

大気中亜硝酸および硝酸の高感度同時測定装置の開発

○桑田 喜久¹⁾, 竹中 規訓¹⁾, 定永 靖宗¹⁾, 坂東 博¹⁾

¹⁾ 大阪府立大学大学院工学研究科

【はじめに】

亜硝酸は太陽光によって分解し、オゾン破壊や地球温暖化を引き起こすヒドロキシラジカルを生成する。また窒素酸化物の最終生成物である硝酸ガスは、環境中における酸化能を評価するうえで重要な物質である。本実験では、当研究室で用いている亜硝酸測定装置に硝酸を亜硝酸に選択的に還元する方法である硫酸ヒドラジニウム還元法を導入することにより、前述のように大気中に重大な影響を及ぼす両物質を同時かつ高感度に測定できる装置の開発を目的とした。

【測定原理】

大気中 HONO を亜硝酸連続濃縮器に通し吸収液に取り込んだ後、蛍光試薬である 2,3-Diaminonaphthalene を $20\ \mu\text{M}$ で含む $1.5\ \text{N}$ 塩酸水溶液と反応させると 1-Naphthotriazole を生成する。さらに $2\ \text{N}$ 水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ性にし、蛍光強度の増した物質に変換させた後に蛍光検出器に導入しその蛍光強度を測定することで亜硝酸の濃度を決定する。装置の概略図を図 1 に示す。

硝酸の濃度を測定する際は、吸収液に取り込んだ硝酸を硫酸ヒドラジニウム還元法を用いて亜硝酸に選択的に還元した後、亜硝酸測定時と同様の方法で得られた硝酸と亜硝酸の合算濃度から同時刻の亜硝酸濃度を差し引くことにより硝酸の濃度を求めることができる。

本装置のメリットとしては、まず流通式であるため従来の課題であったリアルタイムでの測定が可能となっている点があげられる。また $1.2\ \text{L}/\text{min}$ で取り込む試料大気中を $70\ \mu\text{L}/\text{min}$ で流している吸収液に溶解させることによって約 200000 倍の濃縮効果が得られること、蛍光試薬を用いて強蛍光性の物質に変換した後に蛍光強度を測定することにより ppt レベルの測定が可能となっており、日中の低い濃度の測定が課題となっている亜硝酸の検出限界の向上を実現している。

【実験および結果】

硫酸ヒドラジニウム還元法による硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元するシステムを流通式の装置に組み込むにあたり、まずバッチテストを行った。 $10\ \text{mM}$ 硫酸ヒドラジニウム・ $80\ \mu\text{M}$ 硫酸銅水溶液を $50\ \mu\text{L}$ 、 $200\ \text{mM}$ NaOH 溶液 $30\ \mu\text{L}$ と種々の濃度の硝酸溶液 $1\ \text{mL}$ を $37\ ^\circ\text{C}$ で 1 分間加熱して行った実験の結果を図 2 に示す。測定結果から硫酸ヒドラジニウム還元法によって安定した還元率で硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元できることが確認できた。この還元法を図 1 の装置に組み込み硝酸測定の最適条件を求めた。

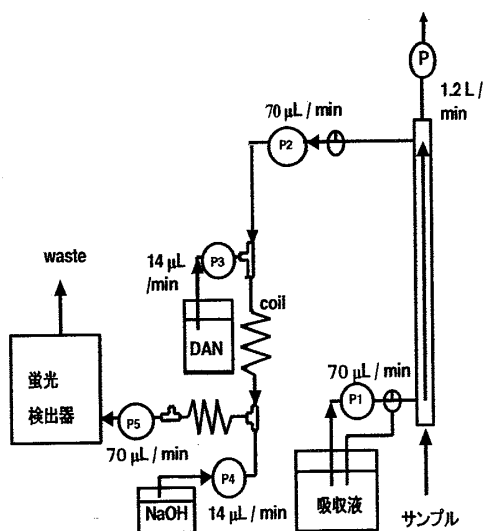


図 1 亜硝酸測定装置の概略図

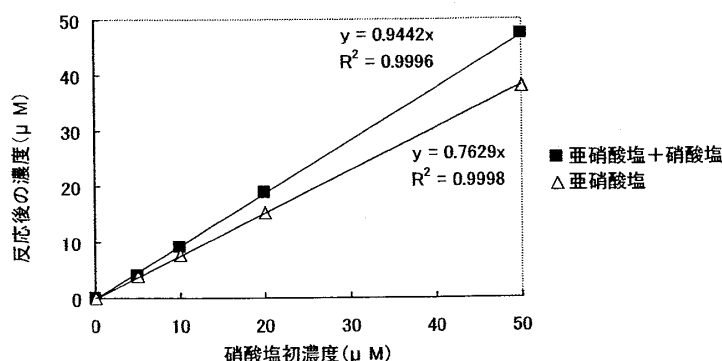


図 2 硝酸塩の亜硝酸塩への還元