紫外吸光光度法による排ガス中窒素酸化物の迅速定量法

鈴木 孝治， 石和田仁志， 白井 恒雄[®]， 柳沢 三郎*

(1980 年 6 月 11 日受理)

排ガスなどに含まれる窒素酸化物の簡易かつ迅速な定量法を開発した。窒素酸化物はオゾンを用いて酸化し、硝酸イオンとして弱酸性の水溶液に吸収させる。この吸収液の硝酸イオン濃度を(215~230) nm の適当な一波長の紫外線吸収により測定し、窒素酸化物を定量する。この方法では $(2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4})$ M の範囲で良好な直線の検量線が得られ、試料の量を調節することにより約 1 ppm からの窒素酸化物が定量できる。1 回の分析時間は約 5 分である。215 nm の吸収波長ではモル吸光係数が約 6400 で、他の化学的分析法に比べるとその値は小さいが、前処理や発色液の調製が不要なため定量範囲は他の化学的方法とあまり差がない。排ガスに含まれる種々の共存ガスの影響を調べた結果、ほとんどのガスは 500 ppm 以下であれば妨害とはならなかった。又、標準ガス、排ガス中の窒素酸化物を JIS 規格の亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法と本法とを比較して分析した結果、良好な一致が得られた。

1 緒 言

窒素酸化物 (NO_x) の定量法となる化学分析法は、フェノールジスルホン酸法 (PDS 法)、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法 (Zn-NEDA 法)、ザルツマン法などがあるが¹⁾、試薬の調製、分析操作、器具の洗浄や乾燥に時間を要するため、数多い試料を短時間で分析することはかなり困難である。ここでは、迅速かつ簡易な NO_x の化学的分析法として、オゾンにより NO_x を酸化して弱酸性の水溶液に吸収させ、その吸収液の硝酸イオン濃度を紫外吸収により測定することにより NO_x を定量する方法を検討した。水試料においては紫外吸収により硝酸態窒素、亜硝酸態窒素を定量することは古くから検討されており、American Public Health Association の暫定的分析法²⁾ともなっているが、気体試料に応用された例はない。又、水試料においても前処理や紫外部の測定波長が異なった種々の提案された方法があり^{3)~10)}、これらについても再検討し、更に共存ガスの影響を詳細に調べて気体試料の分析法を検討した。本法で対象としたのは、排ガス及び標準ガス中の全窒素酸化物で、前処理や発色試薬の調製の必要もなく分析時間は約 5 分であり、多くの試料を簡便かつ迅速に定量できる。

2 実験方法

2.1 装置及び試薬

吸光度の測定には日本分光製 UVIDEK-1 ダブルビーム式分光光度計を、セルは 10 mm の石英セルを使用した。オゾン発生器は日本オゾン製 012 型を用いた。使用したすべての試薬は市販の分析級あるいは特級試薬で、純水は脱イオン水を用いた。

2.2 標準操作法

窒素酸化物の定量分析は以下の順で行った。

- (1) 純水 500 ml に 12 N 濃塩酸を 1 滴 (約 0.04 ml) 加え、これを吸収溶液^{注1)}とする。
- (2) JIS K 0104 に示されている 1 l のコック付き試料ガス採取用フラスコ^{注2)}に吸収溶液 20.0 ml を入れる。
- (3) フラスコ上部のコックの調節によりフラスコ内を真空ポンプで排気し、1% オゾン 20 ml と窒素酸化物を含む試料 100 ml^{注3)}を注射器により導入する。
- (4) 大気あるいは市販ポンプの乾燥空気又は窒素でフラスコ内を常圧にもどした後、1 分間激しく振とうする。
- (5) フラスコ内の溶液を 500 ml 以上の丸底フラスコあるいはトールピーカーに移し、容器の口は開放したまま (1~2) 分間溶液がこぼれないように激しく振とうする^{注4)}。
- (6) 溶液を吸光度測定セルに入れ、(215~230) nm の適当な一波長を選び吸光度を測定し^{注5)}、検量線より窒素酸化物の量を求める。

なお、検量線は $(2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4})$ M の範囲の硝酸

* 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 3-14-1

カリウム溶液により (6) の操作で吸光度を測定して作成した。又、本法の比較検討に用いた Zn-NEDA 法は、JIS K 0104 に従った。

注 1) この溶液は pH 3.0~3.2 である。

注 2) できれば、グリースレスコック付きを用いたほうがよい。又、容器はコック付き注射器などでもよい。

注 3) 最終液の吸光度が信頼できる (0.04~0.8) になるためには、215 nm の場合、吸収液の硝酸イオン濃度が約 (6×10^{-6} ~ 1.3×10^{-4}) M となるような試料量を選ぶとよい。

注 4) この操作により、オゾンの空試験値を吸光度で 0.01 以下に抑えることができる。

注 5) 短波長のほうが硝酸イオンの吸光係数が大きく、低濃度測定には有利である。

3 結果と検討

3.1 定量条件の検討

2.2 に示した操作手順に従って検討する。吸収溶液の pH の影響は Fig. 1 に示したが、塩基性では水酸イオンの正の妨害を受けるため、pH (2.4~7) の弱酸性がよく、この pH 域では塩酸、硫酸のどちらを用いても 206 nm 以上の波長には影響がなかった。吸収液は水でもよいが、アンモニアなどの弱塩基性のガスが混入するのを考慮して弱酸性とした。吸収液量は原理的には 1 cm の吸光度測定用セルに必要な量だけで十分であるが、1 l の採取用フラスコを用いる場合には、吸収効率の点で 20 ml が適当であった。試料量と吸光度の関係は前述したように、吸収液の硝酸イオン濃度が約 (6×10^{-6} ~ 1.3×10^{-4}) M となるような試料量、すなわち NO_x として約 (3~60) μl を選ばばよく、又 1 l フラスコでは最大約 900 ml の試料を導入できる。

オゾンは気体状態では 253.6 nm に最大吸収を持つことが知られているが、水に多量吸収させると (257~264)

Fig. 1 Effect of pH on the absorption of nitrate
Concentration of NO_3^- : 5×10^{-5} M; Wavelength: 215 nm

nm に最大吸収を示した。オゾンを多量に含む水溶液は (200~350) nm まで吸収を示すので、1%, 20 ml が適当であった。このオゾン量は 1 l フラスコ中では 200 ppm であり、仮に NO_x 試料の吸収液が 215 nm の波長で分光光度計の信頼上限である 0.8 の吸光度を与えた場合でも、1 l フラスコ中 NO_x 濃度では約 60 ppm に相当するため、 NO_x の酸化には十分なオゾン量である。オゾンはこの量では紫外吸収に与える影響は極めて小さいが、この誤差の要因をできるだけ小さくするため、分析手順では一度吸収させた溶液を (1~2) 分間適当な容器で激しく振とうする操作を加えた。これにより空試験値を吸光度で 0.01 以下にすることができ、同時に変動も小さくなった。又、オゾン量はオゾン発生器の流量と濃度の関係を求めておき、1%, 20 ml に相当する量を導入することが望ましい。その他の吸収溶液として、過酸化水素水、トリエタノールアミン、ザルツマン溶液を検討したが、いずれも (200~250) nm において大きな吸収を示すため不適当であった。

3.2 吸収波長の選択

(200~260) nm における硝酸イオンの吸収曲線を Fig. 2 に示す。硝酸イオンは、193.6 nm³⁾, (203~204) nm, 302 nm⁴⁾ に吸収ピークを持つが、これらの紫外部の吸収を利用して土壌、スラッジ、水質などの分析法が検討されている。前処理を必要とする分析法も含めてその選択波長は、Bastian ら⁵⁾, Hoathers ら⁶⁾, Navone ら⁷⁾, Cawse ら⁸⁾, Moore ら⁹⁾, Slanina ら¹⁰⁾ が 210

Fig. 2 Absorption spectra of nitrate and nitrite
A: 5×10^{-5} M KNO_3 ; B: 5×10^{-5} M KNO_3 and 1×10^{-3} M HCl; C: 5×10^{-5} M NaNO_2

nm で, Goldman ら¹¹⁾が 220 nm で, Armstrong ら¹²⁾が 230 nm で, 日色ら¹³⁾が 223 nm と 232 nm で, Dolance ら¹⁴⁾が 305 nm で, 浜口ら⁴⁾, Wetters ら¹⁵⁾が 302 nm と 355 nm で硝酸イオンを定量しているが, 一般には 250 nm 以上の波長では吸収が極めて小さいため, 比較的高濃度でないとう有効ではない. 又, ここではできるだけ迅速な定量を行うため前処理せずに直接的に吸光度を測定することを考慮して, 以下に述べる妨害の極めて小さい (215~230) nm を使用することとした. この波長域では Fig. 2 の吸収曲線から分かるように短波長のほうが吸収が大きく, モル吸光係数は 215 nm, 220 nm, 230 nm においてそれぞれ約 6400, 4000, 1800 であり, 低濃度測定には 215 nm が有効である. 更に Fig. 2 から塩酸を含んだ吸収溶液は, 210 nm 以上の波長には影響しないことが分かる.

3.3 検量線

Fig. 3 に 215 nm, 217 nm, 219 nm における本法の検量線を示す. 検量線は $(2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4})$ M の NO_3^- において良好な直線性を示した. 定量限界は一酸化窒素 (ボンベガス) で調べた結果, 1 l フラスコ内濃度で約 1 ppm であった. これは 215 nm では 0.013 の吸光度となる. 本法では, 一酸化窒素, 二酸化窒素などの NO_x はオゾンにより酸化されて最終的には水溶液中で硝酸イオンになるため, 硝酸イオンの検量線を用いることができる. このことは, 試料吸収液を Zn-NEDA

Fig. 3 Calibration curves for nitrate and nitrite
—, NO_3^- : A, 215 nm, B, 217 nm, C, 219 nm;
---, NO_2^- : a, 215 nm, b, 217 nm, c, 219 nm

法において亜鉛還元を行わない操作では空試験値と同様になることでも確かめられた.

加えて, 参考のため亜硝酸の吸収曲線と検量線を Fig. 2 と Fig. 3 に破線で示した. これより, 亜硝酸を含む水試料では 219 nm が硝酸及び亜硝酸の含量を求める有効波長であることが分かる. この波長は, 紫外検出器の付属した液体クロマトグラフやイオンクロマトグラフにおいても有効な波長であろう.

3.4 共存ガスの影響

3.4.1 炭化水素類の影響 排ガス中に混入するとと思われる共存ガスの影響は, 市販ボンベの一酸化窒素 88.2 ppm, 100 ml (NO_3^- として 1.83×10^{-5} M に相当) に妨害ガスを加えて導入するという方法で行った. Table 1 にはこの方法により, 妨害ガスを導入しない一酸化窒素だけの吸光度と妨害ガスを加えたときの吸光度を示し, 又その差を一酸化窒素だけの吸光度に対する百分率で表して妨害の影響を調べた. 測定は参考のため 215 nm, 217 nm 及び 219 nm について行い, 各試料について 5 回行った平均値より求めた. 使用した 88.2 ppm, 100 ml の一酸化窒素だけの吸光度は, 215 nm, 217 nm, 219 nm の各波長において, それぞれ 0.117, 0.100, 0.082 であった. 又, その場合の誤差は $\pm 2.4\%$ であったので, これ以内の誤差を持つ定量値を示したものは妨害なしとみなした. 更に, 一酸化窒素を導入しないで妨害ガスだけの吸光度を測定し, そのガスの影響を与える吸収波長域を加えて示した.

炭化水素類については, メタン, エタン, ペンタン, ヘキサンなどの飽和炭化水素は影響がなかったが, エチレン, アセチレンなどの不飽和炭化水素及びベンゼン, トルエン, キシレンなどの芳香族化合物はわずかな正の妨害がみられた. これはオゾンによりその一部が酸化され, オゾニド, アルデヒド, 酸, ケトン, 過酸化物が生ずるためであり, 芳香族は更にそれ自身がわずかに水に溶け込むための妨害と考えられる. Table 1 では, 1%, 200 ml の炭化水素, すなわち測定する NO_x の約 200 倍の濃度の炭化水素を導入したときの値であるが, フラスコ内の妨害ガスをこの 1/4 の 500 ppm にした場合には, どの炭化水素も測定誤差内であり, 妨害の影響はみられなかった.

3.4.2 アルデヒド及び酸の影響 これらの化合物も 1%, 200 ml を導入して影響を調べ, その結果を Table 1 中に示した. アルデヒドは水に可溶だが沸点が低いいため影響が小さいと思われる. 一方, 酸類は (3~7)% のはっきりとした妨害を示したが, いずれもフラスコ内

Table 1 Effect of interfering gases

Gas	Added volume	Concentration in 1 l sample flask	Absorbance (Error†, %)			Interfering absorption range
			215 nm	217 nm	219 nm	
— †† —	—	—	0.117 (—)	0.100 (—)	0.082 (—)	—
Hydrocarbons	Methane 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.117 (—)	0.110 (—)	0.082 (—)	—
	Ethane 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.117 (—)	0.099 (—)	0.080 (—)	—
	Ethylene 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.123 (+ 5.1)	0.106 (+ 6.0)	0.087 (+ 6.1)	<250 nm
	Acetylene 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.128 (+ 9.4)	0.107 (+ 7.0)	0.087 (+ 6.1)	<250 nm
	Pentane 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.118 (—)	0.100 (—)	0.083 (—)	—
	Hexane 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.118 (—)	0.101 (—)	0.083 (—)	—
	Benzene 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.133 (+13.7)	0.111 (+11.0)	0.090 (+ 9.8)	(200~250)nm
	Toluene 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.140 (+20.0)	0.118 (+18.0)	0.092 (+12.2)	(200~250)nm
	Xylene 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.137 (+17.1)	0.120 (+20.0)	0.101 (+23.2)	(200~250)nm
Aldehydes	Formaldehyde 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.118 (—)	0.101 (—)	0.083 (—)	—
	Acetaldehyde 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.120 (+ 2.6)	0.103 (+ 3.0)	0.086 (+ 4.9)	<252 nm
Acids	Formic acid 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.124 (+ 6.0)	0.106 (+ 6.0)	0.088 (+ 7.3)	<240 nm
	Acetic acid 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.124 (+ 6.0)	0.105 (+ 5.0)	0.085 (+ 3.7)	<240 nm
	Propionic acid 1 %, 200 ml	2000 ppm	0.122 (+ 4.3)	0.106 (+ 6.0)	0.087 (+ 6.1)	<240 nm
Inorganics	Carbon monoxide 8.99 %, 20 ml	1800 ppm	0.117 (—)	0.099 (—)	0.082 (—)	—
	Carbon dioxide 99.9 %, 20 ml	2 %	0.118 (—)	0.100 (—)	0.083 (—)	—
	Sulfur dioxide 906 ppm, 100 ml	90 ppm	0.117 (—)	0.100 (—)	0.082 (—)	<215 nm
	Ammonia 1.01 %, 20 ml	202 ppm	0.118 (—)	0.100 (—)	0.082 (—)	<204 nm

Each sample contains NO gas of 88.2 ppm, 100 ml; The data indicate the average of 5 runs; † Error calculated by the equation, $[1 - (\text{Absorbance of NO and interfering gases} / \text{Absorbance of NO}) \times 100 (\%)]$; †† Sample of NO without interfering gases

濃度 500 ppm では測定誤差範囲内であった。Slanina ら¹⁰⁾は有機物の影響を取り除くために活性炭の影響を検討しており、本法においても活性炭を用いたろ過を検討したが、ごく微量の活性炭を使用しても硝酸イオン濃度が減少したため、適用できなかった。

3.4.3 無機ガスの影響 一酸化炭素と二酸化炭素は、フラスコ内濃度 1800 ppm 及び 2 % で導入したが影響はなかった。二酸化硫黄は 906 ppm, 100 ml 導入したが 215 nm 以上の波長では影響がなく、又、硫酸 10^{-1} M でも 209 nm 以上の波長では影響がなかった。アンモニア水は 1.01 %, 20 ml 共存させても影響がなく、塩化アンモニウム水溶液 10^{-1} M でも 214 nm 以上の波長では影響がなかった。アンモニア水のオゾン酸化の影響は低濃度では問題がないが、高濃度の場合、志智らの報告¹⁰⁾のようにオゾンを導入する前に試料を入れる方法がよいと思われる。

3.4.4 金属及び無機イオンの影響 金属、無機イオンについては、 5×10^{-5} M の硝酸イオンに対する影響をその 100 倍量の 5×10^{-3} M を加えて影響を調べた。そ

の結果、Table 2 に示したように K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} は 215 nm 以上の波長では影響がみられなかったが、 Mn^{2+} , Zn^{2+} にわずかな妨害がみられた。しかし、どちらも 1×10^{-4} M では 215 nm 以上の影響はみられなかった。又、 Fe^{3+} は大きく妨害を示し、測定の際の混入には特に注意が必要である。

3.5 実ガスの分析

3.5.1 標準ガスの分析 Zn-NEDA 法により 87.8 ppm と検定された市販の一酸化窒素 (ボンベガス) 100 ml を用いて本法で 10 回分析したところ、 (88.2 ± 2.1) ppm であった。変動係数は $\pm 2.4 \%$ であった。又、Table 3 には、市販の一酸化窒素及び二酸化窒素 (ボンベガス) を比較して分析した結果を示した。この結果、良好な一致が得られた。

3.5.2 排ガスの分析 実際の排ガス試料として、車種の異なる 4 台の自動車の排ガス及び 2 種類の小型焼却炉の煙道ガスを本法と Zn-NEDA 法と比較して分析し、その結果を Table 3 に示した。両法の分析値はよ

Table 2 Effect of interfering ions on absorption of nitrate

Ion†	Concentration (M)	Absorbance (Error, %)			Interfering absorption range (nm)
		215 nm	217 nm	219 nm	
—††	—	0.319 (—)	0.273 (—)	0.224 (—)	—
K^+	5×10^{-3}	0.319 (—)	0.273 (—)	0.224 (—)	<214
Na^+	5×10^{-3}	0.319 (—)	0.273 (—)	0.224 (—)	<214
Mn^{2+}	5×10^{-3}	0.333 (+ 4.4)	0.282 (+ 3.3)	0.229 (+ 2.2)	<221
Mg^{2+}	5×10^{-3}	0.319 (—)	0.273 (—)	0.224 (—)	<214
Ca^{2+}	5×10^{-3}	0.319 (—)	0.273 (—)	0.224 (—)	<214
Zn^{2+}	5×10^{-3}	0.329 (+ 3.1)	0.282 (+ 3.3)	0.232 (+ 3.6)	<223
Fe^{3+}	1×10^{-4}	0.577 (+80.8)	0.526 (+92.5)	0.469 (+109.4)	200~250

Each sample solution contains 5×10^{-5} M nitrate; † Chloride; †† The solution without interfering ions

Table 3 Comparison of methods for NO_x

Sample gas	Sampling volume (ml)	Analytical value of NO_x (ppm)	
		Zn-NEDA method (JIS K 0104)	UV absorption method (Present method)
Standard NO gas	A	195	192
	B	87.8	88.2
	C	44.5	40.6
Standard NO_2 gas	A	187	185
	B	86.5	86.5
Automobile exhaust gas	Car A	9.9	10.1
	Car B	7.9	8.9
	Car C	14.9	14.4
	Car D	16.0	17.9
† Flue gas	A	1.6	1.8
	B	2.5	2.2

† The samples were collected at a small incinerator.

く一致しており、実際の排ガスの測定に有効であることが確かめられた。本法のモル吸光係数は 215 nm で 6400 であり、Zn-NEDA 法の 56000¹⁾、PDS 法の 7000¹⁾ に比べて小さいが、他法がガスを吸収させてから発色させるまでに調製液を加えるのに対して、本法ではこの操作がないことから、同程度の濃度範囲の分析が可能である。

4 結 言

窒素酸化物の簡便かつ迅速に定量できる分析法として、オゾンにより窒素酸化物を酸化して弱酸性の水溶液に吸収させ、その硝酸イオンの濃度を (215~230) nm のうちの一波長の吸収から測定して、窒素酸化物を定量する方法を検討した。この方法では前処理や発色に伴う操作が不要なため、特別な試薬もいらず経済的であり、かつ迅速である。1 回の分析時間は約 5 分で、1 ppm からの NO_x を定量できる。測定の誤差は、88.2 ppm の NO_x 標準ガスの分析において 2.4% であった。排ガスに存在すると考えられる各種共存ガスは 1 l の試料ガス採取用フラスコ内濃度で 500 ppm 以下であれば影響はなかった。又、実際の排ガス中 NO_x の分析を本法と JIS 規格の Zn-NEDA 法と比較した結果、良好な一致が得られ、本法は窒素酸化物分析の重要な一法となると考えられる。

文 献

- 1) JIS K 0104 (1974), K 0516 (1976).
- 2) American Public Health Association: "Standard method for the examination of water and waste water", 13th Ed., p. 237 (1971).
- 3) G. Scheibe: *Ber.*, **59**, 1321 (1926). (*Chem. Abstr.*, 20, 3130).
- 4) 浜口 博, 黒田六郎, 遠藤信也: 分化, **7**, 409 (1958).
- 5) R. Bastian, R. Weberling, F. Palilla: *Anal.*

- Chem.*, **29**, 1795 (1957).
- 6) R. C. Hoathers, R. F. Rackham: *Analyst* (London), **84**, 548 (1959).
- 7) R. Navone: *J. Am. Water Works Assoc.*, **56**, 781 (1964).
- 8) P. A. Cawse: *Analyst* (London), **92**, 311 (1967).
- 9) J. C. Moore: *Effluent Water Treat. J.*, **15**, 17 (1975).
- 10) J. Slanina, W. A. Lingerak, L. Bergman: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **280**, 365 (1976).
- 11) E. Goldman, R. Jacobs: *J. Am. Water Works Assoc.*, **53**, 187 (1967).
- 12) F. A. J. Armstrong: *Anal. Chem.*, **35**, 1292 (1963).
- 13) 日色和夫, 川原昭宣, 田中 孝: 分化, **27**, 283 (1978).
- 14) A. Dolance, P. W. Healy: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 718 (1945).
- 15) J. H. Wetters, K. L. Ugalum: *Anal. Chem.*, **42**, 335 (1970).
- 16) 志智雄之, 福島 茂, 加藤久子, 井上秀成, 白井恒雄, 柳沢三郎: 分化, **28**, 187 (1979).

☆

Rapid determination of nitrogen oxides in exhaust gases by ultraviolet spectrophotometry.

Koji SUZUKI, Hitoshi ISHIWADA, Tsuneo SHIRAI and Saburo YANAGISAWA (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

A rapid and accurate method for determining nitrogen oxides in exhaust gases has been developed. The nitrogen oxides (NO_x) in a sample were oxidized by ozone and absorbed into a weak acidic solution to be converted to nitrate. The determination of NO_x was performed by measuring the absorbance of the solution at one wavelength ranging from 215 nm to 230 nm where nitrate absorbed strongly and the absorption was little affected by coexistent gases in the sample. Only 5 min was required for one determination. The method can be used for the determination of (2×10^{-6} ~ 2×10^{-4}) M nitrate converted from NO_x with an error of $\pm 2.4\%$. The lower determination limit was approximately 1 ppm by using a 1 l sample gas container with the absorption solution of 20 ml. Though the molar absorptivity, 6400 at 215 nm, was smaller than those by other chemical methods for NO_x determination, the useful determination range was little different compared with the other methods because the present method required neither pretreatment nor preparation for chromophores. High concentration of hydrocarbons and organic gases caused positive errors for the analytical result. However, unless the sample contains more than 500 ppm of those gases, NO_x can be measured without correction. The analytical data of NO_x in flue and automobile exhaust gases were in fair agreement with those obtained by Zn-reduction NEDA method.

(Received June 11, 1980)

KeywordsExhaust gas
Nitrate

Nitrogen oxides

Ultraviolet spectrophotometry

硝酸イオン選択性被覆線電極の検討鈴木孝治，石和田仁志，白井恒雄[®]，柳沢三郎*

(1980年6月11日受理)

塩化ビニル及びエポキシ樹脂を保持体とした硝酸イオン選択性被覆線電極 (Coated-wire electrode, CWE) を試作し，被覆膜組成，膜厚，形状などを含む作製法及び応答特性，実用性などを検討した。このうち特にエポキシ樹脂を用いた被覆線電極 (Epoxy-CWE) は，応答特性，選択性，耐久性ともに優れ，実用化に向く電極が作製された。被覆膜組成は塩化ビニルを用いた被覆線電極 (PVC-CWE) の場合，ポリマーとイオン交換体の混合比が 1:1，Epoxy-CWE の場合 2:1 が最良で，この組成での電極はネルンスト応答に従った。応答速度はどちらの電極でも数秒以内で，安定性は ± 2.0 mV であった。PVC-CWE は直線応答下限が 1×10^{-4} M NO_3^- で耐久性に問題があるのに対して，Epoxy-CWE は 2×10^{-5} M まで直線応答性があり，耐久性，再現性も十分で，更に従来の液膜系電極で大きな妨害となる I^- ， ClO_4^- などの陰イオンに対しても優れた選択性を示した。

1 概 要

CWE は，Freiser ら¹⁾により開発されたものであり，イオン会合体抽出によるイオン交換反応を基にした液膜電極系をイオン交換液を含むポリマーで代用して，電極構造を単純化したものである。この電極は一般のイオン選択性電極の特長に加えて，(1) 作製が極めて容易で廉価である，(2) 構造が単純なため非常に小型化できる，(3) 内部照合液を持たないため，取り扱いが容易で丈夫である，などの特長を持っている。Freiser らは溶媒抽出から発展させた CWE の一連の研究¹⁰⁻¹²⁾において，イオン会合体として Aliquat 336 S (トリオクチルメチルアンモニウムクロリド，親油性の 4 級アンモニウム塩) を用いた PVC 保持膜 CWE の有効性を見だし，多種の陰イオン選択性 CWE を作製したが，耐久性及び応答直線範囲がこの種の電極の弱点と考えられる。ここでは，実用化に向く CWE の開発を目的として，ポリマー保持体にエポキシ樹脂及び PVC を用いて硝酸イオン選択性被覆線電極を作製し，作製法，応答特性，実

用性などを詳細に検討した。このうち，特にエポキシ樹脂を用いた CWE は従来の電極より優れた特性を持ち，実用化に向く電極が作製された。

2 実験方法**2.1 イオン交換体の調製**

イオン交換体としては Aliquat 336 S を用い，これにデカノールあるいはメチルシクロヘキサノンを 40 wt % になるように加え，1 M の硝酸カリウムを用いて混合，振とう，遠心分離を (7~9) 回ほど繰り返して行い，この溶液 (アリコート溶液と略記) を硝酸イオン体に変換した。なお，イオン交換の確認は硝酸銀水溶液を用いて，水相での塩化銀の沈殿がみられなくなることより判断した。

2.2 電極の作製

作製した CWE は大別して，PVC-CWE と Epoxy-CWE の 2 種類である。PVC-CWE は テトラヒドロフラン (THF) を溶媒として，先に調製したアリコート溶液と PVC 粉末を混合溶解させ，直径 (0.06~0.6) mm の銅線又はアルミニウム線に被覆した。一方，Epoxy-

* 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 3-14-1