

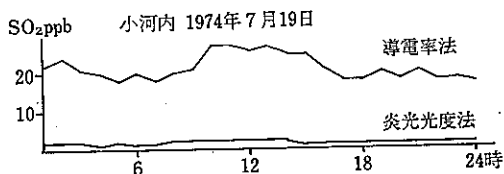
# SO<sub>2</sub> 測定機における蒸発損失誤差とその対策

青木 一幸

## 1. 序

溶液導電率法による SO<sub>2</sub> の測定において、最も大きな誤差は反応液の蒸発によってひきおこされ、これは10から 30ppb の正のかたよりとなる(図1参照)。以下、この誤差の特性について述べ、さらに、誤差を少なくするための二通りの方法について述べる。一つは、反応液硫酸濃度を下げて誤差を減らそうとする方法で、この方式の測定機は現在 2, 3 のメーカーにより市販されている。他の一つは、サンプル空気を加湿して蒸発損失そのものを無くそうとするもので、ここにはじめて提案する方法である。

図1 炎光光度法と導電率法



## 2. 蒸発損失と CO<sub>2</sub> 干渉

### (1) 蒸発損失誤差と反応液硫酸濃度

反応液を使用するガス分析は、常に液体の蒸発による誤差を伴う。導電率法の場合、SO<sub>2</sub> 濃度を C, 大気採取量を V, 反応液採取量を v<sub>0</sub>, 反応液硫酸濃度を N<sub>0</sub>, 蒸発損失を v<sub>e</sub> とすると、

$$\text{誤差} = \frac{(0.089CV + N_0v_0)/(v_0 - v_e) - (0.089CV + N_0v_0)/v_0}{0.089V/v_0} \quad \text{①}$$

となる。ここに分子の第一項と第二項は、それぞれ蒸発が有るときと無いときの硫酸濃度、分母は、単位濃度の大気を吸引したときの硫酸濃度の増加量である。ここにおいて蒸発損失 v<sub>e</sub> は、大気採取量 V に比例するから、K を定数として、v<sub>e</sub> = KV と置ける。これを用いて①式を変形すると、

$$\text{誤差} = \frac{C}{(v_0/KV) - 1} + \frac{11.2KN_0v_0}{v_0 - KV} \quad \text{②}$$

となる。第一項は濃度に比例する誤差である。これは、液体と気体の混合比 v<sub>0</sub>/V を大きく選ぶとこにより、いくらでも小さくすることができる。一方低濃度のときは、第二項が主要となり、通常は、v<sub>0</sub> ≫ KV = v<sub>e</sub> であるから、

$$\text{誤差} = 11.2KN_0 \quad \text{③}$$

となる。すなわち、低濃度では、誤差は反応液の硫酸濃度によってきまり、混合比には無関係である。

図2に③式から得られる反応液硫酸濃度と誤差との関係を示す。ただし、標準的な状態として次のような条件を考えた。

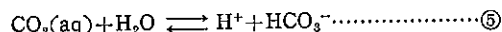
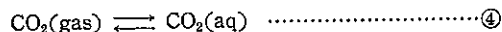
反応液温度：25℃

サンプル空気の水蒸気圧：0.013atm

(1974年の都庁前の平均値)

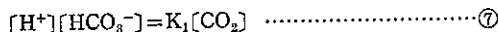
### (2) CO<sub>2</sub> の干渉と反応液硫酸濃度

③式が示すように、低濃度における誤差は、反応液の硫酸濃度を下げることによって減らすことができる。しかし、反応液を酸性にする目的の一つは、大気中の CO<sub>2</sub> が下式のように溶解し、電離するのを防げるためである。



したがって、反応液硫酸濃度を下げて蒸発損失誤差を減らすことができても、他方では、CO<sub>2</sub> の干渉が増えるのである。

④, ⑤式の平衡定数をそれぞれ H, K<sub>1</sub> とすると、



となる。ここに添字 G は、気相の濃度(atm)を表わし、添字の無いものは、液相の濃度(mole/l)を表わす。⑦式において [H<sup>+</sup>] は、硫酸と炭酸の双方から供給される

から、

$$[H^+] = N_0 + N \dots\dots\dots \textcircled{8}$$

と置ける。ここに  $N_0$  は、反応液硫酸濃度、 $N$  は解離した炭酸の濃度である。⑥、⑦、⑧式から  $N$  を求めると、

$$N = (-N_0 + \sqrt{N_0^2 + 4HK_1[CO_2]_G}) / 2 \dots\dots\dots \textcircled{9}$$

となる。CO<sub>2</sub> 干渉を SO<sub>2</sub> 濃度に換算するためには、

$$CO_2 \text{ 干渉} = \frac{\ell(H^+) + \ell(HCO_3^-)}{\ell(H^+) + \ell(\frac{1}{2}SO_4^{2-})} \times \frac{11.2 v_0}{V} \times N \dots\dots\dots \textcircled{10}$$

とすればよい。ここに  $\ell(\quad)$  は、イオンの移動度である。

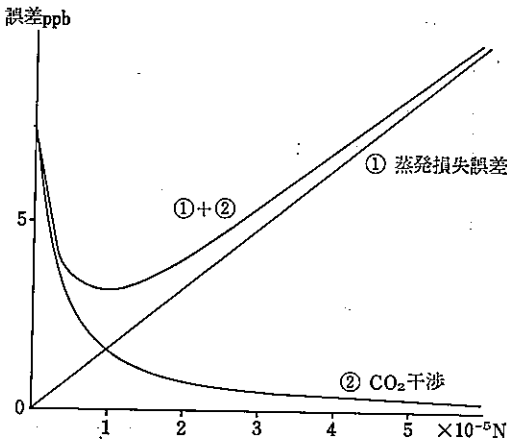
図2に⑨、⑩式から計算した干渉と反応液濃度の関係を示す。各パラメーターは標準的な条件を考えて次のように設定した。

- 大気採取量 : 60ℓ
- 反応液採取量 : 0.02ℓ
- 反応液温度 : 25℃
- CO<sub>2</sub> 分圧 :  $3 \times 10^{-4}$  atm

(3) 反応液硫酸濃度の最適化

図2から、CO<sub>2</sub> 干渉と蒸発損失誤差の和を最小にする硫酸濃度は、ほぼ、 $1 \times 10^{-5} N$  となるのがわかる。現在、広く採用されている濃度は  $5 \times 10^{-5} N$  であるから、まだ改善の余地が残されている。しかし、現在の測定機で硫酸濃度だけを下げても使用することはできない。それは、これらの測定機は測定セルと比較セルによる比率方式を採用しているため、反応液硫酸濃度が下がると不安定になるからである。反応液硫酸濃度を下げる方法

図2 蒸発損失誤差と CO<sub>2</sub> 干渉



は有効ではあるけれども、低濃度用に設計された測定機でなければ実用にはならないのである。

3. 加湿による蒸発損失の除去

サンプル空気を加湿して、蒸発損失そのものを取り除くことができるならば、これは、より根本的な解決法となるはずである。この方法の利点は、

- ・ 蒸発に伴う温度降下が無くなるので、ゼロドリフトが少なくなる。
- ・ 酸性水溶液を使うので、アンモニアの干渉が無くなる。
- ・ どの測定機にもわずかの改造で取付けられる。

これに対して問題点は、

- ・ SO<sub>2</sub> は水に多量に溶けるので、応答が遅くならないか？
- ・ O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> 等の酸化力のあるガスが共存したとき、SO<sub>2</sub> は、酸化による損失を受けないか？

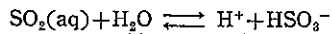
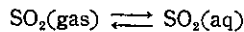
等である。以下、これらの問題点とその解決法を、実験結果と共に述べる。実験条件は次の通りである。

- SO<sub>2</sub> 測定機 : DKK製 GR-2B(S)
- 通気量 : 1ℓ/min
- 反応液硫酸濃度 :  $5 \times 10^{-5} N$
- 加湿器取付位置 : インピンジャー室内
- 室温 : 25℃

(1) 応答速度

加湿器をサンプル流路に挿入することによって、応答速度がどれだけ変化するかを考える。

SO<sub>2</sub> と水との平衡系は次のように書ける。



容積  $v$  の液相中に溶解している SO<sub>2</sub> の全量、すなわち、水和した SO<sub>2</sub> 分子と HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンの和は、上式の平衡定数をそれぞれ、 $H$ ,  $K_1$  として、

$$\text{全 } SO_2 = H(1 + K_1/[H^+]) [SO_2]_G v$$

となる。これと同量の SO<sub>2</sub> を含む気相の体積は、

$$22.4H(1 + K_1/[H^+]) v \dots\dots\dots \textcircled{11}$$

となる。すなわち、SO<sub>2</sub> 測定機のサンプル流路に  $v\ell$  の液相が存在するという事は、⑪式で表わされる死容積がそこに存在することと等価である。このために測定機の時定数は増加するが、これは、

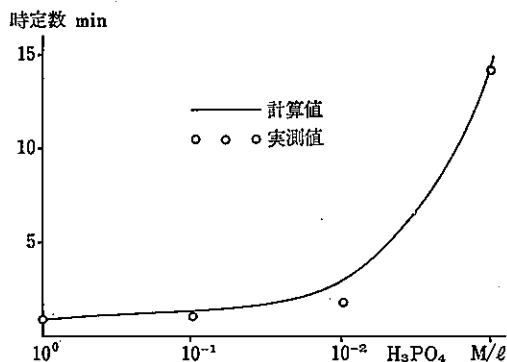
$$\text{時定数} = 22.4H(1 + K_1/[H^+]) v / L \dots\dots\dots \textcircled{12}$$

で表わされる。ここに $L$ は通気速度である。

⑩式から、時定数を小さくするには、酸性を強くし、液相の量を少なくすれば良いことが判る。ところで測定周期を1時間とすると、これに比べて1分以下の時定数の増加ならば許されるであろう。そうすると⑩式から液相の量は、 $38\text{ml}$ 以下にすれば良いことが判る。しかし加湿器は毎時 $1\text{ml}$ 程度の水を消費するから、長時間の連続測定の場合は、 $1\ell$ 程度のタンクを別に設け、これから加湿器に水を補給しなければならない。

加湿器に入れる酸は、不揮発性で $\text{SO}_2$ と反応しなければいけない酸は使えるが、実験では磷酸を使用した。磷酸 $30\text{ml}$ を加湿器に入れたときの時定数を図3に示す。ただし、実際の特性は単一の時定数では表わせないので、便宜的にスパンガスからゼロガスに切換えたときの下降部分の面積から平均的な時定数を求めた。また今回は短時間の実験なのでタンクは使用しなかった。

図3 加湿器内の酸濃度と応答速度



## (2) 加湿器の形

加湿器は、サンプル空気の水蒸気圧をインピンジャーの温度における飽和水蒸気圧にまで高めるのが目的であるが、設計上の工夫を要する点は、いかにして少量の水で効率よく加湿するかということにある。以下、3種の方法について実験結果を述べる。

### ア. バブラー

バブリングにより酸水溶液のミストが生じ、フィルターを用いても取り除けなかった。また蒸発による温度低下のために、加湿が不十分であった。

### イ. 直方体のタンク

直方体のタンクを水平に置き、この中に水を張り(表面積 $100\text{cm}^2$ )上にサンプル空気を通過させる方法であ

る。ミストは生じないが、加湿が不十分であった。

### ウ. U字管

全長 $50\text{cm}$ 、直径 $2\text{cm}$ ほどのガラス製U字管を水平に置き、この中に水を張り、サンプル空気を通した。これによって初めて乾燥空気に対する蒸発損失誤差を $20\text{ppb}$ から $2\sim 3\text{ppb}$ にまで下げることができた。なお同じU字管を垂直に立て、この中に細長い紙を入れ、水を保持させて使用した場合にも、ほぼ同じ結果が得られた。スペースの関係から、他の実験は全て後者の方法によった。

このように加湿器の形状を細長くすると効率が良くなるのは、サンプル空気の入口と出口が離れるために熱の伝達が減り、その結果、入口の温度はより低くなり、出口の温度はより高くなるためであると考えられる。

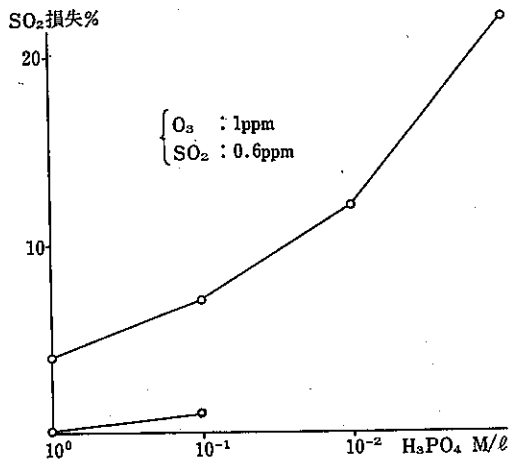
### (3) $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ の影響

$\text{SO}_2$ が加湿器の中で、もし $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 等によって酸化されると硫酸になるので $\text{SO}_2$ の損失となる。そこで、それぞれの組合せについて影響を調べた。結果を下に示す。ただし、加湿器には $0.1\text{M H}_3\text{PO}_4$ を $30\text{ml}$ 入れた。

$\text{SO}_2(0.60\text{ppm})$	}	→ 指示値 = $0.62\text{ppm}$
$\text{NO}_2(1.00\text{ppm})$		
$\text{SO}_2(0.60\text{ppm})$	}	→ 指示値 = $0.56\text{ppm}$
$\text{O}_3(1.00\text{ppm})$		

$\text{SO}_2$ - $\text{NO}_2$ 系の場合、損失は認められない。むしろ $0.02\text{ppm}$ 高く出ているが、これは、導電率法に対する $\text{NO}_2$ の干渉であって、加湿器の作用ではない。一方 $\text{SO}_2$ - $\text{O}_3$ 系の場合 $0.04\text{ppm}$ の損失が認められる。加湿器に入れる

図4 加湿器内における $\text{O}_3$ の影響



酸の濃度との関係は図4のようであった。また、酸化防止剤として硫酸第一鉄(0.01M)を加えたときの様子もいっしょに示す。これから、酸を強くするか、酸化防止剤を加えれば、 $O_3$ の影響は除去できることが判る。

(4) アンモニアの除去効率

アンモニアは100%除去されることが判った。

0.1M  $H_3PO_4$  を 30ml 使用したときの結果は次の通りである。

$SO_2(0.60ppm)$   
 $NH_3(0.46ppm)$  } → 指示値=0.60ppm

#### 4. 結 論

いまだ実験室的段階ではあるが、加湿器をサンプル流路に挿入することによって、蒸発損失誤差を $\frac{1}{2}$ から $\frac{1}{10}$ 程度に減らすことができた。また、これを挿入することによって別の誤差が増加するということもなく、かえってアンモニアの負干渉を完全に除去できることが明らかとなった。