

大気中悪臭硫黄化合物 測定方法の検討

Studies on the measurement method of ill-smelling sulfur compounds in the air

石黒智彦* 長谷川 隆* 加藤龍夫**

Tomohiko Ishiguro, Takashi Hasegawa and Tatsuo Kato

1 緒言

悪臭防止法案が昭和 46 年に制定されるに当たって、著者らはその技術上の準備に参画した。その際悪臭の計測を、悪臭化合物の化学分析によって行うことを提案し、この基本方針が採用された結果、わが国独自の法規制をみるに至った。^{1,2,3)} 公害事象として悪臭に対する上記の考え方は、一つには当時わが国の汚染問題がしばしば深刻な政治紛争となる傾向があって、環境対策を正常なルールにしたがって進めるためには、全般に化学汚染の内容をもっと高い水準で把握することの必要性が痛感されていたことと、もう一つは、当時点ですでに臭気物質を含む多数の汚染質を 1/100 ppb の低濃度で分析することが可能になっており、今後の研究によりこれらを一般化することに技術上の障害はないと判断されたこと、以上 2 点が根拠となった次第である。本報告は後者の環境計測の一般化の作業に関するものである。ここで硫化水素、メチルメルカプタン、ジメチルサルファイドを取りあげたのは、これらが代表的悪臭化合物として最初に規制対象とされたことに基づいている。

2 装置と操作法

2-1 原理

上記三種硫黄化合物および濃度 0.1ppb までを対象とした。したがって従来この条件に合った方法として、試料の低温濃縮、GC分離、FPD検出を採用した。

2-2 装置および操作法

試料採取：採取容器として 1 l のパイレックスガラス製で、テフロン-ガラスバルブコックを備えた図 1 に示

す型のびんを用意する。また、やや濃度の高い 10 ppb 以上の試料に対しては、全く同型の 200 ml のびんが用いられる。洗浄は約 20ml の 10 N リン酸溶液、ついで約 20ml の蒸留水で行い、100°C 窒素ガスで乾燥する。

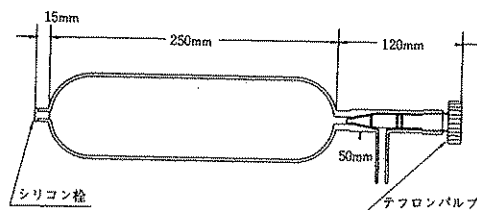


図1 1ℓ真空採集容器

試料採取に当たっては上記容器をあらかじめ真空ポンプで排気真空にし(約 10分)、大気あるいは排ガスはコックを開いて吸引採取する。この際必要に応じてテフロン製細管を用いる。

試料濃縮：採取試料はいったんガスクロマトグラフ用

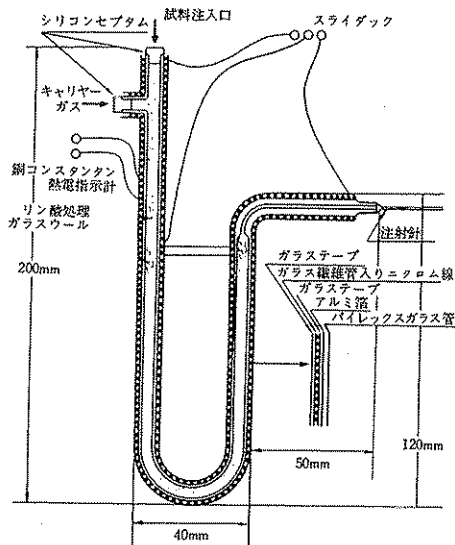


図2 コックなしGC試料管

* 日本環境衛生センター公害部特殊公害課

Odor Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

** 横浜国大環境科学研究センター

Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama University

試料管に濃縮する。この試料管はコックなしの形式で、内径4mmのガラスU字部分に充てん剤をつめ、導入用に注射針を備えたもので、図2に示した。なお、充てん剤はカラム充てん剤と同じものでよく、25% トリスシアノエチプロパンシマライトAWとし、U字管外側はガラステープ絶縁ニクロム線を密に巻いて加温できるようにした。

採取びん、試料管および真空ポンプを図3のように接続する。試料管を液体酸素で冷却し、ポンプを作動して吸引濃縮する。濃縮所要時間は1ℓに対し10分あるいはそれ以上とする。移しかえの後、1ℓ程度の清浄窒素を採取びんに注入し、同様の操作で容器中被検成分のわずかな残留分を追出し濃縮する。

- 1 真空ビン
- 2 テフロンバルブ
- 3 ステンレスパイプ
- 4 コックなしGC管
- 5 デュアピン(液体酸素入り)
- 6 真空計
- 7 真空ポンプ

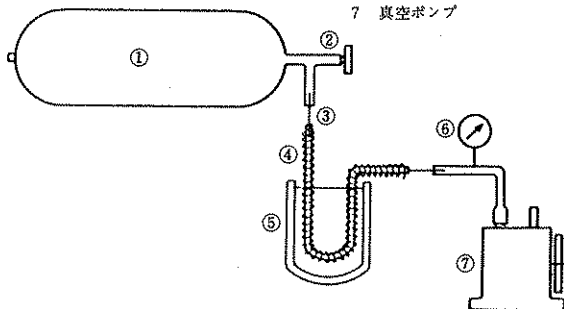


図3 濃縮系統図

GC導入分析：被検成分を濃縮した試料管は、液体酸素で冷却した状態でガスクロマトグラフに接続する。ついでガスクロマトグラフの流路を切りかえて試料管にキャリアーガスを流し、キャリアーガスの流量が安定し、また検出器の応答のないことを確認した後、液体酸素を取りはずし、試料管を -183°C から 70°C まで約2分間で加熱昇温し、ガスクロマトグラフ一般操作にしたがって被検成分を測定する。なお、導入系統において流路に液体酸素で冷却したモレキュラシーブ5A充てん管(3

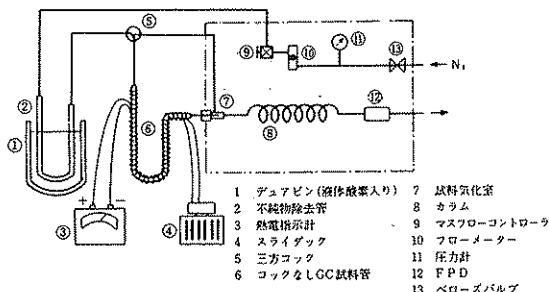


図4 ガスクロマトグラフ導入系統図

mm ϕ ×30cm)を置き、キャリアーガス中に含まれることのある硫黄化合物不純物を除く。ガスクロマトグラフ導入操作系統を図4に示す。

ガスクロマトグラフ条件は、5%ポリフェニルエーテル5リング、クロモソルBW・AW DMCS処理3mm ϕ ×6mふっ素樹脂パイプ、 60°C 、窒素キャリアー50ml/分、または25% TCEP、シマライトAW・D MCS処理80~100メッシュ3mm ϕ ×3m、 70°C 、窒素キャリアー50ml/分とした。この条件での硫黄化合物の分離結果をそれぞれ図5、6に示す。

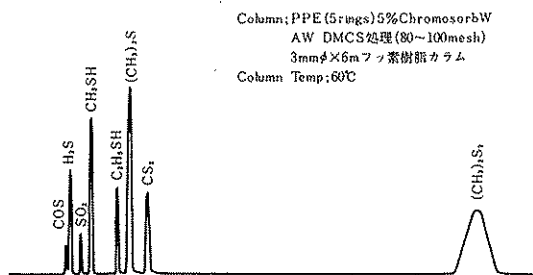


図5 PPEカラムによる硫黄化合物の分離分析例

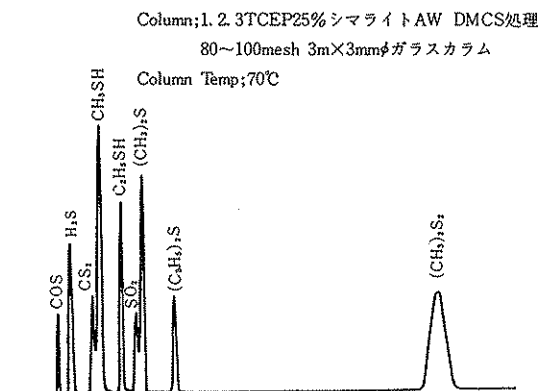


図6 1,2,3 TCEPカラムによる硫黄化合物の分離分析例

被検成分の濃度はあらかじめ作成した検量線から求める。検量線は前述の操作にしたがって、液体酸素で冷却した試料管に標準試料数 μl をマイクロシリンジで正確に注入し、各成分につき 1ng から 10ng の範囲で作成した。相当する硫黄化合物に対する発光光度検出器の応答特性は1.74乗であった。これらの検量線を図7に示した。

本法の分析誤差は1ppbの試料について10%以内であった。

なお、検量に用いる標準試薬は次の要領で調整した。硫化水素標準：硫化水素ガス(大内新興製)100mlを蒸留水100mlに溶解して原液とする。原液はヨウ素滴定に

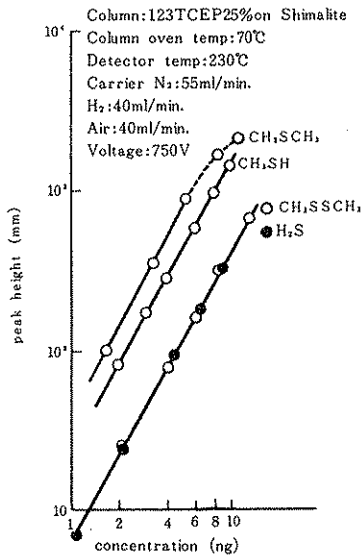


図7 含硫黄化合物の検量線

よって標定し、濃度を定める。この原液をエチルアルコールにて希釈して $1 \text{ mg}/\mu\text{l}$ および $10 \text{ mg}/\mu\text{l}$ の標準液とする。

メチルメルカプタン標準: メチルメルカプタンガス (製鉄化学製) 100 ml をベンゼン 100 ml に溶解して原液とする。原液は ASTM D 1219 - 61 の硝酸銀滴定法により標定し、濃度を定める。この原液をさらにベンゼンにより希釈して $1 \text{ ng}/\mu\text{l}$ および $10 \text{ ng}/\mu\text{l}$ の標準液とする。

サルファイド標準: ジメチルサルファイド (和光純薬特級試薬) 1.0 g をベンゼンに溶解して全量を 100 ml とする。これをさらにベンゼンを用いて $1,000$ 倍、および $10,000$ 倍に希釈して $10 \text{ ng}/\mu\text{l}$ の標準液とする。

なお、溶媒はすべて硫黄化合物の不純物を含まないものとする。

3 分析方法決定に関する検討事項

3-1 容器内での硫黄化合物の保存性

6種類の硫黄化合物について容器中の保存性を調べた。試料ガスは各 500 ppb とし、室内乾燥空气中に混合した。

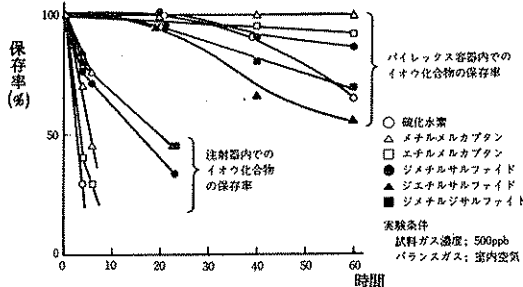


図8 各種硫黄化合物の保存率

保存状態を図8に示す。なお、対比のために 200 ml の硬質ガラス注射器に保存した結果をあわせて示した。

この結果20時間まで90%以上で、60時間でも70%以上の良い保存率であった。これに対し注射器はきわめて悪く、これはスリ表面の吸着のためと考えられる。この状況で各化合物の保存性の順序は、ジメチルサルファイド>ジエチルサルファイド>ジメチルジサルファイド>メチルメルカプタン>エチルメルカプタン>硫化水素であった。

また、ジメチルジサルファイドも同じ傾向で減少しており、メチルメルカプタンが酸化変化する現象はなかった。

つぎに容器材質の適否を比較するために、硫化水素、メチルメルカプタン、ジメチルサルファイドの ppb 濃度の試料について、5種類の容器中での保存率を求めた。ガラス容器のほか、テドラバッグ、マイラバッグ、ポリプロピレンバッグ、アルミバッグであった。各測定値にはばらつきがみられるが、3成分とも同じ減少傾向とみて差支えないので、それぞれ平均値をもって比較をとってみると図9のようになる。

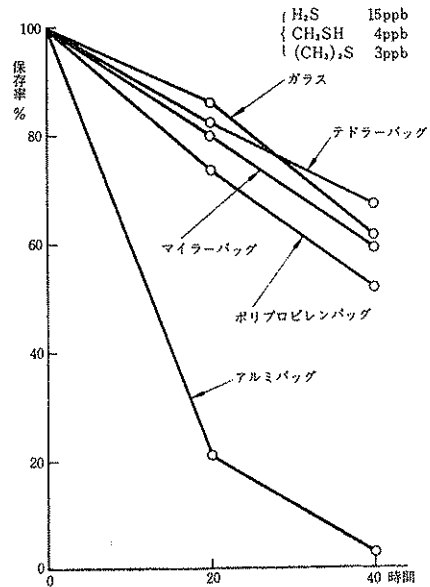


図9 材質の比較

これらの実験では、リン酸処理ガラス容器と、テドラバッグがほぼ同等の良好な成績を示し、20時間放置で80%以上の保存率であった。次はマイラバッグがかなり良い値となっているが、これは被検試料の減衰とともに二硫化炭素とみなされる成分の増加が認められた。アルミバッグはもっとも不良であるが、この場合も同様の成分の発生があり、これらは採取容器として不適当と考えた。

3-2 濃縮操作

試料管の形式：硫黄化合物が吸着性があり、炎光光度検出器の検出適量が数mgの微量であるため、コックなしの試料を採用した。この形式は普通のコック付きの試料管適用外の試料、脂肪酸の導入用に加藤研究室で開発されたものであって、導入実験でみられるように微量硫黄化合物に対し満足すべき性能を示した。充てん物の効果は、液体酸素液面の線に凝縮させた被検成分が昇温方式で分離しつつ導入することにある。

濃縮における捕捉効率、注射針を通し 200 ml/mm を超えない範囲で 100% であった。実験は各 5 ppb 試料について、濃縮を 2 連に連結して求め、表 1 に示す結果であった。ドライアイス冷却を対比して示したが、硫化水素は全く捕捉されず、不適當であると考えた。

表 1 捕捉効率の検討

	硫化水素	メチルメルカプタン	ジメチルサルファイド	ジメチルジサルファイド
ドライアイス・メタノール	0	100	100	100
液体酸素	100	100	100	100

3-3 試料管に捕捉した状態での保存性

一旦液体酸素冷却で捕捉したあと、冷却状態で放置した場合の経時変化を調べた結果は図 10 のとおりであった。また同時にドライアイス冷却と比較して示した。

液体酸素冷却でも硫化水素は減少するので、濃縮後は直ちに分析する必要がある。ドライアイスの場合であれば、沸点の低い順に揮発減少すると考えられる。

3-4 回収率と精度

本操作法にしたがって標準試料の分析を繰返し、回収率と変動係数を求めた。結果を表 2 に示した。

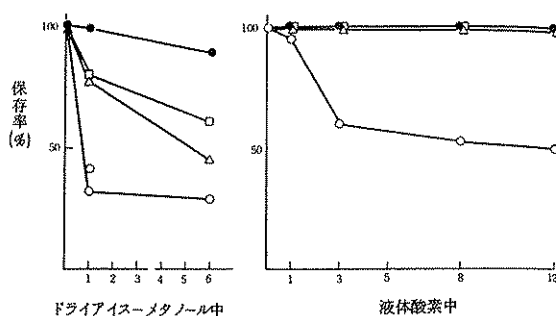


図10 濃縮試料の安定性

表 2 回収率と分析精度

		硫化水素	メチルメルカプタン	硫化メチル	
パイ レック 製真空 ビン	注入試料量	$6.8 \frac{V}{V}$ ppb	$8.0 \frac{V}{V}$ ppb	$3.0 \frac{V}{V}$ ppb	
	試料回収量	1	6.8	8.0	3.0
		2	6.2	7.1	2.7
		3	7.2	7.8	2.9
		4	6.8	8.0	3.0
		5	5.5	8.0	3.2
	回収率	95.6 %	97.3 %	98.7 %	
変動係数	10.20 %	5.00 %	6.13 %		
テド ラバ ッグ	注入試料量	$14.8 \frac{V}{V}$ ppb	$4.4 \frac{V}{V}$ ppb	$3.2 \frac{V}{V}$ ppb	
	試料回収量	1	14.8	4.4	3.2
		2	14.8	4.2	3.2
		3	14.5	4.2	3.1
		4	13.5	4.4	3.2
		5	12.7	4.4	2.9
	回収率	95.0 %	98.2 %	97.5 %	
変動係数	6.61 %	2.54 %	4.17 %		

またあわせてテドラバックの結果も示した。
3-5 カラム充てん剤の選択
実際の環境分析に適するカラムをきめるために、幾つ

かの充てん剤について性能を調べた点をあげると以下のとおりであった。

表3 各種分離剤による硫黄化合物の分離性能

充てん剤	分離状態
1, 2, 3 Tris (2-cyanoethoxy) propane 25% Shimalite AW, DMCS 処理 80~100 mesh 3mm ϕ × 3m Glass Column	CH ₃ SCH ₃ と SO ₂ の分離困難 ピークはシャープで定量性良好 ただし H ₂ S は若干テーリングする
Polyphenyl ether 5 ring 5% Chromosorb W, AW, DMCS 処理 80~100 mesh 3mm ϕ × 6m FEP Column	H ₂ S と COS のピークは接近するが、 他の分離は良好。 ピークはシャープで定量性良好
Polyphenyl ether 5 ring 5% + Phosphoric Acid 0.5% Fulusin T 40~60mesh FEP Column	同上
Polyphenyl ether 5 ring 10% Shimalite TPA 60~80mesh 3mm ϕ × 3m Glass Column	分離は同上 ただしピーク巾やや拡がる
Polyphenyl ether 5 ring 25% Shimalite AW, DMCS 処理 80~100mesh 3mm ϕ × 3m Glass Column	ピークのテーリング著しく定量的 扱いが困難である
Tricresyl phosphate 25% Chromosorb W 80~100mesh 3mm ϕ × 3m Glass Column	全体的な分離は良好であるが、H ₂ S が ややテーリングし再現性が乏しい

中でもポリフェニルエーテルを液相とした場合が最も適当と考えられた。

4 結 語

以上のような試験を経て、大気中硫黄化合物の測定方法を定めることができた。この方法に基づいて、パルプ工場環境その他に適用した結果、臭気を感じる所で数 ppb、臭気の著しい所で数十 ppb の測定値が示された。また本法策定以来、基本操作に関して変更の必要性を認めていない。

本課題は環境庁の悪臭防止法設定に関する研究の一部であり、研究の便宜を与えられた日本環境衛生センターに感謝する。なお、島津製作所および日立製作所には装置面で援助を受けた。あわせて謝意を表わす。

引 用 文 献

- (1) 悪臭防止法解説；日本環境衛生センター
- (2) 環境庁告示第9号（昭和47年5月30日）
- (3) 悪臭防止法設定に関する研究報告書（昭和46年度環境庁委託研究）；日本環境衛生センター
- (4) 加藤龍夫・中野信彦；日本化学会22年会講演（1967年4月）

Summary

During the technical preparation for the Offensive Odor Control Law, the measurement method of the principal ill-smelling sulfur compounds, such as hydrogen sulfide, methylmercaptane and dimethylsulfide had been studied by the authors. The recommended method obtained as result is as follows; sample is collected in vacuumed pyrex glass bottle (1 l or 200 ml) with teflon valve cock, condensed in the cockless GC-sampling tube, cooled in liquid O₂, filled by the same packing materials as GC column, and injected to GC apparatus with FPD, and the concentration of sulfur compounds is determined by calibration curve which is characteristic of 1.74 power.

The recovery tests conducted using the standard samples of ppb level showed over 95% in the efficiency of recovery.

The present method was approved to be suitable to environmental survey around the kraft pulp factories.