

論文の内容の要旨

論文題目「動的発生法による空気汚染物質の低濃度標準ガスの調製に関する研究」

学位申請者 青柳 玲児

キーワード：標準ガス、低濃度ガス、動的発生法、パーミエーションチューブ法、拡散管法

大気および室内空気中の汚染ガスによる有害な影響を防止するには、汚染源の特定とその発生抑制が基本であり、そのためには雰囲気中の汚染ガスの濃度を測定し、その濃度を正確に把握する必要がある。どこで、誰が測定しても同じ正確さで濃度測定値を得るためには測定に用いる機器を精確に校正する必要がある、そのためには濃度が予め決定された標準ガスが必要となる。

標準ガスの調製方法には、大別して静的発生法と動的発生法がある。静的発生法は、高圧ガス容器に既知量の目的物質と希釈ガスを充てんして、あらかじめ濃度が決定された標準ガスを調製する方法である。但し、吸着性の高い物質の場合は、時間の経過と共に容器の内壁に吸着が進み、物質によっては化学変化することもあるため、ガス濃度が減少して標準ガスとして用いることができない。一方、動的発生法は、定常的に発生する目的ガスと既知流量の希釈ガスを連続的に混合することにより一定濃度のガスを調製する方法であり、原材料として液体や固体を利用できる。動的発生法にはパーミエーションチューブ法、拡散管法などがあり、発生源から連続的にガスが供給されるため容器内壁や経路への吸着の影響が無視でき、吸着性の高い物質のガス調製を可能とする。パーミエーションチューブ法は、合成樹脂製のチューブに封入・密栓された目的物質が樹脂中を透過する現象を利用してガスを発生させる方法である。発生量は樹脂の透過抵抗に依存し、静的発生法と比べて低濃度ガスを長期的に発生させるのに適している。拡散管法は、拡散管と呼ばれる開口部のある容器に目的物質を入れ、揮発したガスが拡散管内を分子拡散する速度で発生量を一定にする方法である。これらの方法では高圧ガス容器を用いないため、静的発生法に比べて比較的簡易に標準ガスを調製することができる。

標準ガスに対するニーズとして、1990年代に顕在化した、極低濃度の汚染物質に対する曝露により健康障害が生ずるシックハウス問題がある。厚生労働省により設定された13物質の濃度指針値は ppb~ppm オーダーであり、これに相当する濃度レベルの標準ガスの調製が求められるようになった。更に、標準ガスは、測定機器の校正用途の他、化学物質のヒト健康影響を評価する曝露試験や化学物質濃度低減材料や空気清浄機等の性能評価試験におけるガス供給源としても利用されるようになり、これらの用途に見合うため数ヶ月間、連続的に発生させることが求められている。しかし、反応性が非常に高く不安定な物質や純粋な原材料を得ることが困難な物質の場合、発生中に組成が変化する可能性があり、長期間、安定的なガス発生は難しい。室内濃度指針値が設定された物質の内、これらに該当

する物質として、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、及びスチレンが挙げられる。そこで本研究では、これらの3物質を対象に、室内濃度指針値の1/10から10倍の濃度のガスを3ヶ月以上、安定的に発生させる方法の確立を目指した。

ホルムアルデヒドは重合しやすく、純物質の原材料を得ることが困難な物質である。従来、パラホルムアルデヒド等のホルムアルデヒドの重合物を原材料とし、拡散管法により標準ガスの調製を試みた研究例はあるが、本研究で目標とした濃度水準のガスを3ヶ月以上に渡り調製することは実現されていない。そこで本研究ではパラホルムアルデヒドをパーミエーションチューブに封入し、空気希釈して発生ガス濃度の安定性を検証した。この結果、従来の研究で達成されていない10ヶ月間のホルムアルデヒドガスの安定発生が可能となった。また希釈ガス流量を200 - 6000 mL/minの範囲に設定することで、室内濃度指針値(0.08 ppm)に対して、0.0079 - 0.24 ppmのホルムアルデヒドガスを調製でき、指針値の1/10倍の濃度レベルで目標を超える10ヶ月間発生できるようになった。

アセトアルデヒドは沸点が20.8℃の物質で、空气中で容易に酸化されて酢酸を生成するため、拡散管法等では長期間の安定発生ができず、既報での最長発生期間はパーミエーションチューブ法による50日間であった。そこで、安定発生期間に影響を及ぼす因子として、封入するアセトアルデヒド量に着目し、封入量を増大した新規パーミエーションチューブを作製しガス発生を試みた。その結果、発生源の保持温度を10℃、20℃とし、窒素及び空気希釈した場合、90日間の安定発生が可能と分かった。希釈ガス流量を200~6000 mL/minに設定することで、室内濃度指針値(0.03 ppm)に対し、0.22 - 6.7 ppmの標準ガスが得られることが分かった。目標とした高濃度側のガスを3ヶ月間、安定的に発生することを実現した。

スチレンは沸点が145℃の液体で、非常に重合しやすく、スチレンを対象とした標準ガスの発生に関する研究はなされていなかった。スチレンには重合防止剤として4-*tert*-ブチルピロカテコールが知られている。そこで、この重合防止剤が0.003 w%添加された市販のスチレン試薬を封入したパーミエーションチューブを作製し、空気希釈してガスの安定発生を試みた結果、7ヶ月に渡るスチレンガスの安定的な発生を見出した。更に、重合防止剤を3.5 w%、9.9 w%となるように追加してガス発生を試みた結果、いずれの場合も13ヶ月間に渡り安定発生を確認した。希釈ガス流量を200 - 6000 mL/minに設定することで、室内濃度指針値(0.05 ppm)に対して0.0077 - 0.23 ppmのスチレンガスが得られることが分かった。重合防止剤の添加量を調整することで安定発生期間を延長することが可能となり、指針値前後のガスを最長で13ヶ月間、安定的に発生することが可能となった。

本研究により、純物質が得られないホルムアルデヒド標準ガス発生に対してはパラホルムアルデヒドを用いたパーミエーションチューブにより長期安定的な発生法が確立された。また、化学反応性の高いアセトアルデヒドについては、パーミエーションチューブに封入する量を調整することにより、スチレンについては重合防止剤の添加量を調整することにより長期間の安定的な発生方法を確立することができた。本研究により、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、及びスチレンを対象とする各種のガス計測機器の校正、さらに標準ガスを必要とする曝露試験等に動的発生法を利用することが可能となった。