

ノ ー ト

ガス拡散/フローインジェクション分析法による排ガス
吸収液中の微量アンモニアの高感度定量坪井 知則^{®*}, 平野 義男^{*}, 柴田 佳典^{**}, 本水 昌二^{***}Sensitive determination of ammonia in exhaust gas of thermal power
plant using gas permeation/flow injection systemTomonori Tsuboi, Yoshio Hirano^{*}, Yoshinori Shibata^{**} and Shoji Motomizu^{***}^{*}The Chugoku Electric Power Co., Inc., Technical Research Center, 3-9-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-0046^{**}Chuden Kankyo Technos Co., Ltd., 3-9-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-0046^{***}Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama 700-8530

(Received 3 September 2001, Accepted 15 November 2001)

A flow injection analysis coupled with a gas permeation unit for the sensitive determination of ammonia was investigated to improve the sensitivity and the rapidity of the determination of trace amounts of ammonia in exhaust gas. As gas sampling times are shortened, ammonium concentrations in absorption liquid (boric acid solution) will be lowered; the determination sensitivity of ammonia in the absorption liquid needs to be improved. Various experimental conditions, such as reagent solutions, sample sizes, reaction temperatures, flow rates of the reagent solutions and the length of gas permeation tube, were investigated and optimized. Of these, the reaction temperature and the length of gas permeation tube were found to greatly effect the sensitivity improvement for the determination of ammonia. The effect of the length of the microporous PTFE tube used for the gas permeation system was investigated by varying the length from 5 cm to 50 cm. The results showed that in the 50 cm tube, the peak height was about 6 times higher than in the 10 cm tube, and the percentage of the permeation of ammonia was about 55% and 9% in the 50 cm and 10 cm tube, respectively. Under the optimized conditions, the limit of detection of ammonia was lowered down to one fifth of the previous system. The limit of detection corresponding to the standard deviation of the reagent blank of 3 was $4 \mu\text{g l}^{-1}$ of NH_4^+ . A calibration graph was linear from $10 \mu\text{g l}^{-1}$ to $500 \mu\text{g l}^{-1}$ of NH_4^+ . The relative standard deviations for $50 \mu\text{g l}^{-1}$ and $100 \mu\text{g l}^{-1}$ of NH_4^+ were 4.5% and 2.3%, respectively. The proposed method was suitably applied to the determination of ammonia in the exhaust gas of the thermal power plant.

Keywords : gas permeation system; ammonia; exhaust gas of a thermal power plant; FIA.

1 緒 言

火力発電所では、排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) を除去するために排煙脱硝装置を設置している。これは還元剤としてアンモニアガスを注入し、脱硝触媒により NO_x を窒素と水に分解するものである。この触媒作用にはアンモニア濃度が大きく影響し、排ガス中アンモニア濃度の測定は

^{*} 中国電力(株)技術研究センター: 739-0046 広島県東広島市鏡山 3-9-1^{**} 中電環境テクノス(株): 739-0046 広島県東広島市鏡山 3-9-1^{***} 岡山大学理学部化学科: 700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1

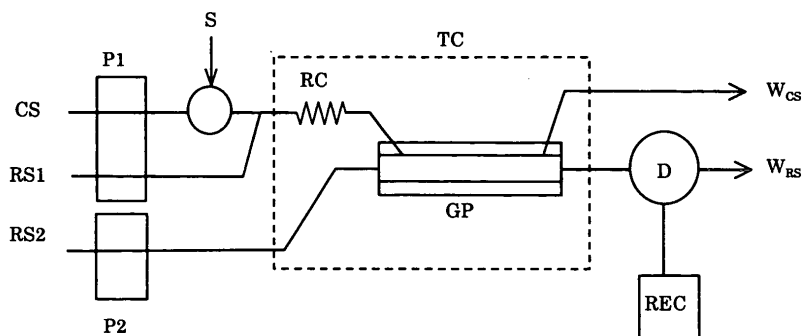


Fig. 1 Schematic diagram of flow injection system for ammonia determination.

CS: carrier solution (0.08 M boric acid); RS1: reagent solution 1 (0.2 M NaOH); RS2: reagent solution 2 (3.8×10^{-4} M Cresol red, 2×10^{-4} M HEPES, pH 7.0); P1: Pump 1 (0.5 ml min^{-1}); P2: Pump 2 (0.4 ml min^{-1}); S: sample injector (300 μl); RC: reaction coil (0.5 mm i.d. $\times$ 1 m); GP: gas permeation unit; TC: temperature-controlled oven (60°C); D: detector (575 nm); R: recorder; W_{CS} : carrier solution waste; W_{RS} : reagent solution waste.

性能管理を行う上で極めて重要である。また、大気環境汚染の観点からも排ガス中アンモニアの正確な分析は重要である。現在この定量操作は、排ガスを吸引し、吸収液へアンモニアガスを溶解させる排ガスサンプリングから、サンプリング後の吸収液中のアンモニア濃度の測定までの、すべてが手作業によって行われている¹⁾。また、排ガスサンプリング場所と分析場所は通常離れた距離にある。これらの理由で、測定結果を得るためには長時間を要し、更に労力、熟練を必要とする。また、排煙脱硝装置出口の排ガスではアンモニア濃度は極微量であるため、高感度の測定が要求される。したがって、排煙脱硝装置を効率的に管理するためには、アンモニア測定を現場で迅速に、しかも自動的に行うことができる装置の開発が望まれる。これらのことから、排ガス中アンモニアの高感度で迅速な測定を目的として、まずアンモニアを吸収させた水溶液を測定対象とし、そのための迅速・簡便なフローインジェクション分析 (FIA) 測定法の開発についての検討を行った。

アンモニアの定量方法には、インドフェノール法^{2)~6)}、ネスラー法、蛍光法⁷⁾、イオン電極法⁸⁾、ガス拡散/吸光度法^{9)~13)}がある。本研究ではこれらの方法のうち、反応試薬溶液の調製が比較的容易に行えるガス拡散/吸光度法の利点に着目し、排ガス中アンモニア測定に適用可能な高感度 FIA の検討を行った。

2 実験

2.1 装置

本研究で用いた流路を Fig. 1 に示す。プランジャーポンプ、十六方バルブ及び反応コイル、恒温槽等で構成されたフローインジェクション装置 (日立製 K-1000 形) を用い、キャリアー溶液、反応試薬液 1 とともに流量 0.5 ml

min^{-1} で送液した。キャリアー溶液中への試料の導入には十六方バルブ (サンプリングループ 0.5 mm i.d. $\times$ 1.5 m, 300 μl) を用いた。キャリアー溶液と反応試薬液 1 の流れを合流させた後に、ガス拡散ユニットに導いた。ガス拡散ユニットには、ガラス管の中へ多孔質ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブを挿入した二重管を恒温槽へ収納したものを用いた。なお、ガス拡散ユニットは、既報¹¹⁾と同様の二重管コネクター及び多孔質 PTFE チューブを用いて構成した。反応試薬液 2 はプランジャーポンプ (日立製 L-6320 形) を用い、ガス拡散ユニットに流量 0.4 ml min^{-1} で送液し、吸光検出器 (日立製 L-4200 形 UV-VIS 検出器、フローセル: 光路長 10 mm, 容量 18 μl , 測定波長 575 nm) に導いた。ピークの記録にはクロマトグラフデータ処理システム (ジエールサイエンス製 Vstation) を用いた。サンプリングループ、反応コイル及び冷却コイル (CC) 等は、内径 0.5 mm の PTFE チューブを用いた。キャリアー溶液には、実試料の排ガス吸収液として用いるホウ酸水溶液と同じ濃度のホウ酸水溶液を用いた。これは試料導入時の pH 変化を同一にする目的のためである。反応試薬液 1 には水酸化ナトリウム溶液、反応試薬液 2 にはクレゾールレッド (CR) と *N*-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-*N'*-2-エタンスルホン酸 (HEPES) の混合水溶液を用いた。試料液中のアンモニウムイオンは反応試薬液 1 中の水酸化ナトリウムと反応し、ガス状のアンモニアに変換され、多孔質 PTFE チューブを透過し反応試薬液 2 に吸収され、CR の吸光度変化をひき起こす。この吸光度変化に相当するピーク高さをを用いて検量線を作成する。

2.2 試薬

キャリアー溶液、アンモニア標準液及び反応試薬液の調

製には, 電気脱塩水をミリ Q 装置 (ミリポア milli-Q SPTOC) で処理した $18.3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ の超純水を使用した。

キャリアー溶液にはホウ酸 5 g を純水 1 l に溶解したものを用いた。反応試薬液 1 には 0.2 M 水酸化ナトリウム溶液, 反応試薬液 2 には $3.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ CR と $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ HEPES の混合溶液を, pH 7 に調製したものを用いた。

アンモニア標準溶液は, 塩化アンモニウム 0.297 g を 1 l の水に溶解して貯蔵液を調製した。使用時に必要な濃度に正確に希釈して用いた。

試薬類はすべて分析試薬特級グレードのものを使用した。

3 結果及び考察

3.1 反応試薬液 2 の検討

反応試薬液 2 に用いる発色試薬液としては, これまでプロムチモールブルー (BTB)¹³⁾, チモールブルー (TB)⁹⁾, CR¹⁰⁾¹¹⁾ が用いられている。本研究では, 感度と試薬液の安定性の観点から, CR, BTB 及び TB の 3 種類について, それぞれの試薬溶液の変色点付近で段階的に pH を変化させて吸収曲線の測定を行い, 吸光度変化を調べた。この結果, CR が pH の変化に対し吸光度が最も鋭敏に変化し, また吸収極大波長 (575 nm) における酸型の CR の吸光度も小さいことが分かった。更に緩衝液として HEPES を用いると, 試薬液も長期間安定であることが分かった。このため既報と同じように CR を発色反応試薬 (pH 7.0) として採用し, 測定波長は吸収極大波長の 575 nm とした。

CR 濃度を $0.5 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ の範囲で変化させて検討を行った結果, 濃度の増加に従ってピーク高さが増し, $3.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 付近以上ではやや減少した。このためピーク高さが最大である $3.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ を採用した。なお, 既報¹⁰⁾¹¹⁾では $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ を用いているが, 本法ではそれよりも約 1.2 倍の高感度となっている。

HEPES 濃度を $1.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ の範囲で変化させた結果, 濃度の減少に従ってピーク高さが増大した。HEPES は発色の安定化のため pH の緩衝剤として用いており, 低濃度になるに従ってベースラインの安定性が悪くなる。既報¹⁰⁾¹¹⁾では $4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ を使用しているが, ピーク高さと安定性を考慮して $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ を採用した。これにより既報¹⁰⁾¹¹⁾に比べ, ピーク高さは約 1.8 倍に向上した。また, ほかの緩衝剤としてリン酸緩衝液 ($2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ リン酸二水素カリウム + $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ リン酸水素二ナトリウム) を検討したが, ベースラインの安定性は HEPES の場合が優れていることが分かったので, HEPES を用いることとした。

3.2 試料導入量の影響

試料導入量を $100 \sim 700 \mu\text{l}$ の範囲で変化させて検討を

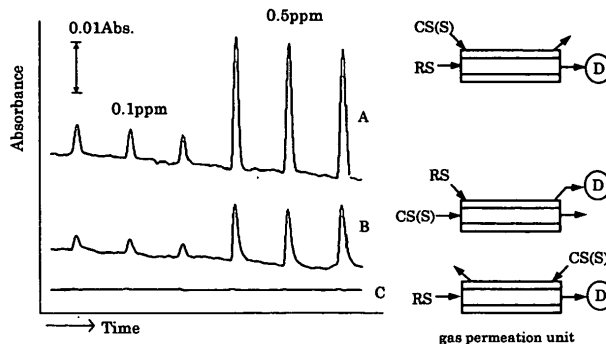


Fig. 2 Effect of flow direction of solutions in gas permeation unit

A: the carrier solution flows into the outside of the microporous PTFE tube, reagent solution 2 into the inside of the tube. Both flow direction are the same.

B: the reagent solution 2 flows into the outside of the tube, carrier solution into the inside of the tube. Both flow direction are the same.

C: the carrier solution flows into the outside of the tube, the reagent solution 2 into the inside of the tube. Each flow direction is reverse.

行った。試料導入量の増加に従いピーク高さは増加するが, $250 \sim 300 \mu\text{l}$ 付近以上ではほぼ一定となった。このため $300 \mu\text{l}$ を採用した。

3.3 反応温度の影響

既報と同様に温度が高くなるに従いピーク高さが増加したが, 70°C 以上になると時々気泡の発生が見られた。したがって安全を見込んで, 恒温槽の温度を 60°C に設定した。なお, 既報¹⁰⁾¹¹⁾では 40°C で行っているが, 本法はこれに比べると約 1.5 倍高感度になる。

3.4 反応試薬液流量の検討

反応試薬液 2 の流量を $0.1 \sim 1.0 \text{ ml min}^{-1}$ の範囲で変化させて検討した。ピーク高さは流量の減少に従って増加し, 0.2 ml min^{-1} 付近で最も大きくなり, これ以下では小さくなった。流量を少なくすると測定時間が長くなるため, ピーク高さと測定時間を考慮して 0.4 ml min^{-1} を採用した。

3.5 ガス拡散膜管への通液方法の検討

ガス拡散膜管への通液方法について次のとおり検討した。(1) キャリヤー溶液を管の外側, 反応試薬液 2 を管の内側へ, 同じ方向に通液 (既報¹⁰⁾¹¹⁾), (2) キャリヤー溶液を管の内側, 反応試薬液 2 を管の外側へ, 同じ方向に通液, (3) キャリヤー溶液を管の外側, 反応試薬液 2 を管の内側へ, 逆の方向に通液, この結果を Fig. 2 に示す。既報¹⁰⁾¹¹⁾の (1) の通液方法で高いピークが得られた。

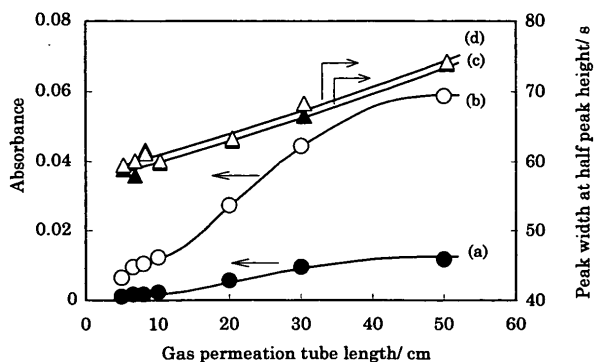


Fig. 3 Effect of gas permeation tube length on the absorbance corresponding to peak height

NH_4^+ (mg l^{-1}): (a) 0.1, (b) 0.5, (c) 0.1, (d) 0.5; (a) and (b): absorbance; (c) and (d): peak width

(2) の場合, (1) の約 2 分の 1 のピーク高さであった。これは, キャリヤー溶液を管の内側に通液した場合, 恒温槽からの熱が外側に通液した場合よりも伝わりにくく, キャリヤー溶液の温度が十分上昇せず, したがってアンモニアガス圧上昇が抑制されたことによると考えられる。また, (3) の場合は (1) の 10 分の 1 以下であった。これは, 拡散膜を挟んで逆方向に溶液が流れることにより透過したアンモニアが分散し, ピーク高さが減少したものと考えられる。以上の結果から, 既報と同様の通液方法を採用した。

3.6 ガス拡散膜管の長さの影響

既報¹¹⁾では, 長さが増加するに従ってピーク高さが増加したため, 更に長いガス拡散膜管を用いて検討を行った。長い拡散膜を小型の空気恒温槽に保持するため, 内径 2.2 mm, 全長 50 cm のガラス管を U 字型にし, この中に多孔質 PTFE チューブを通した。拡散膜管の長さ 20, 30, 50 cm について検討をした結果を Fig. 3 に示す。ピーク高さは 50 cm の場合, 10 cm に比べて約 6 倍であり, 長さが 30 cm 付近以上では増加の割合は小さくなった。ピーク高さとピーク幅 (測定時間) を考慮し, 30 cm のものを採用した。

ガス拡散膜管のアンモニアの透過率の測定を行った。Fig. 1 のシステムを用い, 一定量のアンモニアを含むホウ酸水溶液をキャリヤー溶液として流し, ガス拡散膜装置出口のキャリヤー廃水を, アンモニアの揮散を抑えるためホウ酸の水溶液に採取し, その濃度を測定し減少量から透過量を算出した。その結果, 50 cm の拡散膜管の場合で約 55% のアンモニアが透過していることが分かった。この結果を基に, ピーク面積を用いて 5 及び 10 cm の拡散膜管の場合の透過率を計算すると, 約 5% 及び 9% となった。

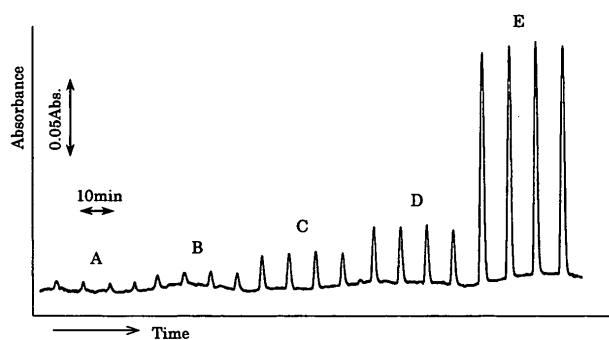


Fig. 4 Flow signals for calibration graphs of ammonia

NH_4^+ (mg l^{-1}): (A) 0, (B) 0.01, (C) 0.05, (D) 0.1, (E) 0.5.

Table 1 Determination of ammonium ion in absorption liquids which dissolved ammonia in the real boiler exhaust gas

Sample	This method		Other method ^{c)}
	NH_4^+ ^{a)} , mg l^{-1}	RSD ^{b)} , %	NH_4^+ , mg l^{-1}
A	0.73	0.85	0.70
B	1.39	0.57	1.41

a) Mean values of six determinations. b) Relative standard deviations of six determinations. c) Values obtained by ion chromatography. Exhaust gas sampling was 10 l of gas were absorbed in 250 ml of the absorption liquid by using the gas sampling system.

3.7 実際試料への応用

本研究の検討結果を基に設定した Fig. 1 のフローシステムを用いて, アンモニア標準溶液の分析を行い測定されたシグナルを Fig. 4 に示す。

検量線は NH_4^+ として $10 \sim 500 \mu\text{g l}^{-1}$ ($5.6 \times 10^{-7} \sim 2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$) の範囲で良好な直線性を示した。相対標準偏差 (RSD) は $50 \mu\text{g l}^{-1}$ ($2.8 \times 10^{-6} \text{ M}$) の試料のピーク高さで 4.5%, $100 \mu\text{g l}^{-1}$ の試料のピーク高さで 2.3% であった。検出限界 (試薬空試験値の SD の 3 倍に相当) は $4 \mu\text{g l}^{-1}$ となり, 既報¹¹⁾の $10 \mu\text{g l}^{-1}$ に比べかなり感度的に向上し, 高感度測定が可能となった。本法により, 排ガス吸収液中のアンモニアの測定を行った。結果を Table 1 に示す。本法による測定結果は, イオンクロマトグラフ法の結果と良い一致を示している。

本研究の結果, 排ガス吸収液中のアンモニア測定が高感度化することにより, ガス採取時間の短縮が可能となった。本法を用いることによりガス採取量 10 l, 吸収液量 250 ml の場合, 排ガス中の 0.5 ppmV {体積比の ppm の値. $\text{ml}(\text{NH}_3)/\text{m}^3$ (排ガス)} 以上のアンモニアを測定することができ, ボイラー排ガス中の低濃度のアンモニアの

迅速定量に適用が可能である。

文 献

- 1) JIS K0099, 排ガス中のアンモニア分析方法 (1983).
- 2) 黒石忠文, 岩村直美: *J. Flow Injection Anal.*, **16** (supplement), 44 (2000).
- 3) H. Muraki, K. Higuchi, M. Sasaki, T. Korenaga, K. Toei: *Anal. Chim. Acta*, **261**, 345 (1992).
- 4) 樋口慶郎, 小川祐子: *J. Flow Injection Anal.*, **16** (supplement), 48 (2000).
- 5) T. Tsuboi, Y. Hirano, M. Oshima, S. Motomizu: *J. Flow Injection Anal.*, **17**, 77 (2000).
- 6) APHA·AWWA·WEF: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Ed., p. 4 (1998), (American Public Health Association, Washington D.C.).
- 7) 三笠博司, 本水昌二, 桐柴恭二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **34**, 518 (1985).
- 8) APHA·AWWA·WEF: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20th Ed., p. 4 (1998), (American Public Health Association, Washington D.C.).
- 9) 桑木 亨, 秋庭正典, 大島光子, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, T81 (1987).
- 10) 真田昌宏, 大島光子, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, T123 (1993).
- 11) 樋口慶郎, 井上亜希子, 坪井知則, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 253 (1999).
- 12) 玉之内啓満, 井上亜希子, 樋口慶郎: *J. Flow Injection Anal.*, **16** (supplement), 45 (2000).
- 13) M. Van Son, R. C. Schothorst, G. Den Boef: *Anal. Chim. Acta*, **153**, 271 (1983).