

2,2'-ピリジルベンズイミダゾールによる ケイ酸塩岩石中の硫黄の蛍光光度定量

蟻川 芳子[®], 河合 弘恵*

(1986年3月29日受理)

2,2'-ピリジルベンズイミダゾール (PBI) の蛍光は, PBI が水銀(II) と錯体を形成することによって消光するが, 錯体が硫化水素と反応すれば硫化水銀を生成し, 遊離した PBI の蛍光が復活する. この反応を利用してケイ酸塩岩石中の硫黄の定量法を確立した. 粉末にした試料をスズ(II)-強リン酸と窒素気流中 280°C で 25 分間加熱し, 発生した硫化水素を PBI-水銀(II) 錯体溶液に吸収後, 波長 307 nm で励起し 383 nm における蛍光強度を測定する. 工業技術院地質調査所の標準岩石試料 JA-1, JB-2 及び実試料について硫黄の定量を行ったところ, 他法による定量値とよい一致を示した. 平均硫黄含有量 200 ppm のとき, 5 回測定 of 相対標準偏差は 0.67% であった.

1 緒 言

硫化物イオンの定量法としてはメチレンブルー法¹⁾, チオシアン酸水銀法²⁾³⁾ などの吸光光度法, フルオレセイン-水銀(II) 錯体^{4)~8)} 及び 2,2'-ピリジルベンズイミダゾール(PBI)-水銀(II) 錯体を用いた蛍光光度法⁹⁾, イオン電極法¹⁰⁾, GC¹¹⁾ などが報告されている.

著者らはケイ酸塩岩石中の硫黄の定量法として, 試料をスズ(II)-強リン酸との加熱分解により試料中の硫黄を硫化水素として他成分から分離し, チオシアン酸水銀と反応させて吸光度測定を行う方法¹²⁾及び同じ前処理法により発生した硫化水素を硫化物イオン電極により電位測定する方法¹³⁾を報告した. これらの方法はそれぞれの長所をもち, 既に多数の実試料, 標準岩石試料及び月の石の分析を行ってきた. 更に定量操作が容易で感度の良い蛍光光度法を応用するために種々の蛍光試薬を用いて検討を行ったところ, PBI-水銀(II) 錯体が蛍光の安定性, 共存イオンの影響などの面から, スズ(II)-強リン酸による前処理法と組み合わせるのに最も適していた. 本研究では PBI-水銀(II) 錯体と硫化水素の反応を詳細に検討し, ケイ酸塩岩石中の硫黄の定量法を確立した. 本法による定量下限は, 試料中の含有量として 5 ppm である.

2 実 験

2.1 試 薬

試薬はすべて特級品を用い, 水はイオン交換水を蒸留して用いた.

スズ(II)-強リン酸: オルトリン酸 1000 g と粒状金属スズ 16 g を用いて既報¹²⁾の方法に従って調製し, スポイト付き試薬瓶に入れデシケーター中に保存した.

PBI 溶液 (10^{-3} M): Chemalog Chemical Dynamics 製 PBI 0.0195 g を精密分析用エタノールに溶解して 100 ml とした.

塩化水銀(II) 溶液 (10^{-3} M): 和光純薬工業製 AAS 用標準溶液 (1000 ppm) を希釈して用いた.

緩衝液: 0.1 M 酢酸ナトリウム水溶液と 0.1 M 酢酸を 64:1 の割合で混合した. この溶液の pH は 6.4 である.

硫化ナトリウム 標準溶液: 硫化ナトリウム 九水和物 6 g を 4 M 水酸化ナトリウム溶液 5 ml と水に溶かして 500 ml とし 10^{-1} M 溶液を調製する. これをヨウ素法で標定し直ちにその一部を分取して水で希釈し, 10^{-3} M の検量線作成の標準溶液とした. ここでは, 溶存酸素を極力除去するために, 使用直前に煮沸, 冷却して用いた.

2.2 装 置

蛍光強度の測定には, 日立分光蛍光光度計 650-60 型 (データ処理部内蔵), 光源として 150 W キセノンランプ (オゾン自己解消機構), 日立 057 型 X-Y 記録計, 10 mm 石英セルを, 溶液の pH 測定には堀場製作所製 pH メーター M-8 型を用いた. スズ(II)-強リン酸による試料の分解及び発生した硫化水素の捕集には, 既

* 日本女子大学家政学部化学教室: 112 東京都文京区目白台 2-8-1

報¹²⁾と同じ装置を用いたが吸尿管は容量 50 ml のものも用いた。

2.3 定量操作

めのう乳鉢で粉末状にすりつぶした岩石試料 100 mg 程度を正確に量り取り, スズ(II)-強リン酸 5 ml をあらかじめ入れておいた反応管に移す。更に試料の上からスズ(II)-強リン酸 10 ml を加えて試料を試薬で挟むようにする。吸収液として, 10^{-3} M PBI 溶液 2.0 ml と 10^{-3} M 塩化水銀(II) 溶液 1.2 ml を混合後 90 分間を経過した溶液, 緩衝液 5 ml, 10^{-2} M 水酸化ナトリウム溶液 1.2 ml を水で希釈して 70 ml とし, これを容量 50 ml の吸尿管 2 本に分けて入れておく。反応管と吸尿管をシリコンチューブで接続し, 反応管を立型電気炉に入れ窒素をゆっくり通しながら 280°C で 25 分間加熱する。25 分間経過後は電源を切り, 窒素の流量を多くして反応管中に残留する硫化水素を完全に吸尿管に導く。吸収液を容量 100 ml のメスフラスコに移し, 吸尿管, シリコンチューブの内部を水で洗い流して加え, 水で希釈して測定溶液とする。この一部を石英セルに取り, 蛍光極大波長 383 nm, 最適励起波長 307 nm に設定し蛍光強度の測定を行う。スズ(II)-強リン酸のみ加熱したときの吸収液の蛍光強度(から試験値)を差し引き, あらかじめ作成しておいた検量線より硫化物イオン濃度を求め, 試料の硫黄含有量に換算する。硫黄含有量の小さい試料の定量に際しては, 試料を 300 mg 程度まで取り, 吸尿管を既報¹²⁾と同じく容量 10 ml のものを用い, 硫化水素吸収後吸収液の体積を 25 ml とする。この場合, 試薬類はすべて 4 分の 1 量とする。

2.4 検量線

10^{-1} M 硫化ナトリウム溶液を標定後直ちに水で希釈して, 10^{-3} M 溶液とする。定量操作で述べた吸収液を容量 100 ml のメスフラスコに入れておき, 硫化ナトリウム溶液を段階的にピペットで分取して加え, 水で希釈後蛍光強度を測定する。Fig. 1 における塩化水銀(II) 溶液 1.2 ml に相当する検量線を用いる。

3 結果と考察

3.1 諸条件の検討

3.1.1 波長の選択 検量線作成と同じ操作で硫黄として 100 ml 中に 3.2×10^{-5} g を含む検液を調製し, 蛍光光度計の波長走査により蛍光極大 383 nm, 最適励起波長 307 nm であることを確認した。

3.1.2 PBI 試薬 Chemalog Chemical Dynamics

製, Aldrich 製及び Aldrich 製をアセトンで再結晶したものをを用いて検量線を作成し, 直線性, 再現性などについて検討を行った結果三者とも際立った差異は認められなかった。Chemalog Chemical Dynamics 製の試薬はから試験値が多少高かったが, 同一濃度の硫黄に対して最も高い蛍光強度を示したため, 同社製の試薬を用いることにした。

3.1.3 硫化ナトリウム溶液の安定性 標準溶液として調製した 10^{-1} M 硫化ナトリウム溶液 (4×10^{-2} M 水酸化ナトリウム) の安定性を調べるために, 一定時間ごとにヨウ素法により標定を行った。その結果, 溶液調製後 60 時間以内ではファクターは変化しなかったが, 60 時間を過ぎると急激にファクターが減少した。硫化ナトリウムを溶解する水, 吸収液を希釈する水は, 硫化物イオンの酸化を防ぐため極力溶存酸素を減らすことが望ましい。イオン交換-蒸留水, これを使用直前に煮沸, 冷却した水, 窒素を 1 時間通して酸素を追い出した水について検討したところ, 後二者が良好な結果を示したため, 簡便さの点からイオン交換-蒸留水を使用直前に煮沸, 冷却して用いた。

3.2 PBI と水銀(II) の反応

PBI と水銀(II) の 1:1 錯体が確認されている⁹⁾。これによれば PBI は等モルの水銀(II) と錯体を形成して蛍光を失うはずである。この錯体と硫化物イオンとが反応すれば硫化水銀を生成し, 遊離した PBI が再び蛍光を発するため, 蛍光強度の測定により間接的に硫化物イオンとしての硫黄の定量が可能である。 10^{-3} M PBI 溶液 2 ml, 緩衝液 5 ml に, 10^{-3} M 塩化水銀(II) 溶液の量を 1.0 から 2.0 ml まで変化させて 2.4 の操作に従い検量線の作成を試みた。結果を Fig. 1 に示す。PBI 溶液 2.0 ml に塩化水銀(II) 溶液 2.0 ml を加えても PBI の蛍光は消失せず, ここに硫化物イオンを加えていてもある濃度までは硫黄の量に見合う蛍光が復活しなかった。これは加えた水銀(II) がすべて PBI と反応していないために蛍光が完全に消失しないうえ, 加えた硫化物イオンが未反応の水銀(II) と反応してしまうので, PBI-水銀(II) 錯体から PBI が遊離しないためと思われる。塩化水銀(II) 溶液の量を減らしてゆくと, PBI-水銀(II) 錯体の生成が減少するので PBI の蛍光が残り, から試験値は高くなるが, 未反応の水銀(II) が減少するために検量線は直線性を示すようになる。検量線の直線性, 再現性, から試験値を考慮したとき, PBI 溶液 2.0 ml に対し塩化水銀(II) 溶液 1.2 ml の割合が良好な結果を与えた。

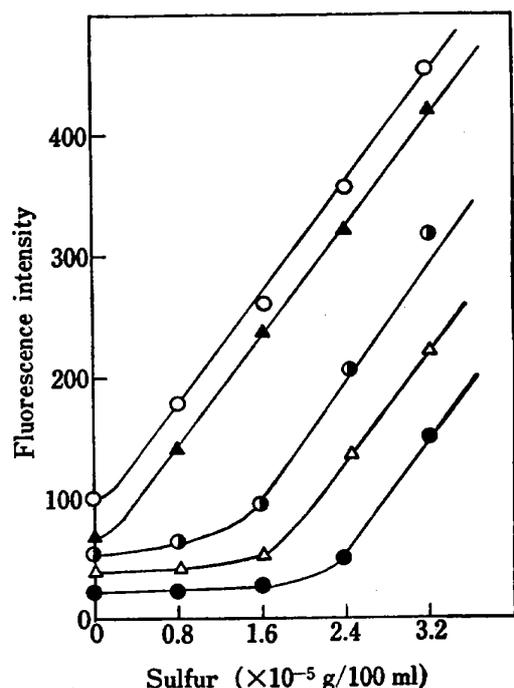


Fig. 1 Calibration curves

10^{-3} M PBI solution : 2 ml; Volume of 10^{-3} M HgCl_2 solution (ml) : \circ 1.0, \blacktriangle 1.2, \bullet 1.5, \triangle 1.7, \bullet 2.0

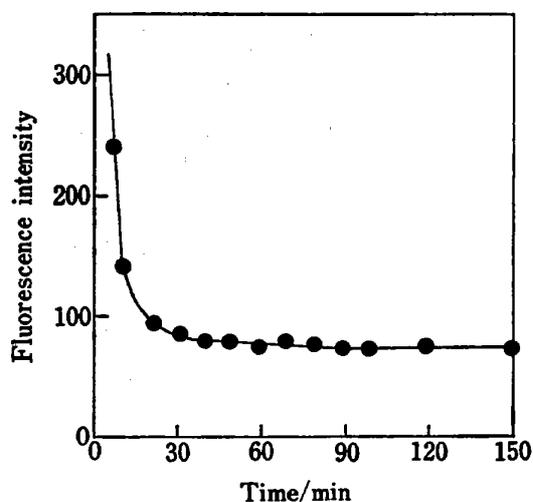


Fig. 2 Effect of standing time

10^{-3} M PBI solution : 2 ml; 10^{-3} M HgCl_2 solution : 1.2 ml, at 22°C

3.3 混合溶液の蛍光強度の経時変化

10^{-3} M PBI 溶液と 10^{-3} M 塩化水銀(II) 溶液を混合して形成される PBI-水銀(II) 錯体の安定性を調べるために、両液を混合後の蛍光強度を一定時間ごとに測定し、Fig. 2 にその一部を示した。両液混合後 90 分間までは蛍光強度が下がり続け、その後約 7 日間は一定の値を示した。従って PBI-水銀(II) 錯体が形成されるま

で 90 分間を要することを考慮して両液を混合し、2.3 のように定量した。又 PBI-水銀(II) 錯体に硫化物イオンを加えて発する蛍光も約 7 日間一定の値を示した。従って硫化水素を吸収液に吸収後測定までに時間が経過しても差し支えないので、数試料につきまとめて蛍光強度を測定することが可能であった。

3.4 pH の影響

蛍光強度の pH 依存性を調べるために、吸収液に硫黄として 100 ml 中 3.2×10^{-5} g に相当する硫化ナトリウム標準溶液を加え、酢酸及び水酸化ナトリウム溶液で pH を調整し蛍光強度を測定した。Fig. 3 に示すように pH 6.2 から 9.3 の間で蛍光強度は一定していた。実際の定量には緩衝液を用い、蛍光強度測定時の pH は約 6.4 となるようにした。

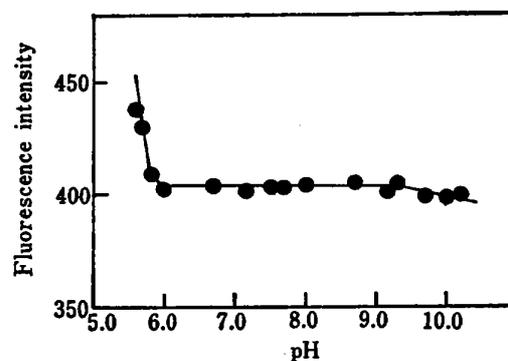


Fig. 3 Effect of pH on fluorescence intensity

Sulfur : 3.2×10^{-5} g/100 ml

3.5 温度の影響

蛍光強度に及ぼす温度の影響を調べるために、3.4 と同濃度の硫黄を含む検液の温度を変化させて蛍光強度の測定を行った。Fig. 4 に示すように、蛍光強度は温度の上昇とともに低くなった。しかし検量線を毎日作成する程度で実試料の分析には差し支えなかった。

3.6 共存イオンの影響

本研究では硫黄を硫化水素として他成分から分離して定量するので、共存イオンの影響をあまり問題にする必要はない。しかし試料中に塩素が存在するとスズ(II)-強リン酸によって塩化水素を生成し、吸収液中に運ばれる。又試料をスズ(II)-強リン酸と加熱中リン酸ミストが窒素によって吸収液中に運ばれる。従って塩化物イオンとリン酸イオンの影響について調べた。結果を Fig. 5 に示す。塩化物イオン濃度が 10^{-3} M になると蛍光強度

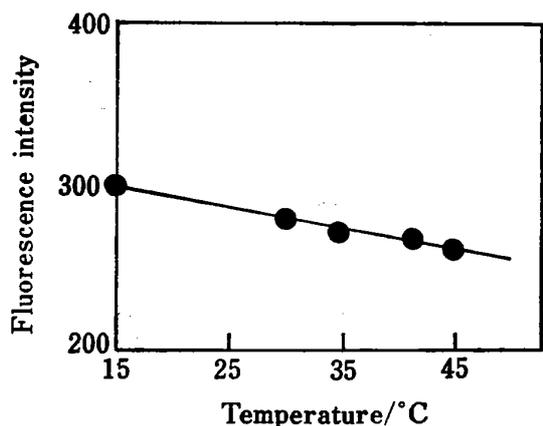


Fig. 4 Effect of temperature on fluorescence intensity

Sulfur : 2.4×10^{-5} g/100 ml

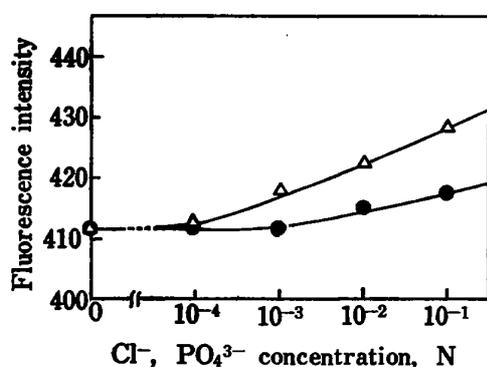


Fig. 5 Effects of coexisting ions

Sulfur : 3.2×10^{-5} g/100 ml; Δ Cl⁻, \bullet PO₄³⁻

が約 2.5% 増加するが, ケイ酸塩岩石中の塩素含有量を考慮すれば, 試料数百 mg を使う本実験では問題はないと思われる. リン酸イオンは 10^{-3} M まで妨害せず, 本実験への影響はないと思われる.

3.7 実試料及び標準岩石試料の分析

本法の正確さをみるために, 安山岩 (桜島 1914 年溶岩) について繰り返し実験を行った. 5 回の繰り返し実

Table 1 Sulfur contents of silicate rocks (S : ppm)

Samples	This study	Arikawa		Terashima <i>et al.</i>	
		Ref. 12 ^{a)}	Ref. 13 ^{b)}	Ref. 15 ^{c)}	Ref. 16 ^{c)}
JA-1	22		21	16	25±5
JB-2	16		17	19	23±5
Andesite Sakurajima 1914 lava	200	200	198		

a) Photometry; b) sulfide ion selective electrode method; c) IR absorption photometry

験で平均硫黄含有量 200 ppm, 相対標準偏差 0.67% であった. 又工業技術院地質調査所の標準岩石試料 JA-1, JB-2 の分析を行い, 著者らによる他法¹²⁾¹³⁾ 及び寺島ら¹⁵⁾¹⁶⁾ の赤外吸収法による定量値と比較したところ, 良い一致をみた. 定量結果を Table 1 に示す.

(1985 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 34 年会において一部発表)

文 献

- 1) J. F. Fogo, M. Popowsky : *Anal. Chem.*, **21**, 732 (1949).
- 2) 内海 諭 : 日化, **74**, 301 (1953).
- 3) 内海 諭 : 日化, **74**, 608 (1953).
- 4) M. Wronski : *Chem. Anal. (Warsaw)*, **13**, 737 (1968).
- 5) G. Goves, M. Haro, H. Freiser : *Talanta*, **17**, 273 (1970).
- 6) A. T. Gruensert : *Talanta*, **18**, 881 (1971).
- 7) G. S. Johar : *Mikrochim. Acta*, **1974**, 729; *Anal. Abstr.*, **28**, 2B15 (1975).
- 8) 森 逸男, 藤田芳一, 後藤美恵子, 古家幸子, 榎健寿 : 分化, **29**, 145 (1980).
- 9) L. S. Bark, A. Rixon : *Analyst (London)*, **95**, 786 (1970).
- 10) 浅野泰一, 伊東 哲 : 日化, **1980**, 1494.
- 11) C. D. Pearson, W. J. Hines : *Anal. Chem.*, **49**, 123 (1977).
- 12) 蟻川芳子, 小沢竹二郎, 岩崎岩次 : 分化, **21**, 920 (1972).
- 13) 蟻川芳子, 並木浩子 : 日本化学会第 50 春季年会講演予稿集, p. 602 (1985).
- 14) 蟻川芳子, 小沢竹二郎, 岩崎岩次 : 分化, **24**, 497 (1975).
- 15) 寺島 滋 : 地質調査所月報, **30**, 609 (1979).
- 16) S. Terashima, T. Yamashige, A. Ando : *Bull. Geol. Surv. Jpn.*, **35**, 171 (1984).

☆

Fluorometric determination of sulfur in silicate rocks with 2,2'-pyridylbenzimidazole. Yoshiko ARIKAWA and Hiroe KAWAI (Department of Chemistry, Faculty of Home Economics, Japan Women's University, 2-8-1, Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo 112)

A spectrofluorometric method with mercury(II)-2,2'-pyridylbenzimidazole was developed for the determination of sulfur in silicate rocks. One hundred mg of powdered rock sample was heated in a flow of nitrogen gas with 15 ml of tin(II)-strong phosphoric acid at 280°C for 25 min. The apparatus was described in the previous paper (ref. 12). Tin(II)-strong phosphoric acid was prepared with the use of 16 g of grainy tin and 1000 g of ortho phosphoric acid. Hydrogen sulfide thus formed was absorbed in a mixture of 2 ml of 10^{-3} M 2,2'-pyridylbenzimidazole ethanolic solution, 1.2 ml of 10^{-3} M mercury(II)-chloride solution, 5 ml of sodium acetate-acetic acid buffer solution, 1.2 ml of 10^{-2} M sodium hydroxide solution and about 60 ml of water in a train of two

absorbing tubes. Two absorbing solutions were then transferred to a 100 ml graduated flask and made up to volume with water. The fluorescence intensity of the solution was measured at the wavelength of 383 nm by excitation at 307 nm. Calibration curve was made using the standard sodium sulfide solution which was standardized by the iodometric titration. As sulfide ions are easily oxidized by the dissolved oxygen in water, the ion-exchanged distilled water was boiled and cooled just before use. This method was applied to the determination of sulfur in silicate rock and standard rock samples of the Geological

Survey of Japan. The results were in good agreement with those in the literature. The relative standard deviation was 0.67% for 200 ppm of sulfur.
(Received March 29, 1986)

Keyword phrases

fluorometric determination of sulfur in silicate rocks; sulfur contents of standard rock samples JA-1 and JB-2; mercury (II)-2,2'-pyridylbenzimidazole.