

ガスクロマトグラフィーによる大気中の微量 硫黄化合物の分析

太田 洋*, 市川 俊子**

Gas Chromatographic Analysis of the Trace Sulfur Compounds in the Air

Hiroshi OHTA* Toshiko ICHIKAWA**

王子製紙(株)春日井工場の地上および上空の臭気調査のための測定方法は環境庁告示9号の測定方法(硫化水素, メチルメルカプタン, 硫化メチルをガスクロマトグラフィーによる)によったが, その分析条件, 検量線の作製について検討を行なった。

上空の臭気採取はヘリコプターに塔乗し, 10ℓを2~3secで採取することの必要から器具を考案した。又採取から分析までの保存による成分変化は採取時の湿度が小さい場合は数時間は変化がなかったが, 大きい場合(90%)では特に硫化水素の分析を不能にした。

1. 緒言

事業所の境界域および排出口における悪臭物質の測定は悪臭防止法施行に基づく悪臭物質(硫化水素, メチルメルカプタン, 硫化メチル, アンモニア, トリメチルアミンの5物質)の測定法¹⁾によっている。本測定法は液体酸素による低温濃縮法とFPD付ガスクロマトグラフを組合せた方法²⁾³⁾⁴⁾により, 試料ガスはあらかじめ真空ポンプにより十分脱気して, 内径0.2mm, 長さ5cmの毛細管をとりつけた1ℓ採取びんで1ℓを約5分間で採取するものである。

我々は数年来, 王子製紙(株)春日井工場の周辺地域の臭気調査を春日井市の依頼により行なっているが, 今回は地上の他に, その上空(ヘリコプターに塔乗して採取)の悪臭成分の濃度とその分布調査に主眼点をいたので, 告示による方法をそのまま適用することは, 特に上空における試料ガスの採取方法, 採取してから分析までの放置時間の影響および, 境界域より更に低濃度領域の測定にともなう分析条件などに問題があり, これについて検討したので報告する。

2. 試薬および装置

2-1 試薬: 本実験に用いた硫黄化合物の検量線作製には東京化成工業製, 和光純薬工業製の純品をそのまま用いた。その他はすべて特級品を用いた。

2-2 装置

2-2-1 試料ガス採取器具: ポリエチレン製で朝顔型ロートをヘリコプター窓より外に出し, 一方をサンプリングバッグにとりつける。(図1)

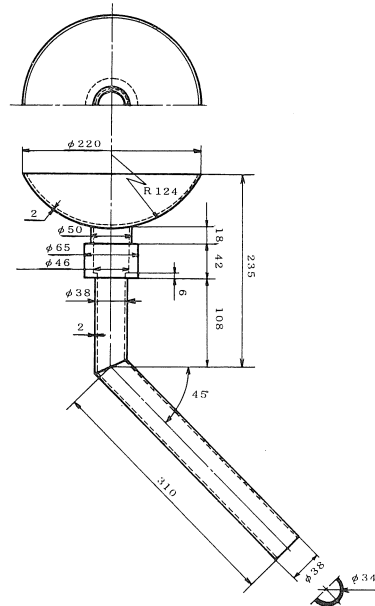


図1 試料ガス採取器具

2-2-2 試料ガス採取容器: (a) 日本エアウィックサービス社製20ℓ型フレックサンプラーに黒色ポリエチレン袋を重ね, 一方の口にはスクリュウコックをつけ

*環境工学研究所 **春日井公害分析センター

たシリコンゴム管 (約10cm) を取りつけ, 他方は採取器具を取りつける口をあけた。(図2)

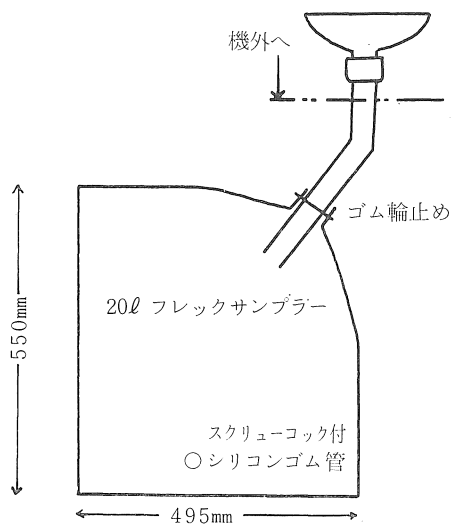


図2 試料ガス採取器具と容器 (フレックサンプラー)

(b) 島津製作所製 1ℓ 試料ガス採取容器—— 島津 SGC-1 型 (塩ビ製ケース付) を用いた。サンプリングは毛細管 (φ0.2mm×5cm) を装着して行なった。(図3)

2-2-3 試料濃縮管: 島津製の内径 4mm のガラス製で内部に TCEP 25% on Shimalite を充填し, ニクロム線による加熱とサーミスタによる温度測定が可能である。

2-2-4 ガスクロマトグラフ, その他

ガスクロマトグラフ: 島津 GC5AP₃FFp

試料濃縮装置: 島津臭気濃縮装置 VPC-1

試料導入装置: 島津加熱導入装置 FLS-1

インテグレーター: 島津 ITG-4AX

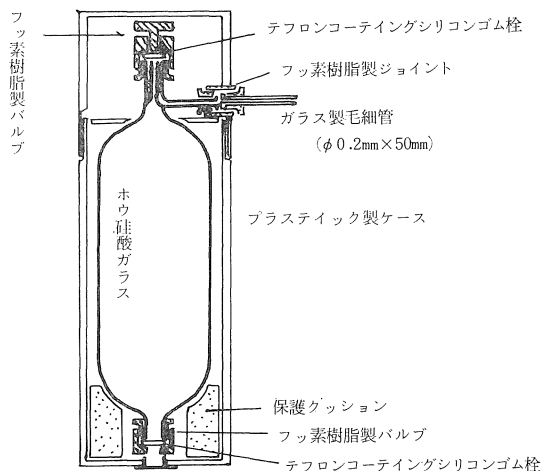


図3 試料ガス採取容器

3. 実験方法

3-1 含硫黄化合物のサンプリング

試料ガス採取器具の朝顔の部分へヘリコプターの窓外に出し, 器具にとりつけたサンプリングバッグに入ってくる試料ガス (空気) の中の始めの部分はバックの一方の口につけたシリコンゴム管より放出し内部を洗滌し, すぐ, このゴム管につけたスクリューコックを閉じてバッグに空気を採取する。飛行速度が60Km/hであれば10ℓが2~3秒で採取できる。器具をはずしながらバッグの口を閉じる。

地上では, 窒素ガスで十分置換後, 採取前にあらかじめ真空ポンプで十分脱気したサンプリングバッグに短いシリコンゴム管 (約20cm) およびスクリューコックをつけ, 測定地点の地上1~2mの高さで, 2連球 (特8号) を用いて約10ℓを5分間で採取する。

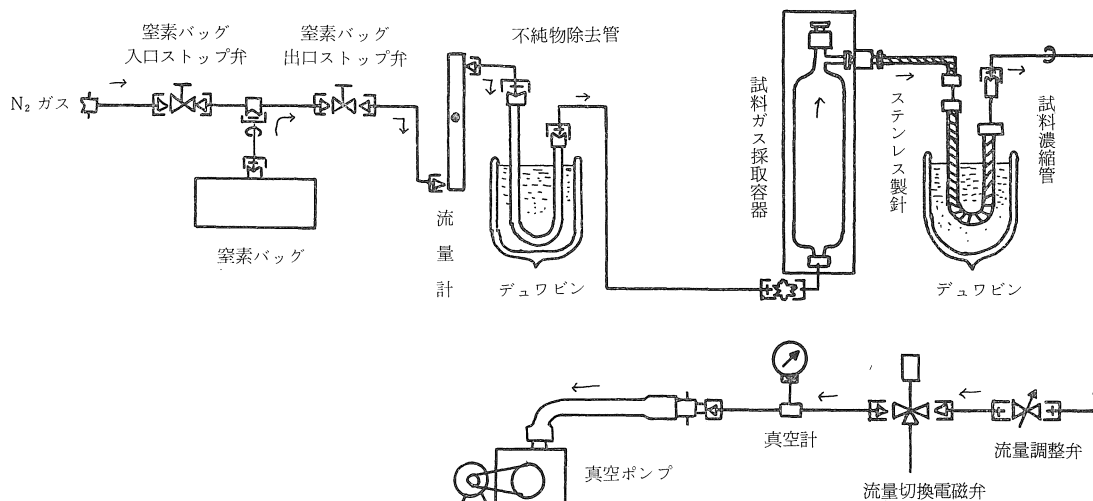


図4 試料濃縮法の流路図

サンプリングバッグの採取ガスは鳥津試料ガス採取器(1ℓ)の内面を10Nリン酸で洗い、ついで精製水で洗い、乾燥した後窒素ガスで十分置換した後、使用前に直空ポンプで十分脱気したものにガラス製毛细管とバッグを連結して1ℓ分取し、液体酸素と真空ポンプを用いて試料濃縮管に濃縮した。(図4)

又、同様前処理した試料ガス採取器(1ℓ)を測定地点の地上1~2mの高さでバルブを開いて採取し、同様試料濃縮管に濃縮した。

3-2 試料濃縮管よりガスクロマトグラフに導入する操作

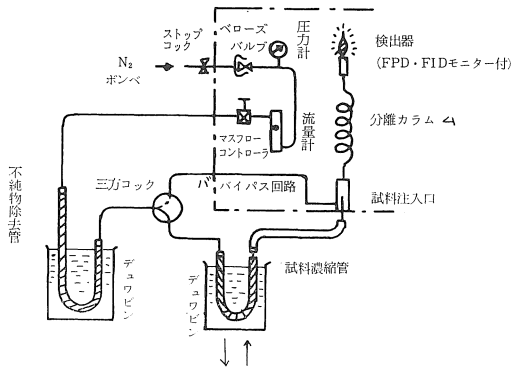


図5 試料濃縮管のガスクロマトグラフへの接続

液体酸素中の試料濃縮管へ濃縮した試料はガスクロマトグラフに図5のように装置して、検出器の応答の安定化時間(約5分間)を待ってから加熱導入した。

4. 分析条件の検討

4-1 カラムの選定—保持値

無機および有機硫黄化合物の分離のための充てん剤についてはすでにまとめられているが、50 ppbレベルの大気中の硫黄化合物の分析には適さないといわれている⁶⁾⁷⁾。

これらのことから告示の方法ではクロモソルブ系担体に1,2,3-tris(2-cyanoethoxy)propane(TCEP)を液相に用いた充てん剤およびこれと同等もしくはそれ以上の分離性能を有する充てん剤を指定している。

硫黄化合物として硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチルの他、パルプ工場から排出されて大気中に存在すると考えられる硫化カルボニル、二硫化炭素を含む混合ガスおよび以上の物質を含むエタノール—ベンゼン溶液についてのガスクロマトグラムおよび保持値を図6および表1に示す。このときのガスクロマトグラフの分析条件を表2に示す。

しかし市販のTCEP充てん剤のなかには硫化水素を強く吸着するものがあり、ロット毎に、又メーカー毎に差がみられ使用にあたって注意する必要がある。(図7)

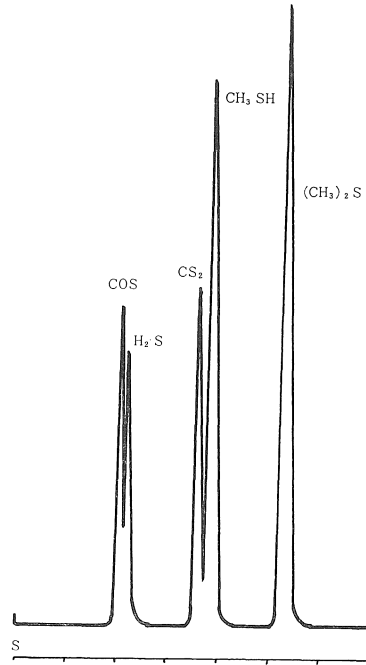


図6 硫黄化合物のガスクロマトグラム(表1-A)

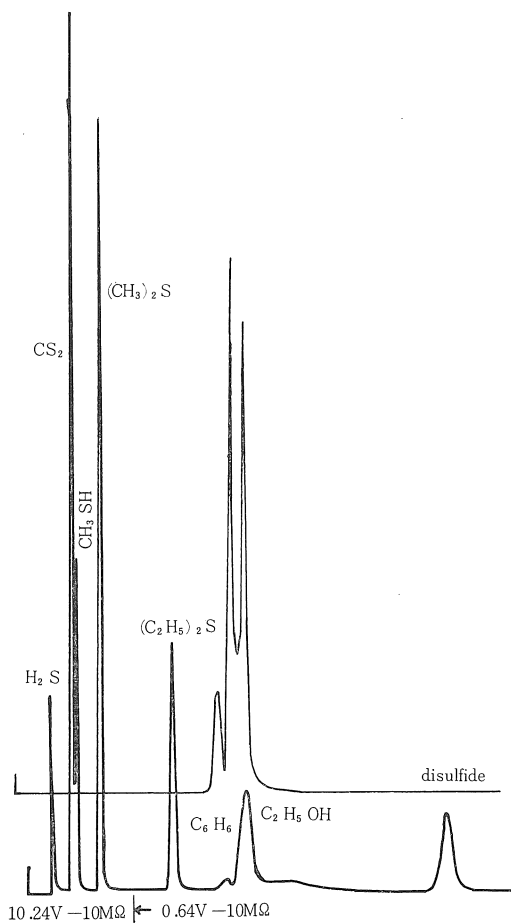
表1 大気中の硫黄化合物の相対保持時間値(t_R)

化合物		相対保持時間	
化学名	化学式	A	B
硫化カルボニル	COS	1.00	—
硫化水素	H ₂ S	1.17	1.17
二硫化炭素	CS ₂	1.85	1.86
メチルメルカプタン	CH ₃ SH	2.02	2.00
硫化メチル	(CH ₃) ₂ S	2.77	2.73

*単位 分, COSを1.00とした

表2 ガスクロマトグラフの条件

カラム:	(液相) TCEP 25%
	(担体) シマライト(AW-DMCS) 80/100
	φ3mm×3m ガラスカラム
温度:	カラム50℃ 試料注入口110℃ 検出器130℃
キャリアーガス:	窒素 流量40ml/min
検出器:	炎光光度型検出器(FPD), 水素炎イオン化
	検出器(FID) モニター付, 検出器ガス流量
	: 水素40ml/min, 空気40ml/min

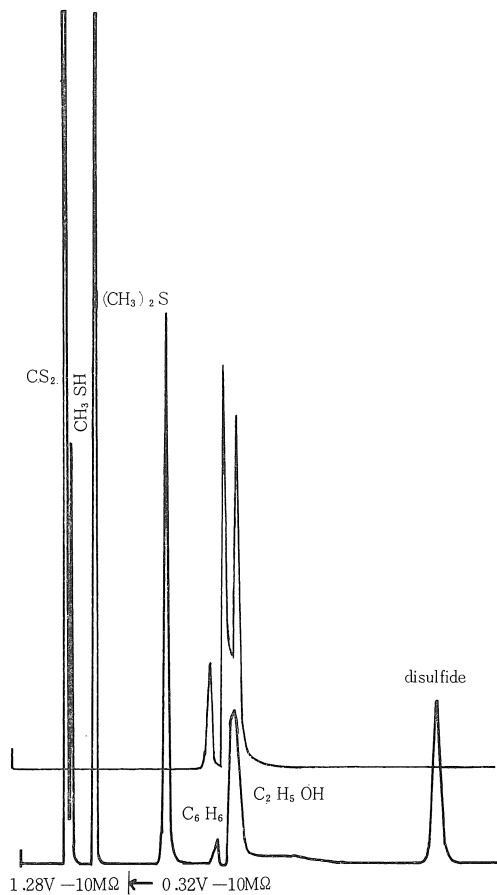
図7-1 H₂Sを検出したカラム

これは TCEPの品質について-OHの存在や加水分解による -CONH₂ の存在によるものとされている。⁸⁾ このことは TCEP 充てん剤は(1)加熱はカラム内部の空気をキャリアガス(窒素)で追い出して後、徐々に行なう。(2)冷却は十分に行なって後キャリアガスを止める。(3)水分の多い試料ガスの分析の反復はできるだけ少なくするなどの注意が必要となる。

表3 硫黄化合物の相対保持時間—カラムPPE

化合物名	化学式	相対保持時間
硫化カルボニル	COS	1.00
硫化水素	H ₂ S	1.02
二硫化炭素	CS ₂	2.96
メチルメルカプタン	CH ₃ SH	1.57
硫化メチル	(CH ₃) ₂ S	2.86

単位 分, COSを1.00とした

図7-2 H₂Sを検出しないカラム

このTCEPに代ってポリフェルエーテル5リング(PPE)を液相とした充てん剤が硫黄化合物の分離に用いられるが、これは硫化水素と硫化カルボニルが分離しなかった。その保持値を表3に示す。

4-2 直接導入と試料濃縮管導入の比較

大気中の硫黄化合物の分析は試料濃縮管導入法を用いているため、検量線作製、成分同定に通常用いる直接導入法における保持時間(t_R)は図8のように少し長くなる⁹⁾。この関係から直接導入法によって試料濃縮管導入法の保持値を推定し、各成分を同定することは可能である。

しかし試料濃縮管の充てん剤がTCEPの場合硫化水素の吸着の有無の問題があり、又メチルメルカプタンの場合、図9のごとく違いがみられたので検量線作製には試料濃縮管導入法によらねばならない。

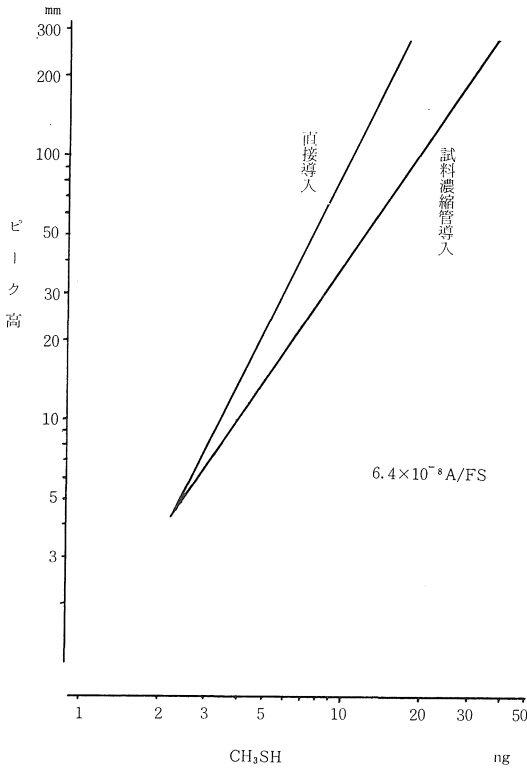


図8 メチルメルカプタンのGC直接導入法と試料濃縮管導入の差

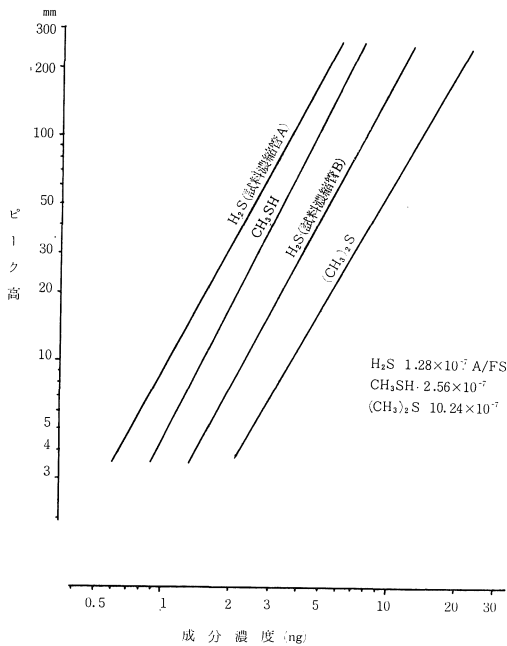


図9 硫黄化合物の検量線

4-3 検量線の作製

告示法と同様に、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチルの標準物質を用い、試料濃縮管導入法により各物質の検量線を作製した。その一部を図9に示す。しかし硫化水素については試料濃縮管によって検量線が異なったことは前記したように吸着によるものと考えられる。

4-3 試料採取から分析までの経時変化

試料は採取後出来る限り早く分析しなければならないが、多数のためかなりの時間後に分析するものもでてくる。このことについて湿度91~92%のとき(昭49.7.19)と湿度55%(昭49.8.15)のときの実際に採取した試料について経時変化を調べた結果を図10に示す。

湿度の低い場合は数時間以内であれば殆んど変化していないが、それ以上では硫化水素、メチルメルカプタンが徐々に減少していく。湿度の高い場合は硫化メチルに濃度の減少する傾向が見られるが硫化水素、メチルメルカプタンでは明らかでない。この点更に検討する予定である。

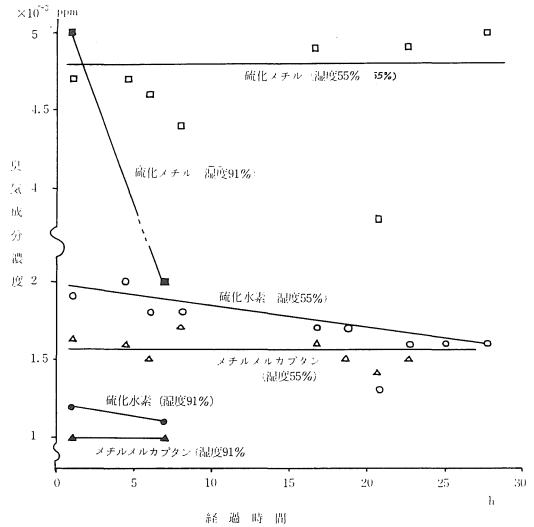


図10 硫黄化合物の経時変化 (49.8.15 湿度55% 49.7.19 湿度91%)

5. 試料採取 (サンプリング)

定量分析においては(1)分析しようと思う物質から代表的試料を選びだすサンプリング、(2)目的成分の測定に適した形に変換する、(3)測定する、(4)結果の計算と解釈という4つの過程があるが一般には(3)(4)を重視している傾向がみられる。しかしこの中で最初の分析目的の明確化によるサンプリング操作が正しく行なわなければ、その後の操作が如何に精密な方法であっても、その測定値は意味のない単なる数値になってしまう可能性がある。

大気汚染防止法の各種汚染物質の濃度の表示には1時間値と24時間値があるが、悪臭防止法では瞬間値濃度で

もって表示することになっている。この瞬間値は同法施行に基ずく悪臭物質の測定の方法¹⁾ (告示の方法) によると5分間濃度値である。

今回行った高度別分布調査では告示の方法による採取びんでは数の問題の他に、ヘリコプター内での保管方法(ガラス製による破損のおそれ)の問題からサンプリングバッグに2連球を用いて約10ℓを約5分間で採取する方法でまず行なったが、この採取の間ヘリコプターは危険防止から半径50m程度の旋回飛行となり、高度100~300mでは、その地点の上空のガス採取とは云い難い状況となった。

そこで上空での採取は告示方法による5分間採取ということより特定地点の上空で短時間に採取することに重点をおき、サンプリングバッグに試料ガスを採取する流入速度をヘリコプターの飛行速度とし、危険防止のため機外へは朝顔部分のみを出すため管の中途を45度(圧損失を少なくするため)曲げたもので飛行速度50~60km/hのとき、10ℓを2~3秒で採取する器具を試作した。(図1)

この器具によりAkm/hの場合0.072Aℓ/secあるいは13.8⁶/A sec/ℓの採取量となり、実測値とよく一致した。速度と採取量の関係を図11に示す。

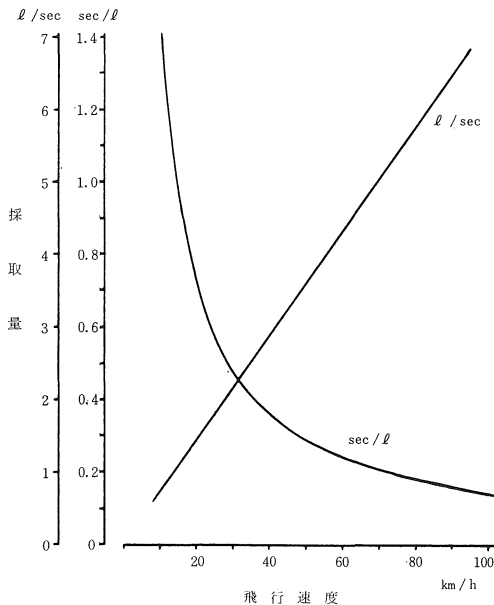


図11 飛行速度と採取量

6. その他操作上の注意

分析装置における試料ガス濃縮装置は系が減圧系であるため装置設置の環境空気による汚染を防ぐため、各々の接続を充分注意を払わねばならない。冬期に灯油ストーブによって暖房した場合の測定室の空気は図12の如く汚染され、又窒素ガスは窒素バッグより採取びんに採

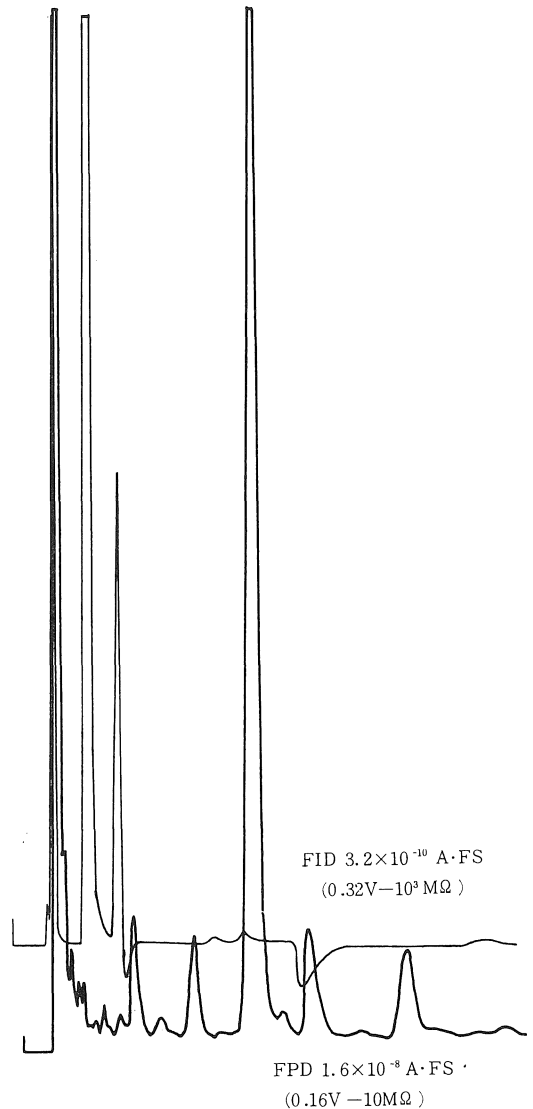


図12 分析室内空気の1例

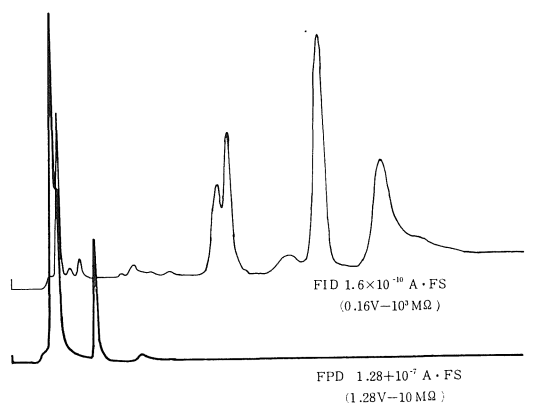


図13 窒素ブランク(窒素バックより)

取、濃縮、加熱導入されることから、これも図13の如きクロマトグラムとなり、バックグラウンドを最少にするためには試料濃度はある程度以上必要となり、又濃縮操作における減圧系の時間を一定にするなどの操作が必要となろう。

7. 春日井市王子製紙（株）周辺大気の分析例

TCEP カラムにより硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチルを同定し、表4に結果の一部*を示す。

表4 王子製紙(株)春日井工場周辺地域の臭気物質 (昭和50年3月17日)

試料採取地			測定値 $\times 10^{-3}$ ppm		
地点	主なる目標	高度	H ₂ S	CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S
26	敷地境界 (荒川林産)	m 地上	2.6	0.3	1.1
		100	3.0	0.4	0.5
53	下条歩道橋	地上	5.1	1.0	1.7
		200	2.4	0.4	0.3
55	マルコ製薬南 堤防上	地上	1.6	±	±
		100	0.7	0.4	0.4
		200	1.7	0.3	±
		300	1.1	0.9	±

±は0.1ppm以下である

終わりに、本実験を行なうにあたり終始ご指導を賜った本学佐野悞教授、鶴見彰恵教授に深謝し、又試料採取、分析に協力された春日井市公害分析センター村手哲雄氏並び他の諸氏および春日井市環境部公害課の方々併せて謝意を表するものである。

〔参考文献〕

- 1) 環境庁告示第9号 (昭和47年5月30日) および追加政令環境庁大気保全局長通達第70号 (昭和47年12月22日)
- 2) 馬場義雄：公害 5 204 (1970)
- 3) 辻正彦，奥野年秀：大気汚染研 7 119 (1972)
- 4) 宮本 勲，石坂実，稲田幸雄，奥村秀一：公害と対策，9 733 (1973)
- 5) 日本化学会編：実験化学講座続9巻 174, 443 (1965) (丸善)
- 6) R. K. Stevens, A. E. O'keeffe: Anal. Chem., 43 827 (1971)
- 7) F. Bruner, et al.; ibid 44 2070 (1972)
- 8) TCIメール：No. 19 (1975.7) (東京化成工業)
- 9) 星加安之 et al; 分析化学 23 917 (1974)

(昭和51年1月10日受付)

* 詳細は愛工大研究報告No.11 (1976) 参照