

大気中ガス状亜硝酸濃度の簡便な測定法

— KF 環状デニューダー、粒状ポリアミド

またはスルファニルアミド溶液捕集法 —

岡 憲司*、竹中 規訓**、坂東 博**

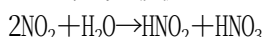
はじめに

環境大気中のガス状亜硝酸（二酸化窒素ガスを亜硝酸ガスと呼称している報告も散見するので、混同を避けるため以下この呼称を用いた）やガス状硝酸、硝酸塩粒子および PAN 等の有機過酸化物は、一次発生源から排出された窒素酸化物が大気中で化学反応して二次的に生成された成分であり、それらの反応機構解明や挙動把握は NO_x 汚染対策の上でも重要な課題である。これらの内、環境大気中におけるガス状亜硝酸の存在は差分光吸収スペクトル法(DOAS 法)により確認されている¹⁾、測定法の開発が進められ、ようやく大気中における濃度や挙動等が明らかにされつつある。

大気中のガス状亜硝酸の生成反応としては均一相での反応

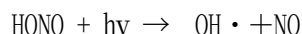


は非常に遅く、観測濃度を説明できないが、粉じん表面等を介在しての不均一反応



は速く、大気中のガス状亜硝酸は主にこの不均一反応によって生成するとされている²⁾。また、ディーゼル車³⁾や屋内でのストーブ等⁴⁾からの一次発生も報告されている。

大気中で二次生成されたガス状亜硝酸は、太陽光により容易に光分解されて OH ラジカルを産生する。



OH ラジカルはオゾンやアルデヒド、PAN 等の有害成分を光化学スモッグ反応において生成する最も重要なキーマンであり、その主要な源としてガス状亜硝酸の濃度、挙動等が注目されている。

また、ガス状亜硝酸は他の窒素酸化物測定に干渉し、誤った結果を与える場合がある。例えば、NO₂ の測定法として広範に用いられているザルツマン法等のジアゾ化・カップリング法においてはそのまま、また化学発光法でも NO₂ → NO コンバータにおいて NO へ還元されて加算測定される。また、ガス状硝酸測定に広く採用さ

れているポリアミドフィルター捕集法では、ガス状亜硝酸も一部捕集され、アーティファクトナイトレートとして加算される⁵⁾。

また、食品添加物としての亜硝酸塩は食肉中のアミンと反応し、強発ガン性のニトロソアミンを生成するとされているが、大気中における同様な反応も示唆されている⁶⁾。また、生体への影響が認められ、環境基準が設定されている NO₂ のヘンリー定数は 10⁻² M/atm であるのに対し、ガス状亜硝酸のそれは 5 × 10⁴ M/atm と非常に水溶性であるから、呼吸器等への直接影響も懸念されている⁷⁾。

このように重要な大気汚染成分であるガス状亜硝酸の測定法として DOAS 法や Photo Fragmentation / Laser-Induced Fluorescence sensor 法のような直接的な光学的測定法が開発されているが、現時点では未だ一般的な方法とはいえず、差分 Na₂CO₃ デニューダー法⁸⁾が広く用いられている。しかし、それはブランク値の制約から時間分解能は低く、また固体層を用いる方法であるから、その表面での NO₂ の不均一反応による捕集干渉が避けがたく、また、PAN の一部も捕集される。固体層デニューダーにおけるそれらの問題点を避けるため、NaHCO₃ 溶液⁹⁾や過酸化水素¹⁰⁾を捕集層として用いる液層デニューダー法が提唱されているが簡便な方法ではない。リン酸緩衝液¹¹⁾やスルファニルアミド溶液¹²⁾を吸収液とするコイルスクラバー法も報告されているが、捕集流速は遅く、高感度測定が必要である。

著者は環境大気中のガス状亜硝酸の時間濃度を特別な機器、器具を用いずに測定する方法として、20L/分でサンプリングする①KF 環状デニューダー法、②ポリアミドパウダー法および③スルファニルアミド溶液バブリング法とを検討し、良好な結果を得たので報告する。

方 法

*大阪府環境情報センター 調査課 **大阪府立大学院工学部

1. 捕集法

1.1 KF 環状デニューダー

0.25~2%KF/50%エタノール溶液を環状デニューダー管(ダイレック、URG2000 -30B, 24cm 長、内管外径 2.1cm、)に塗布、純窒素ガスを通気、乾燥して捕集第一段とした。同様に 2%KF をコーティングしたデニューダーを後段に用いた。

1.2 ポリアミドパウダーカラム

ポリアミドパウダー(和光純薬 C-100, 40~100 メッシュ)0.5~5g を 2.25cm 内径×5cm 長のガラス管に充填して第一段に、同様に 5g 充填したのを後段に用いた(1gで充填層長約 1cm)。

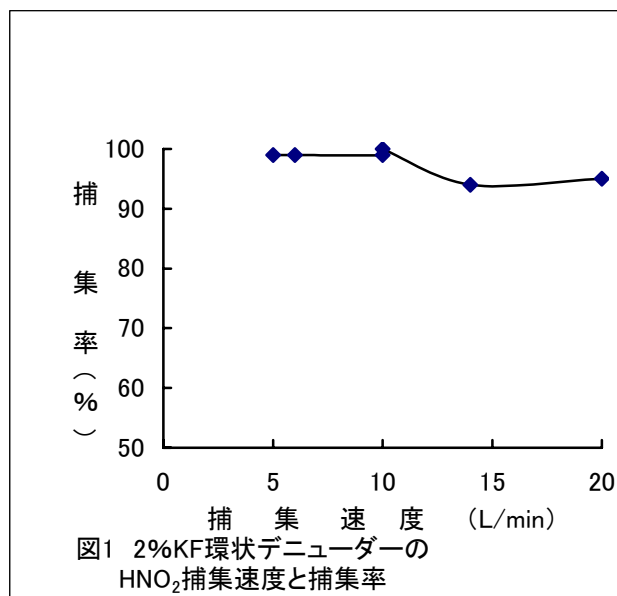
1.3 バブラー

用いたバブラーはバブリング部の管径 2.6cm、管長 17cm であり、全高 25cm の上部は 7cm 径の球状となっていて、吸収液の跳ね上がり流出を抑制している。しかし、吸引流速 20L/分では吸収液の跳ね上がり流出が激しく使用できないので、この球部にアーチ状にたわませたテフロン板を装着し、跳ね上がってくる吸収液を遮って還流させた。このバブラーのガス噴出口の形を種々検討した。

2. 暴露ガスの発生と捕集

2.1 亜硝酸ガス発生

室内空気を 110 mm 径のグラスファイバーフィルター(アドバンテック、GB100R)→9%NaI-1%NaOH 含浸ろ紙¹³⁾(アドバンテック、GB100R)→5%Na₂CO₃ 含浸ろ紙(アドバンテック、51A)→5%亜硝酸含浸ろ紙(アドバンテック、51A)に通して、それぞれ粉塵、NO₂、酸性ガス、および NH₃ ガスを除去、清浄化した後、15%亜硝酸含浸ろ紙に通気して亜硝酸ガスを昇華・発生させ、その後段に設置した 20%亜硝酸ナトリウム含浸石英ウールに通気する Braman らの方法¹⁴⁾ によってガス状亜硝酸を発生させた。



2.2 NO₂ ガス発生

同様の方法により清浄化した室内空気を NO₂ パーメーションチューブ(ガステック)に通して NO₂ ガスを発生させ、さらに Na₂CO₃ 含浸ろ紙を通して副生してくる HNO₃、HNO₂ ガスを除去した後、使用した。

2.3 ガス状亜硝酸捕集

KF 環状デニューダー、ポリアミドパウダーカラムまたはバブラー(吸収液量:20mL) 各々を二段に接続し、発生させたガス状亜硝酸を流速 5~20L/分で 1~1.5 時間ずつ通気捕集した。捕集率は 1 段目捕集 NO₂⁻量/(1 段目捕集 NO₂⁻量+2 段目捕集 NO₂⁻量) より求めた。

2.4 NO₂ 暴露

KF 環状デニューダーまたはポリアミドパウダーカラムのあとに 9%NaI-1%NaOH 含浸ろ紙¹²⁾を接続し、NO₂を 20L/分の流速で通気、捕集した。捕集率は 2.3 と同様にして求めた。また、バブラーに対しては、直列接続すると吸収液からの塩化水素ガスによって NaI - NaOH ろ紙の NO₂ ガス捕集能力が急速に劣化したので、20L/分でのバブリングに並行して 1L/分で 9%NaI-1%NaOH 含浸ろ紙に通気捕集して暴露 NO₂ 濃度を測定した。

3. 抽出、分析

KF 環状デニューダー試料には 20mL、ポリアミドパウダーには 30mL の純水を各々加え、30 分間、超音波抽出(Blansonic 92)した後、ミリポア HAWP フィルターを通してシリンジろ過した。バブラー試料は秤量により液量を決定した。

NO₂⁻は 1%スルファニルアミド/10%塩酸-1%NEDA 法¹⁵⁾、NO₃⁻の分析はヒドラジン還元法¹⁶⁾によった。

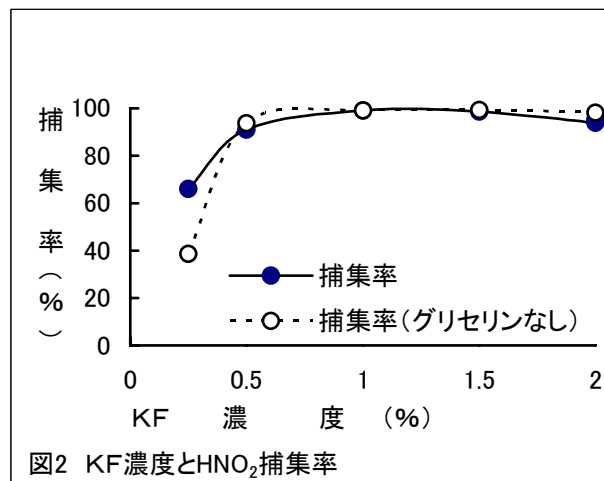
試薬は和光純薬、特級を用いた。

結果および考察

1. KF 環状デニューダー

1.1 ガス状亜硝酸捕集

粒子状成分による干渉を避けてガス成分を分離捕集する方法としてデニューダーが開発されている。ガス状



亜硝酸を捕集するデニューダーのコーティング試薬として広く用いられている Na_2CO_3 は弱アルカリ性 (2%溶液の $\text{PH}:11.3$) であり、 NO_2 も一部捕集されるため、同じデニューダー2本を直列に用いて、2 段目デニューダー捕集量を NO_2 によるアーティファクト量として第1段デニューダー捕集量より差し引く差分補正を行わねばならない。それを避けるためには、ほぼ中性であるハロゲン化アルカリ塩がコーティング試薬として適当と考え、それによるガス状亜硝酸捕集を予備的に検討した。その結果、 NaF は17%、 KBr で4%の捕集率であったのに対し、 KF は高捕集率を示したので、 KF についてさらに検討を加えた。図1に2% KF (+4%グリセリン) 溶液をコーティングした環状デニューダーに、0.3~0.6 mg/m^3 のガス状亜硝酸を5~20 L/分の流速で通気捕集した結果を示した。いずれの捕集流速でも95%以上の捕集率を示した。また、図2に0.1~0.3 mg/m^3 のガス状亜硝酸を流速20L/分で通気した場合の、コーティング KF 濃度と捕集率との関係を示した。 KF 濃度1%以上ではグリセリンの有無に関係なく、95%以上の捕集率を示した。

なお、用いたガス状亜硝酸発生系からは、本発生条件 (19~20°C、40~65% R.H.) において発生ガス状亜硝酸の5~30%量の NO の発生も推測される¹³⁾が、 NO は捕集され難い成分であり、それによる影響はないであろう。

1.2 NO_2 ガス捕集

ガス状亜硝酸捕集における最大の干渉成分は、 NO_2 である。 NO_2 ガス0.7~0.8 mg/m^3 または0.04~0.06 mg/m^3 を1% KF 環状デニューダーに通気した結果を表1に示した。捕集率は数%と低いが、しかし、環境大気中におけるガス状亜硝酸と NO_2 の存在比(例えば1:100)を考

表1 1% KF -2%Glycerol 環状デニューダーへの NO_2 干渉

暴露条件	捕集段		捕集 NO_2^-	捕集率
0.8 $\text{mg}/\text{m}^3 \times$ 18L/min $\times$ 2hr	1st	KF-AD	50 μg	3.2%
	2nd	NaI-Fil.	1526	
0.7 $\text{mg}/\text{m}^3 \times$ 20L/min $\times$ 1.5hr	1st	KF-AD	56	4.7
	2nd	NaI-Fil.	1188	
0.8 $\text{mg}/\text{m}^3 \times$ 21L/min $\times$ 3hr	1st	KF-AD	147	5.1
	2nd	NaI-Fil.	2732	
0.5 $\text{mg}/\text{m}^3 \times$ 21L/min $\times$ 4hr	1st	KF-AD	281	10.3
	2nd	NaI-Fil.	2452	
0.06 $\text{mg}/\text{m}^3 \times$ 20L/min $\times$ 1hr	1st	KF-AD	4.4	6.4
	2nd	NaI-Fil.	63.7	
0.04 $\text{mg}/\text{m}^3 \times$ 20L/min $\times$ 1.5hr	1st	KF-AD	1.5	2.0
	2nd	NaI-Fil.	74.0	
0.06 $\text{mg}/\text{m}^3 \times$ 20L/min $\times$ 1hr	1st	KF-AD	2.2	3.5
	2nd	NaI-Fil.	62.1	
0.04 $\text{mg}/\text{m}^3 \times$ 20L/min $\times$ 1hr	1st	KF-AD	3.7	6.3
	2nd	NaI-Fil.	54.0	

慮すると NO_2 による干渉は無視できず、環境大気の測定においては差分デニューダー法による補正がなお必要であろう。

2. ポリアミドパウダー

2.1 ガス状亜硝酸捕集

大気中の硝酸ガス捕集にポリアミド製のメンブランフィルター (ナイロンフィルター) を用いる多段フィルター法が汎用されている。著者はその性能評価を行い、ガス状亜硝酸も一部捕集されることを見いだした⁴⁾。しかし、捕集流速が速い場合にはその捕集率は低く、環境大気中のガス状亜硝酸測定には使用できない。他のポリアミド製品としてカラムクロマト用の粒状ポリアミドが市販されており、圧損も大きくなく高速サンプリングが可能であるので、その使用を検討した。

0.02 mg/m^3 のガス状亜硝酸を20L/分の流速で暴露した場合の充填ポリアミド量と捕集率との関係を図3に示した。ポリアミド2g(層長2cm)以上を使用すればほぼ完全な捕集を示した。図4にポリアミド3gを使用し20L/分で16時間まで通気暴露した結果を示したように、ポリアミド3gに対するガス状亜硝酸の破過量は0.1 mg と推定され、図

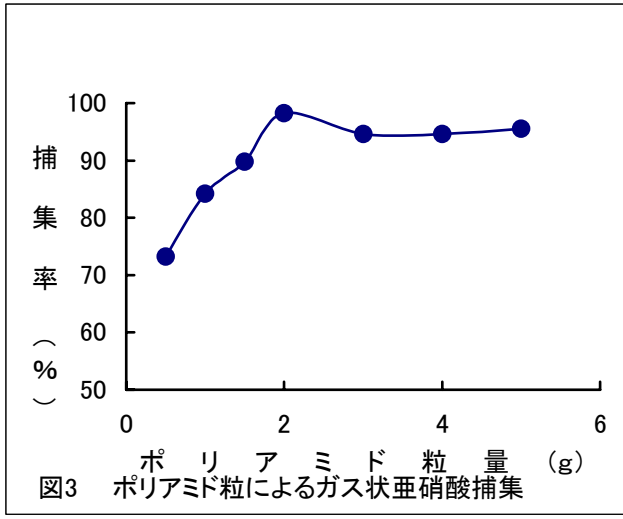


図3 ポリアミド粒によるガス状亜硝酸捕集

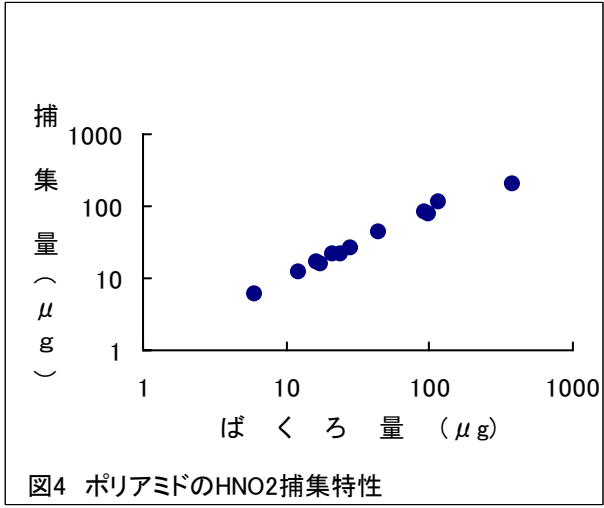


図4 ポリアミドの HNO_2 捕集特性

3の各暴露実験ランでの暴露ガス状亜硝酸総量は0.02～0.03mgであって、なお破過量への余裕はあるから、ポリアミド量1.5 g以下での捕集率が低かったのは、ポリアミドと亜硝酸との捕集反応速度が遅いためと推定される。

2.2 NO₂ガス捕集

0.8～0.9mg/m³のNO₂ガスをポリアミド3gカラムに20L/分の通気速度で1時間通気した結果を表2に示した。ポリアミドからは0.03～0.04μMのNO₂⁻が検出され、平均0.16%の低い捕集率を示すのみであったが、NO₃⁻としては約2%の捕集率を示した。モル単位の検出NO₂⁻量とNO₃⁻量より求めた全捕集率は平均0.5%であり、ポリアミドへのNO₂ガスによる干渉をほぼ無視しえるようである。しかし、ポリアミドのNO₂⁻ブランク値は非常に低いが、NO₃⁻ブランク値は3gあたり約0.4μM(約20μg)もあり、検出NO₃⁻量は信頼性に欠ける。ポリアミドのNO₃⁻ブランク量を減少させるため、超音波洗浄を繰り返したが顕著な効果は認められなかった。

2.3 野外捕集

2μカットインパクター(粗大径粒子捕集)→NaCl環状デニューダー(ガス状硝酸捕集)→テフロンフィルター(微細径粒子捕集)→ポリアミド3gカラム(ガス状亜硝酸捕集)のシステムにより当センター屋上で流速20L/分で24時間、サンプリングした結果を表3に示した。ポリアミドカラムからは0.06μg/m³のガス状亜硝酸が測定されたが、この濃度は各地の測定例よりかなり低値である。また、前段のNaCl環状デニューダーによりガス状硝酸は捕集除去されているにもかかわらず、後段のポリアミドカラムからもNO₃⁻が検出された。これは捕集されたガス状亜硝酸がサンプリング中に酸化されたものと推定され、検出され

表2 ポリアミドパウダーによるNO₂捕集

	捕集材	捕集NO ₂ ⁻	捕集NO ₃ ⁻	捕集率
1-1st	ポリアミド	0.04μM	0.06μM	0.4%
2nd	NaIろ紙	21.9	4.3	
2-1st	ポリアミド	0.03	0.06	0.3
2nd	NaIろ紙	22.0	5.4	
3-1st	ポリアミド	0.03	0.1	0.6
2nd	NaIろ紙	21.9	1.6	
4-1st	ポリアミド	0.03	0.1	0.5
2nd	NaIろ紙	20.3	5.4	
5-1st	ポリアミド	0.04	0.12	0.6
2nd	NaIろ紙	20.8	5.9	

表3 粒状ポリアミドによる野外亜硝酸測定例(μg/m³)

	'02.6/23-25		'02.6/25-29	
	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
粗大径NO ₃ ⁻	-	1.1	-	1.1
微細径NO ₃ ⁻	-	1.9	-	0.7
NaClデニューダー	-	5.1	-	4.7
ポリアミド	0.06	0.2	0.06	0.3

たNO₂⁻量とNO₃⁻量の合計量がガス状亜硝酸濃度を表すと考えられる。しかし、ポリアミドのNO₃⁻ブランク値は高く(この場合、0.3μg/m³に相当)、この測定値は正確性に欠ける。

しかし、NO₂自動測定機の前に粒状ポリアミドカラムを装着して、ポリアミドカラムの有無によるNO₂濃度の差をガス状亜硝酸濃度とする方法は、ガス状亜硝酸の自動測定法として可能性があろう。

なお、ポリアミドに捕集されたNO₂⁻のNO₃⁻への酸化はオキシダントによると推定し、その除去のため、アスコルビン酸や亜硫酸ナトリウム等の還元性試薬をコーティングしたデニューダーをサンプリング系前段に装着しての捕集も試みたが、捕集NO₂⁻量の高まりは認められなかった。

3. バブラー

3.1 ガス状亜硝酸捕集

以上の如く、環境大気中のガス状亜硝酸捕集にはKF環状デニューダー法もポリアミドパウダー法も不十分な方法であった。また両方法とも固体表面反応であるから、NO₂とH₂Oとの不均一相反応によるアーティファクト亜硝酸生成が推定される。それを避けえる湿式法の最も簡便な方法として、かつ時間分解能を上げる方法として、高速バブリング法を検討した。

3.1.1 バブラー部の検討

一般にバブラーの噴出口としてフリットガラスを用いる方法は発生する泡が細かく高捕集率が得られるが、圧損が比較的大きく、高速バブリングは困難である。一方、低圧損である大口径ノズルによるガス捕集率は低いとされるが、ガス状亜硝酸はその溶解度が大きいから、高捕集率が期待される。バブラーの噴出口としてフリットガラスを用いたバブラーを後段に用い、1mmまたは3mm径のテフロン管を1本または多数本を集束して噴出口としたバブラーの/ガス状亜硝酸に対する捕集を表4に示した。なお、吸収液としては1%炭酸ナトリウム溶液(PH:11.1)または炭

表4 改良バブラーによるガス状亜硝酸捕集

	バブラー	吸収液	捕集量(μg)	捕集率(%)
1st	1mmφ×27本	1%NaHCO ₃	78.6～103.7	93.7～94.8
2nd	フリット	〃	4.8～6.9	(n=4)
1st	1mmφ×7本	1%NaHCO ₃	80～138	90.8～93.3
2nd	フリット	〃	5.7～13	(n=3)
1st	1mmφ×1本	1%Na ₂ CO ₃	101	95.1
2nd	フリット	〃	5.3	
1st	3mmφ×1本	1%Na ₂ CO ₃	104	96.6
2nd	フリット	〃	3.7	
1st	1mmφ×7本	水	37.3	34.3
2nd	フリット	1%NaHCO ₃	71.6	

0.1mg/m³ HNO₂×20L/分×1時間

酸水素ナトリウム溶液(PH:8.9)を用いた。0.1~0.2mg/m³のガス状亜硝酸バブリングに対し、ノズル1本あたりの噴出速度は16~234m/秒と大きく異なるが、いずれも90%以上の捕集率を示し、細径テフロン管1本(以下、モノノズル)またはそれを複数本集束したノズルによってもガス状亜硝酸を捕集できることが示された。圧損も小さい。なお、純水を吸収液とした高速バブリングでの捕集率は34%と、ガス状亜硝酸の水によく溶ける性質に反して低かった。

3.1.2 吸収液の検討

ガス状亜硝酸の吸収液として上記の炭酸ナトリウム溶液はNO₂の一部も捕集するため適当でない。Helandら¹¹⁾がスルファニルアミド/塩酸溶液をスクラッピングコイル法によるガス状亜硝酸捕集液としているのを参考に、高速バブリング法への適用を検討した。即ち、スルファニルアミドの酢酸や磷酸溶液はNO₂ガスのジアゾ化捕集試薬として広く用いられているが、それを強酸溶液とする事でNO₂ガスの捕集を避け、かつガス状亜硝酸を完全に捕集できる条件を検討した。3mm径のモノノズルバブラーに0.4~0.5mg/m³のガス状亜硝酸を20L/分で通気捕集した場合の、1%スルファニルアミドの塩酸濃度とガス状亜硝酸捕集率との関係を図5に示した。7%以上の塩酸溶液では捕集率の低下が認められたが、それ以下の濃度では95%以上の捕集率が得られた。また1mm径のテフロン管を7または27本集束したノズルのバブラーも0.05~0.1mg/m³のガス状亜硝酸の通気捕集に対し、やや低い捕集率であったが、ほぼ同じ挙動を示した。

また、8mm径のテフロン管1本をノズル口としたバブ

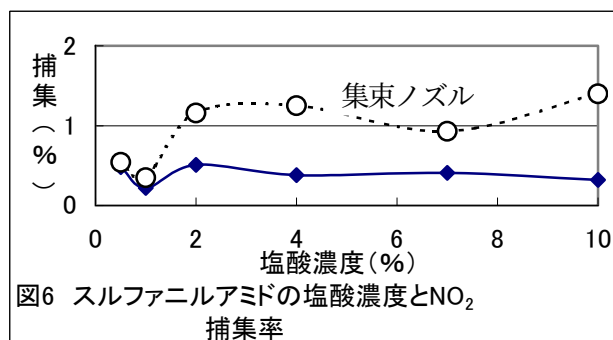
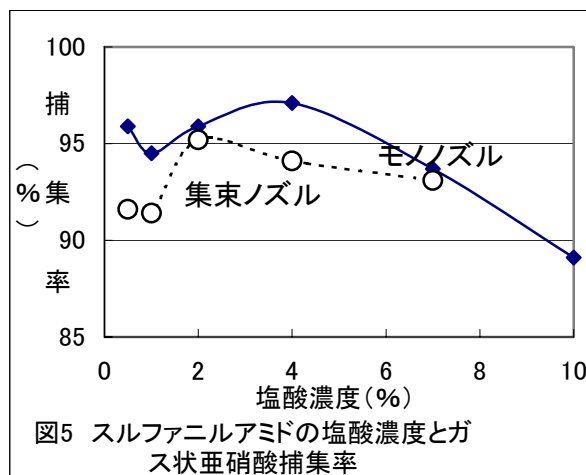


表5 8mmΦモノノズルバブラーによるHNO₂捕集

	吸収液	捕集量	捕集率
1-1st	1% スルファニルアミド	101.8 μg	93.8%
-2nd	"	6.7	
2-1st	1% スルファニルアミド	68.5	94.5
-2nd	"	4.0	
3-1st	1% スルファニルアミド	67.7	94.6
-2nd	"	3.9	
4-1st	1% スルファニルアミド	47.1	97.3
-2nd	"	1.3	

0.1mg/m³ HNO₂ × 17L/分 × 60分

ーに吸収液として1%スルファニルアミド/3.6%塩酸溶液20mLを用い20L/分で0.1mg/m³のガス状亜硝酸を通気捕集した結果を表5に示した。ノズル口が大きいから、捕集率の低下が予想されたが、なお高い捕集率を維持した。

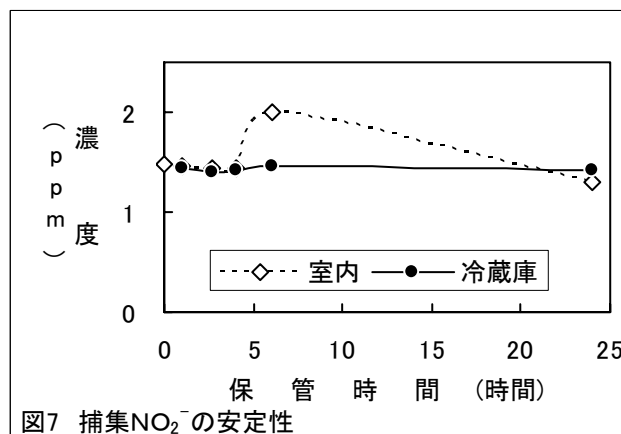
3.2 NO₂ガス捕集

図6に約1mg/m³のNO₂ガスをスルファニルアミド/塩酸溶液に20L/分で通気した結果を示した。塩酸濃度では、NO₂ガス捕集率が低下すると予想されたが、塩酸が最も低濃度であった0.5%でも捕集率は0.6%と低く、塩酸濃度との明確な関係は認められなかった。すなわち、塩酸溶液とし、さらに高速バブリングとすることによって、NO₂ガス捕集試薬として用いられているスルファニルアミド溶液であるに関わらず、モノノズルバブラーでは約0.4%、集束ノズルバブラーでは約1.2%の低いNO₂ガス捕集率しか示さず、NO₂ガスによる干渉はほぼ無視しえた。

なお、PANはアルカリ溶液には捕集され、NO₂⁻を与える干渉成分であるが、酸性溶液への吸収は少ないと考えられる。

3.3 捕集試料の安定性

当センター屋上で、前段に設けたテフロンフィルター(フロロポアAF07P)により粒子除去後、前記の方法で2時間高速バブリング捕集した試料中のジアゾ塩の安定性を図7に示した。室温保管(5月)した場合、6時間後の測定値はサンプリング終了直後の測定値の97%あり、24時間後でも96%の値を保ち、その減少は無視できた。



以上の結果より、製作も容易で圧損も小さい3～8 mm径のモノズルバブラーに、吸収液として1%スルファニルアミド/3.6%塩酸溶液20mLを用い20L/分で高速バブリング捕集する方法は、ガス状亜硝酸をほぼ完全に捕集でき、かつNO₂ガスによる干渉も少なく、大気中のガス状亜硝酸を特別な機器を用いずに容易に測定できる方法として評価できる。さらに、本バブラーを二段用い、後段バブラーの検出NO₂⁻量を他成分による干渉量として初段バブラー検出NO₂⁻より差し引く差分補正法によれば、より完全な補正ができる。

なお、ダスト除去のプレフィルター段において、NO₂ガスと水の不均一反応によるガス状亜硝酸生成も予想されるが、サンプリング速度が速く、またテフロンフィルターは撥水性であるから、そこでのアーティファクト生成は少ないと推定される。また、サンプリング中の吸収液の蒸発損失を抑制するため、バブラー部は氷水浴に浸すのが適当である。

3.4 野外捕集

モノズルバブラー2段を用い、前記の方法でサンプリングした結果を表6に示した。第2段バブラーからも初段バブラー捕集NO₂⁻量の1/10～1/4が検出され、その見かけ捕集率はガス状亜硝酸捕集実験結果(3.1.2)よりかなり低い結果であった。これは①捕集率は低いものの大量に存在するNO₂ガスを捕集した結果②酸性での吸収は少ないとされているが、PAN等の捕集によると推定される。したがって、第2段バブラーより検出されたNO₂⁻量は他成分による干渉量であり、それを初段バブラー検出NO₂⁻量より差し引いて、その干渉を補正すべきである。その結果、この期間のガス状亜硝酸濃度は0.5～1.4μg/m³であった。

当センター屋上で、24時間、2時間ずつ連続サンプリングした例を図9に示した。ガス状亜硝酸は朝、高濃度であったが、白昼時には低下し、そして深夜に5μg/m³を超す最高濃度を示した。夜間の高濃度はNO₂ガスの不均一相反応による生成と一次発生によるものであり、日中の低濃度はそのガス状亜硝酸が迅速に光分解された結果であろう。同時に、当センターにおけるNASN大気汚染データも示したが、夜間にはNO₂ガスが低濃度であるのに対し、ガス状亜硝酸は高濃度であって、NO₂ガス濃度の最高15%の存在を示した。

表6 大気中の亜硝酸ガス濃度

		捕集NO ₂ ⁻ (μg)		濃度
		1st	2nd	1st-2nd(μg/m ³)
03.5/29	10:00～	2.12	0.24	1.88
	12:00～	1.34	0.18	1.16
	14:00～	2.28	0.48	1.80
	16:00～	3.48	0.48	3.00
03.6/3	9:30～	2.70	0.46	2.24
	11:30～	3.00	0.48	2.52
	13:30～	2.56	0.68	1.88
	15:40～	4.26	0.96	3.30
	17:40～	5.06	1.38	3.68

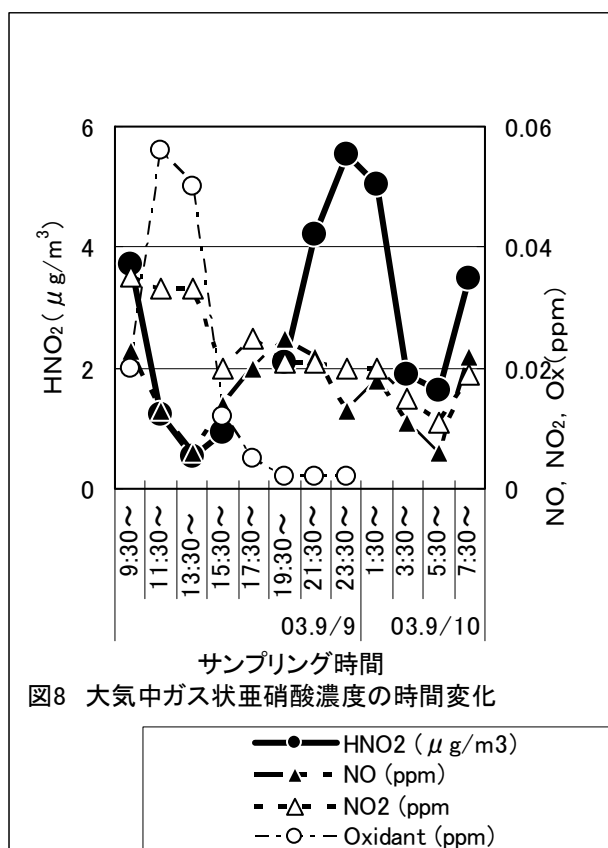


図8 大気中ガス状亜硝酸濃度の時間変化

一方、白昼時にはNO₂ガス濃度の0.8%の最低存在比を示すのみであった。

まとめ

大気中のガス状亜硝酸を簡単な手法で測定する手法として①KF デニューダー法 ②ポリアミドパウダー法 ③スルファニルアミド/塩酸バブリング法を検討した。①はダスト成分の干渉はないが、NO₂ガスによる干渉が無視できない。②はNO₂ガスによる干渉は小さかったが、NO₃ブランク値が高く、直接の測定は困難であった。NO₂測定機の前段に装着し、その有無によるNO₂測定値の差よりガス状亜硝酸濃度を測定できるであろう。③は、バブラー上部にテフロン遮蔽版を装着することによって、20L/分での高速バブリングを可能とした。また、吸収液を強酸性とし、高速バブリングすることによって、NO₂ガス捕集を最小に抑えて、大気中のガス状亜硝酸の時間測定を可能とした。本バブラーを二段用いて、差分補正すれば他成分による干渉もより完全に補正できる。

当センター屋上におけるガス状亜硝酸濃度は数μg/m³であり、白昼時に低濃度、夜間に高濃度を示し、NO₂ガス濃度の1～15%の濃度を示した。

本論文の要旨は第35回大気環境学会(2002年、府中市)および第36回大気環境学会(2003年、京都市)において発表した。

文献

- 1)Perner D.,Platt U. ;Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption, Geophys.Res.Lett.,**6**,917~920(1979)
- 2)Sjodin A.,Ferm M.; Measurements of nitrous acid in an urban area. . Atmos.,Environ., **19**,985~992 (1985)
- 3)Pitts J.N.,Biermann H.W.,Winer A.M.,Tuazon E.C; Spectroscopic identification and mersurement of gaseous nitrous acid in dilute auto exhaust. Atmos.,Environ., **18**, 847-854(1984)
- 4)Pitts J.N.,Wallington T.J.,Biermann H.W.,Winer A.M.;Identification and mersurement of nitrous acid in an indoor environment. Atmos. Environ., **19**, 763~767(1985)
- 5)岡憲司；ナイロンフィルターによる HNO₂ ガス捕集 - HNO₃ ガス測定への干渉. 第 42 回大気環境学会 年会講演要旨集 302(2001)
- 6)Grosjean D.; Atmospheric chemistry of toxic contaminants. J.Air Waste Manage.Assoc., **41**,306~ 311 (1991)
- 7)Beckett W.S.,Russi M.B.,Haber A.D.,Rivkin R.M.,Sullivan J.R.,Tameroglu Z.,Mohsenin V.,Leaderer B.P.;Effect of nitrous acid on lung function in asthmatics. Environ.Health Perspect;**103**,372~375(1995)
- 8)Ferm M.,Sjodin A.;A sodium carbonate coated denuder for determination of nitrous acid in the atmosphere.Atmos.Environ.,**19**,979~981(1985)
- 9)Zellweger C.,Ammann M.,Hofer P.Baltensperger U.,Noy speciation with a combined wet effluent diffusion denuder-aerosol collector coupled to ion chromatography.Atmos.Environ.,**33**,1131-1140 (1999)
- 10)SimonP.K.,DasguptaP.K.;Continuous automated measurement of gaseous nitrous and nitric acids and particulate nitrite and nitrate. Environ.Sci Technol.,**29**, 1534~1541(1995)
- 11)Huang G.,Zhau X.Deng G.,Qiao H.,Civerolo K.; Measurements of atmospheric nitrous acid and nitric acid.Atmos Environ. , **36**,2225~2235(2002)
- 12)Heland J.,Kleffmann L.,Kurtenbach R.,Wiesen P.;A new instrument to mersure gaseous nitrous acid in the atmosphere . Environ.Sci. Technol., **35**, 3207~3212(2001)
- 13)池谷有理、太田幸雄、村尾直人、山形定；フィルターを用いた大気中 NO₂ 濃度測定法の検討、第 42 回大気環境学会年会講演要旨集、298 (2001)
- 14)Braman R.S.,Cantera M.A.;Sublimation Sources for Nitrous Acid and Other Nitrogen Compounds in Air. Anal. Chem.**58**,1533-1537(1986)
- 15)平野四蔵 他編：無機応用比色分析 **3**..共立出版 430(1984)
- 16)黒田大介：窒素酸化物定量のためのヒドラジン還元 NEDA 法の改良.大気汚染学会誌 25,221-226(1990)