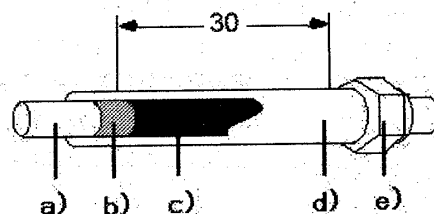


パッシブサンプラーによるモニタリング ー現場測定へのサンプリングレートの最適化ー

鈴木 義浩（柴田科学株式会社）

はじめに：パッシブサンプラーは簡易にガス状の大気汚染物質をサンプリング出来る有用なサンプラーである。パッシブサンプラーは多くの人にサンプリングを可能とさせ、調査コストが安価となる事から、同時多点測定や発生源からの詳細な拡散調査、個人リスク測定など多岐に渡り活用されている。今回、「パッシブサンプラー」弊社製品パッシブガスチューブ（有機ガス用）（図-1）について、サンプリングレートの推定を算出するための計算手段を検討し、サンプリングレートがすでに実験により明らかになっている物質と比較検討を行ったので報告する。



- a) PTFE栓
b) ウレタンホーム
c) 活性炭
d) PTFEチューブ
e) アルミニウムリング

図-1 パッシブガスチューブ

サンプラーの捕集機構：パッシブガスチューブ（図-1）は開孔率50%のテフロン管（O. D. 8φ I.D. 6φ）に椰子殻活性炭を充填したパッシブサンプラーである。その捕集面積は約 7.54cm² と市販品のパッシブサンプラーにおいて特に際立って大きい特徴を持つ（表-1）。また外気風向、風速などの外乱を避ける為に管状多孔膜を使用する。この形状は捕集指向性が広いという特性を持たせてある。

パッシブサンプラーの捕集は一般的に Fick の法則に従う。これは濃度勾配により捕集速度が決定され、測定対象物質の分子拡散係数 k に依存する。

$$J(\text{捕集速度}) = k \times C(\text{濃度}) \times A(\text{捕集面積}) / L(\text{拡散帯長}) \quad \cdots \cdots (1)$$

この式は吸着剤への拡散路が分子径に対し十分に広い場合にそのまま適用可能であるが、多孔膜を使用した場合には、拡散分子が微細孔との影響により異なった捕集速度（サンプリングレート）となる。ここで等温等圧の気体における圧力差による微細孔からの物質移動速度はグレアムの法則により、密度（分子量）の平方根に逆比例する事が知られている。この法則はマクロ的に判定するには非常に有用である（表-2）。しかし今回はさらに正確な値を推測する為に以下モデル式を利用して推定を行った。

Parallel-Pore-Model での推定：パッシブガスチューブは最大 0.2μm の孔を持つ3次元構造網の拡散路を使用する。ゆえに単に分子拡散のみでは無く、拡散路中での多孔質内拡散を考慮に入れる事でこのサンプラーでの拡散係数を考察した。

今回この拡散を推定するに当たり Knudsen 拡散を行う、均質孔での拡散を利用したモデル、Parallel-Pore-Model（式-2）を使用した。

$$D_{eA} = (\varepsilon / \tau) \times (1 / ((1 / D_{KA}(\text{re})) + (1 / D_{AB}))) \quad \cdots \cdots (2)$$

[D_{eA} : 物質 A の多孔剤 e での拡散 (cm²/sec) ε : 空隙率(0.5) 屈曲度(通常3~6の定数)]

[$D_{KA}(\text{re})$: 物質 A の多孔剤 e での Knudsen 拡散 (cm²/sec) D_{AB} : 物質 A の B 気体中での分子拡散係数 (cm²/sec)]

また(式-2)において Knudsen 拡散係数 $D_{KA}(re)$ を推定する為に次式(実験式)を利用した。

$$D_{KA}(re) = 3.067 \times r \times (T/Ma)^{1/2} \quad (m^2/sec) \quad \cdots \cdots (3)$$

[r : 平均孔径(m) T : 温度(K) Ma : 分子量(kg/mol)]

さらに、分子拡散係数 D_{AB} は拡散物質の分子間力を無視出来る場合、以下の近似補正が可能である。

$$D_{ABtp} = D_{AB} \times (T/293)^{3/2} / (P/101.3) \quad \cdots \cdots (4)$$

[T : 温度(K) P : 圧力(Pa) D_{AB} : 20°C 1気圧]

以上の結果を用いて(式-2)から、測定物質の多孔質中拡散係数の値 D_{eA} が与えられる。さらに式-1 の k 値の代りとして D_{eA} 代入し捕集速度(サンプリングレート)を求めた。

結果: 表-2 計算結果に Parallel-Pore-Model 式と実測値のサンプリングレートを示す。ここで、分子サイズの小さい有機塩素系物質について良好な結果が得られた。アセトン、イソプロピルアルコールなどの極性ガスについては満足した値が今回は得られなかった。

表-1 パッシブサンプラーの効率比較

ディフューザー	サンプリングレート ($\square g/ppm \cdot min$)		
	A 社 大型孔式	B 社 メンブレン膜	パッシブ ガスチューブ
Benzene	0.053	0.114	0.178
Trichloroethylene	0.080	0.168	0.238
Tetrachloroethylene	0.092	0.193	0.304

(20°C)

考察: 分子サイズの小さな物質に対し、Parallel-Pore-Model 式での計算結果が有効であったのは、

Knudsen 拡散の影響が強く現れた為と考えられる。また極性ガスについては、その他の式における計算も同様に大きく外れる事から分子間力や水分子との影響が予想される。また、環境測定からの結果として、サンプリングレートが指数的に捕集される報告があり、Fick の第1式に従わないケースがあると考えられ、さらに検討を行う予定としている。本発表では実測例についても紹介する予定である。

表-2 計算結果

謝辞:

本件について、静岡県立大学 雨谷 敬史先生 静岡県環境衛生科学研究所 松下 秀鶴先生にご協力を頂きました。関係者各位に深く感謝致します。

参考文献:

清水博: 吸着技術ハンドブック、NTS、p434、1995

物質名	水分分配係数 オクタノール・水 LogPow	多孔材の拡 散係数 D_{eA} (cm^2/sec)	サンプリングレート ($\square g/ppm \cdot min$)			
			分子拡散のみ ※1	graham 式 ※1	P-P model	実 測 (暴露実験)
Benzene	2.13	0.00700	0.178	0.178	0.173	0.178
Trichloroethylene	2.29	0.00630	0.280	0.231	0.262	0.238
Tetrachloroethylene	2.6-3.4	0.00566	0.319	0.260	0.297	0.304
Chloroform	1.97	0.00681	0.337	0.220	0.257	0.241
Carbontetrachloride	2.62-2.83	0.00609	0.322	0.250	0.297	0.288
1,2-Dichloroethane	1.48	0.00687	0.227	0.201	0.216	0.216
p-Dichlorobenzene	3.37	0.00579	0.286	0.245	0.270	0.277
n-Hexane	4.11	0.00612	0.168	0.187	0.158	0.179
Ethylacetate	0.73	0.00659	0.189	0.189	0.184	0.186
Acetone	-0.24	0.00817	0.155	0.154	0.150	0.097
Iso-propylalcohol	0.05	0.00781	0.152	0.156	0.149	0.066

※1 ベンゼンを基準に補正