

亜硫酸ガスの測定におけるオゾンの妨害

青木 一 幸 栗 田 恵 子

要 旨

Dasgupta の BFA 法はオゾンの妨害が無いと報告されている。しかし、亜硫酸ガスとオゾンの混合ガスを用いてテストを行ったところ、0.2 ppmのオゾン濃度において、-10% 程度の妨害が認められた。これは、亜硫酸ガスが吸収剤のホルムアルデヒドと反応するよりも速くオゾンと反応する為である事が分かった。このメカニズムの詳細を明らかにすると共に、妨害を除去する方法についても検討した。妨害を除去するには吸収液にオゾンの分解剤としてスルフィドを加えるのが有効であり、定量反応に影響を与える事はなかった。

キーワード：オゾン，亜硫酸ガス，妨害，ホルムアルデヒド

Ozone Interference in the Determination of Sulfur Dioxide

Kazuyuki Aoki and Keiko Kurita

Summary

Dasgupta reported no ozone interference in the determination of sulfur dioxide using the BFA (Buffered Formaldehyde Absorber) method. However we have observed the ozone interference of approximately -10% in an experiment with sulfur dioxide and 0.2ppm ozone mixture. This interference is found to be caused by the reaction of sulfur dioxide with ozone which is faster than that of sulfur dioxide with formaldehyde in the absorber. The mechanism of this reaction has been clarified in detail and the way of preventing this interference has been investigated. An addition of organic sulfide to the absorber for decomposing ozone is effective for preventing this interference and does not affect the colorimetric determination of sulfur dioxide.

Keywords : ozone, sulfur dioxide, interference, formaldehyde

1 はじめに

環境大気中の亜硫酸ガスの測定には West-Gaeke 法が標準的に用いられている (West and Gaeke, 1956)¹⁾。この方法は亜硫酸ガスを水銀錯体として捕集した後、着色誘導体に導き、比色定量するというものであるが、有害な水銀塩を使用するのが欠点である。その後 Dasgupta は水銀塩の代わりにホルムアルデヒドを

用い、亜硫酸をホルムアルデヒド付加物、すなわち HMS (ヒドロキシメタンスルホン酸= $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$)として捕集する BFA 法を考案した (Dasgupta *et al.*, 1980)²⁾³⁾。亜硫酸を HMS に変えて捕集するのは、前者は酸素やオゾンによって容易に酸化されるのに対し、後者は水銀錯体よりも安定で、これらの酸化剤では殆ど酸化されないからである。また、HMS はアルカリ性

にすると可逆的に亜硫酸イオンを遊離するので、West-Gaeke 法とほぼ同じ方法で比色定量する事ができる。この様に Dasgupta の方法は、毒性の点においても安定性の点においても West-Gaeke 法よりも優れており、これに代わり得る有望な測定法であると言える。

さて、筆者らは別の実験で Dasgupta の方法によってオゾン共存下の亜硫酸ガスの測定を行った際に、0.2 ppm程度のオゾンが共存すると測定値が10%程度低くなることを経験した。0.2ppmという濃度は環境中にも出現する濃度であり、この現象は環境測定にとっても無視する事は出来ないと考えられる。そこで改めてオゾンの影響について検討した。さらに、オゾンの妨害を除去する方法についても検討した。

2 実験

(1) オゾンと亜硫酸ガスの混合ガス

オゾンは 30ml/min の酸素に低圧水銀灯の紫外線を照射して製し、濃度の調節は高周波点灯の低圧水銀灯の電流を変えることによって行った。亜硫酸ガスは80ppmの窒素バランスの標準ガスを用い、流量を変えて濃度を調節した。希釈空気は 3 l/min 一定とした。

(2) ガスの吸収実験

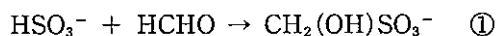
ミゼットインピジャーに Dasgupta の処方による吸収液を 10ml 取り、200ml/min で通気した。この実験は25℃の恒温槽の中でおこなった。

(3) 分析

吸収液中の HMS と硫酸塩の分析にはイオンクロマトグラフを用いた。装置はダイオネックス 4000i を用い、分析カラムは AG4A と AS4A を直列にして使用した。溶離液は 1.5mM の炭酸ナトリウムを用いた。HMS はインジェクト直後に溶離液のアルカリで分解され亜硫酸塩となり、定量される。

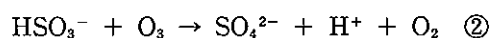
3 結果及び考察

Dasgupta の吸収液は、1mM のフタル酸水素カリウムでpH4 付近に調節された 7mM のホルムアルデヒド水溶液である。亜硫酸ガスはまず亜硫酸水素イオンとして吸収されるが、さらにホルムアルデヒドと反応して次式のように HMS⁻ となり、酸化に対して強く抵抗する様になる。



Dasgupta は、予め亜硫酸塩を添加した吸収液にオゾンを通気しても亜硫酸塩の定量値は変わらない事を観察しており、この事実からオゾンの妨害は存在しないと結論している²⁾。我々の実験でも同様な結果が得られているが、亜硫酸塩ではなく亜硫酸ガスを用いた吸収実験の場合は、表 1 に示すように亜硫酸の損失が発生する事が分かった。

さてその理由であるが、亜硫酸ガスを吸収させた場合には、亜硫酸ガスが一気に HMS になるのではなく、過渡的に亜硫酸水素イオンの状態を通過するので、この間にオゾン酸化を受けて硫酸イオンとなる可能性が考えられる。



この損失は、亜硫酸水素イオンが溶液中に留まっている時間が長い程大きくなると考えられるが、およその時間のオーダーは、①の反応速度⁴⁾ $k_1 = 3.9\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ と、ホルムアルデヒド濃度 $[\text{HCHO}] = 7(\text{mM})$ とから、

$$1/k_1 [\text{HCHO}] = 37(\text{sec})$$

となる。②の反応速度⁵⁾が $k_2 = 10^6\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ とかなり速いので、この位の時間でもオゾンとの反応がかなり進行する可能性がある。一方、吸収液にガスではなく亜硫酸塩を添加した場合は、オゾンを通気する前にこの程度

表 1 オゾンによる亜硫酸ガスの損失

	O ₃ =0.193	O ₃ =0.343	O ₃ =0.659	O ₃ =0.907
SO ₂ =0.0202	0.095	0.131	0.204	0.261
SO ₂ =0.0364	0.069	0.102	0.169	0.221
SO ₂ =0.0692	0.042	0.069	0.126	0.168
SO ₂ =0.1355	0.023	0.041	0.077	0.106

SO₂(ppm), O₃(ppm)

損失=[SO₄²⁻]/([HMS⁻]+[SO₄²⁻])

の時間は既に経過しているので、全てが HMS になっており、酸化による損失は発生しない事が説明できる。

表 1 のオゾン濃度一定の系列を見ると、どの系列も亜硫酸ガスの濃度が増加するにつれて損失の割合が大きく減少している事が分かる。損失の割合は、液相のオゾン濃度が一定ならば一定となるはずであるから、これは液相のオゾン濃度が一定ではないという事を示している。表 1 の実験条件では気相のオゾンの濃度は反応によって減少しても高々1.6%であり、ほとんど一定と見なすことができる。したがって、気相と液相とはオゾン濃度に関して平衡状態から大きく外れており、気液間に存在す

る物質移動抵抗を考慮に入れる事が必要となる。

そこでこの抵抗を R と置き、定常状態でのオゾンに関する物質収支を考えると次式が得られる。

$$(P_{O_3}/H - [O_3])/R = vk_2[HSO_3^-][O_3] \quad ③$$

P_{O_3} : オゾンの気相濃度

H : オゾンのヘンリー一定数⁶⁾

v : 吸収液量

左辺は気相から液相へ向かうフラックスであり、右辺は液相でのオゾンの消費速度である。

同様に亜硫酸ガスに対しても物質収支を考える。この場合は、インピンジャーを用いた 200ml/min という実験条件では、ほぼ100% の亜硫酸ガスが吸収されているので、オゾンの場合のように気液間の抵抗を考慮する必要はない。そこで、次式が得られる。

$$P_{SO_2}Q = v(k_1[HCHO] + k_2[O_3])[HSO_3^-] \quad ④$$

P_{SO_2} : 亜硫酸ガスの入口濃度、

Q : 通気量

①と②から、

$$d[SO_4^{2-}]/dt = k_2[HSO_3^-][O_3]$$

$$d[HMS^-]/dt = k_1[HSO_3^-][HCHO]$$

比を取りこれを α と置く。

$$\alpha = d[SO_4^{2-}]/d[HMS^-] = k_2[O_3]/(k_1[HCHO])$$

通気開始時を除けばほとんど定常状態と見て良いから、

$$\alpha = [SO_4^{2-}]/[HMS^-] = k_2[O_3]/(k_1[HCHO]) \quad ⑤$$

となる。③④⑤から観測できない量 $[HSO_3^-]$ 、 $[O_3]$ を消去し、次式を得る。

$$P_{O_3}/\alpha = A(1 + BP_{SO_2}/(1 + \alpha))$$

$$A = Hk_1[HCHO]/k_2$$

$$B = k_2QR/(k_1[HCHO])$$

表1のデータから P_{O_3}/α と $P_{SO_2}/(1 + \alpha)$ を求め、プロットしたものが図1である。これらのプロットはオゾン濃度や亜硫酸ガス濃度の如何に関わらずほぼ一つの直線上に乗っている(相関係数: 0.992)。また、y切片(Aの値)は1.43であるが、理論値は2.2であり、反応速度定数に付随する誤差を考慮するならば、良い一致であるといえる。

既に述べたように、亜硫酸ガスの濃度が高くなるとオゾンの妨害は大きく減少する。これは亜硫酸塩が溶液中のオゾンのスカベンジャーとして働いているためであり、適当な物質を加えることにより比較的容易に妨害を除去できる可能性を示唆している。この様な物質としてオレ

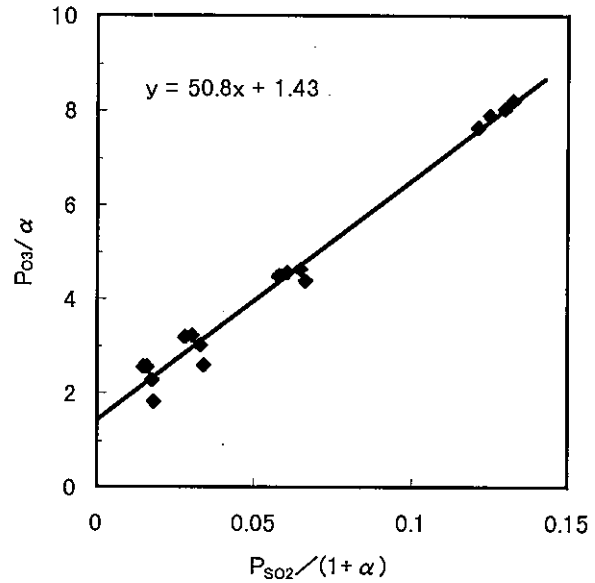
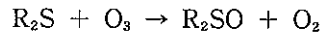


図1 SO₂-O₃-HCHO系の吸収反応モデルの検証
 $= [SO_4^{2-}]/[HMS^-]$, P_{O_3} (ppm), P_{SO_2} (ppm)

フィン、アミン、スルフィド等について検討したところ、スルフィドが最も目的に適っていることが分かった。スルフィドとオゾンとは次式のように反応してスルホキシドを生成するが、



実験の結果はスルフィド自身もスルホキシドも亜硫酸塩の定量反応に全く影響を与えなかった。この点においてスルフィドは前二者よりも優れていた。表2にβ-チオジグリコールを吸収液に添加したときの効果を示した。0.03mM以上の濃度ならば妨害を1%以下にすることができる。なお、β-チオジグリコールを用いたのは、揮発性が極めて低くスルフィド特有の悪臭が無いからである。

表2 スルフィドの添加効果

S(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ (mM)	損失(%)
0.003	7.2
0.01	5.6
0.03	0.8
0.1	0.6
0.3	0.6

SO₂=0.0364ppm, O₃=0.32ppm

損失= $[SO_4^{2-}]/([HMS^-]+[SO_4^{2-}])$

4 終わりに

従来、オゾンは亜硫酸ガスの測定を妨害しないと考えられて来たが、そうではないという事を明らかにした。妨害のメカニズムは、

- (1) ヒドロキシメタンスルホン酸の生成
- (2) 亜硫酸のオゾン酸化
- (3) オゾンの物質移動抵抗

を考慮したモデルによって定量的に説明することができた。

ここでは亜硫酸、オゾン、ホルムアルデヒドの三者から成る系を考えたが、これらは何れも環境中に存在する物質であり、雨水や雲水の酸性化を研究する際にも同様な取扱が有効であると思われる。

引用文献

- 1) West P.W. and Gaeke G.C. : Fixation of sulfur dioxide as disulfitomercurate(II) and subsequent colorimetric estimation, *Anal. Chem.*, **28**, pp.1816-1819(1956).
- 2) Dasgupta P.K. *et al.* : Determination of atmospheric sulfur dioxide without tetrachloromercurate (II) and the mechanism of the schiff reaction, *Anal. Chem.* **52**, pp.1912-1922(1980).
- 3) Dasgupta P.K. : Determination of atmospheric sulfur dioxide without tetrachloromercurate(II), *J.A.P.C.A.*, **31**, pp.779-782(1981).
- 4) Jones P. and Oldham K.B. : The theory of the formaldehyde clock reaction, *J. Chem. Ed.*, **40**, pp.366-367 (1963).
- 5) Hoigne J. *et al.* : Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds, *Water Res.*, **19**, pp.993-1004(1985).
- 6) International critical tables, McGraw - Hill, N. Y., **3**(1939).