

# クロム(Ⅲ)-スズ(Ⅱ)-強リン酸による炭化水素ガス 中の微量イオウ成分の光度定量 (第1報)

高 木 利 治  
中 村 敬 三

## Microcolorimetric Determination of Sulfur Components in Hydrocarbon-Gases with Chrom (III)-Tin (II)-Strong Phosphoric acid (I)

Toshiharu Takagi  
Keizo Nakamura

Determination of total-sulfur in hydrocarbon-gases has been made by Lamp Method.

An analysis of sulfur components, where hydrogen sulfide, mercaptans and carbonyl sulfide, in hydrocarbon-gases have been subjected to spectrophotometric determination. These analyses represent the conventional method found in reports heretofore been made public.

An analytical method which is different from the above mentioned one was evolved by the authors and the following are the results of the tests conducted with Chrom (III)-Tin (II)-Strong Phosphoric acid for identification of hydrogen sulfide, mercaptans and carbonyl sulfide in hydrocarbon-gases, ethylene gas in particular. Determination range of sulfur was 0.1~10.0 p. p. m.

### 1. まえがき

炭化水素ガス中の全イオウの定量法にはランプ法があり、硫化水素、メルカプタン類、硫化カルボニルのイオウ成分分析法としては、それぞれについて分光々度法<sup>1)</sup> 2) 3), その他数多くの報告がある。

無機および有機のイオウ化合物を直接あるいはいったん $\text{SO}_4^{2-}$ としたものを簡単に硫化水素に還元することが出来れば、メチレン青発色またはモリブデン青法などの比色法によって定量限界、精度を上昇させられる<sup>4)</sup>。操作上気体として硫化水素を分離するから共存物質の影響を考慮しないですむ可能性が多い。

この目的にあったクロム(Ⅲ)-スズ(Ⅱ)-強リン酸を使用する分析法は前処理、分離、発色の操作を別々に行う必要がなく、前処理と同時に分離が行われ、かつ硫化物として定量形にもっていくことが可能である。

なお、この試剤を試薬から作成する際、原物質に含まれているイオウは作成の途中で硫化水素として取り除かれてしまうので 'S-free' の試剤が作成されることになり微量分析にも使用できる。<sup>5)</sup>

本報文では炭化水素ガス、特にエチレンガス中の微量イオウ成分である硫化水素、メルカプタン類、硫化カルボニルを同時に定量する目的でクロム(Ⅲ)-スズ(Ⅱ)-強リン酸を用い、発生した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をする分析法を検討した。イオウの定量範囲は 0.1~10.0 p.p.m. である。

### 2. 試薬・試薬の作成および装置

#### [1] 試 薬

硫酸ナトリウム溶液：硫酸ナトリウムを $110^\circ\text{C}$ で2時間乾燥後、1.1075 gを正確に秤量し、蒸留水に溶解し全体を250.0mlとする。原液はこの溶液5.0mlを分取し、蒸留水にて全体を250.0mlとして作成する。この溶液はイオウ濃度として20mg/mlである。

パラアミノジメチルアニリン硫酸溶液：13.5gパラアミノジメチルアニリン硫酸塩を冷硫酸(1:1)に溶解し、全体を100.0mlとする。これを原液とし冷蔵庫内に保存する。使用時にはこの原液2.5mlを分取し、冷硫酸(1:1)で全体を500.0mlとする。この希釈した溶

液は一週間毎に原液より調整する。

硫化ナトリウム溶液：約 1.2g の硫化ナトリウムの塊の表面を蒸留水で洗い流した後、溶解し全体を 1.0ℓ とする。この溶液は使用毎に作成する。またこの溶液の濃度は常法による滴定で決定した。

2%酢酸亜鉛溶液：20.0g 酢酸亜鉛を蒸留水に溶解し 1.0ℓ 酢酸を加え、全体を蒸留水で 1.0ℓ とする。

ピペリジン-オキシチオカーバメイト<sup>3)</sup>：この 35.94 mg を正確に秤量し、0.043% ピペリジン溶液に溶解し全体を 50.0ml とする。この溶液はイオウ濃度として 100μg/ml である。

1%水酸化バリウム溶液：1.0g を 100.0ml 蒸留水に溶解後、迅速に口過したものを用いる。

30%水酸化ナトリウム溶液：150.0g を蒸留水に溶解し全体を 500.0ml とする。

5%ピペリジン-n-ヘキサン溶液：25ml ピペリジンを n-ヘキサンで希釈し全体を 500.0ml とする。

〔2〕強リン酸、スズ(II)-強リン酸およびクロム(III)-スズ(II)-強リン酸の作成<sup>6)7)</sup>

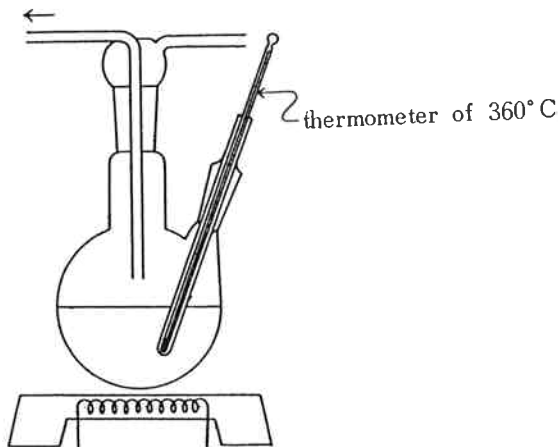


Fig. 1 Apparatus for preparation of Strong Phosphoric acid, Tin (II)-Strong Phosphoric acid and Chrom (III)-Tin (II)-Strong Phosphoric acid.

強リン酸：Fig. 1 はその装置で市販の正リン酸 250.0g を二頸フラスコに取り 600W 電熱器上で加熱し、同時にアスピレーターで液面に発生してくる水蒸気を急速に吸引し去る。加熱中 170~180°C に達すると、沸騰を始め、次第にリン酸の白煙が生じるが、これも吸引し去る。温度計は 360°C 目盛りのもをガラスの保護管に入れて、リン酸中にひたしておく、300°C に達したなら加熱をやめて吸引を続けながら放冷する。

スズ(II)-強リン酸：強リン酸作成後、50.0g 塩化第一スズを加える。その後は上述と同様の操作を行う。

クロム(III)-スズ(II)-強リン酸：強リン酸 300.0g を取り、重クロム酸カリウム 2.0g を加え、600W 電熱器上で液が茶褐色になるまで加熱 (200°C) した後、放冷する。これに塩化第一スズ 50.0g を加え上述と同様の操作を行う。

それぞれは広口ビンに移し、デンケーター内に保存する。

〔3〕装置

島津自記紫外分光光度計を用い、10×10mm の石英製角型セルを使用した。

3. 実験および実験結果

〔1〕発色操作および発色器具

Fig. 2 に吸尿管および吸尿管の栓を示す。吸尿管に標線 b まで 2% 酢酸亜鉛溶液を入れる。濃度既知量の硫化ナトリウム溶液を加え栓をする。数分間 24±0.5°C に静置後、A に 1.5ml、パラアミノジメチルアニリン硫酸溶液を入れ、ゴムキャップ D を押し A 液を吸尿管に押し入れ、直ちに活栓 C を閉じよく振る。次に B に 0.5ml 塩化第二鉄溶液を入れ、ゴムキャップを押し同操作を行う。24±0.5°C に 15 分間保った後、蒸留水を標線 a まで満す。

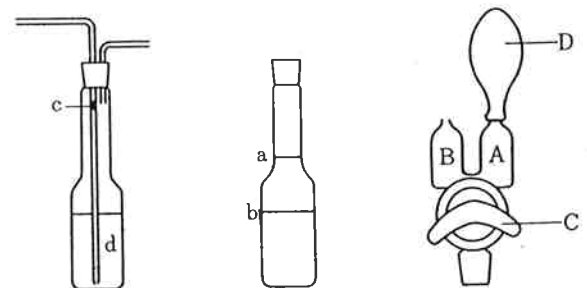


Fig. 2 Apparatus for absorption with stopper.

Absorbing vessel      Stopper of absorbing vessel  
a: mark of 50ml      A, B: about 6ml, volume  
b: mark of 35ml      C: cock  
c: short pieces of rubber tubing      D: rubber cap  
d: detachable delivery tube

硫化水素を吸収させたときはゴム管 C から下を取り外して液中に残したまま吸尿管に栓をする。上述の操作を行った後、吸尿管内に残したガス導管の先端部を蒸留水で洗いながら引き上げる。24±0.5°C に 15 分間保った後、蒸留水で標線 a まで満す。

〔2〕ニトロベンゼンによる抽出

硫化ナトリウム溶液より調整したイオウ既知量の溶液 1.0ml を加え発色操作を行う。イオウ 0.1~10.0γ/ml の濃度範囲で蒸留水を対称液として、メチレン青溶液の吸

光度の測定結果は0.004~0.190の範囲であり、吸収極大は658m $\mu$ であった。

又時間変化に対する吸光度の測定結果は、メチレン青の酸性水溶液は時間の経過と共に褪色することが明らかであった。そのためメチレン青の酸性水溶液を安定にし、かつ定量感度を向上させるためにニトロベンゼンを使用した<sup>8)</sup>。

抽出操作は発色操作を行った後、ただちに10ml ニトロベンゼンの入っている分液ロートに移し、1分間強振

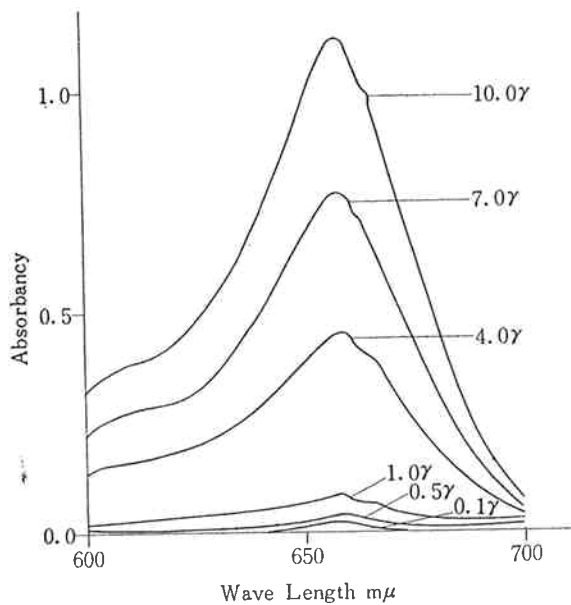


Fig. 3 Absorption spectra of methylene blue in nitrobenzene.

する。ニトロベンゼンを対称液として、メチレン青のニトロベンゼン抽出液の吸収特性を Fig. 3 に示す。イオウ濃度は 0.1~10.0 $\gamma$ /ml である。同図に示されるように吸収極大は658m $\mu$ であった。

又時間変化に対する吸光度の測定結果はメチレン青の酸性水溶液よりも安定であるが、わずかに褪色していることがあきらかであった。従ってニトロベンゼンで抽出後、30分以内に吸光度を測定した。

この抽出の場合に液性は中性におけるよりも酸性においてよく抽出され、その吸収曲線は抽出時の酸濃度を变化しても、その吸光度はあまり変化しない。なおニトロベンゼン自体は460m $\mu$ から短波長域に大きな吸収があるが、本実験に用いた 600~700m $\mu$  の波長範囲にはならん支障はない<sup>8)</sup>。

### [3] 硫化水素の検量線

Fig. 4 に Fig. 3 からの検量線を示す。同図に示されるように直線的で Beer の法則にしたがっている。

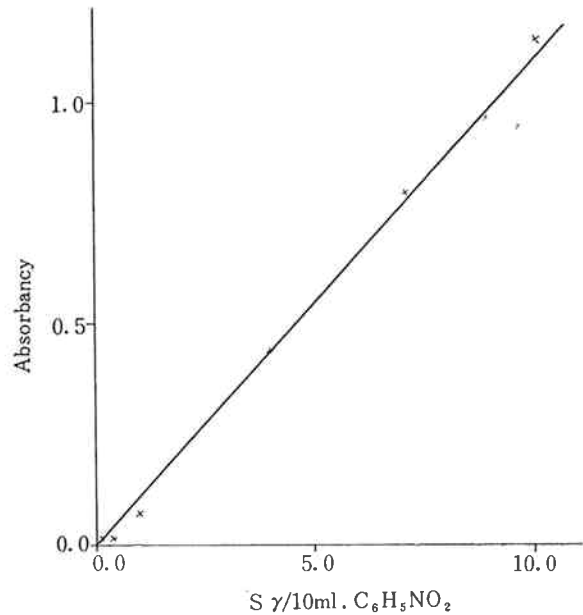


Fig. 4 Calibration curve.

イオウ濃度と吸光度との関係は

$$A = 0.114 S \quad (1)$$

但し A : 吸光度

S : イオウ濃度 ( $\gamma$ ) / 10ml  $C_6H_5NO_2$

硫化水素としては

$$A \times 1 / 0.114 \times 34 / 32 \equiv H_2S_{(w)} \mu g \quad (2)$$

ガス試料量は

$$V \times P / 760 \times 273 / (273 + t) \times 28.05 / 22.4 \equiv S_{(w)} g \quad (3)$$

但し、V : 通過ガス量

P : 気圧

t : 温度

故に求める硫化水素含有量は、

$$H_2S_{(w)} / S_{(w)} \text{ p.p.m.} \quad (4)$$

である。

### [4] 標準エチレンガス中への硫化水素の添加

試料用容器としてプロパン用ボンベを用いた。この容器の洗浄は、真空、常圧の操作を3回行い、適量の硫化水素ガスを導入し、標準エチレンガスで5kg/cm<sup>2</sup>とする。一晚静置後、同操作を2回行った。

この容器に既知量の硫化水素ガスを加え、標準エチレンガスで5kg/cm<sup>2</sup>とした後、Fig. 2 の吸収管を接続する。流速0.15~0.20 $\ell$ /min で標準エチレンガスを通過させ、硫化水素を2%酢酸亜鉛溶液に吸収させる。その後、発色操作および抽出操作を行い、Fig. 4 の検量線より、イオウ量を測定した。その結果を Table 1 に示す。

Table 1 より硫化水素の添加量が少ないほど、吸収率が悪いことが明らかである。この最大原因は容器内部と硫化水素が反応しているためと考えられる。したがって試料用容器として、プロパン用ボンベを使用することは不適當である。しかし、この原因を除いたとき標準エチレンガス中の硫化水素としてのイオウ量の定量は可能であると考えられる。

sulfur contents (μg/l)	gas volume (l)	determination value (μg/l)	average (μg/l)
82.1	0.1	80.4	79.8
	1.0	79.3	
6.8	0.1	5.0	5.3
	1.0	5.5	
0.5	10.0	0.3 <sub>2</sub>	0.3 <sub>4</sub>
	15.0	0.3 <sub>7</sub>	

Table. 1 Determination of sulfur in standard ethylene gas

[5] スズ(Ⅱ)-強リン酸およびクロム(Ⅲ)-スズ(Ⅱ)-強リン酸の検討

Fig.5の反応容器に濃度既知の硫酸ナトリウム溶液1.0 mlを入れ、75±1°Cの水浴中にて蒸発乾涸した後、5.0 ml スズ(Ⅱ)-強リン酸を加える。吸尿管には2%酢酸亜鉛溶液35mlを加え、Fig.5のようにDのガス導入管を深く浸して、Gで装着してから窒素ガスを約15分間激しく通じ、空気を完全に装置内より除く。ガスの通気を1秒約3気泡に調節してから反応容器全体を電気炉に入れ、加熱を始める。これと同時に反応容器上部からガス導管に巻きつけたリボンヒーターを80±5°Cにスライドで調節する。

電気炉における加熱は数分間で反応容器の内容物が溶解し透明に見える程度まで行う。加熱をやめてから、さらに窒素ガスを約5分間通じ、ガス導管Eを引き上げ、Fから下を取り外して液中に残したまま吸尿管に栓をする。発色操作を行う。

メチレン青のニトロベンゼン水溶液を抽出し、ニトロベンゼンを対称液として吸光度を測定した。その結果、イオウ濃度 0.1~10.0γ/ml の範囲において非常にバラツキが生じる。

この原因はスズ(Ⅱ)-強リン酸がガラスをおかすためと考えられる。そのため次の実験を行った。反応容器にスズ(Ⅱ)-強リン酸5.0mlのみを入れ、上述の操作

で加熱温度を一定にし、加熱時間を5~120分と変化させると、吸光度は0.008~1.535と測定され、又加熱時間を一定にし、加熱温度を200~400°Cと変化させると、吸光度は0.016~0.512と測定された。このとき加熱温度が450°C以上では、Fig.5のガス導管Eに水滴が附着するため吸光度の測定に支障をきたす。

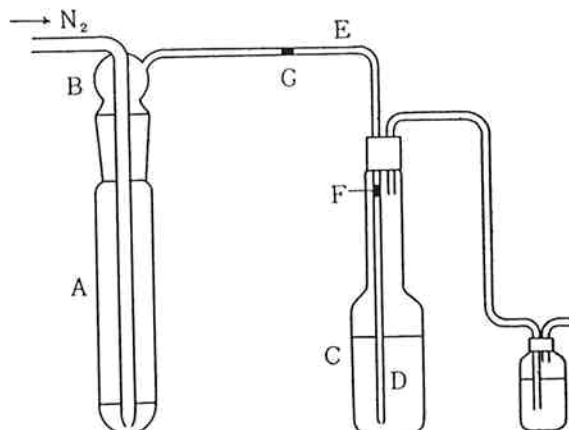


Fig. 5 Apparatus for reduction

- A : reaction vessel
- B : glass cap
- C : absorbing vessel
- D : detachable delivery tube
- E : gas leading tube
- F, G : short pieces of rubber tubing

これらの結果より、加熱温度および加熱時間が増加すればするほど吸光度も増加することは、スズ(Ⅱ)-強リン酸が反応容器のガラスを腐食するためと考えられる。したがってガラスの腐食を小さくする目的で、クロム(Ⅲ)-スズ(Ⅱ)-強リン酸を用いた結果、腐食がいちじるしく少なくなり、安定した吸光度の測定が可能となった。これらの条件を種々変化させ、最終的に加熱温度400°C、加熱時間3分間と定める。

この条件により、クロム(Ⅲ)-スズ(Ⅱ)-強リン酸を用い上述の操作を行い、吸光度を測定した。その結果、イオウ濃度 0.1~10.0γ/ml の範囲において、吸光度は0.007~0.810、吸収極大は658mμと測定され、吸光度とイオウ濃度との関係は直線的で Beer の法則にしたがっていた。

[6] 硫化カルボニルの検量線

濃度既知のペリリジン-オキシチオカーバメイト溶液 1.0mlと、1%水酸化バリウム溶液0.5mlを Fig.5の反応容器に入れ、70±1°Cの水浴中で蒸発乾涸した後、クロム(Ⅲ)-スズ(Ⅱ)-強リン酸5.0mlを加え、反応操作を行う。イオウ濃度 0.1~10.0γ/ml の範囲にお

いて、吸収極大は  $658\text{m}\mu$  であり、イオウ濃度と吸光度との関係を示せば、Fig. 6 のようになる。同図に示すように直線的で Beer の法則に従っている。これは硫酸ナトリウムより作成したイオウ濃度と吸光度の関係に一致している。

Fig. 6 からイオウ濃度と吸光度との関係は

$$A = 0.080 S \quad (5)$$

但し、A : 吸光度

S : イオウ濃度( $\gamma$ )/10ml.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

硫化カルボニルとしては

$$A \times 1 / 0.080 \times 60 / 32 = \text{CO S}_{(w)} \mu\text{g} \quad (6)$$

ガス試料量は(3)式と同じである。故に求める硫化カルボニル量は

$$\text{CO S}_{(w)} / S_{(w)} \quad \text{p.p.m.} \quad (7)$$

である。

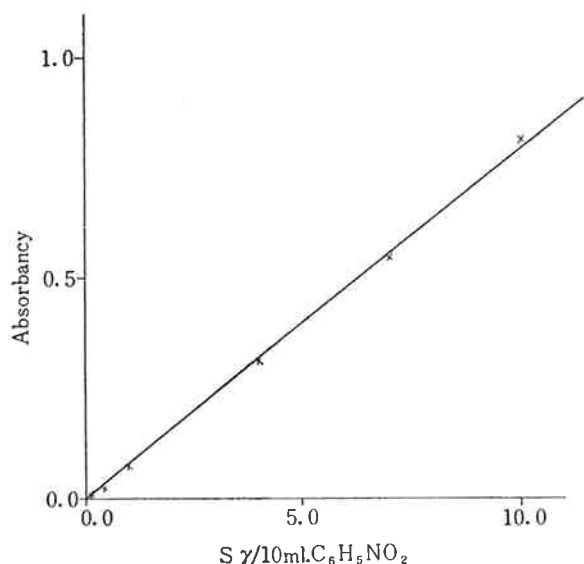


Fig. 6 Calibration curve

次にエチレンガス中の硫化カルボニルをピペリジンの  $n$ -ヘキサン溶液に吸収させる方法については、メタン、エタン、アセチレン、エチレン、プロパンおよびプロピレンはなんら影響がないという報告がある<sup>3)</sup>。従ってエチレンガス中の硫化カルボニルの微量定量に、この方法を用いることは可能である。

#### [7] メルカプタン類の検量線

クロム(III)-スズ(II)-強リン酸を用いたとき、硫酸ナトリウムとピペリジン-オキシチオカーバメイトよりの検量線が同一であることから、無機および有機のイオウ化合物は、この試剤で同じように硫化物として定量形に分離、還元されるとみなしてさしつかえない。

従って(5)式よりメルカプタン類としては

$$A \times 1 / 0.080 \times R \cdot S H_{(MW)} / 32 = R \cdot S H_{(MW)} \mu\text{g} \quad (8)$$

ガス試料量は(3)式と同じである。故に求めるメルカプタン類量は

$$R \cdot S H_{(MW)} / S_{(w)} \quad \text{p.p.m.} \quad (9)$$

である。

#### 4. エチレンガス中の硫化水素、メルカプタン類および硫化カルボニルの定量

Fig. 7 にその装置を示す。吸収ビン C, D, E には、それぞれ 2% 酢酸亜鉛溶液 35ml, 30% 水酸化ナトリウム溶液 30ml, 5% ピペリジンの  $n$ -ヘキサン溶液 30ml が入れられている。

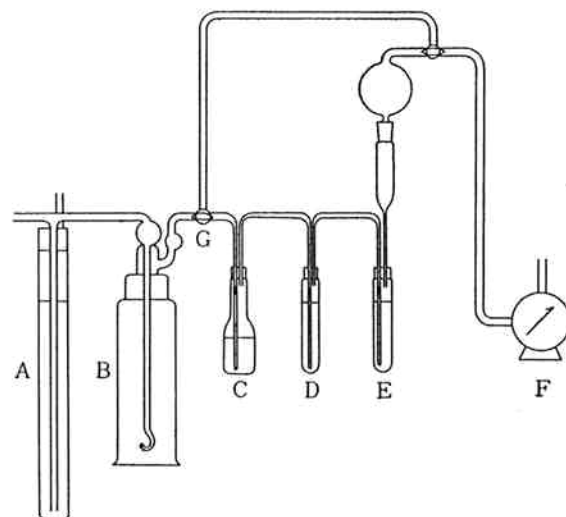


Fig. 7 Apparatus for absorption of hydrogen sulfide, mercaptans and carbonyl sulfide in ethylene-gas

- A : pressure controller
- B : vacant bottle
- C : absorbing vessel
- D, E : testing tube
- F : gas-meter (of stainless)
- G : three-way cock

エチレンガスをバイパスラインに流し、空ビンなどの全ライン中の空気をエチレンガスで置換する。この操作後バイパスラインを閉じ、エチレンガスの流れを吸収ビンの方に変える。このときの流速は  $0.15 \sim 0.20 \text{ l/min}$  である。適当量のエチレンガスを通させた後、流れをバイパスラインの方に変える。このとき通過したエチレンガスの容量をガスメーターで読みとる。

3本の吸収ビンについて、本法の操作をそれぞれ行った測定結果を Table 2 に示す。

エチレンガス中のメルカプタン類を本法によって分析

gas volume (ℓ)	hydrogen sulfide(p.p.m)	mercaptans (p.p.m)	carbonyl sulfide(p.p.m)
480.4	0.000	—	0.048
501.0	0.000	—	0.045

**Table. 2** Determination of hydrogen sulfide, mercaptans and carbonyl sulfide in ethylene gas.

した結果、かなりのバラツキを生じた。それ故、強アルカリを用いたとき、還元試剤であるクロム(III)-スズ(II)-強リン酸の反応性、反応容器の問題、ガス導管への水滴の附着等を検討中である。しかし、ピペリジンのn-ヘキサン溶液には硫化水素、メルカプタン類および硫化カルボニルが吸収されるという報告<sup>3)</sup>より次の様にして、メルカプタン類を定量することができる。まずFig. 7の装置に2%酢酸亜鉛溶液と5%ピペリジンのn-ヘキサン溶液を装着し、硫化水素と(メルカプタン類+硫化カルボニル)を、次にそれぞれの吸収溶液をFig. 7のように装着し、硫化水素と硫化カルボニルをそれぞれ本法によって求める。この2回の実験結果よりメルカプタン類は

(メルカプタン類+硫化カルボニル)

—硫化カルボニル=メルカプタン類

として計算より定量できる。

## 5. むすび

エチレンガスを2%酢酸亜鉛溶液35ml, 30%水酸化ナトリウム溶液 30ml, 5%ピペリジンのn-ヘキサン

溶液30mlに流速0.15~0.20ℓ/minで通過させたとき、それぞれに硫化水素、メルカプタン類、硫化カルボニルが吸収され、吸収後の30%水酸化ナトリウム溶液を100°Cで数時間、5%ピペリジンのn-ヘキサン溶液を70±1°Cで2時間蒸発乾涸する。これにクロム(III)-スズ(II)-強リン酸5.0mlを加え、400°Cで3分間加熱し、発生してくる硫化物を2%酢酸亜鉛溶液に吸収させる。

パラアミノジメチルアニリンと反応させて、メチレン青を生成し、ニトロベンゼン10mlに抽出する。このメチレン青のニトロベンゼン水溶液を600~700mμの波長範囲で光度定量すれば、エチレンガス中の微量イオウ成分である硫化水素、メルカプタン類および硫化カルボニルが同時に定量できる。

なお、本法の蒸発乾涸後から定量までの所要時間は約1時間であるが、ガス流速が遅いことおよび蒸発乾涸に長時間を要することが欠点である。

## 文 献

- 1) L. J. Brady : Anal. Chem., **20** 512 (1948)
- 2) James K. Fogo and Milton Popowsky : Anal. Chem., **21** 732 (1949)
- 3) Francis J. O'Hara, W. M. Keely and Harold W. Fleming : Anal. Chem., **28** 466 (1956)
- 4) W. Geilmann, G. Bretschneider : Z. anal. chem., **139** 412 (1953)
- 5) 木羽 : 化学と工業, **11** 730 (1958)
- 6) 木羽 : 化学の領域, **12** 677 (1958)
- 7) 寺田, 吉田 : 工業化学雑誌, **61** 1301 (1958)
- 8) 北川, 柴田 : 分析化学, **7** 181 (1958)