

6 シリカゲル充填剤を用いたF P Dガスクロマトグラフによる発生源排ガス中の硫化水素の定量について

林 隆 一 郎

I 緒 言

悪臭物質のなかでも硫化水素をはじめとするいおう系物質による環境汚染は悪臭公害上の問題の1つとして大きく取りあげられている。特に硫化水素の測定については、TCEPによるFPDガスクロ法¹⁾による定量法が悪臭防止法上の測定方法として定められている。TCEPによれば分離などはかなり良好であるが再現性に乏しく比較的再現性が良いと言われるシリカゲル²⁾によるFPD定量について検討を行なってみた結果、ほぼ満足する結果を得たので報告する。

II 方 法

1. 試薬および装置

硫化水素標準溶液：200 ml注射筒を二本用意し、一方に蒸留水50 ml、片方に9.9%硫化水素ガス50 mlをとり互いに連結してガスを蒸留水に吸収させ、このうちの一定量に $\frac{1}{100}$ Nヨウ素溶液を過剰に加え余ったヨウ素を $\frac{1}{100}$ Nチオ硫酸ナトリウム溶液で塩酸酸性にて滴定を行ない、別にブランクの滴定を行なって硫化水素の標定をする。このようにして得た溶液を更に水で10倍に希釈標準溶液として使用する。

シリカゲル：市販品（和光純薬製）薄層クロマト用シリカゲル80～100メッシュを使用した。

塩酸：市販の特級を使用した。

過酸化水素水：市販の特級を使用した。

TCEP充填剤：市販（島津製作所製）のものを使用した。

ガスクロマトグラフ装置：島津GC-5A型（FPD）を使用した。

2. シリカゲル充填剤調製方法

クロマト用シリカゲル約50ccを磁製ルツボにとり電気炉中にて700～800℃にて約5時間焼成する。これを3%過酸化水素水、3N塩酸の混酸100 ml中に10～15分浸した後更に100 mlの混酸にて一夜浸漬する。この一部をよく水洗した後、底にグラスフィルターの付いたロートに移し、濃塩酸30 ml、蒸留水90 ml、アセトン90 mlの順に3 ml/分の速度で洗浄を行ない100℃にて空気浴中で乾燥する。これをガラスカラムにつめカラム温度200℃、キャリアガスヘリウム50 ml/分により一夜エージングを行ないこのカラムについて硫化水素定量の検討を行なった。

シリカゲル充填剤によるガスクロ分析条件を表-1、TCEP分析条件を表-2に示した。

表-1 GC分析条件 (Silicagel)

Column	Silicagel (80~100 mesh)
Col. Temp.	125°C
Carrier gas	He 50 ml/min
H ₂	40 ml/min
Air	40 ml/min
Detector	FPD
Sense	10 MΩ
Range	10.24 V
Det. Temp.	200°C
Inj. Temp.	130°C
Chart Speed	5 mm/min

表-2 GC分析条件 (TCEP)

Column	TCEP (60~80 mesh)
Col. Temp.	70°C
Carrier gas	N ₂ 40 ml/min
H ₂	40 ml/min
Air	40 ml/min
Detector	FPD
Sense	10 MΩ
Range	10.24 V
Det. Temp.	230°C
Inj. Temp.	130°C

表-1および2においてColumnは両方共3mm i. d. × 3m (glass Column) で内部は10Nリン酸で処理水洗したものを用いた。) ¹⁾

■ 結 果

1. 捕集ビン中における硫化水素濃度の経時変化について

島津製ガラス捕集ビン容量1ℓを10Nリン酸で処理し水で洗浄の後、乾燥して1.0~1.5 mm Hg 程度にまで真空にし、99%硫化水素0.5 mlをガスシリンジにて注入し活性炭を通した空気によりほぼ大気圧になるまで捕集ビンを満たす。これについて硫化水素濃度を経時測定した(T

CEP-FPD) 結果はほぼ2日間硫化水素の濃度に変動がみられなかった。

表-3 硫化水素経時による濃度変化

1 時 間	4 3 5 p p m
2 4 時 間	4 7 0 p p m
4 8 時 間	4 4 0 p p m

これによりガスクロマトグラフによる定量は試料作成後第1日目、メチレンブルー³⁾法による確認定量を第2日目に行なってみることにした。

2. 共存物質の影響

ガラス製1ℓの捕集ビン(Ⅱ,1)と同様に内面を処理したものをそれぞれ4個用意しTCEP、シリカゲルによるFPD分析、およびメチレンブルーによる定量を行なった。

表-4 共存物質の硫化水素濃度に及ぼす影響

単位 ppm

調製サンプル	シリカゲル充填剤	TCEP充填剤	メチレンブルー
1. 硫化水素	1. 478 2. 476	1. 460 2. 475	509
2. チオカニボニル 500ppm	1. 422 2. 411	1. 419 2. 425	455
3. 二硫化炭素 1,000ppm	1. 467 2. 461	1. 439 2. 442	482
4. 硫化水素 二硫化炭素 1,000ppm 二酸化炭素 50,000ppm	1. 433 2. 456	1. 420 2. 439	503

(注) 硫化水素をはじめとする各物質は注射筒にて注入調製した。この時の気温は23℃、湿度は30%であった。

表-4から硫化水素の定量に際して各物質が殆んど妨害していないと考えられる。

3. 分析精度

シリカゲル、TCEP共に8回のデータを取ったがTCEPによるくり返し定量では12回定量を行なったうち4回は原因不明による低値を与えたため棄却したがシリカゲルについてはそのようなことがなかった。

表-5 分析精度

単位 ppm

回数	シリカゲル充填剤	TCEP 充填剤
1	435	458
2	440	460
3	432	465
4	441	454
5	430	468
6	443	455
7	440	445
8	437	471
標準偏差	4.3	7.9
誤差	1.0%	1.7%

4. 検量線および定量限界

Ⅱ, 1にある硫化水素標準溶液を用いて硫化水素の検量線および定量限界について調べた。

図-1に示すようにシリカゲル充填剤を使った定量法では硫化水素約30 ngが定量の限界になっており十分に発生源排ガス中の硫化水素の定量が可能である。

図-1 硫化水素検量線 (シリカゲル)

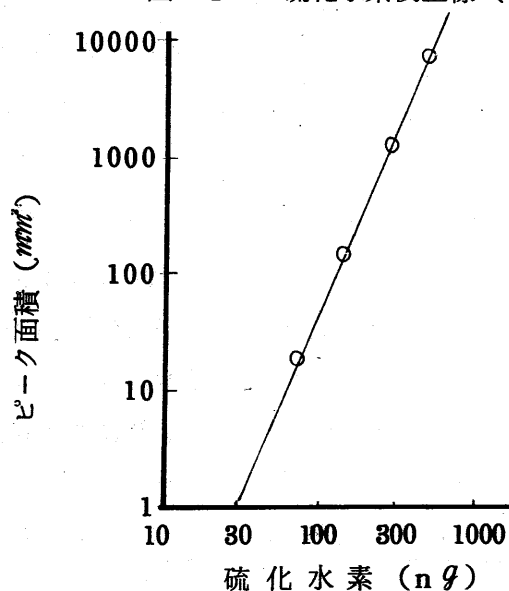
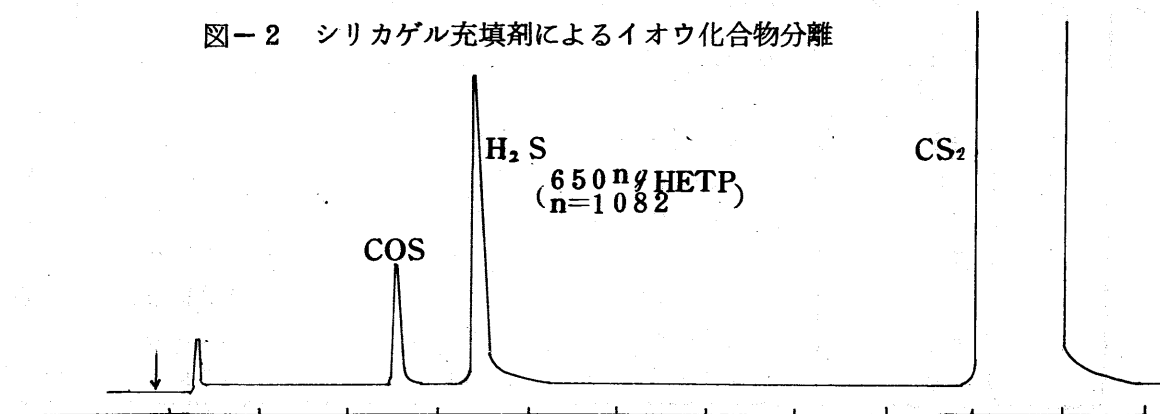


図-2 シリカゲル充填剤によるイオウ化合物分離



IV 結 語

TCEPを使ったFPDによる定量法では原因不明のピーク低下がかなりの頻度で見られるがシリカゲルでは再現性の良い硫化水素のピークが確実に得られ共存物質の影響もみられなかった。即ちシリカゲル充填剤を用いることにより発生源排ガス中の硫化水素を精度良く簡易に定量することが可能である。またキャリアガスにヘリウムを使用し図-2からも良くわかるように分離状態が非常に良いため、GC-MSのカラムとして使用することも可能になると考えられる。

V 文 献

- 1) 環境庁告示第9号 悪臭物質の測定方法 (1972)
- 2) W. L. Thornsberry : Anal. Chem, No. 3. 452 (1971)
- 3) 日本工業規格, 排ガス中硫化水素分析方法, p 4. (1967)