

## 7, TGS 沝紙法による二酸化窒素測定の問題点について

高田敏夫 安井 新

### I 緒 言

二酸化窒素の簡易測定法としてアルカリ沝紙法<sup>1)</sup>, トリエタノールアミンを捕集液に使用した測定法<sup>2) 3)</sup>が広く用いられており, 当所でも大気汚染常時監視局の補完として毎月福井・坂井地区 39 地点で TGS (トリエタノールアミン, グアヤコール, メタ重亜硫酸ナトリウム) 沝紙法による測定をおこなっている。この TGS 沝紙法はアルカリ沝紙法に比べ二酸化窒素の捕集率が高く, また捕集液の潮解による流出が少ないなどの利点をもっており有用な測定法であるが, 短期暴露実験 (一昼夜) をおこなった際, 沝紙抽出液の分取量によって測定値が異なり, また発色試薬であるスルファミン溶液とナフチルエチレンジアミン溶液を添加する時間間隔によって測定値が異なるという現象がみられた。これらの現象は長期暴露 (1 ケ月) ではみられなかったことであり, この長期暴露と短期暴露の相違をふまえながら, 短期暴露における問題点, その原因について若干の検討をおこなったので報告する。

### II TGS 沝紙による測定法

当所でおこなっている TGS 沝紙による測定方法について記す。

#### 1. TGS 沝紙の調製法

トリエタノールアミン 40 g, グアヤコール 1.0 g, メタ重亜硫酸ナトリウム 0.5 g を蒸留水 500 ml に溶解した捕集液<sup>4)</sup>に東洋沝紙 No. 526 (7×10 cm) を浸漬する。浸漬した沝紙をガラスシンダーに巻きつけ乾燥する。

#### 2. 試験溶液の調整法

暴露した沝紙を細片にして蒸留水 70 ml で 15 分間水浴中で加温抽出する。

長期暴露 (1 ケ月) 抽出液から 1 ml を分取, 蒸留水を加えて 100 ml に調液する。

短期暴露 (一昼夜) 抽出液から 2, 4 ml を分取, 蒸留水を加え 20 ml に調液する。

#### 3. 試 薬

スルファミン溶液: スルファニルアミド 1.0 g を 10 % 塩酸に溶解し 100 ml とする。

ナフチルエチレンジアミン溶液

: N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.1 g を蒸留水に溶解し 100 ml とする。

二酸化窒素標準溶液: 105 °C で乾燥した亜硝酸ナトリウム 0.750 g を正確にとり, 蒸留水に溶解し, クロロホルム数滴を加えて 1 l とする。この標準原液を 1000 倍に希釈して標準溶液とする。

$\text{NO}_2$  標準溶液 1 ml = 0.5  $\mu\text{gNO}_2$

#### 4. 分析操作

試験溶液にスルファミン溶液 1 ml を加え混合し, 15 分後ナフチルエチレンジアミン溶液 1 ml を加え混合する。20 分放置した後, 波長 530 m $\mu$  で定量する。同様に標準溶液, ブランク溶液に

ついてもおこなう。

$$\text{計算: } 0.5 \times \frac{A-B}{A_0} \times \text{希釈倍数} \times 100 \times \frac{1}{n}$$

単位:  $\mu\text{gNO}_2/\text{day}(\text{hr})/100\text{ cm}$

A: 試験溶液の吸光度

A<sub>0</sub>: 標準溶液の吸光度

B: ブランク溶液の吸光度

n: 暴露日数

### Ⅲ 実験および考察

#### 1. 短期暴露における分取量について

##### (1) 測定値に与える影響

一昼夜暴露試料の分析例をあげると、汙紙抽出液 2ml を分取した場合の吸光度は 0.124 で測定値は  $127\mu\text{gNO}_2/\text{day}/100\text{ cm}$ 、4ml を分取した場合の吸光度は 0.212 で測定値は  $108\mu\text{gNO}_2/\text{day}/100\text{ cm}$  となり、分取量によって測定値が異ってくる。(標準溶液  $0.5\mu\text{gNO}_2/\text{ml}$  の吸光度 0.490) これは分取量と吸光度が比例しないことに起因している。

そこで分取量による吸光度の変化をみるため、 $1.0\mu\text{gNO}_2/\text{ml}$  の標準溶液を 2, 4, 6, 8, 10ml をとり 20ml に調液した標準試料(検量線)と、抽出溶液を 2, 4, 6, 8, 10ml 分取した場合のモデル試料として標準試料にブランク抽出液を各々 2, 4, 6, 8, 10ml 添加し 20ml に調液した試料の吸光度を測定した。その結果を表-1, 図-1 に示したが、モデル試料の吸光度は標準試料に比べて減少しており、しかもブランク抽出液の添加量が多いほど吸光度の減少が大きかった。このことは抽出溶液の分取量が多くなるほど吸光度は真の吸光度より小さくなっていくことを示しており、その原因はブランク抽出液すなわち捕集剤にあることを示している。

表-1

|       | 標準溶液<br>( $1.0\mu\text{gNO}_2/\text{ml}$ ) | ブランク<br>抽出液 | 蒸留水 | 吸光度    |
|-------|--------------------------------------------|-------------|-----|--------|
| 標準試料  | 2                                          | —           | 18  | 0.100  |
|       | 4                                          | —           | 16  | 0.199  |
|       | 6                                          | —           | 14  | 0.298  |
|       | 8                                          | —           | 12  | 0.396  |
|       | 10                                         | —           | 10  | 0.492  |
| モデル試料 | 2                                          | 2           | 16  | 0.081* |
|       | 4                                          | 4           | 12  | 0.136* |
|       | 6                                          | 6           | 8   | 0.172* |
|       | 8                                          | 8           | 4   | 0.195* |
|       | 10                                         | 10          | —   | 0.207* |

単位: ml

\* ブランクの吸光度は差しひいてある。

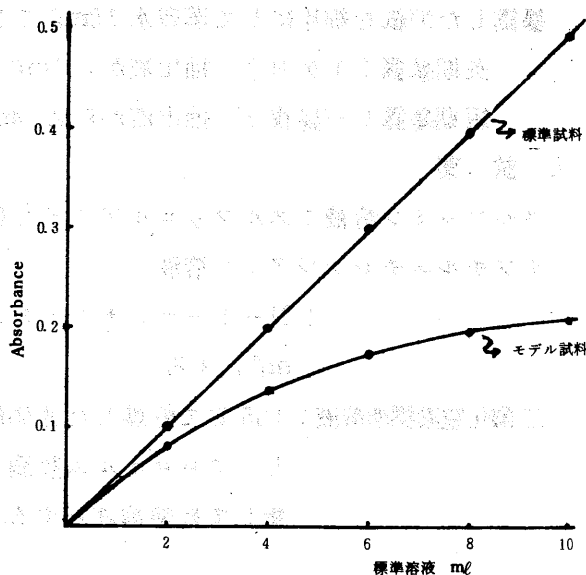


図-1 分取量による吸光度の変化

## (2) 測定値の補正について

分取量により吸光度が変化するため標準溶液で作った検量線は使用できず、分取量に応じて補正した検量線を作製する必要がある。検量線の補正は標準試料に分取量と同量のブランク抽出液を添加した試料の吸光度を測定しておこなった。分取量 2mℓ, 4mℓ の時の補正した検量線を図-2 に示した。図-2 の補正した検量線はよい直線性を示しており、 $0.5\mu\text{gNO}_2/\text{mℓ}$  の標準溶液に分取量と同量のブランク抽出液を添加した試料の吸光度をⅡ-4 に示した計算式の  $A_0$  に代入して測定値を求めればよいことになる。そこで補正した検量線が使用できるかどうかを確認するため、補正した検量線で求めた測定値と添加法で求めた測定値を比較した。一昼夜暴露

試料の抽出液から 4mℓ を分取した時の一例をあげると、吸光度は 0.142 補正した検量線 (図-2 の 3) で求めた測定値は  $97\mu\text{gNO}_2/\text{day}/100\text{cm}$ 、添加法 (図-3) で求めた測定値は  $93\mu\text{gNO}_2/\text{day}/100\text{cm}$  ではほぼ一致していた。このように補正した検量線を使って満足すべき結果が得られたが補正した検量線を作製する時添加するブランク抽出液は実際大気中に暴露した汚紙の抽出液と捕集剤の状態が異なることを考慮にいれておかねばならない。

### 2. 短期暴露における吸光度の経時変化

短期暴露試料を発色させる際、スルファミン溶液を添加してからナフチルエチレンジアミン溶液を添加するまでの時間によって吸光度が変化するという現象がみられた。実際に短期暴露をおこなった試料についての例を図-4 に示した。図-4 に示したように吸光度はスルファミン溶液を添加してからナフチルエチレンジアミン溶液を添加するまでの時間が長くなるほど減少していく傾向がみられた。しかし呈色後は数時間たっても吸光度の変化はみられなかった。

一方、長期暴露した試料についての例を図-4 に示したが、吸光度は時間に関係なく一定であった。このことは汚紙が大気中に暴露されている間に捕集剤が変化し、長期に暴露されたものは妨害成分がほとんど変化し、短期に暴露されたものは妨害成分がほとんど変化しないで残存しているため、長期暴露試料

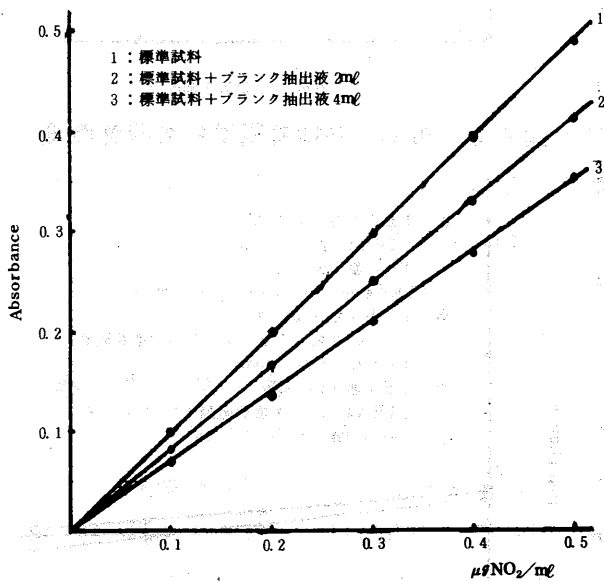


図-2 検量線

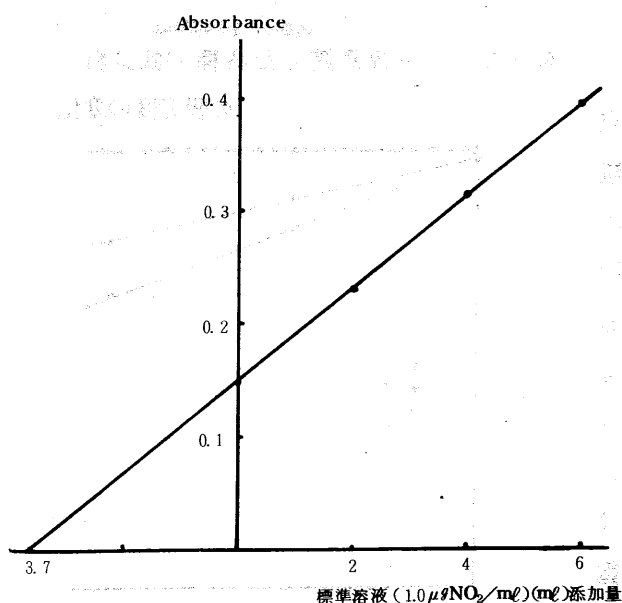


図-3 添加法による測定

は吸光度が減少せず、短期暴露試料は吸光度が減少することを示唆するものと思われる。

そこで補集剤のいずれの成分が吸光度の減少に影響をおよぼすのかを検討するため、TEA（トリエタノールアミン）、TG（トリエタノールアミン+グアヤコール）、TS（トリエタノールアミン+メタ重亜硫酸ナトリウム）、TGSの4種の濾紙を作製し、一昼夜暴露したものの吸光度を試薬の添加時間間隔を変えて測定した（図-5）。TEA、TGでは吸光度の減少はみられなかったがTS、TGSでは吸光度の減少がみられた。しかし一昼夜暴露試料では実際の濃度がわからないので既知濃度の標準溶液（ $0.5 \mu\text{g NO}_2/\text{ml}$ ）に対してTEA、TG、TS、TGSのブランク抽出液（4ml）を添加した場合の吸光度を測定した（図-6）。その結果TEA、TGは標準溶液の吸光度とほとんどかわりなく、TS、TGSでは試薬の添加時間間隔が長くなるとともに吸光度が減少した。これらのことはメタ重亜硫酸ナトリウムが吸光度の減少をきたす原因になっていることを示している。また■-1で示した分取量による測定値の変化の原因も、同じ原因に帰すことができる。すなわち分取量が多いほど、すなわちメタ重亜硫酸ナトリウムの含量が多いほど試薬の添加時間間隔による吸光度の減少割合が大きくなるためであると考えられる。

以上のように短期暴露試料を分析する際の問題点について検討したわけであるが、TGS濾紙で二酸化窒素を測定する際は分取量と同量のブランク抽出液を添加した標準溶液で検量線を作製し、試薬の添加時間間隔を厳密に一定にすれば問題は解決されるはずである。しかしブランク濾紙は短期であっても大気中に暴露された濾紙とは捕集剤の状態が異なり必ずしも満足すべき結果が得られるとはかぎらないし、試薬の添加時間間隔を厳密に一定にしなければならないなど分析操作が複雑になるため、短期暴露をおこなう時はTEA濾紙法を採用したほうがよいと思われる。

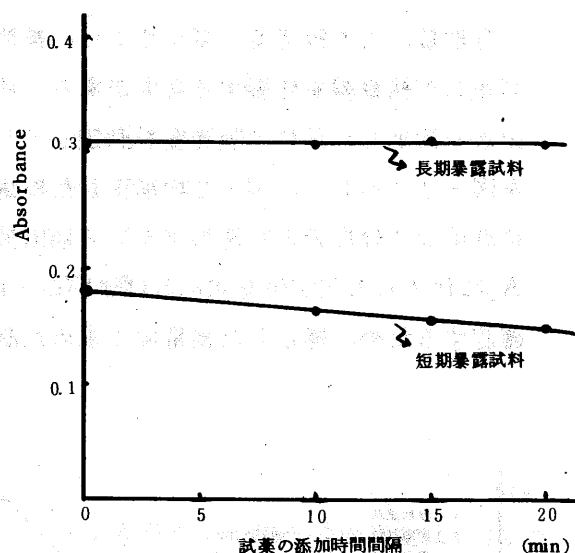


図-4 短期、長期暴露試料の吸光度変化

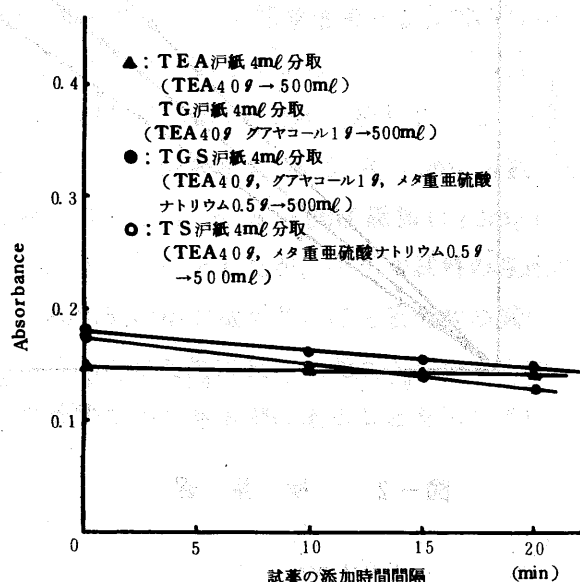


図-5 一昼夜暴露した各種濾紙試料

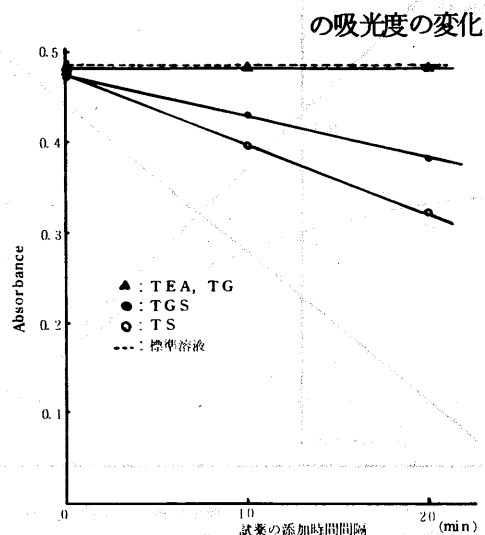


図-6 標準溶液ならびに各種濾紙抽出液を添加した標準溶液の吸光度変化

また長期暴露ではメタ重亜硫酸ナトリウムの妨害がみられなかったことについては、推論であるが、メタ重亜硫酸ナトリウムは二酸化硫黄を放出して硫酸ナトリウムに変化していくため、妨害しなくなるものと思われる。しかし捕集剤中のトリエタノールアミンに二酸化硫黄も捕集されるため<sup>5)</sup>メタ重亜硫酸ナトリウムが放出した二酸化硫黄は大気中に放出される前に汙紙に捕集され、分析の際メタ重亜硫酸ナトリウムと同様に妨害を与えるのではないかと考えられるが、現実には妨害しないところをみると汉紙に捕集されるより、大気中に放出される量が多いのではないかと推測される。

#### Ⅳ 結 語

当所で実施しているTGS汉紙法は発色法にスルファミン・ナフチルエチレンジアミンによる定量法<sup>6)</sup>を採用しており、TGS吸収液法<sup>7)</sup>の原法を採用しているTGS汉紙法<sup>4)</sup>とは発色法が異なるため、本報で述べたような問題点がおきたものと思われるが、当所で採用している発色法の方が操作が簡便で多数の試料を分析するのに適している。これらのことを考慮すると、TGS汉紙の分析法を改良するか、TEA汉紙法を採用するかが問題となってくるが、一般に汉紙法は相対濃度の測定法であり、TGS汉紙とTEA汉紙に捕集力の差があったとしても、再現性に不安のあるTGS汉紙よりTEA汉紙を採用した方が良いと思われる。しかしTEA汉紙法は短期暴露に適した方法と言われており、長期暴露については今後TGS汉紙法と比較しながら検討していくつもりである。

#### 参 考 文 献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法注解，1139(1973)
- 2) 佐藤静雄他：公害と対策，292(1977)
- 3) 松田正彦他：長崎県衛生公害研所報，17, 57(1977)
- 4) 田島隆俊他：大気汚染研究，11, 79(1976)
- 5) 大塚幸雄他：大気汚染学会誌，13, (6)，21(1978)
- 6) 日本薬学会編：衛生試験法注解，706(1973)
- 7) 日本化学会編：窒素酸化物，136(1977)