

硫黄化合物の分析におけるカラム充てん剤の検討

高木 茂 広瀬秀雄

緒 言

悪臭防止法では硫黄化合物の規制物質（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）の測定用に、一例としてトリスシアノエトキシプロパン（以下TCEPと略す）を液相に用いた充てん剤を挙げている。しかし、この充てん剤ではメチルメルカプタンと二硫化炭素、ジメチルサルファイドと二酸化硫黄の分離が不十分であるため、大気試料によっては定量が困難である場合が多い。また、ポリフェニルエーテル5リングス（以下PPEと略す）を液相に用いた充てん剤もよく使用されるが、この場合は硫化水素とチオカルボニル、メチルメルカプタンと二酸化硫黄の分離が不十分である。中嶋ら¹⁾は、TCEPを用いた充てん剤とPPEを用いた充てん剤を混合して用いることにより二酸化硫黄の妨害を受けることなく、上記規制物質の定量ができることを報告している。今回、TCEPとPPEの混合液相を用いた充てん剤について検討した結果を報告する。

実験方法

1. ガスクロマトグラフ条件

ガスクロ；島津4BM-FPD

カラム；1, 2, 3-TCEP 25%+PPE 10%, クロモゾルフW, AW, DMCS処理, 80~100メッシュ, 3mmφ×3mガラスカラム

流量；窒素キャリアー40ml/min, 水素40ml/min, 空気40ml/min

温度；カラム100℃, 導入口140℃, 検出器200℃

2. 硫黄化合物の分離分析

硫化水素、メチルメルカプタンおよび二酸化硫黄についてはボンベ入りのガスを適宜希釈して、また二硫化炭素、エチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、ノルマルプロピルメルカプタン、ジメチルサルファイドおよびジメチルジサルファイドについては数mlをガラス製容器に一旦気化させた後適宜希釈して、最終的に1ℓのガラス製容器に濃度が各々10~20⁷⁹g/mlとなるような混合気体試料を作り（窒素ガスで希釈）、その1mlをガスクロ分析した。

3. 検量に用いる標準試薬の調整

標準溶液は硫化水素およびジメチルジサルファイドについては環境庁告示第9号（昭和47年）に基づいて調整

し、メチルメルカプタンおよびジメチルサルファイドについては市販の和光製特級標準試薬を希釈して用いた。

4. 繰返し分析による分析精度

1ℓのガラス製容器に硫化水素、メチルメルカプタン、ジメチルサルファイドおよびジメチルジサルファイドの濃度が各々約25⁷⁹g/mlとなるような混合気体試料（窒素ガスで希釈）を作り、それをガスタイトシリンジで正確に0.6ml分取してガスクロ分析する操作を繰返した。

結 果

1. 分離能

図1に硫黄化合物の分離分析例を示す。この図より規制対象外の二硫化炭素と二酸化硫黄のピークが重なるが、これらの妨害物質とメチルメルカプタンおよびジメチルサルファイドの分離は満足すべきものである。ただジメチルサルファイドとイソプロピルメルカプタンの分離があまり良くないが、後者がフィールドで検出されることはまれであるのでそれ程問題にはならないと思われる。

2. 応答特性

硫化水素、メチルメルカプタン、ジメチルサルファイドおよびジメチルジサルファイドについての検量線は図2のとおりである。この図より応答特性（直線の傾き）は硫化水素、メチルメルカプタン、ジメチルサルファイドおよびジメチルジサルファイドについてそれぞれ2.0乗、1.8乗、1.8乗、1.8乗および1.6乗である。

3. 再現性

硫化水素、メチルメルカプタン、ジメチルサルファイドおよびジメチルジサルファイドの混合気体試料の繰返し分析における分析精度は表1のとおりである。保持時間および濃度とも再現性については良好であった。

実際の測定事例

某魚腸骨処理場の敷地境界線におけるクロマトグラムを図3に示す。二酸化硫黄と思われる大きな妨害ピークが出ているが、この場合でも規制物質が定量できて、硫化水素、メチルメルカプタン、ジメチルサルファイドおよびジメチルジサルファイドの濃度はそれぞれ24ppb, 1.1ppb, 0.3ppbおよび0.6ppbであった。

表 1 繰返し実験における分析精度

		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	
		保持時間 (分)	濃度 (ng)	保持時間 (分)	濃度 (ng)	保持時間 (分)	濃度 (ng)	保持時間 (分)	濃度 (ng)
試料導入 (0.6 ml)	1 回目	2.62	13.6	4.28	18.7	5.75	17.7	21.39	17.0
	2 〃	2.55	13.7	4.19	18.2	5.64	17.0	21.24	16.2
	3 〃	2.61	13.6	4.27	17.7	5.74	16.9	21.36	15.8
	4 〃	2.57	13.4	4.23	17.6	5.71	16.7	21.35	15.8
	5 〃	2.56	13.8	4.20	18.2	5.66	16.9	21.27	15.8
	6 〃	2.57	13.6	4.23	17.7	5.70	16.7	21.32	15.5
平均値 (\bar{x})		2.58	13.6	4.23	18.0	5.70	17.0	21.32	16.0
標準偏差 (σ)		0.028	0.13	0.036	0.43	0.043	0.37	0.057	0.53
変動係数 ($\frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$)		1.1	0.98	0.85	2.4	0.75	2.2	0.27	3.3

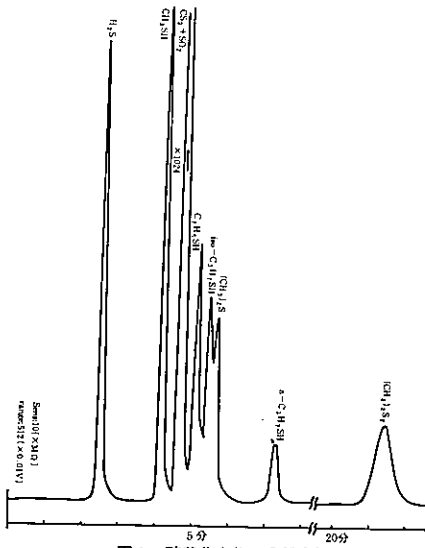


図1 硫黄化合物の分離分析例

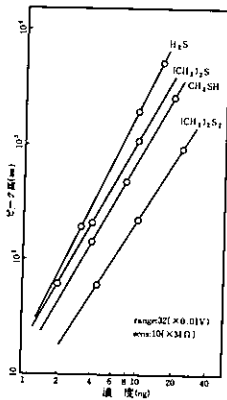


図2 硫黄化合物の検量線

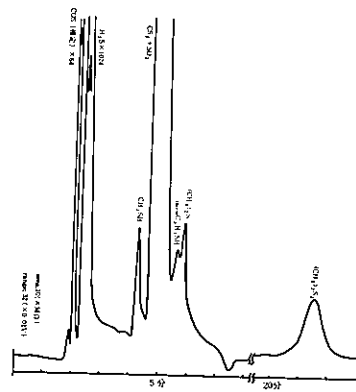


図3 某魚市場処理場のクロマトグラム

結 語

TCEPとPPEの混合液相の充てん剤を用いることによってチオカルボニル、二硫化炭素、二酸化硫黄の妨害なく悪臭規制硫黄化合物の定量が可能である。ただ混合液相の充てん剤について加藤は長期使用の場合、保持時間の変化等の問題点²⁾を指摘しているが4日/月の割合で3ヶ月使用した時点では問題はなかった。また液相の混合割合を変えることによって、さらに分離の良い充てん剤を作ることが可能であろう。

文 献

- 1) 中嶋敏秋, 永井澄男, 白川比呂志, 坂本正博, 北原義秋; ガスクロマトグラフによる硫黄化合物の分析, SO₂の妨害除去について, 第18回大気汚染研究全国協議会大会講演要旨集, P.135, (1977)
- 2) 加藤竜夫; 大気汚染のガスクロマトグラフ技術, P. 279, (1975) 三共出版。