

NO₂, NO_x <長期型> 分析操作方法

<概要>

捕集が終わったサンプラーからろ紙を取り出し、水 40mL を加えて 30 分間放置することで捕集成分を水に抽出します。

NO₂ の場合は 4mL を、NO_x の場合は 2mL を分取し、各々に水 6mL、8mL を加えて全量を 10mL として亜硝酸イオンを以下の操作で吸光光度分析をします。

あらかじめ調製した亜硝酸イオン標準液を操作手順に従って発色させ、吸光度を測定して検量線を作成します。次に曝露させていないブランクろ紙を含む抽出液と同じ操作で発色させて吸光度を測定します。

<注意点>

この吸光光度法を自動化したフローインジェクション分析(FIA)装置を利用すれば高精度で迅速な分析が可能です。

分析操作に使用する水はすべてイオン交換水、蒸留水、純水、超純水を使用して下さい。

器具は必ず水で洗浄した後使用して下さい。

<操作手順>

(1) 検量線

亜硝酸イオン標準液 (詳細説明 1) 10mL

↓

冷蔵庫で 2~6°C に冷却する

↓

発色試薬溶液 (詳細説明 2) 2mL を添加

冷蔵庫でさらに 30 分間放置する

注)1

↓

室温に戻す

注)2

↓

吸光光度計の 545nm 付近の吸光度を測定する

注)3

(2) 抽出液

抽出液を希釈する (全量 10 mL) 注)4

NO₂ NO₂ 抽出液 4mL に水 6mL を加える

NO_x NO_x 抽出液 2mL に水 8mL を加える

希釈した抽出液 10mL

↓

冷蔵庫で 2~6°C に冷却する

↓ 発色試薬溶液 (詳細説明 2) 2mL を添加

冷蔵庫でさらに 30 分間放置する 注)1

↓

室温に戻す 注)2

↓

吸光光度計の 545nm 付近の吸光度を測定する 注)3

注)1 発色反応の間に冷却するのは、NO_x 抽出液に含まれている PTIO の発色反応への妨害を軽減 (詳細説明 3) することが目的です。PTIO 自身が発色試薬と反応して比較的高いブランクを示しますが、冷却することでかなり抑制されます。
そのために検量線作成の操作でも同じ条件で行う必要があり、冷却を行います。

注)2 吸光度の測定は室温で行わなければなりません。そのために冷蔵庫から取り出した後は水またはお湯につけて速やかに室温に戻して下さい。

注)3 室温にした後はできるだけ手早く吸光度の測定を行って下さい。吸光度測定に要する時間を考慮して、適当数ずつ室温に戻して下さい。

注)4 適正な吸光度で測定するために、抽出液を希釈します。

詳細説明

1. <亜硝酸イオン標準液>

NO₂⁻標準原液 1000 μg/mL : 105~110°Cで3時間以上乾燥させた亜硝酸ナトリウム(試薬特級)1.500gを水に溶かして1000mLとします。

トレーサビリティーが確保された JCSS マークが付いたものを用いてNO₂⁻標準液を調製することもできます。

NO₂⁻標準液 10 μg/mL : NO₂⁻標準原液 1000 μg/mL 10mLを採り、水で1000mLに希釈します。

NO₂⁻標準液 : NO₂⁻標準液 10 μg/mL 1、2、4、6、8、10mLを採り、水で各々100mLに希釈して0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 μg/mLの標準液とします。

2. <発色試薬溶液の調製方法>

スルファニルアミド溶液: スルファニルアミド(試薬特級)80gをリン酸(試薬特級)200mLと水約800mLの混合液に溶かした後、水で1Lとします。

NEDA 溶液: N-1-ナフチルエチレンジアミン・二塩酸塩(試薬特級)0.56gと水100mLに溶かします。

発色試薬溶液: スルファニルアミド溶液とNEDA溶液を体積比10:1で混合したものを用います。この溶液は用事調製とします。

3. <PTIO の妨害軽減方法について>

亜硝酸イオンと発色試薬は反応してピンク色の色素を生成し、この時の吸光度を測定することで分析ができます。一方、PTIOも発色試薬と反応して褐色の化合物を生成し、この結果ブランクが高くなります。

また、PTIOが共存するNOxの分析ではその吸光度は時間の経過とともに増加します。従って分析精度を高めるためには冷却下で反応を行うことと反応時間を厳守する必要があります。

しかしこのPTIOを発色試薬と混合する前に除去することで、その影響を抑制することも可能です。

その操作には現在3つの方法が提案されています。

① エーテルによる抽出除去

NOx捕集ろ紙抽出液8mLにエチルエーテル2mLを加えて振り混ぜることで、含まれているPTIOをエーテル相に抽出除去できます。

上相のエチルエーテル相を分液除去した後、水相に発色試薬を添加すればブランクを低くすることができます。

② L-アスコルビン酸やチオ硫酸ナトリウムによる還元除去

PTIO は青紫色をした酸化剤です。この PTIO を含む溶液に L-アスコルビン酸やチオ硫酸ナトリウムなどの還元剤を含む溶液を添加することで、分解させる方法です。

しかし、実際の抽出液では PTIO の残存する量が測定する場所や捕集時間によって異なります。添加する還元剤は亜硝酸イオンと発色試薬との反応を妨害する可能性があり、還元剤の添加濃度を調節する必要がありますので、実用的には適切でない場合が考えられます。

③ フローインジェクション分析(FIA)法

カドミウム-銅還元カラムを組み入れた FIA 法を利用することで PTIO の妨害除去が自動的かつ簡単にできます。

さらに FIA 法を利用すれば迅速で高精度な分析が可能となり、非常に有効な分析方法と言えます。

PTIO はまずカドミウム-銅還元カラムを通過する時に還元分解されます。その後、直ちに自動的に発色試薬と混合されますので、発色反応に妨害することはありません。

弊社フローインジェクション分析装置 OG-FI310NO はこの原理を採用しており、NO、NO₂の抽出液の高精度、多検体分析を行う時に威力を発揮します！