

新規誘導化捕集剤 CNET を用いた気中カルボニル化合物

濃度測定用パッシブサンプラーに関する研究

5ASKM005 大西 雅之

指導教員 関根 嘉香

1. 緒言

近年、化学物質による室内空気汚染が大きな社会問題となっている。アルデヒド・ケトン類はその原因物質の一つとされ、これらの空气中濃度を監視することは必要不可欠である。パッシブサンプラーは小型で計量かつ電力不要なため誰でも簡単に化学物質を測定することができる。従来、アルデヒド・ケトン類の捕集剤には 2,4-dinitrophenylhydrazine(DNPH)が用いられてきたが、これには変異原性がある及びオゾンの影響を受けやすいなどの問題点が指摘されている。そこで北坂ら²⁾は新規誘導化捕集剤 *O*-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine(CNET)を開発した。このCNETはオゾンの影響を受けにくいメリットがある。本研究ではCNETをパッシブサンプラーに応用したCNETパッシブサンプラー(CNET-P)を開発し、その性能評価を行った。



Fig.1 CNETとカルボニル化合物の反応

2. 実験方法

2.1 実験的サンプリングレート S_{exp} の決定

Fig.2 に実験装置図を示す。恒温槽内に CNET P を吊るし、また同時に CNET アクティブサンプラーを、吸引ポンプに取り付け 0.05L/min で 8 時間及び 24 時間捕集した。捕集後はアセトニトリルで抽出し HPLC で分析した。

S_{exp} (mL/min)は、アクティブ法による濃度測定値 C (mg/m³)、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、式より算出した。

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

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

ここで w (μg/(mg/m³)/h)は濃度換算係数である。

2.2 拡散理論に基づく 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式で算出している。

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

ここで、 D は気中における物質の拡散係数(cm²/sec)、 A は有効拡散面積(cm²)及び L は拡散距離(cm)、である。そこで、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、2.1 で決定した S_{exp} との比較を行った。

2.3 吸脱着プロセスの検討

パッシブサンプラーの吸着剤表面では被測定物質の吸脱着あるいは反射が起きていると考えられる。そこで、カルボニル化合物のCNETに対する付着確率及び脱着速度係数の検討を行った。

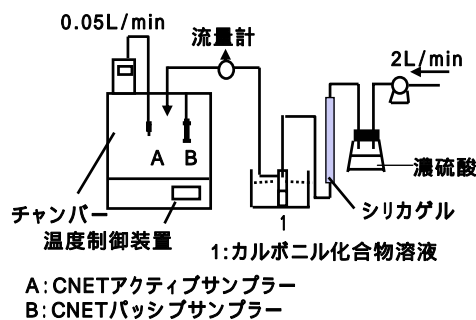


Fig.2 実験装置図

Langmuirの動的吸着モデル⁴⁾に基づき、捕集量の時間変化を式で表す。

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

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。

3. 結果及び考察

3.1 実験的サンプリングレート S_{exp} の決定

Fig.3 に結果の一例として、横軸にホルムアルデヒドのチャンパー内濃度 C (mg/m³)、縦軸にCNETパッシブサンプラーの単位時間当りの捕集量 W/t (µg/h)をプロットしたものである。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、この傾きから式に基づきサンプリングレートを算出した。その結果、ホルムアルデヒドでは74 (mL/min) となった。本研究では全14物質のサンプリングレートを決定した。

3.2 拡散理論に基づいた S_{theo} との比較

Fig.4 に実験値 S_{exp} と拡散理論に基づいた S_{theo} を比較した結果を示す。これより実験値と理論値が一致しなかった。この結果、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かった。

3.3 吸脱着プロセスの考慮

カルボニル化合物吸脱着プロセスを考慮するため、式よりCNETに対する付着確率 s 及び脱着速度係数 k を算出したところホルムアルデヒドでは $s=0.82, k=0.0005$ であった。その他のカルボニル化合物に関しても付着確率及び脱着速度係数を算出した。

本研究では新たに付着確率 s を考慮した式からサンプリングレートの算出を検討した。

$$S_{theo} = D \times A / L \times 60 \times s \dots$$

その結果をFig.5に示す。これより理論値と実験値はよい一致を示した。このことから理論的サンプリングレートの算出には付着確率も考慮しなければならないことが示唆された。

4. 結論

本研究によりCNET-Pを用いて14物質のサンプリングレートを決定した。また付着確率を考慮した理論式を用いて理論値を算出した結果、実験値と良い一致を示した。

【参考文献】

- 1) R. R. Arnts et al., *Environ. Sci. Tech.*, 23(11), 1428 (1989)
- 2) K. Kitasaka et al., *SCAS News*, 21, 11(2005)
- 3) 光崎ら, *室内環境学会誌*, 9(1), E-8(2006)
- 4) Y. Sekine, et al., *J. Health Sci.* 51(6), 629(2005)

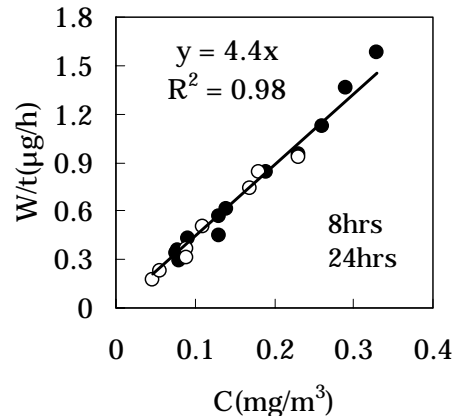


Fig.3 チャンパー内濃度と時間当りの捕集量の関係

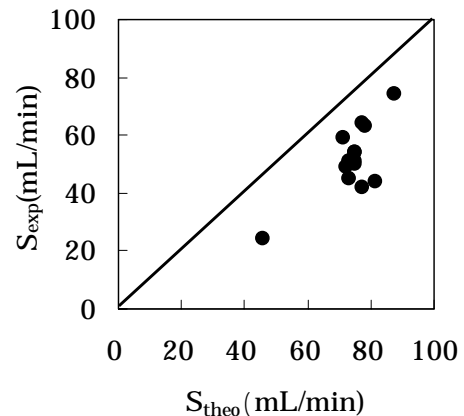


Fig.4 実験値と理論値の比較 ($S_{theo} = D \cdot A / L \cdot 60$)

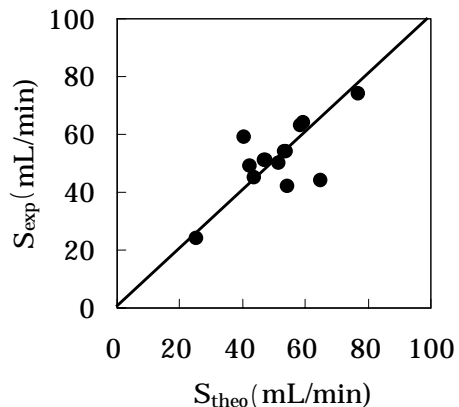


Fig.5 実験値と理論値の比較 ($S_{theo} = D \cdot A / L \cdot 60 \cdot s$)