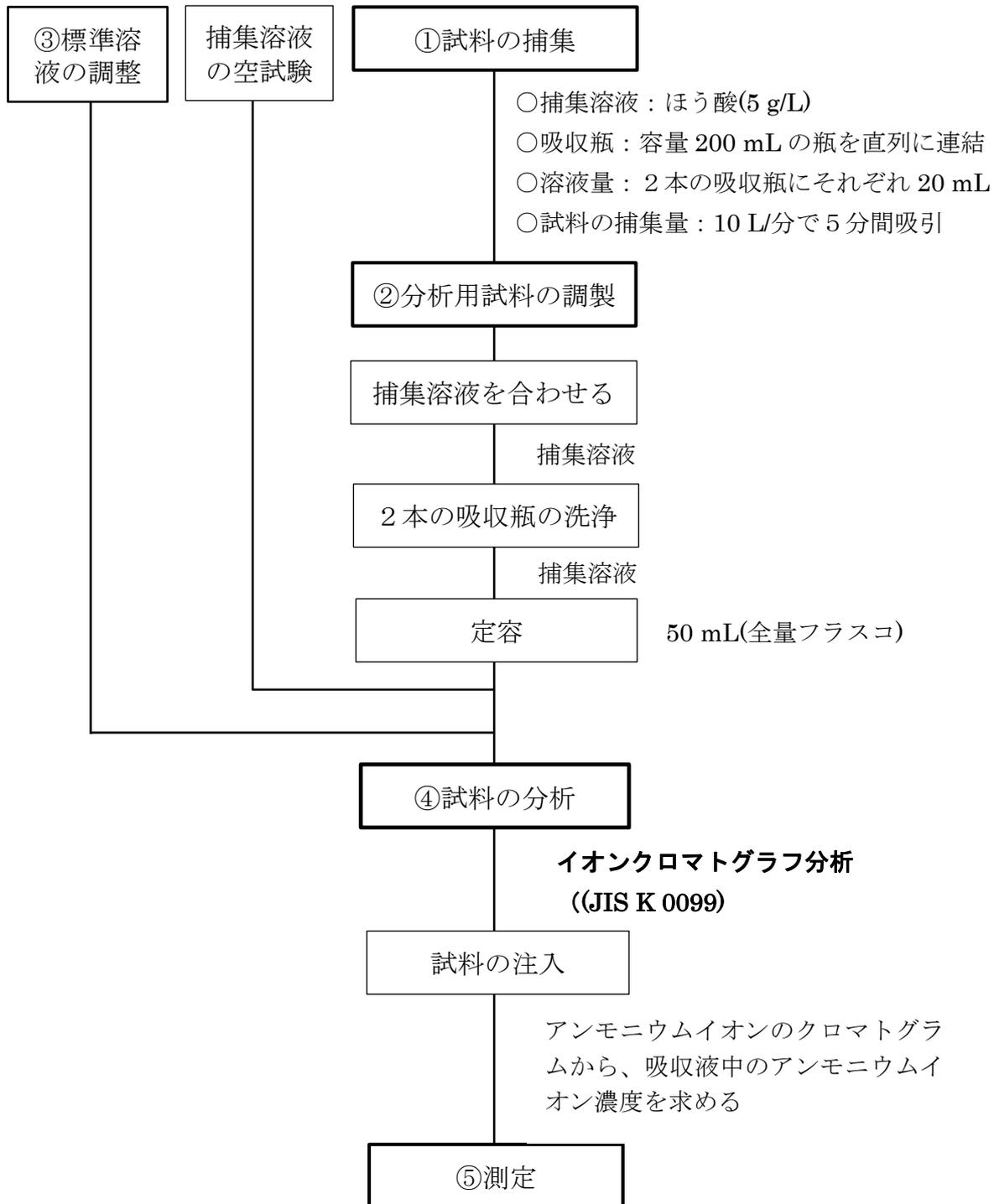


# アンモニアのイオンクロマトグラフ法による分析

JIS K 0099 に定めるイオンクロマトグラフ法による

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」



## 1 アンモニア濃度の計算

$$C=1.24 (a-b) \times v \times 1000 / (V \times (273 / (273+t)) \times (P / 101.3))$$

C：大気中のアンモニアの濃度(単位 ppm)

a：分析用試料溶液中のアンモニウムイオンの濃度(単位 mg/mL)

b：空試験で求めたアンモニウムイオンの濃度(単位 mg/mL)

v：分析試料溶液の量 (mL) 50 mL を代入する

V：ガスメーターで測定した吸引ガス量(単位 L)

T：ガスメーターにおける温度(単位℃)

P：試料捕集時の大気圧(単位 kPa)を表す

## 2 試料捕集方法について

試料捕集は、吸光光度法と同様に第1の2の(1)に示す試料捕集装置を用いて、3の(1)に示す方法で行う。

すなわち、200 mL の捕集瓶に捕集溶液を 20 mL 入れ、2本を直列にして試料ガスを 50 L 採取する。

これは、吸光光度法と同様に、定量下限値を 0.1 ppm (アンモニアの臭気強度 2.5 に相当する 1 ppm の 10 分の 1 の値) 未満とするのに必要な採取量を得るためである。

なお、JIS K 0099 (以下「JIS」という) では、捕集溶液は、25 mL×2本又は 50 mL×2本で、試料ガス (排出ガス) の標準採取量は 20 L である。

## 3 定量範囲、定量下限値

JIS では、試料ガスを 20 L 吸引し、捕集液を 100 mL にメスアップした場合の定量範囲を、0.6 ppm～15.5 ppm としている。

告示法 (敷地境界線) では、試料ガスを 50 L 吸引し、50 mL にメスアップするので、計算上の定量範囲は、0.12 ppm～3.1 ppm になる。

なお、複数の測定機関の実績として、前記の告示法の試料ガス採取条件に準ずる測定において 0.1 ppm 未満の定量下限値が得られている。

## 4 検量線

「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル」(環境省水・大気環境局) では、アンモニウムイオン検量線に係る注意点を次のとおり解説している。

アンモニウムイオンでは解離平衡の関係から検量線は曲線となるが、分析装置に付属する解析ソフトではこの曲線に適応した検量線を描けない場合があり、濃度範囲が広いほど検量線と実際の指示値がかけ離れ、いわゆる相関係数が悪くなることがある。このような場合には検量線の濃度範囲を狭くしてその範囲内で測定溶液を定量するなど注意が必要である。

イオンクロマトグラフには、分離カラムとサプレッサーを備えた方式のものとサプレッサーを備えていない分離カラム単独のノンサプレッサー方式のものがあるが、JIS K 0099 では、いずれを用いても良いとしている。

ノンサプレッサー方式では検量線は直線となるが、サプレッサー方式の場合は、アンモニア濃度が高くなると pH が高くなり、アンモニウムイオン (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) がアンモニア (NH<sub>3</sub>) にシフ

トするため、検量線が曲がる原因となる。このため、前記のとおり注意事項が示されている。

なお、平成 27 年度の環境省「環境測定分析統一精度管理調査」（以下「27 精度管理調査」という）では多くの機関がサプレッサー方式を使用していた。（サプレッサー方式 99 機関、ノンサプレッサー方式 32 機関）

27 精度管理調査では、検量線が二次曲線になったために、Grubbs 検定で大きい値に外れたケースが 2 件あった。その他、検量線の範囲外での定量など、適切な検量線に基づかなかつたためと考えられる棄却例が散見され、検量線操作に一層の注意を向けるべきと指摘されている。

また、検量線が 5 点法の時、一番下の検量点と 0 の間で定量している場合が散見されたが、これも避けた方がよい。

このことから、検量線はできるだけ対象試料の濃度に適した 5 点以上の検量点をとる必要があり、サプレッサー方式、ノンサプレッサー方式ともに使用している装置の特性を把握して、検量線の全域での誤差の確認などを行い、適切な SOP（標準作業手順書）を作製することが望ましい。

図 1 及び図 2 にアンモニウムイオン濃度の検量線の例を示す。図 2 のように二次曲線の検量線を用いてもよい。

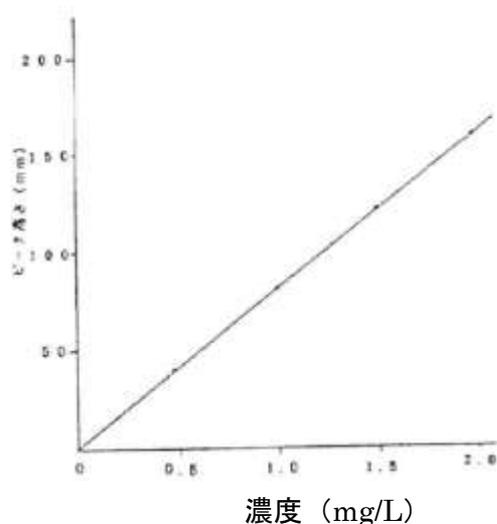


図 1 アンモニウムイオン濃度の検量線の例（1）

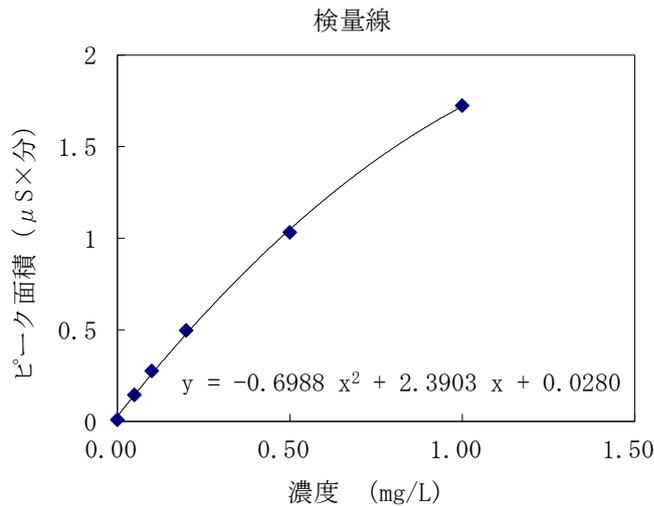


図2 アンモニウムイオン濃度の検量線の例(2)

## 5 吸光光度法とイオンクロマトグラフ法の分析値の比較

複数の研究報告において、2法は、ほぼ同じ値を示していた。

また、27 精度管理調査においても2法の値は、ほぼ一致していた。

<参考文献>

- ・谷川昇、今井俊多、竹本俊男「イオンクロマトグラフィーによる清掃工場排ガス中のアンモニア濃度」平成3年度東京都清掃研究所研究報告
- ・田中茂、駒崎雄一、池内祥浩、橋本芳一「大気中の二酸化硫黄とアンモニアの分別捕集とイオンクロマトグラフィーによる定量」分析化学、Vol.36(1987)

## 6 溶離液と再生液

溶離液は、装置や分離カラムによって異なるので、使用する装置やカラムに最適なものを使用する。

再生液は、サプレッサー方式の場合に用い、サプレッサーの機能を継続的に維持するために用いる。再生液は、サプレッサーの種類によって異なるので、使用する装置に適したものを用いる。

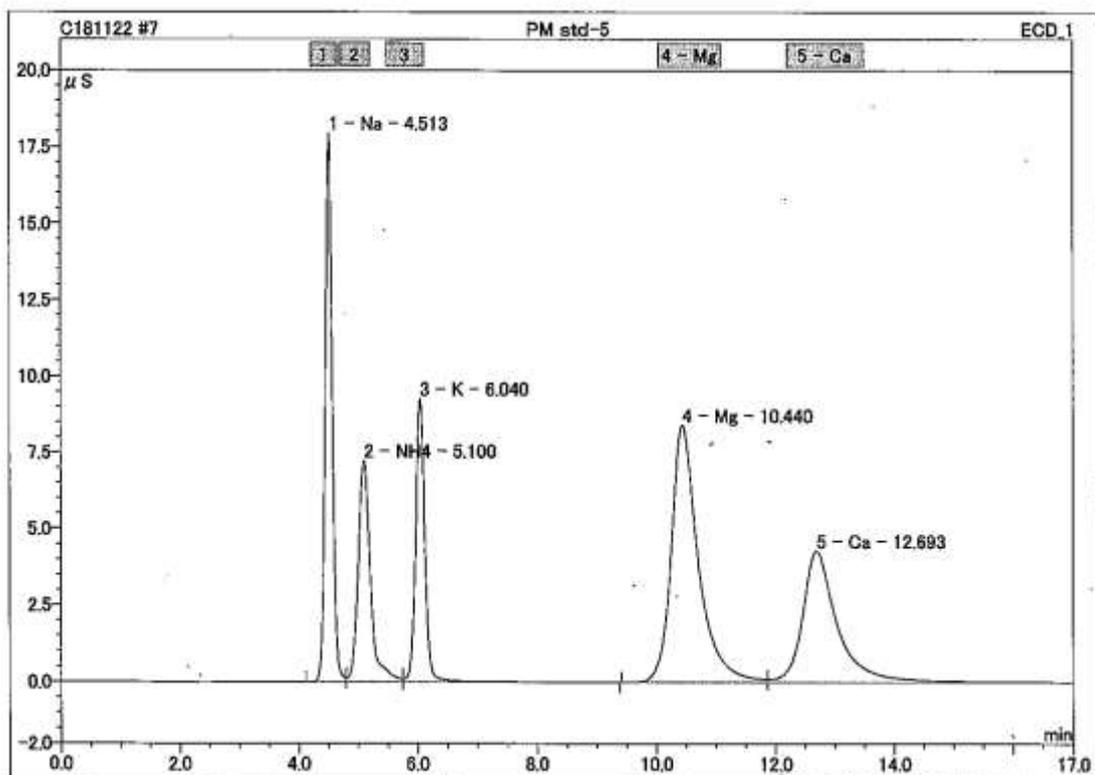
なお、27 精度管理調査では再生液を使用しなかった機関が多かったが、使用した機関との平均値、室間精度に差はなかった。

## 7 妨害物質

図3に陽イオンクロマトグラムを示す。

ナトリウムイオン及びカリウムイオンのピークがアンモニウムイオンのピークに近接している。PM2.5や浮遊粒子状物質の成分分析では、ナトリウムイオンやカリウムイオン濃度が高い場合がある。環境大気及び排出ガスの分析では、妨害にならないと考えられるが、これらのピークが分離することを確認すること。

また、アミン類のピークもアンモニウムイオンのピークに近接するため、注意が必要である。



番号	保持時間 分	ピーク名	高さ μS	面積 μS×分	相対面積 %	含有量 mg/l	タイプ
1	4.51	Na	17.957	2.479	18.74	1.0027	BM
2	5.10	NH4	7.224	1.723	13.03	1.0002	M
3	6.04	K	9.268	1.652	12.49	1.0030	MB
4	10.44	Mg	8.395	4.454	33.67	0.9998	BM
5	12.69	Ca	4.281	2.919	22.07	1.0034	MB
合計:			47.124	13.227	100.00	5.009	

図3 陽イオンクロマトグラムの例 (PM2.5の分析例)

## 8 その他関連情報

気体排出口における流量の測定について以下に示す。

- ・気体排出口における流量は、JIS Z 8808 に定める方法により測定した排出ガス量に、JIS K 0099 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ものとする定められている。
- ・平成8年(1996年)発行の「特定悪臭物質測定マニュアル」では、アンモニアの気体排出口の測定法は、JIS K 0099(1983)に規定されている
  - 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
 が採用されている。
- ・その後、JIS K 0099 は2回改正されているおり、JIS K 0099 (2004) に規定されている測定法は、次の3方法である。

1) インドフェノール青吸光光度法

分析法概要：試料ガス中のアンモニアをほう酸溶液に吸収させた後、フェノールペンタシアノニトロシル鉄(Ⅲ)酸ナトリウム溶液及び次亜塩素酸ナトリウム溶液を加えて、インドフェノール青を生成させ、吸光度(640nm)を測定する。

2) イオンクロマトグラフ法

分析法概要：試料ガス中のアンモニアをほう酸溶液に吸収させた後、イオンクロマトグラフに導入し、アンモニウムイオンのクロマトグラムを得る。

3) イオン電極法（付属書1（規定））

分析法概要：試料ガス中のアンモニアをほう酸溶液に吸収させた後、水酸化ナトリウム溶液を加え、遊離したアンモニアを隔膜形電極を用いて測定する。

- 2019年4月現在では、上記3方法が気体排出口のアンモニア濃度測定法である。  
なお、JIS K 0099 は、2019年秋に改正される予定である。