

# 化学発光によるNOの測定

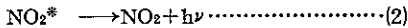
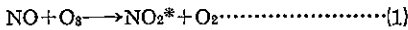
猪越 幸雄\* 池田 正道\* 山本 龍夫\*  
篠崎 善治\*

(\*東京都立アイソトープ総合研究所)

## 1 はじめに

大気中の NO<sub>x</sub> は炭化水素とともに光化学スモッグの主な原因の一つであり、その正確な測定法の開発が望まれている。従来の NO<sub>x</sub> 測定は一般にザルツマン試薬が用いられているが、その測定法は NO<sub>2</sub> の幾%が実際に溶液中で反応するか、また NO は一度 NO<sub>2</sub> に酸化して測定する必要があるが定量的に酸化されるかなど本質的な点で問題点が完全に解明されていない。さらに反応液の交換など保守点検もかなり大変である。

最近 NO の新しい測定法として、NO と O<sub>3</sub> との化学発光を利用する方法が開発された<sup>1)</sup>。すなわち(1)、(2)式に示されるように、



NO と O<sub>3</sub> が反応して NO<sub>2</sub> を生成する過程で 5900 Å ~ 25000 Å の発光を伴う<sup>2),3)</sup>。この発光強度は、NO と比較して O<sub>3</sub> 過剰の場合に NO 濃度に比例することから、逆に発光強度を測定することにより NO の濃度が測定できる。また、NO<sub>2</sub> を一度 NO に還元することにより NO<sub>x</sub> 計としても可能である。さらにレスポンスが早いので連続測定装置として最適であり、大気汚染モニターとしてのほか、自動車排気ガス、煙道ガス濃度測定用としても最適

と思われる。

そこでわれわれは、大気中の NO を測定する目的で化学発光方式による NO の検出限度、および空気中に存在する他物質の影響について実験したので報告する。

## 2 方 法

全体の流路図を図1に示す。オゾンは酸素ボンベからの O<sub>2</sub> ガスを水銀バブラーにより常に大気圧に保ちながらオゾンナイザーに導くことによって得られ、フローメーター、ニードルバルブを経て反応容器に流れる。

一方 NO は、まず N<sub>2</sub> キャリアーガスを希釈用フラスコを経て反応容器に流しておく。このとき酸素ガスと同様に水銀バブラーにより希釈用フラスコ内は大気圧に保つ。次にコック切替えによりあらかじめ 16ml の標準容器に入れておいた NO ガスを、N<sub>2</sub> キャリアーガスをもって希釈用フラスコに送り込む。反応管内で NO と O<sub>3</sub> が反応した後に 100l/min の真空ポンプで排気される。

希釈用フラスコ内の NO 濃度はフラスコ内の圧力を一定に保つこと、および NO ガスを十分にかくはんして均一にするために、たえず N<sub>2</sub> ガスが補充される。このような条件では反応容器内に流れる (NO+N<sub>2</sub>) ガスの流量は常に一定であり、反応管内の NO 濃度は(3)式に示されるような数式で、

$$C = C_0 \cdot e^{-\frac{Qt}{V}} \dots\dots\dots(3)$$

- C<sub>0</sub>: NO 初濃度
- Q: N<sub>2</sub> ガス流量
- V: 希釈用フラスコ体積
- t: 経過時刻

求めることができる。C は経過時刻 t における希釈用フラスコ内の NO 濃度である。O<sub>3</sub> が過剰な場合 NO 濃度 C と発光電流 I は比例することから、

図1 流路図

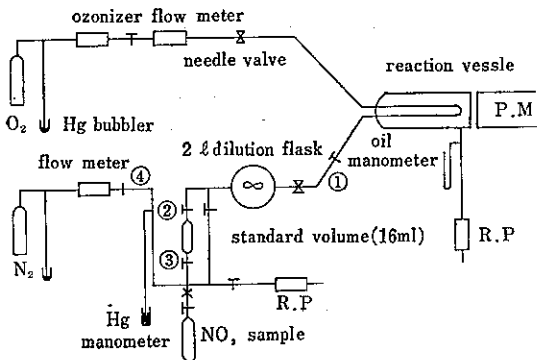
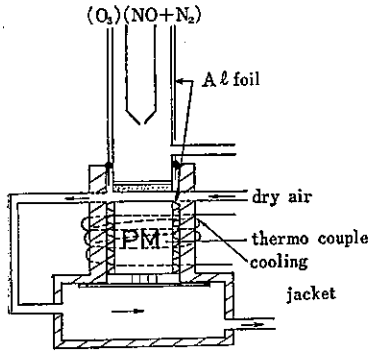


図2 反応容器と検出部分



$$I_0 \propto C_0$$

$$I \propto C$$

$$k = \frac{V}{Q}$$

$$\ln I = \ln I_0 - kt \quad (4)$$

(4)式のようになる。このようにして発光電流よりNO濃度を知ることができる。

反応容器と検出部分を図2に示す。反応容器は直径5cm、長さ25cmのバイレックスガラス製で底面には6000Å以下の光をカットするために東芝VR-60フィルターがはりつけてある。また集光効率をあげるために反応管の周囲をアルミ箔でおおってある。

(O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>), (N<sub>2</sub>+NO)のそれぞれのノズルの先端は約1mmφで二つのノズルの先端と底面との距離は約40mmである。

光電子増倍管としては比較的長波長側により高い量子効率をもつEMI-9558QBを使用した。印加電圧は1200Vで実験した。S/N比をよくすることにより検出限度をよくすることができるが、そのための有効な方法の一つに光電子増倍管を冷却する方法がある。そこで簡単な冷却装置を作った。装置の概略は次のとおりである。光電子増倍管の側面とアルミケースの僅かな隙間をアルミ箔でうずめて冷却の際の熱伝導をよくした。アルミケースの外側の周囲を銅管でスパイラル状に巻き、その上を断熱材でおおった。銅管中にドライアイスで冷やされたアルコールを循環ポンプで流すことにより、また途中にヒーターを入れることにより-40°C~室温まで温度制御ができた。なお霜の影響を除くために、光電子増倍管の受光面、ソケットの部分に乾燥空気、または乾燥窒素を流した。

CO, NOは高千穂化学のものをそのまま使用した。ベンゼン, トルエンは最純のものを脱気してから使用した。NO<sub>2</sub>はドライアイス温度で凍結脱気してNOを分離して使用した。

### 3 結果および考察

#### (1) 光電子増倍管の冷却効果

1200Vの印加電圧で、室温における暗電流は7~8mμAであるが、温度を下げることにより効果的に暗電流を下げるができる。0°Cで3mμA, -15°Cで0.3~0.4mμAで、これ以上温度を低くしても暗電流はほとんど変わらないことから実用的には-15°C程度で十分である。したがって低温にすることで約20倍程度検出限度をよくすることが可能である。

#### (2) 発光電流の経時変化

N<sub>2</sub>流量は1200ml/min, 光電子増倍管の温度-25°Cでの発光電流の経時変化を示す。図3から明らかなように暗電流までよい直線性, 平行性を示している。NOの初濃度はそれぞれ61, 30, 12ppmである。

#### (3) NO初濃度と発光電流

NOの初濃度を種々かえたときの発光電流I<sub>0</sub>の関係を図4に示す。各初濃度に対するI<sub>0</sub>は0点外挿して求めた。NOの初濃度1ppm~100ppmまでよい直線性を示しており、勾配も45°でNO濃度と電流値が対応して

図3 発光電流の経時変化

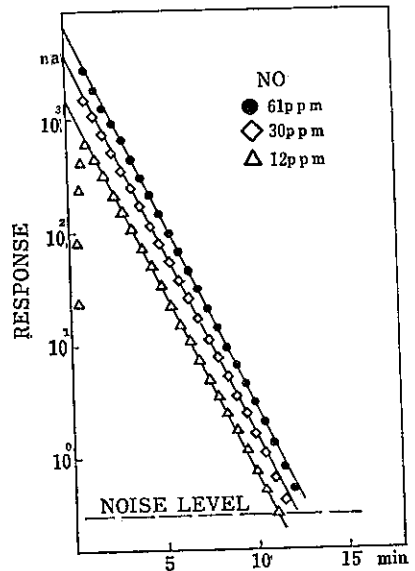


図4 NO初濃度と発光電流 $I_0$ の関係

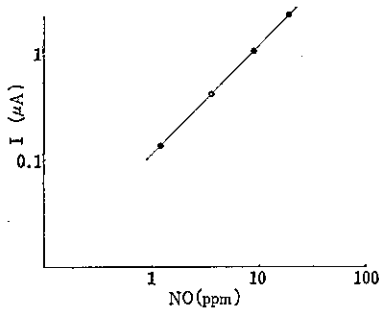
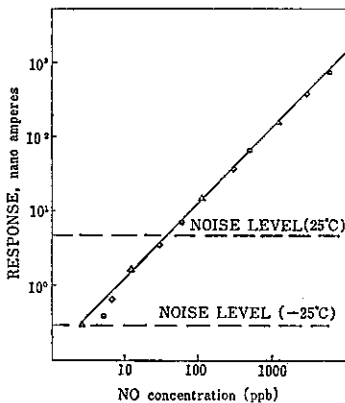


図5 NO濃度と発光電流の関係



いることがわかる。

(4) NO濃度と発光電流の関係

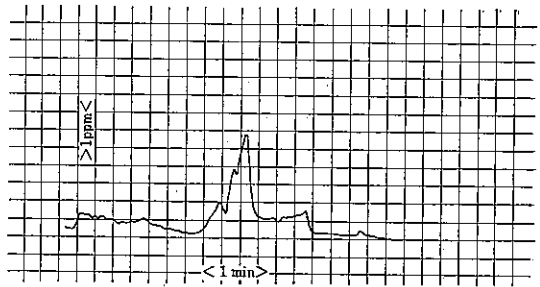
図5から明らかなように100ppm~10ppbまでよい直線性を示している。室温における検出限度は~40ppb, -25°Cの検出限度は~3ppbである。

(5) 妨害物質の影響

大気中のNOを測定する場合にはNOの他にCO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, 炭化水素, その他の物質のNOの化学発光に対する影響について考慮しなければならない。Arthur Fontijnらは、これらの一部について考慮している。そこでわれわれは現在市販されているガソリン中に約30%のベンゼン, トルエン, キシレン等が混合されているのでベンゼン, トルエン, CO, NO<sub>2</sub>について検討した。これらの物質が単独で存在する時の発光を, NOのそれと比較したのが下表である。

NOと共存物質の発光効率比	
NO <sub>2</sub>	~0.03
CO	~0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	~0

図6 NO濃度の経時変化(実験室)



CO, ベンゼン, トルエンの発光は認められなかった。NO<sub>2</sub>に関して Fontijn らはNO<sub>2</sub> 9 ppmでもNO 10 ppbの測定に何の影響も与えないと報告している。NO<sub>2</sub>の影響についてはさらに検討する必要がある。

図6は実験室でわざとガソリン発電機を作動させたときの実験室内のNO濃度の経時変化を示す。この図より1分間の中の濃度変化にも十分対応しており, 応答速度が早いことがわかる。

4 結 論

以上の実験の結果検出限度は室温のとき~40ppb, -25°Cの時は~3ppbであった。妨害物質はNO<sub>2</sub>についてさらに検討する必要があるが, 他物質については無視できる。

化学発光法による測定法は, ①測定感度が高く, データの信頼性が高い。②レスポンスが早く連続瞬間測定に適する。③試薬の調製の必要がなく操作・保守が容易などの利点があげられるが, オゾンにより真空ポンプが損傷する欠点がある。この点は, 真空ポンプと反応管の間にオゾントラップを接続することによって解決できる。また一般に大気汚染モニターのような測定器の校正には低濃度標準ガスにより求めるのが望ましいが, 低濃度の標準ガスを作ることはポンペ内壁の吸着などのため非常に困難であり, 測定器の校正に問題がある。しかしながら希釈フラスコを用いた方式ではppbまで正確な校正が可能であり, 他のNO計の校正にも利用できる。

以上述べたように化学発光方式は, NOの新しい測定法として非常に有望であると思われる。

参 考 文 献

- 1) A. Fontijn, A. J. Sabadell, R. J. Ronco,  
Anal. Chem, 42, 579 (1970).
- 2) M. A. A. Clyne, B.A. Thrush, and R. P.

- Wayne, Trans. Farad Soc., 60, 359 (1964).
- 3) P.N Clough and B. A. Thrush, *ibid.*, 63,  
915 (1967).