

環境測定のための気体濃度簡易測定法に関する研究

学位論文内容の要旨

近年の環境問題や作業環境の安全面などガス管理は重要な要素となっている。その中で、温室効果ガスや有害化学物質などによる地球環境問題が深刻化している現状から、現場環境下において、簡便で迅速かつ高感度に特定のガス濃度を測定する手法の要求が高まっている。

ここで、多種多様なガスが存在する中で近年注目されているガスとして、揮発性有機化合物（VOC）がある。その中で、特にトリクロロエチレン（TCE）やトルエンの環境汚染や人体に対する社会問題が重要視されている。

次に、環境問題では温室効果ガスとして、またエネルギー源としての重要性の両面で注目されているメタンガスも重要視されている。

そこで、本研究では、「よりシンプルかつ実用的な気相ガス測定法を開発すること」を目的として、揮発性有機化合物の測定においては、水晶振動子を利用したガス測定（QCM）を、メタンガス測定においては、光波長 1330nm 帯の半導体レーザを利用した光波長掃引方式による直接分光法を開発した。

水晶振動子を利用したガス測定法の動作原理として、水晶振動子電極表面にガスなどの物質が付着すると重量変化が生じ、それに比例して発振周波数も変化することから、この周波数変化からガス濃度変化に変換する原理を利用して測定するものである。

はじめに、これら VOC を検知するために、人工脂質膜を利用して検出する手法を考案し、その基本検知特性を明らかにした。この中で、水晶振動子の電極表面に人工脂質を塗布した検知膜を作成し、QCM による連続測定が可能であることを明らかにした。これは、一般的に広く利用されているガス検知管による測定法と比較して、QCM は検出感度や測定分解能、ダイナミックレンジについて良好であることを見いだした。検知感度は、基本発振周波数や人工脂質膜の被覆量、温度に対して依存性が高いことを明らかにした。また、応答速度は、温度や測定流量に対して依存性が高いことを明らかにした。

この特性から、基本発振周波数を高くし、検知膜量を増加させ、測定温度が低いほど高感度に検出可能であることを明らかにした。この特性を利用して、1.2Hz/ppm の TCE 検出感度が得られた。

次に、この人工脂質膜を利用した水晶振動子による地下水・土壌中の TCE の簡易測定法として、試料瓶の振とうによるヘッドスペースガスを利用した測定手法を考案した。この方法は、現場環境下において容易に地下水等に溶存している TCE 等を気化させて測定することが可能であり、TCE ガス濃度と測定周波数変化値との間で比例関係が成り立つ場合、溶存している TCE 濃度に変換して求めることが可能である。検知膜量として 20000ng 程度以上で、人工脂質膜としては高湿度状態でも TCE に対して良好な検知膜を用い、基本発振周波数 30MHz 程度の素子を検知素子として利用した場合、0.02mg/l 程度の環境基準レベルの低濃度測定が可能であることを明らかにした。さらに、水中の TCE を気化させるために、ポンプを利用したバブリング法によって、測定の自動化が可能であることを明らかにした。この測定手法は、測定工程において気相中と同様な取り扱いが可能であるため、例えば分析装置などで用いられているオンラインで水中の TCE を気相に迅速に分離する手法と結合することによって、連続的なガス濃度変化に対する測定も可能であることを見いだした。

さらに、約 37ppb（25℃の場合）である環境基準レベルの低濃度を実用に測定する手法として、酸化薬剤と水晶振動子を組み合わせた測定法を考案した。この手法は、酸化鉛と硫酸がシリカゲルに担持さ

れた酸化薬剤を、TCE と反応させることによって HCl を生成し、生成された HCl と水晶振動子の電極材料としての銅を直接化学反応させることによって重量変化として検知し、水晶振動子の発振周波数変化に変換して測定するものである。この手法は、市販されているガス検知管よりも約 10 倍高感度に検出が可能であり、従来の一般的なガス検知管では検知できなかった大気環境基準値である $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ (約 37ppb) 程度のガス濃度を十分測定可能とした点が大きな特長である。また、酸化薬剤と水晶振動子を組み合わせた簡便な測定構成で、容易な測定手法として認知されているガス検知管と同等レベルの取り扱いでありながら、大気環境基準レベルの低濃度を測定可能としている。この手法によって、簡易測定法としては従来大気環境基準レベルを測定できなかったガス検知管に代わって、現場環境で実用的に使用できる測定法であることを明らかにした。

同様に、シックハウス問題として注目されているトルエン等の芳香族化合物の簡易測定法として、酸化薬剤と水晶振動子を組み合わせた測定法を考案した。ここでは、五酸化ヨウ素と硫酸がシリカゲルに担持された酸化薬剤を利用し、トルエンガスとこの酸化薬剤を反応させてヨウ素を発生させ、発生したヨウ素が水晶振動子の電極材料としての銀を直接化学反応させることによって重量変化として検知し、水晶振動子の発振周波数変化値に変換して測定するものである。この手法は、市販されているガス検知管よりも約 20 倍高感度に検出が可能であり、シックハウスに関する室内濃度指針値 ($0.26\text{mg}/\text{m}^3$ 、約 70ppb) 程度のガス濃度を十分測定可能とした点が大きな特長である。また、酸化薬剤と水晶振動子を組み合わせた簡便な測定構成で、容易な測定手法として認知されているガス検知管と同等レベルの取り扱いでありながら、シックハウスに関する室内濃度指針値レベルの低濃度を測定可能としている。さらに、現場における実証試験を行い、公定法と本測定法の相関関係が良好である結果が得られたことから、本測定法の実用性を明らかにした。

メタンガス測定については、光波長 1330nm 帯の赤外線吸収スペクトルを利用した光波長掃引法によるガス濃度測定法を開発した。この基本原理は、メタンガスが特定の赤外線の光を吸収し、この吸収スペクトルの強弱からガス濃度に変換して測定するものである。従来から、人工衛星等による測定でこの基本原理は利用されているが、本測定法は、従来のガスレーザや光源を利用した測定系と比較して、小型で簡便な構成で実用的な測定を可能としている点が特長である。本手法では、新たな測定原理として半導体レーザを光波長掃引することによって、メタンガスの光吸収スペクトル領域の吸光度変化を測定する。また、この手法は従来の半導体レーザを利用した測定構成と比較して、光源、ガスセル、受光器を基本構成としていることから、簡便な構成である。光吸収スペクトル帯についても、通信用として一般的に使用されている 1330nm 帯の光波長を利用していることから、半導体レーザ (光源) や受光器など、すべての光学部品は量産品を使用可能であるため、低コスト化が可能である。

この測定法の検知特性として、1330nm 帯の吸収スペクトルを利用したガス測定が可能であることを明らかにした。ここで、測定ガスセル長と吸光度変化の関係から検量線を求め、ガスセル長が長くなるほど高感度に測定可能であることを明らかにした。なお、実用的な測定器の大きさを考慮し、繰り返し反射を利用してガスセル長を小型化することを見いだした。

測定光波長帯での干渉ガスとして、水 (湿度) の影響を検討し、その影響度を求めるために水に対する吸光度変化の関係について明らかにした。水の影響を除去する簡易的な手法として、除湿効果が高いシリカゲルと塩化カルシウムを利用することによって、簡便性を保ちながら有効に外乱影響を除去可能であることを明らかにした。

これらの結果を踏まえて、実際の都市ガスの測定を行い、その中に含まれているメタンガス濃度だけを選択的に測定可能なことを明らかにした。これは、従来から利用されている他の簡易測定法 (センサ)、特に電気化学を利用した多くのセンサが都市ガス中のメタンガス濃度だけを選択的に測定することが困難であることから、本測定法の有効性を明らかにした。

本研究において明らかになった水晶振動子を利用した揮発性有機化合物の簡易測定法、光波長掃引法を利用したメタンガス濃度の簡易測定法は、従来の簡易測定法では困難であった低濃度領域の測定や選択的なガス濃度測定を可能にしたことによって、その実用性や有効性を示すものとして意義がある。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 場 良 次

副 査 教 授 馬 場 直 志

副 査 教 授 金 子 勝 比 古

学 位 論 文 題 名

環境測定のための気体濃度簡易測定法に関する研究

近年環境問題や作業環境の安全面等で、ガス管理が重要な要素となっているが、温室効果ガスや有害化学物質等による地球環境問題が深刻化している現状から、中でも現場環境下で、特定ガスの濃度を簡便迅速かつ高感度で測定する方法への要求が高まっている。特に環境汚染源としてのトリクロロエチレン（TCE）やトルエン等の揮発性有機化合物、温室効果ガスやエネルギー源としてのメタンガス等の濃度測定法が重要視されている。

本論文は、これらの気体を対象に簡易かつ実用的な気体濃度測定法を開発することを目的として、著者が研究した幾つかの新しい方法について述べたもので、7章からなっている。

第1章は序論で、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、水晶振動子を利用した揮発性有機化合物の簡便な新測定法について述べている。すなわち、水晶振動子電極にガスなどの物質が付着して重量変化が生じると、発振周波数が変化することから、ガス濃度を測定する。著者は、電極表面に作成した人工脂質膜を利用してガスを選択的に連続検出する手法を考案し、その基本検知特性を明らかにしている。この方法によれば、一般的に利用されるガス検知管と比較して、検出感度や測定分解能、ダイナミックレンジが良好であることを実証している。

第3章では、前章の方法を液相中の測定対象に適用可能となるよう拡張する方法について述べている。すなわち地下水や土壌中のTCEの簡易測定法として、人工脂質膜に高耐湿性のものを用い、かつ試料瓶の振とうによるヘッドスペースガスに対して本方法を適用することにより、環境基準レベルの低濃度のTCE等が、現場環境下において容易に測定できることを明らかにしている。さらに、バブリング法で溶存ガスを気化することにより、連続自動測定も可能なことも確かめている。

第4章および第5章では、環境基準レベルの低濃度ガスを測定する実用的方法として、酸化薬剤と水晶振動子を組み合わせた新しい測定法について述べている。すなわち第4章では、シリカゲルに担持させた酸化薬剤（酸化鉛と硫酸）とTCEを反応させて塩化水素を生成し、それとの化学反応による振動子銅電極の重量変化を用いて、TCE濃度を測定する方法について述べている。この方法は、従来の一般的なガス検知管法と同様な実用的簡易方法ながら、

後者よりもほぼ10倍高感度で、それでは検知できなかった大気環境基準値レベルの低濃度TCEが測定可能なことを明らかにしている。

第5章では、シックハウス問題に関連して注目されているトルエン等の芳香族化合物の簡易測定法として、酸化ヨウ素と硫酸を酸化薬剤に、銀を電極材料にすることにより、トルエン等の芳香族化合物の濃度を測定することに成功している。この方法は、従来のガス検知管法と同様な実用的簡易方法ながら、後者よりもほぼ20倍高感度で、それでは検知できなかったシックハウスに関する室内濃度指針値レベルの低濃度トルエンが測定可能なことを明らかにしている。

第6章では、新たに開発した光波長掃引法によるメタンガス濃度簡易測定法について述べている。すなわち、メタンガスが特定波長の赤外光を吸収することを利用して、試料の吸収スペクトルからメタンガス濃度を測定する。この原理は従来から知られたものではあるが、本測定法では量産品で安価な市販半導体レーザを用い、その波長を掃引することにより、小型で簡便な構成で実用的な測定を可能としている点が特長である。本測定法の検知特性および干渉ガスの影響等を解明し、その結果を踏まえて実現した試作測定器により実際に都市ガスの測定を行い、本方法は、従来法では困難であったメタンガス濃度の選択的測定が可能なことも明らかにしている。

第7章は本論文の総括で、各章においてそれぞれ得られた結論および今後の課題等について述べている。

これを要するに本論文は、従来法と同等以上の性能を有しながら、簡易かつ実用的なガス濃度検出器の開発を目指して著者が行った、幾つかの新しいガス濃度測定法と得られた新発見について述べたもので、環境計測および計測工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。