

東海大学大学院平成 29 年度博士論文

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

青柳 玲児

東海大学大学院平成 29 年度博士論文

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

Study on preparation of low-concentration standard gases
of air pollutants by dynamic generation method

青柳 玲児

Reiji Aoyagi

要 旨

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正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易く、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、非常に重合し易く、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。

目次

第1章 序論

1.1 研究の背景	2
1.2 研究の目的	4
1.3 本論文の構成	5
参考文献	7

第2章 低濃度標準ガスの発生に関する既往の研究

2.1 空気汚染物質の基準値・指針値	10
2.2 低濃度標準ガスの発生方法・原理	15
2.3 低濃度標準ガスの供給の現状	21
2.4 低濃度標準ガス発生の際の研究	23
2.5 まとめ	34
参考文献	35

第3章 ホルマリンを用いた拡散管法によるホルムアルデヒド標準ガスの発生安定性

3.1 はじめに	44
3.2 実験	45
3.3 結果・考察	48
3.4 まとめ	59
参考文献	60

第4章 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るホルムアルデヒド標準ガスの発生安定性

4.1 はじめに	62
4.2 実験	63
4.3 結果・考察	67
4.4 まとめ	75
参考文献	76

第 5 章 パーミエーションチューブ法によるアセトアルデヒド標準ガスの安定的な発生条件に関する検討

5.1 はじめに	78
5.2 実験	79
5.3 結果・考察	82
5.4 まとめ	88
参考文献	90

第 6 章 パーミエーションチューブ法による低濃度スチレン標準ガス連続発生方法の確立

6.1 はじめに	92
6.2 実験	93
6.3 結果・考察	95
6.4 まとめ	102
参考文献	103

第 7 章 総論

研究業績	109
------	-----

謝辞	113
----	-----

第 1 章

序 論

1.1 研究の背景

産業革命以降、石油、石炭、天然ガス等の化石燃料の消費量が世界的に増加し、化石燃料の燃焼排出物が大気中に放出されるようになった。また合成化学の発展により、人工の化学物質が製造・使用されるようになり、現在は世界中で 10 万種類以上の化学物質が生産されている^{1.1)}。20 世紀後半以降、これら燃焼排出物や人工化学物質による大気、水質及び土壌等の自然環境の汚染が顕在化し、大気汚染に伴う呼吸疾患や発がん、土壌汚染や水質汚濁に伴う食物連鎖を介した化学物質による中毒など、人体への有害な影響が明らかになってきた^{1.2)}。

空気の汚染については、わが国では高度経済成長期に石炭燃焼に由来する硫黄酸化物(SO_x)によるぜんそく被害が発生、1970 年代からは自動車や工場などからの排気ガスによる大気汚染が深刻化し、浮遊粉じん、窒素酸化物(NO_x)、SO_x、一酸化炭素(CO)、及びオキシダント(O_x)などが大気汚染の指標物質として監視の対象となった。これら典型大気汚染については国により対策が強化された結果^{1.3)}、1990 年代には大幅に改善されたが、途上国、新興国で新たに大気汚染が拡大し、現在は空気汚染物質の長距離輸送による越境汚染が重大な関心事となっている^{1.3)}。また、室内空気汚染については、1970 年代から開放型燃焼器具の室内使用に伴う CO 中毒、ビル等の大規模化された室内における換気不足に伴う二酸化炭素(CO₂)による健康被害が顕在化した。1990 年代からは学校環境等の大規模化された室内や一般家庭の室内において、内装用建築材料や家具等から放散されるホルムアルデヒド及び揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOC)に起因するシックハウス問題が大きな社会問題となった^{1.4)}。また、病院、工場及びプラント等の労働作業環境においては、VOC、有機溶剤や特定化学物質のガスによる健康被害が多発している。これらの健康被害の多くは数 ppm オーダー以下の低濃度の有害ガスを数ヶ月～数年の単位で長期的に曝露することにより引き起こされることが多い^{1.5)}。

空気汚染物質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物質の種類とガスを測定し、その濃度を正確に把握する必要がある。空気汚染物質には大別して、粒子状物質とガス状物質がある。粒子状物質は、捕集時の粒径範囲により、浮遊粉じん(TSP)、浮遊粒子状物質(SPM)、微小粒子状物質(PM_{2.5})等に分類されているが、いずれも空気中の質量濃度(単位:mg/m³)によって監視することができる。一方、ガス状物質には先述した SO_x、NO_x、CO、O_x、ホルムアルデヒド、VOC など種々存在し、これらガス濃度の測定は、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ等の各種のクロマトグラフ、赤外、ラマン等の各種の分光光度計、また、電気化学式センサ、半導体式センサ等の各種センサによる計測器、検知管等の簡易機器などを、ガスの種類や測定目的に応じて適宜選択して実施される。しかし、同じガスの種類でも測定目的に応じて測定手法が異なることがある。正しい測

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。測定機器の校正には濃度が予め決定された標準物質が必要となり、どこで、誰が測定しても同じ正確さでガス状空気汚染物質の測定値を得るには、濃度の精確な標準ガスが必要となる^{1.3)}。

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(図 1.1)。静的発生法とは、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。静的発生法では目的ガス及び希釈ガスの充填量を質量比で見積もる質量比混合法が多く適用されている^{1.6)}。例えば、計量標準供給制度(JCSS 制度)^{1.3)}では、自動車排ガスの測定のため 静的発生法による標準ガスの調製を採用しており、現在、アンモニア(NH₃)、CO のような無機ガスや VOC のほか、分析計のゼロ点校正や標準ガスの希釈に用いられるゼロガス(高純度窒素あるいは精製空気)など合計 34 種類がある^{1.7)}。ただし、高圧ガス容器の内壁に対して吸着性の高い物質は、時間の経過と共に吸着が進み、物質によっては化学変化することもあり、充填ガス濃度が低ければ低いほど、長期間の保存が難しい^{1.8)}。

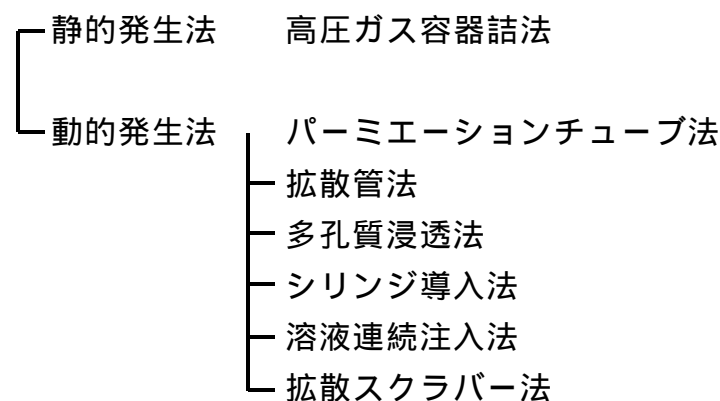


図 1.1 標準ガスの発生法

一方、動的発生法は、目的ガスを一定の速度で定常的に発生させ、発生した目的ガスを既知流量の希釈ガス(高純度窒素または精製空気)で連続的に混合することにより一定濃度の標準ガスを調製する方法である。目的ガスはあらかじめ気体である必要はなく、液体や固体から発生させても良い。目的ガスの発生させ方により、拡散管法^{1.9)}、パーミエーションチューブ法^{1.10)}、シリンジ導入法^{1.11)}、多孔質浸透法^{1.12)}、溶液連続注入法^{1.13)}、拡散スクラバー法^{1.14)}、シリカゲル上における熱分解法^{1.15)}などがある(図 1.1)。連続的にガスが供給されるため容器内壁やガス経路への吸着の影響が低減され、吸着性の高い物質の標準ガスの調製を可能とする。これらの動的発生法の中でパーミエーションチューブ法は、樹脂中を物質が透過してガスを発生させる方法であり、発生量が樹脂の透過抵抗に依存するため、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^{1.16)}。拡散管法は、拡散管と呼ばれる容器に目的物質の液体または固体を入れ、

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り、パーミエーションチューブ法に比べ発生量が多いため比較的短期間でのガス発生となるが、使用者自身が必要なガスを適宜調製できる点で自由度が高い^{1,3)}。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、簡便に標準ガスを調製することができる。パーミエーションチューブ法及び拡散管法に基づく標準ガスシステムは、KIN-TEK 社(米国)、Owlstone 社(英国)、ガステック社(日本)などから、30-550 種類の物質(気体及び揮発性のある液体・固体)について市販されている(第 2 章 2.3 項参照)。

標準ガスの新たなニーズとして、1990 年代以降に顕在化したシックハウス問題への対応がある。シックハウス問題は、極低濃度のガス状汚染物質に対する曝露が原因となって生じる健康障害であり、厚生労働省では平成 14 年までにホルムアルデヒド等 13 物質に対する室内濃度指針値を設定した(第 2 章 表 2.5 参照)。設定された濃度指針値は 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。さらに、標準ガスは測定機器類の校正の用途の他、化学物質のヒト健康影響を評価する曝露試験におけるガス供給源、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には数ヶ月間、連続的に発生することが求められている。

しかしながら、反応性が非常に高く不安定な物質や純粋な状態で得ることの困難な物質の場合は、動的発生法によりガス調製をした場合でも、自己分解や重合の恐れがあり組成が変化してしまうため、長期間、安定的にガスを調製することが困難となり課題がある。これらに該当する物質として、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の低沸点アルデヒド類、スチレン、ブタジエン等の不飽和炭素二重結合を有する炭化水素、無機ガスでは二酸化塩素や亜硝酸などが挙げられる。

本研究では、これらの不安定な物質の長期的なガスの調製に着眼した。

1.2 研究の目的

本研究では、反応性が非常に高く不安定な物質や純粋な状態で得ることの困難な物質の中から、室内濃度指針値が設定されているホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、及びスチレンの 3 物質を選定し、これらの標準ガスを長期的に調製することを試みた。パーミエーションチューブ法及び拡散管法による標準ガスの調製システムとして、パーミエーションチューブ及び拡散管を恒温に保持し、これに希釈ガスを連続的に通気する機能を備えたパーミエーターがある。本研究ではこのシステムを利用し、それぞれの物質について室内濃度指針値の 1/10-10 倍に該当する濃度域のガスを、連続した 3 ヶ月以上、安定的に発生させる方法を確認することを目指した。尚、発生ガス濃度の経時データにおける相対標準偏差(RSD)が 5 %以内であることを安定発生判断基準とした。表 1.1 に、本研究で対象とした物質と、目標とした発生濃度、期間を示す。

表 1.1 本研究で対象とした物質、目標とした発生濃度及び期間

対象物質	室内濃度指針値	目標発生濃度	目標期間	安定の基準
ホルムアルデヒド	0.08 ppm	0.008 - 0.8 ppm	3 ヶ月	RSD 5 %
アセトアルデヒド	0.03 ppm	0.003 - 0.3 ppm	3 ヶ月	RSD 5 %
スチレン	0.05 ppm	0.005 - 0.5 ppm	3 ヶ月	RSD 5 %

1.3 本論文の構成

第 1 章では、研究の背景、目的及び全体の構成を示した。

第 2 章では、低濃度ガスの動的発生法について、パーミエーションチューブ法、拡散管法を中心に発生原理、及びこれらの市販品の供給状況を記述した。そして、様々な物質の低濃度標準ガス発生 of 既往の研究について整理し、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、及びスチレンの標準ガス調製における本研究の位置付けを明確にした。

第 3 章・第 4 章では、ホルムアルデヒドのガス発生について記した。ホルムアルデヒドは重合し易い性質を有し、純物質として得ることが困難な物質である。ホルムアルデヒドのガスは、液体であるホルマリン(ホルムアルデヒドの水溶液、重合防止剤としてメタノールが添加されている)を揮発させるか、固体であるホルムアルデヒドの重合物(パラホルムアルデヒド、 β -ポリオキシメチレン、トリオキサン等)を解重合させて発生させる。中でもホルマリンやパラホルムアルデヒドの場合、触媒を使用せずにガス発生できることから利便性が高い。特に、ホルマリンと拡散管を用いた発生法は多用されるが、この方法で発生させたホルムアルデヒドガスの発生濃度や安定性について、既往の研究では明らかにされていない(第 2 章 表 2.7 参照)。そこで、ホルマリンを使用した拡散管法により発生したホルムアルデヒドガスの発生濃度と発生安定性を検証し、これを第 3 章に記した。一方、パラホルムアルデヒドを使用した既往の研究では、本研究で目標とした室内濃度指針値の 1/10-10 倍の濃度ガスを 3 ヶ月以上に渡り調製することは実現されていない(第 2 章 表 2.7 参照)。そこで、パラホルムアルデヒドを使用した発生法にパーミエーションチューブ法を応用することにより目標とした濃度ガスの発生を試み、その安定性を検証し、これを第 4 章に記した。

第 5 章では、アセトアルデヒドのガス発生の研究について記した。アセトアルデヒドは沸点 20.8 の液体の物質であり、揮発性が極めて高く空気中で酸化され易いため取り扱いが難しい。このため、拡散管法では長期間の安定発生ができず、パーミエーションチューブ法による既報の研究においても室内濃度指針値付近のガスを 3 ヶ月に渡って調製することは実現していない(第 2 章 表 2.8 参照)。そこで、本研究では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、既存の市販品に比べアセトアルデヒドの封入量を増大したパーミエーションチューブを作製し安定的なガス発生 of 条件を模索した。

第 6 章では、スチレンのガス発生 of 研究について記した。スチレンは、沸点 145 の

液体の物質で常温で重合し易い性質を持つ。しかし、標準ガスの安定性に関する既往の研究はなく、3ヶ月以上の長期的に渡る連続発生については明らかになっていない。そこで、本研究ではスチレンの重合防止剤として知られている 4-tert-ブチルピロカテコールをスチレンに添加したパーミエーションチューブを作製し、ガスの安定性を検証した。

第7章では、以上の内容をまとめ、今後の展望を記した。

以下に本論文の構成のチャート図を示す。

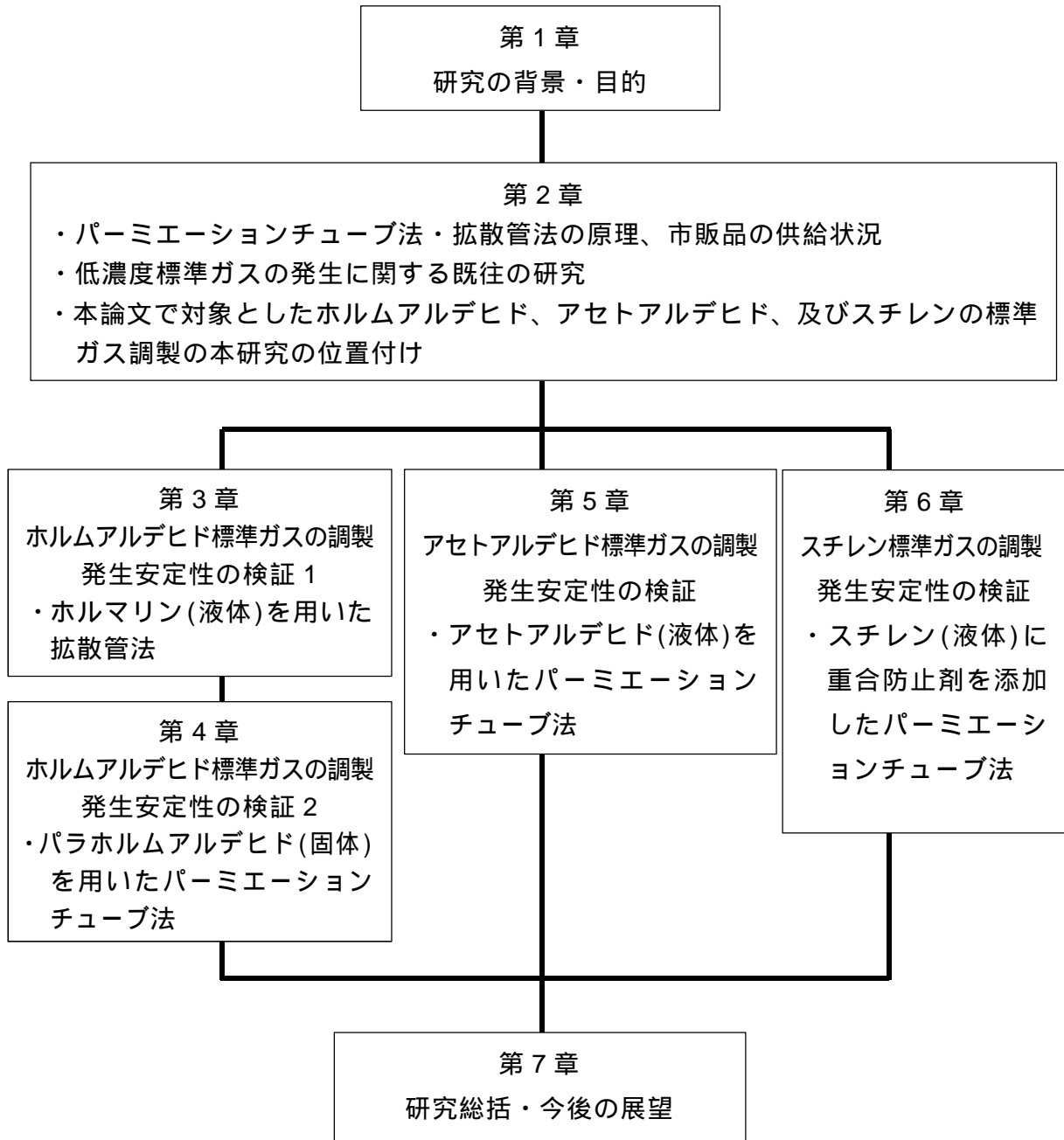


図 1.2 本論文の構成、チャート図

第1章 参考文献

- 1.1) 文部科学省：化学物質安全特性予測基盤に関する研究(平成 12-13 年度)，科学技術振興調整費 第 II 期 成果報告書，2002.
- 1.2) 独立行政法人 産業技術総合研究所 環境管理研究部門 編：産総研シリーズ エコテクノロジー - 化学物質のリスク削減技術 - ，丸善株式会社，2004.
- 1.3) 加藤 健次：標準ガス(科学技術のインフラ)，真空ジャーナル, 142, 11-15, 2012.
- 1.4) 一般社団法人 室内環境学会 編，関根嘉香 監修：住まいの化学物質 リスクとベネフィット，東京電機大学出版局，2015.
- 1.5) 室内環境学会 編：室内環境学概論，東京電気大学出版局，2010.
- 1.6) International Standard 6142: 2001 “ Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method ” .
- 1.7) <http://www.cerij.or.jp>(一般財団法人化学物質評価研究機構ウェブサイト), 2017 年 4 月現在.
- 1.8) 青木 伸行: 低濃度 VOC 混合標準ガスについての調査研究 ,産総研計量標準報告 , 6 (1), 27-38, 2007.
- 1.9) M. Gautrois and R. Koppmann: Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements, *Journal of Chromatography A*, 848, 239-249, 1999.
- 1.10) G. D. Mitchell: A review of permeation tubes and permeators, *Separation and Purification Methods*, 29 (1), 119-128, 2000.
- 1.11) E. Rosenberg, R. A. Hallama and M. Grasserbauer: Development and evaluation of a calibration gas generator for the analysis of volatile organic compounds in air based on the injection method, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 371, 798-805, 2001.
- 1.12) Y. Kanda, M. Taira, K. Chimura, T. Takano and M. Sawabe: A Microporous membrane-based continuous generation system for trace-level standard mixtures of atmospheric gases, *Analytical Sciences*, 21, 629-634, 2005.
- 1.13) 岡 憲司，大山 正幸，竹中 規訓：多孔性ポリテトラフルオロエチレンチューブを用いたガス状亜硝酸の連続発生法，大気環境学会誌，45 (2)，73-80，2010.
- 1.14) 佐藤 和子，小林 泰雅，田中 茂：拡散スクラバー法を用いた希薄標準ガスの簡便な発生・調製技術 - 長期間ガス発生の検討 - ：第 27 回 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集，125-127, 2009.
- 1.15) M. Prokopowicz, E. Luboch, J. Namiesnik, J. F. Biernat and A. Przyjazny: Utilization of standards generated in the process of thermal decomposition chemically modified silica gel for a single point calibration of a GC/FID system, *Talanta*, 44, 1551-1561, 1997.
- 1.16) J. Namiesnik: Generation of standard gaseous mixtures, *Journal of Chromatography A*, 300, 79-108, 1984.

第 2 章

低濃度標準ガスの発生に関する既往の研究

2.1 空気汚染物質の基準値・指針値

低濃度標準ガスの調製には空気汚染に関する物質や臭気物質が対象となり、発生濃度を定める際には各環境分野において設定される基準値、指針値、閾値が参照される。以下に、我が国において空気汚染に関わるものとして低濃度域の標準ガスの調製に参照される物質と定められている濃度をまとめた。

・大気環境^{2.1)}

大気汚染については環境基本法により環境基準が定められている。大気汚染に関わる物質には、工場、自動車などから排出される二酸化硫黄(SO₂)、一酸化炭素、二酸化窒素(NO₂)、光化学オキシダント(Ox)、ベンゼンなどの揮発性有機化合物、ダイオキシン類が挙げられる。以下に大気汚染に関して定められている環境基準を示す。

表 2.1 大気環境基準（環境省）^{2.1)}

二酸化窒素	1 時間値の 1 日平均値が 0.04 ppm から 0.06 ppm までのゾーン内または、それ以下であること。
光化学オキシダント	1 時間値が 0.06 ppm 以下であること。
二酸化硫黄	1 時間値の 1 日平均値が 0.04 ppm 以下であり、かつ、1 時間値が 0.1 ppm 以下であること。
一酸化炭素	1 時間値の 1 日平均値が 10 ppm 以下であり、かつ、1 時間値の 8 時間平均値が 20 ppm 以下であること。
ベンゼン	1 年平均値が 0.003 mg/m ³ 以下であること。
トリクロロエチレン	1 年平均値が 0.2 mg/m ³ 以下であること。
テトラクロロエチレン	1 年平均値が 0.2 mg/m ³ 以下であること。
ジクロロメタン	1 年平均値が 0.15 mg/m ³ 以下であること。
ダイオキシン類	1 年平均値が 0.6 pg-TEQ/m ³ 以下であること。

・労働環境^{2.2), 2.3)}

作業現場の空気環境に関しては、職業上の曝露により労働者に健康、障害を生ずるリスクの高い物質について日本産業衛生学会により許容濃度が勧告されている。また、労働安全衛生法において特定化学物質や有機溶剤に指定されている物質については作業環境測定の実施が義務付けられ、その評価基準として定められている管理濃度がある。以下に、ガス状物質と揮発性液体について管理濃度が設定されている計 78 物質について、それらの管理濃度と許容濃度をそれぞれ示す(表 2.2)。尚、ガス状物質と揮発性液体について、日本産業衛生学会により許容濃度が設定されている物質は合計およそ 160 物質に及ぶ。

表 2.2 ガス状物質と揮発性物質の許容濃度，管理濃度 (2017,4 時点)^{2.2), 2.3)}

物質	許容濃度	管理濃度
アクリルアミド	0.1 mg/m ³	0.1 mg/m ³
アクリロニトリル	2 ppm	2 ppm
エチルベンゼン	50 ppm	20 ppm
エチレンイミン	0.5 ppm	0.05 ppm
エチレンオキシド	1 ppm	1 ppm
塩化ビニル	2.5 ppm	2 ppm
塩素	0.5 ppm	0.5 ppm
塩素化ビフェニル	-	0.01 mg/m ³
オルト-フタロジニトリル	0.01 mg/m ³	0.01 mg/m ³
オルト-トルイジン	1 ppm	1 ppm
クロロホルム	3 ppm	3 ppm
酸化プロピレン	-	2 ppm
シアン化水素	5 ppm	3 ppm
四塩化炭素	5 ppm	5 ppm
1,4-ジオキサン	1 ppm	10 ppm
1,2-ジクロロエタン	10 ppm	10 ppm
3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	0.005 mg/m ³	0.005 mg/m ³
1,2-ジクロロプロパン	1 ppm	1 ppm
ジクロロメタン	50 ppm	50 ppm
ジメチル-2,2-ジクロロビニルホスフェイト(DDVP)	-	0.1 mg/m ³
1,1-ジメチルヒドラジン	-	0.01 ppm
臭化メチル	1 ppm	1 ppm
スチレン	20 ppm	20 ppm
1,1,2,2-テトラクロロエタン	1 ppm	50 ppm
テトラクロロエチレン	-	25 ppm
トリクロロエチレン	25 ppm	10 ppm
トリレンジイソシアネート	-	0.005 ppm
ナフタレン	-	10 ppm
ニッケルカルボニル	0.001 ppm	0.001 ppm
ニトログリコール	0.05 ppm	0.05 ppm
パラ-ニトロクロルベンゼン	0.1 ppm	0.6 mg/m ³
弗化水素	3 ppm	0.5 ppm
ベータ・プロピオラクトン	-	0.5 ppm
ベンゼン	1ppm(癌発がん生体リスクレベル10 ⁻³) 0.1ppm(癌発がん生体リスクレベル10 ⁻⁴)	1 ppm
ベンゾトリクロリド	-	0.05 ppm
ペンタクロルフェノール	0.5 mg/m ³	0.5 mg/m ³
ホルムアルデヒド	0.1 ppm	0.1 ppm
メチルイソブチルケトン	50 ppm	20 ppm
沃化メチル	-	2 ppm
硫化水素	5 ppm	1 ppm
硫酸ジメチル	0.1 ppm	0.1 ppm
1,2-ジクロルエチレン	150 ppm	150 ppm
二硫化炭素	1 ppm	1 ppm
アセトン	200 ppm	500 ppm

表 2.2 続き

物質	許容濃度	管理濃度
イソブチルアルコール	50 ppm	50 ppm
イソプロピルアルコール	400 ppm	200 ppm
イソペンチルアルコール	100 ppm	100 ppm
エチルエーテル	400 ppm	400 ppm
エチレングリコールモノエチルエーテル	5 ppm	5 ppm
エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	5 ppm	5 ppm
エチレングリコールモノ・ノルマル・ブチルエーテル	-	25 ppm
エチレングリコールモノメチルエーテル	0.1 ppm	0.1 ppm
オルト・ジクロルベンゼン	25 ppm	25 ppm
キシレン	50 ppm	50 ppm
クレゾール	5 ppm	5 ppm
クロルベンゼン	10 ppm	10 ppm
酢酸イソブチル	-	150 ppm
酢酸イソプロピル	-	100 ppm
酢酸イソペンチル	50 ppm	60 ppm
酢酸エチル	20 ppm	200 ppm
酢酸ノルマルブチル	100 ppm	150 ppm
酢酸ノルマルプロピル	200 ppm	200 ppm
酢酸ノルマルペンチル	50 ppm	50 ppm
酢酸メチル	200 ppm	200 ppm
シクロヘキサノール	25 ppm	25 ppm
シクロヘキサノン	25 ppm	20 ppm
N,N-ジメチルホルムアミド	10 ppm	10 ppm
テトラヒドロフラン	50 ppm	50 ppm
1,1,1-トリクロロエタン	200 ppm	200 ppm
トルエン	50 ppm	20 ppm
ノルマルヘキサン	40 ppm	40 ppm
1-ブタノール	50 ppm	25 ppm
2-ブタノール	100 ppm	100 ppm
メタノール	200 ppm	200 ppm
メチルエチルケトン	200 ppm	200 ppm
メチルシクロヘキサノール	50 ppm	50 ppm
メチルシクロヘキサノン	50 ppm	50 ppm
メチルノルマルブチルケトン	5 ppm	5 ppm

・臭気物質^{2.4)}

においを発する物質は、分子量約 300 以下の低分子有機化合物が主であり、産業分野においては下水、し尿、ごみ、食品等が発生源となる。居室における臭気には、体臭・タバコ臭・排ガス臭・台所臭・建材臭・カビ臭等が挙げられる。悪臭防止法施行令では、下表(表 2.3)に示す 22 種類の特悪臭物質について、敷地境界線の規制基準が定められている。

表 2.3 特定悪臭物質の規制基準（環境省）^{2.3)}

物質	敷地境界線の基準
アンモニア	1 ppm
メチルメルカプタン	0.002 ppm
硫化水素	0.02 ppm
硫化メチル	0.01 ppm
二硫化メチル	0.009 ppm
トリメチルアミン	0.005 ppm
アセトアルデヒド	0.05 ppm
スチレン	0.4 ppm
プロピオン酸	0.03 ppm
ノルマル酪酸	0.001 ppm
ノルマル吉草酸	0.0009 ppm
イソ吉草酸	0.001 ppm
プロピオンアルデヒド	0.05 ppm
ノルマルブチルアルデヒド	0.009 ppm
イソブチルアルデヒド	0.02 ppm
ノルマルパレルアルデヒド	0.009 ppm
イソパレルアルデヒド	0.003 ppm
イソブタノール	0.9 ppm
酢酸エチル	3 ppm
メチルイソブチルケトン	1 ppm
トルエン	10 ppm
キシレン	1 ppm

・室内環境^{2.5), 2.6), 2.7)}

一般家庭の居間などの室内において家具・建材等から放散され、シックハウス症候群の原因となるホルムアルデヒド及び VOC 等の 13 物質について、厚生労働省によりガイドラインが示されている^{2.5)}。

室内環境の内、興行場、百貨店、店舗、事務所、学校など不特定多数の人が利用する建築物の維持管理に関しては、衛生的な環境の確保を図ることを目的に、建築物における衛生的環境の確保に関する法律(建築物衛生法)が制定されている^{2.6)}。空気環境に関するガスには、喫煙と燃焼器具から発生する一酸化炭素、ヒトの呼吸で発生し、換気の指標として用いられる二酸化炭素、シックハウス症候群の主原因となるホルムアルデヒドについて基準値が設定されている。

また、学校環境においては学校保健安全法の学校環境衛生基準により、換気の基準となる二酸化炭素、また、一酸化炭素、二酸化窒素、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、*p*-ジクロロベンゼン、エチルベンゼン、スチレンの基準値が定められている^{2.7)}。

表 2.4 に燃焼・換気に関わる基準値を、表 2.5 に VOC 等の有機化合物に関する指針値・基準値をそれぞれまとめた。

表 2.4 室内環境に関する燃焼、換気に関わる基準値^{2.6), 2.7)}

物質	建築物環境衛生管理基準 (厚生労働省)	学校環境衛生基準 (文部科学省)
一酸化炭素	10 ppm 以下	10 ppm 以下
二酸化炭素	1,000 ppm 以下	1,500 ppm 以下
二酸化窒素	-	0.06 ppm 以下

表 2.5 室内環境に関する VOC 等有機化合物の指針・基準値^{2.5)}

物質	室内濃度指針値 (厚生労働省)	建築物環境衛生 管理基準 (厚生労働省)	学校環境衛生基準 (文部科学省)
ホルムアルデヒド	100 µg/m ³ (0.08 ppm)	0.1 mg/m ³ 以下	100 µg/m ³ (0.08 ppm)
トルエン	260 µg/m ³ (0.07 ppm)	-	260 µg/m ³ (0.07 ppm)
キシレン	870 µg/m ³ (0.20 ppm)	-	870 µg/m ³ (0.20 ppm)
p-ジクロロベンゼン	240 µg/m ³ (0.04 ppm)	-	240 µg/m ³ (0.04 ppm)
エチルベンゼン	3800 µg/m ³ (0.88 ppm)	-	3800 µg/m ³ (0.88 ppm)
スチレン	220 µg/m ³ (0.05 ppm)	-	220 µg/m ³ (0.05 ppm)
クロロピリホス	1 µg/m ³ (0.07 ppb)	-	-
フタル酸ジ-n-ブチル	220 µg/m ³ (0.02 ppm)	-	-
テトラデカン	330 µg/m ³ (0.04 ppm)	-	-
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120 µg/m ³ (7.6 ppb)	-	-
ダイアジノン	0.29 µg/m ³ (0.02 ppb)	-	-
アセトアルデヒド	48 µg/m ³ (0.03 ppm)	-	-
フェノブカルブ	33 µg/m ³ (3.8 ppb)	-	-

室内環境に関する VOC 等の有機化合物の指針・基準値では、質量濃度と体積濃度が併記されている。質量濃度は、以下の式により体積濃度に換算される。

$$C_v = \frac{C_w \times 22.4 \times 10^{-3}}{M} \times \frac{273 + t}{273} \quad (2-1)$$

ここで、 C_v は体積濃度(ppm)、 C_w は質量濃度(µg/m³)、 M は物質のモル質量(g/mol)、 t は温度()、22.4 は標準状態(0、1atm)において物質 1 mol が有する気体の体積(L)である。

本研究では、反応性が非常に高く不安定であり、また、純粋な状態で得ることの困難な性質を有する物質の中で、室内濃度指針値が設定されている物質からホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、及びスチレンの 3 物質を選定し、これらの物質について、健康影響を評価する曝露試験等に必要とされる長期的な標準ガスの発生を目指した。

2.2 低濃度標準ガスの発生方法・原理

ここでは、低濃度の標準ガスの発生に適する動的発生法から、本研究で用いるパーミエーションチューブ法及び拡散管法について、それぞれの原理と概要を述べる。

2.2.1 パーミエーションチューブ法^{2.8), 2.9)}

パーミエーションチューブ法は、合成樹脂のチューブに目的の純物質を封入したパーミエーションチューブを発生源とし、樹脂中を通過して外部に放出される目的ガスを希釈ガスと混合して調製する方法である。合成樹脂にはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ弗化ビニル、ポリアミド、ナイロン、ポリエチレン等が用いられている。パーミエーション法では、チューブ状に加え、様々な形状のものが研究に用いられている。これらの外観を以下に示す。

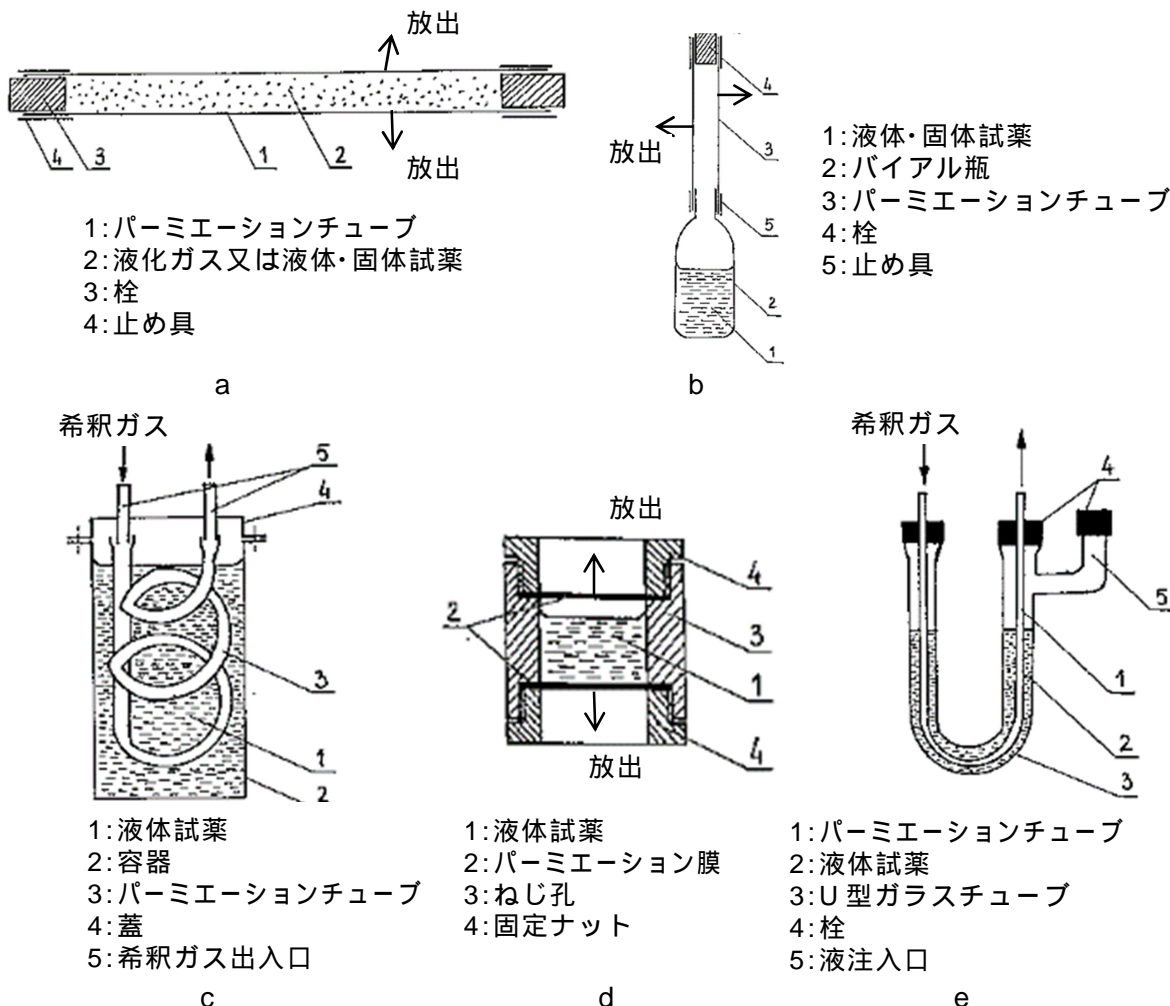


図 2.1 パーミエーションチューブ法で用いられる様々な装置(文献 2.9)を基に筆者作成)

a, b, d では、図の装置を通気経路に接続したホルダーに入れ、ホルダーに希釈ガスを通気する。
c, e では、装置に内蔵されたチューブに希釈ガスを通気する(チューブ外部から内部に目的物質が放出される)。
本研究では、a 型のパーミエーションチューブを用いた。

合成樹脂で隔てられた一方の側に注入された物質が樹脂を通過する過程は、樹脂固体表面への溶解、樹脂中の拡散、及び固体外部表面からの脱着の3つに分かれる^{2,8)}。この概念図を以下に示す。

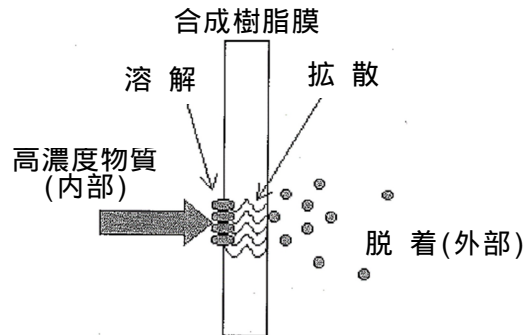
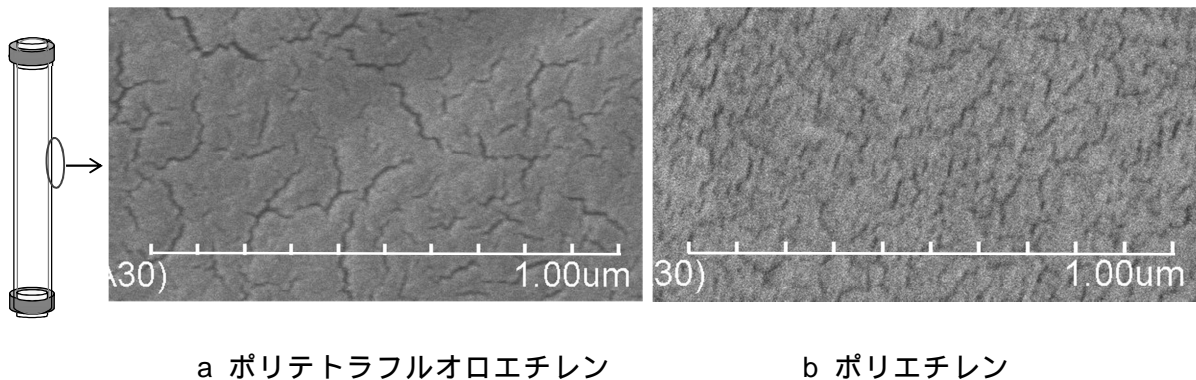


図 2.2 物質の合成樹脂への分子のパーミエーション過程

図 2.3 には、ポリテトラフルオロエチレンチューブ、及びポリエチレンチューブ(共に外径 8 mm, 内径 6 mm)の各チューブ表面の電子顕微鏡写真を示す。表面に確認される裂け目から物質が樹脂内に入り、溶解すると考えられる。



a ポリテトラフルオロエチレン

b ポリエチレン

図 2.3 合成樹脂チューブ表面の電子顕微鏡写真

固体表面への溶解はヘンリーの法則から以下の通り表される。

$$c = Sp \quad (2-2)$$

ここで、 c は樹脂中の物質の濃度(mol/m^3)、 p は物質の圧力(Pa)、 S はガスの溶解度($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$)である。

樹脂中の拡散は、フィックの拡散法則に従う。

$$J = -D \frac{dc}{dx} = \frac{D}{x} (c_1 - c_2) \quad (2-3)$$

ここで、 J は単位断面積を単位時間に拡散する物質の量($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)、 D は拡散係数(m^2/s)、 c は濃度(mol/m^3)、 x は拡散距離(m)、 dc/dx は濃度勾配である。チューブに目的物質を充填したパーミエーションチューブの場合、 x はチューブの厚み(m)、 c_1 、 c_2 はそれぞれパーミエーションチューブ内部、外部の濃度(mol/m^3)である。

式(2-2)、式(2-3)より J は以下の通り表される。

$$J = \frac{DS}{x}(p_1 - p_2) \quad (2-4)$$

ここで、 p_1 はパーミエーションチューブ内の飽和蒸気圧(Pa)、 p_2 はパーミエーションチューブ外部の蒸気圧(Pa)である。最後に固体外部表面からの脱着は再びヘンリーの法則に従う。パーミエーションチューブの外部は十分に希釈されており p_2 は無視できることから、最終的な発生量は以下の式で表される。

$$Pr = P \frac{A}{x} p_1 \quad (2-5)$$

ここで、 Pr はパーミエーションチューブからの発生量(mol/s)、 P は透過係数($\text{mol} \cdot \text{m}/(\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$)、 A は有効拡散面積(m^2)である。 $P=DS$ の関係にある。

式(2-5)において、 P 及び p_1 は以下の式で表される。

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (2-6)$$

$$p_1 = p_0 \exp\left(\frac{-\text{vap}H}{RT}\right) \quad (2-6)'$$

ここで、 P_0 と p_0 は定数、 E_p は透過の活性化エネルギー、 $\text{vap}H$ は蒸発エンタルピー、 R は気体定数、 T は温度である。式(2-5)と式(2-6)より、発生量 Pr は、パーミエーションチューブの表面積 A と厚さ x を変えることにより発生量を制御することが分かる。また、発生速度の不確かさは温度のみに依存し、1 で 10 % の変動がある^{2.10)}。発生の際は、パーミエーションチューブを一定温度下に保持し、空気や窒素などの希釈ガスの流量を面積式流量計やマスフローコントローラー等で制御し調製する。

パーミエーションチューブの市販品には一般的に純物質が封入されており、実際の発生量は理論式(2-5)から求めるのではなく、精密天秤を用いて発生前後の質量変化が

ら以下の式により決定される(図 2.4)。

$$Pr_w = \frac{w}{t} \quad (2-7)$$

ここで、 Pr_w はパーミエーションチューブからの物質の発生速度(g/s)、 w はパーミエーションチューブの質量差(g)、 t は一定温度での保持時間(s)である。

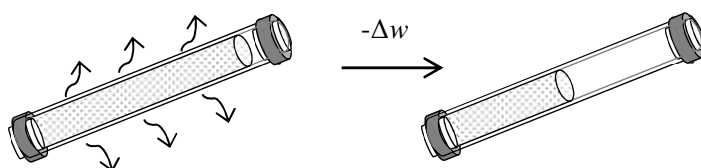


図 2.4 パーミエーションチューブからの物質の発生とチューブの質量減少

パーミエーションチューブ法では、樹脂中を拡散するため発生量が拡散管法に比べて大幅に減少し、低濃度ガスの調製に最も適した方法である^{2.10)}。また、チューブの耐圧が許す限り常温でガス状の物質を液化冷却して封入することが可能である。従って、常温でガス状の物質から液体、固体の物質まで適応対象となる物質が非常に多い。一方、樹脂中の拡散により発生するため、樹脂の結晶度や厚みが過大である場合、また、封入物質の分子量が過大である場合、高沸点化合物の場合は、樹脂中の拡散が困難になるため発生することが難しい。尚、現状ではこれらの発生を困難とする具体的な条件については示されていない。反応性が高いために純物質の状態で維持することが困難であり、また、単成分で存在することの困難な物質の場合は、チューブ質量から発生量を求めることができず、発生量を一定に保持することが可能であるか課題がある。

パーミエーションチューブ法で発生させたガス濃度は、希釈ガスの流量を変化させることにより以下の式により決定される。

$$C = \frac{Pr}{F} \quad (2-8)$$

ここで C はガス濃度(mol/m³)、 F は希釈ガス流量(m³/s)である。 F は数十~数千 mL/min の範囲で調製が可能となるので、調製可能なガス濃度は最大で 1000 倍の調製幅を有する。

パーミエーションチューブを用いてガスを調製する装置は、チューブ温度を一定に保つホルダー内蔵の温調ウォーターバスと希釈ガス流量コントローラーを備え付けた経路から成る。発生装置の一連図を図 2.5 に示す。

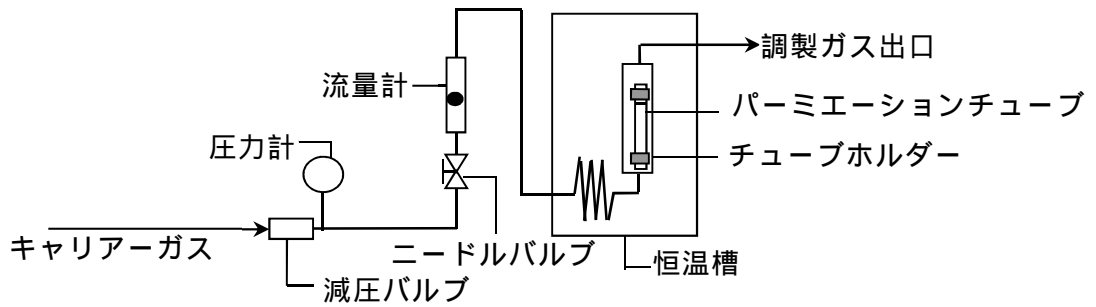


図 2.5 パーミエーションチューブを用いた標準ガス発生装置の一連

2.2.2 拡散管法

拡散管法では、試料を溜める液溜め部と蒸気が拡散する拡散部から成る拡散管に発生物質を注入し、揮発した蒸気に希釈ガスを混合して調製する方法である。研究で用いられている拡散装置の一例を以下の図 2.6 に示す。

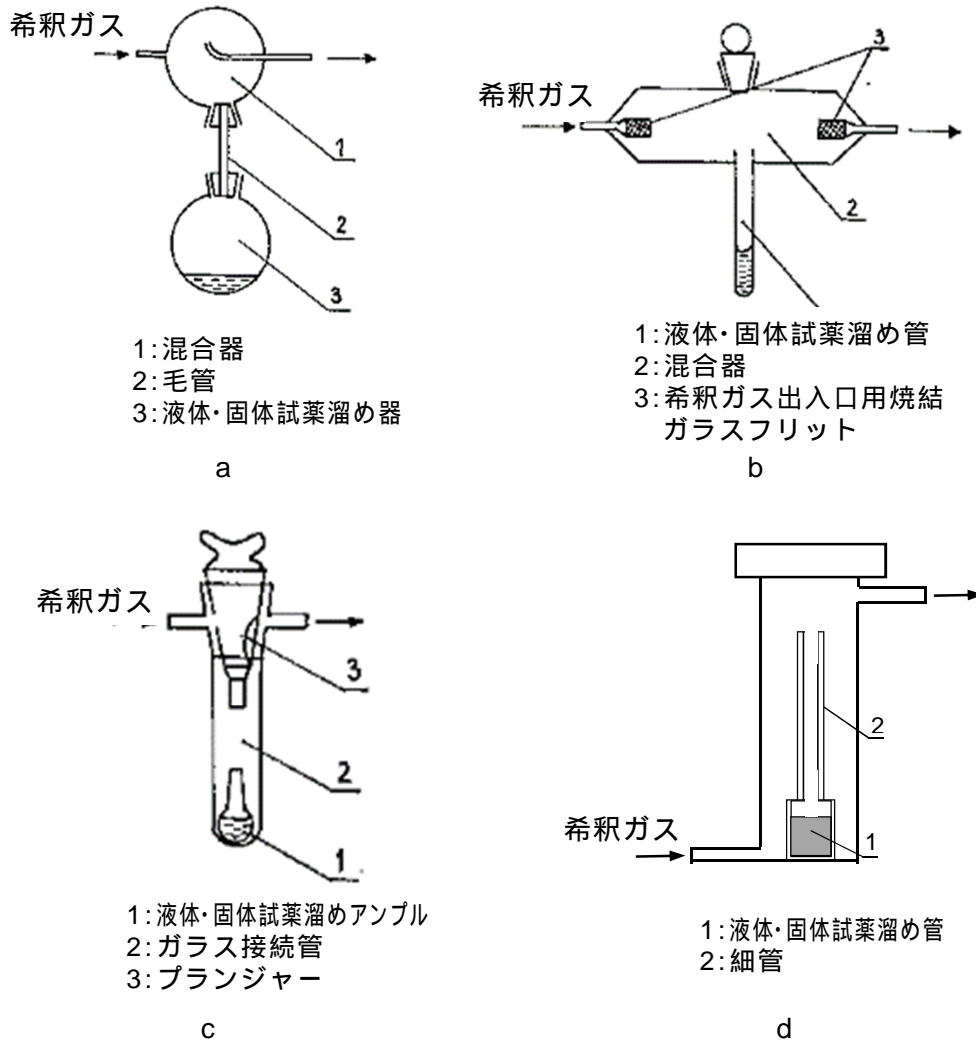


図 2.6 拡散管法で用いられる様々な拡散装置(文献 2.9)を基に筆者作成)

本研究では、d 型の拡散管を用いた。

拡散管からの目的物質の発生量(Dr)は式(2-9)から理論的に計算される。

$$Dr = \frac{D_0 S P_0 M}{l R T} \ln \left(\frac{P}{P - P_L} \right) \quad (2-9)$$

ここで、 Dr はガス拡散速度(g/s)、 D_0 は気相中の拡散係数(cm^2/s)、 S は拡散断面積(cm^2)、 P_0 は大気圧(101325 Pa)、 M はモル質量(g/mol)、 l は拡散部の長さ(cm)、 R は気体定数($8.31447 \times 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{Pa}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)、 T は温度(K)、 P は全圧(Pa)、 P_L は飽和蒸気圧(Pa)である。発生量は拡散部の断面積(S)と長さ(l)、圧力、温度によって決まる。 S と l の異なる種々の拡散管が市販されており、一般的には T 、 S 、 l を変えることで発生量を制御する。発生量の変動は、式(2-9)より温度と圧力に依存する。仮に全圧が 40 hPa 変化した場合、発生速度は 3 - 6 % 変化することになる。発生量の精度を向上するためには温度と圧力を一定にするように注意を要する。実際の発生量は、理論式(2-9)から求めるのではなく、精密天秤を用いて発生前後の質量変化から式(2-10)を用いて決定する(図 2.7)。但し、質量変化からの発生量の決定は、純物質を使用した場合に限られる。

$$Dr_w = \frac{w}{t} \quad (2-10)$$

ここで、 Dr_w は拡散管からの物質の拡散速度(g/s)、 w は拡散管の質量差(g)、 t は一定温度での保持時間(s)である。

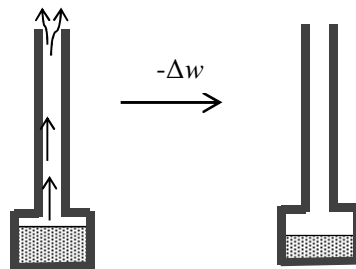


図 2.7 拡散管からの物質の発生と拡散管の質量減少

希釈ガスの流量はパーミエーションチューブ法と同様に制御される。拡散管法では、常温で液体の揮発性の物質、固体で昇華性の物質に適用できる。発生温度を 50 - 230 まで設定できる装置も販売されており、難揮発性の物質の標準ガスを調製することが可能であり、パーミエーションチューブ法に比べ調製濃度は大きくなるものの適用できる物質の種類が多い。しかし、パーミエーションチューブ法と同様に、反応性が高いために純物質の状態で維持することが困難な物質、また、単成分で存在することの

困難な物質の場合は、拡散管の質量変化から発生量を求めることができない。また、このような物質においては発生量を一定に保持することが可能であるか分かっていない。

拡散管法を用いてガスを調製する装置は、パーミエーションチューブ法と同様に、拡散管の温度を一定に保つホルダー内蔵の温調ウォーターバスと希釈ガス流量コントローラーを備え付けた経路から成る(図 2.5 参照)。

2.3 低濃度標準ガスの供給の現状^{2.11), 2.12)}

低濃度標準ガスの調製方法に用いるパーミエーションチューブと拡散管の供給について、市販品の現状まとめた。

市販品のパーミエーションチューブには、一般的なチューブ型の他に、透過部を薄板型にした Wafer 型とステンレス容器内にチューブを挿入したシリンダー型がある(図 2.8)。チューブ型では、封入物質の蒸気圧がチューブの耐圧未満であれば作製可能であり、常温で液体、固体の性状の無機化合物と多くの有機化合物、及び弗化水素(HF)、NO₂、アンモニア(NH₃)、硫化水素(H₂S)、SO₂等の一部の気体状の物質が該当し、気体状物質の場合は液化封入される。薄板型は、チューブ型では対応できない蒸気圧の更に高い気体状の物質に対応する。シリンダー型ではメタン(CH₄)、CO、CO₂、エタン(C₂H₆)等、常温で気体の性状を有し沸点の非常に低い物質に対応し、シリンダー内に封入された物質がチューブの外側から内側に透過し、チューブ内にキャリアーガスを通すことで希釈されて標準ガスが得られるしくみである。パーミエーションチューブには原則として高純度物質が封入される。このため、標準ガスの発生速度はパーミエーションチューブの質量減少量に等しくなる。各メーカーは、出荷前にチューブの質量を経時的に測定し質量減少速度を求め、発生速度として提供する。しかし、パラホルムアルデヒドを用いたホルムアルデヒド用パーミエーションチューブや、塩酸を用いた塩化水素用チューブ等、高純度物質を封入できないチューブの場合は、機器分析や化学分析により発生速度を決定する必要性が生じる。また、発生速度が微量であるため質量減少量が微量である場合も発生速度の決定を分析によって求める必要があり、こうした一部の製品については分析により発生速度を決定している。

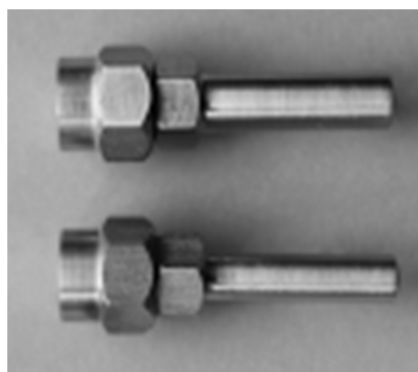
海外、国内のメーカーにより各々の型のパーミエーションチューブが市販され、合わせてパーミエーションチューブを投入する恒温室、キャリアーガス経路と流量コントローラーを備えた発生器も販売されている^{2.13)-2.16)}。一部のメーカーは、同一メーカー品のパーミエーションチューブと発生器を組み合わせることでガス調製を行うことにより、数 ppb~100 ppm のガスを±2 - 5 %の精度により発生することが可能であるとしている^{2.11)}。

各メーカーは、質量と温度の計測が米国立標準技術研究所(NIST)トレーサブルに行われることにより、NIST トレーサブルな発生速度が得られるとしている。市販されて

いる各型のパーミエーションチューブと発生器の一例を以下の図 2.8 に示す。



a シリンダー型 KIN-TEK 製



b 薄板型 Fine metrology 製



c チューブ型 KIN-TEK 製



d 校正ガス調製装置 Gastec 製



e 校正ガス調製装置 VICI 製

図 2.8 市販品パーミエーションチューブとガス発生器

一方、拡散管は、ガラス製で拡散部がキャピラリー型、または細管型のチューブが販売されており、ユーザー自身がこれに液体又は固体を注入して標準ガスを調製する^{2.17)}。発生器はメーカーにより異なるが、メーカーによってパーミエーションチューブの発生器を併用できる場合もある。

拡散管の場合、ガスの発生速度は、パーミエーションチューブ法と同様に、高純度物質を注入した場合には拡散管の質量減少量を求めることにより求めることができる。一方、高純度物質でない場合は混合物として揮発するため、発生速度は質量減少量から求められず、目的成分について分析により求める必要がある。

表 2.6 にこれらの供給の概要をまとめた。

表 2.6 パーミエーションチューブ，拡散チューブの市販品について

メーカー	パーミエーションチューブ				拡散管
	物質数	チューブ型	薄板型	シリンダー型	
KIN-TEK Analytical, Inc. (米)	550 ^{2.18)}	○	×	○	○
Valco Instruments Co. Inc. (VICI Metronics) (米)	>500 ^{2.19)}	○	○	○	×
Owlstone Nanotech Inc. (英)	>500 ^{2.15)}	○	×	○	○
Fine metrology S.r.l.s. (伊)	200 ^{2.20)}	○	○	○	×
Gastec Corp. (日)	30 ^{2.16)}	○	×	×	○

2.4 低濃度標準ガス発生の既往の研究

低濃度標準ガスの調製について、静的発生法、動的発生法共に発生用途に応じて種類の研究がなされている。ここでは物質別に低濃度標準ガスの発生の既往の研究についてまとめる。

2.4.1 ホルムアルデヒド

低濃度のホルムアルデヒド標準ガス発生の用途として、室内建材、家具からの揮散汚染の測定機器の校正^{2.21)}、内装製品の評価^{2.22)}、大気環境における二次汚染物質の測定^{2.23)}、呼気ガスの測定^{2.24)}、吸入試験用^{2.22)}が挙げられる。

ホルムアルデヒド標準ガスの調製については、ホルマリン(ホルムアルデヒド液)の揮発を利用する方法、パラホルムアルデヒド、 β -ポリオキシメチレン^{2.25)}、トリオキサンといったホルムアルデヒドの重合物の分解反応を利用する方法がある。発生の方式は拡散管方式が多数を占め、その他にパーミエーションチューブ及び多孔質膜を用いた浸透法^{2.26)}、シリンジ注入法^{2.27)}、重力滴下法による発生研究^{2.24)}、拡散スクラバー法^{2.28)}がある。静的発生法による研究例は見られない。

ホルムアルデヒドガスの発生速度の決定に当たり、各手法の原料にホルムアルデヒドの純物質を用いることができないため、通常は、発生速度を質量減少量から求めることはできず、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)誘導体化 - 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)^{2.29)}やガスクロマトグラフィー(GC)^{2.21)}といった機器分析法や、ホルムアルデヒドに特有の 4-アミノ-3-ヒドラジノ-1,2,4-トリアゾール(AHMT)法等の化学分析^{2.30)}により決定される。下記に挙げる研究の多くは分析により発生速度を得ている。従って、発生速度または発生濃度の精度には分析の精度が含まれることになり、一般的に質量減少から求めた場合の精度に比べ劣る傾向にある。

拡散管法による研究は、白砂ら^{2.21)}、Horiら^{2.22)}、前田ら^{2.23)}、により、パラホルムアルデヒドを純水洗浄した後に拡散管に投入して発生を試みている。ここで使用している原料のパラホルムアルデヒドは純度 80 - 90 %の市販品であり、メタノール等の不純物が混入しているため、予めこれら除去して使用し発生ガス濃度の半日以下の早期安定を達成している。前田ら^{2.23)}、伊佐治ら^{2.32)}の研究では、小容器やキャピラリー管を用いることにより拡散面積を小さくし、0.2 ppm 未満の濃度ガスの発生を達成している。前田らの研究では、不純物を厳密に取り除いたことを考慮し、質量減少量から発生速度を求めている。この他、Pengellyら^{2.27)}、Lambertら^{2.31)}、本間ら^{2.33)}、筈川ら^{2.34)}により拡散管法による発生の研究がなされている。これらの研究の中で、ホルムアルデヒド発生ガスの濃度安定性については一時的なものが多いが、前田ら、Lambertらによる研究では共に約 3 ヶ月間の経時試験を実施しており^{2.23), 2.31)}、前田らは 3 ヶ月の濃度変動が相対標準偏差 5.6 %であると報告している。尚、パラホルムアルデヒドを用いたこれらの研究で最も低濃度ガスを発生している例は、伊佐治らによるキャピラリー管を用いた 0.007 ppm であった^{2.32)}。また、Pengellyらはホルマリン、パラホルムアルデヒドの水溶液を用いて拡散管法により発生を試みている^{2.27)}。筈川らは、拡散部にポリエチレンフィルターを入れ拡散量を抑えた拡散管を用い、100 - 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のガスを一週間に渡り安定発生させた^{2.34)}。

トリオキサンを用いた場合は、炭化珪素等の触媒を利用して解重合してホルムアルデヒドを発生させる。この方法による拡散管を用いた研究は Geislingら^{2.35)}により行われ、0.05-0.2 ppm のホルムアルデヒドガスを 5 ヶ月に渡り安定的に発生すると報告している。トリオキサンによる発生法は、パラホルムアルデヒドと並んでホルムアルデヒドの長期的な発生が見込まれる方法である

多孔質膜、或いはチューブを用い、気液平衡に基づき発生する方法には、ホルマリンを利用した研究が、Kandaら^{2.26)}、Dongら^{2.36)}、堀本ら^{2.37)}によって報告されている。ホルマリンを用いる場合は、安定剤としてメタノールが添加されているため、ホルムアルデヒドと共にメタノールと水が発生する。堀本らは、発生ガスのメタノール混入を防ぐため、ホルマリンを減圧加熱して予めメタノールを除去し、ホルムアルデヒドを発生させている。多孔質を用いるこれらの研究では、チューブの外側にホルマリン

を入れ、チューブ内に希釈ガスを通気しチューブの外側から内側にホルムアルデヒドが流入する型を取っている。濃度安定性については、堀本らにより 15 時間の安定発生が報告されている^{2.37)}。この方法はパーミエーションチューブ法と捉えることもできるが、多孔質であるため細孔率が高いため低濃度ガスの発生を目指した場合は、結晶度の高いポリマーを用いる通常のパーミエーションチューブ法に比べ劣ってしまう。

パーミエーションチューブ法による研究例には、Muller ら^{2.38)}により、チューブの周りにパラホルムアルデヒドを入れ、チューブの外側から内側に流入する型が報告されている。但し、チューブ長が 266 cm と長いため発生濃度は 100 ppm を超えている。また、ホルムアルデヒドの測定に関する数々の研究でホルムアルデヒドの市販品パーミエーションチューブが用いられているが、濃度の安定性についての記述は少ない現状である^{2.39)-2.42)}。

重力滴下 - 蒸発法は、シリンジに入れたホルマリン希釈液をキャピラリーに通じて重力滴下 - 気化して発生する方法で、連続発生のためにはこの操作を続ける必要があるが、発生濃度は 0.0037-0.1 ppm の低濃度を達成している^{2.24)}。また、拡散スクラバー法の場合、ホルマリン希釈液を用いて 0.185 ppm の発生を報告している^{2.28)}。

以上のホルムアルデヒド標準ガス既往の研究のまとめを表 2.7 に示す。図 2.9 には、これらの研究の中で、1 ppm 以下のガス調製の研究について、調製された濃度と安定期間の関係を示し、これに本研究で目指したガス濃度と安定期間を合わせて記した。

表 2.7 ホルムアルデヒド標準ガス研究例の発生濃度と安定期間

用途	原材料	方法	濃度	実測安定期間	濃度決定法	実測期間における濃度の変化	文献No.
室内汚染	パラホルムアルデヒド	拡散管	0.8-4.7 ppm	6 時間	機器分析	-	2.21
吸入試験	パラホルムアルデヒド	拡散管	1-7 ppm	-	機器分析	-	2.22
大気汚染	パラホルムアルデヒド	拡散管	0.01-0.2 ppm	3 ヶ月	質量減少	RSD 1.2-5.6 %	2.23
呼気	ホルマリン希釈液	重力滴下	3.7-147 ppb	-	機器分析	-	2.24
大気汚染	ホルマリン	多孔質浸透	0.02-0.14 ppm	4 時間	機器分析	-	2.26
大気汚染	ホルマリン希釈液	拡散スクラバー	185 ppb	-	機器分析	-	2.28
労働環境	パラホルムアルデヒド	拡散管	0.28 ppm	2 ヶ月	質量減少	-	2.31
室内汚染	パラホルムアルデヒド	拡散管	0.007-0.14 ppm	3 日	機器分析	RSD 5.57 %	2.32
室内汚染	パラホルムアルデヒド	拡散管	0.16 ppm	10 日	機器分析	RSD 1.5 %	2.33
室内汚染 (低濃度)	ホルマリン希釈液 トリオキサン	拡散管+フィルター 拡散管+触媒	100-300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.05-2 ppm	8 日 5 ヶ月	機器分析 化学分析	RSD 3.7-3.8 % ± 1.35 %	2.34 2.35
労働環境	メノール除去ホルマリン	多孔質浸透	75-280 ppm	15 時間	機器分析	-	2.37
光分解計測器	パラホルムアルデヒド	パーミエーションチューブ	2915 ppm	4 ヶ月	機器分析	± 2 %	2.38

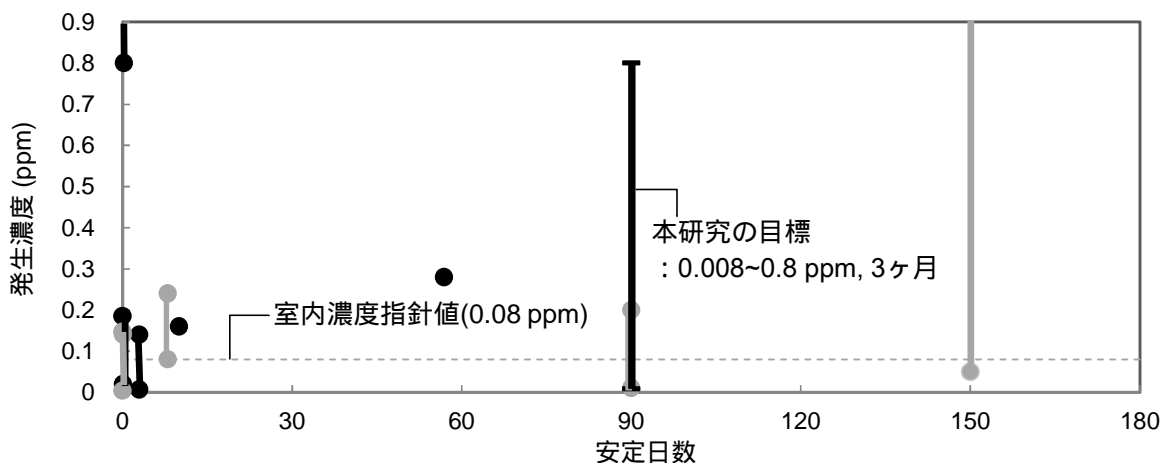


図2.9 既往の研究で調製されたホルムアルデヒド濃度と安定期間
 各プロットは、文献毎の発生濃度(複数の場合は最大値と最小値)と発生期間に対応した点を意味する。
 縦バーは、複数濃度を発生させた文献の発生濃度範囲(最大値と最小値を接続)を意味する。

既往の研究では、指針値付近の標準ガスの調製について6件の先行例があり^{2.23), 2.24), 2.26), 2.32), 2.34), 2.35)}、発生ガス濃度の安定性について、多くの研究で時系列データ間のRSD 5%付近を安定の目安としている。安定性の評価期間として当日～数日間の検証が多数を占め、長期的な例ではパラホルムアルデヒドを用いた研究で3ヶ月、トリオキサンを用いた研究で5ヶ月となっている。しかし、健康影響を評価するための曝露試験や、材料評価のための耐久試験に必要とされるガス濃度は、室内濃度指針値を基準としてその数分の一から数倍程度の範囲が予測されるが、この濃度域のガスを長期間に渡り発生することを可能とする研究はなされていない。本研究では、室内濃度指針値(0.08 ppm)の1/10-10倍に渡る幅広い濃度ガスを3ヶ月以上、安定的に調製する方法の確立を目指した。

2.4.2 有機化合物

有機化合物には、炭化水素類、芳香族、塩素化合物、含酸素化合物など多種類の物質が存在し、炭素数の少ない一部の物質は常温で気体の性状であるが、大部分は常温で液体、または固体の性状を有している。有機化合物の中でも吸着性の低い炭化水素類、芳香族類、塩素化合物^{2.10)}について、丸山らは、大気汚染防止法で優先取組物質として計測される物質の内、トリクロロエチレン、ベンゼン等の9物質について低濃度ガスを高圧ガス容器により調製し、6ヶ月の安定性を確認しており^{2.43)}、また、加藤らはベンゼン等の9種類のVOC標準ガスについてキャニスターを用いた質量比混合法により不確かさ3.8%で10 pptの極低濃度ガスの調製を実現している^{2.44)}。一方、吸着性の高い含酸素化合物^{2.10)}については動的発生法による調製が優れている。

含酸素化合物に加え、吸着性の低い炭化水素類、塩素化合物においても、曝露試験等

の長期的なガスの調製の必要性から、動的発生法による標準ガス調製について多数研究されている^{2.45)-2.49)}。有機化合物の動的発生法による標準ガスの調製には拡散管法、パーミエーションチューブ法が多く用いられ、この他、溶液連続注入法による発生法^{2.50)}、シリカゲル上における熱分解による発生法^{2.51)}が報告されている。溶液連続注入法ではVOCを有機溶剤に溶かした希薄溶液をポンプで連続的に送り、キャリアーガスと混合する新しい方法であり、専用の機器分析の校正を合わせて行う。また、熱分解法は、シリカゲル上に修飾した化合物を熱分解することにより各種のガスを発生させ、キャリアーガスで連続的に通気して調製する方法であり、近年、研究が活発になっている。しかし、操作性等の点から拡散管法とパーミエーションチューブ法による研究が圧倒的に多い。

拡散管とパーミエーションチューブ法による研究では、高純度物質を原料に用いる報告が多い。原料が化学的に安定であれば高純度品を用いることが可能となり、発生するガス量は原料の質量減少量と等しくなる。報告された事例の多くは標準ガスの発生速度をパーミエーションチューブ、或いは拡散管の任意の時間当たりの質量減少量を測定して求めている。この場合、発生量は、機器分析や化学分析によらず、質量差により決定されるため、その精度は使用する天秤に依存する。発生量の精度の向上のためには質量差を大きくする必要があり、発生量が小さい場合は、発生前後の秤量間隔を長く明ける必要がある。

一方、原料が化学的に不安定である物質については、高純度品を用いることが困難な場合が多く、その一つであるアセトアルデヒドについては、拡散管法を用いた希釈液による発生研究が報告されており^{2.52)}、また、拡散管を用い、 γ -シクロデキストリンとアルドールの化学反応によりアセトアルデヒドを合成し発生する方法が報告されている^{2.53)}。

常温で気体の性状を有する物質の標準ガスは、それらを液化して封入したパーミエーションチューブを用いて供給することができる。パーミエーションチューブ法による初めての検討として1966-1971年にかけてO'Keeffeら^{2.45)}、Scaringelliら^{2.54)}により、無機ガスと共にブタン、プロパンについてパーミエーションチューブの特性を報告した。また、秦野らは、ブタン、プロパンのパーミエーションチューブを用いて真空中の浸透特性について報告している^{2.55)}。Cedergrenらは塩化ビニルのパーミエーションチューブの特性について報告している^{2.56)}。

常温で液体の有機化合物については、労働環境、作業環境で多く用いられる有機溶剤の標準ガスの研究が多くなされている。三石らは、アセトン、トルエンについて拡散管法により標準ガスの調製を試み、数十~数百ppmのガスを調製した^{2.57)}。前田らは、*n*-ヘキサン、トルエン、アセトン、*n*-ペンタン等の有機溶剤8物質について低濃度ガスの発生を試み、液面が減少せずキャピラリー状の拡散部を有する改良型の拡散管を使用してガスを発生させ、*n*-ヘキサンについて0.8ppmガスを5日間、発生速度の変動係数1.28%で安定的な発生を実現している^{2.47)}。また、酒井らは複数の拡散管を同時に使用し、有機溶剤の混合標準ガスの発生を報告している^{2.58)}。

この他、低濃度ガス発生の研究例として常温で液体の物質について、パーミエーションチューブが用いられている。塩素系炭化水素の標準ガスについて、城戸らは、トリクロロエチレンを含む5種類の標準ガスをパーミエーションチューブにより発生させ、100 ppb未満のガスを半年に渡り安定的に調製した^{2.59)}。また、Crescentiniらはフロン類、四塩化炭素等の12種類の標準ガスをパーミエーションチューブ法により調製し、ppt~ppb水準のガスについて2-3ヶ月の安定性を報告している^{2.48)}。また、田中らは39種類の有機溶剤についてパーミエーションチューブ法により標準ガスを調製し、5ヶ月に渡り0.06 - 21 ppmのガスを安定的に発生できたと報告している^{2.60)}。Manganiらはアセトアルデヒド、アセトンのパーミエーションチューブにより25の発生により50日、70日の安定発生を報告している^{2.61)}。VOCの標準ガスの調製についても数多く報告されている。Tumbioloらは、パーミエーションチューブ法によりベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンについて、質量変化の連続モニタリングが可能な熱天秤を用いて発生速度を5日間に渡り計測し、0.2 ppm未満のガスを±0.03%の高い精度で発生することを確認した^{2.46)}。最近は質量変化の連続モニタリングが可能な熱天秤や磁気浮遊式天秤が普及し始めており、これを用いることにより高い精度で質量減少量を把握でき、精度の高い標準ガスの供給が可能になる。

また、パーミエーションチューブで調製したガス濃度をGC等による分析によって検証する研究例も見られる。先述した城戸らは、質量減少量から求めた発生濃度をGC分析により求めた濃度と比較し、±10%以内の誤差率を報告している^{2.59)}。また、Susayaらはベンゼン、トルエン、キシレンについてパーミエーションチューブ法により発生させた数ppm~数十ppmガスをGC分析により検証している^{2.49)}。青柳らはパーミエーションチューブにより発生させたギ酸ガスのガス濃度をイオンクロマトグラフにより検証し、質量減少から求めた濃度に対して±3%以内の誤差率を報告している^{2.62)}。

パーミエーションチューブによる標準ガスの調製は、この他にGamesonらにより、パーミエーションチューブから発生するガスをボンベ標準ガス作製の中間材料として用いる研究を行っている^{2.63)}。また、Janickiら^{2.64)}、Namiesnikら^{2.65)}は、それぞれ薄板型のPTFEを使用してVOCの標準ガスの調製を試み、Hoらはシリコンチューブを用いてベンゼン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトンのガス調製を報告している^{2.66)}。また、Burgらはパーミエーションチューブ法により2,4-トルエンジイソシアナート(TDI)の低濃度ガスを±2%以下の濃度変化で半年の安定発生を報告している^{2.67)}。

農業分野においては家畜や農業廃水に含まれる脂肪酸の分析の必要性があり、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸を含む7物質の脂肪酸の標準ガスの調製を、Spinhirneらによりパーミエーションチューブを用いて0.2 - 14 ppmのガスを3ヶ月に渡り調製した研究例がある^{2.68)}。また、大気環境において非常に毒性の強いダイオキシン類の一つである2,3-DCDDについて、Bonvalotらは拡散管と多孔質PTFEを併用した発生法により標準ガスを発生させている^{2.69)}。

シリカゲル表面上における熱分解反応によるガス発生の研究では、メチルメルカプタン^{2.70)}、イソチオシアネート^{2.71)}、トリメチルアミン^{2.72)}、ジエチルアミン^{2.73)}、トリエチルアミン^{2.72)}、塩化メチル^{2.73)}、アセトアルデヒド^{2.74)}、エチレン^{2.75)}の発生についてそれぞれ報告されている。

以上の研究の中で、発生速度が非常に小さく ppb 水準以下の濃度発生を可能とする例もあり、その場合の濃度変化について相対標準偏差(RSD)で 5 % 未満を報告している。ガス発生の原料が純物質で利用することが可能で、その化学的安定性が優れている場合は、精確なガス調製が可能となることが分かる。

以下の表 2.8 に、発生濃度、安定発生の精度が明らかになっている研究内容をまとめた。

表 2.8 有機化合物の標準ガス研究例 発生濃度と安定期間

物質	方法	濃度 または発生速度	実測安定 期間	濃度決定法	実測期間におけ る濃度の変化	文献 No.
プロパン	パ-ミ-シ-ヨ-ン	20-40 ppm	3 日	質量減少	RSD 0.5 %	2.45
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	1400 ng/min	15 h	質量減少	RSD 5.3 %	2.55
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	15000 ng/min	12 h	リアルタイム質量減少	不確かさ 0.04 %	2.62
n-ブタン	パ-ミ-シ-ヨ-ン	15-29 ng/cm/min	3 日	質量減少	RSD 0.5 %	2.45
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	1 ppm	1 ヶ月	質量減少	RSD 1.39 %	2.54
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	940 ng/min	7 h	質量減少	RSD 15 %	2.55
メチルメルカプタン	パ-ミ-シ-ヨ-ン	12900-39415 ng/min	9 h	リアルタイム質量減少	不確かさ 0.05 %	2.62
1,1,1-トリクロロエタン	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0121 ng/min	80 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	9 ng/cm/min	125 日	質量減少	RSD 5.4 %	2.59
クロロホルム	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0097 ng/min	90 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	77 ng/cm/min	150 日	質量減少	RSD 4.0 %	2.59
四塩化炭素	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0055 ng/min	100 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	11.4 ng/min	190 日	質量減少	RSD 5.3 %	2.59
フロン 11	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0097 ng/min	90 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
フロン 12	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0083 ng/min	100 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
フロン 21	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0138 ng/min	80 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
フロン 22	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0156 ng/min	80 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
フロン 113	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0056 ng/min	80 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
フロン 114	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0214 ng/min	60 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
クロロベンゼン	パ-ミ-シ-ヨ-ン	390 ng/min	-	質量減少	-	2.65
塩化ビニル	パ-ミ-シ-ヨ-ン	4000-7900 ng/min	3 ヶ月	質量減少	RSD 1.1-2.4 %	2.56
ジクロロエチレン	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0208 ng/min	60 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
トリクロロエチレン	拡散管	2.2 ppm	半日	質量減少	RSD 0.18 %	2.47
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0069 ng/min	90 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	160 ng/cm/min	160 日	質量減少	RSD 1.7 %	2.59
テトラクロロエチレン	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.0156 ng/min	80 日	質量減少	RSD < 5 %	2.48
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	599 ng/min	-	質量減少	-	2.65
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	38.6 ng/min	175 日	質量減少	RSD 5.1 %	2.59
アセトアルデヒド	パ-ミ-シ-ヨ-ン	187.5 ng/min	50 日	質量減少	-	2.61
"	拡散管	3.0 ppm	0.5 h	理論値	-	2.52
"	拡散管	99 µg/m ³	7 日	機器分析	RSD 5.6 %	2.53
アセトン	拡散管	165-660 ppm	-	機器分析	RSD 0.9-2.8 %	2.57
"	拡散管	1.35 ppm	2.5 日	質量減少	RSD 0.45 %	2.47
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	69.4 ng/min	70 日	質量減少	-	2.61
ベンゼン	拡散管	0.70 ppm	1 日	質量減少	RSD 0.45 %	2.47
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.02 ppm	5 日	リアルタイム質量減少	RSD 0.03 %	2.46
"	パ-ミ-シ-ヨ-ン	0.64-29.1 ppm	-	機器分析	±6.12 %	2.49

表 2.8 続き

物質	方法	濃度 または発生速度	実測安定 期間	濃度決定法	実測期間におけ る濃度の変化	文献 No.
ベンゼン	パ-ミ-シ-ン	786.7 ng/min	11 ヶ月	質量減少	±2.1 %	2.64
"	パ-ミ-シ-ン	541 ng/min	-	質量減少	-	2.65
トルエン	拡散管	23-69 ppm	-	機器分析	RSD 5.5-17.4 %	2.57
"	拡散管	0.44 ppm	3 日	質量減少	RSD 0.56 %	2.47
"	パ-ミ-シ-ン	0.013 pm	5 日	リアルタイム質量減少	±0.04 %	2.46
"	パ-ミ-シ-ン	0.61-23.8 ppm	-	機器分析	±8.06 %	2.49
"	パ-ミ-シ-ン	76.1 ng/min	-	質量減少	-	2.65
エチルベンゼン	パ-ミ-シ-ン	0.16 ppm	5 日	リアルタイム質量減少	±0.01 %	2.46
o-キシレン	パ-ミ-シ-ン	0.07 ppm	5 日	リアルタイム質量減少	±0.02 %	2.46
m-キシレン	拡散管	0.45 ppm	1 日	質量減少	RSD 0.33 %	2.47
"	パ-ミ-シ-ン	0.13 ppm	5 日	リアルタイム質量減少	±0.01 %	2.46
"	パ-ミ-シ-ン	0.20-7.42 ppm	-	機器分析	±8.50 %	2.49
p-キシレン	パ-ミ-シ-ン	31.6 ng/min	-	質量減少	-	2.65
n-ヘキサン	拡散管	0.80 ppm	10 日	質量減少	RSD 0.49-1.28 %	2.47
n-ペンタン	拡散管	1.42 ppm	2.5 日	質量減少	RSD 1.45 %	2.47
n-ヘプタン	パ-ミ-シ-ン	258.3 ng/min	11 ヶ月	質量減少	±7.0 %	2.64
n-デカン	拡散管	0.38 ppm	1 日	質量減少	RSD 0.38 %	2.47
"	パ-ミ-シ-ン	20.7 ng/min	-	質量減少	-	2.65
n-ウンデカン	パ-ミ-シ-ン	17.3 ng/min	-	質量減少	-	2.65
ギ酸	パ-ミ-シ-ン	240.5 ng/min	150 日	質量減少	RSD 1.8 %	2.62
酢酸	パ-ミ-シ-ン	16149 ng/min	100 日	質量減少	±2.7 %	2.68
プロピオン酸	パ-ミ-シ-ン	6192 ng/min	100 日	質量減少	±1.6 %	2.68
イソ酪酸	パ-ミ-シ-ン	1072 ng/min	100 日	質量減少	±2.8 %	2.68
酪酸	パ-ミ-シ-ン	2040 ng/min	100 日	質量減少	±2.4 %	2.68
イソバレリ酸	パ-ミ-シ-ン	395 ng/min	100 日	質量減少	±7.8 %	2.68
バレリ酸	パ-ミ-シ-ン	768 ng/min	100 日	質量減少	±4.8 %	2.68
ヘキサン酸	パ-ミ-シ-ン	421 ng/min	100 日	質量減少	±6.9 %	2.68
2,4-トルエソジソシアナート	パ-ミ-シ-ン	0.001 - 0.3 ppm	6 ヶ月	質量減少	±2.0 %	2.67

表 2.8 で示した研究で用いられる有機化合物の物質は、アセトアルデヒドを除いてい
ずれも年単位で化学的に安定な状態を保つものであり、発生速度の小さい研究例では
数ヶ月以上、濃度を一定に保つことを実現している。

一方、有機化合物の中で、ブタジエン、スチレン等の不飽和炭素二重結合を有する
脂肪族・芳香族炭化水素等の物質は、炭素 - 炭素二重結合を有するため反応性が高く、
また、低沸点アルデヒド類の化合物は、酸化され易い性質を有している。また、フラ
ン類や沃化物においても化学的安定性に懸念が残っているが、これらの標準ガスの研
究はなされておらず、化学的な安定性が十分に検証されていない物質の動的発生法に
よる標準ガスの発生は検証途上にある。

本研究で対象としたアセトアルデヒドの標準ガスの発生について、図 2.10 に既往の研
究で調製された濃度と安定期間の関係、及び本研究で目指したガス濃度と安定期間を示す。

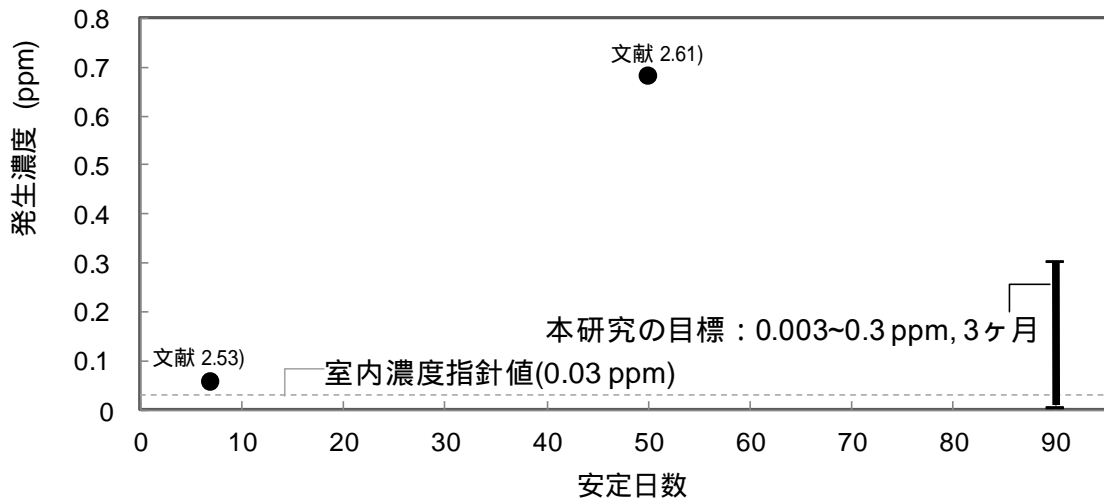


図2.10 既往の研究で調製されたアセトアルデヒド濃度と安定期間

各プロットは、各文献の発生濃度と発生期間に対応する点を意味する。

アセトアルデヒド標準ガスの調製に関する既往の研究は3件あり、1 ppm未満のガスの調製例では0.054 ppm(99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)の7日間の発生^{2.53)}と0.68 ppmの50日間の発生例があり^{2.61)}、文献2.53)では時系列データ間のRSD 5%付近をガス濃度安定性の指標としている。アセトアルデヒドは揮発性の高い性質を有するが、室内濃度指針値は0.03 ppmと非常に低濃度であり指針値付近の調製は実現されておらず、発生期間は最長で2ヶ月弱となっている。健康影響のための長期的な曝露試験や材料評価のための耐久試験を考慮すると、更なる長期間の連続調製が見込まれる。本研究では、室内濃度指針値(0.03 ppm)の1/10-10倍に渡る濃度ガスを3ヶ月以上、安定的に調製することを目指した。

スチレン標準ガスの調製に関しての既往の研究はない。スチレンは重合し易い化学的に不安定な物質であることから、室内濃度指針値(0.05 ppm)付近の低濃度ガスを長期間、安定的に調製することが可能であるか明らかになっていない。本研究では室内濃度指針値(0.05 ppm)の1/10-10倍に渡る濃度ガスを3ヶ月以上、安定的に調製することを目指した(図2.11)。

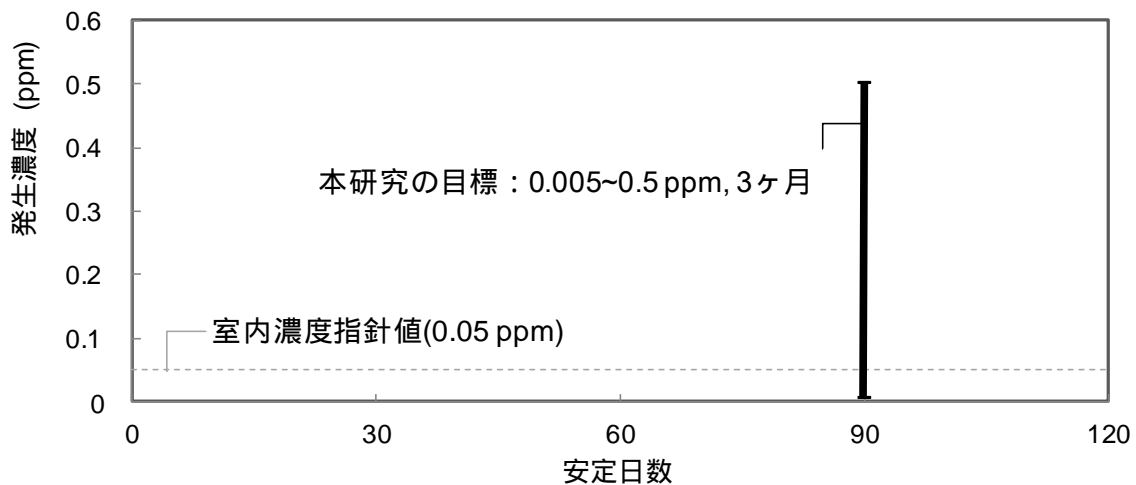


図2.11 本研究で対象としたスチレン標準ガスの発生濃度と安定期間

2.4.3 無機化合物

無機化合物の標準ガスの調製に関しては、パーミエーションチューブ法による初めての検討として 1966-1971 年にかけて二酸化硫黄(SO₂)、二酸化窒素(NO₂)、アンモニア(NH₃)について発生の研究がなされた。パーミエーションチューブ法による最初の研究は 1966 年の O'Keeffe らによるもので、SO₂、NO₂ の各物質の高純度品を液化してテフロンチューブに封入して作製し用いられ、SO₂、NO₂ に関して 3 週間の安定発生を確認した^{2.45)}。また、Scaringelli らは SO₂、NO₂ に加え NH₃ について同様に検討している^{2.54)}。この他、パーミエーションチューブを用いた研究として Elfers らによる弗化水素(HF)についての検討^{2.76)}、Bamesberger らによる硫化水素(H₂S)についての検討^{2.77)}、Shen らによる塩素(Cl₂)についての検討^{2.78)}がそれぞれ報告されている。これらの発生速度の算出は、いずれも高純度物質を用いているためチューブの質量減少量から求めることが可能であり、文献 2.54)では 1 ヶ月前後の安定的な発生を確立している。尚、常温でガス状の高純度物質を液化して封入する場合、物質の蒸気圧がチューブの耐久圧力より低いことが作製の条件となる。塩化水素(HCl)は蒸気圧が高く、チューブへ液化封入することができない。そのため、HCl の発生に際して高純度物質に代わり塩酸を封入したチューブを用いて研究した例がある。Conde ら^{2.79)}及び青柳ら^{2.80)}は、塩酸を封入したチューブにより HCl の発生を試み、分析により発生量を決定し安定性を評価している。

SO₂、NO₂、NH₃ の発生について、近年、新たに拡散スクラバー法による検討がなされている。ここでは硫酸水素ナトリウム(NaHSO₃)、亜硝酸ナトリウム(NaNO₂)、及び塩化アンモニウム(NH₄Cl)の緩衝溶液、又は硝酸(HNO₃)や過酸化水素水(H₂O₂)等、ガスが水に溶解した液をそれぞれ原料として使用し、多孔質 PTFE チューブによりこれらの液相とキャリアーガスが通過する気相を隔てることで、気液平衡、解離平衡によって原料の溶液からそれぞれのガスを発生させる。田中らは、NaNO₂ 溶液を原料として発生させた NO₂ と NH₄Cl 溶液を原料として発生させた NH₃ について 20 日及び 2 日の濃度安定性をそれぞれ確認している^{2.28), 2.81)}。また、宮澤らは、希硝酸を原料として発生させた HNO₃ 蒸気について 2 日の濃度安定性を確認した^{2.82)}。拡散スクラバー法により調製した標準ガスの濃度は、原料に発生ガスの物質の高純度品を用いていないため質量減少量から求めることはできず、機器分析等により決定される。

拡散スクラバー法に類似した方法として、反応により生じたガスが多孔質膜を浸透することで発生させる方法があり、SO₂、一酸化窒素(NO)の他、H₂O₂ や大気汚染分野で注目されている化学的に安定な状態で得ることの困難な亜硝酸(HNO₂)の発生について検討がなされている^{2.26)}。Kanda らは SO₂、NO、HNO₂ ガスの発生を、拡散スクラバー法と類似の硫酸ナトリウム(NaSO₃)、NaNO₂ の希酸液との化学反応、及び NO についてはアスコルビン酸による還元反応を利用し、H₂O₂ は過酸化水素水を原料として用いている^{2.26)}。この他、HNO₂ ガスの発生について、岡らによる NaNO₂ と希硫酸の化学反

応により生ずる発生についての研究^{2.83)}、Allegrini らによる減圧浸透で得られる HCl から化学反応により生ずる発生についての報告例がある^{2.84)}。坂本らは弗化ナトリウム (NaF) 溶液と希硫酸を連続的に送液して HF を発生させる装置を作製している^{2.85)}。

拡散管を用いた標準ガスの研究では、前田、荻野らにより半導体製造やセラミックス製造工程等で用いる各種工業ガス中の微量水分の計測用のための水の発生について検討されており^{2.86), 2.87)}、49 日に渡り ± 1.0 % の濃度変化で安定的な発生を実現している。また、高純度物質を使用したパーミエーションチューブによりガスを調製することができない HCl について、青柳らは定沸点塩酸を用いた拡散管法により発生を検討し、7 日間の安定的な発生を実現している^{2.88)}。一方、拡散管を使用し、上述の拡散スクラバーと同様に原料として水溶性塩の緩衝液または希酸液を使用した研究が報告されている。橋本、田中らはシアン化カリウム (KCN) 緩衝液を用いたシアン化水素 (HCN) の発生^{2.89)}、NaHSO₃ 緩衝液を用いた SO₂ の発生^{2.90), 2.91)}、NaNO₂ 緩衝液を用いた窒素酸化物 (NO、NO₂) ガスの発生^{2.91), 2.92)}、硫化ナトリウム緩衝液を用いた H₂S の発生について検討し^{2.91)}、1 ppm 前後の各々のガスの 2-3 時間の安定的な発生を報告している。また、Saltzman らは、HCN、二酸化塩素 (ClO₂) の発生その他、電極反応によるアルシン (AsH₃)、スチピン (SbH₃) の発生方法について報告している^{2.93)}。

この他に、シリカゲル表面上における熱分解反応による各種無機ガスの発生について研究されており^{2.51)}、NH₃^{2.72)}、CO 及び CO₂^{2.94), 2.95)} の発生について報告されている。

以上より、無機ガスの標準ガスの調製について、高純度物質が入手できる場合は、パーミエーションチューブ法の適用が可能となる一方、亜硝酸ガス等の化学的に不安定な物質、また、過酸化水素、塩化水素等の水溶液から得られる物質については、溶液の反応によるガス発生方法が数多く研究されてきた。今後は、これらの溶液反応による調製法において、更なる安定発生条件の検討、また、化学的に不安定な二酸化塩素、ヒドラジン等の物質の安定的な発生方法の検討が課題として挙げられる。

以下の表 2.9 に、発生濃度、安定発生の精度が明らかになっている研究内容をまとめた。

表 2.9 無機化合物 標準ガス研究例 発生濃度と安定期間

物質	方法	濃度 または発生速度	実測安定 期間	濃度決定法	実測期間におけ る濃度の変化	文献 No.
SO ₂	パ-ミ-ション	203 ng/cm/min	3 週	質量減少	RSD 0.62 %	2.45
"	パ-ミ-ション	286 ng/min	1 ヶ月	質量減少	RSD 0.70 %	2.54
"	多孔質浸透	0.2-2.3 ppm	3 h	計測機器	-	2.26
"	拡散管	0.56 ppm	3 h	計測機器	±2 %	2.91
NO	多孔質浸透	0.2-1.8 ppm	3 h	計測機器	-	2.26
NO ₂	パ-ミ-ション	1110 ng/min	3 週	質量減少	-	2.45
"	パ-ミ-ション	567 ng/min	1 ヶ月	質量減少	RSD 1.23 %	2.54
"	拡散スクラバ-	140.5 ppb	20 日	計測機器	RSD 1.8 %	2.28
NO _x	拡散管	0.36 ppm	3 h	計測機器	±3 %	2.91
NH ₃	パ-ミ-ション	687 ng/min	1 ヶ月	質量減少	RSD 0.12 %	2.54
"	拡散スクラバ-	56 ppb	2 日	計測機器	RSD 3.6 %	2.81
HF	多孔質浸透	300 ppb	15 h	機器分析	-	2.85
HCl	拡散管	3.03 µg/min	7 日	機器分析	+4.6 %	2.80
HNO ₃	拡散スクラバ-	38.2 ppb	2 日	機器分析	±0.2 %	2.82
HCN	拡散管	1.1-1.6 ppm	3 h	計測機器	+ 4 %	2.89
HNO ₂	多孔質浸透	0.1-0.6 ppm	3 h	計測機器	-	2.26
"	多孔質浸透	1.29 ppm	-	化学分析	±3.97 %	2.83
H ₂ O	拡散管	1.56 µg/min	49 日	質量減少	±1.0 %	2.86
H ₂ O ₂	多孔質浸透	0.85 ppm	3 h	計測機器	-	2.26
H ₂ S	拡散管	0.28 ppm	3 h	機器分析	±2 %	2.91

2.5 まとめ

ホルムアルデヒドとその他の有機化合物、及び無機化合物について、標準ガス調製に関する既往の研究を整理し、本研究で対象としたホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、及びスチレンの標準ガスの調製について本研究の位置付けを明らかにした。

本研究で対象としたこれらの 3 物質について、目標とするガス濃度と発生期間は、健康影響のための曝露試験や材料評価のための耐久試験を考慮し、目標濃度を各々の物質の室内濃度指針値の 1/10-10 倍とし、目標安定期間は 3 ヶ月以上に設定した。また、これらの調製ガスの安定性の判断基準に、既往の研究の多くで目安としている、経時データ間の相対標準偏差(RSD)が 5 % 以内であることに設定した。

第2章 参考文献

- 2.1) 環境省：大気汚染に係る環境基準，有害大気汚染物質（ベンゼン等）に係る環境基準，ダイオキシン類に係る環境基準，環境省ウェブサイト
<http://www.env.go.jp/kijun/taiki.html>，2017年5月時点
- 2.2) 日本産業衛生学会：許容濃度等の勧告(2016年度)，産業衛生学雑誌，58(5)，181-212，2016.
- 2.3) 中央労働災害防止協会 編：安全衛生法令要覧 平成28年版，中央労働災害防止協会
- 2.4) 悪臭防止法施行規則 最終改正:平成23年11月30日環境省令第32号
- 2.5) 厚生労働省シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会：「室内空気汚染に係るガイドライン - 室内濃度に関する指針値 - 」，厚生労働省生活衛生局生活科学安全対策室，2000.
- 2.6) 建築物における衛生的環境の確保に関する法律施行令 最終改正:平成26年12月24日政令第42号
- 2.7) 日本学校薬剤師会 編：詳細「学校環境衛生の基準」，日本学校保健会，2004.
- 2.8) G. D. Mitchell: A review of permeation tubes and permeators, *Separation and Purification Methods*, 29 (1), 119-128, 2000.
- 2.9) J. Namiesnik: Generation of standard gaseous mixtures, *Journal of Chromatography A*, 300, 79-108, 1984.
- 2.10) 青木 伸行:低濃度 VOC 混合標準ガスについての調査研究，産総研計量標準報告，6(1)，27-38，2007.
- 2.11) KIN-TEK 社 パーメーションチューブ brochure.
- 2.12) Technical note 1001: Generating calibration gas standards with Dynacal Permeation Devices, VICI Metronics Inc.
- 2.13) <http://www.kin-tek.com/gas-standards-generators/>(KIN-TEK社ウェブサイト),2017年9月時点.
- 2.14) Calibration gas standards -Permeation devices and calibration gas generators-, VICI 社 brochure.
- 2.15) Owlstone whitepaper: Generating explosive calibration standards with OVG-4 and permeation tubes, Owlstone Nanotech Inc.
- 2.16) ガステック 校正ガス調製装置 PERMEATER PD-1B/PD-1B-2, ガステック社 brochure.
- 2.17) 加藤 健次：標準ガス(科学技術のインフラ)，真空ジャーナル，142，11-15，2012.
- 2.18) Chemical list of over 500 supported chemicals, KIN-TEK 社 brochure.
- 2.19) <https://www.vici.com/calib/permtubes.php> (VICI社ウェブサイト), 2017年9月時点.
- 2.20) <http://www.finepermeation.it/permeation-tubes/chemical-list/> (Fine metrology社ウェブサイト), 2017年9月時点.

- 2.21) 白砂 裕一郎, 坂井 清: ホルムアルデヒド測定方法の比較検討, 横浜市環境科学研究所報, 21, 1997.
- 2.22) H. Hori and K. Arashidani: Basic characteristic of a formaldehyde gas generator using solid paraformaldehyde, *Journal of UOEH*, 19(2), 123-131, 1997.
- 2.23) 前田 泰昭, 宗森 信: 低濃度ホルムアルデヒド標準ガスの連続発生方法, 大気汚染学会誌, 21(5), 440-445, 1986.
- 2.24) 上田 実, 手嶋 紀雄, 酒井 忠雄: 重力滴下 - 蒸発法によるホルムアルデヒド標準ガス発生法の開発と呼気ホルムアルデヒド分析への応用, *分析化学* 57(8), 605-611, 2008.
- 2.25) J. Godin, G. Bouley, Cl. Boudene and Rue J. B. Clement: Preparation of atmospheres of concentrations known in formal, *Analytical Letters*, A11, 319-326, 1978.
- 2.26) Y. Kanda, M. Taira, K. Chimura, T. Takano and M. Sawabe: A Microporous membrane-based continuous generation system for trace-level standard mixtures of atmospheric gases, *Analytical Sciences*, 21, 629-634, 2005.
- 2.27) I. Pengelly, J. A. Groves, J. O. Levin and R. Lindahl: An investigation into the differences in composition of formaldehyde atmospheres generated from different source materials and the consequences for diffusive sampling, *Annals of Occupational Hygiene*, 40(5), 555-567, 1996.
- 2.28) 佐藤 和子, 小林 泰雅, 田中 茂: 拡散スクラバー法を用いた希薄標準ガスの簡便な発生・調製技術 - 長期間ガス発生の検討 - : 第 27 回 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, 125-127, 2009.
- 2.29) 一般社団法人 室内環境学会 編, 関根嘉香 監修: 住まいの化学物質 リスクとベネフィット, 東京電機大学出版局, 2015.
- 2.30) 三村 春雄, 金子 幹宏, 西山 信一, 福井 昭三, 菅野 三郎: 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール法(AHMT 法)によるホルムアルデヒド定量法, *衛生化学*, 22, 39-41, 1976.
- 2.31) J. L. Lambert, J. V. Paukstelis and Y.-L. Liaw: Sensitive solid reagent for formaldehyde, and a new formaldehyde generator, *Analytical Letters*, 17(A17), 1987-1999, 1984.
- 2.32) 伊佐治 信一, 秋津 裕志: 拡散管法を用いたホルムアルデヒドの発生, *林産試験場報*, 538, 11-14, 2009.
- 2.33) 本間 信行, 久米 一成, 堀池 利行, 山下 昌平: 市販機器を利用したホルムアルデヒドガスの低濃度連続発生方法, *静岡県環境衛生科学研究所報告*, 50, 73-78, 2007.
- 2.34) 笈川 大介, 山口 陽二: 多孔性ポリエチレン (PE) フィルターを用いた低濃度ホルムアルデヒドの定常的発生方法に関する研究, 2009 年度 室内環境学会総会講演集, 104-105, 2009.

- 2.35) K. L. Geisling and R. R. Miksch: Generation of dry formaldehyde at trace levels by the vapor-phase depolymerization of trioxane, *Analytical Chemistry*, 54, 140-142, 1982.
- 2.36) S. Dong and P. Dasgupta: Solubility of gaseous formaldehyde in liquid water and generation of trace standard gaseous formaldehyde, *Environmental Science & Technology*, 20, 637-640, 1986.
- 2.37) 堀本 能之, 西 末雄: 一定濃度ホルムアルデヒドガスの連続発生法, 化学技術研究所報告, 87, 4・5, 139-141, 1992.
- 2.38) R. E. Muller and U. Schurath: Generation of formaldehyde in test atmospheres with low concentrations of hydrogen and carbon monoxide, *Analytical Chemistry*, 55, 1440-1442, 1983.
- 2.39) R. K. Beasley, C. E. Hoffmann, M. L. Rueppel and J. W. Worley: Sampling of formaldehyde in air with coated solid sorbent and determination by high performance liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, 52, 1110-1114, 1980.
- 2.40) E. Goelen, M. Lambrechts and F. Geyskens: Sampling intercomparisons for aldehydes in simulated workplace air, *Analyst*, 122, 411-419, 1997.
- 2.41) M. C. Hunter, K. D. Bartle, P. W. Seakins and A. C. Lewis: Direct measurement of atmospheric formaldehyde using gas chromatography-pulsed discharge ionization detection, *Analytical Communications*, 36, 101-104, 1999.
- 2.42) F. Rock, N. Barsan and U. Weimar: System for dosing formaldehyde vapor at the ppb level, *Measurement Science & Technology*, 21, 115-201, 2010.
- 2.43) 文部科学省: 化学物質安全特性予測基盤に関する研究(平成 12-13 年度), 科学技術振興調整費 第 II 期 成果報告書, 2002.
- 2.44) 渡邊 卓郎, 加藤 健次: キャニスターを用いる質量比混合法による低濃度揮発性有機化合物校正用ガスの調製法, 分析化学, 49 (8), 635-637, 2000.
- 2.45) A. E. O'Keeffe and G. C. Ortman: Primary standards for trace gas analysis, *Analytical Chemistry*, 38 (6), 760-763, 1966.
- 2.46) S. Tumbiolo, L. Vincent, J. -F. Gal and P. -C. Maria: Thermogravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis, *Analyst*, 130, 1369-1374, 2005.
- 2.47) 前田 裕行, 平野 耕一郎: 蒸気拡散を利用した低濃度炭化水素標準ガスの発生方法について(第 2 報), 横浜市公害研究所報, 7, 27-31, 1982.
- 2.48) G. Crescentini, F. Mangani, A. R. Mastrogiamomo and F. Bruner: Calibration method for the gas chromatographic analysis of halocarbons in atmospheric samples using permeation tubes and an electron-capture detector, *Journal of Chromatography*, 204, 445-451, 1981.

- 2.49) J. Susaya, K. -H. Kim, J. W. Cho and D. Parker: The use of permeation tube device and the development of empirical formula for accurate permeation rate, *Journal of Chromatography A*, 1218, 9328-9335, 2011.
- 2.50) K. J. Jardine, W. M. Henderson, T.E. Huxman and L. Abrell: Dynamic solution injection: a new method for preparing pptv-ppbv standard atmospheres of volatile organic compounds, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 1569-1576, 2010.
- 2.51) M. Prokopowicz, P. Konieczka and J. Namiesnik: A new approach to generation of standard gas mixtures used in the calibration of gas analysers, *Environmental Technology*, 20, 1065-1073, 1999.
- 2.52) 山口 梨斉, 伊藤 賢次: 光触媒性能評価試験のためのアセトアルデヒド簡易発生法の研究, あいち産業科学技術総合センター, 研究ノート, 2011.
- 2.53) 笈川 大介, 竹内 弥, 関根 嘉香: -シクロデキストリン及び aldol 反応を用いた拡散管法による低濃度アセトアルデヒドガスの定常的発生法に関する研究, 室内環境学会学術大会講演要旨集, 124-125, 2010.
- 2.54) F. P. Scaringelli, A. E. O'Keeffe, E. Rosenberg and J. P. Bell: Preparation of known concentrations of gases and vapors with permeation devices calibrated gravimetrically, *Analytical Chemistry*, 42 (8), 871-876, 1970.
- 2.55) 秦野 歳久, 平塚 一, 長谷川 浩一, 海福 雄一郎, 阿部 哲也: 気液平衡型ガス発生源の真空天秤による性能試験, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 54 (5), 313-316, 2011.
- 2.56) A. Cedergren and S. A. Fredriksson: Trace analysis for chlorinated hydrocarbons in air by quantitative combustion and colorimetric chloride determination, *Talanta*, 23, 217-223, 1976.
- 2.57) 三石 茂嘉, 西田 富男: 作業環境測定における有機溶剤標準ガスの調製方法, 日立造船技報, 43 (4), 252-258, 1982.
- 2.58) 酒井 潔, 三谷 一憲, 中田 利一: 拡散セルを用いる有機溶剤混合標準ガス発生器の検討, 名古屋市衛生研究所報, 27, 47-50, 1980.
- 2.59) 城戸 滋里, 田中 茂, 今宮 俊一郎, 宮川 千賀子, 松延 邦明: パーミエーションチューブを用いた塩素系炭化水素の微量標準ガスの調製, 第 33 回 大気汚染学会 講演予稿集, 447, 1992.
- 2.60) 田中 茂, 関 幸雄, 宮川 千賀子, 松延 邦明: 各種溶剤のパーミエーションチューブを用いた微量標準ガスの調製, 環境科学, 5 (2), 444-445, 1995.
- 2.61) F. Mangani and P. Ninfali: Gas chromatographic determination of acetaldehyde and acetone in human blood by purge and trap, using permeation tubes for calibration, *Journal of Chromatography*, 437, 294-300, 1988.

- 2.62) 青柳 玲児, 中村 亜衣, 渡邊 文雄, 松延 邦明: パーミエーションチューブ法によるギ酸校正蒸気連続発生の検討, 2009 年度 室内環境学会総会講演集, 184-185, 2009.
- 2.63) L. Gameson, G. C. Rhoderick and F. R. Guenther: Preparation of accurate, low-concentration gas cylinder standards by cryogenic trapping of a permeation tube gas stream: *Analytical Chemistry*, 84, 2857-2861, 2012.
- 2.64) W. J. Janicki, L. Wolska, T. Gorecki and J. Namiesnik: Apparatus for calibration of gas chromatographic systems for thermal desorption, *Chemia Analityczna (Warsaw)*, 38, 423-428, 1993.
- 2.65) J. Namiesnik, D. Gorlo, L. Wolska and B. Zygmunt: On calibration of solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry system for analysis of organic air contaminants using gaseous standard mixtures, *Chemia Analityczna (Warsaw)*, 44, 201-213, 1999.
- 2.66) J. S. -E. Ho and P. C. Schlecht: Permeation characteristics of organic vapors in silicone rubber tubing, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 42, 70-76, 1981.
- 2.67) W. R. Burg, S. -N. Chang: The generation of low concentrations of 2, 4-toluenediisocyanate (TDI), *American Industrial Hygiene Association Journal*, 42 (6), 426-430, 1981.
- 2.68) J. P. Spinhirne and J. A. Koziel: Generation and calibration of standard gas mixtures for volatile fatty acid using permeation tubes and solid-phase microextraction: *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 46 (6), 1639-1646, 2003.
- 2.69) L. Bonvalot, M. Mercury and Y. Zerega: Experimental device for dioxin vapour generation: A steady and adjustable source of gaseous 2, 3-DCDD, *Chemosphere*, 102, 48-54, 2014.
- 2.70) P. Konieczka, J. Namiesnik and J. F. Biernat: Generation of standard gaseous mixtures by thermal decomposition of surface compounds: Standard mixtures of thiols, *Journal of Chromatography A*, 540, 449-455, 1991.
- 2.71) P. Konieczka, E. Luboch, J. Namiesnik and J. F. Biernat: Study of a method for the preparation of standard gas mixtures based on thermal decomposition of surface compounds. Application to isochiocyanates, *Analytica Chimica Acta*, 265, 127-132, 1992.
- 2.72) P. Konieczka, M. Prokopowicz, A. Skwierawska, A. Przyjazny, J. F. Biernat and J. Namiesnik: Thermal decomposition of immobilized compounds for the generation of gaseous standard mixtures containing ammonia and amines, *Microchimica Acta*, 127, 211-217, 1997.
- 2.73) M. Prokopowicz, K. Lewandowska, A. Skwierawska, A. Przyjazny, J. F. Biernat and J. Namiesnik: Synthesis and characterization of modified silica gel as an intermediate in the generation of gaseous standard mixtures, *Chromatographia*, 44, 484-490, 1997.

- 2.74) E. Przyk, A. S. -Zawadka, P. Konieczka, J. S. -Tao, J. F. Biernat and J. Namiesnik: Thermal decomposition of surface compounds for the generation of small quantities of acetaldehyde. Calibration of a thermal desorption-gas chromatography-flame ionization detection, *Analytica Chimica Acta*, 488, 89-96, 2003.
- 2.75) M. Prokopowicz, A. Przyjazny, J. F. Biernat and J. Namiesnik: Characterization of modified silica gel as a source of ethene for standard gaseous mixtures, *Microchemical Journal*, 59, 437-447, 1998.
- 2.76) L. A. Elfers and C. E. Decker: Determination of fluoride in air and stack gas samples by use of an ion specific electrode, *Analytical Chemistry*, 40, 1658-1661, 1968.
- 2.77) W. L. Bamesberger and D. F. Adams: Improvements in the collection of hydrogen sulfide in cadmium hydroxide suspension, *Environmental science & technology*, 3, 258-261, 1969.
- 2.78) Y. -H. Shen and L.- Z. Wang: Research of chlorine permeation tube, *Certified reference materials Beijing*, 128-131, 1989.
- 2.79) M. Conde and C. Taxen: Hydrochloric acid and water permeability in fluoropolymer tubes, *Corrosion2000*, Paper 00572, 1-15, 2000.
- 2.80) 青柳 玲児, 海福 雄一郎, 松延 邦明: 塩酸による塩化水素校正ガス発生への検討, 第 51 回 日本労働衛生工学会, 第 32 回 作業環境測定研究発表会 抄録集, 144-145, 2011.
- 2.81) 田中 茂, 五味 伸行: 拡散スクラバー法による希薄標準ガス調製技術の開発, 第 48 回 大気環境学会年会 講演要旨集, 413, 2007.
- 2.82) 宮澤 譲, 田中 茂, 紺野 和夫, 有本 雄美, 松延 邦明: 拡散スクラバー法による低濃度標準ガス調製法の開発, 第 21 回 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, 283-284, 2003.
- 2.83) 岡 憲司, 大山 正幸, 竹中 規訓: 多孔性ポリテトラフルオロエチレンチューブを用いたガス状亜硝酸の連続発生法, 大気環境学会誌, 45 (2), 73-80, 2010.
- 2.84) I. Allegrini, M. Cortiello, A. Febo and C. Perrino: Generation of standard atmospheres of nitrous acid, *Physico-chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*, 5, 140-144, 1990.
- 2.85) 坂本 和彦, 石原 日出一, 坪田 美佐, 君島 克憲, 奥山 正喜, 岩本 一星: 低濃度ふっ化水素ガスの発生法, 大気汚染学会誌, 29 (5), 278-285, 1994.
- 2.86) 前田 恒昭, 荻野 博: 水分計校正用ディフュージョンチューブ式微量水分発生器, 計測技術, 7, 80-83, 1992.
- 2.87) 荻野 博, 関 哲也, 前田 恒昭, 佐藤 訓孝, 加藤 健次: 拡散管方式による水分計校正用微量水分発生器の開発と評価, 計装, 34 (1), 60-65, 1991.
- 2.88) 青柳 玲児, 海福 雄一郎, 松延 邦明, 若山 雅彦: 定沸点塩酸を用いた安定的な塩化水素ガス調製方法の検討, 第 53 回 日本労働衛生工学会, 第 34 回 作業環境測定研究発表会 抄録集, 94-95, 2013.

- 2.89) 橋本 芳一 , 上野 克幸 : pH 緩衝液を用いる低濃度シアン化水素の発生 , 分析化学 , 25 (11), 742-747, 1976.
- 2.90) 田中 茂 , 橋本 芳一 : 亜硫酸水素ナトリウム溶液の pH コントロールによる二酸化硫黄希薄定濃度ガスの調製法 , 日本化学会誌 , 3, 427-430, 1977.
- 2.91) Y. Hashimoto and S. Tanaka: A new method of generation of gases at parts per million levels for preparation of standard gases, *Environmental Science & Technology*, 14 (4), 413-416, 1980.
- 2.92) 田中 茂 , 橋本 芳一 : 亜硝酸ナトリウム溶液 pH コントロールによる窒素酸化物 (一酸化窒素 , 二酸化窒素)希薄定濃度ガスの調製 , 分析化学 , 26, 285-290 , 1977.
- 2.93) B. E. Saltzman: Preparation and analysis of calibrated low concentrations of sixteen toxic gases, *Analytical Chemistry*, 33 (8), 1100-1112, 1961.
- 2.94) M. Prokopowicz, E. Luboch, J. Namiesnik, J. F. Biernat and A. Przyjazny: Utilization of standards generated in the process of thermal decomposition chemically modified silica gel for a single point calibration of a GC/FID system, *Talanta*, 44, 1551-1561, 1997.
- 2.95) M. Prokopowicz, E. Luboch, A. Przyjazny, J. F. Biernat and J. Namiesnik: Quartz rod coated with modified silica gel as a source of CO and CO₂ for standard gaseous mixtures, *Journal of High Resolution Chromatography*, 21, 437-447, 1998.

第 3 章

ホルマリンを用いた拡散管法による
ホルムアルデヒド標準ガスの発生安定性

3.1 はじめに

ホルムアルデヒドは低濃度で毒性を有し、発がん性のある^{3.1)}有害な物質であるが、住宅の合板や断熱材等の接着剤に多用され、また、病院等では組織の固定剤として使用されるなど有用性が高い。このため、これらの製品から揮発して室内空気が汚染され、健康被害が多く発生している。ホルムアルデヒドに関するガイドラインとして世界保健機関、及び厚生労働省は共に $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08 ppm, 25)を勧告し^{3.2)}、また、国内の労働安全衛生法では管理濃度として 0.1 ppm を設定している^{3.3)}。ホルムアルデヒドは重合し易い性質を有し、純物質として得ることが困難な性質を有する。このためホルムアルデヒドのガスは、ホルムアルデヒドの水溶液(ホルマリン、重合防止剤としてメタノールが添加されている)を揮発させるか、ホルムアルデヒドの重合体(パラホルムアルデヒド、 β -ポリオキシメチレン、トリオキサン等)を解重合させて発生させる。中でもホルマリンは、触媒を使用せずにガスを得ることが可能であり、また、水による希釈が容易であることから、発生ガス量を比較的容易に変更することができ、標準ガスの発生源として多く使用される。特に、ホルマリンと拡散管による発生法がホルムアルデヒドのガス発生に多用されている。

市販のホルマリンは、ホルムアルデヒドに加え、メタノールと水の混合物であるため、揮発ガスもこれらを含んだ混合ガスとなる。そのため、各成分の発生源の比率は時間の経過と共に変化することが予測され、これに伴い揮発量も変化してガス濃度の安定性に影響を及ぼすことが予測される。しかし、ホルマリンを拡散管法により揮発して発生させた場合に、経時に伴うホルムアルデヒドガスの濃度や安定性については明らかにされていない(第2章 表 2.7 参照)。

本研究では、ホルマリンと拡散管により発生させたホルムアルデヒドガスの安定性を評価するため、拡散管に注入するホルムアルデヒド濃度を変化させて、ホルムアルデヒドガスの拡散量とメタノールガスの拡散量を測定し、それぞれの経時的な変化について解析した。また、これらの揮発量の変化から、注入液中のホルムアルデヒドの濃度変化を予測し、ホルムアルデヒドガスの安定的な発生条件を検証した。

3.2 実験

3.2.1 材料

拡散管は、拡散部内径 3.6 mm、拡散経路長 10 cm のガラス製拡散管(ガステック社製、D-10)、拡散部内径 5.6 mm、拡散経路長 10 cm の拡散管(ガステック社製、D-20)、及び拡散部内径 9.6 mm、拡散経路長 10 cm の拡散管(ガステック社製、D-30)の 3 種類を用いた(図 3.1)。拡散管への注入試薬として、ホルムアルデヒド液(ホルマリン)(36-38 %、安定剤としてメタノール 5-8 %含有、試薬特級、和光純薬工業社製)を用いた。ホルムアルデヒドの捕集には、イオン交換水を使用した。4-アミノ-3-ヒドラジノ-1,2,4-トリアゾール(AHMT)法によるホルムアルデヒドの定量分析に、AHMT(>95 %、特殊用、東京化成工業社製)、過よう素酸ナトリウム(99.5 %、試薬特級、和光純薬工業社製)、水酸化ナトリウム溶液(5 mol/L、容量分析用、和光純薬工業社製)を用い、標準液にはホルムアルデヒド標準液(1 mg/mL メタノール溶液、水質試験用、和光純薬工業社製)を用いた。ガスクロマトグラフ(GC)法によるメタノールの分析に、標準用試薬としてメタノール(99.8 %、試薬特級、和光純薬工業社製)を使用した。GC の移動相に窒素(99.999 %、高千穂化学工業社製)を使用した。試薬の希釈及び溶解にはイオン交換水を使用した。空気はコンプレッサー(SLP-37EBD、アネスト岩田社製)から供給した。

3.2.2 拡散管注入液の調製 及び空気中のホルムアルデヒド混合ガスの発生

拡散管にホルムアルデヒド液の原液、イオン交換水による 2 倍希釈液、及び 4 倍希釈液を拡散管 D-10、D-20 では所定量の約 2 mL、拡散管 D-30 では所定量の約 4 mL それぞれ注入した(計 9 本)。注入量は、注入前後の拡散管を最小読取り 0.01 mg の電子天秤を用いて正確に計量した。拡散管の断面図、及び実際に用いた拡散管の写真を図 3.1 に示す。

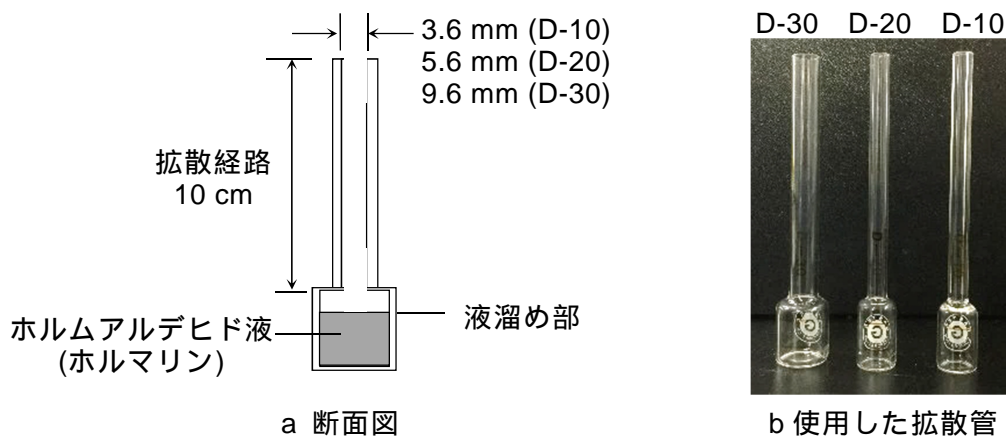


図 3.1 拡散管の断面図・写真

ガスの発生には校正ガス調製装置(PD-1B-2、ガステック製)を使用した(図 3.2)。調製装置の概略を図 3.3 に示す。装置はパーミエーションチューブを格納するためのチューブホルダー(内表面はテフロンコーティング、内径 2.8 cm、長さ 20 cm、内容積 123 cm³)、0.1 の精度で温度調整が可能なステンレス恒温水槽、面積式流量計と流量調整ニードル、及び圧力調整器・圧力計から構成されている。ホルマリン各液を注入した拡散管を校正ガス調製装置の恒温水槽内のチューブホルダーに投入してホルダー温度を 35 に設定し、コンプレッサーエアーをキャリアーガスとして用い、流量を 200 mL/min に調整しホルダーに導入した。経時試験には各ホルマリン液を注入した拡散管 D-20 を用い、これをホルダーに投入し約 1 ヶ月に渡り保持した。

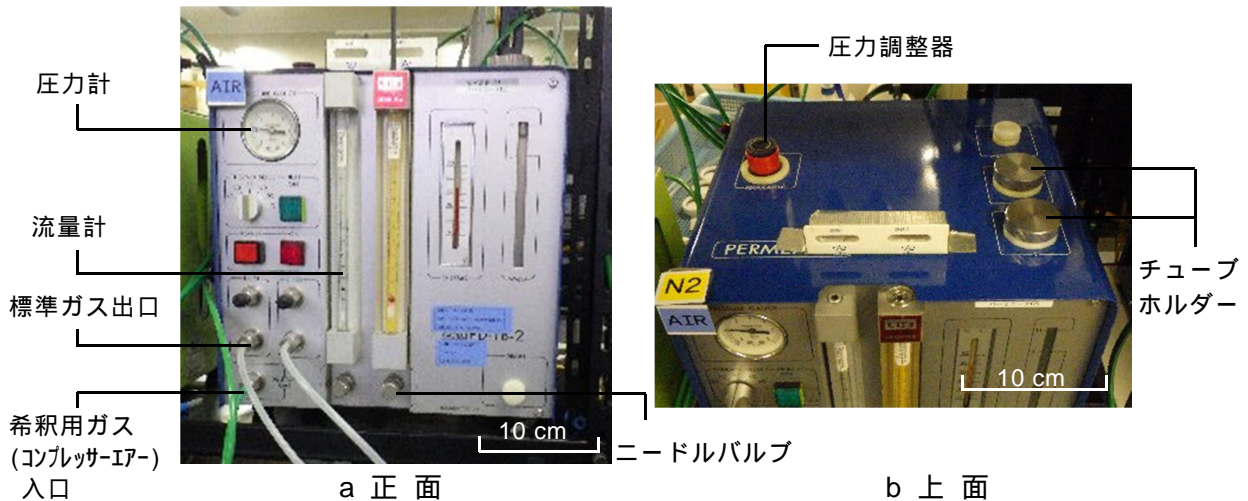


図 3.2 本研究で使用した校正ガス調製装置

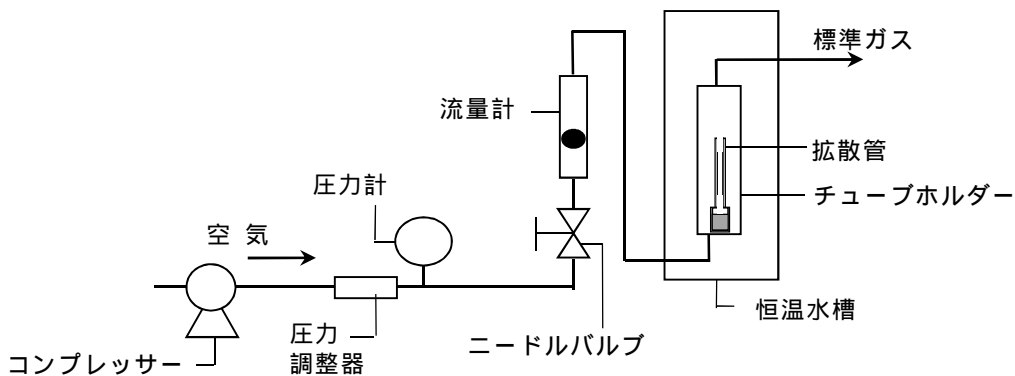


図 3.3 ガス発生装置 概略

3.2.3 ホルムアルデヒド拡散速度の測定

拡散管を 35 に保持して発生させたガス中のホルムアルデヒドの拡散速度を、AHMT 法^{3,4)}により決定した。校正ガス調製装置の最下流に 15-20 mL のイオン交換水を吸収液として注入した液体捕集器具(ガス捕集瓶)を接続し、ガスの吐出を利用して流量 200 mL/min で 10-15 分間通気し、ガスを捕集した(図 3.4)。

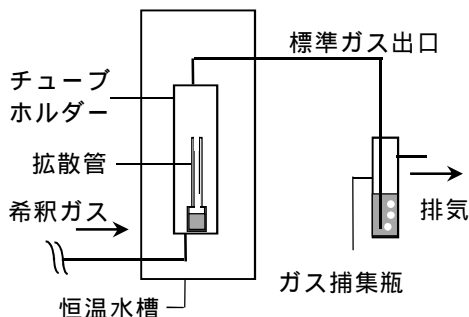
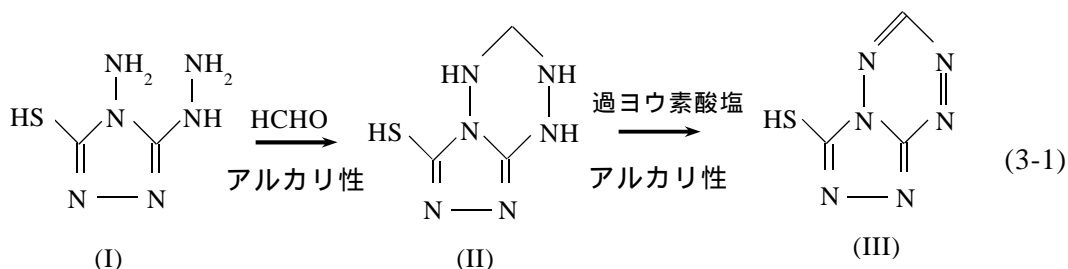


図 3.4 ホルムアルデヒド分析のための発生ガスの液体捕集

その後、吸収液を AHMT 法に従って AHMT 溶液、及び過よう素酸ナトリウム溶液を添加して発色させ、分光光度計(UV-1200、島津製作所社製)により波長 550 nm で吸光度を測定し、ホルムアルデヒド濃度を求めた。

AHMT 法の原理は次の通りである。AHMT(式(3-1 I))は、アルカリ性下、ホルムアルデヒドと縮合して(式(3-1 II))を生成する。これを過よう素酸塩で酸化するとキノイド型の 6-メルカプト-*s*-トリアゾロ[4,3-*b*]-*s*-テトラジン(式(3-1 III))を生成し、赤紫色を呈する。この一連の反応は定量的に進行し、呈色物の最大吸収波長は 550 nm であるため、吸光光度法によりホルムアルデヒドを定量することができる。



3.2.4 メタノール拡散速度の測定

ホルマリリン蒸気に含まれるメタノールの拡散速度を、直接捕集 - ガスクロマトグラフ法により決定した。流量 200 mL/min で吐出した校正ガス調製装置のガス経路の最下流にガラス製チャンパーを取付け、チャンパー内にガスタイシリンジを挿入してガスを 1 mL 採取した(図 3.5)。採取したガスを、直ちにガスクロマトグラフ(GC-14A-FID 検出器、島津製作所社製)に注入し、信和化工社製の SBS-100 を充填したパックドカラ

ム(3.1-3.2 m)により、窒素を移動相として流量 30 mL/min、検出器温度 150 としてメタノールについて分析した。標準系列試料には、メタノールについて拡散管法により濃度調製した既知濃度のメタノールガスを試料とし、上述と同様に発生ガスをガスタイトシリンジで採取し、分析した。

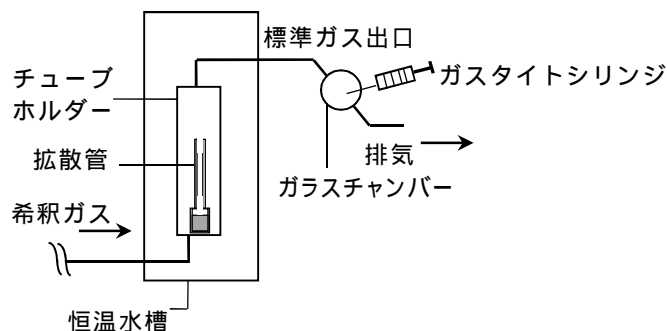


図 3.5 メタノール分析のための発生ガスの直接捕集

3.2.5 拡散管の質量の測定

35 に保持した拡散管の質量を、数日毎に拡散管をホルダーから一時的に取り出し、室温に 10 分間置いた後に最小読取り 0.01 mg の電子天秤を用いて測定した。

3.3 結果・考察

3.3.1 ホルムアルデヒド拡散速度の経時変化

ホルマリンの各注入条件において拡散管 D-20 を使用して発生したガスについて、数時間～数日間の間隔で AHMT 法により発生ガス中のホルムアルデヒド濃度を求め、式 (3-2) より拡散速度を算出した。

$$Dr_f = (C - C_b) \times Q \times 10^{-6} \quad (3-2)$$

ここで、 Dr_f はホルムアルデヒド拡散速度 ($\mu\text{g}/\text{min}$)、 C はガス濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 C_b はバックグラウンド濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 Q はキャリアーガス流量 ($200 \text{ mL}/\text{min}$) である。

35 投入から開始 2 日間のホルムアルデヒド拡散速度の時系列変化を図 3.6 に、約 1 ヶ月の時系列変化を図 3.7 にそれぞれ示す。

尚、実験操作により得られたデータ(ここでは吸光度)を用いて拡散速度を算出する過程について、図 3.6 で図示した拡散速度(Dr_f)の算出を例として、以下の表 3.1 に吸光度データと各々の算出データを示す。

表 3.1 図 3.6 で得られた拡散速度(D_{r_i})の算出データ

a: 原液

経過時間 (時間)	吸光度	ブランク 吸光度	捕集液中 HCHO 濃度* ($\mu\text{g/mL}$)	捕集液中 ブランク濃度* ($\mu\text{g/mL}$)	C^{**} ($\mu\text{g/m}^3$)	C_b^{**} ($\mu\text{g/m}^3$)	$(C-C_b)$ ($\mu\text{g/m}^3$)	D_{r_i} ($\mu\text{g/min}$)
0	0.383	0.052	1.393	0.189	9285	1261	8024	1.60
0.5	0.393	0.052	1.429	0.189	9527	1261	8267	1.65
1.5	0.383	0.052	1.393	0.189	9285	1261	8024	1.60
3.5	0.399	0.052	1.451	0.189	9673	1261	8412	1.68
6.5	0.381	0.052	1.385	0.189	9236	1261	7976	1.60
24	0.394	0.057	1.433	0.207	9552	1382	8170	1.63
48	0.399	0.058	1.451	0.211	9673	1406	8267	1.65

b: 2 倍希釈液

経過時間 (時間)	吸光度	ブランク 吸光度	捕集液中 HCHO 濃度* ($\mu\text{g/mL}$)	捕集液中 ブランク濃度* ($\mu\text{g/mL}$)	C^{**} ($\mu\text{g/m}^3$)	C_b^{**} ($\mu\text{g/m}^3$)	$(C-C_b)$ ($\mu\text{g/m}^3$)	D_{r_i} ($\mu\text{g/min}$)
0	0.262	0.080	0.953	0.291	6352	1939	4412	0.88
0.5	0.338	0.080	1.229	0.291	8194	1939	6255	1.25
1.5	0.305	0.080	1.109	0.291	7394	1939	5455	1.09
3.5	0.278	0.080	1.011	0.291	6739	1939	4800	0.96
6.5	0.268	0.080	0.975	0.291	6497	1939	4558	0.91
24	0.289	0.080	1.051	0.291	7006	1939	5067	1.01
48	0.285	0.080	1.036	0.291	6909	1939	4970	0.99

c: 4 倍希釈液

経過時間 (時間)	吸光度	ブランク 吸光度	捕集液中 HCHO 濃度* ($\mu\text{g/mL}$)	捕集液中 ブランク濃度* ($\mu\text{g/mL}$)	C^{**} ($\mu\text{g/m}^3$)	C_b^{**} ($\mu\text{g/m}^3$)	$(C-C_b)$ ($\mu\text{g/m}^3$)	D_{r_i} ($\mu\text{g/min}$)
0	0.152	0.052	0.553	0.189	3685	1261	2424	0.48
0.5	0.168	0.052	0.611	0.189	4073	1261	2812	0.56
1.5	0.168	0.052	0.611	0.189	4073	1261	2812	0.56
3.5	0.168	0.052	0.611	0.189	4073	1261	2812	0.56
6.5	0.174	0.052	0.633	0.189	4218	1261	2958	0.59
24	0.173	0.057	0.629	0.207	4194	1382	2812	0.56
48	0.174	0.058	0.633	0.211	4218	1406	2812	0.56

表 3.1 a~c 注釈 *捕集液中のホルムアルデヒド濃度(検量線から算出)

**捕集ガス中のホルムアルデヒド濃度(式(3-3)より算出)

$$C = \frac{cl \times 10^6}{Qt} \quad (3-3)$$

ここで、 C は捕集ガス中のホルムアルデヒド濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 c は捕集液中のホルムアルデヒド濃度($\mu\text{g}/\text{mL}$)、 l は捕集液量(mL)、 Q は捕集速度(=キャリアーガス流量)($200 \text{ mL}/\text{min}$)、 t は捕集時間(min)である。

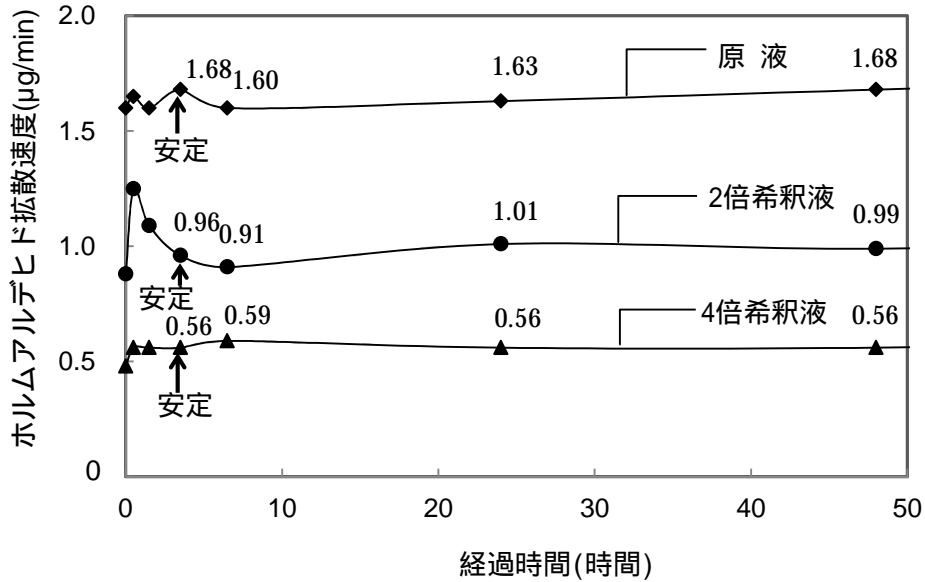


図3.6 ホルムアルデヒド拡散速度の経時変化

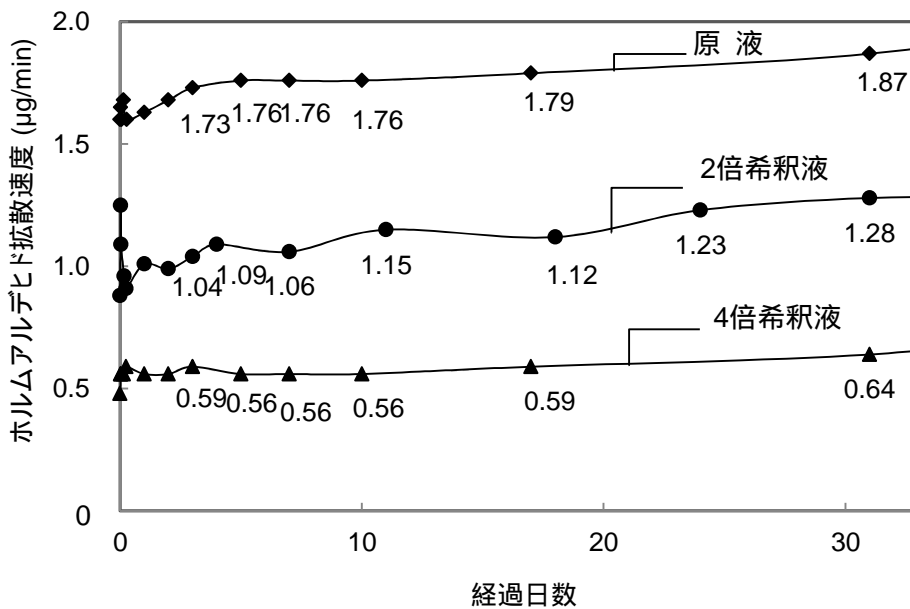


図3.7 ホルムアルデヒド拡散速度の1ヶ月の変化

ホルムアルデヒドの拡散速度は、原液で最も大きく、ホルマリンが低濃度になるに従い減少した。投入 3.5 - 48 時間後の時系列データの平均値は、原液 $1.65 \mu\text{g}/\text{min}$ 、2 倍

希釈液 0.97 µg/min、4 倍希釈液 0.57 µg/min であり、RDS は 2.40 - 4.50 % となり時系列のバラツキが小さいことから、拡散速度は投入 3.5 時間後に安定した (図 3.6)。これ以降、発生を約 1 ヶ月間続けた場合、図 3.7 より原液では 3 日後に +4.85 % (1.73 µg/min)、5 日後に +6.67 % (1.76 µg/min) を、2 倍希釈液では 3 日後に +7.22 % (1.04 µg/min)、4 日後に +12.4 % (1.73 µg/min)、4 倍希釈液では 17 日後に +3.51 % (0.59 µg/min) を示し、各条件で拡散速度は増大することが分かった。拡散速度の安定期間については、原液、及び 2 倍希釈液ではホルマリン濃度との間に相関は得られず 2-3 日間の安定期間であり、その後、安定時に比べ約 10 % 高い値で 4-5 日間推移し、その後、更に増大した。一方、4 倍希釈液では初期の安定時から、原液、2 倍希釈液より長い 17 日以上期間の安定を示した。渡邊らの研究では、本研究より更に希釈率の高い 20 倍以上のホルマリン希釈液を用いた場合に、約 1 週間以上の安定発生を確認したと報告しており^{3.5)}、ホルマリンの希釈率を上げ希薄溶液を発生源にすることにより拡散速度は安定する傾向にあると言える。ホルムアルデヒドの希薄溶液を発生源とした場合、単位体積当たりの水の割合が大幅に増加するためホルムアルデヒドの溶解安定性が増すものと考えられる。今回の実験を行った中で、最も希釈倍率の高い 9.25 % 溶液の条件においてホルムアルデヒド拡散速度が最も長く安定した理由であると考えられる。ホルマリンの原液、及び 2 倍希釈率を使用した場合は 2-3 日、4 倍希釈液を使用した場合は 2 週間以上の期間、それぞれホルムアルデヒド標準ガスを安定的に供給することが可能であることが分かった。

一方、拡散管法でガスを発生させた場合、拡散速度は理論的に以下の式(第 2 章、式 (2-9)と同様)により得られ、目的物質の蒸気圧と比例関係にある^{3.6), 3.7), 3.8)}。

$$Dr = \frac{D_0 S P_0 M}{l R T} \ln \left(\frac{P}{P - P_L} \right) \quad (3-4)$$

ここで、 Dr は拡散速度(g/s)、 D_0 は空気中の拡散係数(cm²/s)、 S は拡散断面積(cm²)、 P_0 は標準大気圧(101325 Pa)、 M はモル質量(g/mol)、 l は拡散部の長さ(cm)、 R は気体定数(8.31447×10⁶ cm³·Pa/(mol·K))、 T は温度(K)、 P は使用環境の圧力(全圧)(Pa)、 P_L は飽和蒸気圧(Pa)である。

本実験においてホルマリンを希釈した場合に、ホルムアルデヒドの蒸気圧と拡散速度の関係性を知るために、注入液条件毎にそれぞれの拡散速度を用いて式(3-4)によりホルムアルデヒドの蒸気圧 P_L を求めた。尚、35 °C での空気中のホルムアルデヒド拡散係数 D_0 は、藤田式を用いて算出し^{3.9)}、0.1637 cm²/s とした。この結果、ホルマリン中のホルムアルデヒド蒸気圧は、原液 581 Pa、2 倍希釈液 352 Pa、4 倍希釈液 197 Pa となった。これらの蒸気圧と拡散速度の関係を以下に示す。

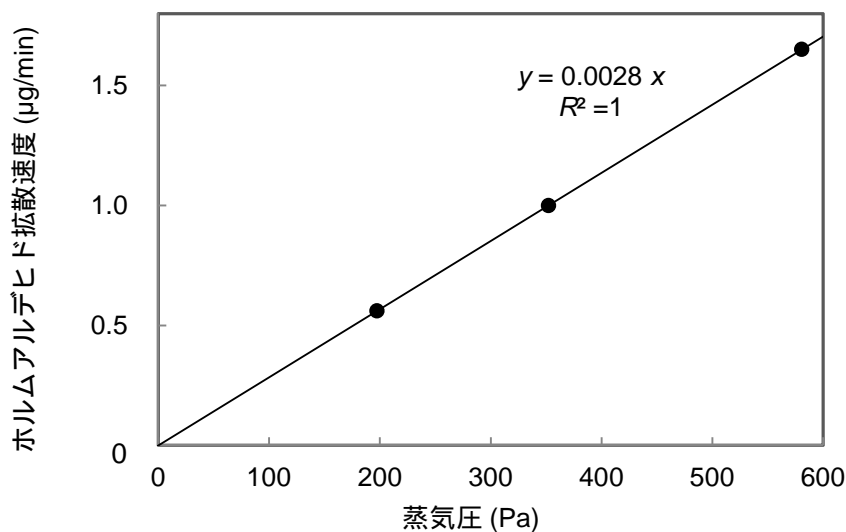


図3.8 ホルムアルデヒドの推定蒸気圧と拡散速度

図 3.8 より、ホルマリン中のホルムアルデヒド蒸気圧とホルムアルデヒド拡散速度は比例関係にあった。これより、ホルマリンの希釈に応じてホルムアルデヒドの蒸気圧が下がり、ホルマリン液中のホルムアルデヒド濃度と拡散速度は相関していることが分かった。

3.3.2 ガスクロマトグラフによるメタノール蒸気の測定

ホルマリンの各注入条件において拡散管 D-20 を使用して発生したガスについて、数日間の間隔でガスクロマトグラフ法により発生ガス中のメタノール濃度を求め、式 (3-5)より拡散速度を算出した。

$$Dr_m = \frac{C_m Q}{1000K} \quad (3-5)$$

ここで、 Dr_m はメタノール拡散速度(µg/min)、 C_m はメタノール蒸気濃度(ppm)、 Q は希釈ガス流量(mL/min)、 K はメタノールのガス定数(単位質量当たりの 25、1013.25 hPa におけるガス体積、0.763(単位:µL/µg))である。

35 投入から約 1 ヶ月間のメタノール拡散速度の時系列変化を図 3.9 に示す。

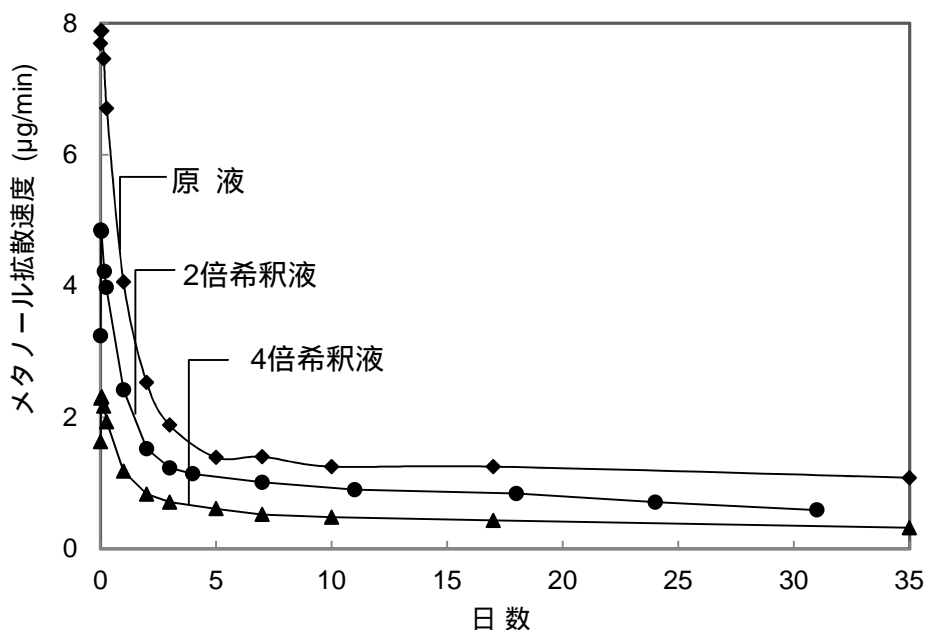
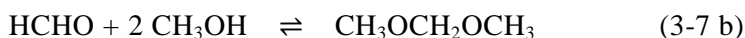
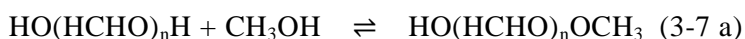
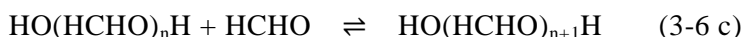
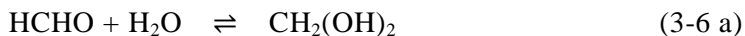


図3.9 メタノール拡散速度の時系列変化

図 3.9 よりメタノール蒸気の拡散速度はホルマリン原液で最も大きく、注入液の希釈率が高くなるにつれて減少した。各発生条件において、投入直後はホルムアルデヒドの拡散速度に比べ 4-5 倍の値で拡散し、その後 5 日間で急激に減少しその後は徐々に減少する傾向にあった。そして、1 ヶ月後に拡散し続けていることが観察された。

ホルムアルデヒドは、水溶液中では水和・重合してメチレングリコール及び低級ポリオキシメチレングリコール(パラホルムアルデヒド)の平衡混合物として存在する(式(3-6 a~c))^{3.10), 3.11)}。一方、メタノールが存在する場合、これらの水和物・重合物のヘミホルマール化反応が容易に起こり、ヘミホルマール、メチラール及び低級ポリヘミホルマールの平衡混合物を生成する(式(3-7 a,b))^{3.10), 3.11)}。従って、メタノールの添加によりホルムアルデヒドの重合が阻害されるため、ホルマリンには安定剤としてメタノールが添加されている。



3.3.1 よりホルムアルデヒド拡散速度が時間の経過と共に増大したことから、ホルムアルデヒドの蒸気圧が高くなり拡散管中のホルムアルデヒド濃度が増大したことが推測された。この場合、式(3-7 b)において、左辺のホルムアルデヒド濃度が大きくなることから、経時に伴い平衡は右に移動することが予測され、その結果、メタノールは消費されてメタノール蒸気の拡散速度は減少したと推定される。

3.3.3 拡散管の質量減少速度と注入液濃度の経時変化

ホルマリンの各注入条件において拡散管 D-20 を使用して発生したガスについて、発生期間中、任意の期間を連続して設け、それぞれの期間で拡散管の損失質量を算出し単位時間当たりの質量減少速度(Dr_w)を以下の式より算出した。

$$Dr_w = \frac{W_a - W_b}{M} \quad (3-8)$$

ここで、 Dr_w は質量減少速度($\mu\text{g}/\text{min}$)、 W_a 、 W_b はそれぞれ任意の時期 a、b における拡散管の質量(μg)、 M は a、b の間隔(min)である。

35 投入時からの質量減少速度の時系列変化を図 3.10 に示す。

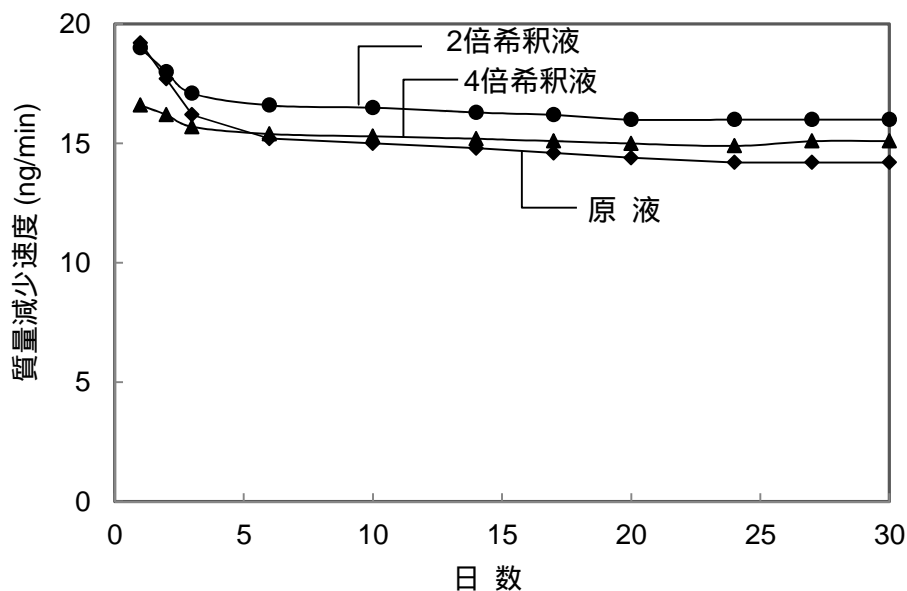
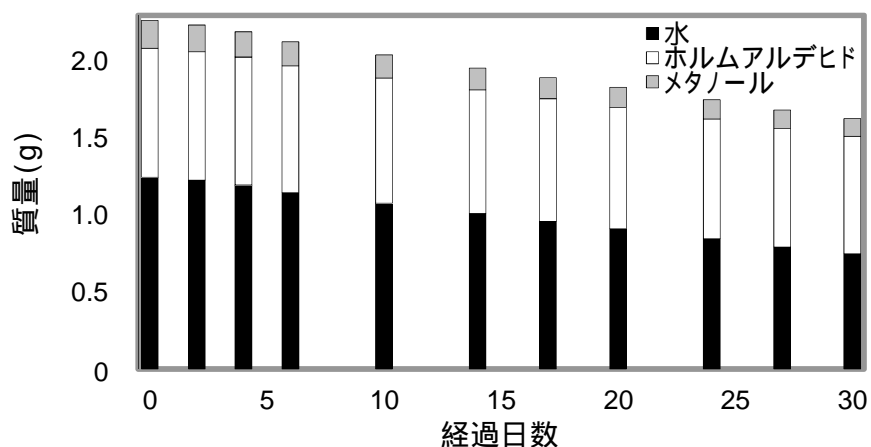


図3.10 拡散管の質量減少速度の時系列変化

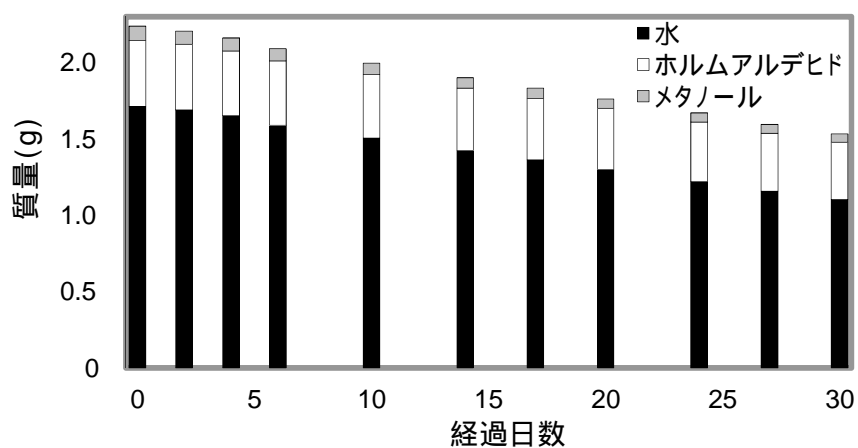
質量減少速度は各条件において減少し、3日後からは 14.2 -17.1 $\mu\text{g}/\text{min}$ の範囲で推移し、注入液濃度と質量減少速度の間に相関は得られず、条件間の差は小さかった。質量減少速度は、およそホルムアルデヒド、メタノール、及び水の拡散速度の総計とみなすことができる。経時に伴い質量減少速度は減少傾向が見られ、3.3.1 よりホルムア

ルデヒドの拡散速度は増大し、3.3.2 よりメタノールの拡散速度は減少する傾向にあることが観察されたことから、残りの水の拡散速度は経時に伴い減少していることが考えられた。

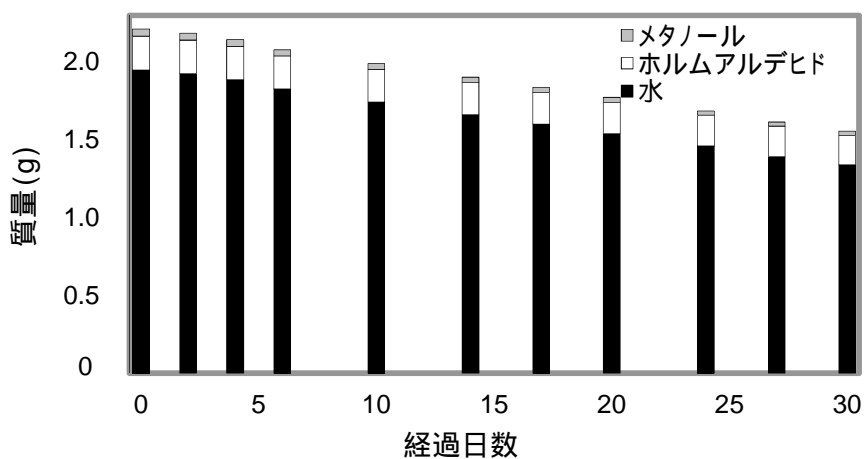
次に、ホルマリン蒸気の発生に伴う拡散管内の液成分の量的変化について、ホルマリンがおよそホルムアルデヒド、メタノール、及び水の 3 成分から構成されるとして考察した。第一段階として、ホルマリンの成分質量比率を、ホルムアルデヒド 37 %、メタノール 8 %、残り 55 % を水として、原液、2 倍希釈液、及び 4 倍希釈液のそれぞれについて、拡散管を装置に投入した時点の各成分の質量を、計量した注入液質量を用いて算出した。第二段階として、拡散管の質量測定の間隔毎に、各成分の質量をそれぞれの成分の拡散速度から揮発分を計算し、初期の質量から順次差引くことにより求め、経過期間毎に各成分の質量比率を求めた。尚、全質量からホルムアルデヒドとメタノールの各質量を減じた値を水の質量として計算した。各ホルマリン溶液について、これより得られた各成分の質量変化を図 3.11 に示す。また、ホルムアルデヒドについて、質量変化を基に得られた溶液中の質量比率の時系列変化を図 3.12 に示す。



a ホルマリン原液



b 2倍希釈液



c 4倍希釈液

図 3.11 ホルマリン液の質量組成の変化 (35 ,D-20)

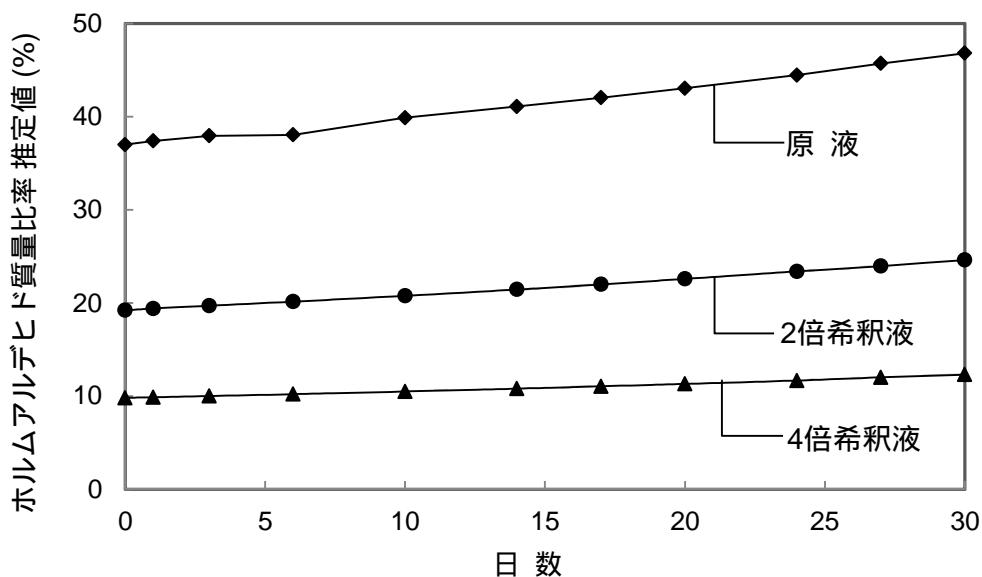


図3.12 拡散管中のホルムアルデヒド質量比率の時系列変化

全ての注入液の条件で、ホルムアルデヒドの質量比率は経時に従い増加傾向を示した。投入 30 日後の質量比率の増加は条件間で差は小さく、いずれも開始時に比べ+25 - 30 %となった。注入液中のホルムアルデヒド質量比率の増加は、ホルムアルデヒドの蒸気分圧の増加を意味しており、その結果、ホルムアルデヒド拡散速度の増大の原因になったと考えられる。但し、注入液中のホルムアルデヒド質量比率の増加の割合は条件間で差の小さいことが確認されたが、3.3.1 より拡散速度の安定性は条件間で異なったため、質量比率の増加と拡散速度の安定性を関連付けることは不可であった。拡散速度の安定性は、溶媒である水の絶対量に起因し、水がより多く存在する場合に安定性は向上することが推察された。

3.3.4 拡散断面積とホルムアルデヒドガス発生濃度

拡散管のサイズが異なる場合に拡散速度に及ぼす影響を検証するため、ホルムアルデヒド拡散速度の安定性の調査に使用した拡散管 D-20 と拡散経路長が同じで拡散断面積のみ異なる拡散管 D-10 及び D-30 を使用し、それぞれにホルマリン原液、2 倍希釈液、及び 4 倍希釈液を注入し、35 において拡散管 D-20 と同様にホルムアルデヒドを発生させた。そして、投入 3.5 - 6 時間後に AHMT 法によりホルムアルデヒド拡散速度を測定した。また、この結果得られた値と、先の実験で得られた拡散管 D-20 の拡散速度を、調製時のキャリアーガス流量 200 mL/min を用いて発生ガス濃度を求めた。ガス濃度(体積濃度)と発生速度、及びキャリアーガス流量は以下の関係にある。

$$C = \frac{1000KD_{rF}}{F} \quad (3-9)$$

ここで、 C はホルムアルデヒドガス濃度(ppm)、 Dr_f はホルムアルデヒド拡散速度($\mu\text{g}/\text{min}$)、 F はキャリアーガス流量(mL/min)、 K はホルムアルデヒドのガス定数(単位質量当たりの 25、1013.25 hPa におけるガス体積、0.815(単位: $\mu\text{L}/\mu\text{g}$))である。

この結果、得られたホルムアルデヒド拡散速度と発生ガス濃度を表 3.2 に示す。

表 3.2 ホルムアルデヒド拡散速度と発生濃度(35)

拡散管	注入液	拡散速度 ($\mu\text{g}/\text{min}$)	発生濃度* (ppm)
D-10	原液	0.71	2.89
	2倍希釈液	0.43	1.75
	4倍希釈液	0.22	0.90
D-20	原液	1.65	6.72
	2倍希釈液	0.97	3.95
	4倍希釈液	0.57	2.32
D-30	原液	4.88	19.9
	2倍希釈液	3.02	12.3
	4倍希釈液	1.70	6.93

*キャリアーガス流量 200 mL/min

拡散断面積を変えることにより、0.90-19.9 ppm のガス濃度を調製できることが分かった。キャリアーガス流量は可変することが可能であり、第 4 章においてキャリアーガス流量 6000 mL/min までの理論濃度の信頼性を実証している(第 4 章 4.3.3 参照)。従って、本実験によるガス調製濃度において、4.3.3 と同様の系を構築してガス調製を行うことにより、更に 1/30 までの理論濃度の信頼性が担保されることとなり、拡散管 D-20 を用い 4 希釈液を使用した場合の調製濃度は 0.077 ppm となる。これより、ホルムアルデヒドの室内濃度指針値(0.08 ppm)未満から指針値の 10 倍濃度のガスの調製が可能となることが分かった。また、拡散断面積と拡散速度は、理論的に正の相関にあることが式(3-4)から分かる。本実験で得られた拡散速度と使用した拡散管の拡散断面積の関係について解析した。この結果を図 3.13 に示す。

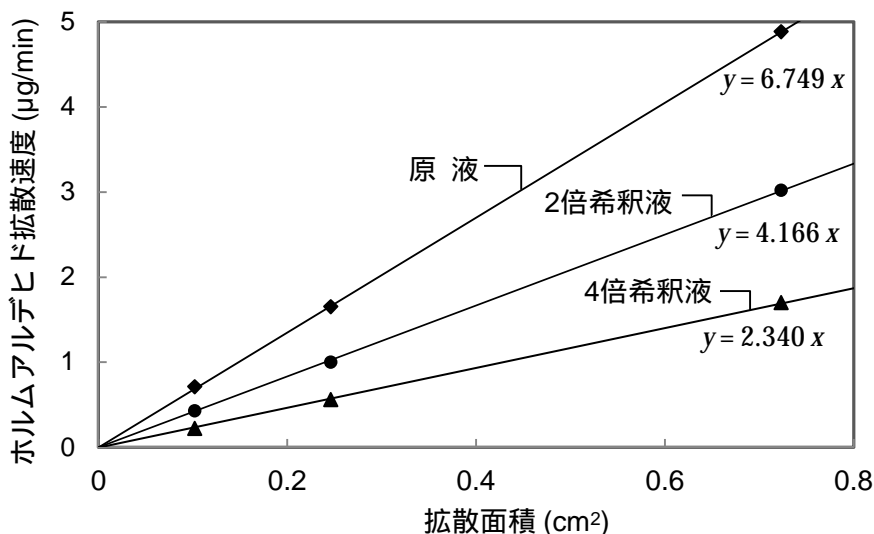


図3.13 拡散面積とホルムアルデヒド拡散速度の関係

図 3.13 より拡散断面積と拡散速度は、注入液濃度が同一である各発生条件において良好な相関関係にあった。拡散断面積を変えることにより、理論通りにホルマリンからホルムアルデヒドが拡散していることが確認された。

3.4 まとめ

ホルマリンを使用し、拡散管法によりホルムアルデヒド標準ガスを発生させた場合のホルムアルデヒドガスの安定的な発生条件を評価すると共に、混在するメタノール、及び水の発生濃度の変化について検証した。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) ホルマリンの希釈率を上げるとホルムアルデヒドガス濃度の安定性が向上することが分かった。4 倍希釈液において最長 17 日間の安定を確認した。
- 2) 経時的にホルムアルデヒドの拡散速度は増大する傾向を示した。
- 3) メタノール、及び水の拡散は経時的に減少する傾向を示し、発生するホルムアルデヒド濃度の増加と溶液中のホルムアルデヒド濃度の増加の原因となった。
- 4) ホルマリンの希釈倍率、または拡散管の拡散面積の大きさを変えることにより、ホルムアルデヒド発生濃度の変更が可能となり、特に、室内濃度指針値の 1/10 倍濃度のガスについて、ホルマリンの希釈倍率を更に上げることで調製が可能となる。

本実験により、ホルマリンを用いた場合の拡散管法によるホルムアルデヒドガスの調製における安定発生期間とそのための調製条件が明らかとなり、目的の濃度に応じた的確なガス調製が可能となる。

第3章 参考文献

- 3.1) IARC: *Overall evaluation of carcinogenicity to humans, formaldehyde, The IARC monographs series*, International agency for research on cancer, Lyon, 88, 2063-2101, 2004.
- 3.2) WHO: *Air Quality Guidelines*, Second edition, Copenhagen, Denmark, WHO Regional office for Europe, 2001.
- 3.3) 厚生労働省：管理濃度等検討会報告書，2008.
- 3.4) 三村 春雄, 金子 幹宏, 西山 信一, 福井 昭三, 菅野 三郎: 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール法(AHMT 法)によるホルムアルデヒド定量法, 衛生化学, 22, 39-41, 1976.
- 3.5) 渡邊 文雄, 松延 邦明: 校正用ホルムアルデヒドの連続発生の現状と問題点, 第40回 日本労働衛生工学会, 第21回 作業環境測定研究発表会 抄録集, 2000.
- 3.6) 青木 伸行: 低濃度 VOC 混合標準ガスについての調査研究, 産総研計量標準報告, 6 (1), 27-38, 2007.
- 3.7) J. M. Mckelvey, H. E. Hoelscher: Apparatus for preparation of very dilute gas mixtures, *Analytical Chemistry*, 29, 123, 1957.
- 3.8) A. P. Altshuller, I. R. Cohen: Application of diffusion cells to the production of known concentrations of gaseous hydrocarbons, *Analytical Chemistry*, 32, 802-810, 1960.
- 3.9) 藤田 重文: 気相中の拡散係数に対する諸家の式の比較, 化学工学, 28 (3), 251-254, 1964.
- 3.10) 柘植 盛男, 田中 誠之: ホルムアルデヒド - メタノール - 水三成分系におけるヘミホルマールの生成, 日本化学会誌, 5, 1016-1020, 1973.
- 3.11) J. F. Walker: " Formaldehyde " 3rd edition, Reinhold Publishing Co., 1964.

第 4 章

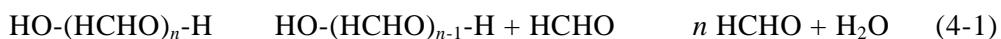
パラホルムアルデヒドを用いたパーミエーションチューブ によるホルムアルデヒド標準ガスの発生安定性

4.1 はじめに

ホルムアルデヒド標準ガスの発生には、ホルムアルデヒドの重合物であるパラホルムアルデヒドや、水溶液であるホルマリンが用いられ、拡散管法、重力滴下法等の種々の発生法を適用した研究がなされている。この中で、パラホルムアルデヒドを使用した既往の研究では拡散管法を適用した研究が多く、室内濃度指針の 1/10 倍濃度付近の極低濃度ガスの調製を実現しているものがあり、また、長期的な例では 3 ヶ月の安定発生を実現している(第 2 章 2.4.1 参照)。

健康影響を評価するための曝露試験や、材料評価のための耐久試験に必要とされるガス濃度として、室内濃度指針値を基準としてその数分の一から数倍程度の範囲が予測される。しかし、ホルムアルデヒドについて、このような幅広い濃度域のガスを長期間に渡り発生することは実現されていない。本研究では、室内濃度指針値(0.08 ppm)の 1/10-10 倍に渡る濃度ガスを 3 ヶ月以上、安定的に調製する方法の確立を目指した。近年は、メタノールを含まないパラホルムアルデヒドの入手が可能になった。このため、このパラホルムアルデヒドからホルムアルデヒドガスを発生した場合、メタノールガスが発生しない利点がある。そこで、パラホルムアルデヒドを使用した発生法にパーミエーションチューブ法を応用することにより目標とした濃度ガスの発生を試みた。

現在、入手可能なパラホルムアルデヒドの市販品は、純度 92 % 以上の品であり、残りの 8 % 以下に相当する含有物の大部分は製造過程で残る水となっている^{4.1), 4.2)}。この水には 2 種類のタイプがある。一つはパラホルムアルデヒド分子の外部に吸着している水(吸着水)で、製造工程で原材料として用いるホルマリン由来の残存物であり、加温の際に蒸発する。もう一つはパラホルムアルデヒド分子の両側鎖に結合している水(結合水)で、パラホルムアルデヒドの解重合の際に以下の通り発生する。



解重合に伴う結合水の発生量はパラホルムアルデヒドの重合度に依存し、重合度は一般的に 8 - 100 と考えられている^{4.3)}。従って、ホルムアルデヒドガスを得るためにパラホルムアルデヒドを使用した場合、加温と解重合に伴いこれらの吸着水、及び結合水が発生することになる。しかし、これらの水の発生がホルムアルデヒドの発生濃度の安定性にどの様に影響を及ぼすか明確になっていない。また、拡散管法やパーミエーションチューブ法では一般的に発生濃度をチューブの質量減少量から求めるが、パラホルムアルデヒドからこれらの水が発生するため、質量減少量から精確にホルムアルデヒドの発生濃度を求められるか懸念がある。特に、低濃度ガスの発生では目的物質の発生が微量であるため、水が長期に渡り残存し、ホルムアルデヒド発生ガスの安定性に影響を及ぼす恐れがある。

本研究では、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発生させたホルムアルデヒドガスについて、発生速度の長期的な安定性について検証し、更に、チューブの質量減少量から発生速度を求める場合の妥当性について検証した。

4.2 実験

4.2.1 材料

パーミエーションチューブの作製に際し、封入物質としてパラホルムアルデヒド、パーミエーションチューブ本体に軟質(低密度)ポリエチレンチューブを用いた。パラホルムアルデヒドはキシダ化学社製の純度 95.9 %品を用い、ポリエチレンチューブは外径 8 mm、内径 6 mm、長さ 5 cm の品を用いた。ホルムアルデヒドの捕集に、Milli-Q System 処理水、及び 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)含浸シリカゲル (GL-Pak mini AERO DNPH、GL サイエンス社製、以下 DNPH カートリッジ)を使用した。AHMT 法 (第 3 章 3.2.3 参照)によるホルムアルデヒドの定量分析に、AHMT (>95 %、特殊用、東京化成工業社製)、過よう素酸ナトリウム(99.5 %、試薬特級、和光純薬工業社製)、水酸化ナトリウム溶液(5 mol/L、容量分析用、和光純薬工業社製)を用い、標準液にはホルムアルデヒド標準液(1 mg/mL メタノール溶液、水質試験用、和光純薬工業社製)を用いた。DNPH-高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による分析に、標準液として 2 種アルデヒド-DNPH 標準液(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド各 0.1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 、和光純薬工業社製)を、移動相にアセトニトリル(>99.8 %、HPLC 用、和光純薬工業社製)及び超純水を使用した。試薬の希釈及び溶解に用いた超純水はイオン交換水を Milli-Q System 処理して使用した。空気はコンプレッサー(SLP-37EBD、アネスト岩田社製)から供給した。

4.2.2 パーミエーションチューブの作製及び空気中のホルムアルデヒド混合ガスの発生

パラホルムアルデヒド 約 1 g を計量し、これをポリエチレンチューブに注入しテフロンロッド及びステンレスリングで栓をしてパーミエーションチューブを計 3 本(No. 1~No. 3)作製した。図 4.1 にパーミエーションチューブの外観を示す。

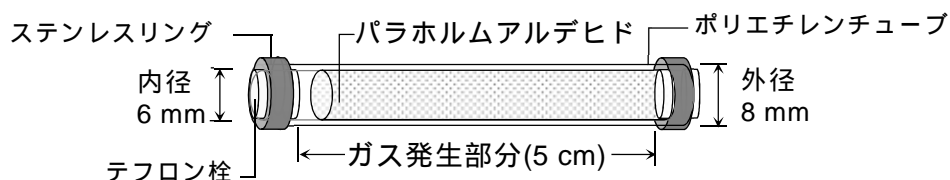


図 4.1 パラホルムアルデヒドを封入したパーミエーションチューブの外観

4.2.3 ホルムアルデヒド発生速度の測定

作製したパーミエーションチューブを 50 に保持して発生させたガス中のホルムアルデヒドの発生速度を、AHMT 法(第 3 章 3.2.3 参照)により決定した。ガス発生装置の最下流に 5.0 - 15 mL の Milli-Q system 処理した水を吸収液として注入したガス捕集器を接続し、ガスの吐出を利用して流量 200 mL/min で 30 分間通気し、ガスを捕集した(図 4.4 a)。その後、吸収液を AHMT 法に従って AHMT 溶液、及び過よう素酸ナトリウム溶液を添加して発色させ、分光光度計(UV-1200、島津製作所社製)により波長 550 nm で吸光度を測定し、ホルムアルデヒド濃度を求めた。

また、10、20、35 に保持して発生させたガス中のホルムアルデヒド発生速度について、発生量が減少し AHMT 法では定量下限を下回る可能性があったため DNPH-HPLC 法により測定した。ガス発生装置の最下流に DNPH カートリッジを接続し、ガスの吐出を利用して流量 200 mL/min で 30 - 60 分間通気しガスを捕集した(図 4.4 b)。その後、カートリッジ中の捕集資料を 3 mL の移動相用アセトニトリルで溶出した。溶出液を、C16 逆相カラム(固定相にヘキサデカンアミドプロピルシランが修飾されている)(Discovery RP-Amide C16, 内径 4.6 mm, 長さ 25 cm, SUPELCO 社製)を取付けた HPLC(LC-2010A_{HT}, 島津製作所社製)により、アセトニトリル-水(50/50)を移動相として、流量 1.0 mL/min、紫外吸収波長 360 nm、カラム温度 40 で分析した。

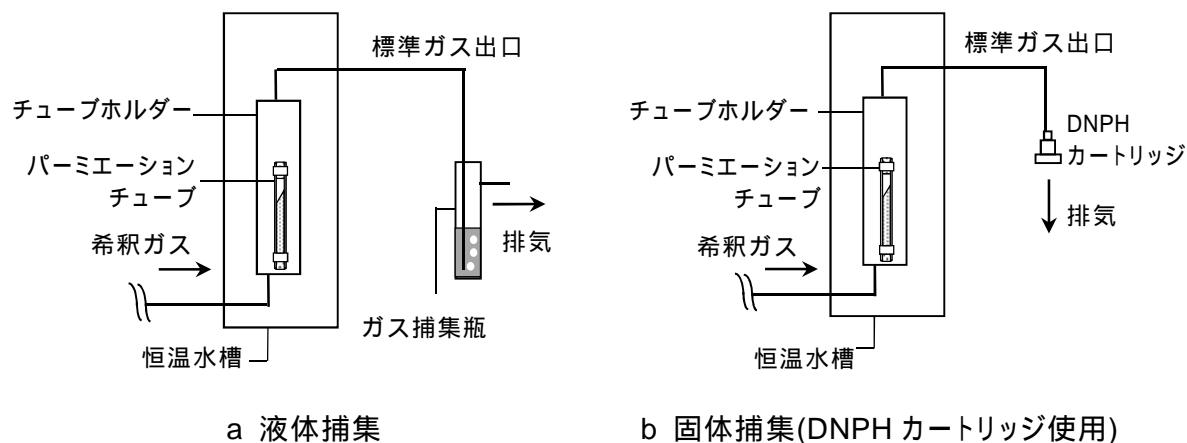
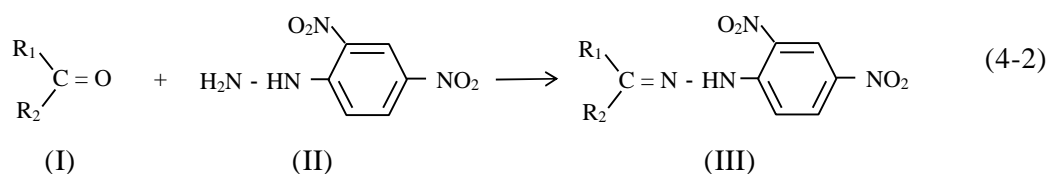


図 4.4 ホルムアルデヒドガスの捕集

DNPH-HPLC 法の原理は次の通りである。アルデヒド・ケトン類(式(4-2 I))と 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)(式(4-2 II))が反応して DNPH 誘導体(ヒドラゾン誘導体)(式(4-2 III))を生成する。ヒドラゾン誘導体の最大吸収波長は 360 nm であるので、UV 検出器を装備した HPLC によりアルデヒド・ケトン類を定量することができる。



4.2.4 パーミエーションチューブの質量の測定

50 に保持したパーミエーションチューブの質量を、数ヶ月毎にチューブをホルダーから一時的に取り出し、室温に 10 分間置いた後に最小読取り 0.01 mg の電子天秤を用いて測定した。

4.2.5 流量調整したホルムアルデヒド発生ガス濃度の DNPH-HPLC 法による測定

パーミエーションチューブから発生したホルムアルデヒドについて、キャリアーガス流量を変更して異なる濃度ガスを調製し、DNPH-HPLC 法によりホルムアルデヒドガス濃度を測定した(AHMT 法では定量下限を下回る可能性があったため)。50 に保持したパーミエーションチューブの希釈ガス流量をおよそ 500、1000、3000 及び 6000 mL/min に設定し、発生装置の出口にガラス製チャンバー(内径 45 mm、長さ 25cm)を取り付けて開放系空間を作り、それぞれの流量のガスを通気した。取付けたチャンバー内に排気経路とは別に DNPH カートリッジと電動吸引ポンプ(GSP-300FT-2、ガステック社製)に接続した通気経路を作り、電動吸引ポンプを作動させて吸引速度 200 mL/min で 30 - 60 分間吸引しガスをカートリッジに捕集した(図 4.5)。その後、カートリッジ中の捕集試料を 3 mL の移動相用アセトニトリルで溶出した。溶出液を 4.2.3 と同様に HPLC により分析した。

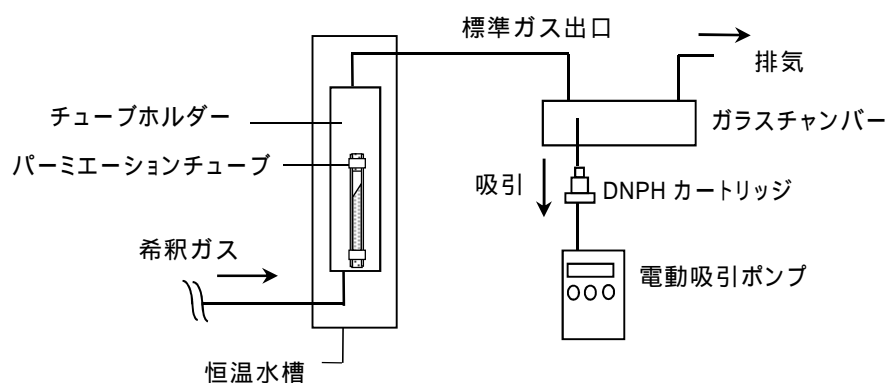


図 4.5 ホルムアルデヒド発生ガスのポンプサンプリング

4.3 結果・考察

4.3.1 ホルムアルデヒド発生速度の経時変化

パーミエーションチューブを 50 に保持し、コンプレッサーエアーを通気して発生したガスについて、数週間～数ヶ月の間隔で AHMT 法により発生ガス中のホルムアルデヒド濃度を求め、式(4-3)より発生速度を算出した。

$$Pr_f = (C - C_b) \times Q \times 10^{-3} \quad (4-3)$$

ここで、 Pr_f はホルムアルデヒド発生速度(ng/min)、 C はガス濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 C_b はバックグラウンド濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 Q は希釈ガス流量(mL/min)である。

50 投入時から約 10 ヶ月間のホルムアルデヒド発生速度の経時変化を図 4.6 に示す。

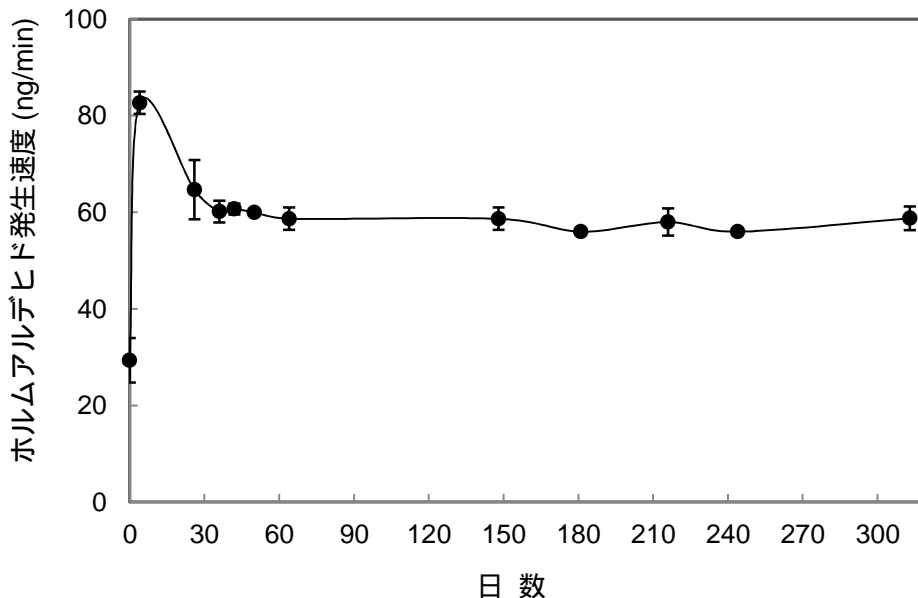


図 4.6 AHMT 法から求めた 50 のホルムアルデヒド発生速度の時系列変化
(各プロットはチューブ 3 本の平均値を意味する)

図 4.6 の各プロットは、作製したパーミエーションチューブ 3 本の発生速度の平均値を示し、誤差バーはその標準偏差を示している。ホルムアルデヒドの発生速度は急激に増大し、その後、数週間に渡り減少し、36 日後におよそ 60 ng/min に漸近した。また、36 日以降の各プロットの RSD は 3.94% 以下となり、チューブ間の差は小さい結果となった。36 日後以降の 5 点の時系列データ(36, 42, 50, 64, 148 日後)の RSD は 1.53 % を示し、時系列のバラツキが小さいことから、発生速度は一定値に収束したと言えた。尚、この時系列 5 点の期間のチューブ毎の平均値は 60.0 ng/min (チューブ No. 1)、59.5 ng/min (No.2)、59.0 ng/min (No.3)であった。これより、ホルムアルデヒドの発生量が一定になるまでに 1 ヶ月超の期間を要することが分かった。発生速度が始めに一時的に

増大した要因として、チューブの外部界面に滞留した分子が加温時に一度に放散したことが考えられ、ホルムアルデヒド分子がポリエチレンチューブの外部界面に瞬時に移動していることが推定された。

36日以降、約10ヶ月間のホルムアルデヒド発生速度の時系列のバラツキは、RSD 1.86%であった。従って、この期間、ホルムアルデヒドの発生速度は一定であるとみなすことができ、ホルムアルデヒドガスが安定的に発生していることが分かった。

4.3.2 パーミエーションチューブの質量減少速度とホルムアルデヒド発生速度の比較

ホルムアルデヒド発生速度の算出に当たり、チューブの質量減少量から求めた場合の妥当性を検証するため、発生期間中に、連続して任意の期間を設け、それぞれの期間でチューブの損失質量を算出し単位時間当たりの質量減少速度(Pr_w)を以下の式より算出した。

$$Pr_w = \frac{W_a - W_b}{M} \quad (4-4)$$

ここで、 Pr_w は質量減少速度(ng/min)、 W_a 、 W_b はそれぞれ任意の時期 a、b におけるチューブの質量(ng)、 M は a、b の間隔(min)である。

50 投入時からの質量減少速度の時系列変化を図 4.7 に示す。

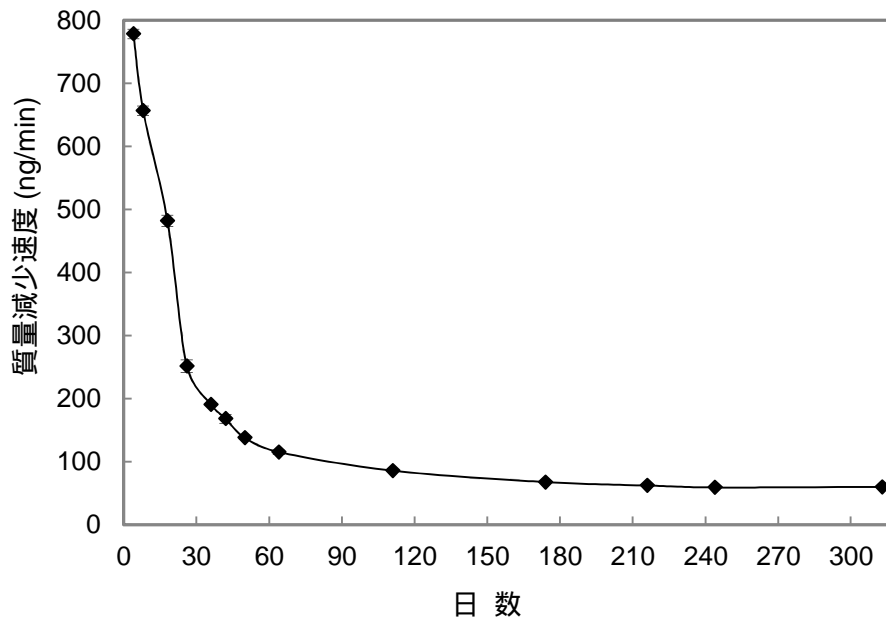


図 4.7 パーミエーションチューブの質量減少速度の時系列変化
(各プロットは、チューブ 3 本の平均値を意味する)

図 4.7 の各プロットは、図 4.6 と同様にパーミエーションチューブ 3 本の平均値を意味し、誤差バーはその標準偏差を示している。質量減少速度は前項で求めたホルムアルデヒド発生速度に比べ、およそ 10 倍の値を示し、その後、数ヶ月に渡り減少が続いた。各プロットの RSD は 4.17% 以下であり、チューブ間の差は小さかった。質量減少速度は 216 日後に 62.3 ng/min、244 日後に 59.3 ng/min、313 日後に 60.0 ng/min をそれぞれ示し、これら 3 データの時系列の平均値は 60.5 ng/cm (RSD=2.59 %) となり、時系列のパラッキが小さいことから、一定値に漸近しおよそ 7 ヶ月後に定常に達することが分かった。漸近した値に対し、前項で求めたホルムアルデヒド発生速度は RSD の範囲に入ったことから質量減少速度とホルムアルデヒド発生速度の差は無視できることが示された(図 4.8)。

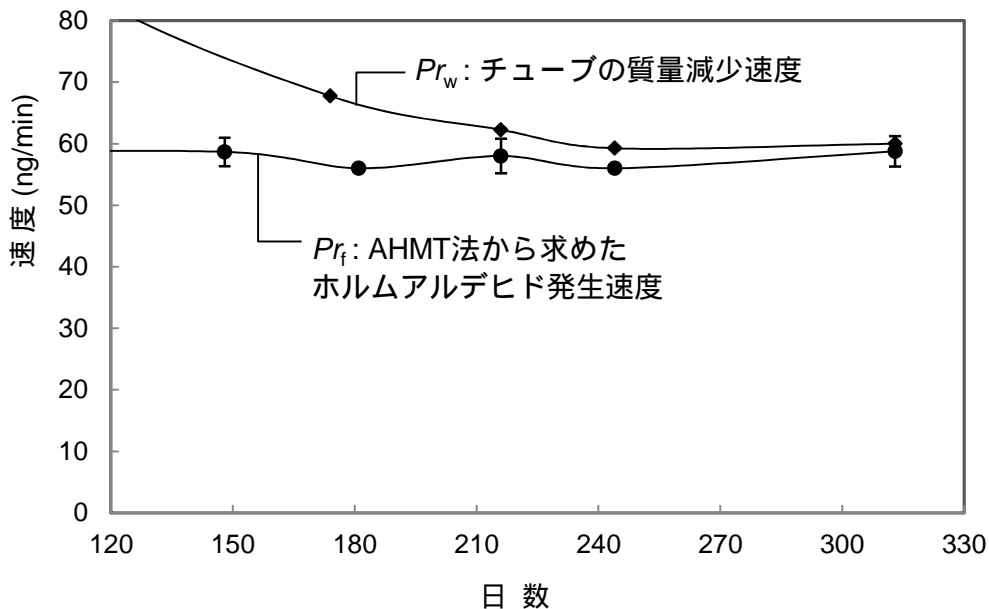


図 4.8 発生 120 日後以降のホルムアルデヒド発生速度と質量減少速度の時系列変化

50 のチューブ投入時から、質量減少速度とホルムアルデヒド発生速度の差が無視できた 216 日までの期間に減少した質量は、1 本当たりおよそ 0.0430 g となった。一方、この期間におけるホルムアルデヒドの発生量は、分析法から求めた発生速度から換算するとおよそ 0.0190 g となる。すなわち、その差(0.0240 g)が不純物の発生分に相当する。本実験では純度 95.9 % のパラホルムアルデヒドを約 1 g 封入したパーミエーションチューブを用いた。従って、水を主成分とした不純物の初期の質量はおよそ 0.041 g と見積もられる。7 ヶ月の連続発生により不純物の約 60 % が揮発した算段となり、質量減少速度がホルムアルデヒドの発生速度に対して過剰となった現象が、パラホルムアルデヒドの加熱により脱着した吸着水及び結合水の発生に起因していることが示唆された。

これより、ホルムアルデヒドの発生速度は不純物の発生とは独立して約 1 ヶ月超で定常に達し、その後は不純物の発生の影響を受けずに長期間一定値を保持することが明らかになった。

4.3.3 ホルムアルデヒド発生ガス濃度の信頼性

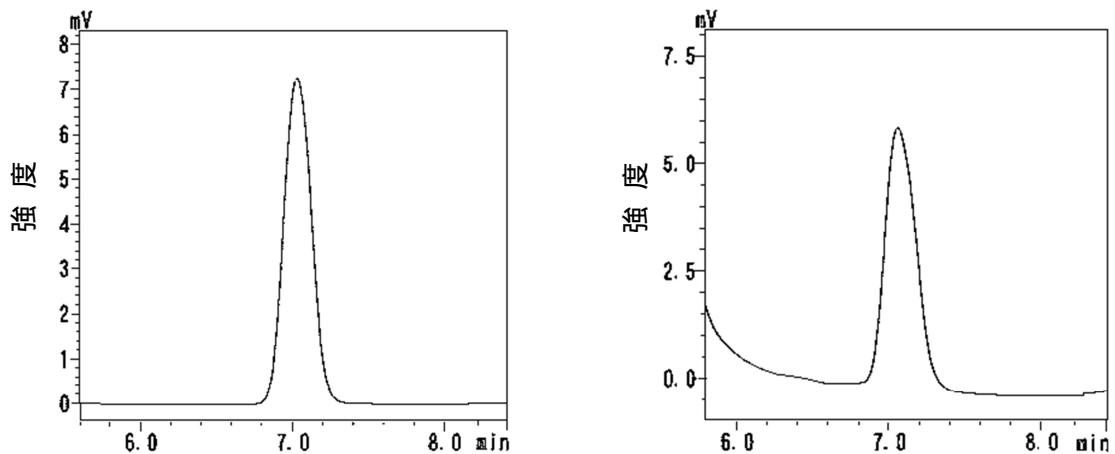
パーミエーションチューブ法によりガスを発生させた場合、キャリアーガスの流量を変えることにより任意の濃度ガスを調製することが可能である。その関係は、質量濃度を用いた場合、ガス定数は不要となり、以下の式で表される。

$$C = \frac{1000Pr}{F} \quad (4-5)$$

ここで、 C はガス濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 Pr は物質の発生速度(ng/min)、 F はキャリアーガス流量(mL/min)である(質量濃度と体積濃度の換算は、第 2 章 2.1 項 式(2-1)を参照)。

パーミエーションチューブから発生したホルムアルデヒドについて、キャリアーガス流量を変更して異なる濃度ガスを調製した場合のガス濃度の信頼性を確認するため、4 点のキャリアーガス流量を設定してそれぞれガラスチャンバー内に連続的にガスを調製し、DNPH-HPLC 法によりガス濃度を測定した。これを式(4-5)から求められる理論値と比較し、理論値の信頼性を検証した。

図 4.9 に、ホルムアルデヒド - DNPH 標準液と発生ガスのクロマトグラムの一例を示す。ホルムアルデヒド - DNPH 誘導体のピークを 7.0 分に確認した。



a ホルムアルデヒド - DNPH 標準液

b パーミエーションチューブからの発生ガス

図 4.9 ホルムアルデヒド - DNPH 誘導体物質のクロマトグラム

キャリアーガス流量をおよそ 500、1000、3000、6000 mL/min でそれぞれ調製したガスについて、理論値と分析した結果を表 4.1 に示す。

表 4.1 キャリアーガス流量を変えた時のホルムアルデヒドガス濃度

流量 (mL/min)	理論値* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	分析値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	差 (%)
6047	9.92 (0.0079 ppm)	10.1 (0.0081 ppm)	+1.8
3044	19.7 (0.016 ppm)	19.1 (0.015 ppm)	-3.0
993	60.4 (0.048 ppm)	58.6 (0.047 ppm)	-3.0
507	119.7 (0.096 ppm)	115.4 (0.092 ppm)	-3.6

* $Pr_f = 60.0 \text{ ng}/\text{min}$ (チューブ No. 1)を用いた。

流量 4 点の各ガス調製濃度について、式(4-5)から求めた理論値を基準とした場合、DNPH-HPLC 法から求めた値は-3.6 - +1.8 %の差であったことから理論値と分析値は一致していると見なせた。

一方、キャリアーガスが高流量になると、恒温槽内のホルダー、経路及びガラスチャンバー内が加圧状態となり調製濃度に影響を及ぼす恐れがある。ガラスチャンバーのガス採取口で実際に圧力計(PG-100-102RP、COPAL ELECTRONICS Corp.社製)を用いてチャンバー内の圧力を計測したところ、流量 6000 mL/min の場合に大気圧+3 hPa、10000 mL/min の時に+10 hPa の値となり、ガス発生経路が大気圧に対し+0.3 %、及び+1.0%加圧になっていることを確認した。しかし、この場合にガス濃度の分析値と理論値の差が小さかったことから、ガス濃度の調製に対して僅かな加圧による影響は無視できることが分かった。

また、ガスの発生速度に対して、パーミエーションチューブ法ではその原理より圧力は影響を及ぼさないとされている。実際にキャリアーガス流量を 6000 mL/min に設定して約 1 ヶ月間ホルムアルデヒドガスを発生し、数週間毎にホルムアルデヒド発生速度を分析値し流量 200 mL/min で連続発生した場合との差異を検証した。この結果を図 4.10 に示す。

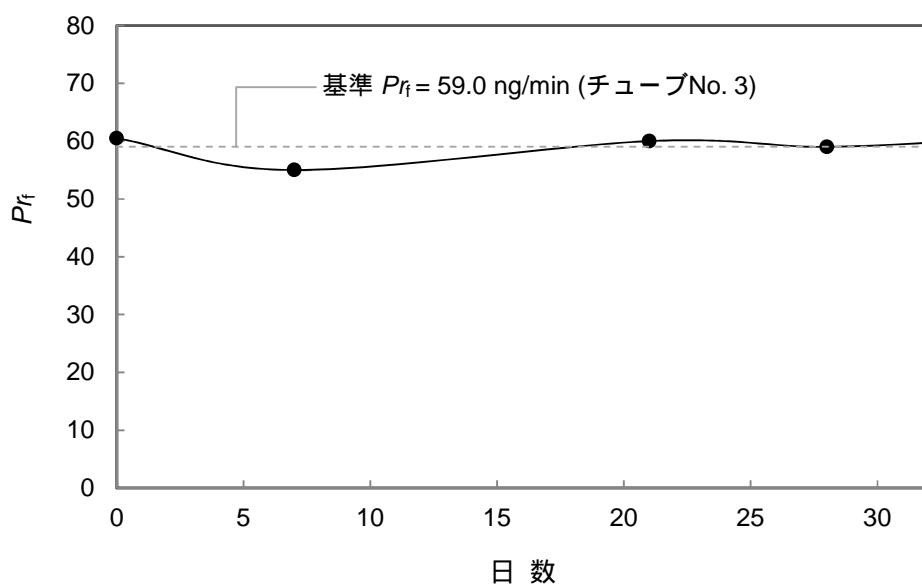


図 4.10 キャリアーガス流量 6000 mL/min の場合のホルムアルデヒド発生速度

1 ヶ月に渡るホルムアルデヒド発生速度は、基準値 59.0 ng/min に対して -6.8--+2.5 % の値であった。これより、連続発生時に流量が異なり経路の圧力が異なる場合であっても、圧力は発生速度に影響を及ぼさないことが確認された。

これより、キャリアーガスの流量を変えてガス濃度を調製した場合、理論値を調製濃度とみなすことが可能であり、本実験では調製濃度 9.92 - 119.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0079 - 0.096 ppm) の範囲で理論値が精確であることが実証された。キャリアーガス流量を 200 - 6000 mL/min に設定した場合、調製されるガス濃度は 0.0079 - 0.24 ppm となり、室内濃度指針値 (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.08 ppm) の 1/10 以上の濃度のガスを安定的に調製できることが実証された。

尚、本実験のガス発生装置では、パーミエーションチューブを複数本、格納できるホルダーを使用している。従ってチューブを複数本、ホルダーに格納して発生させることにより発生量が倍増し、119.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の濃度のガスを発生させることが可能である。

4.3.4 ホルムアルデヒド発生速度の温度依存性

ホルムアルデヒド発生速度の温度による影響を検証するため、50 に加え 35、20、及び 10 にホルダー温度を設定した場合のホルムアルデヒド発生速度を DNPH-HPLC 法により測定した。得られた発生速度、及びキャリアーガス流量を 500 - 6000 mL/min の範囲に設定した場合のガス調製濃度範囲を表 4.2 に、温度と発生速度の関係を図 4.11 に示す。

表 4.2 ホルムアルデヒド発生速度の温度依存性と調製濃度

温度 ()	分析値 (ng/min)	調製濃度 理論値* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
10	0.245	0.0408 - 1.23
20	1.315	0.219 - 6.58
35	8.60	1.435 - 43.0
50	56.5	9.40 - 283

* キャリアーガス流量を 200 - 6000 mL/min とした場合

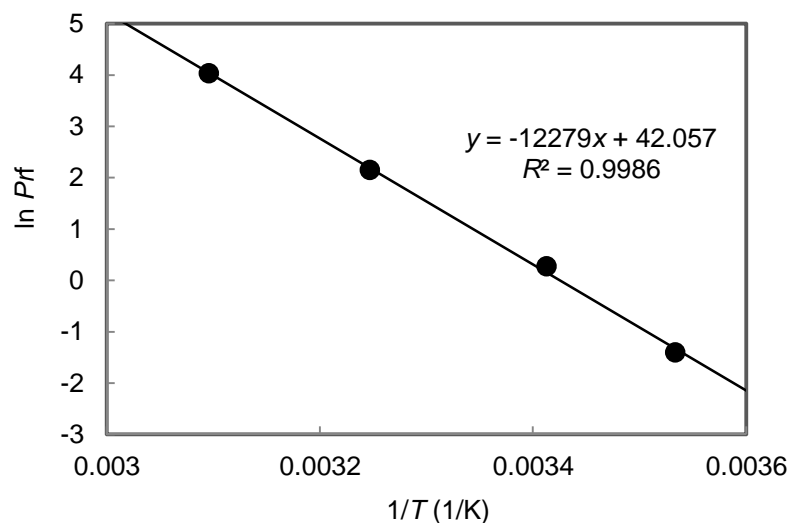


図4.11 ホルムアルデヒド発生速度の温度依存性

温度と発生速度の関係は、図 4.11 に示したアレニウスの挙動をとり、その関係式は $y = -12279x + 42.057$ となった。アレニウスの関係式において、勾配(傾き)と気体定数、活性化エネルギーは、以下の関係にある。

$$\text{勾配} = -\frac{E_a}{R} \quad (4-6)$$

ここで、 R は気体定数(8.3145 J/(K·mol))、 E_a は活性化エネルギー(J/mol)である。アレニウスの関係式より得られた勾配を式(4-6)に代入することにより、活性化エネルギー値として 102 kJ/mol を算出した。1 当たりの発生速度の温度変化は+11.1 - +16.5 %となり、低温になるに従い変化率は大きくなった。パーミエーションチューブによるガス発生における活性化エネルギーは、過去の文献では 55.3 kJ/mol が報告されており^{4.4)}、1 当たり 10 の変化率であると言われている^{4.5)}。これに対し、本実験の結果は、大幅に大きい値を示した。一方、パラホルムアルデヒドを用いた拡散管法による発生では、84 kJ/mol^{4.6)}、103 kJ/mol^{4.7)}の活性化エネルギー値がそれぞれ報告されており、樹

脂への透過を経ない拡散管法の場合においてもパラホルムアルデヒドの場合、高い値となることが分かっている。パラホルムアルデヒドからホルムアルデヒドがガス化する解重合は、通常の液体の蒸発とは異なるため、これに伴う分解エネルギーの大きさは蒸発エンタルピーとは異なることが推測される。その結果として、蒸発過程を経る通常のパーミエーションチューブに比べて温度依存性が高くなったことが推測される。

4.3.5 繰返し使用時のホルムアルデヒド発生速度の安定性

4.3.1 より、パラホルムアルデヒドを封入したパーミエーションチューブでは、ホルムアルデヒドの発生速度が定常に達するまで約 40 日の長期間を要した。一方、一度、発生速度が定常に達したパーミエーションチューブを繰返し使用することを考慮し、恒温槽から取出して発生を抑えるために低温に保管し、再度、50 に投入して発生を試みた場合に定常に達する時間について検証した。一度、発生速度が定常に達したチューブを冷凍庫(-5)、及び室温(20)に 24 時間以上保管し、その後再び 50 に投入した。そして、数時間毎にホルムアルデヒド発生速度を AHMT 法により分析した。この時の発生速度の経時変化を図 4.12 に示す。

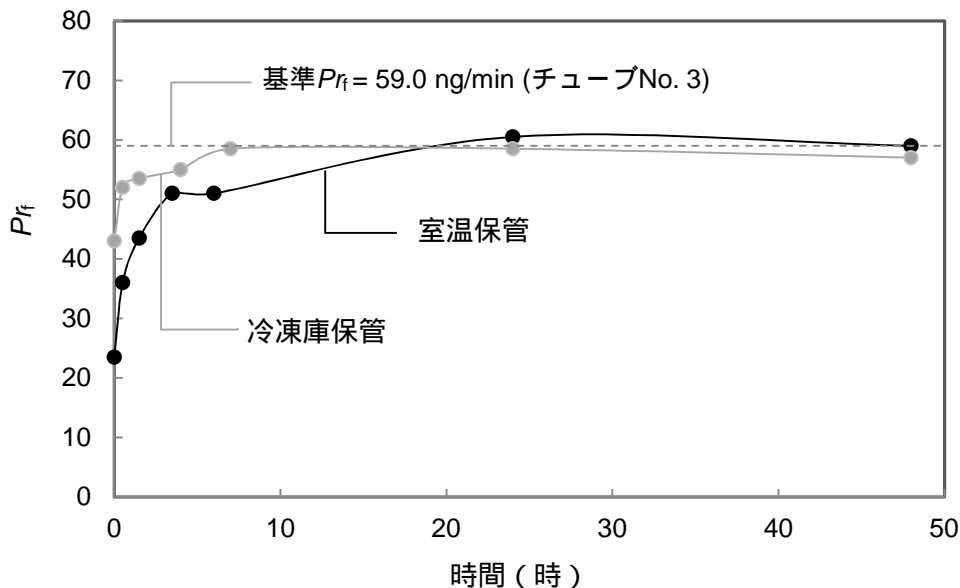


図 4.12 50 に再投入した場合のホルムアルデヒド発生速度の時系列変化

図 4.12 より、-5 、及び 20 に保管した場合共に、ホルムアルデヒドの発生速度は 50 に再投入後 24 時間後に基準値の-0.85 - +2.5 %の値を示し、その後は基準値付近の値を維持したことから定常に達すると判断できた。この場合、定常までに要した時間は、パラホルムアルデヒド封入時の発生とは異なり短縮された。これは、パラホルムアルデヒドの封入時と異なり、パーミエーションチューブの樹脂内に既にホルムアル

デヒドが溶解して飽和状態となっているために、短時間で定常に達したものと考えられる。従って、一度、ホルムアルデヒドの発生速度が定常に達した後に再発生する際は、1日の安定化時間をとることにより標準ガスが得られることが分かった。

4.4 まとめ

パラホルムアルデヒドを封入したパーミエーションチューブによるホルムアルデヒド標準ガスの発生において、ホルムアルデヒドガスの安定的な発生を検証すると共に、パラホルムアルデヒドに不純物として含まれる水がホルムアルデヒドの発生にどのように影響を及ぼすかについて検証した。また、キャリアーガス流量を変化させた場合の調製ガス濃度について理論式の妥当性を検証した。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 作製したパーミエーションチューブにより、10ヶ月以上に渡りホルムアルデヒド標準ガスの連続調製が可能である。
- 2) キャリアーガスの流量を変えることにより、室内濃度指針値(0.08 ppm)に対し、0.0079 - 0.24 ppm のガスの発生が可能である。
- 3) パーミエーションチューブの質量減少速度は、ホルムアルデヒドの発生速度に対して大きく、減少してホルムアルデヒドの発生速度に漸近したことから、不純物である水の発生が示唆された。チューブの質量減少速度がホルムアルデヒドの発生速度より過大となっている期間は、質量減少速度からホルムアルデヒドの発生速度を求めることはできない。
- 4) 水が主成分と考えられる不純物の発生は、ホルムアルデヒドの発生速度の安定性に影響を及ぼさない。
- 5) キャリアーガス流量と発生速度から求める理論濃度をガス濃度として用いることが可能である。

本研究で作製した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、室内濃度指針値の 1/10 から指針値付近のホルムアルデヒドの標準ガスを 3ヶ月以上、安定的に調製することが可能となる。

尚、本研究を基に作製されたホルムアルデヒドのパーミエーションチューブが、ガステック社より製品番号 P-91-H-5 として製品化され、現在、実用に寄与している。以下に製品化されたパーミエーションチューブを示す。

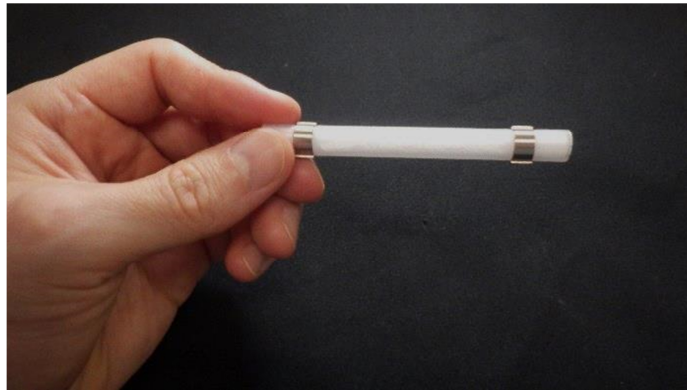


図 4.13 製品化されたホルムアルデヒドパーミエーションチューブ

第 4 章 参考文献

- 4.1) L. A. Taylor, M. S. Barbeito and G. G. Gremillion: Paraformaldehyde for surface sterilization and detoxification, *Journal of Applied Microbiology*, 17 (4), 614-618, 1969.
- 4.2) Celanese chemicals, A business of Celanese AG: Product description “Paraformaldehyde”.
- 4.3) J. F. Walker: *Formaldehyde*, Reinhold, New York, 2nd edition, 1953.
- 4.4) F. Mangani and P. Ninfali: Gas chromatographic determination of acetaldehyde and acetone in human blood by purge and trap, using permeation tubes for calibration, *Journal of Chromatography*, 437, 294-300, 1988.
- 4.5) J. Namiesnik: Generation of standard gaseous mixtures, *Journal of Chromatography A*, 300, 79-108, 1984.
- 4.6) 本間 信行, 久米一成, 堀池利行, 山下 昌平: 市販機器を利用したホルムアルデヒドガスの低濃度連続発生方法, 静岡県環境衛生科学研究所報告, 50, 73-78, 2007.
- 4.7) 前田 泰昭, 宗森 信: 低濃度ホルムアルデヒド標準ガスの連続発生方法, 大気汚染学会誌, 21(5), 440-445, 1986.

第 5 章

パーミエーションチューブ法によるアセトアルデヒド標準ガスの の安定的な発生条件に関する検討

5.1 はじめに

アセトアルデヒドは、大気汚染防止法、悪臭防止法により規制されるアルデヒド類の一つであり、高濃度では鼻腔に強い刺激を与える^{5.1)}ほか、がんを引き起こす可能性のある^{5.2)}物質である。室内では建材^{5.3, 5.4)}からの放散のほか、喫煙^{5.5)}、飲酒^{5.6)}によって発生し、室外に比べて高濃度で検出された報告がある^{5.7, 5.8)}。アセトアルデヒドは沸点 20.8 の液体の物質であり、揮発性が極めて高く空気中で酸化され易いため取り扱いが難しい。このため、拡散管法では長期間の安定発生ができない。既往の研究での発生最長期間は、拡散管法による場合 0.054 ppm ガスを 7 日間、パーミエーションチューブ法による場合 0.68 ppm のガスを 50 日間となっている(第 2 章 2.4.2 参照)。健康影響のための長期的な曝露試験や、材料評価のための長期的な耐久試験を考慮すると、アセトアルデヒドについて室内濃度指針値(0.03 ppm)付近のガスの長期間の連続調製が必要であると見込まれるが、実現されていない。本研究では、室内濃度指針値の 1/10-10 倍に渡る幅広い濃度ガスを 3 ヶ月以上、安定的に調製することを目指した。

パーミエーションチューブ法は、拡散管法や他の発生法に比べて封入物質が外部の空気と直接、接触しないため酸化物が生成しにくい利点があり、特に、空気酸化を受けやすいアセトアルデヒドの標準ガスの調製に適している。しかし、市販品のアセトアルデヒドのパーミエーションチューブでは、アセトアルデヒドの封入量が 1 mL と他の種類のパーミエーションチューブに比して少量であるため、使用期間中に変化する封入物質残量の変化率が相対的に大きく、事実、発生速度が 1 ヶ月以内に 10% 以上減少し、アセトアルデヒドガスを長期間、精確に調製することに対して課題が残っている。本研究では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、既存の市販品に比べアセトアルデヒドの封入量を 2.5 倍以上、増大したパーミエーションチューブを試作した。そして、異なる保持温度と希釈ガス種の条件下で発生させたアセトアルデヒドの発生速度を機器分析法により継続的に測定し、長期間に及ぶ発生濃度の安定性を評価した。また、市販品の用法であるパーミエーションチューブの質量減少量から発生速度を求める方法により得られた質量減少速度を、発生ガスを機器分析法により求めた発生速度と比較し、質量減少量から発生速度を求める場合の妥当性について検証した。さらに、アセトアルデヒドが空気酸化を受けやすい物質であることから、発生ガスに対する酸化生成物のコンタミネーションの有無を調査し、酸化物がアセトアルデヒドの発生に及ぼす影響について検証した。

5.2 実験

5.2.1 材料

パーミエーションチューブの作製に際し、封入物質としてアセトアルデヒド、封入容器としてポリエチレンチューブを用いた。アセトアルデヒドは高純度品(>99.0 %、Merck 社製)を用い、ポリエチレンチューブは外径 8 mm、内径 6 mm、長さ 10 cm の低密度品を用いた。アセトアルデヒドの捕集に DNPH (2,4-dinitrophenyl hydrazine)カートリッジ (GL-Pak mini AERO DNPH、GL サイエンス社製)を使用した。高速液体クロマトグラフ (HPLC)の移動相にアセトニトリル (>99.8 %、HPLC 用、和光純薬工業社製)及び超純水を、標準液に 2 種アルデヒド-DNPH 標準液(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド各 0.1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 、和光純薬工業社製)をそれぞれ使用した。イオンクロマトグラフの移動相に *p*-ヒドロキシ安息香酸(98.0 %、ナカライテスク社製)、Bis-Tris(Bis(2-hydroxyethyl) imino-tris (hydroxymethyl) methane) (99.0 %、試験研究用、同仁化学研究所社製)、及びほう酸(>99.5 %、試薬特級、和光純薬工業製)を、標準液の調製に酢酸 (>99.7 %、試薬特級、和光純薬工業社製)をそれぞれ使用した。試薬の希釈及び溶解に用いた超純水はイオン交換水を Milli-Q System 処理して使用した。窒素は液体窒素 (Air Liquide 社製)から、空気はコンプレッサー (SLP-37EBD、アネスト岩田社製)から供給した。

5.2.2 パーミエーションチューブの作製 及び窒素中または空気中のアセトアルデヒド混合ガスの発生

アセトアルデヒドをマイクロピペットで 2.65 mL (2.0 g)量り取り、空気中でポリエチレンチューブに注入してパーミエーションチューブを作製した。パーミエーションチューブの外観を図 5.1 に示す。

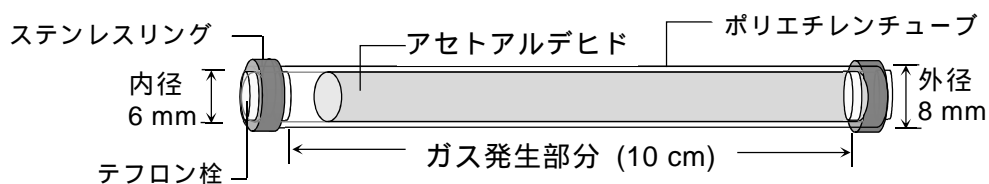


図 5.1 アセトアルデヒドパーミエーションチューブの外観

アセトアルデヒドガスの発生装置の概略を図 5.2 に示す。発生装置は、第 4 章で扱った装置(図 4.2)と同一のものである。すなわち、装置はパーミエーションチューブを格納するためのチューブホルダー(内表面はテフロンコーティング、内径 2.8 cm、長さ 15 cm、内容積 92.3 cm^3)、0.1 の精度で温度調整が可能なステンレス恒温水槽、面積式流量計と流量調整ニードル、及び圧力調整器と圧力計から構成されている。ホルダ

一内の温度は恒温水槽温度を冷媒制御して調整した。キャリアーガス(窒素または空気)をホルダーに導入し、流量が 200 mL/min となるよう調整した。10、20、30 に設定した恒温水槽内のホルダーにパーミエーションチューブを投入し、10、20 では3ヵ月間、30 では2ヵ月間にわたって保持した。

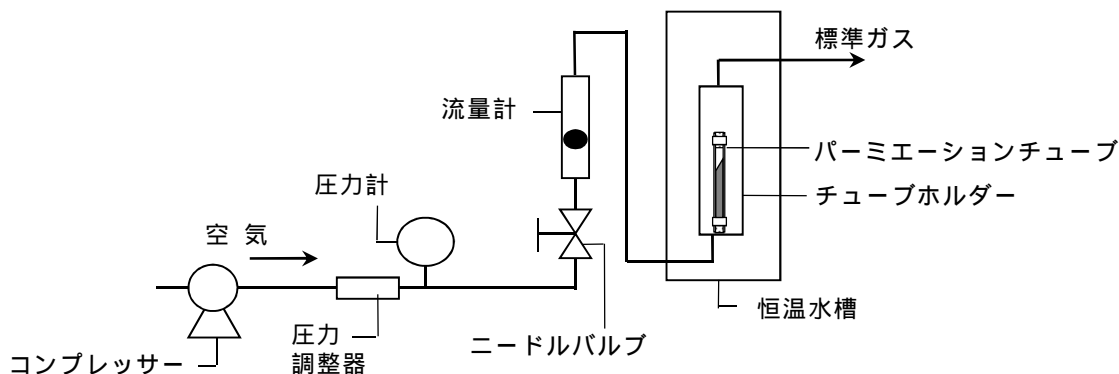


図 5.2 ガス発生装置 概略

5.2.3 パーミエーションチューブの質量の測定

温度とキャリアーガスの各条件下に置いたパーミエーションチューブの質量を、チューブをホルダーから取り出し、最少読取り 0.01 mg の電子天秤を用いて測定した。10 に保持したチューブの測定に際してはチューブに付着した結露水を拭取ってから測定した。パーミエーションチューブのコンディショニング終了時と連続発生試験終了時にそれぞれ質量測定を行った。ここでコンディショニングとは、各温度・各希釈ガス種条件においてチューブへのアセトアルデヒドの溶解、拡散、脱着を促し透過を一定にするため、1週間チューブを静置することを言う。

5.2.4 HPLC 法を用いたアセトアルデヒド発生速度の測定

5.2.2 で作製したパーミエーションチューブを用いて発生させたガス中のアセトアルデヒド濃度を、DNPH 誘導体化-HPLC 法により決定した。ガス発生装置の流路の最下流に DNPH カートリッジを取付け、ガスの吐出を利用してアセトアルデヒドを捕集した(図 5.3)。その後、カートリッジ中の捕集試料を 3 mL のアセトニトリルで溶出した。溶出液を C18 シリカゲルカラム (4.6×100 mm、KINETEX 2.6 μm、C18 100A、phenomenex 製)を取付けた HPLC (LC-2010A_{HT}、島津製作所社製)により、アセトニトリル-水(60/40)を移動相として流量 0.8 mL/min、紫外吸収波長 360 nm、カラム温度 40 °C、注入量 3 μL で分析した。尚、上述の装置にパーミエーションチューブを入れずに窒素及び圧縮空気を通した場合のアセトアルデヒドのバックグラウンド濃度を同様に測定した。

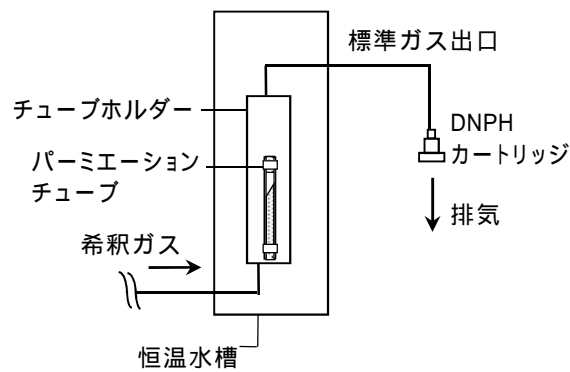


図 5.3 アセトアルデヒドガスの捕集

5.2.5 イオンクロマトグラフによる酢酸の測定

パーミエーションチューブから発生した混合ガス中の酢酸濃度、及びパーミエーションチューブ内の酢酸濃度を、送液ポンプ (LC-20AC、島津製作所社製)、電気伝導度検出器 (CDD-10A_{VP}、島津製作所社製)、カラムオープン (CTO-10A、島津製作所社製) から成るイオンクロマトグラフにより測定した。ガス発生装置の流路の最下流に、吸収液としてイオンクロマトグラフで用いる移動相液 5 mL を注入した液体捕集器具 (ガス捕集瓶) を取付けてガスの吐出を利用して酢酸を捕集し、分析試料とした (図 5.4)。また、ガス発生終了後のパーミエーションチューブから残留物をマイクロピペットで採取し、移動相液で希釈して分析試料とした。各試料を、逆相カラム (4.6 mm ID×150 mm、Shim-Pack IC-A3、島津製作所社製) を用いて 8 mM *p*-ヒドロキシ安息香酸、3.2 mM Bis-Tris、50 mM ほう酸の混合水溶液を移動相とし、流量 1.2 mL/min、カラム温度 40 °C、注入量 20 μL の条件で分析した。尚、上述の装置に窒素及び圧縮空気を通した場合の酢酸のバックグラウンド濃度を同様に測定した。

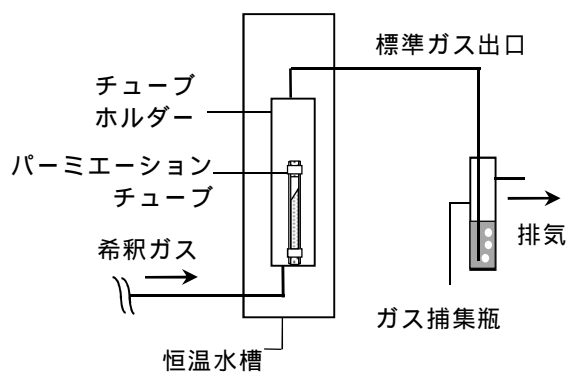


図 5.4 酢酸ガス分析のための発生ガスの液体捕集

5.3 結果・考察

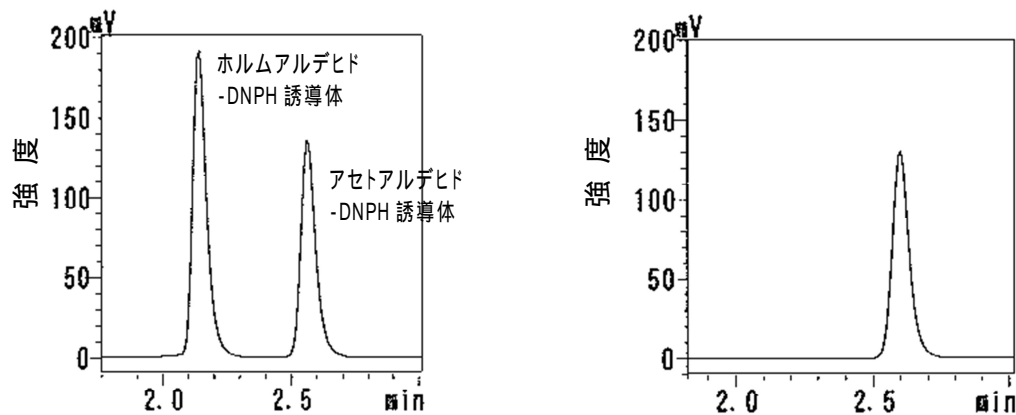
5.3.1 アセトアルデヒド発生速度の経時変化

各条件での発生ガスを対象に、1~3 週間の間隔で DNPH 誘導体化-HPLC 法により発生ガス中のアセトアルデヒド濃度を求め、式(5-1)より発生速度を算出した。

$$Pr = (C - C_b) \times Q \times 10^{-3} \quad (5-1)$$

ここで、 Pr は発生速度(ng/min)、 C はガス濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 C_b はバックグラウンド濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 Q は希釈ガス流量(mL/min)である。尚、バックグラウンド濃度は窒素中で $1.39 \times 10^{-10} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、空気中で $1.38 \times 10^{-10} \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

図 5.5 に、2 種アルデヒド - DNPH 標準液、及び発生ガスのクロマトグラムの一例を示す。アセトアルデヒド - DNPH 誘導体のピークを 2.6 分に確認した。



a 2 種アルデヒド - DNPH 標準液 b パーミエーションチューブからの発生ガス

図 5.5 アセトアルデヒド - DNPH 誘導体物質のクロマトグラム

コンディショニング終了直後のアセトアルデヒド発生速度は、10 窒素中 $2403 \pm 110 \text{ ng}/\text{min}$ 、空気中 $2469 \pm 113 \text{ ng}/\text{min}$ 、20 窒素中 $6812 \pm 310 \text{ ng}/\text{min}$ 、空気中 $6682 \pm 305 \text{ ng}/\text{min}$ 、30 窒素中 $18349 \pm 835 \text{ ng}/\text{min}$ 、空気中 $17659 \pm 805 \text{ ng}/\text{min}$ をそれぞれ示した(±に続く数値は包含係数 $k=2$ (信頼水準 95%)の時の拡張不確かさを表す)。発生速度に対する拡張不確かさの割合は 4.55 - 4.58% となった。これらの結果より、コンディショニング終了時、窒素と空気それぞれ希釈した時のアセトアルデヒド発生速度は、各温度において不確かさの範囲内で一致し、窒素と空気による差は見られなかった。これらの値を用いて温度と発生速度の関係を求めた結果、図 5.6 に示したアレニウスの挙動をとり、その関係式は以下の通り表現された。

$$Pr = 6.00 \times 10^{16} \times e^{-\frac{8715}{T}} \quad (5-2)$$

ここで、 T は絶対温度(K)である。

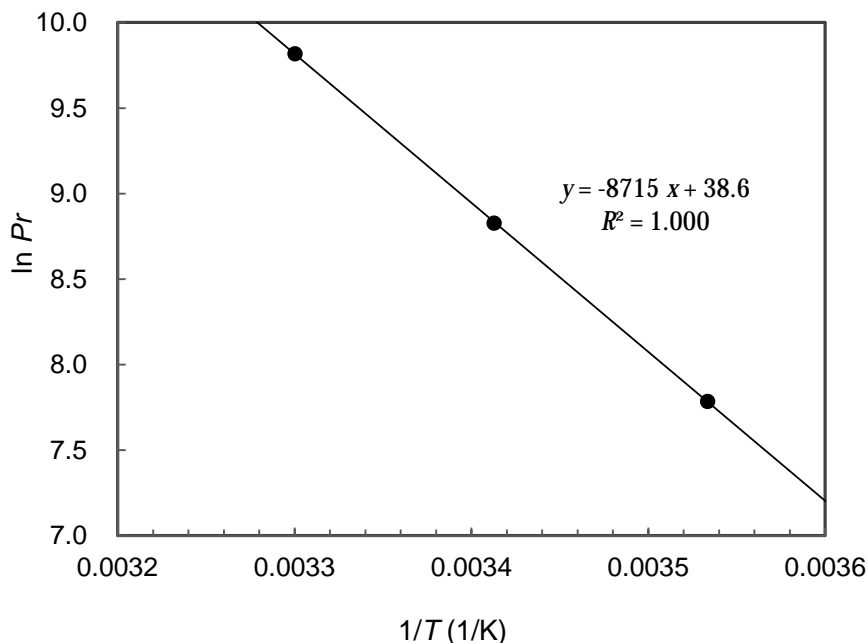


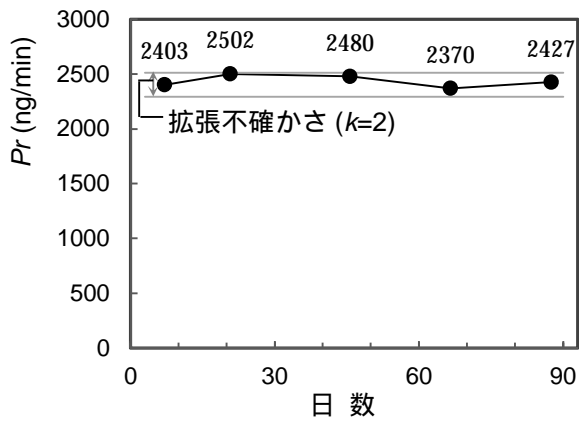
図5.6 アセトアルデヒド発生速度の温度依存性

アセトアルデヒド発生速度のアレニウスの関係式は $y = -8715x + 38.6$ となった。アレニウスの関係式において、勾配(傾き)と気体定数、活性化エネルギーは、以下の関係にある。

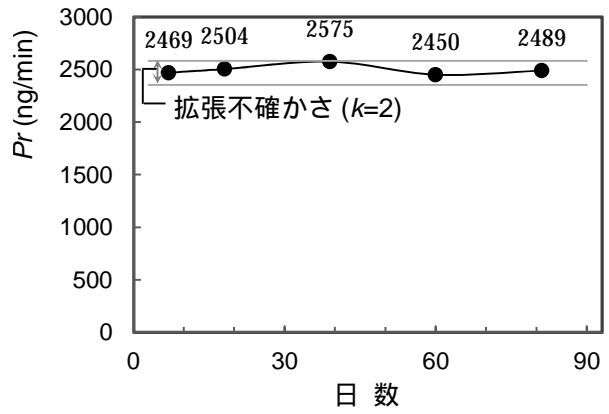
$$\text{勾配} = -\frac{E_a}{R} \quad (5-3)$$

ここで、 R は気体定数(8.3145 J/(K·mol))、 E_a は活性化エネルギー(J/mol)である。アレニウスの関係式より得られた勾配を式(5-3)に代入することにより、活性化エネルギー値として 72.5 kJ/mol が導かれた。そして、1 当たりの発生速度の変化は 10 では 11.5%、20 では 10.6%、30 では 9.9%であった。過去の文献よりパーミエーションチューブの温度依存性は 1 当たり 10%の変化率と言われており^{5.9), 5.10)}、本実験の値を支持した。本試験では±0.1 の温度制御であるため、温度により発生速度に 1 - 2%の誤差が見積もられる。

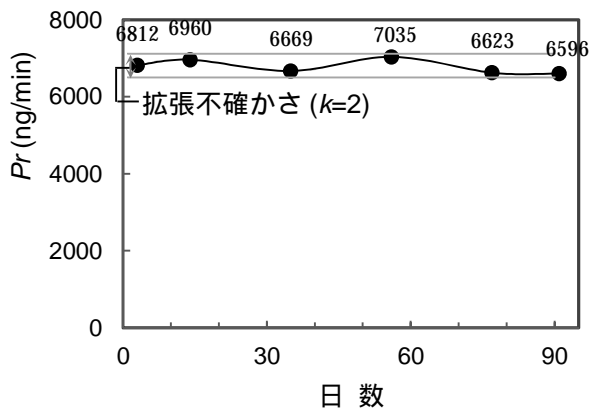
発生速度の経時変化について、図 5.7 に結果を示した。



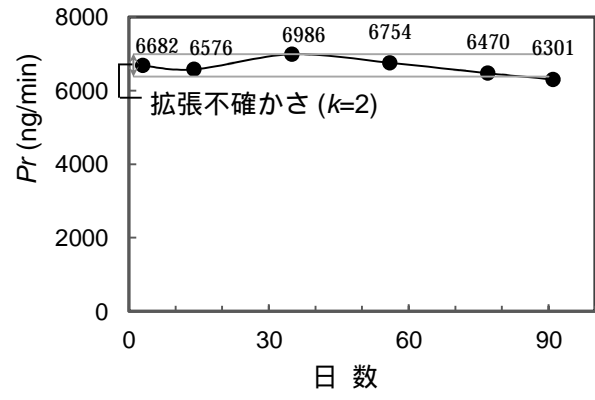
a 10 窒素中



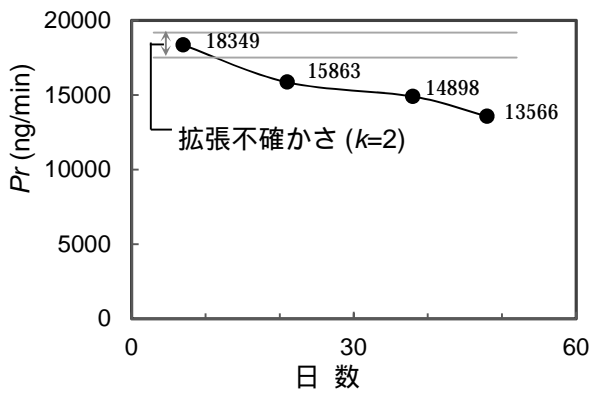
b 10 空气中



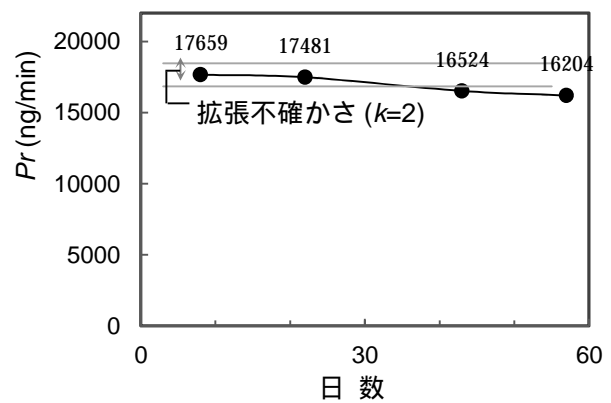
c 20 窒素中



d 20 空气中



e 30 窒素中



f 30 空气中

図 5.7 DNPH-HPLC 法から求めたアセトアルデヒド発生速度の時系列変化

10、20 では、コンディショニング終了時から発生速度が一定で推移し、窒素で希釈した場合と空気希釈した場合とで共通した。不確かさの範囲内で一定だった期間は、いずれの条件でも3ヶ月間に及び(図 5.7 a~d)、10 と 20 で使用すれば3倍程度の長期安定化が確認できた。なお、20 空気雰囲気では91日後に、不確かさの範囲内で一定といえる水準を下回ることがわかった(図 5.7 d)。一方30 では、コンディショニング終了直後から浸透速度が減少し、窒素中では21日後に、空気中では43日後にそれぞれ不確かさの範囲を下回った(図 5.7 e, f)。従って、今回作製したパーミエーションチューブでは20 以下での使用が可能であり、30 の使用は推奨されない。温度が及ぼす発生速度への影響を式(5-2)より推算すると、10 に対して20 では発生速度が2.8倍、30 では7.3倍となることがわかる。ここからアセトアルデヒドの消費量を見積もると、10 では90日間で15%、20 では90日間で43%、30 では50日間で57%となる。30 では1ヶ月経過時点でチューブ内の液量が半減することになり、アセトアルデヒドの急激な消費により気液比が変化し早期に発生速度が減少したと考えられる。

尚、ガス濃度(体積濃度)と発生速度、及びキャリアーガス流量は以下の関係にある。

$$C = \frac{KPr}{F} \quad (5-4)$$

ここで、 C はアセトアルデヒドガス濃度(ppm)、 Pr はアセトアルデヒド発生速度(ng/min)、 F はキャリアーガス流量(mL/min)、 K はアセトアルデヒドのガス定数(単位質量当たりの25、1013.25 hPaにおけるガス体積、0.556(単位:μL/μg))である。

第4章においてキャリアーガス流量6000 mL/minまでの理論濃度の信頼性を実証した(第4章 4.3.3 参照)。本実験において、10 窒素中での発生時、キャリアーガス流量を200 - 6000 mL/minとした場合、調製されるガス濃度は0.22 - 6.7 ppmとなり、アセトアルデヒドの室内濃度指針値(0.03 ppm)の7倍以上の濃度のガスを調製することが可能であることが分かった。

5.3.2 パーミエーションチューブの質量減少速度とアセトアルデヒド発生速度の比較

市販品の用法に倣って測定した質量減少速度(理論値)と発生ガスを直接、機器分析して求めた発生速度(実測値)を比較し、質量測定による発生速度算出法の妥当性を確認した。尚、使用が推奨されない30 発生は本検証から除外した。コンディショニング終了時と連続発生試験終了時に行った質量測定により、以下の式により質量減少速度を求めた。

$$Pr_w = \frac{W_a - W_b}{M} \quad (5-5)$$

ここで、 Pr_w は質量減少速度 (ng/min)、 W_a 、 W_b はコンディショニング終了時(a)、及び連続発生試験終了時(b)の各時点でのチューブの質量 (ng)、 M は a, b の間隔 (min) である。

これより得られた質量減少速度の結果を表 5.1 に示す。質量減少速度はコンディショニング終了時と試験終了時の期間の平均減少速度を表している。DNPH-HPLC 法から求めたアセトアルデヒド発生速度との比較より、不確かさの範囲内で実測値と理論値が一致した。よって、3 ヶ月の期間内であれば質量測定によりアセトアルデヒドの発生速度を求めることが可能と分かった。

表 5.1 アセトアルデヒド発生試験中のパーミエーションチューブの質量減少速度

温度 ()	キャリアーガス	質量損失 (g)	間 隔 (min)	質量減少速度* (ng/min)
10	窒 素	0.26874	115821	2320±2.98
	空 気	0.26301	106637	2466±3.31
20	窒 素	0.84923	126397	6719±0.87
	空 気	0.81165	126397	6421±0.91

*±に続く数値は包含係数 $k=2$ (信頼水準 95 %)の時の拡張不確かさを表す。

5.3.3 酢酸濃度の分析

アセトアルデヒドは式(5-6)により常温で容易に酸化され、酢酸が生成される可能性がある。この場合、アセトアルデヒドガスの発生に対してはコンタミネーションとなるため、各温度で発生させたガス中の酢酸をイオンクロマトグラフ法により定量した。



図 5.8 に、酢酸標準液、及び発生ガスのクロマトグラムの一例を示す。酢酸のピークを 2.35 分に確認した。

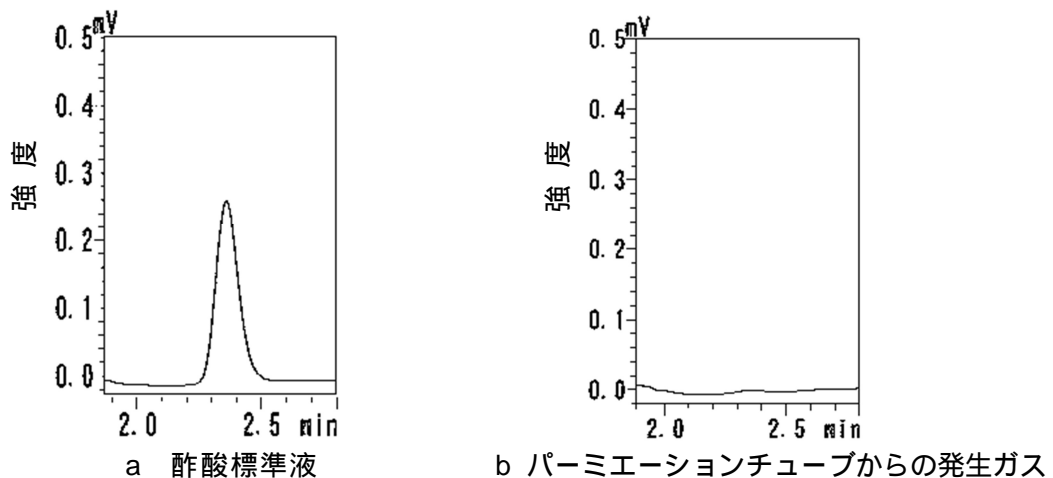


図 5.8 酢酸のクロマトグラム

10、20 については発生開始から2ヶ月以上経過後、30 では1ヶ月以上経過後の各時期に、発生ガスを捕集して測定した酢酸濃度を表 5.2 に示す。尚、窒素及び空気雰囲気中の酢酸のバックグラウンドは共に検出下限値 14.0 ng/min 未満であった。

表 5.2 アセトアルデヒド発生試験中数ヶ月後にパーミエーションチューブから発生した酢酸蒸気の定量

キャリアーガス 温度	窒素	空気
10	検出されず (98 日後)	検出されず (98 日後)
20	検出されず (74 日後)	検出されず (74 日後)
30	検出されず (48 日後)	34.3 ng/min(定量下限未満)(35 日後)

検出下限=14.0 ng/min (3 σ), 定量下限=45.7 ng/min (10 σ).

10 及び 20 での発生の場合、いずれの温度においても発生ガス中に酢酸は検出されなかったため、酢酸のコンタミネーションがないことが分かった。一方 30 の場合、窒素希釈による発生ガスからは酢酸が未検出だったが、空気で希釈した場合は 34.3 ng/min (検出下限以上、定量下限未満)の酢酸が検出された。

次に、封入したアセトアルデヒドに酸化物である酢酸が生成しているか調査するため、アセトアルデヒドの連続発生試験終了後にパーミエーションチューブを開封し、封入液をイオンクロマトグラフで分析した。この結果を表 5.3 に示す。

表 5.3 アセトアルデヒド発生試験終了後のパーミエーションチューブ内の酢酸濃度

キャリアーガス 温度	窒素	空気
10	22.1 $\mu\text{g/mL}$ (0.00284 w%)(98 日後)	61.8 $\mu\text{g/mL}$ (0.00792 w%)(98 日後)
20	28.1 $\mu\text{g/mL}$ (0.00360 w%)(74 日後)	138.1 $\mu\text{g/mL}$ (0.0177 w%)(74 日後)
30	25.5 $\mu\text{g/mL}$ (0.00327 w%)(48 日後)	226.8 $\mu\text{g/mL}$ (0.0291 w%)(57 日後)

窒素雰囲気下で発生させたチューブ内の残留物には 22.1 - 28.1 $\mu\text{g/mL}$ の酢酸が含まれており、これはアセトアルデヒドの 2.8×10^{-3} - 3.6×10^{-3} % に相当した。ただし酢酸生成量と保持温度との間に関連性は見られなかった。パーミエーションチューブの製法上、アセトアルデヒド封入時にチューブ内に上部空間(ヘッドスペース)ができるが、ここに空気中の酸素が混入する(図 5.9)。ヘッドスペースの体積を基に含まれる酸素量を推算すると 2.5 μmol となる。これに対し、窒素で希釈した場合に酢酸の生成に要した酸素量は分析結果より 0.47 μmol - 0.60 μmol となるので、式(5-6)の[O]がヘッドスペースの空気由来と仮定すると酸素の消費率は約 22 % となり矛盾しない。一方、空気雰囲気下で発生させた後のチューブ内残留物からは窒素の場合の 3 - 10 倍量 (61.8 - 226.8

μg/mL)の酢酸が検出され、温度の上昇に伴い生成量は増大した。パーミエーションチューブ作製時のヘッドスペースに混入した空気由来の酸素による生成以外の生成過程の存在が示唆され、希釈ガス中の酸素の関与が考えられる(図 5.9)。

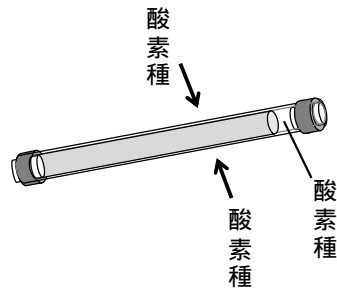


図 5.9 アセトアルデヒドの酸化に関与すると考えられる酸素種

上述と同様に酢酸の生成量から酸素消費量を求めると、10 で 1.30 μmol、20 で 2.92 μmol、30 で 4.80 μmol となり、20、30 ではヘッドスペースに存在する酸素量を上回った。つまりチューブ外部からの酸素の透過流入が起きていると考えられる。従って、窒素雰囲気下でパーミエーションチューブを保存することにより長寿命化が見込まれ、空気雰囲気下での保存であっても3ヶ月程度は質量測定からアセトアルデヒドの発生速度を計算できると言える。

5.4 まとめ

市販品に比べアセトアルデヒドの封入量を増大したパーミエーションチューブを試作し、異なる保持温度と希釈ガス種の条件下でアセトアルデヒドガスを発生させ、長期間に及ぶ発生濃度の安定性を評価した。また、パーミエーションチューブの質量減少量から発生速度を求める場合の妥当性について検証した。さらに、酸化生成物がアセトアルデヒドの発生に及ぼす影響について検証した。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 10 及び 20 の発生温度であれば、3ヶ月間、連続発生が可能であり、この期間、標準ガスとして使用することができる。
- 2) 発生速度が最も小さい10での発生時、室内濃度指針値(0.03 ppm)に対し、0.22 - 6.7 ppmのガスの発生が可能であることが分かった。
- 3) 30 発生では1ヶ月程度で発生速度が低下するため、使用が推奨されない。
- 4) 質量変化から発生速度(P_r)を求めることが可能だった。
- 5) 使用中にチューブ内残留物に酢酸が生成するが、発生ガス濃度には影響を及ぼさない。

本研究で作製したパーミエーションチューブを用いることで、既往の研究では実現できなかった3ヶ月の期間、精確にアセトアルデヒド標準ガスを連続供給することが可能となる。

以下に、本実験で試作したパーミエーションチューブを示す。

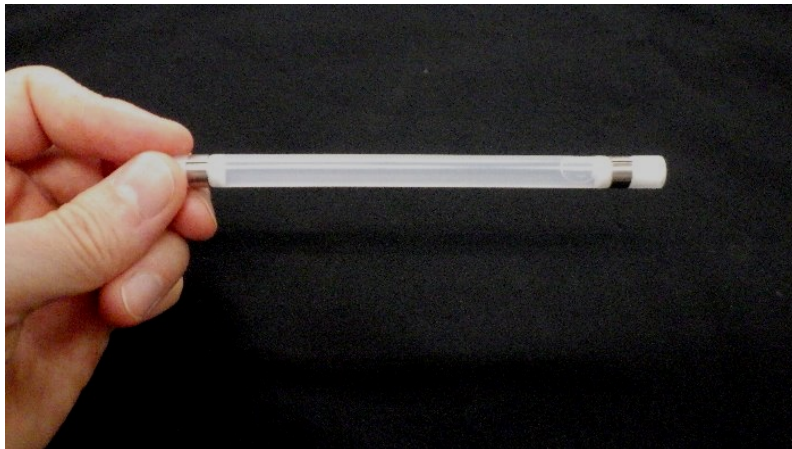


図 5.10 本実験で使用したアセトアルデヒドパーミエーションチューブ試作品

第 5 章 参考文献

- 5.1) IPCS: *Environmental Health Criteria*, 167, ACETALDEHYDE, World Health Organization, Geneva, 1996.
- 5.2) IARC: *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 71, 1, Lyon, France, IARC Press, 319-335, 1999.
- 5.3) 秋津 裕志, 伊佐治 信一, 朝倉 靖弘, 平林 靖, 梅原 勝雄: アセトアルデヒドの放散特性(第 1 報), 林産試験場報, 20, 8-13, 2006.
- 5.4) 塔村 真一郎, 井上 明生, 宮本 康太: デシケータ法を利用した建材からのアセトアルデヒド放散量の簡易測定法, 森林総合研究所平成 15 年度研究成果選集, 44-45, 2003.
- 5.5) 宮崎 竹二: 喫煙環境中におけるアセトアルデヒド、ホルムアルデヒド濃度, 生活衛生, 48, 181-190, 2004.
- 5.6) 高橋 万葉, 関根 嘉香, 古川 英伸, 浅井 さとみ, 宮地 勇人: ヒト皮膚から放散するアセトアルデヒドの室内空気中濃度に及ぼす影響, 室内環境, 16, 15-22, 2013.
- 5.7) 厚生労働省: 平成 25 年度夏期室内空気全国実態調査及び無作為抽出による首都圏実態調査結果の概要, 2014.
- 5.8) 樋田 淳平, 高塚 早紀, 山田 雅章, 滝 欽二, 吉田 弥明, 山田 誠: 改正建築基準法に対応した新築住宅における室内空気質の実態調査(第 1 報), 木材学会誌, 53, 34-37, 2007.
- 5.9) J. Namiesnik: Generation of standard gaseous mixtures, *Journal of Chromatography A*, 300, 79-108, 1984.
- 5.10) S. Tumbiolo, L. Vincent, J. -F. Gal and P. -C. Maria: Thermogravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis, *Analyst*, 130, 1369-1374, 2005.

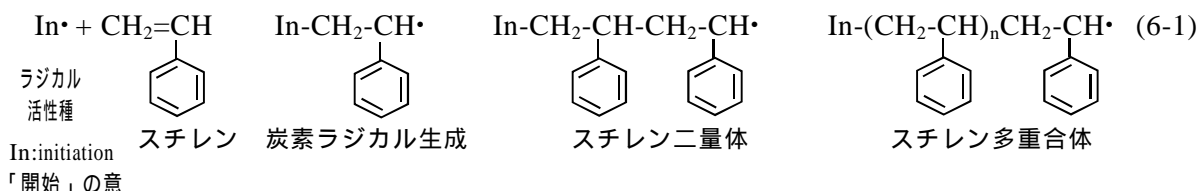
第 6 章

パーミエーションチューブ法による低濃度スチレン 標準ガス連続発生方法の確立

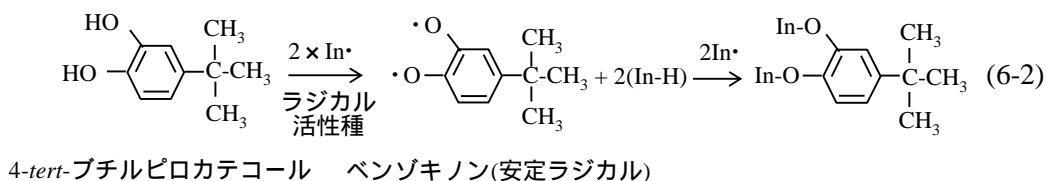
6.1 はじめに

室内空気汚染物質の一つであるスチレンは揮発性が高く、室内環境において包装・梱包用のスチレンフォーム、断熱材、浴槽ユニット、スタイロ畳などのポリスチレン樹脂、及びABS樹脂製品等から発生する。スチレンは粘膜刺激や頭痛、疲労感等の原因物質とされ、国際ガン研究機構(IARC)によりヒトに対する発がん可能性物質に分類されている^{6.1)}。世界保健機関(WHO)はスチレンに関する室内濃度指針値として 260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.06 ppm)を勧告し^{6.2)}、国内の室内濃度指針値と学校環境衛生の基準では共に 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05 ppm)が設定されている^{6.3)}。

スチレンは、以下の通り熱・光の作用で発生したラジカルと反応して炭素ラジカルを生成し、容易にラジカル重合する。



室内空気のスチレンの測定法には、キャニスター法、固体捕集 - 加熱脱着 - ガスクロマトグラフ質量分析法や固体捕集 - 溶媒抽出 - ガスクロマトグラフ質量分析法が一般的に用いられ^{6.4), 6.5)}、なかでも溶媒抽出法は比較的安価な方法として広く使用されている。しかし、溶媒抽出法で多用される活性炭捕集 - 二硫化炭素抽出方式では捕集されるスチレンの質量が 134 μg に満たないと溶媒脱着率(回収率)が低下することが報告されており^{6.6)}、スチレンのラジカル重合に伴う不安定さが原因であると示唆されている。室内空気のスチレンの測定例では指針値に満たない濃度で検出された報告があり^{6.3), 6.7)}、捕集質量が少量となる測定では溶媒抽出法を用いた測定値は過小評価されていると予想される。これに付随して、溶媒抽出法における回収率や測定精度の確認試験を行う際に必要とされる低濃度スチレン標準ガスにおいても、重合により濃度が低減することが懸念されている。しかし、室内濃度水準のスチレン標準ガスの発生に関する既報はなく長期間に渡る連続発生の実験については明らかになっていない。スチレンの重合防止剤の一つにヒドロキノンの一種である 4-tert-ブチルピロカテコールが知られている。これは連鎖移動型の重合防止剤で、光・熱により発生した活性ラジカルと反応して安定ラジカルを形成し、更にこれが活性ラジカルと付加反応することにより、ラジカルがスチレンと反応することを阻止し、重合を阻止するものである^{6.8)}(式 6-2)。



本研究ではこの重合防止剤とスチレンを封入したパーミエーションチューブを作製してスチレンの重合を防止することにより室内濃度指針値の 1/10-10 倍濃度の標準ガスを安定的に発生することを試みた。また、重合生成物の一形態であるスチレンジイマー、及び重合防止剤について、発生ガスに対するコンタミネーションとしての有無を調査した。

6.2 実験

6.2.1 材料

パーミエーションチューブの作製に際し、封入物質としてスチレンモノマー、及びその添加物として 4-*tert*-ブチルピロカテコール、パーミエーションチューブ本体にはポリテトラフルオロエチレンチューブを用いた。スチレンモノマーは和光純薬工業社製の和光特級品(99.0 %、重合防止剤として 4-*tert*-ブチルピロカテコール 0.003 %含有)を、添加物の 4-*tert*-ブチルピロカテコールは東京化成工業社製の東京化成 1 級品(>98.0%)を用い、ポリテトラフルオロエチレンチューブは日東電工製の外径 8 mm、内径 6 mm、長さ 10 cm のチューブを用いた。スチレンモノマーの分析に、上述のスチレンモノマーを使用し、溶媒には二硫化炭素(99.0 %、試薬特級、和光純薬工業社製)を用いた。スチレンジイマーの分析に、スチレンジイマー標準溶液(1,3-ジフェニルプロパン、2,4-ジフェニル-1-ブテン、*trans*-1,2-ジフェニルシクロブタン、計 10 ppm トルエン溶液)(環境分析用、関東化学社製)を用いた。重合防止剤の分析に、上述の 4-*tert*-ブチルピロカテコールを使用し、溶媒にはトルエン(99.5 %、試薬特級、和光純薬工業社製)を使用した。ガスクロマトグラフの移動相にヘリウム(99.999 %、高千穂化学工業社製)を用いた。標準ガス調製用のキャリアーガスに、コンプレッサー(SLP-37EBD、アネスト岩田社製)、及び液体窒素(Air Liquide 社製)から供給した空気及び窒素をそれぞれ使用した。

6.2.2 パーミエーションチューブの作製及び空気中のスチレン混合ガスの発生

スチレンモノマーをマイクロピペットで 2.7 mL 量り取り、ポリテトラフルオロエチレンチューブに注入した。これに 4-*tert*-ブチルピロカテコール(4-*t*-BC)を 0.27 g 追加し溶解したもの(9.9 w%, 6.5 mol%)、0.09 g 追加し溶解したもの(3.5 w%, 2.3 mol%)、及び追加しないもの(3 種類)を用意しパーミエーションチューブを作製した。パーミエーションチューブの外観を図 6.1 に示す。

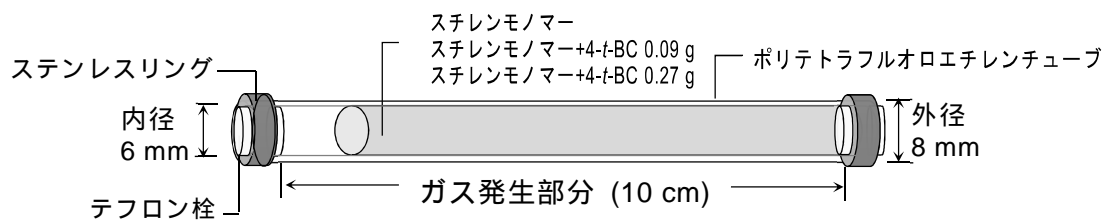


図 6.1 スチレンパーミエーションチューブの外観

ガスの発生には校正ガス調製装置(PD-1B-2, ガステック社製)を使用した。調製装置の概略を図 6.2 に示す。この装置は第 3 章で扱った発生装置(図 3.2)と同一である。コンプレッサーエアー、又は窒素をキャリアーガスとして用い、流量を 200 mL/min に調整しホルダーに導入し、作製したパーミエーションチューブを校正ガス調製装置の恒温水槽内のチューブホルダーに投入してホルダー温度を 35 ± 0.1 に設定し、約 400 日間に渡って保持した。

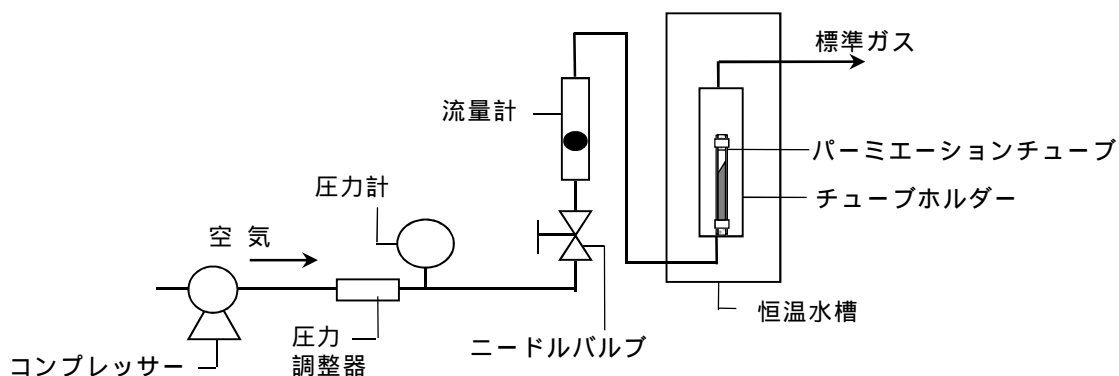


図 6.2 ガス発生装置 概略

6.2.3 パーミエーションチューブの質量の測定

35 に保持したパーミエーションチューブの質量を、数週間毎にパーミエーションチューブをホルダーから一時的に取り出し、室温に 10 分間置いた後、最小読取り 0.01 mg の電子天秤を用いて測定した。

6.2.4 ガスクロマトグラフによる混入成分の定性分析

作製したパーミエーションチューブを用いて発生させたガス中のスチレンダイマー(1,3-ジフェニルプロパン、2,4-ジフェニル-1-ブテン、*trans*-1,2-ジフェニルシクロブタン)、及び重合防止剤である 4-*tert*-ブチルピロカテコールについて、直接捕集 - ガスクロマトグラフ法により定性分析を行った。流量 200 mL/min で吐出した校正ガス調製装置のガス経路の最下流にガラス製チャンバーを取付け、チャンバー内にガスタイトシリン

ジを挿入してガスを 1 mL 採取した(図 6.3)。採取したガスを、直ちにガスクロマトグラフ(GC-2010-FID 検出器付き、島津製作所社製)に注入し、キャピラリーカラム(Rxi-5ms、0.25 mm×30 m、Restek 製)により、ヘリウムを移動相として、注入口温度 280 、カラム温度 120 (5 min) +20 /min 250 (7 min)、検出器温度 280 として分析した。

6.2.5 ガスクロマトグラフによるスチレン蒸気の量的分析

作製したパーミエーションチューブを用いて発生させたガス中のスチレンモノマーについて、直接捕集 - ガスクロマトグラフ法により発生量の分析を行った。流量 200 mL/min で吐出した校正ガス調製装置のガス経路の最下流にガラス製チャンバーを取付け、チャンバー内にガスタイトシリンジを挿入してガスを 1 mL 採取した(図 6.3)。採取したガスを直ちにガスクロマトグラフ(GC-2010-FID 検出器付き、島津製作所社製)に注入し、キャピラリーカラム (ZB-624、0.32 mm×30 m、phenomenex 社製)により、ヘリウムを移動相として、注入口温度 150 、カラム温度 120 (一定 6 min)、検出器温度 230 で分析した。

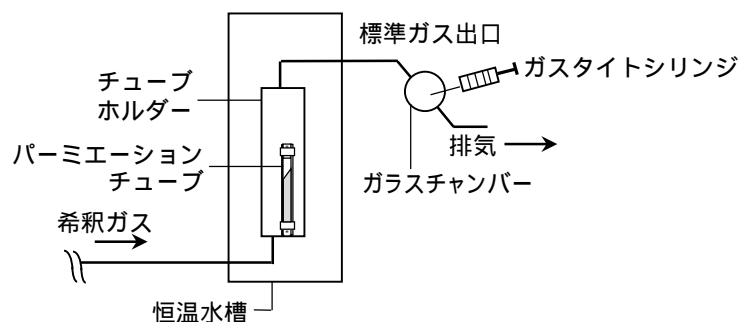


図 6.3 発生ガスの直接捕集

6.3 結果・考察

6.3.1 パーミエーションチューブの質量減少速度

重合防止剤の添加量を変えて作製した 3 種類のパーミエーションチューブを用いてそれぞれガスを発生させた。始めに、スチレンの透過を一定にするために、3 週間、チューブをホルダー内に置いてコンディショニングを行った。その後、2 - 4 週間の間隔でパーミエーションチューブの損失質量を算出し、この間隔毎に単位時間当たりの質量減少速度(Pr_w)を以下の式より算出した。

$$Pr_w = \frac{W_a - W_b}{M} \quad (6-3)$$

ここで、 Pr_w は質量減少速度(ng/min)、 W_a 、 W_b はそれぞれ任意の時期 a、b の各時点で

のチューブの質量(ng)、 M は a, b の間隔(min)である。

コンディショニング終了時からの質量減少の経日変化を図 6.4 に、式(6-3)から算出した質量減少速度の経日変化を図 6.5 に示す。

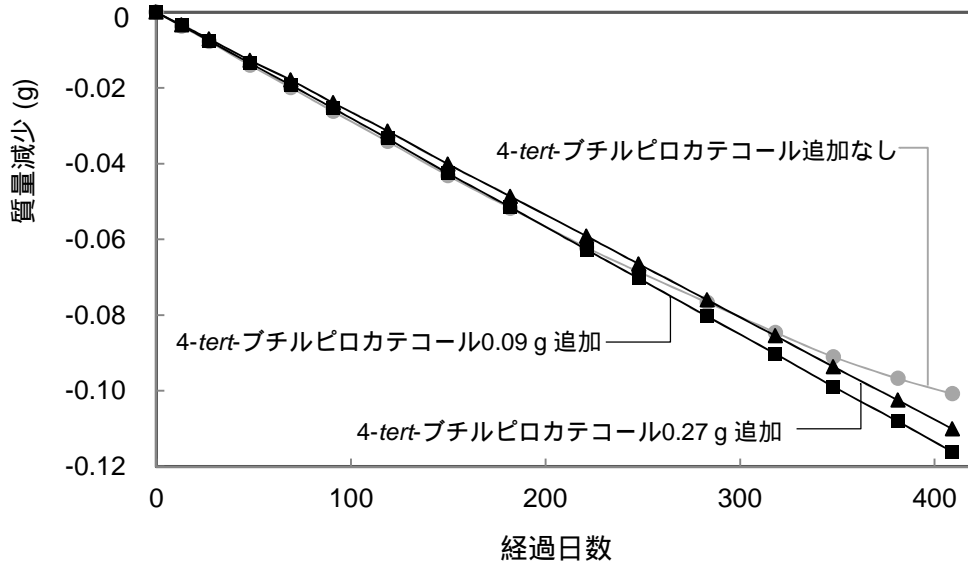


図6.4 パーミエーションチューブの質量損失の経日変化

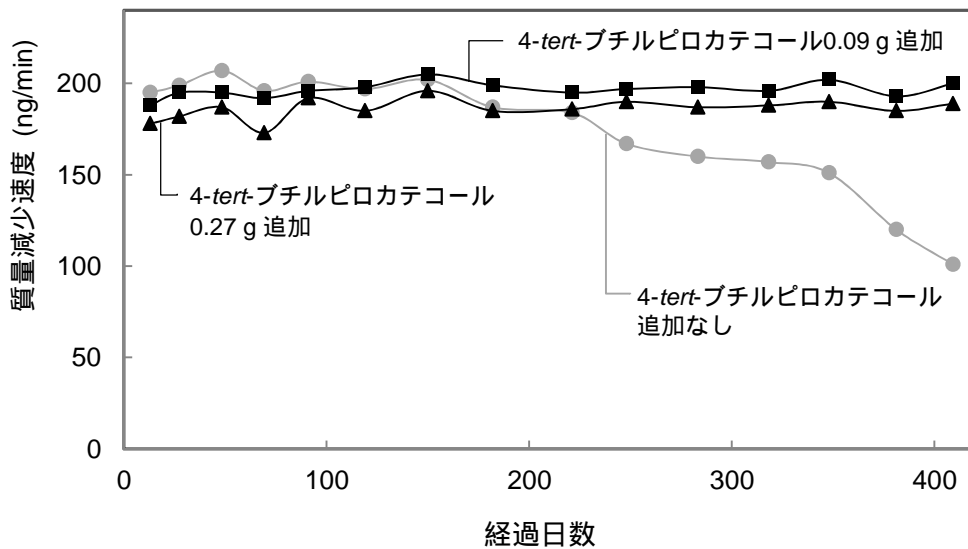


図6.5 パーミエーションチューブの質量減少速度の経日変化

図 6.4 より、チューブの質量は重合防止剤の追加の有無に係わらず約 7 ヶ月(220 日)間、直線的に減少した。その後、重合防止剤を追加しない条件において、追加した条件に比べて質量減少の割合が低下し、重合防止剤を追加した条件では引き続き約 6 ヶ月弱(190 日)に渡り直線的に減少した。質量測定の間隔から求めた単位時間当たりの質量減少速度は、約 210 日目を境に重合防止剤の追加しない条件で減少が確認され、追

加した条件では 400 日以上、減少は見られなかった。重合防止剤追加なしの条件で、コンディショニング終了時から 221 日目までの質量減少速度は 196.4 ng/min (RSD 3.7 %, $n=9$)、重合防止剤を追加した条件で、コンディショニング終了時から 409 日目までの質量減少速度は、0.09 g 追加チューブで 196.6 ng/min (RSD 2.1 %, $n=15$)、0.27 g 追加チューブで 186.2 ng/min (RSD 3.0 %, $n=15$)をそれぞれ示し、経日に伴うバラツキは小さかった。これらの結果から、重合防止剤追加なしの条件で 211 日間、追加した条件で 409 日間、それぞれ質量減少速度は一定に推移したことが分かった。チューブの外観を目視したところ、重合防止剤追加なしの条件では 211 日を経過した後にチューブ内の液体の固化が観察され、重合防止剤追加の条件では 409 日までチューブ内の液体の固化は確認されなかった。これより、重合防止剤追加なしの条件では重合により固化したことが考えられ、この結果、質量減少速度は減少したことが推測された。重合防止剤を追加し、チューブ内の重合防止剤濃度を増大させることにより、固化を防止し発生濃度の減少を抑制する効果があることを確認した。

パーミエーションチューブに封入されたスチレンは、99.0 %の高純度品である。従って、質量減少速度が一定であった 211 日の間、質量減少に伴い発生した物質はスチレンモノマーと考えることができる。この期間、スチレン標準ガスとして使用することが可能であることが分かった。211 日間に渡り発生速度が安定した要因として、試薬に含有された 0.003 %の重合防止剤が効果を発揮し、早期の重合が防止されたためであると考えられる。また、重合防止剤を追加し 3.5 %とした場合の質量減少速度と重合防止剤追加なしの速度との差は僅かであったことから、重合防止剤 3.5 %のパーミエーションチューブから発生した物質は、追加なしの場合と同様にスチレンモノマーであるとみなせた。この場合、409 日間に渡り標準ガスとして使用することが可能であった。一方、重合防止剤を 9.9 %含んだ場合、質量減少速度は重合防止剤追加なしに対して -5.1 %の値となった。この時、パーミエーションチューブに封入されたスチレンの純度は約 10 %低下している。このため、スチレンの分圧が低下し、質量減少速度は他の条件に比べて低い値を示した可能性がある。但し、質量減少速度は 409 日間に渡り一定で推移していたことから、スチレンが安定的に発生していることが推測された。

6.3.2 発生ガス中の不純物の分析

スチレンは常温において容易にラジカル重合する性質を有しているため、パーミエーションチューブ内で重合体が生成される可能性があり、これが透過してガスとして発生する恐れがある。また、重合防止剤を添加しているため、同様にこれが透過してガスとして発生する恐れがある。この時、これらの物質はスチレンモノマーのガス中の不純物となる。そのため、これらの物質について、発生ガスに対するコンタミネーションの有無を調査した。重合体の中で、二量体(ダイマー)は、最も重合度が小さく分

分子量が小さいため揮発性が高い。このため、ガスとして発生する可能性が高い。そこで、発生ガス中の重合物の分析に 3 種類の代表的なスチレン二量体(1,3-ジフェニルプロパン、2,4-ジフェニル-1-ブテン、及び *trans*-1,2-ジフェニルシクロブタン)を選定した。図 6.6 にこれらの構造を示す。これら 3 種類の二量体と、重合防止剤として使用した 4-*tert*-ブチルピロカテコールについて分析した。

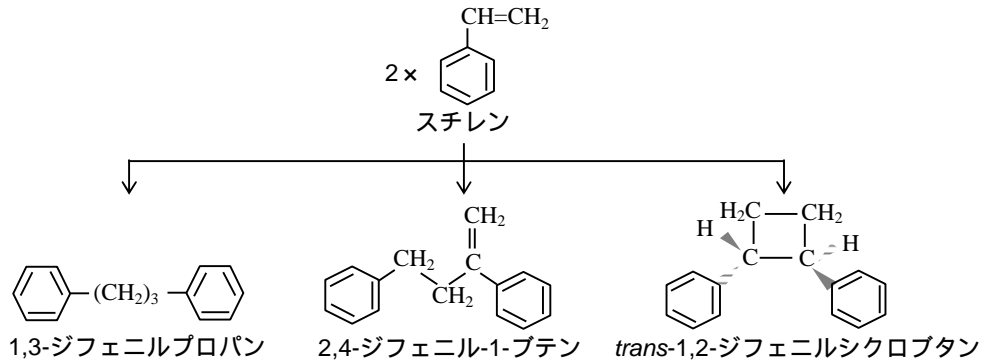
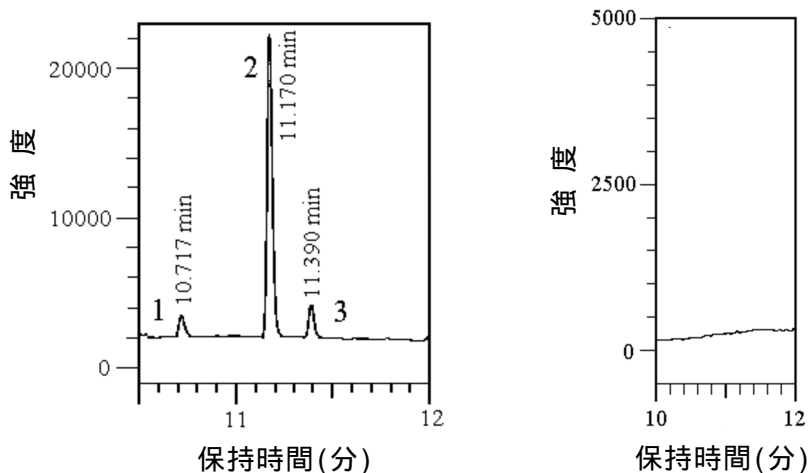


図 6.6 本実験で対象とした 3 種類のスチレン二量体

図 6.7 a に、ガスクロマトグラフによる分析で得られたスチレンダイマー標準溶液のクロマトグラムを、図 6.7 b に、連続発生試験の約 400 日後に、重合防止剤を追加した 2 種類のパーミエーションチューブ(重合防止剤濃度 3.5 % 及び 9.9 %)から発生したガスのクロマトグラムをそれぞれ示す。図 6.7 a より、10.7 分に 1,3-ジフェニルプロパン、11.2 分に 2,4-ジフェニル-1-ブテン、11.4 分に *trans*-1,2-ジフェニルシクロブタンがそれぞれ確認された。また、この他、4-*tert*-ブチルピロカテコール(トルエン溶液)の分析からは 9.2 - 10.1 分に多数のピークが確認された。これに対し、図 6.7 b より発生ガスには 3 種類の二量体に該当する 10.7 分、11.2 分、11.4 分の付近にピークは検出されず、また、重合防止剤に該当する 9.2 - 10.1 分付近にもピークは検出されなかった(スチレンダイマー(3 種)の検出下限値は 3 種計で 0.010 ppm(液体として) (3×S/N)、4-*tert*-ブチルピロカテコールの検出下限値 78.1 ng/g(3×S/N))。これより、重合防止剤を追加した 2 種類のパーミエーションチューブからスチレン二量体、及び重合防止剤のガスは発生していないことが分かった。重合体の中で最も分子量が小さく揮発性の高い二量体のガス発生が確認されなかったことから、更に分子量が大きく揮発性が低下する三量体以上の物質がパーミエーションチューブから発生するガスに混入する可能性は低い。以上より、発生ガスに重合体及び重合防止剤によるコンタミネーションはないことが分かった。



- a スチレンダイマー標準溶液 b パーミエーションチューブからの発生ガス
 1: 1,3-ジフェニルプロパン ,
 2: 2,4-ジフェニル-1-ブテン ,
 3: *trans*-1,2-ジフェニルシクロブタン

図 6.7 Rxi-5ms カラムによるスチレンダイマー及び発生ガスのクロマトグラム
 (検出下限(3 種計) 0.010 ppm(液体として) (3×S/N))

6.3.3 スチレンモノマーガス濃度の信頼性

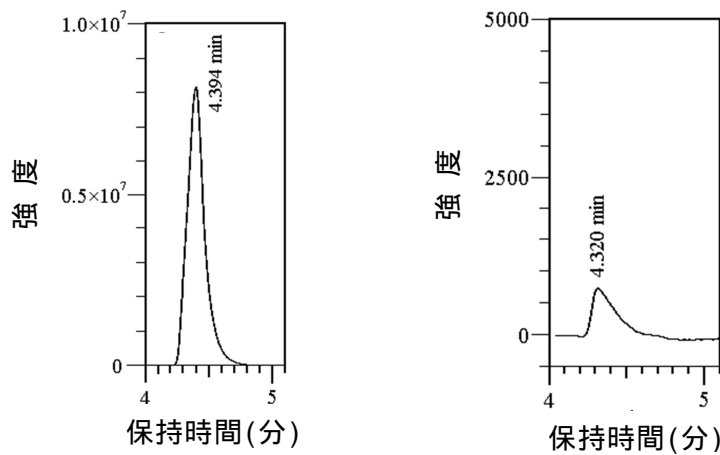
パーミエーションチューブ法により発生したスチレンのガス濃度(体積濃度)は、設定したキャリアーガスの流量により変わり、その理論値は以下の式で算出される。

$$C = \frac{K Pr}{F} \quad (6-4)$$

ここで、 C はスチレンガス濃度(ppm)、 Pr は発生速度(ng/min)、 F はキャリアーガス流量(mL/min)、 K はスチレンのガス定数(単位質量当たりの 25、1013.25 hPa におけるガス体積、0.235(単位 $\mu\text{L}/\mu\text{g}$))である。パーミエーションチューブから発生したスチレンガスについて、キャリアーガスの流量を変えた場合に調製されるガス濃度の信頼性を検証するため、4 点のキャリアーガス流量を設定してそれぞれの濃度のガスをガラスチャンバー内に調製し、これを直接捕集 - ガスクロマトグラフ法により分析した。

図 6.8 に、得られたクロマトグラムの一例を示す。尚、スチレン保持時間の確認のために分析したスチレンモノマーの二硫化炭素溶液のクロマトグラムを合わせて示す。スチレンモノマーのピークを 4.4 分に確認した。

キャリアーガス流量をおよそ 250、450、800、1550 mL/min に設定してそれぞれ調製したガスについて、式(6-4)から算出したガス濃度の理論値と、ガスクロマトグラフ分析より得られたピーク面積の関係を表 6.1 及び図 6.9 に示す。



a スチレンモノマー二硫化炭素溶液 b パーミエーションチューブからの発生ガス

図 6.8 ZB-624 カラムによるスチレンモノマー及び発生ガスのクロマトグラム
(検出下限 0.0097 ppm(気体として) (3×S/N))

表 6.1 キャリアーガス流量を変えた時のスチレンガス濃度と GC 分析のピーク面積

キャリアーガス流量 (mL/min)	ガス濃度 理論値* (ppm)	4.4 分 ピーク面積
1540	0.030	125.3
797	0.058	311.5
457	0.101	489.0
264	0.175	837.1

* Pr = 196.6 ng/min (重合防止剤濃度 3.5 %チューブを使用)

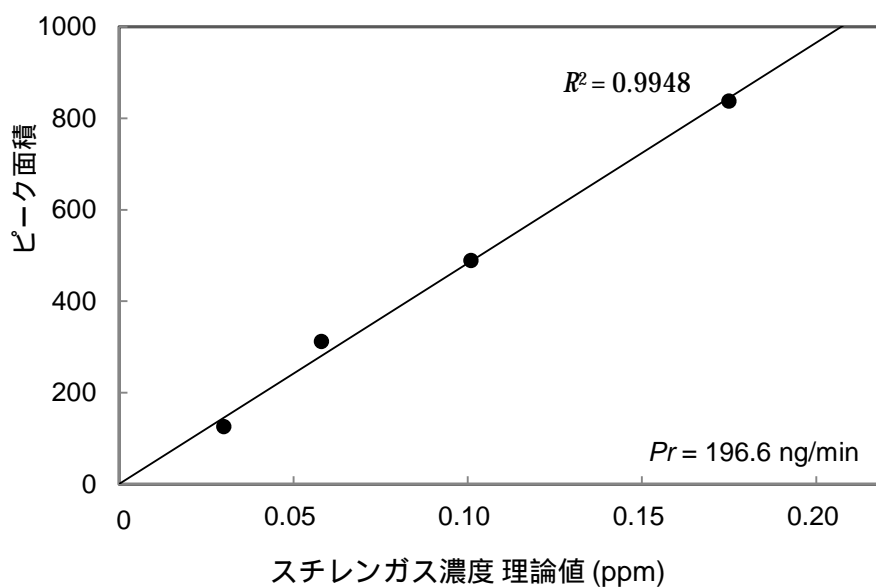


図 6.9 スチレンガス濃度(理論値)と GC 分析ピーク面積の関係

キャリアーガス流量 4 点におけるガス濃度の理論値と、ガスクロマトグラフ分析から求めたスチレンモノマーのピーク面積は強い直線性を有することが確認され、これらは量的に高い相関にあった。これより、式(6-4)から算出された 0.03 - 0.175 ppm のガス濃度は信頼性の高いものであることが分かった。更に、設定可能なキャリアーガス流量に関して、第 4 章において 6000 mL/min までの理論濃度の信頼性を実証している(第 4 章 4.3.3 参照)。本実験において、キャリアーガス流量を 200 - 6000 mL/min とした場合、調製されるガス濃度は 0.0077 - 0.23 ppm となり、スチレンの室内濃度指針値(0.05 ppm)前後の濃度について信頼性の高いガスを調製することが可能であることが分かった。

6.3.4 繰返し使用時のスチレン発生ガスの安定性

スチレンモノマーを封入したパーミエーションチューブでは、初め 35℃ に投入した後、質量減少速度が定常に達するまで約 3 週間のコンディショニングを要した。一方、発生速度が定常に達したチューブに関して、保管のために、一旦、パーミエーションチューブを 35℃ から取出し、ガスの発生を抑えるために低温に保管することがある。この場合、再度、繰返し使用するため 35℃ に投入した時に、使用が可能となる条件を知るために、発生量の経時変化を追った。35℃ で定常に達したパーミエーションチューブを取出して冷蔵庫(< 10℃)に 24 時間以上保管し、その後、再度 35℃ に投入した。キャリアーガス流量を調節して 0.10 ppm のガスを発生させ、数時間毎にスチレンの発生量を直接捕集 - ガスクロマトグラフ法により分析した。この結果を図 6.10 に示す。

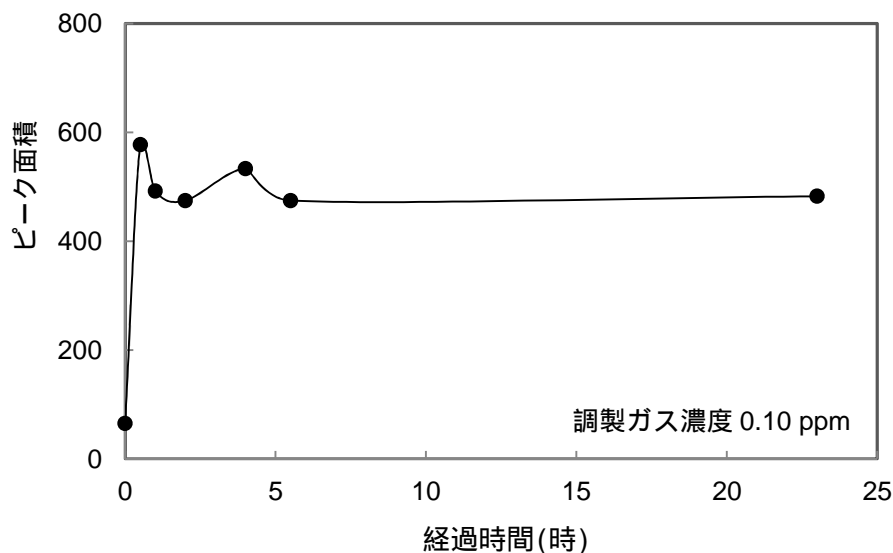


図 6.10 パーミエーションチューブを 35℃ に再投入した時のスチレンガス濃度の時系列変化

図 6.10 より、冷蔵庫保管後に 35 に再投入したところ、スチレンのピーク面積は、6 時間後に 0.1 ppm のピーク面積値 489(基準値)に対し 475 を、24 時間後は 483 を示し、投入 6 時間後から基準値に対して $\pm 1.23 - \pm 2.86\%$ の値で推移した。これより、投入 6 時間以降、面積のバラツキが小さいことから、一定量のガスが発生し定常に達していると言えた。この場合、定常までに要した時間は、コンディショニング時とは異なり大幅に短縮された。この要因として、再投入時には、スチレンをパーミエーションチューブに封入した時と異なり、既にパーミエーションチューブの樹脂内にスチレンが溶解して飽和状態となっていることが挙げられる。樹脂への溶解に要する時間が省略された結果、短時間で定常に達したものと考えられる。従って、一度、スチレンの発生が定常に達したパーミエーションチューブに関して、再使用する際は、6 時間の安定化時間をとることにより標準ガスを得ることが可能であることが分かった。

尚、再投入直後に、6 時間後の定常時に比べて発生量が一時的に上昇した。この要因として、パーミエーションチューブの樹脂内に溶解・滞留していたスチレンが、再投入時の温度上昇により一度に放出されたことが考えられ、このために一時的な上昇が起こったものであると考えられた。

6.4 まとめ

重合防止剤の一種である 4-tert-ブチルピロカテコールを添加したスチレンモノマーを封入したパーミエーションチューブにより、スチレン標準ガスを発生させた場合の濃度安定性を検証すると共に、不純物となるスチレン二量体と重合防止剤について発生ガス中のコンタミネーションについて検証した。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 重合防止剤が 0.003 % 含有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用いた場合、約 200 日間のスチレン標準ガスの連続調製が可能である。
- 2) 重合防止剤を 3.5 - 9.9 % 含有したスチレンを封入したパーミエーションチューブを用いた場合、400 日間以上の期間、スチレン標準ガスの連続調製が可能である。
- 3) 発生ガス中にスチレン二量体及び重合防止剤のコンタミネーションは見られない。
- 4) キャリアーガスの流量を変えることにより、室内濃度指針値(0.05 ppm)に対し、0.0077 - 0.23 ppm のガスの発生が可能であることが分かった。

本実験により作製したパーミエーションチューブにより、室内濃度指針値前後のスチレン標準ガスを長期間、安定的に調製することが可能となる。そして、固体捕集/溶媒抽出/ガスクロマトグラフ質量分析法における低濃度スチレン回収率の補正試験や再現性試験等に利用することが可能となり、より精確なスチレンの定量分析に役立てることが可能となる。

尚、本研究を基に作製されたスチレンのパーミエーションチューブが、ガステック社より製品番号 P-124-H として製品化され、現在、実用に寄与している。以下に製品化されたパーミエーションチューブを示す。

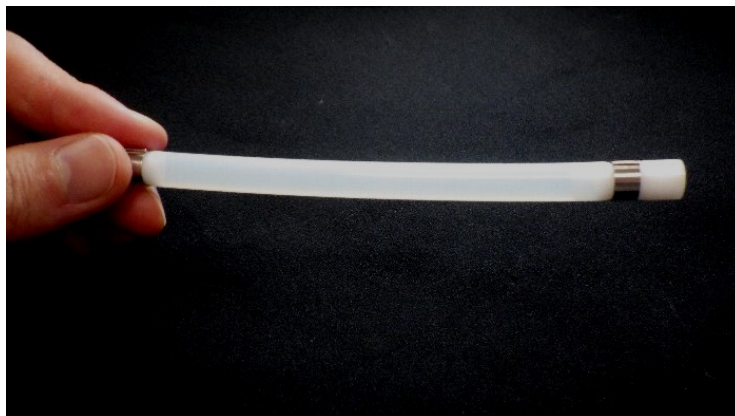


図 6.11 製品化されたスチレンパーミエーションチューブ

第 6 章 参考文献

- 6.1) IARC: *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, Lyon, 82, 2002.
- 6.2) WHO: *Guideline for air quality*, Geneva, 1999.
- 6.3) 厚生労働省：シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告（第 4 回～第 5 回のまとめについて），2000.
- 6.4) JIS A 1968：室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集/溶媒抽出/キャピラリーガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析 - ポンプサンプリング，2005.
- 6.5) NIOSH: *Manual of analytical methods 4th ed.*, Method No. 1501, 1994.
- 6.6) OSHA Analytical Laboratory: *OSHA Analytical methods manual 2nd ed.*, Method No. 9, Salt Lake City, 1990.
- 6.7) 松村 年郎：家具及び家庭用品等から発生する化学物質による室内汚染について，*空気清浄*，39 (6), 15-24, 2002.
- 6.8) 大津 隆行：重合防止剤の機構について，*有機合成化学*，33 (8), 634-640, 1975.

第 7 章

総論

本研究は、標準ガスの安定的な発生が難しい、反応性が非常に高く不安定な物質や純粋な状態で得ることの困難な物質について、1990年代以降に顕在化したシックハウス問題で ppb~ppm オーダーの低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ことを背景に、室内濃度指針値が設定されている物質から、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、及びスチレンの3物質を選定し、これらの標準ガスについて室内濃度指針値の1/10-10倍に該当する濃度域のガスを連続した3ヶ月以上、調製することを目的に、低濃度ガスの連続調製に見合った方法であるパーミエーションチューブ法、及び拡散管法の動的発生法を適用して検討したものである。

標準ガス濃度の精確さは濃度の決定方法に左右される。濃度決定の際に、化学分析や機器分析を伴う場合、煩雑な操作に起因し不確かさが増す傾向がある。これに対して、ガスの発生に使用する発生器の質量減少量からガス濃度を求めることができれば、連続調製法において、濃度決定の際に、秤量と時間に伴う不確かさのみを考慮すれば良く、より精確な濃度決定が可能となる。但し、純粋な状態で得ることが困難な物質の場合、発生源に高純度品を用いることができず、また、不安定な物質の場合においても純度が変化するため、質量減少量と発生濃度は一致せず、濃度決定には分析操作を伴うことになる。本研究では、発生源の不安定性を低減する条件を模索してガス濃度の安定性を確保することを目指すと共に、発生器(パーミエーションチューブまたは拡散管)の質量減少量からガス濃度を算出し、不確かさを低減する可能性を模索して、各種のガスについて安定的な調製条件を検討した。

重合し易い性質を有し、純物質として得ることのできないホルムアルデヒドのガスは、パラホルムアルデヒド等の重合物を解重合させるか、メタノールを安定剤として添加した水溶液(ホルマリン)を揮発させて発生することが可能であり、これらの方法を利用して標準ガスの発生を試みた。ホルマリンを使用した拡散管法によりホルムアルデヒドの発生を試みた場合、ホルムアルデヒドガスと共にメタノールガスと水蒸気が発生することが確認されたが、使用するホルマリンの希釈率を上げることによりホルムアルデヒドガスの安定性が向上することを明らかにした。具体的には、ホルマリン原液に対して4倍希釈した条件で、ガス濃度の安定期間は原液の約7倍の2週間以上となることが明らかになった。また、経日に伴い発生源(ホルマリン)中のホルムアルデヒド濃度が増大して、ホルムアルデヒドのガス濃度が増加する傾向を示すことが明らかになった。希釈率を上げた際にガス濃度の安定性が増したことを考慮し、ガス濃度の安定性は発生源の溶媒(水)量に起因する可能性のあることに言及した。この発生方法により、ホルムアルデヒドの室内濃度指針値0.08 ppm に対し、0.077 - 6.72 ppm のホルムアルデヒドガスの発生が可能となり、指針値から10倍指針値濃度の発生を達成した。

パラホルムアルデヒドを使用したパーミエーションチューブ法により発生を試みた場合、ホルムアルデヒドガスは従来の研究では達成されていない10ヶ月間の安定発生

が可能であることを明らかにした。一方、パーミエーションチューブの質量減少量はホルムアルデヒドの発生量に対して 10 倍以上の値を示し、長期間を要してホルムアルデヒドの発生量に漸近したことから、ホルムアルデヒド以外の成分が同時に発生し、その成分としてパラホルムアルデヒドの解重合により生成する水及びパラホルムアルデヒド表面の吸着水が原因である可能性のあることに言及した。ガス濃度をパーミエーションチューブの質量減少量から求めることはできないが、ガス濃度は他成分により影響を受けず、長期的に安定することを明らかにした。この発生方法により、ホルムアルデヒドの室内濃度指針値 0.08 ppm に対し、0.0079 - 0.24 ppm のホルムアルデヒドガスの発生が可能となり、1/10 指針値から指針値濃度の発生を達成した。

アセトアルデヒドは、空気中で容易に酸化が進み非常に扱い難い物質であるが、近年は高純度物質の入手が可能となり精確なガス発生の可能性が増した。本研究では、アセトアルデヒドの高純度物質を使用し、従来品より封入量の多い新規のパーミエーションチューブを作製してガス発生を試みた。この結果、発生源(パーミエーションチューブ)の保持温度を 10 または 20 としてガスを発生させることにより、90 日間の安定発生が可能と分かり、ガス濃度を発生源の質量減少量により求められることを明らかにした。また、窒素中でガスを発生させることにより、パーミエーションチューブ内において酸化物(酢酸)の生成を抑制することが可能であり、酢酸の生成量が増した場合でもアセトアルデヒドのガス濃度に影響を及ぼさないことを明らかにした。この発生方法より、アセトアルデヒドの室内濃度指針値 0.03 ppm に対し、0.22 - 6.7 ppm のアセトアルデヒドガスの発生が可能となり、指針値から 10 倍濃度の発生を達成した。

スチレンは重合し易い物質であるため、低濃度の標準ガスの発生に懸念が残っていた。本研究では、スチレンの重合防止剤として知られている 4-tert-ブチルピロカテコールが 0.003 w% 含有された市販のスチレンを封入したパーミエーションチューブにより発生を試み、約 200 日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% となる様に追加してガス発生を試みた結果、いずれも 2 倍以上の 400 日間に渡り安定発生が可能であることを明らかにした。また、発生ガス中に重合物であるスチレン二量体、及び重合防止剤のコンタミネーションは見られないことを明らかにした。この発生方法より、スチレンの室内濃度指針値 0.05 ppm に対し、0.0077 - 0.23 ppm のスチレンガスの発生が可能となり、1/10 指針値から指針値濃度の発生を達成した。

尚、パーミエーションチューブによる発生の場合、校正ガス調製装置のホルダー内に最大 5 本のパーミエーションチューブを設置することが可能であるため、発生濃度を更に 5 倍まで増大させることが可能となる。

以上よりホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、スチレンの標準ガスの調製について、本研究より得られた発生濃度と目標に対する達成状況について表 7.1 にまとめた。

表 7.1 本研究により得られた標準ガス調製の達成状況

物質	濃度レベル (上:指針値~10倍指針値) (下:1/10指針値~指針値)	安定期間	安定性
ホルムアルデヒド (拡散管)	上側:○ 下側:×	×	×
ホルムアルデヒド (パーミエーションチューブ)	上側:×()* 下側:		
アセトアルデヒド	上側: 下側:×		
スチレン	上側:×()* 下側:		

*「パーミエーションチューブを複数本、用いた場合、達成可」を意味する。

標準ガスの発生方法の一つである動的発生法は、高圧ガスに代表される静的発生法に比べると歴史が浅く、また、不確かさを明確にした調製例も少ないため、精確な調製方法としての認識は低い。しかし、静的発生法では実現できない化学的反応性の高い物質についてのガス調製を実現できる可能性を秘めている。本研究により、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、及びスチレンについて、パーミエーションチューブ法を用いることで、目標とした3ヶ月以上の長期間に渡る安定発生方法を確立することができた。これら3種類の物質の標準ガスの調製法が確立されたことにより、これらを対象とするガス計測機器の精確な校正、更には健康影響評価や部材の各種の性能評価に対しても精度の向上に資することが期待される。

【研究業績】

本論文の内容の一部は下記の査読付論文 1), 2), 3), 4)によって発表したものである。

1. 査読付論文

- 1) 青柳 玲児, 松延 邦明, 松村 年郎: パーミエーションチューブ法による低濃度スチレン校正蒸気連続発生方法の確立, *室内環境*, 12 (2), 97-102, 2009.
- 2) 青柳 玲児, 渡邊 文雄, 松延 邦明: 拡散管法によるホルマリン蒸気の安定性, *作業環境*, 31 (3), 51-57, 2010.
- 3) Reiji Aoyagi and Kunitoshi Matsunobu: Stability of formaldehyde calibration gas by permeation tube using paraformaldehyde, *Indoor Environment*, 15 (1), 7-14, 2012.
- 4) 青柳 玲児, 池田 四郎, 海福 雄一郎, 松延 邦明, 関根 嘉香: パーミエーションチューブ法によるアセトアルデヒド標準ガスの安定的な発生条件に関する検討, *室内環境*, 20 (1), 3-10, 2017.
- 5) 細田 洋平, 松村 年郎, 吉川 賢治, 森田 孝節, 櫻川 昭雄, 青柳 玲児, 中村 亜衣, 松延 邦明: ミニチュア拡散スクラバーと2,4 ペンタンジオン試薬を用いる室内空気中のホルムアルデヒドの高速液体クロマトグラフィー, *室内環境*, 15 (2), 173-180, 2012.
- 6) 松村 年郎, 飯塚 誠, 中村 亜衣, 青柳 玲児, 松延 邦明, 神野 透人: 2,4 ペンタンジオン含浸シリカゲル捕集剤を用いた室内空気中のホルムアルデヒドのアクティブサンプラーの開発, *室内環境*, 16 (2), 79-87, 2013.
- 7) Nobuyuki Aoki, Kenji Kato, Reiji Aoyagi and Masahiko Wakayama: Evaluation of the permeability of formaldehyde and water through a permeation tube for the preparation of an accurate formaldehyde reference gas mixture, *Analyst*, 138 (22), 6930-6937, 2013.
- 8) 松村 年郎, 齋藤 翔, 吉川 賢治, 森田 孝節, 櫻川 昭雄, 松延 邦明, 青柳 玲児: 活性炭捕集/二硫化炭素抽出/GC-MS 法を用いた室内空気中のスチレン定量法に関する一考察, *空気清浄*, 50 (6), 23-27, 2013.

2. 学会発表

- 1) ○Narasimmalu Rajendran, Reiji Aoyagi, Nobuhiro Kanazawa, Yoshikuni Urushigawa and Kiminori Itoh: Quantification of the toluene dioxygenase of *Pseudomonas putida* F1 by real-time TaqMan PCR, SETAC 23rd Annual Meeting in North America, P346, Salt Lake City, UT, USA, 2002.
- 2) ○青柳 玲児, 松延 邦明, 松村 年郎: 電動吸引式 二酸化窒素検知管の開発, 室内環境学会・日本環境管理学会 合同研究発表会, C-11, 東京, 2004, 10.
- 3) ○青柳 玲児, 中村 亜衣, 有本 雄美, 松延 邦明, 片桐 裕史, 平本 嘉助: 解剖実習におけるホルムアルデヒド測定の検討, 第 46 回 日本労働衛生工学会・第 27 回 作業環境測定研究発表会, BK-04, 仙台, 2006, 11.
- 4) ○青柳 玲児, 松延 邦明: パーミエーションチューブ法による低濃度スチレン標準蒸気連続発生の検討, 平成 19 年度 室内環境学会総会東北大会, P-06, 仙台, 2007.
- 5) 青柳 玲児, 松延 邦明, 松村 年郎: パーミエーションチューブ法による低濃度スチレン校正蒸気連続発生の検討, 第 26 回 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, C-16, 東京, 2008.
- 6) ○青柳 玲児, 渡邊 文雄, 松延 邦明: 拡散管によるホルマリン蒸気の安定性, 第 48 回 日本労働衛生工学会・第 29 回 作業環境測定研究発表会, BK-20, 京都, 2008.
- 7) ○青柳 玲児, 松延 邦明: パーミエーションチューブ法によるホルムアルデヒド校正ガス連続発生方法の確立, 平成 20 年度 室内環境学会総会・研究発表会, G-18, 東京, 2008.
- 8) ○青柳 玲児, 中村 亜衣, 渡邊 文雄, 松延 邦明: パーミエーションチューブ法によるギ酸校正蒸気連続発生の検討, 2009 年度 室内環境学会総会・研究発表会, A-32, 大阪, 2009.
- 9) 今井 裕久, 片山 周也, 平野 陽子, 高野 辰雄, 片山 隆博, 青柳 玲児: 検知管方式による二酸化窒素の測定について, 第 43 回 日本薬剤師会学術大会, P-277, 長野, 2010.
- 10) 松村 年郎, 松延 邦明, 青柳 玲児, 中村 亜衣: アセチルアセトン含浸シリカゲル捕集剤を用いた空気中のホルムアルデヒドの HPLC による定量法, 第 50 回 日本労働衛生工学会・第 31 回 作業環境測定研究発表会, AN-30, 東京, 2010.
- 11) 青木 伸行, 加藤 健次, 青柳 玲児, 若山 雅彦: 高精度ホルムアルデヒド標準ガス発生法の検討 - ホルムアルデヒドガスに含まれる不純物の定量 -, 日本分析化学会第 59 年会, C1009, 仙台, 2010.
- 12) 嶋田 有希, 細田 洋平, 松村 年郎, 松延 邦明, 青柳 玲児, 中村 亜衣: 新規捕集剤を用いたホルムアルデヒドパッシブサンプラーの開発, 平成 22 年度 室内環境学会学術大会, P-34, 横浜, 2010.
- 13) ○青柳 玲児, 海福 雄一郎, 松延 邦明: 塩酸による塩化水素校正ガス発生の検討, 第 51 回 日本労働衛生工学会・第 32 回 作業環境測定研究発表会, BK-16, 宇都宮, 2011.

- 14) 今井 裕久, 片山 周也, 平野 陽子, 高野 辰雄, 片山 隆博, 青柳 玲児: 検知管方式による二酸化窒素の測定について, 2010 かながわ薬剤師学会大会, P-79, 横浜, 2011.
- 15) 青木 伸行, 加藤 健次, 青柳 玲児, 若山 雅彦: パーミエーションチューブ法で発生させたホルムアルデヒド標準ガス中の不純物(水分)の評価, 日本分析化学会第 60 年会, P2012, 名古屋, 2011.
- 16) 松村 年郎, 細田 洋平, 吉川 賢治, 森田 孝節, 櫻川 昭雄, 松延 邦明, 青柳 玲児, 海福 雄一郎: 2,4-ペンタンジオン含浸シリカゲル捕集剤を用いたホルムアルデヒドパッシブサンプラーの開発, 第 28 回 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, B-32, 東京, 2011.
- 17) 松村 年郎, 細田 洋平, 吉川 賢治, 森田 孝節, 櫻川 昭雄, 松延 邦明, 青柳 玲児, 海福 雄一郎: 2,4-ペンタンジオン含浸シリカゲル捕集剤を用いたホルムアルデヒドアクティブサンプラーの開発(2), 第 28 回 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, B-33, 東京, 2011.
- 18) ○青柳 玲児, 海福 雄一郎, 松延 邦明, 若山 雅彦: パーミエーションチューブ法によるアセトアルデヒドの安定発生, 平成 24 年度 室内環境学会学会大会, A-17, 東京, 2012.
- 19) 松村 年郎, 村松 実季, 吉川 賢治, 森田 孝節, 櫻川 昭雄, 青柳 玲児, 松延 邦明, 海福 雄一郎: 室内空気中の二酸化窒素及びアルデヒド類の HPLC による同時定量法, 第 29 回 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, A-20, 東京, 2012.
- 20) 永倉 望夢, 松村 年郎, 吉川 賢治, 森田 孝節, 櫻川 昭雄, 青柳 玲児, 中村 亜衣, 松延 邦明: ホルムアルデヒド測定用 2,4 ペンタンジオン含浸シリカゲル捕集剤に関する研究(1)-共存ガスの影響及び誘導体の保存安定性-, 平成 24 年度 室内環境学会学会大会, P-16, 東京, 2012.
- 21) 鈴木 恵子, 松村 年郎, 吉川 賢治, 森田 孝節, 櫻川 昭雄, 青柳 玲児, 山下 浩平, 中村 亜衣, 松延 邦明: ホルムアルデヒド測定用 2,4 ペンタンジオン含浸シリカゲル捕集剤に関する研究(2)-アクティブサンプラーへの適用-, 平成 24 年度 室内環境学会学会大会, P-17, 東京, 2012.
- 22) 山崎 健, 宮腰 義規, 青柳 玲児: 検知管による学校教室の二酸化窒素及びホルムアルデヒド濃度測定, 第 11 回 かながわ薬剤師学会大会, P-58, 横浜, 2013.
- 23) ○青柳 玲児, 海福 雄一郎, 松延 邦明, 若山 雅彦: 定沸点塩酸を用いた安定的な塩化水素ガス調製方法の検討, 第 53 回 日本労働衛生工学会・第 34 回 作業環境測定研究発表会, AK-31, 横浜, 2013.
- 24) ○飯塚 誠, 松村 年郎, 吉川 賢治, 櫻川 昭雄, 中村 亜衣, 青柳 玲児, 松延 邦明, 神野 秀人: 2,4-ペンタンジオン含浸シリカゲル捕集剤を用いた室内空気中のホルムアルデヒドのアクティブサンプラーの開発, 第 57 回 日本大学理工学部学術講演会, N-31, 東京, 2013.

- 25) ○松村 年郎，中村 亜衣，青柳 玲児，松延 邦明，若山 雅彦：2,4-ペンタンジオン試薬含浸シリカゲル捕集剤を用いた空気中のホルムアルデヒドのアクティブサンプラーの開発，第 53 回 日本労働衛生工学会・第 34 回 作業環境測定研究発表会，BK-02，横浜，2013.
- 26) ○青木 伸行，加藤 健次，青柳 玲児，若山雅彦：ホルムアルデヒドガス用パーミエーションチューブから発生する水分(不純物)量の評価，平成 25 年 室内環境学会 学術大会，A-05，佐世保，2013.
- 27) ○青木伸行，下坂 琢哉，青柳 玲児，海福雄一郎：パーミエーションチューブ法を用いた高精度ホルムアルデヒド標準ガスの開発，日本分析化学会第 63 年会，N1011，広島，2014.

謝 辞

本研究をまとめるにあたり、多くのご指導、ならびにご鞭撻を賜りました、東海大学理学部化学科教授の関根嘉香先生に厚く御礼申し上げます。先生は、私に博士を取得するための機会を与えて下さり、未熟な私の研究への取組みに対して丁寧に熱意をもって対応して下さいました。学位論文の形として仕上げることができましたことは、先生の対応なくしては実現できないことでありました。

また、本論文の作成にあたり、本論文の審査の労をお執り下さり、丁寧なご指導とご助言を賜りました、東海大学海洋学部水産学科教授の齋藤寛先生、同理学部化学科教授の小玉修嗣先生、同工学部航空宇宙学科教授の三宅互先生、東北文化学園大学大学院教授の野崎淳夫先生に深く感謝申し上げます。

そして、私が社会人として研究に従事できる環境を築いて下さいました、株式会社ガステック 技術顧問の松延邦明氏に厚く御礼申し上げます。私の入社以来、製品の設計の傍ら、社会への技術発信の重要性を説いて下さり、数々の学会への参加、論文の投稿等、左右の分からない私に多大な機会を与えて下さいました。特に、本研究での基盤となりました標準ガスに関する設計、研究においては、私が次なる課題に自ら取り組むための道標を示して下さいました。私が実績を積むことができた最大の要因でございます。

また、研究の進め方、論文の書き方等から技術的な事項全般に渡り、アドバイスを賜りました、日本大学理工学部 上席客員研究員の松村年郎先生に厚く御礼申し上げます。私の入社以来、設計や研究について常に励まして頂き、私が自立して研究に取り組む道標を示して下さいました。

株式会社ガステック取締役技術部長の有本雄美氏、株式会社ガステック品質保証責任者の海福雄一郎氏をはじめ、歴代の上司の方々に深く感謝申し上げます。社内で、研究に対するアドバイスを賜り、私が研究を進めることに対して、理解とご支援を賜りました。

また、本論文の実験を進めるに当たり要となる、機器分析の操作について多くのアドバイスを頂きました、株式会社ガステックの中村亜衣氏に深く感謝申し上げます。また、投稿論文、学位論文の執筆において、株式会社ガステックの池田四郎氏に多大な協力、ご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

最後に、私を支えてくれた家族に心から感謝いたします。

多くの方々のご支援があり、本論文をまとめることができました。深く感謝申し上げます。

平成 29 年 9 月

青柳 玲児