多孔質ガラスと β -ジケトン類を用いたホルムアルデヒド検出素子の開発

丸尾 容子, 中村 二郎, 内山 政弘*

NTT 環境エネルギー研究所 (〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮3-1)

*独立行政法人国立環境研究所 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

[平成19年 4 月 9 日受理]

Development of Formaldehyde Sensing Element using Porous Glass Impregnated with β -diketone

Yasuko Y. MARUO, Jiro NAKAMURA and Masahiro UCHIYAMA*

NTT Energy and Environment Systems Laboratories
(3-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0198)

*National Institute of Environmental Studies
(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506)

[Received April 9, 2007]

Summary

We developed a sensor element for formaldehyde. The sensor element was made of a porous glass which was impregnated with both ammonium ion and β -diketone. Acetylacetone, 1-phenyl-1,3-butandione and 1,3-diphenyl-1,3-pentandione were investigated as the diketone. The color of sensor elements changed from colorless to yellow after exposure to formaldehyde with the peak wavelengths of 407~425 nm. There were linear relationships between the absorbance of 407~425 nm of sensor elements and accumulated concentration of formaldehyde. The value of absorbance change was about 1 for the accumulated exposure of 90~140ppb $\times$ 24hour for the acetylacetone or 1-phenyl-1,3-butandione impregnated sensor element.

Key words: Formaldehyde, Porous glass, Acetylacetone, β -diketone, Solid state colorimetric method

1. はじめに

ホルムアルデヒドは新築住宅の建材や家具に含まれており、シックハウス症候群の原因物質のひとつである。近年米国のEPA等はヒトに対する発ガン可能性物質として断定しており、ヒト暴露防止の見地から種々の行政対策が打ち出されている。その許容濃度はWHOの室内

環境基準値では0.08ppm (30分平均値) に定められている。

ホルムアルデヒドの簡易的な比色法を用いたセンサの報告としては、試験紙光電光度法を用いたもの¹⁾、4-アミノ-4-フェニル-3-エン-2-オンを用いたもの²⁾、4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾールを用いたもの³⁾などが報告されている。これらは簡便にホ

ホルムアルデヒドを検出できるが、溶液を用いるものや特種な試薬を用いるものであり、また検出下限が50ppb程度で比較的大きく、10ppbまで検出できるものがほとんどない⁶⁾。またセンサ素子は使用毎に取替えを要するものが大部分である。

アセチルアセトンによりホルムアルデヒドの検出が可能なのはT. Nashらによって報告されている⁹⁾。アセチルアセトン法は建材や衣類等に含まれるホルムアルデヒドの測定法に定められているが¹⁰⁾、その方法はホルムアルデヒドを水に吸収させてのち、そのホルマリン溶液中のホルムアルデヒドを測定する方法で水溶液を扱う必要がある。また反応が遅く、加熱を必要とする。それらの短所を克服するために、アセチルアセトンとアンモニウムイオンを反応させた後、4-アミノ-3-ペンテン-2-オンを分離し、ホルムアルデヒドを室温で検知する方法が報告されている⁷⁾。しかしこの方法によると4-アミノ-3-ペンテン-2-オンの合成が難しく、またホルムアルデヒドガスではなくホルマリン溶液との反応を用いるため時間差分から濃度を算出する様な使用法は難しい。

筆者らは、二酸化窒素の検出法であるザルツマン反応を多孔質ガラス内で扱ったセンサ素子を開発した⁸⁾知見に基づき、最初にアセチルアセトン等の β -ジケトンとアンモニウムイオンを多孔質ガラス中に存在させた場合、ホルムアルデヒドガスとの反応が起こり、着色物質が生成されるかについて検討した。アセチルアセトン法を用いて固相比色反応によりホルムアルデヒドガスを検出しようとした場合、紙やシリカゲル等の基板では多段階のアセチルアセトン法の反応は容易に進行しないことが予想された。しかし多孔質ガラスを基板として用いた場合、多孔質ガラス表面では反応分子が比較的近距离に存在し、なおかつ室温の熱エネルギー状態で反応に必要な距離を移動できる移動度を有している。またホルムアルデヒドガスも多孔質ガラス表面に存在する水に容易に溶解できる。そこで、アセチルアセトン、1-フェニル-1,3-ブタンジオン、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオンについて、多孔質ガラス含浸素子を作製し、黄色を呈するルチジン体と考えられる着色物質の生成を確認すると共に、それら素子をセンサとして用いる場合の基本性能（着色のホルムアルデヒドガス濃度依存性及び暴露時間依存性）を検討した。

2. 実験

多孔質ガラスの含浸溶液は以下の手順により作製した。試薬は特別な精製は行わず、購入品をそのまま用いた。酢酸アンモニウム（関東化学製、特級）7.5gを少量の水に溶解し、これにアセチルアセトン（関東化学製、特級）0.1mℓ、酢酸（関東化学製、特級）0.15mℓ及び水

を加え50mℓの透明溶液を得た。この溶液をアセチルアセトンの含浸溶液とした。この含浸溶液に多孔質ガラス（コーニング製 Vycor #7930、板状ガラス、平均孔径：4 nm、空隙率：28%、比表面積：195m²/g）を常温で2時間浸し、その後乾燥窒素を3 ℓ/minで流したアクリルボックスの中で24時間乾燥してセンサ素子とした。24時間乾燥後のセンサ素子はアルミニウムをコーティングしたポリエチレン袋に入れて常温で保存し、実験時に袋から取り出して使用した。この状態でセンサ素子は4ヶ月間安定であり、それ以上の期間の安定性については実験中である。

また1-フェニル-1,3-ブタンジオンを用いた場合は、1-フェニル-1,3-ブタンジオン（関東化学製、鹿特級）0.157gを少量のエタノールに溶解し、これに酢酸アンモニウム（関東化学製、特級）7.5g、酢酸（関東化学製、特級）0.15mℓ及び水を加え60mℓの透明溶液を得た。この溶液を含浸溶液とした。その後の作製工程はアセチルアセトンと同様である。

また1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオンを用いた場合は、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン（関東化学製、鹿特級）0.217gを少量のエタノールに溶解し、これに酢酸アンモニウム（関東化学製、特級）7.5g、酢酸（関東化学製、特級）0.15mℓ及び水を加え60mℓの透明溶液を得た。この溶液を含浸溶液とした。その後の作製工程はアセチルアセトンと同様である。

アセチルアセトン、1-フェニル-1,3-ブタンジオン、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオンの分子式及びホルムアルデヒドとの反応式をFig. 1に示した。

ホルムアルデヒドへの暴露の概略図をFig. 2に示す。ホルマリン溶液（関東化学製、特級）を希釈したもの100mℓを容器に入れ、容器の口（直径32.5mm）をテフロンメンブレンフィルター（アドバンテック東洋製、T020A、孔径0.20 μ m、厚さ80 μ m）で覆ってホルムアルデヒド蒸散源とした。この蒸散源をテドラーバック（容積50ℓ）内に設置しテドラーバック内に空気を満たした状態で48時間室内に放置し希釈ホルマリン溶液に応じた濃度のホルムアルデヒド雰囲気調整した。暴露系の温度は室温20℃である。この蒸散源は、柳沢らの文献⁹⁾を参考に作製したものであり、蒸散速度は文献値（8.95 μ g/m²/hour）に近いと推定される。本実験で用いた蒸散源蒸散速度の実測については今後実験を行う予定である。

希釈ホルマリン溶液の濃度と、生成されたホルムアルデヒド雰囲気中のホルムアルデヒド濃度の関係をFig. 3に示す。ホルムアルデヒド雰囲気中のホルムアルデヒド濃度の測定は、はじめにミニポンプEP-Σ300型（柴田科学製）にPresep-C DNPH（Short）捕集管（和光純薬製、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン捕集管）を装着

Fig. 1 Reaction formula between formaldehyde and diketone

Acetylacetone: X=CH₃, Y=CH₃, 1-phenyl-1,3-butanedione: X=C₆H₅, Y=CH₃, 1,3-diphenyl-1,3-propanedione: X=C₆H₅, Y=C₆H₅

Fig. 2 Apparatus for exposure of formaldehyde

させて捕集を行った。吸引速度、吸引量は1.0ℓ/min, 30ℓである。捕集したホルムアルデヒドは、アセトニトリル3mℓで溶媒抽出を行い、高速液体クロマトグラフ法によって定量分析を行った。用いた装置はWaters2695型（Waters製）である。Fig.3に示された結果から、上述の方法により数ppbから250ppbのホルムアルデヒド雰囲気調整可能であることが明らかになった。

そこで上述のように調整したホルムアルデヒド雰囲気中に作製したセンサ素子を静置（板状ガラスをテドラバック中に吊した）し、暴露を行った。

使用した多孔質ガラスは可視領域で透明のため、色の変化は紫外可視分光光度計（日立製U3500）を用いて透過スペクトルを測定した。

分子軌道の計算にはMOPAC（富士通製, CAChe）を用いた。

3. 結果と考察

Fig.4にアセチルアセトン素子のホルムアルデヒド暴

Fig. 3 Relationship between concentrations of formalin and equilibrated formaldehyde in air

露前後のスペクトル変化を示す。アセチルアセトン素子は作製直後、Fig.4-aに示されるように無色であった。その後ホルムアルデヒドに暴露すると無色の素子は、黄色に変色した。Fig.4-b, c, dにそのスペクトルを示す。407nmに吸収極大を持つ吸収がホルムアルデヒド暴露後に生じた。紫外領域の320nm以下の吸収はアセチルアセトンの吸収である。

Fig.5に1-フェニル-1,3-ブタンジオン素子のホルムアルデヒド暴露前後のスペクトル変化を示す。1-フェニル-1,3-ブタンジオン素子は作製直後、Fig.5-aに示されるように無色であった。その後ホルムアルデヒドに暴露すると無色の素子は、黄色に変色した。Fig.5-b, c, d, e, fにそのスペクトルを示す。414nmに吸収極大を持つ吸収がホルムアルデヒド暴露後に生じた。生じた吸収

の中心波長はアセチルアセトンの場合より7 nm 長波長側にシフトしており、これはベンゼン環の置換基効果と考えられる。また1-フェニル-1,3-ブタンジオンは分子内にベンゼン環が存在し、このためにアセチルアセトンに比べて紫外領域の長波長側（290～360nm）に吸収が現れている。140ppb×24時間の暴露の場合、この吸収が小さくなっているため、ガラス内に存在する1-フェニル-1,3-ブタンジオンが減少しており、250ppb×24時間暴露の場合、この吸収がほとんどなく、ガラス中に存在

する反応出発物質である1-フェニル-1,3-ブタンジオンが非常に少ないことが推測される。

Fig. 6 に1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン素子のホルムアルデヒド暴露前後のスペクトル変化を示す。1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン素子は作製直後、Fig. 6-a に示されるように無色であった。その後ホルムアルデヒドに暴露すると無色の素子は、黄色に変色した。Fig. 6-b, c, d にそのスペクトルを示す。425nmに吸収極大を持つ吸収がホルムアルデヒドに暴露されると生

Fig. 4 Change of absorption spectra by exposure to formaldehyde in the case of acetylacetone impregnated sensor element

a: before exposure, b: 14ppb, c: 90ppb, d: 250ppb

Fig. 5 Change of absorption spectra by exposure to formaldehyde in the case of 1-phenyl-1,3-butanedione impregnated sensor element

a: before exposure, b: 14ppb, c: 24ppb, d: 62ppb, e: 140ppb, f: 250ppb

じた。生じた吸収の中心波長はアセチルアセトンの場合より18nm 長波長側にシフトしており、これはベンゼン環2個の置換基効果と考えられる。また1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオンは分子内に2つベンゼン環が存在し、このために1-フェニル-1,3-ブタンジオンに比べて紫外領域の長波長側(290~390nm)に吸収が現れ、ホルムアルデヒドとの反応の結果生じる吸収と紫外領域の吸収が十分に分離されていない。3つのジケトンと比較した場合、紫外領域の吸収とホルムアルデヒドとの反応の結果生じる吸収の中心波長の差が一番大きいものはアセチルアセトン素子の場合である。

ホルムアルデヒドとの反応の結果生じる吸収と紫外領域の吸収が十分に分離されていない。3つのジケトンと比較した場合、紫外領域の吸収とホルムアルデヒドとの反応の結果生じる吸収の中心波長の差が一番大きいものはアセチルアセトン素子の場合である。

DNPH法で測定した暴露雰囲気中のホルムアルデヒド

Fig. 6 Change of absorption spectra by exposure to formaldehyde in the case of 1,3-biphenyl-1,3-propanedione impregnated sensor element

a: before exposure, b: 24ppb, c: 140ppb, d: 250ppb

Fig. 7 Relationship between exposure concentration and peak absorbances of three sensors (exposure time =24 hour)

a: acetylacetone, b: 1-phenyl-1,3-butanedione, c: 1,3-biphenyl-1,3-propanedione

濃度とその雰囲気中のテドラーバック中に24時間静置後の3種の素子の407nm, 414nm, 及び425nmの吸光度の関係をFig. 7に示した。素子は3種同時にではなく、ひとつずつ暴露実験を行った。暴露後の素子の407~425nmに中心を持つ吸収の吸光度は、暴露したホルムアルデヒド濃度が濃いほど大きくなり、ホルムアルデヒド濃度と吸光度の間に直線関係が成り立つことが明らかになった。1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン素子の場合、吸光度変化量は140ppbのホルムアルデヒド雰囲気濃度の場合、0.4であり、他のジオンに比較すると1/2以下である。この原因として分子が大きくなり、多孔質ガラス表面での移動度が小さくなったため反応量が他のジオンに比べて少ないことが考えられる。

また1-フェニル-1,3-ブタンジオン素子では吸光度が1.1付近で飽和し、それ以上ホルムアルデヒドに暴露してもほとんど吸光度は変化しない。この原因として、Fig. 5の説明で述べたように、多孔質ガラス中に存在する1-フェニル-1,3-ブタンジオン量がほとんどないことが推測される。含浸溶液濃度を上げる、超音波などを用いて含浸を行うなどの方法でガラス内に1-フェニル-1,3-ブタンジオンを現在よりも多量に含有させることが出来れば、飽和する濃度を上げることができると考えられる。

また1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン素子では吸光度が140ppb×24時間の暴露で0.4の変化量を示し、250ppb×24時間の暴露では吸光度が減少している。減少の原因は明らかでないが、Fig. 6の紫外領域のスペクトル変化を考察した結果、140ppb×24時間の暴露で出発物質（1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン）の減少が測定され、また250ppb×24時間の暴露で、320~400nmの紫外領域の吸収の増加が観測されている。さらにMOPACを用いた計算の結果、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン素子のホルムアルデヒドとの反応の結果生じる分子の安定構造の可視領域の吸収スペクトルの最大値はアセチルアセトンの場合より低波長側に計算される。しかし実際はアセチルアセトンの場合より高波長側に吸収極大が存在するため、分子が安定構造をとっていないことが考えられ、吸光度の減少は安定構造への変化のためと考えられる。また、この構造変化が原因となって320~400nmの吸光度の増加が観測されたと考えられる。

3種の物質を比較した場合、同一のホルムアルデヒド量に対してアセチルアセトン素子の変化量が一番大きく、飽和を示すホルムアルデヒド蓄積量も大きいためホルムアルデヒド検出素子として適していると考えられる。

Fig. 8にはアセチルアセトン素子の場合の407nmの吸光度変化の暴露時間依存性を示した。実験はホルムアルデヒド濃度7ppb, 14ppb, 90ppbの場合に行い、暴露時

Fig. 8 Relationship between exposure time and peak absorbances of acetylacetone impregnated sensor element

a: 7ppb, b: 14ppb, c: 90ppb

間を2倍にすると吸光度変化も2倍になり、ホルムアルデヒドの蓄積量（濃度×暴露時間）と吸光度変化量が直線関係にあることが明らかになった。

この暴露はテドラーバック中にセンサ素子を静置して行ったため風はほとんど存在しない。従って静置時間を24時間としたが、ポンプなどで強制通気を行えば、数十分で静置暴露24時間に相当する量の変化量を得ることが出来ると考えられる。今後ポンプなどを用いて、通気量をコントロールしながら吸光度変化を測定し、測定時間の短縮、検出下限を検討していく予定である。また、さらに48時間以上の長時間用いた場合の安定性、及び他のアルデヒド類の干渉などの検討がなされておらず、これも今後の検討課題である。

4. まとめ

多孔質ガラスを基板として用い、アンモニウムイオンおよびアセチルアセトン、もしくは1-フェニル-1,3-ブタンジオンもしくは1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン及び酸を孔内に担持させたホルムアルデヒド検出素子を開発した。検知素子はホルムアルデヒドに暴露前は無色であり、暴露後は黄色になる。暴露前の各素子は紫外領域に吸収を持ち、ベンゼン環が増えることで長波長側にシフトする。ホルムアルデヒド暴露後の黄色の吸収もベンゼン環が増えることで長波長側にシフトするが、紫外領域のシフト量のほうが大きいため1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン素子の場合、紫外領域の吸収と反応生成物の吸収の分離が十分でなくなる。アセチルアセ

ン及び1-フェニル-1,3-ブタンジオンの場合90~140ppbホルムアルデヒド雰囲気暴露した場合の吸光度変化量は1前後であり、この方法を用いて、高感度であり、かつ小型のホルムアルデヒドセンサの実現が期待できる。

要 約

多孔質ガラスに β -ジケトン及びアンモニウムイオンを担持させたホルムアルデヒドセンサ素子を開発した。 β -ジケトンはアセチルアセトン若しくは1-フェニル-1,3-ブタンジオン若しくは1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオンを用いた。開発したセンサ素子はホルムアルデヒドに暴露されると407~425nmに中心を持つ吸収が現れ、黄色に着色する。吸光度変化は蓄積的で、407~425nmの吸光度変化量とホルムアルデヒド蓄積量(濃度 $\times$ 暴露時間)は直線関係にあることが明らかになった。90~140ppbに24時間暴露したときの吸光度変化量はアセチルアセトン担持センサ素子及び1-フェニル-1,3-ブタンジオン担持センサ素子両者とも約1であり、高感度化が期待できる。

謝 辞

本研究は国立環境研究所からの受託研究においてなされたものであり、関係の方々に感謝の意を表する。また様々な場面で議論いただいた東洋大学の樋口正憲様、泉克幸教授に感謝の意を表する。また、実験を進めるにあたって補助をしていただいた柳瀬かおる様、今野恵巳子様、赤岡邦彦様に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 中野信夫, 石地 徹: 試験紙光電光度法を用いたポータブルホルムアルデヒド測定器. *Chemical Sensors*, **16**, 169-171 (2000)
- 2) Suzuki, Y., Nakano, N. and Suzuki, K.: Portable sick house syndrome gas monitoring system based on novel colorimetric reagents for the highly selective and sensitive detection of formaldehyde. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5695-5700 (2003)
- 3) 関根嘉香, 田代美穂, 斉藤和延: ホルムアルデヒドの比色認識試薬の開発, 室内環境学会誌, **7**, 370 (2004)
- 4) 鈴木祥夫, 鈴木孝治: シックハウス原因物質の簡易分析技術の開発と今後, 資源環境対策, **40**, 86-93 (2004)
- 5) Nash, T.: Colorimetric determination of formaldehyde under mild condition. *Nature*, **170**, 976 (1952)
- 6) 五十嵐良明, 鹿庭正昭, 土屋利江: 有害物質含有家庭用品規制法のホルムアルデヒド試験方法の改定に関わる検討. *Bull. Natl. Inst. Health Sci.*, **121**, 016-024 (2003)
- 7) Compton, B.J. and Purdy, W.C.: Fluoral-P, A member of a selective family of reagents for aldehydes. *Ana. Chim. Acta.*, **119**, 349-357 (1980)
- 8) Tanaka, T., Guilleux, A., Ohyama, T., Maruo, Y.Y. and Hayashi, T.: Coloration reaction between NO₂ and organic compounds in porous glass for cumulative gas sensor. *Sensors and Actuators*, **B4**, 65-69 (1999)
- 9) 篠原直秀, 内 富男, 木谷章子, 藤井 実, 甲斐雄也, 熊谷一清, 野口美由貴, 柳沢幸雄: ホルムアルデヒド一定放散装置(参照建材)の開発. 環境の管理, **52**, 194-195 (2004)

- 1) 中野信夫, 石地 徹: 試験紙光電光度法を用いた