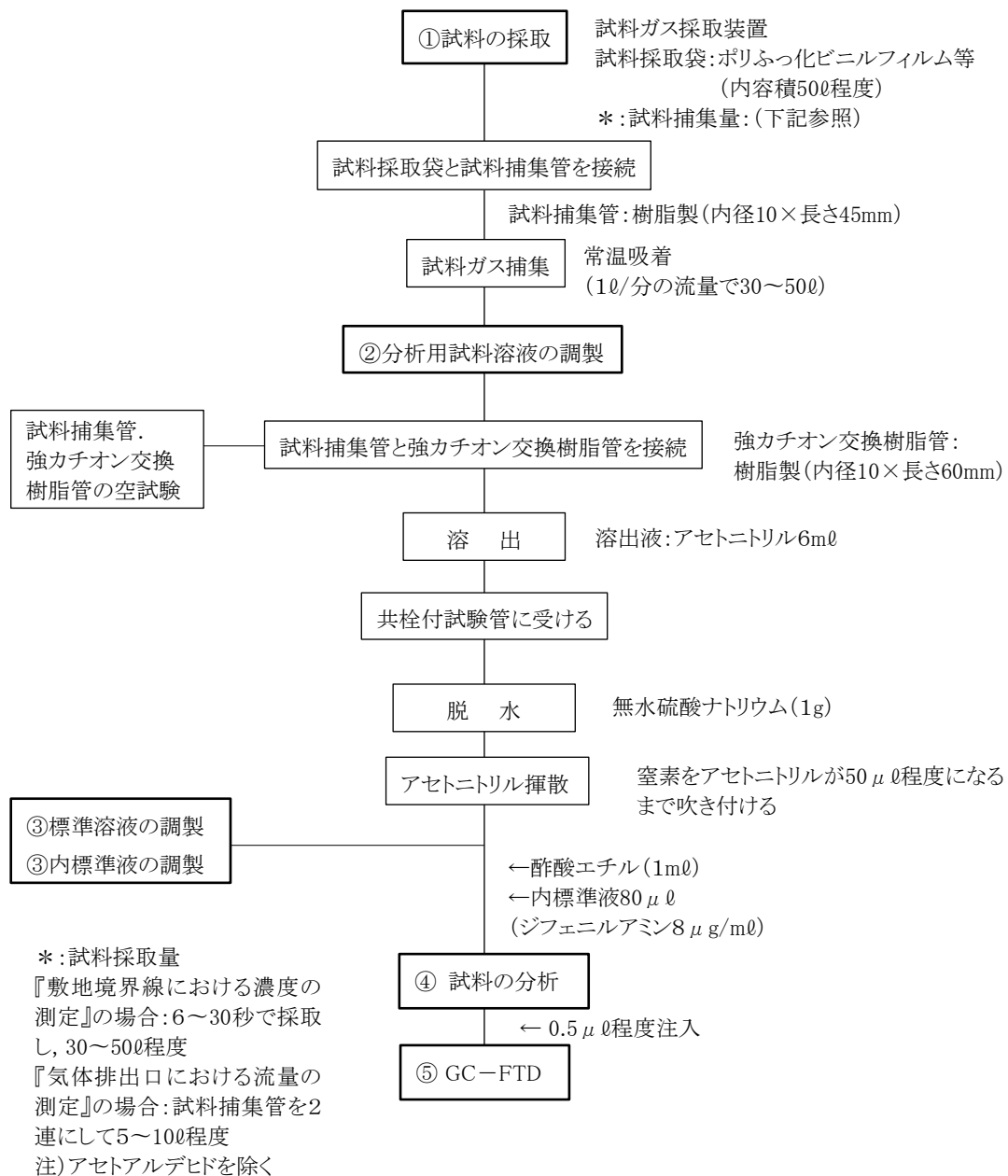


2.4 アセトアルデヒド，プロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒド（アルデヒド類）

2.4.1 試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）

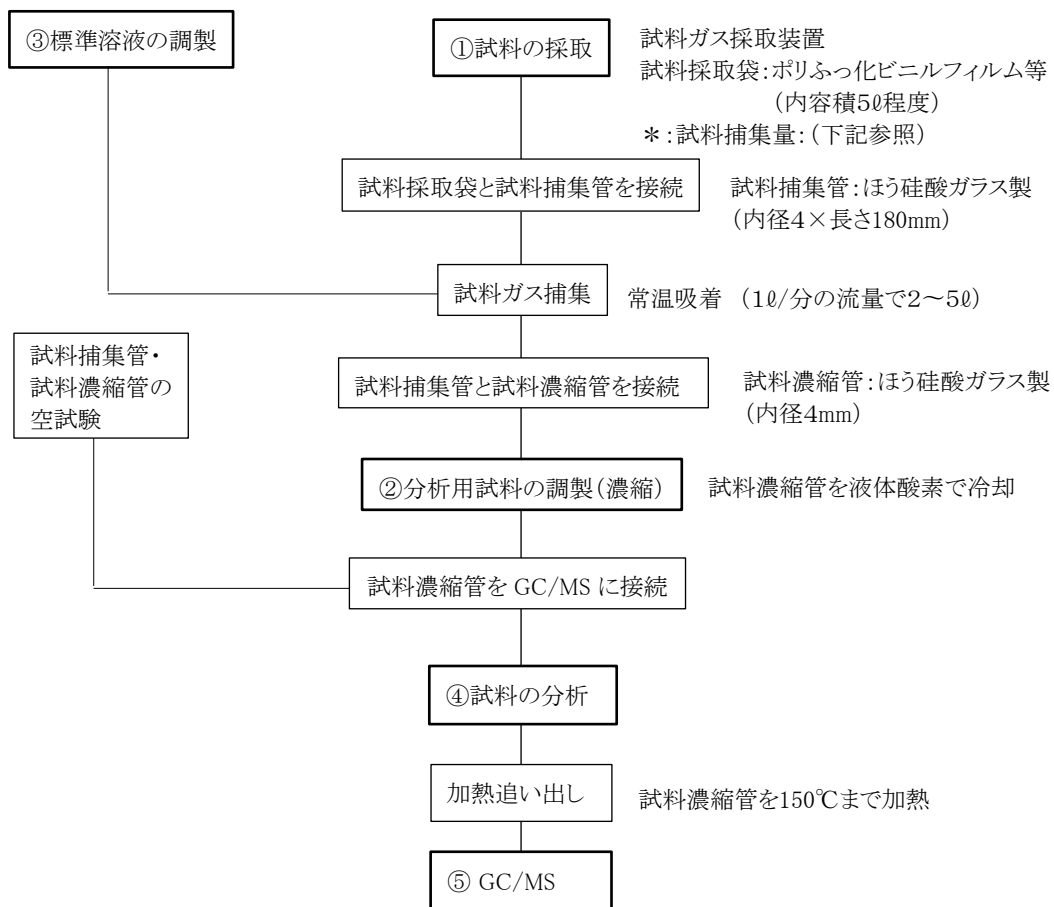
『敷地境界線における濃度の測定－ガスクロマトグラフ法』

『気体排出口における流量の測定－ガスクロマトグラフ法』



『敷地境界線における濃度の測定－ガスクロマトグラフ質量分析法』

『気体排出口における流量の測定－ガスクロマトグラフ質量分析法』



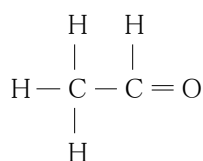
*:試料採取量

『敷地境界線における濃度の測定』の場合:6秒～30秒で採取。1ℓ/minで2～50

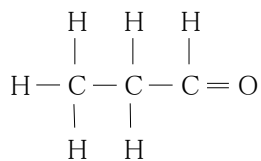
『気体排出口における流量の測定』の場合:時間の規程は無い。1ℓ/minで1～20

注)アセトアルデヒドを除く

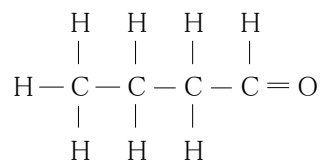
2.4.2 構造式



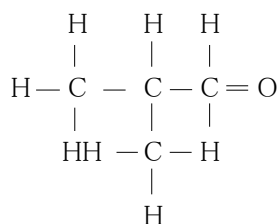
アセトアルデヒド
(CH₃)CHO



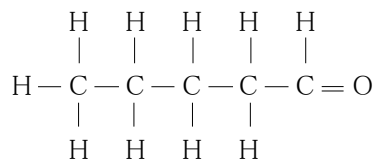
プロピオンアルデヒド
CH₃CH₂CHO



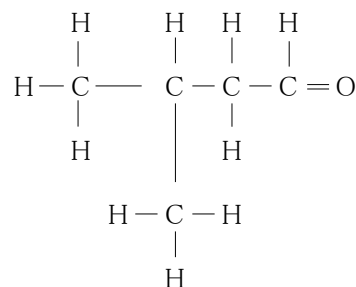
ノルマルブチルアルデヒド
CH₃(CH₂)₂CHO



イソブチルアルデヒド
(CH₃)₂CHCHO



ノルマルバレールアルデヒド CH₃
(CH₂)₃CHO



イソバレールアルデヒド
(CH₃)₂CHCH₂CHO

2.4.3 性状

物質名	化学式	分子量	比重	融点℃	沸点℃	溶解度
アセトアルデヒド	(CH ₃)CHO	44.05	0.784	-123.3	20.8	∞
プロピオンアルデヒド	CH ₃ CH ₂ CHO	58.08	0.8058	-80.05	47.93	水100gに16.15
ノルマルブチルアルデヒド	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	72.11	0.8049	-99	75.7	水100gに3.7g
イソブチルアルデヒド	(CH ₃) ₂ CHCHO	72.11	0.7904	-65.9	64.2	水100gに8.8g
ノルマルバレールアルデヒド	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	86.14	0.8106	-91.5	102.5	微溶
イソバレールアルデヒド	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	86.14	0.8004	液	92.5	微溶

2.4.4 『敷地境界線における濃度の測定』

2.4.4.1 『敷地境界線における濃度の測定ーガスクロマトグラフ法』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第9号別表第4の第1（第2部 3.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料を、常温で2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（以下、2,4-DNPHと略す）を被覆したオクタデシルシリル化シリカゲルを充てんした試料捕集管に

通し、アルデヒド類を捕集する。この試料捕集管からアセトニトリルでアルデヒド類－2, 4－ジニトロフェニルヒドラゾン（以下、アルデヒド類－2, 4－DNPHと略す）を溶出し、アセトニトリルを揮散させた後、酢酸エチルに溶解し、内標準物質を添加後、その一部をアルカリ熱イオン化検出器（FTD）を備えたGCに導入して定量する。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて、試料採取袋に6秒以上30秒以内で50ℓを採取する。試料採取後、ただちに試料採取袋と試料捕集管を接続し、吸引ポンプを用いて全量捕集する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として、吸引ポンプ形式を用いる。

【試料捕集管の調製】

容量10mlの注射器にアセトニトリル6mlを取り、試料捕集管（C18等充てん）に接続して洗浄する。これを2度繰り返す。乾燥は、窒素を流して行う。次に、2, 4－DNPHをりん酸を含むエタノール溶液に溶解させ、ろ過し、そのろ液2mlを注射器に取り、洗浄済みの試料捕集管に接続して含浸させる。この試料捕集管を横に寝かせて、しばらくの間（半日程度）デシケータ中でエタノールを揮散させて除去することにより、2, 4－DNPHを被覆する。その後、試料捕集管に窒素を流して乾燥させ、両端を密栓してアルミ箔で包みデシケータの中に保管する。できるだけ使用直前に調製する。

【②分析用試料の調製】

試料を通気した試料捕集管に、強カチオン交換樹脂管を接続する。容量10mlの注射器にアセトニトリル6mlを取り、試料捕集管に接続する。その後、容量10mlの共栓付遠沈管に自然流下または1ml/分程度の流速で溶出させる。溶出液に、硫酸ナトリウム（無水）約1gを加えて振り混ぜ脱水する。別の共栓付遠沈管に溶出液を移し、窒素を吹き付けてアセトニトリルが50μℓ（約1滴）程度になるまで揮散させた後、酢酸エチル1mlを加え、内標準液（ジフェニルアミン：100mg/ℓ）80μℓを添加し分析用試料とする。

【③標準溶液の調製】

アセトアルデヒド－DNPH 50.9mg, プロピオンアルデヒド－2, 4－DNPH 41.0mg, ノルマルブチルアルデヒド－2, 4－DNPH 35.0mg, イソブチルアルデヒド－2, 4－DNPH 35.0mg, ノルマルバレルアルデヒド－2, 4－DNPH 30.9mg及びイソバレルアルデヒド－2, 4－DNPH 30.9mgを、酢酸エチルに溶解して100mlとしたもの。この溶液100ml中に、アルデヒドとしてそれぞれ10mg含まれる。

【③内標準液の調製】

容量100mlのメスフラスコに、ジフェニルアミン10mgを取り、酢酸エチルに溶かし、酢

酸エチルを標線まで加える。

【④試料の分析】

分析用試料0.5 μ lをマイクロシリンジを用いてGCに注入し、キャピラリーカラムでアルデヒド類-2, 4-DNPHzを分離した後定量する。

【試料の保存】

試料採取後、ただちに試料捕集管に試料を捕集した後、アセトニトリルで抽出して冷暗所に保存する。

【⑤分析方法】

1) GC分析条件例

検 出 器 : アルカリ熱イオン化検出器 (FTD)
カ ラ ム : 熔融石英ガラス製キャピラリーカラム, 内径0.2mm, 長さ
25m, 0.1 μ mメチルシリコン被覆
注 入 口 温 度 : 250℃
カ ラ ム 温 度 : 50℃(1分間保持)~200℃(25℃/分)昇温~250℃(3℃/分)
昇温
キャリヤーガス : 窒素, 0.5ml/分
メイクアップガス : 窒素, 30ml/分
注 入 方 法 : スプリットレス, 0.5 μ l

2) 検量線

検量線の作成は、【③標準溶液の調製】の溶液を段階的に希釈し、それに【③内標準液の調製】の溶液を一定量加え、全容量を一定にしたものを、マイクロシリンジを用いて【④試料の分析】で行う。(例として、容量25mlのメスフラスコ6個に【③標準溶液の調製】の溶液を0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0mlの6段階を取り、各メスフラスコに【③内標準液の調整】の溶液を2.0ml加え、酢酸エチルでメスアップする。)

検量線は、横軸に注入量の比(内標準物質4.0ngに対する各アルデヒドの量を0.4, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0及び8.0ngの6点に設定)、縦軸にピーク面積の比(内標準物質のピーク面積に対するアルデヒド類-2, 4-DNPHzのピーク面積の比)を取り、直線関係の成立する範囲で関係線を求める。

なお、アルデヒド類-2, 4-DNPHzには立体異性体が存在し、それがクロマトグラム上に分離して出現するので、それぞれの立体異性体の保持時間を確認し、その全てのピーク面積を加えたものをアルデヒド類-2, 4-DNPHzのピーク面積とする。

3) 定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し、ピーク面積の比を求め、検量線に照らし

て各アルデヒド量 (μg) を求める。

定量計算においては、内標準法を用いているため、分析用試料のクロマトグラムをみて、ピーク面積の比が検量線の注入量の比の上限に対応するピーク面積の比を超えた場合は、内標準物質を更に過剰に添加しピーク面積の比が検量線の範囲内に入るように調製する。追加した内標準物質 $1\ \mu\text{g}$ 当たり酢酸エチル 0.125ml を分析用試料に加えて均一に混合し、再度分析を行う。

4) 濃度の算出

濃度の算出は、3) 定量で求めた各アルデヒド量 $A\ (\mu\text{g})$ から、試料捕集時の気温 $t\ (^{\circ}\text{C})$ 、気圧 $P\ (\text{kPa})$ 及び吸引ガス量 $V\ (\ell)$ を用いて、ppmとして求める。

$$C(\text{ppm}) = \frac{22.4 \times A}{M \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

M : 分子量 (アセトアルデヒド : 44.05, プロピオンアルデヒド : 58.08, ノルマルブチルアルデヒド及びイソブチルアルデヒド : 72.11, ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒド : 86.14)

5) 定量下限

試料採取量を 50ℓ とした場合の定量下限は、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド及びイソブチルアルデヒドで 0.0005ppm 程度、ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒドで 0.002ppm 程度である。

6) 試薬

- (1) アセトアルデヒド水溶液 : 90%以上
- (2) プロピオンアルデヒド : 97%以上
- (3) ノルマルブチルアルデヒド : 97%以上
- (4) イソブチルアルデヒド : 99%以上
- (5) ノルマルバレルアルデヒド : 98%以上
- (6) イソバレルアルデヒド : 98%以上
- (7) 2, 4-DNPH : 特級試薬
- (8) 硫酸ナトリウム : 特級試薬
- (9) エチルアルコール : 特級試薬
- (10) アセトニトリル : 残留農薬試験用
- (11) 酢酸エチル : 残留農薬試験用
- (12) ジフェニルアミン : 98%以上

- (13) リン酸：特級試薬
- (14) 硫酸：特級試薬
- (15) イオン交換水または蒸留水
- (16) 粒状オクタデシルシリル化シリカゲル（Sep-pak C-18等）
- (17) 多孔性親水性ビニールポリマ（TOYOPAK IC-SP M等）

7) 装置・器具

- (1) メスフラスコ（10ml, 50ml, 100ml）
- (2) ホールピペット（1ml, 5ml, 10ml）
- (3) メスピペット（5ml）
- (4) ビーカ（50ml）
- (5) マイクロシリンジ（5 μ l, 100 μ l）
- (6) 共栓付試験管（10ml）
- (7) ナローボアキャピラリーカラム（0.1 μ mメチルシリコン被覆等）
- (8) 試料捕集管
- (9) 強カチオン交換樹脂管
- (10) 試料採取袋（容量50l程度）
- (11) デシケーター
- (12) 吸引ろ過器
- (13) ロート
- (14) 注射器
- (15) GC（FTD装備）
- (16) 試料ガス採取装置
- (17) 試料ガス捕集装置（吸引ポンプ，流量計）

2.4.4.2 『敷地境界線における濃度の測定—ガスクロマトグラフ質量分析法』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第9号別表第4の第2（第2部 3.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料を，常温でポーラスポリマービーズ等を充てんした試料捕集管に通し，アルデヒド類を吸着捕集する。その後，試料捕集管を加熱してアルデヒド類を追い出し，液体酸素等で冷却した試料濃縮管に再捕集する。電子衝撃イオン化法（EI法）が可能なガスクロマトグラフ質量分析装置（以下，GC/MSと略す）に試料濃縮管を接続し，

試料濃縮管を加熱してメガボアキャピラリーカラムに導入し、選択イオン検出法（SIM法）によりアルデヒド類を定量する。

【①試料の捕集】

試料ガス採取装置を用いて、試料採取袋に6秒以上30秒以内で全量5ℓを採取する。試料採取後、ただちに試料採取袋と試料捕集管を接続し、吸引ポンプを用いて全量を濃縮する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として、3形式（(1)吸引ポンプ形式（2）吸引ケース形式（3）試料ガス採取用吸引瓶形式）の内のいずれかを用いる。

【試料捕集管の調製】

試料捕集管は、試料採取口側から順にTenax GC 0.2g, X-005 0.2g及び活性炭0.2gを充てんする。その際充てん剤が混じらないように各充てん剤の間に、また充てん剤がこぼれないように両端には石英ガラスウールを詰る。使用の都度試料捕集管を加熱炉に入れ、窒素を流しながら200℃で6時間空焼きを行い、冷却後両端を密栓する。

【②分析用試料の調製】

試料捕集管を150℃に加熱してアルデヒド類を追い出し、液体酸素等で冷却した試料濃縮管に再捕集する。

【試料濃縮管の調製】

試料濃縮管（ほう硅酸ガラス製、内径4mm程度、外部をニクロム線を等間隔に巻いて加熱出来る構造）に充てん剤（注1）を充てんし、充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。調製の都度、窒素を流しながら200℃程度で2～3時間空焼きした後、使用する。

（注1）充てん剤としては、Uniport HP等を用いる。

【③標準溶液の調製】

容量100mlのメスフラスコに、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒド100μℓを水に溶かし、水を標線まで加える。この溶液1μℓは、アルデヒド類の気体として、アセトアルデヒド0.311μℓ（純度78%の場合）、プロピオンアルデヒド0.311μℓ、ノルマルブチルアルデヒド0.250μℓ、イソブチルアルデヒド0.247μℓ、ノルマルバレルアルデヒド0.211μℓ及びイソバレルアルデヒド0.208μℓ（0℃, 101.3kPa）に相当する。

【④試料の分析】

液体酸素で冷却した試料濃縮管を、GC-MSに接続する。GC-MSの三方コックを切り

替えて、試料濃縮管にキャリアガスを流す。液体酸素を外して、試料濃縮管を-183℃から150℃程度まで約2分間で加熱脱着させ、アルデヒド類をメガボアキャピラリーカラムに導入し分析する。

【試料の保存】

試料採取後、ただちに試料捕集管に試料を吸着捕集して、冷暗所に保存する。また、できるだけ速やかに分析を行う。

【⑤分析方法】

1) GC/MS分析条件例

検 出 方 法 : 電子衝撃イオン方法 (EI法)

定 量 方 法 : 選択イオン検出法 (SIM法)

カ ラ ム : 熔融石英ガラス製キャピラリーカラム, 内径0.5mm, 長さ50m,
5 μmメチルシリコン被覆

注 入 口 温 度 : 150℃

カ ラ ム 温 度 : 30~100℃ (5℃/分) 昇温

キャリヤーガス : ヘリウム, 10mℓ/分

2) 検量線

検量線の作成は, 【③標準溶液の調製】の溶液を希釈したものを, マイクロシリンジを用いて【④試料の分析】で行う。注入量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

3) 定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し, ピーク面積を求め, 検量線に照らして各アルデヒド量 (μℓ) を求める。

4) 濃度の算出

濃度の算出は, 3) 定量で求めた各アルデヒド量 A (μℓ) から, 試料採取時の気温 t (℃), 気圧 P (kPa) 及び吸引ガス量 V (ℓ) を用いて, ppmとして求める。

$$C(\text{ppm}) = \frac{A}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

5) 定量下限

試料採取量を2ℓとした場合の定量下限は, アセトアルデヒド, プロピオンアルデヒド・ノルマルブチルアルデヒド, イソブチルアルデヒド, ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒド共に0.0005ppm程度である。

6) 試薬

- (1) アセトアルデヒド水溶液：純度90%以上
- (2) プロピオンアルデヒド：純度97%以上
- (3) ノルマルブチルアルデヒド：純度97%以上
- (4) イソブチルアルデヒド：純度99%以上
- (5) ノルマルバレルアルデヒド：純度98%以上
- (6) イソバレルアルデヒド：純度98%以上
- (7) N, N-ジメチルホルムアミド：特級試薬
- (8) アセトン：特級試薬
- (9) イオン交換水または蒸留水
- (10) ポーラスポリマービーズ (Tenax GC 現在は改良品のTenax TA)
- (11) 多孔性シリカビーズ (Uncoated silica X-005)
- (12) 活性炭：GC用充てん剤

7) 装置・器具

- (1) メスフラスコ (100ml)
- (2) ホールピペット (1 ml, 5 ml, 10ml)
- (3) マイクロシリンジ ($5\mu\text{l}$, $100\mu\text{l}$)
- (4) 石英ガラスウール
- (5) 試料濃縮管
- (6) 試料捕集管
- (7) 加熱炉
- (8) 試料採取袋 (容量50程度)
- (9) ステンレス製注射針
- (10) ふっ素樹脂製キャップ
- (11) 温度調節器
- (12) ジュワー瓶 (0.5l及びタンク10l)
- (13) 液体酸素
- (14) メガボアキャピラリーカラム ($5\mu\text{m}$ メチルシリコン被覆等)
- (15) GC/MS (EI, SIM装備)
- (16) 試料ガス採取装置
- (17) 試料ガス捕集装置 (吸引ポンプ, 流量計)

2.4.5 『気体排出口における流量の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第9号別表第4の第3（第2部 3.悪臭防止法施行規則参照）

2.4.4 『敷地境界線における濃度の測定』の【測定方法】と同様。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて試料採取袋に状況に応じ、排出ガスを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として、2形式（(1)吸引ポンプ形式(2)吸引ケース形式）の内のいずれかを用いる。

【②分析用試料の調製】

2.4.4.1 『敷地境界線における濃度の測定ーガスクロマトグラフ法』を用いる場合には、試料捕集管を2連にして、排出ガスを5～10ℓ採取する。

【④試料の分析】

2.4.4.1 及び 2.4.4.2 『敷地境界線における濃度の測定』の【④試料の分析】に従い分析する。

【日本工業規格Z8808に定める方法】

2.1 アンモニアの項と同様。

2.4.6 特定悪臭物質の測定の方法の解説

2.4.6.1 昭和47年環境庁告示第9号別表第4の第1

（敷地境界線における濃度の測定：ガスクロマトグラフ法）

第1 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

- (1) アセトニトリル
- (2) 硫酸ナトリウム
- (3) 酢酸エチル
- (4) エタノール

《解説》

試薬の等級は、出来るだけ等級の高い試薬（残留農薬試験用・特級等）を用いて空試験を行う。空試験の例として、アセトニトリル等の溶媒10mlを50 μ ℓ程度（蒸発乾固直前状態）になるまで揮散させ、酢酸エチル1mlを添加し、その0.5～1 μ ℓをGCに注入して確認を行う。

第1 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(5) 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン

《解説》

2, 4-DNPHの入った試料捕集管の空試験において、アルデヒド類-2, 4-DNPHの保持時間に相当するピークが生じた場合には、再結晶させたものを使用する。再結晶の方法として、アセトニトリルと水の混合液（容量比1対3の割合）50mlに2, 4-DNPH 2～3gを加え、加熱しながら溶解する。直ちに、吸引ろ過を行い未溶解の2, 4-DNPHとろ液を分離する。ろ液が冷えて析出した2, 4-DNPHを吸引ろ過し、ろ紙上の2, 4-DNPHをデシケータの中で乾燥させる。多少水分のある方が、安全のためによいので完全に乾燥させる必要はない。この方法での再結晶の回収率は、10%程度である。収率を上げるには、アセトニトリルと水の混合液比を容量比1対1の割合に変える。

第1 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(6) 試料捕集剤

《解説》

試料捕集剤の例として、Sep-Pak C-18やBond Elut C-18等のオクタデシルシリル化シリカゲルや同等の性能があるシリカビーズがあげられる。

2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンを被覆した試料捕集剤が、市販されている。

第1 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(7) 強カチオン交換樹脂

《解説》

強カチオン交換樹脂を用いるのは、試料捕集管からアセトニトリルを用いて溶出した溶出液中に未反応の余剰な2, 4-DNPHが混入したままGC分析装置に注入すると、アルカリ熱イオン化検出器の劣化が激しく、かつクロマトグラムへの影響が大きいため、溶出液中の余剰の2, 4-DNPHを除去するためである。強カチオン交換樹脂の例として、TOYOPAC IC-SP M等多孔性親水性ビニールポリマがある。

第 1 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(9) アルデヒド類標準溶液

《解説》

- 1) アルデヒド類標準溶液調製例を示すと、まず25mlのエタノールをビーカーに入れ、ガラス棒を用いて少量ずつ静かに濃硫酸10mlを加える。濃硫酸を使用するのでこの操作は特に注意を要する。このエタノール硫酸溶液に、5gの2,4-DNPHを加えて溶解する（溶液1）。他のビーカーに25mlのエタノールを入れたものを天秤にのせた後、各アルデヒドを告示の別表第4の第1の表の第2欄に示されている量（0.005モルに相当する）を、ピペットで滴下して秤量する（溶液2）。次に、溶液1に溶液2を加えるとすぐに結晶が析出する。この結晶を吸引ろ過した後、水でpHが中性になるまで洗浄する。洗浄に要する水の量は、かなりの量（500ml程度）が必要である。中性になったら50ml程度のエタノールで洗浄する。その後、洗浄した結晶を50mlのエタノールが入ったビーカーに入れ溶解し、静置する。析出した結晶を、吸引ろ過したものをデシケータの中で乾燥させる。この操作をそれぞれのアルデヒドについて行う。調製した各アルデヒド-2,4-DNPHについて告示の表第3欄に示している量を正確に秤量し、酢酸エチル100mlに溶解してアルデヒド類標準溶液とする（告示の第1欄に示しているアルデヒドを10mgずつ含む標準溶液となる）。このアルデヒド類標準溶液を、1mlずつアンプルに詰めて冷暗所で保存しておくことと便利である。また、告示の表の第2欄に示している量は、正確に秤量する必要はないが、告示の表の第3欄に示されている量は、正確に秤量する。表2.4-1に、告示に示されている換算表を示す。

表2.4-1 告示に示されている換算表

第 1 欄	第 2 欄 (単位mg)	第 3 欄 (単位mg)
アセトアルデヒド	220	50.9
プロピオンアルデヒド	290	41.0
ノリマルブルチルアルデヒド	360	35.0
イソブチルアルデヒド	360	35.0
ノルマルバレルアルデヒド	430	30.9
イソバレルアルデヒド	430	30.9

計算例を示すと、

2, 4-DNPHの分子式 $C_6H_3(NO_2)NHNH_2=198.14$

(1) アセトアルデヒド

アセトアルデヒド-2, 4-DNPHz

$$=\text{アセトアルデヒド } 10\text{mg} \times \frac{224.18}{44.05}=50.9\text{mg}$$

=アセトアルデヒド-2, 4-DNPHz 50.9mgがアセトアルデヒド10mgに相当する。

(2) プロピオンアルデヒド

プロピオンアルデヒド-2, 4-DNPHz

$$=\text{プロピオンアルデヒド } 10\text{mg} \times \frac{238.18}{58.08}=41.0\text{mg}$$

プロピオンアルデヒド-2, 4-DNPHz 41.0mgがプロピオンアルデヒド10mgに相当する。

(3) ノルマルブチルアルデヒド

ノルマルブチルアルデヒド-2, 4-DNPHz

$$=\text{ノルマルブチルアルデヒド } 10\text{mg} \times \frac{252.38}{72.11}=35.0\text{mg}$$

ノルマルブチルアルデヒド-2, 4-DNPHz 35.0mgがノルマルブチルアルデヒド10mgに相当する。

(4) イソブチルアルデヒド

イソブチルアルデヒド-2, 4-DNPHz

$$=\text{イソブチルアルデヒド } 10\text{mg} \times \frac{252.38}{72.11}=35.0\text{mg}$$

イソブチルアルデヒド-2, 4-DNPHz 35.0mgがイソブチルアルデヒド10mgに相当する。

(5) ノルマルバレルアルデヒド

ノルマルバレルアルデヒド-2, 4-DNPHz

$$=\text{ノルマルバレルアルデヒド } 10\text{mg} \times \frac{266.17}{86.14}=30.9\text{mg}$$

ノルマルバレルアルデヒド-2, 4-DNPHz 30.9mgがノルマルバレルアルデヒド10mgに相当する。

(6) イソバレルアルデヒド

イソバレルアルデヒド-2, 4-DNPHz

$$=\text{イソバレルアルデヒド } 10\text{mg} \times \frac{266.17}{86.14}=30.9\text{mg}$$

イソバレルアルデヒド-2, 4-DNPH 30.9mgがイソバレルアルデヒド10mgに相当する。

2) アルデヒド類標準溶液（アルデヒド類-2, 4-DNPH₂の酢酸エチル溶液）は、市販されている。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(1) 試料ガス採取装置及び試料採取袋

《解説》

2.2 メチルメルカプタンの項で説明した試料採取用ポンプ及び容量500程度の試料採取袋を使用する。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(2) 試料捕集装置

ア 試料捕集管

《解説》

試料捕集管は、試料捕集剤及び2, 4-DNPHを用いて調製する。簡単に調製するには市販されている試料捕集剤に被覆することにより、試料捕集管として使用できる。試料捕集剤に被覆する例を示すと、容量10mlの注射器にアセトニトリル6mlを取り、試料捕集剤（C-18）に接続して洗浄する。これを2度繰り返す。乾燥は、窒素を流して行う。次に、2, 4-DNPHをりん酸を含むエタノール溶液に溶解させ、ろ過し、そのろ液2mlを注射器に取り、洗浄済みの試料捕集剤に接続して含浸させる。この試料捕集剤を横に寝かせて、しばらくの間（半日程度）デシケータ中でエタノールを除去することにより、所定の2, 4-DNPHを被覆することができる。その後、試料捕集剤に窒素を流して乾燥させ、両端を密栓してアルミ箔で包みデシケータの中に保管する。出来るだけ使用直前に調製する。また、使用済みの試料捕集剤に、上記の被覆操作を行うことにより、繰り返し試料捕集管として使用できる。

試料捕集管の例を図2.4-1に示す。

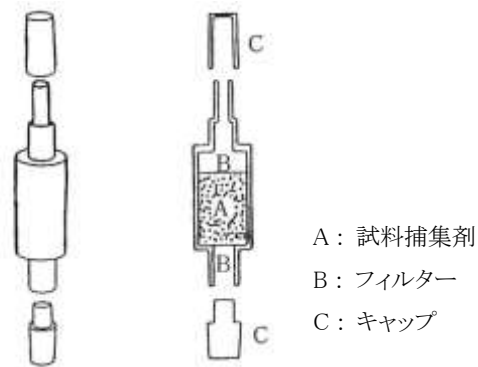


図 2. 4 - 1 試料捕集管の例

第 1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(3) 強カチオン交換樹脂管

《解説》

強カチオン交換樹脂管は、未反応の2, 4-DNPHを捕捉するために使用する。市販されている強カチオン交換樹脂を用いれば、強カチオン交換樹脂管として使用できるので便利である。この市販品を使用する場合、容量10mlの注射器にアセトニトリル6 mlを取り、強カチオン交換樹脂管に接続して洗浄する。これを2度繰り返す。乾燥は、窒素を流して行う。強カチオン交換樹脂管の例を図 2. 4 - 2 に示す。

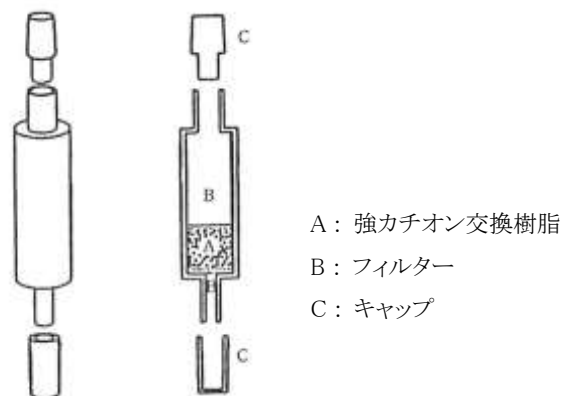


図 2. 4 - 2 強カチオン交換樹脂管の例

第 1 敷地境界線における濃度の測定

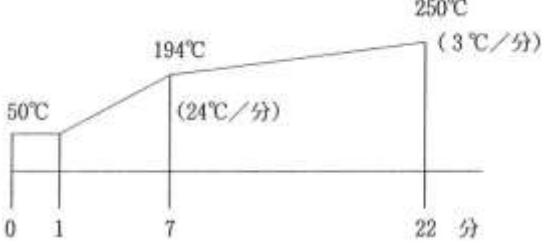
2 装置及び器具

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

《解説》

使用機器に応じて、最適条件を設定できるように、必要最低限の条件を示してある。
GC分析条件例を表 2. 4 - 2 及びアルデヒド類-2, 4-DNPHzの標準ガスクロマトグラムを図 2. 4 - 3 に示す。

表 2. 4 - 2 GC分析条件例⁸⁾

項 目	条 件
検 出 器	アルカリ熱イオン化検出器 (FTD)
カ ラ ム	HP-1 (Crosslinked Methyl Silicone Gum) 内径0.25m, 長さ25m, 膜厚0.11 μ m
キャリヤガス	窒素
カ ラ ム 温 度	50℃ (1分) → 194℃ (24℃/分) → 250℃ (3℃/分) 
注入方法, 量	スプリットレス, 0.5 μ l
注 入 口 温 度	250℃

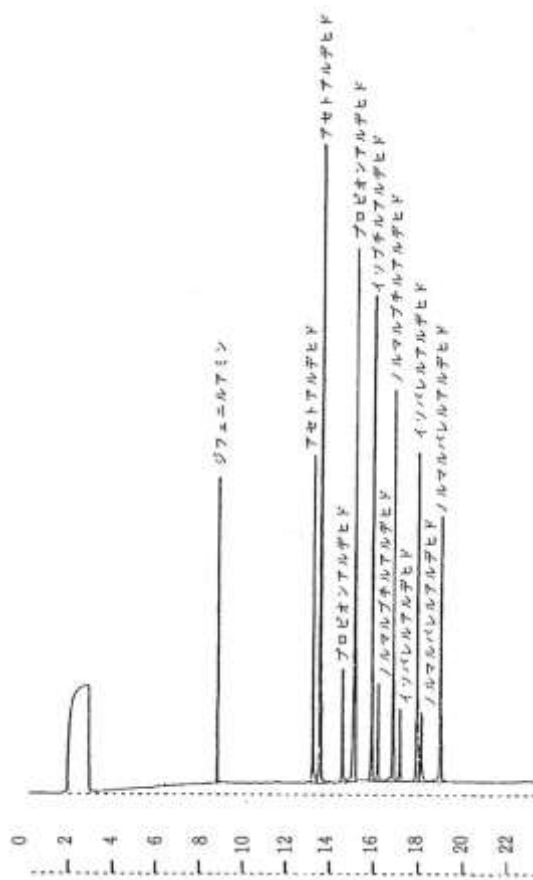


図 2. 4 - 3 アルデヒド類-2, 4-DNPHzの標準ガスクロマトグラム³⁷⁾

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(1) 空試験

《解説》

容量10mlの注射器にアセトニトリル6mlを取り、試料捕集管に強カチオン交換樹脂管を接続したものの上部から共栓付試験管に自然落下させる。自然落下しない場合は、注射器のプランジャにおもりを載せて落下させてもよい。溶出液の中に無水硫酸ナトリウムを1g程度加えて振る。次に、他の共栓付試験管に脱水した溶出液を移した後、無水硫酸ナトリウムが入っている共栓付試験管にアセトニトリル1ml程度を加え共洗いし、溶出液に加える。次に、共栓付試験管を湯浴（60℃程度）にセットし、窒素を上から吹付けて共栓付試験管中のアセトニトリルを50μl程度（蒸発乾固直前状態）になるまで揮散させる。酢酸エチル1mlを加え、共栓付試験管中のアセトニトリルを溶かし、内部標準液80μlを加え、これを分析用試料とする。アセトニトリルをそのまま分析用試料としないで、酢酸エチルに転溶する理由は、カラムの寿命を延ばし、アルカリ熱イオン化検出器のアセトニトリルによる劣化を防ぐためである。

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(2) 試料ガスの採取

《解説》

採取した試料ガス50lを試料捕集管に捕集するには30～50分程度かかる。そこで、一旦短時間（6～30秒以内）で試料採取袋に採取する。

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(3) 試料の捕集

《解説》

試料採取を終了後、ただちに試料捕集管に捕集する。試験室に戻ったら直ちに試料捕集管中のアルデヒド類をアセトニトリルで抽出し、できるだけ速く測定を行う。

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

《解説》

1) 注入法としてはスプリットレスであり、注入精度を得るため内標準法を採用している。

内標準物質は、ジフェニルアミンを用いる。

2) アルデヒド類-2, 4-DNPHzには立体異性体が存在し、それがクロマトグラム上に分離して出現している。このような場合には、それぞれの立体異性体の保持時間を確認し、その全てのピーク面積を加えたものをアルデヒド類-2, 4-DNPHzのピーク面積とし、定量計算に用いる。定量計算においては、内標準法を用いているため、分析用試料クロマトグラムが、ピーク面積の比と検量線の注入量との比が上限に対応するピーク面積の比を超えた場合、ジフェニルアミンを更に過剰に添加しピーク面積の比が検量線の範囲内に入るように調整する。追加した内標準物質 1 μg 当り酢酸エチル 0.125mlをGC分析用試料に加えて均一に混合し、再度GC分析を行う。

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(5) 検量線の作成

《解説》

検量線の作成は、キャピラリーカラムを用いたスプリットレス注入であるため、内標準物質を添加する内標準法で行う。一例として、アルデヒド類の検量線及び定量計算を示す。アルデヒド類-2, 4-DNPHzの検量線は、横軸に注入量の比x（内標準物質4.0n gに対する各アルデヒドの量を0.4, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0及び8.0n gの6点に設定）、縦軸にピーク面積の比y（内標準物質のピーク面積に対するアルデヒド類-2, 4-DNPHzのピーク面積の比）を取り、直線関係の成立する範囲の関係線例を図2. 4-4に示す。各アルデヒドの直線回帰式及び相関係数（r）を以下に示す。

(1) アセトアルデヒド $y = 7.322x - 0.054$ (r=0.9998)

(2) プロピオンアルデヒド $y = 5.398x - 0.028$ (r=0.9998)

(3) ノルマルブチルアルデヒド $y = 3.869x - 0.041$ (r=0.9998)

(4) イソブチルアルデヒド $y = 3.937x - 0.004$ (r=0.9997)

(5) ノルマルバレルアルデヒド $y = 2.734x - 0.068$ (r=0.9996)

(6) イソバレルアルデヒド $y = 3.148x - 0.046$ (r=0.9999)

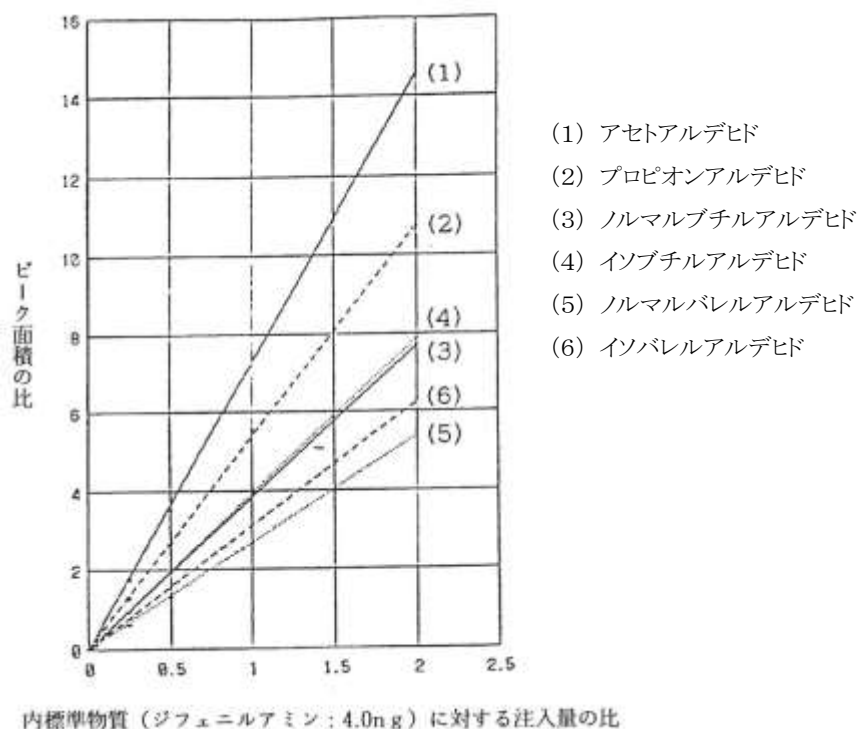


図 2.4-4 アルデヒド類-2, 4-DNPHzの検量線例⁸⁾

2.4.6.2 昭和47年環境庁告示第9号別表第4の第2

(敷地境界線における濃度の測定：ガスクロマトグラフ質量分析法)

第2 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(2) アルデヒド類標準溶液

《解説》

アルデヒド類を水に溶解して、6種混合標準溶液とした方が使用しやすい。別表第4の第2の表の第2欄の計算例を示すと、

1) アセトアルデヒド

$$\text{アセトアルデヒド} = \frac{100 \mu\text{l}}{100\text{ml}} \times \frac{0.784\text{g/ml} \times 1 \mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{44.05\text{g}} \times 0.78 = 0.311 \mu\text{l}$$

この溶液 1 μl はアセトアルデヒドの気体として 0.311 μl (0℃, 101.3kPa) に相当する。(ただし、アセトアルデヒドの純度を78%とした場合)

2) プロピオンアルデヒド

$$\text{プロピオンアルデヒド} = \frac{100 \mu\text{l}}{100\text{ml}} \times \frac{0.8058\text{g/ml} \times 1 \mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{58.08\text{g}} = 0.311 \mu\text{l}$$

この溶液 1 μl はプロピオンアルデヒドの気体として 0.311 μl (0℃, 101.3kPa) に相当する。

3) ノルマルブチルアルデヒド

$$\text{ノルマルブチルアルデヒド} = \frac{100 \mu\text{l}}{100\text{ml}} \times \frac{0.8049\text{g/ml} \times 1 \mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{72.11\text{g}} = 0.250 \mu\text{l}$$

この溶液 1 μl はノルマルブチルアルデヒドの気体として 0.250 μl (0℃, 101.3kPa) に相当する。

4) イソブチルアルデヒド

$$\text{イソブチルアルデヒド} = \frac{100 \mu\text{l}}{100\text{ml}} \times \frac{0.7904\text{g/ml} \times 1 \mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{72.11\text{g}} = 0.247 \mu\text{l}$$

この溶液 1 μl はイソブチルアルデヒドの気体として 0.247 μl (0℃, 101.3kPa) に相当する。

5) ノルマルバレルアルデヒド

$$\text{ノルマルバレルアルデヒド} = \frac{100 \mu\text{l}}{100\text{ml}} \times \frac{0.8106\text{g/ml} \times 1 \mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{86.14\text{g}} = 0.211 \mu\text{l}$$

この溶液 1 μl はノルマルバレルアルデヒドの気体として 0.211 μl (0℃, 101.3kPa) に相当する。

6) イソバレルアルデヒド

$$\text{イソバレルアルデヒド} = \frac{100 \mu\text{l}}{100\text{ml}} \times \frac{0.8004\text{g/ml} \times 1 \mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{86.14\text{g}} = 0.208 \mu\text{l}$$

この溶液 1 μl はイソバレルアルデヒドの気体として 0.208 μl (0℃, 101.3kPa) に相当する。

第2 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(3) ポーラスポリマービーズ

《解説》

ポーラスポリマービーズの一例として商品名 Tenax GC (現在は、改良品の Tenax TA) を使用する。最高使用温度は 375℃ であるが、空焼きは 230℃ 程度で行う。繰り返し使用

できる。

第2 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(4) 多孔性、シリカビーズ

《解説》

多孔性シリカビーズの一例として商品名Uncoated silica X-005を使用する。最高使用温度は、200℃程度とされているので、空焼きも同程度の温度で行う。繰り返し使用できる。

第2 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(5) 活性炭

《解説》

Active Carbon（GCの充てん剤）として、市販されている。活性炭に替えてCarbosieve Bを使用することもできる。繰り返し使用できる。

第2 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(1) 試料ガス採取装置及び試料採取袋

《解説》

GCによる測定方法と同様。試料採取袋は、容量5ℓで十分である。

第2 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(2) 試料捕集装置

ア 試料捕集管

《解説》

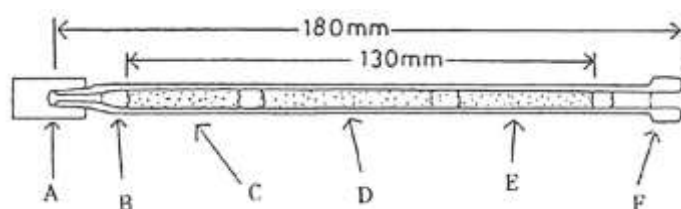
1) 試料捕集管の形状

ほう珪酸ガラスで作られているものが多く、形状は直管形で管全体に充てん剤を充

てんする。構造は、内径5mm程度長さ18cm程度のもので、試料ガス採取口に注射針が取り付けられ、テフロン栓で密閉できる。試料捕集管の例を図2.4-5に示す。

2) 試料捕集管の洗浄

試料捕集管の洗浄は、直接アセトンを流しながら内部を洗浄する。



A: テフロン栓 B: 石英ガラスウール C: Tnnax CC
D: X 005 E: 活性炭 F: シリコーン栓

図2.4-5 試料捕集管の例⁵⁾

第2 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(3) 試料濃縮管

《解説》

2.2 メチルメルカプタンの項と同様である。再濃縮に使用する。

第2 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(4) ガスクロマトグラフ質量分析装置

《解説》

1) 使用機器に応じて、最適条件を設定できるように、必要最低限の条件を示してある。

GC/MS分析条件例を表2.4-3に、標準SIMクロマトグラムを、図2.4-6に示す。

キャピラリーカラムは、試料濃縮管を使用するのでメガボアタイプのものを使用する。長さはできるだけ長いほうがよい結果が得られる。100mまでなら分析時間もそれほど増加しない。カラム液相の膜厚もできるだけ厚いほうがよい結果が得られるが、現在市販されているなかでは、膜厚5μmが厚い部類に入る。液相は、5%フェニルメチルシリコン系のものが適している。

2) 定量計算には、指定された質量数のイオンを用いる。プロピオンアルデヒドについて

は、アセトンとの分離が難しいのでアセトンが妨害になる場合は、 $m/z = 29$ の質量数を定量計算に用いる。この場合は少し感度が低下する。本測定方法では、 $m/z = 44$ の質量数を主として利用しているが、使用する装置や整備状態及び分析条件によっては、二酸化炭素によるバックグラウンドが増加し、分析が行えなくなることも考えられる。その場合には、イオン化電圧を70V以下にすれば緩和される可能性がある。

3) 検出器は、電子衝撃イオン化法（EI法）が可能で、選択イオン検出法（SI法）によるクロマトグラム測定が可能なものを用いる。

4) 試料を再濃縮した試料濃縮管を用いるので、カラムは内径0.5mm程度のメガボアキャピラリーカラムを用いる。

表 2. 4 - 3 GC MS分析条件例⁵⁾

項 目	条 件
カ ラ ム	OV-1内径0.53mm, 長さ50m, 膜厚 5 μ m
カ ラ ム 温 度	30℃ (3分) - 100℃ (5℃/分昇温)
注 入 口 温 度	150℃
セ パ レ ー タ 温 度	150℃
キャ リ ヤ ー ガ ス 流 量	ヘリウム, 12ml/分
イ オ ン 化 法	EI
イ オン チ ャ ン バ 温 度	200℃
イ オ ン 化 電 圧	70V
イ オ ン 化 電 流	300 μ A
イオンマルチプライヤ電圧	1.5KV
検 出 モ ー ド	SIM ($m/z = 29, 44, 58, 72$)
分 解 能	500

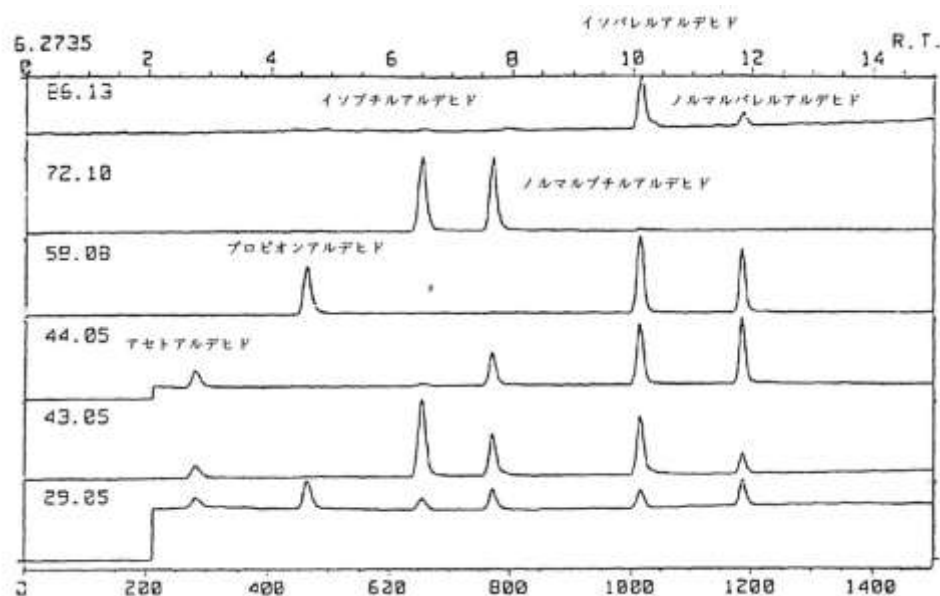


図 2. 4 - 6 標準SIMクロマトグラム例⁵⁾

第2 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(1) 空試験

《解説》

試料捕集管を最初に使用する際には、230℃で6時間程度空焼きをする。

第2 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(2) 試料ガスの採取

《解説》

2.2 メチルメルカプタンの項と同様の操作で、試料採取袋に採取する。

第2 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(3) 試料の捕集

《解説》

試料の捕集は、必ずポーラスポリマーピース（Tenax GC）側（注射針を取り付けた方）から行う。試料採取袋からの捕集例を図2.4-7に示す。

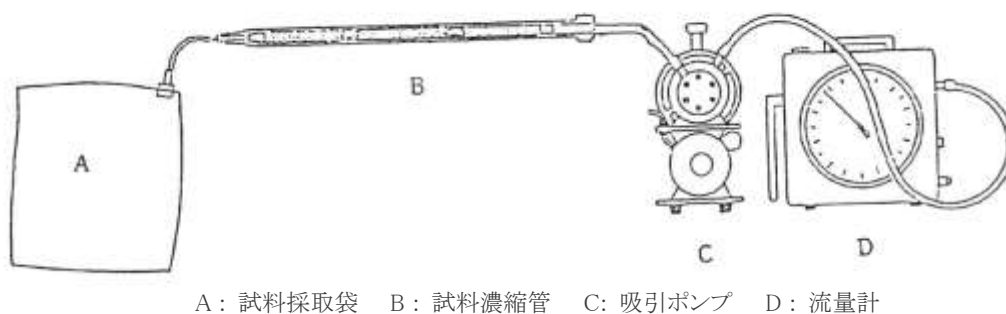


図2.4-7 試料採取袋からの捕集例

第2 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(4) ガスクロマトグラフ質量分析

《解説》

- 1) 試料捕集管から直接GC/MSに導入せず、試料濃縮管に再濃縮するのは、被検成分のピークをシャープにして検出感度を高めるためである。
- 2) ノルマルブチルアルデヒド、ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒドについては、 $m/z = 44$ の質量数のイオンを、プロピオンアルデヒドについては $m/z = 58$ もしくは $m/z = 29$ の質量数のイオンを、イソブチルアルデヒドについては $m/z = 72$ の質量数のイオンをモニターする。

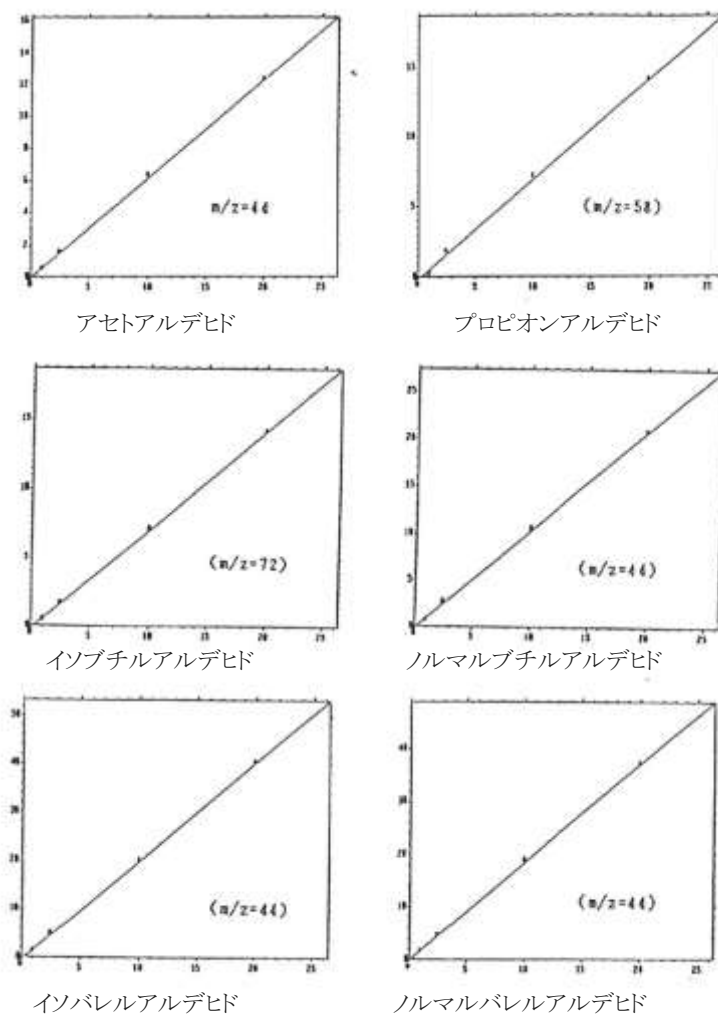
第2 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(5) 検量線の作成

《解説》

アルデヒド類の検量線例を、図2.4-8に示す。



(横軸は物質質量, 単位は標準状態の体積 n_0 , 縦軸はモニターイオンのピーク面積)

図2.4.8 アルデヒド類の検量線例⁵⁾

2.4.6.3 昭和47年環境庁告示第9号別表第4の第3

(気体排出口における流量の測定)

第3 気体排出口における流量の測定

・・・ただし、第1に・・・・・・

《解説》

気体排出口には、かなりの量のホルムアルデヒド及びその他のアルデヒドの存在が知られており、1本の捕集管の保持容量が小さいので2連にしたり、採取量の加減によって破過を防ぐ。

2.4.7 その他の留意事項

その他 1

測定方法の検討経緯について

《解説》

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒドの測定方法については、昭和47年度の悪臭物質の測定に関する研究で、1%亜硫酸水素ナトリウム溶液及び0.1% 2,4-DNPH溶液を吸収液としてホルムアルデヒドを捕集し四塩化炭素で抽出したGC分析方法の検討が最初である。

昭和47年度から昭和52年度にわたって、大気中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、アクロレイン、アセトン及びメチルイソブチルケトン等についての測定方法を検討した。測定方法としては、2,4-DNPH法、プレカット法、消去法、低温濃縮法及び常温吸着法等によって試料を採取しGC法やGC/MS法で分析する方法を検討した。

検討の結果、アルデヒド類の測定方法は2,4-DNPH法でカルボニル化合物を選択的に捕集しGC法で分析するのが確実であり、2,4-DNPH法に主体をおいてさらに検討した。これを踏まえて、昭和51年に、アセトアルデヒドの規制が行われた。しかし、他のアルデヒド類は回収率や再現性及びカラムの分離性が悪く、物質規制が見送られた。

昭和62年度から平成4年度にかけてアルデヒド類の検討を再開した。ここでは、シリカビーズに2,4-DNPHを含浸させたもので試料ガスを捕集後、溶媒で抽出し、ナロポアキャピラリーカラムで分離後、選択性のあるアルカリ熱イオン化検出器を備えたGCで分析する方法や高速液体クロマトグラフで分析する方法を検討した。また、新たに、吸着剤を

用いてGC/MSで分析する方法を検討した。これまでに得られたアルデヒド類の測定方法には、次のような特徴がある。

1) GCによる測定方法

この測定方法は、GCで分析することに主眼をおいているため、カルボニル化合物を選択的に捕集し、キャピラリーカラムを用いた高分離分析及びアルカリ熱イオン化検出器を用いた高感度分析を目的としている。

2) GC/MSによる測定方法

この測定方法は、GC/MSで分析することに主眼をおいているため、カルボニル化合物を吸着剤で捕集し、メガボアキャピラリーカラムを用いての高分離分析及び選択イオン検出法（SIM）を用いた高感度分析を目的としている。

その他 2

内部標準について

《解説》

ジフェニルアミンの安定性を、表 2. 4 - 4 に示す。条件は、ジフェニルアミンとアセトアルデヒド-2, 4-DNPHzをそれぞれ 8 mg/ℓに調製した酢酸エチル溶液を、暗所に保存し使用した。ピーク面積の比の計算には、保持時間が一番接近しているアセトアルデヒド-2, 4-DNPHzのピーク面積を対照として用いた。内標準物質としてジフェニルアミンを用いることは安定性の点で問題はなく、暗所に保存すれば、1 週間は使用可能である。

表 2. 4 - 4 ジフェニルアミンの安定性³⁷⁾

経過日数	0 日目	1 日目	7 日目	8 日目
ジフェニルアミンのピーク面積 ($\mu V \times \text{秒}$)	200171	202290	204874	202588
アセトアルデヒド-2, 4-DNPHzのピーク面積 ($\mu V \times \text{秒}$)	1301396	1315195	1321750	1256074
ピーク面積の比	0.154	0.154	0.155	0.161

その他 3

試料捕集管の空試験について

《解説》

試料捕集管（Sep-Pak DNPH-Silica カートリッジ）を用いて、溶出操作以降の一連の分析操作における空試験結果を表 2. 4 - 5 に示す。試料捕集管 1 本当りアセトアルデヒド

が0.85 μ g検出されたが、これは、試料捕集剤に被覆されている2, 4-DNPHに由来する。実際には第2部 資料編9.臭気強度と物質濃度の関係に示すように、臭気強度2.5（人間の嗅覚で何のにおいであるかがわかる程度のにおい）で試料採取量を30～50ℓとすれば測定下限値と空試験値を比較して問題はない。なお、試料捕集管を使用するにあたっては、その製造ロット毎に空試験値を確認しておく必要がある。

表2.4-5 空試験値例³⁷⁾

物質名	ブランク値	物質名	ブランク値	物質名	ブランク値
アセトアルデヒド	0.85	ノルマルブチルアルデヒド	<0.04	ノルマルバレルアルデヒド	<0.25
プロピオンアルデヒド	<0.03	イソブチルアルデヒド	<0.04	イソバレルアルデヒド	<0.30

(単位: μ g/本)

その他 4

試料捕集管の捕集試験について

《解説》

試料捕集管の捕集効率の結果を、表2.4-6に示す。テドラーバッグに、アルデヒド類の混合ガス濃度約50ppb（イソバレルアルデヒドについては約100ppb）を作製し、2本の試料捕集管を直列に接続し、約0.5ℓ/分の吸引速度で50ℓ採取した。ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒドの2成分については捕集効率が若干悪かった。環境試料の採取においては、試料捕集管1本で十分捕集可能である。

表2.4-6 試料捕集管の捕集試験結果³⁷⁾

物質名	添加量 (μ g)	捕 集 効 率 (%)						
		1 回目 (2 連)			2 回目	3 回目	4 回目	5 回目
		前段	後段	合計				
アセトアルデヒド	4.9	94	2	96	110	100	100	100
プロピオンアルデヒド	6.5	95	0	95	110	100	100	100
ノルマルブチルアルデヒド	8.0	91	0	91	110	100	100	100
イソブチルアルデヒド	8.0	96	0	96	120	110	100	100
ノルマルバレルアルデヒド	9.6	83	0	83	86	81	84	94
イソバレルアルデヒド	19.2	78	0	78	83	88	84	94

その他 5

添加回収試験について

《解説》

臭気強度2.5付近に相当する濃度のアルデヒド類の混合ガスをテドラーバッグに作製し、

約 1 ℓ/分の吸引速度で試料捕集管に採取し、GC法で分析を 5 回繰り返し行った結果を表 2. 4－7 に示す。回収率は各アルデヒド共90%前後の値が得られ良好であった。

表 2. 4－7 添加回収試験³⁷⁾

(単位：ppm)

物質名	調製濃度	最大値	最小値	平均値	標準偏差	変動係数	回収率
アセトアルデヒド	0.051	0.053	0.041	0.047	0.005	10.2	92.0
プロピオンアルデヒド	0.046	0.044	0.039	0.042	0.002	5.4	91.0
ノルマルブチルアルデヒド	0.0090	0.0097	0.0077	0.0089	0.0007	8.3	98.5
イソブチルアルデヒド	0.023	0.028	0.021	0.023	0.003	11.8	98.8
ノルマルバレールアルデヒド	0.0091	0.0091	0.0082	0.0087	0.0003	3.5	96.0
イソバレールアルデヒド	0.0054	0.0053	0.0047	0.0049	0.0002	4.9	89.7

注) 変動係数及び回収率の単位は%である。

その他 6

妨害物質について

《解説》

分析の妨害となる可能性のあるケトン類－2, 4-DNPHzとアルデヒド類－2, 4-DNPHzの分離性を調べた。ここでは、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンの2, 4-DNPHzを用いた。これらのケトン類とアルデヒド類との混合標準試料のクロマトグラムを、図 2. 4－9 に示す。各ピークは接近するが、同程度の濃度であれば分離及び定量が可能である。

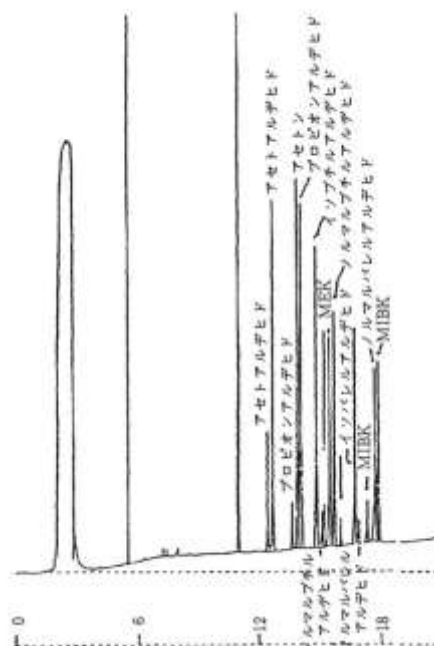


図 2. 4－9 ケトン類との分離状況クロマトグラム⁵⁾

その他 7

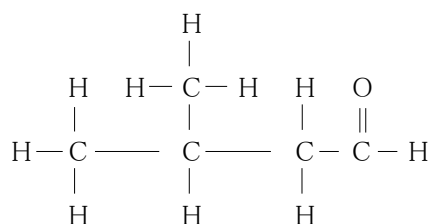
バレルアルデヒドの異性体について

《解説》

バレルアルデヒドの異性体には、イソバレルアルデヒド、セカンダリーバレルアルデヒド（2-メチルブチルアルデヒド）及びターシャリーバレルアルデヒド（2,2-ジメチルプロピオンアルデヒド）がある。これらの物質と、他のバレルアルデヒドとの分離状況について、GC法及びGC/MS法で確認を行った。試薬は、アルドリッチ社製を使用した。アルデヒド標準及びバレルアルデヒドの異性体の分離ガスクロマトグラムを、図2.4-10、セカンダリーバレルアルデヒド-2,4-DNPHzのガスクロマトグラムを、図2.4-11及びターシャリーバレルアルデヒド-2,4-DNPHzのガスクロマトグラムを、図2.4-12に示す。

【バレルアルデヒドの異性体の構造式】

（セカンダリーバレルアルデヒド）

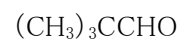
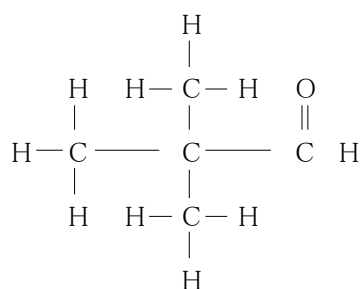


分子量86.13

比重0.804

沸点 91℃

（ターシャリーバレルアルデヒド）



分子量86.13

比重0.793

沸点 74℃

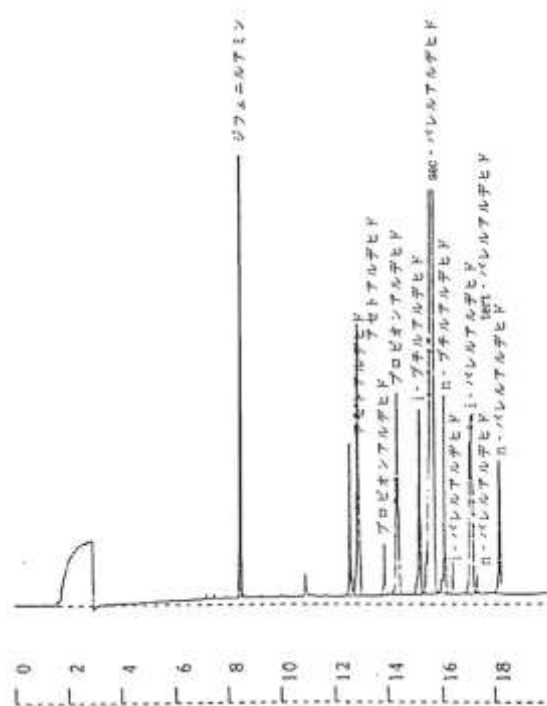


図 2. 4 -10 アルデヒド標準及びバレルアルデヒドの異性体の分離ガスクロマトグラム

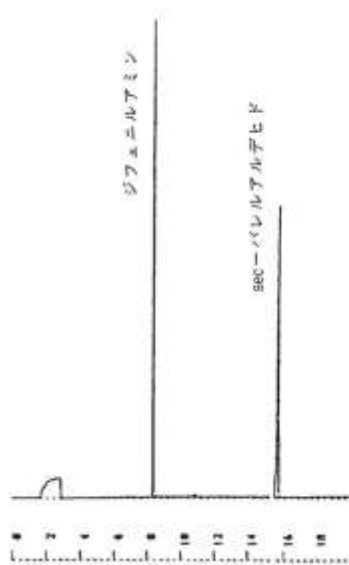


図 2. 4 -11 セカンダリーバレルアルデヒド
—2, 4-DNPHzのガスクロマトグラム⁸⁾

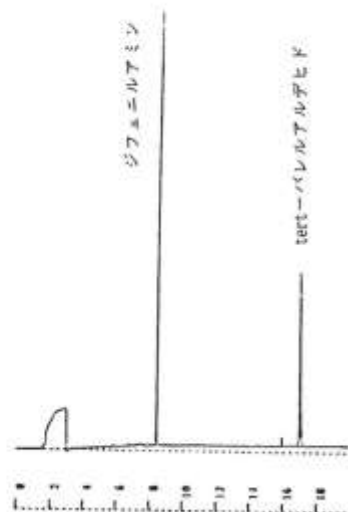


図 2. 4 -12 ターシャリーバレルアルデヒド
—2, 4-DNPHzのガスクロマトグラム⁸⁾

GC法では、セカンダリーバレルアルデヒドとイソバレルアルデヒドとの分離が不十分であった。常温吸着GC/MS法では、選択イオンモニタ (SIM) クロマトグラムにおける異性体との分離を見るとノルマルバレルアルデヒドとターシャリーバレルアルデヒドが接近しているが同定は可能である。また、異性体のマススペクトルをみると、ノルマルブチルアルデヒドにあるマススペクトルの72が、ターシャリーバレルアルデヒドには無いので見分

けやすい。アルデヒド標準及びバレルアルデヒドの異性体のSIMクロマトグラムを図2.4-13, セカンダリーバレルアルデヒドのマススペクトルを図2.4-14及びターシャリーアルデヒドのマススペクトルを, 図2.4-15に示す。

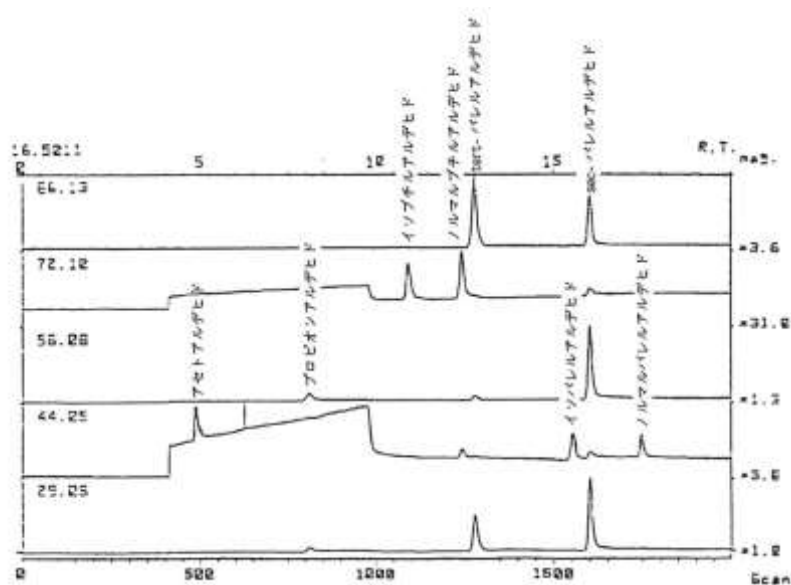


図2.4-13 アルデヒド標準及びバレルアルデヒドの異性体のSIMクロマトグラム⁸⁾

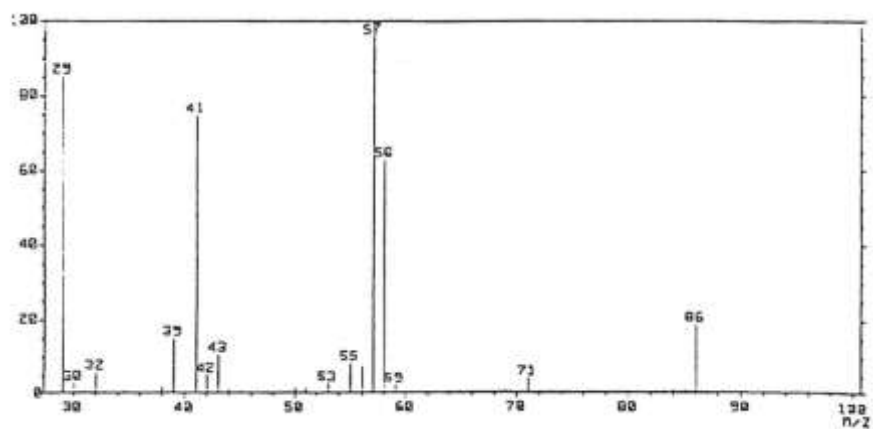


図2.4-14 セカンダリーバレルアルデヒドのマススペクトル⁸⁾

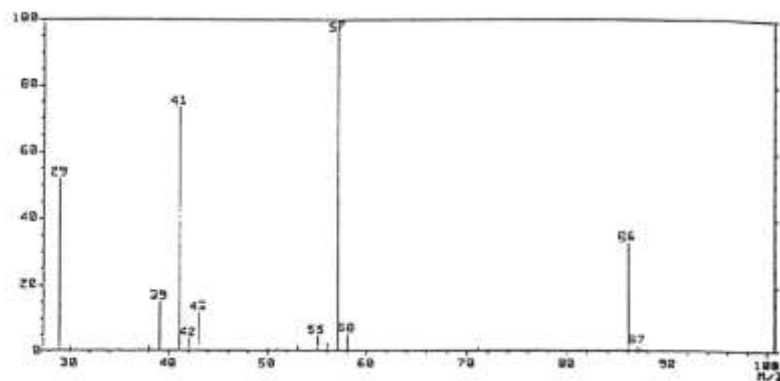


図2.4-15 ターシャリーアルデヒドのマススペクトル⁸⁾

その他 8

GC/MS法

アセトアルデヒドの定量について

《解説》

アセトアルデヒドの水溶液の濃度の求め方の一例を、表 2.4-8～表 2.4-10に示す。
アセトアルデヒド原液を v mlとり、水約20mlを入れ重さ（ W_1 ）を計った全量フラスコ（100ml）に加え、重量（ W_2 ）を計り、水で100mlに定容する。前後の差（ $W_2 - W_1$ ）が計りとした原液の質量（ m ）である。（ $m = v \cdot d$, d は比重）亜硫酸水素ナトリウム溶液（0.1mol）25mlを共栓つき三角フラスコにとり、水50mlを加えた後、試験溶液 V mlを加え、1時間放置する。でんぷん溶液（0.5%）を数滴加え、50mlのビュレットを用いて、よう素標準溶液（ $1/20\text{mol} = 0.1\text{N}$ ）で滴定する（ $b\text{ml}$ ）。同様に亜硫酸水素ナトリウム溶液（0.1mol）25mlに水（ $50 + V$ ）mlを加えてよう素滴定する（ $a\text{ml}$ ）。よう素溶液の $1/2\text{mol}$ （ $= 1\text{N}$ ） $\times 1\text{l}$ はアセトアルデヒドの $1/2\text{mol}$ （22g）に相当する。

次式によりアセトアルデヒド原液の濃度を計算する。

$$W(\%) = \frac{(a-b) \cdot N \cdot 22 \cdot 100}{100 \cdot (m/100) \cdot V} = \frac{(a-b) \cdot N \cdot (22) \cdot (10)}{m(v \cdot d) \cdot V}$$

または

$$W(\omega/v\%) = \frac{(a-b) \cdot N \cdot (22) \cdot (100)}{v \cdot V} = (N \text{ は規定度})$$

（測定結果例）

(1) アセトアルデヒド原液 1 ml をとり 100ml にする（S-1）。

（S-1）の25mlを亜硫酸水素ナトリウム溶液（0.1mol）25mlに加え、1時間放置後、よう素標準溶液（ $1/2\text{mol}$ ）で滴定する。

$$a = 8.2\text{ml}, \quad b = 2.6\text{ml}$$

$$W(\omega/v\%) = (5.6 \cdot 1 \cdot 220) / 25 = 49.3\%$$

$$W(\%) = W(\omega/v\%) / d = 49.3 / 0.784 = 62.9\%$$

(2) 亜硫酸水素ナトリウム溶液（0.1mol）25mlに水50mlを加えた三角フラスコに（S-1）の $V\text{ml}$ をとり、1時間放置した後、よう素標準溶液（ $1/20\text{mol}$ ）で滴定する。

表 2. 4－8 測定結果例 1

a (mℓ) = 48.25mℓ			
V (mℓ)	10	15	20
b (mℓ)	26.9	16.8	7.0
W (ω / v %)	47.0	46.2	46.2
W (%)	59.9	58.9	58.9

(3) (S－1) を水で10倍に希釈する。(S－2)

亜硫酸水素ナトリウム溶液 (0.1mol) 25mℓに水50mℓを加えた三角フラスコに (S－2) の Vmℓをとり，1時間放置した後，よう素標準溶液 (1 / 20mol) で滴定する。

表 2. 4－9 測定結果例 2

a (mℓ) = 49mℓ				
V' (mℓ)	2	5	10	20
b (mℓ)	48.7	47.9	46.9	44.7
W (ω / v %)	33.0	48.4	46.2	47.3
W (%)	42.1	61.7	58.9	60.3

4) 亜硫酸水素ナトリウム溶液 (0.1mol) 15mℓに水50mℓを加えた三角フラスコに (S－2) のVmℓをとり，1時間放置した後，よう素標準溶液 (1 / 20mol) で滴定する。

表 2. 4－10 測定結果例3

a (mℓ) = 19.6mℓ				
V' (mℓ)	5	10	15	20
b (mℓ)	18.5	17.5	16.3	15.4
W (ω / v %)	48.4	46.2	48.4	46.2
W (%)	61.7	58.9	61.7	58.9

注) 放置時間は、30分程度よい。試験液は、10mℓ位がよい。

その他 9

GC/MS法

試料捕集管の空試験について

《解説》

試料捕集管について，空試験を行ったところ，アセトアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド，イソバレルアルデヒドが検出された。検出されたアセトアルデヒドについては再濃縮の加熱の際にTenax GCが分解し発生した可能性があるが，いずれのアルデヒドも検出濃度は1ppb以下の低濃度であり，測定には影響がない。試料捕集管の空試験を表 2. 4－11に示す。

表2.4-11 試料捕集管の空試験⁶⁾

物質名	検出量 (ng)	物質名	検出量 (ng)
アセトアルデヒド	1.6	ノルマルブチルアルデヒド	<0.02
プロピオンアルデヒド	<0.18	イソバレルアルデヒド	1.13
イソブチルアルデヒド	0.42	ノルマルバレルアルデヒド	0.67

その他 10

GC/MS法

試料捕集管のアルデヒド類について

《解説》

試料捕集管のアルデヒド類の保存状況を、表2.4-12及び表2.4-13に示す。室温保存では24時間経過すると、プロピオンアルデヒドの減少がかなりあるが、低温保存により1週間程度は十分な安定性がある。

表2.4-12 試料捕集管のアルデヒド類の保存（低温保存：冷凍庫）⁶⁾

物質名	回収率 (%)				
	保存期間	1日	5日	6日	22日
アセトアルデヒド		122	103	107	135
プロピオンアルデヒド		110	99	95	86
イソブチルアルデヒド		103	94	147	96
ノルマルブチルアルデヒド		101	182	103	89
イソバレルアルデヒド		10	127	133	69
ノルマルバレルアルデヒド		93	96	107	87

表2.4-13 試料捕集管のアルデヒド類の保存（室温保存）⁶⁾

物質名	回収率 (%)			
	保存期間	1日	3日	4日
アセトアルデヒド		94	167	39
プロピオンアルデヒド		77	69	34
イソブチルアルデヒド		100	97	65
ノルマルブチルアルデヒド		92	85	71
イソバレルアルデヒド		91	90	80
ノルマルバレルアルデヒド		114	105	93

その他 11

GC/MS法

試料捕集管のアルデヒド類の通気量と回収率について

《解説》

試料捕集管のアルデヒド類の通気量と回収率の結果を表 2. 4-14に示す。通気量150でも、試料捕集管のアルデヒド類の回収率は良好である。

表 2. 4-14 試料捕集管のアルデヒド類の通気量と回収率⁶⁾

物質名		回収率 (%)			
		通 気 量	50	100	150
アセトアルデヒド			111	148	105
プロピオンアルデヒド			106	106	87
イソブチルアルデヒド			104	92	104
ノルマルブチルアルデヒド			102	117	129
イソバレルアルデヒド			108	115	128
ノルマルバレルアルデヒド			106	138	151

各アルデヒドの濃度は10ppb

その他 12

GC/MS法

繰り返し精度について

《解説》

GC/MS法における繰り返し精度を、表 2. 4-15に示す。繰り返し変動係数は、それぞれ10%前後である。

表 2. 4-15 GC/MS法における繰り返し精度⁸⁾

単位: $\mu\text{g}/2.5\mu\text{l}$

		アセトアルデヒド	プロピオンアルデヒド	ノルマルブチルアルデヒド	イソブチルアルデヒド	ノルマルバレルアルデヒド	イソバレルアルデヒド
繰 り 返 し	1	0.383	0.408	0.128	0.291	0.190	0.0715
	2	0.321	0.327	0.130	0.248	0.191	0.0680
	3	0.287	0.359	0.123	0.289	0.182	0.0610
	4	0.281	0.393	0.123	0.306	0.168	0.0632
	5	0.313	0.441	0.136	0.317	0.168	0.0533
平 均 値		0.317	0.386	0.128	0.297	0.180	0.0634
標 準 偏 差		0.041	0.044	0.005	0.014	0.011	0.007
変動係数 (%)		12.8	11.4	4.2	4.6	6.3	11.0

その他 13

GC/MS法

検出下限について

《解説》

アルデヒド類のSIM分析の最小検出量としては、0.5～1.0n g程度であり、捕集量を100として計算すると、0.5ppb程度が測定範囲の下限となる。

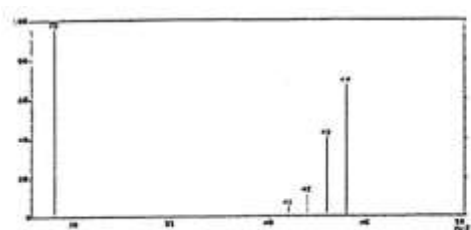
その他 14

GC/MS法

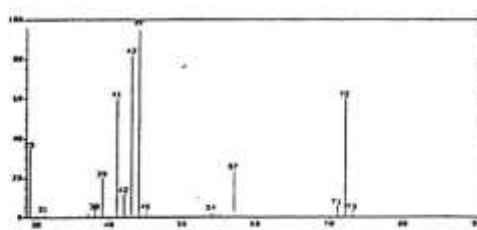
アルデヒド類標準マススペクトルについて

《解説》

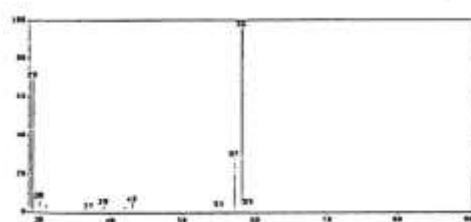
アルデヒド類標準マススペクトルを、図2.4-16に示す。



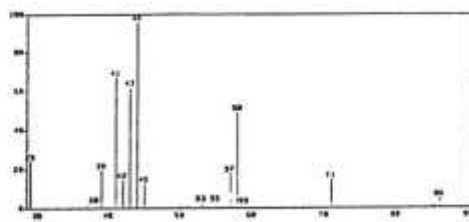
アセトアルデヒドのマススペクトル



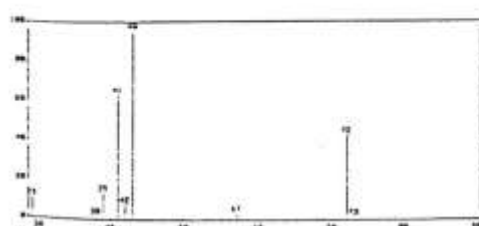
ノルマルブチルアルデヒドのマススペクトル



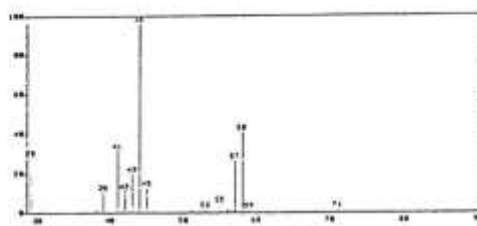
プロピオンアルデヒドのマススペクトル



イソバレルアルデヒドのマススペクトル



イソブチルアルデヒドのマススペクトル



ノルマルバレルアルデヒドのマススペクトル

図2.4-16 アルデヒド類標準マススペクトル⁵⁾

その他 15

GC/MS法

各種吸着剤のアセトアルデヒドに対する保持容量について

《解説》

各種吸着剤のアセトアルデヒドに対する保持容量を、表 2. 4-16に示す。試験は、約 0.8gの吸着剤を充てんしたカラムにGCを取り付け、窒素ガスをキャリアガスとして、段階的に温度を変えて、クロマトグラムを求めることで行った。保持容量の算出は、アセトアルデヒドが溶出を開始するまでの時間とキャリアガス流量から求めた。

アセトアルデヒドは、Tenax GCではほとんど捕集されないが、X-005は数リットルであり、活性炭は数十リットルが可能であった。Chromosorb 106及びPorapak QSは、保持容量の点からはTenax GCより適当であったが、Chromosorb 106及びPorapak QSから多くのアセトアルデヒドがブランクとして発生するため使用できない。各種吸着剤の欠点を補うためTenax GCとX-005及び活性炭を分離して充てんした試料捕集管となった。試料の分析においては、試料採取時と逆の方向で追い出すことにより、高級アルデヒドの回収率の低下を防ぐ。

表 2. 4-16 各種吸着剤のアセトアルデヒドに対する保持容量⁶⁾ 単位 (ℓ)

温度 (℃)	Chromosorb 106 (0.8g)		Tenax-GC (0.8g)		Porapak QS B (0.8g)		Carbosieve (0.8g)		活性炭 (0.8g)		XOC-005 (0.8g)	
	開始	中央	開始	中央	開始	中央	開始	中央	開始	中央	開始	中央
30	0.52	0.74	0.09	0.11	0.17	0.24	—	—	—	—	—	—
40	0.32	0.44	0.06	0.07	0.12	0.16	—	—	—	—	—	—
50	—	—	0.04	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
60	0.12	0.18	0.02	0.03	0.06	0.08	—	—	—	—	1.4	1.6
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.80	0.90
80	0.04	0.06	—	—	0.02	0.04	—	—	—	—	0.35	0.45
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.40	0.45
100	0.02	0.04	—	—	—	—	1.75	2.05	1.2	1.4	0.30	0.30
120	—	—	—	—	—	—	0.74	0.97	0.46	0.60	0.08	0.09
140	—	—	—	—	—	—	0.33	0.43	0.21	0.27	0.03	0.04
160	—	—	—	—	—	—	0.18	0.22	0.11	0.14	—	—
180	—	—	—	—	—	—	0.11	0.13	0.06	0.08	—	—
200	—	—	—	—	—	—	0.07	0.08	0.04	0.05	—	—

備考 1. 開始とは溶出の開始。中央とは50%が溶出する時点。

2. Carbopak Bは全く保持しない (30℃で0.03ℓ以下)。

3. Unibeads IS. 活性アルミナは不可逆吸着する。

4. XOC-005はテーリングが強い。