

## II 調査研究報告(大気騒音編)

### 二酸化窒素測定法の比較

#### 大気騒音部特殊公害科

大気中の二酸化窒素測定法として、ザルツマン法、ヤコフスホッケイザー法などがよく知られている。しかし、吸収発色過程が別であり、ザルツマン法と異なる目的に用いられてきたヤコフスホッケイザー法はその吸収効率の悪さ、濃度により変動する効率、一酸化窒素の正の妨害などの点で問題がある。そこでヤコフスホッケイザー法とその改良法である亜硝酸ナトリウム法の両方で二酸化窒素濃度を同時測定し、分析値を比較した。1日平均値で後者は前者の1.4~2.0倍の数値を示した。次に亜硝酸ナトリウム法とザルツマン法とを比較し、両者がよく一致する事を確かめ、亜硝酸ナトリウム法が交差点等で野なう、二酸化窒素の野外測定に適用できる事がわかった。

#### 1 まえかき

大気中の二酸化窒素測定法としてはザルツマン法、ヤコフスホッケイザー法などがよく知られている。吸収発色過程が同時に行なわれるザルツマン法は交差点など野外における随意調査には用いにくい。ヤコフスホッケイザー法はザルツマン法とは異なる条件下で用いられ、本県の自動車排出ガスによる大気汚染調査にも用いられてきた。しかし、ヤコフスホッケイザー法は捕集効率が悪いこと、またその捕集効率が濃度により変化すること、一酸化窒素の正の妨害が見られることなどの欠点がある。

この方法の捕集効率については昔からいろいろな数値が提案されてきた。Jacobs<sup>1</sup>らは変換係数( $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$ )を100%、捕集効率90%以上とし、Morgan<sup>2</sup>らは変換係数62.5%、捕集効率50%とし、使用したバフラーの穴の大きさ、液面までの高さにより変動するとしている。Purdue<sup>3</sup>らは変換係数は100%、捕集効率はフリットドバフラーを使用した場合、35%、オリフィスバフラーを使用した場合、10~27%としている。最近のEPA<sup>4</sup>による研究では効率は0.02ppm付近では70%であるが、濃度が高くなるにつれ下がっていき、0.3ppm付近では15%程度であるとしている。また一酸化窒素の妨害は一酸化窒素と二酸化窒素の濃度、及びそれらの比によって複雑に変化し、2~3倍の値を示す場合もあるといわれている。

ヤコフスホッケイザー法のこのような欠点を改良する方法として亜硝酸ナトリウム法が米国において提案された。これは吸収液に亜硝酸ナトリウムを少量加えるだけであるか、これによって捕集効率は85%以上に上がり一酸化窒素の妨害もかなり減った。

従来、本県の自動車排出ガスによる大気汚染調査にヤ

コフスホッケイザー法がとられてきたが、上記のような問題点があるので、これを亜硝酸塩法、ザルツマン法と比較し、亜硝酸塩法の採用を検討した。

#### 2 実験方法

サンプリングは川越市内の3交差点で行われた。サンプリング地点として交差点を選んだ理由は以下のとおりである。第一に交差点では一酸化窒素の濃度が高くなるので、その干渉を受けるヤコフスホッケイザー法と改良法との差がはっきりと出る。第二に自動車の交通量変化に伴って窒素酸化物濃度が変わり、種々の濃度レベルで測定できること、第三に今後の自動車排出ガスによる大気汚染調査の基礎資料とする、などである。

##### 2.1 サンプリング条件

24時間連続のシークエンシャルサンプラーを2台使い、1台はヤコフスホッケイザー法で、吸収液として0.1N水酸化ナトリウム溶液にn-ブタノールを加えたものを用い、他の一台は亜硝酸ナトリウム法で、吸収液として0.1N水酸化ナトリウムに亜硝酸ナトリウムを加えたものを使用した。吸収液量は10ml、吸引速度は1ℓ/min、サンプリング時間は59分であり、測定開始は午前10時、終了は翌日の同時刻である。これを3回、場所を変えて行なった。なおザルツマン法と亜硝酸塩法との比較は同じ機械を用いて、実験室内で行なわれた。

##### 2.2 分析、計算

計算上、最も問題の大きい点はヤコフスホッケイザー法の効率をいくつにとるかということである。ヤコフスホッケイザー法はすでに述べたように、大気濃度や使用したバフラー等、実験条件により効率が大きく変わる。今までに発表された論文は界面活性剤を加えていないで

効率は算出したものが多い。ここでは界面活性剤を吸収液に加えてあるので、一応その文献<sup>3</sup>にあるとおり、0.50を効率とした。一方亜硝酸ナトリウム法では0.85<sup>4</sup>をとった。

### 3 結果

ヤコフスホッカイザー法と亜硝酸法との比較をTable Iに示す。一時間値の24時間平均値はヤコフスホッカイザー法では0.027 ppm、0.022 ppm、0.038 ppmであり、亜硝酸法では0.055 ppm、0.036 ppm、0.054 ppmであった。亜硝酸法はヤコフスホッカイザー法の1.4~2.0倍を示した。最高値の平均値に対する比はヤコフス法で1.3~1.9、亜硝酸法では1.7~1.9とほぼ一定であった。Fig. 1は3回目の調査において二酸化窒素濃度を時間的にプロットしたものである。これによると交通量が多く、濃度が高い時には亜硝酸法の方がずっと高く、低濃度では両者がほぼ一致しているのがわかる。Fig. 2はその相関々係を示したもので、相関係数は0.64であった。Table IIは亜硝酸法とザルツマン法とを比較したもので両者の値はほぼ一致していた。

Table I ヤコフスホッカイザー法と亜硝酸法の比較

		単位 ppm		
回		ヤコフス法 c	亜硝酸法 d	d/c
1	平均値 a	0.027	0.055	2.0
	最高値 b	0.052	0.094	1.8
	b/a	1.9	1.7	
2	平均値	0.022	0.036	1.6
	最高値	0.034	0.067	2.0
	b/a	1.6	1.9	
3	平均値	0.038	0.054	1.4
	最高値	0.050	0.098	2.0
	b/a	1.3	1.8	

Table II 亜硝酸法とザルツマン法との比較

単位 ppm		
回	亜硝酸法	ザルツマン法
1	0.014	0.014
2	0.021	0.021
3	0.025	0.025
4	0.045	0.037
5	0.050	0.045
6	0.069	0.072

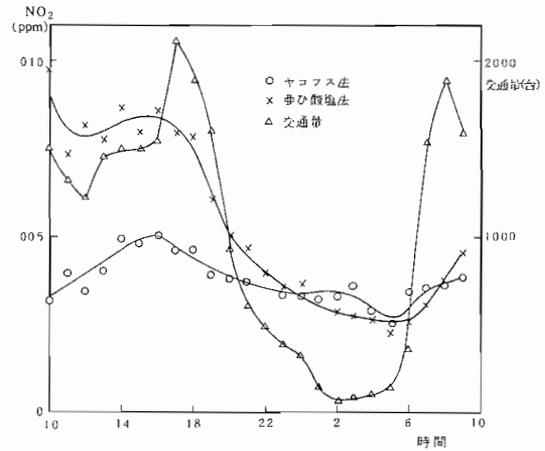


Fig. 1 二酸化窒素濃度の時間的変化

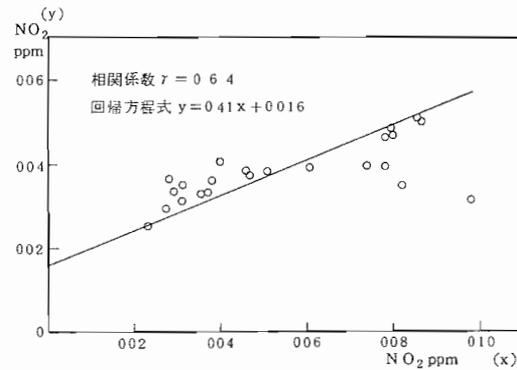


Fig. 2 ヤコフス法 (y) と亜硝酸法 (x) との相関々係

### 4 考察

一日平均値では亜硝酸法が1.4~2.0倍とかなり高い値を示したが、一時間値で見ると、一致している場合、逆にヤコフスホッカイザー法の方が高く出る場合もあった。低濃度レベルでそういう事が見られ、高濃度では亜硝酸法がずっと高く、値が大きく違っていた。これはヤコフスホッカイザー法の捕集効率が濃度によって変わり、低濃度では高く、高濃度では低いといわれている事を裏づけている。すなわち、低濃度では高めに、高濃度では低めに数値が出るからである。しかし、全体的に見ると亜硝酸法の方がずっと高くなっており、この条件におけるヤコフスホッカイザー法の捕集効率が0.50よ

り低かった事が推定できる。これについては更に検討を要する。

次に両測定法の相関係数を求めた所、一回目0.44、二回目0.63、三回目0.64であった。分析法の相関係数としては比較的低いと言えるであろう。これは濃度により変動する効率、一酸化窒素のプラスの妨害（一酸化窒素、二酸化窒素のそれぞれの濃度、及びそれらの間の比率などによって複雑に変わる。）、サンプリング時の誤差などの諸因子が働いたためと思われる。そういうことで両測定法の間関係式を求める事はばらつきが大きく困難であった。

次に最高値の平均値に対する比率をとって見た。一酸化窒素の正の干渉や、効率の変動により、ヤコフス法ではこの比が大きくばらつくのではないかと考えられたからである。Table Iよりヤコフス法では1.3~1.9、亜硫酸法では1.7~1.9と、わずかではあるがその傾向がでているのかわかる。一般に、一酸化窒素の正の妨害は二酸化窒素0.05 ppm付近で同量の一酸化窒素が存在すると5割増以上になり、0.015 ppm付近で3倍の一酸化窒素が存在すると2.5倍の値になるといわれている。このような条件は交差点では充分起こり得ると考えられ、この事が突発的な高濃度を示す原因であったと思われる。今回の測定ではそのような異常な高濃度は見られなかったが、過去において最高値が平均値の3~5倍程度になる事があった。しかもその最高値は前後と連続性をもた

なかった。亜硫酸法でその後データを蓄積しているが、このような事は見られず、ほぼ1.6~2.0の間に入っている。

次に亜硫酸法とザルツマン法との比較を行なってみたが、Table IIの如くよく一致していた。また最高値の平均値に対する比を監視局のデータで調べてみたが、亜硫酸法のそれに近い数値を示していた。

以上より、いろいろ問題点の多いヤコフス法にとってかわる方法として亜硫酸法がザルツマン法ともよく一致し、自動車排出ガス調査等の二酸化窒素の測定に使える事がわかった。

最後に本調査を遂行するに当って川越市公害課の方々に御協力を頂いた事に深く感謝致します。

#### 参考文献

- 1 Jacobs, M. B. and Hochheiser, S., Anal. Chem. 30, 426 (1958)
- 2 Morgan, G. B., Golden, C., and Tabor, E. C., J. Air Poll. Control Ass., 17, 300 (1967)
- 3 Purdue, L. J., Dudley, J. E., Clements, J. B., and Thompson, R. L., Environ. Sci. Technol. 6, 152 (1972)
- 4 Federal Register, Vol. 38 No. 110 pp. 15174-15181 (1973)
- 5 寺部本次著「空気汚染の化学」256頁