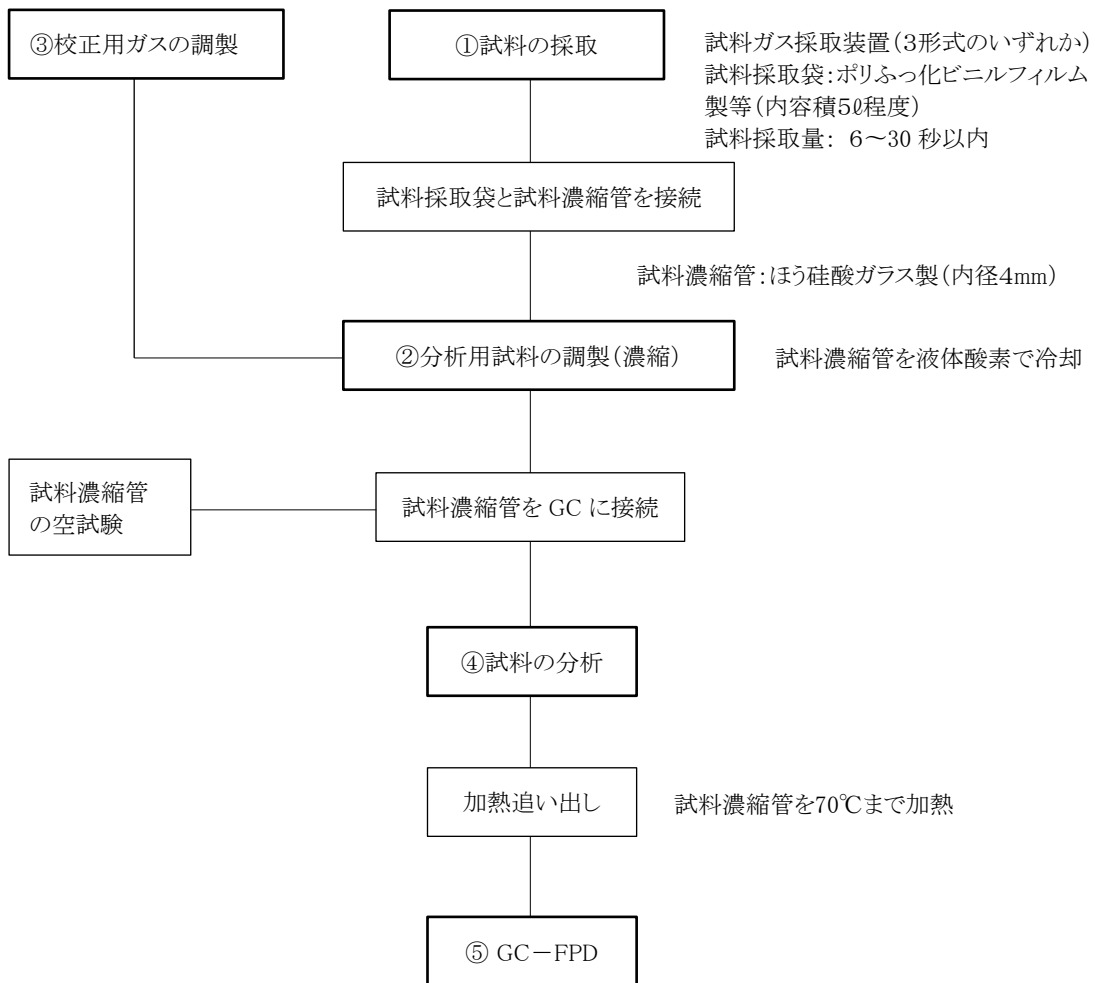


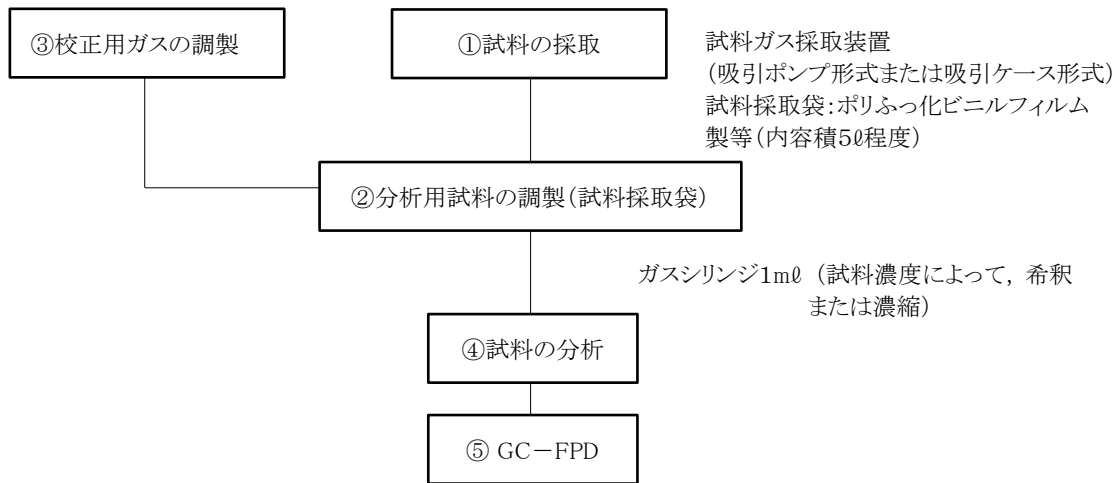
## 2.2 メチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル及び二硫化メチル（硫黄化合物）

### 2.2.1 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』

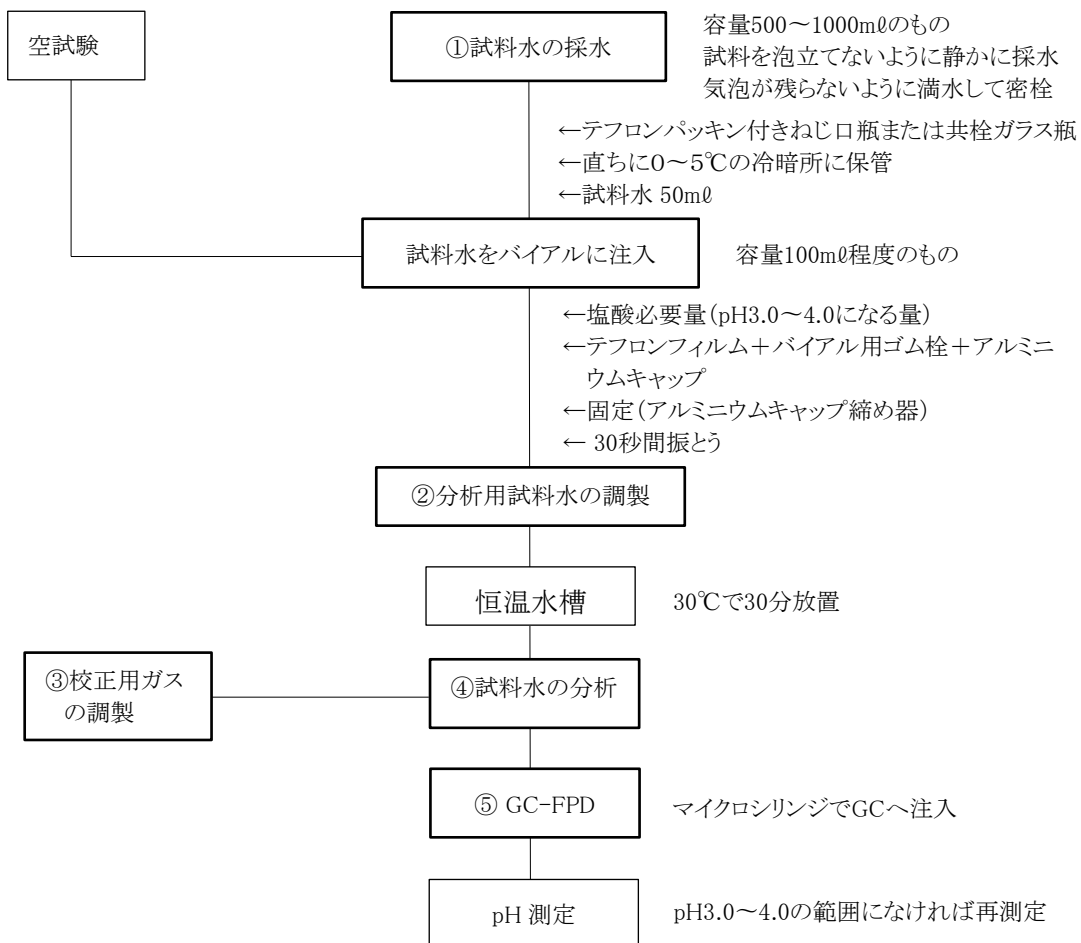


# 『気体排出口における流量の測定』

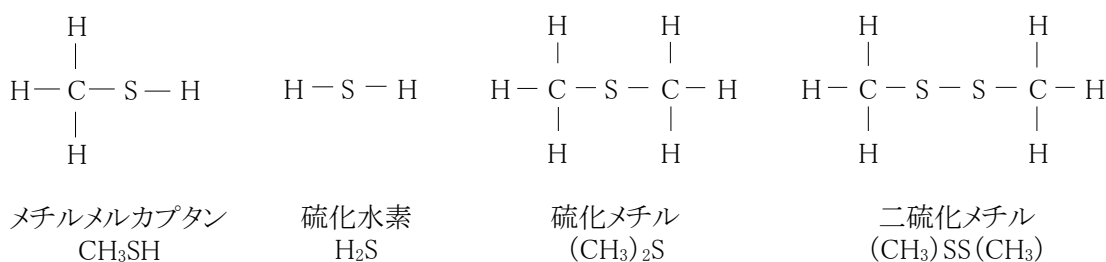


注) 定量下限に達しない場合には、『敷地境界線における濃度の測定』で行う。

# 『排水中における濃度の測定』



## 2.2.2 構造式



## 2.2.3 性状

| 物質名       | 化学式                                                      | 分子量   | 比重    | 融点℃   | 沸点℃   | 溶 解 度      |
|-----------|----------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------------|
| メチルメルカプタン | CH <sub>3</sub> SH                                       | 48.11 | 0.896 | -121  | 6     | 微 溶        |
| 硫化水素      | H <sub>2</sub> S                                         | 34.08 | —     | -83.2 | -60.4 | 水100gに473g |
| 硫化メチル     | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S                        | 62.14 | 0.845 | -83.2 | 37.5  | 不 溶        |
| 二硫化メチル    | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SS<br>(CH <sub>3</sub> ) | 94.20 | 1.057 | 液     | 116～8 | —          |

## 2.2.4 『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2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】

試料採取袋に採取した試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し、硫黄化合物を低温濃縮する。炎光光度検出器（FPD）を備えたガスクロマトグラフ（以下GC）に試料濃縮管を接続し、試料濃縮管を加熱して硫黄化合物をカラムに導入し分析する。

### 【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて試料採取袋に6秒以上30秒以内で全量5ℓを採取する。

### 【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として、3形式（(1)吸引ポンプ形式(2)吸引ケース形式(3)試料ガス採取用吸引瓶形式）の内のいずれかを用いる。

### 【②分析用試料の調製】

試料採取袋の試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し、硫黄化合物を低温濃縮する。

#### 【試料濃縮管の調製】

試料濃縮管（ほう硅酸ガラス製，内径 4 mm 程度，外部にニクロム線を等間隔に巻いて加熱できる構造のもの）に充てん剤（注1）を充てんし，充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料濃縮管に窒素を流しながら 70℃ 程度で 2 ～ 3 時間空焼きした後使用する。

（注1）充てん剤としては，カラム充てん剤と同様，ユニカーボンAまたはフルーシンTを用いる。

#### 【③校正用ガスの調製】

- 1) 純度98%以上のメチルメルカプタン及び硫化水素 1 ml をガスシリンジに取り，校正用ガス瓶（容量1, 000mlの場合，希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注入し，調製する。この校正用ガス 1 ml は，メチルメルカプタン及び硫化水素は，気体として 1  $\mu$  l （1, 000ppm）（0℃，101.3kPa）に相当する。
- 2) 硫化メチル 3  $\mu$  l 及び二硫化メチル 4  $\mu$  l をマイクロシリンジに取り，校正用ガス瓶（容量1,000mlの場合，希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注入し，気化させ調製する。この校正用ガス 1 ml は，硫化メチルの気体として 0.915  $\mu$  l （915ppm）及び二硫化メチルの気体として 1  $\mu$  l （1,000ppm）（0℃，101.3kPa）に相当する。

#### 【④試料の分析】

液体酸素で冷却した試料濃縮管をGCに接続する。GCの三方コックを切り替えて試料濃縮管にキャリアガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，液体酸素を外して試料濃縮管を-183℃から70℃程度まで約 1 分間で加熱脱着させ，硫黄化合物をカラムに導入し分析する。

#### 【試料の保存】

試料を採取した試料採取袋は，冷暗所に保存する（注2）。

（注2）試料採取後は，速やかに分析する。

#### 【⑤分析方法】

##### 1) GC分析条件例

検 出 器：炎光光度検出器（FPD）  
カ ラ ム：ガラス製，内径 3 mm，長さ 2 m  
カ ラ ム 充 て ん 剤：25%  $\beta$ ， $\beta'$ -ODPN Uniport HPS  
注 入 口 温 度：130℃  
カ ラ ム 温 度：30～70℃ 4℃/分昇温  
キ ャ リ ヤ ー ガ ス：窒素，60ml/分

## 2) 検量線

検量線の作成は，【③校正用ガスの調製】の1) 及び2) をガスシリンジで1 ml取り，校正用ガス瓶（容量1, 000mlの場合，希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注入し，調製する。この検量線に用いる校正用ガス1 mlから5 mlを【④試料の分析】で分析する。注入量と得られたピーク高さから検量線を作成する。この検量線に用いた校正用ガス1 mlは，メチルメルカプタンとして $0.001 \mu\text{l}$ （1.0ppm），硫化水素として $0.001 \mu\text{l}$ （1.0ppm），硫化メチルとして $0.0009 \mu\text{l}$ （0.9ppm）及び二硫化メチルとして $0.001 \mu\text{l}$ （1.0ppm）（0℃，101.3kPa）に相当する。

## 3) 定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し，ピーク高さを求め，検量線に照らして硫黄化合物量（ $\mu\text{l}$ ）を求める。

## 4) 濃度の算出

濃度の算出は，3) 定量で求めた硫黄化合物量 A（ $\mu\text{l}$ ）から，試料濃縮時の気温 t（℃），気圧P（kPa）及び吸引ガス量 V（ $\text{l}$ ）を用いて，ppmとして求める。

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

## 5) 定量下限

試料の濃縮量を1  $\text{l}$ とした場合の定量下限は，メチルメルカプタン及び硫化水素で0.0002ppm程度，硫化メチル及び二硫化メチルで0.0005ppm程度である。

## 6) 試薬

- (1) メチルメルカプタン：純度98%以上またはパーミエーションチューブ
- (2) 硫化水素：純度98%以上またはパーミエーションチューブ
- (3) 硫化メチル：特級試薬
- (4) 二硫化メチル：特級試薬
- (5) リン酸：特級試薬
- (6) イオン交換水または蒸留水

## 7) 装置・器具

- (1) 校正用ガス瓶（1,000ml程度）
- (2) ガスシリンジ（1 ml， 5 ml）
- (3) マイクロシリンジ（10  $\mu\text{l}$ ）
- (4) 試料採取袋（容量5  $\text{l}$ 以上，テドラーバッグまたはポリエステルバッグ）

- (5) カラム：ガラス製, 内径 3 mm, 長さ 3 m
- (6) 充てん剤：25%  $\beta$ ,  $\beta'$ -ODPN（オキシジプロピオニトリル）等
- (7) モレキュラシープ5A
- (8) 不純物除去管
- (9) 試料濃縮管
- (10) ステンレス製注射針
- (11) 温度調節器
- (12) ジュワー瓶（容量0.5ℓ及びタンク10ℓ）
- (13) 液体酸素
- (14) GC（FPD装備）
- (15) 試料ガス採取装置
- (16) 試料ガス濃縮装置（吸引ポンプ, 流量計）

## 2.2.5 『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2の第2（第2部 3.悪臭防止法施行規則参照）

（硫化水素だけの測定方法である）

### 【測定方法の概要】

- 1) 試料採取袋に採取した試料 1 ml をガスシリンジに分取し, FPDを備えたGCに直接導入して硫黄化合物を分析する。
- 2) 1) の操作で検量線の範囲を超える場合には, 校正用ガス瓶を用いて希釈したものを, GCに直接導入して硫黄化合物を分析する。
- 3) 1) の操作で定量下限に達しない場合には, 2.2.4 『敷地境界線における濃度の測定』に従い分析する。

### 【①試料の捕集】

試料ガス採取装置を用いて, 試料採取袋に全量 5 ℓを採取する。（ただし, 試料ガス採取用吸引瓶による形式は除く）

### 【②分析用試料の調製】

- 1) 試料採取袋（そのまま）
- 2) 検量線の範囲を超える高濃度の場合

試料採取袋に採取した試料 1 ml をガスシリンジに分取し, 校正用ガス瓶を用いて希釈する。

3) 定量下限に達しない低濃度の場合

試料採取袋の試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し、硫黄化合物を低温濃縮する。

【③校正用ガスの調製】

2.2.4 『敷地境界線における濃度の測定』の【校正用ガスの調製】と同様。

【④試料の分析】

1) 試料採取袋に採取した試料ガス 1 ml をガスシリンジに分取し、FPDを備えたGCに直接導入して硫黄化合物を分析する。

2) 検量線の範囲を超える高濃度の場合

試料採取袋に採取した試料 1 ml をガスシリンジに分取し、校正用ガス瓶を用いて希釈したものを、GCに直接導入して硫黄化合物を分析する。

3) 定量下限に達しない低濃度の場合

1) の操作で定量下限に達しない場合には、2.2.4 『敷地境界線における濃度の測定』の【④試料の分析】に従い分析する。

【試料濃縮管の調製】

2.2.4 『敷地境界線における濃度の測定』の【試料濃縮管の調製】と同様。

【試料の保存】

2.2.4 『敷地境界線における濃度の測定』の【試料の保存】と同様。

【⑤分析方法】

2.2.4 『敷地境界線における濃度の測定』の【⑤分析方法】と同様。

【日本工業規格Z8808に定める方法】

2.1 アンモニアの項と同様。

## 2.2.6 『排水水中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2の第3（＝平成6年環境庁告示第39号）

（排水水中の悪臭物質として、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル及び二硫化メチルの4物質が規制対象）

【測定方法の概要】

試料採取瓶から試料水50mlをバイアルに分取し、塩酸でpH 3～4になるよう調製し、密閉後振とうする。バイアルを30℃±0.2℃の恒温水槽に30分間静置する。この気液平衡状態にある気相の一定量を、FPDを備えたGCに導入してメチルメルカプタン、硫化水素、

硫化メチル及び二硫化メチルを分析する。

#### 【①試料水の採取】

試料水採取は、試料採取瓶で直接採取するのが望ましいが、必要ならばバケツやひしゃくを用いる。試料水は、試料採取瓶に泡立てないように静かに採取し、気泡が残らないように満水にして密栓する。採取後直ちに0～5℃の冷暗所に保存する。

#### 【④試料水の分析】

試料水50mlをホールピペットを用いて静かに容量100mlのビーカに取り、0.1mol/lの塩酸を添加しながらpH計を用いて、試料水のpHを3.0～4.0に調整する。調整に要した塩酸の量を求める。新たに試料水50mlを容量100～130mlのバイアルに取り、調整に要した塩酸の量を液体用シリンジに取り静かに注入してpHを3.0～4.0に調整する。直ちにテフロンフィルムをバイアルにのせ、バイアル用ゴム栓をし、その上からアルミニウムキャップをのせ、アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。バイアルを手で上下に約30秒間振とうし、30℃±0.2℃の恒温槽にバイアルの首まで入れて30分間静置する。30分経過後、静置した状態でバイアル用ゴム栓を通して、マイクロシリンジ（ガスシリンジ）を用いて気相の一定量（例えば、0.2～1 ml）を取り、GCの試料導入部に直接導入し、GC分析を行う（ヘッドスペース試験）。測定終了後、バイアル用ゴム栓をはずし、バイアルの中に残っている試料水のpHを測定し、pHが3.0～4.0の範囲に入らなかった場合には、その測定は無効として、再度測定を繰り返す。

#### 【③校正用ガスの調製】

2.2.4 『敷地境界線における濃度の測定』の【③校正用ガスの調製】と同様。

#### 【試料の保存】

採水した試料水は、直ちに0～5℃の冷暗所に保管する。試料は、揮散しやすいので試料水採水後、速やかにヘッドスペース試験を実施する。

#### 【⑤分析方法】

##### 1) GC分析条件例

2.2.4 『敷地境界線における濃度の測定』の【⑤分析方法】1) GC分析条件と同様。

##### 2) 検量線

検量線の作成は、【③校正用ガスの調製】の1) 及び2) で調製したもの（校正用ガス瓶A）からガスシリンジで5 ml取り、校正用ガス瓶B（容量1,000ml程度、希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注入し、調製する。さらに、校正用ガス瓶Bからガスシリンジで1 ml取り、校正用ガス瓶C（容量100ml程度、希釈ガス：窒素）に、シリコンゴム栓を通して注入し、調製する。分析用試料（校正用ガス瓶B及び校正用ガス

瓶C) からガスシリンジを用いて、段階的に分取し【④試料の分析】で分析する。注入量と得られたピーク高さから検量線を作成する。この検量線に用いた校正用ガス（校正用ガス瓶C）1 mlは、メチルメルカプタンとして0.00005  $\mu$  l（0.05ppm）、硫化水素として0.00005  $\mu$  l（0.05ppm）、硫化メチルとして0.000045  $\mu$  l（0.045ppm）及び二硫化メチルとして0.00005  $\mu$  l（0.05ppm）（0℃, 101.3kPa）に相当する。

### 3) 定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し、ピーク高さを求め、検量線に照らしてメチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル及び二硫化メチルの量 A（ppm）を求める。

### 4) 濃度の算出

$$C_L = \frac{V_L + b \cdot V_g}{a \cdot V_L} \cdot C_h = \frac{0.05 + b \cdot V_g}{0.05 \cdot a} \cdot C_h$$

$$a = \frac{T_R}{T} \cdot K_H = \frac{T_R}{303.15} \cdot K_H$$

$$b = \frac{K_H \cdot P \cdot M_A \cdot 10^{-3}}{R \cdot T} = \frac{0.1013 \cdot K_H \cdot M_A}{2519.2}$$

$C_L$ : メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル及び二硫化メチルの水中の濃度 (mg/l)

$C_h$ : 気相（ヘッドスペース）中のメチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル及び二硫化メチルの濃度（ppm）

$V_L$ : 液の体積（l）

$V_g$ : 気相の体積（l）（「全容積」－「液の体積」で求める）

$T_R$ : バイアルに試料を注入したときの室温（K）

$K_H$ : ヘンリー定数相当値（l/kg）（下表の値）

$M_A$ : 分子量（g/mol）（下表の値）

$T$ : 恒温槽温度（30℃ = 303.15K）

$P$ : 大気圧（101.3kPa）

$R$ : 気体定数（8.31kPa・l/mol・K）

| 物質名       | $K_H$ | $M_A$ |
|-----------|-------|-------|
| メチルメルカプタン | 83.1  | 48.11 |
| 硫化水素      | 322   | 37.08 |
| 硫化メチル     | 38.0  | 62.14 |
| 二硫化メチル    | 18.4  | 94.20 |

注) 計算は、小数点以下4桁までを算出し、規制基準と比較する際にはJIS Z 8401に準じて有効数字1桁に丸める。

#### 5) 定量下限

注入量を1mlとした場合の定量下限は、メチルメルカプタン及び硫化水素0.05ppm程度二硫化メチル及び硫化メチル0.1ppm程度である。

#### 6) 試薬

2.2.4 『敷地境界線における濃度の測定』の6) 試薬と同様。

#### 7) 装置・器具

- (1) 校正用ガス瓶 (100ml程度, 1,000ml程度)
- (2) マイクロシリンジ (気体用) (0.2ml, 1ml, 2ml, 5ml)
- (3) マイクロシリンジ (液体用) (10 $\mu$ l)
- (4) ホールピペット (50ml)
- (5) 液体用シリンジ (ディスポーザブルシリンジ 1ml, 5ml)
- (6) 試料採取瓶 (テフロンパッキン付ガラス瓶または共栓ガラス瓶500ml程度, 1,000ml程度)
- (7) ビーカー等のガラス製容器 (100ml程度)
- (8) pH計
- (9) 恒温水槽
- (10) バイアル (注射用) (100~130ml)
- (11) テフロンフィルム (四ふつ化エチレン樹脂フィルム厚さ0.05mm)
- (12) アルミニウムキャップ
- (13) アルミニウムキャップ締め器
- (14) バイアル用ゴム栓
- (15) GC (FPD装備)

### 2.2.7 特定悪臭物質の測定の方法の解説

#### 2.2.7.1 昭和47年環境庁告示第9号別表第2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

・・・校正用ガス瓶・・・

## 《解説》

校正用ガス瓶は、ほう硅酸ガラス（パイレックスガラスと呼ばれている）で作られているものが多く、内容積が記載されていない場合がある。また、記載されていても信頼性が低く、できれば自分自身で確認しておく必要がある。

### 1) 校正用ガス瓶の容量の求め方

使用する校正用ガス瓶の重量（シリコン栓をした状態）を、秤量する。次に、水（水道水でも蒸留水でもよい）を、洗瓶等を用いて校正用ガス瓶に充てんする。満杯近くなったら図2.2-1に示すようにシリコンゴム栓をして、注射器に水を取り、シリコンゴム栓から校正用ガス瓶に空間が残らないまで注入する。この際、空気を逃すためにシリコンゴム栓に注射針をさしておく。校正用ガス瓶が満水になったら、注射針を抜いて校正用ガス瓶の周りの水滴をよく拭き取った後秤量する。

校正用ガス瓶の容量 (ml)

$$= \text{水を満たした校正用ガス瓶の重量} - \text{校正用ガス瓶の重量}$$



A：校正用ガス瓶

B：注射器

C：注射針

図2.2-1 校正用ガス瓶の容量の求め方<sup>23)</sup>

### 2) 校正用ガス瓶から水を抜く方法

秤量を終えた校正用ガス瓶から水を出す方法として図2.2-2に示すように、窒素ボンベに接続した内径1mm程度のテフロン管を瓶の底まで入れ、校正用ガス瓶の口を下の方へ向けて窒素を流すことによって簡単に、水を吐き出すことができる。

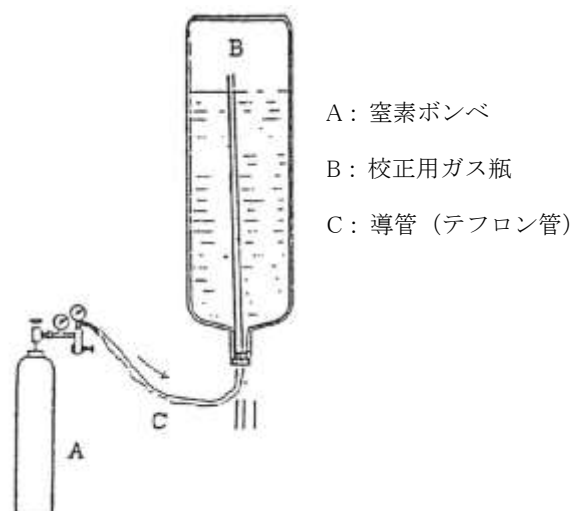


図 2. 2 - 2 校正用ガス瓶から水を抜く方法<sup>23)</sup>

### 3) 校正用ガス瓶の洗浄の仕方

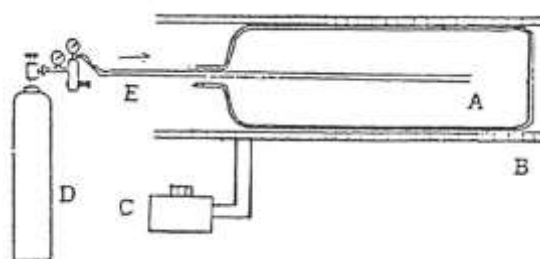
校正用ガス瓶の内面にりん酸がゆきわたるために次の操作を行う。図 2. 2 - 3 に示すように、校正用ガス瓶の内面を30～50mlのアセトンで洗浄する。10規定りん酸溶液（80%りん酸 1 : 水 4 程度の割合）を約100ml作り、ロートを用いて校正用ガス瓶に注入する。注入する際、テフロン管をロートの中に入れて校正用ガス瓶中の空気を抜くと、りん酸溶液が入りやすい。次に、校正用ガス瓶に栓をして、全体にりん酸溶液がゆきわたるように振る。使用済みのりん酸溶液を、校正用ガス瓶から吐き出す際、2) 校正用ガス瓶から水を抜く方法と同様に行う。次に図 2. 2 - 4 に示すように、蒸留水20～30mlを上述の方法で瓶の中に入れて、余分なりん酸溶液を洗い流す。校正用ガス瓶を乾燥するときは、加熱炉を使用する。ブリキ板にニクロム線を巻きつけた簡単な加熱炉を作る。この加熱炉は、校正用ガスの調製（液体のガス化）にも利用できる。瓶の乾燥は150℃程度で行い、乾燥をしやすくするために窒素を流す。なお、乾燥させても目視（ガラス表面がぬれているのがわかる）でりん酸溶液が残っていると思われるときは、もう一度、少量の蒸留水で洗浄し、上述と同様の操作を繰り返す。乾燥後、厚さ 1 mm 程度のテフロン板（テフロン管をカットしたものでもよい）を、幅 5 mm 長さ 30 mm 程度にカットしたものを、攪拌子として入れる。校正用ガス瓶は、窒素で十分置換してから使用する。

蒸留水  
リン酸溶液  
アセトン



A: ロート  
B: 校正用ガス瓶  
C: 導管 (テフロン管)

図 2. 2 - 3 校正用ガス瓶の洗浄方法<sup>23)</sup>



A: 校正用ガス瓶  
B: 加熱炉  
C: スライダック  
D: 窒素ボンベ  
E: 導管 (テフロン管)

図 2. 2 - 4 校正用ガス瓶の乾燥方法<sup>23)</sup>

## 第 1 敷地境界線における濃度の測定

### 1 試薬

- (1) 硫化水素校正用ガス
- (2) メチルメルカプタン校正用ガス

### 《解説》

メチルメルカプタン及び硫化水素のボンベに容量 5 l のテドラーバッグを取り付けて 2 l 程度原ガスを入れた後、テドラーバッグに栓をする。バッグからガスシリンジを用いて正確に 1 ml 分取して、校正用ガス瓶（容量 1,000 ml）に注入する。このガス 1 ml は、メチルメルカプタン及び硫化水素がそれぞれ 1  $\mu$  l (1,000 ppm) (0 °C, 101.3 kPa) に相当する。または、パーミエーションチューブを用いて校正用ガスを作成する。

## 第1 敷地境界線における濃度の測定

### 1 試薬

(3) 硫化メチル校正用ガス

(4) 二硫化メチル校正用ガス

#### 《解説》

硫化メチル原液 3  $\mu\text{l}$  及び二硫化メチル原液 4  $\mu\text{l}$  をそれぞれマイクロシリンジで正確に取り、校正用ガス瓶（容量1,000ml）に注入する。この校正用ガス瓶を約100℃に加熱して、気化させた後放冷する。このガス 1 ml は、硫化メチル 0.915  $\mu\text{l}$ （915ppm）及び二硫化メチルがそれぞれ 1  $\mu\text{l}$ （1,000ppm）（0℃， 101.3kPa）に相当する。

$$\text{校正用ガス中の濃度 } C(\text{ppm}) = \frac{\text{比重}(\text{g/ml}) \times \text{注入量}(\mu\text{l}) \times 22.4(\text{l})}{\text{分子量}(\text{g}) \times \text{校正用ガス瓶の体積}(\text{ml})}$$

$$1) \text{ 硫化メチル } C(\text{ppm}) = \frac{0.845\text{g/ml} \times 3\mu\text{l} \times 22.4(\text{l})}{62.14\text{g} \times 1,000\text{ml}} = 914$$

$$2) \text{ 二硫化メチル } C(\text{ppm}) = \frac{1.05\text{g/ml} \times 4\mu\text{l} \times 22.4(\text{l})}{94.20\text{g} \times 1,000\text{ml}} = 1,000$$

## 第1 敷地境界線における濃度の測定

### 2 装置及び器具

#### (1) 試料ガス採取装置

ア 試料採取用ポンプであって、・・・

イ 第2図に掲げる構成・・・

ウ 第3図に掲げる構成・・・

#### 《解説》

試料ガス採取装置としては、以下の3形式が採用されている。

1) **吸引ポンプ形式**：試料ガスの通過部分が交換可能な構造のもので、図2.2-5に示す。

小型で携帯に便利な採取ポンプが市販されている。

2) **吸引ケース形式**：吸引ケースは、図2.2-6に示すように密閉できる構造である。材質として、透明なアクリル製や塩化ビニル製で、上部が取り外しできる構造が多い。上部の蓋にテフロン二方コックを2個取り付ける。コックの取り付け位置が左右対称にあ

ると、試料採取袋の採取口の位置に関係なく使用できるので便利である。試料採取の時は、上部の蓋にテフロン二方コック及び採取袋を、できるだけ短いシリコンチューブでつなぎ、吸引ケースに入れて蓋を取り付ける。もう一方のテフロン二方コックに、吸引ポンプの導管をつなぎ、臭気を感じられたとき吸引ポンプをスタートさせ試料を採取する。吸引ケースは市販されている。

- 3) 試料ガス採取用吸引瓶形式：吸引瓶は、図2.2-7に示すように内容積100程度のガラス製である。気密性を保たせるためにOリングを使用し、クランプで固定する。この蓋の部分には2個のテフロン製コック（A・B）が取り付けられており、Aに容積100程度の試料採取袋（ポリエステルフィルム製）をシリコンチューブで接続し、吸引瓶に入れる。A及びBのコックを開き、B（試料採取袋が取り付けられていない方）のコックに真空ポンプをつなぎ吸引瓶内を排気することにより、試料採取袋に外気（空気）がとりこまれ、ほぼ満杯の状態になったら真空ポンプを停止させる。Bのコックを閉じ真空ポンプをAのコックに取り付けて、試料採取袋の外気を完全に排気させAのコックを閉じる。臭気を感じられたときAのコックを開くことにより、約6秒間で100程度の試料を、採取することができる。試料ガス採取用吸引瓶は市販されている。

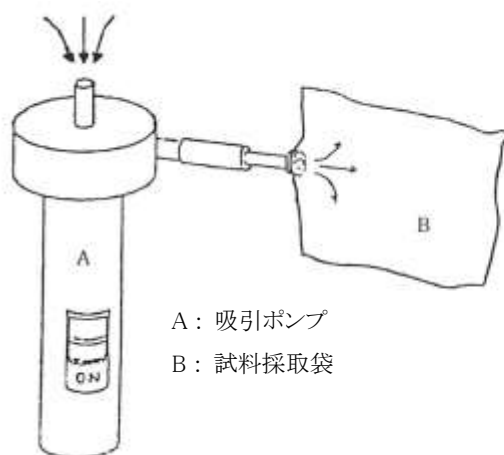


図2.2-5 吸引ポンプ形式<sup>8)</sup>

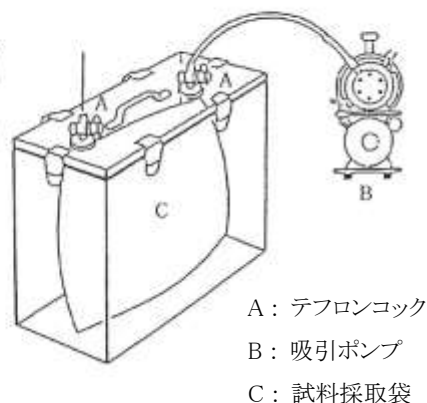


図2.2-6 吸引ケース形式<sup>8)</sup>

A : テフロンコック  
B : テフロンコック  
C : クランプ  
D : Oーリング  
E : 試料採取袋

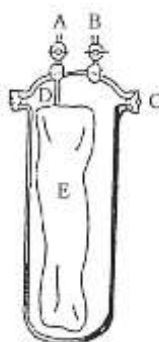


図 2. 2 - 7 試料ガス採取用吸引瓶形式<sup>8)</sup>

## 第 1 敷地境界線における濃度の測定

### 2 装置及び器具

#### (2) 試料採取袋

#### 《解説》

ポリふっ化ビニルフィルム製の試料採取袋は、商品名テドラーバッグとして市販されている。フィルムの厚さは、 $35\sim 50\mu\text{m}$ 程度のものが使用しやすい。また、ポリエステルフィルム製は、フレックサンプラーの商品名で市販されている。サイズは、各種取り揃えられている。試料採取袋の容量は、 $5\sim 10\text{l}$ のものが多用されている。

## 第 1 敷地境界線における濃度の測定

### 2 装置及び器具

#### (3) 試料濃縮管

#### 《解説》

##### 1) 試料濃縮管の形状

ほう硅酸ガラスで作られているものが多く、形状はU字形で底部に充てん剤を充てんする。告示に記載された図はGCの注入口が横形のものに対応した形式であるが、最近のGCの注入口は縦形が多くなっている。

##### 2) 試料濃縮管の洗浄

試料濃縮管の洗浄は、校正ガス瓶の項で説明した要領と同じであるが、アスピレータを使用するとさらに便利である。試料濃縮管とアスピレータをシリコン管で接続し、試料濃縮管の入口にロートをつけ、アセトンを流しながら内部を洗浄する。

##### 3) 試料濃縮管の乾燥

試料濃縮管の乾燥は、試料濃縮管自体にヒータがあるものは、窒素を流しながら乾燥させる。まだ試料濃縮管自体にヒータがついていないものは、乾燥器を利用するか、

GCオーブンを利用し窒素を流しながら乾燥する。

#### 4) 試料濃縮管への充てん剤の詰めかた

図 2. 2 - 8 に示すように、シリコンゴム栓口から石英ガラスウールを少量入れ、テフロン管（内径1mm）を用いて試料濃縮管の先端まで押し込む。試料濃縮管に真空ポンプを連結し、ロートを用いて充てん剤（ユニカーボンA、フルーシンTに液相を被覆したものまたはカラム充てん剤と同じもの）を少量（ユニカーボンAで0.1g）を、吸引しながら入れる。充てんし終わったら再び石英ガラスウールを少量取り、テフロン管で充てん剤の詰まっているところまで押し込む。その後、試料濃縮管に窒素を流しながら70℃程度で2～3時間空焼きを行う。

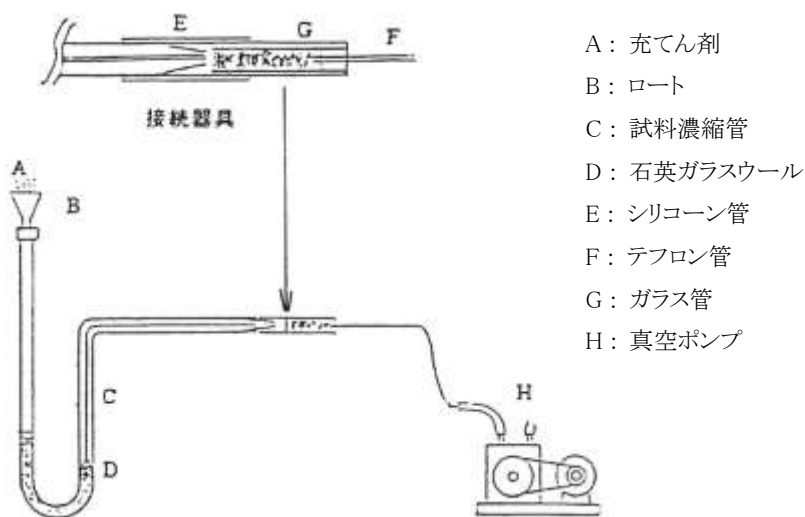


図 2. 2 - 8 試料濃縮管への充てん剤の詰めかた<sup>23)</sup>

### 第 1 敷地境界線における濃度の測定

#### 2 装置及び器具

##### (3) 試料濃縮管

ウ 外部にアルミはくを密に巻き、・・・

#### 《解説》

試料濃縮管全体を加熱するため、市販の家庭用アルミホイルを四重程度に重ね折って用いる。試料濃縮管は、150℃まで加熱できる能力のものでよい。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

イ・・・不純物除去管・・・

《解説》

不純物除去管は、キャリアガス（窒素）中の妨害成分を除去する目的で取り付けであり、分析に支障のない場合は取り付けなくてもよい。取り付ける必要があつて長期間使用した場合は、新たにモレキュラーシーブ5A等を充てんし直すか、不純物除去管に窒素を流しながら200℃程度に加熱して、妨害成分や水分を除去して再生する。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

ウ・・・液体酸素・・・

《解説》

試料を濃縮する場合の冷却剤として液体酸素（沸点-183℃）や液体アルゴン（沸点-186℃）が用いられている。しかし、これらの代わりとして液体空気（沸点約-190℃）や液体窒素（沸点-196℃）を用いることはできない。この理由は、試料濃縮管が試料中の空気が捕捉される程冷却されているため空気捕捉され、加熱時に捕捉された空気が急激に膨張して、検出器の炎の消火が起こり分析不能になってしまうためである。そこで冷却剤として液体酸素を使用することが明記されているが、液体酸素以外では液体アルゴンが使用されている。液体アルゴンは安全性は高いが、液体酸素に比べ価格が高く揮散しやすくまた入手しづらい。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

エ・・・内面をりん酸（1+4）で洗い、・・・

《解説》

カラムのりん酸処理の方法は、試料濃縮管の項と同様の操作を行う。この操作により、硫黄化合物のカラムでの吸着を防ぐことができる。

## 第1 敷地境界線における濃度の測定

### 2 装置及び器具

#### (4) ガスクロマトグラフ分析装置

オ 充てん剤は, . . .

#### 《解説》

使用するカラム充てん剤を, 自分自身で液相を被覆 (コーティング) することは稀であるが, 特別注文または市販品を購入するのが普通である。しかし, コーティングした充てん剤を充てんすることはしばしば行うことであり, ここではカラム充てんに関するについて述べる。試料濃縮管の項 (図 2. 2 - 8) で用いた接続器具を使用することによって, 簡単に充てんすることができる。カラムの先端 (普通は短い方) に石英ガラスウールを少量詰め, テフロン管で所定の位置まで押し込む (普通はマークがついている)。石英ガラスウールをつめた方に接続器具 (真空ポンプに石英ガラスウールや充てん剤が入らないようにするため) を取り付ける。他方のカラムの先端 (普通は長い方) にロートをシリコン管で取り付ける。真空ポンプを用いて, ロートに充てん剤を入れ, カラムをボールペンのような物で軽くたたきながら充てんする (注: カラム専用のバイブレーターが市販されている)。たたいても充てん剤がロートからカラムには入りづらい場合は, ニクロム線のような物で突き落とす。充てん剤が一定の高さまで到達したら, 石英ガラスウールを少量詰め, テフロン管で所定の位置まで押し込む。カラムの空焼きは, GCを使用するが, この時絶対に検出器の方には取り付けないこと。充てん剤から液相が流出して検出器を汚すおそれがある。

## 第1 敷地境界線における濃度の測定

### 2 装置及び器具

#### (4) ガスクロマトグラフ分析装置

キ カラム槽の温度は, . . .

#### 《解説》

カラム調整する場合は, 25%  $\beta$ ,  $\beta'$ -ODPN (オキシジプロピオニトリル) カラム使用の例を示すと, 室温で十分窒素を流したあと, 毎分 4 ~ 5 °C のゆっくりした昇温速度で 70 °C までカラム槽温度を上げ, この温度で一昼夜程度空焼きをする。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

ク キャリヤーガスは, . . .

《解説》

キャリヤーガスは, 窒素と記載されているがヘリウムでも分析に支障はない。

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(2) 試料ガスの採取

《解説》

図2.2-5～図2.2-7に示したように3形式の試料ガス採取装置を用いて, 6秒以上30秒以内で試料採取する。この時使用するふっ素樹脂製コックは, 全体がふっ素樹脂製でなくガラスとふっ素樹脂で構成された物でもよい。

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(3) 試料の濃縮

《解説》

試料の濃縮量を決める場合には, 官能的 (まず試料採取袋内の試料を嗅いでみる) に, においの強弱を判断して, 試料濃縮管に濃縮する量を決定することが大切である。FPDが高感度であるため, 検量線の範囲が極めて狭い。そこで, 試料採取袋内の臭気がほとんど感じない場合や弱く感じられた場合は, 1ℓを正確に試料濃縮管に濃縮するが, 強く感じられた場合は, 1ℓ濃縮してしまうと検量線の範囲から著しく離れて定量できない。そのため, 濃縮量を段階的に (たとえば, 1～40～100～200mlというように) にとり検量線の範囲に入るようにする。試料の濃縮量を決める例を示す。

1) 試料の濃縮方法 (真空ポンプ使用)

(試料採取袋内の臭気がほとんど感じられない場合)

図2.2-9に示すように, 試料採取袋と液体酸素で冷却した試料濃縮管をテフロン管でつなぎ, 真空ポンプを用いて試料1ℓを濃縮する。

2) 試料の濃縮方法 (注射器使用)

(試料採取袋内の臭気が弱く感じられた場合)

試料を40～200ml程度濃縮する場合は、注射器を用いる。ただし、注射器に試料を直接取って濃縮すると、硫黄化合物が注射器の内壁へ吸着してしまう場合がある。試料採取袋から注射器まで、できるだけ空間がないように短くする。図2.2-10に示すように、試料採取袋と液体酸素で冷却した試料濃縮管を、テフロン管でつなぐ。更に、接続器具と試料濃縮管をつなぎ、注射器でゆっくりと一定量採取する。

### 3) 試料の濃縮方法（ガスシリンジ使用）

（試料採取袋内の臭気が強く感じられた場合）

試料を1～10ml程度濃縮する場合には、図2.2-11に示すように試料濃縮管にキャリアガスを流しながらガスシリンジで一定量を、液体酸素で冷却した試料濃縮管に注入する。この操作により分析の再現性を良くすることができる。試料採取袋と試料濃縮管の接続は、シリコンチューブではなく内径1mm程度のテフロン管を使用し、なるべく試料採取袋の奥まで（長さ10cm程度）入れる。少し抵抗がかかるが、両方または片方だけ注射針をつけて試料採取袋と試料濃縮管を連結する方法が、さらに簡便である。この時使用する器具（注射針がつけられるガラス管）は、スチレン分析用試料捕集管を一部切断して使用するか、市販されているペニシリン用注射器（内容積1ml：ガラス製または樹脂製）を利用すると便利である。

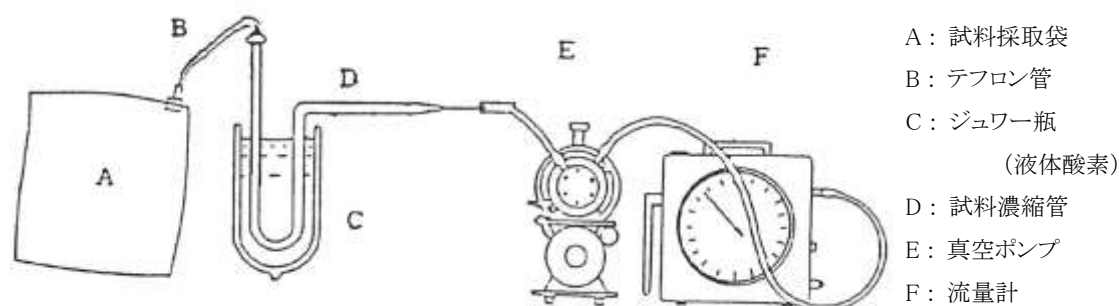


図2.2-9 試料の濃縮方法（真空ポンプ使用）<sup>23)</sup>

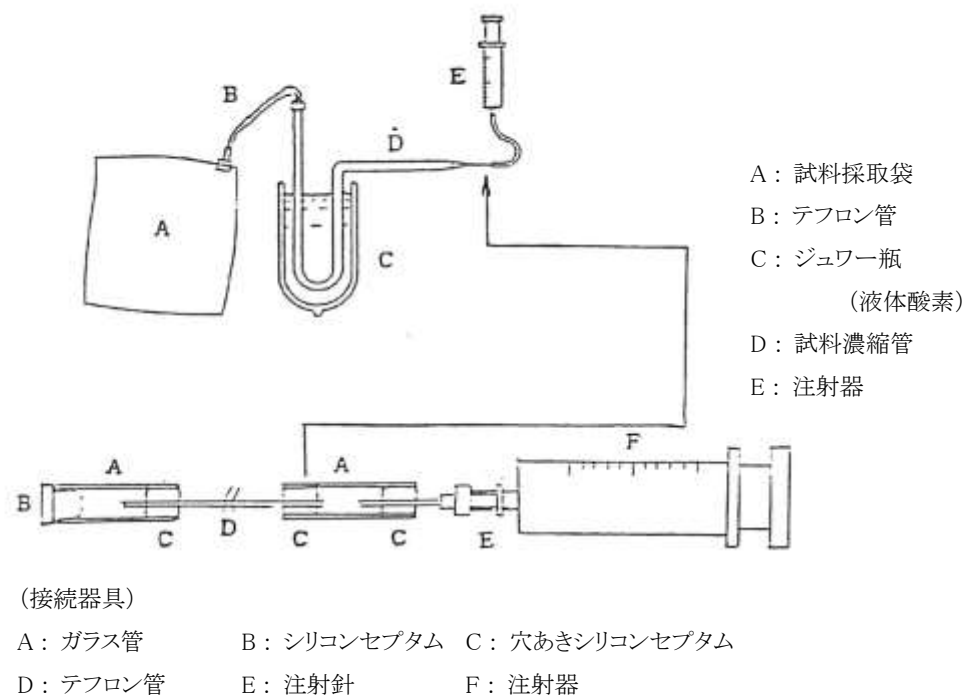


図 2. 2 -10 試料の濃縮方法（注射器使用）<sup>23)</sup>

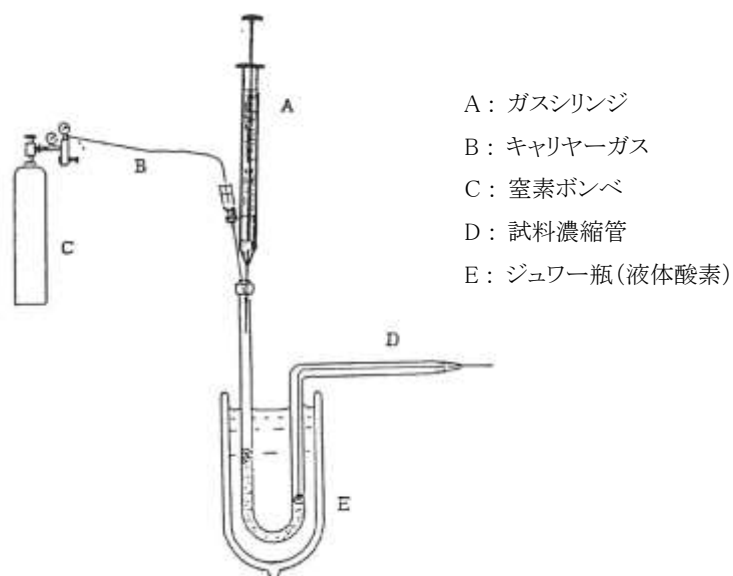


図 2. 2 -11 試料の濃縮方法（ガスシリンジ使用）<sup>23)</sup>

## 第 1 敷地境界線における濃度の測定

### 3 測定の手順

#### (4) ガスクロマトグラフ分析

### 《解説》

試料濃縮管を $-183\sim 70^{\circ}\text{C}$ まで昇温させる時，できるだけ速い速度で昇温させる。この操

作により、ピークがシャープになり低濃度の分析が可能となる。

25%  $\beta$ ,  $\beta'$  -ODPNカラムを用いれば、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル及び二硫化メチルの4物質が完全に分離する。しかし、環境中や発生源に多く存在する他の硫黄化合物が、上述4物質の妨害になることがあるので注意する。特に、硫化水素と硫化カルボニル、メチルメルカプタンと二硫化炭素及び硫化メチルと二酸化硫黄の分離が不十分な場合が多いので、必ず分離状況を確認する。硫化カルボニル、二硫化炭素及び二酸化硫黄の混合ガスを調製しておき、時々4物質との分離状態を調べておく。混合ガスによる昇温分析（30～70℃ 4℃/分）による昇温分析例を図2.2-12、恒温分析（70℃）による分析例を図2.2-13に示す。クロマトグラム上で硫化水素が検出されているのに、試料採取袋中の試料がにおわない場合には、硫化水素と硫化カルボニルを混同している場合があるので十分注意する。同様に、メチルメルカプタンと二硫化炭素を混同している場合があるので十分注意する。第2部 9.臭気強度と臭気濃度の関係をよく理解することにより、誤り（誤認）をなくすることができる。

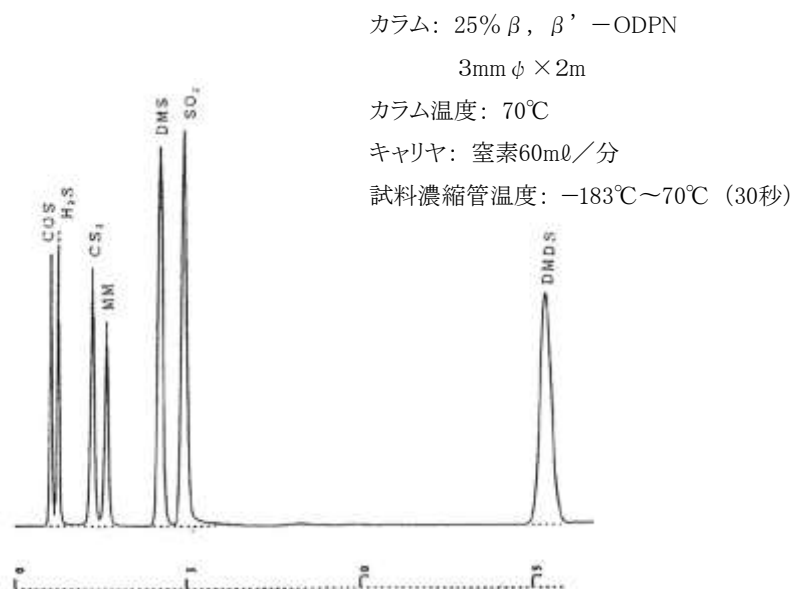
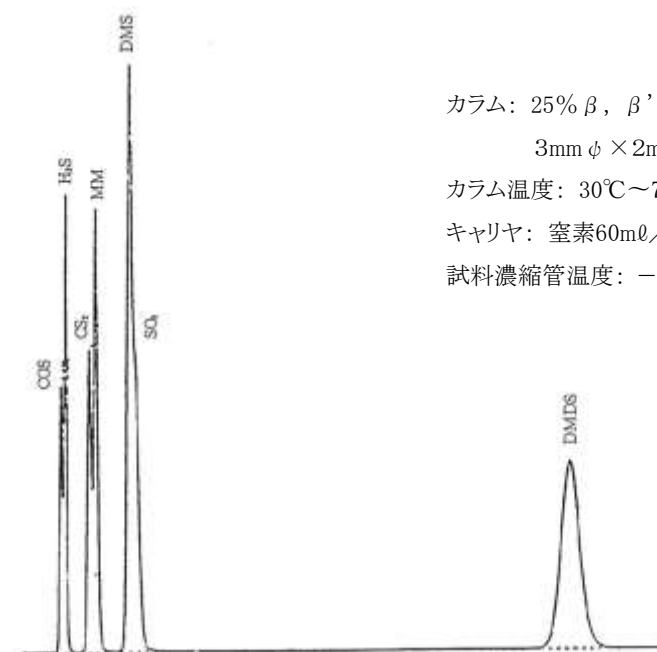


図2.2-12 恒温分析による混合ガス分析例<sup>23)</sup>



カラム: 25%  $\beta$ ,  $\beta'$  -ODPN

3mm  $\phi$   $\times$  2m

カラム温度: 30°C $\sim$ 70°C (4°C/分上昇)

キャリア: 窒素60ml/分

試料濃縮管温度: -183°C $\sim$ 70°C (30秒)

図 2. 2 - 13 昇温分析による混合ガス分析例<sup>23)</sup>

## 第 1 敷地境界線における濃度の測定

### 3 測定の手順

#### (5) 検量線の作成

#### 《解説》

- 1) 1 試薬 1) 2) 3) 4) で調製した 4 物質の混合ガスが入った校正用ガス瓶 (容量1, 000ml) から, ガスシリンジを用いて正確に 1 ml採取し, 希釈校正用ガス瓶 (容量1, 000ml) に注入し攪拌する。このガス 1 mlは, メチルメルカプタン, 硫化水素, 二硫化メチルが1.0ppm, 硫化メチルが0.915ppmに相当する。
- 2) 告示では, 4 物質それぞれ単独で検量線を作成することになっているが, 校正用ガスの項で述べたように, 4 物質を混合した校正用ガスを用いると時間の短縮になる。物質やGC分析装置により異なるが, 例えば硫化水素を0.5 $\sim$ 5 ppmの範囲で 4 点程度取り, 検量線を両対数グラフを用いてプロットする。各物質とも, ピークの高さは濃度の約 1.7乗に比例する。試料濃縮管を用いた場合の検量線の例を, 図 2. 2 - 14に示す。

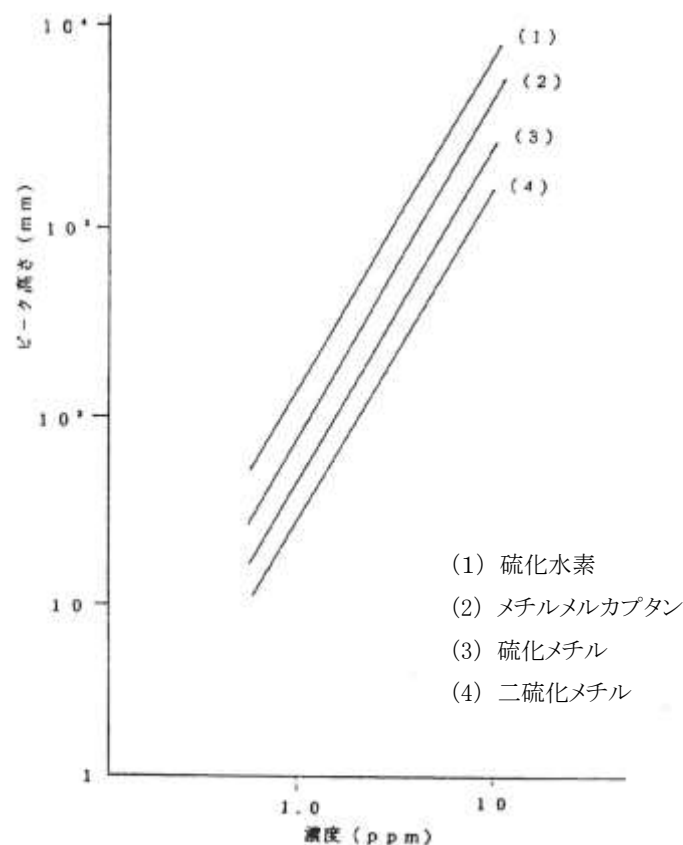


図 2.2-14 試料濃縮管を用いた検量線の例

## 2.2.7.2 昭和47年環境庁告示第9号別表第2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

#### 1 試薬

《解説》

気体排出口における流量の測定は、硫化水素のみ測定することになっている。従って、ここで使用する試薬は、第1敷地境界線における濃度の測定1試薬の中の硫化水素と同様である。

### 第2 気体排出口における流量の測定

#### 2 装置及び器具

《解説》

ここで使用する装置及び器具は、第1敷地境界線における濃度の測定2装置及び器具と

同様である。

## 第2 気体排出口における流量の測定

### 3 測定の手順

#### (1) 試料ガスの採取

#### 《解説》

試料ガス採取装置としては、第1敷地境界線における濃度の測定3の(2)では3形式の方法が用いられているが、ここでは、この内 1)吸引ポンプ形式 2)吸引ケース形式のどちらかを用いる。気体排出口が加圧の場合は 1)吸引ポンプ形式を用い、減圧の場合には 2)吸引ケース形式を用いると便利である。

## 第2 気体排出口における流量の測定

### 3 測定の手順

#### (2) ガスクロマトグラフ分析

#### 《解説》

気体排出口で硫化水素濃度が高いと予想される場合は、濃縮操作を行わないで直接ガスシリンジを用いてGCへ注入する。検量線の範囲を超える場合には、希釈校正用ガス瓶を用いて希釈してから、GCへ注入する。また、直接ガスシリンジを用いてGCへ注入して検量線の定量下限に入らない場合には、試料濃縮管に50mL程度濃縮する。

## 第2 気体排出口における流量の測定

### 3 測定の手順

#### (3) 検量線の作成

#### 《解説》

通常、気体排出口における硫化水素の検量線作成は、試料濃縮管を用いずに直接GCへ注入した検量線を作成する。試料濃縮管を用いた場合には、第1敷地境界線における濃度の測定3の(3)(4)と同様である。試料濃縮管を用いた方が、硫化水素と硫化カルボニルの分離が良い。

## 第2 気体排出口における流量の測定

### 3 測定の手順

#### (4) 濃度の算出

《解説》

硫化水素のみの濃度を求める。

2.2.7.3 昭和47年環境庁告示第9号別表第2の第3

(排出水中における濃度の測定)

(概要)

排出水に含まれるメチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル及び二硫化メチルの測定方法は、ヘッドスペース法である。これは、JIS K 0125用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法に採用されているものと同様の原理に基づく方法である。排出水を一定量注入したバイアルを、振とう後、一定温度で気液平衡状態におき、そのヘッドスペースガスを直接GC (FPD装備) に導入し定量する。この方法は、濃縮操作を伴わず、測定操作が簡便である。

第3 排出水中における濃度の測定

1 試薬

(1) 塩酸 (0.1mol/l)

《解説》

試料水のpH調製用であり、塩酸を水に溶かして、通常0.1mol/l程度の塩酸溶液を調製するが、塩酸溶液の添加量が1～2mlの範囲におさまるように数種類の濃度の塩酸溶液を用意する。(例：0.5mol/l, 1 mol/l程度)

第3 排出水中における濃度の測定

1 試薬

(2) 校正用ガス

《解説》

第1敷地境界線における濃度の測定の項と同様。

第3 排出水中における濃度の測定

2 装置及び器具

(1) 試料採取瓶

《解説》

試料採取瓶は、栓のできるガラス瓶または共栓付きガラス瓶で容量が500～1,000mlのも

のを指定している。色は指定されていないが、茶かっ色の瓶を使用した方がよい。無色のガラス瓶を使用する場合にはアルミ箔で包む。テフロンパッキン付きのねじ口瓶を用いることが原則であるが、他の材質のパッキンを使用する場合には、パッキンの部分をテフロンフィルムで覆って使用する。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 2 装置及び器具

##### (2) ホールピペット

#### 《解説》

一般に用いられているガラス体積計を用いる。検定済みメスピペットでもよい。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 2 装置及び器具

##### (3) pH計

#### 《解説》

試料水のpH調製には、pH試験紙やpH試験液は精度が悪いので使用しない。ガラス電極式の計器を使用する。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 2 装置及び器具

##### (4) 液体用シリンジ

#### 《解説》

液体用シリンジは、試料水のpH調製溶液（塩酸）を分取及び注入するのに用いるシリンジである。樹脂製（容量1～5ml）で、滴加量がわかるように目盛り付きにする。ポリプロピレン製でディスポーザブルシリンジとして市販されている。ガラス製のシリンジやメスピペットでも代用できる。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 2 装置及び器具

##### (5) バイアル

#### 《解説》

バイアルは、気密性の良い容量100～130mlのもので、バイアル用ゴム栓等で密栓できる構造ものを使用する。使用前に水で洗浄する。使用後は、洗浄することにより、繰り返し

使用できる。容量100ml以下のバイアルは、気相の部分が液相の部分よりも小さいので使用しない。バイアルの代用として、ガラス製ねじ口瓶（フィルム張りゴム栓付き）がある。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 2 装置及び器具

##### (6) テフロンフィルム

#### 《解説》

厚さ0.05mm程度の四ふっ化工チレン樹脂フィルム（テフロンフィルム）で、ゴム栓とバイアルの間に入れる。試料がゴム栓と接触しないような大きさ（約3cm角）のもの。テフロンフィルムは、30cm幅のものが市販されているので、約3cm角に切って使用する。テフロンフィルムを装着したときと同等以上の性能を有するバイアルゴム栓を用いてもよい。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 2 装置及び器具

##### (7) アルミニウムキャップ

#### 《解説》

バイアルとバイアル用ゴム栓を固定するもので、アルミシールとして市販されている。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 2 装置及び器具

##### (8) アルミニウムキャップ締め器

#### 《解説》

バイアルとバイアル用ゴム栓をアルミニウムキャップで固定するのに必要な器具で、ハンドクリッパーとして市販されている。バイアルのシールを外すための器具も、市販されている。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 2 装置及び器具

##### (9) 恒温水槽

#### 《解説》

温度を $30^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ に調節できるもの。一般の容器を恒温水槽として代用する場合には、水槽の水を攪拌できる温度計式温度調節器等を用いて微調整する。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 2 装置及び器具

##### (10) マイクロシリンジ

#### 《解説》

ガスシリンジのことで容量 $20\mu\text{l}$ ～ $2\text{ml}$ で気密性の高いものを使用する。容量 $1\text{ml}$ のガスシリンジが使いやすい。使用の都度、窒素でよく洗浄し空試験を行いシリンジがクリーンであることを確認する。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 2 装置及び器具

##### (11) ガスクロマトグラフ分析装置

#### 《解説》

第1 敷地境界線における濃度の測定の項と同一の装置であるが、この装置を改造することなくそのままの状態で使用できることを意味している。排出水中における濃度の測定を行うだけなら、流路の変更機構（キャリアーガス流路を試料導入部の直前において変更し、不純物除去管及び試料濃縮管を接続できる構造）は、必要はない。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 3 測定の手順

##### (1) 空試験

#### 《解説》

この空試験の目的は、一連の分析操作からの汚染がないことを確認してから、実試料水の分析を行うことにある。空試験として、水（蒸留水等） $50\text{ml}$ をバイアルにとり、ヘッドスペースガスが汚染のないことを確認する。もし、汚染が認められたら、その原因を取り除いてから実試料水を測定する。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 3 測定の手順

##### (2) 試料水の採取

#### 《解説》

試料水は、試料採取瓶に泡立てないように静かに採取し、気泡が残らないように満水に

して密栓する。採取後直ちに0～5℃の冷暗所に保管（例：氷を入れたクーラーボックス）する。特に、硫黄化合物は揮散しやすいので、試料採取後、できるだけ速やかにヘッドスペース試験を行う。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 3 測定の手順

##### (3) ヘッドスペース試験

#### 《解説》

操作の概要を、再度示す。

- 1) 試料水50mlを三角フラスコに取り(注1)，pH3.0～4.0に調製するのに必要な酸の量を求める。  
(注1) 試料水をとった後の試料採取瓶は直ちに密栓し，再び0～5℃の暗所に保管する。  
容量100mlのビーカーでもよい。
- 2) 新たに試料水50mlをホールピペット(注2)を用いて静かにバイアル(注3)に分取する。  
(注2) ホールピペット及びバイアルは，あらかじめ0～5℃に冷やしておくか，一度試料水を分取してホールピペット及びバイアルを共洗いすることにより冷やす。  
(注3) ガラス製で容量100ml～130ml程度のもの
- 3) 1) で求めた量の塩酸をシリンジで静かに注入する(注4)。  
(注4) テフロンフィルムとバイアル用ゴム栓をあらかじめバイアルにかかるく載せておき，隙間からシリンジを挿入するとよい。
- 4) 直ちにテフロンフィルムをバイアルにのせ，バイアル用ゴム栓をし，その上からアルミニウムキャップを載せ，アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。
- 5) バイアルを手で上下に約30秒間振とうする。
- 6) バイアルを30℃の恒温水槽に首まで入れて30分間静置する。
- 7) 静置した状態で，アルミニウムキャップの上からバイアル用ゴム栓を通して，ガスシリンジを用いて気相の一定量（例えば0.2ml～1ml）をとり，直ちにGCに注入する。
- 8) バイアル用ゴム栓を外し，バイアルの中に残っている試料水のpHを測定する。  
pHが3.0～4.0の範囲に入らない場合は，その測定は無効として，再度ヘッドスペース試験操作を繰り返す。

### 第3 排出水中における濃度の測定

#### 3 測定の手順

##### (4) 検量線の作成

#### 《解説》

メチルメルカプタン校正用ガス、硫化水素校正用ガス、硫化メチル校正用ガス及び二硫化メチル校正用ガスを段階的にとり、注入量と得られたピーク高さから検量線（0.05～1 ppm程度の範囲）を作成する。

## 2.2.8 アンケートの質問に対する回答及び解説

Q1 試料保存の方法を検討して欲しい。（長時間安定して保存できる方法）

Q2 遠隔地における調査では、保存時間内に分析ができない場合がある。

#### 《A1》 《A2》

硫黄化合物の試料採取袋中の安定性については、いろいろ検討したが、現在のところできるだけ速やかに分析に供するしかない。多少濃度が減少するが、12時間以内に分析を終了する。

Q3 標準物質の保管・廃棄の方法について問題がある。

#### 《A3》

標準物質の保管については、できるだけ少ない量を購入すること。メチルメルカプタン及び硫化水素のボンベの処理については、購入先に相談してボンベごと処理してもらう。硫化メチル及び二硫化メチルは25gの単位で市販されているのを購入する。しかし、硫化メチル及び二硫化メチルの処理はメーカーでは行わないので、今の所、環境の汚染を生じない方法（冷凍保存等）で保存する。

Q4 安全性の点から冷媒に、液体アルゴンを使用しているが価格の面で高価である

#### 《A4》

安全性の点から冷媒に、液体アルゴンを使用することは、大変望ましいことである。しかし、価格は液体アルゴンが液体酸素の約4倍程度である。

使用時に注意深く取り扱えば、液体酸素でも安全である。

Q5 燃焼排ガスで二酸化硫黄が高濃度含まれる場合には、公定法の充てん剤では硫化メチルの分析ができないことがある。

《A5》

燃焼排ガスの分析条件例を示すと、試料濃縮管にはフルーシントに少量の液相を被覆したものを充てんし、カラムは長さ3mで液相25%β、β'-ODPNを充てんしたものを使用する。特に、燃焼排ガスの場合には、GCに直接注入するより、試料濃縮管を使用して分析する方が圧力変動が少ないので定性しやすい。分析条件は、30～70℃まで4℃/分で昇温する。また、濃縮量を5～50ml程度とする。

Q6 低濃度への希釈操作で再現性が得られにくい。

Q7 再現性が少し悪い。試料濃縮管への吸着が無視できない。

《A6》《A7》

再現性が得られにくい原因としては、試料濃縮管とカラム充てん剤に問題があると考えられる。《A5》と同様に、試料濃縮管にはフルーシントに少量の液相を被覆したものを充てんし、カラムは長さ3mで液相25%β、β'-ODPNを充てんしたものを使用する。

Q8 同一温度で、4物質の標準作成が可能な浸透速度を有するパーミエーションチューブがあればよい。

Q9 パーミエーションチューブの濃度安定時間・正確さ・有効期限等不明な点が多く、客観的な評価や確実な有効期限の設定等の措置が必要

《A8》《A9》

メチルメルカプタン及び硫化水素のパーミエーションチューブの浸透速度による濃度は、それぞれ違うので同時検量線を作成するのは難しい。また、硫化メチル及び二硫化メチルはデフュージョンチューブなのでなおさらガス濃度の違いが大きく4物質の同時標準作製は難しい。

パーミエーションチューブの濃度安定時間については、自分自身で確認試験を行う。有効期限等については、製造メーカーに問い合わせるか自分自身で確認試験を行う。

Q10 多湿時は濃縮管中に水が入りつまる事がしばしばあるので改善してほしい。

《A10》

通常、試料の濃縮量は10であるが、多湿時でも濃縮管中に水が入りつまることは少ない。

もし、つまるといえば試料の濃縮量を少なくする。また、排ガスについては、試料の濃縮量を極端（10ml程度）に少なくする。

Q11 硫化水素の直前に出る硫化カルボニルと硫化水素の分離に少々難がある。

《A11》

前述【⑤分析方法】の項で示した分析条件例で行う。試料濃縮管を-183～70℃まで速い速度（20～30秒）で昇温させるとピークがシャープになり、硫化カルボニルと硫化水素の分離が可能となる。

Q12 液体酸素の使用は、多少危険を感じるので、常温あるいはアセトンドライアイス冷却で利用できる濃縮装置の開発を望む。

《A12》

ドライアイス冷却による濃縮操作は、試料濃縮管にChromosorb 101を充てんすることにより可能である。しかしこの方法は、操作が複雑になるので、液体酸素の取扱いに注意して使用することを奨める。

## 2.2.9 その他の留意事項

その他 1

硫化水素模擬試料による排出水中濃度の測定精度について

《解説》

硫化水素模擬試料による排出水中濃度の測定精度は、排出水中濃度が0.05mg/l及び1.5mg/lにおいて、変動係数で9.1%及び10.1%である。

その他 2

硫化水素模擬試料による静置経過時間における水中濃度変動について

《解説》

硫化水素模擬試料（排水水中濃度1.5mg/l相当）による静置経過時間による水中濃度変動結果例を、表 2.2-1 に示す。静置経過時間が、20～40分の間で濃度が安定している。告示では、30℃恒温水槽で30分経過後に分析を行うことになっている。

表 2. 2－1 水中濃度変動結果例<sup>25)</sup>

| 経過時間<br>(分) | 硫化水素濃度         | 試料水の水温<br>(℃) |
|-------------|----------------|---------------|
|             | C <sub>h</sub> |               |
| 0           | 1.22           | 0             |
| 10          | 1.16           | 28            |
| 20          | 1.86           | 30            |
| 30          | 1.83           | 30            |
| 40          | 1.86           | 30            |
| 50          | 1.68           | 30            |

C<sub>h</sub>: ヘッドスペース濃度 (ppm)

その他 3

メチルメルカプタン及び硫化水素の定量下限について

《解説》

メチルメルカプタン及び硫化水素の定量下限を示すガスクロマトグラム例を、図 2. 2－15及び図 2. 2－16に示す。

ガスクロマトグラムからみると、GCに 1 mlを直接注入の場合の検出下限は、メチルメルカプタン及び硫化水素共に0.05ppm程度である。

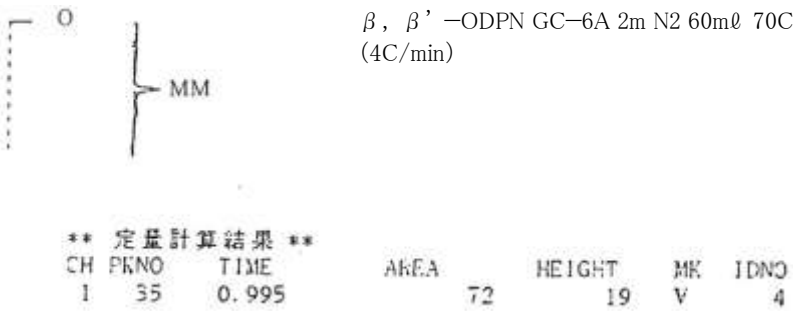


図 2. 2－15 メチルメルカプタンの定量下限ガスクロマトグラム例<sup>25)</sup>

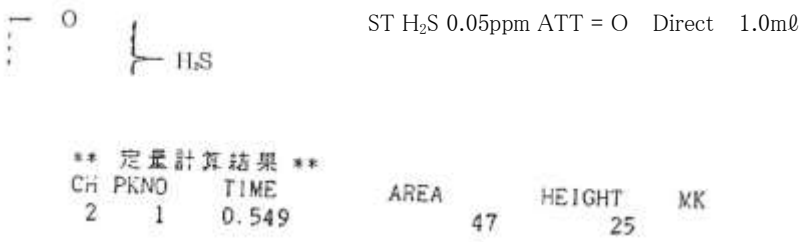


図 2. 2－16 硫化水素の定量下限ガスクロマトグラム例