

連続濃縮器による大気中の塩化水素、硝酸、アンモニアの自動分析

栗田 恵子 青木 一幸

要 旨

連続濃縮器とチューブコレクターを用いて大気中の酸性及び塩基性ガスを捕集し、得られた試料溶液中のイオンを自動的に分析するシステムを製作した。連続濃縮器によって捕集された試料溶液には保存性を良くするためのチモールが添加され、チューブコレクター内に空気を仕切りとして200個程度が保存される。チューブコレクターに集められた試料溶液は、まず、陽イオン濃縮カラムで、次いで、陰イオン濃縮カラムで濃縮される。濃縮カラムは少量の水で洗浄され、陰陽イオンそれぞれの分離カラムに接続され、イオンの分析が行われる。その後、濃縮カラムは分離カラムと切り離され、次の測定サイクルに備えて水洗される。これを繰り返す事によって、チューブコレクターに保存された試料は自動的に分析される。

キーワード：自動分析、連続濃縮器、チューブコレクター、両イオン分析、濃縮カラム

1 はじめに

著者らは新しい気液接触方式のディニューダーとして連続濃縮器を開発し、簡便な試料捕集と連続測定を可能にした¹⁾²⁾。連続濃縮器は吸収液として水を用いているので大気中の水溶性のガスを捕集することが可能であるが、今までは硝酸や塩化水素等の酸性ガスとアンモニアのような塩基性ガスは別々に測定してきた。それは、硝酸イオンの保存性を良くするためにアルカリを添加している為で、これによりアンモニアの測定が難しくなるからである。もし、酸性ガスと塩基性ガスが同時に測定できれば、これらの物質の間の気固平衡を論ずるのに大変好都合になるが、測定上の問題の為に、これらを別々に測定してきたのである。今回は、この問題を克服する為にアルカリに替えてチモールを用い、硝酸、塩化水素、及びアンモニアの同時サンプリング、同時分析を試みたので報告する。

2 実験

(1) 連続濃縮器とチューブコレクター

連続濃縮器及びチューブコレクターについては詳細を

既に報告している¹⁾²⁾、ここでは簡単に概要を述べる。連続濃縮器は垂直に立てたガラス管(内径2mm、長さ80cm、パイレックスガラス管)の内壁にサンプルガス(1.2L/min)の摩擦力を利用して吸収液の薄膜を作り、これをディニューダーとして機能させるものである。吸収液として水を用いているのでサンプルガス中の多様な水溶性のガス成分が吸収液に捕集される。得られた試料は空気を仕切りとしてチューブコレクター(内径2mm、外径4mm、長さ50mのPFAチューブ)に保存される。これは1試料を0.5mLとして200個程度の試料を保存できる。従って1時間に1試料を採取する場合1週間分以上の試料を捕集できるものである。

(2) 試料溶液の調製

ア チモール原液はチモール400mgをエタノール35mLに溶かし、水で100mLにしたものを用いた。

イ 標準原液は0.1N硝酸[HNO₃]とそれぞれ1mMの硝酸ナトリウム[NaNO₃(0.850g/100mL)]、硝酸カリウム[KNO₃(1.011g/100mL)]、塩化カルシウム[Ca(Cl)₂(1.111g/100mL)]、硫酸マグネシウム[MgSO₄(1.204g/100mL)]を1mLずつと硫酸アンモニウム[(NH₄)₂

SO₄(1.322g/100mL)]を0.5mLと合わせて100mLにしたものを用いた。(Cl⁻:2mM,NO₃⁻:3mM,SO₄⁻:1.5mM,Na⁺,NH₄⁺,K⁺,Mg⁺⁺,Ca⁺⁺:各1mM)

ウ 標準液は上記の標準原液を0.5mLとチモール原液10mLを混合し、水で100mLにしたものを用いた(Cl⁻:10μM,NO₃⁻:15μM,SO₄⁻:7.5μM,Na⁺,NH₄⁺,K⁺,Mg⁺⁺,Ca⁺⁺:各5μM)

エ ブランク液はチモール原液10mLを水で100mLにしたものを用いた。

オ チモール無添加標準液は標準原液0.5mLを水で100mLにしたものを用いた。

(3) 隣接する試料の影響

2実験(2)ウ及びエで調製した標準液とブランク液を交互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、イオンクロマトグラフで分析した。

(4) イオンクロマトグラフでの分析

装置はDionex DX-500を用いた。陽イオンの分析は濃縮カラムとしてTCC-LP1を、分離カラムとしてCG12A+CS12Aを、溶離液として18mMメタンスルホン酸を流量1.0mL/minで用いて行った。陰イオン側はそれぞれTAC-LP1,AG12A+AS12A,2.7mM Na₂CO₃+0.03mM NaHCO₃を1.3mL/minで行った。

(5) 濃縮分析のための構成

分析は試料溶液を陽イオン濃縮カラムと陰イオン濃縮カラムを直列にして濃縮し、イオンクロマトグラフへ導入する方法で行った。この時の装置の構成を図1に示す。チューブコレクター中の試料溶液と仕切り空気の検出には試料導入用ポンプ(PP1:MasterFlex7553-80)の前後2箇所のフォトマイクロセンサー(PMS1,PMS2:両者共omron EE-SPX305-W2A)を用いた。仕切り空気の排出及び上記の濃縮、洗浄はPMSの信号によりバルブ(Valve1,Valve2:高砂電気工業PM-1015W)及びポンプ(PP1,PP2:EYELA MP-3)をプログラマブルコントローラー(omron SP20-DR-A)で制御して行った。

(6) 野外測定

2001年8月8日13:20より8月10日8:40まで当研究所屋上でサンプリングを実施した。サンプリング間隔は20分で行った。

3 結果と考察

(1) チモール添加による保存

チューブコレクターでの保存の際、従来はアルカリ

を添加して試料中の硝酸イオン(NO₃⁻)の減衰を抑えてきた。しかし、これでは不十分であることが分かった。そこでイオン成分の保持とアンモニアの定量を可能にするため、チモールを添加する事にした。チモールは降水中のイオン成分を保持させるための添加剤としても用いられている³⁾防腐剤の1種である。これはイオンクロマトグラフによる分析には影響を及ぼさないが、水に対する溶解度が小さい(<1g/1000mL)。このためチューブコレクターに導入する試料溶液への添加には2実験(2)アで述べたようにエタノールに溶解したものを(チモール400mg/100mL,35%EtOH)を1サンプルにつき0.05mL添加するようにした。試料溶液中の濃度はほぼチモール400mg/1000mL,3.5%EtOHとなる。チモール添加の有効性は現在試験中であるが、1ヶ月では減衰は見られていない。又2000年から2001年にかけての冬期調査ではチモールを添加して試料採取を行ったが、Cl⁻,NO₃⁻,NH₄⁺共に特に顕著な減衰は見られなかった。

(2) 濃縮分析

ア 濃縮方法

チューブコレクター内の試料溶液の導入は陰イオン、陽イオンの濃縮カラムを直列に接続して以下の様に行った。

- ① 先ず、仕切り空気を捨てるため濃縮バルブ(CV Valve)を分析状態(図1の破線の状態)にしておく。

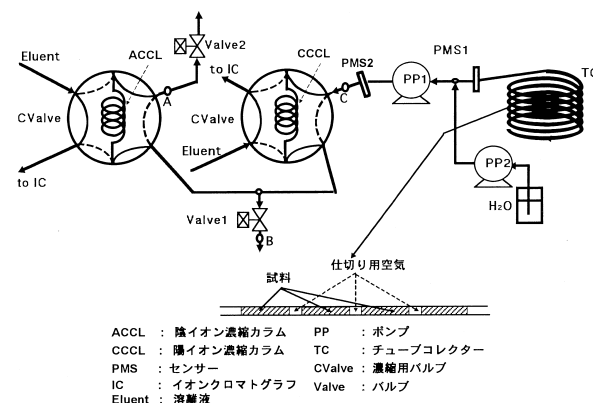


図1 濃縮自動分析の構成

- ② 試料導入ポンプ(PP1)を稼動してセンサー(PMS1)で試料溶液の先頭を検出し、この信号で水注入ポンプ(PP2)をオンにして試料の直前に水が挿入されるようにする。これは濃縮用バルブ(CV Valve:RHEOD YNE9710)の切り替え時に陽イオン濃縮カラム(CCCL)

に残留している溶離液が陰イオン濃縮カラム (ACCL) に導入されてしまうのを避けるためのものである。PP2は1.4mLの水が注入されると停止する。一方PP1はポンプ後方のセンサー (PMS2) で挿入された水の先頭を検出し、これがA点まで導入された時、停止する。これで仕切り空気が捨てられる。

③次に試料溶液の濃縮のため濃縮バルブ (Cvalve) を濃縮状態 (図1の実線の状態) にする。

④先ずバルブ (Valve:高砂電気工業PM-1015W) を排出に切り替え、再びPP1を稼動し、試料の濃縮に先だってCCCLを水で洗浄し、その洗浄液はB側へ排出する。これは陽イオン濃縮カラム中に残留している陽イオン分析用の溶離液を排出し、陰イオン濃縮カラムに入らないようにするためである。

⑤この後Valve1を切り替え、試料溶液の濃縮を開始する。

⑥この間ポンプ (PP1) は稼動を続け、センサー (PMS1) が試料溶液の後尾を検出すると試料溶液の直後に洗浄用の水が挿入されるようポンプ (PP2) が稼動する。

⑦ポンプ (PP2) は1.0mLの水が注入されると停止する。これは試料中のエタノールの妨害を少なくするため、試料溶液の濃縮が終了後、濃縮カラムを再び水で洗浄するためのものである。

⑧ポンプ (PP1) はセンサー (PMS2) が試料溶液直後に挿入された洗浄水の後尾を検出した信号を用いて停止し濃縮を完了する。

⑨この後、濃縮バルブを切り替えて、濃縮された試料はイオンクロマトグラフへ導入され分析される。試料溶液に添加したチモールを溶解するためのエタノールは濃縮カラムには濃縮されないが、濃縮カラムに残留している分が妨害となる。この濃縮終了後のカラムの洗浄によりエタノールを洗い出し、妨害を減少させた。

イ 濃縮カラムの直列接続の利点

試料溶液に含まれる陰陽イオンの同時分析ではひとつの試料溶液をふたつに分け、各々を陰イオンと陽イオンの分析に供する方法と試料溶液を分けずに陰陽イオンの濃縮カラムを直列に通して分析する方法⁴⁾が考えられる。連続濃縮器の試料溶液は試料量が大气の温度、湿度により変化するためサンプルの全量分析が必要である。このため後者の直列濃縮の方法とした。

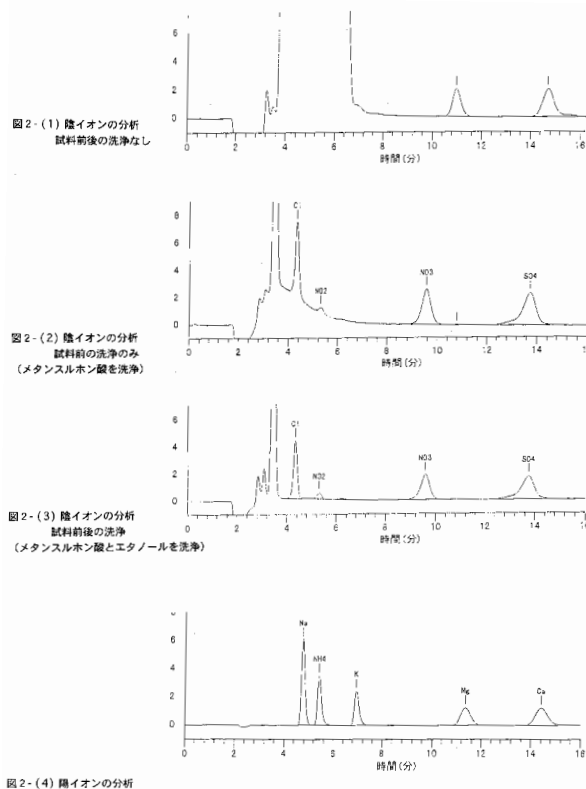


図2 チモール添加試料濃縮分析チャート

ウ 水洗浄の影響

試料溶液濃縮前と濃縮後に濃縮カラムを水で洗浄する方法については3実験と考察(2)アの項で述べた。洗浄の影響を見るためのイオンクロマトグラフでの分析チャートを図2に示す。これらは標準液を分析したものである。濃縮前の洗浄を行わないと陽イオン溶離液のメタンスルホン酸が大量に陰イオン濃縮カラムに導入され、Cl⁻のピークは検出されない (図2-(1))。濃縮前の洗浄のみを行った場合はメタンスルホン酸のピークは小さくなり、Cl⁻のピークは検出されるが、エタノールの妨害で正しい定量はできない (図2-(2))。濃縮前後に洗浄を行うと定量が可能となることわかる (図2-(3))。陽イオン側のチャートは図2-(4)のとおりである。水洗浄による各イオンの損失を測定した結果を図3に示す。ここでCl⁻については濃縮後の洗浄を行わない場合は正しく定量されないため、洗浄水0mLのプロットはチモール無添加の標準液を用いて実験したものである。図3から分かるように洗浄水が3mLまではCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻-共に濃縮カラムからの流出が起こらないことが分かる。このことから濃縮後の洗浄は陰イオン濃縮カラム内のエタノールを洗い出すため水1.0mL

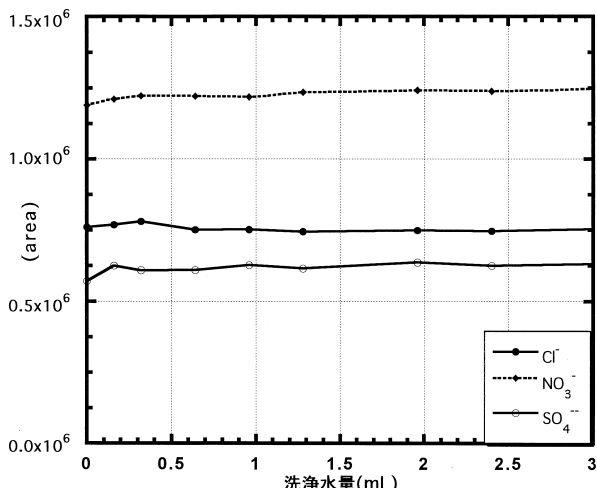


図3 洗浄の影響 (TAC-Lp1)

で行うこととした。この量であればNH₄⁺については図示していないが、損失は見られなかった。又、濃縮後の洗浄は試料溶液全量を陰イオン濃縮カラムに導入するためにも必要不可欠である。

(3) 隣接する試料の影響

ア チューブコレクターの材質の変更

チューブコレクターとしては従来は内径2mm、外径4mmのポリプロピレン (PP) のチューブを使用していた。しかし管壁への試料溶液の残留が認められたため、テフロン系のPFAチューブに変更した。この材質はPPと比較すると空気透過性が高いためチューブコレクターでの試料採取の際仕切り空気を従来より多くし、約3倍の0.3mLとして使用するようになった。

イ チューブコレクター内標準試料の分析

2実験(3)で述べたようにチューブコレクターに導入

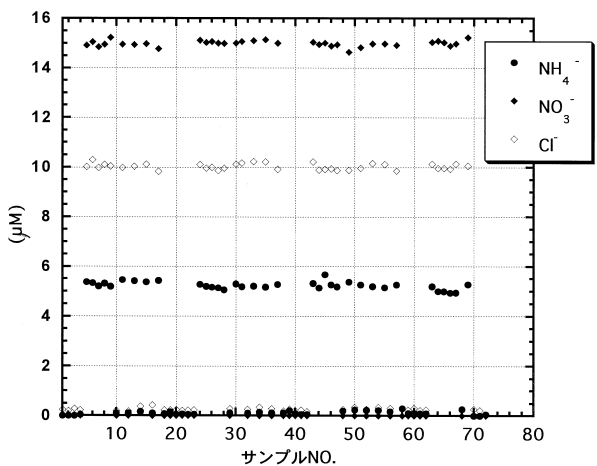


図4 チューブコレクター内標準液とブランクの濃縮自動分析

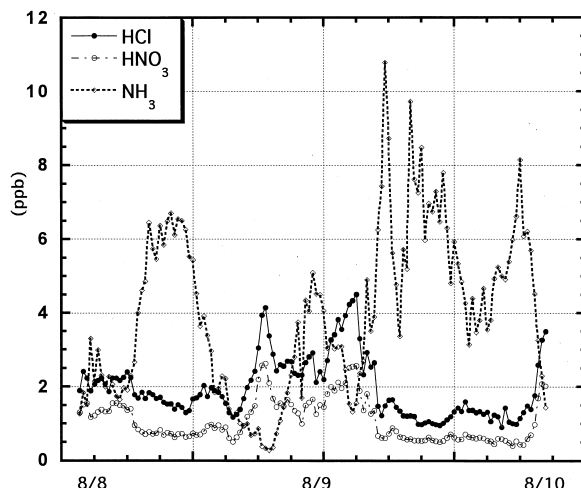


図5 測定結果 (環境科学研究所)

した試料をイオンクロマトグラフで自動濃縮分析した結果を図4に示す。各イオンの連続測定と交互測定の平均値はCl⁻ 10.00 μM、10.05 μM、NO₃⁻ 15.01 μM、14.98 μM、NH₄⁺ 5.17 μM、5.29 μM、でNH₄⁺については交互測定値が幾分か大きい、いずれも違いは3%以内であり、隣接する試料の影響は無視できる。

(4) 野外測定結果

図5に測定結果を示す。

4 まとめ

連続濃縮器とチューブコレクターにより水溶性ガスを捕集し、イオンクロマトグラフにより陰陽両イオンを自動的に分析する方法を検討した。本法により、塩化水素、硝酸、アンモニアの濃度を自動測定できるようになった。今後、当研究所屋上でモニタリングを実施する予定である。

参考文献

- 1) 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
- 2) 栗田恵子、青木一幸：連続濃縮器を用いた捕集/保存/分析システム、東京都環境科学研究所年報.1999.p.199
- 3) 福崎紀夫：降水試料保存方法としてのチモール添加の有効性、第38回大気環境学会講演要旨集.C117.(1997)
- 4) 田中茂ら：拡散スクラバーとイオンクロマトグラフを用いた大気中の微量酸性・塩基性ガスの自動連続同時測定装置の開発、環境と測定技術.Vol.21 No.2.p.13.(1994)