

電量滴定および高周波燃焼法を用いた岩石、 堆積物中の全硫黄の定量

粕 武*

KOMA, T. (1987.) Determination of sulfur content in geological materials by combustion procedure and coulometric titration. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.38(12), p.777-783.

Abstract : The author established the procedure to determine easily the sulphur content in the sedimentary rocks by combination of high-frequency combustion apparatus and coulometric titration. The procedure is as follows.

The sample for analysis, weighing 0.05-0.5g, is put in a melting pot, and is burned in the high-frequency combustion apparatus, adding 1.0g of iron and 0.5g of tin. The oxygen sulphide produced in the apparatus is absorbed in the solution of 2% sodium sulphate and hydrogen peroxide, and is determined in several minutes by coulometry. The calculated amount of sulphur is generally not interfered by other coexisting elements and molecules, with the exception of some coexisting molecules such as sodium chloride.

1. 緒 言

硫黄は堆積物中の陰イオン元素として、塩素、燐、炭素、窒素とともに主要成分の一つである。堆積岩中の硫黄量の多少は、堆積環境が海成であったか、非海成であったかを識別するための指標として極めて重要な役割を持っている。また、硫化物として存在する金属元素の挙動を把握するためにも用いられる。従来岩石や堆積物中の全硫黄は重量法 (MAXWELL, 1968), 滴定法 (SEN GUPUTA, 1970; BOUVIER *et al.*, 1972) 吸光光度法 (LARSEN *et al.*, 1959, 蟻川芳子ほか, 1972, 蟻川芳子ほか, 1975) などによって定量されてきたが、これらの方法は何れも前処理法として、炭素塩熔融、塩素酸カリウムと硝酸による酸分解、環状炉で熱分解などを行う必要があり、何れの場合も長時間を要す欠点をもっている。

そこで、最近では試料の前処理が簡単な硫黄の分析法として、高周波誘導加熱燃焼装置を用いて試料を燃焼させる方法 (桶屋, 1971), 高周波誘導加熱燃焼装置と赤外線ガス分析計とを組み合わせ、前処理と定量を同時に行う方法 (寺島, 1979) などが行われるようになった。またけい光X線を用いた分析法 (田中, 1974; 寺島, 1976), イオン電極分析法 (蟻川, 1986) も開発されつつある。

高周波誘導加熱燃焼装置と電量滴定法を組み合わせた方法は、試料の前処理が簡単であり、しかも感度、精

度が高い特徴を有しており、鉄鋼関係試料に適用されて良好な結果が得られている (KAJIYAMA and HOSHINO, 1971)。本研究ではこの方法を用いて岩石や堆積物中の全硫黄を定量するため、燃焼剤、助燃剤、燃焼条件の共存成分の影響などについて検討し、定量法を確立した。

2. 装置および試薬

2.1 装 置

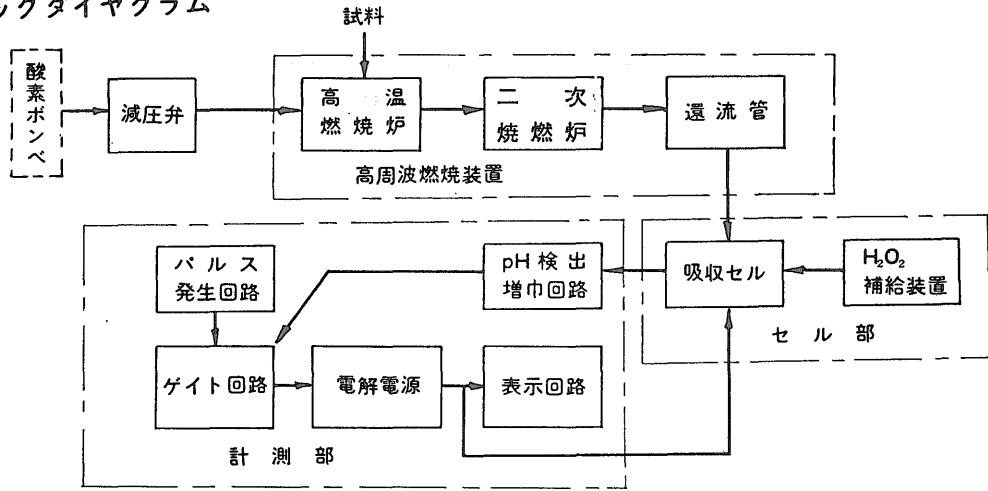
国際電子工業 (現在掘場制作所が引き継いでいる) 製の硫黄定量装置「クロマチック “S” VK-3 型」を使用した。本装置の定量ブロックダイヤグラムおよび分析機の主要構造を第1, 2図に示した。第1, 2図から分かるように、試料中の硫黄は高周波燃焼装置によって酸素気流中で燃焼され、二酸化硫黄等の硫黄酸化物となり過剰の酸素によって運ばれ、ダストフィルターを通過した後、2%硫酸ナトリウム溶液に過酸化水素を加えた吸収液に吸収される。吸収液中では硫酸イオンの生成量に相当するだけ pH 値が変化する。その変化した pH 値が元に戻るまで一定電気量のパルスで電気分解を行う。この時に要した電気容量、つまりパルス数をカウントすることによって硫黄量を測定することができる (KAJIYAMA and HOSHINO, 1971)。

2.2 試 薬

無水珪酸は特級試薬 (和光製) をめのう製粉碎機を用いほぼ 200 メッシュ以下に粉碎した後、約 1200°C で 2 時間強熱したものをを使用した。

*技術部

ブロックダイアグラム



第1図 高周波誘導加熱燃焼装置と電量滴定法を組み合わせた硫黄定量装置ブロックダイアグラム
Fig.1 Block diagram of the instrument.

結晶硫黄(99.999%), 硫酸ナトリウムおよびその他分析値におよぼす影響の実験に用いた試薬は和光製の特級試薬である。過酸化水素は三菱江戸川化学製特級品を使用した。鉄粉は堀場制作所製のクーロマチック用試薬を使用した。硫黄標準鉄鋼用試料は日本鉄鋼協会製のものをを使用した。

3. 実 験

3.1 合成標準試料

硫黄測定用の合成標準試料として、結晶硫黄と無水珪酸の一定量を粉砕、混合して、硫黄含有量が10%および1%の試料を調製した。

3.2 燃焼剤および助燃剤

鉄鋼中の硫黄定量における助燃剤としてタングステン、銅、スズが検討され、タングステンが最も優れているとの報告がある(大沼ほか, 1975)。本実験では泥質岩試料を対象にしたもので、燃焼剤の添加が必要である。燃焼剤にはタングステンの使用も考えられるが、タングステンのみでは完全燃焼しないとの報告(寺島, 1979)があるので、鉄鋼の主成分である鉄とすることにした。

燃焼剤の最適添加量を求めるため、硫黄含有量1%の合成標準試料0.1gに対して鉄の添加量を0.1-1.5gの範囲で変化させた場合について検討し、結果を第3図に示した。添加量の0.1-0.7gでは不完全燃焼を起こし低い分析値を与え、1.5gより多過ぎると飛散することが明らかになった。この結果から1.0gの鉄粉を添加することにした。

助燃剤は安価で効率の良いスズとした。スズの最適用量を求めるため添加量を0.0-1.0g(1-6粒)の範囲に変化させた場合について検討し、結果は第4図に示した。この結果からわかるように、スズの添加量が0.3gまでは低値を示すが、0.4g以上では良好な結果が得られる。従って助燃剤としてスズの添加量は約0.5gとした。

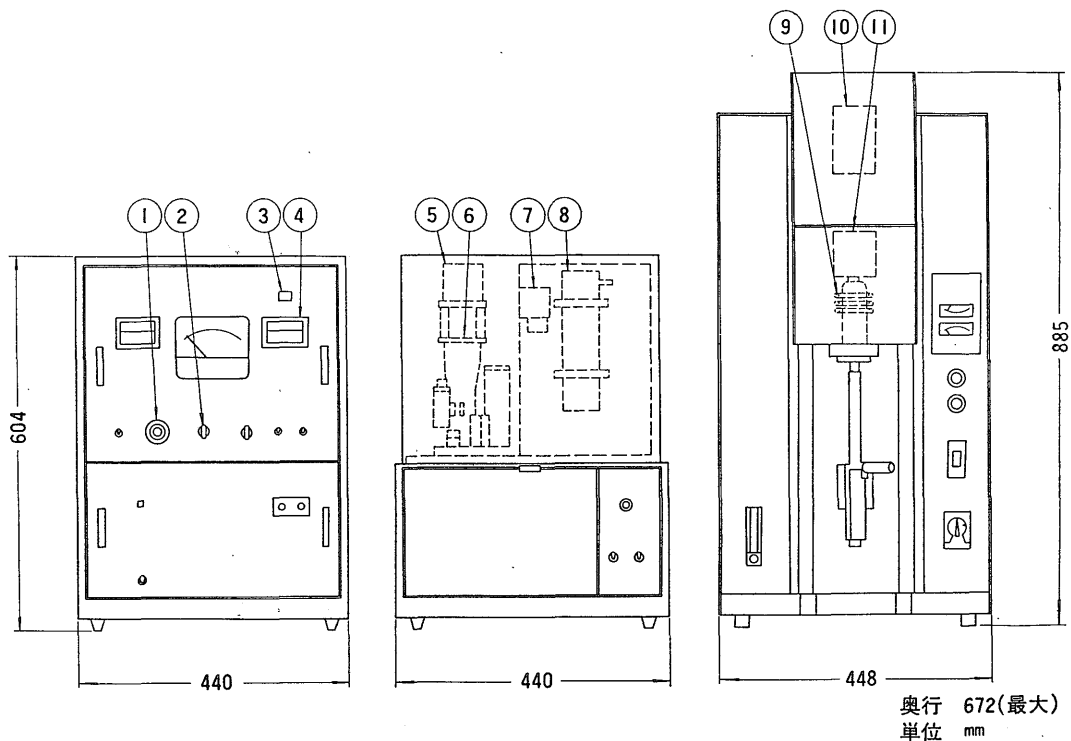
次に鉄およびスズの添加方法について検討した。試料を燃焼剤、助燃剤と混合した場合と試料の上に燃焼剤、助燃剤を被覆した場合の両方について比較検討した結果、分析値に有意差は認められなかった。しかし、試料と燃焼剤、助燃剤を混合した場合は少量の試料が飛散する場合があるので、試料の上部を被覆する方法を用いることにした。

3.3 燃焼時間と硫黄分析値の関係

合成標準試料0.1gを試料坩堝にはかり取り、鉄粉1.0g、スズ3粒を加え、酸素流量を2000ml/minとして、燃焼時間1-7分間の範囲で変化させ検討した結果を、第5図に示した。燃焼時間2分までは二酸化硫黄等の硫黄酸化物ガスの発生がなく、3分から分解が始まり、5分で完了していることがわかった。この結果から燃焼時間は6分とした。電量滴定の開始時間は炭素ガス発生が2分で完了する(KAJIYAMA and HOSHINO, 1971)ことから4分とした。

3.4 酸素流量と硫黄分析値の関係

酸素流量を1,000-3,000ml/minの範囲に変化させ、酸素流量と硫黄分析値との関係について検討した結果、



奥行 672(最大)
単位 mm

計測部

- ① pH 設定ダイヤル
- ② 試料重量補正スイッチ
- ③ 分析終了表示灯
- ④ カウンター

セル部

- ⑤ スターラー
- ⑥ 吸収セル
- ⑦ H₂O₂ 槽
- ⑧ 冷却管

高周波燃焼装置

- ⑨ 高温燃焼炉
- ⑩ 還流管
- ⑪ 二次燃焼炉

第2図 硫黄定量装置「クロマチック“S”VK-3型」の概要

Fig.2 Automatic circulation-type high frequency combustion furnace coulometric S VK-3 As analyzer (Kokusai Electric CO.).

流量変化による影響はみられなかったが、酸素流量が不足のとき (1,000ml/min 以下) では試料の急激な燃焼によって起こる燃焼管内の負圧のため吸収液が逆流する危険性があること、また酸素流量を増しても分析時間の短縮効果がないので、酸素流量は 2,000ml/min とした。

3.5 共存元素の影響

岩石や堆積物の主要成分である Al, Ti, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K や、少量成分である Cl, NO₃, P₂O₅, CO₃ 等の陰イオンが共存する場合の影響を検討した。

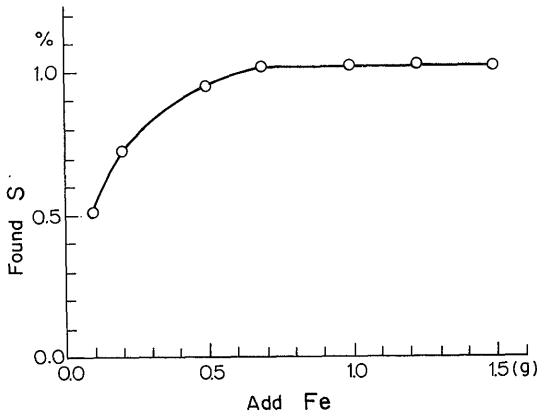
結晶硫黄と無水珪酸の一定量に、Al₂O₃, TiO₂, F₂O₃, MnO₂, CaO, MgO, NaCl, KNO₃, Na₂HPO₃, K₂CO₃ の一定量をそれぞれ個別に添加し、硫黄が 1% になるよう

に調製した試料を用いて測定した結果を第 6 図に示す。この図からわかるように Cl 以外は大きな誤差を与える成分はなかった。Cl は 0.2% を超えると硫黄の分析値に正の誤差を与えた。これは燃焼によって塩素ガスが発生し、これが吸収液に吸収されて、吸収液の pH を低下させ、硫黄とともに測定されたものと考えられる。

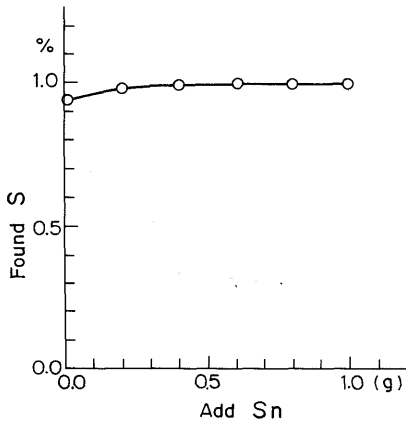
通常の岩石や堆積物中の Cl 量はほとんどの場合 0.2% 以下であるため特に問題にならないが、海底堆積物等の分析ではあらかじめ Cl を除去する操作が必要である。

3.6 硫黄の存在形態による影響

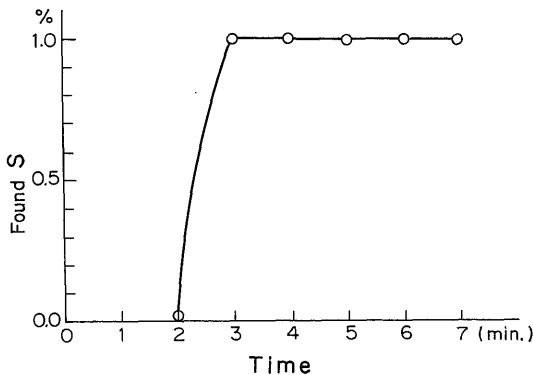
本装置を用いる分析において、硫黄の存在形態が分析



第3図 燃焼剤(鉄粉)の添加量の影響
Fig.3 Effect of iron on the determination of total sulfur.



第4図 助燃剤(スズ)添加量の影響
Fig.4 Effect of tin on the determination of total sulfur.



第5図 燃焼時間と硫黄量の関係
Fig.5 Effect of combustion time on the determination of total sulfur.

結果にどのような影響を与えるかを検討した。その結果を第1表に示す。結晶状の硫黄、黄鉄鉱、黄銅鉱、硫酸バリウム、硫酸ナトリウムについてそれぞれ珪酸を基質として合成試料を作成して分析した。その結果、黄銅鉱、硫酸バリウムがわずかに低い分析結果がえられたが、相対誤差は2%以下であり存在形態の違いによる誤差は無視できる。

3.7 試料採取量と分析値の関係

分析試料の採取量を変化させた場合の影響を検討した。硫黄含有量が、1.0%の合成標準試料については0.03-1.0g、1.0%の試料については0.1-0.5gの範囲で変化させて測定した結果を第7図に示す。硫黄の分析値は試料の増加量に従って、ほぼ直線的に増加しており、試料採取量の影響は試料1gまで無視できることがわかった。なお1カウントを0.5ppmに調整しても実試料の測定では硫黄含量が少ない場合低値を与える。検量線から係数(f)を算出し補正する必要がある。

4. 定量法

一定量の粉末試料(硫黄含有量0.10-3.0%の場合は0.1g、0.00-0.10%の場合は0.5g)を坩堝にはかり取り、試料の上部を平らにする。試料の表面を1.0gの鉄粉で覆った後、スズ3粒(約0.5g)を加える。これを、燃焼時間6分、電量滴定開始時間4分後、酸素流量2000ml/minに調整してある装置の燃焼管中に入れて密封し、セル部の“分析スイッチ”および高周波燃焼装置の“発振ボタン”を押す。分析が終わったら計測部の終点指パイロットの点灯と同時にカウンターが停止する。記録されたカウンターの数字より次式で計算する。

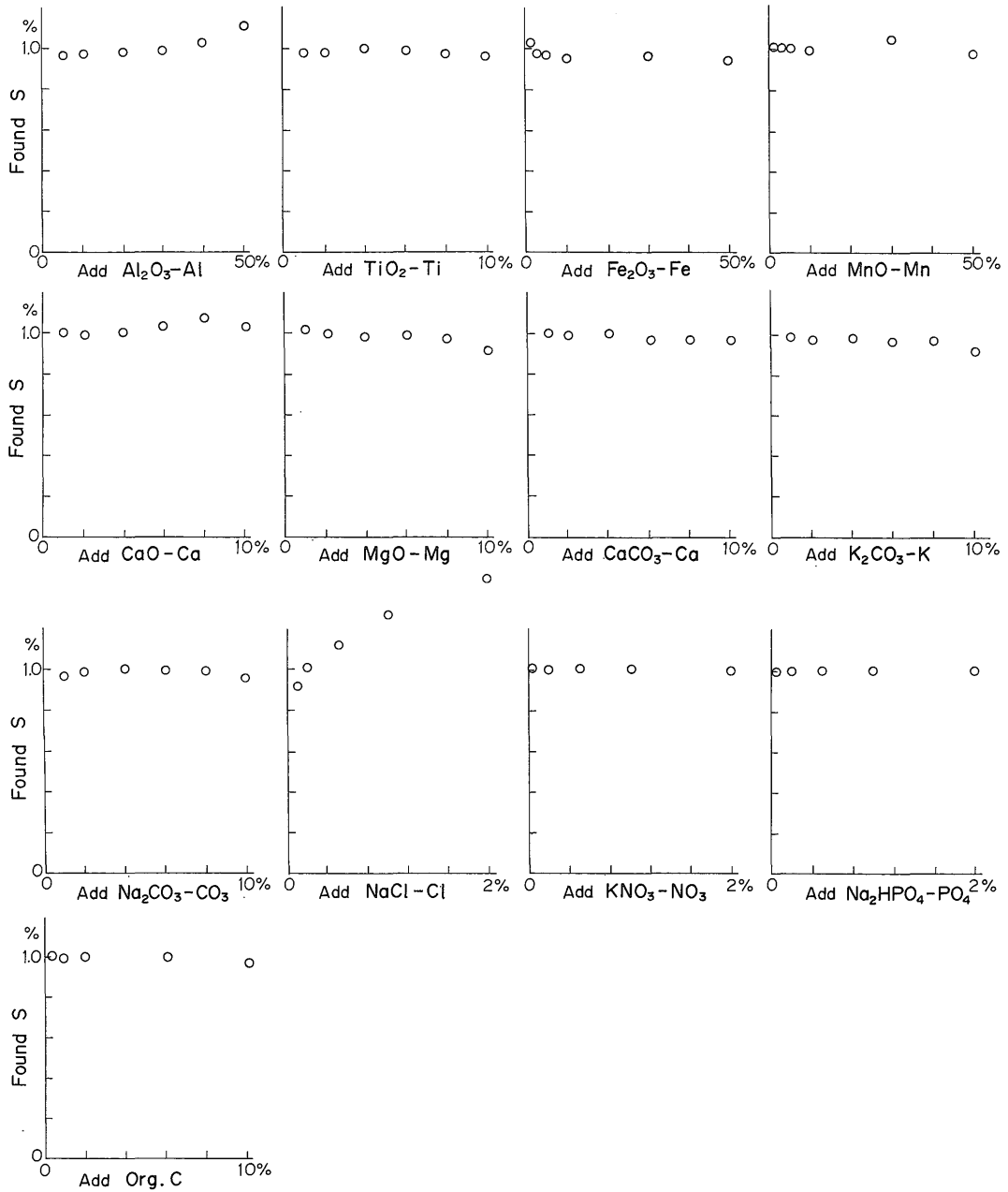
$$\text{分析値(S\%)} = (\text{カウント数}-\text{ブランク}) \times \frac{0.5}{\text{試料重量(g)}} \times 10^{-4} \times f$$

fは検量線から求める。

5. 定量結果

硫黄測定用の合成標準試料、硫黄含有量既知の堆積物および鉄鋼標準試料(S=0.256%)を用い、硫黄量を測定し結果を比較した。第2表に示すように鉄鋼標準試料についての硫黄の回収率は95%程度であり、やや低値を示す傾向がある。したがって鉄鋼標準試料中の硫黄含有量を基準として装置を調整した場合は分析値が幾分多めに表示されるので注意する必要がある。

硫黄測定用の合成標準試料を5回測定したときの変動係数は5%以下であり、回収率は98-101%で、ともに



第6図 共存元素の影響

Fig.6 Effect of coexisting elements on the determination of sulfur.

良好な結果が得られた。

6. 結 言

電量滴定法と高周波燃焼法を組み合わせた方法による堆積物中の全硫黄の分析法を検討し、迅速であり、しか

も精度の良い定量法を確立した。

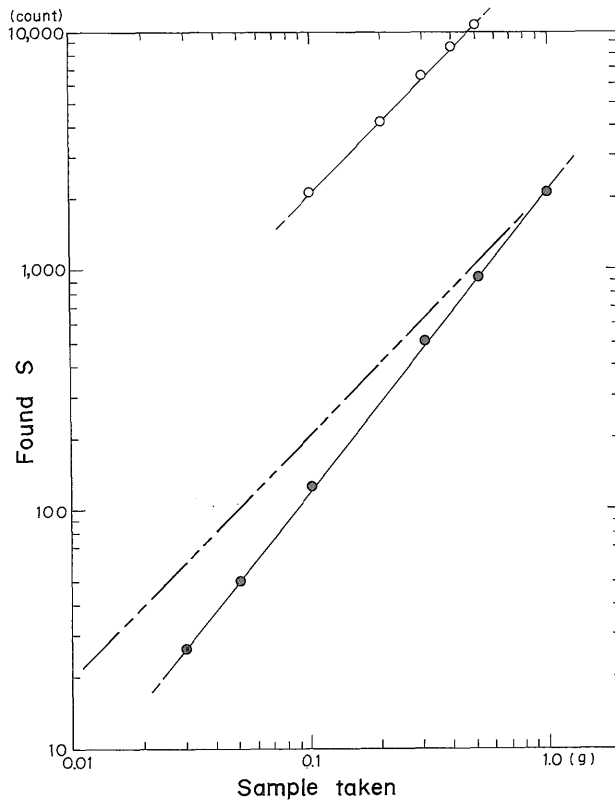
謝 辞 本研究を行うにあたり、堀場制作所皆川修氏には硫黄定量装置に関する助言を頂いた。ここに厚く御礼申し上げる。

第1表 硫黄の存在状態の違いが分析値におよぼす影響
Table 1 Effect of chemical state of sulfur on the determination of 100 mg sulfur in synthetic silicon dioxide samples.

	添加量 (S.mg)	分析値 (S.mg)	回収率 (%)
結晶状硫黄	1.00	1.00	100.0
黄鉄鉱	1.00	0.997	99.7
黄銅鉱	1.00	0.990	99.0
硫酸バリウム	1.00	0.985	98.5
硫酸ナトリウム	1.00	1.000	100.0

第2表 既知試料の分析結果
Table 2 Results of analysis for known samples.

	合成標準試料	鉄鉱標準試料	硫黄量既知の堆積物試料(重量法)
含有量(%)	1.0	0.256	1.096
分析値(%)	1.000	0.243	1.090
回収率(%)	100.0	94.9	99.5



第7図 全硫黄量の定量における試料採取量と検出される硫黄との関係
Fig.7 Relation between amount of sample and counter reading in the determination of total sulfur in synthetic silicon dioxide samples.

文 献

蟻川芳子・小沢竹二郎・岩崎岩次(1972) スズ-強リン酸による火成岩中の全イオウの定量. 分析化学, vol.21, p.920-924.

(1975) 燃焼法による火成岩中の全硫黄の定量. 分析化学, vol.24, p.497-500.

(1986) 硫化物イオン電極による岩石中の硫黄の迅速定量. 日本化学会誌, no.8,

- p.1074-1078.
- BOUVIER, J. L., SEN GUPTA, J. G. and ABBEY, S. (1972) Use of an "automatic sulphur titrator" in rock and mineral analysis: Determination of sulphur, total carbon, carbonate and ferrous iron. *Geol. Surv. Canada Paper*, 72-31, 22p.
- KAJIYAMA, R. and HOSHINO, K. (1971) Determination of sulphur in steel by modified combustion procedure and coulometric titration, *Jour. Soci. Anal. Chem.*, vol. 96, p. 835-842.
- MAXWELL, J. A. (1968) Rock and mineral analysis. *Interscience*, New York, 584p.
- 桶屋光男 (1971) 高周波燃焼法による粘土鉱物中のイオウの定量法. 北海道立工業試験場報告, no. 179, p. 7-13.
- 大沼 明・伊原 卓・小口栄一 (1975) 赤外吸収分析装置による鉄鋼中炭素・硫黄の同時定量. 学振第 19 委員会 19 委-9847, 分析-1565, 19p.
- R. P. LARSEN, L. E. ROSS and N. M. INGBER (1959) Separation and Determination of Microgram Amounts of Sulfer, *Anal. Chem.*, vol. 31, p. 1596-1599.
- SEN GUPTA, J. G. (1970) Determination of carbon by non-aqueous titration furnace; application to rocks, stony meteorites and metallurgical samples. *Anal. Chim. Acta*, vol. 51, p. 437-447.
- 田中英樹・尾崎富生・森口祐三・北村弘行・橋詰源蔵 (1974) 底質中のリン, イオウのけい光 X 線分析. *分析化学*, vol. 23, p. 333-339.
- 寺島 滋 (1976) けい光 X 線分析法による岩石中の塩素及びイオウの定量. *地調月報*, vol. 27, p. 185-194.
- (1979) 赤外吸収分析法による岩石, 鉱石, 堆積物中の全炭素, 全硫黄, 炭酸塩炭素, 非炭酸塩炭素の定量. *地調月報*, vol. 30, p. 609-627.

(受付: 1987 年 3 月 30 日; 受理: 1987 年 7 月 8 日)