

## <分析・測定>

# 新簡易二酸化窒素捕集器の開発とその性能\*

近藤 紘之\*\*・柳川 正男\*\*

## 1. 緒言

現在、わが国では、二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) は、大気汚染対策上、残された重要課題の一つとして、その環境基準の達成に鋭意努力中であると同時に、最近では身近な生活環境、とくに、室内汚染が問題となり個人被曝量の実態把握が要請されている代表的大気汚染物質の一つである。したがって、NO<sub>2</sub> の環境濃度を広範囲に測定することは、非常に重要であるが、高価な自動測定器だけでは十分な対応が困難であるため、従来から簡易測定法が利用されている。その中でも、とくに代表的なものとしてガラスビーズにトリエタノールアミン (以下 TEA と略す) を被覆したナイトレーションプレート法<sup>1)2)</sup> (以下 P 法と略す) や、ろ紙に炭酸カリウムや TEA を含浸した方法<sup>3)</sup> (以下 F 法と略す) などが広く知られ、また利用されている。

しかし、この簡易測定法の最大の欠点は、気象因子の影響、中でも風速の影響を強く受け、正確に NO<sub>2</sub> の環境濃度を評価できないと指摘されている点であろう。

したがって、風速の影響を減少するため、今までに種々の改良<sup>4)</sup>がなされて来たが、最近では、テフロン膜<sup>5)</sup> や毛細管<sup>6)7)</sup> の細孔を利用し、NO<sub>2</sub> が、この細孔を通過するプロセスを律速とした分子拡散型の簡易測定法が開発され、良好な結果を得たとの報告もある。

著者らは、ガスクロマトグラフの分離充填剤の担体として用いられている珪藻土 (C-22) 等の細孔が、前述した NO<sub>2</sub> の分子拡散型捕集器として有効であろうと考え、TEA を C-22 に被覆したものを NO<sub>2</sub> 捕集剤とした新簡易二酸化窒素捕集器 (以下 N 法と略す) を開発した。また、従来から頻繁に利用されてきた P および F 法と新たに開発した N 法との性能比較を、環境測定を同時に実施することによって検討したので、それらの結果を合せて報告する。

## 2. 新簡易二酸化窒素捕集器の開発

### 2.1 実験

#### 1) 試薬

メチルアルコール：特級、和光純薬

TEA：特級、和光純薬

NO<sub>2</sub> 標準ガス：パーミカル、有効長 1 cm、ガステック製

ザルツマン試薬：スルファニル酸 5 g (特級)、酢酸 50 ml (特級) および N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン二塩酸塩 0.05 g (特級) を 1 l のメスフラスコに溶解して調製した。

C-22, Uniport B：40~60メッシュ、ガスクロ工業製

XAD-2：アンバーライト、オルガノ製

#### 2) 実験装置および実験方法

実験装置を図 1 に示した。NO<sub>2</sub> 標準ガスはパーミエーションチューブを用い、その濃度は窒素酸化物自動測定記録計 (GPH-70型：電気化学計器製) で測定した。TEA を被覆した C-22 等に対する NO<sub>2</sub> 捕集量の時間、NO<sub>2</sub> 濃度、温度による影響を調べるため、捕集剤の 0.5

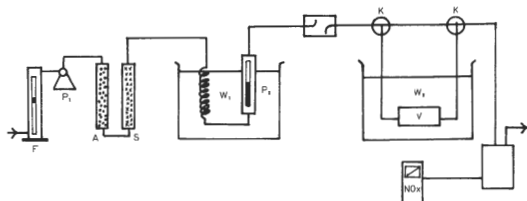


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for model experiment

F : Flow meter S : Silicagel

P<sub>1</sub> : Pump P<sub>2</sub> : NO<sub>2</sub> permeation tube

A : Active carbon W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub> : Thermostat

K : 3-way stopcock V : Reaction vessel

NO<sub>x</sub> : Saltzman NO<sub>x</sub> analyser

\* Development and Characterization of a new and simplified Sampler for Measurement of Nitrogen Dioxide in Ambient Air

\*\*Hiroyuki KONDO, Masao YANAGAWA (福岡県衛生公害センター) Fukuoka Environmental Research Center

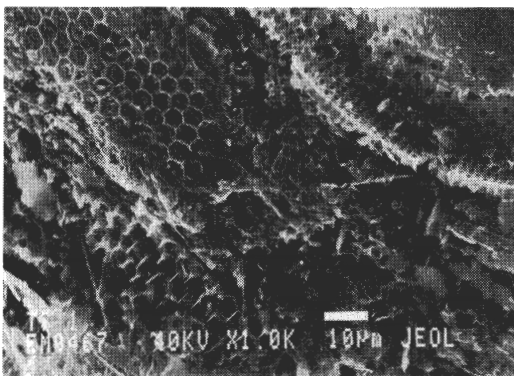
Table 1 Physical and chemical characterization of supports \*

		C - 22	Uniport B	XAD - 2
Free fall density(g/ml)		2.15	2.36	1.08
Packed density (g/ml)		0.38	0.20	
Pore size ( $\mu\text{m}$ )		>5	>5	0.01
Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		2	1	300
Composition (%)	SiO <sub>2</sub>	91.0	90.0	copolymers of styrene and dibutylbenzene
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	3.6	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	1.4	

\* These data are cited from maker's catalog



(I)



(II)

Photograph 1 SEM of XAD-2 (I) and C-22 (II)  
JEOL, 1200EX-ASID10: 40KeV

gを精秤し反応器 (V) に入れ、NO<sub>2</sub> 標準ガスを流して NO<sub>2</sub> を捕集させた。捕集後、共栓付試験管に捕集剤を取り出し、ザルツマン試薬100 ml で NO<sub>2</sub> を抽出し 545 nm で比色定量した。

### 3) TEA 保持剤の検討

TEA を保持するための担体としてガスクロマトグラフ充填剤の担体に使用される珪藻土の C-22, Uniport B およびスチレンとジビニールベンゼンの共重合体であるアンバーライト XAD-2 を検討した。それらの物理化学的性状を表 1 に示した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) による C-22 および XAD-2 の表面状態観察を行った。

### 4) NO<sub>2</sub> 捕集剤の調製

C-22 および Uniport B については、100 g の担体を細い粒子が無くなるまで水洗し、つぎに約 300 ml のメチルアルコールで洗ったのち、メチルアルコール 450 ml に溶解した TEA 45.5 g (0.30 moles) を添加する。これをロータリーエバポレーターのナス型フラスコに入れて約 2 時間攪拌したのち、減圧蒸留してメチルアルコールを除去する。調製された捕集剤の TEA 含有量の測定は、捕集剤から TEA を水で抽出し、全窒素分析装置 (TN-01, 三菱化成(株)製) を用いて行った。XAD-2 については、水洗処理は行わずメチルアルコール洗浄のみを行い、以下同様にして TEA を被覆した。

## 2・2 結 果

### 1) 保持剤の表面構造と TEA 含有量

C-22 および XAD-2 の SEM 像を写真 1 に示した。ま

Table 2 Absorption rate of NO<sub>2</sub>

	C - 22	Uniport B	XAD - 2
Amount of TEA (mmole/g)	2.0	1.5	1.8
Absorption rate ( $\mu\text{g}/\text{hr}$ )	5.88 - 6.72	6.72 - 7.77	0.63 - 0.84

Concentration of NO<sub>2</sub> : 0.42ppm

た、TEA 含有量は表 2 に示すように 1.5 ~ 2.0 mmoles/g の範囲にあり、計算値とほぼ一致していた。

2)- NO<sub>2</sub> 捕集量と時間の関係

3 種の捕集剤について、NO<sub>2</sub> 濃度 0.42 ppm、温度を 30℃ に固定し、捕集時間を変化させて NO<sub>2</sub> 捕集量と時間の関係を検討し図 2 の結果を得た。その傾きから捕集速度を求めて表 2 に示した。また、捕集剤の C-22 につ

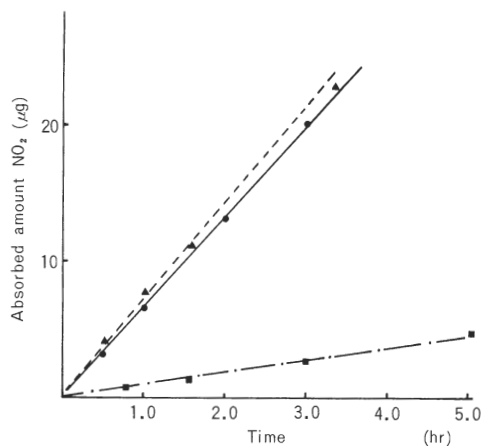


Fig. 2 Relation between absorbed amount of NO<sub>2</sub> and time  
 Concentration of NO<sub>2</sub> : 0.42 ppm  
 Temperature : 30°C  
 ● : C-22/TEA  
 ▲ : UniportB/TEA } 0.5 g  
 ■ : XAD-2/TEA

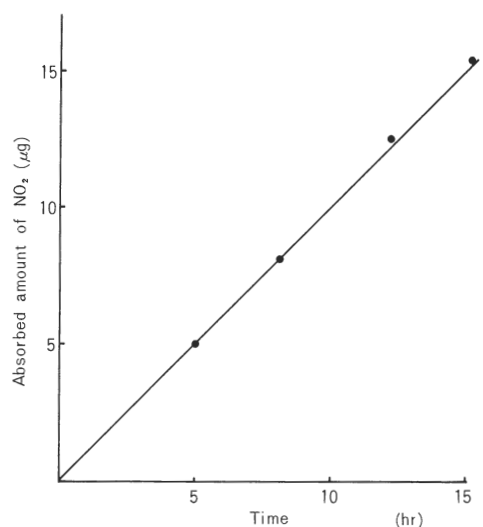


Fig. 3 Relation between absorbed amount of NO<sub>2</sub> and time  
 Concentration of NO<sub>2</sub> : 0.015 ppm, Temperature : 30°C C-22/TEA : 0.5g

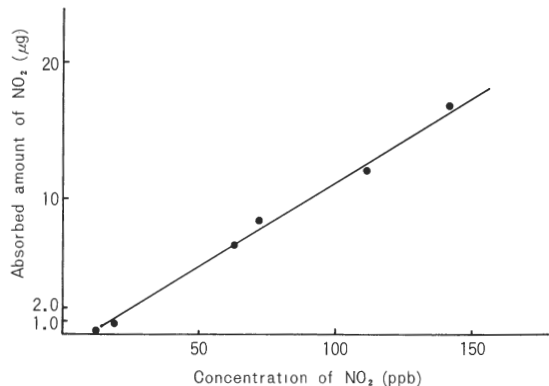


Fig. 4 Relation between absorbed amount and concentration of NO<sub>2</sub>  
 C-22/TEA : 0.5g  
 Reaction time : 2.0 hrs  
 Temperature : 30°C

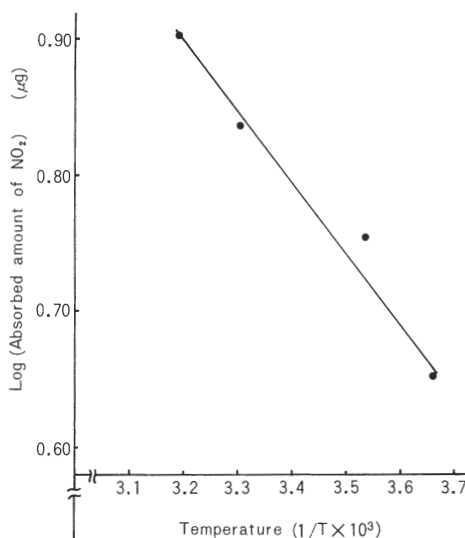


Fig. 5 Relation between absorbed amount of NO<sub>2</sub> and temperature  
 Concentration of NO<sub>2</sub> : 0.075 ppm  
 C-22/TEA : 0.5g  
 Reaction time : 2.0 hrs

いて NO<sub>2</sub> 濃度が 0.015 ppm の低濃度についても同様に調べ、図 3 の結果を得た。

3) NO<sub>2</sub> 捕集量と濃度の関係

調製した C-22 捕集剤について、捕集時間 2 時間、温

Table 3 Stability of NO<sub>2</sub> absorbed by C-22 coated with TEA

Elapse of time (hr)	0	18	70	145
Stability	1.0	1.07	1.10	0.92

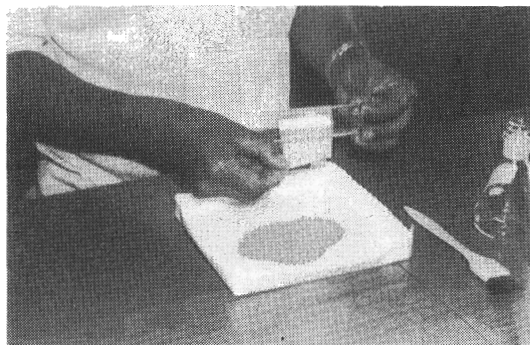
度30℃に固定しNO<sub>2</sub>濃度を変化させてNO<sub>2</sub>捕集量と濃度の関係を検討し図4に結果を示した。両者の関係は、ほぼ直線性を示していた。

#### 4) NO<sub>2</sub>捕集量と温度の関係

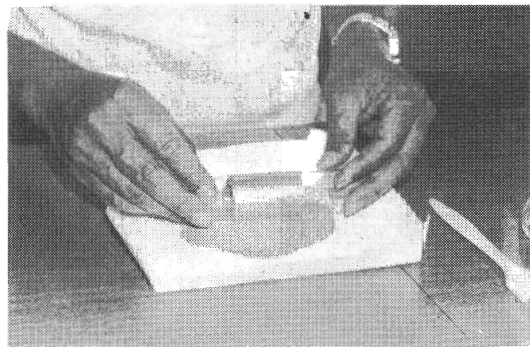
調製したC-22捕集剤について、NO<sub>2</sub>濃度0.075 ppm、捕集時間2時間に固定し、温度を変化させて、NO<sub>2</sub>捕集量と温度の関係を調べ図5に示した。

#### 5) NO<sub>2</sub>捕集後の安定性

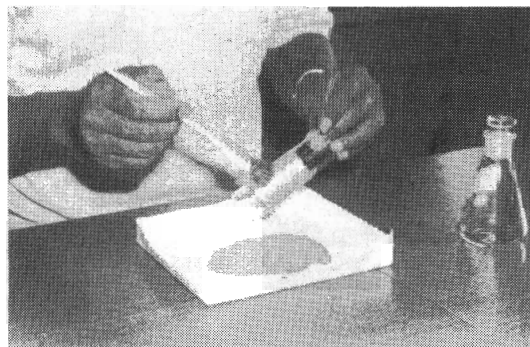
調製したC-22捕集剤に、NO<sub>2</sub>濃度0.45 ppm、2.7時間、20℃でNO<sub>2</sub>を捕集後、室温で三角フラスコに保存した場合の安定性について調べた。結果は表3に示すように



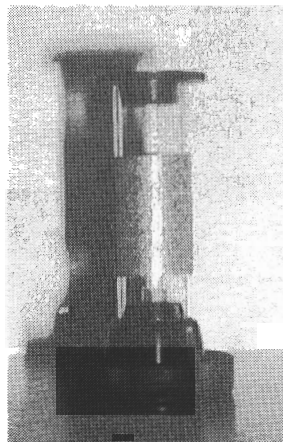
Photograph 2



Photograph 3



Photograph 4



Photograph 5

約6日間は安定であることが分った。

### 2・3 新簡易二酸化窒素捕集器の作製方法

環境大気中二酸化窒素測定に用いる捕集器を次の要領で作製した。

#### 1) 器 材

NO<sub>2</sub>捕集剤：前述のとおり調製した。

アルミテープ：AL-50，ニチバン(株)製

両面テープ：ナイスタック，ニチバン(株)製

ガラス管：直径32 mm × 長さ10 cm

#### 2) 作製方法

- a) 片面粘着剤付アルミテープを適当な長さに切り、(たとえば10 cm ならば50 cm<sup>2</sup>になる。)四隅に両面テープをはり付け粘着面を表にして、ガラス管に巻き付ける。
- b) 離罫紙をとり、重量(W<sub>1</sub>)を測定する(写真2)。
- c) ろ紙で適当な大きさ(15 cm × 15 cm × 2.5 cm)に作った箱にNO<sub>2</sub>捕集剤を入れる。
- d) アルミテープの粘着面を捕集剤に軽く押しつけNO<sub>2</sub>捕集剤を付着させる(写真3)。
- e) アルミテープに付着した捕集剤から、付着していない余分の捕集剤をハケで取り除き、重量(W<sub>2</sub>)を測定する。W<sub>2</sub>-W<sub>1</sub>は、NO<sub>2</sub>捕集剤の付着量である(写真4)。
- f) 作製した捕集器を、雨にぬれないような方法(たとえばシェルター内)で環境に曝露する。室内環境測定に使用する場合には、NO<sub>2</sub>捕集剤を付着したアルミテープを針金等でつるして使用してもよい。
- g) 作製した捕集器を写真5に示した。

### 3. 新簡易二酸化窒素捕集器の性能

NO<sub>2</sub>捕集量に対する時間、濃度および温度の影響に

については前述のとおりであるが、実験装置の関係で検討できなかった風速、湿度の影響および実用性についての検討を、環境大気中二酸化窒素の測定を実施することによって行った。

3・1 調査方法

1) 測定項目および装置

測定項目および装置は次に記すとおりである。

NO<sub>2</sub> 捕集量：N, P, F 法による簡易捕集器

NO<sub>2</sub> 濃度：GPH-70, 電気化学計器製

気 温：A-1230, 測温抵抗体法, 小笠原計器製作所製

湿 度：静電容量法, 小笠原計器製作所製

風 速：風車, 交流発電機法, 小笠原計器製作所製

2) 調査方法

捕集器の調製方法は、N 法については、前述したとおりで P, F 法は過去に報告<sup>1)</sup>された方法に準拠した。

Table 4 Measurement result of four factors for absorbed amount of NO<sub>2</sub>

Season	Run	NO <sub>2</sub> concentration (ppb)	Temperature (°C)	Wind velocity (m/sec)	Humidity (%)	Absorbed amount of NO <sub>2</sub>		
						N(μg/hr·g)	P(μg/hr·100cm <sup>2</sup> )	F(μg/hr·100cm <sup>2</sup> )
Spring	1	25.4	12.8	1.0	73.2	5.1	6.1	4.9
	2	31.2	12.8	0.8	54.8	7.3	5.0	3.8
	3	23.0	15.8	1.2	54.8	6.7	4.9	3.2
	4	12.3	19.8	1.5	63.3	4.5	3.7	2.4
	5	15.5	11.0	1.4	70.3	3.7	3.2	2.6
	6	17.3	12.8	1.3	66.8	4.3	2.8	2.6
	7	28.6	15.3	1.0	54.6	7.8	4.1	3.0
	8	15.3	18.1	0.9	56.6	4.6	1.9	2.0
	9	11.0	20.8	1.7	75.2	2.6	2.6	2.7
	10	21.0	16.9	1.3	80.2	5.2	4.7	4.9
	11	24.0	15.5	1.1	71.2	5.4	4.9	3.8
	12	24.0	17.8	0.9	75.3	5.5	5.7	4.2
	13	22.0	17.1	1.2	72.5	5.3	4.2	3.9
	14	28.0	18.1	0.8	67.1	8.3	4.7	4.3
Summer	15	13.7	21.0	0.9	57.5	4.2	2.2	1.6
	16	14.8	25.1	0.7	61.5	4.7	2.9	2.7
	17	15.0	23.2	1.9	61.4	5.0	1.8	1.5
	18	9.9	23.9	1.4	57.5	3.3	1.3	1.4
	19	12.8	22.6	0.9	81.3	3.7	3.0	3.1
	20	5.5	27.6	1.2	71.8	1.9	1.6	1.6
	21	15.8	25.3	0.8	83.8	3.9	2.5	2.5
	22	14.7	23.0	0.9	72.6	4.2	3.8	3.5
	23	30.0	21.4	0.9	68.8	6.5	4.3	3.4
	24	19.0	21.4	1.0	74.7	4.5	4.0	3.4
Winter	25	23.0	8.8	1.9	62.4	4.7	6.2	3.7
	26	17.8	1.7	1.5	62.2	2.5	3.4	1.7
	27	21.0	4.6	1.0	53.2	3.7	3.7	1.9
	28	23.0	6.4	1.0	58.2	4.9	5.9	2.8
	29	21.0	4.0	0.9	71.1	4.2	7.2	4.1
	30	21.0	0.8	0.6	73.7	3.1	4.4	3.4
	31	22.0	1.3	1.1	56.9	4.0	5.2	2.3
	32	15.0	1.9	1.9	44.2	2.4	3.0	0.8

Table 5 Simple correlation coefficient

Season	NO <sub>2</sub> concentration	Temperature	Wind velocity	Humidity	n	
N	Total	0.786	0.141	-0.341	-0.115	32
	Spring	0.876	-0.122	-0.757	-0.495	14
	Summer	0.939	-0.662	-0.107	-0.151	10
	Winter	0.888	0.770	-0.186	0.213	8
P	Total	0.737	-0.516	-0.239	0.089	32
	Spring	0.729	-0.215	-0.463	0.195	14
	Summer	0.778	-0.535	-0.591	0.403	10
	Winter	0.729	0.545	-0.248	0.544	8
F	Total	0.653	-0.004	-0.407	0.538	32
	Spring	0.638	-0.122	-0.395	0.500	14
	Summer	0.614	-0.373	-0.643	0.574	10
	Winter	0.738	0.426	-0.415	0.835	8

N : new method p : nitration plate method

F : filter paper method

Table 6 Partial correlation coefficient

Season	NO <sub>2</sub> con.	Tem.	Wind velocity	Humidity n		
N	Total	0.924 *	0.830 *	-0.001	-0.482 *	32
	Spring	0.859	0.608	0.059	-0.582	14
	Summer	0.925	-0.047	0.198	-0.451	10
	Winter	0.769	0.611	-0.187	-0.402	8
P	Total	0.699 *	-0.518 *	0.052	0.471 **	32
	Spring	0.718	0.090	0.201	0.528	14
	Summer	0.706	-0.350	-0.382	0.520	10
	Winter	0.513	0.291	0.052	0.470'	8
F	Total	0.806 *	0.085	0.017	0.775 *	32
	Spring	0.826	0.238	0.058	0.386	14
	Summer	0.526	-0.250	-0.546	0.556	10
	Winter	0.352	0.509	0.021	0.890	8

N : new method p : nitration plate method

F : filter paper method

\* p < 0.01 \*\* p < 0.05

曝露は環境測定車の屋上に、それぞれ2個ずつ、紀本式シェルター内に入れ、約2日間行った。調査は春、夏、冬季に実施した。回収後、N法ではアルミテープをガラス管から外し捕集剤が脱落しないようにハサミで切り、共栓付試験管に入れ、ザルツマン試薬約100 mlで抽出後、メスアップして545 nm で比色定量し、NO<sub>2</sub>量を求めた。P・F法による定量法は従来の方からに従った。また、測定車に搭載している窒素酸化物自動測定器および気象計を平行運転することによってNO<sub>2</sub>濃度および気象を測定した。

### 3.2 調査結果

調査結果を表4に示した。このデータを用いて捕集量に影響を与える因子について、統計解析を行った。

#### 1) 相 関 係 数

簡易捕集器によるNO<sub>2</sub>捕集量とNO<sub>2</sub>濃度、気温、湿

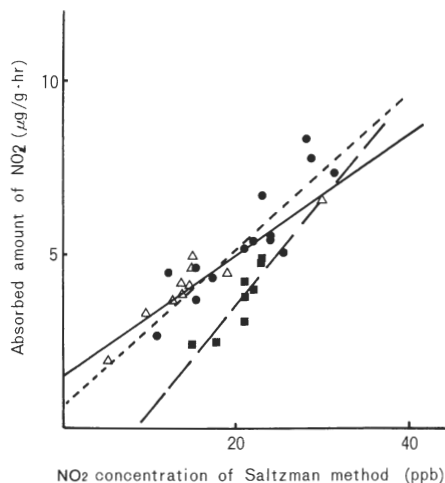


Fig. 6 Linear regression equation of the new method

● : Spring :  $Y = 0.224X + 0.665$  ( $r = 0.879$ ), ———

△ : Summer :  $Y = 0.175X + 1.509$  ( $r = 0.927$ ), - - - -

■ : Winter :  $Y = 0.308X - 2.627$  ( $r = 0.889$ ), — — —

度、風速間の単相関係数および偏相関係数を、季節ごとおよび季節を通した場合に層別し表5、6に示した。また、N、P、F法によるNO<sub>2</sub>捕集量とザルツマン法による自動測定器のNO<sub>2</sub>濃度との相関図を、季節ごとに図6~8に示し、それらの単回帰直線を求めた。

#### 2) 重回帰分析

ザルツマン法による自動測定器のNO<sub>2</sub>濃度を目的変数にNO<sub>2</sub>捕集量、気温、風速、湿度を説明変数とした重回帰分析をN、PおよびF法について実施し、表7に示す重回帰式および重相関係数を得た。また、それらの重回帰式からのNO<sub>2</sub>濃度と実測値の差を残差(residual)として求め、表8に示した。

#### 3) 新法と従来法の比較

Table 7 Multiple regression analysis

Linear multiple regression equation	Multiple correlation coefficient	Coefficient of determination
N : $Y = 3.550X - 0.444T - 1.009V + 0.110H + 3.481$	0.947	0.897
P : $Y = 3.209X + 0.079T - 4.026V - 0.193H + 22.703$	0.801	0.641
F : $Y = 5.222X - 0.136T - 2.604V - 0.377H + 33.756$	0.868	0.754

Y : NO<sub>2</sub> concentration of Saltzman method(ppb)

X : amount of NO<sub>2</sub> (µg/g·hr) ; (µg/100cm<sup>2</sup>·hr)

T : temperature (°C) V : wind velocity (m/sec) H : humidity (%)

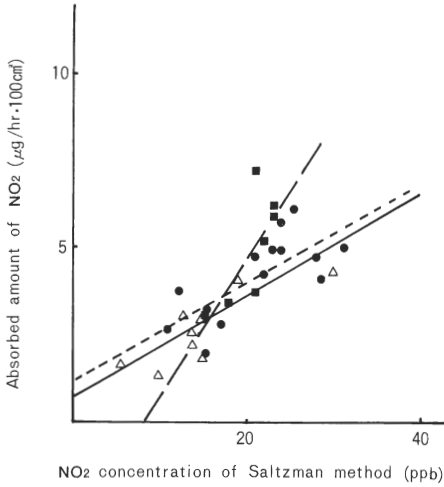


Fig. 7 Linear regression equation of Nitration plate method  
 ● : Spring :  $Y = 0.142X + 1.151$  ( $r = 0.730$ ),  
 .....  
 △ : Summer :  $Y = 0.147X + 0.671$  ( $r = 0.755$ ),  
 ——  
 ■ : Winter :  $Y = 0.396X - 3.230$  ( $r = 0.730$ ),  
 ---

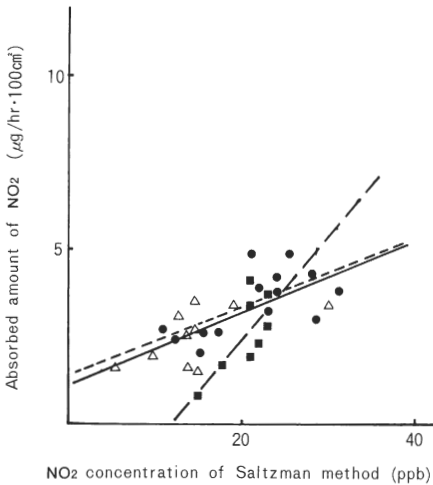


Fig. 8 Linear regression equation of Filter paper method  
 ● : Spring :  $Y = 0.096X + 1.339$  ( $r = 0.639$ ),  
 .....  
 △ : Summer :  $Y = 0.106X + 1.056$  ( $r = 0.606$ ),  
 ——  
 ■ : Winter :  $Y = 0.300X - 3.562$  ( $r = 0.739$ ),  
 ---

NO<sub>2</sub> 捕集量およびブランク値を比較し表9に示した。

Table 8 Estimate value of three methods by multiple regression analysis

Run	Measure value M(ppb)	Estimate value			Residual		
		Ne	Pe	Fe	M-Ne	M-Pe	M-Fe
1	25.4	22.7	25.1	27.3	2.7	0.3	-1.9
2	31.2	28.9	25.9	29.1	2.3	5.3	2.1
3	23.0	24.9	24.2	24.5	-1.9	-1.2	-1.5
4	12.3	16.0	17.9	15.8	-3.7	-5.6	-3.5
5	15.5	17.9	14.6	15.6	-2.4	0.9	-0.1
6	17.3	19.0	14.6	17.0	-1.7	2.7	0.3
7	28.6	29.2	22.5	24.1	-0.6	6.1	4.5
8	15.3	17.1	15.7	18.0	-1.8	-0.4	-2.7
9	11.0	10.0	11.3	12.2	1.0	-0.3	-1.2
10	21.0	21.8	18.4	23.4	-0.8	2.6	-2.4
11	24.0	22.4	21.5	21.7	1.6	2.5	2.3
12	24.0	22.4	24.2	22.5	1.6	-0.2	1.5
13	22.0	21.5	18.7	21.3	0.5	3.3	0.7
14	28.0	31.4	23.0	26.3	-3.4	5.0	1.7
15	13.7	14.2	16.4	15.0	-0.5	-2.7	-1.3
16	14.8	14.9	19.3	19.3	-0.1	-4.5	-4.5
17	15.0	15.5	10.6	10.2	-0.5	4.4	4.8
18	9.9	9.4	11.7	12.2	0.5	-1.3	-2.3
19	12.8	14.4	14.5	13.6	-1.6	-1.7	-0.8
20	5.5	4.7	11.3	8.1	0.8	-5.8	-2.6
21	13.8	14.2	15.3	9.6	-0.4	0.5	4.2
22	14.7	15.0	19.1	19.1	-0.3	-4.4	-4.4
23	30.0	23.8	21.3	20.3	6.2	8.7	9.7
24	19.0	17.0	18.8	17.8	2.0	0.2	1.2
25	23.0	21.2	23.6	23.3	1.8	-0.6	-0.3
26	17.8	16.7	15.7	15.0	1.1	2.1	2.8
27	21.0	19.5	20.6	20.3	1.5	0.4	0.7
28	23.0	23.2	26.9	22.9	-0.2	-3.9	0.1
29	21.0	23.5	28.3	25.4	-2.5	-7.3	-4.4
30	21.0	21.4	20.2	22.0	-0.4	0.3	-1.0
31	22.0	22.1	24.1	21.2	-0.1	-2.1	0.8
32	15.0	14.0	16.3	16.0	1.0	-1.3	-1.0
Standard deviation					1.95	3.63	3.01

Table 9 Comparison of three methods

Method	N	P	F
Amount of TEA(mmole/100cm <sup>2</sup> )	3.20	10.9	0.65
Absorbed amount of NO <sub>2</sub> (µg/100cm <sup>2</sup> ·hr, for20ppb)	7.6	4.1	3.1
Blank value(Absorbance)	0.01	0.08	0.01

N : New method, P : Nitration plate method,  
 F : Filter paper method

TEA 保持剤として、C-22, Uniport B および XAD-2 を比較検討した結果、NO<sub>2</sub> の捕集速度は TEA の含有量がほぼ同程度であるにもかかわらず、C-22 および Uniport B の場合、XAD-2 に比較して約10倍の大きさであった。この原因は、写真1(Ⅱ)で明らかのように、C-22 の表面は凹凸が多く、孔径も XAD-2 に比較して非常に大きいためと考えられる。したがって、高感度な NO<sub>2</sub> 捕集剤を調製するためには、珪藻土担体の方が XAD-2 に優っている事が分った。また、XAD-2 につ

#### 4. 考 察

##### 1) 新簡易二酸化窒素捕集器の開発について

いては、写真1 (I) で分るように表面の凹凸は無く、外見はガラスビーズと同様なため、NO<sub>2</sub>の捕集が表面のTEAだけで起り、内部のそれは捕集に作用しないものと考えられた。この結果は、ガラスビーズにTEAを被覆した場合と同様であり、風速の影響を受けることが容易に推測されるため、TEA保持剤として使用することから除外した。また、C-22とUniport Bは、ほとんど同じ性状の物質であるが、C-22の機械的強度がUniport Bに比べて大きく簡易捕集器の作製(2・3, 2, d))が容易であったため、C-22を使用することに決定した。つぎに、C-22にTEAを保持した捕集剤について、NO<sub>2</sub>捕集量と時間、濃度、温度の関係では、時間、濃度とはほぼ直線性を示し、温度についてはArrheniusの式を満足していた。ただし、濃度関係では、濃度範囲が限定されると前述したとおり直線性がみられるものの、0.42 ppmの高濃度と0.015 ppmの低濃度では、その捕集速度に差がみられ低濃度での捕集速度が大きかった。この原因については明らかでなく、今後の検討課題である。

つぎに、風速、湿度の影響については、実験装置の点から、また前述したように濃度の差により捕集速度に差が見られることから、実験室のモデル実験によらず、環境測定を実施することによって検討した。

## 2) 新簡易二酸化窒素捕集器の性能について

表5, 6に示す単および偏相関係数の結果から、N法のNO<sub>2</sub>捕集量と自動測定器のNO<sub>2</sub>濃度との関係が、季節を通した場合あるいは季節ごとに層別した場合のいずれにおいても、他の2法に比較して最良であり、とくに偏相関係数では顕著であった。この結果は図6, 7, 8の相関図のバラツキとも一致している。また、季節別にみると冬季の単回帰直線は3法とも負の切片を示し、偏相関係数も他の2季に比較して低下している点の特徴であり、その傾向はP, F法について著しかった。この原因は、冬季の気温の低下によるNO<sub>2</sub>捕集量の減少のためと推定された。したがって、NO<sub>2</sub>捕集量に対する温度の影響を季節を通した場合の偏相関係数で評価すると、N, P法にはその影響がみられるものの、F法ではほとんど影響がみられなかった。しかし、冬季の場合には3法共に影響が現われ、温度がNO<sub>2</sub>捕集量に対して重要な因子であり、とくに冬季に影響が大きいことが分った。この事実は、大喜多<sup>8)</sup>、井上<sup>9)</sup>らの報告と一致していた。ちなみに、温度の季節ごとの日変化を図9に示した。つぎに、最大の関心事であった風速の影響は、全体的に偏相関係数が小さく影響は小さいものと推測された。しかし、実験室での基礎実験では、従来の簡易捕集器は、風速の影響が明確に現われると報告<sup>10)</sup>されているが、本報の環境大気の実測定においては、種々の因子

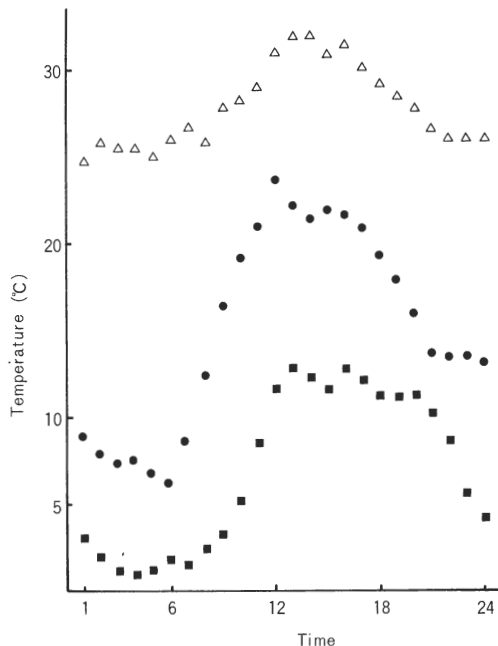


Fig. 9 Change of temperature

● : Spring (59.4.24)

△ : Summer (58.7.3)

■ : Winter (59.1.10)

が複合するためか、その影響が明確にならなかった。この理由として、2日間の曝露期間中の風速が平均化されたため、あるいは、紀本式シェルター内に、簡易捕集器を置いたためとも考えられる。この事実は、植松<sup>11)</sup>あるいは窪田<sup>12)</sup>らの、二酸化鉛法による硫酸化物の簡易測定法の結果とも一致し、また季節ごとの風速の日変化を示す図10からも予想されることであった。したがって、この実測定の結果から、著者らが開発したN法が、分子拡散型として作用しているか否かのデータは得られず今後の課題となった。つぎに、湿度の影響は3法ともにみられるが季節による差は認められなかった。これは、湿度の日変化を季節ごとに示した図11から分るように、日変化はみられるものの季節にはほとんど差がみられないことに一致している。また、N法のみ他の2法とは効果が逆であるのが特異的であるが、その原因はTEAのNO<sub>2</sub>捕集機構に関連することと考えられるため、今後の研究課題といえよう。

ここに、気象因子として温度、湿度、風速の影響をみたが、風速はさておき温度、湿度の影響が明確に現われるにもかかわらず、従来から簡易捕集器については、風速にのみ関心が持たれたのは何故であろうか。著者らは、早川<sup>13)</sup>らが指摘するごとく、従来の1ヵ月間曝露による環境二酸化窒素の評価においては、湿度、風速よりも

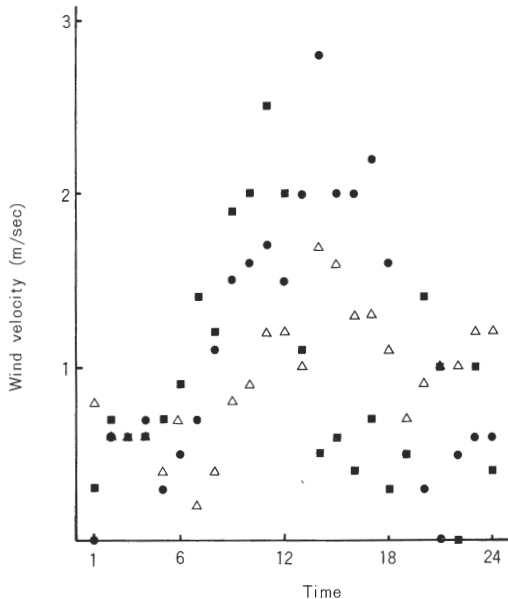


Fig. 10 Change of wind velocity  
 ● : Spring (59.4.24)  
 △ : Summer (58.7.3)  
 ■ : Winter (59.1.10)

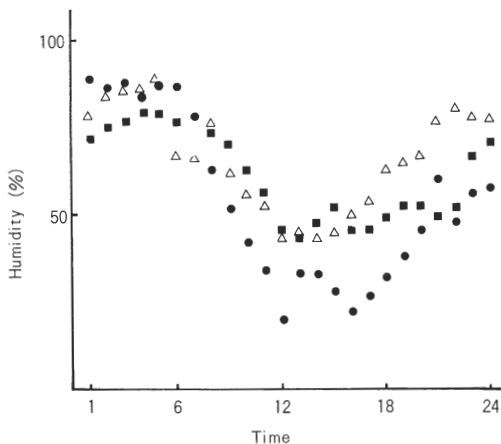


Fig. 11 Change of humidity  
 ● : Spring (59.4.24)  
 △ : Summer (58.7.3)  
 ■ : Winter (59.1.10)

しる湿度を重要視しなければならないと考える。したがって、簡易捕集器のNO<sub>2</sub>捕集量からNO<sub>2</sub>濃度を評価するためには、年間を少なくとも三季に分け、NO<sub>2</sub>捕集量と濃度間の回帰直線を求めるか、あるいは、気象因子を加味した重回帰直線から評価すべきであると考える。

つぎに、重回帰分析の結果は、N法の重相関係数が最良で、自動測定器による二酸化窒素実測値に対する残

差が10%以内のデータ数はN法22(68.7%)、P法13(40.6%)、F法18(56.2%)であった。また、15%以内で評価した場合もN法29(90.6%)、P法17(53.1%)、F法20(62.5%)とN法の精度が最も良好であった。

### 3) 新簡易二酸化窒素捕集器の特長

新法の従来法に対する長所として次の点があげられる。

- (1) 精度が良好である。
- (2) NO<sub>2</sub>捕集剤の調製法が簡便で、安定性も良好なため、その長期間保存(約半年)が可能である。
- (3) したがって、必要に応じて、短時間(20~30分/5個)にNO<sub>2</sub>捕集器を作製することができる。
- (4) 捕集面積が広いため、表9に示すように感度が良好であり、必要に応じて捕集面積を変えることが可能なため短時間(数時間)曝露にも利用できる。
- (5) NO<sub>2</sub>捕集剤のブランク値が小さく、またNO<sub>2</sub>捕集後の安定性も良好である。
- (6) 材料費は、50 cm<sup>2</sup>の捕集面積当り約80円と安価である。

## 5. 結 語

今回開発した簡易二酸化窒素捕集器の性能比較を、従来から利用されているナイトレーションプレート法とろ紙法を環境測定に並用することにより検討した。その結果、性能および捕集器の作製方法ともに新法が優れていることが分かった。また、材料費もナイトレーションプレート法より安価である。また、気象因子がこれら簡易捕集器に与える影響を偏相関係数によって検討した結果、温度、湿度の影響は確認されたが、最も関心事であった風速の影響は曝露期間中の風速が平均化されたため明らかにならなかった。したがって、これらの簡易捕集器の長期間曝露によるNO<sub>2</sub>捕集量を、環境大気中の二酸化窒素濃度評価に利用する場合には、風速よりむしろ温度を重要視しなければならないと考える。また、室内環境(作業環境)の測定に応用する場合も同様であるが、最近、興味を持たれている個人被曝量調査に応用する場合には、温度、湿度に加えて風速も重要な因子となるであろう。

つまり、簡易捕集器がどのような目的に利用されるかによって、影響因子を考慮すべきであり、その結果、気象因子の影響をより減少させることができ、簡易捕集器による環境評価が現在以上に有効な手法となるものと確信する。

本報では、短期間曝露の検討結果を報告したが、長期間曝露、あるいは、個人被曝量調査についての応用も現在検討中である。

最後に、この研究にあたりご指導、ご鞭撻を賜った福岡県衛生公害センター所長高橋克巳博士、同環境科学部長野村稔氏および同大気課長武藤博昭氏に深謝する。

(昭和58年11月第28回および昭和59年11月第29回大気汚染学会ならびに昭和59年12月環境庁主催第11回環境保全公害防止研究発表会において一部を発表した。)

#### —引用文献—

- 1) 佐藤静雄, 井上勇, 石塚謙一, 市橋正之: 大気中のNO<sub>2</sub> 相対濃度測定法について, 公害と対策, Vol.13, No. 3, pp.292~297 (1977)
- 2) 早川守彦, 長尾善一郎, 国分良治: トリエタノールタミンプレート法によるNO<sub>2</sub> 測定において気象因子の及ぼす影響, 大気汚染学会誌, Vol.16, No.4, pp.232~238 (1981)
- 3) 大塚幸雄, 村上武弘, 金子幹宏, 佐野貞雄, 和田裕: トリエタノールアミンろ紙を用いる大気中の二酸化窒素, 二酸化硫黄およびホルムアルデヒドの大気汚染度測定法, 大気汚染学会誌, Vol.13, No.13, pp.233~238 (1978)
- 4) 天谷和夫: 風の影響をうけない高効率大気汚染物質簡易捕集器, 第21回大気汚染学会講演要旨集, 315 (1980)
- 5) 天谷和夫: 風の影響をうけない小型捕集器, 第20回大気汚染学会講演要旨集, 480 (1979)
- 6) 青木一幸: 分子拡散を利用したサンプリング法について—NO<sub>2</sub> 測定への応用—, 第19回大気汚染学会講演要旨集, 240 (1978)
- 7) 前田裕行, 平野耕一郎: NO, NO<sub>2</sub> の同時測定用パーソナルサンプラーの検討, 第22回大気汚染学会講演要旨集, 497 (1981)
- 8) 大喜多敏一, 太田幸雄: トリエタノールアミンろ紙による大気中のNO<sub>2</sub> の捕集効率について, 第20回大気汚染学会講演要旨集, 479 (1979)
- 9) 井上勉, 伊達正雄: 窒素酸化物簡易測定法について, 第19回大気汚染学会講演要旨集, 239 (1978)
- 10) 中山稔夫, 矢田部照夫: NO<sub>2</sub> 簡易測定法の測定精度の検討—風洞を用いた風速の影響—, 大気汚染学会誌, Vol.17, No. 1, pp.1~9 (1982)
- 11) 植松澄子, 功刀正行, 松本茂, 溝口次夫: 風速の影響を考慮した二酸化鉛による亜硫酸ガスの測定, 第21回大気汚染学会講演要旨集, 319 (1980)
- 12) 窪田正彦: 二酸化鉛円筒法における測定値についての若干の検討, 第21回大気汚染学会講演要旨集, 313 (1980)