原子吸光分析法による鉄とチタンを含む NiAs 型硫化物およびクロムを含むスピネル型硫化物中のイオウの定量

飴 谷 公 兵*

(1974 年 1 月 5 日受理)

NiAs 型硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ ($x=0.1\sim0.3$) およびスピネル型硫化物 $\text{CuCr}_2\text{S}_3\text{Cl}$, CdCr_2S_4 などの中のイオウの定量を, 10 mg の試料量で行なうため, 原子吸光分析法を検討した. 試料を臭素を含ませた王水または濃硝酸で酸化溶解し, イオウを硫酸イオンにする. 試料溶液量を約 20 ml, 塩酸酸性 (約 0.05M) にし, 加温 (約 80°C) して, 一定過剰量の塩化バリウムを加える. 沈殿した硫酸バリウムを熟成後, 濾別し, 濾液中の過剰量のバリウムを原子吸光分析法で測定し, 間接的にイオウを定量する.

本方法は Fe^{2+} , Ti^{3+} , TiO^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} などの分離の必要がなく, イオウ標準溶液 (硫酸ナトリウム) を用いて得られた標準偏差は 1.47% であった. 本方法を, 化学気相輸送法によって育成された大きさ 2~3 mm, 重さ数 mg の小さな単結晶に応用し, 満足できる結果を得た.

1 緒 言

磁性半導体として合成されている, CdCr_2S_4 や $\text{CdCr}_2\text{-Se}_4$ で代表される種々のカルコゲンスピネル単結晶の組成を決定する手段として, 著者は原子吸光分析法を用いている¹⁾²⁾. これらの単結晶は, 通常, 塩素ガスを輸送媒体に用いた化学気相輸送法により育成されている³⁾. 金属元素は, 適当な酸に試料を溶解したのち, 試料溶液中の酸濃度を一定に保つことにより, 容易に定量できることがわかった¹⁾. また, 単結晶の育成の過程で結晶中に導入される塩素の含有量については, 塩素を塩化銀として沈殿捕集後, 銀の原子吸光を用いて, 間接的に定量した結果をすでに報告した¹⁾²⁾. そこで, 分析法の一貫性を保つために, イオウについても原子吸光分析法で定量することを試みた. 通常, 化学気相輸送法で得られる単結晶は, 大きさ約 2~3 mm, 重さ数 mg であるから, 分析試料量を 10 mg と仮定し, 3~5 mg のイオウの定量を目的とした.

イオウの原子吸光分析法については, 直接法⁴⁾あるいは鉛⁵⁾, 水銀⁶⁾, バリウム^{7)~11)}などの原子吸光を用いた間接法が, ガス⁴⁾, 空気⁴⁾, 生体材料⁷⁾, 有機物⁸⁾, 土じょう⁹⁾¹⁰⁾, 水¹¹⁾などの分析で報告されている. 著者は, $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ ($x=0.1\sim0.3$), $\text{CuCr}_2\text{S}_3\text{Cl}$, CdCr_2S_4 などの原子吸光分析法を確立するため, 試料溶液に一定過剰量の塩化バリウムを加え, 沈殿した硫酸バリウムを濾

別したのち, 濾液中の過剰のバリウム量を原子吸光分析法で求め, 間接的にイオウを定量する方法¹⁰⁾¹¹⁾を用いた. そのため, 最初に, バリウムの原子吸光および硫酸バリウムの沈殿生成に及ぼす, 鉄, チタン, 銅, クロム, カドミウムなどの影響を調べ, 最後に, 本方法の適用結果の 1 例を報告する.

2 装置および試薬

2.1 装 置

日立 208 型原子吸光分光光度計をアセチレン-空気フレイムで使用した. 光源は日立製中空陰極ランプ HLA-3 を用いた. 測定条件を Table I に示した.

Table I Working condition for measurement of barium atomic absorption

Wavelength	553.6 nm
Lamp current	15 mA
Slit setting	Entrance 1 (0.18 mm), Exit 1 (0.18 mm)
Burner height	Scale position 2 (beam height above burner, approximately 20 mm)
Air	1.8 kg/cm ² , 13.0 l/min
Acetylene	0.5 kg/cm ² , 3.0 l/min

2.2 試 薬

イオウ標準溶液: 試薬特級の硫酸ナトリウムを 110°C で乾燥後, 精ひょうし, イオン交換水に溶かして, 原液 (1 mg S/ml) を調製した.

バリウム標準溶液: 試薬特級の塩化バリウム 2 水塩をひょう量し, イオン交換水に溶かして, 原液を調製し,

* RCA 基礎研究所: 東京都町田市図師町字四号971-2

キレート滴定法¹²⁾により標定した (5 mg Ba/ml).

金属溶液：純度 99.9% 以上の金属を精ひょうし、硝酸または塩酸に溶かして、原液 (1 mg/ml) とし、塩酸酸性 (約 0.1M, ただし、チタンは約 1M) で保存した。

硝酸および塩酸は、いずれも試薬特級品を用いた。

3 定量操作

試料 10 mg を精ひょうし、臭素を含ませた王水または濃硝酸で酸化溶解し、イオウを硫酸イオンにする。蒸発乾固後、過剰の硝酸を塩酸で追い出して、溶液量を約 20 ml とし、塩酸酸性 (約 0.05M) にする。Fe³⁺ が存在する場合は、アスコルビン酸で Fe²⁺ に還元し、溶液を加温 (約 80°C) し、かき混ぜながら、塩化バリウム溶液 (5 mg Ba/ml) 5 ml を徐々に加える。生じた硫酸バリウム沈殿を湯浴上で約 1 時間熟成後、さらに、室温で 20 時間以上放置する。沈殿を濾別 (東洋濾紙 No. 5c) し、沸騰水 25~30 ml を用い、5~6 回くりかえし洗浄する。洗液は濾液と合わせて、正確に 100 ml (0.05 M 塩酸) にし、原子吸光分析法により、過剰のバリウム量を測定し、イオウを間接的に定量する。原子吸光測定のためのバリウム標準溶液は、分析のつど原液を希釈して用い、チタンを含むものと含まないものと 2 種調製する。

4 定量条件の検討

4.1 バリウムの原子吸光の測定

3 の定量操作で述べたように、試料溶液は塩酸酸性なので、まず、バリウムの吸光度に及ぼす塩酸の影響を調べた。Fig. 1 に示したように、塩酸濃度を増大させると、バリウムの吸光度は若干減少する。その減少効果は、アセチレン流速 3.25 l/min のほうが 3.0 l/min より大きかったので、以後の実験では、溶液の塩酸濃度を約 0.05M に保ち、アセチレン流速 3.0 l/min でバリウムの吸光度を測定した。この条件下で作成した検量線 Fig. 2 (a) を用いて、バリウムの吸光度に及ぼす種々の陽イオンの影響を調べたところ、Table II に示したように、Fe²⁺、Cu²⁺、Cr³⁺、Cd²⁺ などはバリウムの測定に影響を及ぼさなかった。しかしながら、チタンはバリウムの測定値を見かけ上減少させた。チタンによる、このバリウムの減感効果は、チタンの濃度を増大させると、ますます顕著に現われる。その測定結果を Fig. 3 に示した。バリウムのような比較的イオン化電位 (5.21 eV) の低い元素に対するこのようなチタンの効果は、同様にアルカリ土類元素であるストロンチウム (イオン化電位, 5.69 eV) にもあることが報告されている¹³⁾。

Fig. 1 Effect of hydrochloric acid on barium atomic absorption

Ba : 150 ppm; C₂H₂ flow rate : (a) 3.25 l/min, (b) 3.0 l/min

Fig. 2 Working curves for barium measurements

分析試料中のチタンの含有量は、Fe_{1-x}Ti_xS (x=0.1~0.3) の式に従えば、10 wt% 前後と期待される。10 mg の試料量を溶解し、溶液を 100 ml とした場合、チタンの濃度は 10 ppm 前後となる。そこで、バリウムの種々の濃度の標準溶液にチタン 10 ppm を添加し、バリウムを測定した。こうして得た検量線を Fig. 2 (b) に示した。この Fig. 2 (b) の検量線を用いて、鉄共存下で測定溶液中のチタンの濃度を、10 ppm に対し ±20%

Table II Interference on barium measurement (a)

Cations added (ppm)	Ba added		
	(a) 100 ppm Ba found (ppm)	(b) 150 ppm Ba found (ppm)	(c) 200 ppm Ba found (ppm)
Fe ²⁺ 50	100.0	—	200.5
Ti ³⁺ 10	91.2	—	191.8
TiO ²⁺ 10	91.3	—	192.8
Fe ²⁺ 50) Ti ³⁺ 10]	90.6	—	186.0
Fe ²⁺ 50) TiO ²⁺ 10]	90.5	—	187.0
Cu ²⁺ 20	100.0	150.2	—
" 40	99.7	150.5	—
Cr ³⁺ 10	99.5	150.9	—
" 30	99.5	151.4	—
Cu ²⁺ 20) Cr ³⁺ 35]	100.0	151.5	—
Cd ²⁺ 30	98.7	—	—
Cd ²⁺ 30) Cr ³⁺ 30]	98.9	—	—

Cations were added as chloride.

Fig. 3 Effect of titanium on barium atomic absorption

Ba : (a) 200 ppm, (b) 100 ppm

変動させ、バリウムを測定したところ、Table III に示したように、誤差は2%以内であった。したがって、バリウムの吸光度の測定は、試料溶液がチタンを含む場合と含まない場合との二つについて、Fig. 2 (a) と (b) の検量線をそれぞれ使い分けた。

4.2 硫酸バリウム沈殿の生成

硫酸バリウムの溶解度¹⁴⁾は塩酸濃度を減少させると低下するが、得られる沈殿は細かく、浮遊性である¹⁵⁾。一

Table III Interference on barium measurement (b)[†]

Cations (ppm)	Ba added	
	(a) 100 ppm Ba found (ppm)	(b) 200 ppm Ba found (ppm)
Fe ²⁺ 100) TiO ²⁺ 10]	100.0	200.4
Fe ²⁺ 50) TiO ²⁺ 8]	102.4	202.8
Fe ²⁺ 50) TiO ²⁺ 9]	101.6	201.5
Fe ²⁺ 50) TiO ²⁺ 10]	99.4	199.5
Fe ²⁺ 50) TiO ²⁺ 11]	99.8	198.5
Fe ²⁺ 50) TiO ²⁺ 12]	98.6	197.0

[†] Standard solutions contained 10 ppm Ti; Cations were added as chloride.

方、塩酸濃度を増大させると沈殿の結晶性はよくなり、共存イオンの影響が少なくなる¹⁵⁾が、溶解度は増大する。したがって、本実験では Fe²⁺、Ti³⁺、TiO²⁺、Cu²⁺、Cr³⁺、Cd²⁺ などの共存下で、3~5 mg のイオウを定量的に硫酸バリウムとして沈殿させるため、3 の定量操作で述べたように、沈殿生成時の試料溶液の塩酸濃度を約 0.05M にした。この塩酸酸性下で、上述の陽イオンを共存させ、イオウ標準溶液を用い、3 の定量操作に従って、硫酸バリウムを沈殿させることを試みた。

Table IV Recovery of sulfur by the present method

Cations added	(mg)	Ba added [†] (mg)	S (mg)		Error (%)
			Added	Found	
Cu ²⁺ 2.00) Cr ³⁺ 3.50]	25.00	25.00	3.000	3.00 ₉	+0.30
Cu ²⁺ 2.00) Cr ³⁺ 3.50]	"	"	3.500	3.52 ₄	+0.69
Cu ²⁺ 2.00) Cr ³⁺ 3.50]	"	"	4.000	3.94 ₉	-1.23
Cd ²⁺ 3.00) Cr ³⁺ 3.00]	"	"	"	3.97 ₀	-0.75
Cd ²⁺ 3.00) Cr ³⁺ 3.00]	"	"	"	3.94 ₉	-1.28
Cd ²⁺ 3.00) Cr ³⁺ 3.00]	"	"	"	3.88 ₉	-2.78
Cd ²⁺ 3.00) Cr ³⁺ 3.00]	"	"	"	3.88 ₇	-2.82
Fe ²⁺ 5.00) Ti ³⁺ 1.00]	"	"	5.000	5.01 ₂	+0.24
Fe ²⁺ 5.00) TiO ²⁺ 1.00]	"	"	"	5.04 ₄	+0.88
Fe ²⁺ 5.00) Ti ³⁺ 1.00]	30.00	30.00	"	5.01 ₁	+0.22
Fe ²⁺ 5.00) TiO ²⁺ 1.00]	"	"	"	4.97 ₄	-0.52
Fe ²⁺ 5.00) Ti ³⁺ 1.00]	35.00	35.00	"	5.00 ₄	+0.08
Fe ²⁺ 5.00) TiO ²⁺ 1.00]	"	"	"	4.98 ₄	-0.32
Average					-0.56
Standard deviation					1.47

[†] Ba equivalents to 3, 4 and 5 mg of S are 12.85, 17.14 and 21.42 mg, respectively; Cations were added as chloride.

陽イオンの共存量は、分析試料量 10 mg 中に含まれる量に近いように添加した。これらはいずれも塩化物として加えた。また、鉄とチタンを含む溶液については、5 mg のイオウに対し、バリウムの添加量を 25~35 mg に変化させ、沈殿剤の添加量のちがいによるイオウの測定値の変化も調べた。検討結果は、Table IV に示したように、いずれの場合も、イオウの測定量は添加量に一致し、バリウムの添加量の相違によるイオウの測定値のちがいはなく、3~5 mg のイオウに対して、バリウムの添加量は 25 mg でじゅうぶんであった。また、本方法の標準偏差は 1.47% であった。

5 実際試料の分析結果

5.1 粉末多結晶試料

上に述べたように、本方法によって、3~5 mg のイオウをじゅうぶん定量できることがわかったので、3 の定量操作に従って実際試料の分析を行なった。粉末多結晶試料の結果を Table V に示した。これらの試料は“intended composition”の混合粉末を高温で焼結合成し、X線回折により同定されたものである。鉄およびチタンを含む化合物は王水に溶解し、他の化合物は硝酸に溶解した。Table V に示したように、分析値はいずれも計算値とよい一致をみた。硫化カドミウムについては、比較のため 500 mg の試料量を使い、通常の重量法¹⁶⁾によるイオウの定量もあわせ行なった。本方法は 10 mg という少ない試料量にもかかわらず、通常法に比べ、なんらそん色がなかった。

Table V Analytical results of powder samples

Sample, intended composition	S (wt%)	
	Calc'd	Found
$\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{S}$	36.80	36.5
$\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{S}$	37.14	37.3
$\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{S}$	37.31	37.5
$\text{Cu}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_3\text{Cl}$	32.84	32.4
$\text{Cu}_{0.75}\text{Cr}_2\text{S}_3\text{Cl}$	33.95	33.5
CdCr_2S_4	37.21	36.9
CdS	22.19	22.0
CdS	"	22.2†

† Gravimetry by BaSO_4 precipitation

5.2 単結晶試料

Table VI に単結晶試料の結果を示した。鉄とチタンを含む化合物については、別に行なった原子吸光分析法による鉄の定量結果もあわせ示した。これらの単結晶は、粉末多結晶試料から、化学気相輸送法により成長育成されたものである。鉄とチタンを含む化合物の分析値

Table VI Analytical results of single crystals

Sample, intended composition	S (wt%)		Fe (wt%)	
	Calc'd	Found	Calc'd	Found
$\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ ($x=0.1\sim0.3$)	(1)	37.6		56.9
	(2)	37.8	45.72	53.4
	(3)	37.0	57.70	52.1
$\text{CuCr}_2\text{S}_3\text{Cl}$	(1)	31.6		
	(2)	31.6		
	(3)	30.8		
CdCr_2S_4	(1)	37.5		
	(2)	37.0		

は、ほぼ計算値に一致し、鉄の定量結果からも $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ ($x=0.1\sim0.3$) で示される組成の範囲内にあることがわかった。なお、この $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ 結晶には、通常 10 wt% 程度のチタンを含んでいることを原子吸光分析法によって半定量的に確認した。銅化合物のイオウの分析値は計算値よりも低い値となった。これらの結晶中には組成式 $\text{CuCr}_2\text{S}_3\text{Cl}$ から期待される化学量論値以上の塩素が含まれており²⁾、本実験によって明らかになったこのイオウの不足分は、過剰量の塩素によって補われているものと推察される。カドミウム化合物の結果は、計算値に一致した。別に行なったカドミウムとクロムの定量結果も、これらの結晶は CdCr_2S_4 の組成であることを示している¹⁾。

以上述べたように、本方法は種々の硫化物中のイオウの定量法として有用であったので、本方法に検討を加え、 Fe_xTiS_2 ($x=1/4, 1/3, 1/2, 2/3$)¹⁷⁾ や FeS ¹⁸⁾ の分析に適用している。

6 結 言

NiAs 型硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ ($x=0.1\sim0.3$) およびスピネル型硫化物 $\text{CuCr}_2\text{S}_3\text{Cl}$, CdCr_2S_4 などを酸化溶解し、イオウを硫酸イオンにし、塩酸酸性下で一定過剰量の塩化バリウムを加え、沈殿した硫酸バリウムを濾別し、濾液中の過剰量のバリウムを原子吸光分析法で測定して、間接的にイオウを定量する方法を検討した。

本方法は、10 mg という比較的微量の試料についても、イオウを定量する利点を有しており、化学気相輸送法によって育成される大きさ 2~3 mm、重さ数 mg の小さな単結晶に適用し、満足できる結果を得た。

終わりに、本実験を遂行するにあたり助言をいただいた当研究所の岡本文雄博士、高橋立夫博士に深謝する。また、分析試料を提供された当研究所の高橋立夫博士、和田安生博士、岡 堯夫氏に厚く謝意を表する。

(1971 年 10 月, 本会第 20 年会; 1971 年 11 月, 第 7 回応用スペクトロメトリー東京討論会; 1973 年 10 月, 中部化学関係学協会支部連合秋季大会において発表)

文 献

- 1) F. Okamoto, K. Ametani, T. Oka : *Japan. J. Appl. Phys.*, **13**, 187 (1974).
- 2) K. Ametani : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 242 (1974).
- 3) 岡本文雄, 高橋立夫, 和田安生 : 応用物理, **39**, 471 (1970).
- 4) H. E. Taylor, J. H. Gibson, R. K. Skogerboe : *Anal. Chem.*, **42**, 1569 (1970).
- 5) S. A. Rose, D. F. Boltz : *Anal. Chim. Acta*, **44**, 239 (1969).
- 6) E. Jungreis, Z. Anavi : *ibid.*, **45**, 190 (1969).
- 7) D. A. Roe, P. S. Miller, L. Lutwak : *Anal. Biochem.*, **15**, 313 (1966).
- 8) A. Wollin : *At. Absorption Newsletter*, **9**, 43 (1970).
- 9) G. G. Galindo, H. Appelt, E. B. Schalsha : *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**, 974 (1969).
- 10) J. A. Varley, P. Y. Chin : *Analyst*, **95**, 592 (1970).
- 11) F. Y. Borden, L. H. McCormick : *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **34**, 705 (1970).
- 12) 上野景平 : “キレート滴定法”, p. 216 (1963), (南江堂).
- 13) C. L. Chakrabarti, M. Katyal : *Anal. Chem.*, **43**, 1302 (1971).
- 14) A. Seidell, W. F. Linke : “Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds”, 4th Ed., Vol. 1, p. 388 (1958), (D. Van Nostrand Company Inc., New York).
- 15) R. B. Fisher, T. B. Rheinehammer : *Anal. Chem.*, **25**, 1544 (1953).
- 16) 木村健二郎 : “無機定量分析”, 第1版, p. 312 (1961), (共立出版).
- 17) T. Takahashi, O. Yamada : *J. Solid State Chem.*, **7**, 25 (1973).
- 18) T. Takahashi, O. Yamada, K. Ametani : *J. Crystal Growth*, **20**, 89 (1973).

☆

Atomic absorption spectrochemical analysis of sulfur in the NiAs type sulfides containing iron and titanium, and in the sulfospinels containing chromium. Kohei AMETANI (RCA Research Laboratories, Inc., 971-2, 4-go, Zushi-machi, Machida-shi, Tokyo)

We have been working on the compositional analysis of the NiAs type sulfide $\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ ($x=0.1\sim 0.3$) and the sulfospinels such as $\text{CuCr}_2\text{S}_3\text{Cl}$ and CdCr_2S_4 by atomic absorption spectrophotometry. In this paper, we report on an indirect method for determination of sulfur using barium atomic absorption. Since the size of the single crystals available is usually at most 3 mm on edge and the weight is only several mg, the analytical procedure described here uses 10 mg of sample in each analysis. The sample was dissolved in aqua regia or conc. nitric acid containing bromine in order to oxidize sulfur into sulfate ion. Sulfur was precipitated as barium sulfate from a 0.05 M HCl solution at about 80°C, by adding a known quantity of excess barium chloride. After the filtration, the amount of sulfur was determined indirectly from the barium content in the filtrate. The presence of cations such as Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , and Cd^{2+} did not significantly affect the measurement of barium atomic absorption. In the presence of Ti^{3+} and TiO^{2+} , the measured barium concentrations were always lower than the actual barium concentrations. Therefore, for the analysis of samples containing titanium, barium standard solutions were prepared with a titanium concentration nearly equal to that of the sample. The present method does not require the separation of coexisting metal ions such as Fe^{2+} , Ti^{3+} , TiO^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} and Cd^{2+} . Using a standard sulfur solution (sodium sulfate), the standard deviation of the method was found to be 1.47%. This method has been used to determine the sulfur content in small single crystals of sulfides prepared in our laboratory.

(Received Jan. 5, 1974)