

第I部 測定法および測定器の開発

1. 大気中の微量SO₂, NO_x およびCOの測定法の自動化

川村 清*, 伏見克彦*

1.1 はじめに

地球大気の水質の変化を監視することを目的とし、1969年5月WMO第21回執行委員会は大気バックグラウンド汚染観測網の設置を決議した。翌年10月に開かれた第22回執行委員会の決議12の付録18に観測所で測定対象とする要素として、気体状汚染質については、CO₂, CO, CH₄, SO₂, H₂S, NO₂, NO およびO₃ があげられ、これらの連続測定が望まれている。

都市大気中のCO₂ (340~400ppm), CO (1~5ppm), SO₂ (30~90 μ g/m³), NO₂ (20~80 μ g/m³), NO (20~60 μ g/m³) およびO₃ (0.01~0.08ppm) を連続的に監視する方法はすでに実用化され、各地の汚染観測所で使用されている。しかし、バックグラウンド・レベル(SO₂, NO₂, NOについて例えば各々1 μ g/m³以下)の成分を連続的に測定するには、CO₂ およびO₃を除けば、都市大気の水質の監視に用いられている測定器では感度が不足しており、そのまま用いることはできない。

著者らは大気中の微量SO₂, NO_x (NO₂とNO) およびCOを連続的に測定できる方法を研究し、一応の成果を得たのでその結果を報告する。

1.2 微量SO₂の測定法と自動測定装置

都市域の汚染大気の影響をほとんど受けないような地域における大気SO₂の測定はその多くがWest and Gaeke (1956)の自動分析によらない通常の方法によりなされてきた。さいきん、大量の試料空気を処理する目的から、特殊な自動ガス捕集器(Cuong et al., 1974),あるいは捕集液をしみ込ませた濾紙(Axelrod and Hansen, 1975)を使用して試料を採取後、West and Gaeke (1956)の方法で分析された例はあるが、微量SO₂用の自動測定器およびこれによる観測結果は発表されていない。

これまでの観測結果によると、海洋大気中のSO₂濃度は0.1~3 μ g/m³ (Georgii, 1970, Cuong et al., 1974, その他)であり、Hidy (1973)はSO₂のバックグラウンド・レベルを0.2ppb (約0.6 μ g/m³)と推定している。

1.2.1 測定法の原理

大気中の微量SO₂の定量法としては、SO₂を塩化第二水銀と塩化カリウムの混合液中に捕集し安定

*地球化学研究部

な錯塩とし、これにホルムアルデヒド、p-ロザニリンを加えて呈色化合物を作り、吸光光度法によって測定する操作 (Scaringelli et al., 1967, EPA (U.S.), 1971) を自動化することを試みた。

1.2.2 試薬類

この方法に使用する試薬は次の通りである。

- (1) 捕集液 HgCl₂ 8.15 g, KCl 4.47 g, エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 50 mg を蒸留水に溶かし、1 l とする。
- (2) 0.10% スルファミン酸溶液 (NO₂ の妨害除去)。(3) 0.12% ホルムアルデヒド溶液。
- (4) 0.0024% p-ロザニリン (P.R.A.) 溶液 n-ブチルアルコールで精製した 0.3% P.R.A. 貯蔵液 4.0 ml にリン酸希釈液 (85% H₃PO₄ 204 ml/500 ml) 33 ml, 蒸留水を加えて 50 ml とする。
- (5) SO₂ 標準液 メタ重亜硫酸ナトリウムの約 0.3 g を再蒸留水に溶かして 500 ml とし、定法によりチオ硫酸ナトリウム標準液を用いて濃度を標定する。この一定量を捕集液で希釈し、0.2 および 1.0 μg SO₂/ml の標準液を作製し、冷蔵庫に保存する。

1.2.3 自動測定装置

装置の正面および内部写真を図 1.1 および 1.2 に、またその模式図を図 1.3 に示す。装置は試薬槽 (4 個)、液送ポンプ (4)、電磁弁 (4) およびガス捕集管、エア・ポンプ、流量計、混合セル、光路長 5 cm の光学セル、光源、受光部、記録計、タイマー、コントロール・ユニット各 1 個から構成されている。光源と光学セルは発色液の温度上昇を防ぐため optical fiber でつながれ、またガス捕集管には図 1.4 に示すものを使用した。

(1) 測定操作

測定器の動作順序

- i) 液送ポンプ①により、捕集管に捕集液 10 ml が供給される。
- ii) エア・ポンプがはたらき、捕集管に 1 l/min の流速で 5 時間試料空気が通される。
- iii) 捕集液の液量が蒸発等により減るので、通気後液送ポンプ①、電磁弁①により再び少量の新しい捕集液が供給され、9.0 ml に調整される。
- iv) 電磁弁②がひらき捕集液は



図 1.1 微量SO₂用自動測定装置の正面写真

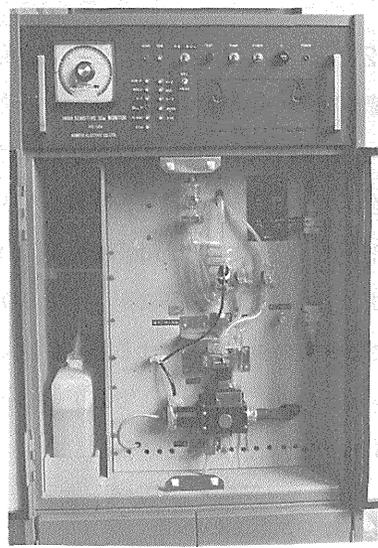


図 1.2 微量SO₂用自動測定装置の内部写真

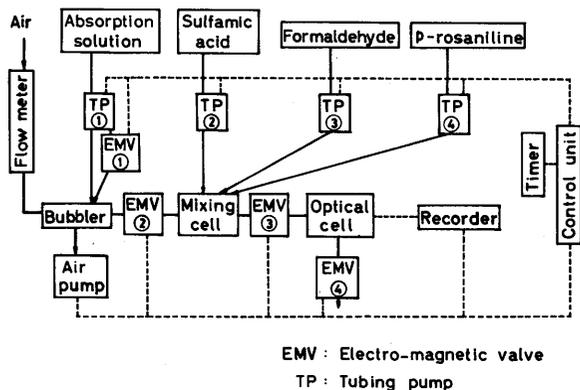


図1.3 微量SO₂用自動測定装置の模式図

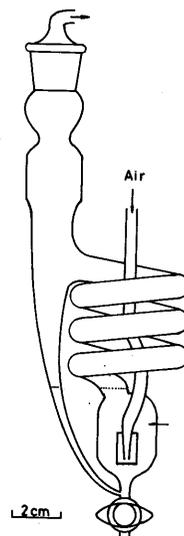


図1.4 自動測定装置に使用された捕集管

混合セルに移る。これにスルファミン酸溶液 2.0 ml が加えられる。1分後、同時に各 2 ml ずつのホルムアルデヒド、p-ロザニンが加えられる。

V) 混合液は電磁弁③がひらき光路長 5 cm の光学セルに移る。

VI) p-ロザニン添加 13 分後、575 nm における吸光度を測定し、記録紙上に記録される。

vii) 液は電磁弁④により排出される。

viii) 上記操作 i), ii) (30 秒間通気), iv), V) および vii) により、捕集管、セル等が洗浄される。

ix) 上記操作 i), iv), V), vi) および vii) により、ブランク吸光度を測定し、自動的にベースライン設定が行われる。

以上でサンプル測定、洗浄、ブランク測定 of 1 サイクル (6 時間) が終了し、再び新しい捕集液が供給され、次の測定がはじまる。

大気中の SO₂ 濃度は次式から計算する。

$$SO_2 (\mu g / m^3) = A / EV_0$$

ここに、A : あらかじめ作製した検量線から求めたサンプル液中の SO₂ 量 (μg / 15 ml), E : 捕集効率, V₀ : 吸引空気量を 0 °C, 1 気圧に換算した値 (m³) である。検量線は 5 μg SO₂ / 15 ml まで直線である。捕集効率は 2 ~ 3 μg / m³ において 90% である。本装置による SO₂ の検出限界は S / N 比 2 をとった場合 0.02 μg であり、15 μg SO₂ / m³ における測定値の標準偏差は ± 5.8% である。

1.2.4 測定条件の検討

測定 of 最適条件を求めめるため、下記の実験および検討を行った。

(1) 発色強度と試薬濃度および添加量との関係

i) スルファミン酸 SO_2 $0.6 \mu\text{g}$, NO_2^- $1.0 \mu\text{g}$ を含む捕集液 9.0 ml に $0 \sim 0.16\%$ スルファミン酸溶液, 0.12% ホルムアルデヒド溶液, 0.0024% PRA溶液の各 2 ml を加えて発色させ, 光路長 5 cm の光学セルで吸光度 (575 nm) を測定した。スルファミン酸を加えてない場合の吸光度は 0.078 , $0.04 \sim 0.16\%$ では一定値 (約 0.120) を示した。添加する NO_2^- を $6 \mu\text{g}$ とした場合, スルファミン酸を加えないと SO_2 による発色は大きく抑制され, 吸光度は 0.015 となる。 0.10% 溶液の添加により NO_2^- の妨害は除去できる。したがって, 本法では 0.10% の溶液 2.0 ml を使用した。

ii) ホルムアルデヒド SO_2 標準液を捕集液で希釈して $1.0 \mu\text{g} \text{ SO}_2 / 9.0 \text{ ml}$ の溶液を作製し, 以下 i) で述べた試薬のうちホルムアルデヒド溶液の濃度だけを変え ($0.06 \sim 0.5\%$), 吸光度を測定した。ホルムアルデヒドはブランク液の吸光度を高めるはたらきをする。 SO_2 に対する感度はアルデヒド濃度 $0.12 \sim 0.35\%$ でほぼ一定であるが, この範囲以外の濃度では低下する。したがって, 0.12% の溶液 2.0 ml とした。

iii) p-ロザニン ii) で述べた試薬のうち PRA の濃度だけ変えて吸光度を測定した。PRA 濃度が 0.00096% から 0.0029% に増すと, ブランク吸光度は 0.077 から 0.220 にほぼ直線的に増大する。 SO_2 に対する感度は PRA 濃度が増すと大きくなるが, $0.0019 \sim 0.0029\%$ の範囲では変化が少なく, 吸光度にして $0.182 \sim 0.200$ であった。したがって, 0.0024% の溶液 2.0 ml とした。

(2) 吸光度の pH および温度依存性

呈色の吸収極大波長は発色液の pH により変化し, pH 1.6 で 548 nm , 1.3 で 554 nm , $1.0 \sim 1.2$ で 575 nm 付近に極大をもつゆるやかな山型の吸収を示す。pH 1.6 において吸光度は最大となる。ブランク液の吸光度は pH 値および液温が高くなると大きくなる。図 1.5 に示すように吸光度と液温

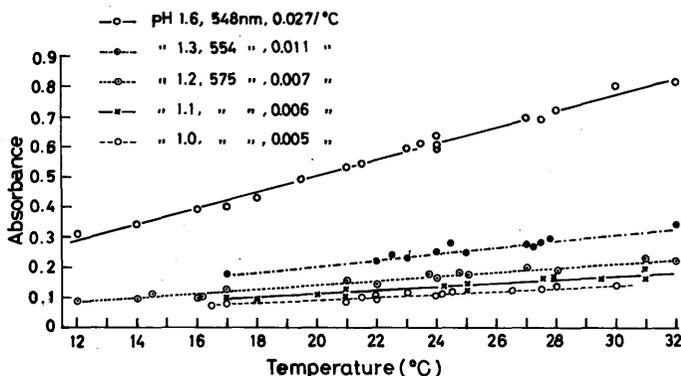


図 1.5 ブランク液の pH および温度と吸光度との関係

の間には直線的な関係があり, 直線の勾配は pH 値が増すにつれて大きくなる。例えば, pH 1.6 における勾配は $0.027 / ^\circ\text{C}$ であり, この値は pH 1.1 における $0.006 / ^\circ\text{C}$ の 4.5 倍に相当する。

SO_2 に対する感度は pH が $1.0 \sim 1.6$ の範囲内では pH が高いほど増大する。 SO_2 含量 $0.2 \mu\text{g} /$

／15 ml の場合の測定結果を図 1.6 に示す。pH 1.6 および 1.1 における吸光度は 0.052 ± 0.003 および 0.039 ± 0.003 であり、 $20^{\circ} \sim 32^{\circ}\text{C}$ の範囲内で吸光度の温度依存性は認められなかった。

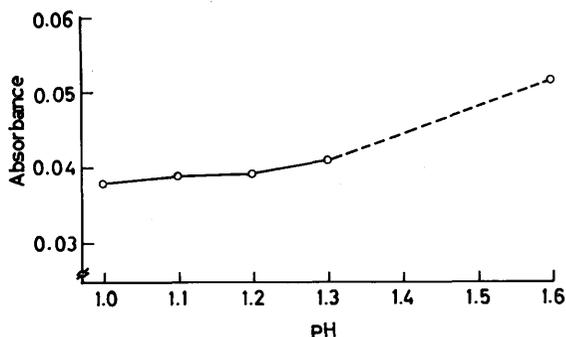


図 1.6 SO_2 ($0.2 \mu\text{g}/15 \text{ ml}$) に対する感度と pH との関係

(3) 呈色時間と pH との関係

発色液の温度が $20^{\circ} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 、pH 1.0 ~ 1.6 の範囲内では pH が高いほど発色に要する時間が長くなり、pH 1.6 で約 20

分、pH 1.0 では 5 分以内で極大に達する。完全発色後、pH 1.6 では少なくとも 30 分安定であるが、pH 1.1 および 1.0 では 20 分および 12 分でそれぞれ 3% 褪色する。

米国で環境汚染の監視に採用されている発色液の pH を 1.6 とする測定法は、図 1.6 で示したように、他の pH 値のものにくらべ SO_2 に対する感度は高いが、温度によるブランクの吸光度変化が大きい。本法では温度依存性の小さい点を考慮し、発色液の pH は 1.1 とした。

(4) 捕集効率

SO_2 の捕集効率が高く、通気抵抗の少ない捕集管として図 1.4 で示す形状のものを製作し使用した。

これは市販のミゼット・インピンジャーより通気抵抗が約 15% 小さい。これら捕集器の下流側にインピンジャーをそれぞれ連結し、各捕集器に SO_2 捕集液を 10 ml ずつ入れ、 $1 \text{ l}/\text{min}$ の流速で空気を通して捕集効率をしらべた。その結果を図 1.7 に示す。測定値はすべて気温

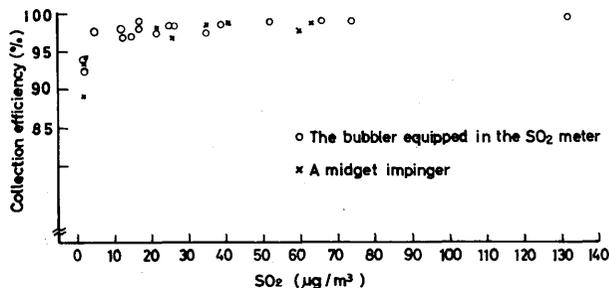


図 1.7 通気速度 $1 \text{ l}/\text{min}$ における SO_2 の捕集効率

$15^{\circ} \sim 23^{\circ}\text{C}$ においてえられたが、新しい捕集管の捕集効率とインピンジャーのそれとは大体一致し、 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の濃度で 99% である。 $2 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ では捕集効率が約 93% となる。これは長時間通気による捕集液量の減少 ($10 \text{ ml} \rightarrow 8 \text{ ml}$ で実質的な効率低下) に起因する。

(5) 測定誤差をもたらす主要な原因

i) 液送ポンプによる試薬注入量の変動 PRA 溶液注入量の変動 ($2.0 \pm 0.1 \text{ ml}$) による発色強度のちがいが最大である。 SO_2 濃度が $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の場合、約 6% の誤差をもたらす。

ii) 呈色の温度による変動 図 1.5 で示したように吸光度の温度による変化率は $0.006/^{\circ}\text{C}$ である。誤差を少なくするため、測定器は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内で一定温度に保たれた測定室に設置することが望ましい。

1.2.5 測定結果

この自動測定器を用い父島における大気中の微量 SO_2 の測定を行った。この詳細については後述するが、 SO_2 のレベルは $0.4 \sim 1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であることがわかった。

本測定器は大気中の微量 SO_2 の自動測定に使用できることがわかったが、問題点としてこの湿式法では感度の点から6時間の平均値しかえられないため、短時間での濃度変化を知ることができない。更に新しい方法の開発研究が必要である。

1.3 微量 NO_x 測定法と自動測定装置

現在、大気中の NO_x の測定には、捕集液に吸収させた後、比色分析する湿式法と、 NO (NO_2 は還元して NO とする) と O_3 との反応の際に生じる発光を測定する化学発光法とが用いられている。わが国の都市域から離れた地点での NO_2 濃度については Miyake et al. (1961), Kawamura and Sakurai (1966), その他の研究により、 $2 \sim 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が与えられている。また海洋大気中の NO_2 については $1 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ がえられている (Junge, 1957, その他)。 NO については約 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と推定されている (Robinson and Robbins, 1970)。

1.3.1 NO_x (NO_2 と NO) 分析法の原理

- (1) 大気中の微量 NO_2 の分析法としては、 NaOH と NaAsO_2 の混合液を捕集液として用い、 NO_2 を吸収させた後、スルファニルアミドと $\text{N}-(1\text{-ナフチル})$ エチレンジアミンを加えて発色させ、吸光度を測定する方法 (Christie et al., 1970, EPA (U.S.), 1973) を用いた。
- (2) 大気中の微量 NO の分析法としては、 NO_2 を除去した空気を酸化剤に通して NO を NO_2 とし、上記1)と同様に捕集液に吸収させて吸光度を測定する方法 (Yanagisawa et al., 1966) を用いた。この(1)と(2)の方法を一体化して自動化することを試みた。

1.3.2 試薬類

この方法に使用する試薬は次の通りである。

- (1) 捕集液 NaOH 12g, NaAsO_2 1g を蒸留水に溶かし、1 l とする。
- (2) スルファニルアミド溶液 蒸留水にスルファニルアミド 10g, H_3PO_4 140 ml を加えて溶かした後、蒸留水を加えて 1 l とする。
- (3) 0.1% NEDA 溶液 $\text{N}-(1\text{-ナフチル})$ エチレンジアミン二塩酸塩 0.1g を蒸留水に溶かし、100 ml とする。
- (4) NO_2^- 標準液 標準原液はデシケーター内で乾燥させた NaNO_2 0.150g を秤取し、蒸留水に溶かし 1 l とする ($100 \mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$)。これを捕集液で希釈し、 $1.0 \mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$ の標準液を作製する。

- (5) NO_2 除去剤 ガスクロマトグラフ用担体 C-22AW (30~60 mesh) にトリエタノールアミンの 20% W/V 水溶液をしみ込ませたのち、105℃で15分間乾燥させる (Levaggi et al., 1972)。これを内径 2.5 cm, 長さ 11 cm の吸収管に詰める。
- (6) NO 酸化剤 NO の NO_2 への酸化には各種の酸化剤が使われているが、自動測定器には KMnO_4 25g を蒸留水に溶かし、 H_2SO_4 25g, 蒸留水を加えて 1 l とした溶液を用いた。
- (7) Cd-Cu 還元筒およびその試薬
- i) Cd-Cu 還元筒 高純度カドミウム棒をヤスリで削って粒状とし、2N HCl, 0.3N HNO_3 , 蒸留水で洗浄したのち、硫酸銅 (20g/l) 溶液で処理して Cd-Cu 還元剤を作製し、この約 2.5 ml をガラスカラム (内径 5 mm, 14 cm 長さ) に詰めた。使用前、下記の EDTA 溶液 1.5 ml と HCl 0.25 ml を蒸留水 2 l に加えた混合液 100 ml を還元カラムに通しておく (気象庁編: 海水分析指針, p. 197, 1970)。
 - ii) EDTA 溶液 エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム 5 g を蒸留水 100 ml に溶かす。
 - iii) 0.3% 過酸化水素水
 - iv) NO_3^- 標準液 110℃で1時間乾燥させた KNO_3 2.196g を蒸留水に溶かし、1 l とする。これをさらに蒸留水で 100 倍に希釈し、標準液とする。本液の濃度は $13.5 \mu\text{g NO}_3^-/\text{ml}$ であり、還元率 100% で $10.0 \mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$ に相当する。

1.3.3 自動測定装置

装置の正面および内部写真を図 1.8 および 1.9 に、またその模式図を図 1.10 に示す。装置は流量計



図 1.8 微量 NO_x 用自動測定装置の正面写真



図 1.9 微量 NO_x 自動測定装置の内部写真

(2台), NO₂ 吸収管(1), NO酸化管(1), ガス捕集管(2), エア・ポンプ(1), 試薬槽(3), 電磁弁(6), 液送ポンプ(6), 光路長5cmの光学セル(2), 光源(1), 受光部(2), 記録計(1), コントロールユニット(1)で構成されている。ガス捕集管にはSO₂ 捕集に使用したものと同じものを使用した。

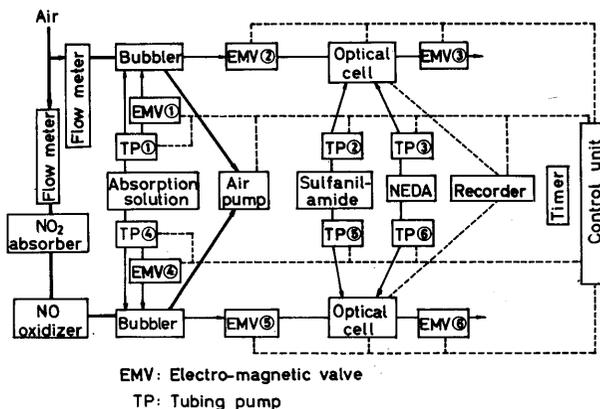


図 1.10 微量 NO_x 用自動測定装置の模式図

(1) NO₂ の測定操作

- i) 液送ポンプ①により, 捕集管に捕集液 10 ml が供給される。
- ii) エア・ポンプがはたらき, 捕集液に 0.7 l/min の流速で 5 時間通気する。
- iii) 捕集液の液量は蒸発等により減少し, 約 8.5 ml になるので, 通気後, 液送ポンプ①, 電磁弁①により再び少量の新しい捕集液が供給され, 全量 9.0 ml に調整される。
- iv) 電磁弁②がひらき, 捕集液は光学セルに移る。液送ポンプ②, ③により, スルファニルアミド溶液 5 ml, NEDA 溶液 1 ml が加えられる。混合液は内蔵のミニスターラーにより 8 分間自動的にかきまぜられる。
- v) 試薬添加 13 分後, 540 nm における吸光度が測定され, 記録紙上に記録される。
- vi) 電磁弁③により, 液は光学セルから排出される。
- vii) 洗浄 サイクルは上記の i), ii) (通気 30 秒間), iv), vi) がくりかえされて捕集管, 光学セル等が洗浄される。
- viii) 次にブランクの測定が上記の操作 i), iv), v), vi) により行われ, 自動的にベースライン設定が行われる。

(2) NO の測定操作

- i) 液送ポンプ④により, 捕集管に捕集液 10 ml が供給される。
- ii) エア・ポンプがはたらき, 空気は NO₂ 吸収剤, NO 酸化剤を通り, 0.7 l/min の流速で 5 時間捕集管に通される。
- iii) 通気後, 液量は 9.0 ml に調整される。
- iv) 電磁弁⑤がひらき捕集液が光学セルに移り, 試薬が加えられる。
- v) 540 nm における吸光度が測定され, 記録紙上に記録され, 液は光学セルから排出される。
- vi) NO₂ の場合と同様に捕集管, 光学セル等が洗浄されたのち, ブランク吸光度が測定され, 自動的にベースライン設定が行われる。

以上NO₂、NOの一連の操作が終了したら(6時間)、再び次の測定がはじまる。

(3) 計算法

大気中のNO₂およびNO濃度は次式から計算する。

$$\text{NO}_2 (\mu\text{g}/\text{m}^3) = A / E_1 V_0$$

$$\text{NO} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = 0.652 A / E_1 E_2 V_0$$

ここに、A:光学セルにNO₂⁻濃度既知の発色液をいれて作製した検量線から求めたサンプル液中のNO₂⁻量(μg/15 ml)、E₁:捕集効率と転換係数を含めた値0.69、V₀:吸引空気量を0℃、1気圧に換算した値(m³)、0.652:NO₂からNOへの換算係数、E₂:NOのNO₂への酸化効率0.70。

本装置によるNO₂およびNOの検出限界は、S/N比2をとった場合、0.01μgおよび0.014μgであり、12μg NO₂/m³および20μg NO/m³における測定値の標準偏差はそれぞれ±5.6%、±7.0%である。

1.3.4 測定条件の検討

この測定器に使用する際の最適条件を求めるために次の諸点を検討した。

(1) 発色におよぼす試薬の濃度

i) スルファニルアミド 1.0μg NO₂⁻を含む捕集液9 mlに0.1% NEDA溶液1 ml、各種濃度のスルファニルアミドおよびリン酸の混合液5 mlを加えて発色させ、光路長5 cmの光学セルで吸光度(540 nm)を測定した。スルファニルアミドは発色を若干抑制し、2 g/lで0.402、40 g/lで0.392と吸光度は直線的に減少するが、低濃度だと発色までの所要時間が長くなることがわかった。また発色液のpHは1.6~1.7が最適であることから、スルファニルアミド10 g、H₃PO₄ 140 mlを蒸留水に溶かし1 lとした液5 mlとした。

ii) NEDA溶液 本液の濃度は発色に対し鈍感で、0.03~0.13 g/100 mlの範囲で吸光度はほぼ一定値を示した。したがって、NEDA 0.1 g/100 mlの液1 mlとした。

(2) 呈色時間 捕集液に発色試薬を加えてから最大吸光度に達するまでの時間は20~25℃において約10分であり、その後吸光度は30分間安定である。

(3) 検量線 NO₂⁻標準液を用いて作成した検量線を図1.11に示す。1.0μg NO₂⁻/15 mlの吸光度は0.396±0.003であり、吸光度におよぼす温度の影響は20~25℃の範囲では認められなかった。

(4) NO₂除去効率 NO₂除去剤を詰めた吸引管に20~50μg NO₂/m³の試料空気を0.7 l/minの流速で通した場合の除去効率は96%以上であった。

(5) NO酸化剤の効率 NO酸化剤1 l入れた酸化びん、空びんおよびNO₂捕集液をいれたインピンジャーを直列につなぎ、0.7 l/minの流速で0.01~0.04 ppmのNO標準ガスを通した後、捕集液

中の NO_2^- を測定した。その結果、 NO の 70 ± 2 % が酸化されて NO_2 となっていることがわかった。また酸化びん前後の NO 標準ガスを化学発光方式の NO_x 測定器で測定したところ、酸化びんによる NO の減少量は約75%であり、よい一致がみられた。

(6) 捕集効率 SO_2 におけると同様に NO_2 についても自動測定器に用いた捕集管およびミゼット・インピンジャーに捕集液 10 ml をいれ、これらに 0.7 l/min の流速で試料空気を通し、捕集効率を検討した。その結果を図 1.12 に示す。捕集管の捕集効率はインピンジャーにくらべてよく、 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上で前者が89%、後者が86%である。3~6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で効率は減少し、約78%となるが、これは SO_2 の場合と同様に長時間通気による捕集液量の減少に起因する。

(7) 転換係数 大気中の NO_2 が捕集液に吸収されると NO_2^- および NO_3^- を生成する。自動測定の場合、 NO_2^- のみを測定するので、はじめの NO_2 を求めるためには NO_3^- 分の補正が必要である。そこでこの補正(転換係数)を必要とする従来の測定法と NO_3^- を還元して吸収された NO_2 の全量を求める方法と比較し、自動測定器に採用した捕集液の転換係数を求めることをこころみた。

捕集液 15 ml をミゼット・インピンジャーにいれ、1 l/min の流速で試料空気を1~5時間通す。通気後、試水を共栓試験管に移し、少量の蒸留水でインピンジャーを洗い、洗液を試験管に加えて液量を 15 ml とする。これを2等分し、試水中の $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ を還元カラム法で、 NO_2^- のみを前述した EPA 変法でそれぞれ分析した。分析操作を下に示した。

i) 還元カラム法 試水 7.5 ml に新しい捕集液を加えて 10 ml とし、0.3% 過酸化水素水 1 ml を混和し、約 60℃ の温水中に 20 分間つけておく。冷後、1 N HCl で液の pH を約 9 とし、EDTA 溶液 0.2 ml、蒸留水を加えて 20 ml とする。これを還元カラムに 20~25 drops/min の速度で通す。この操作で NO_3^- は NO_2^- に還元され、 NO_2^- は変化しない。 NO_3^- 標準液を使用して求めた還元率は 92~95% であり、6~7 回の使用では一定である。前半の 10 ml は捨て、後半の 10 ml を分析に供する。これにスルファニルアミド溶液 2 ml、NEDA 溶液 1 ml を混和し、

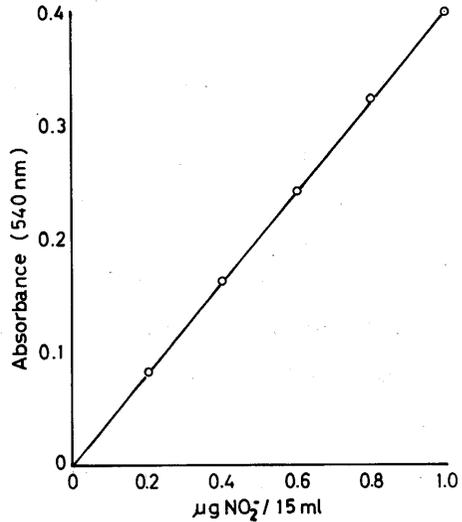


図 1.11 NO_2^- の検量線

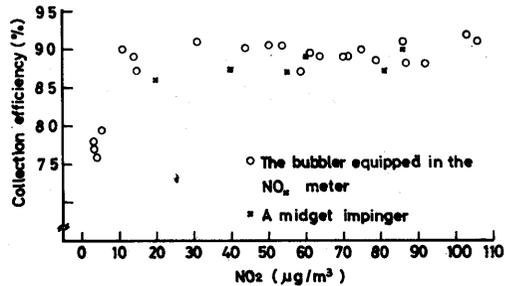


図 1.12 通気速度 0.7 l/min における NO_2 の捕集効率

15分後ブランク液を対照に540nmにおける吸光度を測定する。同時に作成した検量線から試水15ml中の $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ を NO_2^- として求める。この値と下記ii)の方法でえられた値の差に対し還元率の補正をしておく。

ii) EPA変法 試水の残りの7.5mlに新しい捕集液を加えて9mlとし、スルファニルアミド溶液5ml, NEDA溶液1mlを加え、比色分析し、 NO_2^- 量を求める。この操作では試水中の NO_2^- と NO_3^- のうち NO_2^- のみが測定される。

ii)でえられた値に係数 $1/\alpha$ をかけてi)でえられた値に等しくしたときの α が転換係数である。この係数を求めるための一連の測定を東京・高円寺と南鳥島において行ない、 α 値としてそれぞれ 0.90 ± 0.02 および 0.88 ± 0.11 がえられた。したがって本自動分析計の α として0.88を使うことにした。

(8) 誤差の原因に対する考察

i) 液送ポンプによる試薬注入量の変動 発色試薬を加えた後の液量変動(15.0 ± 0.3 ml)による誤差は $\pm 2\%$ である。

ii) 転換係数 これによる誤差は $\pm 5\%$ 以内と考えられる。

iii) NO_2 除去剤およびNO酸化剤 これらによる誤差は除去剤および酸化剤に由来するものがそれぞれ $\pm 2\%$ および $\pm 3\%$ である。

1.3.5 測定結果

この自動測定装置を用い、南鳥島における大気中の微量 NO_2 およびNOの測定を行った。この詳細については後述するが、 NO_2 およびNOのレベルは $0.6 \sim 3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ および $0.4 \sim 1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

本測定器は微量 NO_x の自動測定に使用できることがわかったが、問題点として湿式法では感度の点から6時間の平均値がえられるにすぎない。短時間の濃度変化を知るためには更に新しい測定法の開発研究が必要である。

1.4 微量CO測定法と自動測定装置

大気中のCO測定には赤外線吸収法、ガスクロマトグラフ法、水銀蒸気転換法などが用いられている。都市大気中のCO測定には主として赤外線吸収法が用いられ、その測定は自動化されているが、検出限界は0.5ppmである。したがって、COのバックグラウンド・レベル濃度の0.1~0.2ppm以下(Seiler and Junge, 1970, その他)を、赤外線吸収法で測定することは困難である。これを連続測定する方法としては、現在、ガスクロマトグラフ法か水銀蒸気法が考えられる。ここでは水銀蒸気法による自動測定を研究した。

1.4.1 CO分析法の原理

大気中の微量COの分析法としては、200℃に保った酸化第二水銀とCOとの反応により発生する水銀蒸気量を吸光光度法で測定し、間接的にCOを測定する方法（Robinson and Robbins, 1969, Seiler and Junge, 1970）を用いた。

1.4.2 試薬

この分析法のために使用する試薬は次の通りである。

- (1) シリカゲル
- (2) 過塩素酸マグネシウム
- (3) モレキュラーシーブ 13 X
- (4) 酸化銀
- (5) 酸化第二水銀
- (6) 酸化パラジウム触媒
- (7) 排ガス処理剤

1.4.3 自動測定装置

この装置の写真を図1.13に、またその模式図を図1.14に示す。装置は電子冷凍除湿器、流量計、除湿カラム(2)、モレキュラーシーブカラム、酸化銀カラム、加熱アルミニウムブロックおよび温度調節ユニット、酸化第二水銀反応管、光学セル、光源、受光部、増巾部、記録計、排ガス吸引管、エアポンプ、電磁弁(2)、コントロールユニット、標準ガス用ポンペ、希釈ガス用ポンペおよび標準ガス発生装置から構成される。光学セルは熔融石英製で20 mm φ × 100 mm Lを使用した。

(1) 測定操作

- i) 試料空気は1 l/minの流速で電子冷凍除湿器、シリカゲル、過塩素酸マグネシウムを順次通過し、水蒸気が除かれる。
- ii) モレキュラーシーブ・カラムで酸化第二水銀と反応する有機物が除かれる。
- iii) 水蒸気、反応性有機物が除かれた空気は加熱ブロック中の硬質ガラス製コイルで予熱され、酸化第二水銀反応管に導かれ、 $\text{HgO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Hg}$ の反応によってHgが生じる。
- iv) Hg蒸気は光学セルに入り、ここで

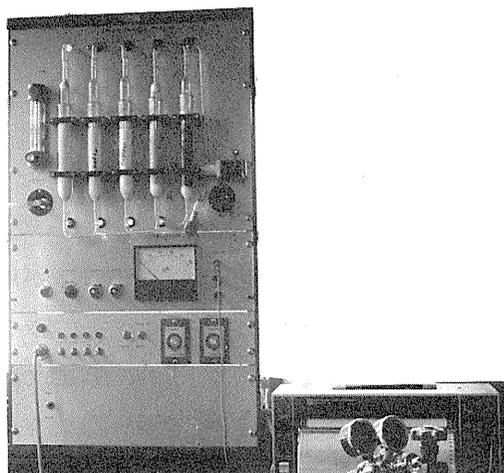


図1.13 微量CO用自動測定装置の正面写真

253.7 nm の吸光度が連続的に測定され、記録紙上に記録される。
 V) Baseline は1時間のうち20分間電磁弁によって ii) と iii) の間の流路が切りかえられ、試料空気中の CO を酸化銀カラムで除くことによって記録される。残りの40分間は大気中の CO が連続測定される。

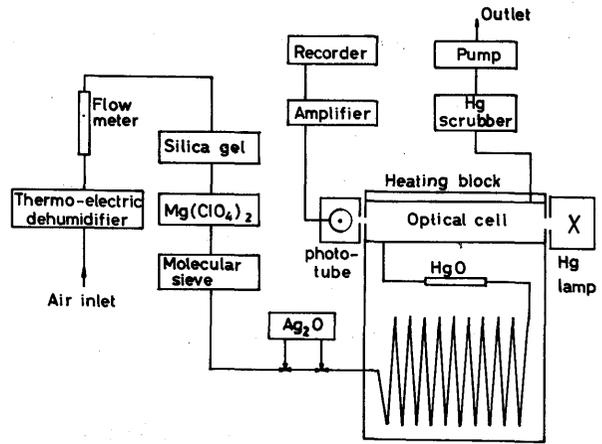


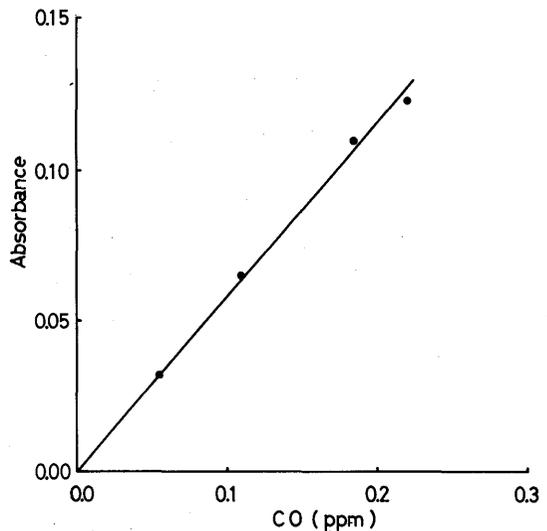
図 1.14 微量 CO 用自動測定装置の模式図

vi) 排ガスは洗浄され、水銀を除いて大気中に放出される。

(2) 測定装置の較正法

i) 標準ガス発生装置を使用し、CO 濃度 92 ppm のボンベづめ標準ガスを、PdO 触媒で CO を除去した空気で希釈し、0, 0.05, 0.11, 0.15, 0.22 ppm の標準ガスを作製した。これらの標準ガスの濃度は、ガスクロマトグラフで検定した結果 ± 2.5% 内の誤差で一致した。

ii) これらの標準ガスを、11/min の流速で CO 測定装置に導入し、測定装置の検定をおこなった。検量線を図 1.15 に示す。



第 1.15 CO の検量線

1.4.4 分析法の検討

本装置の最適条件を求めため下記の検討をおこなった。

(1) HgO 反応管の温度と吸光度の関係

0.5 ppm の標準ガスを測定装置に導入し、HgO 反応管の温度を 150° から 240 °C の間で変化させた時の吸光度を図 1.16 に示す。吸光度は 200 °C まで温度とともに増すが、200° ~ 240 °C の温度範囲内ではほぼ

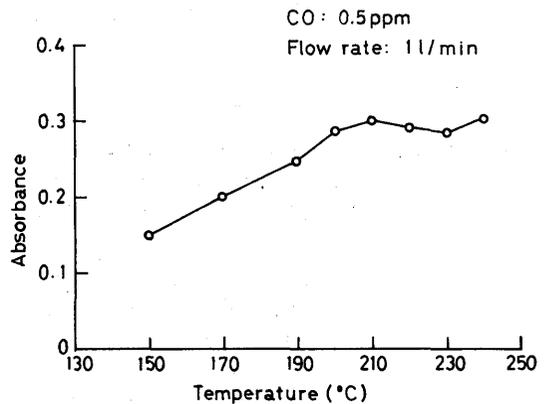


図 1.16 反応管の温度と吸光度との関係

一定となる。この結果から、測定時の反応管の温度を200℃に設定した。

(2) 流速と吸光度の関係

0.2 ppm の標準ガスを使用し、流速を0.5, 1.0, 1.5 l/minにそれぞれ設定した時の感度および Baseline 吸光度の変化を調べた。これらの流速に対して感度は一定であったが、Baseline 吸光度は流速が大きいほど小さい値を示した。

(3) 検量線の直線性

検量線は、CO濃度0~0.2 ppmの範囲で直線であるが、これ以上の濃度では直線性がなくなる。

(4) Baselineの安定性

反応管の温度が設定温度に上昇後約6時間はBaseline 吸光度は最大0.6の減少を示すが、それ以後は12時間で±0.01 (COの0.015 ppm)と安定になる。

(5) 再現性と検出限界

2週間にわたって0.12 ppmの標準ガスをくりかえし測定した時の標準偏差は±3.2%であった。検出限界は3 ppbであった。

(6) 妨害物質と応答時間

妨害物質としてアルデヒド類、不飽和炭化水素等の反応性有機物が考えられるが、アルデヒド類はモレキュラーシーブによってその約95%が取り除かれ、測定に対する妨害はなかった。また、酸化銀を不活性にする水蒸気も、前述の除湿系で十分除湿された。

応答時間は長く、一定値を示すまでに7分を要する。

1.4.5 測定結果

本装置を用い、南鳥島、父島、乗鞍岳において測定をおこなった。その結果の詳細については後述するが、南鳥島で0.10~0.19 ppm、父島で0.06~0.12 ppm、乗鞍岳で0.07~0.27 ppmが得られ、研究レベルでは使用に耐えることがわかった。問題点は、Baselineの安定性が悪いこと、応答時間が長いこと、水銀の使用などで、さらにより良い測定法の研究を進める必要がある。

参 考 文 献

- Axelrod, H.D. and S.G. Hansen, 1975: Filter sampling method for atmospheric sulfur dioxide at background concentrations. Anal. Chem., 47, 2460-2462.
- Christie, A.A., R.G. Lidzey and D.W.F. Radford, 1970: Field methods for the determination of nitrogen dioxide in air. Analyst, 95, 519-524.
- Cuong, N.B., B. Bonsang and G. Lambert, 1974: The atmospheric concentration of sulfur dioxide and sulfate aerosols

over antarctic, subantarctic areas and oceans.
Tellus, 26, 241-248.

- E.P.A. (U.S.), 1971: Reference method for the determination of sulfur dioxide in the atmosphere (Pararosaniline method). Federal Register (U.S.), 36, No.84, Pt. II, 8187.
- E.P.A. (U.S.), 1973: Tentative candidate method for the determination of nitrogen dioxide in the atmosphere. Federal Register (U.S.), 38, 15175.
- Georgii, H.W., 1970: Contribution to the atmospheric sulfur budget. J. Geophys. Res., 75, 2365-2371.
- Hidy, G.M., 1973: Removal processes of gaseous and particulate pollutants. In: Chemistry of the lower atmosphere, S.I. Rasool, editor, Plenum Press. New York-London, pp. 121-176.
- Junge, C.E., 1957: Chemical analysis of aerosol particles and of gas traces on the island of Hawaii. Tellus, 9, 528-537.
- Kawamura, K. and S. Sakurai, 1966: The concentrations of nitrogen dioxide and ozone in the air at inland and seashore in Japan. Pap. Met. Geophys., 17, 200-209.
- Levaggi, D.A., W. Siu, M. Feldstein and E.L. Kothny, 1972: Quantitative separation of nitric oxide from nitrogen dioxide at atmospheric concentration ranges. Environ. Sci. Technol., 6, 250-252.
- Miyake, Y., K. Kawamura and S. Sakurai, 1961: Atmospheric ozone and nitrogen dioxide observed at Mt. Norikura. Pap. Met. Geophys., 12, 310-317.
- Robinson, E. and R.C. Robbins, 1969: Atmospheric CO concentrations on the Greenland ice cap. J. Geophys. Res., 74, 1968-1973.
- Robinson, E. and R.C. Robbins, 1970: Gaseous nitrogen compound pollutants from urban and natural sources. J. Air Pollut. Contr. Assoc., 20, 303-306.
- Scaringelli, F.P., B.E. Saltzman and S.A. Frey, 1967: Spectrophotometric determination of atmospheric sulfur dioxide. Anal. Chem., 39, 1709-1719.
- Seiler, W. and C.E. Junge, 1970: Carbon monoxide in the atmosphere. J. Geophys. Res., 75, 2217-2226.

West, P.W. and G.C. Gaeke, 1956: Fixation of sulfur dioxide as disulfitomercurate (II) and subsequent colorimetric estimation. Anal. Chem., 28, 1816-1819.

Yanagisawa, S., N. Yamate, S. Mitsuzawa and M. Mori, 1966: Continuous determination of nitric oxide and nitrogen dioxide in the atmosphere. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2173-2187.