

ガスクロマトグラフィーによる環境分析のための各種デバイスの開発

(PAI-NET) ○前田 恒昭^{まえだ つねあき}

ガスクロマトグラフィーに接したのは電気化学計器(株)に入社して非メタン炭化水素計とプロセスガスクロマトグラフの担当として配属されてからである。技術を習得するにつれ研究に興味を持ち1984年にラボ用のガスクロマトグラフ(GC)を用いて迅速に自動分析計を構築する為の汎用の気体試料自動濃縮・回収装置(GAS-10型)を開発した。無機ガス成分にも利用でき1か月程度の無人運転を可能とする充填カラム用で、これに続き1986年に多成分を高分解能で分離し高感度な検出が可能なキャピラリーカラム用気体試料自動濃縮・回収装置(GAS-20型、後にGAS-30型)を開発し、この2機種でGCへの大量試料導入と自動分析が威力を発揮する応用例を示した。市販し、分析化学の立場からユーザーの多様な要求に答えて分析手法開発と必要な各種デバイスを揃え、新しく開発した装置の運用に協力して共に環境中の揮発性有機化合物(VOC)等のデータを取り多くの研究に貢献した。GAS-20/30型ではマイクロトラップとその急速熱、液化炭酸によるカラム先端部のクライオフォーカス技術を開発し、試料回収時の成分ピークの広がりを抑え高分解能な分離を維持した自動繰り返し分析を実現した。大気試料の大量試料導入・自動繰り返し分析とパージ&トラップ又はダイナミックヘッドスペース法への適用が可能で、気体、固体、水試料中のVOC測定に対応し利用範囲を拡大した。

大気試料中VOC自動分析では光化学オゾン生成の前駆物質である炭化水素類の時間・季節変動の観測に利用され光化学オゾン生成のメカニズムの解明に寄与するデータを提供した。1998年にJICA供与機材としてメキシコに贈られた炭化水素類自動測定装置は2011年から5年間JICA/JST国際科学共同研究「オゾン、VOCs、PM2.5生成機構の解明と対策シナリオ提言共同研究プロジェクト」でも活用され成果を挙げた。有害大気汚染物質(HAPs)への応用では大気環境基準(1996年公布)が決まる前に環境中の揮発性有機ハロゲン化合物等のデータ収集・調査を行い、告示法として国内で初めて採用されたVOC成分測定を行う容器採取・GC/MS法に必要な機器類の開発、性能評価法の検証と精度管理手法の確立や事前のデータ取捨等を行い測定法マニュアル作成に貢献した。同時に種々の検出器を用いたHAPsのVOC成分自動測定装置を開発し、世界初のキャピラリーカラムGC/MSによる自動分析装置(GCMS-100型)の市販に繋がり1997年採択の革新的環境監視計測先導研究「大気有害化学物質監視用自動連続多成分同時計測センサー技術の開発に関する研究」に採用され成果をあげた。

地球科学分野では船上で海水中の溶存メタン自動分析を行う装置を開発し熱水鉱床探査に利用され、その後海水中の全炭酸や溶存N₂Oの測定などにも利用された。

1990年のパージ&トラップ法による雨水中の有機ハロゲン化合物分析はその後改良を加え1992年の水道法水道水質基準項目改正、1993年告示の環境水質基準項目のVOC測定にキャピラリーカラムを用いるパージ&トラップGC/MS法が採用される時の基礎データを提供すると共に国産のパージ&トラップ装置を市販し、JIS K 0125用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法の制定にも貢献した。

水道水質基準項目や有害大気汚染物質の測定法検討中にユーザーが調製する事が困難な検量線作成用VOC混合標準の重要性に着目して規格化した市販品の整備を進め、製品間の相対評価を実施してトレーサビリティ確保までの間の品質を担保した。

2002年に産総研移籍後、研究テーマとして分析値の信頼性を確保するための有機混合標準液・標準ガス(濃度)に迅速に国際単位系(SI)にトレーサビリティを確保する値付け手法開発に取組み、①SIにトレーサブルな基準物質をGCで分離後酸化して二酸化炭素とし、続いて還元してメタンとして水素炎イオン化検出器で測定してメタンの検量線を作成する。この検量線はSIにトレーサブルなのでこの検量線を用いて値付けするとトレーサビリティが確保できる、②GCの元素選択性検出器を用いてSIにトレーサブルな基準物質で元素の絶対検量線を作成する。この検量線を用いて値付けする事でトレーサビリティを確保する又は異なる分子に含まれる同一元素の相対感度が等しい事を用いて値付けする、という二つの手法である。①については研究を実施した渡邊卓朗君が2015年に日本分析化学会先端技術賞を受賞し、技術移転と装置開発を指導した企業が装置(TE1000)を市販し世界で初めてトレーサビリティを迅速に確保し拡張する新規校正方法を運用可能とした。②については原子発光検出器を用いて無害なピフェニルを内標準物質としてPCB混合溶液に添加し炭素の応答から各PCBに値付けする検討を行ったが、PCBの塩素の結合部位が異なると炭素の応答が変わり中断した。元素選択性検出器で相対感度を調べて検出器と対象成分の組み合わせ、例えば塩素を電気伝導度検出器、窒素・リンを熱イオン化検出器、硫黄・窒素を化学発光検出器等で検討すれば新しい手法として実現可能であると確信している。

その他の研究では拡散長が変化しない拡散管を用いた校正用ガスの発生器や微量水分発生器と測定法開発、1980年代に超臨界流体利用技術開発、2000年代に都立大学と共同で原子発光検出器の研究、GC用新規固定相の研究等を実施し、現在は難揮発性有機化合物の新規捕集法の研究開発に参加している。また、ホルムアルデヒドの新規値付け方法の特許があり実現を待っている。これ等の研究についても紹介する。