

## 膜分離—化学発光検出法を用いる水中の極微量硫化物のフローインジェクション分析

青木豊明、野坂俊勝、宗森 信

大阪府立大学 工学部 環境化学講座  
〒591 堺市百舌鳥梅町4丁804

---

Flow injection analysis of ultra-trace sulfide in water by membrane separation - chemiluminescence detection

Toyoaki Aoki, Toshikazu Nosaka, Makoto Munemori

Laboratory of Environmental Chemistry, College of Engineering,  
University of Osaka Prefecture, Mozu-umemachi, Sakai 591, Japan

Flow injection analysis of sulfide ion in water based on membrane-separation followed by chemiluminescence reaction is described. The chemiluminescence reaction takes place between hydrogen sulfide and luminol reagent solution. Detection limit ( $S/N=3$ ) was  $8 \times 10^{-8}$  M (2.6 ppb). The relative standard deviation ( $n=4$ ) was 0.7% at  $5 \times 10^{-6}$  M. Sulfide ion was selectively determined without interference from  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ , and  $\text{Cr(III)}$  because of using membrane-separation process.

### 1. 緒言

水中の硫化物イオンのフローインジェクション分析法 (FIA) としてはメチレンブルー法<sup>1)</sup>、硫化物イオン選択性電極法<sup>2)</sup>を検出法としたものが報告されているが、これらいずれもが  $10^{-6}$  M 以上でないと測定できない。最近、DasguptaとYangは蛍光検出法による硫化物イオンのFIAを研究し、この方法の検出限界として  $6 \times 10^{-7}$  Mを報告している<sup>3)</sup>。著者らは連続膜分離分析法<sup>4, 5, 6)</sup>を血中および尿中のアンモニアのFIAに応用し、複雑な組成の試料に

有用であることを報告した<sup>7)</sup>。本研究ではこの膜分離系とルミノールの化学発光系とを組み合わせた水中のごく微量の硫化物イオンのFIAを報告する。硫化物イオンのルミノール化学発光検出法としては、LukovskayaとMavkovaが、ルミノールとヨウ素の化学発光を硫化物イオンが減感することを利用して、間接的に定量している<sup>8)</sup>。しかし、ルミノールの化学発光系は種々の共存物、特に重金属の干渉を受けるため、そのまま用いることには多くの問題点を有している<sup>9,10,11)</sup>。しかし本研究では、膜分離系を用いているためこれら重金属イオンが膜を透過できないため、これらの干渉を除くことができた。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

特に断わらないかぎり用いた試薬はすべて特級品である。

ルミノール試薬溶液は0.2mMルミノール、0.2mM過酸化水素水および0.2mMEDTA、をそれぞれ含む0.4M炭酸緩衝溶液である。このルミノール試薬溶液は調製後、3時間静置した後もちいた。

硫化ナトリウム約6gを250ccの再蒸留水に溶解し、0.1Nヨウ素標準溶液を用いて酸化滴定して標定したものを硫化物イオンの貯蔵液として用い、使用のつど希釈して用いた。また、この溶液は不安定であるので1カ月ごとに標定し、必要に応じて作り直した。10<sup>-3</sup>M以下の硫化物イオンの溶液は、溶存酸素による酸化を防ぐため、硫化物イオンの10倍濃度の酢酸亜鉛を加え、ついで水酸化ナトリウム溶液を加えて溶液のpHを10以上に調節したものを順次希釈して用いた。

### 2.2 装置および操作

装置の概略図を図1に示す。キャリアー液としてBから再蒸留水を7.7ml/minで流し、注入口より試料水を2mlマイクロシリンジで注入した。混合点(M)で18N硫酸が0.7ml/minの流量で自然流下で加えられ、水中の硫化物イオンは硫化水素となり、分離器(S)のテフロン製の外管(内径3mm、外径4mm、長さ20cm)内へ送られる。硫化水素は内管である微孔性テフロン管(内径1mm、外径1.8mm、長さ20cm)の内部へ透過して、内管内を0.4ml/minの流量で流れるルミノール試薬溶液と反応し、その際発生する化学発光を化学発光検出器(D)で検出した。この分離器の構造の詳細は既に報告した<sup>4)</sup>。

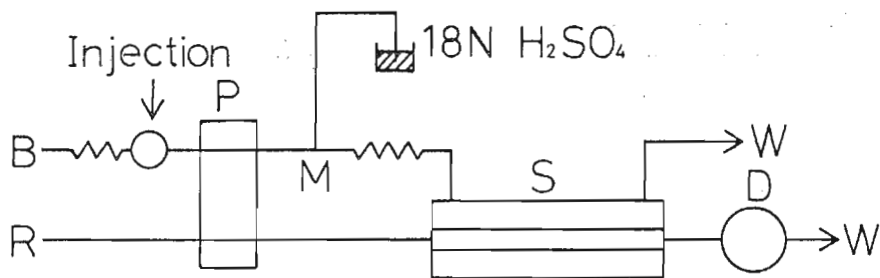


Fig. 1 Flow manifold for the determination of sulfide ion.

B: redistilled water, R: luminol reagent solution, P: peristaltic pump  
 M: mixing point, S: microporous membrane separator, D: photomultiplier,  
 W: waste.

化学発光検出器は光電子増倍管（浜松ホトニクス製R292型）にBarguera<sup>12)</sup>が用いたのと同様な化学発光用セルを組み合わせ使用した。ポンプとしてはペリスター型ポンプ（東京理化製MP-2型）を使用した。試料側のコイルは内径1.5mm、外径2.5mm、ルミノール試薬溶液側のコイルは内径1.0mm、外径2.0mmのものをそれぞれ用いた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 分離器の長さの影響

分離器の長さを100, 200, 500mmと変えて測定を行ったところ、100mmと200mmの分離器ではピーク到達時間は共に2.3分であり、ピーク高さもほぼ同じであった。しかし、100mmの分離器では再現性が悪かった。500mm長さのものはピーク到達時間は4.9分とおそくなり、ピーク高さも低くなった（図2）。これは、試料ゾーンが分離管の外管で拡散するためピークが広がったためと考えら

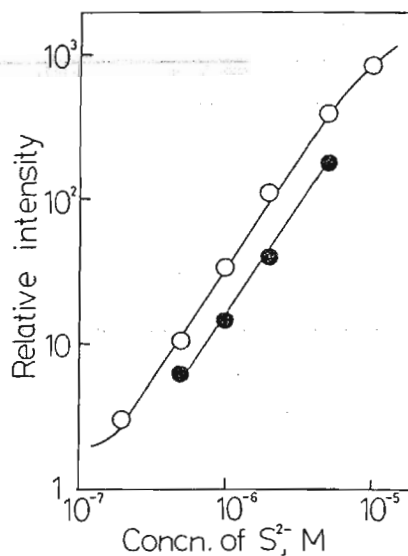


Fig.2 Calibration curves for sulfide.  
 Length: o 200 mm, ● 500 mm.

れる。従って、以後、分離器の長さとしては200mmのものを使用した。

### 3.2 試料体積の影響

試料水中の硫化物イオン濃度としては $5 \times 10^{-6} \text{M}$ のものを用い、注入する試料体積を0.5mlから2.0mlまで変化させた場合の発光強度の違いを図3に示している。発光強度は試料体積の増大と共に増大したが、試料体積によるピーク到達時間の違いはなくいずれも2.3分であった。よって以後、注入試料体積としては2.0mlを選んだ。

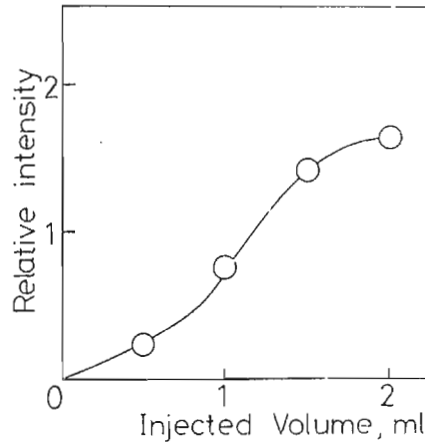


Fig.3 Effect of sample volume.

### 3.3 検量線と精度

以上の最適条件下での検量線を図2に示す。発光強度と $2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5} \text{M}$ 硫化物イオン濃度との間に検量関係があった。検出限界 ( $S/N=3$ ) は $8 \times 10^{-8} \text{M}$ であり、 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ での繰り返し測定 ( $n=4$ ) における変動係数は0.7%であった。

### 3.4 干渉

コバルト(II)、銅(II)、クロム(III)、鉄(III)などの重金属イオンはルミノールの化学発光反応の触媒となるが、本法ではこれらの重金属イオンは膜によって分離されるため全く干渉しなかった。また、実際の水圏中に溶存する塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオンは500ppm存在しても干渉しなかった。

表1に本法の測定に干渉した炭酸イオンおよび亜硝酸イオンの結果を示している。いずれのイオンも硫化物イオンと共存すると減感した。炭酸イオンのみを試料として注入した場合、化学発光を生じなかった。また、亜硝酸イオンのみの場合はわずかに発光した。以上のことから、これら両者はいずれも酸性で気体となるため、硫化物イオンが硫化水素として膜を透過する場合に、その過程で透過割合が減少したためと考えられる。しかし、実際の河川や湖沼水中では、表1に示した濃度ほど炭酸イオンや亜硝酸イオンが存在しないため、本法をフィールドの試料水に適用した場合に、ほとんど影響されないと考えられる。

Table 1 Interference from other ions

ions (concn./ppm)	Relative intensity (%)
$S^{2-}$ (0.16)	100
$CO_3^{2-}$ (50)	0
$S^{2-}$ (0.16)+ $CO_3^{2-}$ (50)	91
$NO_2^-$ (0.28)	5
$S^{2-}$ (0.16)+ $NO_2^-$ (0.28)	93

#### 4. 結論

水中の硫化物イオンが酸性で硫化水素と変わり、微孔性テフロン膜管を透過して、膜の他方を流れるルミノール試薬溶液と反応させることにより生じた化学発光を測定することにより硫化物イオンを定量した。2 x 10<sup>-7</sup>M (6.4 ppb) 以上の硫化物イオンが定量可能であり、5 x 10<sup>-6</sup>Mにおける変動係数 (n=4) は0.7%であった。膜分離プロセスを用いているため、ルミノール発光に増感するCo(II)、Cu(II)、Cr(III)などの重金属の干渉を受けなかった。

#### 文献

- 1) D.J.Leggett, N.H.Chen, D.S.Mahadevappa, *Anal.Chim.Acta*, 128, 163(1981).
- 2) M.G.Glaister, G.J.Moody, J.D.R.Thomas, *Analyst*, 110, 113(1985).
- 3) P.K.Dasgupta, H.Yang, *Anal.Chem.*, 58, 2839(1986).
- 4) T.Aoki, M.Munemori, *Anal.Chem.*, 55, 209(1983).
- 5) T.Aoki, S.Uemura, M.Munemori, *Anal.Chem.*, 55, 1620(1983).
- 6) T.Aoki, S.Uemura, M.Munemori, *Environ.Sci.Technol.*, 20, 515(1986).
- 7) 青木豊明, 植村 哲, 宗森 信, *分析化学*, 33, 505(1984).
- 8) N.M.Lukovskaya, L.N.Markova, *J.Anal.Chem.USSR.*, 24, 1512(1969).
- 9) W.R.Seitz, W.W.Suydam, *Anal.Chem.*, 44, 957(1972).
- 10) S.Pantel, H.Weize, *Anal.Chim.Acta*, 74, 275(1975).
- 11) R.Delumyea, A.V.Hartkopf, *Anal.Chem.*, 48, 1402(1976).
- 12) J.L.Burguera, A.Townshend, S.Greenfield, *Anal.Chim.Acta*, 114, 209(1980).

(1987年 4月30日受理)