

酸化チタン光触媒をコーティングした拡散スクラバーとイオンクロマトグラフとを組み合わせた窒素酸化物の自動連続測定装置の開発

田中 茂*、駒崎雄一*、清水弘樹*、
伊藤昌之助**、猪俣 保***

*慶應義塾大学理工学部応用化学科環境化学研究室
横浜市港北区日吉3-14-1

**横河電機アナリティカルシステムズ(株)
武蔵野市中町2-9-32

***電気化学計器㈱
武蔵野市吉祥寺北町4-13-14

概要

酸化チタン(TiO_2)光触媒と二酸化窒素(NO_2)の吸着力に優れたヒドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_3)_6(\text{OH})_2$ 、HApと称す)を塗布した拡散スクラバーを用いて、窒素酸化物(NO_x)の新たな捕集法を開発した。 NO_x は光触媒作用により TiO_2 /HApの表面上に HNO_2 及び HNO_3 として捕集される。捕集された HNO_2 、 HNO_3 は純水を注入することにより NO_2^- 、 NO_3^- イオンとして回収され、これらのイオンをイオンクロマトグラフィーで定量する。本法は捕集装置としての拡散スクラバーと分析装置としてのイオンクロマトグラフとの組み合わせにより、 NO_x の自動連続測定が可能である他、紫外線照射の有無により NO と NO_2 とを分別して捕集することも可能である。

キーワード

窒素酸化物、酸化チタン光触媒、拡散スクラバー、ヒドロキシアパタイト、
イオンクロマトグラフ、自動連続測定

1 はじめに

様々な種類の有害物質が氾濫する現代社会において、環境中の有害物質を的確にモニタリングすることは、計測技術分野における重要な研究課題である。現在、煙道排ガス中の NO_x については、大気汚染防止法によりJIS(K104)に準拠した測定が義務づけられている。しかしながら、化学分析法として定められている亜鉛還元ナフチルアミン吸光度法(Zn-NEDA)およびフェノールジスルホン酸吸光度法(PDS)は非常に煩雑で長時間の操作を必要とする。そこで、簡便で定量性に優れたイオンクロマトグラフィーのJIS化が検討されている。一方、 NO_x の捕集法に関しては、20~30年来大きな変更は行われていない。煙道における NO_x の主成分は NO であり、 NO の水への溶解性は極めて小さい。そこで、 NO_x を捕集する際には、試料ガスをフラスコまたは注射筒で採取した後、 O_2 あるいは O_3 を添加して NO_x を HNO_3 に酸化し、硫酸や過酸化水素の水溶液で吸収する。この様に2段階の捕集プロセスを必要とし、 O_3 発生装置等のユーティリティも必要となる。また、簡易捕集法としてトリエタノールアミン法が知られているが NO の捕集はできない。

そこで、本研究では、 TiO_2 光触媒とHApを塗布した拡散スクラバーを用いた NO_x の簡便かつ迅速な捕集法の確立と、イオンクロマト分析とを組み合わせた NO_x の新たな測定法について検討を行った¹⁾。

2 TiO_2 とHApを塗布した拡散スクラバーとイオンクロマトによる NO_x の新たな測定法

2.1 NO_x の測定原理

Fig. 1に示すように、UVを照射した TiO_2 とHApの表面に導入された NO は TiO_2 の光触媒作用を受け、瞬時に NO_2 に酸化されてHApに捕集される。更に、HAp上の NO_2 は HNO_2 、 HNO_3 へと酸化される。また、HApに捕集された HNO_2 、 HNO_3 は、水抽出により NO_2^- 、 NO_3^- イオンとして容易に回収される。これらのイオンをイオンクロマトグラフィーで定量することにより NO_x が測定される。抽出を終えた TiO_2 光触媒とHApの活性は清浄空気で乾燥することにより完全に回復し、 NO_x の繰り返し捕集が可能である。

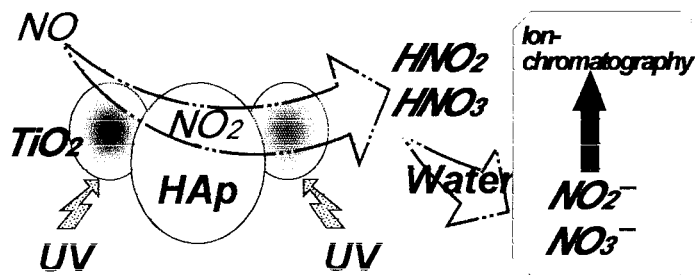


Fig.1 Schematic diagram of NOx sampling with TiO₂ photocatalyst and hydroxyapatite, and NOx measurement by ion chromatography

2.2 TiO₂とHApをコーティングした拡散スクラバー

NOx捕集用に開発した拡散スクラバーの概略をFig. 1に示す。拡散スクラバーは、内壁にTiO₂光触媒とHApを塗布したバイレックスガラス製外管、その内側の石英製内管、および中心部に挿入したUVランプ(National製殺菌灯GL-8)により構成される。使用したTiO₂はアナターゼ型の結晶構造をとるもので、その平均粒径は0.1μm、比表面積は21m²/gである。また、HApの平均粒径は10μm、比表面積は60m²/gのものを使用した。これらTiO₂およびHApは4フッ化エチレン(テフロン)をバインダーとしてガラス管の内壁に塗布した(信州セラミックス(株))。TiO₂、HApの構成比は1:1とした。拡散スクラバーの仕様をTable 1に示す。

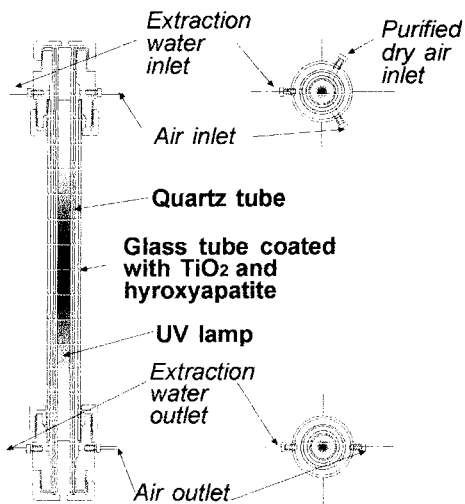


Fig.2 Schematic diagram of a diffusion scrubber coated with TiO₂ and HAp for NOx sampling

Table 1 拡散スクラバーの仕様

塗布剤	: TiO ₂ /HAp(1:1)
外管材質	: バイレックスガラス
内径	: 21 [mmφ]
内管材質	: 石英
外径	: 19.5 [mmφ]
有効長	: 25 [cm]
抽出液	: 純水
液量	: 15 [mL]
UVランプ	: NationalGL-8, 254[nm]
出力	: 8 [W]

2.3 NOxの捕集効率と回収率

NO/N₂、NO₂/Airの標準ガスを乾燥空気で希釈して試料ガスを調製した。流速0.1~10 L/minで試料ガスを拡散スクラバーに通気し、出口ガス中のNOx濃度をCLD-NOxメーター(電気化学計器機GLN-32)で計測し、拡散スクラバーによるNOxの捕集効率を測定した。Fig. 4に通気流速と拡散スクラバーによるNOxの捕集効率との関係を示した。その結果、2l/min以下の流速において、NO、NO₂をほぼ100%の効率で捕集できることがわかった。また、拡散スクラバーによるNOxの捕集に及ぼす湿度(R.H. 25~82%)の影響はほとんど認められなかった。次に、NOを捕集した拡散スクラバーに純水10mLを注入し、抽出溶液中のNO₂および

NO₃⁻をイオンクロマト分析(横河アナリティカルシステム[®] IC-7000P)してNO_xの回収率を検討した。Fig. 5 に抽出時間と回収率との関係を示した。その結果、拡散スクラバー内に抽出水を約10分間保持すれば、ほぼ100%に相当するNOがNO₂⁻及びNO₃⁻として回収されることがわかった。

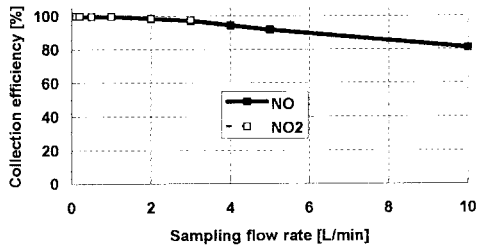


Fig. 3 Collection efficiencies of NO and NO₂ by using a diffusion scrubber as a function of the sampling flow rate

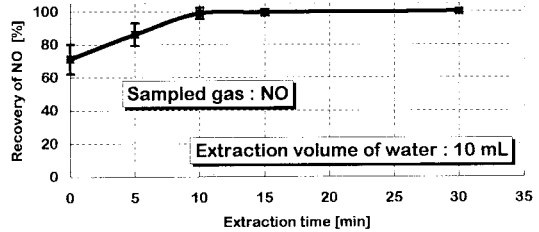


Fig. 4 Recovery rate of NO as a function of the extraction time. NO was recovered as forms of NO₂⁻ and NO₃⁻

4. 拡散スクラバーとイオンクロマトグラフとを組み合わせた自動連続測定装置

本測定装置の概略をFig. 1に示す。本装置は、①光触媒を塗布した拡散スクラバーによる排ガス捕集部、②抽出液の分析を行うイオンクロマトグラフ(横河アナリティカルシステム[®] IC7000P)、データ処理を行うワークステーション(WS700)から構成される。拡散スクラバーで捕集されたNO_xは、純水によりNO₂⁻、NO₃⁻として抽出され、光ファイバーセンサーで10mlに定容され、オートインジェクターを介してイオンクロマトグラフ(試料注入量50μl)に導入される。また、抽出操作後、乾燥清浄空気を用いて光触媒の活性回復を行う。これら排ガス捕集から試料の分析に至る一連の操作は、シーケンサー(横河電機μFA20)で制御される。

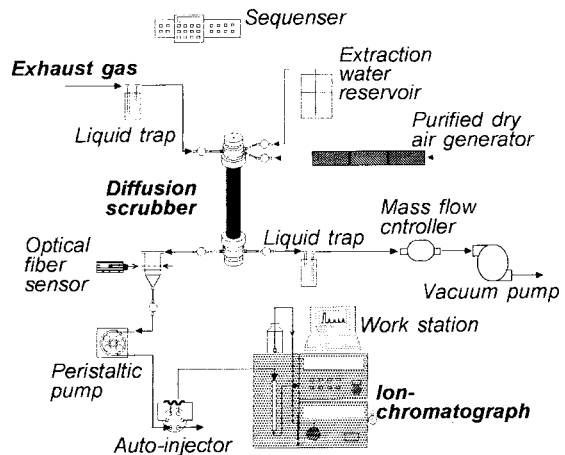


Fig. 5 Automated measurement system for NO_x by using a diffusion scrubber coated with TiO₂ and hydroxyapatite coupled to ion chromatograph.

4 煙道排ガス中のNO_x測定

本研究で開発した拡散スクラバーとイオンクロマトグラフとを組み合わせた自動連続測定装置を用いて、都市ゴミ焼却場のアルカリ湿式処理装置の後の煙道においてNO_xのモニタリングを行った。約50倍に希釈した排ガスを吸引流速0.2l/minで30分間捕集し、1時間間隔で測定した。その結果、ゴミ焼却場の煙道におけるNO_x濃度は34.5~77.1ppm (Av. 63.1ppm, N=13)であった。そして、本法と化学発光法を用いたNO_x計(電気化学計器(株)GLN-32)並びに非分散赤外線吸収法(NDIR)による自動計測装置とのクロスチェックを行った結果、三者によるNO_xの測定値は良好な一致が認められた。従って、煙道排ガス中のNO_x測定において、本法が充分に有効であると考えられる。

更に、本法によるNO_xの検出限界値は数ppbと低く、従来の自動計測装置では検出限界以下とされていた濃度レベルについても充分測定が可能であるとともに、JIS法の化学分析において問題であった操作性の向上と測定時間の短縮を図ることが可能である。

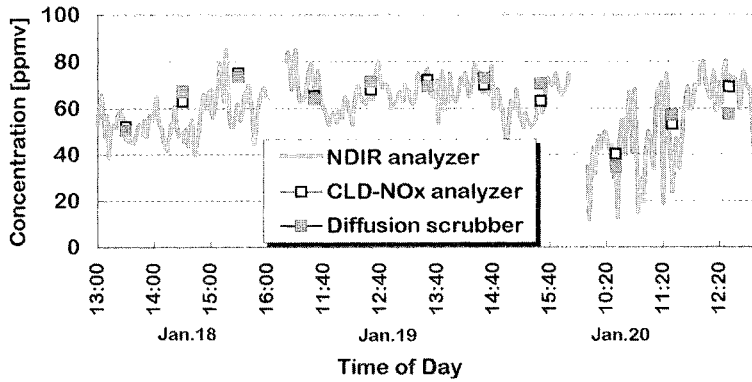


Fig.6 NOx concentration in flue gas from municipal incinerator

5 NOとNO₂の分別捕集

本研究で開発した拡散スクラバーは、NOとNO₂の分別捕集ができることがわかった。その概念をFig.7に示す。UVを照射した場合、TiO₂の光触媒作用によりNOとNO₂の両者が捕集される (Table 2)。しかしながら、UVを照射しない場合には、HApの機能によりNO₂のみが捕集される (Table 3)。従って、拡散スクラバーを2本直列に接続し、2本目の拡散スクラバーのみUVランプを点灯させることにより、1本目でNO₂を2本目でNOを捕集することができる。

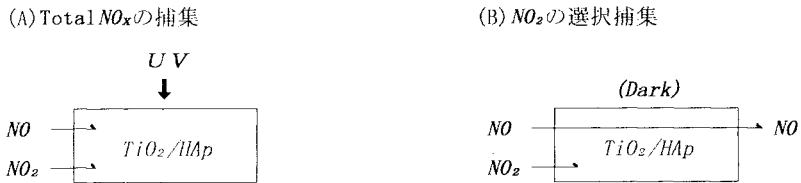


Fig.7 NOとNO₂の分別定量概念

Table 2 Collection of NO with/without UV illuminaton, by a diffusion scrubber coated with TiO₂ and hydroxyapatite.

Sample gas (ppm)	Collected gas (ppm)	
	UV	Dark
2.54	2.53	N. D.
2.54	2.54	N. D.
2.54	2.53	N. D.

Sampling flow rate 0.2 ℓ/min
Sampling time : 30min

Table 3 Collection of NO₂ with/without UV illuminaton, by a diffusion scrubber coated with TiO₂ and hydroxyapatite.

Sample gas (ppm)	Collected gas (ppm)	
	UV	Dark
2.32	2.31	2.19
2.27	2.26	2.21
2.98	2.97	2.90
2.90	2.89	2.82

Sampling flow rate 0.2 ℓ/min
Sampling time : 30min

- 1) 10th World Clean Air Congress, A-033 (1995)
- 2) 環境と測定技術, 13-23(1994)