実験用微量 SO₂ ガス吸入装置と濃度の測定 (電気伝導度法と比濁法との比較)

Inhalation chamber of sulfur dioxide and determination of its concentration. Comparison of electric conductivity and turbidimetric methods

慶応義塾大学医学部, 衛生学公衆衛生学教室 (主任 原島 進教授)

外 山 敏 夫 林 喜 男 伴 野 義 郎
Toshio Toyama, Yoshio Hayashi, Yoshiro Tomono

*Department of Preventive Medicine and Public Health, School of
Medicine, Keio University (Director: Prof. S. Harashima)*

SO₂ ガスの人体に及ぼす影響を研究する目的で, 低濃度 SO₂ ガスの吸入装置を試作し, それに伴う濃度の測定法を検討した。

空气中 SO₂ ガスの測定法には従来多くの方法がある。重量法として, SO₂ を BaSO₄ として沈澱させ, その重量を測定する方法が広く行われているが, 英国の D.S.I.R. による過酸化鉛円筒法¹⁾はこの原理に基づいている。容量法としては, ヨード液による滴定法²⁾や, H₂O₂ で生じた硫酸をアルカリで滴定する法³⁾があるが, 通常硫酸以外の酸も生成されるため値が高く出るといわれる。また比色法で一般的なのは A.C.G.I.H. によって奨められている Fuchsin-Formaldehyde^{4) 5)}の呈色反応を始めとし, Pararosaniline hydrochloride-Formaldehyde⁶⁾ 反応法が 0~5 ppm まで測定し得る鋭敏な方法として知られている。前述の H₂O₂ で酸化させ硫酸バリウムの混濁液を比濁計にて測定する方法⁷⁾も, およそ 0.01 ppm 程度まで測定し得る簡便な法である。また SO₂ だけでなく total sulfur が測れる。

電気化学的な方法としては, Polarographic Method⁸⁾があり, A.C.G.I.H. も標準法の一つとしている。これは NO₂ が共存するときに, SO₂ を分離して定量するのに便利である。

また電気伝導度法は^{9) 10) 11) 12)} 大気汚染研究ならびにその対策のために広く用いられている。この方法は適当な反応液を選択することにより, 多成分系ガス中の一成分

の定量が可能であり, 極微量の定量に適している。

以上の如く空气中的 SO₂ 測定には多くの方法があるが, 大半のものは操作が煩雑で且つ時間がかかり, しかも大部分のものは SO₂ を特異的に測定するものでないことが, この測定法の種類を増加させている理由にもなっている。

我々の実験の目的は, 生体実験用の低濃度で濃度の変化しない SO₂ 吸入装置を作るのにあり, 圧縮した SO₂ をボンベからとるため, 測定すべきものが SO₂ とわかっている場合であるから, 測定法には迅速性と精度をそなえた電気伝導度法と比濁法を選び, 実験用としての両者の得失比較を行った。

1. 低濃度 SO₂ ガス吸入装置

人体による吸入実験が目的であるから, 微量の SO₂ の発生を調節し得ること, 且つ望む濃度に近い調節があらかじめ指示される必要がある。装置を大別すると(図1)に示すように SO₂ ボンベ, 通気ポンプ, ガス混合箱, 吸入マスク, 濃度測定サンプリング部分よりなる。SO₂ は市販の純粋なものを 4 kg ボンベに充填したものをを用いた。SO₂ を一定濃度に噴出させて主流管の空気に混合させるためには, 流量の測定を兼ねて内径の細いサフアイア球のロータリーメーターをボンベとの間に用いた (Fischer & Porter Co. Tube-08 F-1/16-16-1/32 Float-Sapphire 16)。これは極めて微量の SO₂ の流量が測定し

第 1 図 SO₂ 吸入装置

得る (2 cc/min 185 cc/min) と同時に、経験的に望む濃度を得ることが出来るので、便利である。空気的主流管の流量は、30 lit/min—300 lit/min のアルミニウムフロートのロータメーター (上島製) を使用した。混合箱は一面をガラス張りにした 30×45×28 cm³ の銅板製気密箱を使用した。箱の一面の中央部より径約 3 cm のゴム蛇管により麻酔用マスクに接続した。箱内の SO₂ 濃度測定のための小型採気ポンプには 0.1—1.0 lit/min のロータメーターを用いて流量を測定した (フロートは防錆のテフロン製)。ガス吸気管は Mc Kee のガラスフィルターによる Bubbler¹⁵⁾ を用いた。

SO₂ ガスの発生にあたっては空気主流管のロータメーターと SO₂ 噴出用ロータメーターを種々の組合せに調節することにより、箱内の濃度を随時 0—60 ppm 程度の範囲に、極めて安定したレベルに保つことが可能である。またこの装置のガス混合部の管には他のガスとの混合或はエアロソル等の混合のための側口をもうけた。

2. SO₂ 電気伝導度測定法

原理：一般に溶液は温度が一定ならば、夫々の濃度に応じた一定の電気伝導度の値を示すが、溶液の化学変化或は気体を吸収することによってこの値が変化する。定量しようとする気体の化学性状に応じて適当な反応液を選び、これに被検ガスを反応せしめ、その前後における電気伝導度の差を測定する。本実験では試薬に稀過酸化水素溶液 (30% H₂O₂ 1 cc+0.1 N 硝酸, 0.3 cc+Aq dest 1000 cc) を用い、SO₂ が次式の如く酸化されて硫酸となるときの電気伝導度 (抵抗) の変化を測定した。

測定器は (図 2) の如き簡単なブリッジ回路を組立てて使用した。

検量曲線：上記試薬と 1/1000 N H₂SO₄ 液とを全量 20.0 cc になるように、表 1 に示す容量の割合に混合し、SO₂ として 0—60 ppm に相当するように 11 本の試験管系列を作る。この濃度は実際に試薬 20.0 cc を Bubbler 中で 0.2 l/min の通気量で 10 分間採気したときのものに相当する。11 本の系列について種々の温度 (液温) における電気伝導度の抵抗値をプロットした検量曲線は (図 3) に示すとおりである。温度が測定値にあたえる影響を無視できないのが本法の欠点の一つである。

ある。

混合箱内 SO₂ 濃度の測定にあたっては、Bubbler のガス吸収率を検するため、2 本の吸気管に試薬を各々

第 2 図 電気伝導度ブリッジ回路

第 3 図 電気伝導度と SO₂ 濃度 (温度 9°C—25°C)

第 1 表 SO_2 標準濃度系列

ppm	0	1	3	5	8	10	20	30	40	50	60
$\frac{1}{1000}\text{N H}_2\text{SO}_4$ (cc)	0	0.16	0.48	0.8	1.28	1.6	3.2	4.8	6.4	8.0	9.6
試 薬 (cc)	20.0	19.84	19.52	19.2	18.72	18.4	16.8	15.2	13.6	12.0	10.4
全 量 (cc)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0

但し 0.2 l/min で 10 分間採気した場合に適用

20.0cc ずつ入れ、これを連結して 0.2 l/min の流量で 10 分間通気した。その各被検液の全量を小ビーカーに移し、軽く攪拌しながら抵抗を測定する。(表 2 の A) に示す如く、2 本目の吸気管には SO_2 の検出は全くみられなかったため、1 本の吸気管のみで実際の測定が可能であることを認めた。

3. SO_2 の硫酸バリウム比濁測定法

原理： SO_2 ガスを H_2O_2 を含む溶液で酸化し、 SO_4 となし、これに BaCl_2 液を加えると SO_2 の濃度に比例して微細な BaSO_4 の白濁を生ずる。

これのチンダル光を photomultiplier 等の受光装置によって測定し、 SO_2 の濃度を知る。

検量曲線：試薬は前法と同じ過酸化水素液を用い(表 1)と同様に色々の濃度の系列に $\frac{1}{1000}\text{N H}_2\text{SO}_4$ を加

え、各試験管に更に各々 10 % BaCl_2 液 1.0cc を加えて充分混和し、比濁計にてチンダル光を測定する。比濁には Fisher の螢光比濁光度計を用いたが、この計器の性能上、検量曲線の作製に当っては SO_2 20ppm 以下の曲線と 20—60ppm の曲線の 2 種を作り、前者の低濃度の測定値の精度をあげることを行った。検量曲線は(図 4)に示す如くである。実際の測定に当っては電気伝導度法と同じく、試薬を 20cc に 10 分間前法と同様の通気率で採気し、この液に 10 % BaCl_2 液を 1.0cc 加えて白濁をおこさせ比濁する。

4. 二つの方法の測定成績の比較

SO_2 ガス混合箱への空気の通気量及び之に混ざる SO_2 の量(ポンベから 100 % の SO_2 が噴出するものとして計算)を色々に調節して 10 種の濃度による SO_2 の理論

第 4 図 比濁法による SO_2 検量曲線 (Fisher の螢光比濁計による)

第 2 表 の A. SO₂ 理論濃度と電気伝導度法および比濁法による値 (13°C)

空気流量 l/min	SO ₂ 流量 cc/min	SO ₂ 理論 濃度 (ppm)	電 気 伝 導 度 法 (SO ₂)		比 濁 法 (SO ₂)	
			I 本目の吸 収管 (ppm)	II 本目の吸 収管 (ppm)	I 本目の吸 収管 (ppm)	II 本目の吸 収管 (ppm)
170.0	1.0	5.8	3.5	0	4.0	0
170.0	1.5	8.7	9.4	0	8.0	0
170.0	1.5	8.7	8.0	0	8.0	0
170.0	1.7	10.0	8.6	0	9.0	0
170.0	2.4	14.1	14.0	0	13.0	0
170.0	3.0	17.4	18.0	0	18.0	0
170.0	4.2	25.0	26.0	0	27.0	0
170.0	5.0	29.0	30.0	0	30.0	0
170.0	7.0	40.6	46.0	0	45.0	0
170.0	8.5	49.3	52.0	0	51.0	0

第 2 表 の B. 三者相 互 間 の 比 較 (13°C)

理論値 (ppm)	電気伝導度 法 (ppm)	差	理論値 (ppm)	比濁法 (ppm)	差	電気伝導度 法 (ppm)	比濁法 (ppm)	差
5.8	3.5	-2.3	5.8	4.0	-1.8	3.5	4.0	+0.5
8.7	9.4	+0.7	8.7	8.0	-0.7	9.4	8.0	-1.4
8.7	8.0	-0.7	8.7	8.0	-0.7	8.0	8.0	0
10.0	8.6	-1.4	10.0	9.0	-1.0	8.6	9.0	+0.4
14.1	14.0	-0.1	14.1	13.0	-1.1	14.0	13.0	-1.0
17.4	18.0	+0.6	17.4	18.0	+0.6	18.0	18.0	0
25.0	26.0	+1.0	25.0	27.0	+2.0	26.0	27.0	+1.0
29.0	30.0	+1.0	29.0	30.0	+1.0	30.0	30.0	0
40.6	46.0	+5.4	40.6	45.0	+4.4	46.0	45.0	-1.0
49.3	52.0	+2.7	49.3	51.0	+1.7	52.0	51.0	-1.0
		M=+0.7 S.D.=±2.17 t=0.95 (p<0.01)			M=+0.4 S.D.=±1.89 t=0.63 (p<0.01)			M=-0.3 S.D.=±0.80 t=-1.12 (p<0.01)

値を求め、その各々の場合に、前記の二つの方法によって箱内から採気し、電気伝導度法及び比濁法によって SO₂ の濃度を求め、これら三者の比較を行った。Bubbler 吸収管は 2 本接続して測定したが、二つの測定法を通じて二本目の吸収管への SO₂ の移行は認められず、SO₂ 濃度は零であった。用いた吸収管は Mc Kee の高性能なガラスフィルター附 Bubbler で、極めて小さい気泡を発生して溶液中の化学反応が充分に行われるものと考えられる。Thomas¹¹⁾ 等や鈴木等⁹⁾ も本法で用いた流量より更に早い通気で行っても、吸収液への SO₂ ガスの吸収は一本のインピンジャーのみで殆んど 100%に近い

と指摘している。

SO₂ の理論濃度、電気伝導度法及び比濁法による三者の比較は表 2 の A, B に示す通りであり、実用上の使用に充分な一致をみた。即ち三者相互の間には表 2 の B の如く有意の差が認められなかった。二つの方法は前述の如く原理的に SO₂ のみに特異的な測定法ではないが、この場合の目的である測定物が SO₂ とわかっている場合の実験用の迅速かつ簡便な方法として充分利用し得るものであることを実証した。但しボンベ内の SO₂ は市販のもので特に純粋なものを購入したが、その純度は必ずしも 100%でないことが考へられるが、本実験では実

際の測定に差つかえないものとして取扱った。

総括及び結論

大気汚染中の主要物質である SO_2 ガスの人体に及ぼす影響を調べる目的で微量 SO_2 ガス吸入装置を試作し、その構造を述べた。この装置は予かじめ望む濃度に近いものが容易に得られ、更にこまかく調節することが可能である。 SO_2 ガス濃度の測定には電気伝導度法及び比濁法を選び、これと理論濃度と比較したが三者の間に実用上の一致をみた。特に電気伝導度法は本実験の如く、被検ガスが SO_2 とわかっている時には測定が迅速で、吸入実験等で速かに濃度を変えたり調節する要のある時には極めて便利な方法である。しかし温度による影響を補正しなければならない欠点がある。

文 献

- 1) Department of scientific and industrial research : Measurement of Air Pollution, Her Majesty's Stationary Office, London, 1957.
- 2) Smith, R. B. et al. : Portable motor-driven impinger unit for determination of SO_2 , J. Ind. Hyg. **13** : 338, 1931.
- 3) Parker, A. et al. : Instruments used for the measurement of atmospheric pollution in Great Britain, in L. C. McCabe, ed., " Air Pollution ", 531. Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York 1952.
- 4) American Conference of Governmental Industrial Hygienists : Manual of Analytical Methods, 1958.
- 5) Steigman, A. : A new color reaction for sulphurous acid, the thiol group and formaldehyde, J. Soc. Chem. Ind. **61** : 18, 1942.
- 6) Paulus, H. J. et al. : Determination of sulfur Dioxide in atmospheric samples, A.I.H.A. Quart., **15** : 277, 1954.
- 7) Helwig, H. L. et al. : Colorimetric method for continuous recording analysis of atmospheric sulfur dioxide. Anal. Chem., **30** : 1810, 1958.
- 8) Treon, J. F. et al. : Rapid turbidimetric method for determination of sulfates, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **14** : 119, 1942.
- 9) 鈴木武夫, 他 : 大気中微量亜硫酸ガス測定法について, 国立公衆衛生院研究報告, **6** : 53, 1957.
- 10) 高橋昭 : 電気伝導度法による気体微量成分の連続定量法, 化学の領域, **7** : 51, 1953.
- 11) Thomas, M. D. et al. : Automatic apparatus for determination of small concentrations of sulfur dioxide in air, Ind. Eng. Chem., **20** : 645, 1928.
- 12) Thomas, M. D. et al. : Automatic apparatus for the determination of small concentrations of sulfur dioxide in air-II. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **1** : 14, 1929.
- 13) Thomas, M. D. et al. : Automatic apparatus for determination of small concentrations of sulfur dioxide in air III., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **4** : 253, 1932.
- 14) Thomas, M. D. et al. : Automatic apparatus for the determination of small concentrations of sulfur dioxide in air-application to hydrogen sulfide, mercaptan and other sulfur and chlorine compounds, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15** : 287, 1943.
- 15) Mc Kee, R. W. : A quantitative microchemical colorimetric determination of carbon disulfide in air, water and biological fluids, J. Ind. Hyg. & Toxicol., **23** : 151, 1941.

(受付 : 1960 年 7 月 4 日)