

大気中窒素酸化物測定法の検討

——とくに硫酸酸性過マンガン酸カリウムによる一酸化窒素の酸化について——

泉川 碩雄 朝来野 国彦 中野 欣嗣
大平 俊男

1. はじめに

環境大気中窒素酸化物 (NOx) の連続測定機としては、ザルツマン試薬を用いる吸光光度法に基づくものと最近使用され始めた一酸化窒素 (NO) とオゾン (O₃) との反応によって生ずる発光の強度を測定する化学発光法に基づくものが主なものである。この両測定法に基づく測定機は日本工業規格 JIS B 7953 「大気中窒素酸化物自動計測器」中に規定されている。吸光光度法は NOx の環境基準の標準測定法に指定されているもので、モニタリング用自動測定機および手分析法に従来から広く使用されているものである。しかし、この測定法には、ザルツマン試薬による二酸化窒素 (NO₂) の捕集率、NO₂ の NO₂⁻ への転換係数 (ザルツマン係数)、ザルツマン試薬の安定性、それに、NO はザルツマン試薬と反応しないので適当な酸化剤を用い NO₂ に酸化して測定しなければならず、この NO の酸化率の問題など、いくつかの問題点が指摘されている。

化学発光法は NO の選択的な測定法であり、NO₂ は、コンバータを通し NO に転換し測定する。この方法は、上記吸光光度法で挙げられた問題の考慮の必要もなく、しかも応答速度が速く、NO の広い濃度範囲にわたり、直線的応答を高感度で示す。さらに吸光光度法のように発色液や酸化液を用いない、いわゆる乾式法であるため、保守の面ですぐれているなどの特徴がある。したがって、NO₂ コンバータの効率が十分ならば、NOx の測定精度は吸光光度法に比べ高いものとなり、今後広く使用されるものと思われる。

このように吸光光度法は NO₂ を対照とし、化学発光法は NO を対照としており、両測定法により得られる NOx 測定結果は、必ずしも等しいものとならず、両者が併用されたり、今後化学発光法によるモニタリングが普及した場合、従来からの吸光光度法測定値の取扱いがむずかしくなる。

筆者らは、両測定法における測定精度、および測定値

相互の関連性を求めるための基礎実験を行ったので報告する。

2. 実 験

(1) 実験概要

ア. 実験用 NO, NO₂ 標準ガスのバッグ中での安定性

この実験に使用する NO, NO₂ ガスの調整は、中野ら¹⁾が報告しているバッグ法により、高濃度 NO, NO₂ ガスを希釈することで行った。ここでは、希釈 NO, NO₂ ガスのバッグ中での安定性について検討した。

イ. 硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液による NO の酸化率

吸光光度法に基づく自動測定機は、NO の NO₂ への酸化剤として、JIS および環境基準の標準測定法²⁾とも、2.5%—硫酸—過マンガン酸カリウム (KMnO₄—H₂SO₄) 溶液を、図 4 の酸化びんに入れて用いている。手分析法においても、同様の酸化剤をミゼットインピンジャーに入れて用いている。

この KMnO₄—H₂SO₄ による NO の酸化率は、不完全で約 70~80% と報告されている²⁾³⁾。したがって、NO を選択的に測定する化学発光法との間に差異が現われることになる。

ここでは、この酸化剤を図 4 の酸化びん、およびミゼットインピンジャーに入れ使用した場合の酸化率を、次の項目について検討した。

(ア) KMnO₄—H₂SO₄ 溶液の温度

(イ) 試料空気の酸化液中でのパブリングの深さ

(ウ) 試料空気の通気速度

(エ) KMnO₄ の濃度

ウ. NOx 自動測定機の吸光光度法と化学発光法との関係

吸光光度法および、化学発光法に基づく NOx 自動測定機にバッグ法により調整した NO, NO₂ ガスを通気し

た場合の両測定値の関係について検討した。

(2) 実験装置および器具

・希釈用バッグ

NO_x の安定実験に使用したバッグの材質は次の3種類である。

四弗化ビニル (テドラー)

四弗化エチレン (テフロン)

ポリエチレンテレフタレート (マイラー) の内面をアルミコーティングしたもの (ルミラー)。

これらのバッグは縦横 1 m で、容量が約 150ℓ で、テフロン製口金を 1 個取り付けたものである。

・化学発光法 NO_x 自動測定機

Bendix Model 8101-B

測定機の校正は、紫外線ランプ、活性炭層、ソーダ石灰層を通した室内空気、および 3.4ppm NO/N₂ 標準ガス (高千穂製) を用いて行った。

・吸光度法 NO_x 自動測定機

実験に使用した NO_x 自動測定機は次の四機種である。

電気化学製 GP-5B

紀本電子製 KBN-2R

京都電子製 NX-15

柳本製 TGA-202

これらの自動測定機は、各社指定の方法により調整した等価液で静的校正をし用いた。なお、ザルツマン係数は、各測定機とも 0.72 である。

(3) 実験方法および結果

ア. 実験用 NO, NO₂ 標準ガスのバッグ中での安定性

(イ) 実験方法

テドラー、テフロン、メタルミーの各バッグは、実験に先立ち必要とするガス濃度により高目のガスを 24 時間充填、放置しバッグの内面を安定化する。

このバッグに 3180ppm の NO を図 1 に示した標準ガス調整装置を用い、高純度窒素ガスまたは空気希釈することにより 0.7ppm の NO ガス 100ℓ を調整する。

また、同様に 181ppm の NO₂ ガスを高純度窒素で希釈し 0.3ppm の NO₂ ガスを 100ℓ 調整する。

この調整ガスの経時変化を、化学発光法測定機で測定しバッグ中での NO, NO₂ ガスの安定性を調べる。

(ロ) 実験結果

図 1 標準ガス調整装置

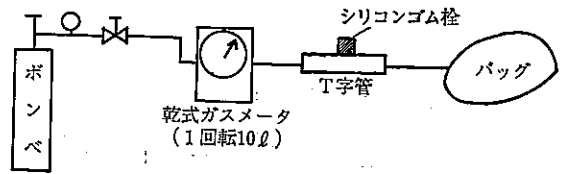


図 2 NO の減少率

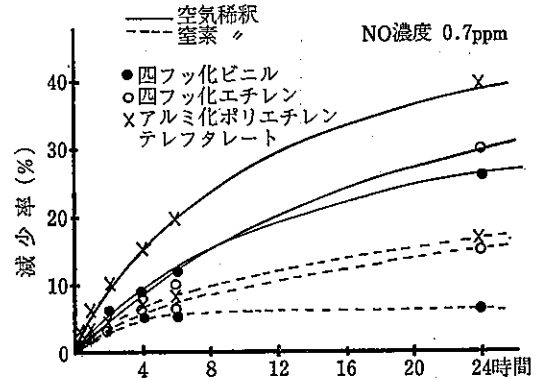


図 3 NO₂ の減少率

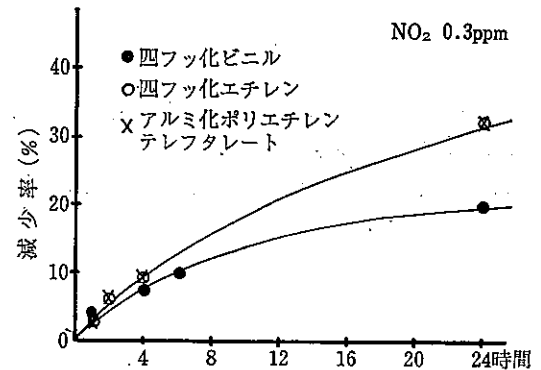


図 2 は NO の 3 種類のバッグでの経時変化を減少率で示したものである。

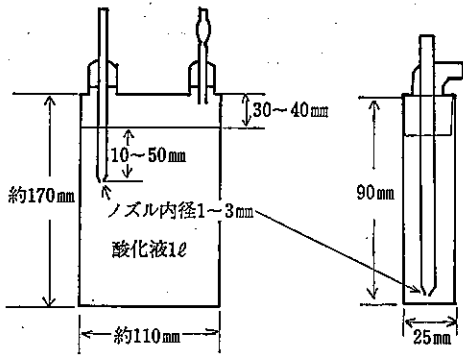
図 3 は NO₂ について同様に示したものである。

これによると、NO ガスの場合、濃度 0.7ppm、希釈ガスに窒素を用いた時の最も安定なバッグはテドラー製で、次がテフロン製であった。テドラーバッグの減少率は、1 時間で 2%、4 時間で 5%、24 時間で 6%であった。

NO の希釈ガスに空気を用いた時の安定性は、テドラーが最も安定であるが、空気酸化により減少率が大きくなり、1 時間で 3%、4 時間で 9%、24 時間で 26% の減少がみられた。

次に NO₂ ガスの場合濃度 0.3ppm、希釈ガスに窒素

図4 酸化びんおよびミゼットインピンジャー



を用いた時の最も安定なバッグは、NOと同様テドラー製で、1時間で4%、4時間で7%、24時間で20%の減少があった。

イ. 硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液によるNOの酸化率

(ア) $\text{KMnO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ 溶液の温度

⑦ 実験方法

2.5%— $\text{KMnO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ 酸化液を図4の酸化びん、又はミゼットインピンジャーに取る。

これを、実験装置(図5)の恒温水槽中に浸し、酸化液温度を調整する。

酸化液温度を一定条件に設定後、バッグ法により調整した、0.2、0.5、0.8ppm 附近のNOガスを、ダイヤフラムポンプを用い通気する。この酸化器通過前と通気後のNOx濃度を化学発光法測定機を用い測定する。

このNOx濃度をもとに、次式から酸化率を求める。

$$\text{NOの酸化率(\%)} = \frac{\text{酸化器通過後のNO}_x\text{濃度} - \text{酸化器通過前のNO}_x\text{濃度}}{\text{酸化器通過前のNO}_x\text{濃度}} \times 100$$

なお、実験条件は次のとおりである。

酸化器：酸化びん——ノズルの先端が液面より5cmで酸化びんの空間が4cmとなるように酸化液を入れたもので、容量は約1ℓである。

：ミゼットインピンジャー——酸化液を10ml入れたもの。

ノズル口径は酸化びん、ミゼットインピンジャー共に1mmである。

NOガス通気速度および時間：300ml/min 30分

酸化器設定温度：10、20、30℃

① 実験結果

酸化びんを用いた場合の酸化液温度と酸化率の関係を表1に示す。

インピンジャーの結果を表2に示す。

これによると酸化びんの場合の酸化率は10℃のとき約73%、20、30℃のとき約65%で、10℃のとき最も高い酸化率を示した。

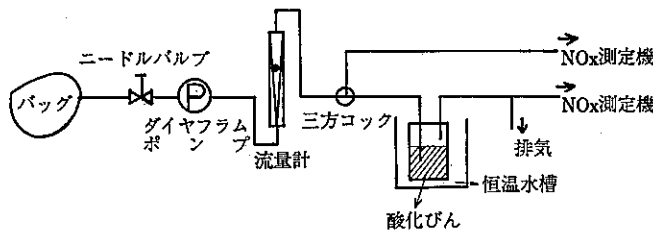
しかし、未酸化のNO濃度は液温の低い方が高くなっている。

次にインピンジャーの場合の酸化率は10℃のとき約60%、20、30℃のとき約68%で、液温の高い方が高い酸化率を示している。また、未酸化のNO濃度は、酸化びんと同様、液温の低い方が高く顕著に現われている。

(イ) 試料空気の酸化液中でのパブリングの深さ

⑦ 実験方法

図5 NOの酸化率実験装置



⑤ 酸化器出口からNOx測定機までの配管は内径6mm 長さ35cmのテフロン管を使用

表1 硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液によるNOの酸化率
(酸化びん)

酸化液 温度(℃)	液面からノズル先端までの長さ (cm)	通気速度 (ml/min)	酸化率	NO _x 濃 度					
				20pphm		50pphm		80pphm	
				前	後	前	後	前	後
10	5	300	NO	18.0	0.5	49.0	2.0	82.0	5.0
			NO ²	1.0	14.0	2.0	38.0	3.0	62.5
	酸化率 (%)		72.0		73.3		72.6		
	150	NO			50.5	0.5			
NO ²				1.0	36.0				
酸化率 (%)				69.3					
10	300	300	NO	18.0	0	48.0	0.5	81.0	2.5
			NO ²	0	13.0	1.0	37.0	4.0	62.5
	酸化率 (%)		72.0		75.0		72.3		
	150	NO			48.5	0			
NO ²				2.0	34.0				
酸化率 (%)				66.0					
20	5	300	NO	17.0	0.5	52.5	2.0	87.5	3.5
			NO ²	0	11.5	0	36.0	0	60.0
	酸化率 (%)		67.6		65.0		68.5		
	150	NO							
NO ²									
酸化率 (%)									
10	300	300	NO	18.0	0	53.0	0	87.0	0
			NO ₂	1.0	13.0	2.0	37.0	0	57.0
	酸化率 (%)		66.6		66.0		65.5		
	150	NO							
NO ₂									
酸化率 (%)									
30	5	300	NO	17.0	0	51.5	1.5	81.0	2.0
			NO ₂	1.0	12.5	0.5	33.5	2.0	55.0
	酸化率 (%)		67.5		64.0		65.4		
	150	NO			51.5	0.5			
NO ₂				0.5	30.0				
酸化率 (%)				57.3					
10	300	300	NO	17.0	0	49.5	0	82.5	1.0
			NO ₂	1.0	12.0	1.5	33.5	2.0	54.0
	酸化率 (%)		65.0		64.4		63.0		
	150	NO			51.0	0			
NO ₂				1.0	27.0				
酸化率 (%)				51.0					

表2 硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液によるNOの酸化率
(ミゼットインピンジャー)

酸化液 温度(℃)	通気速度 (ml/min)	酸化率	NOx 濃 度					
			20pphm		50pphm		80pphm	
			前	後	前	後	前	後
10	300	NO	18.5	4.0	49.5	13.5	79.5	23.0
		NO ₂	1.0	12.0	1.5	31.5	4.5	52.5
		酸化率(%)	59.6		60.6		60.4	
	150	NO			45.5	4.5		
		NO ₂			2.5	40.0		
		酸化率(%)			82.5			
20	300	NO	18.0	1.0	50.5	7.0	82.5	11.0
		NO ₂	0.5	13.0	1.0	35.5	1.5	56.7
		酸化率(%)	67.6		68.4		66.7	
	150	NO			50.0	1.5		
		NO ₂			1.5	39.5		
		酸化率(%)			76.0			
30	300	NO	16.5	2.0	49.0	5.5	79.5	11.0
		NO ₂	1.0	12.0	1.5	35.0	3.0	55.0
		酸化率(%)	66.7		68.5		65.5	
	150	NO			47.5	1.0		
		NO ₂			1.5	37.5		
		酸化率(%)			76.0			

ノズルの先端を液面より10cm, 空間を4cmに調整した酸化びんについて, 上記イ(ア)~(イ)と同方法により酸化率を求める。これを5cmの場合の結果と比較する。

④ 実験結果

結果を表1に示す。

これによると, バブリングの深さが5cmと10cmの酸化率は, 各液温とも, ほぼ等しい値を示している。未酸化のNO濃度は10cmの方が低くなっている。

(ウ) 試料空気の通気速度

⑦ 実験方法

イ(ア)~(イ)およびイ(i)~(i)で用意した酸化びんおよびインピンジャーに0.5ppm附近のNOガスを150ml/minで30分間通気した場合の酸化率を求める。

これを300ml/minの酸化率と比較する。

④ 実験結果

酸化びんの結果を表1に, インピンジャーの結果を表2に示す。

これによると, 酸化びんの酸化率は, 通気速度の速い方が高く, 液温が30℃で, バブリングの深さが5cmの場合, 300ml/minと150ml/minの差は7%, 10cmの場合13%であった。

この傾向は, 液温が10℃でも, 差が小さいが同様であった。

インピンジャーの酸化率は, 通気速度の速い方が高く, 150ml/minと300ml/minの差は, 液温10℃で約20%, 20, 30℃で約7%あった。

(エ) KMnO₄の濃度

⑦ 実験方法

2.5%—H₂SO₄溶液中のKMnO₄濃度を1, 2, 2.5, 3, 5%に調整した酸化液をイ(ア)~(イ)と同条件の酸化びんに入れ, この酸化液温度を20℃に設定する。これに0.6ppm附近のNOガスを300ml/minで30分間通気した場合の酸化率を求める。

④ 実験結果

表3 過マンガン酸カリウム濃度別
NO 酸化率

KMnO ₄ 濃度(%)	酸 化 率	NOx濃度(pphm)	
		前	後
1	NO	61.0	5.5
	NO ₂	2.0	44.0
	酸 化 率 (%)	69.0	
2	NO	61.0	3.0
	NO ₂	2.0	45.0
	酸 化 率 (%)	70.5	
2.5	NO	62.5	4.5
	NO ₂	2.0	43.5
	酸 化 率 (%)	66.5	
3	NO	60.5	4.0
	NO ₂	3.5	43.0
	酸 化 率 (%)	65.0	
5	NO	62.5	1.5
	NO ₂	1.5	42.5
	酸 化 率 (%)	65.6	

結果を表3に示す。

これによると、1%—KMnO₄の酸化率は約70%、5%—KMnO₄の酸化率が約65%で、大きな差はないが、KMnO₄濃度の低い方が高い酸化率を示す傾向にある。

ウ、NOx 自動測定機の吸光光度法と化学発光法との関係

ウ) 実験方法

吸光光度法および化学発光法 NOx 自動測定機を2—(2)に示した方法にしたがい、目盛校正する。

この各測定機にバッグ法により調整した NO 濃度 0.1, 0.2, 0.5, 1.0ppm および NO₂ 濃度 0.1, 0.2, 0.4ppm 附近のガスを導入し、NO, NO₂ に対する各測定機の指示値を比較する。なお測定は、1時間測定を3回行う。

また同時に手分析による NO, NO₂ の測定を「窒素酸化物等の環境基準に関する資料」⁹⁾の手分析法にしたがい行う。

イ) 実験結果

図6は、化学発光法測定機による NO₂ 濃度と各吸光光度法測定機および手分析法による NO₂ 濃度の関係をグラフで示したものである。また表4はY軸切片を零と

した場合の回帰直線を求めたものである。

これによると、化学発光法値を基準にした場合の吸光光度法値のずれは、大きいもので+8.9%、小さいもので-0.8%で、各測定機とも±9%以内であった。

手分析法は+1.8%であった。

図7と、表4は NO について同様に示したものである。

これによると、化学発光法値を基準にした場合の吸光光度法値は、すべて低く、高いもので化学発光法値の71%、低いもので58%の指示値であった。

手分析法は81%であった。

3. 実験結果の考察およびまとめ

(1) NO, NO₂ ガスのバッグ中での安定性

NO, NO₂ ガスの保存に最もすぐれているバッグはテドラ製であった。特に窒素ガスで希釈した NO ガスの減少率は、調製後1時間で2%、4時間で5%、24時間で6%であり、調整後4、5時間以後は、ほぼ一定濃度で保存が可能である。

NO₂ ガスの場合には、各バッグ共に、ほぼ直線的な減少率を示しており、さらに加湿状態の空気による希釈ではさらに減少率が増加するものと思われ、安定した保存は不可能である。

(2) KMnO₄-H₂SO₄ 溶液による NO の酸化率

ア. KMnO₄-H₂SO₄ 溶液の温度

① NO の酸化に与える温度の影響は、未酸化の NO 濃度についてみると、酸化びん、ミゼットインピンジャーの両酸化器とも低温時に高く、酸化率の悪いことを意味している。特にミゼットインピンジャーでは顕著に現われており、冬季での使用は、加温するなどの考慮が必要と思われる。

しかし、生成した NO₂ 濃度から温度の影響をみると、酸化びんの場合は、低温時に NO₂ 濃度が高く、見かけ上の酸化率が高いことを意味している。

② 酸化液温度 20℃以上では、インピンジャーの結果で、未酸化の NO 濃度、あるいは生成した NO₂ 濃度がほぼ等しいことから、酸化率は一定であることを意味している。

イ. バブリングの深さ

未酸化の NO 濃度は、10cmの方が5cmに比べ低くなっているが、酸化率は、ほぼ等しく、それぞれ約65%の

図6 NO₂ における化学発光法と吸光光度法の関係

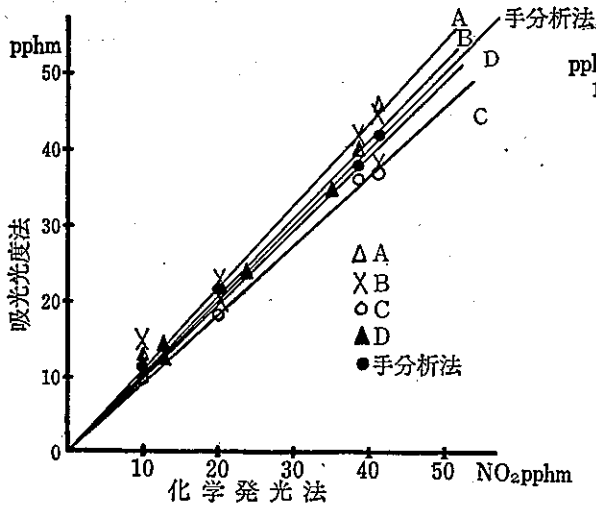


図7 NO における化学発光法と吸光光度法の関係

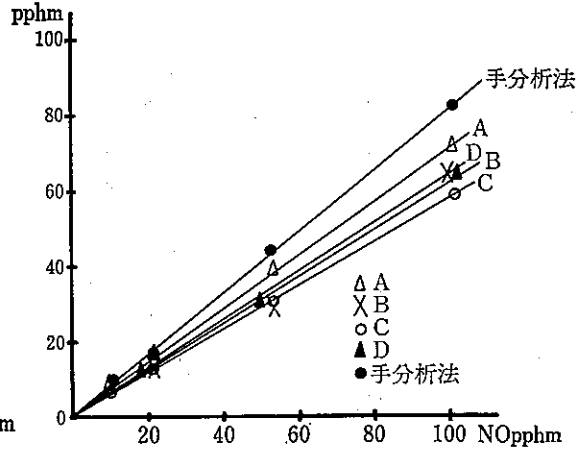


表4 化学発光法測定値と吸光光度法測定値との回帰直線

	吸光光度法測定機	回帰直線
NO ₂	A	$Y=1.089X$
	B	$Y=1.044X$
	C	$Y=0.915X$
	D	$Y=0.992X$
	手分析法	$Y=1.018X$
NO	A	$Y=0.710X$
	B	$Y=0.611X$
	C	$Y=0.575X$
	D	$Y=0.647X$
	手分析法	$Y=0.812X$

(Y: 吸光光度法測定値)
(X: 化学発光法測定値)

値を示している。

ウ. 通気速度

酸化びんの場合には、酸化液温度、バブリングの深さに関係がなく、通気速度の速い方が高い酸化率を示している。この差は、液温が30℃の場合に約10%である。

したがって、吸光光度法 NOx 自動測定機において、測定感度の切換えを試料空気通気速度の増減で行うものでは、感度の切換えにより NO の測定値に差異が生ずることになる。

インピンジャーの場合には、通気速度の遅い方が、高い酸化率を示している。150ml/min と 300ml/min との差は、液温が10℃で約20%、20℃以上で約7%ある。

したがって、手分析法の場合には、一定した通気速度による測定が必要である。

エ. KMnO₄ の濃度

KMnO₄ 濃度の低い方が高い酸化率を示す傾向にあるが、KMnO₄ 濃度1%と5%との酸化率の差は、約5%である。

以上の結果から、KMnO₄-H₂SO₄ 溶液による NO の酸化は、酸化器に酸化びんを使用した場合、バブリングの深さを大きく、通気速度を遅くし、NO と酸化液との接触時間を長くし、さらに酸化液温度、KMnO₄ 濃度を高くした場合には、NO の酸化が NO₂ まで進むものとみられ、見かけ上の酸化率が悪くなる。

酸化器に、ミゼットインピンジャーを使用した場合、NO の酸化率は、酸化液温度・通気速度条件に大きく左右されるため、一定条件での測定が必要となる。

(3) NOx 自動測定機の吸光光度法と化学発光法との関係

化学発光法測定機の NO、NOx の目盛校正に、市販の NO 標準ガスを用いたため、この標準ガスの精度、および NO₂ コンバータの効率の点で問題が残るが、化学発光法と吸光光度法測定機の関係は、おおむね次のと

おりである。

① NO₂ の場合、化学発光法と吸光光度法測定機 4 台との差は、±9%以内であった。

手分析法値とは+1.8%であった。

② NO の場合、吸光光度法測定機は化学発光法測定機に比べ、すべて測定値が低く、化学発光法測定値の71~58%を示すのみで、酸化びんから NO 測定パプラーまでの配管の長い自動測定機ほど、低い値となっている。

この吸光光度法による NO 測定値は、前記 KMnO₄-

H₂SO₄ 溶液の酸化率実験結果とはほぼ一致している。

参 考 文 献

- 1) 中野欣嗣ほか：東京都公害研究所年報 1975, vol. 6, P. 36.
- 2) 光沢舜朋：分析化学, vol. 21, 1972, P. 461.
- 3) 窒素酸化物等に係る環境基準専門委員会、窒素酸化物等に係る測定法検討委員会：窒素酸化物等の環境基準に関する資料, 昭和47年6月, P. 13.