

誘導結合プラズマ発光分析法による大気試料中の硫黄化合物の定量

中村 智*

Determination of Sulfur in flue gas and airborne particle samples by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).

Satoshi Nakamura

A method was described for the determination of sulfur in flue gas and airborne particle samples by ICP-AES. Spectral interference by diverse elements in the samples was found to be negligible when using an analytical line at vacuum ultra-violet wavelength. Analytical data by ICP-AES were in good agreement with those (as SO₄-S) by Ion Chromatography. This result showed that sulfur compounds in flue gas and airborne particle samples exist in the chemical form mostly as sulfate or sulfur oxide, which is converted comparatively easy to sulfate in water media. The range of sulfur concentration in pretreated solution of the samples was within the determinable range (0.1 ~ 100mg/L) by ICP-AES. This method was successfully applied to rapid determination of sulfur in flue gas and airborne particle samples.

* 大阪府公害監視センター 大気環境課

Air Analysis Section, Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture

はじめに

硫黄化合物のうち二酸化硫黄等の硫黄酸化物は、石油、石炭等の化石燃料中の硫黄が、燃焼等によって酸化されて生成される物質であり、昭和 40 年代には多量の大気中への排出によりスモッグの原因とされてきたが、近年は使用燃料の低硫黄化、排煙脱硫装置の設置等の対策により、汚染状況は大幅に改善されてきている。しかしながら、地球規模でみられる酸性雨の原因物質とされていることから、発生源対策とともに、環境大気中の濃度把握が重要となっている。

環境大気及び排ガス試料中の硫黄化合物の測定方法は、硫酸態硫黄($\text{SO}_4\text{-S}$)を対象としたイオンクロマトグラフ法が主流であり、排ガス試料については、JIS K0103¹⁾に記載のある同法が公定法とされている。イオンクロマトグラフ法では、少量の試料で多種のイオン成分を同時に測定でき、かつ、ランニングコストが低いことから非常に有用な測定方法である。しかしながら、検量線の直線範囲が広くないため、濃度の異なる多種多様の試料を扱う日常分析では、試料の希釈操作を頻繁に行う必要がある。また、硫酸態硫黄のみを対象とした測定の場合は、溶離に要する時間が比較的長いために、測定時間が長くなるという難点もある。

誘導結合プラズマ発光分析法(以下、「ICP-AES」と記す。)は分析感度、精度に優れ、多元素の同時測定が可能であることから、環境試料中の金属元素の定量に適用した例が多数みられる。また、ヨウ素、リン、ホウ素、ヒ素等の非金属元素についても測定が可能であり²⁾⁻⁸⁾、ホウ素及びヒ素については、環境関連試料の測定方法としても採用されている⁹⁾。硫黄に関しては、Hayakawa ら¹⁰⁾ 及び Kujirai ら¹¹⁾ が海水及びニオブ含有銑鉄を対象とした測定例があるが、大気試料への適用に関する報告は見当たらない。著者は、本法を大気試料中の硫黄化合物の測定に用いるとともに、イオンクロマトグラフ法による定量値との比較を行ったところ、種々の知見が得られたので報告する。

実験方法

1．装置及び試薬

ICP 発光分析装置は、セイコーインスツルメンツ製 SPS-1200A 型であり、その概要は既報¹²⁾ のとおりである。イオンクロマトグラフ装置は、日本ダイオネクス製 QIC 型を用いた。

硫黄標準溶液は、硫酸アンモニウム 4.125g を水に溶かして 1 L としたもの(1000mg/L)、もしくは、和光純薬工業製

イオンクロマトグラフ用標準溶液(1000mg SO_4^{2-} /L)を使用時に希釈して用いた。試薬類は、有害金属測定用、原子吸光分析用等、特級以上の品位のものを用いた。水は、ヤマト科学製のオートスチルで蒸留、イオン交換をした後、Waters 製の Milli-Q 水製造装置で精製したものをを用いた。

2．試料の採取方法

(1)排ガス試料

排ガス中の硫黄化合物(硫黄酸化物)は、JIS K0103 に準じてサンプリングを実施した。過酸化水素水(1+99)を正確に 25mL 入れた吸収瓶(容量 100mL)を 2 個連結させて、5 ~ 20L の排ガスを採取した。なお、今回検討を行った試料は、工場・事業場のボイラー排ガスとした。

(2)浮遊粉じん試料

浮遊粉じんは、大阪府公害監視センター(大阪市東成区)、豊中市役所(豊中市)、守口市役所(守口市)、富田林市役所(富田林市)、高槻市役所(高槻市)及び八尾市役所(八尾市)の屋上において、ハイボリウムエアサンプラー(紀本電子工業製 MODEL-120 型)を用いて 1000 ~ 1200L/min の流速で石英繊維フィルター(アドバンテック東洋製 QR-100)上に 24 時間かけて捕集した。

3．試料の前処理方法

(1)排ガス試料

排ガスを吸収させた吸収液{過酸化水素水(1+99)} 50mL を 100mL のメスフラスコに移し、水で 100mL 定容とした。この溶液を試料溶液とした。

(2)浮遊粉じん試料

ア)水溶性成分

試料を採取したフィルターは、全体の 8 分の 1 (103.5cm²) に切り取り、200mL のビーカーに移し、水を正確に 50mL 加えてから、20 分間、超音波照射(超音波洗浄器:島津製作所製 SUS-300)を行った。ビーカー内の溶液を、孔径 0.20 μm のカートリッジフィルター(アドバンテック東洋製 DISMIC-25HP)でろ過し、そのろ液をテフロン製の容器に移した。この溶液を試料溶液とした。

イ)酸可溶性成分

全体の 8 分の 1 にカットしたフィルターを 200mL のテフロン製のビーカーに移し、硝酸 30mL を加え、一晩放置する。ホットプレート上で液量が約 5mL になるまで加熱を行い、放冷後、硝酸 10mL 及び塩酸 5mL を加え、乾固寸前ま

で加熱する。放冷後、塩酸(1+1)10mLを加え、煮沸後、No.5Bのろ紙でろ過し、水で 50mL 定容とした。この溶液を試料溶液とした。

4．ICP-AESによる定量

硫黄の分析線は、真空紫外域の S()182.036nm 線を用いた。なお、真空紫外域での測定で問題とされる酸素による発光の吸収を防ぐために、分光器内及び光路内の空気を窒素ガスで置換した。アルゴンガス流量、高周波出力及び測光高さは、硫黄の正味の発光強度 (S) とバックグラウンド発光強度 (B) との比 (S/B) が最大となる条件とした。ICP-AES による硫黄の測定条件を Table 1 に示した。なお、試料の測定は、酸素の影響が無視できるようになる、窒素ガスのパージ開始から 90 分以降に行った。

Table 1 Instrumental conditions for the determination of sulfur by ICP-AES		
RF generator		
Frequency (MHz)	27.12	
Oscillator	Crystal controlled	
Spectrometer		
Grating		
Focus length (m)	1	
Number of grooves / mm	3600	
Wavelength range (nm)	175 ~ 500	
Reciprocal linear dispersion (nm/mm)	0.22	
Entrance slit width (μm)	20	
Exit slit width (μm)	40	
Analytical line	S	182.036nm
RF power (kW)	1.3	
Argon flow rate (L/min)		
Plasma	16	
Auxiliary	0.5	
Carrier	0.5	
Nitrogen flow rate (L/min)		
Monochrometer	20	
Light cell	5	
Observation height in plasma (mm)	15.0	

上記条件を用いた場合の硫黄の定量下限値 (バックグラウンド発光強度の 10 回測定時の標準偏差の 10 倍に相当する発光強度を示す硫黄の濃度) は 0.10mg/L であり、0.10mg/L の溶液について 10 回測定を行った場合の測定精度は、± 10 %であった。検量線は、0.10 ~ 100mg/L の範囲で直線関係が得られた。本検討では、0 及び 50mg/L 標準溶液の 2 点による検量線法で定量を行うこととした。また、標準溶液と試料溶液とのバックグラウンド発光強度の差を補正するために、182.036nm ± 0.030nm の位置でバックグラウンド補正を行った。1 試料あたりの測定時間は約 20 秒であった。

5．イオンクロマトグラフ法による定量

イオンクロマトグラフによる硫酸イオンの測定条件を Table 2 に示した。定量は、0、1、2.5、5 及び 10mgSO₄²⁻/L (硫黄として、0、0.33、0.83、1.67 及び 3.33mg/L) の 5 点による検量線法で行った。試料中の硫酸イオン濃度が検量線範囲を超える場合は、適宜水で希釈を行った。同条件による硫酸イオンの溶離時間は約 6.5 分であった。

Table 2 Instrumental conditions for the determination of sulfate ion by Ion Chromatography

Column	AS4A (Dionex Co.Ltd.)
Eluent	1.8mM Na ₂ CO ₃ + 1.7mM NaHCO ₃
Flow rate (mL/min)	1.47
Suppressor	ASRS- (Dionex Co.Ltd.)
Detector	Conductivity detector

結果および考察

1．共存元素による分光干渉

試料溶液中に共存する金属元素が ICP-AES による硫黄の定量に及ぼす影響について検討を行った。

硫黄 5mg/L に対して、大気試料に共存が予想されるアルミニウム、亜鉛、鉛、カドミウム、ニッケル、マンガン、鉄、クロム、マグネシウム、銅、カルシウム、ナトリウム及びカリウムをそれぞれ 100 倍共存させて定量を行ったところ、硫黄の定量値はほぼ 5mg/L を示した。これは、今回使用した真空紫外域の S()182.036nm 線の近傍に上記元素の高輝度の発光線がないためと考えられる。このことから、大気試料中の硫黄の定量に際しては、共存元素による分光干渉 (発光線の重なりによる正の誤差) は無視できると考えられた。

2．硫黄の化学形態とその発光強度との関係

様々な硫黄化合物について、硫黄として 50mg/L となるように水溶液を調製し、その発光強度を測定した。硫酸アンモニウム溶液 50mg/L で得られた発光強度を 100 とした場合の各硫黄化合物による発光強度を Table 3 に示した。結果として、発光強度は 98 から 105 の範囲にあったことから、ICP-AES による硫黄の定量においては、その化学形態の違いによる発光強度の差はないことが分った。すなわち、試料溶液中の硫黄化合物がいかなる化学形態であったとしても、硫酸アンモニウムより調製した標準溶液を用いて定量が可能であることが判明した。

Table 3 Emission response per unit sulfur (50mg/L) for various sulfur compounds

Compounds	Emission response*
Ammonium Sulfate, (NH ₄) ₂ SO ₄	100
Sodium Sulfate, Na ₂ SO ₄	105
Potassium Sulfate, K ₂ SO ₄	99
Sodium Sulfite, Na ₂ SO ₃	98
Sodium Thiosulfate, Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	104
Potassium Peroxodisulfate, K ₂ S ₂ O ₈	99
Ammonium Thiocyanate, NH ₄ SCN	102
4-Aminobenzenesulfonic Acid, H ₂ NC ₆ H ₄ SO ₃ H	100

*Emission response were given as the percentage based on the emission intensity obtained with Ammonium Sulfate solution (50mg-S/L).

3．添加回収実験

実際の試料の前処理後の溶液に硫黄の標準溶液を 5mg/L となるように添加し、ICP-AES による定量を行い、その回収率を求めた。結果を Table 4 に示した。回収率は 96 ~ 108% と良好な値を示した。

Table 4 Recovery test of sulfur in samples by ICP-AES

No.	Sulfur (mg/L)			Recovery (%)
	No addition	Found	Recovered	
1	5.5	10.8	5.3	106
2	4.2	9.1	4.9	98
3	7.5	12.6	5.1	102
4	7.9	13.3	5.4	108
5	7.9	12.7	4.8	96

12.5 µg of sulfur was added to 25mL of each sample.

No.1 and 2 : Flue gas samples, No.3, 4 and 5 : Airborne particle samples.

4．排ガス試料中の硫黄化合物の分析結果

実際のボイラー排ガス試料中の硫黄化合物について、ICP-AES による定量を行った。また、あわせてイオンクロマトグラフ法による硫酸イオンの定量も行った。イオンクロマトグラフ法で得られた硫酸イオン濃度を硫黄濃度に換算し、両者の方法による硫黄の定量結果の比較を行った。なお、定量値は排ガス換算ではなく、試料の前処理後の溶液中の濃度で算出した。結果を Fig. 1 に示した。

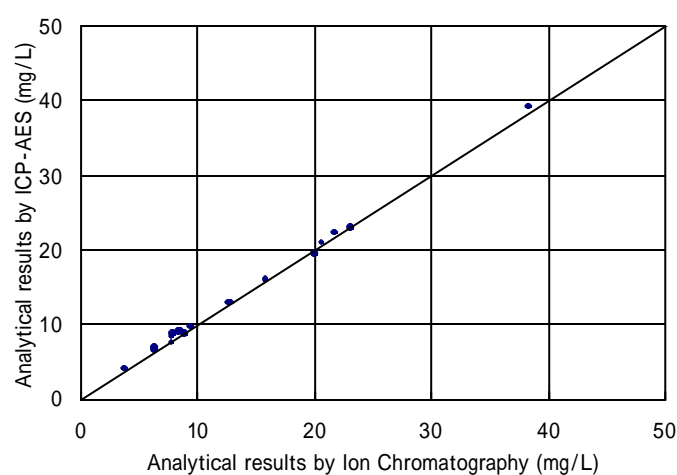


Fig. 1 Relationship between analytical data of sulfur in flue gas samples by Ion Chromatography and those by ICP-AES

$$(ICP-AES)=0.0248+1.00(IC), \quad r=0.999$$

検討を行った 18 の試料溶液中の硫黄は、4.0 ~ 39mg/L の濃度範囲にあり、ICP-AES での定量は十分可能であった。ICP-AES による定量値を縦軸に、イオンクロマトグラフ法による定量値を横軸にとり、プロットして得られた回帰直線の相関係数は 0.999、傾きは 1.00 であり、両者の方法による定量値は良好な一致を示すことが分かった。また、回帰直線の傾き及び切片について検定を行ったところ、両者の方法による定量値の間に系統的な差のないことが分かった。これは、排ガス試料中の硫黄化合物が二酸化硫黄等の硫黄化合物の形態で存在しており、吸収液中で容易に硫酸イオンに変化するためと考えられる。

上記の結果から、ICP-AES は排ガス試料中の硫黄化合物の定量に十分適用できることが分かった。本法は、公定法であるイオンクロマトグラフ法よりも検量線の直線範囲が広く、かつ、定量操作はより迅速であり、ランニングコストの面を無視すれば、日常分析の手法として優れていると考えられる。

5．浮遊粉じん試料中の硫黄化合物の定量に関する検討

(1)浮遊粉じん試料の均一性

浮遊粉じんの捕集を行ったフィルター（大阪府公害監視センターで平成 10 年 6 月に採取）を 8 分割し、そのうち 6 枚をそれぞれ水溶性硫黄の前処理に供した。前処理後の溶液について、ICP-AES で硫黄を定量したところ、6 試料の平均値は 7.96mg/L、標準偏差は 0.276mg/L であり、その変動係数（3.47 %）が小さいことから、硫黄化合物は、フィルターのどの部位にもほぼ均一に捕集されていると推察された。

(2)超音波による硫黄化合物の抽出効率

浮遊粉じんの捕集を行ったフィルター（大阪府公害監視センターで平成 10 年 10 月に採取）の 4 分の 1、8 分の 1 及び 16 分の 1 について前処理を行い、ICP-AES による測定に供したところ、硫黄の定量値は、それぞれ、17.6、8.61 及び 4.35mg/L（フィルター 4 分の 1 に換算すると、それぞれ、17.6、17.2 及び 17.4mg/L）が得られ、前処理に供するフィルターの大小による抽出効率の差は認められなかった。

次に、浮遊粉じんの捕集を行ったフィルター（大阪府公害監視センターで平成 11 年 1 月に採取）を 8 分割し、そのうち 6 枚について、超音波照射の時間を、それぞれ、0、1、5、10、20 及び 30 分として前処理を行い、ICP-AES による測定に供した。超音波照射時間と硫黄の定量値との関係を Fig. 2 に示した。結果として、超音波照射時間が約 15 分以上で硫黄の定量値はほぼ一定となった。

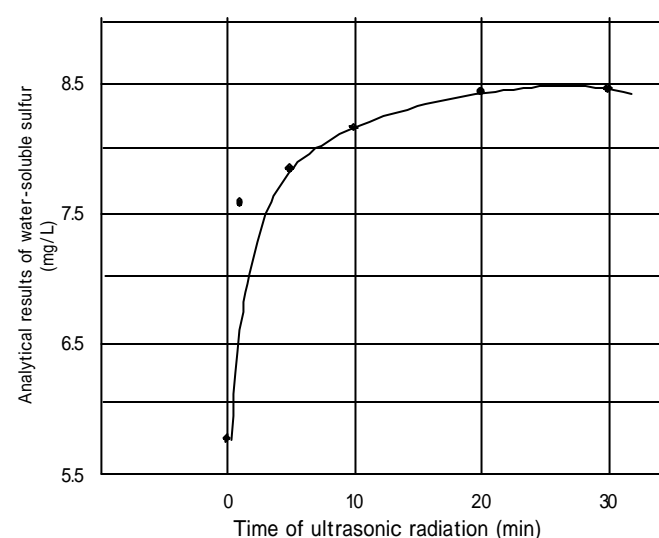


Fig. 2 Relationship between the time of ultrasonic radiation and analytical results of water-soluble sulfur

以降の検討では、水溶性硫黄の分析の場合、8 分の 1 カットのフィルターについて、20 分の超音波照射により前処理を行うこととした。

(3)浮遊粉じん試料中の硫黄化合物の存在形態

米国 NIST の標準物質である SRM-1648 Urban Particulate Matter と、豊中市役所及び守口市役所で平成 11 年 3 月に採取した浮遊粉じん試料について、水溶性の硫黄と酸可溶性の硫黄の分析を ICP-AES を用いて行った。また、水溶性の硫黄については、イオンクロマトグラフ法による定量もあわせて行った。各々の試料について得られた結果 (n=2)を Table 5 に示した。

Table Determination of sulfur by ICP-AES and Ion Chromatography in NIST SRM1648 and airborne particle samples

Sample	Water soluble		Acid extracted		Certified value
	IC	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	
NIST SRM1648	49.4	50.2	51.1	51.1	51.3 ± 0.5
Toyonaka city office	24.4	24.9	25.6	25.6	—
Moriguchi city office	19.6	19.5	20.3	20.3	—

All results were in mg-S/g unit.

NIST の SRM-1648 について、酸可溶性硫黄を分析したところ、保証値とよく一致した結果が得られた。このことから、酸可溶性硫黄の分析値は、試料中の全硫黄濃度を示すものと考えられる。また、上記の 3 試料について、酸可溶性硫黄と水溶性硫黄との分析値がほぼ一致していること、及び、ICP-AES による定量値とイオンクロマトグラフ法による定量値（硫酸イオンとして得られた結果を硫黄濃度に換算している）とがよく一致していることから、浮遊粉じん試料中の硫黄は、ほぼ硫酸態硫黄の形態で存在しているものと推察された。

(4)浮遊粉じん試料中の硫黄化合物の分析結果

平成 10 年度に採取した浮遊粉じん試料中の硫黄化合物について、ICP-AES による定量（水溶性硫黄）を行った。また、あわせてイオンクロマトグラフ法による硫酸イオンの定量も行った。イオンクロマトグラフ法で得られた硫酸イオン濃度を硫黄濃度に換算し、両者の方法による硫黄の定量結果の比較を行った。なお、定量値は、試料の前処理後の溶液中の濃度で算出した。結果を Fig. 3 に示した。

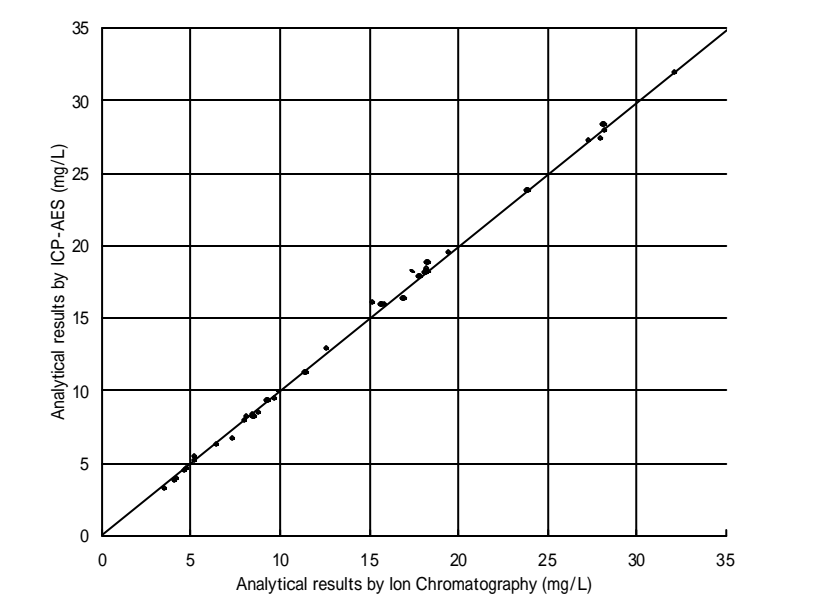


Fig. 3 Relationship between analytical data of sulfur in airborne particle samples by Ion Chromatography and those by ICP-AES
(ICP-AES)=0.252+0.993(IC), r=0.999

検討を行った 37 の試料溶液中の硫黄は、3.6 ~ 32mg/L の濃度範囲にあり、ICP-AES での定量は十分可能であった。ICP-AES による定量値を縦軸に、イオンクロマトグラフ法による定量値を横軸にとり、プロットして得られた回帰直線の相関係数は 0.999、傾きは 0.993 であり、両者の方法による定量値は良好な一致を示すことが分かった。また、回帰直線の傾き及び切片について検定を行ったところ、両者の方法による定量値の間に系統的な差のないことが分かった。これは、(3)で示したように、浮遊粉じん試料中の硫黄は、ほぼ硫酸態硫黄の形態で存在しているためと考えられる。

上記の結果から、ICP-AES は排ガス試料の場合と同様に、浮遊粉じん試料中の硫黄化合物の定量に十分適用できることが分かった。また、同じ試料溶液を用いて、他の金属元素を同時に定量できる点が非常に有用である。

まとめ

ICP-AES による大気試料中の硫黄化合物の定量について検討を行った。試料中の共存元素による分光干渉は、真空紫外域の分析線波長を用いることにより無視できることが分った。ICP-AES による測定結果とイオンクロマトグラフ法による硫酸態硫黄の測定結果とは良好な一致を示した。このことは、排ガス及び大気粉じん試料中の硫黄化合物がほぼ硫酸態、あるいは水に溶けて比較的たやすく硫酸態に変化する硫黄酸化物の化学形態で存在することを示していた。大気試料の前処理溶液中の硫黄濃度の範囲は、ICP-AES による定量範囲内 (0.1 ~ 100mg/L) であった。本法は、大気試料中の硫黄化合物の迅速定量に十分適用可能であった。

参考文献

1) JIS K0103、排ガス中の硫黄酸化物分析方法(1995).
2) T.Nakahara, T.Wasa : Appl.Spectrosc.,41,1238(1987).
3) T.Nakahara, T.Wasa : Anal.Sci.,4,223(1988).
4) 杉前昭好 : 分析化学、29、502(1980).
5) T.Ishizuka, K.Nakajima, H.Sunahara : Anal.Chim.Acta, 121, 197 (1980).
6) 土器屋由紀子、広瀬勝己、吉村悦郎、戸田昭三 : 分析化学、34、T153(1985).
7) 中村智、加茂智子、桂野龍太郎、服部幸和、中本雅雄 : 大阪府公害監視センター所報、15、37(1994).
8) 中村智、坂本明子、増山真由美、安達一郎、豊口良彦、服部幸和、中本雅雄 : 大阪府公害監視センター所報、15、43 (1994).
9) JIS K0102、工場排水試験方法(1993).

- 10) T.Hayakawa, F.Kikui, S.Ikeda : Spectrochim.Acta, 37B, 1069
(1982).
- 11) O.Kujirai, K.Yamada, M.Kohri, H.Okochi : Bunseki Kagaku, 33,
E95 (1984).
- 12) 中村智、北村秀樹、中本雅雄：大阪府公害監視センター所
報、11、27 (1989).