

冷却濃縮操作が不要の簡便、高感度な硫黄系悪臭物質の GC-FPD分析法の開発

茅島正資 岩崎好陽 辰市祐久

1 はじめに

悪臭防止法施行規則に規定する12種類の悪臭物質のうち、4物質が硫黄を含む化合物である（硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル）。これらの硫黄系悪臭物質の嗅覚閾値は、1 ppb前後で、敷地境界での規制基準値は1~10ppb範囲に定められている。このため実務上、かなり低い濃度の硫黄系悪臭物質を測定する方法が必要とされている。その上、これらの物質は、反応性及び吸着性がともに高く、測定システム内で損失を生じやすい。硫黄化合物の測定法は、現在でも開発の途上にあると言われている。

硫黄化合物は、炎光度検出器付きガスクロマトグラフ（GC-FPD）で測定されることが多い。環境庁告示²⁾で規定する硫黄系悪臭物質の測定方法も、このGC-FPDを使用している。告示では、測定方法を敷地境界における場合（低濃度）と気体排出口における場合（高濃度）とに分け、前者の場合には、測定感度向上のため冷却濃縮法を採用している。この方法は、濃度0.1ppb程度までを対象としており、GCへ試料を導入する前に、液体酸素に浸した濃縮管中に試料を濃縮したり、その後、加熱脱着するなど、多くの煩雑な手操作が必要であり、しかも再現性は良好とはいえない。

ところで、炭化水素のキャピラリーGC分析では、多量の試料を注入する場合に、ピークの幅広化を防止するため、試料導入時、一定時間カラム・オープンの温度を低温に保持し、分離カラム先端に試料を濃縮する手法がとられることがある⁴⁾。

従来、試料の濃縮操作を行わない直接導入によるGC分析では、硫黄系悪臭物質は、100ppb程度までしか測定できなかった。今回、我々は、GC装置外での低温濃縮操作を行わなくても、試料の濃縮を、分離カラム内で行うことにより、1 ppb程度までの硫黄系悪臭物質を測定

できる簡便迅速で、しかも再現性の良い測定法を開発した。本報文では、この測定システムについて報告する。

2 実験の方法

(1) 装置及びガス

本研究で開発した硫黄系悪臭物質の測定システムの構成を図1に示す。GC-FPDは、Hewlett-Packard社

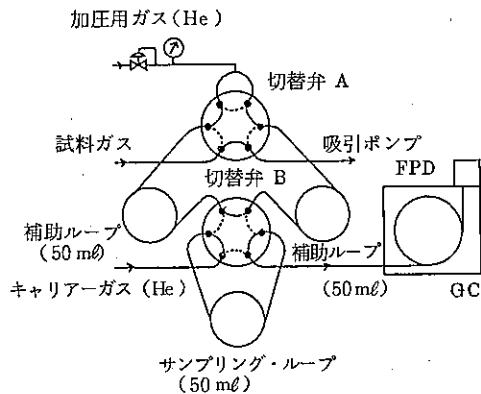


図1 測定システム

Model 5713Aを使用した。このGCは、液化炭酸ガス用冷却装置を備えており、カラムオープン温度を-50℃まで冷却することができる。ガスクロマトグラフの信号の記録、積分には、Hewlett-Packard社Mode3392Aを使用した。ガス試料の導入には、GC外部に設けたサンプリング弁から行った。このためGCのキャリアガス流路に改造を加えた。すなわち、キャリア流路を試料気化室に入る前でつけかえ、サンプリング弁を経由して分離カラムとつないだ。

サンプリング弁は、導入ガス量が、10ml以下のときは、1個の6方切替弁にサンプリング・ループを付けた通

常のサンプリング弁を用いたが、導入ガス量が、10mlより多いときには、2個の6方切替え弁と3個のループからなる改良したサンプリング弁を用いた(図1)。これはGC導入前にサンプリング・ループ内の圧力を、分離カラムのヘッド圧まで加圧するための機構を組み込んだものである。この機構を組み込んだのは、サンプル量が多い場合にガス試料を大気圧のままGCに導入すると、キャリアガスが昇圧に消費され試料の輸送が遅延し、ピークの形状やベースラインが乱れてしまうからである。6方切替え弁は、接ガス部がテフロン及びダイフロンで作られ、テフロン管とフレア形接続をする型の弁(ガスクロ工業、TF-6)を使用した。サンプリング・ループ、補助ループ及び試料ガスの通るすべての配管は、PTFEテフロン管(1mm×2mm、または2mm×3mm)を使用した。サンプリング弁と分離カラムとの接続は、PTFEテフロン管(1mm×2mm、または2mm×3mm及び0.5mm×2mm)、シリル化処理溶融シリカキャピラリー(0.53mm×0.66mm)、分離カラムの順で行った。テフロン管と溶融シリカキャピラリーとの接続は、テフロン管の加熱軟化時にキャピラリーを挿入して行った。溶融シリカキャピラリーと分離カラムとの接続は、ゼロデッドボリューム・コネクタ(HP製)を介して行った。テフロン管と分離カラムのあいだに溶融シリカ管を入れたのは、分離カラムをGCオープン外部に引き出すと、試料の吸着が無視できず、また逆にテフロン管をGC内部に入れると昇温時の接続部の気密性が保たれないからである。

分離カラムは、GS-Qカラム(30m×0.53mm J&W社)を用いた。このカラムは、溶融シリカカラムの内面に、固定相としてポラバックQに相当するポーラスポリマーをコートした、PLOT型のオープンチューブラー(中空)カラムであり、-60°C~250°Cで使用することができる。

キャリアガスは、ヘリウム(99.9995%以上)を使った。FPD フレームガスは、水素(99.9999%、HC 0.1ppm以下)と空気(HC 0.1ppm以下)を用いた。ヘリウムは、水分除去管(P/N. K9580LM)と酸素トラップ(P/N. 3150-0414)を通した。

(2) 校正用ガスの調製

硫黄化合物の必要濃度の校正用ガスは用時に、市販の高圧容器詰め標準ガス(硫化水素104ppm、メチルメル

カプタン125ppm、硫化メチル98.4ppm、二硫化メチル103ppm、窒素ベース)をバッグ中で希釈する方法によって調製した。バッグには、5ℓ程度のテドラバッグまたはふっ素樹脂バッグ(CTFE)を用いた。バッグは、あらかじめ窒素で数回洗った。バッグに詰める希釈ガスの体積を一定にするために、バッグに希釈ガスを詰める際、バッグの内圧が一定圧以上になると希釈ガスがオーバーフローする工夫を施した。希釈ガス充填後、バッグの口に抵抗管としてテフロン管(内径1mm長さ10cm)を接続し、大気圧に1分間、開放し、バッグの内圧を大気圧まで下げた後、バッグを密栓した。この方法で、バッグ内の希釈ガス体積のばらつきを2%以下に抑えることができた。高圧容器詰め標準ガスは、まず、別のテドラバッグに採り、ガラス注射器またはガスタイトシリンジで、計算量の標準ガスをバッグに注入した。注射器及びシリンジは、金属針をはずし、代わりにテフロン管を付けたものを用いた。濃度を均一にするため、標準ガス注入後、使用する前に5分以上放置した。

希釈ガスには、空気はGCに用いたのと同じ品質のものを、窒素は99.9999%、HC 0.1ppm以下のものを用いた。加湿空気が必要なときには、各種飽和塩溶液または蒸留水を内容積の1/5程度入れた容器の気相に、空気を低流量で通過させ、(湿度センサーでモニタした)一定湿度に加湿した。

(3) 分析手順及びGC分析条件

本研究で開発した測定システムで最終的に採用した分析操作手順及び分析条件をつぎに示す。操作手順は試料容量により異なっている。

まず、試料容量が、10ml以下のときは、通常のサンプリング弁の操作によった。

試料容量が10mlより多いときには、まず、吸引ポンプを使ってガス試料400mlを吸引した。サンプリング・ループと2個の補助ループに導いたガス試料の圧力が大気圧になるまで約20秒間おいた後、切替え弁Bを加圧側に切替え、加圧したヘリウムで2個の補助ループ内の試料ガスをサンプリング・ループへ押し出した。このとき、加圧用のヘリウムは、圧力調整弁であらかじめGC本体の分離カラムのヘッド圧に等しくなるように調整しておいた(約1kg/cm²)。ループ内の圧力が安定するまで約20秒おいた後、切替え弁Aでキャリア流路を切替え、試料を分離カラムへ導入し、同時にGCの昇温プログラム

をスタートさせた。

GCの昇温プログラムは、試料量と冷却オプションの使用の有無によって違えた。すなわち、開始温度は、GCのオープン冷却オプションを使用しない場合は、この条件での操作温度の下限の、室温+7℃を目安に35℃に設定した。冷却オプションを動かす場合は、液化炭酸ガスの消費量を考慮し0℃に設定した。また、試料注入後の開始温度の維持時間は、サンプリング・ループ内の試料が、キャリアガスで分離カラムへ輸送されるのに必要な時間を、試料容量とキャリア流量とから算出し、設定した(0.5分~3.5分)。昇温速度は2段階に分け、開始温度から、最初に溶離する硫化水素の溶離温度である80℃までは、GCの最大仕様の70℃/分でいきなり昇温し、その後は、15℃/分で緩やかに昇温した。二硫化メチルの溶離温度よりも若干高い、205℃で昇温を止め、その温度で2分間保持した。

FPDフレームガスの流量は、メーカー推奨値(水素75ml/分、空気100ml/分)に設定した。ヘリウム・キャリアガスの流量は、GS-Qカラムは60ml/分まで流せるが、FPDの制約から30ml/分に設定した。

検出器温度は、昇温プログラムとの関係で、最終温度より25℃高い230℃に設定した。

なお、GCは、使用する前日の夕刻から、オープン温度225℃、検出器温度250℃で、ヘリウム・キャリアガス30ml/分を流して、コンディショニングを行った。

(4) 採取バッグ中での試料の保存性の評価

校正用ガスの調製、一定濃度ガスの供給、あるいは試料の採取などに用いる試料ガス保存容器として採取バッグを使用することの適否を検討するために、各種素材の採取バッグの保存性を調べた。内容積が約5ℓのふっ素樹脂(CTFE)バッグ、テドラーバッグ、ポリエステルバッグ及びアルミナイズドポリエステルバッグに、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル各100bbpの混合ガス(空気で希釈)を詰め、数時間及び数日間の経時変化を観察した。経日変化を調べた際は、GCの感度は、毎回、その日に新しく調製した校正用ガスでチェックした。

3 結果及び考察

(1) 試料用バッグの保存性の評価

分析法の開発に際して、一定濃度の試料ガスの調製及

び連続的な供給が必要であったので、まず、その手段について考察した。硫黄化合物は、反応性が高く、保存容器の器壁と反応し、損失を生じる。そのため一般的に、校正ガスの調製・供給は、容器中で行う静的方法よりも、パーミエーション・チューブ法のように、一定の濃度のガスを連続的に発生させ、それを希釈ガスのフローの中で連続的に希釈させる動的的方法の方が精度がすぐれている。しかし、本研究では、パーミエーション・チューブ校正ガス発生装置が利用できず、やむを得ず市販の高圧容器詰め標準ガスをプラスチック製の試料採取バッグ中で希釈する静的方法を採取することにした。まず、プラスチック・バッグは、容量が可変であるので、前述した方法で、容量の変動を2%以内に抑えることができることを確かめた。ついで、4種類の試料採取バッグについて、硫黄化合物に対する保存性を調べ、校正ガス調製用バッグとしての使用の適否を検討した。また、採取した試料ガスを何日以内に分析すべきかを調べるため、数日程度の保存性もあわせて調べた。その結果を図2~図5に示す。

図2及び図3は、直前に調製した校正用ガスを繰返し測定した結果を表したものである。図2に見られる分析開始直後のピーク高の増加傾向は、GCカラムの性質に

√ピーク高 [任意尺度]

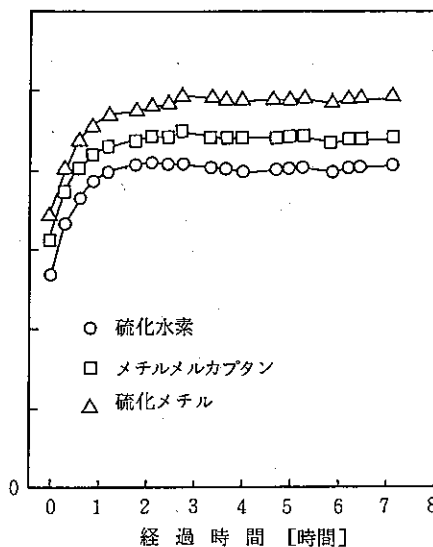


図2 繰返し測定 (1) (ふっ素樹脂バッグ)

√ピーク高 [任意尺度]

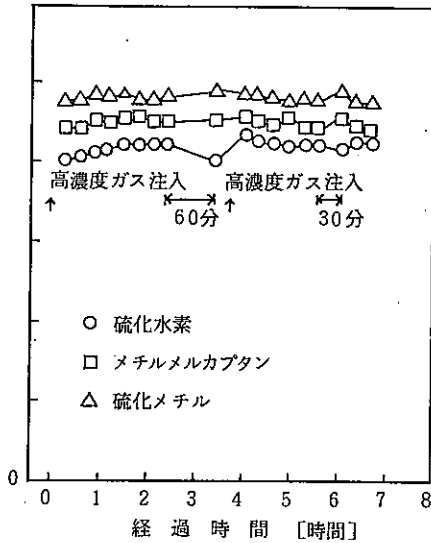


図3 繰返し測定 (2) (テドラーバッグ)

よる効果 (コンディショニング効果, 後述) であり, バッグの性質とは関係がない。ふっ素樹脂バッグの場合, GC測定開始直後の過渡期を除けば, どの硫黄化合物のピーク高もほぼ一定しており, 8時間程度の範囲内であれば, ふっ素樹脂バッグ内での試料の損失は, 無視できる程度であるといえる。テドラーバッグの場合も同様であったが, ただ, 硫化水素及びメチルメルカプタンについて, 急激な減少が起きることがあった。この原因はまだ究明していない。

以上の実験結果から, 一定濃度のガス試料の短時間 (8時間程度) の供給のための容器としては, ふっ素樹脂バッグが最も適していると判断した。テドラーバッグについては, 今後, 顕著な濃度低下の原因を究明する必要がある。以降の実験では, 較正用ガスの調製, 供給には, 一部, テドラーバッグも使用したが, 主にふっ素樹脂バッグを使用した。

図4及び図5に, 採取バッグの硫黄化合物濃度の経日変化を示す。数日程度の保存性では, テドラーバッグが優れていた。テドラーバッグは, 3日間以内であれば, どの化合物も減少は10%未満であった。ふっ素樹脂バッグは, 短時間の保存のときと異なり, 保存性は非常に悪く, 硫化水素濃度は, 3日間で半減した。ここには示し

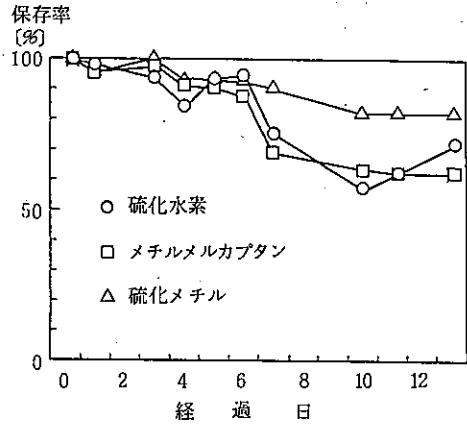


図4 採取バッグの保存性 (テドラーバッグ)

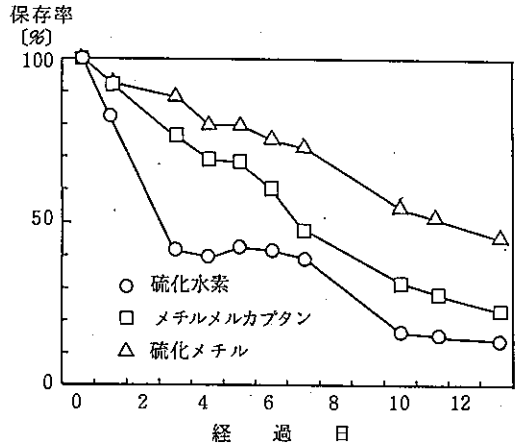


図5 採取バッグの保存性 (ふっ素樹脂バッグ)

ていないが, アルミナイズド・ポリエチレン・バッグとポリエチレンバッグは, かなり保存性は劣っており, 硫化水素濃度は7日間で半減した。化合物について比較すると, どの採取バッグについても硫化水素, ついでメチルメルカプタンの保存性が悪く, 硫化メチルは比較的保存性が良かった。

この実験結果だけから判断すると, 数日程度の保存に用いる試料採取バッグには, テドラーバッグがいちおう最良であるといえる。しかし, 既に述べたように, このバッグでは, 別の実験で原因不明の顕著な濃度減少が起きることがあったので, 試料採取バッグとしての使用の

適否を最終的に判断するには、さらに検討が必要である。

(2) 分離カラムの試料濃縮能力の評価

つぎに、GS-Qカラム内での濃縮による測定感度の向上が、どの程度可能かを見通すために、GS-Qカラム内での試料ガスの濃縮能力を調べた。GCオープン温度

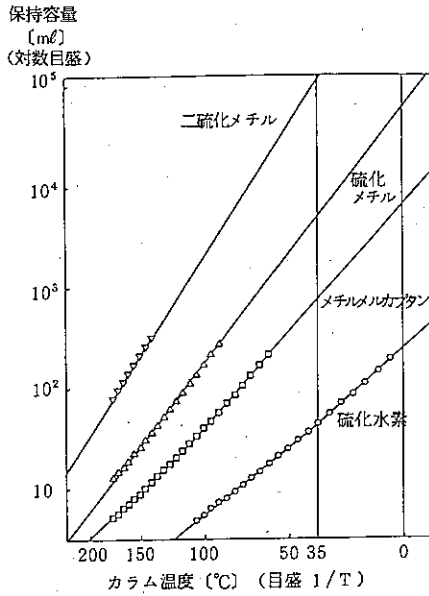


図6 GS-Qカラムの保持容量

を変えて、そのときの上記4種類の硫黄化合物の保持時間を求めた。その結果を図6に示す。縦軸は、保持時間とキャリア流量から求めた保持容量の対数であり、横軸は、GCオープン温度(絶対温度)の逆数である。この2量はほぼ直線関係にあり、直線を外挿することにより、一定温度における保持容量を推定することができる。さらに、この値から一定量のガス試料をGS-Qカラムに導入したときの各硫黄成分の濃縮後の体積と濃縮率を計算することができる。表1に、100mlの試料を導入した場合の35℃及び0℃における濃縮後の体積と濃縮率の推定値を示す。この推定値からは、硫化水素を除けば、100倍以上の十分な濃縮率が得られることが期待できる。GS-Qカラムの内容積は、6.6mlであり、これと硫化水素の濃縮後の体積を比較すると35℃で100mlの試料を導入すると硫化水素成分は、全試料が分離カラムに輸送される前に破過してしまうことが予想される。硫化水素の

表1 GS-Qカラムのガス試料の濃縮率

(試料注入量: 100ml)

成分	沸点 [°C]	35℃		0℃	
		破過容量 [ml]	濃縮率 [倍]	破過容量 [ml]	濃縮率 [倍]
硫化水素	-60.7	44.8	7	251	38
メチルメルカブタン	6.2	776	117	7240	1094
硫化メチル	37.3	5200	786	63700	9630
二硫化メチル	109.7	117000	17700	2430000	367000

破過を避けるには、試料導入量を減らすか、オープン温度を下げるかしなければならない。

以上の検討から、GS-Qカラム内での試料の濃縮は、硫化水素の濃縮率がやや小さいが、前濃縮操作の省略による感度の低下を補う方法として、有望であると判断した。

(3) 分析条件の探索及びクロマトグラム

つぎに、種々の試料導入量について、最適の昇温プログラムを探索した。その結果、つぎのような基準で決めた昇温プログラムの場合に、最も良好なクロマトグラムを得られることがわかった。すなわち、①開始温度は、できるかぎり下げる。②開始温度維持時間は、注入試料の全量が分離カラムに輸送されるのに要する時間とする。③第一段階の昇温速度は、クロマトグラフの最大仕様に設定する。④第一段階の最終温度は、第一成分(硫化水素)の溶離温度に設定する。⑤第二段階の昇温速度は、15℃/分とする。⑥第二段階の最終温度は、最終成分

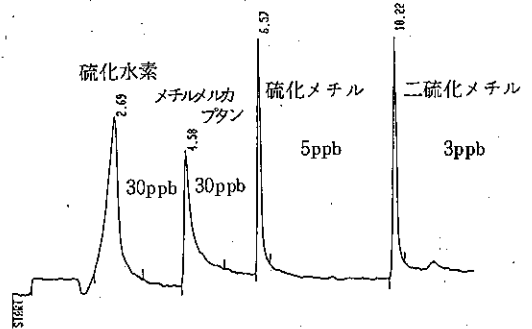


図7 クロマトグラム例 (開始温度35℃ 注入量80ml)

(二硫化メチル)の溶離温度より高く、検出器温度より20°C低い温度に設定する。

図7に開始温度35°C、試料導入量80mlの条件で得られた4種類の硫黄化合物のクロマトグラムの典型例を示す。硫化水素のピークには顕著なリーディングが見られるが、これはピークの前後で昇温条件が変わっているためである。メチルメルカプタンのピークは、ややテーリングしており、分析系内の不活性化がまだ完全でなく、吸着による影響が残っていることを示している。硫化メチル及び二硫化メチルは、鈍い対称ピークであり、理想的な形である。この4種類の硫黄化合物は、完全にベースライン分離をしている。混合ガスに、この4種類の硫黄化合物の他に二硫化炭素、エチルメルカプタンを加えた他のクロマトグラフでは、硫化水素、メチルメルカプタン、二硫化炭素、硫化メチル、エチルメルカプタン、二硫化メチルの順に溶出し、二硫化炭素、硫化メチル、エチルメルカプタンのピークが近接して現れ、ベースライン分離はしなかった。

分析に要する時間は、オープンの冷却時間を含めて、20分~30分であった。

(4) 再現性

つぎに、再現性に及ぼす種々の要因について検討した。硫黄化合物のように、反応性の高い物質をGC分析する場合には、分析系内での分析成分の分解などが無視し得ない程度、起きることがある。このため、一般に分析成分を含む混合ガスを本分析に先だって何度か繰返し導入する必要があり、そうすることによって分析系内の接ガス部の活性部位が徐々に不活性化され、成分のクロマトグラフのピーク高が平衡に達する(コンディショニング効果)。分析開始時に一度高濃度の混合ガスを注入すると、1, 2回の注入でピーク高は平衡に達した(図3)。

また試料導入の間隔を変えると、ピーク高(平方根)が若干変動した。1時間、試料の導入を休止すると、硫化水素で4%~6%(ピーク高の平方根)の低下がみられた(図2及び図3)。その他の成分の低下はそれより小さかった。

つぎに、繰返し測定で試料ガスの成分濃度の変動が大きいとき、その影響をどの程度受けるか(履歴効果)を調べた(図8)。図から分かるように、濃度変化後ピーク高(平方根)は先行する試料濃度に多少引きずられてはいるが、濃度の10倍程度の変動では、その影響はほと

√ピーク高(各平均値に対する相対値)

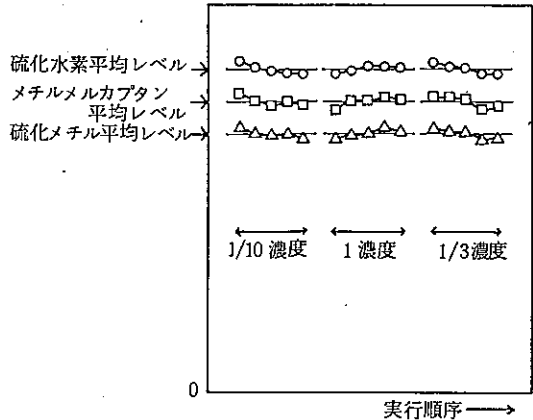


図8 GS-Qカラムの履歴効果

√ピーク高(相対値)

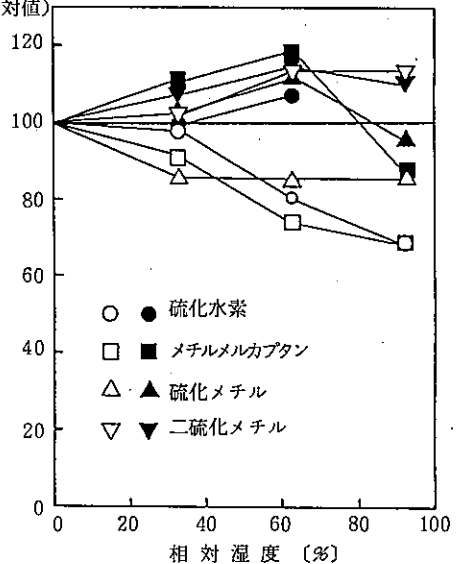


図9 湿度のピーク高への影響

んど無視できる。

つぎに試料ガスの湿度が、ピーク高(平方根)に与える影響を調べた(図9)。オープンの初期温度が35°Cのときは、湿度の影響が見られ、湿度93%で硫化水素とメチルメルカプタンのピーク高(平方根)が約30%低下した。0°Cのときは、湿度による影響は見られなかった。

つぎに、同一試料を繰返し測定し、分析精度（再現性）を求めた。変動係数は、硫化水素2.7%、メチルメルカプタン0.9%、硫化メチル1.5%（以上濃度30ppb）、二硫化メチル1.2%（10ppb）であった。これは、低温冷却する方法の変動係数が5%~10%であるの³⁾に比べて非常に良い値である。

(5) 検量線と検出下限

上記4種類の硫黄化合物について各種の濃度の校正ガスを調製し、試料の導入量、GCオープンの開始温度を変えて数種類の検量線を作成した。これから、校正曲線の直線性、検出下限を検討した。4種類の硫黄化合物について、濃度とピーク高をlog-logで表示した検量線を図10（開始温度35℃）及び図11（同0℃）に示す。試料80ml（100ml）注入時の検出下限（かっこ内の値は開始温度0℃のとき）は、硫化水素3ppb（0.8ppb）、メチルメルカプタン3ppb（1ppb）、硫化メチル0.6ppb、二硫化メチル0.4ppbであった。検量線の傾きから求めたべき指数は、2より少し大きい値であった。

4 まとめ

本研究で開発した測定法は、つぎのような特徴を有する。

(1) 悪臭防止法施行規則で規定する4種の硫黄系悪臭物質（硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、及

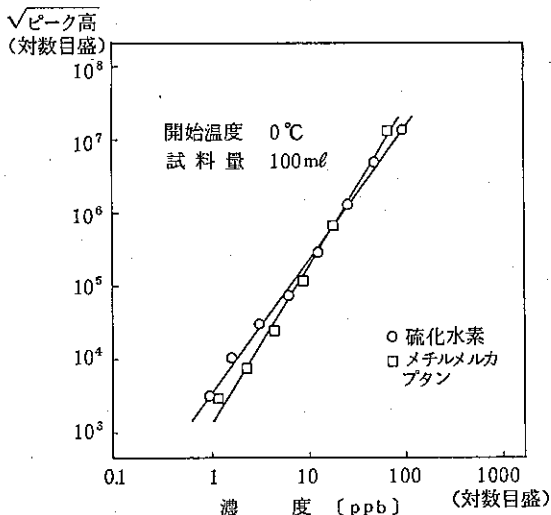


図11 検量線（開始温度0℃）

び二硫化メチル）を、液化酸素などによる低温濃縮をすることなく、1ppb程度まで、簡便迅速に測定できる。これは、従来の直接注入法の100倍程度の感度の向上にあたる。

(2) 分析の再現性が良く3%以内である。

(3) 数回の試料注入で分離カラムのコンディショニングが完了し、また試料注入間隔の影響や履歴効果が小さい。

参考文献

- 1) D.F. Adams and S.O. Farwell, in "Air Pollution" (A.C. Stern, ed.), Vol. 7, p.47. Academic Press, New York, 1986.
- 2) 「悪臭物質の測定方法」昭和59年3月21日 環境庁告示 第7号.
- 3) 加藤龍夫：大気汚染物質の測定，安全工学協会編，安全工学講座7 大気汚染 p.191, 海文堂 (1982).
- 4) W. Jennings, in "Analytical Gas Chromatography", Chap. 8, p.175. Academic Press, New York, 1987.
- 5) R.M. Harrison, in "Handbook of Air Pollution Analysis" (R.M. Harrison and R. Perry, ed.), 2nd ed., Chap. 6, p.329. Chapman and Hall, London, 1986.

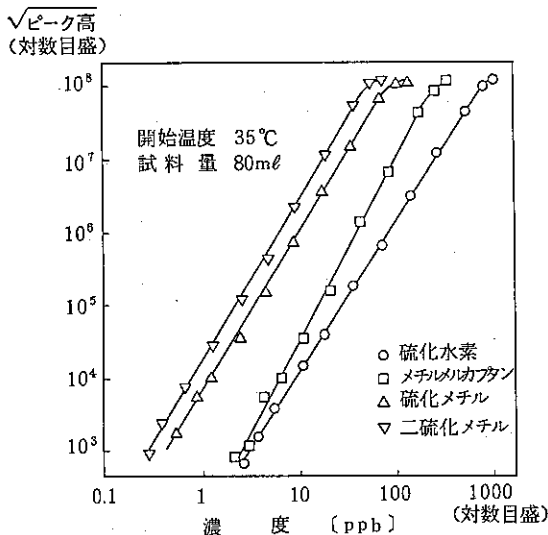


図10 検量線（開始温度35℃）