報 文

封管燃焼法による有機硫黄のサブミリグラム定量

穂積啓一郎*, 佐藤 綾子**, 秋元 直茂®***

Submilligram determination of organic sulfur using sealed tube combustion method

Keiichiro HOZUMI*, Ayako SATO** and Naoshige AKIMOTO***

*Kyoto Pharmaceutical University, 5, Misasagi-Nakauchi-cho, Yamashina-ku, Kyoto 607-8414

**Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, Aramaki-aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578

***Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, 46-29, Yoshida-Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8304

(Received 12 December 1997, Accepted 11 February 1998)

The microdetermination of sulfur in organic materials is currently being carried out by a tube combustion or a flask-combustion method. However, either way is not fully reliable for the accurate determination of samples at 1 mg or below. Some years ago, a sealed-tube combustion method was proposed for the submilligram determination of organic halogens, featuring the complete decomposition of samples with small volumes of pure oxygen and no contamination or loss of components during the process. An extension of the same technique has therefore been made for the determination of organic sulfur. A weighed sample and a small volume of oxygen are sealed off in a Pyrex glass tube (od., 10 mm; id., 8 mm; l., 18 cm) having a fine-tip end. The sealed tube is heated in a cylindrical furnace at 580°C for 20 min and drawn out for cooling. The tube is held vertically with the tip end down and is pressed to the bottom of a small beaker containing a 3% H₂O₂ solution. The tip end is then broken and the solution slowly enters into the tube, raising the liquid level by 2~5 cm. While the tube is left standing for 10 min, the sulfur oxides in the gas phase are entirely absorbed in the liquid phase to be sulfate ion. The sulfate ion can be accurately titrated spectrophotometrically at a wavelength of 660 nm with 0.005 mol/l Ba(ClO₄)₂ standard solution using carboxyarsenazo as an indicator. Thirty or more determinations per day are feasible if several sealed tubes in one lot are heated in the furnace.

Keywords : microdetermination of organic sulfur; sealed tube combustion method; spectrophotometric titration; microtitration of sulfate.

1 緒 言

有機試料中の硫黄の定量分析は医薬品, 食品, 生体試

料, ゴム, 石炭, 石油など応用対象が広く, 古くから分析方法の研究, 改良が行われてきた. Carius の湿式分解法¹⁾²⁾, Pregl の燃焼管法¹⁾³⁾について, 近年は

* 京都薬科大学: 607-8414 京都府京都市山科区御陵中内町 5

** 東北大学薬学部: 980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

*** 京都大学薬学部: 606-8304 京都府京都市左京区吉田下阿達町 46-29

Schöniger の酸素フラスコ燃焼法¹⁾⁴⁾が普及している。又、クロマトグラフ的手法による CHN 分析装置に SO_2 の検出を付加して硫黄の定量を可能にしたものもある⁵⁾。

酸素フラスコ燃焼法は、ガラス器具のみで分析が可能である有利な条件を備えているが、燃焼が瞬間的であり、汙紙の炎の中に試料が確実に包まれて分解したかどうかの不安がある。又、試料に比べ圧倒的に大量の汙紙を燃焼させるのであるから、汙紙中の硫黄分が空試験値を高めないか検討が必要である。

一方穂積ら⁶⁾⁷⁾は、先に有機ハロゲンの超微量分析法として乾式封管燃焼法を提案し、パイレックスガラスの封管中に試料と酸素を閉じ込め、 580°C で 1 時間加熱した。封管は一端を針状に引き伸ばしてあるので、燃焼後吸収液を入れたビーカーに針端を突き立てて破壊すると、管内の陰圧のため吸収液が 2~5 cm 管内を上昇する。約 30 分放置した後、管内に洗浄液を注入してハロゲンイオンをビーカーに移し、硝酸銀標準液で電位差滴定した。本法は試料と数 ml の純酸素との反応であり、閉鎖器中で時間をかけた燃焼が行われるため、成分の汚染や損失が全くない特長を有し、超微量分析に良い条件を備えている。

この封管燃焼法は有機硫黄の定量にも応用可能と考えられるが、ハロゲンの場合と異なり、加熱された封管中には SO_2 と SO_3 が共存し、これらを全部吸収液中に SO_4^{2-} として溶解させることが必要となる。このため封管寸法や操作方法に検討を加え、試料量 1~0.5 mg のサブミリグラム領域で有機硫黄の定量を可能としたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

3% 過酸化水素水: 30% 過酸化水素水 (東京化成製) を水で 10 倍に希釈。

0.005 mol/l 過塩素酸バリウム標準液: 約 1.7 g の過塩素酸バリウム (特級) を 200 ml の水に溶解し、更に水を加えてメスフラスコで 1000 ml とする。硫酸ヒドラジン (S=24.64%) (特級) 約 1 mg を 2~3 点精密に量り、封管燃焼のプロセスを経た後、滴定によって係数を求め、その平均値を算出する。

指示薬: カルボキシアルセナゾ (ドータイト試薬) 37 mg を 100 ml の水に溶解する。

ジフェニルチオ尿素 (S=14.04%), スルファニルアミド (S=18.62%), スルファチアゾール (S=25.11%), S-ベンジルチウロニウムクロリド (S=15.82%), チオ尿素 (S=42.12%): キンダ化学元素分析用標準試薬。

2.2 器 材

Pyrex 7740 ガラス管: 外径 10 mm, 内径 8 mm, 長さ 1.5 m の定尺のものを 25 cm に 6 等分した。

円筒型電気炉, 白金スクープ, 長柄ピンセット: 既報⁸⁾のものを用了。

電子微量化学はかり: ザルトリウス製ウルトラミクロはかり S4, 最大荷重 4 g, 電気的表示範囲 120 mg, 最小読み取り 0.0001 mg。

光度滴定装置: メトラーメモタイトレーター DL40 に光度滴定用アダプター DP660 を取り付け付けた。このアダプターは先端を試料液に挿入することにより、液中で 20 mm の光路長を形成し、660 nm の光吸収を検出する。滴定用の自動ビュレットは 5 ml 容量で、滴定値は 0.0001 ml の単位でデジタル表示される。

2.3 ガラス封管の調製

ガラス細工を伴う封管の作製法は既報⁶⁾⁷⁾に準じるが、硫黄分析では外径 10 mm, 内径 8 mm のものをを用いるので一層強いガス火炎が必要である。一端を酸素混合バーナーで強熱し、十分溶融して完全に管を閉じたものを必要数準備する。試料 1~0.5 mg を白金スクープを用いて精密に量り、長柄ピンセットに保持してガラス管の閉端付近に落とす。

酸素ボンベから流量計を介して細いテフロン管に 20 ml/min 前後を流し、試料を入れたガラス管の中央まで差し込んで 1~2 分空気を追い出す。このあと酸素混合バーナーで閉端から約 18 cm のところを加熱し、少し引き伸ばした上、同じ所を再び強熱して針のように引いて閉じる。出来上がった針端は少し横向きに曲げておくこととあてで吸収液中で破壊しやすい。

2.4 分析操作法

試料を入れた封管は数本をまとめて 580°C の電気炉に入れ、燃焼させる。約 20 分後封管を取り出し、金属製ラックに載せて放冷する。100 ml の滴定用ガラスカップに 3% 過酸化水素水 5 ml を入れ、封管の針端をカップの底に突き立てると針端は破壊し、吸収液は 2~5 cm の高さまで封管内を上昇する。各封管を別のカップ中で同様に処理して約 10 分放置し、封管内の硫黄酸化物を全部硫酸イオンとして吸収液中に溶解させる。

次に 25 ml シリンジに細いステンレス管をつなぎ、目盛りいっぱいまで 2-プロパノールを充たした後、封管の破壊口にステンレス管を挿入して噴射液流で管内を洗い出す。洗液は全部ビーカー内に落とすよう留意する。2-プロパノール 10 ml を加え、被滴定液の含水量を

Table 1 Recovery of sulfur after different time of combustion

Sample	Weight/ mg	Combustion/ min	0.005 mol/l [Ba ²⁺]/ml ^{a)}	Sulfur/ mg	Result, %	Dev., %
Diphenylthiourea (S = 14.04%)	0.6384	5	0.6211	0.0896	14.08	0.04
	0.6561	5	0.6400	0.0921	14.12	0.08
	0.6993	5	0.6800	0.0982	14.08	0.04
	0.8056	10	0.7751	0.1131	13.97	-0.07
	0.8556	10	0.8247	0.1201	14.01	-0.03
	0.6150	10	0.6150	0.0890	14.03	-0.01
Thiourea (S = 42.12%)	0.7980	5	1.9123	0.3361	35.10	-7.02
	0.6541	5	1.8704	0.2755	41.88	-0.24
	0.7182	5	1.7113	0.3025	34.88	-7.24
	0.6863	10	1.9650	0.2891	41.94	-0.18
	0.6059	10	1.7536	0.2552	42.37	0.25
	0.5679	10	1.6392	0.2392	42.24	0.12

a) A blank value of 0.020 ml was subtracted before calculation of the result.

15% 以下とし, これに指示薬 0.5 ml を加え, 0.005 mol/l の過塩素酸バリウム標準液を用い, 660 nm で光度測定する。

3 操作条件の設定

3.1 封管寸法

試料は封管内の酸素のみで完全燃焼を達成しなければならないが, 単純に有機物を CO₂ と H₂O に酸化するために必要な酸素体積を求めると, 例えばステアリン酸 C₁₈H₃₆O₂ (M_w = 284.5) の場合, 36 + 18 - 2 = 52 個の酸素原子を要求するので酸素分子は 26 モルとなる。ステアリン酸 1 mg に対しては 0.091 ミリモルであるから, 酸素体積としては常圧で 2.05 ml となる。分子式の異なる化合物では 1 mg に対応する酸素量も異なるが, ほとんどのものが 2 ml 前後かそれ以下である。

有機ハロゲンの分析に用いた外径 8 mm, 内径 6 mm, 長さ 15 cm の封管は内容積が約 4 ml で, 1 mg 以下の試料に対しては化学量論の 2 倍あったことになる。経験的にハロゲン分析に関してはこの封管寸法で良い分析結果が得られた。

しかし硫黄分析に同様の封管を用いると, しばしば著しく低い分析結果が得られた。このことは気相中に

の平衡があり, 試料の燃焼のために酸素を消費すると, 残留する酸素分圧が低下して平衡を十分右に傾け得ない状況になり, 封管の針端を吸収液の中で破壊して H₂O₂ を導入しても, 気相中の SO₂ を待ち時間内に吸収でき

ないためと考えられる。そこで封管の外径を 10 mm, 内径を 8 mm とし, 胴部の長さを 18 cm とすると酸素量は約 9 ml となり, 後述のように吸収時間 10 分で定量的な分析結果が得られた。

3.2 燃焼及び吸収条件

封管内の酸素量がハロゲン分析のときの 2 倍以上になったので, 燃焼条件はハロゲン分析のときより有利である。パイレックスガラスの軟化点の関係で燃焼温度は 580℃ とするが, 燃焼時間については Table 1 のように 10 分でほぼ定量的な結果が得られた。他の数種の標準試料についても同様であった。操作条件としては余裕を見て 20 分とした。

一方硫黄分析では気相に SO₂ を残留させているので, その吸収酸化のための H₂O₂ 濃度と吸収時間について検討が必要である。酸素フラスコでは燃焼後吸収液を激しく振り混ぜ, 更に静置してからもフラスコ内部の広い面積で燃焼気体と吸収液膜との接触ができるが, 封管法では細長いガラス管の下部に上昇してきた吸収液との狭い接触面のみであるから, あまり能率の良い状況ではない。そこで残存する SO₂ を酸化するための H₂O₂ の濃度と必要な吸収時間について検討を行った。

まず吸収時間を 1 時間とし, ジフェニルチオ尿素及び S-ベンジルチウロニウムクロリド 1~0.5 mg を燃焼して, 吸収液の H₂O₂ 濃度と滴定値から吸収効果を調べた。吸収液が水のみときはいずれも理論値から 2~3% 低い値が得られたが, H₂O₂ 濃度 1% 以上で定量的な結果が得られた。吸収時間を 30, 10 分と短縮してもほぼ同じ結果が得られたので, 分析条件としては H₂O₂

Fig. 1 Spectrophotometric titration of sulfate using carboxyarsenazo as an indicator

Sample: 1.5 ml of 0.005 mol/l H_2SO_4 ; Titrant: 0.005 mol/l $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; Wave length: 660 nm; Delivery speed: 0.2 ml/min

A 1.000 ml of titrant was predispensed at high delivery speed. End point was electronically determined by max. change of output signal per unit increment.

3%, 吸収時間 10 分で良いと思われる。

3.3 滴定条件

SO_4^{2-} の目視滴定用指示薬としてはトリン、アルセナゾ III⁹⁾ が実用されたが、現在ではカルボキシアルセナゾ¹⁰⁾ が当量点における色の変化が比較的明りようで、かつアルセナゾ III のような色の戻りがなくよく用いられる。この試薬はヒ素を含むが、アルセナゾ III に比べ 1/2 で、滴定後の廃液処理の負担もそれだけ軽減される。カルボキシアルセナゾを用いた目視滴定では赤紫色から青紫色の変化で、正確な終点の認定には多少熟練を要するが、単色光による光度滴定では当量点付近で Fig. 1 のように急しゅんな出力変化があり、最大変化点を終点とする滴定値が再現性よく得られる。なお本滴定例では滴定値が大きいのので 1 ml まで滴定液を急速に注加して時間を節減した。

滴定装置に付属する光度滴定用アダプターはフォトダイオードから発する 555 と 660 nm の 2 種類の光源が選べるが、カルボキシアルセナゾを指示薬としたときの当量点前後における光量変化は 660 nm のほうが大きく、この波長バンドを使用した。

希薄な SO_4^{2-} 溶液の沈殿滴定であるから、沈殿の生成速度が遅い可能性があり、そのときは滴定速度によって滴定終点の位置がずれることがありうる。これを検討

Table 2 Effect of delivery speed on end point determination

Delivery speed/ ml min ⁻¹	Time until end point	0.005 mol l ⁻¹ [Ba ²⁺]/ ml
0.200	2' 9"	0.5543
0.100	4' 18"	0.5470
0.075	6' 30"	0.5429
0.050	8' 39"	0.5466
0.040	13' 0"	0.5519
0.030	17' 18"	0.5502

Table 3 Relationship between quantity of sulfur and volume of titrant[†]

Hydrazine sulfate/ mg	Sulfur/ mg	0.005 mol l ⁻¹ [Ba ²⁺]/ ml
1.2090	0.2979	1.9992
1.0386	0.2559	1.7257
0.9367	0.2308	1.5586
0.7520	0.1853	1.2490
0.5325	0.1312	0.8997
0.4099	0.1010	0.6888
0.3945	0.0972	0.6702
0.3377	0.0832	0.5812
0.3320	0.0818	0.5703
0.2654	0.0654	0.4576
0.2520	0.0621	0.4363
0.2094	0.0516	0.3625

[†] The data was transformed into linear regression expressed by the equation (1).

するために約 0.005 mol/l の硫酸を 10 倍に希釈し、その 5 ml をデイスペンサーで正確に採り、滴定速度を変えて 0.005 mol/l $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ で繰り返し滴定した。滴定値は約 0.5 ml と少ないが、これで実分析の滴定値 1~2 ml の当量点付近の状況を観察した。なお本滴定装置では当量点付近で出力変化が大きくなると滴定速度が自動的に遅延するようになっている。

Table 2 に滴定開始から終点までの時間と滴定値を示すが、3 から 17 分まで全体として終点位置が一方にずれる傾向はなく、この沈殿反応は十分迅速に進むものと考えられる。滴定速度に対する設定としては 0.2 ml/min とし、これで 1~0.5 mg の試料中の硫黄は数分以内に滴定が終了できる。

3.4 硫酸イオン量と滴定値の回帰分析

過塩素酸バリウムは化学式どおりの純品と言えないので、それを滴定液としたときの濃度係数は硫酸イオンの

既知量を滴定して決めなければならない。市販の 0.005 mol/l 硫酸標準液を用いても良いが、この場合は硫酸標準液の製造元のはかりと試料を量るはかりとの間で質量基準が複合するので、両者の統一が問題である。一方硫酸ヒドラジン H_2NNH_2 : H_2SO_4 が吸湿性でなく、かつ純度の高いものが得られるので、電子微量化学はかりで精密に採取し、硫酸イオン量の標準とすることができる。そこで硫酸ヒドラジン 1.2~0.2 mg を計量し、5 ml の水に溶解して更に 2-プロパノール 35 ml を加え、過塩素酸バリウム液で滴定した。

硫酸ヒドラジンの量と滴定値の関係については Table 3 の数値が得られ、データ数 12 について回帰分析を行った。まず硫酸ヒドラジン中の硫黄量 x mg に対する滴定値 y ml について直線回帰をすると、硫黄量を真値と仮定して、

$$y = 6.641x + 0.0237 \quad (1)$$

の回帰式が得られた。

式(1)の切片 +0.0237 ml は空試験値に相当するが、本封管燃焼法では試料以外の硫黄源が考えられないので、この値は滴定装置の終点決定における機構上の理由と思われる。この空試験値は当然ばらつきを持っている

と考えられるので、概算値として 0.020 ml を設定した。いずれにしてもこの空試験値を滴定値から差し引けばほぼ原点を通る検量線が得られるので、滴定液の係数はこの補正した滴定値で求めることとした。

又、回帰直線からの滴定値のばらつきは偏差平方和として、

$$\sum (y - y^*)^2 = 153.08 \times 10^{-6} \quad (2)$$

が得られる。但し y^* は回帰直線上の y の値である。式(2)から不偏分散平方根を求めると¹¹⁾、

$$\sqrt{153.08 \times 10^{-6} / (12 - 2)} = 0.0039 \text{ (ml)} \quad (3)$$

となった。

一方 0.005 mol/l $[\text{Ba}^{2+}]$ の 1 ml は 0.160 mg の硫黄に相当するから、式(3)で表される滴定値のばらつき 0.0039 ml は硫黄の量として 0.000625 mg に相当する。試料量を 1 mg 量り取ったとすると分析誤差は 0.062%, 0.5 mg に対しては 0.12% となるので、1~0.5 mg の試料量の分析には十分良い精度での定量が可能である。更に微量化学はかりと滴定装置の精密度が向上すれば 0.5 mg 以下の超微量分析にも有効に利用できると考えられ

Table 4 Representative analytical results of organic sulfur

Sample	Weight/ mg	0.005 mol l ⁻¹ $[\text{Ba}^{2+}]^a$ / ml ^{b)}	Sulfur/ mg	Result, %	Dev., %
Diphenylthiourea (S = 14.04%)	0.7908	0.7517	0.1097	13.87	-0.17
	0.6146	0.6054	0.0877	14.28	0.24
	0.8817	0.8400	0.1229	13.94	-0.10
	0.9230	0.8878	0.1301	14.09	0.05
Sulfanilamide (S = 18.62%)	0.8077	1.0200	0.1499	18.56	-0.06
	0.7924	1.0000	0.1469	18.54	-0.08
	0.7458	0.9456	0.1388	18.61	-0.01
	0.8985	1.1325	0.1667	18.56	-0.06
Sulfathiazole (S = 25.11%)	0.5809	0.9964	0.1464	25.20	0.09
	0.9764	1.6585	0.2455	25.15	0.04
	0.7824	1.3450	0.1986	25.39	0.28
	0.8284	1.4145	0.2090	25.23	0.12
S-Benzylthiuronium chloride (S = 15.82%)	0.9373	1.0200	0.1498	15.99	0.17
	0.8879	0.9618	0.1412	15.90	0.08
	0.5050	0.5609	0.0811	16.06	0.24
	0.8622	0.9200	0.1349	15.65	-0.17
Thiourea (S = 42.12%)	0.7622	2.1566	0.3203	42.02	-0.10
	0.7660	2.1734	0.3228	42.14	0.02
	0.6319	1.8000	0.2668	42.22	0.10
	0.4352	1.2449	0.1836	42.19	0.07

a) Factor = 0.9352. b) A blank value of 0.020 ml was subtracted before calculation of the result.

る。

3・5 分析結果

ジフェニルチオ尿素、スルファニルアミド、スルファチアゾールなどについて分析を試みたところ、Table 4の結果を得た。なお、滴定液の係数は硫酸ヒドラジンの単なる水溶液と封管燃焼及び吸収のプロセスを経たものとの間で、後者のほうが0.04前後小さく、その原因については今後の究明が必要であるが、本実験では硫酸ヒドラジン1mg前後を2～3点採取し、封管燃焼後の滴定値から係数の平均値を求めた。分析データとしては一応満足すべきものであるが、マニュアル操作の多い分析法であり、更に手法面での合理化や改良の余地が残されている。なお使用後の封管は原則として廃棄するが、試料量が少ないときは洗浄後、長さ13～15cmの封管を作って再利用が可能である。

文 献

- 1) 日本分析化学会有機微量分析研究懇談会編：“有

機微量定量分析”，p. 383 (1969), (南江堂)。

- 2) Al Steyermark: “Quantitative Organic Microanalysis”, p.276 (1961), (Academic Press, New York).
- 3) Pregl-Roth: “Quantitative Organische Mikroanalyse”, 7th ed., p.189 (1958), (Springer, Wien).
- 4) W. Schöniger: *Mikrochim. Acta*, **1955**, 123.
- 5) E. Pella, B. Colombo: *Mikrochim. Acta*, **1978** I, 271.
- 6) 穂積啓一郎, 北村桂介, 田中喜秀: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 259 (1989).
- 7) Y. Tanaka, A. Okazaki, K. Hozumi: *Mikrochim. Acta*, **1991** III, 169.
- 8) 穂積啓一郎: 化学の領域, **17**, 873 (1963).
- 9) K. Hozumi, K. Umemoto: *Microchem. J.*, **12**, 46 (1967).
- 10) B. Budesinsky: *Anal. Chem.*, **37**, 1159 (1965).
- 11) 小島次雄: “分析化学における推計学”, 日本分析化学会編, 基礎分析化学講座 5, p. 117 (1965), (共立出版)。

要 旨

有機硫黄の微量定量は燃焼管法かフラスコ燃焼法が用いられているが、試料が1mg以下になると精度維持がしだいに困難になる。数年前有機ハロゲンの定量に封管燃焼法が提案され、ここでは閉鎖器中で少量の純酸素による完全分解と操作中外部からの成分汚染や損失が全くない点が評価された。この方法を有機硫黄の定量に応用しようとしたが、ハロゲンのときに用いた外径8mm、内径6mm、長さ15cmの封管では酸素が不足で、燃焼ガス中の SO_2 をできるだけ SO_3 に酸化するためには、外径10mm、内径8mm、長さ18cmのものが必要であった。分解条件としては燃焼温度580℃、燃焼時間20分で良い。又、封管の針端を吸収液中で破壊して吸収液を導入するが、吸収液には3%過酸化水素水を用い、10分で吸収は完了することが分かった。吸収液にはカルボキシアルセナゾを指示薬に加え、0.005mol/l過塩素酸バリウム標準液で光度滴定した。本法は燃焼、吸収を数点まとめて行えば一日20～30本の分析が可能である。