

粒子は、まず 20℃で水が飽和状態となっている飽和部に導入される。その後、60℃に加熱された外壁を有する成長部に入ると、水蒸気圧が急激に上昇する。このような構造を持つ成長部では、水蒸気の拡散係数が空気の熱拡散係数よりも高いため、粒子が加熱される前に水蒸気が中心部にある粒子にまで拡散することで過飽和状態となり、粒子表面への水の凝縮が起き、粒子が成長する。また、サンプル流量（計数部に入る流量）が 1 L/min と従来の CPC のそれ（0.3 L/min）よりも大きい点も利点である。

次に、エレクトロスプレーで発生させたショ糖粒子および大気塵をナノ DMA で分級したものを、ファラデーカップエレクトロメータの測定値を基準として、W-CPC の計数効率を比較したものを図 3.1.13 に示す。図より、いずれも効率曲線の傾向は一致しており、計数効率 50% 粒径  $D_{50}$  は約 5nm である。

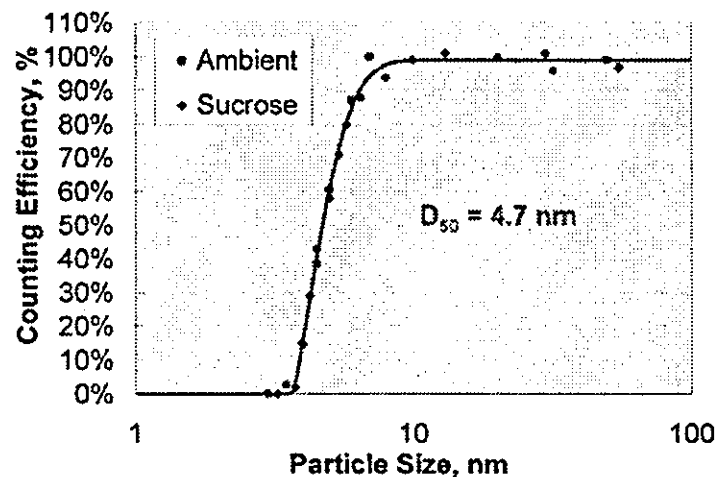


図 3.1.13 ショ糖粒子と大気塵を用いた場合の計数効率曲線

次に、疎水性の粒子に対する計数効率を調べるために、DOS および DOP をアルコール溶液にいったん溶解させて、その液を用いて先ほど同様にエレクトロスプレーで DOS および DOP 粒子を発生させ、DMA で分級して測定に供した。その結果が図 3.1.14 である。

図より、先ほどの結果と異なり、 $D_{50}$  は 50nm であり、粒子の材質により計数効率大きく異なることがわかる。さらに、試験粒子として DOP の代替物質として採用されている Emery オイルの純物質にショ糖が微量含まれた液を噴霧して測定した結果が、図 3.1.15 である。純物質の場合には、W-CPC では全く核成長が起きないことがわかる。しかし、微量の親水性物質が混合することで、計数効率が大きく変化することがわかる。

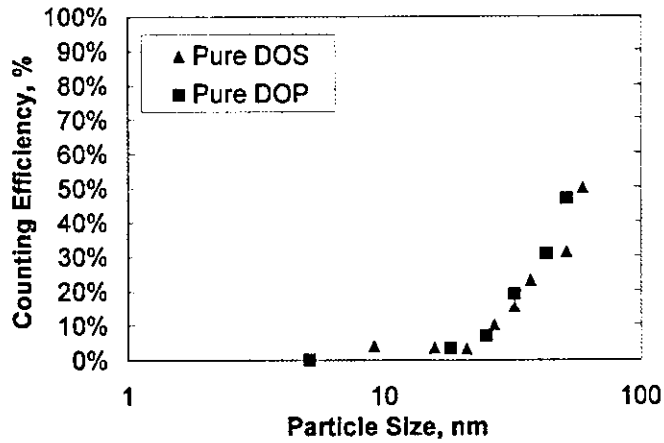


図 3.1.14 DOS および DOP 粒子を用いた場合の計数効率曲線

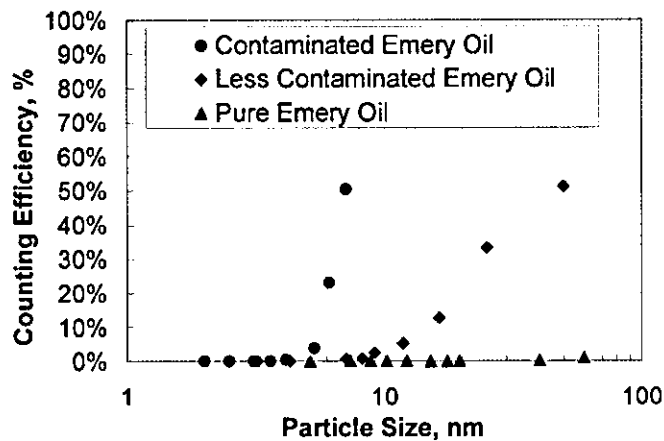


図 3.1.15 Emery オイルをショ糖で汚染した場合の計数効率の変化

次に、様々な粒子を用いて、従来のブタノールベースの CPC の計数効率を W-CPC で比較した図が図 3.1.16 である。図より、銀のような金属粒子や親水性の粒子であれば、従来の Model 3022 と Model 3025 の中間的な性能を有すると言える。

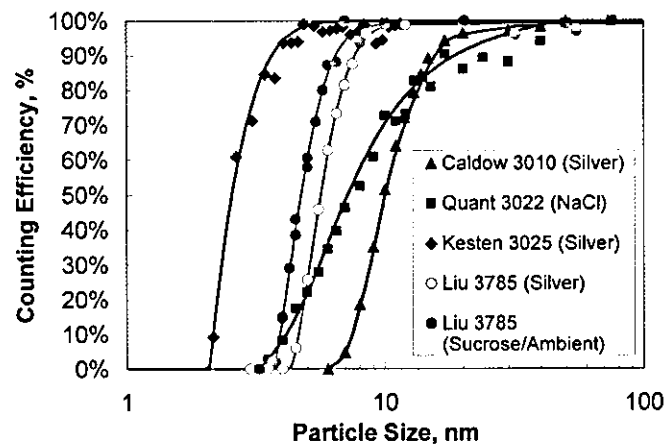


図 3.1.16 他のブタノールベース CPC との計数効率の比較

次に、そこで、W-CPC とブタノールベース CPC-3025A との並行測定を、大気エアロゾルを対象にして行った。その結果を図 3.1.17 (a)及び(b)に示す。これから判るように、3785 型 (y) はわずかながら測定値が低いものの、3025 型 (x) とほぼ 1:1 に対応する  $y=0.9701x$  ( $R^2=0.9357$ ) の関係にあり、問題なく B-CPC に代り得ると判断できた。

また、W-CPC を組み込んだ SMPS Model 3936L85 と従来型 (ブタノールベース CPC 組み込み方式) の SMPS Model 3034 との並行測定によって、大気エアロゾルを対象として粒径分布を計測し、その結果を図 3.1.18 (a)及び(b)に示す。これらから判るように、粒径分布上の個数濃度には若干の差が見られるものの、両者は良い一致が認められるので、W-CPC を組み込んだ SMPS も室内環境におけるエアロゾルの粒径分布測定に十分適用できる。

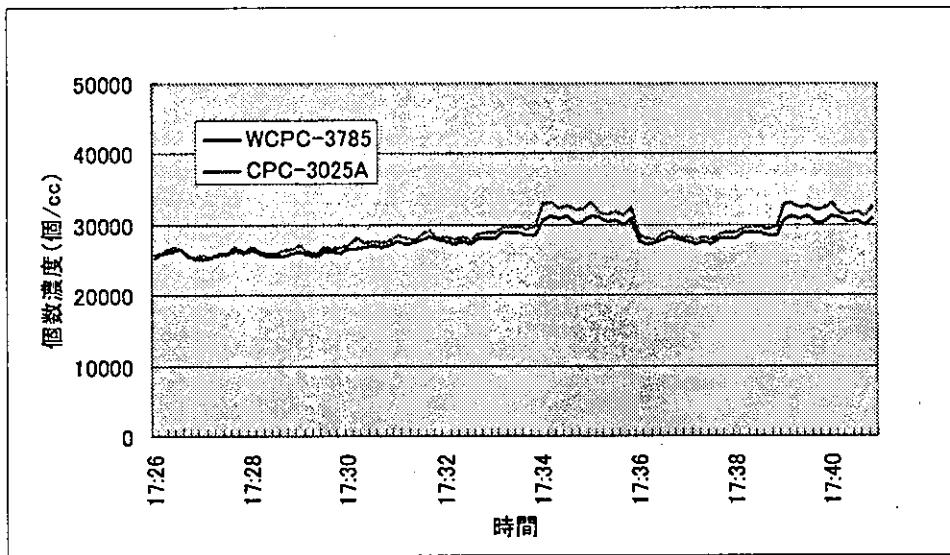


図 3.1.17 (a) CPC2 台の比較試験 (大気粒子)

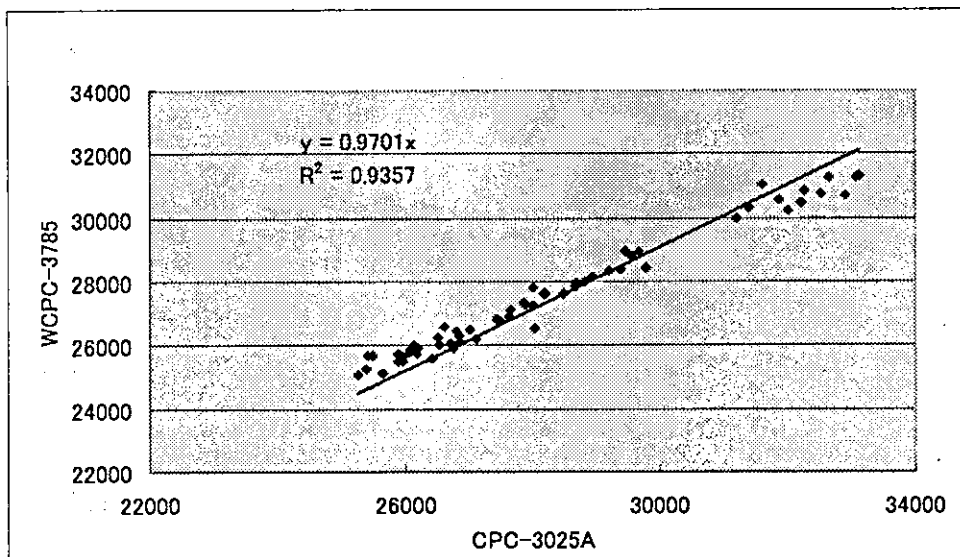


図 3.1.17 (b) CPC の相関グラフ (大気塵)

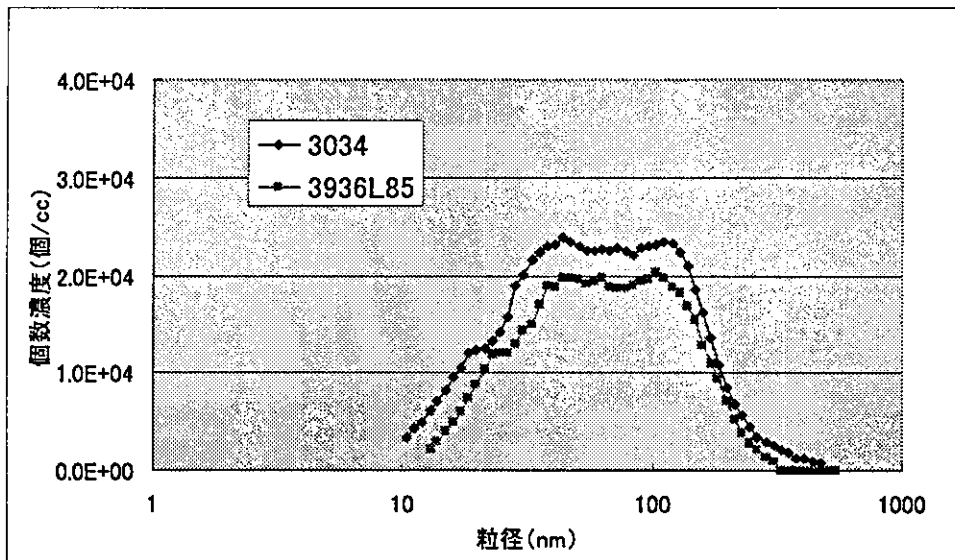


図 3.1.18(a) SMPS 2台での並行試験 A (大気粒子)

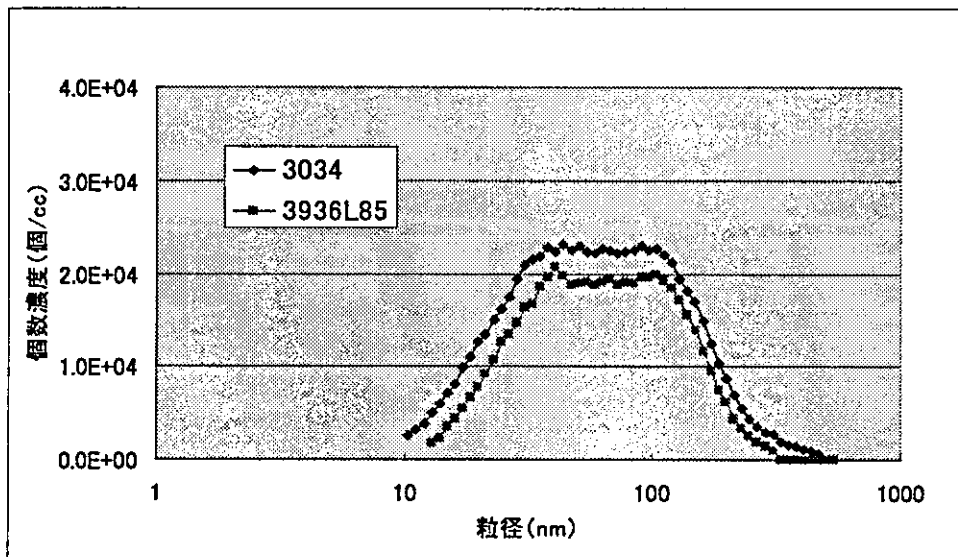


図 3.1.18 (b) SMPS 2台での並行試験 B (大気粒子)

引用文献 (3.1.2 項)

- ・ W. Liu et al.: Material Effects on Threshold Counting Efficiency of TSI Model 3785 Water-based Condensation Particle Counter, 2004 AAAR Poster (2004)
- ・ 東京ダイレック(株)社内資料

(本間克典、並木則和)

### 3.1.3 WPS (Wide-Range Particle Spectrometer™)

#### (1)概要

ワイドレンジ粒子スペクトロメータ (WPS) Model 1000XP (Config.A) は、光散乱技術、微分モビリティ分析技術および凝縮核測定技術を駆使しエアロゾル粒子径が 10nm～10000nm (0.01～10 $\mu$ m) の範囲について 120 個の粒径チャンネル分解能にて粒径分布及び粒子個数濃度の計測を行うことのできる装置である (図 3.1.19)。

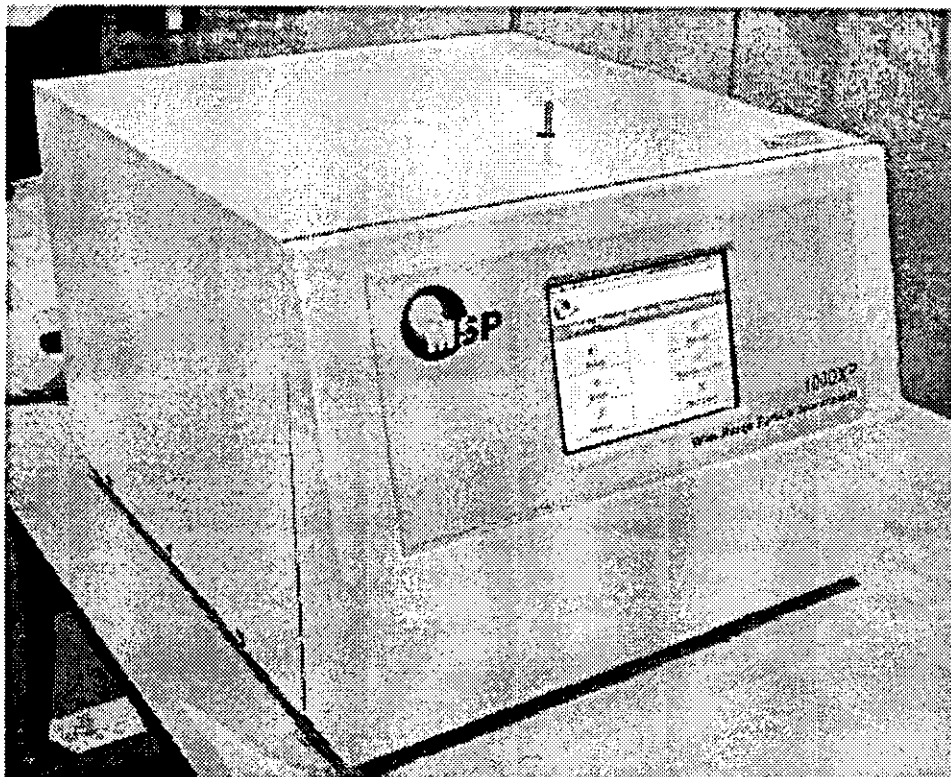


図 3.1.19 WPS (Model 1000XP)

#### (2)特徴・仕様

##### a)特徴

**DMA** : 高分解能微分型モビリティ分析器であり、従来のロッドの長さの半分以下 (約 23cm) のミニチュアサイズである。またロッドに印加する電圧は、0～1000V、1000V～10000V と 2 回路に分けられており、安定した電圧値制御を行っている。

**CPC** : エアロゾルを凝縮液 (n-ブチルアルコール) によって飽和される前に加熱通路を通過させることで予熱し、より安定した飽和状態を維持している。この飽和エアロゾルは凝縮部を通過することで過飽和状態を形成し、凝縮成長した粒子をカウントすることにより個数濃度計測を行う。従来型の CPC では凝縮液、凝縮水蒸気は再び同じ貯液槽に戻り、中程度から高い湿度環境下においては凝縮した凝縮液が貯液槽に戻り、凝縮液と入れ替わってしまう現象が起り計数低下の原因になる問題があった。本器 WPS のデュアルリザーバ技術を用いた CPC では、凝縮液と水蒸気を含んだ使用済みの凝縮液は別々の貯液槽に導かれるので中・高湿度の環境下におけるカウントエラーを未然に防止することができる。

LPS：コンパクトに設計されており、集光角 100 度の広い範囲の散乱光を集光できるレンズミラーを採用している。

計測：10GB のハードディスクが内蔵されており、データの保存が可能である。

5 つの計測モードがある。

WPS：DMS+LPS（計測範囲：10nm～10000nm）

SWS：SMS+LPS（計測範囲：10nm～10000nm）

DMS：微分型モビリティ粒径分析器（計測範囲：10nm～500nm）

SMS：走査型モビリティ粒径分析器（計測範囲：10nm～500nm）

LPS：レーザー粒子スペクトロメータ（計測範囲：350nm～10000nm）

#### b)仕様

項目	仕様
サンプリング流量	コンフィグレーション A：1L/min コンフィグレーション B：0.3L/min
DMA シース流量	DMA 再循環モード 3.0L/min
可測粒子径範囲	コンフィグレーション A：10nm～10000nm コンフィグレーション B：10nm～500nm
DMA 粒子径精度	平均モビリティ粒径：±3% NIST トレーサブル PSL 100.7nm、269nm を使用
CPC 個数濃度測定精度	±10%（MSP 社内標準 CPC との比較）
CPC 凝縮液	n-ブチルアルコール（n-ブタノール）
DMA-CPC 粒子濃度範囲	500～10 <sup>7</sup> 個/cm <sup>3</sup> （トータルエアロゾル濃度）
LPS 粒子濃度範囲	0～500 個/cm <sup>3</sup> （トータルエアロゾル濃度）
計測時間	SMS・SWS：24sec～400sec DMS・WPS：24sec～1200sec LPS：1sec～3200sec
粒径分解能	SMS：12,24,48,96 チャンネル DMS：1～96 チャンネル LPS：24 チャンネル WPS・SWS：120 チャンネル
サンプリングインターバル	60sec～24 時間
サンプリング平均回数	2～999 回
吸引エアロゾル圧	800～1050mbar（絶対圧）
動作温湿度	10～35℃、0～90%RH（結露しない事）
電源	90～264VAC、47～67Hz、単相
計測モード	DMS、SMS、LPS、WPS、SWS
外観寸法	約 432（幅）×318（高さ）×521（奥行）mm
質量	約 25kg

### (3)動作原理

#### a)DMA (Differential Mobility Analyzer)

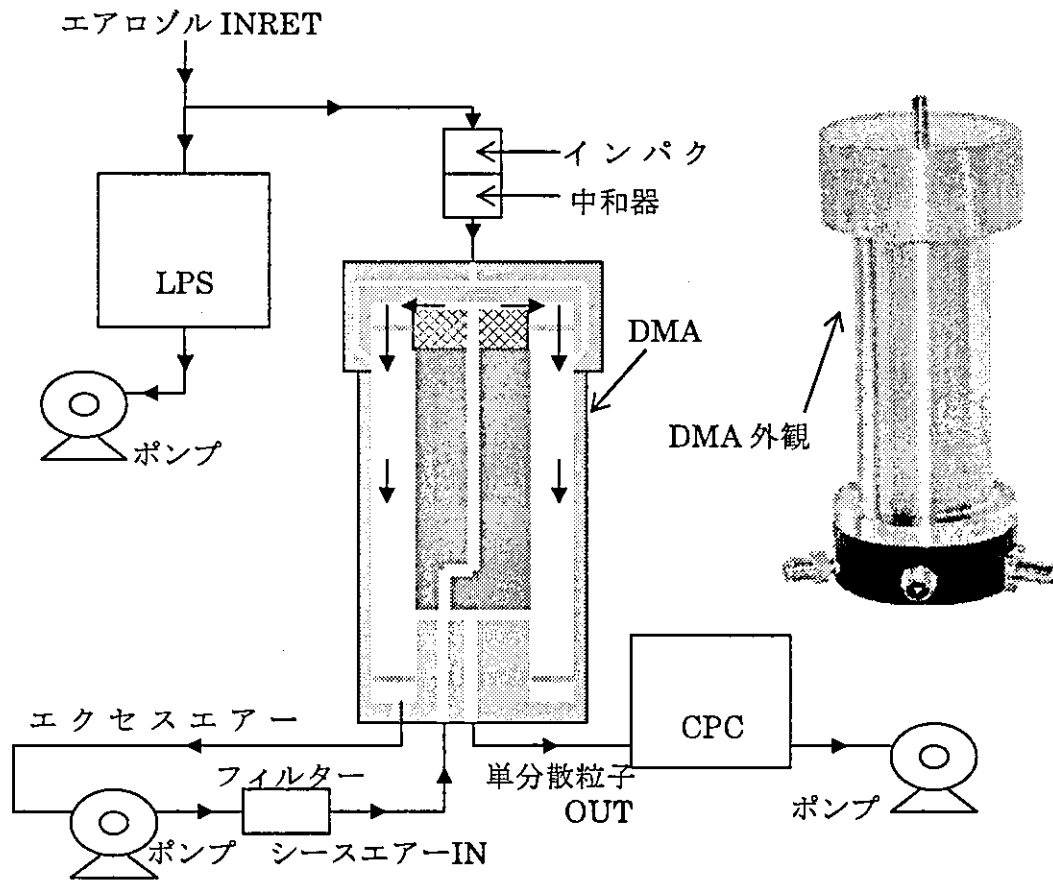


図 3.1.20 DMA ブロック図

図 3.1.20 において、INLET 部から吸引された粒子は内部で 2 つの流路に分れ、一方は DMA 側へ、もう一方は LPS 側へ吸引される。DMA 側へ吸引された粒子はインパクト、中和器を通過する。これらにより測定範囲外の粗大粒子をカットされ、微小粒子は両極荷電機能をもつ中和器により平衡な荷電状態となる。その後、粒子は DMA を通過し、それぞれの粒子も持つ電気移動度に従って分級される。DMA の中心電極はマイナス電源に接続されており、20~10000VDC の範囲で電圧走査を行う。電極電圧が印加されるとマイナス荷電粒子は反発して外壁の方向へ向かい、中和された（荷電を持たない）粒子はエクセスエアとともに排気され、プラス荷電粒子が中心電極の方向へ移動する。非常に狭い電気移動度の範囲にある粒径の粒子のみが開口部を通り、DMA から取り出される。DMA によって分級された粒子群（単分散粒子）は、粒子濃度を測定するため CPC に導かれる。

#### b)CPC

CPC (図 3.1.21) の INLET 部に導かれた単分散粒子は、加熱通路を通り n-ブタノールで飽和した雰囲気中を通過させることで飽和状態となり、コンデンサ部で冷却された後に光学系に導かれる。この光学系の測定点にはレーザー光が照射され、粒子が通過するたびに

発生する散乱光をフォトディテクターで検出し、この散乱光を電気信号（パルス状）に変えパルス数をカウントする。したがって計数したカウントが粒子個数になる。

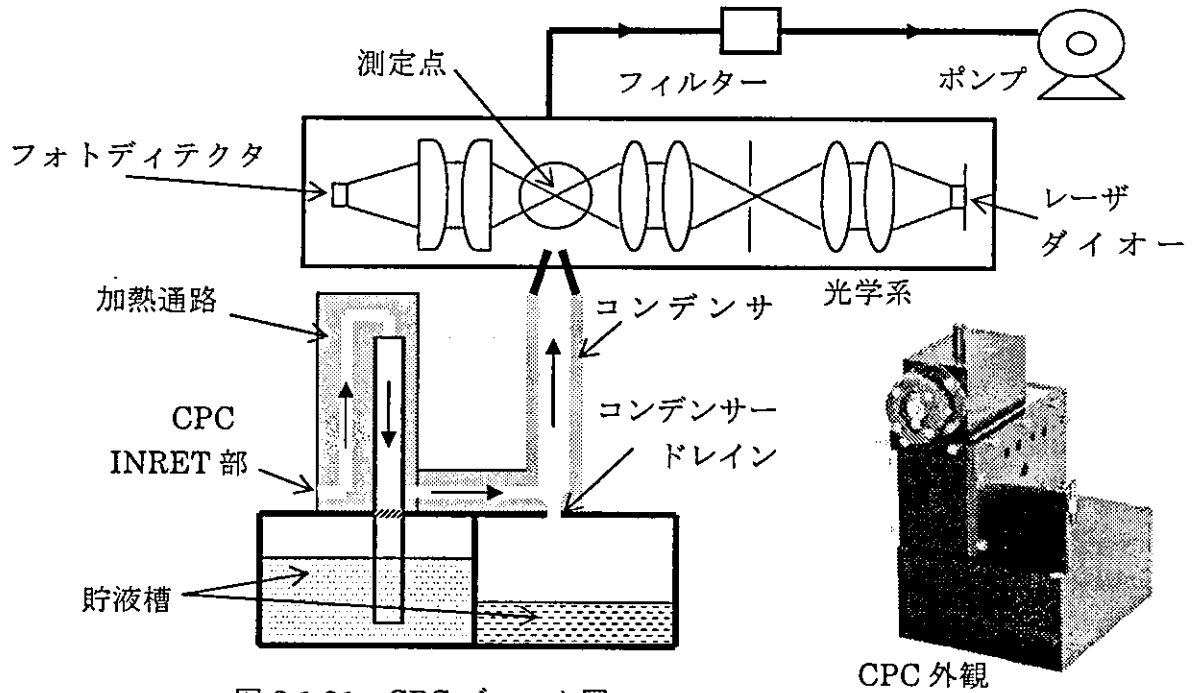


図 3.1.21 CPC ブロック図

以上、DMA の中心電極に印加する電圧を可変させることで、各粒径の粒子濃度が連続的に測定され、データ処理を行うことによって粒径分布を求めることができる。

c) LPS

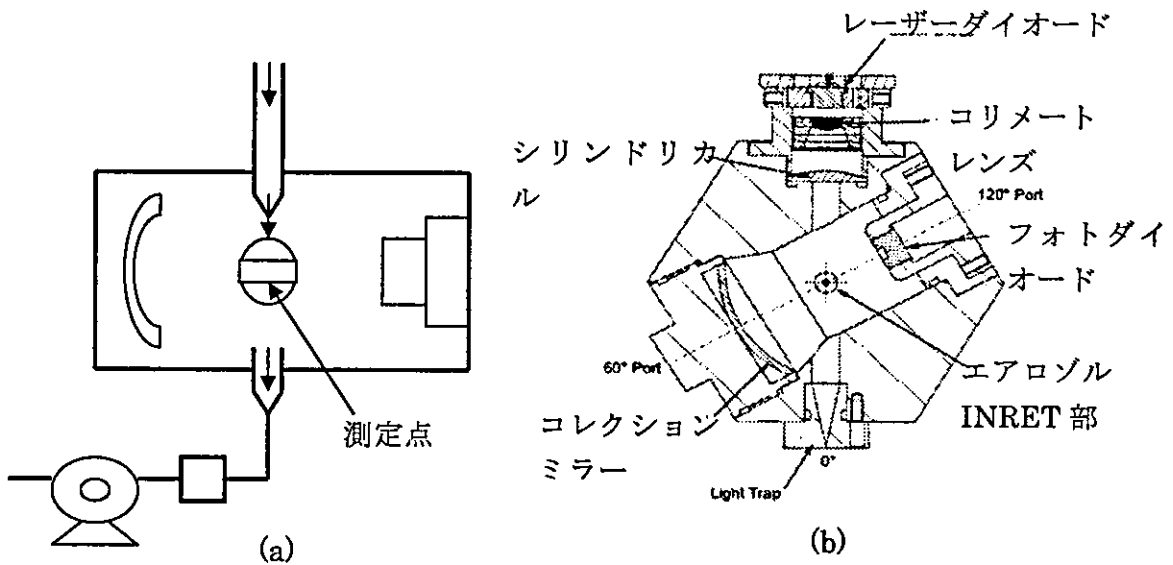


図 3.1.22 LPS ブロック図

LPS へ吸引された粒子は図 3.1.22 (a)の矢印の方向へ進み、レーザ光が照射されている測定点を通る毎に発生する散乱光をフォトディテクターによって検出し、得られた散乱光



の強度をパルス信号に変え、そのパルスの大きさによって粒子径を、パルスのカウント数によって粒子個数濃度を計算する。

#### (4)ソフトウェア

計測制御・計測データ収集は内蔵されたソフトウェアによって行う。

計測終了後、RS232C 通信にてパソコンに転送し、データ解析を行う。

データ解析によって多重荷電と CPC の検出効率の補正を施した粒径分布を表示し、さらに分布からピーク値を検出する。

LPS によって計算されたデータは、屈折率（数値選択）を設定した演算によって 350nm ~10000nm の粒径分布として表示を行う。

(横山辰巳)

### 3.1.4 ガスモニタ

#### (1) 光音響法

チョッパー回路を通した光が吸収されることによって、封入されたサンプルから音が放出されるという音響効果は、1800年代後半にベルが、光電話を研究中に偶然に発見した現象であると言われている。太陽光のかわりに赤外線光源、チョッパーの後方に特殊な光学フィルタなどを用いることによって作られたのはマルチガスモニタである。

理想気体は Boyle・Charles (ボイル・シャルル) 法則に従う。即ち、圧力  $P$ 、体積  $V$ 、絶対温度  $T$  の関係が、次の状態式で表される。

$$PV = mRT \quad [1]$$

ここで、 $m$  は気体の質量、 $R$  は気体の種類によって決まる定数で、気体定数またはガス定数と呼ばれる。光音響法の測定原理は式[1]に示す関係式に基づいている。

図 3.1.23 にマルチガスモニタに応用された光音響法の概要を示す。測定対象空気を光音響チャンバ内に吸引した後にチャンバを密封する。赤外線光源からの光が回転するチョッパー (等間隔にスロットが入ったディスク) を通過することによってパルス化される。パルス化した特定波長の光のみを透過させる光学フィルタを通過した光を光音響チャンバ内に導くと、チャンバ内の試料空気中の測定対象ガス成分のみがその光を選択して吸収し、光音響チャンバ内の温度が上昇する。上記の式[1]に示されているように、温度の上昇に応じてチャンバ内試料空気の圧力が大きくなる。光がパルス化されているため、光音響チャンバ内の空気圧力もその周波数に従い変動し、音波を発生する。その音波は光音響チャンバ内の対象ガス成分濃度に比例するため、測定対象ガス濃度を定量することができる。マイクにより検出した音響信号が信号処理器を介して濃度 (ppm または  $\text{mg}/\text{m}^3$ ) として出力される<sup>1)</sup>。

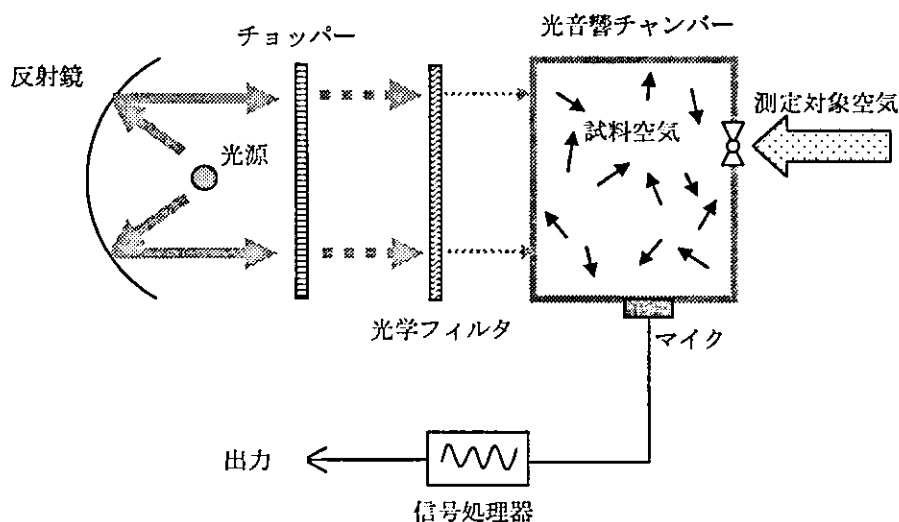


図 3.1.23 光音響法の概要

現在 TVOC、HCHO、NH<sub>3</sub>、SF<sub>6</sub> など多種類の光学フィルタが使用されている。1 台のマルチガスモニタには、最大 6 個の光学フィルタ（水蒸気 1 個を含む）を装着することができる。しかし、マルチガスモニタは光音響チャンバを 1 つしか持たないため、複数のガスを同時に測定することができない。被検ガスが光学フィルタが設置されている順番で測定されるようになっている。また、1 つのデータを取得するのに約 1 分間がかかるため、例えば 3 種類のガスを測定する場合、最短でも 3 分間隔の測定になる。

光音響法は空气中 TVOC 濃度の変動トレードの測定において有効であるが、相対的な測定方法であることに注意を要する。実際に光音響法と GC-MS 法との併用が有効である。

図 3.1.24 に TVOC 測定の一例、図 3.1.25 に光音響法と GC-MS 法の比較を示す。両者間により相関関係があるが、測定場所によって関係が異なることに注意を要する。

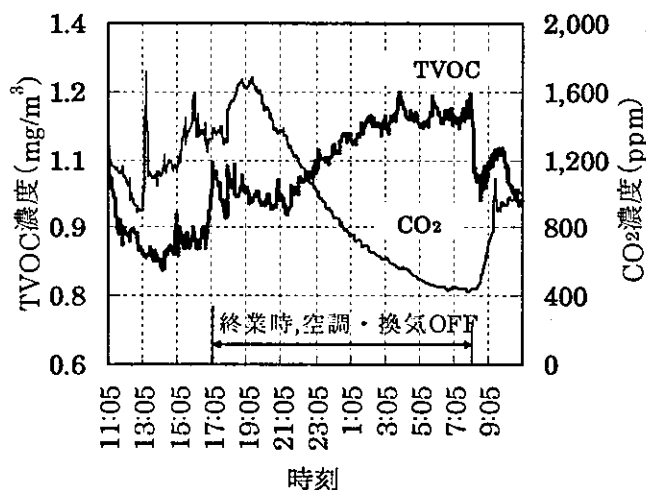


図 3.1.24 オフィス内 TVOC 濃度変動の測定例<sup>2)</sup>

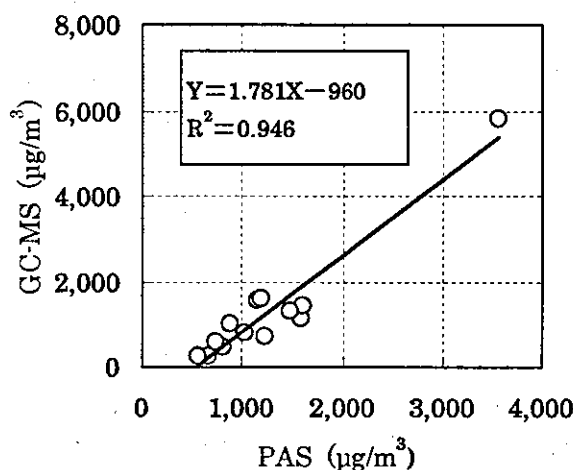


図 3.1.25 GC-MS と光音響(PAS)法の比較例<sup>3)</sup>

## (2)光イオン化検出器

光イオン化検出器 (Photo-Ionization Detector、PID) は分りやすく言えば、ガスクロマトグラフから分離カラムを取り除いたものである。遠紫外線ランプに特定の高周波数を印加して特定のエネルギーを持った光子を発生させ、測定対象空気中の VOC 成分がこの光子によってイオン化され、電子が放出される。電荷を測定し、信号を電流に変換する。この電流が増幅され、VOC 濃度としてディスプレイに表示される。

理論的には全ての元素や化学物質をイオン化することは可能であるが、イオン化に必要なエネルギーの量がそれぞれ異なる。VOC のような化合物から電子を引き離して“イオン化”するために必要なエネルギーをイオン化ポテンシャル (Ionization Potential、IP) と呼ばれ、電子ボルト (eV) で表される。無機ガス類やメタンなどはイオン化ポテンシャルが高いため、通常の紫外線ランプではイオン化できないが、非メタン炭化水素類を測定することが可能になる。しかし、上記の測定原理からも分るように、VOC 成分によってはイオン化ポテンシャルが大きく異なり、また、選択性がないため、共存ガスによる干渉を避けることが困難である。

現在市販されている PID モニタは、例えば測定範囲 0~2000ppm、分解能 0.1ppm のものがある。

## (3)半導体検出器

ガスセンサとしての半導体センサには、ガス感応材質によって n 型金属酸化物、p 型金属酸化物、有機半導体の 3 種類に分類される。ここでは、炭化水素を検出できる n 型金属酸化物センサについて述べる。

n 型金属酸化物センサは表面吸着による電気抵抗変化の現象を利用するもので、センサ機能材料として SnO<sub>2</sub>、ZnO、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>などが用いられている。被検ガスには、炭化水素のほか、H<sub>2</sub>、CO、アルコール、O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>である。

ガス状物質感応材料としての半導体の表面におけるガスの吸着・酸化に伴う電気抵抗の変化量を感度として検出するのは半導体検出器の測定原理である。

清浄な空気中では、高温に加熱された半導体センサ表面に付着している酸素が半導体の伝導電子を捕捉して負イオン吸着するため、半導体の電気抵抗は高い状態に保たれる。この半導体センサに測定対象空気中の VOC 成分が付着すると、半導体センサの表面の吸着酸素によって VOC 成分が酸化され、それまでに吸着酸素によって捕捉されていた電子が伝導体に開方されるために、半導体センサの抵抗値が低下する。この抵抗値が VOC の濃度に応じて指数関数的に変化するため、ガス濃度が検出される。

市販されているものの中には、応答時間が秒単位のものがある。

### 引用文献 (3.1.4 項)

- 1) Bruel&Kjael : Photoacoustics in Gas Detection
- 2) 柳宇・平岡憲司 : 事務所ビルにおける VOC の挙動及び制御に関する研究、第 19 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集、100-4、2001
- 3) 柳宇 : Bake-out による VOCs 汚染の低減効果の評価、室内環境学会誌、Vol.5、No.1、1-6、2002

(柳 宇)

### 3.1.5 パッシブサンプラー

#### (1)概要

パッシブサンプラーは捕集物質自体の分子拡散を利用して捕集剤へ吸着させる方式のサンプラーである（図 3.1.26）。これに対し動的にその場の空気全てをポンプで捕集剤へ吸引する方式をアクティブ法と一般にいう。パッシブサンプラーはアクティブ法と比較して、動力を必要としないで捕集が可能である点、採取に当たり操作が簡易である点、サンプリングコストが低い等、非常に有用な方式である。特に同時多数点の測定を簡易かつコストを掛けずに行う事が出来るので、測定対象物質の動態を解明する上で非常に有効である。

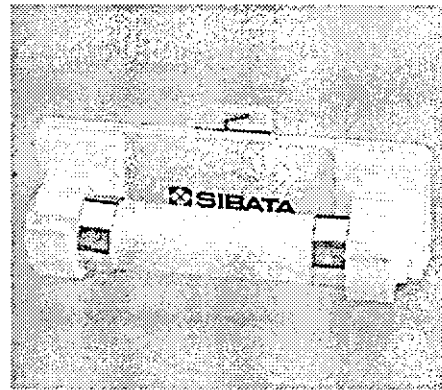


図 3.1.26 パッシブガスチューブ

また、個人暴露等の測定を、対象者に負荷を与えず、軽量に行えることにより、学童、学生、労働者、老人などを対象に測定を実施することが可能である。US NIOSH ではパッシブサンプラーが公定法として掲げてあり、作業環境測定での個人暴露量測定に公的に利用されている。また ISO においても ISO/DIS16017-2 において室内環境中のパッシブサンプリングが規定されているが、測定時間等、日本の有害室内化学物質測定マニュアルと合わない点や、その精度に疑問が残ると言われている。パッシブサンプラーの欠点としては、原理上、捕集物質の自然拡散を利用することから、温度、気圧、風速など、採取雰囲気での環境条件に著しく影響を受ける事が上げられる。また、測定対象物質の気体中の分子拡散により捕集速度が決定されるため、複数の対象物質が全て同一の濃度の場合であっても、サンプラーへの捕集量が物質により異なる結果となる。これらを補正するために、一般にサンプリングレート、アップティックレートと呼ばれているもので補正を行う。さらに捕集方法が単純なため、保存、輸送、保管などで十分考慮されない場合予期せぬ汚染を招く可能性があり、この程度はアクティブ法よりリスクは大きい。しかしながらパッシブ法は上記のような短所があるが、その簡易性により、多方面での利用が成されており、特に予防的観点からの測定（スクリーニング）に対して非常に有効である方式である。

#### (2)原理

基本的な構造は単純であり、捕集剤（吸着剤）と拡散帯に本体は区分される。模式図を図 3.1.27 に示す。市販のパッシブサンプラーは上記に示した欠点を補うために、様々な工夫が成されている。ほぼ全てのパッシブサンプラーには測定場所における風速の影響を緩和するために、拡散帯を設けている。拡散帯は測定場所の捕集物質濃度から吸着剤への濃度勾配を一律にする目的がある。拡散帯の種類は  $\phi 1\sim 2\text{mm}$  の穴を多数設けたものや、多孔剤質の膜やフィルタが見られる。この吸着剤への濃度勾配をある程度拡

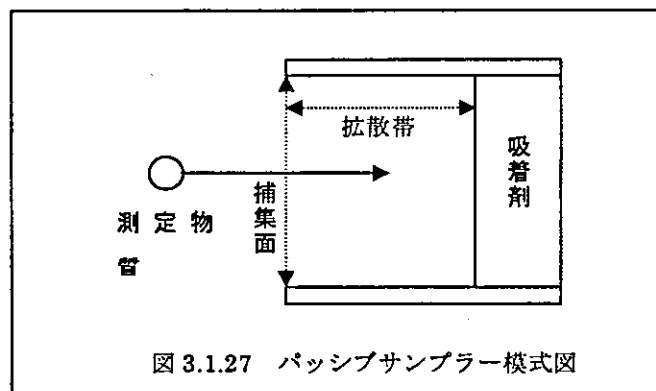


図 3.1.27 パッシブサンプラー模式図

散帯でヒステリシスを保持させることにより、拡散帯表面の測定大気濃度の変動に対して平均、緩衝化させ、見かけ上、安定して捕集が可能とするのである。この拡散帯の長さを拡散長と呼び、これが長いほど風速等の影響を受けにくい、拡散帯への保持量が多くなりレスポンスを悪くさせる事になる。

また低濃度、短時間に必要な捕集量を得るためには捕集面積を大きくし感度を上げることが要求される。これらを最適に設計されたものが多数市販されている。

パッシブサンプラーに使用されている捕集剤はアクティブ法とほぼ同様で、固体吸着剤、吸着薬剤を含んだフィルタなどがある。また、ガラス製インピンジャーやバブラーと同様の捕集薬液を用いているものもあるが一般的ではない。

### (3)パッシブガスチューブ™について

パッシブガスチューブ™は図 3.1.28 に示したような形状をしており、測定対象により有機溶媒用 (8015-066) とアルデヒドケトン類用 (8015-075) がある。

どちらも基本形状は同じであるが、アルデヒドケトン類用は両端がルアーテーパー栓になっており、注射器に脱着溶媒を入れて、サンプラーに接続させ、溶媒を流下させることで捕集後の脱着処理が容易に行え、かつ捕集した全ての測定物質を洗い流せる用に意図されている。パッシブガスチューブの拡散帯は多孔質テフロンを用いており膜厚は約 1 mm である。

孔径は  $0.2\mu\text{m}$  以下で 50% 開口率のものを用いている。(2)で説明した通り、拡散帯はそのサンプラー性能を端的にあらわす指標である。本サンプラーの膜厚と風速影響について図 3.1.29 に示した。これ

によると膜厚 1.0mm 以下であるとトルエンに対し風速影響を受けやすいことが分かる。

本製品はこのような点を考慮し設計されている。

温湿度影響について以下述べる。理論的にガス状物質の分子拡散係数は絶対温度の  $3/2$  乗に比例する事が知られている。サンプリングレートは分子拡散係数に比例すると言われている。これに基づくと拡散係数は  $10^\circ\text{C}$  と  $30^\circ\text{C}$  で約 11% 異なる事となる。拡散帯の温度影響を無視するとこの変動値がそのままサンプリングレートに反映される。実験としてホルムアルデヒド一定濃度条件 (24 時間暴露実験) において温度、湿度を変えて測定した結

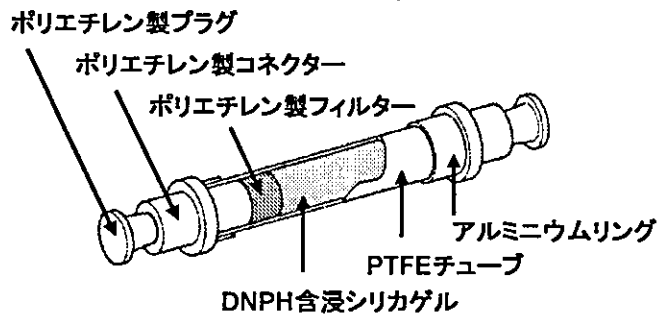


図 3.1.28 パッシブガスチューブ™ アルデヒドケトン類

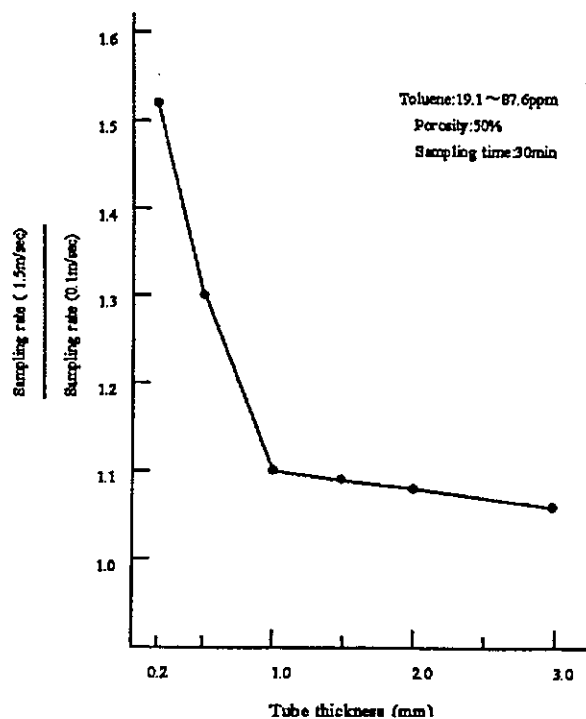


図 3.1.29 膜厚と気流の影響 (トルエン)

果例を表 3.1.1、3.1.2 に示す。結果から濃度一定条件においては、パッシブのサンプリングレートに大きな変化は見られなかった。

表3.1.1 温度影響 (8015-075)

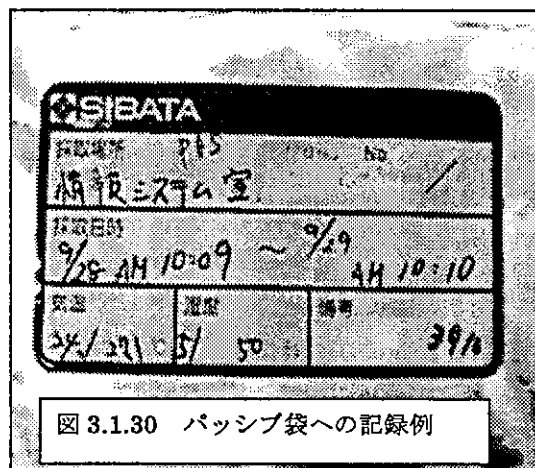
温度 (°C)	ACT濃度 (ppm)	PAS濃度 (ppm)	PAS/ACT
10	0.037	0.038	1.05
20	0.079	0.072	0.92
30	0.088	0.086	0.98

(n=3)

表3.1.2 湿度影響 (8015-075)

湿度 (%)	ACT濃度 (ppm)	PAS濃度 (ppm)	PAS/ACT
30	0.075	0.079	1.05
50	0.079	0.070	0.89
70	0.072	0.065	0.90

(n=3)



捕集方法は測定場所で開封し、指定のホルダーに設置し、測定個所に放置することで採取を開始する（注意：8015-075（図 3.1.28）形式にものは両端のポリエチレンプラグを外して測定してはならない、しっかりと密栓していることを確認してサンプリングを行う）。

この際、測定場所、パッシブサンプラーの種類、開始時間、測定時の温度、湿度を記録しておく。24 時間放置後、回収し元に入っていたアルミ袋に密封し回収時間を記録する。本サンプラーはこれらのデータを測定場所で記載するようにアルミ袋に項目別に印刷されており、回収時の記録忘れ等を防止するように配慮されている（図 3.1.30）。

回収後から測定までは、通常清浄な場所で保管しなるべく短期間に測定されるべきである。特に VOC で分解、重合等を行う物質を対象とする場合は十分に注意する必要がある。

測定後のデータはサンプリングレートにより計算し濃度を算出する（表 3.1.3）。サンプリングレートから算出される値は ppm もしくは ppb 濃度単位であり、これを厚生労働省指針値と比較する場合は  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  に計算を行い比較する必要がある。この時、指針値は 20°C での値であるため、算出された濃度は 20°C、1atm へ換算される。

測定されたデータを指針値と比較検討する際に二重測定を行った場合は測定値が原則として ±15% 以上異なる場合は欠測とすることが厚生労働省「室内空气中化学物質の採取方法と測定方法」に記載されているが、パッシブサンプラーの場合、現場でのさまざまな妨害要因を考慮すると ±50% 以上の場合欠測とするのが現実的であると思える。

表 3.1.3 パッシブガスチューブ（有機溶媒用サンプリングレート）

分類	有機溶剤	サンプリングレート(SR) ( $\mu\text{g}/\text{ppm} \cdot \text{min}$ )
脂肪族炭化水素	○n-ヘキサン	0.179
アルコール類	○イソプロピルアルコール	0.066
	n-ブタノール	0.056
	2-ブタノール	0.088
	イソブチルアルコール	0.088
	イソペンチルアルコール	0.096
ケトン類	○アセトン	0.097
	メチルエチルケトン	0.094
	○メチルイソブチルケトン	0.184
	メチルブチルケトン	0.121
エステル類	酢酸メチル	0.173
	酢酸エチル	0.186
	酢酸プロピル	0.191
	酢酸イソプロピル	0.163
	酢酸ブチル	0.196
	酢酸イソブチル	0.179
	酢酸ペンチル	0.203
エーテル	エチルエーテル	0.165
ハロゲン化炭化水素	塩化メチレン	0.211
	クロロホルム	0.241
	四塩化炭素	0.288
	1,2-ジクロロエタン	0.216
	○1,1,1-トリクロロエタン	0.269
	1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.227
	1,2-ジクロロエチレン(trans)	0.236
	○トリクロロエチレン	0.238
	テトラクロロエチレン	0.304
	p-ジクロロベンゼン	0.277
芳香族炭化水素	ベンゼン	0.178
	○トルエン	0.180
	○キシレン	0.186
シクロ炭化水素	シクロヘキサン	0.091
その他	テトラヒドロフラン	0.154
	N,N-ジメチルホルムアミド	0.096

○：現場大気においてアクティブ法との並行測定を実施した値を、実験室暴露実験と加味し決定したものの。

※ 上記の表はP-ジクロロエチレンを除き作業環境測定法、管理濃度域における値である（8時間測定値）。理論上濃度、採取時間の変化に比例しており、そのままの値が使用出来る。但し、サンプラーからの逆拡散、破過、共存物質との影響などが起こらない事が必要となる。



### 参考文献 (3.1.5 項)

- 1)パッシブガスタンブサンプリングマニュアル、2004年版、柴田科学株式会社
- 2)ISO/DIS16017-2 INDOOR, AMBIENT AND WORKPLACE AIR-SAMPLING AND ANALYSIS OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY SORBENT TUBE/THERMAL DESORPTION/CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY, PART2, DIFFUSIVE SAMPLING、(2000)

(小山博巳)

### 3.1.6 検知管

#### (1)概要

検知管はガラス管に検知剤を封入し、測定場所の大気を吸引することで発色させ、現場にて、大気中の濃度を知ることが出来る測定器である(図 3.1.31)。この検知管の歴史は古く、1919年に米国で一酸化炭素用の検知用として開発されたものが始まりと言われている。本来、有害物の有無について確認する目的で使用されるものである。発色方式は化学発色を基本としており、化学反応および吸着により発色が決定される。検知管はその即時結果をもたらすことから、災害、事件、検査などに利用され、一般に飲酒運転の有無をチェックするなど良く知られている。このように検知管は社会的重要性が非常に高いことから、1971年には建築物衛生法の制定時にCO、CO<sub>2</sub>の測定に採用されている。また、早くから標準の規格化が進められ、1985年にJIS K0804「検知管式ガス測定器」が制定されている。

室内環境測定では特にその即時性を利用して、原因物質の発生源の特定を行うこと、室内の分布を素早く導き出すことに用いることが可能である。特にCO<sub>2</sub>は建築物の換気量の指標となることから、早くから室内環境測定では重要視され測定が成されている。しかし、2000年に制定された室内大気有害物質の濃度指針値は検知管に対し、非常に濃度が低く、かつ、時間平均濃度を測定するため、利用することが困難であった。そこで検知管製造各社は検知管の持つ即時性を生かしつつ、低濃度測定を行うためにこれまで利用されてきた手動式ポンプではなく、定流量ポンプを利用することで、捕集量を増やすことで感度増加を行った(図 3.1.32)。また検知管についても再設計され、ポンプ吸引専用の検知管は均一な流量にて反応が一律に増えるように、手動式ポンプの検知管とは異なる設計がなされている。このように検知管は時代の要求に対して発展している。

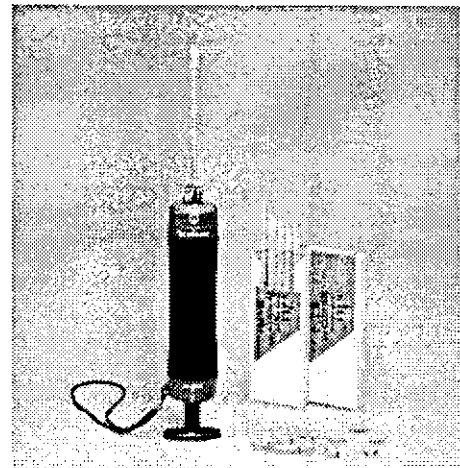


図 3.1.31 検知管外観図

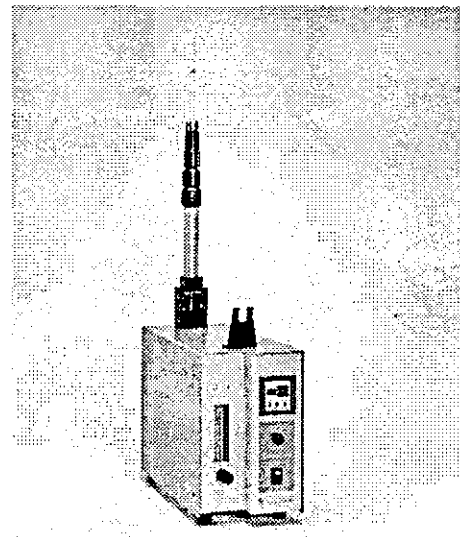


図 3.1.32 室内環境測定検知管用ポンプ

## (2)原理

上記の概要で述べたように、検知管は化学発色と吸着により決定される。検知管の反応原理は次の3種類に分類出来るとされている。a)単一反応 b)複合反応 c)二段反応である。単一反応は測定物質と検知管内の発色物質が反応して変色層を作るものであり、代表的な反応はCO検知管で ( $\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{I}_2 + 5\text{CO}_2$ ) 発生するヨウ素の色を見るものである。複合反応は測定物質と検知剤が反応した生成物を利用して、安定して呈色する反応剤を変化させるなど、複合した反応を取るものである。

代表例に二酸化硫黄検知管やシアン化水素検知管がある。二段反応は検知管を反応層と呈色層に分れたもので、測定物質を前段で酸化、還元し、後段で酸化還元した物質と発色剤を反応させ変色層を作るものである。代表例として窒素酸化物検知管がある。

検知管は上記の通り、化学反応によるものであるから、反応時の温度に左右される。よって、温度が高いほど反応は起こりやすく、低いほど起こりにくいということになる。また、呈色層を作る関係上、捕集した物質を捕集剤担体上に固定しなくてはならないためシリカゲルなどの吸着剤を利用していることから、物理吸着を行っている。その為温度が高いと担体上での拡散が起こりやすく、呈色層が伸びやすくなる。また低いと伸びにくくなる。これらの温度による影響は検知剤の種類により非常に異なり、例えばテトラクロロエチレンガス 10ppm における該当検知管の 0℃と 20℃では指示値が2倍異なっている。これらの問題を解決するため、0~40℃の範囲で±10%以上の誤差を生じる検知管は温度補正表が記載されており、測定時の温度で呈色層補正することが記載されている。また、多くの検知管は 20℃での目盛りがなされており、上記の温度補正表とあわせて、測定ガス温度濃度を指針値や基準値への換算温度である 20℃、25℃において換算させる必要がある。

また湿度影響については、通常的生活空間程度であれば、問題なく使用できる用配慮されている。検知管の測定精度については JIS においてその精度が規定されており、目盛り範囲の 1/3 以上での呈色に対して、試験用ガスを用いた場合 25%以内の誤差範囲に入ることとされている。

### (3)ホルムアルデヒド用検知管 (No91PL ガステック製)

ホルムアルデヒド検知管を図 3.1.33 に示す。反応原理はホルムアルデヒドとリン酸ヒドロキシルアミンと反応してリン酸を生成し、桃色のリン酸塩を生成させる方式で、二段反応形式の反応原理にて呈色層を作る。

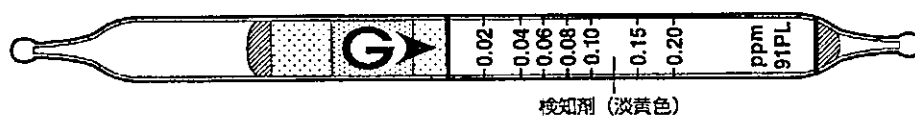
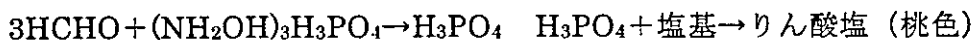


図 3.1.33 ホルムアルデヒド用検知管 (No91PL)



となる。反応時の妨害物質であるアセトン、アンモニア、二酸化窒素を除去するために除去剤が前段に用いられている。これによりアセトン 0.3ppm 以下、アンモニア 2ppm 以下、二酸化窒素 1 ppm 以下では呈色に影響は及ぼさないよう設計されている。しかし、上記反応原理はアルデヒド類に対しての化学反応を利用しているため、アセトアルデヒド、グル

タルアルデヒドなどは測定大気中に存在した場合正の誤差を生じる。

捕集方法は専用のポンプを用意し 200ml/min で現場において 30 分吸引する方式が標準である。これ以下の時間にした場合は呈色層の読みを (30/測定時間 min) で掛ける必要がある。同時に現場の温度測定を行い、付属の温度補正表を用い、呈色層換算を行うことで評価を行う。指針値との比較はこの値から 20℃ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) に換算しなくてはならない。

測定において特に注意したいのは、人体から発生するアルデヒドや化粧品、整髪料など誤差要因を排除する様にしたい。また、寒冷地などにおいて、輸送中の検知管が冷えている場合十分に室温になじませない状態で測定を行うと、反応が進まず測定結果を低く評価することになるので注意する。また高温で輸送した場合はこれとはまったく逆になるので同様に注意する。

#### (4)トルエン用検知管 (No122P ガステック製)

トルエン用検知管はトルエンにより五酸化ヨウ素が還元されヨウ素を遊離させ淡褐色の呈色層を作る原理で検知する (図 3.1.34)。本検知管についてもホルムアルデヒド用と同様に 200ml/min の定流量ポンプで吸引するものである。トルエン用はホルムアルデヒドと異なり、検知管前段に妨害物質除去管を取り付けた 2 段式である。反応原理は単一反応である。この検知管は五酸化ヨウ素の還元反応を用いていることから、還元性物質に対して正の誤差を生じる可能性がある。ゆえにその他の芳香族炭化水素に共存した場合、誤差を生じる。

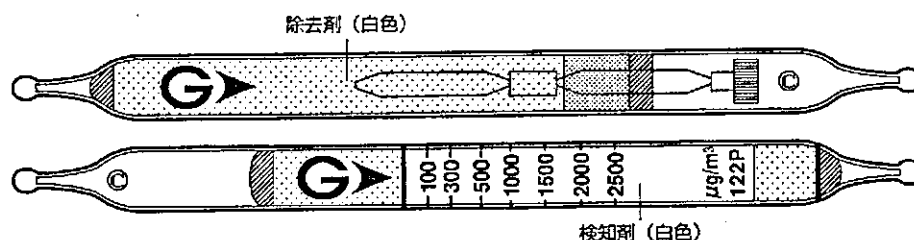


図 3.1.34 トルエン用検知管 (No122P)

本検知管は温度補正表が付属しないものなので、呈色層の温度補正は通常的生活温度範囲において必要無いものである。測定時の注意としてはホルムアルデヒド用と同様、十分に室温になじませて使用することと、除去管と検知管の接続をしっかりとるなどの配慮が必要になる。

#### 参考文献 (3.1.6 項)

- 1) GASTECH 気体環境測定 HAND BOOK (VOL.4 ) 2002、株式会社ガステック
- 2) JIS K0804 「検知管式ガス測定器」(1985)

(小山博巳)

## 3.2 汚染物質の発生源

### 3.2.1 粒子状物質の発生源

#### (1) 粒子状物質の粒径と組成

粒子状物質は由来の異なる多種類の成分からなり、質量濃度や粒度分布のみでは健康影響は把握できない。Whitby<sup>1)</sup>が提案し、広く知られている大気中の粒子状物質の生成過程の概念では土壌や海塩粒子のような自然起源の粒子は  $2\mu\text{m}$  以上の粗大粒子に属する。またディーゼルエンジンやボイラーのように化石燃料を燃やした時に生成する黒煙などの燃焼起源の粒子はナノサイズ（核領域）から凝集によって大きくなる、または周囲の炭化水素、硫黄酸化物、窒素酸化物などのガス成分との反応によって二次生成粒子を生じるなどしてサブミクロンサイズの粒子となって安定する（蓄積領域）。この領域の代表的な粒子であるディーゼル排気粒子を例にすると凝集した元素状炭素粒子（すす）を囲むように多環芳香族炭化水素を含む有機物が存在し、さらに燃料に含まれる硫黄酸化物などが吸着している。また硫黄酸化物、窒素酸化物と生物由来のアンモニアなど塩基性ガスもしばしば反応して蓄積領域の粒子を生成する。

このような大気中の粒子状物質について質量基準の粒度分布を測定すると  $10\mu\text{m}$  前後とサブミクロンにピークを持つ二峰性の粒度分布がしばしば観測される。そして二つの峰の間の谷にあたる粒径が  $2\mu\text{m}$  前後である。 $2.5\mu\text{m}$ （正確には50%分離径が  $2.5\mu\text{m}$ ）以下の粒子を意味する PM2.5 はこの燃焼起源（または人為起源の粒子）と自然起源の粒子を分ける便宜的な区切りであり、必ずしも  $2.5\mu\text{m}$  でなくてもよく、PM1.0 の提案もある。この PM2.5 は吸入性粒子（50%分離径が  $4\mu\text{m}$ ）より小さな粒子からなるので、肺胞部まで到達するが、PM2.5 と呼吸器への粒子沈着現象とは直接関係はない。

#### (2) 大気中粒子の発生源

一般環境中の粒子状物質について各発生源の寄与の程度を推定する研究は、レセプターモデルまたは CMB 法(Chemical Mass Balance)として 80 年ごろから米国を中心に広く行われている。わが国でも 90 年代に各自治体で同様の方法を用いて発生源の推定を行っている<sup>2-11)</sup>。これらの方法では捕集された粒子状物質に含まれる元素や有機物などからその発生源の寄与率を求めるもので、発生源に特異的な元素の量から以下のような式で寄与を推定する。粒子状物質の濃度  $C$  は各発生源からの寄与  $S_j$  の和になると仮定する。

$$C = \sum_{j=1}^P S_j$$

同じく成分  $i$  の濃度  $C_i$  も以下のようにする。

$$C_i = \sum_{j=1}^P a_{ij} S_j$$

$a_{ij}$  は発生源  $j$  からの寄与のうち成分  $i$  の比率を示す。 $a_{ij}$  が既知で、測定された化学成分の数  $n$  が発生源の数  $P$  と同じかそれ以上あれば、原理的には連立方程式として解いて各寄与  $S_j$  を求めることができる。 $a_{ij}$  として代入すべき発生源のデータの値は測定者ごと、場所ごとに、粒径ごと、また現在は使用されていないガソリン添加剤の鉛のように時代とと