固体電解質を用いた硫化水素連続測定用検出素子の試作

長島 珍男[®]， 鈴木 繁喬*

(1982 年 9 月 2 日受理)

硫化水素連続測定用検出素子を試作し、その基礎的な動特性について検討した。作製した検出素子はヨウ化銀固体電解質を用いたソリッドステート型で直径 13 mm、厚さ 1.5 mm のペレット状のガルバニセルである。本セルは $\text{Pt}/\text{AgNO}_3/\text{AgI}/\text{Ag}$ と表される。作用極は白金網 (55 メッシュ) を用い、硝酸銀、ヨウ化銀、及び銀の粉末を層状に重ねて用い、 6.6 t/cm^2 の圧で加圧成型した。セルを 104°C 一定温度に加熱し、試料ガスを 28 ml/min で検出素子に導入して、硫化水素と硝酸銀との反応により発生した電流値を測定した。硫化水素濃度と発生した電流値との間には明確な直線関係は得られなかったが、(5~100)ppb の濃度範囲で標準偏差パーセントが 10 % 以内の検量線が得られた。本検出素子の硫化水素に対する検出下限は 0.5 ppb であった。応答機構についても考察した。

1 緒 言

硫化水素の公定分析法¹⁾には、炎光光度法並びにメチレンブルー法などがある。前者は、硫化水素に対し 10 ppb 程度の検出下限を有し、ガスクロマトグラフ用分離管を用いれば、種々の形の硫黄化合物の測定が可能であるという長所を有している。しかしやや高価であること、取り扱いが煩雑でポータブルでないなどの欠点がある。後者は、連続分析への適用に難があり、検出感度も十分でないなどの欠点がある。

電気化学的検出法は簡便で、高感度な分析法の一つである。ガスクロマトグラフの検出器として従来の電気化学的手法を用い、数 ppb の硫化水素を検出した例²⁾³⁾が報告されている。しかしこの検出法は硫酸水溶液を用いた定電位電解法であるため、保守の面で難がある。本研究では、小型でかつ高感度な硫化水素連続測定用検出素子の開発を目的として、ヨウ化銀固体電解質を用いたソリッドステート型検出素子を試作した。このタイプの検出素子は小型で、保守管理が容易で安価である利点を有するが、硫化水素に関しては報告例が少なく、半導体を利用した検出素子⁴⁾及びピエゾエレクトリック結晶を用いた検出素子⁵⁾などがあるにすぎない。それらの検出下限は、 10 ppm 、 1 ppm と感度の点でなお検討を要する。

本研究で試作した検出素子は、直径 13 mm、厚さ 1.5 mm のペレット状ガルバニセルである。硫化水素に対する検出下限は 0.5 ppb であった。本検出素子の製造法、基礎的動特性並びに大気試料への適用性について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

硝酸銀並びにヨウ化銀は市販特級品をめのう乳鉢で粉碎し、一夜真空乾燥したものを用いた。銀粉は和光純薬工業(株)製、粒度 200 メッシュをそのまま用いた。白金網は徳力商店製、55 メッシュで線の太さ 0.2 mm 径のものを一辺 8 mm の正方形に切りそのまま用いた。

2.2 試料ガス

硫化水素標準ガス ($98 \text{ ppmH}_2\text{S}/\text{N}_2$)、メチルメルカプタン標準ガス ($543 \text{ ppmCH}_3\text{SH}/\text{N}_2$)、二酸化窒素標準ガス ($48.9 \text{ ppmNO}_2/\text{N}_2$)、二酸化硫黄標準ガス ($52.6 \text{ ppmSO}_2/\text{N}_2$) はいずれも高千穂化学工業(株)製を用いた。各種の低濃度標準ガス(硫化水素の場合、 0.2 ppm から 2 ppb の濃度範囲の標準ガス)は、(株)スタンダードテクノロジ製 SGGU-72AC 標準ガス発生器を用いて、用時調製した。

2.3 ガス流路系

本実験で用いたガス流路系を Fig. 1 に示す。標準ガス発生器により調製した試料ガスを、 28 ml/min の流量

* 東京都立大学工学部工業化学科：東京都世田谷区深沢 2-1-1

N 値が 5 を検出下限とすれば, 硫化水素に対する本検出素子の検出下限は 0.5 ppb である。

3 結果及び考察

3.1 検出素子の作製

本検出素子は, 白金網, 硝酸銀, ヨウ化銀及び銀から構成しているので, それぞれの使用量によって, でき上がった検出素子の硫化水素に対する応答特性が変わることが考えられる。作用極の面積についての検討には, 白金網と同じ径 (0.2 mm) の白金線を用い, その長さとの応答値の関係を調べた。その結果, 面積と応答値とはほぼ比例することが分かった。三相反応帯⁶⁾ (試料ガス-作用極-硝酸銀の三相が互いに接する部分) が増加すれば, それに比例して硫化水素と硝酸銀の反応効率が増加し, 得られる応答値も大きくなると考えられる。白金網を 55 メッシュから 80 メッシュに換えたセルの作製を試みたが, 網の線が細すぎるとセル作製が困難となり再現性ある素子が得られなかった。従って 55 メッシュの白金網が適当であると判断し, これを作用極として用いた。

次に硝酸銀使用量を (0.25~0.55) g の間で変えた 5 種類のセルを作製し, 硝酸銀量の違いによる応答値の変化について検討したが, 硝酸銀使用量と応答値との間には, 明確な関係が得られなかった。しかし硝酸銀使用量が少ないと, 硫化水素高濃度域で応答値が一定となり検量線が水平となった。又ノイズの大きさも大きくなった。逆に硝酸銀量が多い場合, 得られた応答値は大きい。応答速度が遅くなる。よって最適硝酸銀量は, 0.4 g と決定した。

電子の流れをブロックするために用いたヨウ化銀固体電解質の使用量は, できるだけ少ないほうがセルの電気抵抗を小さくでき, 従って応答時間を短縮できると考えられる。しかしセル内での短絡の防止のためヨウ化銀使用量は 0.4 g とした。

対極に用いる銀粉量はある程度以上の厚みがあれば, セルの特性に影響を与えない。しかしセルの小型化を考慮して使用量は 0.6 g とした。

加圧成型して得たセルの応答特性と加圧成型時の圧力の大きさ, 加圧時間との関係は詳しく調べなかったが, セルを作製する各段階においては, 徐々に加圧成型時の圧力を大きくしていった。これにより各層において, 良好な接着状態が得られることを期待した。最終の加圧は使用した成型器のほぼ最大圧 (6.6 t/cm²) を用いた。セルの硫化水素に対する応答値は, 加圧成型時の圧力の大きさが同じであれば成型時の加圧時間にほぼ比例して増加していった。しかし 40 分間以上の加圧によって得た

セルはほぼ一定の感度を示すようになった。最大圧で 20 分間加圧したセルは, (40~60) 分間加圧したセルの応答値の 1/2 であった。よって加圧時間を 40 分間と定めた。更に高圧が得られる成型器を用いれば加圧成型時間の短縮が期待できる。

3.2 検出素子の特性

3.2.1 セル温度と応答の関係 ヨウ化銀の電気伝導度⁷⁾ は温度により大きく変動することが知られており, 又反応物質として用いた硝酸銀の電気伝導度及び試料ガスとの反応効率も温度により大きく変動することが予想された。そこでセル温度を変えて, 窒素を 28 ml/min で吹き付けながら, 1000 Hz の交流ブリッジを用いてセルの抵抗を調べたところ, 61 °C で 20 MΩ 以上, 82 °C で 1.9 MΩ, 95 °C で 1.1 MΩ, 103 °C で 500 kΩ, 104 °C で 300 kΩ, 106 °C で 100 kΩ であった。

次に硫化水素濃度を一定に保ち, セル温度を変えて得られた電流値を測定し, 温度と応答値の関係を求め, その結果を Fig. 4 に示した。Fig. 4 から明らかなように, 本セルは, 温度 80 °C 以下では硫化水素に反応せず, (102~105) °C 付近で最大応答値を示す。セル温度 118 °C 以上においては, 硝酸銀とヨウ化銀との接触面で両化合物による共融物⁸⁾ ができるため, セルが融け, 応答は全く得られなかった。硫化水素濃度 (10~100) ppb についても同様な曲線が得られたので最適なセル温度を 104 °C と定めた。

3.2.2 最適流量 試料ガス流量を 35 ml/min 以上にすると, 50 ppb 以上の硫化水素に対する応答が一定

Fig. 4 Relationship between cell temperature and cell's response to hydrogen sulfide
○ 10 ppb, ● 25 ppb, × 50 ppb, △ 100 ppb

に近くなった。一方、20 ml/min 以下では、応答値が小さく、更に応答時間が長くなるため、最適流量を 28 ml/min とした。

最適流量付近において、試料ガス流量を 1 ml/min 増加させると応答値は約 3 % 増加し、1 ml/min 減少させると約 3 % 減少した。

3.2.3 検量線 最適条件で作製したセルを、最適な状態で作動させ、硫化水素濃度と応答値との関係を求め Fig. 5 に示した。得られた応答値と硫化水素濃度との間には、直線関係が得られず、単位濃度当たりでは、高濃度領域での感度が低くなる。しかし 2 ppb~0.2 ppm 域での検量線の標準偏差パーセントは 10 % 以内であった。

Fig. 5 Calibration curves for various gases

○ Hydrogen sulfide, ● Nitrogen dioxide, △ Sulfur dioxide; Cell temperature: 104 °C; Gas flow rate: 28 ml/min

3.2.4 他成分の応答 本セルは硝酸銀との化学反応を利用していることから、硫化水素のみならず、他成分ガスにも、応答すると予想される。そこで二酸化窒素、二酸化硫黄、及びメチルメルカプタンについて検討しその結果の一部を Fig. 5 に示した。Fig. 5 は試料ガスを別々にセルに吹き付けて得られた結果である。二酸化窒素は硫化水素の 1/10 程度の応答を示し、二酸化硫黄は 1/30 程度であった。この濃度範囲におけるメチルメルカプタンは硫化水素と同程度か、幾らか低めの応答を示した。

酸素 21 % を含む窒素を吹き付けたところ、逆方向への応答があった。その応答曲線は 100 % 窒素を吹き付けていたときのベースラインに線対称の曲線であった。大きさは 0.4 nA で、これは硫化水素 5 ppb に相当する。ノイズの大きさ、ベースラインのドリフトに関しては 100 % 窒素の場合と同じであった。これを希釈ガスとして用い、硫化水素に対する感度を検討したところ、100 % 窒素の場合と同じであった。大気試料の場合には、ベースラインのシフトを考慮すれば、大きな問題はないと考えられた。

3.2.5 検出素子の寿命 本検出素子は化学反応を利用したセルであるので、反応物質の消耗及び反応生成物の蓄積により、セルの寿命は短いと予想される。そこで通常測定される濃度よりはるかに高濃度の硫化水素を用いてセルの寿命について検討した。1 日 4 時間、硫化水素標準ガス (98 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$) をセルに吹き付けて得られた応答値を観測したところ、ガスをセルに吹き付け始めてから 7 時間まではほぼ 1.5 μA と一定で、この応答値を 1 とすれば、(7~11) 時間の間に感度は約 0.7 に減少した。それ以降 50 時間まではほぼ一定応答値を示していた。この実験では 98 ppm 硫化水素について、セル温度 104 °C、流量 28 ml/min で検討したが、本セルの対象濃度は ppm 以下であるので、セルの寿命は更に長いものと予想される。

3.2.6 光による影響 本検出素子は硝酸銀、ヨウ化銀など銀化合物を使用していることから光による影響が予想される。蛍光灯からの迷光だけでもベースラインの上昇 (0.5 nA 程度) がみられた。暗電流の増加量は、照射光量にほぼ比例していたが、硫化水素に対する検出素子の感度には影響がなかった。しかしセルの寿命が短くなるおそれがあるため、使用時及び不使用時ともに遮光した。

3.2.7 応答機構 硫化水素に対する本検出素子の応答機構を Fig. 6 に示した。作用極側では硫化水素が銀イオンと反応し黒色物が生成する。この生成物は X 線回折分析法では同定できなかったが、おそらく硫化銀であろうと考えられる。二酸化窒素の発生は、セルの出口から得たガスをザルツマン試薬に吸収させその発色から定性的に確認した。このようにして試料ガスとセルとの反応により、作用極側の銀の活量と対極側の銀の活量のバランスがずれ、起電力が増加する。対極では、銀の酸化反応が促進し、電子のみ外部回路を通り作用極へ流れる。銀イオンはヨウ化銀固体電解質を通して作用極へと移動する。これにより一定流量で硫化水素を当てて得られた電流は硫化水素濃度増加に伴い増加すると考えられ

Fig. 6 Mechanism of response

る。硫化水素濃度 25 ppb 付近における本セルの硫化水素に対する電流効率率は反応に関与する電子数 $n=1$ として 2.1 % であった。

終わりに、本研究に対して有意義な御意見をいただいた小林英吾講師、並びに実験の協力をいただいた桐野文良氏に深謝します。本研究の費用の一部は文部省科学研究費を使用した。ここに感謝します。

(1979 年 6 月, 第 40 回分析
化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) JIS K 0108 (1979).
- 2) J. M. Sedlak, K. F. Blurton: *Talanta*, **23**, 445 (1976).
- 3) K. F. Blurton, J. R. Stetter: *J. Chromatogr.*, **155**, 35 (1978).
- 4) J. Gulens, H. D. Herrington: *Anal. Chim. Acta*, **138**, 55 (1982).
- 5) L. M. Webber, K. H. Karmarkar, G. G. Guilbault: *Anal. Chim. Acta*, **97**, 29 (1978).
- 6) 吉沢四郎: “新しい電池”, p. 156 (1978), (東京電気大学出版局).
- 7) 高橋武彦: 電化, **36**, 402 (1968).
- 8) E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie: “Phase Diagrams for Ceramists”, Edited by The American Ceramic Society, p. 485 (1964),

(NBS, Washington, D. C.).

☆

A galvanic solid-state sensor for monitoring hydrogen sulfide. Kunio NAGASHIMA and Shigetaka SUZUKI (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo)

A new galvanic sensor for monitoring hydrogen sulfide was developed by using a silver nitrate and a silver iodide solid electrolyte. The sensor, which is expressed as Pt/AgNO₃/AgI/Ag, is a small disk easily made by a die and press. Silver powder, silver iodide, silver nitrate and a platinum gauze are placed in layers in the die and 6.6 t/cm² of pressure is applied. The diameter of the disk is 13 mm. The thickness of the silver nitrate, silver iodide solid electrolyte, and silver are 0.4 mm, 0.3 mm, and 0.6 mm, respectively. Total the thickness of the disk became about 1.5 mm. The cell is then placed in a heating bath held constant at 104 °C. When the sample gas containing hydrogen sulfide is impinged to the platinum cathode of the sensor, an electrolytic current flows through the external circuit of the sensor. The current was proportional to the concentration of hydrogen sulfide at constant bath temperature and constant flow rate of the gas. The calibration curve for hydrogen sulfide was not rectilinear between 2 ppb and 0.2 ppm levels, but the coefficient of variation in this range was less than 10 %. The detection limits of hydrogen sulfide under the flow rate of 28 ml/min was 0.5 ppb. And the cell's response time was about 5 min for 5 ppb and 15 min for 50 ppb hydrogen sulfide. When hydrogen sulfide (98 ppm H₂S/N₂) was impinged on the sensor for about 4 h each day, the response decayed to about 30 % of its original value after 13 days of exposure. Methyl mercaptan was found to have the same sensitivity as hydrogen sulfide. Nitrogen dioxide had one tenth sensitivity and sulfur dioxide had one 30th sensitivity.

(Received Sept. 2, 1982)

Keyword phrases

galvanic cell; solid electrolyte; continuous monitor for hydrogen sulfide; hydrogen sulfide-silver nitrate reaction; electrochemical gas sensor.