自動車排気ガス中の鉛の交流ポーラログラフ分析*

石井 猛，武者 宗一郎**

(1970 年 4 月 30 日受理)

自動車排気ガス中の鉛を交流ポーラログラフで定量する方法について検討した。

著者らが考案した試料採取装置中で自動車排気ガスを 1.2*F* 塩酸 20 ml で 60 秒間加熱抽出する。室温まで冷却したのち、25 ml メスフラスコに移し、1.2*F* 塩酸で標線まで希釈する。溶液の一部を電解びんにとり、5 分間窒素通気後、 $-0.1 \sim -0.8\text{V}$ (vs. Hg-pool) の加電圧範囲で交流ポーラログラムを記録し、あらかじめ作成した検量線で鉛量を定量する。

本法は、試料の灰化および蒸発乾固などの複雑な操作の要なく迅速で、かつ簡単である。

1 緒 言

ごく最近の情報によれば、米国での大気汚染の 60% は、自動車の排気ガスによるものであるといわれている。

わが国においても、近時、自動車数の急激な増加にともなってガソリン消費量も増加している。特に都市部では、ガソリンの燃焼から生ずる排気ガスが都市公害問題（大気汚染）を引き起こし、国民の健康管理上重大な関心事となっている。

自動車排気ガス中の有害成分は、一酸化炭素、炭化水素、窒素化合物、無機鉛化合物などである。現在、前者の（3 種類）に関する研究はかなり行なわれ、実用分析にまで応用されている^{1)~4)}。

事実、一酸化炭素について排出量規制命令が出されているが、無機鉛化合物に関する研究はきわめて少ない状態にある⁵⁾。

大気汚染物質の一要因として考えられるこの鉛は、ガソリン中のアンチノック剤として使用されている四エチル鉛（以下 TEL と略記）が源である。またこの TEL は人体には猛毒である⁶⁾。

以上のような観点から、さきに著者らは、交流ポーラログラフによるガソリン中の鉛の定量方法を案出した⁷⁾。

さらに本研究は、分析化学上はじめての試みと考えられる交流ポーラログラフの技法を導入して自動車から排

気される鉛を感度よく、かつ簡単に交流ポーラログラフによって定量しようとするものである。

また、自動車排気ガスについての試料採取方法は、JIS の煙道および煙突の排ガスに規格されている方法⁸⁾に準拠し、著者らが考案した採取装置を使用して、わが国で走行モードとして規制されている 4 モード試験法（運輸省交通技術部）による鉛の排出量を測定した。その際、一酸化炭素の同時定量も行ない、その結果との関係と比較することにより興味深い結果が得られた。

また、低濃度の測定については、原子吸光測定およびオシロポーラログラフの技法をも導入して検討し定量した結果をも含めて以下に報告する。

2 装置および試薬

交流ポーラログラフ：既報の石油中のマンガン⁹⁾、バナジウム¹⁰⁾、ガソリン中の鉛⁷⁾の定量と同様の装置を使用した。

柳本ポーラロビジョン PE-20 型、および日立 207 型原子吸光分光分析装置などを使用した。

試薬：塩酸は半井化学製試薬特級品を使用し、鉛標準液は半井化学製試薬特級品の塩化鉛を上記塩酸に溶解して 100 ppm の溶液を調製した⁷⁾。

その他の試薬は、すべて市販特級品または最純試薬を用いた。

3 実験と結果

3.1 支持電解質

前報⁷⁾のガソリン中の鉛で報告した鉛の最適の支持電解質である塩酸（濃度 1.2*F*）を適用した。

得られた鉛の還元波（比較のために直流ポーラログラムもあわせて示す）は、Fig. 1 に示すような左右対称の

* 自動車燃料中の金属元素の定量分析に関する研究（第 2 報）。第 1 報は石井 猛，武者 宗一郎：本誌，19，1360 (1970)

** 大阪府立大学工学部応用化学教室：大阪府堺市百舌鳥梅町

Fig. 1 A. c. and d. c. polarograms for lead determination

① A. c. polarogram; ② D. c. polarogram

典型的なピークを持つ可逆波である。

なお、交流ポーラログラフは直流法に比べ感度が良好で、基礎液によっては、その特質上酸化還元電位のかなり近接している他種元素による影響が直流法に比べ少なく、除酸素が不必要などの利点を有する。以上の諸点を考慮に入れ、本法においては、交流ポーラログラフを用いた¹¹⁾。

3.2 無機鉛化合物の交流ポーラログラム

排気ガス中の鉛は内沼⁹⁾の報告によれば、 PbClBr が最も多く、運転条件により 30~90% を占めており、残りの大部分は PbClBr と塩化アンモニウムの複化合物、すなわち $\alpha\text{-NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{PbClBr}$ 、 $\beta\text{-NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{PbClBr}$ 、 $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbClBr}$ である。塩素、臭素を含む化合物が大部分なのは、ガソリンに掃鉛剤として二臭化エチレンおよび二塩化エチレンが使用されているためである。硫酸鉛および $\text{PbO} \cdot \text{PbClBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ も若干検出されており、またリン系添加剤を含むガソリンの場合、 $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbClBr}$ が約 20% を占める。エンジン燃焼室および排気管内の鉛化合物の主成分は、 PbClBr および $\text{PbO} \cdot \text{PbClBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ であり、これらが排気ガス中に微量含まれるアンモニアと気相-固相反応するので、排気ガス中には PbClBr と塩化アンモニウムの複化合物が含まれるものと考えられている。

以上のことを考慮して、1.2F の塩酸に酸化鉛、臭化

鉛、酸化鉛と臭化鉛との混合、塩化鉛、酸化鉛と臭化鉛および塩化鉛との3種類の混合、そしてリン酸鉛が 25 ppm になるようにサンプリングしたものと、前報で案出した方法⁷⁾により、ガソリン中の鉛を塩酸相に抽出したものととの交流ポーラログラムをそれぞれ記録した。その結果を定性的にまとめて比較したものを Fig. 2 に示す。

Fig. 2 A. c. polarograms of various lead compounds

Fig. 2 より、すべてのポーラログラムは -0.41V に同じ波高を示した。したがって、排気ガス中から排出される鉛化合物の種類によらず同波形を示すものと考えられる。

3.3 検量線の作成

鉛の標準液を 100 ml メスフラスコ中へ各濃度別 (0~50 ppm) にそれぞれピペットで採取し、1.2F の塩酸で標線まで希釈する。それぞれの溶液の交流ポーラログラムを記録して検量線を作成した (Fig. 3, A)。その結

果、交流波高対濃度は 2~50 ppm の範囲で良好な直線性を示すが、排気ガス中の鉛の測定は短時間なので低濃度における感度の良好な検量線が必要であると考えられる。そこで、原子吸光分析装置とオシロポーログラフ

を利用した。標準液は交流ポーログラフの場合と同じ要領で行なった。原子吸光分光分析装置でも 2 から 50 ppm の間で直線性を示し、検出限界は交流ポーログラフと同じ感度であった {Fig. 3 (B)}。さらに低濃度の検量線はオシロポーログラフで行なったが、その際、後述するが銅も排気ガスから検出されたため定量する必要があると思われるのであわせて Fig. 3 (C) に示した。その結果 1 ppm 以下でも良好な直線関係が得られた。Fig. 3 にそれぞれ{(A), (B), (C)} の検量線を示す。

3.4 鉛の波高に対する共存元素と回収率の検討

実際の自動車排気ガスは、ほかの共存元素を含有していると考えられるので、Table I に示すような微量元素および不純物として含有される可能性のある元素¹²⁾：鉄、カドミニウム、コバルト、亜鉛、ニッケル、バナジウム、マンガン、カルシウム、バリウム、スズ、マグネシウム、銅、アルミニウム、ナトリウム、カリウムの 15 種類につき、鉛 50 ppm に対して各 50 ppm を含む溶液をそれぞれ調製し回収率について検討した。その結果は、Table I に示すように、これらの共存元素は鉛に対して、ほとんど影響しないことが確かめられた。

Table I Recoveries of lead

Ions	Pb added (ppm)	Pb found (ppm)	Recovery (%)
Fe ²⁺	50	48.7	97.4
Cd ²⁺	50	49.7	99.4
Co ²⁺	50	49.5	99.0
Zn ²⁺	50	49.2	98.4
Ni ²⁺	50	49.5	99.0
V ⁴⁺	50	49.2	98.4
Mn ²⁺	50	49.2	98.4
Ca ²⁺	50	49.5	99.0
Ba ²⁺	50	49.5	99.0
Sn ²⁺	50	48.9	97.8
Mg ²⁺	50	49.2	98.4
Cu ²⁺	50	49.2	98.4
Al ³⁺	50	49.5	99.0
Na ⁺	50	49.5	99.0
K ⁺	50	49.5	99.0

Pb(II) taken : 50 ppm

3.5 自動車排気ガスの採取方法

自動車排気ガス中の一酸化炭素についての試料採取方法および定量方法は、JIS にも規格され、現在実用分析にまで応用されている。しかし排気ガス中の鉛化合物についてはほとんど報告されていない状態にある。

一酸化炭素についての排気ガス採取方法には、排気管から出るガスを全部採取する方法（バッグ式法、ガラス

Fig. 3 Calibration curves

(A) A. c polarography; (B) Atomic absorption spectrophotometry; (C) Oscillo polarography

フィルター捕集法)と排気管からのガスの一部を採取する方法(石けん膜流量測定法, インピンジャー法)などがある。

バッグ式法¹³⁾: 排気管からの排気ガスをいったんバッグにたくわえて, そこから一定流速で溶媒中に流通させる。この方法を利用するとすれば, 鉛が微粒子であるためバッグ内に付着, たい積しやすいので定量には効果的ではない。

ガラスフィルター捕集法¹⁴⁾: 排気管からの排気ガスをガラスフィルターに吹きつけるようにセットし, そのフィルターを硝酸または塩酸で抽出する。この方法は, 前処理が長いので測定までの時間がかかりすぎる。

石けん膜流量測定法: 迅速, 簡単という主旨にあてはまると考えられるので検討を行なった。その結果, 正確な流量を与えるが, (1) 石けん膜がうまくできない, (2) 石けん膜の出発点が石けんだらけになって出発点が判定しにくいなどのきらいがあった。

インピンジャー法¹⁵⁾: 以上の方法を検討考慮したのち, 比較的簡単で外部からの不純物の混合などの少ないインピンジャーを使用した JIS の方法⁹⁾が最適であると考えられる。JIS に準拠し, 著者らが試作した試料採取装置は吸収率もよく, かつ安価な採取装置である。その装置の概要を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 Sampling system for the determination of lead in automobile exhaust gas

A: Exhaust pipe; B: Impinger; C: Water bath (80°C); D: Heater; E: Phosphorus pentoxide; F: Flow meter; G: Pump; H: Valve

排気管にガラス管をそう入し, 考案した特製のインピンジャー (Fig. 4 の B) すなわち容積 100 ml のインピンジャー内に 1.2*F* 塩酸 25 ml 添加し, その溶液内でバブリングさせる。その際溶液の温度は, 80°C に保つ。流量はフローメーターで測定し, この系内の流れをよくするために, 最後尾をポンプで吸引 (15 l/min) す

るようにする。

3.6 自動車排気ガス中の鉛の交流ポーラログラム

A社製自動車 (空冷 2 気筒・2 サイクル・360 cc) の排気ガスを Fig. 4 の採取装置によって, 3.5 の手法に準じて塩酸溶液中にそれぞれ 60 秒, 180 秒間バブリングさせたのち交流ポーラログラムをおのおの記録し比較したものを Fig. 5 に示す。

Fig. 5 A.c. polarograms of lead in automobile exhaust gas

Car A: Air cooled two-cylinder two-cycle gasoline engine (360 cc); ① 60 sec; ② 180 sec

Fig. 5 に示す鉛の還元波 ($-0.41\text{ V vs. Hg-pool}$) は, Fig. 1 (①) および Fig. 2 の鉛の交流ポーラログラムと比較すれば波形および還元電位からも同一のものと推定される。また, 通気時間による鉛の比例性は定性的ではあるが満足されると考えられるので, 自動車排気ガス中の鉛の定量にじゅうぶん応用できるものと考察する。なお -0.97 V にみられる還元波は, 亜鉛と考えられるが, この車種はガソリンと潤滑油の混合燃料を使用しているため, 潤滑油に添加された亜鉛¹⁶⁾が放出されたもの

と考えられる。

3.7 自動車排気ガス試験方法

自動車から排出される汚染物質を定量的に測定する方法が、自動車排気ガス試験法である⁹⁾。自動車はその運転条件によって排出される量が異なる。しかし一つの車の排気ガスを表示する尺度としては、ただ一つの数値によって簡単に表現したい。そのために採用されるのが走行モードである。現在のところ、排気ガス試験法には、7モード試験法、4モード試験法がある。これらの走行モードは、それぞれの国の道路状況などから考案された代表的パターンであり、前者はアメリカ合衆国で、後者はわが国の運輸省交通技術部が定めた4モード試験法を採用した。それぞれ代表的パターンの走行を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 The tests of seven-mode cycle and four-mode cycle

(I) The test of seven-mode cycle—① Idling 0 km/hr (0.042)[†], ② Acceleration 0→25 (0.244), ③ Cruising 30 (0.118), ④ Deceleration 30→15 (0.062), ⑤ Cruising 15 (0.050), ⑥ Acceleration 15→30 (0.455), ⑦ Deceleration 50→20 (0.029); (II) The test of four-mode cycle—① Idling 0 km/hr (0.11), ② Acceleration 0→40 (0.35), ③ Cruising 40 (0.52), ④ Deceleration 40→20 (0.02); The data for shaded portion is excluded. [†] Number's in the parenthesis show weighting factor.

Fig. 6 から明らかなように、4モード試験法はアイドリング (①)-加速 (②)-定速 (③)-減速 (④) の組み合わせからなりたっている。すなわち、最初の 20 秒間はアイドリング (①) の状態であり、その後 11.5 秒間に 0→40 km (時速) まで加速する。その間に変速ギヤーを

ローからセカンド、サード (四段式であればトップ) まで変速させる。その後 30 秒間は時速 40 km を保ち、エンジンブレーキで 9.5 秒間に時速 20 km まで減速させ、足ブレーキで停止させる (足ブレーキの間は測定しないことになっている, Fig. 6 の斜線部分)。

3.8 測定結果

Fig. 4 に示した試料採取方法により 4 モード試験法で測定したオシロポーラグラムを Fig. 7 に示す。

Fig. 7 Oscillo polarograms of lead and copper in automobile exhaust gas by the test of four-mode cycle

Car B: Water cooled four-cylinder four-cycle gasoline engine (1200 cc); ① Idling; ② Acceleration; ③ Cruising; ④ Deceleration

Fig. 7 から明らかなように、 -0.41V の電位に鉛の還元波が、また -0.2V 付近に銅の還元波が認められた。Fig. 7 からアイドリング (①) の状態のときが最も鉛の排出量が多いと思われるが、測定時間が異なるため、単位体積あたりの鉛量は Table II に示すように加速 (②) が最も多い。ついでアイドリング (①)、減速 (④)、定速 (③) の順序となる。しかし、評価係数 (使用した走行モードの補正係数) をそれぞれの状態の測定値に補正すると、加速の時が圧倒的に大きな値を示し、その後、定速 (③)、アイドリング (①)、減速 (④) の順序になる。

Table II に得られた鉛の定量結果を、JIS に準拠し

Table II Analytical results for lead and copper

Modes	Observed concns. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Weighting factor	Calibrated concns. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Pb	Cu		Pb	Cu
Idling	1143	1173	0.11	125.7	129.0
Acceleration	1242	1366	0.35	434.7	478.1
Cruising	327	771	0.52	170.0	400.9
Deceleration	602	4375	0.02	12.0	87.5
	Total values			742.4	1054.8

て測定した一酸化炭素の連続測定値 (一酸化炭素分析計使用), Fig. 8 と比較すると, 加速の場合はまったく逆になっている. ほかの状態の場合はほぼ一酸化炭素と同じ結果が得られた.

Fig. 8 Determination of carbon monoxide in automobile exhaust gas by the test of four-mode cycle

Car B: Water cooled four-cylinder four-cycle gasoline engine (1200 cc)

測定中に予測しなかった銅が検出されたので, 鉛の測定値とともに Table II に示したが銅がなぜ検出されたかについては明らかでない. おそらく自動車構造上に原因があるのではないかと考えられる. 4 モード試験に使用した自動車は, 水冷 4 気筒・4 サイクル・1200 cc の普通乗用車である. このほか, 空冷単気筒・2 サイクル・400 cc の自動車で測定した結果の交流ポーラログラム (Fig. 9) は, 銅の還元波が認められ, また Fig. 5 の車種では銅の還元波は認められない. 前述したガソリン

Fig. 9 A.c. polarogram of lead in automobile exhaust gas

Car C: Air cooled one-cylinder two-cycle gasoline engine (400 cc)

にも銅が認められないことから自動車構造上に原因があるものと考察する.

労働環境 (8 時間労働) に対する鉛の許容濃度は $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, また日本公衆衛生協会による生活環境の許容濃度は労働環境の $1/10 \sim 1/100$ が適当とされているので, 生活環境の鉛許容濃度は $15 \sim 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とみればよいであろう. この濃度を規準にして, Table II の鉛排出濃度を考察すると, すべての状態で許容濃度以上の鉛を放出している. この鉛は, 大気によって拡散され許容濃度以下になる. しかしながら, 最近自動車数の急激な増加にともなう排気ガスの増加, また上空からの飛行機排気ガスによる汚染などを考えると, 現状のままでは増加することはあっても減少することはないであろう.

4 結 言

本研究は, 4 モード試験法に準拠した不連続分析, つまり時間をきめてサンプリングを中断させたのち, 交流およびポーラログラムで測定した. しかしながら, 自動車の構造および排気ガスの状態を考えると, 一酸化炭素測定のように連続分析方法を考察すれば, 今後さらに興味ある結果が得られるのではないかと期待し, さらに著者らは, 基礎液を循環させながら直接ポーラログラムで測定できる連続分析方法を目下検討中である.

ポーラログラフのみならず原子吸光分光分析装置

を使用して、自動車排気ガスを直接バーナーに噴射させれば、連続分析への有用性をじゅうぶん発揮するものと確信する。

終わりに、オシロポーラログラフおよびシャーシ・ダイナモメーターを使用させていただきました(株)柳本製作所に深謝いたします。

(昭和 45 年 4 月 3 日, 日本化学会第 23 年会において講演)

文 献

- 1) JIS D 1030 (1967).
- 2) 鴻巣久雄: 分析機器, **5**, 52 (1967).
- 3) 中島史登: 同上, **6**, 320 (1968).
- 4) 小早川隆: 機械, **73**, 100 (1970).
- 5) 内沼一雄: 化学工業, **2**, 26 (1969).
- 6) 舟阪 渡編: “燃料分析試験法”, p. 546 (1968), (南江堂).
- 7) 石井 猛, 武者宗一郎: 本誌, **19**, 1360 (1970).
- 8) JIS K 0103 (1963).
- 9) 石井 猛, 武者宗一郎: 本誌, **13**, 674 (1964).
- 10) 石井 猛, 武者宗一郎: 同上, **14**, 886 (1965).
- 11) 神原富民: ポーラログラフイー, **9**, 149 (1961).
- 12) O. I. Milner: “Analysis of Petroleum for Trace Element”, Vol. 14, p. 2 (1963), (Pergamon Press, New York).
- 13) 大浦政広: 分析機器, **6**, 690 (1968).

- 14) R. D. Fleming: *A. P. C. A.*, **15**, 371 (1965).
- 15) 化学大辞典編集委員会編: “化学大辞典”, 1 巻, p. 747 (1962), (共立出版).
- 16) 石井 猛, 武者宗一郎: 本誌, **19**, 938 (1970).

☆

Alternating current polarographic analysis of lead in automobile exhaust gas. Takeshi ISHII and Sôichirô MURAHARA (Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozuume-machi, Sakai-shi, Osaka-fu)

A method for the alternating current polarographic determination of lead in automobile exhaust gas was established.

Lead in automobile exhaust gas was extracted for 60 sec with 20 ml of 1.2*F* hydrochloric acid in an extraction apparatus as shown in Fig. 4. The extract cooled at room temperature was transferred into a 25-ml measuring flask and then diluted to the mark with 1.2*F* hydrochloric acid.

The alternating current polarogram in the region of applied potential from -0.1 volt to -0.8 volt *vs.* mercury pool anode after bubbling for 5 min with nitrogen is recorded, and lead is determined by referring to a calibration curve.

This method was rapid and simple, and the time required for an analysis was about 20 min.

(Received Apr. 30, 1970)

メチルイソブチルケトンによるテルル-チオ尿素錯体の抽出

林 謙次郎*, 佐々木 義明, 荒木 大助, 伊藤 三郎**

(1970 年 3 月 31 日受理)

テルル(IV)は酸性溶液中でチオ尿素と黄色の錯体を形成し、このことがテルルの定量に利用されている。過塩素酸イオン存在下でこの錯体がメチルイソブチルケトンに抽出されることを見いだした。抽出物は波長 332 m μ に吸収極大を持つ。この錯体の分配比は種々の条件、すなわち酸濃度、チオ尿素および過塩素酸イオン濃度や温度によって影響を受ける。これらの結果より、抽出化学種は $\text{Te}(\text{thio-urea})_4(\text{ClO}_4)_2$ であると思われる。この化学種の分配係数、会合定数および錯体の生成定数を求めた。またこれら定数の温度変化より熱力学的数値も求めた。一定温度において水相でのテルルの濃度が $4.7 \times 10^{-5} M$ までベールの法則に従い、吸収極大における分子吸光係数は 1.75×10^4 であった。

1 緒 言

4 価のテルルは酸性溶液中でチオ尿素と反応して黄色の可溶性錯体を形成することは広く知られており、この

性質は Nielsch ら^{1)~3)} によりテルルの吸光光度定量法として利用されている。また Busev ら⁴⁾ は塩酸溶液中でライネッケ塩とともにこのテルル-チオ尿素錯体が沈殿し、その沈殿物が酢酸エチルに溶解することを見いだし、テルルのヨウ素定量法を報告している。

一方、テルルとチオ尿素との反応については、4 価の

* 山口大学文理学部: 山口市吉田

** 北海道工業開発試験所: 札幌市東月寒