メチレン青-ニトロベンゼン抽出法による微量硫黄の光度定量

北川 公, 柴田 則夫*

硫化物をパラアミノジメチルアニリンと反応させて、メチレン青を生成させそれをニトロベンゼンにより抽出して光度定量する方法を考案し検討した。

パラアミノジメチルアニリンより生成したメチレン青のニトロベンゼン抽出液の吸収極大は $670\text{m}\mu$ で、Beerの法則に従っており、抽出物は安定でその吸光度は数日間変化しない。

試料中に硫化物以外に硫酸塩を含む場合は、その還元にはスズ-強リン酸法を応用して定量する。

応用として鉄、非鉄金属、および鉄鉱石などの硫黄の定量について述べた。

微量硫黄の検出および定量法として、硫化水素とパラアミノジメチルアニリンを反応せしめ、いわゆるメチレン青を生成させる反応は古くは C. Lauth⁷⁾, C. Liebermann⁸⁾ および W. Mecklenburg, F. Rosenkränzer¹⁰⁾ らによって研究され、最近では J. K. Fogo, M. Popowsky³⁾ C. M. Jonson, H. Nishita⁴⁾, 武者¹¹⁾, 岡, 松尾¹²⁾, T. Kato, S. Takei, K. Ogasawara⁵⁾ の報告が発表されている。これらの方法はいずれも水溶液において生成させたメチレン青を光度定量しているゆえ、チアジン系色素に見られる二量体イオンの生成¹³⁾およびメチレン青生成時の塩酸による会合体生成¹²⁾などの影響による Beer の法則からの偏倚を避けることができない。著者らはメチレン青を有機溶媒を用いて抽出することにより、上述の影響を避けることが可能であること、および抽出により定量の感度が向上するであろうと考え、これを実験により確かめるとともに、微量硫黄の分析方法を確立するためにこの研究を行った。

1 装置および試薬

1.1 装置

実験に使用した試料分解および発生ガス吸収装置を Fig. 1 に示す。分解フラスコは石英製で、多くの試料の処理に便利ように 2 コのフラスコを共通摺合せとした。吸光度の測定には、日立製作所製 EPB-U 型分光光電光度計を、吸収セルは 1 cm のものを使用した。

1.2 試薬

塩酸：JIS 特級品を常法により再蒸溜して精製した。

硝酸：JIS 特級品を常法により再蒸溜して精製した。

塩素酸カリウム：JIS 特級品を再結晶して精製した。

スズ-強リン酸⁶⁾：JIS 特級リン酸約 500 g を石英フラ

Fig. 1 Apparatus for decomposition of specimen and absorption of hydrogen sulfid

A : Reaction vessel
B : Thermometer (360°C)
C, D : Absorption flask

スコ中で加熱脱水し、冷後 JIS 特級塩化第一スズの結晶約 30 g を加え炭酸ガスを通じつつ加熱し、 300°C に約 40 分保ち冷却後デシケーター中に保存した。

0.1 N 硫酸カドミウム溶液：JIS 特級品を蒸溜水にとかし、0.1 N 溶液とした。

0.1 % パラアミノジメチルアニリン溶液：関東化学製特級パラアミノジメチルアニリン硫酸塩を 1.9 N 塩酸に溶解し 0.1 % 溶液とした。

0.02 M 塩化第二鉄溶液：特級塩化第二鉄を 1.9 N 塩酸にとかし 0.02 M 溶液とした。

2.27 N 水酸化ナトリウム溶液：JIS 特級水酸化ナトリウムを蒸溜水にとかし 2.27 N とした。

ニトロベンゼン：特級品を使用した。

イソamilアルコール、ノルマルブチルアルコール、およびヘキシルアルコール：いずれも特級品を使用した。

メチレン青：メルク製メチレン青を蒸溜水に溶解し、

* 日立製作所中央研究所：北多摩郡国分寺町

$1 \times 10^{-5} M/l$ の溶液とした。

2 実験および実験結果

2.1 メチレン青の有機溶媒による抽出

前記濃度のメチレン青溶液 5~20 ml に 1 N 塩酸および蒸留水を加えて 50 ml とし酸濃度を 0.1~0.5 N に変化し、有機溶媒としてアミル、ブチルおよびヘキシルアルコールなどのアルコール類、酢酸エチル、四塩化炭素、二硫化炭素、クロロホルム、ベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼンなどを使用しその抽出率を測定し、蒸留水を対照として吸収特性を測った。(以後の実験ではすべて蒸留水を対照として吸光度を測った) その結果アルコール類およびニトロベンゼン以外は余り抽出しないこと、およびアルコール類の抽出率もニトロベンゼンのそれより少ないことを知った。(Fig. 2, 3 参照)。

なお、0.25 N 塩酸酸性でアミルアルコールを用いて抽出した場合、抽出溶液のメチレン青濃度と吸光度は濃度がうすい場合は直線関係を有し Beer の法則に従うが、メチレン青濃度が $8 \times 10^{-6} M/l$ 以上になると抽出が不完全になるため直線的でなくなる。

Fig. 2 Absorption spectra of methylene blue in amylalcohol, butylalcohol, and hexyl alcohol. Five ml of methylene blue aqueous solution ($1 \times 10^{-5} M/l$) is extracted with 25 ml of each alcohol

2.2 ニトロベンゼンによる抽出

この場合は液性は中性におけるよりも塩酸酸性においてよく抽出され、その吸収曲線は 668 $m\mu$ に吸収極大を示し、抽出時の酸濃度を 0.1~0.5 N に変化しても、その吸光度は余り変化しない。中性溶液からは抽出が不完全になるので吸光度は他に比較していくらか低くなる。なおニトロベンゼン自体は、460 $m\mu$ から短波長域に大きな吸収があるが 500~760 $m\mu$ 間は極くわずかな吸収を示すに過ぎないゆえ、測定にはなんら支障はない。

Fig. 3 Absorption spectra of methylene blue in nitrobenzene

なお、E. Rabinowitch, L. F. Epstein¹⁸⁾はメチレン青水溶液の濃度を増大させると、吸収極大 656.5 $m\mu$ における吸光度は次第に低下し、600 $m\mu$ における吸光度が漸次増大し Beer の法則に従わなくなることを述べ、これが重合にもとづくことを示している。また、岡、松尾ら¹²⁾は塩酸酸性の水溶液中では上記のほか塩酸会合体にもとづく 735 $m\mu$ の新たな吸収を認めている。

前述のニトロベンゼンにより抽出した場合は、Fig. 3 より明らかなように吸収極大は 668 $m\mu$ にあり、二量体にもとづくと思われる吸収はわずかである。また、700 $m\mu$ 以上の長波長域には吸収は認められない。したがって、この場合は上述の水溶液中におけるごとき現象による影響はほとんどないと思われる。

またメチレン青の酸性水溶液は徐々に褪色するが、ニトロベンゼンにより抽出したものは 4 日間放置しても吸光度に変化がなかった。

2.3 試料中に硫酸塩となって存在する硫黄の捕捉

酸に溶解することにより、それに含まれている硫黄がすべて硫化水素となって逸出するような試料中の硫黄は、よく行われているように硫酸(酢酸)亜鉛またはカドミウムで捕捉し、ここに述べるメチレン青法で簡単に定量できるが、その一部または全部がたとえば硫酸塩などの状態で存在する場合は、これを還元して硫化物にする必要がある。硫酸塩の還元法としては E. E. Archer¹¹⁾ および C. L. Luke⁹⁾ の塩酸、ヨウ化水素酸および次亜リン酸の混酸を用いる方法、または C. M. Jonson, H. Nishita ら⁴⁾ のヨウ化水素酸、硝酸および赤リンの混合物を用いる方法、T. Kiba ら⁶⁾ のスズ-強リン酸法、2価のクロム塩を用いる方法¹⁴⁾、アルミニウムと塩化第一錫を用いる方法²⁾ などが知られているが、これらの方法のうち、スズ-強リン酸法は、試薬の調製が容易なこと、保存でき

ること、空実験値が小さいこと、試料に対する溶解能が大きい等々の点ですぐれていると考えられたので、本実験においてはこの方法を使用して硫酸塩の還元を試みたところ Tab.1 のごとく良好であった。

Tab.1 Reduction of sulfate to sulfide with tin-strong phosphoric acid method

Sulfur taken (γ)	Sulfur found (γ)
5†	4.8
10†	10.4
5.5††	5.8
11††	11.8

† Potassium sulfate solution (5 γ S/ml) was evaporated. The reducing agent was added on the evaporate to reduce the sulfate to sulfide.

†† B. C. S. Steels were dissolved in $\text{HNO}_3 + \text{KClO}_3$ and evaporated to dryness. HCl was added, after evaporation, and then the reducing agent was added. Sulfur was determined by author's method.

2.4 検量線

硫化水素をパラミノジメチルアニリンと反応せしめメチレン青を生成させる方法は、研究者により多少異なった条件で行われているが本実験においては、岡、松尾ら¹²⁾の方法が適していることを見出したので、硫黄の検量線をつぎのようにして求めた。すなわち、硫黄の標準物質として鉄鋼標準試料 B. C. S. No. 239/1 0.3% C Steel (S 0.025%) および B. C. S. No. 149 Pure Iron Granules (S 0.011%) 50~100 mg を塩酸 (1:1) 5 ml に溶解し、発生した硫化水素ガスを 30 ml の 0.1 N 硫酸カドミウムに吸収させ、後述の方法により生成せるメチレン青をニトロベンゼンに抽出し、670 $\text{m}\mu$ において吸光度を測定した。[この場合ニトロベンゼン抽出液が濁ることがあるが乾燥濾紙で濾過すれば定量に支障はない。また試薬の酸化生成物(紫色)はニトロベンゼンには抽出されにくい]。

Fig. 4 に発色溶液から抽出したメチレン青のニトロベンゼン溶液の吸収特性を示す。同図に示すように吸収極大は 670 $\text{m}\mu$ にあった。

Fig. 5 は硫黄の検量線を示し、同図に示すように直線的で Beer の法則に従っている。670 $\text{m}\mu$ における測定は感度はよいが、硫黄量 15 γ 以上では吸光度が大き過ぎるゆえ、620 $\text{m}\mu$ において測定したほうがよい。

3 鉄、非鉄金属および鉄鉱石中の硫黄分析

上述の実験結果から以下に示す全硫黄分析操作を決定した。

分析操作：試料 20~200 mg (試料が多いとスズ-強

Fig. 4 Absorption spectra of methylene blue (nitrobenzene solution) formed with the addition of *p*-aminodimethylaniline

Fig. 5 Calibration curve

リン酸による還元の際塩酸ガス発生量が多くなり操作しにくくなるから、この場合はさらに吸収液に酢酸ナトリウムを加える)をはかりとり、石英製分解フラスコに移し、塩素酸カリウム 0.1 g および濃硝酸 5 ml を加え加熱分解したのち蒸発乾固し、濃塩酸 5 ml を加え蒸発乾固する。

これにスズ-強リン酸約 10 ml を加え(分解フラスコに付けた印まで)炭酸ガスを通じつつ加熱し、300°C に保ち硫酸塩を還元し、発生した硫化水素を 0.1 N 硫酸カドミウム溶液 15 ml を入れた 2 コの吸収瓶を通して完全に吸収させ、反応終了後これらを合し、0.1%パラミノジメチルアニリン溶液 15 ml に 0.02 M 塩化第二鉄溶液 3 ml を加え 1.9 N 塩酸で 30 ml にうすめた混液を加え、メチレン青を発色させる。20 分間放置後分液ロートに移し 2.27 N 水酸化ナトリウム溶液 14 ml を加え 100 ml にうすめる。つぎにニトロベンゼン 25 ml を 3

回に分けて加えメチレン青を抽出し、脱水芒硝を用いて脱水し 25 ml メスフラスコに移し定容とし、670 m μ における吸光度を測定し検量線から硫黄量を求める。(試薬は充分に精製し空実験値は硫黄として 3 γ 以下にする必要がある)

この場合上述のように、塩酸 (1:1) に簡単に溶解し、硫黄分がすべて硫化水素となると、およびスズ-強リン酸に溶解し、同じくすべての硫黄分が硫化水素となるとは硝酸+塩素酸カリウムに溶解する必要はないことはいうまでもない。

この操作により、各種の標準試料中の硫黄量を定量した結果を Tab. 2 に示す。これからわかるように硫黄含有量 0.001%~0.1% の試料 20~200 mg を使用し、マクロ分析の場合と同じ精度で硫黄を定量できる。

Tab. 2 Results obtained by the author's method

Specimen	Sample taken (mg)	S %	S % found
N. B. S. 4 H Cast iron	{ 24.4 20.6	0.070 "	0.069 0.065
N. B. S. 14 d Basic open hearth 0.8% C	{ 49.7 "	0.026 "	0.024 0.026
B. C. S. No. 149 Pure iron granules	{ 100.0 100.3	0.011 "	0.013 0.012
N. B. S. 162 Ni-Cu alloy (Ni 66.38% Cu 28.93%)	{ 200.4 199.9	0.003 "	0.002 ₆ 0.002 ₇
B. C. S. iron ore† 'A'	{ 21.6 20.1	0.063 "	0.066 0.065

† This specimen was dissolved directly with tin-strong phosphoric acid and others were decomposed with HNO₃+KClO₃ mixture.

4 分析所要時間

試料を硝酸および塩素酸カリウムにより分解する場合は約 3 時間要するが、試料を直接塩酸またはスズ-強リン酸に溶解する場合は約 1 時間である。

終りに本研究を行うに際し御援助を賜った所長菊田博士および南波博士に感謝する。

文 献

- 1) E. E. Archer : *Analyst*, **81**, 181 (1956).
- 2) M. S. Budd, H. A. Bewick : *Anal. Chem.*, **24**, 1536 (1952).
- 3) J. K. Fogo, M. Popowsky : *ibid.*, **21**, 732 (1949).
- 4) C. M. Jonson, H. Nishita : *ibid.*, **24**, 736 (1952).
- 5) T. Kato, S. Takei, K. Ogasawara : *Technol. Rep. Tôhoku Univ.*, **19**, [1] 85 (1954).

- 6) T. Kiba, T. Takagi, Y. Yoshimura, I. Kishi : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 641 (1955).
- 7) C. Lauth : *Compt. rend.*, **82**, 1441 (1876).
- 8) C. Liebermann : *Ber.*, **12**, 592, 2069 (1879).
- 9) C. L. Luke : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 602 (1943).
- 10) W. Mecklenburg, F. Rosenkränzer : *Z. anorg. Chem.*, **86**, 143 (1914).
- 11) 武者宗一郎 : 日化, **71**, 572 (1950).
- 12) 岡好良, 松尾茂樹 : 日化, **74**, 618 (1953).
- 13) E. Rabinowitch, L. F. Epstein : *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 69 (1941).
- 14) H. W. Stone, J. L. Forstner : *ibid.*, **79**, 1840 (1957).

☆

Spectrophotometric determination of micro-amount of sulfur by methylene blue-nitrobenzene extraction method. Hiroshi KITAGAWA and Norio SHIBATA (Hitachi Central Research Laboratory, Kokubunjimachi, Tokyo)

The reaction of hydrogen sulfide and *p*-aminodimethylaniline, the extraction of the methylene blue thus formed, and its spectrophotometric determination have been carried out with the following results.

(1) Methylene blue can be extracted with the solvent such as amyl alcohol, buthyl alcohol and nitrobenzene. The best method is the extraction with nitrobenzene from aqueous solution acidified with hydrochloric acid.

(2) The nitrobenzene extract followed Beer's Law, and the coloration was stable on standing for several days without any change in light absorbancy.

(3) The maximum absorption was at 670 m μ .

Based on the above facts, the analytical procedure described as follows is recommended. The sample is dissolved in a HNO₃-KClO₃ mixture. It is evaporated to dryness, dried again with the addition of hydrochloric acid, and the sulfate is reduced to sulfide by the Sn-H₃PO₄ method. The hydrogen sulfide evolved is absorbed with cadmium sulfate. The methylene blue coloration is developed by the addition of *p*-aminodimethylaniline, and it is extracted with nitrobenzene. The light absorbancy at 670 m μ is measured. Quantitative determinations of sulfur in iron, nonferrous metals, and ores can also be made.

(Received Sep. 30, 1957)