



# NEWS

Vol.107 Spring 2019-4



本社/工場

## 検知管 あ一検知管、されど検知管、検知管のメリットをうまく使おう



北里大学医療衛生学部  
健康科学科 講師

藪田 十司

皆さんは、「検知管」についてどのような印象をお持ちでしょうか。「操作が簡単だ」「個人差が少ない」「変色した長さで誰でも濃度を読み取ることができる」「比較的安価だ」「妨害する物質が多い」「妨害物質があると測定値があてにならない」「測定結果がその場でわかる」など色々なことを思い浮かべると思います。何より検知管法が環境を管理

するためのアイテムとして優れているのは、測定条件によっては真値を示さないかもしれませんが、その場で測定値がわかるということではないでしょうか。それも変色という誰もが認知できる方法で。

わたしが初めて検知管に関する実験を行ったのは今から40年前、昭和53年(1978)のことです。その当時他の人から聞く検知管の話は、「検知管での測定値はあまりあてにならないよ。」とか「検知管では正確な測定はできないよ。」というようなネガティブな内容が多かったような気がします。しかし、いざ実験をしてみると目的成分であれば、その操作が簡便であるにもかかわらずそれなりの値を示しました。このような検知管法を単一物質のときだけでなく混合物においても何か新しいアイデアを加えることによりうまく利用できないだろうかと考えていました。

その後、各測定点での検知管での測定に併せて、検知管法とGC法との併行測定を行い、換算値変換係数を求めることにより、混合有機溶剤取扱い作業場でも検知管法を用いることができるという特例測定の制度が告示されましたが、あまり利用しているという話は聞きません。1点だけですがGC法を使うのなら全てでGC法を使っても手間はそれほど変わらないということでしょうか。また、最近、検知管法を用いたリスクアセスメント手法が公表されています。誰にでも簡便に使える検知管をリスクアセスメントに用いるという画期的なアイデアだと思いますが、私には検知管の簡便性が打ち消されているような気がしてなりません。

さて話は元に戻りますが、検知管を混合物であっても管理のためのアイテムとして簡便に使えるかということです。混合有機溶剤として含有率の高いと思われる芳香族有機溶剤を1物質以上含有する混合有機溶剤取扱い作業場を仮定し、トルエン検知管を用いることとしました。そこで着目したのは、検知管の他

成分(トルエン検知管であればトルエン以外の物質)に対する変色の有無及びその変色の程度(例えばトルエン検知管はキシレン50ppmに対して、どの程度の変色を示すのか。同様に酢酸エチル50ppmに対して、どの程度の変色を示すのか)と単位作業場所内の各成分の組成比の状況です。過去に混合有機溶剤取扱作業場で実施された作業環境測定結果から単位作業場所の各測定点での各成分の組成比を算出し、各測定点間の変動を物質別に集計してみると、変動係数25%以下の割合が約70%を占めており、単位作業場所内の変動は比較的安定していることが認められました。これは粉じん等の単位作業場所に比べ有機溶剤の単位作業場所の範囲が狭い傾向にあることも一因かと思われます。組成比は、過去に作業環境測定等を実施していればそのデータから概ねの値を得ることはそれほど難しいことではないと思われます。検知管の他成分に対する変色の有無及びその変色の程度(相対感度)は、当然、物質によって異なりますが、同一物質であれば、濃度に左右されず概ね同じ関係を示します。(相対感度についてはメーカーがある程度のデータを蓄積しているのではないのでしょうか。)混合有機溶剤で測定した検知管の指示値は、各物質の濃度とその物質の相対感度の積の和と考えることができます。混合物中のある物質の濃度は、その成分の濃度と相対感度の積の、各物質の濃度と相対感度の積の和に対する比に、検知管指示値を乗じた値として示されることになります。この際、濃度は未知数ですので濃度の代わりに組成比を用いてもこの関係は成立するはずで、1物質の濃度がわかれば他成分の濃度は組成比から求めることが可能です。即ち、検知管の相対感度及び組成比がわかれば、1本の検知管指示値から使用している各成分の濃度を推定することが可能となります。更に、各作業場において使用している物質の管理濃度を加味することにより、検知管指示値から管理濃度を超えているか否かを判断することもできるものと思われます。

今回の方法は検知管法の欠点とされた目的成分以外の物質に対する妨害の影響を逆に利用したのですが、このような方法を用いることにより、測ったその場で環境の状態の概略が把握でき、作業者に告知することができれば、日常管理のためのアイテムとして検知管法の利用範囲は広がるのではないのでしょうか。尚、今回紹介した検知管法の内容は、日本作業環境測定協会の機関誌“作業環境”第39巻第4号に掲載されておりますので、興味をお持ちの方はご覧いただければ幸いです。

# ホルムアルデヒド標準ガスの国際比較(その1)

シックハウス症候群の原因物質であるホルムアルデヒド(HCHO)は発がん性を有することから、国内外で許容濃度や室内濃度指針値が定められています。環境中のHCHO濃度を精確に測定するためには、計測器の出力を信頼性の高い標準ガスにより校正(目盛付け)する必要があります。一般的に、標準ガスには高压ガス容器に調製されたものが多いですが、HCHOは化学的に不安定で重合し易く吸着性が高いことから、長期保存中に濃度変動してしまいます。このため、信頼性の高いHCHO標準ガスを調製するには、ガスの吸着による影響を低減できるパーミエーション法、および拡散管法といった動的発生法が適しており、重合体であるパラホルムアルデヒドやHCHOが3分子結合したトリオキサンを熱分解して発生させます。動的発生法では、これらの方法により発生するHCHOを窒素と混合して標準ガスを調製し、その濃度はHCHO発生量(単位時間あたりに発生する質量で表される)と窒素の流量から決定されます。窒素の流量は流量計で測定することにより簡単に信頼性の高い値が得られることから、標準ガス濃度の信頼性は、発生器(パーミエーションチューブまたは拡散管)の質量変化を正確に測定できれば確保できます。しかし、これまで発生器の質量変化を高精度に測定することは技術的に困難でありました。

近年、磁気浮遊式天秤(MSB)により発生器の質量を連続的に高精度に計測する方法が開発されたことにより、HCHO標準ガスの濃度を高精度で測定することが可能となりました。これを踏まえ、2015年に計量計測分野において、HCHO標準ガスの国際比較が行われました。本号と次号の2回に渡り、この概要と、国際比較に参加した産業技術総合研究所 計測標準研究部門(現 計量標準総合センター)(NMIJ)の検討内容についてご紹介します。

## 【国際比較の方法】

HCHO標準ガスの国際比較(KCDMコード CCQM-K90)は、国際度量衡委員会 物質量諮問委員会(CCQM)により計画されました。2015年に幹事機関である国際度量衡局(BIPM)により実施され、日本のNMIJを含む8機関の国家計量標準研究機関が参加しました。

この国際比較では、幹事機関により、HCHO濃度 約2  $\mu\text{mol/mol}$  (2 ppm)の窒素希釈混合ガスが詰められた高压容器(30 L アルミニウム製)が複数本用意され、参加機関に1本ずつ配布されて各機関がその濃度と不確かさを決定し幹事機関に報告する形式で行われました。各機関は動的発生法により独自にHCHOの一次標準ガスを発生させて分析計を校正し、校正された分析計により配布試料の濃度を決定しました。参加機関と一次標準ガスの発生方法、および高压容器内のガス濃度の決定に使用された分析計は表の通りです<sup>1)</sup>。

表 CCQM-K90の参加機関とHCHO一次標準ガスの発生法、配布ガスの分析計<sup>1)</sup>

機関	国名	一次標準ガス(動的発生) (質量変化からHCHOの発生量を決定)		配布ガス(高压容器) (約2 $\mu\text{mol/mol}$ ) 分析計 (一次標準ガスにより校正)
		原料	発生法	
BIPM	(幹事)	パラホルムアルデヒド、トリオキサン	パーミエーション法、拡散管法	FTIR
KRISS	韓国	パラホルムアルデヒド	パーミエーション法	CRDS
LNE	フランス	トリオキサン	拡散管法	QCL
NIM	中国	トリオキサン	拡散管法	CRDS
NMIJ	日本	パラホルムアルデヒド	パーミエーション法	FTIR
NPL	イギリス	トリオキサン	拡散管法(他に高压容器を作製)	CRDS
VNIIM	ロシア	トリオキサン	パーミエーション法	CRDS
VSL	オランダ	パラホルムアルデヒド	拡散管法	CRDS

FTIR:フーリエ変換赤外分光光度計 CRDS:キャビティリングダウン分光器 QCL:量子カスケードレーザーを用いた分析計

各機関は、磁気浮遊式天秤により得られた発生器の質量変化から一次標準ガスのHCHO発生量を決定しました。なお、発生源にパラホルムアルデヒドを用いた場合、熱分解過程で水が発生するため<sup>2)</sup>、これを発生源とした機関は、キャビティリングダウン式水分計(CRDS)により水の発生量を測定し、発生器の質量変化からこれを差し引くことによりHCHOの発生量を決定しております。

幹事機関は、分析計による各高压容器内のHCHO濃度の基幹比較参照値(KCRV)(基準値)の決定に当たり、吸着などの原因により濃度が減少する影響を踏まえ、容器配布前および回収後に実施した容器内濃度の経時試験から減少速度を算出し、配布試料の各機関の分析日におけるKCRVを見積もっております。

弊社では、国際比較に参加したNMIJの一次標準ガスの発生器として、新規に開発したパーミエーションチューブを提供いたしました。

次号では、NMIJの検討内容と国際比較の結果について解説します。

## 引用文献

- 1) J. Viallon, E. Flores, F. Idrees, P. Moussay et al., *Metrologia*, 54, Technical Supplement, 2017.
- 2) N. Aoki, K. Kato, R. Aoyagi and M. Wakayama, *Analyst*, 138, 6930-6937, 2013.

# 製品紹介

## ホルムアルデヒドパーミエーションチューブ No. P-91-H-5

ホルムアルデヒドパーミエーションチューブP-91-H-5とパーミエーターPD-1Bを併用する動的発生法により、厚生労働省の室内濃度指針値(0.08 ppm)、作業環境測定の評価基準である管理濃度(0.1 ppm)、およびその1/10倍濃度のホルムアルデヒドガスを連続的に安定的に発生することができます。また、パーミエーターのホルダにはP-91-H-5を最大5本まで入れることが可能です。P-91-H-5を複数本用いることにより、指針値および管理濃度の10倍濃度のガスを発生させることも可能です。

各種ガス計測器・分析機器の校正、健康影響評価のための曝露試験の供給源、空気清浄機等の性能評価試験の供給源としてご活用いただけます。

### 特長

- ・数ヶ月以上、連続的に安定した低濃度ガスを供給
- ・任意の濃度ガスを調製可能
- ・高圧ガス容器に比べ高い信頼性



P-91-H-5にはパラホルムアルデヒドが充填されており、これが解重合してホルムアルデヒドが発生します。パラホルムアルデヒドには不純物として水が含まれるため、パーミエーションチューブからはホルムアルデヒドと共に水も発生します。このため、従来のパーミエーションチューブのように、チューブの質量変化からホルムアルデヒドの浸透速度を求めることはできません。ホルムアルデヒドの浸透速度は当社にて発生ガスを化学分析して決定されており、有効期限までの期間、変化することはありません。ご使用の際には梱包箱のラベルに記載されている浸透速度を用いてガス濃度を算出することができます。

ホルムアルデヒドパーミエーションチューブ P-91-H-5 主な仕様

発生ガス	ホルムアルデヒド
使用可能温度	50°C(上限)
ガス調製範囲	0.0049~0.24 ppm (パーミエーションチューブ1本使用時) (キャリアーガス流量 200~10,000 mL/min)
有効期間	1年

## 学会・展示会情報

### ●ENVEX 2019 (International Exhibition on Environmental Technology & Green Energy)

会期：2019年5月15日(木)～17日(金)  
会場：COEX ホールA (韓国ソウル)  
URL：<http://www.envex.or.kr>

### ●AIHce EXP 2019 (American Industrial Hygiene Conference & Expo)

会期：2019年5月20日(月)～22日(水)  
会場：ミネアポリス コンベンションセンター (米国ミネアポリス)  
URL：<https://www.aihce2019.org/Pages/default.aspx>

### ●第92回 日本産業衛生学会

会期：2019年5月22日(水)～25日(土)  
会場：名古屋国際会議場  
URL：<https://www.congre.co.jp/sanei92/>

### ●バリシップ2019 (Imabari Maritime Fair)

会期：2019年5月23日(木)～25日(土)  
会場：テクスポート今治 他  
URL：<https://www.bariship.com/ja-jp/>

### ●KISS (Korea International Safety & Health Show)

会期：2019年7月1日(月)～4日(木)  
会場：COEX ホールC (韓国ソウル)

### ●下水道展'19横浜

会期：2019年8月6日(火)～9日(金)  
会場：パシフィコ横浜  
URL：<https://www.gesuidouten.jp/top/index/>

※上記の学会・展示会には、当社も出展しております。ご来場の際は、当社ブースにもお立ち寄りください。



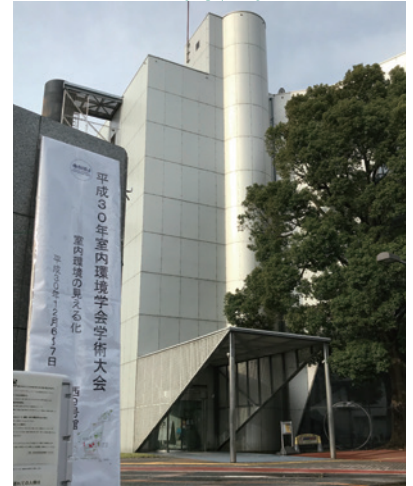


2018年12月6日、7日の2日間、東京都目黒区の東京工業大学 大岡山キャンパスにおいて平成30年 室内環境学会学術大会が開催されました。

今回の学術大会では「室内環境の見える化」と題し、視覚では捉えられない数々のシックハウス汚染源、更には安全性や快適性の尺度を目に見える形で表現することをテーマとして、計測手法、汚染調査、統計解析、汚染やリスクの予測について、各分野から多数の研究者により演題発表がなされ、活発な議論が展開されました。

当社からは「室内および室外空気測定をテーマとした環境教育用教材としての気体検知管の開発」と題し、アクリル樹脂の検知管を用いた試作教材について発表し、また、メーカープレゼンテーションならびに機器展示において自動ガス採取装置を中心に紹介をさせていただきました。

室内環境分野では、汚染物質に関する研究の進歩により未確認の物質による新たな健康影響が明らかにされつつあり、当社では、今後もこれらの対策と研究にお役に立てる製品開発を進めてまいります。



## Q&A

**Q**：建築物衛生法に基づく空気環境測定のため二酸化炭素検知管No.2LCを購入しました。検知管が入っている箱のラベルには、1回(100mL)の吸引時間が約2分と書かれていますが、これは気体採取器のハンドルを2分間かけてゆっくりと1回引けばいいのでしょうか。

**A**：測定時のハンドル操作は、ゆっくり時間をかけて引かず、一気に最後まで引きます。最後まで引くとハンドルのロックが掛かりますので、その状態で測定終了まで保持します(No.2LCでは約2分間保持します)。

ハンドルを引くと採取器内が減圧状態となり、接続した検知管の先端からガスが吸引されます。吸引のスピードは採取器内の減圧の度合いに比例し、ハンドルを一気に引いた瞬間に減圧の度合いが最も大きく、より速く吸引されます。吸引が進み採取器内の減圧の度合いが徐々に低下すると吸引スピードが遅くなり、常圧になると測定終了となります。

一方、ゆっくり引いた場合には、採取器内の減圧度合いが小さいためガスはゆっくり吸引され、測定中は減圧の度合いと吸引スピードがあまり変化しません。この場合、図のように変色の長さが短くなる傾向にあり、最終的な指示値はハンドルを一気に引いた時に比べて低くなる場合があります。

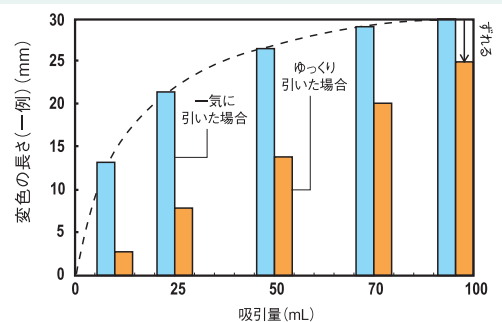


図 吸引スピードが異なった場合の変色の長さの違い (同一濃度の試料ガスを吸引)

### 【Vol.93, Vol.94 第2面の訂正とお詫び】

2015年10月と2016年1月に発行しましたガステックNEWS Vol.93とVol.94の各号の第2面「リスクアセスメント対象640物質の測定できる検知管132物質(1)および(2)」にて、掲載内容に誤りがございました。読者の皆様大変、ご迷惑をおかけしました。深くお詫び申し上げます。

訂正した誌面につきましては当社ウェブサイトの「お知らせ」(<https://www.gastec.co.jp/whatsnew/information/>)に掲載させていただいております。大変、ご不便をおかけいたしますことを重ねてお詫び申し上げます。

ガステックニュース Vol.107

2019. 春

発行日/2019年4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

編集スタッフ

責任者/小口 博史

委員/海福 雄一郎、高木 幸二郎、

岩永 裕介、宮腰 義規

制作/大進ラベル印刷株式会社

●編集スタッフからのお願い  
各方面からの情報、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、ぜひ保存してご活用ください。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2019年7月の予定です。



あらゆる気体の測定に



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

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: 〒812-0066 福岡市東区二又瀬11-9パークサイドスクエア  
電話092(292)1414 Fax.092(292)1424

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