有害ガスによる公害の衛生化学的研究 (III) 排ガス中の二酸化窒素の除去法に関する基礎的研究

神奈川県衛生研究所 菅野三郎, 福井昭三, 内藤昭治

Hygienic Chemical Studies on Public Nuisance by Injurious Gases III.

Fundamental Studies on Removal of Nitrogen Dioxide
from Waste Gases of the Factory.

Saburo Kanno, Shozo Fukui, Shoji Naito

(Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory)

1. 緒 言

二酸化窒素は金属の表面処理, 鉛室硫酸の製造, 医薬品の製造, 色素の製造, 写真材料の製造その他種々の作業工程から発生するが, なかでも金属の表面処理はメッキ工場, 金属加工工場のほとんどが実施しており, しかもこうした工場は商業・住宅地帯に散在する中小企業であることが多いために, 市中いたるところで特有の黄褐色のガスを放出して公害問題をひき起している例が多い。

金属の表面処理工程から発生する二酸化窒素は数百 ppm から数千 ppm に達することが普通であるが, 労働衛生上の許容濃度は 5 ppm とされており, 生活環境上の許容濃度をその 1/10 と仮定しても 0.5 ppm でなければならぬところから考えても, 民家に近接した市中の工場等で未処理のまま二酸化窒素を放出することは許されるべきことではなく, その除去方法の確立はわれわれ公衆衛生に従事するものに課せられた課題であると考えられる。

二酸化窒素の除去対策が現在他のガスの除去対策にくらべて立ち遅れている理由は通常の除去方法ではその除去が困難なことにある。一般に酸性ガスの除去は技術的な面からみれば比較的容易であり, 適当な水洗装置あるいはアルカリ洗浄装置を設備することによって洗浄除去されるものであるが, 二酸化窒素はこうした方法で効率良く除去することは困難であり, そのため一応の洗浄装置を持っているものの二酸化窒素はほとんど素通りして放出されているケースが多い。

著者らは二酸化窒素の除去法の確立を志向し, 種々検討を重ねてきたが, 今回塩素を用いる酸化除去が効果的であり, 完全に除去することも可能であることも見出し, かつ, そのための条件について明らかにすることができたので報告する。

2. 基礎的実験とその考察

二酸化窒素の吸収および塩素の効果についての基礎実験をまずガラスフィルターつきの吸収びんを用いて行なったが, その結果は以下に述べるとおりである。

(1) 実験装置

実験装置として, 任意の一定濃度の二酸化窒素ガスを連続的に作製する部分と, 塩素ガスを導入して二酸化窒素と混合する部分および吸収びんを連結して二酸化窒素の吸収についての実験を行なう部分とから成り立つものを組立てて用いた。そのダイアグラムを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Experimental apparatus

A : cock	J : by-pass line
B : nitrogen dioxide generator	K : reference line
C : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	L : experiment line
D : three ways cock	M : Cl_2 gas mixer
E : gas burette	N : cock
F : mixing chamber	O : flow meter
G : flow meter	P : Cl_2 gas generator
H : silica gel	Q : absorbing tube
I I' : pump	R : gas meter

(2) 試料ガスの調整

試料ガスは濃度既知の二酸化窒素を詰めたボンベが入手できれば簡単に希釈して調整することができるが, その入手が困難なので Fig. 1 の装置を用いた。

まず, あらかじめ乾燥したガスビュレット E に二酸化

窒素発生装置Bをとりつけ、発生装置内に乾燥した硝酸鉛 xg を入れてコックAを閉じる。ついで三方コックDを開いてBとEを連通させ、ガスビュレットの内筒を絶えず引いてBとEを減圧に保ちながら、バーナーでCの硝酸鉛を入れた部分を加熱する。加熱するに従って二酸化窒素が発生しガスビュレットに流入する。もはや二酸化窒素が発生しなくなればコックAを開きEの内筒を引いて空気を流入させB内の二酸化窒素を完全にE内に吸引しE内の容量を正確に1Lとして三方コックを閉じる。

pb (NO₃)₂ 1 mol から次式のように 2 mol の二酸化窒素ガスが発生する。

したがって、上記の方法で調製したガス中の二酸化窒素濃度C(%)は次式から算出することができる。

$$C(\%) = \frac{44.8 \times x}{pb(NO_3)_2} \times \frac{1}{10} = \frac{44.8 \times x}{331.2} \times \frac{1}{10}$$

この操作のみでは1Lのガスしかできないので、ここでは高濃度のガスを作っておいて混合希釈部へ送り、空気で希釈して所要濃度にする。それにはまず三方コックDを開いて混合希釈部と連通させると、Eの内筒の自重によってE内のガスはFの方向へ送られるから、三方コックDの開きを調節して流速を毎分 $V_1 ml$ とする。同時にポンプIを作動させて毎分 $V_2 L$ の空気を送入すると希釈管F内で次式に示される濃度(ppm)の二酸化窒素が得られる。

$$C \times V_1 / V_2 \times 10 \text{ (ppm)}$$

これを試料ガスとする。

この方法ではガスビュレット内のガスを追い出すのに内筒の自重を利用しているため、ビュレット内が陽圧となり正確なガス量を知ることができない欠点がある。より正確な濃度のガスを調製するためにはガスビュレットの内筒をモーターで一定速度に推進させるような装置を用いる必要があるが、今回の実験のためにはそれほど正確を要する訳ではないのでこのまま使用した。

(3) 実験方法

調製された試料ガスは Fig. 1 に示したように、実験用ラインと対照用ラインに流れる。実験用ラインでは捕集除去実験用の吸尿管を通り、種々の条件による捕集実験および塩素ガスを添加した場合の捕集実験を行ない、捕集除去されないでキャリーオーバーした二酸化窒素が定量される。対照用ラインは試料ガス濃度を直接定量するためのものである。いま前者の定量値をCとし後者の定量値を C_0 とすると、捕集除去効率は次式から算出される。

$$(C_0 - C) / C_0 \times 100$$

吸尿管は Fig. 2 に示すような2種類のものを用い、A型を捕集除去の実験用に、B型を定量用とし、実験用ラインにはA型1本とB型2本を、対照用ラインにはB型2本を連結して実施を行なった。

Fig. 2 Absorbing tubes

基礎的実験として実施したのは次の諸点についてである。

- 1) 水洗のみによる二酸化窒素の捕集除去効果
- 2) 水酸化ナトリウム溶液による二酸化窒素の捕集除去効果
- 3) 次亜塩素酸ナトリウムによる水溶液中の亜硝酸イオンの除去
- 4) アルカリ性次亜塩素酸ナトリウム液による二酸化窒素の捕集除去効果
- 5) 酸性にした次亜塩素酸ナトリウム液による二酸化窒素の捕集除去効果
- 6) 塩素ガスと二酸化窒素を混合接触させたのち水洗する方法による捕集除去効果
- 7) 塩素水による捕集除去効果
- (4) 二酸化窒素の定量法

ブタノールを添加した 0.1N 水酸化ナトリウム液を吸収液として試料ガスを吸引し、これにスルファミン溶液と N (1-ナフチル) エチレンジアミン溶液を加えて生成するアゾ色素の吸光度を測る方法を用いたが、実験に塩素を使用した場合は二酸化窒素と同時に塩素も捕集されて定量を妨害する。そこで捕集後亜硫酸ナトリウム液を加えて塩素を除去したのち定量操作を行なうようにし

た。

〔試薬〕

① 吸収液：水酸化ナトリウム 4 g を水に溶かして 1 L とし、ブタノール 0.2 ml を加える。

② スルファミン溶液：局方スルファミン 1 g を 10% 塩酸 100 ml に溶かしたもの。

③ N (1-ナフチル) エチレンジアミン溶液：N (1-ナフチル) エチレンジアミン塩酸塩の 0.1% 水溶液

④ 亜硫酸ナトリウム溶液：亜硫酸 5 g を N 水酸化ナトリウム液 100 ml に溶かす。

⑤ 二酸化窒素標準溶液：乾燥した亜硝酸ナトリウム 0.154 g をとり、水にとかして 1 L とする。この液をさらに 100 倍に希釈し、クロロホルム 1 ml を加えて標準溶液とする。

(標準溶液 1 ml = 0.001 ml NO₂ gas (標準状態))

〔試験溶液の調製〕

Fig. 2 に示した B 型吸尿管 2 本に吸収液 20 ml づつを入れ、試料ガスを吸引する。吸引終了後必要あれば吸収液で希釈して試験溶液とする。

〔定量操作〕

試験溶液および標準溶液 10 ml づつを試験管にとり、亜硫酸ナトリウム液 1 ml づつを加えよくふりまぜて 5 分間放置する (塩素ガスを使用しない場合は亜硫酸ナトリウム液を添加する必要はない)。ついでスルファミン溶液 1 ml を加え 5 分間放置後ナフチルエチレンジアミン溶液 1 ml を加えてさらに 30 分放置する。ここに得られる呈色液の吸光度を測り A および A₀ とする (測定波長 530 mμ)。

試料ガス中の二酸化窒素濃度 (ppm) は次式から求められる。

$$C \text{ (ppm)} = 0.001 \times A/A_0 \times v/VK \times 1000 \\ = A/A_0 \times v/VK$$

ただし、v は吸収液量 (ml)

V は吸引空気量 (L)

K は標準状態換算係数

吸尿管を 2 本直列に連結した場合は A はそれぞれの吸光度の和を用いる。また捕集後希釈して試験溶液とした場合は希釈倍率を掛けて補正する。

(5) 実験結果

1) 水洗による二酸化窒素の捕集除去効果

まず水だけを捕集剤とした場合の除去効果を知るために Fig. 2 の A 型吸尿管に水 20 ml を入れたものに試料ガスを通過させる実験を行なった。

実験条件は NO₂ 濃度約 200~300 ppm, 捕集装置を試料ガスが通過する速度 0.6 L/分, 捕集液量 20 ml, 液層

高 40 mm, 吸引量 2 L である。

結果を Table 1 に示す。

Table. 1 Efficiency of water-washing on removal of nitrogen dioxide

gas concentration		gas velocity L/min.	efficiency. %
not washed (Co) ppm	washed (C) ppm		
272	180	0.6	33.8
190	116	0.6	38.4
333	240	0.6	27.9

$$\text{efficiency} = (Co - C)/Co \times 100$$

すなわち、この実験条件では水洗のみで除去しうる率は 30~40% にすぎない。

2) 水酸化ナトリウム液洗浄による二酸化窒素の除去効果

たんなる水洗では良好な除去効果が得られなかったの で、水酸化ナトリウム液による洗浄除去を試みた。

実験条件は 1) と同様で、使用した水酸化ナトリウム液濃度は 10% である。

実験結果を Table. 2 に示す。

Table. 2 Efficiency of washing with 10% NaOH soln. on removal of nitrogen dioxide

gas concentration		gas velocity L/min.	efficiency %
not washed ppm	washed ppm		
101	60	0.6	39.6
200	101	0.6	49.5
55	28	0.6	49.1

すなわち、10% 水酸化ナトリウム液で洗浄してもその除去率は 40~50% に過ぎず、水洗にくらべてそれほど効果はよくなならない。

3) 水溶液中の亜硝酸イオンに及ぼす次亜塩素酸ナトリウムの影響

以上にのべたように、水洗あるいはアルカリ洗浄では効果的に二酸化窒素を除去することが困難であることがわかったので、塩素による酸化除去を試みることにした。そこでまず予備実験として水溶液中の亜硝酸イオンが塩素によってどのような影響をうけるか、あるいは亜硝酸イオンと塩素が反応するのに適した液性はどの位かを知るために以下の実験を行なった。

実験の方法は、pH 5, 6, 7, 8, 9, 10 および 12 の緩衝液それぞれ 100 ml をとり、これに亜硝酸性窒素として 1 ppm の標準液 10 ml づつを加え、ついで有効

塩素 124 ppm の次亜塩素酸ナトリウム液 10 ml を加えたのち一定時間毎に 10 ml ずつを試験管にとり、ただちに亜硝酸ナトリウム溶液を加えて塩素を除去し亜硝酸を定量した。

実験結果を Table. 3 に示す。

Table. 3 Removal of NO_2^- in water by reaction with Cl_2 .

react. time	pH						
	5	6	7	8	9	10	12
2 min	0*	0	0	0	0.034	0.285	0.190
30 min	0	0	0	0	0.018	0.270	0.190
1 hr	0	0	0	0	0.010	0.225	0.190
2 hrs	0	0	0	0	0.010	0.225	0.210
3 hrs	0	0	0	0	0.010	0.225	0.190
4 hrs	0	0	0	0	0	0.225	0.190

* absorbancy of NO_2^- colored with diazo-reaction

Table. 3 に明らかなように酸性域では NO_2^- と Cl_2 は速やかに反応し、反応時間 2 分で NO_2^- はすでに完全に消失している。これに反しアルカリ性域ではきわめて反応し難いという結果を得た。

したがって、塩素ガスを用いる二酸化窒素の除去の場合にも酸性で反応をさせる必要があると思われる。

4) アルカリ性次亜塩素酸ナトリウム溶液洗浄による二酸化窒素の除去効果。

3) の実験結果から塩素と二酸化窒素の反応は酸性液中で行なう必要があるという推測を得たが、なお念のためにアルカリ性次亜塩素酸ナトリウム溶液による洗浄除去効果を確認してみた。

実験方法は緩衝液で pH を 8 および 12 にした有効塩素量 1 % の次亜塩素酸ナトリウム液 20 ml を A 型吸気管に入れ、これに試料ガスを通す方法であり、他の条件は 1) と同様である。

実験結果を Table. 4 および 5 に示す。

Table. 4 Efficiency of washing with pH 8 bufferized NaOCl solution (Cl_2 1 %) on removal of nitrogen dioxide

gas concn.		gas velocity L/min	efficiency %
not washed ppm	washed ppm		
401	208	0.6	48.1
340	161	0.6	52.6
248	115	0.6	53.6

Table. 5 Efficiency of washing with pH 12 bufferized NaOCl solution (Cl_2 1 %) on removal of nitrogen dioxide

gas concn.		gas velocity L/min	efficiency %
not washed ppm	washed ppm		
333	204	0.6	38.7
508	237	0.6	53.3
340	160	0.6	52.6

すなわち、pH 8 および 12 のようにアルカリ性にした

次亜塩素酸ナトリウム液では、単なるアルカリ洗浄とほとんど同程度の除去効果しか得られず、塩素は無効に等しいと考えられる結果を得た。

5) 酸性にした次亜塩素酸ナトリウム溶液による二酸化窒素の洗浄除去効果

アルカリ性次亜塩素酸ナトリウム液では二酸化窒素の除去はできないことがわかったので、酸性にした次亜塩素酸ナトリウム液で洗浄する実験を行なった。

実験方法は、Fig. 3 に示すような器具を用い、管内にあらかじめ 10 % の塩酸を入れておき、上部のビュレットに有効塩素 10 % の次亜塩素酸ナトリウムを入れて徐々に滴下させながら試料ガスを通過させる方法で

Fig. 3 Apparatus ある。

実験結果を 6 に示す。

Table. 6 Efficiency of washing with acidified NaOCl solution on removal of nitrogen dioxide

NO_2 gas concn.		gas velocity L/m	efficiency %
not washed ppm	washed ppm		
426	106	0.6	73.9
399	96	0.6	70.9
245	35	0.6	85.7
190	21	0.6	89.0

Table. 6 に示したように、この方法によってはじめて 80 % 以上の除去率が得られた。これによって二酸化窒素と塩素の反応による捕集除去は酸性域で行なう必要があることを確認することができたわけである。

6) 二酸化窒素と塩素を混合したのち水洗する方法による除去効果。

Table. 1 の塩素発生装置を用いて過マンガン酸カリウムと塩酸から塩素を発生させ、これを混合管に導いて試料ガスと混合したのち、水を入れたA型吸気管で捕集除去する方法を試みたところ、Table. 7 のような結果を得た。

すなわち、二酸化窒素ガスに塩素ガスを混合したのち

Table. 7 Efficiency of water-washing after contacting with Cl_2 gas on removal of nitrogen dioxide.

Cl_2 gas concn. ppm	NO_2 gas concn.		gas velocity L/min.	efficiency %
	not treated	treated		
	ppm	ppm		
3000~5000	75	0	0.6	100
3000~5000	74	0	0.6	100
3000~5000	180	0	0.6	100
3000~5000	190	0	0.6	100
3000~5000	830	0	0.6	100
3000~5000	750	0	0.6	100
3000~5000	1500	0	0.6	100
3000~5000	1500	0	0.6	100

Table. 8 Efficiency of washing with NaOH soln. after contacting with Cl_2 gas on removal of nitrogen dioxide.

NO_2 gas. concn.		gas velocity	efficiency
not treated	treated		
ppm	ppm	L/min	%
1175	346	0.6	70.2
984	212	0.6	76.0
980	212	0.6	76.0

Table. 9 Relation between $\text{Cl}_2 : \text{NO}_2$ molar ratio and efficiency of passing through Cl_2 water on removal of NO_2 .

NO_2 gas concn.		$\text{Cl}_2 : \text{NO}_2$ molar ratio	efficiency %
not treated	treated		
ppm	ppm		
1480	433	0.5 : 1	70.7
1380	386	0.6 : 1	72.0
798	12	0.8 : 1	98.5
1516	23	1.1 : 1	98.4
1144	32	2.0 : 1	97.2
666	30	3.5 : 1	95.1
1250	0	15.0 : 1	100

水で洗浄する方法はきわめて効果的であり、Table. 7 に示したように塩素ガス濃度 3000~5000 ppm で 70~1500 ppm の二酸化窒素を完全に除去することができた。

この結果から一見まずガス状で二酸化窒素と塩素がなんらかの反応をし、反応生成物が水に吸収されるといった順序になるように思われる。もしそうであるとする両者のガスを混合したのちアルカリで洗浄すれば一層効果は確実であるし、過剰の塩素も完全に除くことができる筈である。ところが、両者のガスを混合したのちアルカリで洗浄する方法を試みたところ、Table. 8 に示すように混合ガスを水洗する方法よりもむしろ除去率が悪いという結果を得た。

しかし、除去率が悪いといってもTable. 4, 5に示したアルカリ性次亜塩素酸ナトリウム液による除去率よりはるかによい。したがってこれらの事実を総合すると二酸化窒素をガス状で混合する段階でもある程度の反応を示しており、これが水と合って完全に反応が進行するものと考えられる。洗浄の段階でアルカリを使用すると、ここで反応が停止するために除去率が悪くなるのであろう。

7) 塩素水による二酸化窒素の洗浄除去効果

6)の結果からすると、 Cl_2 と NO_2 を混合したのち水洗する方式をとらなくても、塩素水で洗浄するだけで同様の結果が得られると考えられる。この点を確認するためおよび二酸化窒素除去に使用する塩素量の二酸化窒素量に対する最適モル比を知るために、濃度既知の塩素水を用いて実験を行なった。

実験方法は、蒸留水に塩素ガスを通じて塩素水を作り、ヨウ素法で滴定して塩素量を求めたのち、水で希釈して所要濃度としたもの一定量をA型吸気管にとり、これに試料ガスを通過させて除去率を求めると同時に、塩素濃度と試料ガス中の二酸化窒素量から両者のモル比を

Fig. 4 Model plant

Table 10 Efficiency of using the apparatus shown in Fig. 4 on removal of NO₂

1) gas velocity ; 3L/min.

treated with pure water.			treated with chlorine water.			treated with chlorine gas and pure water.		
NO ₂ gas concn.		efficiency	NO ₂ gas concn.		efficiency	NO ₂ gas concn.		efficiency
inlet	outlet		inlet	outlet		inlet	outlet	
ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%
3467	1173	66.2	6668	653	90.2	9134	40	99.6
4001	1075	73.1	15620	973	93.8	9201	61	99.3
4734	960	79.3	12668	1240	90.2	8867	133	98.5
2840	520	81.7	17336	1387	92.0	7068	139	98.0
9335	2614	72.0	11735	1387	88.2	4307	123	97.1
mean		74.5	mean		90.9	mean		98.5

2) gas velocity ; 5L/min

treated with pure water			treated with chlorine gas and water		
NO ₂ gas concn.		efficiency	NO ₂ gas concn.		efficiency
inlet	outlet		inlet	outlet	
ppm	ppm	%	ppm	ppm	%
1909	668	65.0	5774	352	93.9
1469	560	66.1	9468	344	96.9
2937	801	72.7	8254	491	94.1
534	213	60.1	7894	619	92.2
-	-	-	5854	435	92.6
mean		65.8	mean		93.2

算出した。

結果を Table 9 に示す。

水自体に若干捕集能力があるために、正確に必要なとする塩素モル比を求めることはできないが、Cl₂:NO₂ のモル比が1以上になれば良好な除去率が得られると考えられる結果を得た。

3) gas velocity : 7L/min

treated with water			treated with chlorine water			treated with chlorine gas and water		
NO ₂ gas concn.		efficiency	NO ₂ gas concn.		efficiency	NO ₂ gas concn.		efficiency
inlet	outlet		inlet	outlet		inlet	outlet	
ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%
3134	1494	52.3	8668	973	88.8	4534	512	88.7
2240	1021	54.4	8134	1067	86.9	4401	453	89.7
1800	1147	36.3	6868	1000	85.4	3934	779	80.2
1600	1272	20.5	5441	653	88.0	1894	253	86.6
933	573	38.6	3867	595	84.6	1660	728	83.6
mean		40.4	mean		86.7	mean		85.8

3. 小規模のモデルプラントによる実験

以上の実験によって種々の基礎的事実を明らかにすることができたので、これを実際のプラントに応用し得るようにモデルプラントを作り実験を行なった。

(1) 実験装置

モデルプラントの概要を Fig. 4 に示す。

試料ガスの調整は Fig. 1 の装置をそのまま使用し、塩素ガスを混合する場合は混合びんに塩素を流し、塩素水で洗浄する場合はアスピレータの方に塩素を流すようにした。

充填塔の充填物は径 2 cm 位の小石を用い、充填層の長さは 10cm として実験を行なった。

(2) 二酸化窒素の定量法

Fig. 4 の充填塔の出口と入口の試料採取口から注射筒 (内容 100 ml) で試料ガスを採取し、この注射筒内に 1 の 4 に記した吸収液 20 ml を注入し、栓をして数分ふりまぜて試料溶液を調製し、以下 1 の 4 に準じて定量を行なった。

(3) 実験結果

充填層の長さを 10cm とし、これに 3 L/分, 5 L/分 および 7 L/分の 3 段階の速度で試料ガスを通し、二酸化窒素の除去率を調べたところ Table 10 の結果を得た。

すなわち試料ガスの流速が 3L/分のときには、水のみによる洗浄除去率は 74.5 % であったが塩素水洗浄によって 90 % に向上させることができ、さらに塩素ガスと混合したのち水洗することによって 98.5 % というほとんど完全に近い除去率を得ることができた。同様に試料ガス流速 5 L/分のときには水洗除去率 65.8 % を塩素ガスを用いることによって 93.2 % に、試料ガス流速 7 L/分のときには水洗除去率 40.4 % を 86.7 および 85.8 % にそれぞれ向上させ得ることがわかった。

なおこの実験の規模を拡大して、充填塔の底面積を 1.5 m, 充填層を 1 m にしたとすると試料ガスの流速は 3 m³/分, 5 m³/分 および 7 m³/分に相当する。

4. 結 語

二酸化窒素の洗浄除去について種々の実験を行ない、次のような結論を得た。

1) 水だけによる洗浄では、効果的な除去は困難である。これは水に対する NO₂ の親和性が小さく、 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ で示される反応速度がそれほど早くないために捕集し切れないで放出されるものと思われる。

2) アルカリ溶液で洗浄した場合は、 $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の反応を伴って捕集されるが、この反応速度もそれほど早くないために、水洗と同

程度の効果しか期待することはできない。

3) アルカリ性の次亜塩素酸ナトリウム溶液で洗浄しても単なるアルカリ洗浄以上の効果は得られない。したがってアルカリ性液中では塩素と二酸化窒素反応しないと考えられる。

4) 酸性にした次亜塩素酸ナトリウムを用いるとはじめて良好な除去率が得られた。

5) もしくは、塩素ガスと二酸化窒素を混合したのち水洗する方法によって 100% に近い除去率を得ることも可能である。このさい水洗の代りにアルカリ洗浄を行なうと除去率は低下する。

以上の諸点を総合して、中性ないし酸性の塩素水によって $\text{NO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + 2\text{HCl}$ なる反応が速かに進行し、捕集が完全になると考えられる。

6) モデル実験においても上記の諸点を確認することができた。

二酸化窒素の発生工程には酸化窒素の発生が伴うのが普通である。一般に酸化窒素に量は二酸化窒素の数% 程度であることが多く、ほとんど問題にならないと考えられるが、塩素と二酸化窒素と混合したのち水洗する方法をとれば、酸化窒素が空気酸化されるスペースを与えることになり一層好都合である。

なお、これらの実験結果を工業的規模に移すためには幾多の困難があることが予想されるが、今後引きつづき研究を行ない実用的な完成を期したい。(37.10.22)

Griess Romijn 試薬による亜硝酸イオン および硝酸イオンの比色定量

八幡製鉄所病院労働医学研究課 由比頭之介

Colorimetric Determination of Nitrite and Nitrate Ions with Griess Romijn Reagent

Kennosuke Yuhi

(The Labor Medicine Research Section, Hospital
of Yawata Iron & Steel Co. Ltd. Yawata)

(1) The reaction of Griess Romijn reagent with NO₂⁻ ion was accelerated by adjusting the pH of reaction mixture at 4.0. At this pH, the color developed was stable. The estimation of micro-amounts (0.01~0.4 ppm) of NO₂⁻ ion was performed with a good sensitivity.

(2) NO₃⁻ was quantitatively reduced to NO₂⁻ with Mn²⁺ in ammonia alkali solution and reacted with G.R. reagent at pH 4.0. The estimation of 0.02~0.6 ppm of NO₃⁻ was thus performed. Since coexisting NO₂⁻ is stable in the reduction conditions, NO₃⁻ and NO₂⁻ in one mixture can be estimated separately.