

前置濃縮器を用いた低濃度NO<sub>2</sub>の連続測定

栗田 恵子 青木 一幸

## 1 はじめに

NOとO<sub>3</sub>のケミルミネッセンスを利用したケミルミ<sup>1)</sup>計は、NO<sub>x</sub>の測定用に広く用いられている。この方式は感度が良く、NOに対する選択性もすぐれているが、NO<sub>2</sub>に対する選択性が悪いという欠点を有している。特に、光化学反応生成物である硝酸、硝酸エステル、ニトロ化合物、亜硝酸エステル、PANなどの化合物はすべて正に妨害することが、知られている<sup>2)</sup>。これは、NO<sub>2</sub>はNOのように直接測定できないので、コンバーターを通してNOに変えてから測定しているためであり、妨害物質もNO<sub>2</sub>と同じようにNOに変えられてしまうからである。

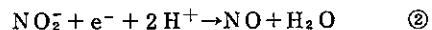
一般にNO<sub>2</sub>の濃度が高い場合には、妨害物質の濃度は1オーダー低いので大きな誤差にはならない。しかし、NO<sub>2</sub>の濃度が低い場合には、妨害物質の濃度はNO<sub>2</sub>より高くなり、大きな誤差を生ずる。これは、光化学反応が充分進行して、大部分のNO<sub>x</sub>が硝酸やPANに変わってしまった時に起こりうることである。従って低レベルのNO<sub>2</sub>の測定においては、感度を上げると同時に妨害を小さくすることが不可欠である。この点に関して、従来市販品等に用いられてきたコンバーターは、硝酸やPANに対して100%応答するので、全く使用に耐えないものである。Kellyら(1980)やHelasら(1981)はこのため、低濃度域の測定用に、硫酸第1鉄を用いたコンバーター<sup>3)4)</sup>を採用している。このコンバーターは硝酸に対する妨害は完全に解決しているが、PANに対しては20%程度の妨害があり、NO<sub>2</sub>の変換率も90%とやや低いという欠点を有している。

さて、従来のコンバーターは、すべて気固反応を利用したものである。もし気液反応を用いるならば、NO<sub>2</sub>の反応は桁違いに速くすることができるので、妨害物質に対する選択性が上げられる可能性が出てくる。さらに、液体中にサンプルを濃縮することができるので、感度の

大幅な増加が可能となる。このような観点から筆者らは、気液反応を用いることによりコンバーターとしての作用と濃縮器としての作用を行なう前置濃縮器を開発した。これを市販のケミルミ計に接続したところ、PANの妨害は3%、NO<sub>2</sub>の最低検出限界20 ppt という性能が得られたので報告する。

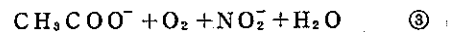
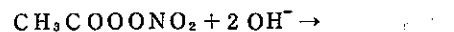
## 2 原理

従来のコンバーターはNO<sub>2</sub>を一挙にNOまで還元してしまうが、本法では2種類の還元液を連続的に流しながら、次式のような1電子還元を2段階に分けて行う。



①はNO<sub>2</sub>の吸収反応であり、この段階でNO<sub>2</sub>は液相中にNO<sub>2</sub><sup>-</sup>として濃縮される。この反応はNO<sub>2</sub><sup>-</sup>を液相に留めておくためにアルカリ性で行われる。一方、②の還元反応は酸性で行われる。生成するNOは、水に対する溶解度が小さいので容易に水と分離することができ、ケミルミ計により測定される。①②の反応が定量的に進行すれば、濃縮率は(サンプル量)/(ケミルミ計流量)となり、この比率だけ感度が増加することになる。

PANは次式のように分解してNO<sub>2</sub><sup>-</sup>を生ずるので、妨害の可能性がある。



この反応はアルカリによって促進されるので、アルカリを弱くすることにより妨害を避けることができる。また優れたNO<sub>2</sub>の吸収剤を用いることにより、①の反応速度を大きくして③の反応の寄与を相対的に小さくすることも有効である。

硝酸、硝酸エステル、ニトロ化合物等は①の反応が進行するような温和な条件では還元されないので、これら

の物質が妨害する可能性は小さい。

### 3 構成

図1に前置濃縮器の略図を示した。ガスの吸収方式には、従来から並流吸収方式、向流吸収方式等が用いられているが、いずれの場合も気体と液体の通路がはっきり区別されておらず、ミストを生じやすかった。本装置は並流吸収方式であるが、充填物なしの直管を用いているので、液体は壁面のみを流れ、ミストは全く生じない。本方式では、吸収液を下から上へ流すための駆動力は気体から受ける摩擦力であるから、管径に依存して気体流量に下限が存在し、これより低い流量で吸収液のホールドアップが急増し同時にミストが発生する。

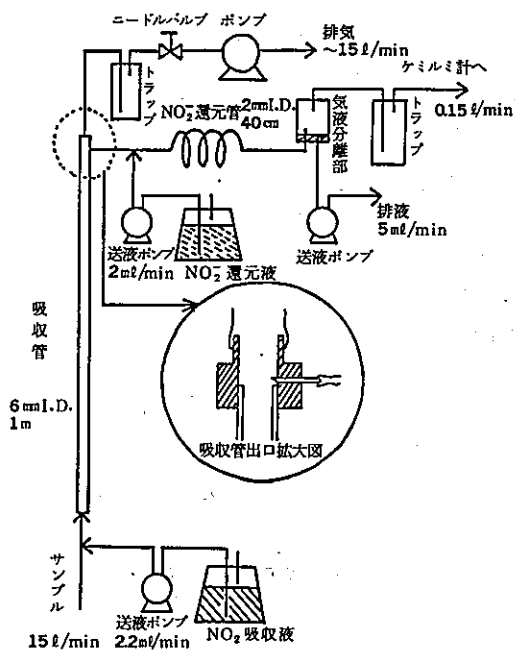


図1 前置濃縮器の略図

本装置では内径6 mm、長さ1 mのガラスの直管を用いた。送液量は2.2 ml/minとした。この条件でサンプル流量は1 l/min以上であれば、管の中の流れはなめらかでミストは発生しなかった。使用時のサンプル流量は15 l/minである。ケミルミ計自体のサンプル流量は0.15 l/minなので濃縮率は100となる。気液分離について

は図1のように吸気管出口で壁面から液を吸引する方式とした。この方法によればミストを発生させずに吸収液を分離できる。吸収液は分離後、NO<sub>2</sub>還元液と混合され、NO<sub>2</sub>還元管内で還元されNOを放出する。吸気管出口の過剰な気体はポンプで排気される。

### 4 実験

#### (1) NO<sub>2</sub>還元液

2.2 gのヒドロキノンを500 mlの0.7 N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に溶解した。

#### (2) NO<sub>2</sub>吸収液

4 mlの0.1 N, NaOH, 10 mlの緩衝液, 47.4 mgの2塩酸N,N,N',N'テトラメチル-P-フェニレンジアミン(TMPD・2 HCl)を混合し、水で100 mlとした。

#### (3) 緩衝液

pH 6~8はリン酸緩衝液、pH 8~12はほう酸緩衝液を用い、各々100 mMに調製した。

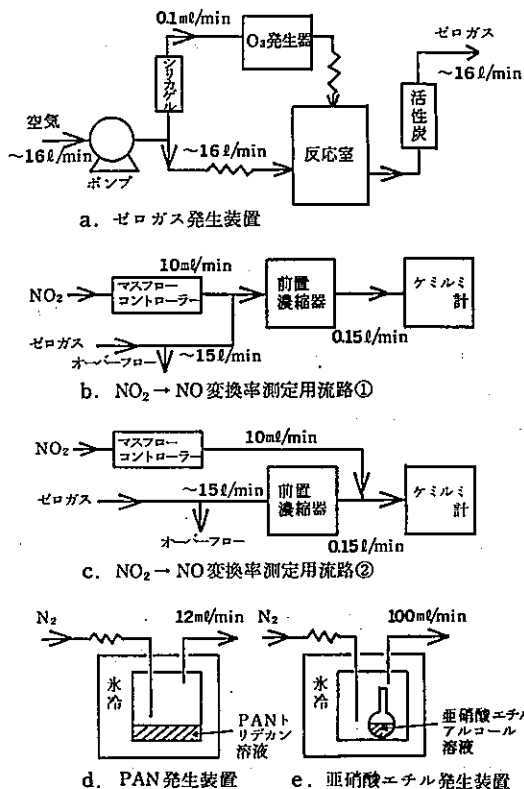


図2 各種ガスの発生装置と流し方

(4) ケミルミNO<sub>x</sub>計

Bendix 8101-Bを用いた。このサンプル流量は0.15 l/minであった。

(5) ゼロガス

無声放電で発生させたO<sub>3</sub>を室内空気に加え、反応させた後、活性炭を通して調製した(図2-a)。ケミルミ計の較正用ゼロガスはこれを用いた。

(6) NO<sub>2</sub>ガス

図2-bのように46.3ppmのボンベ詰めNO<sub>2</sub>ガスを希釈して用いた。3 ppb以下のNO<sub>2</sub>はこれを更に希釈して調製した。

(7) PANガス

Gaffney (1984)<sup>7)</sup>の方法に従って合成した。図2-dのように、氷冷して0℃に保ったPANトリデカン溶液上にミストが発生しないようにN<sub>2</sub>を吹きつけ高濃度のガスを作り、更にゼロガスで希釈し使用した。濃度はN<sub>2</sub>の流量を変化させて調節した。PAN濃度はケミルミ計で測定した。

(8) 亜硝酸エチルガス

亜硝酸エチルは10%アルコール溶液を用い、図2-eのようにディフュージョンチューブ法で得、濃度はケミルミ計で測定した。

(9) 硝酸、硝酸イソアミル、ニトロメタン、亜硝酸エチル溶液

各試薬を吸収液で希釈し、硝酸、硝酸イソアミル、ニトロメタンについては15 mM(ガスの濃度に換算して60 ppm相当)、亜硝酸エチルは2.5 μM(同じく10 ppb相当)とした。これらを吸収液とし、サンプルとしてゼロガスを流して応答をみた。

(10) NO<sub>2</sub>→NO変換率測定

まずケミルミ計をNOモードにして、前置濃縮器を接続した状態で応答を求めた(図2-b)。次にNO<sub>x</sub>モードにしてガスを直接ケミルミ計へ導いて(図2-c)応答を求め、両者の比から変換率を得た。いずれの場合も、マスフローコントローラーから出たNO<sub>2</sub>ガスはすべて吸収管またはケミルミ計に導かれるようになっている。

(11) NO<sub>2</sub>吸収率の測定

NO<sub>2</sub>の吸収率は、吸収管入口と出口のNO<sub>2</sub>濃度から求めた。

5 結果と考察

(1) NO<sub>2</sub><sup>-</sup>還元液

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>→NOの変換のための還元剤としては、酢酸酸<sup>8)</sup>性ヨウ化カリウムが知られているが、本装置の場合100%の還元が行なわれなかった。そこで40 mMヒドロキノ<sup>9)</sup>ン、0.7 N、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を使用した。

(2) NO<sub>2</sub>吸収液

従来のNO<sub>2</sub>の吸収剤としては、グァヤコール<sup>9)</sup>やR-塩<sup>10)</sup>等が用いられて来た。これらのフェノール類はフェノレートイオンになってはじめてNO<sub>2</sub>を吸収するようになるが、そのためにはアルカリが必要である。しかし、原理の項で述べたように、PANの妨害を少なくするためにはアルカリはできるだけ弱くしなければならない。またNO<sub>2</sub>によって還元剤はラジカルになるが、このラジカルがNO<sub>2</sub>と再結合するとNO<sub>2</sub>の損失になる<sup>10)</sup>。そこでこのラジカルは、できるだけ反応性の弱い安定なものであって欲しい。筆者らはこのような点を考慮して、TMPDを吸収剤として選んだ。この物質は中性付近でも還元力を有し、酸化されて生ずる陽イオンラジカルは、極めて安定であることが知られている<sup>11)</sup>。グァヤコールとの比較を図3に示した。1/50の濃度でグァヤコールと同じ吸収を示すことがわかる。図4はpH依存性である。TMPDの濃度は、実際に使用する時より下げて、吸収率70%付近で測定を行なっている。中性よりアルカリ側では、吸収能に変化は認められないことから、遊離塩基がNO<sub>2</sub>の吸収にあずかっていることは明らかである。これらの結果に基づいて、吸収液はpH 9、TMPD濃度2 mMと定めた。この条件下でNO<sub>2</sub>の吸収率は99%

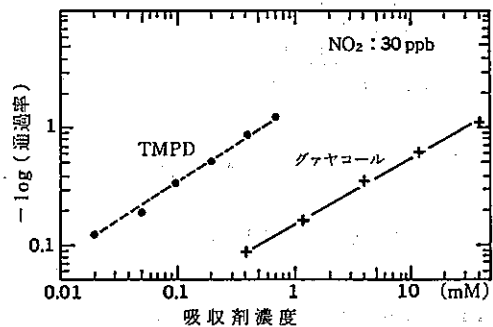


図3 TMPDとグァヤコールのNO<sub>2</sub>吸収率の比較

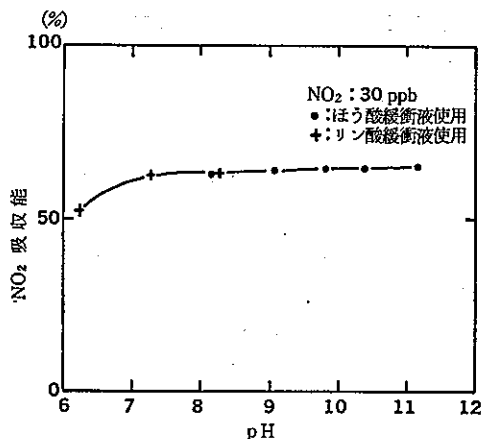


図4 NO<sub>2</sub> 吸収率の吸収液 pH 依存性

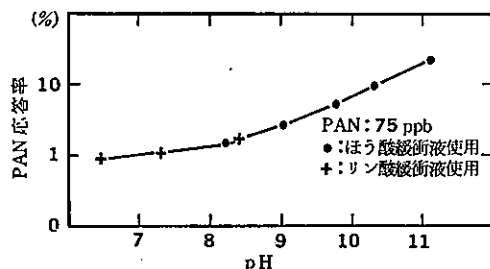


図5 PAN の応答の吸収液 pH 依存性

以上となり、PANの応答は3%であった。(図5)また、NO<sub>2</sub>→NO変換率は96~98%であった。

PAN以外の妨害物質は、硝酸、硝酸イソアミル、ニトロメタン、亜硝酸エチルについて、これらを吸収液に添加する方法によって調べた。その結果、亜硝酸エチルについては40%の妨害が認められたが、他の物質は全く妨害しないことがわかった。そこで亜硝酸エチルについて90 ppbのガスを調整し、サンプル入口から導入する方法で調べたところ、1%の妨害が認められた。これらの結果から、亜硝酸エチルは吸収液にほとんど吸収されないということがわかる。

(3) 吸収液の安定性

TMPDは空気酸化を受けて、徐々に分解して行くので、吸収能の低下が予想される。そこで室温下での吸収能の経時変化を調べ、吸収液調製日を100とした相対値で示したものが図6である。この結果、少なくとも1週間は吸収能に変化はなく、ブランク値もほとんど変化

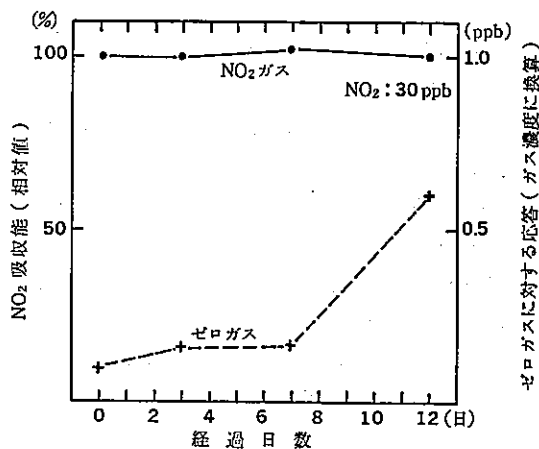


図6 吸収液の安定性

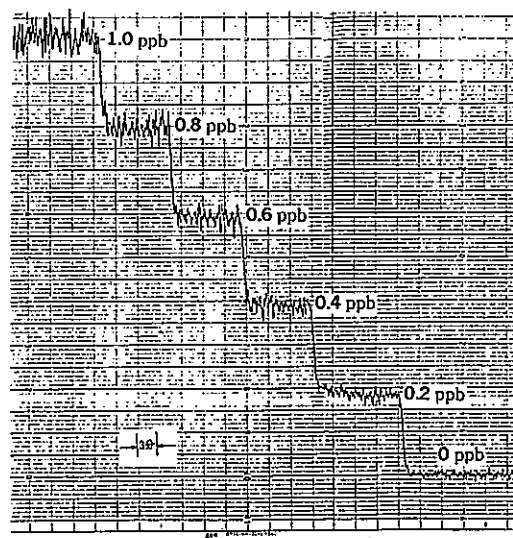


図7 1 ppb 以下のNO<sub>2</sub> の測定結果

なく使用できることがわかった。

(4) 低濃度NO<sub>2</sub>の測定

図7は1 ppb以下のNO<sub>2</sub>の測定結果のチャートである。最低検出限界は20 pptであった。

6 まとめ

市販のケミルミNO<sub>x</sub>計に接続して連続的にNO<sub>2</sub>を濃縮捕集し、測定するための前置濃縮器を開発した。硝酸、硝酸イソアミル、ニトロメタンの妨害は認められなかった。PANの妨害は3%、亜硝酸エチルの妨害は1%であった。NO<sub>2</sub>最低検出限界は20 pptであった。

参 考 文 献

- 1) Fontijn A. *et al.*; *Anal. Chem.*, 42, 575 (1970)
- 2) Winer A.M. *et al.*; *E. S. T.*, 8, 1118 (1974)
- 3) Kelly T. J. *et al.*; *J. G. R.*, 85, 7417 (1980)
- 4) Helas G., Warneck P.; *J. G. R.*, 86, 7283 (1981)
- 5) Stephens E. R.; *Adv. Envir. Sci. Technol.*, 1, 119-146 (1969)
- 6) Mudd J. B.; *J. B. C.*, 241, 4077 (1966)
- 7) Gaffney J. S. *et al.*; *Atmos. Envir.*, 18, 1215 (1984)
- 8) Cox R. D.; *Anal. Chem.*, 52, 332 (1980)
- 9) Nash T.; *Atmos. Envir.*, 4, 661 (1970)
- 10) Huygen C., Steerman P. H.; *Atmos. Envir.*, 5, 887 (1971)
- 11) Michaelis L., Granick S.; *J. A. C. S.*, 65, 1747 (1943)