

# 分子拡散を利用したサンプリング法について

## — SO<sub>2</sub> の測定 —

青木 一幸 栗田 恵子

### 1 はじめに

固定発生源からのSO<sub>2</sub>排出は減少しつつある。しかし一方では、SO<sub>2</sub>排出量の多いディーゼル車の増加により、局地的なSO<sub>2</sub>汚染の可能性は増加している。このような実態を把握するために簡便で精度の高い測定法が必要であるが、現在行われている測定法ではこれに充分応えることができない。古くから使われているPbO<sub>2</sub>法は、PbO<sub>2</sub>を大気に暴露するだけでSO<sub>2</sub>を捕集できるという簡便さが特長であるが、気象条件によって感度が大きく変わるという欠点があり、現在のモニタリングステーションの測定機のデータと比較することはできない。

ReisznerおよびWest<sup>1)</sup>はこれを改良するためにシリコンゴムの膜のSO<sub>2</sub>透過性を利用したサンプラーを開発し、これによりSO<sub>2</sub>の定量的な測定ができることを示した。筆者ら<sup>2)</sup>はこのような膜を使わずに、細孔内の分子拡散による抵抗を利用したサンプラー（以後ディフュージョンサンプラーと呼ぶ）を開発した。膜を使う場合は、ガスは一たん膜の中に溶解しなければならぬので、反応性のあるガスには適用できないが、ディフュージョンサンプラーは気相の拡散を利用しているのでこの様な制約が無く、どのようなガスにも適用できる。また、膜の中の拡散にくらべると、気相の拡散の方が温度係数が小さいので、気温の影響を受けにくいという利点もある。筆者らはこれを用いてまずNO<sub>x</sub>の測定法を完成した。<sup>3)</sup>次いでNO<sub>x</sub>の測定法<sup>4)</sup>を開発したが、今回、SO<sub>2</sub>の測定に適用したところ、実用化できるという結果が得られたので報告する。

### 2 ディフュージョンサンプラー

原理については既に報告<sup>2) 3)</sup>したので、ここでは

概略を述べる。図1にディフュージョンサンプラーの基本となる要素を示す。これを大気の流れの中に置くと、大気と接する部分には、境界層が形成される。境界層の上は自由大気で、ここの濃度は一様である。これをxとすると、吸収液に毎秒取り込まれるガスの量は、

$$F = x / (R_{\text{境}} + R_{\text{孔}} + R_{\text{液}})$$

と表せる。分母の各項はそれぞれ、境界層抵抗、孔の拡散抵抗および吸収抵抗である。これらの抵抗の内R<sub>境</sub>は、風速によって大きく変化する。またR<sub>液</sub>は温度によって大きく変わる。一方R<sub>孔</sub>は孔の大きさとガスの拡散係数だけで定まるのでほとんど変化することはない。そこでR<sub>孔</sub>を他の抵抗に比べて充分大きくすると、この式は、 $F = x / R_{\text{孔}}$ となり、捕集量は風速や温度に依存しないようになる。そのためにはAの部分（図1参照）を細く長くしてR<sub>孔</sub>を大きくすると同時に、Bの部分（図1参照）を太くしてR<sub>液</sub>を小さくすることが有効である。もちろん、吸収液のガス吸収速度は充分速くなければ

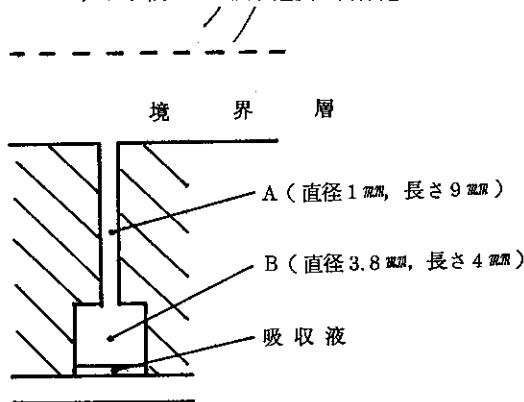


図1 ディフュージョンサンプラー細孔部

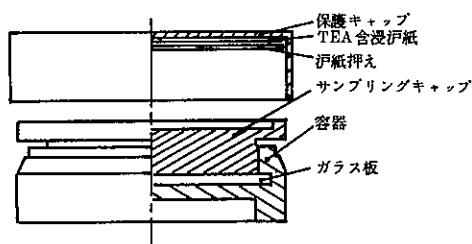


図2 ディフュージョンサンプラー

ならない。図2はこのような考えに基づいて設計したディフュージョンサンプラーである。サンプリングキャップは、図1の様な細孔を127本持っており、吸収液は容器の底に膜状に保持されている。保護キャップは、暴露しないときの保存のためのもので、内部にはトリエタノールアミン含浸濾紙が入っており、隙間からもれてくる $\text{SO}_2$ はここで吸収され、吸収液には触れないようになっている。

### 3 吸収液

ペラロザニン(以後pRAと略す)とホルマリンおよび $\text{SO}_2$ との呈色反応は、感度が高いので大気分析の分野では古くから使われている。なかでもWestおよびGaeke<sup>5)</sup>らの方法は最も広く行われており、アメリカでは標準測定法として採用されている。これは $\text{SO}_2$ を水銀錯体として捕集し、次いでpRAおよびホルマリンによって呈色させるというものである。水銀を使うのは、サンプリング中に4箇のイオウが6箇に酸化されるのを防ぐためであるが、これによって廃液処理の問題が生じてくる。これを解決するために最近Dasguptaら<sup>6)7)</sup>は、水銀の代りにホルマリンを使用する方法を発表した。これは $\text{SO}_2$ がホルマリンと安定な付加物をつくることを利用したものである(式④)。われわれはこの方法がディフュージョンサンプラーに最も適していると考え、彼等の方法に若干の変更と改良を加えて用いた。この際次の4点について検討した。

#### (1) 蒸発損失

ディフュージョンサンプラーに適した吸収液の量は、0.2 ml程度なので、1日の暴露で完全に蒸発して失われてしまう。そこで水の代りにジメチルスルフォキシ

Dと水の7:3混合溶媒を用いることにした。この溶媒は $\text{SO}_2$ 等の無機物に対しても溶解度が大きく、水と同じように電解質をイオン化する能力があるので、水のかわりに用いる溶媒として適している。

#### (2) $\text{SO}_2$ の吸収速度

吸収液の水素イオン濃度を変えることにより、必要な吸収特性を得た。

#### (3) 妨害

$\text{NO}_2$ の妨害に対して、Dasguptaらはスルファミン酸を加えることで解決している。しかし、この物質は呈色を若干弱める<sup>6)</sup>という欠点があるので、このような欠点の無いアジ化ソーダ( $\text{NaN}_3$ )<sup>8)</sup>を用いることにした。 $\text{O}_3$ についてはDasgupta<sup>6)</sup>らは干渉は無いと報告している。しかし、吸収液の使用条件がより苛酷になり、溶媒なども変えたので、改めて $\text{O}_3$ 干渉についても検討した。

#### (4) 発色の方法

Dasguptaら<sup>6)</sup>は発色時の液量を25 mlとしているが、ディフュージョンサンプラーでは $\text{SO}_2$ の捕集量が少ないので、これを1/5位に減らさなければならない。そうすると発色時に混合速度が遅くなり、ばらつきが大きくなるので、これを解決する方法を検討した。

## 4 実験

### (1) ディフュージョンサンプラー

既に報告したものとほぼ同じサンプラー(ガステック製)を使用した。材質はポリプロピレンである。

### (2) 試薬

<pRA液> 118 mg pRA 遊離塩基(メルク製)および196 gトリクロル酢酸に水を加え500 mlとした。

<0.06%ホルマリン>市販の37%ホルマリンを1.6 ml取り、水を加えて1 lとした。

<pH5緩衝液(0.1 M)> 2.04 g重フタル酸カリに1 N NaOHを5 ml加え、さらに水を加え100 mlとした。

<その他の緩衝液(0.1 M)> pH 4, 5はフタル酸塩、pH 6, 7はマレイン酸塩、pH 8.5は重曹を用いた。

<NaOH-Na<sub>3</sub>液> 0.1 N NaOH水溶液にNa<sub>3</sub>を0.03%加えた。

<吸収液> 0.06%ホルマリンを10 ml、pH 5緩衝液を5 ml、ジメチルスルフォキシドを35 ml混合した。

<2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$   $\text{SO}_2$  液> 2.968 $\mu\text{g}$  ビロ重亜硫酸ソーダを水に溶かして1 $\text{L}$ とした。これをヨード滴定によりファクターを求め、補正を行って使用した。

<トリエタノールアミン含浸濾紙>直径70 $\text{mm}$ の濾紙に20%トリエタノールアミンを含浸し、風乾してから使用した。

### (3) 暴露実験

暴露は、5 $\text{L}$ のデシケーターにモーターによる攪拌器とガスの出入口を取り付けたものを使用した。温度はこれを恒温槽に納め25 $^{\circ}\text{C}$ に保った。 $\text{SO}_2$ ガスは100-1000 $\text{ppm}$ のボンベ詰めガスを用い、 $\text{O}_3$ ガスは $\text{O}_2$ の無声放電により製したものを用いた。これらのガスはいずれも精製空気により必要な濃度に希釈して用いた。濃度の測定は、 $\text{O}_3$ はケミルミ法により、 $\text{SO}_2$ は手分析法<sup>7)</sup>により測定した。

### (4) ディフュージョンサンプラーの操作

<吸収液の注入> サンプリングキャップを完全にしめた状態から1/4回転ほどどし、0.2 $\text{ml}$ の吸収液をシリンジを用いて中央付近の孔から注入する。このとき、シリンジの針は容器の底に達するまで挿入する。つぎにサンプリングキャップを完全にしめ、暴露のときまで保護キャップをかぶせて保存しておく。

<暴露> 保護キャップを取り暴露し、終わったら再びかぶせて分析するまで保存する。

<分析> できるだけ小さい共栓付試験管に、あらかじめ0.5 $\text{ml}$ のpRA液を取っておく。サンプラーの方は、サンプリングキャップを1回転ほどゆるめ、シリンジを用いて $\text{NaOH-NaNO}_3$ 液を3 $\text{ml}$ 注入する。左右に数回傾むけることにより内容物をまぜてから、サンプリングキャップを取りはずし、シリンジを用いて内容物を3 $\text{ml}$ 取る。これをpRAの入っている試験管に注入する。このとき試験管の内容がよくまざるように勢い良く注入すると、ばらつきを小さくできる。つぎに0.06%ホルマリンをピペットで1 $\text{ml}$ 加え、試験管を逆さにして混合する。ホルマリンを加えた時から15-20分後<sup>7)</sup>に波長580 $\text{nm}$ にて定量する。ブランクとしては、保護キャップをかぶせたままにして置いたものと同様の操作を行った物を使う。

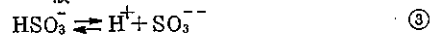
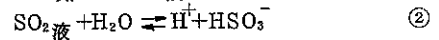
<校正> 2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$   $\text{SO}_2$ 液を吸収液で希釈し、0-40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の等価液をつくる。これを1 $\text{ml}$ (吸収液量の5倍)取り、 $\text{NaOH-NaNO}_3$ 液を15 $\text{ml}$ 加える。これをシリンジで3 $\text{ml}$ 取り、試料の場合と同様に発色さ

せる。

## 5 結果と考察

### (1) 吸収液の酸性度

ホルマリンにより $\text{SO}_2$ を捕集する際に関与する平衡式は次の4つである。



溶液中にはこれらの反応によって生じた $\text{SO}_2$ 、重亜硫酸イオン( $\text{HSO}_3^-$ )、亜硫酸イオン( $\text{SO}_3^{--}$ )、ヒドロキシメタンスルホン酸イオン( $\text{HCH}(\text{OH})\text{SO}_3^-$ )等が共存している。これらは相互に変わることができるので $\text{SO}_2$ の定量という点からは等価である。しかし、安定性という点からはヒドロキシメタンスルホン酸が最も安定なので、④の反応をできるだけ右に進めるようにした方がよい。そのためには左辺の重亜硫酸イオンの濃度を大きくすればよい。これは亜硫酸の $\text{pK}_1(1.8)$ と $\text{pK}_2(7)$ の中間の $\text{pH} 4.4$ 付近で実現されるはずである。実際、Dasguptaら<sup>6)</sup>が実験的に求めた最適 $\text{pH}$ は4~5であり、今の考察と一致する。

ところで $\text{SO}_2$ の吸収速度が最も速くなる条件と上述した安定性の条件とは一致しない。なぜならば、④式のような反応は②、③のような無機イオン反応にくらべると一般に遅く、吸収速度に寄与しないからである。 $\text{SO}_2$ の吸収はまず気体の $\text{SO}_2$ が物理的に溶解し(①式)、直ちに②および③式の平衡が達成されるという段階と、その後徐々に大部分の $\text{S}(\text{IV}) (= \text{SO}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{--})$ がヒドロキシメタンスルホン酸に変わって行くという段階に分けて考えることができる。吸収速度は最初の段階の速さで決まるが、この段階は、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{--}$ 等をまとめて $\text{S}(\text{IV})$ の物理溶解と見なせる。したがって、吸収速度は $\text{S}(\text{IV})$ の溶解度に比例することになる。 $\text{S}(\text{IV})$ の中味は強酸性では $\text{SO}_2$ だけであるが、弱酸性では重亜硫酸イオンが加わり、さらにアルカリ性になると亜硫酸イオンが加わる。このため、 $\text{S}(\text{IV})$ の溶解度は $\text{pH}$ と共に急速に増加し、吸収速度も増加すること

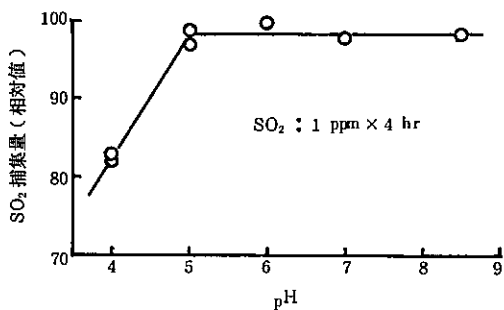
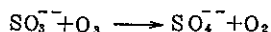


図3 吸収液の酸性度とSO<sub>2</sub> 捕集量

になる。図3に示すのは、吸収液の酸性度とSO<sub>2</sub> 捕集量の関係である（この実験では吸収液の酸性度を変えるために体積の10%の緩衝液を加えている。吸収液の酸性度を比較するためにはpHを測るべきであるが、有機溶媒のpHを測るのはむずかしいので、代りに加えた緩衝液のpHを使っている。したがって図3の横軸は便宜的なものである。図4も同様である）。たしかにpHが4から5になると捕集量は増加している。しかし、pH5以上では飽和している。このように、高いpHでは吸収速度が増加しているはずなのに捕集量が飽和するのは、細孔内の拡散が律速になっているためと考えられる。これはディフュージョンサンプラーにとって好ましい状態であり、この領域では気温などの変動により吸収速度が変わっても捕集量は一定に保たれるのである。

このように吸収速度という点からはアルカリ性の方が有利であるが、そうすると③の平衡が右へずれ、これにより④の平衡が左へずれるという変化が生ずる。その結果ヒドロキシメタン sulfon 酸は減少し、亜硫酸イオンが増えるということになるが、これは次式により容易にO<sub>3</sub>によって酸化されてしまう<sup>9)</sup>。



したがってS(IV)の損失となる。図4はこれを実験によってたしかめたものである。これは1mlの吸収液に40μgのSO<sub>2</sub>を加えておき、これに2ppmのO<sub>3</sub>を600ml/min.にて12時間通気したときのSO<sub>2</sub>の損失である（横軸は吸収液自体のpHではなく、加えた緩衝液のpHである）。

以上の2つの結果をもとにして吸収液に加える緩衝液のpHは、5に定めた。図5はこの吸収液を用いて、

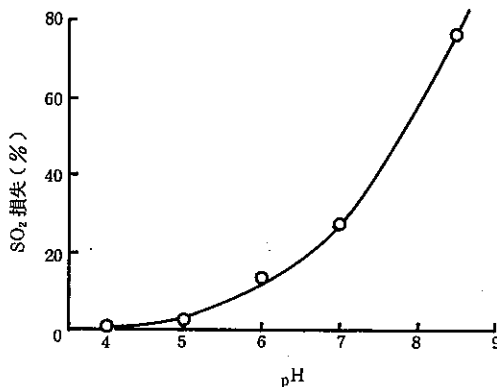


図4 吸収液の酸性度とO<sub>3</sub> 干渉

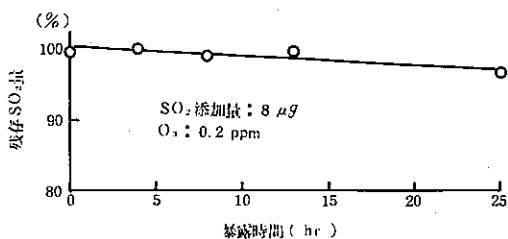
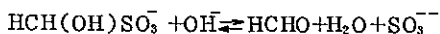


図5 O<sub>3</sub> 暴露と残存SO<sub>2</sub>

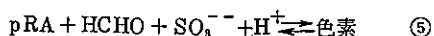
実際の使用条件でO<sub>3</sub>に暴露したときの結果である。1日の暴露によって3%程度の損失があるが、フィールドでの平均O<sub>3</sub>濃度は、はるかに低いので、数日間の暴露ならばO<sub>3</sub>干渉は無視できると考えられる。

(2) 発色の方法

Dasguptaら<sup>7)</sup>の方法は、ヒドロキシメタン sulfon 酸として捕えたSO<sub>2</sub>をまずアルカリで分解し、



次いでこれをpRA液(トリクロル酢酸<sup>々</sup>性)に注ぐと、



の反応により色素を生ずるという2段階の操作から成っている。ところで、彼らはこの2段階目の操作において、pRA液にアルカリ液を加えた方が逆に加えた場合よりも感度が高くなると述べている。その理由は、

⑤の発色反応に対して競争的に④の反応が進み、再びヒドロキシメタン sulfon 酸にもどってしまうので、これを避けるためには多量の pRA と S (IV) が接触するような混合方法が有利だからであると述べている。筆者らの場合は、混合時の液量が 4.5 ml と少ないので、加える速さの違いによってもさらに感度が変化した。たとえば、注射器から液を急速に注入した場合ピペットから静かに加えた場合とでは、後者の方が感度が 30% 程低かった。このように加え方により差が出るということは、ばらつきの原因となるので好ましくない。そこで、この影響が最小になる条件を求めたところ、ホルマリンまたは NaOH の濃度が低い程加え方に鈍感であった。これは次のように解釈することができる。

④の反応を起こすのは、S (IV) の内重亜硫酸イオンだけであり、このイオンの割合は pH 4~5 で最大となる。S (IV) の入ったアルカリ液は、最初は pH 12 位であるが、pRA 液との混合が終わった時点では pH 1 位まで低下する。したがって混合の前後では④の反応はあまり進まないと考えられる。しかし、混合の途中では過渡的に pH が 4~5 になり、④が進行すると考えられる。したがって混合を速くするか、アルカリを少なくして速く pH が下がるようにすれば、④の寄与が小さくなり良い結果が得られるのである。ホルマリンを減らすことの効果も④との関連から明らかであるが、⑤は平衡状態にあるので、ホルマリンを減らすと生成色素が減って感度が低下してしまう。そこで発色に必要なホルマリンを吸収液に全部入れて置かず、SO<sub>2</sub> の安定化に必要な量だけを入れて置き、残り (96%) を発色の最後の段階で加えるように変更した。これに依り、感度は 5% 高くなった。また極端にゆっくり加えても感度の低下は 10% 程度であり、注射器を使って操作すれば変動係数は 0.2% であった。NaOH の濃度を減らしても同じような効果が認められたが、最終 pH の低下による感度の低下を伴うので、あえて NaOH を減らすことはしなかった。

(3) 暴露実験

図 6 は 0.02 ppm ~ 0.26 ppm の SO<sub>2</sub> に暴露したときの結果である。期間は半日から 4 日間に渡っているが、これらのデータはほぼ同一直線上にあり、少なくとも 4 日までならば使えることがわかる。またブランクの吸光度の変動は 0.002 程度であった。これは 0.017 μg SO<sub>2</sub> に相当するが、図 6 を用いて濃度に直すと 0.5

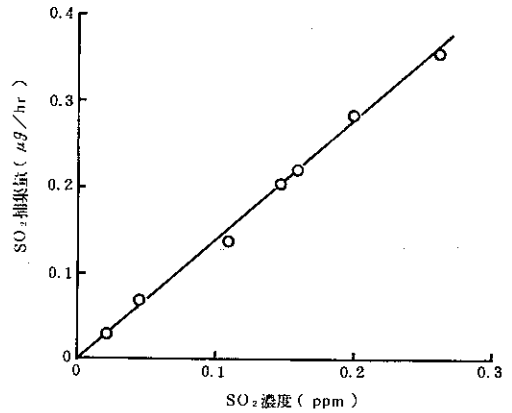


図 6 SO<sub>2</sub> の測定

ppb (1 日暴露の場合) となる。この 2 倍を最低検出限界とすると、1ppb となる。

6 ま と め

ディフュージョンサンプラーによる SO<sub>2</sub> の測定法を開発した。測定期間は 4 日間までであり、1 日の測定での最低検出限界は 1ppb である。O<sub>3</sub> の干渉が認められたが、この程度の期間内ならば問題になることはない。

参 考 文 献

- 1) Reiszner and P. W. West : *Anal. Chem.*, 7, 526 (1973).
- 2) 青木一幸 : 第 19 回大気汚染学会, 240 (1978).
- 3) 青木一幸 : 東京都公害研究所年報, 38 (1980).
- 4) 青木一幸, 石井康一郎 : 東京都公害研究所年報, 54 (1982).
- 5) West P. W. and G. C. Gaeke : *Anal. Chem.*, 28, 1816 (1956).
- 6) Dasgupta P. K., et. al. : *Anal. Chem.*, 52, 1912 (1980).
- 7) Dasgupta P. K. : *J. A. P. C. A.*, 31, 779 (1981).
- 8) 寺部本次 : 大気汚染測定法の実例, 技報堂, 71 (1969).
- 9) 青木一幸 : 第 17 回 大気汚染学会, 58 (1976).