

大気中NO, NO₂の同時化学分析法

石井 康一郎 青木 一幸

1 はじめに

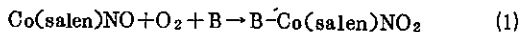
環境レベルの窒素酸化物(NO, NO₂)の測定法としては化学発光法(CLD)¹⁾がNOコンバーターに若干問題をもちながらも、モニタリングの条件を満たす方法として、アメリカ合衆国では採用されている。その新しい技術についても報告²⁾されている。

一方、汎用の測定法としての湿式化学分析法では、NO₂測定用のザルトマン法^{3), 4)}に酸化プロセスを設けてNOおよびNO₂測定用とした方法がある。これは連続測定用に改良されて⁵⁾、特に我が国では過マンガン酸カリウム・硫酸溶液を用いた湿式酸化プロセス⁶⁾が環境モニタリング用に採用されている。この方法は、NO₂の測定におけるザルトマン係数に問題がある⁷⁾上に、NOの測定においても、NO→NO₂の酸化率、酸化されたNO₂の吸着および酸化液への溶け込み^{8), 9), 10)}等の問題点が指摘されている。また乾式酸化法においても大気中の湿度の影響¹⁰⁾が指摘されている。これらの問題点は、NOに関しては、NOを直接吸収しない点に、NO₂に関しては、吸収時のNO₂の生成という点にそれぞれ起因している。

著者らは、このような吸収に際しての問題点のない方法として、N, N'-ethylenebis(salicylidene-*iminato*)cobalt(Co(salen)と略記)を用いた、NO, NO₂の同時直接補集法および2成分の分別定量法を報告¹¹⁾した。この定量法は各成分をNOにしてCLDで測る方法であるが、今回比較的普及している分光光度計を用いる定量法を検討することとした。

比色法を用いるに際しての問題点はNO, NO₂の分別および両者の変換(例えばNO₂⁻への)であるが、NOの変換以外はすでに基礎的な検討は終わっている¹¹⁾。NOの変換については、Co(salen)NOとして捕集された化合物が、塩基Bの存在下でニトロ化合物

に酸素酸化されることが報告¹²⁾されている。



したがって捕集されたNO, NO₂ともにNO₂として定量する可能性が見込まれる。

この報告では、湿式サンプリング条件の検討およびNOおよびNO₂をGriessタイプの試薬で定量する方法について検討した。

2 実 験

(1) 試薬およびガス

吸収液は常法に従い合成したCo(salen) 32.5 mgを0.1 lのオルト・ジクロロベンゼン(o-DCB)に溶解したものをを用いた。Griessタイプの試薬は20gのスルファニルアミド、50mgのN-ナフチルエチレンジアミン2塩酸塩、および50mlのリン酸を蒸留水に溶解して1 lとしたものをを用いた。アミノエタンチオール(AET)溶液はAETの塩酸塩1 gを0.1 lのエタノールに溶解し、ヨード滴定法にて標定した。O₃はO₂の無声放電により発生させ、空気希釈後使用した。その濃度はCLD・O₃計にて測定した。NH₃ガスは濃度既知のアンモニア水上に窒素を通じ、固体のNaOHにて脱水後使用した。NH₃ガス濃度はインドフェノール法にて測定した。

(2) 定量操作

定量操作は図1に示した。

(3) 吸収実験

図2の装置を用い、吸収液5 mlを入れた吸収器(G: 25 mlすり合せ試験管に内径1 mmのテフロン管を導入したもの)に濃度0.5 ppmから10 ppmのNOまたはNO₂ガスを通気させた。流量は130 ml/minに設定した。

サンプリング
 (吸収液 5 ml に大気を 130 ml/min の流速で 2 h 吸引)
 ↓
 メタノール 0.1 ml を加えて軽く振り, 20 min 放置する
 ↓
 NaHCO₃ 溶液 (0.01 M) 4 ml と振とう (30 s) する
 ↓
 2 相分離後
 ↓
水相
 ↓
 Zn(ddd c)₂ - CC l₄ 溶液 2 ml で洗浄する
 ↓
 水相 3 ml を分取する
 ↓
 Griess - type の試薬 2 ml を加える
 ↓
 吸光度を測る (540 nm)
 ↓
 NO₂ 用の検量線から
 吸収液中の NO₂ 量を求める
 ↓
有機相
 ↓
 pH 4 の緩衝液 5 ml と振とう (10 s) する
 ↓
 2 相分離後, 有機相を取る
 ↓
 無水 Na₂ SO₄ にて脱水する
 ↓
 有機相より 3 ml を遠沈管にとる
 ↓
 AET のエタノール溶液 (0.04 M) 0.1 ml を加える
 ↓
 N-エチルモルホリンの o-D C B 溶液 (4 vol %) 0.06 ml を加え, よく振って 20 min 放置する
 ↓
 Griess - type の試薬 4 ml を加え, 30 s 間強く振り, 10 min 以上放置する
 ↓
 500 G 以上で遠心分離する
 ↓
 水相を静かにピペットで取り, 吸光度を測る (540 nm)
 ↓
 NO 用の検量線から吸収液中の NO 量を求める

※ 吸収液は調製後 2 週間以内のものを熱してから使用する

図 1 分析操作

吸収器出口の NO または NO₂ ガスの濃度を CLD・NO_x 計 (Bendix 8108B) にて測定した。

大気のサンプリングは, この吸収器を用いて, その後にトラップ (氷冷), オリフィス, ポンプ, ガスマーターを接続して行った。

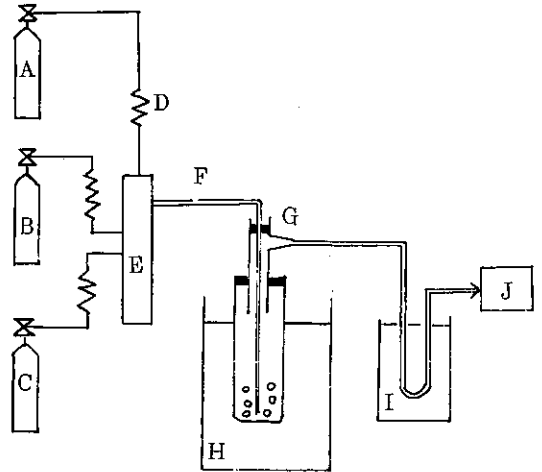


図 2 実験装置

A: (NO + N₂), B: (NO₂ + N₂), C: (N₂ 又は air),
 D: オリフィス E: 混合槽, F: ホーンフロー孔,
 G: 吸収器, H: 恒温槽, I: トラップ (0°C),
 K: CLD 又は ポンプ

(4) 検量線

5 ppm に調整した NO または NO₂ ガスを図 2 の装置を通じて吸収液に一定量通気させ, NO_x 計の指示から吸収量を求めた。この吸収液を定量操作に従って処理し, 求めた吸光度をブランク補正して, 吸収 NO, NO₂ 量に対してプロットした。

(5) 平衡測定

Co(salen) と Co(salen) NO の割合 (図 4 の Y) が既知の吸収液を恒温槽 (35-65°C) に入れ, 図 2 の吸収装置を使って N₂ をキャリアーガスとして流し, 発生する NO 濃度を測定した。この方法で求めた K_{FNO} 値は N₂ の流量に依存せず一定であったので, 測定中の平衡は成立していると考えられた。

(6) Co の分析

Co の分析は原子吸光分光光度計 (SEIKO-SAS727) にて行った。分析波長は 240.7 nm を使用した。

3 結果および考察

本章での詳細な議論は他¹⁶⁾ にゆずった。

(1) NO および NO₂ の吸収

図 3 に 9.6 ppm の NO または NO₂ ガス (窒素希釈)

で吸収実験を行った時の、吸収器出口におけるNOおよびNO₂濃度の時間変化を示した。空気希釈でも同じ結果が得られた。NOの吸収効率は吸収されたNO量が增加するにつれて徐々に低下した。一方、NO₂の吸収効率は吸収されたNO₂量に依存せず、ほぼ100%を保ったが、飽和吸収量(Co(salen)と等モル量)に近づいてはじめて急激に低下した。このように、NOの吸収効率はフリーのCo(salen)濃度に依りてNO₂のはそれに依りしない。また、NO₂はNOよりも速く吸収液に吸収されることも明らかである。使用する吸収液の濃度は1mMであり、それはCo(salen)の溶解度の限度であるが、NOの吸収率はそこで最高値の100%を示した。

(2) 捕集空気量の限界

NOとCo(salen)の結合反応は従来の報告¹³⁾と異なり、可逆であることは既に報告¹¹⁾した。その化学量論が



であることもHillプロット(図4)により示した。また、熱力学的なデータは σ -DCB中で $K_{PNO} = 4.6 \times 10^7 (35^\circ\text{C}), 1.1 \times 10^7 (50^\circ\text{C}), 2.4 \times 10^6 (65^\circ\text{C})$ (いずれも atm^{-1})および $\Delta H^\circ = -21.1 \text{ kcal/mol}$ であった。平衡論的には[Co(salen)

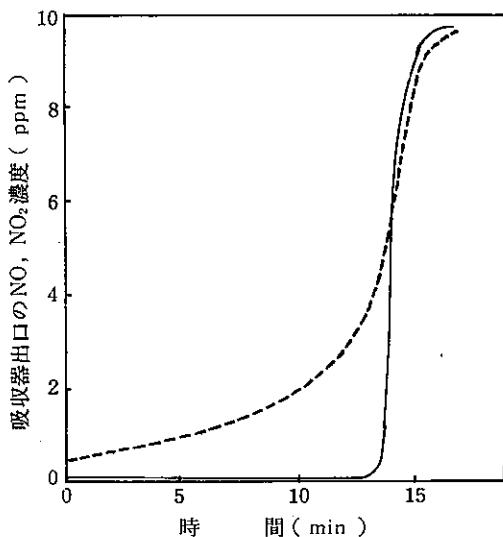


図3 NO, NO₂ 吸収の時間変化(-NO, --NO₂)

NO]/[Co(salen)]の値を 10^{-2} より低くすれば常温でppbレベルのNOの吸収が可能である。

捕集に用いられる吸収反応が可逆である場合、吸収効率が理論的にも100%にならないという限界がある。即ち、通気中に吸収液中に生成したCo(salen)NOの濃度の分圧に相当するNOが吸収器から失われてしまう。失われるNO量は次のように見積ることができる。吸収器入口でのNO濃度をPin(環境濃度程度とする)捕集空気量をVg, 吸収液量をV1, および標準ガス1モルの容積をVo(いずれも1気圧での値)とすると、吸収液のCo(salen)NOの濃度はおよそ

$$[\text{Co(salen)NO}] = (Vg \cdot Pin) / (Vo \cdot V1) \quad (3)$$

となる。[Co(salen)NO]と吸収器出口でのNO濃度, Poutが平衡にあるとすれば

$$[\text{Co(salen)NO}] / ([\text{Co(salen)}] \cdot Pout) = K_{PNO} \quad (4)$$

となるから、吸収効率は次式のようになる。

$$Pout / Pin = Vg / (Vo \cdot K_{PNO} \cdot V1 \cdot [\text{Co(salen)}]) \quad (5)$$

吸収効率を99%以上に保つためには、吸収液5mlに対して通気できる空気量は温度30℃において最大125ℓとなる。

(3) 溶媒

Co(salen)をNOの吸収剤として用いる利点は、Fe(edta)のような金属錯体が受ける酸素の妨害¹⁴⁾がないことである。NO吸収時の酸素の妨害除去については既に、Co(salen)に配位しない溶媒を用いれば解決することを報告した。今回確認のための実験を行ったところ、酸素を良く吸収するピリジン、DMFのような塩基性の溶媒中でも、Co(salen)はO₂が共存する、しないに拘らずNOを90%以上の効率で吸収した。従って、塩基性の溶媒中でCo(salen)がO₂の共存下NOを吸収するかどうかは、Co(salen)-NO系およびCo(salen)-O₂系の平衡定数の大小を比較すれば分ると考えられる。勿論、O₂との平衡定数の大きいピリジン(>10⁶), DMF(640)¹⁵⁾(いずれも $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 20℃)よりも、O₂をCo(salen)に配位させない溶媒を用いるべきことは言うまでもない。それに加えて塩

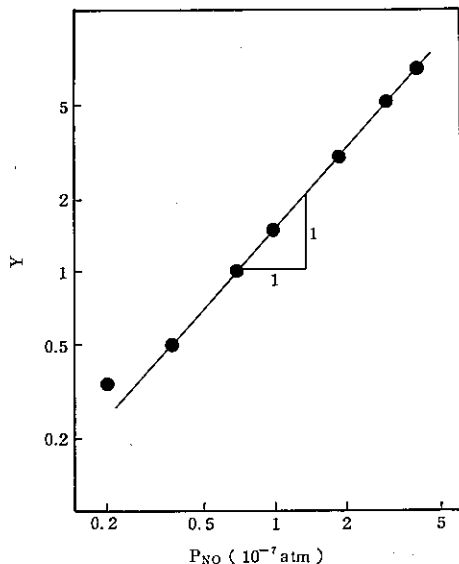
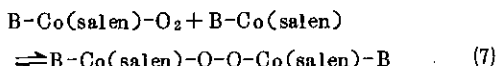
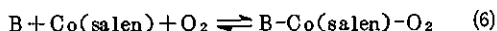


図4 Co(salen)-NO系のHillプロット
 $Y = [\text{Co(salen)NO}] / [\text{Co(salen)}]$

基性溶媒を用いるときは、酸素を吸収した錯体種が次のように μ -peroxy 錯体¹⁵⁾ を生成させ、Co(salen)濃度が低下する点で不利である。



今回はサンプラーを侵さないという制約がないので、当初から使用していた *o*-DCB を用いることとした。この溶媒は蒸気圧が低いことおよび非配位性であることから選択された。

(4) NO₂ の定量

NO₂ を吸収した Co(salen) の *o*-DCB 溶液中に生じた沈殿は少量のメタノールを加えると溶解して均一になった。この操作により、NO₂ の定量値の再現性は良くなり、捕集された NO₂ は 24 時間後でも減少しなかった。

NO₂ 分別用の振とう液は NO₂⁻ と同時に水相に移行する Co(salen) の少ない NaHCO₃ 溶液を用いた。吸収された NO₂ はこの場合でも NO₂⁻ に定量的に変換された。水相の Co(salen) は亜鉛・ジエチルジチオカーパーメートの四塩化炭素溶液で洗浄して除いた。

NO₂ の定量においては、吸収された NO₂ 量と得られた吸光度との間には直線関係が成立した。

(5) NO の定量

Co(salen)NO の形で捕集された NO は、放置すると、4%/day (25℃) から 2%/day (0℃) の割合で損失が起った。

NO₂ を除いた有機相には Co(salen) と Co(salen)NO が残った。Co(salen) は NO の定量に際して、発色妨害となるので除去する必要があった。Co(salen) 溶液を酸性水溶液と振とうした時、Co(salen) が水相に移る割合は酸が強くなる程高くなった。しかし、共存する Co(salen)NO は強酸との振とうで分解するため、洗浄液の pH は 4 とした。

NO 基が AET の存在下で酸素酸化される機構は明らかではないが、Clarkson と Basolo の機構¹²⁾ に類似していると思われる。即ち AET が Co の第六位に配位し、NO 基の酸素酸化に寄与するというものである。酸化触媒は NO の定量に際して生成した NO₂ 基を水相へ遊離させるものでなくてはならない。この点で Clarkson と Basolo の用いたピリジンは本測定法に用いることはできず、S 基を持つ化合物を検討した結果、AET を用いることとした。

触媒量としての AET 濃度は図 5 より決定した。即ち AET 濃度が 1 mM 以上の時は、NO の定量操作によって得られた吸光度はほぼ一定値を示したが、AET 濃度が 1 mM 未満では NO 基の酸素酸化が不十分なため、吸光度が低くなったと考えられる。

なお、AET はそれ自体が空気酸化を受けやすく不安定なため、試薬としては安定なその塩酸塩をエタノールに溶解して用い、作用させる直前に *N*-エチルモルホリンを加えて AET を遊離させることとした。

(6) NO → NO₂ の変換率

吸収液に吸収された NO 量と得られた吸光度の間には直線関係が成立した。また、この分析法においては、同一のサンプルを液量 (V) を変えて発色させた時、その吸光度 (A) と液量の積は V によって変化した。したがって、発色液量を変える場合毎に検量線を作らなければならない。この原因としては、発色を妨害する Co と AET 濃度の違いと考えられる。(Co または AET は単独での発色妨害は非常に少ない。)

そこで、発色妨害のない状態での A · V 値 (= (A · V)₀) を推定するため、(A · V)⁻¹ を 1/V (妨

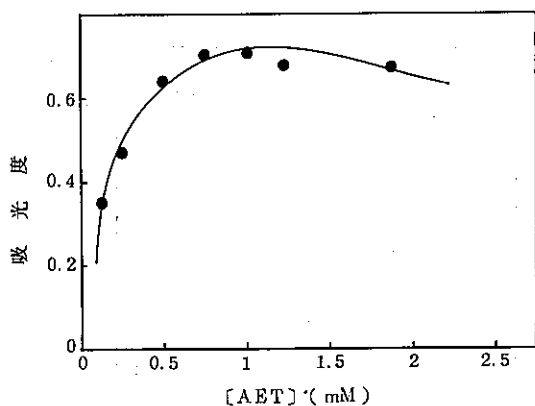


図5 AET濃度と吸光度の関係

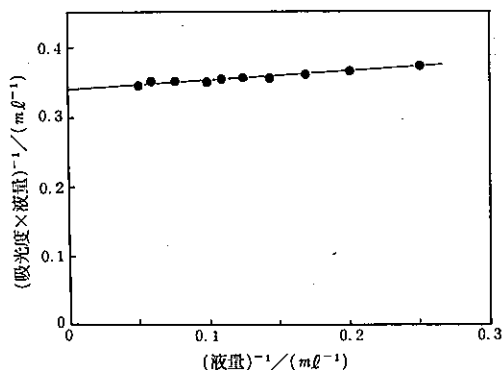


図6 (吸光度×液量)⁻¹と(液量)⁻¹との関係

害物質の濃度に比例する量)に対してプロットした。(図6)この関係は

$$\frac{(A \cdot V)_0^{-1} - (A \cdot V)^{-1}}{(A \cdot V)^{-1}} = \frac{k}{V} \quad (8)$$

で表わされた。ここでkは定数である。

この実験で(A・V)₀は0.340であった。この値はNO₂として2.78 μgに相当する。この時吸収されたNO量はNO₂として3.34 μgであったから、83%のNOがNO₂に変換されたことになる。

(7) 妨害

本法においては、NO₂よりNOの方が他の大気汚染物質の妨害を受けやすい形で捕集されているので、特にNOについて検討した。

ア NH₃

1250 ppmのNH₃を含む窒素を、既知量のCo(salen)NOを含む吸収液に1ℓ通気させた後、吸収液

の一部を窒素中に、残りを空気中に保存した。各々から1時間毎に少量のサンプルを取ってNOを定量した。窒素中ではNOは減少せず、空気中では12%/hの割合でNOの減少が見られた。このことは、塩基であるNH₃が酸素酸化の触媒として作用したことを示している。

この酸化速度は解析されている¹²⁾が(1)式のNO基の減少速度の速度定数の測定値は、塩基の濃度が低い場合、塩基濃度に比例するとされている。環境でのNH₃濃度が10ppb以下であることを考えると、実際のサンプリングにおける損失は10⁻⁴%/h以下と計算できる。この割合は妨害としては無視できる量である。イ O₃

1ppmのO₃を含んだ空気を既知量のCo(salen)NOを含む吸収液に通気させた。通気させたO₃量に対する残存NO量(分析法は文献¹¹⁾参照)の変化を図7に示した。この図より、O₃はCo(salen)NOよりCo(salen)と優先的に反応すること、および、O₃とCo(salen)NOとの反応が等モルであることが分る。実際のサンプリングでは、Co(salen)がCo(salen)NOに対して大過剰の条件で行なわれるので、O₃によるCo(salen)NOの損失は起こらない。

ウ CO, SO₂, H₂O

それぞれCO 100ppmの空気、SO₂ 16ppmの空気、湿度100%の空気を既知量のCo(salen)NOを含む吸収液に通気させた。各空気を通気させた後のNO定量値と当初のNO量との間に増減はなく、干渉はないと考えられた。

エ NO, NO₂の相互干渉

吸収液がNO₂を吸収する速度はNOを吸収する速度よりも早く、分子拡散を利用したサンプリングでは、0.3ppm以上のNO₂の共存下で干渉が認められた¹¹⁾。今回は、3.8ppmのNOおよび3.8ppmのNO₂、3.8ppmのNO、および3.8ppmのNO₂を含む空気をそれぞれ別の吸収液に吸収させ、NO、NO₂の定量値を比較した。NO、NO₂を同時に吸収させた時の各定量値は、それらを単独に吸収させた時の定量値とそれぞれ等しかった。したがって3.8ppmまでは相互の干渉は認められなかった。

(8) 化学発光法との比較および検出限界

環境大気をCLDと吸収液に並行に吸引させ、NOとNO₂をそれぞれ定量した。(1981年9月17日～

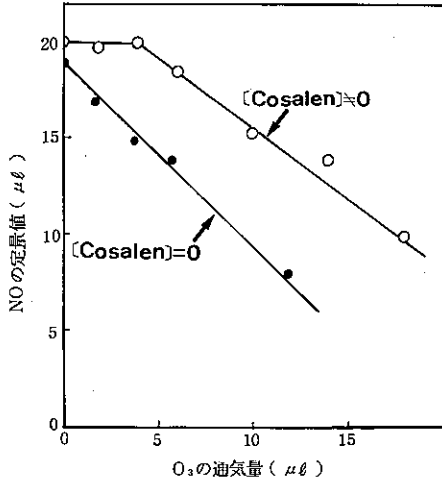


図7 オゾンの通気量に対するNOの減少

28日) 表1はその結果である。2つの方法による定量値はよく一致しており、大気サンプリング中の干渉は認められなかった。CLDと本法との定量値の差の標準偏差は、NO、NO₂ともに5ppb・hであった。

また10個のブランク吸光度の変動の標準偏差はNOで0.005吸光度、NO₂で0.003吸光度であったので、検出限界は吸引空気量10ℓの場合それぞれ2ppb・hと1ppb・hであった。

4 ま と め

環境レベルのNO、NO₂の測定に、Co(salen)溶液および Griess タイプの試薬を用いた湿式化学分析法の導入を検討した。その結果、この方法は顕著な妨害がなく、CLD 定量値との一致が良い、汎用の分析法であることを明らかにした。

5 展 望

Co(salen)の特性は低濃度NO、NO₂の測定、標準NOガスの発生、ゼロガスの精製など環境における計測への応用が可能であり、今後さらに検討してゆきたい。

参 考 文 献

1) Fontijn, A. et al.: Homogeneous Chemiluminescent Measurement of Nitric Oxide with Ozone, Anal. Chem., 42, 575, (1970).

表1 本法とCLD法との比較

測定年月日	時 間	NO		NO ₂	
		本法	CLD	本法	CLD
1981. 9. 17	10 - 12	16	18	48	47
	12 - 14	9	12	41	41
	14 - 16	19	21	47	47
9. 18	7 - 9	36	37	40	39
	9 - 11	21	25	51	46
	11 - 13	7	12	42	38
	13 - 15	10	13	44	40
9. 22	9 - 11	19	22	51	49
	11 - 13	11	13	50	47
9. 24	9 - 11	20	14	71	69
	11 - 13	44	31	45	44
9. 25	13 - 14	49	49	42	45
	14 - 15	79	77	45	57
	15 - 16	56	56	50	60
9. 28	10 - 13	13	22	50	55

単位) ppb・h

2) Fontijn, A. et al.: NO_x (=NO+NO₂) Monitor Based on an H-Atom Direct Chemiluminescence Method, Environ. Sci. Technol., 14, 324, (1980).

3) Saltzman, B. E.: Colorimetric Micro-determination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere, Anal. Chem., 26, 1949(1954)

4) Saltzman, B. E., et al.: Design Parameters and Performance of a Miniaturized Colorimetric Recording Air Analyzer, Anal. Chem., 36, 1300, (1964).

5) Stern, A. C.: Air Pollution, 3rd ed., Academic Press, New York(1976), Vol. 3 p. 267.

6) JIS B 7953.

7) Huygen, C., Lanting, R.W.: On the Saltzman Factor, Atmos. Environ., 9, 1027 (1975).

8) 産業構造審議会産業公害部会NO_x 汚染防止対策小委員会, :測定技術分科会報告(1977).

9) 日本化学会編, :窒素酸化物, 丸善(1977)p132.

10) 日本分析化学会関東支部, :公害と分析化学に関するパネル討論会—〈第3回〉 窒素酸化物—, 分析化学, 21, 458, (1972).

- 11) 青木一幸, 石井康一郎, : 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—, 東京都公害研究所年報, 54, (1982).
- 12) Clarkson, S.G., Basolo, F, : Study of Reaction of Some Cobalt Nitrosyl Complexes with Oxygen, *Inorg. Chem.* 12, 1528, (1973).
- 13) Earnshaw, A., : Transition Metal — Schiff's Base Complexes . Part II., *J. Chem. Soc.* 4718, (1965).
- 14) 公害資源研究所第4部第1課, 三菱金属株式会社 : 液相吸収法によるNO_x除去技術の実用化のための研究(第1報), 公害, 11, 4, (1976).
- 15) Cesarotti, E., *et al.* : Optically Active Complexes of Schiff Bases, Part 5., *J. Chem. Soc. Dalton*, 757, (1977).
- 16) Ishii, K., Aoki, K. : Spectrophotometric Determination of Atmospheric Nitrogen Monoxide and Nitrogen Dioxide After Collection with *N, N'*-ethylenebis(salicylideneimino)-cobalt, *Anal. Chem.*, in press