

パッシブサンプラーのサンプリング誤差 (風速と応答の遅れの影響)

土 田 茂 雄・福 井 稔

1. はじめに

有機溶剤を取扱う事業場では労働安全衛生法施行令および有機溶剤中毒予防規則で定めるところによって作業環境濃度の測定が義務づけられている。濃度を測定するには環境中から有機溶剤を捕集しなければならないが、捕集の精度によって結果が異なることがよく経験される。捕集誤差の影響は大きいので、捕集の正確さおよびサンプラーの精確さは環境測定では極めて重要である。本稿ではサンプラーのサンプリング誤差について検討した。

試料溶剤捕集法の一つに活性炭に有機溶剤を吸着させる方法がある。環境測定では、試料空気をポンプで吸引し活性炭管に充填した活性炭粒子に吸着させる方法が公的に認められている¹⁾。近年、溶剤を拡散によって活性炭に吸着させるパッシブサンプラーが開発され注目された²⁾³⁾。この方法に比べ、環境中に置くだけで容易に溶剤を捕集できる簡便さに特長があるので、より正確で再現性のある捕集が可能になる。パッシブサンプラーの利用は高まってきて、精度は活性炭管に劣らないことが経験的に明らかになってきた⁴⁾⁵⁾。しかしながら、環境測定用としては未だ公的には認められていない。温度・気圧による拡散係数の変化、風による拡散の乱れ、レスポンスの遅れなどによって誤差を生ずる可能性があるので環境測定に使用するにはこれらについてよく検討する必要がある。

このうち、温度・気圧による拡散係数の変化は小さいので影響は小さいと考えられる。レスポンスの遅れについては Lautenberger³⁾, Tompkins⁶⁾, 児玉等⁷⁾が言及し、特に児玉らは環境濃度が時間的に著しく変化する場合にはレスポンスの遅れによって測定値が小さくなるとしている⁸⁾が著者はこの結論に疑問をもった。そこで、レスポンスの影響について試算および実験によって吟味してみた。風の影響については既に報告があるが³⁾⁴⁾⁶⁾、レスポンスに関する実験上必要であったので、風の影響についても併せて評価した。その結果、風の影響は従来の報告とほぼ同じであったが、レスポンスの遅れは児玉等と異なり、通常の捕集時間では実用上測定結果に影響しないと推察されたのでこれについて報告する。

2. パッシブサンプラーの捕集原理

3種類の市販パッシブサンプラーの構造を図1に示した。主要構造は活性炭と拡散層である。

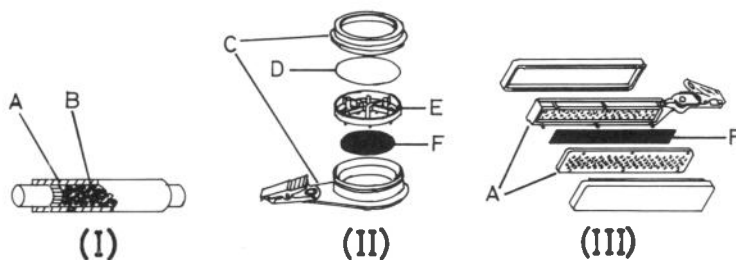


図1 パンプサンプラーの構造

A多孔性プラスチック層 B粒状活性炭 Cホルダー Dメンブランシート Eスペーサー F活性炭シート

活性炭は拡散層をはさんで外気に接する。拡散層は溶剤の移動を拡散のみによって安定に行わせる働きをする。図中、(II)のスペーサーによる空間層および(I), (III)の多孔性プラスチック層が拡散層である。活性炭は溶剤を吸着するので拡散層の活性炭近傍で溶剤の濃度は0に近い。活性炭から離れるに従って溶剤濃度は高くなり、環境側の表面で外気濃度に等しくなる。溶剤分子は濃度勾配によって移動して、活性炭に捕集される。外気の濃度は活性炭に捉えられた全捕集量から以下のようにして求める。

パンプサンプラーでは拡散のみによって溶剤が移動するので(1)式のフィックの第一法則、(2)式の拡散方程式が当てはまる。ここで J は単位時間、単位面積あたりの拡散量、 D は拡散係数、 c は拡散方向の距離 x なる位置における濃度、 t は時間を示す。

$$J = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) \quad (2)$$

いま、外気濃度を C_A 、拡散層厚さを L とし、 x は環境側の境界から測った位置とすれば、

境界条件 $x = 0$ で $c = C_A$, $x = L$ で $c = 0$

初期条件 $t = 0$ で $c = 0$ (at $x = 0 \sim L$)

のもとで(2)式を解けば、拡散層内の濃度分布と時間の関係が得られる。一例を図2に示す。グラフからわかるように時間が十分に経ち定常状態になると濃度分布は直線になる。その勾配は

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = -\frac{C_A}{L} \quad (\text{一定}) \quad (3)$$

拡散係数は溶剤に固有の定数であるから、拡散層表面積を A とすれば、(1)式から非定常状態において t 秒間に x を通過する溶剂量 $w(x)$ は(4)式で与えられる。

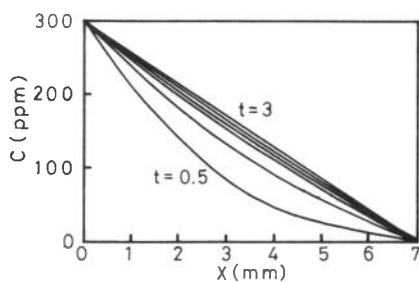


図2 拡散層内の濃度分布
 $D = 8$ (mm^2/s), $L = 7$ (mm), $C_A = 300$ (ppm)
のときの濃度分布を0.5秒間隔で示す。

$$W(x) = -A \cdot D \cdot \int_0^t (\partial c / \partial x) dt \quad (4)$$

定常状態では $(\partial c / \partial x) = -(C_A / L)$ であるから、捕集時間を T とすれば捕集量 W は

$$W = A \cdot D \cdot \left(\frac{C_A}{L} \right) \cdot T = C_A \left(\frac{D \cdot A}{L} \right) \cdot T \quad (5)$$

$(D \cdot A / L)$ は (cm^3/s) の単位をもち、捕集率 (S. R.) とよばれる。溶剤ごとに実験的に決定しメーカーが提供しているので、捕集量を測定すれば(6式)によって濃度が求められる。

$$C_A = \frac{W}{(D \cdot A / L) \cdot T} = \frac{W}{(\text{S. R.}) \cdot T} \quad (6)$$

3. レスポンスの遅れが測定値に及ぼす影響

作業場では換気装置によって乱流が生じているので、塗装場のように環境濃度が時間的に著しく変化する場合がある。拡散層内の濃度分布が定常状態になるにはわずかの時間がかかるので、定常に達する前に環境濃度が変化し続けたら(6式)は成り立たない。(6式)を使って捕集率をもとに濃度を計算すれば誤差を生じる可能性がある。レスポンスの遅れ(定常に達するまでの時間)と測定値への影響を評価した。

3・1 レスポンスの遅れ

定常に達する時間は拡散距離、拡散係数によって決まる。(2)式を有限要素法(ガラーキン法)によって解き、拡散層の活性炭側境界における濃度勾配の時間的変化を求め、定常に達するまでの時間を表わすため種々の拡散距離、拡散係数の組み合わせについて濃度勾配が定常値の99%に達するまでの時間をとって表1に示した。国内で使用頻度が多いと思われる市販サンプラー3種の拡散層厚さはそれぞれ約1, 4, 7(mm)で、溶剤の拡散係数はおよそ6~10(mm^2/s)である。表から市販サンプラーのうち長いものでは定常までに4秒以上を要することがわかる。

表1 定常に達するまでの時間(秒)

D (mm^2/sec)	L(mm)						
	1	2	3	4	5	6	7
6	0.09	0.36	0.81	1.44	2.24	3.23	4.41
8	0.07	0.27	0.61	1.08	1.69	2.42	3.32
10	0.05	0.22	0.49	0.87	1.35	1.94	2.63

3・2 測定結果への影響の試算

A) 方法

まず、環境濃度のモデルとして $t = 0$ において濃度が 0 ppm から C_a ppm になり、微小時間 Δt 秒後に再び 0 ppm に戻る矩形パルス状の著しい濃度変化を仮定した。サンプラーは急激な外気濃度の変化に対して時間的に遅れて捕集する。その時の全捕集量を求める必要がある。そこで

捕集量 W を非定常状態の(4)式を使って計算した。但し、 $W=W(L)$ であると考え濃度勾配 $(\partial c/\partial x)$ は $x=L$ における値を使った。得られた捕集量 W を(6)式に代入して濃度測定値 C_A を計算し、環境濃度 C_a と比較した。すなわち次式を使った。

$$C_A = \frac{W}{(D \cdot A/L) \cdot T} = -\frac{L}{\Delta t} \int (\partial c/\partial x)_{x=L} dt \tag{7}$$

ここで $(\partial c/\partial x)_{x=L}$ は要素数を50、時間間隔を0.002秒として(2)式をガラーキン法で解いた時の各時刻における $x=L$ に最も近い要素の傾きから求めた。濃度パルスと濃度勾配 $(\partial c/\partial x)_{x=L}$ の時間的關係を図3に示す。(7)式の積分範囲は $(\partial c/\partial x)_{x=L}$ が最大値の1%に減少する時間まで行った。

A) 結果

$D, L, \Delta t, C_a$ を変えて環境濃度 C_a と測定値 C_A を比較した。 C_a が300ppmのときの結果を表2に示す。レスポンスの影響は1%以下で、無視できる大きさである。なお、 C_a を変えても同じであった。これは時間的に遅れても、捕集量は定常時とほぼ同じであるから(6)式中の捕集率を使って濃度を計算してもよいことを示している。

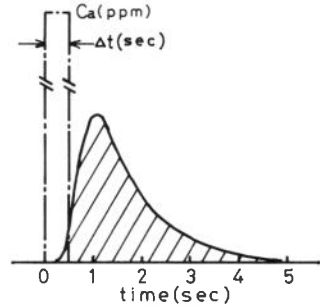


図3 パルスと濃度勾配の時間的關係
 実線は $(\partial c/\partial x)_{x=L}$ 、一点鎖線は環境濃度、 $D=6$ (mm²/s)、 $L=7$ (mm)、 $\Delta t=0.5$ (s)として計算した。

表2 C_A/C_a (%)

D (mm ² /sec)	L (mm)	Δt (sec)			
		0.01	0.1	1	2
6	1	99.5	99.7	99.8	99.7
	4	99.4	99.4	99.7	99.7
	7	99.4	99.4	99.8	99.9
8	1	99.6	99.6	99.7	99.7
	4	99.4	99.5	99.6	99.7
	7	99.4	99.4	99.9	99.9

3・3 実験

レスポンスの遅れの影響を評価するため環境濃度を矩形パルス状にし、サンプラーの捕集誤差を調べた。パンプサンプラーは応答の遅れが最も大きい(II)型を使った。溶剤はトルエンを使った。

A) 実験方法

まず、標準ガス発生装置によって800~900ppmの既知濃度のトルエンガスを作りこれをテドラーバッグに入れた。図4の(II)に示すように暴露容器にサンプラーを装着し、ガス入口に三方コック

クを付けテドラーバッグにつなぎ暴露容器の出口に吸引ポンプをつないだ。ポンプの流量は100(cm^3/s), 暴露容器の容積は2(cm^3)であるから三方コックの切替によって瞬時に暴露容器の環境ガスを標準ガスまたは空気に置き換えることができる。コックを一定のパルス幅でくり返し切替え、標準ガス5 lを容器に導入し捕集した。パルス幅はコックの操作誤差の影響を少なくするため1秒以上を選んだ。次に溶剤を吸着した活性炭を1.5mlの二硫化炭素中で30分間攪拌しながら浸漬してトルエンを脱着し、FID—ガスクロマトグラフで捕集量を定量した。トルエンの脱着率は相平衡法⁹⁾によって100%であることを確認した。分析条件は次のとおりである。

分析条件

- カラム PEG—20Mを充填した2.1mガラスカラム
- カラム温度 100℃
- キャリヤガス流量 50(ml/min)

定量によって得た捕集量, 捕集時間および捕集率データから濃度を計算し, これに風の補正(4参照)を行って測定結果とした。

B) 結果

標準ガス濃度に対する測定濃度の比を表3に示す。コックの操作誤差のため3・2の試算に比べるとバラツキが大きいが、応答の遅れの影響が小さいことが示唆される。

表3 (測定濃度/標準ガス濃度)

パルス幅(秒)			
1	2	3	4
0.95	0.90	0.93	1.02

(注) 3回測定の前平均値を示す。

4. 風 の 影 響

拡散によって溶剤が移動すること、濃度勾配が直線であることを前提として(6)式が成り立つ。拡散層表面を流れる気流があると層内で対流移動が起こり濃度分布が乱れるので測定結果に誤差

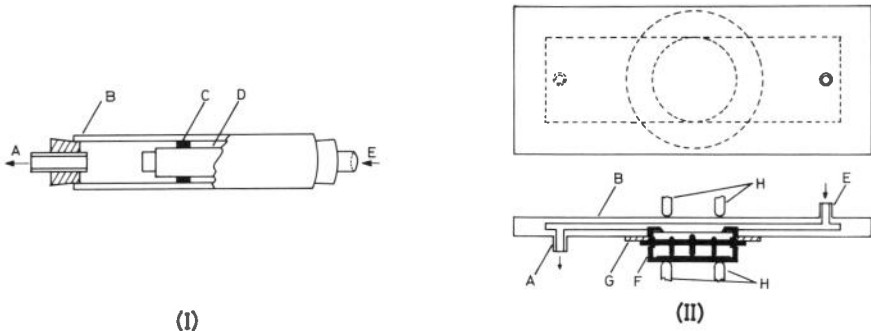


図4 暴露容器

- Aガス出口 B暴露容器 Cスペーサー D(I)型サンプラー Eガス入口 F(II)型サンプラー
- Gパッキン H押さえ金具

を生ずる。その影響を実験によって評価した。

4・1 実験方法

図4に示すようにサンプラーを装着した暴露容器(I), (II)を標準ガス発生装置に直結した。標準ガス発生装置から10~50ppmの任意の濃度のトルエンガスを発生させ、流速0.1~2.0(m/s)でサンプラー表面と平行に流し、20分間溶剤を捕集した。その後二硫化炭素をそれぞれ、2.0, 1.5 ml加え、活性炭からトルエンを脱着し、F I D—ガスクロマトグラフで定量した。分析条件は3・3と同じである。

4・2 結果

実験結果を図5に示した。Sampler (II)では明らかでないが、Sampler (I)において風速が0.2m/s以上になると測定値がほぼ一定になる傾向が認められる。風速2 m/s以下で誤差は10%以内であった。

5. 考 察

5・1 レスポンスについて

レスポンスに関する計算では、パルス幅を非常に小さくとって(例えば $\Delta t = 0.01$ 秒)試算したが、測定値への影響は無視できる程小さかった。 Δt をさらに小さくすると計算不能(Error)となった。どこで影響が生ずるかを知るため、今後 $(D \cdot \Delta t / L^2)$ のような無次元数について試算しなければならない。本稿で用いた試算法で影響が全く現われない時は、試算法のうち特に境界条件が実際の捕集をどこまで正しく表わしているかについて吟味しなければならないであろう。実験ではレスポンスの遅れの影響が小さいことが示唆された。実験精度についてさらに検討を要する点もあるが、実験・試算の結果よりレスポンスの影響は小さいことが推察される。

5・2 風の影響について

捕集率は、ある風速まで増加し、それ以上では一定になるであろうと Tompkins 等⁶⁾は理論的に予測している。実験した風速の範囲(0.1~2.0m/s)では Sampler (I)においてこの傾向が認められたが、Sampler (II)では明確には現われなかった。Sampler (II)では0.1m/s以下が増大する領域に相当すると推察される。

6. ま と め

パッシブサンプラーを環境測定に用いることは公的には認められていないが、取扱いが極めて容易なので精度がよければ環境測定用として有用である。精度に影響する因子として特に応答の遅れおよび気流をとりあげ、その影響を吟味した。

応答の遅れの影響は矩形パルス状の環境濃度を仮定し、計算および実験によって評価した。試算によれば、応答の遅れによるサンプリング誤差は1%以下であった。実験はパルス幅を比較的精度よくコントロールできる1秒以上について行った。操作上の誤差が大きいので、計算結果を

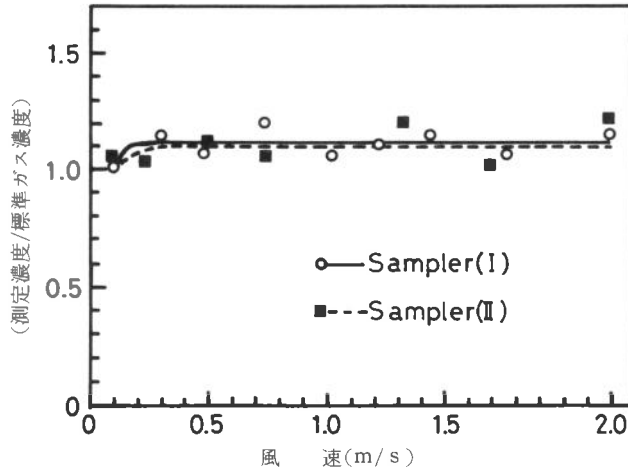


図5 風速の影響

確認することはできないが、応答の遅れの影響が小さいことが示唆された。この結果は児玉らの報告と全く異なっており、さらに検討する必要がある。

気流の影響は、風速が大きくなると、捕集率が一定になると予測されているが、Sampler(I)では0.2(m/s)以上でこの傾向が認められた。誤差はいずれのサンプラーも10%以下であった。有機溶剤作業場では換気装置が設備されているが、例えばプッシュプル型一様流換気装置では風速は平均的に、約0.1~0.4(m/s)であり¹⁰⁾、ほぼこの風速領域に含まれ、誤差は10%ぐらいが予想できる。

本研究を始めるにあたり岐阜労働基準協会連合会、小沢氏の助言があった。測定については神奈川県予防医学協会の芦田氏の助言をいただいた。御助力いただいた両氏に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 労働省安全衛生部労働衛生課編：作業環境測定ガイドブック 3 日本作業環境測定協会(1984)
- 2) Bamberger, R. L., Esposito, G. G., Jacobs, B. W., Podolak, G. E. and Mazur, J. F. : A new personal sampler for organic vapors, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 39 : 701-708, 1978.
- 3) Lautenberger, W. J., Kring, E. V. and Morello, J. A., : A new personal badge monitor for organic vapors, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 41 : 737-747, 1980.
- 4) 芦田敏文, 柴田勤, 小池慎也, 大森薫：パッシブ型有機ガスサンプラーの開発, 産業医学, 28, 362-363, 1986.
- 5) 芦田敏文, 柴田勤, 張江正信, 土花吉清, 小池慎也：パッシブ型ガスサンプラーによる気中有機溶剤蒸気濃度の測定, 作業環境, 5, 53-55.
- 6) Frederick, C. Tompkins, TR., Sc. D. and Robert, L. Goldsmith, Ph. D. : A new personal dosimeter for the monitoring of industrial pollutants, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 38 : 371-377, 1977.
- 7) 児玉泰, 松野康二, 岩尾総一郎, 馬場快彦：ガスモニタリングバッジによる有機溶剤蒸気測定(現場への応用), 産業医学, 25, 84-90, 1983.
- 8) 児玉泰, 松野康二, 田中勇武, 秋山高：ガスモニタリングバッジによる有機溶剤蒸気測定(レスポンスタイムに関する基礎的研究), 産業医学, 25, 181-185, 1983.
- 9) Dommer, R. A. and Melcher, R. G. : Phase equilibrium method for determination of desorption efficiencies,

Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 39 : 240-246, 1978.

- 10) 中央労働災害防止協会：「ブッシュアップタイプの換気装置の分類等に関する調査研究」報告書（1979）