

murata

Quarterly No. 102

'17 春号

発行日 平成29年4月27日
ムラタ計測器サービス株式会社
横浜市戸塚区秋葉町15番
〒245-0052 Tel. 045(812)1811

水質基準に関する方法の一部改正及び 水道法施行規則の一部改正等がありました

水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法の一部改正及び「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」の一部改正（平成29年3月28日付生食発0328第10号）
水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法の一部改正等における留意事項について（平成29年3月28日付生食水発0328第2号）

「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法の一部を改正する件」（平成29年厚生労働省告示第87号）

1. 検査方法告示の一部改正

- ・臭素酸に係る分析方法の追加
臭素酸の分析方法に、液体クロマトグラフィー質量分析法が追加されました。
- ・検出器の設定波長の記述変更
別表第18及び別表第24において、検出器の設定波長の値が、妨害物質等の影響を考慮し、具体値からその付近に拡大されました。
- ・空試験における定量下限値の評価の記述変更
別表第3から別表第20まで及び別表第24から別表第29の2までの空試験の評価について、“検水の濃度範囲の下限値”から“検量線の濃度範囲の下限値”となりました。
- ・金属類混合標準液の使用及び保存
別表第5及び別表第6において、複数の種類が設定されている標準液及び混合標準液を、1種類の金属類混合標準液とし、その濃度を一定範囲内で任意となりました。また、総則的事項並びに別表第5及び別表第6において、金属類混合標準液の保存については、適切な条件下で保存ができるようになりました。
- ・内部標準液の添加量について
別表第5、別表第6、別表第14、別表第15、別表第25、別表第26、別表第27の2において、内部標準液について、濃度及び検水に対する割合の規定から、試験溶液中の内部標準物質の濃度及びその範囲を示すことになりました。

2. 局長通知の一部改正

- 厚生労働省健康局長通知「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」（平成15年10月10日付け健発第1010004号）の一部改正について
- ・農薬類について
対象農薬リストのダゾメット及びメタム（カーバム）と、要検討農薬類のメチルイソチオシアネートの3項目を、「ダゾメット、メタム（カーバム）及びメチルイソチオシアネート」の1項目に統合し、目標値を0.01mg/Lとして、対象農薬リスト掲載農薬類にしました。
また、要検討農薬類だったテフリルトリオンが対象農薬リスト掲載農薬類に格上げされました。

3. その他関係通知の一部改正

- ・課長通知「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」（平成15年10月10日付健水発第1010001号）の一部改正について
「第2 水質異常時の対応について」の1において、水質検査結果に異常が認められた場合に直ちに再検査を行うこととされていますが、初回及び再検査の結果が適切に取り扱われるよう、結果の採用や保存等に関する取り扱いについて明確化を図ることとし、原則として初回の結果を水質検査の正式な結果とすること等が追加されました。

(技術資料)

大気汚染物質測定における分子拡散型暴露捕集器
パッシブサンプラーについて (その2)

顧問 平野耕一郎 (元横浜市環境科学研究所)

3. 分子拡散捕集法について

3.1 分子拡散の原理

分子拡散とは、物質が濃度の高い方から低い方へ移動するという現象であり、Fick の拡散第一則により、物質が捕集される。分子拡散の原理に基づいた捕集方法 (物質の移動という動的な方法) では、捕集量が捕集速度に比例することを利用している。この方法は、図2に示すポンプなどの機械的な捕集手法と同様に考えれば理解しやすい。図1にパッシブサンプラー (Passive Sampling Devices, PSDs) における分子拡散の模式図を示す。この分子拡散の定義における Fick の拡散第一則では、単位時間 t (sec)、単位面積 S (cm^2) 当りの物質流入量 (NO 及び NO_2 捕集量) J ($ng/cm^2/sec$) は、濃度勾配 C/L (ただし、 C : 濃度 mol/cm^3 、 L : 拡散長 cm) に比例することから①式が成り立つ。

$$J = D \cdot (C/L) \quad \text{①}$$

ただし、 D は分子拡散係数 (cm^2/sec) である。

両辺に拡散面積 $A = n \cdot S$ (cm^2) をかけると捕集速度 W/t (ng/min) が求まる。

$$J \cdot A = K \cdot A \cdot (C/L) = W/t \quad \text{②}$$

パッシブサンプラーにおいて、濃度 C (ppb) は捕集速度 W/t (ng/min) に比例することから③式が成り立つ。

$$C = \alpha \cdot (W/t) \quad \text{③}$$

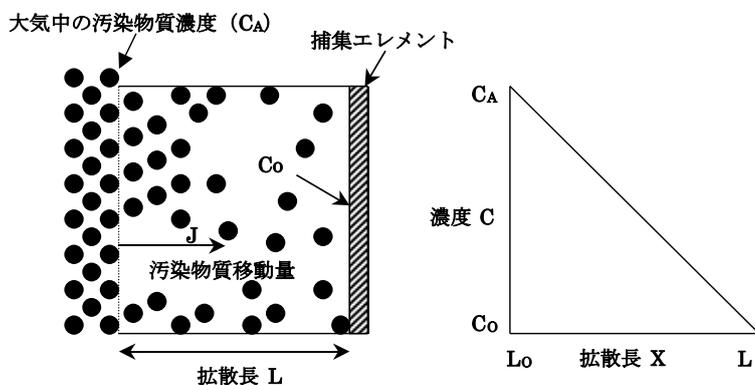


図1 分子拡散の模式図
Fick の拡散第一則: $J = -D(\Delta C/\Delta X)$
 $\Delta C = C_A - C_0$, $\Delta X = L - L_0$

ただし、 α は比例定数 ($ppb \cdot min/ng$) である。

ここで、理想的な最良の条件として、パッシブサンプラーにおいて拡散抵抗部 (ポリエチレン多孔栓等) および捕集部 (捕集エレメント、捕集用ろ紙) での拡散抵抗が十分に小さく無視できると仮定し、濃度 C を ppb 、測定時間 t を min 、捕集量 W を ng で示すとき、比例定数 α ($ppb \cdot min/ng$) は④式で与えられる。

$$\alpha = (1/60) \cdot (1/f) \cdot (1/D) \cdot (L/A) \cdot (V/M) \cdot 10^3 \quad \text{④}$$

ただし、 f は捕集された NO (gas)、 NO_2 (gas) を水抽出したとき、溶液中に生成する NO_2^- 量を示す係数、 D は分子拡散係数 (cm^2/sec)、 A は捕集部の有効拡散面積 (cm^2)、 L は拡散長 (cm)、 M は1モルのガス重量 (g/mol)、 V は1モルのガス容量 (l/mol) である。

3.2 サンプリングレート SR (試料採取速度)

一般にポンプを使った動的な試料採取方法では、捕集速度 W/t (ng/min) は濃度 C (ng/l) の試料大気を採取するポンプの吸引速度 SR (Sampling Rate, l/min) に比例することから、⑤式で与えられる。

$$W/t = SR \times C \quad \text{⑤}$$

パッシブサンプラーのような静的な場合にも、ポンプでの試料採取と同様に捕集速度 W/t (ng/min) が $SR \times C$ に等しく、 SR は一定の吸引速度でポンプを稼働していることと同じになる。

例えば、断面積 A が $0.785cm^2$ 、拡散長 L が $0.6cm$ における NO_2 の SR は、 NO_2 の分子拡散係数 D が $20^\circ C$ で $0.151cm^2/sec$ であるので、②式より $11.9 cm^3/min$ となる。このようにパッシブサンプラーの

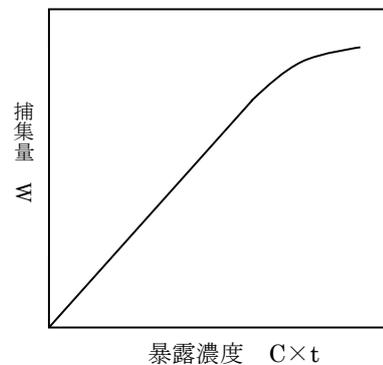


図2 機械的な捕集方法

$$\begin{aligned} \text{捕集速度 } W/t \text{ (ng/min)} \\ &= \text{吸引速 } SR \text{ (cc/min)} \times \text{暴露濃度 } C \text{ (ng/cc)} \\ \text{捕集量 } W \text{ (ng)} &= SR \times C \times t \end{aligned}$$

構造と分子拡散係数 D がわかれば、測定対象となる SR が求められる。また、分子拡散係数 D がわからない物質は藤田の式 (⑥式) 等によって計算で求めることができる。

$$D = \frac{0.00067 \times T^{1.83}}{P \times (\sqrt[3]{V_a} + \sqrt[3]{V_b})^3} \times \sqrt{\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}} \quad \text{⑥}$$

ただし、 T は絶対温度 ($^{\circ}K$)、 P は全圧 (atm)、 M_a 、 M_b は拡散ガス及び媒体ガスの分子量 (g/mol)、 V_a 、 V_b は拡散ガス及び媒体ガスの沸点における分子容 (cm^3/mol) である。

3.3 濃度換算係数 α

短期曝露用 PTIO 法 NO_x サンプラー (図 3) について、温度 $T=20^{\circ}C$ 、湿度 $RH=70\%$ の条件で、このサンプラーにおける拡散管の試料採取速度 (SR_1)、ステンレス金網 (SR_2) の試料採取速度を合わせた試料採取速度 (SR) は、拡散抵抗として⑦式から求めることができる。

$$\frac{1}{SR} = \frac{1}{SR_1} + \frac{1}{SR_2} \quad \text{⑦}$$

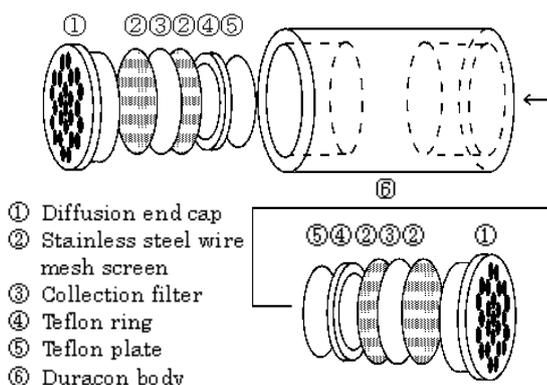


図 3 短期曝露用拡散型サンプラーの構造

なお、 NO 捕捉酸化率も含めた NO_x ($NO+NO_2$) ガス捕集率が 99.5%以上である場合、 NO_x 捕集ろ紙における抽出液中の NO_2^- 生成係数 f_1 は 0.90×0.995 である。また、 NO_2 ガス捕集率が 99.5%以上である NO_2 捕集ろ紙における抽出液中の NO_2^- 生成係数 f_2 は 0.80×0.995 である。

そこで、 NO 及び NO_2 の濃度換算係数 α の値を理

論計算すると次のようになる。

NO 捕集部では、
 NO の分子拡散係数 $D=0.2136 (cm^2/sec \text{ at } 20^{\circ}C)$ 、
 ポリエチレン多孔栓：捕集部の有効拡散面積 $A=3.14 \times (0.1)^2 \times 25=0.785 (cm^2)$ 、
 拡散長 $L=0.6 (cm)$ 、
 ステンレス金網：捕集部の有効拡散面積 $A=0.371 (cm^2)$ 、
 拡散長 $L=0.02 (cm)$ 、
 1 モルの NO ガス重量 $M=30.01 (g/mol)$ 、
 1 モルの NO ガス容量 $V=22.4 \times (273+20)/273=24.04 (l/mol)$
 であるから、 NO 濃度換算係数は、
 $\alpha_{NO}=(1/f_1) \times (1/SR) \times (V/M) \times 1000=57 (ppb \cdot min/ng)$
 となる。

NO_2 捕集部では、
 NO_2 の分子拡散係数 $D=0.1567 (cm^2/sec \text{ at } 20^{\circ}C)$ 、
 ポリエチレン多孔栓：捕集部の有効拡散面積 $A=3.14 \times (0.1)^2 \times 25=0.785 (cm^2)$ 、
 拡散長 $L=0.6 (cm)$ 、
 ステンレス金網：捕集部の有効拡散面積 $A=0.371 (cm^2)$ 、
 拡散長 $L=0.02 (cm)$ 、
 1 モルの NO_2 ガス重量 $M=46.01 (g/mol)$ 、
 1 モルの NO_2 ガス容量 $V=22.4 \times (273+20)/273=24.04 (l/mol)$
 であるから、 NO_2 濃度換算係数は、
 $\alpha_{NO_2}=(1/f_2) \times (1/SR) \times (V/M) \times 1000=57 (ppb \cdot min/ng)$
 となる。

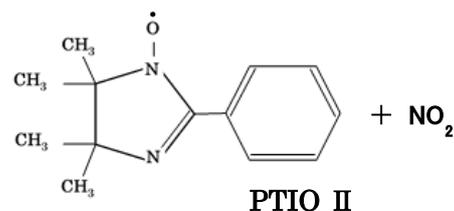
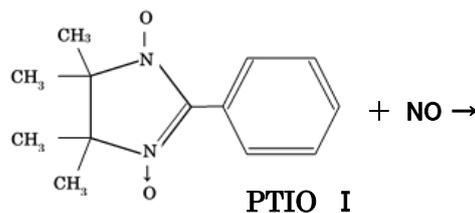
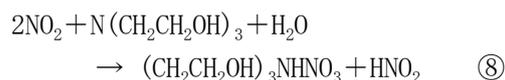
したがって、 NO と NO_2 に対し算出された濃度換算係数 α ($ppb \cdot min/ng$) 及び捕集速度 W/t (ng/min) から、それぞれの濃度 C (ppb) を求めることができる。また、実環境で測定する場合には、気象条件 (温度、湿度) を考慮し、前もって既知濃度の NO ガス、 NO_2 ガスに曝露させることことで、それぞれの濃度換算係数 α ($ppb \cdot min/ng$) は実測値から求められる。

3.4 短期曝露用 PTIO 法 NO_x サンプラー

短期曝露用 PTIO 法 NO_x サンプラーは NO_x ($NO+NO_2$) の捕集部において有機酸化剤の PTIO (2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl) を使用し、 NO ガスを選択的に NO_2 に酸化変換させて捕集することによって大気中の NO 、 NO_2 を同時に測定できるサンプラー (図 3) である。このサンプ

ラーはバッジ型、ジュラコン製短円筒形で、大きさは直径 2cm、長さ 3cm、重さが約 10 g と小型軽量である。捕集用ろ紙を除き、サンプラーは繰り返し使用できる。また、捕集部は NO₂ 側と NO_x 側に分かれており、大気中の NO と NO₂ はそれぞれの捕集部へ分子拡散の原理によって捕集される。

NO₂ 側では、NO₂ ガスの捕集試薬として TEA (Triethanolamine) が担持されたろ紙を捕集部に使用しており、⑧式の反応により NO₂ が捕集される。一方、NO_x 側では、⑨式の反応により NO が PTIO によって NO₂ に酸化され、もともと存在している NO₂ がとともに⑧式の反応により NO_x (NO+NO₂) として捕集される。NO_x 側で求められた NO_x (NO+NO₂) 量から NO₂ 捕集部の NO₂ 量を差し引くことで NO 量が求められる。

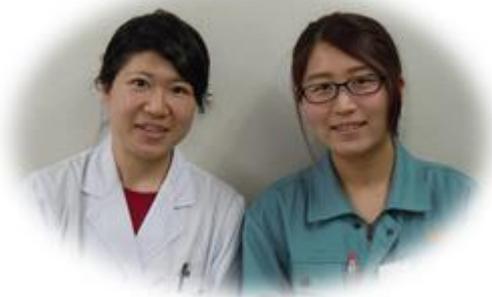


□ 新入社員紹介

去年は、新卒の採用を見合わせていましたが、今年の春には、新卒と中途の 2 名を採用することになりました。研修も終わり、齋間さん（写真右）は環境部に、深沢さん（写真左）は分析部に配属となりました。簡単な自己紹介をお願いしましたので、皆さんよろしくお願ひいたします。

○ 齋間 加波

- ・好きな食べ物：ピザ、焼き鳥、ラーメン
- ・好きな芸能人：阿部寛、篠崎愛
- ・趣味：映画鑑賞
- ・ひとこと..：今は毎日のことで精一杯ですが、会社の一員として役に立てるよう日々励んでいきたいと思っております。ご指導のほどよろしくお願ひ致します。



○ 深沢 志保

- ・好きな場所：牧場、空港
- ・癒しのとき：抹茶のスイーツをネットサーフィンしているとき！
- ・ひとこと..：慣れるまではご迷惑をお掛けしますが、いつか皆さんに「入社してもらってよかった」と思っただけできるよう、一つ一つできることを増やしていきたいと思ひます。ご指導ご鞭撻の程、どうぞよろしくお願ひ致します。

【編集後記】

新年度を迎えるにあたって、新たな仲間も加わりました。これからも、技術力の向上に努め、お客様の要望・ご期待に沿えるよう、努力していきたいと思ひます。どうぞよろしくお願ひします。