

ナイロン板を用いた多層平行板デニューダーの検討

Study of Polyamide multiple parallel plates diffusion denuder

岡 憲司*

Kenji Oka※

*大阪府公害監視センター 調査室

Research Section, Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture

はじめに

環境大気中の硝酸ガスや硝酸塩粒子、亜硝酸ガスおよび PAN 等の有機過酸化物は、一次発生源から排出された窒素酸化物が大気中で化学反応して二次的に生成された物であり、それらの挙動把握は NOx 汚染の機構解明の上でも重要な課題である。これらの内、硝酸ガスは環境大気中の代表的な強酸性ガスであり、呼吸器や粘膜等への刺激作用や植物への損傷作用あるいは金属腐食等の器物への影響も大きい。近年、2.5 μm 粒子の人への健康影響が問題となっているが、その主要な成分の一つである二次粒子の生成機構解明や、また酸性雨問題にも重要な成分である。

ppb オーダーで存在している大気中の硝酸ガスの測定法としては、長光路 FTIR や可変同調形ダイオードレーザー吸光度法のような直接的な測定法が開発されているが、現時点では未だ一般的な方法とはいえないようであって、フィルターパック法やデニューダー法が広く用いられている。フィルターパック法は前段に設置したプレフィルターによって粒子状成分を除去した後、後段に適当な試薬を含浸させろ紙を設置し、捕集する方法である。この捕集試薬としては NaCl¹⁾や NaF²⁾が提唱されている。また、材質そのものが硝酸ガスと反応、捕集するポリアミドメンブランフィルター³⁾は試薬コーティングの必要がなく、広く使用されている。著者もガラスファイバーフィルター⁴⁾あるいはウレタンフォーム⁵⁾を用いて良好な結果を得た。しかし、この種のフィルターパック法では粒子除去のための前段フィルターに捕集された硝酸アンモニウム粒子の一部が硝酸ガスとアンモニアガスに解離分解してきて、後段ろ紙に加算捕集されるアーティファクト ナイトレートが指摘されている。それに替わるガス-粒子分離サンプリング法として、両者の分子拡散係数が数オーダーも異なるのを利用するデニューダー法⁶⁾が提唱された。すなわち、内壁に捕集試薬をコーティングしたガラス管に大気を層流で通気させると、ガス成分は分子拡散係数が大きいため、内壁の捕集試薬と反応、捕集されるのに対し、粒子は分子拡散係数が小さいため直進し、管壁に衝突捕集されない。硝酸ガスを対象とするデニューダーのコーティング試薬としては、タングステン酸⁷⁾や含浸ろ紙法の試薬が用いられる。ガラス管内壁に試薬を薄く均一にコーティングするのは熟練を要するが、現在では壁面をサンドブラッシュして容易に均一コーティングできるようにしたガラス管が市販されている。またコーティング操作を要しないポリアミドチューブ⁸⁾や酸化アルミ管⁹⁾の使用も報告されている。

デニューダーは乱流拡散による粒子捕集を避けるため層流で通気させねばならないから、1本の円筒管ではその最大使用流速はほぼ毎分1Lに限定される。その後、Possanzini 等¹⁰⁾は二重管を用いれば更に高流速でも層流が維持されることに着目し、

毎分 20L でのガス-粒子分離に成功した。より小型で高速サンプリングするには三重、四重管と多重管とすればよいが、その製作は容易ではない。しかし、直径が無限大である多重管は多層の平行板でもある事から、多層の平行板を用いたデニューダー¹¹⁾が提唱されている。

本報では 21 枚のポリアミド板を平行に組み立て、その間に 1 mm 高さの空間 20 層を持たせたデニューダー（ナイロン多層平行板拡散デニューダー、以下 NPPD）を製作し、それによる硝酸ガス捕集を検討した。このデニューダーは毎分 20L の捕集流速でも硝酸ガス捕集率が高く、かつ一回毎のコーティングを要せず、再使用、再々使用と繰り返し使用が可能である等の秀でた挙動を有するので報告する。

方 法

1. デニューダー

試作した NPPD は市販のナイロン板（0.5 mm 厚）を 38×50 mm にカットし、その左右両長辺に沿って厚さ 1 mm、巾 3 mm、長さ 50 mm のシリコンシート 4 枚を互いに 9 mm 巾の間隔を空けて並べ、その上へナイロン板を重ね、そして更にシリコンシート 4 枚を間隔を保って並べ……と順次積み重ねた。中間部のシリコンシートはナイロン板のしなりを防ぎ、平行に保つために必要である。当初、ナイロン板の細片によって空隙を保とうと試みたが、固着できなかった。この様にして 21 枚のナイロン板間に 1 mm 高さ×50 mm 流路長×9 mm 巾×3 枚の平行空間 20 層を作成した。そして、その上下両面をガラス板で挟み、更にその全体をテフロンテープで巻き締めた。底部を切除した小型正角形ポリビンをホルダーとして、このナイロン板セットを収納した。全体のサイズは 42×42×120 mm と小型である。

2. 暴露ガスの発生と捕集

(1) 硝酸ガス、塩化水素ガス、アンモニアガスおよび亜硝酸ガスの発生

110 mm 径のガラスファイバーフィルター（アドバンテック、GB100R）＋5%炭酸ナトリウム含浸ろ紙（アドバンテック、51A）＋5%蓚酸含浸ろ紙（アドバンテック、No.51A）を通して清浄化した室内空気を、60%硝酸(液表面積 80cm²)、10%塩酸(同、30cm²) または 2%アンモニア水(同、3cm²) 液面上に通じ、それぞれ硝酸ガス、塩化水素ガスおよびアンモニアガスを拡散発生させた。

同様に清浄化した室内空気を 15%蓚酸含浸ろ紙に通気して蓚酸ガスを昇華・発生させ、それを後段に設置した 20%亜硝酸ナトリウム含浸ろ紙に通気する方法によって亜硝酸ガスを発生させた（Braman ら¹²⁾の方法）。

(2)捕集

NPPD とその後段に適当な捕集試薬をコーティングした環状デニューダー（URG 社、210 mm長、23 mm内径）を接続し、発生させたガスを通気した。後段の環状デニューダーへのコーティング試薬としては、硝酸ガスや塩化水素ガス捕集には 1%フッ化ナトリウム－2%グリセリン/50%エタノール溶液を、アンモニアガス捕集には 1%蔞酸－2%グリセリン/エタノール溶液を、亜硝酸ガス捕集には 3%炭酸ナトリウム－2%グリセリン/20%エタノール溶液を用いた。

捕集率はNPPD捕集量/(NPPD捕集量+環状デニューダー捕集量)より求めた。

3. 抽出、分析

NPPD に 40mL、環状デニューダーには 20mL の純水を各々加え、30 分間、超音波抽出(Blansonic 92)した後、ミリポア HAWP フィルターを通してシリンジろ過した。

NO₃⁻の分析はヒドラジン還元法¹³⁾、NO₂⁻は 1%スルファニルアミド/10%塩酸+1%NEDA 法、Cl⁻はチオシアン酸第 2 水銀法、NH₄⁺はインドフェノール法によった。

結果および考察

1. 理論的予測

(1)ガス捕集

気流が円筒型デニューダー内を層流で流れる場合の理論捕集率は下記の Gormley－Kennedy の式によって与えられる。

$$C/C_0=0.819\exp(-14.627\Delta)+0.0976\exp(-89.22\Delta)+0.0190\exp(-212\Delta)$$

ここで $\Delta=DL/vdRe$ であり、また、C：デニューダー出口濃度、C₀：デニューダー入口濃度、D：ガス拡散常数 HNO₃:0.147cm²/sec)、v＝空気の動粘性係数(0.152cm²/sec)、d:デニューダー管径(cm)、Re：レイノルズ数(=ud/v、但し u：流速(cm/sec)である。上式で Δ が 0.05 以上であれば第 1 項のみで近似できるとされている。一般の大気汚染ガスの中で最っとも小さい分子拡散定数(0.137cm²/sec)を有する SO₂を対象として、捕集率 95%以上、即ち C/C₀<0.05 なる条件は上式より $\Delta>0.191$ である。

断面が円形以外の管に対しては、直径に代えて相当径 δ (=4×断面積/浸辺長)が用いられる。管断面が a×b(cm)の矩形の場合、 $\delta=2ab/(a+b)$ より

$$Re=ud/v=0.219F/(a+b)、但し、F：mL/分、\\ \Delta=DL/vdRe=15DL(a+b)^2/Fab$$

使用した NPPD の各空間(20 層×3 区画、1 区画 0.1×0.9 cmは 0.18 cm径に相当)に均一に空気が流れ、また各空間の縦壁はシリコンシートであり不活性であるが、そこでも捕集されると近似すると、流速 36L/分まで 95%以上の理論捕集率が期待できる。

(2)粒子捕集

本 NPPD において相当径を用いてレイノルズ数を計算すれば、548L/分まで層流(レイノルズ数 2000 以下)が維持され、粒子の乱流拡散捕集は無視できるが、層流化区間長(0.05dRe)による制限も考慮すべきである。

2. 硝酸ガス捕集

(1)捕集率

0.05～0.08 mg/m³ の硝酸ガスを流速 20L/分で 0.5～25 時間、NPPD →NaF コーティング環状デニューダー系に通気し、暴露量と NPPD 捕集量との関係を図 1 に示した。平均 93.8%(91～99%、n=12)の捕集率を示した。これは G. K 式による理論捕集率 97.4%よりやや低いが、空間の縦壁部分に捕集能力がないためであろう。また、暴露量 1.2 mgにおいても高捕集率をなお維持しており、破過量はこれ以上と推定される。これら一連の捕集実験は 3 個の NPPD を使い、順繰りに暴露、抽出を繰り返し、再使用、再々使用して行なわれた。更に一部の NPPD はその後の暴露実験にも使用されたが、10 回目の暴露に際しても高捕集率をなお示した。この様に繰り返し使用できるのが本 NPPD の最大の利点である。

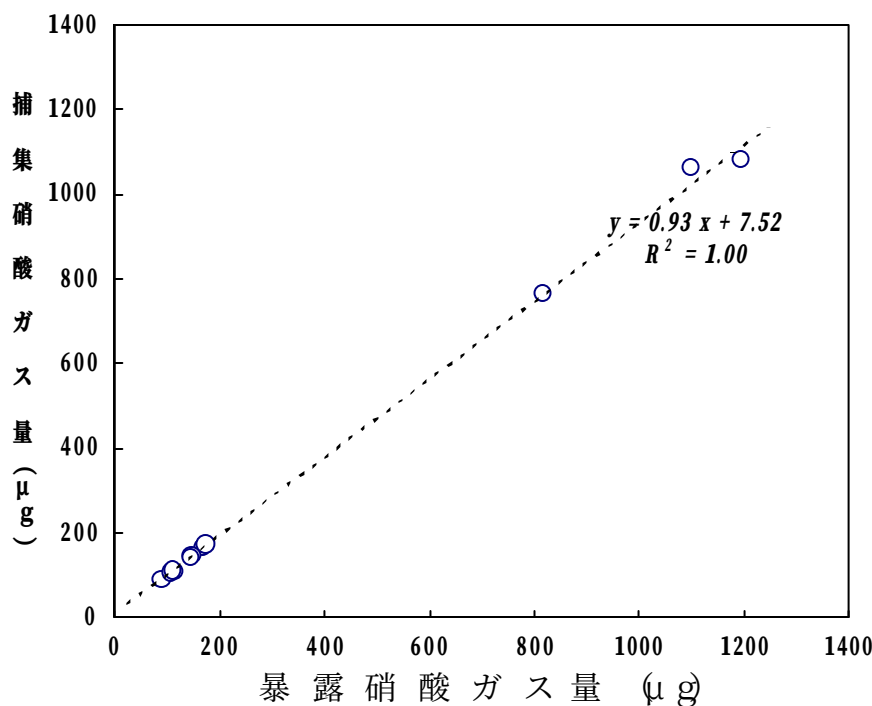
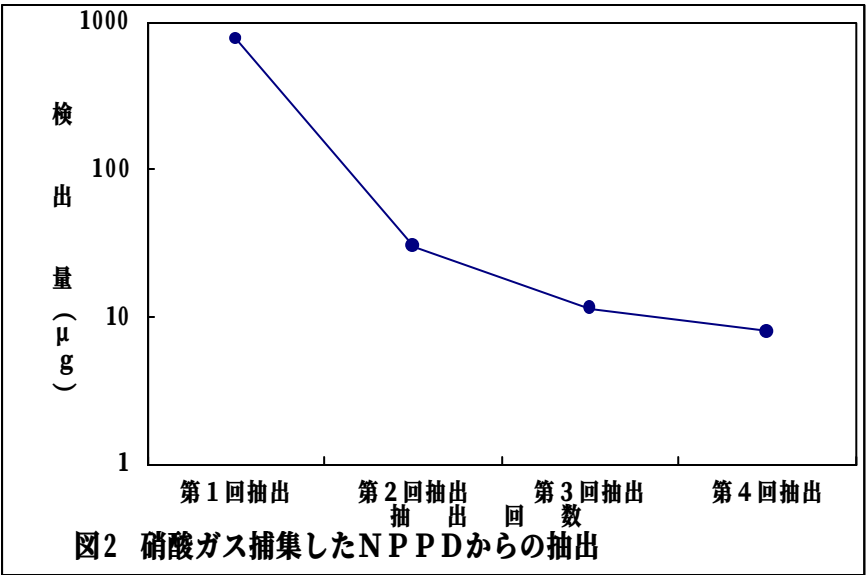


図1 NPPDによる硝酸ガス捕集

(2)抽出率

硝酸ガスを暴露、捕集させた NPPD を所定方法で抽出した後、その NPPD を純水で数回ゆすぎ、その後再び所定方法で抽出する操作を繰り返した結果を図 2 に示した。(1 回目抽出量－2 回目抽出量)/1 回目抽出量より計算した抽出率は 96%であり、30 分間の超音波抽出にやってほぼ完全に抽出されていることを示した。3 回目以降の抽出による検出 NO₃⁻量は数 μg でほぼ一定であり、ブランク値と考えられる。このブランク値は 1 μg/m³ の硝酸ガスを含む大気の数 m³ サンプリングに相当する値であるから、短時間の野外サンプリングへの使用には適さないであろう。



3. 亜硝酸ガス捕集

大気中の硝酸ガス捕集における主要な干渉として①NO₂と水とが表面上で不均一系反応して硝酸と亜硝酸とを生成する反応(2NO₂+H₂O→HNO₃+HNO₂)と②亜硝酸ガスが捕集され、それはサンプリング中にオキシダント等により硝酸へ酸化される反応が挙げられる。ポリアミドフィルターによる硝酸捕集においては①は無視できるが、②は低流速では捕集される¹⁴⁾と報告されている。そこでNPPDとNa₂CO₃コーティング環状デニューダー系に0.1 mg/m³の亜硝酸ガスを流速20L/分で1～2時間通気した結果を表1に示した。NPPDによる亜硝酸ガス捕集率は平均2.4%(1.9～7.2%)と低く、それによる干渉は無視できる。

表1 NPPDの亜硝酸ガス捕集

デニューダー	流速 ×暴露時間	濃度 μg/m ³	捕集量 μg	捕集率 %
①1st NPPD 2nd Na ₂ CO ₃ AD	20L/min ×64min	105	4.1 133.5	3.0
②1st NPPD 2nd Na ₂ CO ₃ AD	22L/min ×87min	68	8.0 130.6	5.8
③1st NPPD 2nd Na ₂ CO ₃ AD	20L/min ×77min	66	7.3 95.0	7.2
④1st NPPD 2nd Na ₂ CO ₃ AD	21L/min ×95min	67	2.7 134.8	2.0
⑤1st NPPD 2nd Na ₂ CO ₃ AD	20L/min ×61min	81	4.6 106.4	4.2
⑥1st NPPD 2nd Na ₂ CO ₃ AD	21L/min ×103min	61	2.5 130.1	1.9

26°C、52～58%R.H.

4. 塩化水素ガス捕集

1 mg/m³の塩化水素ガスを10分～2時間、通気した結果を図3に示した。流速20L/分(図中の黒丸)では、捕集率が平均58%(32～68%、n=15)と低く、またばらつきも大きく、一般にポリア

ミドフィルターについて報告されている結果とは異なった。

NPPDにおいて低捕集率であった原因としては捕集反応速度と破過量が考えられる。捕集速度を遅くした5L/分(図中の白丸)では、暴露量0.15 mg以下での捕集率は平均89%(86～91%、n=4)へと向上が認められたが、捕集量0.1 mg(3 μmol)で破過するようである。ポリアミドによる硝酸ガスや塩化水素ガス捕集は同一のメカニズム(アミド基の—NH₂と酸との反応)によると推定されるが、硝酸ガスの場合には捕集量1.2 mg(16 μmol)でも破過せず、それだけでは説明できない挙動を示している。

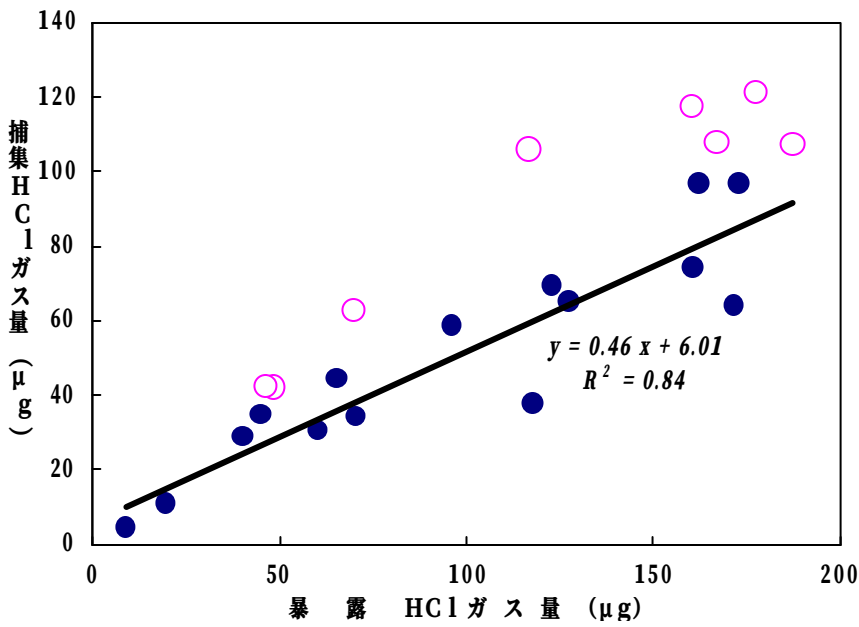


図3 NPPDによるHC捕集

塩化水素ガスをも捕集対象とする場合は捕集速度をより遅くするか、より大きい型のNPPDを用いる必要があるだろう。

5. アンモニアガス捕集

Possanzini ら¹⁵⁾がポリアミドフィルターによるアンモニアガスの一部捕集を報告して以来、同様な結果がMasia ら¹⁶⁾やKarakas ら¹⁷⁾によっても報告され、ポリアミドフィルターの後の蔭酸ろ紙から検出されたNH₄⁺のみをアンモニアガス濃度とする方法では過小評価となるとされている。そこでNPPDについて0.4～1.3 mg/m³のアンモニアガスを20L/分で0.5～2時間、暴露した結果を図4に示した。

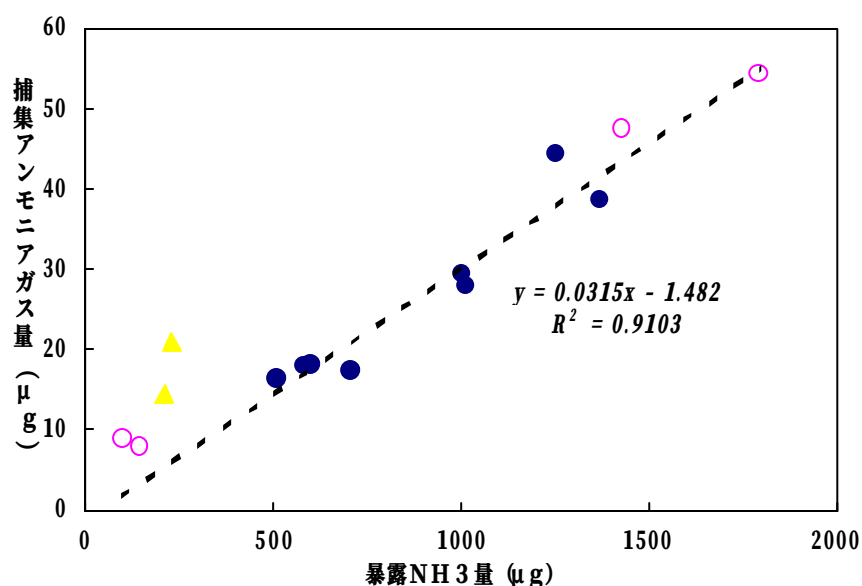


図4 NPPDのアンモニアガス捕集

図中の黒丸は清浄なNPPDへの結果であるが、捕集率は平均3% (2.4~3.5%)と低く、NPPDへのアンモニアガス捕集は無視できた。また、図中の白丸は予め0.1~0.2 mgの硝酸ガスを捕集させたNPPDへのアンモニアガス暴露の結果である。やや高い捕集率を示す傾向が認められるが、ポリポリアミドフィルターによるアンモニアガス捕集量は同時に捕集された Cl^- や NO_3^- 量と相関あるとの指摘¹⁵⁾は確認できなかった。また、当センター屋上で2000年6月19日と20日、各々24時間20L/分でサンプリングした結果は、捕集率9%または7%のやや高い値を示した。

この様に、本デニューダーはアンモニアガスをほとんど捕集しなかったから、本デニューダーの後にアンモニアガス捕集用のデニューダーを接続、分析する方法によっても、アンモニアガスをほぼ正確に測定できる。

まとめ

ナイロン板21枚を組み立てて1 mm高さ×50 mm流路長×9 mm巾×3ヶの平行空間20層を有するナイロン多層平行板拡散デニューダーを試作し、その挙動を検討した。本デニューダーの硝酸ガス捕集率は流速20L/分で平均93.8%(91~99%)と高く、繰り返し使用が可能である。また破過量は1.2 mg以上あった。

亜硝酸ガスによる干渉は認められなかった。

塩化水素ガスに対しては、流速20L/分では不十分な捕集しか示さず、塩化水素ガスも測定対象とする場合にはサンプリング速度をより遅くする必要がある。

アンモニアガスへはほとんど捕集挙動を示さなかったから、本デニューダーの後にアンモニア捕集用のデニューダーを装着しても、問題なくアンモニアガスを測定できる。

文 献

- 1)Okita T.,Morimoto S.,Izawa M.,Konno S. : Atmos.Environ. 10,1085-1089 (1976)
- 2)Niessner R.,Klockow D.,:J.Aerosol Sci.13,175-179 (1982)
- 3)Sturges W.T.,Horrison R.M.: Atmos.Environ.,23,1987-1996 (1989)
- 4)岡憲司: 大阪府公害監視センター所報,14,3-15 (1993)
- 5)岡憲司: 同上,16,21-27 (1996)
- 6)Ferm M.: Atmos.Environ.13,1385-1393 (1979)
- 7)Braman R.S.,Shelley T.J.,McClenny W.A.,:Anal Chem., 54,358-364(1982)
- 8)水落元之、村野健太郎、泉克幸、福山力: 分析化学、33,291-295 (1984)
- 9)岡憲司: 大阪府公害監視センター所報,11,51-58(1989)
- 10)Possanzini M.,Febo A.,LibertiA.:Atmos.Environ., 17, 2605-2610 (1983)
- 11)Simon P.K.,Dasgupta P.K.:Anal Chem.65,1134-1139 (1993)
- 12)Braman R.S.,Cantera M.A.:ibid,58,1533-1537 (1986)
- 13)黒田大介:大気汚染学会誌、25,221-226(1990)
- 14)Perrino C.,Santis.,Febo.:Atmos.Environ.,22,1925-1930 (1988)
- 15) Possanzini M.,Masia P.,Palo V.D.,:ibid.,26, 1995-2000 (1992)
- 16)Masia P., Palo V.D., Possanzini M.,ibid,28,365-366 (1994)
- 17)Karakas D.,Tuncel S.G.:ibid,31,1657-1666(1997)