

鉄鋼分析のスキルフリー化を志向したミスト-気相 接触化学発光反応を用いる硫黄の簡便かつ 高感度な検出システムの試作

臣 直毅*・石井 幹太*²・加藤 優美*³・山田 正昭*⁴

New Device of High Sensitive and Simplified Detection System for Sulfur by Means of Mist-Gas
Phase Chemiluminescent Reaction Associated with Skill-free Technology in Steel Analysis

Naoki OMI, Mikita ISHII, Yumi KATO and Masaaki YAMADA

Synopsis : In relation to a skill-free technology in steel analysis, a new mist-gas phase chemiluminescent detection system for sulfur was devised to be coupled with a flow injection technique. The proposed system was composed of two manifolds of 8.0×10^{-4} M KMnO_4 and 1.0×10^{-4} M riboflavin phosphate at pH 2.5 adjusted with H_2SO_4 and H_2S in N_2 balance and a chemiluminescent detection system. The reaction cell was made by a spherical glass flask of about 100 mm i.d. An outlet of the spherical glass was connected with the nebulizer system, which was constructed by the triplicate tubing system of 0.5 mm i.d. brass, 5 mm i.d. pyrex glass having 0.8 mm i.d. at the edge and 4.5 cm i.d. vinyl chloride at the inside in order. The analysis was performed by a 5 sec injection of the chemiluminescent reagents at 10 ml/min into the continuous H_2S sample flow at 7.5 l/min. Sulfur content was indirectly determined in terms of that of H_2S . The chemiluminescent reaction scheme of H_2S was supposed to be same as in that of SO_2 . In the optimized operating condition, the lower detection limit was 0.5 ppm and a calibration for the determination was linear between 0.5 ppm and 3.0 ppm. A reproducibility of the determination was less than 1% in terms of RSD at more than 10 repeating runs in 0.5 ppm, 1.0 ppm and 2.0 ppm H_2S concentrations. Analytical time required was less than 10 s for one sample. Their analytical figure of merits were usable for the skill-free grade technique in future.

Key words: chemiluminescence; detection system; sulfur; flow injection; skill-free; steel analysis.

1. 緒言

近年、製鋼精練技術の高度化や製品の高品質化、さらには分析技術者の高齢化が進み、鉄鋼分析におけるスキルフリー化が求められている。とりわけ、鉄鋼材料中の微量元素、例えば硫黄(S)やホウ素(B)などを、簡便かつ高感度および高精度に分析できる汎用型分析システムの創案・創出が待たれている。

鉄鋼中の硫黄分析は、現在、日本工業規格(JIS G 1215)により定められている鉄分離硫酸バリウム重量法、硫化水素気化分離メチレンブルー吸光度法、クロマトグラフ分離硫酸バリウム重量法などによって実施されている。しかし、これらの既存の方法では、硫黄含有率や用途によって利用する分析法を選ぶ必要があるなど、分析技術者の経験が求められる。また、既存の鉄鋼中の硫黄分析は、いずれも分析操作が複雑で熟練を要し、また鉄鋼製品の高品質化等による微量分析化(1 ppm以下)や熟練分析技術者の高齢化および後継者の育成の不十分さと相まって、スキルフ

リー化を必要としている。これらの目的に沿って、ICP発光分析法¹⁾などが考案および利用されているが、感度的には満足できるものの、ランニングコストや装置の小型化など、スキルフリー化に向けてのいっそうの工夫改良が待たれている。

装置の小型化、分析操作の簡易化、高感度化、あるいは分析コストの低廉化、自動化などを考慮して、鉄鋼分析のスキルフリー化に役立つと考えられる分析技術の一つに化学発光検出/フローインジェクション分析(FIA/CL)がある。FIA²⁾は厳密な時間制御による汎用型流れ分析法で、各種検出器の装着が可能ことや装置の自動化や操作の簡便さ、あるいは価格の安さなどの特長を有すること、またCL分析法³⁾が小型装置になる簡便な高感度分析法の一つであることなどは近年では周知のこととなっている。両分析法の組み合わせになるFIA/CL法はそれぞれの分析法の特徴を補填反映して、分析精度や選択性あるいは感度や簡便性などを著しく向上させる場合があるなどの利点⁴⁾も良く知られてきている。これらの両特性を利用し、また適当な

平成15年1月21日受付 平成15年4月22日受理 (Received on Jan. 21, 2003; Accepted on Apr. 22, 2003)

* 明治大学工学部 (School of Science & Technology, Meiji University)

* 2 明治大学理工学部 (School of Science & Technology, Meiji University); TLO法人日本環境設備評価分析センター (Japan Analysis & Evaluation Center, 1-41-8 Kitanodai Hachioji 192-0913)

* 3 TLO法人日本環境設備評価分析センター (Japan Analysis & Evaluation Center)

* 4 東京都立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University)

CL反応をFIAと組み合わせることで、多くの化合物の微量分析等がFIA/CL法の活用によって現在までに報告されている^{5,6)}。

気相CLは高温反応など反応効率の高い条件下で化学発光反応を進め得る利点があり、高感度な分析法の創出に役立つが、揮発性化合物に限られる短所もある。一方、液相CLは溶解特性を利用して多くの化合物を分析対象と成しうるが^{5,6)}、反応効率の低さ等によって高感度化するには特殊な化学発光反応場の活用⁷⁾などが余儀なくされ、分析条件に制約が生じるなどの短所も併せ持つ。液相および気相CLの両短所を補うCL分析法として、超臨界流体の溶媒特性を利用したCL分析法も創案・創出され、著しい感度の向上が認められた例もあるが^{8,9)}、超臨界流体が高圧・高温操作を伴うために、反応セルの耐圧性や構造、あるいは化合物の溶解性などの諸問題が生じ、超臨界流体CL分析法の発展を遅らせている。

ところで、超臨界流体とは質を異にしているが高温・高圧状態にある流体に亜臨界流体がある。両者は流体の超臨界点を境に、より高温・高圧側を超臨界流体、低圧・低温側を亜臨界流体として区別している。両流体は外的には均一流体であるが、超臨界流体はクラスターを形成する特徴があり¹⁰⁾、流体の内部構造は均一流体とクラスターとから構成される一種の不均一流体系と考えられる。一方、亜臨界流体は高温・高圧の均一流体にのみ留まる。CL反応においても、反応速度やCL量子収率の違いなどに両流体のクラスター形成の有無が関与する¹¹⁾。

本研究で用いたミストは加圧したジェット噴射流から気相中に噴霧生成されるので、圧力・温度条件から判断して、ミスト生成時には一種の亜臨界状態が生成されていると考えられる。しかし、ミストは気相との共存下では系全体が不均一相と見なされる状態になっており、CL反応を進める場合、超臨界流体や亜臨界流体とは系の構造が異なっていると言える。つまり、ミストは亜臨界状態に相当する比較的低温低圧条件下で噴出し創生されるので、ミスト生成時には系の構造の違いからも超臨界流体状態と亜臨界流体状態とは異なったミスト生成特有の流体環境が圧力・温度条件から創出されると考えられる。加えて、ミスト粒子は大きな表面積を有し、気体との接触反応では界面反応が主たる反応となり、気体同士あるいは液体同士の均一反応場と異なり、異種相に相当する不均一反応場を提供する。固・液触媒反応のような不均一触媒反応に認められるように、不均一反応場の提供は予期せぬ反応や現象を創出する可能性があることは周知のことである。従って、ミスト-気相CL反応は、ユニークなCL反応を提供できる期待が大きいと言える。

本論文では、鉄鋼中の硫黄分析のスキルフリー化に向けて、ミスト-気相接触CL反応を活用した新しいCL反応概念になるFIA/CL分析系の高感度検出システムを試作した

ので報告する。

2. 試薬と試料および部品類

本研究で用いた試薬、試料および部品類は既報¹²⁾に準じた。

3. 測定原理

鉄鋼試料を酸で湿式分解すると、試料中の硫黄は硫化水素(気体: H₂S)として還元されて得られる。本研究ではH₂Sを試料とすることで、鉄鋼中の硫黄の含有率を間接的に測定する方法を採用している。H₂S系CL反応の反応機構は現在のところ不明であるが、過マンガン酸カリウム(KMnO₄)による励起SO₂系CL反応機構¹³⁾に準ずると考えられる。参考までにSO₂系CL反応機構をFig. 1に示した。なお、感度向上のために増感剤色素リボフラビンリン酸塩(RFP)の増感CLを利用した。

4. 硫黄用ミスト-気相接触化学発光検出システムの試作

4.1 化学発光検出器

本研究で試作した検出器(反応部)の断面図をFig. 2に示した。本装置は内径0.5 mmの真鍮管を内径5 mmのパイレックスガラス細管内に通し、ゴム栓により塩化ビニルチューブ円柱管(内径4.5 cm)の中心に固定し、三重管構造とした。試料ガス導入部、廃液、排ガス口の内径(真鍮管)は共に3 mmとした。反応セルは耐圧性の丸底フラスコを用い、内径が約100 mmのガラス製球体である。ネブ

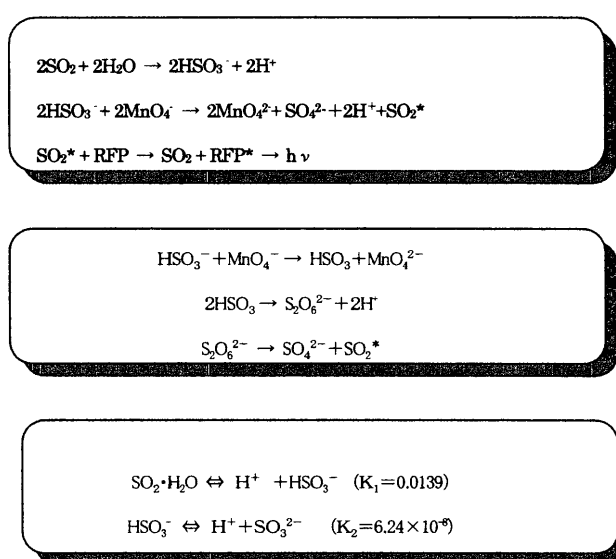


Fig. 1. Chemiluminescent reaction scheme among sulfur dioxide, riboflavine phosphate and potassium permanganate.

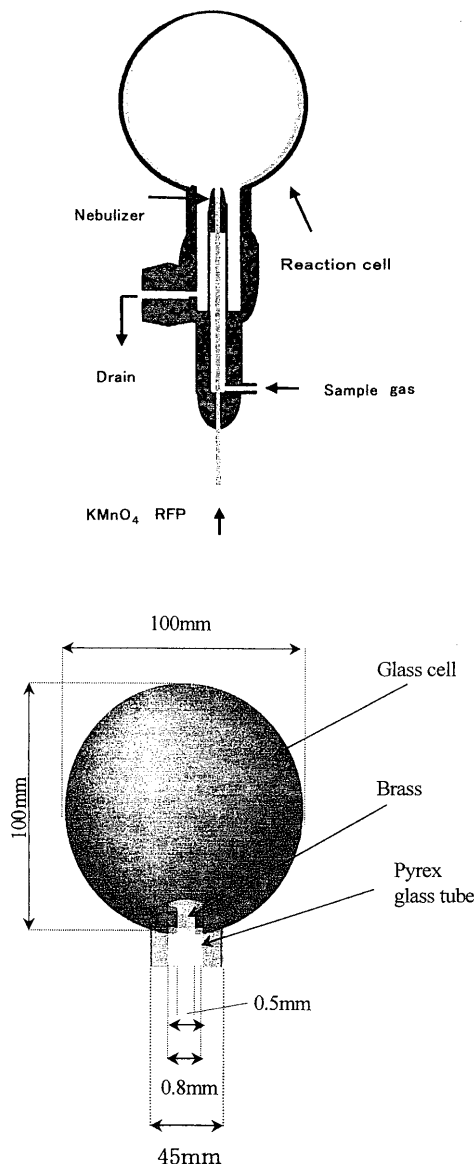


Fig. 2. Chemiluminescent reaction cell and its expanded view.

ライザー（パイレックスガラス細管のエッジ部分）の内径は0.8mmとした。ネブライザー部と反応セル部は取り外して交換ができる。反応後の廃液と排ガスは、検出器内部の圧力により常時自動的に排出口よりドラフト内へ排出した。なお、反応セル内に真鍮管を用いたが、これは設計が容易かつ堅牢であることや鉄のような他の金属と比べて酸化されにくいなどの理由による。また、試料ガスとの接触による真鍮管への吸着等は、導入試料ガスの流量が比較的大きいこともあり無視でき、結果的にブランク値の変動など計測における影響も認められなかった。

4.2 フロー式化学発光検出システムの試作

Fig. 3に試作したFIA/CL装置図を示した。試料には H_2S を、酸化剤および増感剤色素にはそれぞれ $KMnO_4$ とRFPを用いた。 $KMnO_4$ とRFPは水溶液として用い、目的の濃度まで希釈し、硫酸によりpH調整した。試料である H_2S は窒素により希釈し、最適なCL試薬濃度条件下で試作した装置に導入した。ネブライザーによりミスト状態で前述の試薬と試料を接触反応させ、発生したCLを測定した。試作装置には、直流高圧安定化電源（浜松ホトニクス製C-3350）、光電子増倍管(PMT)（浜松ホトニクス製R376）、ピコアンメーター（アドバンテス製TR-8641型）、記録計（東亜電波工業製EPR-151A型）の各パーツを用いた。PMTで検出されたCLシグナルは、ピコアンメーターおよび記録計でそれぞれ増幅および記録した。本研究で試作した検出器の球形反応セルの片側を直接PMTレンズ脇に接触固定し、暗箱で外光を遮断した。なお、PMTに接続した定電圧電源は挿引電圧-500Vで使用した。

5. 結果

5.1 最適操作条件の検討

操作条件の最適化については、最も大きく、安定したCLシグナルが得られる条件を検索した。

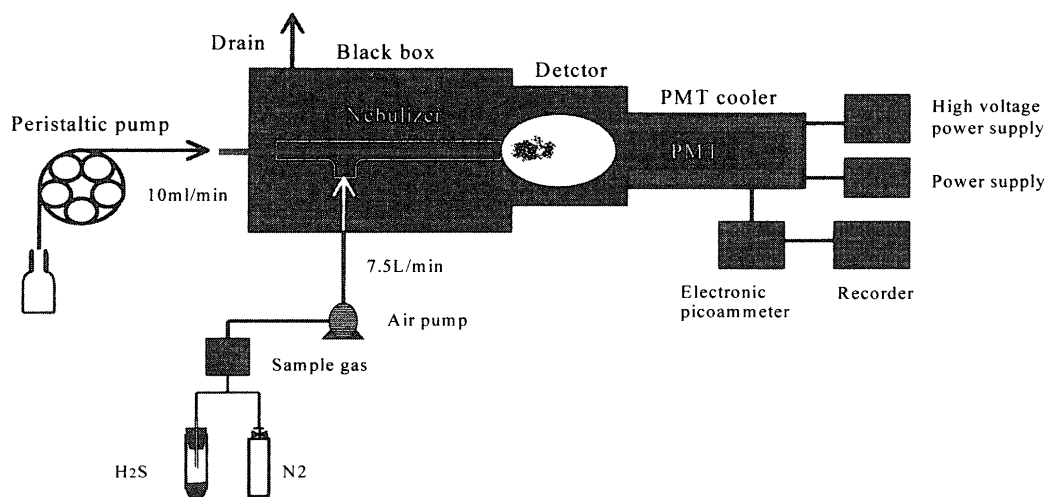


Fig. 3. Flow diagram of the proposed detection system.

5.1.1 試薬濃度の検討

CL試薬濃度のCL強度に及ぼす影響を調べた。経験に基づいて、 KMnO_4 濃度とRFP濃度を当初それぞれ $8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ と $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ に定め実験を進めた。Fig. 4に目安濃度の ± 10 倍の濃度域におけるCL強度変化を示した。低濃度域において、 10^{-5} M レベルではほとんどCLシグナルは得られなかった。また逆に、 10^{-3} M レベルでは酸化剤、増感剤色素自身による濃度消光が認められた。なお、CL分析では一般的に知られていることであるが、試料と試薬、あるいは試薬間同士など、用いる試薬や試料の濃度差が大きい場合には原点を通らないCLシグナルが得られるが、大抵の場合濃度消光（試薬の着色による光吸収も含む）に由来している。本研究の場合も他に主たる原因が見当たらないことから、濃度消光と判断しても差し支えないと思われる。

5.1.2 pHの検討

硫黄系CLではpHによりCL強度が大きく変化することが知られている¹³⁻¹⁵⁾。そこで、CL試薬を硫酸によりpH調整した。なお、pH調整に硫酸を用いた理由は以下の通りである。本研究ではCL試薬に KMnO_4 を酸化剤として用いているので、 KMnO_4 を効率よく反応させるには硫酸などのような強酸の共存が好ましい。しかし、CL反応は一般的に反応速度が速く、また競争的にいくつかの反応が進む場合が多いので、反応条件の制御が重要になる。本研究でのpH調整もその一つで、参考までに示したFig. 1のCL反応機構にも認められるように、硫黄系のCL反応は複雑で、いろいろな化学種がCL反応に関与する。結果的に本研究ではpH調整に硫酸が好ましかったが、pH調整のために硫酸を用いることで本CL反応における反応場構築の役割を硫酸イオンが担っていると推測される。このことは、本研究で用いた試料の H_2S が KMnO_4 によって酸化分解されるので、Fig. 1に示した反応機構の中に硫酸イオンの生成が認められるように、硫酸イオンの生成が多分に予測される（本研究でのCL反応過程で硫酸イオンが生成および反応に関与しているか否かは現在のところ不明である）。その場

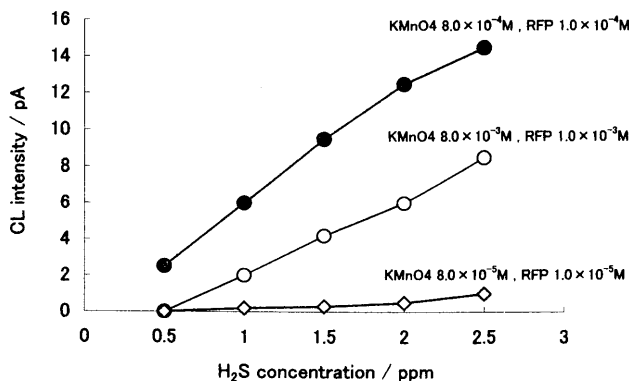


Fig. 4. Effect of chemiluminescent reagent concentrations on chemiluminescent intensity.

合、硫酸イオンの存在は本CL反応の中で重要な化学種となるので、生成した硫酸イオンを反応の中で安定に保持することが好ましい。このような観点に立つと、硫酸が本CL反応の中で生成した硫酸イオンを安定に保つ反応場構築試薬としても、また一般的に知られているように KMnO_4 が硫酸共存下で湿式反応する場合に触媒作用を有することからも、pH調整試薬としても好ましいことが考えられる。ちなみに、強酸である硝酸や塩酸では十分なCL強度が得られないことや、一般的に知られているように塩酸のように KMnO_4 共存下では塩素が強い酸化剤として働き反応の妨害になることも上記理由を支持していると考えられる。結果をFig. 5に示した。pH 2.5において最大CLシグナルを得たので、以後の実験では試薬溶液のpHを2.5とした。

5.1.3 流量の検討

本検出器では、様々な物理的要因（反応セルの体積、ネブライザーの位置、ミストの粒径、ガス流速等）によりCLシグナルやCLプロファイルが大きく変化する。そこで、前記した試薬濃度で流量を1.0~20 ml/minの範囲でCL強度の変化を調べた。結果をFig. 6に示した。4~10 ml/minで

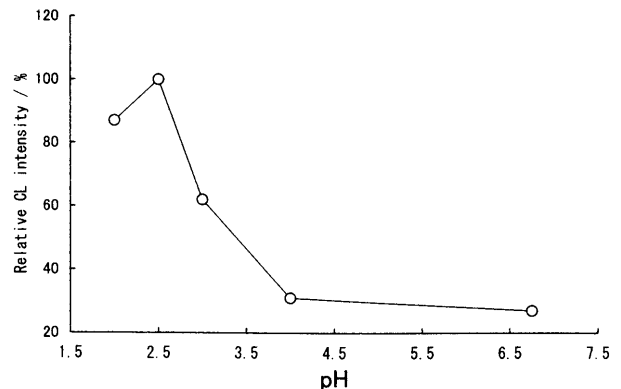


Fig. 5. Effect of pH of chemiluminescent reagent solution on chemiluminescent intensity. Operating conditions: $8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ KMnO_4 and $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ riboflavine phosphate at flow rate of 8 ml/min and 3 ppm H_2S at flow rate of 7.5 l/min.

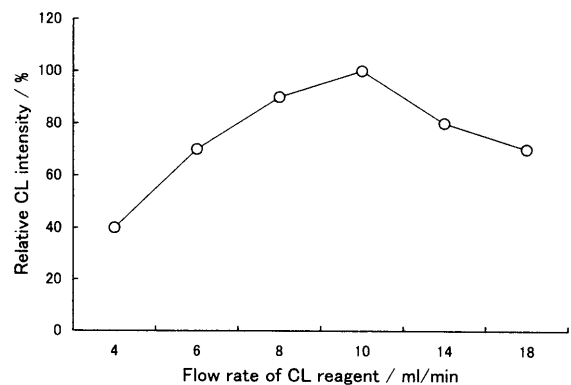


Fig. 6. Effect of flow rate of chemiluminescent reagents on chemiluminescent intensity. Operating conditions: Same as in Fig. 5 except for the flow rate.

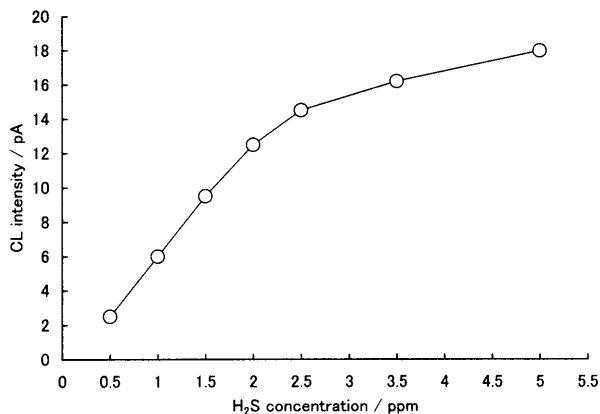


Fig. 7. Caribration graph for H₂S determination. Operating conditions: Same as in Fig. 5 except for 10 ml/min of the chemiluminescent reagent flow rate.

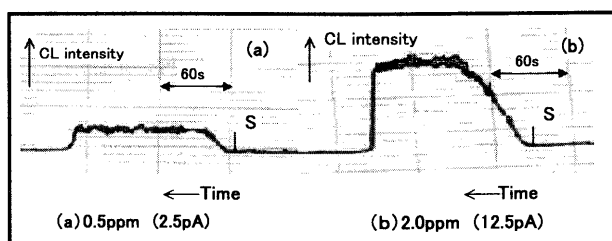


Fig. 8. Chemiluminescent profiles obtained in two different H₂S concentrations. Operating conditions: 8.0×10^{-4} M KMnO₄ and 1.0×10^{-4} M riboflavine phosphate at flow rate of 10 ml/min and both H₂S of 0.5 ppm and 2.0 ppm at flow rate of 7.5 l/min. S shows sample injection position.

は流量の増加と共にCL強度は増加し、安定したCLプロフィールが得られた。しかし、4~10 ml/min以外の流量ではCLプロフィールの安定度は著しく低下した。この理由としては、ベリスタ式ポンプの脈流による影響や、H₂Sの流量(圧力)との関係など、ネブライザーで生じるミストの状態が不安定であることなどが考えられる。以後の実験では、KMnO₄濃度を 8.0×10^{-4} M (pH 2.5)、RFP濃度を 1.0×10^{-4} Mとし、それぞれ流量 5 ml/minで反応セルに導入した。本実験条件下で得られたH₂S濃度とCL強度の相関関係をFig. 7に示した。検出下限は0.5 ppmで、直線性は0.5 ppmから3.0 ppmであった。

5.2 化学発光シグナルと経時変化

Fig. 8に本検出器で得られるCLシグナルの形状と経時変化を示した。CL強度はCL反応で生じた光をPMTに通して電流に変換し、そのときに得られる電流値の大きさで示した。分析を開始してから速やかにCLシグナルが得られ、そのシグナルは最高CL強度に達するまで一定の時間を要するが、最高CL強度に到達後は供給する試薬および試料が消費されるまで一定のCL強度を維持した。CLシグナルの繰り返し測定結果をFig. 9に示した。再現性に優れたCLシグナルが得られることが判明した。

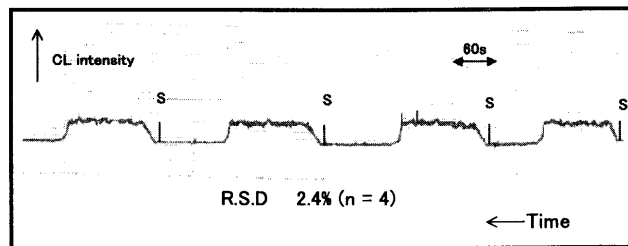


Fig. 9. Result of repeating run tests (RSD=2.4%, n=4). Operating conditions: 8.0×10^{-4} M KMnO₄ and 1.0×10^{-4} M riboflavine phosphate at flow rate of 10 ml/min and 0.5 ppm H₂S at flow rate of 7.5 l/min. S shows sample injection position.

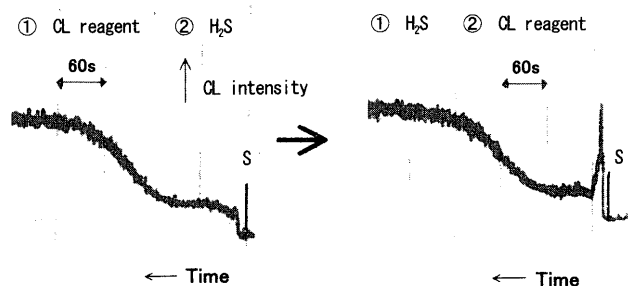


Fig. 10. Comparison of chemiluminescent profiles obtained by different introduction procedure for chemiluminescent reagents and H₂S sample into the proposed system. Operating conditions: Same as in Fig. 9 except for 2.0 ppm H₂S. S shows sample injection position.

5.3 試薬と試料の導入順序の検討

既報¹²⁾の研究では、試料濃度に比例してノイズが増加することや、検出時間の長さ、試料消費量の大きさ等、いくつかの改善すべき問題点があった。既報¹²⁾では試薬等の導入順序はCL試薬、H₂Sの順であったが、本研究ではミスト生成操作を組込んだ関係から導入順序を再度検討した。

同一操作条件下でH₂SとCL試薬を既報¹²⁾と逆の順で導入すると、Fig.10に示した結果が得られた。Fig.10に認められるように、CLプロフィールの初期に大きく鋭いCLシグナルが瞬時に検出された後、既報¹²⁾の場合と同一の形状および強度を示すCLプロフィールが得られた。このような特殊なCLプロフィールが得られた理由として、次のことが考えられる。まず、本CL反応はミストと気相の接触反応を利用しているため、CL試薬がミストとして満遍なく反応セル内に疎に分散している場合よりも、試料ガスが均一に密に分散している場合の方がCL反応をより効率よく進ませ、例えば硫酸による触媒作用などが効果的に働くことなどが考えられる。その他、本CL反応のミストとガスとの分散状態の違いに基づく新しいCL反応の発生も一要因として考えられる。

そこで、本研究で導入初期に認められた鋭いピークに着目し、試料であるH₂Sを連続的に導入した状態下で、5秒間CL試薬溶液をいろいろな濃度で間欠導入した。結果をFig.11に示した。いずれの場合も連続的に試料を導入した

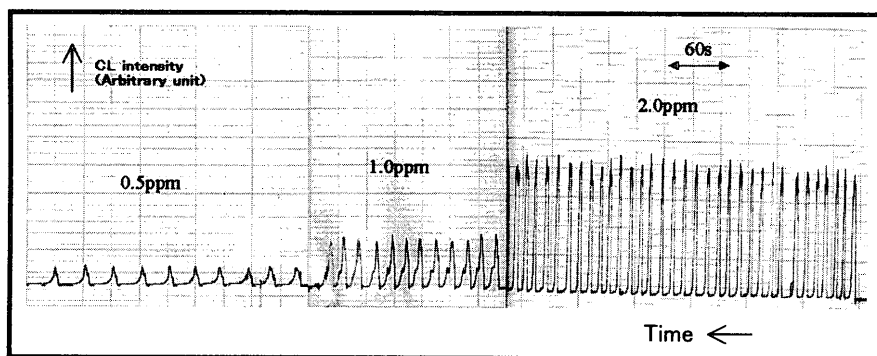


Fig. 11. Chemiluminescent profiles obtained in three different H_2S concentrations. Operating conditions: Same as in Fig. 9 except for H_2S concentrations.

場合に比べて、CL強度および再現性に違いは認められなかった。つまり、試薬を間欠導入する方法は、CLの短時間検出、試薬消費量削減、試料の少量利用といった観点からも試薬を連続導入する改良前の方法に比べて優れていることが判明した。

6. 結言

ミスト-気相接触化学発光反応を活用することで、簡便かつ迅速および高感度な汎用型硫黄検出システムが製作できた。試料 H_2S を連続的に本システム内に導入した状態で、約5秒間隔でCL試薬を導入する分析手法である。なお、本CL分析法は、鉄鋼試料中の硫黄を H_2S としてガス試料として選択的に変換利用することを志向していることや選択的CL反応を活用しているため、一般的な湿式分析法と異なり、鉄鋼中の他成分の妨害を受けない高選択的測定法である特長を有する。測定下限は H_2S としての硫黄分で0.5 ppmで、また定量範囲は0.5 ppm~3.0 ppmであった。再現性も良好で、 H_2S 濃度0.5 ppm、1.0 ppm および2.0 ppmで、10回以上の繰り返し測定の相対標準偏差は約1%であった。分析所要時間は1試料あたり10秒以内であった。

本システムは、鉄鋼中の硫黄分析におけるスキルフリー化の基準条件を満たしており、実試料分析への適応も今後期待が持てる。現在、鉄鋼試料による性能評価実験や試料調製法およびその連結導入法等について検討中である。

文 献

- 1) M.Aimoto, H.Kondo, M.Sato, A.Ono and T.Uemura: 第58回分析化学討論会講演要旨集, 日本分析化学会, 東京, (1997), 48.
- 2) J.Ruicka and E.H.Hansen 著, 石橋信彦, 与座範政訳: フローインジェクション分析法, 化学同人, 東京, (1983), 1.
- 3) 山田正昭: 生物発光と化学発光—基礎と実験, 今井一洋編, 廣川書店, 東京, (1989), 1.
- 4) 石井幹太: 東京都立大学工学研究科博士論文, (1987), 150.
- 5) M.Ishii and M.Yamada: *J. Flow Inj. Anal.*, **11** (1994), 154.
- 6) M.Ishii and M.Yamada: *Bunseki*, (1994), 452.
- 7) M.Ishii and Y.Okamura: *Oyobutsuri*, **64** (1995), 808.
- 8) M.Ishii, M.Muto and T.Nakamura: *Bunseki Kagaku*, **44** (1995), 91.
- 9) M.Ishii and T.Saito: *Int. Congr. on Anal. Sci. 2001, ICAS/JSAC*, Tokyo, (2001), 313.
- 10) 梶本興亜: クラスターの化学, 梶本興亜編, 培風館, 東京, (1992), 281.
- 11) 武藤雅貴: 明治大学理工学研究科修士論文, (1995), 12.
- 12) M.Ishii, S.Fujioka and M.Yamada: 日本分析化学会第47年会講演要旨集, 日本分析化学会, 東京, (1998), 334.
- 13) M.Kato, M.Yamada and S.Suzuki: *Anal. Chem.*, **56** (1984), 2529.
- 14) M.Yamada, T.Nakada and S.Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **147** (1983), 401.
- 15) M.Ishii, S.Imai and M.Yamada: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1447.