

環境大気中の二酸化窒素の測定

Determination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere

篠塚 則子*・柄山 正樹*・早野 茂夫*

Noriko SHINOZUKA, Masaki KARAYAMA, Shigeo HAYANO

1 はじめに

大気中の窒素酸化物(主として二酸化窒素と一酸化窒素)の濃度は、固定発生源(工場)や移動発生源(自動車)からの排出濃度(数10~1000ppm)と異なり、通常0.01~0.1ppmであり、一般環境基準では、二酸化窒素の濃度は1時間値の1日平均値が0.02ppm以下と規定されている。このように環境大気中の窒素酸化物の濃度は小さいので、感度の良い測定法の開発が進められ、化学発光法によって0.005ppmまで検出できる装置¹⁾が市販されている。化学発光法は一酸化窒素とオゾンとの反応によって生ずる励起状態の二酸化窒素が、基底状態に移行するときに発光する化学発光の強度を測定して、試料中に含まれる一酸化窒素を測定する方法で、二酸化窒素はコンバーターで一酸化窒素に変換して測定する。化学発光法は感度が非常に高いので、現在のところ環境大気中の窒素酸化物の測定には最適の方法とみなされているが、測定できるのが一酸化窒素だけなので、二酸化窒素の一酸化窒素への変換効率、および変換するときの他の窒素酸化物の妨害が問題になると、装置が比較的大きくかつ高価(約300万円)なのが問題である。

現在市販されている環境大気中の窒素酸化物測定装置には主として、上述の化学発光法²⁾、ザルツマン試薬を用いる吸光光度法³⁾、および電気化学的方法(クーロメトリー)が採用されており、それぞれに特長を持っている。ザルツマン法は、ザルツマン試薬(N-(1-ナフチル)エチレンジアミン塩酸塩+スルファニル酸+氷酢酸)が二酸化窒素のみを選択的に吸収して赤紫色を呈するので、その吸光度を測定して二酸化窒素濃度を求める方法であり、検出感度は0.01ppmである。二酸化窒素の測定法として信頼性の高い方法であるが、窒素酸化物の濃度を求める場合には、試料を酸化剤溶液に通して一酸化窒素を二酸化窒素まで酸化してから測定しなければならない。クーロメトリーは、二酸化窒素を電気化学的に反応させ、その時流れた電気量から濃度を求める方法で、操作が比較的簡単で装置も小型だが、応答時間が長く、また妨害成分(二酸化硫黄)に注意が必要である。

微量分析において分析法とともに常に問題になるのは標準物質であり、窒素酸化物に関しても標準ガス発生機の製造やパーミエーションチューブを用いる標準ガスの供給に努力が払われている。二酸化窒素の場合、100ppm以下の濃度のボンベ入りガスは不安定で信頼性に欠けるため標準ガス発生機を用いる。標準ガス発生機は通常、目的ガスと希釈用ガスを流量比で混合希釈して一定濃度のガスを発生させる方式がとられているが、低濃度のガスの場合にはチェックが必要である。目下、最も精度の高い二酸化窒素ガスの発生法はパーミエーションチューブを用いる方法で、この方法は液化ガスを特定の品質のテフロン管に封入すると恒温で単位時間に管壁を貫通して拡散するガス量が一定になることを利用する。すなわち、パーミエーションチューブを恒温に保持しつつ希釈ガスを一定流速で送れば標準ガスを得ることができる。しかしこの方法も、パーミエーションチューブの重量減少を測定するなど操作はあまり簡単とはいえず、また長期の使用には耐ええない。

以上、環境大気中の窒素酸化物の分析について現状を簡単に記したが、著者等は前報⁴⁾でも述べたように、比較的廉価で簡単な方法として、溶媒濃縮—微分パルスポーラログラフの組合せによる環境大気中窒素酸化物の測定の可能性を検討するために、種々の溶媒の二酸化窒素濃縮率とその溶液のポーラログラフ的性質について調べたのでつぎに報告する。

2. 二酸化窒素の有機溶媒による捕集

二酸化窒素の吸収液として水溶液を用いた報告は多いが^{5), 6)}、溶液中での反応に問題が多いので、ここでは吸収液として、またポーラログラフ測定用溶媒として種々の有機溶媒を選び、二酸化窒素の吸収率を測定した。測定装置を図1に示す。二酸化窒素は標準ガス発生機(スタンダードテクノロジー社製SGGU-14)により、窒素ガスで希釈して必要濃度のガスを発生させ、ニードルバルブで一定流量に調整して吸収管(木下式ボールフィルタ-G2, 50ml)に導き、溶媒50mlに吸収させる。次にザルツマン試薬10mlを入れた同型の吸収管を通過させ、溶媒に未吸収の二酸化窒素を吸収させ比色法により定量する。2本の吸収管は25°Cの恒温水槽に入れて吸収液を

*東京大学生産技術研究所 附属計測技術開発センター

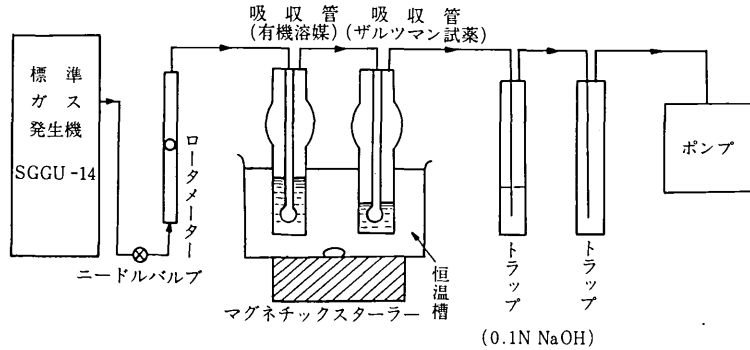


図1 ガス吸収装置の構成

定温に保った。なお、標準ガス発生機により発生させた二酸化窒素の濃度は実験の都度ザルツマン法により測定した。

吸収液としてはジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトニトリル、ヘキサメチルホスホルアミド等を用いたが、予備の実験により特に吸収率の良かった DMF と DMSO について、吸収率のガス流量、通気時間、ガス濃度などによる影響を測定した。使用した有機溶媒は特級試薬を蒸留し、水分含有量はいずれも 0.1% 以下である。吸収率の測定結果を表 1 に示す。DMF の吸収率は 94~89% と高かったが、DMSO は 70~64% であった。通気ガス濃度は、高い方が一般的には吸収率は良いが、ppm オーダーでは通気速度の大きい時以外は影響は少ない。通気時間と吸収率との関係を図 2 に示す。DMSO では通気時間による吸収率の変化はほとんどみられないが、DMF は、特に通気量の多い場合、通気初期に吸収率の減少が観察された。通気量が 100 ml/min と 200 ml/min では最終的な吸収率にはほとんど差がみられない。本装置を用い、有機溶媒吸収管を除いて直接ザルツマン試薬 10ml に二酸化窒素を通気した場合の、ザルツマン試薬溶液の吸収率は通気量 100 ml/min で 99%, 200 ml/min で 91%, 300 ml/min で 90.5% であった。通常、ザルツマン法により環境大気中二酸化窒素を分析する場合通気量は 400 ml/min で、捕集率は 95% 以上が要求されている。したがって、本装置による捕集率は少々低いと思われるが、DMF はザルツマン試薬とはほぼ同じ捕集率が得られたことになる。

一酸化窒素の前記 2 種類の溶媒への吸収率を予備的に調べた結果、次のようになった。

一酸化窒素濃度 18.7ppm 通気量 300 ml/min
 通気時間 15分 島津製作所製化学発光式窒素酸化物分析計で測定、吸収液 50ml

溶媒	出口ガス濃度
DMF	18.5 ppm
DMSO	18.7 ppm

これにより、DMF、DMSO は一酸化窒素を吸収しないことが明らかである。

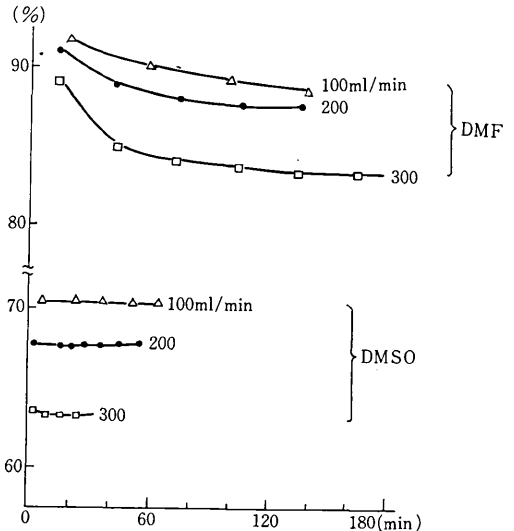


図2 通気時間と吸収率の関係

表1 吸収率の通気速度による変化

吸収液	通気速度 (ml/min)	通気時間 (min)	吸収ガス濃度 (ppm)	通気後ガス濃度 (ppm)	吸収率 (%)
DMF	100	40	2.65	0.22	91.7
		45	2.95	0.17	94.2
	200	30	3.42	0.30	91.2
		30	2.99	0.22	92.6
	300	30	3.43	0.36	89.5
		30	2.38	0.26	89.1
DMSO	100	12	2.97	0.88	70.4
		15	4.20	1.24	70.5
	200	6	5.72	1.88	67.1
		7	3.23	1.04	67.8
	300	5	6.99	2.37	66.1
		5	3.90	1.38	64.6
		6	3.06	1.10	64.1

二酸化窒素の測定法として良く知られているヤコブス・ホックイザー法⁵⁾は、水酸化ナトリウム溶液を吸収液として大気中の二酸化窒素を捕集し生成する亜硝酸イオンを発色試薬によって呈色させ比色定量する方法である。また、フェノールジスルホン酸法⁶⁾では窒素酸化物を硫酸酸性過酸化水素液に吸収させる。これら水溶液による

二酸化窒素の捕集率については研究者によって数値にかなりの相違がみられる。その主な原因は、バブラーその他装置の相異によると思われるが、溶解の時の亜硝酸イオンや硝酸イオンへの変換にも基因する。

DMF, DMSOを用いた二酸化窒素の捕集率の測定から、これらの溶媒は二酸化窒素捕集剤として充分使用できることがわかったが、上記水溶液の例からも明らかに溶媒中の水分が大きく影響することが予想される。またどのような化学種として吸収されているか興味深い。この点に関しては後で少しふれることにする。

3. 微分パルスポーラログラフィーによる二酸化窒素の定量

溶媒に吸収された二酸化窒素を定量する方法はいくつか考えられるが、ここでは操作が比較的簡単で、連続測定に組み込み易く、感度の高い方法として、電気化学的分析法の一つである微分パルスポーラログラフィーによる定量を試みた。微分パルスポーラログラフィーは通常の直流ポーラログラフィーと異なり、滴下水銀電極の水銀滴の落下直前にパルス電圧を加え、妨害となる充電電流の影響を小さくして電解電流を測定する方法なので感度が高く、 10^{-7} mol/l 位まで測定が可能である。

二酸化窒素を吸収させた溶液を、前処理を行わず直接ポーラログラフ測定ができれば、操作は非常に簡単である。有機溶媒中での二酸化窒素の電気化学的挙動に関する報告はほとんどないので、まず、支持電解質を加えたDMF, またはDMSO溶液を脱気し、二酸化窒素を吸収させて微分パルスポーラログラフを測定し、定量の可能性を検討した。微分パルスポーラログラム装置として、Princeton Applied Research社製PAR 170型 Electrochemistry Systemを用い、滴下水銀電極、飽和カロメル参照電極、白金板対極でポーラログラムを測定した。支持電解質として0.01 mol/lのテトラエチルアンモニウム過塩素酸塩を加えた。DMF溶液についての結果を図3に示す。溶液中の酸素(-0.8V vs. SCE)が測定の際妨害になるので、高純度窒素またはヘリウムを通気して除酸素を行った。DMF溶液では-0.65V, DMSOでは-0.60V(いずれも対飽和カロメル電極)に明確なピークが認められ、ピーク高さは通気時間にはほぼ比例した。試料溶液の脱気は通常、二酸化窒素を吸収させる前に行ったが、二酸化窒素吸収の後にヘリウムなどを通気して脱気しても、溶液濃度が低い場合にはピーク高さに変化はみられない。しかし高濃度の溶液については明らかなピーク高さの減少が観察された。直流ポーラログラフ測定により、得られたピークは還元反応に対応することがわかった。

非水溶液系に吸収された二酸化窒素は、溶液中に存在する微量の水分の影響を受けて一部亜硝酸イオンや硝酸イオンになったり、また溶媒と反応したり、複雑な化学

反応を起こすため、電極反応の解析は難しい場合が多い。

水溶液系に吸収された二酸化窒素は一部亜硝酸イオンとなるが、水溶液中の亜硝酸イオンの電気化学的挙動に関しては報告がかなりある。酸性溶液中の一定PH範囲では-1V附近に亜硝酸イオンの一電子還元波がみられる⁷⁾し、また電気化学的活性中間体 $H_2NO_2^+$ を経て NH_2OH になるという報告もある⁸⁾。

非水溶液中における亜硝酸イオンの電気化学的酸化反応に関しては、Arvía等⁹⁾がDMSOおよびアセニトリルを用いて詳細な検討を加えている。彼等によれば、亜硝酸イオンのDMSO中での挙動は次の様に推定されている。

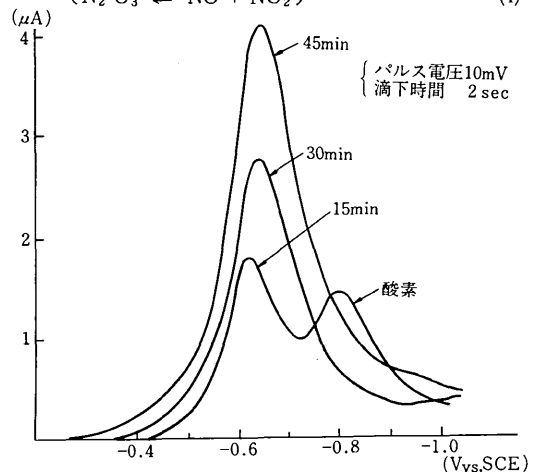
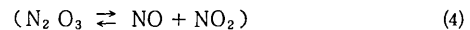
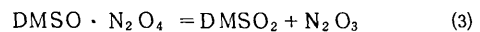
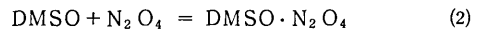
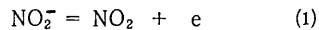
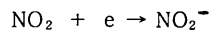


図3 二酸化窒素のDMF溶液の微分パルスポーラログラフ

これらの過程は全てが解明済みというわけではないが、二酸化窒素の還元過程の推定には参考にすることができる。彼等は(1)に対応する還元反応を確認できなかったが、現在までの報告や実験結果から、-0.6V附近のピークは、



の還元反応に対応すると考えられるが、まだはっきりしていない。図3のポーラログラムは二酸化窒素濃度が比較的高く、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/lの溶液のものである。さらに高濃度の溶液ではポーラログラムの形が全く変わってしまう場合もあり、濃度によって反応の異なることが予想される。

有機溶媒中の二酸化窒素の溶解状態についても、ほとんど明らかにされていない。高濃度の二酸化窒素では二量体の濃度もふえているので、DMSO溶液では一部、 $DMSO_2$ となっている可能性も考えられる。また、濃度が比較的高い時には、ヘリウム等の通気によって二酸化

窒素の濃度が減少することから、DMF 中では溶解した二酸化窒素がすべて同一の状態であるとは限らない。溶媒に捕集された二酸化窒素については、その電気化学的反応の解明とともにさらに検討が必要である。

微分パルスポーラログラフによる二酸化窒素の定量で妨害になるものには上記の酸素のほか二酸化硫黄がある。二酸化硫黄はDMSOに良く吸収され¹⁰⁾、還元電位も二酸化窒素にかなり近いので、実際に環境大気进行分析する際にはもっとも問題になる成分であり、その影響を調べなければならないであろう。

4. ま と め

環境大気中の二酸化窒素を定量することを目的として、種々の有機溶媒の捕集剤としての可能性を検討した結果、DMF はほぼザルツマン試薬と同様に二酸化窒素を捕集することがわかった。また、DMF およびDMSO中の二酸化窒素は微分パルスポーラログラムに濃度に比例したピークを生じ、定量できることが明らかになった。微分パルスポーラログラフの感度は吸光光度法を用いるザルツマン法の感度と同程度なので、酸素や二酸化硫黄などの他成分の影響を除くことができれば、DMF に捕集し微分パルスポーラログラフで定量する方法で、環境大気中の二酸化窒素を分析することが可能である。

二酸化窒素0.01ppm 含有の大気を試料として測定する場合、ザルツマン法と同じ条件、すなわち吸収液(DMF) 10ml、流速400 ml/minとすると、微分パルスポーラログラフの感度 4×10^{-7} mol/l, DMF への吸収

率90%で、約30分の通気濃縮が必要である。

実用分析法として上記の方法を用いる場合問題になるのは、有機溶媒の純度、特に水分の含有量の二酸化窒素測定値への影響である。有機溶媒は空気中の水分を吸収しやすいので影響が大きければ取扱いに注意を要する。また、他の環境大気汚染物質、特に二酸化硫黄の影響が予想される。今後、これらが二酸化窒素定量におよぼす影響について調べると同時に、必要な前処理法を検討する予定である。

(1977年1月6日受理)

参 考 文 献

- 1) R. E. Baumgardner, T. A. Clark, R. K. Stevens, *Env. Sci. Tech.*, **9**, 67 (1975)
- 2) A. Fontijn, A. J. Sabadell, R. J. Ranco, *Anal. Chem.*, **42**, 575 (1970)
- 3) B. E. Saltzman, *Anal. Chem.*, **26**, 1949 (1954)
- 4) 早野茂夫, *生産研究*, **27**, 102 (1975)
- 5) M. B. Jacobs, S. Hochheiser, *Anal. Chem.*, **30**, 426 (1958)
- 6) Anon, ASTM, ASTM Designation: D1608-60, 81-5 (1960)
- 7) 黒田大介, 奥田秀雄, *科学と工業*, **40**, 359 (1966)
- 8) D. L. Ehman, D. T. Sawyer, *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 541 (1968)
- 9) J. A. Wargon, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **17**, 649 (1972)
C. E. Castellano, A. J. Calandra, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **19**, 701 (1974)
- 10) R. W. Garber, C. E. Wilson, *Anal. Chem.*, **44**, 1357 (1972)

