

二酸化鉛法における二酸化鉛の比較研究

佐藤 静雄**・鈴木 英世**
井上 勇**・石塚 謙一**
沼川 美登利*

1. 緒言

硫黄酸化物による大気汚染の測定に用いられる二酸化鉛法は、簡便で、汚染度の分布を長期にわたり把握するため、全国でも広く用いられている。本法に用いる二酸化鉛については、昭和39年に厚生省より D.S.I.R. 標準品の使用を要請する通達¹⁾があり、測定法もほぼ確立されて、以来、今日に至るまで二酸化鉛については D.S.I.R. 標準品に規格統一されてきた。

当研究所でも、二酸化鉛法による硫黄酸化物の測定は過去20年間にわたって継続し、その間二酸化鉛の活性度に関する研究^{2) 3)}や、硫黄酸化物比色定量法の研究⁴⁾、また各種シュルターによる測定値の比較^{5) 6)}などについて検討を重ねてきたが、今回は昭和48年から国産 I 社製の二酸化鉛と D.S.I.R. 標準品との比較試験を行ったので、その結果を報告する。また、D.S.I.R. 標準品について、Batch により差のあることが問題になったので、昭和51年に D.S.I.R. 標準品の Batch の異なるもの数種について比較測定を試みたので、あわせて報告する。

2. 研究方法

2・1 研究対象の二酸化鉛

英国 D.S.I.R. 標準品 Batch Q,R,T,U,V,W

国産 I 社製二酸化鉛 ロット 6S102, 6S103, 2Y563, その他一種

2・2 測定期間および測定場所

第1期：昭和48年6月～昭和50年12月

D.S.I.R. 標準品と国産 I 社製二酸化鉛を用いて硫黄酸化物の同時測定を市内3カ所（川崎港々務所、川崎保健所、生田浄水場）で行った。

第2期：昭和51年3月～昭和51年11月

市内4カ所（上記の他、川崎市公害研究所）で、D.S.I.R. 標準品の Batch ごとの比較、国産品のロットごとの比較、および D.S.I.R. 標準品との比較などについて短期間ずつではあるが検討した。

2・3 試験操作

D.S.I.R. 標準品および国産 I 社製の二酸化鉛をそれぞれトラガントゴム溶液でペースト状にして、ガラスキャンドルにチューブガーゼをかぶせたものに塗布し、デンケーター内で48時間乾燥させる。NASN 型シュルターを用いて大気中に1カ月間ずつ暴露させ重量法に従い定量分析した。使用した二酸化鉛は D.S.I.R. 標準品を Batch の異なるもの6種、国産 I 社製の二酸化鉛はロットの異なるもの4種を用いた。

3. 測定結果

3・1 D.S.I.R. 標準品と国産 I 社製二酸化鉛による硫黄酸化物測定結果の比較

昭和48年6月から49年1月までの19カ月間の3測定点で行った測定結果を表1に示す。この間の測定は両試薬共8gを使用し、D.S.I.R. 標準品については Batch Q および R を用い、国産品は全測定期間同じロットのものを用いている。国産品の factor はすべて1.00として扱った。表1にみるように両者共ほとんど近似した値を示し、平均値では各測定場所とも国産品の値の方が D.S.I.R. 標準品の値と比べるとわずかに低くなっているようであるが、差の検定を行ったところ5%の危険率で有意の差は認められなかった。国産品と D.S.I.R. 標準品との相関を各測定場所別にとると、港務所での相関係数が0.956、川崎保健所で0.797、生田浄水場で0.876と高い相関を示している。

次に入手した国産品は比較的 BET 表面積***の小さい試薬であったので、塗布量を検討して6gを使用した。D.S.I.R. 標準品は、Batch T を従来どおり8g用いて、昭

*Comparative Studies on Lead Dioxide of PbO₂-Method

**Shizuo Sato, Hideyo Suzuki, Isamu Inoue, Kenichi Ishizuka, Midori Numakawa (川崎市公害研究所) Kawasaki Municipal Research Institute for Environmental Protection

***BET 表面積。ガス吸着法により求める吸着媒の表面積。柴田化学 P-600型 BET 表面積測定装置を用いて求めている。

表1 DSIR 標準品と国産品の比較

単位 mgSO₃/day/100cm²PbO₂

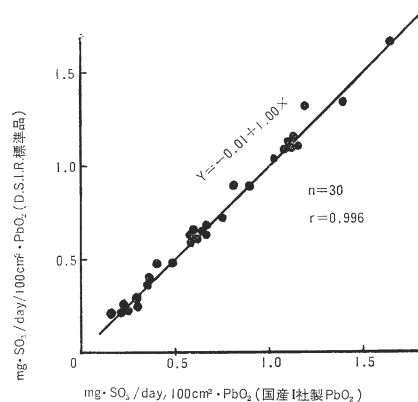
測定年月	川崎港務所		川崎保健所		生田浄水場	
	DSIR 標準品	国産 I社製	DSIR 標準品	国産 I社製	DSIR 標準品	国産 I社製
昭和48年 6月	2.41	2.71	0.91	0.93	0.43	0.43
7月	2.27	2.17	1.13	1.10	欠	欠
8月	2.00	2.02	0.94	0.91	0.28	0.25
9月	2.08	2.18	0.88	0.87	0.38	0.38
10月	1.84	2.00	0.79	0.75	0.37	0.37
11月	3.24	2.76	欠	欠	0.60	0.56
12月	3.52	3.01	0.93	0.89	0.44	0.45
昭和49年 1月	1.47	1.42	0.66	0.68	0.41	0.37
2月	1.80	1.73	0.89	1.02	0.46	0.42
3月	1.72	1.65	0.88	0.80	0.48	0.44
4月	1.82	1.86	0.82	0.75	0.36	0.36
5月	1.69	1.64	0.72	0.68	0.29	0.26
6月	1.77	1.76	0.81	0.72	0.39	0.36
7月	1.79	1.81	0.64	0.68	0.25	0.18
8月	1.56	1.61	0.74	0.76	0.30	0.30
9月	1.44	1.60	0.97	0.72	0.49	0.31
10月	1.39	1.42	0.67	0.70	0.32	0.32
11月	1.43	1.47	0.75	0.81	0.36	0.35
12月	1.61	1.61	0.85	0.86	0.42	0.40
平均	1.94	1.92	0.83	0.81	0.39	0.36

和50年3月から12月まで10カ月間比較測定を行った。二酸化鉛の使用量についてはかつて検討し⁵⁾、8gと4gを比較してもその差は僅少であるという結果を得ている。測定結果は表2に示し、全測定点における相関を図1に示した。相関係数0.996と高く30例の平均ではD.S.I.R.

表2 DSIR 標準品と国産品の比較

単位 mgSO₃/day/100cm²PbO₂

測定年月	川崎港務所		川崎保健所		生田浄水場	
	DSIR 標準品	国産 I社製	DSIR 標準品	国産 I社製	DSIR 標準品	国産 I社製
昭和50年 3月	1.09	1.14	0.72	0.74	0.38	0.35
4月	1.08	1.08	0.63	0.58	0.23	0.22
5月	0.88	0.81	0.47	0.48	0.20	0.16
6月	1.03	1.02	0.60	0.59	0.24	0.29
7月	1.32	1.39	0.63	0.65	0.22	0.23
8月	1.10	1.10	0.59	0.58	0.21	0.21
9月	1.31	1.19	0.62	0.58	0.23	0.22
10月	1.09	1.10	0.66	0.66	0.27	0.28
11月	1.14	1.12	0.65	0.65	0.37	0.35
12月	1.64	1.64	0.89	0.89	0.46	0.40
平均	1.17	1.16	0.65	0.64	0.28	0.27

図1 D.S.I.R. 標準品と国産品 PbO₂ による硫酸化物測定結果の関係

標準品0.698、国産I社製の値が0.690mg SO₃/day/100cm²・PbO₂とほとんど一致した結果を示している。

3・2 D.S.I.R. 標準品における Batch ごとの比較

昭和51年3月から5月までの3カ月間、D.S.I.R. 標準品 BatchT とWについて市内4カ所で比較測定を行った結果を表3に、また、昭和51年9月から11月まで BatchU とWについて行った結果を表4に示す。二酸化鉛使用量は全て8gである。BatchT とWでは、Tの方がやや高い傾向を示すようであるが、UとWの比較では一概にどちらが高いとも言えず、今回得られた結果からは顕著な差は認められなかった。また、D.S.I.R. 標準品、BatchV(f=1.05)を使用した測定結果は他のBatchによる測定値より低いということを聞き著者が試験した結果では BatchT(f=0.95)と比べて数%低い傾向があるにすぎなかった。しかし、活性度の低いものは高濃度汚染地区における測定上、実用性に欠けるといわれている⁸⁾ので注意をする必要があろう。

3・3 D.S.I.R. 標準品および国産品のロットごとの比較

昭和51年7月から11月まで、国産I社製二酸化鉛でロットの異なるものを二種類入手し、それぞれ8gずつ使用して測定を行った。同時にD.S.I.R. 標準品でも測定を併行したが、7,8月はBatchT、9月以降はBatchWを用いている。国産品はAがBET表面積7.15m²/g・PbO₂で茶色のもの、BはBET表面積4.3m²/g・PbO₂で褐色のものである。測定結果は表5のとおりである。表3、4の結果でわかるように、D.S.I.R. 標準品による値にも2~10%程度のバラツキはあるので、国産品間にお

ける値の差がそれと比較して特に大きいとはいえない。平均値についてみると、汚染度の高い川崎港々務所ではD.S.I.R.標準品よりも国産品の値の方が低く、国産品間ではAよりもBの方が低く出る傾向であったが、生田浄水場のような低濃度の場所の測定結果ではこれら三者の傾向は不明確である。

表3 DSIR 標準品 Batch TとW の比較

単位 mgSO₃/day/100cm²PbO₂

測定場所 測定年月	川崎港港務所		川崎保健所		生田浄水場		公害研	
	DSIR Batch T	DSIR Batch W	DSIR Batch T	DSIR Batch W	DSIR Batch T	DSIR Batch W	DSIR Batch T	DSIR Batch W
昭和51年 3月	1.16	1.22	0.62	0.60	0.33	0.32	0.56	0.57
4月	1.04	1.01	0.54	0.50	0.26	0.23	0.43	0.43
5月	0.90	0.79	0.42	0.38	0.19	0.15	0.34	0.33
平均	1.03	1.01	0.53	0.49	0.26	0.23	0.44	0.44

*Batch T f=0.95
Batch W f=0.99

表4 DSIR 標準品 Batch UとW の比較

単位 mgSO₃/day/100cm²PbO₂

測定場所 測定年月	川崎港港務所		川崎保健所		生田浄水場		公害研	
	DSIR Batch U	DSIR Batch W	DSIR Batch U	DSIR Batch W	DSIR Batch U	DSIR Batch W	DSIR Batch U	DSIR Batch W
昭和51年 9月	0.89	0.85	0.34	0.36	0.16	0.17	0.33	0.35
10月	0.95	0.92	0.40	0.39	0.19	0.17	0.31	0.37
11月	1.05	1.08	0.29	0.36	0.20	0.18	0.30	0.32
平均	0.96	0.95	0.34	0.37	0.18	0.17	0.31	0.35

*Batch U f=0.96
Batch W f=0.99

4. 考 察

二酸化鉛の活性度について、活性度試験の方法はいくつかあるが²⁾、BET 表面積を求める方法も報告されている⁹⁾。BET 法による表面積測定値と SO₂ 吸収量との間には相関

性があるというものである。また、BET 表面積値が D.S.I.R. 標準品の factor と比例している傾向も認められているので、二酸化鉛の活性度を検討する目安になる。

表6は BET 法により求められた各種二酸化鉛の表面積値である。国産 I 社製の二酸化鉛は factor が求められていないが、その製品の規格を BET 表面積値 4~10 mg/g の範囲のもとと定めている。われわれの測定結果

においてもこの BET 表面積値の範囲では試薬による測定値の差は認められていない。入手した他都市で行った比較試験の結果や三重県公害センターの報告¹⁰⁾をみても国産 I 社製の二酸化鉛が D.S.I.R. 標準品とよく一致した値を示しているの、国産品の品質も D.S.I.R. 標準品に劣らないものと思われる。今後は各ロットについての factor が求められるか、一定の品質が保証されるならば、長期にわたる測定にも国産品の二酸化鉛で十分使

表5 DSIR 標準品および国産品2種との比較

(単位 SO₃mg/day/100cm²PbO₂)

測定場所 測定年月	川崎港港務所			川崎保健所			生田浄水場			公害研		
	DSIR 標準品	国産品 A	国産品 B	DSIR 標準品	国産品 A	国産品 B	DSIR 標準品	国産品 A	国産品 B	DSIR 標準品	国産品 A	国産品 B
昭和 51年 7月	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.39	0.39	0.43
8月	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.29	0.29	0.31
9月	0.85	0.78	0.77	0.36	0.28	0.29	0.17	0.13	0.11	0.35	0.29	0.31
10月	0.92	0.91	0.86	0.39	0.38	0.37	0.17	欠	0.20	0.37	0.36	欠
11月	1.08	1.01	0.92	0.36	0.36	0.33	0.18	0.13	0.23	0.32	0.32	0.30
平均	0.95	0.90	0.85	0.37	0.34	0.33	0.17	0.13	0.18	0.34	0.33	0.34

*DSIR 標準品 7~8月 BatchT f=0.95, 9~11月 BatchW f=0.99
国産品 A 茶色 f=1.00, B 褐色 f=1.00

表6 PbO₂ の表面積値 単位 m²/g

PbO ₂ の種類	BET 法による表面積
D.S.I.R. Batch T	6.3
“ “ Q	11.8
“ “ R	10.1
国産 I 社製 A	7.15
“ B	4.3
“ C	8.4

用可能であるといえる。D.S.I.R. 標準品間でも Batch の違いによってわずかながら値の差はあり、二酸化鉛法そのものが、温度、湿度、風速等多くの条件による値のバラツキをまぬがれない測定法であることから、地域的な経年変化や汚染度の比較調査を目的とするなら、D.S.I.R. 標準品よりも廉価で入手しやすい国産品でルチンワークとしての実用性は果たせるであろう。

— 参 考 文 献 —

- 1) 厚生省環発265号：亜硫酸ガス測定用 PbO₂ の規格統一について，1964，7，1
- 2) 寺部本次，大道貞男：二酸化鉛法における PbO₂ の活性度に関する研究，産業環境工学，Vol 24，p. 2，1963
- 3) 寺部本次：二酸化鉛法による亜硫酸ガス汚染の測定法，大気汚染，Vol 2，No. 5，p. 31，1966
- 4) 大道貞男：二酸化鉛法による大気中のイオウ酸化物比色定量，分析化学，Vol. 13，p. 339，1964
- 5) 寺部本次，永田正信：二酸化鉛法によるイオウ酸化物測定法の標準化に関する研究，産業公害，Vol 5，No.7，p. 46，1969

- 6) 佐藤静雄，沼川美登利：PbO₂ 法による SO_x 測定法における NASN 法と SEOUL 法の比較について，大気汚染研究，Vol. 9，No. 2，p. 151，1974
- 7) 佐藤静雄，沼川美登利：D.S.I.R. および国産品の PbO₂ を用いた PbO₂ 法によるイオウ酸化物測定値の比較，第3回環境保全，公害防止研究発表会抄録，p.48，1976
- 8) 寺部本次：「大気汚染測定法の実際」，p. 79，技報堂，東京，1971
- 9) 大工試ニュース：Vol. 16，No. 5，1972
- 10) 高塚美和，宮村典仁：PbO₂ 法によるいおう酸化物測定法の検討，三重県公害センター年報，No. 2，p.91，1974