

改訂版

短期暴露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中の
NO, NO₂, SO₂, O₃およびNH₃濃度の測定方法

平成 22 年 8 月

横浜市環境科学研究所
横浜市磯子区滝頭 1 - 2 - 1 5
TEL 045-752-2605 FAX 045-752-2609

1. はじめに

環境大気中での汚染物質の測定は、地方自治体を中心となって国内に広く設置している常時監視測定局で、自動測定器により行われている。自動測定器による測定では、1時間ごとの連続的な大気汚染物質の濃度は得られるが、電源確保や費用などの問題から任意の場所で広域的に、しかも面的な測定および山間部での測定は困難である。一方、パッシブサンプラーによる大気汚染物質の測定では、時間分解能の高い測定値は得られないが、パッシブサンプラーは測定のために電源を必要とせず、取り扱いが比較的簡便で安価なため、数多くの任意の場所に設置でき、面的な測定を可能にするばかりか、山間部での測定も容易である。また、パッシブサンプラーによる大気汚染物質の測定値は、その装置特性を十分に理解した上で測定に用いれば、自動測定器による測定値に比較して、測定精度は遜色のないものである。

この測定マニュアルでは、パッシブサンプラーとして世界中で使用され、高い測定精度を持つ短期暴露用拡散型サンプラーについて、サンプラーの原理と構造、環境大気中ガス状汚染物質の測定方法、大気中濃度への換算方法を述べるとともに、測定精度に関するデータも参考資料として掲載した。

2. サンプラーの原理と構造

2.1 サンプラーの原理

短期暴露用拡散型サンプラーは、分子拡散の原理を用いた分子拡散方式のサンプラーである。分子拡散とは、物質が濃度の高い方から低い方へ移動する現象であり、Fickの拡散第一則により一般的に示される。分子拡散の原理に基づいた捕集方法（物質移動の原理に基づく方法）では、捕集量（物質移動量）が捕集速度に比例することを利用している。これは、図1に示すポンプなどの機械的な捕集方法と同様に考えれば理解しやすい。また、図2に拡散型サンプラーにおける分子拡散の模式図を示した。この分子拡散の定義におけるFickの拡散第一則では、単位時間 t (sec)当たりの単位面積 S (cm^2)での物質移動量（サンプラーにおけるガス状汚染物質捕集量） J ($\text{ng}/\text{cm}^2/\text{sec}$)は、濃度勾配 C/L （ただし、 C ：濃度 mol/cm^3 、 L ：拡散長 cm ）に比例することから①式が成り立つ。①式の両辺に拡散面積 $A=n \cdot S$ (cm^2)を乗じると捕集速度 W/t (ng/min)が求まる（②式）。サンプラーにおいては、濃度 C (ppbv)は捕集速度 W/t (ng/min)に比例することから、③式で示される。ここで、理想的な最良の条件として、サンプラーのドラフトシールド部（ポリエチレン多孔栓、ステンレス金網）での吸着や化学反応が十分に小さく無視できると仮定し、濃度 C をppbv、測定時間 t をmin、捕集量 W をngで示すとき、比例定数 α (ppbv·min/ng)は④式で与えられる。

$$J = D \cdot (C/L) \text{ ----- ①式}$$

ただし、 D は分子拡散係数 (cm^2/sec) である。

$$J \cdot A = D \cdot A \cdot (C/L) = W/t \text{ ----- ②式}$$

$$C = \alpha \cdot (W/t) \text{ ----- ③式}$$

ただし、 α は比例定数 (ppbv·min/ng) である。

$$\alpha = (1/60) \cdot (1/f) \cdot (1/D) \cdot (L/A) \cdot (V/M) \cdot 10^3 \text{ ----- ④式}$$

ただし、 f は捕集された、例えば NO_2 (gas) を水抽出したとき、溶液中に生成する NO_2^- 量を示す NO_2 ガスからイオンへ変換する係数、 D は分子拡散係数 (cm^2/sec)、 A は捕集部の有効拡散面積 (cm^2)、 L は拡散長 (cm)、 M は 1 モルのガス重量 (g)、 V は 1 モルのガス容量 (L) である。

一般にポンプを使った動的な試料捕集方法は、捕集速度 W/t (ng/min) は濃度 C (ng/L) の採取大気を採取するポンプの吸引速度 SR (sampling rate, L/min) に比例することから、⑤式で与えられる。拡散型サンプラーのように静的な場合にも、ポンプでの試料捕集と同様に捕集速度 W/t (ng/min) が $SR \times C$ に等しく、サンプリングレート SR は一定の吸引速度でポンプを稼動していることと同じになる。例えば、断面積 A が 0.785 cm^2 、拡散長 L が 0.6 cm における NO_2 のサンプリングレート SR は、 NO_2 の分子拡散係数 D が 20°C で $0.1567 \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるので、②式より $12.3 \text{ cm}^3/\text{min}$ となる。このように、サンプラーの構造と分子拡散係数 D がわかれば、測定対象となるサンプリングレート SR が求められる。また、分子拡散係数 D がわからない物質については、Gilliland の式等によって計算で求めることができる。

$$W/t = SR \times C \text{ ----- ⑤式}$$

拡散型サンプラーには、捕集エレメントを直接空気に曝す方法と捕集エレメントの前面にディフューザーとして細孔を設ける方法がある。捕集エレメントを直接空気に曝す方法では、測定対象となる汚染物質の捕集量と測定期間中の時間加重平均濃度とは必ずしも比例せず、良い相関関係にあるとはいえない。この原因は、捕集量が気象条件、特に風速に関与しているためである。そこで、汚染物質の捕集に当たり、風速の影響を極力少なくするためには、捕集エレメントの前面にドラフトシールドとして乱流を防ぐためのディフューザーを設ける必要がある。

捕集量 W

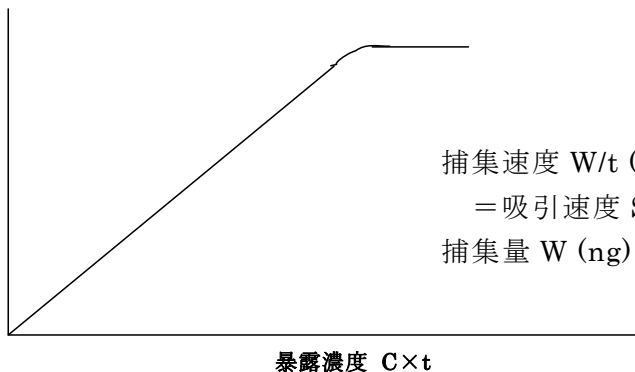


図 1 機械的な捕集方法

$$\begin{aligned} \text{捕集速度 } W/t \text{ (ng/min)} \\ &= \text{吸引速度 } SR \text{ (cc/min)} \times \text{暴露濃度 } C \text{ (ng/cc)} \\ \text{捕集量 } W \text{ (ng)} &= SR \times C \times t \end{aligned}$$

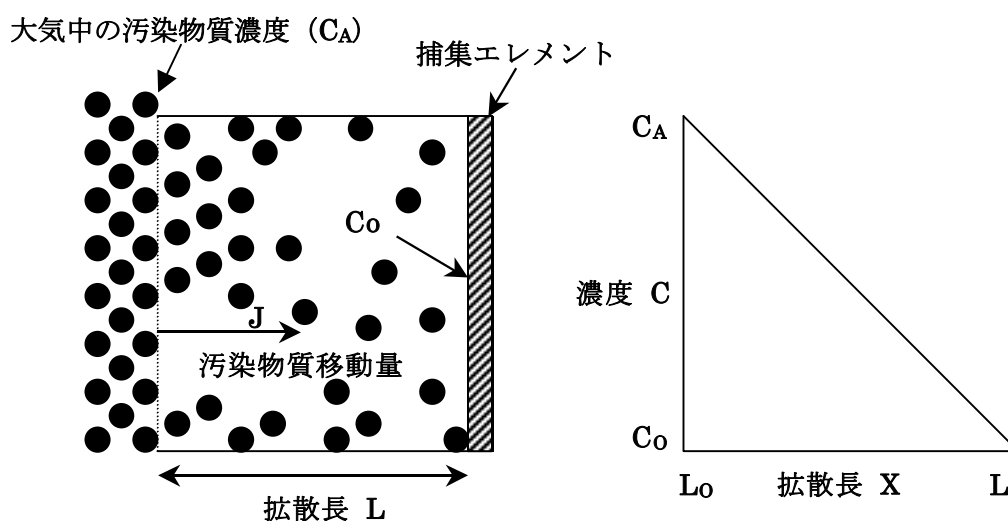


図 2 分子拡散の模式図

Fick の拡散第一則 : $J = -D(\Delta C / \Delta X)$

$\Delta C = C_A - C_o$, $\Delta X = L - L_o$

2.2 サンプラーの構造

短期暴露用拡散型サンプラーはジュラコン製の短円筒型で、両側に 25 個の細孔を有するディフューザーがあり、一つのサンプラーで測定対象とする汚染物質を 2 物質同時に測定できる。大きさは直径 2 cm、長さ 3 cm、重さが約 10 g と小型軽量で、本体は繰り返し使用することができる。図 3 に短期暴露用拡散型サンプラーの構造図を示す。サンプラーを洗浄する場合には、蒸留水のみで超音波洗浄するのが良い。超音波洗浄器がない場合には、蒸留水で丁寧に洗浄する。蒸留水のみで、サンプラーの汚れが落ちない場合には、非常に薄い濃度のスキヤット溶液に数分間入れ、水道水でよく洗ってから蒸留水で洗浄する。サンプラーにスキヤット溶液が残っていると、分析値に影響する。

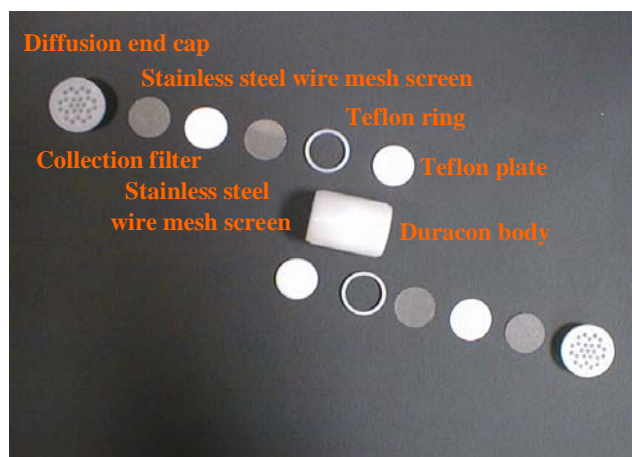


図 3 短期暴露用拡散型サンプラーの構造

3. シェルター

ポリエチレン製でサンプラー1個を収納できるシェルターは市販されているが、横殴りの雨や雪の場合には、ディフューザーの中まで雨や雪が入り込んで捕集エレメントを濡らし、測定値に誤差を生じさせることがある。図4に示すシェルターは、横殴りの雨や雪の場合でもディフューザーの中まで雨や雪が入り込んで捕集エレメントを濡らすことはない。また、このシェルターはステンレス製で耐久性があり、8個のサンプラーを収納できる。山間部などで、同一地点に数個のサンプラーを設置する場合などには最適である。



図4 シェルターと短期暴露用拡散型サンプラーでの測定の様子

4. 測定方法

4.1 NO, NO₂の測定方法

4.1.1 捕集エレメント

NOはNO_x-NO₂で求められるため、捕集エレメントとしてはNO₂とNO_xである。これらの捕集エレメントは市販されている。測定値の再現性および精度を得るためには、市販の捕集エレメントを使用することが望ましい。市販のNO₂捕集エレメントには、直径14.5mmに打ち抜いたセルロース繊維ろ紙に、トリエタノールアミン(TEA)10%溶液50μgが担持されている。NO_xには、TEA10%溶液に有機酸化剤PTIO(2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl)が0.3g/TEA10%-10mL含まれている溶液50μgが担持されている。ただ、これらの担持量は1週間以内の暴露を想定したものであるため、長期間暴露、例えば1ヶ月間暴露や大気環境濃度の高い場所での測定の場合には、担持量を検討する必要がある。また、NO_xの長期間暴露の場合には、捕集エレメントに界面活性剤(Triton)10%溶液を添加したほうが良い。なお、NO₂とNO_x捕集エレメントの作成方法を、参考資料として掲げた。

4.1.2 分析法

NO₂ と NO_x の分析法として、比色分析法、フローインジェクション分析法およびイオンクロマト分析法とがある。イオンクロマト分析法の場合、NO_xの捕集エレメントに担持されている PTIO が分析カラムにダメージを与えることと、分析感度が比色分析法とフローインジェクション分析法に比べて低いことから、分析法として採用しないほうが良い。ここでは、比色分析法とフローインジェクション分析法について述べる。

1)比色分析法、フローインジェクション分析法とも、捕集エレメントから NO₂ 又は NO_x を蒸留水で抽出する操作は同じである。以下は、抽出操作の手順である。

①サンプラーから NO₂ 又は NO_x の捕集エレメントをピンセットで取り出し、TXP チューブ (12 mL) 又は共栓付き試験管 (20 mL) などに入れる。

②蒸留水 8mL を加え、室温で 30 分間放置後、TXP チューブを上下にしながらかよく混ぜ、TXP チューブからピンセットで捕集エレメントを取り出す。これを、冷蔵庫で冷却保存する (すぐに分析する場合でも、冷蔵庫で冷却保存)。

2)抽出操作後の比色分析法の手順は以下のとおりである。

①冷却保存の試料に、発色試薬 (スルファニル・NEDA 溶液) 2 mL を加えると同時に速やかに攪拌し、冷蔵庫内で冷却しながら 30 分間放置する。

②室温に戻し、波長 545 nm 付近の最大吸収波長で吸光度を測定する。NO_x で溶液中の PTIO を還元又は抽出除去せずに分析する場合、ジアゾカップリング反応と同時に発色試薬による PTIO の分解反応が生じ、その後、さらに吸光度を経時的に上昇させるような反応が起こる。したがって、発色させた試料は短時間に分析する必要がある。

③暴露させなかった捕集エレメントについても同じ操作を行い、空試験値を測定する。

3) NO_x 溶液中の PTIO を還元又は抽出除去する方法として、L-アスコルビン酸およびチオ硫酸ナトリウムによる還元処理、エチルエーテルによる抽出除去があるが、2 mL のエチルエーテルで PTIO を抽出除去する方法が最も効果的である。なお、L-アスコルビン酸およびチオ硫酸ナトリウムによる還元処理、エチルエーテルによる抽出除去の試験結果を、参考資料として掲げた。

4)発色試薬の調製は以下のとおりである。

①スルファニル溶液：スルファニルアミド (特級) 80g をリン酸 (特級) 200 mL と蒸留水約 700 mL を混合した溶液に溶かし、さらに蒸留水を加えて 1000 mL とする。この溶液は冷蔵庫で保存する。

②NEDA 溶液：N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.56g を蒸留水 100 mL に溶かす。この溶液は冷蔵庫で保存する。

③発色試薬：スルファニル溶液 10 容と NEDA 溶液 1 容を混合する。発色試薬の調製は用時調製のこと。

5)NO₂ の標準溶液は、1000 µg/mL の NO₂⁻標準原液を蒸留水で 100 倍に希釈し、さらにその 1, 2, 4, 6, 8 および 10 mL をとり、それぞれを 100 mL にメスアップして調製する。調製した標準溶液は、0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 µg NO₂⁻/mL となる。NO₂ の値としては濃度ではなく、存在量が必要なことから、感度係数 (Response Factor: Rf) の作成では調製した標準溶液の濃度ではなく、存在量の方が良い。標準溶液の濃度から Rf を作成して存在量を求める場合には、Rf から求めた濃度に、抽出量 8 mL を乗じて

存在量を算出すること。なお、サンプラーを設置した場所の大気中濃度が低い場合には、調製する標準溶液濃度は $0.1 \mu\text{g NO}_2^-/\text{mL}$ 以下、例えば 0.005 , 0.01 , $0.05 \mu\text{g NO}_2^-/\text{mL}$ も必要となる。Rf の作成では、調製した標準溶液の他、ブランクとして濃度ゼロの蒸留水も含め、同一濃度について 3 回以上の繰り返し分析を行うこと。

- 6) フローインジェクション分析法では、比色定量時に妨害となる PTIO を除去するために、始めに抽出した試料溶液をカドミウム-銅還元カラムに通し、PTIO を予め分解する。この試料溶液に発色試薬を合流させ、吸光度を測定する。フローインジェクション分析の装置として、フローインジェクション分析装置とオートアナライザーがある。これらの装置を用いると分析操作が簡便化するとともに、分析精度も向上する。

4.1.3 大気中濃度への換算方法

NO_2 , NO_x それぞれの捕集エレメントに捕集された量 (分析値, ng) から大気中の NO_2 , NO 濃度 (ppbv) は、⑥式および⑦式で求まる。

$$\text{NO}_2 \text{ (ppbv)} = \alpha_{\text{NO}_2} \times W_{\text{NO}_2} / t \text{ ----- ⑥式}$$

$$\text{NO (ppbv)} = \alpha_{\text{NO}} \times (W_{\text{NO}_x} - W_{\text{NO}_2}) / t \text{ ----- ⑦式}$$

ただし、 W_{NO_2} , W_{NO_x} は NO_2 , NO_x 捕集エレメントに捕集されたそれぞれの NO_2 量 (ng) および NO_x 量 (ng), α_{NO_2} , α_{NO} は大気中濃度 (ppbv) に換算する係数 (ppbv \cdot min/ng), t は捕集エレメントの暴露時間 (min) である。

温度 20°C , 湿度 70% , 1 気圧での α_{NO_2} は 57 , α_{NO} は 57 で、これ以外の温度, 湿度, 気圧での α_{NO} と α_{NO_2} は参考資料に掲げた計算式により算出される。なお、ここで示す α_{NO_2} , α_{NO} 値は捕集エレメント一枚当たりの係数である。

4.1.4 検出下限値と定量下限値

分析値の定量下限値は、標準溶液の繰り返し分析の結果、変動係数が 10% 以下で、分析装置から得られる吸光度又はピークカウントに Rf を乗じて求められる分析値と標準溶液との差が $\pm 10\%$ 以下の最小の標準溶液濃度とする。暴露させなかった捕集エレメントの分析値 (空試験値) が、定量下限値よりも高い場合には、定量下限値は空試験値を考慮して決める。検出下限値は、標準溶液の繰り返し分析で、常に検出される最小の標準溶液濃度とする。したがって、検出下限値, 定量下限値は、標準溶液の濃度に左右される。

大気中の濃度の定量下限値は、分析値の定量下限値と捕集エレメントの暴露時間から求められる。例えば、 NO_2 の分析定量下限値を $0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$, 暴露時間を 1 週間 ($10,080 \text{ min}$) とすると、大気中濃度の定量下限値は 4.5 ppbv , 暴露時間を 1 ヶ月 ($43,200 \text{ min}$) では 1.0 ppbv となる。

4.2 SO₂の測定方法

4.2.1 捕集エレメント

SO₂の捕集エレメントは、NO₂の捕集エレメントを全く同じである。測定値の再現性および精度を得るためには、市販の捕集エレメントを使用することが望ましい。ただ、担持量は1週間以内の暴露を想定したものであるため、長期間暴露、例えば1ヶ月間暴露や大気環境濃度の高い場所での測定の場合には、担持量を検討する必要がある。

4.2.2 分析法

SO₂の分析法はイオンクロマト分析法で、SO₄²⁻を分析する。捕集エレメントからSO₂を蒸留水で抽出する操作はNO₂と同じであるが、蒸留水の量は10 mLである。また、1000 µg/mLのSO₄²⁻標準原液から標準溶液を調製する方法およびRfの作成方法は、NO₂と同じである。抽出操作後のイオンクロマト分析法の手順は、以下のとおりである。なお、すぐに分析する場合には、冷却保存しなくても良い。

- ①冷却保存の試料を室温に戻し、過酸化水素水（1.0%溶液）を1.0 mL加え、軽く振り混ぜて10分間放置後、白金線（直径0.1 mm、長さ2 cm）を入れ、10分間程度50℃の温水中に浸す。
- ②室温に戻し、イオンクロマトグラフでSO₄²⁻を分析する。分析の際、暴露させなかった捕集エレメントについても同じ操作を行い、空試験値を測定する。
- ③イオンクロマトグラフによるイオン類の測定では、一般に試料注入量は20 µL、検出器の感度は10 µSであるが、測定精度を上げるには試料注入量を50 µL以上にすることが望ましい。

4.2.3 大気中濃度への換算方法

SO₂の捕集エレメントに捕集された量（分析値、ng）から大気中のSO₂濃度（ppbv）は、⑧式で求まる。

$$\text{SO}_2 \text{ (ppbv)} = \alpha_{\text{SO}_2} \times W_{\text{SO}_2} / t \text{ ----- ⑧式}$$

ただし、W_{SO₂}はSO₂捕集エレメントに捕集されたSO₂量（ng）、α_{SO₂}は大気中濃度（ppbv）に換算する係数（ppbv・min/ng）、tは捕集エレメントの暴露時間（min）である。

温度20℃、湿度70%、1気圧でのα_{SO₂}は39.4で、これ以外の温度、湿度、気圧でのα_{SO₂}は参考資料に掲げた計算式により算出される。イオンクロマトグラフから得られるのはSO₄²⁻なので、これをSO₂に換算する必要がある。また、ここで示すα_{SO₂}値は捕集エレメント一枚当たりの係数である。

4.2.4 検出下限値と定量下限値

分析値の定量下限値および検出下限値の算出方法は、NO₂と同じである。大気中の濃度の定量下限値は、分析値の定量下限値と捕集エレメントの暴露時間から求められ、例えば、

分析定量下限値を $0.1 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{mL}$ 、暴露時間を 1 週間 (10,080 min) とすると、大気中 SO_2 濃度の定量下限値は 2.6 ppbv、暴露時間を 1 ヶ月 (43,200 min) では 0.6 ppbv となる。

4.3 O_3 の測定方法

4.3.1 捕集エレメント

O_3 の捕集エレメントには、亜硝酸ナトリウム $100 \mu\text{g}$ が担持されている他、炭酸カリウムとグリセリンが添加されている。特に、ここで使用される亜硝酸ナトリウムは、再結晶を繰り返し超高純度に精製されたものである。この捕集エレメントは市販されており、担持されている硝酸ナトリウム量は 1 ヶ月間暴露にも対応できる。なお、捕集エレメントの作成方法は、公開されていない。

4.3.2 分析法

O_3 の分析法はイオンクロマト分析法で、 NO_3^- を測定する。捕集エレメントから NO_3^- を蒸留水で抽出する操作は NO_2 と同じであるが、蒸留水の量は 10 mL である。また、 $1000 \mu\text{g}/\text{mL}$ の標準原液から NO_3^- 標準溶液を調製する方法および Rf の作成方法は、 NO_2 と同じである。抽出操作後のイオンクロマト分析法の手順は、以下のとおりである。なお、すぐに分析する場合には、冷却保存しなくても良い。

- ①冷却保存の試料を室温に戻し、イオンクロマトグラフで NO_3^- を分析する。分析の際、暴露させなかった捕集エレメントについても同じ操作を行い、空試験値を測定する。
- ②イオンクロマトグラフによるイオン類の測定では、一般に試料注入量は $20 \mu\text{L}$ 、検出器の感度は $10 \mu\text{S}$ であるが、測定精度を上げるには試料注入量を $50 \mu\text{L}$ 以上にすることが望ましい。

4.3.3 大気中濃度への換算方法

O_3 の捕集エレメントで生成した NO_3^- 量 (分析値, ng) から大気中の O_3 濃度 (ppbv) は、⑨式で求まる。

$$\text{O}_3 (\text{ppbv}) = \alpha_{\text{O}_3} \times W_{\text{O}_3} / t \text{ ----- ⑨式}$$

ただし、 W_{O_3} は O_3 捕集エレメントで生成した NO_3^- 量から換算した O_3 量 (ng)、 α_{O_3} は大気中濃度 (ppbv) に換算する係数 (ppbv · min/ng)、 t は捕集エレメントの暴露時間 (min) である。

α_{O_3} は暴露時間 (t) との関係式、 $\alpha_{\text{O}_3} = 46.2 \times 10^2 / (9.94 \times \ln(t) - 6.53)$ から求める。関係式の定数 46.2 は温度 20°C 、湿度 70%、1 気圧での定数なので、これ以外の温度、湿度、気圧での定数は参考資料に掲げた計算式により算出される。なお、ここで示す α_{O_3} 値は捕集エレメント一枚当たりの係数である。

4.3.4 検出下限値と定量下限値

分析値の定量下限値および検出下限値の算出方法は、NO₂と同じである。大気中の濃度の定量下限値は、分析値の定量下限値と捕集エレメントの暴露時間から求められ、例えば、分析定量下限値を 0.1 μg NO₃⁻/mL、暴露時間を 1 週間（10,080 min）とすると、大気中 O₃ 濃度の定量下限値は 4.0 ppbv、暴露時間を 1 ヶ月（43,200 min）では 0.8 ppbv となる。

4.4 NH₃の測定方法

4.4.1 捕集エレメント

NH₃の捕集エレメントには、クエン酸 200 μg が担持されている他、グリセリンが添加されている。この捕集エレメントは市販されており、担持されているクエン酸量は 1 ヶ月間暴露にも対応できる。なお、捕集エレメントの作成方法は、公開されていない。

4.4.2 分析法

NH₃の分析法はイオンクロマト分析法で、NH₄⁺を測定する。捕集エレメントから NH₃を蒸留水で抽出する操作は NO₂と同じであるが、蒸留水の量は 10 mL である。また、1000 μg/mL の標準原液から NH₄⁺標準溶液を調製する方法および Rf の作成方法は、NO₂と同じである。抽出操作後のイオンクロマト分析法の手順は、以下のとおりである。

- ①冷却保存の試料を室温に戻し、イオンクロマトグラフで NH₄⁺を分析する。分析の際、暴露させなかった捕集エレメントについても同じ操作を行い、空試験値を測定する。
- ②イオンクロマトグラフによるイオン類の測定では、一般に試料注入量は 20 μL、検出器の感度は 10 μS であるが、測定精度を上げるには試料注入量を 50 μL 以上にするのが望ましい。

4.4.3 大気中濃度への換算方法

NH₃の捕集エレメントに捕集された量（分析値，ng）から大気中の NH₃濃度（ppbv）は、⑩式で求まる。

$$\text{NH}_3 \text{ (ppbv)} = \alpha_{\text{NH}_3} \times W_{\text{NH}_3} / t \text{ ----- ⑩式}$$

ただし、W_{NH₃}は NH₃捕集エレメントに捕集された NH₃量（ng）、α_{NH₃}は大気中濃度（ppbv）に換算する係数（ppbv・min/ng）、t は捕集エレメントの暴露時間（min）である。

温度 20℃、湿度 70%、1 気圧での α_{NH₃}は 87.6 で、これ以外の温度、湿度、気圧での α は NH₃参考資料に掲げた計算式により算出される。イオンクロマトグラフから得られるのは NH₄⁺なので、これを NH₃に換算する必要がある。また、ここで示す α_{NH₃}値は捕集エレメント一枚当たりの係数である。

4.4.4 検出下限値と定量下限値

分析値の定量下限値および検出下限値の算出方法は、NO₂と同じである。大気中の濃度の定量下限値は、分析値の定量下限値と捕集エレメントの暴露時間から求められ、例えば、

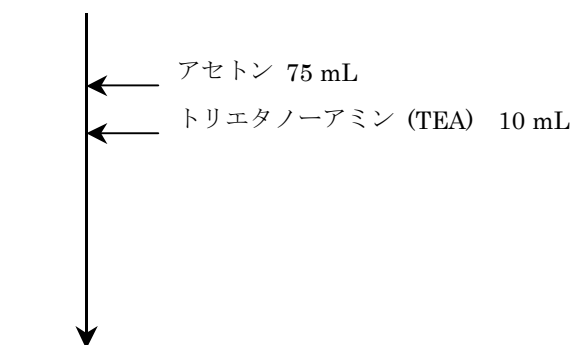
分析定量下限値を 0.1 µg/mL, 暴露時間を 1 週間 (10,080 min) とすると, 大気中濃度の定量下限値は 4.1 ppbv, 暴露時間を 1 ヶ月 (43,200 min) では 1.0 ppbv となる。

< 参考資料 >

《NO₂ と NO_x 捕集エレメントの作成方法》

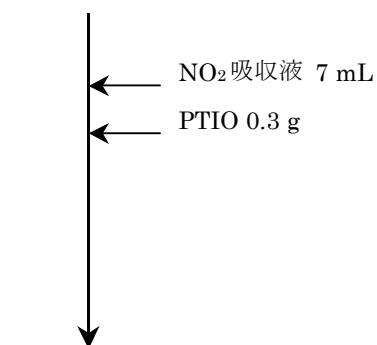
1. NO₂ および NO_x の吸収液の作成

NO₂ 吸収液 (冷暗保存)



100 mL のメスフラスコ
アセトンで 100 mL にメスアップ

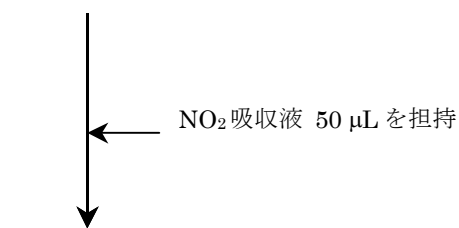
NO_x 吸収液 (冷暗保存)



10 mL のメスフラスコ
NO₂ 吸収液で 10 mL にメスアップ

2. NO₂ および NO_x の捕集エレメントの作成

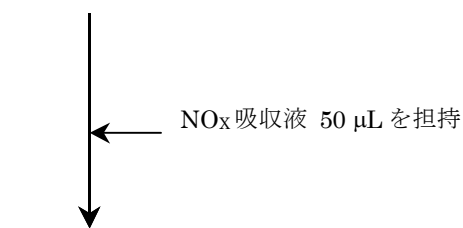
NO₂ 捕集エレメント (冷暗保存)



直径 14.5 mm のセルロース織
維ろ紙 (ADVANTEC No.5)



NO_x 捕集エレメント (冷暗保存)



直径 14.5 mm のセルロース織
維ろ紙 (ADVANTEC No.5)



《 α_{NO} , α_{NO_2} と温度, 湿度, 気圧の関係》

気温 20℃, 相対湿度 70% の場合, $\alpha_{NO}=57$, $\alpha_{NO_2}=57$ であるが, 気温, 湿度, 気圧と α_{NO} および α_{NO_2} との関係は次式で示される。

$$\begin{aligned}\alpha_{NO} &= 4.746 \times (4781.3 - [T]) / (474.2 - [P] \times [RH]) \\ \alpha_{NO_2} &= 1.050 \times 10^6 / (44.6 + [T]) / (206.4 + [P] \times [RH]) \\ P &= (2P_N / (P_T + P_N))^{2/3}\end{aligned}$$

ただし, RH は相対湿度(%), T は温度(℃), P は水蒸気圧補正係数, P_N は 20℃ における飽和水蒸気圧(17.535mmHg), P_T ($[T^\circ\text{C}]$ の飽和水蒸気圧, mmHg) \times ($[T^\circ\text{C}]$ の相対湿度, %)/100) は測定時の平均気温 T℃ における水蒸気圧(mmHg)である。

《 α_{SO_2} と温度, 湿度, 気圧の関係》

気温 20℃, 相対湿度 70% の場合, $\alpha_{SO_2}=39.4$ であるが, 気温と α_{SO_2} との関係は次式で示される。なお, α_{SO_2} は湿度, 気圧にはほとんど影響されない。

$$\alpha_{SO_2} = 39.4 \times (293 / (273 + T))^{1.83}$$

ただし, T は温度(℃)である。

《 α_{O_3} と温度, 湿度, 気圧の関係》

気温 20℃, 相対湿度 70% の場合, $\alpha_{O_3}=46.2$ であるが, 気温と α_{O_3} との関係は次式で示される。なお, α_{O_3} は湿度, 気圧にはほとんど影響されない。

$$\alpha_{O_3} = 46.2 \times 10^2 \times (293 / (273 + T))^{1.83} / (9.94 \times \ln(t) - 6.53)$$

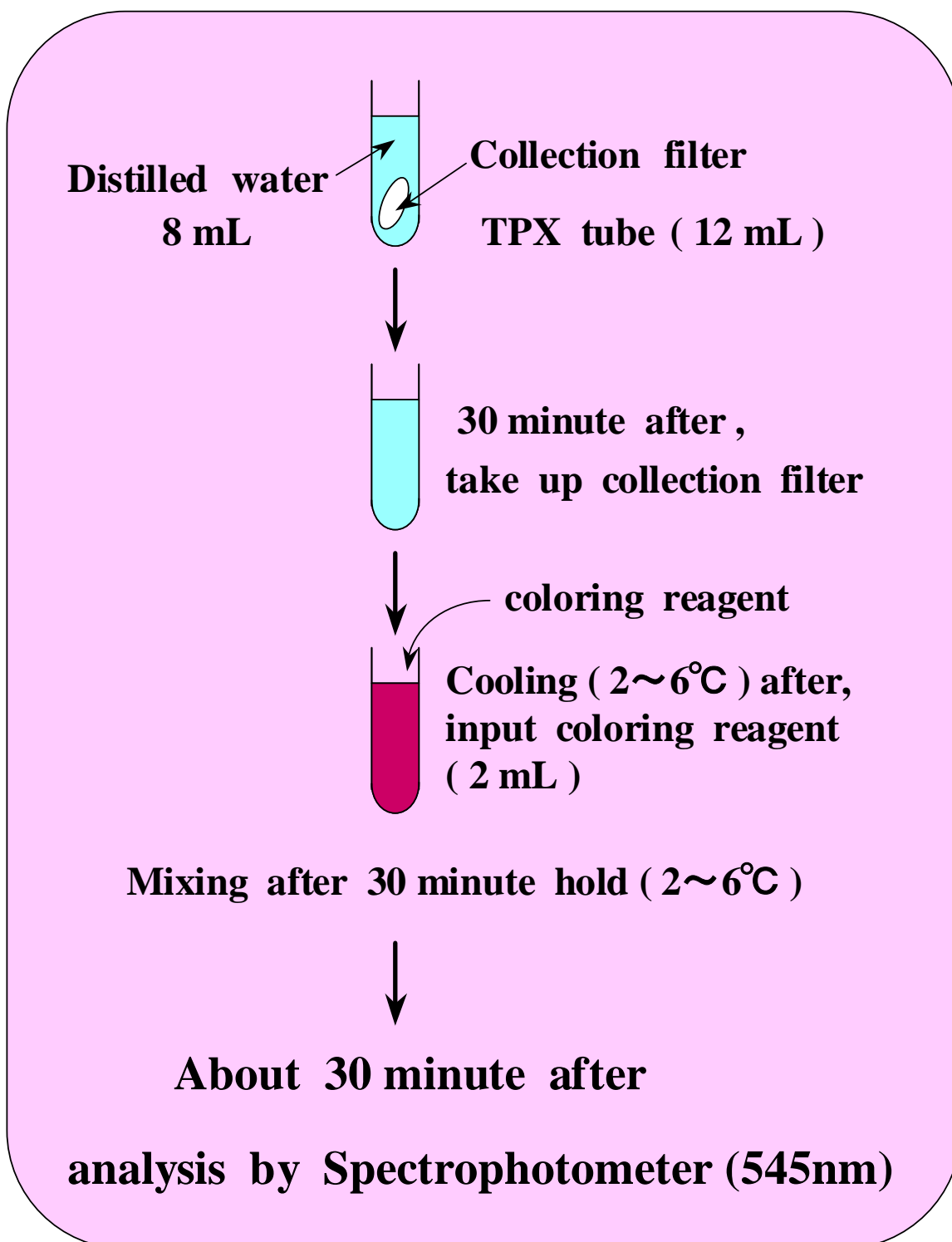
ただし, T は温度(℃), t は暴露時間 (min) である。

《 α_{NH_3} と温度, 湿度, 気圧の関係》

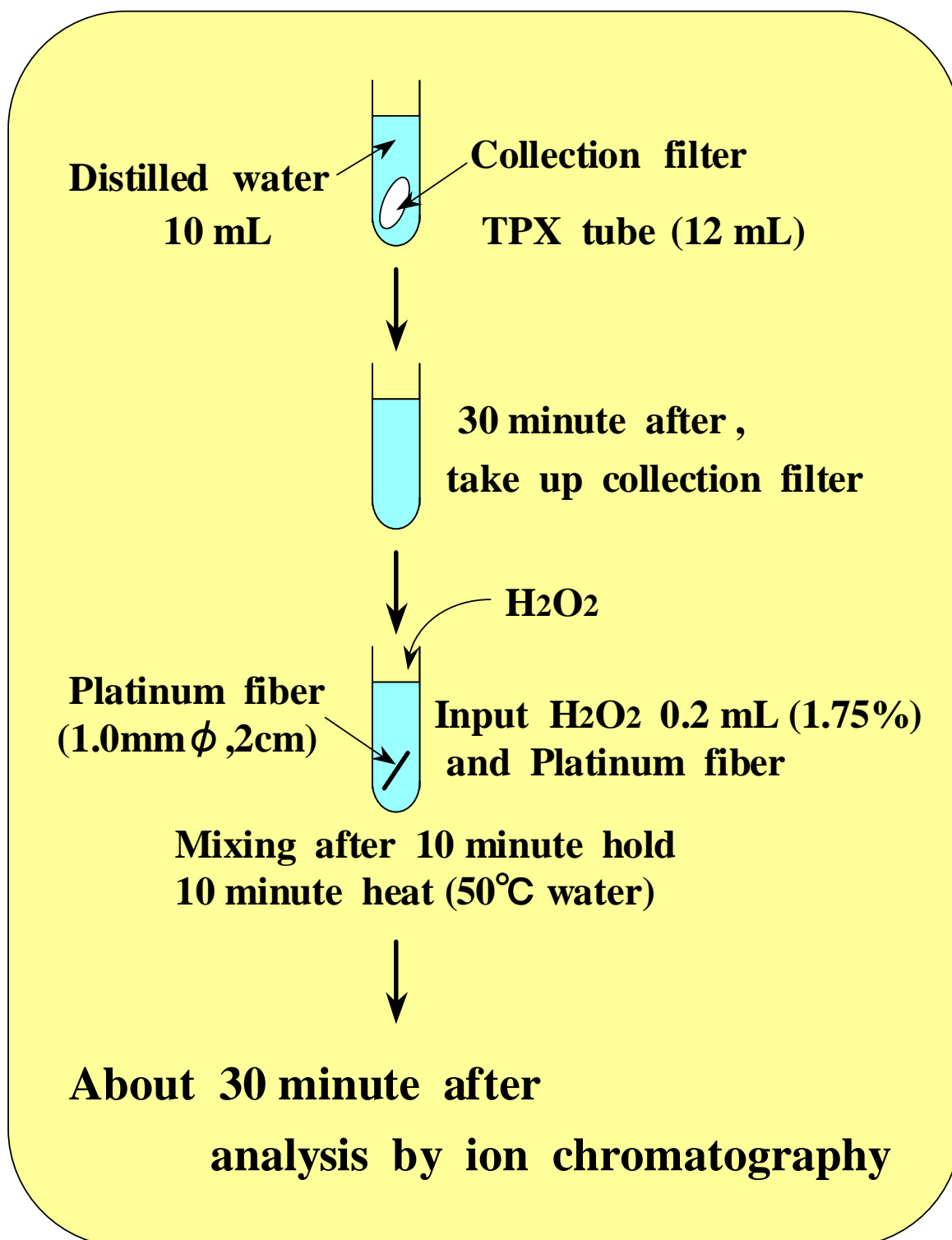
気温 20℃, 相対湿度 70% の場合, $\alpha_{NH_3}=87.6$ であるが, 気温と α_{NH_3} との関係は次式で示される。なお, α_{NH_3} は湿度, 気圧にはほとんど影響されない。

$$\alpha_{NH_3} = 87.6 \times (293 / (273 + T))^{1.83}$$

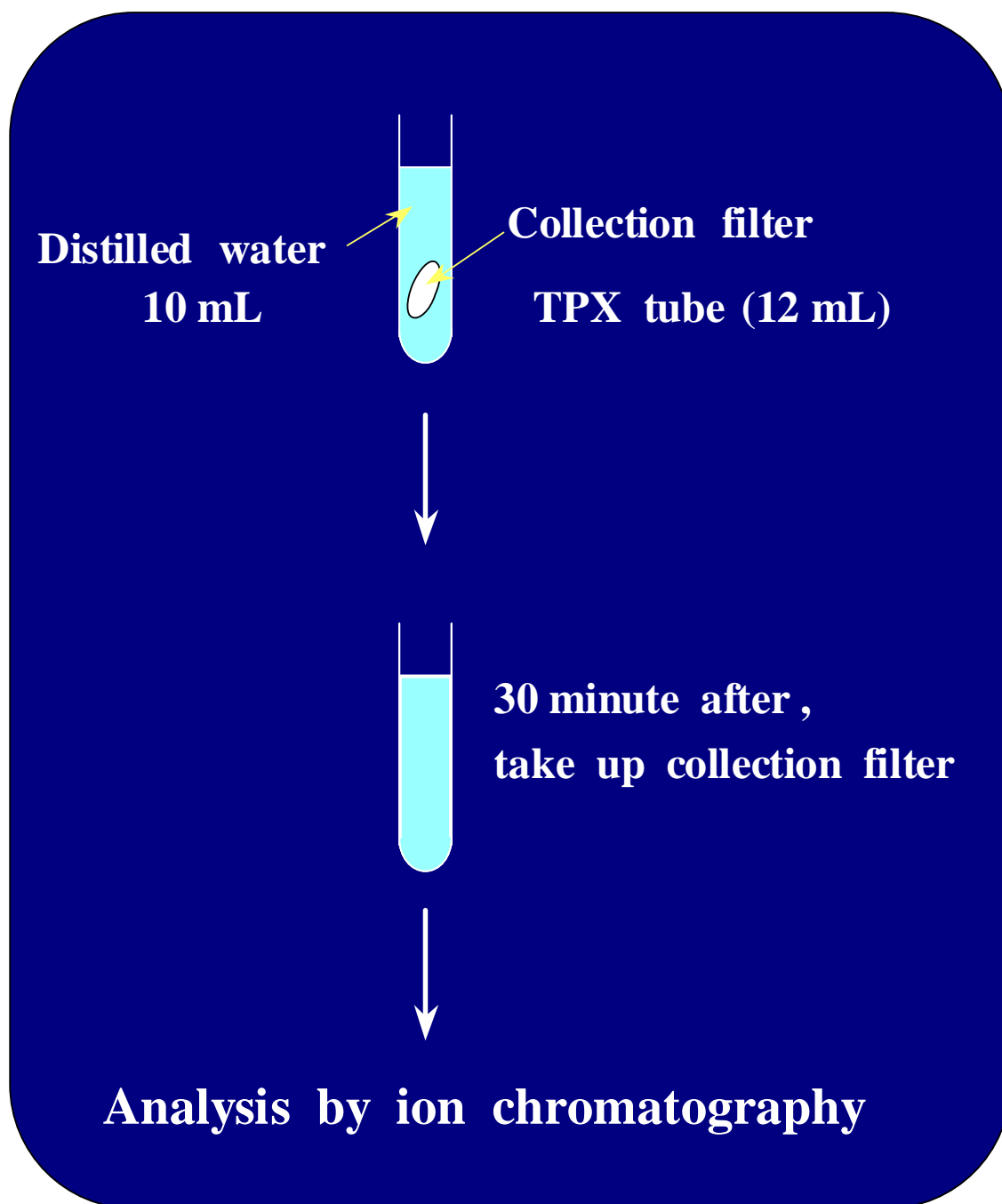
ただし, T は温度(℃)である。



Analysis flow for NO₂ and NO_x



Analysis flow for SO₂



Analysis flow for O₃ and NH₃

《NO_x サンプラーにおける抽出液中からの PTIO の除去》

NO_x サンプラーにおける NO_x 用抽出液の分析では、NO₂ 用抽出液の分析と同様、その抽出液に含まれる NO₂⁻量をジアゾーカップリング反応により、定量するものである。しかしながら、発色剤に用いるスルファニルアミドは、NO₂⁻の呈色のみならず、酸化剤として用いられている PTIO とも反応し、副生成物が生じる。その反応生成物は、吸収波長が約 400~550 nm の可視部付近に吸収を示す緩やかな吸収スペクトルを持っていることが知られている。このため、NO₂⁻の検出波長である 545 nm の吸光度を押し上げる結果となる。これが NO_x 用抽出液を分析する時、ブランク値（空試験値）を大きくする原因であった。したがって、抽出液の段階で PTIO を除去できれば、発色の際の空試験値を下げるができる。また、PTIO は気温や太陽光線などの影響によって分解され、長期間暴露の場合には、長期間暴露された NO_x 捕集エレメントは空試験値よりも吸光度に対する影響度が低下し、みかけじょう捕集量が低下する場合がある。

NO_x 用抽出液中の PTIO を還元処理又は抽出除去する方法としては、L-アスコルビン酸およびチオ硫酸ナトリウムによる還元、エチルエーテルによる抽出除去がある。平野（横浜市環境研究所）は、L-アスコルビン酸による PTIO の還元とエチルエーテルによる PTIO の抽出試験を行っている。その結果によると、L-アスコルビン酸による PTIO の還元処理では、PTIO 1mg 当たり、1% L-アスコルビン酸水溶液の最適な添加量は約 27 mL で、それよりも多い量を添加すると NO₂⁻の発色に影響を及ぼして吸光度が著しく低下し、添加量が少ないと PTIO の還元が十分に起こらなかった。また、NO_x 用抽出液にエチルエーテルを添加すると、PTIO がエチルエーテル相に移行し、この溶液は水溶液相と PTIO が抽出されエーテル相に分離されることから、NO_x 用抽出液中の PTIO が除去され、発色の際のブランク値を下げるができる。

斉藤（秋田県環境センター）は、L-アスコルビン酸およびチオ硫酸ナトリウムによる PTIO の還元処理とエチルエーテルによる PTIO の抽出試験を行っている。試験の概要と試験結果は以下のとおりである。5 週間暴露させた NO_x 捕集エレメントについて、表 1 に示した試験条件で行った結果とフローインジェクション分析装置による分析結果を表 2 に示した。5 週間暴露させた合計 30 個の NO_x 捕集エレメントは、暴露中に PTIO が分解される現象はみられず、NO_x の捕集エレメントについて前処理を行わずに吸光光度法により定量分析し、換算係数を用いて求めた NO 濃度 (ppbv) は、捕集エレメント暴露期間中の自動測定機の平均濃度 (ppbv) とほぼ同じであった。したがって、NO_x 捕集エレメントの前処理法とフローインジェクション分析装置による分析結果の評価は、前処理を行わない吸光光度法による分析結果（以下吸光光度法による値）をもとに行った。

L-アスコルビン酸による PTIO の還元処理では、NO_x 捕集エレメントの PTIO 担持量 (0.4g/10mL を 50μL) と等量を添加した場合には含有量 (μg) が吸光光度法による値に対して 65.3%と低く、添加する濃度が低くなるにしたがって吸光光度法による値に近づいた。一方、チオ硫酸ナトリウムによる PTIO の還元処理では、L-アスコルビン酸とは逆に添加する濃度が高くなるにしたがって吸光光度法による値に近づいた。このように、L-アスコルビン酸およびチオ硫酸ナトリウムによる PTIO の還元処理は、添加する濃度によって分析値が異なることから、PTIO が暴露中に分解する量を想定して、これらの添加する濃度を定めることは難しく、前処理法としては適切でないと考えられる。エチルエーテル

による PTIO の抽出では、1mL のエチルエーテルが吸光光度法による値に対して 112.1%、2mL のエチルエーテルが 101.7%と 2mL のエチルエーテルで PTIO は十分に抽出された。フローインジェクション分析装置による分析値は、吸光光度法による値とほぼ同じであった。

Table 1 Treatment method conditions for NO_x collected filter.

Reducing treatment by L(+)-ascorbic acid	Addition amount: 50 μL, Concentration: 0.1, 0.2, 0.4 g/10mL
Reducing treatment by sodium thiosulfate	Addition amount: 50 μL, Concentration: 0.1, 0.2, 0.4 g/10mL
Extraction treatment by ethyl ether	Extraction amount: 1, 2 mL

Table 2 Comparison of treatment method for NO_x collected filter. Testing was performed at the Funakoshi general environmental air monitoring station, was during the period from 24 April to 29 May in 2000.

Treatment	Condition	Analytical method	Content (μg) *	Ratio (%) **
Non-treatment		Absorptimetry	4.06 (A)	-
		Flow injection analysis	4.03	99.2
Reducing treatment by L(+)-ascorbic acid	0.1 mg/10 mL	Absorptimetry	3.72	91.6
	0.2 mg/10 mL	Absorptimetry	3.55	87.4
	0.4 mg/10 mL	Absorptimetry	2.65	65.1
Reducing treatment by sodium thiosulfate	0.1 mg/10 mL	Absorptimetry	3.39	83.3
	0.2 mg/10 mL	Absorptimetry	3.40	83.6
	0.4 mg/10 mL	Absorptimetry	3.68	90.6
Extraction treatment by ethyl ether	1 mL	Absorptimetry	4.55	111.8
	2 mL	Absorptimetry	4.13	100.2

*: Content is mean of three measurements.

** : Calculation of ratio was based on A.

《NO, NO₂, SO₂およびO₃捕集エレメントの1ヶ月間暴露の試験結果》

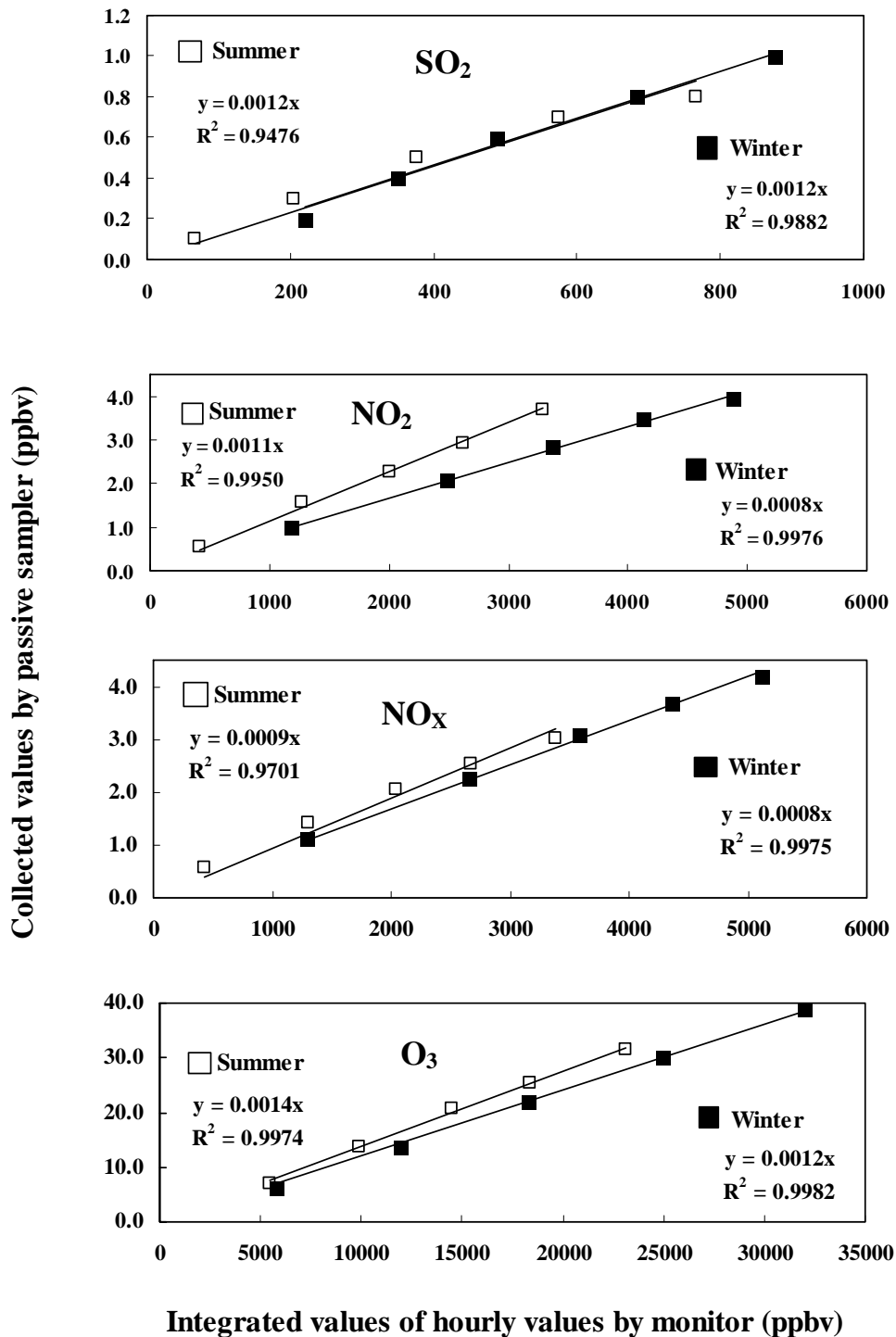


Figure Filed tests of the air pollution gas: comparison of passive sampler to a standard continuous monitor. Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station, was during the period from 19 July to 23 August in 1999 and 24 January to 28 February in 2000.

《NO, NO₂, SO₂ および O₃ の短期暴露用拡散型サンプラーと自動測定器による測定値の比較結果》

夏季試験での NO_x は、暴露時間の増大とともに捕集量が低下する傾向があり、2 週間暴露で NO₂ の捕集量を下回った。したがって、夏季試験の NO (NO_x-NO₂) については、自動測定機の測定値との比較は行っていない。

Table NO₂ filed test: comparison of passive sampler to a standard continuous monitor.

Filed testing period* ¹	Concentration (ppbv)* ²		a/b (%)	
	Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)		
[Summer]				
19/Jul.-26/Jul., 1999	1 week	2.9	2.5	116.0
19/Jul.-2/Aug., 1999	2 week	4.0	3.8	105.3
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 week	3.9	4.0	97.5
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 week	3.8	4.0	95.0
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 week	3.8	4.0	95.0
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	7.2	7.0	102.9
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 week	7.4	7.5	98.7
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 week	6.9	6.8	101.5
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 week	6.4	6.2	103.2
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 week	5.8	5.9	98.3

*¹: Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

*²: Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

Table NO filed test: comparison of passive sampler to a standard continuous monitor.

Filed testing period* ¹	Concentration (ppbv)* ²		a/b (%)	
	Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)		
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	0.7	0.7	100.0
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 week	0.5	0.5	100.0
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 week	0.5	0.4	125.0
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 week	0.3	0.3	100.0
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 week	0.3	0.3	100.0

*¹: Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

*²: Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

Table SO₂ filed test: comparison of passive sampler to a standard continuous monitor.

Filed testing period* ¹	Concentration (ppbv)* ²		a/b (%)	
	Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)		
[Summer]				
19/Jul.-26/Jul., 1999	1 week	0.4	0.4	100.0
19/Jul.-2/Aug., 1999	2 week	0.6	0.6	100.0
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 week	0.6	0.8	75.0
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 week	0.7	0.9	77.8
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 week	0.6	0.9	66.7
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	0.9	1.3	69.2
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 week	0.9	1.0	90.0
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 week	0.9	1.0	90.0
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 week	0.9	1.0	90.0
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 week	0.9	1.0	90.0

*¹: Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

*²: Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

Table O₃ filed test: comparison of passive sampler to a standard continuous monitor.

Filed testing period* ¹	Concentration (ppbv)* ²		a/b (%)	
	Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)		
[Summer]				
19/Jul.-26/Jul., 1999	1 week	36.1	32.3	111.7
19/Jul.-2/Aug., 1999	2 week	32.6	29.5	110.5
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 week	31.3	28.7	109.1
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 week	28.1	27.4	102.7
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 week	27.5	27.5	99.9
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	37.9	35.5	106.8
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 week	38.7	36.7	105.4
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 week	40.0	37.4	107.0
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 week	40.0	37.7	106.0
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 week	40.6	38.6	105.1

*¹: Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

*²: Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

編集者

平野 耕一郎 横浜市環境科学研究所 監修
前田裕行 横浜市環境科学研究所
斉藤勝美 秋田県環境センター

本資料の転載・複写については、著書の承諾を得てください。
横浜市環境科学研究所 平野耕一郎
エヌエス環境(株)中央技術研究所 齊藤勝美