

# 硫黄酸化物自動測定機の精度に関する研究

特殊公害科・テレメーター室

我が国の硫黄酸化物に係る環境基準の測定法は溶液電導法が採用されているが、環境濃度が環境基準の年平均値12~40ppb前後の低濃度になってくると、その測定精度が大きな問題となってくる。

本研究はこうした問題に対処するため、環境庁の委託を受けて全国公害研究協議会が各研究機関でとりくんだものの一環で、硫黄酸化物自動測定機の妨害物質と考えられるアンモニアの影響を調べたものである。

その結果、アンモニアはSO<sub>2</sub>計に負の影響を与えること、このアンモニアの影響をとり除くためシュウ酸トラップを装着するとアンモニアの除去効率はほぼ100%であるが、SO<sub>2</sub>のトラップへの吸着はみられない。耐久性も良く60日連続で大気を通して効果の低下はみられなかったことなどわかった。

## 1 まえがき

我が国の硫黄酸化物に係る環境基準は1日平均値として40ppb（年平均値に換算して12~20ppb）以下と制定され、その測定法は溶液電導法が採用されている。

しかし、規制が効果をあらわし、環境濃度が年平均値で20ppb前後の低濃度になってくると、その測定精度が大きな問題となってくる。

この点に関して、昭和49年度より全国公害研協議会が環境庁からの委託を受け、多くの公害研究機関が参加して、それぞれの観測所や移動測定車で使用中の各自動測定機器についての測定値の正確性、再現性に関する実態を把握するための研究を行ってきた。

本研究はその一環で、硫黄酸化物自動測定機の精度に関して、低濃度アンモニアによる影響を把握した。同時に、アンモニア除去を目的に、すでに一部で実用されているシュウ酸トラップの効率試験、硫黄酸化物吸着試験および耐用試験を行い、実用上の問題点を検討した。

## 2 実験方法

使用した機器装置等とその型式、性能等は次に述べるとおりである。

硫黄酸化物自動測定機は、Table I に示した仕様の異なる2機種を用いた。

型 式	D-GR-3C	D-GRH-2
製造年月	1971.10	1974.8
使用レンジ (ppm)	0~0.2	0~0.5
測定方式	測定セルと対照セルの導電率の比を測定	測定セルと対照セルの導電率の差を測定
測定範囲	0~10ppm 3レンジ	0~10ppm 5レンジ
吸収液組成	5×10 <sup>-5</sup> N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.006% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1×10 <sup>-5</sup> N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.006% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
吸収液量	20 ml	20 ml
通気速度	1.0 l/min	1.0 l/min
通気時間	57分	57分15秒

Table I 供試SO<sub>2</sub>計の型式・仕様

標準ガス発生装置は、アンモニアはSGG-1（紀本）を用い、二酸化硫黄は自作したものを用いた。

両者とも標準ガス発生方法は、パーミエーションチューブ（ガステック社、パーミカル有効長10cm）を用い、希釈ガスは実験室空気をソーダライム、シリカゲル、活性炭の順に通して用いた。

又、標準ガスの分析方法は、二酸化硫黄はパラロザニン法、アンモニアはインドフェノール法（JJSに準拠）によった。

### 2.1 低濃度アンモニアによるSO<sub>2</sub>計への影響

試験はFig 1 に示した装置を組み、①アンモニアが単独の場合のSO<sub>2</sub>計の指示、②SO<sub>2</sub>が16ppb共存した場合のアンモニアの影響、③SO<sub>2</sub>が28ppb共存した場合のアンモニアの影響の3項にわたって、低濃度アンモニア（0~80ppb付近）領域で行った。

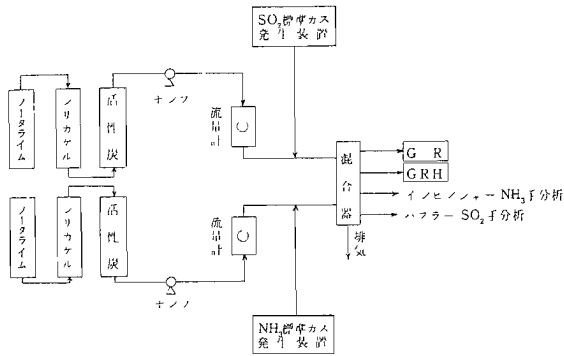


Fig 1 アンモニアの影響試験装置

SO<sub>2</sub>が含まれない時、およびアンモニアに比べ極く濃度が低い時、SO<sub>2</sub>計の指示がマイナス側にふれるので、GR計ではあらかじめゼロ点をプラス30ppbの位置にセットし、毎時オートゼロの入るGRH計では入力部をつなぎ換えてマイナスの指示がよみとれるようにした。

## 2.2 シュウ酸トラップ効率試験および耐用試験

### 2.2.1 効率試験

2.1の各試験終了後に、GRH計の前にシュウ酸トラップ(OA-T)を装着し、さらにガス導入を継続し、指示値が長時間に渡って安定したら読みとり、次式により効率を求めた。

$$E = (C_2 - C_1) / (C_0 - C_1) \times 100 (\%)$$

C<sub>0</sub>: SO<sub>2</sub> → a ppb、NH<sub>3</sub> → 0 ppb、OA-Tなしの場合のSO<sub>2</sub>計指示値

C<sub>1</sub>: SO<sub>2</sub> → a ppb、NH<sub>3</sub> → b ppb、OA-Tなしの場合のSO<sub>2</sub>計指示値

C<sub>2</sub>: SO<sub>2</sub> → a ppb、NH<sub>3</sub> → b ppb、OA-T装着の場合のSO<sub>2</sub>計指示値

E: NH<sub>3</sub> → b ppb共存する場合のOA-T効率

### 2.2.2 耐用試験

新しいシュウ酸トラップに環境大気を10ℓ/minで連続通気し、15、30、45、60日ごとに100ppb付近のアンモニア標準ガスを通気し、SO<sub>2</sub>計の指示値およびインピッドンメーター法による測定値からシュウ酸トラップの耐用度を試験した。

なお、参考のために環境大気中のNH<sub>3</sub>濃度およびSO<sub>2</sub>濃度を測定した。

## 3 結果および考察

### 3.1 低濃度アンモニアによるSO<sub>2</sub>計への影響

#### 3.1.1 GR計への影響

パラロザニン法によるSO<sub>2</sub>濃度が各々0、16、

28 ppbの時、低濃度アンモニアを共存させた場合のNH<sub>3</sub>濃度とGR計指示値の関係はFig 2のとおりであった。

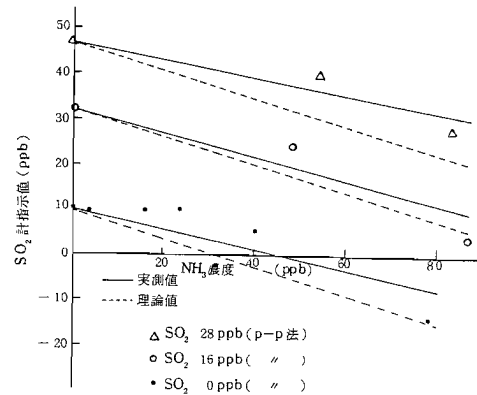


Fig 2 NH<sub>3</sub>濃度とGR計指示値

両者の濃度がこの範囲ならば、アンモニアがGR計に負の影響を及ぼすことがわかる。

Fig 2において破線は次の理論式<sup>1)</sup>によるものである。

$$C = C_1 - 0.31 C_2 \quad (1)$$

C<sub>1</sub>: SO<sub>2</sub>濃度 (ppb) ここではNH<sub>3</sub>濃度が0の場合のSO<sub>2</sub>計指示値

C<sub>2</sub>: NH<sub>3</sub>濃度 (ppb)

C: SO<sub>2</sub>計指示値 (ppb)

#### 3.1.2 GRH計への影響

同じくパラロザニン法によるSO<sub>2</sub>濃度が各々0、16、28 ppbの時、低濃度アンモニアを共存させた場合のNH<sub>3</sub>濃度とGRH計指示値の関係をFig 3に示す。

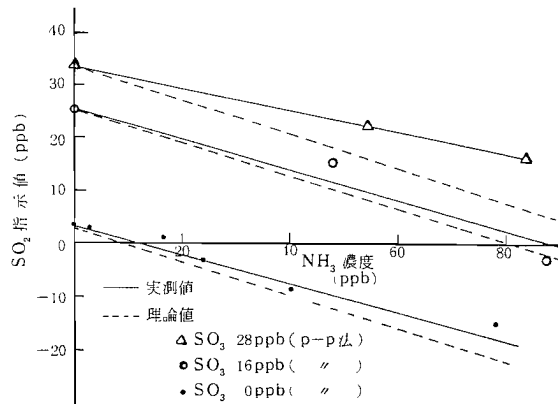


Fig 3 NH<sub>3</sub>濃度とGRH計指示値

破線は、3.1.1 (1)式によるものである。

この濃度範囲では、アンモニアはSO<sub>2</sub>計に負の影響を

あたえることがわかる。

### 3.2 シュウ酸トラップ効率試験および耐用試験

#### 3.2.1 効率試験

SO<sub>2</sub>と低濃度アンモニアを共存させた時、シュウ酸トラップの有無によるGRH計指示値とパラロザニン法によるSO<sub>2</sub>測定値の関係をFig 4に示す。

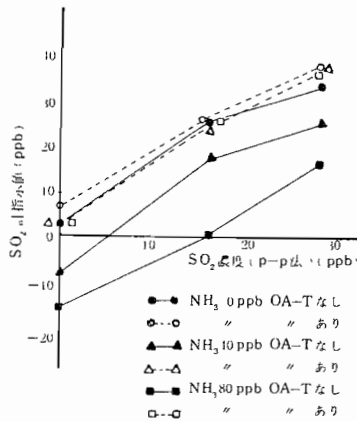


Fig 4 シュウ酸トラップの有無によるSO<sub>2</sub>計指示値

この図からも、シュウ酸トラップがこの範囲でのアンモニアのSO<sub>2</sub>計に及ぼす負の影響をとりのぞくに有効であることがわかるが、2.2.1の効率式によっても効率はほぼ100%であった。

また、この試験でNH<sub>3</sub>が0の時はSO<sub>2</sub>のシュウ酸トラップへの吸着を調べることができるが、吸着はみられなかった。

#### 3.2.2 耐用試験

試験結果はFig 5のとおりである。

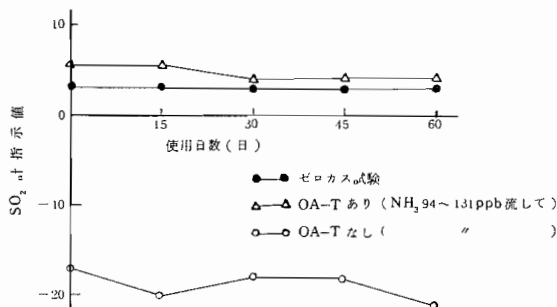


Fig 5 シュウ酸トラップ耐用試験

OA-T効率は100%を超え、反対に4~13% SO<sub>2</sub>計に正の影響を及ぼしていることがわかる。

### 3.3 環境大気中のNH<sub>3</sub>濃度およびSO<sub>2</sub>濃度

実験室の周辺で環境大気中のNH<sub>3</sub>濃度およびSO<sub>2</sub>濃度を測定したが、結果はTable IIのとおりである。

Table II 環境大気中のNH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>濃度

測定年月日	NH <sub>3</sub> 濃度 (ppb)	SO <sub>2</sub> 濃度 (ppb)
S51. 12. 27	8	2
S52. 1. 5	14	7
6	N. D.	4
7	N. D.	18
8	N. D.	10
12	4	3
13	8	2
14	4	4
16	7	3
17	4	8

### 4 まとめ

アンモニアはSO<sub>2</sub>計に負の影響を及ぼし、その割合は(1)式(3.1.1)からはアンモニア10ppbにつき3ppb程度であり、今回の試験からも、ほぼ同じ値がそれ以下の値が得られた。

今回の環境大気中のNH<sub>3</sub>濃度はTable IIにみられるように最高で14ppbで、これによる負の影響は4~5ppbと考えられる。しかし、NH<sub>3</sub>濃度30~40ppbの環境は存在し、この場合の10ppbの負の影響は大きい。

シュウ酸トラップのアンモニア除去効率は、ほぼ100%で、60日の連続使用でも効率の低下はみられなかった。

またSO<sub>2</sub>のシュウ酸トラップへの吸着もなかった。

シュウ酸トラップのSO<sub>2</sub>計への正の影響は乾燥された導入空気によりシュウ酸の昇華がおこるためであり、自然大気の湿度程度あれば影響はないとの報告もある<sup>2)</sup>。

#### 参考文献等

- 1) 全国公害研協議会 自動測定機等の精度に関する研究 昭和51年3月
- 2) 自動測定機等の精度に関する研究検討会議 昭和52年2月