

## 拡散スクラバーと高速液体クロマトグラフを用いた 大気中アルデヒド類のモニタリングシステムの開発

駒崎雄一\*、成田 祥\*、平塚雅嗣\*、田中 茂\*  
猪俣 保\*\*、松本恭知\*\*

\* 慶応義塾大学理工学部応用化学科環境化学研究室  
横浜市港北区日吉3-14-1  
\*\* 横河電機アナリティカルシステムズ(株)  
武蔵野市中町2-9-32

### 概要

重要な光化学大気汚染物質の一つとしてアルデヒドが注目されている。そして、平成9年度より大気中のホルムアルデヒド(HCHO)およびアセトアルデヒド(CH<sub>3</sub>CHO)に対して、新たに環境基準が制定されることが決まっている。しかしながら、大気中のアルデヒドについては、自動計測装置が存在しないのが現状である。そこで、多孔質ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)チューブを内管に、DNPH溶液を吸収液に用いた拡散スクラバーによる大気中アルデヒドの連続捕集方法を確立した。そして、拡散スクラバーと高速液体クロマトグラフ(HPLC)とを組み合わせ、アルデヒドの自動連続測定装置を開発した。本法による大気中アルデヒドの検出限界は、大気採取量12ℓの場合0.05ppbvであった。そして、開発した自動連続測定装置を用いて、都市部やバックグラウンド地域におけるアルデヒドのモニタリングを行い、濃度分布を調査した。

### キーワード

アルデヒド、拡散スクラバー、HPLC、自動連続測定、大気化学

#### 1 はじめに

近年、重要な大気汚染物質の一つとしてアルデヒドが注目されている。大気中のアルデヒドは、主として大気中に放出された炭化水素の光化学反応により生成される安定な中間体で、光化学大気汚染物質の重要な指標である。その他、バイオマスの燃焼やゴミの焼却、化石燃料の燃焼、そして自動車排ガスとして直接排出される。中でも、HCHOはカルボニル化合物のうち最も多く存在するガス状物質で、対流圏の酸化性物質であるオゾン(O<sub>3</sub>)やOHラジカル濃度に与える影響は大きく、対流圏の光化学反応や酸性雨問題と関連の深い大気化学種である。更に、粘膜に対する刺激性と発癌性を有することから人体への健康被害が懸念される。また、CH<sub>3</sub>CHOはPANの重要な前駆体である。今後、メタノール等の石油代替燃料車の実用化に伴い、排ガス中に高濃度含まれるHCHOは、新たな都市大気汚染を引き起こす可能性がある。これら大気中のHCHOおよびCH<sub>3</sub>CHOに対して、平成9年度より新たに環境基準が制定される。

大気中のアルデヒドの最もポピュラーな分析法は、DNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine)とアルデヒドを反応させて生成したDNPH誘導体を分離してUV吸収を測定するをHPLC法である。また、アルデヒドのサンプラーとしては、DNPHをコーティングしたシリカゲル等を充填したカートリッジが広く用いられている。しかしながら、カートリッジ法では、アルデヒドを捕集した後、溶媒による抽出操作が必要であり、自動連続分析には不相当であり、現在、大気中にsub-ppbv～some-ppbvレベルで存在するアルデヒドを測定できる自動計測装置が存在しない。

そこで、DNPHを吸収液とする拡散スクラバーによる大気中アルデヒドの連続捕集方法を確立し、更に、捕集装置としての拡散スクラバーと分析装置であるHPLCを組み合わせアルデヒドの自動連続測定装置を開発した<sup>1)</sup>。

## 2 拡散スクラパーとHPLCを用いた大気中のアルデヒドの測定法

### 2.1 拡散スクラパー法

現在、大気中のガス成分の捕集には、一般的に、溶液吸収法や含浸フィルター法が用いられている。しかしながら、これらの方法では、あらかじめ大気中の粒子を除去した後ガス成分の捕集を行う。そこで、目的ガス成分が粒子カットフィルターへ吸着したり、捕集された粒子と反応して、大きな誤差を生じる。そこで、演者らは、この問題を解決するために多孔質 PTFE チューブを用いた拡散スクラパー法の開発に関する研究を行ってきた<sup>2)</sup>。その概略を Fig. 1 に示す。拡散スクラパーは、内管の多孔質 PTFE チューブおよび外管のガラス管から構成される 2 重管で、多孔質 PTFE チューブの内部に吸収液をに流し、その外側に大気を吸引するガスの捕集管である。

拡散スクラパーに使用する多孔質 PTFE チューブは、疎水性のために表面張力の大きい液体は通過し難いが、多孔質であることから気体は容易に通過する。この機能性チューブを使用した拡散スクラパーに、大気を層流条件で吸引すると、拡散定数の大きいガス成分はチューブ内壁へ拡散し、チューブの細孔を拡散し、その外側の吸収液に捕集される。一方、大気中の粉塵（粒子）は拡散定数が小さいので、そのまま拡散スクラパーを通過してしまう。この様に、拡散スクラパー法はガス成分のみを選択的に捕集する方法で、粒子を除去した後ガス成分を捕集する従来法とは全く発想の異なる新しい方法である。更に、拡散スクラパー法では、ガス成分の吸収液を適宜選択することにより様々なガス成分を効率よく捕集することができ、アルデヒド類をはじめとする全ての大気中有害ガス成分の捕集に応用が可能である。そして、この拡散スクラパーと分析機器（HPLC）とを接続し、ガスを捕集した試料溶液を HPLC 等へ自動的に注入するシステムを作成すれば、ガスの捕集から吸収液の分析に至る全ての測定を自動的に、しかもリアルタイムで行うことができる。申請者らは、既に、大気中の微量酸性・塩基性ガス（HCl, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>）の自動連続測定装置を開発・実用化している<sup>2)</sup>。

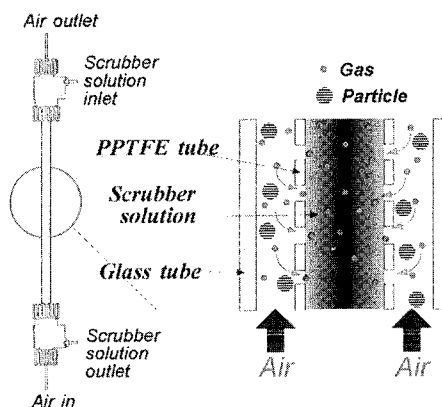
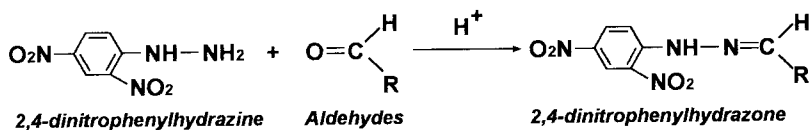


Fig. 1 Schematic diagram of a diffusion scrubber with porous membrane tube

### 2.2 拡散スクラパー吸収液 (DNPH) の検討

大気中のアルデヒドを連続的に、或いは短時間のインターバルで測定するためには、アルデヒドを捕集した吸収液を分析機器に速やかに導入し、分析を行う必要がある。そのためには、以下に示すように、DNPH とアルデヒドの反応が短時間で完結し、DNPH ヒドラゾンが生成する必要がある。



また、誘導体の生成反応は酸の触媒下で促進される。そこで、酸触媒として  $H_3PO_4$ 、 $HCl$ 、 $HClO_4$ 、 $H_2SO_4$  を用いて誘導体の生成速度を検討した。実際には、67ppmDNPH / Acetonitrile 溶液において、 $H_3PO_4$ 、 $HCl$ 、 $HClO_4$ 、 $H_2SO_4$  の濃度がそれぞれ0.3、1.0、3.0、5.0、10%となるようにを調製し、DNPH-HCHO および DNPH- $CH_3CHO$  の生成速度を比較した。その結果、酸の種類を問わず吸収液中の酸濃度が高いほど反応は速やかに進み、特に、 $H_3PO_4$  を用いた場合に最も良好な反応性が認められ、1分以内で反応が完結することがわかった (Fig. 2)。また、 $H_3PO_4$  濃度1~5%の範囲においては、ほぼ同様な反応速度が認められた。

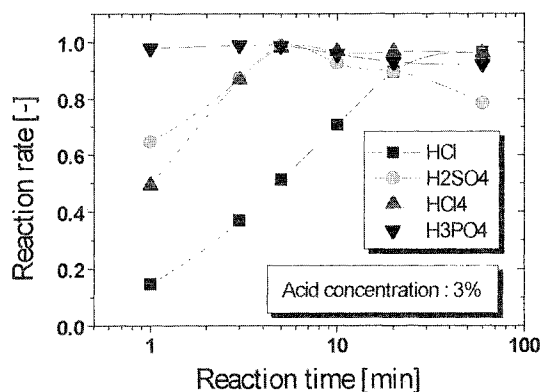


Fig. 2 Reaction rates of HCHO with DNPH in various acidic solutions

### 2.3 拡散スクラバーによるアルデヒドの捕集効率

標準ガス発生装置 (ガステック製 PD-1B) を使用し、アルデヒドの標準ガスを調製した。発生濃度は HCHO 0.5ppmv、 $CH_3CHO$  0.05ppmv であった。拡散スクラバーを2本直列に接続し、サンプリング流速を変えてアルデヒドの捕集を行い捕集効率を算出し、Fig. 4 に示した。実験に使用した拡散スクラバーの仕様を Table 1 に示す。

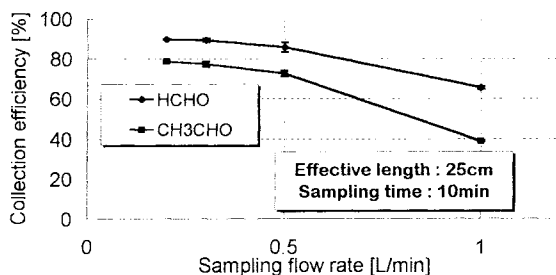


Fig. 3 Collection efficiencies of HCHO and  $CH_3CHO$  by using a diffusion scrubber as a function of the sampling flow rate

Table 1 拡散スクラバーの仕様

|                          |                 |
|--------------------------|-----------------|
| 外管: ガラス管 <sup>1)</sup>   | 外径9.0mm、内径6.6mm |
| 内管: PTFE 管 <sup>2)</sup> | 外径3.0mm、内径2.0mm |
| 有効長: 25 cm               |                 |
| 吸収液液量: 1.0 ml.           |                 |
| 大気採取速度: 0.2 L/min        |                 |

1) パイレックス製

2) 住友電工製ポリアクロナイブ TB-32

(気孔率77%, 孔径0.45-1.0  $\mu m$ )

HPLC によるアルデヒドの DNPH 誘導体の分析条件は Table 2 に示す通りである。

Table 2 アルデヒドの HPLC 分析条件

|       |                            |
|-------|----------------------------|
| 分離カラム | CAPEL PAK C18 UG120        |
| 溶離液   | 40%Acetonitrile / 60%water |
| 流速    | 1.0 [L/min]                |
| 注入量   | 20 [ $\mu L$ ]             |
| 検出器   | UV [360 nm]                |
| カラム温度 | 40 [ $^{\circ}C$ ]         |

2.3 アルデヒドの自動連続測定装置

アルデヒドの自動連続モニタリング装置の概略を Fig. 4 に示す。本装置は(1)拡散スクラバーによるアルデヒドの捕集部、(2)ガス吸引流量制御部、(3)試料溶液の定容、混合、HPLC への注入を行う前処理部、(4)HPLC から構成される。更に、各部に装着した自動バルブおよびポンプの ON/OFF をシーケンサーでプログラム制御することにより、大気中のアルデヒドのサンプリングから、試料の分析に至る一連の測定を1時間サイクルで行うことができる。本装置の大気吸引流速は0.2L/min を標準とした。

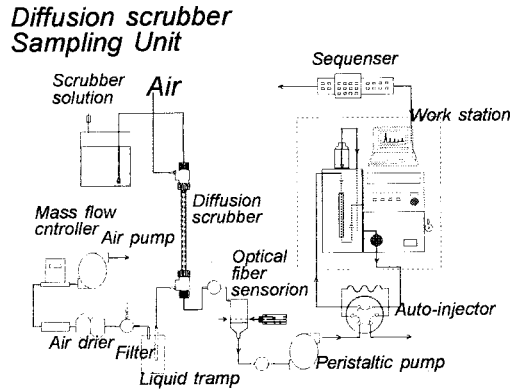


Fig. 4 Automated measurement system for atmospheric aldehydes by using a diffusion scrubber coupled to HPLC

3 大気中のHCHOおよびCH<sub>3</sub>CHOの濃度分布

本研究で開発した拡散スクラバーと HPLC を組み合わせた自動連続測定装置を用いて、都市地域（横浜市、川崎市）および非汚染地域である離島（屋久島、佐渡島）および北太平洋における大気中の HCHO および CH<sub>3</sub>CHO 濃度を測定し、それらの濃度分布を Fig. 5 に示した。

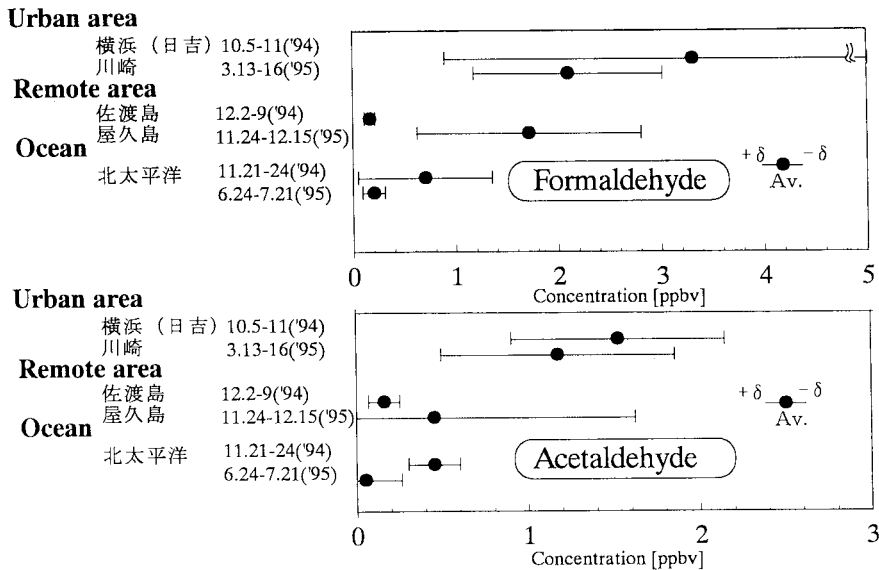


Fig. 5 都市地域および非汚染地域における大気中の HCHO および CH<sub>3</sub>CHO 濃度分布

1) Proceeding of 10th Clean Air Congress, Vol. 1, 029 (1995).

2) 環境と測定技術, 13-23(1994)