

2. シュウ酸ろ紙捕集法によるアンモニア測定法の検討

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

柴田 幸雄 Yukio SHIBATA
吉田 謙一 Ken-ichi YOSHIDA
沼川 美登利 Midori NUMAKAWA
永田 正信 Masanobu NAGATA
行方 源六 ^{※1}Genroku NAMEKATA

1. はじめに

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来た。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、1ℓ/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指摘されている。

- (1) 3時間測定を行なった場合の検出限界値は約7 μg/m³ (10 ppb)^{※2}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) 環境庁環境測定分析参考資料(表1)²⁾に示されるように、吸収液のアンモニア捕集効率が良くない。

表1 環境大気中からのアンモニア捕集率の検討²⁾

吸収液	吸引速度	吸引時間	捕集量 (μg)			捕集率 %	
			第1吸収管 (A ₁)	第2吸収管 (A ₂)	第3吸収管 (A ₃)	$\frac{A_1}{A_1 + A_2 + A_3} \times 100$	$\frac{A_1 + A_2}{A_1 + A_2 + A_3} \times 100$
0.5% ホウ酸	(1/min) 1 ^{※1}	(時間) 6	8.8	5.8	5.7	43.6	72.2
	1	6	0.23	0.17	0.65	21.9	38.1
	1	6	0.46	0.97	0.74	21.2	65.9
	1	6	4.33	0.80	2.14	59.6	70.2
N/100 硫酸	1	3	18.6	2.4	3.0	77.5	87.6
	2	2	14.0	0	0	100	—
	2	6	9.6	0.44	3.3	71.7	75.0

※1 吸収液量20 mlボールフィルター付吸接管

※1 衛生局食品衛生検査所

※2 検出限界は試料溶液濃度0.05 μg NH₃/ml未満とされており試料溶液2.5 ml、採気量180ℓの場合約7 μg/m³となる。

(3) 長時間測定においては吸収液の蒸発，飛散による減量が多い。

(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。

従って，環境濃度の測定法として溶液吸収法はあまり適した方法ではない。

この溶液吸収法に代る方法として，最近各地で用いられているシュウ酸ろ紙捕集法について着目した。シュウ酸ろ紙捕集法についてはすでにいくつかの報告が^{3),4)}なされているが，検出限界及び捕集効率等について具体的な報告は少ない。そこで上記の問題等について検討したところ良好な結果が得られたので，実測例もあわせ報告する。

2. 実験方法

2・1 使用機器

使用した機器を表2に示す。

表2 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	パーミューションチューブ	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	日立製作所製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

なお，ろ紙ホルダーの構造を図1に示す。

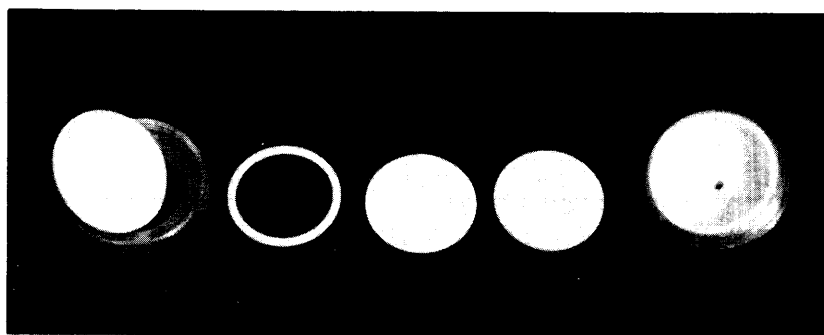


図1 ろ紙ホルダーの構造

2・2 ろ紙及び試薬

- (1) 捕集用ろ紙：東洋ろ紙51A 47mm ϕ に1%シュウ酸を含浸、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5g及びニトロプルシドナトリウム25mgに水を加えて溶かし500mlとする。
- (3) 次亜塩素酸ナトリウム希釈溶液（有効塩素0.1W/V%）：次亜塩素酸ナトリウム溶液100/A ml（A：有効塩素濃度）及び水酸化ナトリウム15gに水を加えて溶かし1ℓとする。用時調製する。
- (4) アンモニア標準液：硫酸アンモニウムを130℃で約2時間乾燥し、その3,880gを精秤する。水を加えて溶かし1,000mlとし、これを標準原液とする。この原液を更に1,000倍希釈してアンモニア標準液とする。用時調製する。この標準液1mlは1 μ g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（ToYo 51A 47mm ϕ ）を1N塩酸に約30分間浸した後、イオン交換水で洗浄する。洗浄は洗液に硝酸銀溶液を滴下し、白濁が認められなくなるまで行なう。洗浄後のろ紙を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、更にプラスチックシャーレに入れ封をした後、シリカゲルデシケーター内に保存した。

2・4 分析操作

分析操作は、抽出操作及び発色操作に分け図2、図3に示した。

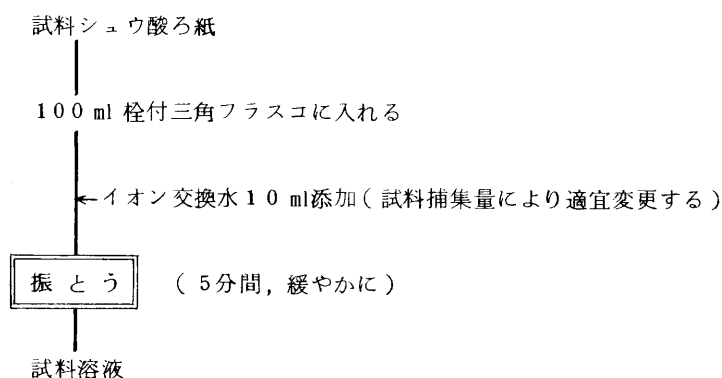


図2 シュウ酸ろ紙の抽出操作

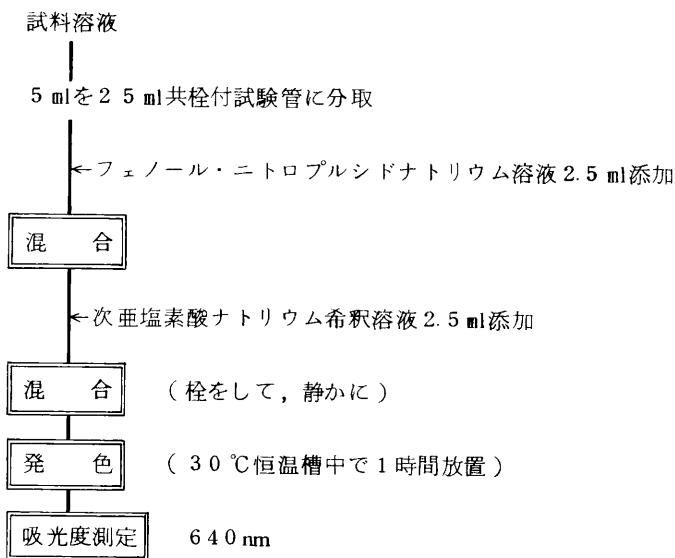


図3 アンモニアの発色操作

検量線は、アンモニア標準溶液を希釈して、 $0 \sim 1.0 \mu\text{g NH}_3/\text{ml}$ の溶液を調製し、図3の分析操作により作成した。

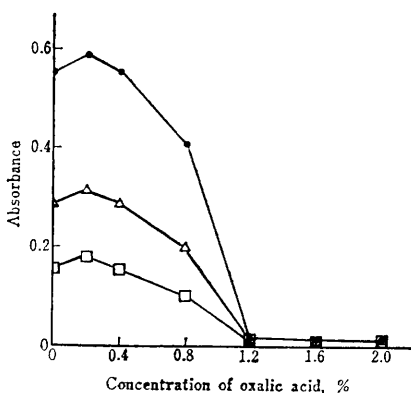
対照液は、空試験用紙を同様に操作したものをを用いた。

上記の操作により試料中のアンモニア量を求めた。

3. 検討及び結果

3・1 捕集用紙のシュウ酸量の検討

インドフェノール法におけるシュウ酸濃度によるアンモニアの呈色反応への影響についてはすでに貢船らにより報告されている。(図4)⁴⁾これによると、シュウ酸濃度約0.4%くらいからアンモニア発色強度は低下し、1%以上では急激に減少するという結果が得られている。そこで実験方法2・3で調製したろ紙のシュウ酸含浸量及び水に抽出した際のシュウ酸濃度について検討した。実験方法2・3に従い、クロマト用紙、4.7 mm ϕ 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。その結果、シュウ酸含浸量は、10試料の平均値で2.4 mg、変動係数4.5%であった。こ



Relation between concentration of oxalic acid and absorbance 4)

● 16 $\mu\text{l NH}_3$; Δ 8 $\mu\text{l NH}_3$; \square 4 $\mu\text{l NH}_3$

図4

のろ紙を実験方法2・4に従いイオン交換水10 mlで抽出したとすると、シュウ酸濃度は0.024%となる。従って抽出液のシュウ酸濃度は低く、良好な呈色反応を示す範囲内であった。またこの程度のシュウ酸濃度では、シュウ酸を全く含まない場合の吸光度とはほぼ同じ値を示すことが確認された。

3・2 捕集用ろ紙の保存性

試料捕集に用いるシュウ酸ろ紙は調製に多少時間を要するため、溶液吸収法における吸収液と異なり用時調製することは難しい。そこであらかじめ捕集用ろ紙を調製、保存することになる。本法のろ紙保存法に従い保存したろ紙ブランク値の経日変化より保存法の適否を確認した。図5に実験方法2・3に記した方法により保存したろ紙の作成後12日間のブランク値経日変化を示した。

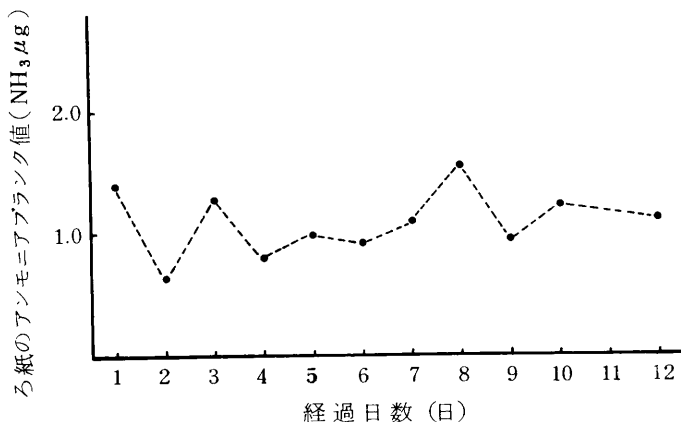


図5 捕集用ろ紙ブランク値の経日変化

日により多少の変動はあるが、経日的にブランク値が上昇する傾向も見られず外気の影響を受けていなかった。本保存法を用いるとかなりの日数保存可能と思われる。

3・3 抽出時間

分析操作2・4における捕集ろ紙から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25 mlに浸し2・4の抽出操作を行った。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6に示した。

この結果、抽出はすでに5分間で終了していることが確認された。前項で述べた貴船らの方法⁴⁾では15分

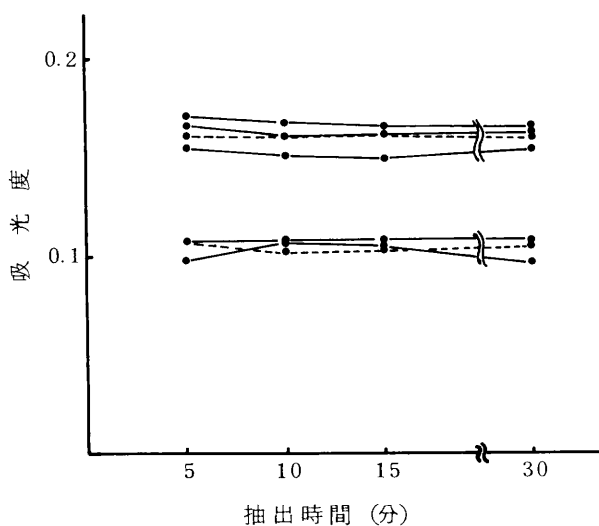


図6 試料の抽出時間

間振とう、静置後上澄液を分取（但しろ紙としてGB-100Rを使用）とあるが、本法においては、前処理としてろ紙の洗浄を行っていること、また約5分間の振とうしてもろ材の剥離はほとんど認められないこと等のために振とう後静置する必要はないと考える。

3・4 アンモニアの回収率

実験2・4の定量分析操作に伴うアンモニアの回収率を標準添加法により求めた。

硫酸アンモニウムの標準溶液を調製し、シュウ酸ろ紙に5, 10, 50, 100 $\mu\text{g NH}_3$ 相当量を添加させ、2・4の定量操作を行った。得られた定量値から回収率を求めた。

表3 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	87.8	0.7
100	94.8	94.8	0.9

表3に示すように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・5 ブランク値及び検出限界

アンモニアは室内空气中に存在する上に分析等によく用いられる試薬であり、実験室は低濃度ではあるが汚染され易い状態にある。こうした雰囲気内でろ紙の調製あるいは定量分析を行う場合、捕集ろ紙のブランク値への影響を避けることは難しい。微量の目的物質を定量する場合ブランク値の変動が検出限界値を支配する重要な因子となる。従って本法についても捕集ろ紙のブランク値の変動について実験を行い、検出限界値を設定してみた。

実験室において3回のロットについての捕集ろ紙のブランク値を表4に示した。

表4 シュウ酸ろ紙のアンモニアブランク値

$\mu\text{g NH}_3$ /ろ紙

%	n	\bar{X}	σ	C.V(%)	X_D
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

検出限界 X_D は環境庁測定分析参考資料に⁵⁾従い $X_D = K\sqrt{2}\sigma$ $K = 3$ より算出した。この直は $10 \ell / \text{min}$ で3時間採気した場合 $1.0 \sim 1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($1.4 \sim 2 \text{ ppb}$) に相当し溶液吸収法と比べると $\frac{1}{5}$ という低い値であった。しかしながら、なお、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

った。従って本法によりろ紙を調製する場合は、室内汚染を防ぐよう留意し、その都度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

環境濃度域における、試料通気速度とろ紙の捕集効率の関係を調べるため以下の測定を行った。図7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10 ppbと100 ppbのアンモニア標準ガスを作り、各濃度において1, 10, 20, 30 ℓ/minの通気速度における捕集効率を求めた。

なお、捕集効率はシュウ酸ろ紙を直列二段に装置し、約10~30 μgを捕集させて前、後各段ろ紙の捕集量より次式を用いて算出した。

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

n_1 : 前段ろ紙のアンモニア捕集量

n_2 : 後段ろ紙のアンモニア捕集量

この結果を表5に示した。

実験を行った各濃度、各通気速度においてはほぼ100%の捕集効率が得られた。環境濃度域においては、30 ℓ/min以下の通気速度では一段のろ紙で測定可能な事が確認された。なお通気速度は47 mmφのろ紙の場合であり、単位面積当りに換算すると約1.7 ℓ/cm²・minとなる。

表5 ろ紙のアンモニア捕集効率 (%)

V \ C	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 (ppb)

V : 通気速度 (ℓ/min)

3・7 長時間測定

本法による24時間程度の連続測定の可否を確認するため3・6の結果に基づき1, 3, 6, 12, 24時間測定を行い対応する時間帯の平均値と比較を行った。テフロンろ紙(フロロポアフィルター・FP-065)でダストカットした大気を各条件で1200~1800 ℓ採気した。採気条件ならびに測定結果を表6に示した。

各時間帯の測定値はほぼ一致し、24時間の長時間測定でも可能であった。更に48時間についても検討したところ、24時間測定値と一致し測定可能であった。しかしながら本法では捕集量に限界があり、100 ppbの標準ガスを20 ℓ/minの通気速度で採気した場合、捕集量が200 μgNH₃程度になると捕集効率は90%程度になる。ガス濃度、通気速度により多少異なると思われるが、一段のろ紙で捕集する場合最高200 μgNH₃程度が捕集限界値の目安になるとと思われる。

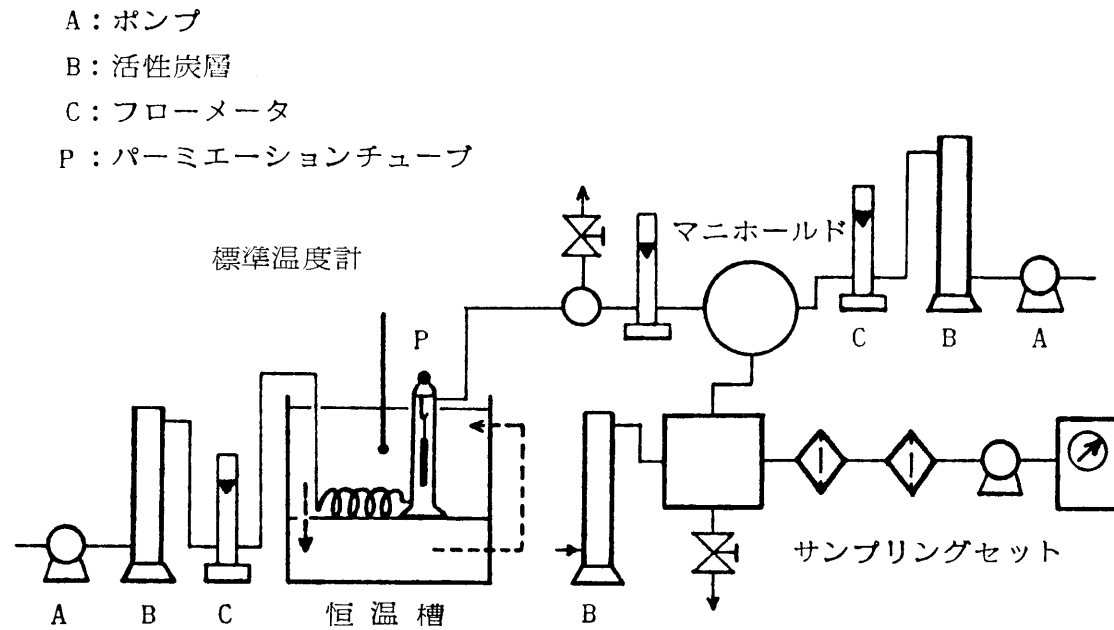


図7 標準ガス発生装置

表6 各採気条件下の測定値の比較

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

W：採気条件 T：時刻

4. 大気中アンモニアの実測例

上記の検討結果に基づき実際に大気中のアンモニア測定を行った。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（フロロポアフィルターFP-065）、後段にアンモニアガス捕集用シュウ酸ろ紙を装着した図8に示す試料採取装置を用いた。

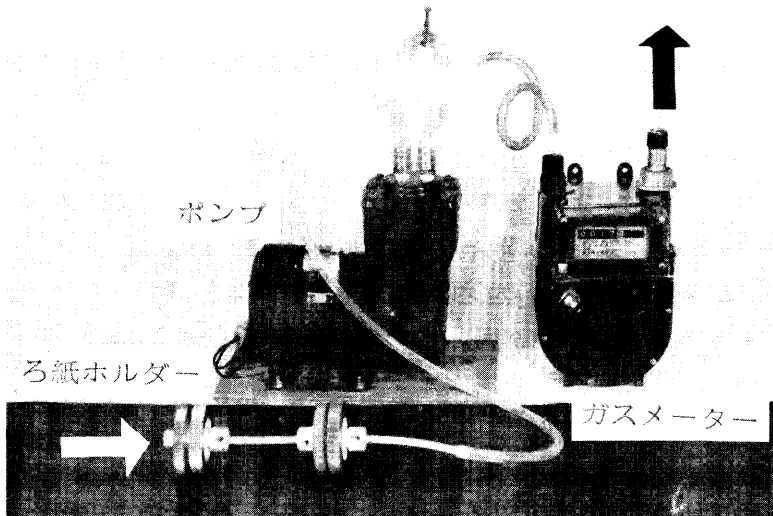


図8 試料採取装置

図9は1981年3月、川崎市田島において、 $20 \ell / \text{min}$ の通気速度で一時間毎24時間測定の結果である。

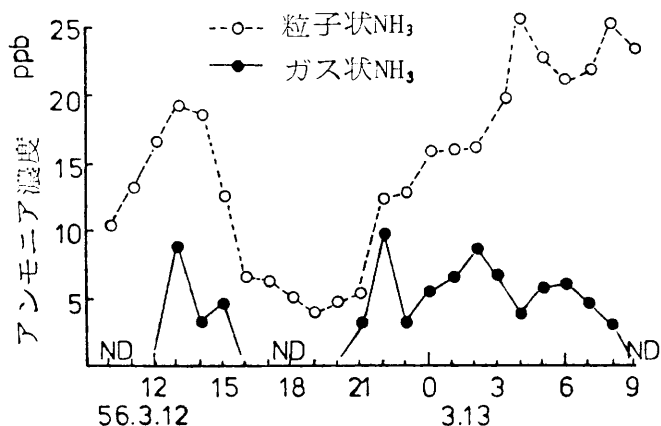


図9 アンモニア測定結果

粒子状物質中のアンモニウム塩を粒子状NH₃として表示した。定量方法は、粒子状物質捕集ろ紙をイオン交換水に浸し、アンモニウム塩を超音波抽出し、その後は本法と同様に操作した。ガス状NH₃の検出限界値は3・5の方法に従い3 ppbとした。

5. 結 論

大気中の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。この方法は、

- (1) 47 mm ϕ の捕集ろ紙を使用した場合 $30 \ell / \text{min}$ 以下の通気速度では100%の捕集効率があり、それ以下なら、通気速度が自由に設定できる。
- (2) 採気時間が数分から2日間程度の長時間にわたって設定できる。
- (3) 採気ならびに定量操作が簡便、迅速である。
- (4) 試料の回収率も良く、変動係数0.1~7%で精度良く定量できる。
- (5) 検出限界値が溶液吸収法の場合の1/15程度に下げられる。

等と優れた方法であり、大気中のアンモニアの測定には有用な方法である。

参考文献

- 1) 環境庁：環境大気調査測定方法等指針 P 24~26 (1980)
- 2) 環境庁：環境庁測定分析参考資料 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, 13(6), 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, 18(11), 633~637,

1979

5) 環境庁：環境庁測定分析参考資料 第5分冊 P62 (1978)