

低屈折率高分子製光ファイバー型キャピラリーセルの特性とその鉄鋼試料中硫黄の吸光光度定量への応用

角田 欣一*・梅村 知也*・渡邊 貴史*・滝口 裕実*・浅野 比*
板橋 英之*・石橋 耀一*²・佐藤 栄*²

Characteristics of Liquid Core Waveguide Cell Made of Low-refractive-index Polymer and Its Application to the Spectrophotometric Determination of Sulfur in a Steel Sample

Kin-ichi TSUNODA, Tomonari UMEMURA, Takashi WATANABE, Hiromi TAKIGUCHI, Hitoshi ASANO, Hideyuki ITABASHI, Yohichi ISHIBASHI and Sakae SATO

Synopsis : Teflon AF-2400 capillary (i.d. 0.29 mm, o.d. 0.5 mm) was used as a liquid core waveguide cell with an aqueous solution sample. The refractive index of the Teflon AF-2400 capillary ($n=1.29$ (632.8 nm)) is lower than that of water ($n_D=1.33$), thus, the capillary formed a liquid core waveguide and was elongated up to 117 cm long. The sensitivity in detecting methylene blue with the 30 cm capillary cell was enhanced about 32-fold in comparison with that of a conventional cell (1 cm). The cell (30 cm) was applied to the spectrophotometric determination of sulfur in a standard steel sample after distillation of sulfur as hydrogen sulfide.

Key words: spectrophotometry; liquid core waveguide; sulfur; methylene blue; Teflon AF-2400.

1. 緒言

Fig. 1のように、種々の材質のキャピラリー中を、その材質よりも高屈折率の溶媒で満たせば、溶媒がコア、キャピラリーがクラッドの光ファイバーが形成される。すなわち、図中のように、臨界角 θ_c ($\sin \theta_c = n_1/n_2$)よりも大きな角度でキャピラリー中に入射される光は、全反射現象により壁面における反射による損失なしにこのキャピラリー中を伝送される。この液体をコアとする光ファイバーは、光ファイバー型キャピラリーセル (liquid core waveguide: LCW) と呼ばれており、光路長が数mにも及ぶセルの形成が可能である。そのため、これまで分光光度法、ラマン分光法や蛍光光度法において、高感度な分光セルとして用いられてきた¹⁻⁷⁾。鉄鋼分析においても、千葉らにより硫黄や窒素の吸光光度定量に應用されている^{8,9)}。しかし、LCWにおいては、溶媒の屈折率はセル材質のそれよりも高くなくてはならず、屈折率が低い水試料($n_D=1.333$)への

適用が困難という問題があった。千葉らの報告においても、セルにはその屈折率が1.338のFEPと呼ばれるフッ素系樹脂のキャピラリーが用いられており、溶媒の屈折率を高めるために、水-エタノールの混合溶媒などが用いられている^{8,9)}。この問題は長らく本法の実用化の障害となっていたが、近年、米国のデュポン社よりテフロン AF-2400 と呼ばれる屈折率の極めて低い($n=1.29$ (632.8 nm))ポリフルオロカーボンが開発され、またそのキャピラリーが市販されるようになった結果、このキャピラリーを用いる高感度な吸光光度法が報告されている¹⁰⁻¹³⁾。

本研究では、AF-2400製キャピラリーを用いる吸光光度計を試作し、その分光セルとしての評価を行うとともに、それを鉄鋼標準試料中の硫黄のメチレンブルー吸光光度定量に應用したので報告する。

2. 実験

2.1 試薬

試薬はすべて、市販の特級試薬をそのまま用いた。水は脱イオン水をさらにミリポア社製 Milli-Q システムで精製したものを用いた。

2.2 装置

Fig. 2に装置図を示す。光源には、632.8 nmのHe-Neレーザーを用い、ライトチョッパーで変調し、レンズで集光して、光ファイバーから吸光セル中へ導入した。吸光セ

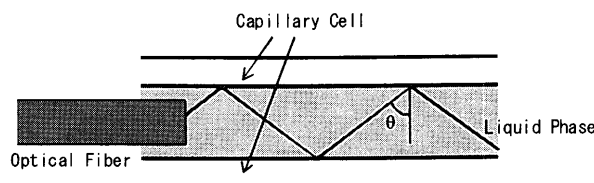
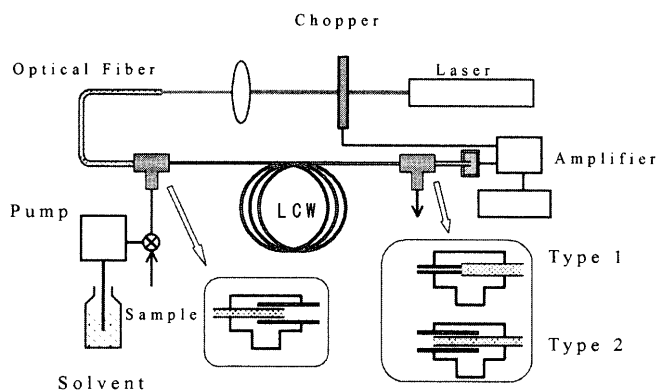


Fig. 1. Schematic diagram of a liquid core waveguide. The refractive index of the cell wall (n_1) is lower than that of liquid phase (n_2) ($n_1 < n_2$).

平成 15 年 1 月 28 日受付 平成 15 年 4 月 24 日受理 (Received on Jan. 28, 2003; Accepted on Apr. 24, 2003)

* 群馬大学工学部 (Faculty of Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho Kiryu 376-8515)

* 2 鋼管計測 (株) (Kokan Keisoku Co., Ltd.)



LCW: Liquid Core Waveguide Cell

Fig. 2. Schematic diagram of the measurement system.

ルには、フッ素樹脂のテフロン AF-2400 キャピラリー ($n_D=1.29$, 内径 0.29 mm, 外径 0.5 mm) および FEP キャピラリー ($n_D=1.338$, 内径 0.8 mm, 外径 1.4 mm) を用いた。出力光は、吸光セルに接続した光ファイバーから、フォトダイオードで検出し、ロックインアンプで増幅した。検出部の光ファイバーの接続方法は、キャピラリーよりも太い光ファイバーをキャピラリーの外側に設置したタイプ1、細い光ファイバーをキャピラリー内に差し込んだタイプ2の2種類を用いた。主に、AF-2400 キャピラリーを用いたときにタイプ1、FEP キャピラリーを用いたときにタイプ2の接続を利用した。溶媒には、FEP キャピラリーの場合は、98% エタノールを、また AF-2400 キャピラリーの場合は純水を用いた。試料溶液は、六方バルブ (サンプルループ: 0.5 ml) を用い、流速 0.4 ml/min で吸光セル中へ導入し、そのときの吸光度を測定した。

2.3 鉄鋼試料の調製と硫黄の定量操作

鉄鋼試料として日本鉄鋼協会認証標準物質から純鉄試料である JSS-001-3 を用いた。純鉄試料中の硫黄を、試作した光ファイバー型キャピラリーセル吸光光度計を用いて、硫化水素気化分離メチレンブルー吸光光度法により定量した。試料の前処理および標準溶液の調製は、すべて日本工業規格 JIS G 1215 (1998) の附属書 7 の方法に従った。

3. 結果と考察

まず、AF-2400 キャピラリーと FEP キャピラリーに水 ($n_D=1.333$) のみを流し、透過光強度を測定した。Fig. 3 にセル長に対する透過光強度を示す。FEP チューブの場合、その屈折率が水より大きいので、光の減衰が大きく、セルを 2 cm 延長しただけで透過光強度は 1/2 に減衰してしまい、測定に十分な透過光強度を維持したままセル長を延長することができない。これに対して、AF-2400 の場合、屈折率が 1.29 と水よりも低いので、水を溶媒としても光の減衰が小さく、セルを 50 cm 延長しても光は 1/2 しか減衰し

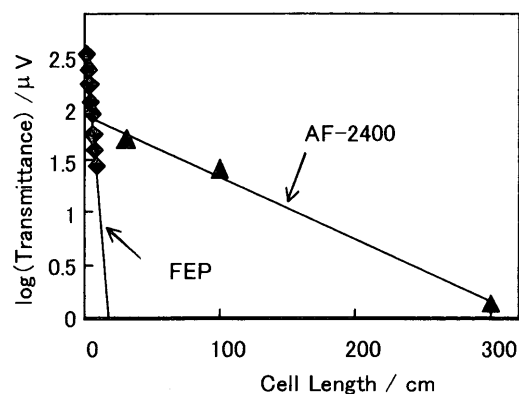


Fig. 3. Transmission of incident light through liquid core waveguide cell. (Solvent: water)

ない。従って、AF-2400 キャピラリーを吸光セルに用いれば、水溶液系でも数メートルの吸光セルが製作可能であることがわかった。そこで、AF-2400 キャピラリーの吸光セルとしての特性を評価するために、FEP キャピラリーとの比較を行った。なお、以下の実験では、操作性を考え 30 cm のセル長の AF-2400 キャピラリーを用いたが、117 cm のセルでも実用的であることを確かめた。

まず、FEP キャピラリーを用い、メチレンブルー (MB) 標準溶液で検量線を作成した。溶媒はエタノールとし、MB 溶液は 0.5 ml 用いた。この結果、感度は、1 cm セルと比較して、物理的な光路長とほぼ等しい値 (30 cm のセルで 1 cm のセルに対して 36 倍) が得られ、また、直線性のよい検量線が得られた。

次に、AF-2400 を用いた測定を行った。キャピラリーは 30 cm、溶媒は水とした。まず、FEP キャピラリーの場合と同様に MB 溶液 0.5 ml を用いたところ、検量線は下に凸の曲線となった (Fig. 4a)。これは MB のキャピラリー内壁への吸着のためと考えられる。一般に、フッ素系の樹脂ではその表面への物質の吸着は起こりにくいとされているが、AF-2400 キャピラリーでは、MB の吸着が観測された。これは AF-2400 がアモルファスでガス透過性がよいことなどから類推すると、PTFE などの結晶性のフッ素樹脂に比べ表面積が大きいことなどが予想され、そうしたことが原因と考えられる。そこで、水への溶解度が高くキャピラリーへ吸着しにくいとされているプロモチモールブルー (BTB) (pH 8.4) を用いて評価を行った。その結果、30 cm のセルで、1 cm セルに対して 30 倍、また 117 cm のセルで 114 倍の感度が得られた。また、検量線は直線となった。このように AF-2400 キャピラリーを用いる実験では感度はセルの物理長から予想される値とほぼ等しくなった。一般に、LWC を幾何光学的に検討すると、透過光のうち反射角のより小さな成分の光路長はセルの物理長よりも長くなることが予想される。実験においても、そうした光成分のため LWC の感度はセルの物理長から予想される値よりも高くなり、また検量線も曲がることが報告されている^{3,8)}。今回の結

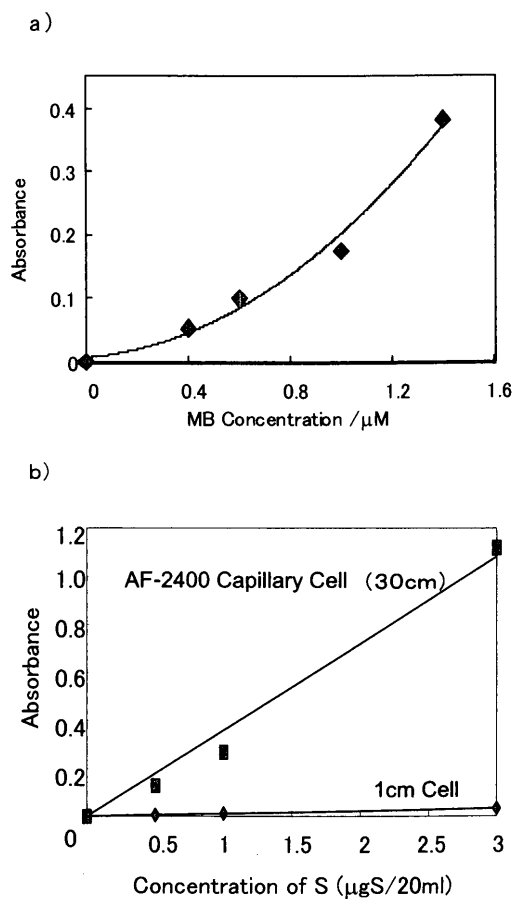


Fig. 4. Response of methylene blue standard solutions when an AF-2400 capillary is used.
 a) Methylene blue was diluted with pure water. b) Methylene blue was formed according to the JIS G 1215 method.

果がこれまでの論文の結果と異なっているのは、AF-2400と水の屈折率の差がわずかであるため、反射角のより小さな光成分は導波されずに減衰してしまい、セルの物理長に近い光路長を持つ光成分のみが測定に有効であるためと考えられる。

次に、本装置の鉄鋼試料中硫黄の定量への応用を試みた。まず、JIS G 1215に従って硫化水素ガスの吸収液を作製し、硫化水素ガスの代わりに硫化ナトリウムを加え、以下JIS

法に従ってMBを生成させた試料を用いて検量線を作成した。その結果、30 cmセルを用いたときに1 cmセルに対して32倍の感度が得られた。また、検量線もほぼ直線であった(Fig. 4b)。このことから、吸収液ではメチレンブルーのキャピラリー表面への吸着は無視できることが分かった。そこで、本法を用いて鉄鋼標準試料(JIS-001-3)中の硫黄の定量を試みた。その結果、1 cmセルを用いた場合(JIS法) 2.51 ppm, 本法(30 cmセル) 2.56 ppmとなり、認証値(2.20 ppm, 室間再現標準偏差 $\sigma_r=0.33$ ppm)ともよい一致が見られ、本法の実用性が確認された。

以上、AF-2400キャピラリーを用いる光ファイバー型キャピラリーセルは高感度な吸光検出を行うために有用であることがわかった。現在、白色光源を用いるなど、さらに汎用性の高い装置を試作中である。

本研究は、日本鉄鋼協会「鉄鋼プロセス化学分析技術のスキルフリー化研究会」の活動の一環として行われたものである。同協会の研究費補助および山根 兵主査(山梨大)をはじめとする同研究会メンバーの助言に感謝する。また、山口明子氏(群馬大)の実験における寄与に感謝する。

文 献

- 1) K.Tsunoda and T.Umemura: *Bunseki*, (2001), 668.
- 2) J.Stone: *Appl. Phys. Lett.*, **20** (1972), 239.
- 3) K.Fuwa, L.Wei and K.Fujiwara: *Anal. Chem.*, **56** (1984), 1640.
- 4) K.Fujiwara and K.Fuwa: *Anal. Chem.*, **57** (1985), 1012.
- 5) K.Tsunoda, A.Nomura, J.Yamada and S.Nishi: *Appl. Spectrosc.*, **44** (1990), 163.
- 6) K.Tsunoda, A.Nomura, J.Yamada and S.Nishi: *Anal. Sci.*, **4** (1988), 321.
- 7) K.Tsunoda, A.Nomura, J.Yamada and S.Nishi: *Appl. Spectrosc.*, **43** (1989), 49.
- 8) K.Chiba, I.Inamoto, K.Tsunoda and H.Akaiwa: *Analyst*, **119** (1994), 709.
- 9) M.Aimoto, M.Komoda and K.Chiba: *Bunseki Kagaku*, **45** (1996), 193.
- 10) R.D.Waterbury, W.Yao and R.H.Byrne: *Anal. Chim. Acta*, **357** (1997), 99.
- 11) W.Yao, R.H.Byrne and R.D.Waterbury: *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998), 2646.
- 12) W.Yao and R.H.Byrne: *Talanta*, **48** (1999), 277.
- 13) R.H.Byrne, W.Yao, E.Kaltenbacher and R.D.Waterbury: *Talanta*, **50** (2000), 1307.