

## Ⅳ 大気中の二酸化窒素の測定法に関する研究 Jacobs-Hochheiser法の改良法について

### 1 はじめに

大気中のNO<sub>2</sub>測定法のうち、手分析法としては、Saltzman法とJacobs-Hochheiser法(以下J.H法とする)がその代表的なものであり、これらの測定法について吸収液の安定性や吸収率に、それぞれ難点があることが指摘されている。特にJ.H法については、野外測定に適しているといわれているがNO<sub>2</sub>の吸収率が非常に悪く、バラツキも大きいので測定値に対する信頼性も低いと思われる。これらの問題点を解決する方法として、カルボワックス<sup>1)</sup>あるいは、グアヤコール<sup>2)</sup>を添加することによりNO<sub>2</sub>の吸収率を向上させる方法がそれぞれ研究報告されている。しかしこれらの方法は、吸収液や標準液がそのままでは変色するために不安定であり、誤差をまねく原因になるという難点が上げられる。またLevaggiらは、New Method<sup>3)</sup>としてトリエタノールアミン溶液を吸収液とする方法を報告しているが、我々は、J.H法を改良し、この改良法についてequivalence factorを求め、その決定されたequivalence factorを用いて、実際に野外測定した値は他の方法による測定結果と比較して、一様な結果が得られるか検討したので報告する。

### 2 方法

#### 2-1 吸収液の調製

0.1 N-水酸化ナトリウム溶液にn-ブタノール2mlを発泡剤として加え、スルファニルアミド(1~2.5 g/l)、カルボワックス6000(1~30 g/l)、グアヤコール(0.0005~0.05 M)等を加え1 lとし、それぞれを塩酸により中和調製し、変色等を防ぎ安定な吸収液とする。

#### 2-2 吸収率試験方法(恒温恒湿室を使用)

吸収管(既にSaltzman法でequivalence factor 0.72になることを確認したNO<sub>2</sub>吸収管規格は、G-2, 20mm木下式ボールフィルター付である)に吸収液20mlを取り、3本直列につなぎ毎分0.5~1.0 lの吸引速度で行った。実験用標準ガスは、メトロニクス社製のダイナカルNO<sub>2</sub>パーミエーションチューブ(以下、NO<sub>2</sub>-P-tubeとする)を用いてSub-ppm濃度のNO<sub>2</sub>を調製した。標準ガス発生装置は、図-1に示す。試料溶液については、その10mlを取りJ.H法同様操作し発色させ、波長550 mμ, セル10mmを用いて吸光度測定を行った。

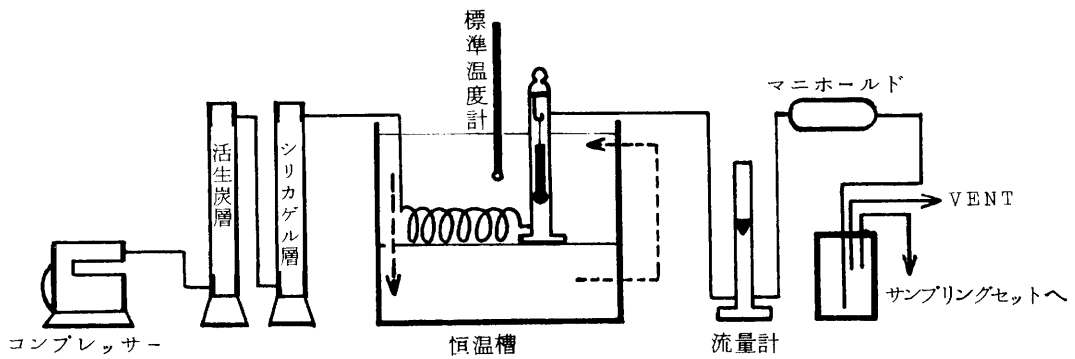


図 - 1 標準ガス発生装置

### 2 - 3 equivalence factor

上記の吸収管を用いて手分析法による Saltzman 法と、J.H改良法を用いて行い同時にその結果から equivalence factor を求めた。

## 3 結果及び考察

### 3 - 1 アルカリの種類と濃度及び n - ブタノール添加量の吸収率に及ぼす影響

J.H法は、0.1 N - 水酸化ナトリウム溶液を吸収液として使用しているが、このアルカリ濃度を 0.05 N、あるいは 0.25 N とした場合及び水酸化ナトリウムを水酸化カリウムに代えた場合の吸収率を検討し、表 - 1 の結果を得た。

表 - 1 NaOH 及び KOH による NO<sub>2</sub> 吸収率

アルカリの種類と濃度	第1管吸光度	第2管吸光度	第3管吸光度	第1管吸収率	アルカリの種類と濃度	第1管吸光度	第2管吸光度	第3管吸光度	第1管吸収率
0.05 N NaOH	0.291	0.222	0.177	42.2	0.25 N NaOH	0.292	0.244	0.233	38.0
	0.318	0.222	0.218	42.0		0.338	0.219	0.179	45.9
	0.329	0.243	0.217	41.7		0.296	0.288	0.186	38.4
	0.300	0.219	0.193	42.1		0.708	0.176	0.125	70.2
	0.315	0.212	0.220	42.2		0.271	0.232	0.208	38.1
				平均 42.0%					
0.05 N KOH	0.374	0.285	0.279	39.9	0.25 N KOH	0.342	0.222	0.203	44.6
	0.497	0.299	0.248	47.6		0.398	0.332	0.212	42.3
	0.382	0.275	0.203	44.4		0.387	0.316	0.243	40.9
	0.351	0.319	0.306	36.0		0.379	0.287	0.211	43.2
	0.362	0.257	0.236	42.3		0.310	0.244	0.178	42.3
				平均 42.0%					

アルカリの濃度 0.5 N 以上にになると、 $\text{NO}_2$  が吸収されていても発色しない現象が起き塩酸を加え中和することにより防げる。いづれにしてもアルカリ濃度を高くしたり、水酸化カリウムを使用したりしても吸収率の向上は期待できない。J.H法で吸収液の泡立ちを良くして吸収効果を増す目的で n-ブタノールを 0.02% 添加してあるが、この n-ブタノール含量を増減しても吸収率を良くすることはできない。<sup>4)</sup>

以上の結果から 0.1 N-水酸化ナトリウムに、n-ブタノールだけでなく更に他の試薬の添加が考えられる。

### 3-2 J.H法吸収液に試薬を添加し、吸収率向上の検討

主な試薬として、スルファニルアミド、カルボワックス、グアヤコールが上げられる。0.1 N-水酸化ナトリウム溶液に n-ブタノール 2 ml/l を加え、これにスルファニルアミド 1~2.5 g/l、カルボワックス 6000 を 1~30 g/l、グアヤコールについては、0.0005~0.05M を添加し、これらの吸収液について 3 本の吸尿管の合計を 100% と仮定して吸収率を検討し、図-2、図-3、図-4 のような結果を得た。

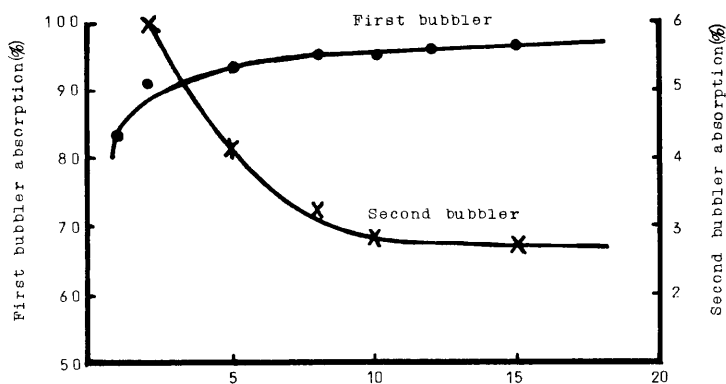


図-2 Sulfanilamide 添加による  $\text{NO}_2$  吸収率の上昇 5/6

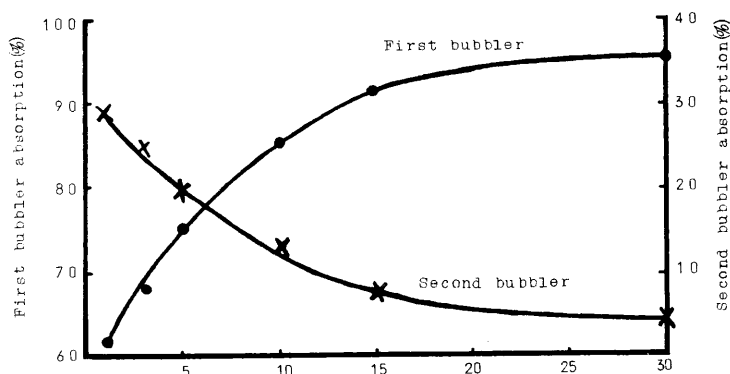


図 - 3 Carbowax 添加による NO<sub>2</sub> 吸収率の上昇 g/l

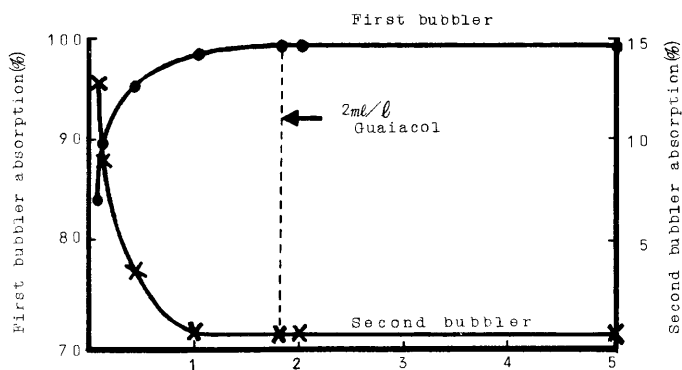


図 - 4 Guaiacol 添加による NO<sub>2</sub> 吸収率の上昇  $\times 10^2$  M C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (HCl で中和)

スルファニルアミドの場合、添加量 10 g/l で吸収率は、第1管で約90%となりそれ以上加えてもあまり変化はみられない。

25 g/l 添加すると沈殿を生じてしまう。カルボワックス6000の場合、第1管の吸収率が95%以上になるためには、30 g/l 以上の添加が必要となる。次にグアヤコールの場合、図-4に示す通り0.018 M (2 ml/l) 添加で99.5%以上の吸収率が得られバラツキも非常に少ない。

以上の通り3方法とも吸収率の向上は期待できるが、いずれも直射日光等により変色し、このままでは実用的ではない。しかしこの吸収液を塩酸で pH 6.5~7.0 付近に中和した結果、カルボワックスとグアヤコール添加の吸収液の変色が避けられた。ところがカルボワックスの場合高い吸収率を得るためには、大量の添加が必要となり粘度が高くなることから吸引量が落ち、低濃度

測定は不可能となる。

したがって、上述の結果からグアヤコール添加の吸収液が最も目的に適するものであり、0.1 N - 水酸化ナトリウム溶液に n-ブタノール 2 ml, グアヤコール 2 ml を添加し 1 l として塩酸で中和し、これを J.H 改良法の吸収液とする。

表 - 2, 表 - 3 に J.H 法と J.H 改良法の吸光度の差を表わす。

表 - 2 Jacobs-Hochheiser 法による吸光度 表 - 3 Jacobs-Hochheiser 改良法による吸光度

	第1管吸光度	第2管吸光度	第3管吸光度		第1管吸光度	第2管吸光度	第3管吸光度
1	0.350	0.308	0.232	1	0.470	0.002	0.002
2	0.353	0.262	0.250	2	0.485	0.002	0.002
3	0.385	0.244	0.166	3	0.483	0.002	0.001
4	0.397	0.227	0.229	4	0.485	0.002	0.001
5	0.327	0.274	0.220	5	0.480	0.003	0.001

### 3 - 3 equivalence factor の決定

前に述べた吸収管を用い改良法における仮の equivalence factor を 1 とし、Saltzman 法と同時測定を行いその値から計算により equivalence factor を求めた結果 J.H 改良法における equivalence factor は 0.79 であった。各々の場合の NO<sub>2</sub> 濃度を表 - 4 に示すが改良法と Saltzman 法の値が良く一致している。

表 - 4 Saltzman 法及び Jacobs-Hochheiser 改良法による測定値

方法 No.	Saltzman 法による NO <sub>2</sub> 濃度	改良法 K=1 の NO <sub>2</sub> 濃度	J.H 改良法による NO <sub>2</sub> 濃度
1	0.082	0.064	0.084
2	0.076	0.061	0.077
3	0.082	0.062	0.081
4	0.075	0.059	0.074
5	0.076	0.061	0.077
6	0.075	0.058	0.074
7	0.080	0.063	0.082
8	0.076	0.061	0.080
9	0.076	0.058	0.073
10	0.076	0.061	0.077
平均	0.077	0.061	0.078

### 3 - 4 J.H 改良法と他の測定法との同時測定

#### 3 - 4 - 1 測定方法

- 1) J.H改良法
- 2) Saltzman 手分析法
- 3) Saltzman 自動測定法 (D社製)
- 4) Chemiluminescence 法 (Y社製)

### 3-4-2 測定条件

- 1) 大気中
- 2) ダイナカル製 NO<sub>2</sub>-P-tube (低濃度)
- 3) 紀本製 NO<sub>2</sub>-P-tube (高濃度)

大気中だけでは、低濃度から高濃度まで設定が不可能なため、NO<sub>2</sub>-P-tube を用いて全て直接大気で希釈し試料ガスとした。したがって、条件としては野外における測定と大差はないと考える。結果を表-5に示す。

表-5 4測定法の同時測定結果

(単位: ppm)

測定条件 \ 測定方法	1) J.H改良法	2) ザルツマン手分析法	3) ザルツマン自動測定法	4) ケミルミ法
1) 大気中	0.023	0.032	0.060	0.030
	0.023	0.027	0.072	0.027
	0.027	0.029	0.030	0.025
	0.031	0.023	0.025	0.021
	0.038	0.034	0.030	0.026
2) NO <sub>2</sub> -P-tube (ダイナカル) 十希釈ガス	0.050	0.050	0.060	0.040
	0.048	0.050	0.062	0.045
	0.047	0.053	0.059	0.046
	0.049	0.051	0.072	0.048
	0.054	-	0.063	0.045
3) NO <sub>2</sub> -P-tube (紀本) 十希釈ガス	0.251	0.248	0.255	0.198
	0.246	0.228	0.260	0.195
	0.234	0.210	0.251	0.183
	0.233	0.221	0.235	0.173
	0.202	0.209	0.225	0.171

結果から考察すると、0.05 ppm付近の比較的低濃度の場合には、4方法ともほぼ等しい値が得られた。次に比較的高濃度の0.2 ppm程度の場合には、Saltzman法の手分析法と自動測定法がほぼ同じ値であり、J.H改良法より約5%低い値を示し、Chemiluminescence法による測定値は15～

20%低くなる。

以上のことから全体的にみてJ.H法の改良法は、Saltzman法と比較して良く一致した値が、実験室でも大気中でも得られた。この方法は、吸収率が高いことから測定値のバラツキも少なく精度の良い方法といえる。いずれにしても現在多く使用されているSaltzman法との関連をみてもJ.H改良法は、大気中のNO<sub>2</sub>測定法として使用可能である。今後、J.H改良法のみならず、大気中のNO<sub>2</sub>濃度が環境基準値である0.02 ppm付近、あるいはそれ以下の低濃度の場合、測定法そのものの精度の問題があり検討が必要かと思われる。

#### 4 文 献

- 1) Reinvestigation of the Jacobs - Hochheiser Procedure for Determining Nitrogen Dioxide in Ambient Air.  
Environmental Science & Technology  
Volume 6, Number 2, February 1972.
- 2) An Efficient Absorbing Reagent for Nitrogen Dioxide  
Atmospheric Environment Pergamon Press 1970.  
Volume 4, pp. 661-665. Printed in Great Britain.
- 3) D.A Levaggi, W. Siu, and M. Feldstein  
A New Method for Measuring Average 24 - Hour  
Nitrogen Dioxide Concentrations in the Atmosphere  
Journal of the Air Pollution Control Association  
Volume 23, Number 1, January 1973.
- 4) 神奈川県大気汚染調査研究報告 No. 14
- 5) 寺部本次：大気汚染測定法の実際 技報堂