

PM 0.1 からガス状物質：まとめて捕ります。 新型低ブランクガスサンプラー

大阪工業大学 工学部 環境工学科
循環基盤工学研究室

教授 渡辺信久

経緯・動機

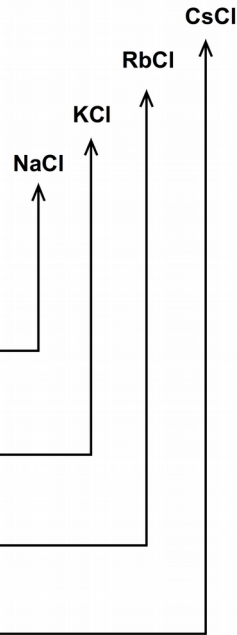
- ◆ 放射性セシウム(Cs)で汚染された廃棄物が発生した。
- ◆ 焼却された廃棄物からCsClが揮発する可能性が指摘されている。
- ◆ 十分にバグフィルターによって捕集されることを証明する必要性がある。
- ◆ 計測公定法は、「円筒フィルターによる捕集」であるが、「バグフィルターでの捕集を円筒フィルターで評価する」ことになっており、フィルター以外の方法でチェックすることが望ましい。
- ◆ UFPs (ultra fine particles)の特殊な挙動に注意する必要がある。
 - ガス状物質の捕集は高効率、粒子状物質の捕集は高効率、しかしながら、UFPs(0.1 μm 付近)で捕集効率が低下することがある。
 - 病原ウイルスの大きさが、ちょうどUFPs付近であり、ウイルス空気感染の予測のための測定に困難がある。
- ◆ UFPsがCsClなどのように吸湿性であるならば、吸湿によって粒子を成長させて、捕集する方法が有効なのではないか？

CsClの揮発性について

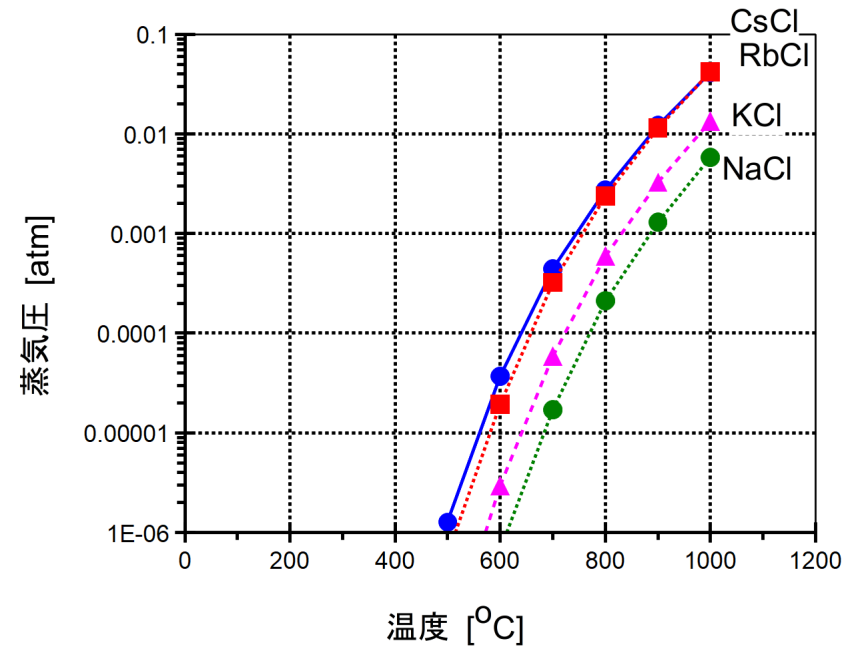
- ◆ Csは周期律表では、Na, Kと同じく、アルカリ金属であり、。これらは、高温で気化する。

周期律表

族	1	2
周期	1	2
1	1 H 水素	
2	3 Li リチウム	4 Be ベリリウム
3	11 Na ナトリウム	12 Mg マグネシウム
4	19 K カリウム	20 Ca カルシウム
5	37 Rb ルビジウム	38 Sr ストロンチウム
6	55 Cs セシウム	56 Ba バリウム
7	87 Fr フランシウム	88 Ra ラジウム



蒸気圧の計算値

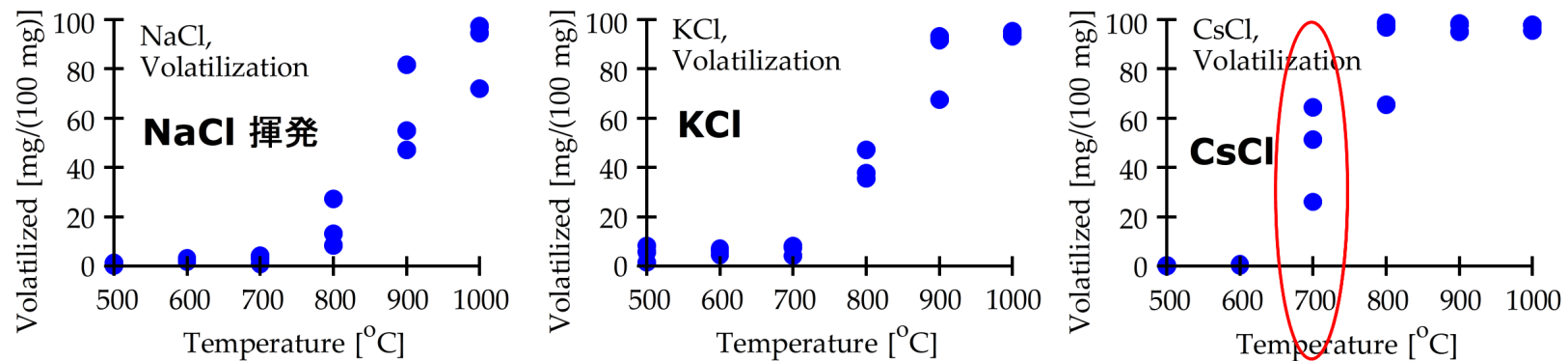


$$G(\text{NaCl(l,s)}) = G(\text{NaCl(g)}) + RT \ln p_{\text{NaCl(g)}}$$

$$p_{\text{NaCl(g)}} = e^{\frac{G(\text{NaCl(l,s)}) - G(\text{NaCl(g)})}{RT}}$$

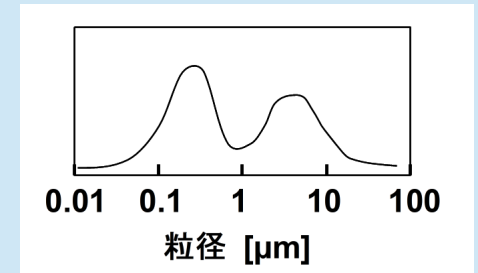
CsClの揮発性について

- ◆実験的に燃焼ボート上に、NaCl、KCl、CsClをマウントして、加熱すると、CsClのみが700°Cで気化する。



- ◆大気中のUFPsの由来は、「気化→凝縮→微粒子生成」である(ディーゼル排ガスなど)。

➤多くの場合、光電子的な方法で計測されている。

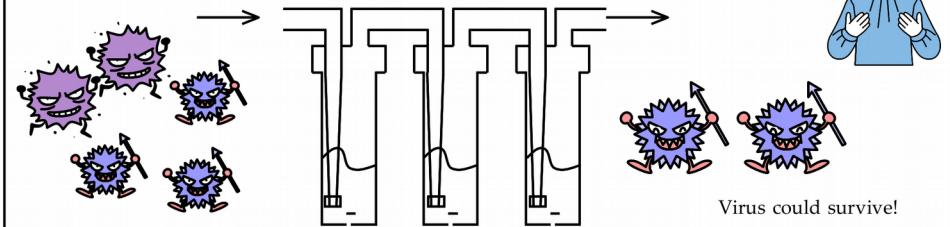


UFPs(ultra fine particles)とは

- ◆ 気中微粒子であるが、「ガスを洗淨する方法(インピンジャ、バブラ)」での捕集効率が低い。
- ◆ 病原ウイルス(UFPs領域)の空気感染リスクを調べるのが難しい。
- ◆ 実験的には、「 NH_4Cl 粒子が捕集されない」ことが観察できる(白煙の発生)。
- ◆ 現在はフィルター法が主流である。ただし、汚染ブランクやウイルス不活化の問題がある。

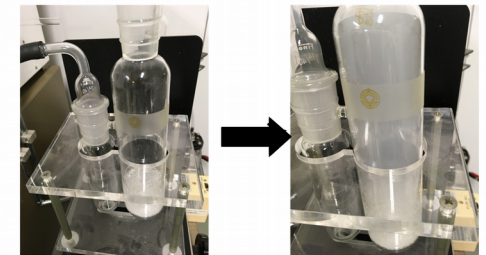
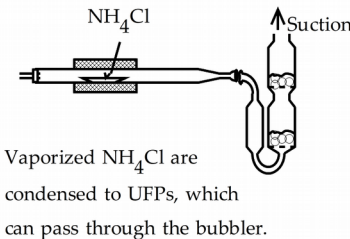
Problem

UFPs(ultra fine particles) cannot be captured by any bubblers/impingers



How can I look at the problem?

Observation of NH_4Cl passing a bubbler

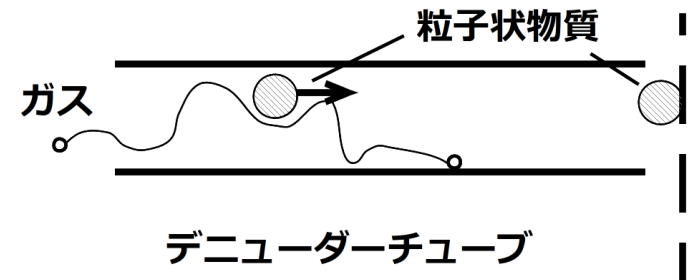


smoke of NH_4Cl is not captured by water bubbler

UFPsの特殊な挙動

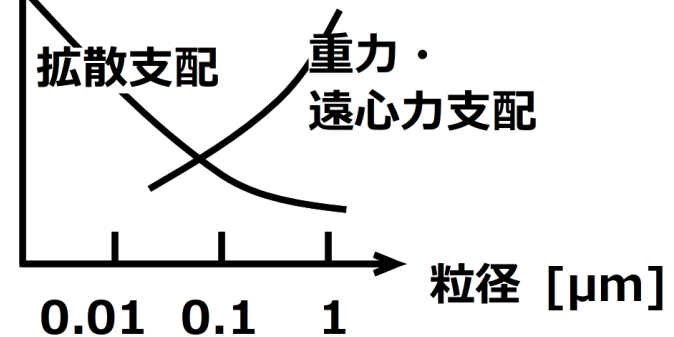
- ◆ ガス状物質と粒子状物質を分別捕集する「デニューダーチューブ法」が知られている。
- ◆ エアロゾルの基礎理論として、「ガス状物質は拡散支配、粒子状物質は重力遠心力支配」が知られている。

ガス状物質は細管通過時に、拡散しながら移動する。



粒子状物質は、細管をまっすぐ進むので、細管内壁に捕集されない

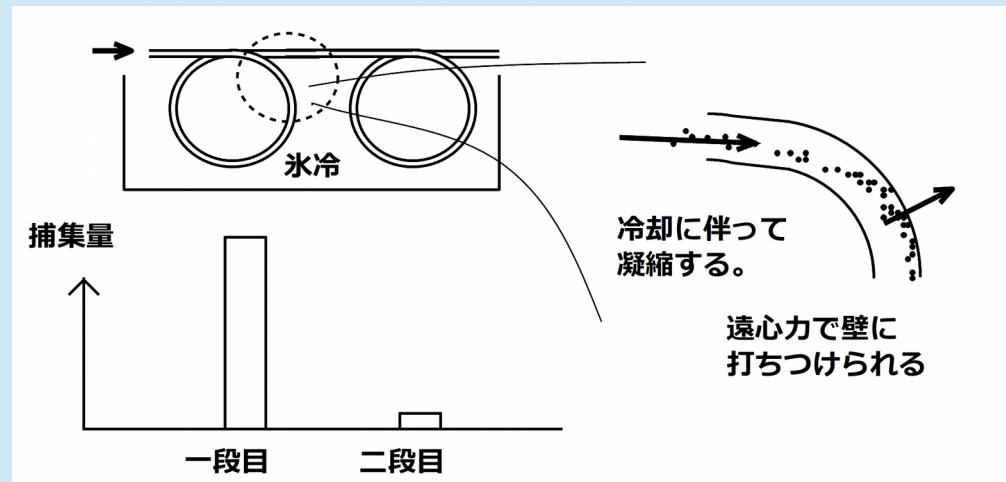
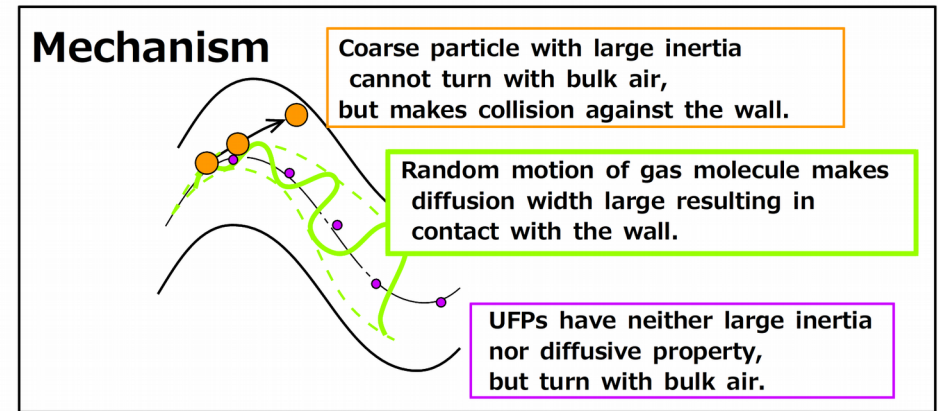
粒子の
移動速度



注図 粒径0.1μm付近で、粒子の運動メカニズムが遷移する

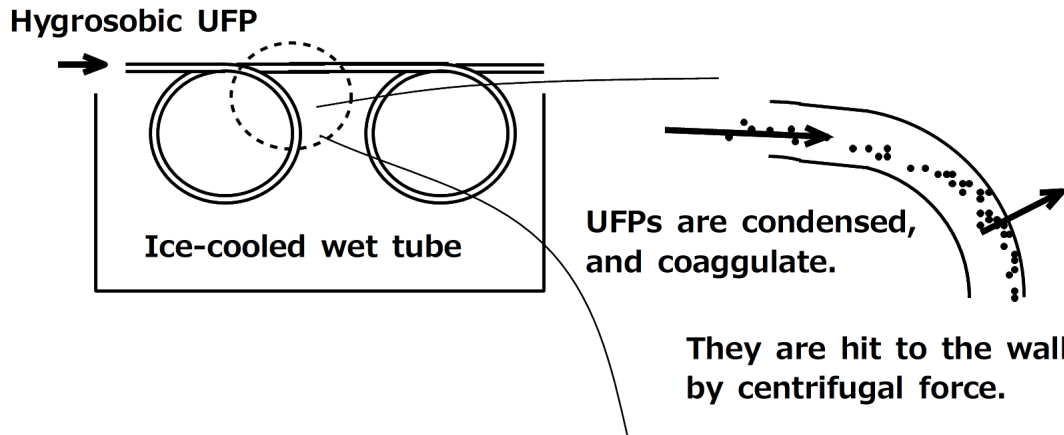
UFPsの特殊な挙動

- ◆ 管を曲げておけば、慣性の大きな粒子状物質は、管内壁に衝突する。
- ◆ ガス状物質であれば、拡散移動しているうちに、内壁と接触する。
- ◆ しかし、適度に慣性を持ち、拡散幅が小さい粒子であれば、流路を通過する可能性が高まる。
- ◆ どれくらいの遠心力を与えれば、どれくらいの粒子を捕集できるのか？

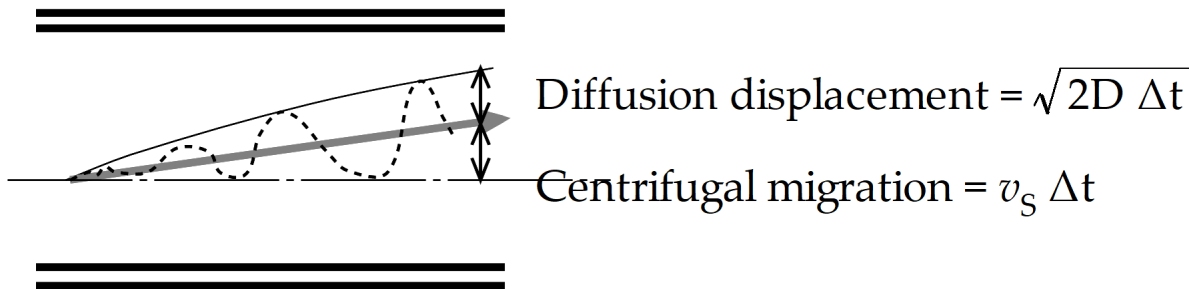


UFPsの特殊な挙動

捕集メカニズム



管内壁でのバルク流路に対する変位(拡散変位と遠心力変位)



渡辺信久 (2018) ガラスコイル管による吸湿性アルカリ金属塩化物微粒子の捕集. 環境化学 28:61-67

カニングガムの補正係数

$$C = 1 + 2.54 \times \frac{\lambda}{d} + 0.8 \times \frac{\lambda}{d} \exp(-0.55 \times \frac{\lambda}{d})$$

C: slip correction coefficient [-];

λ : mean free path (= 64 nm, air at 20°C 1 atm).

拡散係数

$$D = \frac{C k T}{3 \pi \eta d}$$

D: diffusion coefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$];

C: slip correction factor (depending on the diameter);

k: Boltzmann constant (= $1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$);

T: temperature (= 283 K);

η : viscosity coefficient of air (= $18 \times 10^{-6} \text{ Pa s}$);

d: diameter of the particle [m].

遠心力によるストークス速度

$$v_s = \frac{C \rho d^2 a}{18 \eta}$$

v_s : Stokes velocity [m s^{-1}];

ρ : density of the particle (= 1000 kg m^{-3});

a: centripetal acceleration (= $5000 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

Fig 7 Movement of a particle inside the glass coiled tube. Distance of the motion is sum of diffusion displacement and centrifugal migration. Diffusion displacement is calculated from diffusion coefficient (D) and slip correction factor (C) using the Eqs F8-1 and F8-2. Δt is 0.1 s equal with retention time in the glass coiled tube. Centrifugal migration is product of Stokes' velocity(Eq F8-3) and Δt . Acceleration is $4800 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

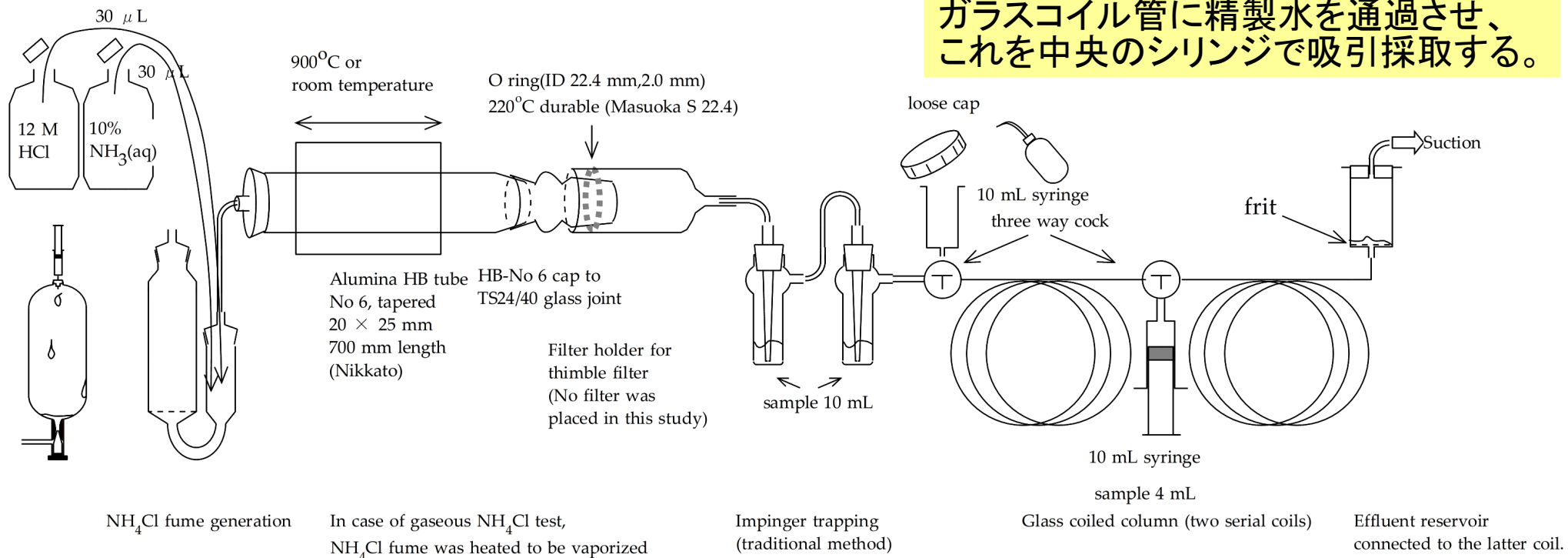
UFPsの特殊な挙動

- ◆ 粒径0.01 ~ 0.2 μm の範囲のものは、変位が小さく、捕集されにくいことがわかる。
- ◆ 粒子を成長させることで、遠心力を増し、内壁に衝突・溶解させ、これを洗い出せばよい。

粒径	カニングガムの 補正係数	拡散係数	拡散幅	遠心力 変位幅	
d	C	D	$\sqrt{2 D \Delta t}$	$v_s \Delta t$	
[μm]	[-]	[$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	[mm]	[mm]	
(Gaseous molecule)		2×10^{-5}	2.0		拡散幅が大きくなり、 内壁と接触する。
0.001	164	3.9×10^{-6}	0.88	0.00024	
0.01	17.4	4.1×10^{-8}	0.091	0.0026	拡散・遠心力のいずれも、 変位が小さい。
0.1	2.99	7.1×10^{-10}	0.012	0.044	
0.2	2.03	2.4×10^{-10}	0.0069	0.12	
1.0	1.21	2.9×10^{-11}	0.0024	1.8	大きく重くなると、 遠心力で内壁に衝突する。
2.0	1.11	1.3×10^{-11}	0.0016	6.6	
10	1.02	2.4×10^{-12}	0.00069	150	

塩化アンモニウム($\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ で生成)を使用した実験

- ◆ NH_4Cl フュームを発生させ、サンプラーへ導入させた。
 - サンプラー = 2段インピンジャー + 2段ガラスコイル管 + 流出液捕集装置
- ◆ NH_4Cl フューム発生量は、ガスマウス捕集で計測した(**$39.9 \mu\text{g}$**)。
- ◆ ガス状の NH_4Cl が必要なときには、加熱気化させた。
- ◆ フィルターホルダーは、今回使用していない。

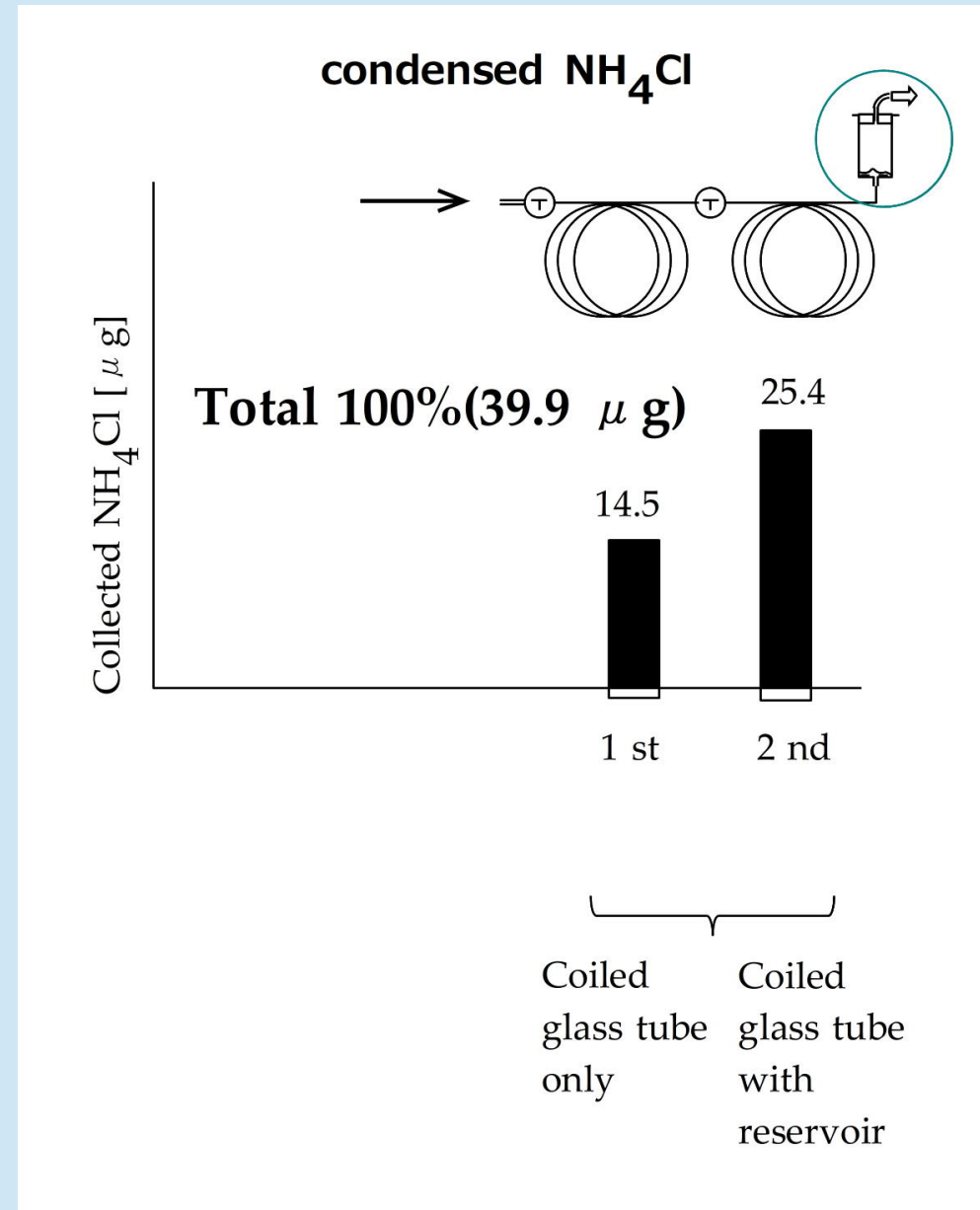


ガスマウスに吸引採集→溶解→定量

ガラスコイル管での捕集

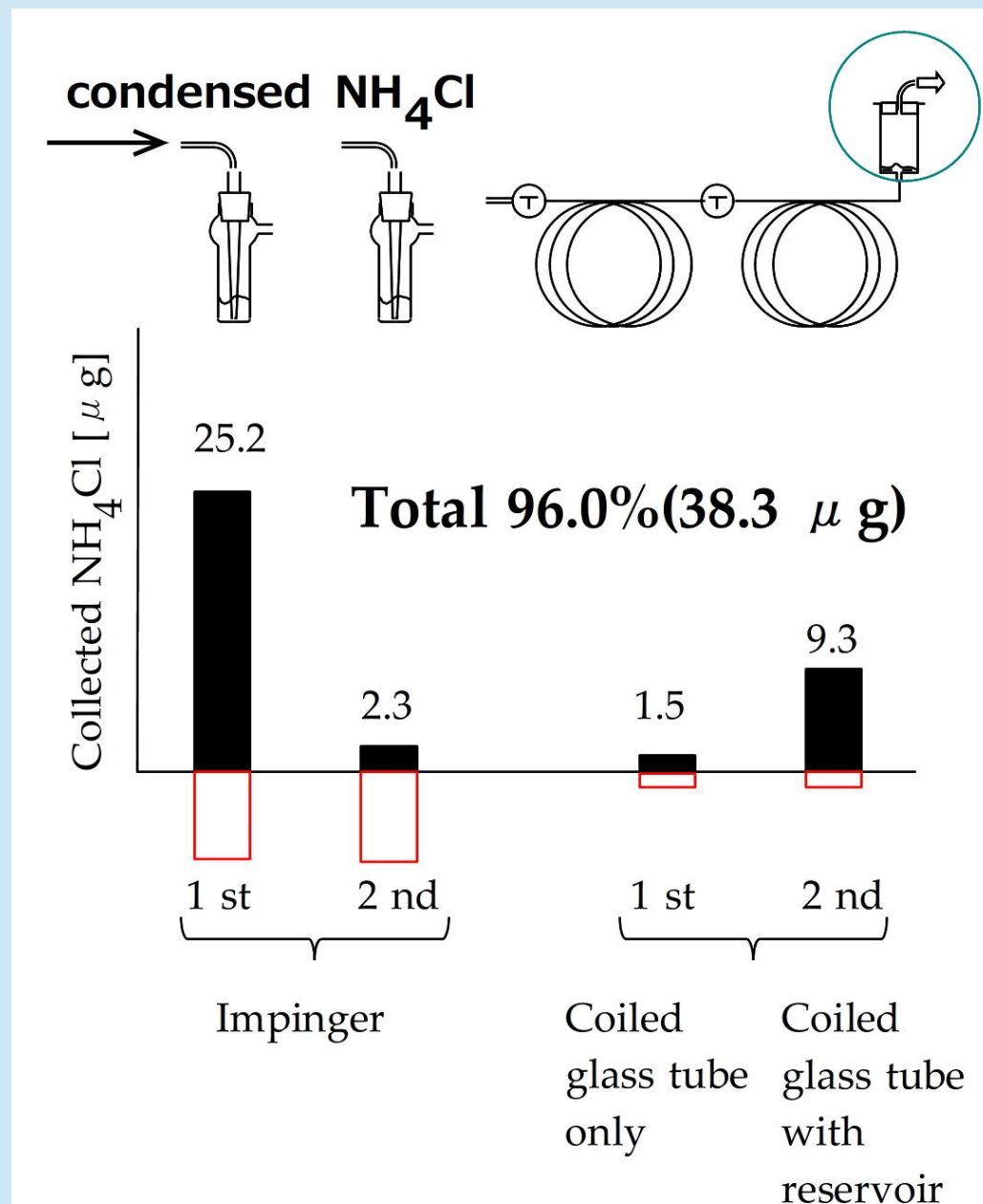
◆ 粒子状で NH_4Cl を導入 → 100%の捕集

➤ NH_4Cl を加熱してガス状にして導入すると、一度気化した NH_4Cl がサンプラーに到達するまでに凝縮し、経路内に沈着損失する現象が見られたが、粒子状 NH_4Cl の完全捕集が確認できた。



ガラスコイル管とインピンジャの比較

- ◆ 粒子状 NH_4Cl をインピンジャに導入すると、捕集されたのは70%程度。
- ◆ 二段目インピンジャを通過する画分が存在(UFPs領域と考えられる)。
- ◆ ガラスコイル管では、2段目のリザーバまで到達した。(管内壁で、水滴の移動、すなわち洗浄が確認された)。
- ◆ インピンジャでのUFPsミッシングと、ガラスコイル管の有効性が確認された。



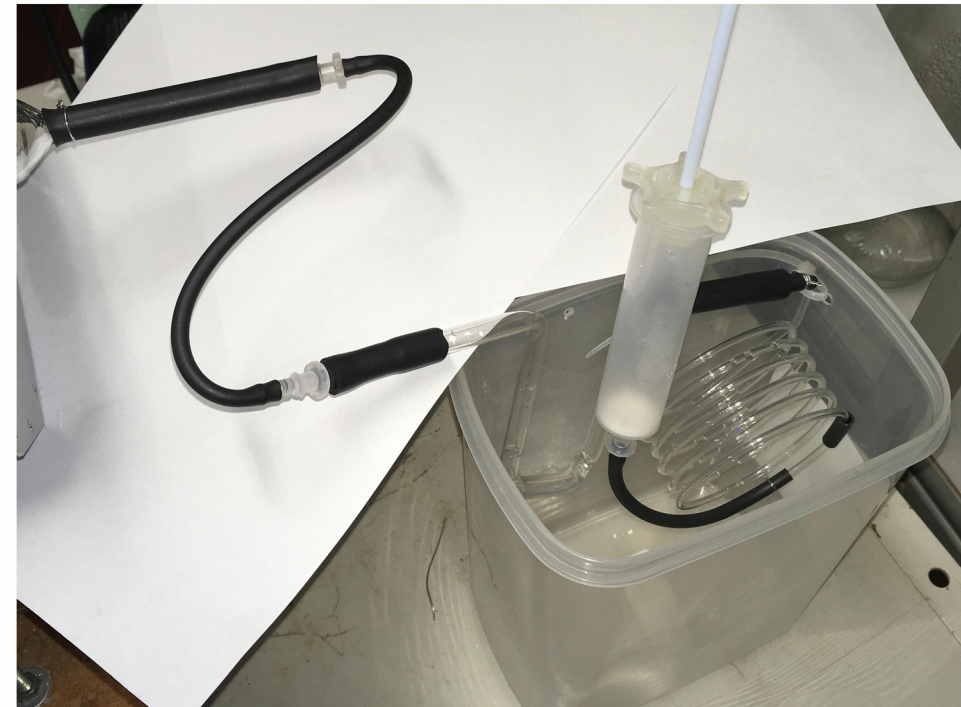
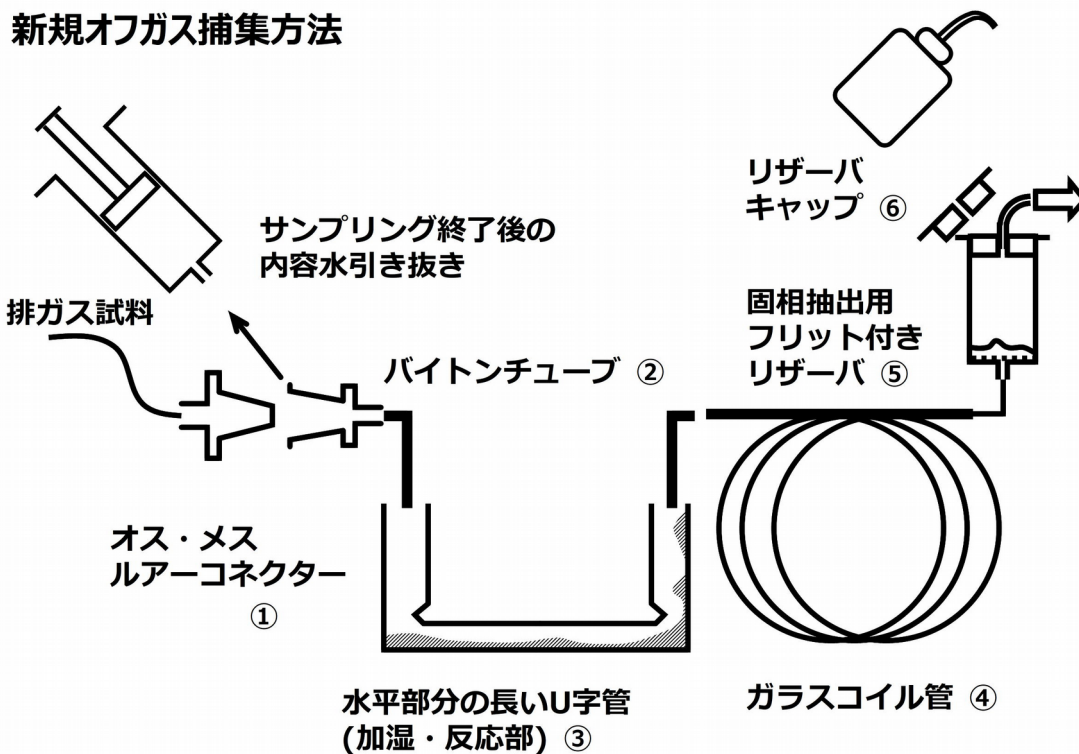
ブランク値の比較

- ◆ インピンジャー、ガラスコイル管ともに、物質を捕集・定量する際には、実サンプルを捕集した際の定量値から、サンプルを捕集しない状態での定量値(ブランク値)を差し引いて、サンプル中の物質量を計算する。ブランク値は、機材の汚れや周辺環境の汚染に由来するものであり、ブランク値が高く不安定であれば、定量限界が高くなるので、環境計測にはブランク値の低いシステムが要求される。
- ◆ インピンジャーでガスを捕集して、水溶液を取り出して定量する操作は、容器内壁やサンプル水が外気に触れやすく、ガラスコイル管に比べてブランク値が高くなる。今回の実験でも、インピンジャーでのブランク値は、インピンジャーで6～9 $\mu\text{g} \times 2$ 本、ガラスコイル管で1.0～1.5 $\mu\text{g} \times 2$ 本であった。
- ◆ ガラスコイル管を使用したサンプリング方法は、今回の実験では、実験操作者の手操作によってシリンジで吸引し、分析装置に注入したが、オンライン自動分析化が可能である。そのため、ブランク値をさらに下げることが容易であり、この面においても、ガラスコイル管はインピンジャーよりも優位である。

ガス・液接触部・ガラスコイル部・コイル流出液リザーバーシステム によるガス捕集

- ◆ ブランク値の低さと、操作性の良さから下図のように装置化し、さまざまな実験(難燃剤のハロゲン無機化、難燃剤によるCO発生促進、気化CsClフィルター捕集など)に適用している。

新規オフガス捕集方法



ユニット写真