

## 論 文

UDC 543.272.5 : 546.221 : 546.224 : 546.226

各種形態の硫黄を含む物質中の遊離硫黄と  
チオ硫酸塩硫黄の定量\*

越田 孝久\*\*・小笠原武司\*\*・畑 俊彦\*\*

Determination of Free Sulfur and Thiosulfate Sulfur  
in Substance Containing Sulfur of Various State

Takahisa KOSHIDA, Takeshi OGASAWARA, and Toshihiko HATA

## Synopsis:

The paper describes determination of free sulfur and thiosulfate sulfur in substance containing sulfur of various state using two methods—the extraction-combustion method and vaporization-combustion method.

The outline of procedure is as follows:

## (1) Determination of free sulfur

Sample is treated with 100 ml of carbon tetrachloride for 6 hours in Soxhlet's extractor. In this condition, free sulfur in sample is dissolved in solvent. Extracted liquid is evaporated by heating at under 100°C in alumina boat and free sulfur is educed. Free sulfur in material educed is analysed with conventional combustion method.

## (2) Determination of the sum of free sulfur and thiosulfate sulfur

Sample is analysed by the apparatus of Fig. 1, and then free sulfur and the free sulfur produced from thiosulfate in sample is vaporized and oxidized by oxygen. Gas including sulfur oxides is absorbed with hydrogen peroxide solution. Sulfur in absorbent is determined by arsenazo III titration method.

## (3) Determination of thiosulfate sulfur

Thiosulfate sulfur can be obtained as two times of the value of difference between the analytical values of the vaporization-combustion method and extraction-combustion method.

## 1. 緒 言

最近各種形態の硫黄(硫化物S, 硫酸塩S, 亜硫酸塩S, 遊離S, チオ硫酸塩S)を含んでいる物質中の硫黄の形態分析法が要望され, その定量法の確立をはかる必要が生じた。現在のところ, 硫化物Sと硫酸塩Sについては沃素酸カリウム容量法<sup>1)</sup>, 硫酸バリウム重量法<sup>1)</sup>などにより定量されているが, これ以外は良法がない。最近, 機器を利用した硫黄の形態分析<sup>2)</sup>が行なわれているが, これも部分的で実用には多少問題がある。遊離Sについては抽出重量法<sup>3)</sup>, 抽出吸光光度法<sup>4)</sup>, 蒸発分離抽出吸光光度法<sup>5)</sup>などが行なわれているが, 微量の遊離Sを正確に求めるには問題がある。また, チオ硫酸塩Sについては従来ほとんど研究されておらず, 一部にお

いて容量法<sup>6)</sup>が行なわれているが問題点が多い。そこで筆者らは遊離Sとチオ硫酸塩Sの分別定量法について検討を行なった。その結果, 抽出燃焼法を適用することにより, 遊離Sを精度よく定量でき, また, 硫黄の蒸発を利用した蒸発燃焼法を適用することにより, 遊離Sとチオ硫酸塩Sの含量が定量できることを見出した。そして, この2法を組み合わせることによつて遊離Sとチオ硫酸塩Sの分別定量が可能となつたので報告する。

## 2. 実験試料

硫黄含有物質: Table 1 に示す3種の試料を用いた。

単体S: 和光純薬製S(純度99.5%)を用いた。

チオ硫酸ナトリウム: 和光純薬製 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (特級)を用いた。

\* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和53年5月19日受付 (Received May 19, 1978)

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho, Chiba 280)

Table 1. Sample used in the experiment.

Sample	Content of sulfur(%)		
	Total sulfur	Sulfide sulfur	Sulfate sulfur
A	1.15	0.76	0.11
B	0.98	0.90	0.02
C	1.04	0.94	0.03

硫化カルシウム：三津和化学製 CaS (純度 99.99%) を用いた。

亜硫酸カルシウム：和光純薬製  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (特級) を用いた。

### 3. 装置および試薬

#### 3.1 装置

ソックスレー抽出器：自社製のものを用いた。

硫黄定量装置：JIS M 8217(1971) に準じた鉄鉱石分析用の装置を用いた。

分光光度計：島津製作所製 UV-200 型を用いた。

蒸発燃焼法による硫黄定量装置：Fig. 1 に実験に用いた装置の概要を示す。装置は 3 台の管状電気炉を直列に並べ、これにアルミナ製の反応管を入れ、反応管の各室は仕切らず、電気炉の接続の順序に蒸発室、予混合室、燃焼室とした。蒸発室は遊離 S の蒸発部で蒸発速度を調節できるように室温～650°C まで温度が変更できるようにした。予混合室は蒸発した S を酸化するために不活性ガス中へ  $\text{O}_2$  を注入して混合する部分で、室内に  $\text{O}_2$  供給管を取り付け、またガス温を調節できるように 300～600°C まで温度が変更できるようにした。燃焼室は予混合室からの  $\text{O}_2$  によつて S を  $\text{SO}_2$  に酸化する部分で、酸化反応を完全に行なわせるために 1000°C まで温度が調節できるようにした。

#### 3.2 試薬

二硫化炭素：和光純薬製 (特級) を用いた。

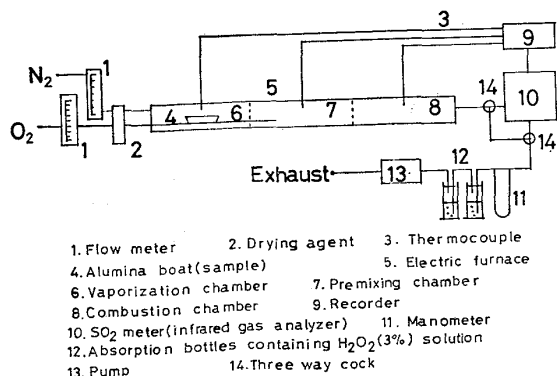


Fig. 1. Analytical apparatus of sulfur by vaporization-combustion method.

四塩化炭素：関東化学製 (特級) を用いた。

アルセナゾⅢ溶液 (0.2 w/v%)：アルセナゾⅢ 0.2g を水 100 ml に溶解して用いた。

N/100 酢酸バリウム標準溶液：酢酸バリウム (1 水塩) 1.1 g および酢酸鉛 (3 水塩) 0.4 g を水 200 ml および酢酸 3 ml に溶解し、イソプロピルアルコールを加えて 1 l とした。

## 4. 実験方法

### 4.1 遊離 S の定量

実験試料の適量を円筒濾紙にはかりとり、ソックスレー抽出器の抽出管に入れ、抽出溶媒 ( $\text{CCl}_4$  または  $\text{CS}_2$ ) 100 ml を加えて湯浴上で 6 h 抽出する。抽出終了後、つぎの 3 方法により遊離 S を定量した。

#### (1) 重量法

円筒濾紙を乾燥し、濾紙の重量減から遊離 S 量を求めた。

#### (2) 吸光光度法

抽出液の吸光度から検量線 (抽出液について吸収曲線を測定し、最大吸収波長を用いて作成した) を用いて遊離 S 量を求めた。

#### (3) 燃焼法

抽出液を燃焼ボート中で蒸発して遊離 S を析出させ、これを通常の燃焼法により遊離 S 量を求めた。

### 4.2 遊離 S およびチオ硫酸塩 S の含量定量

実験試料の適量をアルミナボートにはかりとり、これを Fig. 1 の分析装置の蒸発室に装入したのち、 $\text{N}_2$  を 0.75 ml/min の割合で流しながら、蒸発室の温度を昇温 (室温～650°C) する。蒸発させた S を燃焼室の各種温度 (400～850°C) で、各種温度 (300～550°C) に保たれた予混合室から 0.25 l/min の割合で送られた  $\text{O}_2$  によつて酸化して  $\text{SO}_2$  とする。この  $\text{SO}_2$  を赤外線ガス分析計に分流して連続測定しながら、 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液 (3%) に吸収させ、吸収液をアルセナゾⅢ法<sup>7)</sup> で分析し、S 量を求めた。

なお、燃焼の終了は赤外線ガス分析計による  $\text{SO}_2$  濃度の変化により判定した。

## 5. 実験および考察

### 5.1 抽出燃焼法による遊離 S 定量法

まず、抽出法の 3 法について、いずれの方法が微量の遊離 S の定量に適しているかを検討した。

#### 5.1.1 抽出吸光光度法の検討

##### (1) $\text{CS}_2$ 抽出液の吸収曲線

試料 A, B および単体 S の  $\text{CS}_2$  抽出液について波長

250~500 nm における吸収曲線を測定した。その結果を Fig. 2 に示す。最大吸収が 390 nm 付近にあり、3 試料とも良く一致した。

(2) 検量線の作成

単体 S の各種量を段階的にとり、これを CS<sub>2</sub> で抽出して、390 nm における検量線を作成した。これを Fig. 3

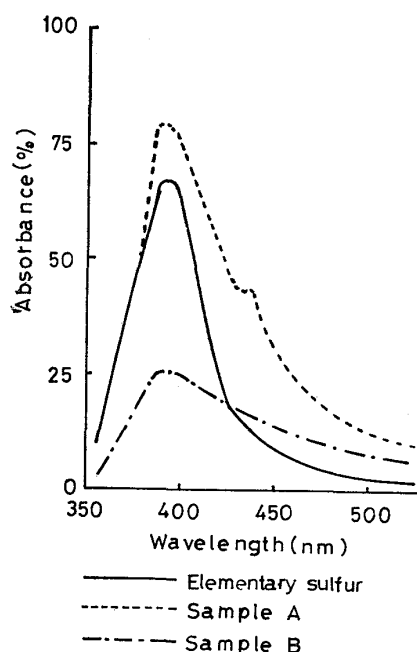


Fig. 2. Absorption curve of extracted solution with carbon disulfide.

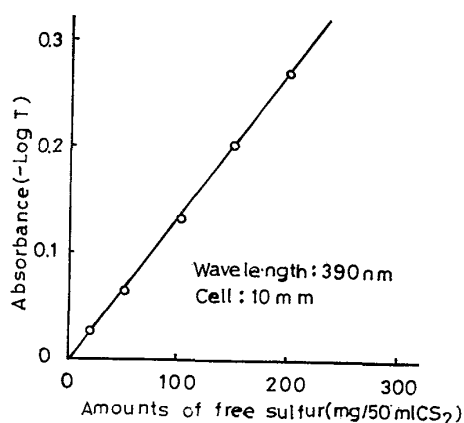


Fig. 3. Calibration curve for free sulfur.

に示す。

5.1.2 抽出による3方法の比較検討

抽出重量法, 抽出吸光度法, 抽出燃焼法の3方法により試料 A, B, C 中の遊離 S を定量した。その結果を Table 2 に示す。3方法のうち抽出重量法は遊離 S 以外の物質も抽出するので高値を示した。抽出吸光度法と抽出燃焼法の間には、ほとんど差は認められなかつたが、若干、抽出燃焼法の方が安定しているようであつたので、抽出燃焼法により遊離 S を定量することにした。

5.1.3 抽出燃焼法における共存成分の影響

チオ硫酸ナトリウムを用いて抽出燃焼法による遊離 S 定量におけるチオ硫酸塩 S の影響を調べた。その結果を Table 3 に示す。抽出燃焼法ではチオ硫酸塩 S が共存しても影響を受けることなく遊離 S が定量できることがわかつた。

Table 2. Analytical results of free sulfur in experimental samples by various extraction method.

Sample	Free sulfur (%)		
	Extraction— gravimetric method	Extraction— spectropho- metric method	Extraction— combustion method
A	* (0.37 0.41)	* (0.21 0.18)	— —
	** (0.36 0.32)	— —	** (0.28 0.25)
	$\bar{X}=0.36$	$\bar{X}=0.19$	$\bar{X}=0.26$
B	* (0.17 0.10)	* (0.06 0.12)	— —
	** (0.16 0.24)	— —	** (0.09 0.12)
	$\bar{X}=0.16$	$\bar{X}=0.09$	$\bar{X}=0.10$
C	* (0.00 0.02)	* (0.00 —)	— —
	** (0.06 0.10)	— —	** (0.02 0.00)
	$\bar{X}=0.05$	$\bar{X}=0.00$	$\bar{X}=0.01$

\* Carbon disulfide extraction.  
\*\* Carbon tetrachloride extraction.  
 $\bar{X}$  Average.

Table 3. Effect of thiosulfate sulfur on the extraction—combustion method.

Elementary sulfur taken (mg) ①	Thiosulfate sulfur added (mg)	Elementary sulfur found (mg) ②	Difference (mg) ②—①	Recovery (%) ②/①×100
0	4.2	0	0	—
0	5.7	0	0	—
1.8	2.6	1.7	-0.1	94
5.2	5.7	5.1	-0.1	98

5.2 蒸発燃焼法による遊離Sとチオ硫酸塩Sの含量定量

5.2.1 遊離S定量のための分析条件の検討

(1) 蒸発室の加熱温度

蒸発室の温度を設定するために、まず単体Sについて示差熱分析を行なった。その結果を Fig. 4 に示す。これによると単体Sは 150~300°C の間で重量変化がみられるが、それ以降は変化しない。このことは、単体Sが不活性ガス中で 150~300°C の間で蒸発することを示している。また、単体Sの沸点は 444.6°C<sup>8)</sup> であるため蒸発室の温度は試料そう入後、室温から 600°C まで昇温すれば十分である。

(2) 単体Sによる検討

単体Sを用いて反応室の温度条件を調べた。その結果を Table 4 に示す。この結果、反応室を最適な温度に設定(蒸発室:室温~400°C以上,予混合室:350°C以上,燃焼室:850°C)すると単体Sの回収率は 96% 以上であつた。

(3) 試料による検討

上記の温度設定で試料を用いた場合の SO<sub>2</sub> の発生状

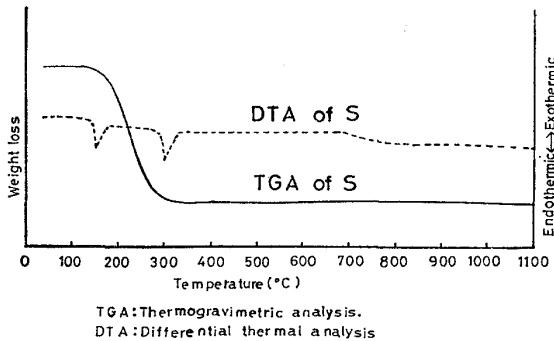


Fig. 4. Results of thermal analysis of elementary sulfur (Ar atmosphere).

Table 4. Investigation of analytical condition of vaporization-combustion method used elementary sulfur.

Temp. of reaction chamber (°C)			Elementary sulfur (mg)		Recovery (%)
Vaporization chamber	Premixing chamber	Combustion chamber	Taken	Found	
r. t.~400	450	850	1.5	1.5	100
r. t.~500	//	//	2.4	2.3	96
r. t.~600	300	400	9.2	3.6	39
//	350	850	10.1	9.8	97
//	450	500	4.2	3.2	77
//	//	600	5.3	4.4	83
//	//	700	8.3	7.5	90
//	//	800	3.9	3.8	98
//	//	850	1.7	1.7	100
//	550	//	15.2	15.1	99

r. t. : room temperature

況を調べた結果を Fig. 5 に示す。SO<sub>2</sub> の発生量は試料Aが最も多く、蒸発室の温度が 100°C 付近から遊離Sの蒸発が始まっていることがわかる。Fig. 4 の示差熱分析の結果と蒸発開始温度が異なっているのは SO<sub>2</sub> メーカーの応答が若干ずれているため、実際には遊離Sの蒸発は 150°C 付近から起こるものと考えられる。試料Cはほとんど SO<sub>2</sub> を発生していないが、これは試料

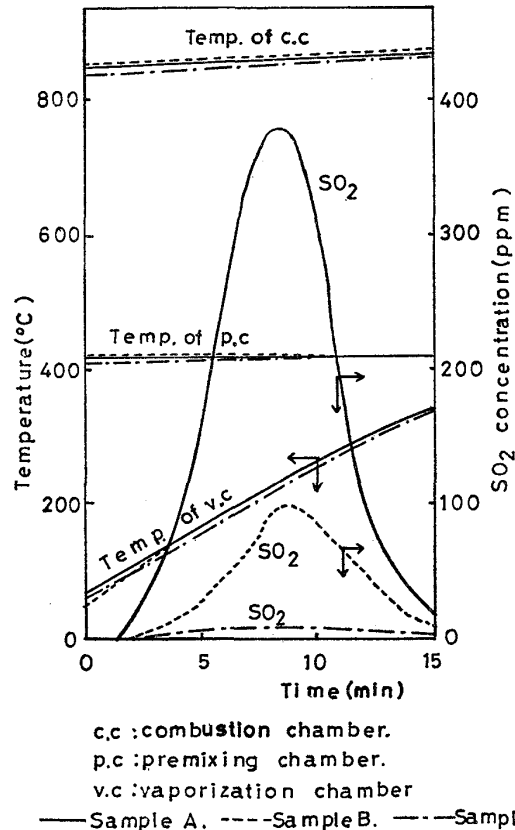


Fig. 5. The relation between temperature of reaction chamber and sulfur dioxide concentration generated on the vaporization-combustion method.

中に遊離 S が微量しか存在しないためである。試料中の遊離 S は 400°C までにほとんど全部が蒸発してしまうことがわかる。

5.2.2 チオ硫酸塩 S 定量のための分析条件の検討

(1) 蒸発室の加熱温度

チオ硫酸塩 S の蒸発温度を調べるためにチオ硫酸ナトリウムについて示差熱分析を行なった。その結果を Fig. 6 に示す。これによるとチオ硫酸塩 S は 150°C 付近から分解を開始して 600°C 付近まで重量が減少するが、それ以降は変化しない。このことはチオ硫酸塩 S は不活性ガス中で 150~600°C の間で分解することを示している。したがって、蒸発室の温度は試料そう入後、室温から 650°C まで昇温すればよい。

(2) 反応室の温度

予混合室および燃焼室の温度は 5.2.1 の遊離 S 定量の場合と同じにした。

5.2.3 蒸発燃焼法における共存成分の影響

蒸発燃焼法における共存成分の影響を調べるために硫化カルシウムおよび亜硫酸カルシウムについて示差熱分析を行なった。その結果を Fig. 7 に示す。これによると硫化カルシウムは 1000°C まで重量が変化しない。一方、亜硫酸カルシウムは脱水による重量変化はあるが、それ以降は変化がない。このことは硫化物 S および亜硫酸塩 S とも蒸発燃焼法における S の定量を妨害しないことを示している。また、試料中に存在すると考えら

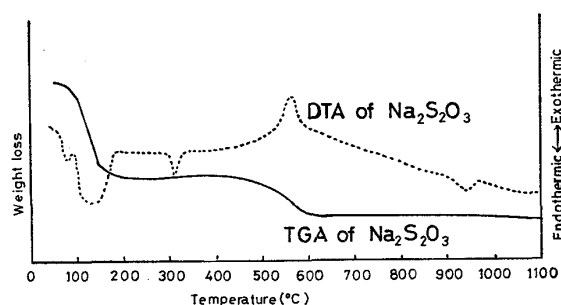


Fig. 6. Results of thermal analysis of sodium thiosulfate (Ar atmosphere).

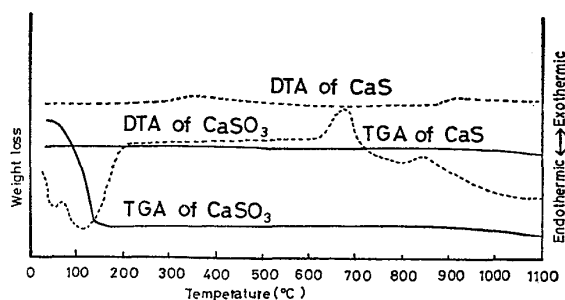
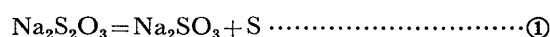


Fig. 7. Results of thermal analysis of calcium sulfide and calcium sulfite (Ar atmosphere).

れる硫酸塩 S については、硫酸カルシウムは非常に安定な物質で、分解温度が 1000°C 以上であるため影響を与えない。これらの実験は硫化物 S、亜硫酸塩 S などが単独に存在する場合について行なったものであるが、上記の S が共存した場合でも、これらの S が反応して遊離 S とかチオ硫酸塩 S を生成することは考えられないので、S の定量を妨害しない。

5.2.4 遊離 S とチオ硫酸塩 S の含量定量

単体 S およびチオ硫酸ナトリウムを用いて蒸発燃焼法により S 量を求めた。その結果を Table 5 に示す。これによると、単体 S 採取量を変化させて、一定のチオ硫酸塩 S を加えた場合、試料中の全 S 量と定量値との差がほぼ一定であった。このことは蒸発燃焼法において試料を室温から 650°C まで加熱した場合、チオ硫酸塩 S は 150°C 付近から ① 式のごとく分解を開始して遊離 S を生成し、一定量の亜硫酸ナトリウムが残ることを示している。



すなわち、チオ硫酸ナトリウム 1 mol から遊離 S 1 mol を生成する。このため蒸発燃焼法では試料中の遊離 S だけでなく、チオ硫酸塩から分解生成した遊離 S も定量 (含量) することになる。したがって、理論値は ② 式で表わすことができる。

$$\text{理論値} = [(\text{単体 S 量}) + \{\text{チオ硫酸ナトリウム量} \times (\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\}] \dots\dots\dots \text{②}$$

Table 5. Determination of the sum of free sulfur and thiosulfate sulfur.

Sample taken (mg)			Sulfur found (mg)	Difference (mg)	Theoretical values (mg)	Recovery (%)
Elementary sulfur ①	Thiosulfate sulfur ②	Sum of sulfur ③ = ① + ②				
0	5.1	5.1	2.4	-2.7	2.6	92
0	5.0	5.0	2.3	-2.7	2.5	92
1.2	5.1	6.3	3.6	-2.7	3.8	95
3.4	5.0	8.4	5.5	-2.9	5.9	93
7.6	5.0	12.6	9.8	-2.8	10.1	97
9.8	4.8	14.6	12.1	-2.5	12.2	99

Table 6. Results of separation analysis of free sulfur and thiosulfate sulfur.

Sample taken (mg)		Found (mg)			Difference (mg)		Recovery (%)	
Elementary sulfur ①	Thiosulfate sulfur ②	Free sulfur by E-C method ③	Sum of sulfur by V-C method ④	Thiosulfate sulfur ⑤ = 2(④ - ③)	Free sulfur ⑥ = ③ - ①	Thiosulfate sulfur ⑦ = ⑤ - ②	Free sulfur ⑧ / ① × 100	Thiosulfate sulfur ⑨ / ② × 100
1.8	5.1	1.7	4.1	4.8	-0.1	-0.3	94	94
2.0	5.0	2.0	4.4	4.8	0	-0.2	100	96
5.2	5.0	5.1	7.5	4.8	-0.1	-0.2	98	96
10.4	4.8	10.2	12.5	4.6	-0.2	-0.2	98	96

E-C method : extraction-combustion method.  
V-C method : vaporization-combustion method.

Table 7. Analytical results of free sulfur and thiosulfate sulfur in practical samples.

Sample	Free sulfur by E-C method (%) ①	Sum of sulfur by V-C method (%) ②	Thiosulfate sulfur (%) 2(② - ①)	Reference values (%)		
				Total sulfur <sup>9)</sup>	Sulfide sulfur <sup>1)</sup>	Sulfate sulfur <sup>1)</sup>
1	0.019	0.044	0.050	0.87	0.54	0.18
2	0.075	0.182	0.214	0.88	0.48	0.14
3	0.061	0.126	0.130	0.86	0.59	0.09
4	0.029	0.076	0.094	0.73	0.47	0.10
5	0.033	0.047	0.028	0.91	0.82	0.07
6	0.067	0.083	0.032	1.01	0.90	0.06

この計算法により、定量値と理論値から求めた回収率は 92% 以上を示したことから、蒸発燃焼法により単体 S とチオ硫酸塩 S の含量が定量できることがわかった。したがって、チオ硫酸塩 S の量を求めるには、この蒸発燃焼法による値から抽出燃焼法による遊離 S 量を差し引いた値を 2 倍すればよいことになる。

### 5.3 蒸発燃焼法と抽出燃焼法による遊離 S とチオ硫酸塩 S の分別定量

抽出燃焼法により遊離 S が定量でき、蒸発燃焼法により遊離 S とチオ硫酸塩 S の含量が定量できることがわかったので、両法を用いて遊離 S とチオ硫酸塩 S の分別定量を行なった。すなわち、抽出燃焼法により遊離 S を定量し、蒸発燃焼法と抽出燃焼法による定量値との差の 2 倍の値をチオ硫酸塩 S として両者の分別定量を行なった。その結果を Table 6 に示す。これによると、両法を用いれば遊離 S とチオ硫酸塩 S が分別定量できる。

## 6. 分析 方 法

上記の実験結果から分析方法を次のごとく規定した。

### 6.1 遊離 S 定量法

試料 10g を円筒濾紙にはかりとり、ソックスレー抽出器の抽出管に入れ、 $\text{CCl}_4$  100ml を加え、湯浴上で 6 h 抽出する。抽出終了後、抽出液をアルミナポート中で  $100^\circ\text{C}$  以下で蒸発して遊離 S を析出させ、これを通常の

燃焼法により分析して遊離 S 量を求める。

### 6.2 チオ硫酸塩 S 定量法

#### 6.2.1 遊離 S およびチオ硫酸塩 S の含量定量

試料 2.5 g をアルミナポートにはかりとり、Fig. 1 の分析装置の蒸発室にそう入したのち、 $\text{N}_2$  を  $0.75 \text{ l/min}$  の割合で流しながら、蒸発室の温度を室温から  $650^\circ\text{C}$  まで昇温する。遊離 S およびチオ硫酸塩から分解生成した遊離 S の蒸気を  $850^\circ\text{C}$  に保持した燃焼室で、 $450^\circ\text{C}$  の予混合室から  $0.25 \text{ l/min}$  の割合で送られた  $\text{O}_2$  によつて酸化して  $\text{SO}_2$  とする。この  $\text{SO}_2$  を赤外線ガス分析計に分流して連続測定しながら  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液 (3%) に吸収させ、吸収液をアルセナゾ III 法で分析し、遊離 S およびチオ硫酸塩 S の含量を算出する。

#### 6.2.2 チオ硫酸塩 S の定量

蒸発燃焼法 (6.2.1 の方法) と抽出燃焼法 (6.1 の方法) による定量値の差を 2 倍してチオ硫酸塩 S 量を算出する。

## 7. 実際試料の分析

本法により実際試料中の遊離 S とチオ硫酸塩 S を定量した結果を Table 7 に示す。なお、試料中には硫化物、チオ硫酸塩を含有するため、試料はできるだけ低温、乾燥状態で取扱った。

## 8. 結 言

蒸発燃焼法と抽出燃焼法を併用して遊離Sとチオ硫酸塩Sを分別定量する新しい方法を考案した。本法は簡便法として、各種形態の硫黄を含む物質中の遊離Sおよびチオ硫酸塩Sの定量に実用することができる。

### 文 献

- 1) 日本工業規格, JIS R 5202 (1973)
- 2) 渡辺俊雄, 橋口栄弘, 佐藤秀之: 鉄と銅, 63 (1977) 11, p. 373
- 3) 関東地区分析分科会: 硫酸, 7 (1954), p. 121
- 4) ODZAVA: J. Chem. Soc. Japan, 87 (1966), p. 578
- 5) H. F. STEGER: Talanta, 23 (1976), p. 395
- 6) 高木誠司: 定量分析の実験と計算, (1953), p. 343 [共立出版]
- 7) 日本工業規格, JIS K 0103 (1971)
- 8) 玉虫文一, 富山小太郎ら編: 理化学辞典, 第3版, (1973) p. 68 [岩波書店]
- 9) 日本工業規格, JIS M 8217 (1971)