

＜報 文＞

サンプルング時間を短縮するためのフィルターパック法の検討*

—硝酸ガス捕集にナイロンろ紙の代わりにフッ化ナトリウム含浸ろ紙を用いた方法—

野口 泉**・山口高志**

キーワード ①硝酸ガス ②フィルターパック ③フッ化ナトリウム含浸フィルター ④圧力損失

要 旨

アクティブサンプリングにおいては、流量を大きくすることで捕集量を増やし、時間分解能を上げることができる。しかし、フィルターパックの場合は、 HNO_3 捕集に用いるナイロンろ紙の圧力損失が大きいことが律速となる。そこで、圧力損失の少ない HNO_3 捕集方法としてNaF含浸ろ紙の評価を行うべく並行試験を行った。その結果、 SO_2 を除く成分の濃度では両者とも良い一致を示し、ナイロンろ紙とNaF含浸ろ紙に有意な差は認められなかった。 SO_2 濃度測定においては、NaF含浸ろ紙の抽出に H_2O_2 溶液を用いることによって濃度が一致することが認められた。このことから、NaF含浸ろ紙の活用により、より短時間で多成分同時の捕集が可能となった。

1. はじめに

大気中の粒子およびガス成分濃度を測定する方法は、自動測定装置を用いた機器測定法も用いられるが、一般環境中の粒子成分全般やガスの種類によっては、市販で長期モニタリングに適した機器測定法はまだ普及しておらず、捕集して測定する方法が用いられている。特にフィルターパック法（FP法）はアーティファクトの影響を受けるが、安価で簡便な方法であり、広域あるいは国際的モニタリングネットワークにおいて活用されてきた

¹⁻⁴⁾。FP法はアクティブサンプリングのため、パッシブサンプラー法などより時間分解能が高いが、一般的な自動測定装置によって得られる1時間値を得るには困難であり、通常は短くとも1日単位での測定となる。しかしながら、発生源との関連を明らかにすることや健康影響および生態系影響評価のため沈着量算出にはより短時間の濃度変動を把握することが重要となる。例えば、反応性窒素の場合は二酸化窒素（ NO_2 ）および一酸化窒素（ NO ）は一般的な自動測定装置によって時間値が得られるが、硝

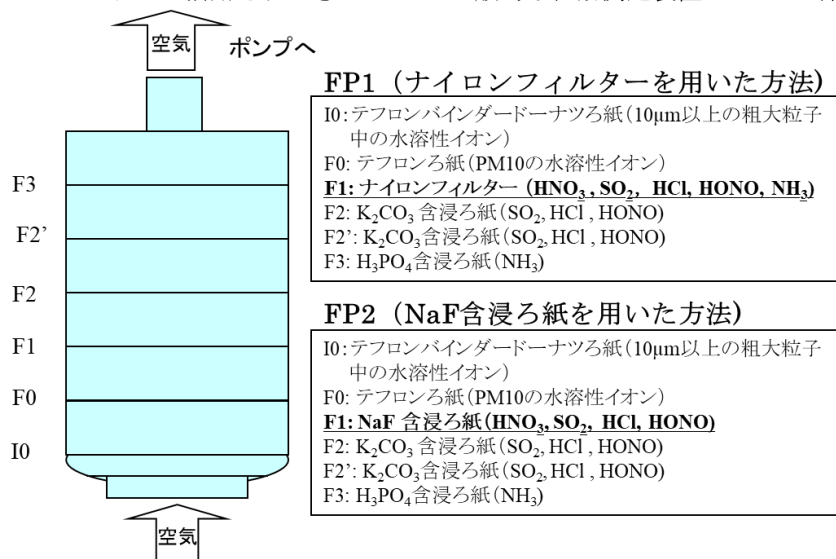


図1 並行試験に使用したナイロンフィルター（FP1）および NaF含浸ろ紙（FP2）を用いたフィルターパック法

*Study on Sampling Time Shortening for Filter-Pack Method - Using Sodium Fluoride Impregnated Filter Instead of Nylon Filter for the Collection of Nitric Acid -

**Izumi NOGUCHI, Takashi YAMAGUCHI（北海道立総合研究機構）Hokkaido Research Organization

酸ガス（ HNO_3 ）、亜硝酸ガス（ HONO ）および粒子状硝酸イオン（ NO_3^- ）、還元態窒素であるアンモニアガス（ NH_3 ）、粒子状アンモニウムイオン（ NH_4^+ ）などの場合は時間分解能を高く測定するために、分析定量下限以上の捕集量を得るべく、流量を多くする必要がある。この時に制限がかかるのがろ紙の抵抗、いわゆる圧力損失である。中でも沈着速度が大きく、濃度が低くとも窒素沈着量に対する寄与が大きい HNO_3 の捕集に用いられるナイロンろ紙の圧力損失は大きく、流量を大きくする場合の律速となっている。このことから、圧力損失の少ない HNO_3 捕集方法としてフッ化ナトリウム（ NaF ）含浸ろ紙の検討を行った。なお、塩化ナトリウム（ NaCl ）含浸ろ紙を用いる方法があるが^{5, 6)}、発生する塩化水素ガス（ HCl ）が後段の炭酸カリウム（ K_2CO_3 ）などのアルカリ含浸ろ紙に捕集されて測定誤差が生じることが考えられる。 HCl は NaCl 粒子と HNO_3 ガスとの反応によるクロリンロスの情報として重要であることから、ここでは採用しなかった。

2. 方法

2.1 採取方法

並行試験は、2009年4-6月の72日間、札幌において、1日単位10 LPMが4試料、2日単位10 LPMが2試料、週単位4 LPMが9試料の15試料で行った。図1に並行試験を行った2つのフィルターパック法であるナイロンフィルターを用

いた方法（FP1）および NaF 含浸ろ紙を用いた方法（FP2）の構成を示す。いずれも6段のNILUフィルターホルダーである。

FP1における各ろ紙の構成を以下に示す。

I0：前段に粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を分離するポリカーボネート性のインパクトの後に、粗大粒子を慣性衝突で捕集するテフロンバインダーろ紙（東京ダイレック T60A20 20mmΦ）

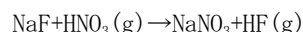
F0：テフロンろ紙（ADVANTEC T080A047A）

F1：ナイロンフィルター（Pa11 N66フィルター）

F2およびF2'：アルカリ含浸ろ紙（ADVANTEC No. 51Aを6% K_2CO_3 +2%グリセリン溶液に浸潤・半乾燥）

F3：酸含浸ろ紙（ADVANTEC No. 51Aを5%リン酸+2%グリセリン溶液に浸潤・半乾燥）

なお、FP2の場合は、F1以外はFP1の場合と同様であり、FP2のF1は NaF 含浸ろ紙（ADVANTEC No. 51Aのろ紙にメタノール+水（1：9）に NaF 1%+グリセリン1%を溶かした溶液で浸潤・半乾燥）を用いている。試薬に NaF を選択したのは、拡散デニューダ法で用いられていることからである⁷⁾。捕集原理は以下の通りである。



各成分濃度は以下の捕集量を吸引量で除して得られる。

粒子成分＝対象イオン成分_(I0) + 対象イオン成分_(F0)

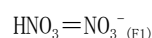
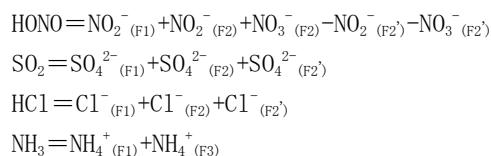


表1 ナイロンフィルター（FP1）および NaF 含浸ろ紙（FP2）を用いた
フィルターパック法による粒子中水溶性イオン成分及びガス成分濃度

採取開始日時	採取終了日時	採取量 m^3	粒子成分							ガス成分						
			SO_4^{2-} nmol m^{-3}	NO_3^- nmol m^{-3}	Cl^- nmol m^{-3}	NH_4^+ nmol m^{-3}	Na^+ nmol m^{-3}	K^+ nmol m^{-3}	Ca^{2+} nmol m^{-3}	Mg^{2+} nmol m^{-3}	SO_2 nmol m^{-3}	HNO_3 nmol m^{-3}	HONO nmol m^{-3}	HCl nmol m^{-3}	NH_3 nmol m^{-3}	SO_2^* nmol m^{-3}
FP1-01	2009/4/01 14:40	2009/4/02 14:30	13.9	101.2	98.2	14.3	239.9	25.0	12.2	25.6	5.9	121.2	9.5	30.7	15.6	55.3
FP1-02	2009/4/02 14:40	2009/4/03 14:30	14.2	32.1	45.3	25.4	80.7	28.4	4.0	7.3	3.5	70.1	10.4	48.3	15.4	85.6
FP1-03	2009/4/06 11:48	2009/4/07 15:51	16.8	19.4	10.6	77.4	32.3	81.6	3.2	7.6	8.4	54.7	6.0	16.7	9.3	40.8
FP1-04	2009/4/07 15:51	2009/4/08 11:00	11.4	21.1	11.0	19.1	44.4	22.5	1.9	6.7	2.7	69.1	9.5	22.1	8.3	78.2
FP1-05	2009/4/08 11:00	2009/4/10 11:40	29.2	51.3	47.4	43.6	102.5	60.5	7.7	15.5	8.4	68.8	10.5	17.3	18.8	75.2
FP1-06	2009/4/10 11:40	2009/4/13 10:20	45.5	35.3	40.8	69.2	68.3	83.6	5.9	14.5	9.8	44.9	6.0	15.8	15.0	61.6
FP1-07	2009/4/20 10:08	2009/4/27 10:05	35.7	23.6	17.1	28.5	46.2	35.0	2.5	5.8	4.2	42.9	3.9	12.7	11.5	56.2
FP1-08	2009/4/27 10:09	2009/5/01 10:03	23.0	32.7	26.0	30.1	65.9	43.6	4.2	6.4	5.5	67.0	8.2	15.6	26.6	67.5
FP1-09	2009/5/01 10:07	2009/5/11 10:06	57.6	45.5	17.5	5.4	59.4	32.9	3.7	8.0	4.5	34.4	18.7	11.6	31.6	79.8
FP1-10	2009/5/11 10:23	2009/5/18 10:02	40.2	13.5	10.2	23.0	21.2	29.7	1.6	3.6	3.1	27.2	3.6	10.6	12.5	60.9
FP1-11	2009/5/18 10:04	2009/5/25 09:30	40.2	47.6	39.2	39.2	62.6	54.7	5.5	19.7	7.7	44.9	5.2	20.1	18.2	106.6
FP1-12	2009/5/25 09:41	2009/6/01 09:36	40.3	20.0	15.2	10.4	34.2	18.5	1.7	7.6	2.7	26.1	4.0	11.5	18.4	56.9
FP1-13	2009/6/01 09:39	2009/6/08 10:04	40.4	75.1	26.7	6.3	124.6	21.2	6.4	8.1	4.0	33.0	24.4	16.8	23.5	76.9
FP1-14	2009/6/08 10:08	2009/6/15 09:59	40.3	21.9	10.4	5.5	40.3	13.5	1.8	2.3	1.7	23.7	11.5	12.5	15.4	66.8
FP1-15	2009/6/15 10:00	2009/6/22 10:00	40.3	21.2	4.1	1.4	37.0	5.3	1.1	2.1	0.7	22.9	10.2	12.9	14.8	52.4
FP2-01	2009/4/01 14:40	2009/4/02 14:30	13.9	103.4	100.8	15.6	247.5	25.4	12.5	26.6	5.9	91.5	10.0	31.4	14.8	55.3
FP2-02	2009/4/02 14:40	2009/4/03 14:30	14.2	35.5	48.1	25.1	87.4	47.3	4.5	8.5	3.7	50.2	10.9	47.5	15.5	84.7
FP2-03	2009/4/06 11:48	2009/4/07 15:51	16.8	19.9	10.5	80.2	32.8	84.3	3.2	8.0	8.7	42.5	5.4	16.5	7.0	41.6
FP2-04	2009/4/07 15:51	2009/4/08 11:00	11.4	20.3	10.5	18.7	43.9	22.6	1.8	5.7	2.0	52.0	7.4	21.7	5.5	76.7
FP2-05	2009/4/08 11:00	2009/4/10 11:40	29.1	50.2	46.6	43.0	103.4	62.2	7.9	16.3	8.2	55.2	11.0	17.6	20.6	74.5
FP2-06	2009/4/10 11:40	2009/4/13 10:20	42.4	38.0	43.7	75.7	75.1	91.9	6.5	15.9	10.8	36.4	7.1	16.9	16.4	64.5
FP2-07	2009/4/20 10:08	2009/4/27 10:07	40.3	20.2	14.9	23.1	39.3	38.0	2.1	4.4	3.5	32.5	5.3	11.6	12.3	46.1
FP2-08	2009/4/27 10:09	2009/5/01 10:15	23.0	33.2	29.9	36.0	70.1	56.7	4.8	10.6	7.4	56.7	13.1	16.3	27.5	66.3
FP2-09	2009/5/01 10:18	2009/5/11 10:02	57.5	61.9	41.2	12.5	76.3	46.6	5.3	20.8	6.7	39.6	23.0	14.3	38.8	99.1
FP2-10	2009/5/11 10:10	2009/5/18 10:45	40.4	14.3	12.3	29.6	22.7	35.4	2.0	7.7	4.2	22.7	3.9	10.7	10.6	56.2
FP2-11	2009/5/18 10:49	2009/5/25 09:30	40.0	50.6	46.4	53.9	66.3	65.1	6.6	29.6	9.7	41.2	5.1	20.2	13.6	100.9
FP2-12	2009/5/25 09:41	2009/6/01 09:40	40.3	20.9	18.8	16.3	35.2	23.6	2.0	16.9	3.2	24.1	4.6	11.1	17.4	50.2
FP2-13	2009/6/01 09:39	2009/6/08 10:04	40.4	77.2	39.7	8.5	131.2	25.7	7.0	11.3	4.6	25.3	24.1	7.1	23.8	67.2
FP2-14	2009/6/08 10:08	2009/6/15 09:59	40.3	21.8	13.4	7.4	39.9	15.7	2.0	3.8	2.1	22.8	13.9	11.7	15.8	58.6
FP2-15	2009/6/15 10:00	2009/6/22 10:00	40.3	17.1	5.5	1.7	30.8	5.4	1.1	2.9	0.7	19.1	11.5	11.0	31.0	41.2

*： NaF 含浸ろ紙抽出に0.3% H_2O_2 を用いた場合



2.2 抽出および分析方法と定量下限値

捕集後のろ紙は、15mLのポリプロピレン製テストチューブに回収し、I0、F0、F1およびF3は10mLの純水を、F2およびF2'は10mLの0.3% H_2O_2 溶液を添加後、20分間超音波抽出した。

分析にはイオンクロマト法を用い、陰イオンはDionex ICS-2000、陽イオンはDionex ICS-1500を用いた。なお、FP2法のF1の一部では抽出した試料溶液に0.3%となるように H_2O_2 の添加を行った。また粒子状イオン成分の分析に際しては0.20 μm のPTFEシリンジフィルターで不溶性成分を除去するため、ろ過を行なっている。

ろ紙ブランクの繰り返し分析などから求めたFP1法における NO_3^- 、 HNO_3 および HONO 濃度の定量下限は、(4 LPM, 1週間)で、それぞれ0.3、0.3および0.6 nmol m^{-3} であり(検出下限は、0.1、0.1および0.2 nmol m^{-3})、FP2法の HNO_3 濃度の定量下限は0.6 nmol m^{-3} (検出下限は、0.2 nmol m^{-3})であり、定量下限値以下の場合、平均値の算出など

にはその半値を用いた。

3. 結果と考察

調査結果を表1に示す。図2および3に示すとおり、粒子成分である NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NH_4^+ 濃度におけるFP1(ナイロンろ紙使用)とFP2(NaF含浸ろ紙使用)の比較では、両者の差は NO_3^- および Cl^- においてt分布の両側検定で棄却されたが、傾きは1.08-1.04の範囲で両者とも良い一致を示した。粒子成分は、FP1ろ紙の違いによる影響は受けないはずであり、この結果から、並行試験による風上および風下などのフィルターパック設置条件や分析上の誤差などの影響、また後段のガス成分への漏れなどの影響も小さいものと判断された。なお、ここではインパクタによって捕集された粗大粒子(I0)とテフロンろ紙上に捕集されたPM10の粒子成分(F0)の合計で評価を行っている。

ガス状の HNO_3 、 SO_2 、 HCl 、 NH_3 および HONO では、 HCl でばらつく場合も見られたが、 SO_2 を除く成分の濃度では両者の差は有意には認められず、傾きも1.09-0.97の範囲で両者とも良い一致を示した。一方、 SO_2 濃度においては、有意な差が認められ、傾きも0.79とNaF含浸ろ紙を用いた場合に濃度が低い傾向が認められた。この原因

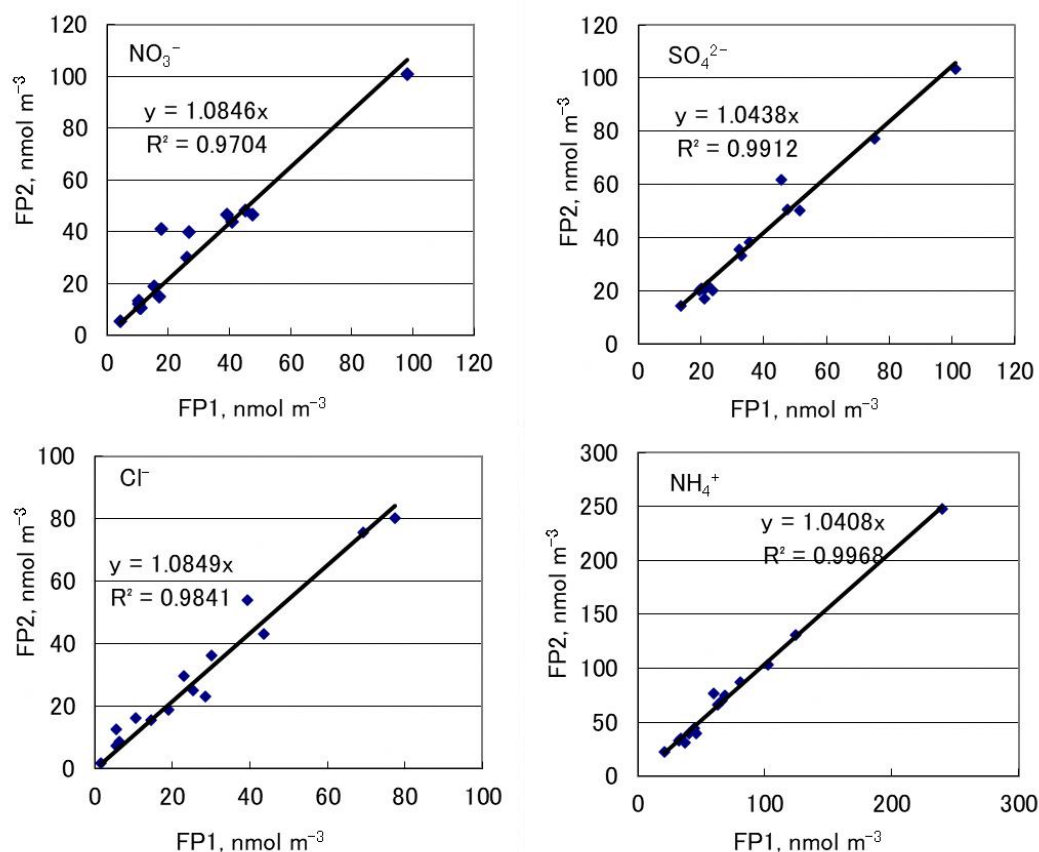


図2 ナイロンフィルター (FP1) および NaF含浸ろ紙 (FP2) を用いたフィルターパック法による粒子中の水溶性イオン成分濃度

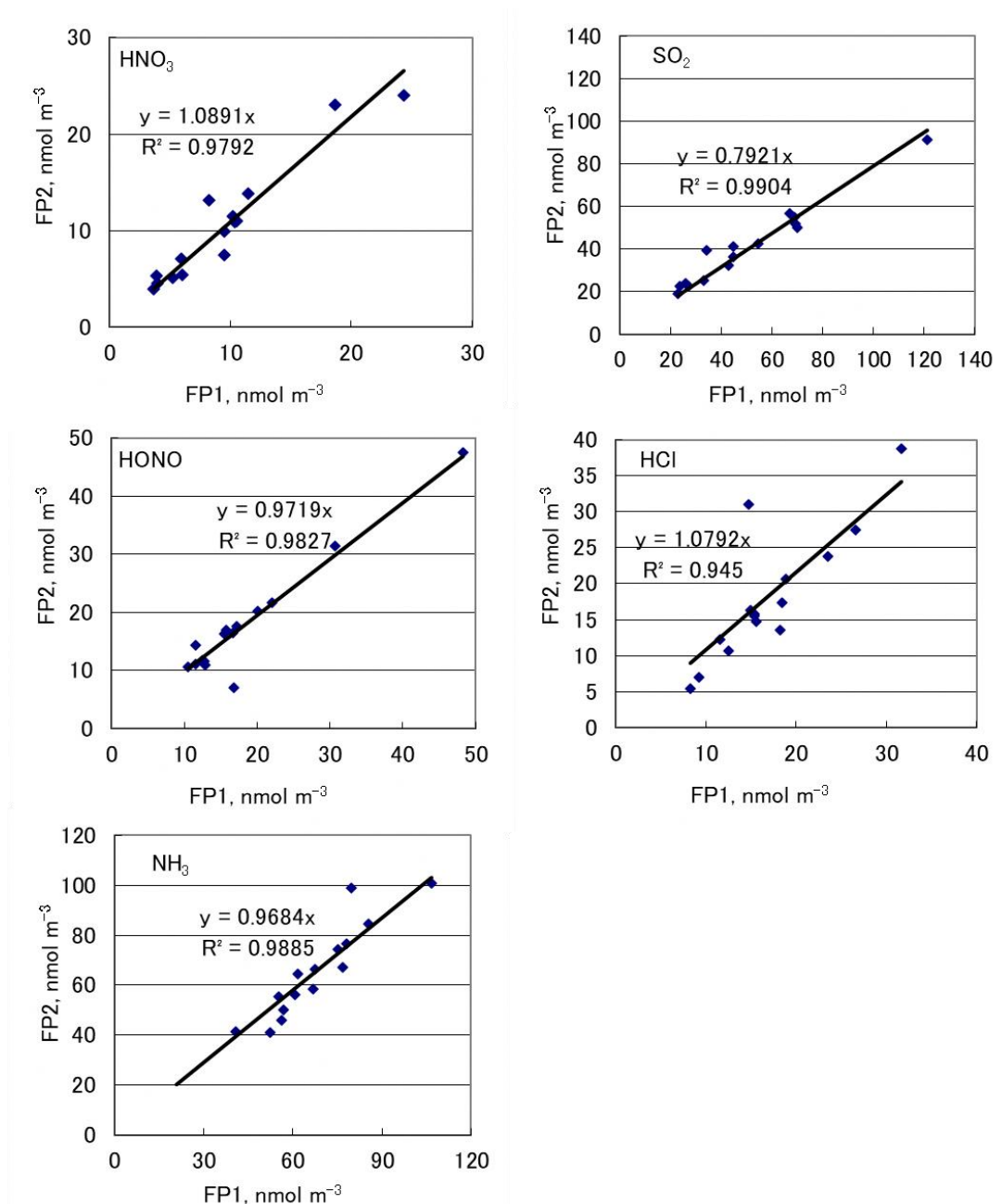


図3 ナイロンフィルター（FP1）および NaF含浸ろ紙（FP2）を用いたフィルターパック法によるガス成分濃度

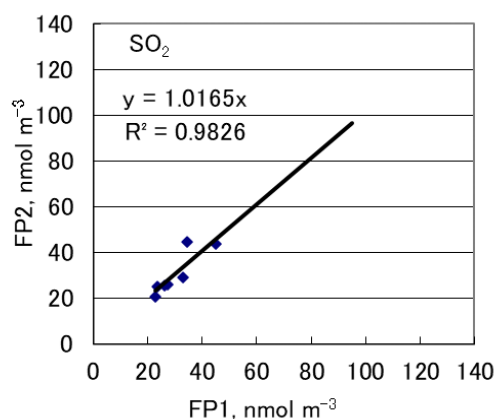


図4 ナイロンフィルター（FP1）を用い純水で抽出した場合とNaF含浸ろ紙（FP2）を用い0.3%の過酸化水素溶液で抽出した場合の SO₂濃度

はナイロンろ紙に捕集されるSO₂成分は少ないのに対し（平均で7%）、NaF含浸ろ紙に捕集されるSO₂成分の寄与が大きいこと（平均で49%）と、またNaF含浸ろ紙ではSO₃²⁻と考えられる大きいピークが検出されたことが原因と考えられた。

そこで試験試料のNaF含浸ろ紙の抽出を行った溶液が残っていた7試料に対し、最終的に0.3%となるようにH₂O₂の添加を行った結果、SO₃²⁻のピークはなくなり、SO₃²⁻はSO₄²⁻に変換されたと考えられた。この結果、SO₂濃度は図4に示すように、両者の差は有意には認められず、傾きは1.02で両者とも良い一致を示した。このことからSO₂の測定においては、K₂CO₃含浸ろ紙と同様に0.3%H₂O₂溶液で抽出することで問題がなくなると判断された。なお、NaF含浸ろ紙におけるNO₂⁻濃度はH₂O₂添加前で、HNO₃捕集量の8%以下、HONO捕集量の3%以下であり、添加後の濃度変化も有意な差は見られなかったことから、H₂O₂溶液抽出によるこれらの成分への影響は小さいと考えられた。

FP1（ナイロンろ紙使用）とFP2（NaF含浸ろ紙使用）の最大流量比較では、日東工器のVP0940を用いた場合に、FP1が14 LPM弱であるのに対し、FP2は24 LPM弱の流量が得られた。粒子状物質の捕集が進むとさらに流量低下が考えられることなどから、通常用いる流量はそれぞれ10 LPMおよび20 LPMと考えると、サンプリング時間数は半分で済むと考えられる。またFP2の場合、20 LPMで用いられる10ラインサンプラー（東京ダイレックGS10Nなど）を用いた調査にも対応できると考える。また山間部などの電源確保が難しい場合にはバッテリー駆動でのポンプでも分析可能な捕集量が得られる可能性があり、調査地域の拡大に繋がることも考えられる。

さらにナイロンフィルター（Pa11 N66フィルター）の価格に対し、NaF含浸ろ紙の価格（ろ紙＋試薬代）は1/4以下と安価であり、コストダウンにもなる。

なお、流量を極めて大きくした場合の捕集効率や捕集容量などについては、さらなる検討が必要と考える。

4. 結論

多成分同時サンプリングのフィルターパック法において、時間分解能をあげるためには捕集量を増やすため、流量を大きくしなければならない。そのためには、HNO₃捕集に用いるナイロンろ紙の圧力損失が大きいことが律速となっている。このことから、圧力損失の少ないHNO₃捕集方法としてNaF含浸ろ紙の性能について検討を行った。

並行試験の結果、SO₂以外のHNO₃および同時にサンプリングされた他の成分濃度では両者とも良い一致を示し、ナイロンろ紙とNaF含浸ろ紙に有意な差は認められな

った。また違いがみられたSO₂濃度測定においてもNaF含浸ろ紙の抽出にH₂O₂溶液を用いることによって両方法の濃度は良い一致を示すことが認められた。

以上のことから、NaF含浸ろ紙を用いることによって、①サンプリング時間の短縮が可能となる、②バッテリー駆動などの小さいポンプでも調査が可能となる場合がある、③安価なフィルターであるなどの利点が示された。

5. 謝辞

本研究は、科研費[新学術領域研究]（20120012）「東アジアにおけるエアロゾルの植物・人間系へのインパクト」における「A03 エアロゾルの植物影響」の中の「A03-04 東アジアの森林生態系におけるエアロゾルの沈着量と動態の評価」により行われた。

6. 参考文献

- 1) 全国環境研協議会：第6次酸性雨全国調査報告書2022（令和4）年度．全国環境研会誌，**49**，116-158，2024
- 2) EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe)：EMEP manual for sampling and chemical analysis. 2014，
<https://emep-ccc.nilu.no/manual>（2025.8.6アクセス）
- 3) EPA(U.S. Environmental Protection Agency)：Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles (<2.5 μm). 1999
- 4) Network Center for EANET (East Asia Acid Deposition Monitoring Network)：Technical Document for Filter Pack Method in East Asia. 2003，
https://www.eanet.asia/wp-content/uploads/2019/04/techdoc_fp.pdf（2025.8.6アクセス）
- 5) Forrest J., Tanner R. L., Spandau D., D'uttavio T., Newman L.：Determination of total inorganic nitrate utilizing collection of nitric acid on NaCl-impregnated filters. *J. Atmos. Environ.*, **14**, 137-144, 1980
- 6) kita, T., Morimoto, S., Izawa, M., Konno, S.：Measurement of gaseous and particulate nitrates in the atmosphere. *J. Atmos. Environ.*, **10**, 1085-1089, 1976
- 7) Perrino, C., De Santis, F., Febo, A.：Criteria for the choice of a denuder sampling technique devoted to the measurement of atmospheric nitrous and nitric acids. *J. Atmos. Environ.*, **24A**, 617-626, 1990