衛生化学
THE JOURNAL OF
HYGIENIC CHEMISTRY
20 (2) 102-106 (1974)

有害物質による環境汚染の衛生化学的研究 (第7報¹⁾)
排ガス中のピリジンの比色定量法²⁾

片桐佳典, 深谷勝久, 福井昭三, 菅野三郎
神奈川県公害センター³⁾

Hygienic Chemical Studies on Environmental Pollution
by Harmful Substances. VII.¹⁾
A Spectrophotometric Method for the Determination
of Pyridine in Stack Gases²⁾

YOSHINORI KATAGIRI, KATSUHISA FUKAYA,
SYOZO FUKUI and SABURO KANNO
Kanagawa Prefectural Environmental Control Center³⁾

(Received January 19, 1974)

Several conventional methods for spectrophotometric determination of pyridine in stack gases were examined, but they did not show a satisfying result and a new method has been established. The gas containing pyridine was absorbed in 0.1 N sulfuric acid and reacted with pyrazolone and cyanogen chloride to form a blue complex. The absorbance was measured at near 620 nm. The calibration curve followed Beer's law. Ammonia and nitrogen dioxide did not interfere but sulfur dioxide interfered the determination, which was removed by potassium hydroxide trap without loss of pyridine. The color was stable at least for 60 min and the procedure is comparatively simple.

まえがき

ピリジンの定量法としては、従来藤原氏反応⁴⁾ならびに臭化シアノ-ジアミノスチルベン法⁵⁾などが知られているが、追試の結果、それらは呈色の再現性、安定性に欠ける欠点のあることがわかった。たまたま、著者らはシアンの定量法としての吸光度法のピリジン-ピラゾロン法⁶⁾を逆用して、ピリジンを含む試験溶液にクロルシアノとピラゾロンを反応させ、得られる青色の呈色液の吸光度を測定する方法を検討したところ、満足すべき結果が得られたので報告する。

実験の部

定量方法

試薬 ① 吸収液: 0.1N 硫酸

② ピラゾロン溶液: 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン 0.25 g に水 100 ml を加え、65—70° に加熱しながら、10分間振り混ぜる。これを氷水中で冷やし、乾燥ろ紙を用いてろ過する。別に、ビス-(1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン) 0.02 g にエタノール 20 ml を加え、10分間振り混ぜる。これを約5分間氷水中で冷やしたのち、この溶液をろ過し、このろ液を前のろ液に合わせ、これをピラゾロン溶液とする。なお、このピラゾロン溶

- 1) 第6報: 島田武憲, 田中克彦, 福井昭三, 菅野三郎, 衛生化学, **19** 35 (1973).
- 2) 本報文の内容は衛生試験法として、著者らによって提案され、採用された結果、衛生化学, **19** No. 3 に収載されているが、ここに当該試験法の各種条件の検討結果とあわせて報告する。
- 3) Location: Futamatagawa, Asahi-ku, Yokohama (横浜市旭区二俣川 1-87-1).
- 4) F.D. Snell, C.T. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis IV*, 246 (1954), D. Van Nostrand Company, Inc.
- 5) 日本工業規格 (案), 排ガス中のピリジン分析方法。
- 6) 日本薬学会編, “衛生試験法注解,” 金原出版株式会社, 東京, 1973年, p. 1019.

液は、使用のつど調製する。

③ クロラミンT溶液：クロラミンT 0.2gに水を加えて溶かし100 mlとし、これをクロラミンT溶液とする。なお、このクロラミンT溶液は、使用のつど調製する。

④ りん酸塩緩衝液 (pH 6.8)：りん酸一カリウム 3.4g および無水りん酸二ナトリウム 3.55gに水を加えて溶かし、1000 mlとし、これをりん酸塩緩衝液 (pH 6.8) とする。

⑤ 0.1%シアン溶液：シアン化カリウム 2.5gに水を加えて溶かし、1000 mlとする。

⑥ ピリジン標準溶液：蒸留ピリジン C_5H_5N (沸点 115.5° ，比量0.983) 1 mlをホールピペットでとり、吸収液で200 mlとする。次に、この1 mlをとり、吸収液で100 mlとしたのち、さらに、その3.6 mlをとり、吸収液で100 mlとし、これをピリジン標準溶液とする。

ピリジン標準溶液 1 ml = $0.5 \mu\text{l}$ C_5H_5N (0° ，760 mmHg)

試料の採取 Fig. 1 のような装置により採取する。

Fig. 1. Gas Sampling Apparatus

- a: stack
- b: sampling tube (heated above 120°)
- c: SO_2 absorber (KOH granules)
- d: absorption tube (fitted with glass bubbler)
- e: absorbent solution

試験溶液の調製 吸収管に吸収液10—50 mlを入れ毎分1 literの速度で試料ガスを通じ、通じ終わったならば、吸収液で一定量 (10—50 ml) とし、これを試験溶液とする。ただし、試験溶液中のピリジン濃度が $0.5 \mu\text{l}/\text{ml}$ 以上のときは吸収液で D 倍に希釈して試験溶液とする。

試験操作 ① 試験溶液および吸収液10 mlをそれぞれ共せん試験管にとり、0.1%シアン溶液1 mlを加えたのち、pHメーターを用い、0.1N水酸化ナトリウム液を加えてpH 7に調製する。

次に、りん酸塩緩衝液 (pH 6.8) 10 mlとクロラミンT溶液4 mlを加えたのち、ただちに密せんして静かに

混ぜる。

これにピラズロン溶液5 mlを加え、 $50-55^\circ$ で60分間もしくは 37° で120分間放置したのち、水で全量を50 mlとし、この呈色液について $620 m\mu$ 付近の吸収極大波長における吸光度を測定し、それぞれ A および A_0 とする。この場合において対照液は水を用いる。

② ピリジン標準溶液10 mlを50 mlの共せん試験管にとり、以下①と同様に操作して吸光度を測定し、 A_s とする。

計算 試料中のピリジン濃度 c (ppm) は次式から求められる。

$$c(\text{ppm}) = 0.5 \times \frac{A - A_0}{A_s - A_0} \times \text{試験溶液全量 (ml)} \\ \times D \times \frac{1}{Q_0}$$

Q_0 ：かわき試料ガス量 (liter, 0° ，760 mmHg)

で、次の式から求められる。

$$Q_0 = Q \times \frac{273}{273 + \theta_m} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760}$$

Q ：ガスメーターの読み (liter)

θ_m ：ガスメーターにおけるガス温度 ($^\circ$)

P_a ：大気圧 (mmHg)

P_m ：ガスメーターにおけるゲージ圧 (mmHg)

P_v ： θ_m における飽和水蒸気圧 (mmHg)

$\frac{A - A_0}{A_s - A_0}$ の値が $\frac{1}{20}$ 未満のときは、試料中のピリジン

濃度 c (ppm) は、定量限界以下とする。

結果および考察

(1) 反応温度と反応時間の検討

ピリジン標準溶液 ($0.5 \mu\text{l}/\text{ml}$) について試験操作と同様に操作し、温度のみ 25° ， 37° ， 50° および 65° の4段階に変化させて、それぞれ反応温度と反応時間の関係を調べたところ、Fig. 2の結果を得た。

すなわち、Fig. 2に示したように、反応温度 25° では呈色が安定するのに長時間を要し、 65° では低い吸光度しか得られなかったが、 37° では約1.5時間、 50° では約45分間で安定した呈色が得られたので、本法では 37° のふ卵器中に2時間放置するか、あるいは、 50° の水浴中に1時間放置して発色させることにした。なお、現在JIS法の原案として採用されている臭化シアノジアミノスチルベン法を追試したところ、Fig. 3のような結果が得られた。

すなわち、臭化シアノジアミノスチルベン法は、呈色が時間とともに変化し安定しないので、正確な定量が困難である。

Fig. 2. Influence of Reaction Temperature and Standing Time on Absorbance
concentration of pyridine: $0.5 \mu\text{l}$ gas in 1 ml of the test soln.

.....○.....: $25 \pm 3^\circ$ ---○---: 37°
—●—: $50 \pm 2^\circ$ -.-●-.-: $65 \pm 5^\circ$

Fig. 3. Comparison of Colour Stability between the Proposed Method and the Cyanogen Bromide-Diaminostilbene Method
concentration of pyridine: $0.5 \mu\text{l}$ gas in 1 ml of the test soln.

(2) ピラズロン溶液およびクロラミン T 溶液の最適添加量の検討

試験操作におけるピラズロン溶液およびクロラミン T 溶液の添加量と吸光度の関係を検討したところ, Fig. 4 ならびに Fig. 5 の結果を得た.

Fig. 4 はピリジン標準溶液 ($0.5 \mu\text{l}/\text{ml}$) について, 前記, 試薬の項に示したクロラミン T 溶液添加量を 4 ml とし, ピラズロン溶液添加量を種々に変化させて得られた結果であり, Fig. 5 はピラズロン溶液添加量を 5 ml として, クロラミン T 溶液添加量を変えて得られた結果である.

この結果, 最適添加量はピラズロン溶液の場合 4—6 ml, クロラミン T 溶液の場合 3—5 ml であり, この範囲外では吸光度の低下がみられた. したがって, 本法ではピラズロン溶液 5 ml, クロラミン T 溶液 4 ml を添加することとした.

Fig. 4. Influence of the Volume of Pyrazolone Solution on Absorbance
concentration of pyridine: $0.5 \mu\text{l}$ gas in 1 ml of the test soln.

Fig. 5. Influence of the Volume of Chloramine T Solution on Absorbance
concentration of pyridine: $0.5 \mu\text{l}$ gas in 1 ml of the test soln.

Fig. 6. Influence of Co-existing Gases on Absorbance
concentration of pyridine: $0.5 \mu\text{l}$ gas in 1 ml of the test soln.

(3) 共存ガスの影響

排ガス中に存在するおそれのある共存ガスの影響をみるため, 二酸化いおう, 二酸化窒素およびアンモニアについて, その干渉を検討したのが Fig. 6 である.

この結果、二酸化窒素およびアンモニアでは干渉は認められなかったが、二酸化いおうはガス濃度の増加に従い負の妨害を示した。二酸化いおうは粒状水酸化カリウムを充てんした管を吸収びんの前に置いて吸収除去することができる。この方法による二酸化いおうの除去効果とピリジンの損失の有無についての実験結果を Table I に示す。

Table I. Absorption Loss of Pyridine by SO₂ Absorber

No.	Concn. of pyridine		Absorption loss
	A	B	
1	4.1 ppm	3.8 ppm	5.0%
2	4.3	4.2	2.3
3	4.1	4.1	0

A: gas sampled at the inlet of SO₂ absorber

B: gas sampled at the outlet of SO₂ absorber

すなわち、二酸化いおうはほぼ完全に除去され、ピリジンの損失はみられなかった。

(4) 吸収液による捕集効率の検討

吸収液として 0.1N 硫酸を用い、20 ml ずつを入れた吸収管を 2 本直列に連結し、これにピリジンガスを通じ、第 1 吸収管および第 2 吸収管に捕集されたピリジン量に対する第 1 吸収管に捕集されたピリジン量の比から、第 1 吸収管の捕集効率を求め Table II の結果を得た。

Table II. Absorption Efficiency of Pyridine in Sulfuric Acid Solution

No.	Absorbance		Efficiency
	1 st absorber	2 nd absorber	
1	0.350	0	100 %
2	0.420	0	100
3	0.285	0	100

Table III. Reproducibility of Absorbance Obtained by the Proposed Method

No.	Absorbance (pyridine concn. 0.5 μ l/ml $\times$ 10 ml)
1	0.446
2	0.441
3	0.443

すなわち、0.1N 硫酸によるピリジンの捕集効率は 100 %であり、吸収管は 1 本で十分であることがわかった。

(5) 吸収曲線および検量線

本法により作成した吸収曲線および検量線を Fig. 7,

Fig. 7. Absorption Spectra pyridine gas in 1 ml of the test soln.

Fig. 8. Calibration Curve pyridine stnd. soln.: 0.5 μ l of pyridine gas in 1 ml of the test soln.

Fig. 9. A Test Plant for the Removal of Pyridine from Stack Gas

Fig. 8, また、再現性について検討した結果を Table III に示した。

この結果、620 m μ 付近に吸収極大があり、検量線も直線性を示し、再現性もよく、定量性があることを確認

Table IV. Examples of Measurement of Pyridine

Head	Unit	Contents								
Gas volume	m ³ /min	12			10			8		
Gas flow rate	m/sec	0.473			0.395			0.316		
Liquid	—	0.1N H ₂ SO ₄			0.1N H ₂ SO ₄			0.1N H ₂ SO ₄		
Liquid flow rate	liter/min	55			55			48		
Pyridine conce. in inlet gas	ppm	10.76	3.34	5.21	10.68	6.26	4.83	14.97	11.69	10.85
Pyridine concn. in outlet gas	ppm	0.09	0.01	0.07	0.13	0.12	0.07	0.09	0.02	0.20
Removal efficiency	%	99.2	99.7	98.7	98.8	98.1	98.6	99.4	99.8	98.2

した。

(6) 測定例

Fig. 9 に示すようなテストプラントを用いて、ピリジン排ガスを硫酸洗浄によって除去する場合の除去効率を求めるために本法を用いて測定を行なったので、その結果を Table IV に示す。

すなわち、本法の実用性を確認すると同時に、排ガス中のピリジンの除去に硫酸洗浄が有効であることを認めた。

ま と め

塩化シアンとピラゾロンがピリジンの存在下で青色に呈色する反応は従来からシアンの定量に使用されていたが、本法はまたピリジンの定量にも応用し得ることがわかり、ピリジンの定量法としての諸条件を確立した。

本法の検量線は直線となり、その再現性、呈色の安定性ともに良好である。