

# 連続濃縮器による大気汚染物質の自動測定

栗田 恵子 青木 一幸

## 要 旨

拡散ディニューダーは大気中の硝酸ガスの測定に広く用いられている。我々は吸収剤として液体を用いた新しいタイプの拡散ディニューダーを開発した。このディニューダーは大気中の多くの水溶性のガス成分を捕集することができ、連続測定も可能である。今回は自動運転を目的として粗大粒子カットフィルター、サンプルのコレクターとイオンクロマトグラフでの自動分析のための制御装置を製作した。粗大粒子カットフィルターの使用により、粗大粒子の妨害は3%以下に減らすことができた。コレクターはポリプロピレンチューブ（内径2mm、外径4mm）でできている。1試料が0.5mlの場合、100mの長さのコレクターで最大500個の試料を捕集できる。試料のイオンクロマトグラフ分析は自動的に行われる。このシステムにより、大気中の硝酸ガスの測定が10分間隔で可能である。

キーワード：拡散ディニューダー、硝酸、イオンクロマトグラフ分析、自動運転、サンプルコレクター

## Automated Measurement of Air Pollutants by Continuous Concentrator

Keiko Kurita and Kazuyuki Aoki

### Summary

Diffusion denuders are widely used for measurements of atmospheric nitric acid. We have developed a new type of diffusion denuder with liquid effluent. This denuder can collect many kinds of water soluble components in the atmosphere and can measure continuously. In this report, for automated operation, an eliminator of coarse particles, a liquid sample collector and a controller for automated analyses with an ion chromatography have been specially designed and tested. By using the eliminator of coarse particles, the percentage of the interference with that becomes lower than 3%. The liquid sample collector consists of a polypropylene tube (2mm i.d.x4mm o.d.). The 100m long collector can store maximum of 500 samples when one sample is 0.5ml. The ion chromatographic analyses of the samples are automatically carried out. By using this system, measurements of atmospheric nitric acid are possible with a minimum interval of 10min.

Keywords : diffusion denuder, nitric acid, ionchromatographic analyses, automated operation, sample collector.

### 1 はじめに

硝酸は温度や湿度に依存して粒子とガスの間を行き来

する。このため大気中の硝酸ガスの測定においては粒子とガスの素速い分離が必要である。拡散ディニューダー

はこの目的のために有効であるが、従来の固体の吸収剤を吸収管の内壁にコーティングしたものは操作が煩雑であり、また連続測定が困難である。そこで、これらの問題を解決するために吸収剤として液体を用いた拡散ディニューダーが開発された<sup>1)</sup>。これは垂直に立てたガラス管の内壁の上から下へ吸収液を、下から上へサンプルガスを流し、ガス中の可溶性成分を吸収液に捕集するものである。我々は1987年に低濃度NO<sub>2</sub>測定器の開発において吸収液とサンプルガスを共に下から上へ流す並流方式の吸収管を提案した<sup>2)</sup>。この方式は乱流域で使用することを想定したものであるがその後、層流域でも使用できることがわかりディニューダーとしても使用できるようになった<sup>3)</sup>。層流域での管内の流れの検討やこれを用いた硝酸ガスの野外測定結果などについては既に報告している<sup>4)</sup>。今回はこの装置を各地の測定点に設置し、測定することを想定し、1ヶ月程度メンテナンスフリーで稼働できるようにするために、粗大粒子に対する対策と液体試料を捕集するためのチューブコレクターを考案し実用化したので、これらについて報告する。

## 2 実験

連続濃縮器は既報<sup>3)</sup>のもので吸収管は石英製のもの(内径2mm,長さ82cm)を用いた。

特記しない限り、ガス流量1.2ℓ/min,液流量0.05ml/minでの実験結果である。

### (1) 粒子の発生

ゼロガスは図1に示す通り、室内空気をコンプレッサー(C)を通してシリカゲルで除湿し、フィルター(CKD-FR-7170)で粒子を除去したものを用いた。粒子の発生は振動オリフィスを用いたエアロゾル発生装置(TSI-3450)を用い、これに硝酸カリウムの水溶液を供給して、単分散の粒子を発生させた。生成粒子の粒径は水溶液の濃度により変化させ、これにより粒径5.5~12μの粒子を得た。このようにして得られた粒子を<sup>85</sup>Krを用いた中和器(TSI-3054)を通して電気的に中和した後、実験に供した。粒径は導管内でスライドガラス上に捕集し顕微鏡で確認した。粒子濃度は2mm径のガラス管(5cm)を通して石英フィルター(アドバンテック東洋QR100)に実験中の連続濃縮器と同じガス流量で一定時間採取したものを水に抽出した後紫外可視分光光度計(島津MPS-5000)で210nmで定量した。

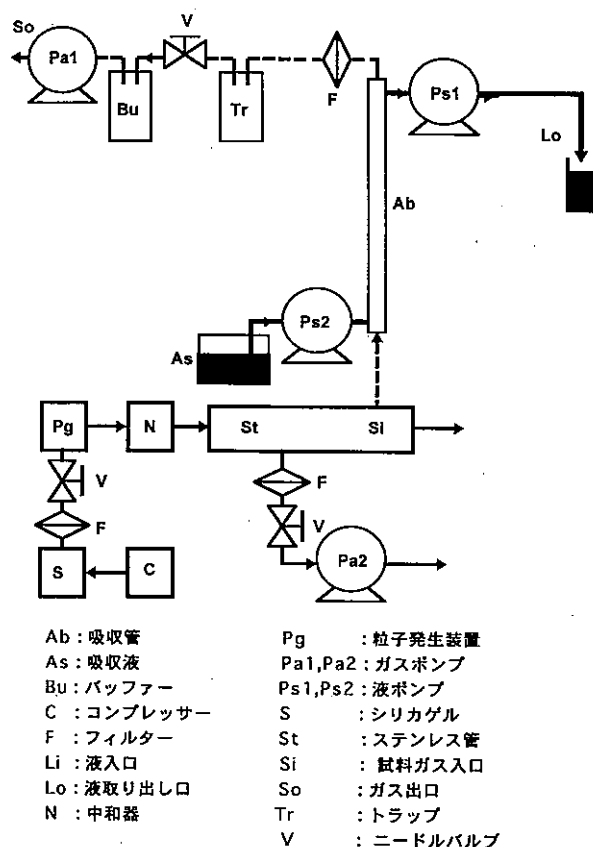


図1 粒子実験装置

### (2) 粒子の影響を調べる実験

上述のように発生させた粒子を内径10cm,長さ80cmのステンレス管に導き連続濃縮器に導入した。連続濃縮器で得られた試料は210nmで定量し、フィルター捕集から得られた濃度との比率を取って粒子妨害率を算出した。妨害の流量の依存性を調べる実験はガス流量0.92~2.01ℓ/min,液流量0.05~0.23ml/minの範囲で粒径5.5μの粒子を用いて行った。また粒径依存性については5.5~12μの粒径範囲でガス流量1.2ℓ/min,液流量0.2ml/minおよび0.08ml/minで行った。

### (3) 粗大粒子カットフィルターを付加した実験

連続濃縮器を2台使い、一方には図5に示す粗大粒子カットフィルターを吸収管のサンプルガス入口につけて並行して運転し、大気成分の採取を行い、この試料をイオンクロマトグラフ(Dionex-2000i)で分析し、各成分濃度を測定した。またこの際、フィルターに採取した大気中のナトリウム塩を水に抽出し、同時にイオンクロマトグラフで分析した。

### (4) 大気中の粒子の粒径分布

光学式粒径分布測定装置(PMS社LASAIR310)を用いて調べた。また粗大粒子カットフィルターの性能もこれを用いて調べた。

(5) チューブコレクター中の隣接するサンプルが混じり合わないことの確認

試作したチューブコレクターに100 $\mu$ Mの硝酸カリウム水溶液と水を交互にあるいはそれぞれを各5回程度連続で導入した。これをイオンクロマトグラフで分析した。

### 3 結果と考察

#### (1) 粒子妨害率

粒子の影響の粒径依存性を調べた結果を図2に示す。このように粒径の増大に伴い、粒子の捕集率が急増するのはサイクロンやインパクター等の慣性効果による粒子の捕集の一般的傾向である。この図から液流量が0.2ml/minの場合8 $\mu$ mで5%程度の妨害が見られたが、液流量を0.08ml/minに減少させると10 $\mu$ mでも5%以下の妨害であることがわかる。また図3からも明らかであるが、液流量が増すと粒子捕集率が増加している。これは液流量の増加により液膜の厚みが増加し、それに伴い、液膜の不均一性が増加するために慣性効果による粒子の捕集が大きくなるためと考えられる。

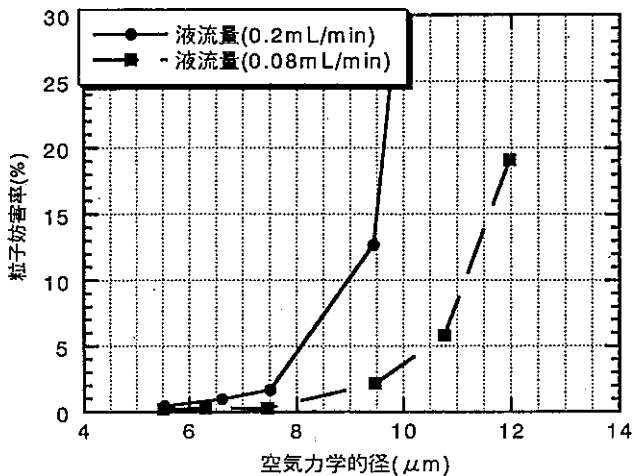


図2 粒子妨害率 (粒径依存性)

図4は粒子の妨害率が最小となる最適ガス流量が存在することを示している。一般に慣性効果による粒子の捕集率はガス流量の増加とともに増加する。最適ガス流量より右側の領域はこの様な傾向と一致している。しかし左側の領域ではガス流量の減少により、液膜を保持する

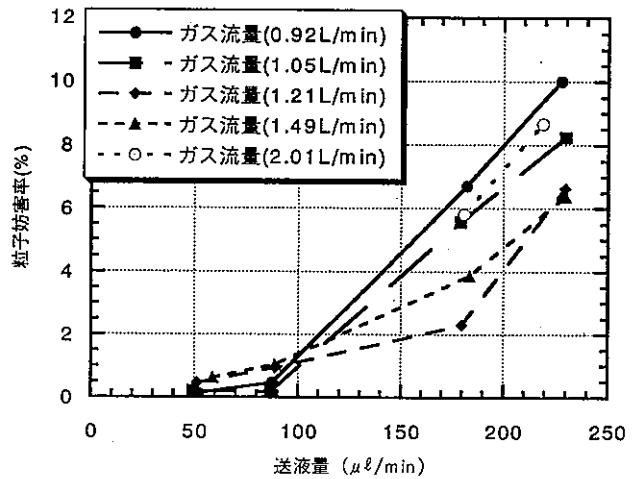


図3 粒子妨害率 (送液量依存性)

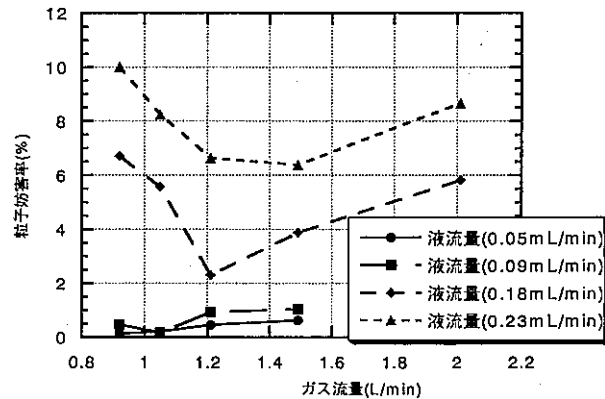


図4 粒子妨害率 (ガス量依存性)

ためのガスからの摩擦力が減り、液膜の厚みの不均一性が増加したため粒子の捕集率が増加していると考えられる。また、液流量が減少するとこれを保持するためのガスからの摩擦力は少なくても良いため最適ガス流量も低流量側に移行している。

#### (2) 粗大粒子カットフィルター

上述したように連続濃縮器を標準の条件(ガス流量1.2 l/min、液流量0.05ml/min)で稼働させた場合、粗大粒子は10%程度の妨害がある。また、これを長期間連続で稼働するとサンプル入口部分に粒子が付着してくるのが観察できる。これらを解決するため図5に示すような粗大粒子カットフィルターを試作した。粗大粒子の除去には従来からサイクロンが用いられているが、この方式では時間の経過と共に粒子が内部に蓄積される欠点がある。そこでサンプルガスから分離した粒子が系外に排出され

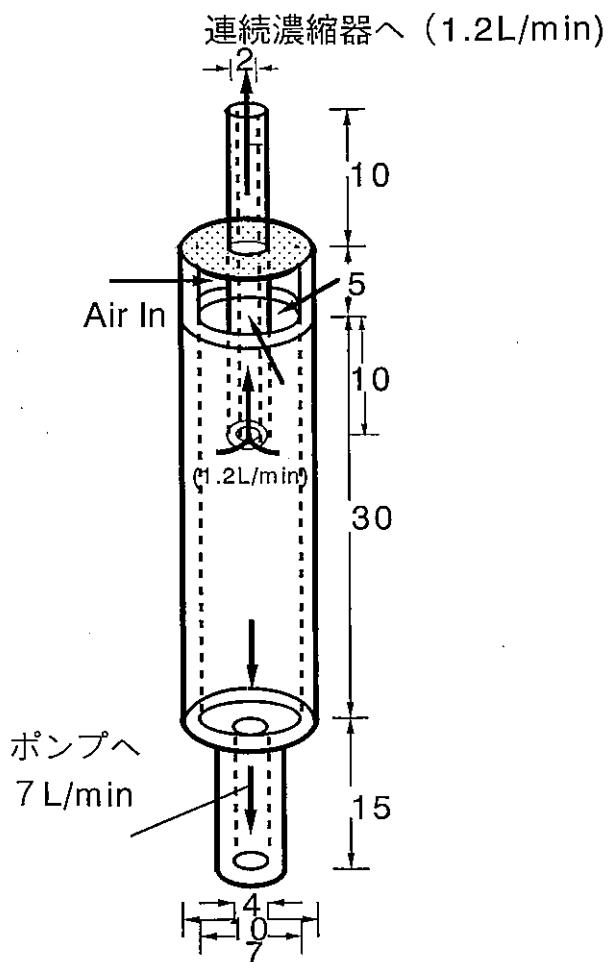


図5 粗大粒子カットフィルター

内部にはとどまりにくい方法を考案した。この方式では入口から入った空気の大部分は下方に流れ、その一部が180度方向を変え吸引管に入る。この時大きな粒子は慣性効果により下方に流れ去り、内部にとどまらないよう

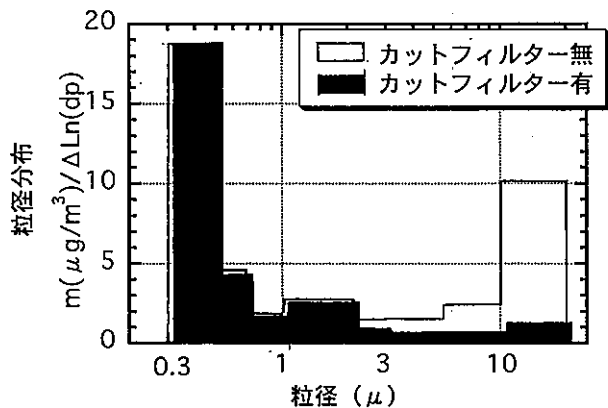


図6 大気粒子粒径分布

になっている。

図6にこの除去具の性能を実大気中の粒子に対して調べた結果を示す。5~10μより大きい粒子は除去されていることがわかる。

(3) 粗大粒子カットフィルターの効果

次にこれを連続濃縮器に取り付け実大気の測定を行った結果を図7, 8に示す。

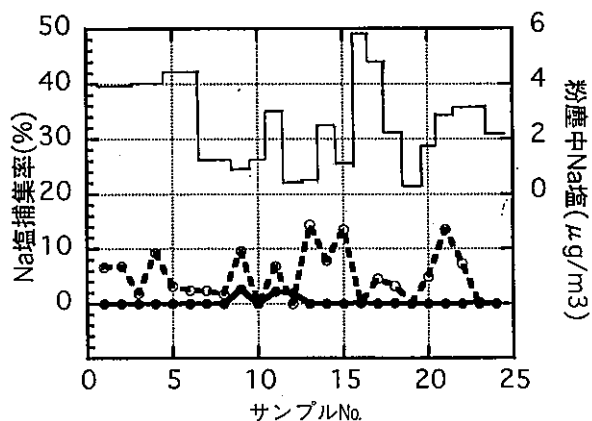


図7 Na塩捕集率(カットフィルター有無)

図7はナトリウム塩の測定結果である。左側のY軸は粗大粒子カットフィルターの有無によるNa塩の捕集率を丸印と破線および実線で、右側のY軸はフィルター捕集による大気粉塵中のNa塩の量を水平の実線で表している。吸収管からのナトリウムの妨害を避けるため吸収管としてガラスではなく石英のものを用いた。ナトリウムは気相には存在せず、粒子中に主に粗大粒子として存在するので、この捕集率は粗大粒子の妨害率を表していると見ることができる。これより粗大粒子カットフィルターを用いれば粒子の妨害を3%以下に抑えられること

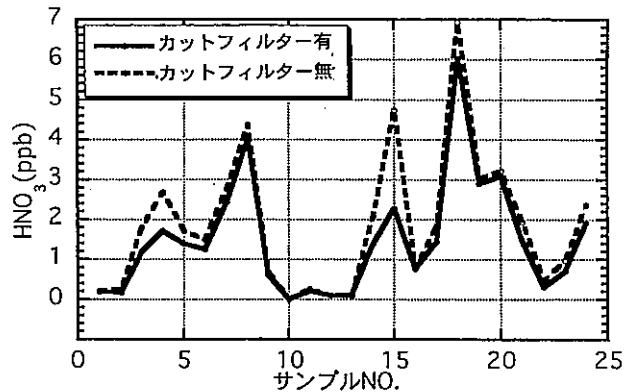


図8 HNO<sub>3</sub>(粗大粒子カットフィルター有無)比較

がわかる。

図8は硝酸ガスの測定結果である。粗大粒子カットフィルターの有無により5~20%の差が生じており、硝酸ガスの測定において粗大粒子の対策が必要であることがわかる。

(4) チューブコレクターの構成

1時間に1個のサンプルを採取し、1ヶ月程度の自動測定を可能とするためには700程度のサンプルを採取できる装置が必要である。しかし市販のフラクションコレクターの最大サンプル数は200程度である。このためサンプル数の増加を目的としてチューブコレクターを考案した。このチューブコレクターの構成を図9に示す。連続濃縮器の試料は吸収液の送液速度の2倍の速度でPs1のポンプにより吸引され、気液混合物として得られる。これをフィルターでろ過するために多孔質テフロンチューブPT(住友電工TB-21)を用いて気液分離を行う。RはPTでの気液分離に必要な背圧を得るための抵抗である。チューブコレクターは内径2mm、外径4mmのポリプロピレンのチューブでできており、1サンプル0.5mlとして700サンプル採取するためには約100mの長さとなる。これにサンプルを導入するために3つのバルブ(V1, V2, V3(高砂電気工業PM-1015W))を用いた。バルブの動作は図9の下方に示した。0~2400秒まではV2のみが開

いており、液のみとなった試料はA点からC点を経て排出される。2400秒にV1が作動し、Dから空気が導入され、DBACの経路が空気で満たされる。V1が閉じた後3000秒までは試料は0~2400秒間と同様にA→Cと流れる。3000~3600秒まではV3が開きV2が閉じて試料はA→B→V3を通してチューブコレクターへ導入される。10分間試料を採取した後、3600秒にリセット信号が入り、1サイクル1時間でこれを繰り返す。試料はAB間の経路の体積に相当する空気を仕切りとして1時間ごとに10分間採取される。

(5) チューブコレクター内でのサンプルの混合

60μLのサンプルループを使用しているイオンクロマトグラフでの分析のための試料量は0.3ml必要であった。チューブの径は試料同士の混合を起りにくくするためには小さい方が有利であるが、長さは長くなって扱いにくい。ここでは内径3mmのチューブに試料0.36ml、空気0.07mlで導入した。この場合持ち運び等による多少の振動では試料同士の混合は起こらない事を確認した。これをイオンクロマトグラフで分析した結果を図10に示す。硝酸カリウム水溶液と水を5回ずつ連続して導入した場合と交互に導入した場合の分析値に差が見られない事からチューブ内への試料の導入や分析時の試料の送出に伴う隣り合った試料同士の混合は起こっていないことを確認した。ただし、試料のチューブ内の移動速度が速すぎるとチューブ内壁に試料が残る場合があるので注意を要する。0.5ml/min程度であれば問題はない。

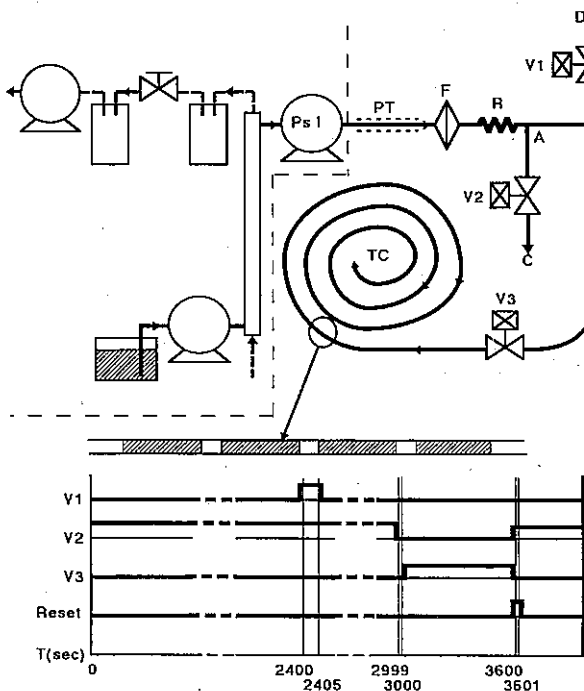


図9 チューブコレクターの構成とタイミングチャート

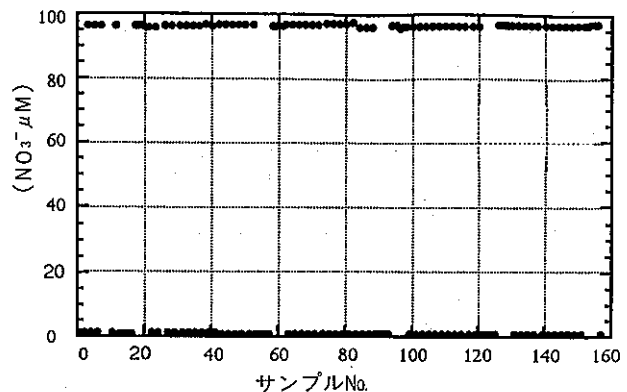


図10 チューブコレクターによるKNO<sub>3</sub>水溶液とH<sub>2</sub>Oの交互サンプリングのイオンクロマト分析結果

(6) サンプル数の限界

テフロン等のプラスチックのチューブに試料と空気を交互に導入していくと200程度の試料の導入後、徐々に試

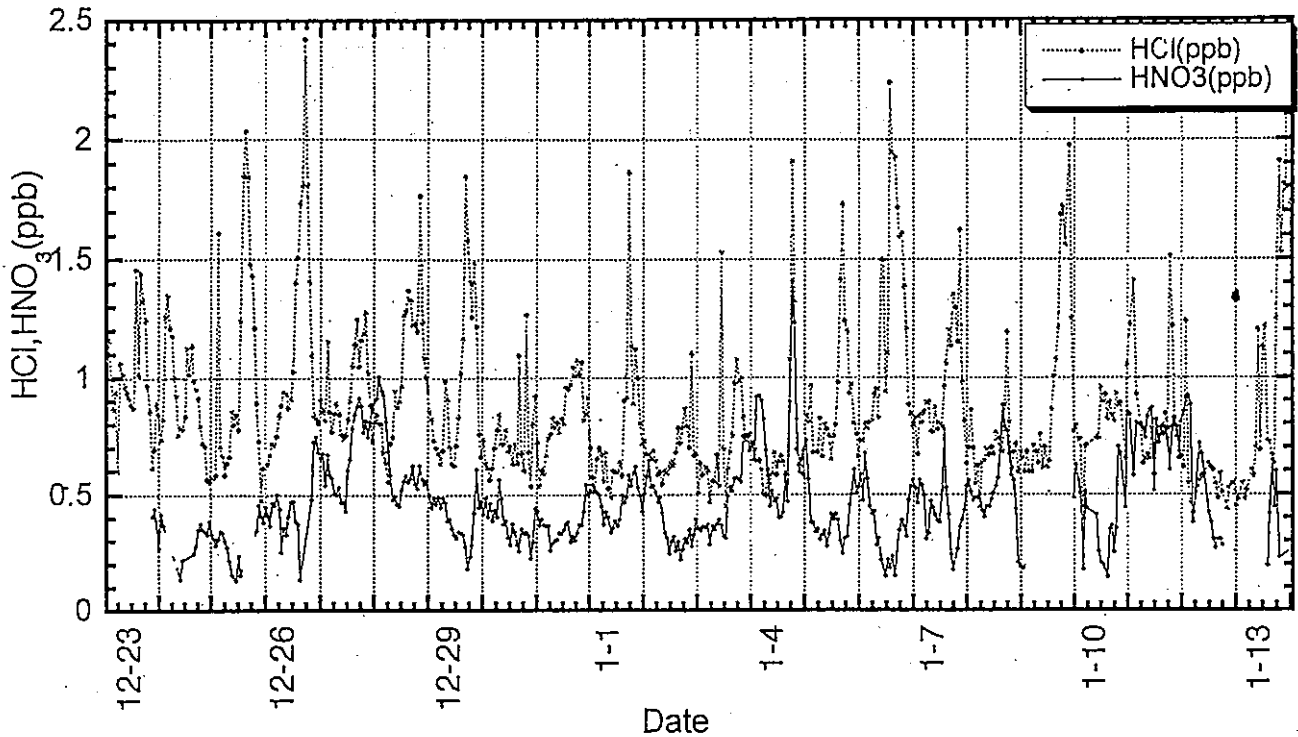


図11 連続濃縮器チューブコレクターによる大気中硝酸ガスと塩化水素ガスの実験  
(1時間間隔)

料の導入が困難になる。これは試料の導入に伴いチューブ内の圧力が上昇するためである。この圧力を解消するためにチューブ全体に振動を与えるようにしたところ、有効であった。また長期間サンプリングを続けると、仕切りとして導入した空気の体積が減少することがわかった。これはチューブ内の圧力上昇に因る見かけの体積の減少のみならず、チューブの壁面の空気の透過量が増加するための実質的な空気量の減少であることがわかった。この空気の透過量はチューブの内部と外部の圧力差、チューブの材質および厚みに依存する。そこで市販されているチューブについて一定の圧力をかけて空気の透過性

を調べたところ、表1に示すような結果が得られた。この結果からチューブの材質としてポリプロピレンを選出した。ポリプロピレンのチューブは内径2mm、肉厚1mmのものを用いた。以上の対策によりサンプル数は少なくとも700までは可能となった。

(7) イオンクロマトグラフによる自動分析

チューブコレクターに採取した試料をイオンクロマトグラフで自動分析するための制御装置を製作した。ポリプロピレンチューブ内の試料はサンプリングポンプによりイオンクロマトグラフのサンプルループに導入される。チューブコレクターのイオンクロマトグラフとの接続部に取り付けたフォトインターラプター (オムロン EE-SPX305-W2A) により試料を検出し、これをサンプリングポンプのon-offの制御に用いた。イオンクロマトグラフの分析開始、分析周期の終了等の制御にはプログラム可能なコントローラ(オムロンSP-20)を用いた。

(8) 測定結果

上述した装置を用いて当研究所において大気中の硝酸ガスおよび塩化水素ガスの実測を行った。図11に平成9

表1 チューブ材質比較表

チューブ材質	Air透過率x1000(単位面積、単位時間、単位圧力、単位厚さあたりの透過空気体積)
PFA	0.83
テフロン(TFE)	1.78
タイゴン	4
ポリエチレン	0.69
ETFE	0.4
硬質ポリプロピレン	0.16

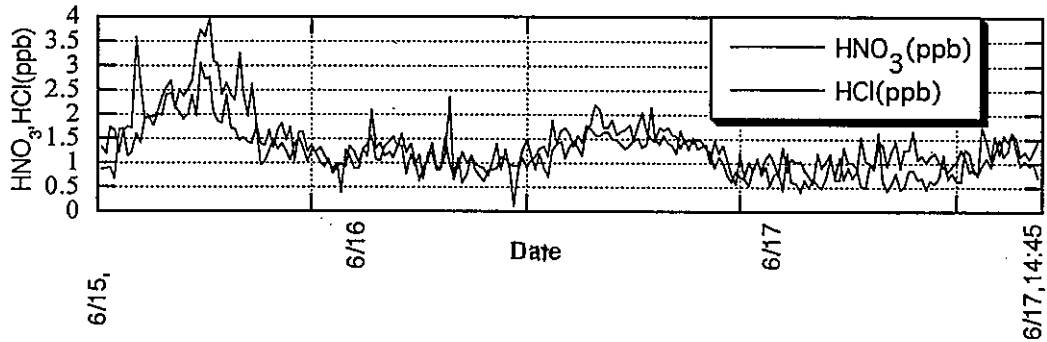


図12 連続濃縮器チューブコレクターによる大気中硝酸ガスと塩化水素ガスの実測

年12月23日から平成10年1月13日まで1時間間隔で測定した結果を、また図12に平成9年6月15日から6月17日まで15分間隔で測定した結果を示す。

#### 4 まとめ

連続濃縮器を長期間自動運転するための改良として、粗大粒子に対する対策およびサンプルの捕集用コレクターとイオンクロマトグラフによる自動分析のための制御装置の試作を行った。この結果、連続濃縮器を用いてほぼ1ヶ月間、捕集用コレクターにサンプリングを行い、実験室に持ち帰り、イオンクロマトグラフで自動分析することが可能である。これにより現在までデータがほとんど得られていない大気中の硝酸の濃度変化を把握できる。

#### 引用文献

- 1) Simon P.K. *et. al.* ; *Anal. Chem.* , **63**, 1237-1242 (1991)
- 2) 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)
- 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.