熱検出型液体クロマトグラフによる窒素酸化物の定量*

黒田 大 介**

(1973 年 3 月 12 日受理)

熱検出型液体クロマトグラフ法による窒素酸化物の定量を試みた。

試料ガスを静置吸収法で硝酸イオンとして捕集し、Dowex AG 1, 4X カラムで臭化カリウム溶液を用いて硝酸イオンを分離し、そのときのイオン交換反応熱の測定により定量を行なった。濃縮カラムを用いた前処理操作は測定範囲の拡大と分析操作時間の短縮に有効であった。

硝酸イオン濃度 25~250 $\mu\text{g/ml}$ の範囲における検量線は直線性を示し、そのときの測定感度は 6.6 $\mu\text{g/mm}$ 、変動係数は 3.0% であった。ガス採取量 200 ml で本法の測定限界は 50 ppm NO_x であった。

燃焼排ガス中の NO_x を本法と PDS 法で定量した結果、得られた値は良好な一致を示した。

1 緒 言

ボイラーの燃焼排ガスや自動車排気ガスなどに含まれている窒素酸化物 (NO_x) はそのほとんどが一酸化窒素である。一酸化窒素はそのままではほとんど溶液中に吸収されないから、上記の試料を溶液吸収法で採取する場合にはあらかじめ二酸化窒素に酸化しておくことが必要である。酸化方式には種々のものがあるが、なかでも試料をグラブサンプリングして酸化剤として酸素を用いる方法が最も効率がいよといわれている¹⁾。このとき二酸化窒素は過酸化水素水などの酸化剤溶液に硝酸として捕集される。この硝酸イオンはフェノールジスルホン酸法 (PDS 法) で定量できる²⁾。PDS 法は公定分析法³⁾⁴⁾にも採用されており、安定した結果が得られるが、測定操作が非常に複雑で測定に長時間を要するのが欠点である。

本報では熱検出型液体クロマトグラフによる硝酸イオンの分析法を検討し、これを排ガス中の窒素酸化物の定量に適用することを試みた。

この方法は溶液中の硝酸イオンを陰イオン交換樹脂カラムで濃縮、分離し、同時にこのときのイオン交換反応熱をサーミスター検出器で測定して硝酸イオン濃度を定量することができる⁵⁾。

したがって、PDS 法に比べて分析操作を簡易化でき

ることが期待できる。まず本法による窒素酸化物の分析操作を確立するために諸条件を検討し、これを用いて実際試料について測定した結果を報告する。

2 装置および試薬

2.1 液体クロマトグラフ装置

実験には JLC-2A 型日本電子製熱検出型液体クロマトグラフ装置を使用した。本装置は溶離液を流すためのポンプ系統、濃縮カラムと分離カラムを含む分離系統、熱検出素子 (サーミスター) を取り付けた検出カラムならびに補償カラムを内蔵した恒温そうよりなる検出部および記録部から構成されている。試料溶液は分離カラム上端にある注入口もしくは装置に付属した濃縮カラムから分離カラムへ導入される。分離カラムには内径 8mm、長さ 15cm、検出カラムおよび補償カラムには内径 8mm、長さ 7cm、濃縮カラムには内径 8mm、長さ 5cm のガラスカラムをそれぞれ用いた。

3.2 一酸化窒素標準試料調製装置

一酸化窒素ボンベ (製鉄化学製, 1.03% 一酸化窒素, 窒素希釈) と窒素ボンベ (市販 99.9%) を用いて連続希釈装置で調製した。両方のボンベから検量したフロー型面積流量計 (草野科学器械製, KG-70 型および KG-2 型) で一定流速のガスを流して混合した。ガス濃度 (C_{NO}) はそれぞれのガスの流速 (V_{NO} , V_{N_2} ml/min) から次式により算出した。

$$C_{\text{NO}} (\text{ppm}) = \frac{V_{\text{NO}} \times 1.03 \times 10^4}{V_{\text{N}_2}}$$

2.3 試 薬

カラム充てん剤: 強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex

* 窒素酸化物の測定法に関する研究 (第 5 報)。前報は黒田大介: 科学と工業, 45, 304 (1971)

** 大阪市立工業研究所: 大阪府大阪市北区北扇町 38

AG 1, 4X (Bio-Rad, Lab. 製) 200~400 メッシュを 5% 塩酸および 5% 水酸化ナトリウムで交互に数回洗浄し、最後にフェノールフタレイン指示薬でアルカリが検出されなくなるまでで洗浄したのち、溶離液と同じ 2M 塩溶液を用いて所定の陰イオン型にした。

溶離液：関東化学製試薬特級品の塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウムを水に溶かして調製した。

硝酸イオン標準原液：和光純薬製試薬特級品の硝酸カリウムを 130°C で 3 時間乾燥したもの 8.154 g を精ひょうして水で 100 ml 定容とした。この溶液 1 ml 中には硝酸イオン 50 mg を含み、これは一酸化窒素または二酸化窒素 18 cc (0°C, 760 mmHg) に相当する。

吸収液：0.3% 硫酸 100 ml に 3% 過酸化水素水 1 ml を加えて調製した。

亜硫酸ナトリウム溶液：和光純薬製試薬特級品の亜硫酸ナトリウム 12.6 g を水 100 ml に溶かして調製した。

本実験に使用したその他の試薬もすべて特級品で調製した。

3 結果と考察

3.1 分離条件の検討

硝酸イオンの最適分離条件を決定するために溶離液の種類、濃度、流速および検出器温度などについて検討した。

溶離液として塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウムの種々の濃度の水溶液を用いてカラムの分離能を調べた。硝酸イオン標準原液 2 ml を水で 100 ml に希釈して硝酸イオン濃度 1.0 mg/ml の標準液を調製した。溶離液の流速 0.76 ml/min, 検出器温度 30°C, 分離カラム温度 20°C, 検出感度 3/1000°C (フルスケール, 12cm) の条件でガラス製注射器 (容量 1 ml) により標準液 0.5 ml を注入して溶出曲線を得た。1.0M 臭化カリウムを溶離液としたときの溶出曲線を Fig. 1 に示す。他の溶液を溶離液として使用したときにもこれと同一の溶出曲線が得られた。

この溶出曲線から溶離液濃度と硝酸イオンピークの保持時間の関係を求めた。その結果の一部を Fig. 2 に示した。これから溶媒ピークと硝酸イオンピークの分離率 $R\{R=2(t_{R_2}-t_{R_1})/w_1+w_2\}$ ここで t_{R_1} , t_{R_2} は両ピークの保持時間 (min); w_1 , w_2 は両ピークの広がり (min) である} を求めた。 $R \geq 1$ であれば両ピークは完全に分離するが、測定時間をできるだけ短くするには R をあまり大きくするのは好ましくないので $R \approx 1.3$ となるときに溶離液濃度を求めた。Table I にその結果を示した。これからも明らかなように 3 種の溶離液のいずれを用いても硝酸イオンの分離は可能であった。しかし、塩化カリウム溶液の場合には高濃度であるので溶離液の流路に詰まりを生じ液漏れの原因となった。また、ヨウ化

Fig. 1 Elution curve of nitrate ion

A: Solvent; B: Nitrate ion; Sample vol.: 0.5 ml (1 mg/ml NO_3^-); Eluent: 1M KBr; Flow rate: 0.76 ml/min; Detector temp.: 30°C; Separation column temp. 20°C; Sensitivity: 3/1000°C

Fig. 2 Effect of concentration of eluent on retention time

A: Solvent; B: Nitrate ion; Eluent: KBr solution, 0.76 ml/min

Table I Optimum concn. of eluent for separation of nitrate ion

Eluent	Concn. (M)	Separation factor (R)
Potassium iodide	0.2	1.34
Potassium bromide	1.5	1.32
Potassium chloride	4.5	1.31

カリウム溶液は低濃度であるので、液の調製ごとに R の変動が大きくなった。そこで以下の実験では 1.5M 臭化

カリウム溶液を溶離液として使用した。

溶離液の流速が分離能に及ぼす影響を検討した。流速を大きくすると保持時間は小さくなったが、1 ml/min 以上の流速ではカラムの圧力損失が大きくなるので定常的な操作条件として適当でないことがわかった。そこで装置付属のポンプで調整できる 1 ml/min 以下の流速として 0.76 ml/min を用いた。

検出器温度は本法のように熱検出法の場合には測定感度に最も影響の大きい因子であると思われる。他の条件を一定とし検出器温度のみを 30°C と 40°C に変えたときの測定感度の差を調べた。標準液 0.5 ml を注入したときのピーク波高 H を Fig. 1 で示したようにベースラインの下側ピークの先端から上側ピークの先端までの距離 (cm) から求めて検出温度による測定感度の相違をみた結果、30°C のときの波高は 40°C の場合の 1.4 倍ほど高くなった。

以上の検討結果から液体クロマトグラフの最適操作条件を Table II のように定めた。

Table II Working condition

Column packing	: Dowex AG1, 4X (Br form)
Eluent	: 1.5 M Potassium bromide
Flow rate	: 0.76 ml/min
Detector temp.	: 30°C
Separation column temp.	: 20°C
Sensitivity	: 1/1000°C or 3/1000°C (full scale, 12 cm)

3.2 試料注入量の影響

硝酸イオン濃度 0.5, 1.0, 2.0 mg/ml の標準液をガラス製注射器 (容量 1 ml) を用いて、それぞれ 0.1~1.0 ml の範囲で注入して注入量と H の関係を調べた。液体クロマトグラフを Table II の条件で操作し検出感度 3/1000°C で測定した結果を Fig. 3 に示す。注入量が 0.5 ml までは H は濃度に比例した直線となるが、注入量がこれより多くなると H と濃度の関係はこの直線からはずれず、注入量が 0.8~1.0 ml の間ではふたたび直線関係が得られるが測定感度は 0.5 ml 以下のときより低くなった。以上の結果から注射器による試料注入量は 0.5 ml 以下とすることにした。

3.3 定量操作および検量線

液体クロマトグラフ装置を Table II の条件に設定し、溶離液の流路に漏れのないことを確認する。硝酸イオン濃度 0.5 mg/ml の標準液を調製し、ガラス製注射器 (容量 0.5 ml) で 0.05~0.5 ml を注入する。検出

Fig. 3 Effect of sample volume on peak height

Sample volume: 0.1~1.0 ml; Standard soln.: □ 0.5 mg/ml NO_3^- , △ 1.0 mg/ml NO_3^- , ○ 2.0 mg/ml NO_3^-

感度を 1/1000°C とし H を測定した検量線を作成する。

この操作で 5 回のくりかえし測定を行なった結果、感度は $6.6 \mu\text{g NO}_3^-/\text{mm}$ で変動係数は 3.0% であった。検出感度 1/1000°C ではベースラインに $\pm 0.5 \text{ mm}$ の変動があったので、今 S/N 比を約 2 とすると本操作での定量限界は $26.4 \mu\text{g/ml}$ (試料注入量 0.5 ml) であった。

3.4 低濃度試料の濃縮

注射器による試料注入量は 0.5 ml が限度であり、そのときの硝酸イオンの測定限度は $26.4 \mu\text{g/ml}$ であったので、これより低濃度の試料は濃縮する必要がある。そこで装置付属の濃縮カラムを用いる方法を検討した。

濃縮試料用容器 (容量 150 ml) に試料を入れ、分離カラムと同一の樹脂を充てんした濃縮カラムに流して硝酸イオンを捕集する。次にこのカラムへ溶離液を送り、濃縮した硝酸イオンを溶出させて分離カラムに導入した。

容量 10, 25, 50, 100, 150 ml のメスフラスコに硝酸イオン濃度 0.5 mg/ml の標準液 1 ml ずつをとり水で定量とした。これを上記の操作で濃縮して濃縮カラムの回収率に対する試料量の影響を調べた。その結果を Fig. 4 に示した。3.3 の操作で作成した検量線から求めた H を 100 とし算出したカラムの回収率は試料量が 25~50 ml の範囲で 98% であった。したがって試料量

Fig. 4 Recovery of nitrate ion from condensation column

をこの範囲にすれば注射器による試料導入法と一致した結果が得られた。この濃縮法を使用することにより本法の定量限界を $0.25 \sim 0.53 \mu\text{g/ml}$ とすることができた。濃縮操作を含めた本法の全分析操作時間は約 40 分であった。

3.5 共存物質の影響

硫酸イオン、亜硫酸イオン、炭酸イオンおよび亜硝酸イオンの標準液をそれぞれのナトリウム塩を用いて調製した。これを Table II の操作条件でガラス製注射器により注入して各イオンの保持時間を調べた結果、これらのイオンはいずれもこの条件では溶出ピークを示さないことがわかった。この結果から燃焼排ガス中に含まれる二酸化炭素や二酸化イオウは窒素酸化物の定量の妨害にならないことがわかった。過酸化水素のような酸化剤が多量に共存すると溶離液の臭化カリウムと反応して臭素を遊離し、これがベースラインの変動する原因となったが、亜硫酸ナトリウム溶液をあらかじめ試料に添加して酸化剤を分解することにより影響を除くことができた。

3.6 一酸化窒素標準試料の定量

3.6.1 実験操作 2.2 の操作で一酸化窒素標準ガスを調製しガラス製注射筒 (容量 200 ml) で 200 ml 採取する。両端にコックを取り付けたガス採取びん (容量 500 ml) に吸収液 15 ml をとり、一方の口から真空ポンプで約 10 分間排気する。これにガラス製注射筒で酸素 (市販品, 99.95% のもの) 200 ml を導入したのち、さきに採取した試料ガスを同様に導入する。次に空気を

導入してガス採取びん内の圧力を大気圧としたのちコックを閉じて内容物をよくかき混ぜる。そのまま 2 時間放置して一酸化窒素を酸化し吸収させる。ガス採取びん中の溶液をビーカーに移し、ガス採取びんを約 5 ml の水で洗浄してこの洗浄液をさきの吸収液とあわせる。1N 亜硫酸ナトリウム溶液 1 ml を添加してよく混合し、しばらく放置して過剰の過酸化水素を分解する。この溶液を容量 25 ml のメスフラスコに移して水で定容としたものを測定試料として本法で測定する。

3.6.2 酸化時間の影響 一酸化窒素濃度が 51.2, 512, 1024 ppm の標準試料を 3.6.1 の操作で各 4 本ずつ採取して、放置時間を 1, 2, 6, 24 時間としたときの一酸化窒素の酸化状態を調べた。その結果を Table III に示した。放置時間 2 時間での酸化効率 は 512 ppm および 1024 ppm の試料では 98% 以上、51.2 ppm では 83% であった。

Table III Effect of oxidation time

NO (ppm) theoretical	NO (ppm), found			
	1	Oxidation time (hr)		
		2	6	24
51.2	36.5	42.6	49.0	50.0
512	488	500	502	508
1024	1002	1010	1018	1018

Concn. of O_2 in absorbing flask: About 43%; Absorbing temp.: 10°C

一酸化窒素濃度 51.2 ppm の試料を用いて 3.6.1 の操作で酸素の代わりに空気だけを導入して測定した酸化効率は 56% であった。このことからガス採取びん中の酸素濃度を大きくすれば酸化速度が増加することがわかった。

3.6.1 の操作でガス採取を行なったとき、注射器による試料注入法では一酸化窒素 1200 ppm が測定限度であり、濃縮法では 50 ppm が測定限度であった。したがって、Table III の測定ではすべて濃縮法を用いた。

3.7 燃焼排ガス中の窒素酸化物の定量

重油バーナーを用いる廃棄物焼却炉からの排ガスを採

Table IV Analytical results of NO_x in stack gas

	PDS method	Present method
Concn. of NO_x † (ppm)	124	125
Range (ppm)	17	15
Coefficient of variation (%)	4.8	4.0

† Concn. of NO_x estimated as that of nitrogen dioxide; Average of 5 determinations

取し、本法と PDS 法で測定した結果を Table IV に示した。排ガス中の窒素酸化物の平均濃度は 125 ppm で本法では変動係数 4.0% で定量できた。また PDS 法による測定結果ともよく一致した。

4 結 語

本法は従来から窒素酸化物の定量に用いられている PDS 法に比べて分析操作が簡便である。特に濃縮カラムの使用により濃縮操作の所要時間が短縮されたので全分析操作時間は約 40 分である。本法を用いて一酸化窒素標準試料および燃焼排ガス中の窒素酸化物の定量を試み、200 ml の採取量で 50 ppm NO_x まで定量できた。ガス採取量を増すことによってさらに低濃度の試料の定量も可能である。本法は排ガス中の共存物質の影響をほとんど受けないので、燃焼排ガス中の窒素酸化物の定量法として有効な手段であると考えられる。

文 献

- 1) B. Dimitriades: *J. Air Poll. Control Assoc.*, **17**, 238 (1967).
- 2) M. J. Taras: *Anal. Chem.*, **22**, 1020 (1950).
- 3) ASTM D 1608 (1967).
- 4) JIS K 0104 (1968).
- 5) 直野豊彦: “液体クロマトグラフィー, II”, 化学の領域増刊 71 号, p. 11 (1965), (南江堂).

☆

Determination of nitrogen oxides by thermo-detection liquid chromatography. (Study on analytical method of nitrogen oxides. V.) Daisuke KURODA (Osaka Municipal Technical Research Institute, 38, Kitaoogi-machi, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka)

Various oxides of nitrogen (NO_x) in combustion gas were determined by thermo-detection liquid chromatography combined with a grab sampling method, in which nitrogen monoxide (NO) was converted into nitrogen dioxide (NO_2) or nitrogen sesquioxide (N_2O_3) and then these oxides were absorbed in oxidizing aqueous solution to form nitrate ion.

The optimum working conditions of liquid chromatography were as follows: the column packing, Dowex

AG1, 4X (Br form); the eluate, 1.5 M potassium bromide; flow rate, 0.76 ml/min; temperature at the detector, 30°C; temperature at the separation column, 20°C; sensitivity of detector, 1/1000°C or 3/1000°C (fullscale, 12 cm).

Under these conditions, when 0.1~0.5 ml of the standard sodium nitrate solution (0.5 mg/ml NO_3^-) was injected to a top of the separation column by using a 0.5 ml glass syringe, nitrate ion was separated perfectly from solvent ($R=1.32$) and a good linear relation between the concentration of nitrate ion and a peak height in the elution curve was revealed, where the limit of detection was 26.4 $\mu\text{g/ml}$ NO_3^- .

When the concentration of nitrate ion in the sample solution was less than the limit, a condensation column was attached to the liquid chromatography equipment to concentrate nitrate ion in the sample solution. In the volume range 25 to 50 ml of sample solution, a recovery of nitrate ion from the condensation column was above 98%.

The coexisting ions such as carbonate, sulfite, sulfate and nitrite gave no interference with determination of nitrate ion. An efficiency of oxidation was tested by using standard nitrogen monoxide prepared with dilution system. In NO range 50~1000 ppm, at the concentration of O_2 43% and the oxidation time for 2 hr, the efficiency ranged from 83 to 98%.

The recommended procedure: Collect 200 ml of sample gas into a glass syringe and transfer into a evacuated gas sampling flask (500 ml) which contains 15 ml of the absorbent (0.1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.03\%$ H_2O_2).

In this flask, add 200 ml of oxygen and then introduce air up to an atmospheric pressure, mix thoroughly and let stand for 2 hrs. After the nitrogen oxides were absorbed completely, transfer the contents in the gas sampling flask with 5 ml of water into a 25 ml volumetric flask, add 1 ml of 1 N sodium sulfite solution to decompose an excess of hydrogen peroxide and dilute to volume. Concentrate the nitrate ion by using the condensation column and determine by the liquid chromatography under the above working conditions.

Nitrogen oxides in the stack gas was determined by using of the proposed method. The average concentration was 125 ppm and the coefficient of variation was 4.0%. The proposed method was as precise as the PDS method and was useful for rapid analysis of nitrogen oxides in combustion gas, since pretreatment of the sample was simple.

(Received Mar. 12, 1973)