有害ガスによる公害の衛生化学的研究 (V)*¹ 検知管の検定方法に関する研究 (その 1) 水銀検知管

菅野三郎, 福井昭三, 内藤昭治 (神奈川衛生研究所*²)

Hygienic Chemical Studies on Public Nuisance by Injurious Gases. (V)*¹ Methods for Evaluation of Detector Tubes (No. 1) Mercury Vapor Detector Tube.

Saburo Kanno, Syozo Fukui, Syoji Naito
(Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory*²)

The method for evaluation of mercury vapor detector tube is described. The apparatus which continuously supplies the constant concentration of gas by means of vapor pressure was designed to prepare the test gas. The dithizone method was adopted for the standard analysis and the accuracy of the detector tubes was checked by identifying the data with the calculated values and the results of dithizone method. Investigating the above method for Kitagawa's mercury vapor detector tube, good agreement of three kinds of values and no variation caused by lot number of detector tubes were observed. Therefore, the proposed method is considered to be adequate for evaluation of mercury vapor detector tubes.

(Received November 29, 1963).

まえがき

検知管を用いる微量ガスの定量方法は、その簡便性、実用性に着目されて、世界的に開発研究が進められている。検知管の性質上その定量性の良否が問題となり、必然的に検知管の検定方法の確立が要望されてきているが、現状では世界各国の研究機関がそれぞれ独自の検定方法で検定を行なっているために、同一検知管の評価が各国まちまちであるといった混乱をきたしている。こうした情勢から検定法の統一のためのシンポジウムなども開催されているが、著者らもまたこの目的に副うべく研究を行なってきたので報告する。

検定方法についての考え方

欧米各国の研究機関で行なっている検定方法をみると、ボンベから採取したガスを一定濃度に希釈してこれを絶対値として検知管を検定するか、あるいは物質の蒸気圧から計算されるガス濃度と比較する方法を採っているところが多いようである。この方法では試料ガスの調製がただちに絶対濃度ガスの調製であるために高度の熟練を必要とし、かつもし技術的なエラーがあっても最後までそれに気がつかないといった危険がある。

そこで著者らはまず物理的な方法で理論濃度のガスを調製し、標準的な分析法と考えられる化学的分析法で分析し、かつ検知管との比較を行なって、3者の値が一致したときはじめて検知管の正確性が立証されるといった方法をとることにした。

実験方法

1. 試料ガスの調製

蒸気圧が大きく容易に気化しうるような物質の場合には、温度によって規定される飽和蒸気を空気または不活性ガスで希釈して一定濃度にする方法によって試料ガスを調製することができる。したがって内容積既知のびん中に物質一定量を入れ密栓して室温に放置すれば、室温と蒸気圧と物質の重量およびびんの容積からびん内のガス濃度を求めることができるが、実験に大量の試料ガスを必要とする場合にはかなり不便である。

そこで一定濃度のガスを連続的に発生させる装置を考案して用いた。装置の詳細を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 の装置による試料ガスの調製は次のように行なう。

まず恒温水槽 (G) の水温を $t^{\circ}\text{C}$ に設定する ($t^{\circ}\text{C}$ は希望する蒸気圧から求める)。ついでポンプ 1 (A) によって V_1 L/分の空気を送入し、ポンプ 2 (A') によって V_2 L/分の空気を吸引する。

予熱水槽 (D) を加温し、予熱水槽中の水銀を入れた

*¹ 前報 (IV) 本誌, 10, 89 (1964).

*² 横浜市保土ヶ谷区中尾町 52; 52, Nakao-cho, Hodogaya-ku, Yokohama.

Fig. 1 Continuous gas generation apparatus.

A pump	G constant waterbath	N cock
A' pump	H condenser	O sampling point
B, B' flow meter	I thermometer	P sampling point
C bubbler	J reserver	Q absorption tube
D pre heat bath	K air inlet	R gas meter
E mercury	L mixing tube	S gas washer
E thermometer	M mixing tube	T valve

バブラーから発生する水銀蒸気の温度 $t^{\circ}\text{C}$ を $t+5^{\circ}\text{C}$ になるように水温を調節する。

以上の操作によって予熱水槽で $t+5^{\circ}\text{C}$ における蒸気圧をもった水銀蒸気を含む空気が毎分 $V_1\text{ L}$ 生成し、恒温水槽内の蛇管 (H) を通る間に冷却されて所定の $t^{\circ}\text{C}$ になり、過剰の水銀はここで凝縮し $t^{\circ}\text{C}$ における蒸気圧をもった水銀蒸気となって希釈管 (L) に入る。ここで $V_1\text{ L/分}$ の蒸気が $V_2\text{ L/分}$ に希釈されて試料ガスとなる。

試料ガス中の水銀蒸気濃度 $C\text{ (mg/m}^3\text{)}$ は次式から算出することができる。

$$C = P/760 \times 200.6/22.4 \times V_1/V_2 \times 10^6\text{ (mg/m}^3\text{)}$$

P : t° における水銀の蒸気圧 (mmHg)

200.6 : 水銀の分子量

2. 検知管法

検知管は北川式水銀検知管を用いた。Fig. 1 の検知管用試料採取口 (O) に両端を切りとった検知管の先端をとりつけ、他の一端を検知管用真空ポンプのオリフィス板を外したものに連結し、水銀濃度が高濃度のときは 100 ml 、低濃度のときには 500 ml の試料ガスを吸引して、検知管の変色長から濃度換算表によって水銀濃度 (mg/m^3) を求める。

3. ジチゾン法¹⁾

標準的な化学分析法としてジチゾン法を用いた。

1) 試薬

① ジチゾン溶液：精製クロロホルム 100 ml にジチゾン 1 mg を溶かす。

② 塩酸ヒドロキシラミン溶液：塩酸ヒドロキシラミン 20 g を水にとかして 100 ml とする。

③ 6 N -酢酸

④ 吸収液： 2 g の過マンガン酸カリウムを N 硫酸 1 L にとかす。

⑤ 水銀標準溶液：塩化第2水銀 0.1354 g を N 硫酸に溶かして 100 ml とし、さらに N 硫酸で 100 倍に希釈して標準溶液とする。

$$\text{標準溶液 } 1\text{ ml} = 0.01\text{ mg Hg}$$

2) 試験溶液の調製

① 流量の調節：グラスフィルター 2 G つきの吸収管に水 10 ml を入れ、Fig. 1 のように連結して、吸収管を通る吸引空気量をほぼ 0.5 L/分 に、総吸引速度を正確に $V_2\text{ L/分}$ なるように流量調節バルブ (T) とコック (P) を調節する。

② 試料ガスの採取：流量調節に用いた吸収管の水をすて、洗ったのち吸収液 10 ml を入れて再び Fig. 1 のように連結し、所要量の試料ガスを吸引して試験溶液とする。

3) 定量操作

試験溶液 10 ml 、吸収液 10 ml および吸収液 10 ml に水銀標準溶液 1 ml を加えたものをそれぞれ分液ロートにとり、これに塩酸ヒドロキシラミン溶液 1 ml を加えてふりまぜたのち、 6 N 酢酸 1 ml およびジチゾン溶液 10 ml ずつを加えてふりまぜる。静置して下層のクロロホルム層を取り、吸光度を測定して A 、 A_0 および A_s とする (波長 $610\text{ m}\mu$)。

求める水銀蒸気濃度 C (mg/m^3) は次式から算出される。

$$C = 10 \times (A_0 - A) / (A_0 - A_s) \times 1/V \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

ただし V は吸引空気量 (L)

4) ジチゾン法の考察

本法は衛生試験法取載の方法を実施に便利なように改めたもので、混色のままジチゾンの吸収極大点で測定する方法である。

検量線は Fig. 2 に示すように直線となる。

Fig. 2 Calibration curve.

実験結果

定量ガス連続発生法による理論値、ジチゾン法による定量値および検知管による定量値の3者の比較した結果は Table I のようである。

考察

1) 理論的水銀濃度、ジチゾン法による定量値および検知管による定量値の3者の比較。

3者の比較を Fig. 3 および 4 に示す。Fig. 3 は高濃度域、Fig. 4 は低濃度域である。

すなわち、高濃度域および低濃度域いずれにおいても、3者の値はよく一致している。

したがって北川式水銀検知管による測定値は十分に信頼におけるものと考えることができる。

またこの実験はジチゾン法の評価にも役立つものであるが、ジチゾン法もまた十分に信頼におけるものといえる。

Table I Comparison of mercury vapor concentrations calculated from vapor pressure, determined by detector tube (Kitagawa's) and dithizone method.

	calculated (C_0)	detector tube (C_1)		dithizone method (C_2)
		lot A	lot B	
Hg concn. (mg/m^3)	11.13	11.50*	11.30*	10.30
		11.50	11.50	11.70
		11.50	11.50	12.30
		10.50	11.30	11.50
		11.30	11.50	12.30
means		11.30	11.40	11.60
$C_n - C_0$		+ 0.17	+ 0.27	+ 0.47
Hg concn. (mg/m^3)	2.23	2.10*	2.00*	2.14
		2.00	2.30	2.34
		2.00	2.00	2.20
		2.00	2.00	1.94
		1.90	1.90	2.00
means		2.00	2.04	2.12
$C_n - C_0$		- 0.23	- 0.19	- 0.11
Hg concn. (mg/m^3) $C_n - C_0$	6.9	6.3 *	6.8 *	6.5
		- 0.6	- 0.1	- 0.4
Hg concn. (mg/m^3)	2.23	1.95**	2.00**	2.14
		2.00	2.30	2.34
		2.00	2.00	2.20
		2.00	2.00	1.94
		1.90	1.90	2.00
means		1.97	2.05	2.12
$C_n - C_0$		- 0.25	- 0.18	- 0.11
Hg concn. (mg/m^3) $C_n - C_0$	1.13	1.07	1.08	1.16
		- 0.06	- 0.05	+ 0.03
Hg concn. (mg/m^3)	0.32	0.35**	0.33**	0.38
		0.33	0.30	0.39
		0.33	0.32	0.38
		0.35	0.28	0.32
		0.30	0.23	0.40
means		0.33	0.32	0.38
$C_n - C_0$		+ 0.01	0	+ 0.06

* pump stroke NO. = 1

** pump stroke NO. = 5

Fig. 3 Comparison of Hg concn. calculated from vapor pressure, determined by detector tube and dithizone method.

Fig. 4 Comparison of Hg concn. calculated from vapor pressure, determined by detector tube and dithizone method.

2) ジチゾン法と検知管法の再現性

ジチゾン法および検知管法で同一濃度の試料についてくり返し実験を行なった場合の再現性は Table II に示すようであった。

すなわち、両者の再現性にはほとんど差がみられない。

Table. II Reproducibility.

		detector tube method		dithizone method
		lot A	lot B	
means	$\bar{x}$	11.3	11.4	11.6
standard deviations	σ	0.44	0.11	0.52
$\sigma/\bar{x} \times 100$		3.9	0.96	4.5
means	$\bar{x}$	2.0	2.0	2.1
standard deviations	σ	0.07	0.16	0.16
$\sigma/\bar{x} \times 100$		3.5	8.0	7.5
means	$\bar{x}$	1.97	2.00	2.13
standard deviations	σ	0.04	0.14	0.16
$\sigma/\bar{x} \times 100$		2.0	6.8	7.5
means	$\bar{x}$	0.33	0.32	0.38
standard deviations	σ	0.02	0.02	0.03
$\sigma/\bar{x} \times 100$		6.07	6.20	7.90

3) 検知管の製造ロットによる測定値の差。

製造ロットの異なる検知管2種について測定値の比較を行なった結果を Fig. 5, 6 に示す。

Fig. 5 は高濃度域, Fig. 6 は低濃度域であるがいずれも関係直線は 45° の線を通り, 両者がよく一致する結果を得た。

Fig. 5 Comparison of results determined by dissimilar two lot NO. of detector tubes.

Fig. 6 Comparison of results determined by dissimilar two lot No. of detector tubes.

むすび

1) 物質の蒸気圧を利用して、一定濃度のガスを連続的に発生する装置（定濃度ガス連続発生装置）を考案作製し、水銀の試料ガス調製に用いた。

2) 検知管の正確性の検定には、蒸気圧から計算される理論値、標準分析法としてジチゾン法による定量値および検知管による定量値の3者の比較を行なうことにした。

3) 同時に検知管法の再現性の検定を行なった。

4) 検知管の製造ロットによる測定値の変動が考えられるので、2)の試験には製造ロットの異なる2種類の検知管を用いて行なった。

5) 北川式水銀検知管を対象として、以上の検定方法により、検定を行ない、この検定法が妥当であることを確めた。

文 献

- 1) 日本薬学会編“衛生試験法”金原出版, P. 627 (1957).