

# 連続濃縮器と隔膜式拡散スクラバーの比較 —硝酸、塩化水素、アンモニアの測定—

栗田 恵子 青木 一幸

## 要 旨

多孔質 P T F E を用いた隔膜法の拡散スクラバーと筆者らが開発した連続濃縮器との比較を行った。その結果、塩化水素とアンモニアの測定値はほぼ一致したが、硝酸については一致しなかった。これは隔膜法における硝酸のブランク値の変動が大きかったためであり、その原因は隔膜内での硝酸アンモニウムの凝縮であると推定される。

Comparison of Porous Membrane-based Diffusion Scrubber and Continuous Concentrator

Keiko Kurita and Kazuyuki Aoki

## Summary

Atmospheric concentrations of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{NH}_3$  have been measured by using Diffusion Scrubber employing a porous fluorocarbon membrane (D.S.) and Continuous Concentrator (C.C.). The concentrations of  $\text{HCl}$  and  $\text{NH}_3$  by both methods show good agreement. But the concentrations of  $\text{HNO}_3$  do not agree as the blank values of  $\text{HNO}_3$  by D.S. show significant variations. Reasons for the high blank values and the variations are discussed. It could possibly be due to condensation of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  formed by the reaction of gaseous  $\text{NH}_3$  and  $\text{HNO}_3$  inside the porous fluorocarbon membrane of D.S..

## 1 はじめに

環境大気中には、ガス状の硝酸や塩化水素と、粒子状の硝酸アンモニウムや塩化アンモニウムとが、平衡混合物として存在しており、ガスから粒子への、あるいはその逆の変化が絶え間なく起っている。したがって、硝酸や塩化水素ガスの濃度を、粒子の影響を受けることなく測定するためには、瞬時にガスと粒子を分離する工夫が必要である。現在広く用いられている方法はディニューダー法であるが、これは試料空気を吸収試薬をコーティングした円管の中を通し、ガスのみを内壁に捕捉し、粒子を素通りさせるという方法であり、粒子はガスに比べて拡散係数が小さいので内壁の所まで拡散できない事を利用している。

ディニューダー法は最初はバッチ測定で用いられた<sup>1)</sup>が、その後吸収試薬として液体を用いた連続測定向き

に改良したものが現れた<sup>2)</sup>。これはイオン交換膜あるいは多孔質の P T F E 膜を隔膜として、試料空気の通路と吸収液の通路とを分離するというものである。

一方筆者らは、隔膜を用いずに垂直の円管の内壁に 20  $\mu$  程度の薄膜状の吸収液を下から上へ向かって流す方法を考案し、硝酸や塩化水素の測定法として実用化した<sup>3,4,5)</sup>。この方法の特長は、

①ガスが隔膜の影響を受けずに吸収液に吸収される

②管の中の吸収液の量が少ないので応答が速い

の 2 点にある。これはディニューダー法の一つであるが、特に連続測定に向けた方法なので、筆者らはこれを連続濃縮器と呼んでいる。

この方法と既存の方法との比較は、既にディニューダーディファレンス法との比較を行っており、大略一致するという結果を得ている<sup>6)</sup>。しかし、隔膜法との比較は

まだ行っていない。そこで今回は隔膜法との比較について報告する。今回の比較実験は、環境庁の委託調査（浮遊粒子状物質総合対策検討に係る環境調査）で隔膜法を使用する機会があったので、それを利用して行ったものである。

## 2 実験

### (1) サンプルング

測定は環境科学研究所（東京都江東区新砂）5階の棟北側のベランダで行った。測定期間は1994年7月25日9:00から7月29日18:00までであった。測定は3時間の周期で行い、試料はフラクションコレクターによって採取した。

連続濃縮器を用いたサンプリング系を図1-(a)に示した。この連続濃縮器の動作および構成は既報<sup>4)</sup>と同じなので省略する。吸収液送液量はほぼ $60\mu\text{l}/\text{min}$ 、試料空気流量は $1.2\text{ l}/\text{min}$ で捕集を行った。採液量は吸収液採取前後の採液瓶の重量から求めた。

隔膜法でのサンプリング系を図1-(b)に示した。吸収管の管壁に吸収液を保持するために多孔質PTFEチューブ（住友電工社製ポアフロンチューブ内径4mm 外径5mm 気孔率79%）の内管とガラス管（内径6.6mm 外径9mm 長さ50cm）の外管の二重構造になっておりその間に吸収液が満たされている<sup>7)</sup>。試料空気は隔膜（多孔質PTFEチューブ）の内側を上から下へ流れ、その間にガス成分は管壁に拡散し、隔膜を通過して外側の吸収液に捕集される。吸収液はタンクから落差により吸収管に供給される。タンクと吸収管は環境庁から支給されたものをそのまま用いた。測定サイクルは吸収管の洗浄（2回）、ブランクの採取、通気、吸収液の採取からなっているが、これはシーケンスコントローラー（オムロン SP20）によって自動的に行うようにした。タイミン

グチャートを図2に示した。1サイクルは3時間であるが、ここには電磁弁やポンプの動作が変化する0-700秒までを示してある。1サンプルの吸収液量はほぼ $5.1\text{ ml}$ 、試料空気流量は $0.94\text{ l}/\text{min}$ であった。

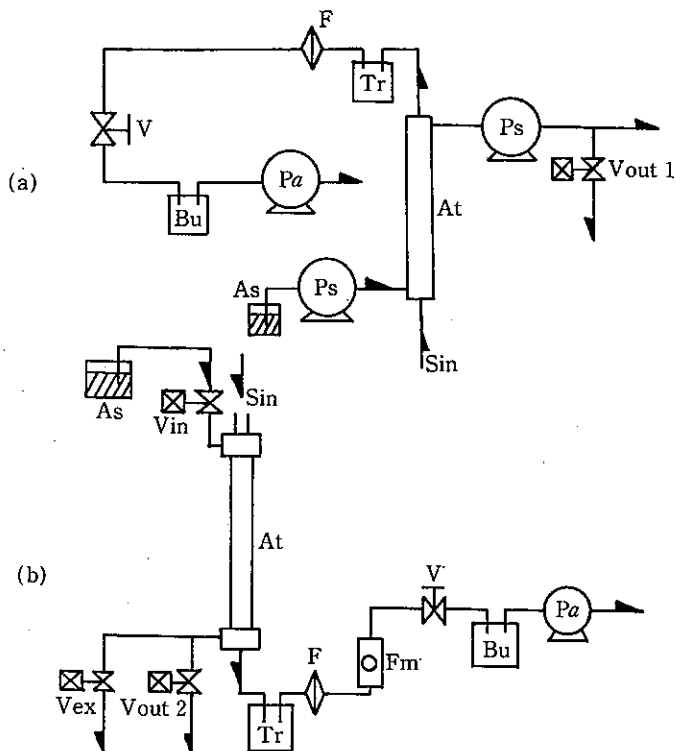


図1 (a) 連続濃縮器と (b) 隔膜法の装置図

- |           |                           |
|-----------|---------------------------|
| As: 吸収液   | Sin: 試料空気導入口              |
| At: 吸収管   | Tr: トラップ                  |
| Bu: バッファー | V: ニードルバルブ                |
| F: フィルター  | Vin: 吸収液入口電磁弁             |
| Fm: 流量計   | Vout 1, Vout 2: 吸収液採取用電磁弁 |
| Pa: ガスポンプ | Vex: 吸収液廃液用電磁弁            |
| Ps: 送液ポンプ |                           |

連続濃縮器は連続的に吸収液を採取できるように運転されたが、隔膜法の吸収管の洗浄及びブランクの採取の

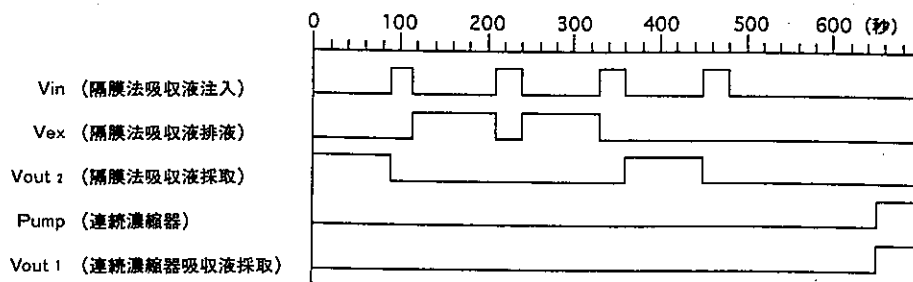


図2 タイミングチャート

ための11分間は吸収液の採取を中断し、隔膜法と試料のサンプリング時間を一致させた。なお連続濃縮器は連続運転を行っているため隔膜法におけるブランクに相当するものはない。

吸収液は両方式ともイオン交換水を用い、吸収液のタンクへの補給は1日1回、8:00から9:00の間に行った。

## (2) 分析

採取した吸収液の分析は、すべてイオンクロマトグラフ装置 (Dionex 4000i) を用いて行った。サンプルループは陰、陽イオン共に148 $\mu$ lを用いた。分析条件は陰、陽イオンについてカラムとしてAG4A+AS4A、CS10を、溶離液として1.5mMNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+1.5mMNaHCO<sub>3</sub>、40mMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Hをそれぞれ用いた。

## 3 結果と考察

### (1) 両測定法の比較

図3、4、5、6に比較結果を示した。塩化水素とアンモニアに関しては、両測定法は比較的良く一致している(HCl:r=0.91、NH<sub>3</sub>:r=0.94)が、硝酸に関しては一致は悪い。今回は基準となる第三の測定法を加えていないので、硝酸の濃度だけを比較しても何れが真値に近いかを公平に判定することは困難である。しかし、硝酸と塩化水素は同じように変化する場合が多いので、塩化水素の濃度から硝酸濃度の妥当性を議論することはできる。両測定法の硝酸の測定値が2 ppb以上開いているのは、7/25 18:00と7/27 6:00であるが、この時、隔膜法はそれぞれ負と正のピークを示しており、連続濃縮器は反対に正と負のピークを示している。この時の塩化水素の測定値は、両測定法とも正と負のピークを示していることから判断すると、連続濃縮器の方が真値に近いと言える。

### (1) 隔膜法のブランク値について

隔膜法の7/25 18:00の硝酸の濃度は塩化水素の濃度との間に矛盾があるばかりでなく、負の値を示しているという点からも異常である。このような負の値は全部で7個あるが、何れも対応するブランク値が高い。これに対して、7/28 6:00から7/29 18:00までの13個のブランク値は0であるが、この間は硝酸濃度と塩化水素濃度との間に矛盾は無く、連続濃縮器との相関も良い。これは隔膜法の高いブランク値とその変動が誤差の原因とな

っている事を示している。

次に硝酸以外のブランク値を見てみると、アンモニアのブランク値が硝酸と同様に高く変動も大きい。しかし、アンモニアは濃度が高いのでその影響は小さい。これに比して塩化水素のブランク値は低い。硫酸塩は今回の測定項目には入っていないが、ブランク値はほとんど0であった。

では、硝酸のブランク値が高くなる原因は何であろうか？ タンクの中の吸収液が原因でないことは明かである。何故ならば、吸収液は1日1回補給しているが、ブランク値はこれとは独立に変動しているからである

(図3)。そうすると残る吸接管が原因ということになる。吸接管が試料空気によって汚染され、それがブランク値を高くしていると考えられる。では、なぜ硝酸塩とアンモニアのブランク値が高く、塩化物と硫酸塩のブランク値が低いのであろうか？ これは試料空気中のガス(硝酸、アンモニア)が原因であるとしなければ説明できない。もし、ガスでなく粒子が原因だとすると、粒子中に多量に存在する塩化物と硫酸塩のブランク値も高くなるはずだからである。

ガス状の硝酸とアンモニアがブランク値に影響するメカニズムは次のように考えることができる。アンモニア、硝酸、水蒸気から成る系は、湿度が低い時にはガスのみ均一系であっても、湿度が高くなると硝酸アンモニウム水溶液の相が出現する。この時の気相のアンモニアと硝酸の濃度積は温度と湿度で定まる一定値を取る。

$$[\text{NH}_3] \cdot [\text{HNO}_3] = K$$

Kの値は湿度が高いほど小さくなり、湿度が98%の時の濃度積は乾燥時の1/100程度であると言われている<sup>9)</sup>。これは高湿下では大部分の硝酸アンモニウムは気相から液相に移行するということである。隔膜式の拡散スクラバーにおいては、隔膜は吸収液に接しているのでこの部分の湿度は100%近くに達しており、ガス状の硝酸とアンモニアがここを通過する際に硝酸アンモニウムの溶液が液滴となって凝縮する可能性は十分考えられる。硝酸が吸収液に吸収される速度は硝酸の濃度に比例するが、硝酸が硝酸アンモニウムの液滴になる速度は硝酸とアンモニアの濃度積に比例する。したがって、アンモニアの濃度が高いほど隔膜が硝酸アンモニウム溶液の液滴で汚染される可能性は高くなると予想される。実際、7/28 6:00から7/29 18:00までのブランク値は0であるが、

この期間のアンモニアの濃度は比較的低くなっている。同様のことは塩化アンモニウムについてもいえるが、塩化物イオンのブランク値が高くないのは、塩化アンモニウムの方が湿度の増加に対して硝酸アンモニウムほど濃度積が小さくならない（凝縮しにくい）ためと考えることができる<sup>10)</sup>。

#### 4 まとめ

多孔質PTFEを用いた隔膜法の拡散スクラバーと筆者らの開発した連続濃縮器との比較を行った。その結果、塩化水素とアンモニアの測定値はほぼ一致したが、硝酸については一致しなかった。その原因は隔膜法におけるブランク値の変動が大きいことにある。

なお、本研究の一部に環境庁の委託調査データを用いているが、この報告は環境庁の見解を反映するものではない。

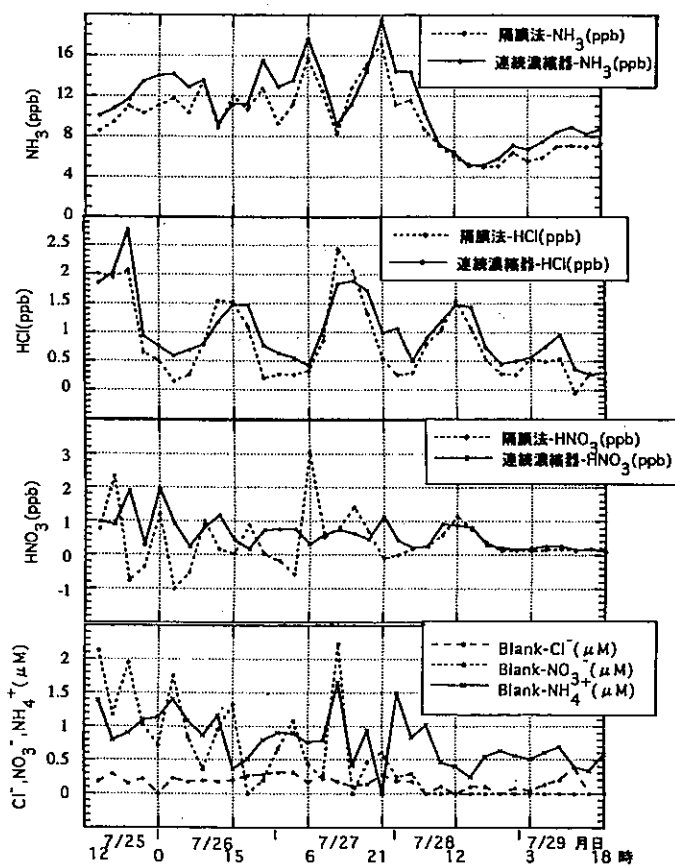


図3 各汚染物質の濃度変化

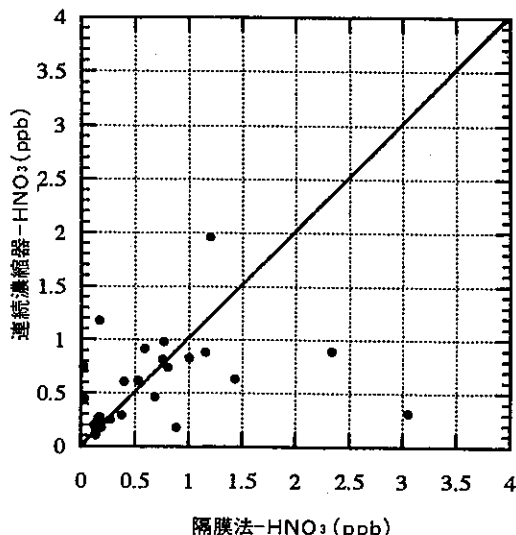


図4 HNO<sub>3</sub>-連続濃縮器，隔膜法比較

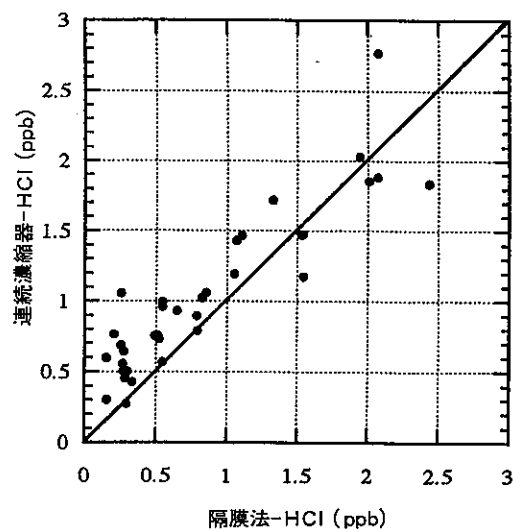


図5 HCl-連続濃縮器，隔膜法比較

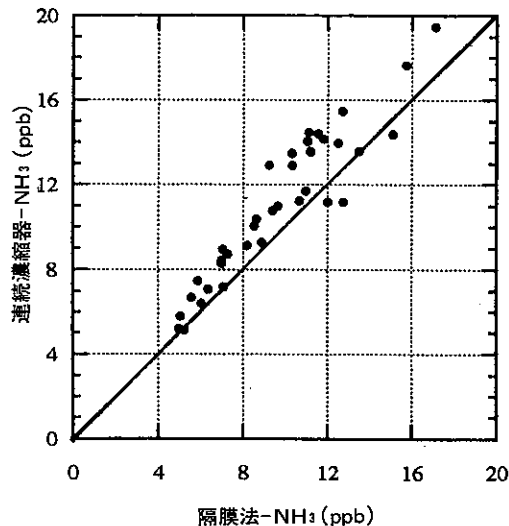


図6 NH<sub>3</sub>-連続濃縮器，隔膜法比較

## 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) Dasgupta P. K. et al. : Porous Membrane-based Diffusion Scrubber for the Sampling of Atmospheric Gases. *ANALYST*, **111**, p. 87(1986).
- 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) 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.
- 5) 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.
- 6) 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と塩化水素の測定—野外測定について—、東京都環境科学研究所年報**1992**, p.308.
- 7) 田中茂ら：拡散スクラバーとイオンクロマトグラフィーを用いた大気中の微量酸性塩基性ガス (HCl, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>) の自動連続同時測定装置の開発、環境と測定技術、**21**, p.13(1994).
- 8) Allen A. G. et al. : Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols. *Atmos. Environ.*, **23**, p. 1591(1989).
- 9) 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).
- 10) 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**, p. 1243(1986).