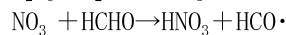
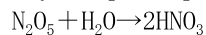
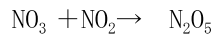
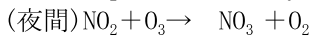
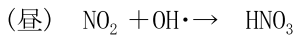


ポリアミドフィルターによるガス状亜硝酸捕集 —ガス状硝酸測定への干渉

岡 憲司*

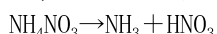
1. はじめに

環境大気中のガス状硝酸や硝酸塩粒子、ガス状亜硝酸および 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汚染成分であり、それらの挙動把握は NO_x 汚染の機構解明の上でも重要な課題である。これらの内、ガス状硝酸は窒素酸化物の光酸化により生成する。



ガス状硝酸は環境大気中の代表的な強酸性ガスであり、呼吸器や粘膜等への刺激作用や植物への損傷作用あるいは金属腐食等の器物への影響も大きい。近年、米国6都市での疫学調査¹⁾により、2.5 μm径以下の微細粒子による健康影響が明らかにされ、PM2.5問題として、わが国でもその対策が急務のものとなっている。PM2.5の主成分の一つは硝酸塩粒子であり、その前駆成分としてガス状硝酸の挙動把握がPM2.5問題の解明には重要である。また、ガス状硝酸は水に極めて溶解しやすく、かつ強酸性であるから、酸性雨問題にも重要な成分である。

ppb オーダーで存在している大気中の硝酸ガスの測定法としては、長光路 FTIR や可変同調形ダイオードレーザー吸光度法のような直接的な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、フィルターパック法やデニューダー法が広く用いられている。フィルターパック法は前段のプレフィルターによって粒子状成分を除去した後、後段に適切な捕集試薬を含浸させた紙を設置し、捕集する方法である。この捕集試薬としては NaCl²⁾ や NaF³⁾ が提唱されている。また、ポリアミドメンブランフィルター(以下、ナイロンフィルター)⁴⁾、ガラスファイバーフィルター⁵⁾あるいはウレタンフォーム⁶⁾のようにガス状硝酸を反応、捕集する材質を用いる方法も開発されている。しかし、この種のフィルターパック法では粒子除去のための前段プレフィルターに捕集された硝酸アンモニウム粒子の一部が硝酸ガスとアンモニアガスに解離分解してきて、後段ろ紙に加算捕集されるアーティファクト ナイトレートが指摘されている。



それに替わるガス-粒子分離サンプリング法として、両者の分子拡散係数が数オーダーも異なるのを利

用するデニューダー法⁷⁾が提唱されている。

しかし、実際のガス状硝酸の野外調査では、デニューダー法は操作がやや煩雑なため、47mm径のテフロンフィルターを初段に、ナイロンフィルターを後段に設置し、毎分10~20L×数時間~1日間、サンプリングする方法がなお広く用いられている。また、低流速で1週間~1ヶ月間、1回の長期間サンプリングを行い、その期間の平均濃度を測定するのにも汎用されている。ナイロンフィルターは、ガス状硝酸をほぼ完全に捕集し、NO_x や PAN 等を捕集しない⁸⁾と多く報告されてきたが、当時、環境大気中のガス状亜硝酸に関する知見は乏しく、それに関する検討は少ない。また、低流速サンプリングにおいては、他成分の干渉も大きくなると予想されるが、その検討も少ない。

本報では、ナイロンフィルターによるガス状亜硝酸捕集を検討し、それは低流速では捕集挙動を示す事、そして捕集されたその一部はサンプリング中に酸化され、硝酸ガスとして測定されている事を報告する。

2. 方法

2.1 フィルターパック

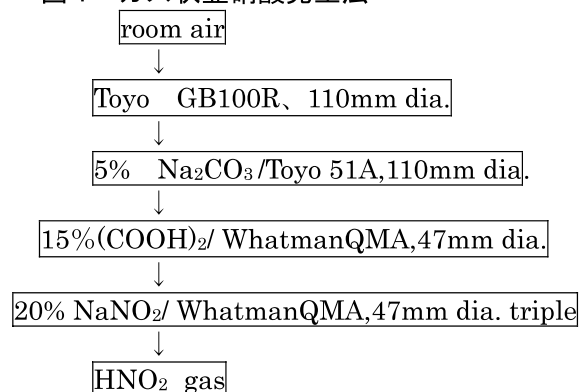
第1段: テフロンフィルター: フロロポア AF07P(住友電工) 47mm径

第2段および第3段: ナイロンフィルター: ザルトロンポリアミド 25006-47-N(ザルトリウス社), 47mm径(有効ろ過径: 42mm)、ポアサイズ 0.45 μm

2.2 ガス状亜硝酸発生

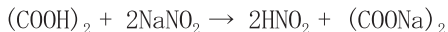
図1に示すように、グラスファイバーフィルター(GB100R、東洋濾紙、以下GB)と5%炭酸ナトリウム含浸東洋51A濾紙(自製)を通して、粉じんおよび酸性

図1 ガス状亜硝酸発生法



*大阪府環境情報センター 環境科学室調査課

ガスを除去した室内空気を、15% 蔞酸含浸石英繊維濾紙（ワットマン QMA、自製）に通して蔞酸ガスを昇華発生させ、それを後段の 20% 亜硝酸ナトリウム含浸石英繊維濾紙 3 枚（同）に通じてガス状亜硝酸を発生させた⁹⁾。



2.3 ガス状亜硝酸の通気捕集

発生させたガス状亜硝酸をナイロンフィルターパックに通じ、さらに捕集されなかった亜硝酸を後段の 3% 炭酸ナトリウムコーティング環状デニューダー（URG-2000-30B、コーティング長さ:21cm）に捕集した。

また、GB についても同様に通気暴露した。

なお、未反応の蔞酸ガスが暴露ガスに混入すると、ナイロンや GB に捕集された亜硝酸が再放出され、フィルターの捕集率算出に異常な結果を与えた。

2.4 受動暴露

50L 容量のプラスチック製箱型デシケーター内に、ナイロンフィルターと GB とを並べ、そこへ 2.2 の方法で発生させたガス状亜硝酸を 1.5 L/分 で通気した。そして、随時、受動暴露されたフィルターを取り出し、分析した。暴露濃度はデシケーター出口に炭酸ナトリウム含浸濾紙を装着し、捕集測定した。

2.5 捕集 HNO₂-ナイロンの安定性

前項と同様な方法で暴露したナイロンフィルターにテフロンフィルター（フロロポア FP020）と 1% 炭

酸ナトリウム-環状デニューダーを通して、粉じんおよび酸性ガスを除去した大気を 1~2 L/分 で 1 日 通気した。

2.6 分析

フィルター、デニューダー試料ともに、20mL の純水を加え、30 分間、超音波抽出（Blansonic 92）した。シリンジろ過後、NO₂⁻ はスルファニルアミド-NEDA 法により、NO₃⁻ はヒドラジン還元法（NO₂⁻ 補正）により分析した。

3. 結果と考察

3.1 ナイロンフィルターによる環境大気中ガス状硝酸捕集

テフロンフィルターの後にナイロンフィルターを 2 枚重ねて使用したフィルターパック法により、0.6 L/分 および 6.0 L/分 で 2 日間、当センター屋上で同時捕集した NO₃⁻ の結果を図 2 に示した。ナイロンフィルターより 4 μg 以上の NO₃⁻ が検出され、0.6 L/分 サンプリングの場合、1 枚目からも 2 枚目からもほぼ同量検出であったが、6 L/分 の場合では、2 枚目からは 1 枚目の約 1/3 量を検出した（いずれもフィルターブランク未補正值）。

図中左側に未使用ナイロンフィルターを同様に抽出分析したフィルターブランク値を示したが、平均 2.1 ± 0.8 μg (n=12, 1.2~3.8 μg NO₂⁻) であった。このブランク値による検出限界は環境庁方式（標準偏差の K√2 倍, K=3 を採用）で 3.4 μg、あるいは Currie

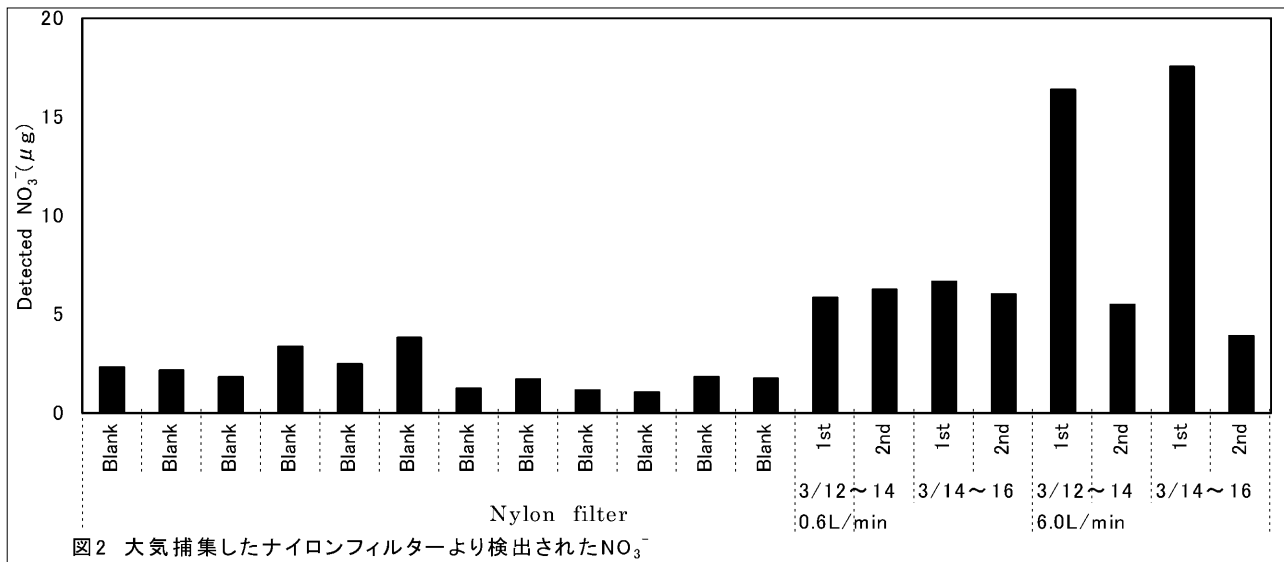


図2 大気捕集したナイロンフィルターより検出されたNO₃⁻

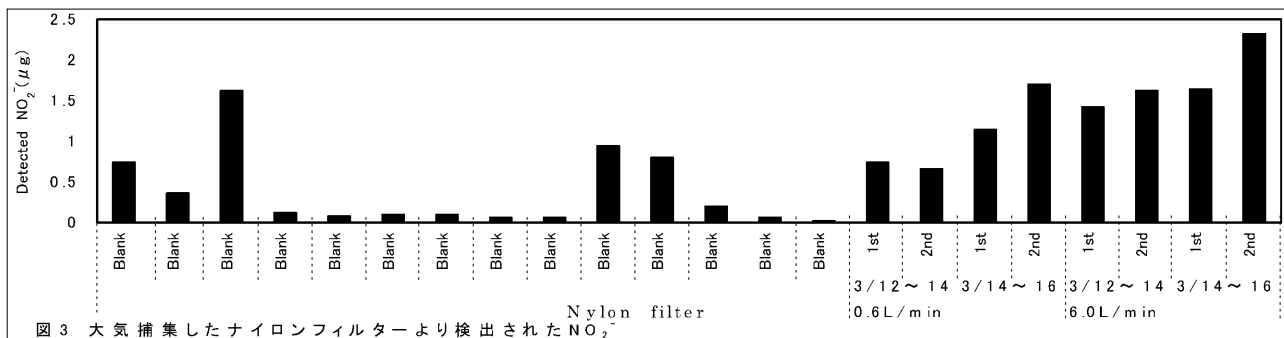


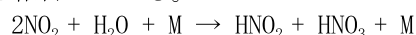
図3 大気捕集したナイロンフィルターより検出されたNO₂⁻

の方式(平均値+3.29×標準偏差)で4.8 μ gであり、ナイロンフィルター2枚目の検出量はこの検出限界を超えて検出されており、ナイロンフィルターのガス状硝酸捕集能力は不十分であることを示している。フィルターブランク補正した値で求めた捕集率(1st捕集NO₃⁻-2nd捕集NO₃⁻)/1st捕集NO₃⁻)は10%(流速:0.6L/分)または75%(流速:6L/分)と低く、また、捕集流速が遅い場合の方が捕集率低くなり、一般に信じられているのとは相反する結果を示した。

図3にNO₂⁻の結果を示した。2枚目のナイロンフィルターからは1枚目と同量またはそれ以上のNO₂⁻が検出された。但し、そのブランクNO₂⁻値は0.4±0.5 μ gと低値であるがばらつき大きく、検出限界が1.9 μ g(環境庁方式、Currieの方式)であり、検出限界を超えているとはいえなかった。

ナイロンフィルターはガス状硝酸を実験室的にはほぼ完全に捕集するに関わらず、野外大気捕集においてはこのように2枚目のナイロンフィルターからもNO₃⁻が検出されたのは、①二酸化窒素②ガス状亜硝酸③PAN等の捕集による干渉が考えられる。

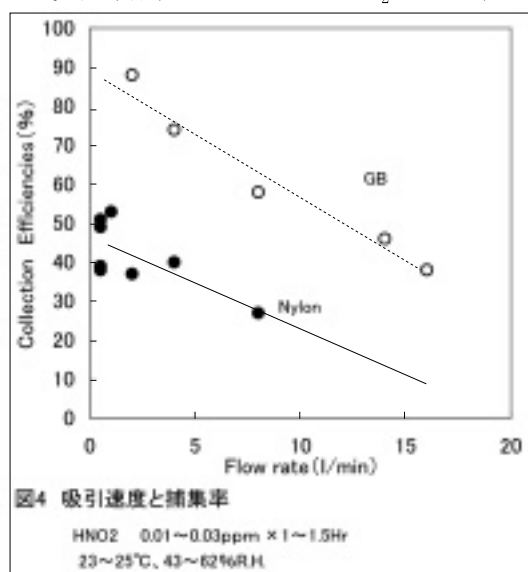
Perrinoら¹⁰⁾は大気中のガス状硝酸をデニューダー捕集するためのコーティング剤について検討し、NaClやNaFにおいては窒素酸化物による干渉を無視できたが、ナイロンデニューダーでは下式の不均一相反応により生成した硝酸が捕集され、プラス干渉を与えると報告している。



この反応には二酸化窒素や水濃度のほか、第三物質の濃度、表面積が関与するが、ナイロンフィルターでは第三物質にあたるフィルターとの接触表面積が少なく、この反応は無視できるとしている。しかし、低流速や高湿度の場合には、捕集率およそ1%が予想されて、サブppb程度のアーティファクトNO₃⁻を与え、ガス状硝酸測定には無視できない反応となろう。

3.2 ナイロンフィルターによるガス状亜硝酸捕集

発生させた0.01~0.03ppmのガス状亜硝酸を1~1.5時間、捕集流速を変えて通気捕集した結果を図4に示した。捕集成分のほとんどはNO₂⁻であり、NO₃⁻は



少なかったため、捕集NO₂⁻量のみより捕集率を計算した。流速0.5L/分でバラツキ多いものの約50%の捕集率を示し、以後、流速早いほど捕集率低下の傾向を示したが、8L/分でも捕集率27%を示した。なお、流速0.5L/分における捕集NO₂⁻量は1.0~1.5 μ gと少なく、前記の検出限界付近の値である。ナイロンフィルターのガス状亜硝酸捕集についてはSicklesら¹¹⁾は5L/分で22%、26%、Perrinoら¹²⁾は2L/分で80%、12L/分で25%の捕集率と、ほぼ同様な結果を報告している。

また、グラスファイバーフィルターでも、2L/分通気暴露の場合で88%の捕集率を示し、ガス状亜硝酸捕集材としての可能性を示したが、流速を速めると捕集率は低下した。

都市大気中にガス状亜硝酸は数ppb存在するが¹³⁾、その一部はナイロンフィルターに捕集され、それが後述するようにサンプリング中にNO₃⁻に酸化されるから、ナイロンフィルターパック法による硝酸ガス測定はガス状亜硝酸による大きな干渉を受けていると推定される。

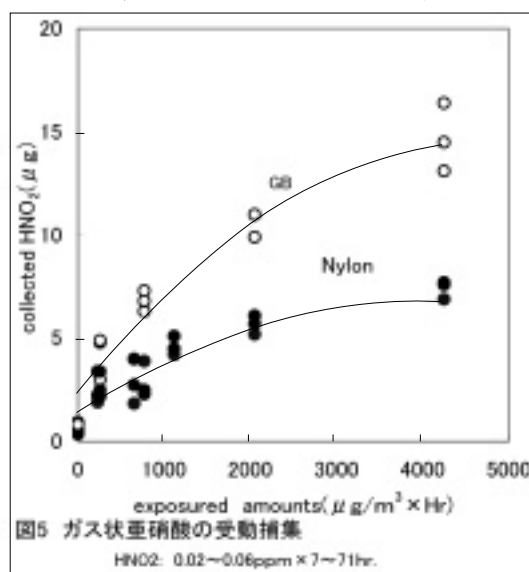
3.3 ナイロンフィルターによるガス状亜硝酸受動捕集

ナイロンフィルターおよびGBに0.02~0.06ppmのガス状亜硝酸を最長3日間暴露した場合の暴露量(暴露濃度×暴露期間)と捕集量との関係を図5に示した。両フィルターともその捕集量は暴露量に対し、ほぼ直線的な増加を示し、受動捕集を示した。暴露初期には急な立ち上がりを示しているが、これは初期においては設置されている捕集フィルター枚数が多いため、捕集されたガス状亜硝酸量も多くなり、暴露デシケター出口部のガス状亜硝酸濃度は真の暴露濃度よりそれだけ低くなっているためと推定される。

このように、ナイロンフィルターによる受動捕集においてはガス状亜硝酸も捕集、酸化され、それは硝酸ガスとして加算評価される。

3.4 捕集亜硝酸塩の変化

ナイロンフィルターパック法は大気中の硝酸ガス



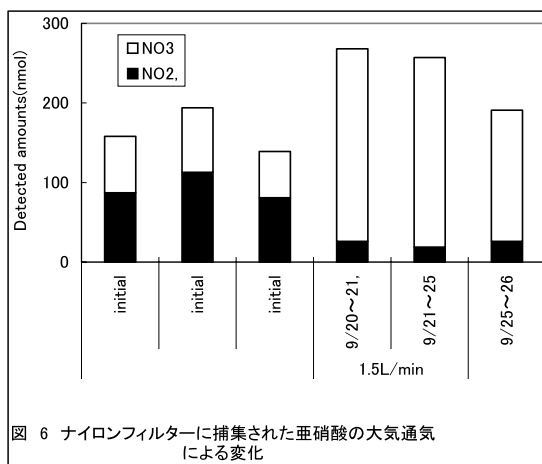
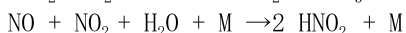
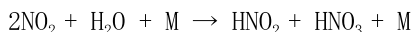


図6 ナイロンフィルターに捕集された亜硝酸の大気通気による変化

捕集分析に広く用いられている方法であって、捕集済みのフィルターは抽出後、イオンクロマトグラフィにより分析されている。しかし、ガス状亜硝酸は都市大気中では数ppb存在¹³⁾し、ナイロンフィルターはその一部を捕集するにかかわらず、NO₂⁻イオンは検出されない。

この理由を探るため、ガス状亜硝酸を発生、受動捕集したナイロンフィルターに、粉じんと酸性ガスを除去した大気を24時間、1.5L/分で通気した結果を図6に示した。フィルターブランク補正していない結果であるが、ナイロンフィルターに捕集、検出されたNO₂⁻イオン量(initialとして示す)は、その後の大気通気により微量(およそ1μg)に減少し、NO₃⁻イオン量はinitial量の2~9倍に増加した。粒子状硝酸塩やガス状硝酸は除去されているから、これは通過してきたオキシダントによって、NO₂⁻がNO₃⁻へ酸化された結果と考えられる。NO₂⁻減少量をやや超える過剰なNO₃⁻量加算が認められるが、これは前段の酸性ガス除去のために用いている炭酸ナトリウムデニューダー管壁面における不均一相反応



によって生成されたアーティファクト亜硝酸が下段のナイロンフィルターに捕集、酸化された結果と考えられる。

4 まとめ

1) 大気中の硝酸ガス測定には、粒子状硝酸塩によるアーティファクトの問題が指摘されながらも、その簡便性のゆえにテフロンフィルター+ナイロンフィルター(ポリアミドフィルター)を用いるフィルターパック法が広く用いられている。しかし、低流速サンプリングに使用した場合、ナイロンフィルターの見かけ上の硝酸ガス捕集率は低く、かつ、低流速時ほど低い捕集率を示した。

2) ナイロンフィルターはガス状亜硝酸に対し低流速では相当の捕集率(0.5L/分で約50%)を示した。

3) ナイロンフィルターはガス状亜硝酸の受動暴露に対しても、捕集を示した。

4) 捕集されたNO₂⁻はサンプリング中にNO₃⁻に酸化され、アーティファクト ナイトレートとして干渉を

与える。

本研究の一部は第42回大気環境学会年会(2001年、産業医科大学(北九州市))において発表した。

4 文献

- 1) 嵯峨井 勝ディーゼル排気粒子の健康に対する影響、第41回大気環境学会年会講演要旨集、58-61(2000)
- 2) Okita T., Morimoto S., Izawa M., Konno S.: Measurement of gaseous and particulate nitrates in the atmosphere. *Atmos. Environ.* **10**, 1085~1089 (1976)
- 3) Niessner R. and Klockow D., : *J. Aerosol Sci.* **13**, 175~179 (1982)
- 4) Joseph D. W. and Spicer C. W.: A chemiluminescence method for monitoring atmospheric nitric acid and nitrogen oxides, *Anal. Chem.*, **50**, 1400~1403 (1978)
- 5) 岡憲司: 大気中の硝酸ガス、塩化水素ガスおよびフッ化水素ガスの時間濃度の測定-ガラス繊維ろ紙へのハイボリウムエア-サンプラー捕集、大阪府公害監視センター所報, **14**, 3~15 (1993)
- 6) 岡憲司: ガス状HNO₃, HCl, HFのウレタンフォームによる捕集およびウレタン塗料環状デニューダーによる捕集、同上, **16**, 21~27 (1996)
- 7) Ferm M.: Method for determination of atmospheric ammonia, *Atmos. Environ.* **13**, 1385~1393 (1979)
- 8) Sturges W. T. and Horrison R. M.: The use of nylon filters to collect HCL: Efficiencies, interferences and ambient concentrations. *Atmos. Environ.*, **23**, 1987~1996 (1989)
- 9) Braman R. S., Cantera M. A.: Sublimation sources for nitrous acid and other nitrogen compounds in air, *Anal. Chem.*, **58**, 1533~1537 (1986)
- 10) Perrino C., De Santis F. and Febo A. Criteria for the choice of a denuder sampling technique devoted to the measurement of atmospheric nitrous and nitric acids. *Atmospheric Environment* **24A**, 617-626 (1990).
- 11) Sickles J. E., Hodson L. L. Fate of nitrous acid on selected collection surfaces. *Atmospheric Environment* **23**, 2321-2324 (1989).
- 12) Perrino C., De Santis F. and Febo A. Uptake of nitrous acid and nitrogen oxides by nylon surfaces: implications for nitric acid measurement. *Atmospheric Environment* **22**, 1925-1930. (1988).
- 13) 岡憲司: 大阪における亜硝酸ガス濃度の時間変動、第45回大気環境学会年会講演要旨集、547 (2004)