

硫酸 2-ペリミジニルアンモニウムの熱分解を利用する 同位体希釈質量分析法による硫黄の定量

渡部 和男[®]， 大内 操^{*}

(1987 年 3 月 7 日受理)

質量分析法による硫黄の同位体比測定のため，硫酸塩硫黄から二酸化硫黄の簡便な調製法を確立した。硫黄を硫酸 2-ペリミジニルアンモニウムの沈殿として回収した後，真空中，450 °C に 5 分間加熱して熱分解し二酸化硫黄を得た。確立した方法を鉄鋼に含まれる硫黄の同位体希釈定量に応用した。実際試料の場合，硫酸 2-ペリミジニルアンモニウム沈殿の生成に先立ち主成分の鉄などを除去する必要があることが分かった。本法の精度は硫黄含有率が 0.0014~0.019% の鉄鋼標準試料に対して相対標準偏差で 5% 以内であった。

1 緒 言

硫黄の同位体比 ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) は，二酸化硫黄を測定試料として気体用質量分析計で測定される。従って，どの化学形で存在する硫黄も測定に先立ちすべて二酸化硫黄に変換する必要がある。二酸化硫黄の調製は，一般に硫黄をすべて硫酸に酸化した後，① Thode 溶液（ヨウ化水素酸-次亜リン酸-塩酸）などにより硫化水素に還元し，硫化銀として回収した後酸素中で燃焼する，② 硫酸バリウムとして回収し，石英粉末存在下に真空中 1400 °C 以上に加熱して熱分解させる，などの諸方法¹⁾ により行われる。著者ら^{2,3)} は，鉄鋼，耐熱合金などに含まれる硫黄の同位体希釈定量において，上記の二酸化硫黄調製法を適用したが，これらの方法は，いずれも操作が煩雑で長時間を要した。

本研究では，比濁法による水試料中の硫酸の定量で用いられる硫酸 2-ペリミジニルアンモニウム [(PDA)₂SO₄] が，約 400 °C で熱分解し二酸化硫黄を放出すること⁴⁾ に着目し，硫酸から二酸化硫黄の簡便な調製法を検討し，鉄鋼中の硫黄の同位体希釈定量に応用した。又，試料溶解時に全硫黄を完全に硫酸に酸化するため，ポリテトラフルオロエチレン（テフロン）製密閉容器を用いる溶解法を採用し，その有効性を調べた。

2 実 験

2.1 試 薬

1,8-ジアミノナフタレン (DAN)：東京化成工業製，

一定量をエタノールに溶かした後，水を加えて再結晶させて精製した。

シアン化臭素：関東化学製，純度 97%，試薬 1 級。

4-メチル-2-ペンタノン (MIBK)：使用に先立ち塩酸 (2+1) と共に分液漏斗中で振り混ぜて精製した。

臭化 2-ペリミジニルアンモニウム (PDA-Br)：Dasgupta ら⁵⁾ の処方に従って合成した。方法の概略を以下に記す。

DAN 7.2 g 及びシアン化臭素 5.2 g をそれぞれベンゼン 50 ml ずつに溶かした。シアン化臭素のベンゼン溶液を冷水浴内で 十数 °C に冷やしておき，かき混ぜながら DAN ベンゼン溶液を少しずつ全量を加えた。混合溶液を冷水浴から取り出し室温で約 1 時間放置して反応させ，PDA-Br 沈殿を得た。これを定量濾紙 (No. 5A) を用いて濾過した後，ベンゼンで 2 回，アセトンで 3 回洗浄し，風乾した。

PDA-Br は，シリカゲルデシケーター中に入れ冷暗所に保存すると 1 年以上使用することができる。

PDA-Br 溶液：濃度 3 mg/ml 溶液。冷蔵庫内 (約 5 °C) に保存すると 1 週間程度使用可能である。

硫黄標準溶液：硫酸カリウム (Merck 製, Suprapur) を水に溶かし，830 µgS/g の濃度に調製した。

スパイク硫黄溶液：米国 Oak Ridge National Laboratory 製の 94%- ^{34}S 濃縮同位体 (単体硫黄) を硝酸 4 ml，塩酸 0.5 ml 及び臭素 0.3 ml に酸化溶解した。炭酸ナトリウム 120 mg を加え，蒸発乾固した後，残留物を水 100 ml に溶かした。正確な硫黄濃度は，硫黄標準溶液を用い，同位体希釈 MS により決定した。すなわち，スパイク及び硫黄標準溶液をそれぞれポリエチレン製スポイトを用いて同一の遠沈管に正確に量り取り混合した後，PDA-Br 溶液を加え，(PDA)₂SO₄ 沈殿として回収した。これを熱分解し，二酸化硫黄に変えて同位体比を測定した。

* 日本原子力研究所化学部分析センター：319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根

2.2 装置

質量分析計：西独 Varian Mat 製 CH7 型．イオン電流は Cary 製 401 型振動容量電位計（入力抵抗 $1 \times 10^{-11} \Omega$ ）で検出し，チャートレコーダーに記録した．

(PDA)₂SO₄ 熱分解用反応管：概略を Fig. 1 に示す．反応管（内径 16 mm，長さ 230 mm）は下部が透明石英製であり，中間ガラスを用いてホウケイ酸ガラス製テーパージョイントに接続したものである．ホウケイ酸ガラス製遠沈管（外径 15 mm，長さ 90 mm）を内部に挿入する．

テフロン製密閉分解容器：フロン工業製，体積 100 ml のテフロン製内容器及びステンレス鋼製外容器より成る．

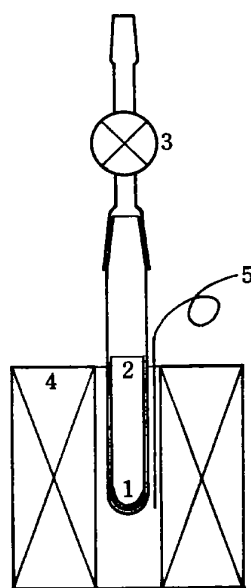


Fig. 1 Reaction tube for thermal decomposition of 2-perimidinylammonium sulfate

1 : (PDA)₂SO₄ precipitate, 2 : borosilicate glass tube, 3 : stopcock, 4 : furnace, 5 : temperature controller

3 分析操作

試料の溶解：試料 0.5~1 g をテフロン製容器に正確に量り取る．スパイク溶液を添加した後，テフロン製のふたをし，容器ごとドライアイスの入ったジュワー瓶に入れ，スパイクと試料を凍結する．これに硝酸 10 ml 及び塩酸 2 ml を加えた後，容器をすばやく密閉し，170°C の恒温乾燥器内に 1 夜間放置して試料を溶解する．放冷後，試料溶液をビーカー (200 ml) に移し，加熱板（約 180°C）上で蒸発乾固する．残留物を塩酸 8 ml で溶解した後，再び蒸発乾固する．この操作を再度繰り返した後，残留物を塩酸 (2+1) 10 ml で溶解する．

鉄などの除去：試料溶液を塩酸 (2+1) 5 ml で分液漏

斗 (100 ml) に移し入れる．これに MIBK 20 ml を加え，1 分間振り混ぜて静置する．2 層に分離した後，下層の水相を別の分液漏斗 (100 ml) に移し取る．残った有機相は捨てる．水溶液の入っている分液漏斗に MIBK 15 ml を加え，同様に処理した後，水相をビーカーに移し取る．残った有機相は捨てる．試料溶液を加熱板（約 100°C）上で蒸発乾固した後，残留物を水 1 ml に溶かす．

(PDA)₂SO₄ 沈殿の生成，分離及び熱分解：試料溶液を水 2 ml で遠沈管に移し入れる．これに PDA-Br 溶液を加え，約 30 分間静置する．生成した (PDA)₂SO₄ 沈殿を遠心分離法 (4000 rpm, 5 分間) により分離する．上部液は捨てる．水 10 ml 次いでエタノール 10 ml を用いて同様に遠心分離を繰り返した後，約 70°C で沈殿を乾燥する．沈殿を遠沈管ごとに反応管 (Fig. 1) に挿入し，真空装置に取り付け，250°C に加熱しながら 30 分間脱ガスを行う．反応管のコックを閉じ，450°C に 5 分間加熱して，(PDA)₂SO₄ を熱分解し，二酸化硫黄を得る．反応管はそのまま MS 用試料瓶として用いる．

硫黄の同位体比測定：質量分析計により二酸化硫黄の分子イオンピーク (m/z 64~66) を繰り返し 6 回磁場走査し，イオン電流比 $\{(m/z 66)/(m/z 64)\}$ を求め，酸素の同位体 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=0.00204$) の補正を行い， $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比を得る．

4 結果及び考察

4.1 (PDA)₂SO₄ の熱分解

(PDA)₂SO₄ の熱的性質を熱重量測定法及び DTA により調べた．(PDA)₂SO₄ の熱分解は，He 雰囲気中で，2 段階に進行した．第 1 段階の熱分解では，33% の重量減があり，これに相当する吸熱ピークが 402°C に観察された．MS により，この熱分解で発生する気体状化合物は水及び二酸化硫黄並びに微量の二酸化炭素及び硫化カルボニルであることが判明した．ここで水の分子イオンピーク (m/z 18) 高さは二酸化硫黄のそれ (m/z 64) の約 2 倍であった．又，硫化カルボニルの分子イオンピーク (m/z 60) 高さは二酸化硫黄の約 1.5% であった．生成した二酸化硫黄の定量結果から，(PDA)₂SO₄ 中の硫黄は，この第 1 段階目の熱分解でほぼ定量的に二酸化硫黄に還元されることが分かった．第 2 段階目の熱分解は，約 555°C から始まる．ここで発生する気体状化合物は，主にアンモニア，シアン化水素及び水並びに極微量の硫化水素などであり，二酸化硫黄及びこれより大きい分子の質量ピークは検出されなかった．

4.2 (PDA)₂SO₄ の熱分解時間の硫黄同位体比測定値に与える影響

天然あるいはスパイク硫黄溶液から作った (PDA)₂SO₄ を反応管中で真空下に反応温度 (400~450 °C) 又は反応時間 (3~30 分) を変えて熱分解し, 生成した二酸化硫黄の同位体比測定 {(m/z 66)/(m/z 64)} の再現性を調べた. その結果, (PDA)₂SO₄ の熱分解温度における保持時間を 10 分以上と長くした場合に, 同位体比測定値が大きくばらつき再現性が悪くなることが判明した. この場合には, 同一試料瓶中の二酸化硫黄試料を用いた同位体比測定の繰り返し精度も 1~4% と極めて悪くなった. なお, 同位体比 1 回測定 (6 回の繰り返し走査) の精度はいずれも相対標準偏差で 0.1~0.2% であり, 質量分析計に導入した試料の測定中における硫黄同位体比の変動はないものと考えられる. 熱分解の反応時間を更に長くすると, 二酸化硫黄の生成量が極端に減少し, 同位体比測定が困難となる場合があった. この原因を究明した結果, 熱分解により発生する水と二酸化硫黄が式 (1) で示すように亜硫酸を生成し, これが反応管壁の低温部に付着するためであることが分かった.



反応管壁に付着した亜硫酸は, 壁を水で洗浄して回収後, 過酸化水素水 1 滴を加えて硫酸に酸化し, 再び (PDA)₂SO₄ の沈殿として回収することができる.

熱分解反応時間を 10 分間以内にすれば, 亜硫酸の生成はほとんど無視することができ, 熱分解操作などを含めた同位体比測定の繰り返し精度も 0.3% (相対標準偏差) 以内に抑えることが可能であった.

4.3 スパイクの同位体比測定及び濃度校正

(PDA)₂SO₄ の沈殿生成から熱分解までの化学操作を含めた同位体比測定の再現性をスパイクを用いて, その採取量を変えて検討した. 結果を Table 1 に示す. 二酸化硫黄の調製操作を含む同位体比測定の繰り返し精度は, スパイク硫黄量が 28 µg の場合を除き相対標準偏差

で 0.3% 以内である. 硫黄量が 28 µg の場合に測定誤差の大きくなる原因は, 測定に用いる試料の絶対量が少ないため, ³⁴S に比べ 1/17 の ³²S による二酸化硫黄 (m/z 64) のイオン電流が不十分で, このピークの S/N が悪化するためである. Table 1 で硫黄量が少ない場合に, 同位体比 (³⁴S/³²S) が小さくなる傾向にあるが, これは, 試料調製時における天然硫黄の汚染に起因するものと考えられ, 同位体希釈法の式を用いて計算すると約 50 ng の硫黄に相当する.

Table 2 に, スパイク溶液の濃度校正結果を示す. 繰り返し精度は相対標準偏差で 0.15% である. スパイクの濃度校正は水試料中の硫酸の同位体希釈定量である. 従って, 本法は水試料中の硫酸濃度の簡便かつ正確な決定法として用いることが可能である.

Table 2 Calibration of ³⁴S spike

Spike solution taken/g	Standard sulfur solution taken ^{a)} g	³⁴ S/ ³² S in the mixture	Concentration of S determined in the spike/µg g ⁻¹
2.0088	1.0238	0.6455	280.7
1.4105	0.8417	0.5785	281.5
1.3043	0.8141	0.5393	281.2
1.0315	0.8697	0.4125	280.6
			Mean 281.0±0.4

a) Concentration of S in the standard solution is 829.2 µg/g.

4.4 実際試料への応用

(PDA)₂SO₄ 沈殿の生成は, 他の共存イオンの妨害を比較的受けにくい⁶⁾⁷⁾. しかし, 鉄鋼試料溶液に適用した場合, PDA-Br 溶液を加えても (PDA)₂SO₄ 沈殿の生成は認められなかった. 実際試料溶液には, 硫酸に比べて大過剰の陰・陽両イオンが共存し, これが沈殿の生成を妨害するものと考えられる. この妨害現象は, あらかじめ MIBK でマトリックスの鉄を除去する⁸⁾ ことにより防ぐことができることが分かった.

本法を日本鉄鋼協会の硫黄定量専用鉄鋼標準試料に適用した. Table 3 に結果を示す. 得られた結果は, 標準

Table 1 Repeatability of isotope ratio measurements for ³⁴S spiked sample

Spike sulfur taken/µgS	³⁴ S/ ³² S s	n
28	16.62±0.22	3
56	16.93±0.03	3
140	17.10±0.05	3
280	17.21±0.04	5
ORNL ^{a)}	17.06	

a) Value obtained at Oak Ridge National Laboratory

Table 3 Sulfur concentration in JSS steel standard samples

Sample	Standard value, %S	Result/µgS g ⁻¹		
		mean	s	n
240-8	0.0060	56.2	1.4	8
241-6	0.019	185.9	0.8	5
244-3	0.0014	13.9	0.7	7

値と良い一致を示している。なお、Table 3 中の JSS 240-8 及び 244-3 の 2 試料については、試料の溶解を開放系（ビーカー中）で行って得られた結果も、テフロン製密閉容器中で溶解して得られた結果との間に有意差が認められなかったため、平均値の計算に含めた。

4.5 特殊な試料への適用

大部分の鉄鋼試料は、試料の溶解を臭素などの酸化剤共存下に硝酸と塩酸を用いて行えば、含有する硫黄を定量的に硫酸に酸化することができる²⁾⁹⁾。しかし、試料のなかには、溶解をビーカーなどの開放系で行う限り酸化剤を共存させても、試料中に含まれる一定割合の硫黄が気体化合物として逸出及び不溶性残留物中に残り、低い定量値を与える特殊な試料がある^{10)~12)}。このような試料に対しては、ガラス封管溶解法が極めて有効で、含有する硫黄を完全に硫酸に酸化することができる^{10)~12)}。しかし、ガラス封管法は、操作が煩雑であり、安全性にも注意する必要がある。試料の溶解を開放系で行った場合に低い定量値の得られる特殊な試料 NBS SRM 362 (低合金鋼) に本研究で用いたテフロン製密閉容器中溶解法を適用した。得られた結果は $353 \pm 1.3 \mu\text{gS/g}$ (5 回分析の平均値) で、ガラス封管法の結果 $358 \pm 1.0 \mu\text{gS/g}$ ¹⁰⁾ に比べ約 1.4% 低値を示した。この試料の場合、全硫黄含有量の約 10% ($36 \mu\text{gS/g}$) が、酸溶解と同時に気体化合物として逸出する¹⁰⁾。溶解にガラス封管法を用いた場合には、いったん封管中に放出された硫黄化合物が高温・高圧下で試料溶液に吸収され、硫酸に酸化されることが考えられるが、その吸収、酸化には長時間を必要とする¹⁰⁾。このため、テフロン製密閉容器を用いた場合には、試料の溶解と同時に容器中に放出された気体硫黄化合物の一部が、試料溶液に吸収されて硫酸に酸化され、スパイクとの間に同位体交換平衡反応を起こす前に、テフロン製容器壁内部に浸透して失われ、若干低い定量値を与えるものと考えられる。しかし、開放系で溶解した場合に不溶性残留物として残る部分の硫黄 (全硫黄含有量の約 6% : $20 \mu\text{gS/g}$) は、硫酸に酸化され定量されているものと思われる。

テフロン製密閉容器を用いる試料溶解法は、上記のような特殊な試料に対しては、ガラス封管法には若干及ばないが、(1) 溶解操作を単純にできる、(2) 不溶性残留物も溶解できる、(3) 臭素などの酸化剤を添加する必要がない、などの長所を有し、硫黄定量のための鉄鋼試料の溶解法として有用であると考えられる。

本研究を行うに当たり有益な助言をいただいた日本原子力研究所分析センターの田村修三氏に深く感謝します。

(1986 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 35 年会において一部発表)

文 献

- 1) B. D. Holt : *Prog. Nucl. Energy, Anal. Chem.*, **12**, 11 (1975).
- 2) K. Watanabe : *Talanta*, **26**, 251 (1979).
- 3) K. Watanabe : *Anal. Chim. Acta*, **147**, 417 (1983).
- 4) R. F. Maddalone, G. L. McClure, P. W. West : *Anal. Chem.*, **47**, 316 (1975).
- 5) P. K. Dasgupta, G. L. Lundquist, K. D. Reiszner, P. W. West : *Anal. Chim. Acta*, **94**, 205 (1977).
- 6) P. A. Jones, W. I. Stephen : *Anal. Chim. Acta*, **64**, 85 (1973).
- 7) P. K. Dasgupta, L. G. Hanley, Jr, P. W. West : *Anal. Chem.*, **50**, 1793 (1978).
- 8) JIS G 1215, 鉄及び鋼中の硫黄定量方法 (1982).
- 9) 斎藤守正, 須藤恵美子 : 分析化学, **30**, 281 (1981).
- 10) 渡部和男 : 分析化学, **30**, T103 (1981).
- 11) P. W. Burke, P. J. Paulsen, E. J. Maienthal, G. M. Lambert : *Talanta*, **29**, 809 (1982).
- 12) K. Watanabe : *Talanta* **31**, 311 (1984).

☆

Determination of sulfur by thermal decomposition of 2-perimidinyllammonium sulfate/isotope dilution mass spectrometry. Kazuo WATANABE and Misao OUCHI (Analytical Chemistry Laboratory, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-11)

Simple procedure for the preparation of sulfur dioxide from sulfate was developed and applied to the determination of sulfur in steels by isotope dilution mass spectrometry. Sulfur in sulfate was recovered as 2-perimidinyllammonium sulfate. The recovered precipitate was thermally decomposed by heating under vacuum at 450 °C for 5 min to yield sulfur dioxide which was used for subsequent mass spectrometric isotope analysis. Steel samples were dissolved in a sealed polytetrafluoroethylene vessel to convert all sulfur into sulfate using nitric and hydrochloric acids. Iron was removed by extraction with 4-methyl-2-pentanone prior to precipitation of the sulfate. The results on JSS standard samples were in good agreement with the standard values. The relative standard deviation was less than 5% for sulfur contents in the range of 0.0014~0.019%.

(Received March 7, 1987)

Keyword phrases

mass spectrometric isotope dilution analysis of sulfur; thermal decomposition of 2-perimidinyllammonium sulfate; steel standard samples.