災害・事故時の環境測定に関連する技術紹介

香川 明文, 井ノ上 哲志, 大塚 岳

株式会社 堀場製作所 (〒520-0102 滋賀県大津市苗鹿1-15-1)

[2019年1月8日受付, 2019年1月8日受理]

Introduction of the Key Measurement Technology for Disasters and Accidents

Akifumi KAGAWA, Satoshi INOUE and Gaku OTSUKA

HORIBA, Ltd.

(1-15-1 Noka, Otsu, Shiga 520-0102)

[Received January 8, 2019; Accepted January 8, 2019]

Key words: screening on site, portable analyzer, time of flight mass spectrometry

1. はじめに

災害・事故発生時には、健康リスク要因の高い物質が周辺に拡散する可能性があり、それらの物質をオンサイトで迅速に把握することが望まれる。得られた情報は、災害発生場所の近隣住民に対して注意喚起、避難勧告などのために、適切かつタイムリーに活用されることが求められる。ここでは定常時及び非定常時での大気測定に関連すると考えられるシーズ技術について紹介する。

2. 背景

環境省の「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」¹⁾には、一般的な環境大気中の揮発性有機化合物（以下 VOCs）濃度を把握する目的において、既に実績ある測定方法の中から検証試験によりその基本性能が確認できた化学分析法による標準的方法として、容器採取あるいは固体吸着による GC-MS 法（後述）が提示されている。

特に低濃度 VOCs 分析においては、前処理や分離分析を含む測定方法の技術進歩により GC-MS 法だけでなく GC-MS/MS 法、GC × GC/MS 法なども活用され、高感度検出器の採用も相まって高精度な優れた手法が採用されている。その反面これらの分析手法を用いるには専門知識が必要である。装置は大きくなる傾向があり、大きなスペースが必要な設置型装置として分類され、一般的に容易に持ち運べるような可搬型とは言えない。一方、標準的な分析法以外には、スクリーニング用途として携帯型や可搬型に用いられる様々な測定方法があるが、設置型の標準分析手法に比べるとその測定精度が劣る傾向にあることは否めない。

健康リスク要因の高い物質がますます多様化している中、特に災害・事故発生時における非定常時には、懸念される測定対象物質の濃度を迅速に把握することが求められる。しかし前述の GC-MS 法などを利用した化学分析法では、特に現場でタイムリーに対応することは容易でない。このことから災害・事故発生初期には主にスク

リーニング目的として、専門的な知識がなくても手軽に計測可能で高感度な多成分ガス分析計が求められる。これらのニーズに対応した、主に有害大気汚染物質中の VOCs を測定するための可搬型装置に適用可能な技術及び現場で簡単に直接測定できる可搬型装置や簡易型測定法の一例を紹介する。

3. 分析方法と装置構成

3. 1 GC-MS 法

GC-MS 法（Gas Chromatography-Mass Spectrometry）は、気化しやすい成分の同定・定量に用いられる分析手法であり、カラムで分離させた成分を質量分析計（MS）でイオン化して分析する方法である。

試料ガスとキャリアガス（不活性ガス）は、充填剤からなるパックドカラムや内壁がコーティングされたキャピラリーカラムに一定流量で送られ、固定相に対する気体の吸着性あるいは溶解性の差異等から試料ガス中の成分が分離される。分離された成分は、カラム出口に接続された質量分析計（MS）を通過する過程でガスクロマトグラムと呼ばれるピークとして出力される。その情報から成分の定性及び定量を行う分析法である。

装置は、①成分分離を行うカラムユニット、②MS 分析部、③カラムユニットや分析器などの温度制御部、④キャリアガスやサンプル流量を調整する流量制御部などに分けられ、一般的に周辺機器として⑤ PC を含むデータ処理部、⑥前処理や試料導入部が必要である。

【特長】

- (1) 豊富なライブラリにより、多成分を同時に計測することが可能である。
- (2) 揮発性の高い成分、ガス状または気化する成分分析に有効である。
- (3) 一般的に微量な有機成分の定性・定量が可能である。

3. 2 TOFMS 法

飛行時間型質量分析法（Time of Flight Mass Spectrometry）は、対象とする試料をイオン化した後、一定エネルギーを与え加速・飛行させた際にそれぞれのイオンの質量の違いから生ずる飛行速度の違いを利用して成分種を特定する分析方法である。一定エネルギーで加速されたイオンの飛行速度は質量の平方根に反比例するため、イオン源から検出器に到達する時間はイオンの質量の平方根に比例し、この飛行時間を検出することによって質量スペクトルを得ることができ、成分の特定が可能である²⁾。

$$\frac{1}{2}mv^2 = E, \quad v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2E}}, \quad t \propto \sqrt{m} \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

装置は①前処理が不要な試料導入部、②試料をイオン化し質量ごとに分離・検出する質量分析部、③検出されたイオンを高速処理する信号処理部、④高電圧を供給する電源部の4ユニットで構成されている。

【特長】

- (1) 多変量解析による濃度演算ソフトを使用し、解析用ライブラリを充実させることで、任意成分の定量が可能となり、ガス分離機能としての前処理が不要である。
- (2) TOFMSは生成したイオンを検出するため、多成分の同時測定が可能である。
- (3) 1走査が数十μ秒と高速であるため、走査数を増やすことにより低濃度域まで検出することも可能である。

3. 3 FTIR 法

フーリエ変換赤外分光法（Fourier Transform Infrared Spectroscopy）は、測定対象試料に赤外線を照射し、得られる物質固有の赤外線吸収（以下IR）スペクトルを利用して成分を定性・定量する分析方法である。

装置は主に①赤外光源部、②検出器、③移動鏡を有する二光束の光学干渉計部、④コンピュータを用いて波長（波数）成分に分離（フーリエ変換）してスペクトルを得るデータ処理部、⑤試料室からなる。

検出器は、一般的に焦電タイプや高感度測定が必要な場合には、液体窒素で冷却して使用する光伝導型半導体タイプが用いられる。連続測定用途などでは、ペルチェ素子を冷却手段にした検出器も使用される³⁾。

【特長】

- (1) 試料導入後、干渉計内の移動鏡を走査することでIRスペクトルが得られることから、前処理なしで迅速な測定が可能である。
- (2) IRスペクトルは物質に固有であるため、データベース化された豊富な標準試料のIRスペクトルと、測定したスペクトルを照合することで未知試料を同定することが可能である。
- (3) 多成分の同時測定が可能である。

3. 4 簡易測定法

VOCsを測定対象とした時、簡易的に測定する方法は、大きく分けて以下の3種類に分類される⁴⁾。

- ①光イオン化検出器（PID）を用いる方法
- ②半導体などのセンサーを用いる方法
- ③検知管を用いる方法

市販されているVOCs簡易測定器の多くは、成分を同定するというよりVOCsを包括的に測定することが可能である。VOCs以外のガス成分に感度を示したり、VOCsの成分によって感度差が見られる場合もあるが、相対的な感度を把握することができる。検出器に半導体ガスセンサーを用いてガスクロマトグラフィーと組み合わせることで、個別のVOCsを高感度に測定できる装置もあり、試料を濃縮するなどの前処理を行うことなく、オンサイト測定を目的としても使用可能である⁵⁾。

【特長】

一般的に小型、軽量、携帯型装置が多く、操作が容易で、保守性に優れている。

4. おわりに

想定される災害・事故発生時の環境測定用として、汎用性が高い装置が求められるのは言うまでもなく、可搬型でかつ想定される対象成分を可能な限り多く同時に低濃度から高濃度まで1台で測定できる装置が望ましい。現場で電源が得られない場合も想定し、装置をバッテリーで駆動できれば、より迅速な対応が可能となる。

今回紹介したTOF-MS法を利用した装置だけでなく、GC-MSの他FTRなどの分析手法を採用した装置も、今日の技術進歩によりコンパクトになり、スクリーニング用可搬型として多成分を測定できるようになってきている。環境測定用として定常時、非定常時ともに役立つ可搬型測定装置が、計測という断面で災害対応力の強化に繋がるだけでなく安全、安心な環境を維持することに貢献できるものと期待している。

文 献

- 1) 環境省：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月改訂）https://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf/rev1103/01_chpt1-1.pdf（2018年11月28日閲覧）
- 2) 平野恭司，米田有利：ポータブル質量分析計 MS-200, HORIBA Technical Reports Readout, **18**, 57-60（1999）
- 3) 西村克美：高性能汎用 FT-IR FT-700シリーズ, HORIBA Technical Reports Readout, **13**, 69-74（1996）
- 4) 環境省：VOC簡易測定技術について（資料2-1）<https://www.env.go.jp/policy/etv/pdf/comm/h20/k01/mat02-1.pdf>（2018年12月12日閲覧）
- 5) 環境省：環境技術実証事業 VOC等簡易測定技術分野 平成26年度実証対象技術の環境保全効果等，8