

パッシブサンプラー捕集／フローインジェクション分析による 大気・室内環境中の NO,NO₂ 同時測定法の高度化

【はじめに】

従来の産業活動の活性化による大都市集中型の大気汚染の形態は、大陸由来の越境汚染に伴い、これまで想定していなかった地方都市での局所的汚染へと地域拡大の様相に推移している。一方、汚染物質の組成も多様化の傾向にあり、複合型汚染が人体に及ぼす影響は、疫学的見地からも非常に重要である。このような中で、汚染状況の正確な把握は、汚染ルートや汚染機構の解明の観点、及び各段階における的確な対策を講じる上で、まず重要なステップとなる。この際の有効な手段のひとつが、大気汚染物質のパッシブサンプラー捕集法である。パッシブサンプラーは小型・軽量で、電力を必要とせず、その機動力を生かすことで、いつでも、いかなる場所での捕集を可能にする。従って、例えば同じ時間帯に多数の地点で測定を行うことができるという利点が発現し、測定を「点」から「線」、「面」、さらには空間的にその機能を拡大することができる。また、パッシブサンプラー捕集法は汚染濃度の瞬間値を得るのではなく、一定時間内の平均値を求めることができるという特徴を利用すれば、疫学的調査で重要な手段である個人曝露量の把握においても有効に利用できる。

一方、パッシブサンプラー捕集法の利点を生かすためには、捕集後の分析方法にも一層の迅速さ、かつ高精度さが求められる。本研究では、横浜市環境科学研究所平野らにより開発されたパッシブサンプラーを用いる NO, NO₂ 同時測定法に、化学分析の迅速化、高精度・高感度化を達成できるフローインジェクション分析法 (Flow Injection Analysis, FIA) を適用することで、測定方法自体の高度化を推進することを検討したので報告する。

【実験】

パッシブサンプラーの構造：図 1 に本実験で使用したパッシブサンプラーの構造を示す。両側が同じ構造をしており、2 種類の捕集用ろ紙をセットすることができるのが大きな特長である。片側にトリエタノールアミン (TEA) を含浸した直径 14.5 mm のセルロースろ紙を装填し、NO₂ を捕集する。もう一方のろ紙には TEA の他に NO の選択的な酸化剤である PTIO (2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl) が合わせて

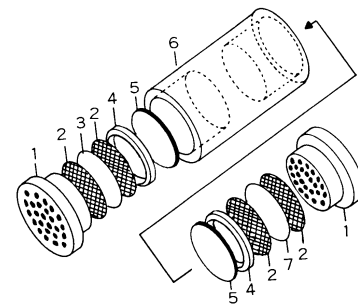


図 1 サンプラーの構造

1. ポリエチレン多孔栓
2. ステンレス金網
3. NO₂ 捕集用ろ紙 (14.5mmφ)
4. テフロンリング
5. テフロン円板
6. ジュラコン本体 (内径 15mm, 外径 19mm, 長さ 26mm)
7. NO_x 捕集用ろ紙 (14.5mmφ)

Advanced simultaneous measurement of NO and NO₂ in the Indoor and the atmospheric environments by using passive sampler and flow injection technique.

Keiro HIGUCHI¹, Toyohiko NEZU², Masami TAKINO² : ¹Ogawa & Co., Ltd., 3-1-25-501 Hio-cho, Nada-ku, Kobe 657-0029, TEL +81-78-821-6610, FAX +81-78-821-6610, ²Kobe City College of Technology 8-3 Gakuenhigashi-machi, Nishi-ku, Kobe 651-2194, TEL +81-78-795-3434, FAX +81-78-795-3434, E-mail: nezu@kobe-kosen.ac.jp

含浸されており、このろ紙では NO₂ と同時に NO も捕集することができ、NO_x (NO+NO₂) として捕集する。両者の差を計算することで NO の捕集量を求めることができる。従って、一つのサンプラーで NO と NO₂ を同時に測定することが可能となる。

測定方法： サンプラーに捕集用ろ紙をそれぞれ装填した後、測定地点に固定し、一定時間放置することで NO₂ と NO_x を捕集する。捕集期間中はシェルター内にサンプラーを格納することで雨・強風の影響を除去する。捕集終了後はサンプラーを回収して、ろ紙をそれぞれの容器に取り出し、水 10 mL を加え、捕集成分を水に抽出する。この抽出液を FIA システムに注入することで NO₂ を分析し、捕集量を求める。最後に得られる捕集量と捕集時間を換算式に代入して大気濃度 (ppb) を算出する。

FIA システム： 本実験で使用した FIA のフローダイアグラムを図 2 に示す。キャリア溶液中に注入された抽出液はまず、Cd-Cu 還元カラムを通過し、残存する PTIO が還元分解される。その後スルファニルアミド(SA)と N-1-ナフチルエチレンジアミン(NEDA) から成る発色試薬と混合され、反応コイルを通過する間にジアゾ化カップリング反応が進行し、検出器の 540 nm での吸光度を測定することで NO₂ を定量する。

【結果と考察】

従来の分析操作では、バッチ法でジアゾ化カップリング反応により生成するアゾ化合物の吸光度を測定するものであったが、NO_x 成分の分析の際、残存する PTIO の影響で、ブランク値が高くなり、しかも吸光度が時間の経過とともに増加するという問題があった。さらに PTIO は、曝露期間中に熱や紫外線の影響で分解が起こることが分かっており、結果的に残存する PTIO の量は測定地点ごとに違ってしまい、正確な測定を行うためには、地点ごとにブランクサンプラーを設置する必要があった。本実験で検討した FIA システムは、環境水中の硝酸イオンを定量するために開発されたものであるが、硝酸イオンを還元する目的に利用されている Cd-Cu カラムによって、PTIO がほぼ完全に分解されることを見出した。これにより、PTIO の残存量の影響を受けず、ほとんどブランクが出現しない分析方法を確立することができた。図 3 に本システムで得られる検量線フローシグナルを示す。良好な再現性を有していることがわかる。1 時間当たり 40 試料の分析が可能で、多数のサンプラーを使用する測定にも有効に利用できる。本サンプラーによる測定値と自動窒素酸化物測定装置 (ザルツマン計) による測定値を比較したところ、NO では 5~70 ppb の範囲で相関係数 0.999、NO₂ では 5~25 ppb の範囲で 0.994 と良好な相関関係が得られた。

【結論】

パッシブサンプラー捕集による大気・室内環境中の NO、NO₂ 同時測定法における分析操作に FIA 技術を導入することで、バッチ法の欠点を解決すると同時に、両者の優位性を相乗的に高めることができる測定法となった。

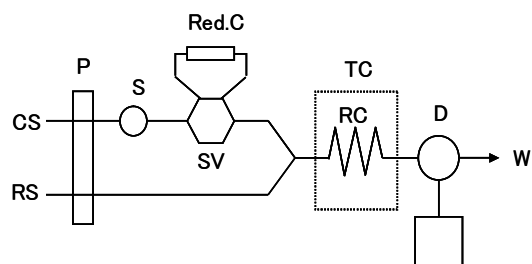


図 2 FIA フローダイアグラム

- CS : キャリヤー溶液 (EDTA + NH₄Cl)
- RS : 試薬溶液 (SA + NEDA)
- P : 送液ポンプ (1.0ml/min)
- S : サンプルインジェクター (100 μl)
- SV : 六方切り替えバルブ
- Red. C : Cd-Cu還元カラム
- TC : 反応恒温槽 (40°C)
- RC : 反応コイル (0.5mmi. d. × 2m)
- D : 検出器 (540nm)

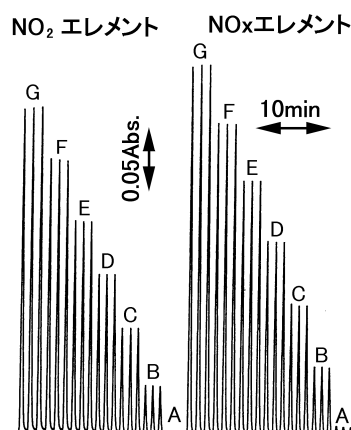


図 3 フローシグナル

[NO₂]⁻ (μg/ml) A:0, B:0.4, C:0.8, D:1.2, E:1.6, F:2.0, G:2.4