

# 多孔体反応場での気体分子吸脱着機構解析とガス検出への応用

## Analysis of gas molecule adsorption/desorption mechanism in porous reaction field and application to gas detection

浅沼 光吾 (Kohgo Asanuma)

The surface of porous materials has a unique reaction field because the substance on the pore surface is in a different chemical state than in the bulk. Therefore, porous materials are used in various research fields. In this study, porous glass with high reactivity and optical transparency was applied to gas detection. As a result, it was found that the porous glass-based detection chip indicated different gas adsorption properties and was possible to separate and detect gases. In the application to NO detection, the combination of the PTIO-impregnated porous glass chip and the NO<sub>2</sub> detection chip made it possible to detect several ppb of NO. The PTIO-impregnated porous glass chip was affected by decomposition reaction of PTIO, so it was difficult to detect NO below 30 ppb. However, it was found that the PTIO-impregnated porous glass chip function as a catalyst for converting NO to NO<sub>2</sub>. Therefore, indirect NO detection was realized by detecting converted NO<sub>2</sub> with high sensitivity. In application to acetone detection, the fabricated 4-NPH impregnated porous glass chip is affected by acetaldehyde, so acetone detection is difficult in the presence of acetaldehyde. However, the adsorption properties of the porous glass were found to be greater for acetone than acetaldehyde. Therefore, it was suggested that acetone and acetaldehyde could be separated and detected by combining porous glass and 4-NPH-impregnated porous glass chip.

### 第1章 序論

地球上には多孔性を有する物質(多孔体)が多数存在する。多孔体は無数の小さい孔を持つため表面積が莫大であり、孔径はナノ-ミリアーダと幅広い。この孔空間内に吸着または保持される気体や液体はバルクの状態とは異なる相変化や特異的な化学反応を示す。そのため多孔体は触媒担体<sup>[1]</sup>、相分離<sup>[2]</sup>、フィルタ<sup>[3]</sup>、吸着剤<sup>[4]</sup>、蓄熱剤<sup>[5]</sup>、電極材料<sup>[6]</sup>やセンサ<sup>[7]</sup>など幅広い分野に応用され、多孔体の特性は製品の性能を決定づける重要な指標となるため、実験的・理論的研究による基本特性の評価は不可欠である。

多孔体を用いた研究は 2000 年以降急激に拡大している。中でもセンサ分野においては大気環境中の窒素酸化物や PM2.5, 室内環境中においてシックハウス症候群の原因物質である揮発性有機化合物(VOC)等を簡易的にモニタリングするため小型で安価なセンサの研究開発が行われている<sup>[8-10]</sup>。また、医学分野においても生体ガスの簡易かつ迅速な計測方法が注目されている。これは国内七大生活習慣病の癌や糖尿病、有病率が増加している喘息や慢性閉塞性肺疾患、

世界で罹患者数が最も多いとされる歯周病の疾病等について、罹患者の呼気分析により疾病と呼気成分の関係性が解明できれば新たなスクリーニング法として健康診断等における検査の簡易性や迅速性の向上が期待できるからである。最近では疾病と呼気の一部成分との間には関係性があり、癌と VOC<sup>[11]</sup>、糖尿病とアセトン<sup>[12,13]</sup>、喘息と一酸化窒素(NO)<sup>[14,15]</sup>のようにマーカー物質が特定されているものもある。

本論文では多孔体の中から多孔質ガラス(PG)に着目し、簡易ガス検出センサへの応用を目指した。本研究で用いた PG (Fig. 1) は 8 mm×8 mm×1 mm の平板状であり、平均孔径 4 nm, 比表面積 200 m<sup>2</sup>/g である。PG の特徴は、(1)莫大な表面積を有する、(2)機械的強度が高い、(3)有機溶剤や酸に対する化学薬品耐性、(4)シャープな細孔分布、(5)孔表面シラノール基による高い

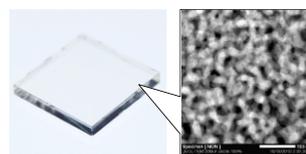


Fig.1 多孔質ガラス画像及び TEM 画像

化学反応性, (6)高い透光性(可視光領域の平均透過率 95%)である. 特に(4)-(6)は多孔質ガラス特有であり, (3)及び(5)の特徴から多孔質ガラス表面において化学反応を制御可能であれば, 少ない薬品量での呈色分析を実現でき, また(6)の特徴より光学的手法を用いた光透過率の測定が可能となる. 分光光度計は機能を限定すれば比較的安価かつ容易に作製でき, 高精度での測定が可能のため(6)の特徴を活かした PG 表面での化学反応によるガスの分離分析が期待できる.

本研究では PG を基板としたガス検出チップを作製し, 反応性及び吸着性の評価を行い簡易ガス検出法について検討した.

## 第2章 多孔質ガラスと有機ラジカルPTIO及びジアゾ・カップリング試薬を用いた一酸化窒素検出への応用

### 2.1 実験方法

#### 2.1.1 2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazo-line-3-oxyde-1-oxyl (PTIO)含浸チップ及び NO<sub>2</sub> 検出チップの作製

PTIO 含浸チップは, 3.3 mM PTIO (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)のエタノール溶液に PG を浸漬後, 窒素(N<sub>2</sub>)気流下で乾燥し作製した. NO<sub>2</sub> 検出チップは 2.5 mM N,N-dimethyl-1-naphthyl-amine (FJIFILM Wako Pure Chemical Co.)及び 0.2 mM Sulfanilamide (FJIFILM Wako Pure Chemical Co.)のアルコール混合溶液に PG を浸漬後, N<sub>2</sub>気流下で乾燥し作製した.

#### 2.1.2 雰囲気作製

NO 雰囲気はテドラーバッグに 25 L N<sub>2</sub> 及び 102 ppm NO/N<sub>2</sub> ガス (TAIYO NIPPON SANSO Co.)を任意の量加え調整し, 雰囲気中の相対湿度はイオン交換水を加え気化し, 50%とした. また, 雰囲気中の NO 濃度測定は NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> analyzer (42C, NipponThermo Co., Ltd.)を用いた.

#### 2.1.3 曝露・分析

曝露前処理として PTIO 含浸チップを RH60 ± 15%の空気雰囲気中へ 1 時間静置した. (1) PTIO 含浸チップのみの曝露は PTIO 含浸チップを PTFE 製のチップホルダに入れテドラーバッグ中に吊るし, 調整した雰囲気を 1 L 加え, 任意の時間曝した. (2) PTIO 含浸チップ及び NO<sub>2</sub> 検出チップの同時曝露は PTFE 製のセンサホルダに 2 つのチップを入れ, (1) の方法と同様にして行った. 吸収スペクトルは紫外可視近赤外分光光度計(U-4100, Hitachi High-Tech Co.)を用い, 曝露前後で雰囲気中の NO

濃度を NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> analyzer により測定した.

#### 2.1.4 呼気 NO 測定

基礎疾患のない健康成人 (21-24 歳, 非喫煙者)7名の呼気を各人 2 回ずつ採集し呼気 NO を測定した. 呼気は口で 2 回深呼吸後, テドラーバッグに 2 L の呼気を口から吐出し採集した. 採集呼気のうち 1 L と 2 つのチップをテドラーバッグに入れ, 10 時間または 24 時間曝露し, 残りの呼気 1 L は NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> analyzer を用いて NO を測定した. 雰囲気中の相対湿度は調湿剤 (GB-N, NTTAT) を用いて制御した. NO<sub>2</sub> 検出チップのスペクトルは紫外可視近赤外分光光度計を用いて取得し, NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> analyzer を用いて曝露前後の呼気 NO 濃度を測定した. 本実験は本学倫理委員会の承認を得て実施した.

### 2.2 PTIO 含浸チップを用いた NO の検出

#### 2.2.1 PTIO 含浸チップの吸収スペクトルと PTIO の安定性

Fig.2 に NO 雰囲気へ曝露したときの PTIO 含浸チップのスペクトル変化を示す. PTIO 含浸チップは 338 nm 及び 567 nm において PTIO に起因する吸収ピークを有し, NO へ曝すと吸収が減少した. この時, 等吸収点を有し 413 nm に吸収の増加が確認された. Fig.3 より 413 nm の吸収増加は PTIO と NO の反応により生成された 2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl (PTI)の吸収に起因すると考えられる.

PG 表面の PTIO の安定性を検証した. PTIO 含浸チップを N<sub>2</sub> 中で 302 時間保管した場合, 吸

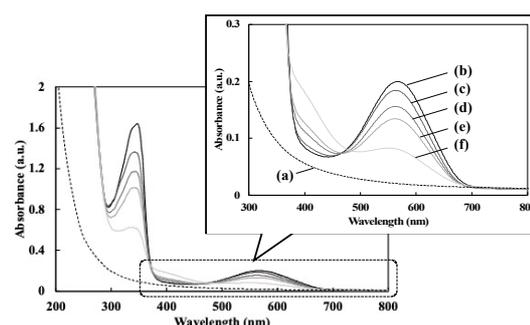


Fig.2 (a)多孔質ガラス及び PTIO 含浸チップのスペクトル: 0.52ppm NO 曝露 (b) 0 h, (c) 4 h, (d) 8h, (e) 12 h, (f) 24 h.

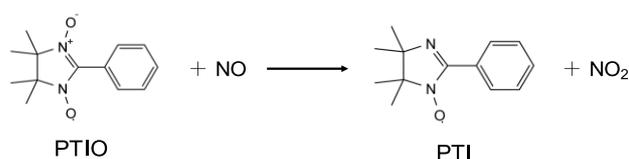


Fig.3 PTIO と NO の化学反応式

光度は 338 nm 及び 567 nm でそれぞれ 1.7% 及び 2.6% 減少した。一方、RH50% の N<sub>2</sub> 中に 24 時間保管した場合、338 nm 及び 567 nm で 18.8% 及び 16.5% 減少した。これより PG 表面の PTIO は湿度空間中において自己分解反応により減少することが判った。

## 2.2.2 速度論解析

実験より得られた結果について、吸光度変化量は曝露時間に対して指数関数的に減少したため、速度論による解析を行った。PG 表面の PTIO 減少の速度式は式(1)で表される。

$$\frac{d[PTIO]_t}{dt} = -k_1[PTIO]_t[NO]_t - k_2[PTIO]_t \quad (1)$$

式(1)について、 $k_1$  は反応速度定数、 $k_2$  は自己分解速度定数、 $[PTIO]_t$  及び  $[NO]_t$  は  $t$  時間曝露後の PTIO 及び NO 濃度である。 $[NO]_0 \gg [PTI]_t$  であるとき式(1)は式(2)となる。

$$\frac{d[PTIO]}{dt} = -k_1[NO]_0[PTIO]_t - k_2[PTIO]_t \quad (2)$$

ここで  $[NO]_0$  は初期 NO 濃度であり、式(2)を解くと式(3)が得られる。

$$\ln \frac{[PTIO]_t}{[PTIO]_0} = -(k_1[NO]_0 + k_2) \cdot t = -k' \cdot t \quad (3)$$

式(3)について、 $k'$  は擬似速度定数 ( $k_1[NO]_0 + k_2$ ) を表す。式(3)についてランベルト・ベール則を用いると式(4)が得られる。

$$\ln \frac{Abs_t}{Abs_0} = -k' \cdot t \quad (4)$$

ここで、 $Abs_t/Abs_0$  は曝露前及び  $t$  時間曝露後の 338 nm 及び 567 nm の吸光度比である。実験で得られた結果について、吸光度の対数変化量と曝露時間には相関があり、各濃度に対して線形関係が得られた。このとき傾き  $k' = k_1[NO]_0 + k_2$  となり、NO 濃度と得られた  $k'$  の関係を Fig.4 に示す。これより反応速度定数  $k_1 = 11.9 \times 10^{-5} / (\text{ppb} \cdot \text{h})$ 、分解速度定数  $k_2^{338} = 7.1 \times 10^{-3} / \text{h}$ 、 $k_2^{567} = 4.7 \times 10^{-3} / \text{h}$  が求められた。 $k_2$  が異なる原因として、分解生成物及び PTIO の吸収波長が 567 nm 付近にあり分解による減少を打ち消すように作用していると考えられる。これらの結果から、曝露前後の PTIO 含浸チップの吸光度測定と曝露時間から、式(6)を用いて NO 濃度を算出できることが明らかとなった。

$$[NO]_0 = \frac{1}{11.9 \times 10^{-5}} \left\{ \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{Abs_0}{Abs_t} - k_2 \right\} \quad (6)$$

また、呼気測定を想定して体積 1 L の NO 雰囲気 PTIO 含浸チップを曝露し、式(6)を用いて NO 濃度を算出した。Fig.5 に算出 NO 濃度と NO-

NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> analyzer による測定値の関係を示す。この結果、30–150 ppb の範囲で相関関係にあり、10 時間曝露での検出下限値は 42 ppb となった。従って、この範囲において PTIO 含浸チップを用いた NO 検出は可能だが、喘息判別の閾値である 22 ppb<sup>[16]</sup> では誤差が大きく測定できないことが明らかとなった。これは NO 濃度が低値の場合、 $k_1[NO]_0 < k_2$  となり濃度依存項がなくなったためと考えられる。

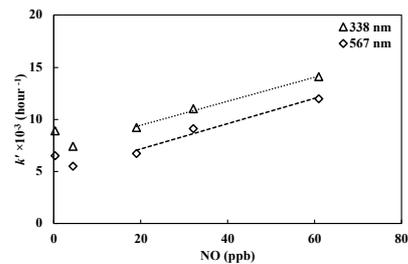


Fig.4  $k'$  と NO 濃度の関係

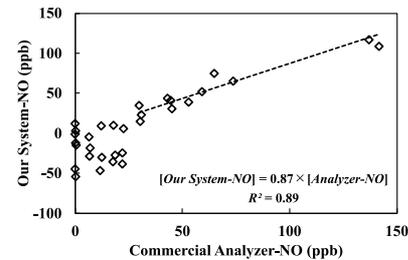


Fig.5 PTIO 含浸チップで求めた NO 濃度(Abs567)と化学発光法との相関

## 2.3 PTIO 含浸チップ及び NO<sub>2</sub> 検出チップを用いた NO の高感度検出法

2.2 節より、PTIO 含浸チップによる喘息判別領域の NO 濃度測定は困難であることが判った。そこで、Fig.3 に示す反応式において 1 分子の NO が PTIO との反応により 1 分子の NO<sub>2</sub> を生成することに着目した。本節では、開発した PTIO 含浸チップと当研究室の先行研究より開発されている NO<sub>2</sub> 検出チップを組み合わせた NO の高感度分析法を考案した。

### 2.3.1 NO<sub>2</sub> 検出チップの原理

NO<sub>2</sub> 検出チップは検出試薬と NO<sub>2</sub> との反応によりアゾ色素を生成し、525 nm に極大を持つ吸収スペクトルが得られる。また、525 nm の吸光度変化量と蓄積 NO<sub>2</sub> 曝露量は比例関係にあることが判っている。NO<sub>2</sub> 検出チップを用いた NO<sub>2</sub> 濃度測定は曝露前後の吸光度と曝露時間より算出可能であり、検出下限は 2 ppb×h<sup>[17,18]</sup> である。

### 2.3.2 2 つのチップを用いた高感度 NO 検出

Fig.6 に PTIO 含浸チップのみまたは PTIO 含

浸チップ及びNO<sub>2</sub>検出チップを曝露した場合のNO及びNO<sub>2</sub>変化と曝露時間の関係を示す。PTIO含浸チップのみの場合、NOは指数関数的に減少し、相対するようにNO<sub>2</sub>が増加した。PTIO含浸チップ及びNO<sub>2</sub>検出チップを曝露した場合のNOの減少はPTIO含浸チップのみと同じ傾向にあり、雰囲気中のNOはNO<sub>2</sub>検出チップに吸着されないことが明らかとなった。また、PTIO含浸チップ及びNO<sub>2</sub>検出チップを曝露した場合のNO<sub>2</sub>変化はPTIO含浸チップにより変換後脱離したNO<sub>2</sub>がNO<sub>2</sub>検出チップに吸着後、NO<sub>2</sub>検出試薬との反応により変化したと考えられる。これより、PTIO含浸チップによるNOとNO<sub>2</sub>の吸脱着及びNO<sub>2</sub>検出チップへのNO<sub>2</sub>吸着は式(7)-(9)で表すことができる。

$$\frac{d[NO]_t}{dt} = -k_1[PTIO]_0[NO]_t = -k'_1[NO]_t \quad (7)$$

$$[Converted\ NO_2]_t = [NO]_0 - [NO]_t \quad (8)$$

$$\frac{d[Remained\ NO_2]_t}{dt} = k'_1[NO]_t - k'_2[NO_2]_t \quad (9)$$

ここで、 $[PTIO]_0$ 、 $[NO]_0$ は曝露前のPTIO及びNO濃度、 $[NO]_t$ 、 $[Converted\ NO_2]_t$ はPTIO含浸チップをt時間曝露後の雰囲気中のNO及びNO<sub>2</sub>濃度、 $[Remained\ NO_2]_t$ はPTIO含浸チップ及びNO<sub>2</sub>検出チップを曝露した時の雰囲気中NO<sub>2</sub>濃度であり、 $k'_1$ はPTIOとNO、 $k'_2$ はジアゾ・カップリング試薬とNO<sub>2</sub>の反応速度定数である。式(7)を解き、Fig.6の結果より $k'_1 = 0.234$ が得られ、PTIO含浸チップを用いた場合のNO及びNO<sub>2</sub>濃度は式(10)及び式(11)となる。

$$[NO]_t = [NO]_0 \cdot \exp(-0.234 \cdot t) \quad (10)$$

$$[Converted\ NO_2]_t = [NO]_0 \{1 - \exp(-0.234 \cdot t)\} \quad (11)$$

また、式(10)を解き、得られた $k'_1$ 及びFig.6の結果から $k'_2 = 0.154$ が得られ、2つのチップを用いた場合のNO<sub>2</sub>濃度は式(12)となる。

$$[Remained\ NO_2]_t = -2.925 \cdot [NO]_0 \{ \exp(-0.234 \cdot t) - \exp(-0.154 \cdot t) \} \quad (12)$$

ここでNO<sub>2</sub>検出チップに吸着後反応したNO<sub>2</sub>は式(11)及び式(12)の差であり式(13)で表される。

$$\begin{aligned} \frac{[Azo\ dye]_t}{[NO]_0} &= \frac{[Converted\ NO_2]_t - [NO_2]_t}{[NO]_0} \\ &= 1 + 12.5 \{ 0.154 \exp(-0.234 \cdot t) - 0.234 \exp(-0.154 \cdot t) \} \end{aligned} \quad (13)$$

$[Azo\ dye]_t$ はt時間後のアゾ色素濃度である。また、反応により生成するアゾ色素濃度は525nmの吸光度変化に比例し、式(14)と表せる。

$$\frac{[Azo\ dye]_t}{[NO]_0} = \alpha \cdot \frac{\Delta Abs_{525}}{[NO]_0} \quad (14)$$

ここで、 $\alpha$ はアゾ色素濃度と525nmの吸光度の間の定数である。式(13)について、 $1 + 12.5 \times \{0.154 \exp(-0.234 \cdot t) - 0.234 \exp(-0.154 \cdot t)\} = M$  ... (15)とし式(14)に代入すると式(16)が得られる。

$$\Delta Abs_{525} = \frac{M}{\alpha} [NO]_0 \quad (16)$$

ここで $1/\alpha$ を求めるため曝露時間を10hとして実験を行った。NO<sub>2</sub>検出チップの525nmの吸光度の変化量とNO濃度は線形にあり、得られた傾き $2.48 \times 10^{-3}$ は式(16)の $M/\alpha$ となる。10時間曝露の場合式(15)より $M = 0.558$ となり、これより $1/\alpha = 4.44 \times 10^{-3}$ が求められた。従って、2つのチップを用いた場合、式(17)からNO濃度を算出できることが判った。また、検出下限値は曝露10時間の場合で3ppbであった。

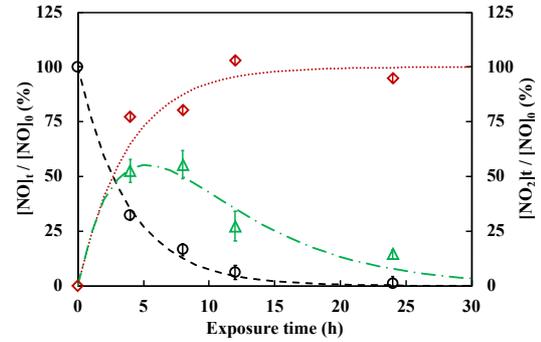


Fig.6 チップを曝露した時の雰囲気中NO及びNO<sub>2</sub>の変化 (○: NO変化, ◇: PTIO含浸チップのみを曝露させた場合のNO<sub>2</sub>変化, △: 2つのチップを曝露させた場合のNO<sub>2</sub>変化)

$$[NO]_0 = \left( \frac{1}{4.44 \times 10^{-3} M} \right) \times \Delta Abs_{525} \quad (17)$$

$$M = 1 + 12.5 \{ 0.154 \exp(-0.234t) - 0.234 \exp(-0.154t) \}$$

### 2.3.3 2つのチップを用いた呼気NO測定

Fig.7に本測定法により算出したNO濃度と化学発光法で測定したNO濃度の関係を示す。赤色菱形で示すプロットの算出NOが負の値とな

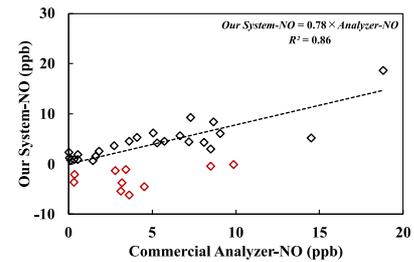


Fig.7 本測定法により算出したNO濃度と化学発光法との相関

り、これは数百種類以上ある呼気成分のいずれかがアゾ色素の生成に影響したと考えられる。喘息患者の呼気 NO は数十～数百 ppb と高値であるが本実験では 20 ppb 以下であったため、より高濃度の NO を含む呼気による評価を行い、赤色菱形で示した結果の原因についても検証する必要がある。赤色菱形の結果を除くと、両者の間で線形関係が得られ、本測定法の最大誤差は 0-19 ppb の範囲で 9 ppb であった。従って、本測定法は臨床検査で必要とされる濃度領域において高い感度及び精度で NO 濃度を測定できることが示唆された。

### 第3章 多孔質ガラスとイミン誘導体化試薬を用いたアセトン検出への応用

糖尿病罹患患者の呼気にはアセトンが高濃度で存在すると報告されている。糖尿病の検査は一般的に血液を用いるが、呼気アセトンを用いれば非侵襲的かつ Point-of-care 検査が可能となり、新規臨床検査法として期待される。本章では、PG を基板にイミン誘導体化試薬を担持させたガス検出チップを作製し、アセトン測定の可能性について、アセトンと近い構造であるアセトアルデヒドも合わせて検討した。

#### 3.1 実験方法

##### 3.1.1 4-nitrophenylhydrazine (4-NPH) 含浸チップの作製

4-NPH 含浸チップは 7.7 mM 4-NPH 及び 4.7 mM HCl 水溶液に PG を 24 時間浸漬後、N<sub>2</sub> 気流下で乾燥し作製した。

##### 3.1.2 雰囲気作製

アセトン雰囲気はスマートバッグ PA に 20 L N<sub>2</sub> を加え、13.5–135 mM アセトン水溶液 40 μL 及びイオン交換水 190 μL を加え静置気化し、RH50% の雰囲気調整した。アセトアルデヒド雰囲気はアセトン雰囲気と同様の手順で調整し、3.6–645 mM アセトアルデヒド水溶液を用いた。また、雰囲気に加えるイオン交換水を 95–330 μL とし、RH30–80% に調整した雰囲気への曝露実験も行った。雰囲気のアセトン及びアセトアルデヒド濃度はセンサガスクロマトグラフ (SGEA-P3-A, Nissha FIS Inc.) を用いて測定した。

##### 3.1.3 曝露・分析

アセトン及びアセトアルデヒドへの曝露は、スマートバッグ内に PG を入れた PTFE 製ホルダを吊るし、調整雰囲気 2.1 L を分取し行った。

その後、センサガスクロマトグラフを用いて任意の時間ごとに雰囲気濃度を測定した。また紫外可視近赤外分光光度計を用いて 4-NPH 含浸チップの吸収スペクトルを取得した。

#### 3.1.4 溶液系における 4-NPH とアセトン、アセトアルデヒドとの反応性

0.32 mM 4-NPH 水溶液(3.72 mM HCl) 1.5 mL に 0.060 ± 0.005 mM アセトンまたはアセトアルデヒド水溶液を 1.5 mL 加え、紫外可視分光光度計 (V-730, JASCO, Japan) を用いて任意の時間ごとに吸収スペクトルを取得した。

### 3.2 4-NPH 含浸チップを用いたアセトン検出

#### 3.2.1 4-NPH 含浸チップの反応性

4-NPH 含浸チップは 330 nm に 4-NPH に起因する吸収ピークを有し、曝露によりアセトンの場合は 393 nm, アセトアルデヒドでは 389 nm の吸収が増加した。Fig.8 より、389 nm または 393 nm の吸収増加は反応により生じる 4-NPH 誘導体起因すると考えられる。また、4-NPH 含浸チップを体積 2.1 L の雰囲気(RH50%)に 8 時間曝露した場合、4-NPH 含浸チップの吸光度変化量と各濃度は線形関係にあり (Fig.9), 4-NPH 含浸チップの感度を示す傾きはアセトンで 0.40, アセトアルデヒドで 6.95 となった。アセトンの感度がアセトアルデヒドの 1/17 の感度である原因として、(1)4-NPH 含浸チップへの吸着性、(2)アセトン及びアセトアルデヒドとの反応性の違いが考えられたため、2 つの要因について検証を行った。

#### 3.2.2 4-NPH 含浸チップの吸着性

4-NPH 含浸チップをアセトンまたはアセトア

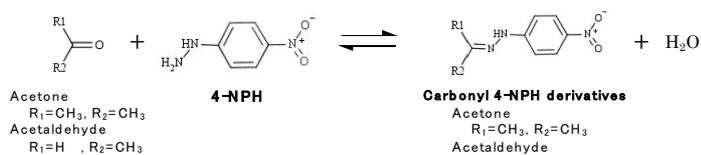


Fig.8 4-NPH とアセトンまたはアセトアルデヒドの化学反応式

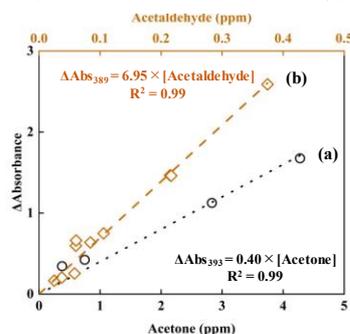


Fig.9 4-NPH 含浸チップを曝露したときの吸光度変化量とアセトンまたはアセトアルデヒド濃度の関係

ルデヒド雰囲気(RH50%)に曝露したとき雰囲気中のアセトン及びアセトアルデヒドは4時間以降で濃度平衡となり、分子全てが4-NPH含浸チップに吸着しないことが判った。また、アセトン及びアセトアルデヒドの吸着性に差はなく、検量線の感度の違いは反応性の違いによるものと推測された。

### 3.2.3 水溶液中における4-NPHとアセトン、アセトアルデヒドの反応性

4-NPH水溶液に0.060 mMアセトンまたはアセトアルデヒド水溶液を加えたとき、吸光度変化はアセトンで $0.0352 \pm 0.0033$ 、アセトアルデヒドは $0.4137 \pm 0.0053$ と4-NPHとの反応量はアセトンに比べアセトアルデヒドの方がおよそ12倍大きかった。水溶液中の4-NPHとアセトンまたはアセトアルデヒドとの反応率は式(15)で表すことができる。

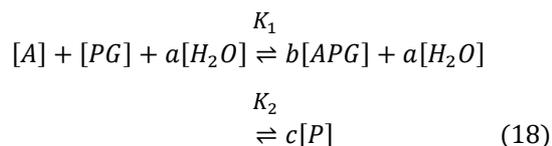
$$R = \Delta[A - NPH] \times 100 / [A]_0 \quad (15)$$

ここで、Rは反応率(%),  $\Delta[A - NPH]$ は生成物濃度,  $[A]_0$ は溶液中の初期アセトン濃度である。これより反応率はアセトンで4.6%, アセトアルデヒドで41.3%となった。ケトン・アルデヒド類は酸・塩基を触媒として水との付加反応によりジェミナルジオール(*gem*-ジオール)を生成するとされ<sup>[9]</sup>, 水溶液中における平衡定数 $K = [Geminal\ diol] / [Carbonyl]$ はアセトンで $2 \times 10^{-3}$ , アセトアルデヒドで1.3と報告されている<sup>[9]</sup>。これより、アセトンは4-NPH水溶液中においてアセトン側に偏り、アセトアルデヒドは4-NPH水溶液中において*gem*-ジオールの1,1-エタンジオールに偏っていると推測される。実験で得られた4-NPHとアセトンまたはアセトアルデヒドの反応による生成物の量と*gem*-ジオールの大小関係から、水溶液中における4-NPHとの反応は*gem*-ジオールに寄与すると推測された。また、溶液中のアセトンまたはアセトアルデヒド分子全てが4-NPHと反応していないことから、4-NPHと*gem*-ジオールの反応は平衡反応であると考えられる。4-NPH含浸チップの場合についてもアセトンに比べアセトアルデヒドとの反応性が高い(Fig.9)ことから、水溶液の場合と同様に*gem*-ジオールが反応に影響していると考えられる。

### 3.3 多孔質ガラス表面へのアセトン及びアセトアルデヒド吸着性と相対湿度の影響

PG表面でのアセトンまたはアセトアルデヒドの吸着性及びPG吸着水分子との関係につい

て評価を行った。PGを相対湿度50%のアセトンまたはアセトアルデヒド雰囲気に曝露した場合、アセトンは曝露から3時間以降で濃度平衡に達し、アセトアルデヒドについては濃度変化が最大で5%とPG表面にはほとんど吸着せず、0.050 ppm以下の濃度ではアセトアルデヒドの濃度変化は確認できなかった。PG表面でのアセトン及びアセトアルデヒドの吸着性について考察した。濃度平衡の場合、PG表面への吸脱着は式(18)で表すことができ、 $K_1 \ll K_2$ ,  $[P]^c = [A]_0 - [A]$ のとき式(19)となる。



$$[PG]K_1 = \frac{[A]_0 - [A]}{[A][H_2O]^a} \quad (19)$$

ここで、 $[A]_0$ 及び $[A]$ は曝露前および濃度平衡時のアセトンまたはアセトアルデヒド濃度であり、 $[H_2O]$ はPG表面の吸着水分子である。実験で得られた結果について、式(19)より $K'_1$ を算出した。 $K'_1$ はアセトンで $2.47 \pm 0.40$ 、アセトアルデヒドで $0.09 \pm 0.05$ となり、アセトンに比較して1/27以下の平衡定数が得られた。平衡定数の違いについて、PG表面の吸着水分子量の変化によるアセトン及びアセトアルデヒドの吸着性への影響から評価を行った。Fig.10に相対湿度0-80%のアセトンまたはアセトアルデヒド雰囲気にPGを曝露したときの雰囲気濃度の時間変化を示す。アセトンはアセトアルデヒドに比べ湿度による吸着量の変化が大きかった。これより式(19)より得られる平衡定数は相対湿度の影響を受けおり、相対湿度とPGの吸着水分子は相関関係にあることから平衡定数は吸着水分子と相関関係にあると考えられる。そこで式(19)について $[PG]K_1 = K'_1$ とおき両辺の対数をとると式(20)が得られる。

$$\ln(K'_1) = \ln\left(\frac{[A]_0 - [A]}{[A]}\right) - a \cdot \ln([H_2O]) \quad (20)$$

ここで、 $a$ はPG表面におけるアセトンまたはアセトアルデヒドとの付加反応に寄与する吸着水分子の次数である。 $[H_2O]$ については予備実験より曝露環境中の相対湿度と吸着水分子が線形関係にあることから相対湿度/100を用い、実験より得られた結果から濃度平衡となる曝露4時間以降のデータについて式(20)を適用した。結果をFig.11に示す。PG表面におけるアセトンま

たはアセトアルデヒドとの付加反応に寄与する吸着水分子の次数は、アセトン及びアセトアルデヒドでそれぞれ 4.3 及び 3.7 であった。これより、PG 表面では 4.3 分子の水が関与することでアセトン 1 分子は gem-ジオールのプロパン-2,2-ジオールとなり、3.7 分子の水が関与することでアセトアルデヒド 1 分子は gem-ジオールの 1,1-エタンジオールとなり、四面体の立体構造へ変化することで多孔質ガラス表面の吸着量が減少したと考えられる。

これらの結果から、PG 表面にイミン誘導体化試薬を担持させた 4-NPH 含浸チップはアセトンよりも構造の近いアセトアルデヒドの反応性が高く、アセトアルデヒドが共存する場合アセトンの検出は困難であると推測された。しかし、PG の吸着量はアセトンの方が大きいことから、アセトアルデヒド共存下においてアセトン測定を行う場合、測定空気 1-2 L を捕集し PG によりアセトンを吸着分離し、この PG と 4-NPH 含浸チップを 1-2 L の体積中で同時に曝露するこ

とで PG から脱離するアセトンを検出できればアセトンの分離測定が実現できると考えられる。

## 結論

本研究では多孔体として高い反応性と透光性を有する多孔質ガラスを用いたガス計測への応用を目指した。NO 検出への応用では、作製した PTIO 含浸チップにより吸着した NO は NO<sub>2</sub> に変換後曝露雰囲気中に脱離することが判り、NO<sub>2</sub> 検出チップの併用により変換 NO<sub>2</sub> を検出することで数 ppb の NO を検出可能であることが明らかとなった。また、呼気を用いた実験から本測定により呼気 NO 測定が可能であることが判った。アセトン検出への応用では、作製した 4-NPH 含浸チップはアセトアルデヒドの影響を大きく受け、アセトアルデヒドが共存する場合はアセトンの検出が困難であると考えられる。しかし、多孔質ガラスの吸着性はアセトアルデヒドよりもアセトンの方が大きいことが判り、多孔質ガラスと 4-NPH 含浸チップを組み合わせることでアセトンとアセトアルデヒドを分離し検出できる可能性が示唆された。

## 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP17K00601, 日本科学協会の笹川科学研究助成による助成を受けたものである。関係の方々に深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] M. A. Bazhenova, et al., *Catal Commun*, 170, 106486(2022).
- [2] F. Wang, et al., *J. Hazard. Mater.*, 390, 122176(2020).
- [3] S. Mohsenpour, et al., *J. Membr. Sci.*, 661, 120889(2022).
- [4] L. Fu, et al., *Processes*, 8, 372(2020).
- [5] I. Díaz-Herrezuelo, et al., *Addit. Manuf.*, 59, 103108(2022).
- [6] F. Z. Tan, et al., *J. Saudi Chem. Soc.*, 26, 101530(2022).
- [7] Y. Tsai, et al., *ACS Omega*, 3, 13798-13807(2018).
- [8] E.I. Ionete, et al., *Sensors*, 19, 1116(2019).
- [9] T. Akamatsu, et al., *Sensors*, 15, 8109-8120(2015).
- [10] W. Li, et al., *ACS NANO.*, 5, 6955 - 6961(2011).
- [11] P. Fuchs, et al., *Int. J. Cancer*, 126, 2663-2670(2010).
- [12] O. B. Grofford, et al., *Trance. Am. Clin. Climatol. Assoc.*, 88, 128-139(1977).
- [13] V. Saasa, et al., *Diagn*, 8, 12(2018).
- [14] P. Pacher, et al., *Physiol. Rev.*, 87, 315-424(2007).
- [15] T. L. Mather, et al., *Diagn*, 5, 27-60(2015).
- [16] K. Matsunaga, et al., *Allergol. Int.*, 60, 331-337(2011).
- [17] Y. Y. Maruo, et al., *Atmospheric Environ.*, 37, 1065-1074(2003).
- [18] Y. Y. Maruo, et al., *Sens. Actuators B Chem*, 173, 191-196(2012).
- [19] H. J. Buschmann, et al., *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 84, 41-44(1980).

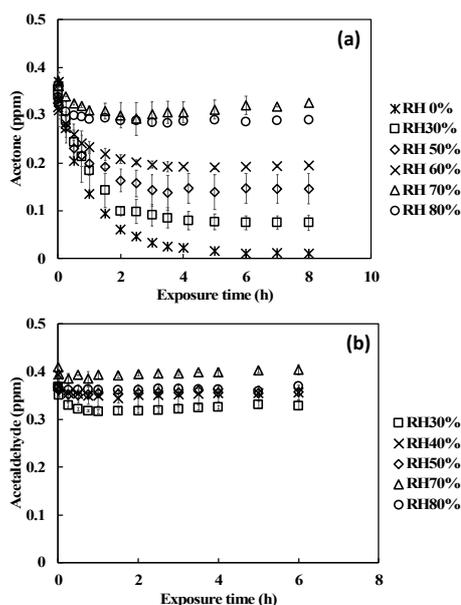


Fig.10 多孔質ガラスの吸着性と相対湿度の関係：(a) アセトン, (b)アセトアルデヒド

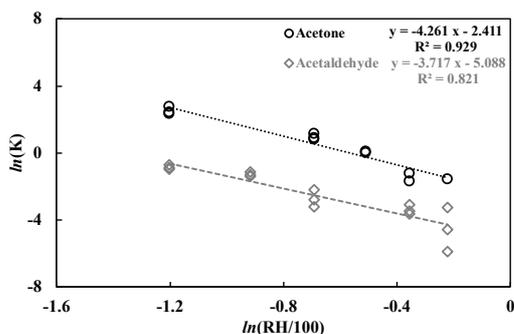


Fig.11 平衡定数と相対湿度の関係