

色素を用いた大気中の光化学オキシダント濃度の測定

松浦 紀之 (奈良女子大学附属中等教育学校)

あらまし

自作の模擬大気実験装置と反応装置を用いて、アクティブ法により模擬大気中に含まれるオゾンの定量実験を行った。公定法である中性ヨウ化カリウム法とインジゴ水溶液のオゾンによる退色を利用したインジゴ法による測定結果には相関があった。これより、インジゴ法が大気中のオゾン濃度の測定に有効であることが分かった。さらに、インジゴ法により奈良市の大気中の光化学オキシダント濃度の1日の変化を測定すると、奈良県大気環境常時システムの測定値と似た傾向のグラフが得られた。

キーワード

光化学オキシダント オゾン 大気測定 インジゴ 中性ヨウ化カリウム法

1. はじめに

2020年3月、新型コロナウイルス感染症(COVID-19)拡大防止のため、全国の小・中・高校・特別支援学校等が休校となった。このとき、「世界の大都市で大気汚染が一時的に改善されている」という報道があった。我が国では1960年代半ば以降、法令施行や企業等の対策により大気環境は改善されてきた¹⁾。しかし、世界に目を向けると大気汚染が深刻な地域もまだ多い。この報道は生徒たちにとって興味深く、産業の発展とともに、我々にとって身近な大気に何が起こってきたのか、関心を高めるきっかけとなった。

学校現場で大気中の成分を調べるためには、気体検知管の使用が便利であり、これは誰にでも簡単に扱うことができる。大気汚染物質の一つである光化学オキシダント(その主成分はオゾン)は、気体検知管による測定の他にも、指標植物としてのアサガオの被害の程度から見積もる方法も報告されている²⁾。

著者はこれまで、化学クラブや課題研究における生徒の研究テーマとして大気中のオゾンの定量測定を取り上げ、これを指導・支援してきた。大気中のオゾンとヨウ化カリウムとの酸化還元反応により生じたヨウ素を自作の簡易比色計により定量する方法^{3,4)}、色素や亜硝酸イオンを染み込ませたる紙(パッシブサンプラー)を大気中に放置することでオゾンと反応させ、その反応量から定量する方法^{5,7)}などがある。そこで本報では、本校生徒とともに取り組んだ、色素の水溶液を用いた奈良市内の光化学オキシダント濃度の測定について報告する。

2. 実験

(1) オゾンによる色素の退色の確認

少量のオゾン発生させるための簡易放電装置

は、文献を参考にして製作した⁸⁾。色素の水溶液(0.1~0.5%)が2 mLの入った試験管を簡易放電装置につなげて、オゾンを発生させた。試験管を簡易放電装置から取り外して、ゴム栓をしてよく振り混ぜた。実験の前後の色素の水溶液の色の変化を観察した。

(2) 模擬大気実験装置の製作

模擬大気を閉じ込めておくチャンバーは、塩ビパイプで45 cm×45 cm×135 cmの直方体の枠を作り、ポリエチレンシートを張り合わせて製作した⁹⁾。オゾンは、低圧水銀ランプ(セン特殊光源SL5DH, 3 W)により発生させた。オゾンを含む空気をエアーポンプによりチャンバー内に送り込み、チャンバー内の小型扇風機で、この気体をかき混ぜて濃度を均一にした。チャンバーの側面に取り付けた気体取り出し口からゴムチューブを通して気体を取り出せるように工夫した模擬大気実験装置を製作した(図1)。

(3) ヨウ化カリウムを用いたオゾン濃度測定(中性ヨウ化カリウム法)

文献を参考にして吸尿管、トラップ、吸引ポンプを組み合わせて、気体を吸収液と反応させる反応装置を製作した(図1右上)¹⁰⁾。50 mLの比色管には大気の吹き込みノズルとして外径6 mm、内径3.5 mmのガラス管を差し込んだ(これを吸尿管とする)。ガラス管の先端は微小の泡が発生しやすいように細くした。排出型の観賞魚用のエアーポンプは改造することで、吸引ポンプとした¹¹⁾。3本の吸尿管にヨウ化カリウム吸収液¹²⁻¹³⁾10 mLずつ入れて直列につなぎ、オゾンを含む模擬大気実験装置から吸引ポンプで一定時間、模擬大気を吸引し、吸収液と反応させた。一定時間後の3本の吸収液の吸光度(352 nm)を測定した。

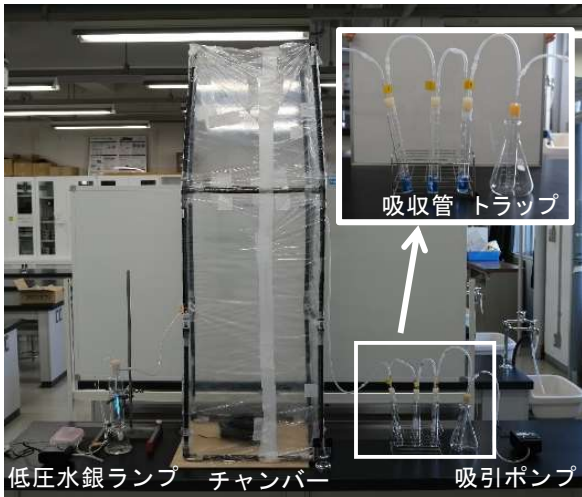


図1. 模擬大気実験装置（低圧水銀ランプで発生させたオゾンを経験装置内に導入する。チャンパー内の気体は小型扇風機で攪拌している。吸引ポンプでチャンパー内の模擬大気を吸引し、3本の吸収管内の吸収液と反応させた）

(4) インジゴを用いたオゾン濃度の測定（インジゴ法）

反応装置の吸収管にインジゴトリスルホン酸カリウムの水溶液（インジゴ吸収液と呼ぶ）¹⁴⁾を入れた。模擬大気実験装置内の模擬大気を吸引ポンプで一定時間吸引し、3本の吸収液の吸光度（600 nm）を測定した。

3. 結果と考察

(1) オゾンによる色素の退色の確認

様々な色素の水溶液を簡易放電装置により発生させたオゾンに触れさせると、溶液の色は薄くなったり、変色したりした（図2）。これより、色素の種類によって退色の程度が異なることが分かった。この原因は、色素分子の化学構造の違いによるオゾンに対する安定性の違いのためである。

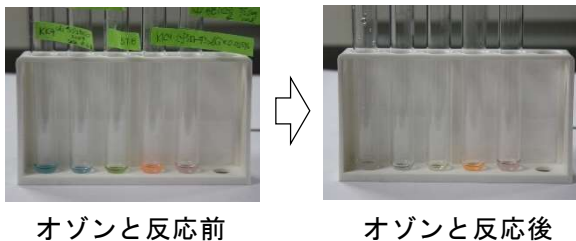
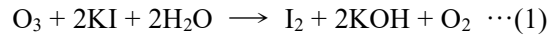


図2. オゾンによる色素溶液の退色や変色の様子（左から、インジゴ、ブリリアントブルーFCF（青色1号）、プロモチモールブルー（BTB）、ローダミン6GX、ニューコクシン（赤色102号））

(2) 模擬大気中のオゾンの定量

オゾンの定量法に、中性ヨウ化カリウム法がある¹⁵⁾。これは緩衝液で中性に保ったヨウ化カリウム溶液とオゾンとの酸化還元反応（式1）によって生じたヨウ素を、反応溶液のまま分光光度計で測定し、測定波長 352 nm の吸光度からオゾン定量するものである。



大気を吸引ポンプで強制的に吸引し、大気に含まれる微量の化学物質を捕集剤と反応させる方法をアクティブ法という。この方法の信頼性は高く、化学物質の濃度を測定する際の標準法とされている。通常、大気成分と捕集剤との反応には市販のインピンジャーを用いるが、今回は比色管とガラス管、ゴム栓等を用いて自作した。また、測定用の定流量ポンプは高価であるため、排出型の観賞魚用のエアープンプを吸引ポンプに改造して実験に用いた¹⁶⁾。

中性ヨウ化カリウム法による模擬大気中のオゾン濃度測定の結果、吸引時間とオゾンにより生成したヨウ素の量とは比例の関係があることが分かった。文献中の式より¹⁷⁾、模擬大気実験装置内のオゾン濃度は 0.240 ppm であった。

ヨウ化カリウム吸収液の代わりにインジゴ吸収液を用いて同様の実験を行った（インジゴ法）。インジゴは食用色素（青色2号）や染料としても使われており、安全面に配慮することができる。模擬大気と反応させた後のインジゴ溶液の 600 nm の吸光度は、吸引時間と比例していた。この値と中性ヨウ化カリウム法から算出したオゾン濃度の値とは相関があり、インジゴ法により通常大気中の光化学オキシダント濃度（光化学オキシダント注意報レベル:1時間値0.12 ppm以上0.24 ppm未満）の測定に利用できると思った（図3）。

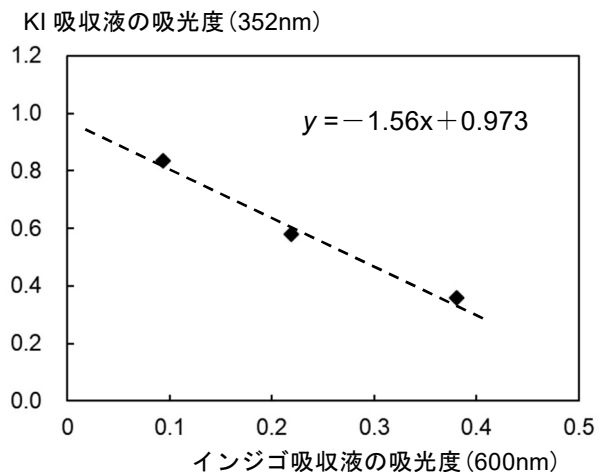


図3. 中性ヨウ化カリウム法とインジゴ法との比較（縦軸はヨウ化カリウム吸収液の吸光度、横軸はインジゴ吸収液の吸光度）

(3) 大気中の光化学オキシダント濃度の測定

模擬大気中のオゾン濃度をインジゴ法により求めることができたので、実際の大気中の光化学オキシダント測定を行った。測定は学校（奈良市東紀寺町）内の風通しの良い校舎の2階で行い、窓から1.0 m外に大気の吸引口を設置した（図4）。

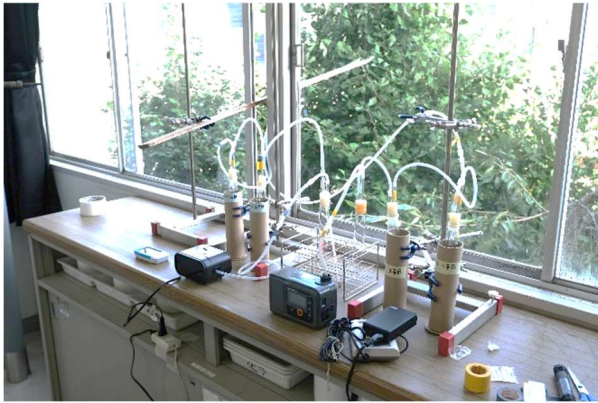


図4. 大気中の光化学オキシダント濃度の測定の様子（2020年8月）

奈良県大気環境常時監視システムのwebページには、奈良県内の各測定地点での大気測定の結果が公開されている¹⁸⁻¹⁹⁾。本校が立地する奈良市には、西部大気汚染測定局（奈良市百楽園四丁目奈良市立青和小学校地内）があるが、本校からの距離が離れているため、参考として天理大気汚染測定局（天理市丹波市町 天理市立丹波市小学校地内）のデータとも比較した。

光化学オキシダント濃度の測定値（2020年8月29日）を西部測定局の観測データと比較すると、1時間ごとの濃度変化の様子がよく似ていた。これより、インジゴ法での測定が、学校周辺の大気中の光化学オキシダント濃度の変化を反映したものであると考えられる（図5）。

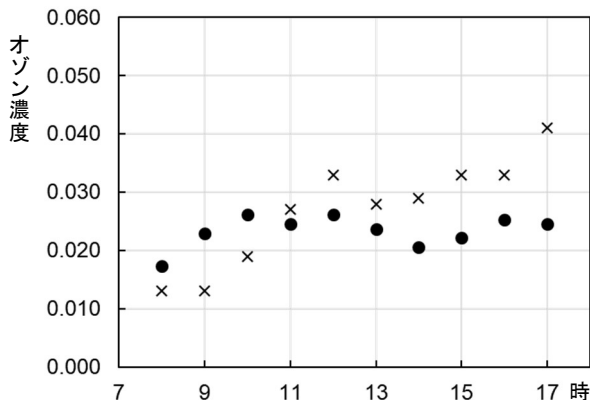


図5. 2020年8月29日の大気中の光化学オキシダント濃度の測定結果（●インジゴ法による測定：奈良市東紀寺町，×奈良県大気環境常時監視システムの値：奈良・西部測定局）

4. まとめ

模擬大気中に含まれるオゾンについて、自作の反応装置を用いて中性ヨウ化カリウム法およびインジゴ法により測定した。どちらの方法でも、模擬大気の吸引時間と吸収液の吸光度変化には比例の関係にあった。中性ヨウ化カリウム法により算出したオゾン濃度の値と相関より、インジゴ法による大気中のオゾン濃度測定が可能であることが分かった。

インジゴ法は、通常大気中の光化学オキシダント濃度範囲の測定に使用することが期待できる。そこで、インジゴ法を用いて実際の大気中の光化学オキシダント濃度を1時間おきに測定すると、大気環境常時監視システムでの奈良西部観測局の測定値と似た傾向があった。本研究は、生徒の活動として行ったため、これにより、生徒自身が大気汚染の問題を身近に感じることができた。

本報で紹介した生徒研究は、第64回日本学生科学賞中央最終審査に出品したものである。研究題目「大気汚染物質を捕まえるー大気中の光化学オキシダント濃度の測定実験ー」（文部科学大臣賞）

謝辞

簡易放電装置の製作について、大阪府高等学校理化教育研究会顧問の西田哲也先生にお世話になりました。

参考文献・注釈

- 1) 環境省「大気環境モニタリング実施結果」
<https://www.env.go.jp/air/osen/monitoring.html>
(2021.1.30 検索)
- 2) 例えば、大阪府高等学校生物研究会「アサガオの大気汚染被害調査」
- 3) 榮、橋本、自作の比色計を用いた光化学オキシダント測定法の研究、第55回日本学生科学賞（入選1等）
- 4) 松浦紀之、化学と教育、2011、59、462
- 5) 大久保、市村、自作のパッシブサンプラーによる大気中のオゾン濃度測定、第10回高校化学グランドコンテスト（文部科学大臣賞、TISF 2014 日本代表・化学部門2等）
- 6) 西田、山根、亜硝酸ナトリウムを用いた大気中のオゾン濃度測定、第14回高校生科学技術チャレンジ（特別協賛社賞・富士通賞、Intel ISEF 2015 日本代表）
- 7) 松浦紀之、日本理化学協会研究紀要、2013、45、67.
- 8) 西田哲也、東レ理科教育賞受賞作品集、2013、25.

- 9) 榮, 橋本, 中性 KI 法による光化学オキシダント濃度の測定装置の製作, 第 6 回高校化学グラントコンテスト要旨集, 2009, 42. (大阪市立大学学長賞)
- 10) 環境庁企画調整局研究調査課, 環境測定分析参考資料, 第 3 分冊 大気汚染分析の測定技術, 1978, pp.201-105.
- 11) 中島哲人, 高校生による PM2.5 に関する研究—捕集装置づくりと測定事例—, 第 7 回環境教育講演会要旨集, 2014, 13.
- 12) 杉原英俊, オゾンの基礎と応用, 光琳, 1996, pp.137-170.
- 13) 文献 12 の方法で行った。0.10 mol/L リン酸水素二ナトリウムとリン酸二水素カリウムがそれぞれ 0.10 mol/L の濃度で溶けた 1% のヨウ化カリウム水溶液。
- 14) インジゴ吸収液: 0.077 g のインジゴトリスルホン酸カリウムにイオン交換水 50 mL, リン酸 0.1 mL を加えて溶解させた後, 体積を 100 mL にした (インジゴ保存液)。この溶液を 2.0 mL とり, リン酸二水素ナトリウム 1.0 g, リン酸 0.7 mL を加え, イオン交換水 50 mL を加えて溶解した後, 体積を 100 mL にした (インジゴ吸収液) (文献 12)。
- 15) 宗宮功, オゾンハンドブック, サンユースタッフ, 2004.
- 16) 70 L ビニール袋内の空気の吸引時間を測定の結果, 吸引能力は 2.0 L/分だった。
- 17) 参照溶液は, 未反応の吸収液を用いた。オゾン濃度の計算に用いたヨウ素標準液は, 0.317 g のヨウ素に 1.6 g のヨウ化カリウムを加え, イオン交換水で溶解し 100 mL とした後, この溶液を吸収液で希釈してヨウ素濃度を 1.0×10^{-5} mol/L に調製したのを用いた。大気中のオゾン濃度 c [ppb] は次式により算出した。
- $$c = 2404 \times A / (A_B \times V)$$
- A : 試料溶液の吸光度,
 A_B : 標準溶液の吸光度
 V : 吸引大気の体積を 20°C, 1.013×10^5 Pa に換算した値 (単位 L) (文献 10)
- 18) 環境省大気汚染物質広域監視システム「そらまめくん」として公開されている。
<http://soramame.taiki.go.jp/> (2020.8.31 検索)
- 19) 奈良県大気環境常時監視システムとして公開されている。
<https://nara-taiki.jp/> (2020.8.31 検索)