

二酸化鉛による大気中イオウ酸化物 測定法の検討

鶴田 稔・荻原宏二郎・藤田 誠治

Studies on the PbO₂ method of Measuring Sulphur
Oxides in Air Pollution

Minoru TSURUTA, Kojiro OGIWARA, Seiji FUJITA

(昭和47年11月1日受理)

1. 緒 言

SO₂など大気中のイオウ酸化物の分布を長期間にわたり測定するために用いられる二酸化鉛法は、大気汚染測定法の一つとして簡便で、実用価値の高いものであり、広く各地に普及している。この測定法は1929年英国において実用化されたもので、すでに多くの報告がみられ試薬の二酸化鉛の活性度¹⁾²⁾³⁾、および野外観測における測定値と各種気象要素との関係⁴⁾⁵⁾については詳細に検討されている。温度、湿度、風速、風向などの気象上の各因子が測定値におよぼす影響を定量的に求めることは、野外観測に伴う種々の制約のため極めて困難であることから、近年風洞を用いて実験が試みられているが⁶⁾、定量化についてはまだ解明されていない問題も多い。したがって現在のところでは、気象条件を同じくする狭い地区内でほぼ同時に測定されたものについてのイオウ酸化物濃度の相対的な比較が可能であるにすぎず、また溶液導電率法により得られるイオウ酸化物濃度(月平均)の絶対値への換算はほとんど不可能に近い。

風洞内での実験において、B. H. Wildson ら⁷⁾はPbO₂とSO₂の反応率は、試薬の30%が反応するまでほとんど低下せず、かつそれは風速の4乗根に比例し、温度1°Cの上昇に対して約0.4%増加するとしているが、これは大気中での現実の条件とは非常に異なる高濃度、低風速のもとに短時間で測定された結果であり、さらにPbO₂とSO₂の反応に大きな影響をもつと思われる湿度条件を欠いていることから、再検討の必要のあることは呉ら⁸⁾も指摘している通りである。

筆者らは、温度、湿度、SO₂濃度などをより自然環境に近い条件で設定でき、かつSO₂の反応率を連続的に測定できる方法として流通式の実験装置を用いて実験を

行ない、これら各因子のSO₂測定値におよぼす影響を検討した。

2. 実験および方法

2.1 実験装置

図1に示すように、湿度を制御するためランヒリングを充てんした増湿塔と、長さ約4.5mの銅製二重管型コンデンサーを組み合わせた。増湿塔には恒温水を循環させ、またコンデンサーには冷凍機で冷却したブラインを流して一定温度まで冷却し、ダイヤフラムポンプよりオリフィス流量計を経て送られた外気を所定の湿度になるよう調湿した。ついで調湿した空気は結露を防ぐため外部電熱線を用いて加温したのち、予め窒素で数千ppmに希釈しポンベ詰めとしたSO₂を一定流量で加え、混合器により十分混合してから恒温槽内に固定された反応器入口に導入した。導入部は供給空気温度が反応器内の温度とよく平衡するよう考慮した。また希釈SO₂の入口には微量流量計を取り付けて実験中SO₂ガス流量に変動のないことを確かめた。

反応器は図2に示したものを厚さ6mmの亚克力板で製作した。空気流速を均一にするために2枚の整流板を用いて反応器内部を3部分に区切り、中央部にPbO₂円筒試料2本をセットした。この場合、中央部における断面積は約34cm²である。

2.2 測定方法

空試験により予め温度、湿度、SO₂濃度が定常状態にあることを確かめたのち、D. S. I. R. 標準品のPbO₂を用い常法に従って調製した試料円筒を手早く反応器内に挿入し、1回のばく露期間を240時間として一定時間毎に排出空気中のSO₂濃度を測定した。SO₂濃度がppm

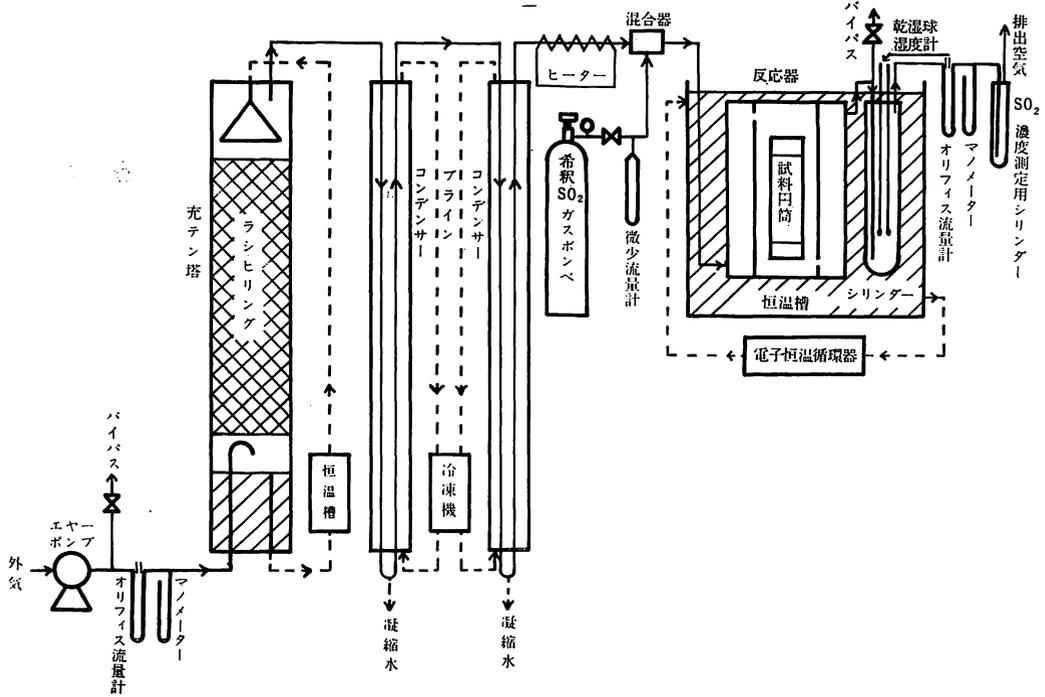


図1 ばく露実験装置

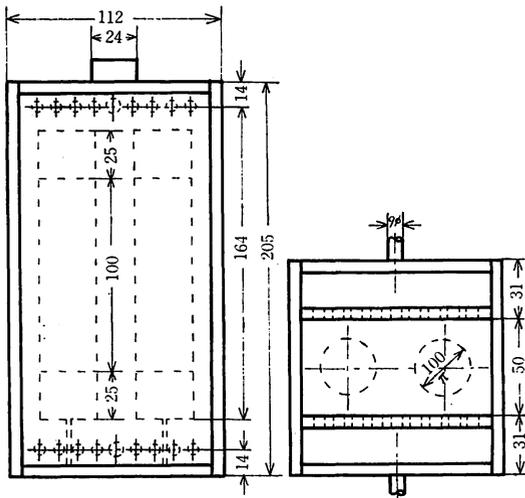


図2 反応器

以下の希薄な条件では PbO_2 による SO_2 の吸収速度は極めて小さく、また試料円筒上に生成した硫酸根の定量はクロラニル酸バリウム法⁸⁾を用いても操作が繁雑で測定誤差は避けられないため、本実験では排出空気中の SO_2 濃度の変化を p-ロザニン・ホルマリン法で測定して SO_2 吸収量を求める方法を採用した。すなわち反応

器より排出した空気の一部をオリフィス流量計で流量を測定したのち、25mlの吸収液中に15~30分間通気して SO_2 を捕集し、p-ロザニン溶液とホルマリンを加えて呈色させ、波長580 μ で吸光光度定量した。

湿度と温度の測定は反応器内の湿度および SO_2 濃度に与える影響を避けるため、反応器出口に取り付けたシリンダー内で乾湿球湿度計を用いて行なった。また測定時のシリンダー内における風速は2.5m/sec以上⁹⁾となるよう空気流量を調節した。

3. 結果および考察

反応器より排出された空気中の SO_2 濃度の測定結果を図3に示した。 SO_2 濃度の経時変化は各条件での場合もほとんど様な傾向を示し、濃度はいずれも試料円筒を挿入した直後に急激に低下したのち平衡に達するまで数時間を要している。なお試料円筒挿入に際し反応器のふたの開閉による SO_2 濃度の変動は5分以内に復帰することを空試験で確かめた。風洞内での実験においても同様な現象が報告⁶⁾されているが、その後の緩慢な SO_2 濃度の推移からして、これは PbO_2 による SO_2 の一時的な吸着によるものと考えられるが詳細はまだ明らかでない。

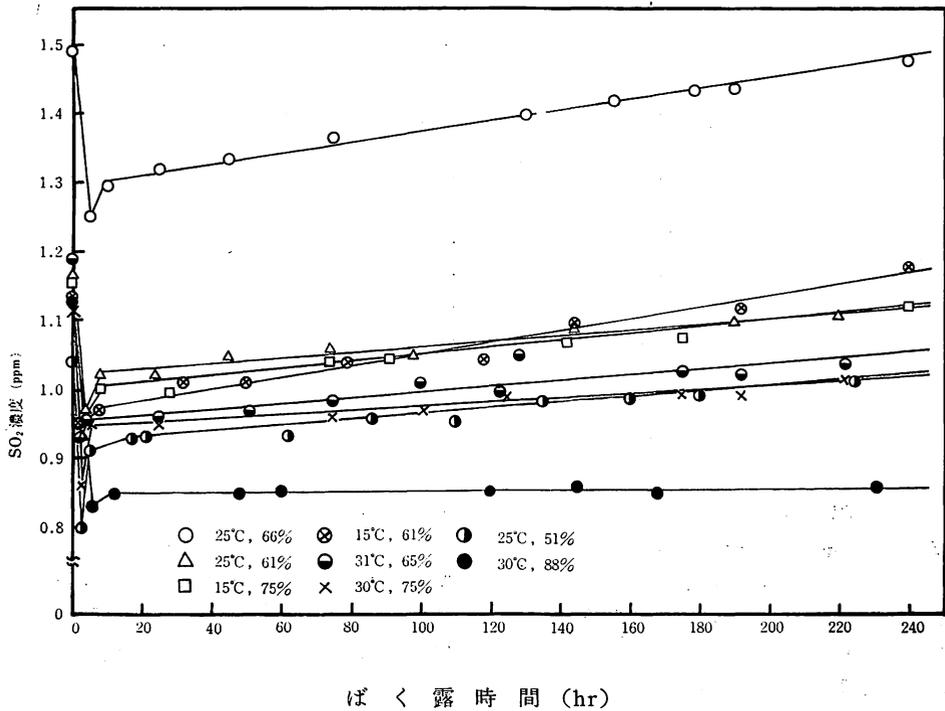


図3 排出空気中のSO₂濃度とばく露時間の関係

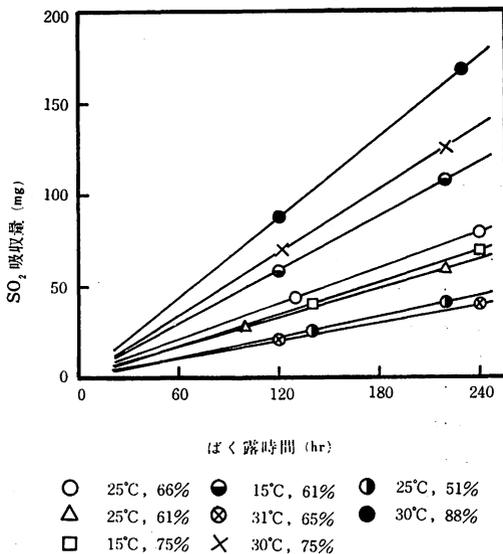


図4 SO₂吸収量とばく露時間の関係

PbO₂によるSO₂の吸収速度は供給空気および排出空気中のSO₂濃度の差について時間で積分することにより得られる。結果を図4に示した。SO₂吸収速度に対しては湿度による影響が支配的で、湿度の高い場合ほど吸

収速度は大であることが認められた。筑井ら¹⁰⁾は、デシケータ内でNaHSO₄より発生させたSO₂をPbO₂に吸収させ、170時間でSO₂吸収量はピークに達することを報告しているが、筆者らの実験ではSO₂吸収速度が最大を示す、濃度1.13ppm、温度30°C、相対湿度88%の条件においてもなお240時間内では吸収速度に変化は認められなかった。この場合理論上のPbO₂変化率はほぼ17%に達していることが計算された。このことは寺部ら¹¹⁾の野外観測において、PbO₂円筒を10日間および30日間ばく露した場合のSO₃測定値(mg/day/100cm²)の比率約1.1からも裏付けられるものである。

本実験での反応条件および測定されたSO₂吸収量を一括して表1に示した。温度15~31°C、相対湿度51~88%、供給空気中のSO₂濃度1.04~1.49ppmの範囲である。流速は空気流量を試料円筒挿入部の断面積で除したものでほぼ0.16m/sec程度である。風速による影響に関しては本実験では求め得なかったが、呉らは $S = 27.1 (0.2 + \sqrt{u}) V$ (S: SO₃測定値 mg/day/100 cm², u: 風速 m/sec, V: SO₂濃度 ppm)の実験式を示している。この種実験においては、風洞あるいは反応器内にPbO₂円筒を露出状態で挿入しているため、得られた結果を直ちにばく露シールドを用いた野外観測

表1 実験条件および測定結果

ばく露時間 hr	温度 °C	相対湿度 %	絶対湿度 kg (H ₂ O) / kg (乾き空気)	空気流量 l/min	流速 m/sec	SO ₂ 濃度 ppm	SO ₂ 吸収量 mg/100cm ²	換算 SO ₃ 量 mg/day/100cm ²
240	25	66	0.0131	35.4	0.17	1.489	80.2	8.30
225	31	65	0.0184	29.2	0.14	1.189	110	12.1
232	30	88	0.0238	30.9	0.15	1.128	169	18.1
220	25	61	0.0121	34.2	0.17	1.164	60.3	6.81
240	25	61	0.0121	31.5	0.15	1.116	75.8	7.85
225	25	51	0.0101	32.2	0.16	1.041	41.1	4.53
222	30	75	0.0201	32.1	0.16	1.113	127	14.2
240	15	61	0.0064	32.5	0.16	1.136	40.8	4.22
240	15	75	0.0079	32.4	0.16	1.154	69.5	7.19
220	23	86	0.0152	31.0	0.15	1.180	120	13.6
222	25	88	0.0176	30.9	0.15	1.204	133	14.9

に関連づけることは問題のあるところであろう。

二酸化鉛法はイオウ酸化物が PbO₂ と反応して PbSO₄ を生成することを利用したものであるが、捕捉された SO₂ 量と分析の結果得られる SO₃ 量との定量関係については明らかでない。筆者らの実験においては PbO₂ に吸収された SO₂ の測定値より PbO₂ の反応性を検討するため、つぎの実験を行ない両者の関係を確かめた。

マノメーターを取り付けた容量既知の大型デンケータ中に常法により調製した数本の PbO₂ 円筒を挿入し真空中に常法により調製した数本の PbO₂ 円筒を挿入し真空中に排気したのち、所定量の SO₂ を混入させた空気で完全に置換する。一週間反応させてからデンケータ内の圧力および SO₂ 濃度を測定するとともに、PbO₂ 円筒を二

酸化鉛法に従って処理して硫酸根を定量し、吸収された SO₂ 量と定量された硫酸根より得られる SO₃ 測定値との関係を求めた。数種の異なる SO₂ 濃度について実験した結果を図5に示した。両者は良い相関性を示し、SO₃ 測定値 (mg/100cm²) = 1.035 SO₂ 吸収量 (mg/100cm²) の関係式が得られた。これは吸収された SO₂ のうち83.3%が SO₃ として測定されたことを示すものである。二酸化鉛法においては測定値を SO₃ (mg/day/100cm²) で示すのを通則としているので、表1において SO₂ 吸収量に対し、この関係式を用いて換算した数値を換算 SO₃ 量として掲げた。

SO₃ 測定値におよぼす湿度の影響について、相対湿度と SO₃ 測定値の関係を図6に、絶対湿度と SO₃ 測定値の関係を温度を助変数にとり図7に示した。SO₂ 濃度 1.1ppm 前後、風速 0.16m/sec、温度 15, 25 および 30°C における測定結果であるが、図6に見られるように SO₃ 測定値に対する湿度の影響は極めて大きく、各温度において湿度の増加に伴い SO₃ 測定値は著しく増加している。温度が低くなると SO₃ 測定値の増加の割合はやや小さくなるが、温度 25°C の場合、湿度 1% の増加に対し SO₃ 測定値はほぼ 0.27mg 増加することが認められた。湿度の上昇により SO₂ の捕集率は高まり、冬期より湿度の高い夏期の方が SO₃ 測定値が高く、溶液導電率法による SO₂ の絶対濃度に比べ逆転する結果がしばしば報告⁹⁾¹²⁾されているが、この現象は筆者らの実験結果からも容易に理解される。

温度による影響に関しては絶対湿度を用いる方が合理的である。すでに呉らも風洞実験において、温度上昇に伴い SO₃ 測定値が減少する傾向にあることを述べているが、図7に示す絶対湿度と SO₃ 測定値の関係に見ら

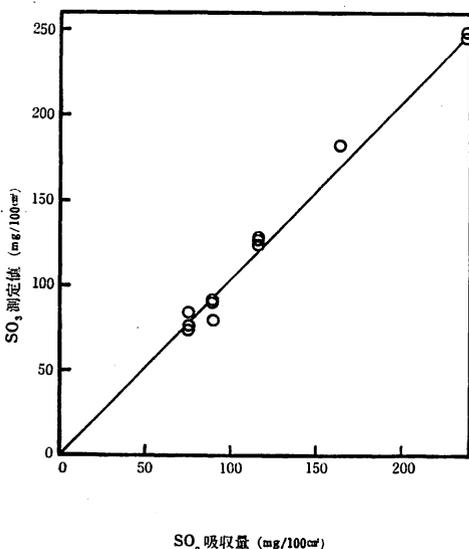


図5 SO₂ 吸収量と SO₃ 測定値の関係

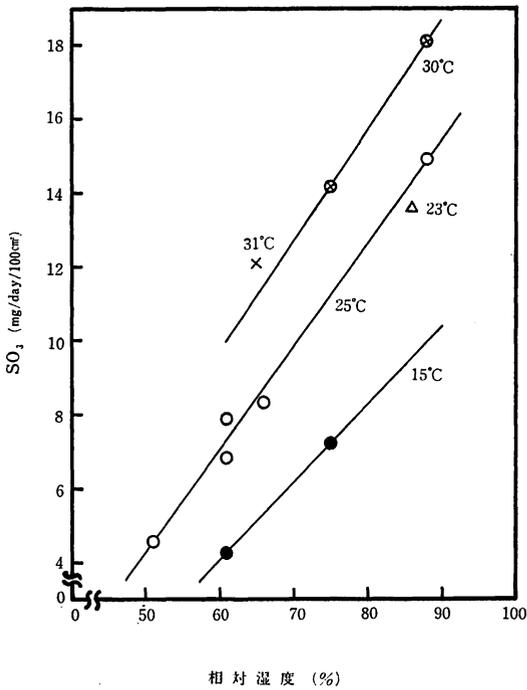


図 6 相対湿度と SO₃ 測定値の関係

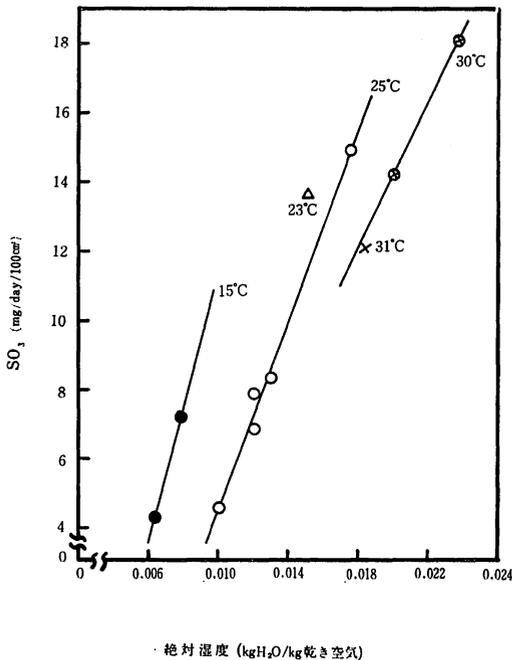


図 7 絶対湿度と SO₃ 測定値の関係

れる通り、SO₃ 測定値は温度の上昇により大きく減少することが認められた。これは従来ほとんど定説とされている Wildson らの結果と全く逆の結果であるが、SO₃ 測定値が湿度の増加に伴い大きく増加する一方、温度の上昇に対しては減少する事実は、ペースト状で円筒面に塗布された PbO₂ に対する SO₂ の物理吸着が大きく影響しているためと考えられる。

4. 結 言

流通式のばく露装置を用いて、PbO₂ による SO₂ の測定におよぼす湿度および温度の影響を検討しつぎの結論を得た。

(1) PbO₂ による SO₂ の吸収速度は湿度による影響が支配的で、湿度の高い場合ほど吸収速度は大きい。また 240 時間内では吸収速度に変化は認められなかった。

(2) PbO₂ に捕捉された SO₂ 量と通則に従って定量された SO₃ 測定値とは良好な相関性を示し、SO₃ 測定値 (mg/100cm²) = 1.035 SO₂ 吸収量 (mg/100cm²) の関係式を得た。

(3) SO₃ 測定値に対する湿度の影響は著しく、湿度の上昇に伴い SO₃ 測定値も大きく増加する。温度 25°C の場合、湿度 1% の増加に対し SO₃ 測定値は 0.27mg 増加することが認められた。

(4) 湿度一定の条件では温度の上昇により SO₃ 測定値は減少することが認められたが、これは PbO₂ に対する SO₂ の吸着が大きく影響しているためと考えられる。

本実験を行なうにあたり種々有益な助言をいただいた川崎市立衛生試験所長寺部本次氏ならびに当校工業化学科佐藤 毅教授に深謝いたします。

(1971年 3月, 秋田化学技術協会研究発表会で一部講演)

文 献

- 1) 鳥養, 川見ら, 大阪工業技術試験所季報, 22, 11 (1971)
- 2) 寺部本次, 大道貞男, 神奈川県大気汚染調査研究報告, 第 5 報, 31 (1962)
- 3) D. S. I. R. "Measurement of Air Pollution", (1957) H. M. S. O.
- 4) 菅野三郎, 福井昭三, 池田陽男, 小野芳夫, 衛生化学, 6, 20 (1958), 6, 15 (1958)
- 5) 日本公衆衛生協会編, "大気汚染便覧",

- (1963)
- 6) 吳 富士彦, 大志野 章, 大阪府公害監視センター調査室研究報告 (1972); 大阪府立公衆衛生研究所報告 (1968)
 - 7) B. H. Wildson, F. J. Mc Connell, J. Soc. Chem. Ind., 21, 385 (1934)
 - 8) 大道貞男, 分析化学, 13, 339 (1964)
 - 9) 大気汚染研究全国協議会編, "大気汚染気象ハンドブック", コロナ社 (1965)
 - 10) 筑井俊平, 神戸市立高専研究紀要, 10, 31 (1972)
 - 11) 寺部本次, 公衆衛生, 23, 729 (1959)
 - 12) 大気汚染研究全国協議会編, "大気汚染の測定", コロナ社 (1962)