

2 T E A プレート法による大気中の硫黄酸化物及び二酸化窒素の同時測定

Cumulative Survey Technique for Atmospheric NO₂ and Sulfation

吉 田 美登利	Midori YOSHIDA
永 野 敏	Satoshi NAGANO
佐 藤 静 雄	Shizuo SATO
鈴 木 茂	Shigeru SUZUKI
高 橋 篤	Atushi TAKAHASHI

1. はじめに

川崎市では二酸化鉛法により硫黄酸化物濃度を、トリエタノールアミン(以下 T E A)プレート¹⁾²⁾法により二酸化窒素濃度の測定を行ってきた。これら簡易測定法は、相対濃度を把握する上で有効な手段であるものの、いずれの方法も気象要因の影響を受けるなど、測定値の絶対的評価には問題点がある。³⁾⁴⁾⁵⁾

川崎市における二酸化鉛法による硫黄酸化物濃度は昭和44年以降急激に減少し、昭和52年からは市内全測定地点で年平均値が $1\text{ mg} \cdot \text{SO}_3/\text{day} / 100\text{ cm}^3$ 以下の濃度となり、現在に至るまではほぼ横ばい、ないし若干の減少傾向の状態である。

川崎市内で最も低濃度を示す多摩、麻生地区では $0.1\text{ mg} \cdot \text{SO}_3/\text{day} / 100\text{ cm}^3$ 前後の値を示し、二酸化鉛法による重量分析では測定限界に近い値になりつつある。

このように硫黄酸化物汚染が軽減された現在、二酸化鉛法は調製、分析に時間と手間がかかり、多量の二酸化鉛を使用するためコストが高く、労働衛生、分析後の二酸化鉛の廃棄処理など汚染の問題がある等の理由により二酸化鉛法の見直しに至った。

硫黄酸化物を二酸化鉛法に比べ簡便、迅速に測定出来、かつ安価でクリーンアナリシスであること、相対濃度として従来の環境濃度モニターが継続可能であること等を目的として、T E A プレート法により二酸化窒素及び硫黄酸化物の同時測定を試みたところ若干の知見を得た。⁶⁾

分析にイオンクロマトグラフ⁷⁾を用いることにより、これら多成分の同時分析も可能であり以上の結果について報告する。

2. 測定方法

2.1 ガラスビーズの前処理

ガラスビーズ約 15 g (プレート1個分)につき30% K_2CO_3 溶液 2 ml 、水約 100 ml を加え1時間半から2時間湯浴場で加温、上澄みを捨て同操作を再度繰り返したのち、1N-HCl溶液 15 ml で洗浄後水約 100 ml で5回洗浄を行い $70\sim 80^\circ\text{C}$ で乾燥したものを使用した。

2.2 分析方法

TEAプレート1個当たり、前処理したガラスビーズ15g、20%TEA溶液2mL、1.25%トラガントゴム溶液6mLの割合でペースト状に混合し、内径60mmのプレート容器に25gずつ秤り取り、70～80℃で乾燥固定する。

大気中に約1カ月間暴露した試料を水約80mLで2時間加温抽出し、吸引ろ過したのち全容を100mLにして分析試料とした。ブランクは暴露期間中デシケーター内に保管したTEAプレートを試料と同様操作して用いた。

なお、NO₂の比色分析はナフチルエチレンジアミン法(NEDA法)により、硫酸酸化物の比較測定のため同期間大気暴露した二酸化鉛は重量法により分析した。

2.3 イオンクロマトグラフ分析条件

イオンクロマトグラフ(I.C.)の分析条件は以下のとおりである。

試料はトラガントゴム等による若干の不溶成分を含むため、カラム保護の目的で試料1～2mLを0.22μmのマイクレスフィルターを通してI.C.に注入した。

イオンクロマトグラフ装置：Dionex社製モデル2010i型

陰イオン分離カラム：HPIC AG-2陰イオンプレカラム4×50mm+HPIC AS-2陰イオン分離カラム4×125mm

溶離液：4.5mMNa₂CO₃+2mMNaOH+0.75mMPCP+5%CH₃CN

溶離液流量：2.5mL/min

ファイバーサプレッサー再生液：0.03N H₂SO₄

サンプルループ：50μL

イオンクロマトグラフによる結果は、いずれも面積計算により値を求めた。

3 結果及び考察

3.1 ガラスビーズのブランク値

TEAプレートに用いるガラスビーズ(ガスクロ工業GB733170～325メッシュ)を未処理のもの及び前処理したものを用いて、それぞれプレートを作成し、TEAプレート1個当たりのイオン成分ブランク値について比較試験を行った。その結果を表1に示した。

未処理のガラスビーズについてNO₂⁻のブランクは無視できる程度であったが、Cl⁻、SO₄²⁻についてはかなり高かったため、前処理操作を必要とすることがわかった。また、前処理によりCl⁻、SO₄²⁻のブランクは、ほぼ80%除去可能であった。

表1 TEAプレート中のイオン成分ブランク値について

単位: $\mu\text{g}/\text{ml}$

イオン成分 試料数	Cl^-		NO_2^-		SO_4^{2-}	
	未処理	前処理後	未処理	前処理後	未処理	前処理後
1	1.27	0.40	0.37	0.33	3.44	0.56
2	1.30	0.20	0.45	0.21	3.29	0.39
3	1.27	0.27	0.37	0.25	3.29	0.65
4	1.45	0.32	0.44	0.25	3.50	0.57
5	1.40	0.37	0.46	0.49	3.41	0.38
6	1.46	0.39	0.45	0.43	3.89	0.40
7	1.36	0.29	0.60	0.28	3.75	0.63
8	—	0.27	—	—	—	0.50
平均	1.36	0.31	0.45	0.32	3.51	0.51
前処理による 減少率	77%		29%		85%	

3.2 NO_2 , SO_2 標準ガスの捕集量

NO_2 及び SO_2 のパーミエーションチューブを用い、 NO_2 濃度 0.5 ppm, SO_2 濃度 0.23 ppm の一定濃度で TEA プレートの暴露実験を行った。この結果を図 1 に示した。

30 日間連続暴露を行い NO_2 と SO_2 の捕集量を分析したところ、いずれもほぼ直線的に捕集量が増加する結果が得られた。

また、暴露後のプレートは即日分析を行ったが分析時には SO_3^{2-} は検出されず、TEA に捕集された SO_2 は分析過程を含めすみやかに SO_4^{2-} に酸化されるものと考えられ、TEA プレートにより SO_2 が SO_4^{2-} として捕集されることがわかった。

3.3 二酸化鉛法と TEA プレート法との比較

川崎市公害研究所屋上で約 40 日間、検体各 3 個つつ 5 日, 10 日, 20 日, 40 日 暴露により二酸化鉛法と TEA プレート法による硫黄酸化物の同時測定を行い比較を行った。分析結果を図 2 に示した。

大気との接触面積及び円筒キャンドルとプレートという形状の違い、二酸化鉛と TEA の硫

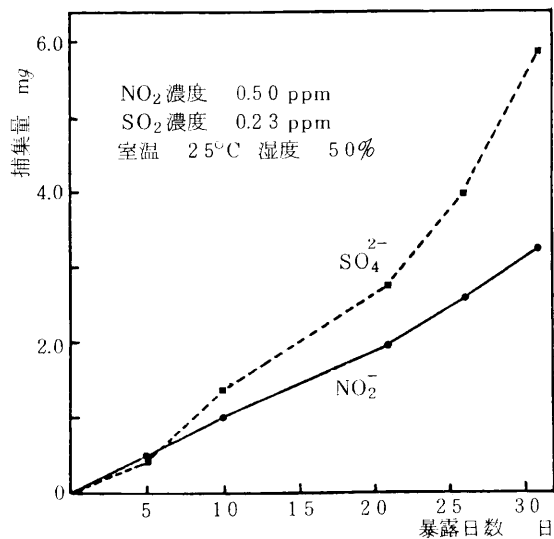


図1 TEAプレートによる NO_2 , SO_2 標準ガスの捕集量

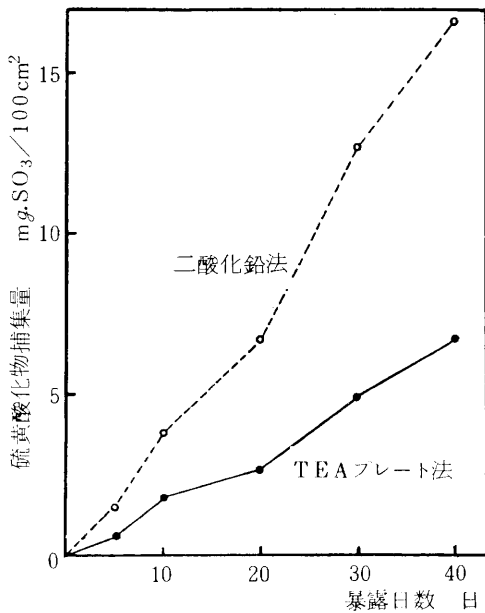


図2 屋外実験による二酸化鉛法及びTEAプレート法による硫黄酸化物捕集量

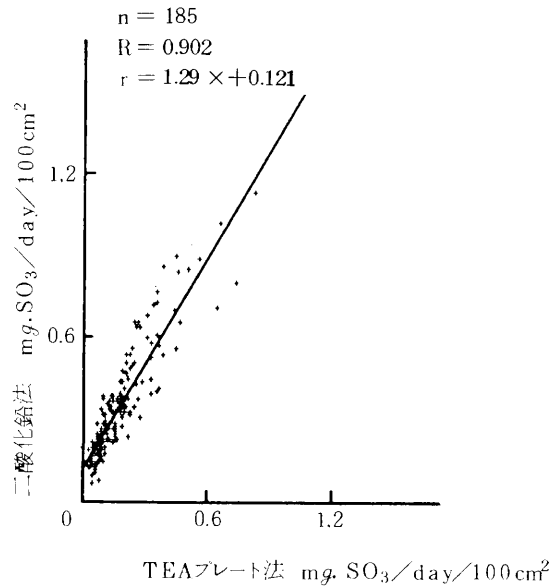


図3 二酸化鉛法とTEAプレート法による硫黄酸化物比較測定値の関係

黄酸化物捕集効率の差等により、TEAプレート法では二酸化鉛法に比べ硫黄酸化物の捕集量は $\frac{1}{2}$ 以下と低くなる。しかし重量法に比べ SO_4^{2-} の分析感度が高いイオンクロマトグラフで分析する場合、TEAプレートによる硫黄酸化物の捕集量が少くても十分に分析可能であることがわかった。

昭和58年3月より昭和59年2月まで、川崎市内16ヶ所で二酸化鉛法とTEAプレート法による硫黄酸化物の同時測定を行い、両法の比較測定結果を図3に示した。

1年間の比較試験の結果、二酸化鉛法とTEAプレート法による硫黄酸化物測定値は試料数185、相関係数0.902で、有意(危険率1%)の相関が認められた。

これよりTEAプレート法による測定値を二酸化鉛法の値に換算可能であると考えられる。

3・4 NO₂測定における比色法とI. C.法との比較

昭和58年3月より昭和59年2月まで、川崎市内17カ所でTEAプレート法により二酸化窒素の測定を行った。同一試料について比色法とI. C.法により分析を行い両法の測定値の比較を行い、その結果を図4に示した。

試料数198で、相関係数0.736であったが、これらの値を月別に見直してみると、表2に示したように相関係数は0.677~0.986の幅があった。

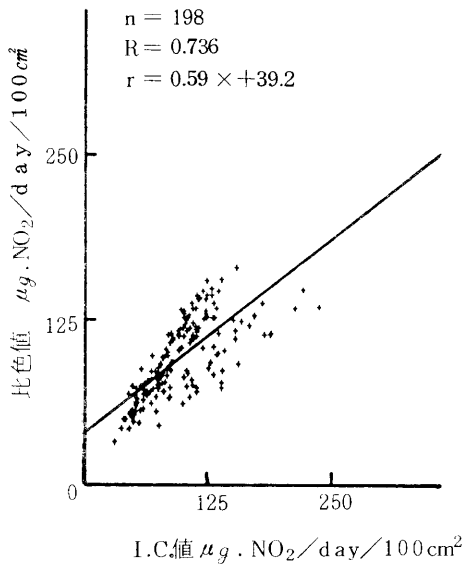


図4 TEAプレート法によるNO₂測定における比色法とI.C.法の比較

表2 月別比色法とI.C.法の比較

測定月	試科数	相関係数
S.58年3月	17	0.929
4月	17	0.956
5月	17	0.705
6月	16	0.755
7月	17	0.951
8月	17	0.986
9月	17	0.935
10月	14	0.967
11月	17	0.765
12月	17	0.782
S.59年1月	16	0.852
2月	16	0.677

表3 昭和58年3月～59年2月までのTEAプレート法及び二酸化鉛法による測定結果平均

地点	Cl	NO ₂	SO ₃	比色法NO ₂	PbO ₂ 法SO ₃
登戸	18	65	60	71	—
百合ヶ丘	24	67	68	70	0.16
生田	25	63	60	63	0.16
平	27	73	70	76	0.19
溝の口	38	99	108	101	0.24
木月住吉	35	91	130	89	0.25
小杉	21	90	76	93	0.20
上平間	43	111	132	110	0.26
小倉	38	93	130	96	0.27
戸手	55	109	174	107	0.37
京町	48	112	151	107	0.33
砂子	32	106	148	102	0.33
浜町	52	113	229	108	0.42
扇町	48	112	347	108	0.65
東門前	45	105	199	107	0.38
千鳥町	69	117	383	113	0.71
浮島	64	107	385	104	0.61
平均	40	96	166	96	0.35

単位：PbO₂法 SO₃値のみ mg・SO₃/day/100cm²
他は μg/day/100cm²

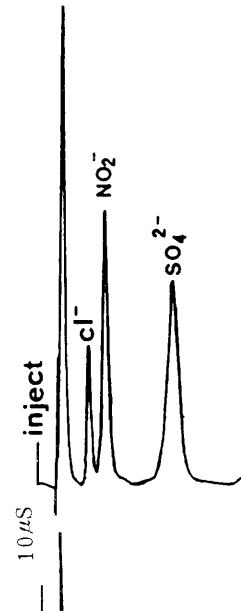


図5 TEAプレート I.C. クロマトグラムの一例

3.5 野外における測定結果

付表1～5に、昭和58年3月から昭和59年2月までの川崎市内17カ所における、TEAプレート法及び二酸化鉛法による測定結果を示した。この1年間の地点別平均値一覧を表3に示した。

図5にTEAプレート試料のイオンクロマトグラムの一例を示した。

Cl⁻については基礎実験を行っていないが、プレート法により塩化水素を測定した報告もあり参考値として分析を行った。⁸⁾⁹⁾

4. ま と め

今回TEAプレート法により大気中の硫黄酸化物及び二酸化窒素濃度を同時に測定できることが明らかになった。また、TEAプレート法による硫黄酸化物の測定値は二酸化鉛法に比べて低くなるものの、二酸化鉛法による値に換算可能である。

市内における硫黄酸化物汚染が1mg SO₃/day/100cm³以下と軽減されてきた現在、相対濃度のモニターという目的には二酸化鉛法に替え、TEAプレート法で十分カバーしていけるのではないと思われる。

I. C.によりSO₄²⁻の分析感度は重量法に比べ高くなるが、NO₂⁻についてはさらに比色法とI. C.法との比較を並行し分析精度の確認をした上で機器分析に切り替えたい意向である。

- 1) 窒素酸化物簡易測定法研究会編：昭和51年度 環境における大気汚染物質の分布量に関する研究，1977
- 2) 佐藤静雄他：大気中のNO₂相対濃度測定法について，公害と対策，Vol. 13, NO. 3, 1977
- 3) 天谷和夫：風の影響を除いた小型捕集管，大気汚染研究，Vol. 9, NO. 2, 1974
- 4) 早川守彦他：トリエタノールアミンプレート法によるNO₂測定において気象要因の及ぼす影響，大気汚染学会誌，Vol. 16, NO. 4, 1981
- 5) 中山稔夫他：NO₂簡易測定法の測定精度の検討，大気汚染学会誌，Vol. 17, NO. 1, 1982
- 6) 大塚幸雄他：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. 6, 1978
- 7) 高嶺邦昭他：アルカリろ紙捕集-イオンクロマトグラフィーによる大気中微量の酸性ガス（塩化水素，二酸化硫黄）の同時定量，ぶんせき，NO. 12, 1981
- 8) 名古屋市公害研究所編：トリエタノールアミンプレート法によるNO₂濃度調査報告書，昭和57年3月
- 9) 名古屋市公害研究所編：トリエタノールアミンプレート法によるNO₂濃度調査報告書Ⅱ，昭和58年

付表1 TEAプレート法及び二酸化鉛法による測定結果

単位：PbO₂法SO₃値のみ mg・SO₃/day/100cm²
他は μg/day/100cm²

地点	成分	測定月												平均
		58年 3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	59年 1月	2月	
登戸	Cl	16	25	26	22	35	31	17	11	5	8	5	10	18
	NO ₂	64	54	42	60	79	52	83	57	82	78	60	73	65
	SO ₃	73	51	50	41	73	60	35	28	98	70	42	102	60
	比色NO ₂	79	62	50	69	77	56	99	75	78	91	64	56	71
	PbO ₂ SO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
百合ヶ丘	Cl	19	26	23	25	26	36	19	欠測	36	20	11	18	24
	NO ₂	80	60	38	54	53	52	83	"	156	69	50	46	67
	SO ₃	87	46	45	46	59	60	35	"	126	112	73	54	68
	比色NO ₂	96	65	43	63	60	56	103	"	92	98	48	43	70
	PbO ₂ SO ₃	0.16	0.18	0.07	0.14	0.11	0.12	0.13	0.14	0.23	0.29	0.24	欠測	0.16
生田	Cl	22	32	33	欠測	34	39	25	19	32	13	9	19	25
	NO ₂	60	49	31	"	50	51	77	58	139	61	40	76	63
	SO ₃	76	46	45	"	61	62	34	34	93	68	53	83	60
	比色NO ₂	72	51	33	"	54	55	92	88	74	77	50	45	63
	PbO ₂ SO ₃	0.17	0.16	0.10	0.15	0.13	0.14	欠測	0.13	0.19	0.29	0.20	0.15	0.16
平	Cl	35	37	29	29	36	42	24	15	29	17	12	19	27
	NO ₂	60	75	52	68	75	64	95	68	139	72	51	56	73
	SO ₃	87	68	74	90	79	76	48	42	98	100	56	25	70
	比色NO ₂	73	80	61	80	89	68	114	86	78	86	53	47	76
	PbO ₂ SO ₃	0.17	0.21	0.15	0.24	0.22	0.08	0.20	0.15	0.22	0.29	0.21	0.19	0.19

付表2 TEAプレート法及び二酸化鉛法による測定結果

単位：PbO₂法SO₃値のみ mg・SO₃/day/100cm²
他は μg/day/100cm²

地点	成分	測定月												平均
		58年 3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	59年 1月	2月	
溝の口	Cl	25	55	50	39	50	54	32	27	44	28	26	29	38
	NO ₂	88	96	46	85	76	73	105	101	189	98	109	126	99
	SO ₃	75	66	103	64	74	72	69	58	230	179	114	190	108
	比色NO ₂	115	103	54	101	77	81	127	132	115	133	80	89	101
	PbO ₂ SO ₃	0.22	0.23	0.15	0.19	0.22	0.14	0.19	0.18	0.32	0.39	0.32	0.28	0.24
木月住吉	Cl	32	36	33	49	38	48	28	31	53	23	15	29	35
	NO ₂	99	75	47	47	75	76	103	102	188	100	75	100	91
	SO ₃	133	83	89	90	91	89	80	71	282	182	151	217	130
	比色NO ₂	104	83	55	56	73	76	126	122	114	119	74	62	89
	PbO ₂ SO ₃	0.23	0.24	0.17	0.23	0.25	0.20	0.18	0.22	0.31	0.38	0.31	0.24	0.25
小杉	Cl	20	27	23	21	34	34	20	12	25	14	9	15	21
	NO ₂	97	64	49	66	79	63	104	90	182	85	84	114	90
	SO ₃	83	51	56	48	67	76	46	48	159	97	77	109	76
	比色NO ₂	118	71	57	79	97	69	125	111	114	114	83	74	93
	PbO ₂ SO ₃	0.15	0.17	0.13	0.22	0.21	0.19	0.14	0.15	0.24	0.39	0.21	0.18	0.20
上平間	Cl	39	54	49	46	49	63	37	38	58	29	18	35	43
	NO ₂	129	96	54	74	87	80	139	114	221	124	104	107	111
	SO ₃	156	113	109	118	108	118	98	88	230	182	110	159	132
	比色NO ₂	149	102	65	82	108	85	156	144	148	128	87	67	110
	PbO ₂ SO ₃	0.25	0.30	0.20	0.25	0.28	0.23	0.23	0.22	0.33	0.34	0.27	0.26	0.26

付表3 TEAプレート法及び二酸化鉛法による測定結果

単位：PbO₂法SO₃値のみmg・SO₃/day/100cm²
他はμg/day/100cm²

地点	成分	測定月												59年 1月	2月	平均
		58年 3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月					
小倉	Cl	38	66	38	36	45	56	29	34	36	30	21	23	38		
	NO ₂	98	124	42	74	75	70	106	101	167	90	87	86	93		
	SO ₃	145	162	73	100	94	100	70	88	250	172	134	168	130		
	比色NO ₂	104	127	50	82	85	73	129	130	121	112	74	66	96		
	PbO ₂ SO ₃	0.27	0.27	0.18	0.32	0.25	0.22	0.18	0.26	0.35	0.38	0.29	0.23	0.27		
戸手	Cl	68	54	56	44	53	74	41	欠測	75	52	40	50	55		
	NO ₂	110	88	73	104	95	88	134	"	213	123	110	57	109		
	SO ₃	202	98	130	149	136	132	123	"	367	225	167	182	174		
	比色NO ₂	114	92	67	117	117	93	134	144	134	141	76	57	107		
	PbO ₂ SO ₃	0.37	0.38	0.27	0.37	0.35	0.34	0.27	0.33	0.42	0.54	0.37	0.37	0.37		
京町	Cl	64	55	46	43	49	61	33	42	59	55	33	37	48		
	NO ₂	132	131	52	85	101	78	115	109	180	131	114	欠測	112		
	SO ₃	156	182	126	128	145	154	113	85	210	214	138	159	151		
	比色NO ₂	127	105	63	98	113	82	141	138	138	138	71	64	107		
	PbO ₂ SO ₃	0.27	0.38	0.35	0.37	0.37	0.22	0.29	0.27	0.35	0.47	0.33	0.29	0.33		
砂子	Cl	23	38	28	80	33	51	22	17	25	24	23	22	32		
	NO ₂	107	111	54	140	90	88	96	113	153	123	109	87	106		
	SO ₃	156	137	120	190	123	138	93	74	198	202	169	175	148		
	比色NO ₂	119	111	66	87	110	87	115	134	117	130	80	67	102		
	PbO ₂ SO ₃	0.28	0.39	0.25	0.31	0.36	0.33	0.34	0.25	0.33	0.42	0.34	0.36	0.33		

付表4 TEAプレート法及び二酸化鉛法による測定結果

単位：PbO₂法SO₃値のみmg・SO₃/day/100cm²
他はμg/day/100cm²

地点	成分	測定月												59年 1月	2月	平均
		58年 3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月					
浜町	Cl	40	81	59	76	64	82	31	欠測	53	38	27	24	52		
	NO ₂	121	114	49	153	129	87	117	"	172	120	105	81	113		
	SO ₃	182	236	187	332	210	215	141	"	293	371	176	181	229		
	比色NO ₂	126	116	75	111	144	88	142	"	129	104	85	71	108		
	PbO ₂ SO ₃	0.33	0.50	0.39	0.45	0.51	0.45	0.33	0.33	0.44	0.57	0.36	0.37	0.42		
扇町	Cl	36	62	65	73	48	65	35	42	75	29	23	20	48		
	NO ₂	113	90	60	128	154	67	116	124	172	123	131	68	112		
	SO ₃	331	449	356	828	211	239	259	212	448	309	329	188	347		
	比色NO ₂	120	93	58	93	165	71	141	144	128	132	84	62	108		
	PbO ₂ SO ₃	0.58	0.90	0.73	1.13	0.54	0.56	0.64	0.51	0.56	0.60	0.53	0.48	0.65		
東門前	Cl	34	73	66	58	53	68	28	30	58	32	23	20	45		
	NO ₂	110	109	53	136	101	84	106	114	159	114	104	74	105		
	SO ₃	191	192	197	272	176	184	114	124	325	230	199	188	199		
	比色NO ₂	123	110	73	100	127	89	129	143	124	113	75	76	107		
	PbO ₂ SO ₃	0.31	0.44	0.36	0.38	0.44	0.40	0.32	0.36	0.40	0.49	0.35	0.35	0.38		
千鳥町	Cl	44	115	75	83	72	75	43	45	117	68	欠測	23	69		
	NO ₂	110	111	45	134	130	84	120	124	237	116	"	80	117		
	SO ₃	357	387	312	444	361	284	268	251	743	559	"	250	383		
	比色NO ₂	134	111	69	99	127	88	147	155	135	119	98	71	113		
	PbO ₂ SO ₃	0.61	0.86	0.68	0.70	0.77	0.64	0.66	0.66	0.80	0.89	0.68	0.51	0.71		

付表5 TEAプレート法及び二酸化鉛法による測定結果

単位：PbO₂法SO₃値のみmg・/SO₃/day/100cm²
 他はμg/day/100cm²

地点	成分	測定月												平均
		58年 3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	59年 1月	2月	
浮 島	Cℓ	50	98	81	69	61	68	49	45	75	61	52	26	64
	NO ₂	113	107	64	142	108	84	96	136	151	136	101	51	107
	SO ₃	260	456	661	647	343	505	151	149	388	473	360	221	385
	比色NO ₂	118	108	71	102	111	89	113	147	125	115	82	68	104
	PbO ₂ SO ₃	0.43	0.84	1.02	0.71	0.72	0.85	0.33	0.39	0.54	0.66	0.41	0.38	0.61