

## 溶液導電率法のSO<sub>2</sub>自動測定機とディフュージョンサンプラー法の比較

青木 一幸 栗田 恵子

### 1 はじめに

筆者らは、1978年に大気汚染物質を定量的に捕集することが出来るパッシブサンプラーを開発し<sup>1)</sup>、ディフュージョンサンプラーと名付けた。その後、種々の汚染物質の測定に適用してきたが、亜硫酸ガスへの適用は、フォルムアルデヒド付加物として捕集する方法を1983年に報告した<sup>2)</sup>。また、椎名はグリオキシル酸を用いる改良法を1985年に報告した<sup>3)</sup>。その後、筆者らは長期間の測定に向けた方法として、亜硫酸イオンを硫酸イオンに変えてからイオンクロマトグラフによって定量する方法を報告した<sup>4)</sup>。

しかし、これらの方法と、公定法である溶液導電率法の自動測定機(以下“SO<sub>2</sub>計”と記す)の値は必ずしも一致しない。多くの場合、SO<sub>2</sub>計の方が値が高くなる傾向がある。SO<sub>2</sub>計が他の酸性ガスの影響を受けることは、古くから知られており<sup>5)</sup>、不一致の原因が溶液導電率法の側にあることは十分考えられるが、実際に環境大気のどの成分がどの程度の妨害をしているかは調べられていない。これを明らかにすることは、単にディフュージョンサンプラーとの比較の為だけではなく、すでに蓄積されているSO<sub>2</sub>計のデータを解釈する際にも重要である。本研究では、SO<sub>2</sub>計の吸収液を通気後に回収して分析するという方法を用い、環境中の酸性ガスの妨害について検討した。また妨害を補正した場合、果してディフュージョンサンプラー法と一致するか否かについても検討した。

### 2 実験

#### (1) ディフュージョンサンプラーによるSO<sub>2</sub>の測定

SO<sub>2</sub>の捕集は、サンプラーにアルカリ性の吸収液を入れ、これを大気に暴露して行う。SO<sub>2</sub>は先ず亜硫酸イオンとして吸収され、徐々に空気酸化を受けて硫酸イオンとなる。定量は、残っている亜硫酸イオンを過酸化水素

で酸化して硫酸イオンに変え、イオンクロマトにかける。亜硫酸イオンを硫酸イオンに変えるのは、こちらの方が感度良く定量できるからである。

[吸収液] 0.1M炭酸ナトリウム水溶液30mlに対してジエチレングリコール7mlを加え吸収液とした。

[過酸化水素水] 市販の30%の過酸化水素水をそのまま用いた。

[ディフュージョンサンプラーの操作] ディフュージョンサンプラーの原理や構造については、既に報告してあるので<sup>1)</sup>、ここでは簡単に取扱い方を記すに留める。

①サンプラーのサンプリングキャップを半回転ほどゆるめ、注射器を用いて吸収液を0.2ml注入する。次に、サンプリングキャップを完全に閉め、暴露する時まで保護キャップをかぶせておく。

②保護キャップを外し、暴露する。

③暴露が終わったら、分析するときまで保護キャップをかぶせておく。

④保護キャップを取り、サンプリングキャップを1回転ゆるめる。5mlの蒸留水を注射器を用いて注入する。

⑤サンプリングキャップを更に半回転ゆるめ、次に半回転閉めるという操作を数回繰り返す、内容物を攪拌する。

⑥4mlのピペットを用いて内容物を試験管に取り出す。

⑦30%過酸化水素水を4μl加え、1時間以上放置し、イオンクロマトで硫酸塩を定量する。

⑧SO<sub>2</sub>濃度は次式で計算する。

$$\text{SO}_2(\text{ppm}) = 5.2C / (20.8T)$$

ここに5.2は液量(ml)、Cは硫酸イオン濃度(μM)、Tは暴露時間(hr)、20.8はサンプラーの感度(nmol/ppm/hr)である。

#### (2) SO<sub>2</sub>自動測定機

測定機は紀本電子工業Model-332を使用した。これは大気監視局で使用されているものと基本的には同じであ

り、1時間のサイクルで自動測定を行う。1サイクルの内57分間は大気が吸収液(20ml)に通気(1 l/min)され、残りの3分間でインピンジャーの洗浄と吸収液の交換および自動ゼロ調整が行われる。吸収液は過酸化水素(0.006%)を含む硫酸水溶液(5μM)であり、過酸化水素により亜硫酸ガスは酸化的に吸収され、生じた硫酸の量がサイクルの始めと終わりの電気伝導度の変化として記録される。

[吸収液] 蒸留水20 l に対して0.1M硫酸を1 ml、30%過酸化水素水を4 ml加えて調製した。

[吸収液の採取] 通気後の吸収液は、保存用の容器に導き、24時間分を集めて1サンプルとした。この時、インピンジャーを洗浄した廃液も同じ経路から入ってくるので、これを分離するために、電磁弁を用いて廃液を別の容器に導くようにした。また、サンプルは温湿度によって蒸発損失が異なるので、毎回重量を測定し、濃度の計算をするときはこの値を用いた。

(3) イオンクロマトグラフ

Dionex社のモデル4000iを使用した。カラムはAG4AとAS4Aとを直列にして使用した。計量管の容積は320μ lである。

[硫酸、硝酸の定量] 溶離液は、1.5mM炭酸ナトリウムと1.5mM炭酸水素ナトリウムから成る水溶液を用いた。分析用の試料には1M水酸化ナトリウムを0.1%加えた。これは試料が通過する経路に硫酸イオンが吸着し、誤差を生ずるのを防ぐためである。

[ギ酸、酢酸、塩化物、亜硝酸の定量] 溶離液は5 mM四ホウ酸ナトリウムと、7.5mM水酸化ナトリウムから成る水溶液を用いた。

3 結果と考察

(1) 酸性ガスの影響

研究所の5階ベランダで約4カ月間にわたってSO<sub>2</sub>計を運転した。SO<sub>2</sub>計の吸収液から定量できた成分は、硫酸の他には酢酸、ギ酸、塩化水素、亜硝酸、硝酸の各イオンである。それぞれの酸がガスの状態で大気中に存在すると仮定した場合の濃度を、表1の”気相濃度”の欄に示した。しかし、SO<sub>2</sub>計への影響を評価するには、これらの酸は解離度やモル伝導率が硫酸のそれとは異なっているので、これを考慮に入れて硫酸に対する相対感度を求めておかなければならない。酸をHXとし、濃度を

C、酸解離定数をKa、極限モル伝導率をλ<sub>HX</sub>とすると、

$$[H^+][X^-] = Ka [HX]$$

$$C = [X^-] + [HX]$$

であるから、

$$[X^-] = C / (1 + [H^+] / Ka)$$

となり、相対感度は、

$$(\lambda_{HX} / \lambda_{H_2SO_4}) / (1 + [H^+] / Ka)$$

となる。水素イオンは吸収液に最初から入っている硫酸からの寄与が大部分であるから、

$$[H^+] = 10^{-5} M$$

と置ける。この条件で相対感度を計算すると、酢酸、ギ酸、塩化水素、亜硝酸、硝酸に対してそれぞれ0.29、0.45、0.50、0.49、0.49となった。これをそれぞれの酸の濃度に乘ずると、SO<sub>2</sub>濃度に換算した濃度が得られる。これを表1に示す。

表1 SO<sub>2</sub>計の吸収液から検出された酸の平均濃度

期間：1993年4月9日～7月29日

場所：東京都環境科学研究所5Fベランダ

	酢酸	ギ酸	HCl	HNO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
気相濃度	0.9	2.4	0.6	1.0	2.2	3.4
SO <sub>2</sub> 換算濃度	0.2	1.1	0.3	0.5	1.1	3.4

単位：ppb

この様にして求めた各イオンの寄与の合計は6.6ppbである。このときのSO<sub>2</sub>計の読みは6.0ppbであったから、上記の6成分を考慮すればSO<sub>2</sub>計の応答はほぼ説明できたことになる。ただし、SO<sub>2</sub>計の読みの方が若干低くなっているのは、大気中のアンモニアの影響であると推定される。アンモニアは水素イオンを電気伝導度の低いアンモニウムイオンに変えてしまうために、測定値を低くする方向に影響することが知られている<sup>5)</sup>。

さて、SO<sub>2</sub>計はダストフィルターを通して空気を採取している。したがって、硫酸塩が吸収液中に取り込まれる可能性は無く、吸収液中の硫酸イオンは全てSO<sub>2</sub>ガスに由来していると考えてよい。そこで、硫酸イオン濃度から算出したSO<sub>2</sub>濃度は、真の濃度と見る事ができる。この値は3.4ppbであった。全ての酸性ガスの寄与の合計がSO<sub>2</sub>換算で6.6ppbと云うことは、真のSO<sub>2</sub>濃度に対

して94%過大と云うことになる。また、SO<sub>2</sub>計の指示値は6.0ppbと云うことは、真のSO<sub>2</sub>濃度に対して76%過大と云うことである。

以上は4カ月間の平均濃度での議論であるが、短い時間での濃度で見ると図1の様になる。これは表1の元のデータで、1~3日間の平均濃度である。濃度の高い領域では酸性ガスの影響は相対的に減るが、高い値であることに変わりはない。

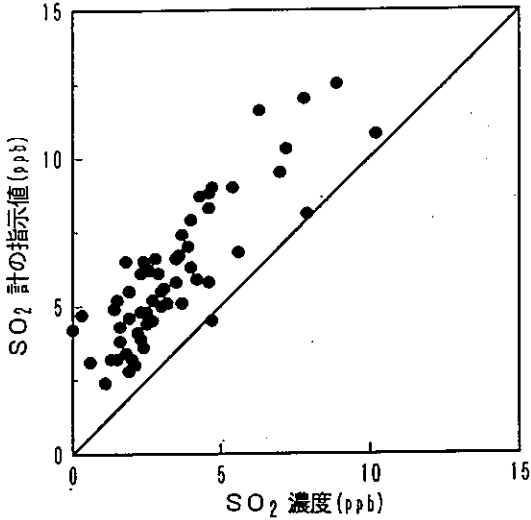


図1 環境中のSO<sub>2</sub>濃度とSO<sub>2</sub>計指示値との関係

(2) ディフュージョンサンプラーとSO<sub>2</sub>計の比較

研究所の5階のベランダでディフュージョンサンプラーとSO<sub>2</sub>計の並行測定を行った。期間は1993年7月2日から7月29日までの4週間で、ディフュージョンサンプラーは1週間の測定を4回行った。SO<sub>2</sub>計の吸収液中の硫酸イオン濃度からSO<sub>2</sub>濃度を算出し、ディフュージョンサンプラーと比較した結果を図2に示す。両者は大略一致している。また、4回の平均濃度の差は0.3ppbであった。

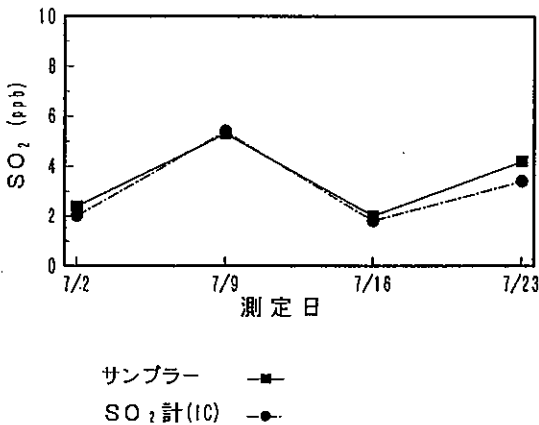


図2 環境中SO<sub>2</sub>濃度とディフュージョンサンプラーによる測定値との関係

4 おわりに

酸性の妨害物質の影響は4カ月の平均で、SO<sub>2</sub>換算3.2ppbであった。最も寄与の大きい物質は、硝酸とギ酸で、次いで亜硝酸、塩化水素、酢酸の順であった。この時のSO<sub>2</sub>の平均濃度は3.4ppbであるから酸性ガスの影響はきわめて大きいと云うことになる。

このため、ディフュージョンサンプラーでの測定値とSO<sub>2</sub>計の読みとを直接比較しても良い一致を期待することは出来ない。しかし、SO<sub>2</sub>計の吸収液中の硫酸イオンをイオンクロマトで定量し、これからSO<sub>2</sub>濃度を求めれば、両者は大略一致する。

参考文献

- 1) 青木：二酸化窒素簡易測定法の開発, 東京都公害研究所年報 1980,38.
- 2) 青木、栗田：分子拡散を利用したサンプリング法について、東京都公害研究所年報 1983,93.
- 3) 椎名：区の大気汚染行政に適した簡易測定法の実用化, 東京都環境行政交流会誌, 8,43(1985).
- 4) 青木：分子拡散を利用したサンプリング法について (9) 大気汚染学会講演予稿集, 8306(1988).
- 5) C.E.Rodes et al.:Performance characteristics of instrumental methods for monitoring sulfur dioxide,*J.A.P.C.A.*,19,575(1969).