
改良亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法による排ガス中の低濃度窒素酸化物の定量
Determination of Nitrogen Oxides of Low Concentration in Exhaust Gas by Improved
Zinc Reduction-Naphthylethylenediamine Method

畑 俊彦(Toshihiko Hata) 河野 吉久(Yoshihisa Kono) 阪野 洋子(Yoko Banno)

要旨：

窒素酸化物 (NO_x) 定量の日本工業規格 JIS K 0104 では、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン(NEDA)法の測定範囲は 10～1 000ppm である。しかしながら、脱硝技術の進歩とともに低濃度(10ppm 以下)の NO_x を迅速かつ正確に測定できる科学分析法が必要となってきた。そのために、著者らはガス採取装置を考案し長吸収セルを使用して、亜鉛還元 NEDA 法による低濃度 NO_x の測定法について実験した。1 l のガス採取フラスコと 50mm の長吸収セルを使用することによって、本法の定量下限を J I S 法の 1/100(0.1ppm)に下げることができた。本法による、窒素でバランスした NO ガスの分析結果は、化学発光法 (NO_x メーター)および改良フェノールジスルホン酸法の値とよく一致した。本法の分析所要時間は J I S 法同様、約 30min であった。本法は脱硝後の排ガスの分析に十分適用できる。

Synopsis：

The measuring range of determination of nitrogen oxides (NO_x) by zinc reduction-naphthylethylenediamine (NEDA) method is between 10 and 1 000ppm in the Japanese Industrial Standard: JIS K 0104. However, progress of denitrification technology makes it necessary to develop a new method of chemical analysis, which can determine NO_x of low concentration (under 10 ppm) rapidly and accurately. Authors made experiments on the determination of NO_x of low concentration by zinc reduction-NEDA method, using long-path cell and the gas sampling apparatus, which was devised by them. The lower limit of determination could be reduced to one hundredth (0.1 ppm) of JIS method, by the use of the gas sampling flask of 1 liter and long absorption cell of 50 mm. The analytical results of NO balanced with nitrogen by this method agreed closely with those by chemiluminescence method (NO_x meter) and by improved phenol disulfonic acid method. This method took about 30 minutes as well as JIS method. It is concluded that this method can be applied enough to the analysis of exhaust gas after denitrification.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

改良亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法による 排ガス中の低濃度窒素酸化物の定量

Determination of Nitrogen Oxides of Low Concentration in Exhaust Gas
by Improved Zinc Reduction-Naphthylethylenediamine Method

畑 俊彦*

Toshihiko Hata

河野 吉久**

Yoshihisa Kono

阪野 洋子**

Yoko Banno

Synopsis:

The measuring range of determination of nitrogen oxides (NO_x) by zinc reduction-naphthylethylenediamine (NEDA) method is between 10 and 1000 ppm in the Japanese Industrial Standard: JIS K 0104. However, progress of denitrification technology makes it necessary to develop a new method of chemical analysis which can determine NO_x of low concentration (under 10 ppm) rapidly and accurately.

Authors made experiments on the determination of NO_x of low concentration by zinc reduction-NEDA method, using long-path cell and the gas sampling apparatus which was devised by them. The lower limit of determination could be reduced to one hundredths (0.1 ppm) of JIS method, by the use of the gas sampling flask of 1 liter and long absorption cell of 50 mm.

The analytical results of NO balanced with nitrogen by this method agreed closely with those by chemiluminescence method (NO_x meter) and by improved phenol disulfonic acid method. This method took about 30 minutes as well as JIS method.

It is concluded that this method can be applied enough to the analysis of exhaust gas after denitrification.

1. 緒 言

排煙脱硝技術の進歩とともに、低濃度 (10ppm

以下) の窒素酸化物 (以下NO_xで表す) を迅速かつ正確に測定できる化学分析法が望まれている。NO_x分析法としては、現行JISのフェノールジスルホン酸法 (以下PDS法で表す)¹⁾および亜鉛還元

* 技術研究所環境科学研究室室長
〔昭和52年7月12日原稿受付〕

** 技術研究所環境科学研究室

ナフチルエチレンジアミン法(以下Zn還元NEDA法で表す)¹⁾が一般に使用されている。しかしなが、前者は適用範囲が10~2000ppmで、低濃度領域では相当低値を示し²⁾かつ分析に20hも要し現代的でない。また後者は分析所要時間は約30min要求を満たしているが、その適用範囲が10~300ppmで脱硝排ガスへの適用には問題がある。のために筆者らは、Zn還元NEDA法の定量下限拡大するために、考案した試料ガス採取装置および長吸収セルを用いて実験を行い、満足できる果が得られたので報告する。

試薬および装置

2.1 試薬

1) スルファニルアミド混合液

スルファニルアミド3.33gにHCl(1+1)10ml、50mlを加えて溶解する。別に酢酸ナトリウム(3水塩)500gを水400mlに溶解し、先に調製したスルファニルアミドの塩酸溶液を加える。これに酸またはNaOH溶液(10%)を加えて、pHを±0.1に調節したのち水を加えて1lとした。

2) 亜鉛末

石津製薬(株)製のNO_x定量用試薬を使用した。

3) NEDA溶液

N-(1-ナフチル)-エチレンジアミン2塩酸塩1gを水100mlに溶解した。

4) 塩酸

特級品を使用した。

5) 酸素

自社製のO₂を使用した。

6) 亜硝酸イオン標準液

KNO₂0.196gを正しく量り取り、水に溶解して1lとした。この溶液を100倍希釈したのちさらに倍希釈して標準液を調製した。この溶液1mlは1μlNO₂(0°C, 760mmHg)に相当する。

7) 硝酸イオン標準液

105~110°Cの乾燥器中で2h乾燥したKNO₃を451g正しく量り取り、水に溶解して1lとした。の溶液をさらに100倍希釈して標準液を調製した。この溶液1mlは1μlNO₂(0°C, 760mmHg)に相当する。

2.2 装置

(1) オゾン発生機

日本オゾン(株)製のO₃発生機O-1-2型をO₂流量400ml/min、電圧100V、O₃濃度1.5%の条件で利用した。

(2) シェーカー

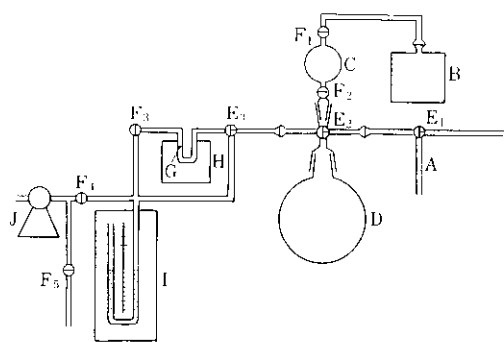
竹田理化学工業(株)製シェーカーVL型を使用した。

(3) 分光光度計

島津製作所(株)製のダブルビーム分光光度計UV-200型および50mm円筒セルを使用した。

(4) 試料ガス採取装置

酸化吸収液のみによって試料ガス中のNO_xを酸化する現行JISのPDS法の採取装置を、オゾン含有酸素(以下、O₂(O₃)で表す)によって酸化するように改造したもので、装置の概要をFig. 1に示す。なお本装置の操作の詳細は後述する。



A: Sample gas inlet tube
B: Oxygen containing ozone storage bag (Tedler bag)
C: Oxygen containing ozone receiving flask (100ml)
D: Sampling flask of sample gas (1l)
E₁~E₃: Three way cock
F₁~F₅: Two way cock
G: Active carbon
H: Mantle heater
I: Vacuum manometer
J: Vacuum pump

Fig. 1 Gas sampling apparatus

3. 実験および結果

3.1 試料

実験にはTable 1に示す4種類の日本酸素(株)製のNOガスを使用した。

Table 1 Sample gas used in the experiment

Sample gas*	NO concentration (ppm)
NO. 1	About 30
NO. 2	About 10
NO. 3	About 5
NO. 4	About 1

* NO balanced with N₂

3.2 試料ガス採取装置の検討

3.2.1 試料ガス採取フラスコへのO₂(O₃) 注入時のマンローメーターの汚染防止

NOの酸化を促進するために試料採取フラスコへO₂(O₃)を注入するとき、このO₂(O₃)が真空マンローメーターのHgに接触し、ガラス管内部が汚染されマンローメーターが使用できなくなった。そのために、Fig. 1に示すような試料採取フラスコとマンローメーターの間に少量の活性炭(約1g)を充填したガラス管を接続し、マンローメーターに入る前にO₃を吸着させて除去することにした。これに伴い、フラスコ内を減圧にする際、吸収液の沸騰による水蒸気によって活性炭が劣化するのを防ぐため、活性炭と別の経路を通してポンプに接続し減圧した。

3.2.2 テドラバッグにおけるO₂(O₃)の安定性

現場で実ガスのNO_xを分析する場合、O₃発生機を持ち込むかO₂(O₃)をFig. 1のテドラバッグに封入して持ち込むかのいずれかである。前者の場合は問題ないが、後者の場合はO₂(O₃)を封入してから現場で試料ガスを採取するまでに時間がかかるためにO₃の分解が考えられるので、O₂(O₃)の貯蔵にテドラバッグが使用できるか否かを調べた。Fig. 1のテドラバッグにO₂(O₃)を封入したのち、20minごとにO₂(O₃)を10mlずつ取り出し、

あらかじめ吸収液として水25mlを入れた試料ガス採取フラスコに注入する。そのうち、NOガスを採取し、採取フラスコを採取装置からはずす。3min振とうして吸収液にNOを吸収させる。以下、JIS法にしたがってNO_xを定量した。その結果をFig. 2に示す。テドラバッグでは3hまでの結果であるが、NO濃度30ppmの試料ガスの分析値はほぼ一定であることからO₂(O₃)は安定で、貯蔵にテドラバッグを使用することにした。

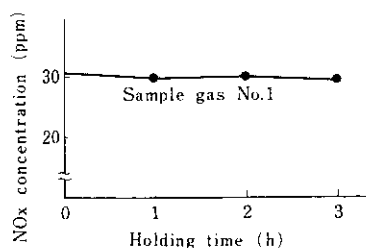


Fig. 2 Stability of oxygen containing ozone in Tedler bag

3.3 試料ガス採取法の検討

3.3.1 NO_x 定量に及ぼすO₂(O₃) 添加量の影響

(1) 実験用試料ガスの場合

吸収液として水25mlを入れた試料採取フラスコにO₂(O₃)を3~10mlと変化させて注入する。そのうちNOガスを採取し、前述3.2.2にしたがってNO_xを定量し、NO_x定量に及ぼすO₂(O₃)添加量の影響を調べた。その結果をFig. 3に示す。いずれのNO濃度でも試料ガス量約1lの場合、O₂(O₃)7ml以上で十分に酸化されることがわかった。

(2) 実ガスの場合

実ガスでは種々の還元性ガスの共存やO₃の分解が考えられるので、実験用試料ガスの場合よりもO₂(O₃)を多く必要とする。そのために、焼結炉排ガスについてO₂(O₃)を70~400mlと変化させて、NO_x定量に及ぼすO₂(O₃)添加量の影響を調べた。その結果、この範囲ではNO_xの定量値はほぼ一定であった。したがって、実ガスの場合においては、安全をみてO₂(O₃)の添加量を100mlとした。

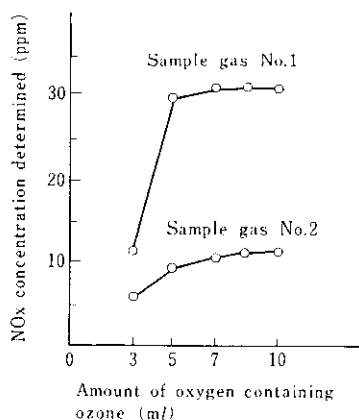


Fig. 3 Effect of amount of oxygen containing ozone on the determination of NOx

3.4 定量操作の検討

3.4.1 長吸収セル使用による定量下限の拡大

JIS法の注射筒を採取フラスコに改めることにより採取ガス量を増加(50mlから約1l)して定量下限の拡大をはかったが、さらに低濃度領域まで測定するために長吸収セル(10mmから50mm)を用いてNOxを定量することにした。JIS法ではZn末を添加したのち濾過し、濾液20mlを25mlメスフラスコに分取して発色するが、50mmセルを使用した場合セル容積が大きいので、発色液は少なくとも50mlが必要である。そのために濾液40mlを50mlメスフラスコに分取することにした。発色時の液量がJIS法と異なるため、発色条件について検討を行った。NEDA法では発色時のpHが0.2~1.0³⁾であるので、HCl添加量を4mlとし(このときのpHは約0.33)、NEDA溶液の添加量は2ml(JIS法の2倍)とした。この添加量が適していることを確認するために、亜硝酸イオン標準液の0~20mlを段階的に50mlメスフラスコにとり、HCl 4ml、NEDA溶液 2mlを添加したのち水で標線までうすめ、545nmでの吸光度を測定して検量線を作成した。その結果、検量線は直線となり、HClおよびNEDA溶液の添加量が適当であることがわかった。また、精度の点においても長吸収セル使用による差は認められなかった。

3.4.2 亜鉛による還元と溶液の硝酸イオン濃度の関係

Zn還元NEDA法の定量下限を知るため、溶液の硝酸イオン濃度とZnによる還元率との関係について調べた。硝酸イオン標準液を1~20倍希釈し、1mlがそれぞれ1.0, 0.5, 0.1および0.05 μ l NO₂に相当する溶液を調製した。これらの5mlを100mlメスフラスコにとり、後述3.5.2に記す定量操作にしたがって処理し、波長545nmにおける吸光度を測定した。この結果をFig. 4に示す。1mlが0.5 μ l NO₂以下の濃度では、Znによる還元操作に問題がありバラツキが大きくてこれ以下の濃度のものには本法は適用できない。

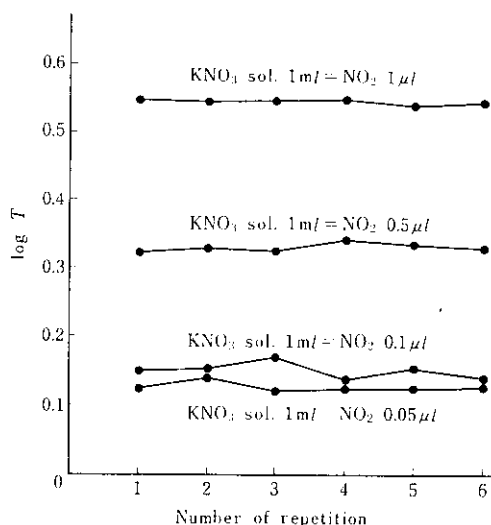


Fig. 4 Relation between repeated reduction by zinc and absorbance T representative of NO₃ concentration

3.5 分析方法

3.5.1 試料ガスの採取

Fig. 1の試料ガス採取フラスコDに吸収液として水25mlを入れ装置に取り付け、バッグBにO₂(O₃)を封入する。つぎにフラスコDを除いた残りの部分が真空となるようにコックを操作し、真空となったフラスコCにO₂(O₃)をバッグBより吸引採取する。コックF₄、E₃を操作して活性炭の径路のみカットし、コックE₂をフラスコDが真空となるように操作したのち、吸収液が

沸騰するまでフラスコ内を減圧にする。コックF₅を閉じ、コックF₄、E₃を操作して活性炭を通る管路としたのち、コックF₃を開いてフラスコDにO₂(O₃)を注入する。このときの試料フラスコ内の圧力を測定し、同時にフラスコ周囲の温度を測定する。つぎに試料ガスがフラスコDに入るようにコックを操作してフラスコ内に試料ガスを採取する。コックE₂を閉じ、装置からフラスコDを取り外し、3 min振とうして吸収液に試料ガスを吸収させる。つぎにフラスコ内の圧力を測定し、同時にフラスコ周囲の温度も測定する。

3.5.2 定量操作

試料ガスを吸収させた吸収液を100mlメスフラスコに洗い移し、スルファニルアミド混合溶液15mlを加えて混合する。Zn末0.5gを加え、水で約80mlにしたのちシェーカーを用いて3 min振とうする。水で標線までうすめたのち、乾燥濾紙(5種B)を用いて未反応のZn末を濾別する。最初の濾液約20mlを捨て、あとの濾液40mlを50mlメスフラスコに分取する。HCl 4ml, NEDA溶液2mlを加え、水を標線まで加えてよく振とうし15min放置する。50mmセルを用いて波長545nm付近の吸光度を空試験液を対照として測定し、検量線からNO_x量(μl)を求める。

3.5.3 計算

次式を用いて試料ガス中のNO_x濃度(ppm)を求める。

(1) 試料ガス採取量

$$V_s = V_a \times \frac{273}{760} \left(\frac{P_t - P_{nf}}{273 + t_t} - \frac{P_0 - P_{n0}}{273 + t_0} \right) + 22400a$$

ここに

V_s : 試料ガス採取量(ml)

V_a : 試料フラスコの実容積(試料フラスコ容量から吸収液量を補正したもの)(ml)

P_t : 試料ガスを採取し、放置後の試料フラスコ内の圧力(mmHg)

P_0 : O₂(O₃)を注入したのちの試料フラスコ内の圧力(mmHg)

P_{nf} : t_t °Cにおける飽和水蒸気圧(mmHg)

P_{n0} : t_0 °Cにおける飽和水蒸気圧(mmHg)

t_t : P_t を測定したときの温度(°C)

t_0 : P_0 を測定したときの温度(°C)

a : 2酸化窒素量(mol)

(2) NO_x 濃度

$$C = \frac{10^6 nv}{V_s}$$

ここに

C : NO_x濃度(ppm)

n : 分析用試料溶液の希釈倍数

v : 検量線から求めたNO₂の体積(μl)

3.6 検量線の作成

硝酸イオン標準液の1~8mlを段階的に100mlメスフラスコに取り、3.5.2で記した定量操作にしたがって処理し、得られた呈色液を50mmセルを用いて波長545nmにおける吸光度を測定し、検量線を作成した。検量線の一例をFig. 5に示す。

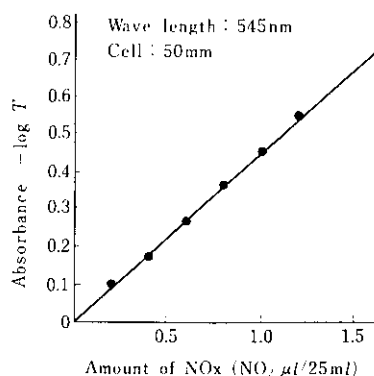


Fig. 5 Calibration curve for NO_x analysis

3.7 試料ガスの分析結果

3.7.1 実験用ガスの分析

(1) 分析精度

実験用のNOガスをを用いて本法の分析精度を求めた結果をTable 2に示す。本法の分析精度は良好である。

(2) 本法と各方法の比較

実験用のNOガスを本法とJIS法(化学発光法)¹⁾改良PDS法²⁾で分析した結果をTable 3に示す。

Table 2 Analytical precision

Sample gas	NOx found (ppm)		$\bar{x}$ (ppm)	σ (ppm)	C.V. (%)
NO. 2	10.0	10.2	10.04	0.117	1.16
	9.8	10.2			
	10.1	10.0			
	10.0	10.0			
	10.1				
NO. 3	4.2	4.3	4.33	0.094	2.17
	4.5	4.4			
	4.4	4.4			
	4.3	4.3			
	4.2				
NO. 4	0.91	0.91	0.907	0.014	1.54
	0.88	0.93			
	0.91	0.90			
	0.91	0.89			
	0.92				

 $\bar{x}$: Average σ : Standard deviation

C.V. : Coefficient of Variation

Table 3 Comparison of this method with other methods

Sample gas	NOx found (ppm)		
	This method	Other methods	
	Improved Zn reduction NEDA method	Improved PDS method*	Chemiluminescence method**
NO. 2	10.0	9.9	9.5
	10.0	10.1	
	10.1	10.0	
NO. 3	4.4	4.2	4.0
	4.2	4.5	
	4.3	4.3	
NO. 4	0.91	0.73 ~ 1.06	—
	0.90		
	0.92		

* Oxidation method by oxygen containing ozone

** Analytical values by NOx meter (JIS method)

この結果、NO濃度約10ppm、4ppmのガスでは各方法ともよく一致した値が得られた。しかし約

1ppmのガスの場合は、本法では精度よく分析できたが、改良PDS法はバラツキが大きかった。

3・7・2 実ガスの分析

焼結炉の脱硝後排ガスを本法とJIS法（赤外線吸収法）¹⁾で分析したところほぼ一致した。

4. 考 察

現行JISのZn還元NEDA法の定量下限を拡大するには、①試料ガス採取量を多くし、②吸光度の増加を図り、③Znによる還元領域を低濃度まで拡大する必要がある。①については考案した試料ガス採取装置を使用することにより、②については長吸収セルを使用することにより可能となったが、③は実験の結果、硝酸イオン標準液の濃度が1mlあたり0.5 μ l NO₂以下ではバラツキが大きく、実用面からみた場合、この濃度がZn還元法の限界と考えられる。したがって、試料ガス1lを採取した場合のNOxの定量下限は0.1ppmとなる。これより低濃度のNOxを定量しようとするれば、試料ガス採取フラスコの容量を大きくすればよい。

5. 結 言

Zn還元NEDA法による排ガス中の低濃度NOx定量法について検討した。考案した試料ガス採取装置を用いて試料ガス採取量を多くし、長吸収セルを使用することによって、本法の定量下限をJIS法の1/100とすることができ、NOx濃度0.1ppmまで定量することが可能となった。本法の分析所要時間は現行JIS法と同様約30minで、脱硝後の排ガスの分析に十分適用できる。

参 考 文 献

- 1) JISハンドブック, JIS K 0104, (1974), [日本規格協会]
- 2) 河野, 阪野, 畑: 日本鉄鋼協会第92回講演大会概要集, (1976), S 741
- 3) JISハンドブック, JIS K 0104 解説, (1974), [日本規格協会]