

for the $^1\text{L}_b$ bands of homo-di-substituted naphthalenes using a parameter α and the B values of α -substituted naphthalenes. This method is obtained by applying the Eyring's method to predict the B values of substituted naphthalenes. To examine the validity of this method, the MCD spectra of 18 di-substituted naphthalenes (8 naphthalenediols, 4 naphthalenediamines, 2 dinitronaphthalenes and 4 naphthalenedisulfonic acid) were measured for the $^1\text{L}_b$ and $^1\text{L}_a$ absorption bands. The observed B values were in considerably good agreement with the those estimated by the proposed method. The MCD spectra of di-

substituted naphthalenes are sensitive to the positions of substituents and can be classified phenomenally into four groups. Therefore, they can be used in analytical chemistry to identify the isomers.

(Received Sept. 9, 1976)

Keywords

Di-substituted naphthalenes
Magnetic circular dichroism
Naphthalenediol

亜硝酸ナトリウム溶液の pH コントロールによる窒素酸化物 (一酸化窒素, 二酸化窒素) 希薄定濃度ガスの調製

田 中 茂, 橋本 芳一*

(1976 年 9 月 29 日受理)

窒素酸化物の希薄ガスの調製法として, 亜硝酸ナトリウム溶液の表面からの窒素酸化物ガスの発生を利用する方法を開発した. 亜硝酸ナトリウム溶液は緩衝溶液を用いて pH を一定にしてガス発生びん中に入れ, この溶液上に定流量の空気を通過させることにより 窒素酸化物の希薄定濃度ガスを得た. pH の低下とともにガス濃度は増加し, 又, 溶液濃度及び液温の増加に伴ってガス濃度は増加した. 発生ガスの温度依存性は, パーミエーションチューブ法と比較して小さかった. 亜硝酸ナトリウム溶液濃度と調製ガス濃度の対数の間に直線関係が成立し, この関係より亜硝酸ナトリウム溶液濃度によって, 任意濃度のガスを調製できる. 窒素酸化物希薄ガスは, 通気開始後約 60 分程度で濃度が一定となり, 数時間の連続発生での濃度の変動係数は 2% であった.

1 緒 言

窒素酸化物(一酸化窒素, 二酸化窒素)の希薄定濃度ガスの発生方法として, 現在パーミエーションチューブ法¹⁾²⁾が使用されているが, 更に簡便な方法として緩衝溶液からのガスの発生を利用する方法を開発した. この方法は希薄亜硝酸ナトリウム溶液上に乾燥清浄空気を流すことによって, 液相から気相への分子拡散を利用し, 窒素酸化物を発生させる. 発生する窒素酸化物希薄ガスの濃度及び組成は, 亜硝酸ナトリウム溶液の濃度, pH 及び液温によって変化し, これらの条件を制御することによって任意濃度の窒素酸化物希薄定濃度ガスを発生させることが可能である.

2 実 験

2.1 機 器

化学発光法大気中窒素酸化物連続測定装置: (東京工業 KK, MEC-1200 型, 堀場製作所 KK, 堀場大気汚染監視用窒素酸化物分析装置)

恒温水そう: 温度範囲 (10~80)°C, 温度調節精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ (ヤマト科学 KK, サーモメイト TH-11 型)

流量測定器具: 浮子式フローメーター, (100~1400) ml/min, (1.0~9.0) l/min (草野科学 KK, 1/8-14-150 型, 1/4-14-150 型)

記録計: 横河電気 KK, TYPE 3046

pH 測定器: アナログ pH 計 (電気化学計器 KK, MG-7 型)

2.2 試 薬

亜硝酸ナトリウム, 緩衝溶液³⁾ (pH 5.0, 5.4, 6.0,

* 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 832

7.0, 8.9), 試薬はすべて 国産化学製試薬特級を使用した。各緩衝溶液の調製は以下に行い, 調製後 pH メーターにより検定を行った。

緩衝溶液 (pH 5.0): クエン酸ナトリウム 1.397 g 及び水酸化ナトリウム 0.010 g を水に溶かし, 水で正確に 1 l に希釈した。

緩衝溶液 (pH 5.4): クエン酸水素カリウム 11.51 g 及び水酸化ナトリウム 2.44 g を水に溶かし, 水で正確に 1 l に希釈した。

緩衝溶液 (pH 6.0): リン酸二水素カリウム 6.80 g 及び水酸化ナトリウム 0.228 g を水に溶かし, 水で正確に 1 l に希釈した。

緩衝溶液 (pH 7.0): リン酸二水素カリウム 6.80 g 及び水酸化ナトリウム 1.19 g を水に溶かし, 水で正確に 1 l に希釈した。

緩衝溶液 (pH 8.9): ホウ酸 3.1 g, 塩化カリウム 3.73 g 及び水酸化ナトリウム 0.85 g を水に溶かし, 水で正確に 1 l に希釈した。

吸収発色液: *N*-(1-ナフテル)エチレンジアミン二塩酸塩, スルファニル酸及び酢酸の混合溶液

2.3 実験装置及び操作

窒素酸化物希薄ガス発生びんには市販の 100 ml 用ガス吸収びんを使用し, 濃度及び pH の調整された亜硝酸ナトリウム水溶液 60 ml を入れ恒温そう中に浸す。又, 内部のガス導入管の長さは, ガス発生溶液の液面から 30 mm 離れるように設定する (Fig. 1)。

実験装置の略図を Fig. 2 に示す。シリカゲル及び窒素酸化物除去剤層(モレキュラシーブ)を通過した乾燥清

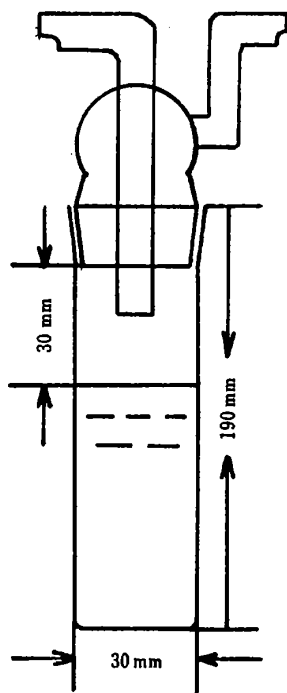


Fig. 1 NO_x generator

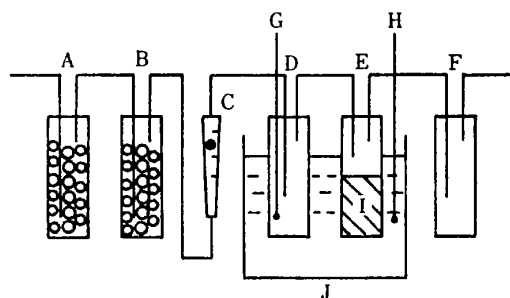


Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus

A: Desiccant; B: NO_x elimination; C: Flow meter; D: Pre-heater; E: NO_x generator; F: Trap; G, H: Thermometer; I: NaNO₂ soln.; J: Waterbath

浄空気流をガス発生びんに導き, 溶液の上を通過させる。ここで発生した窒素酸化物(一酸化窒素, 二酸化窒素)を含んだ空気中の窒素酸化物濃度を測定する。亜硝酸ナトリウム溶液の液温は, 25.0°C に保ち, 0.90 l/min 及び 1.90 l/min の流量で空気を流し, 流量の測定はフローメーターで行った。

3 結果及び考察

溶液の pH と発生する窒素酸化物希薄ガスの関係を Fig. 3 に示す。液温 25.0°C, 通気流量 0.90 l/min の条件で, 亜硝酸ナトリウム溶液濃度 500 µg/ml の場合, pH 9.0 付近でガスが発生しはじめ, pH 5.0 付近で大量の窒素酸化物の発生が起こる。他の溶液濃度 (100 µg/ml, 200 µg/ml) についても同様な結果が得られた。従って, ガスを発生させる際に適正な pH 範囲を選定する

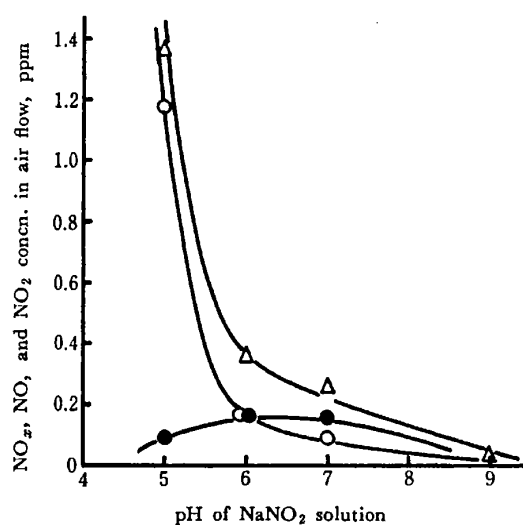


Fig. 3 NO_x, NO, and NO₂ concentration in air flow with pH variation of NaNO₂ solution
 △ NO_x; ○ NO₂; ● NO; NaNO₂ soln.: 500 µg/ml; Water bath temp.: 25.0°C; Air flow rate: 0.90 l/min

必要がある. 又, 発生する窒素酸化物希薄ガスの一酸化窒素, 二酸化窒素の濃度比は, 亜硝酸ナトリウム溶液の pH によって異なり pH 5.0 では二酸化窒素が主であり, pH 6.0 では一酸化窒素と二酸化窒素が半々となり, pH 7.0 では逆に一酸化窒素が主となった. このような関係より亜硝酸ナトリウム溶液の pH によって窒素酸化物の発生量をコントロールできるばかりか, 発生する一酸化窒素, 二酸化窒素の混合比を pH によって決定することも可能である.

亜硝酸ナトリウム溶液濃度と窒素酸化物希薄ガス濃度の関係は, 亜硝酸ナトリウム溶液の pH を一定に保ち実験した結果, Fig. 4 に示すように両対数グラフ上で直線関係が得られた. 亜硝酸ナトリウム溶液中の亜硝酸イオン濃度を $C_{\text{liq.}}$, 発生した窒素酸化物ガス濃度 C_{gas} とすれば, 式 (1) のような実験式によりこの関係を表すことができる.

$$C_{\text{gas}} = k \cdot C_{\text{liq.}}^n \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで, n は直線のこう配, k は $C_{\text{liq.}} = 1 \mu\text{g/ml}$ における C_{gas} (ppm) の値を表す. 各 pH における式 (1) のパラメーター n , k の値を Table 1 に示す.

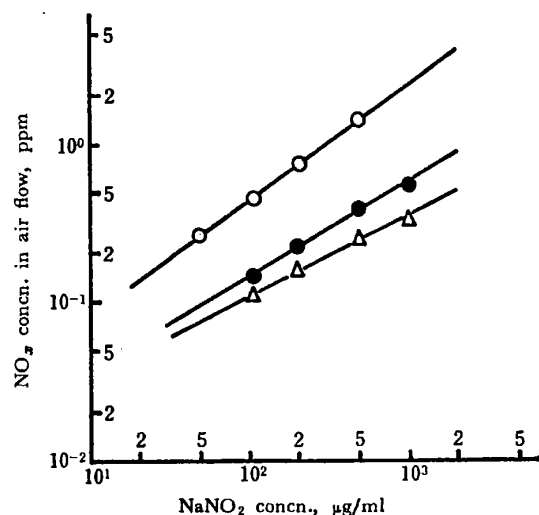


Fig. 4 Calibration curves for NO_x - NaNO_2 system

○ pH 5.0; ● pH 6.0; △ pH 7.0; Water bath temp.: 25.0°C ; Air flow rate: 0.90 l/min

Table 1 Coefficients for eq. (1) varying with pH values

pH	n	k
5.0	0.73	0.015
6.0	0.52	0.014
7.0	0.47	0.014

Water bath temp.: 25.0°C ; Air flow rate: 0.90 l/min

pH が低くなると n の値は大きくなり, 発生溶液濃度変化に伴う窒素酸化物希薄ガス濃度の変化が大きくなる. 又, k の値は, 溶液の pH に関係なくほぼ一定の値を示している.

このように一定の pH について $C_{\text{liq.}}$ と C_{gas} の間に広範囲にわたって規則的な関係が見いだされたことは重要であり, pH, 液温, 気液接触条件及び空気流量の条件を一定に保てば, 溶液濃度を変えることで式 (1) より, 任意濃度の窒素酸化物希薄ガスを調製することができる.

窒素酸化物希薄ガスの安定性については, ガス発生からの経過時間と発生した窒素酸化物濃度との関係を Fig. 5 に示した. 乾燥清浄空気を流入し, 窒素酸化物希薄ガス発生開始後約 60 分で濃度が安定し, その変動は $\pm 2\%$ 以内の範囲にとどまり, 以後数時間は安定した窒素酸化物希薄ガスが発生しており, 発生したガス濃度の変動係数は, 0.36 ppm (25°C) の場合で 2% であった.

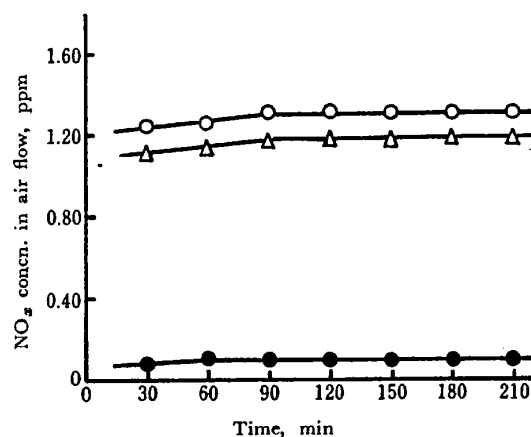
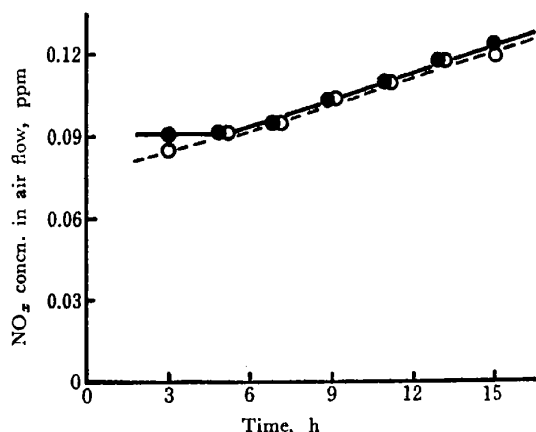


Fig. 5 Variation of NO , NO_2 and NO_x concentration in air flow

○ NO_2 ; △ NO_2 ; ● NO ; Water bath temp.: 25.0°C ; Air flow rate: 0.90 l/min ; NaNO_2 solution: pH 5.0, $500 \mu\text{g/ml}$

又, 亜硝酸ナトリウム溶液濃度, pH, 液温及び空気の流量などの条件を一定にした場合の窒素酸化物希薄ガス調製の再現性について検討した結果を Fig. 6 に示す. これは異なる実験日に同一条件, pH 6.0, 亜硝酸ナトリウム濃度 $500 \mu\text{g/ml}$, 液温 25.0°C , 流量 1.90 l/min で測定した結果, 窒素酸化物希薄ガスは, ほぼ一致した濃度を示した. その濃度の相違は, 一酸化窒素, 二酸化窒素とともに 0.003 ppm 以下であり, その再現性は良いことが分かった. 次に, Fig. 6 にも見られるように, 発生する窒素酸化物希薄ガス濃度が低くなると, 長時間乾燥空気通過での水の蒸発による溶液濃度の上昇により

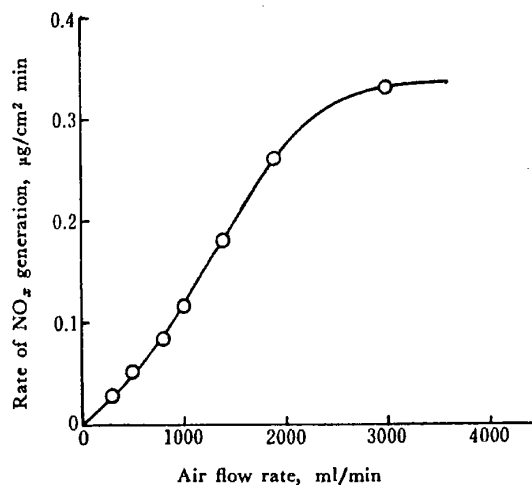
Fig. 6 Reproducibility of generated NO_x

—●— March 17 1976; --○-- March 18 1976;
 NaNO_2 soln.; pH: 6.0; Concn.: 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$; Air
 flow rate: 1.90 l/min; Water bath temp.: 25.0°C

窒素酸化物希薄ガス濃度が増加することが分かった。希薄ガス濃度の増加は、時間とともに一定の割合 (0.0031 ppm/h) で増加しているの、発生している窒素酸化物濃度を求めることは可能である。

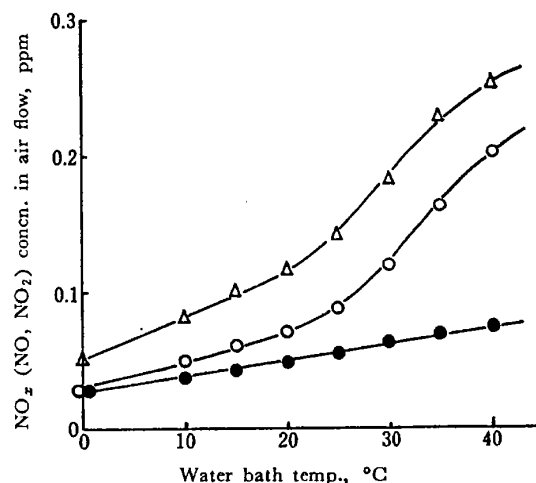
Fig. 7 は、単位面積の1分間当たりの窒素酸化物発生量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ min}$) と通気量 (ml/min) の関係を示したものである。通気量の増加とともに窒素酸化物発生量は増加し、ある一定の通気量で以後定常状態となる。従って、通気量を増加すると窒素酸化物の発生量も増加するので、通気量の変化に対する窒素酸化物濃度の変動は小さくなっている。又、この関係曲線より通気量から窒素酸化物濃度を設定することも可能である。

溶液の温度と発生する窒素酸化物希薄ガス濃度の関係

Fig. 7 Rate of NO_x generation in various rates of air flow

pH: 5.4; NaNO_2 soln.: 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$; Water bath temp.: 25.0°C

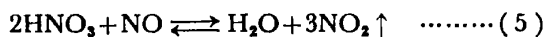
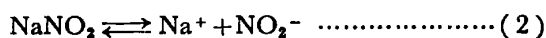
を Fig. 8 に示した。液温の上昇に伴い (20~35)°C の範囲においては、発生する窒素酸化物希薄ガス濃度は直線的に増加し (0.01 ppm/°C), 35°C を越えると増加の割合は減少する。仮に 0.36 ppm (25°C) の窒素酸化物希薄ガスを 1% の精度で調製する場合、液温 1.0°C の上昇に伴い窒素酸化物希薄ガス濃度は 0.01 ppm 増加するので、液温を $\pm 0.3^\circ\text{C}$ の精度で安定に保てば良く、これより本法による窒素酸化物希薄ガス発生の温度制御は、パーミエーションチューブ法に比較して容易であった。

Fig. 8 Relation between water bath temp. and NO_x (NO , NO_2) concentration

Δ NO_x ; $\circ$ NO_2 ; $\bullet$ NO ; NaNO_2 concn.: 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$; pH of the soln.: 5.0; Air flow rate: 1.90 l/min

発生びんからの水の蒸発による希薄ガス濃度中の相対湿度は、溶液温度 25.0°C、清浄乾燥空気通気量 0.90 l/min の条件において 10% であった。この程度の湿度では窒素酸化物への影響は、ほとんどみられなかった。しかし、亜硝酸ナトリウム溶液温度の上昇に伴い発生ガス中の湿度は、水蒸気圧の上昇で大きくなる。窒素酸化物の特に二酸化窒素への水蒸気の影響は、溶液温度が 35°C 以上で表れ、二酸化窒素の減少が見られる。従って、余り溶液温度を上げることは適切でない。又、希薄ガス中の湿度は、溶液温度を下げ、あるいは空気量を上げること、更に低くすることが可能である。

窒素酸化物希薄ガスの亜硝酸ナトリウム溶液からの発生機構⁴⁾については、以下で示すように考えられる。



亜硝酸ナトリウムは式 (2) のように解離し、式 (3)

のように解離した亜硝酸イオンは, 溶液の pH を低くすることによる水素イオンの増加によって平衡が右へ移動し亜硝酸を生成する. 生成した亜硝酸は水溶液中では不安定であり, 式 (4) で示すように分解し, 一酸化窒素を発生させる. 次に, 同時に生成した硝酸と一酸化窒素によって式 (5) から二酸化窒素が発生することが考えられる.

これらの反応式による発生機構の説明は, 亜硝酸ナトリウム溶液の pH が低いほど, 窒素酸化物の発生量が大きく, かつ, 窒素酸化物中の二酸化窒素の占める割合が大きくなることなどの現象を裏付けるものである.

亜硝酸ナトリウム溶液中の亜硝酸イオンの減少量と窒素酸化物の発生量との関係を Table 2 に示す. 亜硝酸イオンの減少量は, ガス発生前後の亜硝酸ナトリウム溶液濃度を吸収発色液を用いてザルツマン法⁵⁾で決定し, その濃度差より求めた. 又, ガス発生量は, 大気中窒素酸化物連続測定装置⁶⁾のチャートより読み取った.

Table 2 Relation between generated quantity of NO_x and decrease of NO_2^- in the solution

A Decrease of NO_2^-	413 μg
B NO_x generated quantity	350 μg
NO	103 μg
NO_2	247 μg
NO_x generation efficiency B/A $\times$ 100	87.4%

NaNO_2 soln.; pH: 6.0; Conc.: 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$; Water bath temp.: 25.0°C; Air flow rate: 1.90 l/min; Generation time: 18 h

単純に亜硝酸ナトリウムイオンの減少量と発生した窒素酸化物の発生量との割合を発生効率とすると, Table 2 より 87.4% の値となった. しかし, 一酸化窒素, 二酸化窒素の発生量より前述のガス発生機構に従って亜硝酸イオンの減少量を計算すると 395 μg となり, 実際の亜硝酸イオンの減少量の測定値 413 μg の 95.6% の物質収支の結果が得られた. 残りの 4.4% については吸着による損失及び測定誤差などが考えられる.

4 結 語

窒素酸化物希薄ガスの調製方法として, 溶液の液相から気相への分子拡散を利用する本法は, 他の方法に比較して非常に簡便であり, 又, 溶液の濃度, pH, 及び液温などの条件によって窒素酸化物希薄ガス濃度を任意に調整できる. しかも窒素酸化物の一酸化窒素, 二酸化窒素の相対的割合も制御することが可能であり, 長期間にわたって窒素酸化物希薄ガスを安定に発生することがで

きる. 又, 長時間発生における濃度の漸増や発生ガスに含まれる水蒸気などは今後に残された問題であるが, これらは実験装置の改良及び厳密性への検討によって解決できるものと考ええる. このように本法による希薄定濃度ガスの連続長時間の発生は標準ガスの調製法として有効であり, 分析機器の校正及び微量ガス分析に有効に応用されることが期待される. 又, ガス濃度を任意に設定できる定濃度ガスの発生は, 大気中ガス反応の研究に広く応用されるものと思われる.

本研究の遂行に当たって, 測定機器の借用については堀場製作所中野幸男課長, 慶応義塾大学工学部白井恒雄助教授及び航空公害研柴田正男氏, 実験及びデータ整理については慶応義塾大学工学部学生田中泰光君に御援助を頂いた. 合わせて感謝の意を表する.

(1976 年 5 月, 第 37 回分析
化学討論会において一部講演)

文 献

- 1) B. E. Saltzman, W. R. Burg, G. Ramaswamy: *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 1121 (1971).
- 2) D. P. Lucero: *Anal. Chem.*, **43**, 1744 (1971).
- 3) 日本化学会編: “化学便覧”, 基礎編 II, p. 1312 (1973), (丸善).
- 4) H. H. Sisler, A. R. Pray: “*Comprehensive Inorganic Chemistry*”, Vol. 5, p. 73 (Van Nostrand).
- 5) 寺部本次, 多田 治, 山手 昇: “公害分析指針”, 大気編 1-b, p. 7 (1962), (共立出版).
- 6) 大気汚染研究全国協議会編: “大気汚染ハンドブック”, p. 388 (1975), (コロナ社).

☆

Preparation of low concentration nitrogen oxides gas from the pH controlled sodium nitrite solution. Shigeru TANAKA and Yoshikazu HASHIMOTO (Department of Applied Chemistry, Keio University, 832, Hiyoshi-cho, Yokohama-shi, Kanagawa)

A new method was developed for preparation of nitrogen oxides gas of low constant concentration. This method is based on generation of nitrogen oxides from the sodium nitrite aqueous solution. The pH of the solution is controlled by adding a pH buffer. Nitrogen oxides is generated by passing air on the surface of the solution. The generated gas is diluted in the constant stream of air which has been cleaned by passing through a purification bed. The rate of gas generation depends on pH, concentration and temperature of the sodium nitrite solution. The gas generation from the solution began at pH 9.0, and a large amount of gas generation occurred at pH 5.0. The relation observed between concentrations of the solution ($C_{\text{liq.}}$, $\mu\text{g}/\text{ml}$) and those of the generated gas (C_{gas} , ppm) is expressed as $C_{\text{gas}} = k \cdot C_{\text{liq.}}^n \dots (1)$. If the pH of the solution is kept at a definite value, the gas of any desired concentration can be prepared according to the relation of Eq. (1). The temperature dependence of this method was much less than that of the permeation tube method. Variation of the

concentration of the generated gas with temperature is 0.01 ppm/°C {at (20~35)°C, 0.36 ppm of NO_x}. The concentration of the generated gas reached to a constant level within about 60 min after starting air flow, and it was kept constant for several hours. The coefficient of variation of the concentration of the generated gas was 2% at 0.36 ppm of NO_x.

(Received Sept. 29, 1976)

Keywords

Gas generation

Nitrogen dioxide

Nitrogen oxide

Preparation of low concentration nitrogen oxides

Sodium nitrite

低温灰化处理における長鎖飽和脂肪酸のプラズマ酸化過程

穂積 啓一郎, 北村 桂介, 飯野 ヒデ子*

(1976 年 11 月 8 日受理)

有機物質の低温灰化处理において、原子状酸素が物質のアルキル基にどのように取り入れられ酸化が進行するかを、長鎖飽和脂肪酸を例にとりて検討した。長鎖脂肪酸は不揮発性であり、酸化物の生成とともに共融して油化するが、油状物質は表面に生成した酸化中間体を内部に拡散させ、未酸化物で表面更新を行うため、固体物質の灰化处理で捕え難い中間体を豊富に得ることができる。得られた脂肪酸の酸化物をカラムクロマトグラフィーで分離し、主酸化物について酸素分析、赤外スペクトル、質量スペクトル、核磁気共鳴スペクトルを対照した結果、脂肪酸 1 分子にカルボニル基 1 個がランダムな位置に導入されたものであることが判明した。長時間酸化してもカルボニル基の数は増加せず、次の酸化過程では小分子に開裂して気相に放出されるものと想像される。

1 緒 言

酸素プラズマを用いる有機物質の低温灰化处理は、るつぽ法のように高温による成分の揮散がなく、又湿式分解法のように試薬からくる汚染のない方法として評価され、諸種の機器分析の試料前処理法として応用が広がられている^{1)~4)}。しかし応用面の進展に比べると、物質の燃焼機構に関する検討は十分でなく、固体試料の燃焼では原子状酸素に接触する界面で迅速に酸化反応が終結し、反応の解析に利用できる素材は気相中の生成ガスのみであって、固相表面に生成する反応中間体は微量に過ぎて取り扱いが不可能である。又、気相中の生成ガスは試料表面に近いところで採取してもほとんど二酸化炭素と水であり、わずかにホルムアルデヒドを検出するが、これらは特徴のない物質ばかりである⁵⁾⁶⁾。

著者らは先に有機物の化学構造と酸素プラズマによる燃焼速度との関連を調査中、比較的融点の低い長鎖脂肪酸が低温燃焼の進行とともに純度を失って共融し、やがて液化することと、同時に酸素プラズマにより減量せず

逆に増量することを経験した⁷⁾。増量した脂肪酸について酸素分析を行った結果、著しい酸素の付加があることを知り、このことから油状物質のプラズマ酸化では試料表面にできる低次の酸化物が高次の酸化を受ける前に内部に拡散し、一方未反応物質が表面に拡散して表面更新を行うものと推測した。油状物質中に取り込まれる酸化物は原子状酸素による酸化中間体と考えてよく、この物質の化学構造は固体物質を含めアルキル基のプラズマ酸化機構の解明に役立つところが多いと思われる。そこで、著者らは比較的純品の得られやすい長鎖飽和脂肪酸であるラウリン酸を用いてプラズマ酸化生成物の分離と化学構造の解析を行った。

2 装置及び条件

低温灰化装置：既報⁸⁾記載のものを用いた。灰化ポートは長さ 50 mm, 幅 25 mm, 深さ 5 mm の底の平坦なパイレックス製で、ラウリン酸約 500mg を均等な厚さに広げ、プラズマチャンバーのコイル中心より下流約 8cm のところに配置した。酸素流量は約 10 ml/min (常圧), チャンバー内圧力は 2 Torr, 高周波電力 (13.56 MHz) は約 30 W に設定した。

* 京都薬科大学：京都府京都市山科区御陵中内町 5