

ノート

**環境汚染物質測定技術の改良に関する研究(第2報)**  
**- 大気ばい煙発生施設等の有害物質分析 -**

西山 亨, 寺本佳宏, 棚瀬敦史<sup>1)</sup>, 小山善丸<sup>2)</sup>, 吉岡 理

**The Improvement of Measurement of Environmental Pollutants ( )**

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

Tooru NISHIYAMA, Yoshihiro TERAMOTO, Atsushi TANASE<sup>1)</sup>,  
Yoshimaru KOYAMA<sup>2)</sup>, and Osamu YOSHIOKA

当研究所ではこれまでに、ばい煙発生施設から採取した排ガスを分析するために、イオンクロマトグラフを用いる方法を開発し、排ガス中のふっ素化合物、塩化水素および硫黄酸化物を分析して、公定法である吸光光度法および滴定法と比較した。その結果、イオンクロマトグラフ法は、妨害物質等による影響もなく、また、標準品の添加回収試験での回収率は100~110%と良好であったことから、特に問題なく実試料に適用できることが確かめられた。

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**

日本工業規格(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おり<sup>1,2)</sup>、近年では環境試料の分析にも活用されている。

当研究所では、これまでイオンクロマトグラフを用いて排出基準の10分の1を目標値とし、排ガス中の塩化水素および硫黄酸化物の分析条件、定量範囲等を検討すると共に、JISにも記載の無い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法の適用を検討してきた<sup>3)</sup>。今回は、その確立した分析法を用いて実試

料での測定を行い、ふっ素化合物、塩化水素および硫黄酸化物に関して妨害等が予測される物質とベースライン分離しているかの確認、塩化水素および硫黄酸化物に関して、滴定法との結果の比較、塩化水素に関して実試料への標準試料の添加回収試験について検討を行ったので報告する。

なお、塩化水素については本研究開始時には、イオンクロマトグラフ法は、公定法(大気汚染防止法)ではなかったが、2010年8月4日に同法施行規則の一部が改正され、公定法に採用された。

1) 財団法人三重県下水道公社南部浄化センター

2) 三重県環境森林部地球温暖化対策室

## 方 法

### 1．試薬等

- ・陰イオン混合標準液：関東化学株式会社製 イオンクロマトグラフィー用
- ・フッ化物イオン標準液：和光純薬工業株式会社製
- ・臭素酸カリウム，ギ酸ナトリウム，酢酸，水酸化ナトリウム，過酸化水素水：関東化学株式会社製 試薬特級
- ・超純水：日本ミリポア株式会社製 Milli-Q Advantage A10 により調製

### 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製 ICS-2000
- ・ガードカラム，分離カラム，サプレッサ：ダイオネクス株式会社製 IonPac AG20，IonPac AS20，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製 溶離液ジェネレーター使用)
- ・流量：1mL/min
- ・カラム温度：35
- ・溶離液条件：後述 (表 1) の溶離液濃度と測定時間で，ふっ素化合物は図 1 に示すように，塩化水素は図 3 に示すように，硫黄酸化物は図 5 に示すように分離条件を変化させた。また，図 5 には多イオン同時分析で良く使用される一般的なグラディエーション条件も参考として示した。

### 3．排ガス吸収液

- ・ふっ素化合物，塩化水素：0.4% 水酸化ナトリウム水溶液
- ・硫黄酸化物：3.1% 過酸化水素水

### 4．試料溶液の調製

排ガス捕集後の吸収液を 250mL にメスアップした後，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た。吸引ガス量は JIS の吸光光度法および滴定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，硫黄酸化物 20L とした。これらより算出した定量下限の目標値 (排出基準の 10 分の 1) を表 2 に示す。ふっ素化合物，塩化水素および硫黄酸化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 (表 1)。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。(図 1，図 3，図 5)

この条件で妨害物質を含んだ標準液のクロマトグラムはそれぞれ，図 2 (ふっ素化合物)，図 4 (塩化水素) および図 6 (硫黄酸化物) となる。

### 5．実試料への適用

確立した分析条件により 2007 年度と 2009 年度のふっ素化合物，塩化水素および硫黄酸化物の実試料をイオンクロマトグラフ法で測定を行った。また，試料数の多い塩化水素および硫黄酸化物については沈殿滴定法 (硝酸銀滴定法およびアルセナゾ 法) による測定を実施し，その結果を比較した。

### 6．実試料への添加回収試験

排ガス捕集後の吸収液をメスアップした溶液中から 20mL 取り出し，それに塩化物イオン 2,000 $\mu$ g (2mL，1000mg/L) を添加して，イオンクロマトグラフ法により，添加回収試験を行った。

表 1 イオンクロマトグラフ法による排ガス中の各物質の測定条件

	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)	15	10	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( $\mu$ L)	50	50	50

表 2 分析用試料溶液の定量下限の目標値

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

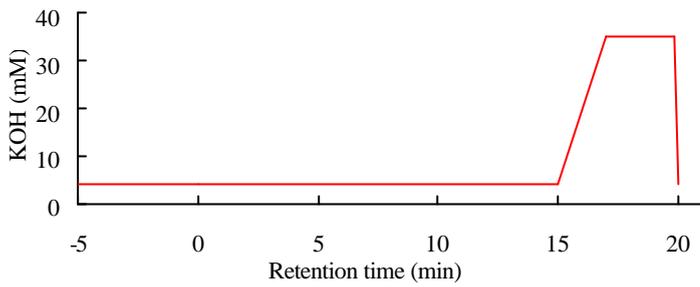


図1 フッ化物イオン分離の溶離液条件

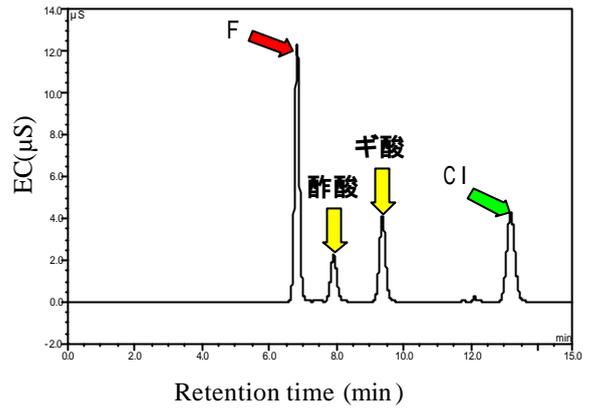


図2 フッ化物イオンのクロマトグラム

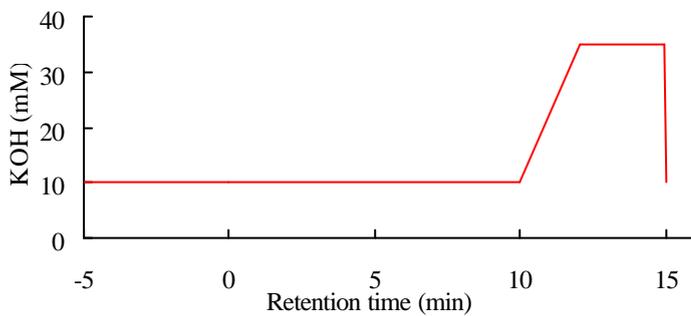


図3 塩化物イオン分離の溶離液条件

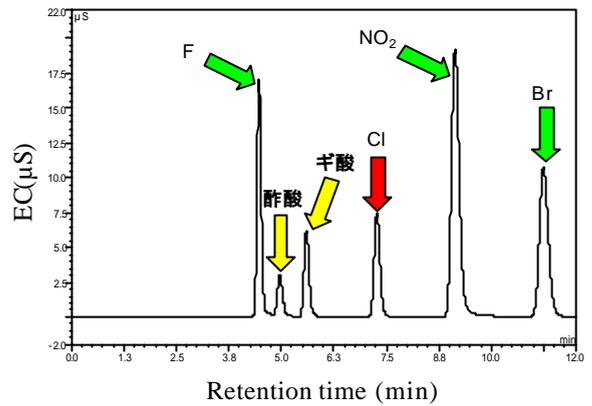


図4 塩化物イオンのクロマトグラム

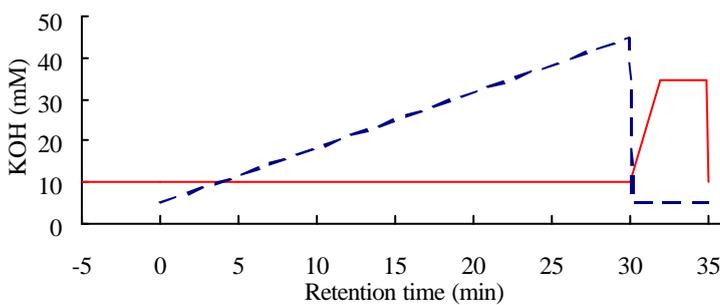


図5 硫酸イオンの分離条件  
(破線は一般的なグラディエーション条件)

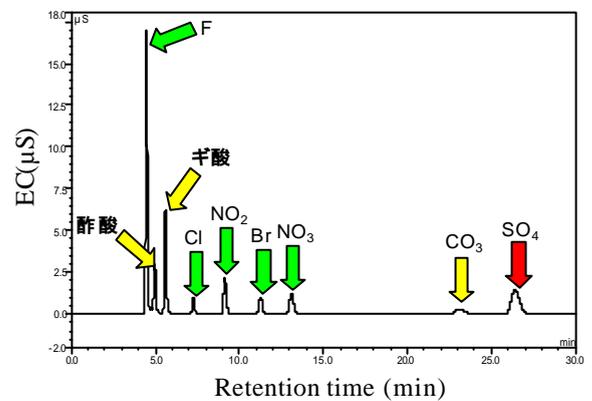


図6 硫酸イオンのクロマトグラム

### 結果および考察

実試料による検討の前に、前報<sup>3)</sup>の条件で検量線を作成し、相関係数、検出下限値等を再度確認したところ、相関係数は0.998-1.000となり、いずれも良好な直線性を示した。検出下限値および定量下限値は、検量線における最低濃度の

標準試料およびブランク試料を繰り返し測定した結果をもとに決定した<sup>4,5)</sup>。その結果、検出下限値はふっ素化合物で0.0005 mg/L、塩化水素で0.02mg/L、硫酸化合物で0.008mg/Lとなり、定量下限値はふっ素化合物で0.002 mg/L、塩化水素で0.03mg/L、硫酸化合物で0.02mg/Lとなり、

吸光度法や滴定法よりも充分低濃度であることを確認した。

### 1. イオンクロマトグラフ法による測定結果

フッ化物イオンのピークは有機酸のピークと重なりやすい<sup>6,7)</sup>。今回確立した方法で測定した実試料のフッ化物イオンのイオンクロマトグラムを一例を図7に示す。この図に示すようにフッ化物イオンのピークは想定された妨害物質のそれらと完全に分離しており、実試料であってもこの方法を用いれば妨害物質の影響は受けないことが分かった。

塩化物イオンのピークは近接のギ酸イオンおよび亜硝酸イオンのピークと充分に分離させる必要がある。今回確立した方法で測定した実試料の塩化物イオンのイオンクロマトグラムを一例を図8に示す。実試料であってもこの方法を用いれば妨害物質の影響は受けなかった。

硫酸イオンのピークは、空気中の二酸化炭素が試料液に溶け込んで生じた炭酸イオンのピークと保持時間が近く、また、炭酸イオンのピークはテーリングしやすいため、硫酸イオンのピークとベースライン分離させる必要がある。今回確立した方法で測定した実試料の硫酸イオンのイオンクロマトグラムを一例を図9に示す。炭酸イオンのピークと硫酸イオンのピークはベースライン分離され、実試料であってもこの方法を用いれば妨害物質の影響は受けなかった。

### 2. イオンクロマトグラフ法と滴定法との比較

次に、滴定法とイオンクロマトグラフ法の測定値を比較した。滴定法では塩化水素、硫酸化物両者ともに吸収液の発色により定量が困難な例があったが、イオンクロマトグラフ法では問題なく測定できた。両方法の結果は良好な相関関係を示し、概ね一致した。

排ガス中の塩化水素の2007年度の実試料での比較を図10に示す。イオンクロマトグラフ法

による測定結果は滴定法による結果と殆ど同じ値を示し、相関係数は0.995であった。2009年度の実試料でも図11に示す様に同様な結果であった。

これらのことから、排ガス中の塩化水素に関しては、両方法による測定結果はほぼ一致したと考えられる。

排ガス中の硫酸化物の2007年度の実試料での比較を図12に示す。図12中のAおよびBでは、滴定法の結果はイオンクロマトグラフ法の結果よりも高い値を示した。滴定法では吸収液の赤色が消え完全に青色になったときが終点であるが、この2つの検体は赤味が残った青色になり終点が判別しにくいいため、滴定量が本来より多くなってしまったものと思われる。滴定の終点が不明確になった原因としては、金属イオン等の妨害物質が混入しているためと考えられる。イオンクロマトグラフ法では完全ベースライン分離しており(図14, 図15)、妨害物質の影響は受けていないと考えられる。2007年度のA, B以外の実試料は両方法とも近い値を示し、全体で相関係数は0.868であった。

排ガス中の硫酸化物の2009年度の実試料での比較を図13に示す。イオンクロマトグラフ法とほぼ同じ値を示し、相関係数は0.807であった。

以上のことから、排ガス中の硫酸化物に関しては、特に金属イオン等の妨害物質がなければ両方法による測定結果はほぼ一致したと考えられる。

### 3. 添加回収試験

排ガス中の塩化水素を捕集した6種の吸収液(メスアップ後)について、イオンクロマトグラフ法により添加回収試験を行った。その結果を表3に示す。回収率はすべて100-110%の間に位置し、良好な結果を示した。

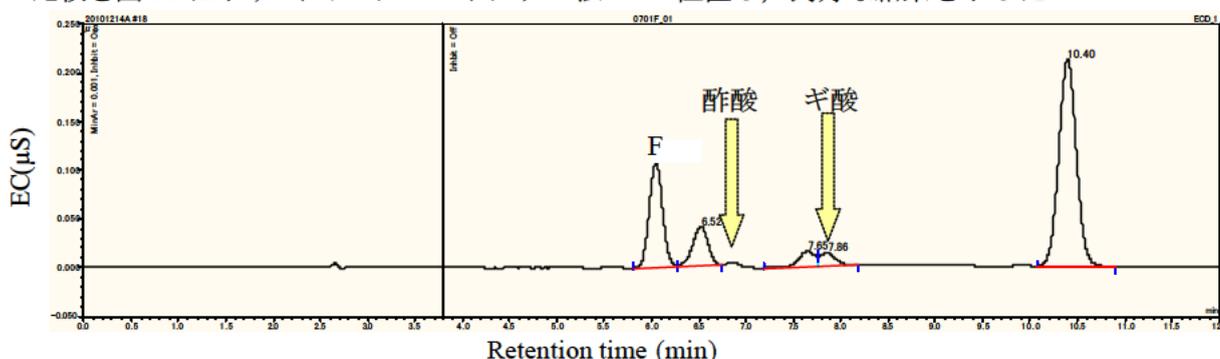


図7 実試料によるイオンクロマトグラムの一例(フッ化物イオン)

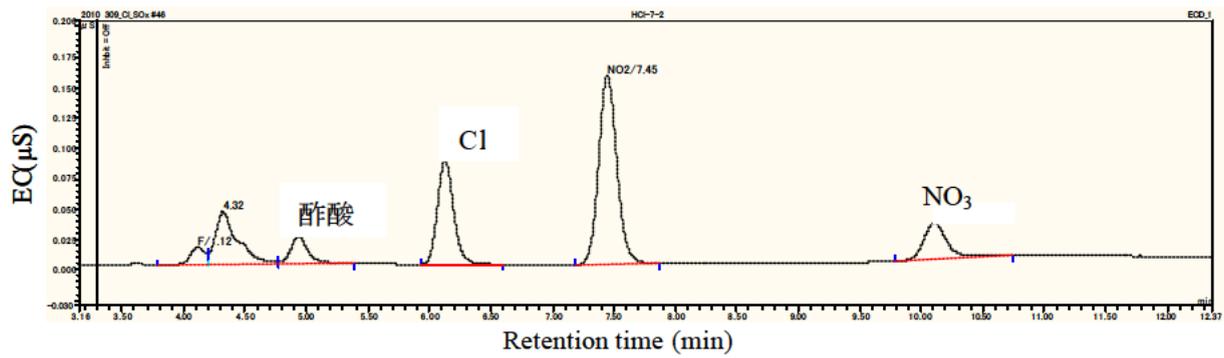


図8 実試料によるイオンクロマトグラムの一例（塩化物イオン）

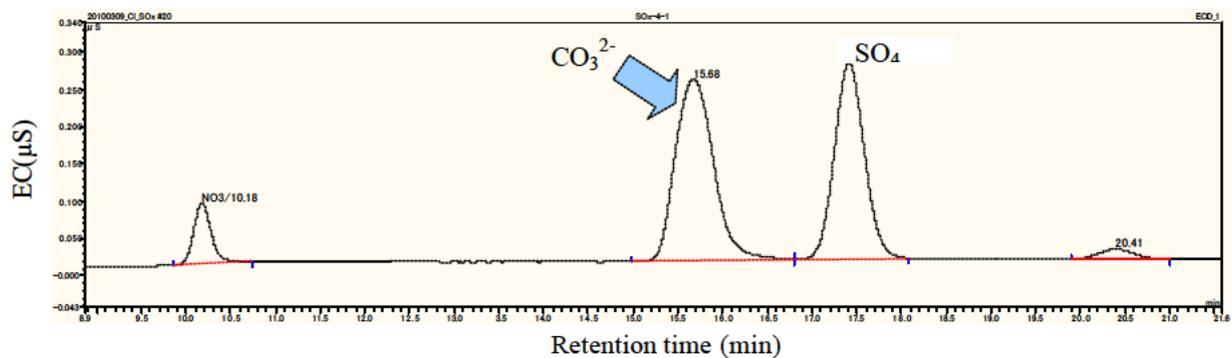


図9 実試料によるイオンクロマトグラムの一例（硫酸イオン）

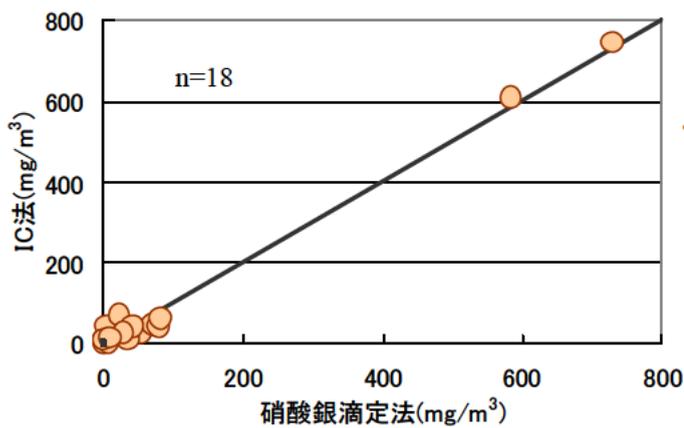


図10 イオンクロマトグラフ法と滴定法による塩化物イオン測定結果の比較（2007年度）

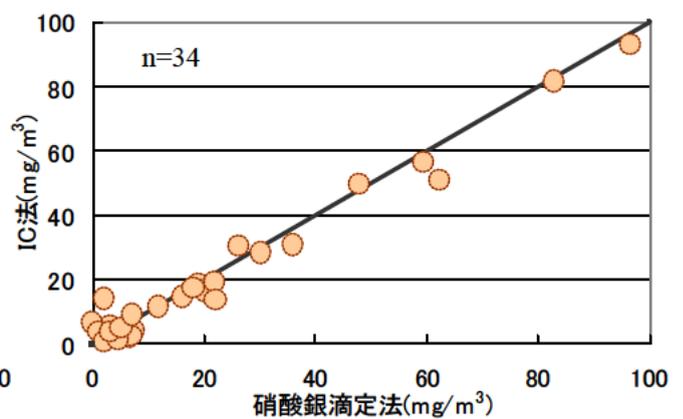


図11 イオンクロマトグラフ法と滴定法による塩化物イオン測定結果の比較（2009年度）

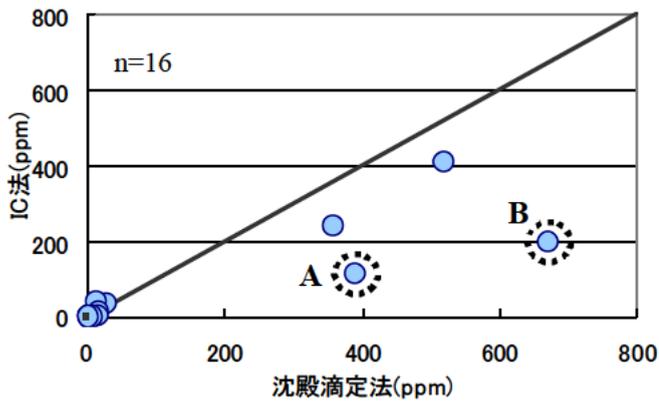


図 12 イオンクロマトグラフ法と滴定法による硫酸イオン測定結果の比較 (2007 年度)

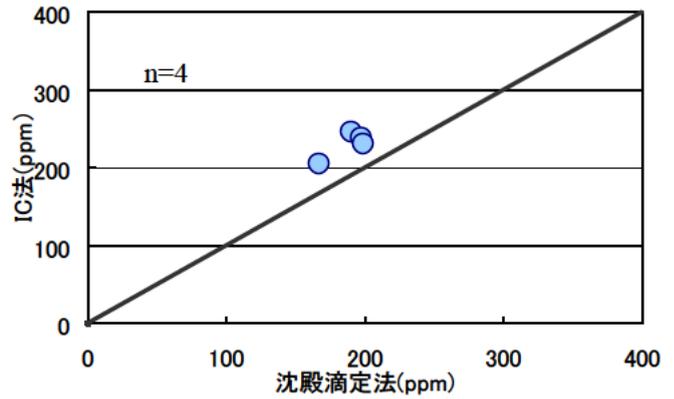


図 13 イオンクロマトグラフ法と滴定法による硫酸イオン測定結果の比較 (2009 年度)

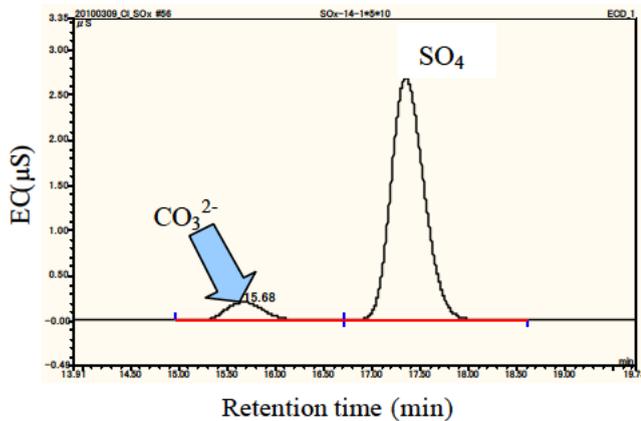


図 14 実試料 A のイオンクロマトグラム

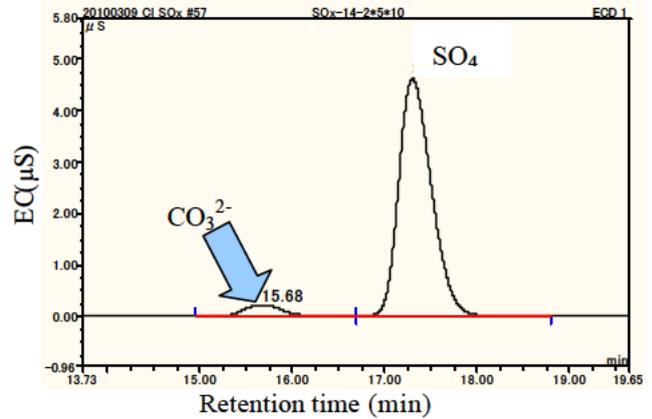


図 15 実試料 B のイオンクロマトグラム

表 3 塩化物イオンの添加回収試験結果

	検体番号					
	1	2	3	4	5	6
添加前(mg/L)	298.9	246.3	3.7	0.1	0.2	0.3
添加後(mg/L)	364.7	317.3	102.6	95.5	95.8	96.4
回収率 (%)	102.3	102.8	109.1	105.0	105.2	105.8

### まとめ

1. 実試料をイオンクロマトグラフ法で測定したところ、以下の結果をえた。
  - 1) フッ化物イオンのピークはギ酸や酢酸等の想定された妨害物質のピークとベースライン分離した。
  - 2) 塩化物イオンのピークはギ酸イオンおよび亜硝酸イオン等想定された妨害物質ピークとベースライン分離し、良好な測定結果が得られた。

- 3) 実試料の硫黄酸化物の測定時には排ガス中の二酸化炭素由来の炭酸イオンによる妨害が懸念されたが、ピークはベースライン分離し、良好な測定結果が得られた。
2. 塩化水素の実試料に関して、滴定法とイオンクロマトグラフ法との測定比較を行ったところ、ほぼ同じ値を示し、良好な結果を示した。
3. 硫黄酸化物の実試料に関して、滴定法とイオンクロマトグラフ法との測定比較を行

ったところ，一部金属等の発色に影響を与える物質を含んだ試料で異なる値を示し，滴定法を実施するときは注意が必要であり，それ以外は殆ど同じ値を示した．

- 4) 塩化水素の実試料に関して添加回収試験を実施したところ，回収率は 100 - 110% と良好な結果が得られた．

### 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) 棚瀬敦史，小山善丸，西山 亨：(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における有害物質分析 - ，三重県保健環境研究所年報，No.11，104-107 (2009)．
- 4) 矢野雄幸，三木正博：水質測定誤差とデータ処理，公害研究対策センター，(1974)．
- 5) 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ふっ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，No.6，50-55 (1986)．
- 6) 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)．
- 7) 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，65-68，(2003)．