

## 総合論文

# マイクロガス分析システムの開発と環境分析への応用

戸田 敬<sup>1</sup>

大気中の化学物質や産業など人為的に排出される気体成分を現場でモニタリングするための装置、マイクロガス分析システム (micro gas analysis system:  $\mu$ GAS) を開発した。水溶性ガスの簡易で高感度な分析装置はこれまでなかったが、マイクロチャンネルを利用したスクラバーを開発し、さらに送液リアクター、検出器、校正用ガス発生など周辺技術も合わせて確立し、片手で持ち運べる連続分析装置をつくりあげた。マイクロチャンネルスクラバーにて目的成分を吸収溶液に捕集するが、従来のインピンジャーに比べると20000倍もの捕集濃縮効果を持つため、高い感度と高い時間分解能の両立がはかれた。これまで開発した $\mu$ GASの対象物質は、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_3\text{SH}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{HONO}$ 、 $\text{HCHO}$ 、 $\text{NH}_3$  などであり、いずれも ppbv オーダーの濃度領域における連続分析を可能にした。これらの $\mu$ GAS装置により、都市大気、森林大気、火山ガス、土壌からの発生ガスなどの解析を行い、局所的な汚染の提示や大気化学の解明に役立ててきた。また、 $\text{NO}$  は水に溶解しにくい、反応系を工夫し呼気中の $\text{NO}$ の分析に成功した。さらに、チャンネル型のスクラバーについて、ガス捕集をシミュレーションする表計算ソフトを開発し、新規なスクラバーの設計・開発に役立ててきた。そのひとつの応用として、気体成分の $\text{HCHO}$ をチャンネル型スクラバーで取り除いたところ、残った粒子状物質に $\text{HCHO}$ が存在するを見だし、 $\text{PM}_{2.5}$ など粒子状物質への $\text{HCHO}$ の分配の推移を明らかにした。

## 1 はじめに

分析システムのマイクロ化がさまざまなブレイクスルーをもたらすとして期待され、micro total analysis system ( $\mu$ TAS) や lab-on-a-chip と呼ばれるデバイスが、分析化学や反応場の新領域として研究されている<sup>1)</sup>。特に試料や試薬が貴重な生化学の分野では、さまざまなアプリケーションが報告されている<sup>2)3)</sup>。一方、micro electro mechanical systems (MEMS) を用いたデバイスの環境分析への応用も期待されているが、実際に応用された例は少ない<sup>4)</sup>。環境分析においてもマイクロ化はひとつの進むべき方向である。デスクトップな装置が手のひらサイズになれば、現場分析の道が大きく開ける。ただし、微小化によって特性が悪くなつては身もふたもない。バルキーな部品に比べ、マイクロ部品はその性能や信頼性の点で劣るものが多い。しかし、微小場をうまく利用すると、高い感度が得られたり、短時間で化学的・物理的処理が行え、従来の装置では想像しえなかった特性を得ることもある。著者の研究室でも、マイクロ化によって現場分析が行えるデバイスを創出するとともに、非常に高い性能を達成している。フロー分析におけるデバイス開発や小型化については、以前総合論文に

まとめたが<sup>5)</sup>、その後大気中や呼気中の微量気体成分を測定する装置を「マイクロガス分析システム」として提唱した。英語では micro gas analysis system ( $\mu$ GAS) と呼んでおり、文字どおり gas を測定するマイクロデバイスである。今回は、 $\mu$ GAS の要素技術・開発過程並びに $\mu$ GAS を駆使した大気や呼気の分析や揮発性溶存物質の微量分析についてまとめた。

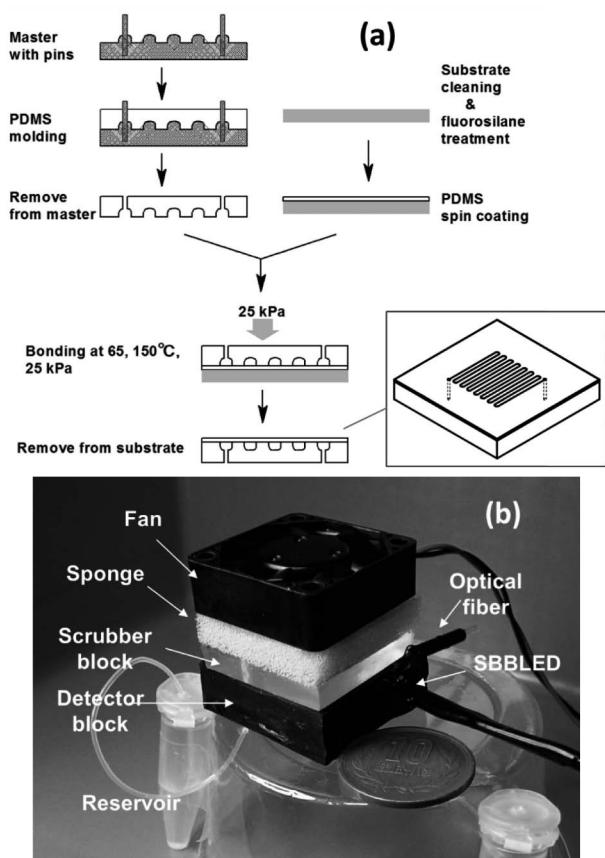
## 2 $\mu$ GAS の要素技術

### 2.1 マイクロチャンネルスクラバー

本総説で述べる分析対象の多くは水に親和性の高い気体物質である。乾式の測定は容易に装置化されるが、湿式分析の装置は大型でかつ間欠的な測定なのであまり普及していない。しかし、湿式でしか測定できない対象物質も多く、このような気体物質を溶液中に取り込むスクラバーのマイクロ化に取り組んだ。著者の研究室でも試行錯誤を繰り返して、15年ほど前に小型のガス吸収デバイスを作成した。これはガasketを利用した流路 ( $2\text{ mm } w \times 0.5\text{ mm } d \times 14\text{ mm } l$ <sup>6)</sup>、 $0.5\text{ mm } w \times 0.1\text{ mm } d \times 16\text{ mm } l$ <sup>7)</sup>) であるが、基板上にフォトリソグラフィにて電極2対を流路内に集積化し、ガス吸収前後の導電率変化から $\text{SO}_2$ 濃度をモニタリングした。吸収溶液には希硫酸酸性の過酸化水素水溶液を用い、ほかの酸性ガスの溶解を防止して選択的に $\text{SO}_2$ の測定が可能である<sup>8)</sup>。このプロトタイプをもとに30 mm角

E-mail: todakei@sci.kumamoto-u.ac.jp

<sup>1</sup> 熊本大学大学院自然科学研究科理学専攻化学講座: 860-8555  
熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1



**Fig. 1** Fabrication of the first  $\mu$ GAS prepared with a  $7\ \mu\text{m}$  PDMS gas permeable membrane (a) and the whole system (b)

The inset in (a) is an isometric image of the fabricated scrubber device. SBBLED: super bright blur LED.

のガラスチップに空気試料・吸収溶液の各流路アレイ，導電率電極対，ガス透過膜を集積化した<sup>5)9)</sup>。また，キャピラリー末端を検出部とした  $\text{SO}_2$  センサーも試作した<sup>10)</sup>。キャピラリー末端の断面にリング状の金電極を設け，この電極でキャピラリー末端に生成した液滴中  $\text{HSO}_3^-$  の酸化分解電流をモニタリングする。リング状の金電極は，キャピラリーに金太郎あめ状に作成しているので，キャピラリーを切断すると容易に新しい電極面が得られ，繰り返し用いられる。

以上のようにガス吸収部のマイクロ化やマイクロチャンネル化を進めたが，環境分析やフィールド分析で重要なことは，タフなこと，十分な感度があること，連続分析ができること，その上で持ち運びが可能であることを再認識した。そこで，あまり微小化にはこだわらず，安定して動作できるガス吸収デバイス（スクラバー）の開発に着手した。ポリプロピレンやテフロン<sup>®</sup>の多孔性チューブによるアンニュラー型スクラバー<sup>11)</sup>も開発し  $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{SO}_2$ <sup>12)13)</sup>， $\text{NO}_2\cdot\text{O}_3$ <sup>14)</sup>， $\text{HCHO}$ <sup>15)</sup> のガス測定や酸化した  $\text{AsH}_3$  ガスの測定<sup>16)17)</sup> に応用し，高感度なフィールド分析装置を達成した。ただし，フィールド装置といっても， $40\ \text{cm}\times 30\ \text{cm}\times 38\ \text{cm}$  の大

きさでバッテリーを含めると  $10\ \text{kg}$  程度になり，移動しながらの測定には負担が大きかった。特に，阿蘇の山稜をまたいでの火山ガスのモバイル分析<sup>12)18)</sup> では測定者の体力がものを言った。

そこで，先のマイクロチップとアンニュラー型スクラバーの中間的な位置づけとして，polydimethylsiloxane (PDMS) を構造材料としたマイクロチャンネルスクラバーを試み，ジグザグ型のマイクロチャンネルとハニカム構造のマイクロチャンネルスクラバーを開発した。ジグザグ型では，幅  $200\ \mu\text{m}$ ，深さ  $50\ \mu\text{m}$  のチャンネルを  $30\ \text{mm}$  角のプレート内にジグザグ型に配置し，総計  $220\ \text{mm}$  のシングルチャンネルを得た<sup>19)</sup>。このチャンネルを PDMS 膜でシールしたが，PDMS 膜は吸収溶液を保持するとともに気体が透過する膜として用いているため，市販のシリコン膜（日本製では  $50\ \mu\text{m}$  が最薄）では十分なガス透過性が得られなかった。そこで，極薄の PDMS 膜をスピニングによって作製し，マイクロチャンネルの上に合体する技術を確立した (Fig. 1a)。 $\text{H}_2\text{S}$  を測定対象としたが，PDMS の膜厚を変化させると吸収される  $\text{H}_2\text{S}$  の量が変わり，膜厚に反比例した感度が得られた。最終的に  $7\ \mu\text{m}$  の極薄のガス透過膜でマイクロチャンネルを覆うことができた。本マイクロチャンネルは，外側が大気と接しているためそのままパッシブサンプリングにも用いられるが，風量緩衝を行うスポンジを介して小型のファンを搭載したアクティブサンプラーとした (Fig. 1b)。また，光ファイバの中にフロースルー型の超小型蛍光セルを設けた検出ブロックも積層した。本装置は，アクティブサンプリング用のファン，マイクロチャンネルスクラバー，検出器をすべて  $3\ \text{cm}$  角のブロックに集積化した小型デバイスであり， $1\ \text{ppbv}$  の検出限界 (LOD) を得た。今回の  $\text{H}_2\text{S}$  検出器はフルオレッセイン酢酸水銀 (fluorescein mercuric acetate: FMA) の蛍光減衰を利用しているためベースラインの取得が重要事項であったが， $\text{H}_2\text{S}$  存在下でもファンの駆動を止めるだけでベースラインが得られ，簡便なゼロ点確認が可能であった。本システムは， $3\ \text{cm}$  角にすべてが組み込まれており，これを micro gas analysis system ( $\mu$ GAS) として提唱した。

次に，さらなる高感度化を目指して，第二世代のマイクロチャンネルスクラバーの開発に着手した<sup>20)</sup>。まず，ガス吸収部の有効吸収面積を拡大するためマイクロチャンネルをハニカム状に配置した (Fig. 2)。次に，ガス透過膜を PDMS から多孔性の PTFE 膜 (polytetrafluoroethylene 膜) としたところ，ガス透過性が  $1.8$  から  $140\ \text{fmol}\ \text{s}^{-1}\ \text{cm}^{-2}\ \text{ppbv}^{-1}$   $\text{H}_2\text{S}$  まで増大した。スクラバーのチャンネル全体の体積も  $2.2\ \mu\text{L}$  から  $14\ \mu\text{L}$  に増大し，吸収溶液のハンドリングが容易になり，フィールド分析に好都合なデバイスとなった。本デバイスのガス捕集濃縮特性 ( $390\ \text{nM}\ \text{ppbv}^{-1}\ \text{min}^{-1}$ ) は，先のジグザグ型 ( $22.7\ \text{nM}\ \text{ppbv}^{-1}\ \text{min}^{-1}$ ) の  $17$  倍，従来のイ

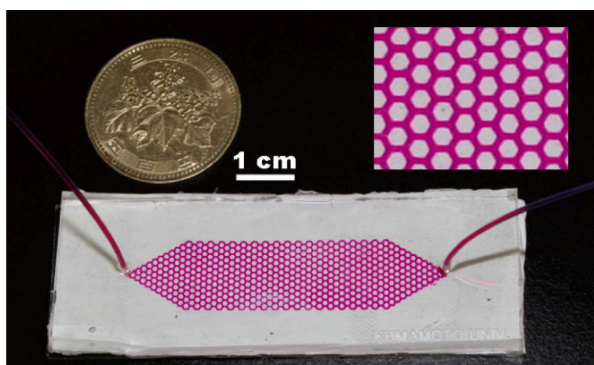


Fig. 2 Honeycomb-patterned microchannel scrubber

ンピンジャーに比べると2万倍にもほり、高い感度と高い時間分解能双方を得るキーデバイスとなった。

### 2・2 マイクロチャネルデバイスへの送液

μGASはフィールド分析を想定した小型のフロー分析デバイスである。したがって、吸収溶液や反応溶液を連続的に送液するが、ラボ実験で用いられているプランジャー型ポンプやペリスタポンプは持ち歩けない。そこで、小型で自在な送液方法の検討を行った。

これまで、形状記憶合金の加熱による駆動を利用したマイクロポンプや、人工心臓用ポンプに取り組んでいるメーカーが開発したマイクロリングポンプなど、開発途上にある小型送液ポンプをいち早く評価し採用してきた。マイクロポンプは6 mm厚と小型で、初期のμGASに採用したが、パルス波(200 mA, 200 ms, 0.75 Hz)で駆動する必要がある。気泡をかんだときの不具合や寿命に課題があった。これに対し、マイクロリングポンプは若干大きい、それでも11 gと軽量でかつ定電圧駆動である。本来3 Vが駆動電圧だが、電圧を下げればある程度流量を絞ることもできる。ペリスタポンプと異なりオーバルなリングでノルプレんチューブをしごくため、脈流が小さく、かつ長寿命である。

市販のマイクロポンプとは別に、圧力制御や流量制御による溶液のハンドリングを検討した。これらは脈動が小さく、結果として高いS/N比も期待される。流量制御の場合、マイクロチャネル内の液体流量を測定する必要がある。そこでカプトンフィルムで覆ったPDMSマイクロチャネル上にマイクロペルチエ素子と白金測温抵抗体を2個配置した(Fig. 3a)。チャネル内に流れがない場合、チャネルに沿った温度分布が対象で2個の測温抵抗体の温度が同じとなるが、流れがあると熱が下流に移動するため、上流下流の温度バランスが崩れる。これをホイートストーンブリッジ回路で増幅して取り出すことにより流量信号とした。本流量センサーは $\mu\text{L min}^{-1}$ オーダーの流量を精度よ

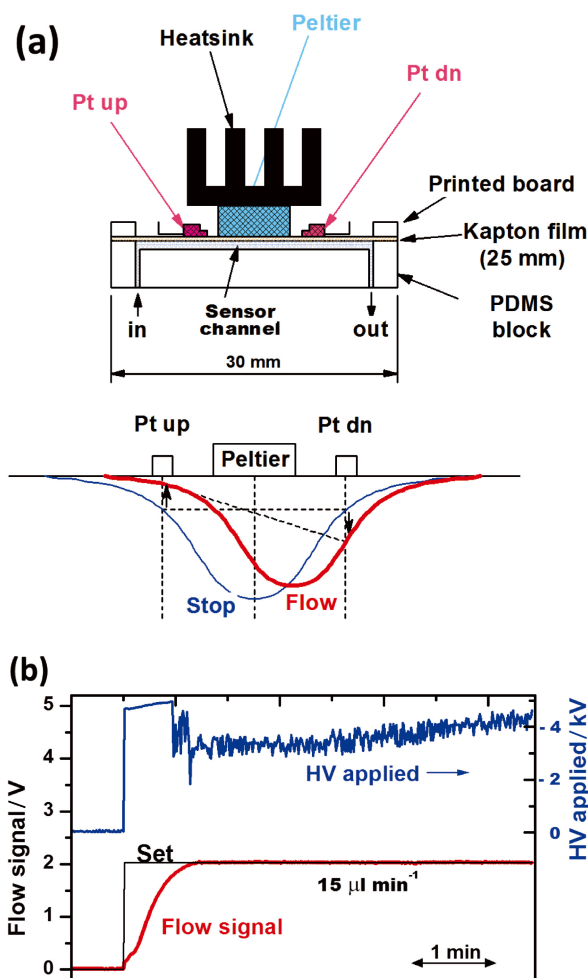


Fig. 3 Microchannel liquid flow sensor (a) and feedback control of the electroosmotic flow (b)

く測定する初めてのデバイスである<sup>21)</sup>。

流量信号が得られれば、これをフィードバックしてさまざまな形態での送液制御に応用できる。著者の研究室でも圧送による加圧ポンプへのフィードバック<sup>6)12)19)</sup>、圧送時のバルブ制御へのフィードバック<sup>21)</sup>、電気浸透流の高電圧へのフィードバック<sup>21)</sup>を実現してきた。一方、バルブ制御のためには、接液部がすべてPDMSのピエゾバルブを開発した。また、マイクロチャネルスクラバーの内壁自身がシラノール基を有しているため両端に高電圧を印加すると電気浸透流が発生する。PDMSチャネルにおける電気浸透流は不安定だが、先ほどの流量センサーと組み合わせると、流量が一定になるよう印加高電圧にフィードバックすると非常に安定な微小流が得られ、自在な流量制御を達成した(Fig. 3b)。

### 2・3 マイクロ検出器

μGASでは、水溶性の気体をマイクロチャネルスクラバーで吸収溶液に捕集し、その後なんらかの手法で目的物

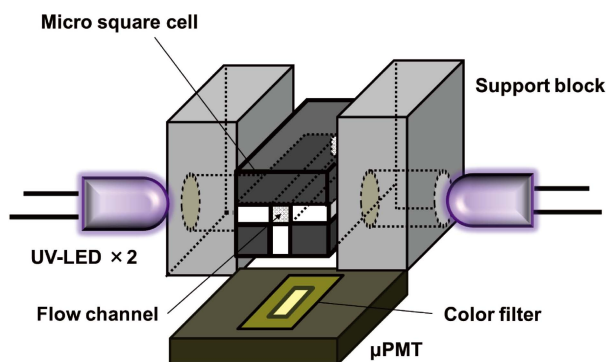


Fig. 4 Fluorescence detector comprised of two UV-LEDs and a  $\mu$ PMT

質を検出する。用いる溶液流量も  $\mu\text{L min}^{-1}$  オーダーなので、検出部もマイクロ化しないと目的物質が分散してしまう。したがって、マイクロファブリケーションによって作製した電極による導電率検出器<sup>(6)7)</sup>や、小型の蛍光検出器を開発してきた。蛍光検出の場合、微小化するとセル内の蛍光物質量が減少し、結果として感度の点で不利となるが、発光ダイオード (LED) などピンポイントな光源を有効に配置でき、効率的な蛍光セルが達成できる。光電変換も光電面の比較的大きなフォトダイオードでよい<sup>(20)</sup>。最近、光電子増倍管を平面型のマイクロチップとした次世代光電子増倍管 ( $\mu$ PMT) が入手できるようになった。先ほど紹介した FMA や後述の 4,5-diaminofluorescein (DAF-2) など fluorescein 系の蛍光剤に比べ、benzoxadiazole 系の蛍光強度は 100 倍小さい。このような反応系についても Fig. 4 のような検出器で sub-micromolar オーダーの生成物の計測が可能になった<sup>(22)</sup>。

#### 2.4 操作モードやフィールドキャリブレーション

マイクロチャンネルスクラバーに空気試料を導入して捕集・反応生成物を検出すると、目的気体成分に対する信号が連続的に得られる。しかし、多くの機器分析装置と同じようにゼロ点やスパンの調整が必要なため、スクラバーの手前を二股に分け、一方に目的成分を取り除くカラムを設置した (Fig. 5)。三方電磁弁にて定期的あるいは任意のタイミングでカラムを通してベースライン (ゼロ点) を取得する。

スパン調整は通常ラボで行うが、現場でも校正ができるような校正ガス発生システムを構築した。ハニカムパターンのマイクロチャンネルをスクラバーとして開発したが、逆の使い方をするとガスの発生器となる。例えば硫化ナトリウムの塩基性溶液をリン酸のような揮発性の低い酸と混合し本デバイスに導入すると酸性ガス  $\text{H}_2\text{S}$  がマイクロチャンネル部より定量的に気相に取り出される。発生ガスの on/off はマイクロチャンネルデバイスへの溶液供給の on/off で行

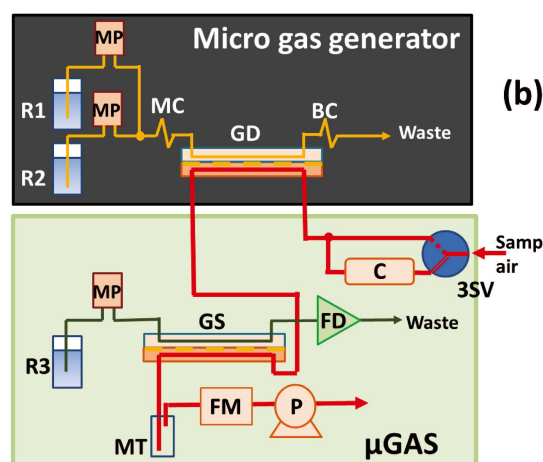
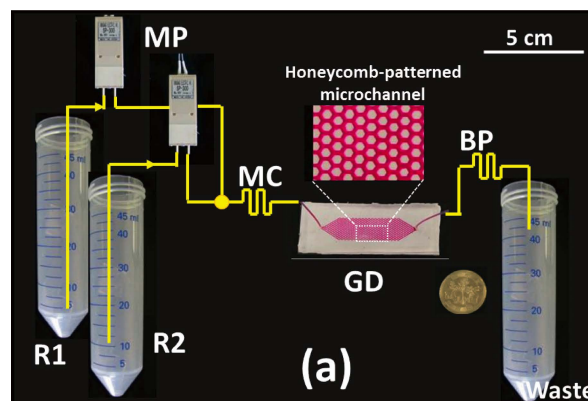


Fig. 5 Photo image of the gas generator for calibration (a) and flow system of  $\mu$ GAS, including a micro gas generator (b)

R1–3, reagent solutions; MP, micropumps; MC, mixing coil; GD, microchannel gas desorber; BP, back pressure coil; GS, microchannel scrubber; D, detector; MT, mist trap; FM, air flow meter; P, miniature air pump; C, gas removal column; SV, three-way solenoid valve.

え、材料溶液の流量を変化させると発生濃度を段階的に制御でき、検量線を得ることもできる。

### 3 $\mu$ GAS による大気分析・呼気分析

これまで  $\mu$ GAS の技術開発を進めるとともに、Table 1 のように実際の環境分析への応用をはかってきた。以下に代表的な応用例を示す。

#### 3.1 大気中の $\text{H}_2\text{S}$ ・ $\text{SO}_2$ 分析

$\text{H}_2\text{S}$  はバイオマスの腐敗によって発生する硫黄化合物の最も代表的な成分であり、大気中で容易に  $\text{SO}_2$  となる。また双方のガスは火山からも排出される<sup>(12)17)</sup>。著者の研究室では、溶液導電率法による  $\text{SO}_2$  測定や 0.1 M NaOH 溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を捕集し FMA と反応させてそのクエンチング測定による  $\text{H}_2\text{S}$  分析法を確立した。本反応系は干潟から生成する



Table 1 Target gases of  $\mu$ GAS and their performance and applications

Gas	$K_H$ <sup>a)</sup> (M)	$pK_a$	Reagent	LOD/ppbv	Applications	Reference
SO <sub>2</sub>	1.2	1.76, 7.19	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	Volcano	20
H <sub>2</sub> S	0.10	7.0, 12.9	FMA/0.1 M NaOH	0.1	Volcano, odor, natural water	20
CH <sub>3</sub> SH	0.26	13.6	VG- $\mu$ GAS	(0.4 nM)	Natural water	25
			DBD-F/0.1 M NaOH	0.2/0.3	Pig house, pulping	22
DMS	0.48	—	O <sub>3</sub> -CL	0.3	Breath, toilet room	40
				0.03	Pulp	24
COS	0.019	—	Catalytic conversion to H <sub>2</sub> S	0.05, 0.06	Breath, toilet room, pulp	40, 24
NO	0.0019	—	DAF-2	2	Semiconductor	60
NO <sub>2</sub>	0.012	—	UV + Griess-Saltzman	0.82	Breath	32
			Griess-Saltzman	7	Atmosphere	33
HONO	49	3.29	Griess-Saltzman SIA	3	Ambient air along traffic road (mobile)	33
HCHO	6000	—	Hantzsch	0.22	Atmosphere with NO <sub>x</sub>	34
NH <sub>3</sub>	57	9.24	conductivity	0.01	Forest air, street canyon	48
			OPA <sup>b)</sup>	—	Breath	35
			OPA <sup>b)</sup>	0.9	Indoor air	46

a)  $K_H$  Henry's law constant at 25 °C; b) OPA *o*-phthalaldehyde.

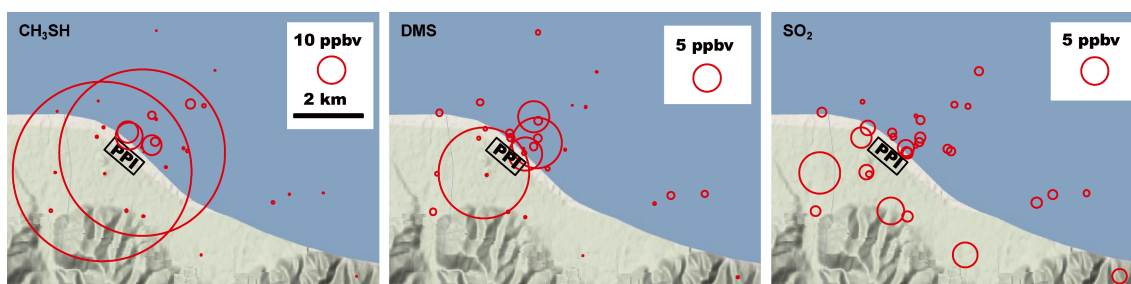


Fig. 6 Spatial variations of CH<sub>3</sub>SH, DMS and SO<sub>2</sub>. PPI represents the pulp and paper industry.

H<sub>2</sub>S や SO<sub>2</sub> の分析<sup>23)</sup>に用いられたが、最初の  $\mu$ GAS に本反応系を用い、実験室外気の連続測定<sup>20)</sup>やバイカル湖のパルプ工場周辺の H<sub>2</sub>S・SO<sub>2</sub> 測定<sup>24)</sup>を行った。前者では、両成分の明瞭な日内変動が得られ、H<sub>2</sub>S は夜間、SO<sub>2</sub> は日中に高くなる傾向が見られた。バイカル湖では後述する化学発光法により CH<sub>3</sub>SH や dimethyl sulfide (DMS) も測定した。これらのマッピングデータを Fig. 6 に示すが、パルプ工場周辺は併設する火力発電施設の影響で SO<sub>2</sub> 濃度が高く、特に高い煙突が排出源なので標高の高い地点で顕著である。また、遠ざかっても濃度減少が小さいのが分かる。

### 3・2 VG- $\mu$ GAS による水試料中ナノモラーオーダーの溶存物質の分析

$\mu$ GAS は気体を測定するために開発されたが、揮発性の物質、あるいは化学反応によって揮発性化合物に変換できるものであれば、気化 (vapor generation: VG) と本装置による現場分析が可能である (VG- $\mu$ GAS)<sup>25)</sup>。Fig. 7a は 10 mL の試料水に精製空気を 200 mL min<sup>-1</sup> で通気したときの、通気時間と試料に残存する揮発性物質量の関係を示したものである。減衰速度は物質によって異なるが、ヘンリー一定

数  $K_H$  が 1.0 M atm<sup>-1</sup> 以下の物質は短時間で気化が完了する。ちなみに Fig. 7a の各データを時間微分すると揮発速度となり、VG- $\mu$ GAS で得られるシグナルに相当する。Fig. 7b に示すとおり、NH<sub>3</sub> のように  $K_H$  の大きな物質は時間も要し得られるピーク強度も小さいが、H<sub>2</sub>S は 2 分程度で気化が完了しピーク強度も大きい。VG- $\mu$ GAS で溶存する硫化物イオンの測定を行った例を Fig. 8 に示す。LOD で 0.4 nM (0.014  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) と非常に高感度である。また、H<sub>2</sub>S は揮発性が高くかつ反応性が高いため実験室へ持ち帰ってからの分析が困難な化学物質だが、低濃度における現場分析が可能になり、バイカル湖や有明海の自然起因の硫化水素溶存量の測定を行った。このほか微量溶存 DMS<sup>26)</sup>や飲料水中ヒ素の分析<sup>27)</sup>についても VG 法と化学発光を組み合わせた現場分析法を確立した。

また、後述する HCHO ガス分析を応用した VG- $\mu$ GAS による工場排水中の HCHO 分析を確立した。アンモニアが共存する場合 HCHO は hexamethylenetetramine (HMT) となり、HCHO として検出されにくい、河川に放流後分解して HCHO になることがある。気化部に前処理を含めることによって HMT も含めた総 HCHO 量のモニタリング

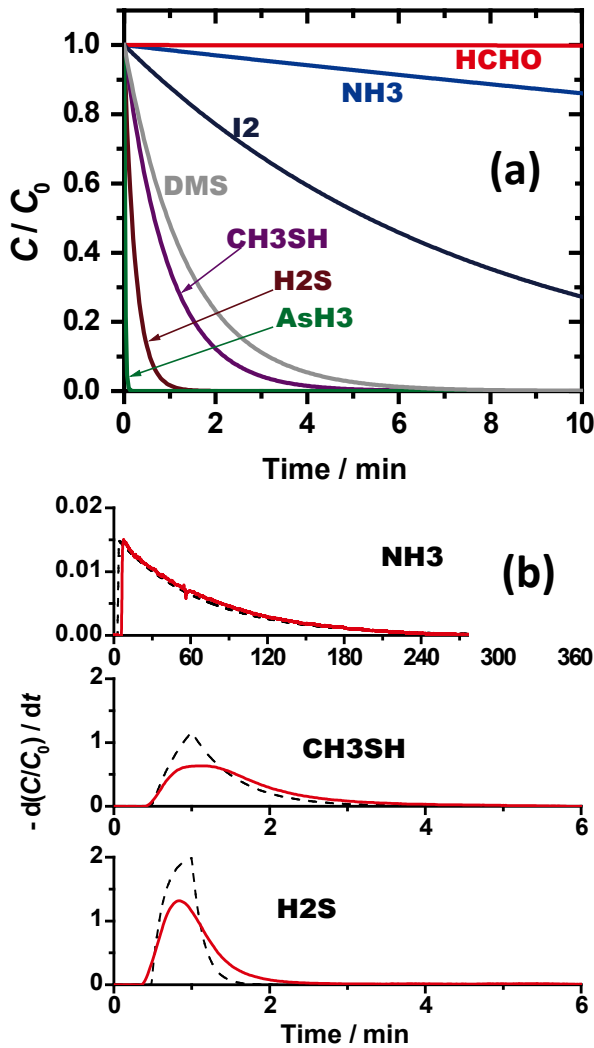


Fig. 7 Vapor generations of several gases in  $C/C_0$  (a) and  $d(C/C_0)/dt$  (b)

法を確立した<sup>28)29)</sup>.

ハニカム型マイクロチャネルスクラバーの片面はバルクのマクロチャネルとなっているが、こちらも同じハニカム型マイクロチャネルとし、気体試料の代わりに水試料を通じると揮発性成分の直接抽出ができる。試料側をマイクロチャネル化、すなわち物質の拡散移動距離を微小化することによって定量的な抽出が可能になり、媒体の粘性の影響を受けない分析を達成した。例えば地下資源として原油や地下水が共存する地底調査の際、地下流体の媒体を問わず原油中・地下水中の溶存硫化水素の定量が可能になった<sup>30)</sup>。

### 3.3 呼気中 NO の分析

ぜんそく患者は全国で 235 万人、その内の 2000 人が毎年亡くなれていると言われるが、発作を未然に防止するため、適切なタイミングでの治療が必要である。従来、患者にピークフローメーターという器具に息を吹き込ませて

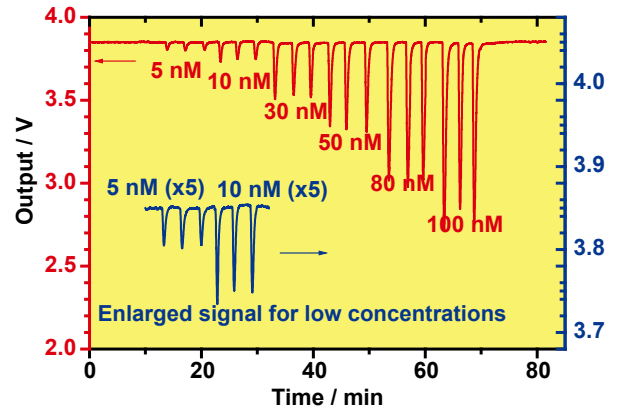
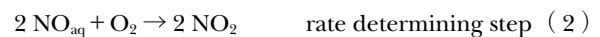


Fig. 8 Response signals of VG- $\mu$ GAS for nanomolar order of dissolved  $H_2S$  in water

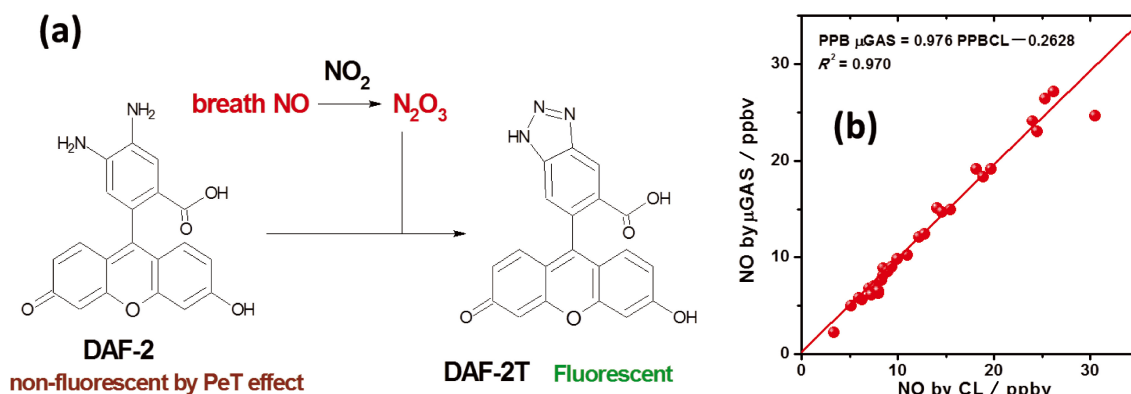
診断が行われていたが、ぜんそく患者への負担が大きく現実的ではなかった。ぜんそく患者には気管支上皮細胞に NO 合成酵素が現れ、血管拡張作用のある NO を生成する。このため呼気中の NO 濃度によって治療のタイミングがはかれるとして、化学発光法による呼気 NO 診断装置が市販されている。著者の研究室でも  $\mu$ GAS による安価で簡易な診断装置が可能ではないかと考え、細胞内 NO の蛍光プローブとして開発された 4,5-diaminofluorescence (DAF-2)<sup>31)</sup> による検出を試みた<sup>32)</sup>。しかし、実際に試験を行ったところ、NO に対する十分な感度は得られなかった。この原因は、NO の低い水溶性並びに複雑な反応機構に起因していると考えられた。NO は気液平衡に応じた分吸収反応溶液に溶解するが、これまで述べたものは強制的に吸収液に取り込んでいた (例えば酸性ガスを塩基性の溶液に捕集した)。これに対し NO は酸性でも塩基性でもなく、吸収液の液性調整による強制的な捕集が困難である。またヘンリー定数も小さく水への溶解性が低い (Table 1)。さらに NO と DAF-2 との反応は次のように複雑である。



$N_2O_3$  is strong nitroso agent



しかし、吸収液に  $NO_2$  が含まれると NO の二分子反応である式 (2) の反応が不要となり、溶解した  $NO_{aq}$  は容易に式 (3) の反応へ進み、この結果気液平衡である式 (1) の反応も右へシフトし NO の捕集量も増えると期待される。式 (3) で生成した  $N_2O_3$  は強いニトロソ化剤であり、DAF-2 と反応して蛍光体 DAF-2T を生成する (Fig. 9a)。実際、試料ガスの採取ラインに  $NO_2$  のパーミエーションチューブを設置することにより十分な応答が得られるよう



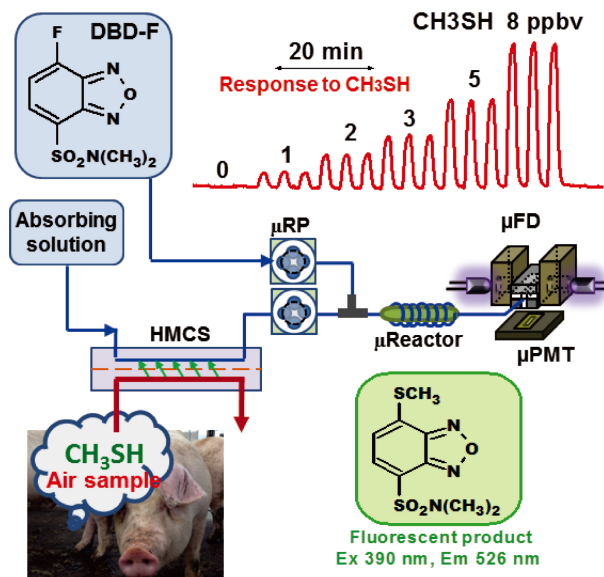
**Fig. 9** Reaction of NO with DAF-2 in the improved system (a) and a comparison of NO data obtained by DAF-2/ $\mu$ GAS and chemiluminescence (CL) method (b)

になり、DAF-2を用いた $\mu$ GASによって得られた呼気中のNO濃度は化学発光法によって求めた値とよい一致を示した (Fig. 9b)。DAF-2のほか、紫外線 (UV) 酸化と Griess-Saltzman 反応による NO や NO<sub>2</sub> のモバイル分析や<sup>33)</sup>、チャンネルデバイスによる大気中 HONO, NO<sub>2</sub>, NO の同時分析システムの構築<sup>34)</sup>も行った (Table 1)。

呼気分析もニーズのある対象だが、NOのほかにも呼気中の NH<sub>3</sub><sup>35)</sup>、CH<sub>3</sub>SH/DMS<sup>23)</sup>、イソプレン<sup>36)</sup>、アセトン<sup>37)</sup>などへの応用をマイクロ電極や化学発光、アニュラー型デニューダーによる分析を達成し、呼気ガス分析の医療診断への応用の可能性を示した。

### 3.4 パルプ工程や養豚場における悪臭成分メチルメルカプタンの分析

悪臭分析はニーズの高い分析にもかかわらず、これまで簡易な分析法は提供されていない。元来、保存の利かない成分が多く、かつ研究室に持ち帰っても液体アルゴン温度における低温捕集と加熱脱着によるガスクロマトグラフィーへの導入が一般的であり<sup>38)39)</sup>、分析操作も非常に煩雑である。これに対し、著者の研究室では、シリカゲルトラップの加熱脱着と化学発光測定による CH<sub>3</sub>SH と DMS の分別分析法を確立した<sup>40)~42)</sup>。本法を single column trapping/separation-chemiluminescence detection (SCTS-CL) と呼んでいる。SCTS-CL 装置では 15 分ごとの自動分析が行われる。先に示した Fig. 6 は SCTS-CL と  $\mu$ GAS によって得られたバイカル湖沿岸の CH<sub>3</sub>SH や DMS, SO<sub>2</sub> の濃度分布である。船上や車上で測定を通してこのようなローカルなガス濃度分布を得ることができた。SO<sub>2</sub> の濃度分布に比べると CH<sub>3</sub>SH や DMS の濃度は発生源であるパルプ工場から遠ざかるにつれ急速に減衰しているのが分かる。SO<sub>2</sub> もパルプ工場の発電施設から排出されている。Fig. 6 から、CH<sub>3</sub>SH や DMS の大気中の寿命が短いことが分かる。特に CH<sub>3</sub>SH の減衰が大きい。



**Fig. 10** Detection of CH<sub>3</sub>SH by  $\mu$ GAS  
HMCS, honeycomb-patterned microchannel scrubber;  $\mu$ RP, micro ring pump;  $\mu$ FD, micro fluorescence detector;  $\mu$ PMT, micro photomultiplier tube device.

さらなる小型化と連続分析を目指して CH<sub>3</sub>SH の  $\mu$ GAS 分析を模索したところ、HPLC の前処理誘導体化試薬としてチオール化合物<sup>43)</sup>やアミノ化合物<sup>44)</sup>を蛍光誘導体化する 4-(N,N-dimethylaminosulfonyl)-7-fluoro-2,1,3-benzoxadiazole (DBD-F)<sup>45)</sup>によって測定できることが判明した (Fig. 10)。本法は CH<sub>3</sub>SH に選択的で、最も大きな妨害を示した C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH でさえ CH<sub>3</sub>SH の 1/50 の感度であった。本法を用いて、パルププロセスの模擬チャンバーから排出される CH<sub>3</sub>SH の連続分析や養豚場における CH<sub>3</sub>SH ガスのモニタリングに成功した。養豚場における CH<sub>3</sub>SH 濃度は NH<sub>3</sub><sup>46)</sup>の 1/100 程度しかなかったが、CH<sub>3</sub>SH の臭気閾値は NH<sub>3</sub>よりはるかに低く、臭気強度を濃度/閾値とすると CH<sub>3</sub>SH は絶えず NH<sub>3</sub> の 5~10 倍の臭気を示した<sup>22)</sup>。このように



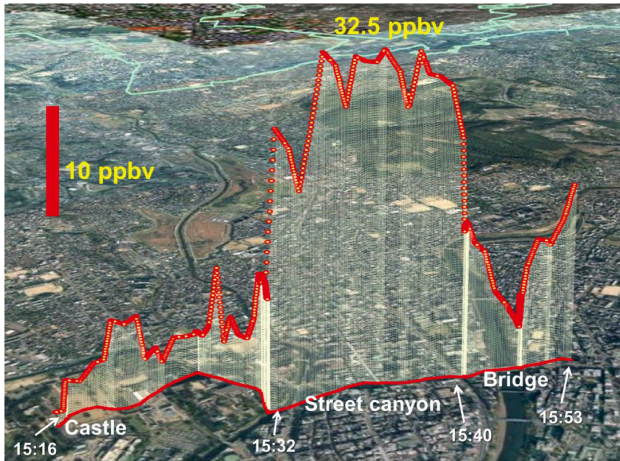


Fig. 11 Mobile monitoring of HCHO along a city street in Kumamoto

Data was obtained by walking along the street with  $\mu$ GAS and GPS. The measurement was started near Kumamoto castle at 15:16 and finished at 15:53. The monitor passed through the street canyon between 15:32 and 15:40.

臭気レベルの  $\text{CH}_3\text{SH}$  分析が可能なポータブル装置を世界で初めて達成した。

### 3.5 大気中ホルムアルデヒドのモバイル分析

室内環境の HCHO はシックハウス症候群の最重要物質だが、建材や建築物の改良によって住宅環境の HCHO レベルはかなり低減されてきた。一方、HCHO は建材の塗料や接着剤ばかりでなく、燃焼による一次生成や大気中の反応による二次生成にともない、屋外大気にも恒常的に存在している。以前 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone (MBTH) による大気中 HCHO の分析システムを構築したが<sup>47)</sup>、 $\mu$ GAS によって HCHO を測定するには酢酸/酢酸アンモニウム存在下の HCHO による 2,4-pentanedione のカップリング反応 (Hantzsch 反応) を用いた。本法により、これまでにないモバイルな HCHO 分析装置が達成された。本装置により都市大気中の HCHO 濃度の分布や変遷を明らかにすることができる。Fig. 11 はその一例で、熊本市内を  $\mu$ GAS と GPS を手に 1 時間ほど歩いたところ、このようなマッピングデータが得られた。熊本城周辺や白川にかかる橋の上での HCHO 濃度は数 ppbv であったのに対し、通町と呼ばれる中心街では道路沿いの 30 ppbv 前後で推移した。このあたりは、市電と片側 5 車線の道路でかつ両側を高い建物で挟まれた street canyon となっており、自動車から排出された HCHO が充満していると考えられる。Fig. 11 は、都市大気中の HCHO 濃度が、局所的に高くなっていることを示した貴重なデータである<sup>48)49)</sup>。

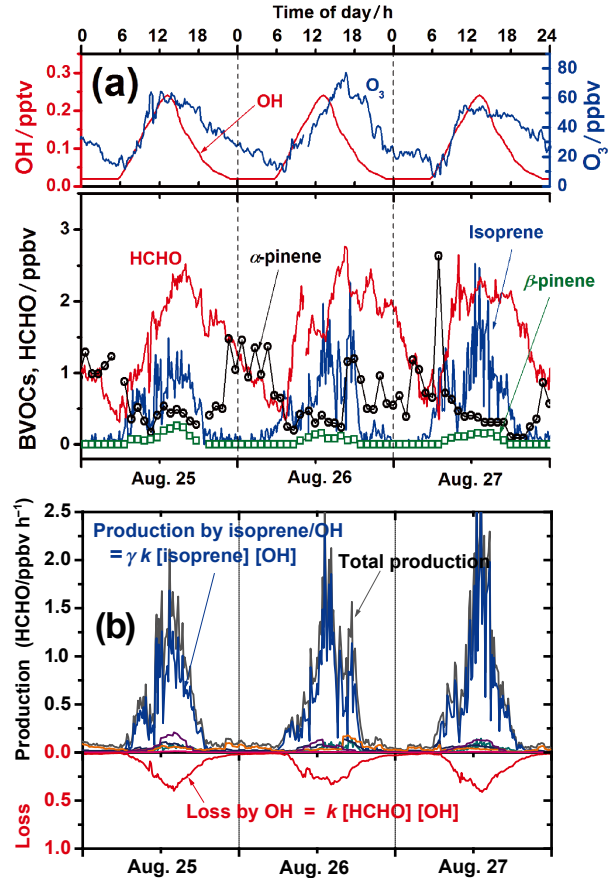


Fig. 12 Time variation of HCHO, BVOCs and oxidants (a) and generations and loss of HCHO (b) in forest air in the summer

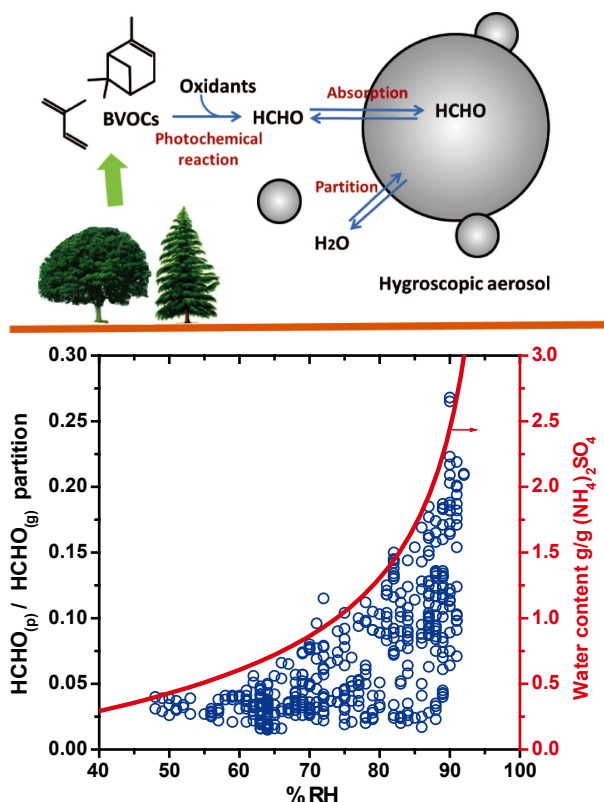
### 3.6 森林大気中ホルムアルデヒドの分析と解析

前項で述べたとおり、HCHO は大気中で二次生成する。先の street canyon でも自動車排ガス中の volatile organic compounds (VOCs) が反応して生成するが、森林のような自然環境でもイソプレンやテルペン類といった植物起源の揮発性有機化合物 (biogenic VOCs: BVOCs) が盛んに排出され<sup>50)</sup>、オキシダントとの反応により HCHO が生成する。本研究では、さまざまな BVOCs と各種オキシダントとの反応における反応速度 (温度の関数) やその際の HCHO の収率<sup>51)52)</sup> を利用し、森林における各化学種の濃度や気温をモニタリングして各反応による HCHO の生成速度  $P_{\text{HCHO}}$  の推移を求めた。

$$P_{\text{HCHO}} = \sum_i \sum_j (\gamma_{ij} k_{ij} [\text{BVOC}]_j [\text{Oxidant}]_i) \quad (5)$$

各 BVOC や oxidant の濃度、並びに反応速度に影響する気温は Fig. 12a のように得られた。本データと式 (5) によって得られた HCHO 生成速度の推移の結果を Fig. 12b に示す。このように森林大気での HCHO 総発生量は、日中に高くなり、夜間の発生量は微量である。これは、イソ





**Fig. 13** HCHO partition vs. humidity  
The curve is for the liquid water content to the mass of ammonium sulfate aerosol.

プレノと OH ラジカルの反応がほぼ支配的であり、双方とも日中のみに発生するからである。イソプレノは光合成の副産物であり、OH ラジカルも大気的光化学反応によるものである。なお、HCHO の化学的消失の最大要素は OH ラジカルによる消失だが、この HCHO 消失も日中盛んである (Fig. 12b 負側のデータ)。ただし、相殺すると日中 HCHO 濃度が増大するのが分かる。実際、森林大気中 HCHO は Fig. 12a 中に示すような推移を示している。

### 3.7 エアロゾルに存在するホルムアルデヒド

HCHO は水への溶解性が  $\text{SO}_2$  の 250 倍 (Table 1 の  $K_H$  参照) と非常に高く、また固体への親和性も大きい。したがって、PM<sub>2.5</sub> のようなエアロゾルに取り込まれていると考えられる。ところが、particulate matter (PM) 中の HCHO を測定した例はこれまで数例しかなく、また各報告では、PM に存在している HCHO 量は極めて低いと結論付けられてきた。しかし、このような結果は PM の捕集法に問題があったためと考えられる。フィルターに PM を捕集した場合、湿性エアロゾルの主成分である水分は通気する空気によって蒸散し、その際水に取り込まれていた揮発性成分、例えば HCHO やニトロフェノール類<sup>53)</sup> もともに揮散すると考えられる。そこで、まず気体の HCHO を平

行平板型湿式デニューダー (parallel plate wet denuder: PPWD)<sup>54)</sup> で取り除き、その下流で PM 中の水溶性成分を粒子捕集器 (particle collector: PC)<sup>55)</sup> で抽出する手法をとった。著者の研究室では、米国の機械工学を専門とする Berg とともに、アニュラー型や平行平板型のチャンネルに空気試料を導入し、そのチャンネルの壁面が捕集面となっている場合の捕捉率をシミュレーションする表計算ソフトを開発している<sup>56)~58)</sup>。この表計算を用いて、HCHO ガスと空気力学的粒径 2.5  $\mu\text{m}$  の粒子について、用いた PPWD の捕捉率を求めると、それぞれ 100.00 % と 0.043 % であった。すなわち、気体の HCHO は完全に PPWD で捕集され、PM に取り込まれた HCHO はほぼ完全に PPWD を素通りして PC に導入される。PPWD と PC で捕集した HCHO を交互に検出系へ導入することによって、気体・PM 中の HCHO をそれぞれ定量する。3 度にわたる森林大気の測定では、全 HCHO の内 5~20 % が PM に存在していることが判明した<sup>59)</sup>。PM<sub>2.5</sub> で汚染された地域では、この PM への移行はより高くなると考えられる。さらに興味深いことに、気相と PM との分配比を湿度の関数としてプロットとすると Fig. 13 のような関係が得られた。すなわち、HCHO の PM への分配比の最大値は、湿度とともに大きく上昇し、その上端はエアロゾルの成長因子の曲線と一致した。硫酸アンモニウムのような湿性エアロゾルは、湿度の増加にともない水蒸気を吸収して成長する。その成長に合わせて HCHO を保持するキャパシティが増大し、その結果 HCHO の PM への分配が大きくなると考えられる。湿性のエアロゾルは PM<sub>2.5</sub> の代表的な成分であり、粒子の中でも特に PM<sub>2.5</sub> に HCHO が含まれていると示唆された。PM<sub>2.5</sub> 中の HCHO は気体の HCHO とは異なり、肺の深部まで入り込む。国際がん研究機関 (IARC) の発がん性の分類で group 1 に位置付けられている HCHO は、PM<sub>2.5</sub> に存在することにより、さらに高いリスク要因になることが懸念される。

### 4 おわりに

$\mu\text{GAS}$  は、超微細なマイクロシステムではないが、現場で信頼性良く動作し、かつマイクロ化のメリットを十分に得られるフィールド分析装置である。ガスの吸収溶液や反応溶液を扱うが、50 mL のサンプルチューブに設置した溶液で 1 日連続使用でき、モバイル分析や実験ユーティリティのない土地での定点モニタリングに有用である。今後も、要素技術や対象成分の拡充に努めるが、本装置を利用した自然環境や大気環境の調査・研究への応用が期待される。

### 謝 辞

本論文は、先端分析技術賞 (CERI 賞) の内容について

執筆依頼いただいたものであり、関係の方々に深く感謝申し上げます。ここで紹介した研究は、著者の研究室の大平慎一准教授や多くの学生の協力のもとにすすめられ、また、一部は㈱ガステック、積水メディカル㈱、太陽日酸㈱<sup>60)</sup>との共同研究であり、関係の方々並びに助言をいただいたテキサス大学アーリントン校のDasgupta教授に感謝の意を表したい。マイクロファブリケーションやセンサー技術、流体制御など多くのことを学んだ㈱エステック（現在の堀場エステック）での先輩方にも感謝申し上げたい。

ここで紹介した一部の実験は森林総合研究所九州支所の立田山環境計測室で実施させていただいた。さらに、科学研究費補助金基盤研究(B)25288068、基盤研究(C)21550087(日本学術振興会)や産学協同シーズイノベーション事業顕在化ステージ(科学技術振興機構)による研究補助をいただいた。

## 文 献

- 1) P. S. Dittrich, K. Tachikawa, A. Manz : *Anal. Chem.*, **78**, 3887 (2006).
- 2) M. L. Kovarik, P. C. Gach, D. M. Ornoff, Y. Wang, J. Balowski, L. Farrag, N. L. Allbritton : *Anal. Chem.*, **84**, 516 (2012).
- 3) C. T. Culbertson, T. G. Mickleburgh, S. A. Stewart-James, K. A. Sellens, M. Pressnall : *Anal. Chem.*, **86**, 95 (2014).
- 4) S. Ohira, K. Toda : *Anal. Chim. Acta*, **619**, 143 (2008).
- 5) 戸田 敬 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 207 (2004).
- 6) 戸田 敬, 井上博史, 實政 勲 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 727 (1998).
- 7) S. Ohira, K. Toda, S. Ikebe, P. K. Dasgupta : *Anal. Chem.*, **74**, 5890 (2002).
- 8) JIS B 7981, 排ガス中の二酸化硫黄自動計測器 (1984).
- 9) 大平慎一 : 卒業論文, “亜硫酸ガス測定のためのμTASの研究”, (1998).
- 10) 戸田 敬, 北崎 実, 實政 勲 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 989 (1998).
- 11) K. Toda : *Anal. Sci.*, **20**, 19 (2004).
- 12) K. Toda, P. K. Dasgupta, J. Li, G. A. Tarver, G. M. Zarus : *Anal. Chem.*, **73**, 5716 (2001).
- 13) K. Toda, S. Ohira, T. Tanaka, T. Nishimura, P. K. Dasgupta : *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1529 (2004).
- 14) K. Toda, K. Yoshioka, S. Ohira, J. Li, P. K. Dasgupta : *Anal. Chem.*, **75**, 4050 (2003).
- 15) K. Toda, K. Yoshioka, K. Mori, S. Hirata : *Anal. Chim. Acta*, **531**, 41 (2005).
- 16) K. Toda, T. Ohba : *Chem. Lett.*, **34**, 176 (2005).
- 17) K. Toda, T. Ohba, M. Takaki, S. Karthikeyan, S. Hirata, P. K. Dasgupta : *Anal. Chem.*, **77**, 4765 (2005).
- 18) 大平慎一, Md. Abul Kalam Azad, 倉岡里佳, 田中孝佳, 森功太郎, 戸田 敬 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 109 (2006).
- 19) K. Toda, S. Ohira, M. Ikeda : *Anal. Chim. Acta*, **511**, 3 (2004).
- 20) S. Ohira, K. Toda : *Lab Chip*, **5**, 1374 (2005).
- 21) S. Ohira, K. Toda : *Anal. Sci.*, **22**, 61 (2006).
- 22) K. Toda, H. Kuwahara, H. Kajiwara, S. Ohira : *Anal. Chim. Acta*, **841**, 1 (2014).
- 23) M. A. K. Azad, S. Ohira, M. Oda, K. Toda : *Atmos. Environ.*, **39**, 6077 (2005).
- 24) K. Toda, T. Obata, V. A. Obolkin, V. L. Potemkin, K. Hirota, M. Takeuchi, S. Arita, T. V. Khodzher, M. A. Grachev : *Atmos. Environ.*, **44**, 2427 (2010).
- 25) K. Toda, H. Kuwahara, S. Ohira : *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 5622 (2011).
- 26) T. Nagahata, H. Kajiwara, S. Ohira, K. Toda : *Anal. Chem.*, **85**, 4461 (2013).
- 27) M. A. Hashem, T. Jodai, S. Ohira, K. Wakuda, K. Toda : *Anal. Sci.*, **27**, 733 (2011).
- 28) 戸田 敬, 山口 楽, 大平慎一 : 第48回フローインジェクション分析講演会講演要旨集, L3, p. 10 (2009).
- 29) 戸田 敬, 笠松寿規 : 特許第5282204号, 2009.5出願, 2013.6登録.
- 30) K. Toda, Y. Ebisu, K. Hirota, S. Ohira : *Anal. Chim. Acta*, **741**, 38 (2012).
- 31) H. Kojima, N. Nakatsubo, K. Kikuchi, S. Kawahara, Y. Kirino, H. Nagoshi, Y. Hirata, T. Nagano : *Anal. Chem.*, **70**, 2446 (1998).
- 32) K. Toda, T. Koga, J. Kosuge, M. Kashiwagi, H. Oguchi, T. Arimoto : *Anal. Chem.*, **81**, 7031 (2009).
- 33) K. Toda, Y. Hato, S. Ohira, T. Namihira : *Anal. Chim. Acta*, **603**, 60 (2007).
- 34) K. Toda, Y. Hato, K. Mori, S. Ohira, T. Namihira : *Talanta*, **71**, 1652 (2007).
- 35) K. Toda, K. Li, P. K. Dasgupta : *Anal. Chem.*, **78**, 7284 (2006).
- 36) S. Ohira, J. Li, W. A. Lonneman, P. K. Dasgupta, K. Toda : *Anal. Chem.*, **79**, 2641 (2007).
- 37) N. Teshima, J. Li, K. Toda, P. K. Dasgupta : *Anal. Chim. Acta*, **535**, 189 (2005).
- 38) S. K. Pandey, K.-H. Kim : *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3020 (2009).
- 39) M. R. Ras, F. Borrull, R. M. Marcé : *Trends Anal. Chem.*, **28**, 347 (2009).
- 40) M. A. K. Azad, S. Ohira, K. Toda : *Anal. Chem.*, **78**, 6252 (2006).
- 41) K. Toda, P. K. Dasgupta : *Chem. Eng. Commun.*, **195**, 82 (2008).
- 42) M. J. Hansen, K. Toda, T. Obata, A. P. Adamsen, A. Feilberg : *J. Anal. Methods Chem.*, **2012**, 489239 (2012).
- 43) T. Toyooka, J. Tanabe, H. Jinno : *Biomed. Chromatogr.*, **15**, 240 (2001).
- 44) H. Kawanishi, T. Toyo-oka, K. Ito, M. Maeda, T. Hamada, T. Fukushima, M. Kato, S. Inagaki : *J. Chromatogr. A*, **1132**, 148 (2006).
- 45) S. T. Uchiyama, N. Okiyama, N. Furushima, K. Imai : *Biomed. Chromatogr.*, **15**, 295 (2001).
- 46) S. Ohira, M. Heima, T. Yamasaki, T. Tanaka, T. Koga, K. Toda : *Talanta*, **116**, 527 (2013).
- 47) K. Toda, K. Yoshioka, K. Mori, S. Hirata : *Anal. Chim. Acta*, **531**, 41 (2005).
- 48) K. Toda, W. Tokunaga, Y. Gushiken, K. Hirota, T. Nose, D. Suda, J. Nagai, S. Ohira : *J. Environ. Monit.*, **14**, 1462 (2012).
- 49) 戸田 敬 : ぶんせき, **2012**, 685.
- 50) 戸田 敬, 廣田和敏, 徳永 航, 須田大作, 具志堅洋介, 大平慎一 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **60**, 489 (2011).
- 51) W. Choi, I. C. Faloona, N. C. Bouvier-Brown, M. McKay, A. H. Goldstein, J. Mao, W. H. Brune, B. W. LaFranchi, R. C. Cohen, G. M. Wolfe, J. A.

- Thornton, D. M. Sonnenfroh, D. B. Millet : *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 8761 (2010).
- 52) A. L. Sumner, P. B. Shepson, T. L. Couch, T. Thornberry, M. A. Carroll, S. Sillman, M. Pippin, S. Bertman, D. Tan, I. Faloon, W. Brune, V. Young, O. Cooper, J. Moody, W. Stockwell : *J. Geophys. Res.*, **106**, 24387 (2001).
- 53) 長井 淳, 中村行秀, 大平慎一, 戸田 敬 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **62**, 775 (2013).
- 54) B. C. Boring, R. Al-Horr, Z. Genfa, P. K. Dasgupta : *Anal. Chem.*, **74**, 1256 (2002).
- 55) R. Al-Horr, G. Samanta, P. K. Dasgupta : *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5711 (2003).
- 56) J. M. Berg, D. L. James, C. F. Berg, K. Toda, P. K. Dasgupta : *Anal. Chim. Acta*, **664**, 56 (2010).
- 57) K. Toda, T. Koga, T. Tanaka, S. Ohira, J. M. Berg, P. K. Dasgupta : *Talanta*, **82**, 1870 (2010).
- 58) 田中利宜, 古賀智子, 筑紫寛明, 大平慎一, 長谷川麻子, 戸田 敬 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **60**, 641 (2011).
- 59) K. Toda, S. Yunoki, A. Yanaga, S. Ohira, P. K. Dasgupta : *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 6636 (2014).
- 60) 戸田 敬, 大平慎一, 三木雄輔, 廣瀬泰夫 : 特許出願, 特願 2014-123730 (2014).

---

## Development of Micro Gas Analysis System and Its Applications to Environmental Analysis

Kei TODA<sup>1</sup>

E-mail : todakei@sci.kumamoto-u.ac.jp

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555

(Received July 2, 2014; Accepted July 31, 2014)

Micro gas analysis system ( $\mu$ GAS) was developed to monitor atmospheric chemical compounds and gases anthropogenically emitted from industries. While there is still no simple and highly sensitive instrument for most of the water-soluble gases, in these works portable and continuous monitoring systems were developed for these gases. A key device was a microchannel scrubber, which has a 20000-times higher collection/preconcentration efficiency compared to a conventional impinger. This allows us to achieve both high sensitivity and high time resolution. Other important techniques were also developed, such as novel liquid handling, miniature reactors, miniature detectors, and gas generator for on-site calibration. The  $\mu$ GAS enables us to measure  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{NH}_3$  and so on at ppbv levels. Urban environment, forest air, volcanic gases, and gases emitted from soils were analyzed using  $\mu$ GAS, and interesting data were presented, such as localized polluted gases. Also,  $\mu$ GAS was useful for investigations of atmospheric chemistries. The most difficult analytical target among the above-mentioned gases was nitric oxide,  $\text{NO}$ , because  $\text{NO}$  is not water soluble, but monitoring of  $\text{NO}$  in breath air was successful with  $\mu$ GAS. A spreadsheet was developed to simulate the collection efficiency, and was utilized to design channel scrubbers. Thus, the developed channel device was applied to separate gaseous and particulate  $\text{HCHO}$ , and  $\text{HCHO}$  was found in particulate matter. The partitioning of  $\text{HCHO}$  between the gas phase and particulate matter was first investigated.

**Keywords:** micro gas analysis system ( $\mu$ GAS); on-site analysis; flow control; micro detector; breath; odor analysis; air pollution monitorin.