

# 新規アルデヒド捕集サンプラー スミキャッチ<sup>®</sup>CNET-A(アクティブ型)の開発

大阪事業所 北坂 和也 / 島尻 はつみ / 杉原 輝一

## 1 はじめに

近年、住宅の品質確保の促進等に関する法律(品確法:2001年8月)をはじめ、ビル衛生管理法(2003年4月)、建築基準法(2003年7月改正)などの法律が施行され、新築及び改築後の室内空気中のホルムアルデヒド濃度を厚生労働省指針値未満(<80ppb)に抑制することが義務づけられています。ホルムアルデヒド濃度の精密測定法として2,4-Dinitrophenyl hydrazine(DNPH)による誘導体化捕集後、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により

定量する方法が一般的です。また、この方法は屋外大気中のアルデヒド類の測定や建材、家具及び合成樹脂から放散されるアルデヒド類の測定等に広く用いられています。

しかしながら、DNPH及びそのアルデヒド誘導体は強い変異原性があるなどいくつかの問題点があります。このような問題点を解決するため、下記の図1のようにアル

デヒド(ケトン)類と反応する捕集剤O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine(CNET)を見出し、新規なアクティブ型アルデヒド捕集サンプラーCNET-Aを開発しました<sup>1)2)</sup>。

本稿では、このCNET-Aの基礎的なデータについてご紹介いたします。

## 2 CNET-Aの構造

CNET-Aは、図2に示すようにCNETと酸をシリカゲルに均一に分散させたものです。

## 3 HPLC分析法

CNET-Aの分析法は、アルデヒド類を捕集後アセトニトリル

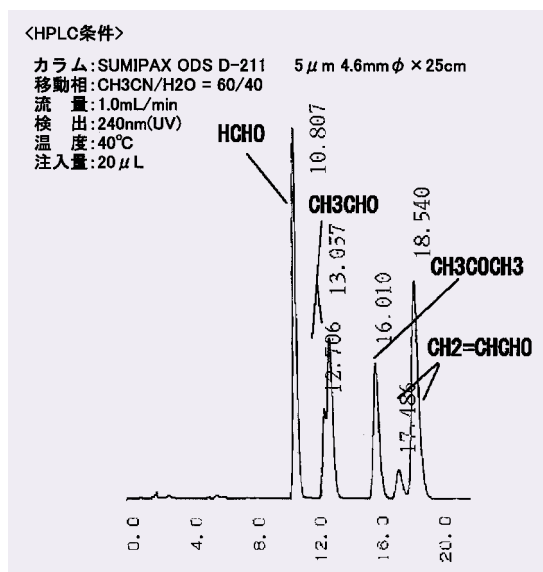
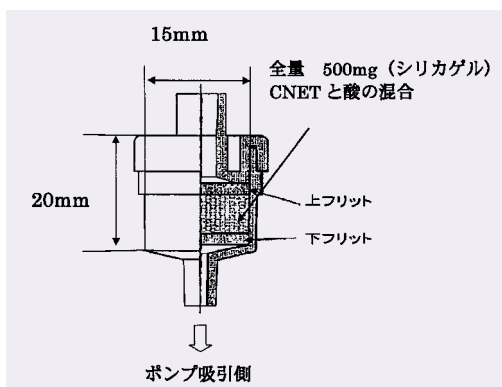
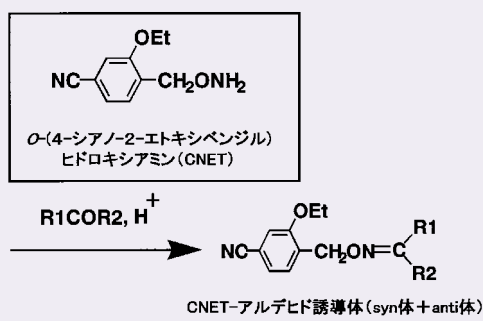


図3 CNET-アルデヒド(ケトン)誘導体のHPLCクロマトグラム

(3~5mL)で溶出させ、正確にメスフラスコにて5mLに定容後、HPLCにて行います。定量は各アルデヒド(ケトン)類のCNET誘導体標準品を用い、絶対検量線法にて行います。図3に測定条件と代表的なCNET-アルデヒド(ケトン)誘導体のHPLCクロマトグラムを示します。

アセトアルデヒドやアクロレインなどの幾何異性体が存在する誘導体は、syn体とanti体が検出されます(syn体>anti体)。また、図4にホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの検量線を示します。検量線中間付近での濃度の繰り返し精度の変動係数は1%以下でした。検出下限値及び定量下限値は、アルデヒド濃度換算で表1に示す通りでした。



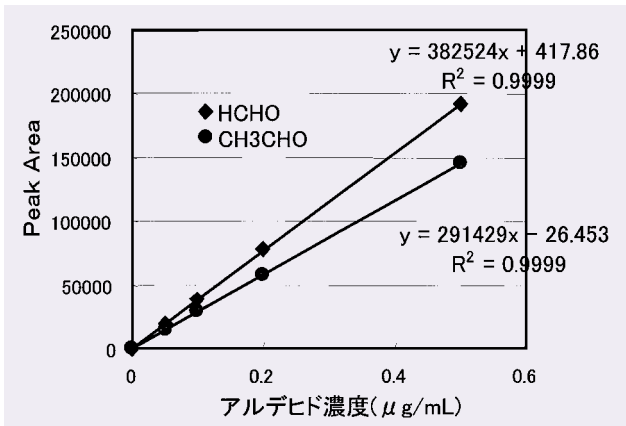


図4 CNET-アルデヒド誘導体の検量線

表1 検出下限値と定量下限値

	検出下限値	定量下限値
ホルムアルデヒド	1.5ng/mL	4.5ng/mL
アセトアルデヒド	1.6ng/mL	5.3ng/mL

## 4 性能

### 4.1 低ブランク値

アルデヒドサンプラーの製造工程中にコンタミするホルムアルデヒドやアセトアルデヒドは、室内空気測定等のサンプリング時間が限られた場合や微量の測定領域では、測定値の信頼性に大きな影響を与えます。CNET-Aは製造工程や製造環境を改善することにより、従来の市販されているアルデヒド捕集サンプラーに

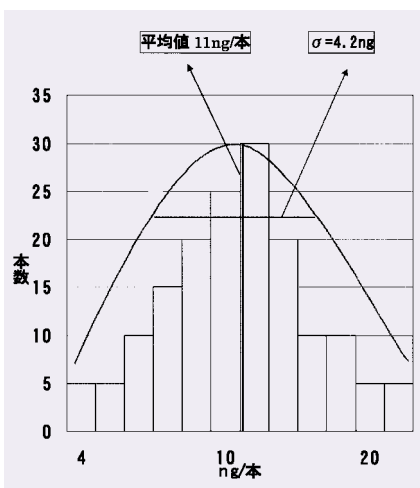


図5 CNET-Aのホルムアルデヒドのブランク値 (n=160)

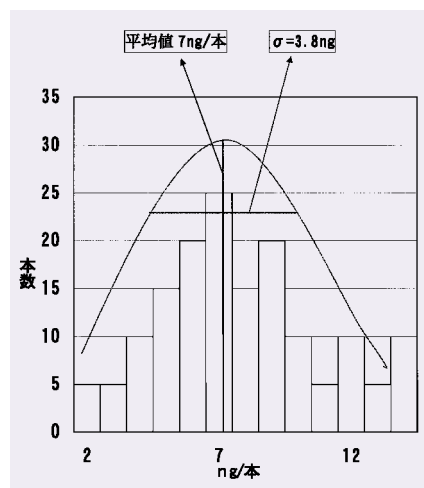


図6 CNET-Aのアセトアルデヒドのブランク値 (n=155)

比べ低ブランクで、ロット間及びロット内でもばらつきの小さいサンプラーを実現しました。図5及び図6にホルムアルデヒドとアセトアルデヒドのブランク値の分布を示します。ホルムアルデヒドのブランク値は平均で11ng/本であり、ばらつきの幅を示す標準偏差値は4.2ngです。またアセトアルデヒドは平均で7ng/本であり、値は3.8ngです。既存の市販されているアルデヒド捕集サンプラーに比べCNET-Aのブランク値は低く、標準偏差も非常に小さい値を示しています。

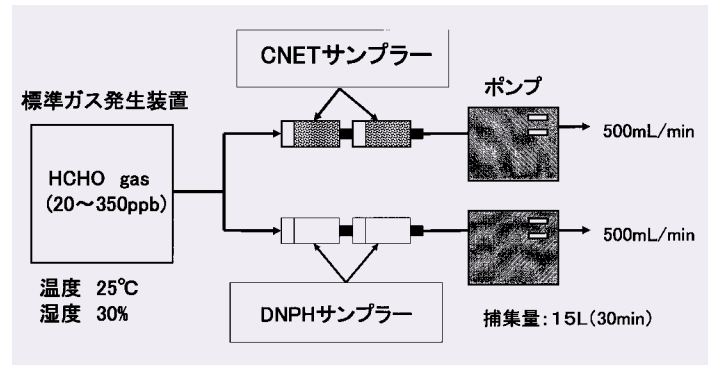


図7 ホルムアルデヒドの捕集試験の概略図

### 4.2 標準ガスによる捕集試験（モデル実験）

CNET-Aのホルムアルデヒドに対する反応効率及び捕集効率を、図7に示すチャンバー法によるモデル実験にて既存のDNPHサンプラーとの比較により検証しました。ホルムアルデヒド標準ガスはパラホルムルデヒドの熱分解により発生させ、空気と希釈することにより濃度を調整しました。それぞれのサンプラーにて500mL/minで30分間捕集し、HPLC法にてホルムアルデヒド濃度を測定しました。CNETサンプラーは、前項3で示したHPLC条件に従

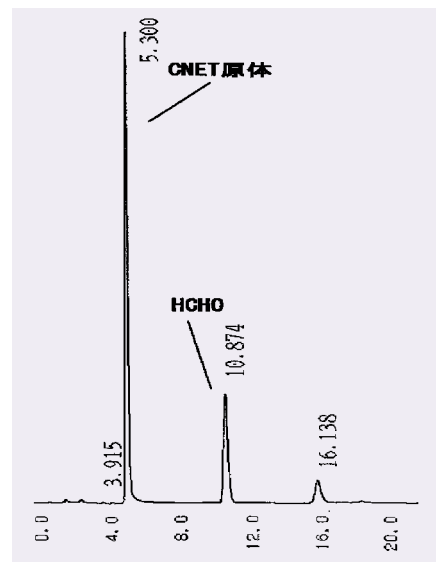


図8 捕集、溶出後のCNET誘導体のHPLCクロマトグラム

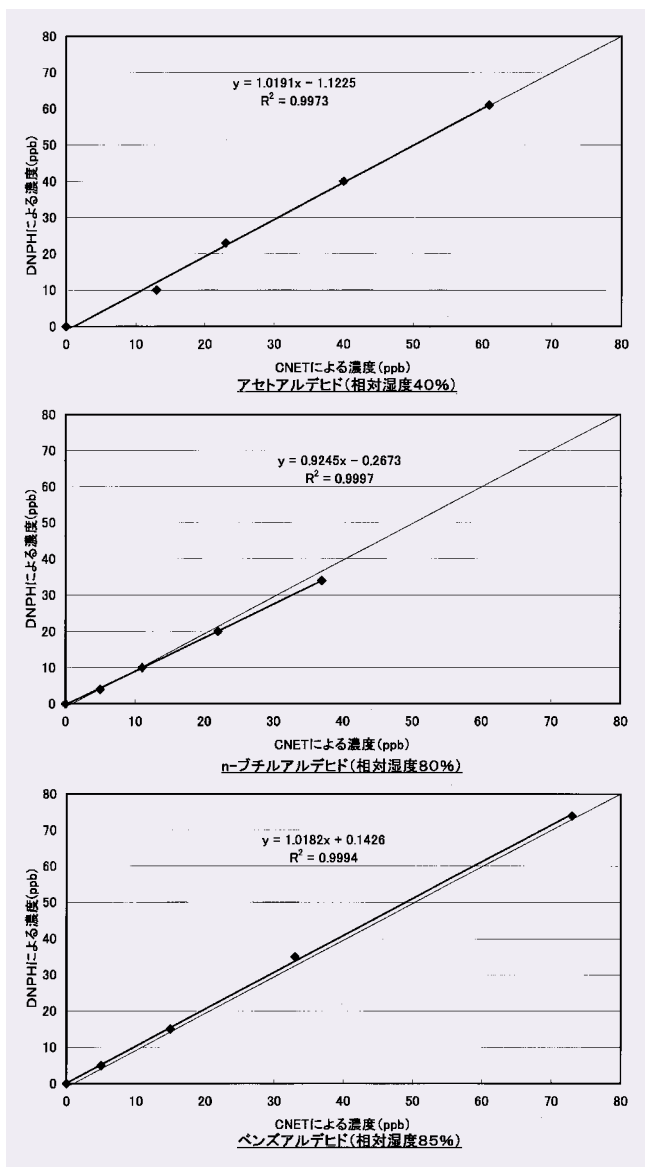


図9 CNET-AとDNPHサンプラーとの測定濃度の相関図

い分析しました。そのHPLCクロマトグラムを図8に示します。

表2に試験結果を示します。CNET-Aは2段目のサンプラーへの漏れ込みはなく、1段目でほぼ完全に捕集され、約20ppb (0.025mg/m<sup>3</sup>) ~ 350ppb (0.430mg/m<sup>3</sup>) の範囲でDNPHサンプラーと高い相関性を示しました。これらの結果からCNET-AはDNPHサンプラーと大差なく、反応効率及び捕集効率に問題がないことが判りました。

持ったサンプラーであることが判りました。

#### 4.3 安定性

##### 4.3.1 アルデヒド誘導体のサンプラー中の安定性

各アルデヒド誘導体のサンプラー中の保存安定性を確認できれば、海外等での長期に渡るサンプル

またホルムアルデヒド以外のアルデヒド類としてアセトアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドについても、同様のモデル実験を行いました。図9に各アルデヒドのCNET-AとDNPH

ングや多くのサンプル数を一度に処理できるといった利点が生れます。このような考えからホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-ブチルアルデヒド及びベンズアルデヒドの誘導体について安定性試験を実施しました。試験方法としては一定量のアルデヒド誘導体をCNET-Aに添加した後、CNET-Aをラミネート袋に入れてシールし、室温(25℃)と冷蔵(5℃)の2通りの条件にて保存し、約1ヶ月の経時変化を追跡しました。その経時変化のグラフを図10及び図11に示します。

その結果、CNET-アルデヒド誘導体はサンプラー中において、室温(25℃)及び冷蔵(5℃)保存で1ヶ月安定でした。このことからCNET-Aは、長期に渡るサンプリングにも十分に対応可能なサンプラーということが判りました。

##### 4.3.2 アルデヒド誘導体の溶出液中の安定性

サンプルの保存は、サンプラーに捕集した状態の場合以外に溶出液(アセトニトリル)の状態での保存する場合があります。一般的に溶出液中

表2 ホルムアルデヒドの捕集試験結果

entry	CNETサンプラー			DNPHサンプラー	
	反応効率(ppb)		捕集効率(%)	反応効率(ppb)	
	1段目	2段目		1段目	2段目
1	20.4	ND	101	20.2	ND
2	64.8	ND	100	64.6	ND
3	97.3	ND	101	96.0	ND
4	163.3	ND	102	160.7	ND
5	200.2	ND	101	198.2	ND
6	346.6	ND	99.7	347.5	ND

DNPHサンプラーを100%とした時の値

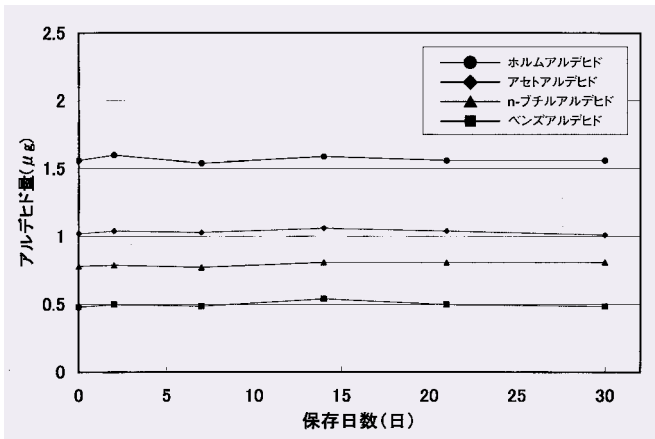


図10 アルデヒド誘導体のサンプラー中の安定性  
<室温保存(25℃)>

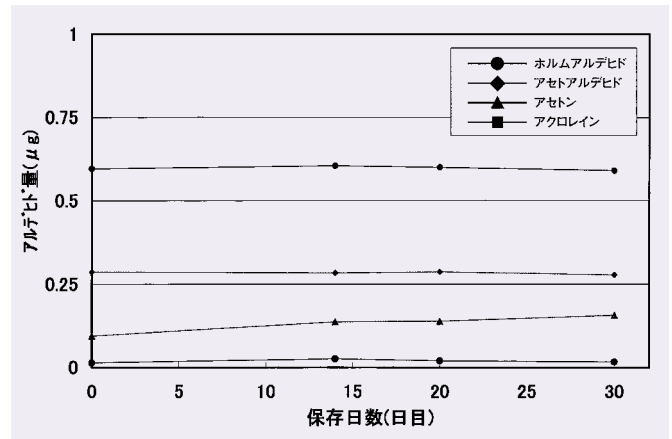


図12 アルデヒド誘導体の溶出液(CH<sub>3</sub>CN)中の安定性  
<冷蔵保存(5℃)>

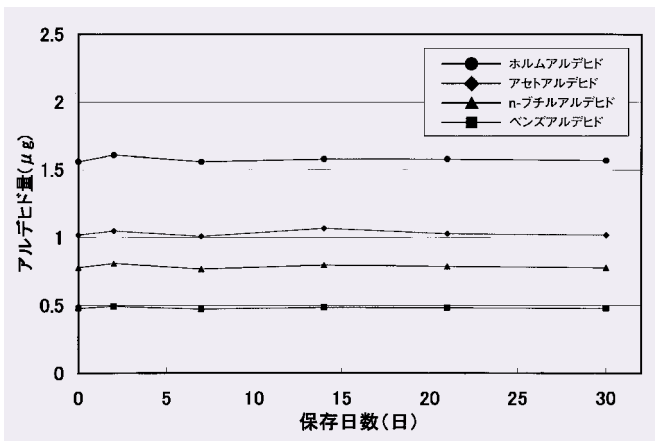


図11 アルデヒド誘導体のサンプラー中の安定性  
<冷蔵保存(5℃)>

の保存条件は冷蔵保存(5℃)と考  
えられ、その状態での保存安定性を  
確認することは重要と考えられまし  
た。そこで室内空気をサンプリング  
し、検出されたアルデヒドについて  
捕集量の経時変化を約1ヶ月間追跡  
しました。その経時変化のグラフを  
図12に示します。

その結果、溶出液(アセトニトリ  
ル)中ではCNET-アルデヒド誘導体  
はアセトンが僅かに増加したが、そ  
他のアルデヒド誘導体は約1ヶ月  
間安定でした。これは溶出液が強酸  
性を示すDNPHサンプラーとは異な  
り、CNET-Aの溶出液は、ほぼ中性  
であることがCNET-アルデヒド誘導

体を長期間安定に  
保つたためと考え  
ています。

### 5 おわりに

CNET-Aは、当  
社で開発されたア  
ルデヒド(ケトン)  
類を定量するた  
めの新規な精密測定

法です。CNET-Aの評価は、環境分  
析技術協議会の共同実験部会<sup>3)</sup>でも  
高く評価され、厚生労働省の「厚生  
労働大臣が別に指定する測定器」へ  
の申請も行っています。さらに、現  
在は室内空気測定でニーズが拡大し  
ているパッシブ型のサンプラー  
(CNET-P)の開発を進めており、近  
日中には紹介したいと考えています。

最後に、本技術が多くの方のお役  
に立てることを望んでおります。

### 文 献

- 1) 特許出願済み。
- 2) 北坂和也ら, 第13回環境化学討論会要旨集, 764-765 (2004)
- 3) 環境分析技術協議会 第23回共同実験部会 (有害大気汚染物質の分析) 第8回共同実験結果報告書「大気中アルデヒド類の新規分析法の分析精度検証試験」(2004年)



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)  
大阪事業所