

## 連続濃縮器を用いた大気中ガス状硝酸の測定

栗田 恵子 青木 一幸

表1 本文中で用いる記号

a : 吸収管半径	x : $\delta / a$
D : 拡散係数	$\beta : \pi \ell / Q_G$
f : $\frac{dP}{dz} - \rho g$	$\delta$ : 管内液膜厚み
g : 動力加速度	$\mu$ : 粘性係数
$\ell$ : 吸収管長	$\rho$ : 密度
P : 吸収管内圧力	$\tau$ : せん断応力
Q : 流量	
r, z : 円筒座標	添字
Re : レイノルズ数	G : 気体
v : 流速	L : 液体

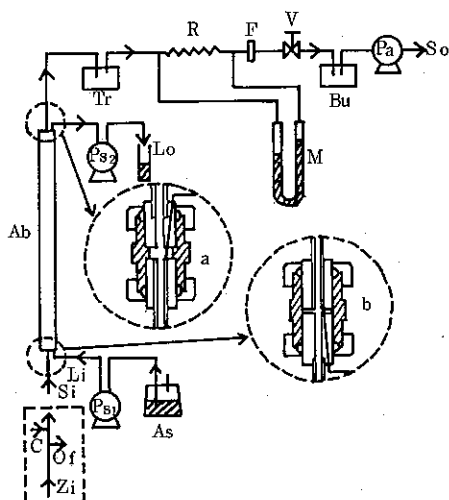
### 1 はじめに

微量の大気汚染物質を測定するためには高度の濃縮が必要である。この目的のために、従来は円管の内壁に固体吸収剤を塗布したディフュージョン・ディニューダーが用いられてきた。しかし、この方法は捕集された成分を抽出するという操作が必要なため、連続測定には向かなかった。一方、筆者らは固体吸収剤の代わりに、連続的に流れている液体の薄膜にガスを吸収させる方法を開発し、硝酸ガスの連続測定を可能にした<sup>1)</sup>。しかし、この段階では吸収管内のガスの流れは乱流であり、慣性沈着による粒子状硝酸塩の妨害が問題であった。今回、これを解決するために、吸収管を層流領域で使用する方法について検討したところ、粒子状硝酸塩の影響を受けること無しに硝酸ガスの測定が出来るようになったので報告する。

### 2 実験

#### (1) 装置

図1に連続濃縮器の略図を示す。構成は既報のもの<sup>3)</sup>と



Ab : 吸収管  
As : 吸収液  
Bu : バッファ  
C : 硝酸導入口  
F : フィルター  
Li : 液入口  
Lo : 液出口  
M : マノメーター  
Of : ゼロガスオーバーフロー口  
Pa : ガスポンプ  
Ps<sub>1</sub>, Ps<sub>2</sub> : 送液ポンプ  
R : ガス流量測定用キャピラリー  
So : ガス出口  
Si : 試料導入口  
S<sub>2</sub> : 送液ポンプ  
Tr : トラップ  
V : ニードルバルブ  
Zi : ゼロガス入口

図1 連続濃縮器

ほぼ同じなので簡単に述べる。吸収部分は垂直に立てた中空の管で、試料ガス、吸収液共に下から上に流れる並流吸収方式である。吸収液は送液ポンプPs<sub>1</sub>を通して円b内に示した液入口から送られ、試料ガスと共に管壁に沿って上昇し、その間に試料ガス中の硝酸ガスを吸収する。その後、円a内に示した液吸い取り口から送液速度の2倍の速度に設定された送液ポンプPs<sub>2</sub>を通して気液

混合物のままフラクションコレクターに導かれ、イオンクロマトグラフ用の試料とされる。速い応答が必要な場合は、多孔質テフロン管（住友電工ポリフロン管）を通して液のみを分離して直接UV検出器に導けば、数10秒の応答速度が得られる。

(2) 硝酸ガスとゼロガス

硝酸ガスは硝酸（61%）と濃硫酸を1：1で混合したものから、ディフュージョンセル法で発生させた。温度は水冷により0℃に保ち、キャリアとして窒素（10 ml/min）を用いた。これにより150ppmの硝酸ガスが得られた。濃度の決定は蒸留水に吸収させてから吸光光度法によって210nmで定量した。

ゼロガスは無声放電で発生させたオゾンを室内空気に加えた後、活性炭に通して調製した。

(3) 吸収液

吸収液はイオン交換水をそのまま用いた。

(4) 硝酸カリウム溶液

101.1mgの硝酸カリウムを水で100mlとし、10mM液を調製した。これを100倍に希釈して100μM液とした。

(5) 3mM炭酸ナトリウム溶液

318mgの炭酸ナトリウムを水で1ℓとした。

(6) 硝酸ガス吸収実験

管径は2mmに固定し、管長（15, 30, 60, 82.5cm）及びガス流量（0.57-4.1ℓ/min）を変化させて実験した。吸収管部分は25℃の恒温槽内で定温に保った。硝酸ガスの導入は図1の破線の四角内に示した経路で行った。Ziからはゼロガスが送り込まれるが、吸収管内のガス量はポンプPaとニードルパルプVで規定されるため、過剰なゼロガスはOfから捨てられる。硝酸ガス（10 ml/min, 150ppm, N<sub>2</sub>希釈）は、Cより導入され、ゼロガスと混合され、0.36-2.6ppmに希釈される。得られた試料はイオンクロマトグラフ（Model-4000：Dionex製）を用いて、UV吸収検出器（875-UV：日本分光製）で210nmで定量した。

(7) 粒子の影響の実験

吸収管は管径2mm、管長82.5cmのものを用い、ガス流量は2ℓ/min、吸収液送液量は0.2ml/minとした。試料として野外大気を用いて、2つの系列で試料採取を行った。一つは吸収管の直前にトリエタノールアミンを塗布したディニューダーを取り付け連続濃縮器で大気を採取し試料を得た。もう一方はディニューダーを通して

ポリアミドフィルター上にガス流量2ℓ/minで大気中の粒子を捕集した。サンプリング時間は1-6日である。ポリアミドフィルターはサンプリング時間に応じて15-90mlの3mMの炭酸ナトリウムで20分間超音波抽出を行った後、遠心分離してから試料とした。これらの試料はイオンクロマトグラフ、UV吸収検出器で硝酸塩を定量した。

3 結果と考察

(1) 定常液膜モデル

垂直の円管内をガスが下から上へ向かって流れているとする。この時液体が重力に逆らって壁面を定常的に上

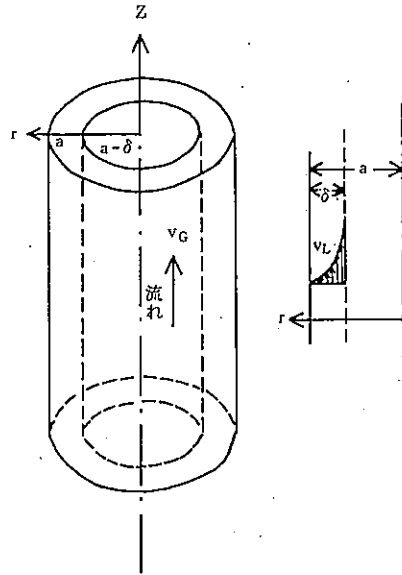


図2 一定流速下におかれた円管壁面上の流速分布（座標軸のとり方）

昇するための条件を求める。

図2のように座標軸をとると、重力場中のナビエ・ストークスの方程式から、

$$\frac{\mu_L}{r} \frac{d}{dr} \left[ r \frac{dv}{dr} \right] = \frac{dP}{dz} - \rho g \quad \dots \textcircled{1}$$

となる。また気液界面におけるせん断応力の釣合から、

$$\mu_G \frac{dv}{dr} \Big|_{\text{気側}} \Big|_{(r=a-\delta)} = \mu_L \frac{dv}{dr} \Big|_{\text{液側}} \Big|_{(r=a-\delta)}$$

となる。これに壁面上 ( $r = a$ ) では  $v = 0$  になるという境界条件を加えて①を解くと、

$$V = \frac{1}{4\mu_L} \left\{ (r^2 - a^2) f + 2(a - \delta) (2\tau - af + \delta f) \log \frac{r}{a} \right\} \dots \textcircled{2}$$

$$f = \frac{dP}{dz} - \rho g$$

となる。また液流量  $Q_L$  は次式から得られる。

$$Q_L = 2\pi \int_{a-\delta}^a r v dr$$

これに②を代入してから  $\tau$  について解くと、

$$\tau = \frac{\pi f a^4 \{ 4(X-1)^4 \log(-X+1) - (3X^2 - 6X + 2)(X-2)X \} + 8\mu_L Q_L}{4\pi a^3 \{ 2(X-1)^2 \log(-X+1) - (X-2)X \} (x-1)} \dots \textcircled{3}$$

$$x = \frac{\delta}{a}$$

となる。

次に、ガスの流れは、半径が  $a - \delta$  の円管内のポアズイユ流れと見ることができる。すなわち、

$$Q_G = - \frac{dP}{dz} \frac{\pi (a - \delta)^4}{8 \mu_G} \dots \textcircled{4}$$

$$\tau = - \frac{a - \delta}{2} \frac{dP}{dz} \dots \textcircled{5}$$

となる。③、④、⑤式から  $\tau$  と  $dP/dz$  とを消去すれば、液膜の厚み  $\delta$  を液流量とガス流量及び管の内径によって表すことができる。

この時  $\delta$  には大小二つの解が存在するが、前報<sup>3)</sup>で述べた理由により物理的に意味のあるのは小さい方の解である。

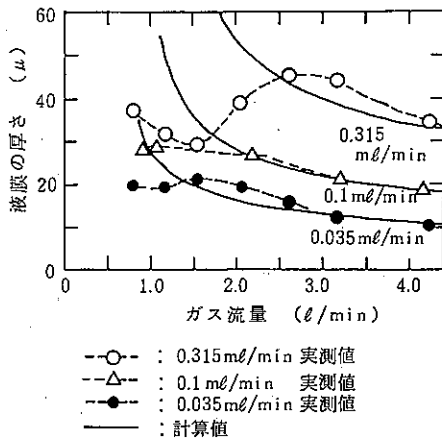


図3 液膜の厚さ ( $2\phi$ , 60cm)

一方、実験的には液膜の厚さは次のようにして求めた。吸気管出口の濃度をUV検出器でモニターできるようにしておき、100  $\mu$ Mの硝酸カリウム水溶液を流して定常状態にしておく。次に水に切り替え、検出器の応答が0になるまで記録する。このときのテイリングの面積から管内の液量、すなわち液膜の厚さ  $\delta$  が得られる。

このようにして得た値と理論値との比較を図3に示す。送液量が0.315 ml/minの場合、ガス量2600 ml/min以上の理論値と実測値の一致は良好である。しかし、ガス量2000 ml/min以下では実測値は理論から予想されるよりもずっと低くなっている。このように2000~2600 ml/minを境として流れの様相が変化するという現象は目視による観察でも認められる。すなわち、2600 ml/min以上のガス量では液膜の厚みは流れの方向に一樣なので液の動きはほとんど見えない。しかし、2000 ml/min以下では上の方に多数の節(液の多い部分)が上昇して行くのが見えるようになってくる。これは他の送液量でも同じで、送液量0.1 ml/minではガス量1500 ml/min以下で、送液量0.035 ml/minではガス量1200 ml/min以下で節の発生が認められた。これらのことから低ガス流量においては定常な液膜モデルよりもっと効率良く液を送り出す非定常なメカニズムが存在していると考えられる。

(2) 乱流から層流への移行

液体を壁面に沿って上昇させる力は主として気体による摩擦力である。摩擦力は層流域では乱流域に比べて小さいので送液量  $Q_L$  を小さくして  $\tau$  とバランスさせなければならない(③式)。しかしそうすると、液膜が薄くなり、均一に拡がり難くなって来る。そこで吸気管の内面をアランダム(#1000)で摺って濡れ易くしてから用いた。また、吸収液に5%程度のエタノールを加えて表面張力を下げるという方法も有効であった。

吸気管の太さは、細い方が有利である。なぜならば④、⑤式から

$$\tau = \left[ \frac{4\mu^2}{\rho} \right] \frac{Re}{(a-\delta)^2}$$

となり、細い方が  $\tau$  が大きくなるからである。そこで吸気管の内径は6 mmから2 mmに変えた。これより細くすると圧力損失が増えて使い難くなるので、この程度が実用的な限界である。

これらの工夫により、送液量を0.1 ml/minとした場合、 $Re=1000$ 以上で使用でき、0.035 ml/minとすれば、

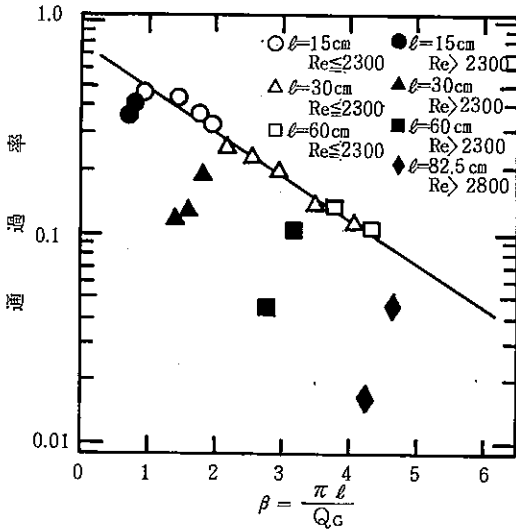


図4 硝酸ガスの通過率  
(2φ, 82.5cm 25°C)

Re=850以上で使用できるようになった。

(3) 硝酸ガスの吸収

(1)で述べた定常液膜モデルが成立する範囲で、ガス流量を層流域から乱流域まで (Re=1040~3100) 変化させて通過率を求めた。図4は、Gormley-Kennedy式<sup>4)</sup>に対する適合性を見るためのプロットである。縦軸に-log(通過率)、横軸に $\beta = \pi l / Q_G$ を取ってあるので、勾配から拡散係数が得られる。Re ≤ 2300のプロットから拡散係数を求めると、0.130cm<sup>2</sup>/secとなるが、これは他の著者によって報告されている0.160、0.120、0.121、0.118cm<sup>2</sup>/sec<sup>5)</sup>等の値の範囲に入っている。又相関係数は0.993となり、Gormley-Kennedy式への適合性も良好である。

Re > 2300に対するプロットはいずれも回帰直線の下に来ており、乱流域における効率の良いガス吸収を示している。これらのことから、気液2相流においてもRe=2300を境として層流と乱流とに分かれることがわかる。

(4) 粒子の影響

内径2mmの吸収管を用いた場合、乱流による慣性沈着を避けるためにはガス流量は3.25 l/min (Re=2300)

以下でなければならない。しかし流量が小さすぎると節が発生し、ガスの流れが平行でなくなり、再び慣性沈着が起こる恐れが出てくる。そこで双方を満足する条件として、ガス流量は2 l/min、液流量は0.2ml/minとし、環境大気中の粒子の影響を調べた。その結果は影響率は3.4% (n=12, σ=1.714)であった。理論的には層流域では粒子の影響は0になるはずであるが、実際には吸収管の入口の接続部分等の不完全さにより流れが平行にならず、0にならないのであろう。しかし、大気における硝酸塩と硝酸ガスの濃度は同程度なので、実用的には十分な性能である。

4 結論

連続濃縮器の流量範囲を層流領域に拡張した。これにより、粒子の影響を受けずに連続的にガス状硝酸の測定ができるようになった。

参考文献

- 1) 栗田恵子, 青木一幸: 前置濃縮器を用いた低濃度NO<sub>2</sub>の連続測定, 大気汚染学会誌, 22, 4,296 (1987).
- 2) 栗田恵子, 青木一幸: 連続濃縮器による大気中硝酸ガスの測定, 大気汚染学会講演予講集, 8105 (1987).
- 3) 栗田恵子, 青木一幸: 連続濃縮器を用いた大気中ガス状硝酸の測定, 東京都環境科学研究所年報1989, p.71.
- 4) 高橋幹二: 基礎エアロゾル工学, 養賢堂 (1972).
- 5) Sherwood T. K. et al.: Mass Transfer, McGraw-Hill, New York (1975).
- 6) T. V. Larson, G. S. Taylor: On the Evaporation of Ammonium Nitrate Aerosol. Atmos Environ., 17, 2489 (1983).
- 7) R. S. Braman, T. J. Shelley: Tungstic Acid for Preconcentration and Determination of Gaseous and Particulate Ammonia and Nitric Acid in Ambient Air. Anal. Chem., 54, 358 (1982).
- 8) J. L. Durham, L. Stockburger: Nitric acid - Air Diffusion Coefficient: Experimental Determination. Atmos. Environ., 20, 559 (1986).