

気体に関わる重要事項

渡辺征夫 (諏訪いなか舎 代表)

気体の状態方程式

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{--- (1)}$$

$$V = n \cdot R \cdot (T/P) \quad \text{--- (2)}$$

ここで, n ; その気体の量 (mol), R ; 気体定数 = 8.31 [J/(K·mol)],
 V ; 気体の占める体積 (m^3), T ; 温度 (K, Kelvin), P ; 圧力 (Pa, Pascal)

気体の運動エネルギー的な見方

圧力; 気体の熱運動が面に及ぼす力 $\rightarrow Pa : N \text{ (Newton) } / m^2$

$P \cdot V \rightarrow N/m^2 \times m^3 = N \cdot m = J \text{ (Joule)}$; 仕事量 = エネルギー

温度の実像; 熱量 (Q) / 熱容量 = $Q \text{ (Joule)} / (\text{体積} \cdot C_v)$

C_v ; 定積比熱

すなわち, (1) 式の両辺は, それぞれ, 仕事量 (Joule) を示していることになる。

濃度換算

①一定の体積や重量に含まれる量 \leftrightarrow ②混合比率

$$A = a \cdot M (273.15/22.414) / T \cdot P / 1013 = 0.012 \cdot a \cdot M \cdot P / T$$

圧力を 1 気圧と見なせるとき; $\approx 12.2 \cdot a \cdot M / T$

ここで, A ; mg/m^3 表示の濃度, a ; ppm 表示の濃度

M ; その汚染化合物の分子量, T ; 温度 (ケルビン), P ; 圧力 (パスカル)

今回の講演とガス分析に関する基礎的な資料

渡辺 関係

- 1) 渡辺征夫, 環境汚染分析法 8 [微量ガス, 炭化水素], 大日本図書, 1973.
- 2) 渡辺征夫, 大喜多敏一, 鈴木武夫, 環境大気中のガスクロマトグラム上に見られる日中に存在し夜間に消滅するピークについて, 大気汚染研究, 8 (5), 729-737, 1973.
- 3) 渡辺征夫, 採気びんによる特定期間の平均的試料ガス採取法, 日本分析化学会講演要旨集 [第 28 年会], p.722, 1979.
- 4) Ikuo Watanabe, Integrated Air Sampling Technique Using a Glass Syringe, Environmental Technology Letters, 7, 115-118, 1986.
- 5) 渡辺征夫, 気体試料の保存中の成分変化, 公害と対策, 24 (11), 47-63, 1988.

気体やガス分析に係わる基礎的事項に関わる書籍

松井明夫, 瓦斯分析法, 丸善, 1946.

水池 敦, ガス分析 [分析化学講座, 7-B], 共立出版, 1957.

荒木 峻, ガス分析 [基礎分析化学講座 10], 共立出版, 1966.

H.Melville, B.G.Gowenlock (田中邦三, 安盛岩雄 訳), 気体反応実験法, 培風館, 1967.

三宅泰雄, 空気試験法, 地人書館, 1968.

左右田礼典, 大気分析におけるサンプリングーII (ガス), 講談社, 1970.

西川 勝, 気体分子運動論 [化学 One Point 4], 共立出版, 1983.

谷崎義衛, 気体の話 [化学の話シリーズ 4], 培風館, 1983.

G.O.Nelson, Gas Mixture; Preparation and Control, Lewis Pub., 1992

2011. 06. 17 ***.

気体サンプリング手法の概要と 注意点

元 国立保健医療科学院 (国立公衆衛生院)
埼玉工業大学 非常勤講師
渡辺 征夫
[第311回, GC研究会. 2011.06.17]

気体の特性

高度0m付近の乾燥空気密度; 約1.3g/L。
液体空気の密度; 約1g/mL。
気体では、分子の密集度合いが液体の約1/1000で、分子は自由に飛び回っている。
分子の化学的な性格はよりも、粒子としての振る舞いとなり、一律に扱えるようになる。
→ 理想気体

分子の運動による 壁衝突と発熱

→「分子の数と速度が問題」

●図23 ボイルの法則
●図24 シャルルの法則

気体の状態方程式

■ $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ (1)
■ $V = n \cdot R \cdot (T/P)$ (2)

ここで、n; 気体の量(mol), R; 気体定数=8.31[J/(K·mol)], V; 気体の体積(m³), T; 温度(K, Kelvin), P; 圧力(Pa, Pascal)

圧力&温度と、運動エネルギーの関係

圧力: 気体の熱運動が面に及ぼす力 → Pa: N(Newton)/m²
 $P \cdot V \rightarrow N/m^2 \times m^3 = N \cdot m = J(\text{Joule})$; 仕事量=エネルギー
 温度の実態: 熱量(Q)/熱容量=Q/(体積·Cv)
 ここで、Cv; 定積比熱
 すなわち、(1)式の両辺は、それぞれ仕事量(Joule)。いずれも気体分子の運動エネルギーに基づくことを示している。

濃度換算

①一定の体積や重量に含まれる量(例: mg/m³)
 ②混合比率(例: ppm, %)
 両者①と②の換算の式:
 A; mg/m³表示の濃度, a; ppm表示の濃度

■ $A = a \cdot M(273.15/22.414)/T \cdot P/1013$
 ■ $A = 0.012 \cdot a \cdot M \cdot P/T$
 ■ 圧力を1気圧と見なせるとき; $A \approx 12.2 \cdot a \cdot M/T$

ここで、M; その汚染化合物の分子量,
 T; 温度(K,ケルビン), P; 圧力(hPa,ヘクトパスカル)

空気(排ガスを含む)中の水分

- 水分への「気遣い」は分析する際に不可欠
- ①水分子の存在で試料成分の容器面との相互作用が変化
- ②温度変化による水分凝縮→成分吸収
- ③検体濃縮時の流路閉鎖や吸着量減少
- ④水分量による検体空気の重量の変化
 ---などである。

ドルトンの分圧の法則

混合気体の全圧は、成分気体の分圧の和に等しい。
 湿度の高い空気は、重い or 軽い?

気体試料採取の概要

- 1 容器採取法
 - 1.1 注射筒 *
 - 1.2 バッグ *
 - 1.3 採気ビン *
 - 1.4 キャニスター (金属容器) 法
- 2 濃縮捕集法
 - 2.1 吸収液法
 - 2.2 フィルター捕集法
 - 2.3 深冷却捕集法
 - 2.4 吸着捕集法/加熱導入型
 - 2.5 吸着捕集法/溶媒抽出型

* 曝露式 (パッシブ) 採取法

7

容器採取法の概要

- 1 注射筒 (可変容器)
(ガスタイトシリンジ、マグナムシリンジなどを含む)
- 2 バッグ (可変容器)
フィルム材質: マイラー、テドラー (フッ化ビニル樹脂)、
テフロン (フッ素樹脂)
構造: 積層構造; ラミネイト化アルミニウムバッグ
(積層アルミ箔で遮光)、他
- 3 固定容器
材質: ガラス、ステンレス鋼 (内面処理)
構造: 2口; 採気ビン
1口; 真空ビン、キャニスター (金属容器)

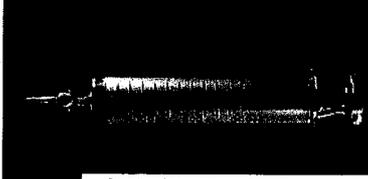
8

注射筒 (シリンジ)



ディスポーザブル型
(1952年米国にて製造開始)

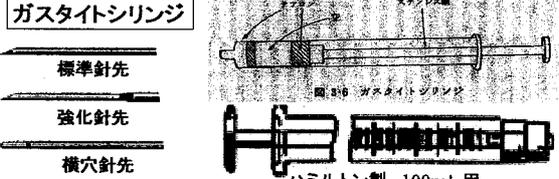
各部の名称
外筒 (筒) = barrel
内筒 (押し) = plunger
注射針 = Syringe needle



一般型 (ガラス製, 10 & 20 mL)

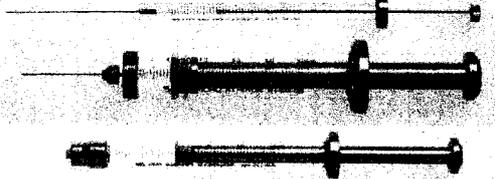
一般型 (ガラス製コック付き, 300 mL)

ガスタイトシリンジ



標準針先
強化針先
横穴針先

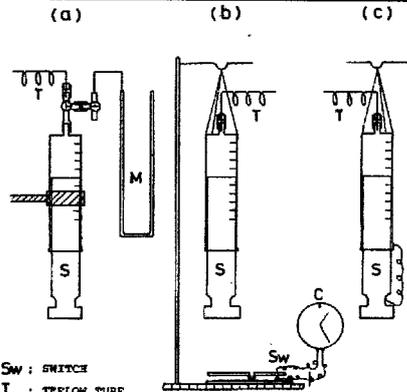
ハミルトン製, 100mL用



イトー製, 0.25~25mL

10

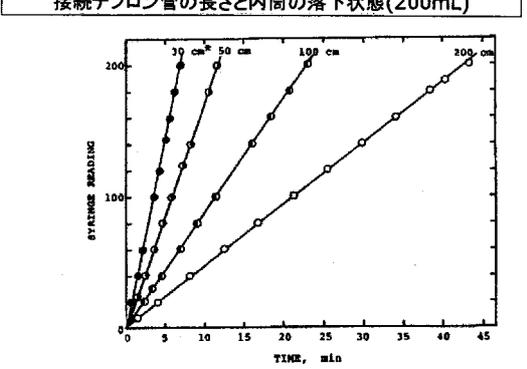
ガス平均化採取法
注射筒方式



C: ELECTRIC CLOCK SW: SWITCH
M: WATER MANOMETER T: TEFLON TUBE
S: SYRINGE

11

接続テフロン管の長さとお筒の落下状態 (200mL)



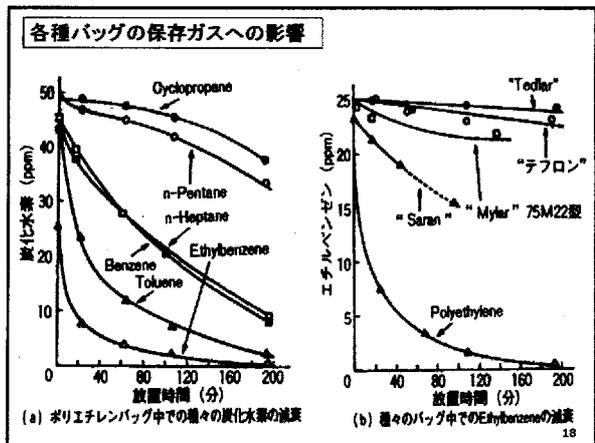
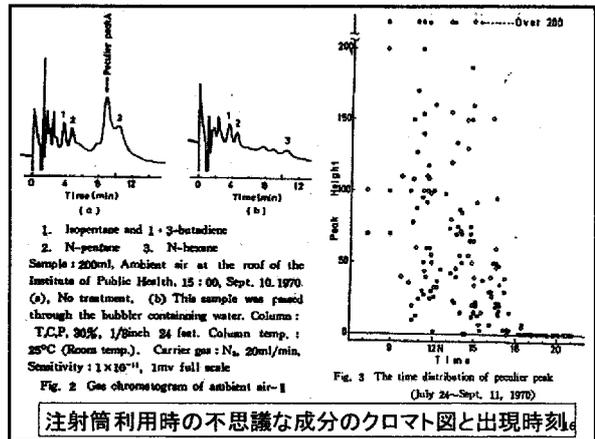
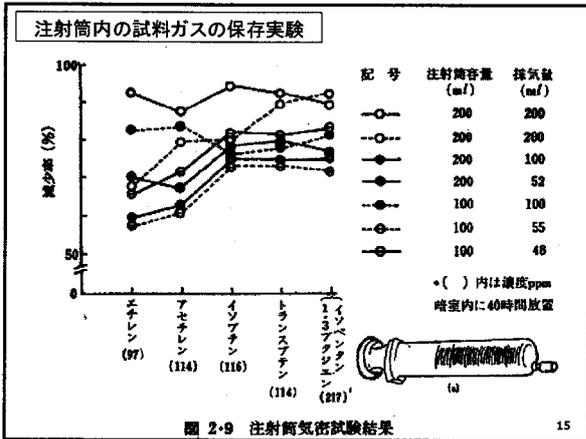
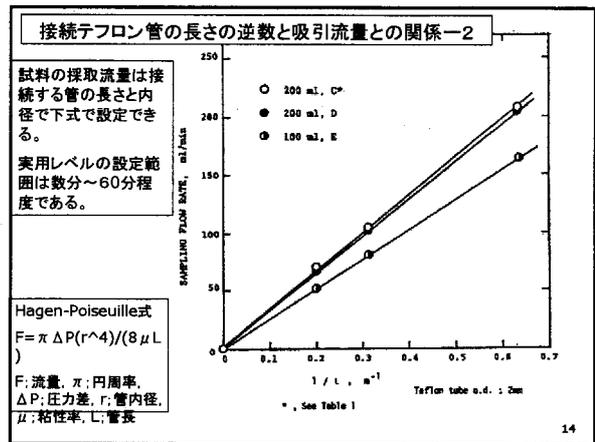
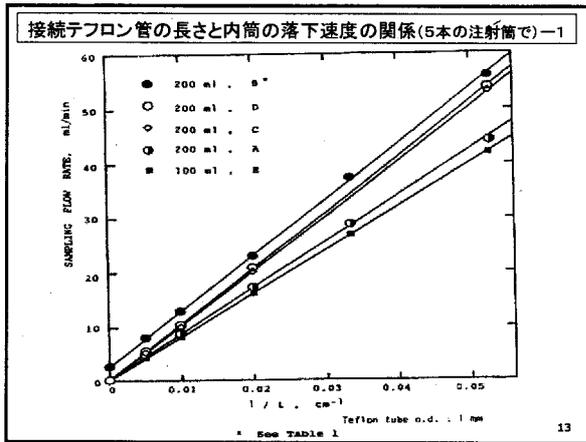
SYRINGE READING

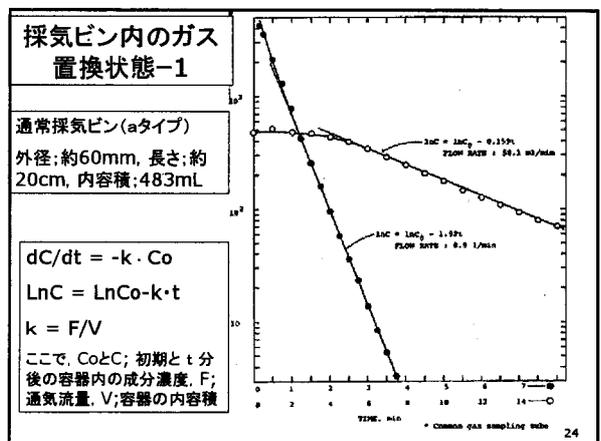
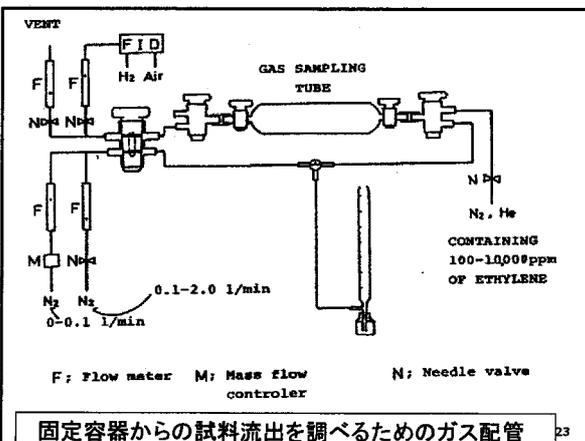
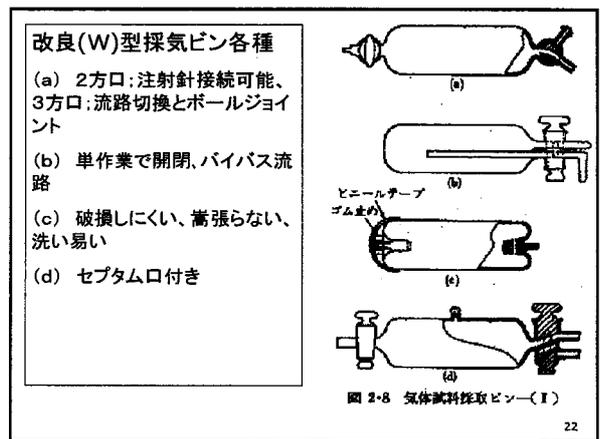
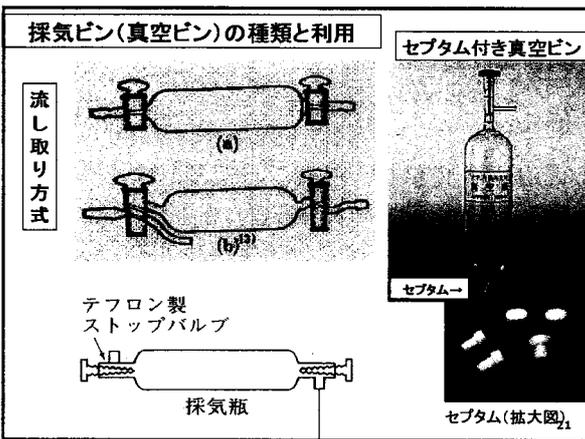
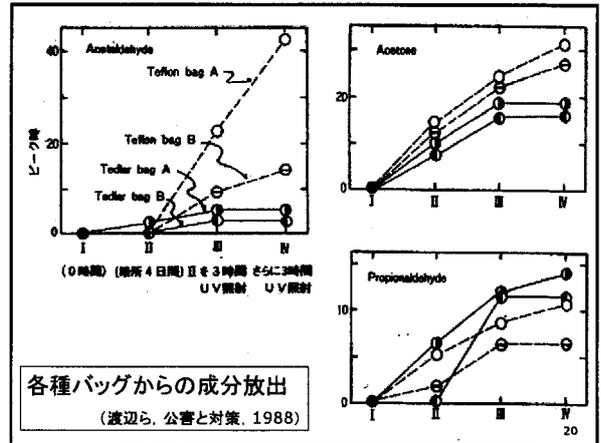
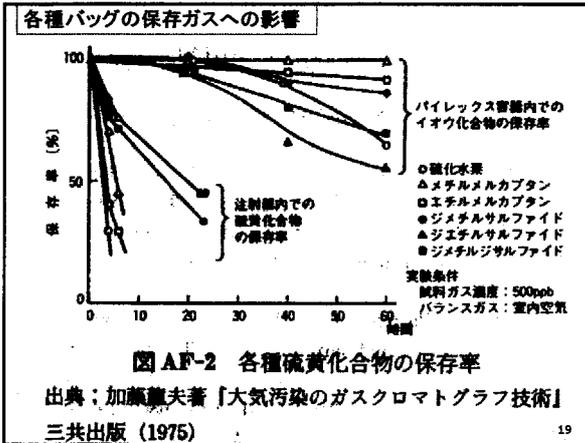
TIME, min

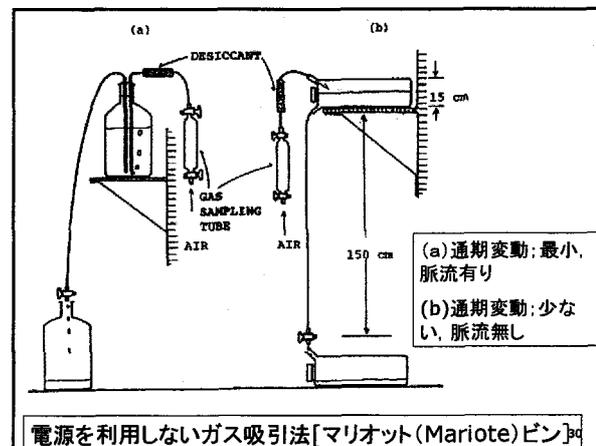
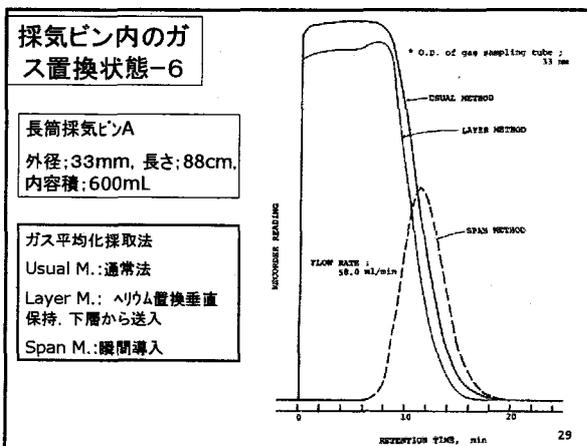
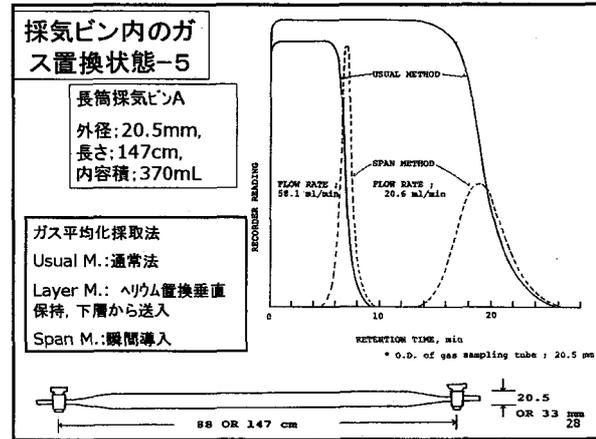
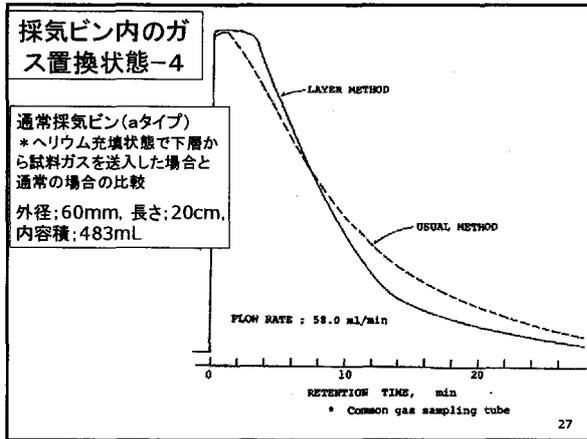
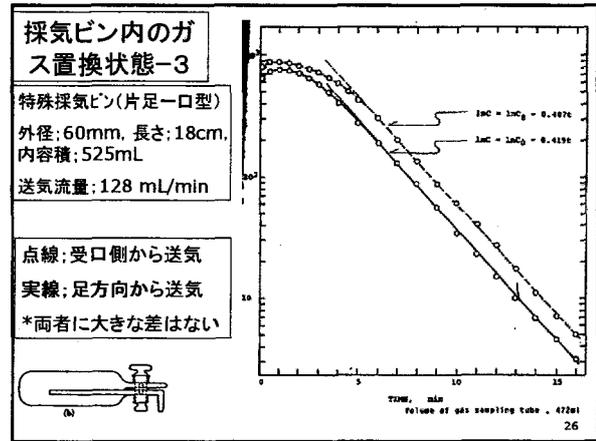
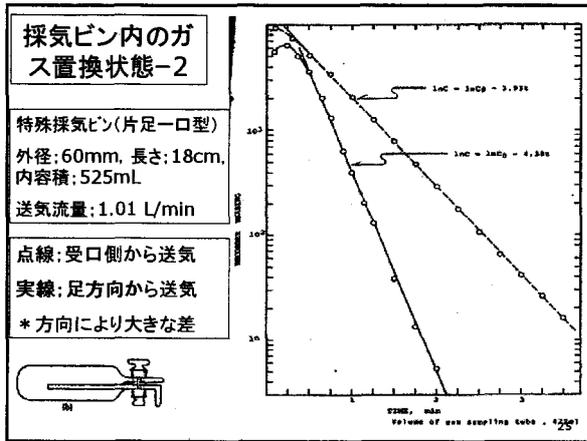
*. Teflon tube (o.d. 1mm) length 内径: 0.528mm

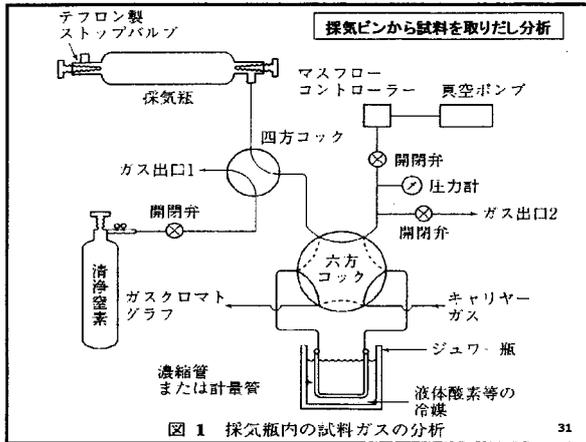
Fig. 2 Syringe reading vs. time

12









採気ビン法利用のまとめ

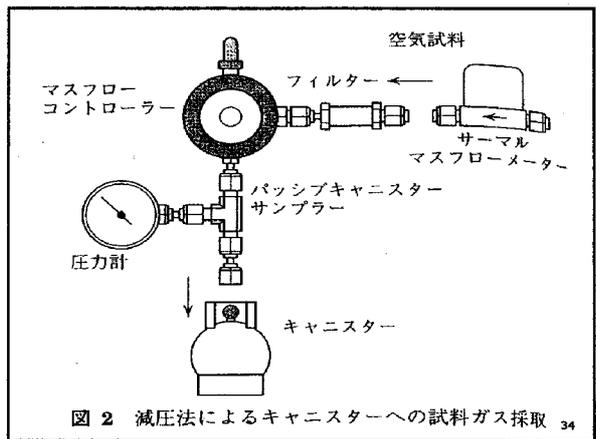
- 1) 容器の種類
- 2) 容器の洗浄
- 3) 試料ガス採取法
 - 「真空ビン」, 内部ガス置換法(流し取り法)

$$\ln(C) = \ln(C_0) - (F/V) \cdot t \quad \text{-----(1)}$$
 ここで, C_0 : 最初の成分濃度, F : 交換ガスの流量, V : 採気ビン容積, t : 経過時間.
 - ビン容積; 1L, 流量; 1 L/min とすれば, 残留率は0.69分で50%, 2.3分で10%, 4.6分で1%ビン容積の10倍量の交換ガスが流れた時の残量; 1/2026
- 4) 試料ガス導入法
 - セプタム口からガス引き抜き, 清浄ガス希釈/置換

$$C = C' \cdot (V + \Delta S + S) / (V + \Delta S) \quad \text{-----(2)}$$
 - 閉鎖流路引き抜き法, 加熱取り出し法

3 キャニスター (金属容器)法

- 1) 容器の種類
 - 現在, 市販されているキャニスター には,
 - ①電解研磨型; ステンレス-316Lの内面を電解研磨処理で鏡面状態
 - ②SUMMA(スマ)型; 内面を純粋のクロム-ニッケル酸化物膜でコーティング
 - ③SilcoCanTM(シッコオースキャン)型; 内面をフューズドシリカ薄膜コーティング
- 2) 容器・流路の洗浄
 - 容器を真空に引く → 加温ゼロガスで満たす → 繰り返す
 - 加温, 容器への清浄水(6L容器で100-200 μ L)の注入
 - 高濃度試料で容器が汚染の除去; なかなか困難
 - 対象ごとの使分け, 使用履歴を整理, 自動分析システムの利用
- 3) 試料ガス採取法
 - 減圧法と加圧法の2種類
 - 減圧法(バッシブ方式とも称される); 容器内の圧力が70~80kPa
 - 容量6Lで吸引流量を3mL/min*24時間採取(終了時の内圧; 大気圧の72%)
 - 加圧法; 最大; 200kPa(2気圧)程度の加圧状態まで
 - 加圧法の適用事例として;
 - 例; 容量6Lのキャニスター, 流量8mL/min, 24時間採取; 1.92気圧
- 3) 試料ガス取り出し法
 - 加圧法; 開閉弁を開けるだけ
 - 減圧法; 採気ビンと同じ方法, 専用装置



シリコカン型キャニスター;

右図のようなシリコスティール不活性化技術によって高度に電解研磨したキャニスター内部金属表面に熔融シリカを化学結合し, さらにその表面を化学的に不活性化したもの。シリコスティールは不活性ガス下では400℃まで, 空気や酸素ガス下では250℃まで安定です。このためシリコカンキャニスター内部はヒューズドシリカキャピラリーGCカラムと同等の不活性状態を維持して極性および活性化合物の吸着を防止できる。

図 3 加圧法によるキャニスターへの試料ガス採取

