

## 多孔質銀並びに白金被膜型多孔質銀による硫黄酸化物の吸収

今枝 一男, 大沢 敬子, 織部 秀樹\*

(1976年8月6日受理)

多孔質銀, 白金被膜型多孔質銀, 粒状銀, 銀網を用いて空気あるいは酸素中で (300~700)°C で硫黄酸化物吸収量を検討した. 300°C 以下ではどの吸収剤も吸収せず, 400°C 付近で白金被膜型多孔質銀, 多孔質銀は吸収したが, 他の吸収剤は 500°C 以上で吸収した.

最適吸収温度で吸収量を求めると, 多孔質銀は粒状銀, 銀網に比べるとそれぞれ約 3 倍, 66 倍であり, 白金被膜型多孔質銀は粒状銀, 銀網に比較してそれぞれ約 4 倍, 100 倍であった.

又, 白金被膜型多孔質銀は空気中でも十分な吸収量を示した.

硫黄酸化物を吸収した吸収剤について各種還元性ガスを用いる再生を行うと, 水素と窒素の混合ガスを用いた場合, 密度が減少し比表面積が増大したと考えられ, そのために吸収量が増大し反復使用することができた.

### 1 緒 言

1940年, Huffman<sup>1)</sup> は有機化合物中の硫黄の微量定量に, 白金網製のボートの中に銀の粒状物を入れ, 450°C に加熱し, その前方で白金コンタクトを 600°C に加熱し酸素気流中で試料を熱分解させた. 生成する硫黄酸化物は銀に硫酸銀として吸収させ, これを電解還元して銀の量から硫黄の微量定量を行った.

1949年, Stragandら<sup>2)</sup> は銀網を 550°C に加熱して硫黄酸化物を吸収させ, 硫酸銀としての増量を重量分析によって微量硫黄の定量を行った.

三井並びに佐藤<sup>3)</sup> は銀網の代わりに毛状の電解銀を用いた. 須藤, 下江ら<sup>4)</sup> は銀線, 銀網と電解銀を用い, 生成する硫酸銀を熱溶出し, チオシアン酸アンモニウムの沈殿滴定を行った. 武内, 藤島<sup>5)</sup> は銀網を用い生成する硫酸銀を水素還元して硫化水素となし, 更にメチレンブルーを発色させて全硫黄の微量定量を行った.

以上の定量は酸素気流, 白金コンタクトの併用が普通である.

著者らの一人今枝<sup>6)</sup> は銀網のハロゲン分析における吸収量が悪いこと, 又三井<sup>3)</sup> の電解銀は取り扱い不便なため粉末や金法で多孔質銀を調製し, 水銀の吸収剤にも<sup>7)</sup> 用いた.

多孔質銀と白金被膜型多孔質銀の空気中と酸素気流中での吸収剤としての実験を行った. 更に吸収剤の各種還元性ガスを用いる再生について実験し良好な結果を得た

\* 星薬科大学: 東京都品川区荏原 2-4-41

ので報告する.

### 2 実 験

#### 2.1 硫黄酸化物の吸収剤の調製

多孔質銀 {(12~25)メッシュ} は半井化学製のものを用いた.

白金被膜型多孔質銀は多孔質銀 25g を塩化白金酸 3.49g に水約 50ml を加えた溶液に 10 分間浸せきめつき法により白金めっきした. この操作により多孔質銀表面はハロゲン化もされるから, 水洗後乾燥し, 石英燃焼管内に入れ約 200°C で水素ガスを緩やかに通して還元した. 水素ガス中に塩化水素ガスの反応がなくなってから使用した. 白金めっきしたものは多孔質銀に比較して黒色を帯び白金被膜に応じて濃くなり硬度も増大する. 多孔質銀に白金めっきしたものを仮に白金被膜型多孔質銀と呼ぶことにした. 白金の被膜量は塩化白金酸の量を変え, (2~10)% のものを調製した.

粒状銀 {(20~30)メッシュ} はキシダ化学製のものを用いた.

銀網 {(40メッシュ) は 13.5×50mm のものを 50mm の長さに巻いて使用した.

#### 2.2 実験装置

装置の概要は Fig. 1 に示した. 吸気管は内径 4mm, 外径 6mm, 長さ 230mm の透明石英管を使用した.

又, TG 曲線の測定に用いた熱分析装置は島津製作所製 Thermal analyzer DT-20Bs 型を用いた.

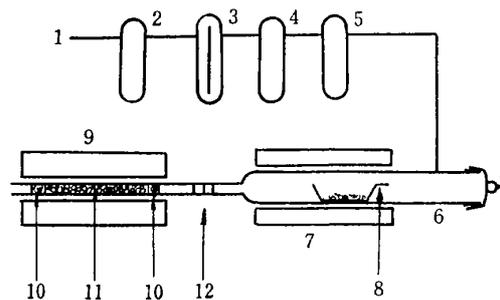


Fig. 1 Diagram of apparatus for absorption of sulfur oxides

1: Air gas inlet; 2: Silicagel drying tube; 3: Flow meter; 4: Purifying tube (Sodium hydroxide); 5: Drying tube (Magnesium perchlorate); 6: Quartz tube; 7: Sample heater; 8: Sample boat; 9: Absorption furnace; 10: Quartz wool; 11: Absorbent; 12: Joint (Teflon tube)

### 2.3 実験操作

石英吸収管内に硫黄酸化物吸収剤を約 1 g (50 mm 層) 充てんし、硫黄粉末を空気あるいは純酸素気流中で燃焼させ発生した二酸化硫黄を吸収させた。又、フラスコ内で亜硫酸ナトリウム粉末 12.6 g と濃硫酸から発生する二酸化硫黄 40 ml (約 15mg)/min を吸収させた。空気又は酸素流量は 100 ml/min とした。

吸収剤の加熱温度による最適吸収温度を測定し、最大吸収量は吸収剤の重量増加を測定して求めた。

## 3 実験結果及び考察

### 3.1 硫黄酸化物吸収剤の加熱温度の検討

多孔質銀並びに 5%, 10% の白金被膜型多孔質銀による硫黄酸化物の吸収最適加熱温度を検討した。空気中における実験結果を Fig. 2 に示した。

(0~300)°C においてはいずれも吸収増加量はほとんど認められず同程度であった。多孔質銀は (400~500)°C で良い吸収量を認め 600°C において最大吸収を示し 700°C では減少した。5% の白金被膜型多孔質銀は (450~500)°C において吸収量が増大した。10% の白金被膜型多孔質銀は、600°C において最大吸収を示した。多孔質銀に比べ白金被膜型多孔質銀が低い温度で吸収量が大きいことは、多孔質銀に白金めっきすると白金が硫黄酸化物と銀との反応において触媒作用を示すためと考えられ、この点に関しては後述する。

多孔質銀を 700°C 以上に加熱すると吸収量が減少するのは、温度上昇とともに生成した硫酸銀が溶融し比表面積が減少したと考えられる。反応性が悪くなることについて熱分析装置で硫黄酸化物を吸収した多孔質銀の TG 曲線を検討した。660°C 付近において吸熱反応を

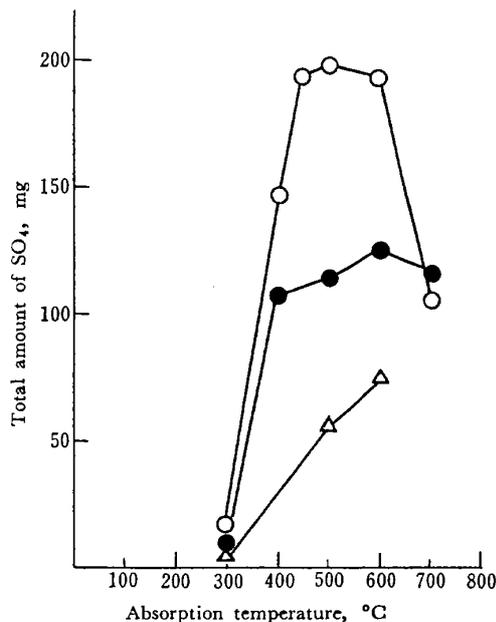


Fig. 2 Effect of temperature on the absorption of sulfur oxides by porous silver and platinumized porous silver

—●— Porous silver; —○— 5%-Platinized porous silver; —△— 10%-Platinized porous silver

伴い二酸化硫黄と酸素を出し、900°C 以上では発熱作用を伴い完全に銀となって残存した。これは硫酸銀の融点が 657°C であり TG 曲線と一致した。白金被膜型多孔質銀についても同様の半融現象が認められたが、多孔質銀と比べ緩和であり、後述するように還元性ガスによる再生が可能であった。これは白金めっきすることによって強度を増したためと考えられる。

### 3.2 最適吸収温度における硫黄酸化物の吸収量

3.1 の検討によって得られた最適吸収温度を参考として、2, 4, 5, 6, 8% の白金被膜型多孔質銀を 500°C に加熱して硫黄酸化物の吸収量を測定した。又、銀網、粒状銀及び10%の白金被膜型多孔質銀についても 600°C に加熱したときの比較実験を行い結果を Table 1 に示した。

多孔質銀は銀網の 66 倍、粒状銀の 2.6 倍の吸収量を示し、2% の白金被膜型多孔質銀は白金被膜の作用効果が現れ、5% 前後のとき効果が最も大きく多孔質銀の 1.5 倍、粒状銀の 4 倍で良好な吸収量を示した。8% では多少減少し、10% になると効果が小となり吸収量は減少した。10% にめっきしたものが (2~8)% にめっきしたものより吸収量が小さく、更に白金めっきしないものより悪いことは、めっきにより多孔質銀の比表面積の減少ないしは多孔体空隙直径の縮小が起こったためと考えられる。

Table 1 Relative capacity of absorbents for sulfur oxides in air at optimum temperature

Absorbent	Absorption temperature (°C)	Weight of the absorbents (g)	Total amount of SO <sub>2</sub> (g)	Relative capacity of absorbents (g)
Silver gauze†	600	1.2545	0.0024	0.0019
Silver granule		1.0301	0.0493	0.0479
Porous silver		1.0472	0.1311	0.1252
2%-Platinized porous silver	500	1.0026	0.1623	0.1619
4%-Platinized porous silver		1.0628	0.1815	0.1708
5%-Platinized porous silver		0.7965	0.1546	0.1941
6%-Platinized porous silver		1.0446	0.1987	0.1902
8%-Platinized porous silver		1.0741	0.1743	0.1623
10%-Platinized porous silver	600	0.9837	0.0731	0.0743

† A roll of silver gauze (40 mesh, 13.5×50 mm)

### 3.3 キャリヤガスの種類による影響

前述した実験は空気流中で行ったものであるが、酸素流量 100 ml/min にして吸収量の実験結果を Table 2 に示した。

Table 2 Effect of carrier gas on the absorption of sulfur oxides by silver granule, porous silver and platinized porous silver

Absorbent	Relative capacity in oxygen gas (g)	Relative capacity in air gas (g)
Silver granule	0.0968	0.0479
Porous silver	0.1437	0.1252
5%-Platinized porous silver	0.1947	0.1941
10%-Platinized porous silver	0.0795	0.0743

結果より粒状銀は、酸素気流中では空気流中の約 2 倍の値を得た。多孔質銀については約 10% 程度吸収量が増大し、両気流中では相違は顕著に認められなかった。白金被膜型多孔質銀は予想どおり、空気と酸素気流中における吸収量の相違は認められなかった。

### 3.4 空気中の白金被膜型多孔質銀の酸素吸収

白金被膜型多孔質銀が低い温度においても又空気流中でも硫黄酸化物吸収量の大きいことについて根拠になる実験を行った。空気中で白金被膜型多孔質銀を加熱すると 410°C 付近から増量ははじめ 530°C において最大増量を示した。(530~580)°C の間の増量はほぼ一定しており、580°C 以上での吸収量は減少し、それ以上では重量の減少があり、630°C での重量減は大で、640°C に加熱すると、重量増加しはじめたときの重量に復帰する。

640°C 以上に加熱したものは再び (410~530)°C に加熱しても前回ほどの重量増加はない。(510~530)°C に加熱して増量したものを (250~300)°C で水素還元したものは再び空気中で加熱すると重量増加は顕著である。以上の結果を Fig. 3 に示した。

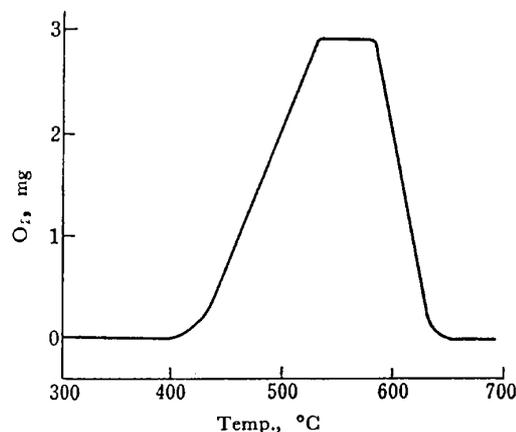


Fig. 3 Absorption of oxygen by 5%-platinized porous silver

銀を加熱すると冷却時に酸素を吸収し、一部酸化銀を生成することが Huffman<sup>1)</sup> や須藤, 下江<sup>4)</sup> によって明らかにされているので、冷却時には窒素ガスを通じた。

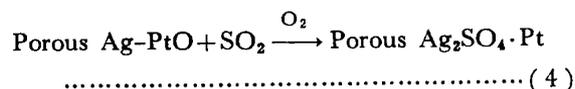
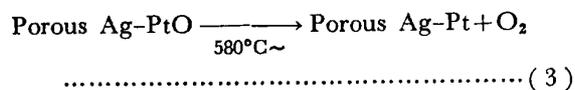
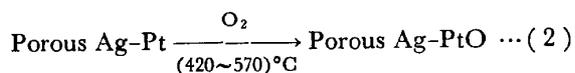
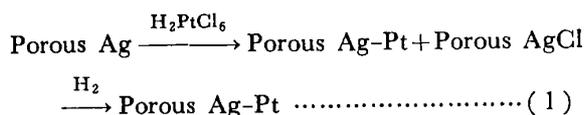
更に水素還元によって水を生成することから重量の増加と減少に関与する物質は酸素であることが判明したため、著者ら既報の酸素定量装置<sup>8)</sup> で (510~530)°C に加熱して増量を示さなくなった白金被膜型多孔質銀を約 630°C に加熱して酸素の定量を行った。

酸化銀の熱分解温度は 250°C で銀と酸素とに分解するから酸化銀の生成ではなく、一酸化白金 (PtO) は 580°C 以上で熱分解して白金と酸素に分解すること、二酸化白金 (PtO<sub>2</sub>) は 510°C で分解する<sup>9)</sup> ことが分かっている。従って、白金被膜型多孔質銀の空気流中での加熱により増量を示す金属酸化物は酸化銀でなく、一酸化白金である。酸素吸収量は酸化白金の組成の約 (80~90)% を吸収する。

銀と白金が接触することにより酸素が白金に酸素を与えるものかどうかについて次の実験を行った。

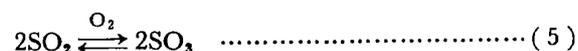
白金を 5% 含む銀合金板、厚さ 0.2 mm, 幅 20 mm, 長さ 100 mm を空気中で 400, 420, 530, 580°C において約 1 時間加熱したものの重量を測定し、加熱前の重量とほとんど相違しないことを確認した。多孔質銀表面に被膜した白金が酸化されるものと思われる。

以上述べた反応については化学反応式を下記に示した。

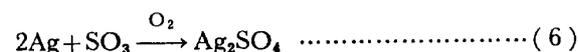


### 3.5 白金被膜型多孔質銀と二酸化硫黄との反応促進

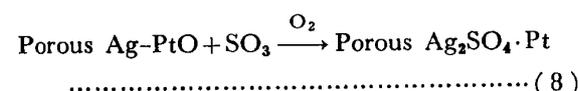
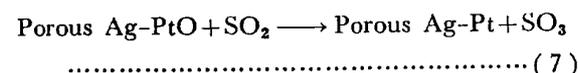
Stragand, Safford らは<sup>2)</sup> 酸素気流中で二酸化硫黄が銀網と反応して硫酸銀を生成する過程で詳細な反応機構については明確でないが、



の式(5)に続いて、三酸化硫黄は過剰の酸素で銀網と反応して硫酸銀となると述べている。



白金被膜型多孔質銀は空気流中(430~580)°Cでは酸化白金被膜型多孔質銀となっているため、酸素気流中であっても二酸化硫黄を三酸化硫黄に酸化することができると考えられ、



の反応が起こり、酸素気流中であっても反応が促進するため良好な吸収量が得られたと考えられる。

式(7)のように酸化白金被膜型多孔質銀は、酸素を放出するが、空気流中の酸素で再び酸化を受けてもとの状態にもどるため反応は繰り返される。

### 3.6 硫黄酸化物吸収剤の再生

武内ら<sup>3)</sup>は微量硫黄の定量に際して銀網に硫酸銀として硫黄酸化物を吸収し、これを(500~600)°Cで水素還元で生成する硫化水素をメチレンブルーにして吸光度法を行ったが、銀網の再生については実験されていない。著者らは吸収済みの多孔質銀と5%の白金被膜型多孔質銀の再生と再生品の繰り返し吸収実験を行った。水素、水素と窒素の混合ガス(1:1)、アンモニアガス、

Table 3 Repetitive experiments on the absorption of sulfur oxides by reproduction of 5%-platinized porous silver using various reducing gases

Reducing gas	1st	Repetitive experiments†	
		2nd	3rd
Hydrogen gas	0.1903	0.1937	0.1927
Hydrogen-Nitrogen mixture gas	0.1936	0.1928	0.1959
Ammonium gas	0.1974	0.1652	no reaction
Town gas	0.1969	0.1941	0.1831

† Upper analytical values are relative capacity of absorbent for sulfur oxides

都市ガスにより300°C前後、60 ml/minの通気で行った。実験結果をTable 3に示した。

水素還元では多孔質銀は半融現象のため3回程度と考えられた。白金被膜型多孔質銀は再生を繰り返しても吸収量の減少はほとんどなく、かさ密度が減少し反応表面積が増大したためと考えられ、白金被膜が耐熱衝撃性を大きくしたためである。水素と窒素1:1の混合ガスを用いたところ多孔質銀、白金被膜型多孔質銀とも半融現象はほとんど起こらず再生は可能であった。繰り返し吸収、再生の実験を行っても水素単独の場合より良好な結果が得られた。アンモニアガスの場合は生成した硫酸銀が硫酸アンモニウムとなり、多孔体の強度が減少して良い再生はできなかった。都市ガスでは300°Cで多孔体表面に遊離の炭素が析出し、500°Cでは再生可能であるが、水素と窒素の混合ガスに比べると良い結果が得られなかった。

## 4 結 言

硫黄酸化物の吸収について多孔質銀は銀網に比べると約66倍、粒状銀の2.6倍の吸収量を示し、酸素中のほうが空気中より良い。白金被膜型多孔質銀は白金を2%に被膜したのから作用効果が現れ、5%が最も良好でそれ以上でやや減少した。5%のものは多孔質銀、粒状銀に比べ1.5倍、4倍の吸収量を示した。白金被膜型多孔質銀は白金コンタクトを用いなくても空気流中で吸収させることができ得る。白金被膜型多孔質銀の再生は水素と窒素の混合ガス還元で反復使用することができた。

以上のように白金被膜型多孔質銀は、硫黄酸化物の吸収についても還元再生の面からも優れた吸収剤であることが明らかとなった。

本研究に協力された本学三浦 隆、岡野和幸両氏及び市村正恵嬢に深謝します。

(1976年4月、日本化学会第34春季年会、同年6月、本会有機微量分析研究懇談会において一部発表)

## 文 献

- 1) E. W. D. Huffman: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 53 (1940).
- 2) G. L. Stragand, H. W. Safford: *Anal. Chem.*, **21**, 625 (1949).
- 3) T. Mitsui, H. Sato: *Microchim. Acta*, **1956**, 1603.
- 4) 須藤猛郎, 下江大三, 辻井考明, 副田維子: 本誌, **8**, 42 (1959).
- 5) 藤島 巖, 武内次夫: 日本化学会第 16 年会講演要旨集, p. 171 (1963).
- 6) 今枝一男: 薬誌, **78**, 386 (1958).
- 7) 今枝一男, 大沢敬子, 久米基夫, 菊池けい子: 本誌, **23**, 1528 (1974).
- 8) 今枝一男, 大沢敬子, 栗木武男: 同上, **22**, 1456 (1973).
- 9) 岡田辰三, 後藤良亮: “白金と工業的利用”, p. 14 (1956), (産業図書).

☆

**Absorption of sulfur oxides by porous silver and platinized porous silver.** Kazuo IMAEDA, Keiko OHSAWA and Hideki ORIBE (Hoshi College of Pharmacy, 2-4-41, Ebara, Shinagawa-ku, Tokyo)

Porous silver, platinized porous silver, silver granules

and silver gauze were used as an absorbent of sulfur oxides. The absorptive capacity of these absorbents was determined gravimetrically. Good results were obtained at 450°C when platinized porous silver and porous silver were used, and at 600°C when other absorbents were used. One gram of platinized porous silver absorbed (0.19~0.20)g of sulfur oxides and (0.04~0.05)g of sulfur oxides on silver granules, but silver gauze did not show a good absorptive capacity. The silver granules showed good results when oxygen gas was used as a carrier, but porous silver and platinized porous silver showed no difference between pure oxygen and air. The regeneration of the absorbents was carried out by using hydrogen, a hydrogen-nitrogen mixture, ammonia, and town gases. The hydrogen-nitrogen gas mixture gave the best results.

(Received Sept. 6, 1976)

**Keywords**

Absorption material  
Platinized porous silver  
Porous silver  
Sulfur oxides

## fluorescein mercuric acetate 試薬を用いた けい光分析による大気中の硫化水素の定量

田中 茂, 橋本 芳一\*, 中村 圭吾\*\*

(1976 年 9 月 25 日受理)

ppb レベルの環境中の硫化水素をけい光分析によって定量した。けい光物質 fluorescein mercuric acetate (FMA) のけい光が硫化水素によって消失することを利用した方法であり、高感度で分析操作も容易である。吸収液には水酸化ナトリウム・グリセリン溶液を用い、吸収びんに大気試料を通気させて硫化水素を捕集する。捕集後試料溶液に FMA 試薬を添加し、試料溶液のけい光強度を測定し硫化水素を定量する。吸収びんを 2 本連結し、又通気流量を小さくすること (0.2~0.5) l/min によって、大気中の硫化水素を 95% 以上捕集することができる。定量範囲は大気採取量が 10 l の場合、約 (0.1~4.0) ppb であり、大気中の微量硫化水素の定量に適している。本法を用いて、横浜市日吉地区において大気中の硫化水素を測定した結果、平均濃度は 2.7 ppb (1975 年夏期) であった。

## 1 緒 言

環境中の硫化水素濃度は ppb レベルである。悪臭防

止法では敷地境界線上における硫化水素濃度をガスクロマトグラフ法によって測定を行っている。又、環境大気分析においては、吸収液に亜鉛アンミン錯塩を用いたメチレンブルー法<sup>1)</sup>が代表的であるが、この方法では環境濃度の硫化水素を測定するには感度が十分でなく、大量の試料採取が必要である。

Axelrod<sup>2)</sup>らは、ppb レベルの硫化水素をけい光分析

\* 慶応義塾大学工学部: 神奈川県横浜市港北区日吉町 832

\*\* 工業技術院公害資源研究所浮間分室: 東京都北区浮間 4-26-10