

連続濃縮器を用いた捕集/保存/分析システム

栗田 恵子 青木 一幸

要 旨

連続濃縮器を用いてガス状硝酸等の水溶性ガスを捕集した後、イオンクロマトグラフで自動的に分析する捕集/保存/分析システムを試作した。試料の保存は長さ50mのポリプロピレン製チューブからなるチューブコレクターを用いるが、この中には200個程度の試料が空気を仕切りとして保存される。この際、長期の保存では硝酸の損失が無視できないので、これを抑制するために水酸化ナトリウムを添加するようにした。試料の捕集が終わると、チューブコレクターは実験室に持ち帰り分析される。中の試料はポンプで一つずつ濃縮管に送られ、次いで分離カラムに送られる。これらのタイミングは試料位置の光学的読みとり機構とシーケンスコントローラによって制御される。

キーワード: 自動分析、連続濃縮器、チューブコレクター、濃縮カラム

はじめに

硝酸や塩化水素ガスはアンモニアと結合して可逆的に粒子に移行する。拡散ディニューダー法はこのようなガスを粒子と分離して捕集するための標準的方法である。しかし従来は固体の吸収剤を用いていたため、1回の測定に時間がかかり、手順も煩雑であった。筆者らはこれを解決するために連続濃縮器とチューブコレクターを開発した¹⁾²⁾³⁾。連続濃縮器は、吸収剤として液体を使用して速い応答と簡便な取り扱いを実現するために開発されたディニューダーである。チューブコレクターは連続濃縮器で得られた試料を捕集、保存するためのもので、内径2mm、外径4mm、長さ50mのポリプロピレン製のチューブでできており、チューブの中に空気を仕切りとして200個以上のサンプルを保存できるようにになっている。今回はチューブコレクターに保存されているサンプルを自動的に濃縮分析するシステムについて報告する。

実験

1. 濃縮カラムへの試料導入圧力と導入流量の関係

濃縮カラムは Dionex TAC-2を用い、チューブコレクターを振動させた場合、させなかった場合について、ポンプ(PP)により導入速度を変化させA点での圧力を測

定した(図1参照)。

2. 試料溶液の調製

- (1) 標準用原液: NaCl 5.85g, KNO₃ 1.01g, (NH₄)₂SO₄ 1.32g,をそれぞれ水で100mLとし、100 mM液を調製した。この3種類の液を1mLずつ取りメスガラスコに混合し、水で100mLとしてこれを標準用原液とした(1mM液)。
- (2) 標準液は上記の標準用原液を0.5mLと0.1M NaOH水溶液0.5mLを混合し、水で100mLにしたものを用いた(Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻:各5μM, NH₄⁺10μM, NaOH 0.5mM)。
- (3) ブランクとしての0.5mM NaOH水溶液は0.1M NaOH水溶液0.5mLを水で100mLにしたものを用いた。

3. 濃縮カラムへの導入可能な試料容量

実験2(2)で調整した標準液の濃縮カラムへの導入量を0.25~0.7mLまで変化させ、それをイオンクロマトグラフで分析して応答を求めた。ただし、イオンクロマトグラフへの試料の導入は図1に示すバックフラッシュ方式ではなく試料の濃縮カラムへの導入方向と同方向に試料が溶出するように設定して行った。

4. サンプルの保存性

標準溶液を調製する際の100mM KNO₃液と100mM NaCl液をそれぞれ1mLずつ取り水で100mLとした

た(1mM KNO₃, 1mM NaCl)。この液1mLを水で100mLとしたもの、連続濃縮器で測定を実施し、液出口から直接得られた液で100mLとしたもの、及びこの液を0.45μのフィルターでろ過した液で100mLとしたものを調製した。これら3種類の液を0.6mLずつ、1種類の液について3個ずつ、計9個を1組として4組の試料を空気を仕切りとしてチューブコレクターに導入したものと100mLのポリエチレンボトルに保存したものをほぼ12日間隔でイオンクロマトグラフで分析して調べた。

またアルカリ添加の効果を調べるためには実験2(1)で調製した標準用原液1mLと0.1M NaOH水溶液各0.0, 0.2, 0.5, 2, mLを連続濃縮器で得られた液(0.45μのフィルターでろ過したもの)で100mLとしたものを調製し、これらの4種類の標準液0.6mLを各3個ずつ前述と同様にしてチューブコレクターに導入し、この計12個を1組として全部で5組60個の試料を1本のチューブコレクターに導入した。これを室内に放置し、ほぼ3週間の間隔で1組の試料を取り出し、イオンクロマトグラフで分析した。

5. イオンクロマトグラフでの分析

装置はDionex DX-500を、カラムはAG12 + AS12を、溶離液は2.7mM Na₂CO₃ + 0.03mM NaHCO₃を用い、溶離液流量1.3mL/minの条件で分析を行った。サンプルの保存性の試験はループによる定量分析であり、他は濃縮カラムを用いた分析である。

6. サンプルの交互分析

実験2(2)で調製した標準液と0.5mM NaOH水溶液を0.4mLずつ交互にあるいはいくつか連続してチューブコレクターに導入し濃縮分析を行った。

結果と考察

1. ポンプの選定と濃縮分析での装置の構成

連続濃縮器で得られた試料はチューブコレクターに空気を仕切りとして導入される。これを濃縮して分析するためには空気と試料の境目を検出し試料のみを濃縮カラムへ導入しなければならない。この境目の検出はフォトインターラプター(PMS:オムロンEE-SPX305-W2A: 以下「センサー」とする)をチューブコレクターの試料出口付近に取り付けて行った。この境目の検出によりポンプの停止を精度良く行うことが分析精度に直接関係する。チューブコレクターの後方から試料を押し出す方式にすると、コレクター内の空気の圧力及

び摩擦力のためポンプの停止と試料の停止に遅れが生じる。これがコレクター内の仕切り空気の量に依存するため濃縮カラムへの試料導入量が不正確になる。このためポンプの位置はチューブコレクターの試料出口側とした。このようにするためには空気と水の混合物を吸引することが可能なポンプが必要である。このためペリスタ方式のポンプ(EYERA MP-3)を用いた。また試料が直接濃縮カラムに導入されるようポンプの位置は濃縮カラムの出口側とし、吸引導入とした。このための濃縮分析用の機器の配置、構成を図1に示した。

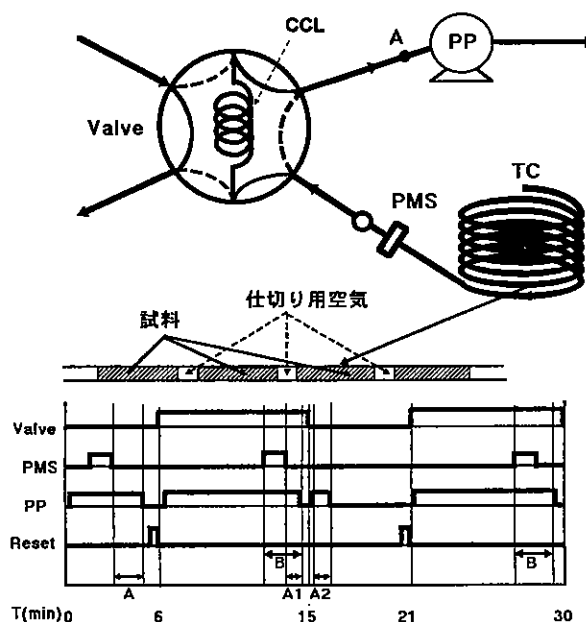


図1 濃縮分析の構成とタイミングチャート

- A : 圧力測定点 PP : ポンプ
- CCL : 濃縮カラム TC : チューブコレクター
- PMS : センサー Valve : バルブ

濃縮カラムへの試料の導入は図1の下方に示したタイミングチャートに沿って行われる。まず、バルブが破線で示した経路の状態ではポンプ(PP)を稼働させる。そしてセンサーで仕切りの空気の終わりすなわち試料の頭を検出してこの部分がバルブの切り替え部分の中央まで進んだら、ポンプを停止させる。この停止はセンサーによる検出後のポンプの稼働時間(A, A1+A2)を設定して行う。これにより仕切りとしての空気が捨てられる。ここでバルブを実線の経路に切り替え、再びポンプを稼働させ、試料の濃縮を開始する。次に試料の最後尾をセンサーで検出し、これがバルブの切り替え部分の中央に進んだ時点でポンプを停止させ、濃縮を完

了する。これも空気を捨てる場合と同様にポンプの稼働時間(B)を制御して行う。その後、バルブを破線の経路に切り替えてイオンクロマトの分析を開始する。以後この操作を繰り返し、自動分析を行う。センサーによる空気と試料の境目の検出信号によるポンプの制御はプログラマブルコントローラ(オムロンSP-20)で行い、バルブの切り替えはオートサンプラー(Dionex DAS-100)の信号をそのまま利用した。これにより15分周期で試料の分析が可能となった。

2. 試料導入時の圧力と導入流量の関係

試料の導入に用いるペリスタ方式のポンプは発生圧力の限界が1 atm程度であるため、濃縮カラムへの試料の導入が可能かを調べた。結果は図2のようであった。

また図2からは試料の導入時にチューブコレクターを振動させることは導入時の圧力を下げるのに有効であることがわかる。チューブコレクター内の試料の移動流量は試料の管壁への残留を避けるために0.5mL/min以下に保つ必要があるが、この範囲ではペリスタ方式のポンプが使用可能であることがわかった。

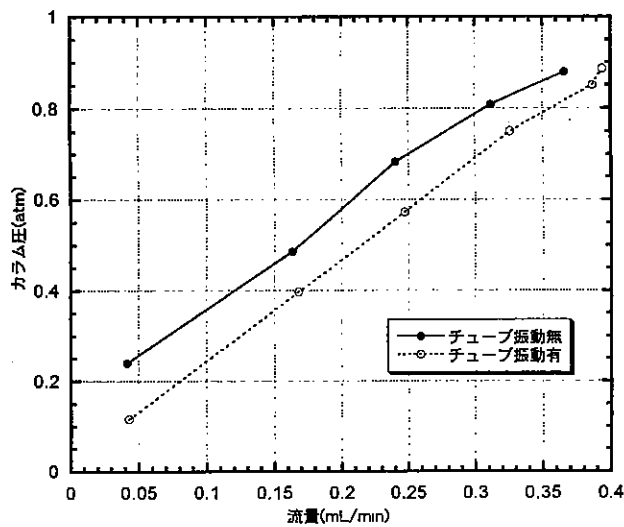


図2 濃縮カラムはの試料導入流量と圧力の関係

3. 試料の保存性

連続濃縮器で得られた試料は水を吸収液としておりチューブコレクターに保存されるが、長期間保存すると硝酸が減衰することがわかった。このため保存性の試験を行った。結果を図3に示す。図3-1は実験4の前半で述べた方法に従って調製した試料を用いた。この結果ボトルでの保存は問題ないが、チューブコレクターでは2週間程度でも硝酸の減衰が起きていることがわかる。この減衰は連続濃縮器からの試料をベ

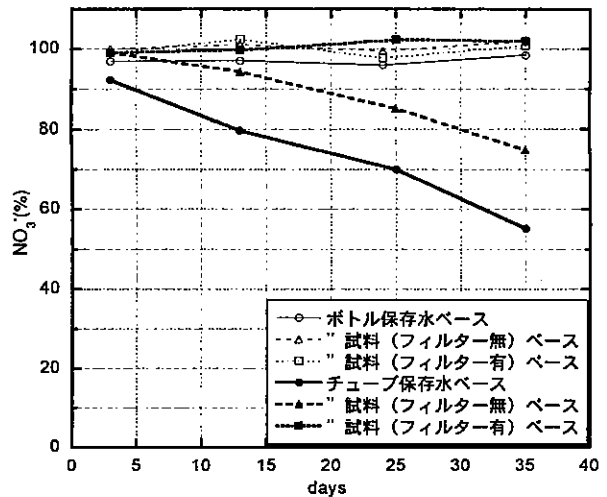


図3-1 ボトル及びにチューブコレクター内でのサンプル保存性

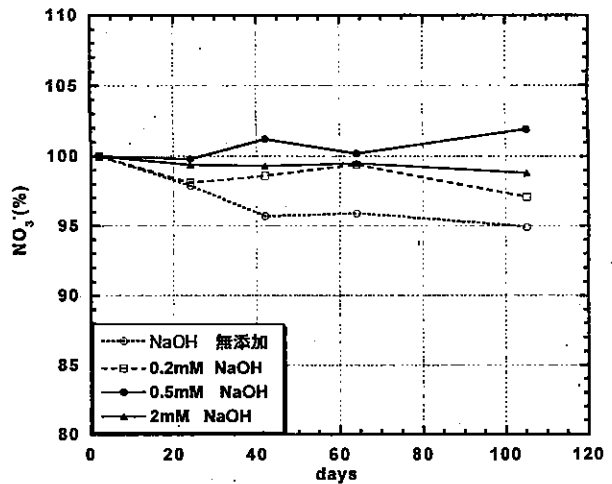


図3-2 チューブ内でのサンプル保存性 アルカリ添加効果

ースにした標準液と水をベースにした標準液では水のほうが大きい。また前者の場合でもフィルターを通すことにより減衰が見られなくなることがわかった。そこで連続濃縮器の試料はフィルターを介してチューブコレクターに導入することとした。水をベースにした標準液と試料をベースにした標準液では前者にはアンモニアは含まれていないこと、およびフィルターを通すことにより硝酸の減衰が少なくなることから、これには試料中の微生物が関係していると推測された。そこでこの働きを抑制するために、アルカリを添加してチューブコレクターでの長期間の保存性を調べた。試料の調製は実験4の後半の記述に従った。結果は図3-2のようになり、アルカリ濃度が高いほど保存性は良いが、NaOHを0.5mM以上の濃度となるよう添加すれ

ば、100日で2%以内の減衰であることがわかった。

4. 濃縮カラムへの導入可能な試料体積

濃縮カラムへ導入する標準試料の量を変化させて応答を調べた。その結果Cl⁻イオンは0.5mLを超えると比例的な応答が得られなかった(図4参照)。

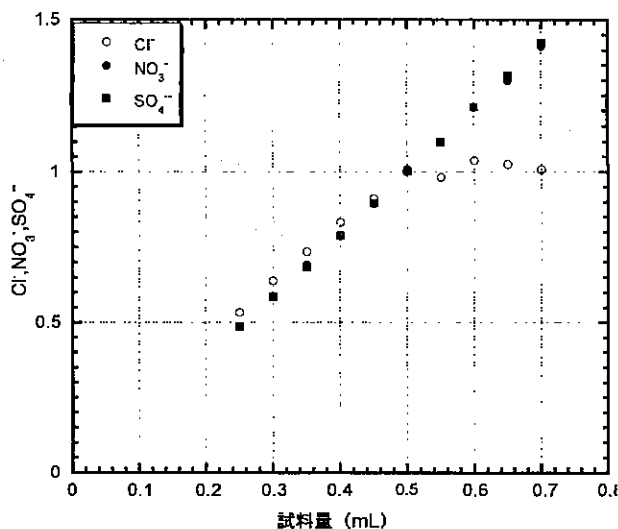


図4 濃縮カラムへの試料導入量と応答 (0.5mM NaOH添加試料)

これは試料にアルカリを添加しているためCl⁻イオンが溶離してしまうためである。したがってアルカリの添加量は最小限に抑える必要がある。そこでNaOH濃度は0.5mM、濃縮試料容量は0.4mLとした。

5. 隣り合う試料の影響

隣り合う試料の影響の程度や濃縮分析の安定性をみるためにチューブコレクターに標準試料とブランク試料を交互に、あるいは連続的に導入し、これを濃縮自動分析した。この結果を図5に示す。図からわかるよ

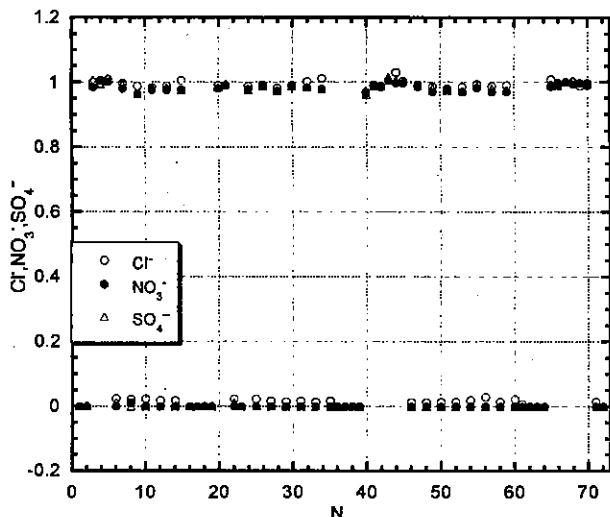


図5 標準とブランクの濃縮交互分析 (試料0.4mL, 0.5mMNaOH添加)

うに各イオンとも連続した試料と交互のものは平均値では2%以内の違いであった。しかしばらつきの最大の幅はNO₃⁻, SO₄²⁻では5%, Cl⁻では8%程度であった。

まとめ

以上のように連続濃縮器からの試料捕集用のチューブコレクターに保存された試料をイオンクロマトグラフで濃縮自動分析するための装置を考案し、試作、試験を行った。この結果、隣り合う試料同士の影響は平均値で2%程度で濃縮分析が可能なのことがわかった。しかし、分析値のばらつきを少なくすることは今後の課題であり、試料の導入方法を改善する方向で取り組む予定である。

参考文献

- 1) 栗田恵子、青木一幸：連続濃縮器を用いた大気中ガス状硝酸の測定、東京都環境科学研究所年報.1990.p.48~51.
- 2) 栗田恵子、青木一幸：連続濃縮器を用いた大気中ガス状硝酸と塩化水素の測定—野外測定について—、東京都環境科学研究所年報.1992.p.308~312.
- 3) 栗田恵子、青木一幸：連続濃縮器による大気汚染物質の自動測定、東京都環境科学研究所年報.1998.p.40~46.