

4 排ガス中の窒素酸化物分析法の比較検討

小 玉 博 英 正 通 寛 治 安 井 新

I 緒 言

窒素酸化物はその有毒性及び光化学オキシダント生成の要因物質で、その低減対策は緊急な課題となっている。大気汚染防止法による窒素酸化物排出基準も50年12月9日強化改正された。

排ガス中の窒素酸化物分析法は、JISK-0104に規定されており、化学分析法としては、フェノールジスルホン酸法(PDS法)、迅速PDS法、硝酸イオン電極法、亜鉛還元ナフチレレンジアミン法が窒素酸化物を分析対象として、ザルツマン法が二酸化窒素を分析対象として記されている。これら分析法のなかでPDS法が広く採用されているが、分析に長時間を要し、分析操作も繁雑な為、短時間で行え、分析操作も比較的容易な硝酸イオン電極法を中心に検討し、併せて実稼動ボイラーにおいて他の分析法と比較した結果、ほぼ満足すべき結論を得たので報告する。

II 実験方法

■ -1. 試薬、装置

一酸化窒素標準ガス：高千穂化学工業K・K製NO251ppm-N₂バランス

硝酸イオン電極：オリオン社製MODEL 92-07, イオン交換液-オリオン社製92-07-02,
電極内部液-オリオン社製92-07-03

比 較 電 極：オリオン社製MODEL 90-02

内部液-オリオン社製90-00-01

外部液-0.25M硫酸ナトリウム溶液

電 位 差 計：日立-堀場F-7ss型

分 光 光 度 計：日立MODEL 101型

オゾン発生器：濁川式オゾン発生器 NG-N-O₃型

その他試薬については、JISK-0104に準じた。

■ -2 測定操作

(1) 硝酸イオン電極法

JIS-K0104に基づき試料ガス約150mlを採取した注射筒内に吸収液25mlを注入し、コックを閉じて2分間振りまぜる。次にオゾン1%以上含む酸素約30mlを注入し、5分間振りまぜる。この吸収液を、ビーカーに移し、その20mlを分取する。これに硝酸性窒素標準液(5% ppm) 5mlを添加し、分析用試料溶液とする。

次にあらかじめ硝酸性窒素標準液(0.5% ppm)中に5分間以上浸しておいた硝酸イオン電極及び比較電極を分析用試料溶液に浸し、マグネチックスターラーを用いて溶液をかき混ぜ、2分後の電極電位を読みとる。次に硝酸イオン電極の履歴作用を取り除く為、0.5% ppm、硝酸性窒素標準液に2分間浸し、その後次の試験溶液を測定する。

(2) PDS法、迅速PDS法

両方法ともJISK-0104に基づき測定した。

■ 3. 重油専焼ボイラーによる実験方法

実験中のA工場における重油専焼ボイラー（仕様：蒸発量 30 t/h）において、PDS法、迅速PDS法、硝酸イオン電極法について比較検討した。

試料ガス採取孔は、図-1の通りである。

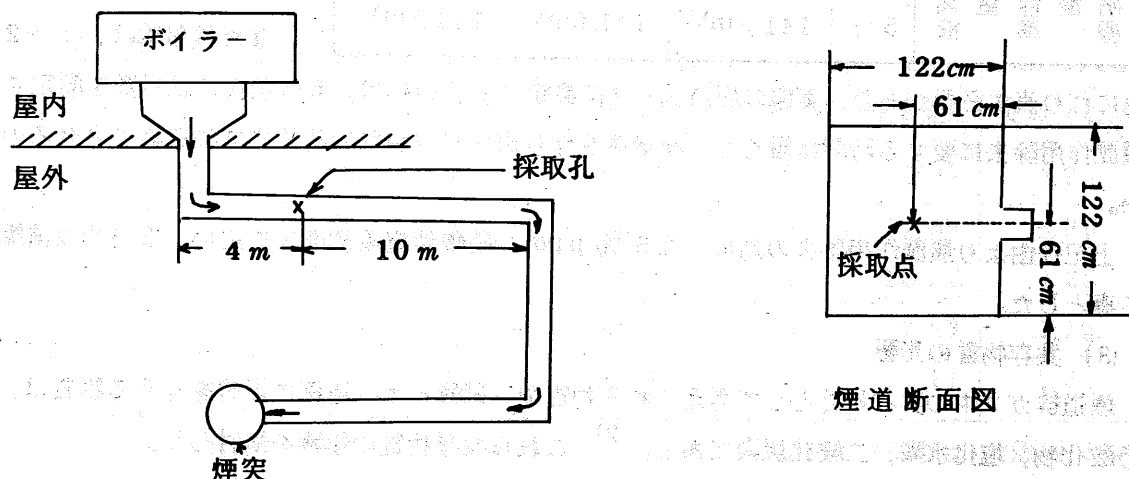


図-1. 試料ガス採取孔

■ 結果と考察

■ 1. 硝酸イオン電極法による測定操作の検討

(1) 電極の応答時間

硝酸イオン電極¹⁾の硝酸イオンに対する応答時間は、低濃度域（0.5～1.5 % ppm 硝酸性窒素標準液）では長時間かかり、また安定しにくい。また、黒田²⁾等の報告によると、電極の試料溶液への浸漬時間が2分以上になると、比較電極の電解質が溶出し電極電位に影響するといわれている。

そこで、電極電位の測定方法について検討した結果、マグネチックスターラーで攪拌しながら、2分目の電位を測定する事にした。

またJISK-0104では、吸収液を20 ml分取し、これに硝酸性窒素標準液（2.5 % ppm）5 mlを添加する事にしているが、検討した結果、これでは低濃度の為、電極電位が安定しにくい。その為、本法では、電極電位の安定化の為、5.0 % ppmの硝酸性窒素標準液を5 ml添加する事にした。

(2) 電極の履歴作用の除去

黒田²⁾等の報告によると電極の履歴作用を除くのに0.7 % ppm 硝酸性窒素標準液に5分間以上浸してから次の試料の測定を行うと、電極電位の再現性が良いといわれている。

本実験では0.5 % ppmの硝酸性窒素標準液を使用し、浸漬時間5分間、2分間について検討した。

実験方法は、1つの試料を測定した後、履歴作用を除く為に0.5 % ppmの硝酸性窒素標準液に2分間（もしくは5分間）浸漬攪拌し、同じ濃度の試料を測定する。これを3回くり返し、電極電

位の安定性を比較した。実験結果を表-1に示す。

表-1. 浸漬時間による履歴作用の除去

試料濃度	浸漬時間	1回目	2回目	3回目
2.5 % ppm 硝酸性窒素標準液	2分	128.7mV	128.7mV	128.6mV
	5分	128.7mV	128.7mV	128.8mV
1.5 % ppm 硝酸性窒素標準液	2分	141.7mV	141.5mV	141.5mV
	5分	141.5mV	141.0mV	141.3mV

表-1より試料溶液として2.5 % ppmでも1.5 % ppm硝酸性窒素標準液の場合でも、浸漬時間の差(2分, 5分)による電極電位の再現性の差は認められない。

また検量線は、1~2時間

毎に作り直す必要があり、実際の煙道排ガスを測定する場合には、5個前後の試料数を測定する為、履歴作用除去に要する時間は短くし、検量線を作り直す必要がない時間内で測定終了させるのがよい。

上記理由より履歴作用除去の為に、0.5 % ppmの硝酸性窒素標準液を用い、2分間浸漬攪拌する事とした。

(3) 共存物質の影響

煙道排ガス中の共存物質として考えられる物質で、硝酸イオン電極に影響を与える物質は、いおう酸化物、塩化水素、二酸化炭素である。²⁾ これら共存物質の影響を検討した。

1) いおう酸化物、塩化水素

窒素酸化物濃度200 % ppmに対して、いおう酸化物濃度1000~5000 % ppm, 塩化水素濃度400~2000 % ppm, ガス採取量150 mlとして検討した。いおう酸化物として硫酸、塩化水素として塩酸、窒素酸化物として硝酸カリウムの標準液を用いた。

表-2. SOx, HCの影響

共存物質	いおう酸化物						塩化水素		
濃度(% ppm)	0	1000	2000	3000	4000	5000	400	800	1200
測定値(% ppm)	200	200	207	210	240	250	204	207	224
収率(%)	100.0	100.0	103.5	105.0	120.0	125.0	102.0	103.5	112.0

いおう酸化物は、3000 ppm, 塩化水素は800 ppmまで妨害しないと考えられる。

2) 二酸化炭素

二酸化炭素の影響をみる為、硝酸イオン電極法の吸収液150 mlを1 l丸底フラスコに入れ、真空ポンプで減圧にしたのち、10%, 30%二酸化炭素を含む窒素ガスを常圧になるまで注入する。

1分間振とう後、1晩放置させ、二酸化炭素を吸収液に吸収させる。この吸収液中の炭酸イオン量を調べた。次に、この吸収液20 mlをとり、5 ppm, 25 ppm硝酸性窒素標準液5 mlを添加し、1 ppm, 5 ppmの硝酸性窒素標準液と比較した。その結果を、表-3に示す。

表-3. 二酸化炭素の影響

二酸化炭素濃度(%)	吸収液中の炭酸イオン量 (ppm)	(吸収液20 ml+5 ppm 5 ml) ×100	(吸収液20 ml+25 ppm 5 ml) ×100
		1 ppm	5 ppm
10	80	98 %	100 %
30	264	96 %	100 %

表-3より排ガス中に含まれると考えられる程度以下の二酸化炭素濃度(30%以下)では、硝酸イオン電極に影響ないと考えられる。

■-2. 標準ガスによる比較

(1) 酸化時間による比較

現場において煙道排ガスを採取し、翌日分析する事を考慮し、試料採取直後及び一日放置後の試料を分析比較した。試料ガスとして標準ガス(NO251ppm-N₂バランス)を使用した。結果を表-4に示す。

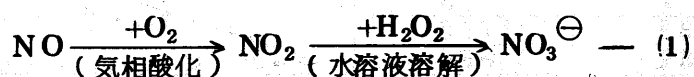
表-4. 酸化時間による比較

測定方法	酸化物質	酸化時間	平均値	$\frac{\text{平均値}}{251} \times 100 (\%)$	試料数	標準偏差	変動係数(%)
硝酸イオン電極法	オゾン1%含む酸素	5分間	254	101.2	9	9.49	3.73
		1日	263	104.8	9	17.89	6.80
迅速PDS法	酸素	2時間	252	100.4	12	10.72	4.26
		1日	251	100.0	3	2.89	1.15
	オゾン1%含む酸素	2分間	247	98.4	6	14.11	5.71

表-4より変動係数に差があるが、平均値では差は小さかった。試料ガス採取は、硝酸イオン電極、迅速PDSともに注射筒であり、採取ガス量が150mlと少ないので吸収液中の硝酸イオン濃度は低く、これぐらいの変動係数は、あるものと思われる。なお、オゾンによる窒素ガスからの窒素酸化物の生成はみられなかった。表-4の結果から両法ともに現場において試料ガスを採取し、持ち帰った後、翌日分析してもさしつかえないと考えられる。

(2) PDS法における必要酸素量

排ガス中の窒素酸化物を測定するには、式-(1)のように硝酸イオンに酸化し、この生成した硝酸イオンを測定するわけだが、硝酸イオンにさせるには、気相酸化反応が律速だといわれている。³⁾



そこで、本実験に用いた標準ガスは、一酸化窒素を含む窒素ガスなので、PDS法における必要酸素量を考慮し、各酸素濃度について比較した。(酸化時間は1日である。)結果を図-2に示す。

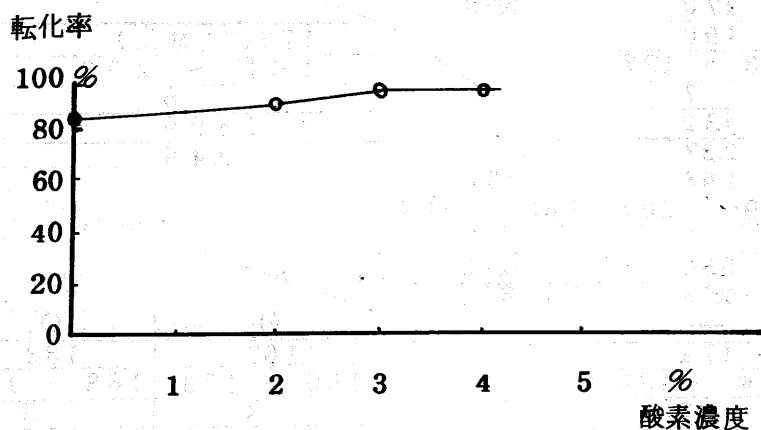


図-2. 酸素濃度による転化率の比較

図-2より、酸素濃度3%以上で、一酸化窒素は、ほぼ100%硝酸イオンに転化していると考えられる。

しかし、酸化時間20時間で酸素を全く含まない一酸化窒素の場合、100%転化している報告もあり、³⁾今後更に検討すべきだと考えられる。

■-3. 重油専焼ボイラーにおける比較

実際に稼動しているA工場の重油専焼ボイラーにおいて測定し検討した。なお、試料採取孔は、図-1のとおりである。また、この煙道排ガス中の酸素濃度は、23^{t/h}負荷の時、8.5%、二酸化炭素濃度は、9.7%であった。測定結果を表-5に示す。また、硝酸イオン電極の検量線の一例を図-3に示す。

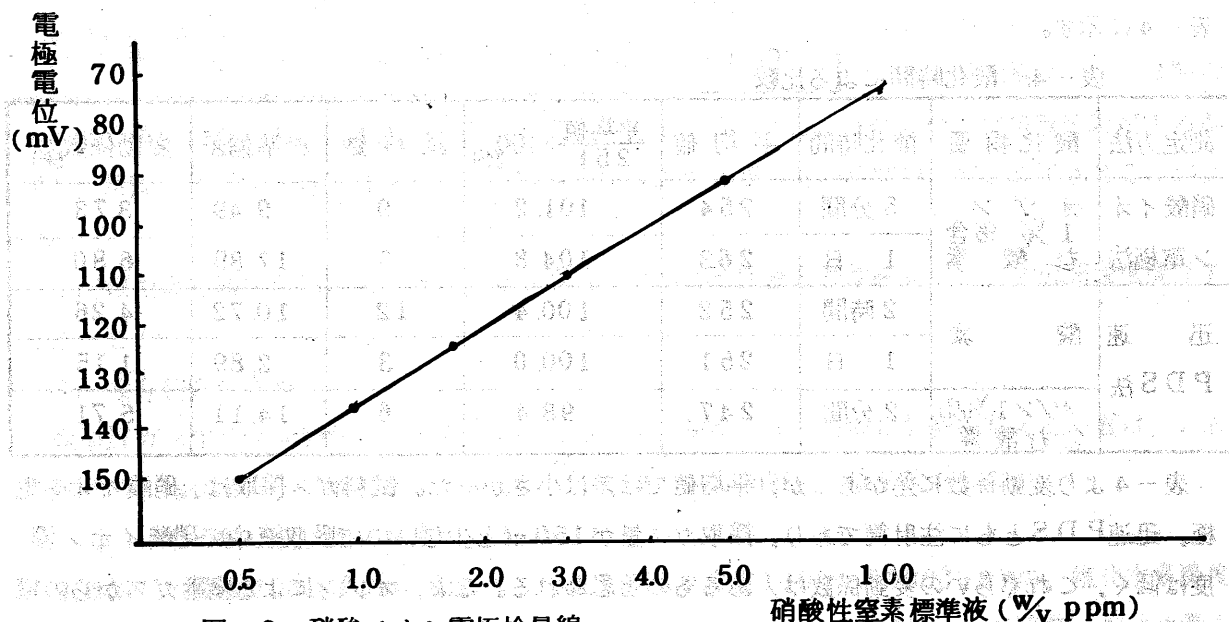


図-3. 硝酸イオン電極検量線

表-5. 重油専焼ボイラーにおける各種分析法の比較

ボイラー負荷	項目	P D S 法	硝酸イオン電極法	迅速 P D S 法	
20 t/h	平均値($\bar{x}$) ppm	185	202		
	範囲(R) ppm	181 ~ 193	179 ~ 222		
	試料数(n)	7	5		
	標準偏差(S)	43.8	177.6		
	変動係数(V) %	23.7	8.80		
24 t/h	$\bar{x}$	188	205		
	R	183 ~ 192	198 ~ 214		
	n	8	4		
	S	320	7.54		
29 t/h	$\bar{x}$	190	190	179 (O ₃ 酸化) 161 ~ 203	
	R	183 ~ 197			
	n	7			
	S	43.2			
20 t/h	$\bar{x}$	198	190		
	R	189 ~ 204	168 ~ 209		
	n	7	5		
	S	55.0	169.6		
22 t/h	V	2.78	8.94	O ₂ O ₃ 167 183 156 ~ 173 168 ~ 193 4 3 8.10 1.323 4.86 7.23	
	酸化物質	—			
	$\bar{x}$	174			
	R	164 ~ 180			
	n	7			
	S	49.9			
	V	2.86			

表-5において、平均値の差は若干認められたが、分析法による一定の傾向は認められなかった。しかし、変動係数では、PDS法が一番小さく（1.70～2.86%）、ばらつきが小さい事が確認された。硝酸イオン電極法、迅速PDS法では、変動係数（3.68～9.49%）が大きかったが、JISK-0104に規定されている分析精度内（変動係数10%以下）である。これらの事より、硝酸イオン電極法は、PDS法に比較してばらつきは大きい、分析時間が短かく、分析操作も容易な点で、多くの試料を分析するには有効な方法だと考えられる。

IV 結 語

1. 本実験において、硝酸イオン電極法による測定では

(1) 20 ml分取した吸収液に5.0 % ppm硝酸性窒素標準液5 mlを添加し、マグチックスターラーで攪拌しながら2分後の電位を読みとる。電極の履歴作用を取り除く為、1つの試料を測定したら、0.5 % ppmの硝酸性窒素標準液に2分間浸漬攪拌してから次の試料を測定する。

(2) いおう酸化物は、3000ppm、塩化水素は800ppmまで、また二酸化炭素は30%以下では硝酸イオン電極に影響を与えないので通常の排ガスでは妨害物質はない。

2. 硝酸イオン電極法、迅速PDS法でも試料採取の翌日、分析しても影響はない。

3. PDS法においては、排ガス中に3%以上の酸素が必要である。しかし、これは試料ガス採取直後の振とう時間など今後検討を要する。

4. 実稼動中の重油専焼ボイラーにおける、各分析法の比較は、平均値に若干の差は認められたが、分析法による一定の傾向は認められなかった。しかしPDS法が一番変動係数は小さかった。硝酸イオン電極法、迅速PDS法は、変動係数が大きかったが、JISK-0104に規定する分析精度内に入っている。

以上、排ガス中の窒素酸化物分析法を検討した結果、PDS法は変動係数が小さく、分析精度としては本実験で比較した方法の中で一番良く、窒素酸化物排出基準の適否の判定には、PDS法で分析すべきだと考えられる。一方、硝酸イオン電極法は、分析操作の容易さ及び分析時間の短かさという点で優れており、今後、窒素酸化物の固定発生源よりの排出係数を求めるような多数の試料ガスを分析する場合には、有効な方法だと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 石橋信彦：分析化学 20 , 749, (1971)
- 2) 黒田大介：分析化学 22 , 1191, (1973)
- 3) 日本工業規格 K-0104, (1974)