

ガス検知管法による火山ガス分析 (第1報)*

(室内 検討)

沢 田 可 洋**

55121

Volcanic Gas Analysis by Gas Detector Tube Method (Part 1)

(Laboratory Examination)

Y. Sawada

(Seismological Section, J.M.A.)

In JMA's volcano observation, volcanic gas analysis (CO_2 , H_2S , SO_2 and Cl_2) by Gas Detector Tube (G.D.T.) Method has been applied, but this has the defects that the amount of four component gases cannot be measured at one time from one sample gas and the chemicals of G. D. T. are interfered with coexisting gas etc.. The amount of H_2O of volcanic gas and gases to dissolve into H_2O cannot be determined by G.D.T. Method.

This method, however, can measure the amount of gases in volcanic gas, especially CO_2 , H_2S and SO_2 , which partially remain coexisting with H_2O and the measuring method is very simple and speedy. If the amount of the remaining gases is significant, it is useful to determine the remained CO_2 , H_2S and SO_2 . So, the author examined the analysis method of volcanic gas by G.D.T. Method.

The obtained result is as follows:

- (1) The previous G.D.T. Method was reformed as Connection Method (Fig. 7) to remove the influence of interfering gas and to determine CO_2 , H_2S and SO_2 from mixed gas. H_2S and SO_2 G.D.T. are connected orderly as "Sampler-A— H_2S G.D.T.— SO_2 G.D.T.—Sampler-B" and sample gas is pushed into this series. CO_2 is determined from Sampler-B.
- (2) Three components are determined at one time from one sample gas (Fig. 9~11).
- (3) High concentration sample gas to be over the measurable range of G.D.T. (Table 1) is able to be weakened by air and measured by the Connection Method.
- (4) Obtained values by the Connection Method have mean error of 10% comparing with those by Chemical Analysis, but the error will become small with expressing as ratio of $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ or SO_2/CO_2 etc..

1. まえがき

火山ガスの化学組成は、普通 H_2O (水蒸気) を主体としその他のガスも $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{HCl}$ などの水溶性成分からなっている^{1,2)}。このため一定容量を採取して分析することが著しく困難であり、火山ガスの分析は小沢の方法などに見られるような化学分析³⁻⁷⁾で行なわれている。これに対して気象庁の火山観測では、Elskensらの方法⁸⁾とは違うが、従来からガス検知管法^{9,10)}による火山ガス分析を $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}_2$ の4成分について行なってきた¹¹⁾。しかし、その測定操作や各成分の分離測定などに問題があった¹²⁾。

本来ガス検知管法は、低濃度ガスの測定を行なうものであり、かつ火山ガスのように多量の水蒸気を含むガスを対象としていない。さらに、ガス検知管法による火山ガス分析では、その水蒸気量やハロゲンそしてガス採取後に生ずる凝縮水中へ溶解する成分の量の測定ができない。

しかし、凝縮水中へ溶け込まずに一部残る成分—特に $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2$ —を測定することはできるので、それらが一定の関係をもって溶解せずに残るのであれば、その測定は火山ガスの濃度や性質の変化を追う上で有効と考えられる。そして、多種目の観測を行なう火山現地観測

* Received March 20, 1970

** 気象庁地震課

にとって、測定操作が簡便かつ迅速なガス分析法が望ましいことを考え、火山ガスの主成分とも言える CO_2 ・ H_2S ・ SO_2 の3成分(凝縮水と共存して残るもの)をガス検知管法で測定することを検討した。

その結果従来のガス検知管法を連結法¹³⁾に改良することにより、ガス検知管への妨害ガスの影響をさけて混合ガスから3成分を測定できること、およびガス検知管の測定限度を超える高濃度ガスも空気ですめることで測定できることが室内検討で確かめられた。野外検討でも前述のような条件にもかかわらず、 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ ・ SO_2/CO_2 などの ratio がほぼ一定になることが確かめられたが、ここでは室内検討の結果について報告する。

2. 従来の方法

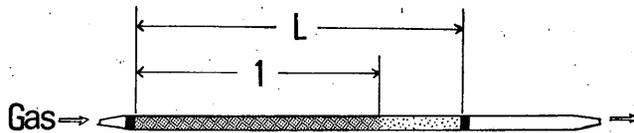
ガス検知管法(以下検知管法と呼ぶ)による火山ガス分析は、ガス採取器以外は通常の検知管法^{9,10)}と同様で

あって、ガス検知管(以下検知管と呼ぶ)、濃度表、温度補正表そしてガス採取器から構成される。

2.1 検知管: 内径2~4mm、長さ8~12cmのガラス管中に検知剤を充填し、両端を溶封したものである。ガスの種類に応じて特定の検知管があり、測定濃度によりA、B、C型の区別がある。測定方法には真空法、送入手法、吸引法の3つ^{9,10)}があるが、火山ガス分析では送入手法で測定する。

測定のとときは使用直前に検知管の両端を切り、一定容量の試料ガスを定められた送入手法で送入する。検知剤と試料ガス中の特定成分との化学反応によって検知剤が着色するので、その着色層の長さ(L)からガス濃度を測定する(Fig. 1)。

以下の検討において使用した検知管は、光明理化学工業 K.K. 製のものであり、それを Table 1 に示す。



L: Detector Chemicals
l: Reacted Part

Fig. 1 Gas Detector Tube (G.D.T.)

Table 1 Gas detector tubes used in examination

G.D.T.		Detective Limit (ppm)	Measurable Range		Volume of Sample Gas (ml)	Reaction Colour (Origin→Reacted)	Interfering Gas (Concentration: ppm)
Gas	Type		Min. (%)	Max. (%)			
CO ₂	A	100	0.5	10.0	30	Bluish violet→Pink	H ₂ S, HCl, Cl ₂ , HCN, NO ₂
	B	100	0.1	2.6	100		
H ₂ S	B	50	0.05	0.6	100	Bluish violet→Pink	H ₂ S(20), NO ₂ (10), Cl ₂ (50), HCl(1100), SO ₂
	A*	10	0.005	0.18	100	White→Black	SO ₂
	B*	0.5	0.0002	0.015	100	White→Black	SO ₂ (100), NO ₂
SO ₂	C	2	0.002	0.15	100	Pale yellow→Black	CO, HCN
	A	100	0.1	5.0	100	Yellow→Light blue	H ₂ S(100)
	B	10	0.02	0.3	100	White→Orange	H ₂ S(1000)
	C	1	0.0005	0.03	100	Pale violet→White	H ₂ S(1000), NO ₂

*: H₂S-A and-B type G. D. T. are used only for laboratory examination, but not used for volcanic gas analysis.

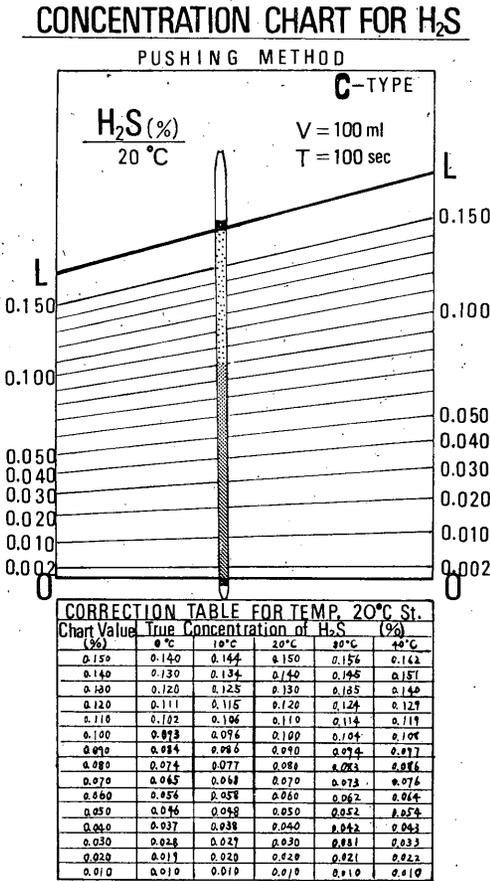


Fig. 2 Concentration chart and correction table for gas temperature (ex. H₂S-C type G.D.T.)

2.2 濃度表: 着色層の長さからガス濃度を求めるためのもので、検知管の種類に応じて作られている。Fig. 2のように濃度表の O-O, L-L線に検知剤の両端(L)を合わせてガス濃度を求める。なお SO₂-B型検知管には真空法濃度表よりないので、光明理化学工業 K.K. 技術課に送込法濃度表を作成していただき、これを使用した。

2.3 温度補正表: 試料ガスの温度が濃度表の基準温度と違う場合、体積変化・検知剤への吸着量や検知剤の化学反応速度の変化などの総合的結果として、測定値に影響を与えるため濃度表の読みとり値に対して温度補正を行なうものである (Fig. 2 下部)。

2.4 ガス採取器: 火山ガス分析では Fig. 3 に示すような形で 100ml 硬質ガラス製 2 口注射器を使用する。これは導管 (内径 0.8cm の並硬質ガラス管) から火山ガスを採取するとともに、採取後は試料ガスを検知管へ送

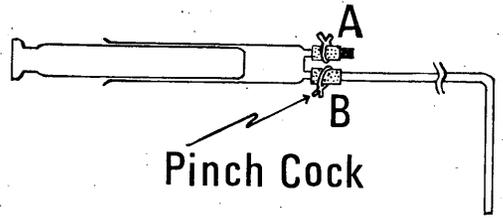


Fig. 3 Gas sampler for volcanic gas.

入する。

2.5 火山ガスの採取: ガス採取器の導管を空気が混入しないように噴気孔中に十分差し込み、B のピンチコックをあけてピストンを引きガス採取器内に火山ガスを入れ、B を閉じて A をあけ、ピストンを押して器内のガスを排除する。この操作を 2~3 回繰り返して器内および導管の空気を排除する。このあと噴気孔の噴出圧に合わせてピストンを引きながら器内一杯にガスを採取し、B を閉じ導管をはずして放冷する。これはガス採取器内のガスと検知管へ送入されたガスの温度が違ると、ガス体積の変化により測定値が変わるのでこれを防ぐためである。放冷すると火山ガス中の水蒸気が凝縮してガスの体積が減少する。凝縮が終了したら器内の凝縮水を完全に排除して、測定にうつる。

2.6 測定: 上のように求めた試料ガスは、通常、送入に必要な 100ml に満たなかったり、検知管の測定限度を超える高濃度であるので、一定割合に噴気の影響のない空気を入れて (空気ですめて) 100ml とし、これを検知管へ送入する。ガス採取器の A または B のゴム管に検知管接続用小ゴム管をはめ、ここへ検知管の 1 つ (例えば H₂S 管) を接続し、所定の速度 (1ml/sec.) で一定容量 (100ml) を送入する。着色層の長さから濃度表でその濃度を求め、空気ですめた場合はこれを補正し、さらに温度補正 (通常は気温で) を行なって最終的な測定値を求める。

これは 1 成分についての操作であるので、3 成分を測定するには 3 回のガス採取および測定を行なうことになる。

気象庁の火山観測では 1968 年までこのような従来の方法で火山ガス分析を行なってきたが、SO₂ が無い場合でも H₂S の妨害で見かけ上多量の SO₂ が測定値として出たり、3 成分の測定を 1 つの試料ガスから同時に行なえないなどの問題があった。

3. 従来の方法による高濃度ガスの測定

測定法を改良する準備のため、実験室で従来の方法に

よって、試料ガスの空気によるうすめ方、混合ガスの測定などを検討した。

従来行なっていた Cl₂ (あるいは HCl) の測定は、凝縮水を排除する検知管法では測定できないことがわかったため検討を行わず、CO₂・H₂S・SO₂ の3成分の測定のみを検討した。

以下の各項の図においてプロットしてある点は、化学分析をした試料ガス(横軸)を、検知管法で測定したときの値(縦軸)を表わしている。

化学分析による CO₂, H₂S, SO₂ の各濃度は、キップの装置で約 18°C の室温下でガスを発生させ、色々な濃度の試料ガスおよび一定濃度比に混合させた試料ガスを作り、その適当量を 2M KOH と 0.02M KIO₃-KI 溶液に吸収させて、CO₂ は拡散分析法¹⁴⁾、H₂S・SO₂ は重量分析法により、各々の Vol. % を求めた。

検知管法の値は試料ガスを検知管の測定限度 (Table 1) を超えないように 3・1 項の要領で空気であらうすめて測定し、これを補正して求めたものである。

なお以下の検討において、1成分および混合試料ガスの最高濃度は CO₂ が 55%、H₂S, SO₂ は 15% とし、空気を混入することでこの濃度以内の試料ガスを調整した。

SO₂-A 型管には H₂S の作用で茶褐色の反応が出るが、これは読みとらずに真の反応色である淡青色部分で測定した。

3・1 空気による試料ガスのうすめ方: 火山ガス中の

CO₂, H₂S, SO₂ の濃度は検知管の測定限度 (Table 1) を超えるのが普通であり、試料ガスの一定容量を送入するために空気で試料ガスを 1/n にうすめ、読取値を n 倍する方法がとられている。試料ガスのうすめ方は次のような方法で行なった。

まず、ガス採取器に試料ガスを入れ、その 10ml を器内に残して他のガスを排除し、90ml の空気を入れて 100ml とする (1/10)。この 20ml を同様の操作で 100ml にすることで 1/50 にうすめた試料ガスを求める。それでも測定限度を超える場合は 1/50 にうすめた試料ガスを 50 ml (あるいは 25ml) 送し、その測定値を 2 倍 (あるいは 4 倍) することで 1/100 (あるいは 1/200) にうすめた試料ガス 100ml を送しした場合に補正する。

以下の検討において試料ガスのうすめ方はすべてこの操作で行なっている。例えば前述の最高濃度の試料ガスを測定するため、各検知管について試料ガスを次のようにうすめた。

CO₂-A 型では 1/5 (30ml 用) および 1/20 (100ml 用)、B 型では 1/100。H₂S-A 型では 1/100、B 型では 1/200 (ただし 3% 以内を測定)、C 型では 1/100。SO₂-A 型では 1/4、B 型では 1/50、C 型では 1/200 (ただし 6% 以内を測定)。

3・2 1成分のガスの測定: CO₂, H₂S, SO₂ の1成分ずつについて各検知管の型による比較測定と、3・1 項の試料ガスのうすめ方の検討を行なった。その結果を Table 2 に示し、さらに Fig. 4 に示す。

Table 2 で検知管法の値を化学分析値と比べると、3

Table 2 Values determined by the previous G.D.T. Method-One component gas

(Vol. %)

Chemical Analysis	CO ₂		Chemical Analysis	H ₂ S			Chemical Analysis	SO ₂		
	G.D.T. Method			G.D.T. Method				G.D.T. Method		
	A	B		A	B	C		A	B	C
8.2	13.0	7.5	1.2	1.4	1.0	1.8	1.0	1.9	1.2	0.9
10.1	11.8*	10.2	2.6	3.8	1.8	2.4	3.0	2.8	3.8	1.8
19.4	20.0	17.0	3.2	4.0	3.5	2.8	5.0	5.0	5.4	4.0
21.2	24.4	20.0	5.0	2.9	—	3.8	8.2	10.0	7.0	—
30.0	30.0	27.0	5.4	5.8	—	7.2	9.4	9.2	10.0	—
34.8	38.0*	27.8	7.5	7.7	—	7.2	11.4	9.4	11.2	—
40.0	39.2	41.0	8.9	12.0	—	8.9	13.0	13.0	14.1	—
42.0	40.8*	42.0	10.0	11.8	—	10.4	15.0	16.0	14.2	—
50.0	50.0	48.4	12.4	11.4	—	13.2				
53.8	56.5*	50.2	15.0	15.0	—	14.0				

*: After sample gas of 30ml

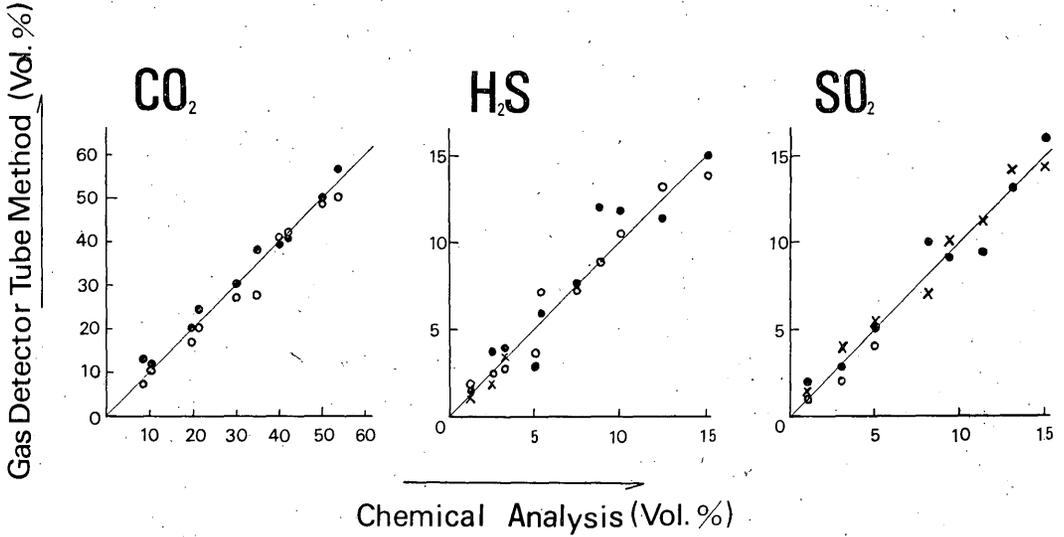


Fig. 4 Comparison of values determined by the Chemical Analysis and the previous G.D.T. Method. Sample gases are one-component. Plotted symbols denote the types of G.D.T. as follows: CO_2 : ●-A, ○-B. H_2S : ●-A, ×-B, ○-C and SO_2 : ●-A, ×-B, ○-C.

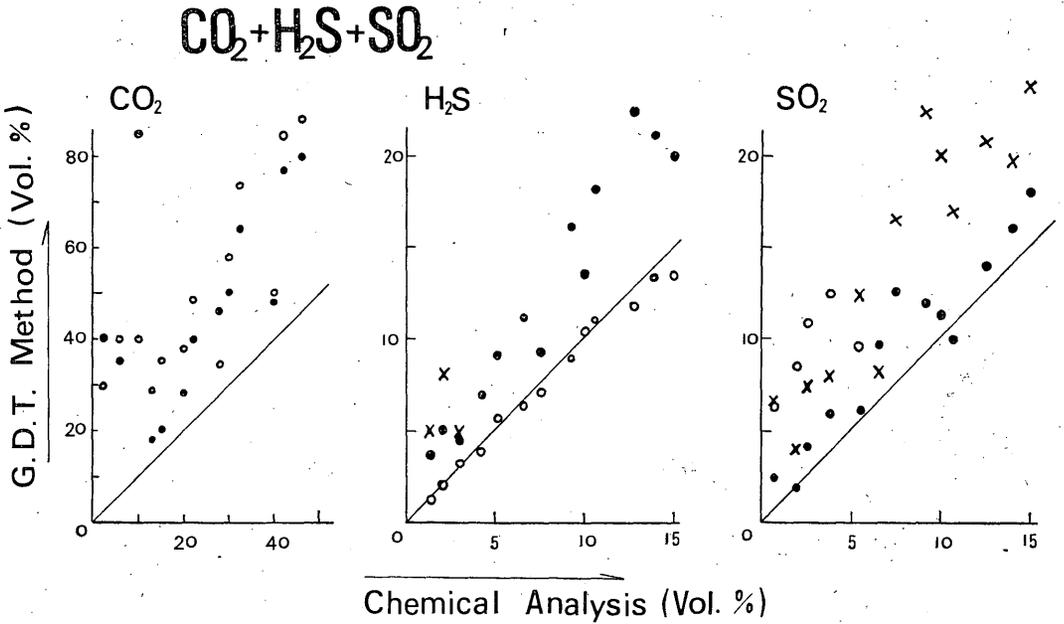


Fig. 5 Comparison of values determined by the Chemical Analysis and the previous G.D.T. Method. Sample gases are mixed ones including three components ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$). Symbols are the same with those in Fig. 4.

成分とも低濃度側に最大50%以上の違いをもつものがある。しかしその他の測定値の誤差は、平均10%くらいであって Fig. 4 からわかるように、3成分とも化学分析値と大体一致する。ここで見られる程度のバラつきは検知管法で高濃度ガスを測定する以上やむを得ない誤差と

考えられる。また CO_2 管による測定値には、試料ガスを空気中でうすめるため空気中の CO_2 の値が加わるはずであるが、うすめ方が小さいため特に大きな影響はあらわれていない。

したがって、3成分とも検知管の型による測定値の差

はなく、また3・1項の要領による試料ガスのうすめ方で高濃度ガスを測定できると言える。CO₂-A型では30ml濃度表による測定も行なったが結果は良好である。

なお試料ガスの送入速度やうすめるときの操作には十分な注意が必要である。そして原ガスの濃度に対して余りに試料ガスをうすめると誤差が大きくなったので、検知管の測定限度付近まで送入できるよううすめ方をとるのがよいようである。

3・3 混合ガスの測定：検討にあたって使用した混合ガスは、室温(18°C)下でそれぞれのガスを発生させて集気ビンに採取したのち、CO₂+H₂S・CO₂+SO₂は2:1に、H₂S+SO₂は1:1に、CO₂+H₂S+SO₂では3:1:1の濃度比になるように混合させた。

H₂S+SO₂とCO₂+H₂S+SO₂の混合試料ガスの場合、試料ガス中に硫黄フィルムが生じこのため化学分析値(横軸)より検知管法の値(縦軸)が小さくなることがあったので、試料ガスを乾燥させてできるだけこの現象を除くようにしたが、H₂SおよびSO₂が14Vol. %前後の濃度の試料ガスでは完全に除くことができなかった(Fig. 5 および Fig. 6のH₂S-C型の測定値)。

CO₂+H₂S+SO₂：測定結果をFig. 5に示す。CO₂はA, B型とも高い値を示し、H₂S-A, B型管では着色が不鮮明となり、かつ多目の値を示したが、C型管の測定値は良好な結果を示した。SO₂管ではA, B, C型とも異常に高い値となり、特にB, C型でその傾向が著しい。SO₂-A型管にはSO₂の反応色(淡青)のほかに茶褐色の反応が生じ、両者の区別はほぼ可能であったが測定値は高くなっている。

これらの現象はTable 1に示した各検知管の妨害ガスによるものと考え、この点をみるため2成分混合ガスについて検討した。Fig. 6にその結果を示す。

CO₂+H₂S：H₂S管ではA, B, C型ともH₂Sの測定値は良好であったが、CO₂の測定値はA, B型とも高い。

またH₂S管にCO₂ガスを送入しても変化はなかったが、CO₂管にH₂Sを送入すると淡桃色の反応がわずかに生じた。

CO₂+SO₂：CO₂管によるCO₂の測定値およびSO₂管によるSO₂の測定値は良好である。SO₂管へCO₂を送入しても変化はない。しかし、CO₂管へSO₂を送入すると純白色の反応がわずかに生じた。これは混合ガスの測定でも生じたが測定値には影響を与えていない。

H₂S+SO₂：H₂Sの測定値は、H₂S-C型管によるもののみが良好な結果を示したが、A, B型管では著しく多目になり、その着色も不鮮明であった。SO₂管によるSO₂

の測定値はA, B, C型とも高く、特にB, C型のものが著しい。SO₂-A型管には茶褐色の反応があらわれ、SO₂による着色(淡青)と一応区別はつくがその境界はやや不鮮明である。

H₂S管にSO₂ガスを送入しても反応は生じなかったが、SO₂管にH₂Sを送入するとA型管には茶褐色の反応があらわれ、B, C型管にはSO₂による着色と全く同一の反応がみられた。

以上の検討から次のことがわかった。

(1) CO₂管はH₂Sで妨害され測定値が多目になる。SO₂によって純白色の反応があらわれるが測定値への影響はない。

(2) H₂S管はCO₂で妨害を受けないが、SO₂によりA, B型管の測定値は妨害を受け高い値を示す。しかし、H₂S-C型管はSO₂共存下でも正常な測定ができる。

(3) SO₂管はCO₂による妨害を受けない。しかし、H₂Sにより妨害されて測定側が多目になる。特にB, C型管はH₂Sによる妨害の影響が大きい。

(4) これまでSO₂のない噴気でSO₂が測定値として出たことは、H₂SによるSO₂管への妨害のためである。

3・4 測定法の改良：前項の結果により、CO₂+H₂S+SO₂の混合ガスからそれぞれの成分を測定するためには

(1) 試料ガスからまずH₂Sを測定し、かつH₂Sを完全に吸着すること。

(2) このH₂SのないガスからSO₂を測定し、SO₂を完全に吸着すること。

(3) 最後にH₂S, SO₂のないこのガスからCO₂を測定する。

という方法をとればよい。

(1)のためにはH₂S-C型管を使うことができる。(2)のためにはSO₂-A, B, C型管が、(3)のためにはCO₂-A, B型管が、それぞれ試料ガスの濃度に応じて使用することができる。

H₂SとSO₂検知管は試料ガス中のH₂SとSO₂を測定すると同時に、完全に吸着して次の検知管へ残った分が行くことがあってはならない。この点はH₂S-C型管あるいはSO₂-A, B, C型管の各々についてそれぞれ2本ずつ接続し、H₂SあるいはSO₂をそれぞれ送入するという簡単なチェックにより、検知管の測定限度内の濃度であれば試料ガス中のH₂SやSO₂が完全に吸着され、次の検知管へ影響を及ぼさないということが確認されるので問題はない。

前記(1)~(3)を満足する測定法は「H₂S-C型管→SO₂

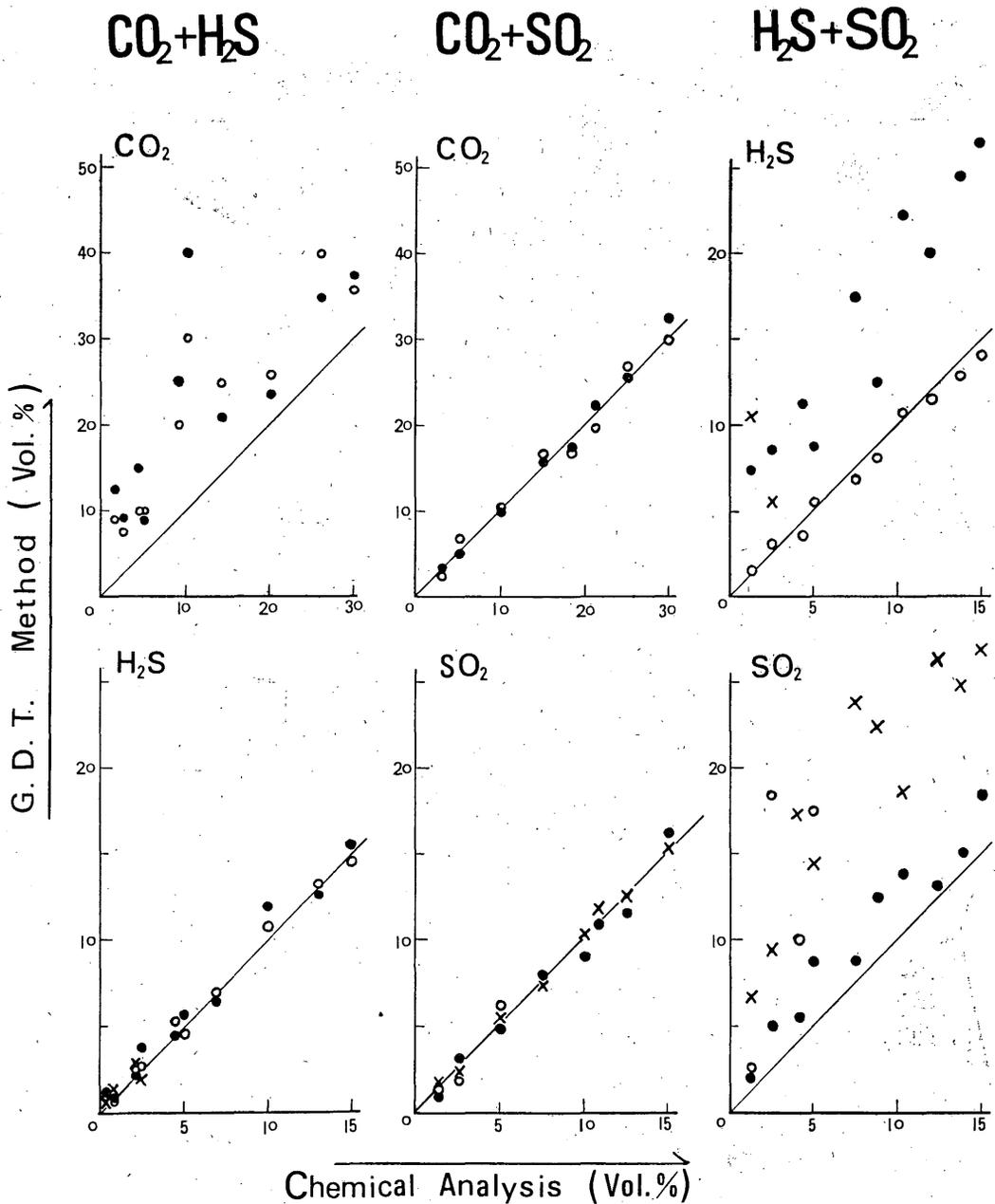


Fig. 6 Comparison of values determined by the Chemical Analysis and the previous G.D.T. Method. Sample gases are mixed ones including two components ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ and $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$). Symbols are the same with those in Fig. 4.

管→ CO_2 管」の順に検知管を接続し、試料ガスを送入すればよい。しかし、3本を接続すると試料ガスの送入口が困難となり、送入速度にムラを生じる。このため次項の測定法(以下連結法と呼ぶ)によって行なうことにした。

4. 連結法の操作

Fig. 7 に示すように、試料ガス 100ml の入ったガス採取器 A に H_2S -C 型管をつけ、その先に SO_2 管 (濃度に応じて A, B, C 型の 1 つ) を連結し、最後にもう 1 つ

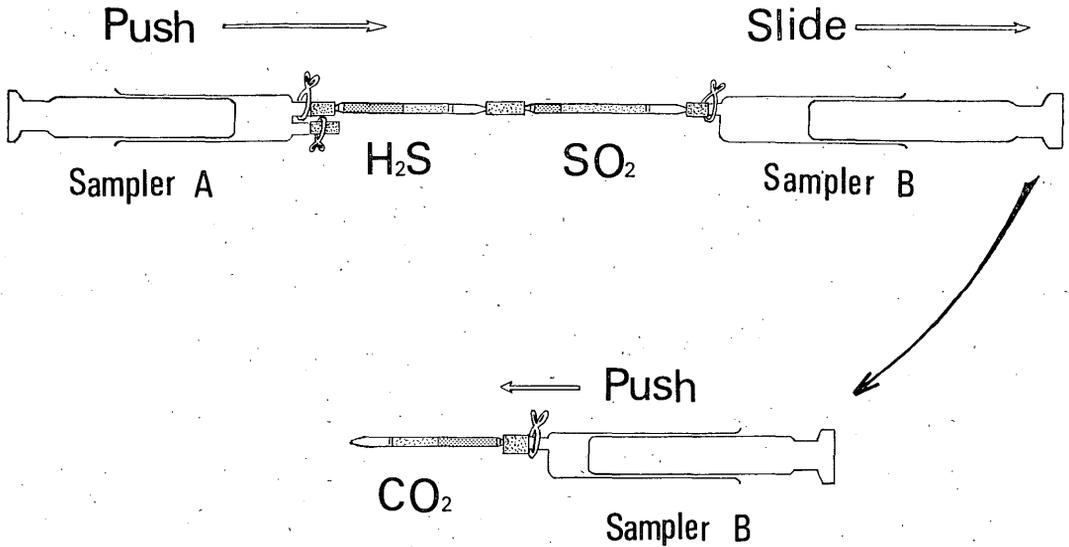


Fig. 7 Measuring form of the Connection Method. H_2S G.D.T. is only C-type, SO_2 G.D.T. is one among A, B and C-types and CO_2 G.D.T. is one between A and B-types.

のガス採取器 B (CO_2 測定用) を接続する。採取器の口のゴム管や検知管の接続部はガスもれがないように十分注意する。この形で全体を水平に保ち、 $1ml/sec$ の速度で試料ガス $100ml$ を送入する。ガス採取器 B では、採取器 A から試料ガスを送入するにつれて、自然にピストンがスライドするようにしておく。

この方法により、 H_2S -C 型管で試料ガス中の H_2S が測定および吸着されて次の SO_2 管へ入り、ここで SO_2 が測定、吸着されて最後に採取器 B にたまる。送入が終わったならば、採取器 B にたまったガスを CO_2 管 (濃度に応じて A, B 型の 1 つ) に送入する。

採取器 B には、途中の検知管やゴム管中に残るガスのため、 $100ml$ を送入しても $95\sim 98ml$ よりたまらない。しかし、火山ガスの CO_2 の濃度は普通 CO_2 -A 型の $30ml$ 用濃度表で測定できるので、 $30ml$ の試料ガスがあればよい。あるいは $100ml$ 用濃度表で測定してもその誤差は無視できる。

実際の火山ガス測定では、2.5 項のようにガスを採取し、検知管の測定限度を超えないように 3.1 項の要領で空気ですすめた試料ガスを以上の操作で測定する。

試料ガスを送入し終えたならば、濃度表で各検知管の着色層の長さに対応する値を読み取る。空気ですすめた場合はその分だけ読取値を補正し、さらに気温で温度補正をする。

なお連結法で測定する場合、試料ガス中の CO_2 が H_2S および SO_2 検知管により吸着されるということはない

Table 3. Values of SO_2 determined by the Connection Method-None corrected. (Vol. %)

Chemical Analysis	Connection Method		
	A	B	C
2.0	1.8	2.0	1.5
3.0	2.1	2.8	1.8
5.0	4.4	3.4	4.0
7.4	5.3	6.2	—
8.8	8.2	6.5	—
10.0	8.2	7.6	—
11.8	9.0	10.0	—
13.2	11.0	10.8	—
15.0	11.2	11.8	—

が、 SO_2 は H_2S -C 型管で吸着されるのでその測定値が低くなる。 SO_2 の吸着の程度をみるため、 $15Vol. \%$ 以内の濃度の試料ガスを連結法で測定すると Table 3 のようになった。

これから化学分析値と連結法の値の比をとると、その総平均値は約 1.25 となる。さらに Table 3 の値を図示すると、ややバラつきがあるが傾きがほぼ 0.8 の線 (破線) を引くことができる (Fig. 8)。したがって、 H_2S 管による SO_2 の吸着の程度は、A, B, C 型の何れも約 20% である。そのため SO_2 の真の濃度を求めるには、[濃度表の読取値] $\times 1.25$ とすればよい。

Table 4 には、Table 3 の値に 1.25 を乗じた補正値を示す。化学分析値と比べると低濃度側で最大25%の誤差を持つが、補正値の持つ誤差の平均は約10%であってほぼ満足すべき結果である。

したがって、SO₂ の濃度を求めるには、試料ガスの送入後濃度表で読取値を求め、温度補正および空気ですめた分を補正し、最後に1.25倍するという操作が必要である。

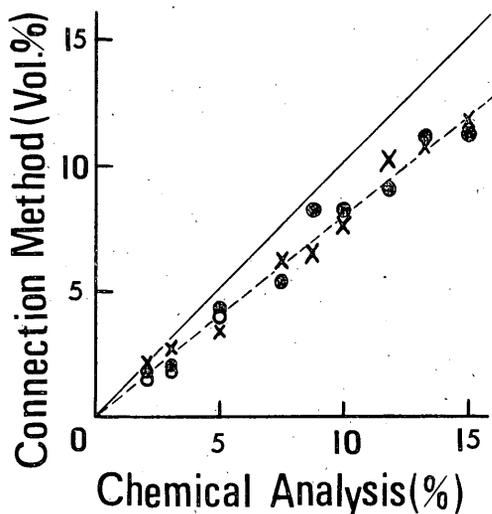


Fig. 8 Absorption of SO₂ by H₂S-C type G.D.T.. Dotted line denotes that the amount of SO₂ is absorbed about 20% in concentration by H₂S G.D.T. in the case of the Connection Method

5. 連結法による高濃度ガスの測定

室内で連結法による CO₂, H₂S, SO₂ の1成分ガスおよびその混合ガスの測定を検討した。

試料ガスの発生、最高濃度、混合ガスの調整、空気によるうすめ方そして化学分析法は3項の場合と同様である。以下の各項の図においてプロットしてある点も3項の場合と同様、化学分析をした試料ガス(横軸)を、連結法で測定したときの値(縦軸)を表わしている。なお、連結法による CO₂ の測定値には、空気ですめたことに対する補正(空気中の CO₂ を 0.03 Vol. % とした)をしてある。

5.1 1成分のガスの測定: 測定結果を Table 5 に示し、さらに Fig. 9 に示す。CO₂-A, B 型管による CO₂ およ

Table 4 Values of SO₂ determined by the Connection Method-Corrected with multiplying the data of Table 3 by 1.25 (Vol. %)

Chemical Analysis	Connection Method		
	A	B	C
2.0	2.3	2.5	1.9
3.0	2.6	3.5	2.3
5.0	5.5	4.3	5.0
7.4	6.6	7.8	—
8.8	10.3	8.1	—
10.0	10.3	9.5	—
11.8	11.3	12.5	—
13.2	13.8	13.5	—
15.0	14.0	14.8	—

Table 5 Values of one component gas determined by the Connection Method (Vol. %)

CO ₂			H ₂ S		SO ₂			
Chemical Analysis	Connection Method		Chemical Analysis	Connection Method C	Chemical Analysis	Connection Method		
	A	B				A	B	C
10.0	9.2	11.8	1.4	1.5	1.4	2.5	1.8	1.4
20.4	19.0*	20.4	2.8	2.8	3.6	2.8	3.4	3.8
25.8	25.6	27.0	4.6	4.0	4.0	4.4	4.0	5.0
30.2	34.2*	31.6	5.4	5.6	5.0	6.2	5.0	4.2
37.5	35.4	40.0	8.2	8.0	7.5	8.8	7.6	—
45.2	42.8*	45.0	10.8	10.8	10.2	8.8	10.2	—
54.5	54.4	56.5	13.6	13.0	11.4	11.8	10.5	—
			15.0	15.0	13.8	13.2	14.2	—
					15.2	15.6	15.2	—

*: After sample gas of 30ml.

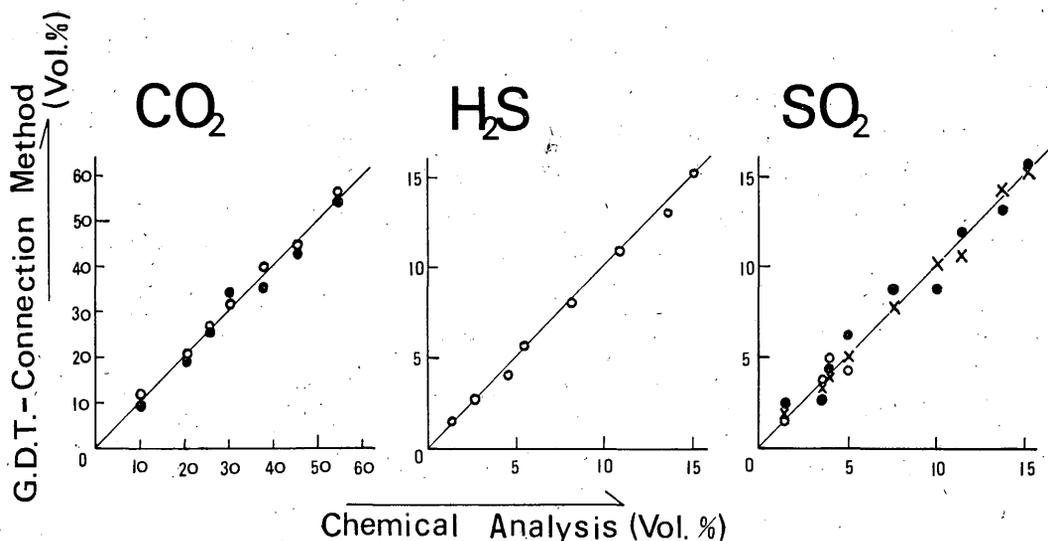


Fig. 9 Comparison of values determined by the Chemical Analysis and the Connection Method. Sample gases are one component (CO_2 , H_2S and SO_2). Symbols denote the types of G.D.T. as follows: CO_2 : ●-A, ○-B, H_2S : ○-C, and SO_2 : ●-A, ×-B, ○-C.

び H_2S 管による H_2S の測定値は、化学分析値との違いは平均 6% であって良く一致しているが、 SO_2 管による測定値は A, B, C 型とも低濃度側で 25% 以上の違いが見られる (Table 5)。しかし誤差の平均は約 12% であって、多少のバラつきがあるが大体一致している (Fig. 9)。

SO_2 の測定値が多少バラつくことの原因としては、 H_2S -C 型管への吸着を補正するため係数 1.25 を乗じているが、実際にはその吸着の程度にムラが生ずるからとも考えられる。だがそのバラつきは正、負とも平均しているので係数 1.25 を乗ずることは適当と言える。

CO_2 の測定値は 30 ml 用濃度表で求めたものもあるが、100 ml の場合と良く一致している。また連結法で試料ガスを送入するときやや抵抗があるが、1 ml/sec の送入速度は順調に行なえた。

したがって、連結法による CO_2 , H_2S , SO_2 の 1 成分ずつの測定は良好に行なうことができ、かつ試料ガスのうすめ方も 3.1 項の方法で行なえばよい。なお原ガスの濃度を余りにうすめすぎることにはしないで、検知管の測定限度付近まで送入できるよううすめ方を選ぶ方が誤差が少ない。

5.2 混合ガスの測定：調整した混合ガスは 3 項の場合と同様に $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ が 2 : 1, $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ が 1 : 1, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ が 3 : 1 : 1 の濃度比のものである。 $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ と $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ の混合ガスではやはり硫黄フィルムが生じ、できるだけ試料ガ

スを乾燥させても H_2S および SO_2 の濃度が 10% 以上の部分ではこの現象を完全に除くことができず、硫黄フィルムになった分を測定できない連結法では化学分析値より低い値となった (Fig. 10 および Fig. 11 の H_2S と SO_2 の測定値)。

測定結果を Fig. 10, Table 6, Fig. 11 に示す。

2 成分の混合ガスの連結法による測定値 (Fig. 10) は、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ では 2 成分ともよく一致し、 $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$, $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ でも CO_2 , H_2S の値は良好である。 SO_2 の測定値は多少のバラつきを有しているがほぼ満足する一致を示している。したがって従来の検知管法であらわれていた検知管への妨害ガスの影響は、連結法によって除去することができる。

3 成分の混合ガスでは、低濃度側で最大 20% 前後の違いが見られる (Table 6)。しかしその他の測定値は 3 成分とも化学分析値との違いは 10% 以内であってほぼ一致している (Fig. 11)。

以上の検討から次のことがわかった。

(1) 混合ガスの CO_2 , H_2S , SO_2 は、連結法で測定すれば 3 項 (従来の方法) でみられた検知管への妨害ガスの影響を除去することができ、3 成分を分離して測定できる。

(2) 高濃度ガスも 3.1 項の要領で測定できる。

(3) SO_2 の測定値が多少バラつくことは、 H_2S -C 型管による SO_2 の吸着が常に 20% と一定でないことによ

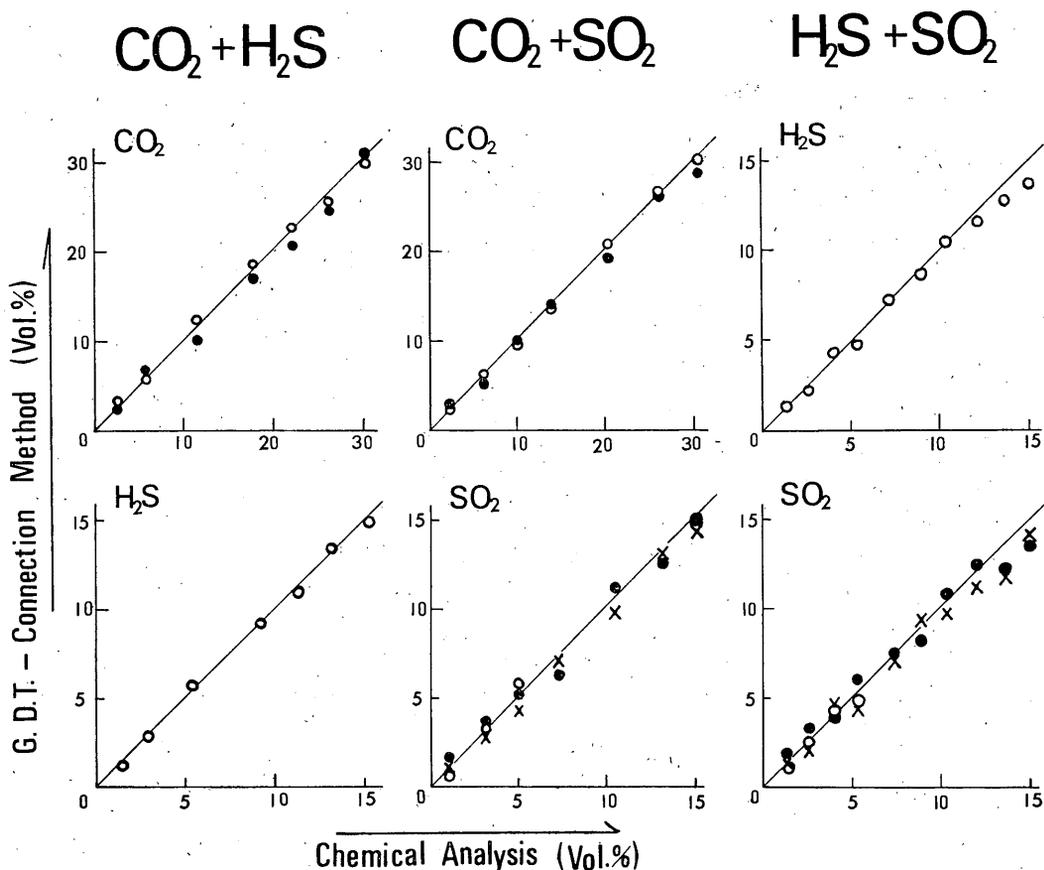


Fig. 10 Comparison of values determined by the Chemical Analysis and the Connection Method. Sample gases are mixed ones including two components ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ and $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$). Symbols are the same with those in Fig. 9.

るかも知れないが、バラつきが正負ともに平均していることから係数1.25は適当である。

(4) 空気で試料ガスをうすめるため、 CO_2 の測定値には空気中の CO_2 の値が加わるが、空気中の CO_2 を0.03 Vol. %として、これを補正できる。

(5) 連結法の測定値を化学分析値と比較すると、平均10%くらいの違いが見られるが、高濃度ガス測定に検知管を適用するためやむをえない誤差と考えられる。

6. むすび

火山ガスの主成分とも言える CO_2 、 H_2S 、 SO_2 の簡便かつ迅速な分析方法として、検知管による測定を室内で検討した結果、試料ガス中の共存ガスによる検知管への妨害を避けるため、試料ガスを H_2S 管→ SO_2 管→ CO_2 管の順に送入して測定する連結法に改良した。連結法では

1回の試料採取で3成分を測定でき、かつ試料ガスを空気でうすめることにより高濃度のガスを測定できる。

連結法による値と化学分析値とを比べると平均10%ほどの誤差があるが、これはガス採取器の操作、送入速度のムラ、試料ガスを空気でうすめること、 SO_2 では H_2S 管による吸着のムラなどの総合的結果によると考えられる。しかし、検知管法を適用する以上やむをえない点が多い。

このような誤差は SO_2/CO_2 、 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ などのratioの形で表現すればかなり相殺できる。

連結法による火山ガス(CO_2 、 H_2S 、 SO_2)分析値は、凝縮水へ溶け込む量を測定していないので、化学分析値のような精度および意味を持っていない。しかし凝縮水と共存して残る CO_2 、 H_2S 、 SO_2 の量が有意義なもので

Table 6 Values of mixed gas (three components) determined by the Connection Method.
(Vol. %)

Chemical Analysis	CO ₂		H ₂ S		Chemical Analysis	SO ₂		
	Connection Method		Chemical Analysis	Connection Method		Connection Method		
	A	B				A	B	C
4.8	4.8*	6.2	1.4	1.4	1.5	2.0	1.2	1.8
8.8	9.8	8.4	3.0	3.4	3.0	3.0	2.6	2.8
12.5	13.6*	11.4	4.2	4.2	4.0	4.8	3.6	4.0
17.4	18.6	20.4	5.2	5.4	5.2	5.2	5.6	4.4
21.5	20.2*	22.8	6.8	6.8	6.8	6.4	7.0	—
25.2	26.6	24.6	7.9	7.4	7.8	8.0	7.4	—
32.8	33.2*	31.8	10.6	10.6	10.4	10.8	10.0	—
37.6	35.8	39.2	11.8	11.6	12.0	11.8	12.4	—
42.2	42.0*	43.0	13.8	13.0	13.8	12.5	13.0	—
45.5	43.2	47.6	15.0	14.0	15.0	13.8	13.0	—

*: After sample gas of 30ml.

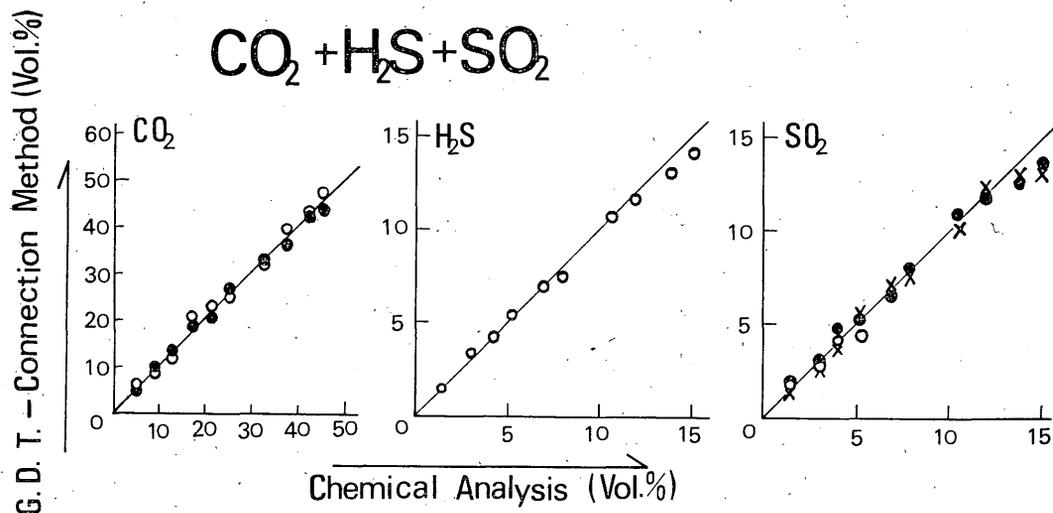


Fig. 11 Comparison of values determined by the Chemical Analysis and the Connection Method. Sample gases are mixed ones including three components (CO₂+H₂S+SO₂). Symbols are the same with those in Fig. 9.

あれば、このような連結法の値を例えば ratio の形で表現することにより、火山ガス濃度の変化を追跡しうであらう。その検討は第2報で述べる。

本稿をまとめるにあたり、海洋課吉村広三技術主任には室内検討に対して多大の御協力をいただき、また光明

理化学工業 K. K. 技術課戸井啓視係長には SO₂-B 型管の送分析法濃度表を作成していただいた。そして地震課田中康裕火山係長、清野政明技官はじめ火山係、火山調査係の諸氏からは有益な御助言をいただいた。ここに心からの御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 小沢竹二郎：火山ガス，火山，第2集10 (1965), 221-232
- 2) 岩崎岩次：マグマ発散物の分化現象と火山発散物，火山，第2集10 (1965), 238-245
- 3) I. Iwasaki, T. Ozawa, M. Yoshida, T. Katsura and M. Kamada: Chemical Analysis of Volcanic Gases, Bull. Volcanologique, 28(1965), 1-12
- 4) 小穴進也：昭和新山地熱地帯の火山地質および，地球物理・地球化学的研究—地球化学的方法による調査，地調報告，170 (1957), 115-133
- 5) 水谷義彦，松尾禎士：昭和新山噴気ガス凝縮水中の化学成分の連続観測，火山，第2集3 (1959), 119-127
- 6) 小沢竹二郎：火山ガスの分析 (第1報)，日化，87(1966), 848-853
- 7) 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 (1968), 395-405
- 8) I. Elskens, H. Tazieff and F. Tonani: A New Method for Volcanic Gas Analysis in the Field, Bull. Volcanologique, 27 (1964), 347-350
- 9) 北川徹三：検知管による微量ガスの迅速定量法，化学の領域，6 (1952), 386-397
- 10) 安江源一郎：作業現場における有毒ガス測定法について，空気清浄，3 (1965), 1-19
- 11) 気象庁：火山ガス分析法，火山観測法追録，(1957), 12-27
- 12) 気象庁：現地観測の方法について，火山技術打合せ資料，(1967), 51-81
- 13) 気象庁：現地観測，火山観測指針，(1968), 128-133
- 14) 猿橋勝子：微量拡散分析法，分析化学，4 (1955), 337-339