

技術紹介

硫黄分析システムの開発

Development of Analysis System for Sulfur Compounds

三木 雄輔* 広瀬 泰夫* 大平 慎一** 戸田 敬**
 MIKI Yusuke HIROSE Yasuo OHIRA Shin-ichi TODA Kei

1. はじめに

当社液生産工場での液化ガス製品の運転管理及び製品品質保証の為に不純物分析は、それぞれの性質に合わせて最適化したシステムと検出法にて行っている。それら不純物のうち、硫黄化合物は臭気の原因物質とされ、主に飲料水メーカー等の顧客向けに濃度保証を行っている。しかし、硫黄測定に必要な分析機器は高額であるため各工場への導入が困難となっている。そのため現状では6種類の硫黄化合物をターゲットに、金属容器を用いたサンプリング分析を分析技術センターにて実施している。

しかし硫黄化合物は金属表面へ吸着しやすく、輸送中に金属容器内で濃度変化している可能性があることから、生産工場でのオンサイト分析が望ましい。そこで熊本大学と共同研究を実施し、前処理や検出法等を含めた簡便な機構を有する硫黄化合物分析システムを開発した。

2. 硫黄化合物分析システムについて

2.1 システム概要

共同研究先の熊本大学では、ハニカム型のマイクロチャネルスクラバーにて隔膜を介し試料ガスと捕集液を接触させ、吸収溶液に溶け込んだ二酸化硫黄（以下 SO_2 ）濃度を導電率により測定する方法と、蛍光物質と反応させ発光量より硫化水素（以下 H_2S ）濃度を測定する蛍光検出法をすでに確立していた¹⁾。

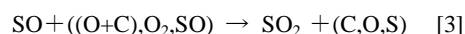
しかし、当社測定項目の6種（ H_2S 、 SO_2 、メチルメルカプタン、ジメチルサルファイド、ジメチルジサルファイド、硫化カルボニル）のうち、4種類については上記二つの方法による測定が困難であるため、各成分を酸化反応により SO_2 に変換させ、蛍光検出、或いは導電率測定法で、全硫黄化合物として濃度測定を行うシステムとした。

2.2 誘電体バリア放電による SO_2 変換

硫黄成分を SO_2 へ酸化させる前処理方法として、誘電体バリア放電を検討した。本法のメリットは、オゾン接触

などの従来手法では変換が困難な硫化カルボニル（以下 COS ）等を含む対象成分全てを変換できる上、ガスラインの加熱を必要とせずシステムを単純化できる。

この放電方式では、酸化変換が困難な COS でも、以下の[1]-[3]の反応が放電によって進行し、 SO_2 へ変換することが可能である²⁾。



本システムに採用した放電管は二重管構造をとり、外管と内管の電極間に 10 kV に昇圧した電圧を印加することで、窒素ガス流通時でもバリア放電の発生が可能である（図 1）。

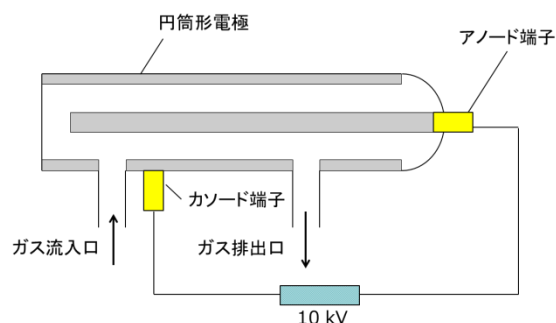


図 1 放電管概略図

2.3 ハニカム型マイクロチャネルスクラバーによるガス捕集

ハニカム型マイクロチャネルスクラバーは、熊本大学にて設計製作されたマイクロチャネルデバイスであり、透過膜を介して溶液中に硫黄成分を捕集することが可能である（図 2）。このスクラバーを用い、放電処理後のガスを溶液と気-液接触させ、溶液中に対象成分を捕集するシステムとした。

このシステムにおいては気-液それぞれの流量を制御することで、前処理後の試料ガス中の SO_2 を溶液中に濃縮し、高感度な分析を可能にした¹⁾。

* 開発・エンジニアリング本部 つくば研究所 化学合成技術部 分析開発課

** 熊本大学 大学院自然科学研究科

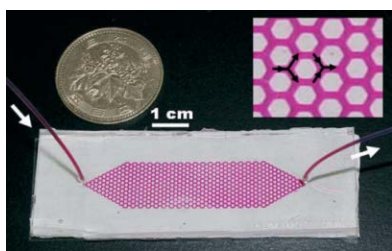


図2 マイクロハニカムスクラパー

2.4 蛍光検出法による濃度定量

溶液中の SO₂ 検出法として蛍光検出法を採用した。これは試料ガス中の SO₂ を蛍光試薬の溶液に溶解させた後、照射した励起光に対する蛍光を測定することで定量する手法である。

本法の主なメリットとして、試薬が SO₂ に対し選択性を有するため他の干渉成分の影響が排除できる点、液流れの脈動による影響を低減できる点及びシステム全体を簡素化できる点がある。

今回、SO₂ の感応試薬として、熊本大学による試験により NAM (N-(9-Acridinyl)maleimide) を採用した。この試薬は SO₂ と反応することにより、362 nm の励起光に対して 428 nm の蛍光を発する錯体を形成する³⁾。

今回、試薬の濃度及び水素イオン濃度を SO₂ に対し最も蛍光強度が高くなるよう調整すると共に、検知素子として μPMT (マイクロ光電子増倍管) を採用することで、SO₂ を高感度にて検出することを可能とした。

3. 評価結果

3.1 放電による変換効率評価

各種硫黄化合物の変換効率は SO₂ を基準とし。放電処理後の各試料ガス中の SO₂ 濃度を測定し導入濃度に対する 1 次直線グラフを作成し、(傾き×100÷SO₂ での傾き)にて算出した(表 1)。

表 1 各硫黄(S)に対する SO₂ 計測定濃度

成分	傾き (SO ₂ ppb/S _{ppb})	変換効率(%)
SO ₂	1.48	100
H ₂ S	1.51	102
CH ₃ SH	1.58	107
DMS	1.34	91
DMDS	2.68	91 [※]
COS	0.49	33

※ S 原子を 2 つ有するため、効率は 1/2 で計算

COS 以外の各成分は総じて効率良く酸化されたことが示される。また COS 変換においては他の成分と比較し 3 割程度の効率であるが、これは COS 分子が難分解性であり、従来の酸化手法では変換がほぼなされないため、本手法の変換効率は十分高いレベルと言える。

3.2 μPMT による SO₂ 検出感度評価

5~100 ppb までの SO₂ をハニカム型マイクロチャンネルスクラパーを介して NAM 溶液に溶解させ各濃度に対する蛍光強度を測定し検量線を作成した (図 3)。

評価の結果、導入した SO₂ の濃度に対して、応答が直線性よく出力されたことが確認でき、また検出感度に関してもサブ ppb レベルであることが確認できた。

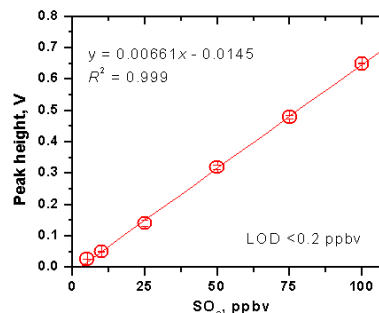


図 3 各硫黄に対する SO₂ 計測定濃度

3.3 システム構成について

前述の要素技術を組み合わせた硫黄分析システムの概略を示す (図 4)。システムでは NAM 溶液に放電処理後試料ガスを溶解させ、ポンプ輸送により μPMT に導入し蛍光を測定することで濃度定量する。

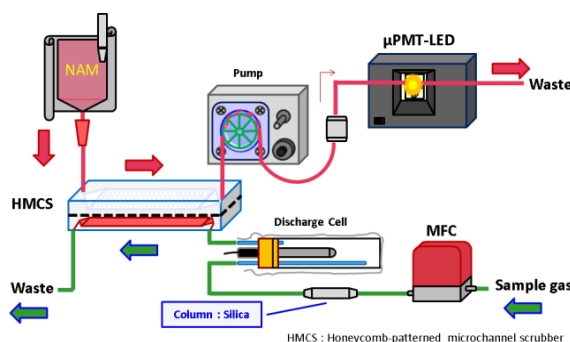


図 4 硫黄分析システム概略

4. まとめ

液化ガス生産工場向けの硫黄化合物分析システムの要素技術を開発し、硫黄物総量にて定量するシステムを確立した。この要素技術を用いることでシステムとして 5 ppb の感度で 6 種類の硫黄化合物を検出可能であり、この感度は工場で要求される管理レベルを満たしており、現使用の分析計の検出下限 (5ppb) と同等である。

今後、液ガス生産工場でのオンサイト分析にも対応できるようにシステムをさらにコストダウン、小型化していく予定である。

参考文献

- 1) S. Ohira, K. Toda, *Lab Chip*, 5, 1374 (2005).
- 2) Tsai et al., *Aerosol and Air Quality Research*, Vol.7, 251 (2007).
- 3) K.Akasaka et al., *Anal. Sci.*, 2, 443 (1986).