

<分析技術>

シュウ酸ろ紙捕集法によるアンモニア測定法の検討*

柴田 幸雄**・吉田 謙一**・永田 正信**
市橋 正之**・寺部 本次

1. はじめに

アンモニアは悪臭の主要な原因物質として、また、大気中で酸性のガスまたは粒子等と反応しエアロゾルを生成する因子として関心が持たれている。他方、アンモニアは溶液導電率方式による二酸化硫黄自動計測器の指示に対し負の影響を与える干渉成分としても注目されている。

従来、大気中のアンモニア濃度の測定には、試料ガスを吸収液に捕集し、これをインドフェノール法等により定量する溶液吸収法が用いられてきた。環境庁の測定法指針¹⁾によると、この方法は0.5%ホウ酸溶液を入れた吸収びんを2本直列に連結し、1 l/minの流速で大気を一定時間採取した後、吸収液量を一定にしインドフェノール法で分析する方法である。しかし、この方法では次のような問題点があげられる。

(1) 3時間捕集を行った場合の検出限界値は、約7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (10 ppb)**となり、大気中のアンモニア濃度は検出限界以下になることがしばしばある。

(2) 吸収液のアンモニア捕集効率が環境庁環境測定分析参考資料²⁾に示されているように、二連式においても38~72%である。

(3) 長時間測定においては吸収液の蒸発、飛散による減量に起因する誤差が避けられない。

(4) 試料の捕集量が少ないため分析誤差の影響を受けやすい。

以上のように環境濃度の測定法としてあまり適した方法ではないので、これに代る方法としてシュウ酸ろ紙捕集法に着目した。シュウ酸ろ紙捕集法についてはすでに若干の報告^{3,4)}があるが、検出限界および捕集効率等について具体的な報告は少ない。そこで上記の問題について検討したところ良好な結果が得られたので報告する。また、昭和57年度に本法を用い川崎市内のアンモニア濃度調査を行ったので併せて報告する。

2. 実験方法

2.1 使用機器

使用した機器は表1のとおりである。

2.2 ろ紙および試薬

(1) 捕集ろ紙：東洋ろ紙 51A, 47 mm ϕ に1%シュウ酸溶液を含浸、乾燥したもの。

(2) フェノール・ニトロプルシドナトリウム溶液：フェノール 5 g およびニトロプルシドナトリウム 25 mg に

表1 使用機器及び規格

装 置	機 器	規 格
試料採取装置	ろ紙ホルダー	住友電工製 FH-047
	吸引ポンプ	佐藤真空機械工業製 ST-100 木下理化製 KP-20-S
	湿式ガスメーター	品川製作所製 WE-1A, WT-5A
標準ガス発生装置	パーミエーションチューブ	ガステック製
	恒温槽	ヤマト科学製クールニクス CTE-120
	ポンプ	日立製作所ロータリーコンプレッサー-35WRC-20
	フローメーター	大成理化工業製 TM-1
分 光	光 度 計	平間理化研究所製 MODEL-6C

* Studies on Determination of Atmospheric Ammonia by Oxalic Acid Impregnated Filter Method.

** Yukio SHIBATA, Kenichi YOSHIDA, Masanobu NAGATA, Masayuki ICHIHASHI, Motoji TERABE (川崎市公害研究所) Kawasaki Research Institute for Environmental Protection.

*** 検出限界は試料溶液濃度 0.05 $\mu\text{g NH}_3/\text{ml}$ 未満とされており、試料溶液 25 ml, 採気量 180 l の場合、約 7 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となる。

kを加えて溶かし500 mlとする。

(3) 次亜塩素酸ナトリウム希釈溶液（有効塩素0.1%）：次亜塩素酸ナトリウム溶液100/A ml（A：有効塩素濃度）および水酸化ナトリウム15 gに水を加えて溶かし1 lとする。この溶液は用時調製する。

(4) アンモニア標準溶液：硫酸アンモニウムを130℃で約2時間乾燥し、その3.880 gを精秤する。水に溶かし1,000 mlとし、これを標準原液とする。この原液をさらに1,000倍希釈してアンモニア標準溶液とし、用時調製する。この標準溶液1 mlは1 μgのNH₃に相当する。

2・3 捕集用ろ紙の調製

クロマト用セルロースろ紙（東洋51A, 47 mmφ）を1 N塩酸に約30分間浸した後、イオン交換水で洗浄する。先液に塩酸が認められなくなるまで洗浄した後、ろ紙を1%シュウ酸溶液に約30分間浸し、乾燥器内温度60℃で1時間乾燥する。このろ紙はポリ袋に入れシールし、さらにプラスチックシャーレに入れ封をした後、デシケーター内に保存する。

2・4 分析操作

分析操作を抽出操作および発色操作に分け、図1および図2に示した。

検査線はアンモニア標準溶液を希釈して、0~1.0 μ

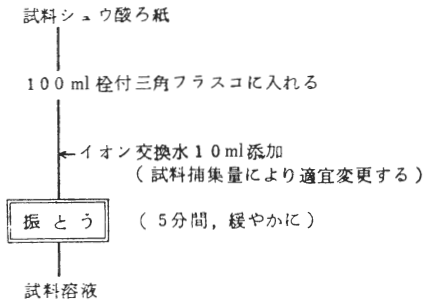


図1 シュウ酸ろ紙の抽出操作

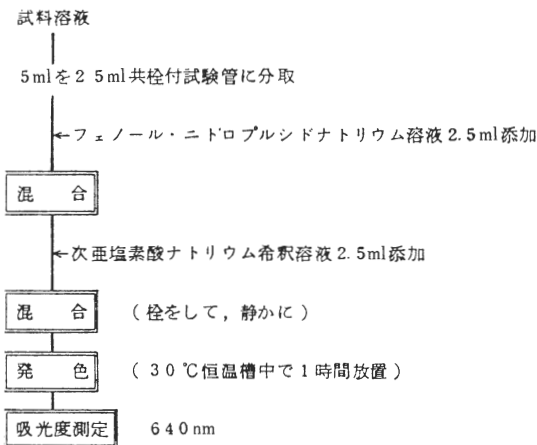


図2 アンモニアの発色操作

g NH₃/mlの溶液を調製し、図2の分析操作により作成した。

対照液は空試験用ろ紙を同様に操作したものをを用いた。

3. 検討および結果

3・1 捕集用ろ紙のシュウ酸含浸量

インドフェノール法におけるアンモニア呈色反応に対するシュウ酸濃度の影響については貴船ら⁴⁾によると、シュウ酸濃度約0.4%くらいからアンモニア発色強度が低下し、1%以上では急激に減少するという結果が報告されている（図3）。実験方法2・3で調製したろ紙のシュウ酸含浸量および水に抽出した際のシュウ酸濃度について検討した。クロマト用ろ紙、47 mmφに1%シュウ酸溶液を含浸させ、含浸液重量からシュウ酸の含浸量を求めた結果、10試料の平均値として2.4 mg、変動係数4.5%が得られた。このろ紙を図1の操作によりイオン交換水10 mlで抽出した場合シュウ酸溶液濃度は0.024%となり、図3より明らかなように良好な呈色反応を示す範囲内である。また、この程度のシュウ酸濃度においては、シュウ酸を全く含まない場合と同様な吸光度を示すことが確認された。

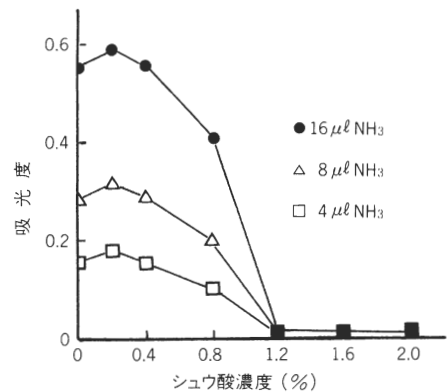


図3 シュウ酸濃度と吸光度の関係（貴船らの報告⁴⁾より抜粋）

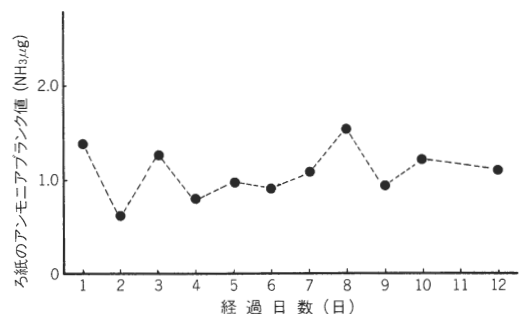


図4 捕集用ろ紙ブランク値の経日変化

3・2 捕集ろ紙の保存性

シュウ酸ろ紙は調製に多少時間を要するため、用時調製することは困難であり、あらかじめ調製、保存する必要がある。保存法の適否を確認するため実験方法2・3に記した方法により保存したろ紙の調製後12日間のブランク値を求め、その経日変化を図4に示した。

ブランク値は日により多少の変動はあるが、経日的に上昇する傾向は認められず、外気の影響は受けていないと推測される。本保存法によれば半月程度は十分保存可能である。

3・3 抽出時間

実験方法2・4の分析操作における捕集ろ紙の試料抽出時間について検討した。アンモニアを適量捕集したろ紙をイオン交換水25mlに浸し抽出操作を行った。抽出時間5、10、15、30分毎に試料溶液を分取し、抽出時間の違いによる抽出量の変化を検討した。7試料について行った結果を図5に示した。

この結果から、抽出はすでに5分間で終了していることが確認された。

また、捕集試薬含浸ろ紙にガラス繊維ろ紙(GB-100R等)を用いた貴船らの方法^{4,5)}では、15分間振とう抽出し、静置後上澄液を分取、または、抽出液をろ過する操作を行う必要があるが、本法においては、前処理としてろ紙の洗浄を行っているため約5分間の抽出操作を行ってもろ材の剥離はほとんど認められず、振とう後の静置ろ過の必要はないものと考えられる。

3・4 アンモニアの回収率

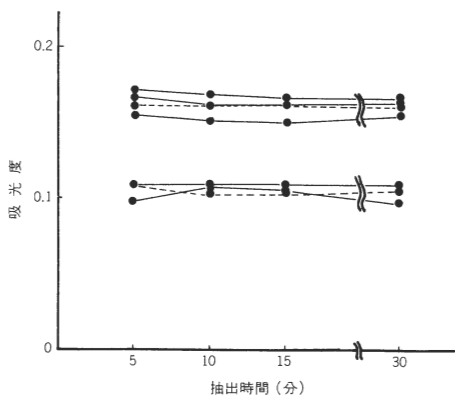


図5 試料の抽出時間

表2 アンモニアの回収率 n = 5

アンモニア添加量 (μg)	定量分析値 (μg)	回収率 (%)	C・V (%)
5.0	5.09	102.	6.9
10.0	9.19	91.9	0.1
50.0	43.9	98.6	0.7
100	94.8	94.8	0.9

表3 シュウ酸ろ紙のアンモニアブランク値 μg NH₃/ろ紙

No.	n	\bar{X}	σ	C.V (%)	X ₀
1	22	1.21	0.44	36	1.87
2	11	0.99	0.56	57	2.38
3	14	1.48	0.58	39	2.46

実験方法2・4の分析操作におけるアンモニアの回収率を標準添加法により求めた。硫酸アンモニウム標準溶液を調製し、シュウ酸ろ紙に5、10、50、100 μgNH₃相当量を添加させ、2・4の分析操作を行い、定量値から回収率を求めた。その結果は表2のとおりで、アンモニアの添加量に関係なく良好な回収率であった。

3・4 アンモニアの回収率

実験方法2・4の分析操作におけるアンモニアの回収率を標準添加法により求めた。硫酸アンモニウム標準溶液を調製し、シュウ酸ろ紙に5、10、50、100 μgNH₃相当量を添加させ、2・4の分析操作を行い、定量値から回収率を求めた。その結果は表2のとおりで、アンモニアの添加量に関係なく良好な回収率であった。

* 検出限界値は環境庁測定分析参考資料⁶⁾に従い

$$X_D = K \sqrt{2} \sigma \text{ により算出した。ただし、} K = 3 \text{ とした。}$$

表3におけるX₀の値は、10l/minで3時間採気した場合、1.0~1.4 μg/m³ (1.4~2.0 ppb) に相当し、溶液吸収法に比べると1/2であった。しかしながら、この値は低濃度のアンモニア測定には無視できない値である。したがって、本法により捕集ろ紙を調製する場合は、室内汚染を防ぐよう留意し、そのつど検出限界値を確認する必要がある。

3・6 通気速度と捕集効率

図6に示すような、パーミエーションチューブを用いた標準ガス発生装置により10ppbと100ppbのアンモニア標準ガスを作り、各濃度において通気速度1、10、20、30l/minで採気した時の捕集効率を求めた。

捕集効率は捕集ろ紙を直列二段に装置し、約10~30 μgのアンモニアに相当する標準ガスを通気させ、各段ろ紙の捕集量より次式を用いて算出した。

$$\text{捕集率 } E(\%) = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \times 100$$

n₁: 前段ろ紙のアンモニア捕集量

n₂: 後段ろ紙のアンモニア捕集量

この結果を表4に示した。

各濃度、通気速度においてはほぼ100%の捕集効率を得られた。環境濃度域においては、30l/min以下の通気速度では一段の捕集ろ紙で測定可能なことが確認された。なお、通気速度は47mmφのろ紙を使用した場合であり、単位面積当りに換算すると約1.7l/min・cm²となり

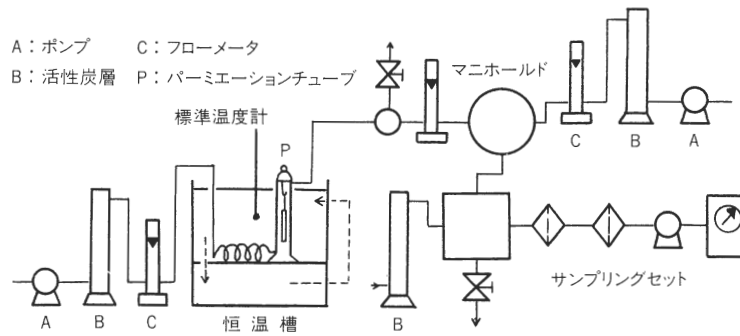


図6 標準ガス発生装置

表4 ろ紙のアンモニア捕集効率 (%)

V (l/min)	C (ppb)	
	10	100
1	99.6	99.7
10	99.6	99.8
20	98.1	99.1
30	95.7	96.6

C: 標準ガス濃度 V: 通気速度

る。

3・7 長時間測定

シュウ酸ろ紙捕集法による24時間程度の連続測定の可否を確認するため3・6の検討結果に基づき、1, 3, 6, 12, 24時間測定を並行して行い、対応する時間帯の測定値を比較した。測定はテフロンろ紙（フロロポア、TP-65）でダストカットした大気を各条件で1,200～1,800l採気した。採気条件ならびに測定結果を表5に示した。表中の数字は、20l/minで1時間測定した時の濃度を100とし、対応する時間帯の測定結果をその比率で表示した。

各時間帯の測定値はほぼ一致し、24時間測定も可能である。さらに48時間測定についても検討したところ、24時間測定による結果と一致し測定は可能であった。

表5 各採気条件下の測定値の比較

T \ W	20l/min×1h	10l/min×3h	5l/min×6l	2l/min×12h	1l/min×24h
0 ~ 3	100	92	91	93	93
3 ~ 6	100	97			
6 ~ 9	100	96			
9 ~ 12	100	90	90		
12 ~ 15	100	90			
15 ~ 18	100	105	99		
18 ~ 21	100	105			
21 ~ 24	100	92	90		
平均	100	95		92	
濃度 (ppb)	11.7	11.1	10.7	10.7	10.9

W: 採気条件 T: 時間

しかし、シュウ酸ろ紙にはアンモニア捕集量に限界があり、100ppbの標準ガスを20l/minの通気速度で採気した場合、捕集量が200 μ g程度になると捕集効率は90%以下になることが確認された。一段のろ紙で試料捕集をする場合、捕集限界量はガス濃度、通気速度により多少異なると考えられるが最高200 μ g程度と推定される。

4. 大気中アンモニアの調査測定例

上記の検討結果に基づき、大気中のアンモニアの調査を行った。昭和57年4月から58年3月の期間に24回、川崎市内3カ所（田島、高津、多摩）で行った。測定にはろ紙ホルダーを直列に二段連結し、前段に粒子状物質捕集用テフロンろ紙（フロロポア・FP-065）、後段に今回検討を行ったシュウ酸ろ紙を装着した試料採取装置を用いた（図7）。試料は3l/minで24時間採取した。測定結果は図8に示した。

5. 総括

アンモニアの測定法としてシュウ酸ろ紙捕集—インドフェノール法について検討した結果をまとめると次のとおりである。

- (1) 試料捕集ならびに定量操作が簡便、迅速である。
- (2) 試料の回収率は良く、変動係数0.1~7%で精度良く定量できる。
- (3) 検出限界値は溶液吸収法に比べ、10 l/min で採気した場合は $\frac{1}{2}$ に、30 l/min で採気した場合は $\frac{1}{3}$ 程度に下げることができる。
- (4) 47 mm ϕ の捕集ろ紙を使用した場合、通気速度が30 l/min 以下ではほぼ100%の捕集効率であった。
- (5) 測定時間が通気速度の選択によって、数分から2日間程度にわたって設定できる。

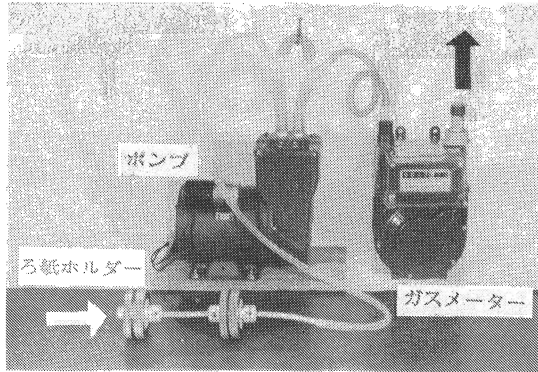


図7 試料採取装置

なお、粒子状物質とガスの分別捕集系においては、前段の粒子状物質捕集ろ紙上でガス状成分の捕集、または

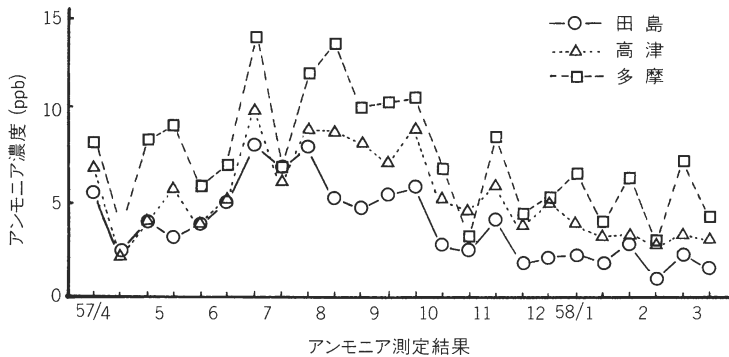


図8 アンモニア測定結果

粒子状物質の解離等の問題についての報告⁷⁾もあり、これらのことについてはさらに今後の課題と考える。

本報告の要旨は、第8回環境保全公害防止研究発表会および第22回大気汚染学会において発表した。

—引用文献—

- 1) 環境庁：環境大気調査測定方法等指針，pp.24~26, 1980.
- 2) 環境庁：環境測定分析参考資料，第3分冊，p. 182, 1978.
- 3) 大田幸雄他：大気中のガス，エアロゾル成分の変動とオキ

シダント濃度と気温との関係について，大気汚染学会誌，Vol. 13, No. 6, pp. 27~33, 1978.

- 4) 貴船育英他：ろ紙法による大気中微量アンモニアの定量法，分析化学，Vol. 18, No. 11, pp. 633~637, 1979.
- 5) 柳沢三郎：大気汚染の公害計測，pp. 198~202, 日本規格協会，1981.
- 6) 環境庁：環境測定分析参考資料，第5分冊，p. 62, 1978.
- 7) S. H. Cadle, R. J. Countess and N. A. Kelly : Nitric acid and Ammonia in Urban and Rural Locations. Atmospheric Environment. Vol. 16, No. 10, pp. 2501~2506, 1982.