作業環境中に存在する揮発性の化学物質測定のための リアルタイム分析装置の開発

朗*3 谷 一 成^{*1}, 萩 原 義*² 高 正 場 史 的 **幸***1 鷹 屋 光 俊*2, 柴 田 延

本研究では,作業環境中に存在する揮発性の化学物質の濃度測定として主流となっているガスクロマトグラフィー/質量分析計(GC/MS)による測定では困難な,リアルタイム測定を可能にするためにイオン移動度分析計(Ion Mobility Spectrometer : IMS)を用いたリアルタイム分析装置を開発した.溶剤や塗料などに幅広く使用されているトルエンを試料として選定し,本装置の性能評価を行った.実験の結果,トルエンの瞬間的な化学物質のばく露許容量である天井値(300 ppm)付近までの範囲(40 ppm ~256 ppm)において非常に正確にトルエン濃度を測定することができた.本装置の応答性についても,およそ50秒間隔で濃度測定を行うことが可能であることがわかった.さらにエタノールを高濃度共存物質とした場合の本装置のトルエン濃度測定における定性性・定量性を検証したところ,十分に濃度測定が可能であることが示された.このことから,共存物質のプロトン親和力がトルエンのプロトン親和力よりも低い場合,共存物質の存在は本装置の定性性および定量性に影響を及ぼさないことが示された.

キーワード:イオン移動度分析装置,リアルタイム測定,天井値,ガス分析,揮発性有機化合物

1 はじめに

工場などの作業環境は多種多様であり、扱われている 化学物質もさまざまである. 労働者は知らず知らずのう ちに化学物質を体内に取り込んでいるが、空気中の化学 物質の人へのばく露量を適切に評価することが十分に行 われていないのが現状である.多くの場合,化学物質の ばく露リスク評価は、労働者の化学物質のばく露総量で 評価されており、作業中のばく露濃度の時間加重平均 (TWA)を求めることによって行われている.しかし,作 業環境中の化学物質濃度は、気温や空気の流れ、短時間 作業による瞬間的な発生などによって時々刻々と変動し ており,場所と時刻によっては数倍程度変動することも あり得る1.2). また特定作業による瞬間的な高濃度ばく露 なども起こり得る³⁾. 化学物質の種類によっては, ばく 露総量ではなく、短時間であってもばく露の最大濃度が 健康影響を及ぼす場合がある.したがって、化学物質の ばく露防止対策を行うためには、化学物質濃度の最大値 および時間変化に関する情報が不可欠である.

作業環境中に存在する揮発性の有機化合物濃度の測定 については、捕集管に空気中の有機化合物を吸着させ、 そののち脱着、ガスクロマトグラフィー/質量分析計 (GC/MS)で定性・定量する公定法が定められている. しかし、公定法による濃度測定では分析にかなりの時間 を要し、現場では空気汚染の実態の把握が不可能なため、

*3高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所ミュオン科学研究 系

連絡先:〒214-8585 神奈川県川崎市多摩区長尾6-21-1 労働安全衛生総合研究所環境計測研究グループ 高谷一成

doi: 10.2486/josh.JOSH-2021-0005-GE

化学物質の濃度に関する短時間かつリアルタイムな情報 が得られないことが問題である.最近ではリアルタイム に化学物質を把握する手段としてPhoton ionization detector (PID)を使用するケースが増えている⁴⁾. PID は,紫外線を化学物質に照射してイオン化させることに より,検出される電流値から物質濃度を見積もる手法で ある.PIDは導入された空気中の全ての化学物質に紫外 線を照射するため,含有化学物質のイオン化エネルギー が照射される紫外線のエネルギーより低いものはすべて イオン化される.そのため,(許容濃度が高い)物質が高 濃度で共存する可能性がある作業環境においては,個々 の化学物質の定量は難しい.

本研究の目的は、特に労働者への健康影響が懸念され る化学物質である揮発性有機化合物(以下:対象物質) について、従来のGC/MS分析では困難である短時間ば く露の詳細分析が可能な分析装置を開発し、作業環境中 の化学物質をリアルタイムに濃度測定を行うことであ る. 作業環境において, 揮発性の液体状態の有機化合物 を扱うことは多く、気温などの作業環境の変化、取り扱 い方法によって環境中の物質濃度が大きく変化する可能 性があるため、作業環境中において、リアルタイムに濃 度を把握することは非常に重要である. そこで従来の GC/MS分析のように前処理を必要とせず、リアルタイ ムに作業環境中の対象物質の分析が可能な装置としてイ オン移動度分析計(Ion mobility spectrometer:以下, IMS)⁵⁾を用いたリアルタイム分析装置を開発した. IMS はGC/MSなどの質量分析装置と異なり、大気圧中で対 象物質の定性・定量分析が可能であるため,真空装置を 必要としない[®]. そのため,将来的には本装置を小型化 することで,労働者が携帯することも可能である.また, IMSは分析時間がわずか数十秒程度と非常に短いこと や、質量分析装置と異なり、質量数ではなく幾何学的構 造(衝突断面積)によって対象物質を選別するため,質

原稿受付 2021年2月26日 (Received date: February 26, 2021) 原稿受理 2021年4月26日 (Accepted date: April 26, 2021) J-STAGE Advance published date: May 27, 2021

^{*1} 労働安全衛生総合研究所環境計測研究グルーフ

^{*2} 労働安全衛生総合研究所化学物質情報管理研究センターばく露評価 研究部

E-mail: takaya-k@h.jniosh.johas.go.jp



図1 イオン移動度分析計の原理

量数が同じであっても区別可能である⁷⁾.

本研究では、これまで開発を行ってきたIMSの天井値 (瞬間的な化学物質のばく露許容量)⁸⁹ 測定への適用の 可能性を検討する.天井値測定の対象試料として、溶剤 や塗料などに幅広く使用されているトルエンを選定し、 本装置の定量性、応答性および共存物質が存在した場合 の定性性および定量性について評価を行った.さらに、 得られた実験結果をもとに、実際の作業現場における本 装置の実用化の可能性について考察を行った.

2 測定原理と測定装置

1) 測定原理

IMSでは、コロナ放電によってイオン化された試料イオン群を、標的粒子である緩衝気体(本研究では大気中

の空気) で満たしている均一電場*E*がかかったドリフト チューブの内部を移動させることで,移動速度から物質 同定を行う¹⁰⁻¹²⁾.図1に示すように,弱い均一電場がかか っている気体中を移動するイオンの群れは,電場による 加速と気体分子との衝突による減速を複数回繰り返し, 電場と平行な方向と垂直な方向にそれぞれ拡散しながら 一定の移動速度で電場勾配にそって進行する.このとき イオンの平均移動速度*v*_aは電場の強さに比例する.

$$\nu_d = KE \tag{1}$$

この比例係数*K*は移動度と定義される.移動度は気体分子の数密度*N*に反比例するので,標準状態(273.15 K, 101325 Pa)の気体密度に換算した移動度を換算移動度*K*₀と呼ぶ^{13.14)}.

$$K_0 = \frac{v_d}{N_0} \frac{N}{E} = \frac{273.15}{T} K$$
(2)

ここでTは気体の温度, N₀は標準状態における理想気体 の数密度であり,ロシュミット数(N₀=2.687 × 10¹⁹ cm⁻³) と呼ばれる. IMSではイオンの形状が複雑であったりサ イズが大きい場合, 衝突断面積の増大により緩衝ガスと の衝突頻度が高くなることによってイオンの移動速度が 遅くなり, その結果イオンの移動度及び換算移動度が小 さくなる. このように移動度から物質の形状や大きさな どの情報を得ることにより, 最終的には対象物質の同定



図2 実験装置概略図

2) 実験装置

本研究で開発したIMSを図2に示す.本装置はD1~ D11までの11個の中空円柱型の電極であるガードリング 電極から構成されている.D1とD2によってイオン化領 域,D3がゲート電極,D4~D11によって全長11cmの ドリフト領域が構成されている.各ガードリング電極に は図2左上のようなドリフトチューブの長さ(D)に対 して,均一な電場勾配を実現するために抵抗分割された 高電圧が印加されている.またガードリング電極間は厚 さ2mmのテフロン板で絶縁されている.

パーミエーター (GASTEC社, PD-1B) によって濃度 調整された試料気体は200 mL/minの流量でイオン化室 に導入され,イオン化室に設置された2本の放電針に高 電圧 (HV1 = 4.7 kV, HV2 = 2.6 kV)を印加することで コロナ放電によりイオン化される.イオン化メカニズム としては,空気中の窒素分子がコロナ放電によりイオン 化された後,電子移行反応,プロトン移行反応,三体結 合反応を経て,環境中の水分から水クラスターイオン (H₂O) "H⁺が生成される.試料イオンMH⁺は主に(3) に示される経路を経てイオン化されるため⁵⁾,(H₂O) "H⁺ は反応イオンと呼ばれており, IMSにおいてイオン化の 際に非常に重要な役割を担っている.

$$(H_2 0)_n H^+ + M \to (H_2 0)_n + M H^+$$
 (3)

イオン化室でイオン化されたMH⁺は,任意波形発生器 (RIGOL社,DG1022U)により,ゲート電極としてD3 に設置された2枚の金メッシュに周期100 ms,幅3 msの パルス電圧を印加することによって,3 msの間だけ電場 勾配が均一になりパルス化される.試料イオンは各々の ガードリング電極に印加された電圧による電場勾配によ りドリフトチューブ内を飛行した後,検出器として使用 している平板電極によって検出される.またドリフトチ ューブでは,内部を清浄に保つためにドリフトチューブ の下流側から循環ガス (N₂ 50 ml/s)を常時流している. 検出器で検出されたイオン信号は電流増幅器 (FEMTO 社, DLPCA-200)によって増幅された後にオシロスコー プで測定される.

3) 実験手法

本研究では本装置の性能を,定量性,応答性,および 共存物質による影響の3点から評価を行った.

定量性については、パーミエーターを使用して40.4 ppm、76.0 ppm、139.1 ppm、255.5 ppm に濃度調整さ れたトルエンを本装置に安定的に供給することにより検 量線を求めた.トルエンは作業環境中に存在する可能性 のある多くの化学物質と比較してプロトン親和力が高 い¹⁵⁾.そのため、本測定対象範囲である天井値(300 ppm) 付近までの範囲において、すでにトルエンはイオン化可 能量を超えることから、ピーク強度による濃度レベルの 推定が困難である.著者らは先行研究において、バック グラウンドである(H₂O) "H⁺ (Reaction Ion Peak: RIP) のピーク位置を基準として、測定試料のピークシフト量 応答性については、本装置にトルエンを導入後のスペ クトル変化を測定することによって評価を行った.また トルエン排気後のスペクトル変化についても測定を行 い、試料排気が完了しRIPがスペクトル上に反映される までの時間について評価を行った.

共存物質による影響評価については,作業環境におい て洗浄などの用途で幅広く使用されており,プロトン親 和力もトルエンとほぼ同等(トルエンの方がわずか3kJ/ molだけ高い)であるエタノールを共存物質とした.共 存物質であるエタノールの濃度をトルエン濃度よりも 1.75倍高く設定し,両者を混合調整したガスを試料とし て測定を行った.

3 実験結果と考察

トルエン濃度を40.4 ppm, 76.0 ppm, 139.1 ppm, 255.5 ppmと変化させたときの到着時間スペクトルを図3に示 すとともに,それぞれの到着時間を表1にまとめて示す. 全てのピーク位置はガウシアンフィッティングをするこ とで求めている. 作業環境中に存在するトルエンの濃度 は一般的に非常に高く, Occupational Safety and Health



図3 トルエンの到着時間スペクトル (40.4 ppm, 76.0 ppm, 139.1 ppm, 255.5 ppm)

表1 トルエンの濃度と到着時間の関係	Ř
--------------------	---

濃度	到着時間
40.4 ppm	32.5 ms
76.0 ppm	34.0 ms
139.1 ppm	36.7 ms
255.5 ppm	41.0 ms

Administration (OSHA)によって定められている天井値 である 300 ppm以下でも、すでに放電によるイオン化可 能量を超えてしまっているため、GC/MSのようにスペ クトルの強度や面積値から濃度を推定することは不可能 である.一般にトルエンの濃度が(H₂O) "H⁺に対して 十分に高い場合ピークシフトは生じないものと考えられ る.しかしながら、図3から明らかなようにトルエン濃 度の増加に応じてピーク位置のシフト量が増加してい る.このことから、本研究の対象濃度である 300 ppmま では RIP からのピークシフト量からトルエン濃度の推定 が可能であると考えた.

本測定結果から得られたトルエンの換算移動度 K_0 は, 1.82 cm²/Vs (40.4 ppm), 1.74 cm²/Vs (76.0 ppm), 1.61 cm²/Vs (139.1 ppm), 1.44 cm²/Vs (255.5 ppm) であっ た.図3の到着時間スペクトルから検量線を得た結果を 図4に示す.40 ppmから256 ppmの範囲で高い精度(R^2 = 0.998) で検量線を得ることができた.尚,本報で用い た試料物質の到着時間スペクトルのピーク時間から検量 線を得る手法は (H_2O)"H⁺濃度の影響を受ける.したが って,実際の作業環境で測定を行う際は,事前に測定場 所の環境条件(温度および湿度)で測定対象物質の検量 線を得た上で測定を行うか,あるいは温度および湿度を 一定条件下にコントロールしたうえで測定を行う必要が ある.



図4 トルエンのピークシフト量から得た検量線

図5,図6に本装置の応答性について調べた結果を示 す.図5はトルエン導入後の到着時間スペクトルの時間 変化である.導入後ピークが徐々にシフトしていき,30 秒後にはピークが完全に移行していることが分かる.ま た図6はトルエン排気後の到着時間スペクトルの時間変 化である.排気後は50秒でピーク位置がバックグラウン ドである RIPの位置に完全に戻っている.以上のことか ら,本装置を用いたトルエンの濃度測定は,およそ50秒 間隔で行うことができると考えられる.したがって,本 装置はGC/MSでは困難な作業環境中のトルエン濃度の 天井値を現場でかつほぼリアルタイムに測定することが 可能であるといえる.導入と比較して排気後のピークシ フトに時間を要するのは,循環ガス排気用パイプの径が, 試料および循環ガス導入のための2つのパイプの径と比 較して小さいため,排気しづらいことが理由と考えられ る.



図5 トルエン(256 ppm)導入後の到着時間スペクトルの時 間変化(下から RIP, 10秒後, 30秒後, 50秒後)



図6 トルエン(256 ppm) 排気後の到着時間スペクトルの時 間変化(下から10秒後,30秒後,50秒後,RIP)

我々は実際の作業環境中において測定を行うことを想 定して,共存物質が存在した場合の共存物質からの影響 について調べた.図7にトルエン(139.1 ppm)と作業環 境において洗浄などの用途で幅広く使用されているエタ ノール(242.5 ppm),およびトルエン(139.1 ppm)と エタノール(242.5 ppm)の混合気体の到着時間スペク トルを示す.図7に示されるように,共存物質としてエ タノールがトルエンよりも多く存在している場合でも, トルエンの到着時間スペクトルは共存物質の影響を受け ないことが示された.

トルエンのプロトン親和力は782.4 kJ/mol¹⁵⁾ (25℃), エタノールのプロトン親和力は779.4±0.8 kJ/mol¹⁶⁾ (25 ℃)であり,トルエンの方がエタノールよりもわずか3 kJ/molプロトン親和力が高いだけであるにもかかわら ず,トルエンの到着時間スペクトル位置は1.75 倍濃度が 高いエタノールからの影響を全く受けないという結果と なった.つまり作業環境中にトルエンよりもプロトン親 和力が高い共存物質が存在しなければ,共存物質が複数 種,高濃度で存在していたとしても,影響を受けずにト ルエン濃度の正確な測定を行うことができると考えられ る.

本装置は現在、費用、操作性、可搬性の良さを最優先 して構成していることもあり、現時点では(H₂O)"H⁺ と試料であるトルエンのスペクトルの分離をすることが できていない. 分析精度を向上させるためには、分解能 を上げて各々の物質のピークを分離し、ピークの強度や 面積値から濃度を求める必要がある.しかし、分解能を 上げるためには大幅に費用がかかるため、装置の高価格 化をまぬがれない. さらに装置も大きくなるため, 工場 などの現場で働く労働者が幅広く使用できる装置にする には難しくなる.しかしながら、測定前に作業環境中に トルエンよりも高いプロトン親和力の共存物質が存在し ないことをあらかじめ確認することができれば、簡便で 安価な本装置でも十分にトルエンの天井値をリアルタイ ムに測定することが可能である. トルエンはプロトン親 和力が高い物質として知られており、作業環境中におい てトルエンよりもプロトン親和力が高い化学物質は多く はないと考えられることから、本手法によるトルエンの 濃度測定は有用であるといえる.



図7 トルエン, トルエン+エタノールの混合気体, エタノー ルの到着時間スペクトル

4 まとめ

本研究では工場などの作業環境において、溶剤や塗料

Vol. 14, No. 2, pp. 141-147, (2021)

などに幅広く使用されているトルエンを対象試料とし て, 我々が開発した IMS を利用したリアルタイム分析装 置のリアルタイム測定の可能性を検討した. トルエンに はOSHA によって瞬間的な化学物質のばく露許容量で ある天井値が定められている. 我々は本装置を用いて, 天井値付近までのトルエンの濃度測定を行った. トルエ ンはプロトン親和力が大きく、天井値以下でも、放電に よるイオン化可能量を超えてしまっているため、スペク トルのイオンの強度や面積値からの濃度推定が不可能で ある. 著者らは先行研究において開発したバックグラウ ンドである水クラスターイオンのピーク位置を基準とし て測定試料のピークシフト量によって試料濃度を推定す る手法を用いて, 40 ppmからトルエンの天井値付近の 256 ppmの範囲において検量線を得ることができた(R² = 0.998). 今後は繰り返し測定や濃度変動の追随性を評 価するなど,装置の信頼性を調べる予定である.また本 装置の応答性について、トルエン導入後と排気後のスペ クトルの時間変化を調べた. その結果, トルエン導入後 30秒で測定することが可能であり、排気後50秒でトルエ ンが装置内から排出完了することを確認した. つまり, 本装置では約50秒間隔でトルエンの濃度測定を行うこ とが可能である.最後に、実際に本装置を用いて作業現 場でトルエンの濃度測定を行うことを想定して、共存物 質の存在がトルエンの濃度測定に及ぼす影響を調べた. 共存物質による影響評価について, 作業環境において洗 浄などの用途で幅広く使用されているエタノールを選定 し、エタノールとトルエンを混合調整することにより試 料ガスを作成し、同混合ガス中のトルエンの濃度測定を 行った. その結果、トルエンの到着時間スペクトル位置 は、プロトン親和力がトルエンよりもわずか3kJ/molだ け低いエタノールの影響を全く受けなかった.つまり, 本結果からプロトン親和力がトルエンよりも低ければ, 複数種、高濃度の共存物質が存在していたとしてもトル エンの濃度測定は影響を受けないと考えられる.以上の 結果から,本装置において,天井値付近までのトルエン の濃度を十分にリアルタイム測定することが可能である と結論付けた.

文 献

- Tommi V, Harri L, Hannu R, Rauno P, Ari H, Olli N, Juha V. High indoor CO₂ concentrations in an office environment increases the transcutaneous CO₂ level and sleepiness during cognitive work. J. Occup. Environ. Hyg. 2016; 13(1): 19-29.
- 2) Lene NJ, Hans JG, Jens ES, Ida NM, Kristin V. Hirsch S. Embedded systems and the Internet of Things: Can lowcost gas sensors be used in risk assessment of occupational exposure?. J. Occup. Environ. Hyg. 2020; 17(10) : 495-503.
- Michael PW, S Katharine H, Mark N, Alan EH. Worker Exposure to Volatile Organic Compounds in the Vehicle Repair Industry. J. Occup. Environ. Hyg. 2007; 4: 301-310.
- 4) Kenneth KB, Amie EN, Dylan TN, Peter BS. Robotic direct

reading device with spatial, temporal, and PID sensors for laboratory VOC exposure assessment. J. Occup. Environ. Hyg. 2019; 16(11): 717-726.

- 5) Eiceman GA, Karpas Z, Hill. HH, Jr. Ion Mobility Spectrometry. 3nd ed. FL: CRC Press; 2014.
- Takaya K, Nakaoka H, Suzuki N, Nakayama Y, Shimoda M, Todaka E, Mori C. Prospects for development of portable real-time VOC analyzer. Jpn. J. Clin. Ecol. 2017; 26(2): 92-97.
- Sugai T. Fundamentals of Mass Spectrometry -Ion Mobility Spectrometry-. J. Mass Spectrum. Soc. Jpn. 2010; 58: 47-73.
- 8) American Conference of Governmental Industrial Hygienists. 2018 TLVs and BEIs Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices. OH: ACGIH Signature Publications; 2018.
- 9) DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH POCKET GUIDE TO CHEMICAL HAZARDS. 3nd ed. PA: U.S. Government Printing Office; 2007.

- Takaya K, Hasegawa Y, Koizumi T, Tanuma H. Mobilities of polyatomic molecular ions in He gas. Int. J. Ion Mobil. Spec. 2016; 19: 183-187..
- 11) Takaya K, Hasegawa Y, Koizumi T. Mobilities of $CH_3O^+, C_2H_5O^+$ and $C_3H_7O^+$ ions in He gas. Chem. Phys. Lett. 2017; 679: 21-24.
- 12) Takaya K, Hasegawa Y, Koizumi T. Comparison of isomeric $C_3H_7O^+$ ion mobilities using fragment ions from 2-butanol and tert-butanol in He and Ne. Chem. Phys. Lett. 2020; 739: 137045.
- McDaniel RW, Mason EA. The Mobility and Diffusion of Ions in Gases. NJ: John Wiley & Sons; 1973.
- Mason EA, McDaniel RW. Transport Properties of Ions in Gases. NJ: John Wiley & Sons; 1988.
- Aue DH, Guidoni M, Betowski LD. Ab initio calculated gasphase basicities of polynuclear aromatic hydrocarbons. Int. Mass Spectrom. 2000; 201: 283-295.
- Tabrizchi M, Shooshtari S. Proton affinity measurements using ion mobility spectrometry. J. Chem. Thermodynamics. 2003; 35: 863-870.

Development of Real-time Gas monitor Using an Ion Mobility Spectrometer for Work Environment Measurement

by

Kazunari Такача^{*1}, Masayoshi Hagiwara^{*2}, Shiro Matoba^{*3} Mitsutoshi Такача^{*2} and Nobuyuki Shibata^{*1}

In this study, we developed a real-time volatile organic compounds (VOC) gas monitor using an ion mobility spectrometer (IMS). It was designed for real-time monitoring in work environments, which is difficult to be performed by the gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The performance of the real- time monitoring device was evaluated by conducting experiments using toluene widely used in many factories. Toluene has a ceiling value of 300 ppm set by Occupational Safety and Health Administration (OSHA). We could determine the quantity of toluene with high accuracy in range of concentration from 40 ppm to 256 ppm. Also the results of the experiment found that toluene can be analyzed in about 50 s interval using this device. The coexisting substance of ethyl alcohol did not affect the qualitativeness and quantitativeness of identification capacity this device, which suggests that a coexisting substance with a lower proton affinity than toluene does not affect the measurement accuracy of toluene concentration. Therefore, we concluded that the device can be used for on-site monitoring toluene concentration in a work environment.

Key Words: ion mobility spectrometer, real time monitoring, ceiling value, gas analysis, volatile organic compound

- *1 Work Environment Research Group, National Institute of Occupational Safety and Health
- *2 Division of Exposure Science, Research Center for Chemical Information and Management, National Institute of Occupational Safety and Health
- *3 Muon Science Laboratory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, KEK