

# 一酸化窒素の化学分析に関する一考察

深川 勝之\*

## A Consideration for Chemical Analysis of Nitrogen Oxide

Masayuki Fukagawa

### Abstract

The method of chemical analysis was examined in the following : A part of nitrogen dioxide which was formed by oxidation of nitrogen oxide and absorbed through the alkali solution was transformed into nitrite ion, then it was colored with color former and the concentration of nitrite ion was determined with spectrophotometer. Nitrogen oxide was oxidized and absorbed in closed column.

When hydrogen peroxide was used as oxidizer, Saltzman coefficient was given 0.40~0.62 (average, 0.50), and air being used as oxidizer it was given 0.66~0.85 (average, 0.75).

The main reason which Saltzman coefficient scattered in this experiment and had differed in every worker due to the question of chemical process.

Some questions of the chemical process were discussed.

### 1. はじめに

窒素酸化物のうち、一酸化窒素だけを単独に化学分析する方法は現在のところはない。現在行われている方法は主として、二酸化窒素に酸化してアルカリ吸収液に吸収させたのち、スルファニル酸あるいはスルファニルアミドとNEDAで発色させ、吸光光度分析するものである<sup>1)</sup>。したがって二酸化窒素とともに分析されることになる。

大気中や煙道ガス中の一酸化窒素や二酸化窒素の測定は、アメリカや日本でこの方法が採用されている。しかし測定値のバラツキはかなり大きく、酸化の過程や吸収の過程における化学量論的な検討を必要としている。従来から化学量論的にはっきりしていないためと思われるが、総括係数としてザルツマン係数が与えられている。この値は多くの研究者により、0.72、0.52~0.56、0.6~0.7、0.62~1.0などが提案されている<sup>2)</sup>。

本報告はこの分析法について検討を行い、問題点を明らかにし、なぜこのような問題が生ずるかについて論じたものである。

### 2. 試薬の調製

1) 試薬は全て特級を使用し、必要に応じて再結晶を行い精製した。分析に用いる水は窒素化合物を含んではないので、イオン交換水をさらに蒸留して得た純水を用いた。

#### 2) 吸収液の調製

0.1規定水酸化ナトリウム溶液 1 l に、泡だちをよくし、吸収面積を大きくするため 2 m l の n-ブチルアルコールを加えた。

#### 3) 0.1%NEDA溶液

純水 100 ml に、N(1-ナフチル)エチレンジアミン=塩酸塩 0.1 g を溶解し、かつ色ビンに入れ冷蔵庫に保存した。

#### 4) スルファニルアミド溶液

リン酸 50 ml を含む純水 1 l にスルファニルアミド 20 g を溶かした。

#### 5) 亜硝酸ナトリウム標準溶液

亜硝酸ナトリウムを 151.5 mg 正確にはかり取り、これを純水に溶解して 1 l とした。使用に際しては、この原

\*宇部工業高等専門学校工業化学科

液 10 ml を純水ですすめて使用した。この標準液 1 ml は 10  $\mu\text{g}$  の二酸化窒素に相当する。

### 6) 過酸化水素水

30% 過酸化水素水を純水で希釈して約 1% のものを調製した。使用に際してはいつも同じピペットを用いて滴下した。この一滴は約  $6 \times 10^{-6}$  モルの過酸化水素を含む。

## 3. 実験の方法

### 3. 1 試料ガス採取操作

一定流量の窒素と一酸化窒素をよく混合して、室温、大気圧でユニチューブに通じた。このチューブから 2 ml シリンジを用いて試料ガス 1 ml を正確に採取する。酸化剤に過酸化水素を用いる場合には、シリンジにあらかじめ 1% 過酸化水素を含んだ吸収液を約 1 ml 入れておく。酸化剤に酸素を用いる場合にはそのまま採取する。試料ガスの採取はゆっくり行なった。また試料ガスの温度と吸収液の温度は一致させておく。この採取した試料ガスをあらかじめ 20 ml の吸収液の入った、ゴム栓でよく密閉されたネスラー管に注入する。注入後のシリンジは、もう一度 1 ml の純水を加えて、ネスラー管内に注入する。

1 分間激しく振りまぜ、完全に吸収させる。酸素で酸化する場合は管内の空気により酸化され吸収される。

### 3. 2 発色操作

十分に酸化・吸収された試料液にスルファニルアミド溶液 6 ml と 0.1% NEDA 溶液を 0.6 ml 加え、純水で全量を 50 ml とする。発色時間は 30 分が一般的であるが、Table 1 のように 25°C で 15~20 分で十分である。したがって恒温槽に 20 分放置し発色を完全にした。

Table 1. Coloring time and Absorbance at 25°C

Coloring time (min.)	2	5	10	15	20
Absorbance	0.35	0.44	0.45	0.45	0.45

## 4 実験結果

### 4. 1 再現性試験

同一の試料ガスに対し同一条件で一酸化窒素の濃度をそれぞれ 3 回ずつ測定した結果を Table 2 に示した。吸光度と亜硝酸イオン濃度の関係を見たものである。こ

範囲での吸光度と亜硝酸イオン濃度との関係は Fig. 3 に示すように直線関係にある。Fig. 3 の横軸は一酸化窒素が 100% 亜硝酸イオンに転化すると仮定した場合の試料ガス中の一酸化窒素量を二酸化窒素の量に換算したものであり、以降全てこのような取り扱いをする。

表から明らかなように、3 回の測定値の最大値と最小値には 10% から 20% の開きがある。十分な精度での再現性があるとは言えない。しかしこの程度のバラツキがあることを前提に実験を行なった。またなぜこのようなバラツキが生ずるのかもものに考察する。

Table 2. Experiment of Reproducibility  
oxidezcr : 1% of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Experiment NO.	Absorbance	Index
1	1	1.05
	2	1.11
	3	1.00
2	1	0.81
	2	0.77
	3	1.00
3	1	0.48
	2	0.64
	3	0.52
4	1	0.50
	2	0.47
	3	0.53
5	1	0.38
	2	0.33
	3	0.29

### 4. 2 酸化剤の影響

1% 過酸化水素で一酸化窒素を酸化した場合の影響を過酸化水素の加える量を変化させて調べた。結果を Fig. 1 に示す。1% 過酸化水素の一滴は約  $6 \times 10^{-6}$  モルの過酸化水素に相当するが、過酸化水素の増加とともに亜硝酸イオン濃度は低下している。図中、Exp.No.1 は一酸化窒素約 3%、Exp.No.2 は約 0.6% の場合である。Exp.No.2 は過酸化水素を加えない（空気酸化）場合が最大値を示し、バラツキは小さい。Exp.No.1 の試料ガス中には約  $1.7 \times 10^{-6}$  モルの一酸化窒素が含まれているが、化学量論的には過酸化水素と全量反応するはずである。

酸素による酸化はネスラー管内の空気で行われる。し

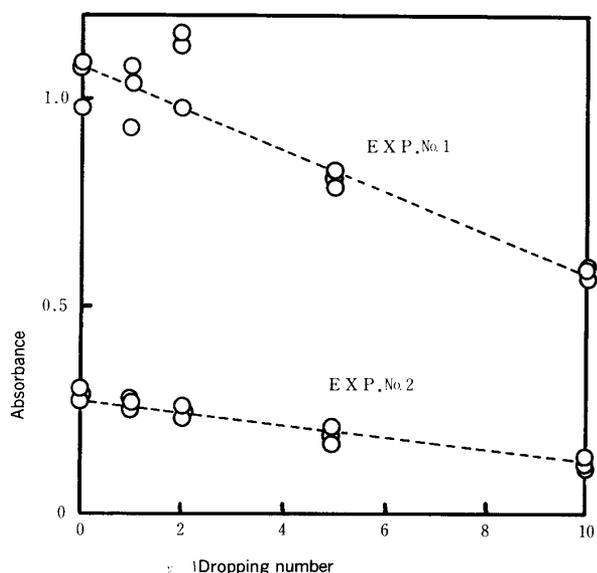


Fig.1 Relation between absorbance and dropping number of hydrogen peroxide(1 %)

EXP. NO.1 : 1ml of sample gas(NO 3 %)  
 EXP. NO.2 : 1ml of sample gas(NO 0.6 %)

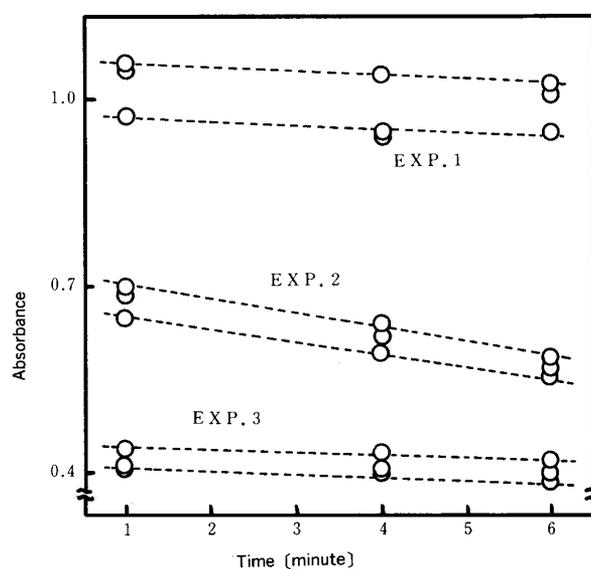


Fig.2 Relation between absorbance and absorption time oxidizer : air

EXP.1 : 1ml of sample gas(NO 1.4 %)  
 EXP.2 : 1ml of sample gas(NO 0.8 %)  
 EXP.3 : 1ml of sample gas(NO 0.6 %)

## 5. 考 察

### 5. 1 酸化剤の影響について

Fig.3の実線は亜硝酸ナトリウムにより得た検量線である。勾配は0.034である。この図にTable 2の値をプ

たがっていつも一定量なので、酸化の状況を時間との関係で調べた。Fig.2に結果を示す。厳密には酸化と吸収が同時時間に行われているので酸化・吸収時間である。Exp.1 (一酸化窒素濃度1.4%), Exp.2 (同じく0.8%), Exp.3 (同じく0.6%) いずれも時間の経過とともに吸光度は下がり気味である。Exp.2の場合下がり方が特に顕著である。

この実験条件下では、酸素分圧は0.21気圧、一酸化窒素分圧は $1 \times 10^{-3}$ 気圧程度であり、化学量論的には一酸化窒素は全て反応する。

### 4. 3 吸収時間

過酸化水素は酸素に比べて強い酸化剤である。したがって、吸収時間は空気酸化の場合についてのみ実験を行った。結果はFig.2である。試料を加えて1分後に最大の吸光度が得られ、最初の1分で一酸化窒素の二酸化窒素への酸化と吸収が終了し、酸化・吸収の過程がかなりすみやかに進行したことを示している。もっと早い時間で終了しているのかもしれないがわからない。

これまでの多くの報告は開放系でバブリングにより酸化吸収が行われたのに対し、本実験では酸化吸収は密閉容器内で行なわれ、激しく攪拌されるためであろう。

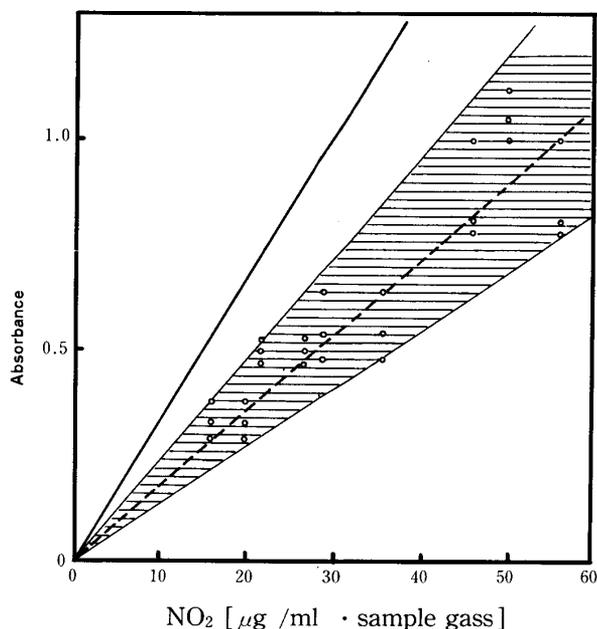


Fig.3 Caribration curve of nitrogen dioxide Oxidizer hydrogen peroxide

ロットして、最小二乗法により直線を決定してみた。この直線の勾配は0.017である。したがって検量線に対する勾配の比は0.50である。0.50がこの条件におけるガルトマン係数となる。この数値は化学量論的に重要な意味を持ち、従来からこの分析法に根拠を与えてきた。すなわち次のような反応経路を通るためであると考えられている。

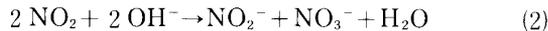
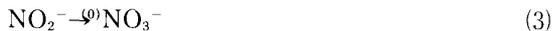


Fig. 3のプロットはあたかも、このことを追認するかのようである。しかしバラツキは大きく、上限の勾配は0.021、下限の勾配は0.0135で検量線の勾配に対する比はそれぞれ0.62, 0.40である。0.5に対し各々20%以上の開きがあり、単純に(1), (2)の逐次反応を容認することはできない。

過酸化水素の加える量を増やすと、亜硝酸イオン濃度にかかなりの影響を与える (Fig. 1)。このことは一酸化窒素を二酸化窒素に酸化したのち、残余の過酸化水素が(2)反応で生じた亜硝酸イオンを酸化して、硝酸イオンを生成したため、亜硝酸イオン濃度が低下した



ものである。

Fig. 2における酸素も過酸化水素ほどではないが同様の働きをする。N-ブチルアルコール存在下で激しく振とうすることにより、酸素は十分に溶けるし、溶けないまでも微小の泡として液中にとどまる。この過剰の酸素もまた、わずかながら(3)の反応を促進し、亜硝酸イオン濃度を低下させるのである。

Fig. 1では酸素による酸化が亜硝酸イオン濃度の最も高い測定値を与えている。また Fig. 2は酸化吸収後、ただちに発色させれば、亜硝酸イオンの酸化を防げることを示している。したがって酸化剤は酸素の方が優れている。Fig. 4は酸素酸化の場合の全ての測定値をプロットしたものである。検量線の勾配に対する平均勾配の比は0.75であった。測定値全体の勾配の比の範囲は0.6~0.85である。バラツキの程度は約10%である。このことから酸素(空気)による酸化の方が優れていることがわかる。

本実験で得たガルトマン係数は、過酸化水素を用いた場合が、0.40~0.62 (平均0.50)、空気を用いた場合が0.68~0.85 (平均0.75) となり、冒頭に紹介した、さまざまのガルトマン係数の値はほとんどがこの範囲に入るものである。

## 5. 2 ガルトマン係数について

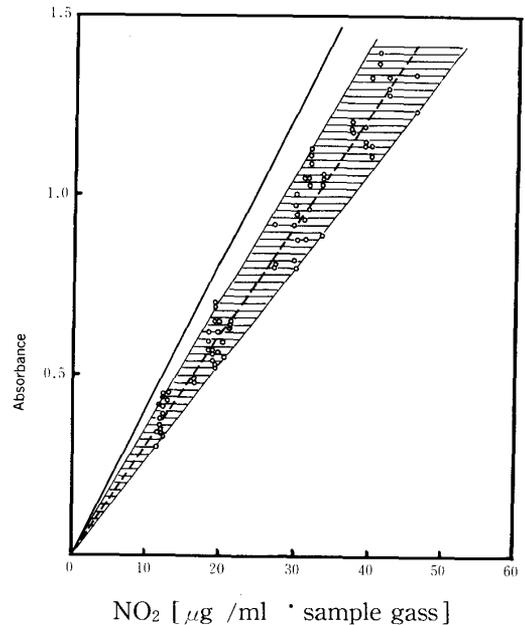


Fig. 4 Calibration curve of nitrogen dioxide  
Oxidizem : air

実験結果が示すように、この分析法においては、ガルトマン係数は変化する。以下ガルトマン係数が変化する理由について考察する。

一酸化窒素が二酸化窒素に酸化される反応の場合には



である。一酸化窒素はほとんど水に溶解せず、特に反応も一般的にはおこらない。このため溶解しやすい二酸化窒素に酸化するのである。(4)の反応速度は3次反応で

$$-dx/dt = (k/2) P_{\text{NO}}^2 (1-2x) P_{\text{O}_2} (1-x) \quad (5)$$

のように表わされる<sup>3)</sup>。kの値は

$$\log k = 641/T - 0.725 \quad (6)$$

で求められる。(5)式を積分すると

$$T = \frac{2}{k(2P_{\text{O}_2} - P_{\text{NO}})} \left( \frac{x}{P_{\text{NO}}(1-x)} + \frac{1}{2P_{\text{O}_2} - P_{\text{NO}}} \ln \frac{2P_{\text{O}_2}(1-x)}{2P_{\text{O}_2} - P_{\text{NO}}x} \right) \quad (7)$$

となる。300K,  $P_{\text{NO}} = 1 \times 10^{-3}$  気圧,  $P_{\text{O}_2} = 0.21$  気圧のとき一酸化窒素が90%転化する時間は(7)式を用いて計算すると約28分かかることになる。この点は実験結果と異なっている。空気のかわりに酸素のみを用いると90%の酸化時間は6分である。この点に関してはもっと詳しく調べられなければならない。

生成した二酸化窒素は一酸化窒素とただちに反応し、一部は三酸化二窒素になると言われる。

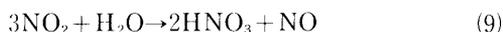


この反応の速度と三酸化二窒素の容解速度はきわめて速

いとされている<sup>3)</sup>。(8)反応の平衡は左に片寄っている。

吸収過程においても二、三の問題があり、ザルツマン係数に影響をおよぼす。

二酸化窒素の水への吸収過程は複雑で、現在までその機構は明らかにされていない。アルカリとの反応は(2)反応であるが、一方水との反応として



が良く知られている。また(8)で生じた三酸化二窒素も速やかにアルカリ水溶液に吸収される。

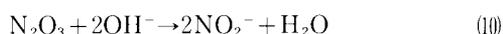


Fig. 4 は反応(4)、(2)のみで進むのではなく、(8)さらには(9)、(10)などが重なって進むことを示唆するものである。

もしこのような不均化反応がおこっているものとするれば、データのバラツキが良く説明されるし、ザルツマン係数に影響をおよぼすことも理解される。

気相反応は(4)と(8)、吸収反応は(2)、(9)、(10)であり、どのような経路で反応したとしても、亜硝酸イオンが酸化されない限り、化学量論的には亜硝酸イオンの量は一酸化窒素に対して0.5より小さくはならない。しかし過酸化水素の場合は0.5以下のものがかなりあった。また酸素でも、亜硝酸イオンは漸減しており、(3)反応による酸化の行きすぎが起っている。このように、酸化・吸収過程の中に化学的にザルツマン係数に影響を与える因子が多く存在し、一酸化窒素や二酸化窒素の化学分析を困難にしているのである。

## ま と め

一酸化窒素を二酸化窒素に酸化し、アルカリ水溶液に吸収させて亜硝酸イオンを分析する方法は酸化過程、吸収過程で二つ以上の反応が組み合わさっており、複雑にしているらしいこと、あるいは吸収後も場合によっては酸化の行きすぎがあることなどが明らかになった。化学量論的に不明な点が多いため、分析をむずかしくしているのである。従来報告されているザルツマン係数の多様さもここに起因している。今後、吸収機構を明らかにすることが課題である。

## 謝 辞

本研究は昭和52年度卒業生児去隆志君の実験に負うところが大きかった。また今は退職された本校元職員の玄川繁好氏の協力もなくてはならないものであった。ここ

に深く感謝する。

## 使用した記号

x : 一酸化窒素の転化率〔—〕

t : 時間〔秒〕

k : 反応速度定数

$P_{\text{NO}}$  : 一酸化窒素の初期分圧〔atm〕

$P_{\text{O}_2}$  : 酸素の初期分圧〔atm〕

T : 絶対温度〔K〕

## 文 献

- 1) 日本分析化学会関東支部編 公害分析指針 (共立出版)
- 2) 黒田大介: 大気中の窒素酸化物の定量 (第3報), 日本化学会第22年会, P823 (1969)
- 3) World Technical Data Service: Improved Chemical Methods for sampling and Analysis of Gaseous Pollutants from the combustion of Fossil Fuels, Volume II, Nitrogen oxide

(昭和57年9月16日受理)