

論文

連続濃縮器を用いた大気中ガス状硝酸と塩化水素の測定 - 野外測定について -

栗田 恵子 青木 一幸

要 旨

筆者らの開発した連続濃縮器を用いて、大気中のガス状硝酸と塩化水素の測定を行った。またディニューダーディファレンス法との比較を行った。その結果、次のことが明らかになった。

① ディニューダーディファレンス法と連続濃縮器の測定値は後者がやや高めであるが、良好な相関を示した。

② ガス状硝酸濃度の最高、最低および平均値は、7.94 ppb, 0.05 ppb, 0.86 ppbであった。総硝酸塩濃度（粒子状+ガス状）の季節変化は小さかったが、ガス状硝酸の比率は夏期に高く、冬期に低かった。晴天日と雨天日の比較ではガス状、粒子状ともに晴天日に高く、雨天日に低かった。また、硝酸塩に対するガス状硝酸の比率は雨天日には晴天日の半分以下であった。

③ 塩化水素濃度の最高、最低、および平均値は、11.43 ppb, 0.73 ppb, 2.20 ppbで、大気中のガス状硝酸と塩化水素は良い相関を示した。塩化水素とガス状硝酸の濃度の比はおよそ3:1であり、両者が大気中でそれぞれのアンモニウム塩と平衡状態で存在していることが分かった。

1 はじめに

雨水の酸性化に寄与する主なガスは亜硫酸ガス、硝酸ガス、塩化水素ガスである（以下、ガス状硝酸及びガス状塩化水素を単に硝酸、塩化水素とする。また粒子状硝酸塩及び塩化物を単に硝酸塩、塩化物とする）。これらの内、硝酸と塩化水素は気相と粒子相の間を簡単に移行するためにその正確な測定が困難であった。そこで、ガスと粒子の拡散速度の違いを利用して粒子とガスを素早く分離捕集するディニューダー法が考案された。これは現在広く用いられているが、捕集されたガスや粒子を抽出しなければならぬために測定の自動化が困難であり、時間のオーダーより短い時間分解能を得ることも困難であった。

筆者らはこれを解決するために、ディニューダーの壁面を流れる液体の薄膜にガスを吸収させる連続濃縮器を開発し、分のオーダーの時間分解能の連続測定を可能にした。連続濃縮器の諸特性については既に報告したが、今回はこれを用いた硝酸と塩化水素の野外測定の結果について述べる。また、並行して従来のディニュー

ダーを用いた方法での測定も行ったので、これとの比較についても述べる。

2 実 験

(1) サンプルング

野外測定サンプルングは、環境科学研究所（東京都江東区新砂）5階の棟北側のベランダで行った。ここは東京湾から3 km程北側に位置し、幹線道路である明治通りから西へ100m、永代通りから南へ200m程の地点であり、付近には倉庫が立ち並んでいる。測定期間は1991年4月3日から1992年5月29日までである。このうち1991年4月3日から8月26日までは雨天の日を除いて測定し、9月24日から翌年5月29日まではほぼ定期的に毎週火曜日及び金曜日の午前10時から午後4時まで6時間サンプルングを行った。

サンプルングには連続濃縮器を用いた。また並行してディニューダーディファレンス法（以下DD法とする）によるサンプルングを行った。

連続濃縮器を用いたサンプルング系を図1-aに示し

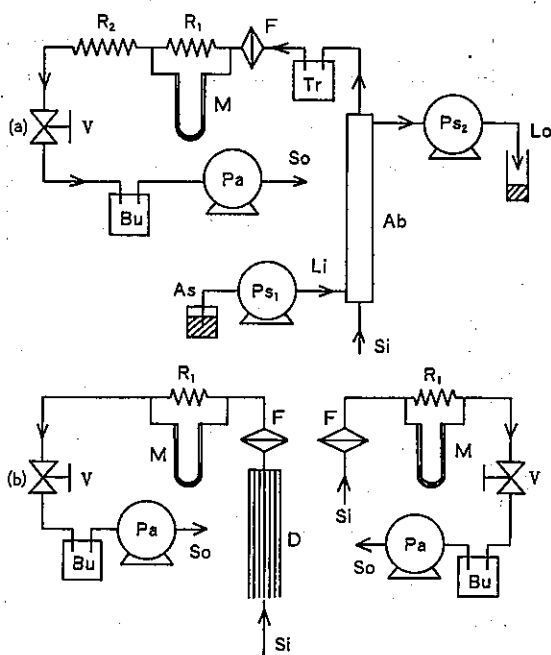


図1 (a)ディニューダーディファレンス法と
(b)連続濃縮器の装置図

- | | |
|------------|---|
| Ab: 吸接管 | Pa: ガスポンプ |
| As: 吸収液 | Ps ₁ Ps ₂ : 送液ポンプ |
| Bu: バッファー | R ₁ : ガス流量測定用キャピラリー |
| D: ディニューダー | R ₂ : 流量調整用キャピラリー |
| F: フィルター | Si: 試料導入口 |
| Li: 液入口 | So: ガス出口 |
| Lo: 液出口 | Tr: トラップ |

す。この連続濃縮器の動作及び構成は既報と同じなので省略する。吸収液は5%エタノール水溶液を用い、送液量は $50 \mu\text{l}/\text{min}$ とし、 $1.2 \text{ l}/\text{min}$ の流速で捕集を行った。またサンプルは、あらかじめ $80 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ を $200 \mu\text{l}$ 添加した採液瓶に6時間のサンプルを1サンプルとして採液した。サンプルは採液後 1 mM 程度のアルカリとなる。採液量はサンプリング前後の採液瓶の重量から求めた。なお、本法は連続測定が可能であるが、今回はDD法との比較を行うためにバッチ処理とした。

DD法は図1-bに示すように2系列の流路からなっている。図の右側は総硝酸塩(硝酸+硝酸塩)を測定するためのフィルターである。図の左側は硝酸塩だけを捕集するためにフィルター入り口に硝酸を除去するための

拡散ディニューダーが取り付けられている。フィルターは2系列とも孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 、 47 mm 径のポリアミドフィルター(sartolon Polyamid 25006-47-N)を用い、 $12 \text{ l}/\text{min}$ の流速で捕集を行った。硝酸濃度はこの2枚のフィルターの分析値の差から算出した。ここで用いた拡散ディニューダーは酸化マグネシウムをコーティングしたガラス管(径 2 mm 、長さ 50 cm 、16本)からなるもので、Gormley-Kennedyの式による硝酸の理論捕集率が99.9%以上になるように設計してある。1日6時間のサンプリングで4日間使用する毎に再コーティングを行った。

(2) 分析

ポリアミドフィルターはサンプリング終了後、それぞれ抽出用の 100 ml の三角フラスコに保存し、2週間以内に $3 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3$ 100 ml を抽出液として超音波で35分間抽出した。これを孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のセルロースアセテートフィルター(DISMIC-25 cs, アドバンテック東洋)に通し、試料とした。連続濃縮器の場合は採液したものをそのまま試料とした。試料の分析はすべてDionex-4000 i イオンクロマトグラフ装置を用いて行った。

(3) その他の汚染質

NO 、 NO_2 、 O_3 、気温のデータは当研究所屋上(6階)の測定室のものを用いた。 NO 、 NO_2 は化学発光法、 O_3 はUV方式の測定器である。

3 結果と考察

(1) 硝酸及び塩化水素の捕集効率

連続濃縮器はガスの吸収に関してはディニューダーと同じであるから、捕集率はGormley-Kennedyの式から算出することができる。ここで用いた吸接管(内径 2 mm 、長さ 80 cm)での硝酸の捕集率は、サンプル流量 $1.2 \text{ l}/\text{min}$ 、硝酸の拡散係数 $0.13 \text{ cm}^2/\text{sec}$ を用いると99.8%となる。 1.3 ppm の硝酸を用いた実験での捕集率は、99.7%であり、計算値とほぼ一致した。

塩化水素については、拡散係数が $0.18 \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、捕集率の計算値は99.98%となる。こちらの方は捕集率を求める実験は行っていないが、理論捕集率は硝酸より高いので実際の捕集率も硝酸と同等以上と考えて良いであろう。

(2) 連続濃縮法と従来法の比較

連続濃縮器とDD法によるガス状硝酸の測定値の関係を比較したのが図2である。連続濃縮器の方が若干高い

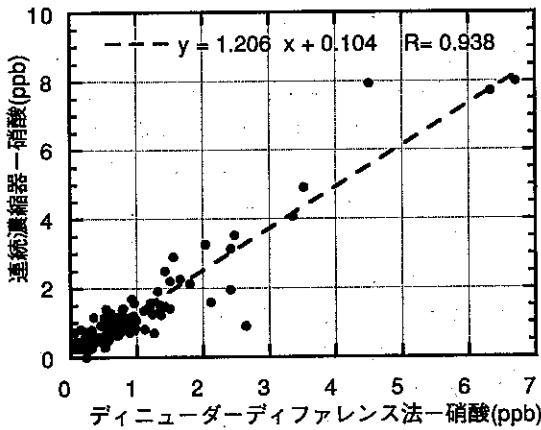


図2 連続濃縮器とディニューダー法比較

表1 ガス状及び粒子状硝酸塩と各汚染質の相関係数

成分	オゾン	一酸化窒素	二酸化窒素	塩化水素	気温	粒子状硝酸塩
ガス状硝酸	0.60	0.10	0.27	0.84	0.54	0.46
粒子状硝酸塩	0.09	0.42	0.84	0.54	0.03	-

濃度を示しているが、相関は良好である。

(3) 硝酸濃度の季節変化

図3に各汚染質の6時間平均値の濃度変化を示す。また、図4には季節別の硝酸及び硝酸塩の値を示した。ただし、硝酸塩濃度は、硝酸との比較のために気体に換算し、単位をppbで表示してある。

硝酸塩濃度は季節変化が少ないが、硝酸の割合は夏期に高く、冬期に低くなっている。晴天日、雨天日の平均値を比較すると総硝酸塩は雨天日の方が低くなっている。また、硝酸の比率も雨天日の方が晴天日の半分以下であった。これは硝酸が雨により大気中から除去される場合、粒子よりもガスの方が雨に取り込まれる割合が大きいことを示している。

(4) 硝酸と塩化水素の関係

硝酸の濃度変化を他の汚染質や温度等の変化と比較すると、塩化水素との相関係数が最も高く0.84であった(表1)。硝酸は窒素酸化物からの二次生成物質であり、一方塩化水素は石炭燃焼や焼却炉から発生し、海塩からの二次生成の寄与もある。このように発生源の異なる物質が同じ挙動を示すのは一見奇異なことである

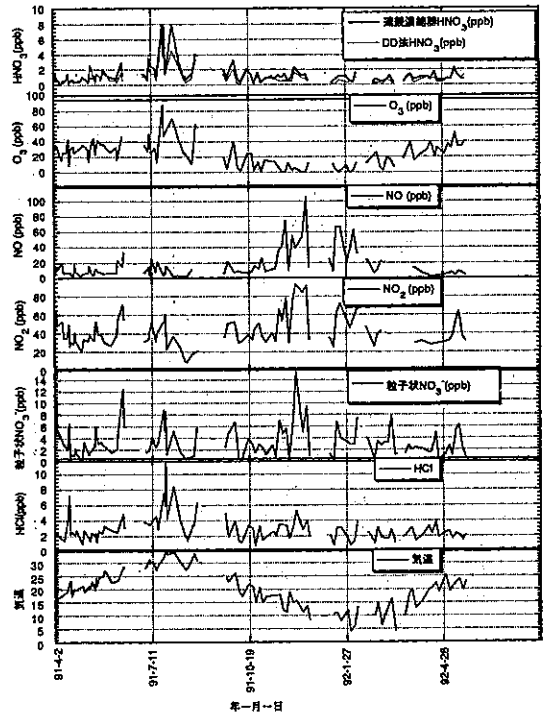


図3 各汚染質の濃度変化

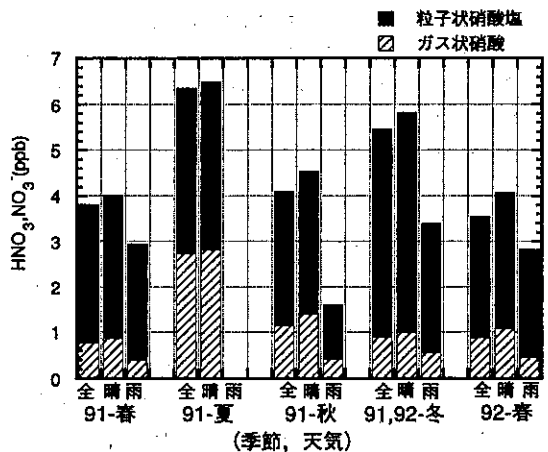
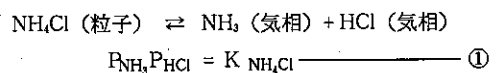


図4 ガス状及び粒子状硝酸塩の季節別濃度変化

が、Allenらによって指摘された次の解離平衡を考慮すれば説明する事ができる。



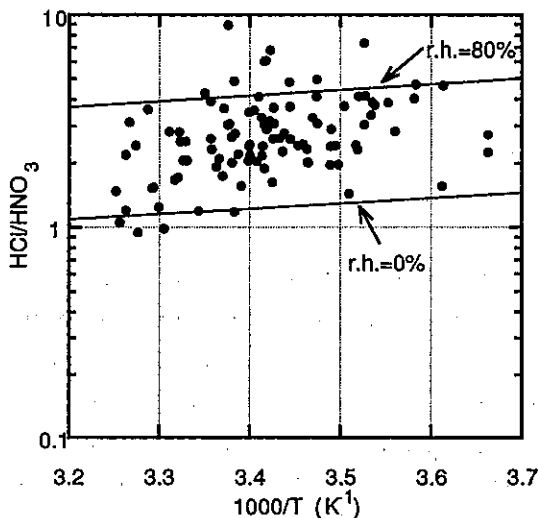
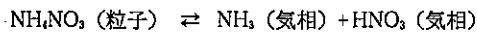


図5 大気中での硝酸と塩化水素の比



$$P_{\text{NH}_3} P_{\text{HNO}_3} = K_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \quad \text{②}$$

ただし、Pは各成分の分圧である。

①、②の比を取ると、

$$P_{\text{HCl}}/P_{\text{HNO}_3} = K_{\text{NH}_4\text{Cl}}/K_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$$

が得られる。塩化アンモニウムと硝酸アンモニウムの解離定数の値は同程度であり、温度依存性も似通っている。従って $K_{\text{NH}_4\text{Cl}}/K_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ の値は大きく変化することはない、塩化水素と硝酸の濃度の間には近似的な比例関係が成立することが理解できる。さて、硝酸アンモニウムと塩化アンモニウムはいずれも潮解性であり、湿度が高くなると溶液になり、各成分の分圧は低下する。このことを考慮にいれた理論を用いると $K_{\text{NH}_4\text{Cl}}/K_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ は図5の実線の様になる。

プロットしてある点は $P_{\text{HCl}}/P_{\text{HNO}_3}$ の実測値である。Allenらの結果では実測値の理論値からのずれは温度と共に大きくなり、実測値は理論値の1/10程度にまで低下している。一方、筆者らのデータは温度の全範囲で実測値は理論値とはほぼ一致しており、気相と粒子相の間の平衡が常に成立していることを示している。

ところで、 HCl/HNO_3 の値の平均値はおおよそ3であるが、これは雨水の酸性化を考える際には重要な意味を

持っている。従来は雨水の酸性化は硫酸と硝酸を中心に考えられてきたが、塩化水素についても硝酸と同じ様に考慮しなければならないことを示している。

4 まとめ

大気中の総硝酸塩中にガス状硝酸が占める割合は雨天日には晴天日の半分以下であった。また、大気中の塩化水素濃度は硝酸濃度の約3倍であり、雨水の酸性化には大きな寄与をしていることが予想される。

連続濃縮器とディニューダーディファレンス法はおおむね良い一致を示した。

参考文献

- 1) Forrest J. et al. : Determination of atmospheric nitrate and nitric acid employing diffusion denuder with a filter pack. *Atmos. Environ.*, 16, p.1473 (1982).
- 2) 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.
- 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1990, p.48.
- 4) 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—粒子の影響について—, 東京都環境科学研究所年報1991, p.29.
- 5) Allen A.G. et al. : Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols. *Atmos. Environ.*, 23, p.1591 (1989).
- 6) Stelson A.W. et al. : A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. *Atmos. Environ.*, 13, p.369 (1979).
- 7) Pio C.A. and Harrison R. M. : The equilibrium of ammonium chloride aerosol with the gaseous hydrochloric acid and ammonia under tropospheric conditions. *Atmos. Environ.*, 20, 1243 (1986).

Measurement of Gaseous Nitric Acid and Hydrochloric Acid
in the Atmosphere Using a Continuous Concentrator

Keiko Kurita and Kazuyuki Aoki

(Abstract)

Atmospheric concentrations of HNO_3 and HCl have been measured in Tokyo, Japan, in the period from April 1991 to May 1992, employing the continuous concentrator(CC) developed by the authors. The obtained data of HNO_3 were compared with the concentrations of HNO_3 simultaneously measured by a denuder difference method(DDM). The average concentrations of HNO_3 and HCl were 0.86ppb and 2.20ppb respectively. Seasonal variations of total nitrates were not great. But the relative concentration of HNO_3 in total nitrates was high in summer and low in winter.

Comparison of the results obtained by CC and DDM shows a good agreement. The linear regression is as follows.

$$(\text{CC}) = 1.21 \times (\text{DDM}) + 0.164 \quad R = 0.938$$

The concentration of HNO_3 and HCl are highly correlated. The ratio (HCl/HNO_3) is almost 3 and it is in agreement with the ratio calculated from the equilibrium constants.