

小型拡散スクラバーによる硫黄化合物等
大気成分の測定に関する研究

2005 年 3 月

熊本大学大学院自然科学研究科

大平 慎一

学位論文要旨

氏 名 大平 慎一

論文題名 (外国語の場合には、その和訳を併記すること。)

小型拡散スクラバーによる硫黄化合物等大気成分の測定に関する研究

要旨 (注：2,000 字以内にまとめること。)

本論文は、大気中の微量成分を拡散スクラバーで捕集し、ppb オーダーの成分を連続的あるいは半連続的に測定できるシステムについてまとめたものである。これらのものはフィールドやオンサイト分析を目的としており、特に硫黄化合物を中心に種々の試みを行った。例えば、感度や時間分解能を上げるために有効な拡散スクラバーを得るか、また、拡散スクラバーを利用して多種の成分を識別同時定量することができないか、などの検討を行った。いくつかのシステムはフィールド分析に応用し、各種成分の経時変化を追跡したり、濃度のマッピングなどに成功した。以下に概要を述べる。

第 2 章では、内容積の小さな内管有効二重管型拡散スクラバーを用いた大気中の H_2S 、 CH_3SH 、 SO_2 の識別定量について述べている。Fluorescence mercuric acetate (FMA) は硫化物イオンとチオレートイオンのどちらとも反応し蛍光消光する。 H_2S や CH_3SH の両ガスは多孔性のメンブラン中を拡散通過し、吸収液に到達する。これに対し、固体電解質の膜を用いた場合、 H_2S もしくは S^{2-} のみがこの格子中を透過することがわかった。また、蛍光のクエンチングを利用した場合、感度を上げるため試薬濃度を低く抑えると測定範囲が狭くなってしまうという欠点があった。しかし、拡散スクラバーの特性をうまく利用し、長短二種のスクラバーを直列に接続し、高い感度と広いダイナミックレンジの両方を達成した。これらに SO_2 の測定系を組み合わせた全自動システムにより、浄化槽のヘッドスペースや阿蘇山火口周辺でのフィールドテスト、阿蘇火山博物館、熊本大学内での長期にわたる連続測定を行った。

第 3 章では、メンブランチューブの物理的性質をうまく利用し、ガスの捕集と光路長の長い吸光度検出セルを一体化したデバイスを考案した。テフロンやポリプロピレンの多孔性チューブ内を水で満たすと、これらの膜が waveguide として働き、水溶液中を光が効率よく透過することがわかった。しかもこ

これらの素材はよいガス透過性を示すので、大気成分を捕集しながら吸光度を測定することが可能となった。しかも光を比較的よく透過するのでセルを細く長くすることができる。感度は、ストップフロー法ではセル長 L に比例し、連続フロー法ではセル長 L の二乗に比例することを理論・実験の両面から確認した。このデバイスで NO_2 や O_3 の分析を行った。大気中の O_3 については紫外線吸収法による分析装置と同時に分析を行ったが、両者による値はよい一致を示した。

第4章では、平面型スクラバーによる SO_2 測定デバイスについて述べる。800 nL という極微量の吸収液から成る平面型の拡散スクラバーを開発し、かつこの中に導電率測定のエレクトードを一体化した。感度が吸収液層の厚みに反比例すること、また気相と液相との間に差圧を設けることでガスの溶解を促進できることなどを提唱した。90 秒間の吸収時間の場合 0.69 ppbv の検出限界を得た。また、阿蘇火山博物館において火山ガスの測定を行った。やはり同じ溶液導電率法による市販の装置に比べると、40 倍の時間分解能を示し、また硫酸塩粒子の影響も受けなかった。

第5章では、新しく提唱したマイクロチャネルスクラバーやそのシステムについて述べている。拡散スクラバーをマイクロチャネルで形成することでこれまでにない高い補正特性を得た。また、独自の手法で 7 μm の厚みの非常に薄いガス透過性膜をマイクロチャネルの上に形成することに成功した。透過膜の厚みと捕捉特性の関係についても議論した。さらにより特性を得るため、一本のマイクロチャネルではなく、ハニカム状にしたチャネルによるスクラバーを考案した。比較的広い面積でガスを捕らえることができ、またガスの捕捉特性はこれまで報告された中で最も高いものを示した。さらに、スクラバーのマイクロ化だけでなく、検出部も超小型のものを開発し、それと同時に送液システムや電源も含めて小型化した。これをマイクロガス分析システム (micro Gas Analysis System, μGAS) として提唱した。試薬の消費量もマイクロであり、環境を測るための環境に優しい分析システムを提供できるようになった。

Title : Measurement of atmospheric sulfur gases by means of miniature diffusion scrubbers

Name: Shin-Ichi Ohira

Abstract

This thesis is on new systems for continuous or semi-continuous determinations of atmospheric trace gases. Analyte gases are collected into absorbing solutions at miniature novel diffusion scrubbers, and then the highly concentrated analytes are measured using solid-state devices. The systems are suitable for on-site measurement in the fields. In my research, sulfur compounds were mainly measured at laboratory outside, Mt. Aso and so on.

Chapter 2 is concerning about discriminative determination of H_2S , CH_3SH and SO_2 using small annular diffusion scrubbers. Sulfide and thiolate, collected in the scrubber, reacts with fluorescein mercuric acetate (FMA) and quench the FMA fluorescence. Both H_2S and CH_3SH diffuse through the porous membrane to react with FMA. On the other hand, only H_2S permeate through a solid-electrolyte membrane, Nafion, and CH_3SH can not be detected in the Nafion system. Thus H_2S and CH_3SH at a headspace of septic tank are discriminatively determined.

When the measurement is carried out near the source, the instrument needs large dynamic range. The gas concentration is affected largely by source and wind conditions. However, the conventional method using quenching is lack in the dynamic range. To overcome this problem, short and long diffusion scrubbers are connected in series and fluorescence is measured at the outlet of the each scrubber. This system can detect 30 pptv and measurable range is up to 250 ppbv. Volcanic gases near the crater of Mt. Aso have been successfully measured by this instrument.

New principle for highly sensitive measurement of trace gas has been proposed. This is based on a liquid core waveguide in a porous membrane tube. A porous membrane tube made of polytetrafluoroethylene or polypropylene can act as waveguide for visible light.

Furthermore, analyte gas is collected into the liquid hold in the tube. The absorbance along the tube is measured by LEDs and a photodiode. The light pass length in the cell is very long and gas permeation rate of the tube is high, so that very high sensitivity is obtained in a short sampling/measurement. The sensitivity is proportional to the tube length, L in the stopped flow mode, and to the squares of tube length, L^2 in the continuous flow mode. This device was applied to determination of NO_2 and O_3 . In case of the O_3 determination, the cross check was taken with UV-method and the both instrument showed same trend.

The flat type scrubber for determination SO_2 is described in chapter 4. This device is comprised of an only 800 nL cell in which a microfabricated platinum electrode is placed for conductivity measurement. The sensitivity is inversely proportional to liquid layer thickness. The pressure difference between the liquid phase and gas phase promotes gas dissolution to absorbing solution. Limit of detection is 0.69 ppbv with 90 sec gas-collection. This device was tested at the Aso volcano museum. This system showed the 40 times better time resolution compared to the commercial instrument. The new system had no interference of sulfate salts.

Microchannel scrubber has been developed for superior performance and fieldable low cost device. This is described in chapter 5. Microchannel, which is 200 μm wide and 50 μm deep, is formed on a polydimethylsiloxane (PDMS) block. A gas permeable membrane, made of the same material as the block, is covered on the channel. A very thin membrane, 7 μm thick, is formed to obtain a good permeability. . Prototype microchannel scrubber is the single channel type. Second type is that microchannel is formed as a honeycomb in wider area. On the honeycomb channel, porous PTFE membrane is covered to form a scrubber. Not only the diffusion scrubber but also whole system included detector and liquid flow system has been downsized and integrated. This system is proposed as the micro gas analysis system, μGAS . Liquid consumptions low and μGAS is environmentally friendly system for environmental analysis.

小型拡散スクラバーによる硫黄化合物等大気成分の測定に関する研究

目 次

第1章	序 論	1
	参考文献	3
第2章	アニユラー型拡散スクラバーによる大気中硫黄化合物の識別定量	
2-1	緒 言	4
2-2	実 験	
2-2-1	試 薬	6
2-2-2	拡散スクラバー	6
2-2-3	蛍光検出器と導電率検出器	8
2-2-4	フローシステム	9
2-2-5	標準ガス発生システム	11
2-2-6	フィールドテスト及び公定法との比較	12
2-3	結果と考察	
2-3-1	FMA と H_2S , CH_3SH との反応	13
2-3-2	拡散スクラバーの構造	13
2-3-3	ガス捕捉率の温度影響とガス透過膜チューブ の選択	15
2-3-4	H_2S と CH_3SH の識別定量	20
2-3-5	ワイドダイナミックレンジ測定	23
2-3-6	阿蘇山火口周辺におけるフィールドテスト	25
2-3-7	阿蘇火山博物館及び熊本大学内における連続 モニタリング	33
2-4	まとめ	35
	参考文献	37
第3章	ガスコレクター／長光路吸光光度セルによる大気中微量成分の検出	
3-1	緒 言	40
3-2	原 理	42
3-3	実 験	
3-3-1	試 薬	46
3-3-2	NO_2 コレクター／検出器	47

3-3-3	O ₃ 測定システム	47
3-4	結果と考察	
3-4-1	コレクター／検出器のチューブの選択	49
3-4-2	多孔質メンブランチューブの長さとベール則	51
3-4-3	測定，参照用の光源の選択	53
3-4-4	連続フロー法とストップフロー法における NO ₂ に対する応答	53
3-4-5	O ₃ に対する応答	57
3-5	まとめ	63
	参考文献	64
第4章	平面型スクラバーと導電率検出器の一体化による大気中二酸化硫黄 の測定	
4-1	緒言	66
4-2	実験	
4-2-1	試薬	68
4-2-2	スクラバー／検出器	68
4-2-3	測定システム	71
4-3	結果と考察	
4-3-1	ガスに対する応答とガス透過メンブランの選 択	73
4-3-2	ガス流量の影響	77
4-3-3	ガス透過における圧力の影響	77
4-3-4	液層の厚みと応答	79
4-3-5	検量線	81
4-3-6	2-プロパノールの添加によるヒステリシス及び 再現性の改善	84
4-3-7	妨害ガスの影響	86
4-3-8	フィールド測定への応用	86
4-4	まとめ	91
	参考文献	92

第5章 マイクロチャネルスクラバーによる硫化水素及び二酸化硫黄の測定

5-1	緒 言	95
5-2	シングルチャネル μ GAS	
5-2-1	実 験	
5-2-1-1	シングルチャネルスクラバー	98
5-2-1-2	超小型蛍光検出器	100
5-2-1-3	ミニチュア分析システム	102
5-2-2	結果と考察	
5-2-2-1	フロー検出器	100
5-2-2-2	ストップフロー法と連続フロー法の 比較	105
5-2-2-3	マイクロチャネルスクラバーによるガ ス捕集特性の向上	106
5-2-2-4	極薄メンブランの検討	109
5-2-2-5	硫化水素の連続測定	115
5-3	ハニカムスクラバー	
5-3-1	実 験	
5-3-1-1	ハニカム型スクラバー	117
5-3-1-2	流量センサ	117
5-3-1-3	ピエゾバルブ	120
5-3-1-4	ガス測定システム	122
5-3-2	結果と考察	
5-3-2-1	ハニカム型スクラバー	122
5-3-2-2	流量センサ	127
5-3-2-3	流量制御	129
5-3-2-4	SO ₂ , H ₂ S の高感度連続測定	139
5-4	まとめ	141
	参考文献	142
第7章	結 語	148

第1章 序 論

目に見えないが、大気中には様々な成分が存在し、その起源もまた様々である。この半世紀でクローズアップされてきた大気汚染は、人間の生産活動、とりわけ化石燃料の燃焼に因るところが大きい¹⁾。しかし、人為的なものばかりではなく、自然界からの寄与もまた大きい。例えば、日本、特に九州では、大量の二酸化硫黄が火山から放出されている²⁾。生物もまた、二酸化炭素以外に様々なガスを放出している。極々小さな微生物までも、大気への寄与に大きな役割を演じている。また、大気中でも種々の反応により二次、三次の生成物が生じている³⁾。

従って、大気中に含まれる微量成分をモニタリングすることは、大気汚染の把握に必要なだけでなく、大気中における化学物質の変遷に関わる知見が得られると期待される。大気成分の分析は、その物質の物理的あるいは化学的性質を利用して行われる。オゾンとの反応を利用した化学発光法⁴⁾や紫外線蛍光法⁵⁾、赤外線吸収法⁶⁾など大気成分を物理的に直接測定する方法は一般に便利である。ただし、適用できる成分に限りがあり、選択性や感度などの問題も残されている。さらに一般に装置が大きく、交流電源を必要とし、かつ高価である。何よりもフィールドに持ち込んでのオンサイト分析には適していない。また、ガスクロマトグラフィーは、いくつかの成分を同時に分離定量することができるが、現場で試料を採取し、実験室に持ち帰った後濃縮操作を行い、その後ページ、分離、検出といった複雑なプロセスを要する。測定時間、コストなどのデメリットもあるが、サンプリングや運搬の間の分析成分の損失といった大きな問題

がある。

一方、湿式分析法は溶液中に捕集した対象物質を測定する。化学反応などを工夫すれば高い選択性が得られる。湿式分析でもうひとつ鍵を握るのが、成分の溶液中への捕集である。古典的なものは、数十 mL のインピンジャーに大気試料を通気するバブリング法である。本法は未だに JIS などの公定法として広く用いられている。しかし、吸収液中に検出可能な成分濃度を得るために数十分、場合によっては数時間のサンプリングを要する。次に、壁面に吸着剤を塗布したデヌーダーと呼ばれるものが考案された。捕集後、成分を溶離して分析する。最近では、これに似た拡散スクラバーがよく用いられるようになっている。拡散スクラバーでは、液相と試料の気相がガス透過膜を隔てて配置されている。ガス成分は膜を透過して吸収液に溶解する。デヌーダーや拡散スクラバーでは、拡散係数の違いにより、粒子状物質は素通りし、ガス成分のみが捕捉されるというメリットもある。

本研究では、高い捕集濃縮が行えるよう拡散スクラバーについて種々の検討を行い、かつ自動分析が行えるようフロー分析と組み合わせた。このため、ppb オーダーの微量成分でも連続的もしくは半連続的に追跡できるようになった。さらにメンブランチューブの物理的性質をうまく利用し長い光路長のガス吸収・吸光度測定セルを考案した。また、拡散スクラバーをマイクロ化することによって特性の飛躍的向上をみたので後の章で詳細に述べる。また、試作した分析システムで熊本大学や阿蘇山で硫化水素や二酸化硫黄など硫黄ガスを中心に大気の連続分析を行ったのでその結果も合わせて報告する。

参考文献

- 1) D. B. Botkin, E. A. Keller, "Environmental Science 3rd ed.", John Wiley & Sons, Chapter 22 (2000).
- 2) 木下 紀正, 池辺 伸一郎, 金柿 主税, 直江 寛明, 今村 和樹, "高濃度火山ガスの動態と気象条件", *自然災害科学研究所西部地区会 論文集*, **22**, pp.133-138 (1998).
- 3) D. J. ジェイコブ 著, 近藤 豊 訳, "大気化学入門", 東京大学出版会 (2002) .
- 4) A. J. Hills, P. R. Zimmerman, "Isoprene measurement by ozone-induced chemiluminescence", *Anal. Chem.*, **62**, pp.1055-1060 (1990).
- 5) F. P. Schwarz, H. Okabe, "Fluorescence detection of sulfur dioxide in air at the parts per billion level", *Anal. Chem.*, **46**, pp.1024-1028 (1974).
- 6) C. Kessler, U. Platt, "Nitrous acid in polluted air masses – sources and formation pathways" (1984).

第2章 アンニュラー型拡散スクラバーによる大気中硫黄化合物の識別定量

2-1 緒 言

還元型硫黄化合物は、主に嫌気性雰囲気下微生物の活動によって発生する。硫化水素 (H_2S)、メタンチオール (CH_3SH) がほとんどで、他に硫化カルボニル (COS)、硫化ジメチル (DMS , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) などがある。これらは大気中で酸化され二酸化硫黄 (SO_2) になるので SO_2 の起源のひとつでもある。また、日本では、火山から人為的発生量と同程度の多量の H_2S や SO_2 が噴出している。

大気中の硫黄化合物を測定する場合、現場で試料ガスを液体アルゴンやメタノール／ドライアイスで冷却したモレキュラーシーブや Tenax カラム中に捕集・濃縮（クライオトラップ）した後、実験室に持ち帰り加熱脱着してガスクロマトグラフ／炎光光度計（GC-FPD）で検出するのが一般的である。日本における公定法では、現場でテドラーバッグに捕集し、実験室に持ち帰った後、クライオトラップする方法をとっている。公定法ではバッグ内壁への付着や他の大気成分による酸化などの化学反応による影響を避けるため、捕集から分析まで短い時間に行わなくてはならない。クライオトラップしたものを検出する方法として GC-FPD¹⁻⁴⁾ の他、ガスクロマトグラフ／化学発光検出器 GC-SCD⁵⁻⁹⁾ も用いられる。どちらにせよ、屋外や現場でのクライオトラップは大変であり、またトラップ中のオキシダントによる組成の変化も問題となる。一方、アルカリ溶液中に H_2S 、 CH_3SH を捕集し、溶液を酸性にしてガスをパージし、GC-FPDで検出する方法もある^{10,11)}。捕集・脱着系は小型化できるが、GC-FPD やその電源、標準ガスボンベ類など多くの設備を要し、現地で測定するには“実験室を

移動させる”しかない。最近、 H_2S を SO_2 へ変換する酸化装置を SO_2 の紫外線蛍光分析器と組み合わせたものが市販された^{12,13)}。しかし、数百 W もの消費電力が必要で、フィールドで持ち歩いて測定することは困難である。検出限界も 2 ～4 ppbv H_2S と十分でない。

そこで、フィールド上で硫黄化合物を連続モニタリングすることを目的に拡散スクラバーによる手法を検討した。第 1 章で述べた通り、目的成分をいかに効率的に補足するかが鍵を握っている。従来よく用いられてきた円筒型の拡散スクラバー^{14 - 16)}に代わり、ここでは内管有効二重管 (annular) 型のものを検討した。拡散スクラバー内の吸収溶液体積を小さくできるからである。これにより、一定時間のサンプリングの後分析操作を行うのではなく、連続的に拡散スクラバーに吸収反応溶液を供給し、排出される溶液中に含まれる成分を連続的にモニターできるようになった。還元性硫黄化合物は fluorescein mercuric acetate (FMA) の蛍光消光反応、 SO_2 は導電率変化により定量した。蛍光のクエンチングを利用する場合、感度を上げるには濃度の薄い蛍光試薬溶液が好ましいが、その結果測定範囲が狭くなってしまう。こうした欠点を補うべく拡散スクラバーの長さを変えることで高い感度と広いダイナミックレンジを得ることを試みた。実際の濃度が推定できない発生源近くでのモニタリングにはぜひ必要な特性である。また、拡散スクラバーの素材に多孔性のメンブランチューブや固体電解質膜 (Nafion) を用いれば、それぞれ異なったガス成分の透過性を示す。それぞれ、細孔中の「拡散」と固体格子中の「透過」に基づいている。ここでは膜の性質の違いを利用して異種の還元性硫黄化合物の同時定量を試みた。本法

を利用して浄化槽のヘッドスペースや阿蘇や熊本大学での大気分析に応用できたのでここに報告する。

2-2 実 験

2-2-1 試 薬

H_2S , CH_3SH の測定には, 1~10 μM fluorescein mercuric acetate (FMA, Fluka) / 0.1 M NaOH 溶液を用い, SO_2 の測定には, 5 μM H_2SO_4 / 0.006 % H_2O_2 溶液を用いた。保存液として 1 mM FMA / 0.1 M NaOH, 2 M NaOH 及び 500 μM H_2SO_4 , 0.6 % H_2O_2 溶液をそれぞれ作成し, 冷暗所に保存し使用の都度, 希釈・混合した。なお, いずれの FMA 溶液にも酸化防止剤としてアスコルビン酸を添加した。FMA とイオン性硫化物の反応に関する検討では, 無水 Na_2S (Aldrich) 及び CH_3SNa (Fluka) をそれぞれ用いた。

2-2-2 拡散スクラバー

本章では, 拡散スクラバーを 2 タイプ作成した。1 つは, ガス透過膜チューブの内側を試料ガスが流れ, 外側を吸収液が流れるタイプ (gas inside scrubber, GIS) (Fig. 2-1a) で, もう 1 つは, ガス透過膜チューブの外側に試料ガスが流れ, 内側に吸収液が流れるタイプ (gas outside scrubber, GOS) (Fig. 2-1b) である。GIS タイプは, ガス透過膜チューブに porous polytetrafluoroethylene (pPTFE) チューブ (M) (Poreflon[®], id 4 mm × od 5 mm, 住友電工ファインポリマー) をジャケットチューブ (J) (id 6.6 mm, od 9 mm) に挿入し, 両端に 6.5 mm チューブ

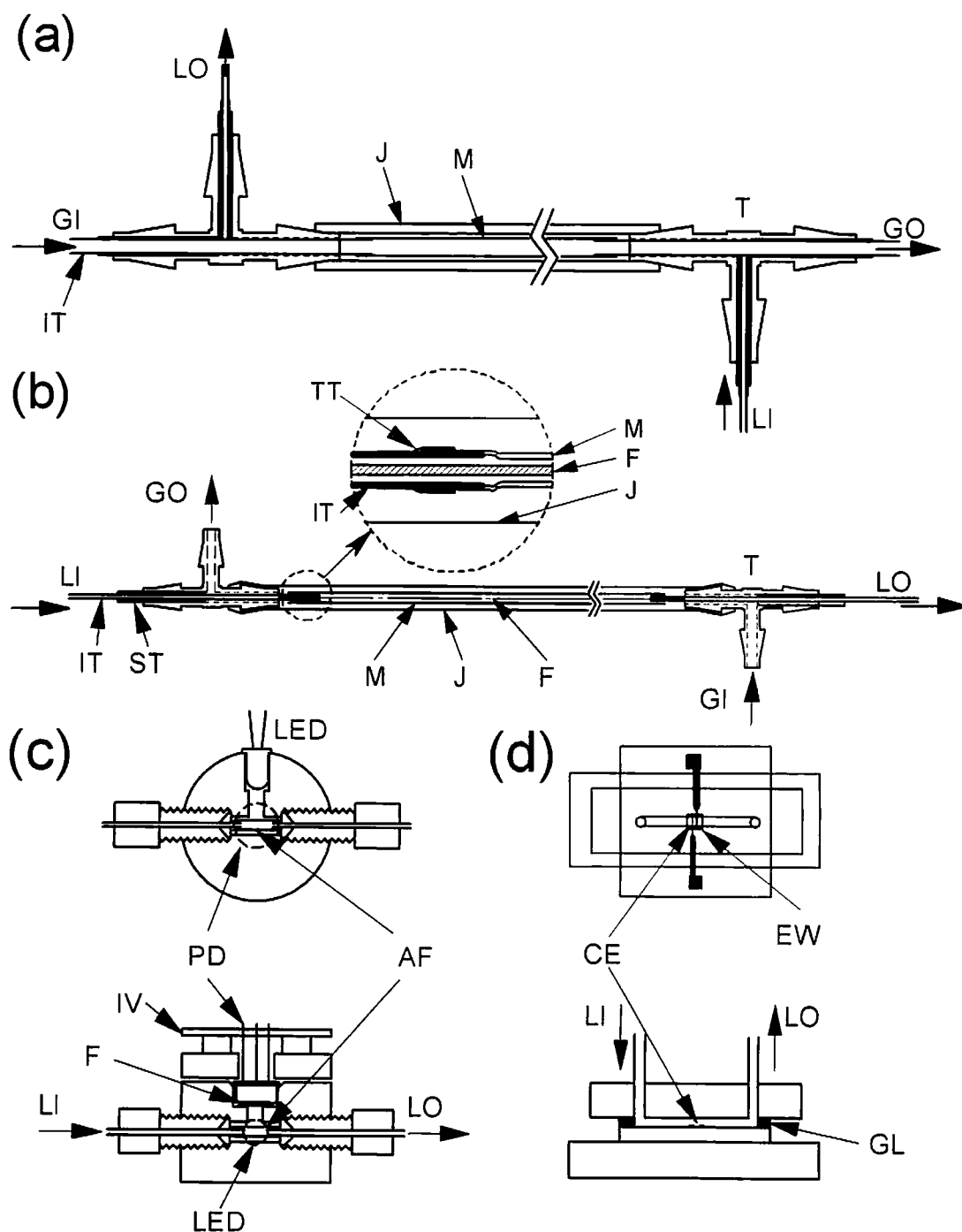


Fig. 2 – 1 Gas diffusion scrubbers and detectors. Panels (a) and (b) are structures of GIS and GOS, respectively: M: gas permeable membrane tube, J: jacket tube, T: tee, IT: inserting tube, ST: spacing tube, TT: Teflon tape, LI: liquid inlet, LO: liquid outlet, GI: gas inlet, GO: gas outlet, F: monofilament. Panels (c) and (d) are fluorescence detector and conductivity detector, respectively: PD: photodiode, LED: blue LED, F: plastic color filter, AF: Teflon AF tube cell, IV: current-to-voltage converting circuit board, CE: conductivity electrode, EW: electrode window, GL: gasket for liquid flow.

用のティー (T) を取り付けた。デッドボリウムを減らすためにテフロンチューブをティーの内部に挿入し溶液の出入り口とした (LI, LO)。この GIS タイプのデザインは, Komazaki ら¹⁴⁻¹⁶⁾と同じであり, 円筒型拡散スクラバー (cylindrical diffusion scrubber) として知られている。一方 GOS タイプのスクラバーは, 3 種類のガス透過膜チューブを用いて作成した。expanded PTFE チューブ (id 0.04 in, t 0.005 in, Zeus) (GOS - b), pPTFE (Poreflon, id 1 mm × od 2 mm, 住友電工フアインポリマー) (GOS - c), Nafion (id 0.356 mm × od 0.533 mm, Perma-pure) (GOS - d) である。GOS - b, GOS - c タイプのスクラバーは, まず, ~30 cm の長さのメンブランチューブ両端に, テフロンチューブ (IT) (id 1.07 mm, od 1.67 mm) を挿入し, テフロンテープ (TT) で固定した。次に, これをミニチュアティー (T) (3 mm チューブ用) にスペーサーチューブ (ST) (id 1.68 mm × od 2.28 mm) で固定した。メンブランチューブ内の溶液体積を減らすために, モノフィラメント (F) (d 0.52 mm) を挿入し, これらをジャケットチューブ (J) (id 3.00 mm × od 3.72 mm) 内に固定した。GOS - d タイプは, 購入した Nafion チューブをジメチルホルムアミドとメタノールの 3 : 1 混合溶液で 15 分間, 煮沸した。これによって, Nafion メンブランは, 洗浄される上, 軟らかくなり, 1.5 倍の長さに引き延ばして固定し, 乾燥させた。その後, Nafion チューブの両端をメタノールに浸して軟らかくしてテフロンチューブ (id 0.30 mm × od 0.76 mm) を挿入し, GOS - b, c タイプと同様にジャケットチューブ (J) に固定した。

2-2-3 蛍光検出器と導電率検出器

蛍光検出器 (Fig. 2-1c) は、フローセルとしてアモルファステフロンチューブ Teflon AF 2400 (id 1.064 mm × od 1.270 mm, Perma Pure) を用い、励起光源に青色 LED (LED) ($\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$, NSPB500S, 日亜化学), 受光部にフォトダイオード (PD) (OPT301, Texas instruments) と固体素子を組み合わせて作成した。

導電率検出器 (Fig. 2-1d) は、まず、ガラス基板上にフォトリソグラフィ法を用いて幅 100 μm , 間隔 100 μm の白金電極対を作成し、測定に用いる部分 (EW, $1 \times 1 \text{ mm}$) 以外は、油性ペイントで絶縁した。この上に、溶液の流路 (幅 500 μm , 長さ 20 mm) をカットして作成したテフロンシート (t 500 μm) を重ねて、溶液の出入り口 (LI, LO) を設けた塩ビ板で挟み込んだものを用いた。なお、電極基板として当初、ガラスエポキシ基板を用いたが、ガラス基板のほうに膜の付着強度が高く電極の寿命が長かった。導電率は、自作の電気回路で $\pm 1 \text{ V}$ の正弦波を印加し、得られた電流を電圧に変換して信号を得た。なお、IV 変換の際の帰還抵抗 R_f を変えることで、簡単にダイナミックレンジを変えることができる。ちなみに、通常 R_f には 1 M Ω を用いているが、阿蘇の高濃度域では、100 k Ω や 10 k Ω に切り替えて使用した。

2-2-4 フローシステム

ガス測定に用いたフローシステムを Fig. 2-2 に示す。H₂S と CH₃SH の識別定量の際 (Fig. 2-2a) には、GOS-c と GOS-d タイプのスクラバーを並列に接続し、それぞれの下流に蛍光検出器を設けた。一方、H₂S を高感度かつ広いダイナミックレンジで測定する際 (Fig. 2-2b) には、GOS-c タイプのスクラバー

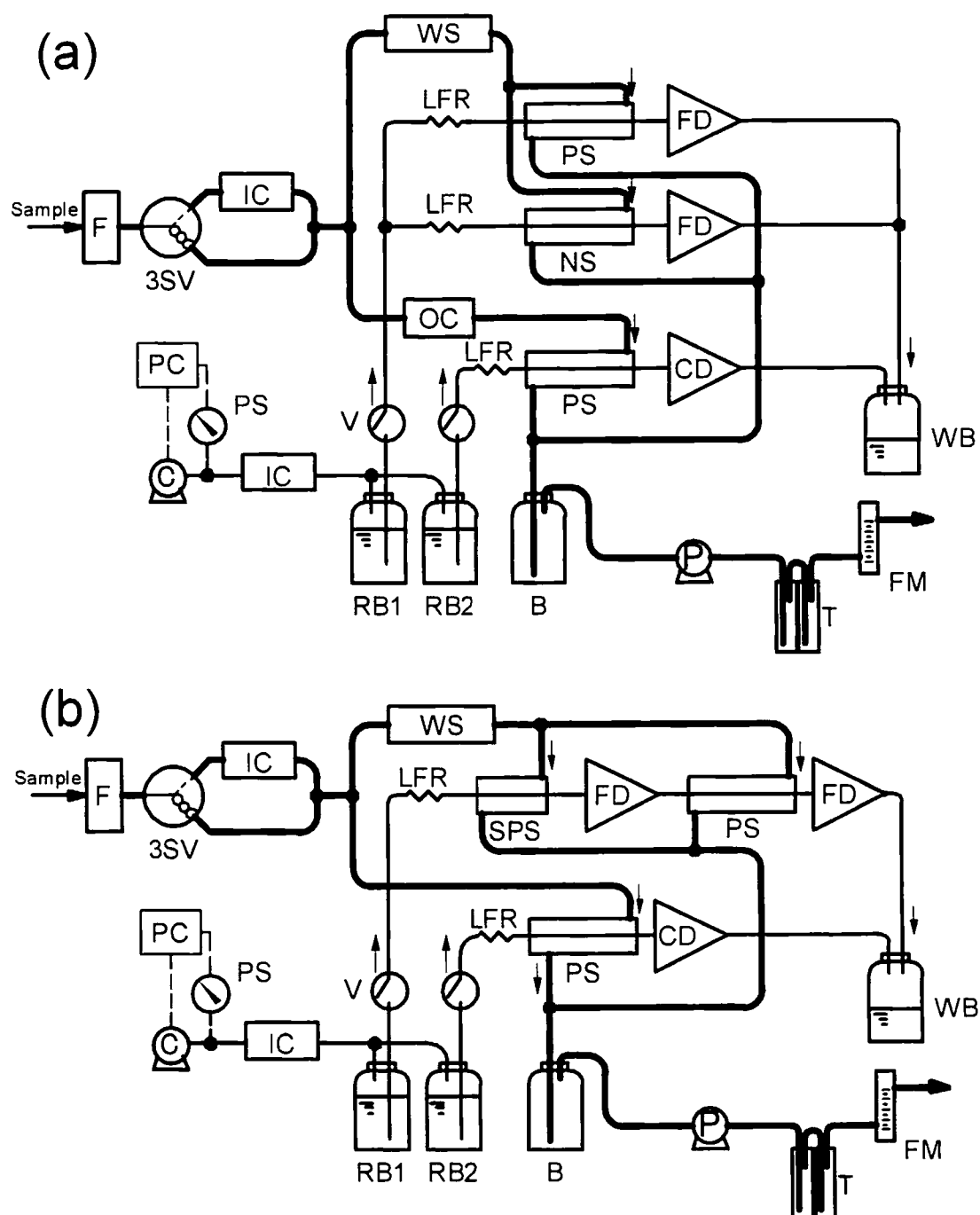


Fig. 2 – 2 Instrument system (a) for the measurement of H_2S , CH_3SH , and SO_2 and (b) for the large dynamic range determination of H_2S and SO_2 . F: inlet filter, 3SV: three-way solenoid valve, IC: iodinated activated charcoal/sodalime column, OC: oxalic acid column, WS: water saturator, FM: flow meter, B: flow buffer bottle, P: air pump, PC: pressure control circuit, PS: pressure sensor, RB1: FMA reagent bottle, RB2: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ reagent bottle, V: stop valve, LFR: liquid flow restrictor, FD: fluorescence detector, CD: conductivity detector, WB: waste bottle, PS: SPS, NS: gas diffusion scrubbers with pTFE, short pTFE, and Nafion tubes.

の短いもの（有効長 1 cm）と長いもの（有効長 30 cm）を直列につなぎ、それぞれに検出器を設けた。なお、SO₂の測定システムはいずれの場合も GOS-c タイプのスクラバーに導電率検出器をつないだ。試薬ボトル（RB）内の溶液は、コンプレッサー（C）（ML-6B, テクノ高槻）、圧力センサー（PS）（PA400-501G, Copal electronics）と制御回路により、一定圧力で加圧することで押し流した。なお、雰囲気ガスによる試薬の汚染を避けるために、ヨウ素混合活性炭とソーダライムを詰めたカラム（IC）をコンプレッサー上流に取り付けた。各溶液の流量は、圧力の設定と各ラインの抵抗チューブ（LFR）によって約 200 μL/min に設定した。試料ガスは、ミニチュアエアーポンプ（P）（ML-6BS, テクノ高槻）によって吸引し、H₂S, CH₃SH のラインは、加湿器（WS）を通過したガスを導入した。SO₂ のラインへは、アンモニアの妨害を取り除く必要がある場合には、シュウ酸カラム（OC）を通した試料ガスをスクラバーへ導入した。また、TLC555 タイマー（Texas instruments）により 3 方弁（3SV）は自動的に切り替わり、活性炭／ソーダライムカラム（IC）で生成したゼロガスでゼロ点確認を行った。また、蛍光検出器の LED、フォトダイオードの光検出、導電率測定回路、電磁弁タイマー回路、送液のための加圧回路はすべて自作のプリント基板に作成した。各出力は、データロガー（model 8420, ヒオキ電機）に 1 秒もしくは、1 分間隔で記録した。

2-2-5 標準ガス発生システム

システムの特性評価、キャリブレーションガスはすべて、1000 ppmv の各標準

ガスボンベから供給されるガスを、シリカゲル／ソーダライム／活性炭で処理した清浄空気で希釈して行った。希釈には、添付資料 2 のフローを用い、各流量はマスフローコントローラー（SEC-410, SEC4400, エステック）により制御した。

2-2-6 フィールドテスト及び公定法との比較

本システムによるフィールドテストを、識別定量については浄化水槽のヘッドスペースで、ワイドダイナミックレンジ測定については熊本の阿蘇山火口周辺で行った。

分析システム及び電源のバッテリー（12 VDC, 30 Ah）は、すべて木製の箱（ w 42 cm \times d 32 cm \times h 38 cm）の中に収めた。

識別定量については、クライオトラップと GC-FPD による公定法との比較実験も行った。現場でテドラーバッグ（5 L）内に試料ガスをサンプリング（0.5 LM）し、実験室内でドライアイス／メタノールで冷却した Tenax TA（ジーエルサイエンス）カラム（id 2 mm \times l 120 mm）中に 0.2 LM で 5 分間流し宇濃縮した。このカラムを GC のキャリヤーガスのラインに接続し、Tenax TA カラムをお湯で温めた後、バルブを切り替えて GC へ導入した。試料ガスは、GC 内の β , β' -Oxydipropionitril (β , β' -ODPN, 60/80 mesh, ジーエルサイエンス) カラム (id 2 mm \times l 8 ft, 40 °C) で分離し、FPD で検出した。

2-3 結果と考察

2-3-1 FMA と H_2S 、 CH_3SH との反応

硫化物イオンによる FMA の蛍光消光はよく知られており¹⁷⁻²⁰⁾、この反応を利用した大気中 H_2S の測定がいくつか報告されている。合田らによりチオールと水銀フルオレッセインは錯体構造により、1:1 や 1:2 の反応比での無蛍光体形成が報告されている²¹⁾。

まず、FMA と硫化物、メタンチオール、亜硫酸イオン、硫酸イオン、DMS との反応について検討した。FMA 溶液は、20 μM FMA / 0.1 M NaOH を用い、533 nm での蛍光強度をモニターした。FMA と各硫黄化合物の混合比を変えた時の蛍光強度の変化を Fig. 2-3 に示す。硫化物とメタンチオールの場合には、蛍光強度に変化が見られたが、亜硫酸、硫酸、DMS については変化が見られなかった。また、硫化物イオンは FMA と 1:1 の反応比で反応し、完全に蛍光が失われている。一方、チオレートは、FMA と 2:1 で反応し、完全に蛍光が失われている。これは、FMA 分子内に含まれる 2 つの Hg 原子に対し、硫化物イオンは 2 価の配位するのに対し、メタンチオレートは 1 つの Hg にのみ配位するためではないかと思われる。しかし、硫化物、メタンチオールいずれも、濃度に応じて蛍光強度が変化しており、FMA による定量が可能であることを示している。

2-3-2 拡散スクラバーの構造

拡散スクラバーでは、試料ガスがガス透過膜チューブの内側を流れる GIS タイプのものが元来用いられたが、外側に通気するものも用いられるようになった。

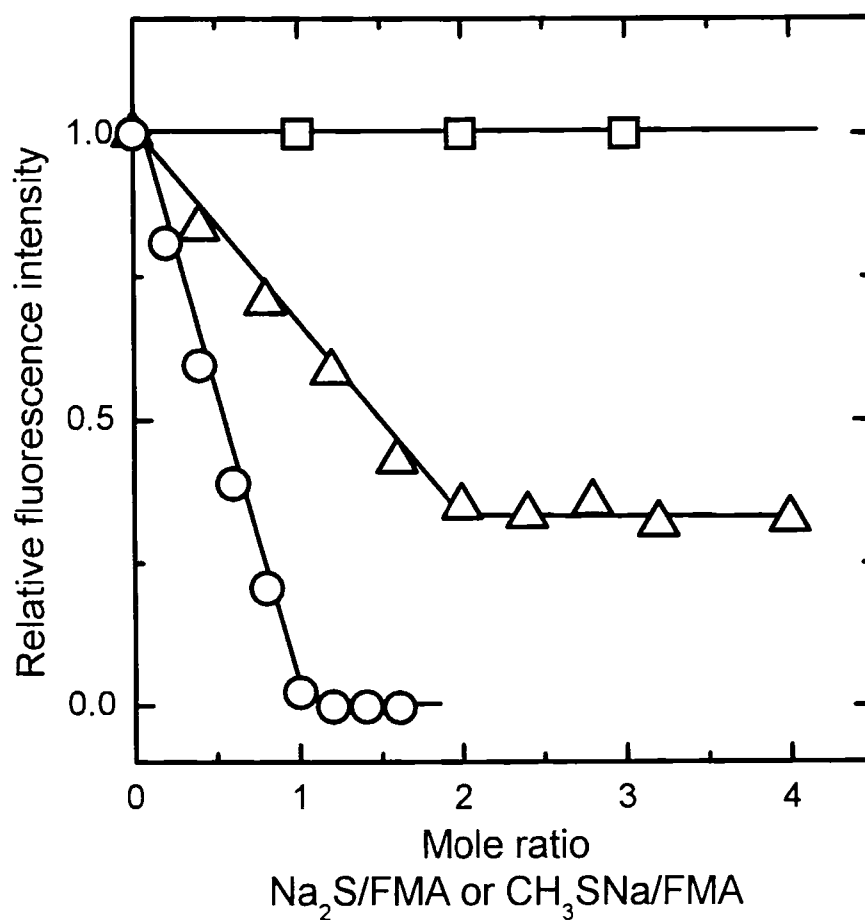


Fig. 2 – 3 Decrease in fluorescence intensity of FMA caused by sulfur anions. The symbols \circ , \triangle , and \square indicate sulfide, methanethiolate, and sulfite/sulfate/DMS (data for sulfite, sulfate, and DMS were the same). A 20 μ M alkaline FMA solution was used.

た²²⁾。これらをここでは、GIS、GOSとして区別している。GISは、チューブ型デヌーダーの構造によく似ており、捕捉率に関する数学的なアプローチもなされている。チューブ型デヌーダーの内壁が目的成分の完全なシンクとして働く場合、チューブ長さ L 、試料ガスの拡散係数 D 、ガス流量 Q とすると、捕捉率 f は、Gormley-Kennedy 式²³⁾より、次のように示される。

$$f = 1 - 0.819 \exp(-3.657 \pi D L / Q) \quad (2-1)$$

H₂Sにおいて、ガスの拡散係数 D 0.19 cm²/s, 実際に用いた GIS 有効長 L 30 cm, ガス流量 1000 cm³/min を代入すると、GIS の捕捉率は 98.4 %となる。実際に H₂S 測定によって求めた捕捉率は 71 %であった。この違いは、pPTFE チューブをガス透過膜に用いており、これを介した捕集であるためである。しかし、一般的に拡散スクラバーにおいても、式 2-1 に示す $\ln(1-f)$ と $\pi D L / Q$ は比例関係にある。

一方、GOS についても H₂S の捕集におけるチューブ長さと捕捉率の関係を得た (Fig. 2-4)。Table 2-1 に示すように理想的なガスの流れが得られているときでも、GOS の捕捉率は GIS のおよそ半分である。しかし、スクラバー内でのガス吸収時間が同じになるように溶液流量を設定すると GOS の方がはるかに高い感度を示した。これは、細いガス透過性チューブが適用できる上、モノフィラメントの挿入によりさらに吸収液体積をととても小さくなったためである。GOS では GIS に比べ 8 倍の高い濃縮効果が得られた

2-3-3 ガス捕捉率の温度影響とガス透過膜チューブの選択

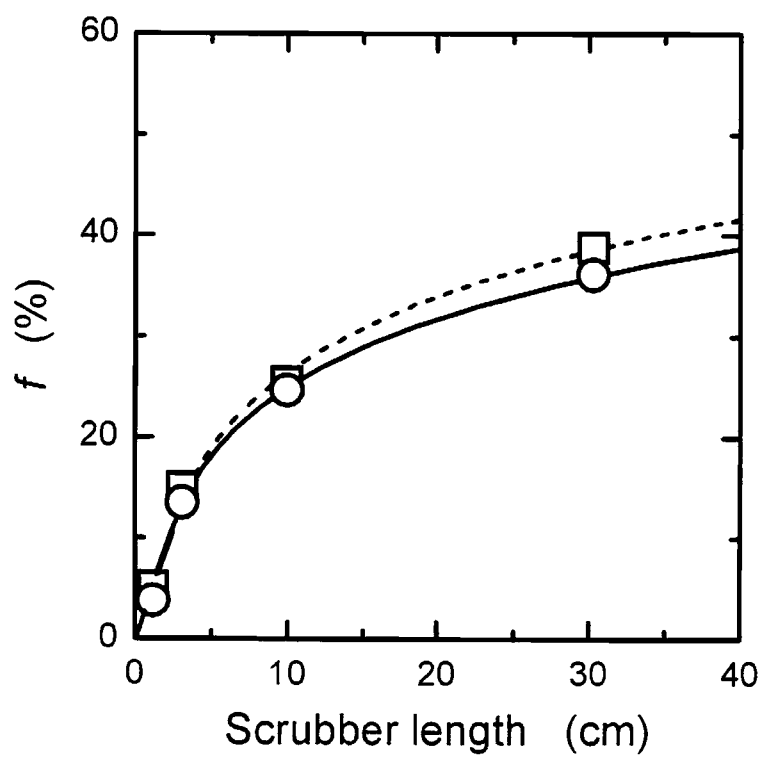


Fig. 2 – 4 Tube length dependence on f of the pPTFE scrubber for SO₂ □ and H₂S ○.

Table 2 – 1 Characteristics of gas diffusion scrubber

	Scrubber			
	A	B	C	D
type	GIS	GOS	GOS	GOS
tube material	pPTFE	pPTFE	ePTFE	Nafion
membrane tube id × od (mm)	4 × 5	1 × 2	1.02 × 1.28	0.237 × 0.355 ^a
scrubber length (mm)	309	303	315	353
monofilament diameter (mm)		0.512	0.512	
jacket tube id (mm)	6.6	3.0	3.0	3.0
gas flow rate (L/min)	1.0	0.75	0.85	0.81
liquid volume (mL)	4.50	0.238	0.257	0.0156
liquid flow rate (mL/min)	3.21	0.168	0.161	0.128
collection time (min)	1.40	1.42	1.60	0.122
<i>f</i> (%)	71	36	34	19
	H ₂ S			
	CH ₃ SH	8.6	10	0
	SO ₂	39	29	3.5
H ₂ S sensitivity (μM FMA/ppbv H ₂ S)				

^a Size of Nafion tube was estimated from the original size and expanding ratio. ^b The *f* was measured with 10 ppbv H₂S, 10 ppbv CH₃SH, and 100 ppbv SO₂. The absorbing solutions for H₂S/CH₃SH and SO₂ were alkaline FMA and H₂SO₄/H₂O₂ as mentioned in the Experimental Section.

GOS タイプのスクラバーで実際の測定環境として想定される 5～35 °C の範囲で温度を変え、H₂S 10 ppbv、SO₂ 100 ppbv に対する応答から各温度における捕捉率を求めた。温度の上昇に伴って捕捉率は増加した。これは、温度によるガス拡散係数の増加によるものと考えられる。そこで、温度とガス拡散係数の関係式、藤田の式²⁴⁾を用い検討した。藤田の式は次の通りである。

$$D = \frac{0.00067T^{1.83}}{p \left[\left(\frac{T_c}{P_c} \right)_1^{1/3} + \left(\frac{T_c}{P_c} \right)_2^{1/3} \right]^3} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (2-2)$$

この式で、 p は、全圧 (atm)、 T_c は臨界温度 (K)、 P_c は臨界圧力 (atm)、 M は分子量であり、添え字 1, 2 はそれぞれ試料ガス、空気の各値を示す。 T_c 、 P_c の値は、H₂S、373.5 K、88.87 atm、CH₃SH、470 K、71.35 atm、SO₂、132.45 K、37.2 atm を用いた²⁵⁾。

温度とガス拡散係数の関係を示した藤田の式による各温度における拡散係数と捕捉率の関係をまとめた (Fig. 2-5)。スクラバーには、すべて GOS タイプで、SO₂ は ePTFE と pPTFE、H₂S はさらに加えて Nafion チューブについても示してある。

2 種類のポーラスチューブ、pPTFE と ePTFE はチューブの形状が異なるため一概には比較できないが、pPTFE のほうが高いガス透過性を示し、温度依存性も低かった。また、ePTFE は非常に肉厚が薄く形状を維持しにくいため、以後、pPTFE を用いて測定を行った。

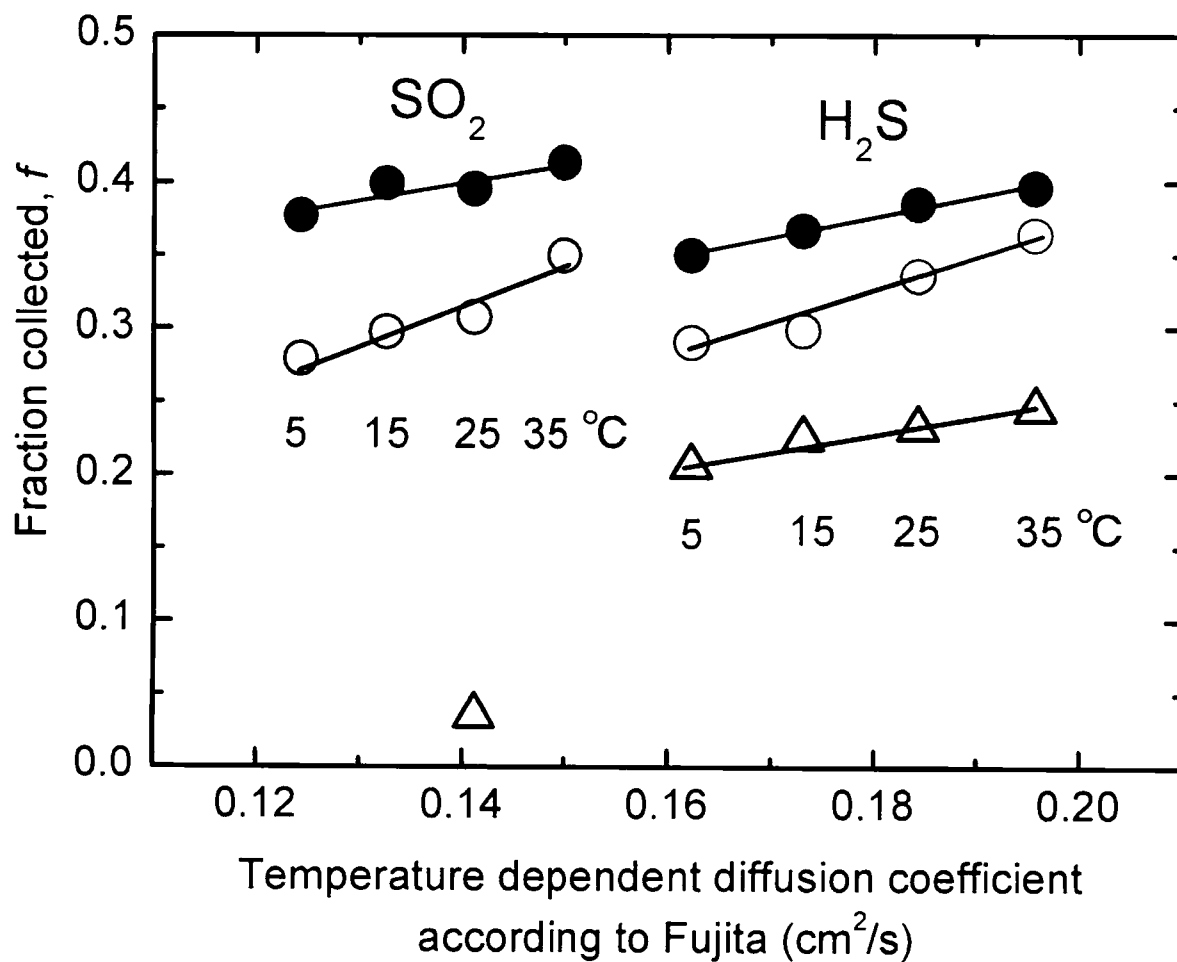


Fig. 2 – 5 Effect of temperature on the gas collection efficiencies obtained with pPTFE ●, ePTFE ○, and Nafion △ scrubbers. The temperature-dependent diffusion coefficients, D , of SO_2 and H_2S were calculated from eq 2 – 2. The linear fits shown are for $\ln(1 - f)$ vs D (cf. eq 2 – 1).

2-3-4 H₂S と CH₃SH の識別定量

地質学的に生成する還元性硫黄化合物は H₂S のみであるが、生物起源の場合、チオール類や DMS も発生するので、本法においてもこれらの妨害を考慮する必要がある。DMS は FMA とは全く反応しなかったが、H₂S や CH₃SH は Fig. 2-3 に示すように反応が認められた。エタンチオールやそれ以上に大きなチオール類についても FMA との反応が起こりうるが、メンブランの透過が、メタンチオールよりも遅いことからこれらに対する感度は低いと想定される。従って本実験では、チオール類として CH₃SH についてのみ検討した。FMA を用い、各ガス拡散スクラバーで H₂S 及び CH₃SH の測定を行った際の捕捉率についてすでにまとめた (Table 2-1)。この中で、Nafion チューブは、まったく CH₃SH を透過しないことがわかった。CH₃SH は、分子が大きい上、H₂S より疎水性が高く極性の高い Nafion メンブランを透過できないものと考えられる。これにより、pPTFE と Nafion のスクラバーを Fig. 2-2a のように並列につなぎ同時に測定を行うことで識別定量が可能である。pPTFE チューブでは、H₂S と CH₃SH の両方を捕集・測定し、Nafion チューブでは、H₂S のみが選択的に捕集・測定される (Fig. 2-6)。つまり、これらの差から CH₃SH の濃度が得られる。

識別定量システムを用いて、微生物起源の還元型硫黄化合物が存在する浄化槽内の大気を測定した。浄化槽の上部にサンプリング用チューブを挿入し、途中をティーで分け、一方を測定システムに、もう一方は、テドラーバッグのサンプリングポートにつないだ。本システムは、連続して大気のサンプリング・測定を行い、テドラーバッグは 0.5 L/min で 10 分間のサンプリングを 20 分ごと

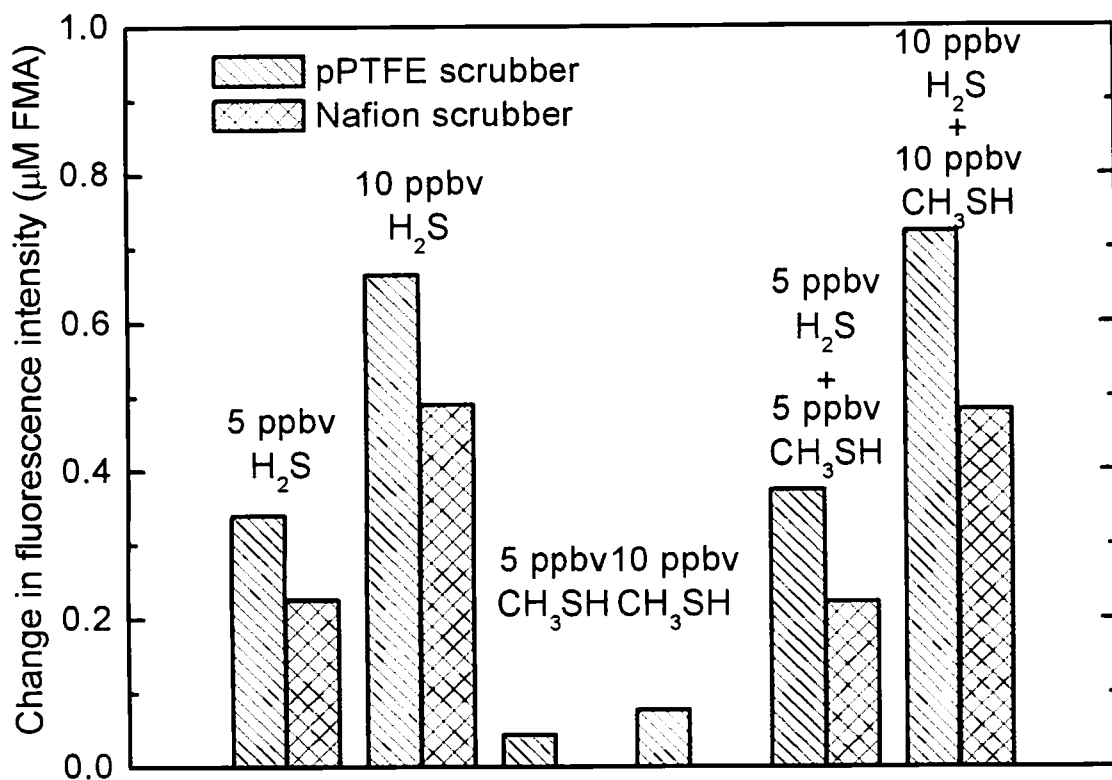


Fig. 2 – 6 Response of a pPTEF DS and a Nafion DS to H₂S and CH₃SH singly and in mixtures. The lack of response of a Nafion-based scrubber to CH₃SH permits differential determination of the two gases.

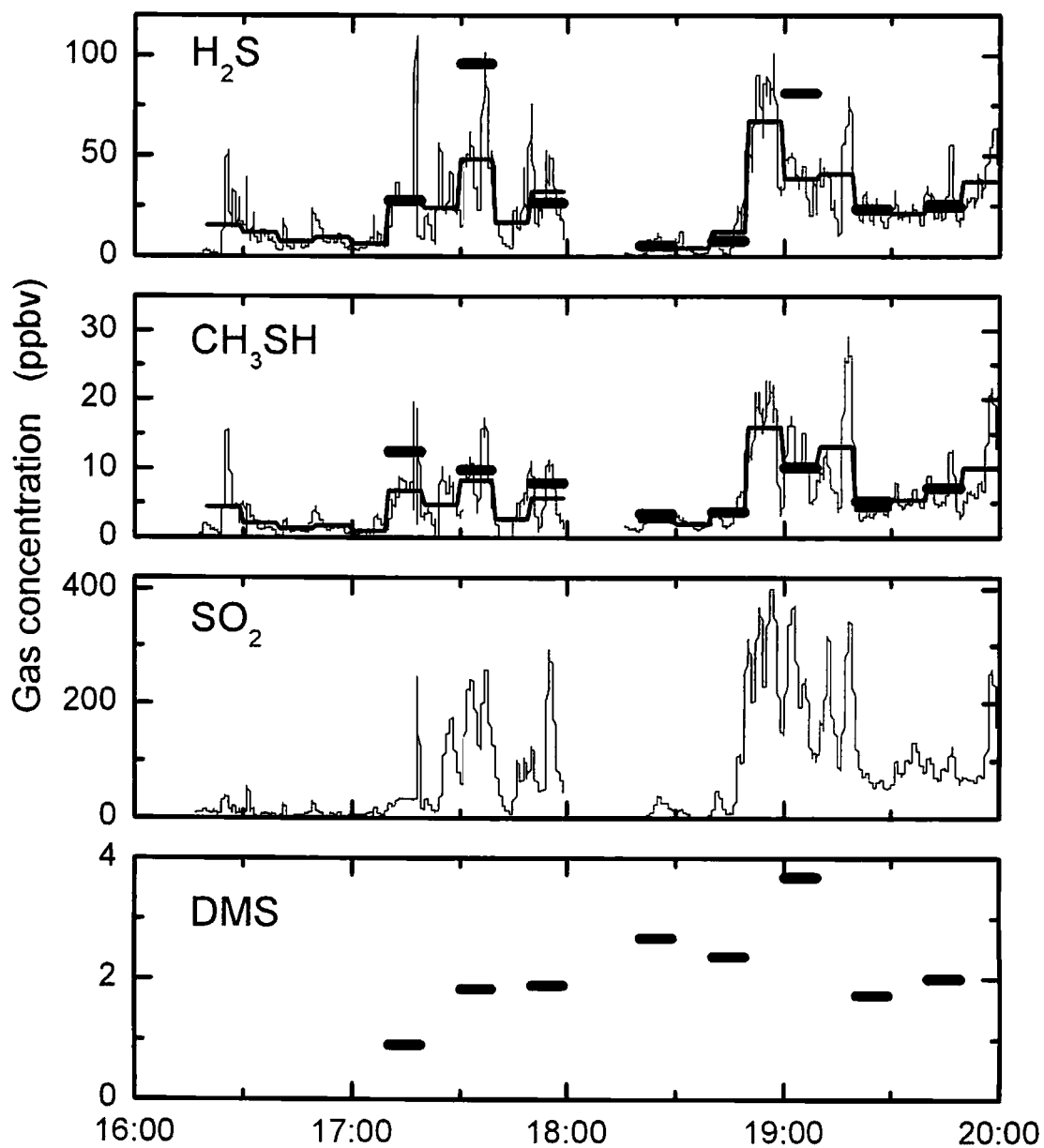


Fig. 2 – 7 Demonstration of simultaneous determination of sulfur gases in the headspace of a large septic tank. Lines are data obtained by our instrument, and 10-min averages are shown as flat level line. The bold lines are data obtained by the serial Tedlar bag sampling, Tenax preconcentration, and GC-FPD. The FMA concentration used was 10 μ M.

に行い、4時間で8回の測定を行った。テドラーバッグに捕集したサンプルはすぐに実験室内で Tenax tube 内にクライオトラップし、GC-FPD による測定を行った。これらの結果を、Fig. 2 - 7 に示す。図中、細線は本システムによる測定結果を示し、そのデータを10分間で平均したのが階段状に変化している実線である。また、太線はGC-FPDによる測定結果を示しているが、GC-FPDと本システムの10分間平均値は良い一致を示した。さらに、本システムでは急激な濃度変化をもとらえることができた。複雑な手順のGC-FPDによる測定よりも、より高い信頼性と高い時間分解能が得られている。

また、 SO_2 の濃度も同時に本システムで測定した。浄化槽内の NH_3 濃度は、インドフェノール法²⁶⁾による測定を行ったところ、 ~ 300 ppbv であり溶液導電率法による SO_2 に影響を与えうる。そこで、シュウ酸カラムを SO_2 のラインに取り付けた。シュウ酸カラムによる SO_2 のロスはなく、また、 NH_3 の除去をおこなうことができた。浄化槽ヘッドスペースでの SO_2 濃度は予想以上に高かった。発生した H_2S や CH_3SH は浄化槽内で SO_2 に変換しているものと考えられる。

2-3-5 ワイドダイナミックレンジ測定

SO_2 の測定では、応答が濃度に比例して大きくなる正のシグナルが得られるため、定量範囲は広く、測定回路中の帰還抵抗を変えることで適切な出力が得られる。ところが、FMA の蛍光消光反応を利用した還元型硫黄化合物の測定では、負のシグナルが得られ、FMA の濃度によって定量範囲が決まる。そこで、この反応において高感度かつ広い定量範囲を得るために、ガスの捕捉率の低いスク

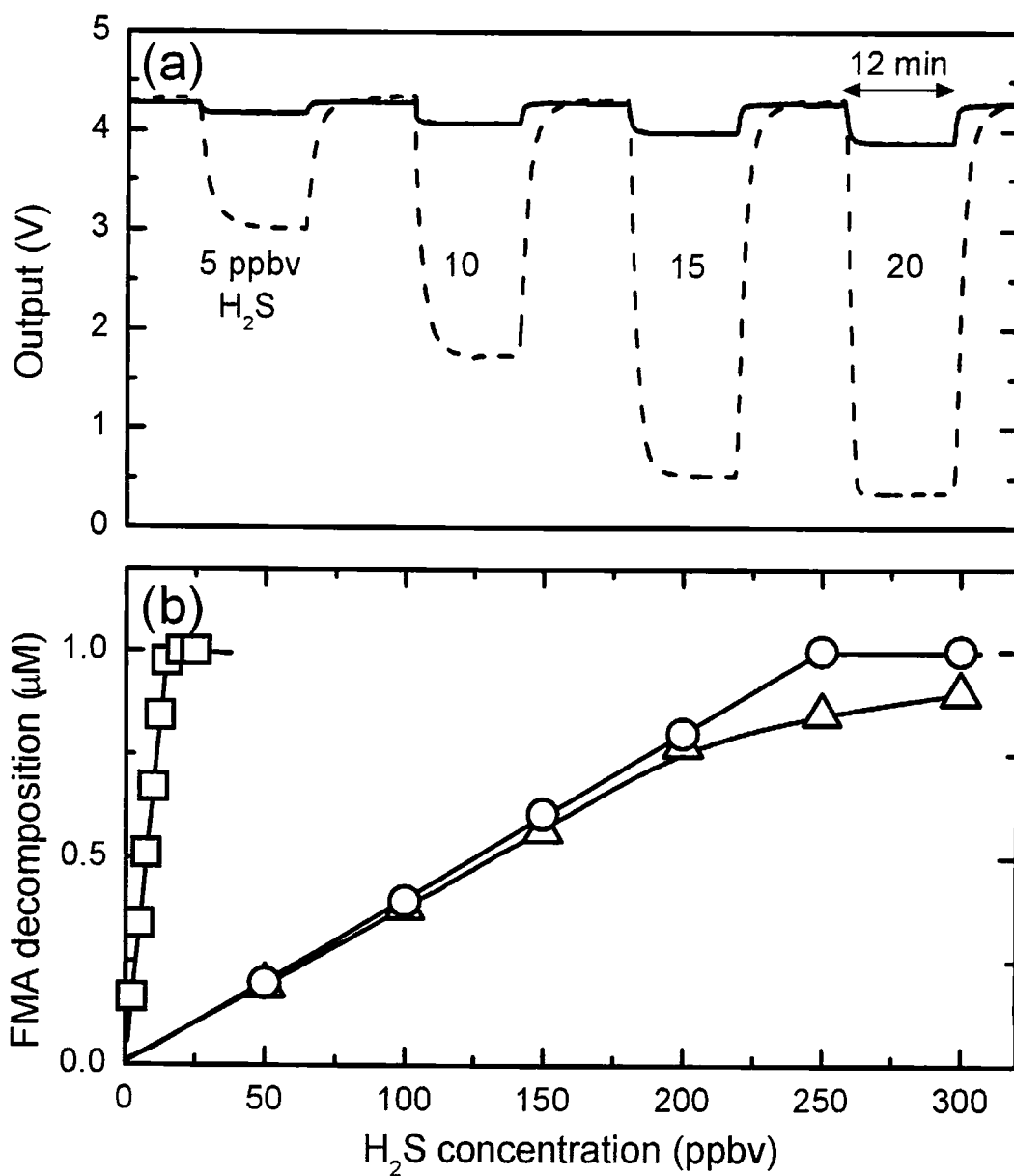


Fig. 2 – 8 Response curves (a) and calibration curves (b) obtained with the dual diffusion scrubber/detector. In panel a, the response of the short DS (1 cm) is shown as the solid line and that of the longer DS (30 cm) is shown as the dashed line. In panel b, calibration curves are obtained with longer DS (\square) and the shorter DS with (\circ) and without (\triangle) a reaction coil (0.86 mm i.d., 100 mm long). 1 μ M FMA was used as the reagent throughout.

ラバーと捕捉率の高いスクラバーを組み合わせることで定量範囲を広くする試みを行った。先述の通り、ガスの捕捉率はガス透過膜チューブの長さに依存する。ここでは、1 cm のスクラバーと 30 cm のスクラバーの 2 つの異なる長さのスクラバーを組み合わせた。Fig. 2-4 のように 1 cm スクラバーの捕捉率は、30 cm スクラバーの 1 / 10 であった。また、試薬の消費量を減らすため、これらを並列ではなく直列につなぎ、各スクラバーに検出器を設けた (Fig. 2-2b)。

5~20 ppbv の H_2S に対する応答 (Fig. 2-8) をみると、長いスクラバーは、低濃度の H_2S に対しても非常に良い応答を示している。しかし、1 μM の FMA を用いると、20 ppbv ではすでに飽和に達している。ところが、1 cm のスクラバーは、まだまだ高い濃度のガスを測定することができる。検量線 (Fig. 2-8b) を作成すると、30 cm スクラバーでは、検出限界 0.03 ppbv が得られた。一方、1 cm スクラバーでは、当初、高濃度で応答が比例しなかった。これは、吸収液中での反応時間が不足したためと考えられ、反応コイル (id 0.86 mm \times l 100 mm) をスクラバーと検出器の間に取り付けることで高濃度まで比例関係が得られた。1 cm スクラバーでは、250 ppbv まで定量範囲が得られ、高感度な 30 cm スクラバーとの組み合わせにより 4 桁もの広い検量範囲が得られた。

2-3-6 阿蘇山火口周辺におけるフィールドテスト

前節で示したとおり本システムは広い定量範囲を持ち、かつ小型システムである。そこで、活火山である熊本の阿蘇山火口周辺でフィールドテストを行った。フィールドテストは、測定器を持ち運びながら火口周辺を 1 周した。また、

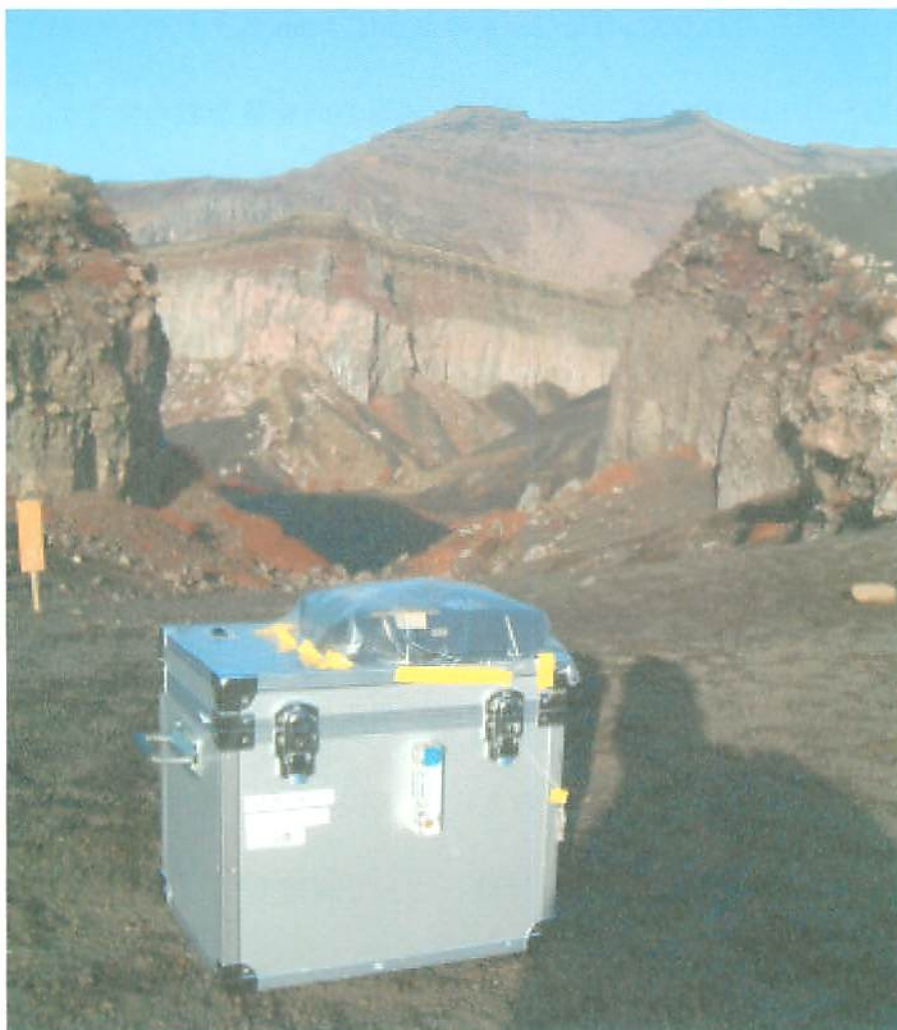


Fig. 2-9 Instrument as used in the field monitoring at Mt. Aso. The data logger was on the top of the instrument and data was monitored in the displayed as a temporal chart. Zero signal was checked once in two hours. The picture was taken at the northwest end of Sunasenri, and the peak behind the crater is Nakadake.

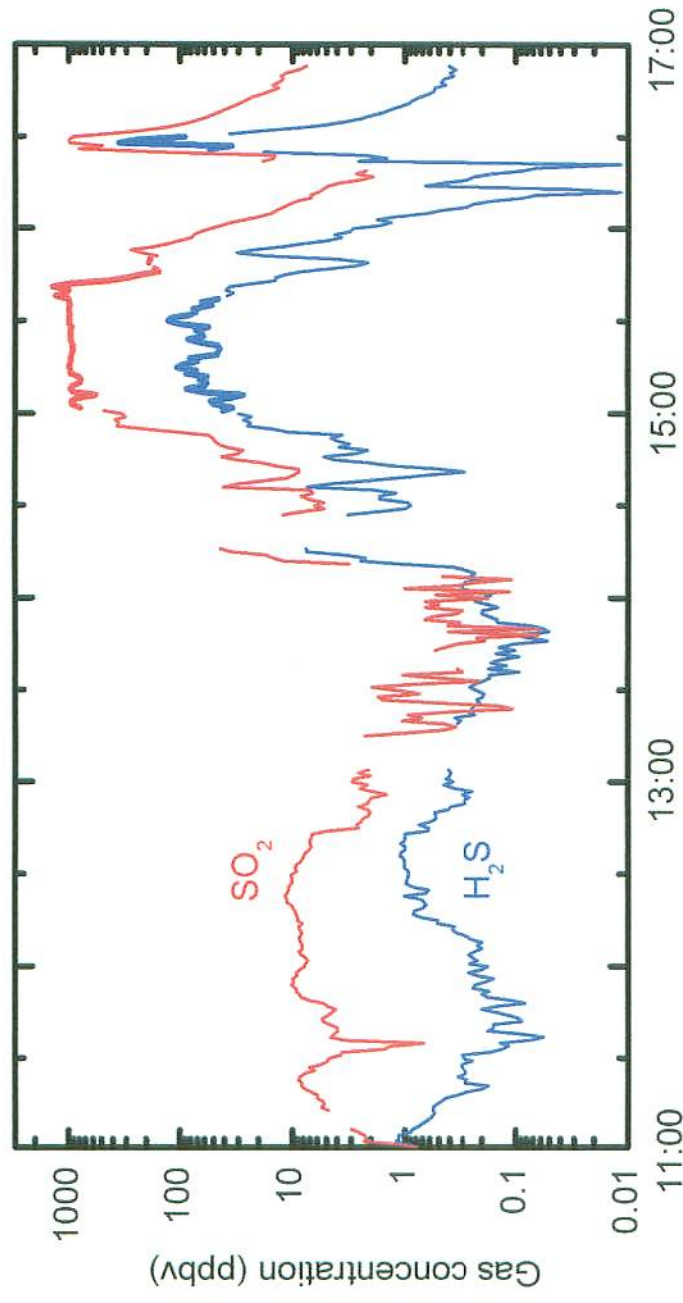


Fig. 2 – 10 Large dynamic range field monitoring of H_2S and SO_2 around Mt. Aso, a dormant volcano with normal seismic and fumarolic activities. The H_2S and SO_2 gas levels are shown as blue and red lines, respectively. The bold lines are obtained in the low sensitivity modes. The FMA concentration used was $2\text{ }\mu\text{M}$.

Nov. 12, 2002

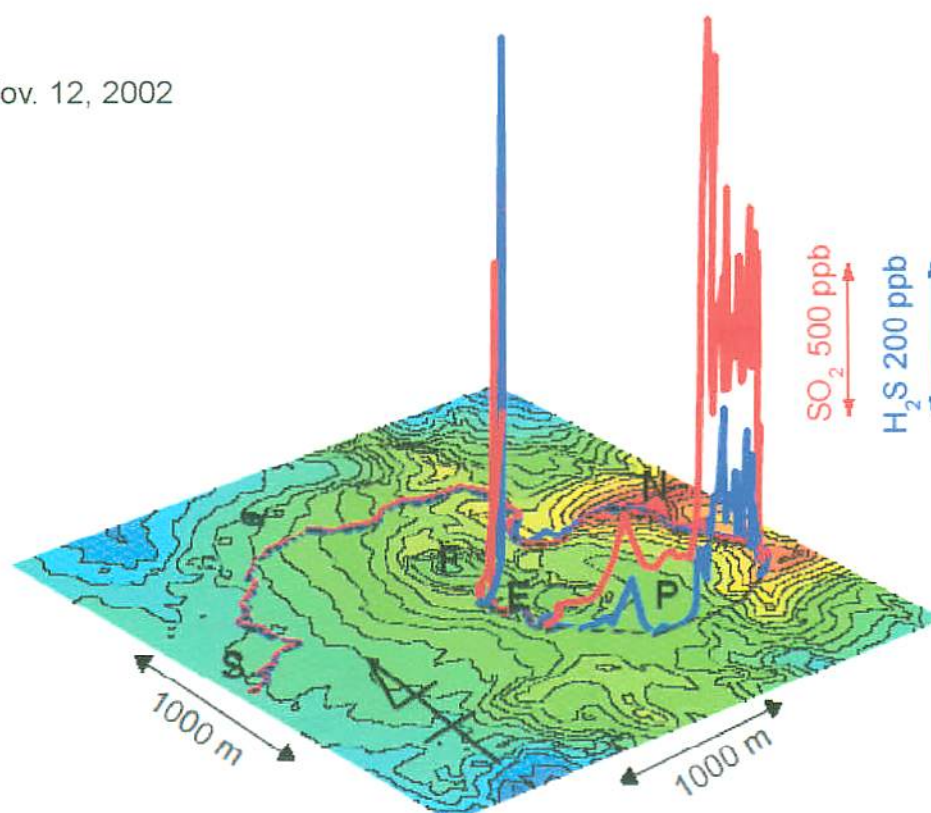


Fig. 2 – 11 Walkaround monitoring of H_2S and SO_2 carried out around Mt. Aso on November 12, 2002. The dotted line indicates the route the instrument was carried, and the red – dashed and blue – solid lines are SO_2 and H_2S concentrations along the route, respectively: S: start point, N: Nakadake peak, P: Sunasenri plains, E: end point, F: active fumarole. The arrow indicates north.

火口淵に装置をおいた状態での測定も行った。Fig. 2 - 9 に装置外観の写真を示す。この装置は、幅 42 cm × 奥行き 32 cm × 高さ 37 cm で溶液、電源を含めた重さは、10.5 kg である。火口から離れた場所では、風によって運ばれてきた周辺大気が測定され、SO₂ が数 ppbv、H₂S は 1 ppbv 以下のレベルであった。しかし、火口周辺に来たときや、風向きによって急激に上昇し、SO₂ は 1 ppmv、H₂S は 100 ppbv にまで達している。この現象が見られた 15:00~16:00、16:30~17:00 の高濃度のときには、SO₂ では、電流電圧変換の抵抗値を切り替え、H₂S では、1 cm スクラバーによって測定された (Fig. 2 - 10 太線部)。

火口周辺を移動しながら得たデータは、Fig 2 - 11 の地図上に示してある。出発点 (S) は火口の西に位置し、火口の北へ向かって移動した。中岳 (N) の東に達したときにガスは高濃度に滞留していた。その後、砂千里 (P) に移動すると、東側に 200 m ほどの高さの垂直な壁があり、南西側には丘があるため、周囲を囲まれた形になっている。しかし、この 2 つの壁の間に 10~20 m の幅で壁にとぎれたところがあり、ちょうどガスが谷を駆け下りていく出口になっていた。そのため、この付近の両ガスのレベルは極めて高かった。にもかかわらず、ここは登山者を規制するものは何もなかった。また、終点 E 近くの噴気光に近いところでは H₂S の存在比が高いことわかる。

このような火口周辺におけるフィールド測定をさらに行った (Fig. 2 - 12, 13)。

Fig. 2 - 12 に示す 2003 年 6 月 3 日は、濃度レベルが格段に低くなっている。一方、Fig. 2 - 13 に示す 2003 年 8 月 22 日では、格段に高い濃度を示し、SO₂ はなんと数十 ppmv にも達している。これは、火山活動の活性に大きく依存していると考えられる。火山活動の活性の指標²⁷⁾の 1 つである孤立型微動の回数や

June. 3, 2003

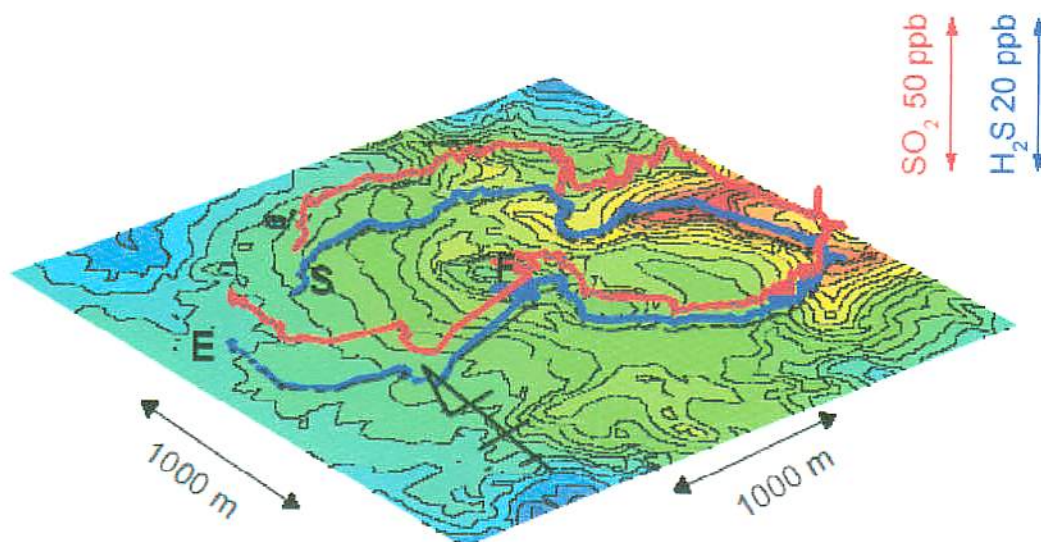


Fig. 2 – 12 Walkaround monitoring of H₂S and SO₂ carried out around Mt. Aso on June 3, 2003.

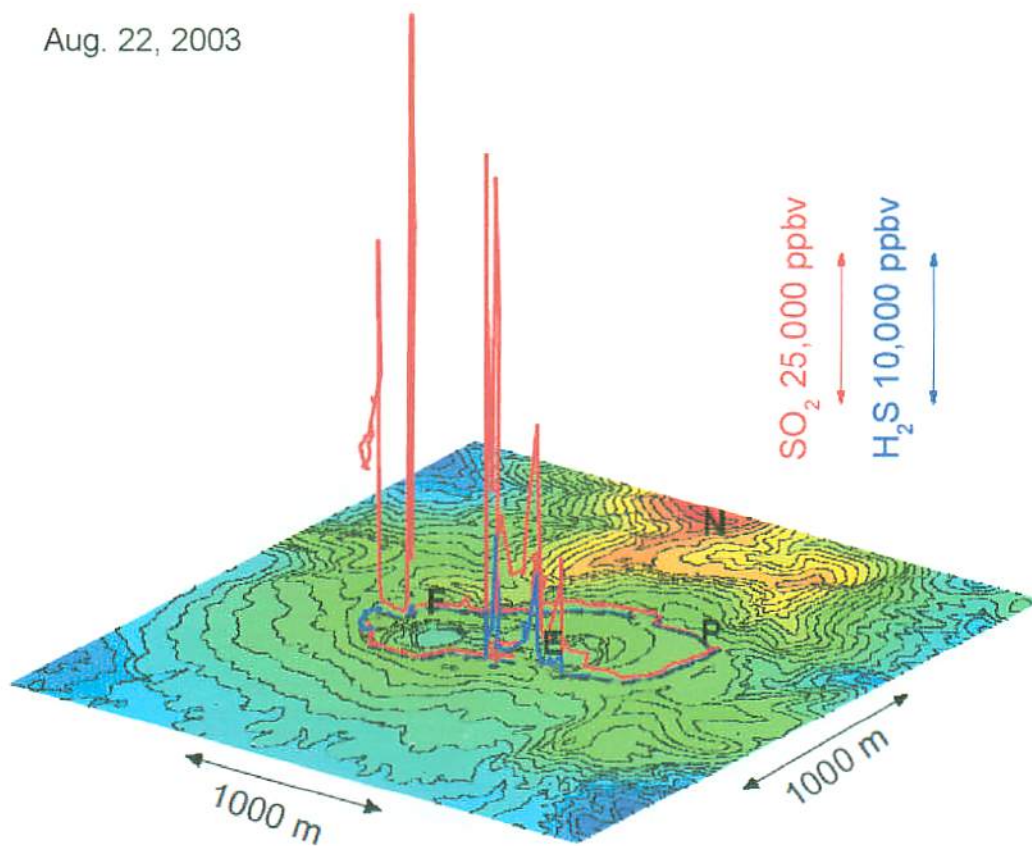


Fig. 2 – 13 Walkaround monitoring of H_2S and SO_2 carried out around Mt. Aso on Aug. 22, 2003.

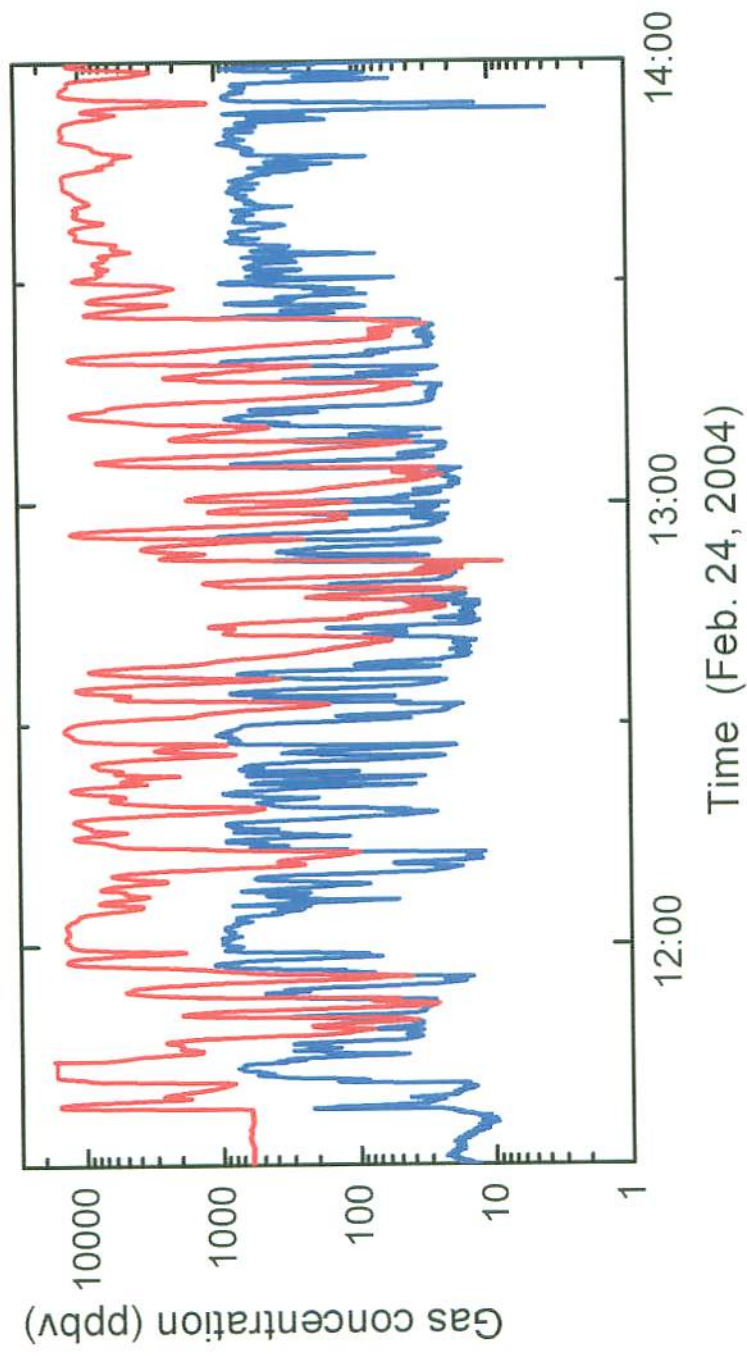


Fig. 2 – 14 Field monitoring of H_2S and SO_2 at north – west side of creater. The H_2S and SO_2 gas levels are shown as blue and red lines, respectively.

振れ幅を比べると、2002 年 11 月や 2003 年 8 月は、1 日数百回起こっているに
対し、2003 年 6 月では 1 - 2 回程度である。また、2003 年 7 月からは、火口内の
湯だまりの量の減少が観測されており、これによって極めて高い濃度の硫黄ガ
スが噴出したものと思われる。また、わずか 3 回の測定であるが、噴火の前兆
²⁸⁾といわれる $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比もこの半年間に大きく増加しているようである。

2-3-7 阿蘇火山博物館及び熊本大学内における連続モニタリング

熊本大学では 2002 年 1 月より、阿蘇火山博物館では 2002 年 4 月より、それ
ぞれ 2004 年 6 月まで大気中の H_2S と SO_2 濃度のモニタリングを行った。5 日間
の両地点でのデータの例を Fig. 2 - 15 に示す。いずれの場合も SO_2 が H_2S より
も高いレベルで推移している。熊本では、特に天気のよい日に、日変化のトレ

ンドがよく見て取れた。昼間は SO_2 が高い濃度で推移している。特に朝夕の
交通渋滞時にレベルが上がる傾向が見られる。夜間の SO_2 レベルは減少してい
る。これに対し、 H_2S の場合、夜間に濃度が増加している。 H_2S は観測地点付近
で定常的に発生しているものと思われる。しかし、日の出とともに H_2S は急激
に減少し、日中の濃度はほとんどゼロである。紫外線によって生じた OH ラジ
カルやオゾンなどと反応して消失していることが伺える。 H_2S 濃度の減少時に
 SO_2 濃度が上昇しているのも見て取れる。

一方、阿蘇草千里では、 SO_2 は通常数 ppbv で推移し、熊本よりむしろ低い。
しかし、時折非常に高い濃度になることがある。図中における SO_2 の極大濃度
は、6 月 28 日で 170 ppbv、6 月 29 日で 400 ppbv 以上に達している。このとき、

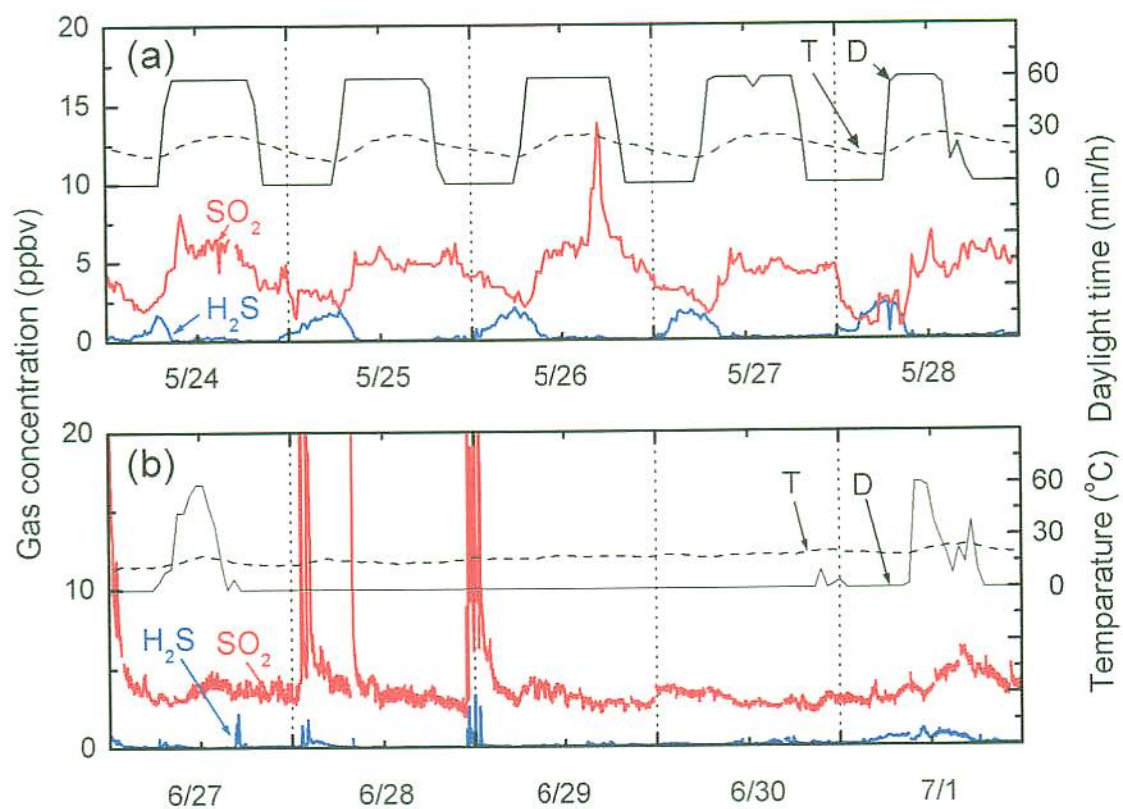


Fig. 2 – 15 Long time monitoring at Kumamoto university (a) and Aso volcano museum (b).

風は東もしくは北東から吹いており、風速も 4~5 m/s とやや高い。火口の西側約 1 km に位置する火山博物館では、火口の状況とこのような気象条件が重なったときに高い濃度のガスにみまわれている。このとき H_2S も同時に上昇している。このことは、これらのガスは同一の起源、すなわち中岳火口から排出したものであることを示唆している。また、長期にわたり観測を続けていると、明らかに $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ の比が上昇している。この調査の期間、阿蘇は静かな落ち着いた時期からやや活発な状態へと変化しており、2004 年 1 月 14 日に小規模な噴火活動を示した。

2-4 まとめ

以上述べてきた通り、annular 型の拡散スクラバーについて種々検討を行い、連続分析を行いつつ現場での測定が可能なシステムを構築した。FMA の蛍光を利用することでガス状還元性硫黄化合物の測定を試みた。FMA は硫化物と 1:1、チオレートとは 1:2 の割合で結合することがわかった。また、親水性の固体電解質膜と多孔性の疎水性膜による 2 つの拡散スクラバーを組み合わせることで、硫化水素とメタンチオールとの識別定量も可能になった。DMS による妨害は見られなかった。また、長短 2 種の拡散スクラバーを直列に接続することで、 H_2S の広い濃度範囲にわたって測定が可能となり、蛍光クエンチング法による欠点を補った。 SO_2 も同じ拡散スクラバーと溶液導電率で測定できた。以上の方法は前処理が極めて煩雑でかつ途中のロスによって信頼性が損なわれる公定法に比べると、感度や信頼性も勝り、かつ簡単に時間変化を追跡することができた。

この分析システムを，浄化槽のヘッドスペースや，熊本大学や阿蘇火山の大気の分析に応用した。浄化槽中の硫黄化合物濃度を捕らえることができ，またここには極めて高い濃度の SO_2 も存在することがわかった。阿蘇においては定点観測と同時に，火口周辺の濃度分布の観測も行った。周辺のガス濃度は，火山の活動状況や気象条件によって大きく異なるが，条件が揃えば立入り規制のしかれていない所でも極めて高いレベルのガスにさらされることがわかった。さらに $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比は墳気孔から遠ざかるにつれ高くなるが，同時に噴火が近づくにつれ上がってくることも確認できた。本分析法によるさらなる応用の展開が今後期待される。

参考文献

- 1) C. Persson, C. Leck, "Determination of reduced sulfur compounds in the atmosphere using a cotton scrubber for oxidant removal and gas chromatography with flame photometric detection", *Anal. Chem.*, **66**, pp.983-987 (1994).
- 2) R. Simo, J. O. Grimalt, J. O. Rimalt, J. Albaiges, "Field sampling and analysis of volatile reduced sulphur compounds in air, water and wet sediments by cryogenic trapping and gas chromatography", *J. Chromatogr. A*, **655**, pp.301-307 (1993).
- 3) M. Mestres, O. Busto, J. Guasch, "Chromatographic analysis of volatile sulphur compounds in wines using the static headspace technique with flame photometric detection", *J. Chromatogr. A*, **773**, pp.261-269 (1997).
- 4) I. Sola, X. Ausio, R. Simo, J. O. Grimalt, A. Ginebreda, "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in waters by use of supercritical fluid chromatography coupled on-line to solidphase extraction with disks", *J. Chromatogr. A*, **778**, pp.329-335 (1997).
- 5) J. P. Ivey, H. B. Swan, "An automated instrument for the analysis of atmospheric dimethyl sulfide and carbon disulfide", *Anal. Chim. Acta*, **306**, pp.259-266 (1995).
- 6) H. Tang, P. Heaton, M. Hadley, "A multipurpose sampling loop for analysis of nanogram to milligram per cubic meter levels of sulfur compounds in the atmosphere, natural gas and gaseous fuel", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **64**, pp.59-69 (1996).
- 7) Y. C. Chen, J. G. Lo, "Gas chromatographic analysis of atmospheric sulfur compounds using cryogenic sampling and a modified thermal desorber", *Anal. Sci.* **13**, pp.199-204 (1997).
- 8) T. L. Campos, G. L. Kok, "Evaluation of horibe traps for cryogenic collection of hydrogen peroxide and methyl hydroperoxide", *Atmos. Environ.*, **30**, pp.2575-2582 (1996).
- 9) K. Jaeger, R. Weller, O. Schrems, "Atmospheric reaction in cryogenic matrices; photooxidation of carbonyl sulfide (SCO) by ozone", *Ber. Bunsen-Ges.*, **96**, pp.485-488 (1992).
- 10) G. A. Tarver, P. K. Dasgupta, "Design and development of a system to measure ambient levels of hydrogen sulfide and lower mercaptans from a mobile platform", *Atmos. Environ.*, **29**, pp.1291-1298 (1995).
- 11) G. A. Tarver, P. K. Dasgupta, "Oil field hydrogen sulfide in Texas: Emission

- estimates and fate”, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, pp.3669-3676 (1997).
- 12) Hydrogen sulfide measurement instrument for air pollution monitoring system;
<http://global.horiba.com/analy/apsa-360cu1/>.
 - 13) Pulsed fluorescence hydrogen sulfide-sulfur dioxide analyzer
http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_12764.pdf.
 - 14) Y. Komazaki, Y. Narita, S. Tanaka, “Development of an automated measurement system using a diffusion scrubber and high-performance liquid chromatography for the monitoring of formaldehyde and acetaldehyde in automotive exhaust gas”, *Analyst*, **123**, pp.2343-2349 (1998).
 - 15) Y. Komazaki, Y. Hamada, S. Hashimoto, T. Fujita, S. Tanaka, “Development of an automated, simultaneous and continuous measurement system by using a diffusion scrubber coupled to ion chromatography for monitoring trace acidic and basic gases (HCl, HNO₃, SO₂ and NH₃) in the atmosphere”, *Analyst*, **124**, pp.1151-1157 (1999).
 - 16) Y. Komazaki, T. Inoue, S. Tanaka, “Automated measurement system for H₂O₂ in the atmosphere by diffusion scrubber sampling and HPLC analysis of Ti(IV)-PAR-H₂O₂ complex”, *Analyst*, **126**, pp.587-593 (2001).
 - 17) H. D. Axelrod, J. H. Cary, J. E. Bonelli, J. P. Lodge, “Fluorescence determination of sub-parts per billion hydrogen sulfide in the atmosphere”, *Anal. Chem.*, **41**, pp.1856-1858 (1969).
 - 18) D. F. S. Natusch, H. B. Klonis, H. D. Axelrod, R. J. Teck, J. P. Lodge, “Sensitive method for measurement of atmospheric hydrogen sulfide”, *Anal. Chem.*, **44**, pp.2067-2070 (1972).
 - 19) R. L. Tanner, G. Y. Markovits, E. M. Ferreri, T. J. Kelly, “Sampling and determination of gas-phase hydrogen peroxide following removal of ozone by gas-phase reaction with nitric oxide”, *Anal. Chem.*, **58**, pp.1857-1865 (1986).
 - 20) F. Karush, N. R. Klinman, R. Marks, “An assay method for disulfide groups by fluorescence quenching” *Anal. Biochem.*, **9**, pp.100-118 (1964).
 - 21) 合田 四郎, 森重 清利, 山田 延正, 岡竹 充, 西川 泰治, “メタクリオフルオレseinと硫化物イオンの消蛍光反応の分析化学的知見”, *分析化学*, **35**, pp.80-86 (1986).
 - 22) R. L. Tanner, G. Y. Markovits, E. M. Ferreri, T. J. Kelly, “Sampling and determination of gas-phase hydrogen peroxide following removal of ozone by

gsa-phase reaction with nitric oxide”, *Anal. Chem.*, **58**, pp.1857-1865 (1986).

23) P. G. Gormley, M. Kennedy, “Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube” *Proc. R. Ir. Acad. Sci.*, **52A**, pp.163-169 (1949).

24) 藤田 重文, “気相中の拡散係数に対する諸家の式の比較”, *化学工学*, **28**, pp.251-254 (1964).: 化学工学協会編, “化学工学便覧 第4版”, 丸善, pp.66-69 (1978).

25) Properties of various gases. Flexware engineering solutions for industries: <http://www.flexwareinc.com/gasprop.htm>.

26) J. P. Lodge, Jr., Ed. Methods of air sampling and analysis, 3rd ed.; APHA Intersociety Committee/Lewis Publishers: New York, 1988; Method 401. Determination of ammonia in the atmosphere (Indophenol Method).

27) “火山活動報告”, 気象庁; <http://www.seisvol.kishou.go.jp/tokyo/volcano.html>

28) 平林 順一, “火山ガスと噴火予知”, *月刊 地球*, **7**, pp.91-98 (1993).

第3章 ガスコレクター／長光路吸光光度セルによる大気中微量成分の検出

3-1 緒 言

第2章では、独自の annular 型の拡散スクラバーをミニチュア蛍光検出器などと組み合わせ、大気中の H_2S や SO_2 を連続的に計測することに成功した。最近、固体素子による良い光源が手に入るようになってきたので、高い感度の小型蛍光検出器が可能になってきている。吸光度測定による分析においても大気を測定するための良い手法があればさらに広い応用が期待される。ここでは、大気の捕集部において in-situ に吸光度測定する新たなデバイスについて述べる。

吸光度や蛍光を高い感度で測定する新しい手法として Liquid Core Waveguide (LCW) というものが注目されている¹⁾。LCW とは、溶液の屈折率 (refractive index, RI) より小さい RI を持つ透明なチューブで溶液を保持する構造を持ち、その溶液中をコアとして光が透過することを可能にしている。これは液体を充填した光ファイバーのようなものである。元々は Stone らが 30 年前に提案した²⁻⁴⁾。ただし、当時は水 (RI 1.33) より小さな RI の有用な材料が存在しなかった。しかし、 RI が 1.29 ととても小さな新しい素材、アモルファスなフッ素系高分子 (Teflon AF) が 1990 年代初めに手に入るようになった⁵⁾。これ以降、水溶液をコアとした LCW の応用が関心を集めるようになった⁶⁻⁹⁾。

この研究の興味は、対象ガス成分をメンブランチューブ内に拡散や透過によって捕集し、その中に保持した発色試薬と選択的に反応させ、その場でチューブの長軸に沿った長い光路で吸光度を測定することはできないか、ということである。先に紹介した AF チューブは、水を充填した LCW を可能にするほど低い RI を示すだけでなく、そのアモルファスな構造や高い空隙率によって他のテフロンよりも高いガス透過性を持っている¹⁰⁻¹³⁾。従って、研究初期には AF チューブによるガスセンサが試みられた。しかしながら、良いことばかりではなかった。AF に対する多くのガスの透過速度は、絶対値で見るとまったく小さなものであった。最近の H_2S を対象とした研究で、厚み l が 約 100 μm のいくつ

かの材料についてガス透過率が測定されている：Teflon AF 16、シリコーン 200、Nafion 9300 $\text{nmol}/(\text{cm}^2 \text{ s atm})^{14)}$ 。先の研究で実際に用いられたのは、この3つではなく、expanded porous polytetrafluoroethylene (ePTFE)であり、より高いガス透過を示しかつ pptv レベルのガスの測定を可能にした。静止した水溶液の吸光度測定によるガス分析では、感度はチューブの長さでガス透過性の双方に比例する。ここで、もしそのチューブが LCW として働かなければ、比較的短い長さ、例えば 1~5 cm で用いられなければならない。さもないと受光部に光源の光が届かないからである。しかし、もしガス透過性が 50~10 倍高かったなら、この短いチューブでも 50 cm の AF チューブと同じ感度を示すことになる。実際に使えるデバイスを開発する上で、このような考察は理にかなっていると言える。AF は市販されている樹脂チューブの中では最も高価であるし、また特許の関係で手に入れるのも難しい。いくつかの応用については AF を選択せざるおえないが、ガス分析にはきっと他に良い選択肢があるものと考えられる。

多くのフルオロカーボンは、水に近い RI を持っている。例えば、FEP Teflon (fluorinated ethylene propylene copolymer)の場合は 1.34 である。さらに多孔性の構造にした場合、細孔の形態にも依存するが、空気で満たされた細孔は、 RI を素材自身の値よりも低くする働きを持っている。例えばバルクのシリカの RI は 1.45 であるが、ナノポーラスなシリカについては 1.2 と低い¹⁵⁾。多孔性の PTFE や polypropylene (PP)は、見た目では透明な Teflon AF とは全く異なるが、水を充填すると数 cm にわたって十分に光を透過することがわかった¹⁶⁾。径 1.75 mm、長さ 10 cm の pPTFE チューブの一端から緑色 LED 光を入射し、チューブの反対側より透過して来る光を観測すると Fig. 3 - 1a, 1b のようになる。チューブの中が空気の場合はほとんど光を通さないが、水を充填すると驚くほど光が通過しているのがわかる。このことを利用し、ガスを捕集した後検出器に導く (Fig. 3 - 2a) のではなく、捕集するその場で成分を in-situ に測定しようとするものである (Fig. 3 - 2b)。

3-2 原 理

今回提唱する形状のデバイスでは、溶液を満たした長さ L cm、外径 d_0 cm の円筒型のポーラスチューブが同心円状にジャケットチューブに収められている。このポーラスチューブとジャケットチューブの間を、大気試料が流量 Q cm³/s で通過する。流量が小さいとき、ガスは定量的に捕捉され、取り込まれる分析種の物質量 m は試料の導入流量に比例する。一方より高い流量域では、ガスの捕集は Gormley-Kennedy の挙動に基づく¹⁷⁾。すなわち、捕捉率 f は、分析種の拡散係数 D cm²/s、それに Q 、 L の関数となる。

$$1 - f = A e^{-BDL/Q} \quad (3-1)$$

ここで A 、 B は正の定数である ($0 < A < 1$)。尚、指数部分である DL/Q は無次元数となる。一般に f は Q の増加にともなって減少し、やがて $1 - A$ (Gormley-Kennedy 式においては 0.18 とされる) の一定の値に達する。Gormley-Kennedy 式自身は、円筒型のチューブ内にガスを通じ、その内壁がガス成分の完璧なシンクとして働くということを前提にしているので、理想的な f の最大値を与える。一方、本デバイスの場合、大気試料は円筒型ではなく、二重管構造の隙間を通過し、かつ二重管の内側の壁だけがシンクとなる。しかもシンクの効率は、細孔の形状や大きさ、開口率、膜の厚み、それに内部溶液の目的成分の取り込み能力に依存する。総合的に考えると、これらのファクターが絡み合って $1 - A$ の値は Gormley-Kennedy 式の値よりもかなり小さくなる。さて、実際の多くのデバイスや実際の操作条件では、捕捉されるフラクションは十分小さく、その結果捕集デバイスの長さ方向全体にわたって同じ濃度のガス C_g にさらされていると仮定できる。この条件下では、捕集された分析種の全量は、サンプリング流量にほとんどあるいは全く依存しない。それは、 Q の増大に伴って f が減少し、 fQ の積がほとんど一定となるからである。

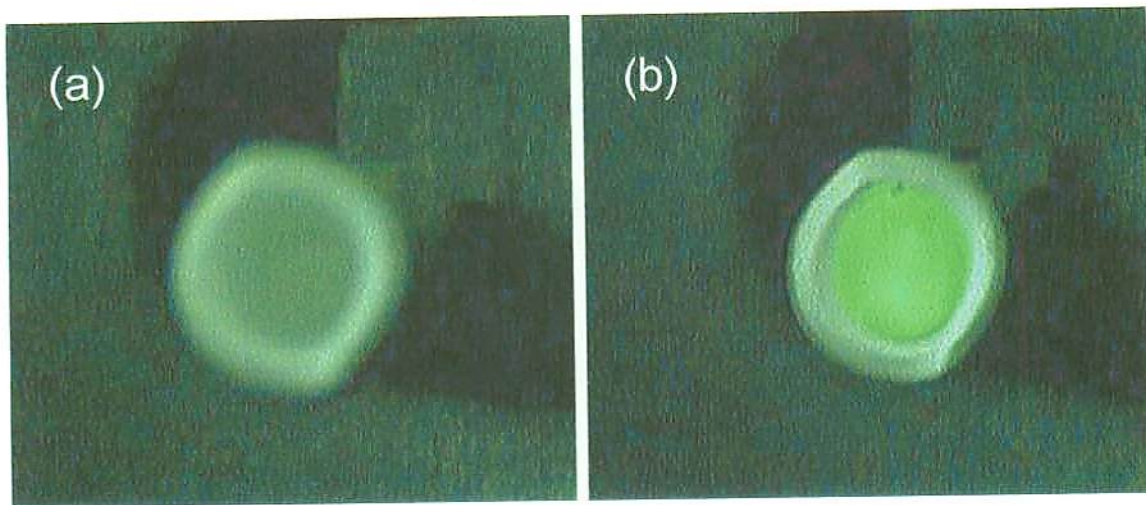


Fig. 3-1 The pictures are porous tube with (a) or without (b) water filling.

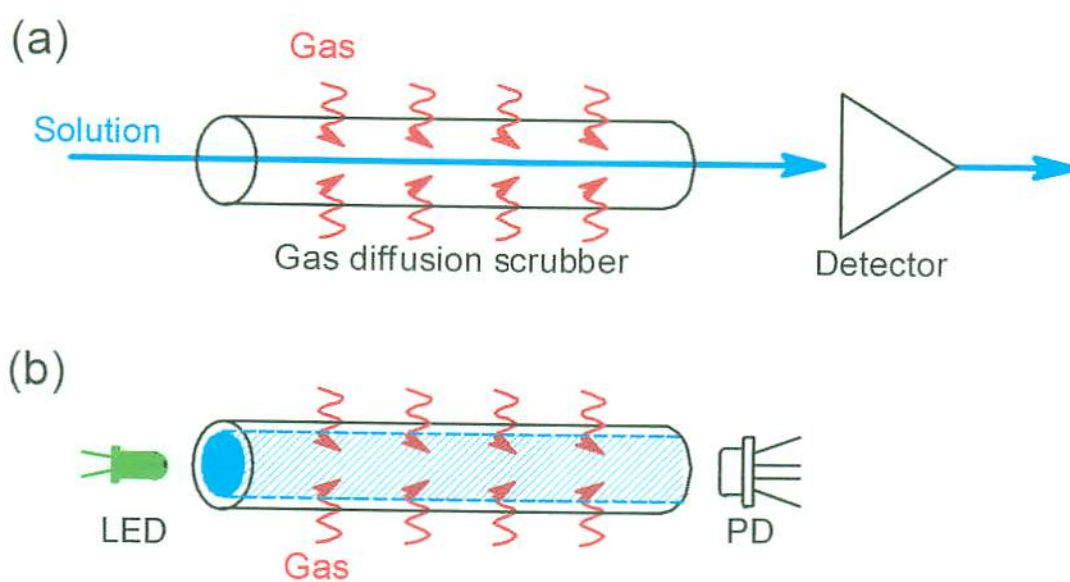


Fig. 3-2 Schematic diagram of the flow injection analysis system with gas diffusion scrubber (a), tubular gas collector/detector system (b).

時間 t の間に捕集される物質質量 m は、捕集デバイスの有効表面積、すなわち $\pi d_o L$ に比例する。

$$m = k \pi d_o L C_g t \quad (3-2)$$

ここで、 k はガスの拡散係数や膜のシンクとしての特性に関わるパラメーターに依存する定数である。捕集された分析種の溶液中における濃度 C_s は、捕集した物質質量 m を内容積 V で割れば導かれる。（この V は、吸収液を流さないすなわちストップフロー（stopped flow, SF）モードのときの有効な溶液の体積に等しい。）

$$C_s = m / V \quad (3-3a)$$

連続フロー（continuous flow, CF）モードの場合、分析種が溶け込む吸収液の有効体積は、吸収反応液の流量 F を使うと Ft である。従って、SF と同様に次式を得る。

$$C_s = m / Ft = k \pi d_o L C_g / F \quad (3-3b)$$

SF の場合、メンブランの膜厚が直径に対して十分小さいならば、膜の外径と内径は同じ d とおけ、式 3-3a は次のようになる。

$$C_s = 4 k C_g t / d \quad (3-4a)$$

SF, CF どちらの場合も、観測される吸光度 A は Beer's law に従い、反応生成物のモル吸光係数 ϵ , 光学的なセル長 L . そして C_s に比例する。従って、それぞれの場合について次のような関係が得られる。

$$A_{SF} = 4 k \epsilon L C_g t / d \quad (3-5a)$$

$$A_{CF} = k \epsilon \pi d_o L^2 C_g / F \quad (3-5b)$$

これらの関係から、ガス濃度 C_g が一定で他のパラメーターも同じとき、SF, CF の応答はそれぞれ L と L^2 に比例することがわかる。ただし、これら 2 つのモードにおける数式の同一性は F と V/t を同一とおくと簡単に確認できる。

どちらかと言うと、SF によるアプローチの方がその得られる特性において一般に優れている。さらに操作としても、安定した低流量を提供する液相用のポンプが不要である。実際的な問題としては、送液ポンプが最も高価でかつバルキーなシステム要素である。SF システムでは、試薬貯めからのグラビティによって溶液を供給でき、かつ簡単なソレノイドバルブをデバイスの入り口あるいは出口に取り付け短い時間バルブを開くことで自動的に試薬溶液の置換が行える。この置換は、一定時間毎に行っても良いし、ある値の吸光度に到達したときに行うような操作も可能である。

SF システムでは、測定時に吸収液は流れていない。そのため、溶け込んだガス成分や反応物質の拡散が、混合をもたらす唯一のドライビングフォースである。総合的な感度は、式 4a などからわかるように、デバイスの直径を小さくすることで向上できる。放射方向の混合時間は $d^2 / 4D_L$ で代表される。 D_L は溶液相における拡散係数である。 D_L の代表的な値、例えば $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いると、混合時間を 60 s に収めるためには、取りうるチューブ径の最大値は 0.5 mm と算出できる。一方、光の透過性を考えると、これは d の小ささに制限を与える。直径を小さくするとチューブの光透過性も低くなるからである。また得られる信号の S/N 比なども考慮しなければならない。従って、最適な径は前もって決定することはできない。ただ、実際的な観点から、例えば試薬消費量などから、0.25～2.5 mm のものから成るデバイスが適当であると考えられる。拡散スクラバーなどガスの捕集器には種々の形状があるが、どの形状にせよ、比表面積 surface-to-volume ratio と呼ばれるファクターの観点から小さな径を利用したデバイスが望まれる。 C_s がこの比表面積に比例するからである。

3-3 実 験

3-3-1 試 薬

NO_2 検出のためのザルツマン試薬は、スルファニル酸 5.0 g、氷酢酸 50 mL、

N-1-naphthylethylenediamine dihydrochloride(和光純薬) 50 mg と界面活性剤 Zonyl FSN (Dupont) 1 mL を水に溶解し、1.0 L 定容とした。O₃ 検出用の ITS 試薬は、20 μM indigitrisulfonate (Aldrich) を硫酸で pH 2 に調整して用いた。

3-3-2 NO₂ コレクター／検出器

NO₂ のコレクター／検出器の構造を Fig. 3-3a に示す。pPTFE メンブランチューブ (MT) (Poreflon[®], Sumitomo EFP, 開孔率 50 %, φ2 mm × φ3 mm)¹⁸⁾ の両端にティー (T) をつなぎ、光源側、光検出側のアクリル光ファイバー (SF, DF) (φ1.5 mm) を接続した。これらは、塩ビブロック (B) に設けた幅 6 mm × 深さ 6 mm の溝の中に固定し、シリコーンガスケット (*t* = 0.5 mm) を挟んで塩ビ板 (C) でふたをした。光ファイバー取り出し部の隙間はシリコーン樹脂接着剤でモールドした。また、塩ビ板 (C) にコネクタ (GI, GO) を取り付け、ガスの出入り口とした。光源側の光ファイバー (SF) は、2 本の細い光ファイバー (SOF) (φ0.5 mm) を介してそれぞれ 525 nm LED (DG3803X, 1200 mcd @ 20 mA, の信号で on/off を制御した。検出側の光ファイバー (DF) は、アンプ内蔵フォトダイオード (OPT301, Texas Instrument) に導き、得られた光電流は、 $\sim 5 \times 10^8$ V/A で増幅し電流 - 電圧変換した。

試薬ボトル (RB) は、大気中の NO₂ による汚染を防ぐためにソーダライムカラム (SL) を取り付け、デバイスより高い位置に配置し、重力によって送液した。ストップフロー法 (SF 法) では溶液の on/off は電磁弁を用いて制御し、連続フロー法 (CF 法) では電磁弁を常に off (開) にした。

3-3-3 O₃ 測定システム

O₃ の測定では NO₂ システムをさらに改良した (Fig. 3-3b)。30 cm³ のシリンジチューブ (内径 21.5 mm) の内部にメンブランチューブ及び光ファイバーを配置し、シリンジチューブに、25 mm 角のファン (TT-25, Eagle Tech Computer)

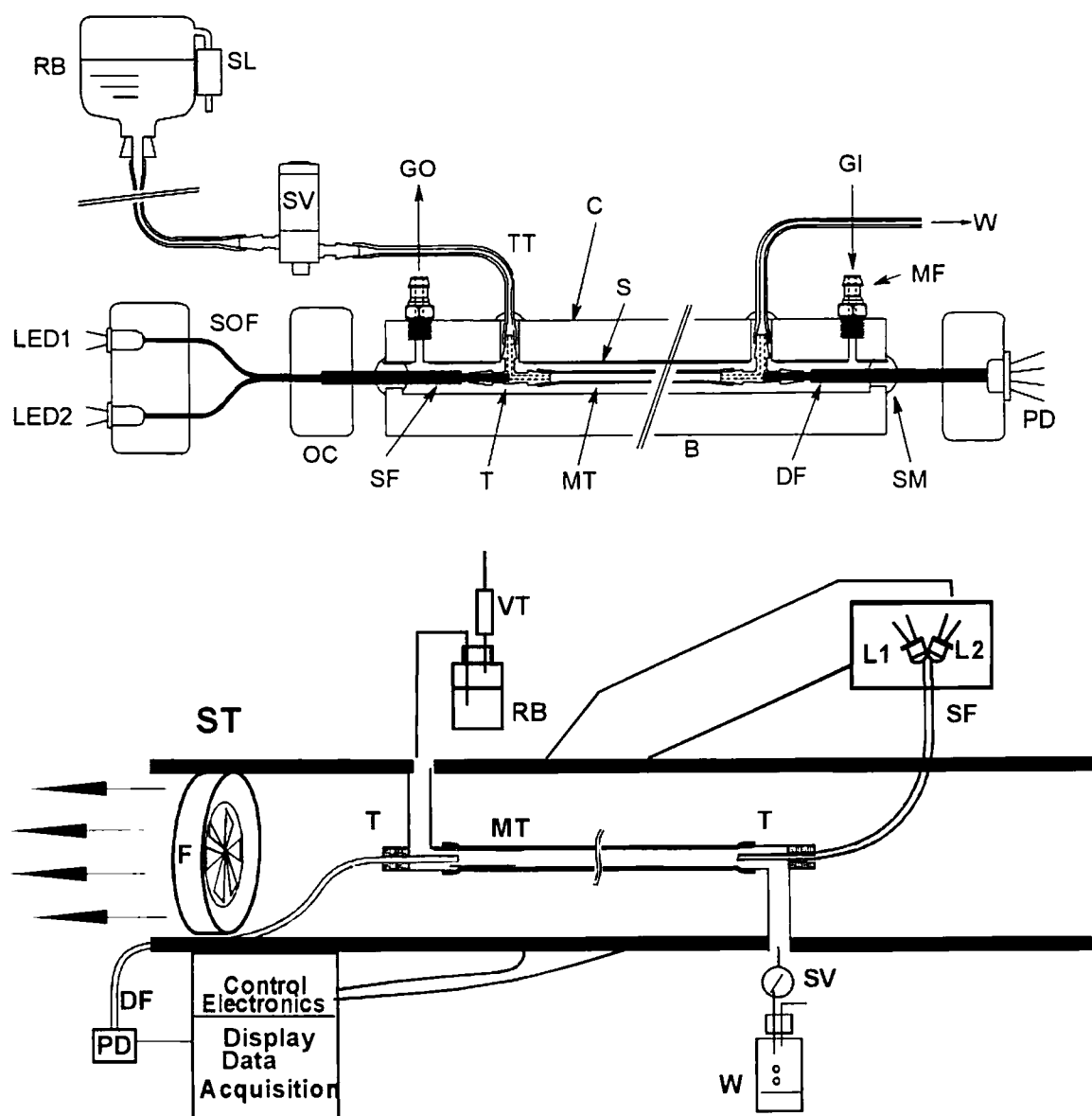


Fig. 3 – 3 (a) Schematic diagram of the NO₂ collector detector system. Liquid was made to flow by gravity and flow on/off was controlled by solenoid valve (SV). RB: reagent bottle, SL: soda lime column, TT: Tygon tube (0.8 mm i.d., 2.4 mm o.d.), T: plastic tee, MT: Poreflon tube (2 mm i.d. 3 mm o.d.), W: waste, GI: gas in, MF: miniature (M5) fittings, GO: gas out, SM: silicone sealant, LED1,2: green and IR LEDs, OC: optical fiber coupler, SOF: small optical fiber (core 0.5 mm), SF: source fiber, large optical fiber (core 1.5 mm), DF: detector fiber, B: PVC block, C: PVC cover plate, PD: photodiode/ op-amp. (b) Ozone detection system. Symbols same as (a), plus VT: charcoal vent trap, F: 25-mm laptop PC style suction fan, ST: 30-cm³ syringe body, all was housed in an opaque plastic enclosure.

Stanley) 及び875 nm LED (HSDLA230, 16 mW @ 50 mA, Agilent) に接続した。525 nm LEDは20 mAで、875 nm LEDは35 mAで駆動させ、かつパソコンからの信号で点灯を制御した。O₃の測定ではガスの取り込みのためにPC用の小型ファンを取り付け、4.5 Vの電圧で駆動し、23 L/minの風量を得た。また、外部からの入射光の影響を防ぐため、プラスチック製の黒い箱に入れた。試薬ボトル (RB) は大気中のO₃の影響を避けるため活性炭カラム (VT) をとりつけ、さらに、光分解を防ぐために、アルミニウム箔で覆った。メンブランチューブ (MT) には、ePTFE (id 0.040", t 0.005", Zeus)¹⁹⁾やAccurel PPチューブ (id 1.75 mm, Enca) を用い、光ファイバーはメンブランチューブの出入り口のところまで差し込んだ。LEDは、600 nm LED (EFY536X, 2800 mcd @ 20 mA, Stanley) と850 nm LED (DN305, 10 mW @ 50 mA, Stanley) を対向するように接続し、±20 mAの矩形波で駆動した。テストガスは、NO₂では標準ガスを希釈して用い、O₃は低圧水銀ランプで発生させ希釈した²⁰⁾。

NO₂, O₃ の両測定では、Visual Basic で組んだプログラムにより制御し、得られたデータより自動的に吸光度に変換した。すなわち、長波長 LED のときの出力 (V_r)、測定用 LED のときの出力 (V_s)、LED をつけていないときの出力 (V_b) を用い、光の透過率 $\frac{V_s - V_b}{V_r - V_b}$ を得た。同様に吸光度は $\log [(V_r - V_b) / (V_s - V_b)]$ の式で求めた。

なお、スペクトルの測定には、光ファイバースペクトルメーター (S-2000, Ocean Optics) を用いた。

3-4 結果と考察

3-4-1 コレクター／検出器のチューブの選択

水で満たしたポーラスチューブ内を透過する光の減衰を Fig. 3-4a に、また、10 cm の各チューブ内を透過した光のスペクトルを Fig. 3-4b に示す。水よりも屈折率が低く、LCW としてはたらく Teflon AF は格段に高い光透過性を示した。

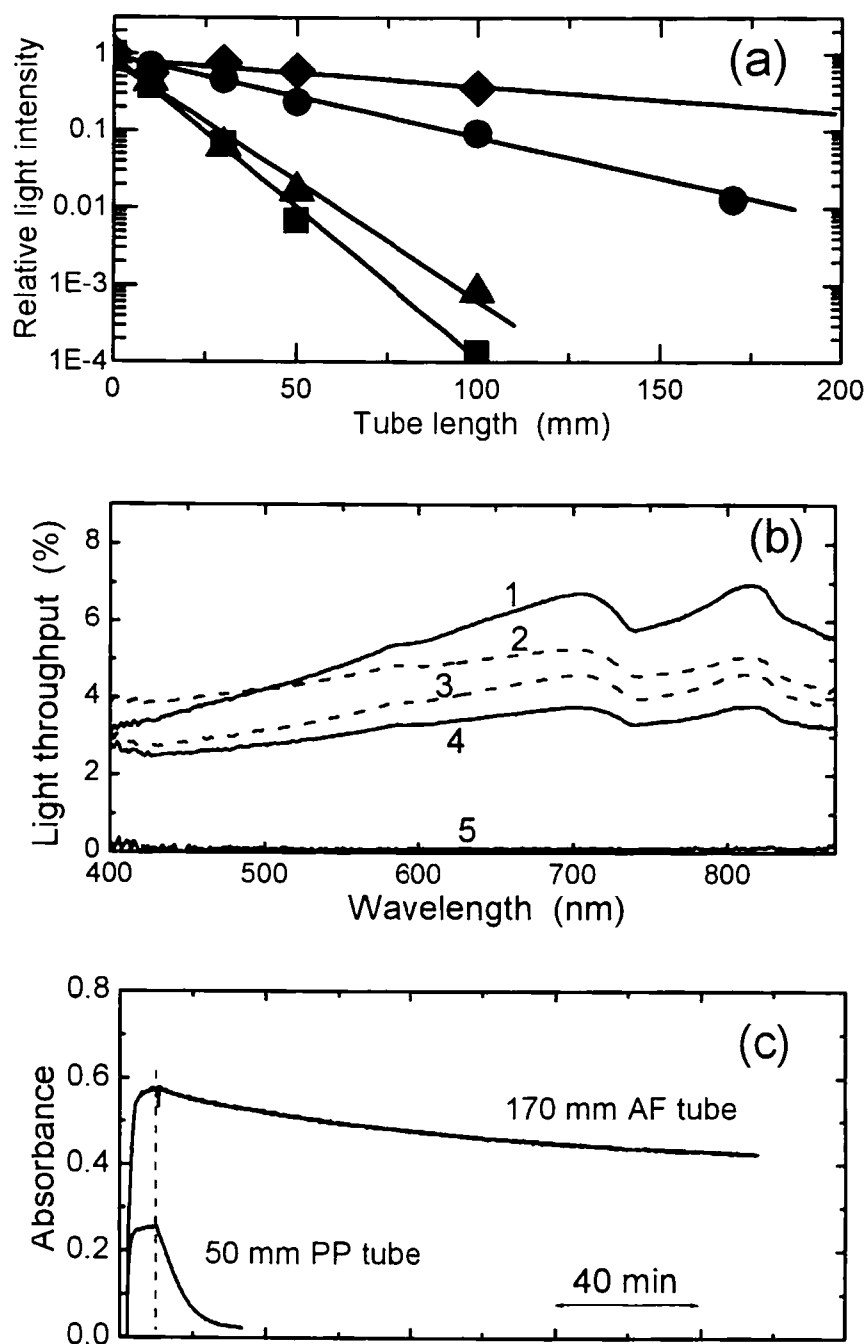


Fig. 3 – 4 Light transmittance characteristics through water-filled tubes. (a) Light attenuation as a function of tube length: (◆: Teflon AF 2400 (1.064 mm \times 1.270 mm), ●: Poreflon (2 \times 3 mm), ■: Poreflon (1 mm \times 2 mm), ▲: ePTFE (1.016 mm \times 1.270 mm). (b) Light transmission as a function of wavelength for 100-mm lengths of various porous membrane tubes. Tested tubes were 1 Accurel PP (1.75 \times 2.40 mm), 2 Poreflon (2 \times 3 mm), 3 Poreflon (1 \times 2 mm), 4 ePTFE (1.016 \times 1.270 mm), 5 pPVDF (1 \times 1.5 mm). (c) Despite poorer light throughput, porous membrane tubes provide better performance than Teflon AF as a result of their substantially superior gas transport properties. Dashed line indicates the start of exposure to 240 ppbv O₃. The concentration of ITS was 2.5 μ M.

多孔質チューブの中では、Accurel PP がもっとも高い透過性をしめし、ついで内径の大きな Poreflon の順になっているが、500 nm 以下の波長域では、Accurel PP よりも Poreflon の方がやや高い。波長の長い光はチューブの孔に光子が捕まりにくいため、全体的に長波長側で光透過性が大きくなっている。pPVDF チューブの光透過が極端に低いのは孔径が大きく、光子がトラップされるためと考えられる。また、750 nm 付近に吸収が見られるが、これは水自身による吸収バンドであり^{21, 22)}、光路長を長くする際にはその影響も大きくなり注意が必要である。

以上のことから、O₃ の測定には Accurel PP を、NO₂ の測定には孔径の大きな Poreflon を用いた (Fig. 3 – 4c)。2.5 μM ITS 溶液で満たした長さ 17 cm の Teflon AF (id 0.6 mm, t 100 μm) と長さ 5 cm の Accurel PP (id 1.75 mm, t 320 μm) で 240 ppbv の O₃ に対する応答を比べたものである。ITS は O₃ との反応によって退色し、吸光度が減少する。O₃ を流す前は、セル長の長い Teflon AF が Accurel PP より高い吸光度を示しているが、ガス吸収による吸光度の減少は Accurel PP のほうが大きく、応答も格段に早い。このように、LCW の唯一の材料として知られる Teflon AF よりも、多孔性チューブの方が総合的にははるかに高い特性を示すことがわかる。

3-4-2 多孔質メンブランチューブの長さとベール則

Beer's law によると、吸光度はチューブ長さに比例する。しかし、光源 LED の発光スペクトルと反応生成物吸収スペクトルとの波長のずれや、迷光、壁面での反射の影響などのため、実際の吸光度は計算値より低い値を示す。壁面の影響は、吸光度の高い場合に顕著に表れる。NO₂ の測定系では、0.5 μM NO₂⁻を添加した吸収液を 17 cm の多孔質チューブに満たして測定した吸光度は、0.42 であったが、これは 1 cm の時の吸光度から Beer's law により求めた吸光度の 85 %であった。

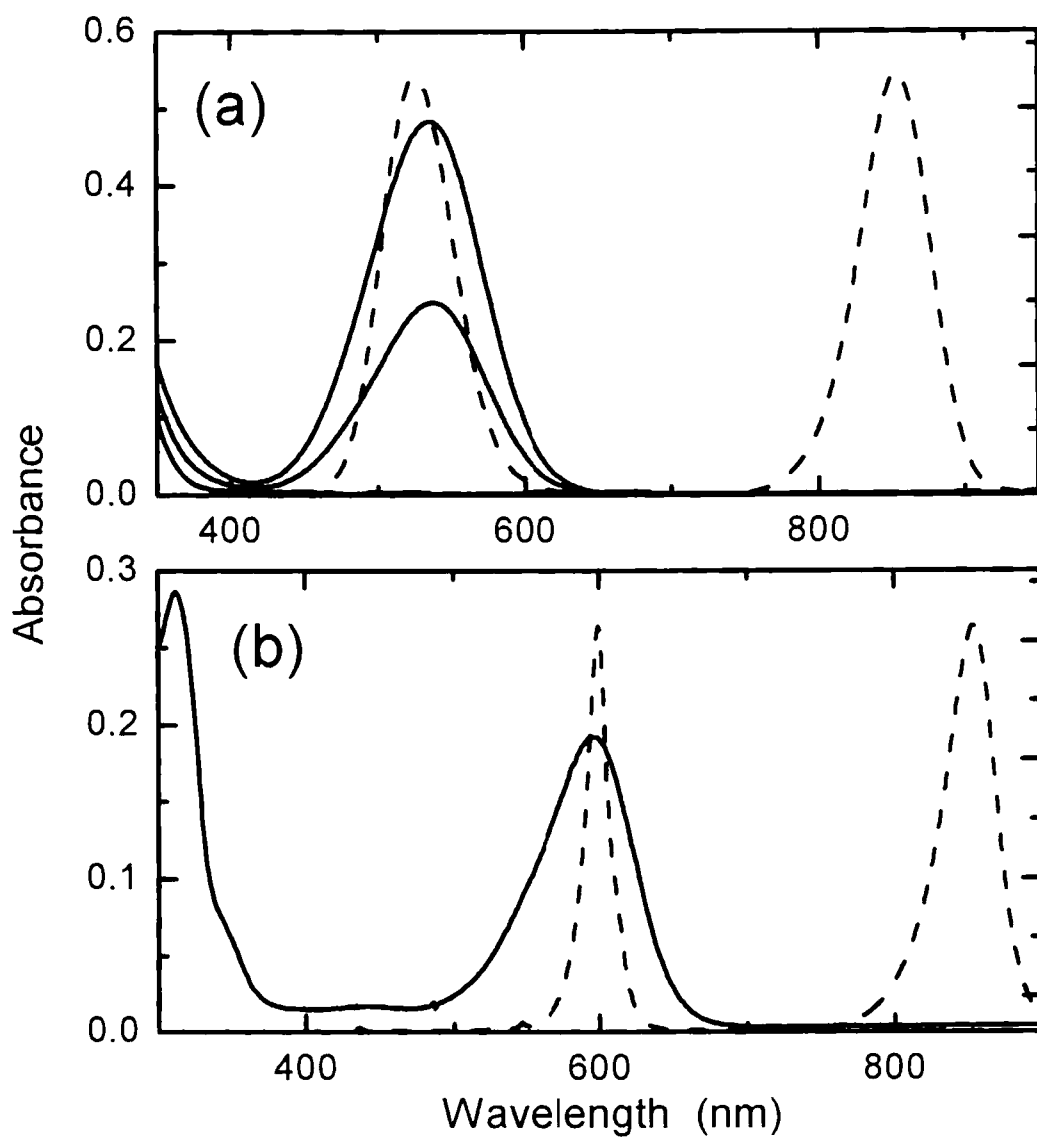


Fig. 3 – 5 Absorbance spectra of the product/initial reagent and signal/reference LED emission spectra. (a) Solid lines indicate absorbance spectrum of Griess-Saltzman reagent with 0, 5, and 10 μM NO_2^- . Dashed lines are green (signal) and IR (reference) LED emission spectra. (b) Solid lines indicate absorbance spectrum of acidic potassium indigotrisulfonate reagent, dashed lines are orange (signal) and IR (reference) LED emission spectra.

3-4-3 測定、参照用の光源の選択

Fig. 3 – 5a に、0, 10, 20 μM NO_2^- を添加したザルツマン試薬の吸収スペクトルと測定用の緑色 LED、参照用の赤外 LED の発光スペクトルを示す。ザルツマン試薬は、400 nm より長波長側ではブランクの吸収はなく、 NO_2^- を添加すると 540 nm に吸収極大を持つスペクトルが得られた。緑色 LED の発光スペクトルは、ザルツマン試薬の吸収部とよく一致しており、875 nm の参照用赤外 LED は試薬の吸収部とは全く重なっていない。O₃ 測定の場合、ITS の吸光度が O₃ によって減少することを利用して定量する。測定用 LED は、ITS 試薬の吸光スペクトルとよく一致し、参照用の近赤外 LED は、試薬のスペクトルと重なっていない (Fig. 3 – 5b)。

3-4-4 連続フロー法とストップフロー法における NO_2 に対する応答

NO_2 の測定システムで、ガスに対する応答は 0.3 SLPM まで流量に比例し、その後、一定の値を取った (Fig. 3 – 6)。よって、以後、0.4 SLPM で測定を行った。ガスコレクターでの線速度は 23 cm/s であった。

本システムを用い、SF 法と CF 法で NO_2 の測定を行った。SF 法では、溶液の流れをストップしている 3 分間にガスの吸収、反応によって吸光度が上昇し、溶液を流すとベースラインに戻るため、ピーク状の応答が得られた (Fig. 3 – 7a)。一方、CF 法では、ガス吸収によって吸光度が上昇し、ガスの捕集量と溶液の流量によって定まる平衡に達するため、丘陵型の応答が得られた (Fig. 3 – 7b)。

Fig. 3 – 7c は、SF 法で 3 分間、ブランク及び低濃度の NO_2 ガス測定を行った結果を示している。このチャートから検出限界 0.4 ppbv を得た。これは大気レベルの測定には十分な感度である。

10～168 mm の各長さで、SF 法および CF 法で検量線を作成すると直線関係が得られた (Fig. 3 – 8)。また、チューブ内での溶液の保持時間すなわち吸収時間の長い SF 法のほうが高い感度を示した。CF 法では、一定の感度を維持するた

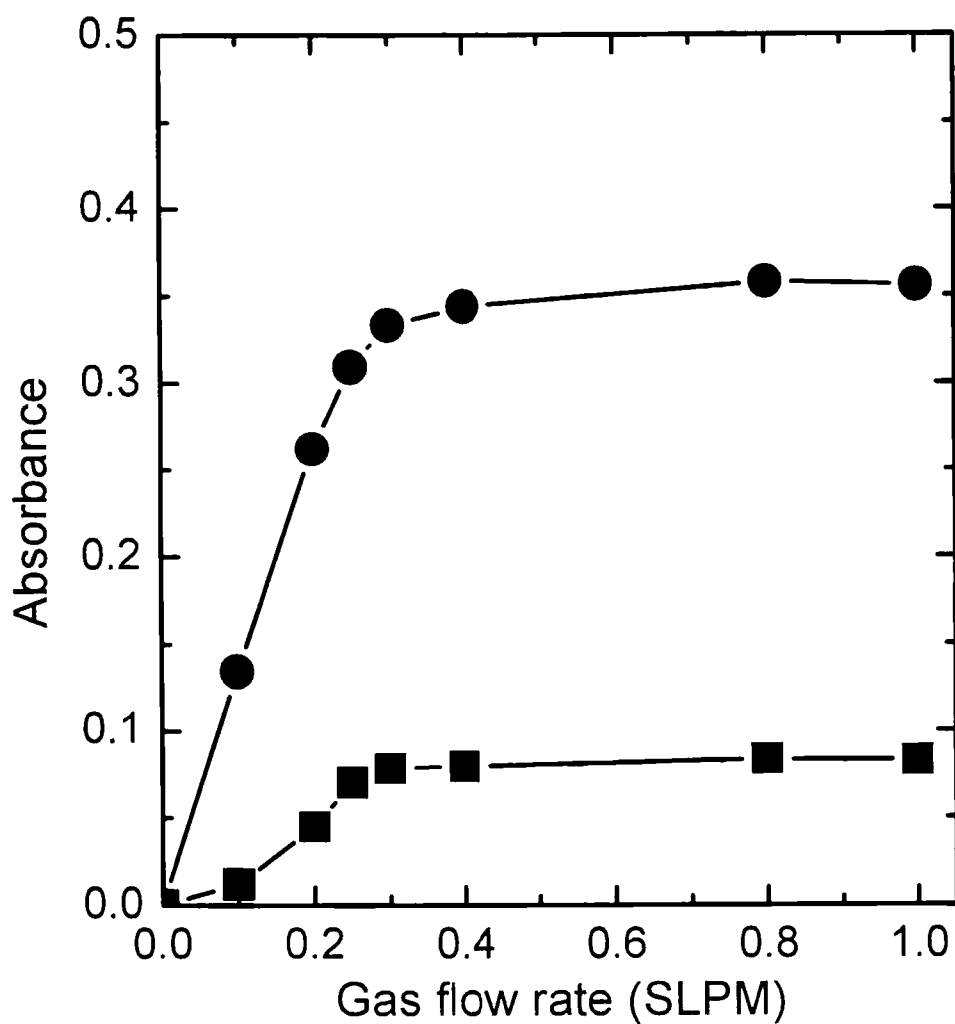


Fig. 3 – 6 Effect of gas flow rate. The data were obtained with a 100 mm Poreflon[®] (2 × 3 mm) tube and 100 ppbv NO₂. ●: SF mode, 3 min stop time; ■: CF mode, 300 μ L/min liquid flow rate.

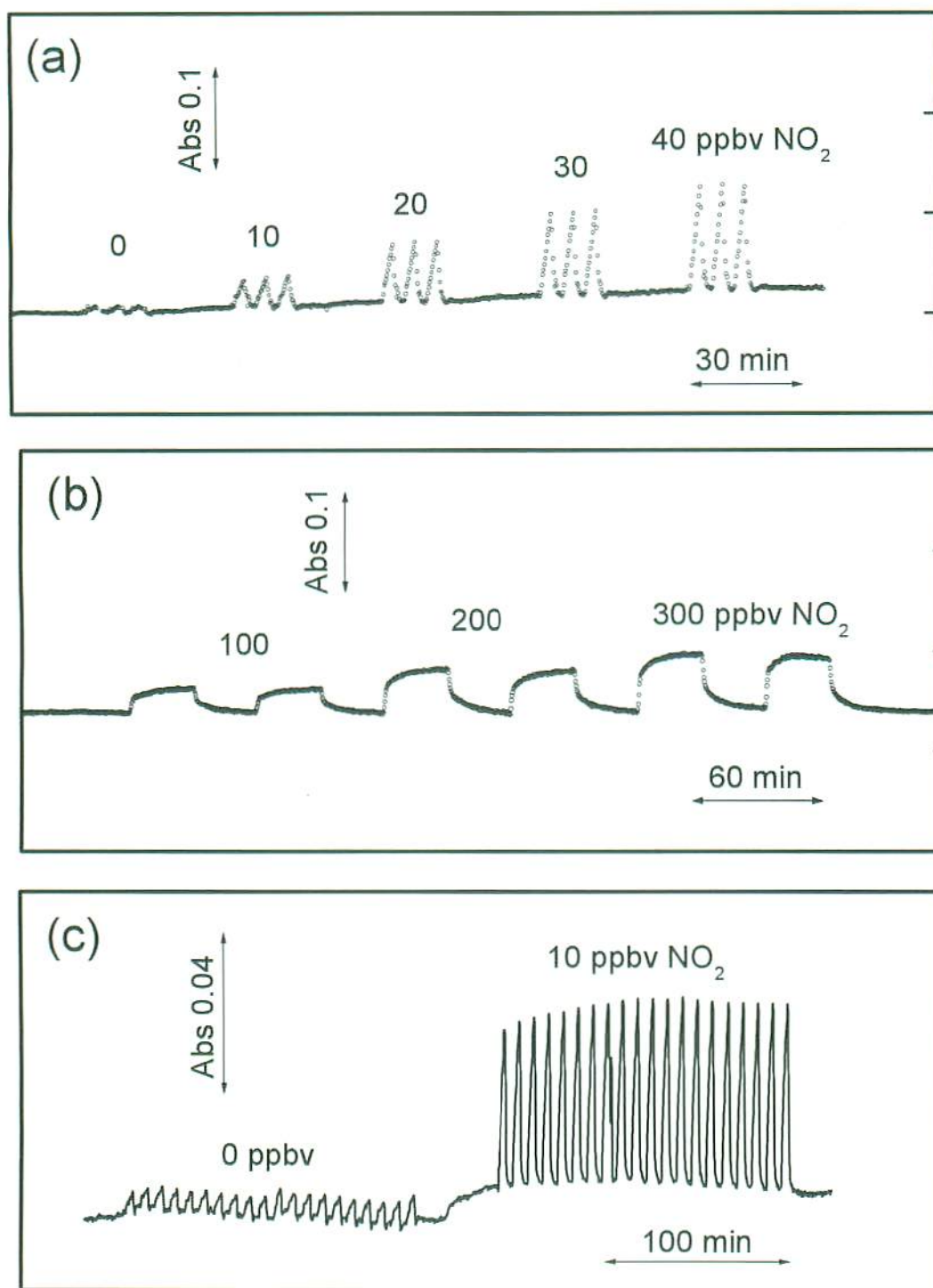


Fig. 3 – 7 Typical response curves obtained in (a) SF and (b) CF modes. Poreflon tube, $2 \times 3 \times 50$ mm, gas flow 0.4 SLPM, SF mode 3 min stop time, CF mode 300 $\mu\text{L}/\text{min}$. (c) Performance of the SF mode at low levels.

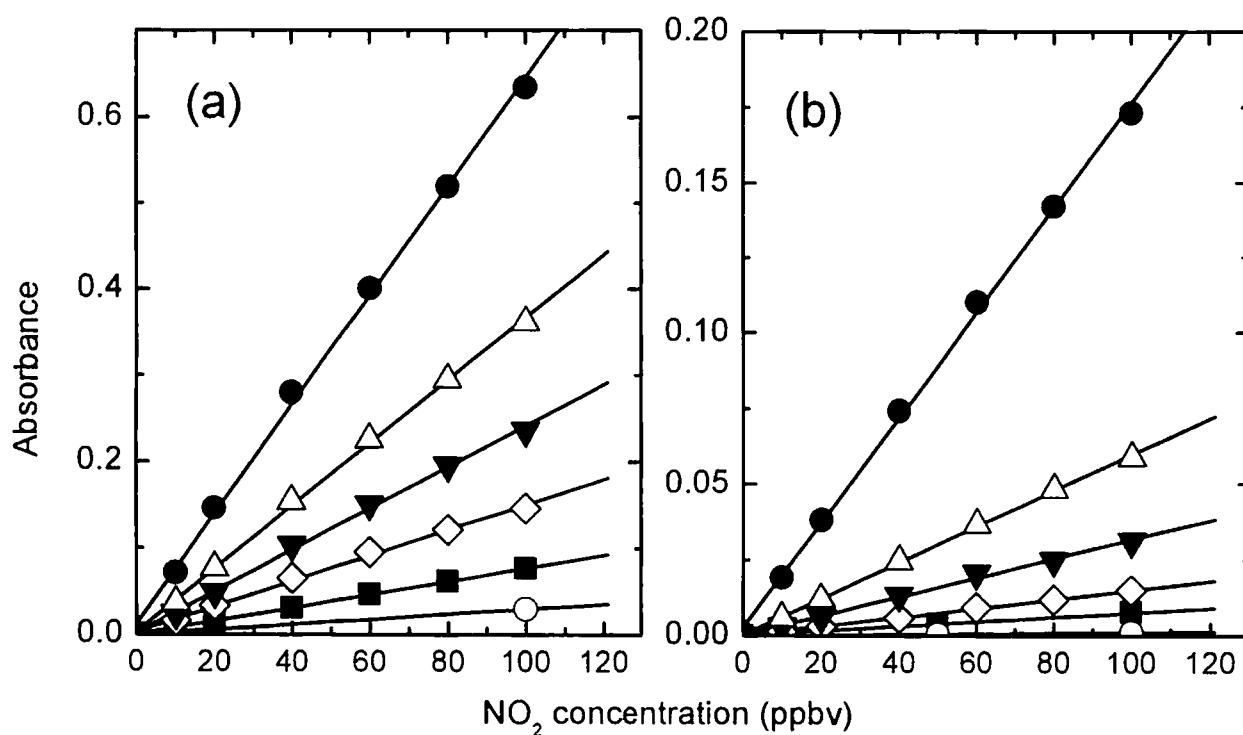


Fig. 3 – 8 Calibration curves for NO_2 by (a) SF and (b) CF modes. The length of absorbing tube was \circ 10 mm, \blacksquare 30 mm, \diamond 50 mm, \blacktriangledown 70 mm, \triangle 100 mm and \bullet 168 mm. The other conditions were same as in Fig. 3 – 5.

めに、低流量でも安定したポンプを要するが、SF 法は、重力によって送液し、コレクターの入り口に取り付けた電磁弁で流れを on/offするだけで簡単に吸収時間を一定に保つことができる。

横軸にチューブ長さ、縦軸に吸光度をとりプロットすると(Fig. 3 - 9), SF 法で応答はチューブ長さに比例した。長いチューブでは、若干、直線関係からはずれるが、光透過性の減少に起因する。一方で、CF 法では、感度はチューブ長さの 2 乗に比例した。

3-4-5 O₃に対する応答

前節にもあるように、SF 法がより高い感度を示したので O₃については SF 法のみ検討した。ファンを用いたガスフローシステムにおけるガスの線速度は 100 cm/s であった。Fig. 3 - 10a は、吸光度が 0.3 になると自動的に電磁弁が開き、チューブ内の溶液が入れ替わるようにした。濃度が高いと吸光度の減少が早く、溶液の入れ替えが頻繁に起こる。よって溶液入れ替えの頻度はガス濃度に比例する。濃度が高く、危険なときに測定回数が多くなるという、理にかなった方法である。また、測定頻度が増えれば、廃液の量も増えるので廃液の量から平均濃度を簡単に知ることができる。高濃度のとき吸収開始時の吸光度が最初から下がっているのは、溶液入れ替えのときにファンをつけたままにしているためである。

Fig.3 - 10bは、9.5分間のガス吸収時間と0.5分間の溶液入れ替え時間のサイクルを繰り返して行ったチャートである。ガスの吸収時間により、感度を変え

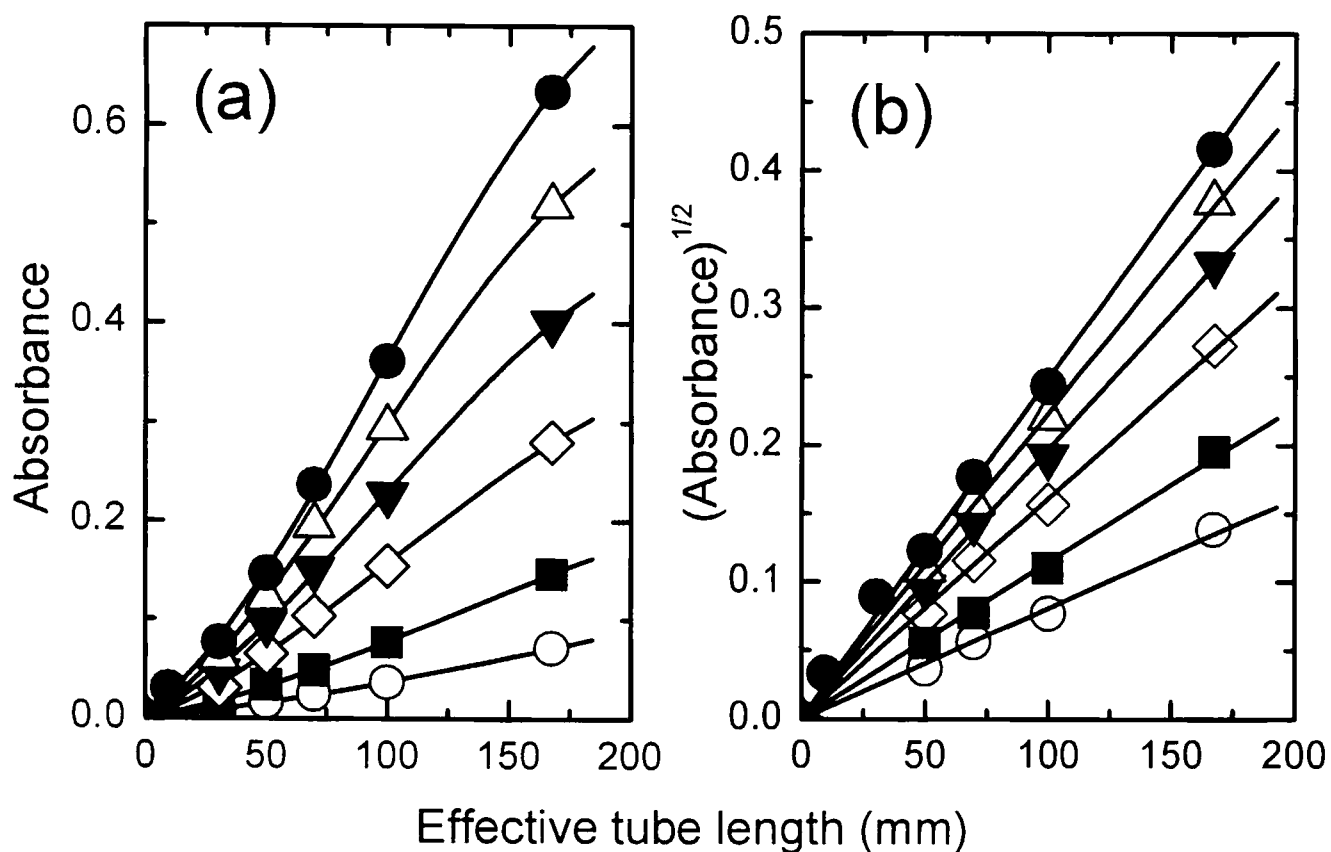


Fig. 3 – 9 Tube length dependence on (a) SF and (b) CF mode response. The NO_2 concentrations were \bigcirc : 10 ppbv, \blacksquare : 20 ppbv, \diamond : 40 ppbv, \blacktriangledown : 60 ppbv, \triangle : 80 ppbv and \bullet : 100 ppbv. Note that the ordinate of the panel b is the root of absorbance.

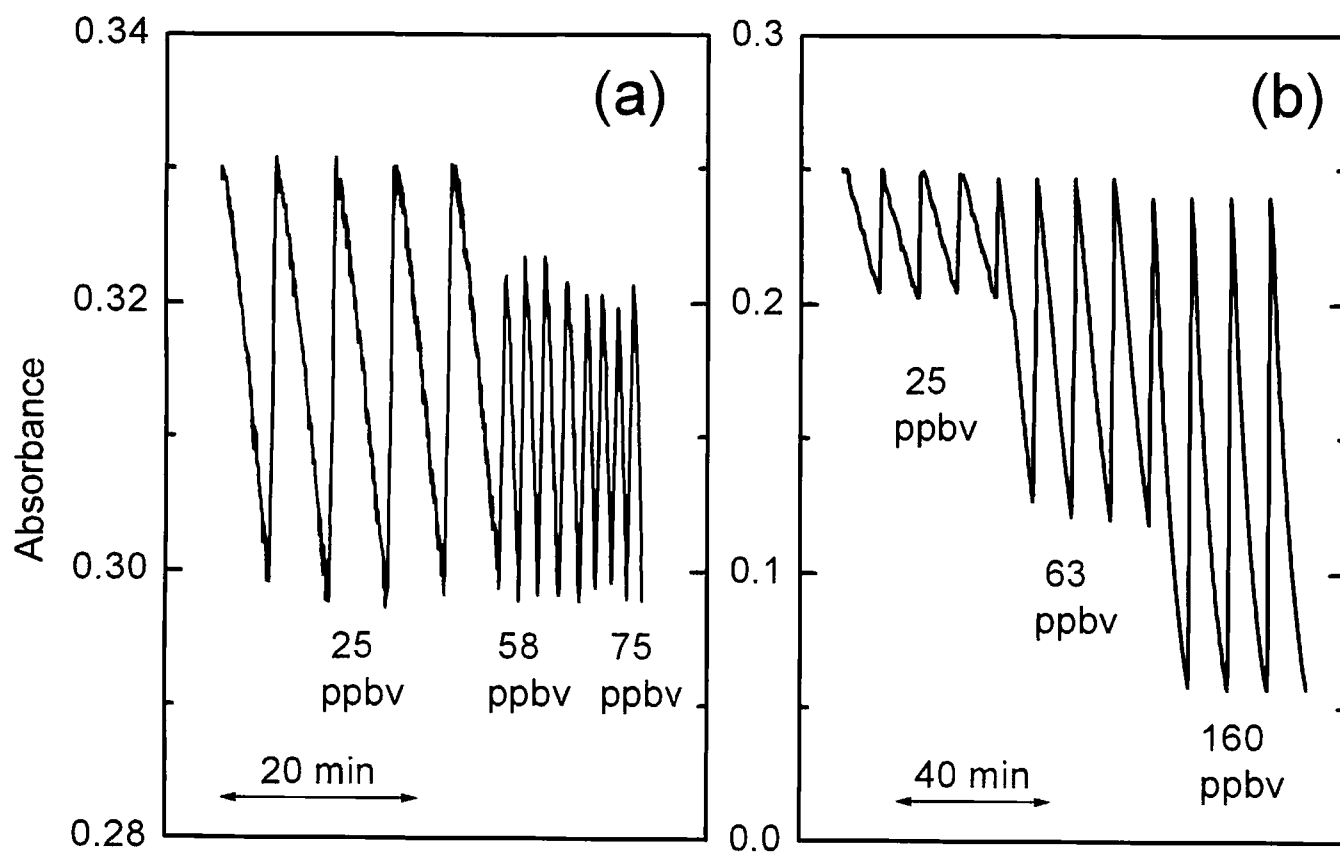


Fig. 3 – 10 Ozone detection system. Response at three different concentrations with automated 30-s-long reagent refill (a) as a set absorbance (~ 0.3 AU) is reached and (b) after a preset time of 9.5 min. $1.75 \times 2.40 \times 50$ mm Accurel PP tube. SF mode. Flow velocity ~ 100 cm/s.

ることができる。一定の吸収時間を設けたときには、その間の平均濃度は溶液の入れ替え直前と直後の吸光度から傾きを求めることで得られ、かつ、瞬時値は吸光度変化の微分によって得られる。Fig. 3-11 は、米国、テキサス州ラボックで大気中 O_3 濃度を測定した結果で、市販の紫外線吸収法による測定も同時に行っている。本システムは、一定間隔で溶液を入れ替える方法で測定した。両者は、非常によく一致した傾向を示している。

このような脱色反応による定量法では、もともとの試薬濃度はガス吸収時間と大気中の想定される濃度範囲、検出限界を考慮しなくてはならない。高濃度の試薬では、吸収の初期の段階では、光透過率が悪く検出限界も悪くなる。また、ガス吸収による吸光度変化も直線にならない。Fig. 3-12 は異なる濃度の ITS による O_3 への応答を示している。低濃度の O_3 を捕集したとき (Fig. 3-12a), ITS 濃度が 7.5, 10 μM では、吸収の初期において直線関係が得られていないため、低濃度の O_3 の測定には適さない。

一方、高濃度の O_3 では、いずれの濃度でも直線関係が得られているが、ITS の濃度が低いとき、吸収時間が 10 分をすぎると吸光度変化は直線関係からはずれている。実大気では、100 ppbv を超えることはまれであり、10~20 分間の吸収時間で測定する際には、2.5~5 μM の ITS が適していた。また、検量線を作成すると低濃度では直線関係が得られたが、高濃度では対数関数となった。内径の大きなチューブではまだ分解していない色素が多く残っているチューブの中央部までの拡散が律速になっているためと考えられる。

ガス吸収時間によって決まる検出限界は、0.5 分間のガス吸収では 2.5 ppbv で

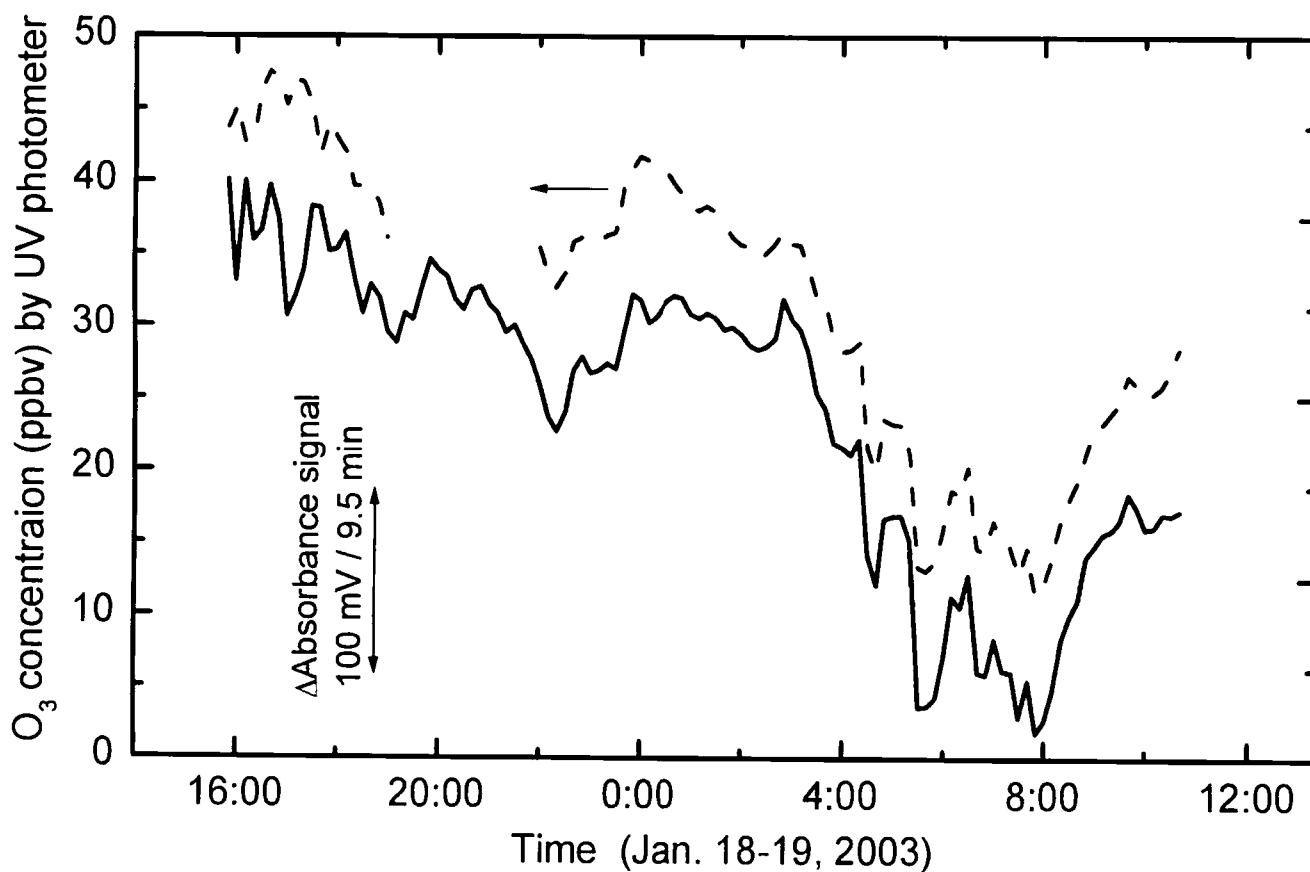


Fig. 3 – 11 Ozone detection system. Ozone concentrations as measured with an U.S. EPA equivalent UV photometric instrument (dashed line) compared to the absorbance slope produced by the present instrument (solid line). Lubbock, TX, January 18-19, 2003. Other conditions are as in Fig. 3-10.

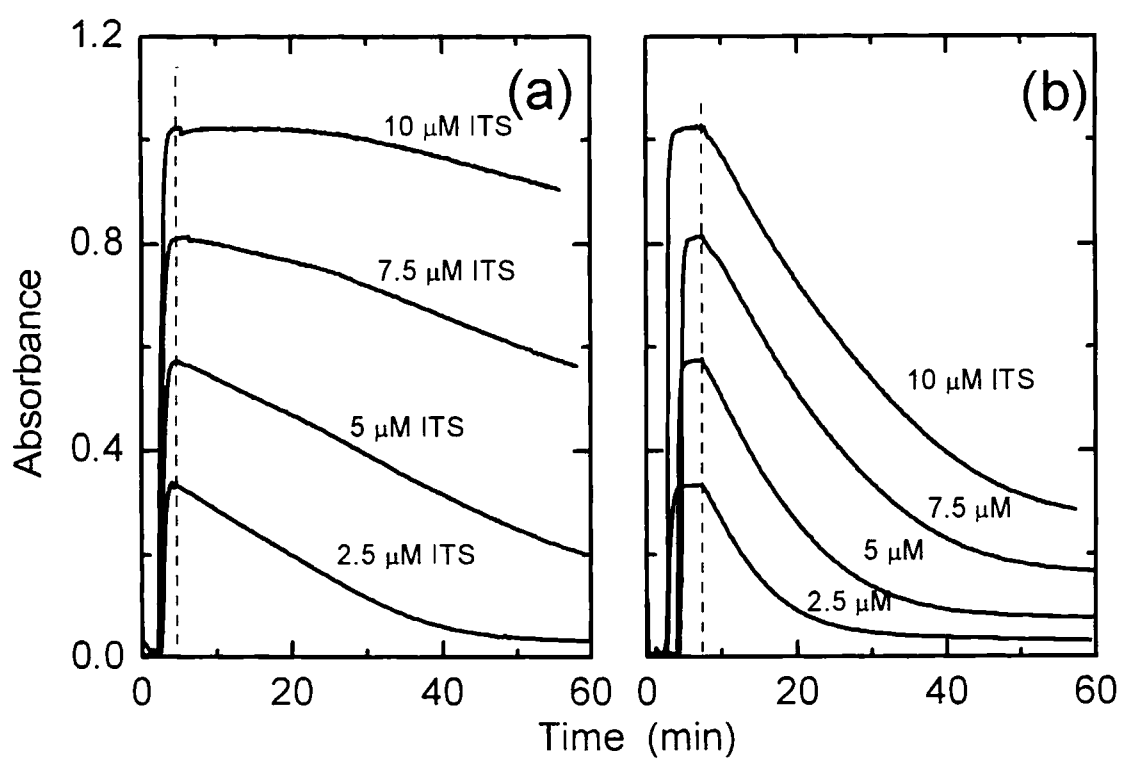


Fig. 3 – 12 Ozone detection system. Response as a function of reagent concentration
(a) Low ozone concentration; (b) high ozone concentration.

あり、以下 1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5 分間では、それぞれ、1.2, 0.8, 0.6, 0.5, 0.4 ppbv であった。今回用いた 9.5 分間では、0.3 ppbv であった。

3-5 まとめ

本章では、ガス透過性の高いチューブを吸光度測定のための *in-situ* 長光路セルとして用いたガスコレクター／長光路吸光度セルにより、高感度な全自動ガス分析システムを安価に構築した。さらに、このシステムでは反応試薬を変えることで容易に他のガスにも応用できる。例としては、CO の Ag や Pb のゾル形成²³⁻²⁴⁾、Cl₂ の tetramethylbenzidine²⁵⁾、H₂S やメルカプタン類の金属フルオレセイン分解反応¹⁴⁾、SO₂ の Fe(*o*-phenol)₃ から Fe(II) と *o*-phenanthroline 生成反応による測定²⁶⁾などがあげられる。

参考文献

- 1) 角田 欣一, 梅村 知也, “光ファイバー型キャピラリーセルの分光分析への応用”, *ぶんせき*, pp.668-673 (2001).
- 2) J. Stone, “Optical transmission in liquid-core quartz fibers”, *Appl. Phys. Lett.*, **20**, pp.239-243 (1972).
- 3) G. E. Walrafen, J. Stone, “Intensification of spontaneous raman spectra by use of liquid core optical fiber”, *Appl. Spectrosc.*, **26**, pp.585-589 (1972).
- 4) J. Stone, “Inverse raman scattering: Continuous generation in optical fibers”, *J. Chem. Phys.*, **69**, pp.4349-4356 (1978).
- 5) <http://www.dupont.com/Teflon/af/index.html>.
- 6) R. H. Byrne, W. Yao, E. Kaltenbacher, R. D. Waterbury, “Construction of a compact spectrofluorometer:spectrophotometer system using a flexible liquid core waveguide”, *Talanta*, **50**, pp.1307-1312 (2000).
- 7) R. D. Waterbury, W. Yao, R. H. Byrne, “Long pathlength absorbance spectroscopy: trace analysis of Fe(II) using a 4.5 m liquid core waveguide”. *Anal. Chim. Acta*, **357**, pp.99-102 (1997).
- 8) P. Dress, M. Belz, K. Klein, K. T. V. Grattan, H. Franke, “Physical analysis of teflon coated capillary waveguides”, *Sens. Actuators B*, **51**, pp.278-284 (1998).
- 9) A. Datta, I.-Y. Eom, A. Dhar, P. Kuban, R.M. Manor, I. Ahmad,; S. Gangopadhyay, T. Dallas, M. Holtz, H. Temkin, P. K. Dasgupta, “Microfabricated liquid core waveguides for microanalysis systems”, *IEEE Sens. J.*, **3**, pp.788-795 (2003).
- 10) I. Pinnau, L. G. Toy, “Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole / tetrafluoroethylene”, *J. Membr. Sci.*, **109**, pp.125-133 (1996).
- 11) A. Yu, Y. P. Yampolskii, V. P. Shantarovich, S. M. Nemser, N. A. Plate, “High transport parameters and free volume of perfluorodioxole copolymers” *J. Membr. Sci.*, **126**, pp.123-132 (1997).
- 12) M. R. Milani, P. K. Dasgupta, “Measurement of nitrogen dioxide and nitrous acid using gas-permeable liquid core waveguides”, *Anal. Chim. Acta*, **431**, pp.169-180 (2001).
- 13) P. K. Dasgupta, Z. Genfa, S. K. Poruthoor, S. Caldwell, S. Dong, S. Liu, “High

- sensitivity gas sensors based on gas permeable liquid core waveguides and long-path absorbance detection.”, *Anal. Chem.*, **70**, pp. 4661-4669 (1998).
- 14) K. Toda, P. K. Dasgupta, J. Li, G. A. Tarver, G. M. Zarus, “Fluorometric field instrument for continuous measurement of atmospheric hydrogen sulfide”, *Anal. Chem.*, **73**, pp.5716-5724 (2001).
 - 15) R. Horvath, H. C. Pedersen, N. B. Larsen, “Demonstration of reverse symmetry waveguide sensing in aqueous solutions”, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, pp.2166-2168 (2002).
 - 16) P. K. Dasgupta, K. Peterson, “Light transmission through a liquid-filled porous membrane tube”, *Spectroscopy*, **2**, pp.50-51 (1987).
 - 17) P. G. Gormley, M. Kennedy, “Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube” *Proc. R. Ir. Acad. Sci.*, **52A**, pp.163-169 (1949).
 - 18) <http://www.sei-sfp.co.jp/english/product/index.html>.
 - 19) http://www.zeusinc.com/product_sheets/ePTFE/ePTFE_tubing.html.
 - 20) J. Li, P. K. Dasgupta, “Measurement of atmospheric hydrogen peroxide and hydroxymethyl hydroperoxide with a diffusion scrubber and light emitting diode -liquid core waveguide based fluorometry”, *Anal. Chem.*, **72**, pp.5338-5347 (2000).
 - 21) C. L. Braun, S. N. Smirnov, “Why is water blue?” *J. Chem. Educ.*, **70**, pp.612-615 (1993).
 - 22) http://www.dartmouth.edu/_etrnsfer/water.html.
 - 23) D. A. Levaggi, M. Feldstein, “The coulometric determination of low concentration of carbon monoxide”, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **25**, pp.64-66 (1964).
 - 24) J. L. Lambert, Y. C. Chiang, “Determination of carbon monoxide with tetrachloropalladate(II)-cacotheline reagent”, *Anal. Chem.*, **55**, pp.1829-1830 (1983).
 - 25) P. Selavpathy, R. Pitchai, T. V. Ramakrishna, “A rapid spectrophotometric method for the determination of carbon monoxide in ambient air”, *Talanta*, **39**, pp.539-544 (1990).
 - 26) H. A. Mottola, Personal communication (1995).

第4章 平面型スクラバーと導電率検出器の一体化による 大気中二酸化硫黄の測定

4-1 緒 言

第3章で、チューブ型ガスコレクターと長光路吸光度セルの一体化により、高感度かつ簡単な大気成分の測定手法を確立した。本章では、小型の平面型スクラバーに導電率測定用の電極を一体化することでガスの捕集と測定を *in-situ* に行う手法を開発し、大気中二酸化硫黄の測定を試みた。電気化学的検出は、小型化が容易であり、よりフィールドでの測定に適したデバイスになると期待される。

二酸化硫黄 (SO_2) は大気汚染の主要な原因物質の1つである。大気汚染の問題が取りざたされるようになって以来、 SO_2 の発生量と大気濃度は、測定・規制対象とされてきた。日本における規制値¹⁾は、1日平均で40 ppbv以下と定められている。化石燃料から脱硫する方法や排煙脱硫設備の発達により、都市部での SO_2 濃度は年々低下し、現在、数 ppbv程度である。しかし、脱硫装置を用いず、化石燃料を大量に使用している発展途上国では、高濃度に存在している。また、日本国内では、人間の活動による発生ばかりでなく、火山活動による SO_2 の発生が驚異的な量になっている。熊本の阿蘇山では、呼吸器に疾患のある旅行者が火口周辺で高濃度の SO_2 により死亡している²⁾。WHOによって示される人体への許容量は、5 ppmv SO_2 ³⁾であるが、呼吸器に疾患のある人は200 ppbvで危険な状態に陥ることがあると報告されている⁴⁾。火山噴気口、発展途上国の重工業地帯では、 SO_2 濃度を常にモニターし、濃度が上昇した時に警報を鳴らすな

どの対策を講じる必要がある。また、火山噴火の予知は、火山性地震の増加だけでなく、火口から噴出した SO_2 や H_2S の濃度比によっても可能であると報告されている⁵⁾。低価格かつメンテナンスフリーな SO_2 の高感度検出器は、様々な分野で待ち望まれている。

これまでの大気中 SO_2 の測定法として、アメリカの公定法に定められているローザニリン法⁶⁾や JIS に定められる溶液導電率法などがある。ローザニリン法は、サンプルをバブリングによって四塩化水銀 (II) 溶液に捕集し、ホルムアルデヒド、*p*-ローザニリンと反応させ、吸光度を測定する方法である。溶液導電率法はもっと簡単な方法である⁷⁾。ヘンリー係数の高い (1.2 M/atm (25°C)^{8,9)}) SO_2 は水へ溶解すると、亜硫酸が生成し導電率が增加する。この時の導電率変化を測定することで SO_2 を定量する^{10, 11)}。吸収液中に酸化剤を添加しておくと、亜硫酸が酸化されて硫酸が生成する。亜硫酸は、酸性溶液中でプロトンを 1 つしか放出しないが、強酸である硫酸は 2 つ放出する。しかも溶解平衡が右に移動し、ほぼ完全に SO_2 を捕集することができるようになる。しかし、大気サンプルを数十 mL の吸収液中にバブリングするため、導電率変化を測定できるだけの濃度を得るには、長時間の捕集が必要となる。20 mL の溶液を用いた場合、都市における大気レベルの測定には、60 分のバブリングを要する。

大気中 SO_2 の捕集法として、デヌーダー、円筒型拡散スクラバー、液滴¹²⁾や液膜¹³⁾が報告されている。デヌーダーは、ステンレス管などの内壁に、 PbO_2 ^{14, 15)}、 Cu/CuO ¹⁶⁾、 Na_2CO_3 ^{17, 18)}、 NaHCO_3 /グリセリン¹⁹⁾を塗布したり、ホルムアルデヒドの薄い液層²⁰⁾を形成したり、過酸化水素水溶液を壁面に流し続けたりするも

の²¹⁾が報告されている。これらのデヌーダーで捕集された SO₂ は、イオンクロマトグラフィー、炎光光度法、フロー式の吸光光度法や蛍光法で定量される。円筒型拡散スクラバーでは、ポラス polytetrafluoroethylene (PTFE) チューブ^{12, 22)}やポラス polypropylene (PP) チューブ¹³⁾が用いられてきた。新しい素材である expanded PTFE チューブ²³⁾は、高分子繊維の間隔が広くっており、さらに肉厚が薄いためガス透過性が高い。円筒型拡散スクラバーでは、ガス透過膜チューブによってサンプルガスと吸収液が隔てられて、互いに逆方向に流れるようになっている。また、平面型のスクラバーも報告されている^{24, 25)}。本章では、わずか 800 nL の溶液中にガスを捕集し、一体化した導電率測定電極により、ガスの捕集と導電率検出を同時に行う平面型ガスコレクター/検出器の特性について述べる。

4-2 実 験

4-2-1 試 薬

吸収・反応液として、5 μ M H₂SO₄ / 0.006 % H₂O₂ 溶液に 2-プロパノール（ナカライテスク）を 10 % 添加したものを用了。H₂SO₄（和光純薬）、H₂O₂（和光純薬）をそれぞれ、500 μ M、0.6 % に希釈した溶液を保存溶液とし、冷蔵庫内に保存し、使用の都度、混合・希釈（100 倍）し、2-プロパノールを添加した。この吸収液の溶液導電率は、4.0 μ S cm⁻¹ である。

4-2-2 スクラバー／検出器

平面型スクラバー／検出器の構造を Fig. 4-1 に示す。白金電極対は、銅膜を剥離したガラスエポキシ基板 (No. 32, t 1.6 mm, サンハヤト) 上に幅 100 μm , 間隔 100 μm のものを作成した。まず、フォトリソグラフィ法によって、基板上に電極パターンを作成し、クロロベンゼンで処理した^{26, 27)}。次に、マグネトロンスパッタリング装置 (MS-3B2, コスモシステム) で Ti 薄膜を 60 nm (50 W, 9 min), その上に Pt 薄膜を 200 nm (50 W, 11 min) 形成した。その後、必要でない金属膜部分はリフトオフによって除去した。電極へのエナメル線の配線は、エポキシ銀ペースト (EPO-TEK, 室町化学工業) を 130 $^{\circ}\text{C}$ で 6 時間加熱して固化し電極パッドに取り付けた。電極窓 (EW) 以外の部分は絶縁のため、油性ペイントをスプレーした。溶液の流路となるガスケット (GL), ガス拡散メンブラン (DM), ガス流路ブロック (GB) を重ね、ステンレス板 (SSP) で挟み、固定した (Fig. 4-1c)。白金電極は、ガス吸収部分の中央部に来るように位置あわせを行った。

ガス拡散メンブラン (DM) には、ポラス PTFE メンブラン (PTFE, 孔径 3 μm , 厚み 75 μm , Advantec T300A25A, 東洋濾紙), もしくは、ポラス PP メンブラン (pPP, 孔径 0.1 μm , 厚み 89 μm , Gelman Metrice M5PU025, Pall) を用いた。pPP メンブランには光沢のある面とない面があったが、光沢のある面をガス相にするとより高いガスの透過性が得られた。溶液流路のガスケット (GL) は、厚さ 100 μm のポリエステルシート (OHP シート) や厚さ 500 μm テフロンシートを超音波カッターで切断して用いた。ガス流路ブロック (GB) は、PVC 板に幅 0.5 mm \times 深さ 1.0 mm \times 長さ 16 mm の流路を作成し、これをガスの流路とした。

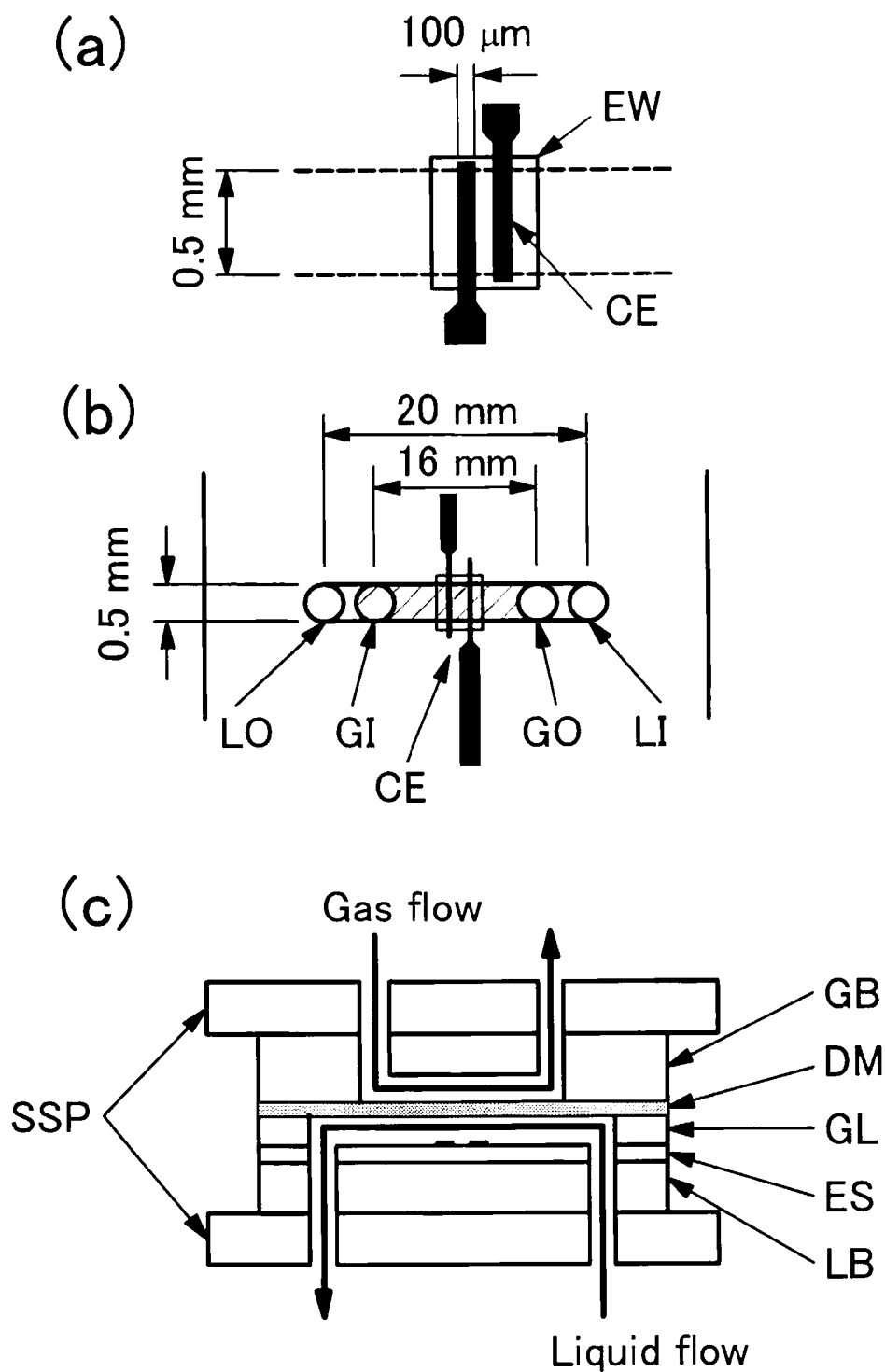


Fig. 4 – 1 Structure of the scrubber/detector. (a) Close-up of the conductivity electrode. (b) top view of the arrangement. (c) Crosssectional view: EW: electrode window, CE: platinum conductivity electrode, LI: liquid inlet, LO: liquid outlet, GI: gas inlet, GO: gas outlet, SSP: stainless steel plates, GB: gas flow block, DM: gas diffusion membrane, GL: gasket for liquid flow channel, ES: glass-epoxy substrate with conductivity electrodes, LB: liquid flow block.

4-2-3 測定システム

測定の流れを Fig. 4-2 に示す。試薬ボトルにはソーダライムカラムを接続し、大気中の SO_2 による汚染を防いだ。吸収液の流れる方向は、ガスの流れと互い違いの向きになるようにし、試薬ボトルを溶液ガセットから 48 cm 高い位置に配置し、重力を利用して溶液を 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ で流した。溶液の流れは、コレクター／検出器の手前に設けた電磁弁によって on/off を切り替えた。新しいメンブランを使う際、空気を流した状態で 2-プロパノールを 1 mL インジェクトして 5 分間待つという操作を 3 回繰り返し膜のぬれをよくする改善を行った。

測定には、ストップフロー法を用いた。電磁弁が off のとき、コレクター内に保持された吸収液中にガスが吸収され、増加する導電率の検出を行う。電磁弁を on にすると、溶液が流れ、コレクター内は新しい溶液で満たされる。この電磁弁の on/off は、パソコンから制御し、データもパソコン中に保存した。導電率は次のような回路で測定した。波形生成器 (ICL8038, Harris) で 1 kHz, ± 1 V の正弦波を電極に印加し、得られた電流を、電圧に変換、増幅することで信号を得た。この回路では、電流-電圧変換の帰還抵抗値を変えることで容易に導電率測定のダイナミックレンジを変えることができる。これらの回路は、プリント基板上に集積した。

コレクター／検出器の特性評価のために、 SO_2 標準ガス (1000 ppmv, 窒素バランス, 住友精化) を精製した空気で希釈し、マスフローコントローラ (SEC-410, エステック) によって 0.20 LM の流量でデバイスに流した。データロガーを含め、すべてのシステムは、直流 12 V の小型カーバッテリーで駆動した。

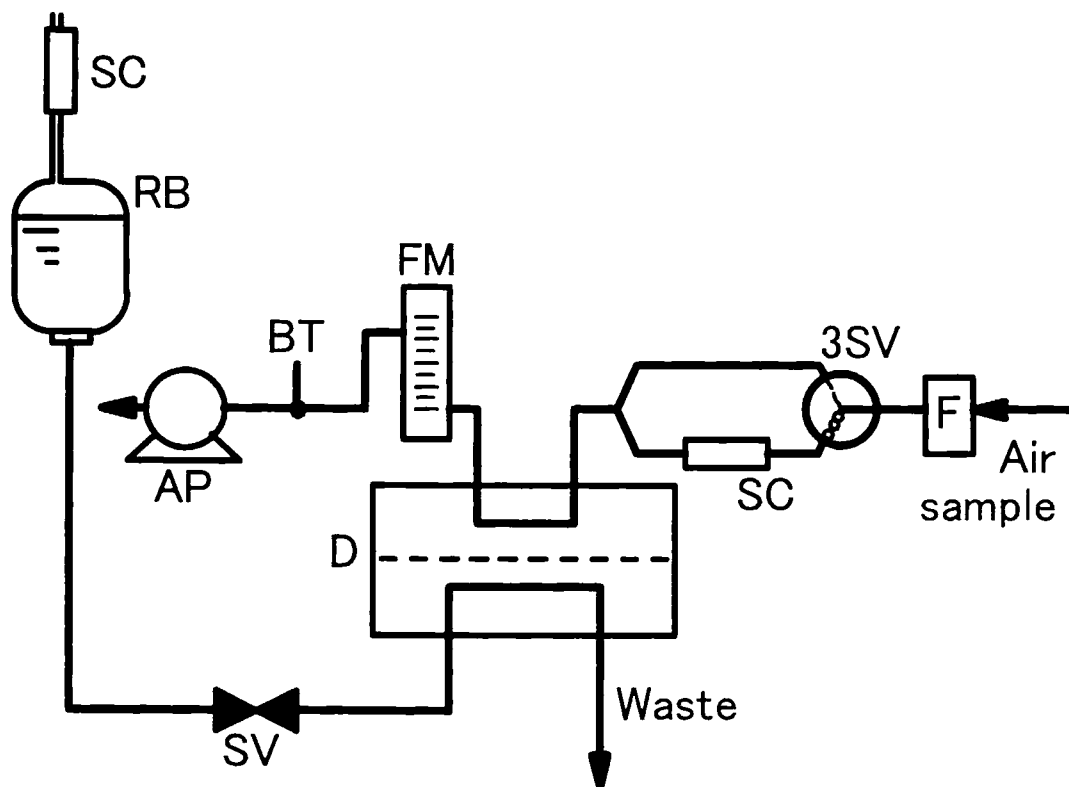


Fig. 4 – 2 Fluid flow schemes: SC: soda-lime column, RB: reagent bottle containing absorbing solution, SV: solenoid valve, D: absorber/detector, F: filter, FM: flow meter, BT: ballast tube, AP: air pump. The system is zeroed by powering on the three-way solenoid valve (3SV) to force gas flow through the SC.

4-3 結果と考察

4-3-1 ガスに対する応答とガス透過メンブランの選択

連続フロー法では、ガスの吸収時間（コレクター内での保持時間）は流量に反比例するため、正確な流量制御が必要である。そのため安定した流量の送液ポンプが必要となる。 $\mu\text{L}/\text{min}$ や nL/min の流量域の制御では、シリンジポンプがよく用いられているが、ポンプそのものが大きいばかりでなく、電源の問題からも今回の目的には適していない。ストップフロー法の場合には、このような問題とは無関係である。ガスの吸収時間は、電磁弁の制御シーケンスで簡単に設定できる。

本システムの SO_2 ガスへの応答例を Fig. 4-3 に示す。pPP メンブランの場合、ガスを吸収している間、一定の速さで導電率が増加していく。そして、電磁弁を切り替えて溶液を流すと、出力はすぐにベースラインに戻る。 SO_2 濃度が 0 の時、でも、溶液の蒸発により、導電率の増加が見られたが、pPP メンブランの時、導電率の増加は 5 ppbv 相当であった。pPTFE メンブランについても検討を行ったが、ガスサンプリング中に、応答が飽和してしまうという奇妙な現象が見られた。pPP メンブランでは、 SO_2 のガス透過性は高いにもかかわらず、この現象は見られなかった。その上、1.5 分間のガス吸収でも十分な感度を得られている。デバイス出口に取り付けた内径 0.3 mm のテフロンチューブ内を溶液末端が、蒸発によってデバイス内に移動する速さからガス吸収時の蒸発量を求めると、pPTFE メンブランでは pPP メンブランの 7 倍もの蒸発量があった。このことから、pPTFE メンブランの場合、メンブランからの水の蒸発により硫酸が高濃度

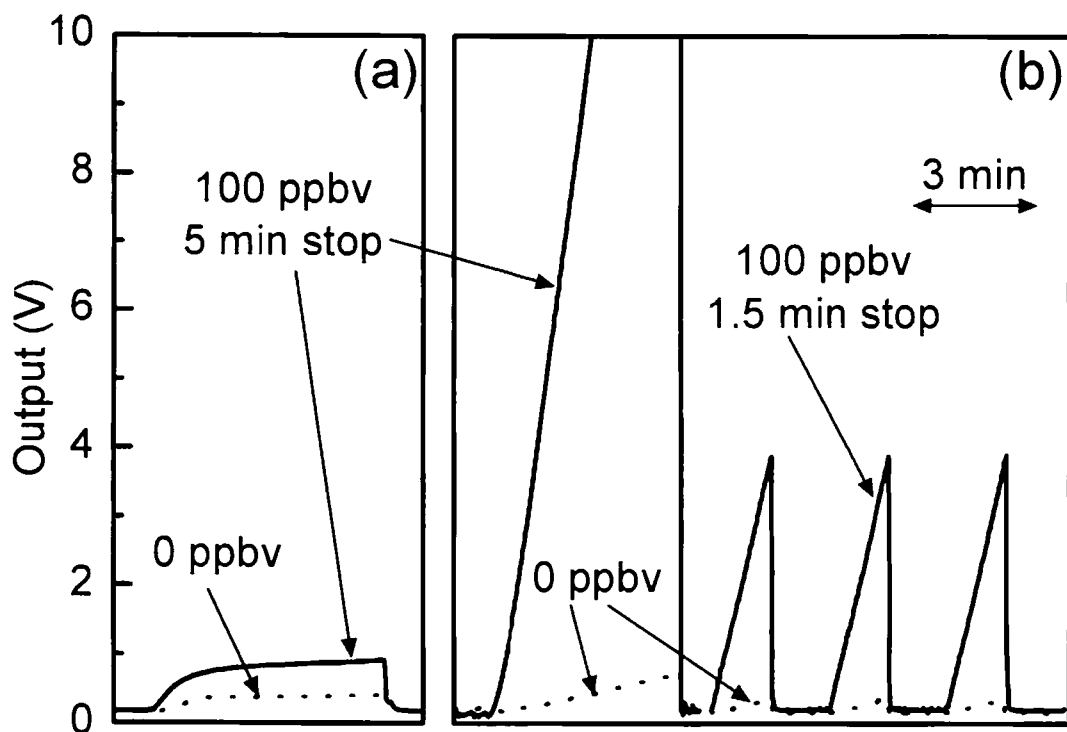


Fig. 4 – 3 Typical response curves obtained with (a) PTFE and (b) PP membranes. The PTFE membrane was Advantec T300A025A, the PP membrane was Metricel M5PU025. The gas phase was back-pressured at 0.78 and 7.8 kPa for the PTFE and the PP membranes, respectively, with a gas flow rate of 0.2 LM. The gasket was 100 μm in thickness.

になり SO₂ の溶解が妨げられているものと考えられる。

よいガスコレクターの性能を得るためには、メンブランの選択が重要である。数種類のメンブランの特性を Table 4-1 にまとめた。表中、bubbling point とはメンブランの一方を溶液で満たし、他方から徐々にガスを加圧していき、溶液側に気泡を生じたときの圧力のカタログ値である。また、蒸発量、ガス透過速度は実験によって得た結果をまとめた。ガス透過速度は、ガス吸収時の導電率増加の傾きから次の式で計算した。

$$\Delta C_{SA} = \frac{C_{SA}^0 (S - S_0)}{S_0} \quad (4-1)$$

$$k = \frac{V \Delta C_{SA}}{C_g A t} \quad (4-2)$$

これらの式中、 ΔC_{SA} はガス吸収によって増加した硫酸濃度を示す。ガス吸収時の導電率変化の傾きは、吸収前の出力 S_0 と吸収後の出力 S から $(S - S_0) / S_0$ によって求めた。これに硫酸の初期濃度 C_{SA}^0 をかけることで硫酸の濃度変化を求めた。ガス透過速度は、単位面積、単位ガス濃度あたりの吸収量として定義した。ガス流量は、0.2 LM で測定した。井上らの研究において、他の pPTFE メンブランで検討した結果、ガス透過速度はメンブランの孔径よりも厚みに依存していることがわかっている。同じ厚みの pPTFE メンブランを比べると孔径の大きいほうが高いガス透過性を示した。ADVANTEC の孔径 3.0 μm の pPTFE メンブランがもっとも良い特性を示した。pPTFE メンブランで検討を重ねていたが、新たに pPP メンブランを入手して試したところ、pPP が最も高いガス透過性を

Table 4 – 1. Comparison of the gas diffusion membranes

Manufacturer	Product	Material	Pore size		Thickness μm	Bubble point		Evaporation $\mu\text{L}/(\text{min cm}^2)$	Transfer rate constant [*] $\text{fmol}/(\text{sec cm}^2 \text{ ppbv})$
			μm			kPa			
Flonchemical	Floropore NP-022	PTFE	0.22		60	3.9		—	10
Flonchemical	Floropore NP-100	PTFE	1.0		100	—		—	7.5
Flonchemical	Floropore NP-200	PTFE	2.0		100	—		—	8.4
Millipore	LCWP025	PTFE	10		125	—		—	5.6
Toyo Roshi	Advantec T080A025A	PTFE	0.8		75	2.4		—	19
Toyo Roshi	Advantec T300A025A	PTFE	3.0		75	0.98		13.6	32
Pall	Gelman Metrice1 M5PU025	PP	0.1		89	9.8		1.99	105

^{*}The SO_2 permeabilities were calculated from the initial increasing rate of the conductivity.

示した PTFE メンブランの 3 倍以上のよい特性を示した。

4-3-2 ガス流量の影響

Fig. 4 - 4 は、ガス流量と 100 ppbv SO₂ に対する応答の関係を示している。pPTFE, pPP どちらもガス吸収時間は、1.5 分間である。pPP メンブランの場合には、0.2 LM までは、流量に応じて感度は向上し、飽和に達している。pPTFE メンブランでは、1.5 分間のガス吸収時、低流量の領域（～0.1 LM）では、流量の影響がみられた。しかし、5 分間のガス吸収時、ガス流量の影響は見られなかった。これらの結果から、以後の測定は、サンプリング流量として 0.2 LM を用いている。

4-3-3 ガス透過における圧力の影響

メンブランを用いたガスコレクターが報告されている²⁸⁾が、メンブランを介したガス吸収時の圧力に関する研究はこれまでにない。気液平衡が成り立つ場合には、ヘンリー則にのっとって分圧すなわち全圧にも応じて溶解する気体の量は増加する。しかし、SO₂ は反応溶液中に酸化反応を伴ってとり込まれていくためヘンリー則による議論はできない。また、メンブランを介して溶液中にガスを捕集する場合、気—液界面は、ガス圧の増加によって液層のほうに偏っていく。これによりガスの拡散は益々早くなるであろう。さらに、ガス相の加圧によって、吸収液の蒸発を押さえる働きも期待できる。ガス相を加圧するときには、メンブランのバブリングポイントによって圧力の限界は決定される。圧力は、一定流量 0.2 LM で本デバイスに試料ガスを供給し、その出口にニードル

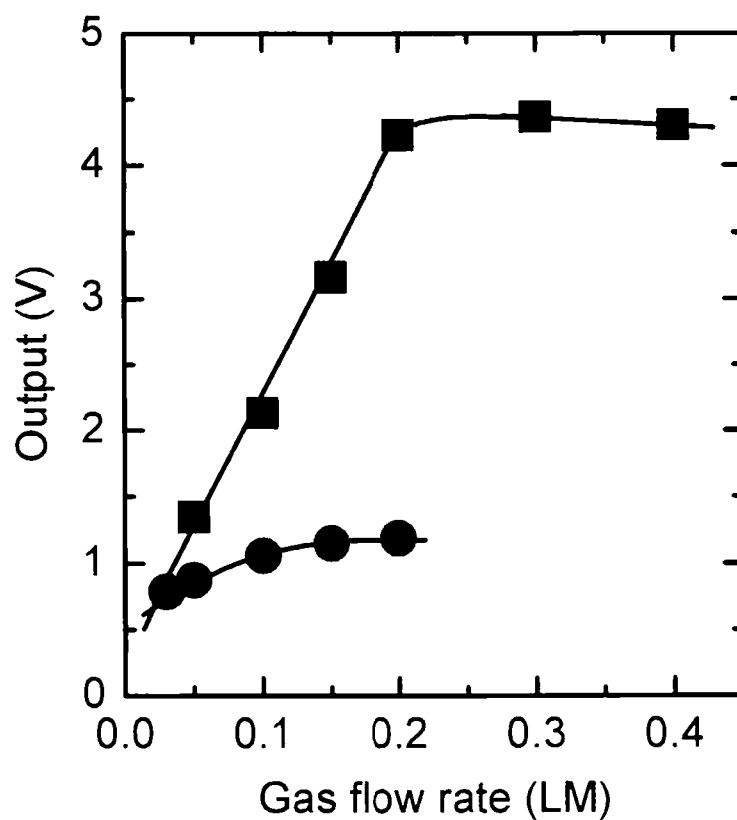


Fig. 4 – 4 Effect of the gas flow rate. The symbols ● and ■ are responses to 100 ppbv SO₂ with PTFE and PP membranes, respectively. Backpressures of 0.78 and 7.8 kPa were applied to the PTFE and PP membranes, respectively. In both cases, the thickness of the gasket was 100 μm, and the gas sampling time was 1.5 min

バルブと圧力センサーを取り付けて調節した。メンブランのバブリングポイントのために、PTFE の場合には、0.98 kPa まで PP の場合には 9.8 kPa までしか加圧することはできなかったが、この範囲でブランクと 100 ppbv SO₂ の変化を調べ Fig. 4-5 にまとめた。圧力を高くすると、ブランクは低下し、応答が増加したため、シグナル/ブランクの比は大きく向上した。拡散スクラバーにおいて、気 - 液相に差圧を設けることで、特性を改善できることを提唱できた。

4-3-4 液層の厚みと応答

溶液中に取り込まれたガス種の物質質量 Q は、メンブランのガス透過係数を k とすると メンブランの有効吸収面積 A 、ガス種の濃度 C_g 、吸収時間 t に比例するため次式で表すことができる。

$$Q = k A C_g t \quad (4-3)$$

また、増加する硫酸の濃度は、取り込まれたガス種の物質質量 Q を吸収液の有効体積 V で割ることで求められる。

$$\Delta C_{s4} = \frac{Q}{V} = \frac{k A C_g t}{V} = \frac{k C_g t}{\delta} \quad (4-4)$$

この式から、硫酸の濃度増加、すなわち感度は、 A/V に比例する。この比表面積 A/V は吸収液層の厚み δ の逆関数であり、感度は厚み δ に反比例することがわかる。すなわち、液層を薄くすれば薄くするほど、高い感度を得られるということになる。本章の平面型スクラバーではガスケットの厚みを変えることで容易に液層の厚みを変えることができる。実際に、100～2000 μm の範囲で厚み

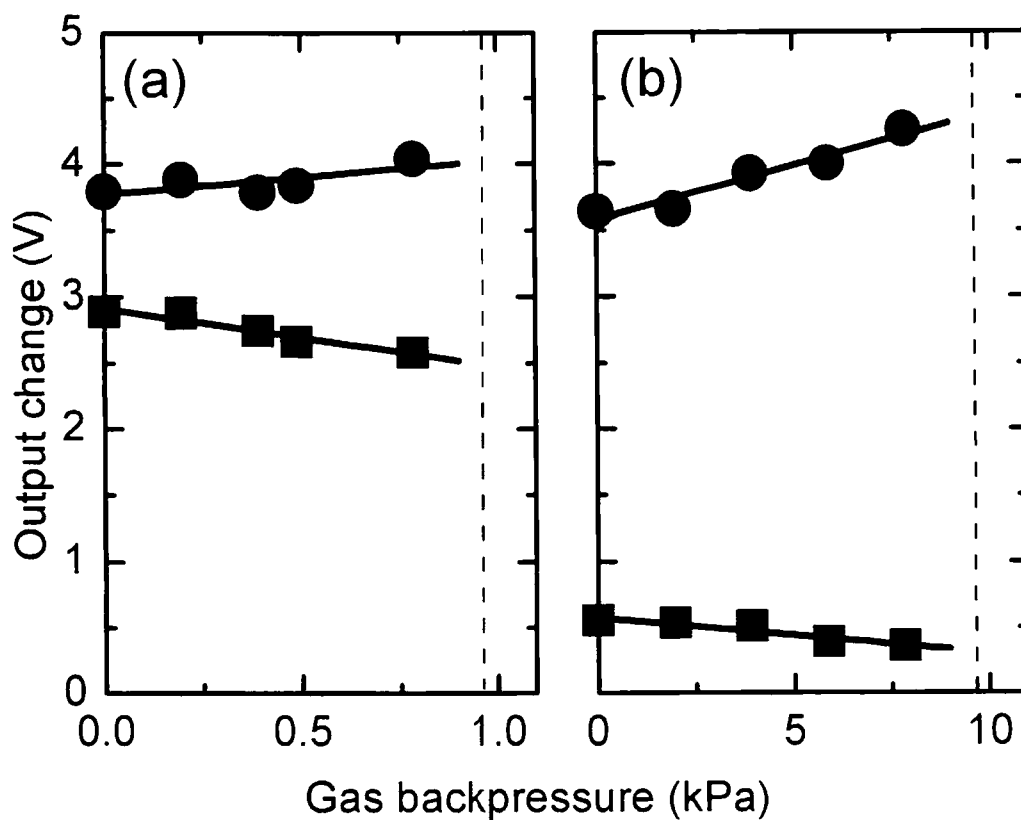


Fig. 4 – 5 Effect of differential pressure across membrane. Panels a and b were obtained with the PTFE and PP scrubbers, and ■ and ● indicate output data of blank and 100 ppbv SO₂. The dashed lines represent the bubble point of the respective membranes. The gas flow rate was 0.2 LM; other conditions were same as those in Fig. 4-4.

を変えていき、それぞれ時の応答をプロットしたものを Fig. 4-6 に示す。横軸には、液層の厚みの逆数をとると、0, 100, 300, 500 ppbv の各濃度において、応答は液層の厚みに反比例していることがわかる。液層の厚みを 100 μm にしたときにもっとも高い感度を示した。さらに 25, 50 μm といった薄い液層もカプトンフィルム ($t = 25 \mu\text{m}$) をガスケットとして試みたが、良い結果は得られなかった。メンブランよりも薄い液層の場合には、メンブランのたわみによって液層の厚みを一定に保つことが困難な上、極端な場合、メンブランが電極に接触してしまっているものと思われる。以上の結果から、液層の厚みを 100 μm とした。このとき、コレクター内における溶液の体積は、わずか 800 nL である。

4-3-5 検量線

これまでに最適化した条件における検量線を作成した (Fig. 4-7)。図中、(a) は pPTFE メンブランを用いた場合、(b) ~ (e) は pPP メンブランを用いている。

(b) はガスを加圧した状態、(c) は加圧なしの状態での検量線である。このときの検出限界は、(b) では、0.7 ppbv、(c) では 1.0 ppbv であった。しかし、ストップフロー法では、感度はガスの吸収時間に比例するため、必要な感度を得るためにはガスの吸収時間を変えるだけでよい。さらに、(d)、(e) は広い濃度範囲で応答を得、対数目盛で作成した検量線である。これまで 0.006 %の H_2O_2 溶液を吸収液を用いていたが、(d) のように高濃度における検量線の直線性が悪くなったため、0.6 %の H_2O_2 溶液を用いて作成した検量線が (e) である。

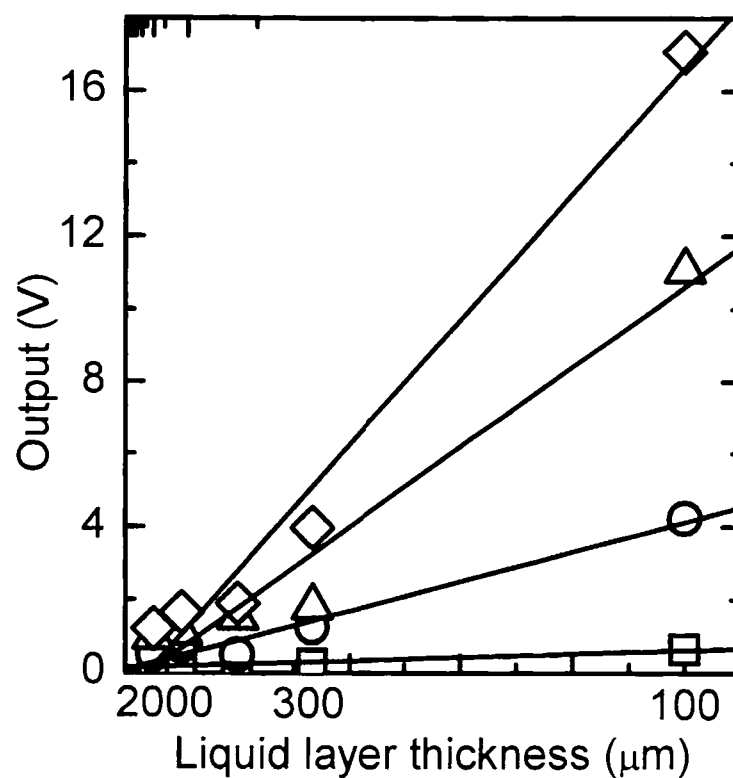


Fig. 4 – 6 Effect of liquid layer thickness. PP membrane, gas flow rate 0.2 LM, transmembrane pressure 7.8 kPa, sampling time 1.5 min. □, ○, △, and ◇: 0, 100, 300 and 500 ppbv SO₂, respectively. The abscissa is the liquid layer thickness with a reciprocal scale.

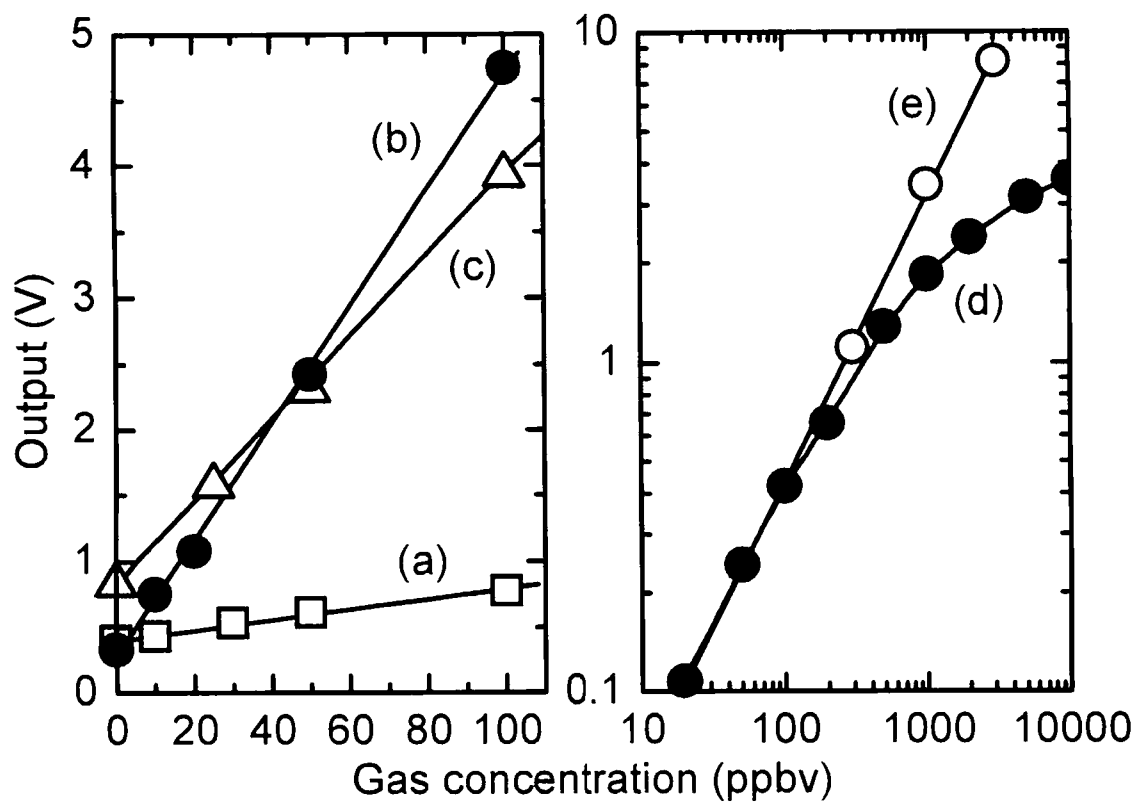


Fig. 4 – 7 Calibration behavior. Left: 0-100 ppbv response for (a) PTFE, 0.78 kPa backpressure; (b) PP, 7.8 kPa backpressure; (c) PP, no backpressure. Right: response of PP, 7.8 kPa backpressure, over a wide range of SO₂ concentrations, shown in a log-log plot. (d) 0.006 % H₂O₂ same as curves a-c; curve e 0.6 % H₂O₂.

ここでは、3 ppmv もの高濃度まで直線関係を得ることができた。より高い濃度も試みたが、気泡の発生によって測定することはできなかった。SO₂ の水和エネルギーより発熱量を求めてみる。SO₂ の水和エネルギーは、22.1 kcal/mol である。

²⁹⁾ 10 ppmv のガスが溶解したとすると、Fig. 4 – 7b より 200 V 近くの出力が推測され、これを濃度に換算すると 5 mM の硫酸に相当する。いま、吸収液の体積は 0.8 μL、溶解した SO₂ の物質量は 4 nmol である。よってこれらの量と水和エネルギーから、水温の上昇は 100 °C 近くになると推測される。

$$Q = 22.1 \text{ kcal/mol} \times 4 \text{ nmol} = 88.4 \text{ } \mu\text{cal}$$

$$\Delta T = \frac{88.4 \text{ } \mu\text{cal}}{0.8 \text{ } \mu\text{L}} = 110.5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

実際には吸収の途中で吸収液が蒸発してしまい、測定部分には気泡のみが残ってしまい導電率の測定ができなくなってしまうと考えられる。

4-3-6 2-プロパノールの添加によるヒステリシス及び再現性の改善

ヒステリシス及び再現性を改善するために、吸収液中に isopropylalcohol (IPA) を添加することを検討した。IPA を添加しないとき (Fig.4 – 8a) と添加したとき (Fig. 4 – 8b) の応答を比べた。それぞれ、1 時間ごとに 0, 100, 0, 50, 0 ppbv の順にガスを切り替えて測定を行った。吸収液中に IPA を添加することで、濃度の変化に対する応答が早くなった。IPA によって、メンブランのぬれが良くなり、かつ、メンブラン内に残った SO₂ や硫酸、亜硫酸イオンが除去されるためである。

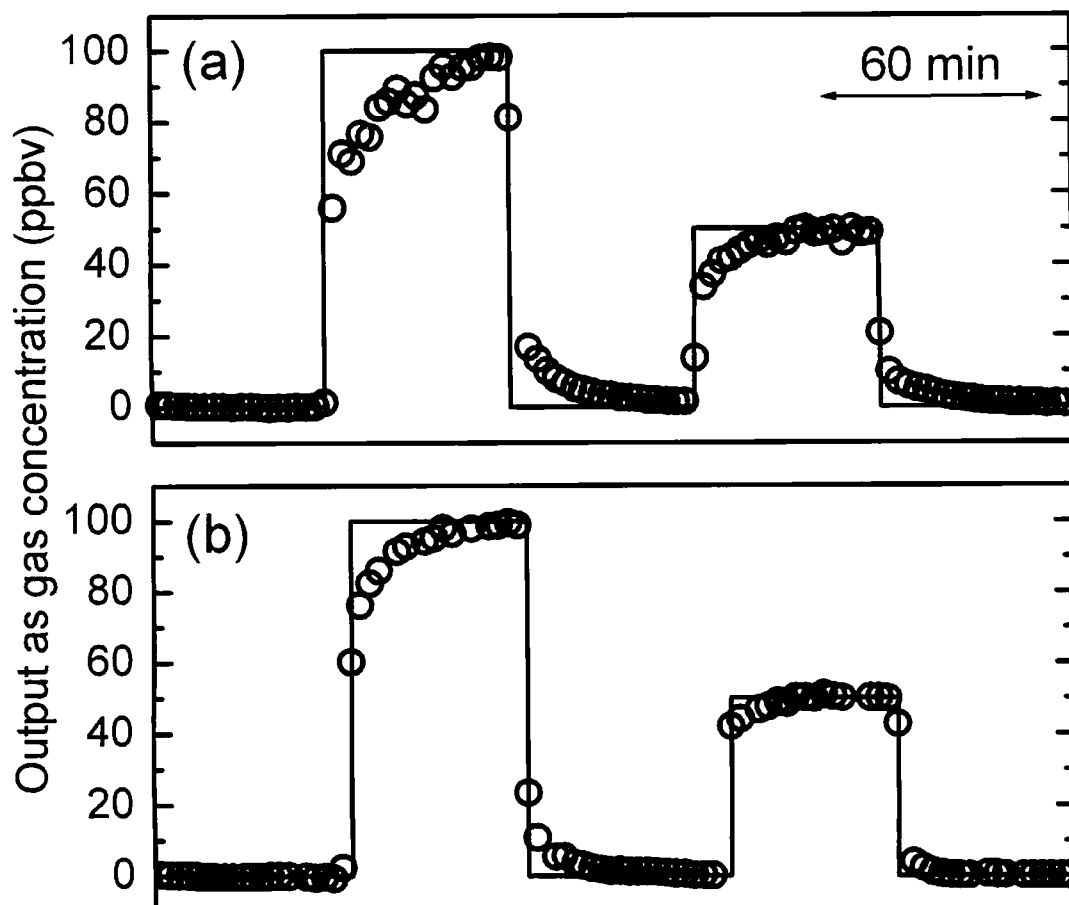


Fig. 4 – 8 Effect of IPA on response behavior. The solid lines indicate the temporal variations in the SO_2 concentrations sampled by the test system, and the circles indicate device response. Panels a and b indicate behavior without and with 10 % IPA in the absorber, respectively.

また、IPA を添加しない場合には、新しいメンブランを使い始めるとき及び毎日の測定前に IPA による洗浄が必要であった。しかし、吸収液に IPA を添加した場合、新しいメンブランを使い始めるときのみ IPA による洗浄が必要で、長時間良好な特性を維持することができるようになった。

4-3-7 妨害ガスの影響

本法は拡散スクラバー／導電率法による SO_2 分析であるので、メンブランを透過し溶液中に取り込まれるイオンを形成するガスはすべて測定の妨害をもたらすと懸念される。酸性の溶液に対しても高い溶解性を示しうる。しかし、酸性ガスである NO , NO_2 , H_2S , CO_2 については、実際に大気中に存在する濃度ではほとんど影響しないことがわかった (Table 4 - 2)。これは、吸収液が硫酸により酸性であるため、 SO_2 は酸解離が進むため溶解平衡が右へ移動し高い溶解性を示す上、pH が低いほど酸化も進み溶解性はますます高くなる^{30,31)}。

一方で、塩基性ガスである NH_3 は酸性溶液によく捕集される。そして、 NH_4^+ の生成によってプロトンは減少し、測定に負の誤差を与える。高濃度のには、吸収液が中和され、その後 OH^- の生成によって導電率は増加し、正の誤差となる。しかし、アンモニアは酸を塗布したデヌーダーや KHSO_4 もしくはシュウ酸のカラムを取り付けることによって除去することができる。

4-3-8 フィールド測定への応用

作成した SO_2 測定システムで、阿蘇の草千里においてフィールドテストを行

Table 4 – 2. Interference test

Test Gas	Test Concentration ppmv	Absolute Interference Equivalent ppbv SO ₂	Relative Interference %
NO	5.0	18	0.36
NO ₂	5.0	170	3.5
H ₂ S	5.0	20	0.40
CO ₂	5000	17	0.000034
NH ₃	0.050	- 4.7	- 9.3
	1.0	15	1.5

った。測定は、JIS 法に定められた溶液導電率法に基づいた市販の従来型測定器 (SX-07, 京都電子工業) とともにを行った。この測定器は、インピンジャー内に 20 mL の吸収液を入れ、大気のサンプリングは 1 時間のバブリングによって行われ、1 時間平均値が得られる。測定場所である草千里は、北緯 32°53′, 東経 131°3′, 標高 1,150 m に位置する大草原であり、阿蘇山噴火口の西 3 km の地点である。通常の SO₂ レベルは、2 ppbv 以下であり、これは熊本大学での測定結果よりも低い濃度である。しかし、火口からの高濃度の SO₂ 噴出と風向きによっては急激に濃度が上昇する。2001 年 4 月 11 日にこの現象がみられた (Fig. 4-9)。下のパネルに示す H₂S の濃度は、第 2 章で述べた Annular 型ガス拡散スクラバーによる測定結果である。SO₂ と H₂S は同じ挙動を示しており、同一発生源によることが伺える。また、従来のインピンジャーによる測定器での測定結果を図中に示しているが、1 時間に 1 度しか結果を得られないため、12:00 ごろの急激な濃度の変化をとらえられなかった。これに対し、本システムは時間分解能が高く、この急激な濃度変化をもとらえることができた。市販されている紫外線蛍光法³²⁾による測定器は連続測定が可能であるが、高価な上、家庭用 AC 電源が必要でありフィールド上での測定には適さない。SO₂ 濃度が低いとき (00:00~10:00, 19:00~24:00) に、バブリング式の測定器が高い値を示しているが、バブリングによる溶液導電率法は一般に実際の濃度よりも高い値を示すと報告されている³³⁾。JIS 法によるバブリング捕集を試みたが、NO₂ 100 ppbv でも妨害は見られなかった。バブリング式測定器が高い濃度を示すのは、バブリングでは大気中のエアロゾルも同時に捕集するが、スクラバーによるガス捕集ではエアロゾルの

妨害を受けないためでないかと考えられる。

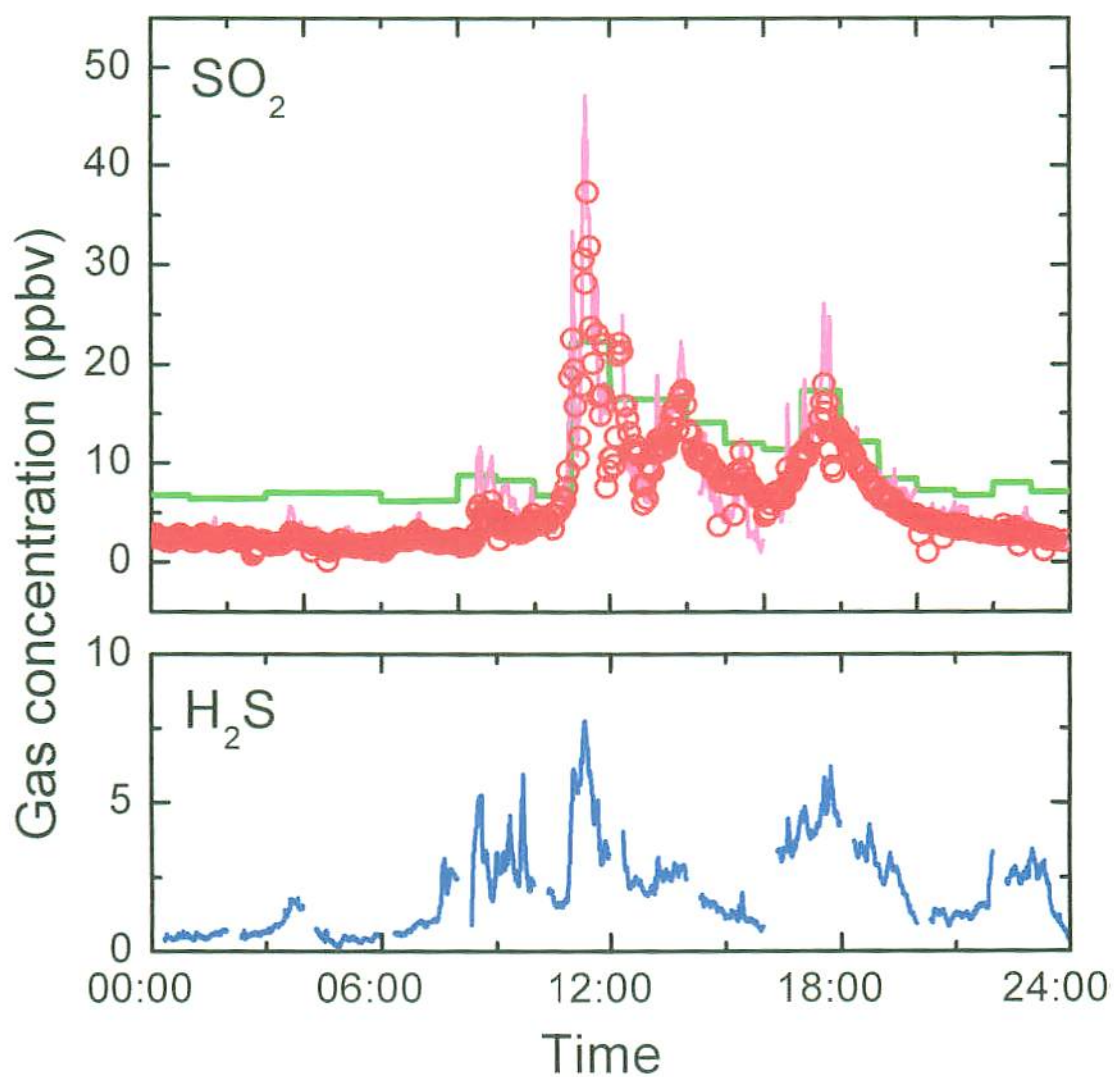


Fig. 4 – 9 Field test data obtained at Kusasenri in Mt. Aso on April 11, 2002. Red circles indicate 3-min-resolution SO₂ data obtained by the instrument. The green solid line represents SO₂ data obtained with conventional conductivity instrument with 1-h resolution. The pink solid line indicates SO₂ data obtained with ePTFE annular scrubber. Lower panel shows concurrently measured H₂S concentration.

4-4 まとめ

本章では、ストップフロー溶液導電率法による二酸化硫黄測定デバイスについて検討した。ガス吸収部と導電率測定電極を一体化したことで、小型化したと同時に、応答時間を短くすることができた。また、従来型の導電率法では、1 サイクルで 60 分必要だったが、ガス吸収 90 秒、液の置換 90 秒の合計 3 分までに短縮できた。しかも、大気中二酸化硫黄のバックグラウンドレベルである数 ppbv の測定にも対応できる感度を維持したままである。これは、吸収液の体積を 800 nL と非常に少なくし、さらに、層状構造にすることによって、比表面積を大きくすることができたためである。また、この吸収液層の厚みを変えていくと、液層の厚みに反比例して応答が高くなることがわかった。

さらに、ガスに背圧をかけることでガスの液相への輸送を促進すると同時に、吸収液の蒸発を抑えて、ブランクを下げることもできた。

また、検量線の作成を行うと、非常によい相関が得られ、ブランクの標準偏差の 3 倍から求めた検出限界は 0.69 ppbv であった。さらに、レンジの切り替えを行うことで、0-3 ppm までの非常に広範囲なガスの測定を行うことができた。このため、大気中のガス測定に限らず、排ガスの測定にも応用できると期待される。

参考文献

- 1) Environmental quality standards in Japan;
<http://www.env.go.jp/en/lar/regulation/aq.html>.
- 2) 木下 紀正, 池辺 伸一郎, 金柿 主悦, 直江 寛明, 今村 和樹, “高濃度火山ガスの動態と気象条件”, *自然災害科学研究西部地区部会報*, **22**, pp.133-138 (1998).
- 3) About sulfur dioxide; <http://www.amgas.com/so2.htm>
- 4) Air quality guideline, WHO 1999; <http://www.who.int/environmentalinformation/Air/Guidelines/Chapter3.htm>
- 5) 平林 順一, “火山ガスと噴火予知”, *月刊 地球*, **7**, pp.91-98 (1993).
- 6) P. W. West, G. C. Gaeke, “Fixation of sulfur dioxide as disulfitomercurate (II) and subsequent colorimetric estimation”, *Anal. Chem.*, **12**, pp.1816-1819 (1956).
- 7) 大気中の二酸化硫黄自動計測器, JIS B 7952, 日本工業規格(1977).
- 8) http://www.mpch-mainz.mpg.de/_sander/res/henry.html.
- 9) H. G. Maahs, In heterogeneous atmospheric chemistry; Schryer, D. R. Ed.; Geophysical, Monograph 26; American geophysical union: Washington D. C., pp.187-195 (1982).
- 10) J. S. Symanski, S. Bruckenstein, “Conductometric sensor for parts per billion sulfur dioxide determination”, *Anal. Chem.*, **58**, pp.1771-1777 (1986).
- 11) I. Gáca, R. Ferraroli, “Determination of nanomole amounts of sulphur dioxide in air by flow-injection conductimetry with on-line preconcentration”, *Anal. Chim. Acta*, **269**, pp.177-185 (1992).
- 12) S. Liu, P. K. Dasgupta, “Liquid droplet. A renewable gas sampling interface”, *Anal. Chem.*, **67**, pp.2042-2049 (1995).
- 13) P. K. Dasgupta, S. Kar, “Measurement of gases by a suppressed conductometric capillary electrophoresis separation system”, *Anal. Chem.*, **67**, pp. 3853-3860 (1995).
- 14) B. R. Fish, J. L. Durham, “Diffusion coefficient of SO₂ in air”, *Environ. Lett.*, **2**, pp.13-21 (1971).
- 15) J. L. Durham, W. E. Wilson, E. B. Bailey, “Application of a sulfur dioxide denuder for continuous measurement of sulfur in submicrometric aerosols.”, *Atmos. Environ.*, **12**, pp.883-886 (1978).
- 16) J. Slanina, M. P. Keuken, C. A. M. Schoonebeek, “Determination of sulfur dioxide

- in ambient air by a computer-controlled thermodenuder system", *Anal. Chem.*, **59**, pp.2764-2766 (1987).
- 17) M. Brauer, P. Koutrakis, J. M. Wolfson, J. D. Spengler, "Evaluation of the Harvard/EPA annular denuder system", *Atmos. Environ.*, **23**, pp.1981-1986 (1989).
 - 18) M. Brauer, P. Koutrakis, J. D. Spengler, "Personal exposures to acidic aerosols and gases", *Environ. Sci. Technol.*, **23**, pp.1408-1412 (1989).
 - 19) C. L. Benner, D. J. Eatough, N. L. Eatough, P. Bhardwaja, "Comparison of annular denuder and filter pack collection of gaseous nitric acid, gaseous nitrous acid, sulfur dioxide and particulate phase nitrate, nitrite and sulfide in the south-west desert" *Atmos. Environ.*, **25A**, pp.1537-1545 (1991).
 - 20) M. P. Keuken, C. A. M. Schoonebeek, A. Wensveen-Louter, J. Slanina, "Determination of sulfur dioxide in ambient air by means of a computer-controlled thermodenuder system" *Atmos. Environ.*, **22**, pp.2541-2548 (1988).
 - 21) P. K. Simon, P. K. Dasgupta, "Wet effluent denuder coupled liquid/ion chromatography systems. Annular and parallel plate denuders.", *Anal. Chem.*, **65**, pp.1134-1139 (1993).
 - 22) Y. Komazaki, Y. Hamada, S. Hashimoto, T. Fujita, S. Tanaka, "Development of an automated, simultaneous and continuous measurement system by using a diffusion scrubber coupled to ion chromatography for monitoring trace acidic and basic gases (HCl, HNO₃, SO₂ and NH₃) in the atmosphere", *Analyst*, **124**, pp.1151-1157 (1999).
 - 23) K. Toda, P. K. Dasgupta, J. Li, G. A. Tarver, G. M. Zarus, "Fluorometric field instrument for continuous measurement of atmospheric hydrogen sulfide", *Anal. Chem.*, **73**, pp.5716-5724 (2001).
 - 24) Z. Guo, Y. Li, X. Zheng, W. B. Chang, ICAS 2001, Aug. 8, 2001, Tokyo, Japan: Abstracts, 2J08.
 - 25) K. Nagashima, Y. Fujihawa, S. Suzuki, "Continuous determination of hydrogen fluoride in air with the fluoride-selective electrode" *Anal. Chim. Acta.*, **177**, pp.213-217 (1985).
 - 26) Y. Mimura, "The mechanism of overhang formation in diazide/novolac photoresist film by chlorobenzene soak process", *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**, pp.15-21 (1986).
 - 27) A. Fathimulla, "Single-step lift-off process using chlorobenzene soak on AZ4000

resists", *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**, pp.25-27 (1985).

28) P. K. Dasgupta, "In sampling and sample preparation techniques for field and laboratory", J. Pawliszyn, Ed., Elsevier: New York, in press.

29) 化学工学協会編, "化学工学便覧 改訂第5版", 丸善 (1998) .

30) L. R. Martin, Damschen, "The reaction of nitrogen oxides with sulfur dioxide in aqueous aerosols" *Atmos. Environ.*, **15**, pp.1615-1621 (1981).

31) J. V. McArdle, M. R. Hoffmann, "Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueated sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH", *J. Phys. Chem.*, **87**, pp.5425-5429 (1983).

32) F. P. Schwarz, H. Okabe, "Fluorescence detection of sulfur dioxide in air at the parts per billion level", *Anal. Chem.*, **46**, pp.1024-1028 (1974).

33) 酒井馨, 坂田 衛, 高田 芳矩, "環境分析のための機器分析", 日本環境測定分析協会, p.435 (1995).

第5章 マイクロチャネルスクラバーによる硫化水素及び二酸化硫黄の測定

5-1 緒 言

本章では、フィールドでのオンサイト分析や各発生源での多地点モニタリングを目的として考案したマイクロチャネルを利用した大気成分測定システムについて述べる。近年の化学分析、特に生化学分野では、生体試料の分析、DNAの解析やイムノアッセイなどを目的とした多くのマイクロデバイスが開発されている¹⁻⁵⁾。しかし、ガス成分を対象とした micro total analysis system (μ TAS) や Lab-on-a-chip の報告は極めて少ない。この理由は、未だに良い小型のガスコレクターが存在しなかったことによる。大気成分の分析においてガスのコレクターは最も重要な役割を担う。これは、マイクロ化しても同じである。発生源や観測点における大気中微量成分をオンサイト分析する際、小型のガス分析システムは非常に有効な手法として期待されるものである⁶⁻⁸⁾。また、半導体式ガスセンサや湿式電気化学センサに比べると湿式化学分析を組み合わせたガス分析法の感度や選択性は極めて高い。これまで拡散スクラバーと吸光光度法や蛍光法との組み合わせによる微量大気成分の高感度かつ選択的な測定法が多数報告されている。初期の円筒型スクラバーでは、吸収溶液の体積は数 mL⁹⁻¹¹⁾であったが、内管有効二重管型 (annular) スクラバーでは、数百 μ L にまで縮小された¹²⁻¹⁴⁾。第4章で述べた通り、わずか 800 nL の平面型スクラバーも開発され阿蘇草千里でのモニタリングに応用されている。さらに、大気成分を捕集する次世代のものとして、マイクロチャネルを利用した拡散スクラバーの登場が期待されている。次世代のマイクロチャネルスクラバーの登場により、小型化によ

る汎用化と同時に特性の飛躍的向上が期待される。微小体積の吸収溶液への捕集を目的とした液滴¹⁵⁻¹⁸⁾や液膜¹⁹⁻²⁰⁾によるガスの捕集が報告されている。これらは、液相と気相の間にメンブランを介さず、大気成分は溶液に直接接触して捕集される。しかし、液滴や液膜を利用した場合、連続測定は困難である。これに対し、マイクロチャネルスクラバーは一定の極薄の液膜を作成し、高い感度を安定性良く得られ、また連続モニタリングとの相性も高いと期待される。

マイクロチャネルを用いたガス分析の試みが最近幾つか報告されている。Ueno らは、揮発性有機化合物 (volatile organic compounds, VOC) の測定について検討している^{21, 22)}。ガラス基板にダイシングソーでチャネル (幅 800 μm × 深さ 500 μm × 長さ 21 mm) を形成し、ここにナノポーラス構造を持つアモルファスシリカの粉末を封じた。チャネル内に試料ガスを通じ、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンの蒸気をシリカ担体中に捕集する。その後、基板上に形成したヒーターで加熱パージし紫外線吸収スペクトルの測定を行っている。検出限界 (LOD) はトルエンで 50 ppbv 程度で、このときガスの捕集に 30 分間も要する。一方、伊永らは、平面型スクラバー²³⁾とマイクロチャネルリアクター²⁴⁾を用いた NO_2 モニタリングシステムについて検討している²⁵⁾。このスクラバーは厚さ 0.5 mm のポーラスガラス板と厚さ 0.1 mm のガスケットで構成されている。 NO_2 ガスの吸収によって生成した亜硝酸イオンは酸性条件で蛍光試薬 2,3-diaminonaphthalene (DAN) と反応するが、蛍光強度は pH の高い領域で強い。アルカリ性の吸収液と酸性の反応試薬は、Y 字型のマイクロチャネルで合流し互いに混ざり合うことはない。DAN が酸性域で拡散してきた亜硝酸イオ

ンと反応し、さらに拡散によって pH の高い吸収液側へ移動して蛍光を発する。このデバイスは、マイクロチャネル内に形成された pH 勾配をうまく利用している点ですばらしい。しかし、ガスを連続測定したデータはどの論文にも示されていない。多孔質ガラス板で作られた拡散スクラバーは理想的なスクラバーとはなり得なかったようである。多孔質ガラスに疎水処理を施したとしても、吸収液はガラスの内部へ入り込み、そこで対象ガスを捕捉してしまう。この現象によって、応答速度が遅くなったり大きなヒステリシスが現れたりする。このように、ガス分析システムを小型化するには、いかに特性の良い大気成分の捕集部を得るかが鍵を握っている。これまでにスクラバーを小型化する試みがいくつか報告されている。これらはすべてガスケットで溶液層を形成しており、液層は 0.1~2 mm、透過膜は 89~500 μm の多孔性の素材を用いている²⁶⁻³⁰⁾。これに対し、ここではガラス基板や polydimethylsiloxane (PDMS) ブロック上に形成したマイクロチャネル内に吸収液を導入するマイクロチャネルスクラバーを考案した。またマイクロチャネルをわずか 7 μm の厚みの PDMS 膜で覆うことに成功した。この極薄のガス透過膜とマイクロチャネルスクラバーによって優れた特性の測定システムを構築できたので報告する。まず、大気成分の捕集面積をかせぐ為、シングルチャネルスクラバーを試作評価した。この結果を受け、ハニカム型のチャネルを考案し、さらに高い特性と使い勝手を得た。

もうひとつ、取り組むべき課題がある。単純にスクラバーや検出器を小さくするだけではフィールド測定に最適なシステムを構築することは出来ない。 μTAS における送液ではシリンジポンプが一般的であるが、長時間の使用には適

さない。さらに、たいていの μ TAS では、マイクロチップそのものは小さいが、全体のシステムはシリンジポンプやレンズ・光電子増倍管等による光学検出系などから構成されている。フィールド分析やオンサイト分析を目指すのであれば、デバイスそのものだけでなく、システム全体をコンパクトなものにする必要がある。ここでは、デバイスだけでなく、試料大気の供給や送液系を含めた大気中の微量成分測定のためのマイクロガス分析システム、 μ GAS (micro Gas Analysis System) を提唱する。 μ GAS は、感度や応答速度の点でもよい特性を持つだけでなく、省試薬・小型デバイスであることから環境に優しい分析を目指すものである。ここでは、シングルチャネルによる H_2S 分析を対象とした μ GAS、それにハニカムスクラバーによる H_2S と SO_2 の同時定量システムの μ GAS、この2つに分けて述べる。

5-2 シングルチャネル型 μ GAS

5-2-1 実験

5-2-1-1 シングルチャネルスクラバー

マイクロチャネルスクラバーは、30 mm \times 30 mm \times 5 mm の大きさの polydimethylsiloxane (PDMS, Sylgard® 184, DOW CORNING) ブロック上に形成した幅 200 μ m, 深さ 50 μ m, 長さ 210 mm の1本のマイクロチャネル、極薄の PDMS メンブランで構成される (Fig. 5-1)。

まず、フォトリソグラフィ法によりガラス基板 (30 mm \times 30 mm, 厚み 0.5 mm) 上にマイクロチャネルを作成した。フォトリソグラフィ法の詳細を巻末

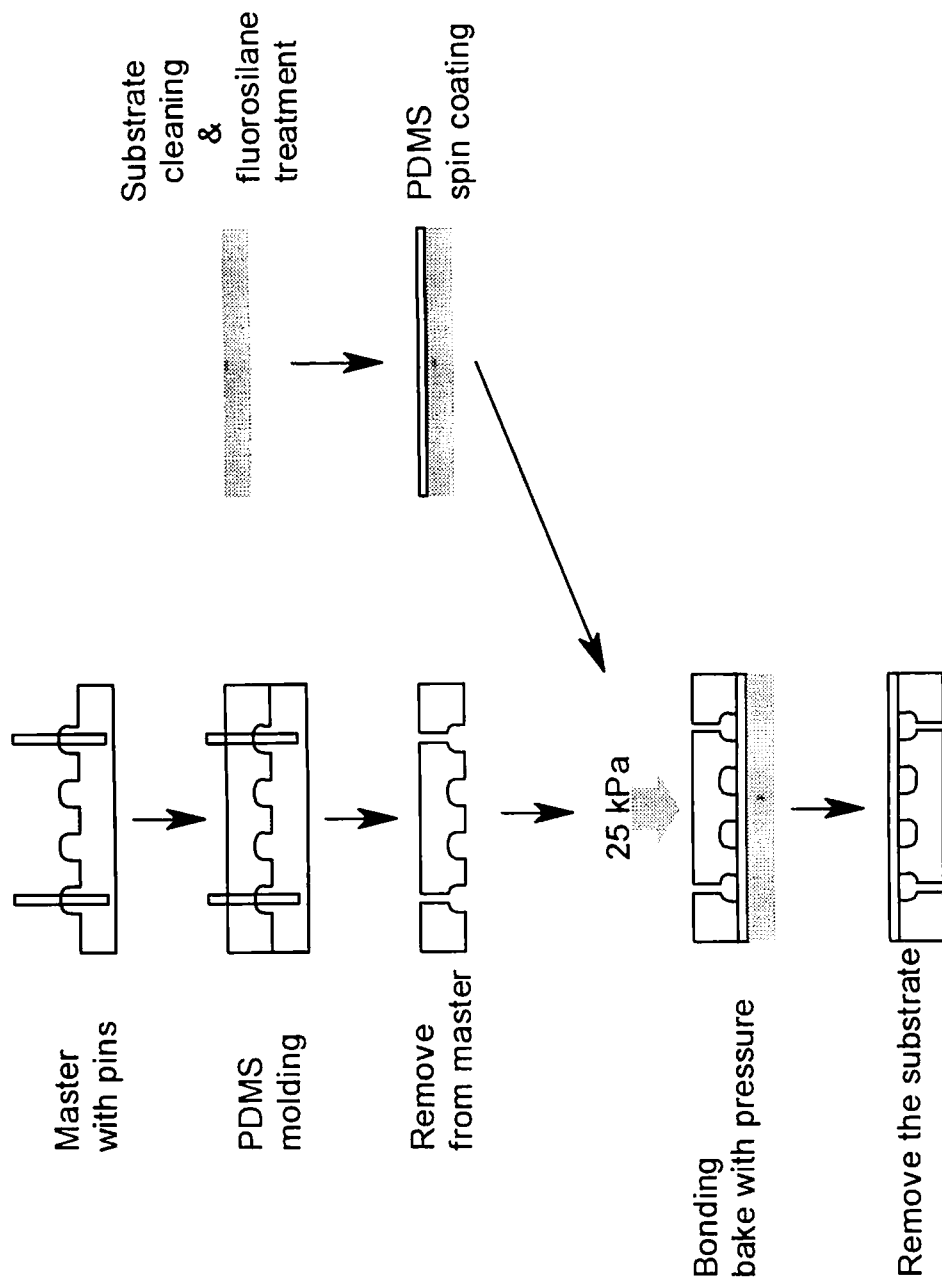


Fig. 5 – 1 Preparation of microchannel scrubber

資料として添付する。ガラス基板上のマイクロチャネルを1次型とし、これに、PDMSのモノマーとハードナーを10:1で混合して流し込み、65℃で30分間、さらに150℃で30分間、オーブンで加熱、完全固化することで、ガラス基板上のマイクロチャネルパターンをPDMSに転写した。これをマイクロチャネル作成のための2次型として用いた。作成したPDMSの2次型のマイクロチャネル両端に絹針2号(ϕ 0.52 mm)を挿入して、溶液の出入り口を設け、PDMSエラストマーを再び流し込み、65℃で30分間、加熱した。

これと並行し、30 mm \times 30 mmのシリコン基板を H_2SO_4 : H_2O_2 の2:1混液、水道水、イオン交換水の順で十分に洗浄し、デシケータに入れtridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydroxy-1-trichlorisilane (United Chemical Technologies) 雰囲気下で、2時間表面処理を行った。このシリコン基板の上に、10:1で混合したPDMSエラストマーをスピニングし、65℃で10分間加熱した。このメンブランと先ほどのマイクロチャネルとともに生乾きの状態で重ね合わせ、25 kPaの圧力をかけたまま、65℃で30分、さらに、150℃で30分加熱し完全に固化した。この後、シリコン基板上から注意深くはがし、マイクロチャネルスクラバーは完成した。

5-2-1-2 超小型蛍光検出器

今回用いた超小型蛍光検出器では、フローセルを光ファイバー (ϕ 3 mm, Eska[®], 三菱レーヨン製) の中に作成した (Fig. 5-2)。直径1.5 mmの穴を開けた光ファイバー (OP) を15 mmの長さに切断した後、両端および穴の内部を研

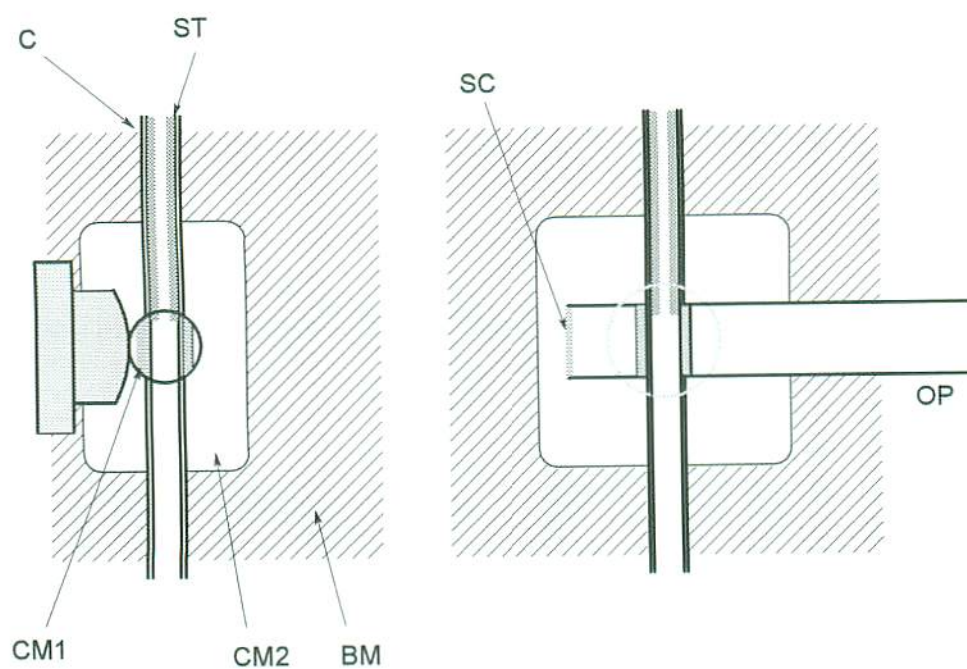


Fig. 5 – 2 Structure of the fluorescence detector

C: Capillary, ST: spacing tube, CM1: clear molding with PMMA, CM2: clear molding with PDMS, BM: black molding, SC: silver coating, OP: optical fiber.

磨した。その 穴に、ガラス管をのぼして作成した内径 0.8 mm 程度のガラスキャピラリー (C) を挿入し、メタクリル樹脂 (メチルメタクリレート：ブチルメタクリレート，7：3 で混合し，1 % 過酸化ベンゾイルを触媒として添加したもの) で気泡が入らないようにキャピラリーと光ファイバーの隙間を完全に埋めた (CM1)。ガラスキャピラリー内に，PTFE チューブ (ST) (AWG 28 or 30) を光ファイバーとのクロス部直前まで挿入し検出部までのデッドボリュームを小さくした。蛍光の励起光として，超高輝度青色 LED (Super bright blue LED, SBBLED) (LXHL-BR2, Lumileds Lighting) を光ファイバーとキャピラリーのクロス部にメタクリル樹脂で固定し，活性炭粉末を加えたブラック PDMS エラストマーでモールドした (BM)。

高感度フォトダイオード (OPT301, Texas Instruments) の表面に 520 nm のシャープカット光学フィルター (SC520, 富士フィルム) をエポキシ接着剤で貼り，光ファイバーの一端に固定した。得られた光電流を 470 M Ω のフィードバック抵抗で電圧変換・増幅し，データロガー (型式 8421, HIOKI) で記録した。

5-2-1-3 ミニチュア分析システム

シングルチャネルスクラバーと検出器，ガス取り込みのためのファンを一体化し，一定圧力でボトル内の溶液を押し流すシステムを構築した (Fig. 5-3)。検出器の上に，マイクロチャネルスクラバーを重ね，さらに，メンブランの保護及び風量を減衰させるためのスポンジ，30 mm \times 30 mm のファン (F3010AP-12RCW, シコー精機) を重ねた。ファンの上に直径 1 mm の穴を 4

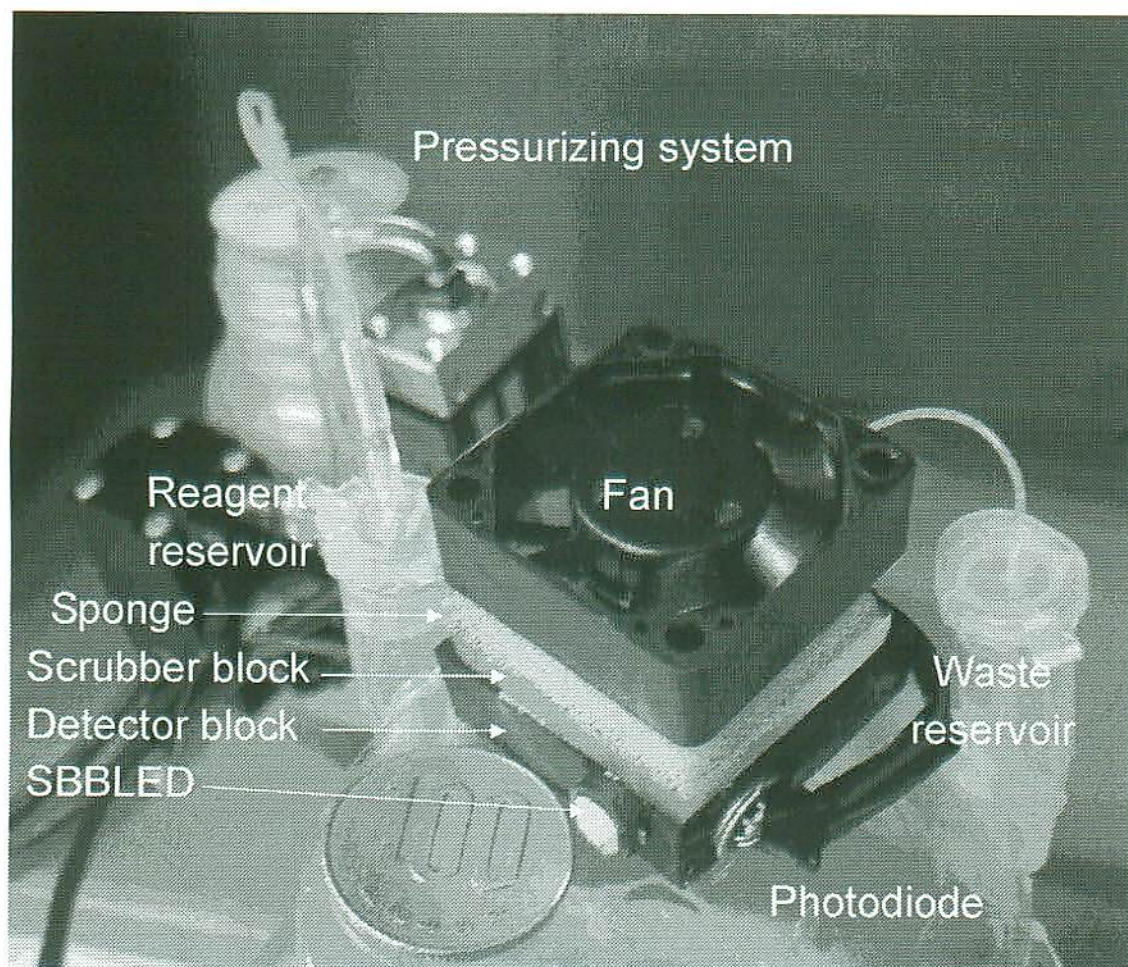


Fig. 5 – 3 Whole system of the μ GAS

個あけた OHP シートを重ね、ファンを直流 6~8 V で動作させてガスの取り込みを行った。まわりの空気を遮断するため、スポンジの周囲をビニルテープで完全に囲んだ。吸収・反応液として、1 μ M fluorescein mercuric acetate (FMA) / 0.01 M NaOH 溶液を用いた。溶液を 1 mL のサンプルチューブに入れ、内部を 5~20 kPa の一定圧で加圧し、2 μ L/min で送液した。なお、加圧圧力は、圧力センサ (PA400-120G, Nidec Copal Electronics), ミニチュアコンプレッサー (5D1060-101-1035, GAST) をフィードバック回路で制御した。また、液の流量は、ミニチュアニードルバルブ (P-445, Upchurch Science) で設定した。

5-2-2 結果と考察

5-2-2-1 フロー型検出器

マイクロチャネルにおける蛍光検出では、液量が少ないことと高い感度で検出することという相いれないジレンマがある。従来の μ TAS では、マイクロチャネルやキャピラリーに励起光としてレーザー光を照射し、光学レンズや光電子増倍管などを組み合わせて蛍光検出する方法^{31, 32)}や熱レンズ顕微鏡による検出³³⁻³⁶⁾が報告されている。しかし、 μ GAS は、フィールド分析を目的としており、大型の機器類は適さない。

今回は、マイクロチャネルの下流に少し体積の大きなセルを設け、蛍光検出を行った。しかも、蛍光セルを光ファイバーの中に作ることで生じた蛍光を効率よくフォトダイオードへ導き検出した。光ファイバー内のセル体積は 0.5 μ L であり、シングルチャネルスクラバーの 2.2 μ L に対して 4 分の 1 の大きさであ

る。なお、励起光として光ファイバーの外から LED の光を照射した。励起光として用いた SBBLED は、第 2 章の日亜化学の青色 LED³⁷⁻³⁹⁾よりも、格段に輝度が高いのみならず、発光スペクトルがより低波長側にあり、520 nm のシャープカットフィルター 2 枚との組み合わせることで、FMA の蛍光検出時のシグナル／ノイズ比はこれまでの 3.5 倍に向上した。

5-2-2-2 ストップフロー法と連続フロー法の比較

連続フロー法(CF 法)の場合には、捕集されたガス種の溶液中での濃度、すなわち感度は次の式 (1) で表される。

$$C_s = \frac{k A C_g}{Q} = \frac{k (l w) C_g}{v d w} = \frac{k l C_g}{v d} \quad (5-1)$$

式 5 - 1 で、 k はメンブランのガス透過性を表す定数、 A はガス捕集部分の面積、 C_g はガス濃度、 Q は吸収液流量、 l はチャネル長さ、 w はチャネル幅、 v は溶液の線速度、 d はチャネル深さを示す。この式から、吸収液がスクラバーを通過する時間、 l/v が一定であれば感度はチャネル深さ d のみに依存する。

一方で、ストップフロー法 (SF 法) の場合には次式で表される。

$$C_s = \frac{k A C_g T}{d w l} = \frac{k C_g T}{d} \quad (5-2)$$

T は溶液の流れをストップしガスを吸収する時間を示す。SF 法の場合も、ガス吸収時間 T が一定のとき、感度はチャネル深さ d に依存する。

これらの式 5 - 1, 2 で表されるように、感度はチャネル深さに反比例するこ

とから、マイクロチャネルによるガス捕集は、SF 法、CF 法のどちらにおいてもよい特性を示すと期待できる。

実際、市販のシリコンメンブラン ($t = 50 \mu\text{m}$, As one) をガス透過膜として、 H_2S を測定した (Fig. 5-4)。SF 法のガス吸収時間を 5 分とし、吸収後、溶液の流れをスタートして FMA の蛍光強度をモニターした。CF 法の溶液流量は $2 \mu\text{L}/\text{min}$ とし、一定流量で溶液を流し続け捕集・検出を行った。このとき、スクラバー内を溶液が通過する時間、すなわち吸収時間は 1 分である。CF 法と SF 法の結果を比較すると、ガス吸収時間の長い SF 法のほうが高い感度を示した。しかし、蛍光消光により負のピークが得られるはずだが、SF 法におけるブランクの応答は正のピークとなった。これは、吸収液をスクラバー内に保持している間に蒸発が起こり、FMA の濃縮が起こっているためである。さらに、SF 法の場合、濃度を得るにはピーク面積を求める必要があり、長時間測定を行うとデータ処理が煩雑になる。一方、CF 法の場合、ガス濃度に比例した出力が得られ、データの処理が容易である。ここで問題となるのは、大気レベルの H_2S 測定に十分な感度が CF 法で得られない点である。そこで CF 法の感度を向上するため、スクラバーの捕集効率について検討を重ねた。

5-2-2-3 マイクロチャネルスクラバーによるガス捕集特性の向上

前節の (5-1) 式において、溶液流量が一定の時、CF 法の感度はチャネル深さに反比例することを示した。一方、理論的に、チャネル幅が大きければ大きいほどガスとの接触面積が広くなり、高い捕集効率を得られるはずである。し

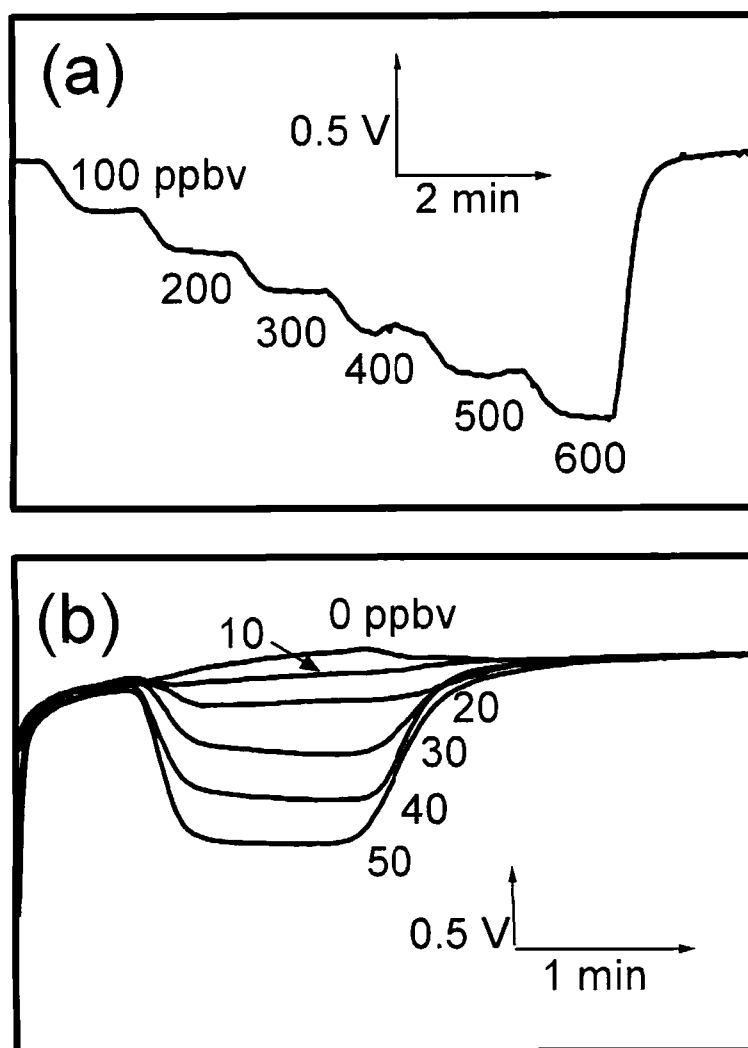


Fig. 5 – 4 Response chart obtained in the CF (a) and SF (b) modes using a 50 μm thick silicone membrane and a 5 μM FMA solution at a liquid flow rate of 2 $\mu\text{L min}^{-1}$. In the CF mode, the signal level obtained decreased by absorbing H_2S . In the SF mode, the solution was stopped to absorb H_2S for 5 min, and then the liquid flow, LED operation and data acquisition began at the time zero. The negative peaks appeared in accordance with H_2S concentration.

かし、実際は、チャネル幅が広いと、気相と液相の圧力バランスに応じてガス透過膜がたわみ、チャネル深さを一定に保つことができない。極端に広くした場合、メンブランがチャネルの底に張り付いてチャネルを埋めてしまうことも起こりうる。逆に、メンブランのたわみによる影響を防ぐためにチャネル幅を狭くすると、広い接触面積を稼ぐためにチャネルを長くする必要がある。しかし、断面積が小さく長いチャネルは、溶液の流れに対する抵抗が大きくなってしまう。実際、幅 200 μm 、深さ 50 μm 、長さ 210 mm のシングルチャネル内に強アルカリ溶液を流そうとしたところ、高い粘性のため困難であった。そこで、FMA 溶液中のアルカリ濃度は、通常^{40,41)}の 1/10 である 0.01 M NaOH を用いた。

今回、ガラス基板上に作成した 1 次型から PDMS による 2 次型を作りマイクロチャネルスクラバーを作成したが、深さ方向のばらつきは相対標準偏差 1 % 以内であった。ガラス基板上への 1 次型作成に用いるフォトマスクのチャネル幅は 100 μm だが、ガラスのエッチング時にアンダーエッチングが起こり実際の幅は 200 μm になった。Sumerian ら⁴²⁾、Hisamoto ら⁴³⁾はマイクロチャネル内の 2 液層流間でメンブラン合成を行った。チャネル内に形成されたメンブランによってチャネルは 2 分され、両側を流れる 2 流体はメンブランを介して接触する。チャネル内にメンブランを形成する方法は興味深いが、今回の目的では、マイクロチャネルにメンブランを重ね、その上にガスを流すデバイスのほうが、比表面積を大きくでき、かつガスの供給が簡単である。

本デバイスでは、双方とも PDMS から成るメンブランとマイクロチャネルブロックとを半乾燥状態で加圧結合している。この方法は、高温、高電圧下で行

うシリコンの溶融接合⁴⁴⁾や、シリコンとガラスの陽極接合⁴⁵⁾、ガラスとガラスの接合^{1, 46・48)}に比べ簡単かつ迅速であった。他にも化学処理⁴⁹⁾や HF 処理⁵⁰⁾によってシリコンやガラスを接合した例もある。PDMS の接合では、酸素プラズマによる前処理⁵¹⁾や、モノマーを塗布する方法⁵²⁾も報告されている。今回、生乾きの PDMS マイクロチャネルとメンブランをわずかな加圧と熱処理で接合する方法を開発した。接合強度を測定した結果及び他の接合法の強度を Table 5-1 に示す。今回の方法は、実用的な強度を示した。

このようにして作成したマイクロチャネルスクラバーの有用性を試すためセミマイクロチャネルスクラバーのガスに対する応答を比較した (Fig. 5-5)。セミマイクロチャネルとは、直径 0.6 mm、長さ 15 mm のテフロンチューブを半分に割ったものを型として作成したかまぼこ型のスクラバーである。これは、以前の円筒型スクラバーとほぼ同じ大きさである。双方のチャネルに同じガス透過膜を張り、応答を比べると、マイクロチャネルはセミマイクロチャネルに対して格段に大きな応答を示した。つまり、マイクロチャネルによるガスの捕集は、きわめて有効であった。

5-2-2-4 極薄メンブランの検討

さらなる感度の向上には、メンブランのガス透過性が鍵を握る。メンブランを通じてガス捕集する過程には、“拡散”、“透過”の2つある。拡散では、疎水性メンブランに保持された溶液中に、孔を通じてガスが透過していく。これには、pPTFE や、pPP, ePTFE などがあてはまる。一方で、シリコンや Nafion[®]、

Table 5 – 1 Bonding methods and adhesion strength

Material	Method	Temperature (°C)	Exfoliation pressure (kPa)
Glass-glass plates ⁵²⁾	Rigorous cleaning and thermal treatment	450	344-551
PDMS-PMMA blocks ⁵⁵⁾	Spontaneous adhesion of cured PDMS		30-35
Silicone membrane – glass plate	Cleaning and thermal	150 (2 h)	24-26
PDMS membrane – PDMS block	Half dried	150 (0.5 h)	65-74

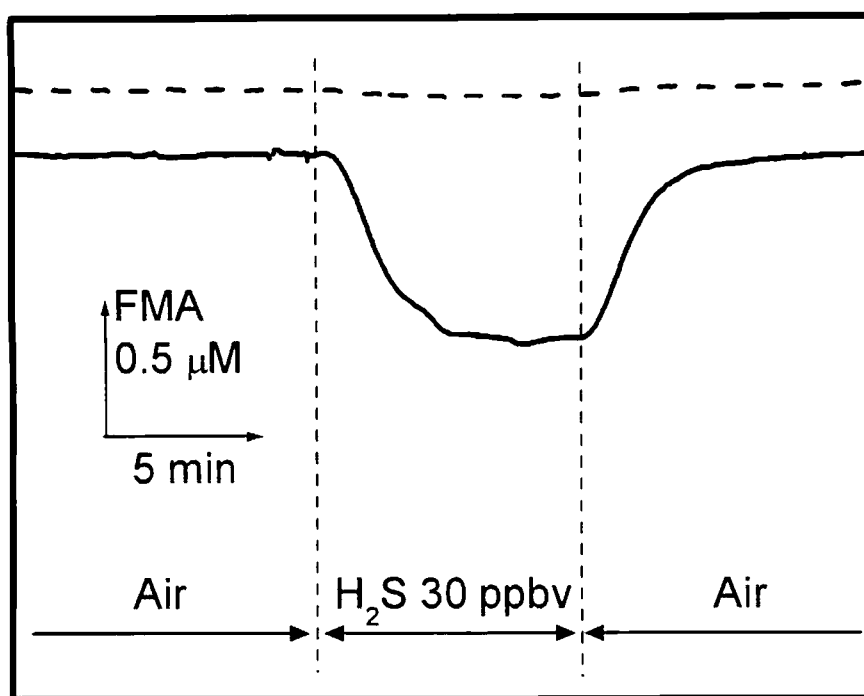


Fig. 5 – 5 Response obtained with the microchannel (solid line) and semi-microchannel (dashed line) scrubbers. The liquid flow rate were 2, 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ for the microchannel and semi-microchannel, respectively, so that the absorbing times were ca.1 min in both cases. The FMA concentration was 1 μM and the gas permeable membrane was 7 μm PDMS.

アモルファス PTFE には隙間はないが、化学種によっては、高分子の格子間を浸透していくことができる。透過では、第 2 章の Nafion チューブが H_2S のみを透過したように、選択的にガスを捕集できる。まず、マイクロチャネルと同じ素材である PDMS メンブランをガス透過膜として用いることとした。チャネルと同じ素材を用いることでメンブランを簡単かつ強固に接合できた。PDMS のガス透過性に関する報告もいくつかなされており⁵³⁻⁵⁷⁾、PDMS は、 H_2S を、 CO_2 、 H_2 、 CO よりもよく透過する⁵⁸⁾。よりガス透過性を高めるため、メンブランをのばしたり^{14, 59)}、Ar プラズマで処理をしたりするという報告⁶⁰⁾もあるが、ここではメンブランを薄くすることを試みた。

薄い PDMS メンブラン作成のため、基板上にスピンコーティングすることを試みた。これは、モノマーやオリゴマーさえ手に入ればどのような材料にでも適用できると期待される。スピンコーティングによる極薄 PDMS メンブランの膜厚分布を Fig. 5-6 に示す。従来の半導体プロセスで用いる基板より小さなものを用いたため、周辺部が中央部より分厚くなっているが、チャネルは基板中央部にあり、チャネル部での膜厚のばらつきは 5 % 以内に収まっている。メンブランの厚みとガス透過性の関係を Fig. 5-7 に示した。この図中、x 軸に示す厚みは、スピンコーティング時の回転数と膜厚の関係 (Fig. 5-6b) から得た。ガス透過性は、膜厚に反比例した。特に、20 μm 以下の領域で大きく増加した。今回、7 μm までは薄くできたが、より薄い 5 μm 、3 μm などではよい結果が得られなかった。

チャネルが浅くても、厚いメンブランはガス透過性の観点から好ましくない。

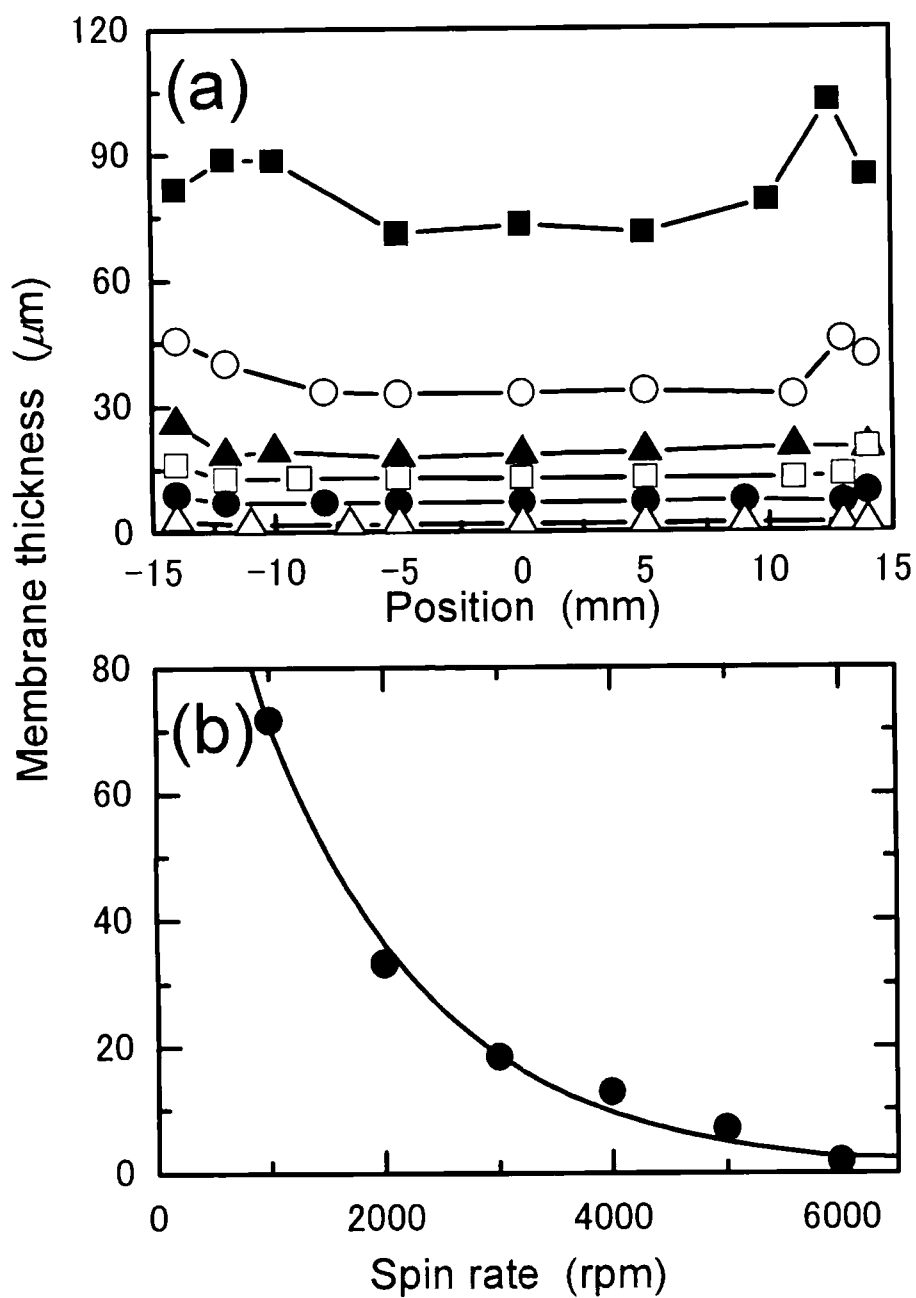


Fig. 5 – 6 PDMS membrane thickness vs. spin rate

(a) Thickness distribution in the substrate: ■: 1000 rpm, ○: 2000 rpm, ▲: 3000 rpm,

□: 4000 rpm, ●: 5000 rpm, △: 6000 rpm

(b) Relationship between the membrane thickness in the middle and the spin rate.

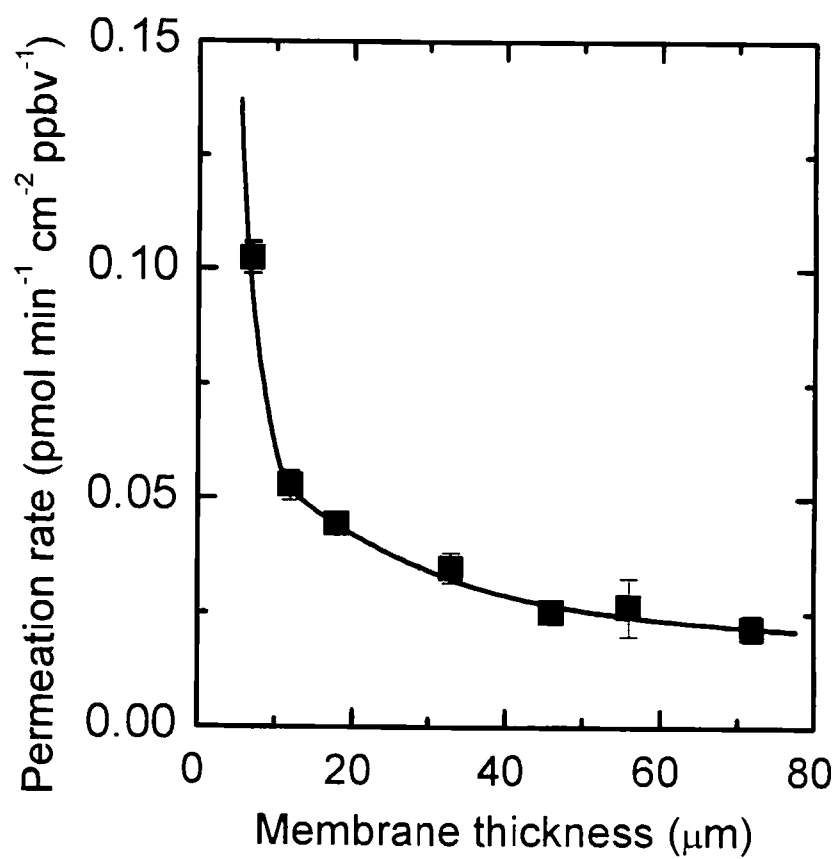


Fig. 5 – 7 H₂S permeation rate of the PDMS membrane as a function of spin rate.

メンブランを介するガス捕集では、膜の両側の濃度差がドライビングフォースとなってガス分子は膜を透過する。膜を透過したガスが溶液中に十分溶け込むときにガス透過性は大きい。つまり、薄いメンブランは濃度勾配が大きくなるため高いガス透過性を示し、メンブランより液層が十分厚くなると、ガスのシンクとなることでガス透過性は高まる。しかし、市販のメンブランは、100 μm 以上もの膜厚がありマイクロチャネルよりも分厚い。よって本節の極薄メンブランはマイクロチャネルスクラバーにとって必要不可欠なものである。

5-2-2-5 硫化水素の連続測定

マイクロチャネルと極薄メンブランを組み合わせたスクラバーを蛍光検出器と組み合わせ、吸収液に 1 μM FMA / 0.01 M NaOH を用いた 0~20 ppbv H_2S の応答を Fig. 5 - 8a に示す。ベースラインの標準偏差の 3 倍から得た検出限界は 1 ppbv であった。1 μM FMA 溶液で、20 ppbv までの定量範囲を得ることができたが、ガスの発生源近くなど高濃度の測定には、FMA 溶液を濃くすることで定量範囲を広くできる。また、実サンプルの測定において、特に蛍光消光反応を利用している場合は、ゼロレベルのチェックは重要である。Fig.5 - 8b では、ファンの on/off の切り替えでゼロレベルのチェックを行った。ファンの on/off によってゼロレベルの確認ができることは、ゼロガス発生システムの必要が無く、小型化やフィールド上での測定に貢献する。

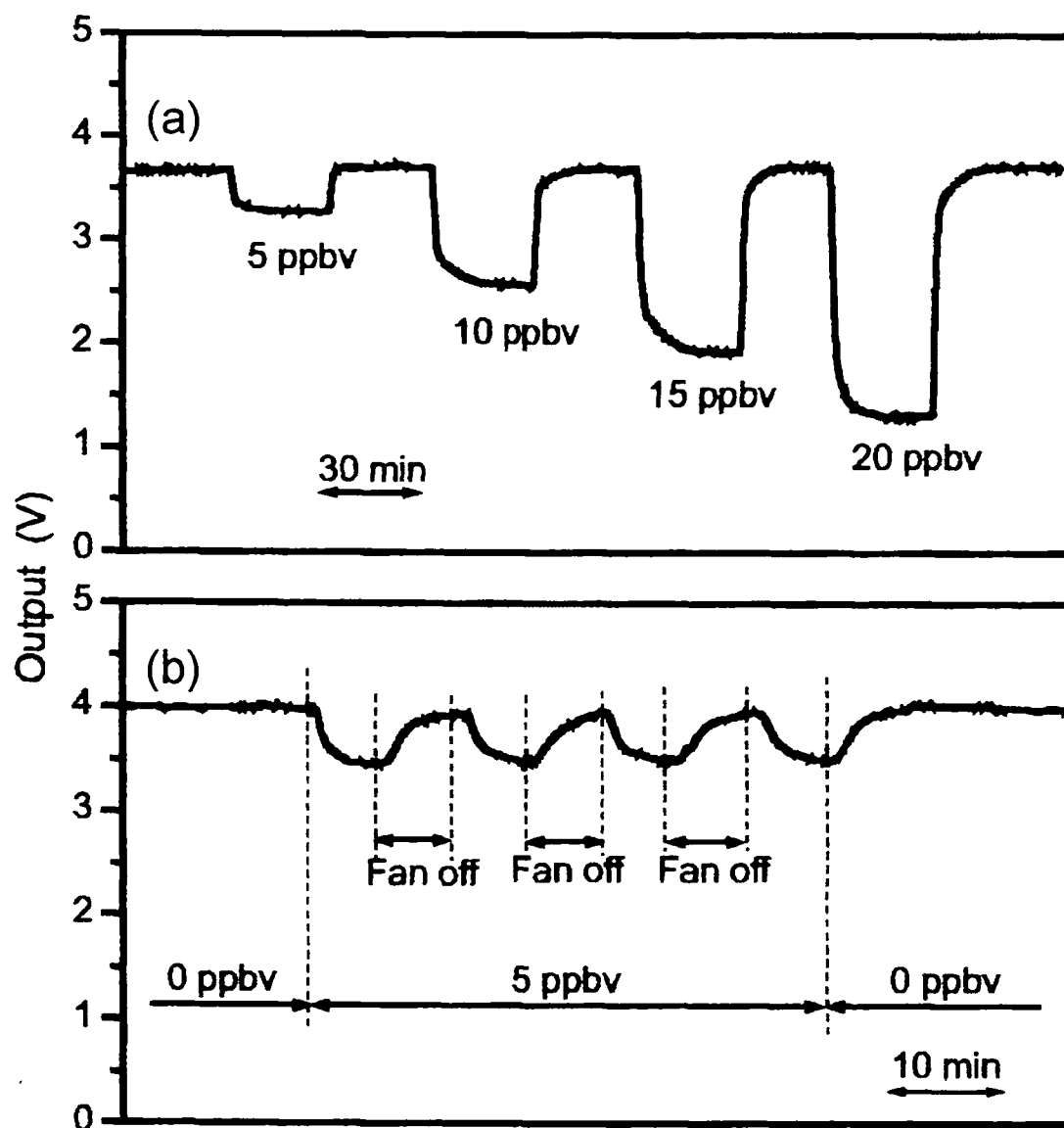


Fig. 5 – 8 Response curves obtained at the optimum condition.

(a) Response to 5, 10, 15, 20 ppbv H_2S

(b) Response to 5 ppbv H_2S . During the exposure, the fan was stopped three times for 10 min each.

5-3 ハニカムスクラバー

5-3-1 実験

5-3-1-1 ハニカム型スクラバー

ハニカム型スクラバーのデザインを Fig. 5-9 に示す。ハニカム型マイクロチャンネルはスライドガラスサイズ (26 mm × 76 mm) の PDMS ブロック中央部に位置する。ハニカム構造は一辺 0.6 mm の正六角形から構成され、溶液は枝分かれを繰り返して進んでいく。チャンネル深さは 60 μm であり、チャンネル幅は Fig. 5-9b 中、A の部分で 500 μm 、B で 400 μm 、C で 300 μm 、ガス捕集部分 (GCA) で 200 μm と徐々に細くなるようにした。ガス捕集部分でのチャンネル面積は、142.2 mm^2 、体積は 10.9 μL である。

ガス透過膜として、pPTFE メンブラン (厚み 30 μm 、孔径 0.45 μm 、Poreflon[®], HP-045-30、住友電工ファインポリマー)あるいは、pPP メンブラン (厚み 94 μm 、Accurel[®] PP 1E, Membrana) を用いた。なお、ハニカム型スクラバーもシングルチャンネルスクラバーと同様の手法で作製した。

5-3-1-2 流量センサ

流量センサは、溶液のフローチャンネル上のペルチェ素子及びその両側に配置した 2 つの温度センサから成る (Fig. 5-10)。溶液フローチャンネルとして深さ 0.5~3 mm、長さ 18 mm のチャンネルを PDMS で作成した。その上に、ポリイミドフィルム (Kapton[®], t 25 μm 、東レデュポン) を接着した。薄いポリイミドフィルムは熱伝導が比較的良い。2 つの Pt 測温抵抗体 (100 Ω @ 25 $^{\circ}\text{C}$ 、RS コンポ

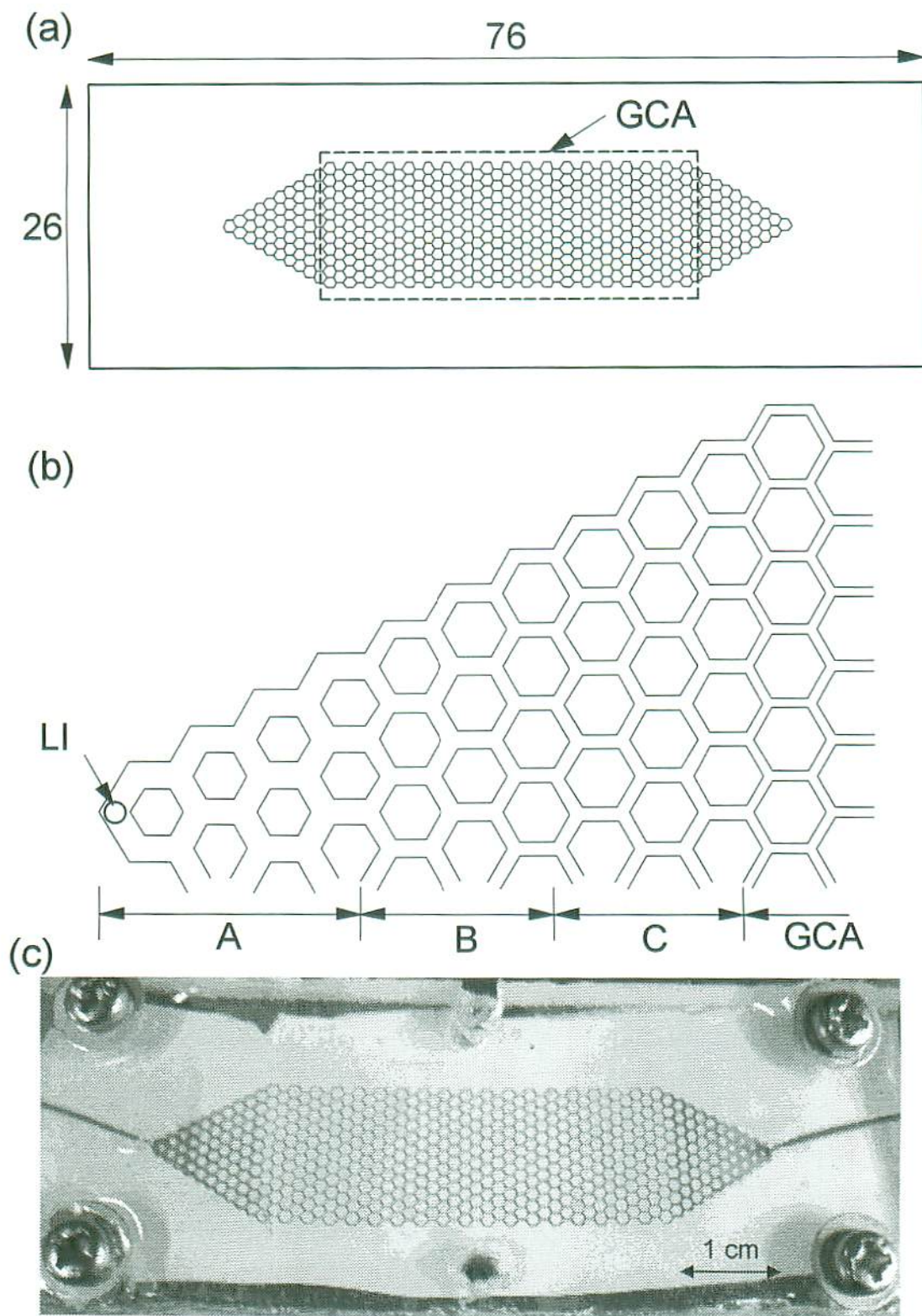


Fig. 5 – 9 Design of honeycomb scrubber. (a) Whole structure of honeycomb scrubber. (b) Zoom up of the honeycomb structure. (c) Picture of the honeycomb scrubber filled with red ink.

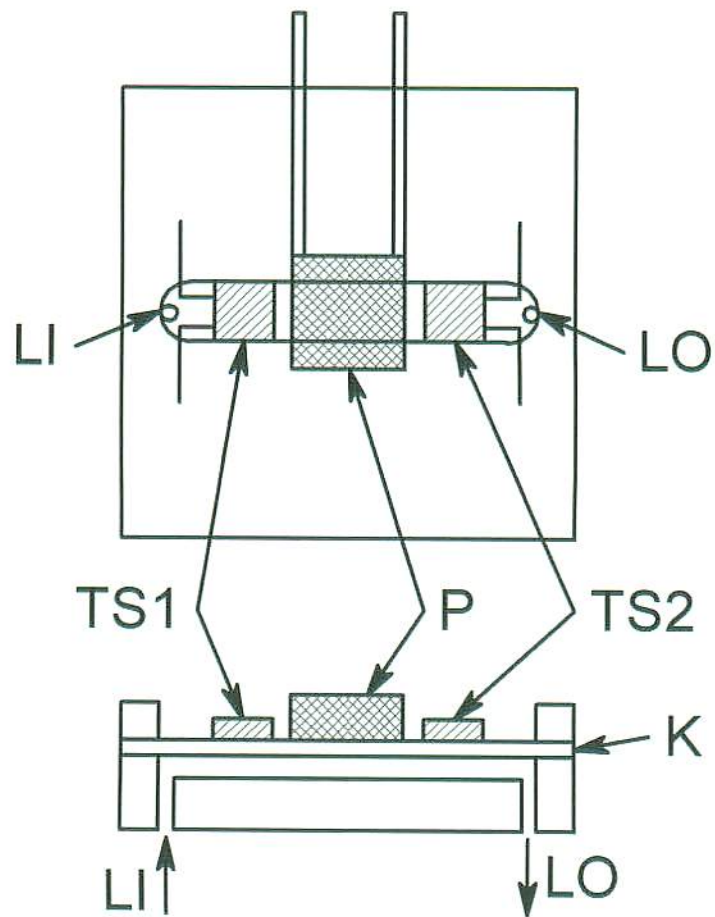


Fig. 5 – 10 Structure of the flow meter. LI: liquid inlet, LO: liquid outlet, TS1, TS2: temperature sensor, P: pertier, K: Kapton[®] film

一ネ脂（SCH20，サンハヤト）でカプトンフィルム上に固定し，測温抵抗体の導線をプリント基板に半田付けした。

2つの測温抵抗体をブリッジ回路に組み込み，これらの温度差を電気回路で増幅することにより流量の出力を得た。

5-3-1-3 ピエゾバルブ

流量センサの出力が設定した値に合致するようPID制御でフィードバックし，流量の制御を試みた。

ピエゾバルブは，直流電圧の印加により nm オーダーでその長さを制御できる積層圧電アクチュエーター（ピエゾ素子）によりダイアフラムの厚みを変え流量調節する（Fig. 5 – 11）。ピエゾ素子（PA）（3.5 × 4.5 × 20 mm，AE0203D16，NECTOKIN）は，12 mm × 12 mm にカットしたスライドガラスに上端を密着させ，エポキシ接着剤で固定した。これを銅管（CT）（od 3/8”，t 1 mm，l 15 mm）にピエゾ素子が中央にくるように挿入して固定した。銅管に位置あわせのためにねじ山をつけ，縦方向の位置合わせを可能にした。また，ピエゾ素子の他端にガラスビーズ（ ϕ 1.5 mm）を接着した。土台ブロックは，ABS 樹脂を掘削して作成した（TB, SB, BB）。直径 6 mm，深さ 9 μ m のダイアフラム（D）を PDMS 上に作成した。ダイアフラムには，フレキシブルなシリコンメンブラン（t 50 μ m）を乗せ，ABS ブロックで挟んで固定した。

ピエゾ素子は，DC/DC コンバーター（HAPM-0.1PS，松定プレジジョン）で駆動し，駆動電圧をPID制御回路の出力でコントロールした。

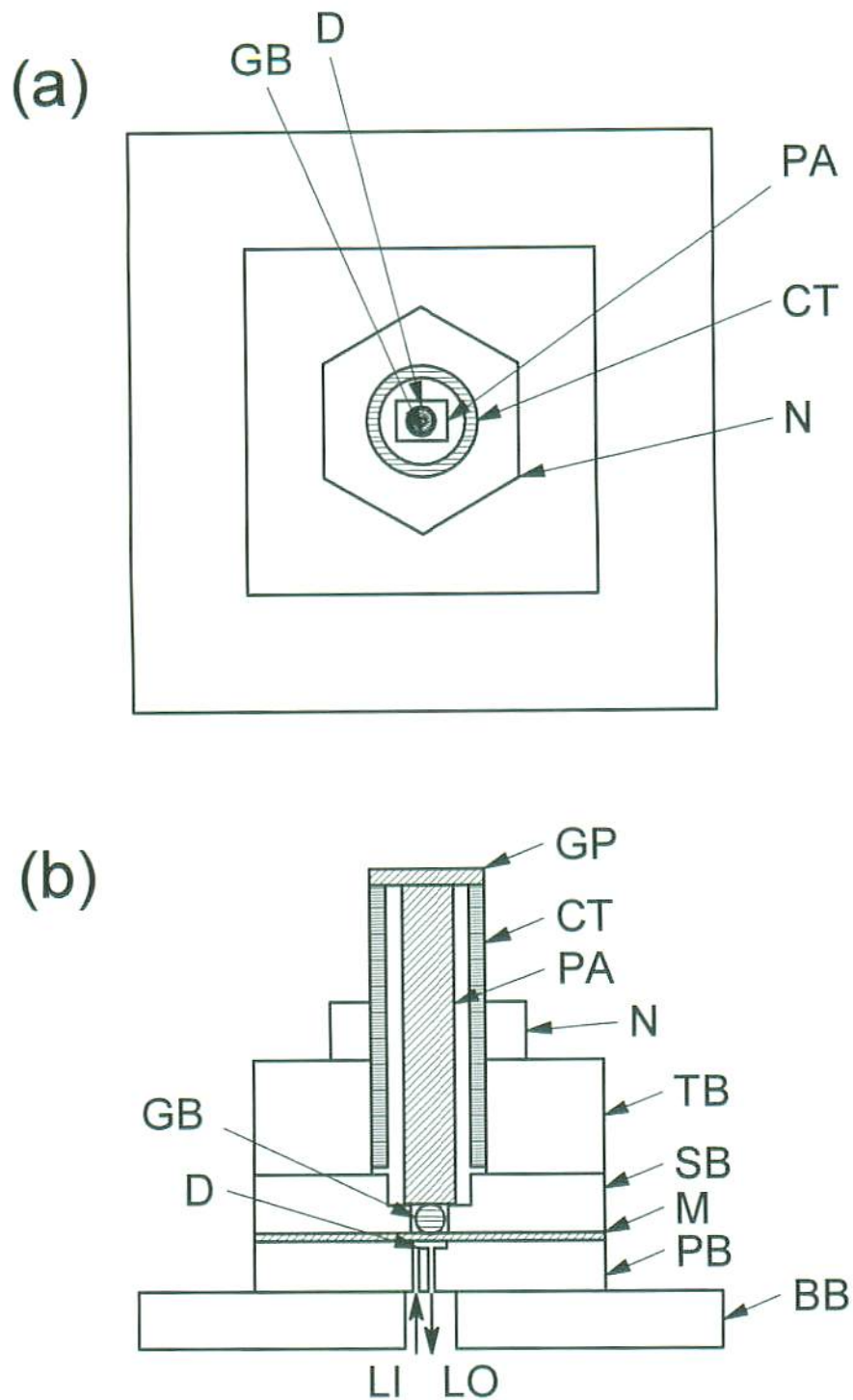


Fig. 5 – 11 Structure of the piezo valve. GB: glass beads, D: diagram, PA: piezo actuator, CT: copper tube, N: nut, TB: top block, SB: support block, M: membrane, PB: PDMS block, BB: base block.

5-3-1-4 ガス測定システム

ガス分析システムのフロー図及び、全体の写真を Fig. 5-12 に示す。コンプレッサー (C) で加圧された溶液は流量センサー (FM)、ピエゾバルブ (PV) で流量を制御されハニカム型スクラバー (HDS) でガス吸収を行い、蛍光検出器 (FD) や導電率検出器 (CD) へと流れていく。

ABS 板上に試料大気の流路を作成し、これを幾枚か重ね合わせて作成した。従来のチューブによる配管と異なり、無駄な配管がなく、小型化ばかりでなく、吸着などによるロスを小さくできる。本システムでは、ガスの配管ばかりでなく、ゼロガス生成カラムをも一体化し、エアーポンプや電磁弁を ABS 板に直接固定した。また、システムは 20 cm × 10 cm × 5 cm の大きさであり、全体を温調することが可能である。温度影響のある流量計、ガス拡散スクラバー、検出器をヒーターで加熱・温調した。

5-3-2 結果と考察

5-3-2-1 ハニカム型スクラバー

シングルチャネルスクラバーは、長さ 210 mm ものマイクロチャネルをわずかに 30 mm × 30 mm の PDMS 基板上に形成し、極薄のメンブランとの組み合わせにより捕集効率を大幅に改善できた点では先駆的であった。しかし、断面積が小さく長いチャネルは溶液に対する抵抗が大きく送液が困難であった。実際、第 2 章では FMA の 0.1 M NaOH 溶液を用いていたが、シングルチャネルスクラバーでは 1/10 の薄い溶液を用いていた。そこで、新しいデザインのハニカム型スク

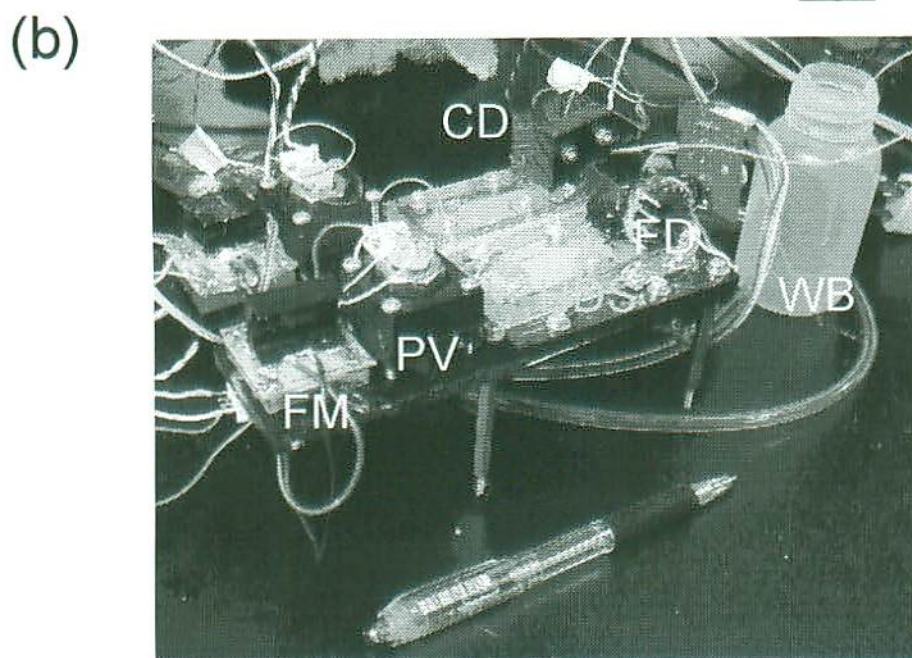
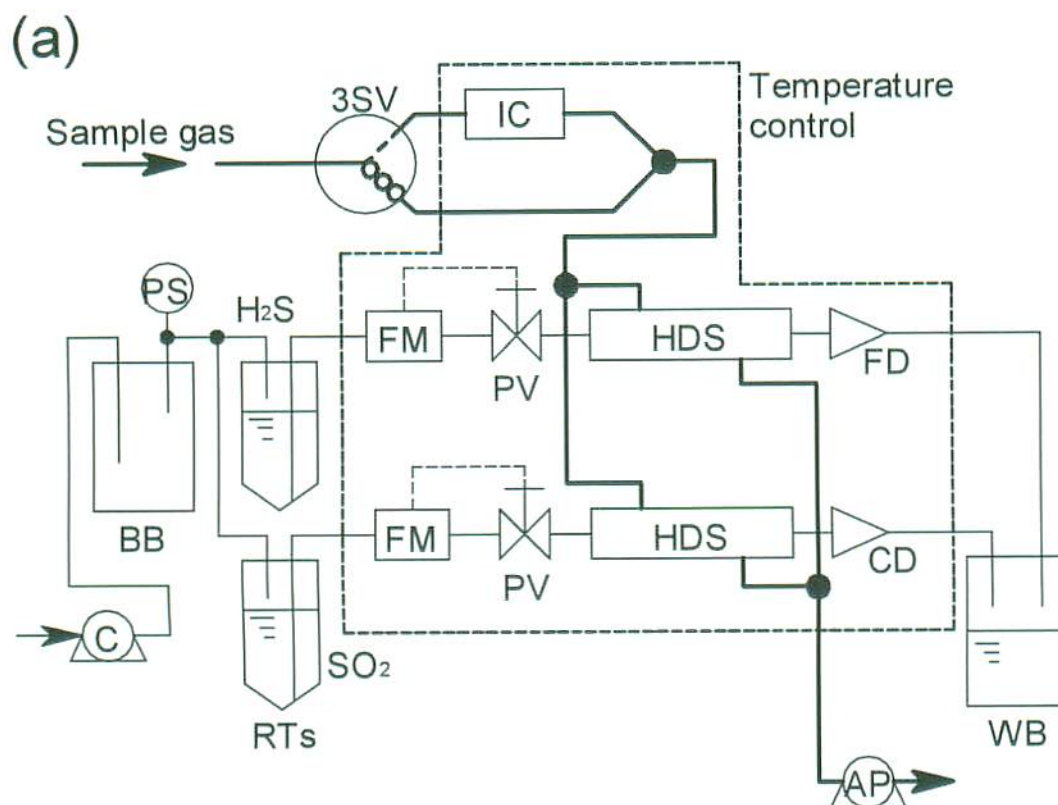


Fig. 5 – 12 Whole flow system setting. IC: iodinated charcoal column, PS: pressure sensor, BB: buffer bottle, FM: flow meter, PV: piezo valve, HDS: honeycomb diffusion scrubber, FD: fluorescence detector, CD: conductivity detector, WB: waste bottle, AP: air pump.

ラバーを検討した (Fig. 5-9)。ハニカム型スクラバーは枝分かれていく構造により溶液の流れに対する抵抗は小さく、かつ広いガス吸収面積 (142.2 mm^2) を確保できた。その分、チャンネル内の体積はジグザグスクラバーの $2 \mu\text{L}$ に比べ $10.2 \mu\text{L}$ と大きくなったが、吸収液流量の制御などにおいてはむしろ取り扱いやすい大きさである。

また、今回のハニカムスクラバーでは新たに手にはいるようになった pPTFE メンブランを用いた。このメンブランは厚さ $30 \mu\text{m}$ であり、チャンネル深さよりも薄い。また、pPP メンブランのスクラバーも作成し、比較した。これまでの平面型メンブランとの比較を Table 5-2 にまとめた。 H_2S の透過性を見ると、透過によって透過する PDMS メンブランに比べ、メンブラン中の開孔部を拡散によって透過する pPP や pPTFE が高い透過性を示した。pPP と pPTFE では、pPTFE のほうが透過性は高く、同じ pPTFE でも、孔径の大きなものが高い透過性を示したので、以後、このメンブランを用いた。

最もよい特性の孔径 $0.45 \mu\text{m}$ の pPTFE をメンブランに用いたハニカム型スクラバーとシングルチャンネルスクラバー、第 2 章のチューブ型スクラバーの特性を Table 5-3 にまとめた。吸収液体積は、田中らのスクラバーに比べて $1/400$ 、第 2 章の pPTFE チューブスクラバーと比べても $1/20$ になった。これに伴い、吸収液流量も $1/200$ 、 $1/8$ となった。このことは試薬の消費量の減少を意味しており溶液のスペースを節約できるだけでなく、環境に優しいシステムといえる。また、単位時間あたりのガス捕集量を比べると、annular 型 pPTFE スクラバーに

Table 5 – 2 Gas permeation properties of flat membranes

Material	Company	Cat.	Pore size (μm)	Thickness (μm)	H ₂ S permeation ratio (fmol/sec cm ² ppbv)
PDMS	-	-	-	7-70	1.8-0.42
PTFE	Toyo Roshi	ADVANTEC T030A025A	3.0	75	38
PP	PALL	Gelman Laboratory Metricel®	0.1	89	74
PP	Membrana	Accurel® PP 1E	-	94	33
pPTFE	Sumitomo EFP	Poreflon® HP-010-30	0.1	30	90
pPTFE	Sumitomo EFP	Poreflon® HP-020-30	0.2	30	107
pPTFE	Sumitomo EFP	Poreflon® HP-045-30	0.45	30	140

Table 5 – 3 Comparison of Scrubbers

	Microchannel			Annular [*]	
H ₂ S	Honeycomb	Zigzag	pPP	pPTFE	Keio Tanaka
Liquid volume (μL)	10.9	2.2	151	174	4370
Liquid flow rate (μL/min)	15	2	200	122	3290
Collection time (min)	0.72	0.909	0.755	1.41	1.33
Sensitivity (nM/ppbv)	125	25	57.2	66	7.7
Collection factor per unit time (nM/ppbvH ₂ S·min)	174	27.5	75.7	46.8	5.79
SO ₂					
Liquid volume (μL)	10.9		151		
Liquid flow rate (μL/min)	15		150		
Collection time (min)	0.72		0.99		
Sensitivity (nM/ppbv)	58.8		25.2		
Collection factor per unit time (nM/ppbvSO ₂ ·min)	81.7		25.3		

* These data of annular scrubber is referenced from chapter 2.

比べて 3 倍以上のよい特性を示している。

ハニカム型スクラバーを幅 13 mm、深さ 5 mm のガス流路に重ね、ガス捕集におけるガス流量の影響を調べた (Fig. 5 - 13)。0.3 LM まではガス流量に伴って感度は向上した。これは、0.3 LM まではガス流量の増加により供給される物質が増加し、結果的に捕捉量は増加した。しかし、これ以上の流量ではガスの捕捉率が低下し、捕捉量がほぼ一定となる。また、高いガス透過性を持つメンブランでは気相から液相へのガスの透過だけでなく、液相から気相への吸収液の蒸発が起こる。実際、流量の増加に伴ってベースラインが上昇したため、以後の測定では 0.2 LM をガス流量と設定した。

5-3-2-2 流量センサ

連続フロー法による大気成分の捕集において吸収液の流量は、ガスの吸収時間、すなわち感度に大きく影響する。そこで、溶液流量を連続してモニターする方法を検討した。本システムで用いた流量センサは、チャネルの上流と下流に設けた 2 つの温度センサの真ん中で溶液をペルチェ素子によって冷却し、そのときの温度分布をモニターすることで流量を測定する。溶液が流れていないときには、ペルチェ素子を中心に対称な温度分布を示すため、上流と下流で温度差はない。しかし、溶液が流れているときには、ペルチェ素子で冷やされた溶液が下流に流れていくため溶液の温度分布が生じ、上流と下流に温度差が生じる。このときの温度差は流量に依存することから流量をモニターできる。このような温度差を利用した流量センサでは加熱による方法が用いられることが

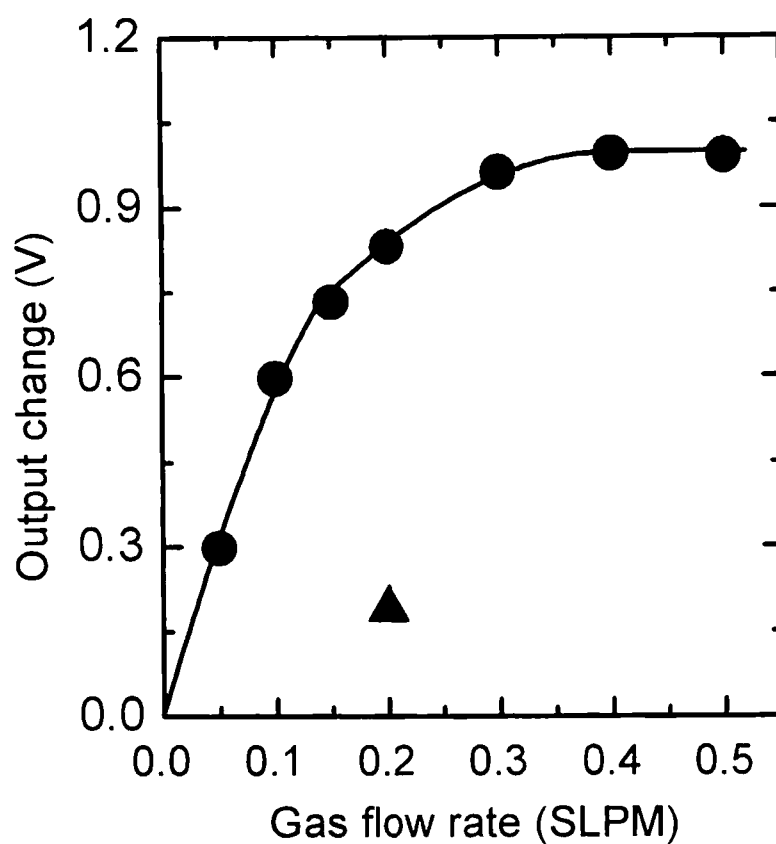


Fig. 5 – 13 Effect of flow rate on response. The symbols show ● is pPTE, ▲ is pPP as gas permeable membrane. Absorbing solution, 5 μ M FMA/0.1 M NaOH was flowed at 15 μ L/min. Test gas concentration is 5 ppbv H_2S

多いが、微量溶液を加熱すると熱容量が小さいため温度の上昇が大きく、気泡の発生や、望ましくない反応の活性化などが懸念される。しかし、この冷却による方法ではこのような心配はない。

Fig. 5-10 に示す流量計で実際に流量をモニターした (Fig. 5-14)。当初、2 mm × 0.5 mm のマイクロチャネルを用いたが、わずか 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ も検出できるほどの高い感度を得た。むしろ定量範囲が狭すぎたため、チャネルサイズを大きくした。本システムでは目的とする 15 $\mu\text{L}/\text{min}$ をモニターするために、 w 2.0 mm × d 1.0 mm × l 18 mm のチャネルを用いた。

5-3-2-3 流量制御

溶液流量をただモニターするのではなく、フィードバックをかけることによって流量を制御する方法について検討を行った。流量の制御方法として、電気浸透流の印加電圧を変える方法、ソレノイドバルブや自作のピエゾバルブで一定圧力で加圧された溶液の流れに対し抵抗を加える方法について検討した。

電気浸透流 (EOF) は、マイクロチャネルなどの壁面に形成される電気二重層が高電圧により移動し、溶液もそれにともなって動く。そのため、壁面との摩擦が無く、シャープなピークが得られ、かつ脈流も無く、 nL/min の低流量が得られる。また、ミニチュア高圧電源も市販されており、小型かつ高性能なポンプとなりうる。また、本システムでは、スクラバー自身がマイクロチャネルである。つまり、スクラバー自身が EOF ポンプとしても働くことになる。チャネル壁面の前処理として、1 M NaOH, 1 M HCl, イオン交換水による洗浄を行う

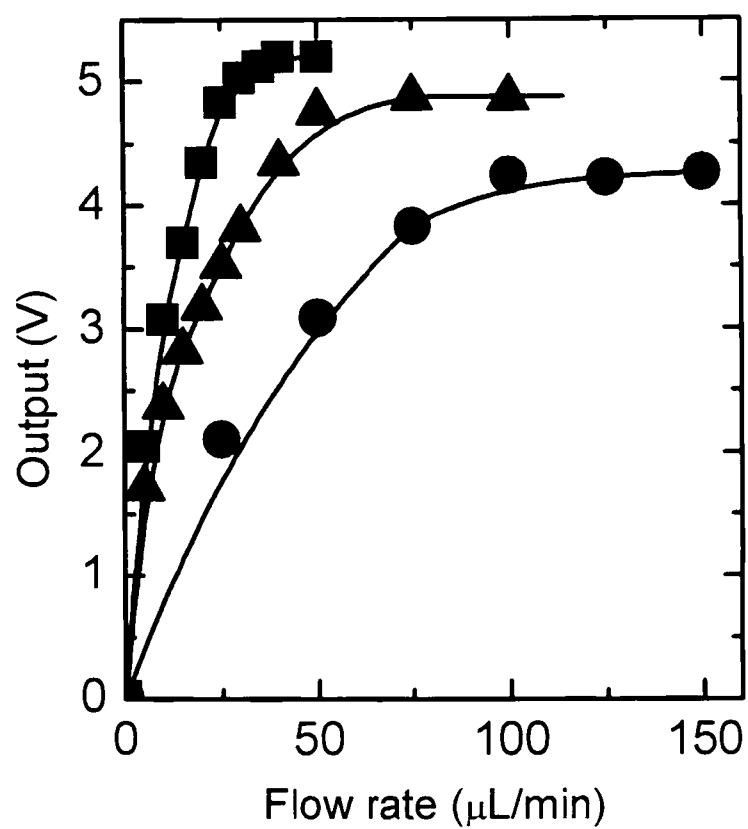


Fig. 5 – 14 Sensitivity dependence on channel size of flow meter. ■ : w 2.0 mm \times d 0.5 mm \times l 18 mm, ▲ : w 2.0 mm \times d 1.0 mm \times l 18 mm, ● : w 3.0 mm \times d 2.0 mm \times l 18 mm.

た後、チャンネル内を 0.1 M NaOH で満たし、スクラバーの出入り口に白金電極を挿入した溶液リザーバーを設けて、高電圧を印加したが、チャンネル内に気泡を生じるだけで溶液の移動は見られなかった。EOF には、適応できる溶液の pH に一定の範囲があり、また導電性の高い溶液では高電圧を印加した際にジュール熱が生じ気泡が生じて流れが止まってしまう。つまり、アルカリ濃度を下げる必要がある。そこで、FMA による H_2S 測定におけるアルカリ濃度の影響を調べた (Fig. 5-15)。各アルカリ濃度でのブランクの値を見ると、5 μM FMA の蛍光強度に対するアルカリ濃度の影響は見られなかった。しかし、 H_2S ガスに対する応答は変化した。これは、 H_2S の酸解離定数が、 $\text{p}K_{a1}=7.0$, $\text{p}K_{a2}=12.9$ であり、アルカリ濃度が低くなると酸解離が進まずガス捕集効率が低下することが原因と考えられる。アルカリ濃度を 0.001 M とすると EOF による送液ができ印加電圧に応じて流量は変化し、目的とする 15 $\mu\text{L}/\text{min}$ は、-3.5 kV で得られた。従来、EOF の流量は、チャンネル内を移動する色素の線速度を測定し、チャンネルの体積から流量を計算して求めることが多いが、本システムの流量センサでは、EOF の流量を直接モニターできた。そこで、流量センサの出力を PID 制御回路により印加する直流電圧をコントロールし溶液流量を制御することを試みた (Fig. 5-17)。流量が安定するまでに時間を要したが、安定後は印加電圧が自動的に変化することで外因によるわずかな流量の変化を防ぎ、一定流量に保たれている。しかし、高電圧による影響のため EOF によって流れる FMA 溶液の蛍光をうまく検出することができなかった。

ソレノイドバルブは、通常定格電圧の on/off を切り替えることでバルブが開

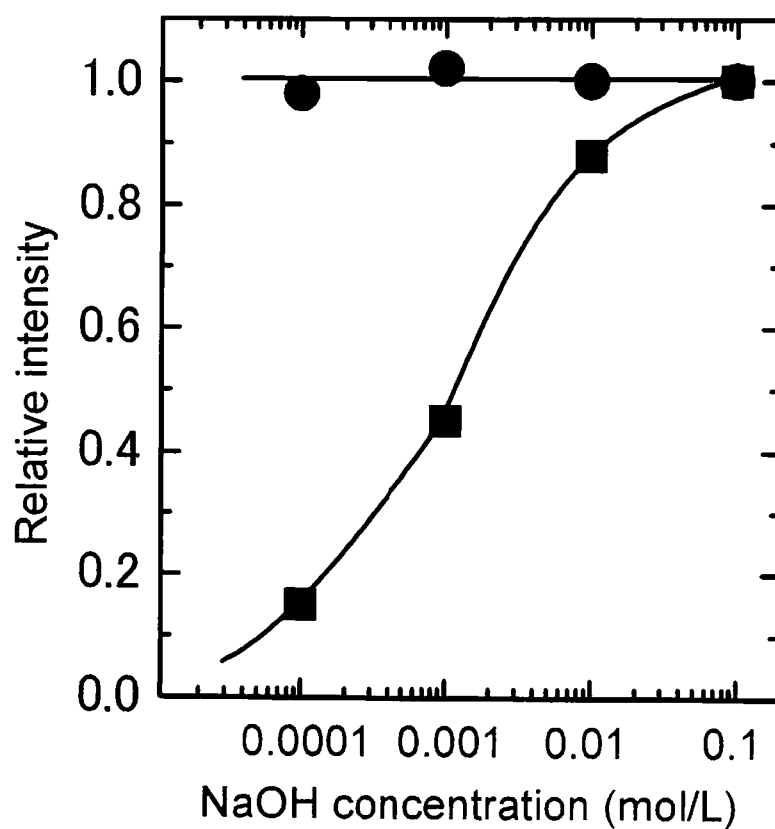


Fig. 5 – 15 Effect of NaOH concentration on sensitivity. The symbols show ● is fluorescence intensity of 5 μ M FMA and ■ is response obtained with 5 ppbv H₂S. Absorbing solution, 5 μ M FMA is flowed at 15 μ L/min. The gas is flowed at 0.2 LM.

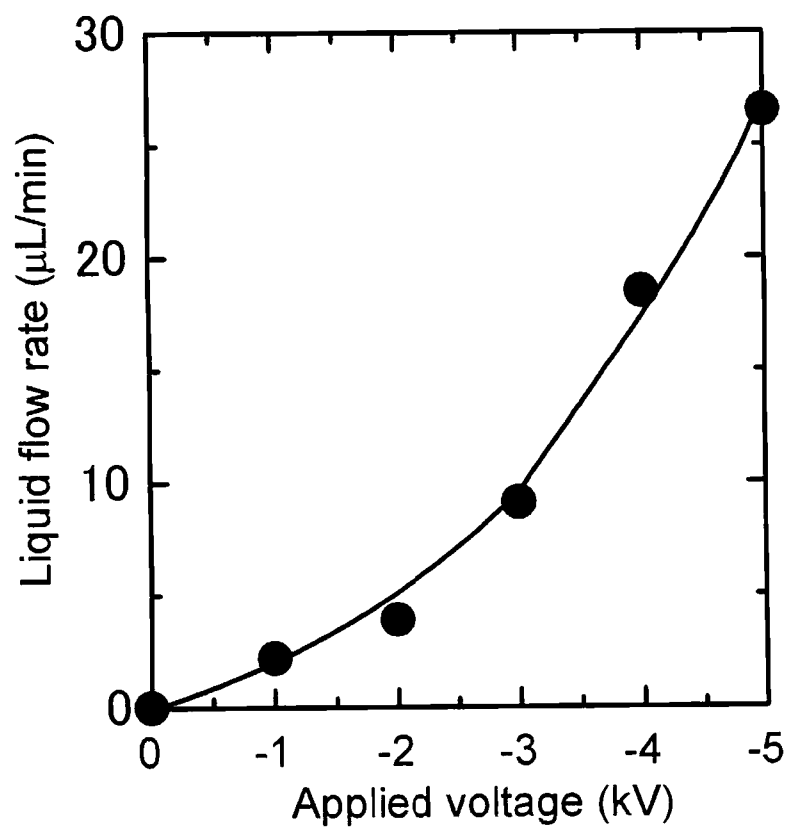


Fig. 5 – 16 Dependence of EOF on applied voltage.

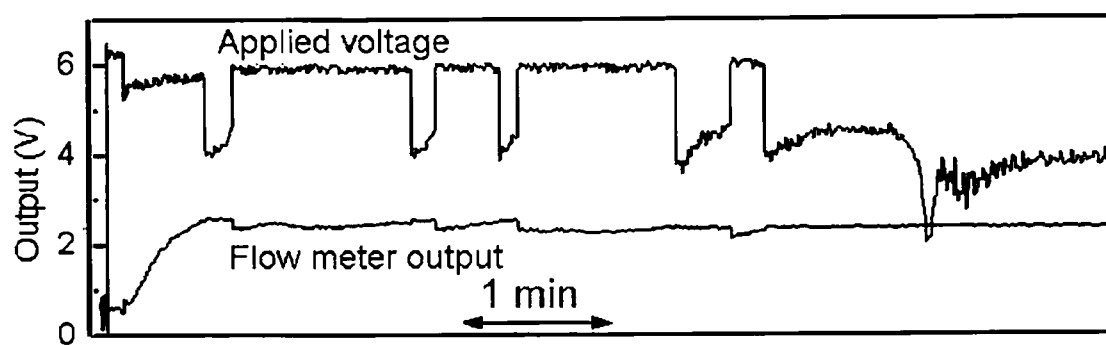


Fig. 5 – 17 Feedback flow control with EOF

閉する。しかし、定格電圧 12 VDC のソレノイドバルブ (EXAK-2-NC, 高砂電子) に 3~7 V の電圧を印加すると on/off の遷移的な状態となり, ダイアフラムの大きさを変えることができた。つまり, 一定の圧力で押し流される溶液をソレノイドバルブにつなぎ, ダイアフラムの大きさを変えることで流量の制御ができる。実際に流量制御を試みると, 流量センサの出力が Fig. 5-18 のように設定電圧 (2.0 V) になるようにソレノイドバルブへの印加電圧が変化し, 流量は一定に保たれた。しかし, 長時間 (1~2 時間) 使用するとソレノイドバルブは on あるいは off で保持されてしまい実用できなかった。これは時間がたつと帯磁してしまうのが原因ではないかと思う。

ピエゾバルブは, 印加電圧に応じて μm オーダーで伸び縮みするピエゾ素子によってダイアフラムの大きさを変え, 流量を制御する。0.12 kgf/cm² で押流した溶液にバルブをつなぎ, 0~100 V の範囲で印加電圧を変え流量をモニターした (Fig. 5-19)。若干のヒステリシスは見られるが, 印加電圧に応じて ~25 $\mu\text{L}/\text{min}$ の範囲で流量は変化した。そこで, ピエゾバルブの印加電圧を PID 制御したところ, 一定流量に保つことができた。Fig. 5-20 では, 設定電圧を 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ と 15 $\mu\text{L}/\text{min}$ で 3 分間ごとに切り替え, 流量センサーの出力とピエゾバルブへの印加電圧をモニターした。流量を 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ に設定したときには, ピエゾバルブに高い電圧が印加されダイアフラムはより閉じた状態になり, 15 $\mu\text{L}/\text{min}$ ではより開いた状態になって流量が制御されている。このとき, 流量設定を切り替えたときのタイムラグは 5 sec であり, 繰り返し特性は 1.5 %であった。

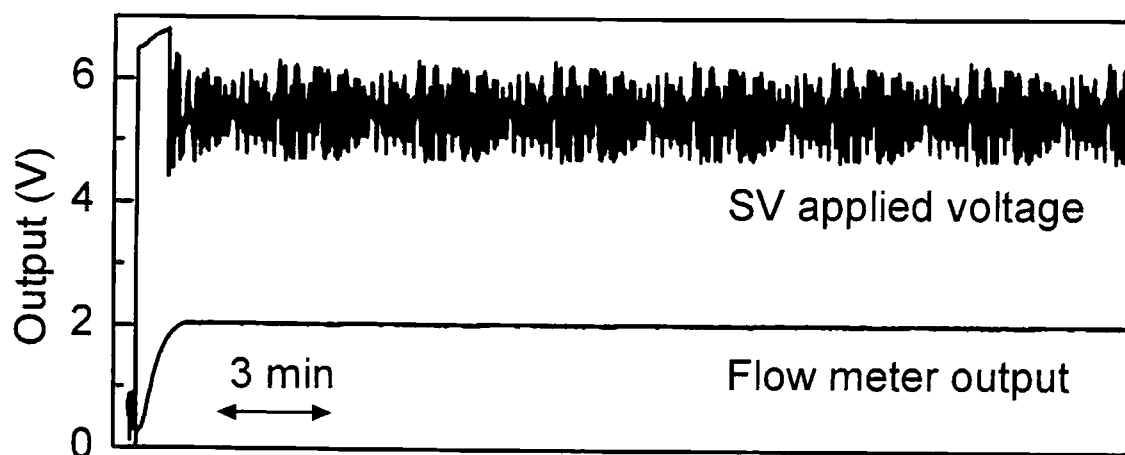


Fig. 5 – 18 Flow rate and applied voltage on solenoid valve flow rate controlling.
The solution was pressed at 0.1 kgf/cm^2 by air. Flow rate setted voltage was 2.0 V.

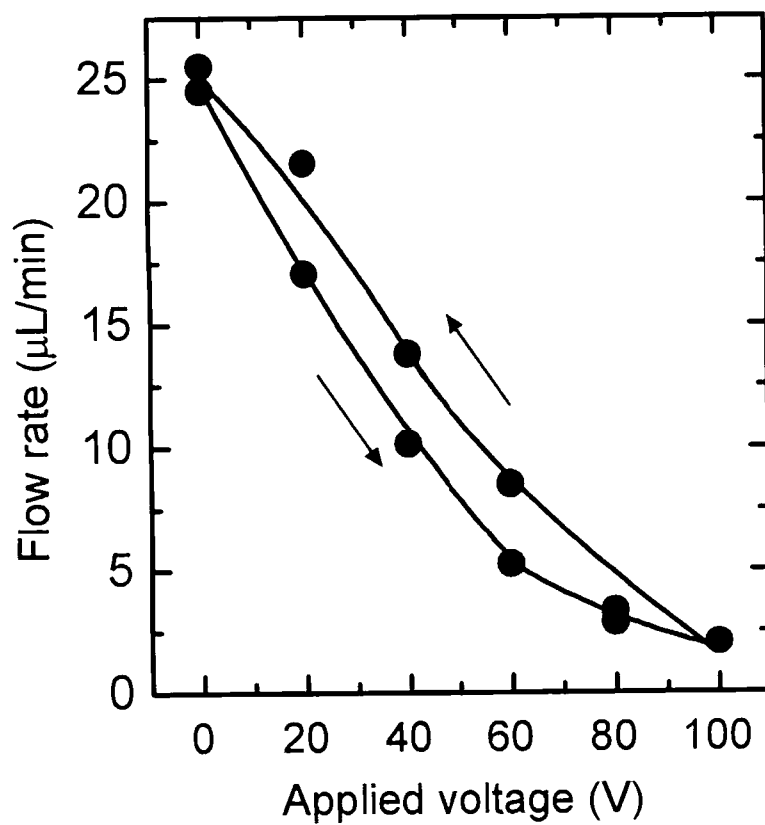


Fig. 5 – 19 Dependence of flow rate on voltage applied to piezo actuator. The water in the reservoir is pressed at $0.12 \text{ kgf}/\text{cm}^2$.

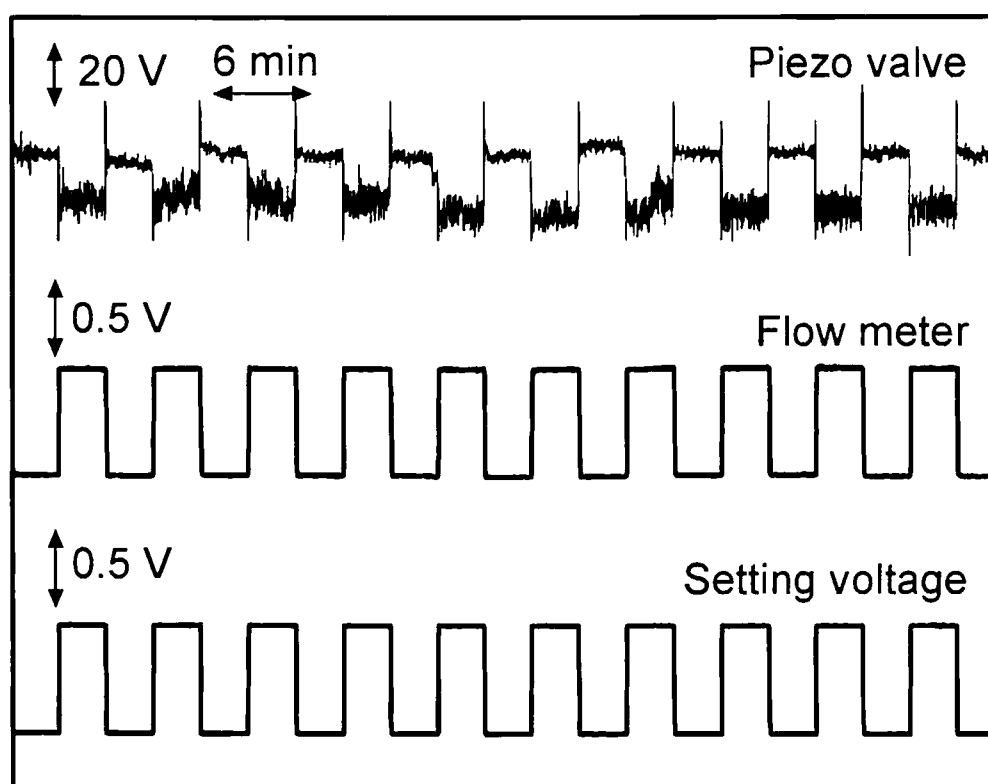


Fig. 5 – 20 Feedback flow controlling with the piezo valve. Flow rate setting voltage was changed 5 and 15 $\mu\text{L}/\text{min}$ each 3 min. Other conditions are same as Fig. 5 – 19.

5-3-2-4 SO₂, H₂S の高感度同時測定

Fig. 5 - 12 に示したハニカムスクラバーシステムで、SO₂ 及び H₂S の同時測定を試みた (Fig. 5 - 21)。H₂S の測定に用いた FMA の濃度は 5 μM であり、シングルチャネルスクラバーに比べ、5 倍の感度が得られている。また、SO₂ の測定には、スクラバーの下流に導電率検出器を設け、5 μM H₂SO₄ / 0.006 % H₂O₂ 溶液を吸収液とする溶液導電率法を用いて、大気レベルの測定には十分な感度が得られた。吸収液は、ピエゾバルブによって流量制御され、15 μL/min で流れている。このとき、1 日中連続測定を行ったとしてもわずか 21.6 mL の吸収液しか消費しない。ポータブルでかつ環境に優しいシステムであり、今後、フィールド上での測定が期待される。

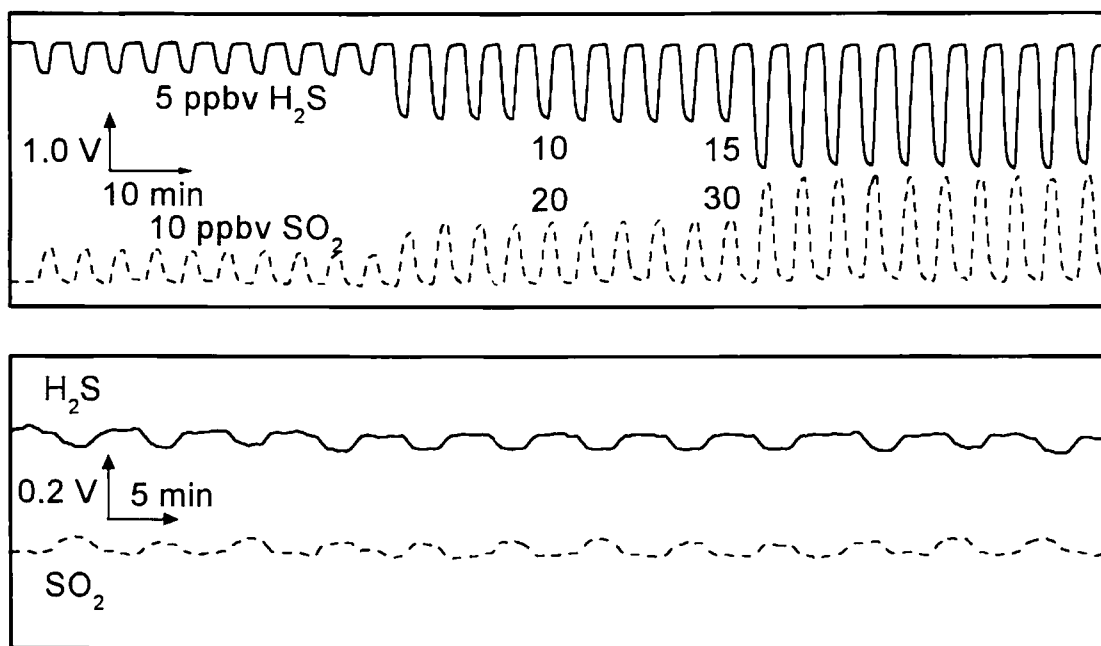


Fig. 5 – 21 Response curves obtained with honeycomb scrubbers. The response of H₂S is shown as solid line and that of SO₂ is shown as dashed line. The absorbing solutions, 5 μ M FMA/0.1 M NaOH for H₂S and 5 μ M H₂SO₄/0.006 % H₂O₂ were flowed at 15 μ L/min. Gas flow rate is 0.2 LM for each scrubbers. Liquid flow rate was controlled with piezo valve system.

5-4 まとめ

本章では、マイクロチャネルスクラバーの特性およびマイクロガス分析システム (μ GAS) の構築について述べてきた。

まず、ジグザグスクラバーは、マイクロチャネルにスピンコーティングによる極薄メンブランを組み合わせることで簡単かつ低コストな特性の良いスクラバーを開発した。さらに、これに適した超小型フロー蛍光検出器は、光ファイバーの中に蛍光セルを設けることでわずかな液量でも高い感度を得た。デバイスだけでなくシステム全体を小型化することでフィールド上での *in-situ* な測定が可能となった。

マイクロチャネルガスコレクターによる大気成分の測定は、小型であるばかりでなく、高感度かつ簡単に測定でき、しかも試薬の消費の少ない環境に優しい手法である。これは低コストで大量に生産でき、同時測定を行うことで 1 点での定点観測ではなく、多点で同時に測定を行うことも十分可能である。これは、大気化学におけるガス動態解析の新たな手法となりうるであろう。

参考文献

- 1) D. J. Harrison, K. Fluri, K. Seiler, Z. Fan, C. S. Effenhauser, A. Manz, "Micromachining a miniaturized capillary electrophoresis-based chemical analysis system on a chip", *Science*, **261**, pp.895-897 (1993).
- 2) D. J. Harrison, K. Fluri, N. Chiem, T. Tang, Z. Fan, "Micromachining chemical and biochemical analysis and reaction systems on glass substrates", *Sens. Actuators. B*, **33**, pp.105-109 (1996).
- 3) T. Tang, M. Y. Badal, G. Ocirk, W. E. Lee, D. E. Bader, F. Bekkaoui, D. J. Harrison, "Integrated microfluidic electrophoresis system for analysis of genetic materials using signal amplification methods", *Anal. Chem.*, **74**, pp.725-733 (2002).
- 4) J. R. Webster, M. A. Burns, D. T. Burke, C. H. Mastrangelo, "Monolithic capillary electrophoresis device with integrated fluorescence detector", *Anal. Chem.*, **73**, pp.1622-1626 (2001).
- 5) J. W. Choi, K. W. Oh, W. Kwung, J. H. Thomas, H. B. Halsall, J. H. Nevin, A. J. Helmicki, H. T. Henderson, C. H. Ahm, "An integrated microfluidic biochemical detection system for protein analysis with magnetic bead-based sampling capabilities", *Lab Chip*, **2**, pp.27-30 (2002).
- 6) K. Toda, "Trends in atmospheric trace gas measurement instruments with membrane-based gas diffusion scrubbers", *Anal. Sci.*, **20**, pp.19-27 (2004).
- 7) S. Shoji, in Proceeding of the National Conention Record I. E. E., Japan, S1213 (1998).
- 8) 伊永 隆史, "ラボオンチップ環境計測システムの創製と応用", *ぶんせき*, pp.233-237 (2002), 伊永 隆史, "入門講座 簡易分析法 大気分析", *ぶんせき*, pp.424-429 (2002).
- 9) Y. Komazaki, Y. Narita, S. Tanaka, "Development of an automated measurement system using a diffusion scrubber and high-performance liquid chromatography for the monitoring of formaldehyde and acetaldehyde in automotive exhaust gas", *Analyst*, **123**, pp.2343-2349 (1998).
- 10) Y. Komazaki, Y. Hamada, S. Hashimoto, T. Fujita, S. Tanaka, "Development of an automated, simultaneous and continuous measurement system by using a diffusion scrubber coupled to ion chromatography for monitoring trace acidic and basic gases (HCl, HNO₃, SO₂ and NH₃) in the atmosphere", *Analyst*, **124**, pp.1151-1157 (1999).

- 11) Y. Komazaki, T. Inoue, S. Tanaka, "Automated measurement system for H₂O₂ in the atmosphere by diffusion scrubber sampling and HPLC analysis of Ti(IV)-PAR-H₂O₂ complex", *Analyst*, **126**, pp.587-593 (2001).
- 12) J. Li, P. K. Dasgupta, "Measurement of atmospheric hydrogen peroxide and hydroxymethyl hydroperoxide with a diffusion scrubber and light emitting diode-liquid core waveguide-based fluorometry", *Anal. Chem.*, **72**, pp.5338-5347 (2000).
- 13) J. Li, P. K. Dasgupta, Z. Genfa, M. A. Hutterli, "Measurement of atmospheric formaldehyde with a diffusion scrubber and light-emitting diode-liquid-core waveguide based fluorometry", *Field Anal. Chem. Technol.*, **5**, pp.2-12 (2001).
- 14) K. Toda, P. K. Dasgupta, J. Li, G. A. Tarver, G. M. Zarus. "Fluorometric field instrument for continuous measurement of atmospheric hydrogen sulfide", *Anal. Chem.*, **73**, pp.5716-5724 (2001).
- 15) H. Liu, P. K. Dasgupta, "A renewable liquid droplet as a sampler and a windowless optical cell. Automated sensor for gaseous chlorine", *Anal. Chem.*, **67**, pp.4221-4228 (1995).
- 16) H. Huang, P. K. Dasgupta, "Renewable liquid film-based electrical sensor for gaseous hydroperoxides", *Talanta*, **44**, pp.605-615 (1997).
- 17) Z. Genfa, P. K. Dasgupta, "A continuous film-recirculable drop gas-liquid equilibration device. measurement of trace gaseous ammonia", *Anal. Chem.*, **72**, pp.3165-3170 (2000).
- 18) 戸田 敬, 北崎 実, 實政 勲, "液滴マイクロリング電極による電気化学的ガス計測方法の検討", *分析化学*, **49**, pp.989-995 (2000).
- 19) A. A. Cardoso, P. K. Dasgupta, "Analytical chemistry in a liquid film/droplet", *Anal. Chem.*, **67**, pp.2562-2566 (1995).
- 20) H. Huang, P. K. Dasgupta, "Fast voltammetric sensors for the measurement of soil water activity", *Electroanalysis*, **7**, pp.629-632 (1997).
- 21) Y. Ueno, T. Horiuchi, T. Morimoto, O. Niwa, "Microfluidic device for airborne BTEX detection", *Anal. Chem.*, **73**, pp.4688-4693 (2001).
- 22) Y. Ueno, T. Horiuchi, O. Niwa, "Air-cooled cold trap channel integrated in a microfluidic device for monitoring airborne BTEX with an improved detection limit", *Anal. Chem.*, **74**, pp.1712-1717 (2002).
- 23) 佐藤 隆宣, 須崎 寛則, 岩田 哲郎, 山本 賢太郎, 小竹 玉緒, 伊永 隆史.

“マイクロチップを用いた NO₂ 蛍光検出装置”, *電気学会誌*, **121-E**, pp.507-512 (2001).

24) 伊永 隆史, 小竹 玉緒, 小野 康成, 栄 龍, “多孔質ガラスを用いるガス吸収マイクロチップの試作と分析応用のための基本特性評価”, *分析化学*, **49**, pp.423-427 (2000).

25) T. Otake, M. Tabuchi, T. Sato, H. Susaki, T. Korenaga, “Fluorescent derivatization of nitrite ions with 2,3-diaminonaphthalene utilizing a pH gradient in a Y-shaped microchannel”, *Anal. Sci.*, **17**, pp.535-538 (2001).

26) K. Nagashima, Y. Fujihira, S. Suzuki, “Continuous determination of hydrogen fluoride in air with the fluoride-selective electrode”, *Anal. Chim. Acta*, **177**, pp.213-217 (1985).

27) 戸田 敬, 井上 博史, 實政 勲, “フロー式溶液導電率法に基づく二酸化硫黄の小型検出器”, *分析化学*, **47**, pp.727-734 (1998).

28) Z. X. Guo, Y. Z. Li, X. X. Zheng, W. B. Chang, “Automatic monitoring of sulfur dioxide with gas permeation denuder and flow system”, ICAS 2001 program no. 2J08, Aug. 8, 2001, Waseda University

29) P. K. Dasgupta, S. Liu, “Electroosmosis: A reliable fluid propulsion system for flow injection analysis”, *Anal. Chem.*, **66**, pp.1792-1798 (1994).

30) S. Liu, P. K. Dasgupta, “Flow-injection analysis in the capillary format using electroosmotic pumping”, *Anal. Chim. Acta*, **268**, pp.1-6 (1992).

31) T. Johansson, M. Petersson, J. Johansson, S. Nilsson, “Real-Time imaging through optical fiber array-assisted laser-induced fluorescence of capillary electrophoretic enantiomer separations”, *Anal. Chem.*, **71**, pp.4190-4197 (1999).

32) A. Hibara, T. Saito, H. B. Kim, M. Tokeshi, T. Ooi, M. Nakao, T. Kitamori, “Nanochannels on a fused-silica microchip and liquid properties investigation by time-resolved fluorescence measurements”, *Anal. Chem.*, **74**, pp.6170-6176 (2002).

33) H. Hisamoto, T. Horiuchi, M. Tokeshi, A. Hibara, T. Kitamori, “On-chip integration of neutral ionophore-based ion pair extraction reaction”, *Anal. Chem.*, **73**, pp.1382-1386 (2001).

34) E. Tamaki, K. Sato, M. Tokeshi, K. Sato, M. Aihara, T. Kitamori, “Single-cell analysis by a scanning thermal lens microscope with a microchip: Direct monitoring of cytochrome *c* distribution during apoptosis process”, *Anal. Chem.*, **74**, pp.1560-1564

(2002).

- 35) K. Sato, M. Tokeshi, T. Odake, H. Kimura, T. Ooi, M. Nakao, T. Kitamori, "Integration of an immunosorbent assay system: Analysis of secretory human immunoglobulin A on polystyrene beads in a microchip", *Anal. Chem.*, **72**, pp.1144-1147 (2000).
- 36) K. Sato, M. Tokeshi, H. Kimura, T. Kitamori, "Determination of carcinoembryonic antigen in human sera by integrated bead-bed immunoassay in a microchip for cancer diagnosis", *Anal. Chem.*, **73**, pp.1213-1218 (2001).
- 37) S. C. Wang, M. D. Morris, "Plastic microchip electrophoresis with analyte velocity modulation. Application to fluorescence background rejection", *Anal. Chem.*, **72**, pp.1448-1452 (2000).
- 38) M. L. Chabinyc, D. T. Chiu, J. C. McDonald, A. D. Stroock, J. F. Christian, A. M. Karger, G. M. Whitesides, "An integrated fluorescence detection system in poly(dimethylsiloxane) for microfluidic applications", *Anal. Chem.*, **73**, pp.4491-4498 (2001).
- 39) K. M. Cantrell, J. D. Ingle, Jr., "The SLIM spectrometer", *Anal. Chem.*, **75**, pp.27-35 (2003).
- 40) H. D. Axelrod, J. H. Cary, J. E. Bonelli, J. P. Lodge, Jr., "Fluorescence determination of sub-parts per billion hydrogen sulfide in the atmosphere", *Anal. Chem.*, **41**, pp.1856-1858 (1965).
- 41) D. F. S. Natusch, H. B. Klonis, H. D. Axelrod, R. J. Teck, J. P. Lodge Jr., "Sensitive method for measurement of atmospheric hydrogen sulfide", *Anal. Chem.*, **44**, pp.2067-2070 (1972).
- 42) M. Surmeian, M. N. Slyadnev, H. Hisamoto, A. Hibara, K. Uchiyama, T. Kitamori, "Three-layer flow membrane system on a microchip for investigation of molecular transport", *Anal. Chem.*, **74**, pp.2014-2020 (2002).
- 43) H. Hisamoto, Y. Shimizu, K. Uchiyama, M. Tokeshi, Y. Kikutani, A. Hibara, T. Kitamori, "Chemicofunctional membrane for integrated chemical processes on a microchip", *Anal. Chem.*, **75**, pp.350-354 (2003).
- 44) P. W. Barth, "Silicon fusion bonding for fabrication of sensors, actuators and microstructures", *Sens. Actuators. A*, **23**, pp.919-926 (1990).
- 45) H. Henmi, S. Shoji, Y. Shoji, K. Yoshimi, M. Esashi, "Vacuum packaging for

microsensors by glass-silicon anodic bonding”, *Sens. Actuators. A*, **63**, pp.243-248 (1994).

46) D. J. Harrison, A. Manz, Z. Fan, H. Luedi, H. Mi. Widmer, “Capillary electrophoresis and sample injection systems integrated on a planar glass chip”, *Anal. Chem.*, **45**, pp.1926-1932, (1992).

47) N. Chiem, D. J. Harrison, “Microchip-based capillary electrophoresis for immunoassays: Analysis of monoclonal antibodies and theophylline”, *Anal. Chem.*, **69**, pp.373-378 (1997).

48) N. Chiem, L. L. Shultz, P. Andersson, C. Skinner, D. J. Harrison, “Room temperature bonding of micromachined glass devices for capillary electrophoresis”, *Sens. Actuators B*, **63**, pp.147-152 (2000).

49) H. Y. Wang, R. S. Foote, S. C. Jacobson, J. H. Schneibel, J. M. Ramsey, “Low temperature bonding for microfabrication of chemical analysis devices”, *Sens. Actuators B*, **45**, pp.199-204 (1997).

50) D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, “Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)”, *Anal. Chem.*, **70**, pp.4974-4984 (1998).

51) O. J. A. Schueller, D. C. Duffy, J. A. Rogers, S. T. Brittain, G. M. Whitesides, “Reconfigurable diffraction gratings based on elastomeric microfluidic devices”, *Sens. Actuators A*, **78**, pp.149-159 (1998).

52) K. Hosokawa, T. Fujii, I. Endo, “Handling of picoliter liquid samples in a poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic device”, *Anal. Chem.*, **71**, pp.4781-4785 (1999).

53) C. W. Extrand, S. Bhatt, “The chemical compatibility of insert-molded bimaterial composites of polycarbonate and carbon fiber polyetheretherketone”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, pp.173-178 (2000).

54) M. B. Hägg, “Membrane purification of Cl₂ gas: I. Permeabilities as a function of temperature for Cl₂, O₂, N₂, H₂ in two types of PDMS membranes”, *Membrane Sci.*, **170**, pp.173-190 (2000).

55) C. K. Yeom, J. M. Lee, Y. T. Hong, K. Y. Choi, S. C. Kim, “Analysis of permeation transients of pure gases through dense polymeric membranes measured by a new permeation apparatus”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **166**, pp.71-83 (2000).

- 56) I. Ciucanu, A. Chiriac, A. Caprita, "Continuous permeation of analytes through a thin poly(dimethylsiloxane) membrane followed by sorbent trapping for their gas chromatographic monitoring", *J. Chromatogr. A*, **964**, pp.1-9 (2002).
- 57) M. S. Eikeland , M.-B. Hägg , M. A. Brook , M. Ottøy , A. Lindbråthen, "Durability of poly(dimethylsiloxane) when exposed to chlorine gas", *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, pp.2458-2470 (2002).
- 58) B. Wilks, M. E. Rezac "Properties of rubbery polymers for the recovery of hydrogen sulfide from gasification gases", *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, pp.2436-2444 (2001).
- 59) 坂井 昭彦, "積層多孔性フィルム", 日本公開特許公報, JP 2001293827 (2001).
- 60) K. S. Houston, D. H. Weinkauf, F. F. Stewart, "Gas transport characteristics of plasma treated poly(dimethylsiloxane) and polyphosphazene membrane materials", *Membrane Sci.*, **205**, pp.103-112 (2002).

第6章 結 語

大気成分の測定を高感度・簡単・迅速・小型なシステムにすることを目指して研究を行ってきた。

第2章では、チューブ型ガス拡散スクラバーによるガスの捕集及び測定方法について述べた。ガス透過性の異なるスクラバーの組み合わせにより同一の吸収反応溶液で還元型の硫黄化合物を識別定量し、長さの異なるスクラバーの組み合わせによりダイナミックレンジの広い測定が可能となった。また、このシステムはカーバッテリーによる駆動が可能であり実際にフィールド上で測定を行い、ガスの動態を調べた。第3章では、ガス拡散スクラバーと長光路吸光度セルを一体化することで、タイムラグ無く、高感度で大気成分の測定を行うことができるようになり、 NO_2 や O_3 測定の試みについて述べた。第4章では、溶液体積わずか800 nLの平面型ガス拡散スクラバーに導電率測定電極を一体化することで、高い濃縮効果を得、送液ポンプフリーなシステムについて述べた。本システムにより阿蘇火山博物館において火山由来の大気成分の測定を従来の測定器の40倍の時間分解能で行った。そして、第5章では、マイクロチャネルスクラバーの開発について述べた。PDMS製のシングルマイクロチャネルとスピノコーティングによる極薄のメンブランにより高い特性を得、光ファイバー内に設けた蛍光セルは極微量溶液の蛍光を高感度に検出した。このシステムは、連続フロー法でも大気濃度を十分に測定できる感度を得られ、かつ、試薬の消費量も3 mL/day以下しか必要としない環境に優しいシステムであった。また、この結果を受けて、ハニカム型スクラバーを開発し、さらに高い特性を得、流

量制御システムとの組み合わせにより信頼性のある測定を行うことができると期待できる。また、このようにマイクロチャネルを用い、システム全体を小型化、一体化したシステムを μ GAS として提唱した。

以上のように、本論文では、拡散スクラバーによる大気成分の測定手法の開発について述べてきた。チューブ型に始まりマイクロチャネルに至る過程で、小型化はもちろん、必要な試薬の量の低減し、大きく特性を向上した。さらに、これらの方法は低コストであり、大気汚染のモニタリングのみならず、従来、種々の理由で困難であった天然に存在するガス種の動態解析に適用することが可能であると期待できる。

謝 辞

本研究は、学部生時代の1999年から現在までの研究内容についてまとめたものである。この6年間、戸田 敬 助教授には、直接御指導して頂き、つらいときも楽しいときも熱心に御指導して頂いたことを心から感謝しております。また、2度にもわたる渡米の機会を与えて頂き、その際には現地でお世話して下さったことも重ねて御礼申し上げます。また、理学部の旧化学科の分析化学講座以来、御指導を頂いた實政 勲 教授、中田 晴彦 助手に御礼申し上げます。

この6年の間に、ともに研究に励み、ともに酒を飲み、ともに語らい、ともに悩み、ともに励まし合った研究室のメンバーに感謝しています。

ここまでの大学生活の中で、数多くの方々と出会うことができました。そして、私のことを励まし、支えてくれたすべての方にこの場を借りて御礼申し上げます。

最後に、私のわがママを許し、大学院における学問の機会を与えてくれた両親、家族に感謝します。

平成17年3月

大平 慎一

添付資料 一覧

○ 掲載論文

- 1 戸田 敬, 井上博史, 大平 慎一, 實政 勲. ” 亜硫酸ガスの高感度マイクロ検出器” ,
硫酸と工業, **52** (10), pp. 129-134 (1999).
- 2 K. Toda, P. K. Dasgupta, J. Li, G. A. Tarver, G. M. Zarus, S. Ohira, E. L. Loree, ”Measurement
of atmospheric hydrogen sulfide by continuous flow fluorometry”, *Anal. Sci.*, **17**, pp. i407-i410
(2001).
- 3 S. Ohira, K. Toda, S. Ikebe, P. K. Dasgupta, ”Hybrid microfabricated device for field
measurement of atmospheric sulfur dioxide”, *Anal. Chem.*, **74**, pp. 5890-5896 (2002).
- 4 K. Toda, K. Yoshioka, S. Ohira, J. Li, P. K. Dasgupta, ”Trace gas measurement with an
integrated porous tube collector/long-path absorbance detector”, *Anal. Chem.*, **75**, pp. 4050-4056
(2003).
- 5 K. Toda, S. Ohira, T. Tanaka, T. Nishimura, P. K. Dasgupta, ”Field instrument for simultaneous
large dynamic range measurement of atmospheric hydrogen sulfide, methylmercaptane and sulfur
dioxide”, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, pp. 1529-1536 (2004).
- 6 K. Toda, S. Ohira, M. Ikeda, ”Micro-gas analysis system μ GAS comprising a microchannel
scrubber and a micro-fluorescence detector for measurement of hydrogen sulfide”. *Anal. Chim. Acta*,
511, pp. 3-10, (2004)

亜硫酸ガスの高感度マイクロ検出器*

戸田 敬・井上博史・大平慎一・實政 勲**

999

1. はじめに

大気中の SO_2 の測定には、様々な方法が用いられてきた。従来からのものはいわゆる、吸収液に一定流量の試料を一定時間取り込み、溶け込んで生成した硫酸を、重量法や滴定で求めたり、クロラニル酸やロザニリンの発色による吸光光度法を利用している。簡易的なガス分析としてはオルザット法が知られており、一定容量のガス試料を目的ガスの吸収液に取り込み、体積の減少分から求める。この分析器は可搬型となっており、フィールドでの計測が可能であるが、感度や吸収の不完全による誤差などの欠点を持っている。

SO_2 の自動計測には、溶液導電率法¹⁾が広く用いられてきた。これは、吸収液に溶け込んだ SO_2 が硫酸になって導電率が上昇することを利用して、しかしこの方法では、大量の吸収液を貯蔵タンクに定期的に供給する必要がある。また、通常1バッチ当たり1時間の通気を行ってこの間の平均を測定するため、一時的な濃度の上昇を把握することができない。更に、吸収液や洗浄液の貯蔵タンクも含めると装置が大型になるので、最近では紫外線蛍光法²⁾など乾式のものが主流になりつつある。

一方、この原理をイオンクロマトグラフィーやキャピラリー電気泳動又はフローインジェクション分析 (FIA) に応用して、大気中に含まれる酸性物質の成分を半連続的かつ高感度に測定する手

法が最近試みられている³⁾。これらの方法では、ガスの目的成分をいったんデスorbターもしくは拡散スクラバーと呼ばれるガス吸収部に取り込んで測定する。いずれも、一工程の分析時間が数分から十数分と短時間であり、環境のモニタリングには好都合である。しかし従来のバッチ法と同様、装置が大がかりであるし、測定シーケンスを組んでいるためリアルタイムでの測定が困難である。

そこで、連続測定が可能で、簡易な、かつ小型の検出器の開発を試みた。従来のバッチ式と異なり連続測定を行うためには、ガス透過膜を介して試料ガスに接するように吸収液を連続的に流す必要がある。同じ湿式でも、電気化学的なガスセンサー⁴⁾では、電極表面の劣化や、電解液の蒸発・成分変化による性能の変化が懸念される。これに対し本法では、新鮮な吸収液が連続的に供給され、電極での化学反応も原理上は伴わないので、安定した特性の維持が期待される。しかも、一つのモジュールにガス吸収部と測定電極、流路を一体化すれば、より効率的な測定が可能になる。最近では miniaturized total chemical analysis system (μTAS) が注目を集めているが、生体試料への応用例が多く、環境分析に適用した報告例は少ない。環境分析においても、検出器を小型化することは、試料の拡散による分析種の希釈を低減したり薬液の消費量を削減するのに好都合である。今回、 SO_2 を対象とした μTAS 構築の第1歩として、製作の容易な構造を考案し試作を行った。本研究でのガス吸収部には、従来の多孔性円筒チューブに代わり、平面型のガス透過膜を採用した。通常このような平面型デバイスでは、シリコンやガラス基板が用いられているが、組立が容易でかつ破損しにくいガラスエポキシ製の基板とスペーサーを用いて流路を作製した。又、ガス吸収部と導電率測定電極を同一基板上に設ければ、デッドボリュームを極

* High Sensitive Micro Detector for Sulfur Dioxide

** 熊本大学 理学部 環境理学科

Kei TODA, Hiroshi INOUE, Shinichi OHIRA,

Isao SANEMASA

Department of Environmental Science, Faculty of Science,

Kumamoto University

めて小さくできる。このような小型化とフロー式 * Top view
との組み合わせにより、連続測定が可能で、かつ
吸収液の使用量が極端に少ない検出器を構築でき、
新しい用途への展開も期待される。

Measurement of Atmospheric Hydrogen Sulfide by Continuous Flow Fluorometry

Kei TODA,^{1*} Purnendu K. DASGUPTA,² Jianzhong LI,² Gary A. TARVER,³ Gregory M. ZARUS,⁴
and Shin-ichi OHIRA¹

^{1*} *Department of Environmental Science, Faculty of Science, Kumamoto University, Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan (E-mail: toda-kei@sci.kumamoto-u.ac.jp)*

² *Department of Chemistry and Biochemistry, Texas Tech University, Lubbock, Texas 79409-1061, USA*

³ *School of Ocean and Earth Science and Technology, University of Hawaii, Honolulu, Hawaii 96822, USA*

⁴ *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Center for Disease Control, Atlanta, Georgia 30333, USA*

A fully automated portable fluorometric instrument with inexpensive all solid state excitation and detection has been developed for continuous measurement of atmospheric hydrogen sulfide. Air is sampled by a membrane based diffusion scrubber (DS) and collected into an alkaline fluorescein mercuric acetate solution. The absorbing solution is made to flow through the DS by pressurizing a reagent bottle by a small compressor with a pressure feedback arrangement. Collected sulfide quenches the fluorescence. The fluorescence signal is measured with a miniaturized blue LED-photodiode based detector. An on-board calibration source is present and all susceptible components are actively thermostated. All flow control and signal acquisition and interpretation is carried out with a mini-notebook computer. Measurement of zero and calibration gas are automatically conducted. During sampling of ambient air, the concentration of hydrogen sulfide is calculated and stored. Calibration/zero sequence can be repeated on a programmed basis as often as needed. Even with a continuous measurement, the instrument is capable of measuring sub-ppb levels. The whole system including the computer is operated by a 12-V battery, and has shown excellent correlations with a tape meter.

(Received on August 8, 2001, Accepted on September 13, 2001)

Hybrid Microfabricated Device for Field Measurement of Atmospheric Sulfur Dioxide

Shin-Ichi Ohira and Kei Toda*

Department of Environmental Science, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan

Shin-Ichiro Ikebe

Aso Volcano Museum, Kusasenri, Aso, Kumamoto 869-2200, Japan

Purnendu K. Dasgupta

Department of Chemistry and Biochemistry, Texas Tech University, Lubbock, Texas 79409-1061

A miniaturized planar-membrane-based gas collector of 800 nL internal liquid volume was integrated with a microfabricated conductivity detector to measure atmospheric SO₂. This device is operated with a dilute H₂SO₄/H₂O₂/2-propanol absorber for a finite integration period (typically, 1.5 min) without liquid flow. During this period, sulfuric acid is formed from SO₂ that diffuses into the liquid and accumulates therein. The increase in conductivity with ongoing sampling is measured. The absorber is then replaced with fresh solution, and the process starts anew. The most important factors that govern sensitivity and the detection limit are the choice of the membrane, the nature of the internal collector solution, and the thickness of the solution layer. A porous polypropylene membrane with some 2-propanol (IPA) incorporated in the internal solution was found to be the best combination. The sensitivity was inversely proportional to the solution layer thickness, and a layer thickness of 100 μm resulted in a practical device with good performance characteristics. Greater applied pressure on the gas phase relative to the liquid side also can improve device performance. The system is operated with 12 V DC and does not require a liquid pump. Under optimized conditions, the LOD is 0.7–1.0 ppbv for a sampling period of 1.5 min. The device was field-tested around Mt. Aso in Japan. Changes in ambient SO₂ concentrations could be followed with good time resolution. The results are compared with data obtained by a collocated macroscale instrument.

Field Instrument for Simultaneous Large Dynamic Range Measurement of Atmospheric Hydrogen Sulfide, Methanethiol, and Sulfur Dioxide

KEI TODA,* SHIN-ICHI OHIRA,
TAKAYOSHI TANAKA, AND
TOMOHIKO NISHIMURA

*Department of Environmental Science, Faculty of Science,
Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami,
Kumamoto 860-8555, Japan*

PURNENDU K. DASGUPTA

*Department of Chemistry and Biochemistry,
Texas Tech University, Lubbock, Texas 79409-1061*

We describe a membrane-based collection/analysis system that differentially monitors H_2S and CH_3SH , and to which a conductometric SO_2 analyzer using the same collector was coupled. A diffusion scrubber (DS) comprised of a Nafion tube collects H_2S selectively while a porous polytetrafluoroethylene (pTFE) DS collects both H_2S and CH_3SH . Both gases are measured via their ability to react with fluorescein mercuric acetate (FMA) which results in decreased fluorescence. The limited dynamic range of a negative signal procedure was overcome by using dual DS units comprised of short and long scrubbers, placed serially in the liquid flow line. Different DS designs and membrane materials were investigated. H_2S , CH_3SH , and SO_2 from a biogenic point source were continuously measured, and the $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_3\text{SH}$ data compared well with a standard procedure involving Tedlar bag collection, preconcentration and thermal desorption from a Tenax trap, and measurement by gas chromatography/flame photometric detection. Walkaround portability of the instrument and very large dynamic range measurement of H_2S and SO_2 were demonstrated around the Mt. Aso volcano.

Trace Gas Measurement with an Integrated Porous Tube Collector/Long-Path Absorbance Detector

Kei Toda,* Ken-Ichi Yoshioka, and Shin-Ichi Ohira

*Department of Environmental Science, Faculty of Science, Kumamoto University,
2-39-1, Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan*

Jianzhong Li and Purnendu K. Dasgupta*

Department of Chemistry and Biochemistry, Texas Tech University, Lubbock, Texas 79409-1061

Porous membrane tubes filled with an absorbing solution that change colors upon selective reactions with specific gases provide high sensitivity inexpensive gas sensors. These can be routinely used for ambient monitoring in a fully automated manner. We consider both stopped and continuous flow operations and show the superiority of the stopped flow mode theoretically and experimentally. Light throughput through various membrane tubes is presented, and superior performance of such tubes over Teflon AF is shown. Sensors for NO₂ and for O₃ were based on Griess-Saltzman and indigotrisulfonate chemistries, respectively. A computer-controlled two-LED absorbance measurement system (one wavelength monitors the signal, the other references the system) that also governs automated reagent refilling was implemented. Sub-parts-per-billion-volume detection limits are attainable within a few minutes for both gases. Comparative data with a commercial UV-photometry-based ozone monitor showed excellent agreement with the response pattern of the present instrument. Low cost, ready applicability to the measurement of different gases by merely changing the light source and chemistry, and high sensitivity makes this instrument attractive for both pedagogic and practical purposes.



Micro-gas analysis system μ GAS comprising a microchannel scrubber and a micro-fluorescence detector for measurement of hydrogen sulfide

Kei Toda*, Shin-Ichi Ohira, Misuzu Ikeda

Department of Environmental Science, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan

Received 13 October 2003; received in revised form 27 January 2004; accepted 27 January 2004

Abstract

A micro-gas analysis system, μ GAS, is proposed here for the continuous and highly sensitive on-site measurement of atmospheric trace gases. The μ GAS presented here is comprised of a microchannel scrubber and a high-sensitivity small fluorescence detector. The key to the μ GAS is the fabrication of a good gas permeable membrane on a shallow channel to allow for the efficient accumulation of the analyte into the absorbing solution. The channel is formed by micromachining, and a gas permeable membrane of any desired thickness is formed by spin-coating on a fluorosilane-treated substrate. In this work, polydimethylsiloxane was used for both the channel block and the gas permeable membrane, and were easily tightly bonded. The microchannel structure ensures a high sensitivity, and the sensitivity is inversely proportional to the membrane thickness. The device, including the air supply function, is set in only 30-mm-cube. The performance of the μ GAS has been demonstrated as a H_2S gas sensor. The μ GAS consumes only 1 ml of the reagent solution in 8 h of operation with a detection limit of 1 ppbv. © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Microchannel gas diffusion scrubber; Micro-gas analysis system μ GAS; Measurement of hydrogen sulfide; Micro-fluorescence detector