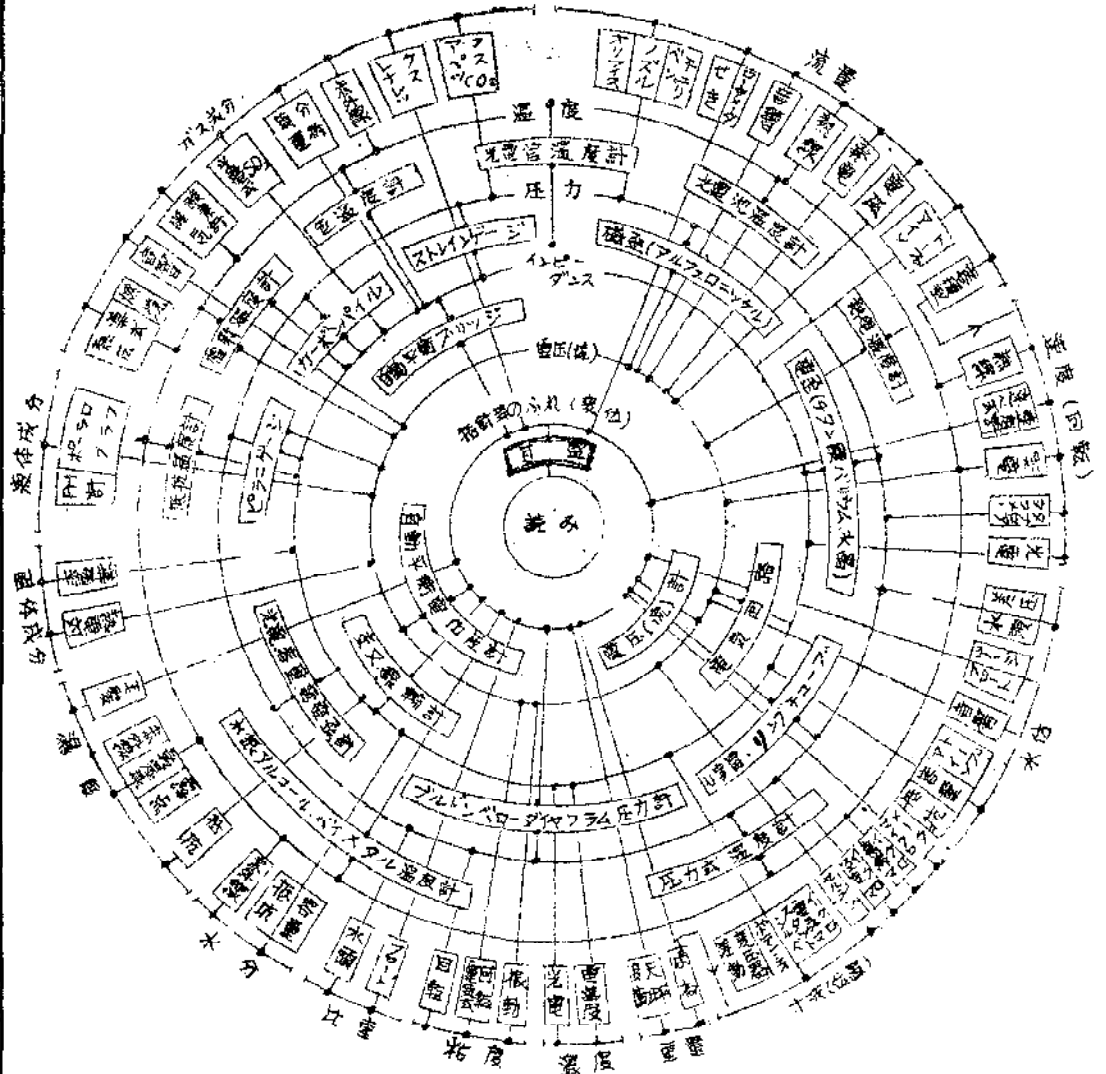


対しては公衆の
ために完全な空
気汚染の防止を
行うという事は
相当困難である
が、技術の進歩
は将来この問題
を解決してくれ
るであろう。

再掲載図面 この図面は前号(1955.8)工業電子装置特集号7頁エレクトロニクスと工業計測—著者・電気試験所寺尾満氏—第1表トランデューサー表が不鮮明のため再掲載しました。



廢ガスの分析法

大阪大学*教授 新良 宏 一 郎

産業の発達に従ひ都市の工場から排出する廢ガス、廢水は多種多量となり、この為周辺の大気と河海水は漸次汚染されてゆく現状にある。近年各国に於て之等の汚染の軽減に対して多大の関心が持たれている。特に大気の汚染は一般住民の健康に直接悪影響を及ぼすものであり極めて重大な問題である。

空気汚染 (atmospheric pollution) の主成分は次の二つの種類に分類される、即ちガス或いは蒸気として存在するものと、固体及び液体粒子からなる煙霧質 (aerosol)

*農中市柴原32、大阪大学北校

の二つである。ガスとは濃度に関せず常温附近でガス状態のもので蒸気は沸点約300°C以下で低濃度では蒸気としてのみ存在するものと云ふのである。煙霧質とは固液体で空气中に微細な状態に分散懸垂し浮遊しているものである。ガス状態のものはその化学的な性質のみが主として関心を持たれるが煙霧質の方はその粒子の大きさその他の物理的性質をも極めて重視されるものである。粒子の大きさが1μ以下になると単なるガス洗滌では捕集し難くなるので分析試料の捕集には特別の考慮が必要である。

生産と技術

第1表は工業地帯の大気中に存在すると考えられる一般の有害ガスの低濃度に於ける生理作用とその限界濃度を掲げたものである。第2表は粉塵及びミストの成分についての同様の表である。

空気中の汚染成分の濃度はガス成分では P.P.m. (容積で100万分の1) 粉塵、ミスト、煙霧質等では mg/m³ (空気 1 m³ 中の mg 数) をもつて示す。

オ 1 表

物質	構造式	初期作用	危険濃度	致死濃度
アクロレイン	CH ₂ CHCHO	眼 刺戟	0.5	150~200
アンモニア	NH ₃	咽喉刺戟	100	2,500
一酸化炭素	CO	頭痛, 心悸亢進	100	2,000
塩素	Cl ₂	刺戟	1	35~60
ホルムアルデヒド	H. CHO	眼 刺戟	5	20~100
炭化水素	C ₆ H ₆	嘔気	35	10,000
芳香族	C ₆ H ₅ OH		200	
脂肪族 (ガソリン)	C ₈ H ₁₄	眩暈	500	20,000
塩化水素	HCl	咽喉刺戟	5	1,000
シアン化水素	HCN	頭痛, 麻痺	10	100~200
弗化水素	H ₂ F ₂	斑状歯	3	50~100
硫化水素	H ₂ S	麻痺	20	500
酸化窒素	NO, NO ₂	刺戟	25	100~150
ホスゲン	COCl ₂	肺刺戟	1	25
亜硫酸ガス	SO ₂	咽喉, 肺刺戟	3	50~250
無水硫酸	SO ₃	咽喉刺戟	2	10
二硫化炭素	CS ₂		20	
アニリン	C ₆ H ₅ NH ₂		5	

オ 2 表

物質	MAC(mg/m ³)	物質	MAC(mg/m ³)
アンチモニー	0.5	シアン化物	5
砒素	0.5	弗化物	2.5
カドミウム	0.1	塩化物	15
鉛	0.15	硫酸	1
マンガン	6.	シリカ	5
水銀	0.1	鉱物性塵埃	50
酸化亜鉛	15		

汚染成分の捕集器

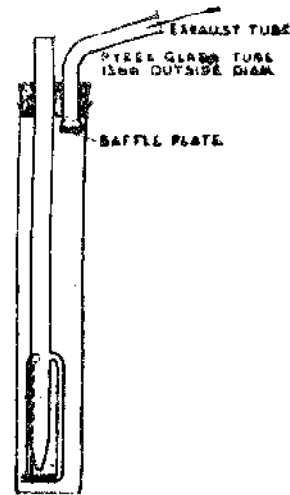
空気中の微量の不純物の測定法を大別すれば次の2種類がある。

その1は直読式の器機によるか或いは直示式の化学試験器によるものであり、他は一定容積の空気からその不

純物を除去分離しこれを適当な実験室的方法によつて定量するものである。

器機による分析は極めて迅速且つ正確であるが測定すべき成分が限られており、又直示式の化学試験器も簡便迅速であるがその精度は余り大きくなく検出或いは半定量に適している。

出来るだけ精密な測定値を得るにはその成分を多量の空気中から分離定量する方法が一般に用いられる。吸収剤に比較的吸収し易いガスに対しては通常にガス洗滌瓶が吸収器として用いられる。比較的吸収し難いガス又は煙霧質に対しては所謂インピンジャーが捕集器として用いられる。前者の内ではガラス濾過版を付した通気器が吸収効率が良く一般に用いられている。

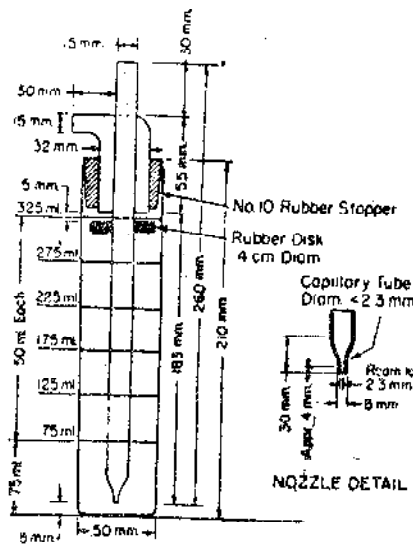


第 1 図

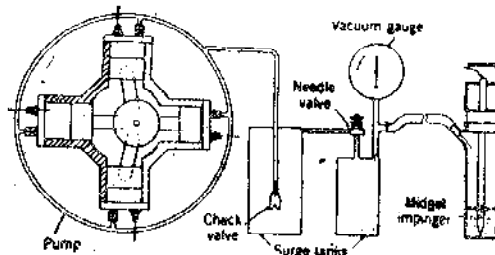
第1図は Greenberg-smith impinger と云ひアメリカに於ける粉塵捕集器の標準型である。又一般のヒューム及びミストの捕集にも用いられている。この機構は狭いガス導入管の先端 (dia. 2.3 mm) から急速に吹き出る空気がその前面 5 mm に位置する障壁に衝突することにより、粒塵の粒子が水中に捕捉されるものである。導入管を挿入するシリンダーには吸収液を約 100ml 入れる。試料空気の流入速度が 1 Cf/min = 28.3 l/min になるとく吸引を行う。

尚もつと簡便に改造されたインピンジャーは第2図の様なものであつて、これはガス導入管の先を器底から 5 mm まで挿入して先の障壁をなくしたものである。之等を又全部ガラスすり合せで作つたものもある。又小型のインピンジャーは一般に 10ml の吸収液を入れ、空気の導入速度は 3 l/min。第3図は小型インピンジャーにポンプを結合してガスを捕集している状態を示す。インピンジャーを用いても捕集効率の悪い、粒子の小さい煙霧質には、Cascade impactor, 電気沈澱器、熱沈澱器、

濾過器等が用いられる。

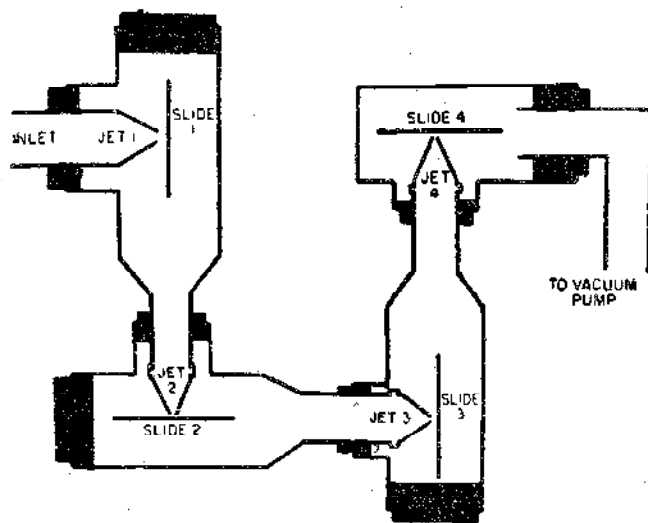


第 2 図



第 3 図

小型インピンジャーに連絡するポンプ



第 4 図 インパクト

Cascade impactor は細い噴孔 jet から空気を極めて高速に噴出せしめ近接した障壁に強く衝突せしめ煙霧質粒子を沈積せしめるものでインピンジャーよりも更に捕

集能力が大である。第 4 図は impacter を図解したものでガラス板に対して直角の位置した直列の 4 つの jet から成立っている。jet とガラス板との距離に各 1 mm, jet を通る空気の噴出速度は 16.7l/min である。jet の寸法及び空気の流速が 16.5 又は 17.5l/min のときの jet を通る噴出空気速度は第 3 表に示す如くであて 1, 2, 3, 4, と順次小粒子を沈降させる事が出来る。従つて本器により煙霧質粒子の大体の大きさの分布を知る事も出来る。

表 3 表 Cascade Impactor の Jet 寸法, 空気速度及び捕集粒子の大きさ

Jet No.	Jet 寸法 cm	Jet 空気速度 m.p.h.	粒子の大きさの範囲 μ
Cascade Impactor (空気流速 = 17.5l/m)			
1	1.9 × (0.6 ~ 0.7)	5	200 ~ 10
2	1.4 × 0.16	30	20 ~ 3
3	1.4 × 0.10	50	7 ~ 1
4	1.4 × 0.06	80	3 ~ 0.7
改良した Cascade Impactor (空気流速 = 16.5l/m)			
1	1.1 × 0.1	~ 60	0.7
2	0.9 × 0.8	~ 60	1.5 ~ 0.25
3	0.7 × 0.05	~ 180	1.1 ~ 0.15
4	0.7 × 0.02	< 700	0.7 ~ < 0.1

ガス成分の分析法

空気汚染成分定量は、空気の中よりこれを分離すれば多くの場合通常の化学分析法を適用しうるものである。しかし空気中の濃度は極めて微少であるから、可成多量の電気を採集し、定量には比色法を用いることが多い。

1. 二酸化硫黄

初期の空気汚染の研究に用いられた方法は Marston, Wells の方法である。澱粉で着色したヨード溶液の少量を入れた 20l 瓶を減圧とし、これに空気試料を導入した後、密栓して激しく振り、残留ヨードを滴定する。

その後に行われている通気器による捕集法を大別すると、A = 酸化硫黄を含む空気をヨード溶液に通じて吸収させる方法、B = 微酸性とした過酸化水素水に吸収させる方法、C = アルカリ溶液に吸収させる方法の 3 種がある。

A. 残留ヨードをチオ硫酸溶液で滴定するのが普通であるが、二酸化硫黄により減少したヨード澱の青色を光度測定する方法もある。吸収剤としてのヨード溶解は出来る限り稀薄な方が通気に依るヨードの押発損失が少ない。0.001 ~ 0.005N を用いる。この場合ヨードカリ 1g

生産と技術

及び澱粉 1g 程度の添加はヨードの損失を防ぐ上に有効である。A 操作の 1 例を示すと 0.005N ヨー I 溶解 75ml に 0.5 l/min の流速で空気を通じ、その 50ml をマイエルにとり 0.01N のチオ硫酸ソーダ溶液で滴定する。

B. 過酸化水素で酸化されて生じる硫酸をブロムフェノールブルーを指示薬として水酸化バリウム溶液で滴定する。或いは電導度測定により定量するか、硝酸鉛、又は塩化バリウムを加えて生じた沈澱を比濁測定する。酸化剤は 3% 過酸化水素水の代わりに 5% KClO_3 溶液も用いられる。

C. 1N 苛性ソーダ溶液を入れたガラス濾過板付通気瓶に空気を 0.5~1 l/min の流速で通じ、溶液を酸性とした後、遊離された二酸化硫黄をヨード滴定その他の方法で定量する。二酸化硫黄は吸収に際し、酸化される恐れがあるから、これを防ぐために Ries は 10% 苛性ソーダ吸収溶液中に 0.002mol/l の第 1 塩化錫を含有せしめている。A. M. Stong は 0.05N 苛性ソーダ溶液中に 1% のグリセロールを含有せしめている。

2. 無水硫酸

無水硫酸又は硫酸は通常煙霧質として存在するから、ガラス洗滌瓶では完全に捕捉出来ない。目の細かいガラスフィルター、濾紙による濾過法、Ninapactor, 静電気沈澱器等によつて捕捉される。無水硫酸は屢々多量の二酸化硫黄と混在するが、ガラスフィルター、又はガラス製 Ninapactor により無水硫酸の粒子を分離し、これを水にとがして電導度測定又はアルカリ滴定で定量することが出来る。又両者を isopranyl alcohol 中に通じると無水硫酸のみが溶解するから、これを塩化バリウムを以て光電比濁する方法もある。尚硫酸イオンの直接滴定の内部指示薬として Tetrahydroxyquinon が推奨されている。その操作の 1 例は約 2,000 P.P.m. の硫酸イオンを含む試料溶液 25ml をフェノールフタレンが脱色するまで塩酸で中和し、これにエタノール 25ml と指示薬約 0.2g を加えて容器を振りこれを溶解せしめ、標準塩化バリウム滴液で液が赤色になるまで滴定する。尚硫酸イオンの迅速測定法としては著者等の行つた紫外部光度測定が便利である(廢液分析参照)

3. 酸化窒素

測定原理は硝酸として酸化捕集しこれによりフェノールスルホン酸を硝化して有色の nitro phenol disulfonic acid を生成せしめこれを比色する。

空気 10 l を 1 時間内に 40ml の吸収液中に通じる。吸収液は 5% 苛性カリ溶液 35ml と、3% 過酸化水素 5 ml とからなる。吸収液 25ml を蒸発乾涸し、これに phenol

disulfonic acid 溶液 1 ml を加えガラス棒で急速且つ完全に混合する。水 1 ml と硫酸 3~4 滴を加え、湯浴上で 2, 3 分加熱する。次いで水 25ml と過剰のアモニア水 (1:1) 約 20ml を加え、100ml のメスフラスコに移す。もし透明でなければアルミナを加えて濾過する。ネスラー管を用いて液の着色度を標準溶液と比色する。phenol disulfonic acid 溶液の作製はフェノール 25g を湯浴上で濃硫酸 150ml にとがし更に 15% 無水硫酸を含む、発煙硫酸 75ml を加えて、100°C に 2 時間加熱した後、光を遮断して貯える。

4. アムモニウム塩

インピンジャーを用い水中に捕集し、これをネスラー試薬を用いて比色するが、アルカリ性としてフェノール・ソジウム・ハイポクロライド試薬により発現する青色を比色する。

5. 弗化物

1% 苛性ソーダ吸収液を含むインピンジャーに空気を導入、捕集する。これにまづ硫酸或いは過塩素酸を加えて亜弗化水素酸として蒸溜分離し、定量は Zr アリザリンレーキ、又は Al ヘマトキシシンレーキの褪色度を測定する事により行う。硝酸トリウム、硝酸セレンを以て滴定する方法もある。

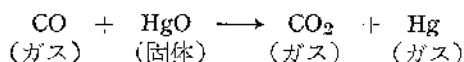
蒸溜操作の例; 試料 100ml を 5 ml まで濃縮し、10ml 過塩素酸と少量の水を以て蒸溜フラスコに移し入れる。フラスコに 10~12 個のガラス玉を加え、更に塩化物を沈澱さすために硝酸銀 0.5g を加える。過塩素酸の温度を 135 ± 5°C に保持しながら水蒸気蒸溜を行い、85~90ml の溜出液を集める。溜出液は 0.05N の苛性ソーダを以てフェノールフタレンの着色する迄中和し、次いで塩酸で PH=4.6 程度の酸性となし、これを一定容量とし比色試料とする。

Al ヘマトキシシン法は極めて鋭敏であるが使用ヘマトキシシンが空気により酸化されるため、色調が不安定なる欠点がある。これを改良したものが始めから酸化したヘマトキシシンを用いる Priehl の方法である。即ち水浴上で 60°C に加温した 0.09N 塩酸 55cc に再結晶したヘマトキシシン 0.1g を加え、溶液を攪拌し、とけるまで加温する。まだ温い間に 0.02N 苛性ソーダを溶液が赤くなる迄加え、次に 3% 過酸化水素 3 cc、1% 錯酸 100cc を加える。この溶液は次の「指示薬」を造る 1 時間前から放置する。一方標準 Al (0.05mg Al/cc) 100cc に水 850cc 加へ重曹飽和溶液 25cc と先の酸化ヘマトキシシン溶液 15cc を加えて攪拌する。1 時間放置後、1:2 錯酸 10cc を加え溶液を攪拌し 48 時間放置する。この試薬は約 9 日間安定であ

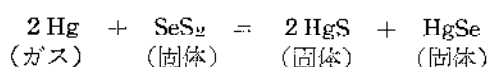
る。弗素添加後2時間してから測定する、4時間以内は安定、測定波長550mm, PHは重曹にて4.6に調整する。

6. 一酸化炭素

A. 酸化剤により酸化する方法、空気の一定量を I_2O_5 を満たし $150^\circ C$ の管に通じ遊離する I_2 をKI溶液中に捕集しそれを滴定又は比色する。又空気を $175\sim 200^\circ C$ に保持した粒状 HgO を満たした反応管中に通じ次の反応による反応管の重量減を測定する。



或いは発生する Hg を SeS_2 の試験紙上に通じ紙上に生じる黒色の長さを測定する。



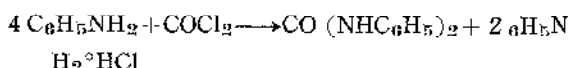
この方法により100万分の1%までの CO が測定出来る。

B. 燃焼法、白金線、Hopcalite、及び $PdCl_2$ を用いて燃焼せしめる方法は測定装置に依されている。

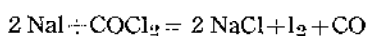
C. 比色法、血液にピロガリツク酸とタンニン酸の等量混合溶液を加えると、血液はタンニン酸と結合して灰色となる。然るに既に CO と結合した血液ではエンジ色に留まる。この性質を利用して比色する。

7. ホスゲン

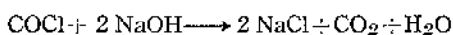
A. 空気をアニリンの冷飽和水溶液に通じると定量的にDiphenyl ureaの沈澱を生ずる。これを秤量するか或いは又窒素量をKjeldahl法により定量する。



B. 試料空気を2%の NaI のアセトン溶液中に通じ遊離する Cl_2 を滴定する。



C. 酒性ソーダ標準溶液に空気を通じ、後過剰のアルカリ又は生成の塩化物を滴定する。



8. シアン化物

A. フェノールフタレインと $CuSO_4$ の混合溶液に Na_2PO_4 緩衝液を混じったものを吸収液としてインピンジャーに空気を通じる。シアン化物は定量的にシアン化第1銅を沈澱し、同時にフェノールフタレインを赤色の型に酸化する。これを比色する。フェノールフタレインの代わりに O -クレゾールフタレインを用いると感度を増す。

B. CN^- を中性又は酸性で臭素水によりブロムシアンとし過剰ブロムを除いた後、稀ピリジン水溶液中でベンゼンの如きアミンを反応せしめると赤色を呈するか

ら、これを比色する。又 CN^- をクローラミンTを以てクロロシアンに変じ、これにbis-pyrazoloneと3-methyl-1-phenyl-5-pyrazoloneを0.1%含むピリジン水溶液を反応せしめると発色する。波長 $630m\mu$ で吸光度測定を行う。

C. CN^- のアルカリ性溶液に $FeSO_4$ を加えて温めると、黄血塩イオンを生成するから、これをプルシアンブリウとして比色する。

D. CN^- をチオシアンイオンとし、ロダン鉄として比色する。(廃水分析法に記載)

9. 塩素

A. 沃度加里法KI溶液中に空気を通じ遊離する沃度をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。この場合生成した沃度が空気の流通により気化損出することを防ぐため、4%KI溶液を入れた通気瓶の後に2%KI溶液を入れ第2通気瓶を連結する。通気速度は0.5 l.p.m程度、又30%KI溶液を含有する濾過板付通気瓶を用いる時は通気速度は5~10 l.p.mに高めることが出来る。何れの場合もブランク測定値を控除する。

B. O -トリジン法

O -トリジン試薬10mlを入れた細長い通気器(6"長、0.75"径の管に $\frac{1}{8}$ "通気管を挿入したもの)に手働ピストン式ポンプで0.6 l.p.m程度の速度で通気し、生じる黄色を標準 $K_2Cr_2O_7$ 溶液と比色する。

試薬は O -トリジン1gを濃塩酸100mlにとかしたものを水で11に稀釈して作成する。

C. アルカリ法

O -トリジン法では特に塩素濃度が少々高い時は吸収率が良くない。この場合吸収剤としてアルカリ溶液を用いているのが良い。0.1N $NaOH$ 10mlを含む小型インピンジャーに3 l.p.mで通気し、吸収液に O -トリジンを加えた時5 NH_2SO_4 0.1mlを加えて中和し $445m\mu$ で吸光度測定する。

10. ベンゾール

ベンゾールを硝化してm-dinitrobenzenとして之れを還元法或いは比色法で定量する。

A. 還元法 特種の蛇管型の硝化吸収器を用いる。濃硫酸と発煙硝酸($d=1.5$)の等容量の混合液10ml中に40ml/minの速度で1~2lを通気する。

反応後液を洗出して40% $NaOH$ で中和、硫酸ナトリウム25gを加え15mlとし水蒸気蒸溜に附す。溜出速度5 ml/min, 溜分100mlに $NaHCO_3$ の1gを加え CO_2 を通じ溶存酸素を除く。40% H_2SO_4 25mlを加え温浴で5分間温めてから $TiCl_3$ 溶液の一定量を加え更に10分間温め

生産と技術

る。過剰の $TiCl_3$ を 10% $KCNs$ を指示薬として $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液で滴定する。

B. Butanone 法 還元法と比べて精度は少々劣るが測定が迅速である。通気器は径 0.9cm の管に長さ 10cm にわたりガラス丸を充填し、その底に内径 1mm の細管を附したもので、この通気管に硝化混酸 2ml を入れ管底の細管から 20~30ml/min の速度で通気する。

或いは通気管を用いず空気の一定容量を分滴漏斗にとり混酸 2ml と振り反応せしめる。

反応液は水 25ml で薄め、冷却後 25ml のエーテルで抽出、抽出液をエタノールで 100ml となしその 10ml にブタノン 1ml と 40% $NaOH$ 2 滴を加え、振盪 10 分間放置、更に氷酢酸 5 滴を加え攪拌、10 分放置後比色する。

11. ハロゲン化炭化水素

Sulfur-Lamp 法 本法は第 1 に有機溶媒中に捕集することと、次にその溶剤を燃焼すると同時に塩素化合物を分解させる、そこに生成される塩化水素を稀アルカリに吸収し次にこれを定量する。

Lamp burner は 25ml のマイエルフラスコの中に 3/8 in. dia. ガラス管をとおしたコルクをそなえたもの空気 40 l を鉛アミルの 75ml を入れた吸収管中にとほす。空気速度 1 l/min

Sulfur-lamp. で 2 時間内に一定量の鉛酸アミルを燃焼させ、その燃焼ガスを吸収して 0.01N $NaOH$ の 25ml を

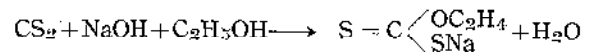
入れた吸収管内に通じる。反応後内容物をとり出し 0.03N HNO_3 で M. R を指示薬として中和し、ついで 3~4 ml に蒸発濃縮した後クロム酸カリを指示薬として 0.01N $AgNO_3$ で滴定する。

12. CS_2

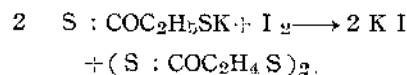
A. ジエチルアミン法 ジエチルアミン鉛酸銅との作用により有色化合物銅 diethyl dithiocarbamate を生成することを利用して比色する。

II_2S はこの試薬で発色するので pbacetate paper で濾過してとるか先にアルカリ水溶液をとほして捕捉する。

B. Xanthate 法



生成したキサンテートは銅キサンテートとするが沃度法を行ふ。



エタノール性のアルカリ 5% 溶液中に吸収し、N 鉛酸で、フェノールフタレインで酸性、リトマス紙でアルカリ性まで中和し、澱粉を加えて 0.0068N 沃度溶液で滴定する。

以上主なる廃ガス成分に就ての分析法を述べたが、別項廃水分析法をも参照せられ度い。

廢水の分析法

大塚大学教授 新 良 宏 一 郎

水は天然資源の中で最も重要なものの一つで河川湖沼等は太古から飲用水、家庭用水、灌漑用水及び家畜の飲用水、魚介繁殖のために利用されてきた。所が鉱業工業が発達するにつれてそれ等工場の廢水が過度に河川湖沼に放流されその汚染が著しくなり、飲用水に適しくなくなり、溶存酸素量の不足と毒物等の投入により水中生物を死滅させ或いは又耕地に灌漑される水が腐敗することから作物を枯死させる等の問題が起るようになった。

元來河川等は自己清浄作用 (Self-purification) を有しているが、河川に廢水が放流されると溶存酸素が減少する。硫化水素等は直接酸素と作用する、この反応は放流点よりわづかの地点で完結する。懸濁物は河床に沈降して汚泥床を作る原因となり又コロイド物質の多くは微生物の作用のため沈降し汚泥層に加わる。之等溶性物

質、沈澱物は共に酸素を消費して分解を起し、有機物は微生物の作用で酸化還元を起し溶性物質又はガスとなる。所がこの分解を起すためには十分な酸素の供給が必要であつて、河川等は青緑色の藻或は葉緑素を有する微生物等が酸素を放出し、大気との接触による酸素供給と相俟つて汚物等を酸化して自己の力による自然の状態に近づける、之等酸素供給植物、微生物の生長は河川等の清浄さの指針となる位である。所がこのような植物等は日光、温度により影響を受ける。日光により作用が活発となり酸素放出量が増大する。米国の Illinois River に於ける酸素含有量の光による影響を第 1 図に示す。温度が高いと微生物の作用が活発で酸化が促進される。又流速が早い場合とか、非常に稀積された場合は酸化が進み、早く清浄になる。