

〈ノート〉

イオンクロマトグラフィーを用いた硫黄系臭気物質の分析に関する基礎的検討

嵯峨根 麻美子¹⁾, 杉山 典隆¹⁾, 樋口 能士²⁾¹⁾立命館大学大学院理工学研究科

(〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1 E-mail: gr0202ff@ed.ritsumei.ac.jp)

²⁾立命館大学理工学部

(〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1 E-mail: higuchi@se.ritsumei.ac.jp)

概要

メチルメルカプタンと硫化水素の2つの臭気物質を、公定法で規定のFPD付ガスクロマトグラフ(GC-FPD)装置より汎用的なイオンクロマトグラフ(IC)装置で同時計測する際の技術的課題を抽出した。水酸化カリウム含有過酸化水素水を気体試料捕集液に用い、検量線の直線性や気体試料からの2物質の回収率を複数の分析条件で比較した。また、水産廃棄物由来模擬臭気中の2物質の測定値をICとGC-FPDで比較した。その結果、実施したIC分析では測定値のばらつきが大きく、捕集液pHの管理などが課題であることがわかった。

キーワード：イオンクロマトグラフィー, 悪臭測定, 硫化水素, メチルメルカプタン, 気体捕集液

原稿受付 2021.7.4 原稿受理 2021.8.11

EICA: 26(2・3) 99-106

1. はじめに

我が国では、昭和46年の悪臭防止法(以下、法)の公布(翌年施行)以来、悪臭の規制基準への適否を判断するための測定方法として、特定悪臭物質の測定が定められている。現在では、特定悪臭物質の測定とともにヒトの嗅覚を用いて臭気指数を計測することが定められており、法では、指定地域毎に特定悪臭物質か臭気指数のいずれかで規制基準を定めることとなっている。臭気指数の測定結果が悪臭被害の程度に比較的良好に対応するのに対して、特定悪臭物質の測定結果は、悪臭の発生原因の特定や適切な脱臭対策の選定等を行う上で、重要な情報となる¹⁾。

メチルメルカプタンと硫化水素(以下、2物質)は、いずれも法の施行開始当初から規制対象となった物質であり、いずれも非常に低い嗅覚閾値を有する²⁾。したがって、規制基準値も通常測定対象となる濃度領域も非常に低濃度となっている³⁾。そこで、気体試料中のこれら2物質の測定では、法の施行当初より、液体酸素温度下での低温濃縮と炎光光度検出器付ガスクロマトグラフ装置(GC-FPD)の組み合わせで行われることとなっている³⁾。しかし、低温濃縮の操作や汎用性の低い(硫黄とリンのみが検出対象)FPD検出器の使用などの理由から、頻繁にこれら2物質を測定している事業者を除いて、通常、この測定方法の採用はかなり難しいと考えられる。

一方著者らは、メチルメルカプタンと硫化水素の測定方法として、イオンクロマトグラフ装置(IC)を

用いる方法を新たに開発し、その方法は国際標準化機構(ISO)において、繊維製品の消臭機能の判定方法として採用された^{4,5)}。この方法では、水酸化カリウム(KOH)アルカリ性の過酸化水素水の捕集液中に、硫化水素あるいはメチルメルカプタンを含む試料ガスを通気し、捕集液中で硫化水素は硫酸に、メチルメルカプタンはメタンスルホン酸に、それぞれ変換された形で保持される。

このISOで規定された測定法では、メチルメルカプタンと硫化水素の消臭試験はそれぞれ個別に行われ、2物質が共存した試料空気を測定することはないため、1試料の中で2物質を同時に検出することは想定していない。また、高い過酸化水素濃度による測定機器への悪影響を避けるため、メチルメルカプタンと硫化水素のそれぞれの測定で、捕集液の過酸化水素濃度は、最適なガス回収率が確保できる最低濃度として個別に設定されている。さらにこの消臭試験での2物質の測定は、環境大気の悪臭分析と比較すると非常に高い濃度領域での測定となっている。他方、2物質は捕集液内でも異なる物質として保持されていることから、2物質が同組成の捕集液で捕集可能であれば、大気中に共存するこれら2物質は捕集液で同時に捕集され、クロマトグラムでは異なる2つのピークとして検出・定量される可能性が高い。

そこで本研究では、気体試料中のメチルメルカプタンと硫化水素をイオンクロマトグラフィーにより同時測定する際の技術的課題の抽出を目的に、この測定での主要な影響因子と考えられる捕集液の組成について、

2物質の同時捕集に適切な組成を検索した。そこで候補となった2種類の捕集液を用いて、2物質の定量に使用する検量線を繰り返し作成し、2物質の測定精度を検証した。さらに、模擬臭気を対象とした2物質の測定に本測定法を適用し、同時に実施した既往の公定法での測定結果と比較した。

2. 実験方法

2.1 捕集液組成と分析前のKOH処理

試料空気中の硫化水素およびメチルメルカプタンを捕集する捕集液には、ISOで規定されたKOHアルカリ性過酸化水素水（使用試薬：和光純薬）を使用した。捕集液中の過酸化水素濃度について、ISOでは、2物質の測定に対してそれぞれ異なる濃度が規定されているが、本研究では、2物質同時測定で両物質に対して最適回収率を確保するとともに高濃度の過酸化水素濃度による測定機器への影響を避けるため、メチルメルカプタンの測定で適用される高い方の値である0.2% (w/v) に統一した。一方、イオンクロマトグラフィー分析（以下、IC分析）において試料溶液のKOHアルカリ性の状態は、水酸化物イオンや試料空気捕集時に随伴して吸収されるCO₂由来炭酸イオンにより、クロマトグラムの不安定化の要因となる。そこで本研究では、KOH濃度について、ISO規定の2物質の測定で共に適用される20 mMと、その1/10濃度である2 mMの2段階に設定した。さらに、試料空気捕集後IC分析前にKOHを除去するプレフィルターに通水する操作の有無も、比較する条件として設定した。ここで使用したプレフィルター（OnGuard II H, Dionex）は、IC分析で高アルカリ試料の中和に使用される、スチレン系基材をスルホン酸基で修飾したH⁺型陽イオン交換樹脂のカートリッジである。プレフィルター使用時は、まず10 mLのイオン交換水を2 mL/min以下で通水することでフィルターを洗浄した後、測定対象の試料水を洗浄時と同条件の速度で通水した。試料水の通水に際して最初の3 mLは共洗い分として排除し、残りの通水後試料水をサプレッサ式イオンクロマトグラフ装置（本体装置：HIC-20A Super, 陰イオン分析カラム：Shim-pack IC-SA4, 島津製作所）で分析した。

2.2 標準ガスを用いた検量線の作成

先述の捕集液組成やKOH処理条件の下で、メチルメルカプタンおよび硫化水素の標準ガス（メチルメルカプタン 18.42 ppm, 硫化水素 41.0 ppm, いずれもN₂Balance, 住友精化）を用いて検量線を作成した。検量線作成時は、メチルメルカプタンおよび硫化水素の標準ガスを容積3 Lの気体採取袋（Flek-Sampler

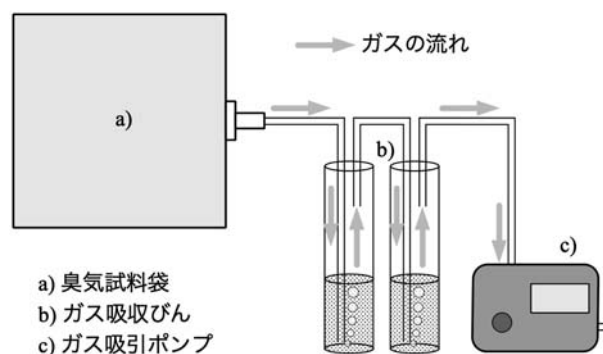


Fig. 1 Schematic of gas trapping into the collecting liquid

3DF, 近江オドエアーサービス）内の清浄空气中に注入・希釈することで濃度調整した。袋に作製したメチルメルカプタン-硫化水素混合ガス中の2物質の濃度は、それぞれ最大16.6 ppm, 4.1 ppmで、濃度ゼロ, 最大×1/4, 最大×1/2, 最大の4段階の濃度で検量線を作成した。混合ガス中の2物質の最大濃度に対する比率は同一とし、例えば、最大濃度の1/2の濃度に調整する場合、気体採取袋に2物質の標準ガスをそれぞれ以下の容積注入し、これを清浄空気希釈して気体試料の全量を3 Lとした。

メチルメルカプタン標準ガス注入量：

$$3000 \text{ mL} \times (16.6/18.42) \times 1/2 = 1352 \text{ mL}$$

硫化水素標準ガス注入量：

$$3000 \text{ mL} \times (4.1/41.0) \times 1/2 = 150 \text{ mL}$$

清浄空気追加量：

$$(3000 - 1352 - 150) \text{ mL} = 1498 \text{ mL}$$

ガス容積の計量と袋への注入には容積300 mLのガラスシリンジ（近江オドエアーサービス）、50 mLおよび5 mLのプラスチックシリンジ（TERMO）を使用した。

気体採取袋中のガスを捕集液に通気する際の器具等の配置はFig. 1に示すとおりである。通気にはガス採取用の空気吸引ポンプ（ミニポンプMP-Σ30NIL, 柴田科学）を用い、ガス流速0.1 L/minで2 Lのガスを、直列に接続した2本のガス吸収びん（ジールサイエンス）内に入れられた20 mL（10 mL×2）の捕集液に通気した。

2.3 標準液を用いた検量線の作成

先述のように、本測定法で、試料空気中のメチルメルカプタンと硫化水素は、捕集液中でそれぞれメタンスルホン酸と硫酸に変換されて保持されることから、メタンスルホン酸と硫酸の試薬（和光純薬）をイオン交換水で希釈して作成した標準液を標準ガスの代替として使用して、検量線を作成した。この検量線の作成においては、標準ガスで検量線を作成した際に捕集液に通気したメチルメルカプタンおよび硫化水素の物質量と等価なメタンスルホン酸と硫酸（濃度は標準ガス

で作成した際と同様4段階を設定)が溶解している先述と同様の捕集液組成やKOH処理条件の捕集液試料を作成し、IC分析を行なった。ここで得られた結果と標準ガスで検量線を作成した結果とを比較することによって、本測定法におけるメチルメルカプタンと硫化水素の2物質の捕集効率(以下、回収率)を算出した。

2.4 模擬臭気のメチルメルカプタン - 硫化水素濃度の測定

メチルメルカプタンと硫化水素を含む臭気発生源の事例として、水産廃棄物を想定した模擬臭気試料を作成し、イオンクロマトグラフィーを用いる本測定法と、公定法で規定されたGC-FPDによる測定法の双方でメチルメルカプタンと硫化水素の濃度測定を行なった。

模擬臭気試料は、サバ2匹分とアジ3匹分の廃棄物(内臓、頭、背骨等、総重量900g)をトレイに乗せ、容積10Lの気体採取袋(Flek-Sampler 10 固形物用(A)、近江オドエアーサービス)に封入し、袋に無臭空気10Lを加えて室温(22°C)で4日間保管した。保管後の袋内空気を600mL採取し、無臭空気60Lの入った別の気体採取袋(Flek-Sampler 50DF、近江オドエアーサービス)に注入して100倍希釈空気とし、これを分析対象の空気試料とした。

本研究では、捕集液のKOH濃度については20mMと2mMの2条件、また分析直前のKOH除去フィルターの使用ありとなしの2条件、これらの組み合わせで合計4条件を比較検討し、ガス捕集等その他の条件は検量線作成時と同様とし、検量線は清浄空気で濃度調整した標準ガスの捕集により作成した。一方、GC-FPD(GC-14A、島津製作所)による測定では、水産廃棄物保管後の袋内空気を希釈せずに0.1mL採取し、これを液体酸素により冷却した試料濃縮管に注入した。その後の脱着-試料導入からGC分析までの全てを公定法に従って行った。GC分析の際の標準ガスについても公定法で規定された方法に従ってパーミエーションチューブ(メチルメルカプタン用:No.167, 硫化水素用:No.555, ガステック)により発生させ、得られた既知濃度のガスの適量を、試料濃縮管に直接注入し、GC用の検量線を作成した。

3. 実験結果

3.1 標準ガスを用いた検量線

捕集液KOH濃度20mMの条件で検量線を作成した結果の例をFig.2およびFig.3に示す。検量線作成時は、毎回各濃度段階において、分析の不具合による欠損を除いて4回の繰り返し測定を行っており、図中の縦の誤差直線における上下端の位置は、それぞ

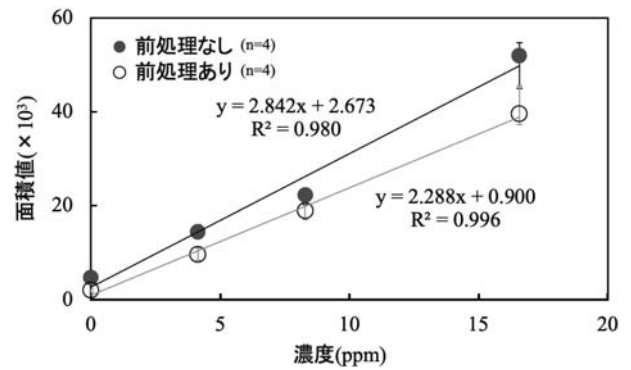


Fig. 2 Examples of calibration curves in methyl mercaptan (KOH concentration of the collecting liquid : 20 mM)

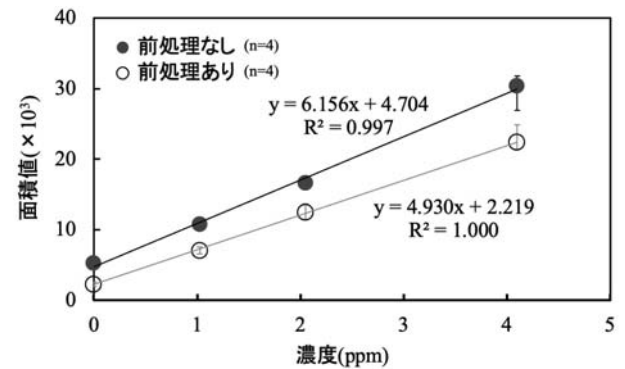


Fig. 3 Examples of calibration curves in hydrogen sulfide (KOH concentration of the collecting liquid : 20 mM)

れ最大値と最小値を示している(以降の図においても、上下端は最大値と最小値を表す)。全ての測定で、捕集液中のKOH処理を行なった場合(図中、前処理あり)、処理を行わなかった場合(図中、前処理なし)と比較して傾きが小さくなる傾向が見られた。これは、試料水からKOHを除去することにより一定比率で目的のイオン(メタンスルホン酸および硫酸)も除去されていることを示しているが、検量線の直線性が低下するという傾向は認められなかった。

捕集液中のKOH処理を行なった場合について、検量線の決定係数の数値の範囲をまとめたものがFig.4である。捕集液のKOH濃度(2mMと20mM)の違いについては20mMで決定係数が低下する傾向に、メチルメルカプタンと硫化水素の間では硫化水素で決定係数が高い傾向にあった。

Fig.2およびFig.3に示すように、検量線には毎回切片が現れた。これらの図では、横軸にはメチルメルカプタンあるいは硫化水素の濃度、縦軸がクロマトグラムのピーク面積値として取られている。そこで、検量線の原点からのずれを分析条件に依存しない汎用的な数値で比較するため、検量線の逆関数の切片の値、すなわちメチルメルカプタンおよび硫化水素の濃度軸側の切片の値として算出した。結果をまとめてFig.5に示す(逆関数の切片は負の値をとるので、図中の値

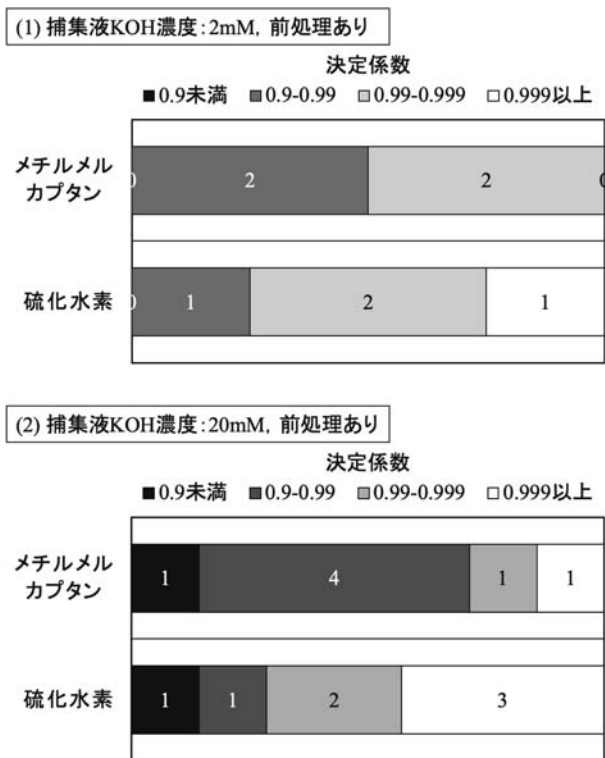


Fig. 4 Distribution of the values of coefficient of determination for calibration curves

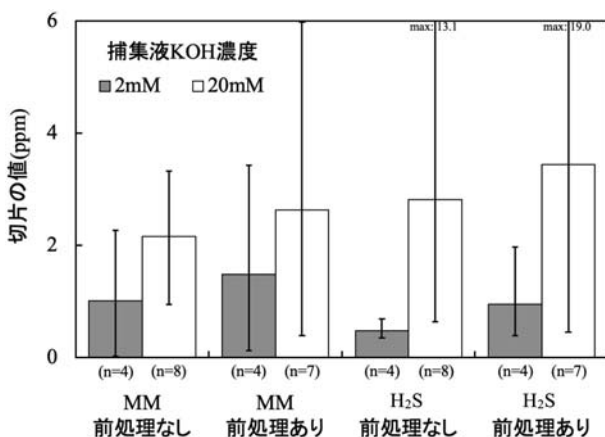


Fig. 5 Values of intercept for calibration curves (intercept in the axis of gas concentration)

はその絶対値)。本測定法が何らかの誤差要因の影響を受けた結果、切片の値は各条件とも平均値で0.5~3 ppm 程度になっている他、値の大きなばらつきが観察された。一方で、有意ではないものの、メチルメルカプタン、硫化水素ともに、またKOHの除去の有無に関わらず、切片の値は、捕集液のKOH濃度が2 mMの場合の方が20 mMの場合より小さい傾向にあった。

検量線を作成した際に毎回、測定した最も低い濃度での面積値の標準偏差を求め、その10倍値の面積の濃度換算値（その回作成された検量線の式を利用）をその検量線作成回での定量下限濃度とした。定量下限濃度をメチルメルカプタン（図中、MM）と硫化水素

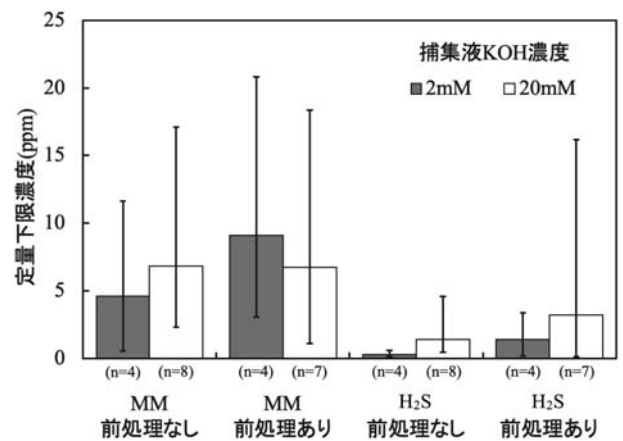


Fig. 6 Comparison of the concentration values of lower quantification limit for methyl mercaptan (MM) and hydrogen sulfide (H₂S)

(H₂S)の間で、また捕集液のKOH濃度の違いの間で比較したものがFig. 6である。定量下限濃度は測定回毎に大きく異なったが、図中の縦の誤差直線の下端値、すなわち最も低い定量下限値は、メチルメルカプタンでは0.55 ppm、硫化水素では0.14 ppmであった。他方、誤差直線の上端値、すなわち最も高い定量下限値は、メチルメルカプタンでは全ての測定条件で10 ppmを上回り、硫化水素ではKOH濃度20 mM、前処理ありの1条件のみで10 ppmを超えた。全体的に見ても、硫化水素よりメチルメルカプタンで定量下限濃度は高い傾向にあり、本実験で検量線作成時の測定値のばらつきが大きかった状況下では、メチルメルカプタンの定量範囲は10 ppmを上回る高濃度領域に限定されると評価された。

3.2 メチルメルカプタンおよび硫化水素ガスの捕集液への回収率

上述の検量線の作成ではメチルメルカプタンと硫化水素の標準ガスを使用した。捕集液のKOH濃度20 mMの条件で5回、標準ガスでの検量線作成に加えて標準液を用いた検量線も作成し、2つの検量線の傾きの比率から気体試料中の2物質の捕集液への回収率を算出した。結果をFig. 7に示す。2物質とも、回収率は70%程度であったが、2物質相互で比較すると、メチルメルカプタンで回収率のばらつきが大きい傾向にあった。また、捕集液中のKOH処理の有無では、前処理ありの方で若干回収率のばらつきが大きい傾向にあった。ちなみに、硫化水素の前処理ありの結果では、5回中1回で回収率が100%を超え、四分位範囲から大きく逸脱した異常値であったため除外している。

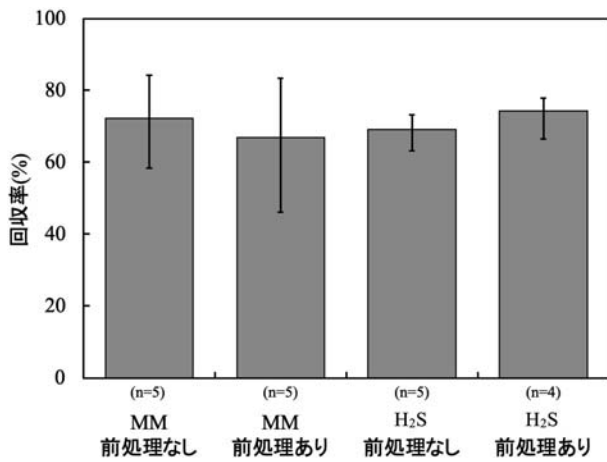


Fig. 7 Recovery percentage of methyl mercaptan (MM) and hydrogen sulfide (H₂S) from the gas phase into the collecting liquid

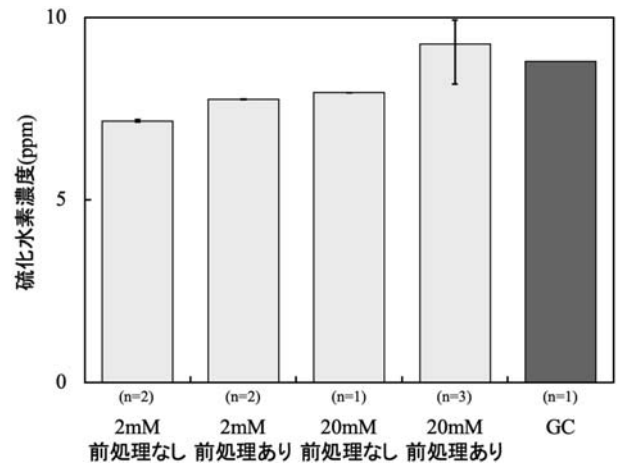


Fig. 9 Values of hydrogen sulfide concentration measured under applied conditions

3.3 模擬臭気メチルメルカプタンおよび硫化水素の濃度測定値

IC分析では、捕集液のKOH濃度2種類とKOH処理の有無の2条件との組み合わせで、計4条件での測定結果が得られた。これらの測定値を、公定法に準じた測定であるGC-FPDによる結果と併せてFig. 8およびFig. 9に示す。

GC-FPDでの計測は1回のみ実施し、メチルメルカプタンと硫化水素のガス濃度はそれぞれ、25.7 ppmおよび8.8 ppmであった。法の環境大気での規制値の最小値は、メチルメルカプタンと硫化水素でそれぞれ0.002 ppmおよび0.02 ppmであり、今回計測した模擬臭気中の2物質の濃度は、環境大気で測定対象となる濃度範囲よりも相当高く、臭気発生源での観測が想定されるような濃度であった。

一方、IC分析については、各条件とも2回ないしは3回の繰り返しを行った。異なる捕集液KOH濃度間で比較すると、2物質ともに2 mMの方で低い測定値となった。また、その最大値と最小値が縦の誤差直線

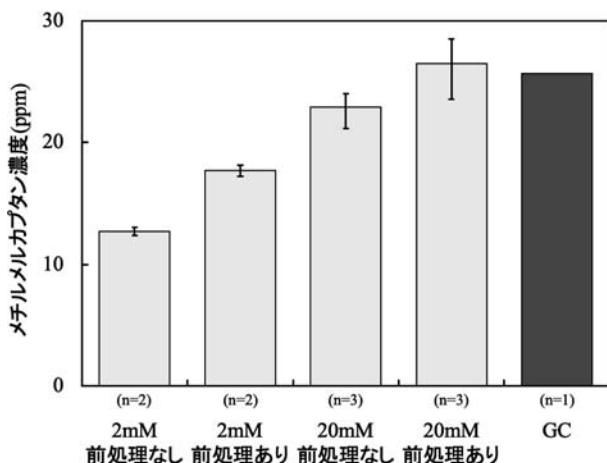


Fig. 8 Values of methyl mercaptan concentration measured under applied conditions

の上下端値で表されているが、KOH処理の有無で比較すると、前処理ありの方で測定結果の幅が広く、特に捕集液KOH濃度20 mMではその傾向が顕著であった。なお、GC-FPDによる結果と最も数値が近かったのは、メチルメルカプタン、硫化水素ともに、捕集液KOH濃度20 mM、KOH前処理ありの条件であった。

4. 考 察

4.1 測定値の不規則な誤差要因

本測定法では検量線にばらつきがあり、検量線には値が比較的大きくばらつきもある切片が存在した。主要な誤差要因の一つとして、気体試料中の2物質の捕集液への回収率のばらつきが考えられた。特に、メチルメルカプタンの測定値は硫化水素の値と比較してばらつきが大きく、その結果、相対的に検量線の決定係数も低めの値となる傾向にあった。メチルメルカプタンは、硫化水素と比較して水への溶解度が低く、また酸解離定数(pKa)も硫化水素より高い(メチルメルカプタン:10.37, 硫化水素:7.24)⁶⁾ため、pHの低下に対して溶解量の低下が著しい。したがって、捕集液中ではメタンスルホン酸として安定に存在するものの、気相から液相への溶解現象においては、捕集液のわずかなpHのばらつきがメチルメルカプタンの溶解度や溶解速度のばらつきの原因となり、回収率のばらつきの要因となったことが考えられる。また、pHの違いが捕集液内でのメチルメルカプタンの酸化反応の進行に影響した可能性も考えられる。この誤差要因への対処方法としては、例えば、緩衝作用を有する液相組成とするなどpHのばらつきを抑える条件とする、捕集後にも捕集液のpHがメチルメルカプタンのpKaよりも十分高い値を維持していたことを確認してから分析を行う、などの改善が考えられる。

また本測定法では、イオンクロマトグラフィーでの測定直前に捕集液中 KOH の処理を行なった場合に、測定値や回収率のばらつきが大きくなる傾向にあった。KOH 処理はフィルターへの通水により行なったが、通水は注射器を用いて手作業で行なったため、通水速度等の条件にばらつきがあった可能性は否定できない。また、通水速度として 2 mL/min 以下という条件を設定していたが、より確実な除去を得るために、さらに遅い通水条件が適切である可能性もあり、検証が必要である。

4.2 測定値の系統誤差要因

模擬臭気の測定では、特にメチルメルカプタンの測定値において、分析条件による明らかな差異が存在した。2 物質とも、KOH 濃度 2 mM では低い値となる傾向であった理由の 1 つとして、模擬臭気に含まれる他の酸性ガス成分（二酸化炭素、低級脂肪酸、等）により、捕集液 pH の低下に付随した 2 物質の溶解度や溶解速度の低下が生じたこと考えられる。このことは、pKa が高いメチルメルカプタンでより顕著であったことから裏付けられる。したがって、捕集液 pH の管理あるいは制御は、本測定結果のばらつきのみでなく、系統誤差の低減にとっても不可欠な事項であると考えられ、測定精度の向上を図るためにその適切な方法を検索する必要がある。

一方、捕集液中 KOH の処理によって検量線の傾きの低減が認められたが、この前処理の有無での回収率には有意差がなく、KOH の処理による明らかな系統誤差は認められなかった。

4.3 メチルメルカプタンおよび硫化水素の回収率の妥当性

回収率にはばらつきがみられ、その要因については既に誤差要因として議論したが、回収率は 4 つの条件全てで 70% 程度の値であった。メチルメルカプタンおよび硫化水素は、法で定められた 22 種類の特定悪臭物質のうちの 2 種類であるが、特定悪臭物質の中で、捕集液に吸収する方法で測定する物質はアンモニアのみである。大気中アンモニア濃度は、捕集液による回収率を 100% として計算される³⁾。この測定では、アンモニアは捕集液中では酸化反応等で変換されることなくアンモニウムイオンとして保持されており、捕集液中で酸化されて異なる物質として保持される本測定法とは原理が異なると言える。

その点で本測定法と類似の測定法に、窒素酸化物測定のザルツマン法における一酸化窒素の捕集がある。ザルツマン法における一酸化窒素の測定では、酸化剤溶液中で一旦二酸化窒素に変換した後に、別途吸収液にて捕集する方法が採られているが、この方法での捕

集効率は 70% として濃度計算が行われる⁷⁾。このように、反応を伴うガス捕集では反応効率などの影響で回収率が一定程度低下することは不可避と考えられる。したがって今後は、現状 70% 程度である回収率を向上させることよりは、むしろ、上記で議論した捕集液 pH の安定化などによる誤差要因の改善によって回収率のばらつきの抑制に注力すべきである。

4.4 模擬臭気測定値の妥当性

模擬臭気の測定では、捕集液 KOH 濃度 20 mM、KOH 前処理ありの条件で、公定法である GC-FPD による結果と最も数値が近く、本測定法と GC 法での測定値の差は、メチルメルカプタン、硫化水素でそれぞれ +3.2%、+5.4% (GC 測定値基準) であった。法では分析精度に関する特段の記載はないが、この条件での測定結果と GC 測定結果との間の誤差は、ガス成分の測定における再分析の判定基準⁸⁾ ($\pm 10\%$) を下回るものであり、絶対値の誤差としては十分許容範囲であったと判断される。また、この条件での模擬臭気測定における条件内でのばらつきは、メチルメルカプタン、硫化水素でそれぞれ $\pm 9.4\%$ 、 $\pm 9.5\%$ であり、これも再分析の判定基準に対して許容範囲内にあった。したがって、臭気測定としては高濃度領域での測定ではあったが、本測定法による模擬臭気のメチルメルカプタンおよび硫化水素の濃度は、GC 測定が公定法に完全に準拠して実施したことを考慮してこれを真値として扱えば、捕集液 KOH 濃度 20 mM、KOH 前処理ありの条件により十分な精度で測定されたと判断された。

模擬臭気の測定値の妥当性を検討する上で、試料空気中のメチルメルカプタンおよび硫化水素の濃度は定量下限濃度よりも十分高い濃度に設定する必要があったため、本研究では、環境大気で想定される濃度よりも高い濃度水準で検証を行なった。ただし、より低濃度の条件では、上述のような系統誤差要因が軽減されることから、捕集液 KOH 濃度がより低い条件でも十分な分析精度が得られる可能性があり、より低いメチルメルカプタンおよび硫化水素の濃度領域で類似の検討を行い、適切な捕集液 KOH 濃度を再検索する必要がある。

5. 結 論

本研究では、悪臭防止法で定められた特定悪臭物質であるメチルメルカプタンと硫化水素の 2 物質同時計測方法について、公定法である GC-FPD による測定を代替する測定法としてイオンクロマトグラフィー分析を提案し、既に 2 物質を個別に測定する方法として提案されている手法を元に、複数の測定条件間で分析

精度を相互に比較した。その結果、本研究の条件下では、KOH濃度20 mM、過酸化水素0.2%の捕集液を用いることにより、模擬臭気中の2物質の濃度をGC法での測定値との差異としては許容される範囲で同時計測することができた。ただしこの分析条件では、測定回によっては非常に大きなばらつきが見られ、検量線作成時に評価された定量下限濃度が10 ppmを上回る結果も見受けられた。

本研究で計測対象となった模擬臭気のみチルメルカプタンと硫化水素のガス濃度は、GC-FPDでの測定値でそれぞれ25.7 ppmおよび8.8 ppmであった。また、最もばらつきが低かった検量線から得られた2物質の定量下限濃度は、それぞれ0.55 ppmおよび0.14 ppmであった。これらの濃度水準および濃度定量水準より、現時点では本研究で用いたイオンクロマトグラフィーによる測定の適用範囲は、濃度の高い臭気発生源のような対象に限られる。分析のばらつきを低減させることが定量下限濃度、検出下限濃度の値を下げることに直接繋がることから、今後は、捕集液のpH管理等を通して回収率の変動を抑制することが課題となる。

謝 辞

本研究におけるガスクロマトグラフィー (GC-FPD) によるメチルメルカプタンおよび硫化水素ガ

スの分析、またこれら2物質の測定対象であった水産廃棄物を想定した模擬臭気試料の作成および調整に関しては、いずれも近江オドエアーサービス(株)の協力により実施された。ご担当いただいた方々に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 樋口能士：臭気の測定方法，令和元年度第1回臭気対策セミナー講演資料集，(株)におい・かおり環境協会，pp.16-27 (2019)
- 2) 永田好男，竹内教文：三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果，日本環境衛生センター所報，No.17，pp.53-65 (1990)
- 3) (株)におい・かおり環境協会 編著：ハンドブック悪臭防止法六訂版，(株)ぎょうせい，pp.261-276 (2012)
- 4) ISO published: ISO 17299-4 Textiles - Determination of deodorant property - Part 4: Condensation sampling analysis, International Organization for Standardization (2015)
- 5) 守安一久，嵯峨根麻美子，田辺健二：イオンクロマトグラフィーによる硫黄化合物臭気の高感度分析，におい・かおり環境学会誌 Vol.45, No.1, pp.9-14 (2014)
- 6) 畜産環境対策技術総合設計基準調査普及事業 検討原案：畜産悪臭対策マニュアル，(財)畜産環境整備機構，p.7 (2020)
- 7) 環境庁通達：環大企 287号『二酸化窒素の測定方法の変更に伴う措置等について』，環境庁大気保全局 (1978)
- 8) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル『精度管理解説』，環境省水・大気環境局，p.15 (2019)

Fundamental Investigation on the Measurement of Odorous Sulfur Compounds using Ion Chromatography

Mamiko Sagane^{1†}, Noritaka Sugiyama¹ and Takashi Higuchi²

1) Graduate School of Science and Engineering, Ritsumeikan University

2) College of Science and Engineering, Ritsumeikan University

† Correspondence should be addressed to Mamiko Sagane :

(Graduate School of Science and Engineering, Ritsumeikan University

E-mail : gr0202ff@ed.ritsumei.ac.jp)

Abstract

Technical problems were investigated in the simultaneous measurement of two odorous sulfur compounds, methyl mercaptan and hydrogen sulfide, using ion chromatography (IC) which is more commonly used than FPD-equipped gas chromatography (GC-FPD) designated in the official measurement method in Japan. Hydrogen peroxide solution with potassium hydroxide was utilized as the gas collecting liquid, and the linearity of calibration curves and the recovery ratio of two compounds from gas samples were compared among several measurement conditions. Next, the measurement values of these two compounds in the model odor derived from fisheries waste were compared between IC and GC-FPD. Results showed that scattering of the measured values were seriously large in this study's IC analysis, then pH management of the gas collecting liquid and some other matters were found as the future problems.

Key words : ion chromatography, malodor measurement, methyl mercaptan, hydrogen sulfide, gas collecting liquid