

# 大気中PANの連続測定および定量

泉川 碩雄 早福 正孝 中野 欣嗣  
朝来野 国彦 大平 俊男

## 1 はじめに

パーオキシアシルナイトレート（以下PANsと略す）は、RCOOO NO<sub>2</sub>なる化学構造を有するもので、炭化水素および窒素酸化物との光化学反応により生成される重要な光化学大気汚染物質の一つである。

PANsは、植物被害と目刺激の両方の原因となる。

1956年頃、ロサンゼルスにおいて光化学スモッグ生成時の汚染大気を、長光路赤外分光光度計を用い測定した時に検出されたのが初めてである。それ以来、このものの研究が続けられ、現在までに汚染大気中から検出同定されたものには、Rがメチル基であるパーオキシアセチルナイトレート（PAN）、エチル基のパーオキシプロピオニルナイトレート（PPN）があり、この他にもRがn-プロピル基であるパーオキシブチルナイトレート（PB<sub>n</sub>N）やフェニル基の付いたパーオキシベンゾイルナイトレート（PB<sub>z</sub>N）等の存在が予想されている。

PANsの測定は、濃度がpphm程度でも、植物被害や目刺激を引き起こすこと、また、光化学スモッグ生成過程の最終生成物でもあることから、オゾン等とともに、光化学スモッグのモニターともなりうること、また、光化学スモッグの反応機構の解明にも有効なことなど重要な項目と考えられる。

PANsの測定法については、カリフォルニア大学のE. R. Stephens や Middleton らにより検討され数多くの報告がなされている。わが国では、ほとんど検討されていないのが現状である。

筆者らは、これらの報告を参考に、また、E. R. Stephens の指導を得、大気中のPANsの測定法を確立することを目標に検討を行なっている。ここでは、大気中PANの連続測定および定量法について報告する。

大気中PANの測定には、PANsに対し特異的な感度を有する電子捕獲型検出器（ECD）付ガスクロマトグ

ラフが使用されている。これは、大気試料5ml以下の使用で、大気濃度レベルであるppbオーダーの測定に十分である。しかし、この方法の唯一の欠点は、ガスクロマトグラフ法に共通の問題ではあるが、既知濃度のPANにより検量線を作成し定量を行なうことである。

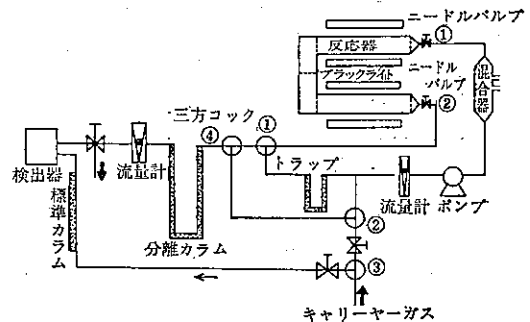
実験は次のように行なった。

まず亜硝酸エチル（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONO）を酸素中で光酸化し、組成PANを得る。この反応生成物を濃縮しガスクロマトグラフ法により精製する。この精製PANを赤外分光光度計で定量し、標準ガスとする。この標準ガスをもとに検量線を作成する。しかし、ガスクロマトグラフの感度は日ごとに変化するため、標準PANを毎回調製しチェックしなければならず、非常に手数を要する。このため、パーミエーションチューブ法により、比較的簡単に得られ、しかも室温で安定な、硝酸n-プロピルをPANの二次標準物質とし、ガスクロマトグラフの感度チェックを行なう方法を検討した。このほかに大気中PANの測定用として連続測定器を試作し、その分析条件をも検討した。

## 2 装 置

### (1) PANの合成および精製装置

図1 PANの合成および精製装置



これは、Stephens が行なっている流動法的合成装置を改良したもので、PANの測定法や植物・動物影響等の研究を行なうために十分な量を得ることができる。

装置概略を図1に示す。

反応器は、内径 15cm、長さ 1.5m のホウケイ酸ガラス管 2本を同質・同径のL字管 2本で連結し、U字管とする。そして、その両端に、ニードルバルブ付きの漏斗型管を連結したものである。この反応器の外側、直線部は、それぞれ40Wブラックライト 6本でおおわれている。この反応器の内容積は、約60ℓである。

合成原料を混合するための混合器は、ガラス製で大きさが直径 10cm、長さ 30cm である。

反応生成物を濃縮するためのトラップは、内径15mm、長さ 25cm のガラス管に PEG600 (担体: Chromosorb AW, HMDS, 100~120 メッシュ 20% コーティング) を充填したものである。このトラップは、三方ロック①および②を介し、反応器に連結されている。

PAN精製のための分離カラムは、内径15mm、長さ 110cm のガラス管に濃縮トラップと同様のものを充填したものである。この分離カラムは、三方ロック①および④を介し、濃縮トラップに連結されている。

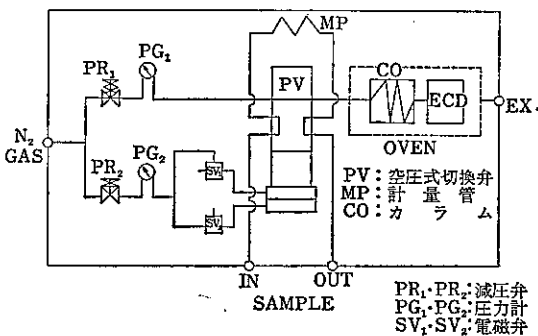
検出器は、熱伝導度検出器 (柳本ガスクロマトグラフ Model. G1800-T型) を使用した。

これら各部の接続には、内径 7mm のガラス管を使用した。

### (2) 大気中 PAN 連続測定装置

この装置は、柳本製作所に製作を依頼し試作したもので、試料大気の一定量をシリンジで採取し、ガスクロ

図2 PAN測定器略図



トグラフに注入・分析という分析操作の手動部分を自動化したもので、試料空気採取部とECDガスクロマトグラフ分析部からなる。その概略を図2に示した。

動作順序は、次のとおりである。

まず試料空気は、空圧式切換弁・計量管 (2~3 ml) を通り、吸引ポンプで排出される。一方キャリアーガスは圧力計・分離カラムを通りECDガスクロマトグラフに入る。次に電磁弁 (SV1) が作動し、キャリアーガスが空圧式切換弁 (PV) に流れる。そのガス圧により弁が切り換わり、計量管に試料空気が採取される。一方キャリアーガス流路も圧力計、計量管、分離カラム、ECDガスクロマトグラフの流路に切り換わる。計量管の試料空気は、ECDガスクロマトグラフに導入され、分析される。

これらの動作は、あらかじめ任意に設定されたプログラムにより自動的、かつ連続的に行なわれる。また各動作は、手動により行なうことができる。

次にこの測定器の主な仕様を表1に示した。

表1 PAN連続測定装置仕様

検出器	<sup>63</sup> Ni 10mCi ECD.
印加電流	直流
感度	1/1. 1/2. 1/4. 1/8. 1/16. 1/32. 1/64. 1/128. 1/256. 1/512. 1/1024. Short.
カラム恒温槽	冷水またはヒーターにて 0~60°C 調整可能
サンプリングおよび分析周期	それぞれ20分以内 任意設定可能
分離カラム	テフロン管 内径 3 mm
計量管	2 ml ステンレス製
キャリアーガス	窒素
内部配管	ステンレスパイプ

(3) パーミエーションチューブ法による、硝酸n-プロピル発生装置

低濃度標準ガスの調製法として、Andrew E. O'Keefe<sup>2)</sup>らは、パーミエーションチューブ (以下P-チューブと略す) による方法を報告しているが、この方法を硝酸n-プロピルの標準ガスの調製に利用した。

実験に使用した発生装置の概略を図3に示した。

図3 硝酸 n-プロピル発生装置

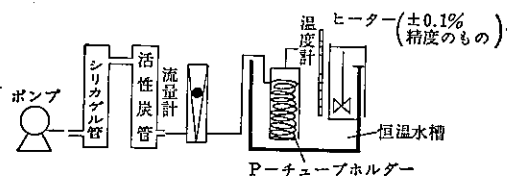
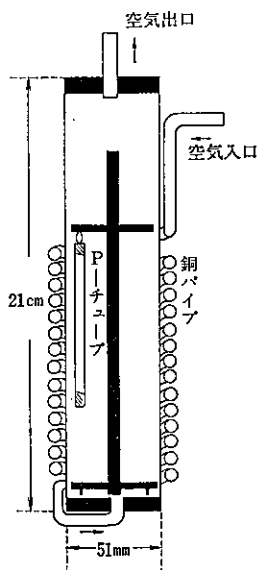


図4 P-チューブホルダー



P-チューブホルダーは、アメリカの N. B. S.<sup>3)</sup> で採用しているものを参考に製作したもので、その概略を図4に示した。このホルダーは、真ちゅう製で外径5.1cm、内径5.0cm、高さ21cmである。希釈空気恒温用銅パイプは、内径6mm、長さ約4.3mである。

硝酸 n-プロピル P-チューブは、硝酸 n-プロピルの純度を水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフで確認し、内径5mm、外径6.6mm、長さ6.8cm、有効長さ2.9cmのテフロン管に封入したものを。

以上の装置の他に、赤外分光光度計(島津IR-27G型)およびECDガスクロマトグラフ(柳本E-800型)を使用した。

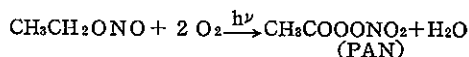
### 3 実験操作

#### (1) PANの合成

PANの合成法は、Stephens らによりいろいろ報告されているが、<sup>1)</sup> 簡便性の点ですぐれている亜硫酸エチルを酸素中で光酸化する方法により行なった。

その合成操作法を次に述べる。

反応器にシリカゲル層を通し乾燥した酸素を飽和する。次に亜硝酸エチル(Mallinckrodt 社製で約15%のニチルアルコールを含む)を入れた、G-2 ガラスフィルター付バブラーに酸素を流量 200ml/min で吹き込み、発生した亜硝酸エチル蒸気を2ℓ注入する。次にニードルバルブ①、②を閉じる。20~30分間放置し、亜硝酸エチルを酸素と均等に混合する。その後、ブラックライトを約30分間照射する。次式に従ってPANが生成する。



#### (2) PANの精製

上記合成法により得られたPANは、不純物を含むためガスクロマトグラフ法により精製する。その操作法を次に述べる。

濃縮トラップを冷媒(ドライアイス-アセトン)中に浸せきする。次にコック①、②を切り換え、濃縮トラップを反応器と連結する。ダイヤフラムポンプを作動させ、反応生成物を通気速度2ℓ/minで循環濃縮する。反応器に反応生成物がほとんど認められなくなるまで濃縮を続ける。

濃縮操作と同時にガスクロマトグラフの調整を次のように行なう。

分離カラムおよび標準カラムにキャリアガス(窒素ガス)を導入する。分離カラム側のキャリアガスは、コック③、④を介し行なう。分離カラム側のキャリアガス流量は、500ml/minに調整する。このうち、検出器への流量は、バルブを調整し50ml/minとする。残りを捕集用とする。これは、PANが非常に不安定なため、熱伝導度検出器のフィラメントで分解し捕集できないためである。標準カラム側キャリアガス流量を50ml/minに調整する。

カラム温度は、室温(25~28°C)とする。

次にコック①、②を閉じた後、濃縮トラップを冷媒から出し室温まで放置する。次にクロマトグラフのベースラインが安定していることを確認し、コック①、②および③、④を切り換え、濃縮トラップと分離カラムを連結する。反応生成物は、濃縮トラップから分離カラムに追

い出される。約3分後コック③、④を切り換え、キャリアガスを直接分離カラムに導入する。これにより流出速度の遅い水が濃縮トラップに残り、分離カラムへの水の導入がさげられる。

赤外分光光度計でクロマトグラムのPANピークを確認し、その部分をバックに捕集する。

(3) 合成PANの同定および定量

合成PANの同定は、早福らがすでに東京スモッグ生成機序・植物被害に関する調査研究部会の中間報告（東京スモッグに関する調査研究，第二報）で報告しているため、ここでは省略した。

合成PANの定量は、赤外分光光度計による方法や、PANをアルカリ加水分解し、生成した亜硝酸イオンをザルツマン試薬で比色分析する方法がある。

筆者らは、簡便性の点ですぐれている赤外分光光度計による方法を採用した。次にその定量法を述べる。

合成PANを10cmガスセルに取り、その赤外吸収スペクトルを記録する。得られたスペクトルの波長8.6μにおける吸光度を計測する。ここで吸収強度と濃度および試料の厚さの関係は、BeerとLambertの法則に従う。したがって濃度Cは、次式により求められる。

$$C = \frac{\log(I_0/I)}{K \cdot L}$$

$I_0$  : 入射光の強度  
 $I$  : 透過光の強度  
 $K$  : 吸光係数  
 $L$  : 光路長 (m)

なお、8.6μにおける吸光係数は、Stephens<sup>1)</sup>により報告されている14.3を使用した。(表2参照)

(4) 大気中PANの連続測定

ア 分析条件の検討

表2 PANの吸光係数および各ピークの吸光度比

波長(μ)	12.61	10.74	8.60	7.68	5.76	5.44
吸光係数*	10.1	1.8	14.3	11.2	23.6	10.0
Stephans 吸光度比	0.42	1.00	0.48	0.60	0.08	0.47
筆者 吸光度比	0.40	1.00	0.44	0.56	0.07	0.41

\* : 10cmセル使用の場合

約20pphmのPANを下記条件により分析し、そのピーク面積および水の流出時間を比較し、連続測定に適し

た分析条件を選択する。

分離カラム：固定相液体に、現在までの報告で最良とされ繁用されている5%w/wPEG 400(担体 Chromosorob W AW DMCS 100~120メッシュ)を使用し、これをテフロン管(内径3mm)に充填したもの。

カラムの長さ：20, 40, 60cm

カラム温度：20, 36°C

キャリアガス流量：20, 36, 60ml/min

イ 検量線

(ア) PANの検量線

マイラーバック(内面をアルミコーティングしたもの)に活性炭層およびシリカゲル層を通した空気を一定容量充填する。これに、さきの方法により定量したPANをシリンジで一定容量注入し希釈する。これを希釈後、10分以内にECDガスクロマトグラフで分析し、そのピーク高より検量線を作成する。

(イ) 硝酸n-プロピルの検量線

硝酸n-プロピルP-チューブを図4のホルダーに設置し、30°Cの恒温槽に浸せきする。これに希釈空気(活性炭層およびシリカゲル層を通した空気)を一定流速で送り、一定濃度の硝酸n-プロピルガスを得る。これをPANと同様に分析し検量線を作成する。

4 結果および考察

(1) PANの合成および精製

亜硝酸エチルと酸素を原料に合成したPANの赤外吸収スペクトルおよびガスクロマトグラムを図5に示した。

これより、PANのほか2,3の不純物が、PANとほぼ同量生成されていることが認められる。

次に、この粗精PANの濃縮精製時の熱伝導度検出器によるガスクロマトグラムを図6に示した。また、これら各ピーク部の赤外吸収スペクトルを図7に示した。このスペクトル結果から、クロマトグラムの第1ピークより、未反応の亜硝酸エチル、アセトアルデヒド、硝酸メチル、硝酸エチル、次がPANであることが確認された。PANは約120分に流出する。この合成および精製操作により約1,600ppmの精製PANを約20ℓ得ることができ。さらに高濃度PANが必要な場合には、精製PA

図5 合成PANの赤外吸収スペクトルおよびECD-ガスクロマトグラム

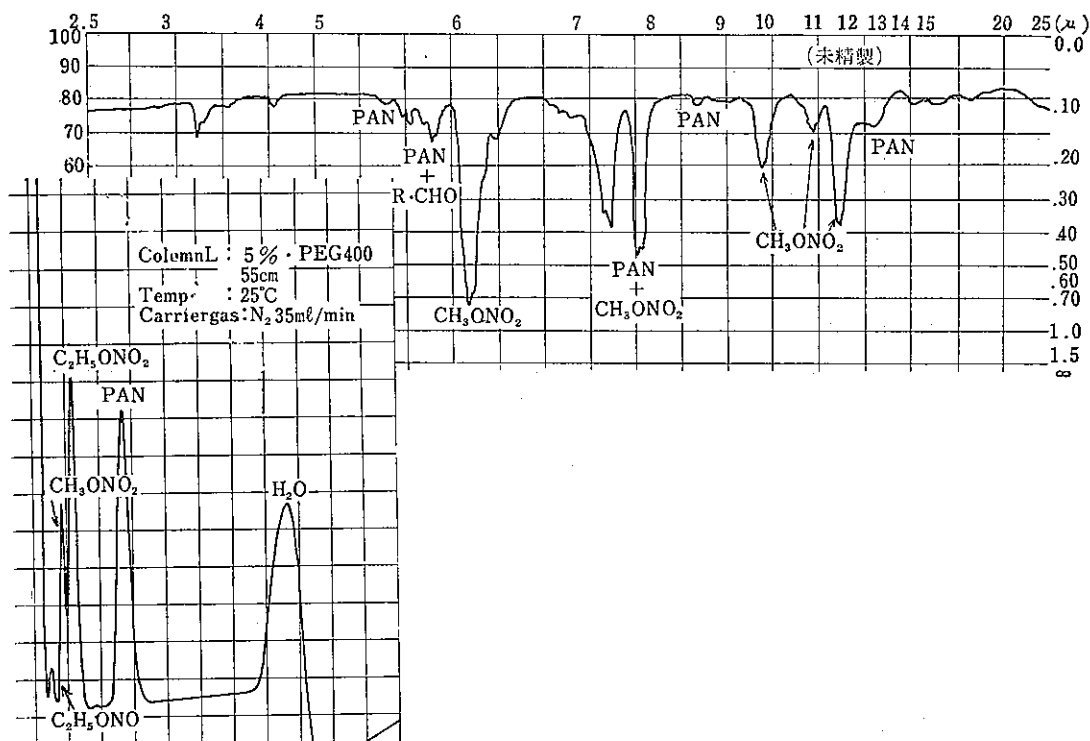
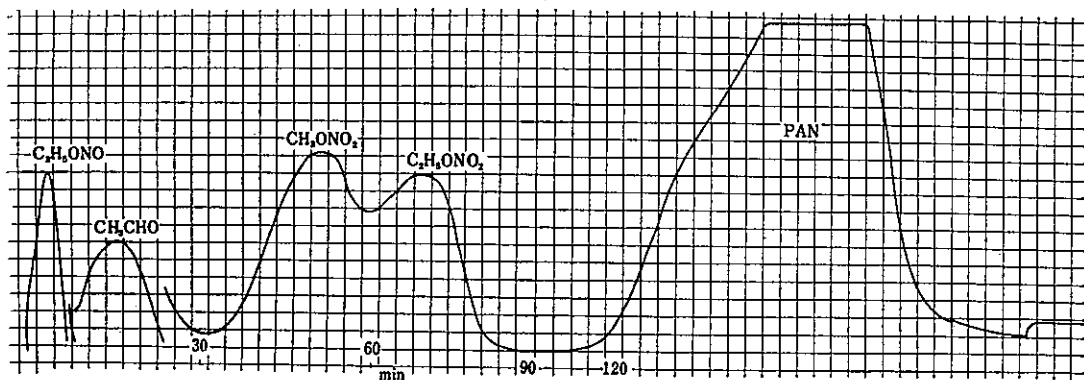


図6 反応生成物のガスクロマトグラフ分離精製



Nをふたたび濃縮することにより得ることができる。

なお、PANは極度に爆発性であるため、とくに濃縮精製時には、プロテクター等の防具を着けて行なうことや必要以上に高濃度のものを作成しないなどの注意事項が報告されている<sup>4)</sup>。

#### (2) 合成PANの定量

PANの赤外吸収スペクトルは、図7に示したように5.44, 5.76, 7.68, 8.60, 10.74, 12.61 $\mu$ 附近に吸収ピ

ークがある。

Stephens は、これら各ピークにおける吸光係数を報告している。それを表2に示した。したがって、Stephens が報告しているPANと筆者らの合成したPANのスペクトルの各ピークにおける吸光度比が同じであるならば、この吸光係数を用いてPANの定量を行なうことができる。

両者の各吸収ピークにおける吸光度比を表2に示し

図7-1 ガスクロマトグラムピーク部の赤外吸収スペクトル

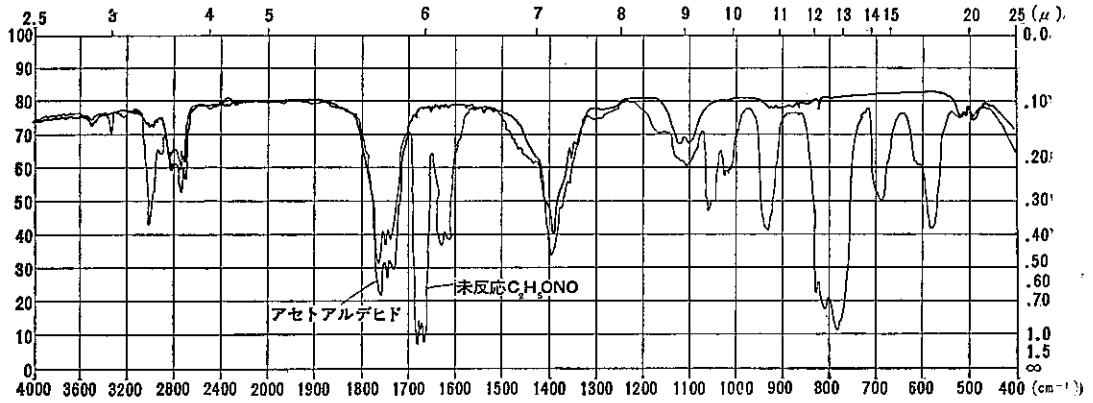


図7-2

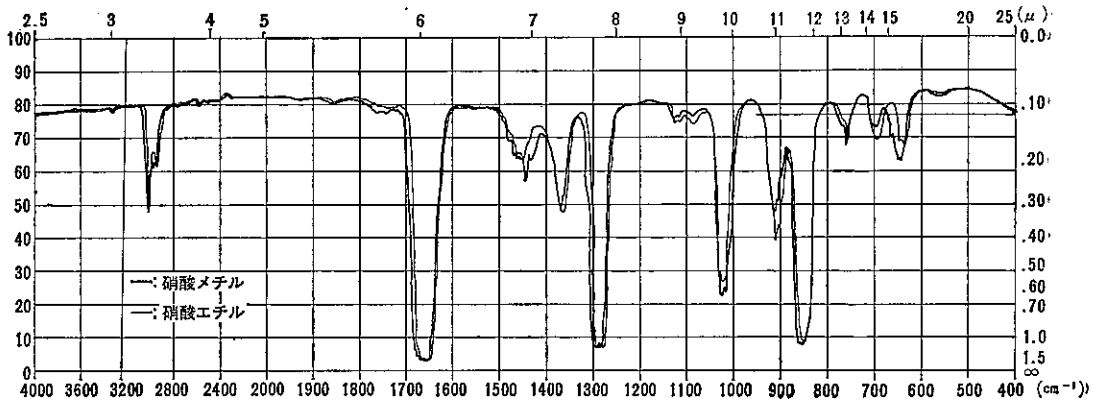
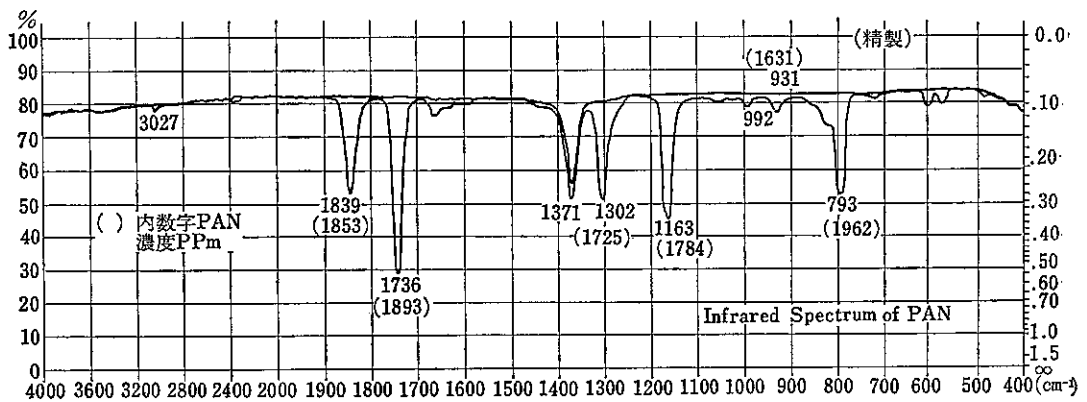


図7-3



た。これによると、各ピークとも比較的良好一致が見られ、定量に使用することができる。次にこれらの吸光係数を使用し、図5の各ピークについて濃度を計算すると図7の括弧内ようになる。これによると、吸収強度が弱

く、計算誤差が大きくなると思われる10.74μの濃度値を除くと、それぞれの濃度値は、約10%の差で一致している。また、この濃度値の平均は1,808ppmで、8.6μにおける値ともっとも近似している。したがってPANの濃度

計算に $8.6\mu$ の吸光係数を使用することは $8.6\mu$ がPANの特異吸収( $\text{CH}_3\text{COO}$ -基による)であることと合わせ、妥当とおもわれる。

### (3) 大気中PANの連続測定

#### ア 分析条件の検討

PANは、極度に不安定であり、しかも大気中濃度が極微量でppbのオーダーである。このため分離カラム充填剤の選択、カラムの長さ、キャリアガス流量、カラム温度を最良条件に設定し、カラムでの分解などを極力避けなければならない。また、大気試料分析時には、PANピーク後に水のピークが現われ、クロマトグラムのベースラインを乱す。このため、水の流出後でなければ次の測定に入ることができず、連続測定の場合には、この点についても考慮する必要がある。

#### (ア) カラムの長さ、およびキャリアガス流量

図8は、約20pphmのPANを、さきの実験条件でそれぞれ分析し、そのピーク面積が最大であった分析条件、カラムの長さ20cm、キャリアガス流量20ml/min、カラム温度20°Cの分析値を100とし、それぞれの分析条件を比較したものである。

カラム長と流速を変えた場合のピーク面積の減少率は、カラム温度20°Cの場合、20cmカラムでは、キャリアガス流量20ml/minのとき約20%、60ml/minのとき約15%、またカラム長さ80cmでは、キャリアガス流量20ml/minのとき約90%、60ml/minのとき約60%と、それぞれカラムの長い方がピーク面積の減少率が大きく、また、減少率はキャリアガス流量の少ない方が大きい。

図8 PANの分析条件

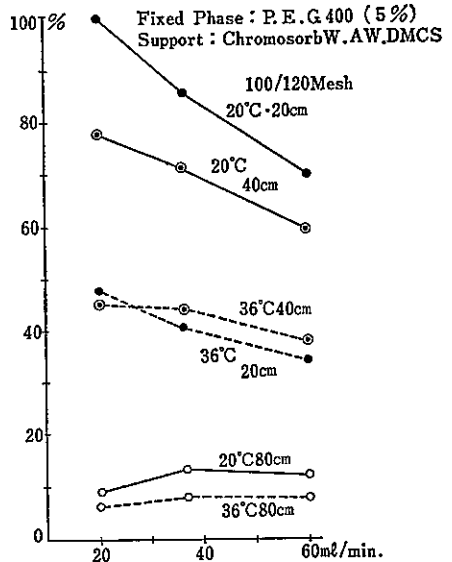


図9 水流出時間 (カラム温度: 20°C)

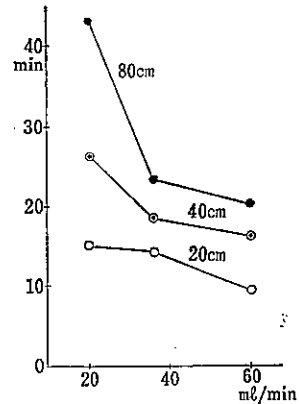
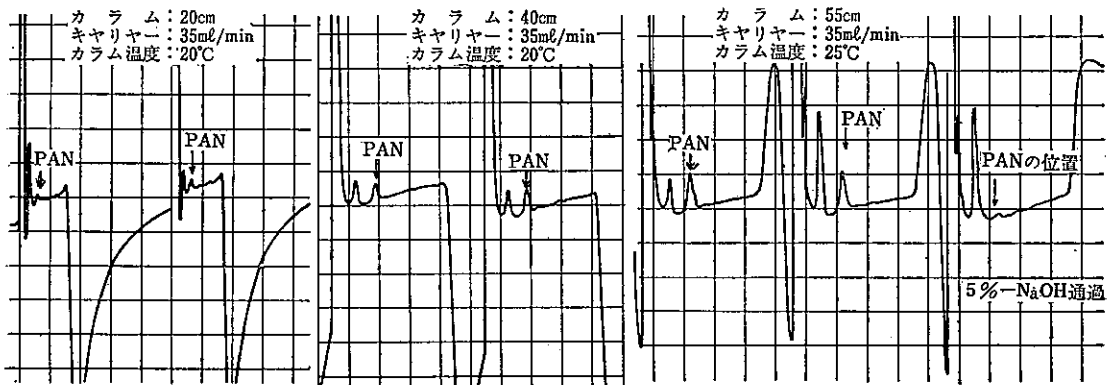


図10 試料大気分析例



(f) カラム温度

カラム温度についてみると、20°Cと36°Cでは、カラムの長さ20cm、キャリアガス流量 20ml/min の場合約50%、また、40cm、20ml/minの場合約30%と、それぞれカラム温度の高い方がピーク面積の減少率が大きい。

(g) 水の流出時間

カラム温度 20°C (カラムの長さ、キャリアガス流量は上記実験と同じ)における水流出時間を図9に示した。

この結果から、1時間に3回程度分析を行なうには、約40cm以下のカラムで、キャリアガス流量が30ml/min以上でなければならない。

(h) 試料大気 of 連続測定例

上記分析条件の検討結果より、PANの分析には、カラムの長さが40~50cm以下、キャリアガス流量30ml/min以上、カラム温度20°C前後が望ましい。しかし、試料大気の場合には、PANの他にECDガス chromatogramに感度を有する汚染質の存在が予想され、これらの分離についても考慮することが必要である。

次に光化学スモッグ生成時の試料大気 of 分析例を図10に示した。

分析条件は次のとおりである。

- ① カラムの長さ 20cm, キャリヤガス流量 35ml/min, カラム温度20°C
- ② カラムの長さ40cm, 他は①と同様
- ③ カラムの長さ 55cm, キャリヤガス流量 35ml/min, カラム温度25°C

この結果からみると、55cmのカラムを用いた場合には、空気ピーク後に不明なピークが2つあり、次にPANピークが現われる。一方、2040cmのカラムでは、不明ピークの1つを空気ピークと分離することができないが、これらとPANの分離は良好であった。したがってPANの測定のみを目的とするならば、20~40cmカラムで十分とおもわれる。しかし、これら不明ピークが今後、解明され、大気汚染解析に有効となりうることも予想される。このためには、50~60cm程度のカラムが必要である。

しかし、図10の5%水酸化ナトリウム溶液を通過させた試料大気 of chromatogramでわかるように、PANのピークは、完全には消失せず、PANと分離されないものがあることが予想される。これは、カラムを長くして

図11 バッグ中におけるPANの分解

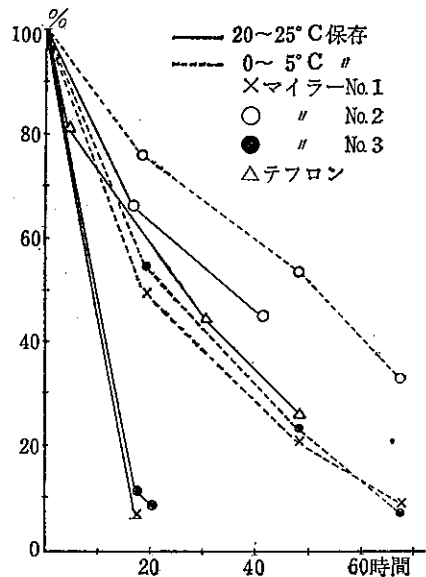
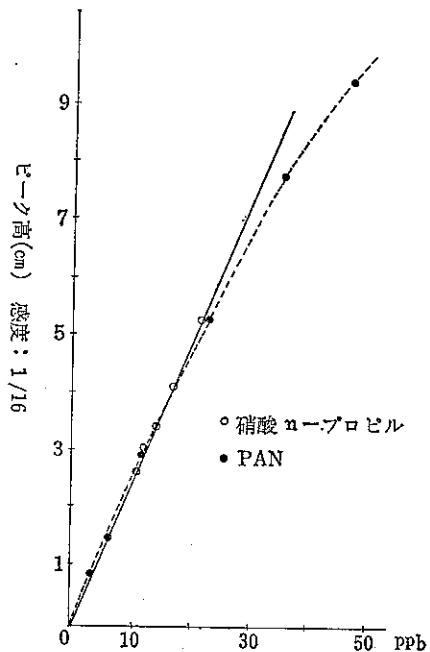


図12 硝酸n-プロピル, PANの検量線



も(55cmから80cmとする)同様であることから、カラム充填剤の選択について検討することが必要である。

イ 検量線の作成

(ア) バッグ中におけるPANの安定性



合成PANの保存や検量線作成時のPANの希釈にバッグを用いることは、簡便性の点ですぐれている。このバッグにおけるPANの安定性について、バッグの材質、保存温度について検討した。この結果を図11に示した。

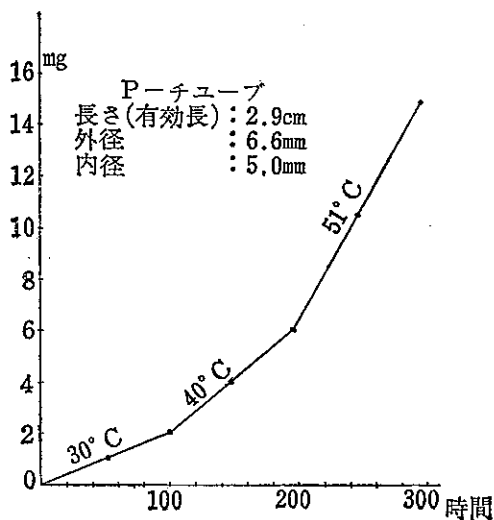
なお、PAN濃度は約30pphmで、高濃度PANを活性炭層を通した空気希釈して作成したものである。

これによると、PAN濃度は幾何級数的に減少し、マイラーNo.2（マイラーを遮光加工したもの）の低温保存を除き、最初の1時間で、材質・保存温度に関係なく10%前後の減少が認められた。したがって、これらの材質のバッグでは、PANの保存・希釈に使用することは好ましくないが、希釈後、直ちに分析に供するならば、大きな誤差は避けられる。

#### (イ) PANの検量線

PANの濃度0～50ppbおよび硝酸n-プロピルの濃度0～30ppbのものを段階的に調製し、カラムの長さ40cm、キャリアーガス流量36ml/min、カラム温度20°Cの分析条件で作成した検量線を図12に示した。

図13 硝酸n-プロピルP-チューブ重量減少積算値



PANの検量線は、わずかにわん曲しているが、大気濃度レベルである30ppb程度までほとんど直線とみなし利用できると考えられる。一方硝酸n-プロピルの検量線は、30ppb以下において直線性を示し、PAN30ppb以下の検量線とはほぼ同じ勾配を示した。したがって硝酸n-プロピルをPANの二次標準物として定量に利用することができる。

#### (ウ) 硝酸n-プロピルP-チューブの重量減少量

P-チューブ1cm当たりの重量減少積算値(mg/cm)を図13に示した。これによると、30°Cでは、102時間で0.70mg（発散率0.11 $\mu$ g/cm/min）、40°Cでは96時間で1.39mg（発散率0.24 $\mu$ g/cm/min）、51°Cでは96時間で3.09mg（発散率0.54 $\mu$ g/cm/min）の減少があった。大気濃度レベルの検量線作成には、P-チューブの長さが約3cm、温度30°C、希釈空気流量10l/min以下が適当であった。

#### 参考文献

- 1) Edgar R. Stephens: The Formation, Reactions, and Properties of Peroxyacyl Nitrates (PANs) in Photochemical Air Pollution, Advances in Environmental Sciences, Volume one. (1969)
- 2) A.E.O'Keeffe and G. C. Ortman: Primary Standards for Trace Gas Analysis, Anal. Chem., 38, 760, 1966
- 3) National Bureau of Standards. (U. S.), Technical Note 545, 126, 1970
- 4) Edgar R. Stephens, Frank R. Burleson, and Kenneth M. Holtzclaw: A Damaging Explosion of Peroxy acetyl Nitrate, Journal of the Air Pollution Control Association, 19, 261, 1969