

## 36 導電率法による亜硫酸ガス濃度測定における妨害因子の研究(第1報)

## マイナスに妨害する物質について

北海道立衛生研究所

遠藤良作 大宅辰紀  
向後鉄太郎 菅原直毅

## I 緒 言

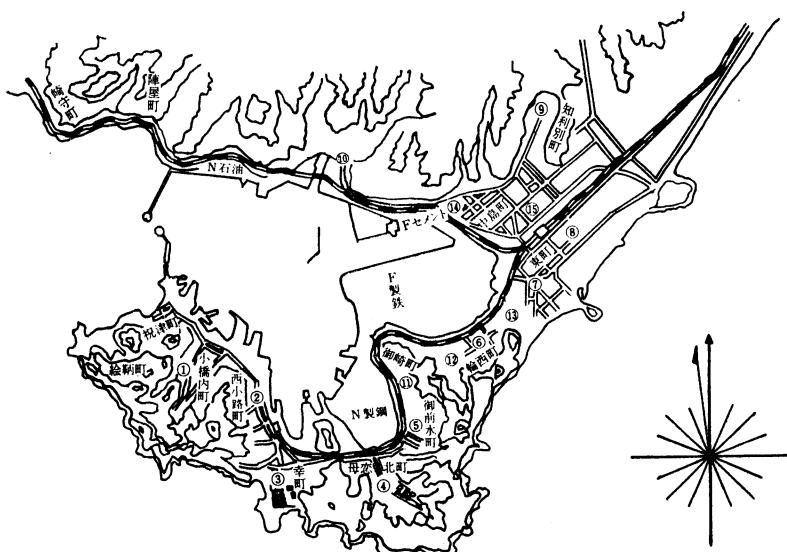
現在わが国において、大気中の亜硫酸ガスが標準法とされ、これによって常時監視が行なわれている。本法の原理は、大気中の亜硫酸ガスを過酸化水素吸収液中に通じ、吸収酸化せしめ、生じた硫酸濃度による電気伝導度の増加を測定記録するものである。したがって溶液中に電解質を生ずるものはすべて妨害因子となり得る。文献<sup>1)</sup>によれば、硫化水素のような弱い酸性ガスは溶解性が少なく、伝導度が弱いので実際的には妨害しない。塩化ナトリウムまたは硫酸のような中性か酸性エアゾールはイオ化によってプラスに妨害し、塩酸そのほかハロゲン化水素も同様である。アンモニアのようなアルカリガス、ライムダストのようなアルカリ性物質は酸を中和するのでマイナスに妨害する。

一般に測定装置の理想的な規格としてもっとも重要なことは、測定しようとする物質にのみ応答し、妨害物質のないことである。この点 SO<sub>2</sub> 濃度の測定方法としては、導電率法よりも、ロザニリン・ホルマリン法の方が理想に近い。現実にわれわれは室蘭市の工場周辺の東側の測定点(図一①, ⑧)において次のような経験をした。すなわち

⑧地点に自働測定装置(K社製)を設置し、数ヵ月間測定を行なったところ「逆ブレの現象」(記録が0線以下になる)となることが多く、正常な測定を行なうことが不可能であった。これは測定点の風上にあるセメント工場および石灰工場より排出されるカルシウムの影響であろうと考えられる。たまたま地方衛生研究所全国協議会公害部会において大気汚染測定法の標準化に関する研究を行なっており、各地<sup>2)3)4)5)</sup>におけるロザニリン・ホルマリン法と導電率法との比較および導電率法におよぼす妨害物質がテーマとしてとり上げられたので、われわれはカルシウムおよびアンモニアなどマイナスに妨害する物質について調査研究を行なうこととした。

参考までに、室蘭における降下ばいじん総量(図一2)、降下ばいじん中の溶解性成分分析結果(図一3)、二酸化鉛による亜硫酸ガス濃度(図一4)の成績<sup>6)</sup>(1965年4月～1966年3月)を示す。降下ばいじん量は13測定点のうち工場周辺の輪西町東町、中島町の各測定点6カ所が多い。また、これら測定点では溶解性成分中のpHが高い、カルシウムが多く、明らかにアルカリ性汚染を受けている。とくにpHの平均値がアルカリ性を示す測定点は⑦⑧

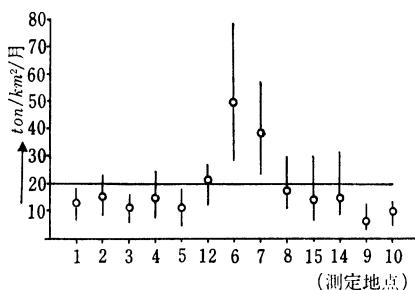
第1図 室蘭市大気汚染測定地点配置図



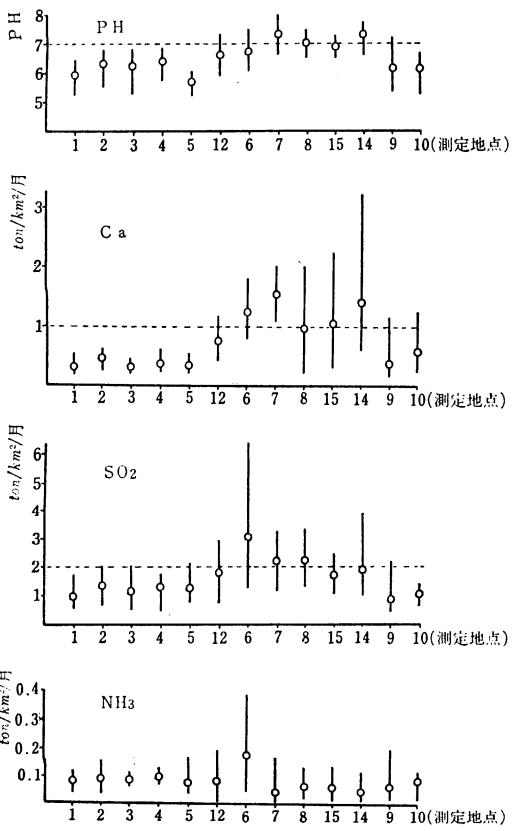
⑭地点であり、⑫⑯⑰地点はpH 7をこえることが多い。カルシウムの多い地点は⑥⑦⑧⑯⑭である。すなわちpHの高い地点はいずれもカルシウムが多い。アンモニアは⑥の地点のみいちじるしく多いが、これはアンモニア工場の影響と思われる。なお、これら工場周辺地域は溶解性成分中の硫酸が多く、酸性汚染も受けている。

二酸化鉛法による硫黄酸化物濃度は工場周辺にいちじるしく高く輪西町の地点を頂点として、ご前水町より中島町までの間ピラミット型の汚染を示している。

第2図 各測定点別年間降下ばいじん総量  
(年間平均値、最低値、最高値)  
(昭和40年4月～昭和41年3月)



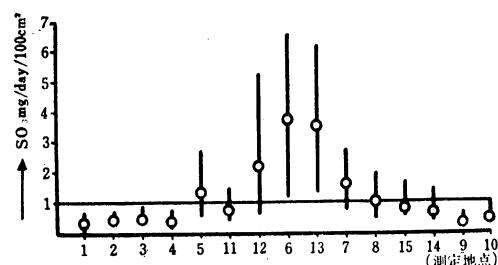
第3図 溶解性成分の分析成績  
(年間平均値、最低値、最高値)  
(昭和40年4月～昭和41年3月)



第4図 各測定点別亜硫酸ガス濃度(PbO₂法)

(年間平均値、最低値、最高値)

(昭和40年4月～昭和41年3月)



## II 実験および調査方法

### II-1 室内実験

導電率法による亜硫酸ガス自動測定記録装置(D社製、GR-3B型)を使用し、導電率計用吸収液およびこれに0.01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加えた等価液に CaO, NH<sub>4</sub>OH, CaSO<sub>4</sub>および(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などの0.01N溶液を入れ、そのときの導電率計の指示を SO<sub>2</sub> ppm 値として読み取った。

使用した吸収液の処方は30%過酸化水素水4ml, 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10ml を20ℓの蒸溜水に混合する。したがって、0.01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>としては吸収液1ℓ中5ml入っていることになる。導電率の測定に当っては、その都度使用吸収液で零点調整を行なった。

### II-2 現地調査

ハンデーサンプラー(K社製)を使用し、インピングジャー中の導電率用吸収液中に大気を吸引する。この際、採気口にグラスファイバーフィルター(ゲルマンAタイプ)を取り付けたものと、取付けないものを同時に運転し、2ℓ/min, 1時間吸引して、両者を比較した。導電率は自動測定記録装置(社K製)で測定し、そのときの導電率計の指示を SO<sub>2</sub> 換算値として読み取った。

pHはガラス電極pHメーター、カルシウムはETA法または原子吸光分析装置(ペーキンエルマ製)で測定した。

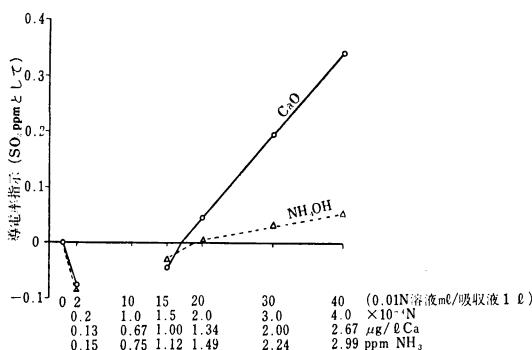
## III 実験結果および考察

### III-1 室内実験

#### a) SO<sub>2</sub>濃度の零の場合の影響

吸収液に0.01N CaOおよびNH<sub>4</sub>OHを添加した場合の影響は図-5に示す通りである。CaOもNH<sub>4</sub>OHも加えると直ちにマイナスに妨害し、いわゆる逆ブレ現象を起している。ところが、ある程度以上加えるとプラスに妨害する。この現象は吸収液中のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が中和され当量点に達するまで導電率は減少し、当量点を過ぎると増加するに起る。すなわち吸収液の導電率にもどるまでは、この測定器では逆ブレ現象を起しているのである。したがってプラスに現われてからの数値は0.01N CaOおよびN

第5図 吸収液に 0.01 N CaO および 0.01 N NH<sub>4</sub>OH を添加した場合の影響



H<sub>4</sub>OH 溶液が持つそれぞれの導電率によって生じたものである。CaO は急激に増加し、NH<sub>4</sub>OH はゆるやかに増加している。これは Ca と NH<sub>3</sub> の電導度の差異によるものであろう。

なお、プラスに現われた点は大気中の濃度として Ca は 1.14  $\mu\text{g}/\ell$ 、NH<sub>3</sub> は 1.40 ppm である。

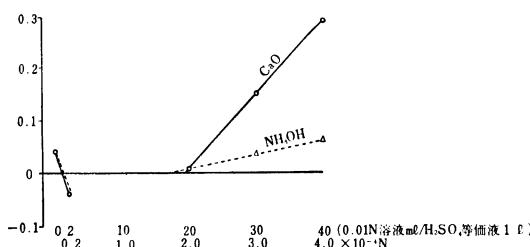
#### b) SO<sub>2</sub> 濃度が低濃度の場合の影響

0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 ml/吸収液 1 l の等価液 (SO<sub>2</sub> として 0.040 ppm) に 0.01 N CaO および NH<sub>4</sub>OH を添加した場合の影響は図-6 に示す通りである。CaO も NH<sub>4</sub>OH もともに吸収液に加えられている 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と同量の 1 ml/l 添加することにより、ほぼ零点まで低下している。それ以上加えると逆ブレ現象が生じ、さらに增量すると再びプラスに現われている。

#### c) SO<sub>2</sub> 濃度が中濃度の場合の影響

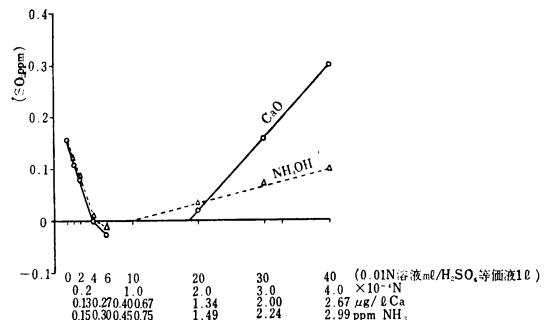
0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 ml/吸収液 1 l の等価液 (SO<sub>2</sub> として 0.155 ppm) に 0.01 N CaO および NH<sub>4</sub>OH を添加した場合の影響は図-7 に示す通り、吸収液に加えられている

第6図 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 ml/吸収液 1 l の等価液に 0.01 N CaO および 0.01 N NH<sub>4</sub>OH を添加した場合の影響



注) Ca の  $\mu\text{g}/\ell$  および NH<sub>3</sub> の ppm は導電率法の SO<sub>2</sub> 自動測定記録の条件、この場合は毎分 1 l × 60 分 = 60 l の試料空気を 20 ml の吸収液に捕集することになっているが、この条件から大気中の濃度に換算した数値である。

第7図 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 ml/吸収液 1 l の等価液に 0.01 N CaO および 0.01 N NH<sub>4</sub>OH を添加した場合の影響

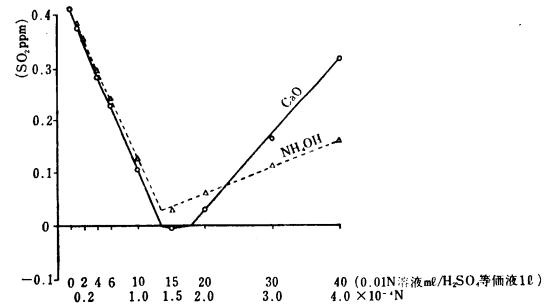


0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が中和されるまでマイナスに妨害し、4 ml/l でほぼ零点に到達し、それ以上の添加では逆ブレ現象を生じ、再びプラスに現われる原因是前実験と同様である。CaO は 30 ml/l でほぼもとの SO<sub>2</sub> 濃度にもどっており、それ以上の添加ではプラスに妨害しているが、NH<sub>4</sub>OH はかなり量を加えても上昇線が緩やかであるので、もとの数値にもどらない。

#### d) SO<sub>2</sub> 濃度が高濃度の場合の影響

0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 ml/吸収液 1 l の等価液 (SO<sub>2</sub> として 0.410 ppm) に 0.01 N CaO および NH<sub>4</sub>OH を添加した場合の影響は図-8 に示す通り、直線的に減少することは前実験と同様であるが、0.01 N CaO も NH<sub>4</sub>OH もともに吸収液に加えられている 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と同量の 10 ml/l 添加しても零点に到達せず、SO<sub>2</sub> 濃度として 0.1 ppm 以上残存している。この現象については次に説明する。

第8図 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 ml/吸収液 1 l の等価液に 0.01 N CaO および 0.01 N NH<sub>4</sub>OH を添加した場合の影響



#### e) CaSO<sub>4</sub> および (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> の影響

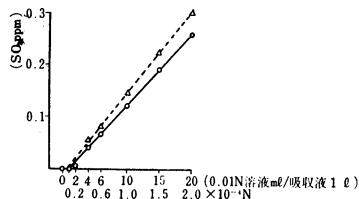
吸収液に 0.01 N CaSO<sub>4</sub> および (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加した場合の影響は図-9 に示す通り、1 ml/l の添加では変化なく、それ以上の添加で直線的に増加する。SO<sub>2</sub> が高濃度の場合の 0.01 N CaO および (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>OH の影響か

ら、その際に生じると考えられる  $0.01\text{ N CaSO}_4$  および  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の影響を差引くと、図-10に示すようになる。ほぼ直線的に下降し、吸収液に添加されている  $0.01\text{ N H}_2\text{SO}_4$  の中和点  $10\text{ ml}/\ell$  で零点に到達している。このように、Ca および  $\text{NH}_3$  が吸収液中に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に中和されて、それに対応した  $\text{CaSO}_4$  または  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  が生じ、これが逆にプラスに働くので、 $\text{SO}_2$  が高濃度の場合は Ca および  $\text{NH}_3$  が多量に大気中に存在していても逆現象はほとんど起り得ないと考えられる。

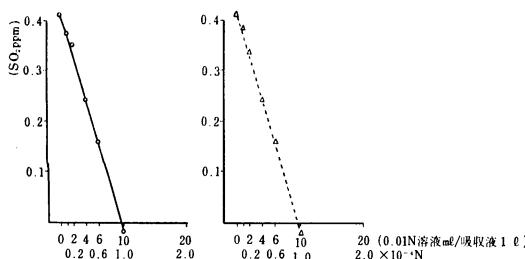
#### f) $0.01\text{ N CaO}$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ を各種 $0.01\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 等価液に添加した場合の影響

各種濃度の  $0.01\text{ N H}_2\text{SO}_4$  等価液に  $0.01\text{ N CaO}$  を加えると図-11に示す通り、マイナスに妨害してほぼ平行

第9図 吸収液に  $0.01\text{ N CaSO}_4$  および  $0.01\text{ N }(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を添加した場合の影響



第10図  $0.01\text{ N H}_2\text{SO}_4$   $10\text{ ml}/\text{吸収液 } 1\ell$  の等価液に  $0.01\text{ N CaO}$  および  $0.01\text{ N NH}_4\text{OH}$  を添加した数値より吸収液に  $0.01\text{ N CaSO}_4$  および  $0.01\text{ N }(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を添加した数値を差引いた検量線



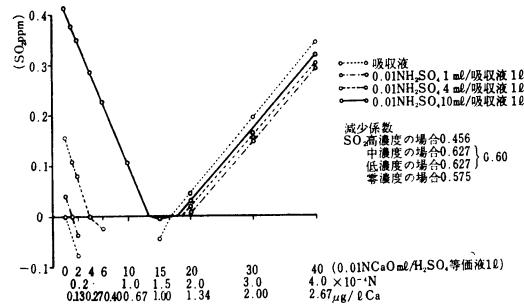
して減少する。それ以上添加すると逆現象を起し、ある濃度以上添加するとプラスに現われほぼ平行して増加する。 $0.01\text{ N CaO}$  を添加した場合の減少係数を示すと  $\text{SO}_2$  濃度が零の場合 0.575、低濃度の場合 0.627、中濃度の場合 0.581、高濃度の場合 0.456である。低濃度と中濃度の平均は 0.6となる。減少係数 0.6とは  $\text{CaO}$  が大気中に  $1\text{ }\mu\text{g}/\ell$  存在するときに  $\text{SO}_2$  濃度が  $0.6\text{ ppm}$  減少するということである。すなわち、大気中に存在する Ca 量  $\mu\text{g}/\ell$  に 0.6を掛けると減少すべき  $\text{SO}_2$  ppm が算出される。

$0.01\text{ N NH}_4\text{OH}$  の場合は図-12に示す通り、 $\text{CaO}$  とほぼ同じ傾向を示している。異なる点は  $\text{SO}_2$  が高濃度の場合は零点にまで下降しないこと、各濃度ともに上昇線が

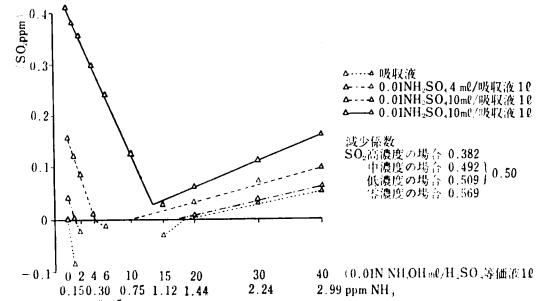
緩やかなことである。減少係数は  $\text{SO}_2$  濃度が零の場合 0.569、低濃度の場合 0.509、中濃度の場合 0.492、高濃度の場合 0.382である。低濃度と中濃度の場合の平均は 0.5である。

$\text{SO}_2$  濃度が比較的低くて、Ca や  $\text{NH}_3$  が大気中に多

第11図  $0.01\text{ N CaO}$  を各種  $0.01\text{ N H}_2\text{SO}_4$  等価液に添加した影響



第12図  $0.01\text{ N NH}_4\text{OH}$  を各種  $0.01\text{ N H}_2\text{SO}_4$  等価液に添加した影響



量に存在するときはプラスに妨害する場合があり得るが、実際問題としてこのように多量に大気中に存在することはないとと思われる所以、一般的には Ca や  $\text{NH}_3$  はマイナスに妨害する物質と考えて良い。

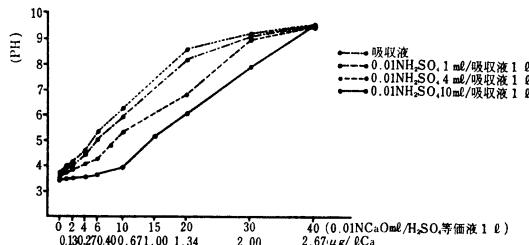
#### g) $0.01\text{ N CaO}$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ を各種 $0.01\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 等価液に添加した場合の pH の変化

図-13および図-14に示す通り、添加量にしたがって pH は増加する。高濃度の場合を除き、pH 4付近で逆現象が起きているようである。pH 4は吸収液の pH より 0.25の増加である。

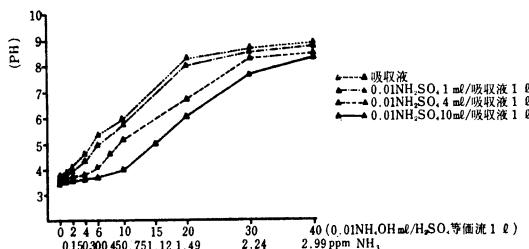
#### III-2 現地実験

室蘭市の⑦地点（図-1 参照）においてグラスファイバーフィルターを取付けた装置と取付けない装置で同時に大気を吸引し、導電率法による  $\text{SO}_2$  測定にいかに影響するか比較実験をした。例数は多くないが測定結果は図-15の通りである。測定点が工場の風下となる場合は、フィルターを取付けた方が取付けない方より  $\text{SO}_2$  測定値が高いか、または同じである。測定点が工場の風上となるか、風が弱く一定しない場合は両者間に明らかな差異が認められ

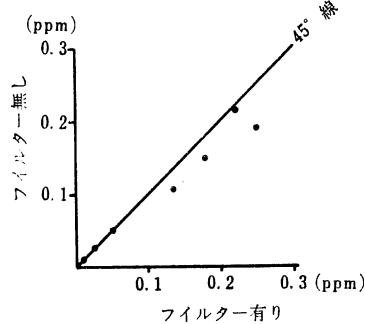
第13図 0.01 N CaO を各種 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等価液に添加した場合の pH の変化



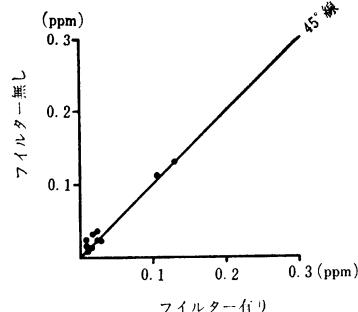
第14図 0.01 N NH<sub>4</sub>OH を各種 0.01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等価液に添加した場合の pH の変化



第15図 測定点が工場の風下となる場合、フィルター有無による SO<sub>2</sub> 濃度



第15—2図 測定点が工場の風上となる場合または風弱き場合、フィルター有無による SO<sub>2</sub> 濃度



ない。

測定点⑧において、4時間30分大気を吸引した結果、吸収液の pH 4.49 がフィルターを取付けた場合 pH 4.38、

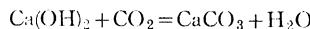
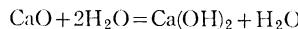
フィルタを取付けない場合 pH 4.89 となった。すなわち、フィルターを取付けない場合は吸収液の pH が増加し、取付けた場合は減少を示したものである。

これらの結果、グラスファイバーフィルターを使用することにより、Ca が取除かれることがわかったが、今後大気中の Ca 量との関係についてさらに詳細に追求してゆきたいと考えている。

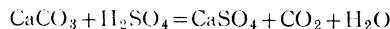
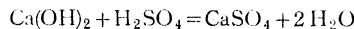
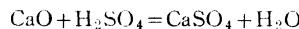
S. Hochheiser ら<sup>7)</sup>は Indianapolis, Boston, Baltimore 市において、SO<sub>2</sub> 濃度が 0.06 ppm より高いときに導電率法はロザニリン・ホルマリン法 (West-Gaeke 法) より低い結果を生じた。これは導電率法にマイナスに妨害する塩基性物質の存在を示している。過酸化水素法において、グラスファイバーフィルターを使用すると SO<sub>2</sub> の値が使用しない場合より高くなったと報告している。これはわれわれの結果とほぼ一致している。

以上の実験の結果、Ca および NH<sub>3</sub> は一般にマイナスに妨害して導電率法による SO<sub>2</sub> 測定値を減少せしめ、遂には逆ブレ現象を起させる。しかし、ときにはプラスに妨害することもあり得る。ここで Ca および NH<sub>3</sub> がどのような分子の形で大気中に存在し、吸収されるか考察して見る。

Ca はセメント工場または石灰工場から、おそらく CaO または CaCO<sub>3</sub> のダストとして大気中に飛散するものと考える。

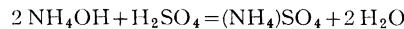


大気中で CaO は容易に CaCO<sub>3</sub> に変わる。これが吸収液中の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と反応すると、



したがって、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub> および CaCO<sub>3</sub> の形であれば、吸収液に入ってからの Ca としての反応は同じである。

NH<sub>3</sub> の場合は NH<sub>3</sub> ガスまたは NH<sub>4</sub>OH ミストとして大気中に存在するであろう。



Ca や NH<sub>3</sub> が大気中に多量に存在し、SO<sub>2</sub> 濃度が比較的低い場合にはプラスに妨害することが考えられるが、実際問題としてこのように Ca や NH<sub>3</sub> が多量に存在することはほとんどないと考えられるので、一般には Ca や NH<sub>3</sub> はマイナスに妨害すると考えて良いであろう。

Ca および NH<sub>3</sub> が大気中で硫酸ミストと接触して Ca SO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を生ずるとときはプラスに妨害する。硫酸ミストのみの存在でもプラスに妨害するので SO<sub>4</sub> との共同の妨害とも考えられる。しかし、このような状態が想

定されるときには大気中の Ca 量または NH<sub>3</sub> 量を測定して直ちに SO<sub>2</sub> 測定値を補正することは困難である。

Ca ダストの除去についてはグラスファイバーフィルター（ゲルマンAタイプ）で取除くことができる。したがって、セメント工場および石灰工場の近くで導電率法による SO<sub>2</sub> 測定を行なう場合には採気口にグラスファイバーフィルターを取付ける必要がある。

なお、NH<sub>3</sub> の影響に関しては、固体の粒状亜硝酸を充填したトラップを採気口に取付けることにより除去できるとの報告<sup>2)</sup>がある。

#### IV 要 約

導電率法による SO<sub>2</sub> 濃度測定に対する妨害因子、とくにカルシウムおよびアンモニアなどマイナスに妨害する物質についての研究を行なった。その結果は次の通りである。

1. 一般に Ca および NH<sub>3</sub> は導電率法による SO<sub>2</sub> 濃度測定に対してマイナスに妨害し、測定値を減少させ、遂には逆ブレ現象を起させる。
2. SO<sub>2</sub> 濃度が低くて、Ca や NH<sub>3</sub> が大気中に多量に存在するときにはプラスに妨害することがあり得る。しかし、このように大気中に多量に存在することはほとんどないと考えられる。
3. Ca や NH<sub>3</sub> が大気中に CaSO<sub>4</sub> や (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の形で存在する場合はプラスに妨害する。このようなときには大気中の Ca や NH<sub>3</sub> を測定して SO<sub>2</sub> 濃度を補正することは困難である。
4. Ca の妨害はグラスファイバーフィルターで取除くことができる。

本報告に関しては、その概要を昭和43年11月19日、第9回大汚染研究全国協議会大会において発表した。なお、この研究は昭和42年度厚生省委託公害調査研究の一部を分担したものであることを附記する。

終りにあたり、現地調査の際にご協力をいただいた室蘭市保健所の各位に深く謝意を表します。

#### 文 献

- 1) U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service : Methods of Measuring and Monitoring Atmospheric Sulfur Dioxide. 17 (1964)
- 2) 日本環境衛生センター：大気汚染測定法の標準化に関する研究31, (1967)
- 3) 地方衛生研究所全国協議会、日本環境衛生センター：昭和42年度地研全国協議会、公害部会、資料集(1967)
- 4) 北海道衛生部：北海道の大気汚染調査測定結果報告、4, 49 (1968)
- 5) 日本環境衛生センター：大気汚染測定法の標準化に関する研究、99(1968)

- 6) 向後鉄太郎、遠藤良作、大宅辰紀、福井敏子、鳥山友、太田政孝、白川比呂志：本誌、16, 124 (1967)
- 7) S. Hochheiser, J. Santner, & W. Ludmann : Journal of the Air Pollution Control Association, 16, 5, 266 (1966)
- 8) 森正樹、伊藤昌之助、藏品兼造：大気汚染研究、3, 1, 48 (1968)

#### 36 Factors of Interference in SO<sub>2</sub> Measurement by Electroconductivity Analyzer (Part 1)

#### On the Effect of Lime and Ammonia on SO<sub>2</sub> Measurement

Ryōsaku Endō, Tatsunori Ōyake, Tetsutarō Kohgo, and Naoki Sugawara

(Hokkaido Institute of Public Health)

The present paper deals with factors which interferes in SO<sub>2</sub> determination by the electroconductivity analyzer, with special reference to the effect of lime and ammonia on SO<sub>2</sub> measurement.

The results are as follows :

- 1) Lime and ammonia interfered negatively in the measurement of SO<sub>2</sub> by the electroconductivity analyzer and resulted generally low values.
- 2) Lime or ammonia existing in extraordinary higher concentration than SO<sub>2</sub> in absorbing solution interfered positively.
- 3) CaSO<sub>4</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> caused comparatively high values for the measurement of SO<sub>2</sub> concentration.
- 4) Lime was removed by the use of a glass fiber prefilter in the field survey.