

二酸化窒素簡易測定法の開発

— 長時間測定について —

青木 一幸

1 はじめに

吸収剤を直接大気に暴露することによりサンプリングを行なり二酸化窒素（以下 NO_2 ）の簡易測定法は、ポンプや電源等を必要とせず、安価であるために、通常の測定機を持ち込めない場所や、多数の測定が必要な調査に向いている。このため、既に多くの自治体や、住民運動団体によって採用されている。しかし、今までの簡易測定法は風のために NO_2 捕集率が大幅に変化し、200～300%の誤差を生ずるので、気象条件が類似した地点での相対濃度を知ることができるに過ぎなかった。

この点に関して、筆者は既に、分子拡散がサンプリング速度の律速となるサンプラーを作り、風の影響が完全に除去できること¹⁾、および、温度の影響もわずかであることを示した²⁾。この新しいサンプラーは、簡易測定法単独で絶対測定が可能であり、今までのように測定の都度値きめ（ μm 表示）のための連続測定機を必要としない。むしろ逆に、連続測定機のチェックに使うことも可能な測定法である。

ところで、この新しい簡易測定法の測定可能時間は、1～2日程度である。しかし、ある地点の濃度を平均値によって評価するためには1週間以上の測定可能時間が必要である。また、連続測定機のチェックを行なう場合も、モニタリングステーションの点検の頻度は、週1回程度であるから、この程度の測定可能時間が望ましい。このような観点から、測定可能時間を延長するための改良を行なったところ、1カ月程度の測定が可能となったので報告する。

2 簡易測定法の原理

長時間測定について述べる前に、今までの簡易測定法が、何故風の影響を受けるのか、また、新しい簡易測定

法はこれをどのように解決したかについて述べる。そのためには物質移動論における「境膜」「抵抗」等の概念が有用である³⁾。図1は今までの簡易測定法による測定時の状態を理解するためのモデルである。図において、Cは吸収剤をろ紙等に保持させたものである。Aは自由に空気が動くことのできる空間を表わしており、BはCの表面に付着して自由には動かない空気層の層、すなわち、境膜を表わしている。このとき、 NO_2 の濃度分布は図1の左のようになるであろう。すなわち、空間Aは空気が自由に動くことにより、一様な濃度Xになっているが、吸収剤Cの表面では、これより低い濃度 X_s となっている。境膜Bの内部では、空気が動くことができないので、 NO_2 は分子拡散だけで輸送され、ここに最も大きな濃度勾配が生じている。ところで NO_2 の捕集率は単位時間、単位面積当りの量、すなわち、フラックスで評価するのが便利である。フィックの法則は、

$$(\text{フラックス}) = (\text{拡散係数}) \times (\text{濃度勾配})$$

であるから、これを境膜に適用すると、

$$F = D (X - X_s) / \delta \tag{1}$$

となる。ここに、Fは NO_2 のフラックス、Dは拡散係数、 δ は境膜の厚さである。吸収剤としてトリエタノールアミン（以下TEAで表わす）を用いる場合は、TEAと NO_2 との反応は、 NO_2 について1次であるから、

$$X_s = R_c F$$

と書ける。ここで、 R_c は吸収反応のおこりにくさ、すなわち、吸収抵抗である。これを①式に代入して変形すると、

$$F = X / (R_b + R_c) \tag{2}$$

$$R_b = \delta / D \tag{3}$$

を得る。 R_b は NO_2 の境膜内の通りにくさ、すなわち、境膜抵抗である。

ところで、

$$(\text{NO}_2 \text{ 捕集量}) = (\text{フラックス}) \times (\text{濃度}) \times (\text{時間})$$

であるが、①式および拡散係数の単位(長さ)²/ (時間) から、(NO₂ 捕集量)の単位は、

$$(\text{濃度}) \times (\text{体積})$$

となる。これはポンプを用いてある濃度のガスを一定体積採取したときの捕集量の単位と同じであり、このような意味において、簡易測定法はポンプを用いる測定法と等価であり、問題はいかにして一定の(体積)を得るかという点にある。

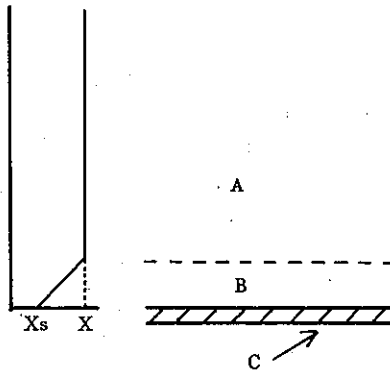


図1 吸収剤を直接暴露したときのモデル

次に、②、③式をもとにして捕集量を求めてみる。

IM TEA水溶液の場合、Reは5 cm/sec¹⁾程度である。境膜の厚さδは次式から得られる³⁾。

$$\delta = d / \text{Sh}, \quad \text{Sh} = 0.66 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}, \quad \text{Re} = d\nu / \nu, \\ \text{Sc} = \nu / D$$

ここに、dは吸収剤の長さ、νは空気動粘性係数、vは風速である。ろ紙の大きさを5 cmとし、NO₂の捕集量を求めると図2が得られる。風速およそ1 m/sec以上では、吸収反応が律速となっており、捕集量はあまり変化しないことがわかる。捕集量が大きく変化するのは、原点付近の無風に近い状態においてである。この結果から、今までの百葉箱やその他のシェルターを用いる方法が、風の影響を除去できなかった理由がよくわかる。それは、シェルター等によって風速を弱くしても、図2の原点付近の風速に強く依存する部分がなくなるわけではなく、より風速の大きい部分へシフトするに過ぎないからである。

このように物体の表面には常に境膜が存在し、これが風によって変化することは避けられないとすれば、むしろ、

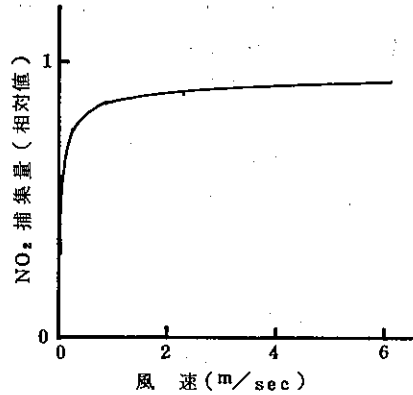


図2 吸収剤を直接暴露したときのNO₂捕集量と風速の関係(理論値)

ろ、境膜抵抗はそのままにしておき、新たに抵抗をRbとRcの間に挿入し、これによってフラックスを制御する方法が考えられる。挿入する抵抗をRaとすると②式は、

$$F = X / (Ra + Rb + Rc) \quad ④$$

となるが、Ra ≧ Rb + Rcとすれば、フラックスはRaだけに依存するようになるであろう。Raとしては固体内の拡散抵抗(プラスチックフィルム等)と気相の拡散抵抗が利用できるが、前者は活性化エネルギーを要するために温度変化が大きくなる。そこで後者を採用した。このような考えに基づいて作ったサンプラーを図3に示す。図において、サンプリングキャップ④はポリエチレン製で、直径1 mm、長さ9 mmの穴が167本あけてある。外側にはねじが切っており、容器⑤への着脱はねじによっておこなわれる。1 mmの管は図の左に示すように、直径3.8 mm、長さ4 mmの管に接続しており、サンプリングキャップの下部に開口している。開口部は容器⑤の底板⑥によって、下から蓋をされている。底板はガラス製で、吸収液を入れた状態では、ガラスの表面に吸収液がフィルム状に広がるようになっている。

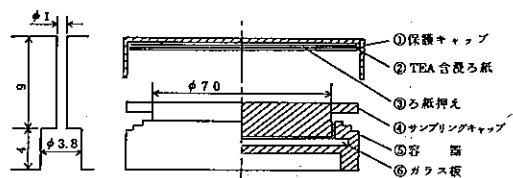


図3 サンプラーの構造

サンプリングキャップの表面から入ったNO₂は、分子拡散によって1mmの管と3.8mmの管を通過し、底部の吸収液に吸収される。このときRaに相当するのは、1mmと3.8mmの管の抵抗であるが、抵抗の大部分は1mmの管が担っている。1mmの管の抵抗は、TEA吸収液の吸収抵抗と同程度であり、このままでは条件Ra ≧ Rb + Rcが満足されない。そこで3.8mmの管を挿入することにより、吸収液の表面積を大とし、1mmの管からみた実効的吸収抵抗を下げ、Ra ≧ Rb + Rcの条件を作っている。

保護キャップ①は暴露時間以外にNO₂が吸収されるのを防ぐためのキャップで、内部にはTEA含浸ろ紙②がる紙押え③によって固定されている。保護キャップと容器の間からもれるNO₂は、この部分で吸収され、内部まで侵入することはできない。ここに使用されるTEA含浸ろ紙は、20%TEAを直径9cmのろ紙に含浸させ、風乾して作ったものである。これは測定の都度交換の必要は無く、1度作れば少なくとも2カ月は使用できる。

3 長期間測定の方法

1M TEA水溶液を1mlサンプラーに入れるのが当初の使用法であったが、この条件での吸収液の蒸発による減少はかなり大きい。液量変化の実測例を図4に示す(気温: 15~20℃)。このように吸収液が失なわれることにより生ずる誤差には、次の二つがある。

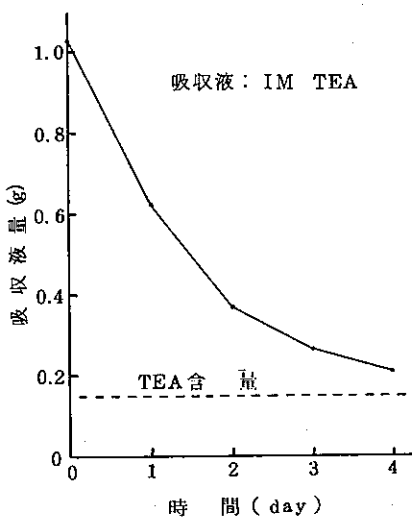


図4 吸収液量の経時変化

④ NO₂捕集率の低下

⑤ 比色時の誤差

④の誤差は図5に示されているように、TEA濃度が20%を越えるとNO₂吸収抵抗が増大するために生ずる。⑤の誤差は比色時に、吸収液に発色液を5ml加え、計6mlとして比色定量するとき生ずる。すなわち、x mlの蒸発損失があったときは、指示が6 / (6 - x)倍になる。この誤差はサンプラーの重量変化から補正できるが、余分な手間が必要になる。

測定時間を延長すると、これ等の誤差はますます増大するので、蒸発損失を少なくしてこれらの誤差を減らす工夫をしなければならない。そのためには吸収液は変えずにサンプラーを小さくする方法と、サンプラーは変えずに吸収液を蒸発損失の少ないものに変える方法とがある。前者は蒸発損失の減少と同時にNO₂の捕集量も減るので、⑤の誤差は現在以上には改善されない。また異なる測定時間毎に、大きさの異なるサンプラーを使わなければならない。一方後者は④、⑤の誤差を同時に減らすことができ、同一のサンプラーを異なる測定時間で使えるという汎用性もある。そこで吸収液の改良によって測定時間の延長をはかることとした。

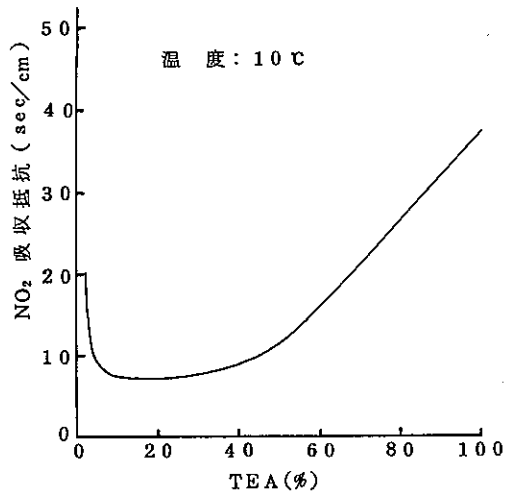


図5 TEA溶液のNO₂吸収抵抗

吸収試薬としては当初から使用してきたTEAを使うこととし、溶媒のみを水から高沸点の有機溶媒に変え、吸収液としての性能を比較した。吸収抵抗については、TEAを種々の溶媒に1Mの濃度で溶解したものについ

て次の結果を得た。エチレングリコール (2.5), TEA (4.7), フォルムアミド (0.47), プチルカルビトール (0.64), 2 : 1 ジメチルスルフォキシド (以下 DMSO) - H₂O (0.54)。 () 内が 10℃ における吸収抵抗であるが, TEA 水溶液を基準とする相対値である。エチレングリコールと TEA (純 TEA) において, 吸収抵抗がかなり大きくなっているが, これはどちらも粘性が極めて高いため, 吸収液中での NO₂ の拡散速度が低下し, 吸収抵抗が増したと考えられる。現在のサンプラーは TEA 水溶液に合わせて作られているので, これより吸収抵抗の低いものでないと誤差が大きくなる。サンプラーは変えない方針なので, この二つの溶媒は除外した。次にプチルカルビトールは比色定量の際に発色を妨害する物質を不純物 (多分過酸化物質) として含んでいることがわかった。これを除去するのが難かしいので, この溶媒も除外した。フォルムアミドは大気中の水分を吸収し, 徐々に加水分解を受けてギ酸を生じ, さらにギ酸が TEA を中和するので NO₂ 吸収速度が低下することが判明した。そこでこれも除外した。結局, このような欠点の無い, DMSO-H₂O 混合溶媒を採用した。DMSO にはサンプラーの材質のひとつである ABS を溶解する性質があるので, これを防ぐために水との混合溶媒として使用することとした。この目的に必要な水は, DMSO に対し約 16% であったが, 余裕をみて 50% の水を加えた。この溶媒はきわめて強い吸湿性を持っているので, 暴露期間中に水分含量が ABS を溶解するレベルまで低下することはなかった。しかし, 大気中の湿度によって, 溶媒の水分含量が変化すると, 発色時の液量に変化し誤差となる。そこで, 吸収液量を当初の 1 ml から 0.25 ml に減らした。吸収液量の下限は, 液が均一にガラス板上に広がるか否かでできまり, このために必要な液量は 0.1 ~ 0.15 ml であった。

4 実 験

(1) 試 薬

吸収液: TEA, 蒸留水, DMSO を容積比で

9 : 2.0 : 4.0 の割合で混合してつくった。

発色液: リン酸 5.0 ml, スルファニルアミド 2.0 g, NEDA · 2 HCl 5.0 mg を蒸留水に溶かし, 全量を 1 l とした。

等価液: NaNO₂ 0.6000 g を水に溶かして 1 l とす

ると, 400 μg/ml の標準液となる。これを適宜吸収液にて希釈し, 等価液とした。

(2) サンプラーの操作

サンプラーの操作は次の手順で行なった。

吸収液の注入: サンプリングキャップを容器に取り付け, 完全にしめこんだ状態から 1 / 4 回転もどしておく。次に, 注射器を用いてサンプリングキャップの穴から吸収液を 0.25 ml 注入し, サンプリングキャップを完全にしめ, 上から保護キャップをかぶせる。

暴露: 保護キャップを取り, 逆にして容器の底に取り付ける。この状態で水平に暴露し, 終わったら再び保護キャップをかぶせておく。

比色 A (希釈しない場合): 保護キャップを取り, サンプリングキャップを 1 回転ほどゆるめ, 注射器を用いて穴から発色液を 5 ml 注入する。このとき金属の注射針は使えないので, ガラス管 (1 φ × 15) をタイゴンチューブなどで針の代りに取り付けて使用する。注入後, サンプリングキャップをさらに 1 / 2 回転ほどゆるめ次に 1 / 2 回転しめるという往復回転を数回くりかえし内容物を攪拌する。次に保護キャップをかぶせ放置する。なお以上の操作はサンプラーを机の上で水平に保ったまま行なり。15分以上放置したら, サンプリングキャップを取りはずし, 容器を動かして内容物を攪拌してから比色セルに移す。吸光度の測定は 540 nm で行なり。

比色 B (希釈する場合): A と同様の方法で, 発色液の代わりに蒸留水を 5 ml 注入し, 攪拌する。サンプリングキャップを取りはずし, 容器を動かして内容物を攪拌してから, ビベットを用いて x ml 取り, 比色管に移す。これに発色液を 5 ml 加え混合する。そして, A と同様に比色する。得られた吸光度に希釈倍率を乗じておけば, A の方法によって得られる吸光度と等価になる。ただし希釈倍率は (5 + x) / x となる。x の適当な値はそのときの濃度で異なるが, たとえば, 測定期間が 3 日で 2 ml, 1 週間で 1 ml, 2 週間で 0.5 ml 程度である。

(3) 濃度の計算

NO₂ 濃度は次式によって求めた。

$$\text{NO}_2 \text{ (ppm)} = w / (1.78 T)$$

ただし, w は吸光度から得られた亜硝酸イオンの重量 (μg) であり, T は暴露時間, 1.78 はサンプラーの感度である。

5 結果と考察

暴露時間を、(a)1カ月、(b)2週間、(c)1週間、(d)2~3日の4通りに定め、公研屋上で約1カ月の連続測定を行なった。したがって、(a)では1個のデータが、(b)では2個という風にデータが得られることになる。これ等の結果を相互に比較するために、濃度を時間に対して積算したものを求めた。これを図6に示す。4つの異なる暴露時間のデータは良く一致していることがわかる。この結果は長時間の暴露によっても吸収液の劣化が生じていないことを示すものであり、11月という限定された時期の結果ではあるが、1カ月連続暴露による測定が可能であることが示された。

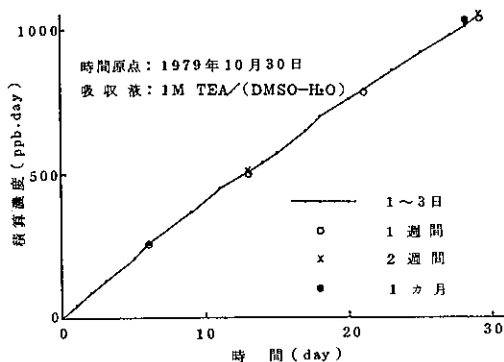


図6 簡易測定法によるNO₂積算濃度

次に、約1カ月の測定期間の平均濃度を各暴露時間毎に求めると、(a)36.7 ppb、(b)35.8 ppb、(c)35.5 ppb、(d)36.0 ppb となった。因に公研屋上のモニタリングステーションのザルツマン計から得られた平均値は、30 ppbであった。差は6 ppb程度であるが、これはザルツマン計のフルスケールが1000 ppbであることを考慮すれば、良好な一致といえる。

図7は重量測定から得られた連続暴露時の吸収液量変化である。これから、比色定量時の液量変化にもとづく

誤差は1カ月以内で+1%から-2%の範囲に収まっていることがわかる。これは当初のTEA水溶液を用いたときの誤差が1日当たり7%(図4の例)に達するのに比べると、大きな改善である。またこの程度の誤差ならば、補正の必要は無いといえる。

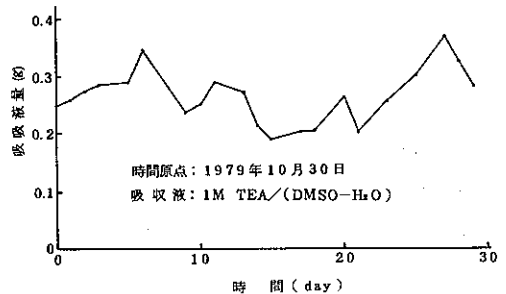


図7 吸収液量の経時変化

6 まとめ

NO₂の簡易測定法において、吸収液として、当初から使用してきたTEA水溶液をDMSO-H₂O混合溶媒に変えることより、測定可能時間を1カ月程度にまで延長することができた。さらに吸収液の蒸発損失誤差も無視し得る程度に減少した。

参考文献

- 1) 青木, 第19回大気汚染学会講演要旨集, 240 (1978)
- 2) 青木, 第20回大気汚染学会講演要旨集, 481 (1979)
- 3) J. L. Monteith, 生物環境物理学, 及川ら訳, 共立出版(1975)
- 4) L.H.Nelms et al., *Anal. Chem.*, **49**, 994 (1977)