連 載

大気中ならびに発生源における 窒素酸化物の測定法とその問題点

—精度の確保と妨害物の除去— (第1回)

Measurement of Nitrogen Oxides in Ambient Air and in Stack Gas

玉 置 元 則・平 木 隆 年*

総 目 次

第1回	1. はじめに 2. NOとNO ₂ 3. 大気中（一般環境）における測定法 3. 1 主に用いられている方法 3. 2 吸光光度法
第2回	3. 3 化学発光法 3. 4 測定法における問題点 (1) ザルツマン法における問題点
第3回	(2) 化学発光法における問題点 3. 5 自動測定機の精度の確保と測定法相互間の比較 3. 6 まとめ
第4回	4. 発生源における測定法 4. 1 主に用いられている方法 4. 2 化学分析法
第5回	4. 3 自動分析法 4. 4 測定法における問題点 (1) 化学分析法における問題点
第6回	(2) 自動分析法における問題点 4. 5 自動測定機の精度の確保と測定法相互間の比較 4. 6 まとめ
	5. おわりに

1. はじめに

都市大気中に含まれる窒素酸化物（NO_x：NO + NO₂）は、それ自体の有害性に加え^{1～4}，光化学スモッグの原因物質になること^{5～8}，さらには最近雨水の酸性化に寄与する可能性も指摘されることから^{9, 10}，なお重要な大気汚染物質としての位置付けがなされている¹¹。

わが国の環境大気測定局での二酸化窒素（NO₂）濃度は、経年的に見た場合やや減少傾向にあるものの（図－1）^{12, 13}，その動向はいまだ明確ではなく，とりわけ，幹線道路周辺でのNO_x濃度については懸念される点が多い。また，NO_xからの二次的変化物ならびに一酸化窒素（NO）の影響については未だ不明の点が多い^{14, 15}。これまで，NO_x対策については，固定発生源，移動発生源に関し，それぞれ順次規制の強化が行われてきたが，必ずしも，汚染状態が抜本的に改善されたとは言いがたい状況にある。

1972年に，NO₂の環境基準が制定されて以来，わが国では過去15年間にザルツマン法を中心にして大気中の測定法の改良も積み重ねられてきた^{16～23}。とりわけ，自動分析（連続測定）については，化学発光法も含め，日本工業規格・JIS B7953（1981年改定）を基に²⁴，測定精度の確保がはかられた。

一方，NO_xの排出基準値の遵守状況ならびに緊急時措置状況の確認を行うために，これまで種々の方法で排ガス中のNO_x濃度が測定されてきた。NO_x濃度の動向解析，対策の評価，諸施策の推進方法等を検討するためには，正確なデータ蓄積が必要であり，さらなる測定方法の改良と精度の確保が望まれている。

図－1 国設大気汚染測定局におけるNO₂年平均値の単純平均値の年度別推移¹²⁾

* 兵庫県立公害研究所，主任研究員
Motonori TAMAKI, Takatoshi HIRAKI

排ガス中のNO_xの測定はPDS法等の化学分析法(JIS K0104)とともに²⁵⁾、化学発光法や赤外線吸収法等に基づく自動測定機(計測器)によりなされてきた。自動分析の有している利点を考えれば、今後、その重要性はより増加するものと思われる。このことにも関連して、1977年に排ガス中のNO_xの自動測定機(NO_x計)に関するJIS B7982が制定され、1983年にはその改定も行われた²⁶⁾。

ここでは、主に一般環境大気中と固定発生源での排ガス中のNO_x測定に用いられている方法を紹介するとともに、現時点での測定方法に関する問題点について考察した。

測定法の歩みを振り返って見れば、大気中では低濃度域での精度確保のための闘いであり、発生源では妨害成分の影響対策のための闘いであったと言えるか。

2. NOとNO₂

大気汚染物質としての窒素酸化物(NO_x)はNOとNO₂とされているが、その他、多くの種類の化合物が知られており、そのうち、主なものの性質を表1に示す^{3, 27)}。窒素(N₂)と酸素(O₂)は高温に加熱するほか、放電を行うとか、α線の照射を行えば、直接の化合が起こり、主としてNOまれにN₂O、NO₂を生じる。

N₂+O₂で起きる反応はすべて吸熱反応であり、高温においては生成熱が大きいものほど安定に存在し、NO、N₂Oを除いてNO₂でも600℃以上においては、ほぼ完全に壊れてしまう。

N₂+O₂⇌2NOにおけるNOの平衡濃度は1,500℃で十分の数%, 2,000℃で1%であり、これを徐々に冷却すると平衡は逆行して分解するが、急激に冷却すると、室温まで残存する。高温下における空気中のNOとNO₂の存在量の様子を図-2に示す²⁸⁾。このNOは2NO+O₂⇌2NO₂に基づき、空気中の酸素に触れることにより、NO₂に酸化され、高濃度であればあるほど酸化されやすい。たとえば4,000ppmのNOは1

図-2 高温における空気組成²⁸⁾

分間でその50%がNO₂に変化する。各濃度における酸化速度を図-3に示す²⁹⁾。しかし、濃度が低いとNOの形で空気中に長時間存在しうる。

発生源での測定はNO_xとしてのものが主で、NO₂に関するデータは少ないが、表2の一例にみられるように³⁰⁾、排ガス中のNO_xに占めるNO₂の割合は高々10~20%程度のことが多い。一方、一般環境では通常NO₂の濃度の方がNO濃度より高いが、幹線道路周辺で

図-3 25℃の空気中におけるNOの酸化²⁹⁾

表2 発生源別の排ガス組成の一例³⁰⁾ (ppm)

発 生 源	NO _x	NO ₂
ボイラー(重油,ガス専焼)	50~300	5~25
黒液回収ボイラー	60~150	6~15
加熱炉(石油,金属)	50~400	5~25
セメント焼成炉	150~1,600	15~100
コークス炉	200~300	20~30
硝酸製造施設	100~10,000	50~5,000
焼結炉	100~240	10~24
焼結炉(脱硫装置出口)	100~150	10~15
ガラス溶解炉	240~700	16~120
ゴミ焼却炉(排煙処理前)	100~200	10~20
ゴミ焼却炉(排煙処理後)	100~200	10~20

表1 窒素酸化物の諸性質^{3, 27)}

NO _x	融点 (℃)	沸点 (℃)	性 状
N ₂ O	-90.86	-88.48	無色の気体
NO	-163.6	-151.8	無色の気体
N ₂ O ₃	-100.7	-40~+3	深青色の液体
NO ₂ ⇌	-11.2	21.15	赤褐色の気体
N ₂ O ₄	昇華点	32.4	無色の液(固)体
N ₂ O ₅			白色の柱状結晶

はその関係が逆になり、NO濃度の方が高くなることが多い。なお、一般環境でのNOならびにNO₂濃度の平均値は20～30ppb程度である¹²⁾。

NO₂は水、アルカリ性溶液に溶解して亜硝酸(HNO₂)等を生成するため、その分析は吸収液に溶解した亜硝酸イオン(NO₂⁻)をジアゾ化し、カップリング後、アゾ色素(染料)として検出する方式が多く用いられてきた。一方、NOは無色、無臭の気体で水への溶解度は大きくない。しかし、NOは酸素の共存下では酸化されてNO₂となるので、NOの化学分析法としては、それを酸化してNO₂として行うことが多い。さらにNOは(NO₂も)紫外部に光吸収を示し、また赤外線吸収を有するため、高濃度の場合はこれらを利用した物理的方法による自動分析が行われる。それ以外に、NOはオゾン(O₃)との反応で化学発光(ケミルミネッセンス)を生ずる性質をもつため、これを原理とした自動分析も行われている³¹⁾。

3. 大気中(一般環境)における測定法

3.1 主に用いられている方法

〔ザルツマン法と化学発光法〕

NO₂は、水溶液中で生成するNO₂⁻等と芳香族アミンとのジアゾカップリング反応を利用して、その結果生じるアゾ色素を吸光光度法(比色法)で分析することができる。その代表はヤコブス・ホッカイザー法とザルツマン法であり、前者は米国で、後者はわが国で標準法とされてきた。ザルツマン法は化学分析(手分析)としても、自動分析としても広く用いられているが、ザルツマン係数や酸化率の問題点が指摘されている。また、これらに関連する簡易法としてアルカリ紙法等も比較的広く使用されている。

これに対し、新しい測定原理の自動測定機も開発されてきた。その代表が化学発光法に基づくNO_x計であり、主に以下の利点がある。

- 1) 乾式法(Dry method)で誤差が少なく低濃度域にも信頼性が高い。
- 2) 応答が迅速で瞬間値を求めやすい。
- 3) 妨害物の影響が比較的少ない。
- 4) 応答直線性がよく広範囲の濃度域に利用できる。

しかし、コンバータ効率等の点でまだ未解決の問題もある。表3にザルツマン法と化学発光法によるNO_x計の比較を示す。

わが国の環境基準は、公害基本法第9条の規定によって、人の健康を保護し、生活環境を保全するうえで維

表3 ザルツマン法と化学発光法による環境用NO_x計の比較

	ザルツマン法 (吸光光度法)	化学発光法
測定方式 測定項目	* 湿式法 * NO ₂ (NOは酸化剤でNO ₂ にして)	* 乾式法 * NO (NO ₂ はコンバータでNOにして)
測定時間	* 1時間平均値が多い	* 瞬間値および1時間平均値
校正法	* NaNO ₂ 溶液および吸収液	* 検定済ボンベ入り標準ガスと希釈装置ならびにゼロガス
利点・特色	* 妨害物少ない (0.1～4 ppm→±3%)	* 試薬、ガスを必要としない; 直線性良好; 応答が速い
妨害物等 問題点	* ザルツマン係数(0.5→0.72→0.84) * NOの酸化率(70%:75%が適当か) * PAN, O ₃ の妨害 * バブラー等の汚れ * 日本・環境基準測定法	* 高温コンバータでNH ₃ 妨害(→低温コンバータの使用) * コンバータの寿命 * 標準ガスの精度(NO ₂) * H ₂ Oのクエンチング * 1976年から、米国で主に使用、欧州各国でも
使用例		

持されることが望ましい基準として定められている。

表4にNO₂と二酸化硫黄(SO₂)の環境基準とその測定法ならびにJIS測定法をまとめて示す⁷⁾。

一方、米国では環境基準に係わる測定のための標準法として1971年にヤコブス・ホッカイザー変法を採用したが³²⁾、その後この方法はNO₂により捕集効率が変化し、NOにより正の干渉(妨害)を受けることが明ら

表4 環境基準と測定法⁷⁾

物質	環境基準	環境基準 測定法	JIS測定法
SO ₂	1時間値の1日平均値が0.04 ppm以下であり、かつ1時間値が0.1ppm以下であること	溶液導電率法	溶液導電率法 炎光光度検出法 電量法 紫外線蛍光法(参考) 定電位電解法
NO ₂	1時間値の1日平均値が0.04 ppmから0.06 ppmまでのゾーン内、またはそれ以下であること	ザルツマン試薬を用いる吸光光度法	吸光光度法(ザルツマン法) 化学発光法

かにされ、他の方法が検討されるようになり、現在主に化学発光法が用いられている³³⁾。

さらに、将来的なものとして、多成分の同時測定やリモートセンシング（遠隔測定）についても多くの測定法が提案されている^{34, 35)}。特に、レーザー・レーダーによる大気汚染の測定は、サンプリングにより生ずる問題がないことから、測定精度、経済性等が改善されれば、将来、有効な測定法として期待される^{36, 172)}。

なお、表5にNO_xも含め、大気中に含まれる窒素化合物の主な測定法を示す。

〔湿式法と乾式法〕

次に各国でのNO_x計等の使用状況を見てみる。わが国における環境基準に指定された測定法は、SO₂、NO_x、オキシダント（またはO₃）とも、主に溶液導電率法、ザルツマン法、中性ヨウ化カリウム法という湿式法であり、これらはいずれも1時間値が算出できる自動測定機を用いる連続測定である。表6に示されるように、これらを用いて1,000か所を越える測定局で大気の常時監視がなされている¹²⁾。

米国においては、1971年当初、SO₂、NO₂とも湿式法（連続法ではない）が用いられていたが、現在はO₃も含め常時監視はほとんど乾式法で行われている³⁷⁻⁴²⁾。

表5 大気中の主な窒素化合物の測定法

化 合 物	NO _x との 関係	主な測定法（採取法）
NO ₂ NO N ₂ O PAN類 HNO ₃ HNO ₂ NOCl 硝酸塩 亜硝酸塩	NO _x NO _x 広義のNO _x 変化物 変化物 変化物 変化物 変化物 変化物	ザルツマン法等 化学発光法等 GC-ECD GC-ECD （デニューダ法等） IR法 IR法 （沔紙法） （沔紙法）
NH ₃ アンモニウム塩		インドフェノール法 （沔紙法）

表6 わが国における大気汚染監視測定体制の整備状況（昭和60年度）¹²⁾

測定項目	硫黄酸化物	窒素酸化物	オキシダント	一酸化炭素	酸化窒素	粒子状物質
環境大気測定局数	1,638	1,329	1,024	199	322	784
自排ガス測定局数	52	292	46	314	141	72

ヨーロッパにおいては、湿式法も使用されているが、1時間値を算出する目的で使用されているものは少なく、ほとんど化学分析であり、自動分析は基本的には乾式法で行われている。その他の国においても測定点は少ないが、自動分析は乾式法で行われている⁴³⁾。

現在のところ、乾式法として、SO₂については紫外線蛍光法、ついで電量法やFPD法、NO_xについては化学発光法、O₃については紫外線吸収法、ほとんど同程度の性能として化学発光法が、いずれも、基本性能や妨害物の点から評価を受けている。なお、各国の普及度の点から言えば、それ以外に価格の問題があるようである。

湿式法と乾式法との性能を比較した例は少ないが、湿式法もメーカーの努力により、種々の改良が加えられ、妨害物に対する適切な対策もとられているため、現在では乾式法とほぼ同等の精度を有していると言える。しかしながら、測定対象物をも含めた測定原理以外に、保守管理、誤差等の点を考慮して総合的に判断すれば、乾式法の優位が少しづつ示されるようである。現在では、わが国は自動測定機として湿式法を優先させている数少ない国の一つと言えよう。

わが国では、1972年の環境基準制定時に、化学発光法やヤコブス・ホッカイザー法を含む各測定法を比較し、ザルツマン法は種々の問題があり、今後なお検討を要する課題が残されているとしつつも、「ザルツマン試薬を用いる吸光光度法に基づく測定方法を標準測定方法として採用することとした。ただし、これと等価の測定結果が得られることを示しうる方法を用いてもよい」としている¹⁾。そして6年後の1978年の基準改定時では、「現時点においては、なお、しばらくの間静的校正を用いるザルツマン法を継続使用するのが適当であると判断される。……化学発光法の位置付けは、本章で指摘されたいいくつかの技術的問題の解決とともに、標準ガスの信頼性と実用性の確保を待って検討されなければならない」としており²⁾、さらにその時点でも、条件付きであるが化学発光法の有用性も認めている²⁾。

低濃度の標準ガスの入手も、当時から比べるとかなり進歩した現在、化学発光法の採用について検討すべき時期にきているのではなからうか。

なお、わが国での環境用を中心としたNO_x計の精度等の検討に関する主な報告書として次のようなものがある。1977年の通産省、産業構造審議会による「今後のNO_x汚染防止対策」（測定技術分科会報告）

(以下、産構審報告とする)³¹⁾、1978年の日本環境衛生センターによる「昭和52年度環境庁委託、窒素酸化物自動測定器の性能試験結果報告書」(以下、日環セ報告とする)⁴⁴⁾、1982年の日本分析機器工業会による「昭和56年度公害計測機器等検査基準作成についての調査報告書」(以下、分機工報告とする)⁴⁵⁾ならびに環境庁委託による一連の「自動測定器等の精度に関する研究」等¹⁷⁸⁾。

3. 2 吸光光度法

(1) 測定法の変遷

[Griess Ilosvay法の進歩]

NO₂を吸光光度法で測定する方法は、主としてNO₂⁻と芳香族第一アミンがジアゾカップリングして生成するアゾ色素(染料)の発色の程度を測定するもので、Griess Ilosvay法として知られておりGriess試薬としては100年の歴史を持つが、そのルーツをたどれば、200年前の化学反応にまで逆のぼることになる。

NO₂の分析は、1919年Schuftanによりなされたのが最初とされており^{46, 47)}、彼はm-フェニレンジアミン・酢酸溶液を用い、コークス炉ガス中に含まれるNOをO₂で酸化してNO₂としたものを、吸収液に捕集し、発色した黄色を吸光光度法で測定した。

一方、水溶液中のNO₂⁻の分析は、1880年頃から、Griess, Ilosvay, Lunge等、Tschirikow,あるいはGermuth等によりなされてきた^{46, 48~62)}。1879年Griessは、水溶液中のNO₂⁻をスルファニル酸およびα-ナフチルアミンとカップリングさせ、生成したばら色のアゾ色素を吸光光度法で定量する方法を見いだした⁴⁸⁾。この時彼は酸として硫酸を用いたが、1889年Ilosvayにより、酢酸を酸として用いる方法に改良された⁴⁹⁾。この方法が現在、Griess-Ilosvay法として知られているものである。その後、Guyer等によりこの試薬を用いた多くの分析法が発表されている⁴⁶⁾。

そして、1939年、Marshall等によりN(1-ナフチル)エチレンジアミン・二塩酸塩〔NEDA〕が使用されるにいたって、本法は飛躍的な発展をとげることとなった。彼等はこれをスルファニルアミドとともにNO₂に反応させ、安定な呈色化合物を生成し、その吸光度を測定した⁵³⁾。

1941年、Jacobsはこの試薬を初めて大気中のNO₂の分析に用いるとともに、1945年には、NEDA、スルファニルアミド、酒石酸を用いるNO₂の迅速分析法を発表した⁴⁶⁾。そして、1954年、SaltzmanがNEDA、スルファニル酸および酢酸の組合わせによる大気中の

NO₂分析法を体系づけた⁵⁴⁾。さらに、1956年、Thomas等がこれを自動測定機に応用した¹⁷⁷⁾。

表7に、その後のGriess試薬等を用いたNO₂測定法をまとめて示す^{55~64)}。

Szonntagはこれらの方法の歴史について面白いまとめ方をしている⁶⁵⁾。彼はアゾ色素を利用したNO₂測定法の歴史、とりわけ、発色所要時間という観点からGriess Ilosvay法の試薬の開発の過程を示しているが、1945年には30分以上かかったものが、現在では瞬時に発色するようになったとしている(図-4)。

[Griess Ilosvay法の最近の改良法]

米国EPA(環境保護庁)がヤコブス・ホッケイザーの後述の欠点(主に捕集効率の変動とNO干渉)をおぎなう方法として一時、有用性を示唆したアルセナ

図-4 アゾ色素を用いるNO₂分析法における室温での発色時間⁶⁵⁾

NO₂分析のためのGriess試薬の進歩

年	著者	概要
1784	Bergman	発色反応
1838	Lampadius	発色の比較
1845	Heine	Br定量
1846	Jacquelain	Cu定量
1852	Herapath	Fe定量
1860	Griess	アゾ染料
1864	Hofmann	NO ₂ ⁻ に対しジフェニルアミン
1872	Kopp	NO ₂ ⁻ に対する比色
1879	Griess	α-ナフチルアミンとスルファニル酸によるHNO ₂ の定量
1889	Ilosvay	酢酸使用、他は上記と同じ
1889	Lunge	混合試薬
1930	Bennett	NOに対するGriess試薬
1937	Marshall等	スルファニルアミドの定量
1939	Liebhafsky Winslow	吸光光度法によるNO ₂ ⁻ とNOの定量
1939	Bratton Marshall	スルファニルアミドに対するNEDA
1941	Shinn	NO ₂ ⁻ に対するカップリング試薬
1943	Patty Petty	NO ₂ ⁻ に対するGriess試薬
1947	Averell等	吸光光度法でのNO ₂ 定量(標準)
1954	Saltzman	NO ₂ ⁻ に対するGriess試薬のMarshall変法
1956	Thomas等	NOとNO ₂ に対する自動測定機
1960	Saltzman	発色、4~5分
1965	Lyshkow	発色、1分
1966	Koehn Mueller	発色、30秒

表7 Griess試薬等を用いるNO₂測定法

測定方式	原著の 発表年	吸収液	発色液	特 色
ザルツマン法 ⁵⁴⁾ (Selected Method)	1954	0.02 g NEDA 5 g SP酸* 140ml氷酢酸	1 ℓ 不 要	ザルツマン法の基本
ザルツマン法 ⁵⁶⁾ (JIS B 7953)	1960	0.05 g NEDA 5 g SP酸 50ml氷酢酸	1 ℓ 不 要	日本：1時間値の間欠式
ザルツマン法 ⁵⁶⁾ (FRM, 1973)	1960	0.05 g NEDA 5 g SP酸 50ml氷酢酸	1 ℓ 不 要	米国：瞬間値用の連続式
ヤコブス・ホッ カイザー法 ⁵⁷⁾ (FRM, 1971)	1958	4 g NaOH □ 1 ℓ	試料10mlに、 H ₂ O ₂ 溶液 1 ml スルファニル アミド溶液10ml NEDA溶液1.4ml	本来は40分採取 (J-H法とする) 変法は24時間採取
アルセナイト 法 ⁵⁸⁾ (FRM, 1973)	1970	4 g NaOH 1 g Na- アルセナイト	1 ℓ 試料10mlに、 H ₂ O ₂ 溶液 1 ml スルファニル アミド溶液10ml NEDA溶液1.4ml	J-H変法の吸収液を変 更, 24時間採取
TGS-ANSA 法 ^{59, 60)}	1973	20 g トリエタノ ールアミン 0.5 g グアヤ コール 0.25 g 亜重硫酸 ナトリウム	1 ℓ 試料 5 mlに、 H ₂ O ₂ 溶液0.5ml スルファニル アミド溶液2.7ml TGS 試薬 ANSA溶液* 3.0ml	NEDA試薬に比べ、感 度は半分だが、NO、SO ₂ O ₃ 等の干渉を受けない
Lyshkow法 ⁶¹⁾ (FRM, 1973)	1965	0.05 g NEDA 1.5 g SP酸 15 g 酒石酸 0.05 g ナフチル スルホン酸 0.25ml KODAK ホトフロー	1 ℓ 不 要	発色速度が増し、感度が 高い 捕集効率：90% 本法は改変試薬を使用 (原法のリスコア試薬で は、スルファニルアミド 等を使用)
TEA法 ⁶²⁾ グアヤコール法 ⁶³⁾	1973 1970	吸収液：トリエタノールアミン、他はJ-H法と同じ。NOの干渉有り 吸収液にグアヤコールを添加すると捕集効率が上昇する。本法の原理 はTGS-ANSA法に受け継がれた		
TEA-HCHO -NEDA法 ⁶⁴⁾	(1975)	吸収液にTEAとHCHOを用いる。捕集効率：96%、O ₃ 、SO ₂ の干渉 無し (H ₂ O ₂ の添加不要)		

FRM：米国標準法 (Fed. Regist.) , *スルファニル酸 *8-アニリノ-1-ナフタリンスルホン酸アンモニウム塩

イト法（亜硫酸法）は、従来の吸収液である水酸化ナトリウム (NaOH) に代えて、少量の亜硫酸ナトリウムを加えた水酸化ナトリウム溶液を用いる。この場合の捕集効率は、NO₂ : 0.03~0.4ppmの範囲で85%であり、測定条件によってはNOはやや正の干渉を示す^{58, 60)}。また、Levaggi等は、ヤコブス・ホッカイザー法の欠点をおぎなう長時間サンプリング法として、トリエタ

ノールアミン溶液あるいはその含浸モレキュラーシーブをNO₂の吸収液あるいは固体吸収剤として使用する方法を提案している⁶²⁾。これらの吸収剤によるNO₂の捕集効率は100%に近く、NO₂のNO₂⁻への変換係数は0.85であり、NOおよびSO₂の干渉は少ないとされている。

これに関連して、Huygen等も吸収液にNaOH以外

にR-塩（2-ナフチル-3, 6-ジスルホネイト）とトリエタノールアミンを加える混合溶液を提案している⁶⁷⁾。

(2) ザルツマン法

〔基本原理と特性〕

本法はわが国の環境基準測定法であり、米国材料試験協会規格（ASTM）の標準法（D-1607）、さらに逆のばれば米国公衆衛生局の大気汚染測定指針にも用いられていた方法で⁶⁸⁾、亜硝酸と芳香族第一アミンがジアゾカップリングして生成するアゾ色素を吸光光度法で定量する方法である。図-5に化学分析の基本操作を示す。

反応式はザルツマン係数との関係で種々議論されているが、そのうち古典的なスキームを次に示す⁴⁶⁾。

試料空気をNEDAおよびスルファニル酸を含む酢酸溶液に通すと、 NO_2 から NO_2 が生成し、これがスルファニル酸およびNEDAと反応してアゾ色素となる。この溶液の545nm付近の吸光度を測定する。実際は、(1)式と(2)式のジアゾ化が同時に進行してアゾ色素を生じるが(2)式については不明の点が多い。一方、NOは硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液を通して NO_2 に酸化後、 NO_2 の場合と同様にして測定する。

本法は、Saltzmanが1954年に発表したザルツマン

図-5 ザルツマン法の標準操作

図-6 ザルツマン法 NO_x 計の測定系統図の一例

原報に基づいているが⁵⁴⁾、現在の自動測定機には1960年に改良した方法が用いられている⁵⁶⁾。これは最初の方法は試薬の発色時間が15分と長く、試薬の経費の点でも問題があったため、試薬調製法を変更した改良法(変法)が提案されたものである。

〔ザルツマン法自動測定機〕

図-6に本法を原理とした NO_x 計の一例を示す。 NO_x 計自体は SO_2 計と同じ頃に開発されており⁶⁹⁾、その頃の測定範囲は0~2.5ppm程度であったが環境基準が設定された1972年頃には、吸収液(ザルツマン試薬)のバブラーとセルとの一体化がなされ、測定範囲が0~0.2ppmとなり、1975年頃には、循環式バブラーの採用、分析部の保温器(20℃以上を確保)を設置したり、吸光光度計の光源をランプから発光ダイオードにする等して測定範囲は0~0.1ppmまで高感度化がなされた¹³⁾。

ザルツマン係数の繊細については後述するが、現在0.84が用いられ、 $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ への酸化率は70%とされている。

ザルツマン法は古くから使用されていたということもあり、わが国でもすでに1969年に寺部等によって、その性能が調べられている⁷⁰⁾。その結果ザルツマン原報で行ったザルツマン係数は0.77であり、変法では0.837であったとしている。

米国では、ASTMによる大気汚染物質の測定法の確認のための計画の1つとして、8研究機関の共同研究で、ザルツマン法(ASTM-D 1607)の精度を調

べる実験が行われている。Foster等は再現性、繰返し性等の試験結果を統計的に解析し、それを基に、いくつかの改良すべき点を指摘したものの、本法による大気中の NO_2 測定は妥当であるとの結論を出している⁷¹⁾。

このように、ザルツマン法は、種々の問題点を指摘されながらも、広範囲に使用され、その特性も明らかにされてきたにもかかわらず、1976年に米国で標準法がヤコブス・ホッカイザー法から化学発光法に変更された時、ザルツマン法は適格でないとして採用されなかった。その主な理由として次の点があげられたようである。

- 1) 変動が大きく、正のバイアスがある。
- 2) 応答速度が遅い。
- 3) O_3 による負の干渉がある。
- 4) 静的校正方法が信頼性に欠ける。

米国での自動分析は、試料空気と吸収液をスパイラル管内で向流接触させる連続式で行われ、わが国では、汙過板付きバブラー内で反応させる間欠式で行われたという差はあるものの、わが国での使用状況を考える時、少し感覚的に合わない点もある。

〔干渉成分〕

ザルツマン法における主な干渉成分は SO_2 と O_3 と考えられる。 SO_2 が共存すると、アゾ色素は還元され退色するため、負の誤差を生じるものの、現在の大気中の SO_2 濃度では問題は少ないとされている³¹⁾。一方、 O_3 の影響はすでにSaltzmanによっても指摘されていたが、Baumgardner等は O_3/NO_2 の比が大きいほど妨害が大きくなること、 O_3 、 NO_2 の絶対量にはあまり関係しないことを報告している⁷²⁾。ただ、これらは米国で用いられていた瞬間値式連続 NO_x 計について得られた結果で、気液接触時間を充分にとった場合のデータである。

山手等は、わが国のザルツマン法 NO_x 計における O_3 の影響について実験し、ほとんど問題ではないとしている。この原因としては、本 NO_x 計は1時間積算方式をとっているため、気液接触時間が米国方式と比べて著しく短いためであろうとしている⁷³⁾。現在のところ、わが国でのザルツマン法 NO_x 計に対する O_3 の干渉はほとんど問題にしくなくてもよいようである²⁾。

なお、坂田は本法の誤差を評価しているが、再現性、指示誤差、液の計り取り誤差、さらには捕集効率、酸化率を含め、総合的には大きく見積もった場合12%程度としている⁷⁴⁾。

(3) ヤコブス・ホッカイザー法

米国の環境基準は1971年4月に公布された。 NO_2 濃度の年間算術平均値として $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05ppm)以下であり、標準測定法としてはヤコブス・ホッカイザー法が採用された⁵⁷⁾。しかし、本法はわが国では当初から標準法としては採用されず、参考に留められた²⁾。本来、本法は、40分採取で行われるが、米国の環境基準測定法では24時間採取をするため若干の変更を行っているので、ヤコブス・ホッカイザー変法と言われている。

試料大気中の NO_2 を水酸化ナトリウム溶液中に捕集し、生成した NO_2^- をNEDA、スルフェニルアミドおよびリン酸で発色させ、吸光度法で定量する。通常の測定条件は吸収液：50ml、大気流量：200ml/min、採取時間：24時間、 NO_2 測定範囲：20~740 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.01~0.4ppm)である。

標準操作を図-7に示す。本法は高感度で、 SO_2 の妨害を防げ、安定性に優れているが、主に捕集効率と NO 干渉の点で問題がある。 NO_2 の捕集効率は35%と

図-7 ヤコブス・ホッカイザー法の標準操作

図-8 ヤコブス・ホッカイザー法の捕集効率⁷⁵⁾

して計算するよう定められていたが、図-8に示すように、この捕集効率は NO_2 濃度によって変化する。図で見られるように、測定値は低濃度では実際の濃度を過大に、高濃度では過小に評価することになる⁷⁵⁾。

これらのことを考慮し、1973年6月、EPAはこれに代わるものとして、1) アルセナイト法(24時間サンプリング法)、2) 化学発光法(連続測定法)、3) ギルツマン法(連続測定法)の3方法を新しい標準法の候補として提案し、そして、1976年12月に化学発光法を採用した^{2, 33, 38)}。

(4) 簡易測定法

簡易測定法は、自動測定機を用いてなされている大気汚染監視システムの空間的補完法として有用である⁷⁶⁾。本方法は試料採取に電源を必要とせず、特に管理も要しないから、多数の地点で同時に測定が可能であり、比較的長時間の平均値が得られていることが特徴である。表8に現在主に用いられている NO_2 の簡易測定法を示す⁷⁾。分子拡散型のものを除き、他のサンプラーはすべて開口型のものである。分析はジアゾカップリング呈色反応を利用し、測定値は $\text{mgNO}_2/\text{day}/100\text{cm}^2$ 濾紙(分子拡散型ではppm)で表示されている。

広瀬等によると、測定値の誤差は、大気への暴露期間に生じる濾紙表面の物理的・化学的变化に伴うもの、シェルター固有のもの、および気象変動に伴うものであるとされており、特に開口型シェルターでは定量的把握が困難になることが指摘されている⁷⁶⁾。

一方、Jonesは2種の個人サンプラーの性能を比較

表8 NO_2 簡易測定法の概要⁷⁾

方法名	捕集方法	期間	特徴
アルカリ濾紙法	30% K_2CO_3 含浸濾紙をシェルター内に格納	1か月	非選択性、高湿度時に測定値は低い
TEA濾紙法	2~30% TEA 含浸濾紙をシェルター内に格納	1日~1か月	NO の影響無し SO_2 の影響を受ける
ナイトレ-ションプレート法	20% TEA, トラガントゴム, ガラスビーズでペーストを作り、ホルダーに取り付ける	1か月	NO_2 捕集剤の表面状態が安定化させる 他はTEA濾紙法と同じ
TGS濾紙法	8~20% TEA, メトキシフェノール, 重亜硫酸ナトリウム含浸濾紙をシェルター内に格納	1日~1か月	長期暴露でも試薬が安定、妨害物の影響を受けにくい。他はTEA濾紙法と同じ
天谷式測定法	40% K_2CO_3 または、50% TEA 含浸濾紙をプラスチックシェルター内に格納	1日	簡易形比色計とセットで安価に測定可能 他はTEA濾紙法と同じ
分子拡散形捕集法	短期: 15% TEA, 長期: TEA + 蒸留水 + DMSO をサンプラーに入れる	1日, 1か月	風の影響が極めて少ない, ppm換算が可能, 簡易形としては優れている

している⁷⁷⁾。一つは、分子拡散によるトリエタノールアミン管への吸着であり、もう一つは、ポンプを用いるトリエタノールアミンへの吸着である。両方法ともそれぞれ特色を有しており、“労働衛生”への利用が可能であるとしている。わが国でも個人サンプラーを含む簡易測定法に関する進んだ研究が見られる¹⁷³⁾。

<図書案内>

環境大気概説(改訂版)

編者: 新良宏一郎

著者: 新良宏一郎・宗森 信・熊澤安正・玉置元則

A5判 170頁 定価 1,500円(送料 300円)

— 本書の特長 —

大気汚染科学の周辺には、開発と環境汚染の問題をはじめとして、成層圏大気汚染、酸性雨、緑と環境、国連の提唱する快適環境の創造など問題は山積している。

本書はこれらに対応し、大気汚染の歴史、環境基準、大気汚染防除技術、分析法、大気化学、大気拡散など、これまでに分っていることをできるだけ平易に解説して、今後この分野で活躍しようとする人達の教科書または参考書として役立てるよう編集されたものである。なお本書は60年5月初版のものを一部改訂されたものである。

〔申込先〕 環境技術研究協会 〒530 大阪市北区天満2丁目1番20号(天満松茂ビル)

TEL 06-357-7611