

イオン交換クロマトグラフィーによる高炉スラグ 浸出液中硫黄陰イオンの形態別定量

小野 昭 紘*

(1985 年 12 月 27 日受理)

高炉スラグを水に浸して得た溶出液中に含まれる各種形態の硫黄化合物イオンは、非常に不安定で経時変化が著しいために、ヨウ素滴定法など時間がかかる化学分析法に代わる迅速分析法が必要である。そこで、イオン交換分離後に電量検出器によって定量する方法の適用を検討した。本法によれば、亜硫酸イオン (SO_3^{2-})、硫化物イオン (S^{2-})、チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) を約 15 分の短時間で同時に定量できた。混合標準溶液中の 50~100 ppm の各イオンの定量精度は良好で、相対標準偏差 ($n=10$, R.S.D.) はそれぞれ 1.98%, 0.36%, 0.66% であった。高炉スラグ浸出液中の各イオンの定量結果は化学分析結果とよく一致し、溶出液中の他の成分の影響は受けなかった。又、多硫化物イオンは樹脂に捕集され溶出しにくくなるが、 SO_3^{2-} を含む溶離液によって $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 及び S^{2-} に変化させ、間接的に分離定量することができた。

1 緒 言

生産して間もない高炉スラグを水に浸すと、溶液は黄色を発する。この黄色は、スラグ中に存在する単体硫黄とスラグから溶出した硫化物イオン (S^{2-}) とが反応して多硫化物イオン (S_x^{2-}) を生成するためと考えられる。又この S_x^{2-} は、空気酸化を受けて短時間でチオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) などに变化する。これらの各イオンの挙動を正確に把握するには、各イオンを簡単・迅速に定量できる方法が必要になる。

硫黄化合物イオンの定量は、沈殿分離やマスキングなどの湿式化学分析技術を活用し、硫黄化合物イオン相互の影響を取り除いてヨウ素滴定法などによって定量する方法が一般的である¹⁾。又、イオン交換分離を併用したヨウ素滴定法などの試み²⁾³⁾、あるいは硝酸銀標準溶液を用いる電位差滴定法によって高炉スラグ浸出液を分析した報告⁴⁾などがみられる。しかし、化学分析法は操作が煩雑で時間がかかるために、不安定で反応性に富む硫黄化合物イオンの正確な定量には適さない。

そこで、イオン交換分離-電量検出法⁵⁾を基本とする液体クロマトグラフィーの適用を試みた。本報告では、 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 及び S_x^{2-} の各イオンを対象に検討を行った。

2 実 験

2.1 試 薬

S^{2-} 標準溶液 (1000 $\mu\text{gS/ml}$) : 硫化ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) の結晶の表層部を水で溶解し、汚紙でふき取り 7.5 g を量り取ってあらかじめ窒素を吹き込んで脱気した水 1 l に溶解する。使用の都度、ヨウ素滴定法¹⁾によって濃度を決定して用いた。

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 標準溶液 (1000 $\mu\text{gS/ml}$) : チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 3.87 g を量り取って水 1000 ml に溶解する。ヨウ素滴定法¹⁾によって濃度を決定して用いた。

SO_3^{2-} 標準溶液 (1000 $\mu\text{gS/ml}$) : 亜硫酸ナトリウム 3.93 g を量り取って水 1000 ml に溶解する。使用の都度、ヨウ素滴定法¹⁾によって濃度を決定して用いた。

S_x^{2-} 標準溶液 (1000 $\mu\text{gS/ml}$) : 多硫化アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot \text{S}_x]$ 溶液 10 ml をアンモニア水 (1+1) 100 ml 中に分取し、水でうすめて 1 l とする。使用の都度、亜硫酸ナトリウムを加え S_x^{2-} を S^{2-} 及び $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ に変え、ヨウ素滴定法¹⁾によって S_x^{2-} 濃度 (S_x^{2-} を形成する酸化数ゼロの硫黄量で表示) を標定して用いた。

陰イオン交換樹脂 (Cl 型) : 日立カスタムイオン交換樹脂 No. 2630, 架橋度 4%, 球状, 粒径 $\phi 20 \mu\text{m}$, 耐圧 100 kg/cm^2 , カラム ($\phi 9 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$) 充てん量約 10 g。

溶離液 (1) : 0.5 M 硝酸ナトリウム-10% エタノール (pH 10.0) 溶液。

溶離液 (2) : 0.5 M 硝酸ナトリウム-10% エタノール- 2.5×10^{-4} M 亜硫酸ナトリウム (pH 10.0) 溶液。

電解反応液 : 2 M 塩酸- 10^{-4} M 硫酸銅溶液。

* 新日本製鉄(株)第一技術研究所分析研究センター :
211 神奈川県川崎市中原区井田 1618

電解対極液：0.1 M フェリシアン化カリウム-0.1 M
フェロシアン化カリウム-0.1 M 硝酸カリウム-0.1 M ア
ンモニア水溶液。

2.2 装 置

電量検出イオン交換クロマトグラフ（日立製 630-C 型）⁵⁾を用いた。本装置は、分離条件及び検出条件を適当に選択することにより、種々の陰陽両イオンの定量が可能である。本報告で対象とした硫黄化合物イオンの場合は、硫黄化合物イオンをイオン交換樹脂により相互に分離し、途中で銅(II)イオンを触媒とする反応液を混合して対極液との酸化還元反応を利用する定電位電量分析法を基本に定量した。電解フローセルは、イオン交換膜を介して参照電極を兼ねる炭素布対極と炭素布作用極を設置したものを用いた。

2.3 基本分析操作

陰イオン交換樹脂を充てんしたカラムに試料溶液 0.5 ml を注入し、カラム温度 50°C、溶離液流量 60 ml/h、反応液及び対極液流量 15 ml/h、電解電位 0.60 V vs. 対極の各条件で各硫黄化合物イオンを分離定量する。

3 結果及び考察

3.1 分析条件の検討

3.1.1 溶離液組成 これまで無機硫黄化合物のイオン交換分離には、硝酸アンモニウム²⁾、硝酸ナトリウム²⁾、塩化カリウム⁶⁾、塩化ナトリウム⁷⁾、塩酸³⁾⁸⁾などの溶離液を用いた報告がある。ここでは SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の各イオンの相互分離に適当と考えられた硝酸ナトリウム系の溶離液(1)を用いて検討した。硝酸ナトリウムの濃度を高めると各イオンの溶出を早めることができた。しかし、0.6 M 以上では SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の各イオンの相互分離が不完全になるために、0.5 M が適していた。エタノールは樹脂の劣化防止のために添加した。

3.1.2 カラム温度 40°C 以下では、 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の各イオンの分離が不完全になった。50~60°C の温度が適していたが、硫黄化合物イオンの酸化防止及びイオン交換樹脂の耐久性を考慮して 50°C を選んだ。その他の分析条件は、2.3 に示した各条件が適していた。

3.2 硫黄化合物イオンの分離

3.2.1 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の分離 各イオンのクロマトグラム測定結果を Fig. 1 に示した。それぞれのイオンは、 SO_3^{2-} 5.8 分、 S^{2-} 10.0 分、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 14.5 分の溶出時間で相互に分離できた。

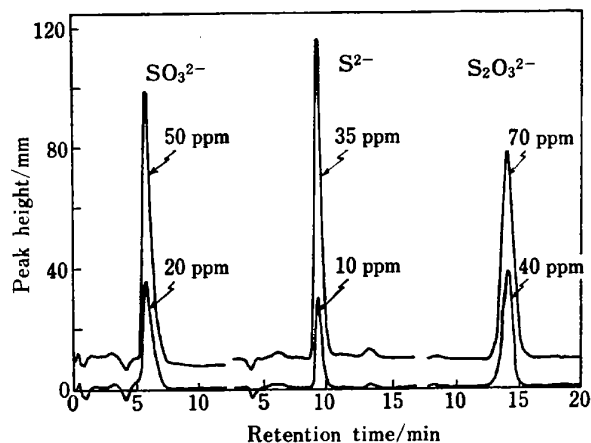


Fig. 1 Chromatograms of sulfite, sulfide and thiosulfide ions in standard solution

3.2.2 S_x^{2-} の分離 多硫化アンモニウム溶液を水で 1000 倍に希釈し、2.1 に示した溶離液(1)を用いて測定したクロマトグラムを Fig. 2 に示した。多量の S^{2-} 、少量の SO_3^{2-} 及び $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の各イオンが検出されたが、その後約 3 時間溶離液を流しても S_x^{2-} などいずれの成分の溶出も認められなかった。従って、 S_x^{2-} は S^{2-} と同時期に溶出しているか、あるいはイオン交換樹脂に捕集されて溶出しにくくなっているかのいずれかである。

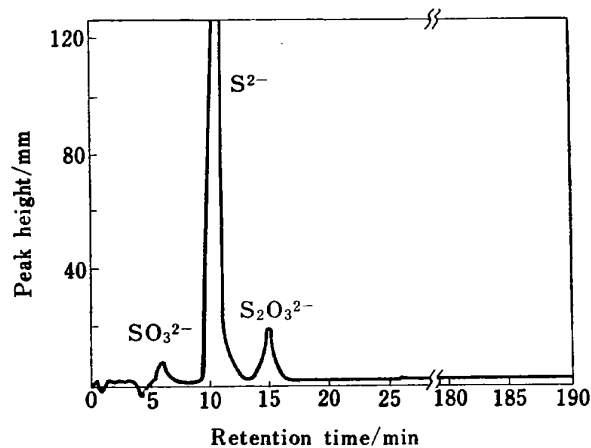


Fig. 2 Chromatogram of ammonium polysulfide solution

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$: about 1 µgS/ml

S_x^{2-} のイオン交換挙動を明らかにするために、多硫化アンモニウム溶液の 1000 倍希釈水溶液 100 ml 中にアンモニア水 1 ml 及び粉末硫黄 1 g を添加し、75°C で約 30 分間加温処理を行い、 S^{2-} の大部分を S_x^{2-} に変化させてクロマトグラムを測定した。測定結果を

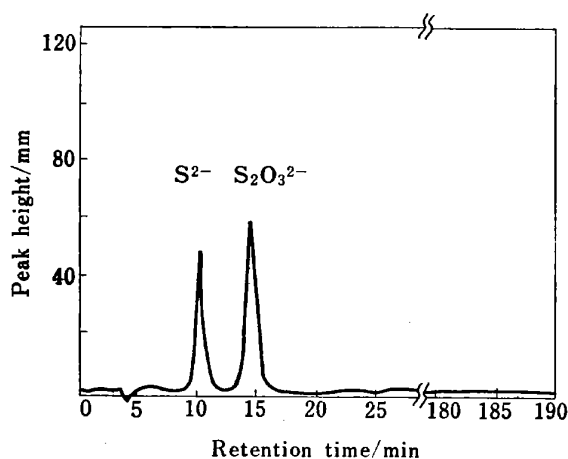
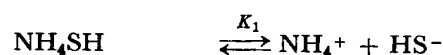
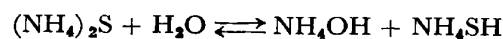
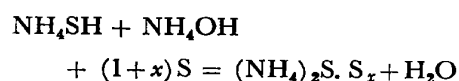


Fig. 3 Chromatogram of ammonium polysulfide solution heated at 75°C for 30 min after addition of elemental sulfur
(NH₄)₂S·S_x: about 1 μgS/ml

Fig. 3 に示した. 多硫化アンモニウム溶液は, 共存する硫化アンモニウムが加水分解を受けやすく次式に示す



ように, S_x²⁻ 以外に多量の S²⁻ を含んでいる. 従って, この溶液に硫黄を添加することにより, 上記 S²⁻ は次式のように S_x²⁻ に変化する. Fig. 3 のクロマト

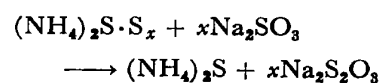


グラムは, 硫黄の添加処理を行わない場合のクロマトグラム Fig. 2 に比べ, S²⁻ は著しく減少し, S²⁻ が S_x²⁻ に変化する反応が進んだものと考えられる. Fig. 3 に観測された S₂O₃²⁻ は S²⁻ 及び S_x²⁻ の一部が空気酸化を受けたものと考えられ, S²⁻ の減少分に見合う成分のピークは検出されなかった. この結果から, 10.0 分に溶出するピークは S²⁻ によるものであり, S_x²⁻ はイオン交換樹脂に捕集され, 溶離液(1)を用いる溶離条件では容易に溶出できないものと考えられる.

そこで, 樹脂に捕集された S_x²⁻ を溶出させる方法について検討を行った. その結果, 樹脂中の S_x²⁻ に亜硫酸イオンを反応させ, S₂O₃²⁻ などに変えて溶出させる方法を見いだした. すなわち, 最初に溶離液(1)を用いて試料中の SO₃²⁻, S²⁻ 及び S₂O₃²⁻ の各イオンを溶出させ, 途中から溶離液(1)に 20 ppm 相当の亜硫酸イオンを含んだ溶離液(2)に切り替えて, S_x²⁻ を S₂O₃²⁻

などに変化させて溶出させる.

多硫化アンモニウム溶液の 1000 倍希釈液を調製直後に上記方法に従って測定したクロマトグラムを Fig. 4 に示した. SO₃²⁻, S²⁻, S₂O₃²⁻ の各イオンは, 溶離液(1)のみを用いる場合と同様な結果を得た. 測定開始後 10 分に溶離液を(1)から(2)に切り替えることによって約 23 分の位置から溶離液(2)中の亜硫酸イオンに基づく強度が溶離液(2)のベースラインとして測定された. その後, 溶出時間 31 分の位置には Fig. 4 に示す新たなピークが検出された. このピークは, 溶離液(1)によって樹脂中に送り込まれて捕集されていた S_x²⁻ が, 溶離液(2)中の亜硫酸イオンと次式のように反応して生成した S₂O₃²⁻ 及び S²⁻ と考えられる⁹⁾.



なお, 次の試料の分析のために, ベースラインを迅速に元の位置に戻すには, 測定開始後 25 分に溶離液(2)から(1)に切り替える条件が適していた.

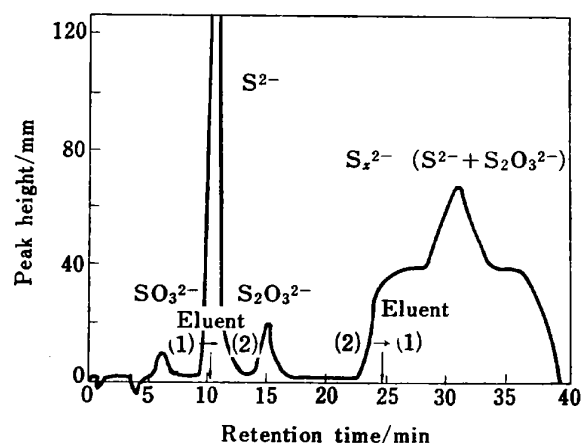


Fig. 4 Chromatogram of ammonium polysulfide solution obtained by the eluent exchange method
(NH₄)₂S·S_x: about 1 μgS/ml

次に S_x²⁻ の濃度を変化させることを目的に, 多硫化アンモニウムの 1000 倍希釈水溶液に亜硫酸ナトリウム溶液を亜硫酸イオン濃度が硫黄換算で 100 ppm になるように添加調製した試料溶液を, 調製後直ちに上記方法によって測定したクロマトグラムを Fig. 5 に示した. 又この試料溶液を 50°C で 50 分間加温処理した後に測定した結果を Fig. 6 に示した. Fig. 6 のクロマトグラムは Fig. 5 に比べ, SO₃²⁻ 及び S_x²⁻ のピークが小さくなり, S₂O₃²⁻ のピークが大きく成長している. これ

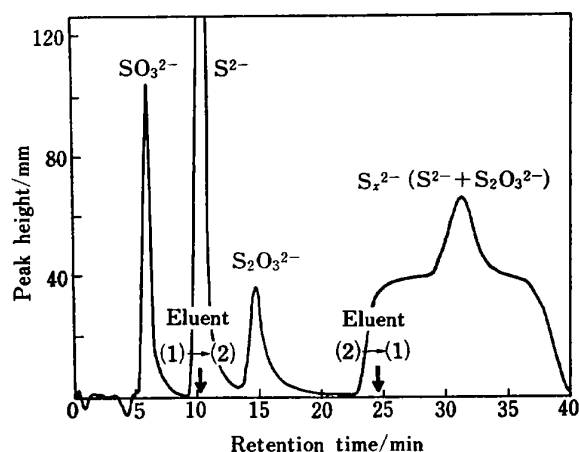


Fig. 5 Chromatogram of ammonium polysulfide solution measured immediately after addition of sulfite ion, obtained by the eluent exchange method

$(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot \text{S}_x$: about $1 \mu\text{gS/ml}$

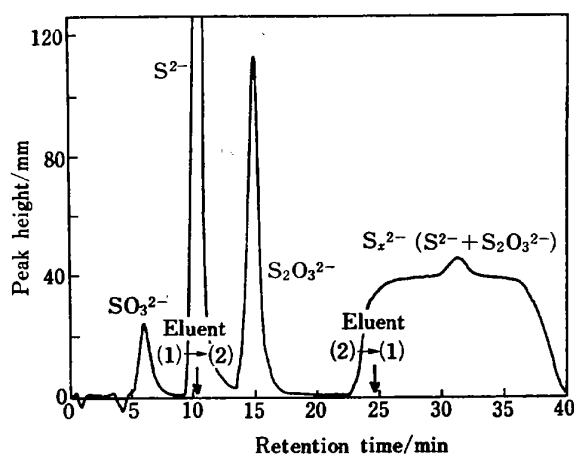


Fig. 6 Chromatogram of ammonium polysulfide solution heated at 500°C for 50 min after addition of sulfite ion, obtained by the eluent exchange method

$(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot \text{S}_x$: about $1 \mu\text{gS/ml}$

は、加温することによって $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の生成反応が急速に進行したことを表している。

50°C の加温を 120 分間行った溶液について同様にクロマトグラムを測定したが、その場合は既に S_x^{2-} のピークは全く検出されなかった。以上の結果から、 S_x^{2-} は 50°C に加温したカラム中に捕集されており、又 S_x^{2-} 量に比べ溶離液から供給される亜硫酸イオンは大過剰に存在しており、 S_x^{2-} と SO_3^{2-} との上記反応は迅速に行われると考える。

3.3 硫黄化合物イオンの定量性

3.3.1 S^{2-} として定量されるイオン種

S^{2-} を化学分析法で定量するには、 S^{2-} を硫化亜鉛として沈殿分離した後にヨウ素滴定する方法¹⁾が採用される。試料中に S_x^{2-} が共存する場合には、3.3.2 で述べるように S_x^{2-} を形成している S^{2-} も定量の対象になり、両者の含量が求められる。一方、本法では S_x^{2-} を形成する S^{2-} も S_x^{2-} 錯イオンとしてイオン交換樹脂に捕集されるため、 S_x^{2-} の共存の影響を受けず硫化物イオンとして存在する S^{2-} のみが定量対象となっていると考えられる。従って、 S_x^{2-} が共存する場合は、本法による定量値は化学分析法¹⁾に比べ低値を示すことになる。本法と化学分析法とで得た高炉スラグ浸出液中の S^{2-} の定量値の差 (ΔS^{2-}) と共存する S_x^{2-} 量と比例関係にある 370 nm における吸光度との相関性を調べた。結果を Fig. 7 に示したが、両者の相関は良好 (相関係数 $r=0.9938$) であることが確認された。

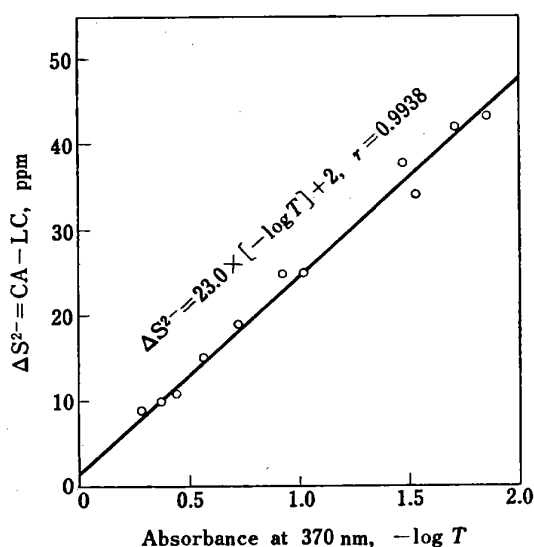
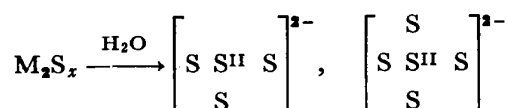


Fig. 7 Relation between sulfide ion concentration which is obtained to subtract analytical results by this method from those by titrimetric method and absorbance of polysulfide ion at 370 nm

CA : titrimetric method, LC : this method

3.3.2 S_x^{2-} として定量されるイオン種

千谷¹⁰⁾ は、 S_x^{2-} は次式に示すように 2 価の硫黄の陰イオンを中心核とする錯イオンを形成すると述べている。本法に



よる場合は、 S_x^{2-} 錯イオン全体が樹脂に捕集されると考えられるため、中心核を形成する S^{2-} を含む S_x^{2-} が定量対象となる。一方化学分析法¹⁾による場合は、 S_x^{2-} と SO_3^{2-} との反応で生成する $S_2O_3^{2-}$ を定量する方法をとっているために、 S_x^{2-} 錯イオン中に化合物状態で存在する酸化数ゼロの硫黄が定量対象となる。従って、本法による S_x^{2-} の定量値は化学分析法¹⁾に比べて高値を示すことになるが、 S_x^{2-} の標準値を化学分析法¹⁾によって定めているために両法の定量値の比較はできない。なお、上記の理由から化学分析法¹⁾によって標準値を決定する場合には、標準に用いる多硫化物としては実際に分析しようとする S_x^{2-} を形成する酸化数ゼロの S と S^{2-} との比率が近似したものをを用いる必要がある。

3.3.3 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ の定量精度・感度

SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ は硫黄換算で 100 ppm、 S^{2-} は 50 ppm の混合標準溶液を対象に、10 回繰り返して定量し定量精度を求めた。ピーク高さから求めた SO_3^{2-} 、 S^{2-} 及び $S_2O_3^{2-}$ の各イオンの相対標準偏差(R.S.D.)は、それぞれ 3.77%、0.36%、0.66% であり、ピーク面積から求めた SO_3^{2-} の R.S.D. は 1.98% で、いずれも定量精度は良好であった。 SO_3^{2-} 及び S^{2-} は空気酸化を受けやすく不安定であるが、特に SO_3^{2-} は希薄溶液の場合に不安定で低値を示しやすい。いずれの各イオンについても検量線の直線性は良好であり、1~2 ppm 程度の微量域まで定量できた。又、以上の検討結果は記録計の出力レンジを 0.5 V としたが、各イオンのクロマトグラムは非常に安定しているために出力レンジを 0.1 V としても十分実用でき、0.5 ppm 程度までの各イオンを定量でき、定量感度は優れている。

3.3.4 S_x^{2-} の定量性 試料溶液中の S_x^{2-} 濃度と比例関係にある 370 nm における吸光度とクロマトグラムから S_x^{2-} として測定されるピーク面積との相関性を調べ、本法による S_x^{2-} の定量性について考察した。結果を Fig. 8 に示したが、両者間には強い相関が認められた。両者の関係線は、 S_x^{2-} の広い濃度域にわたって直線性を有し、再現性も良好であるところから、本法は S_x^{2-} の定量に十分適用できるものと考えられる。

3.4 実際試料定量結果

生産後の経過日数などが異なる高炉スラグ(硫黄化合物組成例: T.S 0.760%, S 0.025%, S as MS 0.612%, S as MS_2O_3 0.056%, S as MSO_4 0.055%)を破碎して 3~5 mm に粒度調製し、このうち 200 g を三角フラスコ(500 ml)に入れ、水をあふれるまで加えて密栓をし、3 日間放置してスラグ浸出液を調製した。この浸

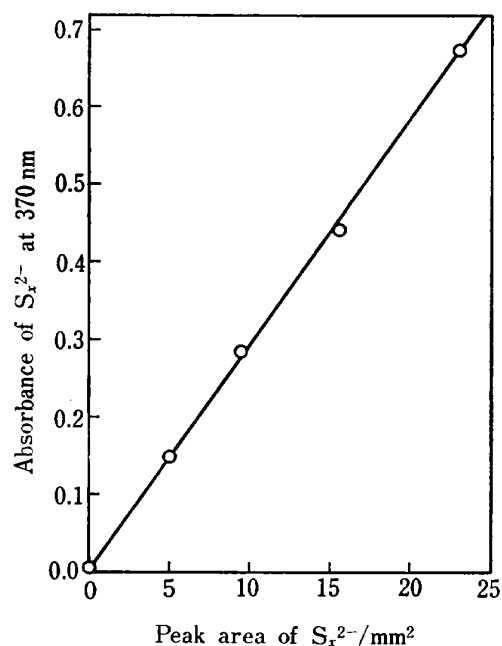


Fig. 8 Relation between chromatogram peak area of polysulfide and its absorbance at 370 nm

出液を対象に、本法と化学分析法¹⁾によって各形態の硫黄化合物イオンを定量した。定量結果を Table 1 に示した。

Table 1 Comparison of analytical results of sulfur anions in leaching solution of blast-furnace slags by proposed method and conventional method

Sulfur anion	Proposed method, S, ppm			Conventional method ¹⁾ , S, ppm		
	Slag A	Slag B	Slag C	Slag A	Slag B	Slag C
S^{2-}	43	29	86	44	34	120
$S_2O_3^{2-}$	52	148	376	52	145	380
SO_3^{2-}	7	10	2	5	8	<2
S_x^{2-}	5	20	102	<2	20	115
SO_4^{2-}	—	—	—	10	25	22
$\Sigma S^\dagger$	—	—	—	111	232	637
T.S ^{††}	—	—	—	118	230	650

† $\Sigma S = (S^{2-} + S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-} + S_x^{2-} + SO_4^{2-})$;

†† Total sulfur content determined by $BaSO_4$ gravimetric method after Br_2 oxidation of the sample solution.

S_x^{2-} の含有率の低い浸出液については、各硫黄化合物イオンの定量値は化学分析法¹⁾による結果とよく一致した。 S_x^{2-} の含有率の高い場合には、3.3.1 で述べたように化学分析法による S^{2-} の定量値には S_x^{2-} を形成する S^{2-} 量も加算されているために、本法による

S^{2-} の定量値よりも高値を示したが、他の硫黄化合物イオンの定量値はよく一致した。又これらの定量結果によれば、高炉スラグ浸出液中に含まれる Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_3^{2-} , AlO_2^- などの共存の影響は認められなかった。

本法によれば試料溶液を装置に注入するだけで、 SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ の3成分を約15分間で、 S_x^{2-} を含めても約35分間の短時間で容易に分析することができた。本法は、空気酸化を受けやすく又相互の反応性に富むことから経時変化を起こしやすいスラグ浸出液などに含まれる硫黄化合物イオンの形態別定量に適している。

(1977年10月、日本分析化学会
第26年会において一部発表)

文 献

- 1) 山口直治, 小野昭紘, 黒木 弘, 安達 晃: 鉄と鋼: **64**, S809 (1978).
- 2) A. Iguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31**, 600 (1958).
- 3) F. H. Pollard, G. Nickless, R. B. Glover: *J. Chromatogr.*, **15**, 533 (1964).
- 4) H. Satake, T. Hisano, S. Ikeda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1968 (1981).
- 5) Y. Takata, K. Fujita: *J. Chromatogr.*, **108**, 255 (1975).
- 6) A. A. Abdel Rassoul, A. Abdel Aziz, H. F. Aly: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 3043 (1969).
- 7) C. W. Owens: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **13**, 325 (1973).
- 8) A. Iguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31**, 597 (1958).
- 9) G. Nickless: "Inorganic Sulphur Chemistry", p. 216 (1968), (Elsevier Publishing Co., Amsterdam).
- 10) 千谷利三: "無機化学(全)", p. 859 (1953), (産業図書).

Determination of sulfur anions in leaching solution of blast-furnace slags by ion-exchange chromatography. Akihiro Ono (R & D Laboratories-I, Nippon Steel Corporation, 1618, Ida, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211)

A method of determination of various sulfur anions in leaching solution of blast-furnace slags has been investigated. An ion-exchange chromatographic method with a controlled potential coulometric detector was applied. The outline of the procedure was as follows. The leaching solution of blast-furnace slags was prepared by immersing 200 g of the slag samples ($\phi 3 \sim 5$ mm) in 500 ml of water for 3 days. One half ml of the leaching solution was injected to the column ($\phi 9$ mm $\times$ 100 mm, 50°C) packed with anion exchange resin. Sulfite (SO_3^{2-}), sulfide (S^{2-}) and thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) anions in the leaching solution were separately eluted in 15 min with 0.5 M sodium nitrate eluent. The relative standard deviations for 50~100 ppm of SO_3^{2-} , S^{2-} and $S_2O_3^{2-}$ were 1.98%, 0.36% and 0.66%, respectively. In the case of coexisting of polysulfide ion (S_x^{2-}) in sample solution, S_x^{2-} can be eluted after the elution of SO_3^{2-} , S^{2-} and $S_2O_3^{2-}$ by exchanging the sodium nitrate eluent to the one containing 100 ppm of SO_3^{2-} . S_x^{2-} is changed to S^{2-} and $S_2O_3^{2-}$ by the reaction of S_x^{2-} and SO_3^{2-} contained in the eluent. The peak area of chromatogram corresponding S_x^{2-} eluted at 31 min was measured. The proposed method was successfully applied to the determination of sulfur anions in slag leaching solutions. Analytical results of various forms of sulfur anions, SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ and S_x^{2-} , in slag leaching solution agreed well with those obtained by the conventional method.

(Received December 27, 1985)

Keyword phrases

sulfur anions analysis by ion-exchange chromatography; S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ and S_x^{2-} in slag leaching solution; coulometric detector.