

(43) 国際公開日
2011 年 8 月 25 日(25.08.2011)

- WO 2011/102273 A1**



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 硫化水素の検出方法及び検出装置

技術分野

[0001] 本発明は、硫化水素の検出方法及び検出装置に関する。

背景技術

[0002] 船舶用燃料等の燃料油は不純物として硫化水素を含む。燃料油中の硫化水素は大気汚染や内燃機関又は燃焼設備の損傷劣化の原因となる。したがって、燃料油精製において硫化水素を除去する必要がある。そして、燃料油の精製過程又は精製後において燃料油に含まれる硫化水素を検出する技術が必要となる。

[0003] 従来、燃料油に含まれる硫化水素の検出方法としては、I P 399/94として規格化された方法が知られている（下記非特許文献1参照）。I P 399/94では、燃料油を溶解した脱酸素キシレンを加熱しながら脱酸素キシレン中に窒素ガスを導入し続ける。脱酸素キシレン中から放出された窒素ガス中には、燃料油に不純物として含まれていた硫化水素等が回収されている。硫化水素が回収された窒素ガスを吸引ビン内の吸収液内へ導入する。吸収液には、アミン試験液、塩化第二鉄、リン酸水素アンモニウム等の試薬が含まれている。窒素ガス中の硫化水素は吸収液中に抽出される。硫化水素を含む吸収液を脱酸素水とともに吸光度測定用フラスコに移し替える。そして、メチレンブルー吸光光度法によって硫化水素を定量する。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：I P 399/94, “D e t e r m i n a t i o n o f
h y d r o g e n s u l p h i d e i n f u e l o i l s”,
(2004)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] I P 399/94の測定には、約3時間程度の長時間を要する。また I P 399/94は、約20種類の試薬を使用する複雑な化学反応のプロセスとメチレンブルー吸光光度法との組み合わせからなり、煩雑な操作を要する。そのため、I P 399/94の実施には、熟練の専門家が長時間従事することが必要とされる。さらに、I P 399/94は、試薬として水酸化カドミウム等の毒性の化学物質を使用するため、危険を伴う。

[0006] 上記の事情から、本発明者らは、I P 399/94よりも簡便であり、かつ I P 399/94と同程度の精度で燃料油中の硫化水素を検出する方法を模索した。そして、本発明者らは、キシレン中から放出され続ける窒素ガスの流れを硫化水素用検知管に直接導入することにより、硫化水素を検出することを試みた。

[0007] 検知管法では、キシレン中を通過した窒素ガスの総体積を測定するとともに、検知管に導入する窒素ガスの体積を適量に制御することが必要である。しかし、キシレン中を通過して検知管に流れ込む窒素ガスの体積（窒素ガスの流量）の制御及び測定は容易ではない。したがって、窒素ガスの流れを検知管に直接導入する場合、検知管法の実施は困難である。

[0008] また、窒素ガスの流量が小さ過ぎる場合、十分な量の窒素ガスが検知管に導入されず、硫化水素の検出が困難となる。窒素ガスの流れが大き過ぎる場合、窒素ガスを検知管へ導入するガス管が検知管から外れてしまう。窒素ガスの流量を簡便に制御することは容易ではないため、これらの問題が発生してしまう。

[0009] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、従来よりも簡便な硫化水素の検出方法、及び従来よりも簡便な硫化水素の検出方法を実施するための硫化水素の検出装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するため、本発明に係る硫化水素の検出方法は、硫化水素を含む燃料油が溶解した希釈溶剤を加熱しながら希釈溶剤中にフローガスを導入し、希釈溶剤中から放出されたフローガスを捕集器内に捕集し、捕集器

に捕集されたフローガスにおける硫化水素の含有量を硫化水素用検知管で測定する工程を備える。すなわち、本発明に係る硫化水素の検出方法では、検知管法により燃料油中の硫化水素の含有量を測定する。なお、フローガスとは、硫化水素等の検出対象成分を燃料油から追い出すためのガスである。

[0011] 本発明では、下記のように従来よりも簡便に燃料油中の硫化水素を検出することが可能となる。

[0012] I P 399/94では、メチレンブルー吸光光度法を必要とする。また I P 399/94では、メチレンブルー吸光光度法のために多数の試薬を使用する複雑な化学反応のプロセスが必要となる。さらに I P 399/94では、水酸化カドミウム等の毒性の化学物質を必要とする。また、I P 399/94では、吸収液の発色を妨害する酸素をキシレンから除去する必要がある。また I P 399/94では、脱酸素キシレン中から放出された窒素ガスを吸収液に回収する工程も必要となる。

[0013] 一方、本発明では、メチレンブルー吸光光度法を必要としない。また、本発明では、多数の試薬を使用する複雑な化学反応のプロセスも不要となる。したがって、本発明では、I P 399/94よりも簡便且つ迅速に燃料油中の硫化水素を検出できる。さらに本発明では、水酸化カドミウムを用いず安全に硫化水素を検出できる。また本発明では、吸光光度法を用いないため、キシレンから酸素を除去する必要がない。また本発明は、希釈溶剤中から放出されたフローガスを吸収液に回収する工程を経ることなく、フローガス中の硫化水素の含有量を検知管で測定できる点においても簡便である。

[0014] 本発明では、フローガスを硫化水素用検知管に直接導入しない。本発明では、希釈溶剤中を通過したフローガスを捕集器内に捕集する。したがって、本発明では、希釈溶剤中を通過したフローガスの総体積を容易且つ正確に測定できる。また本発明では、捕集器内に捕集したフローガスを硫化水素用検知管に採取するため、検知管内に採取するフローガスの体積の制御及び測定を容易且つ正確に行うことができる。

[0015] 捕集器を用いずにフローガスを硫化水素用検知管に直接導入する方法では

、検知管に流れ込むフローガスの流量の制御及び測定のために複雑な操作及び装置が必要となる。しかし、本発明では、捕集器を用いるため、フローガスの流量の制御及び測定のために複雑な操作及び装置が不要となる。

[0016] 上記本発明では、燃料油が、硫化水素以外に亜硫酸ガス、メルカプタン類、ガソリン、アセチレン、エチレン、アンモニア、塩化水素、窒素酸化物、一酸化炭素、及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種の不純物を含有している場合、捕集器に捕集されたフローガスにおける当該不純物の含有量を各不純物に対応する検知管で測定する工程を備えてもよい。これより、燃料油中の硫化水素以外の不純物の含有量を測定することができる。

[0017] 上記本発明では、亜硫酸ガス用検知管又はメルカプタン類用検知管の少なくともいずれかを捕集器と硫化水素用検知管との間に設置し、亜硫酸ガス用検知管又はメルカプタン類用検知管の少なくともいずれかを通過したフローガスにおける硫化水素の含有量を硫化水素用検知管で測定することが好ましい。

[0018] 燃料油が硫化水素だけでなく亜硫酸ガスやメルカプタン類も含む場合、フローガスには硫化水素だけでなく亜硫酸ガスやメルカプタン類も回収される。亜硫酸ガスやメルカプタン類は、硫化水素と同様の化学的性質を有する。したがって、亜硫酸ガスやメルカプタン類を含むフローガスを硫化水素用検知管に直接採取すると、亜硫酸ガスやメルカプタン類が誤って硫化水素として検出されることがある。その結果、フローガス中の硫化水素の含有量の測定の精度が低下することがある。本発明では、フローガス中の亜硫酸ガスを亜硫酸ガス用検知管で吸着し、フローガス中のメルカプタン類をメルカプタン類用検知管で吸着した後で、フローガスを硫化水素用検知管に導入してもよい。その結果、本発明では、燃料油に含まれる硫化水素の検出精度が向上する。

[0019] 本発明に係る硫化水素の検出装置は、硫化水素を含む燃料油が溶解した希釈溶剤を入れる試験容器と、試験容器内の希釈溶剤を加熱するヒーターと、試験容器内の希釈溶剤中にフローガスを導入する導入管と、試験容器内のフ

ローガスを捕集する捕集器と、捕集器に捕集されたフローガスにおける硫化水素の含有量を測定する硫化水素用検知管と、試験容器内のフローガスを捕集器内に吸引し、捕集器内に吸引したフローガスを硫化水素用検知管へ供給するガス流制御機構と、を備える。

[0020] 本発明に係る検出装置によれば、上記本発明に係る硫化水素の検出方法を容易に実施できる。つまり、本発明に係る硫化水素の検出装置では、検知管法により燃料油中の硫化水素の含有量を測定することが可能となる。

[0021] 本発明に係る硫化水素の検出装置では、検知管法を用いるため、I P 399/94よりも簡便且つ迅速に燃料油中の硫化水素を検出できる。

[0022] 本発明に係る硫化水素の検出装置では、メチレンブルー吸光光度法に必要な分光光度計を必要としない。また、本発明に係る検出装置では、多数の試薬を使用する複雑な化学反応のプロセスを実施するための機構が不要である。したがって、上記本発明に係る検出装置は、I P 399/94を実施するための装置系よりも簡便であり、小型化が可能である。I P 399/94では、分光光度計や複雑な化学反応のプロセスが必要となるため、室外でI P 399/94を実施することは困難である。一方、上記本発明に係る硫化水素の検出装置は、小型化して持ち運ぶことが可能である。したがって、上記本発明に係る硫化水素の検出装置を用いれば、野外（フィールド）で簡便に燃料油中の硫化水素を検出することが可能となる。また本発明に係る検出装置では、吸光光度法を用いないため、キシレンから酸素を除去する機構も不要となる。また、本発明では、捕集器を用いるため、フローガスを硫化水素用検知管に直接導入する場合に比べて、フローガスの流量の制御及び測定のための操作及び装置を簡略化できる。

[0023] 上記本発明に係る硫化水素の検出装置は、燃料油が、硫化水素以外に亜硫酸ガス、メルカプタン類、ガソリン、アセチレン、エチレン、アンモニア、塩化水素、窒素酸化物、一酸化炭素及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種の不純物を含有する場合、捕集器に捕集されたフローガス中の各不純物の含有量を測定する検知管を備えてもよい。つまり、硫化水素の

検出装置が各不純物に対応する検知管を備えてもよい。これより、燃料油中の硫化水素以外の不純物の含有量を測定することができる。

- [0024] 上記本発明に係る硫化水素の検出装置では、硫化水素用検知管が、亜硫酸ガス用検知管又はメルカプタン類用検知管の少なくともいずれかを介して、捕集器に接続されていることが好ましい。つまり、上記本発明では、亜硫酸ガス用検知管及びメルカプタン類用検知管の少なくともいずれかを捕集器と硫化水素用検知管との間に設置し、亜硫酸ガス用検知管及びメルカプタン類用検知管の少なくともいずれかを通過したフローガスにおける硫化水素の含有量を硫化水素用検知管で測定することが好ましい。これにより、フローガスから亜硫酸ガスやメルカプタン類を除去した後でフローガス中の硫化水素の含有量を測定することが可能となる。

発明の効果

- [0025] 本発明によれば、従来よりも簡便な硫化水素の検出方法、及び従来よりも簡便な硫化水素の検出方法を実施するための硫化水素の検出装置を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本発明の第一実施形態に係る硫化水素の検出方法を実施するための検出装置の模式図である。
- [図2]本発明の第一実施形態に係る硫化水素の検出方法を実施するための検出装置の模式図である。
- [図3]本発明の各実施形態に係る硫化水素の検出方法及び検出装置に用いる硫化水素用検知管の模式図である。
- [図4]本発明の第一実施形態に係る硫化水素の検出方法を実施するための検出装置の模式図である。
- [図5]本発明の第二実施形態に係る硫化水素の検出装置の模式図である。
- [図6]本発明の第三実施形態に係る硫化水素の検出装置の模式図である。
- [図7]図5及び図6に示す検知管64の代わりに用いることができる直列接続された複数の検知管の模式図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の好適な各実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、同一又は同等の要素については同一の符号を付す。また、上下左右の位置関係は図面に示す通りであるが、寸法の比率は図面に示すものに限定されない。また、従来法である I P 399/94 と硫化水素の検出値が一致しさえすれば、各実施形態の諸条件は適宜選択することができる。

[0028] [第一実施形態]

第一実施形態では、図 1 ～ 3 に示す検出装置を用いて、燃料油中の硫化水素の検出方法を実施する。図 1 ～ 3 に示す検出装置は、例えば下記の機器から構成すればよい。

[0029] (試験容器)

試験容器としては、複数口を有するフラスコであれば特に限定されないが、例えば、容量 100 mL の三口丸底フラスコ 3 を用いればよい。また、試験容器の主管 4、側管 5、6 は他の器具とジョイントし易いようにすり合わせ口を有していてもよい。

[0030] (冷却器)

冷却器としては、フローガスに含まれる希釈溶剤 14 の揮発分を冷却して液化できれば特に限定されるものではないが、アーリン氏タイプ冷却器 10 を好ましく用いる事ができる。または、これと同等のものを用いてもよい。冷却器は、他の器具とジョイントし易いようにすり合わせ口を有していてもよい。冷却器 10 は、フローガスに含まれる希釈溶剤 14 の揮発分を冷却して液化し、希釈溶剤 14 が下記の捕集器に捕集されることを防止する。

[0031] (接続管)

接続管 9 は、丸底フラスコ 3 と冷却管 10 とを接続するもので、すり合わせ口を有してもよく、例えば、丸底フラスコ 3 と冷却管 10 のすり合わせ口径が違う場合に用いる。

[0032] (排気管)

排気管 11 は、冷却器 10 の上部とテドラーバック 13 とを接続するものである。冷却器 10 の上部がすり合わせ口の場合、排気管 11 は、冷却器 10 の上部とジョイントするためにすり合わせ口を有してもよい。

[0033] (導入管)

導入管 2 はフローガスを希釈溶剤に導入するものである。導入管 2 としては薄肉ガラス製の管を好ましく使用できる。導入管 2 の先端は、三口丸底フラスコ 3 内に導入される希釈溶剤の中に配置する。

[0034] (水浴)

水浴 8 中の水 7 は、ヒーターによって $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 程度に保持される。

[0035] (希釈溶剤)

希釈溶剤 14 としては、燃料油を溶解させることさえできれば特に限定されるものではないが、キシレン、トルエン、ドライソルベント、インク用ソルベント、硫化水素を含まない低粘度潤滑油等を挙げることができる。第一実施形態では希釈溶剤としてキシレンを使用する。キシレンとしては、JIS K 8271 に規定されたものを用いればよい。

[0036] (捕集器)

捕集器としては、硫化水素を含有するフローガスの捕集さえできれば、特に限定されないが、ポリフッ化ビニル製のテドラーバック 13 を好ましく用いることができる。

[0037] (流量計)

流量計 1 としては、フローガスの流量を調節できるフロート式流量計又はそれと同等の性能を有するものを用いればよい。好ましいフローガスの流量は $200 \pm 5 \text{ mL/min}$ 程度である。

[0038] (硫化水素用検知管)

検知管は、一般的に検知管式ガス測定器とも呼ばれる。検知管とは、内径の揃ったシリンダー型ガラス管に検知剤を緊密に充填し、その両端を封じたものである。検知管の両端を折り取り、ガス採取器（ピストン）に接続し、検知管に一定量の試料ガス（フローガス）を吸入すると、試料ガスに含まれ

る被検出ガス（硫化水素）が検知剤と直ちに化学反応を起こし、検知剤が検知管の入り口側から変色する。試料ガスの吸入が終了した後、検知剤の変色域の先端に当たる位置を、検知管に記された濃度目盛りで読み取る。これにより、試料ガスにおける被検出ガスの含有量が定量される。検知剤とは、精製されたシリカゲル又はアルミナ等の細粒に、被検出ガスと選択的に反応して呈色する反応試薬を吸着させたものである。硫化水素用検知管 20 としては、市販の携帯タイプのものを用いればよい。硫化水素用検知管 20 が有する反応試薬は酢酸鉛である。硫化水素用検知管 20 に導入された硫化水素と酢酸鉛が反応して硫化鉛が生成することで、検知剤が白色から茶色に変色する。市販の硫化水素用検知管による硫化水素の測定範囲は、0.25～120 ppm 程度である。

[0039] （硫化水素の検出方法）

＜燃料油の採取＞

燃料油としては、常温で揮発し難いものが好ましく、60℃程度で加温しても揮発しないものが特に好ましい。このような燃料油としては、船舶用燃料油、軽油、A 重油、発動機用重油、電力重油、重油基材（カットバックボトム）等が挙げられる。第一実施形態に係る硫化水素の検出方法は、特に船舶用燃料油に含まれる硫化水素の定量に好適である。

[0040] 燃料油は、J I S K 2251（原油及び石油製品一試料採取方法）に規定する一次試料の採取方法及び二次試料の調製方法、又はそれに準じた方法によって採取及び調製することが好ましい。

[0041] 試料容器から燃料油を採取（サンプリング）するには注射器等を用いればよい。注射器に採取された試料は、できる限り最短時間で測定に供試する。また、試料容器を開栓した場合には、燃料油の変質を防止するために、4 時間以内に試験を終了することが好ましい。

[0042] 燃料油の粘性が高く、燃料油を注射器ではかり採れない場合は、燃料油の流動性が得られる必要最低限の温度で燃料油を加温する。燃料油の加熱温度は40℃前後が望ましい。希釈溶剤の加温温度（例えば60℃）以上で燃料

油を加熱したり、燃料油を長時間加熱したりすると、燃料油の変質原因になることから好ましくない。

[0043] 試料容器のふたをはずして燃料油を採取した後は、燃料油の変質を防止するために、試料容器内を窒素ガスで置換して直ちに試料容器にふたをしたほうがよい。

[0044] <検出装置の準備>

第一実施形態では、試験容器 3 の中央にある主管 4 に接続管 9 を介して冷却管 10 を取り付け。側管 5 に導入管 2 を接続して、もう一方の側管 6 には栓（ガラス共栓またはゴム栓）をする。

[0045] 試験容器 3 が水浴 8 に半分以上浸るような位置に、試験容器 3 を設置する。

[0046] フローガスの元栓と流量計 1 をフレキシブルチューブ等の配管で接続する（図示省略）。次に、流量計 1 の出口と導入管 2 を配管で接続し、冷却器 10 の上部に取り付けたすり合せ排気管とテドラーバック 13 とを排気管 11 で接続する。テドラーバックにつなぐ側の排気管 11 の管口は、あらかじめテドラーバックのガス採取口 12 の口径に合わせる。

[0047] フローガスとしては、少なくとも硫化水素に対して不活性であり、且つ硫化水素と化学的性質が異なるガスを用いればよい。このようなフローガスとしては、窒素ガス、不活性ガス、および空気等が好適である。なお、フローガスとして空気を用いる場合は、空気中の不純物や塵、水等を除去するために空気をフィルタに通すことが好ましい。窒素ガスとしては、JIS K 1107 に規定された 2 級のもの又はこれと同等以上の純度のものを用いればよい。以下では、フローガスとして窒素ガスを用いる場合について説明する。

[0048] 窒素ガスの供給により、組み立てた試験容器 3 及びテドラーバック 13 の気密性を確認する。

[0049] 50 mL の希釈溶剤 14 をメスシリンダにはかり採り、試験容器 3 において導入管 2 が挿入されていない側管 6 の栓をはずして、試験容器 3 内へ希釈

溶剤 14 を注ぎ込み、直ちに側管 6 の栓をする。

[0050] <燃料油のはかり採り>

あらかじめ 40℃前後で加温しておいた試料容器を振って、試料容器内の燃料油を均質にした後、試料容器のふたをはずし、すばやく約 5 mL の燃料油を針なしの注射器 15 で採取する。重量に換算した燃料油の採取量は 1.00 ~ 5.00 g であればよい。燃料油を採取した後、注射器 15 の周りに付いた汚れをふき取り、燃料油を含む注射器 15 の重量 W_1 を測定する。なお、燃料油が室温で十分に高い流動性を有する場合、燃料油を加熱することなく注射器 15 で採取してもよい。

[0051] 燃料油採取後は、ただちに試料容器中の空気を窒素ガスでパージし、すばやく試料容器にふたをする。試料容器のふたを開けたままで放置しない。

[0052] <フローガスの捕集>

上記の方法で丸底フラスコ 3 内部を窒素ガスで 10 分パージした後、燃料油を注入中に希釈溶剤 14 が噴き出さないようにするため、窒素ガス流量を減少させることが好ましい。第一実施形態では、窒素ガス流量を 200 mL/min から 10 mL/min 程度まで減少させ、丸底フラスコ 3 の側管 6 の栓をはずして、注射器 15 の先端を丸底フラスコ 3 内に挿入し、丸底フラスコ 3 内のキシレン 14 へ燃料油を注入する。燃料油はキシレン 14 中に均一に溶解させる。

[0053] 燃料油をキシレン 14 へ注入した後、ただちに側管 6 に栓をして、冷却器 10 の上端に接続された排気管 11 を容量 3 L のテドラーバック 13 のガス採取口 12 に接続する。ただちに、窒素ガス流量を 200 mL/min に調節して、キシレン 14 を水浴 8 で 60℃に加温しながら、窒素ガスをキシレン 14 中に 15 分間吹き込む。窒素ガスの導入により、燃料油が溶解したキシレン 14 内から硫化水素を追い出す。換言すれば、キシレン 14 内に導入された後にキシレン 14 内から放出された窒素ガス中には、燃料油に不純物として含まれていた硫化水素等が回収される。窒素ガスをキシレン 14 中に 15 分導入し続ける間に、キシレン 14 中から放出されたフローガスをテド

ラーバック 13 内に捕集する。硫化水素を含有した窒素ガス 3 L がテドラーバック 13 内に捕集される。

- [0054] 燃料油注入後の注射器 15 の重量 W_2 を測定する。下記式 (1) から、キシレン 14 に溶解させた燃料油の重量 S_U (g) を算出する。

$$S_U = W_1 - W_2 \quad (1)$$

- [0055] 窒素ガス 3 L をテドラーバック 13 内に捕集した後、テドラーバック 13 を排気管 11 からはずして、テドラーバック 13 のガス採取口 12 を閉める。

- [0056] <検知管法による硫化水素の検出>

硫化水素用検知管 20 の両端を付属のカッターで折り、硫化水素用検知管 20 に記された矢印をガス採取器 21 に向け、硫化水素用検知管 20 をガス採取器 21 に差し込んで取り付ける。次に下記の操作 1 及び 2 を行う。

- [0057] 操作 1 では、ガス採取器 21 のピストン柄（ハンドル）を完全に押し込んで硫化水素用検知管 20 内の空気を完全に押し出す。そして、ガス採取器 21 とは反対側を向く水素用検知管 20 の先端をテドラーバック 13 の採取口 12 に接続する（図 2 参照）。

- [0058] 操作 2 では、ガス採取器 21 本体およびピストン柄に表示されたガイドマークを 100 mL のガス採取量に合わせる。ピストン柄をストッパーがかかるまで一気に引いて、所定の時間硫化水素用検知管 20 内にテドラーバック 13 内の窒素ガスを吸引する。窒素ガスの吸引を完了した後、硫化水素用検知管 20 の変色域 22 の長さに対応する値を、水素用検知管 20 に記された目盛りから読み取る（図 3 参照）。目盛りから読み取った値は、窒素ガス 100 mL における硫化水素の含有量 A （体積 ppm）に相当する。

- [0059] 100 mL 以上の窒素ガスを採取する必要がある場合は、水素用検知管 20 をガス採取器 21 に取り付けたまま、操作 1、2 を繰り返して窒素ガスを必要量採取する。この場合、硫化水素の含有量 A は次のように補正する。例えば、2 回の吸引によって、検知管表示値の基になる基準採取ガス量（100 mL）の倍量（200 mL）を硫化水素用検知管 20 に採取した場合、検

知管の表示値の $1/2$ ($100\text{ mL}/200\text{ mL}$) が、正しい硫化水素の含有量 A になる。

[0060] 燃料油における硫化水素の含有量 C (質量 ppm) は、下記式 (2) によって算出される。

$$C = (M \times V_U \times A) / (V_S \times S_U) = (4.113 \times A) / S_U \quad (2)$$

[0061] 上記式 (2) 中、 M は、硫化水素の分子量 34 (g) である。 V_U は、テドラーバック 13 (捕集器) に捕集された窒素ガス (フローガス) の体積 (L) である。第一実施形態では、 V_U はテドラーバック 13 の容積 3 L に等しい。 A は、上記のように、窒素ガス (フローガス) 100 mL における硫化水素の含有量 (体積 ppm) であり、硫化水素用検知管 20 から読取った値である。あるいは、 A は、窒素ガス (フローガス) 100 mL あたりに補正した硫化水素の含有量である。 V_S は、 1 気圧 (bar)、室温 (25°C) における 1 mol の理想体積の体積 24.8 (L) である。 S_U は、上記のように、キシレン 14 (希釈溶剤) に溶解させた燃料油の重量 S_U (g) である。

[0062] 以上のように、検知管法による硫化水素の定量では、捕集器に捕集されたフローガスの体積 V_U 、フローガス 100 mL における硫化水素の含有量 A 、及び希釈溶剤に溶解させた燃料油の重量 S_U をそれぞれ測定し、上記式 (2) を用いることにより、燃料油における硫化水素の含有量 C を定量することが可能となる。第一実施形態では、 $\text{IP } 399/94$ よりも簡便に、且つ $\text{IP } 399/94$ と同程度の精度で燃料油中の硫化水素を検出することが可能となる。

[0063] 燃料油は、硫化水素だけではなく、亜硫酸ガス (二酸化硫黄)、メルカプタン類、ガソリン、アセチレン、エチレン、アンモニア、塩化水素、窒素酸化物、一酸化炭素、及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種の不純物を含有することもある。第一実施形態では、亜硫酸ガス用検知管を用いて、テドラーバック 13 に捕集された窒素ガスにおける亜硫酸ガスの含有量を測定してもよい。メルカプタン類用検知管を用いて、テドラーバック

13に捕集された窒素ガスにおけるメルカプタンの含有量を測定してもよい。ガソリン用検知管を用いて、テドラーバック13に捕集された窒素ガスにおけるガソリンの含有量を測定してもよい。アセチレン用検知管を用いて、テドラーバック13に捕集された窒素ガスにおけるアセチレンの含有量を測定してもよい。エチレン用検知管を用いて、テドラーバック13に捕集された窒素ガスにおけるエチレンの含有量を測定してもよい。アンモニア用検知管を用いて、テドラーバック13に捕集された窒素ガスにおけるアンモニアの含有量を測定してもよい。塩化水素用検知管を用いて、テドラーバック13に捕集された窒素ガスにおける塩化水素の含有量を測定してもよい。窒素酸化物用検知管を用いて、テドラーバック13に捕集された窒素ガスにおける窒素酸化物の含有量を測定してもよい。一酸化炭素用検知管を用いて、テドラーバック13に捕集された窒素ガスにおける一酸化炭素の含有量を測定してもよい。二酸化炭素用検知管を用いて、テドラーバック13に捕集された窒素ガスにおける二酸化炭素の含有量を測定してもよい。検知管法によれば、硫化水素のみならず、上記の不純物の定量も簡便に実施できる。亜硫酸ガス用検知管、メルカプタン類用検知管、ガソリン用検知管、アセチレン用検知管、エチレン用検知管、アンモニア用検知管、塩化水素用検知管、窒素酸化物用検知管、一酸化炭素用検知管、及び二酸化炭素用検知管としては、市販の検知管を用いればよい。

[0064] 硫化水素用検知管20に加えて、亜硫酸ガス用検知管、メルカプタン類用検知管、ガソリン用検知管、アセチレン用検知管、エチレン用検知管、アンモニア用検知管、塩化水素用検知管、窒素酸化物用検知管、一酸化炭素用検知管、及び二酸化炭素用検知管の少なくともいずれかをテドラーバック13に接続してもよい。つまり、複数の種類のガス検知管をテドラーバック13に並列に接続してよい。

[0065] 第一実施形態では、図4に示すように、亜硫酸ガス用検知管42及びメルカプタン類用検知管41を、テドラーバック13と硫化水素用検知管20との間に設置してもよい。すなわち、テドラーバック13、亜硫酸ガス用検知

管 4 2、メルカプタン類用検知管 4 1 及び硫化水素用検知管 2 0 をこの順序で直列に接続してもよい。これにより、硫化水素の検出を阻害する亜硫酸ガスやメルカプタン類を窒素ガスから除去した後で、窒素ガス中の硫化水素を定量できる。その結果、燃料油における硫化水素の検出精度が向上する。なお、図 4 において、亜硫酸ガス用検知管 4 2 とメルカプタン類用検知管 4 1 とを互いに入れ替えてもよい。

[0066] [第二実施形態]

本発明の第二実施形態に係る硫化水素の検出装置及び当該検出装置を用いた硫化水素の検出方法について説明する。

[0067] (検出装置)

図 5 に示すように、第二実施形態に係る硫化水素の検出装置 5 0 は、主な構成要素として、試験容器 5 6、ヒーター 5 4、導入管 5 1、捕集器 5 9、検知管 6 4、硫化水素用検知管 2 0 及びガス流制御機構 6 1 を備える。試験容器 5 6、捕集器 5 9、ガス管 6 2、6 5、6 6、検知管 6 4 及び硫化水素用検知管 2 0 の内部は気密にすることができる。

[0068] 試験容器 5 6 は試料導入口 5 3 を備える。試験容器 5 6 内にはヒーター 5 4 及び熱電対 5 5 が設置されている。試験容器 5 6 内には導入管 5 1 の先端が配置され、導入管 5 1 を介して試験容器 5 6 内は大気と通気する。導入管 5 1 の中途にはフィルタ 5 2 が設置されている。フィルタ 5 2 は、導入管 5 1 を介して試験容器 5 6 内に導入されるガス中の塵を除去する機能を有している。

[0069] ガス管 5 7 は試験容器 5 6 と捕集器 5 9 を接続する。ガス管 5 7 の中途にはガス管 5 7 を開閉する電磁弁 5 8 が設置されている。ガス管 6 2 は捕集器 5 9 と検知管 6 4 を接続する。ガス管 6 2 の中途にはガス管 6 2 を開閉する電磁弁 6 3 が設置されている。ガス管 6 5 は、電磁弁 6 3 と反対側の検知管 6 4 の端部と硫化水素用検知管 2 0 を接続する。ガス管 6 5 と反対側の硫化水素用検知管 2 0 の端部には、ガス管 6 6 が接続されている。ガス管 6 6 は大気に通じる。検知管 6 4 は、フローガスに含まれる硫化水素以外の成分を

検出するためのものである。

[0070] ガス流制御機構 61 は捕集器 59 内に配置されたピストン 60 と、ピストン 60 を動かす流量制御用モーターとを有する。ガス流制御機構 61 は、電磁弁 58 を開き、電磁弁 63 を閉じ、捕集器 59 内に配置されたピストン 60 を動かすことによって、試験容器 56 内のフローガスを捕集器 59 内に吸引する。またガス流制御機構 61 は、電磁弁 58 を閉じ、電磁弁 63 を開き、捕集器 59 内に吸引したフローガスをガス管 62 から排出して、硫化水素用検知管 20 のへ供給する。このように、ガス流制御機構 61 によってフローガスの流量が制御される。ガス流制御機構 61 によって、試験容器 56 内のフローガスを捕集器 59 内に吸引する工程と、捕集器 59 内に吸引したフローガスを硫化水素用検知管 20 の側へ供給する工程を自動化できる。

[0071] (検知管)

検知管としては、第一実施形態と同様のものを用いればよい。第二実施形態では、捕集器 59 から硫化水素用検知管 20 へ一定量の試料ガス（フローガス）を供給することにより、試料ガスにおける被検出ガスの含有量を定量する。

[0072] (硫化水素の検出方法)

以下の手順で、検出装置 50 を用いて燃料油中の硫化水素の検出方法を実施する。

[0073] <燃料油の採取>

第二実施形態では、第一実施形態と同様の方法で燃料油を採取すればよい。燃料油としては、第一実施形態で用いたものと同様のものを用いればよい。なお、本発明の硫化水素の検出装置は、特に船舶用燃料油に含まれる硫化水素の定量に好適である。

[0074] <燃料油のはかり採り>

第一実施形態と同様の方法で燃料油を注射器で採取し、燃料油を含む注射器の重量 W_1 を測定する。

[0075] <フローガスの捕集>

50 mL程度の希釈溶剤14をメスシリンダにはかり採り、試料導入口53から試験容器56内へ導入する。希釈溶剤14としては、燃料油を溶解させることさえできれば特に限定されるものではないが、キシレン、トルエン、ドライソルベント、インク用ソルベント、硫化水素を含まない低粘度潤滑油等を挙げることができる。

[0076] 希釈溶剤14としてキシレン又はトルエンを用いる場合、検出装置50は、ガス管57中を流れるフローガスが含有する希釈溶剤の揮発分を冷却により液化して回収するための冷却器（還留器）やトラップを備えてもよい。冷却器としては、特に限定されるものではない。例えば、アーリン氏タイプ冷却器を用いることができる。ただし、検出装置50を小型化するためには、冷却器やトラップを省くことが好ましい。よって、検出装置50を小型化するためには、キシレン及びトルエンよりも揮発し難い希釈溶剤（融点の高い溶剤）を用いることが好ましい。

[0077] 導入管51から導入したフローガスで試験容器56及び捕集器59の内部をパージする。フローガスとしては、少なくとも硫化水素に対して不活性であり、且つ硫化水素と化学的性質が異なるガスを用いればよい。このようなフローガスとしては、窒素ガス、不活性ガス、および空気等が好適である。窒素ガスはガスボンベから供給すればよい。空気としては大気を利用すればよい。なお、フローガスとして空気を用いる場合、空気をフィルタ52に通して、空気中の不純物、塵及び水等を除去することが好ましい。窒素ガスとしては、JIS K 1107に規定された2級のもの又はこれと同等以上の純度のものを用いればよい。

[0078] 注射器中の燃料油を試料導入口53から試験容器56内の希釈溶剤14へ注入する。ヒーター54と熱電対55を用いて、希釈溶剤14を $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱し、燃料油を希釈溶剤14に均一に溶解させる。なお、ヒーター54の種類は、試験容器56内の希釈溶剤14を加温できる機能を備えていれば特に限定されるものではない。例えば、ヒーター54として図5に示すような投げ込み式ヒーターを用いてもよい。または投げ込み式ヒーターの代

わりに、アルミブロック等で試験容器56を加熱してもよい。燃料油を注入する際は、希釈溶剤14が噴き出さないようにするため、フローガスの流量を200mL/minから10mL/min程度まで減少させてもよい。

- [0079] 燃料油注入後の注射器の重量 W_2 を測定する。下記式(1)から、希釈溶剤14に溶解させた燃料油の重量 S_U (g)を算出する。

$$S_U = W_1 - W_2 \quad (1)$$

- [0080] 電磁弁58を開き、電磁弁63を閉じた状態で、ガス流制御機構61のピストン60を動かし、捕集器59の容積を増加させる。これにより、導入管51から導入したフローガスを希釈溶剤14中へ15分程度吹き込む。フローガスの導入により、燃料油が溶解した希釈溶剤14内から硫化水素を追い出す。換言すれば、希釈溶剤14内に導入された後に希釈溶剤14内から放出されたフローガス中には、燃料油に不純物として含まれていた硫化水素等が回収される。希釈溶剤14中から放出されたフローガスは捕集器59内に捕集される。捕集器59内に捕集したフローガスの体積 V_U を測定する。体積 V_U は、ガス流制御機構61のピストン60によって制御された捕集器59の容積に対応する。希釈溶剤14中へ吹き込むフローガスの流量はガス流制御機構61によって制御すればよい。好ましいフローガスの流量は 200 ± 5 mL/min程度である。

- [0081] <検知管法による硫化水素の検出>

体積 V_U のフローガスを捕集器59内に捕集した後、電磁弁58を閉じ、電磁弁63を開いた状態で、ガス流制御機構61のピストン60を動かし、捕集器59の容積を減少させる。これにより、捕集器59に捕集されたフローガスを、ガス管62、検知管64及びガス管65を経由して、硫化水素用検知管20内へ供給する。硫化水素用検知管20へ供給するフローガスの量は、ガス流制御機構61によって例えば100mL程度に制御すればよい。

- [0082] フローガスを硫化水素用検知管20内へ供給した後、硫化水素用検知管20の変色域22の長さに対応する値を、水素用検知管20に記された目盛りから読み取る(図3参照)。目盛りから読み取った値は、捕集器59に捕集

されたフローガス 100 mL における硫化水素の含有量 A (体積 ppm) に相当する。

[0083] なお、水素用検知管 20 内に 100 mL 以上のフローガスを供給してもよい。この場合、硫化水素の含有量 A は次のように補正する。例えば、検知管表示値の基になる基準採取ガス量 (100 mL) の倍量 (200 mL) を硫化水素用検知管 20 内に供給した場合、検知管の表示値の $1/2$ (100 mL / 200 mL) が、正しい硫化水素の含有量 A になる。

[0084] 硫化水素用検知管 20 に導入されたフローガスは、ガス管 66 を通じて大気へ放出される。試験容器 56 内へ導入した希釈溶剤 14 及び燃料油は、配管 67 を通じて廃液タンク 68 内に吸引され、配管 69 を通じて装置外へ排出される。同様の方法で、試料導入口 53 から試験容器 56 内へ導入した洗浄液を廃液タンク 68 に吸引し、装置外へ排出してもよい。

[0085] 燃料油における硫化水素の含有量 C (質量 ppm) は、下記式 (2) によって算出される。

$$C = (M \times V_U \times A) / (V_S \times S_U) = (4.113 \times A) / S_U \quad (2)$$

[0086] 上記式 (2) 中、M は、硫化水素の分子量 34 (g) である。V_U は、捕集器 59 内に捕集されたフローガスの体積 (L) である。A は、上記のように、フローガス 100 mL における硫化水素の含有量 (体積 ppm) であり、硫化水素用検知管 20 から読取った値である。あるいは、A は、フローガス 100 mL あたりに補正した硫化水素の含有量である。V_S は、1 気圧 (bar)、室温 (25°C) における 1 mol の理想体積の体積 24.8 (L) である。S_U は、上記のように、希釈溶剤 14 に溶解させた燃料油の重量 S_U (g) である。

[0087] 以上のように、第二実施形態では、IP 399/94 よりも簡便に、且つ IP 399/94 と同程度の精度で燃料油中の硫化水素を検出することが可能となる。また、第二実施形態に係る硫化水素の検出装置 50 は、IP 399/94 を実施するための装置系よりも小型化が可能である。

- [0088] 検知管 64 は、亜硫酸ガス用検知管、メルカプタン類用検知管、ガソリン用検知管、アセチレン用検知管、エチレン用検知管、アンモニア用検知管、塩化水素用検知管、窒素酸化物用検知管、一酸化炭素用検知管及び二酸化炭素用検知管のいずれかであればよい。
- [0089] 燃料油は、硫化水素だけではなく、亜硫酸ガス（二酸化硫黄）、メルカプタン類、ガソリン、アセチレン、エチレン、アンモニア、塩化水素、窒素酸化物、一酸化炭素、及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種の不純物を含有することもある。第二実施形態では、亜硫酸ガス用検知管を用いて、捕集器 59 に捕集されたフローガスにおける亜硫酸ガスの含有量を測定してもよい。メルカプタン類用検知管を用いて、捕集器 59 に捕集されたフローガスにおけるメルカプタンの含有量を測定してもよい。ガソリン用検知管を用いて、捕集器 59 に捕集されたフローガスにおけるガソリンの含有量を測定してもよい。アセチレン用検知管を用いて、捕集器 59 に捕集されたフローガスにおけるアセチレンの含有量を測定してもよい。エチレン用検知管を用いて、捕集器 59 に捕集されたフローガスにおけるエチレンの含有量を測定してもよい。アンモニア用検知管を用いて、捕集器 59 に捕集されたフローガスにおけるアンモニアの含有量を測定してもよい。塩化水素用検知管を用いて、捕集器 59 に捕集されたフローガスにおける塩化水素の含有量を測定してもよい。窒素酸化物用検知管を用いて、捕集器 59 に捕集されたフローガスにおける窒素酸化物の含有量を測定してもよい。一酸化炭素用検知管を用いて、捕集器 59 に捕集されたフローガスにおける一酸化炭素の含有量を測定してもよい。二酸化炭素用検知管を用いて、捕集器 59 に捕集されたフローガスにおける二酸化炭素の含有量を測定してもよい。検知管法によれば、硫化水素のみならず、上記の不純物の定量も簡便に実施できる。亜硫酸ガス用検知管、メルカプタン類用検知管、ガソリン用検知管、アセチレン用検知管、エチレン用検知管、アンモニア用検知管、塩化水素用検知管、窒素酸化物用検知管、一酸化炭素用検知管、及び二酸化炭素用検知管としては、市販の検知管を用いればよい。

[0090] 検知管 6 4 は、亜硫酸ガス用検知管及びメルカプタン類用検知管のいずれかであることが好ましい。また、ガス管 6 2 と硫化水素用検知管 2 0 との間に、検知管 6 4 として亜硫酸ガス用検知管及びメルカプタン類用検知管の両方を設置してもよい。すなわち、捕集器 5 9、亜硫酸ガス用検知管、メルカプタン類用検知管及び硫化水素用検知管 2 0 をこの順序で直列に接続してもよい。これにより、硫化水素の検出を阻害する亜硫酸ガスやメルカプタン類をフローガスから除去した後で、フローガス中の硫化水素を定量できる。その結果、燃料油における硫化水素の検出精度が向上する。なお、亜硫酸ガス用検知管とメルカプタン類用検知管とを互いに入れ替えてもよい。また、例えば図 7 に示すように、検知管 6 4 の代わりとして、直列に接続されたメルカプタン類用検知管 6 4 a、亜硫酸ガス用検知管 6 4 b 及び他の検知管 6 4 c（一酸化炭素用検知管等）を用いてもよい。各検知管はガス管 4 0 で互いに接続される。ただし、検知管の並び順は図 7 に示すものに限定されない。

[0091] 硫化水素用検知管 2 0 に加えて、亜硫酸ガス用検知管、メルカプタン類用検知管、ガソリン用検知管、アセチレン用検知管、エチレン用検知管、アンモニア用検知管、塩化水素用検知管、窒素酸化物用検知管、一酸化炭素用検知管、及び二酸化炭素用検知管の少なくともいずれかと捕集器 5 9 とを直接接続してもよい。つまり、複数の種類のガス検知管を捕集器 5 9 に並列に接続してもよい。または分枝したガス管 6 2 に複数の種類のガス検知管を並列に接続してもよい。

[0092] [第三実施形態]

本発明の第三実施形態に係る硫化水素の検出装置及び当該検出装置を用いた硫化水素の検出方法について説明する。以下では、第三実施形態と第二実施形態で共通する事項に関する説明は省略し、両者の相違点について説明する。

[0093] 図 6 に示すように、第三実施形態に係る硫化水素の検出装置 5 0 a は、捕集器として小型の試験管 5 6 a を備える。また、検出装置 5 0 a は、試験管 5 6 a を囲む筒状のヒーター 5 4 a を備える。ヒーター 5 4 a によって試験

管 5 6 a 内の温度を自在に制御できる。検出装置 5 0 a では、電磁弁の代わりに、電磁式の三方コック 5 8 a がガス管 5 7 の中途に設置されている。三方コック 5 8 a には、導入管 5 1 とは別の大気採取管 5 1 a が接続されている。三方コック 5 8 a は第二実施形態における電磁弁 5 8 と同様の機能を有する。第三実施形態の検出装置 5 0 a で燃料油中の硫化水素を検出する場合、三方コック 5 8 a によって大気採取管 5 1 a を常時遮断する。試験管 5 6 a は検出装置 5 0 a に対して着脱可能である。検出装置 5 0 a から外した試験管 5 6 a に希釈溶剤 1 4 および燃料油を入れた後、試験管 5 6 a を検出装置 5 0 a に取り付け、第二実施形態と同様の方法で燃料油中の硫化水素の検出を開始する。硫化水素の検出後、試験管 5 6 a を検出装置 5 0 a から取り外し、試験管 5 6 a 内の希釈溶剤 1 4 および燃料油を廃棄する。

[0094] 第三実施形態の検出装置 5 0 a では、大気を捕集器 5 9 内に直接吸引した場合、大気中の硫化水素その他の有害成分を硫化水素用検知管 2 0 又は検知管 6 4 で検出することもできる。つまり、検出装置 5 0 a は、燃料油中の硫化水素の検出機能と、大気中の有害成分の検出機能とを兼ね備える。検出装置 5 0 a で大気中の有害成分を検出する場合、三方コック 5 8 a によって試験管 5 6 a と捕集器 5 9 とを遮断する。大気採取管 5 1 a から導入された大気は、三方コック 5 8 a を経由して捕集器 5 9 内へ吸引される。なお、大気中の有害成分の検出時には、検出精度を高めるために試験管 5 6 a を検出装置 5 0 a から取り外してもよい。

[0095] 上述した第二実施形態及び第三実施形態の検出装置は、実験室内で用いてもよく、フィールドで用いてもよい。特に、第三実施形態の検査装置 5 0 a は、試験容器として小型の試験管 5 6 a を備えるため、第二実施形態に比べて小型化し易く、フィールドで容易に持ち運べる。そのため、第三実施形態に係る硫化水素の検査装置 5 0 a によれば、燃料油中の硫化水素及び大気中の有害成分をフィールドで容易に検出できる。例えば、第三実施形態の検査装置 5 0 a をタンカーに持ち込み、タンカーに積載された燃料油中の硫化水素をタンカー上で検出することができる。フィールドで硫化水素を検出する

際は、フローガスとして、携帯型のボンベ内の窒素ガスを用いてもよく、大気を用いてもよい。

実施例

[0096] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0097] (実施例 1)

実施例 1 では、図 1 ～ 3 に示す装置系を用いて、6 種類の燃料油 A ～ F における硫化水素の含有量を定量した。実施例 1 では、各燃料油における硫化水素の含有量を 2 回定量した。

[0098] 実施例 1 では、丸底フラスコ内のキシレン 50 mL に 5 mL の燃料油を溶解させた。キシレンを 60 °C に加温しながら 200 mL/min の窒素ガスをキシレン中に導入し、キシレン中から放出した窒素ガスを 3 L のテドラーバック内に捕集した。テドラーバックに捕集された窒素ガス 100 mL あたりの硫化水素の含有量 A を硫化水素用検知管（株式会社ガステック社製、型番：4 LL）で測定した。5 mL の燃料油の重量 S_o 、テドラーバックに捕集された窒素ガスの全体積 3 L 及び窒素ガス 100 mL あたりの硫化水素の含有量 A を用いて、上記式（2）から、燃料油における硫化水素の含有量 C を算出した。

[0099] 実施例 1 で求めた燃料油 A ～ F における硫化水素の含有量を表 1 に示す。

[0100] (比較例 1)

比較例 1 では、IP 399/94 により、6 種類の燃料油 A ～ F における硫化水素の含有量を定量した。比較例 1 では、各燃料油における硫化水素の含有量を 2 回定量した。比較例 1 で求めた燃料油 A ～ F における硫化水素の含有量を表 1 に示す。

[0101]

[表1]

表1		燃料油における硫化水素の含有量 (mg/kg)	
燃料油	測定回	比較例1	実施例1
A	1回目	0.2	0.0
	2回目	0.1	0.0
B	1回目	25.2	26.6
	2回目	26.7	25.0
C	1回目	2.9	4.5
	2回目	2.8	4.8
D	1回目	9.0	8.9
	2回目	9.0	8.5
E	1回目	7.0	7.1
	2回目	6.0	7.7
F	1回目	0.2	0.0
	2回目	0.1	0.0

[0102] 表1に示すように、実施例1で測定した各燃料油における硫化水素の含有量は、比較例1の測定結果とほぼ一致することが確認された。

[0103] (実施例2)

実施例2では、図4に示すように、亜硫酸ガス用検知管及びメルカプタン類用検知管を、テドラーバックと硫化水素用検知管との間に設置した。すなわち、実施例2では、テドラーバック、亜硫酸ガス用検知管、メルカプタン類用検知管及び硫化水素用検知管をこの順序で直列に接続した。実施例2では、亜硫酸ガス用検知管（株式会社ガステック社製、型番：5 L b）を用いて、燃料油Gにおける亜硫酸ガスの含有量を求めた。また実施例2では、メルカプタン類用検知管（株式会社ガステック社製、型番：70 L）を用いて、燃料油Gにおけるメルカプタン類の含有量を求めた。燃料油Gにおけるメルカプタン類の含有量は、メルカプタン類がメチルメルカプタン又はエチルメルカプタンに相当することを前提とした換算値である。実施例2では、硫化水素用検知管（株式会社ガステック社製、型番：4 L L）を用いて、燃料油Gにおける硫化水素の含有量を求めた。以上の事項以外は実施例1と同様の方法を実施例2で採用した。

[0104] 燃料油Gにおける硫化水素の含有量は1 mg / kg未満であった。燃料油Gにおける亜硫酸ガスの含有量は2 mg / kg未満であった。燃料油Gにおけるメルカプタン類の含有量は3 mg / kgであった。

[0105] 以上のように、実施例 2 では、燃料油 G における硫化水素、亜硫酸ガス及びメルカプタン類の各含有量を定量することができた。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明に係るに係る硫化水素の検出方法及び検出装置によれば、船舶用燃料等の燃料油中の硫化水素を従来よりも簡便に検出することができる。

符号の説明

[0107] 1・・・流量計、2・・・導入管、3・・・試験容器（三口丸底フラスコ）、4・・・主管、5、6・・・側管、7・・・水、8・・・水浴、9・・・接続管、10・・・冷却器、11・・・排気管、12・・・ガス採取口、13・・・テドラーバック、14・・・希釈溶剤、15・・・注射器、20・・・硫化水素用検知管、21・・・ガス採取器、22・・・変色域、41・・・メルカプタン類用検知管、42・・・亜硫酸ガス用検知管、50、50a・・・硫化水素の検出装置、51・・・導入管、51a・・・大気採取管、52・・・フィルタ、53・・・試料導入口、54・・・投げ込み式ヒーター、54a・・・筒状のヒーター、55・・・熱電対、56・・・試験容器、56a・・・試験管、40、57、62、65、66・・・ガス管、58、63・・・電磁弁、58a・・・三方コック、59・・・捕集器、60・・・ピストン、61・・・ガス流制御機構、64、64a、64b、64c・・・検知管、67、69・・・配管、68・・・廃液タンク。

請求の範囲

[請求項1] 硫化水素を含む燃料油が溶解した希釈溶剤を加熱しながら前記希釈溶剤中にフローガスを導入し、前記希釈溶剤中から放出された前記フローガスを捕集器内に捕集し、前記捕集器に捕集された前記フローガスにおける前記硫化水素の含有量を硫化水素用検知管で測定する工程を備える、

硫化水素の検出方法。

[請求項2] 前記燃料油が、亜硫酸ガス、メルカプタン類、ガソリン、アセチレン、エチレン、アンモニア、塩化水素、窒素酸化物、一酸化炭素、及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種の不純物を含有し、

前記捕集器に捕集された前記フローガスにおける前記不純物の含有量を前記不純物に対応する検知管で測定する工程を備える、

請求項1に記載の硫化水素の検出方法。

[請求項3] 亜硫酸ガス用検知管又はメルカプタン類用検知管の少なくともいずれかを前記捕集器と前記硫化水素用検知管との間に設置し、前記亜硫酸ガス用検知管又は前記メルカプタン類用検知管の少なくともいずれかを通過した前記フローガスにおける前記硫化水素の含有量を前記硫化水素用検知管で測定する、

請求項1又は2に記載の硫化水素の検出方法。

[請求項4] 硫化水素を含む燃料油が溶解した希釈溶剤を入れる試験容器と、
前記試験容器内の前記希釈溶剤を加熱するヒーターと、
前記試験容器内の前記希釈溶剤中にフローガスを導入する導入管と、

前記試験容器内の前記フローガスを捕集する捕集器と、

前記捕集器に捕集された前記フローガスにおける硫化水素の含有量を測定する硫化水素用検知管と、

前記試験容器内の前記フローガスを前記捕集器内に吸引し、前記捕

集器内に吸引した前記フローガスを前記硫化水素用検知管へ供給する
ガス流制御機構と、

を備える、硫化水素の検出装置。

[請求項5]

前記燃料油が、亜硫酸ガス、メルカプタン類、ガソリン、アセチレン、エチレン、アンモニア、塩化水素、窒素酸化物、一酸化炭素及び二酸化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種の不純物を含有し、

前記捕集器に捕集された前記フローガスにおける前記不純物の含有量を測定する検知管を備える、

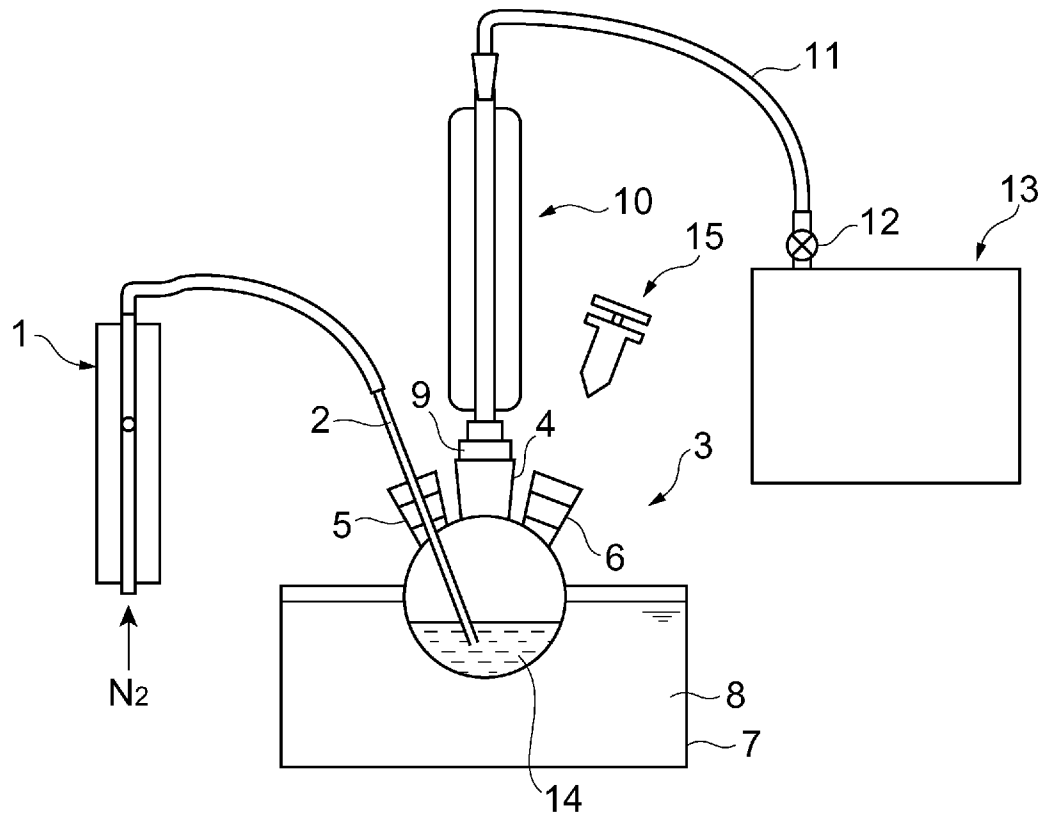
請求項4に記載の硫化水素の検出装置。

[請求項6]

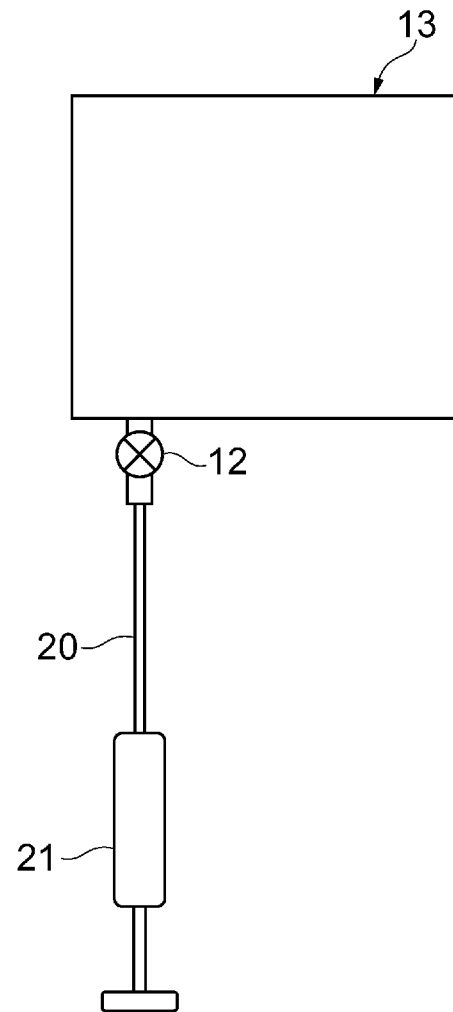
前記硫化水素用検知管が、亜硫酸ガス用検知管又はメルカプタン類用検知管の少なくともいずれかを介して、前記捕集器に接続されている、

請求項4又は5に記載の硫化水素の検出装置。

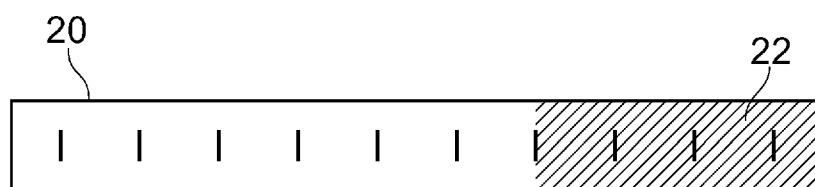
[図1]



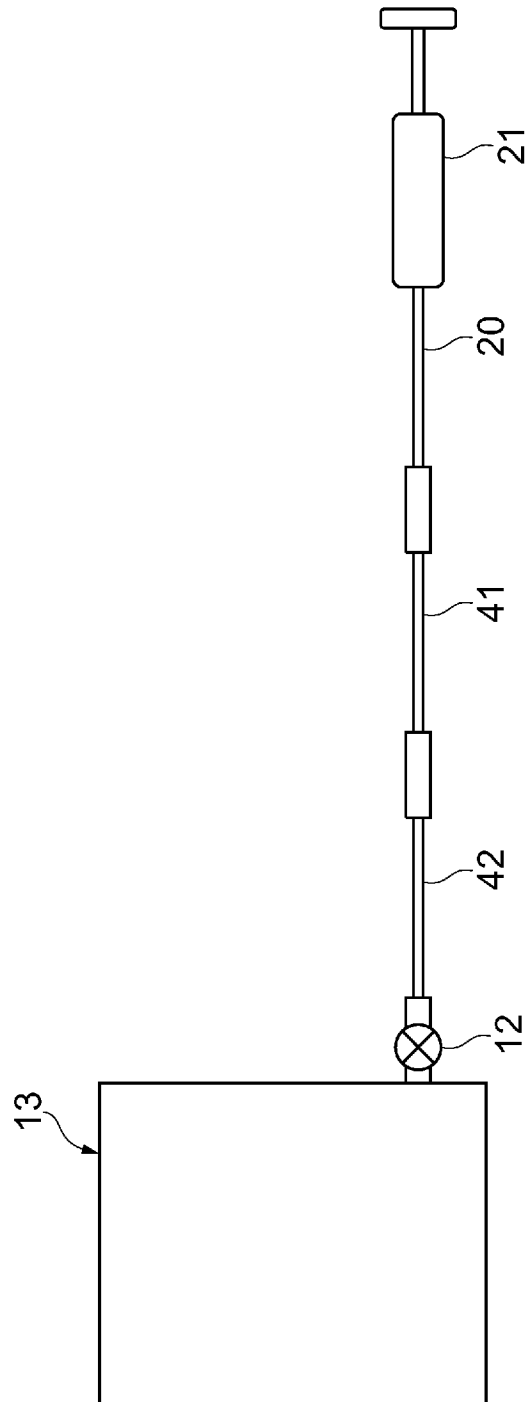
[図2]



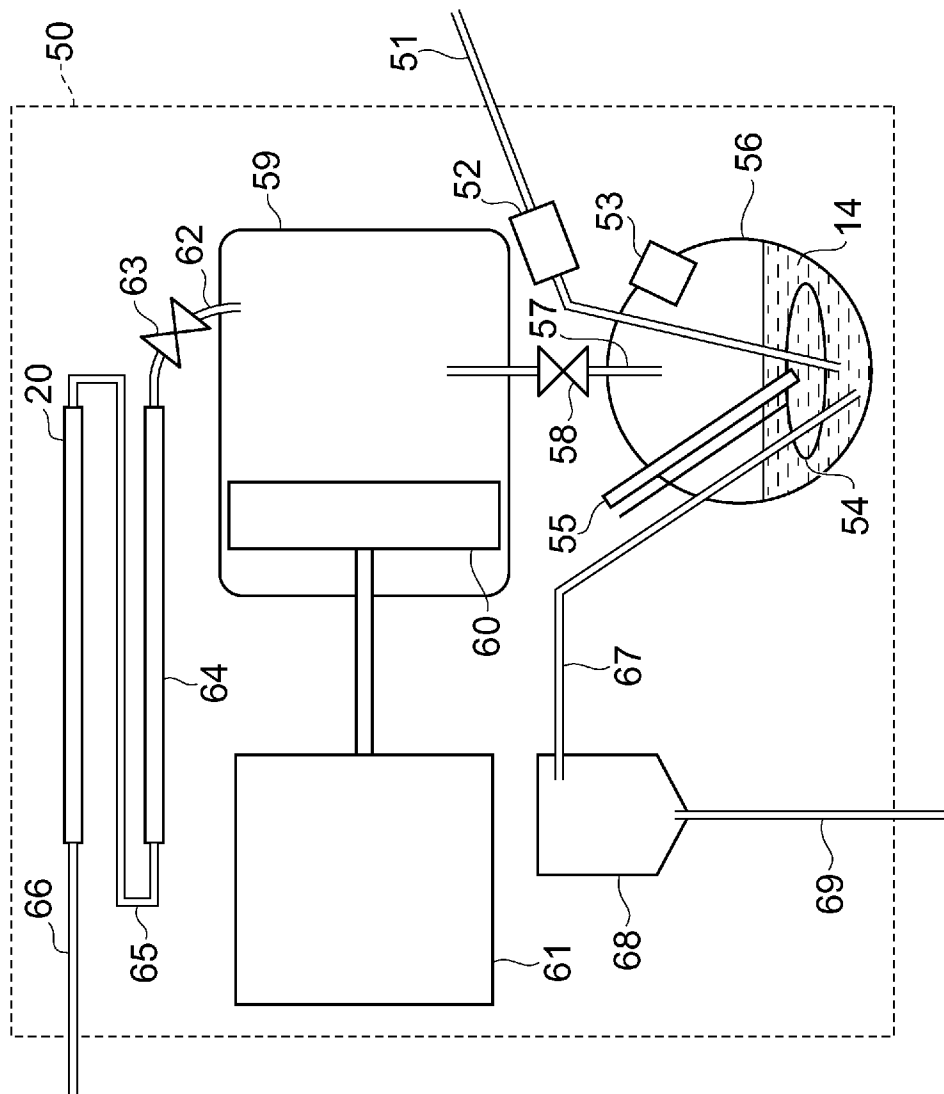
[図3]



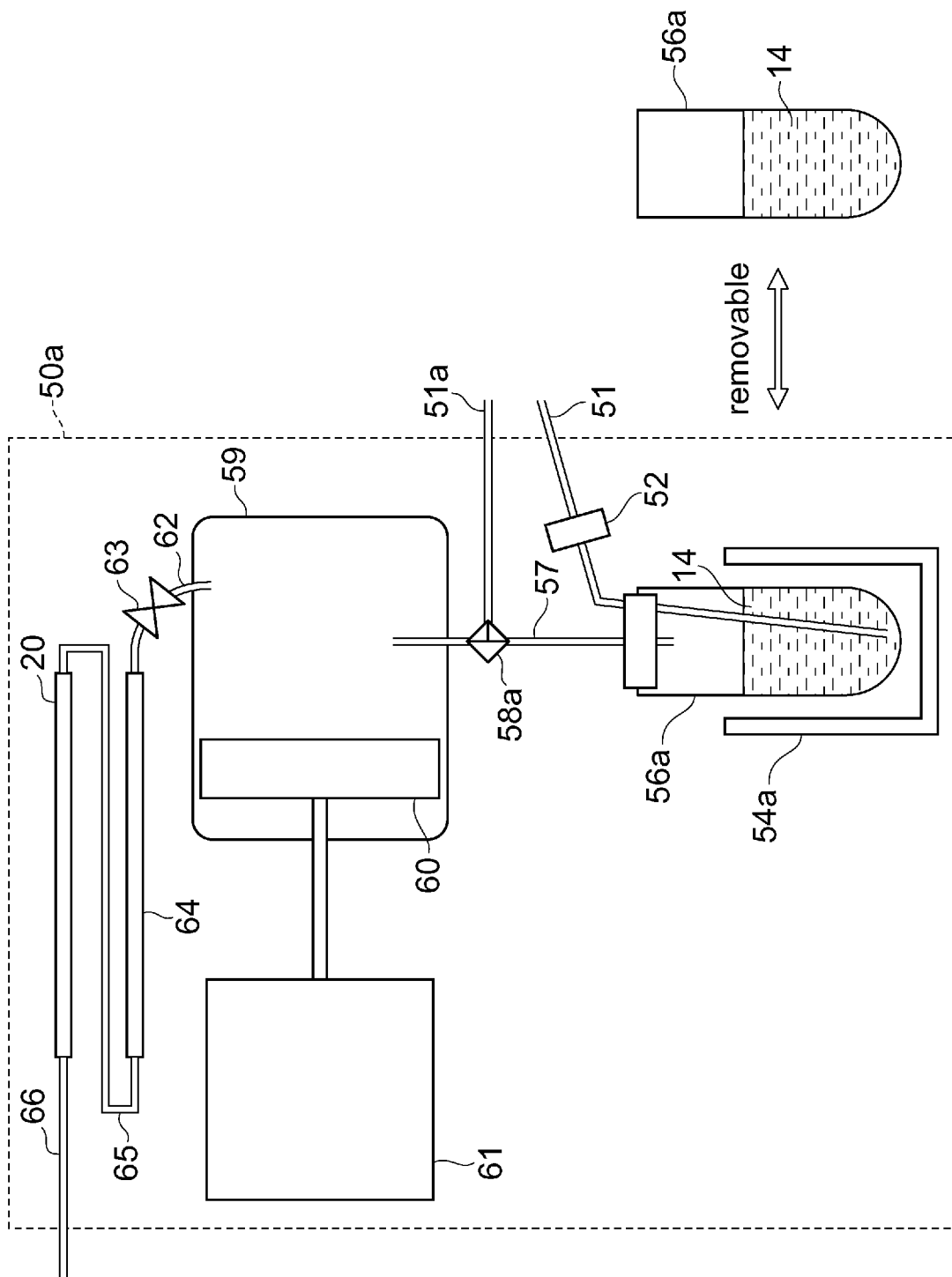
[図4]



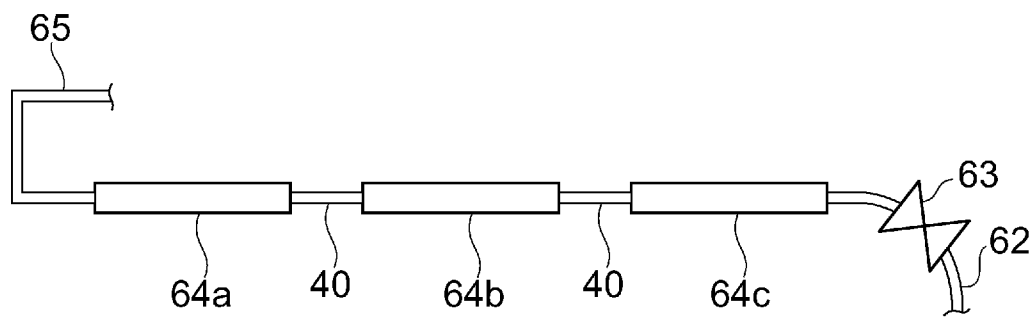
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N31/00(2006.01)i, G01N31/22(2006.01)i, G01N33/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N31/00, G01N31/22, G01N33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Mike Sherratt, Andy Woodward, Jim Crighton, Wanda Fabriek, MEASUREMENTS OF LIQUID PHASE H ₂ S IN RESIDUAL AND CRUDE OILS, 10th International Conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels 2007, 2007.10, Page.418-427	1-6
A	JP 08-320312 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 03 December 1996 (03.12.1996), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2007-106900 A (Obihiro University of Agriculture and Veterinary Medicine), 26 April 2007 (26.04.2007), entire text (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April, 2011 (11.04.11)

Date of mailing of the international search report

26 April, 2011 (26.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052723

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-325790 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha, Shinko Electric Industries Co., Ltd.), 28 November 2000 (28.11.2000), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-356618 A (Nippon Oil Corp.), 13 December 2002 (13.12.2002), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2007-000830 A (Chiyoda Corp.), 11 January 2007 (11.01.2007), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N31/00(2006.01)i, G01N31/22(2006.01)i, G01N33/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N31/00, G01N31/22, G01N33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII)、CAplus(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Mike Sherratt, Andy Woodward, Jim Crighton, Wanda Fabriek, MEASUREMENTS OF LIQUID PHASE H ₂ S IN RESIDUAL AND CRUDE OILS, 10th International Conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels 2007, 2007.10, Page. 418-427	1-6
A	JP 08-320312 A (三井造船株式会社) 1996.12.03, 全文等参照 (ファミリーなし)	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

草川 貴史

2 J

4 0 7 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-106900 A (国立大学法人帯広畜産大学) 2007. 04. 26, 全文等参照 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-325790 A (田中貴金属工業株式会社、新光電気工業株式会社) 2000. 11. 28, 全文等参照 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-356618 A (新日本石油株式会社) 2002. 12. 13, 全文等参照 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-000830 A (千代田化工建設株式会社) 2007. 01. 11, 全文等参照 (ファミリーなし)	1-6