

V. 有機ガス簡易測定器の実用化に関する研究

目 次

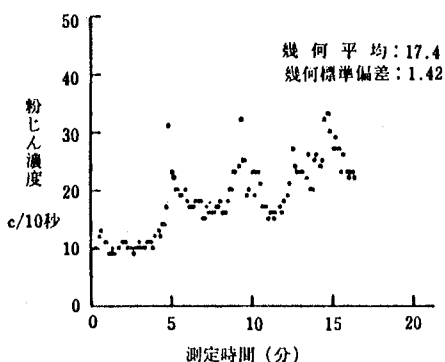
- A. はじめに..... 74
- B. 作業環境測定法の動向と実態..... 74
- C. 有害物測定器の種類と特性..... 76
- D. 簡易個人モニタリング法の開発..... 79

A. はじめに

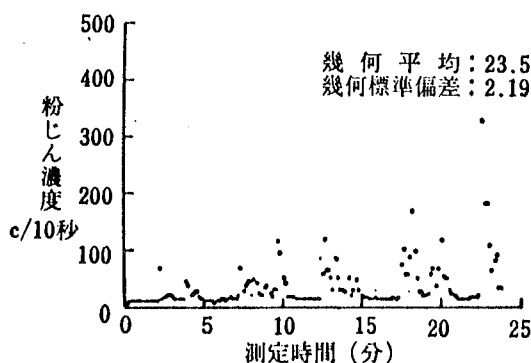
作業者の中毒防止のため、有害物が発散する作業時には間欠的（30分間隔）に濃度測定することが義務づけられている。これは作業場所がある程度固定し、濃度変動の少ないときの急性中毒防止には欠かせないが、作業位置が常に移動し濃度変化も著しい場合や、作業中の曝露濃度を知らず慢性中毒を予防する場合には、作業員個人が作業しながら常時測定することが必要である。しかし現状では、作業性、測定器具の上で困難である。簡易な手段として各作業員の身体に取り付けたモニターバッジを分析し、事後的に平均曝露濃度を知る方法がある。ただしこれには、ガスクロマト装置を用いた分析が必要なので、船内のような作業場で結果を知ることができず、分析機関に郵送するなどの手間がかかる。この難点を克服するため、現場で分析操作を要せず結果を知る方法の開発を目指し、一昨年度に基礎実験を進めてきた。今年度は実用化に向けて、測定器具の簡素化と、低廉で操作が簡単な検知器の開発を進めることとした。

B. 作業環境測定法の動向と作業環境の実態

作業環境の測定は、作業場全体の雰囲気をよくすることを旨とするところから始まっているため、環境評価にあたっては、作業場をできるだけ等間隔に分割した定点を測定位置として、これらの幾何平均値を求めている。しかし、屋内作業でも場所的、時間的な濃度変化が大きい場合が多く環境の平均濃度や標準偏差の



(ガラス工場調合場自動秤量機側)



(ガラス工場調合場振動コンベヤー側)

[木村, 労働衛生23(5), 1982より]

図1 粉じん濃度の時間的変動

外、時間的変動を把握することも必要されている(図1)。最近次第に多くの物資について平均値の他に分散も求めて合わせて検討されるようになってきた(これを略してA測定法という)。さらに、特定の場や時間に高濃度の有害物の発生する作業がある場合には、その位置で10分間の測定(略してB測定法という)を加える。

一方、特定の作業者が高濃度の位置で作業することが多いときや、作業上の注意により曝露状態が変わる場合、あるいは屋外作業で環境全体に対する改善ができない場合などでは、個々の作業者の曝露状態を把握することが必要である。それには個人サンプラーを装着して平常どおりの作業を行い、作業終了までに捕集された有害物の量から曝露濃度を知る方法、すなわち個人モニタリングが行われる。日本では粉じん取扱い作業者について、方法の確立が早かったせいもあり、古くから実施されてきている。その他の有害物については、米国ではすべてこのような曝露状態把握を基本として以前から進められているが、日本でも最近、簡単なモニタリング法の開発も一助

となり、しだいに行われるようになってきている。

現在、特殊健康診断を要する船舶における有害物取扱い業務は、船員労働安全衛生規則に定める有害物質を常時積載する船舶に乗船する場合とされている。実際にはこの種の船舶は、規則に該当する物質のみ扱うとは限らないので、化学製品をばら積するタンカー、いわゆるケミカルタンカーの大部分が有害物を積載する船舶とみなされている。さらに、これ以外の船舶でも有害物を発散する作業が行われる場合には濃度測定の実施が義務づけられている。

通常の作業で有害物質の蒸気等が発生するケミカルタンカーの作業内容と環境中の有害物質の状況については、これまで数年にわたり現場調査を行い報告してきた。ここにみられた最も一般的な有害物取扱い作業は、大部分が有機溶剤類である有機化合物を、タンク洗浄をくり返しながら運搬する汎用の有機ケミカルタンカーにおける作業である。作業環境の特徴は、有害物の発生が多い作業位置での測定結果の例(図2)にみられるように、

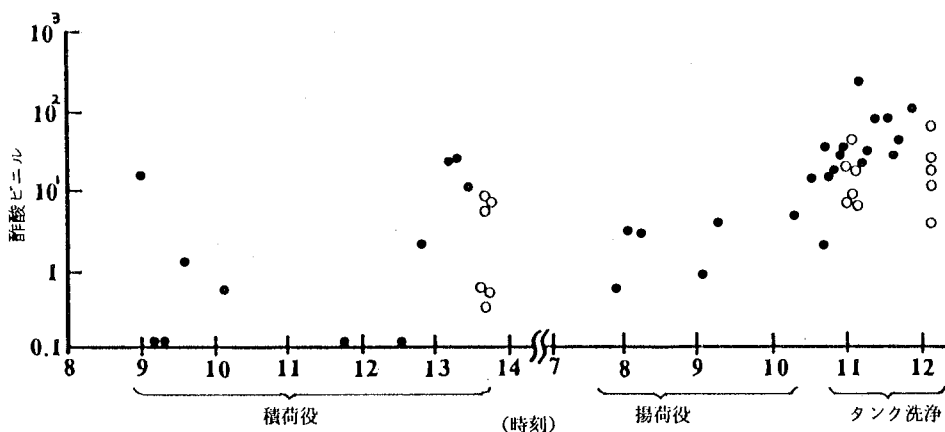


図2 ケミカルタンカーの有害物取扱い作業時の有害物発生位置における濃度

局所的間欠的に高濃度になることである。この間の曝露濃度の平均は図の白丸となり、発生位置濃度のレベルに対応している。

このような環境濃度の特徴と、個々の作業者が別々に短時間に移動する作業であることから、曝露把握には作業位置で30分ごとに濃度を測定することのほか、場所や作業が変るごとに濃度を測ることも必要である。しかしこのいずれも作業上困難な場合が多い。これを補うものとして、曝露状態を事後に認知する個人モニタリング法があるが、この方法による測定値は発生位置濃度との相関が高く(図3)、発生状況の把握も可能である。しかも、各人が作業を分担して行うために、特定の人が高濃度曝露するという場合(図4)の個々の状態がわかる。

C. 有害物測定器の種類と特性

有害物濃度の測定は火災防止や酸欠事故防止、中毒防止のための測定である。そして、中毒防止には、急性中毒と低濃度のくり返し曝露によっておこる慢性中毒の防止がある。前者は作業中に曝露したその場でおこる中毒もしくはそのために短期に発症する中毒防止であり、それには作業の間中中毒になる状況の有無を把握し、危険を回避することが必要である。後者は何回かの曝露を通じてしだいに顕在化する中毒防止であり、作業中に曝露してきた状況の把握とそれに基づく環境改善とが必要とされる。

したがってそれぞれの目的で行われる測定方法に要求される条件には違いがある。根本的な相違は、急性中毒防止にはリアルタイムの測定結果がその場で必要なこと、慢性中毒防止には曝露実態が反映する代表的な濃度や作業中の連続測定が必要なことである。

気体状有害物の測定方法を原理的分類別に示すと表1のとおりであり、それぞれの測定

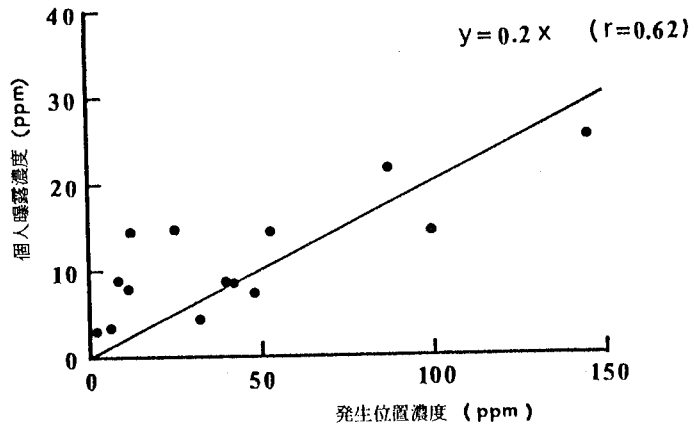


図3 個人曝露濃度と発生位置濃度の船別平均値の相関

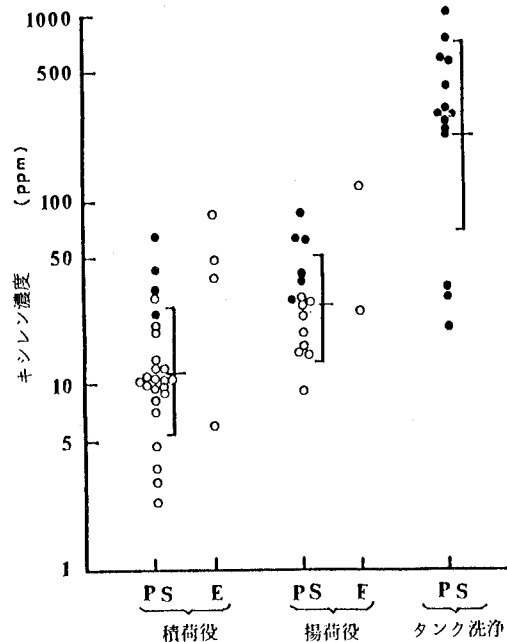
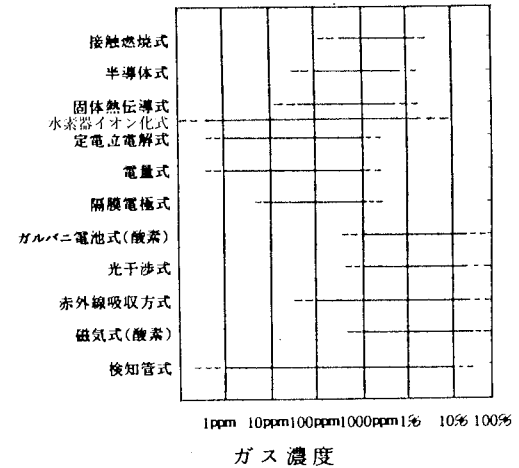


図4 ケミカルタンカーの有害物(キシレン)取扱い作業時の個人曝露濃度(pS)と平均蒸気発生位置濃度(E)

濃度範囲と測定対象を図5、表2に示した。

中毒防止の場合、測定濃度は許容濃度付近であり、多くの物質が1～100ppmの間で、ハロゲン化物、シアン化物、ニトリル類、アミン類など、および強酸、強アルカリ性の刺激性ガスなどはこの低い方の測定を必要とする。したがって、このような気体の測定には、水素炎イオン化式、定電位電解式、電量式、隔膜電極式、固体熱伝導式（これは、構造上の類似性から接触燃焼式とも称される）、赤外線吸収法、および比色分析法が適している。電量式、水素炎イオン化式、赤外線吸収方式は装置が大きく、移動測定には不向きで、サンプリング器を現場に延長して測定する必要がある。また、

比色分析法は、サンプリングした試料の化学分析を必要とする。したがってこれらは、リアルタイムの現場測定には適さない。定電位電解式や隔膜電極式は特定のガスについて有効であるがその種類は少ない。最近では固体熱伝導式測定機の感度が向上し、種々の有毒性が



注) 各方式は特殊な構成で更に広範囲のガス濃度を測定できるが、一般的濃度範囲を示した。

図5 各種検知方式と検知濃度範囲

表1 検知原理別検知方式の種類

- 物理化学的方法……接触燃焼式、半導体式、固体熱伝導式
- 電気化学的方法……定電位電解式、電量式、隔膜電極式、ガルバニ電池式（酸素検知器）
- 物理的方法……光干渉式、赤外線吸収式、磁気式（酸素検知器）
- 化学的方法……検知管式

表2 探知方式と主な対象ガス

	可燃性・毒性・酸素の区分	主要な対象ガス
接触燃焼式	可燃性ガス	可燃性ガス全般
半導体式	可燃性ガス, 毒性ガス	炭化水素, 都市ガス, アンモニア, 塩素, 硫化水素, フレオン
固体熱伝導式	” ”	” ”
定電位電解式	毒性ガス	一酸化炭素, 硫化水素, 窒素酸化物, 亜硫酸ガス
ガルバニ電池式	酸素	酸素
光干渉式	可燃性ガス	ほとんどすべてのガスが測定できるが検知範囲から可燃性ガス用である
検知管式	毒性ガス	ほぼすべてのガスに適するが、毒性ガスに最適

スでの測定も可能になっており、小型・軽量で操作しやすく比較的安価であるため、有力な手段となってくるであろう。ただし、物質によって感度特性が異なるために、感度調整や測定値の補正が必要である。検知管法は、古くから多くの物質について行われてきた比色分析法を、検知管に通気するだけで可能にしたものであり、対象数、簡便さ、費用の点から最有力な手段となっている。

陸上産業の環境測定では、以上の測定法のうち、水素炎イオン化式ガスクロマト法と、それで不能なものやどちらでも同じような精度が得られるような場合には、比色法と検知管法によることとされている。この場合は、慢性中毒防止のための測定であり、検知管以外は環境空気試料を採取した上で分析する方法がとられている。船上での急性中毒防止に役立つ測定はこの場合と異なり、検知管式、固体熱伝導式、定電位電解式などの測定法が適するといえる。

個人曝露濃度の測定は、個々の作業者が作業の間中に曝露する濃度を測ることに意義が

あるので、作業と併行してその間近で連続的に測る必要がある。それには作業中に作業者の近くで連続的に捕集した有害物の量を、随時定量して積算してゆく方法と、作業終了後に測る方法とがある。前者は細かな記録か自動加算装置による積算を要し、自動加算は最近ようやく騒音や粉じんで可能になっている。後者は、作業者の身体につけて負担にならない小型吸引ポンプを用いて、活性炭などの吸着剤をつめた小ガラス管または水などの吸収液を入れた小ガラス容器に空気を通じて有害物を吸着または吸収させ、吸着剤から二硫化炭素などに脱着した試料または吸収液を、比色分析やガスクロマトグラフ法の分析によって捕集量を定量して濃度を求めるものである。さらに最近では、小型ポンプで強制的に捕集したものを、活性炭などに有害物が自然に吸着する原理を応用したバッヂ状の捕集具によってサンプリングする、いわゆる個人モニターバッヂ（図6）が、米国を中心に開発され、西欧、日本でも開発が進み、しだいに利用されるようになってきている。ただし、

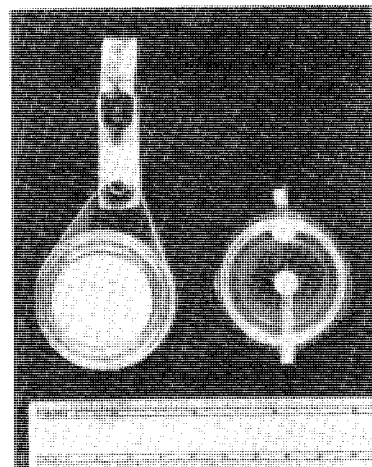
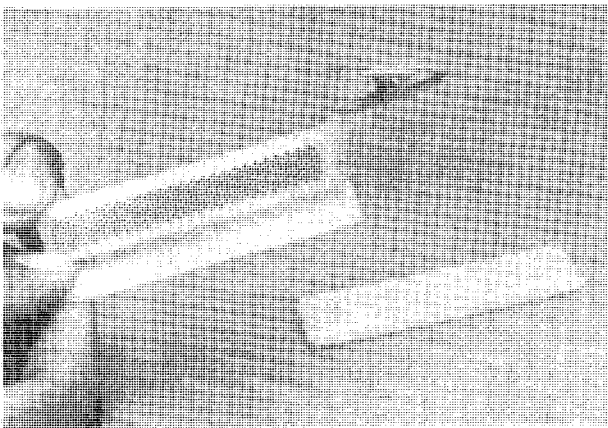


図6 個人モニターバッヂ（活性炭法）

この方法で捕集された有害物の濃度は、ポンプを用いたと同様の分析操作から求められるものであり、船舶でこれを行うとすれば、個人モニターバッヂを購入して、作業中に身につけ、終了したら封をして、分析機関に送付し、分析してもらった後に結果が通知されるという手続きが必要である。

近年分析を不要にする努力がなされている。主な方式は、測定対象物質と反応して着色する試薬を含浸した濾紙、あるいは容器内の吸収液にそのような試薬を添加または別添したものの色調変化をみるものと、検知管状のガラス管の一方を開封し、中の検知剤に自然に拡散して伸長した着色層の長さから濃度を知る方法とがある(図7)。これらは活性炭のモニターバッヂで測定できない窒素酸化物や塩化水素などから開発が始まり、芳香族炭化水素については後者の方法でようやく一昨年度あたりから市販されるようになった。

この方法では、着色層の長さがある程度長く境界が明瞭であり、試薬に水分等の妨害がないなどの問題を克服する工夫がなされた。長さについては検知剤粒子を大きくしたり

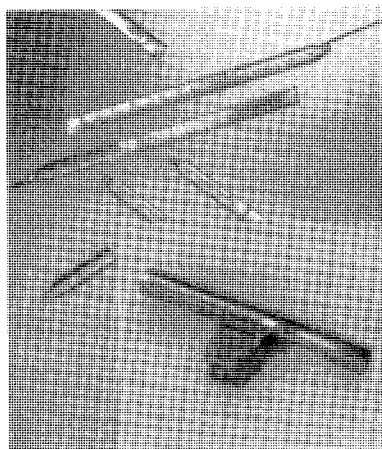


図7 簡易個人モニター法(測長式)

(D社)、検知剤に隣接して多孔性物質を置いたり(G社)して拡散するようにした。水分については検知剤の前方に除湿剤をおくことによって吸湿性の強い試薬への影響をなくしている(G社)。

以上のような簡易測定法の開発によって、測定結果が現場ですぐわかり、その上モニターバッヂの場合に必要なバッヂの郵送や分析のコストが不要になり、器具自体も検知管に近い安価で簡易なものとなってきている。ただし、このような方法では、許容濃度の8時間曝露のように比較的捕集量が多い場合には、着色層の長さが長くなりやすく測定可能であるが、細長い構造が不可避であるため捕集量が限られることや、漸減する着色の強さの境界を目視により判別するという点から、許容濃度が低い物質や短時間の測定で困難が生じることが考えられる。これらの難点を解消する手段として、曝露面積を広くすること、感度を高めることがあげられる。それには大きな面積で曝露して、着色する検知剤の割合を色調の目視または簡単な器具で光の吸収を測る方法が有効と考えられる。この考えに基づく測定方式が、一昨年度に原理を明らかにし、今年度その実用化を目指している比色式ガス拡散型個人モニター管(以下、モニター管)である。

D. 簡易個人モニタリング法の開発

1. 実験方法

a. 供試モニター管

開発するモニタリング法の具備すべき要件は、①測定器具を作業服に装着して作業に支障なく測定し続けられる形状と堅牢さをもつ、

②許容濃度で8時間測定できる、③分析操作など要せず現場で容易に結果を知ることができる、④製作が容易で安価であることとした。

以上の基本的な条件を満たすものとして、検知管の検知剤を小容器に充てんし、容器の開口から環境中の対象物質が自然に捕集され、検知剤が着色するガス拡散型比色式モニター管について検討することとした。このようなモニター管の条件として、⑤検出感度を高めるために、許容濃度に8時間曝露したときに着色する検知剤の量が検知剤全量の $\frac{1}{2}$ をこえること、⑥検知を簡単にするために、モニター管をそのまま測定できるよう曝露部と測定部が一体になっている、⑦検知剤の保存性がよいことを目標とした。

以上の条件を満たすモニター管を開発するために、4種の形状と5種の曝露面の材質を組合わせた6種類を供試モニター管とした。これらのモニター管内に、検知剤（ガステック社製、トルエン用検知剤の五酸化ヨウ素を $\frac{1}{2}$ に調整）を測定部で長さが30mm以上になるよう充てんした。曝露面には検知管に用いられているスポンジ状多孔性ポリエチレン（パッキンA、B）または多孔性テフロン膜（テフロン膜A、B）等を施して検知剤を封入した。有機溶剤蒸気はこの細孔を拡散現象によって検知剤に達し、さらに検知剤の粒子間を拡散して検知剤の着色層を形成する。

b. 検知器

検知器については、①上記のモニター管の着色した検知剤の光透過量を適当な感度で計るもの、②小型、軽量、堅固で電池を電源として携帯可能であること、③操作が簡単なこと、④安価であることを条件とした。

これまでの分光光度計と異なる点は、光源

と分光器の両方を発光ダイオード（以下、LED）に置き替え、受光器に硫化カドミウム素子（以下、CDS）を用いることによって構造の簡素化、低廉化、省電力化が計られていることである。また、市販されている光度計では測定不能な微弱な透過光について測定可能なブリッジ回路の設定となっている。

c. 曝露装置

各種モニター管への測定対象蒸気の捕集の検討と試作モニター管の曝露実験は、標準ガス発生装置（ガステック社製、PD-1B）による、一定濃度のトルエン（200ppm）を含む混合気を発生させ、順に並べたガラス容器に通気し、この中に試験モニター管を曝露面を下向きにしてつり下げて行った。

d. 実験手続

曝露したモニター管に捕集された測定対象蒸気量は、曝露面の形状とそこに施した膜等の微細構造に影響される。これを調べるため、4種のモニター管を、許容濃度の8時間曝露に相当する時間荷重濃度 $800\text{ppm}\cdot\text{hr}$ となるよう、曝露チャンバー内を200ppmとして最大4時間まで曝露し、このときに着色した検知剤の層の長さを測定した。また、この長さの長いモニター管では、曝露時間荷重濃度に対する着色層長さの伸長を、上記の曝露条件で測定した。

実験に用いたモニター管の測定部に充てんした検知剤の着色層が全体の $\frac{1}{2}$ まで適当な感度で着色量と直線関係となる検知器の条件を定めるため、LEDの種類、LEDの電流、モニター管の種類を変えて、5ランクの着色検知剤の量について透過光強度を測定した。この標準着色検知剤は、検知剤の全量または半量が着色するよう試料蒸気を通気し、これに

未反応検知剤を添加して、着色検知剤の占める割合（以下、混合比）が $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$ となるようにしたものである。以上の実験条件の組合せは合計6のパターンとした。この結果比較的良好であった検知器の条件で、標準着色検知剤に対する出力を0V（指示値0）と混合比 $\frac{1}{2}$ に対して5V（指示値100）となるようスパン調整を行った後に測定し、校正曲線を求め直線近似の可否について検討した。

この実験で最適と判断されたモニター管と検知管の条件で、曝露チャンバー内での曝露実験による測定を行った。供試モニター管にトルエンの許容濃度8時間曝露で着色検知剤量が全体の $\frac{1}{2}$ になる量（0.64 ml）だけ充てんし、検知器は $\frac{1}{2}$ のときに指示値100（時間荷重濃度が800 ppm・hrのときの8時間の平均濃度100 ppmに相当）となるようにスパン調整した。トルエン曝露濃度は200 ppm、曝露時間は1時間から4時間までであり、標準ガス通気流量は400～500 ml/minである。

2. 実験結果と検討

a. モニター管のトルエン蒸気捕集量

各種のモニター管を200 ppmのトルエンに4時間曝露したときに着色した検知剤量の長さは、曝露面がパッキンB、テフロン膜A、ポリエチレン、パッキンA、テフロン膜Bの順である。この長さはテフロン膜Aにみられるように曝露面の形状または実験により若干異なる。検知剤全体に占める着色検知剤の割合は、着色層長さに応じて充てん量を加減することによって調整できる。測定部の入射光の散乱を考慮すると、測定部の検知剤長さは10 mm以上が望ましい。これに相当するのは、テフロン膜Aを用いた広い曝露面積のモニタ

管やポリエチレン膜のものが適している。

モニター管を標準ガス（200 ppm）に曝露したときの経過にともなう検知剤の着色層の長さは図8のとおりである。長くなるにしたがって伸長の度合いが低下する逆対数の関係になっている。この最大値5.5 mmを検知剤全長の $\frac{1}{2}$ とするには検知剤の量は0.7 mlであり、曝露部での長さは11 mm、測定部での長さは23 mmとなる。

b. 検知器の感度特性

200 ppmのトルエンに最大4時間曝露したときの時間経過に対する透過光強度は、曝露前の出力電圧が大きいとき、未反応検知剤（盲検）の透過光が弱く、検出限界が高くなる。したがって、赤色光はトルエン検知管の着色した検知剤の最大吸収波長域ではないが、着

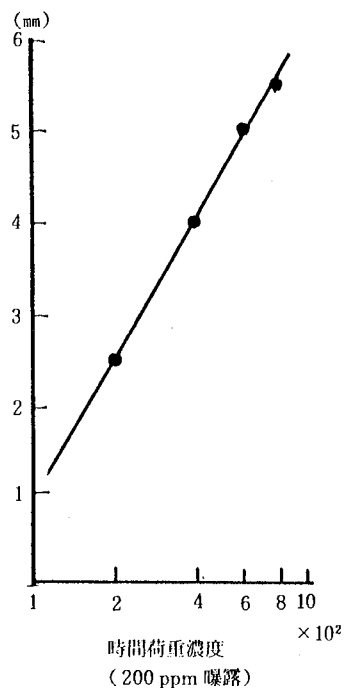


図8 トルエン（200 ppm）曝露時のモニター管内検知剤の着色層長の変化

色検知剤は広い波長の光を吸収するので比較的高い検出感度を示している。

また、モニター管の着色検知剤の混合比に対する透過光強度の結果は、図9のとおり、すべて混合比 $\frac{1}{8}$ 以上では直線関係が得られない。逆にLEDをPR 5534Sの一種とし、LED電流、測定部光路長（セル厚さ）等変えた場合の混合比に対する出力は図10のとおり、直線関係となる領域は電流によりあまり変化しないが、光路長を変えた場合には混合比 $\frac{1}{4}$ まで広がっている。光路長が4 mmであるモニター管でも、LEDをH-300として、混合比が $\frac{1}{2}$ のときの出力電圧を約5Vに低下すると、図11のとおり光路長（直径）5 mm ϕ のモニター管以外は $\frac{1}{2}$ まで直線関係が得られる。

したがって、検知器の出力を未反応の検知

剤で0V、最大を混合比 $\frac{1}{2}$ で5Vに設定するとモニター管の種類が異ってもおおよそ直線関係になるとみられる。このように0調整（指示値0）とスパン調整（指示値100）を設定して、モニター管の着色検知剤の混合比 $\frac{1}{2}$ の校正後に、その間の混合比の測定を行うと図12のとおりすべての直線に近い校正曲線が得られる。角型で光路長が長い方は直線であり、光路長が短いものは直線からのずれが増して弧を描く。

以上の結果から、モニター管の光路長が3 mmで、検知器のLEDがH-300で出力を0-5Vとした器機が最適と判断される。

c. 曝露実験結果

以上の実験結果にもとづく最適な構造として、測定部の光路長を4 mmとした図13に示す

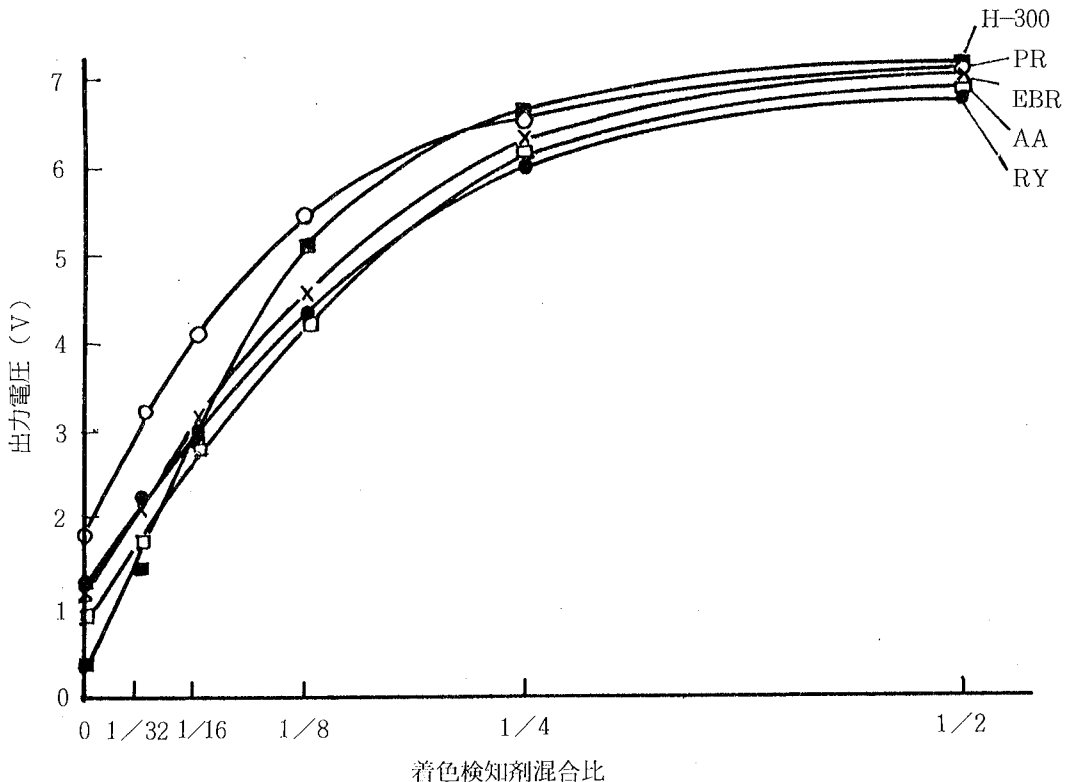


図9 LED種類別着色検知剤混合比に対する出力電圧の関係

（電源電圧8V，LED電流14.5～15.5mA）
（ただし、PRのみLED電流16～17mA）

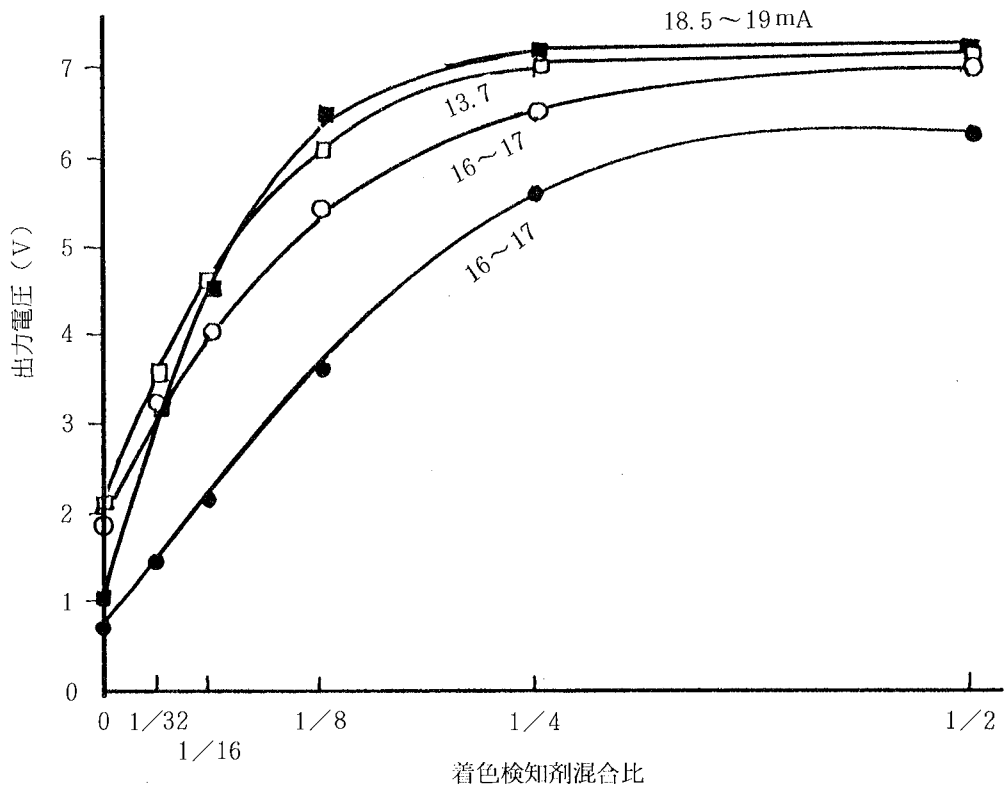


図10 LED電流, モニター管種類別, 着色検知剤混合比に対する出力電圧の関係

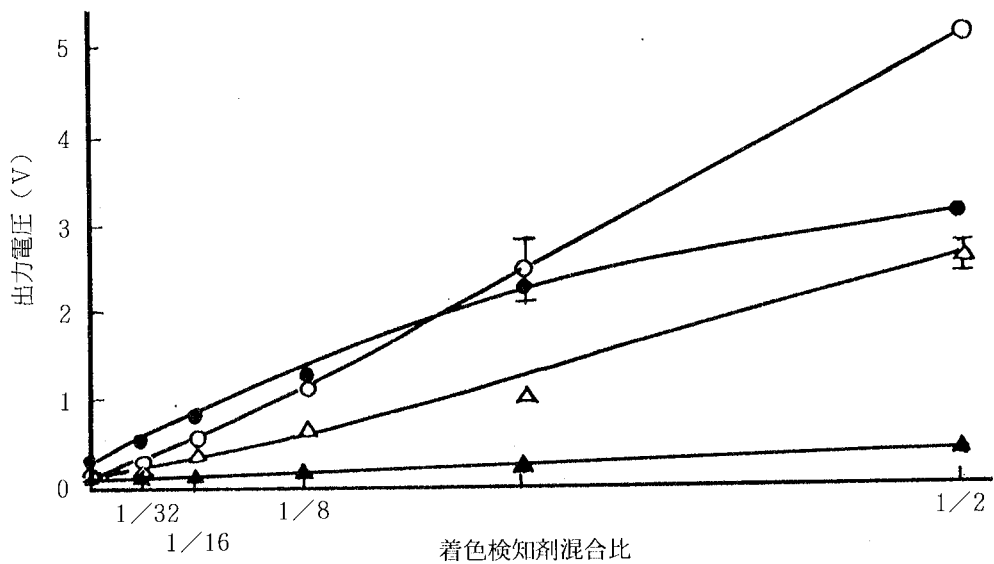


図11 モニター管種類別着色検知剤混合比に対する出力電圧の関係
(LED: H-300, 8V, 19.5mA)

モニター管を試作した。これを用いた校正曲線と曝露実験の結果は、図14のとおり着色検知剤混合比が $\frac{1}{4}$ で200ppm・hrまではほぼ直線となった。したがって、この最大指示値100が、800ppm・hr 曝露時に相当するように検知剤の量を加減すれば、指示値は8時間の平均濃度（最大が100ppm）を示すことになる。しかし、曝露実験によると200ppm・hrまでは8時間の平均値（25ppm）に近い指示値となるが、それ以上では増加率が減少する。これは濃度補正曲線により補正するか、図15のと

おり指示値は濃度の対数関数の関係にあるから、対数変換ICを組み込み、例えばスパン調整を5Vで行い指示目盛りを最大3Vで100になるように設定し、実際の曝露時間荷重平均濃度を等間隔のままの指示値から知るようになる必要がある。

本報告のための実験には、株式会社ガステック庄野社長はじめ、小松、大塚、松延、土屋、金子の各氏より曝露装置の供与のほか、多大な技術的協力を得た。

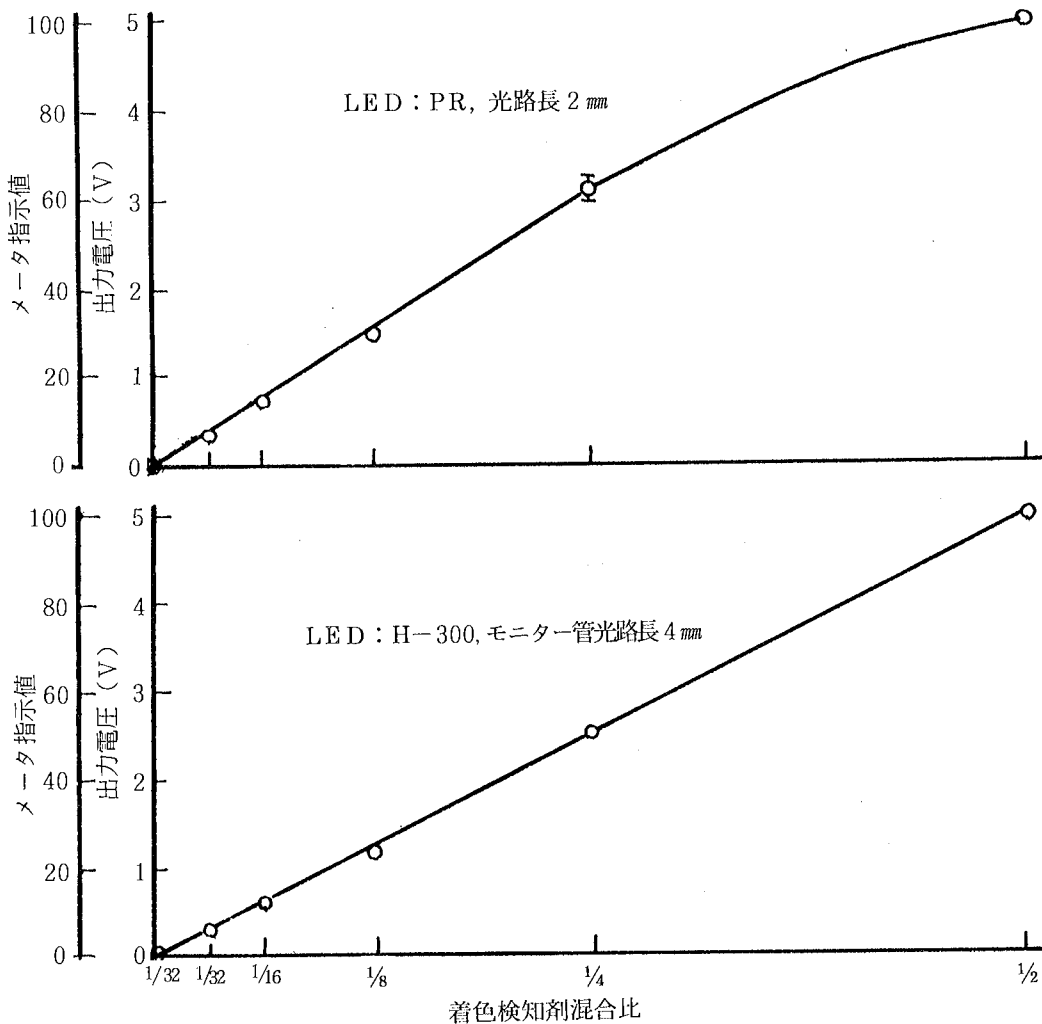


図12 0調整, スパン調整($\frac{1}{2}$:5V)を行ったときのモニター管別出力校正曲線

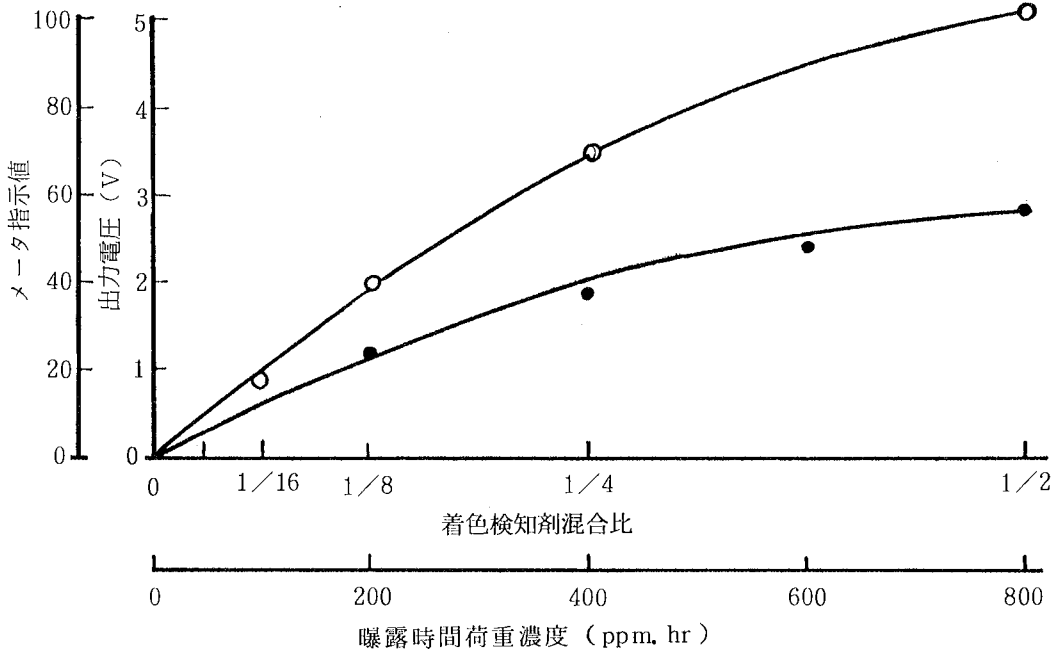


図14 試作モニター管による校正曲線(○)と曝露実験結果(●)(200ppmトルエン)

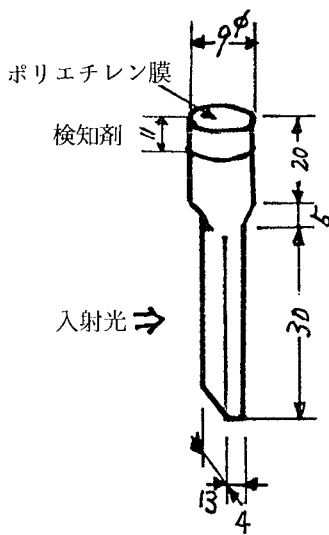


図13 供試モニター管概要

昭和61年度「有機ガス簡易測定器の実用化に関する研究」：執筆担当村山義夫の要約である。

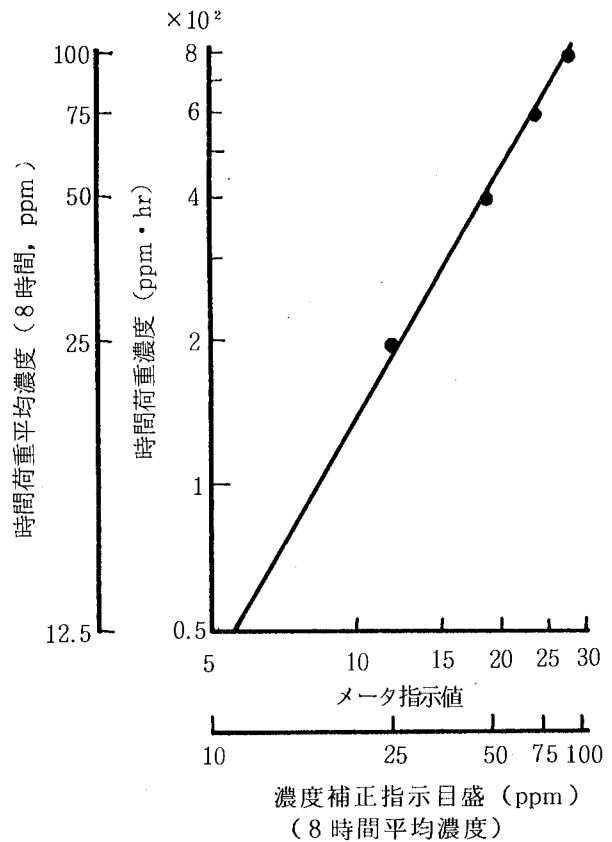


図15 試作モニター管曝露実験結果(200ppmトルエン)の対数変換による実濃度等間隔指示の可能性