

論文

簡易測定装置による発生源における有機塩素化合物の測定

三村春雄*, 高橋通正, 金子幹宏**

(大気環境部, *現水質環境部, **現横須賀三浦地区行政センター環境部)

Original

Measurement Method of Halogenated Hydrocarbons in Stationary Emission Sources

Haruo MIMURA*, Michimasa TAKAHASHI, Mikihiro KANEKO**

(Air Quality Division, *present Water Quality Division, **present Environmental Department,
Yokosuka-Miura Region Administration Center)

Summary

The halogenated hydrocarbons such as trichloroethylene are used for a metal cleaning solvent at semi-conductor factories, a dry-cleaning solvent at a laundry and so on. The halogenated hydrocarbons are harmful for human body, and they give an impact to ecological environment, so the use of these compounds are severely restricted by acts and regulations.

The halogenated hydrocarbons are easily volatile in the air, so it is important for the protection of environmental pollution to measure the amount of these compounds discharged at emission sources.

In general, the halogenated hydrocarbons in emission sources are sampled in sampling bag or on activated charcoal by vacuum pump, and they are analyzed by Gas-chromatograph. As these methods take about several ten minutes for one sample, they are not so convenient for long time sampling.

So we designed the easy sampler which equipped with the capillary in front of the collection tube, and investigated the availability of the sampler at the stationary emission source. The following results were obtained.

- (1) It was able to measure the time weighted concentration of the high concentration gas at the stationary emission source by using the adsorbent which installed the capillary.
- (2) They do not need any sampling apparatus such as sampling pump, and are very handy. They are also easy to set on and off, so the sampling is easier than the ordinary methods.
- (3) There was a good correlation between the amount in the flue gas and the collected amount on the adsorbents for trichloroethylene.
- (4) When the measurement of trichloroethylene was done at the stationary emission source, the concentration analyzed by the easy sampler was a good agreement with the average concentration analyzed by the total hydrocarbon measuring apparatus.

Key Words : measurement of halogenated hydrocarbons, easy sampling device, emission source

1. まえがき

トリクロロエチレン等有機塩素化合物は、半導体工場などの金属洗浄剤、ドライクリーニング溶剤等として各種の産業分野で使用されている。これら化合物のうちトリクロロエチレンについては地下水汚染の影響等を契機として、ハイテク汚染などと呼ばれ、今日これら化合物の汚染対策に向けて使用量の削減や代替品の開発が積極的に進められている。

これら化合物の中には発ガン性や変異原性を示すものが多く、人の健康に影響を及ぼす恐れがあると懸念されることから、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等は化審法で第2種特定化学物質としてその使用が管理され、また水質汚濁に係わる環境基準、水質汚濁防止法に基づく排水基準等の基準値が法律で定められている。更に最近環境庁通達により、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの大気環境指針の暫定値が示された。

これら化合物は容易に大気中に放出されると考えられる。従って工場等発生源でのこれら化合物の環境への漏出の有無及び排出量の把握等は、環境汚染防止対策上不可欠である。

しかし従来これら化合物の発生源での監視測定手法としては吸引ポンプ、捕集袋等の採取器具を用い、1回の採取も数分～十数分と短時間で採取した後ガスクロマトグラフで測定する方法、また活性炭等を充填した捕集管による数分～数十分かけて採取した後ガスクロマトグラフで測定する方法である。一方、発生源でのこれら化合物濃度は、一般に操業状態等により大きく変動しており、一工程当たりの排出濃度等を把握するためにはこの短時間採取を繰り返し行うか、長時間採取を行いその採取時間中の平均濃度を求めている。

また、上記の環境庁通達でも、発生源での排出濃度測定はできるだけ各施設の操業状態に見合った排出状況が把握できるように採取時間、採取回数を考慮すべきとしている。

従って、これらの諸点を考慮した場合、従来の短時間採取では多数回の採取が必要となり、また長時間採取では常時現場ダクト等で採取に携わる必要がある等の時間的制約があり、更に採取分析に非常に時間がかかり労力や費用がかさむことになる。

そこで今回ダクト等発生源において、操業状態に見合ったこれら有機塩素化合物の排出濃度を把握監視できる簡易な測定手法の確立を目的として長時間（6～8時間）の平均濃度が求められる測定手法を考案し検討した。これはキャピラリーと固体吸着剤捕集とを組み合わせた簡易測定法であり、これを用いた発生源でのトリクロロエチレン等の有機塩素化合物の測定の概略を図1に示す。

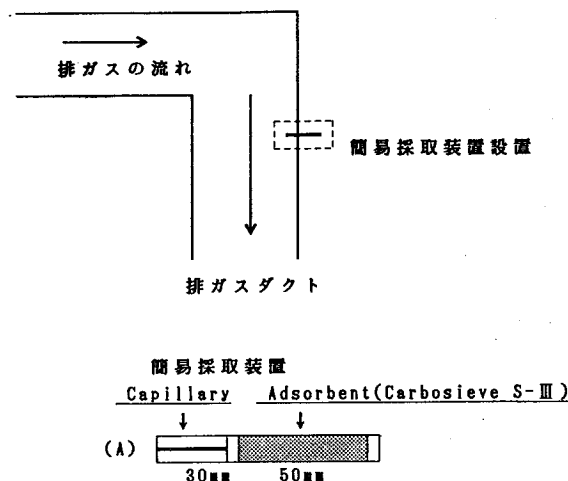


図1 簡易採取装置の設置図とその構造図

本法は分子拡散を利用した採取方法であり、吸引ポンプ等の測定器具を用いておらず、小型軽量（約10g）であり、装置の設置・回収また持ち運びが容易であり、また設置時と回収時の作業のみで常時ダクト等で長時間採取に携わる必要がなく、人的労力も大いに軽減できる等の特徴を有している。

2. 実験

2.1 簡易採取装置

2.1.1 構造

簡易採取装置は図1に示すようにキャピラリーと固体捕集管とで構成される。

2.1.2 固体捕集管

固体捕集管は、図1に示すように、内径5mm、長さ50mmの片側を熔封したガラス管の中に固体吸着剤Carbosieve S-III（スベルコ製60/80mesh）を約500mg（長さ約35mm）充填したものをを用いた。なお、この個体吸着剤は両端を多孔質ポリエチレン5mmで保持した。この個体捕集管はシリコンキャップで栓をして使用時まで密閉容器中に保存した。

2.2 試薬と装置

トルエンは和光純薬製液体クロマトグラフ用を、また1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは和光純薬製特級試薬を用いた。

ガスクロマトグラフ装置は島津製GC-14Aを用いた。また発生源測定の際にはガス濃度のモニターとして島津製の総炭化水素連続測定器HCM-1B（以下、THC連続測定器とする）を対象ガスで校正して用いた。

2.3 暴露実験

2.3.1 標準ガスの調製

標準ガスの調製は、ガス拡散管（ディフュージョンチューブ）、恒温槽及び流量調製部からなる標準ガス調製装置（ガステック社製）を用いて行った。

2.3.2 チェンバー実験

図2に示した校正用ガス調製装置と調湿装置及び温度試験を行える恒温槽を準備し恒温槽内に一定濃度（約50ppm）のトリクロロエチレンガス等を導入し、ここに簡易採取装置を2～8時間の一定時間設置して暴露試験を行った。

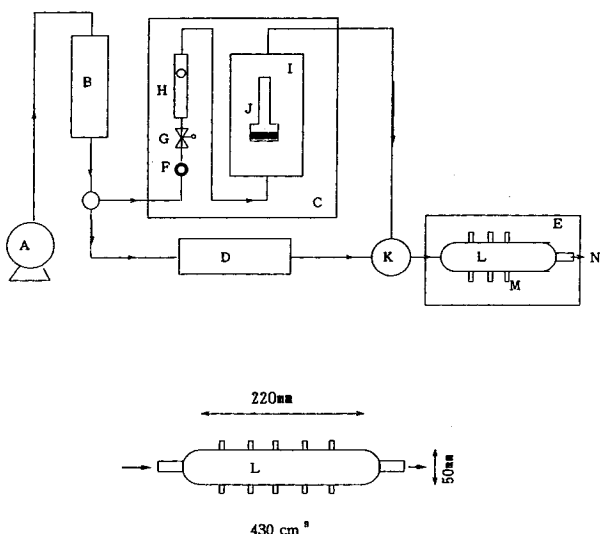


図2 標準ガス発生装置とサンプリング装置

- A: Compressor, B: Purifier,
- C: Std. gas generator, D: Humidifier,
- E: Thermostat, F: Pressure Regulator,
- G: Needle valve, H: Flowmeter, I: Thermostat,
- J: Diffusion tube, K: Mixing chamber,
- L: Sampling chamber, M: Sampling port,
- N: Exhaust

2.4 試料採取法

図1に示すように排ガスダクト内等に簡易採取装置を設置し、2～6時間暴露し、捕集管内の吸着剤に有機塩素化合物を捕集した。暴露後は捕集管にシリコンキャップをして密閉容器内に保管した。

2.5 分析操作

試料採取した捕集管内の吸着剤をテフロンライナーシリコンセプタム付きスクリーキャップバイアル（7 ml容）に移し、トルエン5 mlを加えて、直ちにキャ

ップをして数回転倒した後5～6時間以上において目的物質をトルエンに抽出した。試料抽出液中の有機塩素化合物はGC装置（GC-14A）を用いて分析した。GC装置の分析条件を表1に示す。

表1 ガスクロ分析条件

Column	DB-624 30m×0.32mm i.d.×1.8μm
Column Temp.	40℃→120℃ (10℃/min)
Injection Temp.	150℃
Detector Temp.	250℃
Carrier gas	He 1 kg/cm ² (3 ml/min)
Total gas Flow	H 50ml/min
Detector	ECD
Sample Injection	Split injection
	Septum purge line was closed

3. 実験結果及び考察

3.1 捕集剤の選択

捕集管に充填する固体捕集剤としては、長谷川等の報告¹⁾²⁾を参考として、C₁, C₂炭化水素の吸着特性の良いカーボンモレキュラーシートの一種であるCarbosieve S-IIIを選定し0.5grを充填した。なお破過容量は、Carbosieve Gより劣るが数m³あると考えられる。

3.2 キャピラリーの効果

ポンプを用いたアクティブ型の試料採取に対してポンプ等を用いないで、分子拡散を利用した拡散型サンプラーは環境大気及び作業環境を対象として窒素酸化物、アンモニア、トリクロロエチレン等の有機塩素化合物などに対して数多く報告されている³⁾⁴⁾。

一方、拡散型サンプラーによる方法ではガスの捕集量が風速の影響を受けると言われており、これをなくするためにプレフィルター等を設置して拡散速度を制御している。今回著者等が測定対象としている発生源ダクトにおいては排ガス流速は環境大気と比較して大きく（環境大気0～3m/s、排出口～10m/s）、またガス濃度も環境大気に比べて非常に大きい場合が多い（環境大気ppbオーダー 発生源ppmオーダー）。そこで捕集管の前に拡散口径に対して拡散長を十分に大きくしたキャピラリーをとりつけることにより拡散抵抗を大きくし排ガス流速の影響を除去するとともに、高濃度の排ガスに適用できるようにした。この結果対象成分の長時間平均濃度（2～6時間暴露により）が求められ、装置は小型軽量でその設置、回収、運搬も容易にすることができた。

キャピラリーサイズの検討にはトリクロロエチレン用の拡散型検知管（ドジチューブ）を用いた⁵⁾。5種類のガラス製キャピラリー（1.2mmφ×30mm、2.0mmφ×30mm、2.5mmφ×30mm、2.0mmφ×50mm、2.5mmφ×50mm）を拡散型検知管の前に装着し、暴露チャンバー内の定濃度ガスに暴露した。初期拡散時間（緩和時間）、及び応答速度を考慮して2.0mmφ×30mmのキャピラリーが最適と考えられた。そこで以後の検討には口径が2.0mm、長さが30mmのキャピラリーを用いて行った。

3.3 暴露量と捕集量の関係

暴露量と捕集量との関係を知るため温度25℃、湿度50%で標準ガス（トリクロロエチレン50ppm、1,1,1-トリクロロエタン200ppm）を流したチャンバー内に簡易採取装置を設置し、暴露時間を1～8時間に変化させてそれぞれの成分の捕集量の変化を調べた結果を図3に示

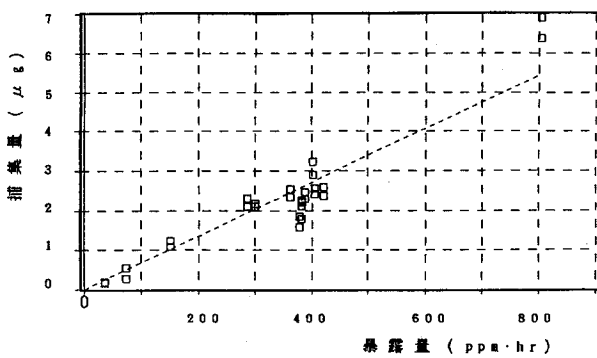


図3 室内実験による暴露量と捕集量の関係

す。捕集量（μg）と暴露量（ppm×hr）の間には良い相関関係が認められた。これとは別に48時間暴露したときの最大暴露量の結果から、本採取装置は数ppm×hrから2000ppm×hrまでの間で使用可能であると考えられた。

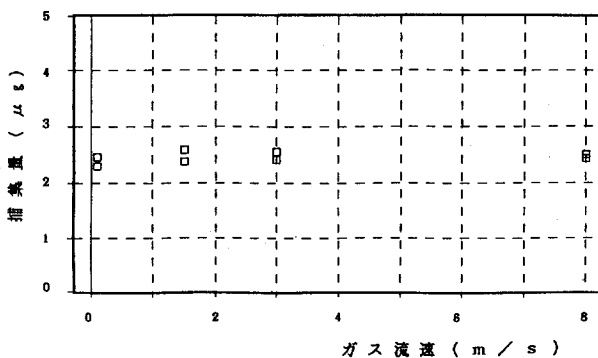


図4 ガス流速と捕集量の関係

3.4 ガス流速の影響

排出口に設置したときの排ガス流速の影響を調べるために温度25℃、湿度50%で標準ガス（トリクロロエチレン50ppm、1,1,1-トリクロロエタン200ppm）を流したチャンバー内に簡易採取装置を設置し、流速を1～8m/sの範囲で段階的に変化させ捕集量の変化を調べた結果測定値に対して影響はみられず、この流速範囲で測定可能であることがわかった（図4）。

3.5 排ガス温度、湿度の影響

簡易採取装置を発生源ダクト内に暴露したときの排ガス温度の影響について検討するために湿度50%、流速0.5m/sでトリクロロエチレン濃度約50ppm、1,1,1-トリクロロエタン濃度約200ppmの条件下で、ガス温度を5～40℃の範囲で変化させ、その捕集量の変化を調べたところ温度の影響は認められなかった（図5）。また温度

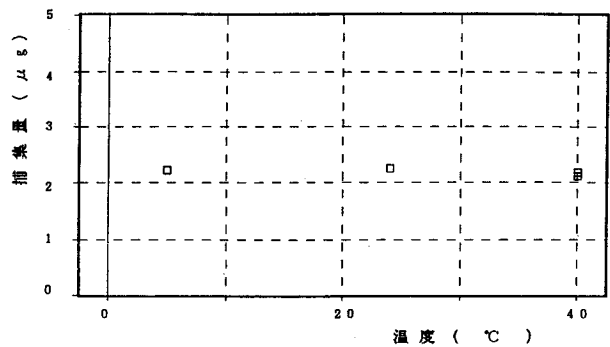


図5 ガス温度と捕集量の関係

25℃、流速0.5m/sでトリクロロエチレン濃度約50ppm、1,1,1-トリクロロエタン濃度約200ppmの条件下で、暴露ガスの湿度を30～90%の範囲で変化させ、その捕集量の変化を調べたところ低湿度で少し捕集量が低下する傾向が認められた（図6）。

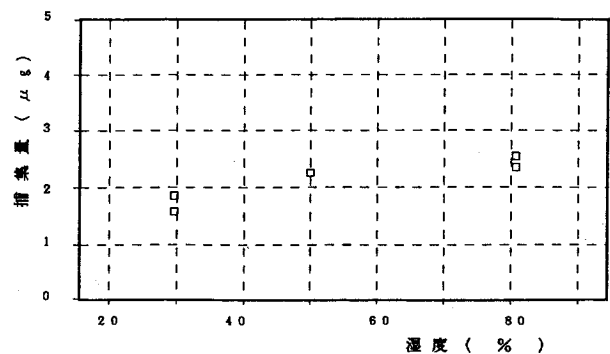


図6 ガス湿度と捕集量の関係

3.6 ガスの流向と簡易採取装置の取り付けの方向

捕集量に与えるガスの流れの向きとの関係について検討した。キャピラリーの先端をガスの流れに対して、上流、直角、下流に置いたときに捕集量の差は認められず取り付けの向きは影響を与えないと考えられる。

3.7 実測結果

実際の工場排出ガスについてキャピラリーと個体捕集剤を用いた簡易採取装置による測定値とTHC連続測定器による測定値との比較測定を行った。

調査施設は、金属部品をトリクロロエチレンを用いて洗浄し、排気をそのまま屋外に排出している施設（A施設）、排気を活性炭処理している施設（B施設）、テトラクロロエチレンを使用しているドライクリーニング施設からの排気を活性炭処理している施設（C施設）である。

各施設について簡易採取装置2個を一組として、ダクト排出口に設置し、同じ場所でTHC計のサンプリングを行った。また簡易採取装置は1.5～6時間暴露し、暴露時間中の平均濃度を求めた。この結果を表2に示す。

表2 簡易採取装置及びTHC計による測定結果

測定結果1

時刻	10	11	12	13	14	15	16
簡易採取 濃度ppm	←15→		←18→		←14→		
	←17→						
	←12→						
THC計平均 濃度ppm	←8→		←9→		←10→		
	←8→						
	←9→						

測定結果2

時刻	10	11	12	13	14	15	16
簡易採取 濃度ppm	←223→		←131→		←278→		
	←170→						
	←205→						
THC計平均 濃度ppm	←233→		←143→		←265→		
	←179→						
					←195→		
	←205→						

測定結果3

時刻	10	11	12	13	14	15	16
簡易採取 濃度ppm	←5→		←5→		←6→		
	←6→						
	←6→						
THC計平均 濃度ppm	←4→		←3→		←5→		
	←4→						
	←4→						

測定結果2のTHC計による濃度変化は図7のとおりであり、作業の変化に伴い大きく変動した。

しかしこの濃度変化にもかかわらず簡易採取装置による測定値と、同じ時間帯のTHC計による時間平均濃度とはよく一致していた。

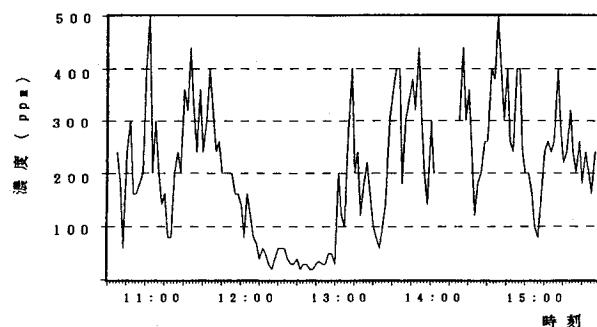


図7 THC計による実測結果

従って、本簡易採取装置においては排出濃度の変動による影響は小さく、時間平均濃度を評価できると考えられる。

また5個の採取装置の測定値の変動係数はトリクロロエチレンで8%、テトラクロロエチレンで10%であった。

3.8 理論拡散量との比較

実験室における曝露試験結果から、トリクロロエチレンについて捕集量とFickの拡散式（下式）から求めた理論拡散量との比較を行った⁶⁾。

$$F = \frac{D \cdot S}{L} \cdot C$$

ここでF：拡散量（ng/sec）、D：拡散係数（cm²/sec）、S：キャピラリー断面積（cm²）、L：キャピラリーの長さ（cm）、C：対象ガス濃度（ppm）である。

実験結果から400ppm・hrの時の理論捕集量を求めると5735ngであった。この時の実際の捕集量は4000ngであり、理論値の約70%を示していた。この計算ではキャピラリーと捕集管との接続部、捕集剤を保持する多孔質ポリエチレン等での拡散抵抗等を無視して計算しており、これらを考慮すればほぼ理論的な拡散捕集が行われていると考えられた。

4. まとめ

トリクロロエチレン等の有機塩素化合物を使用する事業者が、工場等の発生源でのこれら物質の環境への漏出の有無及び排出量等を簡易に自己監視する手法として、

固体捕集剤の先端にキャピラリーを装着した簡易採取装置を開発し、工場等の発生源での実用性を検討し以下の結果を得た。

- (1) 固体捕集剤の先端にキャピラリーを取り付けることにより、排ガス流速の影響を受けることなく、発生源での高濃度排ガスの長時間平均濃度として測定することができた。本法の再現性は約10%であった。
- (2) この装置はポンプ等の採取器具を用いる必要がなく、小型軽量であり、現場での設置回収も容易であり、無人で長時間の試料採取ができる。このように従来法に比較して採取操作が非常に簡素化された。
- (3) 暴露ガス(1,1,1-トリクロロエタン及びトリクロロエチレン)量(濃度×時間ppm・hr)と固体捕集剤への吸着量、との間には良い相関関係がみられた。
- (4) トリクロロエチレンを使用している洗浄施設及びテトラクロロエチレンを使用しているドライクリーニング施設からの排ガスについて、総炭化水素連続測定器による連続測定結果と本法の測定値とについて比較測定を行ったところ、2～6時間の採取での両者の時間平均濃度は良く一致した。

以上、本法は発生源でのトリクロロエチレン等有機塩素化合物を一定時間の平均濃度値として簡便に測定可能であり、排ガス量を知ることにより発生源での一工程或いは作業時間当たりの排出量を簡易に求めることが出来る。

参 考 文 献

- 1) 長谷川敦子 他：吸着捕集／溶媒抽出／ガスクロマトグラフィーによる大気中有機ハロゲン化合物の定量, 分析化学, **40**, 489(1991)
- 2) 長谷川敦子 他：大気中ハロゲン化合物の定量, 安全工学, **32**(2), 113(1993)
- 3) 平野耕一郎 他：NO,NO₂の簡易測定法—分子拡散法によるNO,NO₂同時測定, 環境と測定技術, **12**(12), 32(1985)
- 4) 松村年郎 他：揮発性有機化合物のパッシブサンプラーの開発と個人暴露量測定への適用, 空気清浄, **30**(6), 482(1993)
- 5) 宮川千賀子 他：トリクロロエチレン用拡散型検知管の性能, 作業環境, **14**, 35(1990)
- 6) 佐藤一雄：物理定数推算法, 125(1977)