

空気燃焼法によるケロジェンイオウ濃度の測定

三瓶良和*・市場健二*・鈴木徳行*

Measurement of kerogen sulphur concentration by combustion method in air

Yoshikazu Sampei, Kenji Ichiba and Noriyuki Suzuki

Abstract

Determination of total sulphur concentration of kerogen by combustion method in air is examined. The combustion of sample was carried out at 950°C for 10 min under flowing air of 2500 ml/min. Most sulphurs in sample are oxidized to be SO₂ by combustion. The sulphur dioxide is further trapped by H₂O₂ solution (ca. 3.0%) and reacted with H₂O₂ to be H₂SO₄. The determination of [SO₄²⁻] in H₂O₂ solution by ion chromatograph and pH meter are examined, respectively. The direct determination of [SO₄²⁻] by ion chromatograph is one of the most useful and precise analytical methods. While, the determination of [SO₄²⁻] by pH meter is based on the possible liner relationship between [H⁺] and [SO₄²⁻] in H₂O₂ solution. Kerogen samples often contain significant amount of halogen anions such as Cl⁻ and F⁻ because HCl and HF are generally used for the kerogen extraction. Another halogen anion, Br⁻, can be significantly present in kerogen sample when we adopt ZnBr₂ solution as heavy liquid to separate neoformed fluorides and silicate minerals from HF/HCl treated samples. Those halogen anions can induce significant H⁺ and obstruct the determination of [SO₄²⁻]. However, results of [SO₄²⁻] determination by pH meter for sufficiently washed kerogens are consistent well with ones by ion chromatography. If we sufficiently remove those halogen anions from kerogen samples, the indirect measurement of [SO₄²⁻] by pH meter can be a fast and useful method to determine kerogen sulphur concentration.

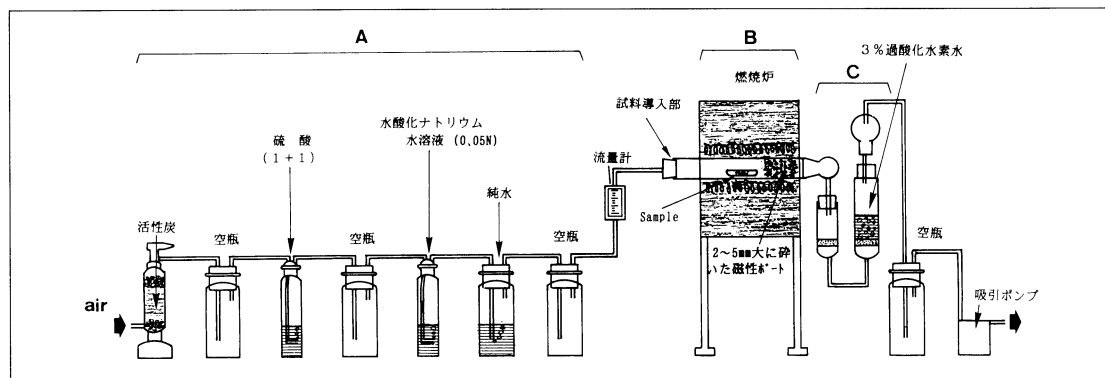
1. はじめに

堆積岩中に含まれる硫黄は、主にパイライトや有機硫黄として存在しており、それらは海水中の硫酸イオンや一部のアミノ酸等に由来している。硫酸イオンは堆積物表層の還元的环境下で硫酸還元菌の働きにより硫化水素となり、その一部は湖水中に回帰するが、大部分は鉄イオンと結合し、FeS さらにパイライト(FeS₂)となる(Berner, 1984)。また、硫化水素は有機物と反応して有機態硫黄ともなり(Shinninge

Demste et al, 1986 ; Suzuki and Philp, 1990), 堆積物中に固定される。このようなことから、堆積物中の硫黄は堆積環境と密接に関係しているものと考えられており、これまで堆積物中の硫黄に関する数多くの研究が行われている(Holland, 1972 ; Berner, 1984 ; Veizer et al, 1980)。

堆積岩中の硫黄の測定方法には、硫黄の存在形態別に分画して測定する方法と硫黄全量として測定する方法があるが(狛ほか1989, 1990)、本研究では前者のうち、堆積岩から抽出したケロジェン中の硫黄の測定方法について検討を行った。堆積岩中の硫黄は、炭素との結合をもつ有機態硫黄として、またはフランボイダ

* 島根大学理学部地質学教室



第1図 試料燃焼装置

A：空気中の不純物除去部，B：試料燃料部，C：二酸化硫黄トラップ部

ル状のパイライトとしてケロジェンに伴うが、これらは酸素雰囲気高温下で燃焼するといずれも二酸化硫黄となる。このことに基づいて硫黄を定量する方法の代表的なものに空気燃焼法がある。この方法は、石油中の硫黄分析、あるいは公害分析等ですでに広く用いられており、JIS規格（JIS K 2541 4.4 燃焼管式硫黄分試験法）にも規定されている。筆者らは、この方法を堆積岩から抽出分離したケロジェンの硫黄定量に適用し、検出法にイオンクロマトグラフ法とpHメーター法の二法を用いて、両者の検出感度等について比較検討を行った。またpHメーター法に誤差を与え易い種々の元素についてその影響の度合を併せて検討した。

2. 実験方法

A. 試料燃焼装置

試料燃焼装置は、第1図に示したように、A：空気中の不純物除去部，B：試料燃焼部及びC：二酸化硫黄トラップ部からなる。この構成はJIS規格に規定されているものと同一のものである。A部の空気中の不純物除去部では、まず活性炭によって大気中に浮遊する有機物、ハロゲン等を除去、次に、硫酸（1+1）によって不純物を含んだ水分を除去、更に水酸化ナトリウム（0.05N）によって二酸化炭素と飛散した硫酸を除去する。Aを通過した空気は流量計を通り燃焼管に入る。空気流量はC部末端に接続する吸引ポンプにより、2500ml/minに設定した。B部の燃焼管は内径5.5cm長さ70cmの磁製管（NCチューブ、耐熱温度1200℃）を用いており、試料を燃焼させる中央部の加熱温度は950℃に設定した。温度調節は熱電対および電磁リレー回路により行っており、温度精度は土

10℃である。また、燃焼管中には中央部より後ろ約5cm間に2～5mmに砕いた磁製ボートを詰めてある。これは、硫黄が完全に酸化するための触媒の役割を果すものである。燃焼管に接続するC部のU字管には、3%過酸化水素水を正確に50ml入れておく。この過酸化水素水は、二酸化硫黄をトラップしやすくするため、あらかじめ水酸化ナトリウムを加えてpHを約7に調整してある。吸引ポンプで空気を吸引しながら燃焼させると、U字管のガラス粗フィルターより上部で過酸化水素が泡立ち、燃焼して二酸化硫黄となった硫黄をトラップして硫酸イオンとする。

B. 試料および試料の前処理

測定に用いた試料は市販されている有機硫黄分析の標準試料 Sulfanilsäure ($C_6H_7NO_2S$, S=18.5wt%, MERCK), 塩化ナトリウム (NaCl, 関東化学㈱), 二臭化亜鉛 ($ZnBr_2$, 関東化学㈱), 安息香酸 ($C_7H_6O_2$, キンダ化学㈱) およびパラニトロアニリン ($C_6H_6O_2N_2$, キンダ化学㈱) と天然試料のパイライトおよびケロジェンである。

パイライトは、島根県大原郡大東町大東鉱山から採取した数mm大のキュービック結晶をめのう乳鉢で200メッシュ以下に粉碎したものをを用いた。

ケロジェンは、新潟、秋田、山形地域の新第三紀中新世石油根源岩層（七谷、寺泊層、女川、船川層、草薙層）から採取した泥質岩45個より抽出分離した。抽出処理内容は以下のとおりである。すなわち、泥質岩試料約40gを乾燥粉砕後、ベンゼン+メタノール（9+1）溶液でソックスレー抽出した残渣に10%塩酸、55%フッ酸を加えて炭酸塩鉱物、珪酸塩鉱物を除去し、十分に水洗した後、比重=2.0～2.2に調整した二臭化亜鉛水溶液中で重液分離（2000rpm遠心分離）を

して水洗，乾燥を行い，ケロジェン試料とした．さらに一部は希硝酸処理をしてパイライトをのぞいた (Orr, 1986)．

C. 試料の燃焼方法および燃焼時間

試料は，数 mg を秤量して磁製ボート（長さ×深さ：100×8 mm）の中央に乗せ，吸引しながら磁製管の入り口を開けて，速やかに中央まで押し込んで入口を締め，空気気流下で一定時間燃焼した．燃焼用ボートには，標準試料 Sulfanilsüare を等量取り白金ボートと磁製ボートで燃焼させたところ，測定値に変化がなかったため，試料混入の心配ない安価な使い捨て磁製ボートをもちいた．

また，ケロジェンの空気気流下における最適燃焼時間を調べるため，ケロジェンに似た元素組成を持つ有機硫黄分析の標準試料 Sulfanilsüare を 950℃ 下，1～10分の異なる燃焼時間で燃焼させ，それぞれの条件下での燃焼効率を検討した．

D. 硫黄濃度検出方法

J I S 規格で規定されている硫黄濃度検出法は，硝酸バリウム滴定によっているが，この方法では測定に熟練を要する上，濃度が低い場合には滴定誤差が大きくなる．

過酸化水素水にトラップされた硫酸イオンを測定する最も信頼性の高い方法は，イオンクロマトグラフによる方法である．この方法では1検体の測定に約20分を要するが，他の陰イオンの影響を無視できるため最も確実な方法と思われる．しかし，試料中にハロゲン等の元素をほとんど含まない試料の場合には，迅速測定法として，pH メーターを用いることができる．この方法は，二酸化硫黄をトラップして硫酸酸性となった過酸化水素水の pH を測定する方法であり，非常に迅速かつイオンクロマトグラフと同等の感度を持ち，しかも安価な pH メーターで測定できる利点がある．しかし，この方法は二次的に生成される水素イオンを測定する間接法であり，硫黄の他に水素イオンを発生させるような元素が含まれている場合には問題が生じる．通常，天然の堆積岩試料では，硫黄の他に水素イオンの発生率が大きい塩素，フッ素，臭素等のハロゲンが存在するが，pH メーター法ではこれらの元素は除いておくか，あるいはそれぞれの pH の影響割合を差し引かなければならない．幸い本研究の測定対象であるケロジェンは，その抽出過程においてフッ酸，塩酸処理および水洗を繰り返すため，海成の堆積岩中に多量に存在する塩素が取り除かれ，またケロ

ジェン自体も主に炭素，水素，酸素，窒素，硫黄からなっていて，ハロゲンはほとんど含んでいない．

E. 検量線

有機硫黄分析の標準試料 Sulfanilsüare を用いて，イオンクロマトグラフ法と pH メーター法，双方の検量線を作成し，検出感度の比較検討を行った．測定機器は，島津イオンクロマトグラフ HIC-6A 及び SIBATA デジタル pH/mV 計6200型を用いた．

F. 他元素の pH メーター法に与える影響

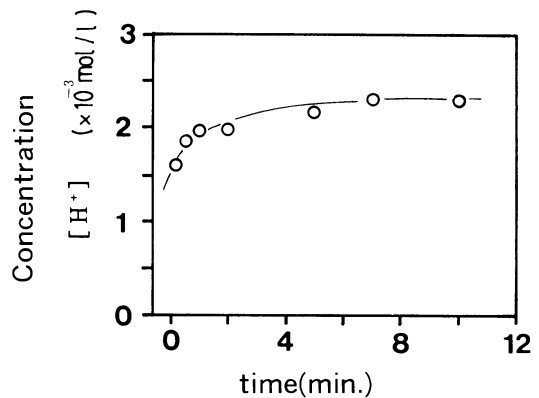
海成の堆積岩中に多く含まれる塩素，およびケロジェン抽出の際に重液分離で使用する二臭化亜鉛中の臭素等のハロゲンは，燃焼すると過酸化水素水にトラップされて水素イオンを発生させる．また，有機物中の炭素，窒素は燃焼すると二酸化炭素，窒素酸化物となり過酸化水素水にトラップされてハロゲンと同様に水素イオンを発生させることが考えられる．

従って，これらの元素が燃焼した際に pH メーター法の硫黄測定値に与える影響を明かにするため，塩化ナトリウム (NaCl)，二臭化亜鉛 (ZnBr₂)，安息香酸 (C₇H₆O₂)，パラニトロアニリン (C₆H₄O₂N₂) を燃焼させて pH メーターで水素イオン濃度を測定し，これらの元素の影響割合を検討した．

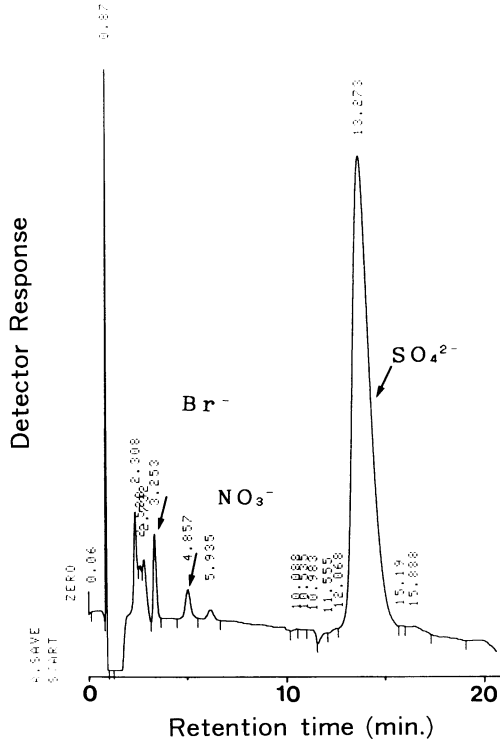
3. 結果と考察

A. 燃焼率の時間変化

0.5, 1, 2, 5, 7, 10分で標準試料 Sulfanilsüare (C₆H₇NO₃S) を燃焼し，pH メーター法で測定した結果を第2図に示す．試料量は約7 mg である．1分間でほぼ80wt%が燃焼し，8分を越えると完全に燃焼してほぼ一定値となっている．従って，この後ケロジェ



第2図 有機硫黄化合物標準質 (Sulfanilsüare) 7 mg の各燃焼時間に対する燃焼量変化



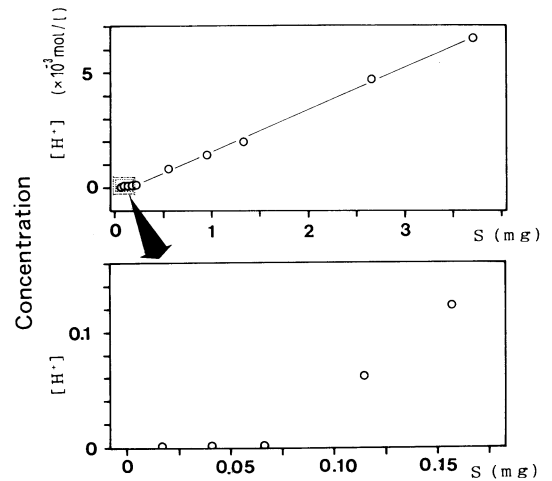
第3図 ケロジェン試料の代表的イオンクロマトグラフチャート

(測定条件) カラム: Shim-pack IC-A1, 温度: 40℃, 検出器: CDD, 移動相: 1 mM p-ヒドロキシ安息香酸 (pH7.9) + 1.1mM N.N. ジエチルエタノールアミン, 流量: 1.5ml/min

ン試料の燃焼は全て10分間で行った。燃焼後、二酸化硫黄は過酸化水素水に非常に吸収されやすく、吸収された二酸化硫黄のうちの大部分が過酸化水素水最下部のフィルターガラス部分にトラップされた。従って過酸化水素水回収の際、このフィルターガラス部分に硫黄イオンが残ることがないように繰り返し原液中に溶出させた。

B. イオンクロマトグラフ法と pH メーター法による測定値の比較

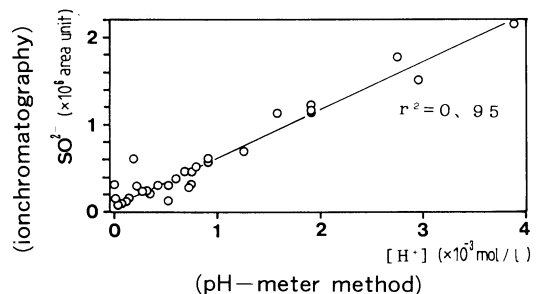
ケロジェン試料をイオンクロマトグラフで測定した代表的チャートを第3図に示す。測定条件は以下の通りである。カラム: Shim-pack IC-A1, 温度: 40℃, 検出器: CDD, 移動相: 1 mM p-ヒドロキシ安息香酸 (pH7.9) + 1.1mM N.N. ジエチルエタノールアミン, 流量: 1.5ml/min. 硫黄はこの条件下で保持時間14分付近に検出される。また、僅かではあるが臭素イオンと硝酸イオンがそれぞれ3.3分と4.9分に検出されてい



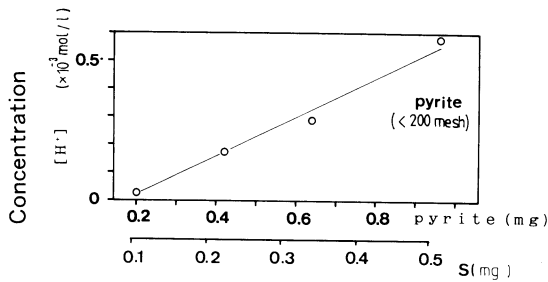
第4図 有機硫黄化合物標準物質 (Sulfanilsuare) の検量線 (pHメーター法)

る。硝酸イオンはケロジェン中の窒素が燃焼して窒素酸化物となりその一部が過酸化水素水にトラップされたものであり、臭素は、ケロジェンに付着して残った二臭化亜鉛の影響と考えられる。

pH メーター法による標準試料 Sulfanilsuare ($C_6H_7NO_3S$) の検量線を第4図に示す。硫黄が0.2~3.5mg では検量線は良い直線性 ($r^2=0.99$, $n=8$) を保っているが、0.2mg 程度以下 (第4図下: 拡大図) では直線性が悪くなる ($r^2=0.88$, $n=6$)。また、イオンクロマトグラフの検量線は硫黄が0.25mg (過酸化水素水溶液 50ml 中の濃度にして 5ppm) 以上で良い直線性 ($r^2=0.98$, $n=9$) を示したが、0.25以下では pH メーター法と同様に直線性が悪かった。従って、試料測定の際には両方法とも 0.25mg 程度以上の硫黄量を測定することが望ましい。これは試料量にすれば、硫黄含有量 8 wt% のケロジェン (今回用いたケロジェン



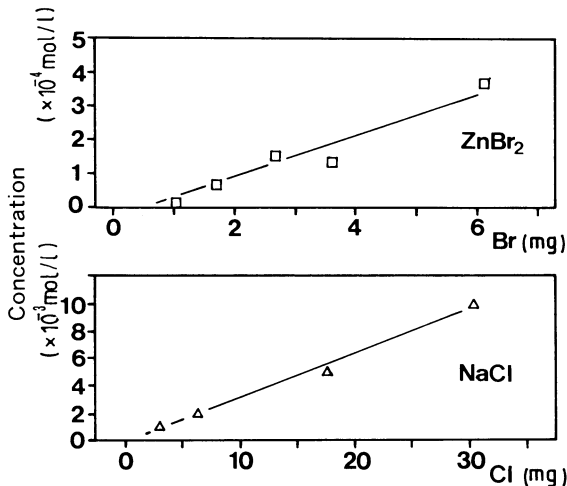
第5図 イオンクロマトグラフによる測定値と pHメーターによる測定値の相関関係



第6図 パイライトの燃焼重量と水素イオン濃度

のうち、パイライトをのぞいたケロジェン11個（女川層）の硫黄量平均値は6.4wt%）で4.2mg、パイライト（S=53.4%）で0.47mgにあたる。この量が本測定条件下でのケロジェンとパイライトの実質的検出限界量となる。0.25mg以下で検量線が直線にならない理由は、燃焼して生成した二酸化硫黄の一部が、燃焼管を出た後比較的低温の低いガラス管の内側に付着すること等が考えられるので、0.25mg以下の濃度を測定したい場合にはそれぞれ小区間毎に検量線を作成して妥当性を検討する必要がある。

ケロジェンと標準試料 Sulfanilsäure (C₆H₇NO₂S) をイオンクロマトグラフ法と pH メーター法の両方より測定した結果を第5図に示す。両者の方法で得られた測定値は相関係数0.95で良く一致した。従って、ケロジェン中の硫黄を測定する場合にはイオンクロマトグラフ法と同様、pH メーター法も有効な方法であるといえる。ところどころにばらつきの大い点が見られるが、pH メーターでの測定値が大きくなるものの原因の一つに、ケロジェン中に残っている



第7図 塩化ナトリウムおよび臭化亜鉛の燃焼重量と水素イオン濃度

二臭化亜鉛の影響が考えられる。従って、pH メーター法を用いる場合、ケロジェンの臭化亜鉛重液分離後の水洗は十分に行わなければならない。

また、パイライトの pH メーター法による測定結果を第6図に示した。パイライト燃焼後の残量はいずれも0.1%以下であったので、パイライトの燃焼条件もケロジェンと同じ950℃、10分が適当であると考えられる。

C. 塩素、臭素、炭素および窒素の pH メーター法に与える影響

塩化ナトリウム、臭化亜鉛を燃焼させて pH メーターで測定した結果を第7図に示した。その結果、塩素、臭素それぞれ5mgにつき、発生した水素イオンは、約1.5×10⁻³ mol/l と約2.5×10⁻⁴ mol/lであった。これは、塩素および臭素が、代表的ケロジェン試料（グリーンリバー頁岩、炭素75%、水素10%、酸素8%、窒素3%、硫黄3%程度を含む、Tissot and welte, 1978）に塩素および臭素がそれぞれ1wt%混入した場合、硫黄測定値に与える誤差はそれぞれ約+6%、+1%になる。前者の値は、通常の測定値では許容範囲を越える誤差である。堆積岩中には通常、0.05wt%程度の塩素が含まれるのに対して堆積岩中のケロジェンは1wt%程度であるから、十分に水洗して完全に塩素を取り去ったケロジェンでないとは pH メーター法による硫黄分析試料として用いることは適当でない。また、臭素についても重液分離過程で二臭化亜鉛を使用する場合が多く、ケロジェン中に付着して残ることがあるので同様に十分な水洗を行わなければならない。

元素分析用標準試料の安息香酸 (C₇H₆O₂)、パラニトロアニリン (C₆H₅O₂N₂) はそれぞれ10mgを燃焼させて pH を測定したところ、発生した水素イオンは、炭素、窒素それぞれ1mgに対して約1×10⁻⁶ ml/lであった。これは、前記の代表的ケロジェンを燃焼して硫黄濃度を求めた場合、この硫黄濃度に与える誤差はそれぞれ、0.2%、程度であるので、炭素および窒素の影響は無視しても差し支えないと思われる。ただし、安息香酸については、試料をNCチューブのみの燃焼管で燃焼させた場合に著しく pH が下がることがあった。この原因の一つには、昇華した一部の安息香酸（約100℃で昇華、沸点は250℃）が完全に燃焼せずに過酸化水素水にトラップされた結果、カルボキシル基が電離して水素イオンを発生したことが考えられる。これは、すでに燃焼装置の説明で記したように燃焼管

後部に酸化触媒として約5 mm 大に砕いた磁製ポートを5 cm 間に充填したところ解消された。

5. ま と め

本研究の結果、以下のことが明らかになった。

1. 空気燃焼法によるケロジェン中の硫黄濃度測定には、950℃の燃焼温度では10分間の燃焼時間が適当であった。
2. 有機硫黄分析の標準試料 (Sulfanilsäure (C₆H₇N O₃S S=18.5%, MERCK 製) および新瀉, 秋田, 山形地域の石油根源岩から抽出されたケロジェン45個の硫黄含有料を, イオンクロマトグラフ法と pH メーター法で測定したところ, 両者の測定値は相関係数0.95でよく一致した。ハロゲン等の元素を多く含まない堆積岩中のケロジェンでは, 迅速測定法である pH メーター法も十分有効であると思われる。
3. イオンクロマトグラフ法と pH メーター法を用い, 本実験条件下で安定した検量線が求められる硫黄最小量は, 0.25mgs/50ml H₂O₂ であった。
4. pH メーター法を用いてケロジェン中の硫黄を測定する場合には, 塩素と臭素の与える誤差は無視できないので十分に水洗等で取り除いたものを用いなければならない。

6. 謝 辞

本研究を行うにあたって, 島根大学理学部化学教室の橋谷教授, 藤永博士にはイオンクロマトグラフ使用の便宜をはかって頂いた。記して御礼を申しあげたい。

7. 文 献

- Berner R.A (1984) Sedimentary pyrite formation : An update *Geochimica Cosmochimica Acta*, 48, 605-615
- Holland H. D. (1972) The Geologic history of seawater —an attempt to solve the problem . *Geochimica Cosmochimica Acta*, 36, 637-651.
- 粕 武・鈴木尉元・富樫茂子 (1989) 南関東ガス田のいくつかの坑井堆積物をもちいた地球化学的指標成分の研究, 石油技術協会誌, 54, 1, 1-17.
- 粕 武 (1990) 堆積物の硫黄炭素窒素による環境解析の一例, *Res. Org. Geochem.*, 7, 47-50.
- Orr. W.L. (1986) Kerogen/ Asphaltene/ sulphur relationships in sulphur-rich Monterey oils. *Org. Geochem.* 10, 499-516.
- Payzant, J.D. Montgomery, D.S. and Straus O.P. (1986) Sulfides in petroleum *Org. Geochem* 9, 6, 357-369
- Raiswell R. and Berner R.A (1986) Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shales. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 50, 1967-1976
- Shinninge Demste J.S. and Leeuw J.W. de. (1990) Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere : State of the art and future research. *Org. Geochem.* 16, 4-6, 1077-1101.
- Suzuki, N and Philp R.P. (1990) Formation of melanoidins in the presence of H₂S *Org. Geochem.* 15, 361-366
- 鈴木徳行, R.P. Philp (1990) H₂O 雰囲気下でのジオポリメリゼーションと有機イオウ化合物の形成. *Researchs in Organic Geochemistry*, 7, 37-40.
- 寺島 滋 (1979) 赤外吸収分析法による岩石, 鉱石, 堆積物中の全炭素, 全硫黄, 炭酸塩炭素, 非炭酸塩炭素の定量. *地調月報 Bull. Geol Surv. Japan*, vo 130 (11), 609-627, 1979
- 寺島 茂・稲積章生・石原舜三 (1981) 中国・四国地方の泥質岩中の炭素と硫黄. *地質調査所月報*, 32, 3, 167-181
- Tissot B. P. and Welte P.H. (1978) *Petroleum Formation and Occurrence*. 132, Springer-Verlag.
- Veizer J., Holser W. T. and Wilgus C.K. (1980) ¹³C/¹²C and ³⁴S/³²S secular variations. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 44, 579-587