

13 ハイボリウムエア-サンプラー用濾紙に対する大気中低濃度ガスの影響について

小玉博英, 落井 勅, 安井 新

I 緒 言

環境大気中の紛じん成分測定においては、一般にハイボリウムエア-サンプラーで、その捕集材としてガラス繊維製濾紙が数々の優れた特性（高い捕集効率、低い通気抵抗、吸湿性が少ないなど）のため、よく用いられている。しかし、最近ガラス繊維製濾紙に対する各種ガスの吸着が報告されており^{1)~5)}紛じん中の水溶性成分等を測定するにあたって問題となっている。そこで、紛じん成分測定に最適な捕集材を検索するため、フッ素樹脂製濾紙、石英繊維製濾紙、ガラス繊維製濾紙を用い、フィールドサンプリングを通して、各種濾紙に対する大気中ガスの影響を検討した。

II 実験方法

1. ハイボリウムエア-サンプラー：紀本製HV-GM型、愛知時計電機製APT-A1-S型
2. 濾紙 ガラス繊維製濾紙-東洋GB100R(8×10インチ)
 石英繊維製濾紙-パールフレックスティツシユコルツ2500QAST(8×10インチ)
 フッ素樹脂製濾紙-住友電工フロロボアAF07P(8×10インチ)
3. 場所：公害センター屋上（地上16.9m）
4. 分析方法

フィールドサンプリングした濾紙の、2×16.5cm分を切り取り、細片してフラスコに入れ、蒸留水60mlを加え、マントルヒーターで1時間加熱還流する。この抽出液を、165℃の濾紙を用いて濾過し、100mlに蒸留水でメスアップし、分析用試験溶液とする。この試験溶液中の各成分の分析は次の方法で行った。

硫酸イオン — クロム酸バリウム法 ⁶⁾	硝酸イオン — サルチル酸ソーダ法 ⁷⁾
塩素イオン — チオシアン酸第二水銀法 ⁸⁾	アンモニウムイオン — インドフェノール法 ⁹⁾

III 実験結果と考察

1. 各種濾紙に対する大気中低濃度ガスの吸着

上記3種類の濾紙に対するガスの吸着をみるため、同一濾紙を2枚重ねて大気を吸引し、1枚目の濾紙で紛じんをカットし、2枚目の濾紙にはガスのみが通るようにした。このガスのみが通過した2枚目の濾紙を分析し、各種ガスの吸着を測定した結果を表-1に示す。また、異種の濾紙を重ねて大気を吸引し、2枚目の濾紙の分析結果を、表-2に示す。なお、この時の大気吸引後における2枚目の濾紙表面への微量な紛じん付着の有無から判断して、紛じんの捕集効率は、ガラス繊維製濾紙であるGB-100R（以下GBと略）、石英繊維製濾紙である2500QAST（以下QAと略）、フッ素樹脂製であるAF07P（以下AFと略）の順に低くなった。しかし、この中で一番捕集効率の低いAFでも、最も捕集効率が低いと言われている $0.3\mu m$ のエロゾル粒子に対

して99%以上の捕集効率を有する¹⁰⁾と報告されているので、捕集効率に関しては、上記3種のどの
 汚紙でも問題ないと考えられる。

表-3には、大蔵らが低濃度ガスによる各種汚紙(直径47mm)への吸着を検討した結果より、著
 者がハイボリウム用汚紙の大きさに換算した値を示す。

表-1. 同一汚紙を2枚重ねた場合の2枚目の汚紙への吸着量(汚紙1枚当り)

汚紙	吸引流量 (ml)	重量増加 (mg)	硫酸イオン 吸着量(μg)	硝酸イオン 吸着量(μg)	塩素イオン 吸着量(μg)	アンモニウムイ オン吸着量(μg)
GB100R	1685	25.3	18500	500	200 未満	60 未満
2500QAST	1862	8.9	2500	500	500	60 未満
AF07P	1890	0.1	1000	200 未満	200 未満	60

表-2. 異種汚紙を2枚重ねた場合の2枚目の汚紙への吸着量(汚紙1枚当り)

1枚目 汚紙	2枚目 汚紙	吸引流量 (ml)	重量増加 (mg)	硫酸イオン 吸着量(μg)	硝酸イオン 吸着量(μg)	塩素イオン 吸着量(μg)	アンモニウムイ オン吸着量(μg)
QA*	GB*	1932	14.9	7800	300	800	60 未満
AF*	GB	1777	23.1	17800	2800	2300	60 未満
AF	GB	1370	34.0	18800	2300	3100	60 未満
GB	QA	2395	10.4	2400	700	200 未満	60 未満
AF	QA	2400	11.3	1500	1800	1300	90
GB	AF	2575	5.3	600 未満	200 未満	200 未満	60 未満
QA	AF	2418	6.5	600 未満	200 未満	200 未満	60 未満

*QA: 2500QAST, GB: GB100R, AF: AF07P

表-3. 大蔵らの通気実験による各種ガスの汚紙への吸着量(直径47mmの汚紙を用いて行った
 結果を著者がハイボリウム用汚紙の大きさに換算したものである。)

通気ガス	分析項目	各種汚紙への吸着量($\mu g/1枚$)		通 気 条 件			
		2500QAST	GB100R	ガス濃度	通気時間		
NO ₂	NO ₃ ⁻	390	450	0.04 ppm	2 時 間		
Cl ₂	Cl ⁻	100 未満	4200	0.2 ppm	1 時 間		
NH ₃	NH ₄ ⁺	3 未満	3 未満	0.15 ppm	1 時 間		
飽和 吸着量	SO ₂ SO ₄ ²⁺	—	6500	0.2 ppm	相対湿度	30%	30分
		200	6500		相対湿度	50%	}
		—	10100		相対湿度	60%	
		—	10500		相対湿度	70%	1時間

表-1. 表-2に示したように、AFには、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、アンモニウム
 イオンの増加は、ほとんどみられなかった。しかし、GBには、かなりの量の硫酸イオンの増加がみ
 られ、硝酸イオン、塩素イオンでも増加がみられた。QAでは、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオ
 ンに若干の増加がみられた。この結果は、汚紙のアルカリ含有量の相対的な比較のため、未使用汚紙
 (12×16.5cm分)を、蒸留水(50ml)で抽出し、PHを測定した結果(AF…pH=5.9, QA

…pH=8.8, GB…pH=9.4で, AF, QA, GBの順にpHが高くなる。)と一致する。

通常ハイボリウムエア－サンプラーで2000m³程度大気を吸引するので, この吸着量が紛じん成分測定値としてどのくらいになるか, 表-1, 表-2の最大値を用いて計算した結果を表-4に示す。

表-4. 各種ガスの沱紙への吸着量

沱紙 \ ガス	硫酸イオン		硝酸イオン		塩素イオン		アンモニウムイオン	
	μg	μg/m ³ *	μg	μg/m ³ *	μg	μg/m ³ *	μg	μg/m ³ *
GB100R	18800	9.4	2800	1.4	3100	1.6	60未満	0.03未満
2500QAST	2500	1.3	1800	0.9	1300	0.7	90	0.05
AF07P	1000	0.5	200未満	0.1未満	200未満	0.1未満	60	0.03

*: 大気吸引量を2000m³として計算した。

表-4より, ハイボリウムエア－サンプラーを用いて紛じん水溶性成分を測定する場合, 沱紙として, AFを用いればガス吸着はほとんど無視でき, QAを用いれば若干の吸着があるが, ほぼ無視できる程度であり, GBを用いると硫酸イオンの吸着は非常に大きく, 硝酸イオン, 塩素イオンの吸着も無視できない。一方, アンモニウムイオンは, どの沱紙を使用してもガス吸着による影響は, みられなかった。

2. 紛じん水溶性成分等測定に対するガス吸着の影響

各種沱紙に対する大気中低濃度ガスの吸着が, 紛じん水溶性成分等測定においてどのような測定結果を与えるか比較するため, 3種類の沱紙を用いて同時に試料採取し, 分析した結果を表-5に示す。

表-5に示すように硫酸イオン濃度は, GBの場合, QA, AFに比較して高い測定値になり, 二酸化硫黄の吸着がみられた。

大歳らによると二酸化硫黄の沱紙への吸着量へ影響を与える最も大きな因子は相対湿度であり, 通気速度, 初期濃度は飽和吸着量にあまり影響を与えないと報告している。そこで, 相対湿度と二酸化硫黄の吸着量の関係を求めるためAFを用いた場合の測定値と他の沱紙の測定値との差を吸着によるものと考え, 相対湿度と吸着量の関係を図-1に示した。この図よりわかるように, GBの場合, 相対湿度が高くなると二酸化硫黄吸

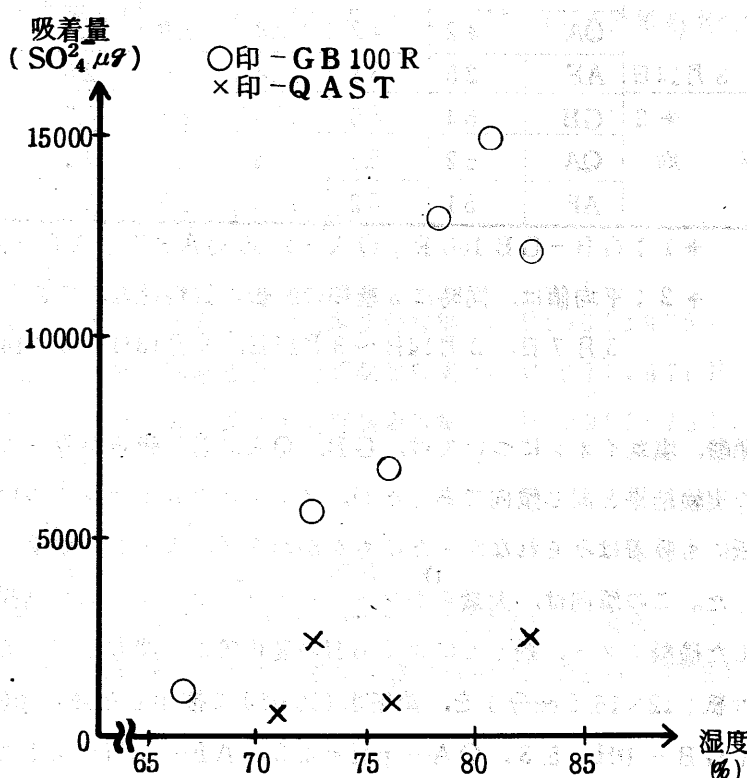


図-1 SO₂吸着量と相対湿度の関係

着量が増加する傾向がみられる。QAにおいては、吸着量が少ないため、はっきりとした傾向はみられないが、それでも相対湿度が高いと、二酸化硫黄の吸着量は増加の傾向にあるようである。

表-5. 各種汚紙による紛じん成分測定結果

測定 項目 測定 年月日	汚紙	紛じん 濃度 $\mu g/m^3$	硫酸イオン		硝酸イオン		塩素イオン		アンモニウムイオン		相 対 湿 度 (%)
			$\mu g/m^3$	紛じん 中の割 合 (%)	$\mu g/m^3$	紛じん 中の割 合 (%)	$\mu g/m^3$	紛じん 中の割 合 (%)	$\mu g/m^3$	紛じん 中の割 合 (%)	
54年 3月 7日	GB*1	94	8.5	9.0	2.7	2.8	1.7	1.9	1.59	1.7	67
3月 8日	QA*1	94	7.8	8.3	2.8	3.0	1.6	1.7	2.88	3.1	
	AF*1	85	8.0	9.5	2.6	3.1	1.4	1.7	3.27	3.9	
54年 3月12日	QA	77	7.5	9.6	3.9	5.1	3.2	4.1	2.64	3.4	71
3月13日	AF	73	7.6	10.3	3.3	4.5	3.5	4.7	3.09	4.2	
54年 3月 6日	GB	67	8.5	12.7	2.8	4.1	1.9	2.8	1.42	2.1	73
3月 7日	QA	69	6.6	9.7	2.9	4.2	1.8	2.7	2.51	3.7	
	AF	56	5.7	10.1	2.2	4.0	1.3	2.3	2.43	4.3	
54年 3月14日	GB	41	6.9	16.7	2.1	5.1	2.6	6.4	1.54	3.7	76
3月15日	QA	42	4.1	9.8	1.8	4.2	2.7	6.4	2.25	5.3	
	AF	38	3.9	10.4	1.6	4.2	2.0	5.3	2.30	6.1	
53年11月 8日	GB	92	14.0	15.3	3.5	3.9	4.8	5.2	2.09	2.3	79
11月 9日	AF	68	7.4	10.8	1.8	2.6	2.0	2.9	2.45	3.6	
53年11月15日	GB	57	10.3	18.2	4.7	8.4	10.6	18.7	1.72	3.0	81
11月16日	AF	38	3.4	9.0	3.0	7.7	5.2	13.7	2.09	5.5	
54年 3月13日	GB	53	8.1	15.3	1.5	2.8	2.8	5.3	0.94	1.8	84
3月14日	QA	42	4.2	9.9	2.0	4.8	2.8	6.6	2.21	5.2	
	AF	25	3.1	12.4	0.6	2.5	1.3	5.0	1.31	5.2	
* 2	GB	64	8.0	13.4	2.3	3.7	2.3	4.1	1.37	2.3	—
平 均	QA	62	5.7	9.4	2.4	4.1	2.2	4.4	2.46	4.3	
	AF	51	5.2	10.6	1.8	3.5	1.5	3.6	2.33	4.9	

* 1 : GB-GB 100 R, QA-2500 QAST, AF-AF 07 P

* 2 : 平均値は、同時に 3 種類の汚紙の試料採取のできた、3月7日～3月8日、3月6日～3月7日、3月14日～3月15日、3月13日～3月14日分の平均値である。

硝酸、塩素イオンについては、GB、QAに若干吸着がみられた。以上の結果は、Ⅲ-1のガス吸着の実験結果と同じ傾向であったが、アンモニウムイオンについては、ガス吸着実験の項では、どの汚紙にも吸着はみられなかったにもかかわらず、表-5の結果では、GBの場合のみ測定値が、低くなった。この傾向は、大蔵らがフィールドサンプリングした結果と同じ傾向だが、これは、汚紙に付着した硫酸ミスト、紛じんによる pH の変化等が、関与しているものと考えられる。紛じんの付着した汚紙 (12×16.5 cm 分) を、蒸留水 (50 ml) で抽出した液の pH はいづれの汚紙の場合も酸性であるが (GB---pH=5.3, QA---pH=4.3, AF---pH=4.1 で、各々 4 個の試料の平均値である。) GB の場合のみ酸性が弱く、上記の事を裏付けている。

以上の実験結果から、環境大気中の粉じん成分測定においてガス吸着の面からみると、アンモニウムイオンを測定する場合を除き、AFが最適な濾紙と考えられる。しかし、AFの場合、帯電性、圧力損失が大きい事、取り扱いにくい事、価格が高いなどの欠点がある。GBは、ガス吸着が大きすぎるため粉じん成分測定には不適当である。QAは、従来用いられてきたGBと、取り扱い、圧力損失の面ではほとんど変りなく、ガス吸着も比較的少い事を考えると、ハイボリウムエアーサンプラー用濾紙としては、現在のところ一番問題の少い濾紙と考えられる。しかし、アンモニウムイオンの測定に際しては、アンモニアガスの吸着に注意すべきである。

IV 結 語

今回のフィールドサンプリングを通してのハイボリウムエアーサンプラー用濾紙に対する大気中低濃度ガスの影響の検討で、次の知見がえられた。

- (1) 粉じんの付着していない濾紙に対するガス吸着は、アルカリ性の強いGBが一番大きく、かなりの量の硫酸イオンの増加がみられ、硝酸イオン、塩素イオンの増加もみられたが、AFは、ほとんどガス吸着はなく、QAでは若干の吸着はあるが、ほぼ無視できる程度である。
- (2) 粉じん水溶性成分測定における成分測定値は、ガス吸着と同じ傾向が各種濾紙にみられたが、粉じんの付着していない濾紙ではガス吸着のみられなかったアンモニウムイオンが、QA、AFでは高く測定された。
- (3) 二酸化硫黄の濾紙に対する吸着量は、相対湿度が高くなる程大きくなる。
- (4) 粉じん成分測定において、ガス吸着、取り扱い、圧力損失等を考えると、現在のところ一番問題の少い濾紙は、QAと考えられる。

以上粉じん成分測定に際して最適な濾紙を検索したが、測定成分によって使用する濾紙を選択すべきである。

参考文献

- 1) 大歳恒彦他：日本環境衛生センター所報，5，63（1978）
- 2) 山下敏夫他：分析化学，27，T1（1978）
- 3) 佐々木敏夫他：「第16回大気汚染研究全国協議会大会講演要旨集」，P190（1975）
- 4) 山本 匡利他：「第17回大気汚染研究全国協議会大会講演要旨集」，P97（1976）
- 5) 佐々木敏夫他：「第17回大気汚染研究全国協議会大会講演要旨集」，P99（1976）
- 6) 落井 勅他：本報，6，133（1976）
- 7) 福井 昭三他：衛生化学，15，147（1969）
- 8) 角皆 静男：「雨水の分析」，P94，（1972），（講談社）
- 9) 日本化学会編：「環境汚染物質シリーズ窒素酸化物」，P179（1977），（丸善）
- 10) 環境庁企画調整局研究調整課編：「環境測定分析参考資料，第3分冊」，P29（1978）