

## ノ ー ト

## 硫黄のスズ(II)-強リン酸を利用した気 化分離-けい光 X 線分析法による定量

加藤 研作, 田中 克\*

(1977 年 6 月 20 日受理)

## 1 緒 言

スズ(II)-強リン酸を用い、硫黄を硫化水素に還元する方法については木羽<sup>1)~3)</sup>により多くの研究がなされ、定量操作としてはメチレンブルー法<sup>4)</sup>やチオシアン酸水銀法<sup>5)</sup>により比色定量されているが、けい光 X 線分析法を利用した例はない。硫化水素を硝酸銀紙に捕集後、けい光 X 線分析法によれば定量操作を簡易化できると考えこの研究を行った。

## 2 試薬及び装置

## 2.1 試 薬

スズ(II)-強リン酸：木羽の方法<sup>1)~3)</sup>に準じて調製した。特級リン酸 500 g を石英製コニカルピーカー中で約 2 時間で 270°C まで加熱し、放冷後特級塩化第一スズ二水和物 40 g を加え再び約 1 時間で 290°C まで加熱した。

窒素：窒素ボンベからの窒素を除酸素のために硫酸酸性の硫酸バナジウム(II)溶液で洗浄し、塩化カルシウムで乾燥したものを用いた。

硫黄標準溶液：特級無水硫酸カリウム 1.36 g を水に溶かして 250 ml にうすめた (1 mg/ml)。

硝酸銀紙：東洋沓紙 No. 5A を特級硝酸銀の 20% 水溶液に浸し、デシケーター中で乾燥したものを用いた。

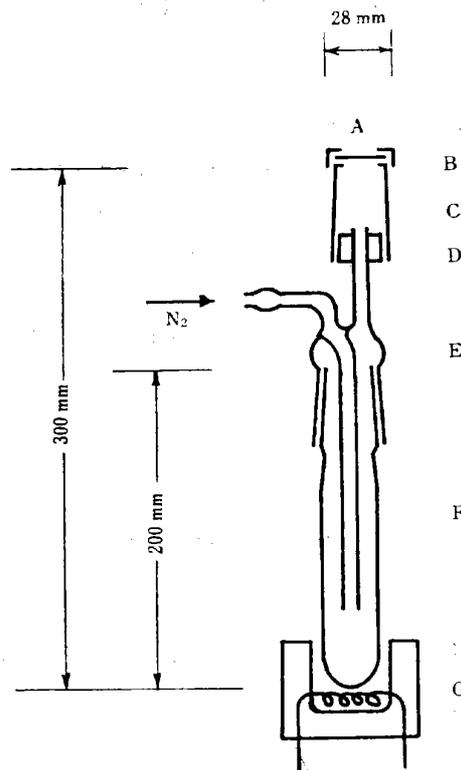
## 2.2 装 置

試料分解及び硫化水素捕集装置を Fig. 1 に示す。

けい光 X 線分析装置は理学電機社製の KG-X 型装置に Philips 社製 X 線管球 (クロム対陰極, 2 kW) を装着したものを用いた。

## 3 定量操作

基本の定量操作は 4.2 の結果から次のように定めた。(1~25)  $\mu\text{g}$  の硫黄を含む試料を反応容器 F に入れ、ス

Fig. 1 Apparatus for evolution of  $\text{H}_2\text{S}$ 

A: Silver nitrate paper; B: Polyethylene ring; C: Plastic pipe; D: Rubber stopper; E: Glass gas introduction cap; F: Silica glass tube (inner diameter: 25 mm, length: 200 mm); G: Electric furnace

ズ(II)-強リン酸 10 ml を加えて、キャリアーガスとして窒素を 45 ml/min の速度で通しながら加熱する。生成した硫化水素を硝酸銀紙と反応させて硫化銀として固定する。気化時間は 15 分間とし、電気炉の温度はスライダックで約 400°C に調節した。

硫化水素を捕集した硝酸銀紙は、台紙 (東洋沓紙 No. 5A) の中央にのりではり付け、けい光 X 線強度を測定し、硫黄標準溶液について同様に操作したものと計数比より硫黄を定量する。

## 4 実験結果

## 4.1 測定条件

クロム管球 (50 kV-20 mA) を使用、分光結晶は EDDT を、検出器はガスフロープロポーションナルカウンターを用い、波高分析器は微分方式とし、定時計数法 (80 秒) で  $\text{SK}_\alpha$  線 ( $2\theta = 75.25^\circ$ ) の強度を測定した。又、 $2\theta = 78.0^\circ$  における X 線強度をバックグラウンドとした。硫黄 1  $\mu\text{g}$  当たりの計数率は約 20 cps, バックグラウンドは約 20 cps であった。試料はホルダーのわくのみで保持することにより、バックグラウンドの軽減をはかり、又真空中で回転させて測定した。捕集試料は密閉した容

\* 神奈川県工業試験所：神奈川県横浜市金沢区昭和町 3173

器中に保存した場合、1週間は計数值にほとんど変化はみられなかった。

#### 4.2 硫化水素の発生条件

標準溶液による以下の実験では、硫黄が硫酸として気化するのを防ぐために反応容器に採った溶液に水酸化バリウム5%水溶液数滴を加え蒸発乾固したものを試料とした。

硫黄 25  $\mu\text{g}$  について、3の定量操作により発生条件を検討した。その結果、気化時間とX線強度の関係はFig. 2のようになったので、気化時間は15分間と定めた。同様にして、Fig. 3より加熱温度は約400°Cとした。窒素ガス流量の影響は(40 $\pm$ 15) ml/minでは有意差はなかったので、窒素ガス流量は45 ml/minとした。

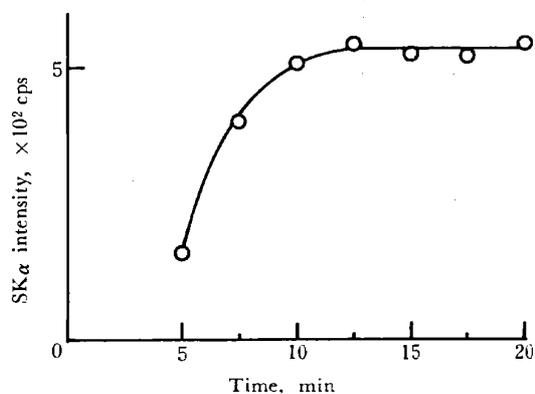


Fig. 2 Effect of evolution time on SK $\alpha$

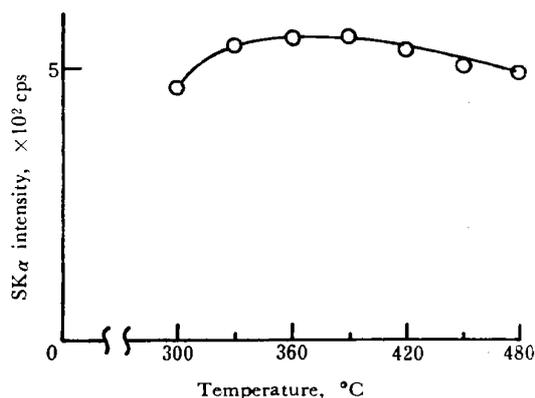


Fig. 3 Effect of temperature on SK $\alpha$

#### 4.3 検量線

硫黄標準溶液を用い、3の定量操作に従って検量線を作成した。検量線は原点は通らないが、硫黄(1~25) $\mu\text{g}$ の範囲でよい直線性を示した。変動係数を5回の繰り返し実験により求めたところ、次のような結果を得た。5  $\mu\text{g}$  (5.9%), 10  $\mu\text{g}$  (3.5%), 25  $\mu\text{g}$  (1.8%)。

空試験を5回繰り返したときのSK $\alpha$ の計数率は(6.7 $\pm$ 1.5) cpsであった。

### 5 実試料

純金属の砂状及び粉末状試料0.100 gを直接反応容器に採り、3の定量操作で実験したところ、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、カドミウム、インジウム、スズの各金属は溶け、ニッケル、銅、鉛、アンチモン、ビスマス、モリブデン、タンゲステンの各金属は溶けなかった。

実試料としては、試薬鉄粉及び鉄鋼標準試料について分析し、Table 1, 2に分析例を示した。

Table 1 Determination of sulfur in iron

Specimen	Sample taken (mg)	S (%)	
		Standard	Observed
Reagent iron (60 mesh)	102	0.005	0.004 $\pm$ <sub>5</sub>
	201		0.004 $\pm$ <sub>7</sub>
	300		0.004 $\pm$ <sub>5</sub>

Table 2 Determination of sulfur in steels

Sample† No.	Standard	S (%)		
		Observed		
151-2	0.023	0.022	0.020	0.023
156-2	0.050	0.052	0.047	0.053
242-6	0.031	0.029	0.028	0.034
461-2	0.014	0.014	0.013	0.014
650-2	0.005	0.005	0.004	0.005

† Sample: Japanese standards of iron and steel

### 6 結 言

本法は硫黄を硝酸銀紙上に分離濃縮することにより、けい光X線測定で問題になる目的元素に対する共存元素の妨害を除去し、吸収液により捕集後比色する方法に比べ定量操作を簡易化できた。

(1977年9月, 第14回X線  
分析討論会において講演)

### 文 献

- 1) 木羽敏泰: 化学の領域, **12**, 677 (1958).
- 2) 木羽敏泰: 化学と工業, **11**, 730 (1958).
- 3) 木羽敏泰: 本誌, **9**, 651 (1960).
- 4) 北川 公, 柴田則夫: 同上, **7**, 181 (1958).
- 5) 蟻川芳子, 小沢竹二郎, 岩崎岩次: 同上, **21**, 920 (1972).

☆

Determination of sulfur by a combination of tin(II)-strong phosphoric acid reduction and X-

**ray fluorescence spectrometry.** Kensaku KATO and Katsu TANAKA (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, 3173, Showa-machi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

The method is divided into three operations, the first being the evolution of hydrogen sulfide, the second being its fixing to a silver nitrate test paper, and the third is measurement of sulfur in the test paper by X-ray fluorescence spectrometry. Hydrogen sulfide was made by heating the sample with tin(II)-strong phosphoric acid reagent (500 g of reagent grade phosphoric acid was concentrated and heated to 270°C. To this 40 g stannous chloride dihydrate was added and the mixture was heated again to 290°C). The method was applied to the determination of sulfur in iron and steels. Procedure: Place a sample containing up to 25 µg of sulfur into the reaction tube. Add 10 ml of tin(II)-strong phosphoric acid reagent and connect the capture part to which a test paper has been attached. Heat the contents for 15 minutes in a stream of nitrogen (45 ml/min) on a furnace whose temperature has been regulated at 400°C. Transfer the test paper to a sample holder and measure the intensity of SK<sub>α</sub> line. The intensity was proportional to the sulfur amount (1 to 25 µg). The coefficient of variation was 3.5% (with 10 µg of sulfur) in five runs.

(Received June 20, 1977)

### Keywords

Hydrogen sulfide

Strong phosphoric acid

Sulfur

X-Ray fluorescence spectrometry

## 廃油ボールのガスクロマトグラフィーによる識別

東 国茂\*, 五十嵐千寿子\*\*, 萩原一芳\*

(1977年8月25日受理)

### 1 緒 言

近年、日本近海への廃油ボールの漂流、漂着が多発するようになってきている<sup>1)~3)</sup>。これらの廃油ボールによ

\* 大阪工業技術試験所：大阪府池田市緑ヶ丘 1-8-31

\*\* 近畿大学理工学部化学科：大阪府東大阪市小若江 3-4-1

る海洋汚染の実態を明らかにするには、廃油ボールを識別することが重要である。これまで比重、粘度、無機元素含有量の測定<sup>1)</sup>や高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による識別<sup>4)5)</sup>が検討されている。又、主として排出源の解明の目的で排出油のガスクロマトグラフィーによる分析<sup>6)</sup>が行われている。本研究では日本近海で採取された廃油ボールについてガスクロマトグラフィーを行い、このクロマトグラムと原油、石油製品のクロマトグラムとを比較して、識別の検討を行った。

## 2 実 験

ミナス原油を除く原油についてはそのまま、ミナス原油及び経時変化した油についてはベンゼンに溶解して試料溶液とした。装置は柳本ガスクロマトグラフ G1800-F 形で、カラムはシリコーン SE-30 3%-クロモソルブ W を充てんしたステンレス製 (内径 3 mm, 長さ 1 m) を用いた。試料導入部温度は 250°C で、カラム温度は 40°C から 300°C まで 1 分間、8°C で昇温し、その後 300°C に保持した。キャリアーガスはヘリウムを使用し、検出は水素炎イオン化検出器によった。油の経時変

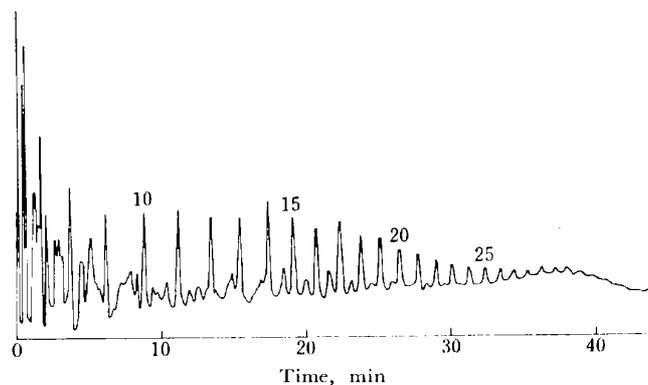


Fig. 1 Chromatogram of Iranian heavy crude oil

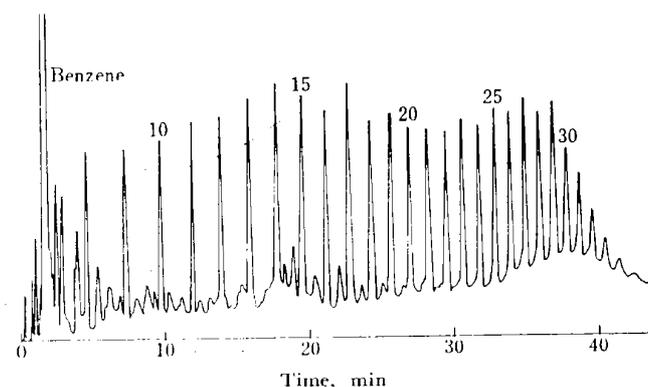


Fig. 2 Chromatogram of Minas crude oil