

UDC 669.074.32 : 543.272.32 : 662.613.5

論 文

改良フェノールジスルホン酸法による排ガス中の
低濃度窒素酸化物の定量*

畑 俊彦**・河野 吉久**・阪野 洋子**

Determination of Nitrogen Oxides of Low Concentration in
Exhaust Gas by Improved Phenol Disulfonic Acid Method

Toshihiko HATA, Yoshihisa KONO, and Yoko BANNO

Synopsis:

There is in Japanese Industrial Standard the method for determination of nitrogen oxides (NO_x), JIS K 0104 in which the measuring range of phenol disulfonic acid method (PDS method) is described to be between 10 and 2 000 ppm. However, it is known that this method shows considerably lower values in the range of low concentration of NO_x and requires very long time for analysis.

Therefore, the authors devised a gas sampling apparatus in which NO was oxidized with oxidizing gas to remove these weak points. Two methods, the oxidation method with oxygen and oxidation method with ozone, for the determination of NO_x have been experimented.

The following results were obtained.

(1) Analytical results of NO balanced with nitrogen by this method agreed closely with those by chemiluminescent method (NO_x meter) and standard deviation for 10 ppm NO and 50 ppm NO were 0.126 and 0.293 respectively.

(2) The time required for analysis was shortened from 1/5 to 1/7 by the use of this method.

1. 結 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 (NO_x) 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。しかしながら、 NO_x 分析の標準法ともいわれている現行JISのフェノールジスルホン酸法 (PDS法)¹⁾は、適用範囲が 10~2 000ppm で低濃度領域では相当低値を示し、かつ分析所要時間が長く (20 h 以上)、現場的でない。そのために筆者らは、これらの欠点を除くために試料ガス採取装置を考案し、現行法に酸化方法など、いくつかの改良を加え、分析の正確度を向上させるとともに、分析所要時間を相当短縮することができたので報告する。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

酸化吸収液：メスフラスコ 1 l に水約 800 ml を入れこれに H_2SO_4 3 ml, H_2O_2 (30%) 10 ml を加え、水を標線まで加えて調製した。

PDS 溶液：フェノール 25 g に H_2SO_4 150 ml を加え水浴上で加熱溶解し、冷却後、発煙硫酸 (遊離 SO_3 15~30%) 75 ml を加え、水浴上で 2 h 加熱して調製した。

硝酸イオン標準溶液：105~110°C で 2 h 乾燥した KNO_3 0.451 g を正しく秤り取り、水に溶解して 1 l とした。この溶液を更に 10 倍に希釈して標準溶液を調製した。この溶液 1 ml は 0.01 ml NO_2 (0°C, 760 mm Hg) に相当する。

水酸化カリウム溶液： KOH 56 g を水に溶解して 1 l とした。

その他の試薬： H_2SO_4 , NH_4OH を使用した。

試薬はすべて特級品を使用した。

2.2 装 置

オゾン発生機：日本オゾン製オゾン発生機 O-1-2 型で、 O_2 流量 400 ml/min, 電圧 100V, O_3 濃度 1.5% で使用した。

シェーカー：竹田理化工業製シェーカー V L 型を使用した。

* 昭和 51 年 10 月 3 日本会講演大会において発表 昭和 52 年 2 月 22 日受付 (Received Feb. 22, 1977)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

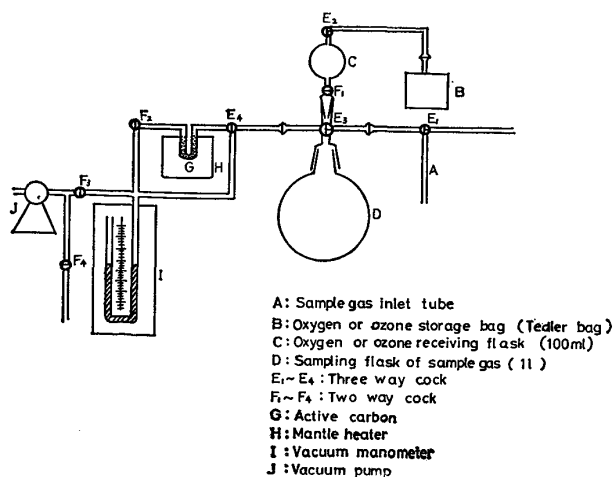


Fig. 1. Sampling apparatus of sample gas.

Table 1. Sample gas used in the experiment.

Sample gas *	NO concentration (ppm)
No. 1	about 10
No. 2	about 30
No. 3	about 50

* NO balanced with N₂

分光光度計: 島津製作所製ダブルビーム分光光度計U V-200 型および 50 mm 円筒セルを使用した。

試料ガス採取装置: 酸化吸収液のみによつて試料ガス中の NO_x を酸化する現行 JIS の採取装置を O₂ あるいは O₃ によつて酸化ができるように改造したもので、Fig. 1 に示した採取装置を使用した。なお、本装置の操作の詳細は 5・1 に示した。

3. 試料

実験には Table 1 に示した 3 種類の日本酸素製の N O ガスを使用した。

4. 実験および結果

4.1 酸素酸化法

4.1.1 窒素酸化物定量に及ぼす酸素添加量と放置時間の影響

あらかじめ吸収液 25 ml を入れた試料ガス採取フラスコに O₂ 量を 135, 200, 400 ml と変化させて注入する。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。3 min 振とうしたのち、放置時間を 2, 3, 4, 5, 6, 17 h と変化させて吸収液に NO を吸収させる。以下、JIS 法にしたがつて NO_x を定量し、NO_x 定量に及ぼす O₂ 添加量と試料採取後の放置時間の影響を調べた。その結果を Fig. 2 に示した。

NO 濃度 50 ppm の試料ガスでは O₂ 量を増すと放置

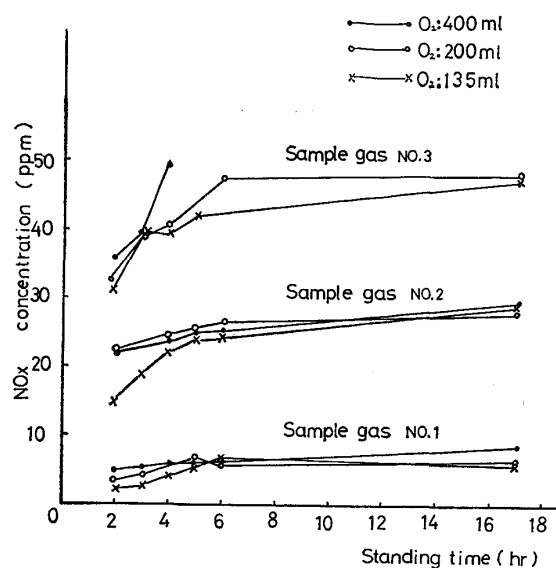


Fig. 2. Effect of amounts of oxygen and standing time on the determination of nitrogen oxides.

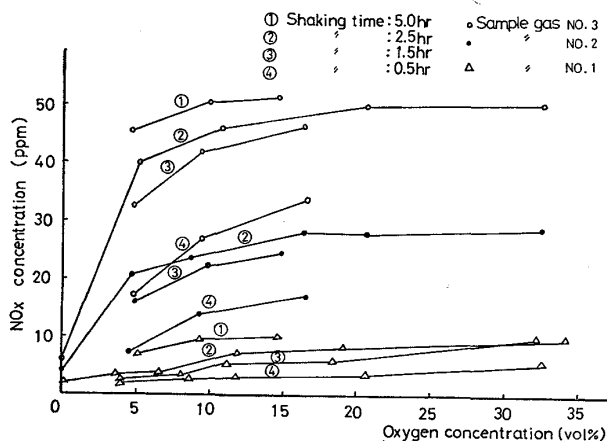


Fig. 3. Effect of concentration of oxygen and shaking time on the determination of nitrogen oxides.

時間は短縮されるが、O₂ 量を 400 ml とすると 4 h 放置で、ほぼ 50 ppm 近い値が得られた。30 ppm の試料ガスでは O₂ 量を変えても放置時間による影響は小さく、10 ppm の試料ガスでは O₂ 量を 200 ml 以下とすると 17 h 放置してもかなり低値を示した。

4.1.2 窒素酸化物定量に及ぼす酸素濃度と振とう時間の影響

あらかじめ吸収液 25 ml を入れた試料ガス採取フラスコに O₂ 量を 5~35 vol% と変化させて注入する。NO ガスを採取し、採取フラスコを採取装置からはずす。シェーカーを用いて振とう時間を 0.5, 1.5, 2.5, 5 h と変化させて吸収液に NO を吸収させる。以下、同様に操作して、NO_x 定量に及ぼす O₂ 濃度と振とう時間

の影響を調べた。その結果を Fig. 3 に示した。

ガス採取後の振とう時間が NO_x 定量値に大きく影響することがわかった。全ガス量に対して占める O_2 濃度の割合が大きいほど、振とう時間が長いほど定量値は高値を示した。 O_2 濃度が 15 vol% の場合には 5 h、 O_2 濃度が 30 vol% の場合には 2.5 h 振とうすることにより、使用した試料ガスの NO 濃度に近い値が得られた。

4.2 オゾン酸化法

4.2.1 試料ガス採取フラスコへのオゾン含有酸素注入方法

NO の酸化を促進するためにオゾン含有酸素を用いる方法について実験を行なった。この場合、試料ガス採取フラスコにオゾン含有酸素を注入するとき、この O_3 が真空マンメーターの Hg に接触しガラス管内部が汚染されマンメーターが使用できなくなつたので、マンメーターに入るまでに O_3 を除去する必要がある。このために試料採取フラスコとマンメーターの間に少量 (約 1 g) の活性炭を充填したガラス管を接続し、 O_3 を吸着させて除去することにした。また吸収液沸騰時は水蒸気によって活性炭の活性が劣化するのを防ぐために、活性炭と別の経路を通してポンプに接続し減圧することにした。このように改善した結果、オゾン含有酸素注入により Hg が汚染されるのを防ぐことができた。

4.2.2 窒素酸化物定量に及ぼすオゾン含有酸素添加量の影響

(1) 実験用試料ガスの場合

あらかじめ吸収液 25 ml を入れた試料ガス採取フラスコにオゾン含有酸素量を 3, 5, 7, 8.5, 10 ml と変化させて注入する。 NO ガスを採取し、採取フラスコを採取装置からはずす。3 min 振とうして吸収液に NO を吸収させ、以下同様に操作して、 NO_x 定量に及ぼすオゾン含有酸素添加量の影響を調べた。その結果を Fig. 4 に示した。いずれの NO 濃度でも試料ガス量約 1 l の場合オゾン含有酸素量 7 ml 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

実験用試料ガスではオゾン含有酸素量約 10 ml でほぼ瞬間的に酸化されることがわかったが、実ガスでは種々の還元性ガスの共存や O_3 の分解が考えられるので、オゾン含有酸素量をもつと多く添加する必要があると考えられる。そのために、焼結炉排ガスについてオゾン含有酸素を 70~400 ml と変化させて、 NO_x 定量に及ぼすオゾン含有酸素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つた。したがって、実ガス分析においては安全をみてオゾン含有酸素の

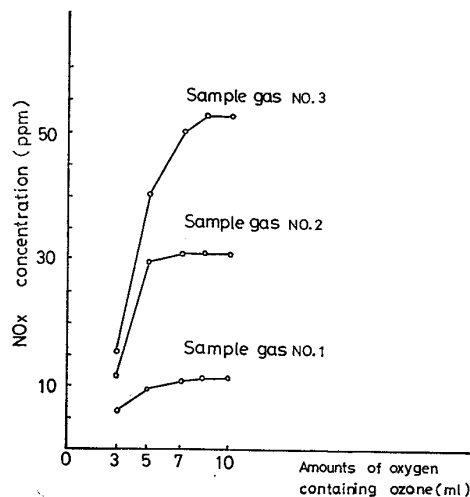


Fig. 4. Effect of amounts of ozone on the determination of nitrogen oxides.

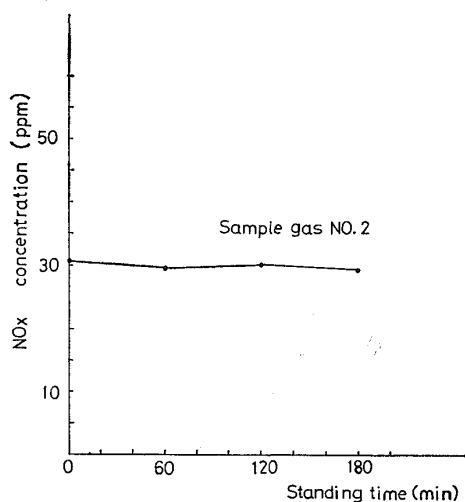


Fig. 5. Rate of decomposition of ozone.

添加量を 100 ml とした。

4.2.3 オゾンの分解率

現場で実ガスの NO_x を分析する場合には O_3 発生機を持ち込むか、オゾン含有酸素を 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、後者の場合はオゾン含有酸素を捕集したのち、試料ガスを採取するまでに時間がかかることが考えられる。そのために、 O_3 の分解率を調べるための実験を行つた。Fig. 1 のバッグ B にオゾン含有酸素を封入しておく。20 min ごとに、これよりオゾン含有酸素を 10 ml ずつとつて吸収液のはいつた試料ガス採取フラスコに注入する。 NO ガスを採取し、吸収液に NO を吸収させる。以下、同様に操作して NO_x を分析し、 O_3 の分解率を調べた。その結果を Fig. 5 に示した。

NO 濃度 30 ppm の試料ガスについて行なつたがテドラバッグを用いても 3 h までは 30 ppm に近い値が得られた。

4.3 酸化後の分析操作の検討

4.3.1 吸収液の分取による乾固，長吸収セル使用による分析時間の短縮

現行 JIS では試料ガス中の NO_x 濃度が 300ppm 以下の場合，吸収液全量を水浴または砂浴上で蒸発乾固させるが，これに 3~4h を要する．そこで，時間短縮をはかるために吸収液を分取 (25 ml から 10 ml) して乾固し，その代りに感度を上げるために長吸収セル (10 mm セルから 50 mm セル) を用いて NO_x を定量することにした．その結果，乾固は約 1.5 h で終了し，分析時間を短縮することができ，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．

4.3.2 乾固の程度と硫酸添加の影響

乾固の程度が NO_x 定量値にどのように影響するかを調べる実験を行なった．溶液が若干残っている程度まで乾固した場合，一部結晶が析出する程度まで乾固した場合，全面に結晶が析出する程度まで乾固した場合などについて，それぞれ定量を行なったが，いずれの場合も JIS 法のごとく完全に乾固させた場合に比較して低値を示し，適当でなかった．

また JIS 法では蒸発乾固した残査を PDS 溶液で溶解したのち，水 1 ml と H_2SO_4 4 滴を加えて水浴または砂浴上で 3 min 加熱しているが，この必要性について調べた．2 個のビーカーにそれぞれ吸収液 25 ml をとり，これに一定量の硝酸イオン標準溶液と KOH 溶液 (5.6 wt%) を加えて砂浴上で蒸発乾固し，残査に PDS 溶液 2 ml を加えて溶解した．一方には水 1 ml と H_2SO_4 4 滴を加え，他方はそのまま砂浴上で加熱し，以下，同様に操作して，その吸光度を比較した．その結果を Table 2 に示した． H_2SO_4 添加を省略しても吸光度に差は認められず， H_2SO_4 4 滴の添加の必要はない．

5. 分 析 方 法

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 25 ml を入

Table 2. Effect of addition of sulfuric acid.

Exp. No	Absorbance	
	Addition of 4 drops of sulfuric acid *	No addition
1	0.127	0.128
2	0.128	0.128
3	0.128	0.128
4	0.127	0.128

* JIS method

Table 3. Oxidizing agents and shaking time.

Sorts of oxidizing agent	Amounts of oxidizing agent	Shaking time
Oxygen	15 vol %* 30 vol %*	5 h 2.5 h
Oxygen containing ozone	100 ml	3 min

* Oxygen % in gas sampling flash

れ装置に取り付ける．まず最初にバッグ B に O_2 またはオゾン含有酸素* 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，真空となつたフラスコ C に O_2 またはオゾン含有酸素をバッグ B より吸引採取する．コック E_3 をフラスコ D が真空となるようにしたのち，吸収液が沸騰するまでフラスコ内を減圧にする．コック F_3 を閉じ，コック F_1 を開いてフラスコ D に O_2 またはオゾン含有酸素を Table 3 にしたがって注入する．このときの試料フラスコ D 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．試料ガスがフラスコ D にはい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 E_3 を閉じ，装置からフラスコ D を取り外し，Table 3 にしたがって振とうして，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．

5.2 定量操作

試料ガスを吸収させた吸収液から 10 ml を 100 ml ビーカーに分取する．これに KOH 溶液 (5.6wt%) 1.6 ml を添加したのち，砂浴上で完全に乾固する．残査に PDS 溶液 2 ml を加えて砂浴上で 3 min 加熱して塩類を溶解させる．冷却後水 10 ml を加え，褐色メスフラスコ 100 ml に洗い移す． NH_4OH 15 ml を加え，更に水で標線までうすめる．50 mm セルを用い，波長 410 nm における吸光度を測定し，検量線から NO_x 量 (ml) を求める．

5.3 計 算

次式を用いて試料ガス中の NO_x 濃度 (ppm) を算出する．

$$V_s = V_a \times \frac{273}{760} \left(\frac{P_f - P_{nf}}{273 + t_f} - \frac{P_o - P_{no}}{273 + t_o} \right) + 22400 a$$

$$C(\text{ppm}) = \frac{10^n V}{V_s}$$

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 (ml)

(試料フラスコ容量から吸収液量を補正し

* 酸化剤としてオゾン含有酸素を用いた場合は O_3 による Hg の酸化を防止するために活性炭を詰めたバイパスを使用する．

たもの)

P_f : 試料ガスを採取し、放置後の試料フラスコ内の圧力 (mmHg)

P_o : O_2 またはオゾン含有酸素を導入した後の試料フラスコ内の圧力 (mmHg)

P_{nf} : t_f °C における飽和水蒸気圧 (mmHg)

P_{no} : t_o °C における飽和水蒸気圧 (mmHg)

t_f : P_f を測定したときの温度 (°C)

t_o : P_o を測定したときの温度 (°C)

a : 二酸化窒素 (mol)

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 NO_x 量 (ml)

6. 検量線の作成

標準溶液を更に5倍希釈した溶液 (1 ml は 0.002 ml $N O_2$) $0 \sim 8$ ml を段階的にビーカーにとり、 5.2 定量操作にしたがって処理し、得られた呈色液を 50 mm セルを用いて波長 410 nm における吸光度を測定して検量線を作成した。検量線の一例を Fig. 6 に示した。

7. 実験用ガスの分析

7.1 分析精度

実験用の NO ガスを用いて決定した分析方法により本法の分析精度を求めた結果を Table 4 に示した。この結果、本法の分析精度は良好であつた。

7.2 本法と JIS 法の比較

実験用の NO ガスを本法と JIS 法 (PDS 法, 化学発光法) で分析した結果を Table 5 に示した。この結果、JIS の PDS 法では各濃度とも、かなり低値を示した。本法では O_2 酸化, O_3 酸化ともに化学発光法とよく一致し、満足すべきものであつた。

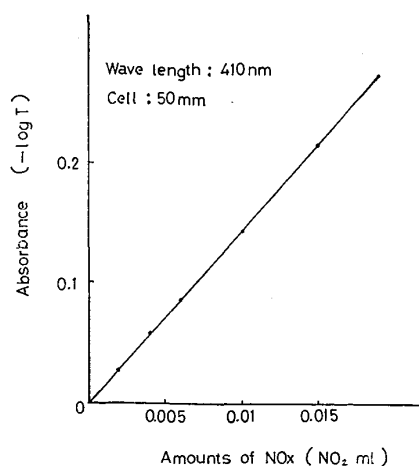


Fig. 6. Calibration curve for nitrogen oxides.

8. 実ガスの分析

焼結炉の脱硝後排ガスおよび脱硝試験装置後の排ガスを本法と JIS 法 (化学発光法および赤外線吸収法) で分析したところ、各方法ともよく一致し、良好であつた。

9. 考 察

現行 JIS の PDS 法は実験用ガス ($NO+N_2$) の分析においては、かなり低値を示したが、実ガスの場合には O_2 が $1 \sim 15\%$ 含まれていると考えられるため、本法あるいは化学発光法, 赤外線吸収法による値に近づくものと考えられる。

O_2 酸化の場合には、試料ガス採取後の放置時間より

Table 4. Analytical precision.*

Sample gas	NOx found (ppm)		$\bar{X}$	σ	C.V
No. 1	10.9	10.3	10.07	0.126	1.26
	9.9	10.0			
	9.9	10.1			
	10.0	10.2			
	10.0	10.1			
No. 3	51.6	51.6	51.67	0.293	0.57
	51.8	51.9			
	51.6	51.2			
	51.2	51.2			
	51.9	51.7			

Symbols $\bar{X}$: average, σ : standard deviation, C.V: coefficient of variation (%)

* Improved phenol disulfonic acid method (Oxidation method by ozone)

Table 5. Comparison of this method with JIS method.

Sample gas	NOx found (ppm)			
	This method *		JIS methods	
	Oxidation method by oxygen	Oxidation method by ozone	PDS method	Chemiluminescent method **
No.1	9.6 (1)	10.1	3.9	9.7
	10.2 (2)	10.2		
No.2	28.9 (1)	30.7	5.1	30.1
		30.6		
No.3	50.6 (1)	51.2	15.3	51.6
	51.3 (2)	51.9		

* Improved phenol disulfonic acid method

Analytical condition: (1) oxygen concentration 30 vol %, shaking 2.5h, (2) oxygen concentration 15 vol %, shaking 5h

** Analytical values by NO_x meter

も振とう時間が定量値に大きく影響する。これは振とうすることにより、試料ガスと O_2 との反応が促進されるとともにガスと吸収液との接触面積が大きくなり、吸収されやすくなるためと考えられる。 O_2 濃度が高いほど、また振とう時間が長いほど定量値が高くなる傾向があり、条件を変えることによつて、ほぼラベル値に近い値を得ることができるが、 O_3 酸化と比較した場合の実用性を考えて、これ以上の検討は行なわなかつた。

O_3 酸化の場合には、試料ガス中の NO が O_3 によつてほぼ瞬間的に酸化され、 O_3 の分解もバッグを用いれば 3 h まで安定であることから現場でも十分使用できると考えられる。

10. 結 言

現行 JIS の PDS 法について低濃度 NO_x の分析精度の向上および分析所要時間の短縮を目的として検討を行なつたところ、現行 JIS の採取フラスコを改造し、酸化方法および操作などを改善することによつて低濃度 NO_x を正確かつ迅速に定量することが可能となつた。分析所要時間は現行 JIS と比較して O_2 酸化法で約 1/5、 O_3 酸化法で約 1/7 に短縮できた。分析精度も良好で、本法は十分現場で実用できる。

文 献

- 1) JIS K 0104 (1974)