

ノート

環境汚染物質測定技術の改良に関する研究

- 大気ばい煙発生施設等の有害物質分析 -

棚瀬敦史, 小山善丸, 西山 亨

The Improvement of Measurement of Environmental Pollutants

- Analysis of Hazardous Materials in Flue Gas from Smoke and Soot Emitting Facilities -

Atsushi TANASE, Yoshimaru KOYAMA, and Tooru NISHIYAMA

イオンクロマトグラフを用いた排ガス中のふっ素化合物, 塩化水素および硫黄酸化物の測定における検量線, 定量範囲等について, JIS K 0103, K 0105 および K 0107 の試料採取量(50mL × 2 本)で調製した分析用試料溶液を 10 倍希釈して測定することを想定して検討した。その結果, 検量線の範囲とその相関係数はふっ素化合物(ふっ化物イオン)0.005 ~ 5mg/L, 0.9997, 塩化水素(塩化物イオン)0.1 ~ 10mg/L, 0.9999, 硫黄酸化物(硫酸イオン)0.05 ~ 50mg/L, 0.9999 と良好な直線性を示し, 定量下限はふっ素化合物 0.001mg/L(ガス試料換算 0.09mg/m³_N), 塩化水素 0.007mg/L(ガス試料換算 0.4mg/m³_N), 硫黄酸化物 0.02mg/L(ガス試料換算 0.9ppm)となり, 既存の定量範囲よりもさらに低い濃度を測定できることを確認した。

キーワード: イオンクロマトグラフ, ふっ素化合物, 塩化水素, 硫黄酸化物

はじめに

近年, 排ガス処理施設が普及し, 排ガス中の有害物質の削減が進むのに伴い, 有害物質の測定でより高い精度が求められている。同時に, 近年の機器はさらに性能が向上し, より低濃度の試料を測定することが可能と考えられるようになった。

近年では環境試料の分析において, イオンクロマトグラフによる分析法が取り入れられてきており, JIS にはイオンクロマトグラフによる排ガス中の塩化水素および硫黄酸化物の分析方法が記載されている^{1, 2)}。イオンクロマトグラフ法においては分析時にカラムを傷めないようにするため, 採取試料液を 10 倍以上希釈して分析することを推奨する旨が記載されており, 定量範囲においても, 検量線作成の濃度から鑑みると, 10 倍希釈を行って分析することを想定し

て算出されたものと推察される。

当研究所では, 滴定法(塩化水素, 硫黄酸化物)および吸光光度法(ふっ素化合物)を主として行い, イオンクロマトグラフ法を上記法の補完とし, 滴定法および吸光光度法で捕集した試料液を 10 倍希釈して分析しているが, ふっ素化合物は JIS に記載されていないこと, 塩化水素は滴定法とイオンクロマトグラフ法では標準採取ガス量が異なること, 硫黄酸化物ではばい煙発生施設の条件によっては本県における報告下限を達成できない場合が考えられる。

そこで, 排出基準の 10 分の 1 を目標値とし, 塩化水素(吸引ガスを 80L とする)および硫黄酸化物の分析条件, 定量範囲等を検討した。また, 排ガス中のふっ素化合物分析におけるイオンクロマトグラフの適用を検討するため, 分析条件, 定量範囲等を検討したので報告する。

方 法

1. 試薬

- ・陰イオン混合標準液：関東化学株式会社 イオンクロマトグラフィー用
- ・ふっ化物イオン標準液：和光純薬工業株式会社
- ・臭素酸カリウム：関東化学株式会社 試薬特級
- ・ギ酸ナトリウム：関東化学株式会社 試薬特級
- ・酢酸：関東化学株式会社 試薬特級
- ・超純水：日本ミリポア株式会社 Milli-Q Advantage A10

2. 装置および分析条件

- ・イオンクロマトグラフ：ダイオネクス株式会社 ICS-2000
- ・ガードカラム：ダイオネクス株式会社 IonPac AG20
- ・分離カラム：ダイオネクス株式会社 IonPac AS20
- ・流量：1mL/min
- ・カラム温度：35
- ・サプレッサ：ダイオネクス株式会社 ASRS 300(リサイクルモード)
- ・溶離液：水酸化カリウム溶液(ダイオネクス株式会社 溶離液ジェネレーター使用)

3. 目標値の設定

定量範囲における下限の目標値は排出基準の10分の1とし、ふっ素化合物 $1\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 、塩化水素 $8\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ 、硫酸化合物 2ppm に設定した。設定した数値を用いて JIS に従い下記の式より分析用試料溶液における濃度を算出した。

$$C_V = \frac{X \times (a - b) \times v}{V_{SD}} \times 1000$$

C_V ：試料ガス中の有害物質の濃度

- X ： 1.00 ふっ化物イオン濃度(mg)
1.03 塩化物イオン 1mg に相当する塩化水素の質量(mg)
0.233 試料ガス中の硫酸化合物の濃度(volppm)

a ：試料液中のふっ化物イオン、塩化物イオンおよび硫酸イオンの濃度(mg/L)

b ：空試験で求めたふっ化物イオン、塩化物イオンおよび硫酸イオンの濃度(mg/L)

v ：分析用試料溶液の量(mL)

V_{SD} ：乾きガス量(L)

$$V_{SD} = V \times \frac{273.15}{273.15 + t} \times \frac{P_a - P_v}{101.32}$$

V ：吸引ガス量(L)

t ：ガスメータにおけるガス温()

P_a ：大気圧(kPa)

P_v ： t における水の飽和水蒸気圧(kPa)

飽和水蒸気圧は下記の Tetens の式を用いて算出した。

$$\text{飽和水蒸気圧}(hPa) = 6.11 \times 10^{\frac{7.5T}{T+237.3}}$$

T ：ガスメータにおける水温()

分析用試料溶液の量(v)は、捕集液 50mL を入れた捕集管を2連にしてガスを捕集し、捕集後の2つの液を合わせて250mL にメスアップしており、そこから5mL 分取し、50mL にメスアップしたものをイオンクロマトグラフの分析用試料溶液としているため、 $v = 50 \times (250/5)$ とした。吸引ガス量は JIS の滴定法および吸光光度法の標準採取量を参考にして、ふっ素化合物 40L、塩化水素 80L、硫酸化合物 20L とした。ガスメータにおけるガス温は 60、水温は 50 とし、大気圧は 99kPa とした。ガス温・水温・大気圧について、過去の立入調査のデータにおいて上記の温度に達したことは無いこと、温度が高いほど、または大気圧が低いほど目標値を達成するにはより低濃度の分析用試料溶液を測定できる必要があることから、上記の温度・大気圧に設定した。これらより算出した分析用試料溶液の目標値を表1に示す。

結果および考察

ふっ素化合物、塩化水素および硫酸化合物のピークが他の物質のピークと重ならないことを重視し、それぞれの物質に最適な測定条件を決定した。決定した条件を表2に、各条件で測定した混合標準溶液のクロマトグラムを図1に示す。溶離液濃度について、測定開始5分前から設定濃度の溶離液を流して安定化を行い、測定終了の2分後に35mM へ濃度を上げた後、約3分間維持し、設定濃度へ戻るようにプログラムを設定した。

上記の条件で検量線を作成し、相関係数、検出下限等を求めた。検量線について、ふっ素化合物は11点、塩化水素は9点、硫酸化合物は11点にて作成した。その結果を表3に示す。相関係数は0.9997-0.9999 となり、いずれも良好な

表1 分析用試料溶液の最低濃度の目標値

	ふっ素化合物	塩化水素	硫黄酸化物
目標値	1mg/m ³ _N	8mg/m ³ _N	2ppm
分析用試料溶液濃度	0.01mg/L	0.2mg/L	0.05mg/L

表2 各物質の測定条件

	ふっ素化合物	塩化水素	硫黄酸化物
溶離液濃度(mM)	4	10	10
測定時間(min)	12	12	30
電解電流(mA)	140	140	140
カラム温度()	35	35	35
流量(mL/min)	1	1	1
試料注入量(μL)	50	50	50

直線性を示した．検出下限値および定量下限値は既報³⁾を参考に，検量線における最低濃度の標準試料を7回繰り返し測定した結果をもとに機器の応答感度から検出力を算出し，測定精度における安全性を考慮して，検出力の3√2倍を検出下限，10√2倍を定量下限とした⁴⁾．その結果，定量下限は目標値を達成しており，そのガス試料換算値は目標値よりも一桁ほど小さく，

既存の定量範囲よりも低い濃度を測定できることを確認した．

図1において，ふっ化物イオンのピークと有機酸のピークは重なりやすい^{5, 6)}が，酢酸イオン，ギ酸イオンとの分離は良好であった．酢酸イオンおよびギ酸イオンを高濃度にして検討したところ，ピークが重なることなく分離されていた(図2)．塩化物イオンは近接の臭素酸イオン，

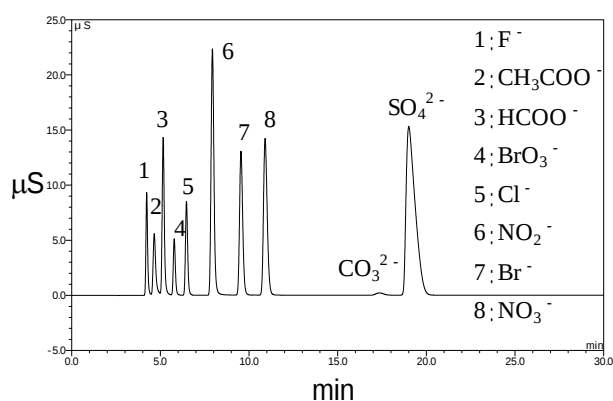
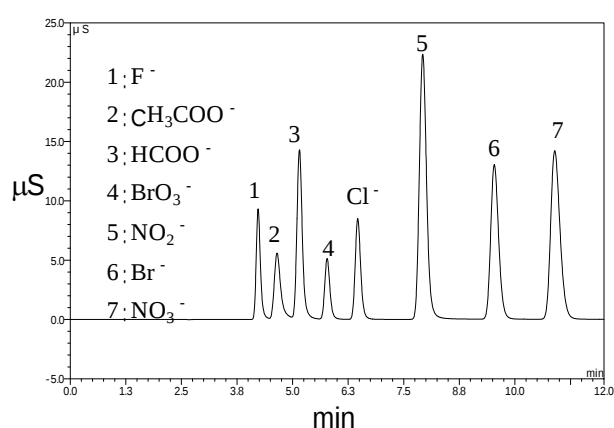
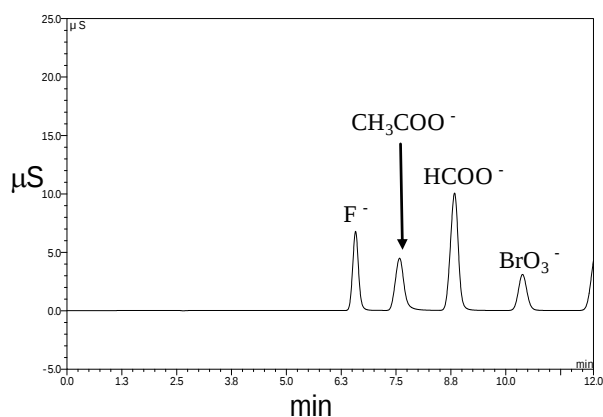


図1 各物質のイオンクロマトグラム

左上：ふっ化物イオン，右上：塩化物イオン，下：硫酸イオン

F⁻, 1mg/L ; CH₃COO⁻, 5mg/L ; HCOO⁻, 5mg/L ; BrO₃⁻, 5mg/L ; Cl⁻, 2mg/L ;

NO₂⁻, 10mg/L ; Br⁻, 10mg/L ; NO₃⁻, 10mg/L ; SO₄²⁻, 20mg/L

炭酸イオンは空気中の二酸化炭素によるもの

表3 各物質の濃度範囲，相関係数等

	ふっ素化合物	塩化水素	硫黄酸化物
濃度範囲(mg/L)	0.005 ~ 5	0.1 ~ 10	0.05 ~ 100
相関係数	0.9997	0.9999	0.9999
検出力	0.00007	0.0005	0.001
検出下限(mg/L)	0.0003	0.003	0.004
定量下限(mg/L)	0.001	0.007	0.02
定量下限の ガス試料換算値	0.09mg/m ³ _N	0.4mg/m ³ _N	0.9ppm

亜硝酸イオンと充分に分離した硫酸イオンは，空気中の二酸化炭素が標準液に溶け込むため，近接のピークとして炭酸イオンが存在している．保持時間が近く，炭酸イオンのピークがテーリングしやいため，硫酸イオンのピークが炭酸イオンのピークに乗ってしまう場合があった．

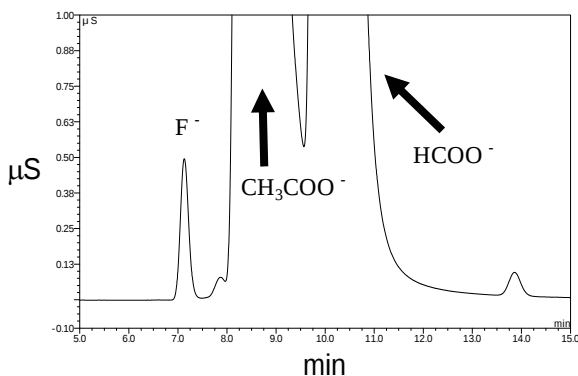


図2 高濃度の酢酸イオンおよびギ酸イオン存在下におけるふっ素化合物イオンのイオンクロマトグラム

F⁻, 0.1mg/L ; CH₃COO⁻, 100mg/L ;
HCOO⁻, 100mg/L

まとめ

以上の結果より，次の知見を得た．

- 1．イオンクロマトグラフを用いた排ガス中の有害物質のふっ素化合物，塩化水素および硫黄酸化物の分析に適した条件を決定することができた．
- 2．ふっ素化合物において，酢酸イオンおよびギ酸イオンのピークと重なることなく分離できた．高濃度の酢酸イオンおよびギ酸イオン存在下においても分離可能であった．

3．決定した条件を用いて作成した検量線は，3桁～4桁の濃度の幅で良好な直線性を示した．

4．定量範囲について，ふっ素化合物は決定した条件における定量範囲を，塩化水素は吸引ガスを 80L としたときの定量範囲を確認した．硫黄酸化物は JIS の定めた定量範囲よりもさらに低い濃度を測定できることを確認した．

5．決定した条件における定量下限は目標値である排出基準の 10 分の 1 を達成することができた．

6．硫黄酸化物の測定時には排ガス中の二酸化炭素から生成される炭酸イオンによる妨害を受ける可能性が示唆された．

文 献

- 1) JIS K 0103：排ガス中の硫黄酸化物分析方法 (2007)．
- 2) JIS K 0107：排ガス中の塩化水素分析方法 (2007)．
- 3) 大熊和行，荒木恵一，早川修二，金丸 豪，高塚美和，前川徳昭：イオンクロマトグラフ法による環境大気または排ガス中のフッ素化合物および塩素化合物の微量定量法，三重県環境科学センター研究報告 第 6 号，50-55(1986)．
- 4) 矢野雄幸，三木正博：水質測定誤差とデータ処理，東京，公害対策センター．
- 5) 藪 修，小出視保：イオンクロマトグラフィーによるふっ素の定量，和歌山市衛生研究所年報 No.12，73-77，(1999，2000)．
- 6) 野々村 誠，後藤典子，田邊寛子：イオンクロマトグラフィーによる環境試料中のホルムアルデヒドおよび有機酸の定量，東京都立産業技術研究所研究報告 第 6 号，(2003)．