HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	トリエタノールアミン塗付濾紙による大気中NO2濃度測定
Author(s)	大喜多, 敏一; 太田, 幸雄; 福井, 正和; 谷田部, 秀夫; 明井, 隆生; 片山, 靖之
Citation	北海道大學工學部研究報告, 113, 107-112
Issue Date	1983-02-28
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41780
Type	bulletin (article)
File Information	113_107-112.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第113号（昭和58年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 113 (1983)

トリエタノールアミン塗付濾紙による大気中 NO_2 濃度測定

大喜多敏一*　太田幸雄*　福井正和**　谷田部秀夫***
明井隆生****　片山　靖之*****

（昭和57年9月30日受理）

Measurement of Atomospheric NO_2 Concentration Using Filter Coated with Triethanol-amine

Toshiichi OKITA, Sachio OHTA, Masakazu FUKUI,
Hideo YATABE, Takao AKEI and Yasuyuki KATAYAMA

(Received September 30, 1982)

Abstract

The collection of atmospheric NO_2 on triethanol-amine (TEA) coated cellulose filter was studied. The filter was prepared by soaking Toyo 51 A filter of 5 cm in diameter with 6.6 or 20% (w/w) aqueous solution of TEA and subsequent drying of the filter. With a sampling flow rate of 0.4ℓ/min the mean efficiencies of collection of NO_2 by the 6.6 and 20 % TEA filter were about 45 and 55 % respectively although a fairly large scattering of the efficiency for each sample was observed. However, when the air temperature was below −5℃ the collection efficiency showed drastic drop. It was suggested that the collection of NO_2 into TEA was not through the reaction of HNO_2 and HNO_3 with TEA as proposed by Levaggi et al. but by direct absorption and reaction of NO_2 with TEA.

1．は　じ　め　に

現在我国のNO_2の基準測定法としてザルツマン法を用いた連続測定器が用いられているが，実際の大気中のNO_2濃度を測定するにはより高い感度が望まれ，又ザルツマン係数が一定しない問題点も指摘されている。他方トリエタノールアミン（TEA）を塗付した濾紙等を大気中に暴露し，NO_2を捕集後分析する方法は簡便なので，我国各地において多数点の一斉調査[1),2),3),4)]に用いられている。しかしこの場合には濃度単位は$\mu gNO_2/day/100\ cm^2$TEA濾紙で，容積濃度（ppb）との比較が必要となる。又TEA濾紙法については例えば湿度，気温等の影響について検討が必要である。ここではTEAを塗付した濾紙によるNO_2の捕集を検討した。

なおTEAによるNO_2捕集反応についてLevaggi[5)]らは次式を想定している。

$2NO_2+H_2O \rightarrow HNO_3+HNO_2$

* 衛生工学科　大気汚染制御工学講座
** 現在富山県土木部
*** 〃　宇都宮市水道局
**** 〃　小樽市衛生部
***** 〃　北海道衛生部

$$HNO_2+N\begin{cases}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{cases}\rightarrow N\begin{cases}C_2H_4ONO\\C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{cases}+H_2O$$

(TEA)

$$HNO_3+N\begin{cases}C_2H_4OH\\C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{cases}\rightarrow N\begin{cases}C_2H_4ONO_2\\C_2H_4OH\\C_2H_4OH\end{cases}+H_2O$$

したがってこれらの反応式の検討も本研究の目的の1つとなった。

2．TEA 濾紙及び実験方法

2．1　TEA 濾紙の調製・使用法

TEA を蒸留水に溶かして 6.6 及び 20% (w/w) 水溶液 (TEA 液) をつくる。東洋濾紙 51 A を直径 5 cm の円形に切り，まず 60℃の純水に 30 分間 2 回浸して洗浄する。次いで濾紙を TEA 液に浸して後，電気乾燥器中で 50～60℃で約 1 時間乾燥する。TEA 塗付濾紙はシリカゲルデシケータ中に保存する。NO_2 捕集には TEA 濾紙をプラスチック製ホルダーに装着して使用する。

2．2　TEA 濾紙に捕集した NO_2 の分析法

(1)　試薬

a．スルファニルアミド水溶液

スルファニルアミド 20 g を温湯 700 ml に溶かし，かく拌しながら濃リン酸 50 ml を加え，蒸留水を加えて 1 l とする。

b．NEDA 水溶液

N・1 ナフチルエチレンジアミン (NEDA)・2 塩酸塩 0.5 g を 500 ml の蒸留水に溶かす。

c．亜硝酸標準溶液

110℃で 3 時間乾燥させた亜消酸ナトリウム 1.5 g を蒸留水に溶かして全量を 1 l とする。この溶液の濃度は 1,000 $\mu g NO_2$/ml に相当する。

(2)　分析操作

シャーレに約 30℃の温水 12 ml を入れ，その中に NO_2 を捕集した TEA 濾紙を入れ，10 分間放置して NO_2 を抽出する。抽出液の 10 ml を共栓付試験管にとる。これにスルファニルアミド液 2ml 及び NEDA 液 0.5 ml を加え，よく混合して 15 分間放置発色させる。発色させた溶液を波長 540 nm で，蒸留水対照で吸光度を分光光度計で測定する。検量線は亜硝酸標準溶液を TEA 液で適当に希釈し，上記の方法で発色させて作製する。

2．3　TEA 濾紙による NO_2 捕集効率の測定

図 1 に示す装置を用いて，戸外空気又は室内空気を採気し，TEA 濾紙による NO_2 捕集効率を測定した。図の F に TEA 濾紙が装着されている。図の A，B は共にザルツマン法による NO_2 吸収管であって，吸収管に捕集した NO_2 はザルツマン法で分析した。採気時間は通常 1 時間である。NO_2 捕集効率 E は $E_1=(c_1-c_2)/c_1$ 又は $E_2=F/c_1$ によって与えられる。c_1，c_2 はそれぞれ吸収管 A，B で捕集した NO_2 の量で，F は TEA 濾紙に捕集した NO_2 の量である。

NO_2 捕集効率に影響を及ぼす因子について調べるため，気温，湿度，NO_2 濃度，通気流量を変化させて TEA 濾紙の捕集効率を調べた。

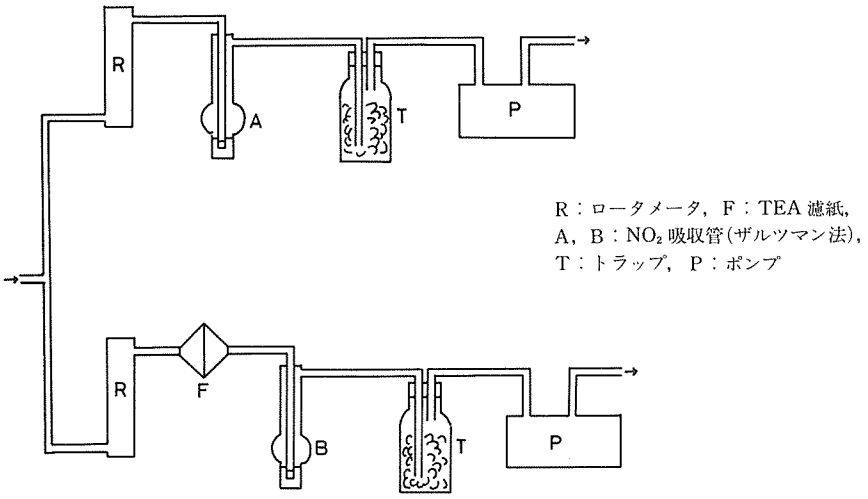

図1　TEA 濾紙による NO_2 補集効率測定装置

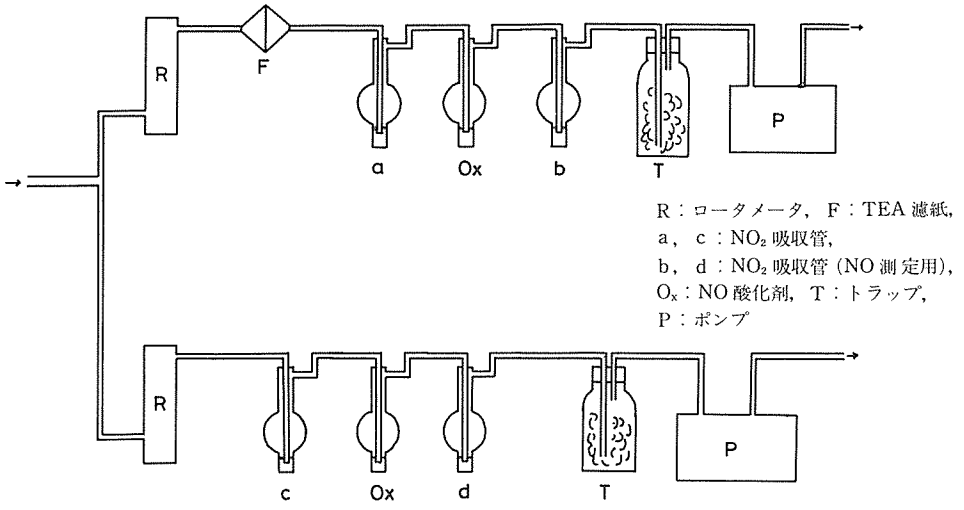

図2　TEA 濾紙からの NO 発生量測定装置

2．4　TEA 濾紙上に捕集された NO_2 の変換の測定

第1章でのべた TEA 濾紙上の反応が起っているか，あるいは NO_2 が NO に還元されるために実際より濃度を低く見積っているかを知るために本測定を行なった。なお Levaggi らの実験では TEA を塗付したレンガ粒上での NO の生成の割合は NO_2 の 0 ～ 2 %である。

濾紙上の NO_3^- を知るには NO_3^- を NO_2^- に還元する。還元剤として銅・カドミウム還元筒[6]を用いた。この方法では NO_2^- を還元しないといわれている。濾紙より第 2.2 節(2)の方法で抽出した後，液の半分について直接 NEDA 法で NO_2^- を分析し，他の半分は銅・カドミウム還元筒を通して NO_3^- を NO_2^- に還元後 NEDA 法で分析した。

濾紙からの NO の発生を知るには図2の装置を用いた。図で F：TEA 濾紙，O_x：酸化剤(2.5% $KMnO_4$+2.5%H_2SO_4) 20 ml の入っている吸収管で NO を NO_2 に酸化する，a，b，c，d：ザルツマン試薬 10 ml の入った吸収管であり，a，c は NO_2 捕集用，b，d は NO 捕集用である。それぞれの濃度を c_1'，c_1，c_2'，c_2 とする。

3．実　験　結　果

3．1　TEA 濾紙の NO_2 捕集効率

第2.3節で NO_2 捕集効率Eには2つの測定法があることを示した。しかし30乃至33個の測定値より求めた両者の平均値を比較した所，E_2 は E_1 より6.6%TEA 濾紙について3.0%，20% TEA 濾紙について4.2%大きいことが分った。その差の原因はよくは分らないが，図3より平均捕集効率は50%程度であるので，測定値に与える影響は10%以下である。従って以下には主として E_1 の値を示した。又図3～7の結果は採気流量が0.4 l/min の場合の値である。

図3は捕集効率と気温の関係であって，図より分るように測定値にはかなりのばらつきがみられる。ばらつきの一因は，NO_2 濃度が低い場合ザルツマン測定法の精度が低く，変動係数が±20%以上もあることによる。NO_2 測定法には化学発光法もあるが，低濃度 NO_2 測定の場合にはやはり同程度の変動係数をもっており，従ってより精度の高い NO_2 標準測定法の開発が望まれる。平均捕集効率は0℃以上では気温に関係せずほぼ一定である（6.6%TEA 濾紙では約45%，20%TEA 濾紙では約55%）。しかし－5℃以下になると捕集効率が急激に低下する。

図4より捕集効率は相対湿度に無関係であるが，図5より絶対湿度が低下すると効率が低下することが分る。図3に示した低温時の効率低下と相比して，水分と温度のいづれが捕集効率に影

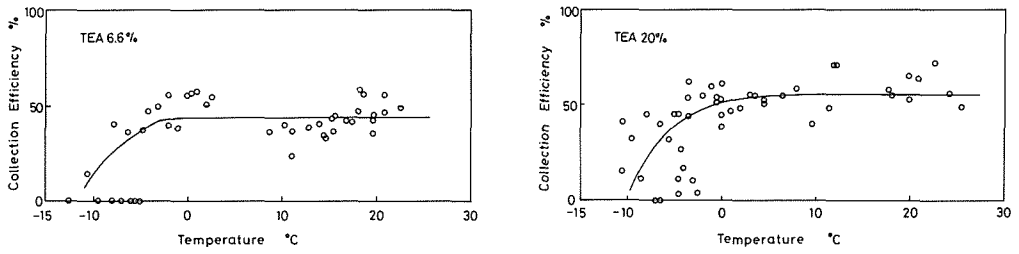

図3　NO_2 捕集率と温度の関係

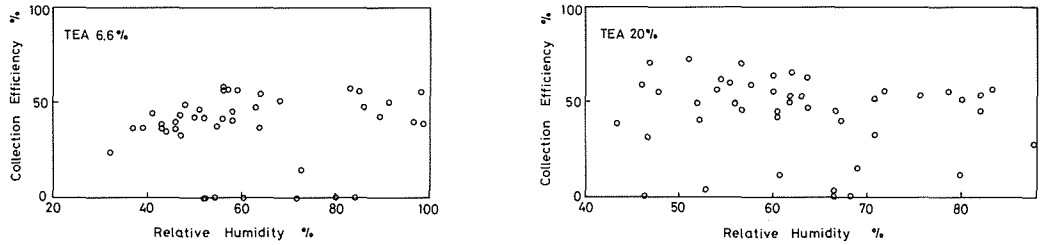

図4　NO_2 捕集効率と相対湿度の関係

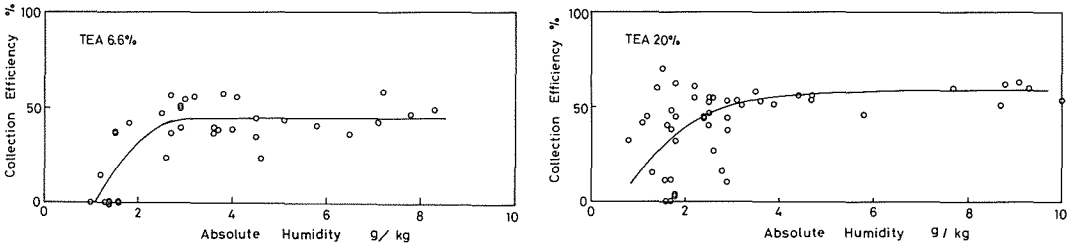

図5　NO_2 捕集効率と絶対湿度の関係

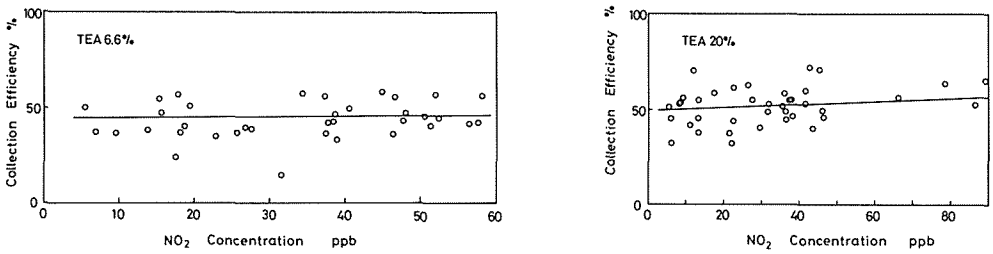

図6　NO_2 捕集効率と NO_2 濃度の関係

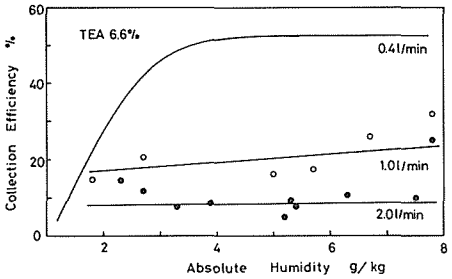

図7　NO_2 捕集効率と採気流量の関係

響を与えているかを考察した。TEA の融点は21℃であるが，水分をよく吸収するので21℃以下でもゼリー状で存在するものと思われる。しかし低温になって空気中の水分が少なくなると，ヘンリー法則からも予想されるように TEA 中の水分も減少し，特に氷点下であるので TEA 中の水の構造も変化し，これらのことが相伴って捕集効率を低下させているものと思われる。しかしこの機構の解明は今後に残された問題である。

図6は NO_2 濃度と捕集効率の関係であって，捕集効率は殆んど NO_2 濃度に関係しないことが分る。図7は捕集効率と採気流量の関係であって，流量が1 l/min 以上になると捕集効率が著るしく低下する。

3．2　TEA 濾紙上に捕集された NO_2 の変換

TEA 濾紙上に捕集された NO_2 の変換の測定は図2の装置を用いて行なった。測定は20回行なったが，その結果を表1に示した。

表1　6.6% TEA 濾紙による調査結果（図2参照）

No.	NO_2 濃度 (ppb)		NO 濃度 (ppb)		濾紙上の NO_x(ppb)		捕集効率(%)
	C_1	C_1'	C_2	C_2'	NO_2^-	$NO_2^-+NO_3^-$	$E=(C_1-C_1')/C_1$
1	45.6	13.5	37.7	39.0	30.7	25.7	70.4
2	41.5	16.8	61.4	56.1	30.7	23.5	59.5
3	37.5	16.8	42.2	34.7	24,1	25.0	55.2
4	41.7	19.7	41.9	37.4	31.2	22.8	52.8
5	31.5	16.2	31.6	23.4	23.4	22.1	48.6
6	22.6	8.8	12.2	12.0	20.5	14.0	61.1
7	28.3	15.1	20.7	13.9	20.8	20.6	46.6
8	36.4	20.2	27.0	28.9	20.8	21.3	44.5
9	11.9	3.5	6.3	5.9	10.0	10.3	70.6
10	29.5	17.7	28.8	37.9	16.3	19.1	40.0
11	22.1	15.0	17.3	8.3	13.1	7.4	32.1
12	26.4	9.9	13.0	8.9	17.5	17.7	62.5
13	13.2	6.0	4.5	4.6	8.3	9.6	54.5
14	8.3	3.9	2.5	3.4	3.4	3.2	53.0
15	5.6	2.8	2.0	2.4	1.5	1.7	50.0
16	8.8	3.9	3.2	3.6	4.9	4.4	55.7
17	27.2	12.3	19.0	27.7	15.6	11.8	54.8
18	17.7	7.4	9.2	10.2	6.8	6.4	58.2
19	31.9	15.1	14.3	14.3	12.7	12.5	52.7
20	35.5	17.2	18.5	19.3	19.0	22.1	51.5
平均	26.2	12.2	20.7	19.6	16.6	15.6	53.7

図2の装置において，若しTEA濾紙上でNO_2^-よりNOへの変換があるならば，bで捕集したNOの濃度c_2'がdで捕集したNOの濃度c_2より高くなる筈である。表1よりc_2'の平均値19.6 ppbがc_2の平均値20.7 ppbよりやや小さいことより考えて，濾紙上でのNO_2^-よりNOへの変換はないものと思われる。

第2.4節に示した方法で濾紙上の$NO_2^-+NO_3^-$の量を測定し，比較した。6.6%TEA濾紙にNO_2を捕集した20試料についての平均は$NO_2^-\cdot N$：249 ng，$NO_2^-\cdot N+NO_3^-\cdot N$：234 ngとなり，後者の値が少し小さい（但し表1では分りやすくするために濾紙上に0.4 l/min，1時間採気した場合について，濾紙上の量よりppb濃度に換算した）。いづれにしても測定誤差を考慮するとNO_3^-の量は零となる。従ってはしがきで述べたLavaggiらの反応は働かず，むしろNO_2のTEAへのとりこみはNO_2の単純な吸収と反応によるのではなかろうかと思われる。

4．結　　論

TEAを塗付した濾紙のNO_2捕集特性を調べた。その結果採気流量が0.4 l/minの場合，0℃以上では6.6%TEA濾紙では約45%，20%TEA濾紙では約55%の捕集効率があることが分った。但し個々の効率の測定値はかなりばらついている。しかし効率測定に用いたザルツマン法の精度を考慮すると，このばらつきがTEA本来のものとも断定できないので，今後より精度の高い効率測定法が望まれる。しかし幾つかの新事実を見出した。第一に約－5℃以下になると急激に捕集効率が低下することであって，これは今後TEA法を冬季北海道のような寒冷地で用いる場合には十分注意すべき点である。第二にNO_2のTEAへの捕集はLevaggiらの予想した様な亜硝酸，硝酸ガス生成を通しての反応ではなく，単純なNO_2のTEAへの吸収，反応によるものと思われる。

参　考　文　献

1）藤田敏夫，天谷和夫：日本化学会1977年度春季大会講演予稿集（1977）pp. 103
2）佐藤静雄ら：公害と対策，13（1977）292－297
3）大塚幸雄ら：大気汚染学会誌，13（1978）233－238
4）窒素酸化物簡易測定法研究会：昭和51年度環境庁委託研究（1977）12－23
5）D. A. Levaggi et al.：Environ. Sci. Tech., 6（1972）250－252
6）日本化学会"窒素酸化物"丸善（1977）132－133，163－166