

Ⅱ 二酸化鉛法における二酸化鉛試薬の比較研究

佐藤 静雄 井上 勇 石塚 謙一 鈴木 英世 沼川 美登利

1. 緒 言

硫黄酸化物による大気汚染の測定に用いられる二酸化鉛法は、簡便で、汚染度の分布を長期にわたり把握するため、広く用いられている。本法に用いる二酸化鉛については、昭和39年に厚生省よりD.S.I.R.標準品の使用を要請する通達¹⁾があり、測定法もほぼ確立されて、以来、今日に至るまで二酸化鉛についてはD.S.I.R.標準品に規格統一されてきた。

当研究所では、二酸化鉛法による硫黄酸化物の測定を衛生研究所が担当していた期間を含めて過去20年間にわたって継続し、その間二酸化鉛の活性度に関する研究^{2),3)}や、硫黄酸化物比色定量法の研究⁴⁾、また、各種シェルターによる測定値の比較^{5),6),7)}などについて検討を重ねてきた。今回は昭和48年から国産I社製の二酸化鉛とD.S.I.R.標準品との比較試験を行ったのでその結果を報告する。また、D.S.I.R.標準品について、かつてBatchにより差のあることが問題になったので、昭和51年にD.S.I.R.標準品のBatchの異なるもの数種について比較測定を試みたのであわせて報告する。

2. 研究方法

2-1, 研究に用いた二酸化鉛

表1 研究に使用した二酸化鉛とそのfactor

D.S.I.R. 標準品 Batch	factor	国産I社製 PbO ₂ ・ロット	factor
Batch Q	0.95	6S102	1.00
R	0.96	6S103	
T	0.95	2Y563	
U	0.96	その他1種	
V	1.05		
W	0.99		

2-2, 測定場所及び測定期間

第1期：昭和48年6月～昭和50年12月

D.S.I.R.標準品と国産I社製二酸化鉛を用いて硫黄酸化物の同時測定を市内3カ所（川崎港々務所、川崎保健所、生田浄水場）で行った。

第2期：昭和51年3月～昭和51年11月

市内4カ所（上記の他、川崎市公害研究所）でD.S.I.R.標準品のBatchごとの比較、国産品のロットごとの比較、及びD.S.I.R.標準品との比較等について短期間ずつではあるが検討した。

2-3, 試験操作

D.S.I.R.標準品及び国産I社製の二酸化鉛をそれぞれトラガントゴム溶液でペースト状にして、ガラスキャンドルにチューブガーゼをかぶせたものに塗布し、デシケーター内で48時間

乾燥させる。NASN型シュルターを用いて大気中に1カ月間ずつ暴露させ重量法に従って定量分析した。

3-1, D.S.I.R.標準品と国産I社製二酸化鉛による硫黄酸化物測定結果の比較

昭和48年6月から49年1月までの19カ月間に3測定点で行った測定結果を表-2, 及び図-1に示す。この間の測定は両試薬共8gを使用し, D.S.I.R.標準品についてはBatch QとRを用い, 国産品は全測定期間同じロットのものを用いている。国産品のfactorは全て1.00として扱った。

表-2 DSIR標準品と国産品の比較
単位 $mg\ SO_3/day/100\ cm^3\ PbO_2$

測定場所 測定年月	川崎港港務所		川崎保健所		生田浄水場	
	DSIR 標準品	国産 I社製	DSIR 標準品	国産 I社製	DSIR 標準品	国産 I社製
昭和48年 6月	2.41	2.71	0.91	0.93	0.43	0.43
7月	2.27	2.17	1.13	1.10	欠	欠
8月	2.00	2.02	0.94	0.91	0.28	0.25
9月	2.08	2.18	0.88	0.87	0.38	0.38
10月	1.84	2.00	0.79	0.75	0.37	0.37
11月	3.24	2.76	欠	欠	0.60	0.56
12月	3.52	3.01	0.93	0.89	0.44	0.45
昭和49年 1月	1.47	1.42	0.66	0.68	0.41	0.37
2月	1.80	1.73	0.89	1.02	0.46	0.42
3月	1.72	1.65	0.88	0.80	0.48	0.44
4月	1.82	1.86	0.82	0.75	0.36	0.36
5月	1.69	1.64	0.72	0.68	0.29	0.26
6月	1.77	1.76	0.81	0.72	0.39	0.36
7月	1.79	1.81	0.64	0.68	0.25	0.18
8月	1.56	1.61	0.76	0.76	0.30	0.30
9月	1.44	1.60	0.72	0.72	0.49	0.31
10月	1.39	1.42	0.70	0.70	0.32	0.32
11月	1.43	1.47	0.75	0.81	0.36	0.35
12月	1.61	1.61	0.85	0.86	0.42	0.40
平均	1.94	1.92	0.83	0.81	0.39	0.36

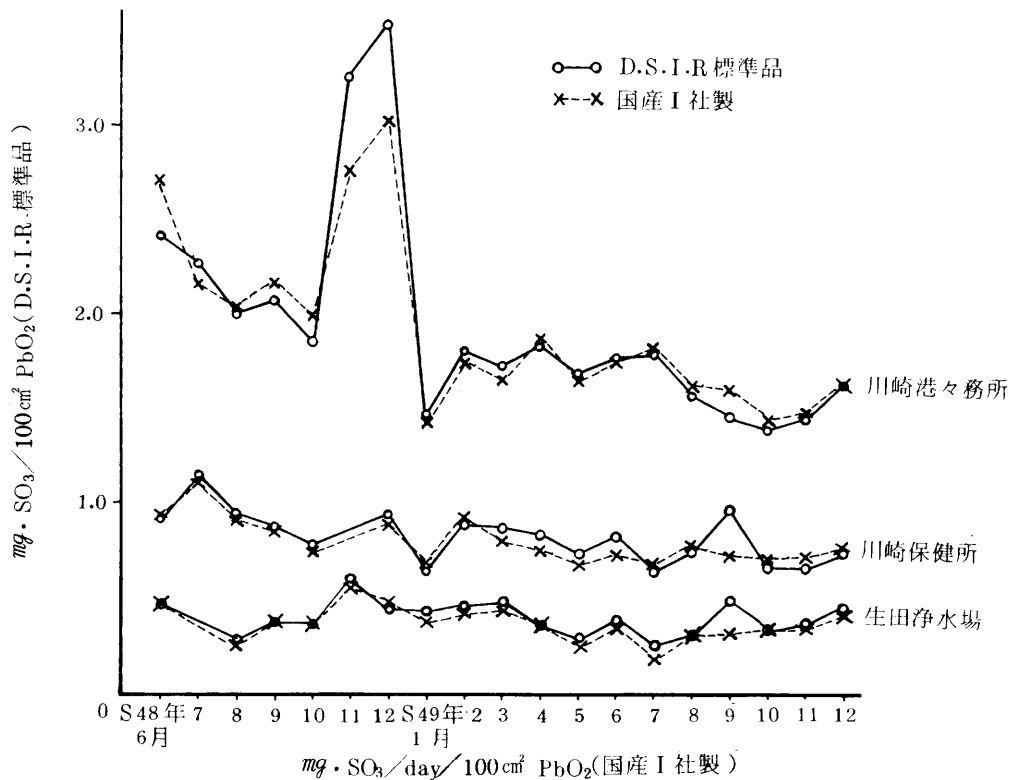


図-1 D.S.I.R.標準品及び国産I社製PbO₂による硫黄酸化物測定結果

表-2に見るように両者共ほとんど近似した値を示し、平均値では各測定場所共国産品の値の方がD.S.I.R.標準品の値と比べるとわずかに低くなっているようであるが、差の検定を行ったところ5%の危険率で有意の差は認められなかった。国産品とD.S.I.R.標準品との相関を各測定場所別にとると、港務所での相関係数が0.956、川崎保健所で0.979、生田浄水場で0.876、またこれら全測定点をあわせると0.987と非常に高い相関を示している。

次に入手した国産品は比較的BET表面積(ガス吸着法により求める吸着媒の表面積。柴田化学P-600型BET表面積測定装置を用いて求めている。)の小さい試薬であったので塗布量を検討して6gを使用した。D.S.I.R.標準品はBatchTを従来通り8gを用いて昭和50年3月から12月まで10カ月間比較測定を行った。二酸化鉛の使用量については、かつて検討し⁵⁾、8gと4gを比較してもその差は僅少であるという結果を得ている。測定結果は表-3、図-2に示した。各測定場所におけるD.S.I.R.標準製品と国産品によるそれぞれの測定値の平均間

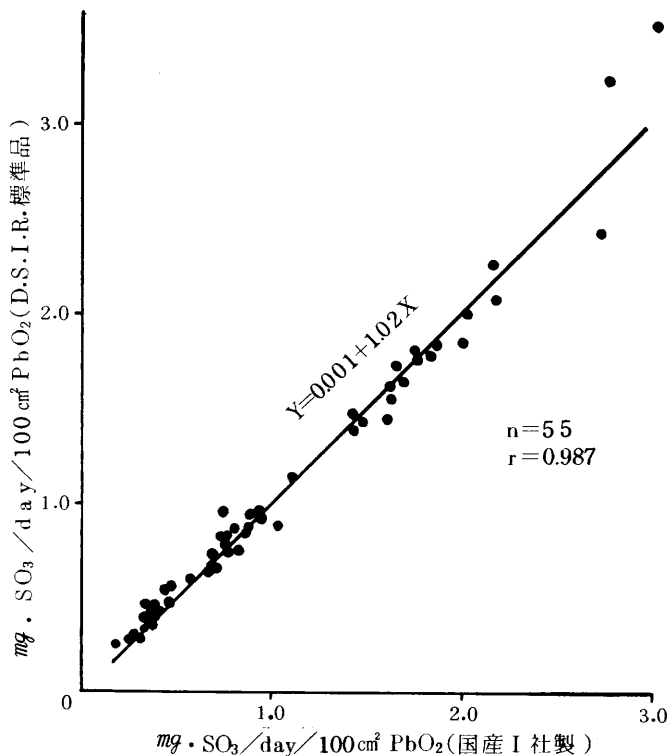


図 - 2 D.S.I.R.標準品と国産品 PbO₂ による
硫黄酸化物測定結果の関係

には有意の差は認められなかった（危険率 5%）。相関係数は、港務所で、0.970，川崎保健所で 0.978，生田浄水場 0.996 と高く，30 例の平均では D.S.I.R. 標準品 0.698，国産 I 社製品の値が 0.690 $mg \cdot SO_3/day/100cm^2 PbO_2$ とほとんど一致した結果を示している

表 - 3 DSIR 標準品と国産品の比較

単位 $mg SO_3/day/100cm^2 PbO_2$

測定年月	川崎港 港務所		川崎保健所		生田浄水場	
	DSIR 標準品	国産 I 社製	DSIR 標準品	国産 I 社製	DSIR 標準品	国産 I 社製
昭和 50 年 3 月	1.09	1.14	0.72	0.74	0.38	0.35
4 月	1.08	1.08	0.63	0.58	0.23	0.22
5 月	0.88	0.81	0.47	0.48	0.20	0.16
6 月	1.03	1.02	0.60	0.59	0.24	0.29

測定年月	川崎港務所		川崎保健所		生田浄水場	
	DSIR 標準品	国産 I社製	DSIR 標準品	国産 I社製	DSIR 標準品	国産 I社製
7月	1.32	1.39	0.63	0.65	0.22	0.23
8月	1.10	1.10	0.59	0.58	0.21	0.21
9月	1.31	1.19	0.62	0.58	0.23	0.22
10月	1.09	1.10	0.66	0.66	0.27	0.28
11月	1.14	1.12	0.65	0.65	0.37	0.35
12月	1.64	1.64	0.89	0.89	0.46	0.40
平均	1.17	1.16	0.65	0.64	0.28	0.27

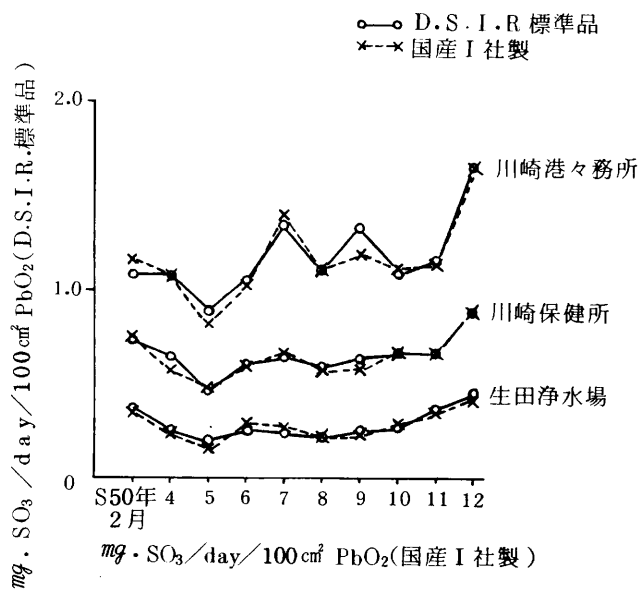


図 - 3 D.S.I.R. 標準品及び国産 I 社製 PbO_2 による硫黄酸化物測定結果

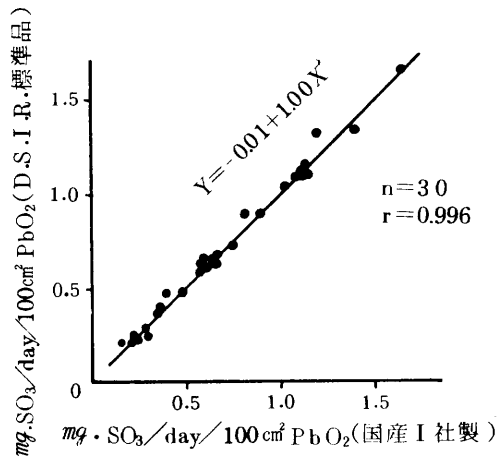


図 - 4 D.S.I.R. 標準品と国産品PbO₂による
硫黄酸化物測定結果の関係

3-2, D.S.I.R.標準品におけるBatchごとの比較

昭和51年3月から5月までの3カ月間, D.S.I.R. 標準品BatchTとWについて市内4カ所で比較測定を行った結果を表-4に, また昭和51年9月から11月までBatchUとWについて行った結果を表-5に示す。二酸化鉛使用量は全て8gである。BatchTとWでは, Tの方がやや高い傾向を示すようであるが, UとWの比較では一概にどちらが高いともいえず, 今回得られた結果からは顕著な差は認められなかった。

表-4 DSIR標準品BatchTとWの比較
単位: mg SO₂/day/100cm²PbO₂

測定場所 測定年月	川崎港港務所		川崎保健所		生田浄水場		公害研	
	DSIR BatchT	DSIR BatchW	DSIR BatchT	DSIR BatchW	DSIR BatchT	DSIR BatchW	DSIR BatchT	DSIR BatchW
昭和51年 3月	1.16	1.22	0.62	0.60	0.33	0.32	0.56	0.57
4月	1.04	1.01	0.54	0.56	0.26	0.23	0.43	0.43
5月	0.90	0.79	0.42	0.38	0.19	0.15	0.34	0.33
平均	1.03	1.01	0.53	0.49	0.26	0.23	0.44	0.44

※ BatchT r = 0.95
BatchW r = 0.99

表-5 D.S.I.R.標準品 Batch^UとWの比較

単位 $mg\ SO_3/day/100cm^2\ PbO_2$

測定場所 測定年月	川崎港港務所		川崎保健所		生田浄水場		公害研	
	DSIR BatchU	DSIR BatchW	DSIR BatchU	DSIR BatchW	DSIR BatchU	DSIR BatchW	DSIR BatchU	DSIR BatchW
昭和51年 9月	0.89	0.85	0.34	0.36	0.16	0.17	0.33	0.35
10月	0.95	0.92	0.40	0.39	0.19	0.17	0.31	0.37
11月	1.05	1.08	0.29	0.36	0.20	0.18	0.30	0.32
平均	0.96	0.95	0.34	0.37	0.18	0.17	0.31	0.35

※ BatchU $f = 0.96$
BatchW $f = 0.99$

3-3, D.S.I.R.標準品及び国産品のロットごとの比較

国産I社製二酸化鉛でロットの異なるものを二種類入手し、それぞれ8gずつ使用して昭和51年7月から11月まで測定を行った。同時にD.S.I.R.標準品でも測定を併行したが、7、8月はBatchT、9月以降はBatchWを用いている。国産品はAがBET表面積 $7.15\ m^2/g \cdot PbO_2$ で茶色のもの、BはBET表面積 $4.3\ m^2/g \cdot PbO_2$ で褐色のものである。測定結果は表-6のとおりである。

表-6 DSIR標準品及び国産品2種との比較

単位 $SO_3\ mg/day/100\ cm^2\ PbO_2$

測定場所 測定年月	川崎港港務所			川崎保健所			生田浄水場			公害研		
	DSIR 標準品	国産品 A	国産品 B	DSIR 標準品	国産品 A	国産品 B	DSIR 標準品	国産品 A	国産品 B	DSIR 標準品	国産品 A	国産品 B
昭和51年 7月	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.39	0.39	0.43
8月	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.29	0.29	0.31
9月	0.85	0.78	0.77	0.36	0.28	0.29	0.17	0.13	0.11	0.35	0.29	0.31
10月	0.92	0.91	0.86	0.39	0.38	0.37	0.17	欠	0.20	0.37	0.36	欠
11月	1.08	1.01	0.92	0.36	0.36	0.33	0.18	0.13	0.23	0.32	0.32	0.30
平均	0.95	0.90	0.85	0.37	0.34	0.33	0.17	0.13	0.18	0.34	0.33	0.34

※ DSIR標準品 7~8月BatchT $f = 0.95$
9~11月BatchW $f = 0.99$

国産品 A 茶色 $f = 1.00$
B 褐色 $f = 1.00$

表-4、表-5の結果でわかるようにD.S.I.R.標準品による値にも2～10%程度の差はあるので、国産品間における値の差がそれと比較して特に大きいとはいえない。平均値についてみると、汚染度の高い川崎港務所ではD.S.I.R.標準品よりも国産品の値の方が低く、国産品間ではAよりもBの方が低く出る傾向であったが、生田浄水場のような低濃度の場所の測定結果ではこれら三者の傾向は不明確である。

4. 考 察

二酸化鉛の活性度試験の方法はいくつかあるが²⁾BET法による表面積測定値とSO₂吸収量との間には相関性があるという関係に基づいて、BET表面積を求める方法も報告されている⁹⁾また、BET表面積がD.S.I.R.標準品のfactorと比例しているという傾向も認められているので二酸化鉛の活性度を検討する目安になる。

表-7はBET法により求められた各種二酸化鉛の表面積値である。

表-7 PbO₂の表面積値・単位 m^2/g

PbO ₂ の種類	BET法による表面積
D.S.I.R.標準品 Batch T	6.3
" Batch Q	11.8
" Batch R	10.1
国産I社製 A	7.15
" B	4.3
" C	8.4

表-8 PbO₂のブランクテスト

PbO ₂ 試料	BaSO ₄ 量平均値(mg)
DSIR Batch T (8g)	2.4 (5)
W "	3.0 (3)
U "	15.8(3) , 0.9(3)
V "	1.2 (3)
国産I社製 A "	2.8 (3)
B "	3.4 (3)
C "	1.7 (5)
C (6g)	2.3 (5)

注・平均値欄の()内は測定した試料数を示す。

国産I社製の二酸化鉛はfactorが求められていないが、I社では品質管理上その製品の規格をBET表面積値 $4 \sim 10 m^2/g \cdot PbO_2$ の範囲のものと定めている。我々が入手した試薬も表面積値はこの範囲内のものであり、試薬による測定値の差は認められなかった。また各種二酸化鉛に含まれる硫酸塩を測定してBlank Testとした。試験方法は各試薬をはかりとって常法に従い処理して得られたBaSO₄の量をmgで表わしたもので、結果は表-8に示した。

他都市が行った比較試験の結果や三重県公害センターの報告を見ても国産I社製の二酸化鉛はD.S.I.R.標準品とよく一致した値を示しているため、国産品の品質もD.S.I.R.標準品に劣らないものと思われる。今後は各ロットについてのfactorが求められるか、一定の品質が保証されるならば、国産品の二

酸化鉛で十分使用可能であるといえる。D. S. I. R. 標準品間でも、Batchのちがいでよってわずかながらの差はあり、 PbO_2 法の精度から考えてみても、ある程度の値の差は止むを得ないと思われる。このことから、地域的な経年変化や汚染度の比較調査を目的とするなら、D. S. I. R. 標準品よりも廉価で入手しやすい国産品でルーチンワークとしての実用性は果たせるものと思う。

文 献

- 1) 厚生省環発265号：亜硫酸ガス測定用 PbO_2 の規格統一について 1964, 7, 1
- 2) 寺部本次
大道貞男 : 二酸化鉛法における PbO_2 の活性度に関する研究。産業環境工学,
24, P2, 1963
- 3) 寺部本次 : 二酸化鉛法による亜硫酸ガス汚染の測定法,
大気汚染, 2, (5), P31, 1963
- 4) 大道貞男 : 二酸化鉛法による大気中のイオウ酸化物比色定量,
分析化学, 13, P339, 1964
- 5) 寺部本次
永田正信 : 二酸化鉛法によるイオウ酸化物測定法の標準化に関する研究, 産業公害,
5, (7), P46, 1969
- 6) 佐藤静雄
沼川美登利 : PbO_2 法による SO_x 測定法におけるNASN法とSEOUL法の比較について
大気汚染研究, 19, (2), P151, 1974
- 7) 佐藤静雄
沼川美登利 : D. S. I. R. 及び国産品の PbO_2 を用いた PbO_2 法によるイオウ酸化物測定
値の比較, 第3回環境保全, 公害防止研究発表会抄録, P48, 1976
- 8) 寺部本次 : 「大気汚染測定法の実際」, P79, 技報堂, 東京, 1971
- 9) 大工試ニュース : 16, (5), 1972
- 10) 高塚美和
宮村典仁 : PbO_2 によるいおう酸化物測定法の検討,
三重県公害センター年報, (2), P91, 1974