

トリエタノールアミンろ紙を用いた二酸化窒素測定 (第1報)

— サンプラーの開発 —

Studies on the Measurement of Nitrogen Dioxide by
Using TEA filter paper (1)

— Development of a simple sampler —

小山 健 大津 和久* 串田 光祥**
 Tsuyoshi KOYAMA Kazuhisa OHTSU Mitsuyoshi KUSHIDA
 三木 正信 久保 正弘 瀬戸 義久
 Masanobu MIKI Masahiro KUBO Yoshihisa SETO
 増井 武彦 細川 仁
 Takehiko MASUI Shinobu HOSOKAWA

環境大気中二酸化窒素の簡易測定法として分子拡散の原理を利用し、プレフィルターにポリフロンフィルターを用いるトリエタノールアミン(以下「TEA」と略す)を含浸させたろ紙を吸着材とした取扱いの容易なサンプラーを考案した。二酸化窒素を吸着したろ紙が直射日光によって急速に負の影響を受けることを確認し、このサンプラーを使用する場合、アルミ箔で外側を遮光することによって短期間ではあるが、フィールドにおいてシェルターの有無に関係なく、変動係数が2～3%と安定した測定値を得た。

はじめに

窒素酸化物による大気汚染は、国の発生源に対する規制措置にもかかわらず、依然として改善がみられず、今後とも大気汚染防止対策を推進するうえで、その常時監視網の充実やきめ細い多地点測定などが益々重要となっている。しかし、二酸化窒素に係る環境基準を評価する測定方法として、ザルツマン試薬を用いる吸光光度法が採用され、その他の方法としての化学発光法とともに自動測定化されて広く用いられているが、機器が高価であることや精度を保つために保守等に多大な経費を要するなど、モニタリング地点数には制約がある。

このため、全国各地で、機器を使用しない簡便な測定方法の開発研究が行われている。当初はアルカリろ紙法の利用も検討されたが^{1～5)}、佐藤らがTEAを捕取試薬として使用する報告^{6～7)}をしてからは、この試薬を用いた簡易測定法が開発の中心となった。現在までに知られている簡易測定法を表1にまとめた。これらのサンプラーの材質、形状、原理等は実に様々であるが、大きく分けると、ガラスビーズを用いるナイトレーションプレート法⁶⁾、TEAろ紙法^{7～10)}及び分子拡散法の原理に基づく各種の方法^{11～17)}の3つに分けられる。簡易測定法の測定

値に、風速、温湿度が影響を与えること^{15,18～20)}が従来から最も問題のある点であった。最近では、このうち風速の影響をあまり受けない分子拡散法を用いた簡易測定法が主流になりつつある。本県でも、TEAを用いる簡易測定法の開発を計画した。そこで、分子拡散法のうち風速の影響を最も受けにくいポリフロンフィルターを用いるフィルターバッグ¹⁵⁾を基本に、フィルターを含めてサンプラーを再利用することが可能で、大気汚染測定に便利な簡易サンプラーを考案し、その実用のために各種基礎実験を行ったので、報告する。

表1 TEAを用いた二酸化窒素簡易測定法

サンプリング方法	著者
1 ナイトレーションプレート法(NP法)	佐藤ら(川崎市, 1975) ⁶⁾
2 ろ紙法	
(1) トリエタノールアミンろ紙法(TEA法)	佐藤ら(川崎市, 1976) ⁷⁾
(2) TGSろ紙法(TGS法)	石田ら(石川県, 1977) ⁸⁾
(3) 円筒ろ紙法(NCF法)	井上ら(大阪市, 1978) ⁹⁾ 岡本ら(愛知県, 1980) ¹⁰⁾
3 分子拡散法	
(1) プラスチック管法	Palmes(1976) ¹¹⁾
(2) 多孔法	
① デフュージョンサンプラー	青木ら(東京都, 1978) ¹²⁾
② NOx個人サンプラー(PTIO法その他)	平野ら(横浜市, 1981) ¹³⁾
(3) フィルター法	
① 扁平容器	天谷(東工試, 1977) ¹⁴⁾
② フィルターバッグ式	柳沢ら(東大, 1980) ¹⁵⁾
③ 膜式(円型及びピロー型)	飯田, 湯浅, 中土井ら(大阪市他, 1985) ¹⁶⁾
(4) 担体法 C-22	近藤ら(福岡県, 1983) ¹⁷⁾

* 転出(環境衛生課へ)

** 転出(公害課へ)

実験方法

1. 実験期間

昭和61年4月1日～昭和61年9月15日

2. 実験場所

当公害研究センター屋上

3. 実験方法

3-1 サンプラーの構造

簡易サンプラーは図1のとおりで次の部分からなっている。

- ア) スチロールサンプル棒びん 100ml用
(竹本容器製)
- イ) 2段式ポリカーボネート内管
(外径 38mm, 内径 32mm)
- ウ) 穴あきプラスチックキャップ(穴径 40mm)
- エ) ポリフロンPF-1(直径 45mm)
- オ) PbO₂キャンドル用プラスチック台座
- カ) TEA含浸ろ紙(直径 40mm)
- キ) アルミ箔

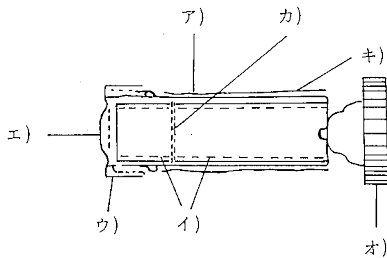


図1 サンプラーの構造

3-2 サンプルング方法

簡易サンプラーを直接懸垂または、紀本式シェルターに入れて大気中に曝露する。

3-3 ろ紙の調製

東洋3紙(No.6)に20%TEA水溶液をピペットで所定量添加, 含浸させて, 手早くプラスチックケースに入れ, これをデシケータ中に保管する。

3-4 試薬の調製

亜硝酸(100 μ g/ml)標準溶液: 試薬特級亜硝酸ナトリウムを105~110 $^{\circ}$ Cで1時間以上乾燥し, 0.15gを精秤し, 蒸留水を加えて全量を1 ℓ とする。

亜硝酸(1 μ g/ml)標準溶液: 亜硝酸(100 μ g/ml)標準溶液10mlを分取し, 蒸留水を加えて全量を1 ℓ とする。

20%TEA水溶液: TEA 20mlに蒸留水を加え全量を100mlとする。

スルファニルアミド溶液(A液): 試薬特級スルファニルアミド20gに試薬特級リン酸溶液50mlと蒸留水を加え1 ℓ とする。

N-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩溶液(B液): 試薬特級N-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩1gを蒸留水にとかし1 ℓ とする。

3-5 分析操作

蒸留水20mlを入れた試験管に大気中で所定日数曝露したろ紙を入れ, よく振とうし, 抽出する。

抽出液全量を試験溶液とし, A液4ml及びB液1mlを加え, 30分後に550nmで比色分析する。ブランク試験は同時調製したろ紙を使用する。

実験結果と考察

特記以外, 分析値は同一条件での5検体平均値である。表中()内に変動係数を示す。

1 TEAろ紙の調製

1-1 TEAろ紙の調製時間と保管方法

多数枚のTEAろ紙を一度に実験室内で調製すると, 調製時間次第では, 室内空気中の二酸化窒素吸着量がブランク値として測定に無視できない影響を与える。そこで, ろ紙にTEA水溶液0.1mlを添加して, そのまま室内に放置し, 経過時間と二酸化窒素吸着量との関係を調べた。同時に, 所定時間放置したろ紙をプラスチックケースに入れ, デシケータ中で約2週間程度保管した後に二酸化窒素吸着量の変化を検討した。表2に, これらの結果をろ紙100cm²当たり換算して示した。実験室内での二酸化窒素吸着量のブランク値への影響については, 3日間程度の短期間曝露に用いる場合に仮りに5 μ g/日 \cdot 100cm²の低濃度地域でも, ろ紙調製時の室内放置時間が5分以内であれば測定値15 μ g/100cm²に対して, 直後が, 0.19 μ g/100cm², デシケータ保管後で0.24 μ g/100cm²であり, 2%以内であった。変動係数は, 直後の5分以内で50%, 10分では46.7%であった。これはTEA水溶液0.1mlをホールピペットで添加して, 10~20枚ろ紙を調

表2 調製ろ紙のブランク

(単位: NO₂ μ g/100cm²)

室内放置時間(分)	直 後	デシケータ保管(約2週間)	条件等
5	0.19(50.0)	0.24(18.2)	ろ紙のみ 0.04
10	0.44(46.7)	0.36(24.8)	
20	0.88(7.7)	1.02(26.9)	20%TEA 0.1ml 0.06
30	1.38(13.5)	2.32(3.5)	
60	4.51(7.1)	5.35(9.2)	
120	7.89(4.2)	8.00(2.4)	

製するのに1~2分間を要したためと思われる。以後の実験ではろ紙を5分以内で調製することとした。

次に、変動係数の小さい安定したブランク値を得るために、室内で調製したTEAろ紙の乾燥と保存方法について検討した。予備的検討では、乾燥剤をいれない真空デシケータ中でTEAろ紙を数時間脱気乾燥しても、さらにシリカゲルデシケータ中一夜放置しても、予想外に、二酸化窒素の吸着量が多かった。そこで、真空デシケータにTEAを浸した帯状ろ紙を内面に張りつけた状態で窒素ガスを封入した中にTEAろ紙を入れ、再度窒素ガスを脱気乾燥させた。一方、シリカゲルを入れたデシケータでの乾燥で、二酸化窒素吸着量が異常に高い原因を追求するために、シリカゲルから2cmごとに5段の金網をおき、各段におけるTEAろ紙への二酸化窒素吸着量を調べた。各々の実験結果は表3のとおりであった。これからみるとシリカゲルに近いほど二酸化窒素吸着量が多いことがわかった。また、窒素ガス雰囲気でも特に二酸化窒素吸着量を小さくする効果はみられなかった。従って、実質的にブランク値に影響を与えない乾燥及び保管方法として、先に述べたようにプラスチックケースにTEAろ紙を入れてからデシケータに入れることとした。また、別の日に調製したろ紙をプラスチックケースに入れて保管した場合の分析値は表3に示すとおりである。二酸化窒素吸着量が1.2~1.6 $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ 変動係数が1.5~17.4%であることは、調製した室内の二酸化窒素濃度に大きく左右されたためと思われる。

表3 調製ろ紙のデシケータ
—中の乾燥及び保管

(単位: NO_2 $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$)

保管条件		ろ紙調製後 約半日保管	ろ紙調製後 約1日保管
シリカゲルなしデシケータ (N_2 ガス雰囲気)		1.4(12.8)	2.2(13.7)
シリカゲル入 デシケータ	5段目	1.3(11.7)	1.7(4.0)
	4	1.7(8.7)	1.8(14.0)
	3	2.1(14.2)	2.2(8.8)
	2	2.5(16.4)	4.4(15.8)
	1	6.0(6.1)	7.5(27.0)
プラスチック ケース入り		1.8(5.6)	*1.2((1.5) *1.6(2.9) 1.2(17.4)

* 3~4日間保管後の吸着量である。

1-2 TEA水溶液の添加量

簡易測定法に用いるTEA水溶液の濃度は、ほとんどの方法^{10,15)}で20%水溶液が用いられているので、添加するTEA水溶液濃度は20%とした。そして、ろ紙1枚あたりの20%TEA水溶液の添加量について検討を行い、

結果を表4に示した。0.1~0.15mlで比較的安定した測定値が得られることがわかった。なお、0.05mlではろ紙全体に溶液が広がらず、逆に0.5mlでは溶液がたれる状態で、ほとんど乾燥しなかった。また、極端な吸着能の低下は二酸化窒素の吸収抵抗¹²⁾の増加のためと考えられる。

表4 TEA水溶液添加量の検討

20%TEA sol. 添加量 (ml)	第1回 比率(%)	第2回 比率(%)	第3回 比率(%)
0.05	89.9(2.7)	82.7(1.8)	87.8(1.9)
0.10	100.0(4.5)	100.0(3.8)	100.0(2.7)
0.15	94.8(2.3)	92.4(3.7)	101.7(2.2)
0.20	93.2(1.5)	99.5(3.5)	97.5(2.3)
0.50	66.7(3.3)	75.1(5.3)	63.3(6.0)

0.1mlの場合を100とする。

(NO_2 吸着量: 第1回44.2 $\mu\text{g}/3$ 日間

・100 cm^2 : 8/22-25)

第2回19.7 $\mu\text{g}/4$ 日間

・100 cm^2 : 8/25-29)

第3回59.2 $\mu\text{g}/4$ 日間

・100 cm^2 : 8/29-9/2)

2 簡易サンプラーの構造

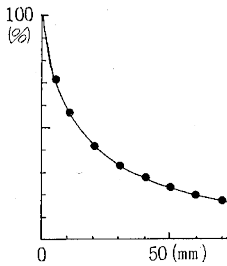
簡易サンプラーの構造を考えるうえで外形的には、硫酸化物測定用の二酸化鉛法のようなシェルターに逆懸垂ができる大きさであることと、容易に入手しうる器材を利用することを基本においた。この目的に一致した容器が市販されている容量100mlのサンプル棒びんであった。このふたの部分に直径40mmの穴をあけ、大気接触口とし、内側にポリフロンフィルター(PF-1)をあてて締めつけた。サンプルびんの内部には図1のように2個のポリカーボネート円筒を入れ、その間にTEAろ紙をはさんだ。このようにプレフィルターからTEAろ紙を離れたことは、プレフィルターがTEAによって汚れることを除外し、ポリフロンフィルターをくり返し利用することができるためである。

ここで、フィルターからTEAろ紙まで適切な距離を検討した。その結果を表5及び図2に示した。フィルターから10mmまでは二酸化窒素吸着量の減少率が激しく、30mmより離れると距離による変化率は小さくなるが、吸着量が少なくなった。そこで、変化率が比較的安定し、かつ吸着量が多い20mmの位置にTEAろ紙を置くことにした。

プレフィルターの枚数としては、フィルターバジッ法¹⁵⁾において、すでに風速影響が少ないとして5枚が採用されているので、実用には、そのまま5枚とした。なお、確認のため、本簡易サンプラーによるプレフィルターの枚数と吸着量の関係について実験を行った。その結果を表6及び図3に示した。プレフィルターの枚数の増加とともに分子拡散の吸収抵抗が増加するので、二酸化窒素吸着量も減少した。

表5 フィルターからの距離と吸着量

フィルターからの距離 (mm)	比率 (%)
5	70.6 (1.7)
10	56.1 (2.7)
20	41.6 (2.2)
30	32.7 (2.4)
40	27.4 (0.7)
50	23.8 (0.5)
60	20.3 (3.0)
70	18.2 (0.6)

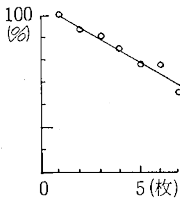


0 mmの場合を100とする。
(NO₂吸着量 164 μg/3日間
・100 cm²: 8/8-11)

図2 フィルターからの距離と吸着量

表6 フィルターの枚数と吸着量

フィルターの枚数 (枚)	第1回比率 (%)	第2回比率 (%)	平均比率 (%)
1	100.0 (2.6)	100.0 (2.3)	100.0
2	94.4 (4.5)	91.8 (2.2)	93.1
3	88.2 (0.9)	91.4 (3.1)	89.8
4	80.5 (3.1)	83.9 (2.1)	82.2
5	79.1 (0.5)	75.5 (2.3)	77.3
6	79.3 (0.6)	74.8 (2.4)	77.1
7	68.1 (4.8)	63.0 (6.3)	65.6



1枚の場合を100とする。3検体の平均値である。
(NO₂吸着量 第1回 126 μg/3日間・
100 cm²: 7/25-28)
第2回 130 μg/3日間・
100 cm²: ")

図3 フィルターの枚数と吸着量

3 光の影響

サンプラーの開発実験中に、直射日光による顕著な負の影響を見出したので詳細に検討した。すなわち、照度の最も強い夏季に、アルミ箔で外側を遮光した簡易サンプラーと遮光しない簡易サンプラーを用いて2~4日間の実験を3回行った。なお、第1回については簡易サンプラー内のTEAろ紙のある部分の温度を1時間ごとに測定した。それらの結果を表7に示した。これによれば遮光もせず、シェルターなど被いのない場合は、遮光しかつシェルターを使用した場合の3.8~11.6%しか吸着されず、また、変動係数も極端に高くなっていることが認められた。さらに、シェルターを使用しても、遮光しないと反射光の影響を少し受けることも認められた。重要な点は、シェルターを用いなくても、アルミ箔による遮光で、光の負の影響を除去できることである。このことは、アルミ箔の遮光がなければ、シェルターの形状によって測定値に差が生じることを意味している。また、負の影響が温度の影響とも考えられるが、真夏日の日中で簡易サンプラー内の温度は最高52.1℃に上昇し、アルミ箔遮光でも40.5℃に上昇することから、吸着量の負の影響は温度によるものとは考えにくい。

次に、上記の光による負の影響の原因が吸着そのものに影響するのか、一度吸着した二酸化窒素が何らかの光

表7 サンプラーの遮光効果

シェルター	遮光	第1回比率 (%)	第2回比率 (%)	第3回比率 (%)	平均比率 (%)	第1回サンプラー内温度 (℃)
有	有	100.0 (1.7)	100.0 (3.2)	100.0 (1.6)	100.0	30.7 (26.1~36.8)
	無	94.3 (1.3)	91.7 (2.8)	92.7 (1.5)	92.9	31.5 (26.1~38.9)
無	有	104.0 (1.9)	98.1 (3.6)	-	101.1	31.9 (26.0~40.5)
	無	11.6 (23.4)	3.8 (41.7)	-	7.7	35.2 (26.0~52.1)

シェルター有遮光の場合を100とする。
(NO₂吸着量 第1回 40.5 μg/3日間・100 cm²: 8/1-4)
第2回 31.2 μg/2日間・100 cm²: 8/4-6)
第3回 69.3 μg/4日間・100 cm²: 9/8-12)

化学反応で分解するのか検討した。すなわち、アルミ箔で遮光した簡易サンプラーを使用して、あらかじめ屋外で3日間二酸化窒素を吸着させたTEAろ紙を、簡易サンプラーのアルミ箔を取り除いて直射日光に曝露する実験と、直射日光による極端な負の影響を調べるために、屋外で簡易サンプラーを用いず、直接TEAろ紙のみを遮光した箱の中に入れて多量の二酸化窒素を吸着させ、これを直射日光に曝露する実験を行った。いずれも、真夏の紫外線強度として4,000 μw/cm²の条件下であった。その結果を表8及び図4に示した。

表8 直射日光曝露による影響

曝露時間 (分)	サンプラー使用比率 (%)	サンプラーなし比率 (%)
0	100.0 (1.7)	100.0 (6.9)
10	94.6 (2.2)	93.0 (4.1)
30	84.1 (2.0)	76.9 (3.3)
60	74.6 (5.9)	58.0 (11.3)
120	65.9 (1.5)	28.0 (13.9)
240	-	15.0 (35.4)

0分の場合を100とする。
(NO₂吸着量 サンプラー使用 78.0 μg/3日間
・100 cm²: 8/16-19)
サンプラーなし 254 μg/3日間
・100 cm²: 8/8-11)

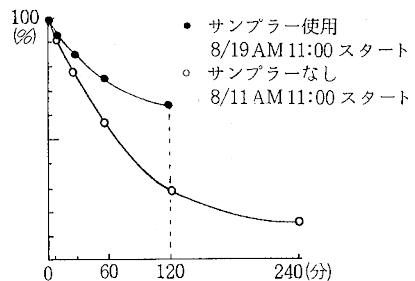


図4 直射日光曝露による影響

ここで、簡易サンプラーを直射日光があたる状態で大気中に曝露した場合、分解をせずに吸着するのみであれば二酸化窒素吸着量は増加すると考えられるし、単に光で吸着することのみが妨害されるとすれば二酸化窒素吸着量は一定量のままであると考えられる。しかし、結果

は逆に時間とともに二酸化窒素吸着量は減少し、1時間で約25%が分解し、2時間では約66%しか残存せず、一度吸着した二酸化窒素が光で分解することが明らかになった。また、簡易サンプラーを用いない場合には、この影響は大きく現われ、1時間では40%が分解し、2時間では28%しか残存しなかった。このことは、従来から用いられていた簡易測定法のばらつきに対しても光が大きく寄与していたものと考えられる。

4 分析値の変動

本サンプラーを用いてフィールドでの3～4日間測定値は表7のとおりで、遮光有の場合の変動係数は1.6～3.6%であり、安定した測定値が得られた。

ま と め

環境大気中二酸化窒素の簡易測定法として、ポリフロンフィルターを用いる分子拡散法を利用するTEAろ紙法について、実用化のためのサンプラーの開発を目標に基礎実験を行い、次のような結論を得た。

1. サンプラー

手軽で容易に持ち運びができ、再使用できる安価な簡易サンプラーであり、TEAろ紙の交換も容易である。

2. TEAろ紙調製

東洋ろ紙No.6(直径40mm)に20%TEA水溶液0.1mℓをホールピペットで添加含浸させ、手早くプラスチックケースに入れてデシケータに保管する。室内で5分以内に調製することにより、3日間程度の曝露期間でもプランク値の影響は2%以内で測定できる。

3. 光の影響

直射日光にTEAろ紙を曝露すると、負の影響が認められた。サンプラーをアルミ箔で覆うことにより遮光すると光の影響を受けず、アルミ箔で遮光しておけば、シエルトの有無では差異は認められなかった。

4. 分析精度

3～4日間の短期間の測定値の変動係数はおおむね2～3%で精度よく測定できる。

文 献

- 1) 窪田正彦, 藤本修身, 榎 正司他: 大気汚染学会講演要旨集, 77(1976)
- 2) 林富美子, 田中昭雄, 嶋田好孝他: 大気汚染学会講演要旨集, 119(1977)
- 3) 瓦家敏男, 春木孝祐: 大気汚染学会講演要旨集, 121(1977)
- 4) 津野正則, 柳沢幸雄, 西村 肇: 大気汚染学会講演要旨集, 236(1978)
- 5) 中尾正三他: 大気汚染学会講演要旨集, 498(1981)
- 6) 佐藤静雄他: 川崎市公害研究所年報, 3, 18(1975)
- 7) 佐藤静雄, 井上 勇, 石塚謙一他: 公害と対策, 13, 3, 52(1976)
- 8) 石田孝朗, 小林正樹, 田島隆俊: 大気汚染学会講演要旨集, 79(1976)
- 9) 井上 勉, 伊達正雄, 中土井隆他: 大気汚染学会講演要旨集, 239(1978)
- 10) 岡本正孝, 石田一磨, 柴田 晋他: 愛知県公害調査センター所報, 8, 78(1980)
- 11) Palmes, E.D., Gunnison, A., F., Dimattio, J., Am. Ind. Hyg. Ass. J. 37, 10, 570(1976)
- 12) 青木一幸: 大気汚染学会講演要旨集, 240(1978)
- 13) 前田裕行, 平野耕一郎: 横浜市公害研究所報, 6, 23(1981)
- 14) 天谷和夫, 大気汚染学会講演要旨集, 345, (1977)
- 15) 柳沢幸雄, 西村 肇: 大気汚染学会誌, 15, 8, 4(1980)
- 16) 飯田 博, 小猿和男, 船井正敏他: 大気汚染学会講演要旨集, 255, (1985)
- 17) 近藤紘之: 大気汚染学会講演要旨集, 455(1983)
- 18) 中山稔夫, 矢田部照夫: 大気汚染学会誌, 17, 1, 1(1982)
- 19) 平野耕一郎, 前田裕行: 横浜市公害研究所報, 8, 13(1983)
- 20) 早川守彦, 長尾善一郎, 国分良治: 大気汚染学会誌, 16, 4, 232(1981)