

分子拡散を利用したサンプリング法について

— NOおよびNO₂の同時測定 —

青木 一 幸 石井 康一郎

1 はじめに

筆者らが先に開発したNO₂の簡易測定法は、^{1) 2) 3) 4)}電源を必要とせず、小型であり、安価でしかも連続測定機と同程度の精度を持っている。この方法により、従来は困難であった多数地点の測定や、路上、車内、山間等での測定も容易に行えるようになった。

ところで、NO₂の測定に際しては、もう一つの窒素酸化物であるNOの測定が要求されることが多く、もし、これらの窒素酸化物成分を同時に測定できるならば、より一層有効であると考えられる。このような観点から、筆者らはNOの分析法の検討を行ってきた。^{5) 6)}NOの捕集に利用できる方法としては、

- ① 酸化剤でNOをNO₂に変えてから捕集する。
- ② 酸化剤でNOをNO₃⁻として捕集する。
- ③ ラジカル試薬でNOを捕集する。
- ④ 金属錯体でNOを捕集する。

等が考えられる。①の方法は、ザルツマン法と組合わせて、NOの測定法としてモニタリングステーション等で実用されている。また、この方法は簡易測定法に応用が試みられたこともある。⁷⁾しかし、NOのNO₂への酸化と、NO₂の吸収という二行程を必要とするので、簡易測定法の単純さが損なわれてしまう。また、NOと同時にNO₂も捕集されてしまい、両者を分析的に区別することはできないので、別にNO₂を測って差を取らなければならない。②の方法も①と同じくNOに対する選択性はないが、一行程でNOを捕集できるのは利点である。③の方法⁸⁾は、NOを捕集後、常磁性共鳴吸収スペクトルにより定量するものであるが、装置が大がかりになってしまうので誰でも利用するというわけにはいかない。④の方法は、NOを鉄やコバルトイオンの錯体として捕集しようとするものである。鉄の錯体であるヘモグロビンがO₂以外にNOとも結合することは良く知られているが、この物質が生体内という温和な条件でNOを吸収できるというこ

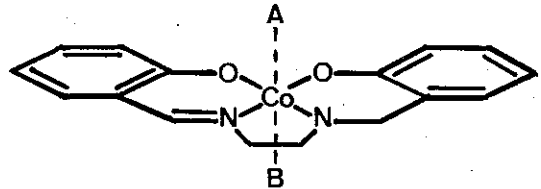
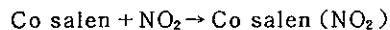


図1 Co salen

とは、この方法の可能性を示すものである。筆者らは、NOと結合することの知られている錯体について、吸収剤としての適性を検討したが、Co salenがNOを可逆的に吸収してニトロシル錯体を生じ、平衡定数は $K_p = 1.0^8 \text{ atm}^{-1}$ と極めて大きく、吸収剤として適していることがわかった⁵⁾。この化合物は、ヘモグロビンのモデル化合物として有名であり、O₂を可逆的に吸収することができる。図1のような平面型四配位の構造を持っており、NOやO₂は面に垂直なAの位置に結合する。

この化合物をNOの吸収剤として用いる際の問題は、空気中のO₂と結合してしまうとNOを吸収できなくなるという点である。これはCo salenに限らず、Fe edta等⁹⁾をNO吸収剤として使用する場合にも出会う困難であるが、Co salenの場合は、O₂と結合するためにはO₂に対してトランス位(図1のB)に溶媒等が配位しなければならないという性質があるので、¹⁰⁾非配位性の溶媒を選択することによりO₂の妨害を除去することができる。もう一つのCo salenとNO₂との反応生成物がどのような物かはまだわからないが、Co salen(NO₂)B (Bは塩基)という化合物¹¹⁾は知られているので、次のような反応が推定される。



いずれにせよ、Co salenはNOとNO₂を同時に捕集することができ、それぞれ異なる生成物を生ずるので、これを分別定量することにより、NOとNO₂の濃度を求めることが出来る。

今回は、この吸収剤を分子拡散を利用したサンプラーと組み合わせることにより、NOとNO₂を同時に捕集する方法と、これらの成分をNOに変えてケミルミ法により定量する方法について報告する。

2 実験

(1) サンプラー

使用したサンプラーは、先に報告¹⁾したものと基本的には同じである。図2はその構造を示すもので、保護キャップ、サンプリングキャップ、容器とから成っている。サンプリングキャップは内径1mmの細孔を126本持っており、窒素酸化物は分子拡散によりこの細孔を通して、底部の吸収液に吸収される。吸収液

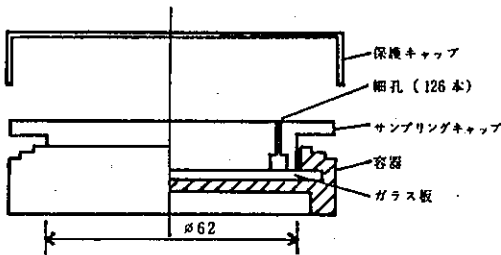


図2 サンプラーの構造

は、容器の底板のガラス面上に、フィルム状になって拡がっており、これはサンプリングキャップ下面と接するようになっている。吸収液の出し入れは、細孔からマイクロシリンジを用いておこなう。

(2) 吸収液

Co salen は西川らの方法によって合成した¹²⁾。吸収液はこのフェニルエーテル+ベンゾフェノン (1 : 1) 1 mM溶液を用いた。

(3) 定量装置

図3に示すのは吸収液を分解してNOを放出させ、定量するための装置である。反応器は内径12mmの試験管にせんを付け、これに吸収液の導入路と、ガスの出口を付けたものである。吸収液を注入していないときは、導入路の上部から、N₂が常時吸引されている。注入口に吸収液を注入した場合は、吸収液は導入路を通して反応液と混合し、反応によって生じたNOは、ケミルミNO_x計へ導びかれる。これは、シャープなピークとして記録され、ピーク面積からNO+NO₂

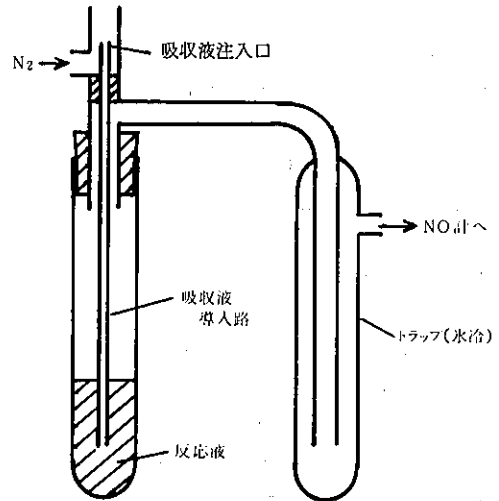


図3 定量装置

の量が定量される。反応液は5mlのn-ブタノールに100mgのp-トルエンスルフォ酸を溶かし、さらに、ヨウ化カリの結晶をこまかくくだいたものを50mg加えたものを用いた(ヨウ化カリは一部が溶けるだけである)。なおNO_x計はBendix 8101-BをNOモードに固定して使用した。このときのサンプル量は150ml/m.で、NOの流出は3分以内に完了した。校正は吸収液の注入口から一定量のNO標準ガスを注入することによって行った。

(4) サンプラーの操作

吸収液を入れる方法は、サンプリングキャップを完全にしめた状態から1/4回転ほどどし、0.5mlの吸収液をマイクロシリンジを用いて、中央部の細孔から注入する。つぎにサンプリングキャップを完全にしめ、測定するときまで保護キャップをかぶせ、ビニールテープでシールしておく。暴露が終わったら、サンプリングキャップを1/4回転ほどゆるめ、マイクロシリンジを用いて中央部の細孔からアニソールを1ml加える。これは液量を増して内容物を取り出しやすくするためである。つぎにサンプラーを左右に傾むけてアニソールと吸収液をまぜるようにする。内容物はマイクロシリンジの針先を軸に直角に仕上げおけば、約1.2ml(80%)の液を回収することができる。液は共せん試験管に保存する。

(5) 定量

サンプラーから取り出した液から0.1mlをマイクロ

シリンジを用いて取り、定量装置の注入口から注入する。これによってNO+NO₂の量が得られる。次にNOを定量するには、残りの吸収液に2 mlの0.1 N NaOHを加え、30秒間振盪する。この操作により、NO₂だけがNO₂⁻として水相に移行するので、有機相(下相)を先ほどと同じように定量すればNOの量が得られる。

(6) サンプラーの暴露

サンプラーの暴露には、5 lのデシケーターに、モーターで回転する羽根と、ガス入口、ガス出口を設けたものを用いた。ガス出口にはケミルミNO_x計を接続し、濃度をモニターした。導入ガスは空気希釈のNO、NO₂または両者の混合ガスで、濃度は0.1~1 ppmであり暴露時間は2~3時間であった。温度はデシケーターを恒温槽におさめ25°Cに保った。

3 結果と考察

(1) 定量法

Coxは¹³⁾は水溶液中のNO₂⁻を定量する方法としてこれを酢酸とNaIによって還元し、NOとしてから定量する方法を発表している。これによれば非常に高い感度が得られるので、筆者らにはこの方法を有機相中のCo salen(NO)とCo salen(NO₂)の分析に応用した。ただし、溶媒は水の代りにn-ブチルアルコールを用い、酢酸の代りにp-トルエンスルホン酸を用いた。また、Coxの方法はバッチ処理であるが、筆者らはこれを連続処理できるように改良した。その結果、試薬のブランクの影響が無くなり感度が高くなるとともに同一の反応液で数十回の分析ができるようになった。ところで、この方法で定量されるのはNO+NO₂の量である。そこで、NOを定量する場合は、吸収液を希NaOH水溶液によって処理してCo salen(NO₂)を除いておかなければならない。このときの除去の完全さは、30秒間の振盪によって99.9%であった。また、この操作によってNOの損失は認められなかった。

この反応液の反応は、Co salen(NO)に対しては単なる酸として働かし、Coを中心とするキレート環を分解することにより、NOを遊離させると考えられる。一方Co salen(NO₂)に対してはキレート環を分解すると共に還元剤として働き、NOを遊離させると考えられる。これらの反応の化学量論を決定する

ことは、校正の方法と関連して重要である。そこでこれを上記の方法により分解し、生ずるNOを定量することにより量論比を求めた。この結果はNOの場合0.996であり、NO₂の場合は1.009であった。ただし、吸収液量は5 ml、吸収ガスは窒素希釈でNOの場合は40.8 ppmを50 ml吸収させ、NO₂の場合は101.3 ppmを2 l吸収させた。この実験は吸収反応と分解反応をこみにして見ているので、どちらの反応に対しても実験誤差の範囲内で量論比は1になることが結論される。このことはザルツマン法の量論比が1にならないということに比べると、本法のすぐれている点といえる。

(2) 吸収液の安定性

NOの吸収液に要求される性質は、O₂を吸収しないこと、吸収されたNOの酸化による損失の少ないことの2点である。前者について非配位性の溶媒を用いれば良いということは既に述べたが、後者についても同様のことがいえる。それはNOのトランス位の配位子の塩基性が強い程、NO上の電子密度が増し、O₂による酸化を受けやすくなるからである¹¹⁾。これを避けるには、配位しにくく塩基性の弱い溶媒を選ばなければならない。

O₂による妨害の少ない溶媒を見出す目的で、Co salenを種々の溶媒に溶かしてNOの吸収量を比較したところ、アニソール、ジクロロベンゼン、フェニルエーテル等の非配位性の溶媒中では、Co salenはほぼ等量のNOを吸収した。一方、スルホラン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジエチルフラクトレート、トリブチルフォスフェート等の配位性の溶媒中では、NOはほとんど吸収されなかった。また、アルコール類やプロピレンカーボネートを溶媒とした場合は、初めは良くNOを吸収するが、大気中に放置しておくると徐々に吸収量が低下するという中間的な結果であった。

吸収したNOの安定性についてもO₂の妨害のときとほぼ同じ傾向が見られ、アニソール、ジクロロベンゼン、フェニルエーテル、プロピレンカーボネート中では安定であった。一方アルコール中では、NOの定量値は急速に低下した。結果の一部を図4に示す。これから、t-ブチルアルコールとn-ブチルアルコールでは、前者の方がNOの低下が少なくなっていることがわかるが、これは、t-ブチル基の方が立体的に嵩

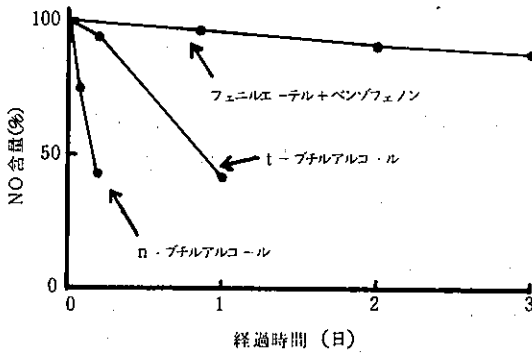


図4 吸収液中のNOの減少

高いので配位しにくくなるためと考えることができる。したがって溶媒としては大きな置換基を持ったものが有利ということになる。このような溶媒としてフェニルエーテルとベンゾフェノンの1:1混合溶媒は、いまのところNOの損失が最も少ないものの一つである。しかし、1日当たり4%近い損失があるので、測定時間はこれによって制限され、1日より長い測定はできない。

次にNO₂の吸収と溶媒との関係について述べる。図5は1mM Co salenにNO₂を吸収させ、吸収後の経過時間とNO₂の定量値との関係を見たものである。溶媒にジクロロベンゼンを使用した場合、定量値は急速に低下していることがわかる。この現象はアニソールやフェニルエーテル等の非配位性の溶媒におい

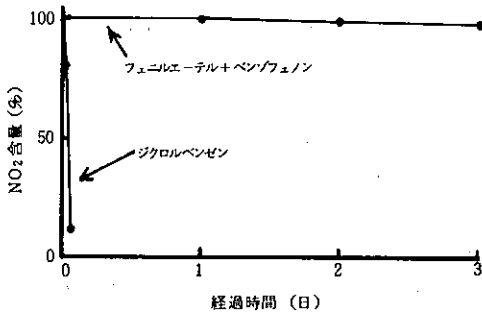
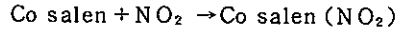


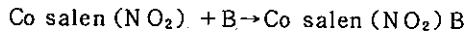
図5 吸収液中のNO₂の減少

ても見られた。またこれらの溶媒を使用し、多量のNO₂を吸収させた場合には沈澱が生ずること、そしてこの沈澱を分離してアルコールに溶解したものは、NO₂として定量される成分を多量に含んでいることがわかった。一方、アルコールやプロピレンカーボネ

ート等の配位性の溶媒を用いた場合には、NO₂吸収後の定量値の低下は認められなかった。これらの観察から、NO₂の吸収とこれに対する溶媒の関与について次のように考えることができる。NO₂はまず次式のようにCo salenに配位する。



溶液中に配位子となり得る分子B(たとえば溶媒)がある場合はさらに、



となり、生成物は溶液中に止まるであろう。しかし、アニソールやジクロロベンゼン等のように配位できない溶媒の場合には、Co salen(NO₂)は互いに配位して(多分重合して)沈澱となるのであろう。その結果定量値が低下すると考えられる。

そこで、Co salen(NO₂)に配位することができるけれどもCo salen(NO)に対する損失の少ない溶媒をさがしたところ、ベンゾフェノンまたはプロピレンカーボネートがこの目的にかなうことがわかった。フェニルエーテルとベンゾフェノンの1:1混合物を溶媒として用いたときのNO₂の定量値の変化を図5に示す。定量値の低下は1日当たり1%以下であり、実用的に充分である。そこでこれを吸収液の溶媒として用いることとした。

(3) サンプラーによる測定

暴露実験はまずNOおよびNO₂の単独暴露を行い、ついで両者の混合暴露を行った。混合暴露ではNOとNO₂の濃度がほぼ一致するようにした。図6と図7にこの結果を示す。これらの結果から、NO₂の測定においては、NOは共存してもしなくても影響はないということがわかる。一方、NOの測定においてNO₂が共存すると高濃度における感度が低下するという傾向が認められる。このような一方的な干渉は、NOの方がNO₂よりも吸収反応が遅い⁵⁾ということと関連づけて理解することができる。すなわち、NOまたはNO₂の濃度が高くなり、しかも、これらのガスを同時に暴露すると、吸収液の表面のCo salenは消費され、その濃度は低下してくる。これによりガス吸収速度は低下するが、この低下は反応速度の遅いガスの方

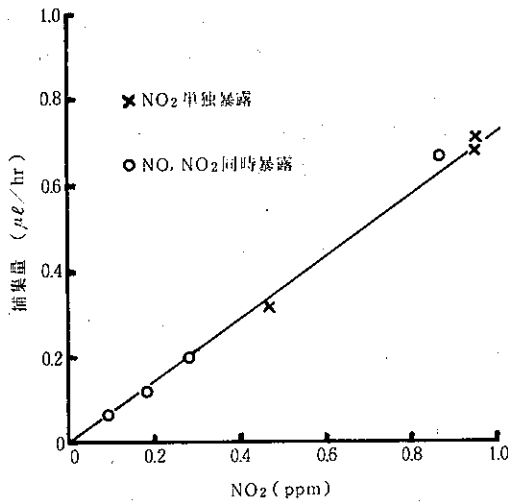


図6 NO₂ 濃度と捕集量の関係

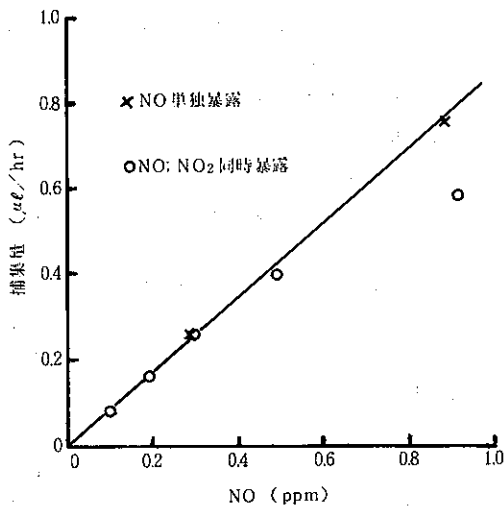


図7 NO濃度と捕集量の関係

に顕著に現われるはずである。したがってNOの捕集量が低下すると考えられる。しかし、この現象は0.3 ppm以下では認められないので、実際の環境測定では問題とはならないであろう。

つぎにNOとNO₂の感度を比較すると、NOの方

が感度が高くなっている。これはNOの方が拡散係数が大きいためである。NO₂とNOの拡散係数の比は、0.73であり、感度の比は0.83である。この比が完全に一致しないのは、前述したようにNOの吸収がおそいためと考えられる。

3 ま と め

(1) 未だ実験段階ではあるが、Co salenを吸収試薬として用いることにより、単一のサンプラーによりNOとNO₂の同時測定が可能になった。

(2) NOの測定に対するNO₂の干渉が高濃度において認められた。しかし0.3 ppm以下では干渉はなかった。

(3) 測定時間は最大1日である。

参 考 文 献

- 1) 青木一幸：第19回大気汚染学会，240（1978）。
- 2) 青木一幸：第20回大気汚染学会，481（1979）。
- 3) 青木一幸：第21回大気汚染学会，287（1980）。
- 4) 青木一幸：東京都公害研究所年報，38（1980）。
- 5) 石井康一郎，青木一幸：日化秋季年会，4N23（1980）。
- 6) 石井康一郎，青木一幸：日化春季年会，3O40（1981）。
- 7) 柳沢幸雄，西村肇：第21回大気汚染学会，317（1980）。
- 8) J. S. Nadeau *et al.*, *Anal. Chem.*, **50**, 1871（1978）。
- 9) 蓮井寛ほか：日化誌，447（1978）。
- 10) C. Floriani and F. Colderazzo : *J.C.S. (A)* 946（1969）。
- 11) S. G. Clarkson and F. Basolo : *Inorg. Chem.* **12**, 1528（1973）。
- 12) H. Nishikawa and S. Yamada : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 8（1964）。
- 13) R. D. Cox : *Anal. Chem.*, **52**, 332（1980）。