

第3章 大気中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの測定方法

第1節 固相捕集－高速液体クロマトグラフ法

1 測定方法の概要

試料を2,4-ジニトロフェニルヒドラジン含浸シリカゲルを充てんした捕集管に吸引し、試料中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びその他の低級アルデヒド類、ケトン類をヒドラゾン誘導体として濃縮・捕集する。このヒドラゾン誘導体をアセトニトリルで抽出した後、HPLCを用いて測定する。

2 試薬

(1) アセトニトリル

HPLCに注入した時、ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン、アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン（以降アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体という）の保持時間にピークを与えないもの。

孔径0.45 μm のメンブランフィルタでろ過したものをを用いる。（注3-1-1）

(2) 水

蒸留水を超純水製造装置等により精製したもの。精製直後の水を使用することが望ましい。（注3-1-2）

(3) 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（以降 2,4-DNPHという）をアセトニトリルと水を容量比1：3の割合で混合した溶液で再結晶させたもの。

(4) 標準物質（注3-1-3）

ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン（以降 ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体という）

アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン（以降 アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体という）

(5) ホルムアルデヒド標準原液(100 μg HCHO/ml)

ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体70.0mgをアセトニトリルに溶解し全量を100mlとする。標準原液1mlはホルムアルデヒド100 μg 相当を含む。

(6) アセトアルデヒド標準原液(100 μg CH₃CHO/ml)

アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体50.9mgをアセトニトリルに溶解し全量を100mlとする。標準原液1mlはアセトアルデヒド100 μg 相当を含む。

(7) ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド混合標準溶液(10 μg HCHO, 10 μg CH₃CHO/ml)

ホルムアルデヒド標準原液及びアセトアルデヒド標準原液の各10mlを全量フラスコ

(100ml)に入れ、アセトニトリルを加えて標線に合わせる。

3 器具及び装置

(1) 試料採取装置

図3-1-1のように、オゾンスクラバ、流量調整装置、捕集管、ポンプ及び流量測定装置（ガスメータ）から成り、各構成要素は次の条件を具備しているもの。

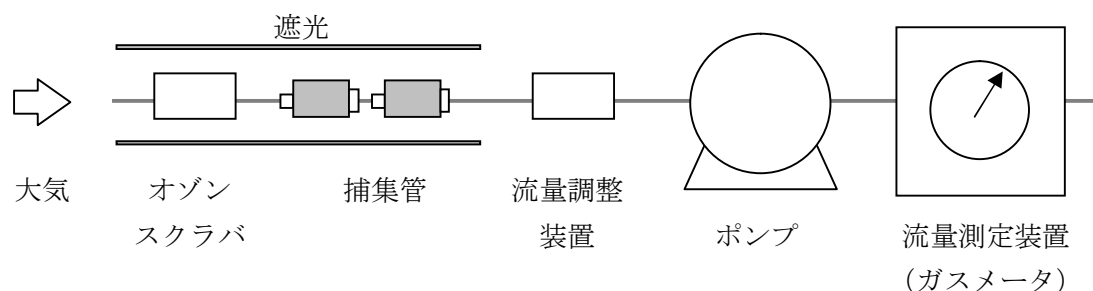


図3-1-1 捕集管によるアルデヒド類の試料採取装置の概略

a) 捕集管

2,4-DNPH 1mg程度の一定量を粒径 50～250 μm程度の粒状シリカゲル350mg程度に被覆し、樹脂製の管（内径10mm、長さ20mm程度）に充てんしたもの。両端を密閉出来る構造のもの。（図3-1-2参照）（注3-1-4）（注3-1-5）

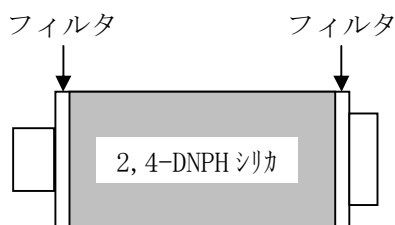


図3-1-2 アルデヒド類の捕集管の例

b) オゾンスクラバ

捕集管の先端に装着でき、オゾンを除去し、アルデヒド類に影響を及ぼさないもの。オゾンデニューダやオゾンスクラバ等がある。（注3-1-6）

c) ポンプ

ダイヤフラム型等の密閉式の吸引ポンプで所定の捕集流量が確保できるもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

d) 流量調整装置（マスフローコントローラ）

設定流量に対して±10%以内の調整精度を有するもの。又は、これと同等の性能を有す

るもの。

e) 流量測定部

湿式ガスメータ、乾式ガスメータ、フロート形面積流量計、マスフローメータなどで0.001ℓ/minの桁までの測定が可能で、流量調整装置の制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。積算流量の測定が可能なのが望ましい。又はこれと同等以上の能力を持つもの。

(2) 液体用シリンジ

容量10mlのガラス製目盛り付き注射筒。

(3) マイクロシリンジ

容量50 μ ℓ又は100 μ ℓのもの。針の先端形状は、使用するHPLCに適合したもの。

(4) サンプル保存用バイアル

内容積2ml程度の共栓つきのもの。

(5) HPLC

a) 送液ポンプ

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なもの。

b) 試料導入装置

試験液10～30 μ ℓ程度をカラムに全量入れられる構造であること。

c) 使用カラム

内径3～5mm、長さ15～25cmのステンレス管にオクタデシルシリル基（ODS）を化学結合したシリカゲル（粒径5～10 μ m）を充てんしたもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

d) 移動相

アセトニトリル：水（60:40）。アセトニトリルと水を体積比で60:40の割合で混合し、脱気したもの。移動相の流速は1.0ml/min程度とする。（注3-1-7）

e) 検出器

吸光光度検出器で、波長360nmに設定したもの。

4 試料採取及び試験液の調製

(1) 試料採取

捕集管及びオゾンスクラバを開封し（注3-1-8）、図3-1-1のようにオゾンスクラバ、捕集管、ポンプ、ガスメータを接続し、0.1ℓ/min程度の流量で24時間採取する。捕集管は2本を2連にして使用する。（注3-1-9）（注3-1-10）（注3-1-11）

試料採取終了後、捕集管を密栓し、活性炭入りの容器に保存する。採取した捕集管は速やかに抽出操作を行う。オゾンスクラバは再使用しない。

トラベルブランク試験用として、試料採取に際して密栓した捕集管を、試料採取操作を除

いて、試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。即ちトラベルブランク用の捕集管については、試料採取準備中（試料採取用の捕集管の栓を外してから試料採取を開始するまでの間）は栓を空けておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している捕集管の側に置いておく。試料採取終了後に再び栓を空け、試料採取用捕集管と同時に密栓し、分析時まで同様に保存する。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上実施する。（注3-1-12）

2重測定用として、同一条件で2つ以上の試料を採取する。この試料採取は一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

(2) 試験液の調製

捕集管を保存容器から取出し、1段目の捕集管の両端の栓を取り外した後、図3-1-3のように上部にアセトニトリル5mlを入れた液体用シリンジ(10ml)を接続し（注3-1-13）、1ml/min程度の流速でアセトニトリルを捕集管内に穏やかに通して、アルデヒド類のヒドラゾン誘導体を全量フラスコ（5ml）に溶出させる。（注3-1-14）

この溶出液にアセトニトリルを加えて、全量フラスコの標線に合わせ、密栓してよく振り混ぜ、この溶液を2本のバイアルに取り分け、この内の1本はHPLC試験液とする。残りの1本は密栓して冷凍庫に入れ、分析値が確定するまで保存する。

2段目の捕集管についても同様に操作して試験液を調製する。（注3-1-10）

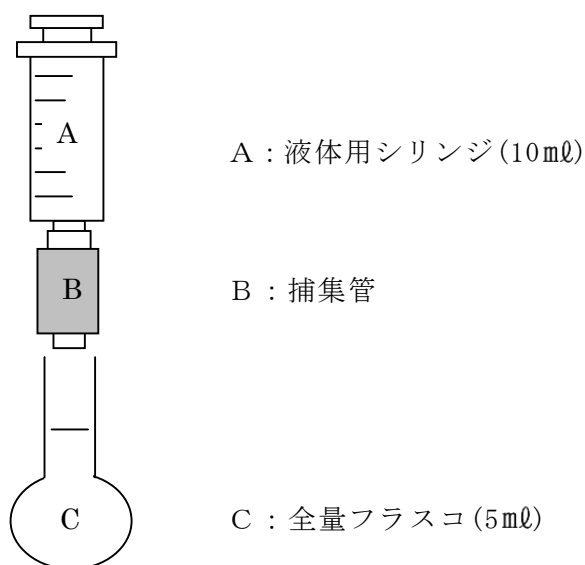


図3-1-3 捕集管からの溶出操作 (HPLCの場合)

(3) 操作ブランク試験液の調製

試料用の捕集管と同一ロットの未使用の捕集管について(2)の操作を行い、操作ブランク試験液を調製する。

(4) トラベルブランク試験液の調製

トラベルブランク試験用の捕集管について(2)の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

(5) 2重測定用試験液の調製

2重測定用の捕集管について(2)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

5 試験操作**(1) HPLCの分析条件の設定と機器の調整**

HPLCの分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム	: シリカゲルにオクタデシル基を化学的に結合したものの 内径4.6mm、長さ250mm
移動相	: アセトニトリル：水 = 60：40
流量	: 1.0mL/min
試料注入量	: 20 μ l
カラム温度	: 40 $^{\circ}$ C
検出器	: 吸光光度検出器（波長：360nm）

(2) 試験液の測定

a) 4の(2)で調製した試験液を、マイクロシリンジにより20 μ l程度分取し、HPLCに注入し、そのクロマトグラムを記録する。

b) ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体の保持時間のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを求める。

c) ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さをを用い、あらかじめ作成した検量線から、注入した試験液中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの重量 (A_s :ng) を求める。

(3) 検量線の作成

a) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの混合標準溶液（各10 μ g/ml）の0~2mlを段階的に全量フラスコ（10ml）に取りアセトニトリルで定容とし検量線作成用混合標準濃度系列を作成する。混合標準濃度系列はゼロを含めて5段階程度とする。（注3-1-15）

b) (2)の操作を行って、それぞれのホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドに相当するピークの面積又はピーク高さを求める。

c) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの重量とピーク面積又はピーク高さとの関係から検量線を作成する。

(4) 操作ブランク試験

4の(3)で調製した操作ブランク用試験液について(2)の操作を行って、各アルデヒド類

の操作ブランク値を求める。(注3-1-16)

(5) トラベルブランク試験

4の(4)で調製したトラベルブランク試験液について(2)の操作を行って、注入した試験液中の各アルデヒド類の重量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値(A_t :ng)とする。(注3-1-17)

(6) HPLC装置の感度試験

混合標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は10試料に1回以上、又は1日に1回以上行う。

この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。(注3-1-18)

(7) 2重測定

4の(5)で調製した2重測定用試験液について(2)の操作を行って、各アルデヒド類の重量を測定する。(注3-1-19)

6 検出下限値、定量下限値の測定

試料採取をしていない同一ロットの捕集管について、4の(2)及び5の(2)の操作を行い、各アルデヒド類のブランク値(A :ng)を測定し、($A_s - A_t$)に A を代入して式(3-1-3)より大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準じる)。

5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から、式(3-1-1)及び式(3-1-2)により各アルデヒド類の検出下限値及び定量下限値を計算する。(注3-1-20)

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \dots\dots\dots \text{式(3-1-1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \dots\dots\dots \text{式(3-1-2)}$$

7 濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から式(3-1-3)により大気中の各アルデヒド類の濃度を算出する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出されない場合には、1段目の捕集管の

測定値のみを用いて大気濃度を算出する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出された場合には、1段目と2段目の測定値それぞれから濃度を算出し、足し合わせるものとする。

(注3-1-10)

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times E \times 1000}{v \times V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3} \dots\dots\dots \text{式 (3-1-3)}$$

C : 20°Cにおける大気中の各アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド）の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

A_s : HPLCに注入した試験液中の各アルデヒド類の重量 (ng)

A_t : 各アルデヒド類のトラベルブランク値 (ng)

操作ブランク値と同等とみなせる場合は操作ブランク値を用いる。

E : 試験液量 (mL)

v : HPLCへの注入液量 (μL)

V : ガスメータで測定した捕集量 (L)

t : 試料採取時の平均気温 (°C)。湿式型積算流量計を使用している時には、積算流量計の平均水温 (°C)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)。湿式型積算流量計の場合には (P-Pw) を用いる。

ここで Pwは試料採取時の平均気温tでの飽和水蒸気圧 (kPa)

(注3-1-1) HPLC用試薬として市販されている。

(注3-1-2) 市販のミネラルウォーターには、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの汚染の少ないものもあるので、蒸留水の代りに使用できる。

(注3-1-3) アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体は、原則として市販されているものを用いる。

(注3-1-4) 市販品の捕集管は、前処理等の操作を行うことなく直ちに使用可能な状態になっている。

(注3-1-5) 捕集管は、同じロット中の10%以上の割合であらかじめ分析操作を行い、ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値（表1-1-3参照）以下であることを確認する。これを超える場合は、同じロットの捕集管は全て使用しない。

(注3-1-6) 市販のオゾンスクラバもある。

(注3-1-7) 使用する分析カラム毎に最適濃度を検討する必要がある。

(注3-1-8) 密閉されていない捕集管は周辺の空気により汚染を受けるので、接続や取り外しの作業は速やかに行うこと。

(注3-1-9) 捕集管を室外に出す場合はアルミホイル等を巻き付けることにより遮光する。オゾンスクラバ中にヨウ化カリウムを用いている場合、試料採取後にオゾンスクラバ及び捕集管の状態の確認を行い、溶解したヨウ化カリウムがオゾンスクラバから溶け出して捕集管へ流出しているようであれば、再測定として試料採取をやり直す。水が凝縮す

るおそれのある時には、オゾンスクラバ、捕集管を気温よりやや高めに加温する。

(注3-1-10) 2連直列にした捕集管で大気試料を採取し、1段目、2段目を別々に抽出し、それぞれの試料液を測定する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出されない場合には、1段目の捕集管の測定値のみを用いて大気濃度を算出する。2段目から検出される場合には、1段目と2段目のそれぞれから算出した大気濃度を合わせるものとする。ただし、2段目から算出した大気濃度が1段目より高い場合には2段目でも完全に捕集できているとは言えないので再度試料採取からやり直す。その場合、試料採取の流量を低くするなどに対応が必要である。

(注3-1-11) 捕集流量を大きくする時には、十分に捕集されることを確認する必要がある。

(注3-1-12) トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(注3-1-13) 溶出に用いる器具等はあらかじめアセトニトリルを用いて洗浄し、清浄な場所で乾燥する。溶出操作も同様に清浄な場所で行う。

(注3-1-14) 溶出速度が速すぎると、アルデヒド類のヒドラゾン誘導体の回収率が低下するので、通常1~2ml/min程度の流速にする。溶出量は、4~5ml程度が一般的であるが、使用する捕集管により異なるためあらかじめ検討しておく。

(注3-1-15) 混合標準濃度系列の一例を示したが、この溶液の20 μ lをHPLCに注入する時の重量は0~40ngのアルデヒド類に相当する。しかし、大気中のアルデヒド類の濃度により試験液中の濃度が異なるので、最も適切な濃度範囲の設定を行う。

(注3-1-16) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値(表1-1-3参照)を超える場合には、分析環境、分析機器、試薬等を十分チェックした後、再測定を行い操作ブランク値が十分小さくなってから試験液を測定する。

(注3-1-17) トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる時には、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値(10s:大気濃度への換算値)が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、5の(2)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも、測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブ

ランク値による定量下限値より小さい時は原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1を参照のこと。

(注3-1-18) 感度の変動は、±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて変動する場合はその原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

(注3-1-19) 定量下限値以上の濃度の各アルデヒド類に対して、2つ以上の測定値の差が30%以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する）。差が大きい時には原則として欠測扱いとし、その原因をチェックして再度試料を採取する。

(注3-1-20) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標定量下限値（表1-1-3参照）より大きい時には、試薬、器具、機器等进行检查して、目標定量下限値以下になるよう調整する。

第2節 固相捕集ーガスクロマトグラフ法（熱イオン化検出器）

1 測定方法の概要

試料を2,4-ジニトロフェニルヒドラジン含浸シリカゲルを充てんした捕集管に吸引し、試料中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びその他の低級アルデヒド類、ケトン類をヒドラゾン誘導体として濃縮・捕集する。このヒドラゾン誘導体をアセトニトリルで抽出した後、酢酸エチルに転溶し、熱イオン化検出器付きガスクロマトグラフ（以降GC-FTDという）を用いて測定する。アセトアルデヒドのヒドラゾン誘導体の異性体ピークが分離する場合には、それぞれのピーク面積又はピーク高さを加えて計算する。

2 試薬

(1) アセトニトリル

アセトニトリルの一定量を揮散後、酢酸エチルに溶解したものをGC-FTDに注入した時、アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体の保持時間にピークを生じないもの。（注3-2-1）

(2) 酢酸エチル

GC-FTDに注入した時、アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体の保持時間にピークを生じないもの。

(3) 硫酸ナトリウム

粒径 150~250 μm のものを 450 $^{\circ}\text{C}$ で4時間加熱したもの5gに、アセトニトリル5mLを加えて振り混ぜろ別する。再びアセトニトリル5mLを加えて振り混ぜ、ろ別した後、窒素でろ液を50 μL 程度になるまで揮散させ、酢酸エチル1mLに溶解したものをGC-FTDに注入した時、アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体の保持時間にピークを生じないもの。（注3-2-2）

(4) 水

第1節、2の(2)に準ずる。

(5) 2,4-DNPH

第1節、2の(3)に準ずる。

(6) 標準物質

第1節、2の(4)に準ずる。

(7) ホルムアルデヒド標準原液(100 μg HCHO/mL)

ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体 70.0mgを酢酸エチルに溶解して全量を100mLとする。

(8) アセトアルデヒド標準原液(100 μg CH₃CHO/mL)

アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体 50.9mgを酢酸エチルに溶解して全量を100mLとする。

(9) ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド混合標準溶液(10 μg HCHO, 10 μg CH₃CHO/mL)

ホルムアルデヒド標準原液及びアセトアルデヒド標準原液の各10mLを全量フラスコ(100mL)に入れ、酢酸エチルで定容にする。

(10) 内標準原液 (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

内標準物質としてジフェニルアミンの10mgを酢酸エチルに溶解して100mLに定容したものの。本内標準原液1mLにはジフェニルアミン100 μg が含まれる。

3 器具及び装置

(1) 試料採取装置

第1節、3の(1)に準ずる。

(2) 強カチオン交換樹脂管

樹脂製の管（内径10mm、長さ60mm程度、両端が密栓できるようになっているもの）に、強カチオン交換樹脂（粒径40～100 μm の多孔性親水性ビニールポリマ又はこれと同等以上の性能を有するもの）の0.1g程度を充てんし、強カチオン交換樹脂がこぼれないよう両端に少量の石英ウールを詰めたもの。図3-2-1に形状の一例を示す。

使用に先立って、強カチオン交換樹脂管にアセトニトリル6mLを入れたシリンジを接続し、アセトニトリルをゆっくり注入する。この操作を2回繰り返した後、高純度窒素等を通気してアセトニトリルを揮散させ、両端を密栓する。

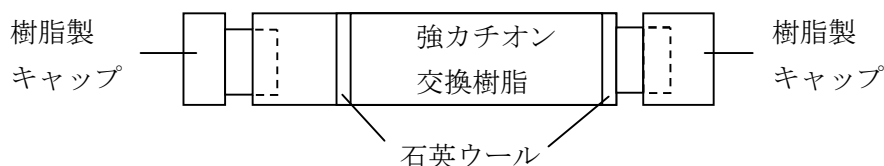


図3-2-1 強カチオン交換樹脂管の例

(3) 液体用シリンジ

容量10mLのガラス製目盛り付き注射筒。

(4) マイクロシリンジ

容量5 μL 又は10 μL のもの。

(5) 共栓付試験管

内容積10mL程度の共栓付きのもので目盛り付のもの。

(6) GC-FTD

a) 試料注入口

試験液1 μL 程度をカラムに全量又は大部分が入れられる構造のもの（スプリットレス、コールドオンカラム等）。

b) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が35～300°Cであり、アルデヒド類の最適分離条件に温度制御できるような昇温度プログラムが可能なもの。

c) **キャピラリーカラム**

内径0.25～0.32mm、長さ25m～60mの溶融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコン又はフェニルメチルシロキサンを被覆したもの。又はこれと同等の分離性能を有するもの。

d) **検出器**

熱イオン化検出器 (FTD)

e) **キャリアーガス及びメイクアップガス**

ヘリウム(純度99.999vol%以上)

4 試料採取及び試験液の調製

(1) **試料採取**

第1節、4の(1)に準ずる。

(2) **試験液の調製**

捕集管を保存容器から取出し、1段目の捕集管の両端の栓を外した後、図3-2-2のように、上端に液体用シリンジ、下端に強カチオン交換樹脂管を接続する。(注3-2-3)

液体用シリンジにアセトニトリル5mℓを入れ、1mℓ/min程度の流速でアセトニトリルを捕集管に流し、ゆっくりと共栓付試験管(10mℓ)に溶出する。(注3-2-4)

溶出液に硫酸ナトリウムを少量加えて振り混ぜ脱水後、アセトニトリル層を別の共栓付試験管(10mℓ)に移す。硫酸ナトリウム層は少量のアセトニトリルで洗い、アセトニトリルを先の共栓付試験管に合わせる。

アセトニトリルに窒素を上から吹き付け、50 μ ℓ程度(約1滴)になるまで揮散させた後、酢酸エチル1mℓを加えてアルデヒド類のヒドラゾン誘導体を溶かし、内標準原液 80 μ ℓを加えて試験液とする。

2段目の捕集管についても同様に操作して試験液を調製する。(注3-2-5)

(3) **操作ブランク試験液の調製**

試料用の捕集管と同一ロットの未使用の捕集管について(2)の操作を行い、操作ブランク試験液を調製する。

(4) **トラベルブランク試験液の調製**

トラベルブランク試験用の捕集管について(2)の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

(5) **2重測定用試験液の調製**

2重測定用の捕集管について(2)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

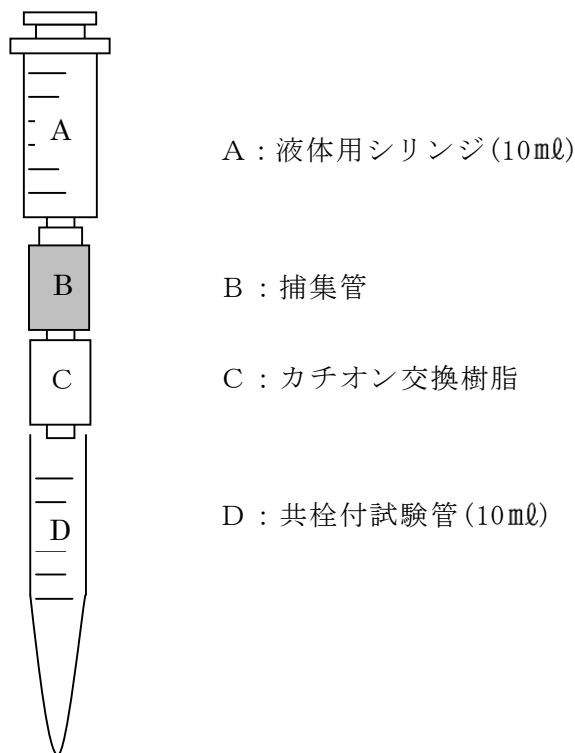


図 3-2-2 捕集管からの溶出操作 (GC の場合)

5 試験操作

(1) GC-FTD分析条件の設定と機器の調整

GC-FTDの分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム : メチルシリコン被覆キャピラリーカラム
内径0.25mm、長さ25m、膜厚 0.11 μ m

カラム温度 : 50°C (1分間保持) - (24°C/min) \rightarrow 194°C - (3°C/min) \rightarrow 250°C

キャリアーガス : ヘリウム 3ml/min

メイクアップガス : ヘリウム 30ml/min

注入方法 : スプリットレス

注入口温度 : 250°C

検出器温度 : 250°C

(2) 試験液の測定

a) 4の(2)で調製した試験液を、マイクロシリンジにより1 μ l程度をGCに注入し、そのクロマトグラムを記録する。(注3-2-6)

b) ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体、アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体及び内標準物質の保持時間のピークについてピーク面積又はピーク高さを求める。アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体のSyn-, Anti-の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピーク面積又はピーク高さを加えたものをアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さとする。

c) ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体と内標準

物質とのピーク面積又はピーク高さとの比を求め、あらかじめ作成した検量線から、注入した試験液中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの重量(A_s :ng)を算出する。(注3-2-7)

(3) 検量線の作成

a) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの混合標準溶液(各 $10\mu\text{g}/\text{ml}$)の0~20mlを段階的に全量フラスコ(25ml)に取り、それぞれの全量フラスコに内標準原液($100\mu\text{g}/\text{ml}$)を2ml加え、酢酸エチルを標線まで加え検量線作成用混合標準濃度系列を作成する。混合標準濃度系列はゼロを含めて5段階程度とする。(注3-2-8)

b) (2)の操作を行って、それぞれのホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体とアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体保持時間のピークの面積又は高さを求め、内標準物質のピーク面積又はピーク高さとの比を計算する。アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピーク面積又はピーク高さを加えたものをアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さとする。

c) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの重量と、内標準物質とのピーク面積又はピーク高さの比との関係について検量線を作成する。

(4) 操作ブランク試験

4の(3)で調製した操作ブランク試験液について(2)の操作を行って、各アルデヒド類の操作ブランク値を求める。(注3-2-9)

(5) トラベルブランク試験

4の(4)で調製したトラベルブランク試験液について(2)の操作を行って、注入した試験液中の各アルデヒド類の重量を算出する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値(A_t :ng)とする。(注3-2-10)

(6) GC-FTD装置の感度試験

混合標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は10試料に1回以上、又は1日に1回以上行う。

この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。(注3-2-11)

(7) 2重測定

4の(5)で調製した2重測定用試験液について(2)の操作を行って、各アルデヒド類の重量を算出する。(注3-2-12)

6 検出下限値、定量下限値の測定

試料採取をしていない同一のロットの捕集管について、4の(2)及び5の(2)の操作を行い、各アルデヒド類のブランク値(A_t:ng)を測定し、(A_s-A_t)にAを代入して式(3-2-3)により大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準じる)。

5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から式(3-2-1)及び式(3-2-2)により、各アルデヒド類の検出下限値及び定量下限値を計算する。(注3-2-13)

この測定は機器の分析条件を設定する場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad \dots\dots\dots \text{式 (3-2-1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad \dots\dots\dots \text{式 (3-2-2)}$$

7 濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から式(3-2-3)により大気中の各アルデヒド類の濃度を算出する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出されない場合には、1段目の捕集管の測定値のみを用いて大気濃度を算出する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出された場合には、1段目と2段目の測定値それぞれから濃度を算出し、足し合わせるものとする。(注3-2-5)

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times E \times 1000}{v \times V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3} \quad \dots\dots\dots \text{式 (3-2-3)}$$

C : 20°Cにおける大気中の各アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)の濃度(μg/m³)

A_s : GC-FTDに注入した試験液中の各アルデヒド類の重量(ng)

A_t : 各アルデヒド類のトラベルブランク値(ng)

操作ブランク値と同等とみなせる場合は操作ブランク値を用いる。

E : 試験液量(ml)

v : GC-FTDへの注入液量(μl)

V : ガスメータで測定した捕集量(l)

t : 試料採取時の平均気温(°C)。湿式型積算流量計を使用している時には、積算流量計の平均水温(°C)

P : 試料採取時の平均大気圧(kPa)。湿式型積算流量計の場合には(P-P_w)を用いる。ここで P_wは試料採取時の平均気温tでの飽和水蒸気圧(kPa)

(注3-2-1) アセトニトリル中のブランク値が高い場合は、アセトニトリル1ℓにつき2,4-DNPH1g、りん酸5mℓを加えて蒸留して用いる。

(注3-2-2) フタル酸エステル測定用として市販されているものはそのまま使用できる。

(注3-2-3) 溶出に用いる器具等はあらかじめアセトニトリルを用いて洗浄し、清浄な場所で乾燥する。溶出操作も同様に清浄な場所で行う。

(注3-2-4) 溶出速度が速すぎると、アルデヒド類のヒドラゾン誘導体の回収率が低下するので、通常1~2mℓ/min程度の流速にする。溶出量は、4~6mℓ程度が一般的であるが使用する捕集管により異なるため、あらかじめ検討しておく。

(注3-2-5) 2連直列にした捕集管で大気試料を採取し、1段目、2段目を別々に抽出し、それぞれの試料液を測定する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出されない場合には、1段目の捕集管の測定値のみを用いて大気濃度を算出する。2段目から検出される場合には、1段目と2段目のそれぞれから算出した大気濃度を合わせるものとする。ただし、2段目から算出した大気濃度が1段目より高い場合には2段目でも完全に捕集できているとは言えないので再度試料採取からやり直す。その場合、試料採取の流量を低くするなどの対応が必要である。

(注3-2-6) ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体のピークの近傍に妨害ピークが出現することがあるので、同定する際に注意する。

(注3-2-7) 試験液中の各アルデヒド類と内標準物質とのピーク面積又はピーク高さの比が、検量線の上限を超える場合には、内標準物質を更に過剰に添加してから試験液を希釈し、ピーク面積又はピーク高さの比が検量線の範囲内に入るよう調製し直す。

(注3-2-8) 混合標準濃度系列の一例を示したが、この溶液の1μℓをGCに注入するときの重量は0~8ngのアルデヒド類に相当する。しかし、大気中のアルデヒド類の濃度により試験液中の濃度が異なるので、最も適切な濃度範囲の設定を行う。

(注3-2-9) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値(表1-1-3参照)を超える場合には、分析環境、分析装置、試薬等を十分にチェックした後、再測定を行い操作ブランク値が十分小さくなってから試験液を測定する。

(注3-2-10) トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる時には、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中に汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値(10s:大気濃度への換算値)が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、5の(2)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも、測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい時には原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1を参照のこと。

(注3-2-11) 内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に比べ $\pm 20\%$ 以内の変動であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて感度の変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料を再測定する。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

(注3-2-12) 定量下限値以上の濃度のアルデヒド類に対して、2つ以上の測定値の差が 30% 以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。差が大きい時には原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

(注3-2-13) いずれかの定量下限値が目標定量下限値（表1-1-3参照）より大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値以下になるように調整する。

第3節 固相捕集ーガスクロマトグラフ質量分析法

1 測定方法の概要

第2節に準じて試料採取後、抽出・転溶し、GC-MSで測定する方法である。

2 試薬

第2節の2に準ずる。

別に、内標準原液を酢酸エチルで10倍に希釈して、 $10\mu\text{g}/\text{mL}$ の内標準溶液を調製する。

3 器具及び装置

(1) 試料採取装置

第1節、3の(1)に準ずる。

(2) 強カチオン交換樹脂管

第2節、3の(2)に準ずる。

(3) 液体用シリンジ

容量 10mL のガラス製目盛り付き注射筒。

(4) マイクロシリンジ

容量 $5\mu\text{L}$ 又は $10\mu\text{L}$ のもの。

(5) 共栓付試験管

内容積 10mL 程度の共栓付きのもので目盛り付のもの。

(6) GC-MS

a) 試料注入口

試験液 $1\mu\text{L}$ 程度をカラムに全量入れられる構造のもの（スプリットレス、コールドオンカラム等）。

b) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が $35\sim 300^\circ\text{C}$ であり、アルデヒド類の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムのできるもの。

c) キャピラリーカラム

内径 $0.25\sim 0.32\text{mm}$ 、長さ $25\sim 60\text{m}$ の熔融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコン又はフェニルメチルシロキサンを被覆したもの。又はこれと同等の分離性能を有するもの。

d) 検出器(MS)

電子衝撃イオン化法(EI法)が可能で、選択イオン検出法(SIM検出法)、又はスキャン検出法でSIM検出法と同等の定量が可能なもの。(注3-3-1)

e) キャリヤーガス

ヘリウム(純度: $99.999\text{vol}\%$ 以上)

f) インターフェース部

温度を200～300℃程度に保つことができるもの。

g) イオン源

温度を160～300℃程度に保つことができ、イオン化電圧は70eV程度のもの。

4 試料採取及び試験液の調製

(1) 試料採取

第1節、4の(1)に準ずる。

(2) 試験液等の調製

第2節、4の(2)から(5)の操作に準じてそれぞれ試験液、操作ブランク試験液、トラベルブランク試験液、2重測定用試験液を調製するが、内標準原液の代わりに内標準溶液を添加する。

5 試験操作

(1) GC-MSの分析条件の設定と機器の調整

GC-MSの分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム	:	第2節、5の(1)に準ずる。
カラム温度	:	第2節、5の(1)に準ずる。
インターフェース温度	:	260℃
キャリアガス	:	ヘリウム 1～3ml/min
イオン化電圧	:	70eV
イオン源温度	:	200℃
検出法	:	SIM検出法又はスキャン検出法

MSに質量校正用標準物質（PFTBA又はPFK）を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能 { $m/z = 18 \sim 300$ 程度の範囲で1質量単位 (amu) 以上} 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

(2) 試験液の測定 (SIM検出)

a) ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体とアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体の測定用質量数（表3-3-1の定量用質量数と確認用質量数）を設定する。

b) 4の(2)で調製した試験液の1 μ l程度をマイクロシリンジにより、GC-MSに注入する。
a)で設定したホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体とアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体の定量用質量数と確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両質量数の強度比を求める。

(注3-3-2) (注3-3-3)

アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピークを加えたものをアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体のピークとする。

表3-3-1 定量用質量数と確認用質量数

物質名	定量用質量数	確認用質量数
アセトアルデヒド-2, 4-DNPH	224	180
ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH	210	180
内標準物質		
ジフェニルアミン	169	

c) ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の定量用質量数と内標準物質のピーク面積又はピーク高さを求め、内標準物質との比を計算する。この比から、あらかじめ作成した検量線より、注入した試験液中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの重量 (A_s :ng) を求める。アセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピーク面積又はピーク高さを加えたものをアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さとする。

(3) 試験液の測定 (スキャン検出)

a) 測定用パラメータを設定する。
 b) 4の(2)で調製した試験液の $1\mu\text{l}$ 程度をマイクロシリンジにより、GC-MSに注入する。
 c) a)で設定した条件で $(m/z) = 10\sim 300$ 程度を $0.5\sim 1$ 秒で繰り返しスキャン測定し、結果を記録する。

d) 取り込んだデータからホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の定量用質量数及び内標準物質についてマスクロマトグラムを作成する。

e) ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の定量用質量数と内標準物質のピーク面積又はピーク高さを求め、内標準物質との比を計算する。この比から、あらかじめ作成した検量線より、注入した試験液中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの重量 (A_s :ng) を求める。アセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピーク面積又はピーク高さを加えたものをアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さとする。

(4) 検量線の作成

a) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの混合標準溶液 (各 $10\mu\text{g}/\text{ml}$) の $0\sim 20\text{ml}$ を段階的に全量フラスコ (25ml) に取り、それぞれの全量フラスコに内標準溶液 ($10\mu\text{g}/\text{ml}$) を 2ml 加え、酢酸エチルを標線まで加え検量線作成用混合標準濃度系列を作成する。

混合標準濃度系列はゼロを含めて5段階程度とする。(注3-3-4)

b) a)で調製した混合標準濃度系列の $0.5\sim 1\mu\text{l}$ を、マイクロシリンジによりGC-MSに注入し、(2)又は(3)の操作を行ってホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のクロマトグラムを記録する。

アセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピークの面積又は高さを加えたものを、アセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さとする。

c) b)で測定した混合標準濃度系列の中からホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のGC-MSへの注入量が検量線の間程度濃度の濃度ものを選び、定量用質量数と確認用質量数の強度比を算出する。(注3-3-5)

d) それぞれの混合標準濃度系列毎にホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の定量用質量数と確認用質量数の強度比を求め、c)で得た強度比と一致することを確認する。(注3-3-6)

e) 各混合標準濃度系列毎にホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さを求め、内標準物質のピーク面積又はピーク高さとの比を計算し、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの重量との関係について検量線を作成する。

(5) 操作ブランク試験

4の(2)で調製した操作ブランク試験液について(2)又は(3)の操作を行って、各アルデヒド類の操作ブランク値を求める。(注3-3-7)

(6) トラベルブランク試験

4の(2)で調製したトラベルブランク試験液について(2)又は(3)の操作を行って、注入した試験液中の各アルデヒド類の重量を算出する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値(A_t ;ng)とする。(注3-3-8)

(7) GC-MS装置の感度試験

混合標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)又は(3)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は10試料に1回以上、又は1日に1回以上行う。

この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。(注3-3-9)

(8) 2重測定

4の(2)で調製した2重測定用試験液について(2)又は(3)の操作を行って、各アルデヒド類の重量を算出する。(注3-3-10)

6 検出下限値、定量下限値の測定

試料採取をしていない同一のロットの捕集管について、4の(2)及び5の(2)又は(3)の操作を行い、各アルデヒド類のブランク値(A:ng)を測定し、 $(A_s - A_t)$ にAを代入して式(3-3-3)により大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準じる)。

5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から式(3-3-1)及び式(3-3-2)により、各アルデヒド類の検出下限値及び定量下限値を計算する。(注3-3-11)

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad \dots\dots\dots \text{式 (3-3-1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad \dots\dots\dots \text{式 (3-3-2)}$$

7 濃度の算出

5の(2)又は(3)及び(6)で得られた結果から式(3-3-3)により大気中の各アルデヒド類の濃度を算出する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出されない場合には、1段目の捕集管の測定値のみを用いて大気濃度を算出する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出された場合には、1段目と2段目の測定値それぞれから濃度を算出し、足し合わせるものとする。(注3-3-12)

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times E \times 1000}{v \times V \times 293/(273 + t) \times P/101.3} \quad \dots\dots\dots \text{式 (3-3-3)}$$

C : 20°Cにおける大気中の各アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)の濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

A_s : GC-MSに注入した試験液中の各アルデヒド類の重量(ng)

A_t : 各アルデヒド類のトラベルブランク値(ng)

操作ブランク値と同等とみなせる場合は操作ブランク値を用いる。

E : 試験液量(mL)

v : GC-MSへの注入液量(μL)

V : ガスメータで測定した捕集量(L)

t : 試料採取時の平均気温(°C)。湿式型積算流量計を使用している時には、積算流量計の平均水温(°C)

P : 試料採取時の平均大気圧(kPa)。湿式型積算流量計の場合には(P-Pw)を用いる。

ここで Pwは試料採取時の平均気温tでの飽和水蒸気圧(kPa)

(注3-3-1) スキャン検出法は取り込んだデータをマスクロマトグラフ(MC)処理した場合、SIM検出法に比べて感度は劣るが、物質の確認はより確実になる。

(注3-3-2) アルデヒド類と内標準物質のピーク面積又はピーク高さの比が、検量線の範囲内に入るよう確認する。

(注3-3-3) 定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、強度比が5の(4)のc)の検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、まず、装置の性能を確認するために再度標準試料を測定して強度比を算出する。その強度比が90~110%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけはなれた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。

(注3-3-4) 混合標準濃度系列の濃度の一例を示したが、この溶液の1 μ lをGCに注入する時の重量は0~8ngのアルデヒド類に相当する。しかし、大気中のアルデヒド類の濃度により試験液中の濃度が異なるので、最も適切な濃度範囲の設定を行う。

混合標準濃度系列に含まれるジフェニルアミン（内標準物質）の濃度は、使用する装置の感度によっても異なるが、1mlあたり0.1~1 μ g程度が適当である。

(注3-3-5) この操作はアルデヒド類の確認のために行うもので、検量線の作成毎に行う。

(注3-3-6) 定量用質量数と確認用質量数の強度比が、5の(4)のc)で算出した値の90~110%の範囲外となる場合には、その濃度の混合濃度標準系列を再度測定し直す。

(注3-3-7) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値（表1-1-3参照）を超える場合には、分析環境、分析装置、試薬等を十分チェックした後、再測定を行い操作ブランク値が十分小さくなってから試験液を測定する。

(注3-3-8) トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる時には、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中に汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差（s）から求めた定量下限値（10s：大気濃度への換算値）が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、5の(2)又は(3)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも、測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい時には原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1を参照のこと。

(注3-3-9) 内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に比べ $\pm 20\%$ 以内の変動であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて感度の変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料を再測定する。さらに、

保持時間については、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が±5%以上、内標準物質との相対保持比が±2%以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

(注3-3-10) 定量下限値以上の濃度の各アルデヒド類に対して、2つ以上の測定値の差が30%以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する）。差が大きい時には原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

(注3-3-11) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標定量下限値(表1-1-3参照)より大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値以下になるように調整する。

(注3-3-12) 2連直列にした捕集管で大気試料を採取し、1段目、2段目を別々に抽出し、それぞれの試料液を測定する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出されない場合には、1段目の捕集管の測定値のみを用いて大気濃度を算出する。2段目から検出される場合には、1段目と2段目のそれぞれから算出した大気濃度を合わせるものとする。ただし、2段目から算出した大気濃度が1段目より高い場合には2段目でも完全に捕集できているとは言えないので再度試料採取からやり直す。その場合、試料採取の流量を低くするなどに対応が必要である。

第4節 固相捕集—高速液体クロマトグラフ質量分析法

1 測定方法の概要

試料を2,4-ジニトロフェニルヒドラジン含浸シリカゲルを充てんした捕集管に吸引し、試料中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びその他の低級アルデヒド類、ケトン類をヒドラゾン誘導体として濃縮・捕集する。このヒドラゾン誘導体をアセトニトリルで抽出した後、LC-MSを用いて測定する。

2 試薬

(1) アセトニトリル

LC-MSに注入した時、アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体の保持時間にピークを与えないもの。孔径0.45 μm のメンブランフィルタでろ過したものを用いる。(注3-4-1)

(2) 水

第1節、2の(2)に準ずる。

(3) 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DNPH)

第1節、2の(3)に準ずる。

(4) 標準物質

第1節、2の(4)に準ずる。

(5) ホルムアルデヒド標準原液 (100 μg HCHO/ml)

第1節、2の(5)に準ずる。

(6) アセトアルデヒド標準原液 (100 μg CH₃CHO/ml)

第1節、2の(6)に準ずる。

(7) ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド混合標準溶液 (1 μg HCHO, 1 μg CH₃CHO/ml)

ホルムアルデヒド標準原液及びアセトアルデヒド標準原液の各1mlを全量フラスコ(100ml)に入れ、アセトニトリルで定容にする。

(8) 内標準物質

アセトン-d₆-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (以降 アセトン-d₆-2,4-DNPH誘導体という)

市販品として入手できない場合、次のように作成する。硫酸2mlとエタノール(99.5%)15mlの混合溶液に2,4-DNPH 1gを溶解する。溶解しにくい場合には超音波を用いる。この溶液にアセトン-d₆を1.5ml加え、生成した沈殿をろ過し、水とエタノールで十分に洗浄した後、減圧乾燥したものを内標準物質とする。

事前に、アセトン-d₆として0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となるように調整した内標準溶液を5の試験操作に従って測定し、アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体の保持時間にピークを与えないことを確認する。

(9) 内標準原液(100 μ g $\text{CD}_3\text{CD}_3\text{CO}/\text{ml}$)

アセトン- d_6 -2,4-DNPH誘導体 38.1mgをアセトニトリルに溶解し全量を100mlとする。この原液1mlはアセトン- d_6 100 μ g相当を含む。

3 器具及び装置

(1) 試料採取装置

第1節、3の(1)に準ずる。

(2) 強カチオン交換樹脂管

第2節、3の(2)に準ずる。

(3) 液体用シリンジ

容量10 μ l程度のもので、針の先端形状は、使用するHPLCに適合したもの。

(4) マイクロシリンジ

容量5 μ l又は10 μ lのもの。

(5) 共栓付試験管

内容積10ml程度の共栓付きのもので目盛り付のもの。

(6) LC-MS

a) 送液ポンプ

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なもの。

b) 試料導入装置

試験液1~10 μ l程度をカラムに全量入れられる構造であること。

c) 使用カラム

内径2~3mm、長さ15~25cmのステンレス管にオクタデシルシリル基(ODS)を化学結合したシリカゲル(粒径3~5 μ m)を充てんしたもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

d) 移動相

アセトニトリル、水を脱気したもの。アセトニトリル5%水溶液からアセトニトリル100%まで混合比を変化させるグラディエント分析を行う。移動相の流速は0.2ml/min程度とする。(注3-4-2)

e) 検出器(MS)

大気圧イオン化法が可能で、選択イオン検出法(SIM検出法)の定量が可能なもの。

4 試料採取及び試験液の調製

(1) 試料採取

第1節、4の(1)に準ずる。

(2) 試験液の調製

第2節、4の(2)に準ずる。ただしアセトニトリル5mlで共栓付試験管に溶出後、内標準

原液 5 μ ℓを加えて試験液とする。

(3) 操作ブランク試験液の調製

試料用の捕集管と同一ロットの未使用の捕集管について(2)の操作を行い、操作ブランク試験液を調製する。

(4) トラベルブランク試験液の調製

トラベルブランク試験用の捕集管について(2)の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

(5) 2重測定用試験液の調製

2重測定用の捕集管について(2)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

5 試験操作

(1) LC-MSの分析条件の設定と機器の調整

LC-MSの分析条件として、一例を示す。これを参考にして適宜設定する。

使用カラム	: シリカゲルにオクタデシル基を化学的に結合したもの。 内径2.1mm、長さ150mm
移動相	: A:水、B:アセトニトリル 0→4min A:95→40 B:5→60 liner gradient 4→20min A:40→0 B:60→100 liner gradient
流量	: 0.2mℓ/min
試料注入量	: 2~10 μ ℓ
カラム温度	: 40℃
イオン化法	: 大気圧化学イオン化法又はエレクトロスプレーイオン化法 ネガティブ
モニターイオン	: ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体 :209.1、 アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体 :223.1、 アセトン-d ₆ -2,4-DNPH誘導体 :243.1

(2) 試験液の測定

a) 4の(2)で調製した試験液を、2~10 μ ℓ程度をLC-MSに注入し、そのクロマトグラムを記録する。

b) ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体、アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体及びアセトン-d₆-2,4-DNPH誘導体の保持時間のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを求める。

c) ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さのアセトン-d₆-2,4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さの比を用い、あらかじめ作成した検量線から、注入した試験液中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの重量 (A_s:ng) を求める。

(3) 検量線の作成

a) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの混合標準溶液 (各1 μ g/mℓ) の0~2mℓを段階的に全量フラスコ (10mℓ) に取り、それぞれの全量フラスコに内標準原液 (100 μ g/mℓ) を10 μ ℓ加え、アセトニトリルで定容とし検量線作成用混合標準濃度系列を作成する。混合

標準濃度系列はゼロを含めて5段階程度とする。(注3-4-3)

b) (2)の操作を行って、それぞれのホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドに相当するピークの面積又はピーク高さのアセトン-d₆-2, 4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さの比を求める。

c) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの重量とピーク面積又はピーク高さの比との関係から検量線を作成する。

(4) 操作ブランク試験

4の(3)で調製した操作ブランク用試験液について(2)の操作を行って、各アルデヒド類の操作ブランク値を求める。(注3-4-4)

(5) トラベルブランク試験

4の(4)で調製したトラベルブランク試験液について(2)の操作を行って、注入した試験液中の各アルデヒド類の重量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値(A_t :ng)とする。(注3-4-5)

(6) LC-MS装置の感度試験

混合標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は10試料に1回以上、又は1日に1回以上行う。

この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。(注3-4-6)

(7) 2重測定

4の(5)で調製した2重測定用試験液について(2)の操作を行って、各アルデヒド類の重量を測定する。(注3-4-7)

6 検出下限値、定量下限値の測定

試料採取をしていない同一ロットの捕集管について、4の(2)及び5の(2)の操作を行い、各アルデヒド類のブランク値(A :ng)を測定し、($A_s - A_t$)に A を代入して式(3-4-3)より大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準じる)。

5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から、式(3-4-1)及び式(3-4-2)により各アルデヒド類の検出下限値及び定量下限値を計算する。(注3-4-8)

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3 \text{ s } (\mu \text{ g/m}^3) \dots\dots\dots \text{式 (3-4-1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10 \text{ s } (\mu \text{ g/m}^3) \dots\dots\dots \text{式 (3-4-2)}$$

7 濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から式(3-4-3)により大気中の各アルデヒド類の濃度を算出する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出されない場合には、1段目の捕集管の測定値のみを用いて大気濃度を算出する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出された場合には、1段目と2段目の測定値それぞれから濃度を算出し、足し合わせるものとする。

(注3-4-9)

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times E \times 1000}{v \times V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3} \dots\dots\dots \text{式 (3-4-3)}$$

C : 20°Cにおける大気中の各アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)の濃度(μg/m³)

A_s : LC-MSに注入した試験液中の各アルデヒド類の重量(ng)

A_t : 各アルデヒド類のトラベルブランク値(ng)

操作ブランク値と同等とみなせる場合は操作ブランク値を用いる。

E : 試験液量(ml)

v : LC-MSへの注入液量(μl)

V : ガスメータで測定した捕集量(l)

t : 試料採取時の平均気温(°C)。湿式型積算流量計を使用している時には、積算流量計の平均水温(°C)

P : 試料採取時の平均大気圧(kPa)。湿式型積算流量計の場合には(P-Pw)を用いる。

ここで Pwは試料採取時の平均気温tでの飽和水蒸気圧(kPa)

(注3-4-1) LC-MS用試薬として市販されている。

(注3-4-2) 使用する分析カラム毎に最適条件を検討する必要がある。

(注3-4-3) 混合標準濃度系列の一例を示したが、この溶液の2μlをLC-MSに注入する時の重量は0~0.4ngのアルデヒド類に相当する。しかし、大気中のアルデヒド類の濃度により試験液中の濃度が異なるので、最も適切な濃度範囲の設定を行う。

(注3-4-4) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値(表1-1-3参照)を超える場合には、分析環境、分析機器、試薬等を十分チェックした後、再測定を行い操作ブランク値が十分小さくなってから試験液を測定す

る。

(注3-4-5) トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる時には、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値($10s$: 大気濃度への換算値)が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、5の(2)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも、測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい時は原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1を参照のこと。

(注3-4-6) 感度の変動は、 $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて変動する場合はその原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

(注3-4-7) 定量下限値以上の濃度の各アルデヒド類に対して、2つ以上の測定値の差が 30% 以下であることを確認する(個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する)。差が大きい時には原則として欠測扱いとし、その原因をチェックして再度試料を採取する。

(注3-4-8) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標定量下限値(表1-1-3参照)より大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

(注3-4-9) 2連直列にした捕集管で大気試料を採取し、1段目、2段目を別々に抽出し、それぞれの試料液を測定する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出されない場合には、1段目の捕集管の測定値のみを用いて大気濃度を算出する。2段目から検出される場合には、1段目と2段目のそれぞれから算出した大気濃度を合わせるものとする。ただし、2段目から算出した大気濃度が1段目より高い場合には2段目でも完全に捕集できているとは言えないので再度試料採取からやり直す。その場合、試料採取の流量を低くするなどに対応が必要である。

第5節 溶液吸収－高速液体クロマトグラフ法

1 測定方法の概要

試料を2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液中に通気し、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドをヒドラゾン誘導体として濃縮・捕集する。このヒドラゾン誘導体をヘキサシクロクロメタンで抽出後、アセトニトリルに転溶してHPLCで測定する。

2 試薬

(1) 溶媒、水、標準溶液等

第1節の2に準ずる。第1節の2に記載のないものでは、HPLC用もしくはこれと同等以上の純度のものを使用する。

(2) シリカゲル

乾燥用

(3) 活性炭

粒状活性炭

(4) 吸収液(2,4-DNPH塩酸溶液) (注3-5-1)

a) 全量フラスコ(500ml)の中ほどまで水を入れる。別に、ビーカーに2,4-DNPH 150mgを取り、濃塩酸90mlを加えたものを攪拌しながら先の全量フラスコ中に入れる。ビーカーに残っている2,4-DNPHの結晶は、水を加えて全量フラスコ中に流し込んで溶解し、標線まで水を加える。2,4-DNPHが完全に溶けにくい時には、超音波を使用して溶解する。

b) a)で調製した2,4-DNPH塩酸溶液の約400mlをガラス製バイアルに入れ、この中にヘキサシクロクロメタン(70:30v/v)溶液約50mlを加えて密栓し、15分間振とうする。静置後、有機層をデカンテーションにより大部分を分離し、残った有機層はピペットを用いて取り除く。この操作を2、3回繰り返す。調製した吸収液は、密栓し、活性炭を敷いた密閉容器に入れて使用時まで保存する。

3 器具及び装置

(1) 試料採取装置

a) ガス吸収瓶

アルデヒド類を吸収する溶液を入れるガラス製容器で容積50ml程度のもの。試料空気の接液部の形状はノズル状とする。

b) ガス洗浄瓶

ガス吸収瓶と同様な構造のガラス製容器(内容量 100~200ml)でシリカゲル及び活性炭を充てんしたもの。a)のガス吸収瓶から揮散する水分や有機溶媒を吸収除去して、ポンプ、ガスメータを保護する。

c) 水槽

試料採取時の温度が高い時、吸収液の蒸発を防ぐために、ガス吸収瓶、ガス洗浄瓶を冷却する。(注3-5-2)

d) ポンプ

ダイヤフラム型等の密閉式のもの。吸収瓶等を装着した状態で所定の流量が確保できるもので、流量調節機能を有するもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

e) 流量測定部 (ガスメータ)

湿式ガスメータ、乾式ガスメータ、フロート形面積流量計、マスフローメータなどで0.001ℓ/minの桁までの測定が可能で、流量調整装置の制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。積算流量の測定が可能なのが望ましい。又はこれと同等以上の能力を持つもの。

(2) 液体用シリンジ

第1節、3の(2)に準ずる。

(3) マイクロシリンジ

第1節、3の(3)に準ずる。

(4) サンプル保存用バイアル

ガラス製でスクリュウキャップで密栓できるもの。

(5) HPLC

第1節、3の(5)に準ずる。

4 試料採取及び試験液の調製

(1) 試料採取

吸収液20mlとイソオクタン10mlを入れた2本のガス吸収瓶、及びガス洗浄瓶をガスボールジョイント又はテフロンジョイントを用いて直列に接続した後、さらに図3-5-1のようにポンプ、ガスメータを接続し(注3-5-3)、0.1ℓ/min程度で24時間採取する。(注3-5-4)
(注3-5-5)

試料採取後、1段目の吸収液をガラス製バイアルに移し、2段目の吸収瓶の吸収液で洗浄し、この液を先のバイアルに合わせ、2段目の吸収液及び少量の洗浄液で吸収瓶内を洗浄したものをバイアルに合わせる。バイアルは密封し、活性炭を敷いた密閉容器に入れ、分析まで冷凍庫に保存する。(注3-5-6)

トラベルブランク試験用として、吸収液の入った2本のガス吸収瓶を用意し、試料の捕集操作以外は全て試料採取用の吸引瓶と同一の条件下におく。即ち試料採取用の吸収瓶に吸収液を入れるのと同時に、トラベルブランク用としてガラス製バイアルにも吸収液を入れ、試料採取を開始するまでの間はそのまま栓を空けておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している吸収瓶の側に置いておく。試料採取終了後に再び栓を空け、採取試料の吸

収液をバイアルに移すのと同時に密栓し、分析時まで同様に保存する。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実にされていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この試験のための以上の操作は、調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%の頻度で、少なくとも3試料以上について実施する。(注3-5-7)

2重測定用として同一条件で2つ以上の試料を採取する。この試料採取は一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

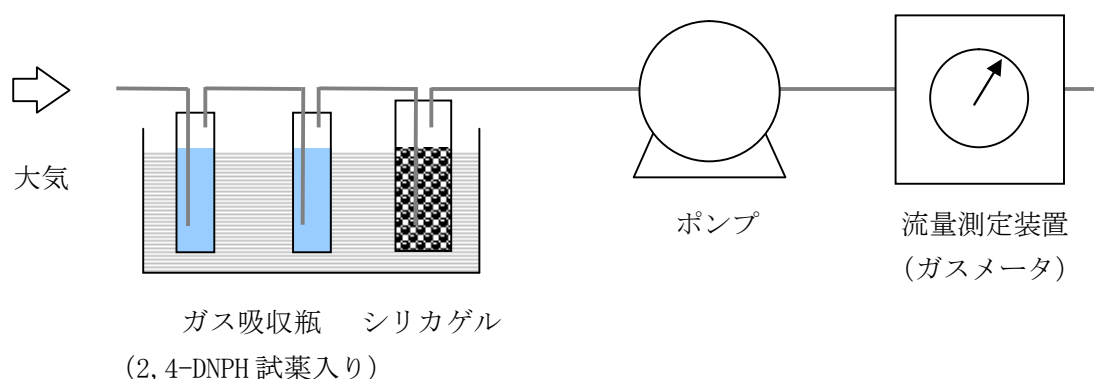


図3-5-1 溶液吸収法によるアルデヒド類の試料採取装置の概要

(2) 試験液の調製

試料を採取した吸収液の入ったバイアルを10分間激しく振とう後、静置し、有機層と水層が分離したら、有機層をピペットを用いて取り出し、別の清浄なバイアルに入れる。残りの水層にヘキサン-ジクロロメタン(70:30v/v)溶液10mLを添加し、密栓して10分間振とうしてヒドラゾン誘導体を抽出し、静置後、有機層をピペットを用いて取り出し、前のバイアルに合わせる。この操作を更に1回繰り返す。

上記の抽出液を40℃の温浴に浸し、純窒素を緩やかに吹き付けながら有機溶媒を揮散させる。有機溶媒がほぼ揮散したところで窒素を止め、アセトニトリルの一定量(2~5mL)を正確に加えて溶解する。この溶液を2本のバイアルに取り分けて密栓し、1本はHPLC用試験液とし、残りの1本は冷凍庫に入れ、分析値が確定するまで保存する。

(3) 操作ブランク試験液の調製

試料用の吸収液と同一の吸収液について(2)の操作を行い、操作ブランク試験液を調製する。

(4) トラベルブランク試験液の調製

トラベルブランク試験用の吸収液について(2)の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

(5) 2重測定用試験液の調製

2重測定用の吸収液について(2)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

5 試験操作

第1節の5に準ずる。

6 検出下限値、定量下限値の測定

試料採取をしていない同一ロットの吸収液について、4の(2)及び5の(2)の操作を行い、各アルデヒド類のブランク値 (A : ng) を測定し、(A_s - A_t)にAを代入して式 (3-5-3) より大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準じる)。

5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から式 (3-5-1) 及び式 (3-5-2) により、各アルデヒド類の検出下限値及び定量下限値を計算する。(注3-5-8)

この操作は分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \dots\dots\dots\text{式 (3-5-1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \dots\dots\dots\text{式 (3-5-2)}$$

7 濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から、式 (3-5-3) により大気中の各アルデヒド類の濃度を算出する。

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times E \times 1000}{v \times V \times 293/(273 + t) \times P/101.3} \dots\dots\dots\text{式 (3-5-3)}$$

C : 20°Cにおける大気中の各アルデヒド類 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド) の濃度 (μg/m³)

A_s : HPLCに注入した試験液中の各アルデヒド類の重量 (ng)

A_t : 各アルデヒド類のトラベルブランク値 (ng)

操作ブランク値と同等とみなせる場合は操作ブランク値を用いる。

E : 試験液量 (mL)

v : HPLCへの注入液量 (μL)

V : ガスメータで測定した捕集量 (L)

t : 試料採取時の平均気温 (°C)。湿式型積算流量計を使用している時には、積算流量計の平均水温 (°C)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)。湿式型積算流量計の場合には (P-P_w)を用いる。

ここで P_wは試料採取時の平均気温tでの飽和水蒸気圧 (kPa)

- (注3-5-1) 吸収液の調製は、試料採取の直前（2日前以内）に行うことが望ましい。
調製した吸収液は、あらかじめ分析操作を行い、ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値（表1-1-3参照）以下であることを確認する。
- (注3-5-2) 水槽の温度が低すぎると、アルデヒド類と2,4-DNPHの反応が遅くなる。
- (注3-5-3) ガス吸収瓶、ガス洗浄瓶及び接続部はあらかじめアセトニトリルで洗浄し、加熱乾燥しておく。また接続や取り外しの作業は速やかに行い、汚染を最小限にする。
- (注3-5-4) ガス吸収瓶を室外に出す時は遮光すること。
- (注3-5-5) 試料の採取が終了した時に、イソオクタンが少なくとも2～3mlは残存するようにする。外気温が高い場合には、添加するイソオクタンの量を増加する。
- (注3-5-6) 分析は採取後、出来るだけ速やかに行う。
- (注3-5-7) トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。
- (注3-5-8) いずれかの定量下限値が目標定量下限値（表1-1-3参照）より大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。