

平成29年度  
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「樹脂/金属接合技術を用いた大気中全マトリクス捕集装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成30年5月

担当局 近畿経済産業局  
補助事業者 一般財団法人関西環境管理技術センター

## 目 次

第1章 研究開発の概要 .....	2
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標 .....	2
1-2 研究体制 .....	6
1-3 成果概要 .....	7
【1】樹脂/金属接合技術を用いた大気中全マトリクス捕集装置の開発 .....	7
【2】実試料を用いた大気中全マトリクス捕集装置の性能評価 .....	9
1-4 当該研究開発の連絡窓口 .....	10
第2章 本論 .....	11
【1】樹脂/金属接合技術を用いた大気中全マトリクス捕集装置の開発 .....	11
【1-1】測定対象物質の吸着・反応が生じない低誘電特性樹脂などの選定と樹脂・ 金属接合条件の最適化 .....	11
【1-2】最適な樹脂・接合方法を用いた、高強度・高气密性・低ガス吸着性の捕集 ユニット開発 .....	19
【1-3】濃縮効率・温度コントロール性能の高い装置の開発 .....	22
【1-4】低コスト化、小型化 .....	24
【2】実試料を用いた大気中全マトリクス捕集装置の性能評価 .....	27
【2-1】フッ素・臭素系化合物の捕集技術の評価と開発・改良 .....	27
【2-2】粒子状・ガス状物質の捕集技術の評価と開発・改良 .....	30
【2-3】分析機関としての実証試験 .....	32
最終章 全体総括 .....	34

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

大気中物質の捕集・分析技術の現状と課題



測定対象物質により捕集法が異なるので、機材が多く煩雑。経済的な負担も、.....

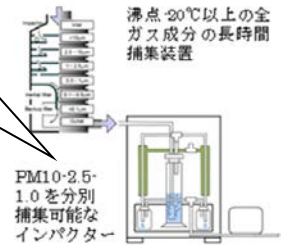
従来の製品化されている捕集・分析装置はガラス部品を多用している。

【課題】

- ① 既存の捕集装置はガラス製が主流であり、ガラス表面に吸着するPFOS等フッ素系有機酸や、光・熱分解しやすい臭素化合物は高精度測定が困難。
- ② PM2.5、VOC等大気中有害物質調査には、分析対象・依頼機関毎に100種以上の異なる捕集・分析技術が使用され、**人件費・コスト増が深刻**である。要監視項目として定期測定が必要な対象物質約22種類に対し、のべ**480時間**の捕集時間を要し、設備コストは**1000万円**以上かかっている。
- ③ 粒子状越境汚染物質中の有害物質・放射性物質・病原性ウイルス等の成分分析は、現状ではガス成分の分析法との整合性がなく、**粒子・ガス同時暴露による総合的リスク評価ができない**。

新技術開発品の特徴

1台で大半の物質を捕集。可搬性に優れ、複数の測定器が不要になるため経済的。



樹脂・金属接合技術を使用した、低温・連続・大量捕集を可能とした、**大気中全マトリクス捕集技術**

【特徴】

- ① **PFOS/臭素化合物を高効率で捕集・分析可能**  
 ⇒フッ素系・臭素系ガス成分の**捕集効率が85%以上**  
 ⇒PFOSとPBDEを**1pg/m3の検出感度で測定可能**  
 ⇒繰り返し測定での**ばらつきが20%以下**
- ② 複雑多種類の捕集・分析法を一本化し、**大気中の全マトリクス(低沸点ガス・高沸点ガス・粒子)を一度に捕集可能**  
 ⇒粒子状物質を分級捕集するインパクターと、**-20℃低温捕集装置**を組み合わせる
- ③ **捕集・分析コストが劇的に低減可能**  
 ⇒要監視項目として定期測定が必要な対象物質約22種類に対し、従来はのべ**480時間**必要であった捕集時間が**1/10の48時間**で可能となり、設備コストは**300万円以下**。
- ④ **小型化**ができ、持ち運びが可能

【新規開発する大気試料捕集装置の特徴】

従来技術の限界を突破し、全ての大気マトリクス(低沸点ガス・高沸点ガス・粒子)を一度に低温捕集する。具体的には図1に示すようにナノ粒子からPM2.5、PM10等、粒子状物質のサイズ別捕集が可能な分級インパクターと、従来技術では捕集が難しい低沸点ガスの高効率捕集が可能な低温冷却捕集部を一体化した装置を開発する。過去の試作ではポリプロピレン製の捕集装置を製作した結果、図2に示すように、捕集効率が著しく改善することがわかっている。本装置の特徴は以下の5つある。

- 1) 粒子・低沸点・高沸点ガス等に細分化せず、全ての大気マトリクスを一度に捕集するため、作業量・必要コストが大幅に削減できる。

## 【公開版】

- 2) 試料接触部全てを活性点を持たない機能性樹脂に置き換え、 $-20^{\circ}\text{C}$ 前後で低温捕集するため、ガラスを基本部材とした従来技術では測定が難しいフッ素・臭素系物質の高精度分析が可能になる(図 2)。
- 3) 大気中の水は氷として同時に捕集(化学的/物理的安定化)するが、過去 10 年間で普及した液体クロマトグラフ(LC)質量分析計を用いることで従来技術(ガスクロマトグラフ法:GC)では必須であった除湿工程が不要。LC と GC を併用できるため測定可能項目数が倍以上に増加でき、野外・室内大気の品質管理ニーズの拡大に合致する。
- 4) 液体窒素等、外部冷却剤を必要としない電気冷却のためスーツケース程度の小型化が可能であり、作業量とコストの低減が可能。
- 5) 不純物質を多く含む中国製部材では二次汚染が生じるため測定精度が保証できないが、高度に品質管理された高純度国内工業材料を用いるため信頼性が高い。

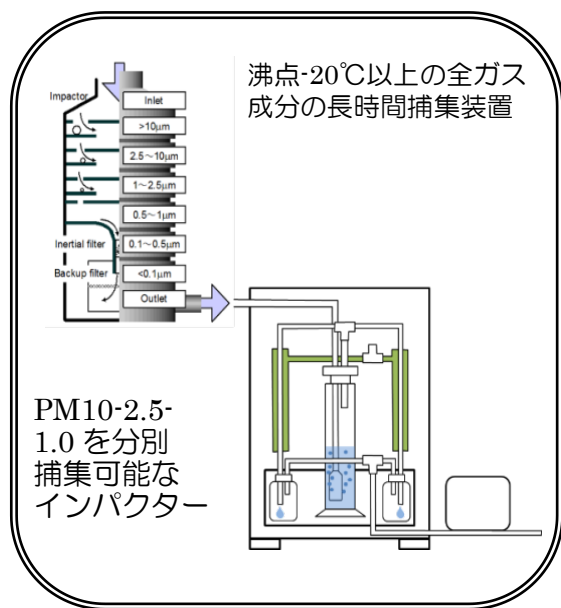


図1 開発装置概略図

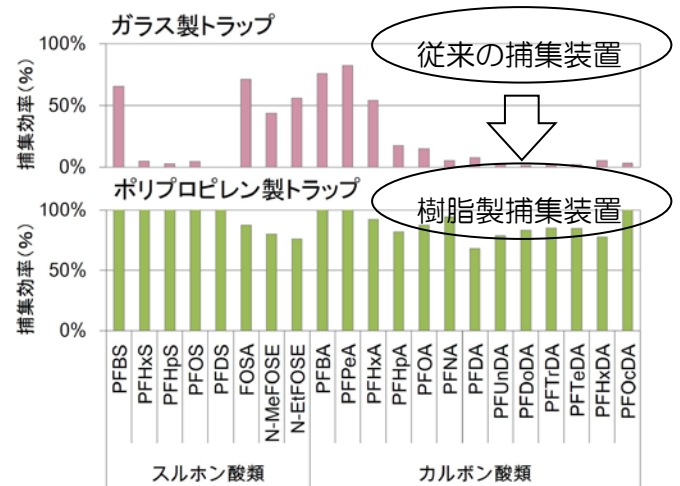


図2 フッ素系有機酸の捕集効率 比較図

### 【新技術を実現するために解決すべき研究課題】

#### 1) 適樹脂の選定と樹脂・金属の接合部品の開発

前頁の図2で示したように、過去の試作ではポリプロピレン製の捕集装置を製作した結果、捕集効率が著しく改善することがわかっている。この試作機で一定の性能は得られたが、図3に示すガス捕集部は $-20^{\circ}\text{C}$ から $80^{\circ}\text{C}$ までの温度変化に繰り返し晒されるため、樹脂部品のみで構成された試作品では耐久性・気密性が不十分であり、製品化

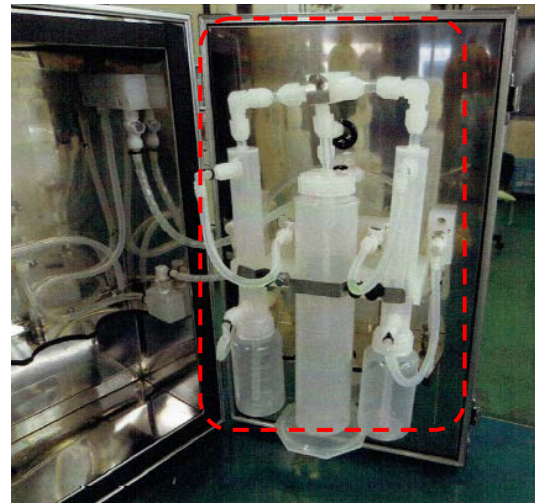
がとん挫していた。

そこで開閉部を耐久性の高い金属製、ガス捕集内壁を樹脂製とする、樹脂・金属複合化により高气密・高耐久な捕集部の設計開発を行う。この部位の気密性・耐久性が本装置の性能を左右する重要なポイントとなる。

このガス捕集部内壁での目的成分の吸着・反応を抑制し、気密性、強度、耐久性基準を満たす最適な樹脂を選定し、かつ睦月電機で

実績のある「樹脂・金属接合技術」を検討し、金属部で強度を維持しながら、樹脂部品の耐久性・気密性を向上させることが本研究の鍵となる技術課題である。

図3 樹脂製のガス捕集部



- 2) 高沸点物質の捕集は従来技術の応用で可能であるが、低沸点・極低濃度ガスと分級粒子状物質の完全捕捉（濃縮）技術・捕集後の試料安定化技術の開発と検証が課題となる。ペルチェ素子等、効率的電気冷却手法の選定と、ガス捕集部・粒子分級インパクターの最適化(サイズ・構成等)が必要。
- 3) 従来技術に置き換えるためには JIS/ISO 等客観的認証機関による性能評価試験が必須である。

【研究開発項目と技術的目標値】

【1】樹脂/金属接合技術を用いた大気中全マトリクス捕集装置の開発

【1-1】測定対象物質の吸着・反応が生じない低誘電特性樹脂などの選定と樹脂・金属接合条件の最適化（睦月電機・産総研）

目標値：①耐久性能…ヒートサイクル試験(-20℃⇔80℃で 500 サイクル)前後の樹脂/金属の接合強度がいずれも 5MPa 以上

②気密性能…ヒートサイクル試験(-20℃⇔80℃で 500 サイクル)前後の捕集ユニットからの He リーク量がいずれも  $1.0 \times 10^{-6} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  以下

③非吸着性…測定対象物質 20 種類について、吸着率が 3%以下

【1-2】最適な樹脂・接合方法を用いた、高強度・高气密性・低ガス吸着性の捕集ユ

ニット開発（睦月電機・柴田科学）

目標値：0.1-10pg/m<sup>3</sup>の大気試料を 48 時間捕集して、VOC と微小粒子 (PM2.5)捕集効率が 85%以上。

【1-3】 濃縮効率・温度コントロール性能の高い装置の開発（柴田科学）

目標値：冷却装置は外気温 35℃で装置内部が-20℃まで冷却可能、温度コントロール精度は±2℃以内。冷却捕集部全体での温度差は±3℃以内。

【1-4】 低コスト化、小型化（睦月電機・柴田科学）

目標値：小型化では 15kg 以下を目標とし、低コスト化では 300 万円/台以下を目標とする。

【2】 実試料を用いた大気中全マトリクス捕集装置の性能評価

【2-1】 フッ素・臭素系化合物の捕集技術の評価と開発・改良（産総研）

目標値：0.1-10pg/m<sup>3</sup>の大気試料を 48 時間捕集して、フッ素系・臭素系ガス成分の捕集効率が 85%以上。

【2-2】 粒子状・ガス状物質の捕集技術の評価と開発・改良（産総研）

目標値：10, 2.5, 1, 0.1 以下のナノ粒子を分級捕集し、それぞれの粒子に含まれる PFOS と PBDE を 1pg/m<sup>3</sup>の検出感度で測定可能なこと。

【2-3】 分析機関としての実証試験（エマテック）

目標値：国際標準規格 ISO17025 に準じた技能試験により機関ごとのばらつきが 20%以下である事。

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

- 総括研究代表者 (PL) 睦月電機株式会社 代表取締役社長 睦月伸季
- 副総括研究代表者 (SL) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 環境管理研究部門  
海洋環境動態評価グループ 上級主任研究員 山下信義
- 研究実施機関
  - ①睦月電機株式会社
  - ②柴田科学株式会社
  - ③国立研究開発法人 産業技術総合研究所
  - ④一般財団法人 関西環境管理技術センター
- アドバイザー
  - ①公益財団法人 ひょうご環境創造協会 松村千里
  - ②一般社団法人 産業環境管理協会 指宿亮嗣
  - ③一般社団法人 関西環境管理技術センター 佐藤健二
  - ④小川創造研究所 小川倉一
  - ⑤国立研究開発法人 産業技術総合研究所 小林悟
  - ⑥一般社団法人 太陽エネルギー利用推進研究会 浜辺薫

## 1-3 成果概要

## 【1】樹脂/金属接合技術を用いた大気中全マトリクス捕集装置の開発

1) 測定対象物質の吸着・反応が生じない低誘電特性樹脂などの選定と樹脂・金属接合条件の最適化（睦月電機、産総研、エマテック）

☆目標値：①耐久性能…ヒートサイクル試験(-20℃⇔80℃で 500 サイクル)前後の樹脂/金属の接合強度がいずれも 5MPa 以上

②気密性能…ヒートサイクル試験(-20℃⇔80℃で 500 サイクル)前後の捕集ユニットからの He リーク量がいずれも  $1.0 \times 10^{-6} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  以下

③非吸着性…測定対象物質 20 種類について、吸着率が 3%以下

☆成果：①耐久性能、②気密性能、③非吸着性、のいずれも目標値を達成した。

☆概要：9 種類のプラスチック材料の中から耐久性、気密性、非吸着性いずれも良好な結果を示したポリプロピレン樹脂を絞り込むことができた。樹脂と金属の接合試験片を用いて耐久性と気密性の定量評価を行い、また非吸着性については産総研による抽出実験により評価を実施した。

2) 最適な樹脂・接合方法を用いた、高強度・高气密性・低ガス吸着性の捕集ユニット開発（柴田科学、睦月電機）

☆目標値：0.1-10pg/m<sup>3</sup>の大気試料を 48 時間捕集して、VOC と微小粒子 (PM2.5)捕集効率が 85%以上。

☆成果：微小粒子(PM2.5)捕集効率、達成率；95%

☆概要：開発した微小粒子捕集装置の分級特性は、ISO7708 で示されている特性に合致している事と捕集効率が 85%以上を確認した。産総研と協力し、VOC の指標として低分子揮発性 PFASs である TFA を測定、捕集効率 85%以上を確認した。その他の化合物については検討中。

3) 濃縮効率・温度コントロール性能の高い装置の開発（柴田科学）

☆目標値：冷却装置は外気温 35℃で装置内部が-20℃まで冷却可能、温度コントロール精度は±2℃以内。冷却捕集部全体での温度差は±3℃以内。



## 【公開版】

☆成果：温度コントロール性能、 達成率；100%

☆概要：外気温 35℃に対してサンプル捕集冷却部については-20℃を達成。更に温度コントロール制度についても±0.5℃以内、冷却捕集全体でも±1.0℃以内となっているため、達成している。

### 4) 低コスト化、小型化（柴田科学、睦月電機）

☆目標値：小型化では 15kg 以下を目標とし、低コスト化では 300 万円/台以下を目標とする。

☆成果：小型化、達成率；94%。低コスト化、達成率；100%

☆概要：小型化については、目標 15kg 以下に対して 16kg でわずか 1kg オーバーまで追い込む事ができた。また、ユーザビリティを考慮した設計により、可搬性、使い勝手は格段に改善された。なお、2-3) において将来的にユーザーとなる分析機関に使用頂き、ご意見を頂戴したため、事業化の際にはその声を反映させて利便性も向上させていきたい。低コストについては、1 台当たり 300 万円以下の金額を達成し、更なるコスト削減に取り組んでいる。

### 追加) 導入試料温度安定化装置の開発

#### ○追加した背景について

外気温度が 0℃以下において、低温捕集装置にて捕集を行うと配管が凍結して捕集が出来ない事例が発生した。また、外気温度に応じて低温捕集装置の設定温度を変える必要がある事も分かった。捕集効率を向上させるために導入試料温度安定化装置を追加した。

☆目標：外気温 0~35℃において約 25℃を維持する

☆成果：概ね達成

☆概要：ペルチェ素子を搭載した加熱冷却装置を試作。恒温チャンバー内で、室温（約 20℃）⇒0℃⇒40℃に温度を変化させ能力を確認。約 23℃で±3℃程度の精度で導入試料の温度を維持し、追随性も良好だった。目標の範囲内であれば使用可能であるが、これ以上の過酷な環境で使用したいとの要望もあり、追随性の向上させるために熱交換器の開発と加熱冷却装置としてコスト、可搬性、利便性を含めて今度の課題としたい。

【2】実試料を用いた大気中全マトリクス捕集装置の性能評価

1) フッ素・臭素系化合物の捕集技術の評価と開発・改良（産総研）

☆目標値：0.1-10pg/m<sup>3</sup>の大気試料を 48 時間捕集して、フッ素系・臭素系ガス成分の捕集効率が 85%以上

☆成果：目標値達成

☆概要：揮発性・不揮発性 PFOS 類 21 種類の実験室(大気濃度 0.01-30pg/m<sup>3</sup>)内 48 時間捕集での回収率 88%以上を達成した。同様に PBDE(TeBDE-OcBDE)の 1pg/m<sup>3</sup>測定時の捕集効率 86%を達成した。

2) 粒子状・ガス状物質の捕集技術の評価と開発・改良（産総研）

☆目標値：10, 2.5, 1, 0.1 以下のナノ粒子を分級捕集し、それぞれの粒子に含まれる PFOS と PBDE を 1pg/m<sup>3</sup>の検出感度で測定可能なこと。

☆成果：目標値達成

☆概要：日本・中国・インドの野外環境で揮発性 PFOS 類 8 種類の 48 時間捕集で、野外大気ガス(除く粒子)中検出濃度 0.5-200pg/m<sup>3</sup>前後を達成した。同じく PBDE(TeBDE-OcBDE)の 1pg/m<sup>3</sup>測定を達成した。

粒子についても同様に日本・中国・インドの野外環境で不揮発性 PFOS 類 13 種類の 48 時間捕集での、野外大気粒子中検出濃度 0.05-1200pg/m<sup>3</sup>前後を達成。同じく PBDE(TeBDE-OcBDE)の 1pg/m<sup>3</sup>測定を達成した。

3) 分析機関としての実証試験（産総研、エマテック）

☆目標値：国際標準規格 ISO17025 に準じた技能試験により機関ごとのばらつきが 20%以下であること。

☆成果：目標値達成

☆概要：分析機関4機関において、PFOS 類内標準溶液（13C-PFCs）を一定量（一定濃度）添加した吸収液を用いた試料サンプリング～分析測定の一連操作について、試作3号機2台を同時使用による併行測定（二重測定）を実施し、13C-PFCs の回収率のばらつきを評価し、PFOS 類3種類（PFBA、PFHxA、PFDoDA）で、ばらつき20%以下を確認した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

柴田科学株式会社 経営企画部 榎本孝紀

Tel: 048-931-1023 Fax: 048-931-0516 email: [takanori@sibata.co.jp](mailto:takanori@sibata.co.jp)

第2章 本論

【1】樹脂/金属接合技術を用いた大気中全マトリクス捕集装置の開発

【1-1】測定対象物質の吸着・反応が生じない低誘電特性樹脂などの選定と樹脂・金属接合条件の最適化

☆目標値：①耐久性能…ヒートサイクル試験(-20℃⇔80℃で 500 サイクル)前後の樹脂/金属の接合強度がいずれも 5MPa 以上

②気密性能…ヒートサイクル試験(-20℃⇔80℃で 500 サイクル)前後の捕集ユニットからの He リーク量がいずれも  $1.0 \times 10^{-6} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  以下

③非吸着性…測定対象物質 20 種類について、吸着率が 3%以下

☆成果：①耐久性能、②気密性能、③非吸着性、のいずれも目標値を達成した。

①PFASs 溶出試験による非吸着性評価

PPS (ポリフェニレンサルファイド) 樹脂、PP (ポリプロピレン) 樹脂、TPX 樹脂、COC 樹脂、エラストマー、発泡シート、EPDM など、複数の材料選定を行い、それぞれに対し PFASs 溶出試験を産総研にて実施を行った。

検討は、各部材で二重測定を行った。

部材を入れずに抽出を行った試料を用意し、抽出工程中のブランクの確認も行った。

【試薬および器具】

メタノール： 和光純薬工業 残留農薬 PCB 試験用 メタノール 5000 P/N 132-14161

15 mL PP チューブ： IWAKI 製 遠沈管 P/N 2325-015

ピペッター： Eppendorf 製 Research シリーズ P/N 3111 000.173

ピペットチップ： Eppendorf 製 100-5000  $\mu\text{L}$  スタンダードタイプ P/N 93409

パスツールピペット： IWAKI 製 パスツールピペット ディスポーザブル P/N IK-PAS-9P

シリンジ： アズワン製 3 mL ディスポシリンジ P/N 2-4031-01

シリンジフィルター： IWAKI 製 ナイロンメンブランポリプロピレンフィルター  $\phi 25$

mm 0.20 μm P/N 2062-025

【手順】

下記の手順で抽出、分析を行った。

1. 各部材を下記分量で 15 mL PP チューブに入れる  
樹脂：約 2 g 発泡シート：3 cm<sup>2</sup> (0.0095~0.3749 g) Oリング：約 1 g
2. メタノール 5 mL を入れる
3. 30 分間振とう抽出(200 r.p.m.)を行う
4. 抽出液を新しい 15 mL PP チューブに移動させる
5. シリンジフィルターで抽出液のろ過を行う
6. 抽出液を窒素気流下で 1 mL まで濃縮する
7. LC-MS/MS で分析

抽出に用いたシリンジは、事前に超純水およびメタノールで洗浄を行い、シリンジフィルターは、3 mL のメタノールを 2 回通液し、洗浄を行った。

【結果】

一部の樹脂では、PFPrA(C3)が 331~334 pg/g と顕著であり、この他に C6~C13 のカルボン酸が検出された。

Oリングからは、N-EtFOSAA が 30 pg/g および C4~C11 のカルボン酸類が 12~104 pg/g 検出された。

発泡シートでは、PP 製から N-EtFOSAA および C6~C8 のカルボン酸が検出され、EPDM 製からは PFPrA(C3)および C5~C7 のカルボン酸が有意に検出された。PE 発泡シートからは PFHxA(C6)が検出限界付近で検出された。その分析結果の一例を図に示す。

表. 樹脂からの PFASs 溶出確認試験結果 (単位: pg/g 灰色: 定量限界以下 黒色: 定量限界以上)

優先順位	—	1	2	3	4	5
種類	—	PPS	PP	TPX	COC	PP
グレード	ブランク					
スルホン酸類	PFEtS (C2)	<5	<5	<5	<5	<5
	PFPrS (C3)	<5	<5	<5	<5	<5
	PFBS (C4)	<1	<1	3 4	<1	<1
	PFHxS (C6)	<1	<1	<1	<1	<1
	PFOS (C8)	<1	<1	<1	<1	<1
	PFDS (C10)	<5	<5	<5	<5	<5
スルホンアミド類	FOSA (C8)	<1	<1	<1	<1	<1
	N-EtFOSA (C8)	<1	<1	<1	<1	<1
	N-EtFOSAA (C8)	<5	<5	<5	<5	<5
	PFPrA (C3)	<26	<26	<26	<26	<26
カルボン酸類	PFBA (C4)	<5	<5	<5	<5	<5
	PFPeA (C5)	<1	<1	<1	<1	<1
	PFHxA (C6)	<1	<1	<1	<1	<1
	PFHpA (C7)	<1	<1	<1	<1	<1
	PFOA (C8)	<5	<5	<5	<5	<5
	PFNA (C9)	<1	<1	<1	<1	<1
	PFDA (C10)	<1	<1	<1	<1	<1
	PFUnDA (C11)	<1	<1	<1	<1	<1
	PFDoDA (C12)	<1	<1	<1	<1	<1
	PFTTrDA (C13)	<1	<1	<1	<1	<1
不飽和カルボン酸類	PFTeDA (C15)	<1	<1	<1	<1	<1
	PFHxDA (C16)	<1	<1	<1	<1	<1
	PFocDA (C18)	<1	<1	<1	<1	<1
	8:2FTUCA (C11)	<5	<5	<5	<5	<5

この分析結果から、PPS 樹脂には PFBS が 3~4pg/g 検出されていることから、捕集瓶筐体へのガス吸着の可能性を示唆しており、PPS 樹脂は捕集瓶筐体には不適であると言える。同様の分析を他の樹脂や発泡シートについても実施し、その結果を次表にまとめた。

樹脂種類	検討数	溶出試験結果	
PPS 樹脂	1 種類	×	
PP 樹脂	4 種類	○	⇒捕集瓶筐体への採用候補
TPX 樹脂	1 種類	○	
COC 樹脂	1 種類	○	
エラストマー	3 種類	1 種類のみ○	⇒捕集瓶パッキンへの採用候補
PP 発泡シート	1 種類	×	
PE 発泡シート	1 種類	○	
EPDM 発泡シート	1 種類	×	
EPDM オリガ	1 種類	×	

この結果より、捕集瓶筐体への採用樹脂としては PP、TPX、COC に絞られたが、低温における強度特性や柔軟性が最も優れ、かつ安価な一般材である PP 樹脂 4 種類を捕集瓶筐体

## 【公開版】

の最有力候補とし、次項目で耐久性試験や気密性試験評価を行うこととした。

特に、樹脂パーツ製造過程の評価として、機能性樹脂パーツの製作は多様な材料を使用するため、フッ素系不純物質の混入の可能性が大きく、逆に安価・一般的な PP 樹脂を大量生産する製造工程の方が不純物質汚染が低いことが判明した。

またこの結果より、気密性向上のために捕集瓶の開閉部に使用するパッキンの採用候補としては、エラストマー1種類のみに絞られた。

次に、PFASs 捕集用の大気捕集装置に最適なパーツを選定するために、パーツからの PFASs 溶出確認試験を行った。

### 【評価パーツ】

番号	パーツ名称
1	UP チューブ
2	アラメック PP チューブ
3	スリーブ
4	Y 字コネクター

### 【試薬および器具】

メタノール： 和光純薬工業 残留農薬 PCB 試験用 メタノール 5000 P/N 132-14161

15 mL PP チューブ： IWAKI 製 遠沈管 P/N 2325-015

ピペッター： Eppendorf 製 Research シリーズ P/N 3111 000.173

ピペットチップ： Eppendorf 製 100-5000  $\mu$ L スタンダードタイプ P/N 93409

パスツールピペット： IWAKI 製 パスツールピペット ディスポーザブル P/N IK-PAS-9P

シリンジ： アズワン製 3 mL ディスポシリンジ P/N 2-4031-01

シリンジフィルター： IWAKI 製 ナイロンメンブランポリプロピレンフィルター  $\phi$ 25 mm 0.20  $\mu$ m P/N 2062-025

### 【手順】

下記の手順で抽出、分析を行った。

## 【公開版】

1. チューブ類は細かく刻み、約 2 g 量り取り、スリーブは 1 個を 15 mL チューブに入れ、抽出に用いた。Y 字コネクタはメタノール 5 mL を 2 方向について 2 回ずつ行い、1 回目を Fr. 1、2 回目を Fr. 2 とした。
2. 番号 1~3 のパーツの入ったチューブにメタノール 5 mL を入れる
3. 番号 1~3 のパーツについて 30 分間振とう抽出(200 r.p.m.)を行う
4. 抽出液を新しい 15 mL PP チューブに移動させる
5. シリンジフィルターで抽出液のろ過を行う
6. 番号 1~3 のパーツは手順 5 の後、Y 字コネクタは手順 1 の後、抽出液を窒素気流下で 1 mL まで濃縮する
7. LC-MS/MS で分析

抽出に用いたシリンジは、事前に超純水およびメタノールで洗浄を行い、シリンジフィルターは、3 mL のメタノールを 2 回通液し、洗浄を行った。

### 【結果】

チューブ類では、UP および PP から PFHxA(C6)が検出され、UP では PFHpA(C7)も検出された。ただし、いずれも定量限界付近であった。

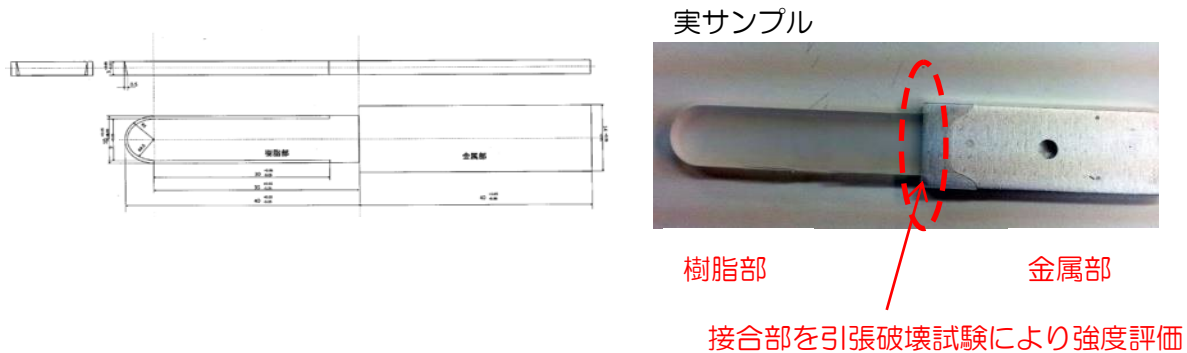
スリーブからはすべての化合物について定量限界以下であった。

Y 字コネクタからは Fr.2 で PFHxA(C6)が 8 pg/mL 程度検出された。これは材料中の黒いリングがメタノールで溶けることで内部から溶出すると考えられる。以上の結果から、1,2,3 は事前の溶媒洗浄で除去可能なので使用可能。Y 字コネクタからどの程度溶出するかは分解して再度分析が必要。最大溶出量が低ければ、十分な洗浄後に使用が可能と考えられる。



②引張破壊強度試験による耐久性評価

①の非吸着性評価をクリアした、捕集瓶管体への採用候補として絞った PP 樹脂 4 種類について、射出成形により下図のような試験片を製作した。アルミニウム金属を金型の中へインサートして射出成形を行い、PP 樹脂とアルミニウム金属が接合されたサンプルである。



樹脂と金属の接合強度を上げるために、アルミニウム金属はインサート成形前に前処理を施している。

この接合試験片形状を用い、樹脂部と金属部を引張試験機にて破断試験を行い、引張破壊強度を調べた結果を以下の表に示す。

	引張破壊強度 [MPa] (ヒートサイクル試験前)	判定
PP 樹脂 品種 1	12.6	○
PP 樹脂 品種 2	25.8	○
PP 樹脂 品種 3	2.5	×
PP 樹脂 品種 4	8.6	△

(※技術目標値は5MPa以上)

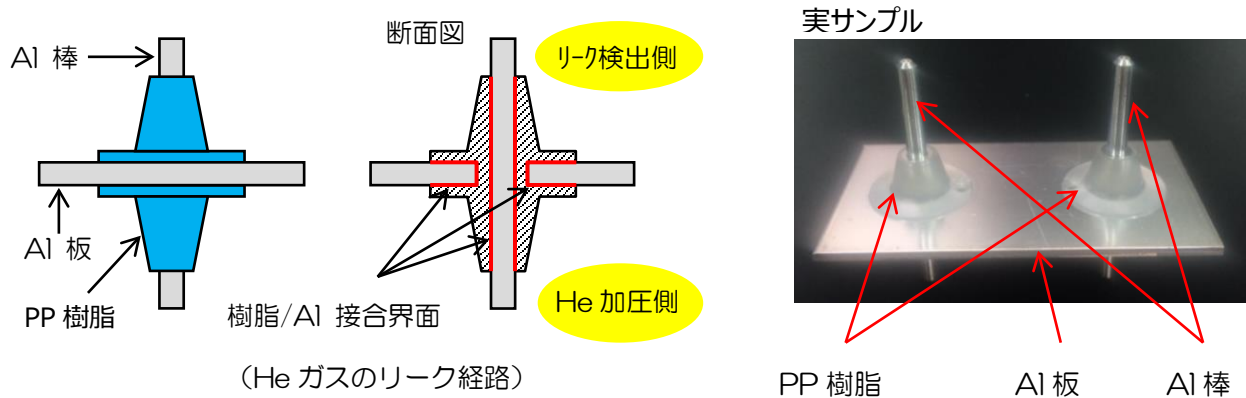
次に、この接合試験片をヒートサイクル (-20℃⇔80℃で 500 サイクル) にかけて後に、同様に引張試験機にて破断試験を実施した結果を下表に示す。

	引張破壊強度 [MPa] (ヒートサイクル試験後)	判定
PP 樹脂 品種 1	12.2	○
PP 樹脂 品種 2	25.6	○

(※技術目標値は5MPa 以上)

### ③ヘリウムリーク試験による気密性評価

上述②の接合強度の耐久性評価にて技術目標値である、『ヒートサイクル試験前後で接合強度 5MPa 以上』をクリアした PP 樹脂の品種 1 と品種 2 を用いて、下図に示すようなヘリウムリーク試験用のテストピースを射出成形にて製作した。



このテストピースを用い、樹脂—金属の界面部分でのヘリウムリーク量をヘリウムリークテスターにて測定を実施した結果を下表に示す。

	He リーク量 [Pa・m <sup>3</sup> /sec] (ヒートサイクル試験前)	判定
PP 樹脂 品番 1	1.0×10 <sup>-8</sup> 以下	○
PP 樹脂 品番 2	1.0×10 <sup>-8</sup> 以下	○

(※技術目標値は 1.0×10<sup>-6</sup>Pa・m<sup>3</sup>/sec 以下)

次に、このテストピースをヒートサイクル (-20℃⇔80℃で 500 サイクル) にかけた後に、同様にヘリウムリーク量をヘリウムリークテスターにて測定を実施した結果を下表に示す。

	He リーク量 [Pa・m <sup>3</sup> /sec] (ヒートサイクル試験後)	判定
PP 樹脂 品番 1	1.0×10 <sup>-8</sup> 以下	○
PP 樹脂 品番 2	樹脂部にクラック発生 により測定不能	×

(※技術目標値は 1.0×10<sup>-6</sup>Pa・m<sup>3</sup>/sec 以下)

#### ④捕集容器に最適な樹脂の選定結果

①～③の検証により、捕集瓶の筐体には接合強度・気密性ともにヒートサイクル試験前後にて技術目標値をクリアした PP 樹脂 品番 1 が最適であった。

PP 樹脂 品番 2 は、ヒートサイクル試験により樹脂部にクラックが入ったため気密性評価では NG となったが、これはヒートサイクルによる樹脂と金属の線膨張係数の差による応力が接合部に集中したためであり、樹脂・金属の形状を工夫することでこのクラック発生は回避することができる可能性がある。そのため、ヒートサイクル後でもクラックが入らない様な最適形状設計を実施すれば、PP 樹脂 品番 2 も捕集容器の筐体に適用することができる可能性があると言える。

## 【1-2】最適な樹脂・接合方法を用いた、高強度・高气密性・低ガス吸着性の捕集ユニット

## 開発

☆目標値：0.1-10pg/m<sup>3</sup>の大気試料を48時間捕集して、VOCと微小粒子(PM2.5)捕集効率が85%以上

☆成果：微小粒子(PM2.5)捕集効率、達成率；95%

## ①微小粒子(PM2.5)捕集装置の開発

(概要) PM2.5 の分粒装置は、米国 EPA や欧州の規格に合致している事を保証している製品が市販されているが、それらは金属製であり、本事業の目的に合致しない。そのため、本事業では樹脂製の PM2.5 分粒装置を開発し、その分粒特性についても国際規格に合致している事を確認する事を目標に取組んだ。

分粒装置には、重力沈降を利用した多段型分粒装置、遠心力を利用したサイクロン式分粒装置、慣性力を利用した慣性衝突式分粒装置（以下、「インパクター」という）がある。それぞれ一長一短あるが、本事業のメインの装置の吸引流量、可搬性などを考慮しインパクターを採用した。

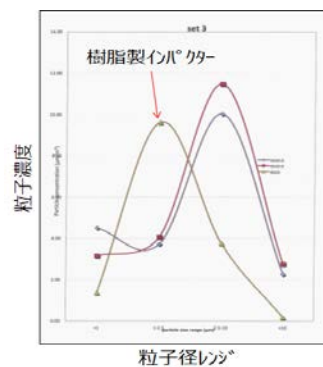
当社独自の分粒装置の計算式により樹脂製インパクター（以下左の写真）の設計を行い、粒子が突入する穴の径を変えた試作を数種類製作。この試作を用い大気環境中での比較試験を実施し、捕集量による比較試験を実施（以下真中、右の写真）。その後、実験室のチャンバー内にて、標準粒子（今回はポリスチレンラテックスを使用）を用いて更に細かく分粒特性の確認を実施した。この結果をもとに設計調整後最終試作を製作した。



樹脂製インパクター



捕集比較試験



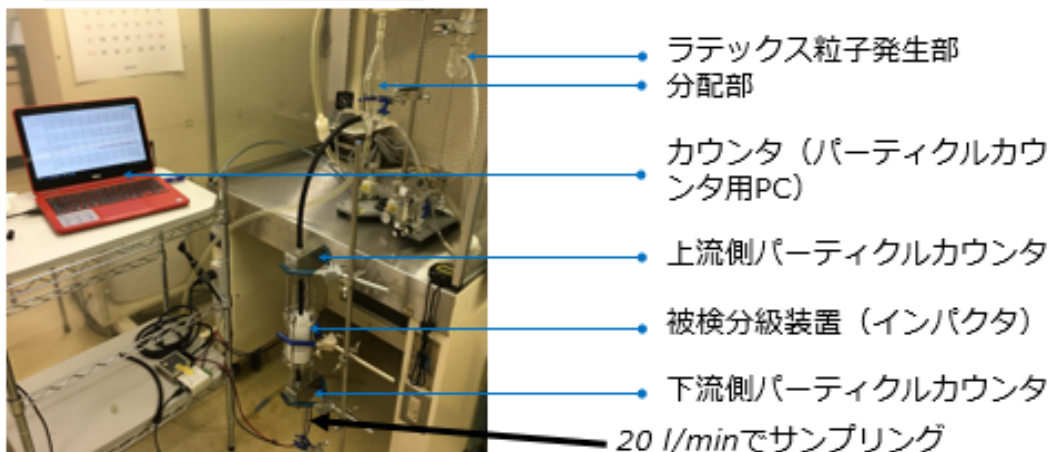
最終試作品を用いて分粒特性についての確認を行った。吸引流量 20 L/min、粒径区分 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 μm の AiryTechnology 製の OPC をサンプラー前後に直列で取り付け、サンブ

## 【公開版】

ラー通過前後の PSL 粒子の個数濃度から通過率を求めた。各粒径のポリスチレンラテックス粒子を用いることで、通過率曲線を評価した。試験の結果 2.5  $\mu\text{m}$  の通過率は 53.3%であり、この通過率は ISO7708 曲線に合致している事を確認した。PM2.5 中の化学物質の研究用途としては、使用できると能力を有すると考える。

今後の課題：以上の結果から、本事業で開発した分粒装置は国際規格（ISO）と合致した分粒装置であることを確認する事が出来た。一方で、PM2.5 の測定について、EPA 規格もあり、現状の試作機はそれには合致していない。現在引合いを頂いているお客様の用途としては問題ないと考えているが、事業化に向け市場のニーズを見極めながら、その要求レベルに応じた製品の改善に取組みたい。

### 粒子の通過率測定装置の構成：



### ②気密性に優れた樹脂製捕集容器の開発

取組項目 1) で選定した PP 樹脂を用いて、樹脂製の捕集瓶を設計・製作を実施した。water trap 用と cold trap 用の大小二つの捕集瓶を製作した。開閉部のパッキンには同じく取組項目 1) で選定したエラストマー樹脂を用いた。捕集瓶、パッキンともにそれぞれ専用の金型を製作し、射出成形にて試作品を製作した。

設計開発においては、以下の要件を満たすことを目指して開発を行った。

- ・ 大気パスラインはすべて非吸着性の PP 樹脂、エラストマーで構成
- ・ 大気パスラインは高气密性を確保
- ・ 捕集瓶は取り外しや洗浄などの作業性、操作性を考慮

- water trap 用の捕集瓶は、中の水位が目視確認できること
- 軽量でかつ安価であること

捕集瓶の開閉構造については、ネジ締め付け式とクランプ締結式の両方で検討を行い、その特長比較を下表に示す。

	ネジ締め付け式	クランプ締結方式
長所	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 開閉作業が安易（手で可能）</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 部品形状がシンプルでコスト低</li> </ul>
短所	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ネジ部の気密性が悪く、テフロンテープなどのシール補助が必要</li> <li>• 部品形状が複雑でコスト高</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 開閉作業がやや手間</li> <li>• パッキンを必要とする</li> </ul>

ネジ締め付け式はその気密性を確保するために必要なテフロンテープといった補助材に、捕集大気ガスが吸着することが致命的であり、本開発においてはクランプ締結方式を採用することに決定した。実際に製作した捕集瓶（cold trap 用）を用いて、気密性の検証を行っている写真を下に示す。



減圧状態を気圧センサーで計測し、連続 24 時間における減圧状態の維持が確認された。



## 【1-3】濃縮効率・温度コントロール性能の高い装置の開発

☆目標値：冷却装置は外気温 35℃で装置内部が-20℃まで冷却可能、温度コントロール精度は±2℃以内。冷却捕集部全体での温度差は±3℃以内。

☆成果：温度コントロール性能、達成率；100%

家庭用・業務冷蔵庫、研究用特殊冷凍庫、冷却水循環装置、冷菓製造用冷却装置、アウトドア用冷蔵庫など、世の中には多くの冷凍技術があり、その用途に応じて様々な冷却エンジンが市販されている。これらの中から、冷却能力、可搬性、コスト、入手性などを考慮し次の3つの冷却機を選択した。

- 冷凍機（フロンガス）：温度を氷点下まで下がり、主に家庭用・業務用冷蔵庫、冷凍庫など、幅広く広く使用されている。
- ペルチェ素子：冷却と加熱及び温度制御を行うことができる半導体素子のことで、ワインセラー、恒温装置等に使用されている。
- スターリングクーラー：エネルギー効率が理論上他の冷却機よりも良い、ヘリウムガスを使用し、単体では-80℃まで冷却が可能である。



冷凍機



ペルチェ素子



スターリングクーラー

これらの冷却エンジンについて、以下の条件で評価を行った。

- 冷却能力：外気温 35℃において-20℃を安定的に保つだけの能力を有しているか。
- 寸法：本体そのものの寸法に加え、本事業で開発する装置内でレイアウト性なども考慮。事業化

## 【公開版】

の際にスーツケースサイズにまとめる事も考慮する。

- 重量：本事業で開発する装置の重量は 15kg 以下が目標。
- 設置条件：本事業で開発する製品は、頻繁に移動する事が想定されそれに対応できる、原理、構造になっているか。
- その他：環境測定の実場の実情を鑑みる。

以上の項目について、試験、評価を行った結果を以下に示す。

### □評価結果まとめ

冷却方式	冷却性能	寸法	重量	設置条件	備考
ペルチェ	×	◎	◎	条件なし	ペルチェ素子が振動に弱い
スターリングクーラー	○	○	○	条件なし	無重力での使用例が有り
冷凍機	◎	×	×	水平	

以上の結果から、すべての要件を満たしているスターリングクーラーを選択する事にした。

次に、装置に組み込み目標の-20℃まで冷却し、精度は±2℃以内、冷却捕集部全体での温度差は±3℃以内を取組んだ。この目標について試作 1 号機から達成する事が出来たが、もう一方で装置の小型の目標もあり、これを達成するために試行錯誤した。具体的には、断熱材の選択、装置の配置による断熱材効率的な使用などを工夫し、結果以下に示す通りそれぞれの試作機で目標を達成する事が出来た。

		目標値	試作 1 号機	試作 2 号機	試作 3 号機
温度精度 (℃)	冷却部	±2	±0.5	±0.5	±0.4
	捕集部	±3	±1.0	±1.0	±1.0

課題：冷却能力、温調精度に関する目標は達成する事が出来たが、内部の温度分布が測定値に影響を与える事がわかった。今後、装置内部の最適な温度分布について、産総研の協力を得て明らかにし、その結果を装置に反映させたい。



## 【1-4】低コスト化、小型化

☆目標値：低コスト化では300万円/台以下、小型化では15kg以下を目標とする。

☆成果：小型化、達成率；94%。低コスト化、達成率；100%

## ①低コスト化

各部材の選定、製造方法の工夫などにより、目標を達成した。原価に係る内容につき詳細は割愛させて頂きたい。

## ②小型・軽量化

小型化のポイントは、保温力を考慮した効率良いレイアウト、板金の軽量化・軽量で断熱効率が良い断熱材の採用を行う事を目標に取組んだ。一方で、測定現場で使用するユーザー様のユーザビリティ、冷却能力と安定性、現場に持ち運ぶための堅牢さ、などが要求される。これら相反する要求に取組んだ結果、以下の通り16.5kgと達成率94%に終わった。現状の部材、レイアウトでは、一番重要な冷却能力、安定性が維持できない事から、目標に達する事が出来なかった。また、重さもさることながら持ち運びをするためには形状も重要であり、国際線に預ける事が可能なスーツケースに収納可能な大きさ、幅広で薄型の形状にした。試作1～3にかけ使用部材を一つ一つ確認し軽量化に取組んだ。

		目標値	試作1号機	試作2号機	試作3号機
小型化	寸法(mm)	小型化	610×400×650	430×310×625	460×245×625
	体積比(%)	小型化	100%	約47% 削減	約55% 削減
	重量	15kg以下	25kg	19kg	16.5kg



課題：

①低コスト化：本事業スタート時は 300 万円/台を想定していたが、本事業と並行して市場調査を行った結果、この金額では市場に受け入れられそうない事がわかった。150 万円～200 万円/台で販売できるよう更なるコスト削減に取り組む。

②小型化：小型化もさることながら、装置の評価試験でご使用頂いた川下企業様から、使い勝手に関する要望を頂いており、これに対して可能な限り対応していきたい。

追加) 導入試料定温化装置の開発

☆目標：外気温 0～35℃において約 25℃を維持する

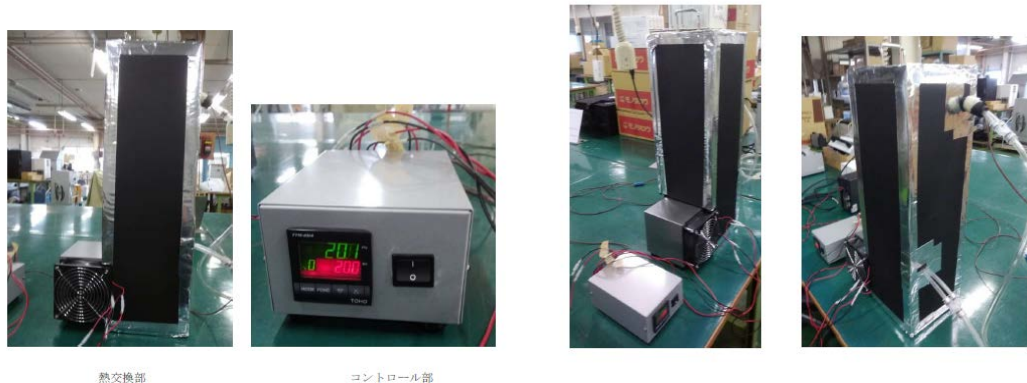
☆成果：概ね達成

取組内容：

本事業の評価試験の中で、装置に導入する試料の温度によってサンプリング上手くないかない、との課題に直面した。具体的には、気温が低い真冬では試料が冷えすぎてしまい、冷却部が凍結し、試料採取が出来なくなったってしまった。また、夏場においては試料を冷やしきれない事も予想される。装置に入る試料の温度を一定にする事で、この課題を解決できると考え、追加の

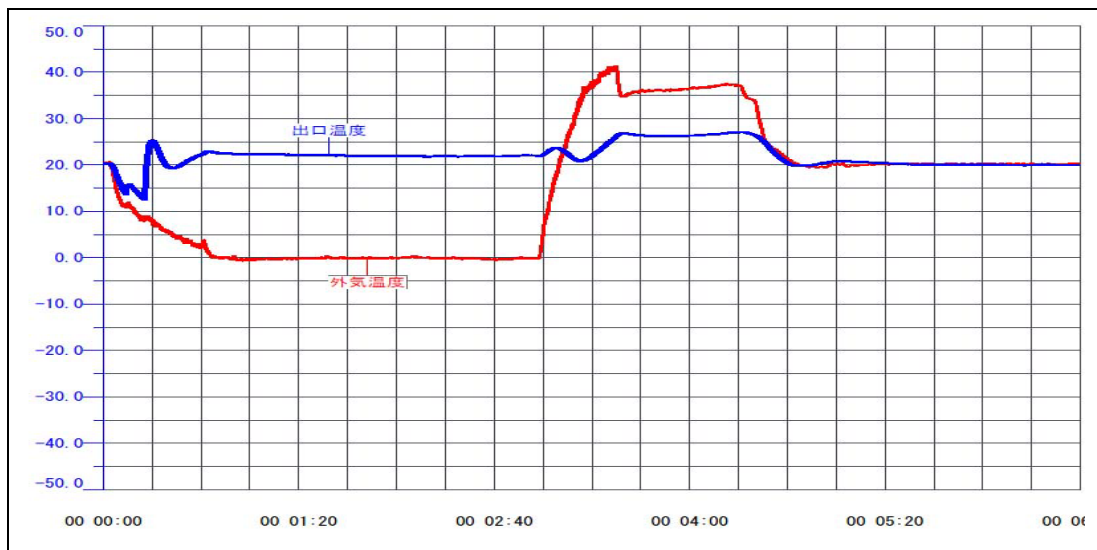
取り組みに加えた。

一定温度に保たれた箱の中に 6m のチューブ収納し、そのチューブに試料を通して試料を一定温度にするための装置を試作した。チューブには吸着の心配のない PE 製を採用した。チューブが 6m と非常に長くかさばるため、らせん状に巻いて庫内に収納した。冷却、加熱には、双方を高精度で制御できるペルチェ素子を使用した。以下が試作した装置の写真。



#### 導入試料定温化装置の

試作を使用してチャンバー内で試験を実施。チャンバー内の空気温度を室温⇒0℃⇒40℃に変化させ温度の追従性を確認。以下に示した通り概ね約 23℃で±3℃程度の精度で導入試料の温度を制御している事を確認した。



0~40℃における追従性に関する試験

今後の課題：今後の課題は2点。これらについて取組んでいきたい。

- ①どの位の幅で試料温度を制御すればいいか。また、設定温度と試料温度の関係の解明。
- ②可搬性に優れた、使い勝手のいい装置に仕上げる事。

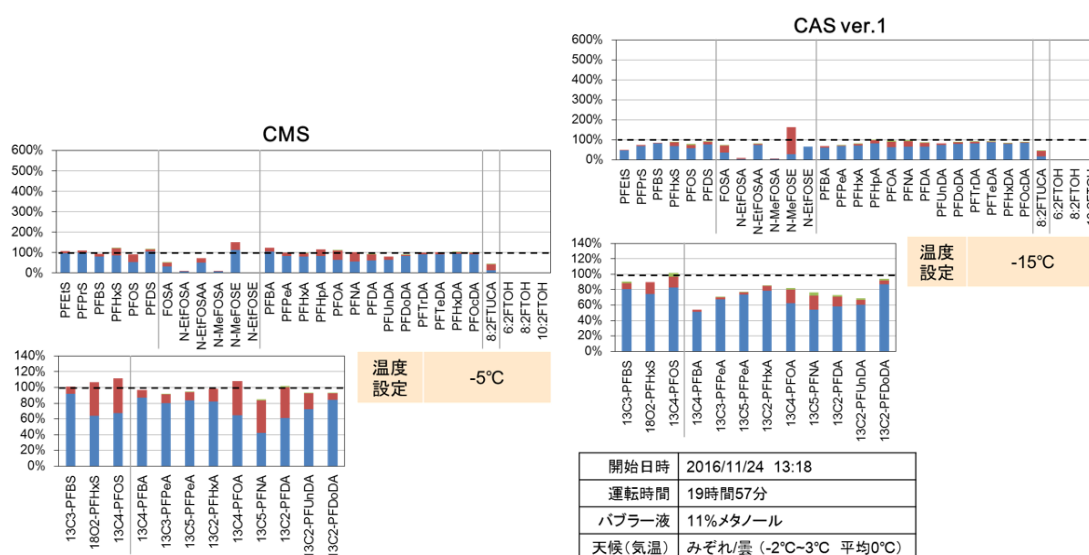
## 【2】実試料を用いた大気中全マトリクス捕集装置の性能評価

## 【2-1】フッ素・臭素系化合物の捕集技術の評価と開発・改良

目標値：0.1-10pg/m<sup>3</sup>の大気試料を 48 時間捕集して、フッ素系・臭素系ガス成分の捕集効率が 85%以上。

成果：目標値達成

本項目は、開発した試作品を用いて、基本的に実験室内での性能確認試験を行うものである。まず、本技術のもととなった環境省環境研究総合推進費で開発した試作品(CMS)との比較試験を行った。下記左図が CMS、右図がサポイン事業で開発した試作品(CAS 1号機)の結果である。試験は吸収液に <sup>13</sup>C サロゲート標準品を添加し、一定時間の捕集を行った後の回収率を評価した。



上図の棒グラフの青はバブラーの吸収液、赤は直接冷却される PP 配管以降のトラップ (コールドトラップ)を示す。サロゲートによる回収率は CMS とサポイン 1 号機(CASv1)で、ほとんどの試験で同等の回収率が得られた。一部の条件下では、バブラーから冷却トラップへの化合物移動が CAS 1 号機で認められた。これはバブラーとコールドトラップを個別に冷却していた CMS とは異なり、コールドトラップのみを冷却する CAS 1 号機ではバブラーの冷却効率が低くなることを示していると考えられた。

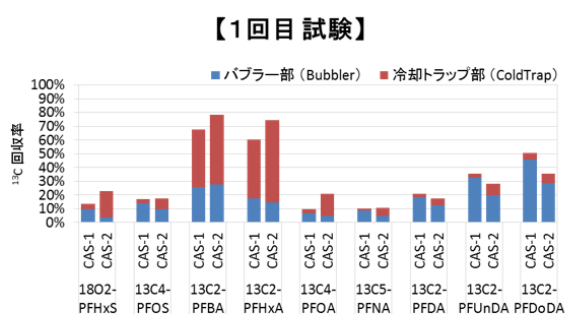
また、吸収液安定剤として EDTA と NaCl の添加を検討したが、前者ではイオンエンハンスメントによる過剰評価、後者では Capacity の大きい WAXsea の使用が必要である

事が判明した。具体的には下記に発表した分析条件での試料抽出が必要と考えられる。

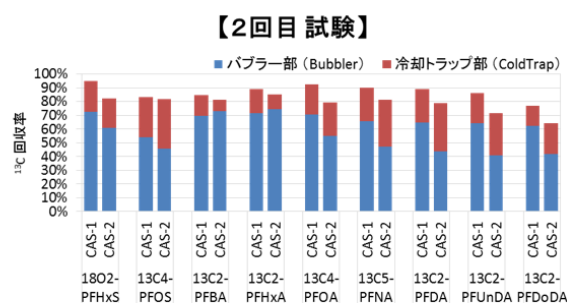
山崎他、外洋海水中ペルフルオロ化合物微量分析のための固相抽出法の開発、分析化学、64(10) 759-768, 2015

また、native+外気の回収試験では、通常気温下(13℃)での化合物存在量が、降雨/みぞれによる wet deposition と急激な気温低下(0℃)によって著しく減少する事が判明した。現時点での実験室での冬季捕集条件は、10%メタノール、-10℃、24 時間で再現性良く測定できることが分かった。

つぎに、【2-3】 分析機関としての実証試験 (エマテック)で行った、技能試験の結果について、産総研分を抜き出して、詳細検討を行った結果を示す。



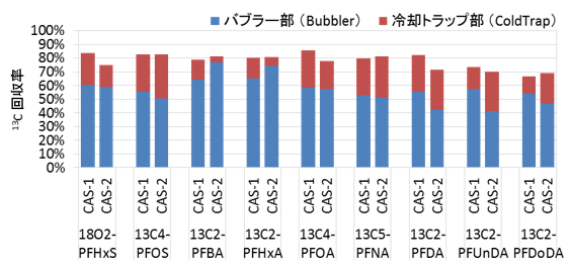
採取期間	2017/12/28 16:35 - 12/29 16:43
運転時間	24時間07分
バブラー液	10%メタノール水溶液
室温	22℃~26.7℃ (平均24.9℃)
設定温度	-5.0℃



採取期間	2017/12/28 18:01 - 12/30 17:50
運転時間	23時間35分
バブラー液	10%メタノール水溶液
室温	24.5℃~26.8℃ (平均25.4℃)
設定温度	-5.0℃

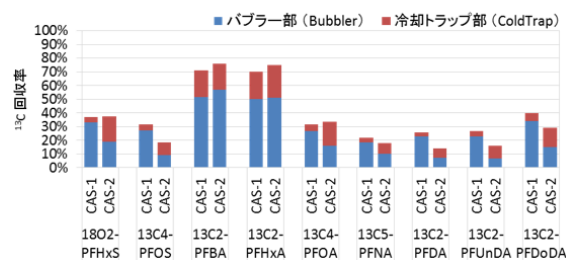


【3回目試験】



採取期間	2017/12/30 18:25 - 12/31 19:47
運転時間	25時間19分
バブラー液	10%メタノール水溶液
室温	24.4°C~28.9°C (平均25.2°C)
設定温度	-8.0°C

【4回目試験】



採取期間	2017/12/31 20:46 - 2018/1/2 19:05
運転時間	45時間28分
バブラー液	10%メタノール水溶液
室温	24.3°C~26.2°C (平均25.0°C)
設定温度	-8.0°C → -6.0°C (途中変更)

図からわかるように、試験 2 と 3 で良好な回収率が得られたが、試験 1 と 4 では不十分でばらつきのある結果が得られた。具体的には、試験 1 と 4 では装置をセットしてそのまま放置した結果であり、試験 2 と 3 は試験中の吸収液量が一定になるように、捕集中の外気温・湿度・捕集冷却槽の温度調整を厳密に管理した結果である。特に、試験 1 と 4 で得られた回収率の化合物パターンは他の事業者での試験結果と一致している。これから、CAS 試作品三号機では、本装置の標準操作手順に習熟したユーザーであれば一定の性能が得られるが、ハードのみの提供では現場で安定して使用できないことを示している。電源オンでだれでも簡単に自動捕集するためには、温度・湿度・圧力変化に応じて捕集条件を自動で調整可能な AI 化が必要と考えられる。

## 【2-2】 粒子状・ガス状物質の捕集技術の評価と開発・改良

本項目は、開発した試作品を用いて、実環境での性能確認試験を行うものである。

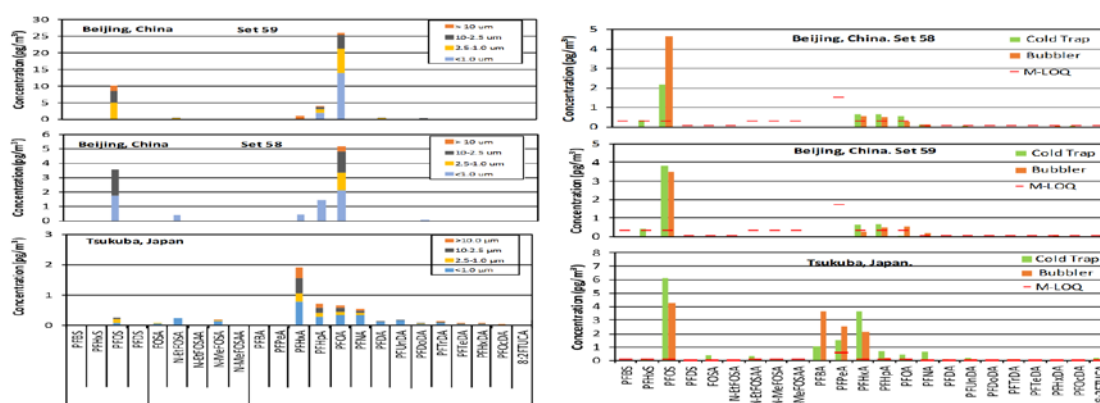
## 【2-2】 粒子状・ガス状物質の捕集技術の評価と開発・改良 (産総研)

目標値：10, 2.5, 1, 0.1 以下のナノ粒子を分級捕集し、それぞれの粒子に含まれる PFOS と PBDE を  $1\text{pg}/\text{m}^3$  の検出感度で測定可能なこと。

成果：目標値達成

本稿では、開発した試作品を用いて、実環境での性能確認試験を行うものである。具体的には、大気汚染が最も深刻化している中国・インドと日本(つくば)において試作品を現地使用し、その有効性を評価した。

下記図は北京と日本で比較検証した結果である。左図は粒子体中の PFASs を、右図はガス態中の PFASs 濃度を示す。それぞれ上から中国における赤色警報時、通常時、同時期の日本の大気試料分析結果である。



これから、粒子態とガス態の PFASs 濃度は日本ではほぼ一定であるが、中国では赤色警報度に大きな差が認められることがわかる。特に、PFOA の粒子中高濃度残留が中国で顕著であった。また、中国冬季における外気温 ( $-14^{\circ}\text{C}$ ) が捕集温度 ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) よりも低い条件では、当初適切な試料捕集が困難であった。これに対応するために作成したプレヒーター(設定値  $15^{\circ}\text{C}$ )を用いる事で円滑な捕集が可能であり、またこれによる PFASs 分析への悪影響はない事を確認した。

一方、インドでの試験結果は論文投稿中のために詳細は省略するが、特に留意すべき結果として、外気温の高さに対応する必要がある。インド試験時に観測された、外気温  $54.9^{\circ}\text{C}$  直射日

## 【公開版】

光下では装置本体を日陰・室内に設置しなければ冷却が不可能であった。また、大気汚染の深刻化するインド (PM2.5, PM10 両方とも 1000ug/ml 以上) では 20L/min, 8 時間の捕集で過剰量の粒子が捕集されており、インパクトでの粒子散乱が発生するため、適切な捕集条件の設定が必要である。詳細は下記論文参照のこと。

Hui Ge, Eriko Yamazaki, Nobuyoshi Yamashita, Sachi Taniyasu, Tong Zhang, Mitsuhiro Hata, and Masami Furuuchi. Size Specific Distribution Analysis of Perfluoroalkyl Substances in Atmospheric Particulate Matter Development of a Sampling Method and their Concentration in Meeting Room/Ambient Atmosphere. *Aerosol and Air Quality Research*, 17(12): p. 553-562, 2017

もう一つの検討対象である臭素化合物については下記のように検討した。PFASs と同様に吸収液に Tetra-Deca の臭素化ジフェニルエーテルを添加し、一定時間大気捕集後の回収率を評価した。その結果、TetraBDE については、87-83%、PentaBDE については 115-94%、HexaBDE については 94-85%、HeptaBDE については 87-90%、OctaBDE については 78-84%と良好であった。一方で、高臭素化物である NonaBDE では 54-67%、DecaBDE では 32-27%と極端に回収率が低下した。これは PBDE が難燃剤として樹脂に添加されることから、吸着性の強い高臭素化成分が捕集管内壁に吸着されていることを示していると考えられる。これは並行して試験した TBBPA や HBCD 等水溶性・揮発性のある臭素化合物でも回収率が高く、高臭素化 PBDE のみで観察された。また水溶性の TBBPA の方が半揮発性の HBCD よりも回収率が良く、CAS の原理で説明できる。すべて水溶性の PFASs とは逆の現象である。

以上の結果より、開発した CAS 三号機は PFASs の捕集装置としては、良好な性能を示した。PBDE については低臭素化物優先の欧米での使用には現状で適用できると考えられるが、DecaBDE のような高臭素化物優先の国内で使用するためには、ガラス・金属など非吸着性の捕集管を使用する必要があると考えられる。



【2-3】 分析機関としての実証試験

目標値：国際標準規格 ISO17025 に準じた技能試験により機関ごとのばらつきが 20% 以下であること。

成果：目標値達成

①汎用機（LC/MS/MS）での PFOS 類の測定条件の検討【平成 27～28 年度】

PFOS 等測定用 LC/MS 専用機（専用機）と一般的な LC/MS 汎用機（汎用機）とでは、測定における定量限界値に違いがあると考え、一般的な汎用機において測定対象物質である PFOS がどの程度の感度で測定ができるのか、EMATEC 所有の汎用機を使用して測定メソッドを作成しその検証にあたった。

一般的に専用機では ppt レベルの測定が可能なのに対し、汎用機では ppb レベルの測定感度しか得られない傾向にあることが検証でき、汎用機において概ね 10pg/mL レベルまでの測定感度が得られる測定条件を設定することができた。

②試料前処理操作の検討確認（予備試験）【平成 28 年度】

試作 1 号機を使用する試料サンプリング、及び JIS K 0450-70-10（2011）に準じた前処理操作により、実証試験の予備試験を実施した。

その結果、茨城県つくば市と大阪府大阪市西区での環境大気中における PFOS 類濃度レベルに差があること、実験室における環境雰囲気等の差により分析機関毎に操作ブランク値の濃度レベルに差があることが検証できた。

③実証試験の実施要領、標準作業手順書の作成【平成 29 年度】

実証試験（クロスチェック）を実施するにあたり、各分析機関での試験操作方法を平準化する必要がある。①②での検討結果を踏まえて、実証試験の実施要領、及び試料採取方法から試料前処理操作方法を整理した標準作業手順書を作成した。

④実証試験の実施【平成 29 年度】

分析機関 4 機関（産業技術総合研究所、関西環境管理技術センター、その他 2 機関の合計 4 機関）において、PFOS 類内標準溶液（13C-PFCs）を一定量（一定濃度）添加した吸収液を用

## 【公開版】

いた試料サンプリング～分析測定の一連操作について、試作3号機2台を同時使用による併行測定（二重測定）を実施し、 $^{13}\text{C}$ -PFCsの回収率のばらつきを評価した。

PFOS類3種類（PFBA、PFHxA、PFDoDA）で、ばらつき20%以下を確認した。

### ◆今後の課題：

実証試験では、試料採取時に次の2つの事象が発生したことが報告された。

- ①採取温度（外気温度）が下がるにつれ、バブラー部とトラップ部をつなぐ導管、吸収液が凍結する事象
- ②吸収液がトラップ部で満杯になったり、バブラー部の液量が減少しバブラー全体が吸収液に浸かっているなどの事象

これらの事象が、測定対象物質の回収率のばらつきを大きくしている要因と考えられるので、今後、採取空気の温度や湿度の変化にも対応でき、24時間連続（無人）でも吸収液量が大きく変動せずに試料採取ができるよう採取装置を改良することが課題である。

## 最終章 全体総括

本事業成果について各項目ごとに簡単に総括する。

## 【1】樹脂/金属接合技術を用いた大気中全マトリクス捕集装置の開発

## 【1-1】測定対象物質の吸着・反応が生じない低誘電特性樹脂などの選定と樹脂・金属接合条件の最適化（睦月電機・産総研）

目標値：①耐久性能…ヒートサイクル試験(-20℃⇔80℃で 500 サイクル)前後の樹脂/金属の接合強度がいずれも 5MPa 以上

②気密性能…ヒートサイクル試験(-20℃⇔80℃で 500 サイクル)前後の捕集ユニットからの He リーク量がいずれも  $1.0 \times 10^{-6} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  以下

③非吸着性…測定対象物質 20 種類について、吸着率が 3%以下

総括：製品に使用される樹脂・ゴムなどの材料中不純物質は PCB 混入ゴムを使用したエアサンプラー事例など、低濃度分析が必要な環境測器開発の最重要項目の一つである。流通する材料を高感度分析に供することで、特にブランクが問題となる材料の洗い出し、どのような製造工程の危険性が高いかなど、貴重な検討結果を得た。これは本事業だけではなく、関連する環境産業、製品開発にも応用可能な成果である。

また、樹脂・金属接着技術を用いた捕集瓶を開発し、-20 度付近での使用を確認したが、同時に低温使用でのクラッキングの発生など、限界条件の洗い出しも達成しており、成果の波及効果が期待できる。

## 【1-2】最適な樹脂・接合方法を用いた、高強度・高气密性・低ガス吸着性の捕集ユニット開発（睦月電機・柴田科学）

目標値：0.1-10pg/m<sup>3</sup>の大気試料を 48 時間捕集して、VOC と微小粒子(PM2.5)捕集効率が 85%以上。

総括：目標と実際の開発作業とが整合しておらず、VOC の測定が達成できていない。代替りの指標化合物として揮発性のトリフルオロ酢酸の回収率を確認したが、今後フォローアップが必要である。一方、ハードウェアとしての装置開発を目標と設定すれば、十分な成果が上がっている。

【1-3】 濃縮効率・温度コントロール性能の高い装置の開発 (柴田科学)

目標値：冷却装置は外気温 35℃で装置内部が-20℃まで冷却可能、温度コントロール精度は±2℃以内。冷却捕集部全体での温度差は±3℃以内。

総括：円滑な装置開発が達成でき、目標値も満足している。残る課題はユーザビリティの向上であるが、【1-4】販売価格とも関係する。

【1-4】 低コスト化、小型化 (睦月電機・柴田科学)

目標値：小型化では 15kg 以下を目標とし、低コスト化では 300 万円/台以下を目標とする。

総括：正確には小型化目標値に到達していないが、本装置の潜在的な大型ユーザーである中国・インドなど国外での使用に必要な空輸のために必要とされるサイズ要件を満たすことに成功した。コストについては目標値を達成したが、展示会でのユーザー評価により 300 万円での販売は難しいとの感触を得ている。事業化には十分な検討が必要である。

【2】 実試料を用いた大気中全マトリクス捕集装置の性能評価

【2-1】 フッ素・臭素系化合物の捕集技術の評価と開発・改良 (産総研)

目標値：0.1-10pg/m<sup>3</sup>の大気試料を 48 時間捕集して、フッ素系・臭素系ガス成分の捕集効率が 85%以上。

【2-2】 粒子状・ガス状物質の捕集技術の評価と開発・改良 (産総研)

目標値：10, 2.5, 1, 0.1 以下のナノ粒子を分級捕集し、それぞれの粒子に含まれる PFOS と PBDE を 1pg/m<sup>3</sup>の検出感度で測定可能なこと。

総括：揮発性・不揮発性 PFOS 類 21 種類の実験室(大気濃度 0.01-30pg/m<sup>3</sup>)内 48 時間捕集での回収率 88%以上を達成した。同様に PBDE(TeBDE-OcBDE)の 1pg/m<sup>3</sup>測定時の捕集効率 86%を達成した。また、日本・中国・インドの野外環境で揮発性 PFOS 類 8 種類の 48 時間捕集で、野外大気ガス(除く粒子)中検出濃度 0.5-200pg/m<sup>3</sup>

## 【公開版】

前後を達成した。同じく PBDE(TeBDE-OcBDE)の 1pg/m<sup>3</sup>測定を達成した。

粒子についても同様に日本・中国・インドの野外環境で不揮発性 PFOS 類 13 種類の 48 時間捕集での、野外大気粒子中検出濃度 0.05-1200pg/m<sup>3</sup>前後を達成。同じく PBDE(TeBDE-OcBDE)の 1pg/m<sup>3</sup>測定を達成した。以上により、本事業で開発した装置を用いて実環境大気中に存在するペルフルオロアルキル化合物(PFASs)と臭素化ジフェニルエーテル(PBDE)が効率的に捕集する技術を開発し、高感度分析ができる事を確認した。

### 【2-3】 分析機関としての実証試験（エマテック）

目標値：国際標準規格 ISO17025 に準じた技能試験により機関ごとのばらつきが 20%以下である事。

総括：精度管理試験参加数が少なく、ISO17025 の要件を満たしているとは言えないが、参加機関の試験結果は再現性が高く、開発した装置の性能確認試験としては評価できる。

【1-3】【1-4】とあわせて、装置のユーザビリティ、標準操作手順を作成するための客観的な評価試験として、今後の事業化のために役立てることが期待される。

以上、各開発項目と事業生体との関係を下図にまとめた。

戦略的基盤技術高度化支援事業「樹脂/金属接合技術を用いた大気中全マトリクス捕集装置の開発」(H27-29)

- 【1-1】樹脂と金属の接合条件の最適化  
 ・気密性、目標値達成  
 ・ヒートサイクル(-20°C⇔80°Cで500回)耐久性能、目標値達成  
 ・材料中不純物質検討、目標値達成  
 ・捕集ユニット吸着性(回収率の低下)、目標値達成

捕集ユニット



- 【1-3】濃縮効率・温度制御性能の高い装置の開発  
 ・外気温35°Cで装置内部が-20°Cを確認

- 【1-4】低コスト化、小型化  
 ・装置重量16kg(目標値15kg)、300万円以下を達成

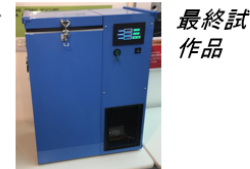
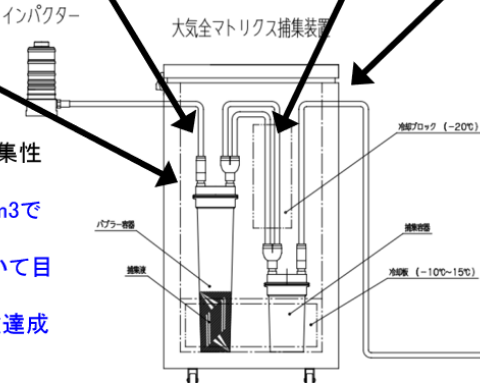
- 【1-2】高強度・高气密性・低ガス吸着性の捕集ユニット開発

インパクター

- 【2-2】粒子状・ガス状物質の捕集性能評価  
 ・分級粒子中PFOS類は0.5pg/m3で測定達成(目標値1pg/m3)  
 ・臭素系物質(主要PBDE)について目標値達成  
 ・中国・インドにおいて実証試験達成



北京赤色警報調査



最終試作品

- 【2-1】PFOS, Br系ガス成分の捕集性能評価  
 ・PFOS類についてはISO基準である70-125%の回収率を達成。  
 ・臭素系物質(主要PBDE)について目標値達成



- 【2-3】分析機関としての実証試験  
 ・3種のPFASsで、ばらつき20%以下を達成。  
 自動捕集のための注意点を特定。  
 ・ユーザビリティ改善へのフィードバック

最終事業成果

- ・適用範囲を明確化
- ・新たなニーズを開拓

補足として、事業化につながる展示会出展などの進捗を下記にまとめる。

①展示会出展

- ・ピッツバーグカンファレンス(シカゴ、2017)
- ・ダイオキシン国際会議(バンクーバー、2017)
- ・北京分析機器展覧会(北京、2017)
- ・産総研・計測・分析フェア(京都、2018)

②引き合い案件

韓国・中国・オーストラリア・ドイツ、スペインより見積もり依頼を頂く。今秋のリリースに向け見積もりを出す予定であるが、同時にコスト面、外観、耐久性、マニュアルなどに対するお客様からの要望に対応する必要がある。本事業終了後もこれらの課題に対し、引合い顧客との対話を通じ課題に取り組んでいきたい。

③今後の展開

- 国内大手計測器メーカーより環境省黒本調査に関わる全国モニタリングへの試作品貸与希望有り。
- 特にフッ素・臭素化合物に限定せず、大気中有害物質のすべてを本技術で捕集したいとの川下企業ニーズを明らかにした。これに対応する新技術開発計画中。