

p-ブキシアニリンを用いる塩素ガスの光電光度 定量用テープの開発

中野信夫[®], 山本明弘*, 小林良夫**, 長島珍男***

(1993年3月17日受理)

p-メトキシアニリンを用いた試験紙は塩素ガスに対して高い感度を有するが、耐光性が悪く、光を照射した場合6時間後には約40%の感度低下が見られた。この点を改善するため本研究ではp-メトキシアニリンの代わりにp-ブキシアニリン、紫外線吸収剤としてブチルヒドロキシトルエンを用いた試験紙で、p-メトキシアニリンの場合と比べ、感度は変わらずに6時間照射後の感度低下は10%以内に低減できた。セルロース系テープ(幅20mm;長さ25m;重さ41g)を、p-ブキシアニリン1.0g、ブチルヒドロキシトルエン1.7g、グリセリン15mlをメタノールで100mlとした発色液で処理して試験紙を作製した。この試験紙を用いた試験紙光電光度法は塩素0.05ppmを十分に検知し得ることが分かった。

1 緒 言

塩素ガスは工業用材料や消毒用としてハロゲン元素中最も大量にかつ広はんに使用され、又、火災では含塩素プラスチックから放出され、その作業環境の許容濃度は0.5 ppmと毒性の強いガスである¹⁾。従来、塩素ガスの測定には、定電位電解法^{2)~5)}やガルバニセル法^{2)~5)}、イオン電極法⁵⁾等が用いられているが、簡便さや、低濃度での応答性、高選択性という要求から十分とは言えない。

これまで著者らは、高感度かつ選択性に富んだ方法として、測定ガスに接触すると発色する試薬を含浸させたテープ状の試験紙と、これを検知する光電変換部から構成される試験紙光電光度法について検討してきた⁶⁾⁷⁾。この方法は呈色した試験紙が順次更新されるので履歴現象が全く起こらず又ランニングコストが低いなどの長所がある。今回は発色試薬として、p-メトキシアニリン⁸⁾⁹⁾を用い塩素ガス定量試験紙を試作したところ、同試験紙は塩素ガスに対して高い感度を有するが、耐光性が悪く、光を照射した場合6時間後には約40%の感度低下が見られた。そこで、この塩素ガスの発色機構は芳香族アミンの塩素ガスによる酸化反応に起因すると考え、p-メトキシアニリンに代わる芳香族アミンを検討し

たところ、p-ブキシアニリンを用いた試験紙が耐光性に優れていて、p-メトキシアニリンを用いた試験紙と比べ、感度は変わらずに6時間照射後の感度低下は10%以内に低減できたのでこの検討結果について報告する。

2 実 験

2・1 試験紙の作製

2・1・1 発色液 発色液は、p-ブキシアニリン(東京化成工業、特級)1.0g、ブチルヒドロキシトルエン(BHT; 東京化成工業、特級)1.7g、グリセリン(国産化学、特級)15mlをメタノール(国産化学、特級)に溶解し、全容を100mlとして調製した。

2・1・2 試験紙の製法 試験紙には多孔性のセルロース系テープ(ワットマン製; 1Chr; 幅20mm; 長さ25m; 厚さ0.18mm; 重さ41g)を使用した。テープを発色液内に浸漬後、シリコンゴム製のローラーで余分な液を押し出した後、40°Cで乾燥した。この工程によって試験紙に含浸された発色剤は約1.1g/m²であった。

2・2 測定装置

実験に用いた試験紙光電光度装置は既報⁶⁾⁷⁾と同じで、光源にLED(東芝製; HBG5566X)、受光部にPIN型ホトダイオード(浜松ホトニクス製; S1133-05)を用いている。使用したLEDの発光波長の中心値は555nm、PIN型ホトダイオードの受光感度の中心値は560nmである。

* 理研計器(株): 174 東京都板橋区小豆沢2-7-6

** (株)分析センター: 131 東京都墨田区東向島1-12-2

*** 工学院大学工学部: 160 東京都新宿区新宿1-24-2

塩素ガスが試験紙上に接触すると、試験紙に含浸している *p*-ブロキシアニリンと反応して試験紙が発色する。この発色の度合いを試験紙に当たられた LED 光の反射光の変化としてとらえる。反射光の変化は受光部の出力電圧 (V) の変化に対応しているので、試験紙の発色度は次式で示される (V_0 : ガス導入前の電圧, V_1 : ガス導入後の電圧)。以後、このときの発色度をその濃度に対する応答値とした。

$$\text{発色度 (\%)} = (V_0 - V_1)/V_0 \times 100$$

2・3 試料ガス

実験に使用した塩素ガスはガステック(株)製パーキューションガス発生器 (PD-1B) を用いて、大陽酸素製高純度空気により希釈、調製したものである。

2・4 測定

試験紙のガス検出の性能は以下のようにして調べた。LED からの光量の安定化のため暖機時間を約 30 分とした。試験紙に導入するガスの流量は 400 ml/min 一定とし、1 回の測定のガス導入時間 (sampling time) はすべて 40 秒とした。測定はすべて恒温室内 (25°C) で行った。

3 結果と考察

3・1 各種アルコキシアニリンを用いた試験紙の耐光性

p-メトキシアニリンを用いた塩素ガスの検出は試験的に簡便で良い方法であることが知られているため^{8,9)}、この *p*-メトキシアニリンを用いた試験紙の検討をした。*p*-メトキシアニリンの発色液中の濃度と応答値の関係について調査した。この試験では保湿剤としてグリセリン、発色剤である *p*-メトキシアニリンの濃度を 0.5~3.0 wt% における応答値を測定した。Table 1 の結果から、*p*-メトキシアニリン 1.0~2.0 wt% の範囲で高い応答値を得た。

次に、試験紙の実用上の重要な問題点は耐光性であるがこれまで詳細な報告がないので、ここでは、*p*-メトキシアニリン 1.0 wt%，グリセリン 15 vol% で作製した試験紙の耐光性試験を実施した。試験紙を 20 W の蛍光灯の直下約 30 cm の位置 (約 1500 lx) に静置し、経過時間に対する感度 (応答値) を測定した。Fig. 1 の結果から、本試験紙は 6 時間後には約 40% の感度低下が見られた。この点を改善するため熱的安定性の高い塩酸塩型について検討した。*p*-メトキシアニリンの塩酸塩を

Table 1 Effect of concentration of *p*-methoxyaniline or *p*-butoxyaniline in coloring solution on relative intensity (%)

Concentration, wt %	Relative intensity	
	<i>p</i> -Methoxyaniline	<i>p</i> -Butoxyaniline
0.5	11.3	11.1
1.0	13.1	14.8
2.0	12.6	14.0
3.0	6.8	7.8

Concentration of Cl₂: 0.5 ppm

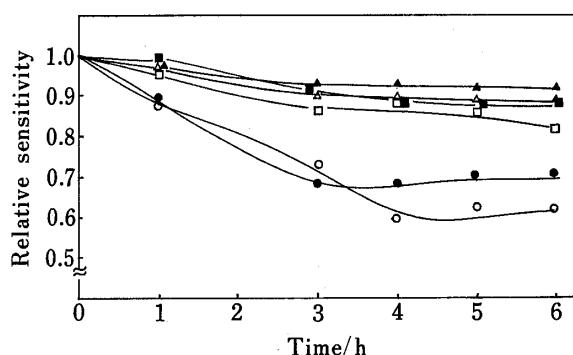


Fig. 1 Relation between exposed time and relative sensitivity using various composed tapes

○: *p*-methoxyaniline; ●: *p*-methoxyaniline with BHT; △: *p*-butoxyaniline; ▲: *p*-butoxyaniline with BHT; □: 4-hexyloxyaniline; ■: 4-hexyloxyaniline with BHT; Concentration of Cl₂: 0.5 ppm; Sampling time: 40 s

用いた試験紙は塩素ガス (1.5 ppm) に対して全く応答しなかった。本反応のようにアミンと塩素ガス (ハロゲンガス) の反応機構は、ハロゲンのアミノ窒素の非共有電子対への求核的攻撃がその反応開始段階と考えられる。従って、非共有電子対が非局在化した塩酸塩型アミンでは塩素ガスに対して反応性が低いことが予想され、結果からも実験に用いた塩素ガスの濃度では全く反応しないことが確認されたので、以後の検討は遊離型のアミンについて行った。ここでは、市販されている *p*-ブロキシアニリン、4-ヘキシロキシアニリンを選び、それ 1.0 wt%，グリセリン 15 vol% で作製した各試験紙の耐光性の試験を実施した。更に、紫外線吸収剤としてブチルヒドロキシトルエン (BHT) を用いた試験紙についても併せて検討した。Fig. 1 の結果から、*p*-ブロキシアニリン、4-ヘキシロキシアニリンは *p*-メトキシアニリンに比べ耐光性が高いことが分かる。*p*-ブロキシアニ

ニリンが最も耐光性に優れ、更にブチルヒドロキシトルエン (BHT) を添加した試験紙で、6 時間照射後の感度低下は 10% 以内に低減できた。

そこで、*p*-ブロキシアニリンの発色液中の濃度と応答値の関係について *p*-メトキシアニリンと比較したところ、1.0~2.0 wt% の範囲で *p*-メトキシアニリンと同等もしくはそれ以上の感度を示した (Table 1)。そこで以後は、*p*-ブロキシアニリンについて詳細な検討を行った。

3・2 グリセリンの濃度と応答値との関係

次に、発色液中のグリセリン濃度と応答値の関係を Fig. 2 に示す。結果から、*p*-ブロキシアニリンの塩素ガスによる発色反応が進行するためには水分が必要であり、それを保持するためのグリセリンが不可欠であった。塩素ガスに対してグリセリン 15 vol% を含む場合に応答値は最大となり、これを境に徐々に低下した。

3・3 塩素ガスに対するガス導入時間と応答値との関係

塩素ガスに対する応答値とガス導入時間との関係を Fig. 3 に示す。検討した濃度範囲及び導入時間の範囲では、塩素ガス濃度又は導入時間が増加するに従い、応答値は徐々に飽和することが分かる。検討した濃度範囲及びガス導入時間の範囲内で、塩素ガス濃度と応答値に正の相関が認められた。

3・4 検量線の作成

最適測定条件における塩素ガスの検量線を作成した。

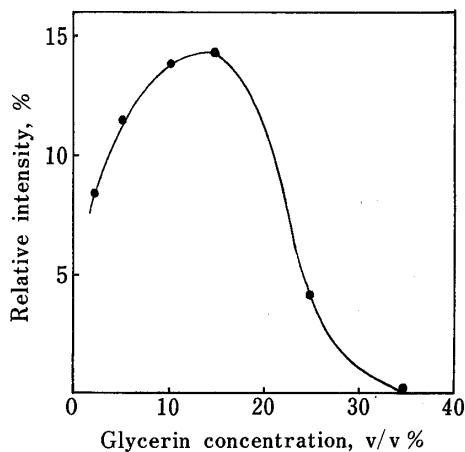


Fig. 2 Effect of glycerin concentration in coloring solution on relative intensity
Concentration of Cl_2 : 0.5 ppm; Sampling time: 40 s

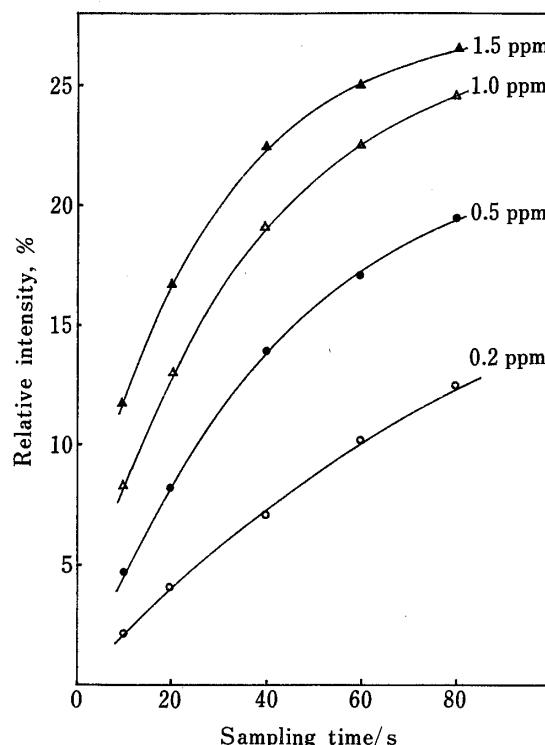


Fig. 3 Relation between sampling time and relative intensity at various concentrations of Cl_2

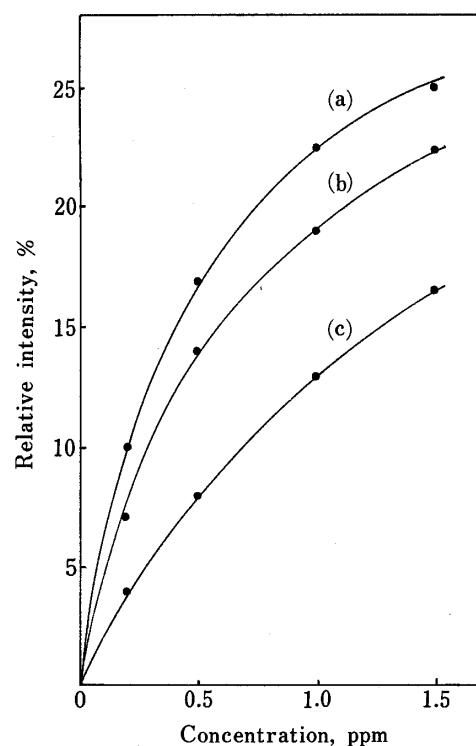


Fig. 4 Calibration curves for Cl_2
Sampling time: (a) 60 s, (b) 40 s, (c) 20 s

Table 2 Effect of humidity of sample gas on relative intensity

Humidity, %	Relative intensity, %
10	14.6
20	14.7
40	14.6
60	15.1
80	12.5

Concentration of Cl₂: 0.5 ppm

結果を Fig. 4 に示す。導入時間が 40 秒の場合、塩素ガスの検出限界は 0.05 ppm と許容濃度 (0.5 ppm) の 1/10 であった。ここで検出限界は、S/N=3 として算出した。

3・5 濕度による影響

試料ガス中の湿度が応答値に及ぼす影響について調べた。結果を Table 2 に示す。試験紙中のグリセリン濃度により湿度に対する影響は異なると予想されるが、ここでは発色液中のグリセリン 15 vol% で調製した試験紙について湿度の影響を調べた。

塩素ガスの場合、通常の湿度条件 (40%~60%) では応答値は変化しないことが分かった。

3・6 各種ガスの応答

各種ガスの応答値を Table 3 に示す。フッ素ガス、二酸化窒素及び、オゾンは塩素ガスと同様 p-ブキシニアリニンと反応すると考えられるため、それぞれ 5 ppm, 10 ppm, 4 ppm の濃度のときで 0.1 ppm, 0.4 ppm, 0.06 ppm の塩素に相当する応答を示したが、他のガスは実験した濃度では応答を示さなかった。従って、本試験紙の発色反応は塩素ガス、フッ素ガス、二酸化窒素及び、オゾン等の酸化力のあるガスに対する特有の反応であると言える。

以上のように p-ブキシアリニンを用いた塩素ガス検知用試験紙は従来知られている p-メトキシアリニンを用いたものと比べて耐光性が良好で光暴露に対する感度低下が小さく、又塩素ガスに対する感度も同等の性能

Table 3 Relative intensity for various gases

Gas examined	Concentration of gas	Relative intensity, %
Ethanol	1 vol%	<1
Methanol	1 vol%	<1
Isopropylalcohol	1 vol%	<1
Acetone	1 vol%	<1
Trichloroethylene	1 vol%	<1
Toluene	1 vol%	<1
Xylene	1 vol%	<1
Carbon dioxide	1 vol%	<1
Hydrogen	5.05 vol%	<1
Nitrogen monoxide	102.2 ppm	<1
Hydrogen sulfide	31.8 ppm	<1
Hydrogen fluoride	10 ppm	<1
Sulfur dioxide	51.5 ppm	<1
Acetylene	120.8 ppm	<1
Chlorine	0.5 ppm	14.1
Fluorine	5 ppm	4.1
Nitrogen dioxide	10 ppm	12.2
Ozone	4 ppm	3.3

が得られた。更に試験紙の作製における簡便性も良好で、塩素ガスに対し選択性の応答を示し、所定の性能が得られたところから、本試験紙は塩素ガス検知用として有用と言える。

文 献

- 1) 中明賢二：“ACGIH (1989~90) の有害物質の許容濃度および生物学的暴露指標値”，(1989)，(労働科学研究所)。
- 2) 磯部満夫：センサ技術，4, 13 (1984).
- 3) 長瀬 誠, 小宮弘隆：計装, 28, 63 (1985).
- 4) 磯部満夫, 山口久男, 沖野加州男, 竹中 寛, 清水哲夫, 中村 仁, 大橋 実, 小宮弘隆, 張田健一朗：センサ技術, 6, 181 (1985).
- 5) 酒井 鑿, 坂田 衛：“環境分析のための機器分析”, p. 233 (1981), (日本環境測定分析協会)。
- 6) 中野信夫, 小林良夫, 長島珍男：分析化学, 41, T97 (1992).
- 7) 中野信夫, 小林良夫, 長島珍男：分析化学, 41, 659 (1992).
- 8) J. Cerbulis: *J. Chromatogr.*, 155, 226 (1978).
- 9) P. Pogacar, B. Kienle, P. Krapp and K. Lührsen: *J. Chromatogr.*, 29, 287 (1967).



Development of a tape for the determination of chlorine gas using p-butoxyaniline. Nobuo NAKANO, Akihiro YAMAMOTO*, Yoshio KOBAYASHI** and Kunio NAGASHIMA*** (*Riken Keiki Co., Ltd., 2-7-6, Azusawa, Itabashi-ku, Tokyo 174;

** Analysis Center Co., Ltd., 1-12-2, Higashimukouzima, Sumida-ku, Tokyo 131;

*** Faculty of Engineering, Kogakuin University, 1-24-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 160)

A porous cellulose tape impregnated with a coloring solution which includes *p*-butoxyaniline, butylhydroxytoluene, glycerin and methanol is a highly sensitive means of detecting chlorine gas and is stable upon exposure to light. *p*-Butoxyaniline serves as a stable and selective monitoring reagent for chlorine gas. The chlorine gas, absorbed on the surface of the tape, reacted with *p*-butoxyaniline to color the tape. The intensity of the color could be measured by an optical system to determine the concentration of the chlorine. No interference was observed from ethanol (1 vol%), isopropylalcohol (1 vol%), acetone (1 vol%), carbon dioxide (1 vol%), hydrogen (5 vol%), nitrogen monoxide (100 ppm), hydrogen sulfide (30 ppm), sulfur dioxide (50 ppm), acetylene (120 ppm) or relative humidity (60%). The selectivity coefficients for gases relative to chlorine were 1/50 for fluorine, 1/25 for nitrogen dioxide, and 1/60 for ozone. The detection limit was 0.05 ppm for chlorine at a sampling time of 40 s and a flow rate of 400 ml/min.

(Received March 17, 1993)

Keyword phrases

detection of chlorine gas; tape monitor; sensitive tape for chlorine gas; *p*-butoxyaniline.