

ディフュージョンサンプラーによる亜硫酸ガスの測定

青木 一幸 栗田 恵子

要 旨

ディフュージョンサンプラーを用いた亜硫酸ガスの測定法の改良を行った。従来は1週間の測定で十数%の亜硫酸塩の損失があったが、吸収液の改良によりこの損失をなくす事が出来た。まず、吸収液にグリオキサールを用いる事により遊離の亜硫酸イオンの濃度を十分に低く保ち、さらにスルフィドによって吸収液中のオゾン分解するという方法によって、オゾンの妨害を2%以下 ($O_3=933$ ppb) にする事が出来た。39日間の野外テストにおいても損失は認められなかった。

キーワード：亜硫酸ガス、ディフュージョンサンプラー、グリオキサール、オゾン

Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide with Diffusion Sampler

Kazuyuki Aoki and Keiko Kurita

Summary

The method for determination of atmospheric sulfur dioxide with the diffusion sampler has been improved. In the previous method, more than 10% of sulfite loss was inevitable in a weeklong measurement. By improvements of the absorber, the loss has been reduced. First, by using glyoxal as an absorber, the concentration of free sulfite ion in the absorber can be kept low enough. Next, ozone in the absorber can be decomposed by sulfide. With these two improvements the interferences due to ozone can be reduced below 2% (under the condition of ozone : 939 ppb). No loss could be observed in the field test over 39 days.

Keywords : sulfur dioxide, diffusion sampler, glyoxal, ozone

1 はじめに

亜硫酸ガスの濃度は年々低下して、現在では環境基準を超える事はなくなった。しかし、粉塵や雨水中の硫酸塩濃度は余り減っていない。これは亜硫酸ガス濃度が下がるとその酸化が速くなるからであり、これは Altshuler¹⁾の研究でも指摘されている。実際、粉塵や雨水中では硫酸塩が最も多いという状況は昔も今も変わっておらず、硫酸塩の生成における亜硫酸ガスの重要性は減っていない。むしろ低濃度の亜硫酸ガスを正確に測定する事が必要になって来ている。

さて、筆者らは1978年にディフュージョンサンプラーを開発し²⁾、種々のガス状大気汚染物質の測定に適用してきた。これは大気汚染物質を分子拡散の作用だけで吸収液に導き捕集するサンプリング手法で、ポンプが不要である事からバッシブ法とか簡易測定法などとも呼ばれている。亜硫酸ガスへの適用については、1983年に亜硫酸塩をホルマリンとの付加物として捕集する方法を報告³⁾したが、ホルマリンが揮発して減少するために誤差が大きくなるので長時間の測定は不可能であった。椎名⁴⁾はホルマリンの代わりにグリオキシル酸を用いて測

定可能時間を1週間程度にまで延長したが、オゾンや二酸化窒素等の影響を完全に無くす事は出来ず、十数%の損失は避けられなかった。

最近、筆者らはホルマリンを吸収剤(BFA法)とする亜硫酸ガスの捕集におけるオゾン妨害のメカニズムを明らかにし、ジスルフィドの添加が妨害を減らすのに有効である事を示した⁹⁾。BFA法はポンプを使ってサンプリングを行うアクティブ法であり、拡散の作用だけでサンプリングを行うパッシブ法とは異なるが、吸収機構や妨害物質の作用など共通の部分も多い。今回は、BFA法の研究から得られた知見を元にしてディフュージョンサンプラーによる亜硫酸ガスの測定法を改良したので報告する。

2 実験

オゾンや亜硫酸ガスの調製は前報と同じ装置によった。ディフュージョンサンプラーはガステック製のガスパック・モデル2000を使用した。吸収液量は0.2mlであり、拡散孔は内径1mm、長さ9mmのものを127本有している。構造の細部については既に報告⁹⁾したので省略する。暴露実験は、研究所の屋上で1998年5月25日から7月3日まで行った。サンプラーはガステック製のホルダー(雨よけ)の中に拡散孔を上に向け水平に設置した。

以下の“試薬”及び“比色定量”の項は、実際に亜硫酸ガスの測定をする際のマニュアルとしても利用できるように記述した。

(1) 試薬

①0.1M EDTA

EDTA(3ナトリウム塩、4.1g)を水に溶かし100mlとする。

②0.1M Na₂SO₃

Na₂SO₃(1.26g)及びEDTA(0.1M、1ml)を水に溶かし100mlとする。ヨード滴定により含量を求めておく。

③pRA(パラロザニン)試薬

トリクロロ酢酸(39.2g)及びpRA(塩化物、25mg)を水に溶かし100mlとする。

④3.5M グリオキサール

市販の40%グリオキサール溶液に含まれている不純物は発色反応を妨害する。長期間保存した市販のグリオキサールは一部重合して白色の沈澱を生じているが、この

沈澱には不純物が含まれていない。そこで、これを濾別し、冷水中で洗浄し、乾燥したものを使用する。もし、ポリマーの沈澱がが少ない時は、これを濾別してから母液を75%程度にまで減圧濃縮し、濾別しておいた沈澱をすりつぶしたものを種結晶として加え、2~3週間放置すると多量のポリマーを得る事が出来る。こうして得られたポリマーは水に溶かすと解重合してグリオキサールとなる。ポリマーのグリオキサール含量はおよそ80%である(20%は水)。3.5M溶液は、グリオキサールのポリマー(2.54g)を水に溶かして10mlとする。溶けにくい場合は湯煎で少し加熱する。

⑤ジエチレングリコール

市販のジエチレングリコールは、過酸化物を含んでいる場合があり、発色反応を妨害する。そこで、蒸留によって精製する。蒸留の際は、初溜(50%程度)は捨て後溜を集める(bp.140°C/20mmHg)。これに酸化防止剤として1%(体積比)程度の0.1M EDTA水溶液を加え、冷蔵庫に保存する。

⑥pH 5 酢酸塩緩衝溶液

酢酸(0.75g)及びNaOH(8M、1.1ml)に水を加えて250mlとする。

⑦吸収液

グリオキサール(3.5M、2.8ml)、β-チオジグリコール(0.4ml)、ジエチレングリコール(5.6ml)、酢酸塩緩衝溶液(pH5、1.2ml)を混合する。

⑧NaOH-NaN₃溶液

NaOH(8M、6.24ml)及びNaN₃(0.13g)を水に溶かし20mlとする。

⑨0.016% HCHO

ホルマリン(37%、0.4ml)を水で希釈して1lとする。

⑩10μM標準液

Na₂SO₃(0.1M、1ml)を水で希釈して100mlとする。この溶液を1ml取り、0.016% HCHOを加え100mlとする。

(4) 比色定量

①栓のできる小試験管に予めpRA試薬を0.4mlづつ量り取っておく。

②サンプラーの保護キャップを取る。

③サンプリングキャップを1回転ゆるめる。

④分注器で5mlの0.016% HCHOを細孔から注入する

⑤ サンプリングキャップを更に半回転戻してから半回転閉めるという動作を数回繰り返して内容物を混合する。

⑥ サンプリングキャップを取り外し、付着している液を容器に振り落す。ピペットを用い、試験管にこの液を4 ml取り出す。

⑦ これに0.2mlのNaOH-NaNO₃溶液を加える。

⑧ 5~15分後、この液を4 ml取り出し、pRA試薬を量り取ってある試験管に勢い良く加え、直ちに栓をし、試験管を逆さにして内容物を混合する。

⑨ 混合した時から時間を計り始め、下記の時間内に580nmにて吸光度を計る。

15℃ → 25~45分

20℃ → 20~35分

25℃ → 15~30分

⑩ 校正

50nmol (10μM×5ml) の標準は10μM標準液 (5 ml) に吸収液 (0.2ml) を加える。0 nmolの標準は 0.016% HCHO (5 ml) に吸収液 (0.2ml) を加える。これらの溶液を各々4 mlづつ試験管に取り、以後の操作は上記⑦⑧⑨に従う。0および50nmol の標準の吸光度を各々A₀、A₅₀とすると、検量線の勾配Xは、

$$X (/nmol) = (A_{50}-A_0) / (50nmol)$$

である。

⑪ SO₂ (ppm) 濃度の計算

暴露時間をT (hr)、暴露したサンプラーの吸光度をA_s、ブランクの吸光度をA_bとすると、

$$SO_2 (ppm) = (A_s-A_b) / (20TX)$$

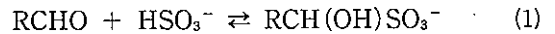
となる。

3 結果と考察

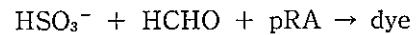
亜硫酸ガスは水に溶けて亜硫酸塩 (正確には、亜硫酸、亜硫酸水素塩および亜硫酸塩の混合物) となるが、これは空気酸化を受けて硫酸塩に変わってしまうので酸化を防止するための工夫が必要である。この目的に以前は水銀塩⁷⁾が使われたがDasgupta⁸⁾⁹⁾はホルマリンを用い、水銀を必要としない方法を完成させた。これは、亜硫酸塩をホルマリンと反応させ、酸化に強いヒドロキシメタンスルホン酸として捕集するというものである。ヒドロキシメタンスルホン酸はpH 4 から 5 で最も安定なので、吸収液はフタル酸バッファーでpH 4 に調節されている (BFA法)。

一般に、ディフュージョンサンプラーで使われる吸収液はBFA法などのアクティブ法に比べて過酷な条件で使用される。ディフュージョンサンプラーの吸収液の量は0.2mlであるが、これはBFA法の1/100程度である。サンプリング時間は数日から数十日であるが、BFA法の場合は1日程度である。このように極めて少量の吸収液が長時間大気にさらされるので、吸収試薬や溶媒は揮発性が小さく化学的に安定なものでなければならない。椎名⁴⁾は揮発しやすいホルマリンの代わりにアルデヒドとしてグリオキシル酸を用い、溶媒としてジエチレングリコールを用いる事により1週間程度のサンプリングを可能にした。しかし、サンプリング中の亜硫酸塩の損失が十数%あり、これを減らす事が課題であった。

アルデヒドと亜硫酸水素イオンとの反応は可逆なので



微量の亜硫酸水素イオンが常に溶液中に存在している。酸化に対する抵抗力を増すためには、アルデヒドの濃度を上げて亜硫酸水素イオンの平衡濃度を下げなければならない。しかし、アルデヒドは定量反応を妨害するので濃度を大幅に上げる事は困難である。すなわち、定量時には吸収液にアルカリを添加して亜硫酸塩を遊離させてから、酸性下でpRAとホルマリンとを反応させ色素を生成させるが、



この反応と競争的に(1)の反応が進行し、色素の生成が不完全になる。その程度はアルデヒドの濃度が高いほど大きく、これが定量誤差の原因となる。

この問題を解決するために、我々はアルデヒドとしてグリオキサールを採用した。グリオキサールはアルカリ

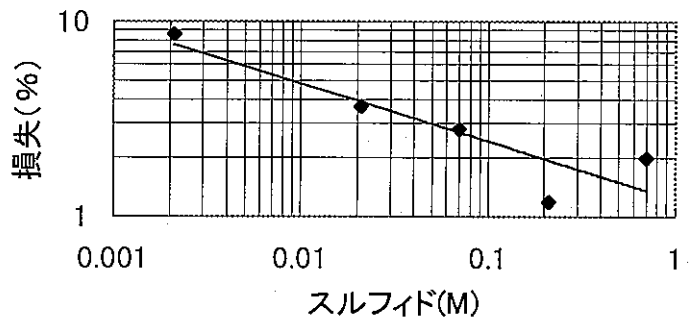


図1 グリオキサールの濃度と亜硫酸塩の損失
ディフュージョンサンプラーを使用
SO₂=99 ppb, O₃=933 ppb, 湿度=65%,
温度=25℃, 暴露時間=20 Hr

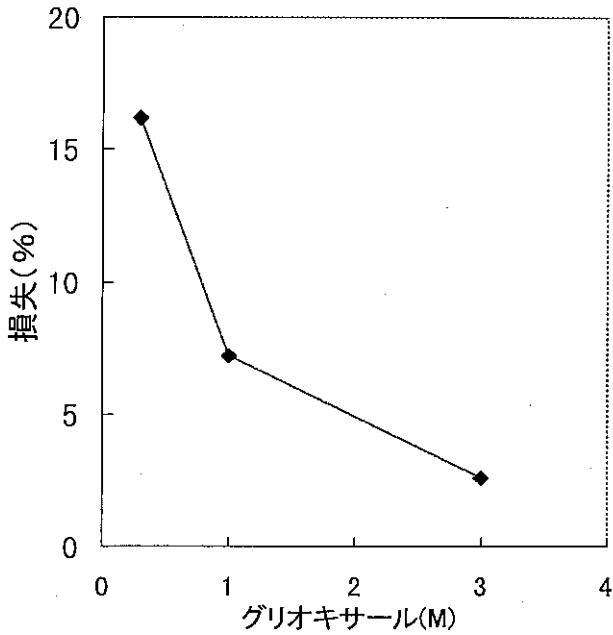


図2 β-チオジグリコールの添加量と亜硫酸塩の損失
 ディフュージョンサンプラを使用
 グリオキサール=1 M
 SO₂=99 ppb, O₃=933ppb, 湿度=63%, 温度=25°C
 暴露時間=15.73 Hr

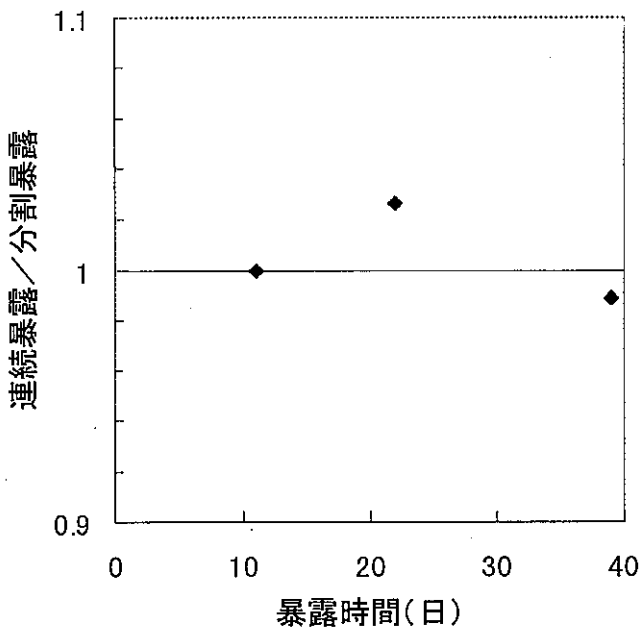
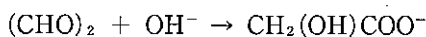


図3 長期連続暴露と分割暴露の比率
 ディフュージョンサンプラを使用
 グリオキサール=1 M
 β-チオジグリコール=0.39M

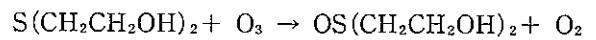
の作用で次のように分子内カニッツァロ反応を起す。



生成するグリコール酸はもはや亜硫酸水素イオンとは反応しないので吸収液中のアルデヒドの濃度を1M (グリ

オキシル酸の場合は0.02M) のオーダーまで上げる事が出来る。図1から、グリオキサールの濃度を上げれば効果的にオゾンの妨害を減らせる事がわかる。

ところで、亜硫酸ガスが吸収液に溶解した直後は(1)の反応は未だ平衡点に達していないので、亜硫酸塩は酸化に対して無防備なままである。このとき、オゾンの様な強い酸化剤が存在すると、損失が生ずるという事は既に報告した。そこで、吸収液中のオゾン进行分解するためにβ-チオジグリコールを添加した。これによりオゾンの妨害を2%以下 (O₃=933ppbにて) にまで下げる事が出来た。結果を図2に示す。β-チオジグリコールはオゾンと次のように反応する。



ここで生成するスルホキシドが定量反応を妨害しない事は既に確認済みである⁵⁾。

新しい吸収液の耐久性をテストするために研究所の屋上で22日間及び39日間の長期連続暴露を行った。同時に、22日を二つに分割 (11+11)、39日を三つに分割 (11+11+17) して短期暴露による測定を繰り返し、短期分割暴露から求めた平均濃度と長期連続暴露から求めた平均濃度を比較した。結果を図3に示す。両者の比はきわめて1に近く、39日までの暴露に十分耐える事が分る。

引用文献

- 1) Altshuller : Atmospheric sulfur dioxide and sulfate. Distribution of concentration at urban and nonurban sites in United States. , Env. Sci. Tech. , 7, pp.709-712(1973).
- 2) 青木 : 分子拡散を利用したサンプリング法について, 第19回大気汚染学会講演予稿集, p.328(1978).
- 3) 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, pp.86-90(1983).
- 4) 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, pp.43-47(1985).
- 5) 青木, 栗田 : 亜硫酸ガスの測定におけるオゾンの妨害, 東京都公害研究所年報, pp.74-77(1997).
- 6) 青木 : 分子拡散を利用したサンプリング法, 大気汚染学会誌, 20, pp.394-400(1985).
- 7) P.W. West and G.C. Gaeke : Fixation of sulfur dioxide as disulfitomercurate(II) and subsequent

colorimetric estimation., *Anal. Chem.*, 28, pp.1816-1819(1956).

8) P.K.Dasgupta *et. al.* : Determination of atmospheric sulfur dioxide without tetrachloromercurate(II) and the mechanism of the Schiff reaction., *Anal. Chem.*, 52, pp.1912-1922(1980).

9) P.K.Dasgupta : Determination of atmospheric sulfur dioxide whithout tetrachloromercurate (II) : Further refinements of a pararosaniline method and field application., *J. A. P. C. A.*, 31, 779-782(1981).