

極低濃度有害ガス測定法の開発とその製品化

Development of trace toxic gas detection method and its Commercial production

中野信夫

Nobuo NAKANO

理研計器株式会社

〒174-8744 東京都板橋区小豆沢 2-7-6

TEL 03-3966-1117

E-mail n-nakano@rikenkeiki.co.jp

この度は平成 24 年度の日本分析化学会技術功績賞を受賞した内容について発表させて頂くことになり光栄であります。このような発表の場を頂きました TMS 研究会ならびに持田先生に感謝いたします。

1. はじめに

有害ガスの安全管理, 公害防止などの目的に高感度で選択性に優れ, さらに安価なモニタリング機器の開発が必要である。近年の環境モニタリング機器開発の傾向は高感度, 高選択性に加え, 乾式化, 自動化, 簡易化である。発色試薬を含浸させたテープにガスを通気し, 通気前後のテープの反射光を光電光度法で検出する方法(テープ光電光度法)はこれらの要求を満たす有力な方法である。本稿では, 多くの有害ガスを対象ガスとして取り上げ, 対象ガスとの種々の化学反応により発色する試薬をテープに展開させて各種テープを作製後, これらの発色試薬の安定性, 対象ガスに対する応答, 選択性等について検討した結果について説明する。

さらにはこのテープ光電光度法を用いた各種製品、代表的なものとして(1) 多くの工場、特に ppb オーダーの管理濃度を求められる有害ガスを取り扱う半導体工場に広く設置されている自動測定器「FP-260 シリーズ」、(2) シックハウスの原因物質であるホルムアルデヒドを簡易で精度良く測定できるハンディ型ホルムアルデヒド測定器 FP-30 の開発機器、(3) テロ災害現場および周辺の方々の作業安全性の確保、周辺環境の汚染状況の迅速な検知を目的として開発したハンディ型テロガス検知器 FP-100 については発表の場で詳細に説明する。

2. テープ光電光度法

2.1 概要

テープ光電光度法は試料ガスと試薬との発色反応を利用する測定法で, 適当な試薬を浸み込ませて作製した多孔性のテープに試料ガスを通気させて, 試薬と試料ガスとを反応させ, その際生

ずるテープ上の着色スポットの濃度を光電光度法により測定する方法である。テープ光電光度法の特徴は、その基礎とする呈色反応は吸収液を用いた可視吸光光度法と原理的には同一であるが、吸収液を用いた連続吸光光度法と比べ、装置が小型でかつ容易な操作で試料中の分析対象物質の捕集・濃縮ができる。またこの方法は、テープ上の測定箇所が測定毎に更新されるので、前の測定の影響が現れない特長がある。よって、本法は作業環境や自然環境に存在する微量有害ガスの測定に有用であることが分る。特に、適当な発色試薬を選ぶことにより、選択性に優れたガス検出が可能となる。

2.2 原理

テープ光電光度法では、テープにガスを通気してテープ上に発色したスポット部に光を当て、ガス導入前後での反射光強度の変化(反射吸光度)を求めれば、ガス濃度をかなり精度よく定量することができる。試料ガスをテープに導入すると、発色に伴い反射光の強度が減少するので、次式で示される反射吸光度を試料ガスの濃度に対する応答値とする。

$$\text{応答値}(\%) = (V_0 - V_1) / V_0 \times 100$$

V_0 ; ガス導入前の電圧, V_1 ; ガス導入後の電圧

このとき、予め既知の濃度のガスにより反射光の強度の減少を測定し検量線を求めておけば、対象とするガスの応答値から濃度を決定することができる。

2.3 構造

テープ光電光度装置の検出部の概略を図1に示す。テープにガスを導入する方法には、テープにガスを通気させる方法と、テープ表面に吹き付ける方法がある。

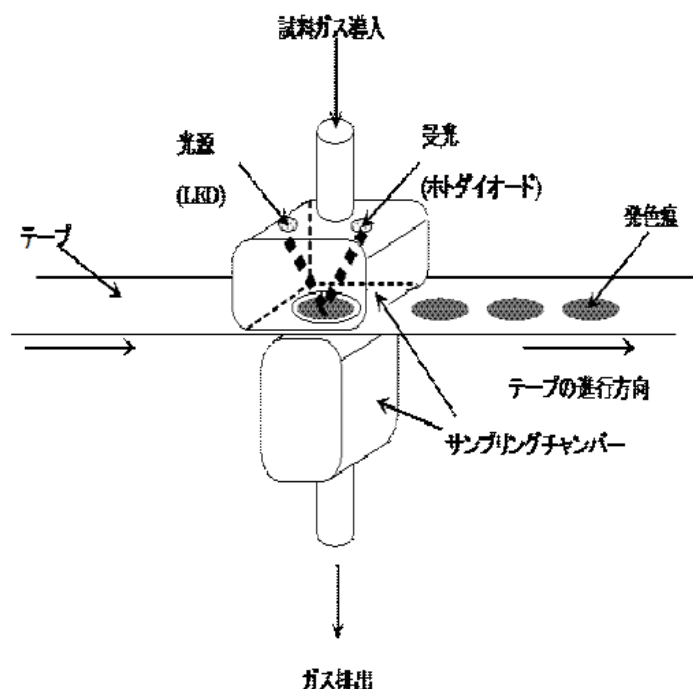


図1 検出部の概略

2.4 テープ作製法

発色試薬を担持するテープはセルロースからなり、孔径 $4\mu\text{m}$ 、幅 20mm 、厚さ 0.18mm のシートに整形されたものと、セルローステープに吸着剤としてシリカゲルの微粒子を $20\sim 30\text{wt}\%$ 混和したもの（孔径 $0.7\mu\text{m}$ ；幅 20mm ；厚さ 0.27mm のシート）が用いられる。このテープに発色剤及び保湿剤を担持させる手法としては、メタノールなどの揮発性を有する有機溶剤に、発色剤及びグリセリン等の保湿剤を溶解させた液にテープを浸漬させた後、液から引き上げ十分乾燥させる。このようにして作製したテープを測定装置のリール部に装着する。

2.5 各種有害ガス定量テープの開発

数多くの有害ガスを対象ガスとして取り上げ、対象ガスとの反応により金属塩が還元されて発色する試薬、発色化合物を生成する試薬、さらには対象ガスとの反応により pH が変化して発色または変色する pH 指示薬等をテープに展開させて各種テープを作製後、これらの発色試薬の安定性、対象ガスに対する応答性、選択性等について研究した。

表 1 各種定量テープ

テープの区分	発色剤(主成分)	対象ガス	測定範囲	ガス導入時間
金属塩の還元反応を利用した定量テープ	p - トルエンスルホン酸銀	PH_3	$0.02\sim 0.6\text{ppm}$	20s
		AsH_3	$0.01\sim 0.6\text{ppm}$	20s
		SiH_4	$1\sim 15\text{ppm}$	40s
	亜硫酸パラジウム	CO	$3\sim 50\text{ppm}$	60s
発色化合物の生成を利用した定量テープ	過塩素酸銀	H_2S	$2\sim 50\text{ppm}$	5m
	p - ブトキシアニリン	Cl_2	$0.05\sim 1.5\text{ppm}$	40s
	ザルツマン試薬	NO_2	$0.01\sim 0.5\text{ppm}$	10m
	ヨウ化カリウム	O_3	$0.005\sim 0.3\text{ppm}$	60s
	酢酸銅、 4,4' - ビス(ジメチルアミノ) ジフェニルメタン	HCN	$0.2\sim 15\text{ppm}$	60s
	4-アミノ-4-フェニル- 3-エン-2-オン	HCHO	$0.005\sim 0.4\text{ppm}$	30m
	4 - p - ニトロベンジルピリジン	COCl_2	$0.006\sim 0.2\text{ppm}$	60s
pH 指示薬との反応を利用した定量テープ	ローズベンガル	NH_3	$0.1\sim 1\text{ppm}$	60s
			$0.5\sim 2\mu\text{g}/\text{m}^3$	10h
	メタニールイエロ	HCl	$0.1\sim 2\text{ppm}$	40s

ガスの比色分析法を利用したものにはガス検知管がある。ガス検知管の場合、封入管内の反応試薬は雰囲気の影響を受けない利点があるが、テープの場合は常に雰囲気中で使用されるため試薬の経時安定化が重要課題である。また、用いた原料テープはセルロース繊維からなるため、セルロースと反応して発色したり、繊維を劣化させたりするような試薬を用いることはできない。本研究では、セルロースと反応することなく、雰囲気の影響を受けず、かつ極低濃度の対象ガスと常温で反応する試薬を検討し、これまでに多くの対象ガスを定量できる各種テープを開発した（表 1）。

2.6 自動測定器 FP-260 シリーズの開発

各種有害ガス定量テープを市販のビデオテープのケースに収めたカセットタイプの検知テープを開発した。この検知テープを用いた自動測定器「FP-260 シリーズ」を製品化した。カセットイン方式のためテープの交換が極めて容易である。このテープで連続 1 か月の使用が可能である。

この方法を用いた多種の有害ガスを測定する機器の製品化は国内初であり、微量ガスを連続して測定できるため、多くの工場、特に ppb オーダーの管理濃度を求められる有害ガスを取り扱う半導体工場に広く設置されている。

2.7 ハンディ型ホルムアルデヒド測定器 FP-30 の開発

テープ光電光度法を利用したホルムアルデヒドモニターの事業化を目的として、新規発色試薬をセルロース紙に含浸させた検知タブを開発した後、室内環境中のホルムアルデヒド濃度を直読式で表示し、現場で簡便に計測できる簡易測定器「FP-30」の製品化に成功した。FP-30 の主な特徴として、i) 操作が簡単で、測定値に個人差が出ない、ii) 測定値が数字 (ppm 濃度) で直接示される、iii) 公定法による結果と相関性があることが挙げられる。

平成 15 年 4 月の「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」（建築物衛生法）の改定によるホルムアルデヒド測定の義務付けに際し、厚生労働省は、「大臣が指定する測定器」として FP-30 を認可した。また、文部科学省も、学校保険法に基づく「学校環境衛生の基準」により、ホルムアルデヒドを測定するスクリーニング機器として同機種を指定した。

現在、FP-30 の販売台数は 5000 台を越え、ビル管理メーカー、ハウスメーカー、工務店、リフォームメーカー、建材メーカー、官公庁や学校の関係者等の間で幅広く使われており、国内シェアのトップを占めている。また、米国、中国、韓国などの国外においても、その利用を着実に伸ばしている。

2.8 ハンディ型テロガス測定器 FP-100 の開発

近年、世界各国において化学兵器・有毒化学ガスを利用したテロ発生の脅威が高まってきており、また、日本国内においても、過去にサリン事件などの発生事例もあることから、有害な化学物質を高感度にいち早く検知したいというニーズが高まってきた。そのニーズに対応すべく科学警察研究所との共同開発を行い、その後、文部科学省の科学技術振興調整費に係る産学官共同研

究において、独自のテープ光電光度法の原理を用いて、現場で簡易に測定でき、高感度・迅速に検知可能なことをコンセプトに製品開発の取組みを行なってきた。テロ災害現場および周辺の方々の作業安全性の確保、周辺環境の汚染状況の迅速な検知を目的として開発した製品「テロガス検知器 FP-100」は、簡易測定用の小型・軽量で持ち運びが可能なハンディタイプ検知器であり、1台で3種類のガス性化学剤（びらん剤・血液剤・窒息剤）を同時に1分以内に検知・定量することができる、世界初の装置である。本製品は、今後のテロ災害発生時において、いち早く検知することで、被害を最小限に押さえ、より安心・安全な社会の実現に貢献するものである。

3. おわりに

私は理研計器株式会社に入社後、ガスセンシングの研究に携わってきた。研究開発のなかでも、特にテープ光電光度法に用いる各種有害ガスを定量できるテープ（試験紙）の開発に長年係わり、テープ光電光度法技術およびその測定器に関する、検出感度、信頼性、操作性において技術的水準の向上と学術的裏付けに携わってきた。この方法を用いた多種の有害ガスを測定する機器の製品化は国内初であり、微量ガスを連続して測定できるため、多くの工場、特に ppb オーダーの管理濃度を求められる有害ガスを取り扱う半導体工場に広く設置されている。また、近年、この測定原理を用いてシックハウスの原因物質であるホルムアルデヒドを簡易で精度良く測定できる機器を開発した。これらの機器が人々の安全・安心のために使用されており、社会的に貢献できたと自負している。

参考論文

- 1) 試験紙光電光度法によるホルフィン及びアルシンの定量試験紙の耐光性の改善
中野信夫, 小林良夫, 長島珍男: 分析化学, **41**, 659-661 (1992)
- 2) Development of a monitoring tape for hydrogen chloride gas using Metanil Yellow
N. Nakano, A. Yamamoto, Y. Kobayashi, K. Nagashima: *Analyst*, **118**, 1539-1542 (1993)
- 3) Development of a monitoring tape for ammonia gas in air by fluorescence detection
N. Nakano, K. Sugata, K. Nagashima: *Anal. Chim. Acta*, **302**, 201-205 (1995)
- 4) Development of a monitoring tape for nitrogen dioxide in air
N. Nakano, K. Nagashima: *Anal. Chim. Acta*, **321**, 41-45 (1996)
- 5) テープ光電光度法を用いた大気中のホルムアルデヒド自動測定
中野信夫, 山本明弘, 川辺哲也, 長島珍男: 日本化学会誌, **1998**, 506-510 (1998)
- 6) An automatic measurement of hydrogen cyanide in air by a monitoring tape method
N. Nakano, A. Yamamoto, Y. Kobayashi, K. Nagashima: *Anal. Chim. Acta*, **398**, 305-310 (1999)
- 7) テープ光電光度法に用いる有害ガス定量テープの開発

中野信夫, 長島珍男 : ぶんせき, **2001**, 7-14

- 8) Portable sick house syndrome gas monitoring system based on novel colorimetric reagents for the highly selective detection of formaldehyde
Y. Suzuki, N. Nakano, K. Suzuki : *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5695-5700 (2003)
- 9) 作業環境中のホルムアルデヒド簡易測定器の開発
寺内靖裕, 川辺哲也, 中野信夫, 鈴木祥夫, 鈴木孝治 : 分析化学, **54**, 65-70 (2005)