

連続濃縮器を用いた大気中ガス状硝酸の測定 — 粒子の影響について —

栗田 恵子 青木 一幸

要 旨

速い応答と高い濃縮倍率を実現するために、ディニューダーの内壁に 20μ 程度の吸収液の膜を形成させ、これを気流の摩擦力により流動させるという方式の連続濃縮器について、前報で気液の流れの理論的な取扱いとガスの吸収特性の検討を行った。今回は粒子の影響と応答について検討した。この結果、応答については吸収管自体の時定数は数秒（液の多いとき）から数十秒（液の少ないとき）であると推定された。このように通常の気液接触方式に比べて高速の応答が得られるのは、吸収管内の液が $10\sim 20\mu$ 程度の薄膜状になって流れているためにデッドボリュームが極めて小さくなっているからである。粒子の影響については吸収管が湾曲していると粒子の影響は極めて大きくなるという事が分かった。従って吸収管は直線状になるように正確に保持しなければならない。そうすれば影響率は 1% 以下にまで下げられる。

1 はじめに

環境中の硝酸ガスの測定は、窒素酸化物の消滅の機構を明らかにするという観点からも、また雨や霧の酸性化の解明にとっても重要である。しかし硝酸ガスは硝酸塩粒子と平衡状態にあり、一方から他方へ容易に移ってしまうという性質がある¹⁾。そこで硝酸ガスの分析には、これらを素早く分離するために拡散ディニューダー法が用いられている。これは内壁に吸収剤をコーティングした管に試料空気を通過させることにより、ガスのみを捕え、粒子はそのまま通過させてしまうという方法である。この方法は、効率をよくするためのいくつかの改良も行われており²⁾⁴⁾、硝酸以外の反応性のガスの測定にも広く用いられている。しかし、何れもバッチ式の分析法であるために数時間の平均値が求められるに過ぎず、定量に際しては抽出操作が必要であり、手間がかかる等の問題がある。このため、速い濃度変化に追従できる連続方式への改良が望まれており、その方向への試みも為されてきた⁵⁾⁶⁾⁷⁾。しかし、これらの方法は試料ガスと吸収液を隔膜で分離する事によって吸収液の流れを維持しているため、この隔膜がガス吸収にとって障害となり、硝酸のように吸着性の強いガスへの適用には問題がある。

一方、我々はこのような欠点の無い方法として、ディ

ニューダーの内壁に 20μ 程度の吸収液の膜を形成させ、これを気流の摩擦力により流動させるという方式を提案してきた。この方式では、ガスは吸収液に直接吸収されるので、吸収抵抗が大きくなったり、吸着が問題になったりすることは無い。前報では気液の流れの理論的な取扱いとガスの吸収特性の検討を行った⁸⁾。今回は粒子の影響と応答速度の検討結果について報告する。

2 実 験

連続濃縮器の基本的な動作及び構成は前報と同じなので省略する。

(1) 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。温度は氷冷により 0°C に保ち、キャリアとして窒素($10\text{ml}/\text{min}$)を用いた。これを約 $1.5\text{ l}/\text{min}$ のゼロガスの噴流中で希釈し、 0.8 ppm 程度の濃度の硝酸ガスを得た。ゼロガスは無声放電で発生させたオゾン室に室内空気に加えた後、活性炭層を通したものをを用いた。

(2) 吸収液

5 ml のエタノールにイオン交換水を加えて 100 ml としたものをを用いた。

(3) 応答速度の測定

この実験は吸収管の部分 25°C の恒温水槽内に入れて行った。吸収管の吸収液出口からポンプによって吸引された液は多孔質テフロン管(住友電工製ポアフロンチューブ)に導かれ、そこで吸収液と一緒に入ってきた空気を取り除かれる。次にUV吸収検出器により 210nm にて硝酸の定量が行われる。

全体の応答速度は、硝酸ガスとゼロガスを交互に切換える事により求めた。吸収管出口からの応答速度は、そこから $400\mu\text{M}$ の硝酸カリウム水溶液と水を交互に流す事により求めた。またUV吸収検出器の応答速度も同様の方法によって求めた。これらの実験は内径 2mm 、長さ 82.5cm の内面をホワイトアランダムで処理した吸収管を用いて行い、ガス流量は 2 l/min 一定とし、液流量を $0.037\sim 0.37\text{ ml/min}$ の間で変化させて行った。

(4) 粒子発生装置

装置の概略を図1に示す。粒子の発生には 1.68MHz の医療用超音波ネブライザー(シャープMU-32)を用い、これに気密構造になるような改造を施してから使用した。このとき、経路にはガラスまたはステンレスを用いた。またネブライザーを連続動作させると振動子の温度が上昇し、超音波の強度が変化したり、噴霧液が濃縮されてしまうので、パルス動作とした。パルスの周期は3秒、ON時間は 0.1秒 とした。パルス動作にはもう一つ、

希釈空気の量が少なくても良いという利点もある。噴霧液は 60% の硝酸アンモニウム水溶液を用い、ミストのキャリアとして噴霧液上に 0.5 l/min のエアを流した。発生したミストはキャリアによってステンレス製の希釈管に導入され、約 30 l/min の乾燥空気によって希釈される。

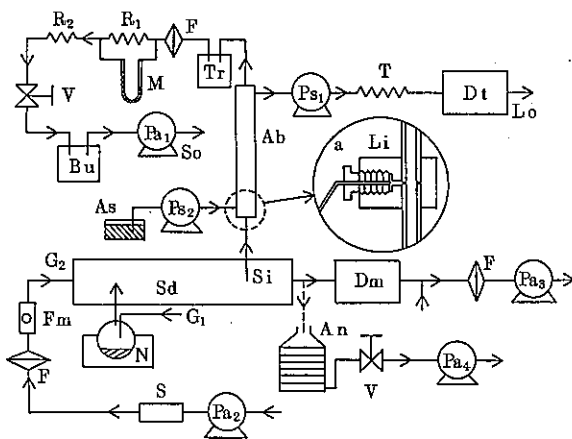
(5) 粒径と濃度の測定

発生させた粒子はアンダーセンサンプラーに導き粒径分布を測定した。サンプラーの捕集板にはパイレックスガラスプレートを用い、バックアップフィルターにはパルフレックスフィルターを用いた。粒子濃度の実時間での測定には光散乱ダスト計(柴田科学製デジタル粉塵計A-632型)を使用した。このダスト計にはアナログ出力が出ていないので、PMTの出力を取出すための改造を行ってから用いた。ダスト計の校正は、フィルターによるサンプリングとの比較によった。

(6) 粒子の影響の測定

吸収管には内径 2mm 、長さ 75cm のガラス管を用いた。出口側の吸収液量は 0.2 ml/min 一定とし、ガス流量を変化させた。吸収管に捕えられた粒子の濃度はUV吸収検出器から得られ、粒子の濃度は光散乱ダスト計から得られるのでこれらの値から粒子の影響率を求めた。

吸収管の曲率を変化させるために、これをアルミのアンクルに固定し、両端から 5cm の所にスパーサー(厚み



- Ab : 吸収管
- An : アンダーセンサンプラー
- As : 吸収液
- Bu : バッファー
- Dm : ダスト計
- Dt : UV検出器
- F : フィルター
- Fm : 流量計
- G1 : キャリアガス入口
- G2 : 希釈エア入口
- Li : 液入口
- Lo : 液出口
- M : マノメーター
- N : ネブライザー
- Pa1, Pa3, Pa4 : ガスポンプ
- Pa2 : コンプレッサー
- Ps1, Ps2 : 液ポンプ
- R1 : ガス流量測定用キャピラリー
- R2 : 抵抗
- S : シリカゲル
- Si : 試料導入口
- So : ガス出口
- T : 多孔質テフロン管
- Tr : トラップ
- V : ニードルバルブ

図1 粒子の影響を調べる実験装置

0.2, 0.5, 1.0, 2.0mm)を入れた。これにより、吸気管には両端の5cmを除いて一定の曲げモーメントが加わるので、曲率を一定とする事ができる。吸気管の作る弧とアルミのアングルの作る弦との間の距離は、±10%の誤差で計算値と一致することを確認した。

3 結果と考察

(1) 吸気管の改良

予備実験の結果、ガラスの吸気管のわずかな湾曲が粒子の捕集率に大きく影響することが分かった。そこで吸気管をアルミのアングルに固定するようにしたところ、再現性のよい結果が得られるようになった。また、吸気液の導入口付近の接ガス部にテフロンを用いると、そこに電荷が蓄積して粒子の捕集率が極めて大きくなるということも分かった。そこで前報の方式を改め、図1-aの様⁹⁾に接ガス部はすべてガラスになるように改造した。ガラスはテフロンに比べると絶縁抵抗が小さいので電荷が蓄積するという問題は無く⁹⁾なる。製作に当っては吸気液の入口より上と下の部分は1本のガラス管を切断したものを用い、この部分で気流の乱れが起こらないように留意した。なお、上下のガラス管は0.2mm程度の空隙を介して突き合わされており、外側からテフロン製の保持具によって固定されている。また、吸気液はこの部分からしみ出して吸気管に入るようになっている。

(2) 粒子の影響

ディニューダーは粒子を完全に通過させるものでなくてはならない。内壁に吸収剤をコーティングする従来の方式では、ガスの流れを層流状態に保てばこの条件は満足されると考えられている。しかし、我々の提案する方式では、壁面には薄いとはいえ吸気液の膜が存在しており、また管内の水蒸気圧は飽和に達していると考えられる。そこで、これらの要素が粒子の捕集効率を増大させるか否かを硝酸アンモニウムの粒子を用いて調べた。

実験に使用した粒子の粒径分布を図2に示す。幾何平均粒径は 3.7μ 、幾何標準偏差は1.4である。粒子の捕集率とガス流量との関係を図3に示す。既に述べたように吸気管の曲率は極めて大きい影響もっていることが分かる。湾曲した管内における粒子には、曲率中心から遠ざかる方向への遠心加速度が働くために壁面への沈着が起こる事は知られている。Chengらの方法¹⁰⁾にしたがってこれを見積ると、曲率半径8.8m、ガス流量 $3\ell/\text{min}$ 、

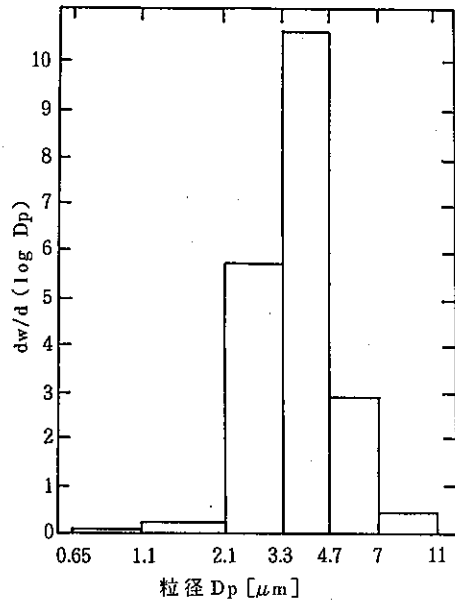


図2 発生粒子の粒径分布

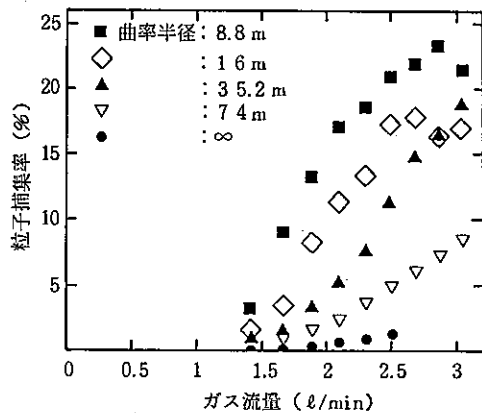


図3 粒子の影響

という最も大きな粒子捕集率が期待される条件においても4%という実験結果よりもはるかに小さい値しか得られなかった。この不一致の原因としては硝酸アンモニウムの潮解性のために粒径が 3.7μ よりも大きくなっており、その結果慣性効果が大きくなり、沈着率が高くなったという事が考えられる。もう一つは、壁面を流れる液

膜の上に微小な波が発生し、この波の“さえぎり”(interception)により粒子が捕捉され易くなったという事が考えられる。図3の各曲率のプロットは何れも1.4~1.6 l/min付近から立上がっているが、この事はガスの流れと液膜の相互作用によって発生する波が関係があるという考えを裏付けるものである。現在は波に関するデータは無いのでこれ以上の議論は出来ない。しかし実用上の見地からは、吸収管を曲がらないように保持するか、1.4 l/min以下のガス流量で使用すれば良いのであるから、この現象が問題となる事はないであろう。

(3) 応答速度

図4の①に吸収管の吸収液流量と時定数との関係を示した。本装置は吸収管からの液の取り出しを完全にするために液流量の倍程度の速さで吸引をしている。これにより液の流れは気泡で分節化された状態になるので検出器の入口で気泡を除去するためにポアフロン管を通してゐる。②はこの部分から検出器までの応答である。全体の時定数の半分以上はこの部分によって占められている

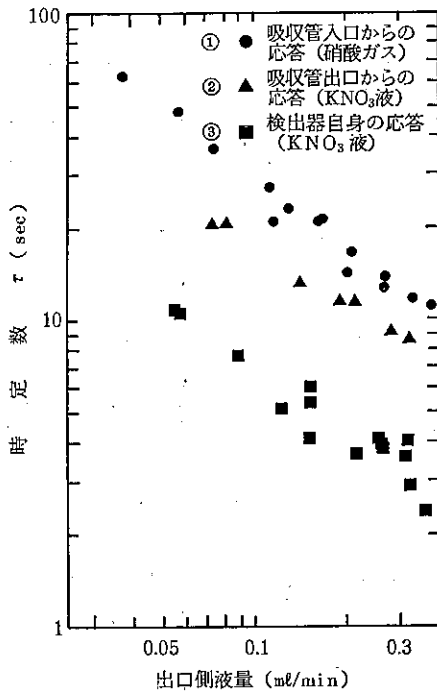


図4 応答速度と吸収液流量との関係
(吸収管 2φ×82.5cm, ガス: 2 l/min)

ので吸収管自体の時定数は数秒(液の多いとき)から数十秒(液の少ないとき)であると推定される。このように通常の気液接触方式に比べて高速の応答が得られるのは、吸収管内の液が10~20μ程度の薄膜状になって流れているためにデッドボリュームが極めて小さくなっているからである。

4 まとめ

ディニューダー方式の連続濃縮器について粒子の影響を調べた。その結果、吸収管が湾曲していると粒子の影響は極めて大きくなるという事が分かった。従って吸収管は直線状になるように正確に保持しなければならない。そうすれば影響率は1%以下にまで下げられる。

参考文献

- 1) Stelson A.W. and Seinfeld J.H. : Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.*, 16, p.983-992 (1982).
- 2) Shaw R.W. et al. : Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid. The denuder difference experiment. *Atmos. Environ.*, 16, p.845-853 (1982).
- 3) Possanzini M. et al. : New design of a high performance denuder of the sampling of atmospheric pollutants. *Atmos. Environ.*, 17, p.2605-2610 (1982).
- 4) Pui D.Y.H. et al. : A compact coiled denuder for atmospheric sampling. *E.S.T.*, 24, p.307-312 (1990).
- 5) Dasgupta P.K. : A diffusion scrubber for collection of atmospheric gases. *Atmos. Environ.*, 18, p.1593-1599 (1984).
- 6) Dasgupta P.K. et al. : A porous membrane diffusion scrubber for the collection of atmospheric gases. *Analyst*, 111, p.87-90 (1986).
- 7) 坂本和彦ら: 多孔質ポリテトラフルオロエチレン管の大気汚染物質測定への応用 (I) ディニューダ法による硝酸の測定, 第26回大気汚染学会講演要旨集, p.654 (1985).
- 8) 栗田恵子, 青木一幸: 前置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.
9) Liu B.Y.H. et al. : Electrostatic effects in
aerosol sampling and filtration. *Ann. Occup.*

Hyg., 29, p.251—269 (1985).
10) Cheng Y.S. and Wang C.S. : Motion of
particles in bends of circular pipes. *Atmos.*
Environ., 15, p.301—306 (1981).