

称号及び氏名	博士（工学）陳 新瑜
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 31 日
論 文 名	「New Wet Method for Determining Atmospheric Nitrogen Dioxide and Absorption Mechanism for Nitrogen Oxides in Alkaline Solution (大気中二酸化窒素の新規湿式測定法および窒素酸化物のアルカリ水溶液への吸収メカニズム)」

論文要旨

1942 年 Los Angeles において光化学スモッグによる人体影響が顕在化して以来、自動車の排ガスとして放出される窒素酸化物 (NO_x) と炭化水素 (HC) が引き起こす大気汚染現象が注目され、大気環境中で起きる様々な化学反応に関する調査、研究が行われてきた。汚染大気中に存在する窒素酸化物のうち、NO_x という形で表現される一酸化窒素 (NO) と二酸化窒素 (NO₂) は、大気汚染現象および大気光化学反応システムの両面において重要な物質である。NO_x の主発生源は空気を助燃剤とする燃焼過程全般であり、特に高温下では空気中の窒素と酸素から平衡論的に高濃度で存在する。NO の一部は排ガスとして放出される間に酸素との反応により NO₂ に変化するが、NO から NO₂ への化学変化の主要経路は HC および他の様々な化合物の存在下で太陽光照射により生じるラジカル中間体との光化学反応によるものである。太陽光は大気中の気体状有機化合物と NO_x との間の反応を誘起し、様々な二次汚染物質を生成する。したがって、NO₂ 濃度の測定は大気環境の質を把握する上で非常に重要である。一方、実環境大気中には多数の共存物質があるため、低濃度汚染物質の測定には、高感度かつ高選択性のある測定法が必要である。本研究ではこのような観点から従来の湿式法と異なる高感度、高選択性の NO₂ 湿式測定法を開発するとともに、その測定法の鍵となるアルカリ水溶液への NO₂ の吸収メカニズムの解明を行った。また、低濃度 NO および NO₂ 混合気体のアルカリ水溶液への吸収実験を行い、こ

これらの実験結果に基づいて吸収メカニズムを考察した。

本論文はこれらの結果をまとめたものであり、以下に示す 5 章から成る。

第 1 章では本研究の背景、動機、目的について述べた。

第 2 章では、ストリッピングコイルを用いて NO_2 をアルカリ水溶液に吸収し、得られた亜硝酸イオン (NO_2^-) を蛍光試薬との反応で蛍光物質に変換し、 NO_2 を定量する新しい測定法について述べた。従来の NO_2 測定法の多くは NO_2 と単一の試薬による有機アゾ色素の直接生成が基本となっている。Saltzman 試薬およびその改良試薬のいくつかが多くの連続分析計で使用されている。いわゆる湿式法である。しかし、吸収効率の不安定性や干渉物質の存在が問題として残っており、十分信頼できる測定法とは言えない。そこで、本研究ではアルカリ水溶液中への NO_2 の高効率溶解を利用した新たな測定法について検討した。本法の特徴は、高感度の測定が可能であり、他の測定法では困難な亜硝酸 (HNO_2) による干渉を排除できる点にある。従来の測定法では、アルカリ水溶液吸収管に NO_2 を捕集したのち、吸収溶液を酸性化し、生成した NO_2^- をアゾ色素形成試薬と反応させた後に定量する方法が多く使用されていた。しかし、この方法は試料気体の流速、ガラスフィルターの細孔性、溶液の液位、容器の材料などの測定条件および大気中に共存している干渉物質による影響で捕集効率が一定しないという問題があった。これらの問題を解決するため新たな吸収装置としてストリッピングコイルを用いることや試料気体および吸収溶液の流速を最適化することで、変換効率をほぼ 100% とすることに成功した。また従来 NO_2 測定において懸念されていた HNO_2 による妨害を除去するため、連続濃縮器を用いて HNO_2 を 90% 以上取り除く方法を組み合わせた。その結果、 HNO_2 による干渉は無視できるまでに低減することができた。本測定法では吸収溶液中で生成した NO_2^- と蛍光試薬 2,3-diaminonaphthalene (DAN) の塩酸溶液が 50°C 恒温槽のコイル内で流通反応することにより、蛍光物質、1-naphthotriazole、が生成する。この蛍光物質は溶液を高アルカリ性にするにより、蛍光強度を増加する。その結果、 NO_2 を連続的に測定することが可能となり、その検出限界は時間分解能 1 分で 0.6ppb とすることができた。

第3章では、アルカリ水溶液中に溶解した NO_2 が100%の効率で NO_2^- に変換される反応のメカニズムについて検討した。この化学反応においては気体 NO_2 中の酸化数+4のNが溶液中で NO_2^- の酸化数+3のNに還元されている。従来法で利用されてきた NO_2 の捕集では基本反応は $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ であり、Nの酸化状態の不均化反応が起きていた。したがって、ここで利用している反応は従来の反応とは全く異なる反応であると同時に、蛍光物質を生成するために必要な NO_2^- を100%の収率で与えるという意味でも重要な反応である。この新しい反応は化学量論的にみて可能な反応式として $4\text{NO}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{NO}_2^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ であることが予想された。その反応の存在を確認するため、もう一つの生成物である O_2 を検出することを試みた。 H_2^{18}O を添加したアルカリ水溶液を捕集溶液とした実験において、ガスクロマトグラフィー質量分析法で気体生成物である O_2 を分析し、 $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$ の生成を確認した。この結果により、上述の反応の存在を確認し、 NO_2 が高アルカリ水溶液に溶解し NO_2^- を100%の収率で生成する反応のメカニズムを解明することができた。

第4章では、 NO と NO_2 のアルカリ水溶液への吸収メカニズムについて実験を行い、その結果を解析した。第2章で記述した NO_2 定量法を利用して、アルカリ水溶液を吸収溶液とした新たな NO_2 測定法の開発を試みた。この測定法を実環境大気中の NO_2 の測定法とするためには、もう一つの干渉物質である NO によるアルカリ水溶液中の NO_2^- 生成メカニズムを明らかにすることが必要である。しかし、高濃度 NO_x の水またはアルカリ水溶液への吸収についてはいくつかの報告が存在するが、低濃度 NO_x の吸収および吸収メカニズムを検討した報告はほとんどなかった。本研究では、ストリップングコイルに所定濃度の NO と NO_2 を導入し、吸収溶液のpHを変えながら、蛍光計で生成する NO_2^- の測定を行った。その結果、 NO の濃度が NO_2 濃度の10倍以上になると、酸性溶液中であっても NO_2^- しか検出されないことから、従来考えられてきた反応 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ がこの系では起きていないことが分かった。この結果は、 NO_2 が吸収溶液の液滴の界面で NO と反応し、 N_2O_3 が優先的に生成するためと考えられる。また、吸収溶液のpH (=13) を一定に保ち、 NO と NO_2 濃度の比を

変えながら、生成する NO_2^- の測定を行い、低濃度 NO_x 条件下におけるアルカリ水溶液中の NO と NO_2 の反応速度定数を計算することができた。更に、実環境大気測定に対する有効性を検討するため、 NO の標準添加実験を行った。 NO 添加により生成する NO_2^- が増加し、 NO 添加量と NO_2^- 濃度の増加量の間により相関が見られ、 NO による干渉が確認された。この結果から、実大気中の NO 濃度が NO_2 濃度の10倍を超えない場合においては、 NO による干渉は無視できる程度にしかならないことが分かった。

第5章では、本論文で得られた結果の総括を行った。

本論文の基礎となる発表論文

No.	論文題目	著者名	発表誌名	本論文との対応
1	A New Method for Atmospheric Nitrogen Dioxide Measurement Using the Combination of a Stripping Coil and Fluorescence Detection	X. Chen Y. Oro K. Tanaka N. Takenaka H. Bandow	Anal. Sci., <u>20</u> , 1019-1023, (2004)	第 2 章
2	Mechanism of the NO ₂ Conversion to NO ₂ ⁻ in an Alkaline Solution	X. Chen K. Okitsu N. Takenaka H. Bandow	Anal. Sci., <u>20</u> , 1759-1762, (2004)	第 3 章
3	The Mechanism of Nitrogen Oxides Scrubbing with Alkaline Solution	X. Chen K. Okitsu N. Takenaka H. Bandow	Anal. Sci., submitted for publication	第 4 章
4	Evaluation of NO Interference in Ambient NO ₂ Measurement with Alkaline Solution	X. Chen K. Okitsu N. Takenaka H. Bandow	Anal. Sci., submitted for publication	第 4 章

審査結果の要旨

本論文は、高アルカリ水溶液を吸収液とする二酸化窒素の新しい湿式法を開発するとともに、その測定法の鍵となるアルカリ水溶液への二酸化窒素の吸収メカニズムの解明を行ったものである。本論文では以下の成果を挙げている。

(1) 螺旋状のテフロン吸引管に試料大気と高アルカリ水溶液を連続的に供給し、気-液接触により亜硝酸を吸収液内に 100%の変換効率で発生させ、生成した亜硝酸を蛍光試薬との反応により強蛍光物質に変換し、その蛍光を測定することにより二酸化窒素の濃度を求める原理に基づく測定法を開発している。また、液膜式拡散デニューダを前段に設けることにより大気中に共存する亜硝酸の妨害を取り除いている。この方法により、連続的に二酸化窒素を 1ppb 以下の検出限界で測定できる装置となっている。

(2) 上記で述べた測定法の鍵となるアルカリ水溶液の反応、すなわち溶解した二酸化窒素が 100%の効率で亜硝酸に変換される反応のメカニズムについて詳細に検討している。アルカリ水溶液中で起きている反応についてそのメカニズムは不明であったが、ガス状生成物である酸素分子を H_2^{18}O を利用した実験によりガスクロマトグラフ-質量分析計で $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$ の生成を確認し、100%の収率で亜硫酸が生成する反応として $4\text{NO}_2+4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{NO}_2^-+\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}$ の存在を初めて確認している。

(3) 上述の測定法を実環境用の二酸化窒素測定法とするには、大気中に存在するもう一つの干渉物質である一酸化窒素の共存によるアルカリ水溶液中の亜硝酸生成を定量的に把握する必要がある。一酸化窒素と二酸化窒素のアルカリ水溶液への吸収実験を行い、生成物とその反応速度を解析することにより、反応メカニズムを明らかにしている。また、実環境大気試料に対して一酸化窒素の標準添加実験を行いその干渉を定量的に把握することに成功している。この結果から、一酸化窒素濃度が二酸化窒素濃度の 10 倍を超えない場合には、その干渉を無視できることを明らかにしている。

本研究の成果は、環境基準が定められている二酸化窒素の測定法として高い選択性を持ち高感度で連続測定が可能な測定法を提供しており、大気汚染現象を正確に把握することに貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行なうのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

3. 最終試験結果の要旨

審査委員会は、平成 17 年 3 月 1 日、委員全員の出席のもとに、申請者に論文内容の説明を行なわせ、関連する諸問題についての試問を行なった結果、合格と判定した。

4. 公聴会の日時

平成 17 年 3 月 1 日 10 : 00～11 : 30

5. 審査委員会の所見

本委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。