

平成30年度業績発表会

箱根山大涌谷から放出される
火山ガスをはかる
～サンプリングと迅速分析～

十河孝夫(温泉地学研究所)

秀平敦子(大気水質課)

代田寧、有田俊幸(環境科学センター)

2014.5.11



2015.5.3



2015. 6. 29
噴火

2015.8.7

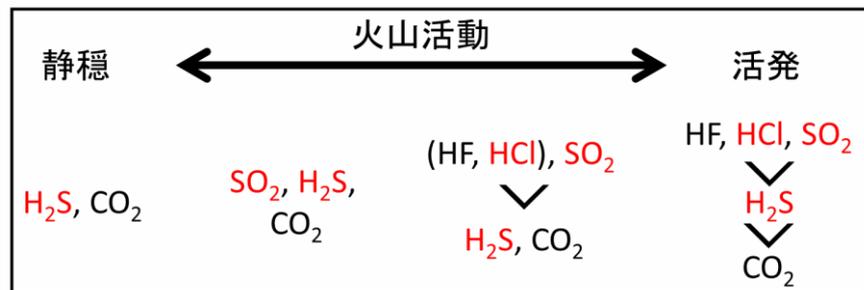


2017.5.31



火山ガスを測る意義

①: 火山活動活発化後の活動予測



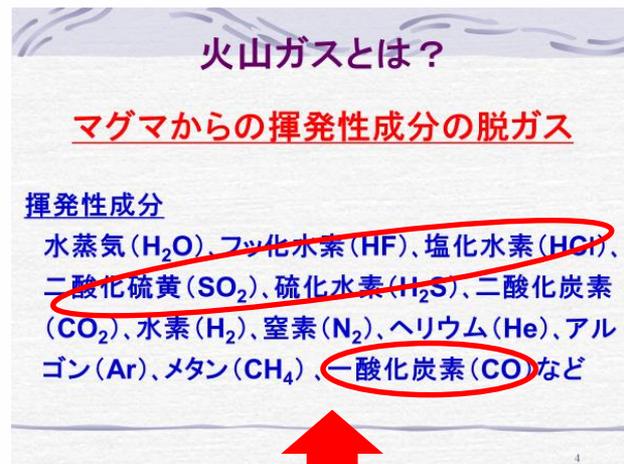
SO_2/H_2S
 $HCl/全S(SO_2+H_2S)$

- CO_2/H_2S の変動を調べる
- HCl, SO_2, H_2S の比の変動を調べる



(地震、地殻変動と総合的に考えて)
今、この火山は沈静化しているのか、さらに活発化しているのか

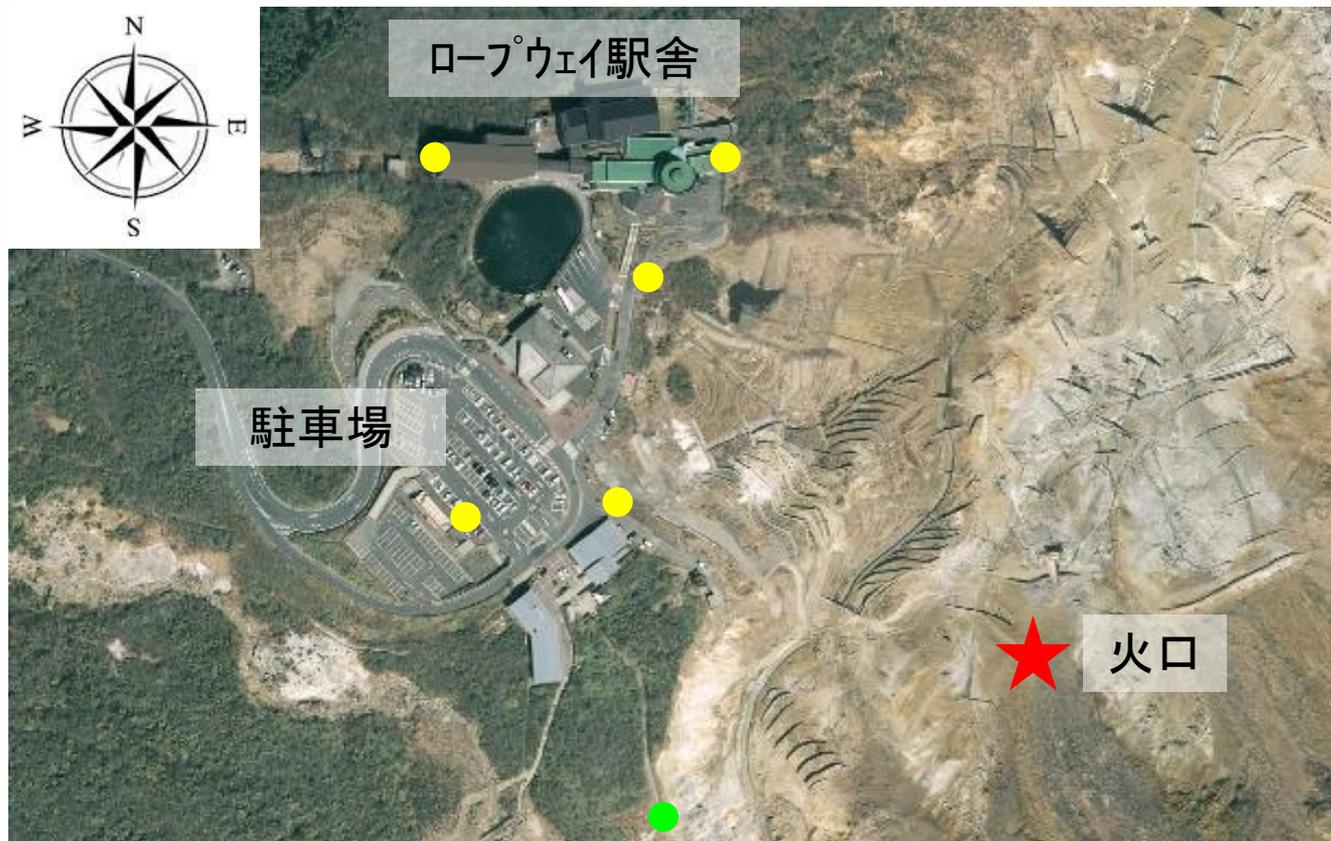
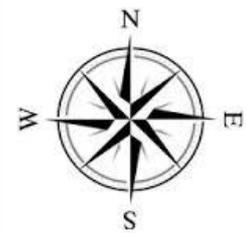
②: 人が立ち入る領域の安全対策



有害なガス

- 有害なガスの濃度が人に対する許容量を超えないか監視を行う
- 許容量を超えるような場合にその原因は何か解析する (風向・風速・新噴気孔?)

火山ガスのモニタリング



- 火山ガス (H_2S , SO_2)
- 濃度自動測定器設置場所

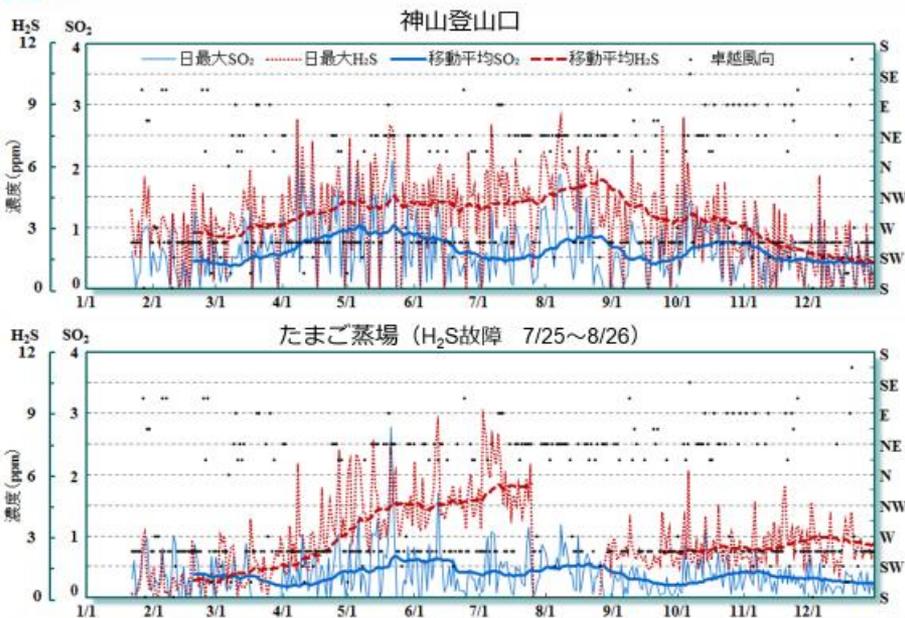
沢の下流や他のロープウェイ駅舎にも設置 (箱根町・県)

得られたデータのまとめ、解析は環境科学センターで行い、大涌谷園地の安全対策の一助としている

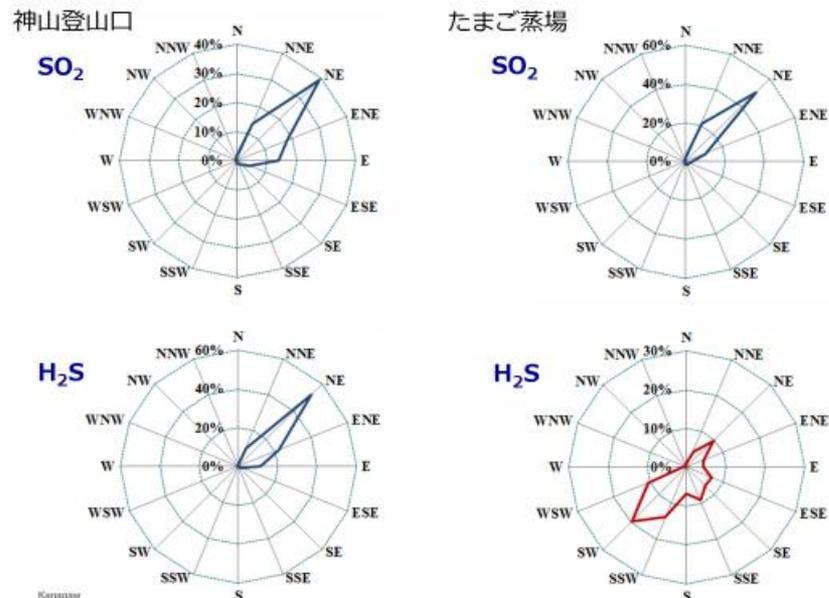




1 日最大濃度の推移



3 高濃度時の風配図

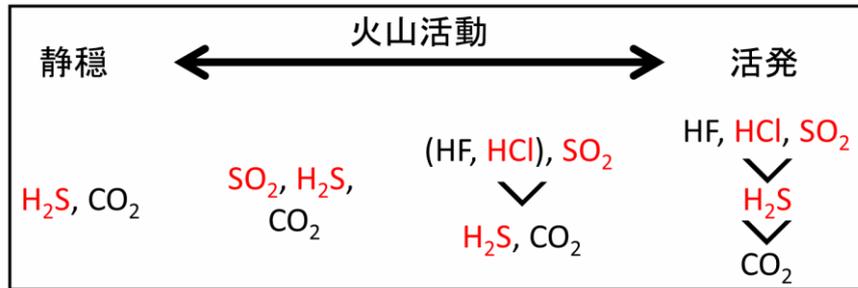


平成29年度業績発表会資料(下記のアドレスよりダウンロードできます)

<http://www.pref.kanagawa.jp/docs/b4f/cyousakenkyu/seika/gyouseki-ichiran.html>

火山ガスを測る意義

①: 火山活動活発化後の活動予測



- CO_2/H_2S の変動を調べる
- HCl, SO_2, H_2S の比の変動を調べる



(地震、地殻変動と総合的に考えて)
今、この火山は沈静化しているのか、さらに活発化しているのか

②: 人が立ち入る領域の安全対策

火山ガスとは？

マグマからの揮発性成分の脱ガス

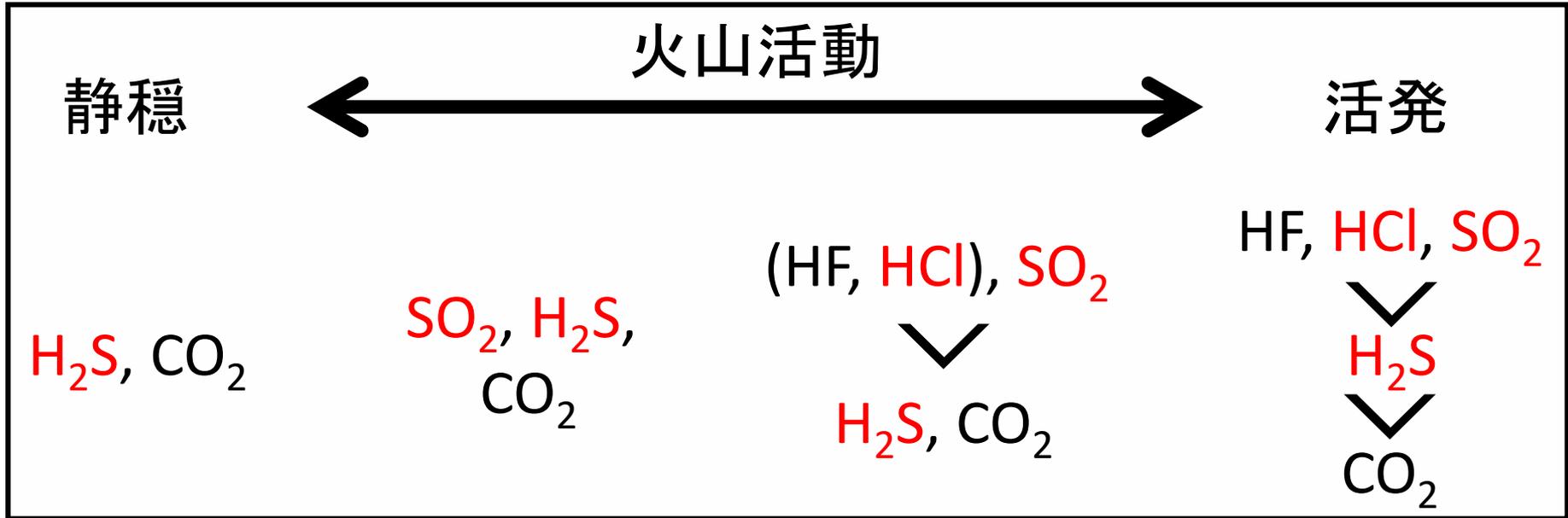
揮発性成分

水蒸気(H_2O)、フッ化水素(HF)、塩化水素(HCl)、
二酸化硫黄(SO_2)、硫化水素(H_2S)、二酸化炭素(CO_2)、水素(H_2)、窒素(N_2)、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、一酸化炭素(CO)など

今回はお休み
有害なガス

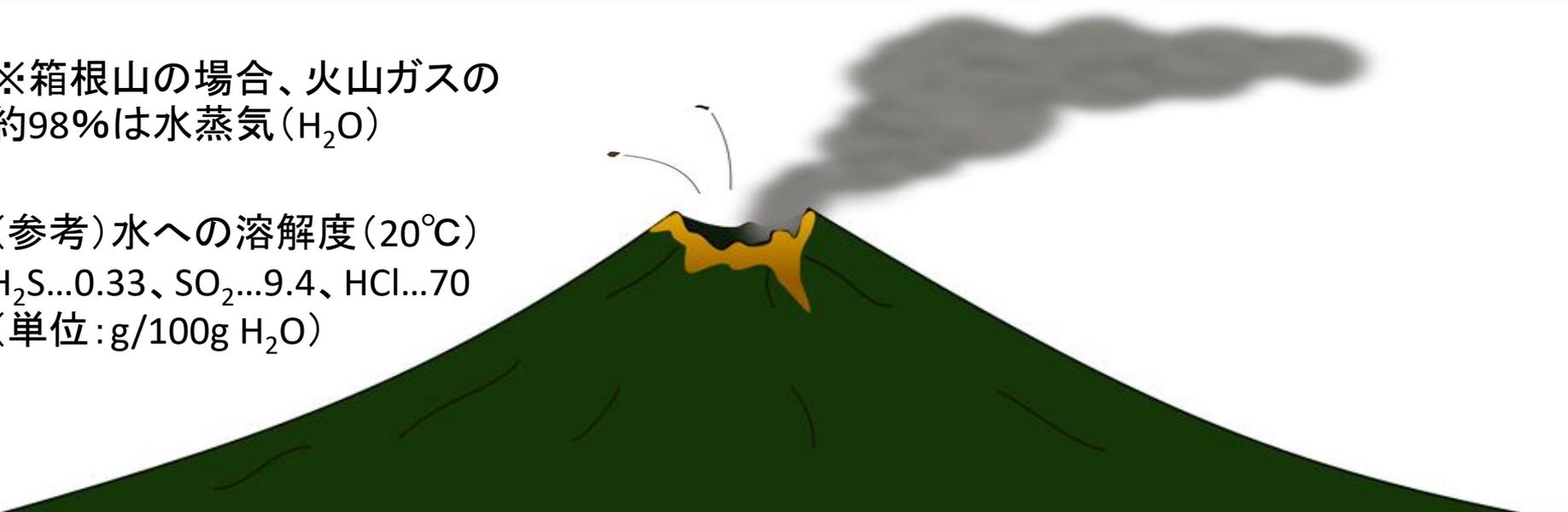
- 有害なガスの濃度が人に対する許容量を超えないか監視を行う
- 許容量を超えるような場合にその原因は何か解析する (風向・風速・新噴気孔?)

火山ガスと火山活動



※箱根山の場合、火山ガスの約98%は水蒸気(H_2O)

(参考)水への溶解度(20°C)
 H_2S ...0.33、 SO_2 ...9.4、 HCl ...70
(単位:g/100g H_2O)



上湯噴気地との違い

大涌谷

- 噴気孔が大きい
⇒ 空気 (CO₂ 含む) を巻き込む
 - 周囲が黄色い (= 硫黄が析出)
⇒ SO₂ が出ている可能性あり
- ⇒ H₂S, SO₂, (HCl) の比を求める

蒸気井



自然噴気孔 (大涌谷)



上湯噴気地



上湯噴気地

- 噴気孔が小さい (密閉できる)
⇒ 火山ガスのみを測定できる
 - 周囲が土色
⇒ 少なくとも SO₂ がほぼ出ていない
- ⇒ H₂S, CO₂ の比を求める

噴気孔の火山ガス温度、濃度は？

測定対象は・・・



や



温泉を作る施設
詳しくは
箱根温泉供給株式会社HPへ

自然噴気孔

蒸気井

2001-2008の温泉地学研究所と東海大学の共同研究結果より

| | | |
|------------------|-------------------|--|
| 温度 | 95°C → 120°C (現在) | (稼働時) → 95°C (現在) (停止時) 150°C → 150°C (〃) |
| HCl | 10 ppm程度 | (停止時) 200 ppm程度 |
| SO ₂ | 30 ppm程度 | (停止時) 2000 ppm程度 |
| H ₂ S | 2500 ppm程度 | (停止時) 4000 ppm程度 |

※赤字(現在)は
噴火後の測定値

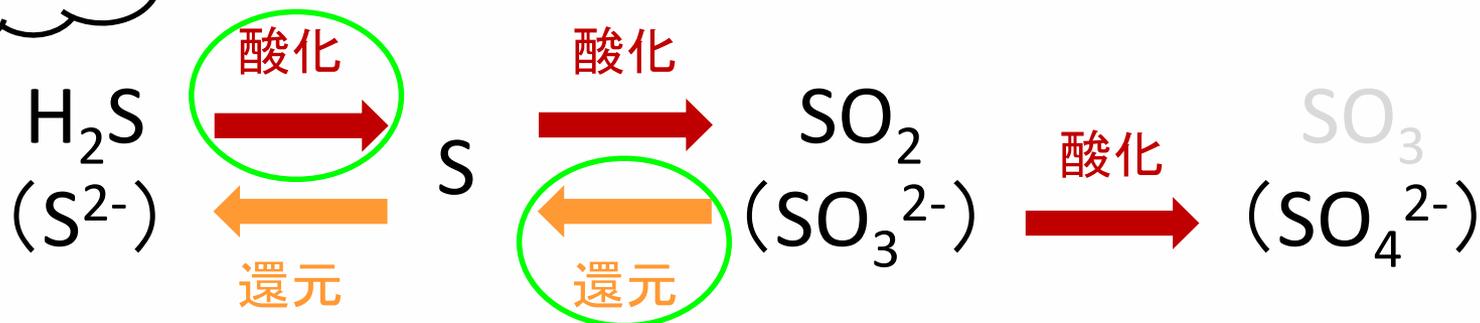
※現在の濃度
は測定できない

➡ 3成分の組成比から
火山活動を見積もる

大場 武・代田 寧・澤 毅・平 徳泰・攪上勇介(2008)箱根カルデラ中央火口丘大涌谷地熱地帯における火山ガス組成の時間変化, 神奈川県温泉地学研究所報告, 40, 1-10.

硫黄の酸化・還元

化学の
お話



※吸収液(強アルカリ溶液)中の溶存酸素で酸化される

※酸化剤を加えると全て SO_4^{2-} に酸化される

※硫黄化合物同士で酸化還元反応をする



硫黄の酸化状態を保存したまま
分析または吸収液中に保存することが必要

従来の採取・分析法

小沢の方法(1968)

395

解説

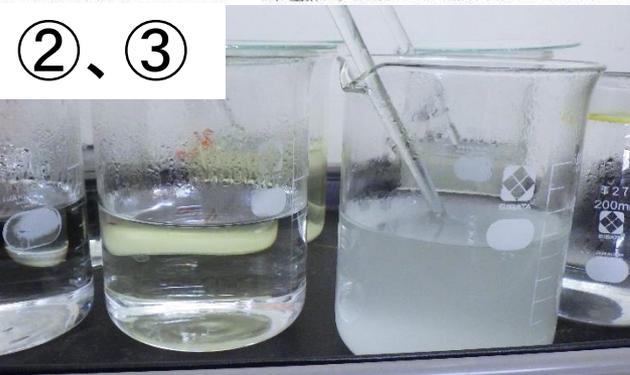


①

発散されることが観測されており、また現在確定していても定常的な噴気活動や温泉活動を続けている火山は数多く知られており、最近行なわれるようになった火山爆発の予知エネルギーの利用の究明して理解する必要がある。したがって、地熱蒸気採掘にも必要となつてきた。したがって、地熱蒸気採掘にも必要となつてきた。したがって、地熱蒸気採掘にも必要となつてきた。

②、③

また、低温の噴気孔ガスでは水蒸気と硫化水素、炭酸ガス、窒素からなりつている場合もある、これらのガス



2. 火山ガスの分類と従来の採取・分析法

火山ガスをその化学組成によって分類すると表1のようになる。低温の温泉ガスを除くといずれも主成分は水蒸気である。通常火山ガスの体積の95%以上を占めている。残りのガスは主としてフッ素化合物、ハロゲン化水素、亜硫酸ガス、硫化水素、炭酸ガスなどの水に溶けて酸性となる化合物や、水素、窒素などを含んでいる。

* 東京工業大学理学部化学科：東京都目黒区大岡山

Larderelloの地熱発電所で使用されている方法を報告しているが、水蒸気を凝縮させたのち、残りのガスをモレキュラーシーブに吸着させて、気相分配クロマトグラフ法によって定量しているが、大がかりな装置を必要とし、一般の噴気孔ガスには適用できない。Elskensらのは検知管を使用する方法を提案しているが、火山ガスのような水蒸気を多量に含む試料に検知管を適用することは、標準試料をつくるのがむずかしいので不合理である。小穴、水谷、岩崎ら¹⁾は火山ガス中の成分の相互反

概要(HCl, SO₂, H₂Sにかかる部分のみ)

• 強アルカリ溶液に火山ガスを吸収させる

- ①比色法により、HClを求める
- ②H₂S, SO₂を全て酸化させ、硫酸バリウムとして沈殿させ、重量分析により硫黄の全量を求める

• よう素溶液に火山ガスを吸収させる(沈殿物ができる)
(沈殿物:H₂S ろ液:SO₂)

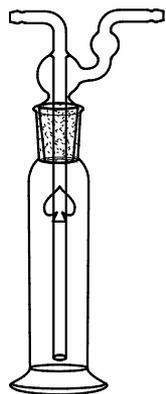
③沈殿物をろ過し、上記②と同様の方法で2成分の比を求める

①~③により、3成分の比を求める

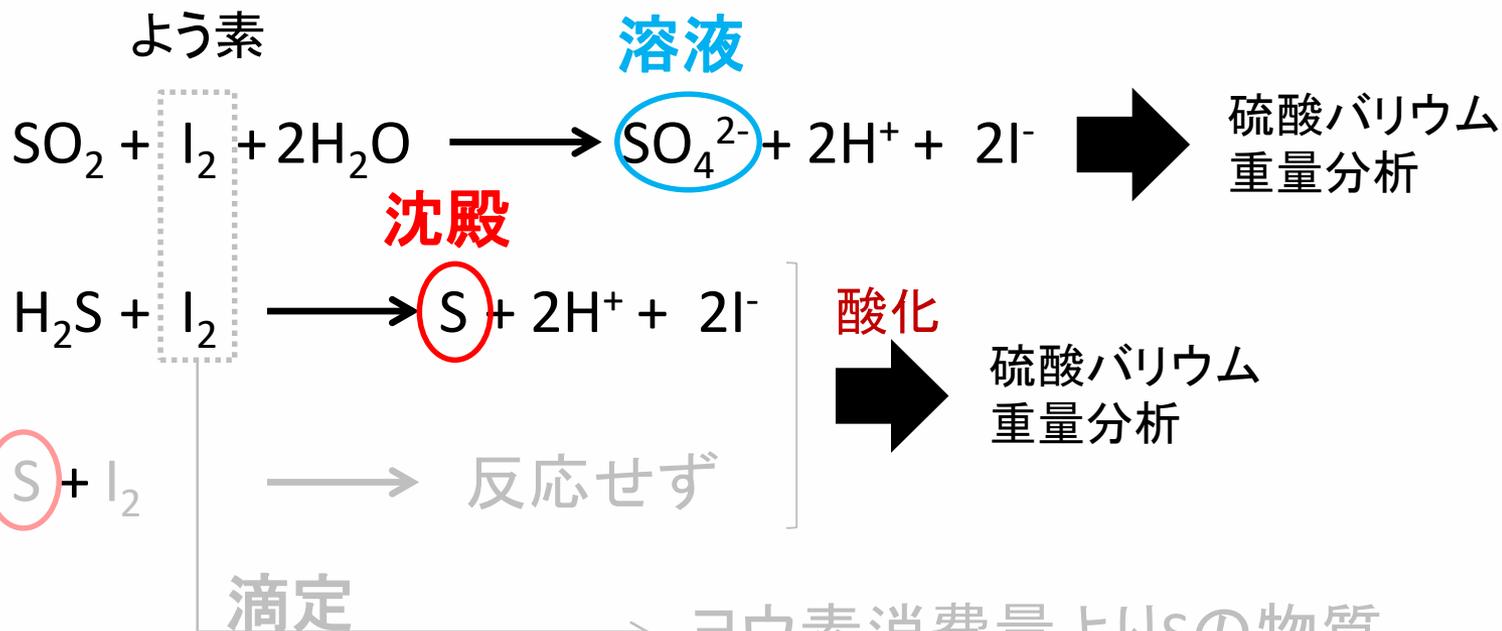
従来の分析法(よう素溶液について補足)



従来法



よう素溶液
(KIO₃-KI)



従来の分析法

小沢の方法(1968)

395

解説

地球化学におけるガス分析法(I)

— 火山ガス —

小沢 竹二郎*

I まえがき

火山は時として大爆発を起こし災害を発生することは歴史に学ぶまでもなく、大正3年の桜島の大噴火や、十勝岳の爆発、三宅島の噴火、タール火山の爆発などで、われわれの身近な現象としてよく知られている。火山爆発の際には火山弾、溶岩などとともに多量の火山ガスが発散されることが観測されており、また現在爆発していても定常的な噴気活動や温泉活動を続けている火山は数多く知られている。多くの鉱床は火山活動の産物と考えられており、最近では地熱蒸気の利用による発電も行なわれるようになってきた。火山による災害を防ぐための火山爆発の予知や、火山から発散される物質およびエネルギーの利用のためにも火山現象をさらに詳細に研究して理解する必要がある。火山ガスの研究はその一端を受け持つわけであるが、今までに一部の火山学者によって行なわれていた火山ガスの分析が地熱発電の成功によって、地熱蒸気井戸の管理や地熱地域の開発調査のためにも必要となってきた。火山ガスの分析は現地での試料採取、ある程度までの前処理などの点で通常の実験室での化学分析や普通行なわれているガス分析なども違っている。したがって化学分析に慣れた技術者でも扱いにくい点があるので、著者の火山ガス分析の体験に基づいて正確な分析値を求める方法について解説する。

2 火山ガスの分類と従来使用されている分析法

火山ガスをその化学組成によって分類すると表1のようになる。低温の温泉ガスを除くといずれも主成分は水蒸気であって通常火山ガスの体積の95%以上を占めている。残りのガスは主としてフッ素化合物、ハロゲン化合物、亜硫酸ガス、硫化水素、炭酸ガスなどの水に溶けて酸性となる化合物や、水素、窒素などを含んでいる。

* 東京工業大学理学部化学科：東京都目黒区大岡山

表1 火山ガスの分類

| | |
|--|--|
| [F]:[H ₂ O], HF, HCl, SO ₂ >H ₂ S, CO ₂ , H ₂ >N ₂ | 噴気孔ガス |
| [H]:[H ₂ O], HF, HCl, SO ₂ >H ₂ S, CO ₂ >H ₂ , N ₂ | " |
| [III]:[H ₂ O],(HF, HCl),SO ₂ >H ₂ S, CO ₂ >N ₂ | " |
| [IV]:[H ₂ O] | " |
| [V]:[H ₂ O] | SO ₂ <H ₂ S, CO ₂ >N ₂ |
| [VI]:[H ₂ O] | H ₂ S<CO ₂ >N ₂ |
| [VII]: | H ₂ S<CO ₂ , N ₂ |
| | (沸騰泉) |
| | 温泉ガス |

また、低温の噴気孔ガスでは水蒸気と硫化水素、炭酸ガス、窒素からなりたっている場合もある。これらのガスについて、富永、Shepherd, Chaigneau らは真空にしたサンプルを使用してガスを採取し分析しているが、空気の混入や亜硫酸ガスと硫化水素との反応などの問題が多く正確な値を得ることはむずかしい。早瀬、野口ら¹⁾は水を凝縮させた残りのガスについて吸収法で分析し、水に溶解したガスも定量し補正をしているが、水に溶解する成分のほうが多く、また吸収法で硫化水素、炭酸ガスの分別定量を正確に行なうことはできないので、火山ガスのような酸性の成分を多く含むガスには不適當である。Sicard²⁾は吸取液を逐次各成分を定量する方法を述べているが、試料採取量の測定などに問題がある。Naughton ら³⁾は真空にしたサンプル中にシリカゲルを入れておいて試料を採取したのち密封し、実験室でふたたび加熱して発生したガスをガスクロマトグラフ法で定量しているが、塩化水素などの成分の定量を行っていないので検討ふじゅうぶんである。Nencetti⁴⁾はLarderelloの地熱発電所で使用されている方法を報告しているが、水蒸気を凝縮させたのち、残りのガスをモレキュラーシーブに吸着させて、気相分配クロマトグラフ法によって定量しているが、大がかりな装置を必要とし、一般の噴気孔ガスには適用できない。Elskens ら⁵⁾は検知管を使用する方法を提案しているが、火山ガスのような水蒸気を多量に含む試料に検知管を適用することは、標準試料をつくるのがむずかしいので不合理である。小沢、水谷、岩崎ら⁶⁾は火山ガス中の成分の相互反

課題

- 1回の分析に1.5~2週間かかる
⇒火山活動の変化をすぐに把握できない

機器分析を利用すれば当日~3日
程度で分析が可能?

迅速に分析することは
防災上非常に有用

(先手をとった対策は、万一の際の被害者を減らすことができる)

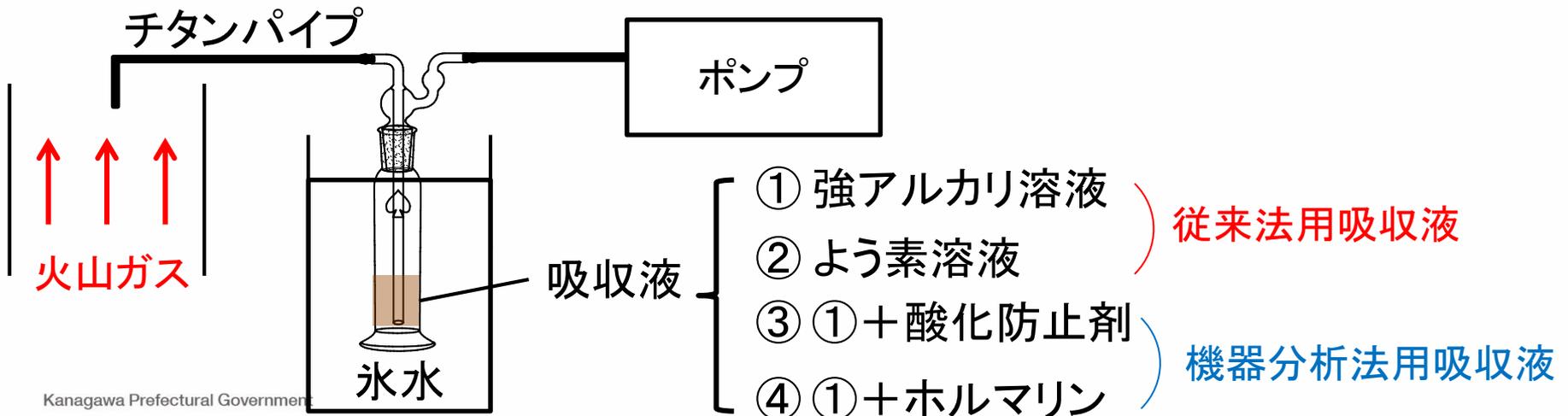
そもそも迅速分析が可能な
機器分析法はあるのか?

火山ガスの採取（ほぼ従来法通り）

蒸気井

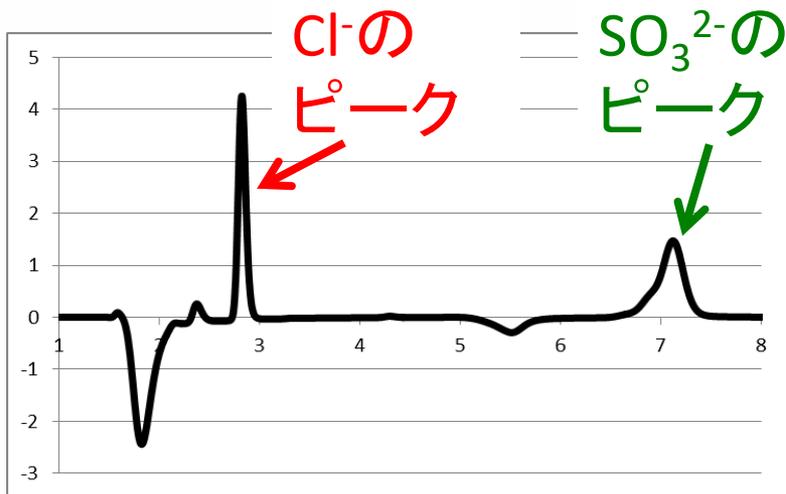


自然噴気孔



機器分析法その1

イオンクロマトグラフ法



※S²⁻は検出できない

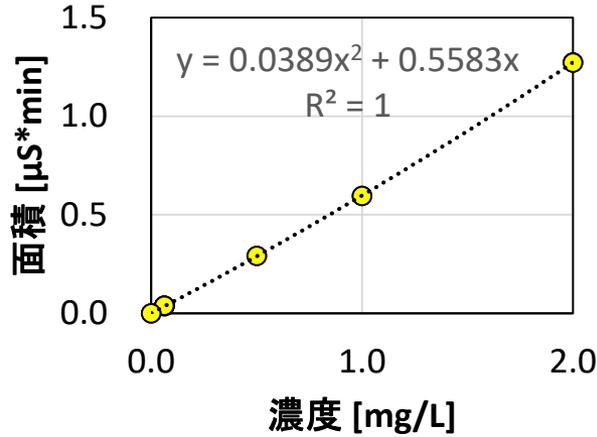
酸化防止剤の入った強アルカリ溶液

- そのままの試料でSO₂ (SO₃²⁻)を定量
- 酸化剤を加えた後の試料で全S (SO₄²⁻)を定量
- [全S] - [SO₂]で[H₂S]を定量可能?

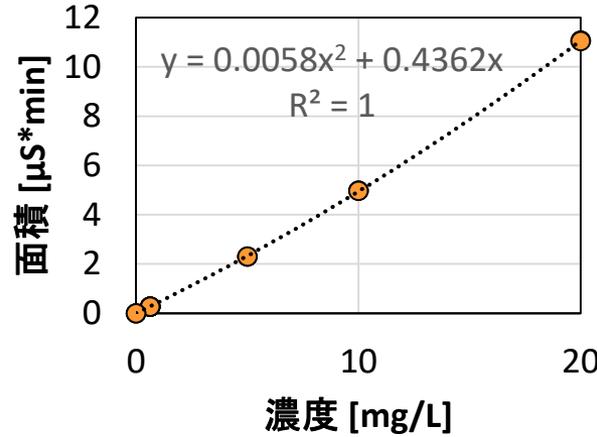
結果 (イオンクロマトグラフ法)

検量線

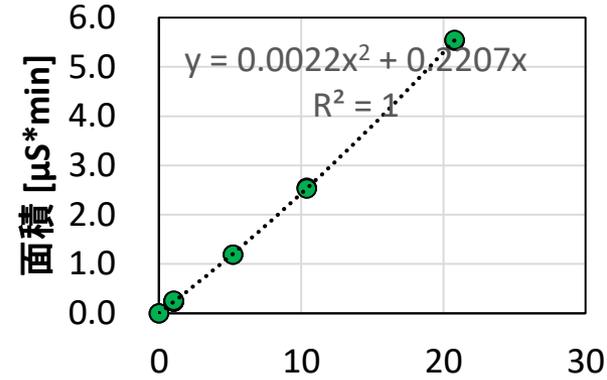
Cl⁻



SO₄²⁻



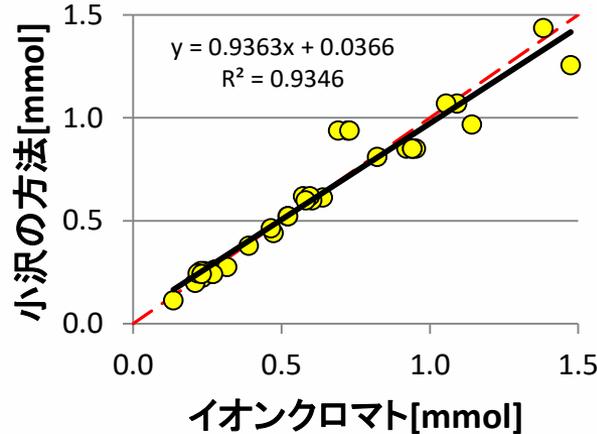
SO₃²⁻



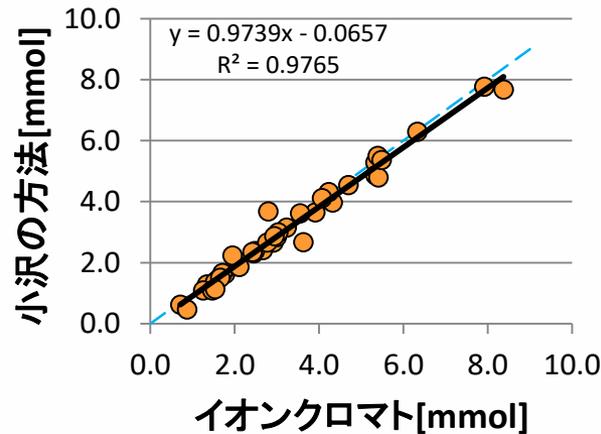
前処理の段階で
SO₂が揮発したか

結果

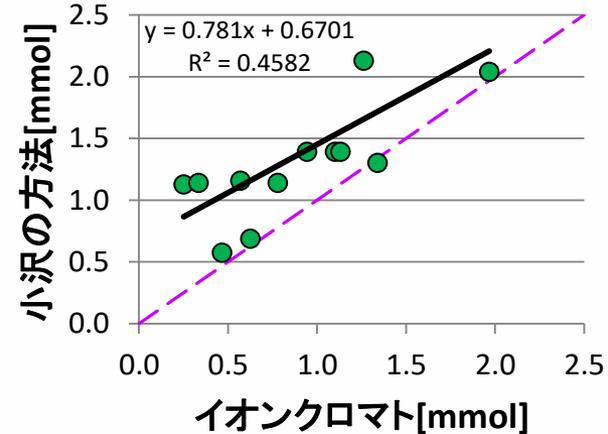
HCl



全S



SO₂



(点線は $y = x$ の直線)

まとめ(イオンクロマトグラフ法)

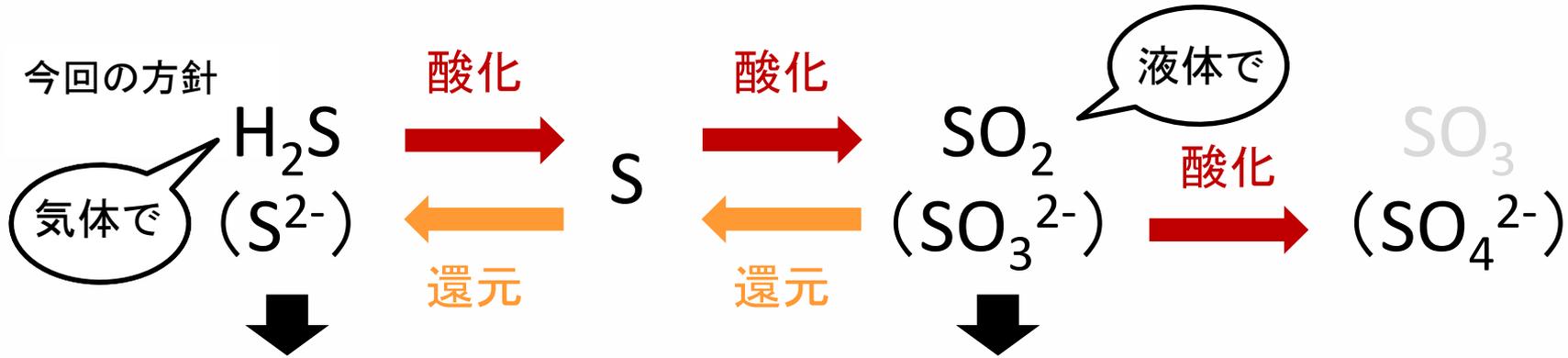
| 分析法 | HCl | 全S | SO ₂ | H ₂ S | SO ₂ /H ₂ S |
|-------------|-----|----|-----------------|------------------|-----------------------------------|
| イオンクロマトグラフ法 | ○ | ○ | × ? | × | × |
| | | | | | |

- SO₂, H₂Sを分別定量する方法はないか

機器分析法その2

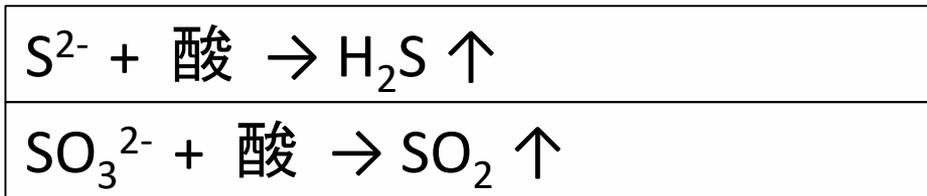
ICP-OES法 (ICP発光分光分析法) ...どの物質も全てSとして測定

今回の方針



装置導入段階で分離できれば測定可能

④の溶液を用いる



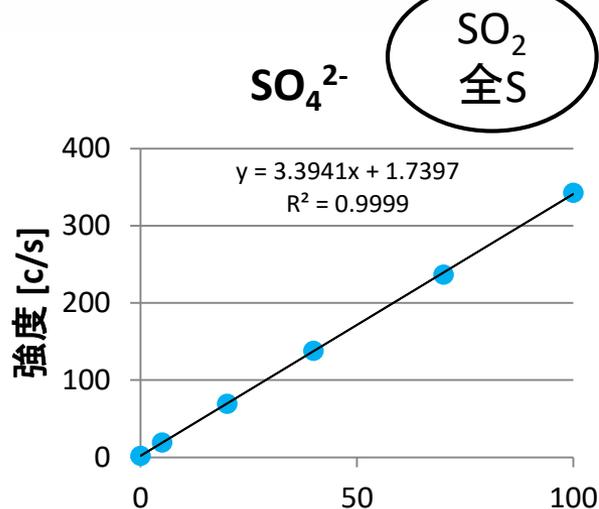
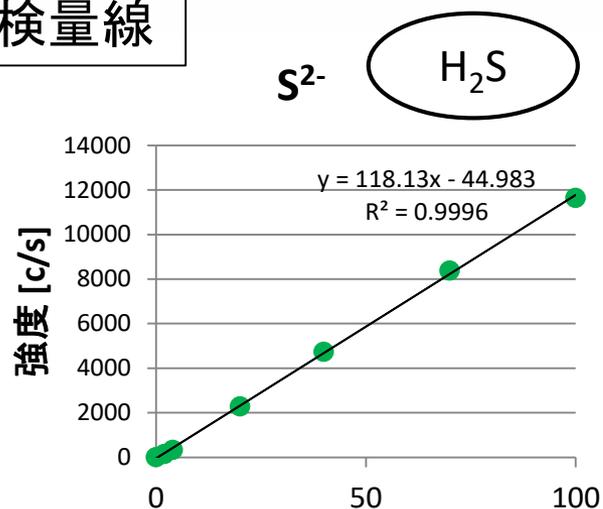
ホルマリンの入った強アルカリ溶液

- 試料に酸を添加し、発生した気体を装置に導入し H_2S を定量
- 試料に酸を加えた後酸化し、装置に導入し SO_2 を定量
- 試料を酸化し、酸性化した後装置に導入し全Sを定量

※ただし、HClは測定不可

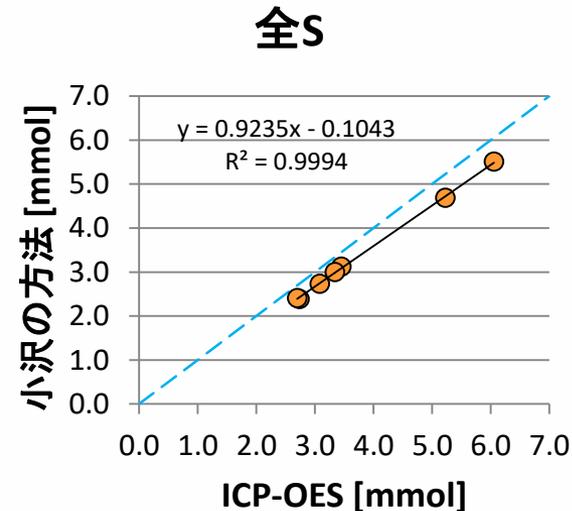
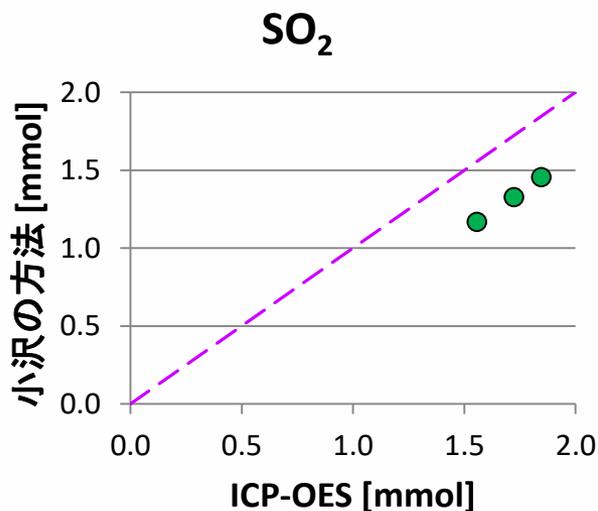
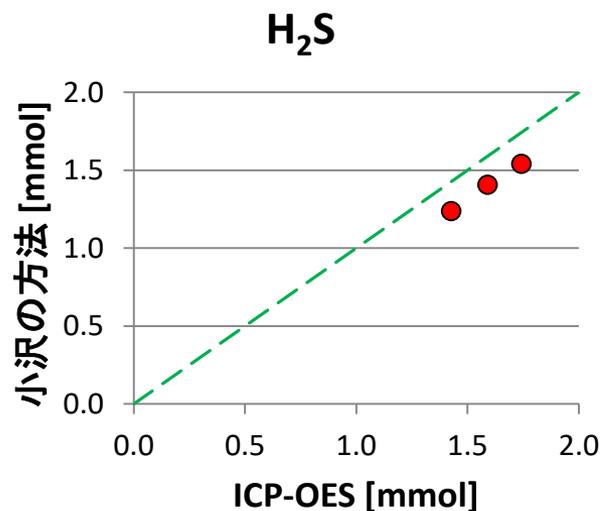
結果 (ICP-OES法)

検量線



結果

採取当日中に前処理を行わなければならないことが判明



まとめ

| 分析法 | HCl | 全S | SO ₂ | H ₂ S | SO ₂ /H ₂ S |
|-------------|-----|----|-----------------|------------------|-----------------------------------|
| イオンクロマトグラフ法 | ○ | ○ | × ? | × | × |
| ICP-OES法 | × | ○ | ○ ? | ○ ? | ○ ? |

- 温泉地学研究所では、噴火後の活動状態予測のため、環境科学センターと共同で、高濃度火山ガスの採取・分析を行っている
- イオンクロマトグラフ法とICP-OES法を組み合わせることにより、火山ガス中のHCl, 全S, SO₂, H₂Sを迅速に(2日程度で)分析できる可能性がある

