平成27年度環境測定分析統一精度管理調査結果
説明会

模擬大気（捕集管吸着物試料）試料
（アルデヒド類の分析）

平成28年7月21日　東京
平成28年7月27日　大阪
平成28年8月　2日　福岡

概要

調査対象

・高等精度管理調査

測定回数１～2回

・分析対象項目

ホルムアルデヒド

アセトアルデヒド

・共通試料2

模擬大気（捕集管吸着物試料）試料２

試料

〇模擬大気(捕集管吸着物試料)試料2(共通試料2)

・捕集管の調製

ホルムアルデヒド-2,4-DNPH、
アセトアルデヒド- 2,4-DNPH、
アセトン-2,4-DNPH、
メチルエチルケトン-2,4-DNPH、
ベンズアルデヒド-2,4-DNPH、
アクロレイン-2,4-DNPH
の所定量を含むアセトニトリル溶液を調製し、
2,4-DNPH-シリカ捕集管に添加し、
窒素を通気した後、密栓

・参加機関へは捕集管を２個送付

濃度等は次ページ

試料

分析試料中の濃度(調製濃度)

組成	分析対象項目等	添加量 μg	換算値 μg/m^3
ホルムアルデヒド-2,4-DNPH	ホルムアルデヒド	0.65	4.51
アセトアルデヒド- 2,4-DNPH	アセトアルデヒド	0.40	2.78
(共存物質)	(共存物質)		
アセトン-2,4-DNPH	アセトン	2.50	1.74
メチルエチルケトン-2,4-DNPH	メチルエチルケトン	0.20	1.39
ベンズアルデヒド-2,4-DNPH	ベンズアルデヒド	0.060	0.42
アクロレイン-2,4-DNPH	アクロレイン	0.030	0.21

分析方法（推奨方法）

・「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」
（平成23年環境省水・大気環境局大気環境課）

・アセトアルデヒドについては、「特定悪臭物質の測定の方法」
（昭和47年5月環境庁告示9号）　も適用できる

分析方法	ｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ類 （ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ、ｱｾﾄｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ）
固相捕集-高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法（HPLC）	○1
固相捕集-ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法（GC/FTD）	○1　○2（参考）
固相捕集-ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法（GC/MS）	○1　○2（参考）
固相捕集-高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法（HPLC/MS）	○1

（注）○1：有害大気汚染物質測定方法ﾏﾆｭｱﾙに規定する固相捕集による方法
（高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法（HPLC/MS）については、高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌﾀﾝﾃﾞﾑ質量分析法（HPLC/MS/MS）を適用してもよい）
○2（参考）：特定悪臭物質の測定の方法（昭和47年5月 環境庁告示9号）
敷地境界線における濃度の測定の方法（ｱｾﾄｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ）

回答数等

外れ値等により棄却した回答数（模擬大気試料2：捕集管吸着物試料）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		ND等	Grubbs	計	%
ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	196	0	14	14	7.1(7.1)
ｱｾﾄｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	193	0	14	14	7.2(7.2)

(注)棄却率＝（棄却数÷回答数）×100。

（　）内は統計的外れ値（Grubbsの検定による外れ値）の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		（参考）
	下限値 （μg/m^3）	上限値 （μg/m^3）	外れ値等棄却後の平均値 （μg/m^3）
ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	3.34	5.51	4.43
ｱｾﾄｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	1.64	4.20	2.92

室間精度等

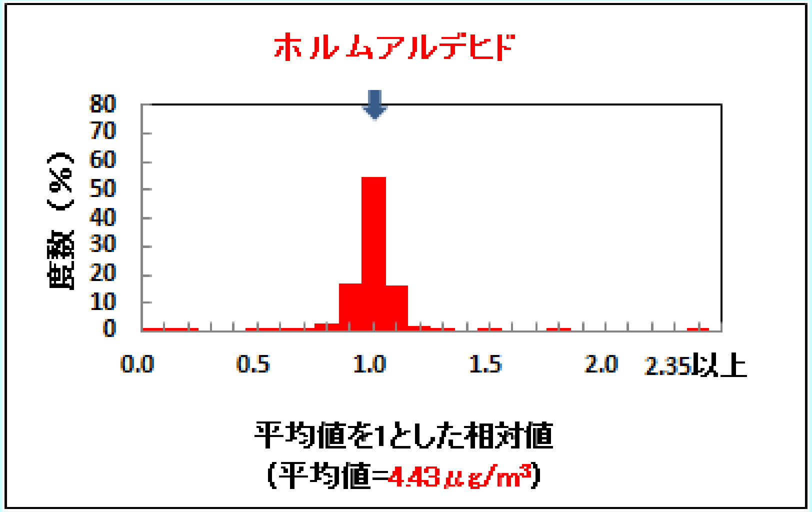
分析項目	棄却*	回答数	平均値 (μg/m³)	室間精度 S.D. (μg/m³)	室間精度 CV %	最小値 (μg/m³)	最大値 (μg/m³)	中央値 (μg/m³)	調製濃度(設定値) (μg/m³)
ﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	前	196	4.49	1.67	37.2	0.0174	22.5	4.45	
	後	182	4.43	0.305	6.9	3.53	5.47	4.45	4.51 **
ｱｾﾄｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	前	193	3.19	1.86	58.1	0.0121	20.1	2.94	
	後	179	2.92	0.359	12.3	1.69	4.19	2.93	2.78 **

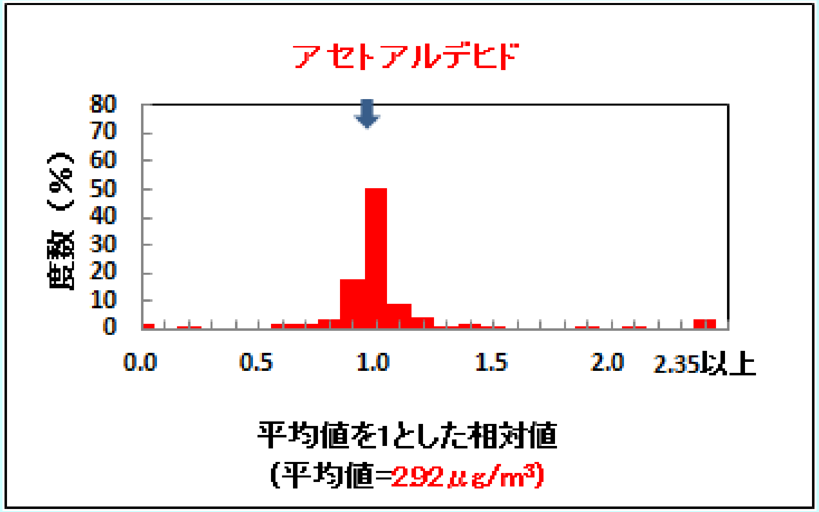
(注1) *:「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

(注2)**:捕集管への添加量から換算した値を示し、捕集管に含まれている量(捕集管ﾌﾞﾗﾝｸ)はｾﾞﾛとしている。なお、平均値等の結果は、捕集管ﾌﾞﾗﾝｸを含んでいる。

ヒストグラム

⬇は設定値（調製濃度）





分析方法（推奨方法）

（固相捕集- 高速液体クロマトグラフ法(HPLC)

又は

固相捕集-高速液体クロマトグラフ質量分析法（HPLC/MS）又はHPLC/MS/MS）

試料（捕集管）

↓ ← アセトニトリル5 mL

アルデヒド類のヒドラゾン誘導体を溶出

（1 mL/min程度の流速）

↓

溶出液

アセトニトリル→ ←内標準原液5 μL

↓

（HPLC（5 mLとする）、HPLC/MS 試験液）

↓

HPLC（20 μL）、HPLC/MS（2～10 μL）へ注入

↓

HPLC、HPLC/MS（又はHPLC/MS/MS）測定

分析方法（推奨方法）

（固相捕集- ガスクロマトグラフ法(GC/FTD)
又は
固相捕集-ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS））

試料 （捕集管）
↓ ← アセトニトリル5 mL
アルデヒド類のヒドラゾン誘導体を溶出
（1 mL/min 程度の流速）
（捕集管の下端に強カチオン交換樹脂管を接続）
↓
溶出液
↓ ←硫酸ナトリウム
脱水
↓ ←窒素吹き付け
揮散 50 μL程度まで
↓←酢酸エチル 1 mL
溶解
↓←内標準液 80 μL
（GC/FTD、GC/MS試験液）
↓
GC/FTD、GC/MSへ注入 1 μL
↓
GC/FTD、GC/MS測定

分析方法別回答数

（ホルムアルデヒド）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. 高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法(HPLC)	187	0	8	5	13
2. ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法(GC/FTD)	3	0	0	0	0
3. ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法(GC/MS)	3	0	0	1	1
4. 高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法(HPLC/MS)	3	0	0	0	0
5. その他	0	–	–	–	–
合計	196	0	8	6	14

（アセトアルデヒド）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. 高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法(HPLC)	178	0	4	9	13
2. ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法(GC/FTD)	8	0	0	0	0
3. ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法(GC/MS)	4	0	0	1	1
4. 高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法(HPLC/MS)	3	0	0	0	0
5. その他	0	–	–	–	–
合計	193	0	4	10	14

外れ値等の原因

ホルムアルデヒド

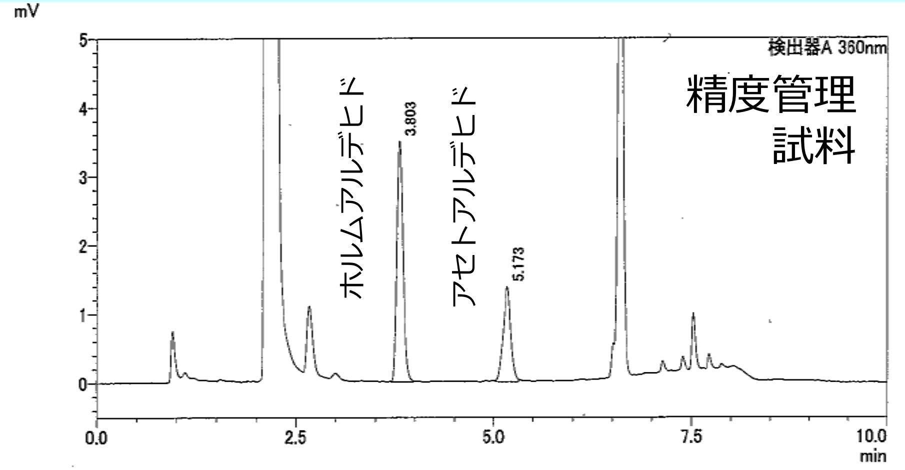
・外れ値等　14回答
　計算間違い　7回答
　標準液又はHPLCの条件が不適切　3回答
　不明（汚染を含む）　4回答

アセトアルデヒド

・外れ値等　14回答
　計算間違い　6回答
　共存物質とのピーク分離が不十分　2回答
　汚染　2回答
　不適切な検量線　1回答
　不明　3回答

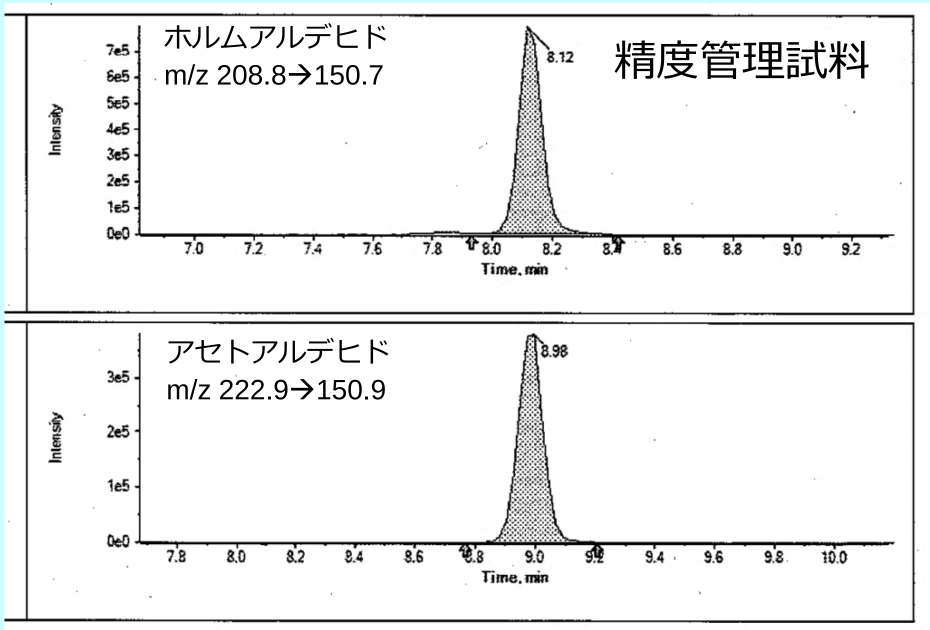
クロマトグラム等の例1

良い例(HPLC)



カラム：ODS (4.6mm×150mm, 5μm)
移動相：A(アセトニトリル), B(水)
グラジエント：A/B=45/55→50/50→85/15
流速：1.0mL/分

良い例(HPLC/MS/MS)



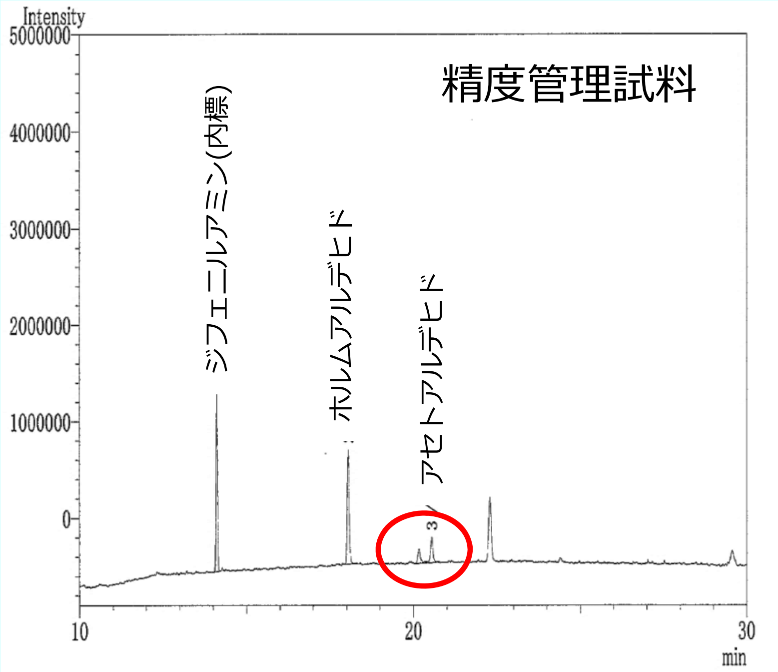
カラム：ODS (2.1mm×150mm, 3μm)
移動相：A(アセトニトリル), B(水)
グラジエント：A/B=5/95→60/40→80/20
流速：0.2mL/分

- ピークの形状が良いこと(リーディング、テーリングがない)
- ピークの分離が良いこと
- 妨害ピークがないこと
- S/N比がよいこと

(注)ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドはそれぞれのDNPH体をいう。以後のスライドでも同様。

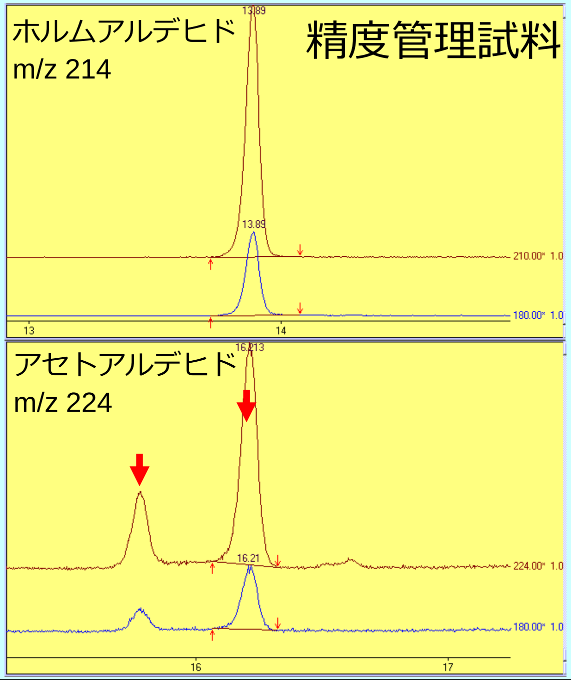
クロマトグラム等の例2

良い例(GC/FTD)



カラム：HP1 (0.53mm×30m，0.88μm)
昇温条件：60℃(5分)－20℃/分－200℃－3℃/分-250℃(10分)
注入量：1μL、注入口温度：250℃(スプリット)

良い例(GC/MS)

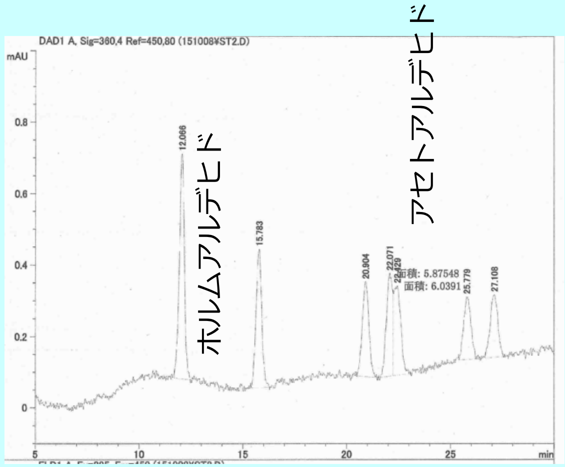


カラム：TCIcaps DNPH (0.25mm×25m，0.25μm)
昇温条件：50℃(2分)－24℃/分－194℃－3℃/分-220℃－20℃/分－250℃(4分)
注入量：1μL、注入口温度：250℃(スプリットレス)

- ピークの形状が良いこと(リーディング、テーリングがない)
- ピークの分離が良いこと(アセトアルデヒドの2つの幾何異性体)
- 妨害ピークがないこと
- S/N比がよいこと

クロマトグラム等の例3

バックグラウンドが高い、ベースラインが上昇(HPLC)

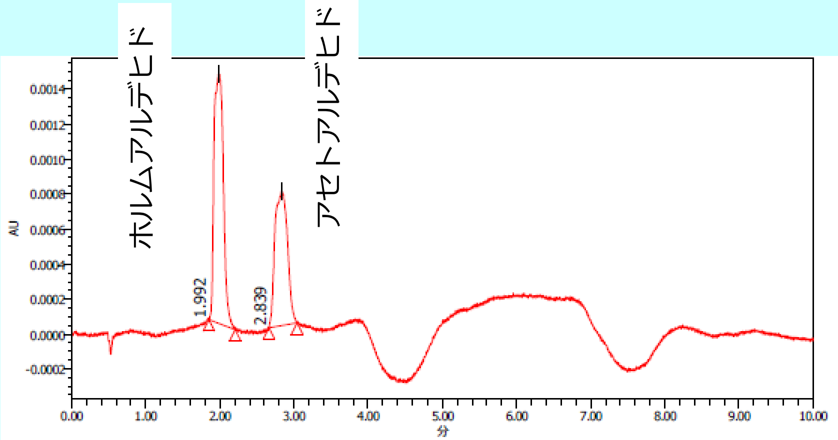


- ✓ 十分な感度を得られるよう装置を調整する。
- ✓ 溶媒の汚染を確認する

ホルムアルデヒド外れ値(Grubbs小)
標準試料(20ng/mL)

カラム：ODS (4.6mm×250mm, 5μm)
移動相：ワコーシルDNPH溶離液A，B
グラジエント：A/B=90/10→10/90
流速：0.6mL/分

ベースラインの乱れ(HPLC)



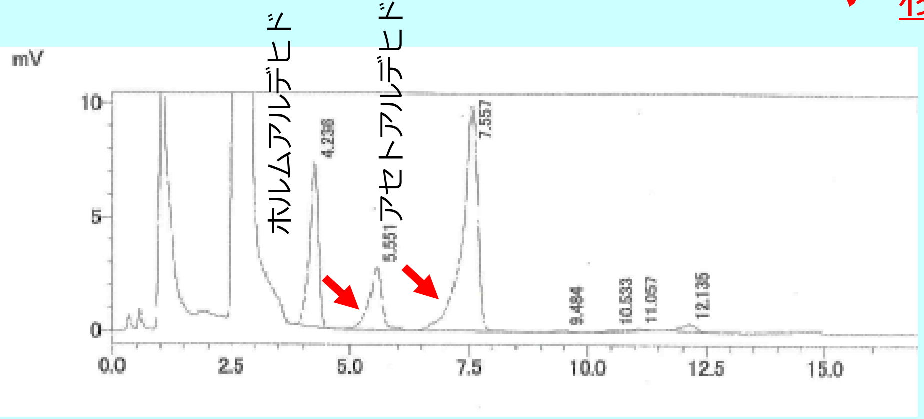
- ✓ カラム内径が大きく、長さが比較的短い。適切なサイズのカラムを使用する

ホルムアルデヒド外れ値(Grubbs小)
標準試料(100ng/L)

カラム：ODS (30mm×100mm, 1.7μm)
移動相：A(アセトニトリル)，B(水)
グラジエント：A/B=45/55→80/20
流速：0.8mL/分

クロマトグラム等の例4

リーディングする(HPLC)



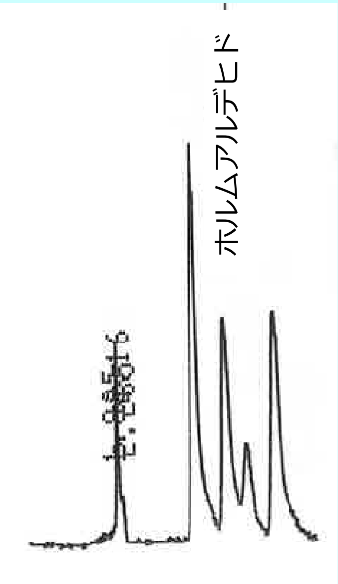
✓ 移動相の組成を見直すか、注入量を減らす

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド外れ値(Grubbs大)

精度管理試料

カラム：ODS (4.6mm×150mm, ?μm)
移動相：アセトニトリル/水(43:57)
グラジエント：なし
流速：1.0mL/分、注入量：20μL

テーリングする(HPLC)



✓ カラムの選択が適当か検討する

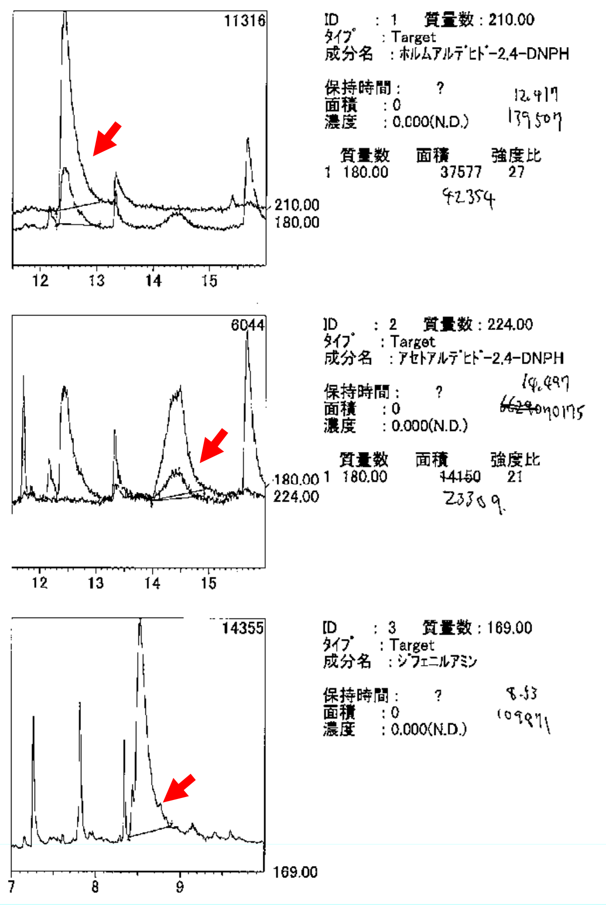
ホルムアルデヒド外れ値(Grubbs小)

精度管理試料

カラム：RP Amide C16 (4.6mm×250mm, ?μm)
移動相：アセトニトリル/水(60:40)
グラジエント：なし
流速：1.0mL/分

クロマトグラム等の例5

ノイズが多い、テーリングする(GC/MS)



✓ <u>注入口、カラムのメンテナンス、交換を行う</u>

外れ値ではない

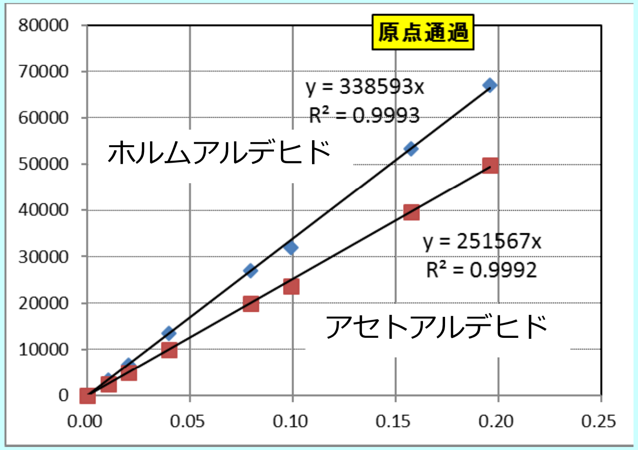
精度管理試料

カラム：DB5 (0.25mm×30m, 0.25μm)
昇温条件：50℃(1分)－24℃/分－194℃－3℃/分－250℃ (1分)
注入量：1μL、注入口温度：250℃ (スプリットレス)

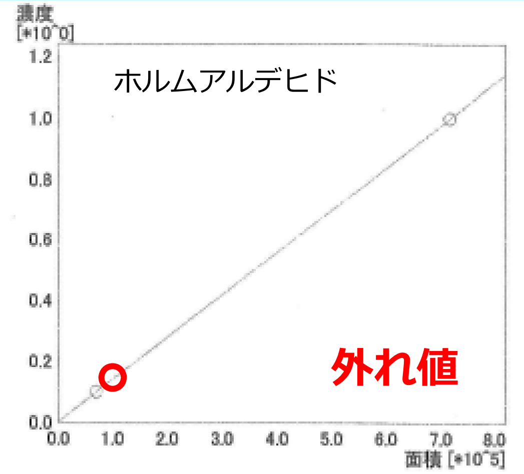
クロマトグラム等の例6

検量線の例

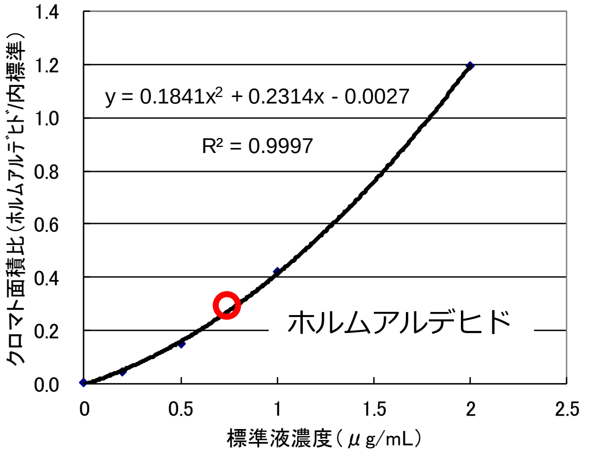
濃度点数、間隔、直線性が適当

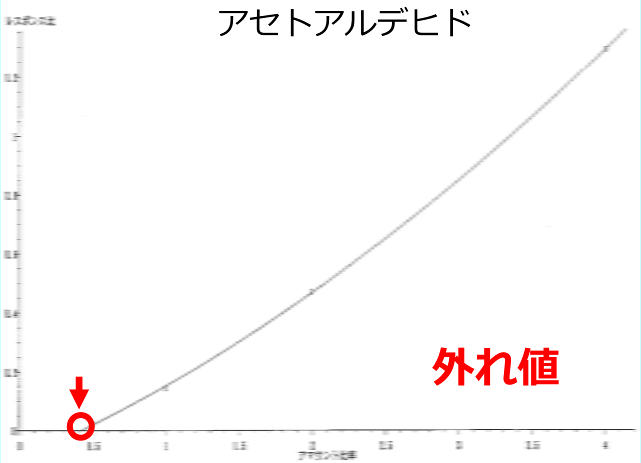


濃度点数が少ない(2点)



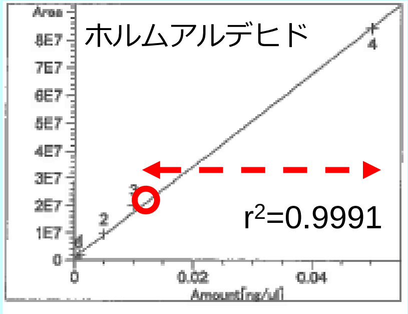
検量線が2次曲線





検量線の下端付近で定量

濃度間隔の設定が不適当



検量線は濃度点数を多く、間隔を適当に設定し、設定範囲内で定量する(外挿しない)

要因別の解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

ホルムアルデヒド

・分析担当者以外の分析結果の確認の有無

・特定悪臭物質の分析経験　　　　　　　　　　　　*省略*

・*分析方法*

・*分析開始日*

・*試料の保存状況*

・*捕集管からの溶出方法*

・*試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析*

次ページ以降に例示

要因別の解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

アセトアルデヒド
・昨年度分析した試料数
・有害大気汚染物質の分析経験　　　　　　　　　　　　　　　　　***省略***

・***分析方法***
・***分析開始日***
・***試料の保存状況***
・***捕集管からの溶出方法***
・***HPLC又はHPLC/MSでの方法の捕集管からの溶出操作（定容量）***
・***HPLC又はHPLC/MSでの測定条件（注入量）***
・***HPLC又はHPLC/MSでの測定条件（カラム充てん剤）***
・***HPLC又はHPLC/MSでの測定条件（移動相）***
・***HPLC又はHPLC/MSでの測定条件（グラジエント）***

次ページ以降に例示

分析方法に関する解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

・分析方法

（ホルムアルデヒド）

分析方法	回答数	平均値 (μg/m³)	室間精度	
			S.D. (μg/m³)	CV %
1.高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法(HPLC)	174	4.41	0.288	6.5
2.ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法(GC/FTD)	3	4.83	0.382	7.9
3.ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法(GC/MS)	2	5.20	-	-
4.高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法(HPLC/MS)	3	4.33	0.337	7.8
5.その他	0	-	-	-

(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：1と2

分析方法に関する解析

外れ値等を棄却後の解析(*分析結果に影響のあった要因の例)*

・分析方法

（アセトアルデヒド）

分析方法	回答数	平均値 (μg/m³)	室間精度	
			S.D.(μg/m³)	CV %
1.高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法(HPLC)	165	2.92	0.303	10.4
2.ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法(GC/FTD)	8	2.91	0.942	32.3
3.ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法(GC/MS)	3	3.15	0.785	24.9
4.高速液体ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法(HPLC/MS)	3	2.75	0.314	11.4
5.その他	0	-	-	-

(注)偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる

（危険率5%）

精度：1と2、1と3

分析開始日に関する解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

（ホルムアルデヒド）

分析開始日	回答数	平均値（μg/m³）	室間精度 S.D.（μg/m³）	室間精度 CV %
1.　9月12日以前	30	4.53	0.280	6.2
2.　9月13～19日	58	4.45	0.212	4.8
3.　9月20～26日	16	4.42	0.313	7.1
4.　9月27～10月3日	39	4.33	0.336	7.8
5.　10月4～10月10日	30	4.39	0.398	9.1
6.　10月11～17日	9	4.47	0.312	7.0
7.　10月18日以降	0	－	－	－

（注）偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）

精度：2と4、2と5

（アセトアルデヒド）

分析開始日	回答数	平均値（μg/m³）	室間精度 S.D.（μg/m³）	室間精度 CV %
1.　9月12日以前	30	2.93	0.281	9.6
2.　9月13～19日	58	2.94	0.282	9.6
3.　9月20～26日	17	2.80	0.289	10.3
4.　9月27～10月3日	37	2.92	0.405	13.9
5.　10月4～10月10日	27	2.87	0.503	17.5
6.　10月11～17日	10	3.08	0.432	14.0
7.　10月18日以降	0	－	－	－

（注）偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）

精度：1と5、2と5

試料の保存状況に関する解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

（ホルムアルデヒド）

保存状況	回答数	平均値（μg/m³）	室間精度 S.D.（μg/m³）	室間精度 CV %
1.　冷暗所保存	158	4.43	0.302	6.8
2.　冷凍保存	9	4.55	0.214	4.7
3.　保存しない（直ちに分析）	8	4.45	0.264	5.9
4.　その他	3	3.99	0.216	5.4

（注1）精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：2と4

（注2）「4.その他」は、「冷蔵保存」等であり、「1.冷暗所保存」と同様と考えられる。

（アセトアルデヒド）

保存状況	回答数	平均値（μg/m³）	室間精度 S.D.（μg/m³）	室間精度 CV %
1.　冷暗所保存	156	2.93	0.329	11.2
2.　冷凍保存	9	2.77	0.449	16.2
3.　保存しない（直ちに分析）	8	3.14	0.419	13.3
4.　その他	3	2.18	0.516	23.7

（注1）精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：1と4、3と4

（注2）「4.その他」は、「冷蔵保存」等であり、「1.冷暗所保存」と同様と考えられる。

捕集管からの溶出方法に関する解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

（ホルムアルデヒド）

溶出方法	回答数	平均値（μg/m^3）	室間精度 S.D.（μg/m^3）	室間精度 CV %
1.マニュアルの方法（HPLC又はHPLC/MSでの方法）	177	4.41	0.288	6.5
2.マニュアルの方法（GC/FTD又はGC/MSでの方法）	5	4.98	0.387	7.8
３．その他	0	−	−	−

（注）精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる

（危険率5%）。

平均値：1と2

（アセトアルデヒド）

溶出方法	回答数	平均値（μg/m^3）	室間精度 S.D.（μg/m^3）	室間精度 CV %
1.マニュアルの方法（HPLC又はHPLC/MSでの方法）	168	2.91	0.303	10.4
2.マニュアルの方法（GC/FTD又はGC/MSでの方法）	11	2.98	0.870	29.2
３．その他	0	−	−	−

（注）偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる

（危険率5%）

精度：1と2

試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

（ホルムアルデヒド）

指示値の比（試料/標準液の最高濃度）	回答数	平均値（μg/m^3）	室間精度 S.D.（μg/m^3）	室間精度 CV %
HPLC				
1. 0.25未満	74	4.34	0.287	6.6
2. 0.25以上0.50未満	38	4.47	0.297	6.6
3. 0.50以上0.75未満	53	4.46	0.223	5.0
4. 0.75以上1.0 未満	3	4.66	0.612	13.1
5. 1.0 以上1.25未満	0	−	−	−
6. 1.25以上1.5 未満	0	−	−	−
7. 1.5 以上	1	4.67	−	−

（注1）偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）
精度：HPLCの3と4

（注2）検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。GC/FTD法、GC/MS法、HPLC/MS(/MS)法による回答数は少ないため、省略する。

HPLC又はHPLC/MSでの方法の捕集管からの溶出操作（定容量）に関する解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

（アセトアルデヒド）

定容量	回答数	平均値 (μg/m^3)	室間精度	
			S.D. (μg/m^3)	CV %
1.5mL未満	2	2.34	–	–
2.5mL	153	2.93	0.268	9.1
3.5mLを超える（最大50）	12	2.84	0.559	19.7

（注）偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）

精度：2と3

HPLC又はHPLC/MSでの測定条件(注入量)に関する解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

（アセトアルデヒド）

注入量（μl）	回答数	平均値（μg/m^3）	室間精度 S.D.（μg/m^3）	室間精度 CV %
1. 10未満	17	3.03	0.440	14.5
2. 10	27	2.92	0.238	8.1
3. 10～20	1	2.46	－	－
4. 20	112	2.91	0.299	10.3
5. 20を超える（最大値50）	10	2.79	0.172	6.2

（注）偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）

精度：1と2、1と5

HPLC又はHPLC/MSでの測定条件（カラム充てん剤）に関する解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

（アセトアルデヒド）

充てん剤	回答数	平均値（μg/m³）	室間精度	
			S.D.（μg/m³）	CV %
1. ODS	158	2.92	0.279	9.6
2. その他（C8, C16等）	10	2.81	0.573	20.4

（注）偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）

精度：1と2

HPLC又はHPLC/MSでの測定条件（移動相）に関する解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

（アセトアルデヒド）

移動相	回答数	平均値（μg/m^3）	室間精度	
			S.D.（μg/m^3）	CV %
1. ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ/水	160	2.91	0.293	10.1
2. ﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛﾌﾗﾝを含む溶液	4	3.22	0.526	16.3
3. その他 ﾒﾀﾉｰﾙ/水等（不明を含む）	4	2.67	0.244	9.1

（注）精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：2と3

HPLC又はHPLC/MSでの測定条件（グラジエント）に関する解析

外れ値等を棄却後の解析（*分析結果に影響のあった要因の例*）

（アセトアルデヒド）

グラジエント	回答数	平均値（μg/m³）	室間精度 S.D.（μg/m³）	室間精度 CV %
1.行う	33	2.96	0.374	12.7
2.行わない	133	2.90	0.285	9.8

（注）偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる

（危険率5%）

精度：1と2

過去の結果(外れ値等棄却後の結果)との比較(アルデヒド類)

アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)については、過去に調査した例がない。

代表的な分析実施上の留意点等

○溶出速度について

・一定速度で溶出する

○コンタミ防止について

・熱処理による洗浄
・アセトニトリルによる使用器具の洗浄
・アセトニトリルの用事開封

○迅速な分析

・試料受領から抽出までの時間をおかない
・抽出後速やかに分析を実施