

原著論文

二酸化窒素のパッシブドジチューブの開発

渡辺文雄¹, 松延邦明¹, 松村年郎², 安藤正典²

[受付 1998.7.31] [受理 1998.11.18]

Development of a Passive Dosi-tube for Nitrogen Dioxide

Fumio WATANABE¹, Kunitoshi MATSUNOBU¹, Toshiro MATSUMURA², Masahiro ANDO²

[Received July 31, 1998] [Accepted Nov. 18, 1998]

Abstract

An easy-to-use and inexpensive passive dosi-tube for airborne nitrogen dioxide has been developed especially for home use. Housewives can easily measure their nitrogen dioxide exposure without special chemical knowledge and quickly take necessary self-protective actions such as opening the windows.

This passive dosi-tube has proved to be unaffected by environmental temperatures of 0 to 40 °C, relative humidities of 0 to 90%, air flows of 0.1 to 3 m/sec, and coexisting chlorine of up to 0.03 ppm or ozone of up to 0.05 ppm. The overall accuracy was $\pm 20.7\%$, meeting the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) recommendations of $\pm 25\%$.

With this dosi-tube, airborne nitrogen dioxide of 0.05 ppm was measured with a 2-hour exposure. The analytical data obtained by the dosi-tube has shown a high correlation with those obtained from the analyzer of the chemiluminescence method employed as the Japanese standard analysis method for airborne nitrogen dioxide.

Key word: nitrogen dioxide, passive dosi-tube, multipore plastic diffuser

要旨

化学的知識を持たなくても室内環境中の二酸化窒素濃度を簡単に、しかも、迅速に測定し、その結果を基に、窓の開放などの室内汚染防止対策ができることを目的として簡単に安価なパッシブドジチューブの開発を行った。

この二酸化窒素パッシブドジチューブは室内の環境因子(温度0~40°C, 相対湿度0~90%, 風速0.1~3 m/sec)や共存ガス(0.03ppm 塩素, 0.05ppm オゾン)の影響を受けず、総合精度は $\pm 20.7\%$ で米国国立労働安全衛生研究所(NIOSH)のガイドライン($\pm 25\%$)をクリアしている。

このパッシブドジチューブは2時間暴露で0.05ppmの二酸化窒素の測定が可能であり、その測定値は二酸化窒素に関わる環境基準における標準測定法の化学発光法自動計測器の測定値と高い相関が認められた。

1 緒言

呈色反応を利用した直読型簡易測定法には労働環境等で用いられている検知管法⁽¹⁾があり、この検知管に低流速の電動式ポンプを接続して測定する方法⁽²⁾も報告されている。しかし、この方法はサンプリングに高価なポンプを用いることや、装置が大掛かりになること等種々の問題がある。一方、サンプリングにガスの拡散を利用した検知管(以下、パッシブドジチューブとする。)⁽³⁾が開発され、労働環境中の汚染物

質の測定に利用されている。しかし、この方法を一般室内環境中の汚染物質の測定に使用するには感度等の点で問題がある。そこで、本研究においては対象ガスとして呼吸器疾患の原因物質として考えられている二酸化窒素(以下、NO₂と略記する。)を選定し、パッシブドジチューブの開発を行った。今回は発色試薬として2, 2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)(以下、ABTSと略記する。)を選定し、これをシリカゲルに含浸させ、更に変色層の鮮明

1 (株)ガステック 〒252-1103 神奈川県綾瀬市深谷 6431

Gastec Corporation, 6431-, Fukaya, Ayase-shi, Kanagawa, 252-1103 Japan

2 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

National Institute of Health Sciences, 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-Ku, Tokyo, 158-0098 Japan

度を上げる観点からグリセリンを添加し検知剤を調製した。この検知剤をガラス管に充てんしパッシブドジチューブを作成した。このパッシブドジチューブについて、理論的考察、環境因子（温度、相対湿度、風速）の影響、測定精度、他の測定法との同時測定等の評価試験を行い良好な結果が得られたので報告する。

2 実験方法

2.1 試薬

ABTS は和光純薬製を用いた。シリカゲルは富士シリシア化学製（密度0.35g/ml, 比表面積310m²/g, 細孔密度1.2ml/g, 40~60メッシュ）を用いた。シリカゲルは酸処理後イオン交換水で洗浄し使用した。その他の試薬は市販特級品を使った。

2.2 装置

- | | |
|-------------------|-----------------|
| 窒素酸化物自動測定器（化学発光法） | 電気化学計器製 GLN-32型 |
| 温度・湿度計 | ヤマト科学製 AY-21型 |
| 恒温槽 | ヤマト科学製 CTE-42型 |
| 校正用ガス調製装置 | ガステック製 PD-1 B型 |
| オゾン計 | ダイレック製 AH-1006型 |
- 上記の機器を用いた。

2.3 検知剤の調製

0.01g の ABTS を40ml の0.33%リン酸水溶液に溶かし、この溶液に1 ml のグリセリンを加えた後、100g のシリカゲルに混ぜて乾燥し、含水率を10%に合わせ検知剤を調製した。

2.4 パッシブドジチューブの構造

Fig. 1 に示すようにガラス管にガスの拡散を容易にする多孔質のポリエチレン製ディフューザ(以下、ディフューザと略記する。)及びこれと平行に検知剤を充填(検知剤層45mm)した。サンプリング先端部分にカッティングマークを入れ、パッシブドジチューブ(内径5 mm, 長さ137mm)を作成した。

2.5 暴露チャンバ

Fig. 2 に示すような暴露チャンバを構成した。ガスの発生は校正用ガス調製装置にNO₂パーミューションチューブをセットし、高圧容器充填の精製空気希釈し、所定の濃度のガスを発生させた。このチャンバで検量線の作成、温度・相対湿度、風速の影響を試験した。

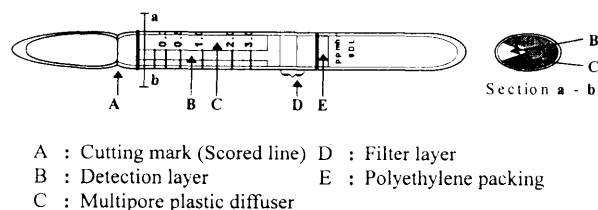


Fig. 1 NO₂ Passive dosi-tube construction and external appearance of the tube.

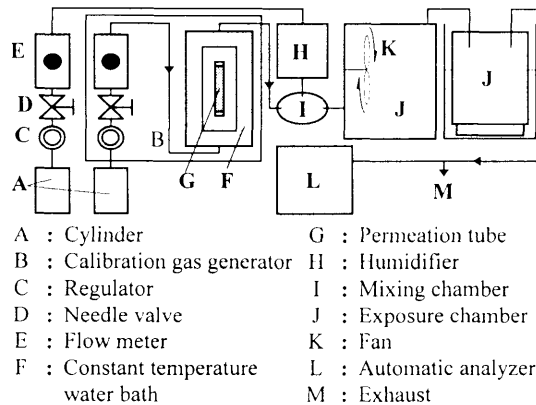


Fig. 2 Test apparatus.

2.6 検量

Fig. 2 の装置を用いて0.1ppm (v/v) のNO₂を発生させ、このチャンバに10本のパッシブドジチューブを導入して経過時間を変色長との関係を求め検量した。この時のガス温度は20℃, 相対湿度は50%とした。

2.7 変色長に及ぼす環境因子の影響

パッシブドジチューブを用いて室内のNO₂濃度を測定する際、室内空気中の環境因子によって影響があるのか否かを検討した。試験はFig. 2の装置を用いて行った。温度の影響の試験は一定濃度のNO₂(相対湿度50%)を発生させ、恒温槽(-5~50℃の範囲で調整可能)に浸したデシケータ(容積9Lでパッシブドジチューブがセットされる)に4 L/min.で導入した。恒温槽を調節し、デシケータ内の温度を変化させ、パッシブドジチューブを8時間暴露したときに変色長に影響があるのか否かを検討した。

湿度の影響の試験はFig. 2に示した調湿器に空気を通して温度を変化させて、一定濃度のNO₂(温度20℃)を暴露したときに変色長の影響があるのか否かを検討した。

風速の影響の試験は一定温度のNO₂(温度20℃, 相

対湿度50%)を発生させ、Fig. 2に示したファンをスライダックに接続し、スライダックの電圧を変化させることで、0.1~3 m/secの風速を発生させ、変色長の影響があるのか否かを検討した。

2.8 共存ガスの影響

共存ガスとして、塩素とオゾンについて変色長に及ぼす影響を検討した。実験はFig. 2の装置を用いた。塩素の場合は塩素のパーミエーションチューブを校正用ガス調製装置にセットし、塩素を発生させた。また、オゾンの場合は校正用ガス調製装置の代わりにオゾン発生装置を接続し、オゾン発生させた。

2.9 サンプルング及び濃度計算

パッシブドジチューブをカッティングマークの部分より手で切断する。これを暴露チャンバに設置した。化学発光法自動計測器との比較測定では専用のホルダに固定後、床から約1.2m地点に設置し、任意の時間のサンプルング終了後、変色長の先端部の濃い部分と薄い部分の中間付近を読み取った。NO₂濃度(時間荷重平均値)は1式より求める。

例えば、2時間サンプルングしてパッシブドジチューブの指示値を読み取ったところ0.1ppm・hrだった場合は1式より0.1ppm・hr ÷ 2 hr = 0.05ppmとなり、2時間サンプルングにおける平均濃度は0.05ppmということになる。

$$\text{NO}_2\text{濃度 (ppm)} = \frac{\text{NO}_2\text{パッシブドジチューブ指示値 (ppm}\cdot\text{hr)}}{\text{測定時間 (hr)}} \dots\dots\dots (1)$$

2.10 本法と化学発光法自動計測器との比較測定

本法の測定値を評価するために、NO₂に係わる環境基準の標準測定法の化学発光法自動計測器と比較測定を行った。

3 結果及び考察

3.1 理論的考察

3.1.1 測定原理⁽⁴⁾

測定対象物質がパッシブドジチューブ内を移動する理論に対してFickの拡散第一法則を適用すると2式ようになる。

$$J = D (C_1 - C_0) / L \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

J: 単位拡散面積、単位時間あたりの物質移動量 (ng・

cm²・sec⁻¹)

D : 拡散係数 (cm²/sec.)

L : 拡散距離 (変色長, cm)

C1: 環境濃度 (ng/cm³)

C0: 検知剤上における濃度 (ng/cm³)

ただし、C0は測定成分と検知剤の反応によりゼロになる。ガス拡散係数はディフューザと検知剤充てん層で同じと仮定している。また、暴露時間がtのときに変色長がLとなっており、その後、dtの間にdLだけ変色長が伸びるとする。この間に捕集されるガスの量dMは3の式で表わせる。

$$dM = J \times A_0 \times dt = (DA_0/L) \times C_1 \times dt \dots\dots\dots (3)$$

ここで、

M : 捕集量又は物質移動量 (ng)

t : 暴露時間 (sec)

A0: パッシブドジチューブの断面積 (cm²)

また、捕集量Mは全て吸着及び化学反応によって検知剤に取り込まれるので、

$$dM = F \times A_1 \times dL \dots\dots\dots (4)$$

ここで、

F: パッシブドジチューブの種類によって決定される反応容量 (ng/cm³)

A1: パッシブドジチューブ内の検知剤部分の断面積 (cm²)

4式を3式に代入すると、

$$F \times A_1 \times dL = (DA_0/L) \times C_1 \times dt \dots\dots\dots (5)$$

この式は次のようになる。

$$LdL = (DA_0/FA_1) \times C_1 \times dt \dots\dots\dots (6)$$

両辺を積分すると、

$$L^2 = (2 DA_0/FA_1) \times C_1 \times t \dots\dots\dots (7)$$

ここで、定数K = 2D/Fとすると、

$$L^2 = K \times (A_0/A_1) \times C_1 \times t \dots\dots\dots (8)$$

$$L = \sqrt{K \times (A_0/A_1) \times C_1 \times t} \dots\dots\dots (9)$$

即ち、8式は濃度C1と時間tとの積(時間荷重濃度;以下、TWCと略記する。)は変色長(L)の2乗に比例し、L²とC1・tについてプロットすると、傾きk・(A0/A1)の直線が得られることになる。

さらに、9式から変色長(L)は拡散面(A0)に対する検知剤の占める面積(A1)の比率の平方根と比例関係にあることがわかる。従って、拡散面に対する検知剤の面積(A1)を小さくすることによって感度を上げることができる。Fig. 3に示した構造の異なる2種類のパッシブドジチューブに同じ検知剤を充填し、暴露試験を行った。Type 1の場合は検知剤のみを充填し

た。Type 2 の場合はパッシブドジチューブ内にデフューザと検知剤を平行に充填しており、パッシブドジチューブの断面積に比べ検知剤の断面積は小さい。NO₂ はデフューザと検知剤充填層内を同じ速度で拡散するが、デフューザには捕集と反応の機能はないものとして取り扱われる。

3.1.2 理論値と実測値の関係

今回、作成したパッシブドジチューブ (Type 2) の断面積と検知剤の断面積の設計上の比(A0/A1)は15.0である。本項においてはこれを証明するために次のような実験を行った。Type 1 のパッシブドジチューブのL²とTWC (ppm・hr) の回帰直線式を求めると、Table 1 より (42.3-1.44) (2.82-0.353)=16.6となり、傾きは16.6となった。Type 1 のパッシブドジチューブの断面積と検知剤の断面積は等しいので A0/A1 =1.0である。従ってこのときの傾き16.6はほぼK値と考える。よって、K =16.6として Type 2 の A0/A1 を求めると、Table 1 及び 8 式より (650-28.1)/(2.82-0.353) = 16.6 × (A0/A1) になり、A0/A1 は15.2となった。Type 2 の設計上の理論値15.0とほぼ一致したことから、デフューザ部分も拡散面として有効であり、パッシブドジチューブの感度即ち、変色長は9式から $\sqrt{A0/A1}$ と比例関係にあることがわかる。よって、このパッシブドジチューブは Type 1 に比べて $\sqrt{A0/A1}$ 倍感度が高いことを示している。

シブドジチューブの感度即ち、変色長は9式から $\sqrt{A0/A1}$ と比例関係にあることがわかる。よって、このパッシブドジチューブは Type 1 に比べて $\sqrt{A0/A1}$ 倍感度が高いことを示している。

3.2 反応機構

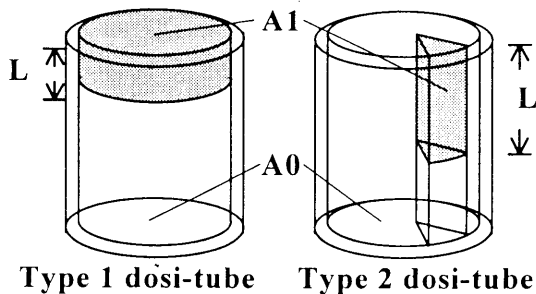
ABTS 試薬は酸性下で NO₂ の酸化を受けて安定なラジカルカチオンとなり緑色を呈する。このパッシブドジチューブはこの反応を利用している。

3.3 変色長におけるグリセリンの影響

NO₂ パッシブドジチューブには変色長の鮮明度を上げるためにグリセリンが担体に含浸されている。このため、変色長に及ぼすグリセリンの影響を検討した。始めに担体に占める ABTS の含浸率を0.02%にし、グリセリンを種々の濃度に変えた。その結果、Fig. 4 に示したようにグリセリン含浸率が0.1%のときに変色長が伸びることがわかった。またグリセリンは変色長の鮮明度を上げるだけでなく ABTS と NO₂ の反応を抑制することがわかった。このため、グリセリン含浸率が多いとパッシブドジチューブの感度を低下させ、グリセリン含浸率が少ないと NO₂ と同様の反応を示す塩素またはオゾンの干渉を大きくすることが考えられる。

3.4 変色長に及ぼす ABTS 含浸率の影響

本項においては3.3の結果からグリセリン含浸率を0.1%とし、ABTS の含浸率を変化させたときの変色長の影響を検討した。その結果、Fig. 5 に示したように ABTS の含浸率が0.01%のときに最も変色長が伸びることがわかった。ABTS 含浸率が0.1%を越えると変色長の濃い部分と薄い部分の間隔が大きくなり、ABTS 含浸率が0.01%を下回ると変色が読み取り難くなり、



A0 : Cross-sectional diffusion area(cm²)
 A1 : Cross-sectional analyzer layer(cm²)
 L : Stain length(cm)

Fig. 3 Dosi-tube constructions compared.

Table. 1 The relationship of theoretical value and measurement value.

Passive dosi-tube	* I (ppm・hr)	** II (mm)	*** III (mm ²)
Type 1	0.353	1.2	1.44
Type 1	2.82	6.5	42.3
Type 2	0.353	5.3	28.1
Type 2	2.82	25.5	650

Notice : * I TWC
 ** II Average of stain length
 *** III Square of the average

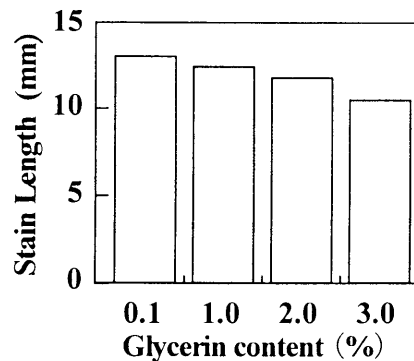


Fig. 4 Influence of Glycerin on stain length.

いずれの場合も読み取り誤差を大きくすることが考えられる。

3.5 検量

2.6に従って、作成した検量線を Fig. 6 に示した。変色長の2乗 (L²) とTWC (ppm・hr) との関係は直線関係が得られ、本法は Fick の拡散第一法則に従うことが認められた。

3.6 総合精度

作成した NO₂ パッシブドジチューブの精度は NIOSH で提案された式^(5,6)によって求めた

その結果を (10-12) 式に示したが、NO₂ パッシブドジチューブの総合精度 (Overall accuracy; 以下, O.A. と略記する。) は±20.7%で NIOSH の提案したガイドライン±25%以内の精度に適合していた。

$$|b| = \left| \frac{233 + (-233) + 872 + (-558) + 0.423 + (-1.44) + 289}{7} \right| \dots\dots (10)$$

$$\therefore |b| = 0.716$$

$$MCV = \sqrt{\frac{11.4^2 + 10.7^2 + 12.8^2 + 10.6^2 + 10.5^2 + 7.87^2 + 3.12^2}{7}}$$

$$\therefore MCV = 10.0 \dots\dots (11)$$

$$O.A. = \pm (|b| + 2 \times MCV) \% \dots\dots (12)$$

$$\therefore O.A. = \pm 20.7\%$$

ここで、

|b| : 平均かたより

MCV : 平均変動係数

3.7 変色長における環境因子の影響

2.7に示した方法により、温度、相対湿度及び風速の影響について試験をした。NO₂ 濃度を0.12ppm、

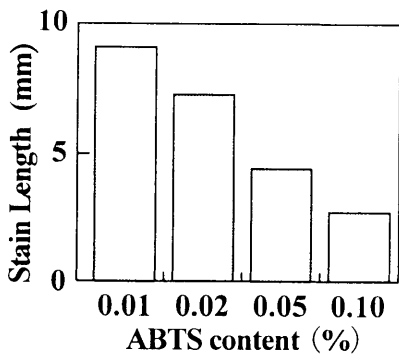


Fig. 5 Influence of ABTS on stain length.

0.25ppm に調製し、温度試験は0℃、20℃及び40℃、相対の湿度試験は0%、50%及び90%並びに風速試験は0.1m/sec、1 m/sec及び3 m/secで行い、NO₂ パッシブドジチューブの指示値は測定値に対して±10%以内の誤差にあった。このため、NO₂ パッシブドジチューブは変色長に対して環境因子の影響を受けなことがわかった。

3.8 共存ガスの影響

このパッシブドジチューブは酸化反応から変色するのを利用している。2.8に示した方法により、塩素とオゾンの影響について試験した。その結果、塩素は0.03ppmに、オゾンは0.05ppmに8時間それぞれ暴露してもパッシブドジチューブは変色しなかった。塩素及びオゾンはABTSに対してと同様の反応性があると考えられるので、より高濃度・長時間の暴露では干渉の影響が大きくなると思われるが、通常室内に存在する程度の塩素もしくはオゾンでは干渉は認められないと思われる。

3.9 本法と自動計測器との比較

本法と化学発光法自動計測器によって得られた測定値の比較を行った。その結果 Fig. 7に示したように化学発光法では相関係数 (r) 0.899と高い相関が認められた。また傾きが1よりも大きくなったがこれは経時による変化または低濃度の指示値が低めになる等といったことが考えられる。

4 結論

一般に室内環境を測定する場合、分析法、サンプリング、干渉ガス対策等の知識に習熟している必要があり、また現場に分析機器を持ち込むのが難しいことがある。このため、そのような知識を持たなくても室内環境中のNO₂濃度を簡単に、しかも迅速に窓の開放等

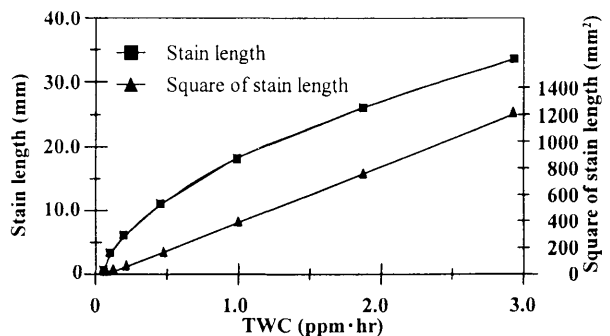


Fig. 6 Calibration curve.

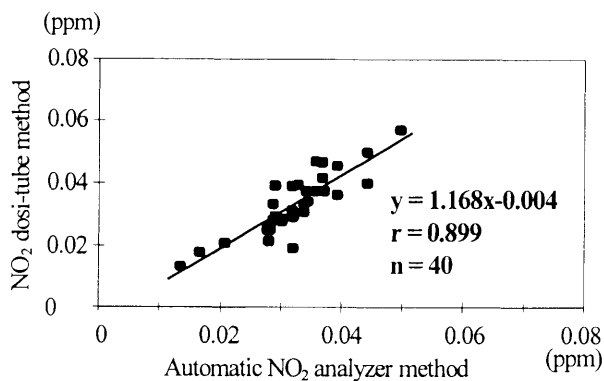


Fig.7 Correlation between analytical data obtained by NO₂ dosi-tube and automatic NO₂ analyzer based on the chemiluminescence method.

の室内汚染防止対策ができることを目的としてパッシブドジチューブの開発を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) NO₂パッシブドジチューブはFickの拡散第一法則から導かれた式をほぼ満足することが明らかになった。
- (2) NO₂パッシブドジチューブの測定感度を上げるためには、ガスの拡散に有効なディフューザを用いて、パッシブドジチューブの断面積 (A0) に対する検知剤の断面積 (A1) を小さくすることが有効である。また、変色長はこの $\sqrt{A0/A1}$ に比例して長くなることが認められた。
- (3) NO₂パッシブドジチューブは温度0～40℃、相対湿度0～90%、風速0.1～3.0m/secの影響を受けな

かった。

- (4) NO₂パッシブドジチューブは室内に存在する程度の塩素 (0.03ppm) やオゾン (0.05ppm) の干渉を受けない。
- (5) NO₂パッシブドジチューブの総合精度は±20.7%を示し、NIOSHのガイドライン (±25%) をクリアしていた。
- (6) NO₂パッシブドジチューブはNO₂に係わる環境基準の上限値 (0.06ppm) を2時間の暴露で測定が可能である。
- (7) NO₂パッシブドジチューブの測定値はNO₂に係わる環境基準における標準測定法の化学発光法自動計測器の測定値と高い相関が認められた。

参考文献

- 1) 検知管式ガス測定器 JIS K 0804 (1985年)
- 2) 小松 隆：臭気簡易測定法の動向と実際、公害と対策、Vol27, No.12, 1991
- 3) 星野房助, 小松 隆, 松延邦明：ガス拡散を利用したパッシブドジチューブの開発、日本労働衛生工学会第24回学会講演抄録集, P74-75, 1984
- 4) 小口博史, 松延邦明, 大塚俊雄：一酸化炭素パッシブドジチューブの短時間測定の実用、作業環境, Vol13, No. 1, 1992
- 5) AIHA Publications: Direct-Reading Colorimetric Indicator Tube Manual Second Edition, P11, 1993
- 6) 小松 隆, 松延邦明：トルエン用パッシブドジチューブの特性評価、作業環境, Vol 9, No. 3, 1988