ₇	2.8		

a) Coefficient of variation; b) Ref. 2); c) Ref. 5)

硫黄は数 ppm 存在したが本研究において問題はない。

本法は、硫酸バリウム重量法に準じて硫黄の分離を行ったが、重量法のように、硫酸バリウムの沈殿条件、すなわちマトリックスの影響や洗浄による損失などの問題点がなく、操作が容易である。

本法による精度は硫黄含有量 0.007 % から 0.029 % の試料に対して変動係数で 5 % 以内である。

本研究に協力してくれた東京理科大学工学部滝沢 淳氏に感謝の意を表します。

(1977 年 4 月, 日本金属学会第 80 回東京大会において一部発表)

文 献

- 1) 佐藤公隆: ぶんせき, **1979**, 760.
- 2) JIS G 1215 (1980).
- 3) 池野輝夫, 大槻 孝: 鉄鋼, **60**, 760 (1974).
- 4) K. Watanabe: *Anal. Chim. Acta*, **80**, 117 (1975); *Talanta*, **26**, 3 (1979).
- 5) 成田貴一, 谷口政行, 太田法明, 小谷直実, 正勝武: 鉄鋼, **64**, 631 (1978).
- 6) F. D. Leipziger: *Anal. Chem.*, **32**, 171 (1965).
- 7) P. J. Paulsen, R. Alvarez, D. E. Kelleher: *Spectrochim. Acta*, **24**, 535 (1969).
- 8) P. J. Paulsen, R. Alvarez, C. W. Mueller: *Appl. Spectrosc.*, **30**, 42 (1976).
- 9) J. F. Taworshi, G. H. Morrison: *Anal. Chem.*, **44**, 1069 (1972).
- 10) D. W. Koppenaal, R. G. Lett, F. R. Brown: *Anal. Chem.*, **52**, 44 (1980).
- 11) R. K. Webster: "Advance in Mass Spectrometry", Edited by J. D. Waldron, p. 103 (1959), (Pergamon Press, New York).
- 12) 斉藤守正, 須藤恵美子: 分化, **24**, 605 (1975).
- 13) 須藤恵美子: 新実験化学講座 6 巻, 日本化学会編, p. 475 (1975), (丸善).
- 14) 室住正世, 阿部友二: 分化, **24**, 337 (1975).
- 15) T. W. Gulhrie: "Table of Atomic Masses", p. 122 (1961), (Sandia Co., Albuquerque).

16) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編: "鋼鉄化学分析全書", 4 巻, p. 233 (1953), (日刊工業新聞社).

17) H. G. Thode, J. Monster, H. B. Dunford: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25**, 159 (1961).

☆

Determination of sulfur in steels by isotope dilution-spark source mass spectrometry. Morimasa SARTO and Emiko SUDO (National Research Institute for Metals, 2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo)

Determination of sulfur in steels by the isotope dilution method using ³⁴S enriched sulfur combined with spark source mass spectrometry was studied. The spike solution is prepared by dissolving elemental ³⁴S in nitric acid and potassium chlorate. Five gram of sample is dissolved in a mixture of 50 ml of nitric acid and 50 ml of hydrochloric acid containing 1 g of potassium chlorate and the spike solution, and the resulting solution is evaporated to dryness. The residues are dissolved in hydrochloric acid. After reduction of iron by zinc, barium chloride is added to the solution to precipitate sulfur as barium sulfate, then the precipitate is filtered and ignited. The ignited residues are mixed with graphite powder of high purity and pressed into electrodes. The instrument used is an AEI MS-7 mass spectrograph and the ion detector is an Ilford Q₂ photographic plate. This method was applied to the determination of sulfur in the JSS and NBS standard samples and the results obtained were in good agreement with those obtained by other methods (absorptometric method by Methylene Blue and others). The relative standard deviations were within 5 %.

(Received May 28, 1980)

Keyword phrases

determination of sulfur in steels; isotope dilution, spark source mass spectrograph.