

論文

## イオンクロマトグラフによる排ガス中の硫黄酸化物，

野々村 誠 保母俊之

Development of automatic continuous analytical apparatus of sulfur oxides, nitrogen oxides and hydrogen chloride in flue gas by ion chromatograph

Makoto NONOMURA and Toshiyuki HOB0

**Abstract** An automatic continuous collection and analytical apparatus has been developed for the determination of sulfur oxides, nitrogen oxides and hydrogen chloride in flue gas by ion chromatography (IC). The sulfur dioxide, nitrogen dioxide and hydrogen chloride in sample gas were collected in a first hollow cylindrical absorption bottle with a frittered glass bubbler containing 5% triethanolamine (TEA) absorbing solution and was then determined by IC. Nitrogen monoxide was also collected in a second absorption bottle containing TEA solution after oxidation to nitrogen dioxide by UV irradiation. A designed apparatus was operated automatically for sampling and determination. The time required for one cycle was about 55 minutes. The detection limits of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and HCl were 0.3 ppmv, 0.1 ppmv and 0.1 ppmv (all v/v) with a 5-litre gas volume, respectively. The interference of carbonate ion was eliminated by using a separation column of IonPac AS7 and an anion self-regeneration suppressor.

**Keywords** Ion chromatography, Flue gas analysis, Sulfur oxides, Nitrogen oxides, Hydrogen chloride

## 1. はじめに

発電所，製鉄所，各種工場のボイラーや廃棄物焼却場などから排出される硫黄酸化物，窒素酸化物及び塩化水素は，大気汚染や酸性雨を引き起こす原因物質であるため，大気汚染防止法で排出が厳しく規制され，測定が義務づけられている。これらの事業所から排出される排ガス中の酸性成分（SO<sub>2</sub>，NO，NO<sub>2</sub>，HCl）は，日本工業規格（JIS）などで定められた方法で測定するが，これらの成分を別々に測定するため，操作が煩雑で時間がかかるなどの問題点がある。また，近年では，大気汚染を防止するために，硫黄含有量の低い燃料の使用，燃焼方法の改善，脱硫や脱硝あるいは排煙洗浄などの排ガス処理によって排ガス中の酸性成分の濃度が低下し，滴定

法やイオン電極法など従来の分析方法では定量できず，また，多成分を同時に測定できないなどの問題点があり，JISの排ガス分析においてもイオンクロマトグラフ法（IC）が採用されるようになった<sup>1-3)</sup>。

ICは，低濃度の陽イオン，陰イオンの同時測定が可能であることから，水質分析だけでなく環境分析や排ガス中の酸性成分の分析にも用いられている<sup>4,5)</sup>。排ガス中の二酸化硫黄（SO<sub>2</sub>）や塩化水素は過酸化水素水などの吸収液に容易に捕集されるが，窒素酸化物（NO，NO<sub>2</sub>）はヘンリー定数が小さいために吸収液には捕集されない。そこで，窒素酸化物の捕集方法を検討した結果，NO<sub>2</sub>は5%トリエタノールアミン（TEA）を吸収液に用いると吸収瓶で容易に捕集され，また，NOは少量の酸素を添加しながら紫外線（UV）を照射してNO<sub>2</sub>に酸化することにより，同様に5%TEAに捕集されることを既に報告した<sup>6,7)</sup>。

\*1) 精密分析技術グループ

\*2) 東京都立大学大学院工学研究科

本研究では、排ガス中の酸性成分を吸収瓶で一度に捕集し、多成分を同時に測定できるICで測定する自動連続測定装置を開発し、標準混合ガス及び実煙道ガスを測定した。

## 2. 方法

### 2.1 装置

今回開発したICによる自動連続測定装置は電気化学計器(株)製で、その概略図を図1に示す。ICは、横河アナリティカルシステムズ(株)の電気伝導度検出器を備えたModel IC-7000を用いた。ICの試料導入管は、50 $\mu$ l、ガードカラム(IonPac AG4A,Dionex)、分離カラム(IonPac AS4A,Dionex)、アニオンメンブランサブレッサ(HPS-SA1,横河アナリティカルシステムズ(株))を用いた。溶離液は、1.8mM 炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) - 1.7mM 炭酸水素ナトリウム(NaHCO<sub>3</sub>)を用い、1.5ml/minで通液した。再生液は12.5mM硫酸を用いた。

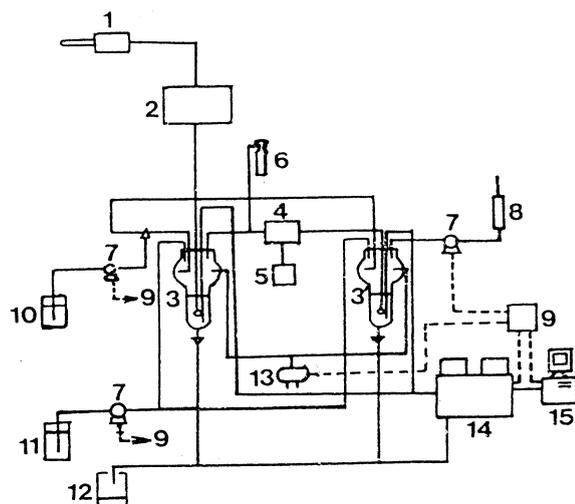


図1 自動連続測定装置の概略図

- 1: ガス採取管 2: 接続管 3: 第1吸収瓶
- 3': 第2吸収瓶 4: 紫外線(UV)ランプ
- 5: UV照射電源 6: 酸素ポンプ 7: ポンプ
- 8: 流量計 9: シーケンサ 10: 吸収液貯留槽
- 11: イオン交換水貯留槽 12: 廃液貯留槽
- 13: コンプレッサ 14: イオンクロマトグラフ
- 15: ワークステーション

排ガス中の陰イオンの分離において炭酸イオンが妨害する場合には、別のガードカラム(IonPac AG7,Dionex)、分離カラム(IonPac AS7,Dionex)、アニオン自動再生サブレッサ(ASRS,Dionex)を用い

た。溶離液は、20mM 水酸化ナトリウム(NaOH) - 10mM p-シアノフェノールを用い、1.0ml/minで通液した。

装置の操作及びデータ処理は、ワークステーション(CDS,Ver4.2,LA Soft)を用いて行った。紫外線(UV)照射装置は、浜松ホトニクス製で、電源(C-940)と定圧水銀ランプ(L937-02,石英)を用いた。

### 2.2 試薬

すべての試薬は、特級あるいは市販の高純度のものを用いた。

二酸化硫黄の標準ガス(SO<sub>2</sub>:98ppmv)、塩化水素標準ガス(HCl:95ppmv)、二酸化窒素標準ガス(NO<sub>2</sub>:98ppmv)及び一酸化窒素標準ガス(NO:95ppmv)は、高千穂化学工業製の高压ガスボンベに充填されたものを用い、必要に応じてガス分割器(エステック製)を用い空気で希釈した。酸素ガス(99%)は、NOの酸化のために用いた。

吸収液は、5%の2,2,2'-ニトリロトリエタノール(トリエタノールアミン, TEA)を用いた。

### 2.3 方法

本装置によるガスの捕集とICによる測定の評価を上記のSO<sub>2</sub>、HCl、NO<sub>2</sub>及びNOの標準ガスを用いて行った。ガスの採取と分析操作手順は次のようである。

本装置は、シーケンサ(9)とワークステーション(15)で自動的に操作する。

装置の電源を入れると、イオン交換水(11)で2つの吸収瓶(3,3')を洗浄し、廃液貯留槽(12)に排出される。5%TEA吸収液(10)を2つの吸収瓶(3,3')に10mlづつ入れる。NOをNO<sub>2</sub>に酸化するために、酸素ガス(6)を50ml/minで流しながらUV照射装置(4,5)を作動させる。試料ガスは0.5l/minの流量で10分間吸引する。2つの吸収液はIC装置(14)で別々に定量され、CRT上にクロマトグラムが表示される。吸収液中の陰イオンの濃度が計算され、クロマトグラムと分析結果が印刷される。本装置による1回の分析に要する時間は約55分である。

## 3. 結果

### 3.1 NO<sub>2</sub>とNOの捕集と定量

開発した装置で用いる最適な吸収瓶を選定するために、NO<sub>2</sub>標準ガスと5%TEA吸収液を用い、各種の吸収瓶について検討した。

円筒状あるいは円錐状の吸収瓶を用いたとき、TEA吸収液が泡になって吸収瓶の出口から流出することがみられた。図1の(3,3')の中空状の吸収瓶は泡の流出がなく、NO<sub>2</sub>も第1吸収瓶で完全に捕集されたため、本装置

では、中空状の吸収瓶を用いることにした。

NO<sub>2</sub>とNOの標準ガスを用い、図1の装置で捕集し、ICで定量した。

NO<sub>2</sub>を5%TEAを入れた吸収瓶で捕集すると、第1吸収瓶で完全に捕集され、高濃度のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>と低濃度のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が検出された。NOは第1吸収瓶ではほとんど捕集されないが、第2吸収瓶の前でUV照射することにより、この吸収瓶で完全に捕集され、同様にNO<sub>2</sub><sup>-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が検出された。また、UV照射ランプを使用したとき、60ppmvまでの濃度のNOは完全にNO<sub>2</sub>まで酸化された。空気及びN<sub>2</sub>OはこのUV照射ランプではNO<sub>2</sub>を生成しなかった。

### 3.2 SO<sub>2</sub>及びHCl混合ガスの捕集と定量

SO<sub>2</sub>とHClの標準ガスをガス分割器で混合して調製したガスを図1の装置で捕集し、ICで定量した。5%TEA吸収液及びIonPac AS4A分離カラムを用いたとき、第1吸収瓶中でCl<sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が検出されたが、第2吸収瓶ではこれらのイオン種は検出されなかった。したがって、SO<sub>2</sub>とHClは5%TEAを入れた第1吸収瓶で容易に捕集されることが明らかである。なお、JISで定められている0.3%過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を吸収液に用いた場合でも、同様に第1吸収瓶で完全に捕集され、この場合は、Cl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が検出された。

### 3.3 NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>及びHCl混合ガスの捕集と定量

NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>及びHClの標準ガスをガス分割器で混合して調製したガスを図1の装置で捕集し、ICで定量した。その結果を図2に示す。

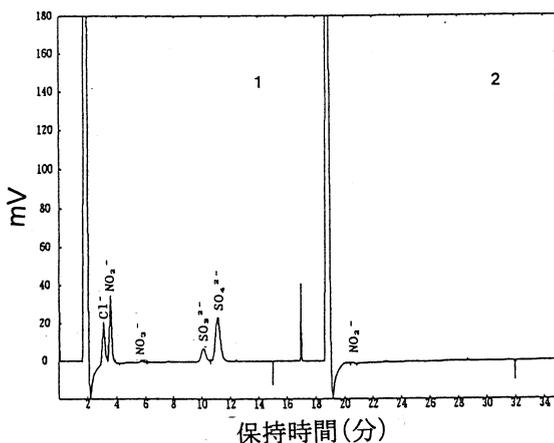


図2 NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>及びHCl捕集後のクロマトグラム

1：第1吸収瓶 2：第2吸収瓶

吸収液：5%TEA、各10ml、カラム：IonPac AG4A、IonPac AS4A、サプレッサ：HPS-SA1、  
溶離液：1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.7mM NaHCO<sub>3</sub>

5%TEA吸収液及びIonPac AS4A分離カラムを用いたとき、第1吸収瓶中でCl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が検出されたが、第2吸収瓶ではこれらのイオン種は検出されなかった。

Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の保持時間は、それぞれ3.1分、3.6分、5.8分、10.1分及び11.1分であった。吸収液中のこれらの陰イオン濃度から計算したNO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>及びHClの濃度は8.0ppmv、7.2ppmv及び3.5ppmvであった。

なお、JISで定められている0.3%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>吸収液を用いた場合には、SO<sub>2</sub>とHClは捕集されたが、NO<sub>2</sub>はほとんど捕集されなかった。

### 3.4 NO、SO<sub>2</sub>及びHCl混合ガスの捕集と定量

NO、SO<sub>2</sub>及びHClの標準ガスをガス分割器で混合して調製したガスを図1の装置で捕集し、ICで定量した。また、NOを捕集するために、第2吸収瓶の前で酸素を50ml/分で流しながらUV照射を行った。その結果を図3に示す。

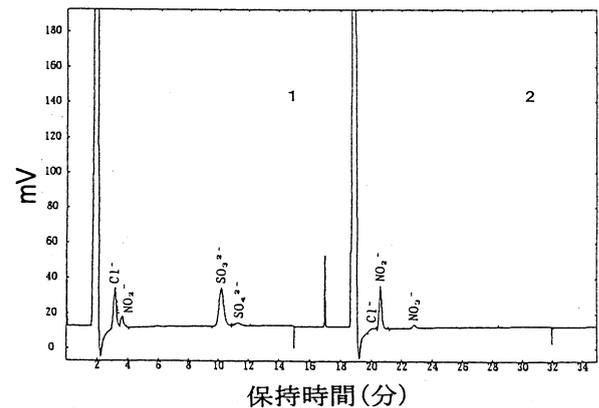


図3 NO、SO<sub>2</sub>及びHCl捕集後のクロマトグラム

1：第1吸収瓶 2：第2吸収瓶

吸収液：5%TEA、各10ml、カラム：IonPac AG4A、IonPac AS4A、サプレッサ：HPS-SA1、  
溶離液：1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.7mM NaHCO<sub>3</sub>

5%TEA吸収液及びIonPac AS4A分離カラムを用いたとき、第1吸収瓶中でCl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が検出され、第2吸収瓶中ではNO<sub>2</sub><sup>-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が検出された。これらのクロマトグラムから、SO<sub>2</sub>、HCl及びNO中の低濃度のNO<sub>2</sub>は第1吸収瓶で捕集され、NOはUV照射後、第2吸収瓶で捕集されることが明らかである。吸収液中のこれらの陰イオン濃度から計算したNO、SO<sub>2</sub>及びHClの濃度は、それぞれ、7.9ppmv、8.7ppmv及び3.8ppmvであった。

なお、NO標準ガス中には0.2ppmvのNO<sub>2</sub>が含まれて

いることが認められた。

これらの結果から、5%TEA 吸収液を用いた吸収瓶と UV 照射を組み合わせることにより、NO<sub>2</sub>、NO、SO<sub>2</sub> 及び HCl 混合ガスを捕集でき、IC 装置で同時定量できる。第 1 吸収瓶の前で UV 照射を行った場合には、NO<sub>2</sub> と NO の含量が定量され、第 2 吸収瓶の前で UV 照射を行った場合には、NO<sub>2</sub> と NO が別々に定量される。

本装置で、吸収液各 10ml を使い、混合ガス 5l を捕集したとき、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 及び HCl の検出下限は、それぞれ 0.1ppmv、0.3ppmv 及び 0.1ppmv であった。

### 3.5 実煙道ガスの分析

ボイラー排ガスの実試料を本装置で捕集し、IC 装置で定量した。第 2 吸収瓶の前で UV 照射を行った時のクロマトグラムを図 4 に示す。

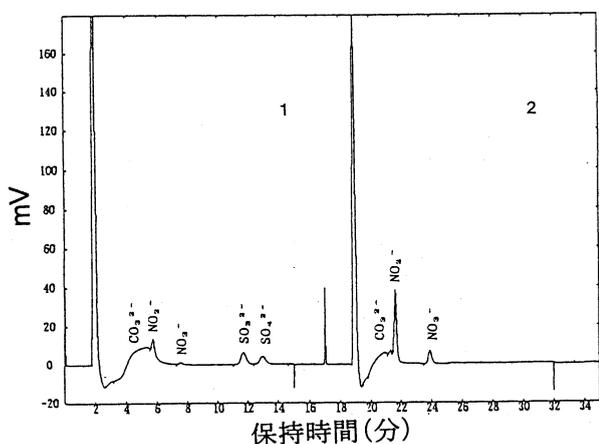


図4 ボイラー排ガス分析のクロマトグラム

1 : 第 1 吸収瓶 2 : 第 2 吸収瓶

吸収液 : 5%TEA, 各10ml, カラム : IonPac AG4A, IonPac AS4A, サプレッサ : HPS-SA1, 溶離液 : 1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.7mM NaHCO<sub>3</sub>

この場合、NO<sub>2</sub> と SO<sub>2</sub> は第 1 吸収瓶で捕集され、NO は第 2 吸収瓶で捕集された。また、試料がボイラー排ガスのため、Cl<sup>-</sup> はほとんど検出されなかったが、CO<sub>2</sub> が TEA 吸収液に捕集されて CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> として検出され、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の保持時間が変化するなどの問題点があった。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の妨害を除くために、別の分離カラム (IonPac AS7) とアニオン自動再生サプレッサ (ASRS) を用いてこの吸収液を定量した。このクロマトグラムを図 5 に示す。

この結果から、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> はきれいに分離され、妨害しないことが明らかになった。ボイラー排ガス中の NO<sub>2</sub>、NO 及び SO<sub>2</sub> 濃度は、それぞれ 0.5ppmv、9.3ppmv 及び 3.5ppmv であった。

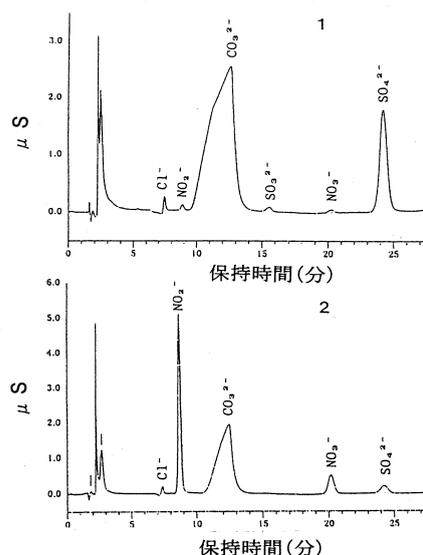


図5 ボイラー排ガス分析のクロマトグラム

1 : 第 1 吸収瓶 2 : 第 2 吸収瓶

吸収液 : 5%TEA, 各10ml, カラム : IonPac AG7, IonPac AS7, サプレッサ : ASRA, 溶離液 : 20mM NaOH + 10mM p-シアノフェノール

### 4. 結論

排ガス中の硫黄酸化物、窒素酸化物及び塩化水素などの酸性成分を吸収瓶で一度に捕集し、IC で同時定量する自動連続測定装置を開発した。SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 及び HCl は 5%TEA を入れた吸収瓶で捕集され、IC で定量した結果、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> として存在し、これらのイオン種からガス濃度を求めることができる。NO は、少量の酸素の存在下で UV 照射して NO<sub>2</sub> に酸化した後、同様に IC で定量できる。

本稿は、International Ion Chromatography Symposium'97 (Santa Clara, CA, USA) で口頭発表し、J.Chromatography A, 804, 151 (1998) に掲載したものを加筆してまとめたものである。

### 参考文献

- 1) JIS K0103:排ガス中の硫黄酸化物分析方法(1999).
- 2) JIS K0107:排ガス中の塩化水素分析方法(1995).
- 3) JIS K0104:排ガス中の窒素酸化物分析方法(2000).
- 4) 及川紀久雄, 小泉範子, 野々村誠: ぶんせき, 1994, (2) 111.
- 5) 野々村誠: ぶんせき, 1998(11)856.
- 6) M. Nonomura, T.Hobo, E.Kobayashi, T.Murayama, M.Satoda: J.Chromatography A, 739, 301 (1996).
- 7) 野々村誠: 環境と測定技術, 23(7)36 (1996).

(原稿受付 平成12年7月28日)