

技術論文

フロー式溶液導電率法に基づく二酸化硫黄の小型検出器

戸田 敬^{®*}, 井上 博史^{*}, 實政 勲^{*}Miniaturized detector of sulfur dioxide based on the flow
conductometry of an absorbing solutionKei TODA^{*}, Hiroshi INOUE^{*} and Isao SANEMASA^{*}^{*}Department of Environmental Science, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami
Kumamoto 860-8555

(Received 20 April 1998, Accepted 1 July 1998)

A miniaturized detector based on absorbing conductometry was constructed in order to measure the SO₂ concentration in air. This detector is not only small, but is also capable of continuous measurement of SO₂, unlike the conventional detectors for intermittent SO₂ measurements. Two bilateral pairs of Pt electrodes were fabricated on a glass-epoxy substrate through conventional photolithography and sputtering. On this substrate, a cavity for the flow of an absorbing solution was formed with a Teflon sheet and a gas-permeable membrane. The absorbing solution, H₂SO₄-H₂O₂, was made to flow through this cavity of 2 mm in width and 0.5 mm in thickness by applying pressure to a reservoir of the solution. The sample gas was introduced into the other side of the membrane. Gaseous SO₂ permeated through the membrane and dissolved into the absorbing solution, resulting in an increase in the electrical conductivity of the solution. Any change in the conductivity was monitored using Pt electrodes located both up- and downstream of the absorbing zone, and thus the SO₂ concentrations were determined. The sensitivity and response time largely depended on the flow rate of the absorbing solution. Since the standard flow rate employed was 20 μl min⁻¹, the volume of the waste solution, even over long-time operation, was sufficiently small to be carried. When the absorbing solution was flowed at this rate, from 10 ppb to 1 ppm of SO₂ could be measured and the change ratio in the conductivity was 0.971 ppm⁻¹. The response time (*T*_{90%}) was 82 sec under the same conditions. Other gases interfered slightly; *e.g.* the sensitivity to CO₂ was about 1/30000 of that of SO₂, so the selectivity of this method was sufficiently good for facile use. This study furnished a step for constructing a miniaturized total chemical analysis system (μTAS) for SO₂ measurements.

Keywords : detector of sulfur dioxide; flow absorbing solution; conductometry.

1 緒 言

^{*} 熊本大学理学部環境理学科: 860-8555 熊本県熊本市
黒髪 2-39-1

石炭を多く使用している途上国や国内の火山地帯など
では、今でも安価で保守性の優れた二酸化硫黄測定器を

必要としている。大気中の SO_2 を自動計測するには、溶液導電率法¹⁾²⁾が広く用いられてきた。これは、一定容量の吸収液に試料ガスを通気し、このとき溶け込んだ SO_2 が硫酸になって導電率が上昇することを利用してゐる。しかしこの方法では、大量の吸収液を貯蔵タンクに定期的に供給する必要がある。又、通常 1 バッチ当たり 1 時間の通気を行ってこの間の平均を測定するため、一時的な濃度の上昇を把握することができない。更に、吸収液や洗浄液の貯蔵タンクも含めると装置が大型になるので、最近では紫外線蛍光法¹⁾²⁾など乾式のものが主流になりつつある。

一方、この原理をイオンクロマトグラフィーやキャピラリー電気泳動又はフローインジェクション分析 (FIA) に応用して、大気中に含まれる酸性物質の成分を半連続的かつ高感度に測定する手法が最近試みられている。これらの方法では、ガスの目的成分をいったんデヌーダーもしくは拡散スクラバーと呼ばれるガス吸収部に取り込んで測定する。ガス吸収部には固体型^{3)~9)}もあるが、湿式^{10)~28)}のものは、テフロン²⁰⁾²¹⁾やポリプロピレン²²⁾²³⁾などの多孔性チューブ内に貯えた吸収液を利用したり、ガラス内壁をアルカリ性吸収剤でぬらしたものの²⁴⁾、白金ワイヤループに微小な吸収液滴を設置したもの²⁵⁾など、種々のものが報告されている。以上のような、ガス吸収部と測定操作の組み合わせは、いずれも一工程の分析時間が数分から十数分と短時間であり、環境のモニタリングには好都合である。しかし従来のバッチ法と同様、装置が大がかりであるし、測定シーケンスを組んでいるためリアルタイムでの測定が困難である。

そこで、連続測定が可能で、簡易な、かつ小型の検出器の開発を目指して本研究に着手した。従来のバッチ式と異なり連続測定を行うためには、ガス透過膜を介して試料ガスに接するように吸収液を連続的に流す必要がある。同じ湿式でも、電気化学的なガスセンサー¹⁾では、電極表面の劣化や、電解液の蒸発・成分変化による性能の変化が懸念される。これに対し本法では、新鮮な吸収液が連続的に供給され、電極での化学反応も原理上は伴わないので、安定した特性の維持が期待される。しかも、先のような試み^{10)18)~28)}と異なり、一つのモジュールにガス吸収部と測定電極、流路を一体化すれば、より効率的な測定が可能になる。最近では miniaturized total chemical analysis system (μTAS) が注目を集めているが、生体試料への応用例^{29)~31)}が多く、環境分析に適用した報告例は少ない。環境分析においても、検出器を小型化することは、試料の拡散による分析中の希釈を低減したり薬液の消費量を削減するのに好都合である。今回、

SO_2 を対象とした μTAS 構築の第 1 歩として、製作の容易な構造を考案し試作を行った。本研究でのガス吸収部には、従来の多孔性円筒チューブ^{18)~28)}に代わり、平面型のガス透過膜を採用した。通常このような平面型デバイスでは、シリコンやガラス基板が用いられているが、組立てが容易でかつ破損しにくいガラスエポキシ製の基板とスパーサーを用いて流路を作製した。平面型のデバイスは、電気化学分析におけるマイクロアレイ電極^{32)~34)}と同様にフォトリソグラフィーを用いての製作が可能である。又、ガス吸収部と導電率測定電極を同一基板上に設ければ、デッドボリュームを極めて小さくできる。このような小型化とフロー式との組み合わせにより、連続測定が可能で、かつ吸収液の使用量が極端に少ない検出器を構築でき、新しい用途への展開も期待される。

2 実 験

2.1 試 薬

ガス吸収液には、5.0 μM 硫酸酸性の $6.0 \times 10^{-4}\%$ 過酸化水素水溶液を用いた。これは、和光純薬製の特級濃硫酸と三徳化学製特級過酸化水素水 (30%) を、イオン交換後蒸留した水で希釈して調整した。調整時の導電率は $4.0 \mu\text{S cm}^{-1}$ であった。

2.2 検出器の製作

今回の実験で作製した検出器を Fig. 1 に示す。プリント回路基板用に市販されている板厚 1.6 mm のガラスエポキシ基板 (No. 32, サンハヤト製) を $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の大きさに裁断し、この表面に導電率測定用の電極を作製した。電極作製には、半導体の製作工程に利用するフォトリソグラフィーを用いた。まず、基板にフォトレジスト (MP 1400-22, シブレイ・ファー・イースト・ジャパン製) を 1000 rpm でスピン塗布した。このフォトレジストを 80°C で 20 分乾燥させた後、電極パターン用のマスクを通して紫外線を露光し、クロロベンゼンに 2 分含浸した後、専用現像液で現像した。このレジストパターン上からクロム膜、次いで白金膜を高周波スパッタによりそれぞれ約 50, 200 nm の厚みで形成し、リムーバー中で不要な金属パターンをレジストごとにはく離した。マスクは、OHP 用シートにレーザープリンターで印刷したパターンを 2 インチ角のフォトプレート (HRP-SN-2, コニカ製) に焼き直して作製した。白金電極を形成した基板は、電極窓すなわち導電率を測定するために電極が溶液に露出した部分と、配線取り出し用のパッド部分を残して、フォトレジストでコーティングし

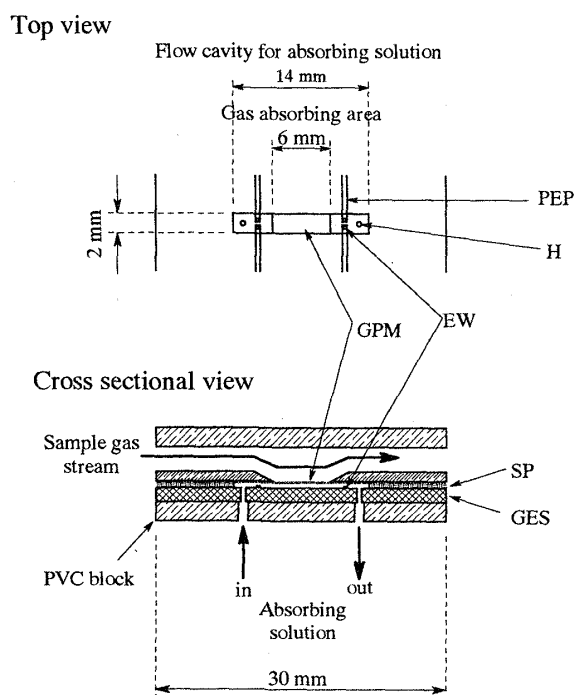


Fig. 1 Structure of the miniaturized SO_2 detector
PEP: Pt electrode pattern; H: holes for inlet and outlet of absorbing solution; EW: electrode windows (they are the area where the electrodes are exposed to the solution, and the remnants are covered with the resist film); GPM: gas permeable membrane; SP: PTFE sheet spacer; GES: glass-epoxy substrate

た。続いて、パッドに銀ペーストで直径 0.35 mm のエナメル線を取り付けた後、絶縁を確実にするため電極窓を残して基板すべてに黒の油性ペンキをスプレーした。電極窓の大きさは 0.3 mm × 0.3 mm、一対の電極窓の中心間距離は 0.6 mm とした。

このように作製した基板の上に、液の流路に相当する幅 2 mm、長さ 14 mm の長方形の穴を開けた厚さ 0.5 mm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製シート、及びガス透過膜を重ね、透明塩化ビニル (PVC) で工作したブロックで固定した。ガス透過膜には PTFE 製フロロポアメンブランフィルター (NP-022, フロン製) を用いた。PVC 製のブロックにはガスの流路や配管取り出し口も設けた。

2.3 評価システム及び実験操作

ガス透過膜の内側に吸収液、外側に試料ガスを、特に断らない限りそれぞれ $20 \mu\text{l min}^{-1}$, 100 ml min^{-1} の流量で流し、このときの吸収液の導電率変化を交流でモニ

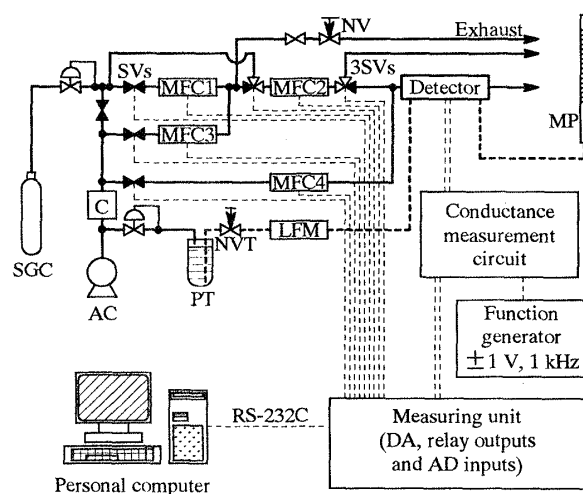


Fig. 2 Experimental system for evaluation of the miniaturized detector

SGC: standard gas cylinder; AC: air compressor; PT: pressure tank of the absorbing solution; SVs: solenoid valves; 3SVs: 3-way solenoid valves; NV: needle valve; NVT: needle valve made of Teflon for flow control of the absorbing solution; MFC: mass flow controller; LFM: liquid flow meter; MP: 1 ml mess pipette for measurement of flow rate of the absorbing solution

タリングした。すなわち、 $\pm 1 \text{ V}$, 1 kHz の正弦波を二対の電極間にそれぞれ印加し、このときの電流を電圧に変換し、増幅して出力を取り出した。試料は、1000 ppm の SO_2 標準ガスボンベ (住友精化製) を大気で希釈して任意濃度の SO_2 を調整した。ガスの濃度調整や出力のモニタリングは Fig. 2 のようにすべて計測ユニット (ゼスト製) を通してコンピュータ上から行った。この計測ユニットの基本仕様は当研究室で設計し、DA 出力、リレー出力及び AD 入力それぞれ 8 チャンネルずつのポートを装備している。導電率測定用の電極は二対、すなわちガス透過膜の上流側 (REF) と下流側 (SEN) にあり、REF の導電率に対する SEN の比を最終的な出力信号として扱った。なお、実験はすべて $22 \pm 2^\circ\text{C}$ の室温で行った。

3 結果と考察

3.1 各種パラメーターの検討

本法の最適条件を決定するために種々の検討を行った。当初、吸収液の送液はダブルプランジャーポンプを使用していたが、溶液の脈動による出力ノイズが大きくなり、測定に用いるのは困難であった。しかもこの手のポンプでは微小流量域 ($10 \mu\text{l min}^{-1}$) での制御が難しい。

そこで、 0.5 kg cm^{-2} に調整した圧力タンクに吸収液を入れ、この後段のテフロン製ニードルバルブにて流量調整を行った。測定モジュールからの排出液の正確な流量は、メスピペットとストップウォッチで測定し、評価実験中流量変化のないことを液体微小流量計 LF-410（エステック製）にて監視した。プランジャーポンプと圧送方法でのシグナルの違いを Fig. 3 に示す。縦軸は、信号の変化量 ΔS をベースラインの値 S_0 で割った信号の変化率 $\Delta S/S_0$ をとった。Fig. 3 のように、圧送方式に切り換えることで格段にノイズを低減することができた。又、 SO_2 フリーの大気に切り換えたときのテイリングも

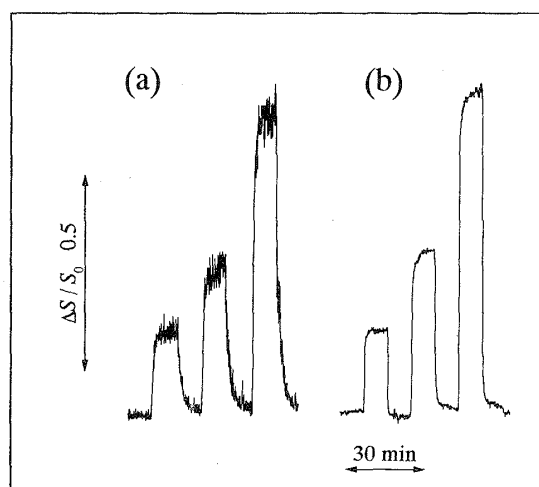


Fig. 3 Effect of pumping methods on the output signals

Response curves (a) and (b) are in case of pumped flow and air-pressurized flow, respectively

In each method, responses to 5, 10 and 20 ppm of SO_2 were recorded. Flow rates of the absorbing solution were $52.1 \mu\text{l min}^{-1}$ (a) and $53.1 \mu\text{l min}^{-1}$ (b)

圧送方式のほうが小さくなっている。これは、機械的なポンプを使用した場合、脈動により吸収液が凹凸のある透過膜の内部に入り込む、あるいは押し込まれるためではないかと考えている。

感度を向上させるには捕そく率、すなわちサンプルガス中の SO_2 の吸収液に取り込む割合を上げることが重要である。そこで、ガス透過膜を変えて実験を行った。結果を Table 1 に示す。テフロン製メンブランの孔径を 0.22, 1, 2, 10 μm と変えて実験を行った。厚みが同じ 100 μm のメンブランでは、孔径が 1 より 2 μm のほうが感度も良かった。しかし、全体にわたってみると、孔径の小さいほうが応答も大きい傾向がある。応答の大きさは孔径よりむしろメンブランの厚みへの依存が大きいようである。細孔のないメンブランの場合、 SO_2 に対する応答が見られなかったが、ある程度の細孔があれば測定に用いることができる。又、親水処理を施したポリエステル製メンブランを使用した場合、吸収液がメンブランの外側に漏れ、使用することができなかった。このように、ガス透過膜は疎水性である必要があった。又、メンブランの材質を変えて捕そく率を調べた報告もあるが、材質による捕そく率の明確な差異は見られていない²⁸⁾。以後の実験では、最も感度の大きかった孔径 0.22 μm のテフロンメンブランを用いて実験を行った。

応答の大きさは吸収液流量に大きく依存するので、この点について調べてみた。 SO_2 1 ppm 当たりの $\Delta S/S_0$ の大きさを感度として定義し、0.5~4 ppm の SO_2 を検出器に導入して得られた検量線の傾きからこの値を求めた。又、試料ガス流量は一定 (100 ml min^{-1}) で実験を行った。結果を Fig. 4(a) に示す。Fig. 4(b) には吸収時間 T_{abs} と応答時間も合わせて示している。応答時間は、 SO_2 濃度を 0 から 1 ppm にしたとき、定常状態の

Table 1 Response characteristics of various gas permeable membranes

Material	Pore size/ μm	Thickness/ μm	Type of membrane	Sensitivity* $\Delta S/(S_0 C_g)$, ppm
PTFE	0.22	60	Flonchemical NP-022	0.177
	1.0	100	Flonchemical NP-100	0.133
	2.0	100	Flonchemical NP-200	0.149
	10	125	Millipore LCWP025	0.0998
	No pore	50	Flonchemical NR-532	0.00
Polyethylene (hydrophilic)	0.20	12	Whatman 7061-2502	Leak of absorbing solution

* Sensitivity defined as $\Delta S/(S_0 C_g)$ is the ratio of signal change ΔS to the baseline value S_0 at 1 ppm of SO_2 , and it was obtained from the calibration curve in the range from 0.5 ppm to 4 ppm. This value was measured at 50 ml min^{-1} of absorbing solution flow rate

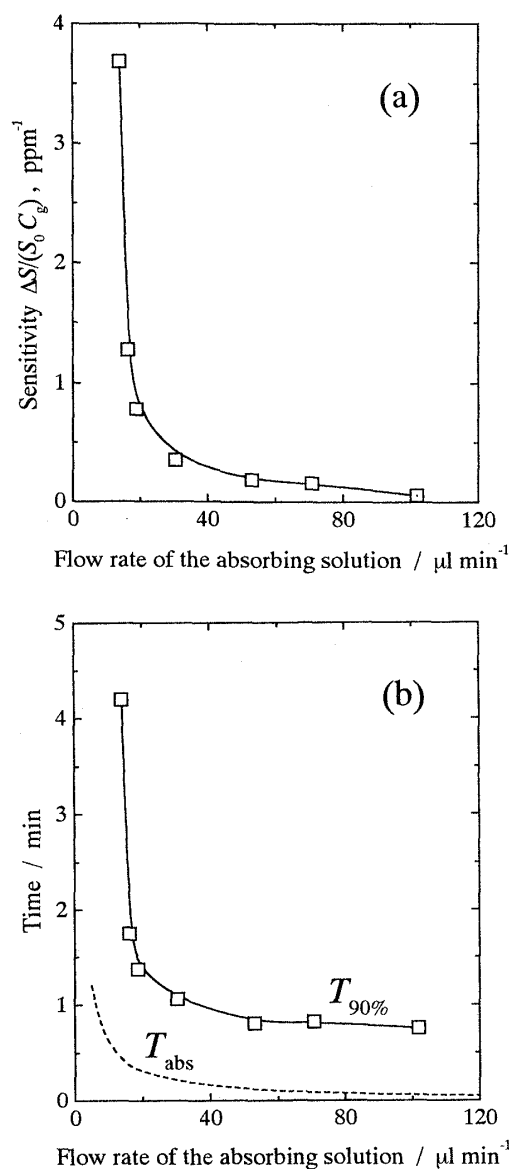


Fig. 4 Effect of flow rate of the absorbing solution (a): sensitivity defined as the ratio of $\Delta S/S_0$ to SO_2 concentration C_g ; (b): response time ($T_{90\%}$) obtained when SO_2 concentration was changed from 0 ppm to 1 ppm ($\square$), and absorbing time T_{abs} calculated (dashed line)

90% の値になるまでの時間 ($T_{90\%}$) をとった。 T_{abs} は、Fig. 1 に示すような寸法のガス吸収部の体積 V_{abs} (6 μl) を通過するのに必要な時間なので式 (1) から算出した。

$$T_{abs} = V_{abs}/Q_{abs} \quad (1)$$

Q_{abs} は、吸収液流量である。 Q_{abs} を小さくしていくと T_{abs} が長くなるので、感度が増大する。しかし、 Q_{abs} を

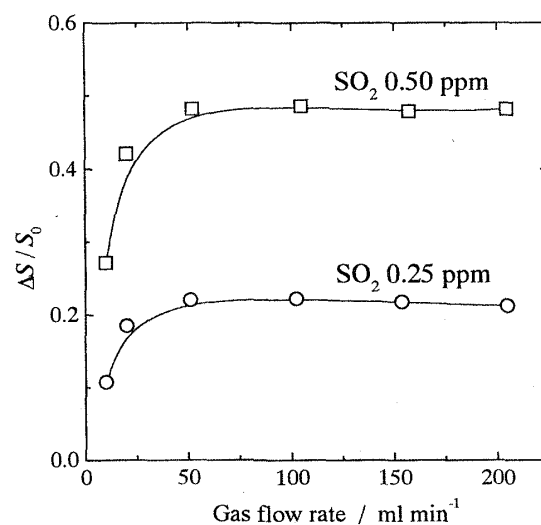


Fig. 5 Effect of flow rate of the sample gas
Flow rate of the absorbing solution was $20 \mu\text{l min}^{-1}$

小さくすると感度は T_{abs} に比例する以上に増大している。導電率の上昇は、 SO_2 の溶解とその酸化の2段階により進行するが、酸化剤 H_2O_2 濃度を $6 \times 10^{-4} \sim 0.5\%$ の間で変化させても応答の大きさに変化はなかった。従って1段目の溶解平衡が律速になっている可能性がある。又、流量を小さくすると、感度は良くなるが応答時間が長くなるので、 $20 \mu\text{l min}^{-1}$ を吸収液の最適流量とした。このときの SO_2 1 ppm 当たりの信号変化率 $\Delta S/S_0$ は 0.971、応答時間 ($T_{90\%}$) は 82 秒であった。

試料ガスの流量に関しては、Fig. 5 のように一定の流量以上あれば、応答は試料流量に依存しない。すなわちガス吸収部後段の圧力損失によりガス圧が上がらない程度であれば、簡便な流量調整、例えば低価格のエアポンプとニードルバルブの組み合わせで十分ことが分かる。バッチ式¹⁾²⁾の場合、捕そく率は約 90% と大きい、通気する SO_2 の絶対量が試料ガスの流量に比例するので正確な制御が必要である。これに対し本法では、捕そく率 CE の値は極めて小さい。 CE は、吸収液の硫酸初濃度 C_0 、試料ガス中の SO_2 濃度 C_g 、試料ガス流量 Q_g 等を用いて式 (2) で算出できるが、 C_0 5 μM 、 Q_g 100 ml min^{-1} 、 Q_{abs} 20 $\mu\text{l min}^{-1}$ のとき、 CE は 2% 程度である。

$$CE = C_0 V_{abs} (\Delta S/S_0) / C_g Q_g T_{abs} \quad (2)$$

しかし、吸収液の有効体積も非常に小さく、その結果短い吸収時間でも高感度な測定が可能であった。しかも、

ガスに接している吸収液の面積はガス流量に依存しないので、ある程度以上の供給量であれば良いことになる。

3.2 応答特性

3.1 で決定した最適条件でのチャートを Fig. 6 に示す。この場合、希釈ガスにはボンベエアを用いた。このように、10 ppb から 1 ppm の間で SO_2 濃度に比例した応答が得られている。このときの捕そく率を計算すると 2.2% となる。又、得られた検量線の相関係数は 0.998 と比較的良好であった。環境基準が 40 ppb (1 日の平均値) や 100 ppb (1 時間の平均値) であること、

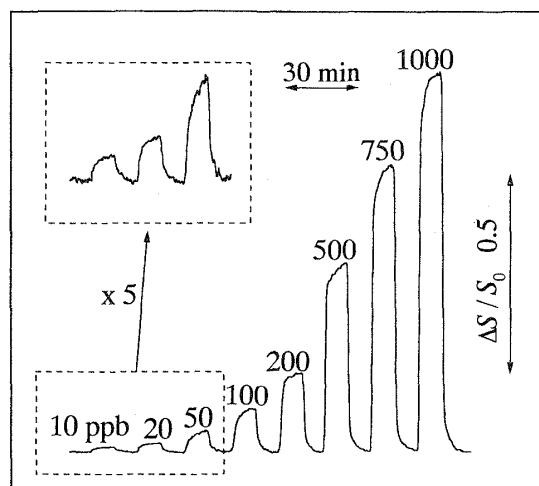


Fig. 6 Response curves obtained in the standard condition of the detector

Flow rates of the absorbing solution and the gas were $20.2 \mu\text{l min}^{-1}$ and 100 ml min^{-1} , respectively. Air containing SO_2 and zero gas were put into the detector for 10 min each. The diluent was supplied from an air cylinder

人が SO_2 雰囲気で作業する場合の許容濃度が 5 ppm であることなどを考慮すると、排ガスや火山ガスを測定するには十分な感度であることが分かる。例えば、火口から西へ 3 km 離れた地点にある阿蘇山草千里では、バックグラウンドとして 10~30 ppb の SO_2 が存在し、火山活動の影響があると 1500 ppb 以上になることが報告されている³⁵⁾。

3.3 妨害ガスの影響

妨害が考えられる代表的なガスについてその影響の程度を調べた。結果を Table 2 に示す。合わせて、それらのガスのヘンリー定数 K_H の比や溶解した化学種の酸解離定数も掲載した。この条件では、これら妨害ガスの影響は少なく、特に通常 SO_2 の 10000 倍以上存在する CO_2 に対する感度は SO_2 の約 1/30000 であった。 SO_2 に比べ CO_2 は、ヘンリー定数が小さいばかりでなく、過酸化水素酸化による溶解平衡のシフトが起こらないし、吸収液の pH では酸解離反応も進まない。又、 NH_3 に対しては、濃度によって異なる応答を示した。すなわち、2 ppm を超えると SO_2 と同じ方向に比較的大きく応答するが、それ以下では吸収液中の硫酸の中和により負の応答が見られた。Table 2 から分かるように NH_3 は水に溶けやすく、単位濃度当たりの妨害の程度も大きかった。 NH_3 の妨害が懸念される場合は、シウ酸カラムを試料導入口に設置することでその妨害を取り除けることが知られている⁶⁾。

3.4 SO_2 による導電率上昇

SO_2 による吸収液の導電率上昇は便宜上次のような機構により表すことができる。

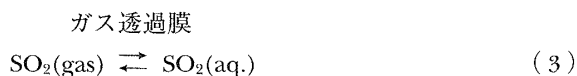


Table 2 Response intensities of interference gases

Gas	Ratio of Henry's law constant ^{a)}	$\text{p}K_a^{\text{b)}}$	Experimental sensitivity ratio ^{c)}
SO_2	1.00	1.76 ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) 1.99 (HSO_4^-)	1.00
CO_2	0.0274	6.35 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)	0.0000363
NO_2	0.00807		0.121
NO	0.00155	3.29 (HNO_2)	0.0626
H_2S	0.0814	7.0 (H_2S)	0.0757
NH_3	50.0	9.24 (NH_4^+)	0.473 ($\geq 2 \text{ ppm}$)
N_2			0.00

a): Ratio of Henry's law constant to that of SO_2 at 25°C . b): K_a is the dissociation constant of the acidic species dissolved. c): Ratio of sensitivity $\Delta S/(S_0 C_g)$ to that of SO_2

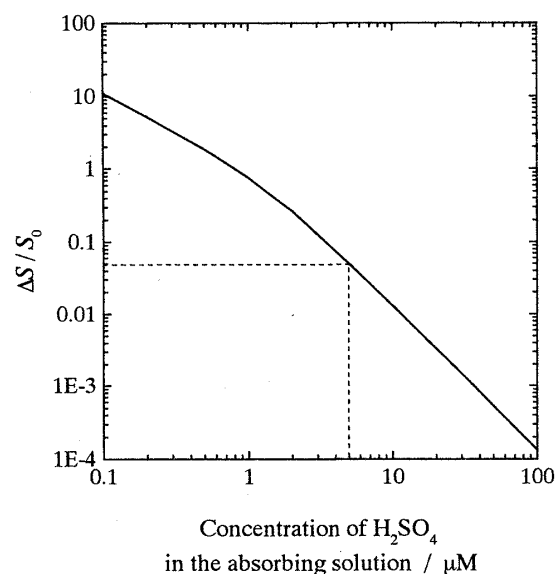
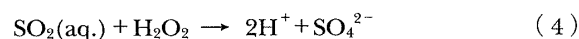


Fig. 7 Simulation of the effect of sulfuric acid concentration contained in the carbonate free absorbing solution on the response to 350 ppm CO₂



参考までに、式(1)のヘンリー定数 K_H は $1.24 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (25℃) である。SO₂の水への溶解については詳細な報告もある³⁶⁾。ここで、吸収液のpHはあまり低くないので、生成した硫酸のプロトンはほぼ完全に解離する。新しく生成したイオンによって導電率が上昇するが、硫酸イオンの当量導電率に比べプロトンの値が大きいので、導電率はほぼプロトンの量に依存する。25℃における吸収液(5.0 μM 硫酸)の導電率は、 $4.0 \mu\text{S cm}^{-1}$ となる。前節で述べたように、CO₂の影響はほとんどなかったが、これはCO₂のヘンリー定数が小さいばかりでなく、わずかながら硫酸酸性となっているために炭酸の酸解離が進まず、その結果、CO₂の溶解を抑制していることにある。ちなみに吸収液の硫酸濃度とCO₂によるシグナル変化との関係をシミュレーションしてみるとFig. 7のようになる。これは、CO₂濃度 C_{carb} が0から350 ppmになると、炭酸ガスを含まない吸収液が溶解平衡に達して導電率がどのように変わるかを、横軸に吸収液の硫酸濃度をとって描いたものである。このシミュレーションは一つの目安であるが、式(5)により行った。

$$\Delta S/S_0 = \{-2C_0 + (4C_0^2 + 4K_H K_a C_{\text{carb}})^{1/2}\} / 4C_0 \quad (5)$$

硫酸濃度 C_0 が $1 \mu\text{M}$ 以上では、 $\Delta S/S_0$ はほぼ硫酸濃度の二乗に反比例している。従って、硫酸濃度を上げるとCO₂の影響は大きく減少する。Fig. 7の破線で示すように、今回の実験で用いた硫酸濃度 $5 \mu\text{M}$ では、350 ppmのCO₂による導電率変化はわずか5%程度である。ただ、これ以上硫酸を濃くすると、SO₂自身に対する導電率の変化率が小さくなってしまうので、この濃度が妥当と考えられる。

3.5 本法の特徴

本法の最も大きな特徴は、SO₂濃度を連続的に測定できる点である。これは、吸収液を試料ガスと接しながら連続的に流すことで可能になった。吸収液の流量は $20 \mu\text{l min}^{-1}$ であり、1か月間休みなく使用しても吸収液の消費量は約860 mlである。バッチ法¹²⁾で1月当たり20 lもの吸収液を使用していたのに比べれば画期的である。又、ガス吸収部を利用した分析システムのこれまでの報告では、ガス吸収部から検出器までの距離が数十cmあり²³⁾²⁴⁾、内径が細いとはいえ分離に伴う試料帯域の拡散や時間的ロスが生じがちである。チューブの接続部や検出器の構造によってはデッドボリュームも大きくなってしまふ。本法では、メンブランの最下流から電極の中心部までわずか1.5 mmである。わずかな吸収液の消費量でもタイムラグの少ない測定が可能である。又、従来から平面型検出器に用いられているシリコン基板などは機械的にもろく、最終的な組み立てや操作中のハンドリングが困難であった。今回のガラスエポキシ基板は、他の樹脂製ブロックやガス透過膜とともにスタック状に組み上げて、ボルトなどで機械的に締め付けてシールすることが可能である。その結果、取り扱いが極めて容易となった。

文 献

- 1) JIS B 7981, 排ガス中の二酸化硫黄自動計測器 (1984).
- 2) JIS K 0103, 排ガス中の硫黄酸化物分析方法 (1988).
- 3) B. R. Fish, J. L. Durham: *Environ. Lett.*, **2**, 13 (1971).
- 4) J. L. Durham, W. E. Wilson, E. B. Bailey: *Atmos. Environ.*, **12**, 883 (1978).
- 5) J. Slania, M. P. Keuken, C. A. M. Schoonebeek: *Anal. Chem.*, **59**, 2764 (1987).
- 6) M. Brauer, P. Koutrakis, J. M. Wolfson, J. D. Spengler: *Atmos. Environ.*, **23**, 1981 (1989).
- 7) M. Brauer, P. Koutrakis, J. D. Spengler: *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1408 (1989).
- 8) C. L. Benner, D. J. Eatough, N. L. Eatough, P.

- Bhardwaja: *Atmos. Environ.*, **25A**, 1537 (1991).
- 9) R. L. Benner, J. Wu, D. K. Nicks: *J. Geophys. Res.*, **102**, 16287 (1997).
 - 10) P. K. Dasgupta, S. Dong, H. Hwang, H. Yang, Z. Genfa: *Atmos. Environ.*, **22**, 949 (1988).
 - 11) N. L. Eatough, S. McGregor, E. A. Lewis, D. J. Eatough, A. A. Huang, E. C. Ellis: *Atmos. Environ.*, **22**, 1601 (1988).
 - 12) M. P. Keuken, C. A. M. Schoonebeek, A. Wensveen-Louter, J. Slanina: *Atmos. Environ.*, **22**, 2541 (1988).
 - 13) P. K. Dasgupta, P. F. Lindgren: *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 898 (1989).
 - 14) G. L. Kok, A. J. Schanot, P. F. Lindgren, P. K. Dasgupta, D. A. Hegg, P. V. Hobbs, J. F. Boatman: *Atmos. Environ.*, **24A**, 1903 (1990).
 - 15) D. Y. H. Pui, C. W. Lewis, C. Tsai, B. Y. H. Liu: *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 307 (1990).
 - 16) V. Sotiropoulou, G. P. Vassilev, N. A. Katsanos, H. Metaxa, F. Roubani-Kalantzopoulou: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 485 (1995).
 - 17) P. K. Dasgupta, L. Ni, S. K. Poruthoor, D. C. Hindes: *Anal. Chem.*, **69**, 5018 (1997).
 - 18) H. R. Beard: *Anal. Chem.*, **44**, 1104 (1972).
 - 19) J. S. Symanski, S. Bruckenstein: *Anal. Chem.*, **58**, 1771 (1986).
 - 20) P. K. Dasgupta, W. L. McDowell, J-S. Rhee: *Analyst* [London], **111**, 87 (1986).
 - 21) Y. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **353**, 227 (1997).
 - 22) L. Bao, P. K. Dasgupta: *Anal. Chem.*, **64**, 991 (1992).
 - 23) S. Liu, P. K. Dasgupta: *Anal. Chim. Acta*, **308**, 281 (1995).
 - 24) P. K. Simon, P. K. Dasgupta: *Anal. Chem.*, **65**, 1134 (1993).
 - 25) P. K. Dasgupta, S. Kar: *Anal. Chem.*, **67**, 3853 (1995).
 - 26) P. K. Simon, P. K. Dasgupta, Z. Vecera: *Anal. Chem.*, **63**, 1237 (1991).
 - 27) I. Gács, R. Ferraroli: *Anal. Chim. Acta*, **269**, 177 (1992).
 - 28) W. Frenzel: *Anal. Chim. Acta*, **291**, 305 (1994).
 - 29) E. Dempsey, D. Diamond, M. R. Smyth, G. Urban, G. Jobst, I. Moser, E. M. J. Verpoorte, A. Manz, H. M. Widmer, K. Rabenstein, R. Freaney: *Anal. Chim. Acta*, **346**, 341 (1997).
 - 30) E. Dempsey, D. Diamond, M. R. Smyth, M. A. Malone, K. Rabenstein, A. McShane, M. McKenna, T. V. Keaveny, R. Freaney: *Analyst* [London], **122**, 185 (1997).
 - 31) P. S. Hodder, G. Blankenstein, J. Ruzicka: *Analyst* [London], **122**, 883 (1997).
 - 32) A. Aoki, T. Matsue, I. Uchida: *Anal. Chem.*, **62**, 2206 (1990).
 - 33) O. Niwa, M. Morita: *Anal. Chem.*, **68**, 355 (1996).
 - 34) M. Chao, H. Huang: *Anal. Chem.*, **69**, 463 (1997).
 - 35) 直江寛明, 池辺伸一郎, 木下紀正, 金柿主税, 今村和樹: 日本気象学会秋期大会講演予稿, D155 (1994).
 - 36) W. Gerrard: "Solubility of Gases and Liquids", p. 103 (1976), (Plenum Press, New York).

要 旨

溶液導電率法に基づく小型な SO₂ 検出器の構築を図った。本法は従来のバッチ法とは異なり、連続測定が可能である。又、同じ基板の上に流路と導電率測定電極があり、デッドボリュームを極めて小さくしている。ガラスエポキシ基板にフォトリソグラフィとスパッタリングにより導電率測定用の白金電極を形成した。この上にテフロンシートやガス透過膜を組み合わせて、溶液の流路やガス吸収部を形成した。幅 2 mm、厚み 0.5 mm の流路に硫酸-過酸化水素水溶液を圧送で流し、ガス透過膜で隔てた反対側に試料大気を流す。SO₂ はガス透過膜を通して吸収液に溶け込み吸収液の導電率が上昇する。ガス吸収部の上流及び下流側に設けられた白金電極により、導電率の変化を測定して、SO₂ 濃度を計測する。感度や応答時間は、吸収液流量に大きく依存するが、今回の系での標準的な流量はわずか 20 μl min⁻¹ であり、長期の測定でも携帯が可能な消費量である。上記の流量のとき、10 ppb ~ 1 ppm の SO₂ が測定可能であり、1 ppm 当たりの導電率変化 0.971 の感度を得た。同条件での応答時間 (T_{90%}) は 82 秒であった。妨害ガスの影響も多少見られるが、CO₂ に対する感度は SO₂ の約 1/30000 であり、簡易的な測定には十分である。本研究は、今後、電気的な送液ポンプを内蔵したりした μTAS の構築を行う足がかりにもなった。