

燃焼法による火成岩中の全硫黄の定量

蟻川 芳子*, 小沢竹二郎**, 岩崎 岩次***

(1975 年 2 月 13 日受理)

粉末にした岩石試料を五酸化バナジウムとともに窒素気流中で燃焼し、生成した三酸化硫黄を二酸化硫黄に還元後、テトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液に吸収し、そのまま紫外部での吸光度を測定することにより火成岩中の全硫黄を定量する方法を検討した。磁製ボート中で試料(0.1~0.3) gを五酸化バナジウムと混ぜ合わせて表面をセライトで被い、1000°C に加熱されている石英製の燃焼管に入れて、窒素を送りながら燃焼させる。硫化物あるいは硫酸塩として含まれている硫黄は三酸化硫黄として試料から追い出され、燃焼管の途中に詰めた銅線により二酸化硫黄に還元されて、テトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液に吸収される。この溶液の吸光度を波長 228 nm で測定する。本法により各種岩石試料について硫黄を定量した結果、著者らが先に報告したスズ-強リン酸法による結果とよく一致した。定量下限は全硫黄として 0.001%, 含有量 0.02% の試料に対して 5 回の繰り返し実験で相対誤差 $\pm 5\%$ 以内で定量可能である。

1 緒 言

火成岩中の全硫黄を、迅速にかつ精度よく定量する方法について、著者らは先にスズ-強リン酸とともに加熱する方法により、試料中の全硫黄を硫化水素に還元し、硫化亜鉛として吸収固定した後チオシアン酸水銀法により定量する方法を報告した¹⁾。この方法の信頼性を確かめ、更に実験の単純化をはかる目的で、燃焼法について検討を試みた。

燃焼法については、鉄鋼、合金など金属中に含まれる微量硫黄の定量として、試料を五酸化バナジウムなどとともに空気又は窒素気流中で燃焼し、生成した硫黄の酸化物を吸収液に吸収後、滴定又は吸光度法により定量する方法が報告されている^{2)~4)}。岩石中の硫黄の定量に関しては Coller, Leininger⁵⁾ や Sen Gupta⁶⁾ の方法がある。前者は試料を鉄とスズで覆い酸素を通じながら 1310°C で燃焼を行って、生成した二酸化硫黄をでんぷん-ヨウ化カリウム溶液に吸収後滴定を行うものであり、後者は試料を五酸化バナジウムとともに窒素気流中で (900~950)°C に加熱し、生成した三酸化硫黄を銅で還元して二酸化硫黄とし、ヨウ素法で滴定を行うかテトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液に吸収後、パラローズアニ

リン法により定量を行うものである。

著者らは、燃焼の部分は Gupta の方法を一部改良して用い、パラローズアニリン法は吸光度の測定が時間的制約を受けるなど厳密な定量条件が要求されるので⁷⁾、二酸化硫黄をテトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液に吸収し、紫外部の吸収 (228 nm)⁸⁾ を測定することによって、単純な操作で岩石中の硫黄が定量できる方法を確立した。二酸化硫黄の紫外吸光度法としては、感度のよい硝酸水銀(II) との反応による方法⁹⁾ も報告されているが、テトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液は二酸化硫黄を安定に保つ吸収剤であり¹⁰⁾¹¹⁾硫化水素が妨害する外、塩素による妨害も本実験には障害のない濃度範囲で⁸⁾、燃焼法と組み合わせるのに適していると思われたので採用した。本法による岩石中の硫黄の定量値は、以前報告したスズ-強リン酸法による定量値とよく一致した。岩石試料のみならず、各種試料中の微量硫黄の定量にも応用できるものと思われる。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

試料の燃焼及び生成した二酸化硫黄の吸収には、Fig. 1 に示す装置を用いた。吸光度の測定は日立分光光度計 (EPU-2 型) により、10 mm の石英セルを用いて行った。電気炉の温度こう配の測定には指示熱電温度計 (千野製作所製 Model 350) を使用した。

2.2 試 薬

$5 \times 10^{-4} \text{ M}$, 10^{-4} M テトラクロロ水銀酸ナトリウム

* 日本女子大学家政学部化学教室：東京都文京区目白台 2-8-1

** 東京工業大学理学部化学科：東京都目黒区大岡山 2-12-1

*** 東邦大学理学部化学科：千葉県習志野市泉町 2-1-37

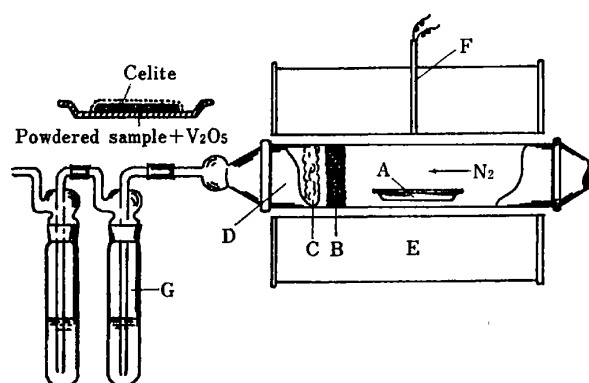


Fig. 1 Combustion tube and assembly

A: Porcelain combustion boat; B: Copper wire; C: Silica glass wool; D: Silicaglass combustion tube (diameter: 50 mm, length: 800 mm); E: Electric furnace with regulator; F: Thermo couple; G: Receiver (Na_2HgCl_4 solution)

溶液: 塩化水銀(II) 27.2 g と塩化ナトリウム 11.7 g を水に溶かして 1 l とした 0.1M 溶液を調製しておき希釈して用いた。

五酸化バナジウム: 使用する前に乾燥器で 100°C で乾燥した。

セライト: クロマトグラフ用カラム充填剤として市販されているものを使用した。

亜硫酸ナトリウム標準溶液: 無水亜硫酸ナトリウム 2 g を、水に溶かして 500 ml に希釈する (硫黄として約 1000 ppm)。水は再蒸留水を使用直前に煮沸、冷却して用いる。これを直ちにヨウ素法により標定して、テトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液で希釈し、10 ppm の標準溶液とした。テトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液は 10^{-4} M となるように調製する。

硫酸ナトリウム標準溶液: 無水硫酸ナトリウムを白金るつばに入れて電気炉中で 600°C に加熱し、冷却後一部を正確にはかり取って 0.1M 溶液をつくり、その一部を取って水で希釈して硫黄として 5 ppm 及び 10 ppm の標準溶液とした。

合成試料¹⁾: 岩石分析の標準試料とするために、黒よう石(和田峠産: S < 0.001%) に硫酸バリウムと黄鉄鉱を加えてよくすり混ぜ、硫黄として 0.031% (硫酸バリウム添加) 及び 0.020% (黄鉄鉱添加) の試料を調製した。

窒素: 市販の窒素ポンプを使用。水酸化ナトリウム溶液及びテトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液で洗浄し、塩化カルシウムに通して乾燥して用いた。

試薬類は特級品、水は再蒸留水を使用した。

3 実験結果と考察

3.1 定量操作

定量を行う前の準備として、石英燃焼管は塩酸、蒸留水などで洗浄後乾燥し、 1000°C で空焼しておく。燃焼管の一部に銅線を丸めて詰め、その先にフィルターとして石英ウールを詰める。燃焼管の一方から窒素を送りながら中央部が 1000°C に加熱されている環状電気炉にこ

の燃焼管を入れる。電気炉には温度こう配があるので、あらかじめ熱電対により各部分の温度を測定しておき、銅線は $(900\sim 950)^\circ\text{C}$ の部分にくるように燃焼管を設置する。

岩石試料 (粒径 0.044 mm: 325 メッシュ以下に粉碎) $(0.1\sim 0.3)$ g を正確にはかり取り、磁製ボート中で五酸化バナジウム 1 g とよく混ぜ合わせる。Fig. 1 に示すようにセライト 0.2 g で表面を覆い、保護用の石英製ボートに乗せて燃焼管の中央部に送り込む。一方から窒素をゆっくり送り $\{(2\sim 3 \text{ ぼう})/\text{秒}\}$ 、他方は吸收到に接続する。二酸化硫黄はほとんど全部が第一の吸収液に吸収されるが、安全性を考慮して 2 本接続した。吸収液は 5×10^{-4} M テトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液 10 ml を、再蒸留水で 30 ml に希釈して用いた。40 分間加熱を行った後ボートを燃焼管から引き出し、それぞれの吸収液を水で正確に 50 ml に希釈し、 10^{-4} M 上記溶液を対照液として、波長 228 nm で吸光度を測定する。硫酸ナトリウム標準溶液を用いて作った検量線より、硫黄含有量を求める。磁製ボートは繰り返し使用できるが、使用後は塩酸にしばらく浸してからよく水洗し、乾燥後 1000°C で数時間空焼きし、デシケーターに入れて保存する。銅線は約 10 回の定量後新しいものと取り替えた。このとき窒素気流中でしばらく加熱し、揮発性物質による吸収が 228 nm になくなるのを確認してから定量を行う。セライトを使うことにより、五酸化バナジウムの融解による気体の発生の妨害や、揮散によるボートや燃焼管の汚染を防ぐことができた。

3.2 検量線

磁製ボートに五酸化バナジウム 1 g を取り、これに硫黄として $(0\sim 80)\mu\text{g}$ を含む硫酸ナトリウム標準溶液を吸収させ、乾燥器中で乾燥後、3.1 の操作に従って燃焼、吸光度の測定を行い、Fig. 2 に示す検量線を作成した。これとは別に、 5×10^{-4} M テトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液 10 ml を容量 50 ml のメスフラスコに取り、上記の量に相当する硫黄を含む亜硫酸ナトリウム標準溶液を加え、水で希釈して 50 ml とし、 10^{-4} M テトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液を対照液として吸光度を測定して検量線を作り、前者と比較したところ、約 $16\mu\text{g}$ の差をもって両検量線は正しく平行関係を示すことから、硫酸ナトリウムとして加えた硫黄は 100% 二酸化硫黄として定量されていることが確かめられた。この差 $16\mu\text{g}$ はいつも一定しているブランク値であり、用いた五酸化バナジウム、セライト及び磁製ボートから出てくる不純物によるものであると思われる。

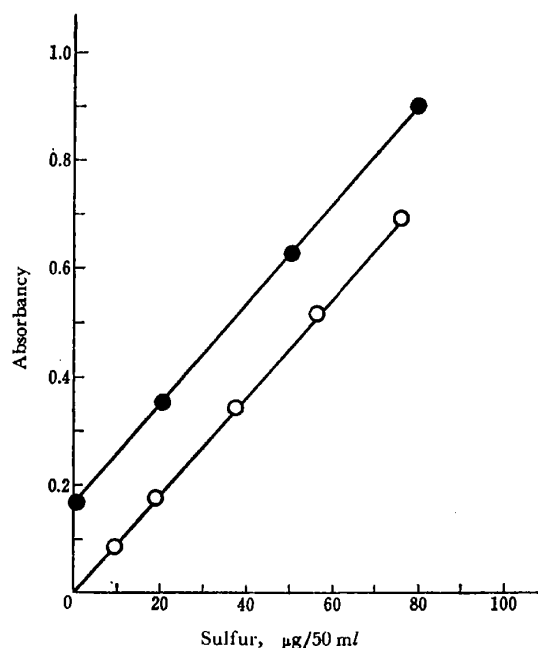


Fig. 2 Calibration curves

—●— Na_2SO_4 (absorbed in vanadium pentoxide);
—○— Na_2SO_3

3.3 燃焼温度と時間

Gupta⁶⁾は燃焼温度を(900~950)°Cとしたが, 1000°Cが回収率, 再現性の点で優れていた. 銅線の部分の温度は(900~950)°Cが適当であった. 適当な燃焼時間を定めるために, 燃焼管に試料を入れてから一定時間経過した後に回収される硫黄の量を測定して Fig. 3を得た. Fig. 3から分かるように, 燃焼温度を 1000°Cで行った場合には, 30 分間を経過すればほぼ 100% 回収されるが, 安全性も考慮して燃焼時間を 40 分間と定めた.

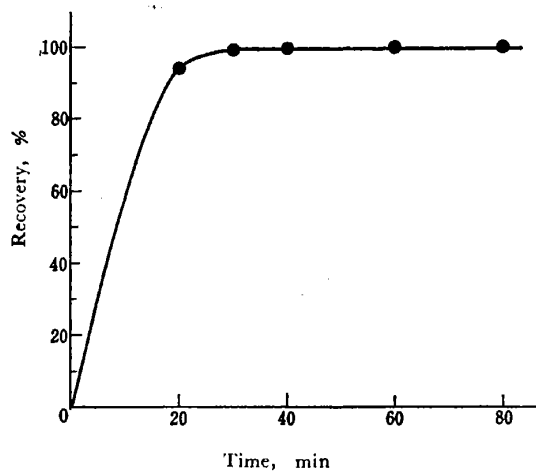


Fig. 3 Effect of combustion time on recovery

Sample: Andesite (Sakurajima Lava 1946)

3.4 添加実験

本法により, 硫化物あるいは硫酸塩として存在する硫

黄が, 二酸化硫黄として完全に定量されていることを確かめる目的で, 添加実験を行った. 既知量の硫酸バリウム及び黄鉄鉱を黒よう石に加えてつくった合成試料につき定量を行ったところ, Table 1に示すような結果を得た. これより, 加えた硫黄はすべて二酸化硫黄として回収されていることが分かり, 加成性が証明された.

Table 1 Addition test

S added as	S (μg)		Recovery (%)
	Calculated	Found	
BaSO_4	31.2	30.8	99
	31.1	31.2	100
	31.1	30.7	99
FeS_2	40.9	41.8	102
	40.9	41.2	101

Samples were made by mixing barium sulfate and pyrite with obsidian to contain 0.031% and 0.020% sulfur, respectively.

3.5 繰り返し実験

再現性を確かめる目的で, 安山岩(桜島 1946 年溶岩)を試料として繰り返し実験を行った結果を Table 2に示す. 本法によれば, 硫黄含有量 0.019% に対し, 5回の繰り返し実験で相対誤差 $\pm 5\%$ 以内で定量できる. 実際の分析には少なくとも 2 回定量を行って, 実験誤差内で一致すればよいとみなされる.

Table 2 Precision of analysis

	Run	S found (%)
Andesite (Sakurajima) (Lava 1946) 0.15 g taken	1	0.019
	2	0.019
	3	0.018
	4	0.020
	5	0.018
Mean		0.019
Standard deviation		0.0008

3.6 試料採取量による定量値への影響

試料をはかり取る量によって, 定量値に変化が認められるか否かを調べる目的で, 岩石試料(0.1~0.3) gを用いて硫黄の定量を試みた. Table 3の結果より, 試料の量による定量値の差はないと思われる.

Table 3 Precision of analysis (different amounts of sample)

Sample taken (g)	S found (μg)	S content (%)
0.1004	18.6	0.019
0.1500	28.0	0.019
0.2007	40.6	0.020
0.2505	51.1	0.020
0.3003	56.5	0.019

Sample: Andesite (Sakurajima Lava 1946)

3.7 他の方法による定量値との比較

著者らが先に報告したスズ-強リン酸法¹⁾による定量値と本法による定量値の比較を行い、結果を Table 4 に示した。両方法による定量値は非常によく一致し、両方法の信頼性を確かめることができた。

Table 4 Sulfur content of igneous rocks

Sample	S content (%)	
	A	B
Sakurajima Lava (1946)	0.019	0.019
	0.019	0.020
Kilauea Lava	0.011	0.010
	0.012	0.011
Tokachidake Bomb (1962)	0.003	0.004
	0.005	0.003
Shirataki Obsidian	<0.001	<0.001
Imari Obsidian	<0.001	<0.001
Himeshima Obsidian	<0.001	<0.001

A: By the present method; B: By the tin(II)-strong phosphoric acid method¹⁾

4 結 言

粉末にした岩石試料を五酸化バナジウムと混ぜて、窒素を通じながら 1000°C で加熱し、発生した気体を赤熱した銅線で還元することにより、硫化物あるいは硫酸塩として含まれる硫黄はすべて二酸化硫黄となる。これをテトラクロロ水銀酸ナトリウム溶液に吸収して安定化をはかり、溶液の吸光度をそのまま波長 228 nm で測定することにより、迅速かつ簡単に岩石中の硫黄を定量する方法を確立した。本法による定量値は、スズ-強リン酸法¹⁾による定量値とよく一致した。燃焼時間は 40 分間であるが、その後の吸光度測定が紫外部なので発色操作を含まず、極めて短時間に済み、簡便な方法であると思われる。試料(0.1~0.3) g を用い、硫黄含有量約 0.02% に対し、相対誤差 ±5% 以内で定量可能である。定量下限は全硫黄 0.001% である。

文 献

- 1) 蟻川芳子, 小沢竹二郎, 岩崎岩次: 本誌, **21**, 920 (1972).
- 2) D. B. Hagerman, R. A. Faust: *Anal. Chem.*, **27**, 1970 (1955).
- 3) R. P. Larsen, L. E. Ross, N. M. Ingber: *ibid.*, **31**, 1596 (1959).
- 4) K. E. Burke: *ibid.*, **39**, 1727 (1967).
- 5) M. E. Coller, R. K. Leininger: *ibid.*, **27**, 949 (1955).
- 6) J. G. Sen Gupta: *ibid.*, **35**, 1971 (1963).
- 7) Y. Arikawa, T. Ozawa, I. Iwasaki: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **41**, 1454 (1968).
- 8) 柳沢三郎, 古橋昭子, 清水邦男: 日本化学会第 18

年会講演要旨集, p. 355 (1965).

- 9) 奥谷忠雄, 伊藤舜介, 内海 諭: 日化, **88**, 56 (1967).
- 10) F. Feigl: "Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions", p. 75 (1949), (Academic Press, New York).
- 11) P. W. West, G. C. Gaeke: *Anal. Chem.*, **28**, 1816 (1956).

☆

Combustion method for the determination of total-sulfur in igneous rocks. Yoshiko ARIKAWA*, Takejiro OZAWA** and Iwaji IWASAKI*** (*Department of Chemistry, Faculty of Home Economics, Japan Women's University, 2-8-1, Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo; **Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo; *** Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, 2-1-37, Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba)

A rapid and simple method for the determination of total-sulfur in igneous rocks has been developed by combining combustion method with ultraviolet photometric method. Sulfur trioxide formed by igniting samples with vanadium pentoxide at 1000°C in a current of nitrogen is reduced to sulfur dioxide by copper wire heated at 950°C. After sulfur dioxide is absorbed in sodium tetrachloromercurate(II) solution, the absorbancy of this solution is directly measured in the ultraviolet region without any procedures for color development.

Only small amount of powdered samples from 0.1 to 0.3 g in weight is used in this method. Each sample is placed in the porcelain combustion boat and then mixed with 1 g of vanadium pentoxide. Ten milliliters of sodium tetrachloromercurate(II) solution of 5×10^{-4} M are added into each of two receivers and diluted to 30 ml. Then the boat is carefully introduced into the hot zone of a combustion tube of silica glass heated at 1000°C. The mixture is ignited in a slow current of nitrogen for 40 minutes. Sulfur dioxide is absorbed in this solution as disulfidomercurate(II). After 40 minutes' ignition both receivers are disconnected and each of the contents is diluted to 50 ml with redistilled water respectively. The absorbancy of each solution is measured at the wavelength of 228 nm against the 10^{-4} M sodium tetrachloromercurate(II) solution using 10 mm silica glass cells.

The results were in good agreement with those by Tin(II)-strongphosphoric acid method reported before by the same authors. The accuracy of this method is 5% at the total sulfur content of 0.02%. The total-sulfur content of as low as 0.001% can be determined. (Received Feb. 13, 1975)

Keywords

Combustion method

Igneous rock

Sulfur

Ultraviolet absorption spectrometry