

ベンズアルデヒド抽出と再注入法を用いたイオンクロマトグラフィーによる大気中の硫酸ミストの定量

田中 茂[®]， 山中一夫， 山縣勝弘， 駒崎雄一， 橋本芳一*

(1986 年 10 月 18 日受理)

大気中の硫酸ミストの定量法として，テフロンフィルター上に捕集した大気粉じん中の硫酸ミストを，ベンズアルデヒドで選択的に抽出し，蒸留水で逆抽出した後，イオンクロマトグラフィーにより定量する方法を検討した．逆抽出の際にベンズアルデヒドが水相に溶解し酸化して生じた安息香酸イオンは，硫酸イオンのイオンクロマトグラフィーに大きな障害となる．この安息香酸イオンの除去方法として，亜鉛還元法，ベンゼン抽出法，冷却法などを検討したが十分な効果は得られなかった．そこで，イオン排除クロマトグラフィーを用い，硫酸イオンと安息香酸イオンをまず分離し，硫酸イオンを含む分取した試料溶液をイオンクロマトグラフに再注入する方法により，硫酸イオンを十分に定量できることが分かった．本法を用いて横浜市日吉で，1985 年 1 月～10 月に測定した大気中の硫酸ミスト濃度は， $0.13\sim0.95\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった．

1 緒 言

大気中の様々な硫黄化合物は，古くから大気汚染の重要な指標の一つとして，又，近年では酸性雨の原因の一つとしても注目されている．しかし，大気中の硫黄化合物の測定は，従来では，全硫酸化合物として測定しており，これらを化学形態別に測定することは操作が煩雑なこと，使用する分析法の定量限界の問題からあまり行われていない^{1)~3)}．そこで，大気中の存在量は微量ながらその環境，生態系への影響が大きい硫酸ミストに注目し⁴⁾，Leahy ら⁵⁾による各硫酸化合物の有機溶媒（ベンズアルデヒド）に対する溶解性の差を利用した分別抽出を利用し，この抽出溶液中の硫酸イオンをイオンクロマトグラフィー^{6)~8)}で定量を行う方法を検討した．

ベンズアルデヒド抽出による硫酸イオンのイオンクロマトグラフィーにおいて，ベンズアルデヒド抽出液は，蒸留水で逆抽出を行うが，この際，逆抽出した試料溶液中にベンズアルデヒドが溶解する．このベンズアルデヒドが酸化し生成する安息香酸イオンが，イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの定量に大きな障害となり，特に微量硫酸イオンの定量は困難であった．そこで，本研究では，抽出した試料溶液中の安息香酸イオンを除去する方法を検討し，更にイオンクロマトグラフィー

で一度，安息香酸イオンと硫酸イオンを分離した後，試料溶液の一部を分取し，再びイオンクロマトグラフィーで硫酸イオンの定量を行う方法について検討を行った．

2 実 験

2.1 装 置

イオンクロマトグラフは，横河北辰電機製 IC-100 型及び Dionex 製 14 型を用いた．使用条件を以下に示す．

(1) IC-100 型

分離カラム：陰イオン分離用 Type AX-1 $4.6\text{mm}\phi\times250\text{mm}$

プレカラム：陰イオン分離用 Type AX-1 $4.6\text{mm}\phi\times50\text{mm}$

サプレッサー：サプレッサー CX-1（陽イオン交換膜チューブ式）

溶離液：0.004 M 炭酸ナトリウム-0.004 M 炭酸水素ナトリウム，2.7 ml/min

除去液：0.05 M ドデシルベンゼンスルホン酸，4 ml/min

(2) 14 型（イオン排除クロマトグラフィー）

分離カラム：陰イオン排除分析用分離カラム (HPICE-AS2) $9\text{mm}\phi\times200\text{mm}$

除去カラム：陰イオン排除分析用除去カラム $6\text{mm}\phi\times150\text{mm}$

溶離液：1 mM 塩酸，2.0 ml/min

試料の抽出には，イワキ製振り混ぜ器 V-SN 型を使

* 慶応義塾大学理工学部応用化学科：223 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

用した。

2・2 硫酸ミストの分別定量の標準操作

テフロンフィルター (Millipore Type LSWP) 上に捕集した大気粉じん試料を、乾燥器で 100 °C, 1 時間、加熱乾燥し水分を除去する。試料の乾燥後、抽出溶媒としてベンズアルデヒド 10 ml を加え、10 分間振り混ぜ、硫酸の抽出を行う。抽出後、テフロンコーティングフィルター (Pallflex TX40HI 20-WW, 孔径 0.3 μm) で抽出溶液を濾過し、この濾液に蒸留水 10 ml を加え、硫酸イオンの逆抽出を行い、水相を回収する。この試料溶液中の硫酸イオンをイオンクロマトグラフィーにより定量する。

3 結果及び考察

3・1 ベンズアルデヒドによる 硫酸ミスト抽出 により生ずる安息香酸イオンの除去

試料中の硫酸をベンズアルデヒドで抽出し、更に蒸留水で逆抽出を行うが、水相中にはベンズアルデヒドが残存し、更に酸化され、安息香酸が生成される。この試料溶液のイオンクロマトグラフィーを行うと、硫酸イオンのピークの後に安息香酸イオンの大きなピークが現れ、両イオンの分離が不十分となり、硫酸イオンの定量がしばしば困難となった。そこで、硫酸イオンの定量に問題となる安息香酸イオンを取り除くために、逆抽出した水溶液中に含まれるベンズアルデヒド及び安息香酸イオンを除去する種々の方法について検討を行った。

Table 1 に、種々の方法による安息香酸イオンの除去効果について示した。除去方法としては、試料溶液 2 ml に対し 6 M 塩酸 0.2 ml, 亜鉛粉末 0.5 g を加え、安息香酸イオンをベンズアルデヒドに還元する亜鉛還元法、試料溶液 5 ml にベンゼン 25 ml を加え、ベンズアルデヒド及び安息香酸イオンを水相から抽出するベンゼン抽出法、逆抽出以後の操作を 0 °C で行い、水相へのベンズアルデヒドの溶解を押える冷却法について検討した。

Table 1 の結果から、安息香酸イオンの除去法としては、還元法が最も効果的であり、冷却法、ベンゼン抽出法も効果が認められた。しかし、亜鉛還元法の場合、硫酸イオンの残存率が 120% となった。これは、塩酸及び亜鉛粉末中に硫酸イオンが若干含有されるためであり、除去操作による硫酸イオンの汚染は問題である。冷却法、ベンゼン抽出法では、硫酸イオンの残存率はそれぞれ 93, 96% であり、安息香酸イオンの除去操作による硫酸イオンの損失は認められなかった。

3・2 再注入法による安息香酸イオンの除去

冷却法やベンゼン抽出法による操作により、ある程度試料溶液中の安息香酸イオンを除去でき、試料注入量 100 μl でイオンクロマトグラフィーを行うには、硫酸イオンと安息香酸イオンの分離は十分であった。しかし、試料溶液中の硫酸イオンが微量であり、注入する試料液量を 1 ml に拡大する必要がある場合には、硫酸イオンと安息香酸イオンの分離は不十分であり、硫酸イオンを定量するには更に安息香酸イオンを取り除く必要がある。そこで、イオンクロマトグラフィーにより、目的成分である硫酸イオンと妨害成分の安息香酸イオンをまず不完全ながら分離させ、目的の成分を含む部分を分取して、再度イオンクロマトグラフに注入し、硫酸イオンを定量する再注入法⁸⁾について検討を行った。再注入法については次の二つの方法を検討した。

第1法は、最初の試料分離及び再注入にイオンクロマトグラフ IC-100 型を用いたものであり、第2法は、試料分離にイオンクロマトグラフ 14 型のイオン排除クロマトグラフィーを用い、再注入には、イオンクロマトグラフ IC-100 型を使用した。

第1法による、実際の試料のイオンクロマトグラムの一例を Fig. 1 に示した。試料溶液 1 ml を濃縮カラムを使用して、最初に注入した場合が Fig. 1(a) であり、硫酸イオンは安息香酸イオンの大きなピークに完全にうずもれてしまっている。そこで、検出器を経て排出される試料液を、硫酸イオンのピークの現れる 5 分 30 秒から 1 分間、2.7 ml を分取した。そして、分取した溶液を再びイオンクロマトグラフに注入した場合のイオンクロマトグラムが Fig. 1 (b) である。Fig. 1 (b) より明らかに、試料溶液中の安息香酸イオンの量は大幅に減少しているために、安息香酸イオンの影響はほとんどなく、硫酸イオンを十分に定量することができた。

Table 1 Removal of benzoate ion and remains of sulfate ion in sample solution by various methods

Removal method	Benzoate ion		Sulfate ion	
	Conc./ μg ml ⁻¹	Removal rate, %	Conc./ μg ml ⁻¹	Remains rate, %
Untreated	414	0	2.61	100
Extraction by benzene	323	22	2.50	96
Reduction by zinc powder	185	55	3.14	120
Cooling	240	42	2.43	93

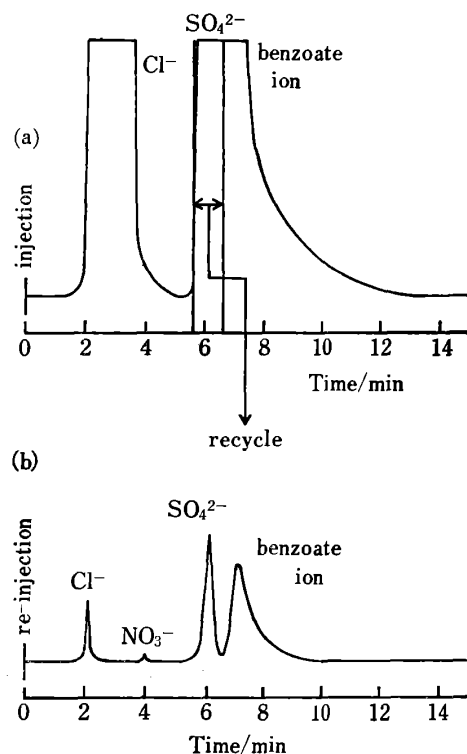


Fig. 1 Chromatograms of anions by the recycle method I

(a) first separation, Yokogawa Model IC-100;
(b) second separation and determination of SO_4^{2-} , Yokogawa Model IC-100

次に、第2法による実際の試料のイオンクロマトグラムの例を Fig. 2 に示した。最初に、試料溶液をイオンクロマトグラフ 14 型に、1 ml サンプルループを使用して注入した場合が Fig. 2 (a) であり、イオン排除クロマトグラフィーを用いたため、硫酸イオンは他の強酸イオンと共に先に溶出し、弱酸イオンの安息香酸イオンはその後溶出し、両イオンを完全に分離することができた。そして、検出器を経て排出される試料液を、硫酸イオンを含む強酸イオンのピークが現れる 6 分 30 秒から 2 分間、4 ml を分取した。そして分取した溶液を、今度はイオンクロマトグラフ IC-100 型に再注入したイオンクロマトグラムが Fig. 2 (b) である。この場合も、安息香酸イオンの影響なく、硫酸イオンを十分に定量することができた。

Table 2 に、二つの再注入法による硫酸イオンの回収率を測定した結果を示す。第2法のイオン排除クロマトグラフィーを利用した場合の硫酸イオンの回収率は、標準試料で 96.4%、実際の試料で 85.6% と高い値となったが、第1法では、標準試料で 72.0%、実際の試料で 76.2% と硫酸イオンの回収率はやや低い値となった。

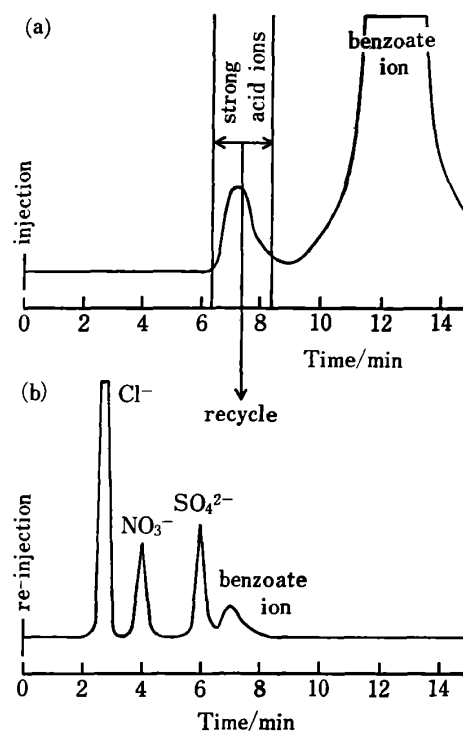


Fig. 2 Chromatograms of anions by the recycle method II

(a) first separation, Dionex Model 14; (b) second separation and determination of SO_4^{2-} , Yokogawa Model IC-100

Table 2 Recovery of sulfate ion by two recycle methods

Method	System	Sample	Recovery of sulfate ion		
			added/ μg	found/ μg	recovery, %
I	IC ^{a)} -IC	standard soln.	2.00	1.44	72.0
		sample soln.	2.06	1.57	76.2
II	ICE ^{b)} -IC	standard soln.	5.00	4.82	96.4
		sample soln.	1.30	1.10	84.6

a) Yokogawa model IC-100, Anion separator column: Type AX-1, 4.6 mm ϕ ×250 mm; Eluent: 4 mM Na_2CO_3 /4mM NaHCO_3 , 2.7 ml/min. b) Dionex model 14, ICE column: HPICE-AS2, 9 mm ϕ ×200 mm; Eluent: 1 mM HCl, 2 ml/min

これは、第1法では試料分離のときに硫酸イオンが完全に安息香酸イオンにうずもれており、硫酸イオンの溶出時間が試料により若干変化し、硫酸イオンを完全に回収できなかったためと考えられる。一方、第2法ではイオン排除クロマトグラフィーにより、硫酸イオンと安息香酸イオンが十分に分離できるため、硫酸イオンの分取が容易であり、回収率が高く、再注入法として適していることが分かった。

3.3 大気中の硫酸ミスト濃度の測定

3.2 の結果に基づき、ベンズアルデヒド抽出後、蒸留水で逆抽出した試料溶液をイオン排除クロマトグラフィーで分離し、再注入する方法により大気中の硫酸ミストの定量を行った。

大気試料は、横浜市日吉慶応義塾大学理工学部において、1985 年 1 月～10 月の期間に 4 回採取した。硫酸ミストの捕集装置の概略を Fig. 3 に示す。大気粉じんの捕集には 2 段アンダーセンサンプラーを使用し、硫酸ミストを含む大気粉じん試料をテフロンフィルター (80 mmφ) 上に捕集した。捕集期間中に、フィルター上で硫酸ミストとアンモニアとが中和反応を起こす可能性があるため、アンダーセンサンプラーの大気吸引口に、アンモニア除去管 (長さ 1 m, 内径 10 mm のパイレックス管の内壁にシュウ酸をコーティングしたもの) を 5 本並列に接続した⁹⁾。大気吸引流量 28.3 l/min で、大気採取時間は 2～3 時間とした。

Table 3 に、大気中の硫酸ミストの測定結果を示す。

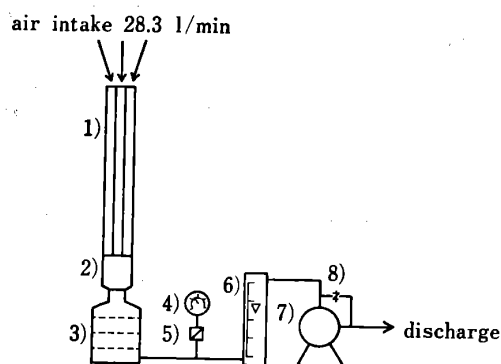


Fig. 3 Schematic diagram of sampling system for sulfuric acid in the atmosphere

- 1) NH_3 removal tube ($\times 5$), 2) connector, 3) 2-stage andersen sampler, 4) pressure gauge, 5) valve, 6) flow meter, 7) air pump, 8) by-pass

Table 3 Analyzed SO_4^{2-} in Aerosol ($<1.5 \mu\text{m}$), Hiyoshi, Yokohama, 1985

Date	Conc. of H_2SO_4 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Ratio, A/B
	A	B	
Jan.	0.11	—	—
Apr.	0.10	0.13	0.80
Jul.	0.90	0.95	0.95
Oct.	0.57	—	—

A: installed with NH_3 removal tube; B: without NH_3 removal tube

採取した大気粉じんのうち、硫酸ミストのほとんどが存在する粒径 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の微小粒子を測定の対象とした。

硫酸ミストの大気濃度は、 $0.11 \sim 0.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、夏期の 7 月において硫酸ミストの大気濃度が高い結果となった。又、4 月と 7 月の測定結果から、アンモニア除去管を装着しないもののほうが、装着したものよりも硫酸ミスト濃度が若干高くなる傾向が認められた。これは、アンモニアとの中和反応を防ぐために装着したアンモニア除去管に硫酸ミストが捕集され、損失が起こることが考えられる。しかし、この点については今後の検討が更に必要であると言える。最後に、本法による硫酸ミストの検出限界は、大気採取流量 $28.3 \text{ l}/\text{min}$ で 2.5 時間採取を行った場合 (大気採取量 4 m^3)、 $0.005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、極めて微量な大気中の硫酸ミストを測定することが可能である。

(1986 年 11 月, 第 26 回大気汚染学会及び 1986 年 6 月, 第 47 回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) R. L. Tanner, R. Cederwall, G. Garber, D. Leahy, W. Malow, R. Meyers, M. Phillips, L. Newman: *Atmos. Environ.*, **11**, 955 (1977).
- 2) B. R. Appel, E. M. Hoffer, Y. Tokiwa, E. L. Kothry: *Atmos. Environ.*, **16**, 589 (1982).
- 3) F. P. Scaringli, K. A. Rehme: *Anal. Chem.*, **41**, 707 (1969).
- 4) R. J. Charlson: *Atmos. Environ.*, **12**, 39 (1978).
- 5) D. Leahy, S. Siegel, P. Klotz, L. Newman: *Atmos. Environ.*, **9**, 219 (1975).
- 6) 及川紀久雄, 斎藤浩子: *ぶんせき*, **1982**, 64.
- 7) 田中 茂, 吉森孝幸, 橋本芳一: *分析化学*, **32**, 735 (1983).
- 8) T. B. Hoover, G. D. Yager: *Anal. Chem.*, **56**, 221 (1984).
- 9) H. Hara, M. Kurita, T. Okita: *Atmos. Environ.*, **16**, 1565 (1985).

☆

Determination of sulfuric acid mist in atmosphere by benzaldehyde extraction and reinjection ion chromatography. Shigeru TANAKA, Kazuo YAMANAKA, Katsuhiko YAMAGATA, Yuichi KOMAZAKI and Yoshikazu HASHIMOTO (Department of Applied Chemistry, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 223)

A method for the determination of sulfuric acid in the atmosphere by ion chromatography was investigated. Sulfuric acid in aerosols collected on a Teflon filter was extracted with benzaldehyde as a selective solvent for sulfuric acid, and then sulfuric acid in benzaldehyde was counterextracted with distilled water for ion chromatography. In the counterextraction, a portion of benzaldehyde dissolved in distilled water, and was rapidly oxidized to benzoic acid. The benzoic acid produced by oxidation of benzaldehyde seriously interfered with

the determination of sulfuric acid by ion chromatography due to the overlapping peaks. Various methods such as the reduction with zinc powder, the extraction with benzene, and the cooling were tested for removal of benzoic acid. However, no sufficient removal by these methods was obtained. Instead of these methods, sulfuric and benzoic acids were separated by exclusion ion chromatography. Sulfuric acid was separated from benzoic acid by using ion exclusion column, and then the portion including sulfuric acid was reinjected to an ion chromatograph installed with the anion separator column for determination of sulfuric acid. The concentrations of sulfuric

acid in the atmosphere at Hiyoshi, Yokohama from January to October, 1985 were $0.13\sim0.95\ \mu\text{g}/\text{m}^3$. The detection limit of sulfuric acid by this method was $0.005\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ at sampling $4\ \text{m}^3$ of air.

(Received October 18, 1986)

Keyword phrases

determination of sulfuric acid in the atmosphere; extraction with benzaldehyde; separation between sulfuric acid and benzoic acid by exclusion ion chromatography; reinjection ion chromatography; collection of sulfuric acid with ammonia removal tube.