

32. 事業所等における芳香族化合物の連続監視技術に関する研究

担当機関 経済産業省 独立行政法人 産業技術総合研究所 野田和俊

分野 大気

研究期間 平成13年度～14年度

研究予算総額 54,087千円

研究の背景と目的

ベンゼンを代表とする芳香族化合物による環境汚染が依然として進行しており、有害大気汚染物質モニタリング調査でも全国の約25%の測定地点で環境基準を超えている。そこで、工場等からの発生源対策として、まず排出実態を把握し、その対策を行うことが急務となっている。本研究では、ベンゼン等芳香族化合物を選択的かつ環境基準レベルの濃度を高感度に連続監視ができる簡易測定装置の開発を目的として研究を行った。

本目的を達成するために、今回はベンゼンガス等の微量な濃度変化を検出可能にする新たな共振型圧電素子(水晶振動子)とそれを組み込んだ測定装置の開発を行った。ここでは、水晶振動子によるベンゼンガスの直接検出の難しさを克服し、ベンゼン等芳香族化合物を酸化分解する触媒反応系と、そこで生成された物質を効率よく検出するための素子を新たに開発することで、従来法をはるかに凌ぐ、より簡便かつ高感度な検出法を考案した。研究開発を行う上で、ベンゼンガス濃度の環境基準値である $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ (約1ppb)が可能なことを、最終的な測定濃度感度の目標とした。

研究の成果

公定法による測定

地方自治体などが大気環境の定期的な測定を行う場合、公定法に基づき測定を行っている。使用する測定機器は、主にガスクロマトグラフ-質量分析装置(GC-MS)を使用している。ベンゼンのように、環境基準値が $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ (約1ppb程度)という非常に低濃度を測定する場合は、この装置にさらに濃縮装置を付加し、試料ガスを濃縮して使用する。公定法の場合、一般的に、大気中の試料サンプリングはキャニスターを利用し、定点測定の場合は一定流量で24時間サンプリングを行う。その後、このキャニスターを分析室等に持ち帰り、上記のGC-MSで分析しデータを取得するのが一般的な流れである。その他、現場での瞬間値を測定することも必要に応じて行っている。この場合は、サンプリングしたい箇所で、キャニスターのバルブを開閉することによって(約30秒～1分間程度)、試料をサンプリングする。その後の分析は、定点測定と同様である。

以上から、公定法を利用すると、サンプリングに24時間、GC-MS分析に約2～4時間を要し、早くても26時間経過以降にガス濃度値を知ることになるため、排出実態をリアルタイムで把握することが難しい状況である。また、サンプリングガス濃縮装置や液体窒素等の準備も必要であり、時間と手間を要する構成である。

実際に公定法に基づき石油化学工場等付近の大気環境の現場調査を行ったところ、変動が大きいことが分かった。さらに、一般環境の測定地点で最も低い測定値の場合で約 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.3ppb)を若干下回る値であり、ほとんどゼロの値ではないことが分かった。環境基準値が $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ (約1ppb程度)であることを考えると、開発する装置には1ppb程度の分解能が必要なことが分かった。さらに、大気中からベースライン(ゼロ点)を求める場合は、測定対象ガスを除去するために薬剤などを使用する必要があることが分かった。図1に測定現場の一例と分析装置の一例を示す。また、図2に測定データの一例を示す。

測定原理

水晶振動子を利用したガス測定の動作原理について簡単に説明する。QCM(Quartz Crystal Microbalance)に

よる微量天秤は、Sauerbreyの発見した、水晶振動子電極の質量変化と基本振動数の変化との関係式に基づいている。この原理を利用して、質量測定や微量成分の定量分析などへの応用が各方面で進められている。図3にその測定原理を示す。ここでは、水晶振動子表面上に物質が吸着する(Δm)と、その基本振動数は比例的に減少(Δf)する現象を利用している。例えば、基本周波数9MHzの水晶振動子に物質が均一に吸着したとすれば、質量1ngの吸着により振動数は約1Hz変化する。このことから、10ng程度の超微量変化は十分計測可能であるため、本法をベンゼン等芳香族化合物の測定に応用した。

検知薬剤と電極反応を利用した測定法の開発

一般的に水晶振動子によるガス測定の場合、選択的に吸脱着反応する検知膜、例えば脂質膜などを用いてガスを検知することが知られている。ただし、脂質膜などの検知膜を用いた場合、特に湿度など環境の影響を受けやすく、その補正を行わなくてはならなくなる。特に、環境基準を測定するような環境では、この補正が必ず必要になると考えられ、機器構成が複雑になることが考えられた。

ところで、一般的に利用されているガス検知管では、ベンゼンを代表とする芳香族化合物はガスの状態そのままでは直接薬剤と反応しないため、薬剤の直前に分解反応剤(五酸化ヨウ素等から構成)を使用している。この薬剤によって、ベンゼンガスが五酸化ヨウ素と反応し、ヨウ素(I_2)を生成発生し、薬剤が着色変化する反応を利用して測定を行っている。そこで、ガス検知管の分解薬剤、原理をQCMにも応用し、ベンゼンを直接測定するのではなく、 I_2 等に変換して検知する方法を検討した。図4にその基本構成を示す。

実験構成

分解薬剤とQCMを組み合わせた測定手法を開発するため、図5に示すような構成で実験を行った。主な構成は、ガス供給部、検知素子試験部、測定データ計測部から成り立っている。ガス供給部は、標準試料ガス(窒素バランス100ppb)とベースガス(高純度窒素ガス、99.99995%以上)を任意の時間間隔で自動的に切り替え、交互に検知素子試験部に供給する構造である。検知素子試験部は恒温実験槽内に設置し、環境試験を実施可能である。検知部から得られた信号は、測定データ計測部において測定周波数、標準ガス(ゼロガス)との差分変化等周波数データを、実験時間経過に伴う変化量として表示し、PC等で記録した。基本的な実験行程では、任意のガス濃度に設定した試料ガスを指定した時間中供給し、各素子の最大変化量およびその際の応答特性について測定を行った。

最適な電極素子の調査

今回の水晶振動子を利用した検知手法は、ベンゼンガスを分解する五酸化ヨウ素を主成分とする薬剤との反応により生成されるヨウ素を検出して、ベンゼンを測定するものである。ここで、この生成されたヨウ素を選択的かつ高感度に水晶振動子電極表面で検知する新たな原理、つまり I_2 の高い反応性を利用して、脂質膜等検知膜を使用することなく、電極材料と直接反応させ検知する手法を新たに考案した。この手法の特長として、従来の素子製造工程によって生産された素子に特別な加工を施すことなく、そのまま使用できるメリットがある。また、それに伴い安いコストで検知素子を製造できる可能性が高いことが分かった。

そこで、市販されている金や銀などの各種電極材料の水晶振動子素子を利用して実験を行った。その結果、銀を電極とした素子が最も変化量が大きいことが分かった。この理由として、ヨウ素が、今回調査した各種電極金属の中で、最も銀と反応しやすい化学特性であることが考えられる。

ベンゼンに対する検知特性

以上の結果から、銀電極素子を利用して、各種ベンゼンガス濃度に対する周波数変化について調査を行った。ベンゼンガス濃度範囲は10ppb、100ppbで、流量は100ml/minで行った。また、素子の基本周波数は9MHzである。図6に、今回使用した分解薬剤および水晶振動子銀電極素子の一例を示す。また、ガス濃度と周波数変化の関係を表1に示す。この実験結果から、ガス濃度と水晶振動子共振周波数変化の間には正の相関関係が成り立つことが分かった。分解薬剤の条件としては、温度範囲30°C、使用する薬剤量0.1gが最適であることが分かった。その場合のガス流量としては、100ml/minで分解時間5~10分である。

次に、さらなる高感度化について検討を行った。ここでは、QCMの基本原理式から、基本共振周波数の違いによる高感度化を検討した。つまり、AT-Cutタイプの銀電極水晶振動子の基本発振周波数について、9~30MHzの範囲で、ヨウ素検出能力を評価した。その結果、基本発振周波数が高くなるほど大きな周波数変化が観察されたが、温度などの環境の影響を受けやすく、安定した出力は難しいことが分かった。そこで、現場環境下において大気環境基準程度の低濃度測定を行う場合を考慮すると、安定かつ取り扱い容易な9MHzの素子の利用が最適であると考えられる。

以上の結果より、ベンゼン分解反応系(前処理)と生成ヨウ素検出系(銀電極)とを組み合わせた新たな測定手法を構築した。この手法により、環境温度30°C、基本周波数9MHz、電極面積約0.2cm²、薬剤量0.1g、通過流量100ml/minの条件の場合、測定開始10分後の周波数変化測定値で約-370Hz程度であった。この結果から、本測定手法の分解能は約3.7Hz/ppb(約0.8μg/m³)で、環境基準レベルを測定可能なことが示された。

実用化への技術的成果

以上の実験結果から、分解薬剤と水晶振動子を組み合わせた新たな測定手法によって環境基準レベルの測定が可能になったが、この手法を現場で適用可能な簡易計測へと発展させる目的で、電池駆動可能な測定器を開発した。本測定器はデジタル信号出力が可能であり、容易にコンピュータやPDA等に接続してデータ記録が可能である。現場測定の際は、あらかじめ標準ガスなどを利用して基本的な測定条件(吸引量、温度、薬剤量等)ごとに検量線を求め、発振周波数変化-ガス濃度変化の換算表を定めておく。その後、実際の測定では、本測定器に銀電極素子と分解薬剤を設置し、市販のガス吸引装置等を利用して、測定時間5~15分程度(吸引量、環境温度等によって異なる)で、測定終了後直ちに測定器または小型PC(換算表)によってガス濃度を直読できる。さらに、素子や分解薬剤は現場で簡単に交換できるため、迅速かつ簡便に使用することが可能となる。

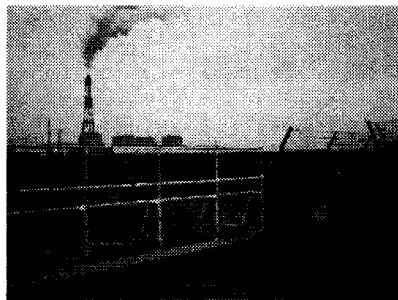
以上から、事業所等における芳香族化合物の排出実態を連続的に監視し、また、その対策を行う上で今回研究開発した新たな測定手法が有効に利用することが可能になった。本研究で設定した研究目標である、ベンゼン等芳香族化合物を選択的に、かつ環境基準レベルの濃度を高感度で連続監視できる簡易測定装置の開発を目的として研究を行った結果、開発した水晶振動子、分解薬剤、小型の測定器を利用することによってベンゼンガス濃度の環境基準値である3μg/m³(約1ppb)が測定可能となり、その目標をほぼ達成する結果が得られた。

研究のまとめ

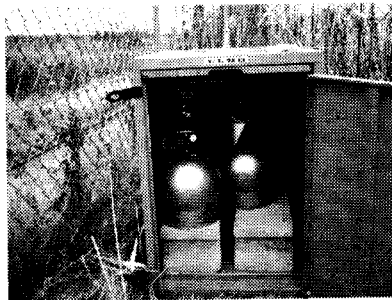
水晶振動子と分解薬剤を組み合わせた新しい測定法を開発した。この原理は、分解薬剤として五酸化ヨウ素を利用し、そこで生成されたヨウ素を効率よく高感度に検出する方法として、ヨウ素と電極材料を直接反応させて検知するものである。この中で、反応に利用する水晶振動子の電極材料として、銀電極素子を新たに考案した。特長として、電極素子をそのままの状態で使用でき、コスト的に安価になることを明らかにした。分解薬剤として使用する五酸化ヨウ素を主成分とする薬剤の最適な条件として、温度条件30°C、薬剤量0.1g、ガス通過流量100ml/min、分解時間5~10分であることを明らかにした。さらに、環境基準程度の低濃度を測定するには、安定した出力で取り扱いが容易な9MHzの素子が最適であることも明らかにした。銀電極と分解薬剤を組み合わせた、新たな測定手法によるベンゼンガス測定の結果、ベンゼン100ppb(窒素バランス)の標準ガスを使用した場合、環境温度30°C、基本周波数9MHz、電極面積約0.2cm²、薬剤量0.1gを使用することによって、約0.27ppb/Hz(約0.8μg/m³)の感度であることが分かり、環境基準レベルを測定可能なことが示された。

これらの技術は、水晶振動子を製造開発している北斗電工(株)、分解薬剤を製造開発している(株)ガステックなどと共同で研究開発した技術内容を含んでおり、特許出願中のものがある。今後、実用的な利用者が増加することにより、更に、測定感度の精度等のブラッシュアップへの展開が図られ、一般的な簡易測定法として普及される可能性を含んでいる。

これらの研究成果は、従来の公定法による測定と比較して、測定時間、コストとも概ね約1/10以下となり、測定回数が増加するほどコスト削減量が増加し、また現場状況の把握もしやすくなるため、環境対策実施も容易になり、その技術的社会的効果は大きいものと考えている。



(a) 試料サンプリングの一例(定点測定)



(b) サンプリングキャニスターの一例(定点測定)



(c) 試料サンプリングの一例(瞬間値測定)



(d) 分析室(GC-MS)の一例

図1 現場計測の一例と分析装置の一例

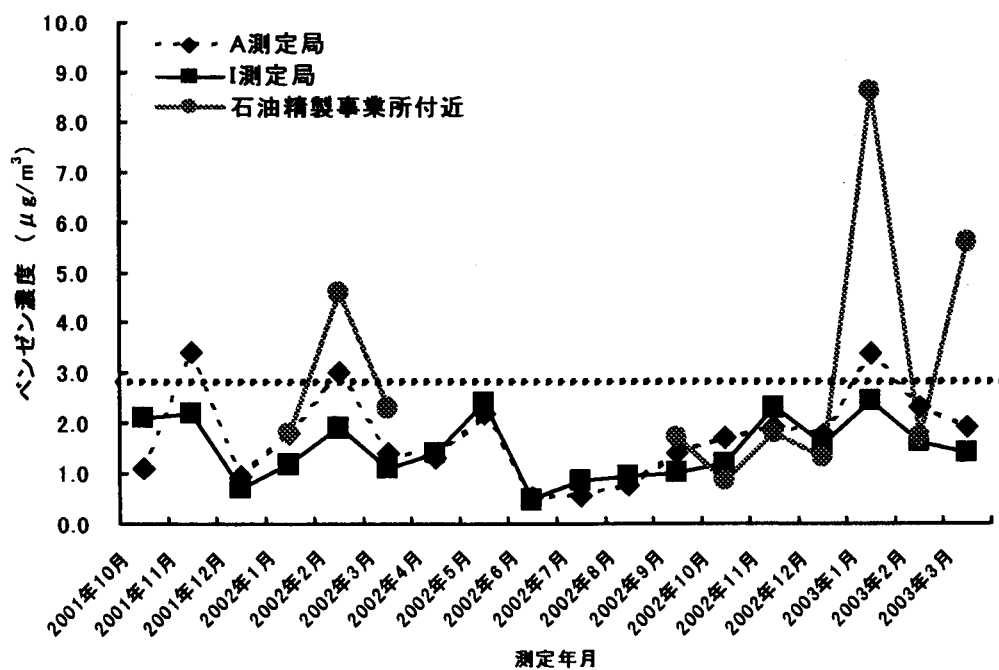


図2 現場測定データの一例 (公定法による測定)

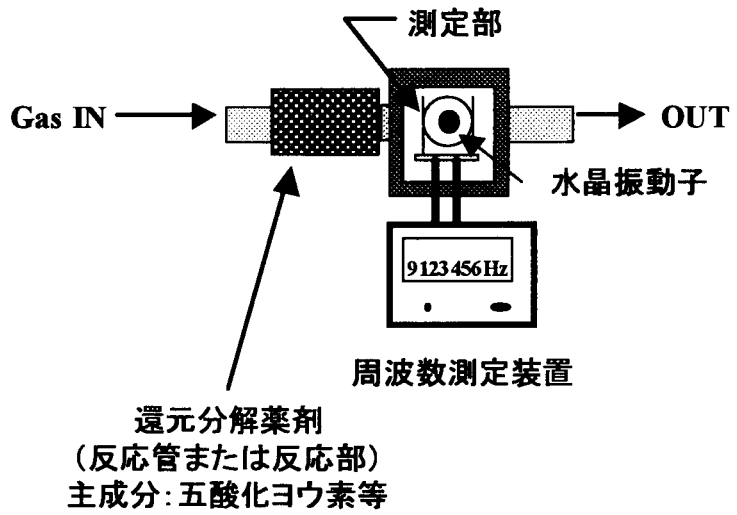
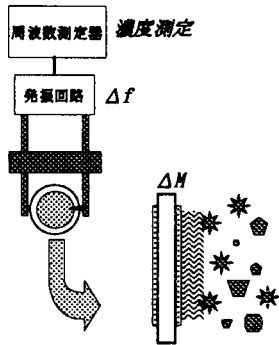


図3 測定原理

図4 検知薬剤と電極反応を利用した測定構成

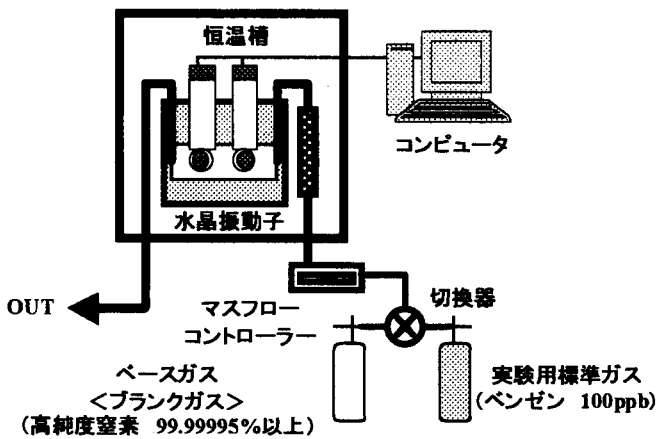


図5 実験構成

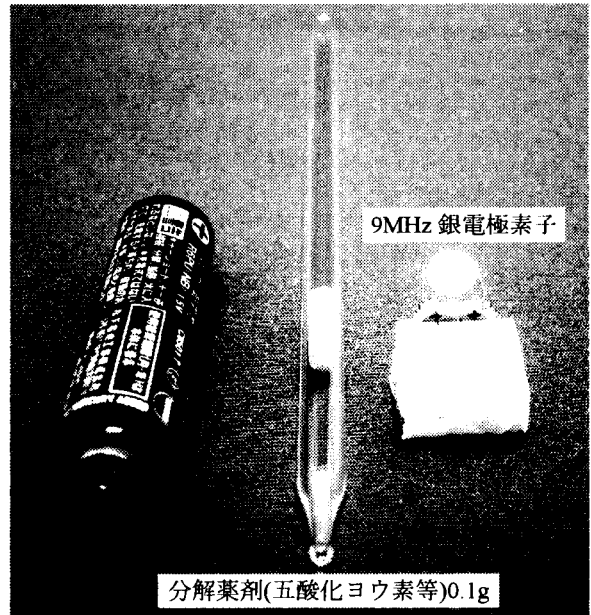


図6 分解薬剤と水晶振動子銀電極素子の一例

表1 銀電極材料を使用した場合の各ガス濃度における周波数変化の一例

ベンゼンガス濃度	10ppb	100ppb
周波数変化 Δf (Hz)	47	370

研究発表

発表題名	掲載法/学会等	発表年月	発表者
(誌上発表、Proceeding) ・The Simple Monitoring Method of Volatile Organic Compounds Using Quartz Crystal Microbalance Type Sensor	THE 19th SENSOR SYMPOSIUM	H14.5	長縄竜一、野田和俊、田尾博明
・Amylose-based imprinted polymers having stimuli-responsiveness	Second international workshop on molecularly imprinted polymers	H14.9	兼清泰正、長縄竜一、田尾博明
・The Simple Monitoring Method of Benzene Using Quartz Crystal Microbalance Type Sensor	SICE Annual Conference 2003	H15.8	野田和俊、長縄竜一、田尾博明
(口頭発表) ・QCMによる有害化学物質の検出法	水晶振動子センサー技術セミナー 東北分析科学技術交流会	H13.11	長縄竜一
・水晶振動子センサを用いた揮発性環境試料の簡易分析法	電気学会センサ・マイクロマシンと応用システムシンポジウム	H14.5	長縄竜一、野田和俊、田尾博明
・水晶振動子と酸化剤を利用したガス測定法の開発	資源・素材 2002年秋季大会	H14.9	野田和俊、長縄竜一、内田勝秀、松延邦明
・検知膜を利用したQCMの検知特性	電気学会センサ・マイクロマシン準部門総合研究会	H14.11	野田和俊、長縄竜一
・ベンゼンの簡易測定法の開発	資源・素材 2003年秋季大会	H15.9	野田和俊、長縄竜一、田尾博明

工業所有権

特許等の名称	出願年月日	公告番号	公告期日	登録番号
水晶振動子電極材料との反応を利用したガス測定法	H14.9.18	(出願中)	(出願中)	特願 2002-271189 (出願番号)
化学物質の選択的吸着除去剤	H14.9.30	(出願中)	(出願中)	特願 2002-284677 (出願番号)
水晶振動子電極材料との反応を利用したガス測定法 (外国出願：米国)	H15.9.12	(出願中)	(出願中)	未確定