

報告 (Note)

機器を用いた火山ガス中の有害成分の迅速分析法

十河孝夫*, 秀平敦子**, 代田 寧, 星崎貞洋, 有田俊幸***

(*温泉地学研究所, **大気水質課, 調査研究部, ***元環境科学センター)

Rapid instrumental analysis of hazardous components in volcanic gas

Takao Sogo*, Atsuko Hidehira**, Yasushi Daita, Sadahiro Hoshizaki and Toshiyuki Arita***

(*Hot Springs Research Institute of Kanagawa Prefecture, **Air and Water Quality Division, Research Division,

***Previous member of Kanagawa Environmental Research Center)

キーワード： 火山ガス, 迅速分析, IC 法, ICP-OES 法

1 はじめに

1. 1 箱根山大涌谷と火山ガス

神奈川県にある箱根山大涌谷は県の西部に位置し、園地内より自然噴気を見ることが可能な観光地として毎年多くの観光客が訪れる場所である。箱根山はしばしば活動が活発化する活火山であり、2015年6月には小規模ながら水蒸気噴火が発生し、一時は噴火警戒レベル3(入山規制)まで引き上げられた。その後噴火活動自体は沈静化し、2016年7月には大涌谷園地内の一部地域の立ち入り規制が解除された。2019年5月には活動が再度活発化し、噴火警戒レベルも2に上昇したが、同年10月にはレベル1へと引き下げられた。また、同年11月15日に園地の立ち入り規制が解除された。2015年の噴火以降、立ち入り規制解除中の時も含め地表面からの噴気は強い状態が続いており、塩化水素や二酸化硫黄、硫化水素(以下、それぞれHCl, SO₂及びH₂Sという)といった人体に有害なガスが放出されている。園地内でも0.2ppm~1ppm程度のSO₂や数ppm程度のH₂Sがしばしば観測されている。

火山ガスの放出源は温泉の造成施設である蒸気井や、地表面の割れ目(自然噴気孔)である。環境科学センターでは複数ある蒸気井や自然噴気孔のうち、特に噴気の激しい52号蒸気井(以下、52号井という)及び15-2自然噴気孔(以下、自然噴気孔という)を対象に、噴火翌年の2016年7月より2-3か月に一度の間隔で火山ガス中のHCl, SO₂及びH₂Sの組成比を測定して

いる。放出される火山ガスの組成は火山の活動状態によって変化することが知られており、HCl, SO₂及びH₂Sの組成比を測ることは、人体に有害な成分の放出量を把握するのみならず火山の活動状態を知るうえで有用である。

1. 2 火山ガスの分析法と本研究の目的

火山ガスの採取、分析には、小沢によるガス分析法(1)に記載されている湿式分析法(以下、小沢の方法という)が一般的に用いられている。火山ガス中にはHCl, SO₂及びH₂Sのみならず、水や二酸化炭素のほか、R-gasと呼ばれる水に難溶、不溶なガス(窒素やアルゴン等の総称)が含まれている。小沢の方法を用いることで、金属などのごく微量の成分を除き、火山ガスを正確に定量することが可能である。

小沢の方法を用いて行った箱根山大涌谷の火山ガスの分析結果については十河ほか(2017)で報告した²⁾。小沢の方法は重量分析や滴定などの手分析を用いて行われる分析法であり、HCl, SO₂及びH₂Sの3成分に絞って分析を行うだけでも、採取から結果までに2~3週間程度を要する。上述したように、HCl, SO₂及びH₂Sの3成分の組成は火山活動の状況に応じて変化する。そのため、火山ガスに含まれる全成分を測定できなくても、これら3成分の迅速分析法を確立できれば、園地内の火山ガス濃度の上昇や噴火の予兆がみられるなどの緊急時の判断に

有用と考えられる。そこで本研究では、これら 3 成分を機器分析によって迅速に、かつ小沢の方法と同程度の精度で分析できないか、検討を行ったので報告する。

2 方法

2.1 火山ガスの採取地点

火山ガスの採取地点を図 1 に示した。2015 年の水蒸気噴火の際に形成された火口より、北に 50 m 程度離れた場所に位置する 52 号井と、火口より北西に 50 m 程度離れた場所に位置する自然噴気孔を採取地点とした。

2.2 火山ガスの採取方法

2.2.1 採取方法

火山ガスの採取方法については、原則として小沢の方法と同様の方法を用いた。すなわち、蒸気井または噴気孔にチタン製のパイプを挿入し、パイプを通して出てきた火山ガスをハンドポンプや西牧式双頭注射器（以下、シリンジという）を用いて吸収液中に吸収させた。火山ガスは 100℃ 以上の高温であるため、採取の際には氷水で冷やしながら採取を行った。

52 号井については、稼働時、すなわち温泉造成がされており、火山ガスに水が投入されている状態と、非稼働時、すなわち蒸気井がメンテナンス中であり、火山ガスがそのまま放出されている状態の両方で火山ガスの採取を行った。稼働時の採取では、放出される火山ガスは水分

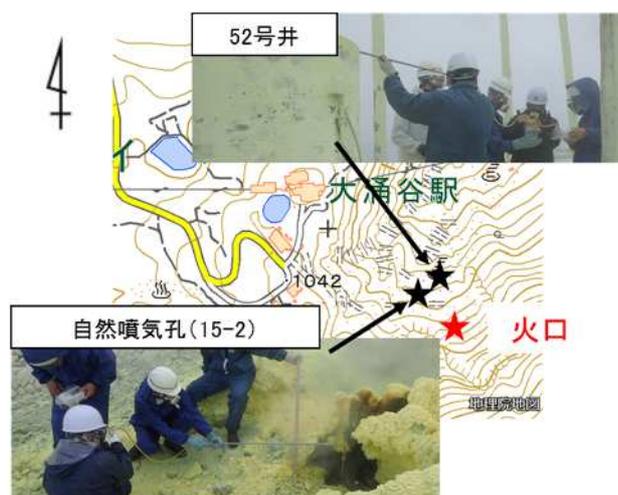


図 1 測定地点図（国土地理院地図 (<http://www.maps.gsi.go.jp/>) よりダウンロードした画像に火口、52 号井、自然噴気孔(15-2)を追加した。)

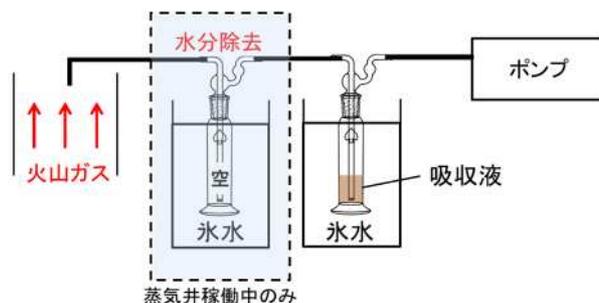


図 2 火山ガス採取のイメージ

を多く含むため、吸収液の前に空の吸収瓶を挟み、水分を落とした上で火山ガスの採取を行った（図 2）。

2.2.2 小沢の方法

吸収液には、5 mol/L 水酸化カリウム溶液（関東化学㈱製水酸化カリウムで調製、以下、KOH 溶液という）及び 0.05 mol/L よう素酸カリウム-よう化カリウム溶液（富士フィルム和光純薬㈱製よう素酸カリウム及びよう化カリウムで調製、以下、KIO₃-KI 溶液という）を用いた。

小沢の方法では、HCl、SO₂ 及び H₂S を定量する上で、KOH 溶液は全硫黄（SO₂ + H₂S、以下、全 S という）及び HCl の定量用に用いられ、KIO₃-KI 溶液は SO₂ と H₂S の組成比を求めるために用いられる。HCl、SO₂ 及び H₂S は全て酸性のガスであるため、強塩基性の水溶液である KOH 溶液で全て吸収することが可能である。しかし、溶液中に存在する溶存酸素や微量金属により、SO₂ や H₂S は時間経過とともに酸化されてしまい、全 S としては定量可能だが、正確な存在比を求めることができない。そこで、KIO₃-KI 溶液を用いて、H₂S 由来の S のみを沈殿させ、分別することで、その存在比を求めている。なお、小沢の方法では、SO₂ や H₂S 以外の S を含む火山ガスとして、沸点に達し、気化した硫黄（以下、蒸気硫黄という）も想定している。しかし、蒸気硫黄は非常に活発化した火山でなければ検出されず、現状の大涌谷火山ガスに対する数回の分析結果では、蒸気硫黄は検出されなかったことから、S を含む火山ガス成分は SO₂ 及び H₂S のみであるとして、検討を行った。

小沢の方法によると、HCl 及び全 S の測定では、KOH 溶液を 20 mL 入れたシリンジ内に火山ガスを一定量吸引し、採取する。しかし、今回対象とした 52 号井及び 15-2 自然噴気孔は噴気の勢いが強く、シリンジを用いた採取では周

囲の大気を大量に吸引してしまい、純粋な火山ガスを採取することはできなかった。そこで本研究では、小沢の方法とは異なり、フィルター付きの吸収瓶に KOH 溶液 20 mL を加え、ハンドポンプで吸引することにより採取を行った。そのため、R-gas 等の一部成分については測定できなかったが、本研究の目的成分である HCl、SO₂ 及び H₂S については小沢の方法通りに測定可能なため、採取方法に問題はないと考えられた。

一方、SO₂ と H₂S の分別測定については、小沢の方法と同様の方法で行った。すなわち、フィルターのない吸収瓶中に各溶液 (KIO₃-KI: 10 mL, 塩酸: 2 mL, 水: 20 mL) を加え、ハンドポンプを用いて火山ガスを吸収させた。この際、吸収液中のよう素と H₂S の反応により生成した S は溶液中に沈殿し、よう素と SO₂ の反応により生成した硫酸イオン (以下、SO₄²⁻ という) は溶液中に溶解するため、これらをろ別することで SO₂ と H₂S の組成比を求めることが可能になる¹⁾。

2. 2. 3 迅速分析法

ガス状の SO₂ 及び H₂S は、自己酸化還元反応により S の固体を析出する可能性があるため、今回の研究では、小沢の方法同様強塩基性の液体に吸収させ、イオンクロマトグラフ法 (以下、IC 法という) 及び高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (以下、ICP-OES 法という) により分析を行うこととした。ただし、小沢の方法に示される KOH 溶液や KIO₃-KI 溶液は溶液中のカリウムイオン (K⁺) やよう化物イオン (I⁻) 濃度が非常に高く、分析機器の故障につながる恐れがあったため、前処理によりこれらのイオンの除去を考える必要があった。加えて、吸収液中に溶解した SO₂ (溶液中では亜硫酸イオン、以下 SO₃²⁻ という) や H₂S (溶液中では硫化物イオン、以下 S²⁻ という) の酸化を防止する、または分別する手段が必要であった。

田中ら (1985) は、IC 法による雨水中の SO₃²⁻ の測定の際に、溶液中にトリエタノールアミン (IUPAC 名: 2,2,2-ニトリロトリエタノール、以下 TEA という) を混合することで、SO₃²⁻ を水中で安定的に保持可能と報告している。塩基性条件下では、溶存酸素による酸化を触媒する微量金属がマスクングされ、その結果 SO₃²⁻ の酸化が

抑制されるためである³⁾。そこで、IC 法用の吸収液として TEA (富士フィルム和光純薬(株)製、98% 溶液) 1 mL を KOH 溶液で 100 mL に定容した溶液 (以下、KOH+TEA 溶液という) を用いることとした。

一方、三浦ら (2015) は、温泉水中の S²⁻、SO₃²⁻、チオ硫酸イオンの混合物を分析する際に溶液中にホルムアルデヒド (以下、HCHO という) を混合することで SO₂ をヒドロキシメタンスルホン酸イオンとしてマスクングし、よう素滴定により分別定量可能と報告している⁴⁾。また、Hoppstock ら (1997) は、S²⁻ を含む水中に酸を加え、気液分離により分離された H₂S を ICP-OES 法により測定可能と報告している⁵⁾。そこで、ICP-OES 法用の吸収液として HCHO (富士フィルム和光純薬(株)製、37% 溶液) 5 mL を KOH 溶液で 100 mL に定容した (以下、KOH + HCHO 溶液という) 溶液を用いることとした。

KOH + TEA 溶液及び KOH + HCHO 溶液のどちらにおいても、フィルター付きの吸収瓶に 20 mL を加え、ハンドポンプにより火山ガスを吸引・採取した。

2. 3 火山ガスの分析方法

2. 3. 1 小沢の方法

火山ガスを採取した KOH 溶液は、超純水で 100 mL に定容した後、分析した (図 3, 4)。本研究では HCl、SO₂ 及び H₂S の 3 成分のみの分析であるため、火山ガス全体の中の濃度は求められない。そこで、定容した 100 mL の吸収液に対する物質量を求め、迅速分析法と比較することとした。

HCl については、小沢の方法に示される前処理を行い、日本産業規格 (JIS) K 0107 付属書のチオシアン酸水銀(II)法により濃度を求め、物質量を計算した。これは小沢の方法に示されるチオシアン酸水銀(II)法 (原典は内海, 1952)⁶⁾ に比べて 0.1 ppm~100 ppm の範囲で直線性が良かったためである。

全 S、SO₂ 及び H₂S については、小沢の方法に従って分析を行い、物質量を求めた。すなわち、KIO₃-KI 溶液の沈殿から得られた SO₄²⁻ は H₂S 由来、溶液から得られた SO₄²⁻ は SO₂ 由来として計算し、SO₂/H₂S 比を求めた。この結果と、KOH 溶液で求めた全 S の結果と合わせ、KOH 溶液中の SO₂ と H₂S の物質量を求めた。

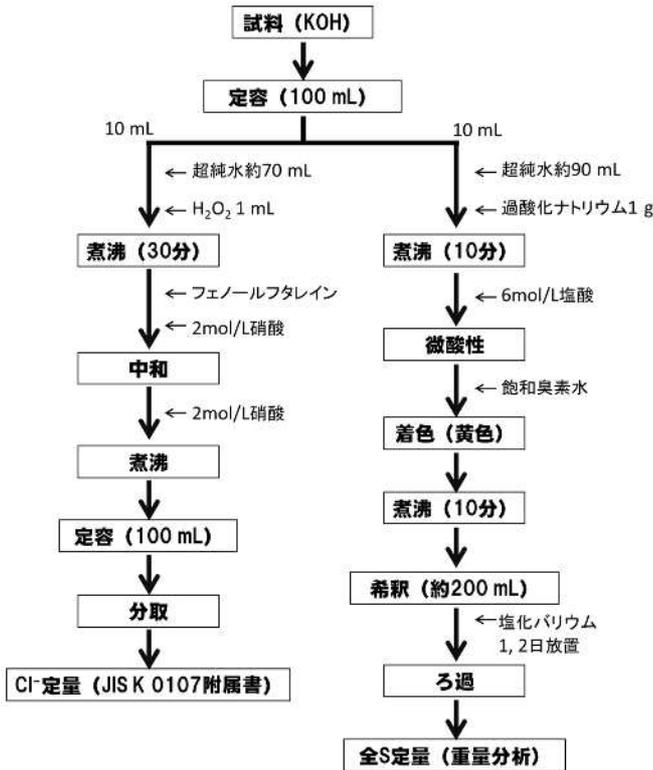


図3 小沢の方法フロー図 (Cl⁻, 全 S)

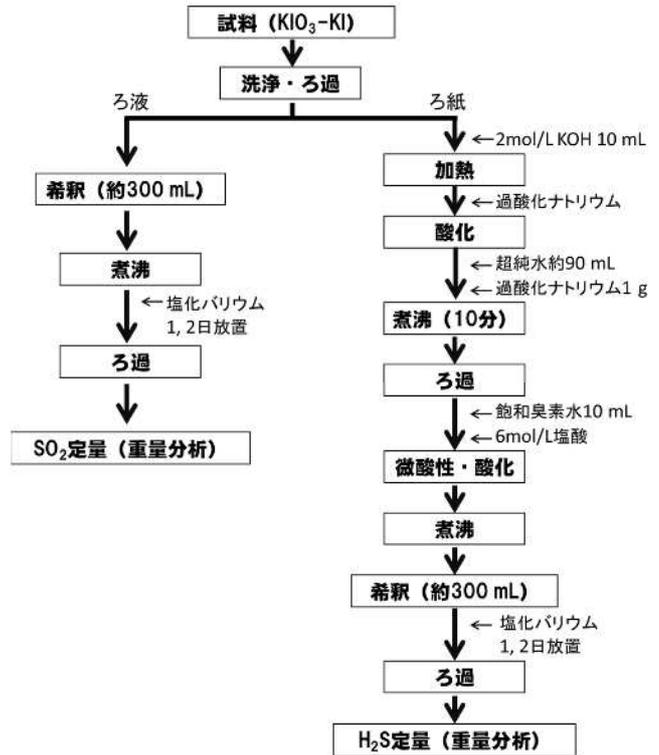


図4 小沢の方法フロー図 (SO₂, H₂S)

2. 3. 2 吸収液の差異による影響の検討

小沢の方法と迅速分析法で採取溶液が異なるため、KOH 溶液、KOH+TEA 溶液及び KOH+HCHO 溶液で同日中に採取された試料を全て小沢の方法により分析し、HCl/全Sを比較した。また、KOH 溶液、KOH+TEA 溶液及び KOH+HCHO 溶液それぞれについて、採取の際に KOH 溶液 20 mL を入れた吸収瓶を連結させ、小沢の方法により KOH 溶液を分析することで、火山ガス中の HCl、SO₂ 及び H₂S が完全に吸収されているか確認した。なお、火山ガスの採取は 1 回あたり 10 分程度を要したが、比較試験時の採取は全て同日中に行ったため、3 成分の組成比は採取間で変化しないものと仮定した。

2. 3. 3 迅速分析法

2. 3. 3. 1 KOH+TEA 溶液の分析 (IC 法)

分析全体のフロー図を図5に示した。採取した試料を 100 mL に定容した後、その一部を分取し、1% TEA 水溶液を用いて 100 倍~500 倍に希釈した。また別に分取した溶液を、0.6% 過酸化水素水 (関東化学株式会社製の 30% 溶液で調製、以下、H₂O₂ という) を用いて 100 倍~500 倍に希釈した。Dionex OnGuard II H カート

リッジ (Thermo Fisher Scientific 株式会社) を用いて希釈した試料の中和とろ過を行い、IC 装置により分析を行った。なお、IC 装置は IC-2010 (東ソー株式会社) 又は Dionex Aquion (Thermo Fisher Scientific 株式会社) を使用した。1% TEA 水溶液で希釈した溶液では、まず SO₃²⁻ の濃度を求め、そこから SO₂ としての物質量を計算した。0.6% H₂O₂ で希釈した溶液では、塩化物イオン (以下、Cl⁻ という) と SO₄²⁻ の濃度を求め、それぞれ HCl、

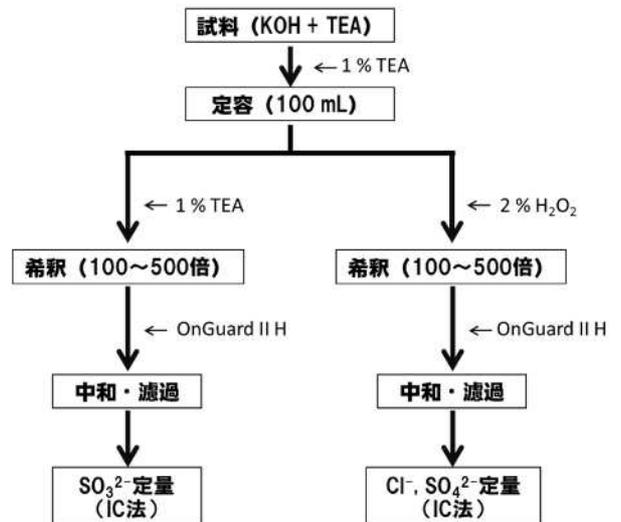


図5 IC 法の分析フロー図

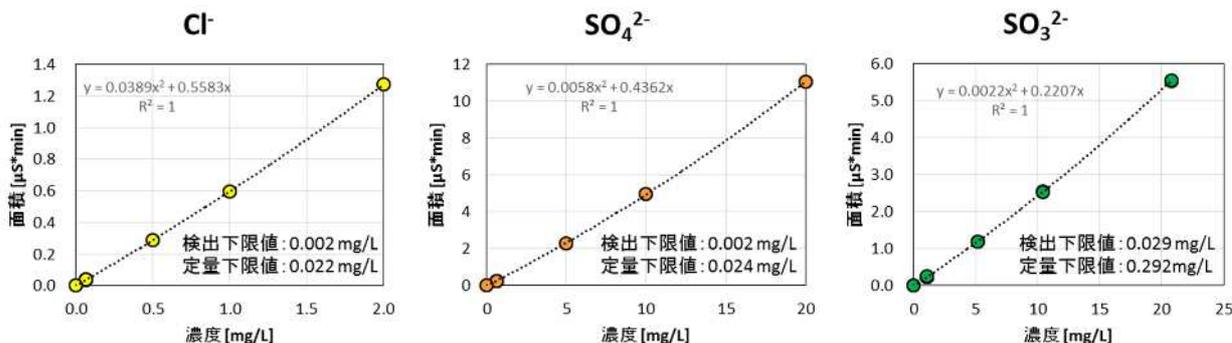


図6 IC法の検量線

全Sとしての物質量を計算した。なお、SO₃²⁻の分析については採取当日中に分析を行った。今回使用した分析用カラム(TSKgel SuperIC-Anion HS：東ソー(株)製， Dionex IonPac™ AS22-Fast：Thermo Fisher Scientific(株)製)では、S²⁻は検出できないため、HCl，全S及びSO₂の物質量を計算した。

Cl⁻，SO₄²⁻の検量線は陰イオン混合標準液 III (富士フィルム和光純薬(株)製)で調製し、それぞれCl⁻は0.06 mg/L～2.00 mg/L，SO₄²⁻は0.6 mg/L～20.0 mg/Lまでの範囲の6点から原点を通る2次曲線として作成した。また、SO₃²⁻の検量線は亜硫酸ナトリウム(富士フィルム和光純薬(株)製)を1% TEA水溶液に溶解させて調製し、0.2 mg/L～20.0 mg/Lまでの範囲の6点から原点を通る2次曲線として作成した。SO₃²⁻の標準溶液は使用時に調製した。それぞれの検量線は図6のとおりであった。

2. 3. 3. 2 KOH + HCHO 溶液の分析 (ICP-OES 法)

分析全体のフロー図を図7に示した。Sを測定するため、ICP-OES装置(Agilent(株)製 ICP-OES 715)は、あらかじめ分光器部をアルゴンガスページしておき、波長181.972 nmの発光強度を測定した。

H₂S用、SO₂用及び全S用の全ての分析には、採取した試料を0.37% HCHOとなるようにHCHOと超純水で100 mLに定容した試料を用いた。

H₂Sの分析では、連続式水素化物発生装置(Agilent(株)製 VGA-77)にアルゴンガスを流しながら、試料、10 g/L水素化ホウ素ナトリウム水溶液及び塩酸(1+1)を定量ポンプで連続的に装置内に導入し、H₂Sを発生させた。発生し

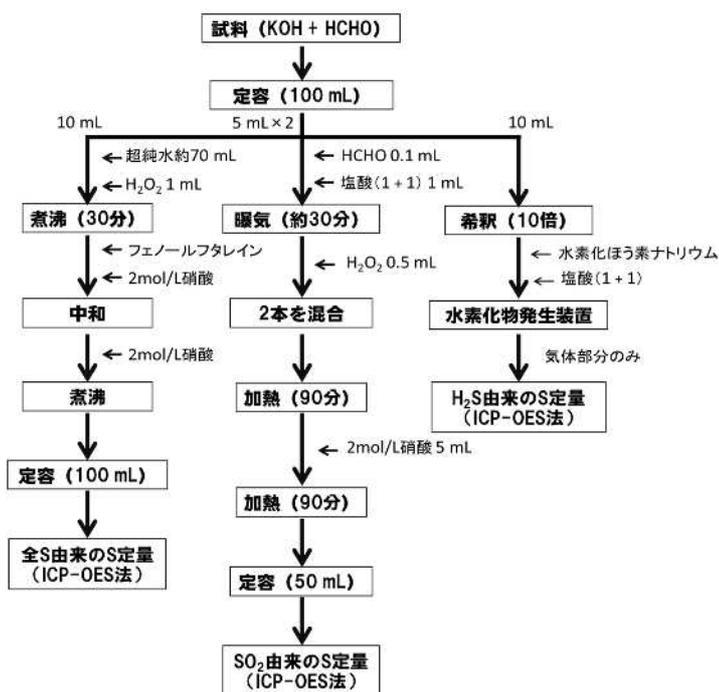


図7 ICP-OES法の分析フロー図

たH₂Sを廃液と分離した後、H₂Sを含む気体をICP-OESに導入して、試料中のS濃度を測定し、試料100 mL中のH₂Sとしての物質量を計算した。なお、本分析は採取当日に行った。

SO₂の分析では、試料を5 mL遠沈管2本に分取し、それぞれHCHO 0.1 mLと塩酸(1+1) 1 mLを加えて窒素で30分程度ばっ気し(図8)、試料中のH₂Sを十分に揮散させた。その後、遠沈管2本分の試料(試料10 mL相当)をデジチューブ(SPC Science(株)製)に移し替え、H₂O₂ 0.5 mLを加えた後、50 mLに定容し、DigiPREP(SP Science(株)製)により90分間試料を加熱した。加熱終了後、2 mol/L硝酸5 mLを加え、再度DigiPREPにより90分間加熱した後、超純水で50 mLに定容した。前処理後の試料を液体のま

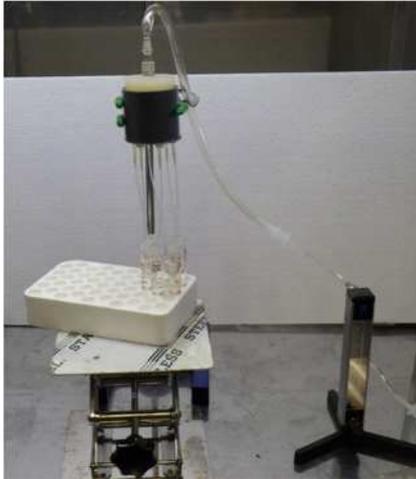


図8 窒素ばっ気装置

ま ICP-OES に導入して、試料中の S 濃度を測定し、試料 100 mL 中の SO₂ としての物質量を計算した。なお、窒素によるばっ気までは当日中に行った。

全 S の分析用試料は、2. 3. 1 で述べた小沢の方法による HCl の分析と同様の前処理を行った後、試料を液体のまま ICP-OES に導入して、試料中の S 濃度を測定し、試料 100 mL 中の全 S としての物質量を計算した。

なお、Cl の発光波長は ICP-OES 装置の検出範囲外であったため、ICP-OES 法では HCl の分析は行わなかった。

H₂S 用の検量線に用いる S²⁻標準液は、JIS K 0102 の硫化物イオン標準液の作成法と同様の方法を用いて作成した。すなわち、硫化ナトリウム九水和物（関東化学㈱製）の結晶を少量の水で表面を洗い、これをろ紙上にとって水を除いた後 0.37% HCHO に溶解させた。正確な濃度は 0.05 mol/L よう素溶液による標定を行い、求めた。検量線は 4 mg/L ~ 100 mg/L までの範囲の 5 点から作成した。なお、本標準溶液は使用時に調製した。

SO₄²⁻用の検量線は、JIS K 0102 の硫酸イオン標準液の作成法と同様の方法を用いて作成した。すなわち、硫酸カリウム（関東化学㈱製）を 700 °C で加熱した後、0.37% HCHO に溶解させ

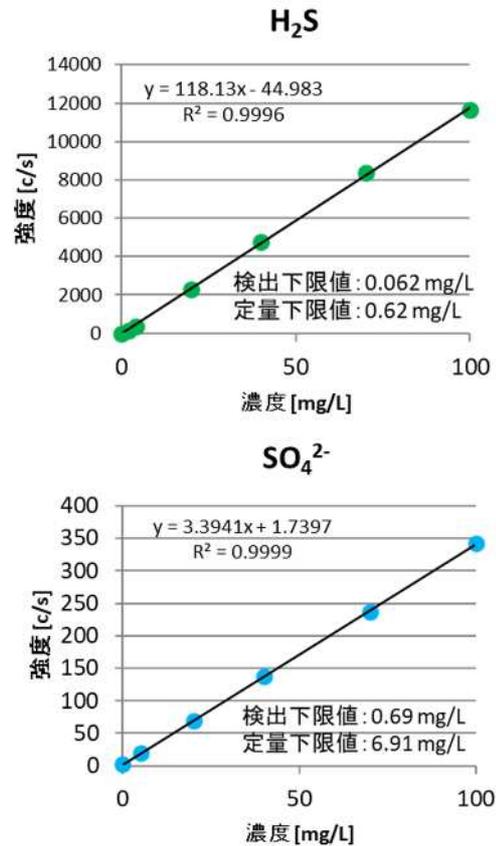


図9 ICP-OES 法の検量線

て調製し、5 mg/L ~ 100 mg/L までの範囲の 5 点から作成した。検量線溶液は SO₂ 用試料と同様の前処理（H₂O₂、硝酸を加えて DigiPREP で加熱、定容）を行った後、測定に使用した。

それぞれの検量線は図9のとおりであった。

3 結果

3. 1 吸収液の差異による影響の検討

小沢の方法により求めた 3 種類の吸収液の HCl / 全 S の比較結果は表 1 のとおりであった。なお、稼働中の 52 号井については HCl が検出されないため、比較を行わなかった。また、各吸収液の後段で採取した KOH 溶液中の HCl と全 S を 2. 3. 1 の方法で分析した結果、両者とも検出されなかった。これらのことから、HCl、SO₂ 及び H₂S の分析法を検討する上で、吸収液による差異は無視できるものとした。

表 1 各吸収液における HCl / 全 S の値 (2018/3/2)

	KOH溶液	KOH+TEA溶液	KOH+HCHO溶液
52号井(非稼働時)	0.234	0.260	0.222
自然噴気孔	0.103	0.108	0.110

3. 2 IC法

3. 2. 1 TEAによる酸化抑制の検討

迅速分析法用の吸収液に混合する TEA の濃度と、TEA による SO_3^{2-} の酸化防止作用についての検討を行った。

2. 3. 2. 2と同様の方法で 10 mg/L H_2S (S^{2-}) 標準溶液を作成し、IC法により分析したところ、**図 10**に示されるように、ほとんどピークは見られなかった。また、調製後 1, 3 及び 7 日後に再度 IC 法により分析を行ったところ、 SO_3^{2-} 及び SO_4^{2-} が上昇するという結果が得られた。また、0.04% TEA 溶液と 1% TEA 溶液を用意し、 SO_3^{2-} が 10 mg/L となるように亜硫酸ナトリウムを溶解し、調製当日と調製 7 日後に IC 法により分析したところ、**図 11**のように、0.04% TEA 溶液では時間経過による SO_3^{2-} のピークの減少が見られた。この結果より、0.04% TEA 溶液では溶液中の SO_3^{2-} 濃度が時間経過により減少すると考えられた。そこで、吸収溶液中の TEA 濃度は 1% となるように調製し、使用時に調製することとした。また、5% 及び 10% TEA 溶液も作成したが、火山ガス採取の際に泡が過剰に発生して正しく採取が出来なかったため、試料採取時にも 1% TEA 水溶液を用いた。

3. 2. 2 分析結果の比較

2017年11月以降に採取された KOH+TEA 溶液について、小沢の方法と IC 法による HCl, 全 S 及び SO_2 の物質量の分析結果の比較を行った。なお小沢の方法で求めた SO_2 の物質量については、KOH 溶液と同時に KIO_3 -KI 溶液による採取を行い、 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比を求めてから算出した。2016年7月～2017年11月までの試料は、KOH

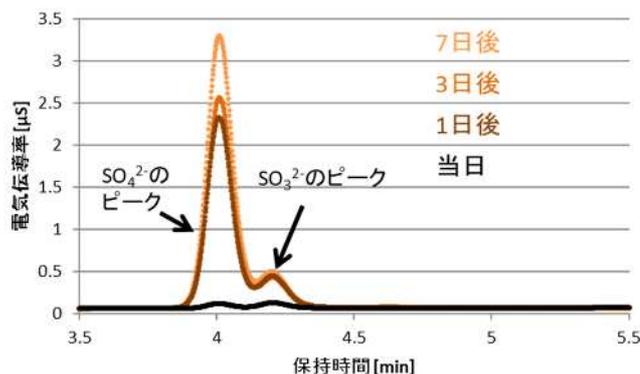


図 10 10 mg/L S^{2-} 水溶液の時間変化 (IC)

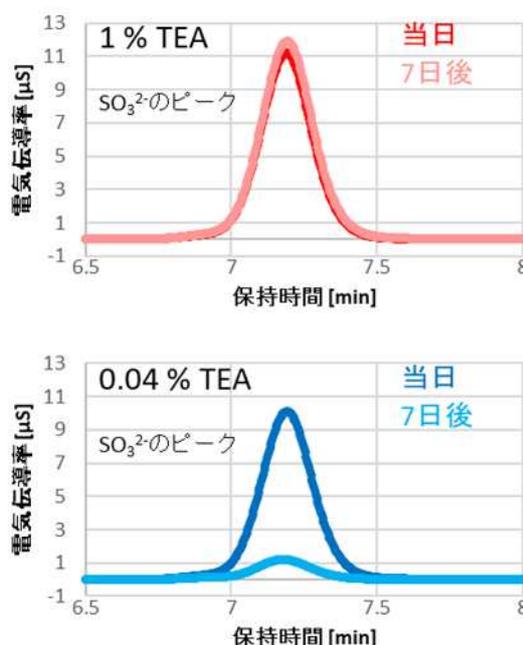


図 11 10 mg/L SO_3^{2-} 水溶液の時間変化 (IC)

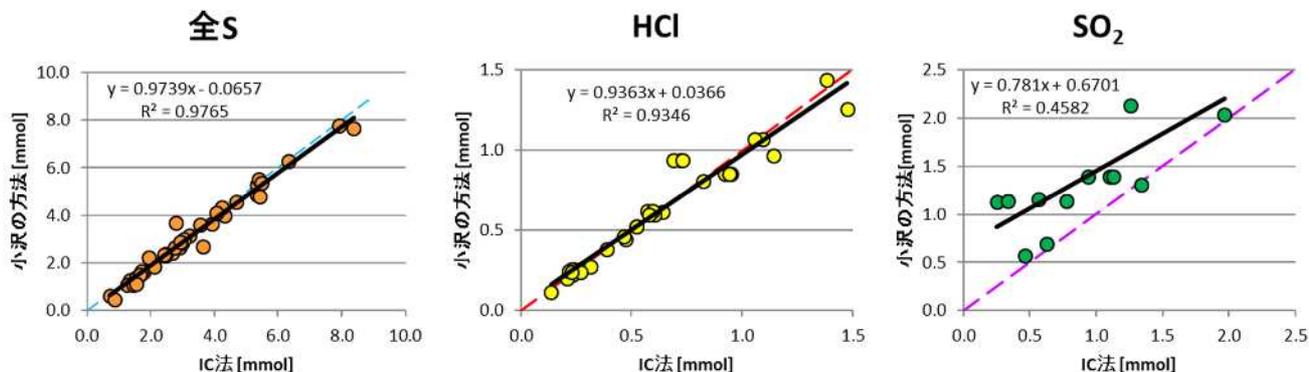


図 12 IC 法と小沢の方法の分析結果の比較

※破線は $y=x$ の直線を表す

溶液による採取のみ行ったが、HCl, 全 S については保存されていると考え、IC 法の分析を行い、分析結果の比較を行った。定容した吸収液 100 mL に対する物質量を小沢の方法による分析結果と比較した(図 1 2)。全 S については、52 号井の稼働時、非稼働時および自然噴気孔の全てを測定できたが、HCl と SO₂ については非稼働時の 52 号井及び自然噴気孔のみを測定対象とした。これは、52 号井の稼働中は温泉造成用水中に HCl の大部分と SO₂ の一部が吸収されてしまうため、分析時に試料を 100 倍以上に希釈すると、定量下限値を下回ったためであった。

分析結果を比較した結果、HCl と全 S については小沢の方法と IC 法の結果がほぼ一致した。KOH 溶液で採取された試料については、小沢の方法による分析から最大で 1 年程度経過したものもあったが、IC 法による結果と一致し、KOH 溶液中で HCl と全 S が長期間保存されていることが分かった。一方、SO₂ については、一部は両分析法の結果が一致したが、多くの場合で IC 法が過小評価となった。

3. 3 ICP-OES 法

3. 3. 1 HCHO による SO₂ の分離の検討

亜硫酸ナトリウム水溶液を用意し、最終濃度でそれぞれ HCHO 水溶液を 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2 mL 加え (HCHO 濃度 0~0.74%) かついずれにおいても S として 25 mg/L となるように希釈した。ICP-OES 法により測定したところ、HCHO の添加濃度と ICP-OES による S の発光強度の関係は図 1 3 に示される反比例の関係となった。また、0.37%以上 HCHO を添加した試料では S のピークが確認できなかった。

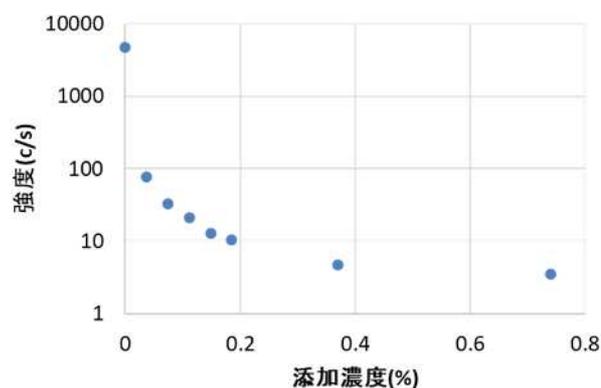


図 1 3 HCHO 添加濃度と S の発光強度の関係 (ICP-OES)

次に、超純水及び 0.37% HCHO 溶液中に、S として 10 mg/L となるように亜硫酸ナトリウムを溶解させ、濃塩酸を過剰に加えて発生する気体を SO₂ 用検知管 (楸ガステック製) により測定したところ、超純水からは SO₂ が発生したが、0.37% HCHO 溶液からは SO₂ は発生しなかった。これらの結果から、以降の検討では HCHO 溶液中の HCHO の濃度を 0.37% とした。

ICP-OES 装置導入前の水素化物発生装置による気液分離において、HCHO 溶液により SO₃²⁻ と S²⁻ が分離できているかの検討を行った。HCHO 溶液中に S として 50 mg/L の SO₃²⁻ 標準溶液、S²⁻ 標準溶液、及び両者を 1:1 で混合した溶液を用意し、全 S 用及び H₂S 用の前処理をそれぞれ行い、装置に導入したところ、以下の表 2 のような結果を得た。この結果より、気液分離において、SO₂ と H₂S が分離できていることが分かった。

表 2 SO₃²⁻ 及び S²⁻ の分離試験結果 (ICP-OES)

溶存イオン	酸化処理	設定濃度 [mg-S/L]	測定結果[mg-S/L] ※5回測定の平均値	標準偏差
SO ₃ ²⁻	無	50.0	1.5	0.03
SO ₃ ²⁻	有	50.1	53.5	0.51
S ²⁻	無	50.0	51.0	0.14
S ²⁻	有	53.0	48.7	0.23
SO ₃ ²⁻ + S ²⁻ (1:1混合)	無	50.0	24.7	0.13
SO ₃ ²⁻ + S ²⁻ (1:1混合)	有	50.1	53.3	0.68

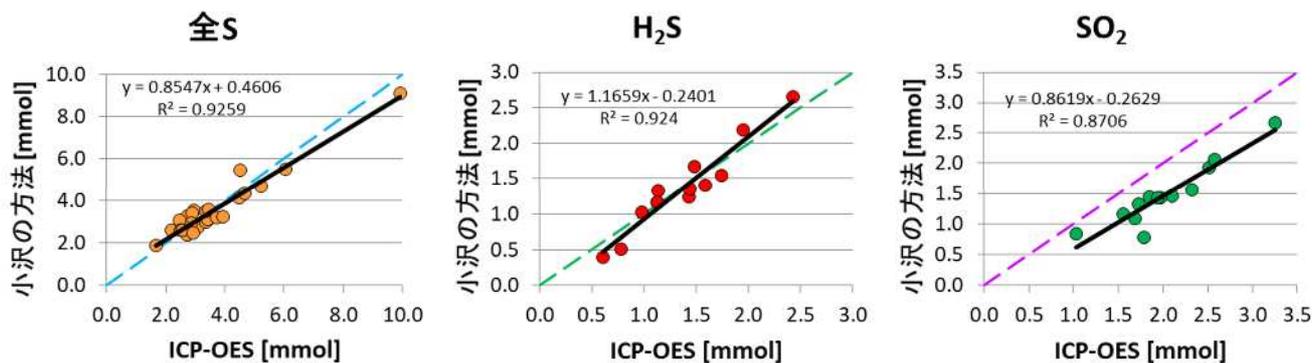


図 1 4 ICP-OES 法と小沢の方法の分析結果の比較

※破線は $y=x$ の直線を表す

3. 3. 2 分析結果の比較

2018年3月以降に採取された試料により、小沢の方法とICP-OES法による全S、SO₂及びH₂Sの分析結果について、定容した吸収液100mLに対する物質量を比較した(図14)。ICP-OES法による分析では、試料の希釈は最大で10倍程度のため、全S、SO₂及びH₂Sの全項目について、52号井の稼働時、非稼働時及び自然噴気孔の全てを測定対象とした。

分析結果を比較した結果、全SとH₂Sについて小沢の方法とICP-OES法の結果がほぼ一致した。ただし、H₂Sについては採取当日中に分析を行わなかったものについてはICP-OES法による結果が大きく過小評価となった(グラフには未記載)。一方で、SO₂については、IC法による場合とは逆に、多くの場合でICP-OES法による結果が過大評価となった。

3. 4 SO₂の再計算

3. 1. 2及び3. 2. 2の結果より、SO₂を直接求めることが困難であることが分かった。そこで、現在の大涌谷火山ガスに含まれるSを含む火山ガス成分がSO₂とH₂Sのみであると仮定して、 $(SO_2 \text{の物質量}) = (\text{全Sの物質量}) - (H_2S \text{の物質量})$ として再計算し、小沢の方法による結果と比較したところ、ほぼ一致する結果が得られた(図15)。

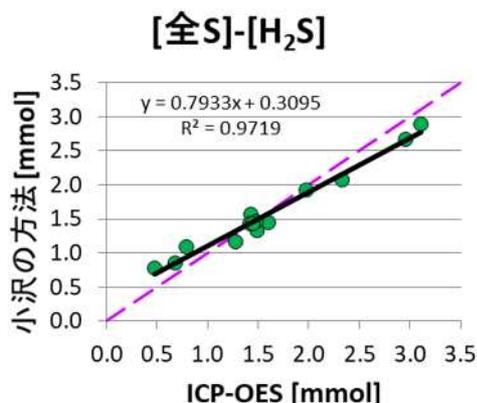


図 1 5 SO₂濃度(計算値)と小沢の方法の分析結果の比較

※破線は $y=x$ の直線を表す

3. 5 迅速分析法の評価

以上の結果より、IC法とICP-OES法を組み合わせることにより、現在の大涌谷火山ガス中のHCl、SO₂及びH₂Sを小沢の方法と同じ精度で求められることが示唆された(表3)。さらに、迅速分析法による分析にかかった日数は、採取日を含めて2、3日であり、小沢の方法に比べて極めて迅速に分析結果を提示可能なことから、非常に実用性の高い方法であると考えられた。

表 3 結果まとめ

	HCl	全S	SO ₂	SO ₂ (計算値)	H ₂ S
小沢の方法	○	○	○	—	○
IC法	○	○	×	—	×
ICP-OES法	—	○	△	○	○

3. 6 周辺大気に対する迅速分析法の検討

大涌谷園地内において、噴火警戒レベル1の時点で立入可能な地域における数 ppm 程度の火山ガスに対し、迅速分析法が活用できないかの検討を行った。ただし、数 ppm 程度の人体にとっては有害であるが、噴気孔の濃度に比べると低濃度な火山ガスについては、小沢の方法が適用できないため、本検討では園地内に設置されている連続濃度測定器（SO₂ センサー：TELEDYNE Analytical Instruments(株)製、H₂S センサー：理研計器(株)製）を比較対象とした。また、周辺大気中では HCl は観測されないため、SO₂、H₂S 及び全 S のみ検討を行った。

火山ガスの採取については、大気中の火山ガスが低濃度であることを踏まえ、吸収液中の KOH の濃度を 0.1 mol/L とした。また、採取は連続濃度測定器のそばで行い、大気サンプリングポンプを用いて 1 L/min で 2 時間吸引（計 120 L）した（図 1 6）。

試料を IC 法による分析法に沿って前処理し、無希釈で IC 中に導入した。得られた全 S と SO₂ の結果を連続濃度測定器の結果と比較したが、両者の結果に相関が得られなかった。

ICP-OES 法については、検量線の最低濃度（H₂S：4 mg/L、全 S：5 mg/L）から計算したところ、今回の採取条件では大気濃度で H₂S は 2.4 ppm 以上、全 S として 3.1 ppm 以上が採取時間（2 時間）中の平均濃度として必要であった。

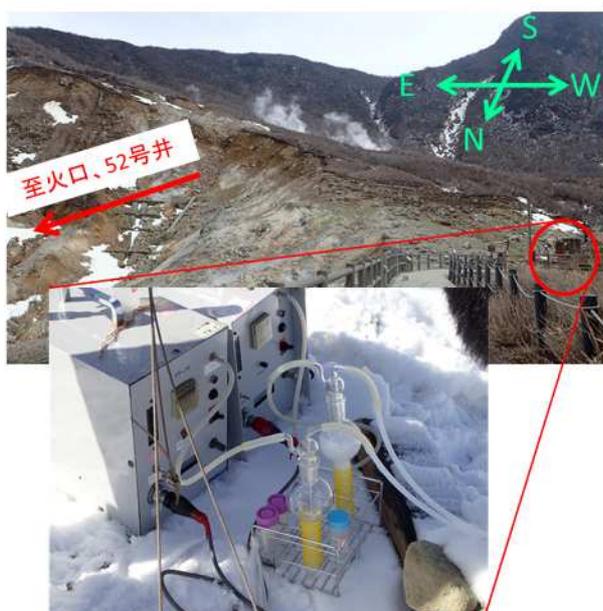


図 1 6 火山周辺大気採取

また、定量下限値から計算した場合、大気濃度で H₂S は 0.4 ppm 以上、全 S として 4.3 ppm 以上が採取時間中の平均濃度として必要であった。これまでの連続濃度測定器による観測では、H₂S の 2 時間の移動平均値が 0.4 ppm 以上となることはあったが、SO₂ の濃度平均値を合わせても、全 S として 3.1 ppm 以上となることはまれであった。そのため、H₂S と全 S を合わせて測定できる条件になることはほとんどないことから、今回は ICP-OES 法による検討は行わなかった。

4 考察

小沢の方法と IC 法の分析結果を比較すると、SO₂ について IC 法が過小評価となった。IC 法の前処理では溶液の中和、ろ過のため Dionex OnGuard II H カートリッジを用いて試料中の過剰なカリウムイオンを水素イオンに変換しているが、試料の希釈倍率により、中和、ろ過後の溶液が酸性化してしまうことが分かった。過小評価となった試料では、試料中の SO₃²⁻の一部が酸性化により SO₂ となって揮散した可能性が考えられた。この対策としては、pH の変化をチェックしながら中和やろ過などの操作を行うことなどが考えられる。

一方で、小沢の方法と ICP-OES 法の分析結果の比較では、SO₂ について ICP-OES 法が過大評価となった。試料から H₂S を揮散させるために、酸の添加及びばっ気を行ったが、その際に完全に揮散しなかった H₂S がその後の前処理により SO₄²⁻に酸化され、SO₂ 由来の SO₄²⁻の結果に上乗せされて検出されたためと推測された。しかしながら、3. 3 で述べたように、この問題点は、全 S の物質質量から H₂S の物質質量を差し引いたものを SO₂ の物質質量とすることにより対応可能と考えられた。

本研究では、IC 法と ICP-OES 法を組み合わせることにより、高濃度な火山ガス中の有害成分について従来法（小沢の方法）と同程度の精度で分析可能であることが分かった。一方で周辺大気程度の火山ガス中の有害成分については、連続濃度測定器と一致した結果が得られなかった。

また、蒸気硫黄を含むような活発な状態の火山ガスについては、(SO₂ の物質質量) + (H₂S の物質質量) + (蒸気硫黄の物質質量) = (全 S の物

質量) となるため、SO₂の物質質量については、今回の検討のように(全Sの物質質量) - (H₂Sの物質質量) で求めることはできない。そのため、そういった火山で活用するためには、SO₂ または蒸気硫黄を直接求める手法の開発が必要である。

5 まとめ

環境科学センターでは、2015年以降噴気の激しい52号井や自然噴気孔から放出される火山ガス中のHCl、SO₂及びH₂Sの組成比を、小沢の方法を用いて分析しているが、小沢の方法では採取から分析完了までに2~3週間程度を要していた。本研究の結果、表3で示されるように、IC法とICP-OES法を組み合わせることにより、小沢の方法と同程度の精度で、かつ分析に要する日数を大幅に短縮して分析することが可能となることが示唆された。

謝辞

小沢の方法による分析につきまして、東海大学大場武教授に採取・分析器具や分析手順についてご指導いただきました。また、火山ガスの採取に関しまして、県災害対策課、箱根町総務防災課、神奈川県公園協会及び箱根温泉供給株式会社にご協力いただきましたので、ここに御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 小沢竹二郎: 地球化学におけるガス分析法 (I)—火山ガス—, 分析化学, 17, 395-405 (1968)
- 2) 十河孝夫, 秀平敦子, 代田寧, 本間直樹: 箱根山大涌谷の52号蒸気井から放出される火山ガスの測定結果, 神奈川県環境科学センター研究報告, 40, 18-20(2017)
- 3) 田中茂, 山中一夫, 佐藤滋, 橋本芳一: イオンクロマトグラフィーによる雨水中の亜硫酸イオンの定量, 分析化学, 35, 465-470 (1986)
- 4) 三浦恭之, 杉崎正千: チオ硫酸塩によるよう素の光度滴定を利用した水中の10⁻⁶Mレベルの硫化物イオン, 亜硫酸イオン及びチオ硫酸イオンの混合物の分析方法, 工業用水, 633, 53-62(2015)
- 5) Hoppstock K., Lippert H.: An Improved Gas-

Liquid Separator for the Selective Determination of Sulfide by ICP-OES Using the Evolution of Hydrogen Sulfide, Atomic Spectroscopy, 18, 35-40(1997)

- 6) 内海喩: チオシアン酸塩を用いる新比色定量法(第1~2報), 日本化学雑誌, 73, 835-841(1952)
- 7) 池貝隆宏, 十河孝夫, 代田寧, 吉田直哉, 菅野重和: 箱根山大涌谷の火山ガス濃度の推移, 神奈川県環境科学センター研究報告, 40, 1-8(2017)