

スミキATCH[®] CNET-Pの技術開発 パッシブ型への応用

大阪事業所 北坂 和也・島尻 はつみ / 東京営業所 杉原 輝一

1 はじめに

2,4-Dinitrophenylhydrazine (以降, DNPHと略す) を捕集剤としたアクティブ型サンプラーよりアルデヒド(ケトン)類をサンプリングしHPLC法で分析定量する方法は公定法として一般的に採用されている。また室内環境測定では, ポンプが不要なパッシブ法が3年ほど前から徐々に用いられるようになった。パッシブ法では一般住宅に24時間放置するため, ポンプが不要になるなど労力が軽減されることが大きなメリットである。

しかし, DNPHは変異原性があり発がん性の疑いがあること, DNPHはオゾンと反応して分解してしまうことからオゾン存在下における測定が困難である等の問題点が指摘されている。それらを解決するため, 筆者らは図1に示すO-(4-cyano-2-

ethoxybenzyl) hydroxylamine (CNET) を新規捕集剤としたアクティブサンプラー(CNET-A)¹⁾を開発し販売している。今回, CNET-Aで得た技術をパッシブ型サンプラー²⁾(以降, CNET-Pと略す)に応用し, そのサンプリングレートと拡散理論について考察したので報告する。

2 CNET-Pの構造

CNET-Pは, 図2に示すようにCNETをシリカゲルにコーティングしたゲルを円筒管の多孔室拡散フィルターに均一に充填したものである。室内環境測定では, これを部屋の中心に床面から1.5~2.0mほど離して吊るし, 拡散フィルター内に空気を取り込む。その空気中のアルデヒド(ケトン)類がシリカゲルにコーティングされているCNETと反応し, CNETのアルデヒド(ケトン)類の

誘導体として捕集される。

また風による捕集量の変化を確認したところ, その影響はほとんどないこともわかった。

3 捕集後の前処理と測定条件

室内空気等をサンプリングしたCNET-Pは, キャップを開けてバイヤルに移し, アセトニトリル(5mL)を加えて10秒程度攪拌した後, 室温で30分程度放置しておく。

その溶液を試料として図3に示す測定条件にて, 各アルデヒド(ケトン)類のCNET誘導体標準品を用いて絶対検量線法にてHPLCで定量することができる。

4 サンプリングレートの決定

4.1 実験的サンプリングレート(S_{exp})の決定

図4に示すチャンバー装置にて一

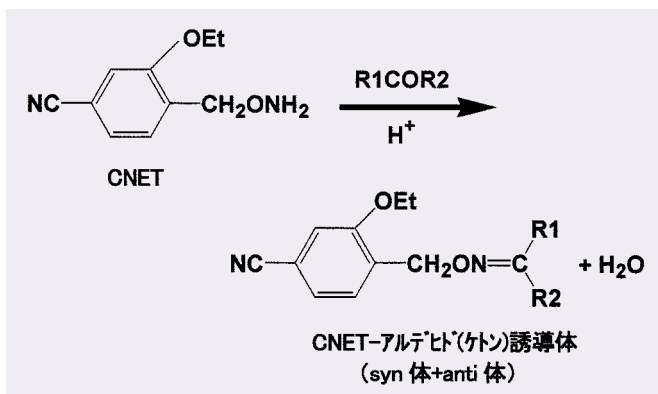


図1 CNETとアルデヒド(ケトン)類との反応式

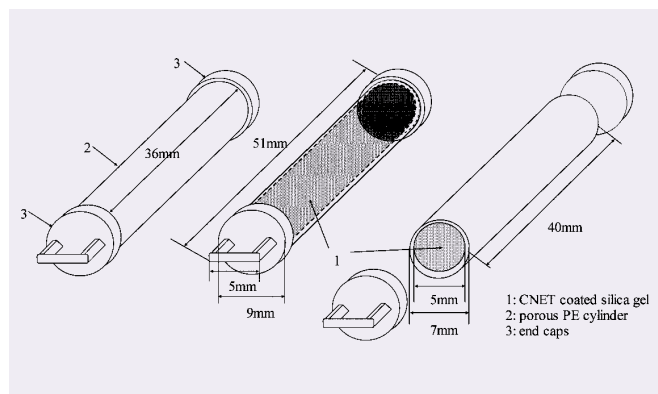


図2 CNET-Pの概略図

<CNET の HPLC 条件>

カラム :SUMIPAX ODS D-211 (5 μ m ,4.6mm ϕ ×25cm)
 移動相 :CH₃CN / H₂O = 55 / 45
 流量 :1.0mL/min
 検出 :240nm(UV)
 温度 :40°C
 注入量 :20 μ L

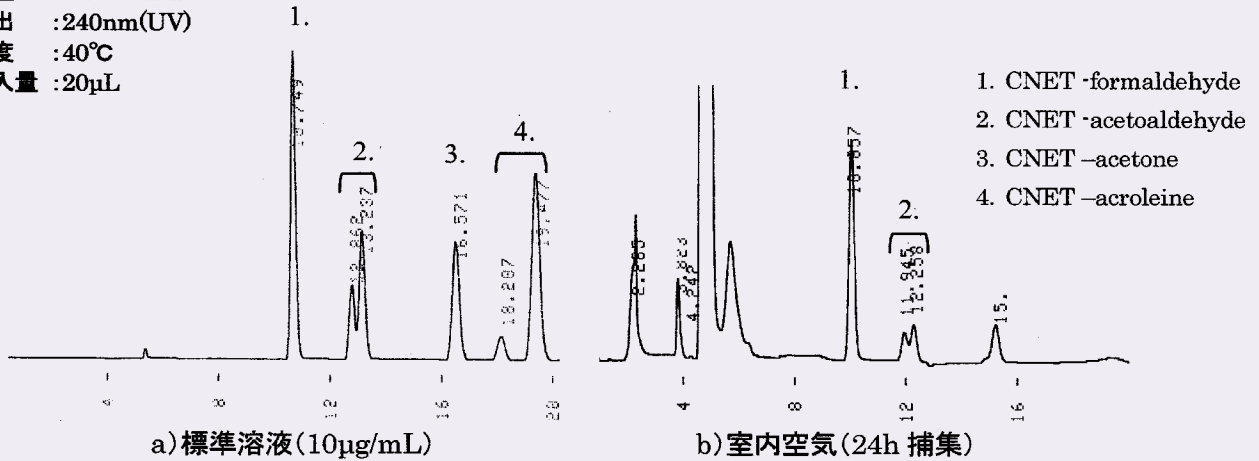


図3 HPLC条件とクロマトグラム(例)

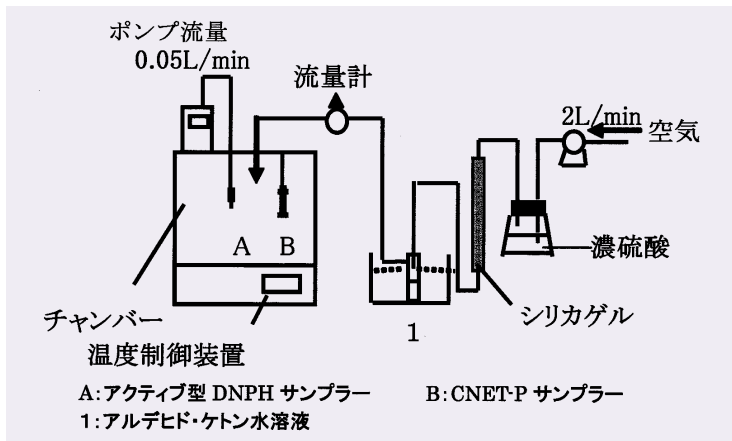


図4 実験装置図

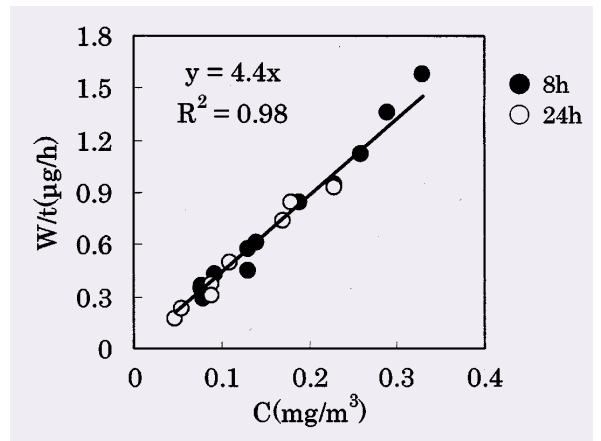


図5 チャンバー内濃度と捕集量の関係

定濃度のホルムアルデヒドガスを発生させ、温度制御可能な恒温槽に導入しCNET-Pを8時間及び24時間暴露させた。同時にDNPHアクティブ型サンプラーにて捕集させた。

実験結果の一例として、横軸にDNPHアクティブ型サンプラーにて測定したホルムアルデヒドのチャンパー内濃度 C (mg/m^3)、縦軸にCNETパッシブサンプラーの単位時間当たりの捕集量 W/t ($\mu\text{g}/\text{h}$) をプロットしたものが図5である。これ

よりアクティブ法とパッシブ法の両者の間には良好な直線関係が得られた。また他のアルデヒド(ケトン)類についても良好な直線関係が得られた。

またサンプリングレートは、アクティブ法による濃度測定値 C (mg/m^3)、パッシブサンプラーの捕集量 W (μg) 及び曝露時間 t (h) から(1),(2)式より算出できる。

$$w = W/C/t \dots \dots \dots (1)$$

$$S_{exp} = w \times 1000/60 \dots \dots (2)$$

ここで、 w ($\mu\text{g}/(\text{mg}/\text{m}^3)/\text{h}$)

は濃度換算係数である。

従って、この傾きから(2)式に基づきサンプリングレート S_{exp} を算出した。その結果、ホルムアルデヒドでは74 (mL/min) となった。同様に算出した各アルデヒド(ケトン)類のサンプリングレートを表1に示す。

4.2 拡散理論に基づくサンプリングレート (S_{theo}) との比較

光崎ら³⁾はVOC測定用パッシブサンプラーにおけるサンプリングレートをFickの拡散の第一法則より(3)

表1 サンプリングレート S_{exp} と S_{theo} の比較表

物質名	サンプリングレート, S (mL/min)		S_{exp}/S_{theo}
	実験値 S_{exp}	理論値* S_{theo}	
ホルムアルデヒド	74	76	0.97
アセトアルデヒド	44	60	0.73
アセトン	42	50	0.84
アクロレイン	63	51	1.24
プロピオンアルデヒド	64	51	1.25
クロトンアルデヒド	54	47	1.15
ベンズアルデヒド	59	41	1.44
n-ブチルアルデヒド	54	44	1.23
iso-ブチルアルデヒド	50	44	1.14
n-パレルアルデヒド	51	38	1.34
iso-パレルアルデヒド	45	39	1.15
グルタルアルデヒド	24	49	0.49
メチルエチルケトン	51	43	1.19
メチルイソブチルケトン	49	35	1.40

* 拡散理論に基づく値

式で算出している。

$$S_{theo} = D \times A / L \times 60 \dots \dots (3)$$

ここで、Aは有効拡散面積 (cm²)、Lは拡散距離 (cm)、Dは気中における物質の拡散係数 (cm²/sec) である。

そこで(2)式を用いCNET-Pに対する各アルデヒド(ケトン)類のサンプリングレートを算出し、4.1で決定した S_{exp} との比較を行った。

拡散理論に基づいた S_{theo} は、ホルムアルデヒドでは S_{exp} と一致する結果が得られたものの、その他のアルデヒド(ケトン)類の S_{theo} と S_{exp} は一致しなかった。特にグルタルアルデヒドではその差が大きかった。

この結果よりCNET-Pのサンプリングレートは拡散理論のみでは説明できないと考えられた。

4.3 吸脱着プロセスの検討

パッシブサンプラーの捕集材表面では、図6に示すように被測定物質の吸着、脱着あるいは反射が起きていると考えられる⁴⁾。

そこでアルデヒド(ケトン)類のCNETに対する付着確率及び脱着速度係数の検討を行った。Langmuirの動的吸着モデル⁵⁾に基づき捕集量の時間変化を(4)式で表す。

$$\frac{dW(t)}{dt} = sF_D - \left(\frac{sF_D}{Wa} + k\right)W(t) \dots (4)$$

ここで、W(t)は時間tにおける気体分子の捕集量(mg)、Waは飽和吸着量(mg)、 F_D は拡散移動速度(mg/h)である。sは付着確率(s=1:完全吸着、s=0:全く吸着しない)、kは脱離速度係数(1/h)であり捕集量の経時変化から算出した。ホルムアルデヒドの捕集量の時間変化の結果を図7に示す。

(4)式よりCNETに対する付着確率及び脱着速度係数を算出したところホルムアルデヒドではs=0.88、k=0.0005であった。その他のアルデヒド(ケトン)類についても付着確率及び脱着速度係数を算出した結果を表2に示す。また実験値 S_{exp} と拡散理論によって算出した S_{theo} との比較を図8に、実験値 S_{exp} と吸着理論(付着確率)も考慮した S_{theo} との比較を図9に示す。この結果より吸着理論(付着確率)を考慮したサンプリングレート結果は、実験値とよい一致を示した。

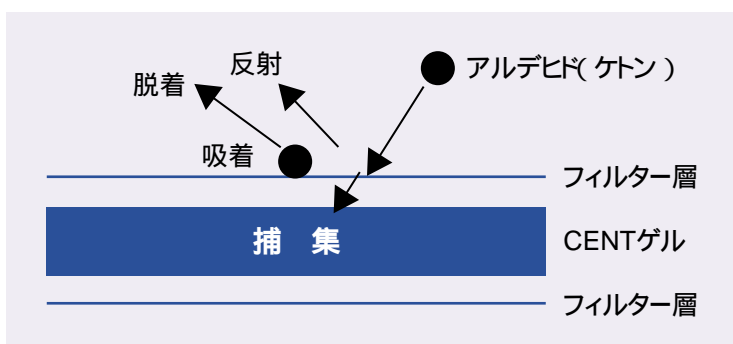


図6 CNET-Pの吸脱着プロセス概略図

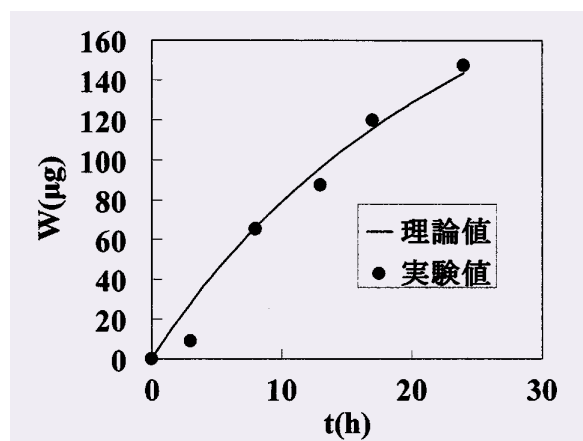


図7 捕集量と時間変化の関係

表2 論理的サンプリングレート検討結果

物質名	D	S_{theo}^* (mL/min)	s	S_{theo}^{**} (mL/min)	S_{exp} (mL/min)
ホルムアルデヒド	0.160	88	0.88	77	74
アセトアルデヒド	0.149	81	0.8	65	44
アセトン	0.142	77	0.7	54	42
アクリレイン	0.143	78	0.75	59	63
プロピオンアルデヒド	0.142	77	0.77	60	64
クロトンアルデヒド	0.137	75	0.72	54	54
ベンズアルデヒド	0.130	71	0.57	41	59
n-ブチルアルデヒド	0.137	75	0.71	53	54
iso-ブチルアルデヒド	0.137	75	0.69	52	50
n-パレルアルデヒド	0.134	73	0.64	47	51
iso-パレルアルデヒド	0.134	73	0.6	44	45
グルタルアルデヒド	0.084	46	0.55	25	24
メチルエチルケトン	0.137	75	0.63	47	51
メチルイソブチルケトン	0.132	72	0.59	43	49

* 拡散理論のみによって算出したサンプリングレート ** 吸着理論(付着確率)も考慮したサンプリングレート

5 おわりに

CNET-Pの各アルデヒド(ケトン)類のサンプリングレートは拡散理論だけでは困難なところがあり、吸脱着プロセスも考慮しなければなら

いことが示唆された。確認のため実験的に求めたサンプリングレート S_{exp} を用いて実際の室内空気中のアルデヒド(ケトン)類を測定したところ、アクティブ法と

文献

- 1) 北坂和也ら, 第13回環境化学討論会要旨集, 764 (2004),
- 2) 北坂和也ら, 室内環境学会誌, 7 (1), P-51 (2004), 大西雅之, 関根嘉香ら, 第14回環境化学討論会要旨集, 724 (2005)
- 3) 光崎ら, 室内環境学会誌, 9 (1), E-8 (2006)
- 4) 大西雅之, 関根嘉香ら, 室内環境学会誌, 9 (2), A-09 (2006)
- 5) Y. Sekine, et al., J. Health Sci. 51 (6), 629 (2005)

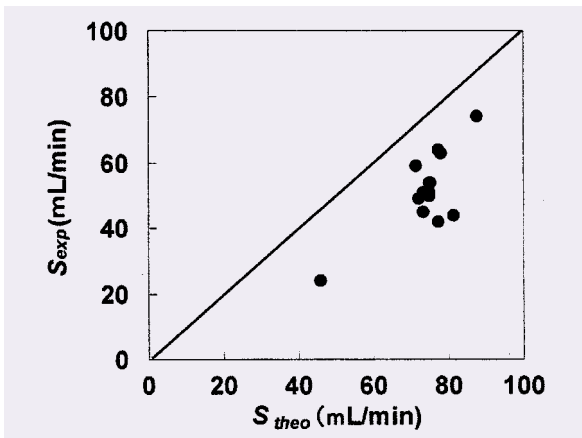


図8 実験値と理論値の比較(拡散理論)

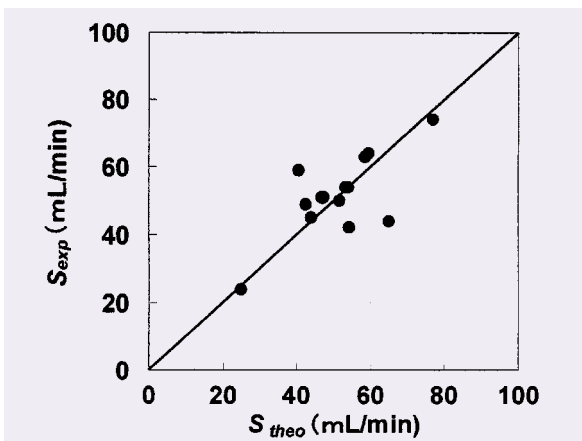


図9 実験値と理論値の比較(吸着理論)

良く一致した結果を得た。このことからCNET-Pの各アルデヒド(ケトン)類のサンプリングレートは、 S_{exp} が妥当であると考えられた。

最後に、CNET-Pが今後の室内環境や作業環境等の分野の改善に役立つことを望んでいる。

謝辞

CNET-Pの開発にあたり、東海大学理学研究科 関根嘉香助教授、同大学研究室 大西雅之様には多大なるご協力とご指導を頂き深く感謝いたします。



北坂 和也
(きたさか かずや)
大阪事業所



島尻 はつみ
(しまじり はつみ)
大阪事業所



杉原 輝一
(すぎはら こういち)
東京営業所