

原著論文

拡散型サンプラーにおける 理論的捕集速度の算出法の検討

光崎 純¹, 中井里史¹, 白砂裕一郎², 平野耕一郎²

[受付 2005.11.11] [受理 2006.2.7]

Theoretical Determination of the Sampling Rates of Diffusion Samplers for Volatile Organic Compounds

Jun KOHZAKI¹, Satoshi NAKAI¹, Yuichiro SHIRASUNA² and Koichiro HIRANO²

[Received November 11, 2005] [Accepted February 7, 2006]

要 旨

室内空気質の測定において、拡散型サンプリングは安価で簡便な試料採取法である。しかし、拡散型サンプラーは、各物質の捕集速度を実験や文献等から得ておく必要があり、捕集速度のない物質については濃度の算出が出来ない。また捕集速度の値は文献によって異なっていることもあり、どの値を信頼すべきかどうかについてはわからない。本研究では、Volatile Organic Compounds 捕集用拡散型サンプラーの捕集速度をサンプラーの構造と物質の物理特性からFickの拡散第一則に従った算出方法について検討した。拡散型サンプラーの捕集速度を算出するために必要な値である拡散面積、拡散距離は、サンプラーの構造を詳細に観察し計測した。拡散係数は、物質の物理特性から推算式を利用して算出した。得られた値から、室内での発生が確認されている代表的な物質であるベンゼン、トルエン、キシレン(BTX)の3物質における捕集速度を各種のサンプラーについて算出した。そして、既知濃度のガスが安定に発生できる蒸気拡散法を用いBTXガスを発生させ、曝露実験による捕集速度を各種のサンプラーについて求めた。得られた拡散理論による捕集速度と曝露実験による捕集速度を比較した結果、一部のサンプラーを除いて良好に一致することが分かった。以上から、本法は共通の捕集速度算出法として十分に利用可能であると考えられる。

Abstract

Diffusive sampling is a cheap and simple method for measuring indoor air quality. The method requires a material sampling rate (SR) for each target pollutant. Usually, SRs are obtained from literature or a comparative experiment between active and passive sampling. However, the literature does not contain an SR for all compounds, and performing experiments to determine SRs can be burdensome. In this study, we tried to calculate SRs based on the diffusion theory, using the structure of samplers and material's physical properties. Nine types of diffusive sampler for volatile organic compounds (VOCs) marketed in Japan were examined. The SRs for benzene, toluene, and xylene were calculated using Fick's first law of diffusion. The diffusion area and length of each sampler were measured accurately using an electron microscope. The diffusion coefficient was calculated from the material's molecular structure using Fujita's Equation. The SRs were also determined experimentally with the vapor diffusion method, which can generate the reference gases stably. Each reference gas for VOCs with a given concentration was introduced into a 350 L chamber, and each sampler was exposed in the chamber over a designated period. The SRs derived based on the diffusion theory were almost the same as the experimental SRs for most samplers and for most substances. Thus, accurate calculation of SRs for VOCs based on the diffusion theory seems possible without the need to perform experimental measurements.

Key words: diffusion sampler, sampling rate, diffusion theory, VOC

-
- 1 横浜国立大学大学院環境情報学府 〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7
Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan
 - 2 横浜市環境科学研究所 〒235-0012 神奈川県横浜市磯子区滝頭1-2-15
Yokohama Environmental Science Research Institute, 1-2-15 Takigashira, Isogo, Yokohama 235-0012, Japan

1. 緒言

拡散型サンプラーは、物質が濃度の高い場所から濃度の低い場所に拡散していく現象（分子拡散）を利用して作成されており、サンプラーを一定期間放置するだけで、空気中の汚染物質がサンプラーの内部に移流し吸着剤に吸着する。拡散型サンプラーは、操作が簡便であり、ポンプを用いるアクティブサンプリングよりも必要な機材が少なく経済的であることと、騒音等の日常生活の妨げになるような問題が少ない。そのため、拡散型サンプラーの特徴を生かし、一般家屋内の汚染状況を把握するために室内濃度測定や、個人曝露量測定が数多く実施されている。近年、化学物質過敏症やシックハウス症候群などが問題視されているが、その原因物質として挙げられている、揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds、以下VOC）およびアルデヒド類に関しても、拡散型サンプラーを用いた研究が多い。Zabiegałaら¹⁾は、拡散型サンプラーを用いてポーランドのグダンスクにあるアパートのVOCを測定し、時間加重平均（Time Weighted Average）濃度を定量するには拡散型サンプラーが有用であるとしており、またGustafsonら²⁾は、64人を対象に、ホルムアルデヒドの個人曝露量、室内濃度、室外濃度を拡散型サンプラーでサンプリングし、個人曝露量と室内濃度の関係を明らかにした。日本においても、厚生省（現厚生労働省）³⁾が平成9年、10年に実施した居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査において、385家屋を対象に室内濃度、室外濃度を拡散型サンプラーでサンプリングし、併せて個人曝露量も測定しており、室内濃度の実態と個人曝露量と室内濃度の関係を明らかにしている。このほかにも、室内環境学会等で多くの報告例が見られ、拡散型サンプラーは、大規模・長期間に、また曝露評価の中心として個人曝露量や室内濃度を調査するのに非常に有用なツールとなっている。

拡散型サンプラーには、ポンプを用いないため吸引速度が存在しないが、吸引速度に値するものがある。これは、物質がサンプラー内に拡散していく速度であり、捕集速度、Sampling Rate（以下SR）やUptake Rateと呼ばれている。このSRは、物質やサンプラーの形状で異なり、通常サンプラーのメーカーが用意するか、アクティブサンプリングを並行して行い、得られた結果からSRを算出する。従って、メーカーが用意していない物質のSRに関して

は、サンプラーの使用者が自らSRを求めるための実験や、情報を収集しなければならないことが非常に不便であり、場合によっては、SRが無いために濃度が求められないことがある。また、メーカーが用意している値と使用者が実験によって求めた値が一致しないことや、実験精度の違いなどにより濃度に差が生じ得る。そのため、誰もが容易にかつ正確にSRを算出できる方法が必要である。Tolnaiら⁴⁾は、加熱脱着チューブを利用したサンプラーにおけるSRの計算法として、理論段数を基にシミュレーションでSRを算出する方法を提案した。しかし、一種類のサンプラーに対して有効であり、市販されている全てのサンプラーに対応させるためには、吸着剤やサンプラーの構造ごとにシミュレーションの変更を行う必要がある。全ての拡散型サンプラーに対応し、より簡便でかつ拡散理論に基づいたSRを算出する方法が望まれる。本研究では、VOC捕集用拡散型サンプラーが分子拡散を利用し、Fickの拡散第一則に従って作成されていることから、拡散理論に従ったSRを算出することを目的とした。

2. 方法

2.1 概要

Fickの拡散第一則に従った拡散型サンプラーの捕集速度を算出するためには、拡散面積、拡散距離が必要であるため、サンプラーの構造を詳細に観察し計測する。拡散係数は、種々のVOCに対応するため拡散係数推算式を利用する。一般大気および室内での発生が確認されている代表的な物質であるベンゼン、トルエン、キシレンの3物質における捕集速度を各サンプラーについて算出する。そして、既知濃度のベンゼン、トルエン、キシレンの試験ガスを発生させ、十分に条件を整えた実験により捕集速度を各サンプラーについて求める。拡散理論式による捕集速度と曝露実験による捕集速度を比較し、理論式による拡散型サンプラーの捕集速度算出法の妥当性を検討する。また、あわせて拡散型サンプラーの捕集・分析性能について検討を行う。

2.2 実験対象の拡散型サンプラー

本研究で用いたサンプラーは、現在日本において入手可能な2形態5種類と、パーキンエルマー社製の加熱脱着用チューブを拡散型サンプラーとした2形態4種類のサンプラー、計4形態9種類とした。

市販されている拡散型サンプラーの形態は、円筒型とディスク型である。なお、本研究で使用したサンプラーには、3文字のサンプラーIDをつけて区別する。サンプラーSPVおよびVSDは円筒型のサンプラーであり、チューブで吸着剤を包み込んでいる。このチューブが拡散の抵抗となって、SRを制御している。このようなSRを制御するものを、以下では拡散抵抗と呼ぶ。チューブには、全面に微細な孔が開いており、そこから物質が拡散しチューブ内の吸着剤に吸着する。吸着剤として、SPVには椰子柄活性炭が充填されている。VSDにはカーボンモレキュラーシーブが充填されている。サンプラーOVM、およびSP1、SP2はディスク型のサンプラーであり、拡散抵抗が幾つかの層を形成して吸着剤を覆っている。OVMに用いられている吸着剤は、活性炭ディスクである。SP1とSP2は、同様の形状であり、SP1にはチャコール、SP2には炭素系吸着剤が充填されている。パーキンエルマー社製の加熱脱着用チューブを拡散型サンプラーとしたものは、吸着剤にTenaxTA (SUPELCO社製、60/80メッシュ) またはTenaxGR (SUPELCO社製、60/80メッシュ) を充填した。これに、パーキンエルマー社製の拡散キャップを取り付けたものをDiffusionCap-TenaxTA (以下DTA)、DiffusionCap-TenaxGR (以下DGR) とし、取り付けないものをNon-DiffusionCap-TenaxTA (以下NTA)、Non-DiffusionCap-TenaxGR (以下NGR) として準備した。このDTA、DGR、NTA、NGRは、構造的にはディスク型サンプラーと同様で、拡散抵抗が幾つかの層を形成して吸着剤を覆っている。サンプラーの形状とIDをFig. 1-a~eに示す。

2.3 捕集速度算出法

拡散型サンプラーは、分子拡散を利用しFickの拡散第一則に従って作成されている。このFickの拡散第一則では、単位時間 t (sec)、単位面積 S (cm^2)当りの物質流入量 J ($\text{ng}/\text{cm}^2/\text{sec}$)は、濃度勾配 C/Z (ただし、 C :濃度 mol/cm^3 、 Z :拡散距離 cm)に比例することから(1)式が成り立つ。

$$J = D_{12} \times \left(\frac{C}{Z} \right) \quad (1)$$

ただし、 D_{12} は、空気中における物質の拡散係数(cm^2/sec)である。

ここで、両辺にサンプラーの有効拡散面積 $A=nS$ (cm^2)を乗じると取り込み速度 W/t (ng/min)が求

まる。

$$J \times A = D_{12} \times A \times \left(\frac{C}{Z} \right) = W/t \quad (2)$$

サンプラーにおいて、濃度 C (ng/mL)は取り込み速度 W/t に比例することから、

$$C = a \times W/t \quad (3)$$

となる。ただし、 a は比例定数(min/mL)である。

ここで、濃度 C を ng/mL 、曝露時間 t を min 、捕集量 W を ng で示すとき、比例定数 a は、(4)式で与えられる。

$$\alpha = \left(\frac{1}{60} \right) \times \left(\frac{1}{D_{12}} \right) \times \left(\frac{Z}{A} \right) \quad (4)$$

一般にポンプを使用したアクティブサンプリングでは、取り込み速度 W/t は、濃度 C (ng/mL)の試料大気を採取するポンプの吸引速度(mL/min)に比例することから、(5)式で与えられる。

$$W/t = \text{吸引速度} \times C \quad (5)$$

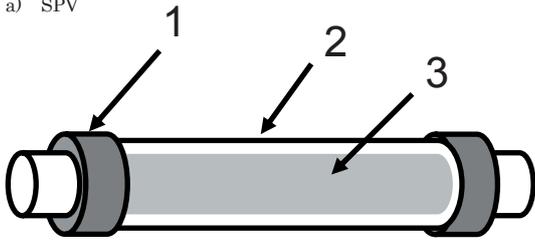
拡散型サンプラーの場合もアクティブサンプリングと同様に取り込み速度 W/t は、捕集速度 SR (mL/min) $\times C$ に等しく、一定の吸引速度でポンプを稼働していることと同じになる。ここで、(3)、(5)式より、比例定数 a の逆数が SR となることから、捕集速度算出式を導くと(6)式となる。

$$SR = \frac{60 \times A \times D_{12}}{Z} \quad (6)$$

このように、分子拡散に従って作成されたサンプラーの SR は、拡散理論より決定することが出来る。しかし、このような検討は、拡散型サンプラー全般についてあまり行われていない。その理由として、各サンプラーの拡散面積、拡散距離、さらには対象物質の拡散係数を入手する必要があるためである。そこで、本研究では、 SR の算出に必要な拡散面積、拡散距離については、走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジー社製S-4800)を用い観察計測した。サンプラーの構造上、観察計測が十分に出来ない一部のサンプラーについては、拡散抵抗の構造を把握し推定した。

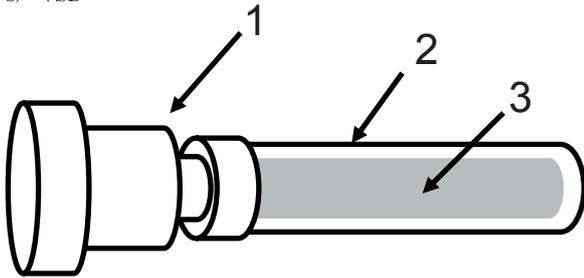
また、物質の拡散係数は、ベンゼン、トルエン、キシレンのような物質ならば多くの実験により拡散係数が求められているが、より多くの物質に対応するために拡散係数推算式を利用することとした。拡散係数推算式は、Gillilandの式⁵⁾、Arnoldの式⁶⁾、Hirschfelderの式⁷⁾、藤田の式⁸⁾など数種類が存在

a) SPV



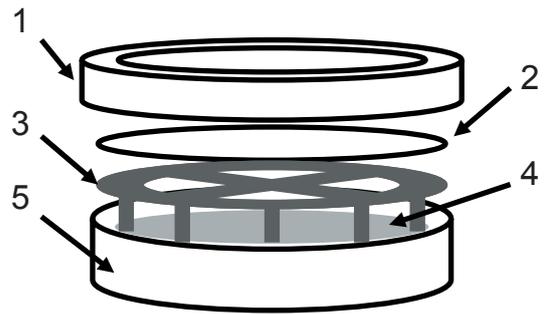
1: Sampler body 2: Tube 3: Adsorbent
 Sampler type: Cylinder type
 Exposure period
 Standard period: 24 hours Long period: 168 hours (1 week)

b) VSD



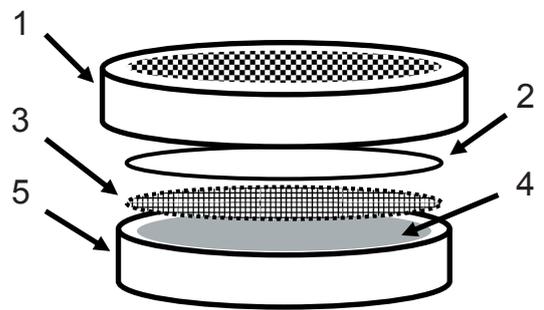
1: Sampler body 2: Tube 3: Adsorbent
 Sampler type: Cylinder type
 Exposure period
 Standard period: 24 hours Long period: 168 hours (1 week)

c) OVM



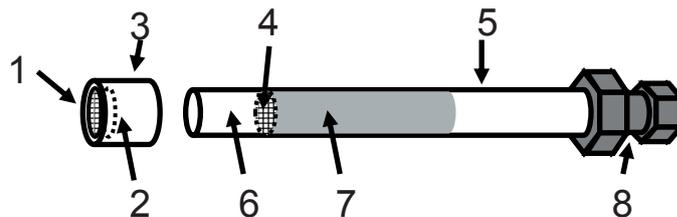
1: Filter cover 2: Membrane filter 3: Flame 4: Adsorbent
 5: Sampler body
 Sampler type: Disk type
 Exposure period
 Standard period: 8 hours Long period: 24 hours

d) SP1 and SP2



1: Sampler body 2: Membrane filter 3: PTFE mesh filter
 4: Adsorbent 5: Adsorbent tray
 Sampler type: Disk type
 Exposure period
 Standard period: 8 hours Long period: 24 hours

e) NTA, NGR, DTA and DGR



1: Metallic filter 2: Membrane filter 3: Diffusion cap 4: Metallic filter
 5: Perkin-Elmer type Stainless tube 6: Space in a tube 7: Adsorbent
 8: Swagelock storage cap
 Sampler type: Perkin-Elmer type
 DTA: DiffusionCap-TenaxTA
 DGR: DiffusionCap-TenaxGR
 NTA: Non-DiffusionCap-TenaxTA
 NGR: Non-DiffusionCap-TenaxGR
 Exposure period
 Standard period: 24 hours Long period: 168 hours (1 week)

Fig.1 Diffusion samplers

する。これらの式は多くの実測値を用い、係数を定めた半理論式である。Gilliland の式を使用し、拡散係数を算出する場合、曝露時の温度、圧力、空気および対象ガスの分子量と標準沸点における液体分子容が必要となる。ここで、液体分子容は、実測値を用いるが、実測値を使用しない場合は、Kopp の法則に基づき原子容の和として求めることができる。Arnold の式を使用し、拡散係数を算出する場合、曝露時の温度、圧力、空気および対象ガスの分子量と標準沸点における液体分子容、混合ガスおよび純成分ガスの Sutherland 定数が必要となる。Arnold の式の場合、Gilliland の式よりも実測値に近いものの、Sutherland 定数を入手しなければならないためやっかいである。Hirschfelder の式を使用し、拡散係数を算出する場合、曝露時の温度、圧力、空気および対象ガスの分子量、2分子の半径の算術平均、Boltzmann 定数、異種分子間の最小エネルギーが必要となる。Hirschfelder の式は、実測値に基づいて提案されたもので、式に必要なファクターは、物質の物理特性から算出することが可能であるが、複雑な計算が必要となる。藤田の式を使用する場合、臨界温度、臨界圧、曝露時の温度、空気および対象ガスの分子量が必要となる。藤田の式を(7)式に示す。

$$D_{12} = \frac{0.00067 \times T^{1.83}}{\left[\left(\frac{T_{c1}}{P_{c1}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{c2}}{P_{c2}} \right)^{1/3} \right]^3} \times \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (7)$$

ここで、T は曝露時の温度 (K)、 T_{c1} は空気の臨界温度 (K)、 P_{c1} は空気の臨界圧 (atm)、 M_1 は空気の分子量 (g/mol)、 T_{c2} は対象物質の臨界温度 (K)、 P_{c2} は対象物質の臨界圧 (atm)、 M_2 は対象物質の分子量 (g/mol) である。

藤田の式中の係数および T の指数は、多数の実測値から求められている。藤田の式には、臨界温度、臨界圧が必要となるが、これらの値は化学工学便覧⁹⁾などにおいて示されている。また、値が示されていない物質に対しても、(8)、(9) 式⁹⁾を用いることで臨界温度 (T_{c2}) および臨界圧 (P_{c2}) を算出できる。

$$T_{c2} = \frac{T_b}{0.567 + \sum \Delta T + (\sum \Delta T)^2} \quad (8)$$

$$P_{c2} = \frac{M}{(0.34 + \sum \Delta P)^2} \quad (9)$$

ここで、 T_b は、対象物質の沸点 (K)、 ΔT および ΔP は、臨界定数算出用加算因数である。

以上より、臨界定数推算式および藤田の式を使用することで、比較的簡便な計算で対象物質の分子量と化学構造から拡散係数を推算することが可能である。従って、拡散距離と拡散面積を測定し、また対象物質の物理特性から拡散係数を算出することで、Fick の拡散第一則に従った SR の算出が可能となる。

2.4 曝露実験による捕集速度算出法

2.4.1 試験ガス

曝露実験に用いる試験ガスは、容器詰め標準ガスでは長期曝露させるには高価となってしまふ。従って、正確な濃度が安価でかつ安定に発生可能な蒸気拡散法¹⁰⁻¹²⁾で試験ガスを発生させることとした。試験ガス発生法は、高純度のベンゼン、トルエン、キシレン溶液 (和光純薬工業社製特級試薬) を横浜市環境科学研究所設計の拡散セル (濁川理化学工業社製) に入れ、一定温度で保持した。使用した拡散セルの構造は、長期間のガス発生にも濃度の変化が起こらないよう設計されており、一定濃度のガスを発生させることができる^{11,12)}。試験ガスの設定濃度は、ベンゼン、トルエン、キシレンすべてトルエンの室内濃度指針値 100 ppb になるように精製空気希釈して用いた。

2.4.2 曝露実験方法

ベンゼン、トルエン、キシレンの試験ガスを蒸気拡散法により発生させ、精製空気 100 ppb になるように希釈し、350L の体積を持つ円筒形のガラス製大型曝露チャンバーに導入した。本研究では、曝露実験時に複数個のサンプラーをチャンバー内に導入することとしている。小型曝露チャンバーではサンプラー導入時に、サンプラーへの吸着によりチャンバー内濃度の低下が予想されたため大型の曝露チャンバーを使用した。精製空気は、横浜市環境科学研究所設計の精製空気製造装置で作成した。湿度は、イオン交換水が満たされたタンクに精製空気の一部を通すことで $50 \pm 5\%$ の範囲に調整した。曝露時の温度は、 $23.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ になるようチャンバーを設置している実験室の温度を制御し、曝露チャンバー内の温度を常時モニタリングした。試験ガスおよび精製空気の流量は、マスフローコントローラーで制御した。試験ガスと精製空気の混合ガスを曝露チャンバーに流速 20L/min で導入した。曝露チャンバー内の濃度を常時モニターするために、曝露チャンバーからの排気ガスの一部を掘場製作所製非

メタン炭化水素計で測定した。曝露チャンバー内の濃度が十分に安定した段階で、曝露チャンバー内に各サンプラーを2個ずつ装着した。試験ガスの濃度は、蒸気拡散による溶液の重量の減少量から算出し、その結果を非メタン炭化水素計の値と比較し、同一の値となっていることを確認した。Fig. 2に曝露実験装置の概略図を示す。

2.4.3 曝露期間

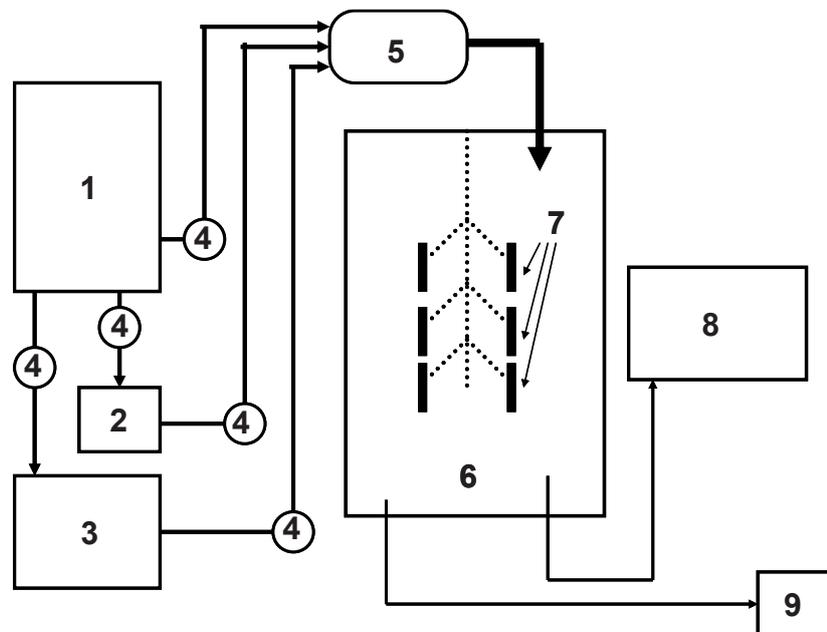
曝露期間はそれぞれ各メーカーの推奨曝露期間(2~24時間)とし、これを標準曝露期間とした。また、疫学調査など、慢性影響の検討を行う場合は、長期測定が必要であるため、各サンプラーの捕集許容量を考慮して4時間~1週間の長期間曝露実験を行い、これを長期曝露期間とした。SPVのメーカー推奨曝露期間は、24時間であるため標準曝露期間を24時間とした。メーカーが算出しているSRと吸着剤の重量(200mg)から1週間の曝露が可能であると判断したため、長期曝露期間は1週間とした。VSDのメーカー推奨曝露期間はSPVと同様に24時間であるため標準曝露期間を24時間とした。長期曝露期間もSPVと同様に1週間とした。SP1、SP2は、共に推奨曝露期間は8時間であるため標準曝露期間を8時間とした。長期曝露期間は、SRの報告がある24時間とした。OVMは、推奨曝露期間が8時間

であるため、標準曝露期間を8時間とした。OVMは、標準曝露期間の4倍の期間までメーカーが保障していることを考慮し、長期曝露期間を24時間とした。DTA、DGR、NTA、NGRは、一般的な室内調査を考慮した結果、24時間を標準曝露期間とし、長期曝露期間を1週間とした。曝露期間をFig. 1-a~eに示す。

2.4.4 分析方法

すべてのサンプラーは、曝露終了後ただちにメーカー指定のアルミ製バックに入れ密封した。指定の無いものは、市販のチャックつきアルミ製バックに入れ保存した。サンプラーは、-20℃の冷凍庫に保存し、保存期間は2週間以内とした。

SPV、VSD、SP1、SP2、OVMは、溶媒抽出用サンプラーであるため、抽出には和光純薬工業社製作業環境測定用二硫化炭素(以下CS₂)を使用した。SPVは、サンプラーから吸着剤を取りだし、CS₂を2mL添加し、1時間よくシェイクした。VSDは、サンプラーから吸着剤を取りだし、CS₂を1mL添加し、1時間時々振りながら放置した。SP1、SP2は、サンプラー内にCS₂をゆっくりと2mL添加し、1時間専用振とう器で振とうさせた。OVMもSP1、SP2と同様にサンプラー内にCS₂をゆっくりと1.5mL添加し、1時間時々振りながら放置した。抽出



1: Air refiner 2: Humidifier 3: Test gas generator 4: Mass flow controller
5: Mixing manifold 6: Exposure chamber 7: Diffusion sampler 8: Non-methane hydrocarbon monitor 9: Exhaust

Fig.2 Exposure chamber

後は上澄み液を分取し、ガスクロマトグラフィー/水素炎イオン化検出器（以下GC/FID）（島津製作所社製GC14A）にて分析を行った。

NTA、NGR、DTA、DGRは、加熱脱着用サンプラーであるため、パーキンエルマー社製ATD400を使用し脱着させた。NTA、NGR、DTA、DGRは、脱着温度を280℃として15分間加熱した。脱着後は、GC/FID（パーキンエルマー社製AutoSystem XL）にて分析を行った。機器の設定条件等はTable 1にまとめておく。

サンプラーから吸着剤を取り出し、抽出容器や加熱脱着チューブに移し替えが必要なサンプラーは、実験室内での汚染を防ぐ目的で、精製空気で満たしたグローブボックス内で作業を行った。

溶媒抽出法での検量線は、吸着剤からの脱着効率を無視できるように、実験に使用したサンプラーと同一のロットで未開封のサンプラーに各サンプラーの抽出溶媒の量に合わせてベンゼン、トルエン、キシレンの3種混合標準溶液を添加し、試料と同様の方法で振とう・放置後上澄みを分取し作成した。加熱脱着法での検量線は、実験に使用したサンプラーと同一の吸着剤を充填した加熱脱着チューブに8種混合標準ガス（高千穂工業社製）を吸着させ作成した。

2.4.5 曝露実験による捕集速度算出

機器分析により求めた各サンプラーに捕集された物質の重量、曝露実験を実施した際のチャンバー内の試験ガス濃度および曝露期間より、以下の(10)

式を用いて曝露実験による捕集速度を算出した。

$$SR = \frac{W}{C \times t} \quad (10)$$

ここで、 t は曝露期間（min）、 C はチャンバー内の試験ガス濃度（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）、 W はサンプラーに捕集された物質の重量（ μg ）である。

2.5 解析方法

2.3で算出した拡散理論によるSRと2.4で算出した曝露実験によるSRを比較するため、曝露実験から算出したSRを基準とし、拡散理論から算出したSRの違いがどのくらいの比となるかを算出した。また、各サンプラーメーカーが参考として提示しているSR、および文献があるものについては、文献から得たSRも併せて比較した。曝露実験によるSRには、操作および分析上の誤差が含まれているため、本研究ではこれらの誤差を考慮し、拡散理論によるSRと曝露実験によるSRの比が 1.00 ± 0.20 以内であるならば一致しているとした。

3. 結果

3.1 拡散面積と距離

各種サンプラーのSRを算出するために、それぞれのサンプラーについて拡散抵抗の構造を観察計測した（Fig. 3）。円筒型サンプラーSPVの構造は、テフロン製のチューブに吸着剤が充填しておりFig. 1-aに示すような構造をしていた。電子顕微鏡によ

Table 1 Analysis conditions

Solvent extraction and GC	
Sample injection volume	4 μL
Gas chromatography and detector	Simadzu GC-14A
Flame ionization detector (FID)	
Sample injection temp.	260 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	Helium
Column	HP-5: 60 m \times 0.32 mm ID Film thickness: 0.25 μm
Column temp.	5 min at 35 $^{\circ}\text{C}$; 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 70 $^{\circ}\text{C}$; 3 min at 70 $^{\circ}\text{C}$
FID detection temp.	260 $^{\circ}\text{C}$
Thermal desorption and GC	
Sample desorption temp.	280 $^{\circ}\text{C}$
Sample desorption time	15 min
ATD 400 secondary trap	Packing: Carboxen B and Carbotrap C Adsorption temp.: -30 $^{\circ}\text{C}$; Desorption temp.: 320 $^{\circ}\text{C}$
Gas chromatography and detector	PerkinElmer AutoSystem XL
Flame ionization detector (FID)	
GC carrier gas	Helium
Column	BP-1: 50 m \times 0.22 mm ID Film thickness: 1.00 μm
Column Temp.	15 min at 46 $^{\circ}\text{C}$; 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 170 $^{\circ}\text{C}$; 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 200 $^{\circ}\text{C}$; 6 min at 200 $^{\circ}\text{C}$
FID detection Temp.	260 $^{\circ}\text{C}$

るSPVの表面構造を撮影した結果、Fig. 3-aのような表面構造をしていた。テフロン製チューブの全表面に孔が20%開いており、チューブの内部は孔が50%開いていた。表面と内部で開孔率が異なることから、拡散抵抗が二層存在していると仮定した。従って、開孔率が20%の表面を第一拡散抵抗とし、開孔率が50%の内部を第二拡散抵抗とした。第一拡散抵抗の拡散面積は 0.942cm^2 となり、第二拡散抵抗の拡散面積は 1.88cm^2 となった。拡散距離は、第一拡散抵抗の膜厚は 0.002cm であり、第二拡散抵抗の膜厚は 0.108cm であるため、膜厚が拡散距離になると考えられるが、電子顕微鏡写真より、チューブに開いている孔は表面から吸着剤まで直線で達していないため、物質はチューブ表面から吸着剤まで曲がりくねりながら達し、拡散距離は膜厚よりも長くなると考えられる。従って、膜厚を直径とした半円の弧の部分拡散距離として推定した。その結果、第一拡散抵抗の拡散距離は 0.003cm となり、第二拡散抵抗は 0.170cm となった。VSDの構造は、テフロン製の粒子をチューブ状に形成し、そのチューブに吸着剤が充填してありFig. 1-bに示すような構造をしていた。表面構造は、Fig. 3-bのような構造であった。電子顕微鏡写真より、拡散抵抗であるチューブを構成しているのは粒子であるため、この粒子が単純結晶格子と最密充填構造のいずれかの構造で構成されていると推定し、各構造の空隙率の平均値を算出した結果、空隙率36.8%となった。この空隙率とチューブの全表面積から拡散面積を算出した結果、拡散面積は 1.53cm^2 となった。拡散距離については、SPVと同様の考えの下に算出し、 0.157cm となった。

ディスク型サンプラーは、サンプラー表面から吸着剤までの間が空間または多層の拡散抵抗で構成されている。OVMは、サンプラー表面のメンブランフィルターと骨組みで構成されていた。構造の模式図をFig. 1-cに示す。メンブランフィルターは、Fig. 3-cのような構造であり、全面積の50%に孔があったため、拡散面積が 3.68cm^2 となった。拡散距離については、膜厚が拡散距離となり 0.003cm であった。吸着剤を保持し、拡散距離を一定に保つための骨組みは、全面積の80%が拡散面積で 5.88cm^2 となり、拡散距離はメンブランフィルターから吸着剤までの距離であり、 0.97cm となった。

SP1、SP2は共に同様の構造をしており、表面か

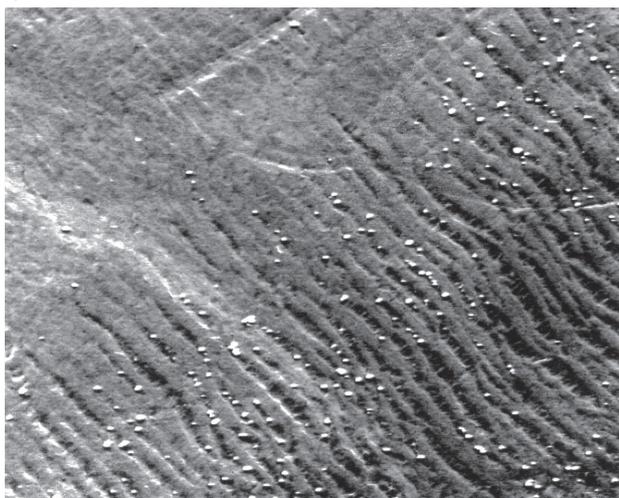
ら3層の拡散抵抗で構成されていた。構造の模式図をFig. 1-dに示す。表面は硬質のプラスチックで、表面全体に直径 0.05cm の孔が317個開いていた。従って、拡散面積は 0.62cm^2 となる。拡散距離は、表面カバーの厚さとなり、 0.18cm であった。中間の層はメンブランフィルターであり、Fig. 3-dのような構造をしていた。全表面の15%に孔があったため、拡散面積が 2.08cm^2 となった。拡散距離は、メンブランフィルターの膜厚であり、 0.003cm であった。吸着剤に一番近い拡散抵抗は、PTFE製のメッシュフィルターであり、全表面の35%に孔があったため、拡散面積が 4.85cm^2 となった。拡散距離は、PTFE製のメッシュフィルターの膜厚であり、 0.018cm であった。

パーキンエルマー社製加熱脱着チューブサンプラーは、パーキンエルマー社製のステンレスチューブに吸着剤を充填したものであり、その構造は、Fig. 1-eに示すようにディスク型サンプラーと構造は同一であるが、拡散面積が小さく拡散距離が長くなるため、捕集速度はディスク型に比べて非常に遅くなる。このサンプラーは、捕集後にそのまま分析装置に導入し分析することが可能である。

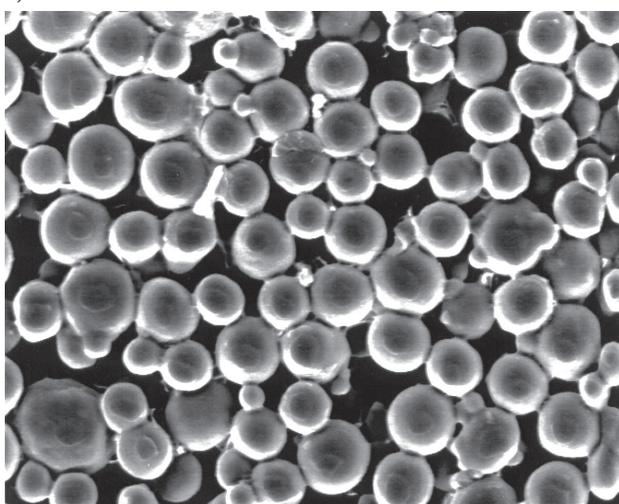
NTA、NGRの拡散抵抗は、チューブ先端から吸着剤を保持しているステンレスフィルターまでの空間と、吸着剤保持用ステンレスフィルターとなる。第一拡散抵抗では、ステンレスチューブの断面が拡散面積となり、拡散距離はチューブ先端からステンレスフィルターまでの距離となる。計測の結果、拡散面積は 0.2cm^2 となり、拡散距離は 1.42cm となった。第二拡散抵抗のステンレスフィルターでは、全表面の45%に孔があったため、拡散面積が $8.81 \times 10^{-2}\text{cm}^2$ となった。拡散距離は、ステンレスフィルターの膜厚であり、 0.03cm であった。

Fig. 1-eに示す拡散キャップがついたDTA、DGRは、拡散キャップ部とステンレスチューブ内に拡散抵抗が存在する。最初の拡散抵抗となる拡散キャップは、ステンレスフィルターとメンブランフィルターの二層で構成されていた。拡散面積はそれぞれの孔を考慮すると、 $8.81 \times 10^{-2}\text{cm}^2$ と $5.89 \times 10^{-5}\text{cm}^2$ であり、拡散距離はそれぞれの膜厚であるため、 0.03cm と $2.00 \times 10^{-4}\text{cm}$ であった。ステンレスチューブ内の拡散抵抗は、NTA、NGRと同様である。各拡散面積および拡散距離の一覧をTable 2に示す。

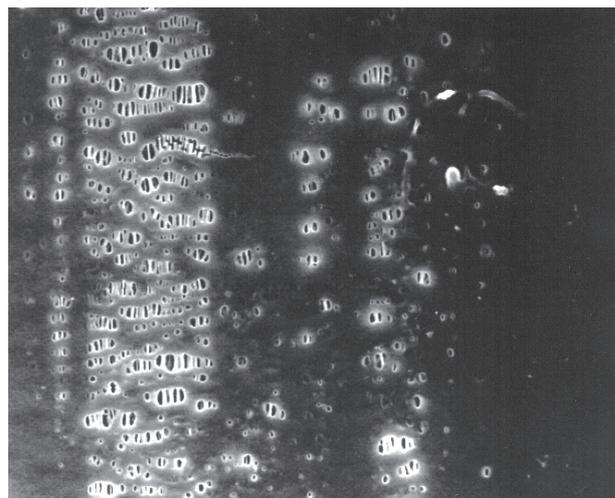
a) Surface of tube for SPV



b) Surface of tube for VSD



c) Membrane filter of OVM



d) PTFE filter of SP1 and SP2

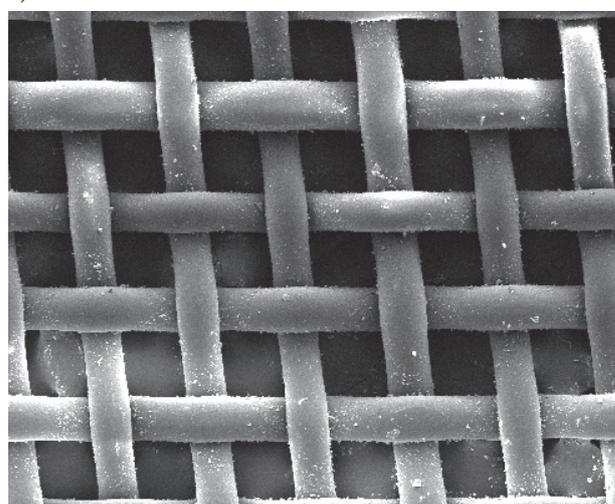


Fig.3 Structure of diffusion samplers

Table 2 Diffusion area and length

ID	Diffusion resistance	Diffusion area (cm ²)	Diffusion length (cm)
SPV	Surface of tube	0.942	0.003
	Inside of tube	1.884	0.170
VSD	Tube	1.532	0.157
OVM	Membrane filter	3.675	0.003
	Frame	5.880	0.970
SP1, SP2	Sampler body	0.622	0.180
	Membrane filter	2.077	0.003
	PTFE filter	4.847	0.018
DTA, DGR	Metallic filter	0.088	0.030
	Membrane filter	5.89×10^{-5}	2.00×10^{-4}
	Space in a Perkin-Elmer type tube	0.200	1.420
	Metallic filter	0.088	0.030
NTA, NGR	Space in a Perkin-Elmer type tube	0.200	1.420
	Mmetallic filter	0.088	0.030

3.2 拡散理論による捕集速度

各物質の分子量、臨界温度、臨界圧等の物理特性をTable 3に示す。ベンゼンの拡散係数は、ベンゼンの構造と実験環境温度23℃から2.3の(7)~(9)式より算出すると、0.0897 cm²/secとなった。同様にトルエン、キシレンの拡散係数は、0.0768 cm²/sec、0.0672 cm²/secとなった。

物理特性から算出した拡散係数と、3.1で求めた各サンプラーの拡散面積および拡散距離を2.2の(1)式に導入し、ベンゼン、トルエン、キシレンの拡散理論によるSRを算出した。その結果、SPVサンプラーにおけるベンゼンの捕集速度は、57.38 mL/minとなり、DTA、DGRにおけるベンゼンの捕集速度は、479.2 × 10³ mL/minとなった (Table 4)。

3.3 曝露実験

ベンゼンの試験ガス濃度を116 ppbとなるように発生させた結果、チャンバー内濃度は、非メタン炭化水素計で0.710 ppmCを示した。ガス濃度が十分に安定した後にサンプラーをチャンバー内に導入したが、チャンバー内の濃度変化は認められなかった。ガス発生後の重量測定による発生濃度を算出した結果118 ppbであり、非メタン炭化水素計の値と良く一致した。そのため曝露期間中のチャンバー内濃度は一定で、118 ppbのベンゼン試験ガスで曝露実験を行えたと考えてよい。トルエンの試験ガス濃度を108 ppbとなるように発生させた結果、チャンバー内濃度は、非メタン炭化水素計で0.720 ppmC

を示した。ベンゼンと同様にガス濃度が十分に安定した後にサンプラーをチャンバー内に導入したが、チャンバー内の濃度変化は認められなかった。ガス発生後の重量測定による発生濃度を算出した結果103 ppbであり、非メタン炭化水素計の値と良く一致した。キシレンの試験ガス濃度を101 ppbとなるように発生させた結果、チャンバー内濃度は、非メタン炭化水素計で0.722 ppmCを示した。他の物質同様に、ガス濃度が十分に安定した後にサンプラーをチャンバー内に導入したが、チャンバー内の濃度変化は認められなかった。ガス発生後の重量測定による発生濃度を算出した結果90 ppbであり、非メタン炭化水素計の値と良く一致した。また、チャンバー内の温度は全曝露期間中23.0 ± 0.5℃で推移し、湿度は50.0 ± 5.0%で推移した。

3.4 曝露実験による捕集速度

曝露実験により、各サンプラーに捕集された量と曝露時間からSRを算出した結果をTable 5に示す。SPVは、標準曝露期間と長期曝露期間にSRの差はほとんど見られず、キシレンでは、標準曝露期間が37.9 mL/min、長期曝露期間が38.8 mL/minとなった。SPVの相対標準偏差（以下RSD）は、7.8~15.4%の範囲であった。VSDもSPVと同様に、曝露期間の違いによるSRの差は見られず、特にトルエンでは、標準曝露期間と長期曝露期間共に47.7 mL/minとなった。RSDは、6.3~19.2%の範囲であった。SP1、SP2は、吸着剤の違いによるSRの差は無く、トルエンの長期曝露期間では、SP1

Table 3 Diffusion coefficient (D₁₂)

Substance	Molecular weight M (g/mol)	Critical temperature Tc (K)	Critical pressure Pc (atm)	Temperature (K)	Diffusion coefficient D ₁₂ (cm ² /sec)
Air	28.97	132.3	37.2	—	—
Benzene	78.11	561.9	48.9	296.2	0.0897
Toluene	92.13	594.7	41.4	296.2	0.0768
Xylene	106.16	623.3	36.0	296.2	0.0672

Table 4 Theoretical sampling rate for each analysis (mL/ min)

ID	Benzene	Toluene	Xylene
SPV	57.38	49.31	43.00
VSD	52.27	44.75	39.17
OVM	32.33	27.68	24.23
SP1, SP2	18.19	15.57	13.63
DTA, DGR	479.2 × 10 ³	410.2 × 10 ³	359.0 × 10 ³
NTA, NGR	719.8 × 10 ³	616.2 × 10 ³	539.3 × 10 ³

が10.9mL/min、SP2が10.8mL/minと同様のSRを示した。また、SP1、SP2ともに標準曝露期間と長期曝露期間にSRに差は見られず、SP1のトルエンでは、標準曝露期間で11.2mL/min、長期曝露期間で10.9mL/minとなった。SP1のRSDは、8.4~26.9%の範囲であり、SP2は、2.3~22.8%の範囲であった。OVMは、標準曝露期間と長期曝露期間にSR値の差は見られず、ベンゼンでは、標準曝露期間で28.7mL/min、長期曝露期間で29.0mL/minとなった。OVMのRSDは、2.4~17.3%の範囲であった。DTA、DGRは、標準曝露期間と長期曝露期間でSRが大きく変化し、DTAのキシレンでは、標準曝露期間で0.426mL/min、長期曝露期間で0.196mL/minとなった。NTA、NGRもDTA、DGRと同様の結果となり、NGRのキシレンでは、標準曝露期間で0.507 mL/min、長期曝露期間で0.224 mL/minとなった。TenaxTAとTenaxGRの吸着剤の違いによるSRの差違は、拡散キャップの有無にかかわらず確認できず、ベンゼンの長期曝露期間では、DTA、DGRともに0.246mL/minとなった。DTAのRSDは4.5~40.4%の範囲であり、同様に、DGRは標準期間で1.7~43.6%、NTAは1.4~39.8%、NGRは2.2~56.7%の範囲であった。

3.5 拡散理論による捕集速度と曝露実験による捕集速度の比較

拡散理論により算出したSRと曝露実験で得られたSRを比較した。また、メーカーの説明書および文献から得たSR¹³⁻¹⁵⁾も併せて比較した (Fig. 4a~4i)。

SPVは、拡散理論SRと標準期間および長期期間の曝露実験SR、メーカーSR、参考SRとも一致した (Fig. 4a)。特に、トルエンの拡散理論SRと長

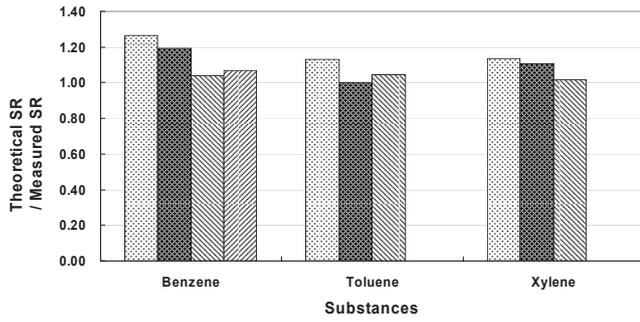
期期間の曝露実験SRの比が1.00となり、拡散理論SRとの比が最も悪いベンゼンの標準期間の曝露実験SRでも比が1.26となり、拡散理論SRと曝露実験SRが良好に一致することが分かった。VSDのベンゼンでは、拡散理論SRと標準および長期曝露期間の曝露実験SRとの比が1.08および1.11となり、拡散理論SRと標準期間の曝露実験SR、長期期間の曝露実験SRが良好に一致したが、メーカーSRとは一致しなかった (Fig. 4b)。OVMは、拡散理論SRと標準、長期期間の曝露実験SR、メーカーSR、参考SRすべて一致した (Fig. 4c)。特に、キシレンの標準期間では、拡散理論SRとの比が0.98と良好に一致することが分かった。SP1は、拡散理論によるSRとメーカーSRのトルエンが一致した以外は一致せず、拡散理論によるSRと曝露実験SRとの比が1.27~2.20の範囲となった (Fig. 4d)。SP2もSP1と同様の結果となり、拡散理論によるSRと曝露実験SRとの比が1.24~1.89の範囲となった (Fig. 4e)。DTAは、拡散理論によるSRと標準期間の曝露実験SRとの比が一致したものの、長期期間の全てで一致せず、拡散理論によるSRと長期期間の曝露実験SRとの比が1.45~1.95の範囲となった (Fig. 4f)。DGRもDTAと同様の結果となり、拡散理論によるSRと長期期間の曝露実験SRとの比が1.30~1.95の範囲となった (Fig. 4g)。NTAは、拡散理論によるSRとキシレンの標準期間の曝露実験SRとの比が一致した以外は一致せず、拡散理論によるSRと曝露実験SRとの比が1.10~2.89の範囲となった (Fig. 4h)。NGRもNTAと同様の結果となり、拡散理論によるSRとキシレンの標準期間の曝露実験SR、文献によるSRとの比が一致した以外は一致せず、拡散理論によるSRと曝露実験SRとの比が0.95~2.76の範囲となった (Fig. 4j)。

Table 5 Measured sampling rate (mL/min)

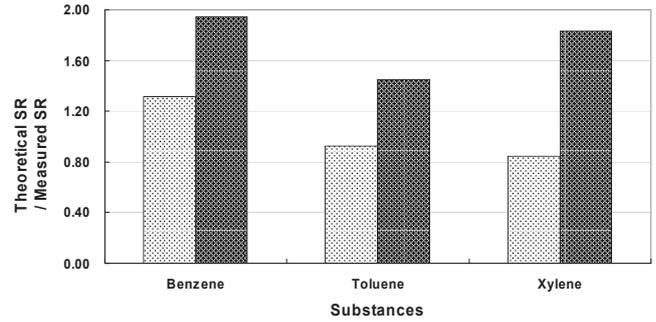
ID	Benzene		Toluene		Xylene	
	Standard period	Long period	Standard period	Long period	Standard period	Long period
SPV	45.4 ± 5.8	48.0 ± 7.4	43.6 ± 6.2	49.3 ± 7.2	37.9 ± 4.7	38.8 ± 3.0
VSD	48.6 ± 5.2	46.9 ± 9.0	47.7 ± 4.4	47.7 ± 4.5	39.5 ± 5.3	41.1 ± 2.6
OVM	28.7 ± 0.7	29.0 ± 1.8	26.1 ± 3.4	25.5 ± 3.8	24.6 ± 4.3	25.7 ± 2.4
SP1	13.3 ± 1.1	14.4 ± 1.6	11.2 ± 1.6	10.9 ± 2.0	6.24 ± 1.68	9.77 ± 1.88
SP2	13.7 ± 0.8	14.7 ± 0.4	10.3 ± 0.4	10.8 ± 0.6	7.26 ± 0.17	9.58 ± 2.18
DTA	0.364 ± 0.016	0.246 ± 0.014	0.442 ± 0.019	0.283 ± 0.114	0.426 ± 0.070	0.196 ± 0.048
DGR	0.378 ± 0.029	0.246 ± 0.011	0.418 ± 0.007	0.315 ± 0.137	0.460 ± 0.051	0.208 ± 0.030
NTA	0.423 ± 0.006	0.249 ± 0.014	0.449 ± 0.033	0.282 ± 0.112	0.490 ± 0.010	0.221 ± 0.033
NGR	0.412 ± 0.009	0.261 ± 0.020	0.485 ± 0.146	0.341 ± 0.193	0.507 ± 0.040	0.224 ± 0.031

n=2~4

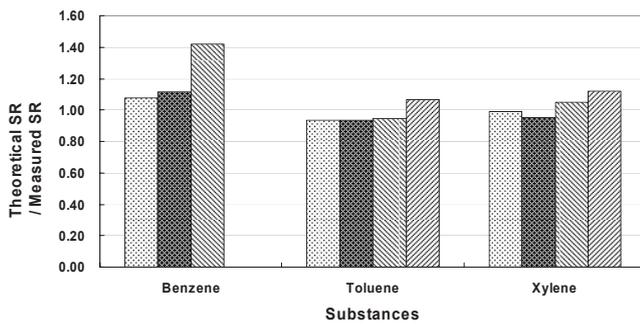
a) SPV



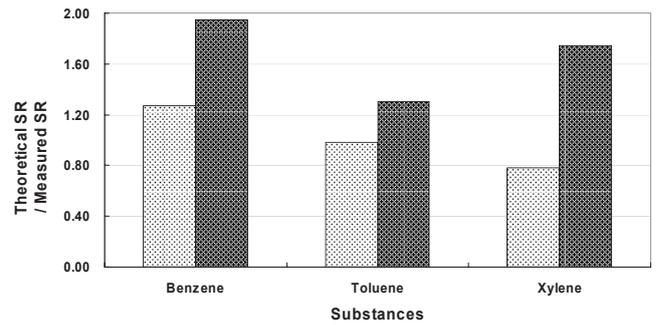
f) DTA



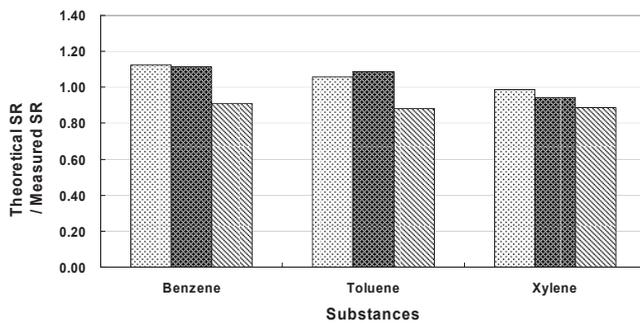
b) VSD



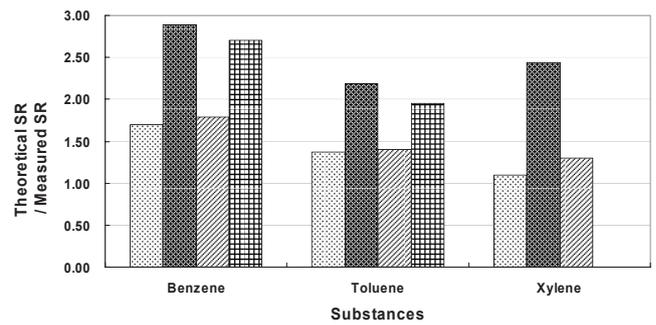
g) DGR



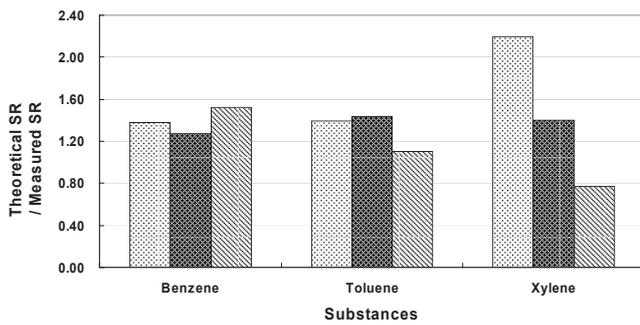
c) OVM



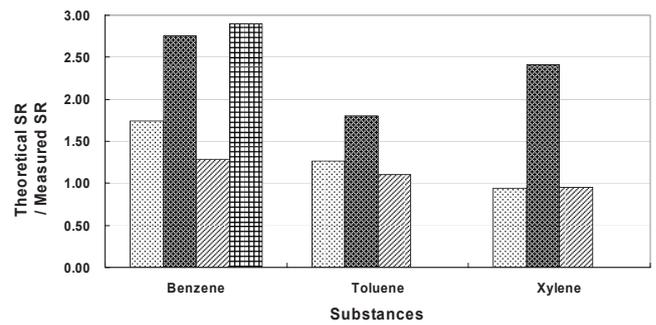
h) NTA



d) SP1



i) NGR



e) SP2

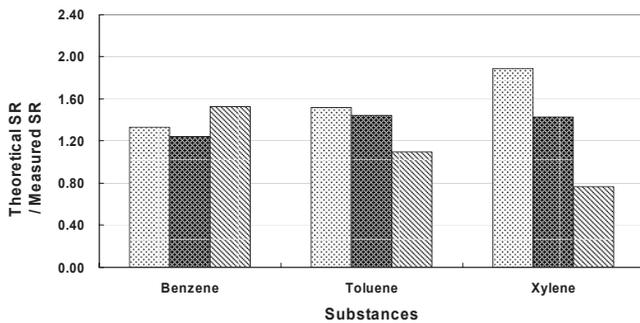


Fig.4 The ratio of theoretical SR and measured SR

Theoretical SR (Standard period)
 Theoretical SR (Long period)
 Manufacture SR
 Literature SR (1)
 Literature SR (2)

4. 考察

4.1 拡散理論による捕集速度と曝露実験による捕集速度

曝露実験は、十分に実験条件を整え、曝露期間中に濃度変動が無いよう配慮して行ったものであり、この曝露実験によるSRは真値に近いと考えてよい。従って、実験から得られたSRと値が等しいならば、拡散理論に従って算出したSRは正しいものと考えられる。また、曝露実験と拡散理論から得られたSRの比較を行う際、20%以内であるならば等しいと判断している。これは、実験誤差やこれまで報告されてきている種々のSRの違いを考慮して判断したものであり、実用上問題は無いと考えているためである。

SPV、VSD、OVMについては、拡散理論によるSRと曝露実験によるSRとの比が良好に一致し、メーカーSRや参考SRとも良好に一致した。そのため、これらのサンプラーに関しては、標準曝露期間、長期曝露期間ともに、拡散理論に基づいてSRを算出することは可能であり、またその値は十分真値を表していると考えられる。SPVの拡散理論によるSRの算出には、拡散抵抗が二層存在しているとし、さらに拡散距離については、膜厚を直径とした半円の弧の部分拡散距離として推定したが、拡散抵抗を一層とし拡散距離を膜厚とした場合、トルエンで39.27 mL/minとなり、曝露実験によるSRやメーカーSRと一致しない。従って、拡散抵抗を二層とし、膜厚を直径とした半円の弧の部分拡散距離とするのが妥当であるものと考えられる。VSDについても、SPVと同様に膜厚を直径とした半円の弧の部分拡散距離として推定したが、拡散距離を膜厚とした場合、トルエンで70.25 mL/minとなり、曝露実験によるSRやメーカーSRと一致しない。従って、膜厚を直径とした半円の弧の部分拡散距離とするのが妥当であるものと考えられる。このことは、SRを算出するためには、サンプラーの構造を正しく把握することが重要となってくることを示している。なお、今後本研究と同様の検討を行う、あるいは実際にSRを算出する必要に迫られた場合、本研究と同じサンプラーに関してであれば、ここで求めた拡散面積、および拡散距離を使用することができると考えている。

SP1は、拡散理論によるSRと曝露実験SRとの比が1.27~2.20と一致しなかった。同様の形状で

あるSP2も、1.24~1.89とSP1とほとんど変わらない結果となった。同じディスク型サンプラーであるOVMと比較すると、SP1およびSP2はOVMよりも捕集速度が小さくなるため吸着剤への吸着量も少ない。従って、溶媒抽出時の抽出ロスなどとして分析時の影響を受け、拡散理論によるSRと曝露実験によるSRが一致しなかったものと考えられる。しかし、吸着剤の選択や脱着法、適切な使用濃度範囲を検討することで、拡散理論によるSRと曝露実験によるSRが一致するものと考えられる。

DTAは、標準曝露期間において、拡散理論によるSRと曝露実験SRとの比が0.84~1.32と1.00±0.20の範囲には若干外れるものの一致している。また、DGRにおいても、標準曝露期間では、0.78~1.27の範囲にありほぼ一致している。そのため、標準曝露期間では、拡散理論によるSR算出は妥当であるものと考えられる。DTA、DGRは、物質の吸着は、ステンレスチューブ内の吸着剤の先端から吸着され、サンプラーの加熱脱着は逆流装置によって行われるため、脱離が不十分となる可能性は無いものと考えられる。分析後に再度加熱脱着を行い分析した結果、物質の残留は見られず、一度の加熱脱着で十分であることが確認できた。しかし、長期曝露では、DTAで1.45~1.95、DGRで1.30~1.95と一致しなかったことから、時間経過に伴って拡散理論によるSRが適応できない可能性が示唆された。NTAおよびNGRは、標準および長期曝露期間において、拡散理論によるSRと曝露実験によるSRが一致しなかった。NTA、NGRは、DTA、DGRよりも拡散キャップを取り付けていないため、取り付けたものよりも捕集速度が速い。そのため、DTAおよびDGRで確認されたような、長期曝露期間では拡散理論によるSRと一致しなくなる現象が、NTA、NGRでは標準曝露期間内でも起きているのではないかと考えられる。

4.2 吸着メカニズムによる挙動と拡散理論による捕集速度

拡散理論によるSRと曝露実験によるSRとを比較した結果、NTAやNGRなど加熱脱着チューブ型のサンプラーでは一致しなかった。そこで、吸着メカニズムに着目し、本法の拡散理論によるSR算出法の適応範囲について考察した。

雨谷ら¹⁶⁾によると、ある形状の拡散型サンプラー

では、数ppb程度の極低濃度域において、気中濃度と吸着量に比例関係はないとしている。また、関根ら¹⁷⁾によると、高濃度域において、気中濃度と吸着量に比例関係はなくなると報告している。本法の拡散理論によるSR算出法の適応濃度範囲は、吸着メカニズムを考慮した場合、拡散抵抗内での吸着や反応を無視することが出来ない極低濃度域と、吸着剤への吸着量が増大し濃度勾配がなくなるため、Fickの拡散第一則に従わない高濃度域の2つの濃度域を除外した範囲であると考えられる。適応濃度範囲内である低濃度域から高濃度域においては、気中濃度と吸着量とが比例関係を持ち、また一般的な室内を測定する場合、極端な温度変化はないものと考えられることから、吸着速度も変化しないため、Fickの拡散第一則に従って拡散し、吸着剤に吸着されるものと考えられる。

Tolnaiら⁴⁾やRocheら¹⁸⁾も報告しているように、DTA、DGR、NTA、NGRは、曝露時間の経過に伴ってSRが減少していた。これらのサンプラーの構造は、他のサンプラーよりも吸着剤と物質とが接触する面積が非常に小さい。そのため、曝露時間の経過に伴い、濃度勾配がなくなり、拡散理論SRと曝露実験SRが一致しなかったものと考えられる。しかし、曝露期間を検討することで、本法が適応できるものと考えられる。DTA、DGR、NTA、NGR以外のサンプラーについては、試験ガス濃度100ppbおよび任意の曝露期間においては、曝露実験によるSRと一致したことから、一般的な室内環境においては、本法の適応範囲内であると考えられる。

4.3 拡散理論による捕集速度の利用とその応用

本研究では、ベンゼン、トルエン、キシレン以外の物質に対する実験的検討は行っていないが、ベンゼン、トルエン、キシレンのSRに一致が認められたSPV、VSD、OVMのサンプラー取扱説明書にある捕集速度表に、共通して記載されている物質のうち3物質（ヘキサン、クロロホルム、パラジクロロベンゼン）を選択し、拡散理論によるSRと比較した。その結果、ヘキサンでは、SPVで0.88、VSDで0.89、OVMで0.77となった。クロロホルムでは、SPVで1.18、VSDで1.14、OVMで0.96となった。パラジクロロベンゼンでは、SPVで0.93、VSDで1.55、OVMで0.85となり、VSDとOVMで一致しなかった物質もあるが、ほとんどがメーカーSRと良好に

一致した。本法を利用することで、メーカーによるSRや参考SRが無い物質に対し、実験を行わなくとも拡散理論からSRを算出できることを示唆していると考えられる。また、分子拡散に従って作成されたサンプラーの性能評価においても応用可能であると考えられ、拡散理論によるSRを基準とし、実験から求めたSRとの違いを考察することでサンプラーの構造や分析手法の問題点を突き止めることが出来るものと考えられる。

5. まとめ

分子拡散を利用した拡散型サンプラーの捕集速度は、サンプラーの拡散抵抗の構造を正確に把握することで拡散理論に従って算出可能であり、一部のサンプラーに関しては検討すべき点は残されているものの、算出した捕集速度は、曝露実験による捕集速度と良く一致した。種々のサンプラーに対する共通のSR算出法として拡散理論によるSR算出法は十分に使用可能であると考えられる。

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金[研究課題名「住まいと健康－特に化学物質過敏症－に関する総合的研究」(研究代表者：中井里史) 基盤研究(A) 課題番号14208009]の助成を受けて行われた。

文 献

- 1) B. Zabiegła, T. Górecki, E. Przyka, J. Namieśnik: Permeation passive sampling as a tool for the evaluation of indoor air quality. *Atmospheric Environment*, 36, 2907-2916 (2002).
- 2) P. Gustafson, L. Barregård, R. Lindahl, G. Sällsten: Formaldehyde levels in Sweden: personal exposure, indoor, and outdoor concentrations. *J. Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 15, 252-260 (2005).
- 3) 厚生省生活衛生局企画課生活化学安全対策室: 居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査について, (1998).
- 4) B. Tolnai, A. Gelencsér, J. Hlavay: Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers. *Talanta*, 54, 703-713 (2001).
- 5) E. R. Gilliland: Diffusion coefficients in gaseous systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 681-685 (1934).
- 6) J. H. Arnold: Studies in diffusion. *ibid*, 22, 1091-1095 (1930).
- 7) J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, E. L. Spotz: The

- transport properties of gases and gaseous mixtures. II. *Chemical Reviews*, 44, 205-231 (1949).
- 8) 藤田重文: 沸点分子容を臨界定数比 T_c/P_c でおきかえた拡散係数式, *化学機械*, 15, 234-236 (1951).
 - 9) 化学工学協会: 改訂4版 化学工学便覧, 丸善株式会社. p.8-12 (1978).
 - 10) 前田裕行、平野耕一郎: 蒸気拡散を利用した標準ガス発生方法に関する研究, *横浜市公害研究所報*, 4, 51-58 (1979).
 - 11) 前田裕行、平野耕一郎: 蒸気拡散を利用した低濃度炭化水素標準ガスの発生方法について(第2報), *横浜市公害研究所報*, 7, 27-31 (1982).
 - 12) 加賀健一郎、泉克幸、中井里史、光崎純、平野耕一郎、白砂裕一郎: 蒸気拡散法による高圧容器詰め標準ガスの濃度評価, 平成15年度室内環境学会総会講演要旨集, 114-115 (2003).
 - 13) 鈴木義浩、榎本保典、小谷野道子: VOCs 捕集用パッシブサンプラーについて, 平成11年度室内環境学会総会講演要旨集, 56-57 (1999).
 - 14) M. Butsugan, Y. Sekine: Development of sensitive passive sampler for determination of VOCs in indoor air. *Proceedings of the 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, 2289-2293 (2005).
 - 15) The Diffusive Monitor Car/Working Group 5.: Diffusive uptake rates on PerkinElmer sorbent tubes. *The Diffusive Monitor*, 12, 6-9 (2001).
 - 16) 雨谷敬史、烏蘭参丹、松下秀鶴: パッシブサンプラーを用いた空気中有機ハロゲン化合物の簡易分析法, *大気環境学会誌*, 31, 191-202 (1996).
 - 17) 関根嘉香、廣田ちはる、佛顔道男: 空气中揮発性有機化合物(VOCs) 濃度測定用溶媒脱離型パッシブサンプラーの性能評価, *環境化学*, 12, 847-854 (2002).
 - 18) A. Roche, R. Thevenet, V. Jacob, P. Kaluzny, C. Ferrari, P. Baussand, P. Foster: Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring. *Atmospheric Environment*, 33, 1905-1912 (1999).