

測れないことでわかること —硫酸ピッチと検知管—



明治薬科大学客員研究員
佐々木裕子

この3月まで在籍していた（財）東京都環境科学研究所の分析研究科はpH、BODから極微量のPFOS、ダイオキシン類まで幅広く分析に関わる精度管理や調査研究を行っています。しかし、研究所は都の環境に関する行政課題に応えることが使命でしたから、何らかの行政上の問題が

発生し、分析が必要とされる場合には緊急的に対応することも役割のひとつです。

経験したなかで印象的な事例としては、不正軽油の製造時に副生成する硫酸ピッチの問題がありました。不正軽油とは、軽油取引税の脱税のために、A重油と灯油を混和して、軽油に似た組成にし、販売するものです。そこで、不正軽油対策としてA重油や灯油にはクマリンという識別剤が1ppm添加されています。しかし、悪徳業者がクマリンを硫酸で分解して販売し、硫酸ピッチを不法投棄する事件が頻発するようになりました。現在は硫酸ピッチ自体の保管・輸送が法で規制されていますが、都環境局が都認可の産廃処理工場で不正軽油を製造していることを突き止めた平成15年当時は、硫酸ピッチの情報は十分ではありませんでした。分析を依頼され、試料採取のために立入に同行してみると、工場には錆びた大きな2基のタンクと、硫酸ピッチの貯槽、硫酸ピッチの入ったドラム缶が並んでいました。シャッターを開け放った工場には人影が少なく、クマリン分解用の大型タンクの近くで外国人がひとり作業をしていました。

研究所に持ち帰った硫酸ピッチは、性状を明らかにするために様々な分析を行いました。このうち油分やタール分、及び

ICP/MS、蛍光X線、GC/MSによる測定結果からは、重油成分以外に特段の有害成分は検出されませんでした。一方、pHは水で1000倍に希釈して2.1という強酸性を示し、硫酸と重油成分の反応で生成したSO₂と推定されるガスを発生していました。当時、研究所には火山爆発後の三宅島の調査用にSO₂の検知管が各種そろっていました。しかし、25ppmまでの検知管で測ると一瞬で振り切れたため、最大濃度1800ppmの検知管で測定してみました。驚いたことに100ml採取の検知管を50mlまで引かないうちに振り切れました。SO₂濃度は定量上限を超え、測ることはできませんでしたが、3600ppmを超えていることは明らかでした。すなわち、硫酸ピッチは強い酸性と発生するSO₂ガスが環境に大きな影響を及ぼすと判断することができました。

東京都のプレス発表後、反響は大きく、研究所にもテレビ局が何社も訪れました。その度に検知管で測定してみせたため、ついに検知管を追加発注する事態となりました。後で聞くと、めったに出ない高濃度用の検知管の発注に驚かれ、慌てて用意してくださったようでした。研究所では高精度・高感度分析を主体に環境分析を実施してきましたが、最近では都条例で対象となる汚染土壌の調査で用いる簡易法の選定事業も実施しています。硫酸ピッチの測定は、環境分析に高精度・高感度分析だけでなく、簡易法を組み合わせることの有効性を認識させてくれる事例だったと思われます。



硫酸ピッチと検知管

水溶液を用いた低濃度校正ガス発生装置

株式会社 STEA^{※1}
株式会社 ガステック

各種有害ガスの測定に用いられている計測機器の検定には、それぞれの校正ガスが使用されています。ホルムアルデヒドやアンモニアは、室内環境等の測定で多くの計測機器が用いられているにもかかわらず、その物性から水溶液を用いた低濃度ガスの長期安定発生は困難であることが実情です。拡散管を用いた発生も可能ではありますが、時間経過と共に発生濃度の減衰が見られ、長期安定した校正ガスの調製が出来なかったのが現状でした。

そこで、当社は株式会社 STEA による「低濃度校正ガスの簡便な長期安定発生技術についての研究開発」に協力させていただきましたので、今回はその技術と特長について紹介させていただきます。

本研究では、ガス成分のみを効率よく捕集する独自技術の拡散スクラバー法^{※2}の原理(図1)を応用した装置を開発しました。拡散スクラバー法はガス成分の捕集方法ですが、発想を転換し、ガス吸収するために配置した吸収液の代わりに、ガスを十分に溶解している水溶液を多孔質テフロンチューブの外側に配置し、清浄空気を多孔質テフロンチューブ内に流します。空気と水溶液中のガスの濃度差によりガスを十分に溶解した水溶液側からガスが発生し、多孔質テフロンチューブ内壁の穴を透過してテフロンチューブ内を流れる清浄空气中に拡散します(図2)。この方法を用いることで、ガス発生溶液から ppm 濃度レベルの低濃度校正ガスを簡便に調製する装置が実用化致しました(図3・4)。特に、ホルムアルデヒドやアンモニアのような、拡散管を用いた発生では時間経過と共に濃度減衰を生じる物質は、同濃度の水溶液を連続して通過させる当方法を用いることで、常時同濃度のガスを供給することができ、これまで不可能であった長期安定発生が可能となりました。また、恒温槽の温度制御も ± 0.05 、 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ と高精度のものを備えたことで、液温変化による発生濃度の変化も最小限に抑えられ、高精度の校正ガスを安定して発生させることが可能となりました。

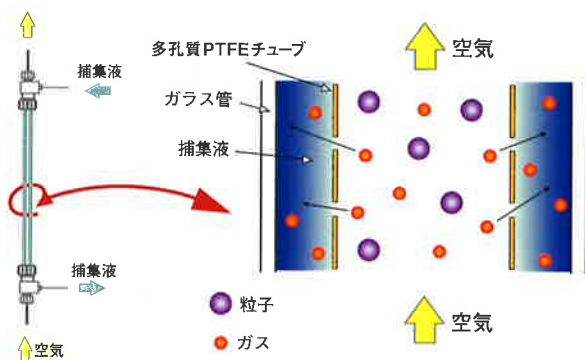


図1 拡散スクラバーの概略図

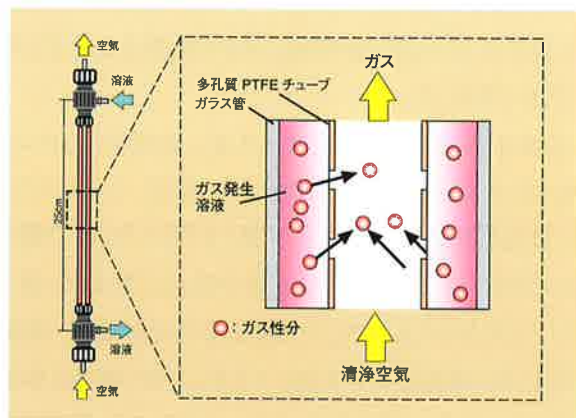


図2 拡散スクラバーによるガス発生

当方法を用いることによって、ホルムアルデヒドやアンモニア等といった従来では水溶液を用いた校正ガスの調製が困難であった、極めて水溶性の高いガスを低濃度レベルで簡単に発生・調製することが可能となります。また、発生流量の拡大により、各種材料・動植物などへの環境レベルの有害ガスのばく露評価実験への利用も可能となりました。

◆恒温槽仕様

	高精度型	簡易型
温度制御範囲	10 ~ 70℃	10℃ ^{※注}
温度制御精度	$\pm 0.05^{\circ}\text{C}$	$\pm 0.1^{\circ}\text{C}$

※注：現在は開発経緯により10℃のみ。

◆特長

- **安全かつ簡便**で、ガス発生溶液を変えるだけで**多種類のガスの発生が可能**です。
- **コンパクト**で現場への持込が可能な簡易型と高精度でガスの発生が可能な高精度型があり、それぞれの**目的用途に応じて対応可能**です。
- ガス発生溶液のリザーバタンクを設置することで、1ヵ月、半年間と**長期間連続して安定した濃度の希薄標準ガスを発生することが可能**です。



図3 簡易型低濃度校正ガス発生装置



図4 高精度型低濃度校正ガス発生装置

詳細は、株式会社 STEAまたは当社営業本部までお問合せ下さい。

※1 株式会社 STEA: 〒212-0054 神奈川県川崎市幸区新川崎7-1 慶應義塾大学 新川崎タウンキャンパスK棟104号室 Tel: 044-580-1587

平成18年度に開始した研究開発課題「ガスボンベを用いない希薄標準ガスの簡便な発生・調製技術」(開発代表者: 田中 茂 慶應義塾大学 理工学部 応用化学科教授、起業家: 白井 達郎)の実用化の成果をもとに平成21年6月1日、メンバーらが出資し設立した大学発ベンチャー企業。

※2 拡散スクラバー法

気体と粒子の拡散係数の相違を利用してガス成分のみを効率よく捕集する方法で、多孔質テフロン管とガラス管との間の狭い隙間に空気を流し、その壁面に拡散してきたガス成分を吸収液中に捕集する。

新製品紹介

クロロホルム検知管No.137L製品廃止と新型式No.137LA発売開始のお知らせ

クロロホルム検知管の製品精度向上の為、クロロホルム検知管No.137LAを新規開発致しました。No.137LAの販売開始に伴い、誠に勝手ながら、これまで販売しておりましたNo.137Lは製品廃止とさせていただきますこととなりました。No.137LAは測定範囲や基準吸引回数といった製品仕様がNo.137Lとは異なりますので、ご使用いただきます際には十分に御注意下さい。先に販売開始いたしましたNo.137LLの仕様と共に紹介させていただきますので、測定条件に合わせて型式を選択し、ご使用下さい。

◆新製品 クロロホルム検知管 No.137LA (0.5～30ppm測定用)



目盛範囲	2～12ppm	変色	白色→淡紫色
測定範囲	0.5～30ppm	有効期限	1年(冷蔵庫)
基準吸引回数	4回、2回(基準)、1回	価格	2200円/箱
10本入/箱(5回測定分)			

◆低濃度対応 クロロホルム検知管No.137LL (0.3～4.5ppm測定用)

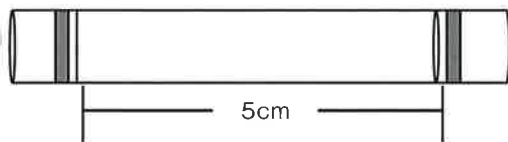


目盛範囲	0.3～4.5ppm	変色	白色→淡紫色
測定範囲	0.3～4.5ppm	有効期限	1年(冷蔵庫)
基準吸引回数	4回(基準)	価格	2700円/箱
10本入/箱(5回測定分)			

低濃度ホルムアルデヒドを安定発生可能!

◆ホルムアルデヒドパーミエーションチューブ「P-91-H-5」

低濃度校正ガス調製用としてご要望を頂いておりました、ホルムアルデヒドパーミエーションチューブを販売開始致します。ホルムアルデヒドの室内環境基準の0.08ppmはもちろん、管理濃度0.1ppmの1/10濃度も安定して調製が可能です。ホルムアルデヒド分析装置の校正用ガス等として、是非ご活用下さい。



ホルムアルデヒドパーミエーションチューブ P-91-H-5			
有効長	5cm	ガス換算係数	0.815
使用可能温度	50℃	ガス調製範囲	0.0049～0.24ppm
標準浸透速度	12ng/min/cm		

詳細は、営業一部営業課まで

展示会情報

●緑十字展2009 働く人の安心づくりフェア

期間：2009年10月21日(水)～23日(金)

場所：さいたまスーパーアリーナ コミュニティアリーナ

お問合せ先：中央労働災害防止協会 教育部 企画課
TEL03-3452-6402

●全日本科学機器展in大阪2009

期間：2009年10月21日(水)～23日(金)

場所：インテックス大阪4・5号館

お問合せ先：フジサンケイビジネスアイ事業部
TEL06-6633-7186
大阪科学機器協会事務局
TEL06-6364-7113

●A+A 2009

期間：2009年11月3日(火)～6日(金)

場所：Düsseldorf, Exhibition CenterHalls:
3-7 and 9-10

Outdoor section and Congress
Center Düsseldorf (CCD)

お問合せ先：<http://www.aplusa-online.com/>

●第30回作業環境測定研究発表会

第49回日本労働衛生工学会

期間：2009年11月11日(水)～13日(金)

場所：金沢エクセルホテル東急

お問合せ先：(社)日本作業環境測定協会
TEL03-3456-0444

●平成21年度室内環境学会研究発表会 付設展示

期間：2009年12月13日(日)～15日(火)

場所：近畿大学本部キャンパス11月ホール

お問合せ先：<http://www.siej.org/gen/index.php>

※上記展示会には、当社も出展しております。ご来場の際は当社ブースにも立ち寄り下さい。

2009年8月21日(金)、船橋市総合教育センターに於いて、小学校教員を対象に、理科の新学習指導要領の主旨理解と指導方法の工夫改善等について学ぶことを目的に研修が行われました。当社学校教材技術支援センター※では、第六学年の「ものが燃えるときに起きる変化」についての実験を行わせていただきました。

船橋市内の小学校から各校1名、合計54名の先生方が受講され、皆さん熱心に説明に耳を傾けて下さいました。ベテランの先生からはこれまでの経験等から、様々なアイデアも頂戴いたしました。

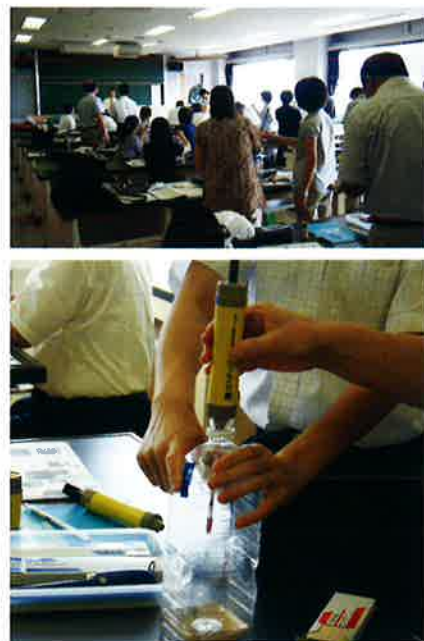
当社では、燃焼実験で使用するペットボトルの密閉性を上げる為にトレイに水を張る方法を採用していましたが、「うちではぬれ雑巾を使っているよ。」「水はこぼれてしまうから、粘土を使うのも良いのでは。」等、今後の支援活動の参考にさせていただける貴重な御意見を沢山頂戴いたしました。

学校教材技術支援センターの活動は下記サイトに随時更新しております。

<http://www.gastec.co.jp/shien/sien.htm>

※学校教材技術支援センター

2005年に、教員研修等への技術支援・生徒対象実験の普及応援を目的に開設したガステック新規支援事業です。



❓ 防爆測定機器はどのような場所で必要なのでしょうか？

▲ 労働安全衛生法および労働安全衛生規則により、爆発、火災が発生する濃度に達するおそれ

のある箇所において使用する電気機器は防爆構造電気機器でなければ使用できないとされています。

石油プラント、化学工場、可燃性ガスやガソリンなどの取扱場所、塗料や溶剤洗浄を行う場所、これらの物を保管する場所など、爆発や火災が発生するおそれのある工場や事業所で必要になります。

国内のこのような場所では、海外で防爆認定を受けている製品であっても厚生労働省指定の型式検定代行機関である(社)産業安全技術協会の検定に合格し、認定された測定器でなければ使用することは出来ません。



存在するガスの種類、爆発性雰囲気存在する時間、頻度に応じて必要とする防爆構造が異なってきます。

当社の携帯形酸素濃度指示警報計(型式:GOA-6H-S)の場合、防爆性能はi2G3となり本質安全防爆構造、爆発等級2、発火度G3となります。GOA-6H-Sは石油精製工場や石油化学工場等様々な場所で幅広くご使用いただいております。

お客様の用途に応じた測定器をご使用下さい。



ガステックニュース Vol.69

2009. 秋

発行日/平成21年10月15日(季刊)

発行/株式会社ガステック

編集/ガステックニュース編集部

営業二部 営業開発課

〒252-1195

神奈川県綾瀬市深谷中8-8-6

TEL.0467(79)3911 FAX.0467(79)3979

制作/株式会社ダイシンプリント

●編集スタッフからのお願い

各方面よりの情報、およびご意見・ご要望・ご質問などをお待ちしています。なお、当ニュースは製品・技術情報誌ですので、ぜひご保存ください。また、定期送付をご希望の方は、当社ホームページまたはFAXなどでお申しつけください。次回発行は平成22年1月の予定です。

編集スタッフ

責任者/小口博史

委員/中丸宜志、海福雄一郎、高木幸二郎、岩永裕介、林健志



株式会社 ガステック

SINCE 1970

営業本部: 〒252-1195 神奈川県綾瀬市深谷中8-8-6
電話0467(79)3911(代) Fax.0467(79)3979

本社/工場: 〒252-1195 神奈川県綾瀬市深谷中8-8-6
電話0467(79)3900(代) Fax.0467(79)3978

西日本営業所: 〒532-0003 大阪市淀川区宮原2-14-14新大阪グランドビル
電話06(6396)1041 Fax.06(6396)1043

九州営業所: 〒803-0843 北九州市小倉北区金鶏町9-27第一岡部ビル
電話093(652)6665 Fax.093(652)6696

ホームページアドレス: <http://www.gastec.co.jp/>