

## 5. PbO<sub>2</sub>法による硫黄酸化物測定法の比較研究（第一報）

Comparative Study on Determination of Sulfur Oxides by PbO<sub>2</sub> Method.  
(Part 1)

三村美登利・島田ひろ子・佐藤静雄・市橋正之

Midori MIMURA, Hiroko SHIMADA,

Shizuo SATOH, and Masayuki ICHIHASHI

### 1. はじめに

川崎市では昭和32年以来、市内の硫黄酸化物濃度の測定をPbO<sub>2</sub>法により行っている。

PbO<sub>2</sub>法による硫黄酸化物の測定には、主に重量法とクロラニル酸バリウム法が用いられているが、川崎市では測定を始めて以来、重量法により分析を行っている。

しかし、硫黄酸化物濃度は年々減少し、市内で最も低い濃度を示す北部地域では、重量法の定量限界に近づきつつある。さらに低濃度になると、重量法では分析が困難な状態になる。そこで、重量法にかわる測定法のうち、より低濃度まで分析可能な方法で、かつ、重量法の値とよく一致する分析法の検討を行った。粉じん中の硫酸イオン等を測定する比濁法を応用したところ、よい結果が得られた。また、クロラニル酸バリウム法や、その改良法として報告されている測定法についても若干検討した。

### 2. 川崎市内の硫黄酸化物濃度について

川崎市は南北に細長い地形で、南は京浜工業地帯、北は緑に囲まれた住宅地である。そのため、硫黄酸化物濃度も南部工業地帯では高く、北部へ行くに従って低くなるという傾向である。以前から、この傾向は変わっていない。

図1は、昭和32年からの測定結果を地区ごとに平均した硫黄酸化物濃度の経年変化を示すものである。昭和35年から40年頃にかけて最高のピークを示している。当時、南部工場地帯では10mg・SO<sub>3</sub>/day/100cm<sup>2</sup>・PbO<sub>2</sub>(以下mg・SO<sub>3</sub>と略す)以上の値を示したことも何度かあり、濃度の低い北部地区でも1mg・SO<sub>3</sub>前後の値であった。しかし、昭和45年以後急激に減少し、現在ではかつての $\frac{1}{10}$ 位の濃度になった。

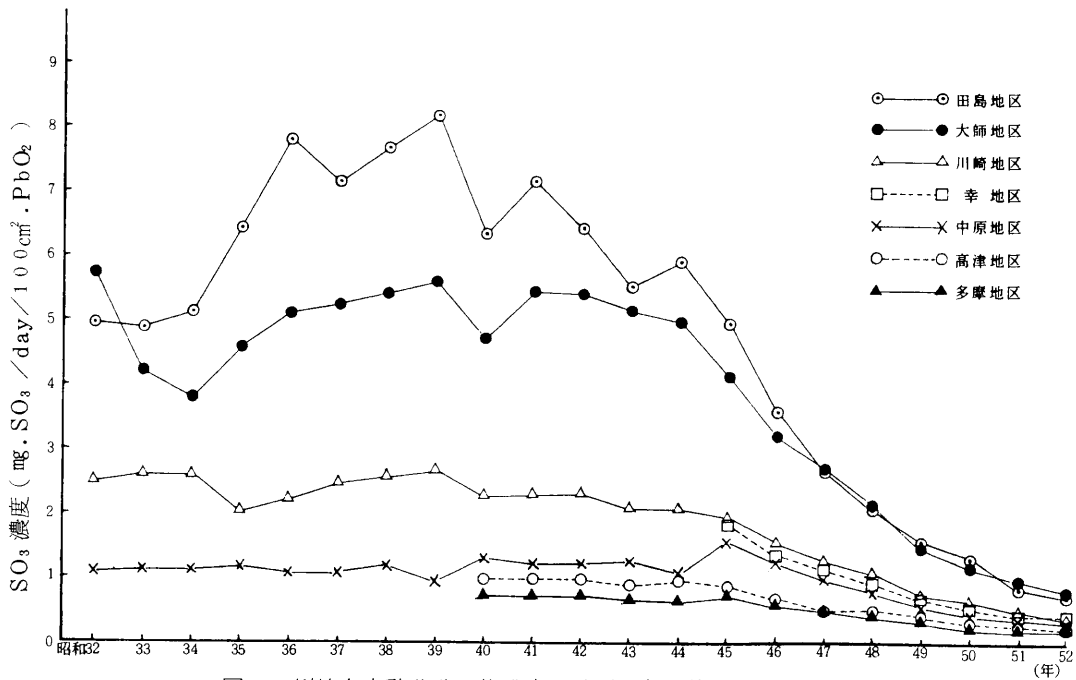


図1. 川崎市内硫黄酸化物濃度・地区別年平均値の経年変化

昭和53年の測定結果では、高濃度地区の南部でも  $0.7 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{SO}_3$  程度、北部の生田では53年6月に  $0.09 \text{ mg} \cdot \text{SO}_3$  という最低値を記録した。現在川崎市内の測定点は17カ所であるが、全測定点とも  $1 \text{ mg} \cdot \text{SO}_3$  以下という月も少なくない。このように硫黄酸化物濃度が減少を続けると、重量法では測定が難しくなると思われる。

昭和52年の測定点、および地点別の年平均値を図2に示す。

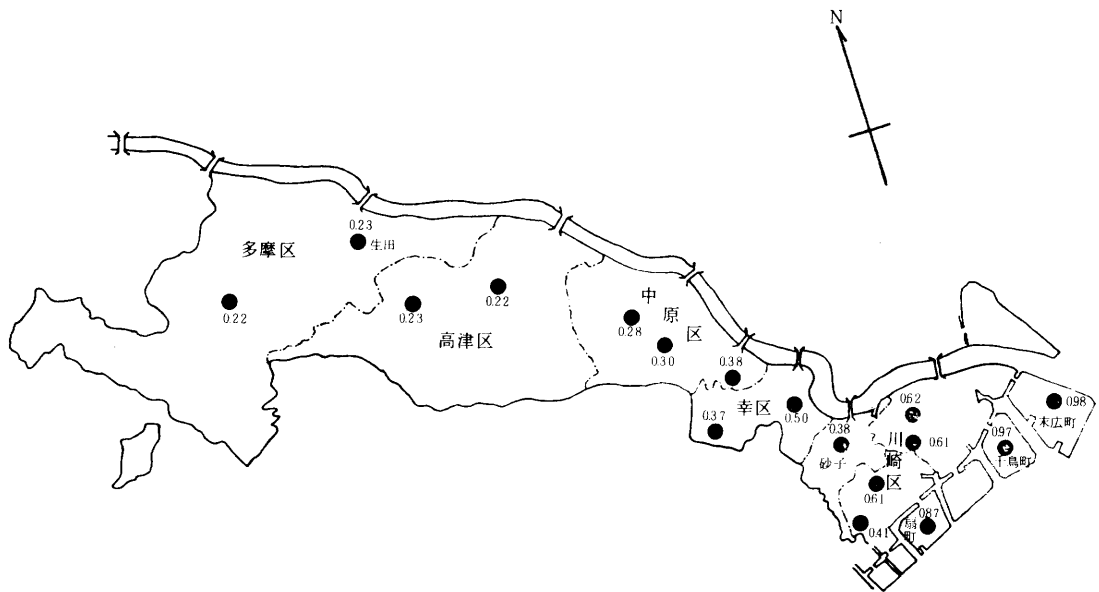


図2. 川崎市内の硫黄酸化物濃度測定地点および昭和52年の年平均値  
単位： $\text{mg} \cdot \text{SO}_3 / \text{day} / 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{PbO}_2$

### 3. 試験方法

PbO<sub>2</sub>法のサンプリング方法は次のとおりである。ガラスキャンドルにチューブガーゼをかぶせDSIR標準品の二酸化鉛8gをトラガントゴム溶液で塗布する。48時間デンケーター内に放置し乾燥させた後、NASN型シエルター内で1カ月間暴露させる。なおPbO<sub>2</sub>の塗布面積は100cm<sup>2</sup>である。

重量法による分析方法はDSIRの測定法に準ずる。

比色による各測定法に用いる試料の前処理は、PbO<sub>2</sub>をチューブガーゼごとビーカー内にはずして入れ、1%のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液100mlを加えて1時間湯浴上で加熱したのち、ろ過して水で全量を100mlにする。次に、ろ液40mlを分取し、指示薬2・5・ジニトロフェノール溶液(2.5ジニトロフェノール0.1gを95%エタノール50mlに溶かし水で100mlにする。)を用いて5%HClで中和したのち、水で50mlとする。加熱もしくはよく振とうさせてCO<sub>2</sub>を追い出す。これを試料溶液とする。

#### 3.1 比濁法

標準溶液：乾燥したNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.776gをとり、水で1ℓにする(標準原液1ml=1mg・SO<sub>3</sub>)。これを希釈して0~70μg・SO<sub>3</sub>/mlの検量線を作成する。これ以上の濃度になると直線性に欠けるので70μg・SO<sub>3</sub>/ml以下の濃度で測定する。

分析方法は、標準溶液、試料溶液(濃度の高いものは適宜希釈)をそれぞれ20ml分取し50mlのビーカーに入れて、1N-HCl 1ml, 1:2のグリセリン・エタノール混合溶液を4ml加えたのち、20メッシュ塩化バリウム粉末0.3gを加えて直ちにマグネチックスターラーで1分間攪拌する。攪拌したのち、20分後に波長400nmで吸光度を測定する。対照液は、1カ月間デンケーター内に放置したPbO<sub>2</sub>キャンドルについて、試料と同様に操作したものをを用いる。

計算：つぎの式によって硫黄酸化物濃度を算出する。

$$C = C' \times \frac{1}{1000} \times \frac{50}{40} \times \text{希釈倍数} \times \frac{100}{n} \times f$$

ここに、C：硫黄酸化物濃度(mg・SO<sub>3</sub>/day/100cm<sup>2</sup>・PbO<sub>2</sub>)

C'：検量線から求めた試料溶液の濃度(μg・SO<sub>3</sub>/ml)

n：暴露日数

f：PbO<sub>2</sub>のfactor

#### 3.2 クロラニル酸バリウム法

標準溶液：100℃で乾燥した(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.825gをはかり、水で1ℓにする。実際の試料が低濃度であるため、この標準原液をさらに2倍希釈したものを標準溶液として用いる(標準溶液1ml=0.25mg・SO<sub>3</sub>)。

ブランク溶液は、1カ月間大気をしゃ断したPbO<sub>2</sub>キャンドルを、試料と同様に操作したものをを用いる。

分析方法は、標準溶液、試料溶液、ブランク溶液を各々5mlとり、緩衝液(0.2M酢酸溶液164

ml + 0.2M 酢酸ナトリウム溶液 3.6ml (PH4) を 5 ml, 95% エタノール 10ml, およびクロラニル酸バリウム 0.1g を加えて振とう機で 10 分間振とうする。振とう後ろ過して波長 530 nm で比色する。対照液は水を同様に操作したものをを用いる。

計算：次の式により、硫黄酸化物濃度を算出する。

$$C = 0.25 \times \frac{(A - B)}{A_s} \times \frac{50}{40} \times \frac{100}{n} \times f$$

ここに、C：硫黄酸化物濃度 (mg. SO<sub>3</sub> / day / 100cm<sup>2</sup>. PbO<sub>2</sub>)

A：試料溶液の吸光度

A<sub>s</sub>：標準溶液の吸光度

B：ブランク溶液の吸光度

n：暴露日数

f：PbO<sub>2</sub> の factor

### 3.3 塩化第二スズ溶液添加法

クロラニル酸バリウム法の改良法として、石橋らが報告した方法<sup>1)</sup>である。

標準溶液：クロラニル酸バリウム法の標準原液を 5 倍希釈して用いる (標準溶液 1ml = 0.1 mg . SO<sub>3</sub>)。

分析方法は、標準溶液、試料溶液、ブランク溶液をそれぞれ 10ml ずつとり、95% エタノール 10ml, クロラニル酸バリウム 0.1g を加えて、振とう機で 10 分間振とうし、ろ過する。ろ液を 10ml とり、塩化第二スズ溶液 (塩化第二スズ 2g を 7% 塩酸に溶かして 100ml にする。) を 2ml 加えて 10 分後に波長 540 nm で比色する。濃度の高い試料については、適宜希釈して試料溶液を調製する。

計算：次の式により、硫黄酸化物濃度を算出する。

$$C = 0.1 \times \frac{(A - B)}{A_s} \times \frac{50}{40} \times \frac{100}{n} \times \text{希釈倍数} \times f$$

ここに、C：硫黄酸化物濃度 (mg. SO<sub>3</sub> / day / 100cm<sup>2</sup>. PbO<sub>2</sub>)

A：試料溶液の吸光度

A<sub>s</sub>：標準溶液の吸光度

B：ブランク溶液の吸光度

n：暴露日数

f：PbO<sub>2</sub> の factor

### 3.4 紫外線法

クロラニル酸バリウム法を応用した、低濃度 SO<sub>2</sub> 測定法として乗京らが報告<sup>2)</sup>したもので、可視光線のかわりに紫外線を用いて感度をあげた方法である。

標準溶液：クロラニル酸バリウム法の標準原液を希釈して、0~15 μg . SO<sub>3</sub> / ml の範囲の濃度で標準溶液を作る。

分析方法は、標準溶液、試料溶液、ブランク溶液を4.0ml分取し、緩衝液5ml、50%エタノール5.0ml、クロラニル酸バリウム0.1gを加えて水で100mlにする。振とう機で10分間振とうした後、ろ過して、波長310nmの紫外線で石英セルを用いて吸光度を測定する。試料溶液、ブランク溶液は5～20倍希釈して測定範囲内の濃度に調製する。

計算：次の式により硫黄酸化物濃度を算出する。

$$C = C' \times \frac{(A - B)}{A_s} \times \frac{50}{40} \times \frac{100}{n} \times \text{希釈倍数} \times f$$

ここに、C：硫黄酸化物濃度 (mg. SO<sub>3</sub> / day / 100cm<sup>2</sup>. PbO<sub>2</sub>)

C'：用いた標準溶液の濃度 (mg. SO<sub>3</sub> / ml)

A：試料溶液の吸光度

A<sub>s</sub>：標準溶液の吸光度

B：ブランク溶液の吸光度

n：暴露日数

f：PbO<sub>2</sub>のfactor

### 3.5 原子吸光法

アメリカのG. D. Carlson<sup>3)</sup>らの報告による原子吸光を利用した測定法である。

標準溶液：硫酸鉛1gを30%酢酸アンモニウム溶液20mlに溶かして水で100mlにする(標準原液1ml=10mg. PbSO<sub>4</sub>)。これを6%酢酸アンモニウム溶液で希釈して0～1mg. PbSO<sub>4</sub> / mlの標準溶液を調製する。

分析方法は、二酸化鉛キャンドルを調製する場合に、トラガントゴム溶液のかわりに、5%実験用松脂アルコール溶液を用いる。暴露した試料、および1か月間デシケーター内に放置したブランクのPbO<sub>2</sub>をガーゼごとビーカー内にはずし入れる。ガラスキャンドルを洗い流しながら30%酢酸アンモニウム溶液200mlをビーカー内に加える。ビーカーに熱が伝わらないようにアスベスト板をのせたマグネチックスターラーで、15分間攪拌する。伝熱防止は、二酸化鉛が酢酸アンモニウム溶液中に溶けることを防ぐためである。静置させたのち、上澄みをろ過する。ろ液5mlを25mlのメスフラスコにとり、水で5倍希釈する。原子吸光を用いて、硫酸鉛の標準溶液と比較して試料溶液中の鉛を測定する。

計算：次の式により、硫黄酸化物濃度を算出する。

$$C = \frac{(S - B) \times 264}{n} \times \frac{100}{A} \times f$$

ここに、C：硫黄酸化物濃度 (mg. SO<sub>3</sub> / day / 100cm<sup>2</sup>. PbO<sub>2</sub>)

S：試料溶液中の硫酸鉛濃度 (mg. PbSO<sub>4</sub> / ml)

B：ブランク溶液中の硫酸鉛濃度 (mg. PbSO<sub>4</sub> / ml)

A：キャンドルの暴露表面積 (cm<sup>2</sup>)

n : 暴露日数

f : PbO<sub>2</sub> の factor

#### 4. 試験結果

##### 4.1 重量法について

参考のために、重量法の回収率を求めた。PbO<sub>2</sub> 8g をガラスキャンドルにかぶせたチューブガーゼに塗布して数日間デシケーター内で乾燥させた。その後PbO<sub>2</sub>をガーゼごとはずして5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液100mlを加え、BaSO<sub>4</sub>量にして1, 5, 10, 15, 20, 30mgに相当するNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をそれぞれ添加し、常法に従い分析した。得られたBaSO<sub>4</sub>量から回収率を求めた。その結果を表1に示す。

表1. 重量法による回収率

添加した Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中の SO <sub>3</sub> 量 (mg)	回収した BaSO <sub>4</sub> 中の SO <sub>3</sub> 量-BL.(mg)	回収率(%)
1	1.3	130
5	4.8	96
10	10.4	104
10	9.8	98
15	13.5	90
20	19.8	99
20	19.6	98
30	28.5	95
ブランク (無添加)	0.4	平均 101

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 標準添加

重量法の回収率はほぼ100%であった。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>抽出液の濃度による回収率のちがいの有無について検討したところ、1%溶液と5%溶液の間には、ほとんど差は認められなかった。また、抽出後ろ過する場合も、ろ液を100mlにしたものと、300mlにしたものとの間で回収率に差はみられなかった。

未暴露のPbO<sub>2</sub>キャンドルを分析して、重量法におけるブランク値を求めた結果は、PbO<sub>2</sub>のBatchにより多少の差はあるが、BaSO<sub>4</sub>量にして1.2~3.0mgであった。現在重量法で分析を行う場合、我々は未暴露キャンドル5検体の平均値2.4mg BaSO<sub>4</sub>をブランク値として差し引いている。<sup>4)</sup>

重量法の定量限界はブランクの値を考慮して、5mg BaSO<sub>4</sub>前後ではないかと思われる。昭和53年6月の川崎市における最低値0.09mg SO<sub>3</sub>は8.4mg BaSO<sub>4</sub>であり、重量法では定量限界に近いといえる。

##### 4.2 比濁法について

比濁法に用いる標準溶液の安定性及び再現性については表2に示す。吸光度にして一割程度のバラツキはあるが、ほぼ安定している。塩化バリウム粉末の添加量は表3のように0.2~0.5gの間で差はみられなかった。安定剤として添加するグリセリンとエタノールの混合割合は、表4、図3に示したように1:2の割合がよいと思われる。

表2. 比濁法・標準溶液の安定性

(吸光度)

濃度 \ 日	標準溶液作成日	1日目	2日目	3日目	5日目	7日目	10日目	15日目	平均
10 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$	0.083	0.080	0.083	0.073	0.081	0.095	0.068	—	0.084
25 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$	0.276	0.222	0.237	0.235	0.244	0.255	0.229	0.237	0.242
50 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$	0.505	0.475	0.475	0.472	0.485	0.507	0.468	0.469	0.482
75 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$	0.692	0.695	0.685	0.675	0.718	0.752	0.689	0.703	0.701
100 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$	0.931	0.857	0.853	0.882	0.852	0.925	0.884	—	0.883

10~100  $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$ の標準溶液を作成し、褐色びん、室温で保存して、隔日ごと吸光度を測定した。測定は攪拌後20分に行った。

比濁法・標準溶液の再現性

(吸光度)

濃度 \ 日	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	8回目	平均
10 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$	0.083	0.076	0.090	0.070	0.077	0.091	0.073	0.078	0.080
25 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$	0.276	0.235	0.246	0.238	0.238	0.252	0.226	0.240	0.244
50 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$	0.505	0.463	0.488	0.470	0.489	0.484	0.464	0.468	0.479
75 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$	0.692	0.674	0.696	0.701	0.720	0.690	0.670	0.683	0.691
100 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$	0.931	0.844	0.841	0.901	0.929	0.915	0.780	0.880	0.878

1000  $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$ の標準原液を希釈して毎回10~100  $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3/\text{ml}$ の標準溶液を作り、攪拌後20分に測定したもの。

表3. 塩化バリウム添加量による吸光度の変化

添加量	50 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3 / \text{ml}$ 標準溶液	20分後の吸光度	40分後の吸光度
0.2 g	1	0.497	0.465
	2	0.501	0.478
	3	0.526	0.478
0.3 g	1	0.500	—
	2	0.526	0.495
	3	0.516	0.481
0.5 g	1	0.513	0.490
	2	0.500	0.469
	3	0.497	0.462

表4. グリセリンとエタノールの混合割合による吸光度の変化

(吸光度)

混合比	経過時間		20 min	30	40	50	60	70	80	100
	グリセリン	エタノール								
1 : 3	1	0.465	0.460	0.452	0.432	0.411	0.388	—	—	
	2	0.471	0.465	—	0.437	—	0.392	0.385	0.315	
	3	0.459	—	0.447	—	0.418	—	0.375	0.335	
1 : 2	1	0.484	0.476	0.465	0.449	0.419	0.401	—	—	
	2	0.529	0.514	—	0.474	—	0.423	0.407	—	
	3	0.492	—	0.469	—	0.431	—	0.391	0.356	
1 : 1	1	0.487	0.479	0.473	0.448	0.421	0.397	—	—	
	2	0.494	0.491	—	0.462	—	0.424	0.403	0.304	
	3	0.480	—	0.473	—	0.453	—	0.410	0.359	
2 : 1	1	0.442	0.421	0.401	0.362	0.317	0.267	—	—	
	2	0.461	0.442	—	0.404	—	0.335	0.324	0.220	
	3	0.454	—	0.419	—	0.347	—	0.291	0.229	

50  $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3 / \text{ml}$ の標準溶液を用いて測定した。



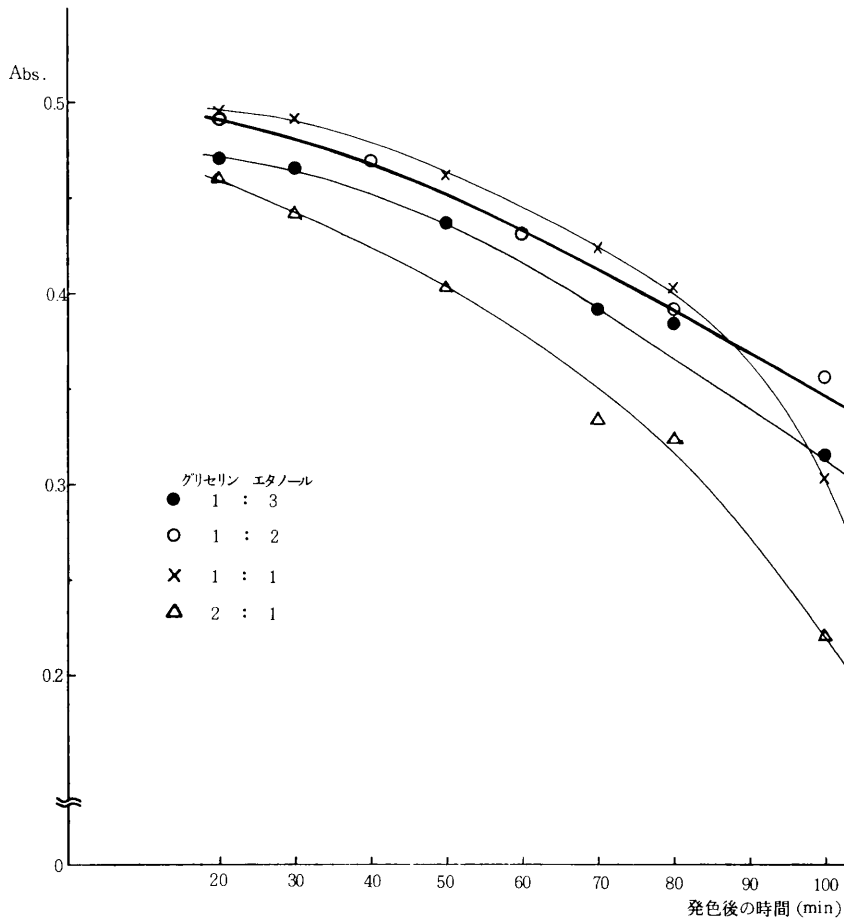


図 3. グリセリンとエタノールの混合割合による吸光度の変化

比濁法で分析する場合、溶液の濁度が経時的に変化するという問題がある。塩化バリウム粉末を加えて攪拌したのち、時間の経過とともに吸光度は減少してしまう。また、高濃度の溶液ほど、その減少割合は大きい。そのため、標準溶液、試料溶液ともに比色時間を一定にすること、高濃度の試料溶液は  $70 \mu\text{g} \cdot \text{SO}_3 / \text{ml}$  以下の濃度に希釈すること、標準溶液については  $0 \sim 70 \mu\text{g} \cdot \text{SO}_3 / \text{ml}$  までの濃度で検量線を作成し検量線から試料溶液の濃度を求めるという注意が必要である。

今回比色時間は 20 分後に統一した。また攪拌時間については表 5 のように 4.5 秒から 2 分までの間では差がなかったため、便宜上 1 分間とした。塩化バリウムを加えて手で上下に振とうした場合には、吸光度が攪拌したものよりも低くなる、バラツキが大きくなる等の問題があるが、マグネチックスターラーで攪拌することにより安定させることができる。試料溶液の pH の違いによる測定値のバラツキについては、前処理の段階でほぼ中和しておけば、後に  $1\text{N-HCl}$  1ml を加えるため pH はほとんど均一になる。表 6 のように、pH による影響はないと思われる。

表 5. 振とうおよび攪拌時間の違いによる吸光度の変化

	50 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3 / \text{ml}$ の標準溶液	20分後の吸光度	40分後の吸光度
10回振とう	1	0.430	0.426
	2	0.444	0.448
	3	0.475	0.464
マグネチックスターラーで 45秒間攪拌	1	0.478	0.451
	2	0.461	0.443
	3	0.470	0.448
マグネチックスターラーで 1分間攪拌	1	0.481	0.453
	2	0.471	0.449
	3	0.477	0.453
マグネチックスターラーで 2分間攪拌	1	0.479	0.465
	2	0.463	0.451
	3	0.475	0.459
マグネチックスターラーで 3分間攪拌	1	0.450	0.437
	2	0.496	0.468
	3	0.479	0.448

表 6. pHの違いによる吸光度の変化

pH調整した50 $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_3 / \text{ml}$ の標準溶液のpH	1N-HCl 1mlを 加えた後のpH	20分後の吸光度
pH 2	pH 1	0.495
pH 3	//	0.478
pH 6	//	0.484
pH 9	//	0.457

今回比濁法を用いた利点として、 $\text{PbO}_2$ キャンドルのブランク値が試料に比べて非常に低く、安定しているということがあげられる。ブランク溶液の吸光度は0.030前後で安定しており、この値を硫酸化物濃度の単位にすると約0.01  $\text{mg} \cdot \text{SO}_3$ である。表7は重量法の場合と同様に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を添加して、比濁法で回収率を求めた結果である。 $\text{BaSO}_4$ 量にして1  $\text{mg}$ 相当の添加でも回収率は100%であったが、ブランク値やバラツキ等を考慮して、比濁法の定量限界は0.02 ~ 0.03  $\text{mg} \cdot \text{SO}_3$ 程度と思われる。

表7. 比濁法による回収率

添加したNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> がBaSO <sub>4</sub> に相当 する量 (mg)	理論値 (mg. SO <sub>3</sub> / day / 100cm <sup>2</sup> . PbO <sub>2</sub> )	実測値 (mg. SO <sub>3</sub> / day / 100cm <sup>2</sup> . PbO <sub>2</sub> )	回収率 (%)
1	0.01	0.01	100
		0.01	100
5	0.05	0.06	120
		0.06	120
10	0.11	0.11	100
		0.12	109
30	0.33	0.35	106
		0.36	109
50	0.55	0.58	105
		0.59	107
70	0.77	0.77	100
		0.79	103
100	1.10	1.10	100
		1.08	98
		平均回収率	106

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 標準添加

#### 4.3 クロラニル酸バリウム法について

従来のクロラニル酸バリウム法の定量限界は0.3～0.4 mg. SO<sub>3</sub>といわれている。この濃度の場合吸光度にして0.080～0.100程度なので、0.3 mg. SO<sub>3</sub>以下の低濃度の分析には無理があると思われる。

試料溶液、ブランク溶液はpHの影響を受け吸光度が変化しやすいので、前処理の中和を注意して行う必要がある。0.05 mg. SO<sub>3</sub>位の試料溶液とブランク溶液とでは呈色度にあまり差がない。クロラニル酸バリウム法による標準溶液、試料溶液の吸光度、回収率等の測定結果を表8, 9に示す。また、試料溶液のpHの違いによる吸光度の変化を表10に示す。

表8. クロラニル酸バリウム法による標準，試料溶液の測定結果および再現性

(吸光度)

標準溶液	1回目	2回目	3回目	平均
ブランク(水)	0.016	0.022	0.015	0.018
0.01 mg. SO <sub>3</sub> / ml	0.022	0.026	0.018	0.022
0.025 mg. SO <sub>3</sub> / ml	0.032	0.034	0.029	0.032
0.05 mg. SO <sub>3</sub> / ml	0.054	0.056	0.050	0.053
0.1 mg. SO <sub>3</sub> / ml	0.095	0.099	0.092	0.095
0.25 mg. SO <sub>3</sub> / ml	0.220	0.227	0.220	0.222

試料溶液	1回目	2回目	平均
ブランク(未暴露)	0.033	0.033	0.033
A	0.200	0.212	0.206
B	0.117	0.116	0.117
C	0.085	0.083	0.084
D	0.062	0.227	0.067

表9. クロラニル酸バリウム法による回収率

添加したNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> がBaSO <sub>4</sub> に相当する量 (mg)	理論値 (mg. SO <sub>3</sub> / day / 100cm <sup>2</sup> . PbO <sub>2</sub> )	実測地 (mg. SO <sub>3</sub> / day / 100cm <sup>2</sup> . PbO <sub>2</sub> )	回収率 (%)
1	0.01	* —	—
		—	—
5	0.05	* —	—
		—	—
10	0.11	0.05	45
		0.07	64
30	0.33	0.28	85
		0.22	67
50	0.55	0.49	89
		0.47	85
70	0.77	0.63	82
		0.60	78
100	1.10	0.99	90
		1.01	92
		平均回収率	78

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 標準添加

\*, —は，無添加のブランクの吸光度の方が高く，測定できなかったもの。

表 10. クロラニル酸バリウム法・pHの違いによる吸光度の変化

pH調整した 0.25 mg. SO <sub>3</sub> /mlの標準溶液のpH	吸光度
pH 1	0.278
	0.280
	0.283
pH 3	0.227
	0.228
	0.229
pH 6	0.210
	0.212
	0.218
pH 10	0.179
	0.178
	0.182

#### 4.4 塩化第二スズ溶液添加法について

塩化第二スズ溶液を加えることにより、クロラニル酸バリウム法に比べ吸光度を3～5倍あげることができる。塩化第二スズの塩酸溶液を加えるので、試料溶液のpHは安定する。しかし、表11のようにpH10で吸光度が極端に変化したため、前処理で試料溶液をpH4～6程度に調整する必要があると思われる。また、定量限界は0.02 mg. SO<sub>3</sub>といわれているが、今回の実験ではブランクが高く出ることがあったり、試料測定結果にもバラツキがあったので定量限界は確認できなかった。標準溶液、試料溶液の分析結果を表12に示す。

表 11. 塩化第二スズ添加法・pHの違いによる吸光度の変化

pH調整した 0.05 mg. SO <sub>3</sub> /mlの標準溶液のpH	吸光度
pH 1	0.225
	0.251
	0.229
pH 3	0.208
	0.211
	0.213
pH 6	0.219
	0.213
	0.216
pH 10	0.622
	0.558
	0.617

表 12. 塩化第二スズ溶液添加法による標準、試料溶液の測定結果および再現性 (吸光度)

標準溶液	1回目	2回目	3回目	平均
ブランク(水)	0.016	0.016	0.015	0.016
0.01 mg. SO <sub>3</sub> /ml	0.059	0.051	0.054	0.055
0.025 mg. SO <sub>3</sub> /ml	0.117	0.115	0.122	0.118
0.05 mg. SO <sub>3</sub> /ml	0.228	0.222	0.223	0.224
0.1 mg. SO <sub>3</sub> /ml	0.442	0.427	0.439	0.436
0.25 mg. SO <sub>3</sub> /ml	1.070	1.068	1.065	1.068

試料溶液	1回目	2回目	平均
ブランク(未暴露) (×5)	0.054	0.040	0.047
A (×20)	0.067	0.066	0.067
B (×20)	0.054	0.049	0.052
C (×5)	0.094	0.107	0.101
D (×5)	0.069	0.079	0.074

( )内は希釈倍数

#### 4.5 紫外線法について

この方法は、紫外線を利用することによって感度が向上し、定量限界は  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{SO}_3$  であると報告されている。しかし、実際に大気暴露した試料やデシケーター内に保存したブランクについて試験をしてみたところ、試料よりブランクの値が高くなる場合があったり、ブランクを含めて測定値のバラツキが大きいことがあったので、今後追試をしてさらに検討したい。

#### 4.6 原子吸光法について

Carlsonらによると、原子吸光法は重量法に比べて迅速に分析ができ、重量法に近い結果を得ることができる有効な方法であると報告されている。しかし、我々が実際に実験を試みたところ、国内で市販されている松脂を用いた場合のブランク値が非常に高く、トラガントゴム溶液で調製したキャンドルのブランク値と同じ位であった。また、大気暴露した試料の硫酸化物濃度差が小さく、その濃度もブランク値とあまり差がないという結果であった。この方法については、松脂の品質等の問題も含めてさらに検討が必要である。

### 5. 考 察

昭和52年1月から53年5月までの間、重量法、比濁法、クロラニル酸バリウム法による測定を行った。その結果を表13に示す。市内4ヶ所にNASN型シェルターを2個設置し、毎月 $\text{PbO}_2$ キャンドルを2本ずつ大気暴露させたものである。一方は重量法で分析し、他方は比濁法とクロラニル酸バリウム法で分析した。測定結果より求めた回帰式、相関係数、平均値の差の検定を行った結果を表14に示す。比濁法と重量法はかなり一致した値であった。試料数65で求めた重量法に対する比濁法の回帰直線は $Y = 0.89X + 0.04$ 、相関係数は0.97で高度の相関( $\alpha = 0.01$ )を示した。また、平均値の差の検定を行ったところ、5%の危険率で有意の差はみられなかった。重量法とクロラニル酸バリウム法とを比較した結果は、クロラニル酸バリウム法で測定した値の方が重量法の値よりも低めに出ることが多かった。そこで、平均値の差の検定を行ったところ、5%の危険率で有意の差がみられた。

各測定法のブランクの問題については、高濃度地区は別として、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{SO}_3$  以下のような低濃度の測定では、ブランクの値やバラツキが測定値に与える影響が大きいため、十分な検討が必要である。

今回の実験では、比濁法がブランク値も低く一定しており、測定値についても重量法による測定結果

表 13. 昭和 5 2 年 1 月～昭和 5 3 年 5 月までの硫黄酸化物濃度測定結果

( $\text{mg} \cdot \text{SO}_3 / \text{day} / 100 \text{cm}^2 \cdot \text{PbO}_2$ )

測定月	地点	重量法				比濁法				クロラニル酸バリウム法			
		千鳥	田島	砂子	生田	千鳥	田島	砂子	生田	千鳥	田島	砂子	生田
S52年	1月	0.94	0.28	0.41	0.24	0.92	0.39	0.46	0.43	0.78	0.18	0.27	0.25
	2月	1.12	0.36	0.51	0.24	1.15	0.43	0.53	0.28	1.03	0.39	0.51	0.16
	3月	1.47	—	—	0.33	1.23	0.54	0.56	0.35	1.23	0.59	0.56	0.31
	4月	0.98	0.33	0.36	0.36	0.94	0.32	0.39	0.20	0.90	0.38	0.39	0.17
	5月	0.81	0.27	0.35	0.15	0.68	0.28	0.33	0.15	0.53	0.13	0.27	0.18
	6月	0.94	0.27	0.31	0.17	0.74	0.24	0.31	0.12	0.66	0.11	0.29	0.25
	7月	0.83	0.37	0.41	0.15	0.71	0.35	0.36	0.16	0.71	0.33	0.32	0.16
	8月	0.94	0.32	0.36	0.21	1.06	0.32	0.36	0.17	0.78	0.25	0.36	0.15
	9月	0.76	0.25	0.30	0.12	0.82	0.28	0.34	0.16	0.90	0.30	0.32	0.13
	10月	0.85	0.28	0.30	0.23	0.85	0.26	0.37	0.20	0.79	0.21	0.39	0.13
	11月	0.97	0.38	0.37	0.28	0.88	0.39	0.36	0.32	1.03	0.31	0.30	0.18
	12月	0.98	0.42	0.45	0.26	1.04	0.36	0.50	0.27	0.89	0.48	0.50	0.24
S53年	1月	1.11	0.32	0.40	0.16	1.14	0.36	0.43	0.23	1.33	0.29	0.39	0.20
	2月	0.92	0.30	0.44	0.27	0.94	0.34	0.38	0.22	1.02	0.43	0.46	0.23
	3月	1.00	0.31	0.32	0.22	0.83	0.34	0.35	—	0.94	0.30	0.40	—
	4月	1.05	0.29	0.31	0.25	0.85	0.31	0.31	0.17	1.01	0.33	0.27	—
	5月	0.85	0.29	0.39	0.18	0.60	0.32	0.32	0.14	0.60	0.34	0.32	0.11

表 14. 重量法・比濁法・クロラニル酸バリウム法の相関

測定法 X — Y n = 試料数	回帰式 (XのYに対する式)	相関係数 r	平均値の差の検定・5% の危険率における有意差
重量法 — 比濁法 n = 6 5	$Y = 0.89X + 0.04$	0.967	有意差なし
重量法 — クロラニル酸Ba法 n = 6 4	$Y = 0.91X + 0.004$	0.950	有意差がある
比濁法 — クロラニル酸Ba法 n = 6 6	$Y = 1.01X - 0.03$	0.954	有意差なし

とよく一致することがわかった。

昭和54年の1年間、比較試験を行う測定地点をさらに増設して、比濁法、重量法、クロラニル酸バリウム法の改良法について検討を継続する予定である。紫外線を用いた測定法については、ブランクの問題や再現性について検討し、それらの結果は第二報として報告する。

なお、 $PbO_2$ 法による硫黄酸化物測定法で、機器分析を応用した方法には、前述の原子吸光法の他に、イオンクロマトグラフを利用してより低濃度まで測定できるという報告<sup>5)</sup>もある。

## 参 考 文 献

- 1) 石橋龍吾他：クロラニル酸とスズ(IV)との錯体による硫酸イオンの比色定量法，大気汚染研究，Vol.3, No.1, 1968
- 2) 乗京逸夫他：低濃度 $SO_2$ 測定における $PbO_2$ 法の改良，大気汚染研究，Vol.10, No.4, 1977
- 3) G.D.Carlson 他：Rapid Method for Estimation of Mean  $SO_2$  Pollution Using Lead Candles and Atomic Absorption Spectrophotometry, ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, Vol.7, 1973
- 4) 沼川美登利他：二酸化鉛法における二酸化鉛試薬の比較研究，川崎市公害研究所年報，Vol.4, 1976
- 5) 渡辺良子他：イオンクロマトグラフの大気汚染物質測定への応用，第5回環境保全・公害防止研究発表会講演集，1978