

ノ ー ト

過塩素酸銀を用いる硫化水素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^{***}

(1994 年 3 月 31 日受理)

1 緒 言

硫化水素は金属精錬分野、農薬又は医薬品原料、有機合成の還元剤、ホトコンダクターの製造等に多用される重要な化学物質である。しかし、難点として毒性が強く、その作業環境の許容濃度は 10 ppm に規定されており¹⁾、又低濃度でも嫌悪すべき臭気を有し、臭覚しきい値も 0.1~0.2 ppm と低い²⁾。そのため、硫化水素の測定法については種々検討されており、その一例としては GC 法³⁾⁴⁾やメチレンブルー法⁵⁾等が挙げられる。又、簡便で安価なモニターとしては定電位電解式^{6)~8)}やガルバニセル式⁹⁾等の機器がはん用されている。更に食品関連分野では醸造工程での捕集二酸化炭素の有効利用に伴う微量硫化水素の自動連続測定の要求が高まりつつあるが、従来の測定法ではそうした目的には検出感度、連続測定性、自動化対応性等の観点から十分とはいえない。こうした要求を満たす手段として、硫化水素に接触すると発色する試薬を含浸させたテープと、これを検知する光電変換部から構成される簡便性に優れた試験紙光電光度法^{10)~12)}が挙げられる。著者らは既に開発したホスフィン及びアルシン定量用テープで硫化水素の検出も可能であることを報告しているが、硫化水素の場合、ホスフィンの還元反応により銀コロイドを形成したのと異なり、発色剤である銀塩と直接反応し硫化銀（黒褐色）が形成されるので、硫化水素の感度はテープ中の銀塩の含有量を増やすことで増大すると考え、ここでは耐光性に優れ、水に対する溶解度の最も高い過塩素酸銀について検討した。この結果、過塩素酸銀を用いたテープでは、既報¹¹⁾¹²⁾のテープと比較して硫化水素感度が約 2.5 倍となり、逆にホスフィンに対する感度は低下するため選択性が約 3 倍向上したので、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 発色液はグリセリン（国産化学，特級）15 ml, *p*-トルエンスルホン酸（和光純薬工業，特級）0.5 g を 100 ml メタノール（国産化学，特級）に溶かし，更に発色剤として過塩素酸銀（和光純薬工業，特級）0.5~10 g を溶解させて調製した。

2・1・2 試験紙の製法 既法¹¹⁾¹²⁾と同様に，多孔性のセルロース系テープに吸着剤としてシリカゲルが 20~30 wt% 混和したもの（ワットマン製；SG-81, 幅 20 mm, 長さ 25 m, 厚さ 0.27 mm, 重さ 55 g）を使用した。テープを発色液内に浸した後，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。

2・2 測定装置

実験に用いた試験紙光電光度装置は既報¹¹⁾¹²⁾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 555 nm, PIN 型ホトダイオードの受光感度の中心値は 560 nm である。

硫化水素がテープに接触すると，テープに含浸している過塩素酸銀と反応してテープが発色する。この発色の度合をテープに当てられた LED 光の反射光の変化としてとらえる。次式で示される発色度（relative intensity, %）をその濃度に対する応答値とした。

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

V_0 : ガス導入前の電圧; V_1 : ガス導入後の電圧

* 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 東京都新宿区西新宿 1-24-2

2・3 試料ガス

実験に使用した低濃度硫化水素は、日本酸素製の窒素希釈 10 ppm の硫化水素標準ガスを原料として、大陽酸素製高純度空気を用いて希釈、調製したものである。なお、濃度調整にはエステック製ガスブレンダー SECB-202 を用いた。

2・4 測定

LED からの光量の安定化のため暖機時間を約 30 分とし、テープに導入するガスの流量は 350 ml/min 一定、1 回の測定のカス導入時間はすべて 3 分とした。測定はすべて恒温室内 (25±2°C) で行った。

3 結果と考察

3・1 銀塩の濃度と応答値との関係

発色液の溶媒としては、ある程度揮発性のあるメタノールを選んだ。発色液に用いる銀塩の中で、メタノールに最も溶解する銀塩として過塩素酸銀に着目しこれについて検討した。

発色液中の過塩素酸銀の濃度と応答値との関係について検討した。なお、*p*-トルエンスルホン酸及びグリセリンの濃度は既報¹¹⁾¹²⁾のものと同一とした。

テープに硫化水素が接触すると



の反応が起こり、硫化銀（黒褐色）が生成するため発色すると考える。結果 (Table 1) から、過塩素酸銀濃度が増大すると応答値は高くなり、6.0 wt% 以上では一定となった。既報¹²⁾のホスフィンの反応の場合、過塩素酸銀の濃度を増すと生成する銀コロイド粒子径が増大することにより色相が変化するため、約 3 wt% 以上では

Table 1 Effect of concentration of silver perchlorate in coloring solution on relative intensity, %

Concentration, %	Relative intensity, %
0.5	1.9
1.0	2.1
2.0	2.8
4.0	4.1
6.0	6.2
8.0	6.4
10.0	6.4

Concentration of H₂S: 30 ppb; Sampling time: 3 min

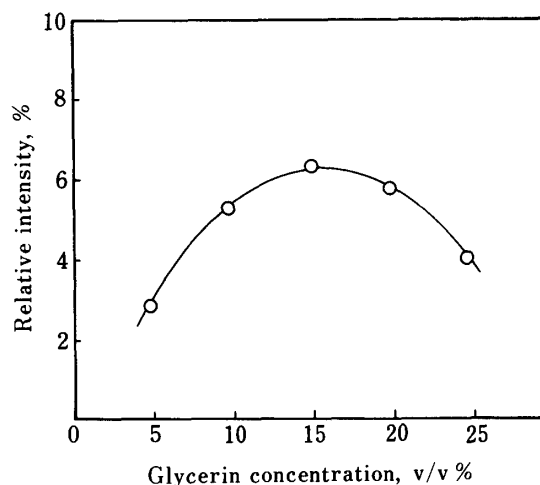


Fig. 1 Effect of concentration of glycerin on relative intensity

Concentration of H₂S: 30 ppb; Sampling time: 3 min

かえって応答値が低下した。しかし、硫化水素では生成する硫化銀そのものが黒褐色であるため、6 wt% 以上の銀塩を添加することが有効であった。

以上から、発色液中の濃度を 6.0 wt% とすることで硫化水素に対して既報¹²⁾のテープより感度が 2.5 倍に向上できた。

3・2 グリセリン濃度と応答値の関係

発色液中のグリセリン濃度と応答値の関係を Fig. 1 に示す。結果から、過塩素酸銀の硫化水素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試薬としてはグリセリンが最適であった。硫化水素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。この結果は既報¹¹⁾のホスフィンの場合と同じ傾向であった。

3・3 硫化水素におけるガス導入時間と応答値との関係

硫化水素に対する応答値とガス導入時間との関係を Fig. 2 に示す。いずれの硫化水素濃度においても導入時間との間にはほぼ直線関係を示した。このことより、検討した濃度範囲及びガス導入時間の範囲内では、反応効率はほぼ一定であるとみなせる。

3・4 検量線

最適測定条件における硫化水素に対する検量線を作成した。結果を Fig. 3 に示す。導入時間が 5 分の場合、

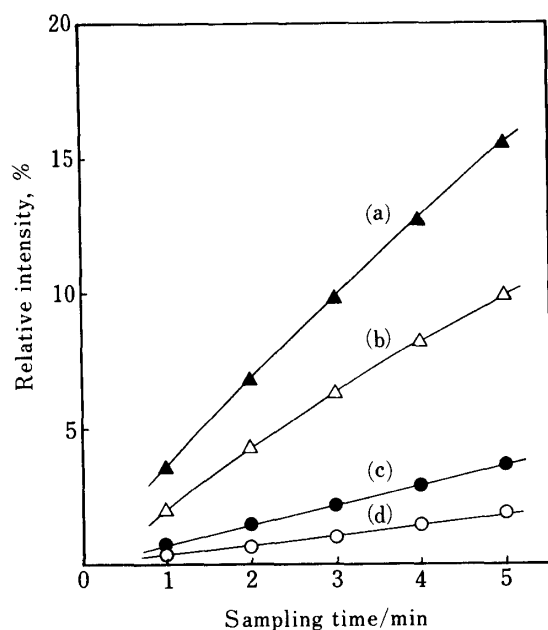


Fig. 2 Relation between sampling time and relative intensity at various concentrations of H_2S

Concentration of H_2S : (a) 50 ppb; (b) 30 ppb; (c) 10 ppb; (d) 5 ppb

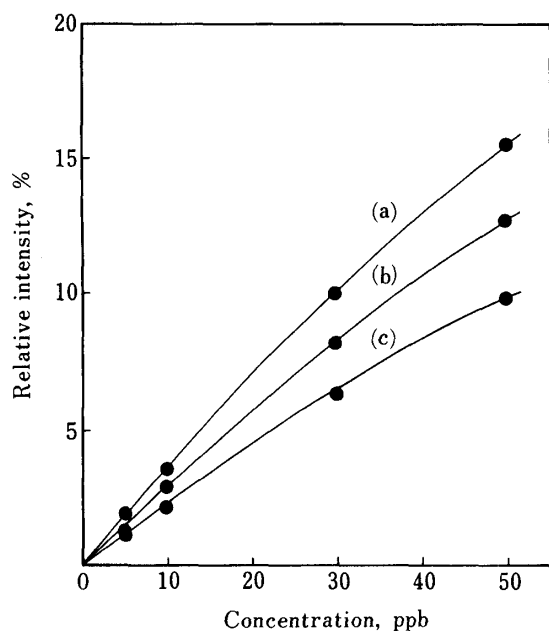


Fig. 3 Calibration graphs for H_2S at various sampling times

Sampling time: (a) 5 min; (b) 4 min; (c) 3 min

硫化水素の検出限界は 2 ppb であった。ここでの検出限界は $S/N=3$ として算出した。

Table 2 Relative intensity for various gases

Gas examined	Concentration of gas	Relative intensity, %
Ethanol	1 vol%	<0.5
Methanol	1 vol%	<0.5
Isopropylalcohol	1 vol%	<0.5
Acetone	1 vol%	<0.5
Trichloroethylene	1 vol%	<0.5
Toluene	1 vol%	<0.5
Carbon dioxide	99.9 vol%	<0.5
Ammonia	39.6 ppm	<0.5
Hydrogen	99.9 vol%	<0.5
Nitrogen monoxide	102.8 ppm	<0.5
Nitrogen dioxide	20.3 ppm	<0.5
Sulfur dioxide	15.2 ppm	<0.5
Hydrogen chloride	5 ppm	<0.5
Chlorine	2.4 ppm	<0.5
Hydrogen sulfide	30 ppb	6.1

3・5 各種ガスの応答

各種ガスの応答値を Table 2 に示す。本テープはホスフィンに対して応答値が既報¹²⁾のテープの約 0.6 倍と低下するため、硫化水素に対する選択性は約 3 倍向上することになった。他のガスについては実験した濃度では応答を示さなかった。二酸化炭素については、99.9%でも全く応答しないことから、本テープは醸造工程での捕集二酸化炭素中の微量硫化水素の測定等に使用できることが分かった。

3・6 保存性

テープの実用上の重要な要素の一つに長期間の保存性がある。ここではテープをデシケーター内に保存し、経過日数に対する感度（硫化水素濃度は 30 ppb, ガス導入時間は 3 分における応答値）を測定した。結果から、約 30 日経過後の感度低下は 10% 以内と安定していた。

以上のように過塩素酸銀を含浸させた検知テープを用いた硫化水素モニターは、硫化水素に対し選択的な応答を示し 2 ppb の検出が可能であった。又、硝酸銀を用いたものと比べて耐光性が良好であることから、本テープは環境中の微量硫化水素の連続測定をはじめ、醸造工程での品質管理上の微量硫化水素の連続監視測定等に有用であるといえる。

文 献

- 1) 日本産業衛生学会：産業医学, **35**, 323 (1993).

- 2) 小野 哲, 小野弘子, 真鍋重夫, 和田 功共訳: “環境汚染物質の生体への影響 15: 硫化水素”, p. 46 (1993), (東京化学同人); [Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, National Research Council: “*Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, Hydrogen Sulfide*”, (1979), (University Park Press)].
- 3) K. F. Blurton, J. R. Stetter: *J. Chromatogr.*, **155**, 35 (1978).
- 4) J. R. Stetter, J. M. Sedlak, K. F. Blurton: *J. Chromatogr. Sci.*, **15**, 125 (1977).
- 5) R. R. Moest: *Anal. Chem.*, **47**, 1204 (1975).
- 6) 磯部満夫: センサ技術, **4**, 13 (1984).
- 7) J. M. Sedlak, K. F. Blurton: *Talanta*, **23**, 445 (1976).
- 8) 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, 張田健一郎: センサ技術, **6**, 181 (1985).
- 9) 長瀬 誠, 小宮弘隆: 計装, **28**, 63 (1985).
- 10) D. F. S. Natusch, J. R. Sewell, R. L. Tanner: *Anal. Chem.*, **46**, 410 (1974).
- 11) 中野信夫, 小林良夫, 長島珍男: 分析化学, **41**, T97 (1992).
- 12) 中野信夫, 小林良夫, 長島珍男: 分析化学, **41**, 659 (1992).



Development of a monitoring tape for determination of hydrogen sulfide using silver perchlorate. 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 coated with silica gel as the absorbent and impregnated with a processing solution that includes silver perchlorate, *p*-toluenesulfonic acid, glycerin and methanol is a highly sensitive means of detecting hydrogen sulfide and is stable upon exposure to light. Hydrogen sulfide, absorbed on the surface of the tape, reacted with silver perchlorate to form a stain (silver sulfide), the intensity of which could be measured quantitatively by an optical system to determine the concentration of hydrogen sulfide. A linear relation was obtained between sampling time and relative intensity in the range of 5~50 ppb of hydrogen sulfide at a constant flow rate of sampling gas. The detection limit (signal-to-noise ratio=3) was 2 ppb for hydrogen sulfide with a sampling time of 5 min and flow rate of 350 ml/min. The sensitivity of this tape was 2.5 times as high as that previously reported. This method is not greatly affected by other gases except for hydride gases such as phosphine.

(Received March 31, 1994)

Keyword phrases

tape monitor; sensitive tape for hydrogen sulfide; silver perchlorate; *p*-toluenesulfonic acid.