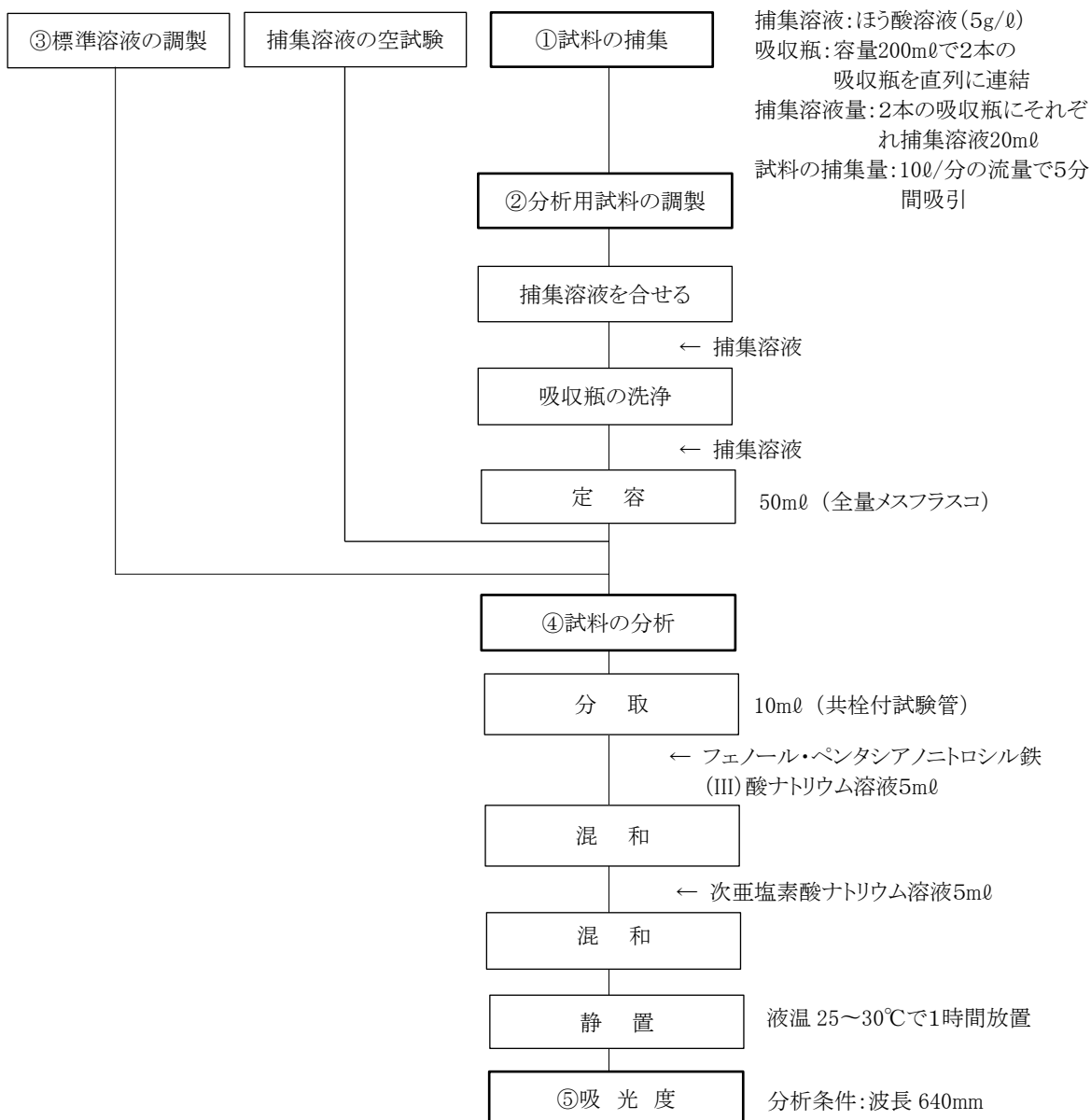


第1部 マニュアル編

2. 1 アンモニア

2. 1. 1 試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順(測定方法)

『敷地境界線における濃度の測定』

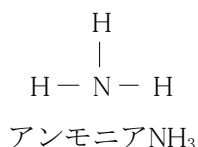


『気体排出口における流量の測定』

日本工業規格K0099に定める方法による。(JIS K 0099⁻¹⁹⁸³排ガス中のアンモニア分析方法を参照)

1) インドフェノール吸光光度法 2) 隔膜形アンモニア電極法 3) ガスクロマトグラフ法

2. 1. 2 構造式



2. 1. 3 性状

物質名	化学式	分子量	比重	融点℃	沸点℃	溶解度
アンモニア	NH ₃	17.03	—	-77.7	-33.4	水100gに89.9g

2. 1. 4 『敷地境界線における濃度の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第9号別表第1の第1 (第2部 3.悪臭防止法施行規則参照)

【測定方法の概要】

試料をほう酸溶液に吸収させ、アンモニアを捕集する。この捕集溶液に発色液を加え、分光光度計を用いて波長640nm付近の吸光度を測定する。

【①試料の捕集】

2本の吸収瓶を直列につなぎ、試料を10ℓ/分程度の流量で5分間吸引することにより全量50ℓ程度を採取する。

【捕集溶液の調製】

容量1,000mlのメスフラスコに、ほう酸5gを取り、水に溶かし、水を標線まで加える。

(0.5%ほう酸溶液)

【②分析用試料の調製】

捕集後2本の吸収瓶中の捕集溶液を合わせて容量50mlのメスフラスコに移し、更に吸収瓶の内部を新たな捕集溶液で洗浄し、洗浄液を加えて定容する。この溶液10mlを共栓付試験管に取り、分析用試料とする。

【③標準溶液の調製】

1) 硫酸アンモニウムを130℃で2時間程度乾燥したものを、容量1,000mlのメスフラス

コに0.295g取り、水に溶かし、水を標線まで加える。

2) 1) の溶液 1 ml を容量50ml のメスフラスコに取り、捕集溶液を標線まで加える。この溶液 1 ml は、アンモニア0.002ml (0℃, 101.3kPa) に相当するアンモニウムイオンを含む。

【④試料の分析】

共栓付試験管に分析用試料10mlを取り、フェノール・ペンタシアノニトロシル鉄(Ⅲ)酸ナトリウム溶液5mlを加え、よく振り混ぜた後、次亜塩素酸ナトリウム溶液5mlを加えて栓をして静かに混和する。これを恒温水槽等の中で25～30℃に保ち1時間放置した後、波長640nm付近の吸光度を測定する。対照液には、捕集溶液を分析用試料の場合と同様に操作したものを用いる。

【試料の保存】

試料を捕集した捕集溶液は、キャップ付き容器に入れ冷蔵庫に保存する。

【⑤分析方法】

1) 分光光度計分析条件例

光源：タングステンランプ

測定波長：640nm

2) 検量線

検量線の作成は、【③標準溶液の調製】の2)の溶液5ml、10ml、20ml及び40mlを容量50mlのメスフラスコに取り、捕集溶液を標線まで加えた後、その溶液10mlを共栓付試験管に取る。この溶液を【④試料の分析】で分析する。調製量と得られた吸光度から検量線を作成する。この溶液は、それぞれアンモニア0.002ml、0.004ml、0.008ml、0.016ml、(0℃, 101.3kPa)に相当するアンモニウムイオンを含む。

3) 定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し、吸光度を求め、検量線に照らしてアンモニア量(μl)を求める。

4) 濃度の算出

濃度の算出は、3)定量で求めたアンモニア量 A (μl) から、試料捕集時の気温(℃)、気圧 P (kPa) 及び吸引ガス量 V (l) を用いて、ppmとして求める。

$$C \text{ (ppm)} = \frac{5A}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

5) 定量下限

試料の捕集量を50lとした場合の定量下限は、0.05ppm程度である。

6) 試薬

- (1) ほう酸：特級試薬
- (2) フェノール：特級試薬
- (3) ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム二水和物：特級試薬
- (4) 次亜塩素酸ナトリウム：特級試薬
- (5) 水酸化ナトリウム：特級試薬
- (6) リン酸水素二ナトリウム十二水和物：特級試薬
- (7) 硫酸アンモニウム：特級試薬
- (8) イオン交換水または蒸留水

7) 装置・器具

- (1) メスフラスコ（50ml, 500ml, 1 l）
- (2) ホールピペット（1 ml, 10ml, 20ml, 40ml）
- (3) メスピペット（5 ml）
- (4) 共栓付試験管（50ml）
- (5) 吸収瓶（インピンジャー）（容量200ml程度, 液量20ml）
- (6) 分光光度計
- (7) 恒温水槽
- (8) 試料捕集装置（吸引ポンプ, 流量計）

2.1.5 『気体排出口における流量の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第9号別表第1の第2（第2部 3.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

気体排出口における流量は、日本工業規格Z8808に定める方法により測定した排出ガス量に、日本工業規格K0099に定める方法により測定した排出ガス中のアンモニアの濃度を乗じて算出する。

【日本工業規格K 0099に定める方法】

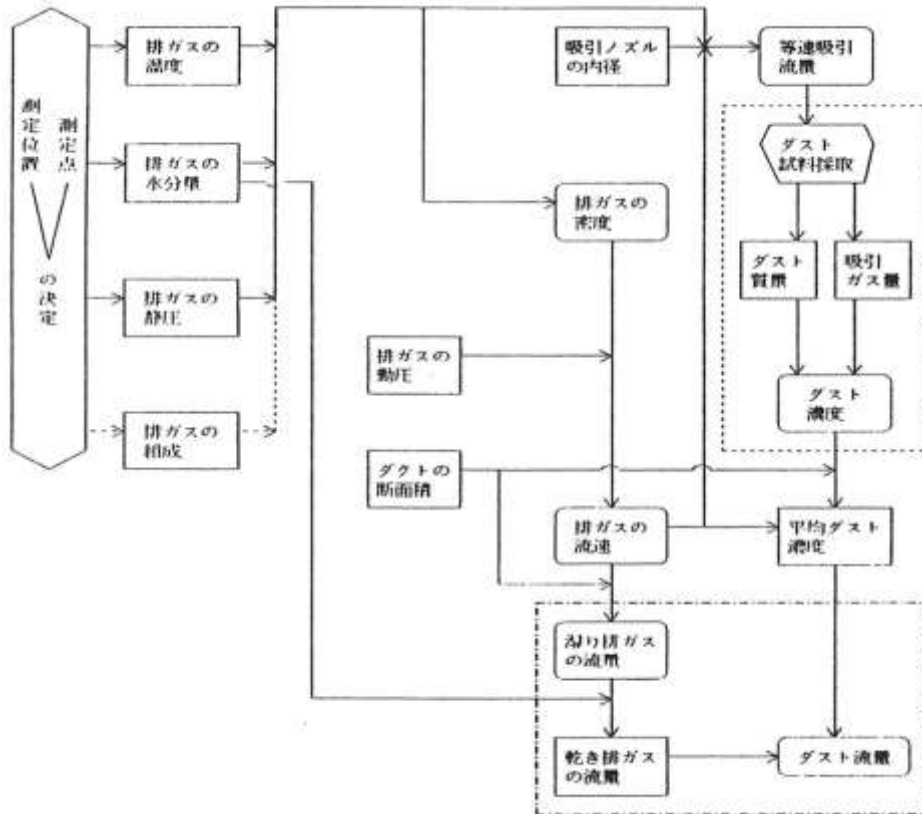
JIS K 0099⁻¹⁹⁸³排ガス中のアンモニア分析方法

排ガス中のアンモニア分析方法は、次の3方法が示されている。

- 1) インドフェノール吸光光度法
- 2) 隔膜形アンモニア電極法
- 3) ガスクロマトグラフ法

JIS Z 8808⁻¹⁹⁹²非ガス中のダスト濃度の測定方法

排ガス流量を求めるための操作概要を、図2. 1-1に示す。



- (注) ○ □ で囲んだものは測定値を、□ で囲んだものは計算値を表す。
 ○ 破線で囲んだ部分は、平衡形試料採取装置を用いて測定を行う場合である。
 ○ 一点鎖線で囲んだ部分は、排ガスまたはダスト流量を求める場合に必要である。

図2. 1-1 排ガス流量を求めるための操作概要³⁵⁾

2. 1. 6 特定悪臭物質の測定の方法の解説

2. 1. 6. 1 昭和47年環境庁告示第9号別表第1の第1

(敷地境界線における濃度の測定)

第1 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(1) 捕集溶液

《解説》

捕集溶液 (0.5%ほう酸) 10mlのブランクの吸光度は、使用する試薬や水等により影響を受ける。例として、イオン交換樹脂による精製を行った水を用いると低いブランク値

を得ることができる。(ブランクの吸光度例 0.016, 0.020, 0.012, 0.006)

第1 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(2) フェノール・ペンタシアノニトロシル鉄(Ⅲ)酸ナトリウム溶液

《解説》

- 1) フェノール・ペンタシアノニトロシル鉄(Ⅲ)酸ナトリウム二水和物 $\{Na_2Fe(CN)_5(NO) \cdot 2H_2O = 297.95\}$ の別名は、ニトロプルシドナトリウムという。
- 2) フェノール・ペンタシアノニトロシル鉄(Ⅲ)酸ナトリウム二水和物は、反応促進剤として用いられている。
- 3) 試薬の保存は、褐色の瓶に入れることにより冷蔵庫では1ヶ月程安定である。使用期間内であっても変色(黄色)したものは、新たに調製する。

第1 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(3) 次亜塩素酸ナトリウム溶液

《解説》

- 1) 分析用試料から分取した溶液中の次亜塩素酸ナトリウム溶液の最適有効塩素濃度は、pH範囲11.2~12で0.05~0.1^{w/v}%が最も発色効率が良いといわれている。
- 2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液(原液)の有効塩素濃度は購入時において10%前後であるが、時間と共に減少するので、使用の都度、有効塩素濃度を求める必要がある。下記に、次亜塩素酸ナトリウム溶液の有効塩素濃度(原液)の求め方を示す。

次亜塩素酸ナトリウム溶液(原液) 10mlをメスフラスコ200mlに取り、水を標線まで加える。この10mlを容量300mlの共栓三角フラスコに取り、水を加えて約100mlとする。ヨウ化カリウム1~2g及び酢酸(1+1) 6mlを加えて密栓し、よく振り混ぜて暗所に約5分間放置後、50mmol/lチオ硫酸ナトリウムで滴定し、溶液の黄色が薄くなったら、指示薬としてデンプン溶液(1^{w/v}%) 1mlを加え、ヨウ素デンプンの青い色が消えるまで滴定する。別に空試験として水10mlを取り、同じ操作を行って滴定値を補正する。

このとき要した50mmol/lチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定値(a ml)とファクター(f)から、次式で有効塩素濃度を算出する。

有効塩素濃度 ($\omega/v\%$) =

$$\frac{a \times f \times 200 / 10}{1/20 \text{ 希釈次塩素酸ナトリウム液 (ml)}} \times 0.001773 \times 100$$

第1 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(4) アンモニア標準溶液

《解説》

保存する場合には、褐色の瓶に入れ、冷蔵庫保存で1年間程度安定である。使用期間内であってもこれまでの測定値（吸光度と濃度の関係）異なる場合には使用せず、新たに調製する。

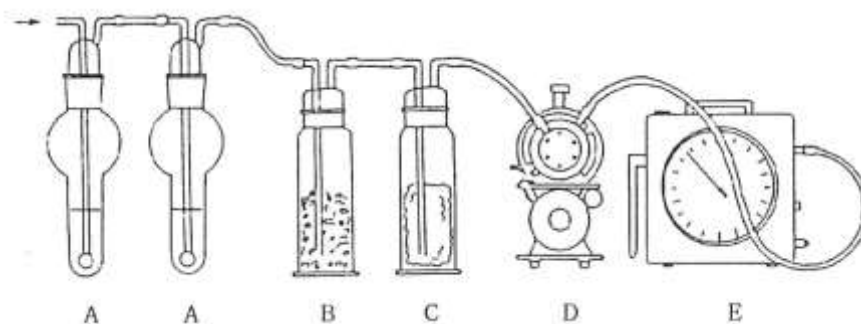
第1 敷地境界線における濃度の測定

2 試料捕集装置

(1) . . . 半溶融ガラス製のろ過球

《解説》

- 1) 吸収瓶の半溶融ガラス製のろ過球は、通常G1又はG2と呼ばれているものを使用する。
- 2) ろ過球の細孔の大きさはJIS規格で4種類（G1～G4）があり、G1の標準最大孔径は、100～120 μm である。（G2は、40～50 μm である）
- 3) 試料捕集装置の例を、**図2.1-2**に示す。



A: 吸収ビン D: 吸引ポンプ
B: 乾燥剤（シリカゲル） E: 流量計
C: ガラスウール

図2.1-2 試料捕集装置の例

第1 敷地境界線における浪度の測定

3 測定の手順

(1) ・ ・ 10ℓ/minの流量で ・ ・ ・ ・ ・

《解説》

ろ過球の目詰まり, その他やむを得ない理由により, 10ℓ/minの一定流量で通気できない場合には, 分析感度に余裕があれば5ℓ/min程度でもかまわない。

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(3) ・ ・ 液温を25~30℃に保ち1時間放置した後 ・ ・

《解説》

- 1) 吸光度の安定性は, 温度によってかなり異なるので, 25~30℃に保ち1時間放置した後, 測定する。
- 2) 吸光度の温度別の経時変化を, 図2.1-3に示す。

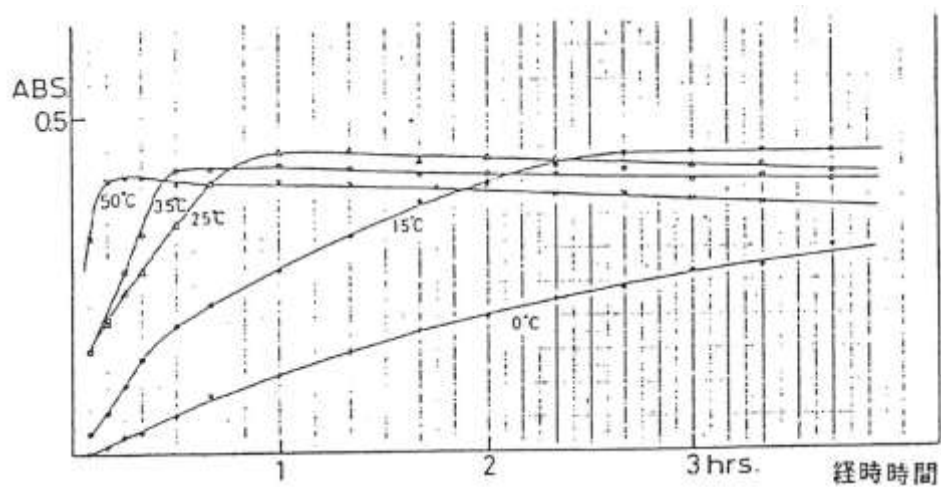


図2.1-3 インドフェノール法の吸光度の温度別経時変化¹⁵⁾

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(4) 検量線の作成

《解説》

検量線 (濃度と吸光度の関係) の例を, 図2.1-4に示す。

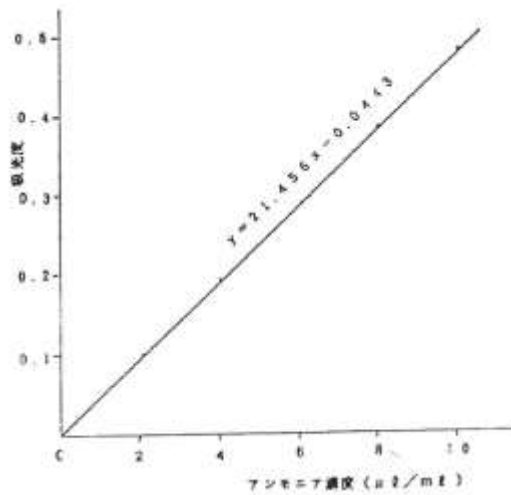


図 2.1-4 検量線の例

2.1.6.2 昭和47年環境庁告示第9号別表第1の第2

(気体排出口における流量の測定)

第2 気体排出口における流量の測定

気体排出口における流量は・・・・・・・・

《解説》

1) 日本工業規格K0099に定める方法による。(JIS K 0099⁻¹⁹⁸³排ガス中のアンモニア分析方法を参照)

インドフェノール吸光光度法, 隔膜形アンモニア電極法及びガスクロマトグラフ法の3方法がある。

2) 第1敷地境界線における濃度の測定でも, 測定できる。

2.1.7 アンケートの質問に対する回答及び解説

Q1 高感度分析法の開発を希望する

《A1》

1) 吸光光度法

現在の分析方法は, JIS K 0099インドフェノール吸光光度法に準じた方法で行っている。感度(定量下限)は, 通常0.05ppm(採取量500の場合)である。臭気強度1に相当するアンモニア濃度は0.1ppmであるので感度的に現行法のインドフェノール吸光

度法で十分である。アンモニアの分析方法は、吸光光度法の他にイオンクロマトグラフ法（IC法）やガスクロマトグラフ法（GC法）がある。

2) IC法

IC法は、捕集溶液の一部をシリンジを用いて直接イオンクロマトグラフに注入し、分析する方法である。

アンモニアの捕集方法は、インドフェノール吸光光度法と同様に行う。捕集溶液は、表 2.1-1 に示す分析条件では、ほう酸より塩酸が良い。感度（定量下限）は、通常 0.1 μg/ml である。

IC法による分析条件例を表 2.1-1、分析例を図 2.1-5、検量線の例を図 2.1-6 に示す。

表 2.1-1 分析条件例

分離カラム	陽イオン分離カラム Ion Pac CS12
サプレッサ	カチオンマイクロメンブランサプレッサ
溶離液	20mmolHCl
溶離液流速	1 ml/分
試料量	25 μl
除去液	40 mmol水酸化テトラメチルアンモニウム 3 ml/分
検出器	電気伝導計
試料名	大気
試料捕集量	50l (アンモニア濃度： 0.14 ppm)

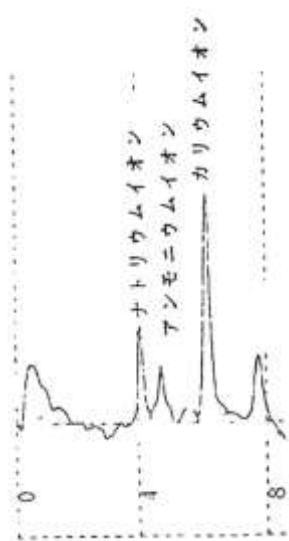


図 2.1-5 IC法による分析例

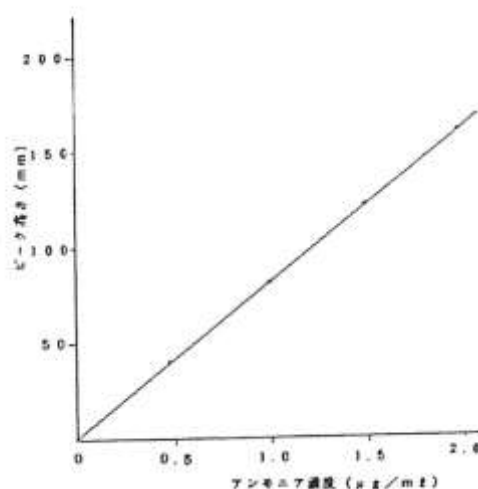


図 2.1-6 IC法による検量線

3) GC法

GC法は、採取容器に採取した試料をシリンジを用いて直接GCに注入し、分析する方法である。GC法は試料中の水分が多い場合は、採取容器の吸着等で誤差が大きくなる。GCの検出器として、アルカリ熱イオン化検出器（FTD）を使用するが、この検出器は含窒素化合物に対して特異的な感度を持つ。アンモニアの分析において、キャリアガス中にメタンを混合することにより、感度を増大することが可能である。感度（定量下限）は、通常0.01 ppm（GC注入量1 mlとして）である。GC法による分析条件例を表2.1-2、分析例を図2.1-7、検量線の例を図2.1-8に示す。

表2.1-2 分析条件例

分離カラム	Chromosorb 103 3mm φ × 1.5m
カラム温度	105°C
キャリアガス	メタン1%を含むヘリウム40ml/分
検出器	アルカリ熱イオン化検出器（FTD）
試料名	大気

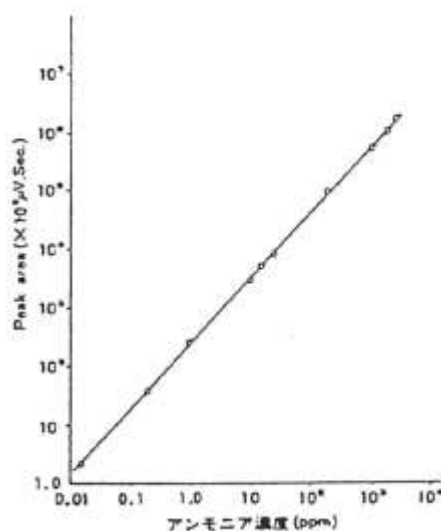
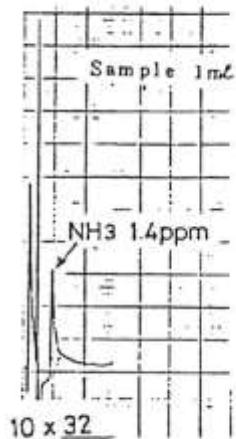


図2.1-7 GC法による分析例¹⁶⁾

図2.1-8 GC法による検量線¹⁶⁾

Q2 トリメチルアミンとの同時分析を期待

《A2》

- 1) GC法を用いると、トリメチルアミンとの同時分析が可能である。
- 2) GC法による分析条件例を表2.1-3、分析例を図2.1-9に示す。

表 2. 1 - 3 分析条件例

分離カラム	5%スクワラン+3%KOH Chromosorb 103 3mmφ×3m
カラム温度	130℃
キャリアガス	メタン1%を含むヘリウム40ml/分
検出器	アルカリ熱イオン化検出器 (FTD)
捕集及び濃縮 試料名	2.3トリメチルアミンの項の分析方法と同様 (溶液吸収法) し尿 処理場の脱臭装置入口

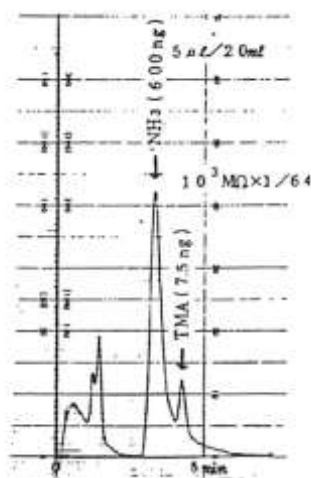


図 2. 1 - 9 GC法による分析例¹⁶⁾

Q 3 試料採取時の流量10l/分が困難である。速すぎる。

《A 3》

- 1) 試料採取時間か5分間と決められているため、どうしても流量が大きくなる。まだ公定法とはなっていないが、GC-FTD法やIC法の高感度分析法を用いれば、試料採取量を少なくすることで、流量を小さくすることができる。この場合は乾電池を電源とするポンプの使用が可能である。
- 2) アンモニアは、水に溶解易く (溶解度: 水100gに対して89.9g), 流量10l/分でも十分捕捉できる。
- 3) アンモニア濃度 1 ppmの試料を、毎分10lの流量で測定した照合試験において、回収率が85.6%, 変動係数15.2%であった (4機関)。また、毎分14lの流量で測定した試験では、回収率が99.9%で変動係数1.5%であった (1機関)。

Q 4 妨害物質の影響の少ない測定方法であるイオンクロマトグラフ法の適用

《A 4》

《Q 1》で説明したように、IC法の適用は十分可能である。

Q 5 野外でのサンプリングで、10ℓ/分の流量を確保できるポンプは通常大型で重く電源の問題もある。乾電池を電源とする小型ポンプで1～2ℓ/分の流量で15～30分通気する。

《A 5》

乾電池を電源とする小型ポンプで、5ℓ/分程度の流量で通気できるものが市販されている。定量下限（25ℓ通気して0.1 ppm測定可能）には問題ない。

Q 6 薬品に毒物（ニトロプルシドナトリウム）を使用するので、毒物以外の試薬が使用できれば望ましい。

《A 6》

1) 分析に使用する薬品には危険物や毒物、劇物を使用することが多い。

ニトロプルシドナトリウム（ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム）は反応促進剤として必要である。分析に使用する量は25mgと小量であるが取扱いに注意する。

2) JIS K 0102のアンモニアの測定においては、ニトロプルシドナトリウムを使用せず、その代わりにアセトンを用いている。この場合は、捕集溶液にほう酸を使用すると発色しづらいので、25mmol/ℓの硫酸を使用する。

Q 7 気体排出口が高所の場合、捕集装置の設置が困難な場所が多い。

《A 7》

溶液吸収による測定方法においては、アンモニアに限らず高所での試料採取が困難な場合が多い。そこで、サンプリング管を延長して採取する方法がとられているが、できるだけサンプリング管を短くすることで吸着等を考慮する。できなければバイパスを設けてポンプで吸引し、途中から試料採取する。小型で軽量の電池を電源とするポンプや流量計を使用することも、ひとつの解決方法である。

Q 8 採取器具（ガラス器具を含む）の規格化を望む。

《A 8》

採取器具の規格化は、現状では無理である。おおまかな形状や寸法及び性能については、告示に記載されているが、これ以上の細部までの規格化は難しい。

Q9 器具は安価で一般的な器具の使用を認めてもらいたい。

Q10 吸収瓶として50mlメスフラスコを使用しているが、捕集効率に問題はない。また、定容の操作も簡単である。

《A9》 《A10》

おおまかな形状や寸法及び性能については、告示に記載されているが、記載されている以上の性能があれば一般的な器具を使用してもよい。

2.1.8 その他の留意事項

その他 1

吸収瓶中の捕集溶液について

《解説》

捕集後の吸収瓶のろ液は、一旦サンプル瓶に移しかえた後捕集溶液でろ過球を十分に洗浄して、そのろ液をサンプル瓶に加える。ろ過球を十分洗浄しないと、ろ過球に捕捉された量が全体の10%程度（アンモニア濃度として）残存している場合もあるので注意する。

その他 2

フェノール・ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム溶液について

《解説》

排水基準の項目のひとつであるので、廃液は必ず廃液処理を行うこと。

その他 3

インドフェノール法における硫化水素の妨害について

《解説》

アンモニアの分析（インドフェノール法）において、硫化水素が共存すると発色妨害を起こすといわれている。

実験において、硫化水素（ $365\mu\text{g}/10\text{ml}$ 捕集溶液中）がアンモニア（ $7.3\mu\text{g}/10\text{ml}$ 捕集溶液中）の約50倍存在しても、発色妨害にはならなかった。