

大気中の窒素酸化物の測定

Determination of Atmospheric Nitrogen Oxides

早野茂夫*

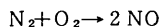
Shigeo HAYANO

昭和45年7月に発生した杉並区の立正高校における光化学スモッグの被害、つづいて昭和47年中野区石神井南中学校における被害により、光化学スモッグの問題は国民の間に大きい関心を引き起こした。窒素酸化物は光化学スモッグの原因物質のひとつと考えられており、昭和48年度にこれに関する環境基準が設けられた。これによると、大気中の二酸化窒素の濃度は、1時間値の1日平均値が0.02ppm以下であることとわられている。現状に即して見れば、この基準はすこぶる厳しいものであって、たとえば昨年2月における当研究所構内の分析値は0.03~0.04ppmとなっており、現在でもこの値はあまり変わらない。環境基準を達成するためには、窒素酸化物の発生源に対する規制を実施しなければならない。このため昭和48年以降、発電所、事業所等のボイラ、金属加工、熱処理用の加熱炉、石油製品、化学製品製造用加熱炉あるいは硝酸製造施設に対する排出基準が設定され、最近に至り、セメント工場、ガラス製造工場が追加された。以上はいずれも固定発生源に対するものであるが、移動発生源である自動車に対しては、昭和47年にいわゆる50年規制が設定された。これは50年4月以降に生産される乗用車に関しては窒素酸化物排出量1.2g/km、51年4月以降には0.25g/kmを許容限度とするものである。しかしながら、わが国の自動車工業の技術の進捗状況はこれらの設定目標を達成するに至っておらず、昨年12月末の中公審総合部会において、51年度規制を2年延期し、その間、暫定規制値として窒素酸化物の排出量を0.6g/km以下とすることが答申された。以上のように、窒素酸化物の排出を低下させるため、排出源における処理法(脱硝技術)の開発、ならびに窒素酸化物の排出量の少ない自動車用エンジンの開発が緊急課題として要請されている。

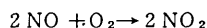
光化学スモッグにおける窒素酸化物の役割

高温燃焼の際に、大気中に含まれる窒素と酸素が化合して一酸化窒素を形成する反応の速さは低温の場合に比べ大巾に促進される。たとえば下記の反応における平衡濃度は、一酸化窒素として20℃では1/1000ppm

以下であったものが、400℃では0.3ppm、1500℃では3000ppmに増大する。

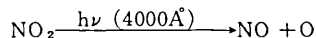


通常の状態では一酸化窒素が大気中の酸素により二酸化窒素を形成する反応速度は遅い。だが、大気中に

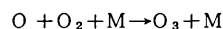


第三物質、たとえばペルオキシアシルナイトレート(PAN)が存在する場合には上の反応は大いに加速され、大気中の二酸化窒素の濃度は増加する。

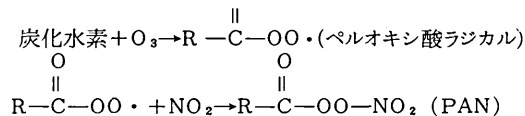
二酸化窒素が解離して一酸化窒素と原子状酸素を生成するのに要するエネルギーは72kcal/molであり、二酸化窒素が大気中に存在する場合に、このエネルギーは太陽光により与えられる。



これによって生成した原子状酸素は、触媒の存在下でオゾンを生産する。



オゾンは一酸化窒素と反応して二酸化窒素をすみやかに生成する。上の三つの反応はこれまでくわしく検討されており、いずれも速い反応であり、事実上平衡状態にあると考えて良い。しかしながらこの系に炭化水素が入って来ると、上の平衡のバランスがくずされ、大気中にPANあるいは二酸化窒素が蓄積されるようになると考えられている。



このPANは、ロスアンゼルス市の光化学スモッグの原因解明の過程で捕捉された物質で、化合物Xと呼ばれていたものであるが、1956年から1959年の間に、E. R. StephensならびにW. E. Scottによって、はじめて構造が確定された。PANの類縁物質はいずれも人体の粘膜に対する刺激性が強く、なかでもペルオキシベンゾイルナイトレートはホルムアルデヒドの200倍も刺激性があるといわれている。

大気汚染監視の観点からは、一酸化窒素と二酸化窒素の両者を総称してNOxあるいはNOxとし、オゾンとPANの類縁化合物の和を光化学オキシダントと表わす

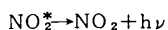
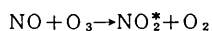
* 東京大学生産技術研究所 第4部

ことになっている。

窒素酸化物の測定技術

発生源におけるNO_xの濃度は、通常100～1000ppmであるが、場合により数千ppmに及ぶことがある。発生源とくに移動発生源(自動車排気)におけるNO_x濃度は変動し易いので、これを正確に捕捉するには迅速・連続分析法が必要とされる。これに比べ、環境大気中のNO_x濃度は通常0.01～0.1ppmであり、汚染のもっとも激しい場合でも1ppmに達することはまず考えられない。このような次第で、環境大気中のNO_x濃度の測定は微量分析の関係する分野に入る。わが国では、窒素酸化物の測定技術に関しても、測定機器を生産するメーカーが中心となり、標準的な測定機器の開発のための努力がつつけられている。とくに測定器の較正のため必要不可欠な標準ガス発生機、あるいは標準ガスについては、数社がそれぞれ自社の技術を提供し、このための特殊会社を設立して国家的な要請に対処している。

大気中のNO_x測定に関しては、わが国ではザルツマン法と化学発光法が多く採用されている。前者に約10年前に提案された化学的方法であって、試料大気を発色試薬(N-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩+スルファニル酸+酢酸)の混合液に一定量を一定時間通じ、生成した橙色の濃度を測定する方法¹⁾である。この方法では吸収された二酸化窒素が、亜硝酸イオン(NO₂⁻)に変化する割合に関して意見が分れており、ザルツマンは0.72を、わが国のJISでは0.5を採用している。これに対し、後者は自動車排気中のNO_xの測定のために開発された物理的方法²⁾である。これは一酸化窒素をオゾンで酸化したときに生成する二酸化窒素の一部が励起状態にあり、それが基底状態に移るときに発生する光を測定するものである。



この発光は600～3000nmにひろがる連続スペクトルを持っているが、光電子増倍管を零下20℃に冷却して感度の向上をはかっている。化学発光法は大気中のNO_xの連続測定に現在では最適の方法とみなされているが、価格が比較的に高価なために、多数の固定観測局に設置するためには難点がある。

われわれの研究計画

以上の認識に立って、窒素酸化物の連続微量分析のための新しい方法が具備すべき条件として、従来の方法に比べ低廉の価格で測定が実施でき、測定結果が比較的連続的の監視体制の中に組み込まれ易いもの考えた。これに該当するもののひとつに電気分析的手法がある。窒素酸化物を二酸化窒素に変換しアルカリ性溶液に吸収させると亜硝酸イオンを生じるが、これのpH

を酸性に戻しポーラログラフによって測定すると1～10ppmのNO_xを含む大気の分析が可能であるという報告³⁾がある。

NO_xの分析感度を向上させるためには、アルカリ水溶液ばかりでなく、その他の多くの溶媒に関し、まず溶解度を測定する必要がある。つぎに濃縮率のもっとも高い液に捕集した窒素酸化物の電気化学的な性質を検出し、最良の測定方法を決定するという手順となる。以上の計画を実施するため、標準ガス発生機、信頼性の高いNO_xモニターとしての化学発光法によるNO_x分析装置、ガス輸送用定量ポンプ、高感度のポーラログラフィー等が必要とされた。

現段階は予備の実験がほぼ終了した所であるが、これまでの知見をまとめるとつぎのようになる。

1) 濃縮用の溶媒としてジメチルホルムアミド(DMF)アセトニトリル、ジメチルスルホオキシド(DMSO)、ヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)を用いて、15ppmならびに199ppmの二酸化窒素を含む窒素ガスを吸収させ、二酸化窒素の吸収率を測定した。この結果DMFとDMSOは二酸化窒素を非常に良く吸収、濃縮するが、アセトニトリルあるいはHMPAには問題があることが分った。

2) DMFに濃縮した二酸化窒素は、支持電解質として過塩素リチウムを加え、パルスポーラログラフにより測定すると-1.7Volt vs. SCEに、二酸化窒素の濃度に比例する明瞭な波を生じる。試料大気の濃度で表わした検出限界は今後検討する予定である。C. E. Castellanoによると、アセトニトリル中での亜硝酸イオンから二酸化窒素の酸化半波電位は+0.3Volt vs. SCEである。⁴⁾ これらを考慮すると、指示電極として白金電極を用いれば、+0.2Volt vs. SCE付近に二酸化窒素の還元的第一波が観測されると期待される。-1.7Voltの波は亜硝酸イオンの還元波(第二波)と考えられるので、両波を比較すれば溶液中に含まれる二酸化窒素と亜硝酸イオンの割合が推定できる。

実験の今後の課題としては、二酸化窒素の有機溶媒濃縮に関する熱力学的データの確定、濃縮容器の形状、濃縮容器中の吹込器の毛管径の影響の測定、リング・ディスク電極による二酸化窒素から亜硝酸イオンへの還元反応、あるいはそれにつづく還元反応の研究、電極材料の検討などがある。(1975年1月27日受理)

参考文献

- 1) B. E. Saltzman *Anal. Chem.*, 26, 1949 (1954)
- 2) A. Fontijn, A. J. Sabadell, R. J. Ranco, *Anal. Chem.*, 42, 575 (1970)
- 3) 黒田大介, 奥田英雄, 科学と工業, 40, 359 (1966)
- 4) C. E. Castellano, A. J. Calandra, A. J. Aria, *Electrochim. Acta*, 19, 701 (1974)