報　告

直読式パッシブモニターの開発
―― 硫化水素の測定 ――

青　木　一　幸　　栗　田　恵　子

1　はじめに

筆者は1978年にディフュージョンサンプラーを開発したが，これによりパッシブ法（ポンプを使わない方法）によってもアクティブ法（ポンプを使う方法）と同等の精度が得られる様になった。この方法は，取扱が簡単であるために，自治体等により広く利用されている。

しかし，簡単なのはサンプルの捕集までで，その後の分析は必ずしも簡単とはいえない。これには実験室での操作が必要であり，若干の分析の経験も必要である。もし，これ等の操作が不要になり，測定したい場所に一定時間置くだけで濃度が直読出来る様になれば，その利益は大きいであろう。これにより，大気汚染の調査が簡単になるばかりではなく，実験室を利用できない一般の人にも大気汚染の測定が出来るようになる。

この様な考えから，筆者はパッシブで直読可能なモニターの検討を行なってきたが，ヒドロゲル中での拡散と反応を利用することにより，直読式のモニターが実現可能であるとの見通しが得られた。本法は原理的には種々のガスの測定に用いることが出来るが，まず硫化水素に適用したのでその結果について述べる。

2　既存の直読方式

現在までのところ，一般環境の測定に使える直読式パッシブモニターは存在しない。しかし，ppmオーダーの高濃度のモニターに関しては1980年頃から報告[4,5,6]があり，作業環境の測定用の商品も出されている。これ等のモニターは，全て検知管から生まれた物であり，一端を閉じたガラス管に検知剤が充填してある。検知剤は検知管に使用されているものと同じで，測定するガスと定量的に反応して色調が変化する物質が担体上に保持されている。担体としてはシリカゲル，濾紙等が使われる。

入口から検知剤までは空隙の場合もあるし，不活性な担体が充填されている場合もあるが，何れの場合も被測定ガスは拡散によって通過し，検知剤に達する。ここでガスは吸収され，同時に検知剤は着色する。後から入ってきたガスはこの着色層を拡散によって通過し，未反応の検知剤と反応する。このようにして着色層の長さが伸びていくので，長さからガスの濃度を知ることが出来る。しかし，着色層が長くなるほど拡散抵抗が増加し，入って来るガスの量は少なくなるので，濃度目盛りは等間隔にはならず，高濃度ほど間隔がつまってくる。等間隔に近づけるには空隙の抵抗を十分大きくすれば良いが，これは感度の低下を伴うので実用的ではない。

3　ヒドロゲルを用いる直読方式

従来の方式では，検知剤は２通りの働きをしている。第１はガスを吸収する事であり，第２は物質の量を長さに変換する事である。このため，着色層が長くなると，ガスの吸収がその影響を受け，直線性が悪くなるのである。この干渉をなくすには２つの役割を分離しなければならない。即ち，検知剤を２層に分け，第１の層でガスの吸収を行ない，第２の層で定量を行なうようにすれば，定量が吸収に影響を及ぼす事はなくなる。

感度を上げるには，変色部分のボケを少なくして距離的な分解能を上げれば良い。もし，他の条件を変えずに分解能を 100倍にすることができれば，1／100の濃度まで測れるはずである。では，分解能を支配する因子は何であろうか？　もし，モニターの中に拡散してきたガスが検知剤と瞬間的に反応してしまえば，変色部分の境界がボケるという事はなく，高い分解能が得られるはずである。ボケが生ずるのは反応が完結しないうちにガスが拡散してしまうからである。したがって，拡散速度よりも十分速い反応を用いることで分解能を向上させることが出来るはずである。あるいは，逆に拡散速度を遅くし

て相対的に反応速度が速くなるようにしても同じである。

以上のような考えに基づいたモニターを図1，図2に示す。モニターはゲルを充填したカートリッジ（図1）とこれを納めるホルダー（図2）とから成っている。ガスを測定する本体はカートリッジである。ホルダーはカートリッジへ行くガスの拡散を制限することにより測定レンジを決定する働きをする。すなわち，同じカートリッジでもホルダーを変えれば広範囲の濃度に対応出来るようになっている。

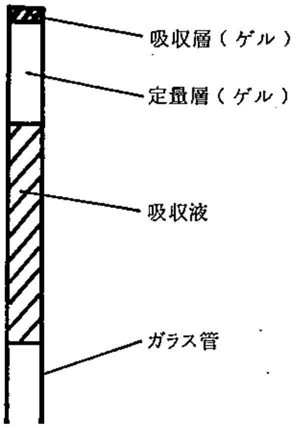

図1　ゲルを充填したカートリッジ

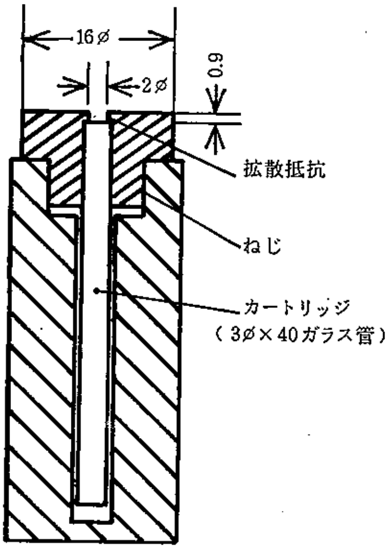

図2　カートリッジのホルダー

さて，測定の実質的な部分は，カートリッジの中のゲルの中で行なわれる。ヒドロゲル中での拡散速度は水中とほぼ同じで，拡散係数は10^{-5}㎠／secのオーダーである。　気相での拡散係数は10^{-1}㎠／secのオーダーであるから，今までより10^4倍も遅くなった事になる。ゲルを用いることの利点はもう一つある。ゲルの中で低分子は，水中と同じように拡散する事が出来るが，コロイド粒子や高分子はゲルの網の中に固定されるためにゲルの中では拡散できない。この性質を利用すれば，ゲルに反応試薬の担体の役をさせることが出来る。ヒドロゲルを使った場合は，分子レベルの非常に細かい担体を使ったと同じことになるので，従来の粒状の担体を使ったときの様な粒子の大きさによる分解能の低下を避けることが出来る。

新しい方式は，吸収層と定量層の2層構造になっている。吸収層は薄いゲルの層で，耐拡散性の吸収試薬Aを含んでいる。Aの役割は測定したいガス分子Xと反応し，定量に都合のよい分子Yに変えることである。
すなわち，

$$X + A = Y \qquad \text{(吸収反応)}$$

である。Yは自由に拡散することが出来る低分子でなければならない。Xから生じたYは次の定量層に拡散して行き，耐拡散性の定量試薬Bと反応し，着色物質Zを生ずる。

$$Y + B = Z \qquad \text{(定量反応)}$$

もし残っているYがあれば，Yは更に拡散をつづけ，新しいBと反応する。このようにして，Yの量に応じた長さのZの層が形成される。もちろんBから生成するZは耐拡散性でなければならない。さもないと，着色層の境界がボケてしまうからである。

ゲルには溶媒が供給されるようになっている。これは，ヒドロゲルから水分が蒸発して収縮してしまうのを防ぐためである。場合によっては，吸収反応や定量反応に必要な物質を補給する働きをさせることも出来る。

今回は硫化水素の測定用のモニターを製作したが，これは銀イオンが硫化物イオンやビスムチオールと極めて難溶な化合物を作ることを利用している。ガスの吸収反応は次の通りである。

$$H_2S = 2H^+ + S^{2-}$$

$$2AgR + S^{2-} = Ag_2S + 2R^-$$

$$R = \text{bismuthiol}/3$$

定量層では，Ag_2Oが吸収層から拡散してきたビスムチオールイオンと反応して再びAgRを生ずる。

$$2R^- + Ag_2O = 2AgR$$

生成するAgRは紫色のコロイドである。

4 実　験

ゲルには電気泳動用のアガロースを２％の濃度で用いた。吸収層には吸収試薬としてコロイド状のAgRを用い，定量層にはコロイド状のAg_2Oを用いた.

(1) 吸収層用フィルム

顕微鏡のスライドガラス２枚を0.4mmの間隔で対向させ，２％アガロースの熱溶液を流し込み，アガロースのフィルムを作った。冷却してからこのフィルムをテフロンのシートの上に広げ，次の３種類の試薬溶液を順にフィルム上にのせて浸透させた。

① 0.1M　硝酸銀水溶液

② 0.05M　水酸化ナトリウム水溶液

③ 0.05M　ビスムチオール，
　0.1M　水酸化ナトリウム水溶液

液量はフィルム上に表面張力で保持できる程度の量とした。溶液が拡散によって浸透するまで30分間放置後，傾けて溶液を流し去り，残留した溶液を濾紙によってぬぐい去ってから次の溶液を加えた。

最後に十分に水洗してから0.01M炭酸ナトリウム水溶液中に保存した。

(2) 定量用酸化銀コロイド

予め作っておいた４％アガロースゲルを0.5g計り取り，0.28mℓの水を加え加熱溶解した。これにまず0.02mℓの0.1M水酸化ナトリウム水溶液を加え，次いで0.1mℓの0.01M硝酸銀水溶液を加えた。ここで水酸化銀が生成するので，加熱して酸化銀に変えた。透明に近い黄色のコロイド溶液が得られた。これに0.1mℓの0.1M炭酸ナトリウムを加え，次の操作のために 60 ℃に保温しておいた。この溶液のAg濃度は1mMである。

(3) カートリッジへの充填

吸収用のフィルムを小さく切ってテフロンシート上に広げ，濾紙で溶液を拭っておく。一方，長さ40mm，内径２mm，外径３mmのガラス管を用意し，保温しておいた酸化銀コロイド溶液25μℓを吸引して取り，固まらない内にフィルムに押し付けた。固まってから持ち上げると円形に切り取られたフィルムが定量層と一体になった物が得られた。最後に，注射器を使って0.01M炭酸ナトリウム水溶液をガラス管に注入した。

(4) ホルダー

図２に示すホルダーを製作した。接ガス部はPTFE製で，他の部分はPVC製である。

(5) 硫化水素ガス

硫化水素ガスはパーミエーションチューブから発生させた。硫化水素は10mℓ／minの窒素ガスで追出し，６ℓ／minの空気で希釈した. 濃度は，恒温槽の温度を２～15℃まで変えることにより，30～90ppbまで変えた。希釈空気は室内空気を活性炭に通したものを用いた。

5 結果と考察

(1) 感　度

ガラス管にゲルを充填したカートリッジをそのまま暴露すれば最大の感度が得られるが，感度のばらつきも大きくなる。そこで図２に示すホルダーに入れて暴露実験を行った。ホルダーの拡散抵抗は内径２mm長さ0.9mmでディフュージョンサンプラーに比べるとはるかに小さいので，風のあるところでは金網またはメンブランフィルター等の風除けが必要である。しかし，今回は無風の条件での実験であったのでこれを省略した。

30から90ppbの硫化水素に４時間暴露して，着色層の長さを0.1mmの目盛り付きの拡大鏡で0.05mmまで読み取った。結果を図３に示す。0.1mmの最小目盛りに相当するドース（濃度×時間）は，22ppb・hrである。因に，市販品は最小目盛りは4mmで，相当するドースは10000ppb・hrである。

吸収層の吸収抵抗を０と仮定すると，１ppmの硫化水素に１時間暴露した場合，着色層の長さは次のようになる。

$$\frac{0.164}{(0.1\pi/4+0.09)} \times \frac{3600}{24450} \times 20 = 2.9 \text{ (mm)}$$

最初の分数はホルダーによって決まる物質移動係数である。２番目の分数は１秒当りの体積（cm³）を１時間当りのμmoleに変える係数で，最後の20は１cm³に１μmole硫化水素が入って来たときの着色層の長さ(mm)である。実験の結果は4.5mm／ppm／hr と計算値より若干高い感度が得られた。

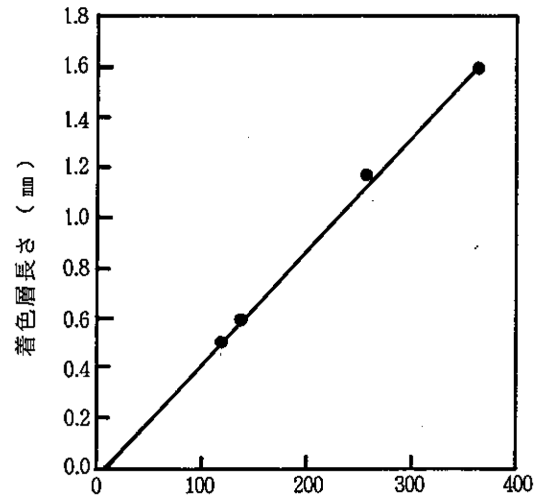

図3　直読式パッシブモーターの検量線

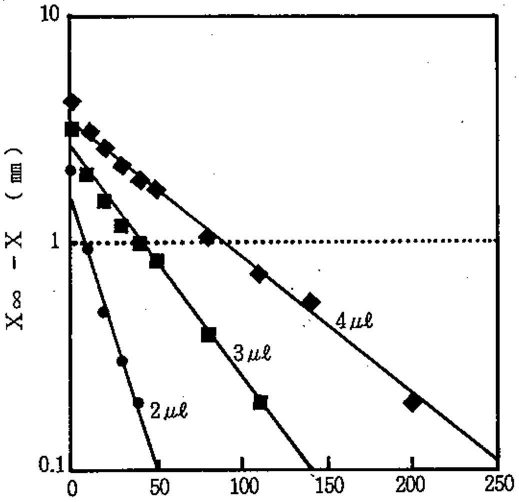

図4　1mMビスムチオールの添加による着色層の成長

(2)　テイリング

分解能を上げるために拡散を遅くしたので平衡に到達する速さも遅くなっている。このため，暴露を止めても着色層にビスムチオールが残留しており，着色層が成長を続ける。したがって，成長が止まってから長さを読取るようにしないと誤差が出る。

このテイリングに関係があるのは吸収層と着色層であるが，後者の方が層が厚いので寄与が大きいと考えられる。そこで，着色層の長さとテイリングとの関係を調べるために次の実験を行った。ガラス管に定量層のみを充填し，先端にマイクロシリンジで1mMビスムチオールのアルカリ溶液を2～4μℓ加え，経時変化を調べた。結果を図4に示す。初期の変化の大きい部分を除けば，ほぼ単一の時定数で平衡に達することが分かる。また着色層の長さxと時定数τとの関係は，つぎの式で良く表現された。

$$\tau = 4x^2$$

この現象を支配しているのは拡散係数D（cm²/sec）と拡散距離x（cm）であるが，これらの量から作られる唯一の時間の単位を持つ量は，x^2/Dである。したがって，τがxの2乗に比例するのは妥当である。

着色層の長さを2mm以下で使用する場合，時定数は最大16分となる。平衡に到達する時間として，時定数の4倍を見込むと，約1時間となる。

6　まとめ

一般環境濃度の測定が可能な直読式パッシブモニターを開発した。濃度は着色層の長さから拡大鏡を使って読み取ることが出来る。硫化水素の測定に適用したところ，分解能は22ppb・hrであり，濃度に比例する応答が得られた。

参考文献

1）青木一幸:分子拡散を利用したサンプリング法について—NO_2測定への応用—第19回大気汚染学会講演要旨集, p.328（1978）.

2）青木一幸:二酸化窒素簡易測定法の開発，東京都公害研究所年報（1980），p.38.

3）青木一幸:分子拡散を利用したサンプリング法（I），大気汚染学会誌, 20, p.394（1985）.

4）R.H.Hill and D.A.Fraser:Passive dosimetry using detector tubes, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.*,41, p.721（1980）.

5）M.V.Sefton et.al.:Stain length passive dosimeters, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.*,43,p.820,（1982）.

6）P.W.McConnaughey et.al:Passive colorimetric dosimeter tubes for ammonia, carbon monoxide, carbon dioxide hydrogen sulfide, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.*,46,p.357（1985）.