ノ ー ト

亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法 による環境大気中窒素酸化物用標準ガス 分析におけるオゾン発生法

柳沢三郎, 白井恒雄, 楠坂隆司,
山中政光, 高田 登*

(1975 年 7 月 31 日受理)

1 緒 言

窒素酸化物の分析法である亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法¹⁾は, 優れた標準分析法で JIS に採用されている. この方法はオゾンによって試料ガス中の一酸化窒素並びに二酸化窒素を五酸化二窒素に酸化し, 吸収液中に吸収させ硝酸イオンとした後, これを亜鉛末により亜硝酸イオンに還元してナフチルエチレンジアミンにより発色させ吸光光度定量するものである. この方法は, 排ガス中の高濃度の窒素酸化物分析には問題ないが, 環境大気中の低濃度窒素酸化物計測器の校正用標準ガスの分析に使用する場合, 原料ガスの酸素とその中に不純物として含まれる微量の窒素とが, 放電によるオゾン発生²⁾に際し, 窒素酸化物を生成して ppm 以下であるが空試験値を生じ, 環境基準値以上の値となることが問題となってきた.

使用するオゾン濃度を高くすることによって速やかに不純物の窒素酸化物を五酸化二窒素に酸化させ, これを吸収除去できる. 又, オゾン濃度が高いほどオゾンの添加量が少なくてすむため, 多量の試料ガスを用いることができる利点もある.

著者らは, 放電によるオゾン発生に際し, 生じた窒素酸化物がオゾンにより完全に五酸化二窒素となる反応時間を実験的に求めた. 更にこの五酸化二窒素をアルカリ性水溶液に通すことにより, 窒素酸化物を全く含まないオゾンが得られ, 空試験値を零にすることが確かめられたのでその結果を報告する.

2 実 験

2.1 装 置

実験装置を Fig. 1 に示す. 使用した酸素ガスは, 日本酸素社製 99.9% の純度で窒素 45 ppm を含んでいるものである. オゾン発生器は, 日本オゾン社製 0-1-2 型であり, 放電電圧は 9000V で行った. 冷却水温度は 20°C であった. 配管には, 内径 4.85 mm のテフロンチューブを使用した.

Fig. 1 Experimental apparatus

A: Neon transformer; B: Ozonization flask; C: Copper wire; D: Flow meter; E: O₂ cylinder; F: Absorbing bottle; G: Reaction (empty) vessel; H: Absorbing bottle

2.2 窒素酸化物及びオゾンの分析

窒素酸化物の分析は亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法で行い, 吸収液は水酸化ナトリウム溶液 (0.05N) とし, これを 50 ml 用いた.

オゾンの分析^{3,4)}は中性ヨウ化カリウム法で行い, 吸収液は中性ヨウ化カリウム溶液 (10%) であり, これを 50 ml 用い, 滴定は 0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液で行った.

3 実験結果及び検討

3.1 O₃+NO_x→N₂O₅ の反応時間

酸素流量を 100 ml/min で一定とし, 放電部から吸収びんまでのテフロンチューブの長さを 35, 209, 514, 1044 cm と変えることによって五酸化二窒素の生成量の時間的变化を調べた. この場合, 吸収びんは F (Fig. 1) のみを使用し, F において水酸化ナトリウム溶液 (0.05N) を吸収液に用い, まず五酸化二窒素を 30 分間捕集した. 次に吸収液を中性ヨウ化カリウム溶液 (10%) に入れ替えることによってオゾンを経 3 分間捕集し, これをチオ硫酸滴定した. これらのことによって, テフロンチューブ各長さにおける五酸化二窒素, オゾン量を定量した. これらの結果を Table 1 と Fig. 2 に示す.

* 慶応義塾大学工学部応用化学科: 神奈川県横浜市港北区日吉町 832

Table 1 Relation between Teflon tube length and N_2O_5 product

Teflon tube length (cm)	Reaction time (min)	N_2O_5 product (ppm as NO_2)	Reaction rate (ppm/min)	O_3 product (%)
35	0.06	4.32	72.0	6.04
209	0.39	16.4	11.7	6.60
514	0.95	18.4	1.86	5.53
1044	1.93	19.1	0.18	5.01

Fig. 2 Reaction time: $\text{O}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

A: N_2O_5 product vs. reaction time; B: N_2O_5 product vs. reaction rate

Fig. 2 における A の曲線は反応時間と五酸化二窒素生成量のプロットであり、B の直線は反応速度と五酸化二窒素生成量のプロットである。ここで反応時間とは、テフロンチューブの内容積を酸素流量で割った値である。反応速度は、Fig. 2 の A 曲線の各測定点における傾き(速度)を図から求めた値である。

Fig. 2 より五酸化二窒素生成量が最大に達するのに約 2 分を要することが分かる。このことより、オゾン発生器で生成した一酸化窒素は、2 分後には完全に五酸化二窒素に酸化されるということが分かった。

なお、オゾンの定量結果から、テフロンチューブが長いほどすなわち放電によるオゾン発生後時間がたつほどオゾン量が若干減少するのが見られる。

3.2 オゾン及び五酸化二窒素生成と溶液吸収による減少

テフロンチューブを長さ 10.44 m と一定にし、酸素流量を 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 各 ml/min と変化させることによって、それぞれの流量におけるオゾン及び五酸化二窒素の生成量を測定した。

まず、吸収びん F においてオゾン及び五酸化二窒素の生成量をそれぞれ測定し、その後 F に水酸化ナトリウム溶液 (0.05 N) を 50 ml 入れ、F 及び空びん G を通過

した後のオゾンと五酸化二窒素の濃度を吸収びん H において捕集し測定した。この場合、オゾンの捕集時間は (3~5) 分間、五酸化二窒素の捕集時間は、流量が 50, 100 ml/min の場合 30 分間とし、200, 400, 600, 800, 1000 ml/min の場合 1 時間であった。この結果を Table 2 に示す。

Table 2 O_3 and N_2O_5 products and decrease by absorbing solution

O_2 flow rate (ml/min)	Analyzed values in absorbing bottle F		Analyzed values in absorbing bottle H	
	O_3 (%)	N_2O_5 (ppm as NO_2)	O_3 (%)	N_2O_5 (ppm as NO_2)
50	19.3	23.0	14.8	0
100	5.01	19.1	4.95	0
200	1.71	0.421	1.08	0.070
400	1.45	0.245	1.36	0.045
600	1.19	0.198	1.16	0.015
800	0.927	0.144	0.984	—
1000	0.862	0.149	0.834	—

Table 2 よりオゾン濃度は水酸化ナトリウム溶液を通して、吸収びん F と H 中のオゾン濃度の差からその減少はわずかであることが分かる。一方、五酸化二窒素は大きく減少し、特に流量が 100 ml/min 以下では、吸収びん H においては 30 分間の長時間捕集にもかかわらず五酸化二窒素が検出されなかった。しかし、200 ml/min 以上では流量が速いため、放電部から吸収びん F までに至る酸化時間が十分でなく、未反応の窒素酸化物が共存オゾンによって空びん G において五酸化二窒素に酸化されたものが吸収びん H において捕集検出されたと考えられる。

4 結 論

オゾン濃度を上げるため無声放電中の酸素を (50~100) ml/min と遅くし、又不純物として生成する窒素酸化物を除去するため水酸化ナトリウム溶液 (0.05 N) を入れた吸収びん中を通し洗浄すれば良いことが分かった。

放電で生じた窒素酸化物が完全に五酸化二窒素に酸化するには 2 分間を要するので、放電部と吸収びんの間にガス混合器を接続しておくことが提案される。オゾンの濃度は水酸化ナトリウム溶液を通して、その減少はわずかであった。

これらの条件の下で精製したオゾンを用いることにより、10 l 容器中の 0.05 ppm 窒素酸化物を 50 mm セルより、吸光度 0.1 付近で精度よく測定することができる。更に微量の 0.01 ppm の窒素酸化物にも適用できよう。

文 献

- 1) JIS K 0104 (1974).
- 2) W. A. Bonner: *J. Chem. Educ.*, **30**, 452 (1953).
- 3) 鈴木 伸, 石丸公生, 樋川いく子: 本誌, **12**, 1065 (1963).
- 4) 鈴木 伸: “公害分析指針, 大気編 2-a, オキシダント”, 日本分析化学会関東支部編, p.5 (1964), (共立出版).

☆

Ozone generating technique in the zinc reduction naphthylethylenediamine method for the analysis of standard reference materials for measuring devices of nitrogen oxides in the atmosphere.
Saburo YANAGISAWA, Tsunco SHIRAI, Takashi KUSUSAKA, Masamitsu TANAKA and Noboru TAKADA (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University, 832, Hiyoshi-cho, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

To prepare ozone free from nitrogen oxides, the flow rate of oxygen should be lower than 100 ml/min throughout a silent electric discharge tube to produce (5~20)% ozone and the ozone should be passed through an absorption bottle containing a sodium hydroxide solution (ca. 0.05 N) to remove trace nitrogen oxides. For complete removal, nitrogen oxides should be oxidized to nitrogen pentoxide. It took 2 min to completely oxidize nitrogen oxides to nitrogen pentoxide with ozone.

Therefore, it was necessary to place a gas mixing vessel between an ozonization flask and an absorption bottle. The ozone concentration decreased very little after passing through the sodium hydroxide solution.

(Received July 31, 1975)

Keywords

Environmental nitrogen oxides

Ozone generating technique

Standard reference material

Zinc reduction naphthylethylenediamine method

セチルピリジニウムクロリドを用いた

塩酸系の金属のイオン浮選挙動

野崎 亨, 道勘寿子, 大西洋之,
堀内良雄*

(1975 年 10 月 7 日受理)

1 緒 言

金属のイオン浮選は多数報告¹⁾²⁾されており、分析にも、極微量成分分析における前濃縮法として、イオン浮選が用いられることが示された³⁾が、金属のクロロ錯アニオンのイオン浮選はまだ見られない。

カチオン性界面活性剤による塩酸溶液中の金属のイオン浮選が、分離あるいは濃縮の1手法として用いられる可能性を調べるために、クロロ錯アニオンの安定度定数又はその存在が知られている金属及びアルミニウムの20種の金属イオンについて、塩酸酸性溶液からのイオン浮選を試みた。

2 試薬及び装置

金属標準溶液: ガリウム (III) 及びタリウム (III) は試薬特級の金属酸化物を、インジウム (III) は 99.99% の金属を、それぞれ硝酸に溶解し、pH 1 の原液を調製した。その他は試薬特級の塩化物を 0.1 N の塩酸に溶解して、原液とした。アンチモン (III) 及びタリウム (I) は過マンガン酸カリウム標準溶液で、その他は EDTA 標準溶液で、それぞれ標定した。使用に当たり、それぞれ一定の濃度の塩酸で希釈した。

カチオン性界面活性剤標準溶液: 試薬 1 級のセチルピリジニウムクロリド (CPC) をシリカゲル-デシケター中で 10 日間乾燥し、その一定量を精ひょうして水に溶かした。

発色試薬: 金属の比色定量には、亜鉛 (II)⁴⁾、水銀 (II)⁵⁾ 及びスズ (IV)⁶⁾ では、それぞれドータイト試薬のジンコン、フタレイコンプレキソン及びピロカテコールバイオレットを、鉄 (III)⁷⁾、アルミニウム (III)⁸⁾、ガリウム (III)⁹⁾、インジウム (III)⁹⁾、タリウム (III)¹⁰⁾、クロム (III)¹¹⁾ 及びジルコニウム (IV)¹²⁾ ではドータイト試薬のキシレノールオレンジを、アンチモン (III)¹³⁾ ではヨウ化カリウム-アスコルビン酸溶液を、タリウム (I)¹⁴⁾ ではヨウ化カリウムを、銅 (II)¹⁵⁾ 及びビスマス (III)¹⁶⁾ ではジェチルジチオカルバミン酸を、鉛 (II)¹⁷⁾、ニッケル (II)¹⁸⁾、コバルト (II)¹⁹⁾ 及びマンガン (II)²⁰⁾ ではドータイト試薬の 4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシノ

* 愛媛大学工学部工業化学科: 愛媛県松山市文京町 3