

硫化黒変度の算定

竹内伊公子・大塚 滋

Evaluation of Sulfur Stain

IKUKO TAKEUCHI and SHIGERU OTSUKA

A method for evaluating the extent of the sulfur stain is established by using stained tin-plate of canned asparagus. Stannous sulfide was found to be soluble in 2N sodium hydroxide solution at room temperature, whereas in hydrochloric acid not only stannous sulfide but ferrous sulfide is dissolved which may be contained in steel. Sulfide ion in the sodium hydroxide solution, which represents the extent of sulfur stain due to stannous sulfide, is readily determined with the methylene blue method.

結 言

硫化黒変は通常の金属溶出型の腐食とは異なり、現在視覚のみに頼っているため、金属表面自体の結晶構造によって黒くみえることがあり、黒変度の判別を誤らせることが多い。そこで著者らは缶内面の硫化黒変度を簡単に知る方法を見出すため実験を行ない、またその値は硫化錫中のイオウ量であらわすこととして検討を加えたので、その結果について報告する。

実 験 操 作

ブリキ試料には市販のホワイトアスパラガス家庭缶を用いた。

硫化水素量及び硫化錫中のイオウ量の標準曲線はメチレンブルー法¹⁾によった。

塩酸によるブリキ試料の溶解：黒変ブリキ・HD（ホット・ディップ）ブリキ（4平方インチ×2）を4N塩酸中100°Cに加熱、発生した硫化水素を2Nアルカリに吸収し、時間毎に一部採取し、メチレンブルー法により比色定量した。

アルカリによる溶解：市販の硫化錫・硫化鉄をアルカリに懸濁し、時間毎に一部採取比色定量した。ブリキ試料についても同様の操作を行なった。

結 果

4N塩酸によるブリキ試料の溶解の際の経時的イオウ溶出量の測定結果をFig. 1に示す。ブリキ

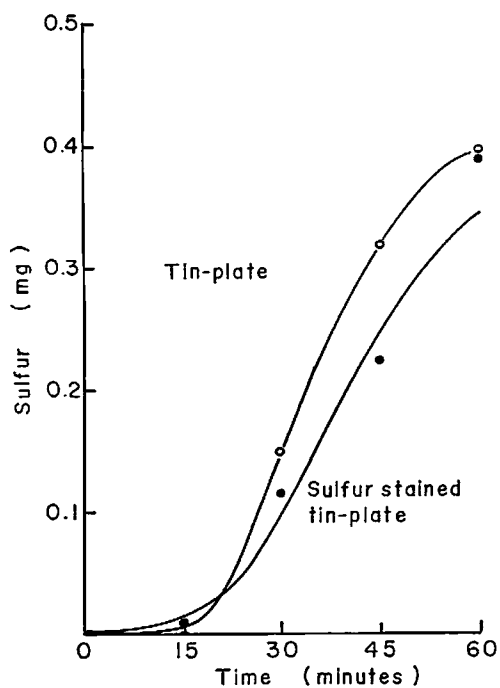


Fig. 1 Dissolution of sulfur stained tin-plate in 4N hydrochloric acid (100°).

Two pieces of 4 in.² sulfur stained tin-plate and tin-plate (H. D.) were immersed in 50 ml 4N HCl and heated at 100° . Hydrogen sulfide formed was trapped in 2N NaOH and determined colorimetrically.

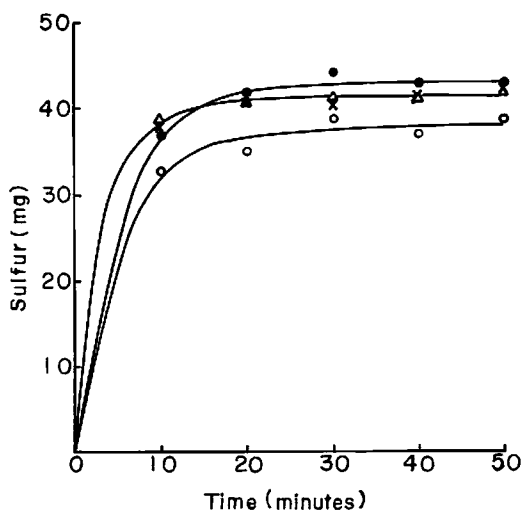


Fig. 2 Dissolution of stannous sulfide in sodium hydroxide solutions.

- 1N NaOH
- 2N NaOH
- ×—× 3N NaOH
- △—△ 4N NaOH

To 500 ml NaOH solutions of varied concentrations added 1 mmole powdered stannous sulfide respectively. The suspensions were allowed to stand at room temperature under occasional shaking. Five-tenth milliliter aliquots of the liquid were pipetted at intervals and subjected to sulfide analysis.

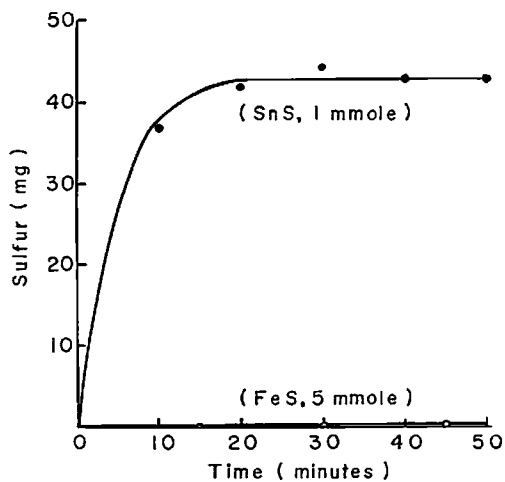


Fig. 3 Dissolution of stannous and ferrous sulfides in 2N sodium hydroxide solution.

Stannous and ferrous sulfides were treated separately with 2N NaOH as described in Fig. 2.

・黒変ブリキ共30分頃から地鉄中のイオウの溶出がみられ、イオウ量が急激に増加し、硫化錫のみの溶解は困難であった。

硫化錫はアルカリに容易に溶け、2 Nアルカリでは、20分から30分間の放置で十分に溶出されることが分った (Fig. 2)。この場合、地鉄中の硫化鉄の溶出が問題になるので、硫化錫 (1 mmole) と硫化鉄 (5 mmole) をそれぞれ2 Nアルカリ中に室温に放置し、イオウ量の変化を調べた (Fig. 3)。缶内面の硫化錫と硫化鉄の存在が等モルと仮定しても、さきに述べた条件での硫化鉄の溶解はほとんど無視されることが分った。アルカリの濃度、加熱温度を変えた場合の硫化鉄の溶解に伴うイオウ量の変化を Fig. 4 a, b に示す。また黒変ブリキ (4 平方インチ×4) の経時的イオウ量の変化を Fig. 5 に示す。

硫化ナトリウムは比較的安定とはいえ、60分以上放置すると僅かにイオウ量の減少がみられ、また発色させる際、予め中和する必要を考慮すると、2 Nアルカリに30分から45分間室温放置の条件が適していると考えられる。なおHDブリキ (4 平方インチ×4) を2 Nアルカリに 60°C・45分放置したが、イオウ溶出量は0であった。

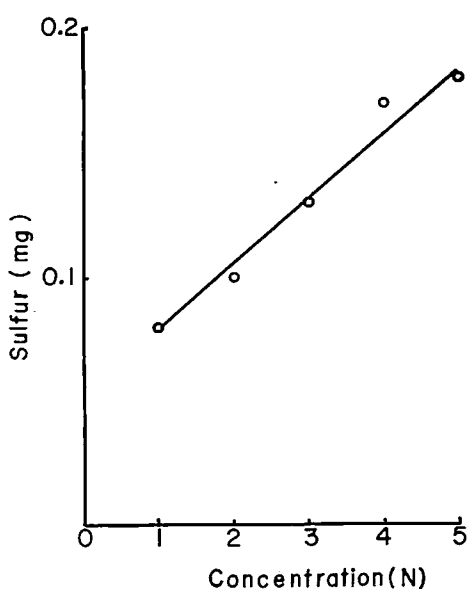


Fig. 4 a Dissolution of ferrous sulfide in sodium hydroxide solutions.

Ferrous sulfide (1 mmole, each) was added to 10 ml NaOH solutions of varied concentrations and the mixtures were kept at room temperature for 45 minutes under occasional shaking. Sulfide dissolved was determined colorimetrically.

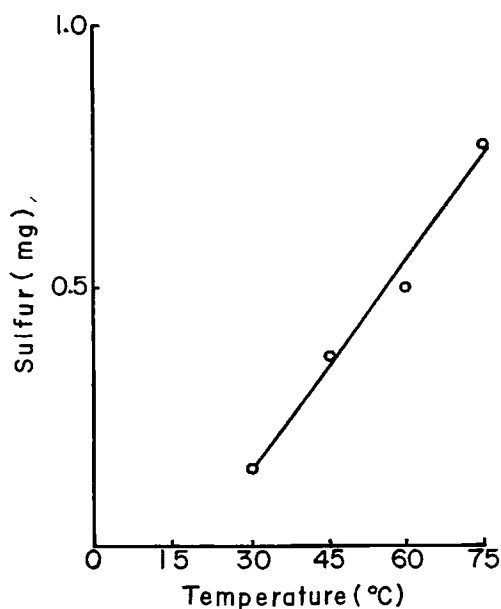


Fig. 4 b Dissolution of ferrous sulfide in 2N sodium hydroxide solution.

Experimental conditions were similar to those in Fig. 4a excepting the reaction temperature was varied.

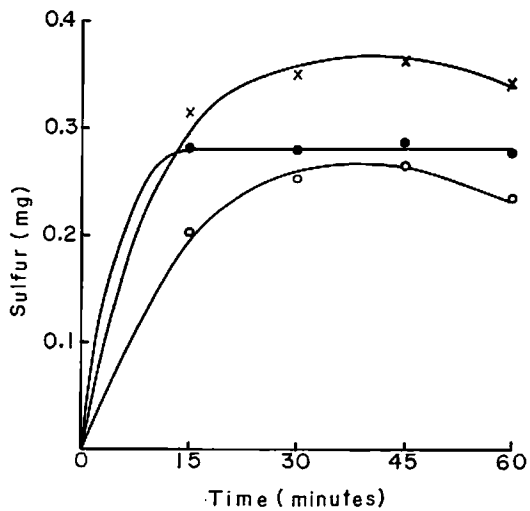


Fig. 5 Dissolution of sulfur stained tin-plate in sodium hydroxide solutions.

○—○ 1N NaOH
 ●—● 2N NaOH
 ×—× 3N NaOH

Four cut pieces of sulfur stained tin-plate from the can body of canned asparagus were immersed in NaOH solutions of varied concentrations, and allowed to stand at room temperature under occasional shaking. One milliliter aliquots of the liquids were pipetted out at intervals.

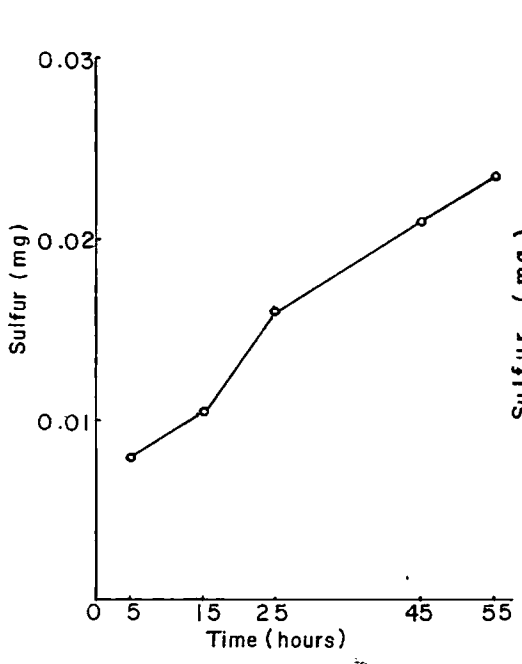


Fig. 6 a Evaluation of sulfur stain developed during storage of canned asparagus (cut piece : 4 x 11 cm).

Canned asparagus was stored at 60°C and opened at intervals. The cut pieces of the container were subjected to the analysis of sulfur.

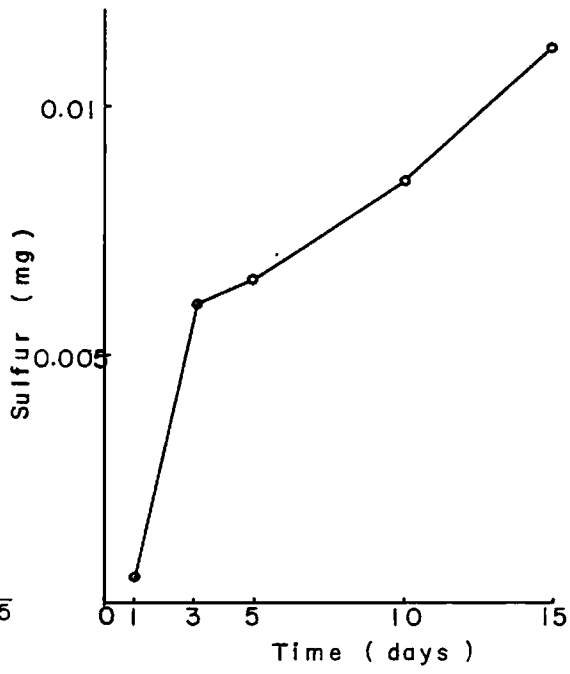


Fig. 6 b Evaluation of sulfur stain developed during storage of canned asparagus (cut piece : 2 x 3 cm).

Canned asparagus was stored at 60°C and opened at intervals. The cut pieces of the container were subjected to the analysis of sulfur.

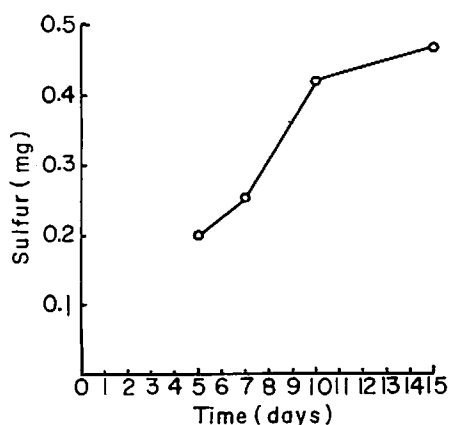


Fig. 6 c Evaluation of sulfur stain developed during storage of canned asparagus.

Canned asparagus was stored at 60° and opened at intervals. After emptying and washing, the container was filled with 2N NaOH, and allowed to stand at room temperature for 45 minutes. Twenty milliliter aliquots of the alkali solution were subjected to the analysis of sulfur.

次に市販のアスパラガス缶詰を 60°C で貯蔵し、開缶後、缶胴部を一定の表面積のブリキ片 (4 × 11, 2 × 3 cm) に切りそろえ、貯蔵時間、貯蔵日数に応じて、それぞれのイオウ量を求めた (Fig. 6 a, b). 続いて家庭用アスパラガス缶詰を開缶後、これにアルカリを充たし、缶胴部・底部の全表面のイオウ量を測定した (Fig. 6 c).

なおこの時、ハンダづけ部の黒変の模様が肉眼的にも他の缶胴部とは著しく異なる。硫化鉛の存在が考えられるが、市販の硫化鉛 (10mmole) を 2 N アルカリ中に 60 分間室温に放置しても硫化鉛は溶解せず、イオウ溶出量は 0 であった。

要 約

黒変ブリキは視覚的に判別し難く、カラーマシンのによる金属表面の反射率からも黒変度との相関関係が得られなかった。また塩酸による黒変部のみの溶解も困難であったが、2 N アルカリに黒変ブリキを浸漬し、室温に 30 分から 45 分間放置する

ことによって、容易にブリキ表面の硫化変色に関与する硫化錫のみを溶解できることを見出し、この方法によってアスパラガス缶詰の缶内面の黒変の度合を算定した。

文 献

- 1) SNELL, F.D. and SNELL, C.T.: Colorimetric Methods of Analysis, 1 (D. Van Nostrand Co., Inc.), p. 593 (1936).