

報 文

大気中の二酸化硫黄と硫化水素のフロー化学
発光分析法による逐次定量石井 幹太[®], 三浦 正年, 佐 藤 純*

(1991 年 9 月 14 日受理)

濃縮操作法を分析過程に組み込んだ大気中の二酸化硫黄と硫化水素の逐次定量のためのフロー化学発光 (CL) 分析システムを設計した。SO₂ 測定には過マンガン酸カリウムの酸化による励起二酸化硫黄の CL を利用した。励起 SO₂ の増感及び H₂S に関する CL の増感には共に増感剤リボフラビンリン酸塩による色素増感を用いている。本分析システムの検出下限は、二酸化硫黄で 1.78×10^{-7} M, 硫化水素で 8.92×10^{-7} M であった。 2.23×10^{-6} M の二酸化硫黄溶液及び硫化水素溶液による 3 回の繰り返し測定の相対標準偏差はそれぞれ 4.0% 及び 3.6% であった。他の成分ではチオ硫酸イオンだけが本 CL 反応系で硫化水素と同程度の CL 応答を示すにすぎなかった。大気試料による本法と従来法のクロスチェックでの測定値は互いによく一致した。本分析システムは分析操作及び装置化が簡便な特長を有する。

1 はじめに

最近、多成分系での濃度差の大きい数成分の同時あるいは逐次定量を簡便かつ高感度で行うこと¹⁾²⁾や、化学発光 (CL) 反応系をポストカラム反応に利用して多成分を検出する方法²⁾についての報告が見受けられる。前者は、病態把握を主たる目的とする臨床化学分析では一般的となっている¹⁾。又後者の例では、佐藤らがルミノール系 CL を利用して、象げとマンモスのきばの品質の違いの鑑定を目的に、その中に含まれる銅(II)とコバルト(II)の量の同時定量を報告している²⁾。更に、火山ガスの分析に見られるように“桜島火山の火山ガスの SO₂ 濃度は同島周縁で 0.11~0.84 ppm であり、草津白根火山の本白根沢や箱根火山の湯の花沢などでは高濃度の H₂S (100 ppm 以上) の検出が報告されている”³⁾、火山ガス中の H₂S と SO₂ は火山の活動の消長を調べるうえで重要な指標⁴⁾であるが、測定は分光光度法⁵⁾⁶⁾で、それぞれの対象成分を異なった方法で行っており、一つの方法で同時定量又は逐次定量する方法については著者らの知るかぎり他に例を見ない。この主な理由は、適当な発色反応がないことやそれらの濃度差が大きいことによるものと思われる。逆にその差を選択的に反映させ、専ら SO₂ を対象とした分析システムを考案

している。又、ガスクロマトグラフ法⁷⁾なども利用されているが、分離を基幹とした分析法であるので、測定時間を要したり、又検出器の種類が限定されるなど改良も必要と思われる。加えて、これらの成分の測定は大気環境分析用機器の利用が主で⁵⁾、測定対象を考慮した新しい分析法の開発も今後必要と思われる。

著者らは高感度分析法として注目されている CL 分析法の研究を現在進めており^{8)~10)}、最近では fmol 量レベルの物質も容易に検出できるようになってきている¹¹⁾。CL 分析法は感度が高いことに加えて、測定が簡便かつ迅速で、又装置化も容易である。従って、火山ガスの分析などへの応用には、新しくもあり、更に利用しやすい観点からも興味ある測定法と成り得ると考える。又、CL 分析法では CL 反応系をポストカラム反応に利用して多成分を同時定量又は逐次定量する方法も最近提案され始めており²⁾、SO₂ と H₂S の同時又は逐次定量法の確立は CL 分析法の応用を広めるうえでも有用なことと思われる。

以上のような観点から、著者らは火山ガス分析への CL 分析法の応用に先立ち、大気成分中の H₂S と SO₂ の逐次定量を確立することが肝要と考え、連続試料注入法を用いたフロー式 CL 分析法と試料捕集法¹²⁾を組み合わせることで検討したところ、満足すべき結果が得られたので報告する。

* 明治大学理工学部工業化学科: 214 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1

2 実 験

2・1 フロー化学発光分析システム

本研究では山田ら¹³⁾が報告している KMnO_4 溶液による励起 SO_2 の CL 反応を利用した。この報告では試料は気体で導入されているが、噴霧する CL 反応試薬溶液との反応であるから基本的には溶液反応と見なせる。この CL 反応系は SO_2 と H_2S に応答するが大気中の濃度差が大きいので、その違いを巧みに利用して SO_2 の選択的な CL 分析システムとしている。しかし、 SO_2 のリアルタイムな測定は可能であるが、この分析システムを SO_2 と H_2S の同時又は逐次定量に利用する場合は H_2S の濃縮法を分析過程に組み込まなければその測定はできず、従って溶液系での濃縮を行うことが不可欠となる。この場合、溶液系への変換と分離捕集操作の工夫を行えば同一の CL 反応系を利用した分析システムで大気中の SO_2 と H_2S の測定ができることになるが、分析システムが煩雑となる。又、同じく SO_2 の分析に山田らはリボフラビンリン酸塩 (RFP) の増感 CL を利用して感度の向上を図っているが¹⁴⁾、これは CL 反応系が簡素であるが、感度は前記した大気分析に応用した CL 反応系より低い。しかし、フロー法への改良によって感度の向上が期待できるので、火山ガスへの応用などを考慮した場合、より実用的と思われる。

以上のことより、山田らの報告¹⁴⁾を参考に、Fig. 1 に示したフロー式分析システムを設計した。この様なス

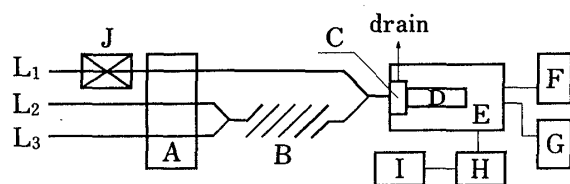


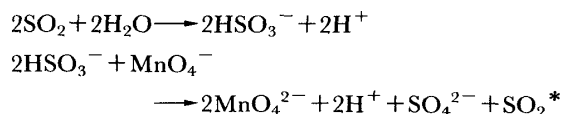
Fig. 1 Flow diagram of the proposed system

A: peristaltic pump (Atto Corporation, SJ-1220), B: mixing coil (1 mm i.d. and 2 m long), C: flow cell, D: photomultiplier tube (Hamamatsu Photonics, R376), E: photomultiplier cooler (Hamamatsu Photonics, C659), F: high voltage power supply (Hamamatsu Photonics, C3350), G: power supply (Hamamatsu Photonics, C659A, B), H: electronic picoammeter (Advantest, TR-8641), I: Recorder (Rikadenki, R-64), J: trap assembly for H_2S and SO_2 ; Optimal operating conditions— L_1 : sample flow line at flow rate of 10 ml/min (pH: 2.5), L_2 : KMnO_4 solution of 4×10^{-6} M at flow rate of 3.0 ml/min, L_3 : RFP solution of 4×10^{-3} M at flow rate of 3.0 ml/min

タイルの分析システムを設計した理由は、本分析システムの感度の向上と連続測定への発展を考慮したためである。分析システムの詳細は以下の通りである。ポンプ (A: アトー製 SJ-1220 型) は、分析システムの簡素化のため 3 連動式のを 1 台用いた。混合コイル (B) はテフロン製細管 (内径 1 mm, 長さ 2 m) を直径 1.8 cm の金属棒にらせん状に巻いて使用した。フローセル (C) は、ポリ塩化ビニール製細管 (内径 2 mm, 長さ 1 m) を渦巻き状 (直径を約 6 cm) に成形して使用した。その他の流路にはテフロン製細管 (内径 1 mm) を用いた。試料流路 (L_1) と試薬流路 (L_2, L_3) の合流点からフローセルまでの距離は 5 cm とした。

2・2 SO_2 と H_2S の化学発光検出

山田らは大気中の SO_2 の CL 検出を大気 (ガス) と CL 反応試薬 (噴霧溶液) とで行っているが¹³⁾、基本的には大気中の SO_2 を水に溶解したとき生成する HSO_3^- と CL 反応試薬により生ずる励起 SO_2 の CL を検出している。従って、その検出は以下のような CL 反応機構に基づいて行われる。



この SO_2^* の発光強度は小さいので、更に発光強度を強めるために増感剤色素 RFP を利用して以下のような高感度検出を行う。



従って、この発光強度は 2 モルの SO_2 から 1 モルの励起化学種 SO_2^* を生成することになるので、CL 強度は濃度の 2 乗に比例することとなる。

H_2S の詳細な CL 機構については明らかでないが、CL 分析するに足る応答が得られる。

2・3 SO_2 と H_2S の捕集操作

捕集装置の簡略図を Fig. 2 に示した。捕集管 (A) は SO_2 除去用で、内径 3 mm, 長さ 85 mm のガラス管に除去液 [ロザニリン・ホルマリン法¹⁵⁾¹⁶⁾で使用されている塩化水銀(II)と塩化ナトリウムの混合液] を十分しみ込ませたガラスウールを、よく乾燥させた後、緩やかに充てんしたものである。捕集瓶 (B) は市販の活栓付き捕集瓶 (250 ml) を用いた。その中に捕集液 [(SO_2 用には HgCl_2 と NaCl の混合液, H_2S 用にはメチレンブルー法¹²⁾¹⁷⁾で用いられている $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$

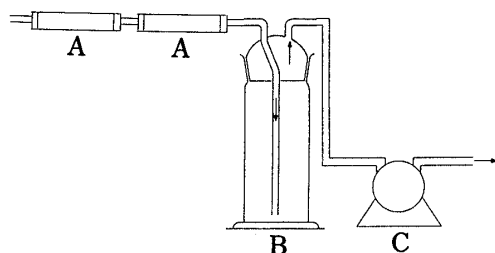


Fig. 2 Trap system for SO_2 and H_2S

A: glass-made trap column for SO_2 filled with glass wool absorbing the mixed solution of HgCl_2 and NaCl ; B: trap vessel (50 ml at 23°C) for SO_2 with the mixed solution of HgCl_2 and NaCl or for H_2S with the zinc ammine complex solution; C: peristaltic pump (Cole Parmer Instrument Co., Model 7016), at flow rate of 0.5 l/min

溶液)を50 ml 入れて使用した。ポンプ (C) は、ペリスタ式の定流量用 (Cole Parmer Instrument 製 7016・20 型) を使用した。本研究では、 SO_2 と H_2S の捕集操作は流量が 0.5 l/min, 捕集時間は SO_2 測定では 200 分間, H_2S 測定では 2000 分間, 温度 23°C で行った。

2・4 試薬と試料

試薬はすべて和光純薬工業製特級試薬を用いた。試薬などの溶解に用いた水は、蒸留後、脱イオンした水 (以下純水と略記) である。 KMnO_4 溶液と RFP 溶液は、それぞれ $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, 0.2 M を調製し、目的に応じて純水で希釈して用いた。金属イオンなどの陽イオンは硝酸塩又は塩化物の濃厚溶液 (0.1 M) を調製し、純水で希釈して使用した。陰イオンはナトリウム塩及びカリウム塩の濃厚溶液 (0.1 M) を調製し、純水で希釈後用いた。

SO_2 と H_2S 標準試料溶液は NaHSO_3 と Na_2S によりそれぞれ調製し、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を標準物質とした滴定法¹²⁾¹⁷⁾ (ヨードメトリー) で標定した後使用した。本標準溶液は目的に合わせて純水又は前記した捕集液で希釈し、pH を調整後用いた。

3 結果と考察

3・1 化学発光応答の時間変動

本分析システムを用いて得られる SO_2 と H_2S の CL 応答の時間変動を Fig. 3 に示した。図中の CL 応答強度は、本 CL 反応により生じた光を電子増倍管を通して電流に変換し、そのとき得られる電流値の大ききで示してある。両成分とも分析システムを作動してから速や

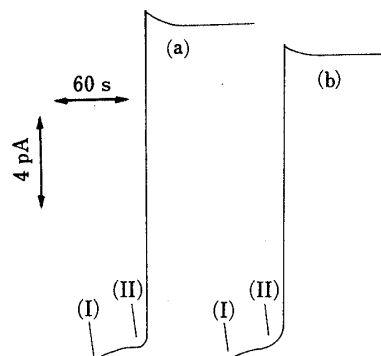


Fig. 3 Stabilities for CL signals of H_2S and SO_2

(a): CL signal obtained by the introduction of the SO_2 solution of $8.92 \times 10^{-7} \text{ M}$; (b): CL signal obtained by the introduction of the H_2S solution of $2.23 \times 10^{-6} \text{ M}$; (I): injection of CL reagent alone (background CL signal); (II): sample injection. Conditions: same as for Fig. 1

かに CL 応答があり、その応答は時間の経過とともに変化することなく、供給試薬が消費するまで一定の強度を維持した。このことは、本分析システムが連続分析用として安定に使用できることを示している。

3・2 最適操作条件の検討

最適化については最も大きな CL 応答が得られる条件を検索した。又、野外での使用を考慮して、試薬は少量で、試料は多量に用い得るように流量と試薬濃度を検討した。

3・2・1 試薬濃度の検討 試料は $2.23 \times 10^{-6} \text{ M}$ の SO_2 標準溶液 (pH: 2.5) を用いた。試薬濃度は山田らの報告¹⁴⁾を参考にして検討した。RFP 濃度と KMnO_4 濃度の変化に伴う CL 応答の変化を Fig. 4 に示す。最大の CL 応答を示した濃度は KMnO_4 と RFP の濃度がそれぞれ $4 \times 10^{-6} \text{ M}$ 及び $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ の場合であった。従って、以後の実験にはこの濃度の試薬溶液を用いた。

3・2・2 試料の pH の検討 本 CL 反応では pH の変化によって CL 強度が変化することが知られている¹³⁾。硫酸イオンは本 CL 反応では CL 応答を示さないで、試料溶液の pH を H_2SO_4 (0.02 M) を用いて 1.5~4.5 の範囲に調整し、その pH と CL 強度の関係を調べた。pH が 2.5 より強酸性側では pH の数値が大きくなるにつれて CL 応答も大きくなり、2.5 を最大に弱酸性側になるにつれて CL 応答は小さくなった。以後の実験では試料溶液の pH は最大 CL 応答が得られた

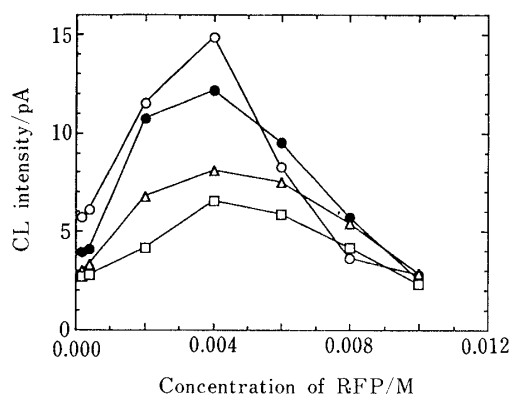


Fig. 4 Effects of the riboflavine phosphate (RFP) and KMnO_4 concentrations on the CL intensity
Conditions: SO_2 sample solution (pH: 2.5) of $2.23 \times 10^{-6} \text{ M}$ at flow rate of 10.0 ml/min for the line L_1 , RFP solution at flow rate of 3.0 ml/min for the line L_2 and KMnO_4 solutions of $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ (Δ), $4 \times 10^{-6} \text{ M}$ ($\circ$), $6 \times 10^{-6} \text{ M}$ ($\square$) and $8 \times 10^{-6} \text{ M}$ ($\bullet$) at flow rate of 3.0 ml/min for the line L_3 .

2.5 とした。

3・2・3 流量の検討 試薬と試料濃度を $2.23 \times 10^{-6} \text{ M}$ SO_2 , $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ KMnO_4 及び $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ RFP に定め、流量の違いによる CL 応答の変化を調べた。流量はポンプチューブの太さ及びポンプローターの回転数によって変えた。結果は、縦軸に CL 応答の強度（電流値：A）横軸に試薬と試料が合流した後の合計流量（ml/min）を目盛って Fig. 5 に示した。最も強い CL 応答が得られたのは合計流量が 16.0 ml/min（試料：10.0 ml/min, KMnO_4 ：3.0 ml/min, RFP：3.0 ml/min）の場合であった。

以上の結果から、本分析システムの最適操作条件は Fig. 1 の説明部分に記述したように定めた。

3・3 分析化学的特性

最適操作条件下で、本分析システムの分析化学的特性（検出下限、選択性、再現性及び他の方法との相関性）について調べた。

3・3・1 検出下限 検量線を Fig. 6 に示す。縦軸に CL 応答強度の平方根を、横軸に SO_2 と H_2S のモル濃度を目盛った。これは、前記した本 CL 反応機構の特殊性によるもので、CL 応答強度が SO_2 と H_2S のモル濃度の平方に比例していることによる。検出下限は SN 比を 2 と定めたときの各成分濃度で、 SO_2 と H_2S それぞれ $1.78 \times 10^{-7} \text{ M}$ 及び $8.92 \times 10^{-7} \text{ M}$ であった。この検出下限の違いは両成分の関与する CL 反応の機

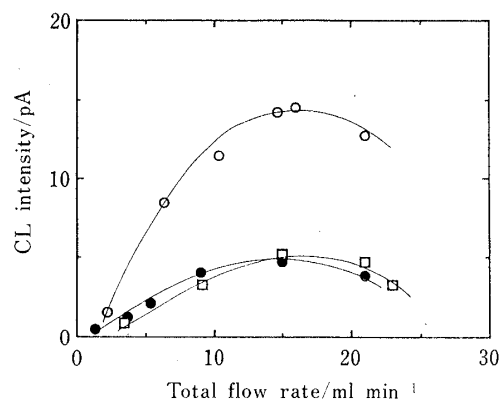


Fig. 5 Relationship between total flow rate of the CL reagent and the CL intensity

($\circ$): pump tubing diameter; 2 mm i.d. for the flow line L_1 and 1 mm i.d. for the flow lines L_2 and L_3 ; (Δ): pump tubing diameter; 1 mm i.d. for the flow line L_1 and 2 mm i.d. for the flow lines L_2 and L_3 ; ($\square$): pump tubing diameter; 1 mm i.d. for the flow lines L_1 , L_2 and L_3 . Conditions: SO_2 sample solution (pH: 2.5) of $2.23 \times 10^{-6} \text{ M}$ for the flow line L_1 ; KMnO_4 solution of $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ for the flow line L_2 ; RFP solution of $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ for the flow line L_3

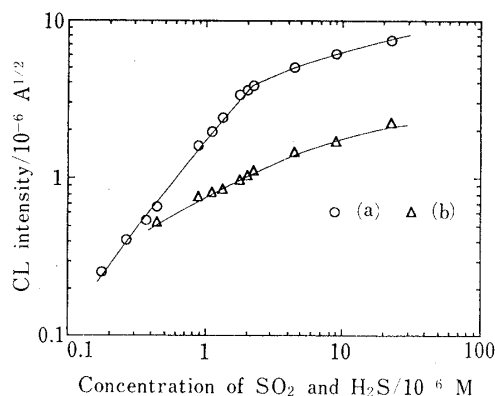


Fig. 6 Calibration graphs for SO_2 and H_2S

(a): SO_2 ; (b): H_2S . Conditions: same as for Fig. 1

構の違いに基づく発光量子収率の差によるものと思われる。この値は山田らの結果¹⁴⁾を約 10 倍向上させるにすぎなかったが、この主な理由は、前述したように、火山ガス分析を対象に試薬消費量が最少になるよう分析条件を配慮したためである。しかし、 SO_2 と H_2S の火山ガス中の量と大気中の量を区別するには十分な感度を有しており、山田らの気相系での感度と同程度である。

3・3・2 選択性 山田らの報告¹³⁾を参考に、幾つかの酸、例えば HCl , HNO_2 , HNO_3 , H_2SO_4 及び $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Table 1 Cross-check between the proposed and the conventional methods with standard gases

Method	SO ₂ /mg l ⁻¹	H ₂ S/mg l ⁻¹
Pararosaniline-formalin	23.7	—
Methylene Blue method	—	15.3
The proposed method	23.8	15.5

Conditions: same as for Fig. 1

と、塩基 (NH₄OH), 及び Cu(II) や Pb(II) など数十種の金属イオンの CL 応答について調べた。実験はそれぞれの化学種について、その 1×10^{-6} M 溶液を試料の代わりに分析システムに導入して CL 強度の大小を測定した。SO₂ と H₂S の他に S₂O₃²⁻ だけに CL 応答が認められ、S₂O₃²⁻ のモル CL 強度は H₂S のそれとほぼ同じであった。この結果は山田らの気相での結果¹³⁾とよく一致した。

3.3.3 再現性 最適操作条件下、 2.23×10^{-6} M 標準溶液を 3 回繰り返し測定したときの相対標準偏差は SO₂ で 4.0%, H₂S で 3.6% であった。

3.3.4 クロスチェック 標準試料溶液を用いて、本法と標準法 (ロザニリン・ホルマリン法とメチレンブルー法の両比色法) とのクロスチェックを行った。結果を Table 1 に示す。測定結果は互いによく一致した。

3.4 大気中の SO₂ と H₂S の逐次定量

本分析システムの性能を検討するために当研究室の大気中の SO₂ と H₂S の逐次定量を試みた。定量法は以下のとおりである。まず、前述した条件下 (2.3 参照) で大気中の SO₂ を捕集管で捕集除去の後、捕集瓶に集められた H₂S だけをあらかじめ作成した検量線を用いて定量する。なお、この場合の定量値は捕集時間 2 分当たりのモル濃度で表す。次いで、SO₂ と H₂S を含む大気を捕集管を用いず直接捕集瓶に集め、その試料溶液について捕集時間当たりの CL 応答強度を求める。この CL 応答強度からあらかじめ測定されている H₂S の捕集時間当たりの CL 応答強度を減じ、SO₂ の CL 応答強度とする。この CL 応答強度からあらかじめ作成しておいた SO₂ 用検量線を用いて SO₂ を定量する。結果は、SO₂: 8.12×10^{-6} M, H₂S: 4.94×10^{-7} M であった。これは前記した分光光度法による測定結果ともよく一致した。なお、本実験では従来法に準じて捕集効率の補正は行わなかった。これは今回対照とした従来法が JIS 法に基づいており、又捕集についても同じ操作が数

値比較を行う場合に必要なためである。又、2 本の捕集瓶を用いて捕集操作を行ったが、本実験では 2 本目の捕集瓶からの CL 応答は得られなかった。従って、捕集は 1 本目の捕集瓶で完全に行われたと見なし実験をすすめた。

本分析システムを用いることにより大気中の SO₂ と H₂S の逐次定量が簡便な分析手順によって選択的に行えるようになった。火山ガス分析への応用に当たっては、それら成分の絶対値を知ることも有用であるが、その変化量を短時間で、かつ鋭敏に知ることは火山活動の消長を知るうえで更に重要なことと思われる。この観点に立つと、本分析システムも今後利用し得るものと考えられる。又、火山周辺地域の大气中に存在する SO₂ と H₂S は大気中よりも濃度が高いので、本分析システムを用いればそれらの成分の濃度変化を容易に検知でき、又、捕集速度を増大することで短い時間間隔での火山ガス中の SO₂ と H₂S の濃度変化の監視が可能となると考える。更に、火口湖である湯釜湖の湖水から多種類の S₄O₆²⁻ が確認されているが¹⁸⁾、火山ガス中には水溶液中で S₂O₃²⁻ を生成すると考えられる化学種は検出されていないので本分析システムを SO₂ と H₂S 測定に適用する場合は選択的な測定ができる。本分析システムの連続化や縮小軽量化、野外でのモニタリングなどについては今後の検討課題とした。

(1991 年 5 月, 第 52 回分析化学)
討論会において一部発表

文 献

- 1) 金井正光: “臨床検査法提要”, 例えば, 肝, 胆道機能検査, p. 699 (1983), (金原出版)。
- 2) 佐藤健二, 松本香織, 田中誠之: 日本分析化学会第 40 年会講演要旨集, p. 263 (1991)。
- 3) 植原茂次: 火山, **33**, 116 (1988)。
- 4) 平林順一: 火山, **33**, 102 (1988)。
- 5) 野津憲治: 火山, **33**, 128 (1988)。
- 6) J. Hirabayashi, J. Osaka, T. Ozawa: *Geochem. J.*, **16**, 11 (1982)。
- 7) 永峰康一郎: 地球化学, **24**, 85 (1990)。
- 8) 石井幹太, 山田正昭: ぶんせき, **1989**, 442。
- 9) 石井幹太, 山田正昭, 鈴木繁喬: 分析化学, **35**, 373 (1986)。
- 10) M. Ishii: *Anal. Sci.*, **7**, 703 (1991)。
- 11) A. K. Campbell, A. Patel: *Biochem. J.*, **216**, 185 (1983)。
- 12) JIS K 0108, 排ガス中の硫化水素分析方法 (1983)。
- 13) M. Kato, M. Yamada, S. Suzuki: *Anal. Chem.*, **56**, 2529 (1984)。
- 14) M. Yamada, T. Nakada, S. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **147**, 401 (1983)。
- 15) JIS K 0103, 排ガス中の硫黄酸化物分析方法

- (1988).
16) 寺部本次: “空気汚染の化学”, p. 240 (1970), (技報堂).
17) 寺部本次: “空気汚染の化学”, p. 260 (1970), (技報堂).
18) B. Takano, K. Watanuki: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **40**, 71 (1990).



Successive determination of sulfur dioxide and hydrogen sulfide in atmosphere by using a continuous flow-type analyzer equipped with a chemiluminescent detector. Mikita ISHII, Masatoshi MIURA and Jun SATO (Department of Industrial Chemistry, School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1, Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 214)

Successive determination of hydrogen sulfide and sulfur dioxide in the atmosphere was investigated by using a flow-type analyzer equipped with a chemiluminescent (CL) detection system for the CL of excited sulfur dioxide by the oxidation with potassium permanganate. The analyzer is comprised of three flow lines. The sample flow line with a trap system for sulfur dioxide and hydrogen sulfide was operated at a flow rate of 10 ml/min and the two reagent flow lines supplying the 4×10^{-6} M potassium permanganate solution and the 4×10^{-3} M riboflavine phosphate solution were operated at a flow rate of 3.0 ml/min. The lower detection limit was 1.78×10^{-7} M for sulfur dioxide and 8.92×10^{-7} M for hydrogen sulfide and the relative standard deviation was 4.0% for 3 repeated runs of the 2.23×10^{-6} M sulfur dioxide solutions and 3.6% for the 2.23×10^{-6} M hydrogen sulfide solutions. Sodium thiosulfate alone gave the CL response as large as that of hydrogen sulfide in the CL reaction. The results obtained by the proposed method agreed well with those by the conventional method.

(Received September 14, 1991)

Keyword phrases

Successive determination of sulfur dioxide and hydrogen sulfide by a continuous flow method; chemiluminescence of the excited sulfur dioxide based on the oxidation with potassium permanganate; trap system for hydrogen sulfide and sulfur dioxide; atmosphere.