

5. PbO₂ 法による硫黄酸化物汚染度の測定法に関する比較研究（第二報）

Comparative Study on Determination of Sulfation rate by PbO₂ Method.
(Part 2)

沼川美登利・佐藤静雄・行方源六

Midori NUMAKAWA, Shizuo SATOH
Genroku NAMEKATA

1. はじめに

昭和52年1月から昭和53年5月までの間、PbO₂ 法による硫黄酸化物汚染度の測定法について、重量法、比濁法、クロラニル酸バリウム法の比較検討を行った。その結果を、分析方法の検討も含めて「PbO₂ 法による硫黄酸化物測定法の比較研究（第一報）」¹⁾ に報告した。

今回、重量法、比濁法及びクロラニル酸バリウム法の改良法として塩化第二スズ溶液添加法の比較測定を行い、さらにイオンクロマトグラフ法による比較検討を行ったので、これらの結果を第二報として報告する。

2. 調査方法

2.1 測定期間

- (1) 昭和54年1月から12月までの12ヶ月間、重量法、塩化第二スズ溶液添加法及び比濁法（中和、中和なし）の比較測定を行った。
- (2) 昭和55年1月から6月までの間、重量法、比濁法（中和なし）及びイオンクロマトグラフ法の比較測定を行った。

2.2 測定場所

図1に示すとおり、川崎市内10地点について、PbO₂ キャンドルを2本ずつ同時に暴露し1ヶ月後に回収したものについて比較測定を行った。シエルターはNASN型シエルターを用いた。

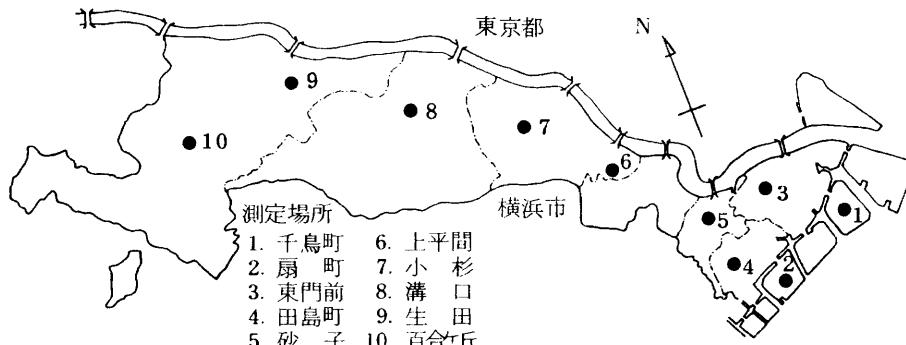


図1 二酸化鉛法による硫黄酸化物汚染度の測定法比較試験測定場所

2.3 測定方法

- (1) 昭和54年の調査には、同時暴露した2本のPbO₂ キャンドルのうち、1本を重量法で分析、残りの1本を1%Na₂CO₃ 溶液100mℓで加温抽出し、ろ過後100mℓにメスアップして塩化第二スズ溶液添加法、比濁法で分析した。
- (2) 昭和55年の調査は、同時暴露した2本のキャンドルのうち、1本を重量法で分析、他方を1%Na₂CO₃ 溶液100mℓで加温抽出し、ろ過後水で全量を200mℓにした。この試料溶液を比濁法、イオンクロマトグラフ法で分析したのち、残りを重量法で分析した。

3. 分析方法

3.1 重量法

DSIRの測定法に準ずる。^{1), 2), 3)}

3.2 塩化第二スズ溶液添加法

^{1), 4)}
第一報を参照のこと。

3.3 比濁法(中和)

¹⁾
第一報を参照のこと。

なお、塩化第二スズ溶液添加法と比濁法(中和)に用いる試料溶液は、キャンドルからガーゼごとはずしたPbO₂ 試料を1%Na₂CO₃溶液100mℓで抽出、その試料溶液のうち40mℓをとり2.5-ジニトロフェノール溶液を指示薬として5%のHCl溶液で中和したもの用いた。

3.4 比濁法(中和なし)

(1) 試薬

グリセリン・エタノール混合溶液：グリセリン1容量に対しエタノール2容量の割合で混合する。

5N-HCl溶液：(中和の分析の場合には1N-HCl溶液を用いる。)

標準溶液：乾燥したNa₂CO₃ 1.776gをとり、水で1ℓにする(標準原液1mℓ=1.2mg.SO₄=1.0mg. SO₃に相当)。これを希釈して0~70μg SO₃/mℓに相当する検量線を作成する。

(2) 分析方法

キャンドルからガーゼごとはずしたPbO₂ 試料を1%Na₂CO₃溶液100mℓで加温抽出、ろ過後水で200mℓとしたのち試料溶液を20mℓ分取し、50mℓのビーカーに入れる。標準溶液もそれぞれ20mℓとり、5N-HCl溶液1mℓを加え軽く振り混ぜる。この時試料溶液は酸性となり、溶液の濁りが消えて透明になる。グリセリン・エタノール混合溶液を4mℓ加えたのち、20メッシュのふるいにかけた塩化バリウム粉末約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。20分後に波長400nmで吸光度を測定する。ブランクは1カ月間デシケー

ター内に放置した PbO_2 キャンドルについて、試料と同様に操作したものを用いる。

3.5 イオンクロマトグラ法

(1) 装 置

イオンクロマトグラフ (DIONEX, Model 10)

陰イオン分離カラム $3\text{ mm}\phi \times 500\text{ mm}$

除去カラム $6\text{ mm}\phi \times 250\text{ mm}$

溶離液 $0.0024\text{ M Na}_2\text{CO}_3 + 0.003\text{ M NaHCO}_3$

伝導度計感度 $30\mu\text{MHO F.S.}$

溶離液量 $400 \sim 600\text{ psi}$

標準溶液 乾燥した Na_2SO_4 1.48 g をとり $0.5\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液で 1ℓ とする (標準原液 $1\text{ m}\ell = 1\text{ mg. SO}_4$)。これを希釈して $50\mu\text{g. SO}_4/\text{m}\ell$ の標準溶液を作成する。

(2) 分析方法

暴露した PbO_2 試料を $1\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液 $100\text{ m}\ell$ で加温抽出し、ろ過後水で $200\text{ m}\ell$ とした試料溶液を $2\text{ m}\ell$ のプラスチック注射筒にとり、イオンクロマトグラフに注入する。サンプルループにより $0.1\text{ m}\ell$ の試料溶液がカラムに注入される。

今回は、標準溶液のピーク高さより、試料溶液のピーク高さを計算し SO_4 濃度を求め、のちに SO_3 濃度に換算して硫酸化物濃度を算出した。

4. 結果及び考察

4.1 重量法、塩化第二スズ溶液添加法及び比濁法(中和、中和なし)の比較試験結果について

昭和 54 年に行った各々の測定法による試験結果を付表 1 ～付表 4 に示した。

図 2 ～図 4 に、重量法、塩化第二スズ溶液添加法、比濁法(中和、中和なし)による測定結果のうち、代表例として千鳥町、砂子、生田の地点別経月変化を示した。

(1) 重量法による測定結果について

付表 1 の重量法による測定結果をみると、硫酸化物濃度の最高値は 3 月の千鳥町 $1.25\text{ mg. SO}_3/\text{day}/100\text{ cm}^2$ PbO_2 であり、最低値は 7 月百合ヶ丘の $0.10\text{ mg. SO}_3/\text{day}/100\text{ cm}^2$ PbO_2 であった。

地点別の平均値では、南部の千鳥町が $0.91\text{ mg. SO}_3/\text{day}/100\text{ cm}^2$ PbO_2 と最も高く、北部へいくにつれて濃度は減少する傾向にあり、北部の生田では $0.17\text{ mg. SO}_3/\text{day}/100\text{ cm}^2$ PbO_2 であった。

(2) 測定方法の比較試験結果について

測定方法の検討について、従来は比濁法を用いる場合、 $1\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液で抽出したのち一旦抽出液を中和してから分析に用いていたが、今回は測定をより簡便に行う為に、前処理としての

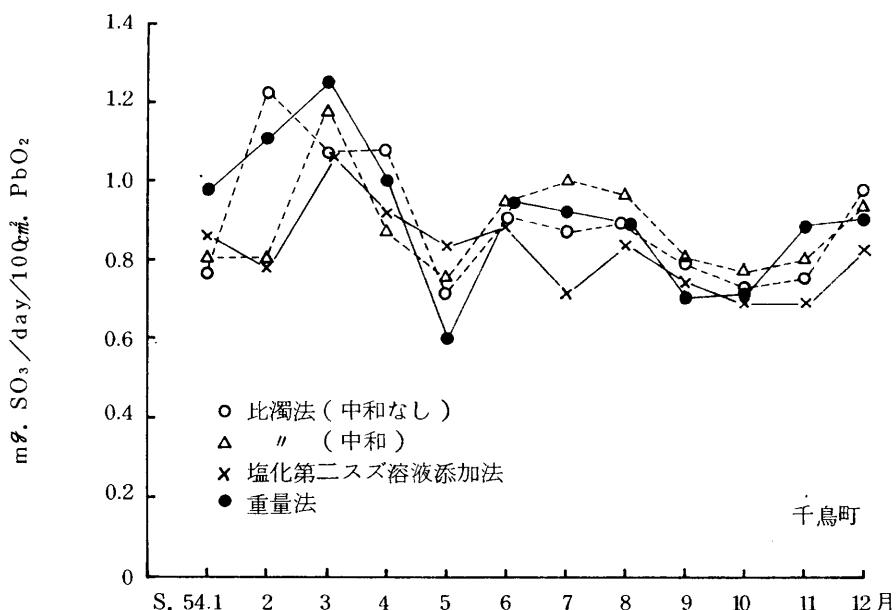


図2 硫黄酸化物濃度経月変化

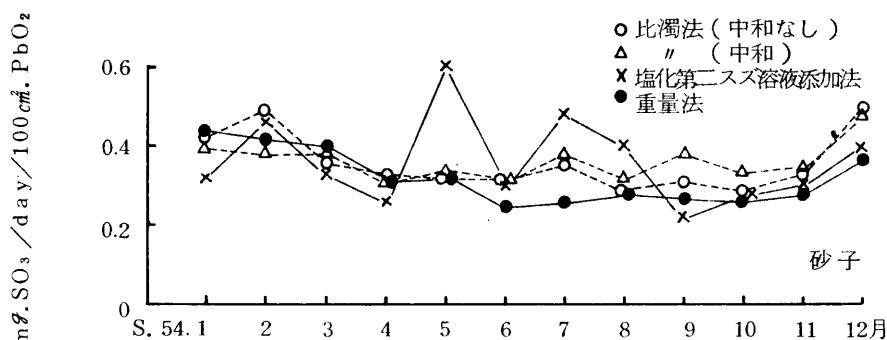


図3 硫黄酸化物濃度経月変化

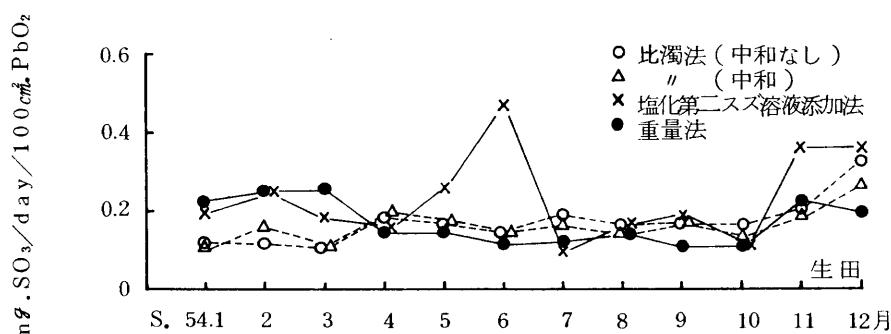


図4 硫黄酸化物濃度経月変化

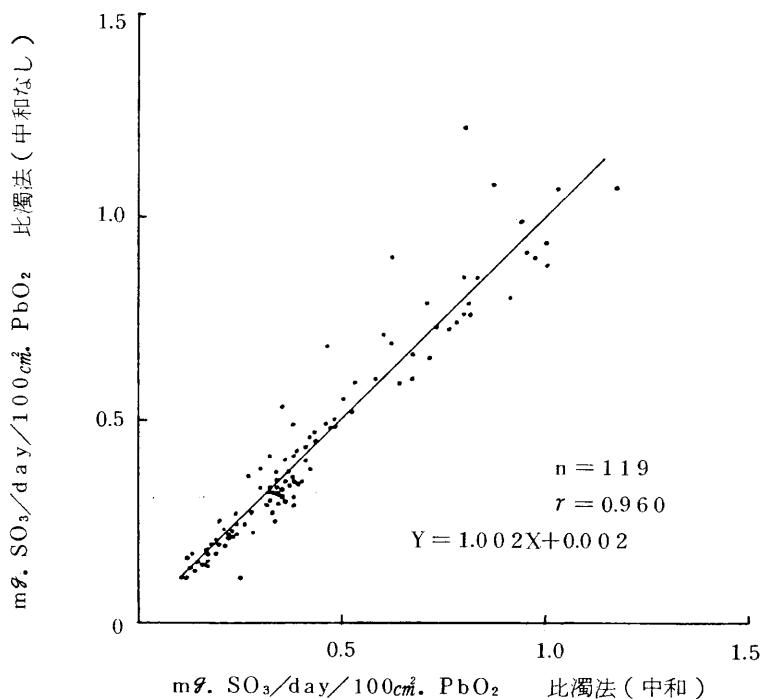


図 5 比濁法・中和と中和なしの測定方法による測定結果の相関

中和は行わず、分析操作の途中で 5N-HCl 溶液を添加して行った。

中和、中和なしのいずれの方法も、重量法とよく一致した結果が得られた。また、前処理で中和を行った方法と、中和せず 5N-HCl 溶液を加える方法とを比較した場合、図 5 に示したように両者の相関は良く、相関係数 0.960 ($\alpha=0.01$) と高度の相関を示した。また、平均値の差の検定を行ったところ、5% の有意水準（危険率）で平均値間に有意の差はみられなかった。

塩化第二スズ溶液添加法による測定結果については、比濁法（中和、中和なし）に比較すると、重量法との差のバラツキがやや大きく、 $0.10 \sim 0.20 \text{ mg. SO}_3/\text{day} / 100 \text{ cm}^2 \text{ PbO}_2$ の低濃度域で、重量法に比べてやや高めの値になる傾向があった。

重量法と、比濁法（中和、中和なし）、塩化第二スズ溶液添加法のそれぞれの測定結果の相関を表 1 に示した。

重量法と、比濁法（中和）の回帰式は前報の結果¹⁾とよく一致した。

表1 重量法に対する各測定法の相関

測定期間	測 定 法	試料数 n	相 関 係 数 r	回 帰 式 $Y = aX + b$
S. 54. 1~12月	比濁法(中和)	115	0.952	$Y = 0.89X + 0.06$
	比濁法(中和なし)	116	0.962	$Y = 0.94X + 0.04$
	塩化第二スズ添加法	114	0.888	$Y = 0.76X + 0.11$
S. 55 1~6月	比濁法(中和なし)	60	0.978	$Y = 1.11X - 0.01$
	イオンクロマト法	60	0.985	$Y = 1.28X - 0.09$

4.2 重量法、比濁法(中和なし)、イオンクロマトグラフ法の比較試験結果について

昭和55年1月から6月までの間行った、各々の測定法による試験結果を表2に示した。

図6~図8に、重量法、比濁法、イオンクロマトグラフ法による測定結果のうち、代表例として千鳥町、砂子、生田の地点別経月変化を示した。

分析は2本のPbO₂キャンドルを同時暴露させ、1本はDSIRの測定法に準じて重量法で分析した。他方は比較試験用に1%Na₂CO₃溶液100mℓで抽出してろ過、水で洗浄しながらろ液を200mℓとした。そのうち30mℓを、比濁法とイオンクロマトグラフ法の試料とし、残りを重量法で分析し200mℓ量に換算した。

(1) 重量法による測定結果について

同時暴露したPbO₂キャンドルの重量法による測定結果を比較すると、両者の測定値間に多少のバラツキがみられる。しかし、当然のことながら図9に示したように、両者は相関係数0.975($\alpha=0.01$)と非常に高い相関を示し、平均値の差を検定した結果、5%の有意水準で有意の差はみられなかった。

毎月行っている重量法の測定結果をみると、4月、5月には千鳥町よりも扇町の方が高い値を示した。半年間の結果のうち、最高値を示したのは、2月千鳥町の0.98mg·SO₃/day/100cm²·PbO₂であり、最低値は4月百合ヶ丘、6月生田の0.11mg·SO₃/day/100cm²·PbO₂であった。

(2) 測定方法の比較試験結果について

測定方法の検討について、昭和54年に続き重量法と比濁法(中和なし)の比較を行ったところ、相関係数0.978($\alpha=0.01$)と高い相関を示した。昭和54年の結果に比べて若干相関係数が高くなったのは、同一の試料について重量法と比濁法で分析を行ったためと思われる。

重量法とイオンクロマトグラフ法による測定結果の比較においても、相関係数0.985($\alpha=0.01$)と高い相関を示した。

イオンクロマトグラフ法により分析を行う場合、溶離液の種類、溶離液量等の分析条件につい

⁵⁾ ては、森本らの報告、及びイオンクロマトグラフによる陰イオンの分析に関する報告を参考にした。

クロマトグラムの一例を図10、図11に示した。

今回の測定では30μMHOの感度で試料溶液をそのまま分析したが、始めにCO₃²⁻と思われる大きいピークが出ることや、カラムの汚れ等を考慮すると、試料溶液は水(イオン交換水又は再蒸留水)で10~50倍に希釈し、感度をあげて分析を行う方が望ましいと思われる。

イオンクロマトグラ法によると、1検体の分析時間は15~20分であるが、分析操作は抽出と希釈のみであり、重量法に比べて非常に簡便である。また、イオンクロマトグラ法は感度も高く、重量法に比べるとさらに低濃度の試料まで十分に分析が可能である。

重量法と比濁法(中和なし)、及びイオンクロマトグラ法の相関は表1に示したとおりである。

表2 昭和55年各測定方法による測定結果

昭和55年

単位: mg. SO₃/day/100cm². PbO₂

月	測定場所	比較試験の結果			毎月測定の結果 (重量法)
		比濁法	イオンクロマト法	重量法	
1月	千鳥町	0.81	0.71	0.84	0.79
	扇町	0.54	0.51	0.50	0.48
	東門前	0.43	0.35	0.40	0.42
	田島町	0.33	0.25	0.30	0.29
	砂子	0.38	0.27	0.33	0.33
	上平間	0.36	0.27	0.26	0.30
	小杉	0.24	0.16	0.21	0.22
	溝口	0.33	0.26	0.31	0.26
	生田	0.20	0.14	0.18	0.17
2月	百合ヶ丘	0.24	0.17	0.22	0.21
	千鳥町	1.01	1.14	0.92	0.98
	扇町	0.65	0.71	0.60	0.61
	東門前	0.43	0.44	0.39	0.38
	田島町	0.36	0.35	0.34	0.31
	砂子	0.40	0.39	0.36	0.35
	上平間	0.36	0.36	0.34	0.34
	小杉	0.24	0.21	0.23	0.26
	溝口	0.32	0.29	0.30	0.28
3月	生田	0.21	0.19	0.21	0.23
	百合ヶ丘	0.25	0.24	0.22	0.22
	千鳥町	0.85	0.91	0.78	0.84
	扇町	1.03	1.15	0.91	0.84
	東門前	0.50	0.48	0.46	0.41
	田島町	0.36	0.34	0.36	0.32
	砂子	0.33	0.38	0.37	0.35
	上平間	0.41	0.38	0.39	0.34
	小杉	0.23	0.22	0.20	欠
	溝口	0.30	0.26	0.28	0.22
	生田	0.23	0.20	0.24	0.25
	百合ヶ丘	0.26	0.22	0.25	0.20

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

月	測定場所	比較試験の結果			毎月測定の結果 (重量法)
		比濁法	イオンクロマト法	重量法	
4月	千鳥町	0.95	1.09	0.86	0.80
	扇町	1.16	0.91	0.72	0.97
	東門前	0.56	0.65	0.56	0.50
	田島町	0.37	0.39	0.34	0.32
	砂子	0.36	0.37	0.36	0.34
	上平間	0.25	0.30	0.27	0.27
	小杉	0.19	0.18	0.20	0.13
	溝口	0.21	0.19	0.21	0.15
	生田	0.15	0.14	0.21	0.12
	百合ヶ丘	0.16	0.15	0.17	0.11
5月	千鳥町	0.94	1.08	0.86	0.81
	扇町	1.17	1.39	1.06	0.94
	東門前	0.64	0.73	0.60	0.62
	田島町	0.39	0.38	0.36	0.39
	砂子	0.37	0.37	0.32	0.34
	上平間	0.29	0.28	0.35	0.33
	小杉	0.17	0.16	0.18	0.15
	溝口	0.21	0.18	0.18	0.31
	生田	0.14	0.11	0.14	0.17
	百合ヶ丘	0.13	0.10	0.13	0.17
6月	千鳥町	0.95	1.08	0.96	0.91
	扇町	0.89	0.96	0.86	0.77
	東門前	0.70	0.70	0.67	0.67
	田島町	0.35	0.34	0.33	0.30
	砂子	0.38	0.37	0.35	0.42
	上平間	0.32	0.29	0.30	0.31
	小杉	0.20	0.16	0.19	0.15
	溝口	0.19	0.16	0.19	0.15
	生田	0.16	0.12	0.15	0.11
	百合ヶ丘	0.13	0.10	0.12	0.12

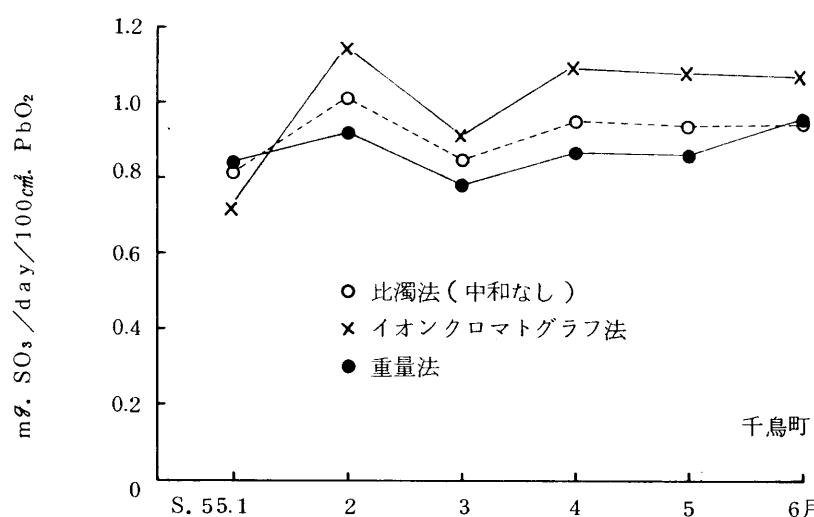


図6 硫黄酸化物濃度経月変化

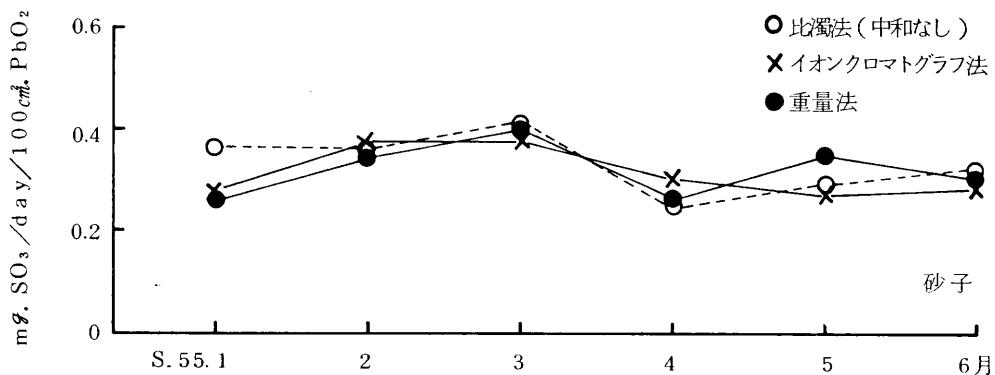


図 7 硫黄酸化物濃度経月変化

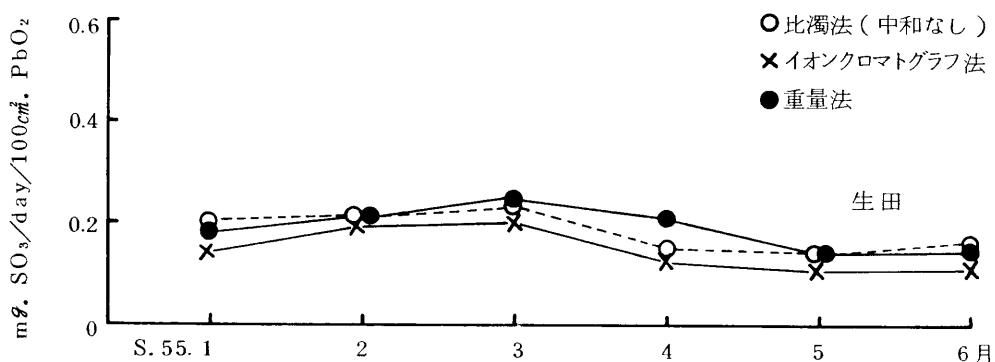


図 8 硫黄酸化物濃度経月変化

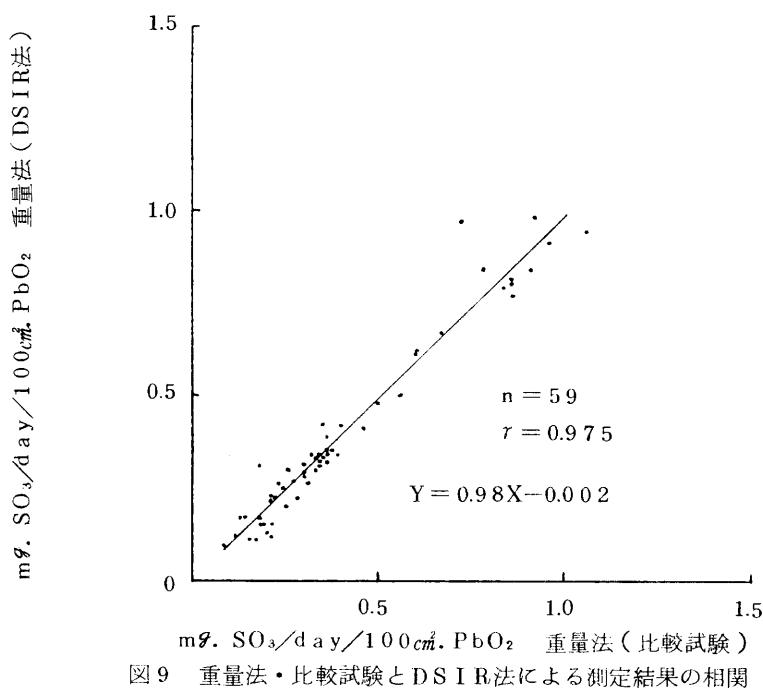


図 9 重量法・比較試験と D S I R 法による測定結果の相関

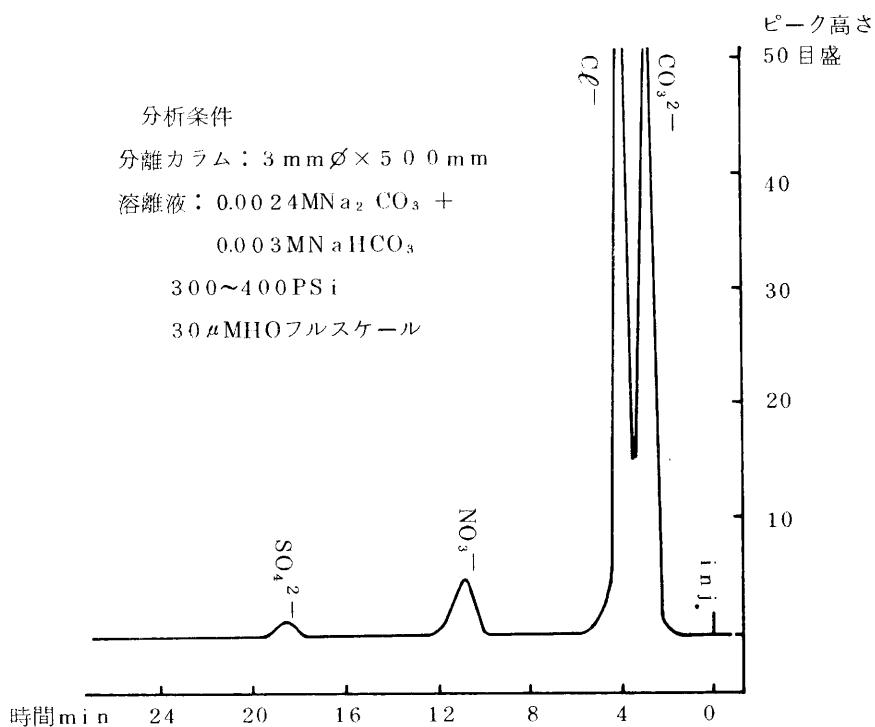


図 10 イオンクロマトグラム 55年6月プランク

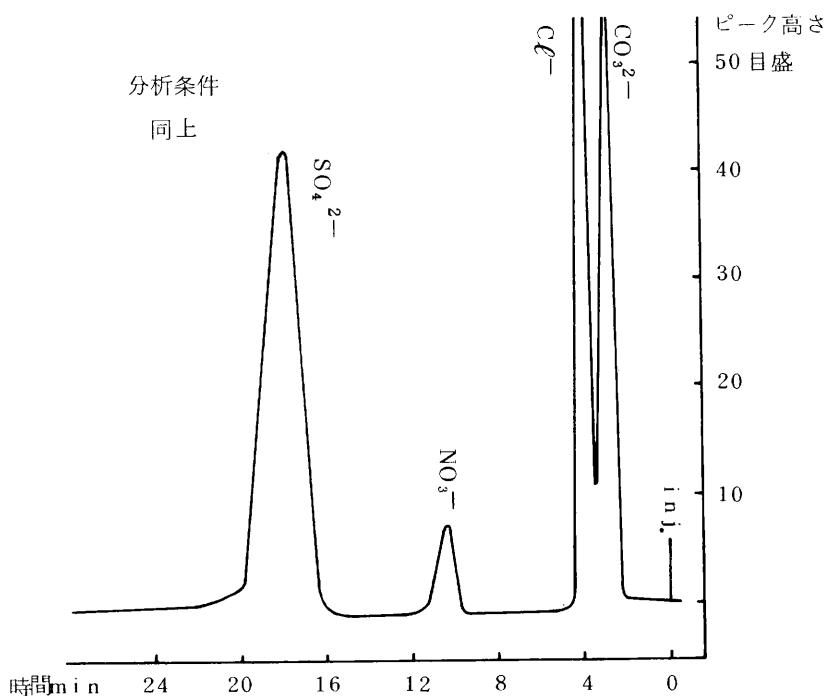


図 11 イオンクロマトグラム 55年6月 大師

5. まとめ

硫黄酸化物濃度の減少に伴い、川崎市北部の濃度の低い地域では、重量法による分析では定量限界に近づきつつある。そこで、重量法の測定結果とよく一致し、より低濃度まで分析可能な測定方法の検討を目的に、より簡便な方法をも追求しながら、昭和52年以来、各種の測定方法について比較検討を行ってきた。

今回検討を行った方法は、いずれも重量法と高い相関を示した。なかでも、前処理で中和を行わない比濁法、イオンクロマトグラフ法は重量法に比べ、より簡便・迅速に分析することができた。

デシケーター内に1ヵ月間放置したPbO₂ キャンドルをブランクとしているが、そのブランク値(0.02~0.03mg. SO₃/day/100cm². PbO₂ に相当)を考えると、PbO₂法による定量限界は0.05mg. SO₃/day/100cm². PbO₂前後と思われる。比濁法では0.07~0.08mg. SO₃/day/100cm². PbO₂程度まで十分に測定でき、イオンクロマトグラフ法ではPbO₂法の定量限界まで十分に測定可能であることが認められた。

追記：イオンクロマトグラフィーの実験については、国立公衆衛生院で地域環境衛生学部長松下先生、地域環境衛生学部久松先生の御指導と御厚意により完了することができました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1)三村美登利他：PbO₂法による硫黄酸化物測定法の比較研究（第一報），川崎市公害研究所年報，Vol. 6, 1978
- 2)Wilsdon, B.H., Mc Connell, F.J., :J. Soc. Chem. Ind., 53, 385, 1934
- 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), 1963
- 4)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，3, (1), 1968
- 5)森本鎌光他：イオンクロマトグラフの大気汚染物質測定への応用(II)，京都府衛公研年報，24, 1979
- 6)H. Small et-al.: Anal. Chem., 47, 1801, 1975
- 7)及川紀久雄：PPM, 7, 52, 1978
- 8)貴船育英他：分析化学，28, 587, 1979

昭和54年

付表1 重量法による測定結果

単位: mg. SO₃/day/100cm². PbO₂

月 場所	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	平均
千鳥町	0.97	1.10	1.25	1.00	0.60	0.95	0.93	0.90	0.71	0.72	0.89	0.91	0.91
扇町	0.70	0.80	0.83	0.70	0.73	0.63	0.81	0.81	0.71	欠	0.98	0.95	0.78
東門前	0.56	0.57	0.49	0.52	0.52	0.83	0.58	0.55	0.43	0.39	0.40	0.53	0.53
田島町	0.40	0.38	0.40	0.27	0.31	0.37	0.35	0.34	0.27	0.25	0.38	0.39	0.34
砂子	0.49	0.43	0.43	欠	0.33	0.33	0.34	0.31	0.27	0.26	0.46	0.41	0.37
上平間	0.44	0.42	0.40	0.31	0.32	0.25	0.26	0.28	0.27	0.26	0.28	0.37	0.32
小杉	0.35	0.30	0.31	0.16	0.18	0.13	0.16	0.14	0.16	0.17	0.21	0.32	0.22
溝口	0.40	0.29	0.29	0.16	0.18	0.14	0.15	0.16	0.16	0.19	0.16	0.34	0.22
生田	0.22	0.25	0.26	0.15	0.15	0.12	0.13	0.14	0.11	0.12	0.23	0.20	0.17
百合ヶ丘	0.28	0.27	0.26	0.19	0.13	0.20	0.10	0.11	0.11	欠	0.16	0.30	0.19

— 60 —

昭和54年

付表2 塩化第二スズ溶液添加法による測定結果

単位: mg. SO₃/day/100cm². PbO₂

月 場所	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	平均
千鳥町	0.86	0.78	1.06	0.92	0.84	0.89	0.72	0.84	0.75	0.70	0.70	0.83	0.82
扇町	0.55	0.59	0.70	0.59	0.78	0.57	0.73	0.73	0.63	0.88	0.86	1.03	0.72
東門前	0.53	0.48	欠	0.52	0.76	0.83	0.54	0.70	0.42	0.40	0.40	0.49	0.55
田島町	0.32	0.34	0.26	0.29	0.30	0.61	0.34	0.28	0.27	0.26	0.27	0.44	0.33
砂子	0.38	欠	0.30	0.35	0.64	0.32	0.31	0.43	0.30	0.28	0.30	0.43	0.37
上平間	0.32	0.46	0.33	0.26	0.60	0.30	0.48	0.40	0.22	0.28	0.31	0.40	0.36
小杉	0.21	0.24	0.22	0.18	0.41	0.48	0.16	0.16	0.25	0.19	0.26	0.25	0.25
溝口	0.28	0.31	0.28	0.19	0.35	0.43	0.25	0.18	0.17	0.43	0.23	0.53	0.30
生田	0.20	0.25	0.18	0.16	0.26	0.47	0.10	0.17	0.19	0.11	0.36	0.36	0.23
百合ヶ丘	0.28	0.28	欠	0.17	0.26	0.39	0.12	0.11	0.11	0.11	0.20	0.25	0.21

昭和54年

付表3 比濁法(中和)による測定結果

単位: mg. SO₃/day/100cm². PbO₂

月 場所	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	平均
千鳥町	0.80	0.80	1.17	0.87	0.76	0.95	1.00	0.97	0.91	0.78	0.81	0.94	0.90
扇町	0.62	0.62	0.80	0.60	0.67	0.67	0.79	0.81	0.73	1.00	0.95	1.03	0.77
東門前	0.50	0.46	0.46	0.53	0.52	0.83	0.71	0.64	0.43	0.43	0.48	0.58	0.55
田島町	0.30	0.35	0.30	0.36	0.35	0.41	0.42	0.37	0.34	0.33	0.33	0.38	0.35
砂子	0.42	欠	0.37	0.34	0.34	0.36	0.40	0.35	0.36	0.38	0.38	0.47	0.38
上平間	0.39	0.38	0.38	0.30	0.34	0.32	0.38	0.32	0.38	0.34	0.35	0.48	0.36
小杉	0.24	0.27	0.26	0.21	0.22	0.20	0.24	0.23	0.23	0.26	0.24	0.32	0.24
溝口	0.33	0.32	0.32	0.21	0.22	0.20	0.24	0.22	0.23	0.24	0.28	0.41	0.27
生田	0.12	0.12	0.11	0.19	0.17	0.15	0.19	0.17	0.17	0.17	0.21	0.33	0.18
百合ヶ丘	0.13	0.13	0.25	0.18	0.17	0.13	0.17	0.17	0.17	0.16	0.28	0.34	0.19

—61—

昭和54年

付表4 比濁法(中和なし)による測定結果

単位: mg. SO₃/day/100cm². PbO₂

月 場所	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	平均
千鳥町	0.76	1.22	1.07	1.08	0.72	0.91	0.88	0.90	0.80	0.74	0.76	0.99	0.90
扇町	0.69	0.90	0.85	0.71	0.66	0.60	0.71	0.79	0.73	0.94	0.91	1.07	0.80
東門前	0.55	0.68	0.49	0.59	0.52	0.85	0.65	0.59	0.47	0.45	0.48	0.60	0.58
田島町	0.38	0.53	0.33	0.40	0.31	0.40	0.38	0.34	0.33	0.25	0.32	0.41	0.37
砂子	0.46	欠	0.37	0.37	0.33	0.35	0.35	0.31	0.30	0.29	0.34	0.48	0.36
上平間	0.42	0.49	0.36	0.33	0.32	0.32	0.35	0.29	0.31	0.29	0.33	0.50	0.36
小杉	0.27	0.36	0.24	0.23	0.22	0.25	0.24	0.21	0.22	0.24	0.22	0.32	0.25
溝口	0.32	0.41	0.30	0.23	0.22	0.19	0.22	0.21	0.21	0.22	0.27	0.43	0.27
生田	0.11	0.16	0.11	0.20	0.18	0.15	0.17	0.15	0.17	0.14	0.19	0.27	0.17
百合ヶ丘	0.13	0.17	0.11	0.19	0.17	0.13	0.17	0.15	0.17	0.14	0.22	0.35	0.18