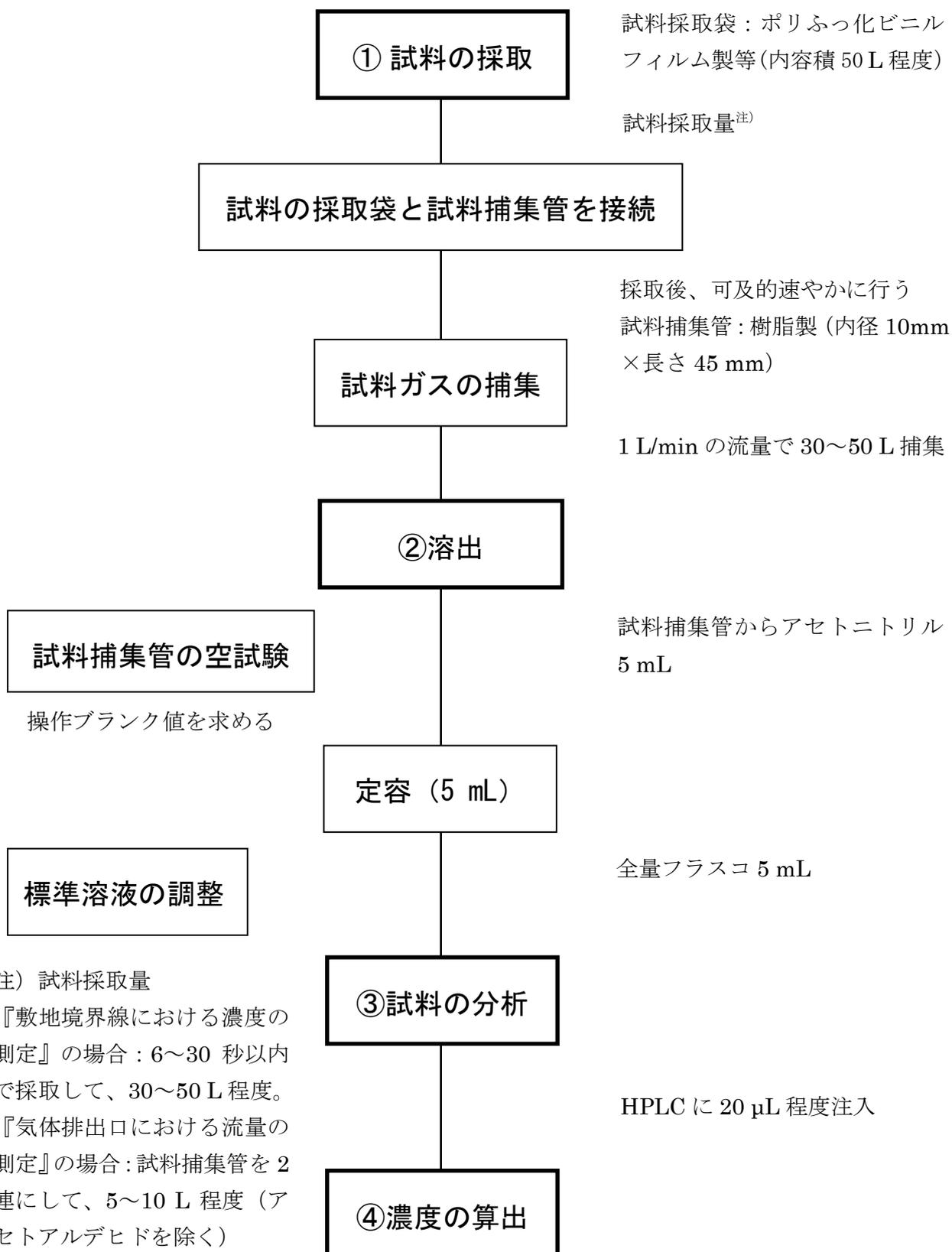


# アルデヒド類の測定マニュアル（HPLC 法）

- 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）
- 2 告示法の解説
- 3 測定法の検討経緯について
- 4 測定法に係る留意事項等

# 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）



### [測定法の概要]

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 とする）を被覆したオクタデシルシリル化シリカゲルを充填した試料捕集管に通し、アルデヒド類を捕集する。この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-DNPHz とする）を溶出し、その一部を高速液体クロマトグラフ（以下、HPLC とする）に導入して定量する。

### [空試験]

試料の採取に使用するものと同じロットの未使用の捕集管について、アセトニトリル 5 mL を入れた液体用シリンジ（10 mL）を接続し、自然流下又は 1 mL/min 程度の流速で全量フラスコ（5 mL）に落下させる。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、これを試験液とする。試験液 20  $\mu$ L 程度をマイクロシリンジを用いて HPLC に注入し、アルデヒド類-2,4-DNPHz を分離、定量して、操作ブランク値を求める。

### [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 30～50 L 程度を採取する。試料採取後、可及的速やか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、試料採取用ポンプを用いる。

### [分析用試料の調製]

試料を通気した試料捕集管にアセトニトリル 5 mL を入れた液体用シリンジ（10 mL）を接続し、自然流下又は 1 mL/min 程度の流速で全量フラスコ（5 mL）に落下させる。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、これを分析用試料とする。

### [試料の分析]

分析用試料 20  $\mu$ L 程度をマイクロシリンジを用いて HPLC に注入し、アルデヒド類-2,4-DNPHz を分離、定量する。

### [分析方法]

#### (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。これを参考として適宜設定する。

使用カラム : アルデヒド類-2,4-DNPHz の分離・定量を確認したもの

移動相 : 上記使用カラムに適した溶液  
流量 : 1.0 mL/min  
試料注入量 : 20  $\mu$ L  
カラム温度 : 40  $^{\circ}$ C  
検出器 : 吸光光度検出器 (波長 360 nm)

## (2) 検量線の作成

検量線の作成は、アルデヒド類-2,4-DNPHz 混合標準溶液 (濃度 10  $\mu$ g/mL) を段階的に全量フラスコ (10 mL) に取り、アセトニトリルで定容して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、0 を含めて 5~6 段階程度とする。

(例として 0、0.05、0.2、0.4、0.6、1.0  $\mu$ g/mL または、0、0.01、0.1、1、5、10  $\mu$ g/mL の 6 段階など、環境濃度に対応して、最も適切な濃度範囲の設定を行う)

検量線は、横軸に各アルデヒドの注入量 ( $\mu$ g) を取り、縦軸にアルデヒド類-2,4-DNPH のピーク面積をとり、直線関係の成立する範囲で関係線を求める。

## (3) 定量

分析用試料を分析し、アルデヒド類-2,4-DNPH ピーク面積を求め、検量線から各アルデヒド量 ( $\mu$ g) を求める。

## (4) 濃度の算出

(3) の定量で求めた各アルデヒドの量  $A_s$  ( $\mu$ g) から、各アルデヒドの操作ブランク値  $A_t$  を差し引き、分析用試験液量  $E$  (単位 mL)、各アルデヒドの分子量  $M$ 、試料捕集時の気温  $t$  ( $^{\circ}$ C)、気圧  $P$  (kPa)、吸引ガス量  $V$  (L) 及び HPLC への注入液量  $v$  (mL) を用いて、各アルデヒドの大気中濃度を ppm として求める。

$$C = \frac{22.4 (A_s - A_t) \times E}{M v V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P}{101.3}}$$

$M$ : 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) 定量下限値

試料採取量を 50 L とした場合の定量下限値 (10 s) は、アセトアルデヒド 0.00012~0.0018 ppm、プロピオンアルデヒド 0.00005~0.0013 ppm、ノルマルブチルアルデヒド 0.000054~0.0015 ppm、イソブチルアルデヒド 0.00004~0.0019 ppm、ノル

マルバレルアルデヒド 0.00012～0.0059 ppm、イソバレルアルデヒド 0.000039～0.0031 ppm であった（測定法の検討に用いた 2 本のカラムの測定データ）。

## (6) 試薬

- ① アセトニトリル：残留農薬・PCB 試験用
- ② エタノール：残留農薬・PCB 試験用

## (7) 装置・器具

- ① 全量フラスコ（100 mL, 5 mL）
- ② ホールピペット（1 mL、5 mL、10 mL 等）
- ③ メスピペット（5 mL）
- ④ マイクロシリンジ（50  $\mu$ L または 100  $\mu$ L）
- ⑤ 試料捕集管
- ⑥ 試料採取袋（50 L）
- ⑦ 液体用シリンジ（10 mL）
- ⑧ HPLC
- ⑨ 試料ガス採取装置（大容量試料採取用ポンプ）
- ⑩ 試料ガス捕集装置（吸引ポンプ、流量計）

## 2 告示法の解説

昭和 47 年環境庁告示第 9 号別表第 4 の第 3

(敷地境界線における濃度の測定：高速液体クロマトグラフ法)

### 第 3 敷地境界線における濃度の測定－高速液体クロマトグラフ法

#### 1 試薬

試薬は、次の掲げるところにより調製したものをを用いるものとする。

##### (1) アセトニトリル (溶出液)

高速液体クロマトグラフに注入したとき、アルデヒド類-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの保持時間にピークを生じないもの

##### (2) エタノール

高速液体クロマトグラフに注入したとき、アルデヒド類-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの保持時間にピークを生じないもの

アセトニトリル及びエタノールは、残留農薬・PCB 試験用、特級などを使用すること。

アセトニトリルは、HPLC 試薬として市販されているものもある。

なお、エタノールは、第 1 の 1 の (9) アルデヒド標準溶液の作成時に、アルデヒド類-2,4-DNPH の再結晶を得るために使用するものである。

エタノールは、酸化によりアセトアルデヒドが生成されるため、開封後に長時間経過した試薬は使用しない。

### 第 3 敷地境界線における濃度の測定－高速液体クロマトグラフ法

#### 1 試薬

##### (3) 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン

第 1 の 1 の (5) により調整したもの又は同等のもの

##### (4) 試料捕集剤

第 1 の 1 の (6) に定めるものと同様とする

2,4-DNPH を被覆した試料捕集剤が市販されている。

また、2,4-DNPH を被覆した試料捕集剤を充填した試料捕集管も市販されている。

### 第 3 敷地境界線における濃度の測定－高速液体クロマトグラフ法

#### 1 試薬

##### (5) アルデヒド類標準原液

第 1 の 1 の (9) の表の第 1 欄に掲げるアルデヒドの種類ごとに第 1 の 1 の (9) のとおり操作して得たアルデヒド類-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの再結晶を、それぞれ同表の第 3 欄に掲げる分量ごとにアセトニトリルに溶解して 100 mL としたもの

GC法では、エタノールに溶解して再結晶させたアルデヒド類-2,4-DNPHを酢酸エチルに溶解させて標準溶液を作製するが、HPLC法では、アセトニトリルに溶解してそれぞれのアルデヒドの100 µg/mL溶液を作成する。

なお、アルデヒド類-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン、市販されているものを用いても良い。

### 第3 敷地境界線における濃度の測定—高速液体クロマトグラフ法

#### 1 試薬

##### (6) アルデヒド類混合標準溶液

(5)で作成した、それぞれのアルデヒド標準原液の各10 mLを全量フラスコ(100 mL)に入れ、アセトニトリルを加えて標線に合わせたもの

6物質のアルデヒド類標準溶液から検量線作成に用いる6物質の混合標準溶液(濃度10 µg/mL)を作成する。

なお、市販の混合標準液を希釈して用いてもよい。

### 第3 敷地境界線における濃度の測定—高速液体クロマトグラフ法

#### 2 装置及び器具

装置及び器具は、次に掲げるとおりとする。

##### (1) 試料ガス採取装置及び試料採取袋

別表第2の第1の2の(1)のA及び(2)(注1)に定めるものと同様とする。

(注1) 試料採取袋の内容積は50 L程度のものを用いること。

- ・試料採取袋：ポリふっ化ビニルフィルム製、ポリエステルフィルム製又はこれと同等の保存性能も有する樹脂フィルム製
- ・容量：50 L程度
- ・ポンプ：6～30秒以内で50 L採取できる大容量のポンプが必要である。

### 第3 敷地境界線における濃度の測定—高速液体クロマトグラフ法

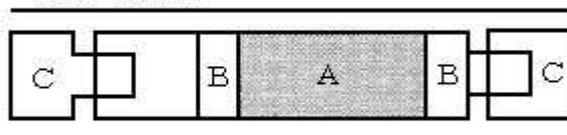
#### 2 装置及び器具

##### (2) 試料捕集装置

第1の2の(2)に定めるものと同様とする。

- ・試料捕集管：下図に示す構造であって、樹脂製で、かつ、内径10 mm程度、長さ45 mm程度のものであり、両端が密栓できる構造とする。

運搬・保存時



- A 試料捕集剤
- B 石英ガラスウール
- C 樹脂製キャップ

アルミニウム箱等

試料捕集剤の被覆は、試料捕集剤をアセトニトリルで洗浄し、窒素を加圧又は吸引により通気乾燥した後のもの 0.5 g 当たり、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン 1 mg 及びりん酸 5 mg を含むエタノール溶液 2 mL に含浸させ、余分なエタノール溶液を除去した後、窒素を加圧又は吸引により通気乾燥し、デシケータ中で 12 時間程度乾燥した後、さらに窒素を毎分 50~100 mL の割合で流して十分乾燥したもの又はこれと同等以上の被覆方法で調整する。

被覆した試料捕集剤 0.5 g 程度を充てんし、試料捕集剤がこぼれないよう両端に少量のガラスウール又はこれと同等以上の性能を有するものを詰める。

なお、市販品の捕集管は、上記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。

- ・吸引ポンプ：ダイヤフラム式等の吸引ポンプで、試料捕集管を接続した状態で 1 L/min 以上の吸引能力があるもの。
- ・流量測定部：乾式ガスメーターなどで、0.1 L/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ものが望ましい。

### 第3 敷地境界線における濃度の測定—高速液体クロマトグラフ法

#### 2 装置及び器具

##### (3) 高速液体クロマトグラフ分析装置

第11図 に掲げる構成のものであって、次の条件を具備しているもの

ア 高速液体クロマトグラフは、吸光光度検出器を有するものであって、波長は360 nmに設定すること。

イ カラムは、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の6物質の定量に適した分離性能を有するもの

ウ 移動相は、使用するカラムに適したものをを用いるものとし、流速は1.0 mL/min程度とする。

エ 試験液10~30 µL程度をカラムに全量入れられる構造のものであること。

- ・カラム：有害大気汚染物質（ホルムアルデヒドとアセトアルデヒド）、室内空気中化学物質（ホルムアルデヒド）などの分析法では、「オクタデシルシリル基（ODS）を化学結合したシリカゲルを充てんしたカラム、又はこれと同等の分離性能を有するもの」としている。しかし、ODS カラムでは、アルデヒド類6物質のうちノルマルブチルアルデヒドとイソブチルアルデヒドのピークが分離せず、定量できないことが知られている。

HPLC 法導入のために行った実験によって、市販されている 2 種類のカラムで 6 物質を分離・定量できることが確認された。これらのカラムは、ODS カラムではない（「2 測定法の検討経緯について」を参照のこと）。

なお、2 種類のカラム以外にも分離・定量が可能なカラムが開発されることが考え

られるため、告示では、カラムの種類は明記は避けた。

- ・移動相：2種類のカラムで使用される移動相は、アセトニトリルと水だけの混合液ではないため、「使用するカラムに適したものをを用いる」とした。
- ・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を使用する。

### 第3 敷地境界線における濃度の測定—高速液体クロマトグラフ法

#### 3 測定の手順

濃度の測定は、次の手順により行うものとする。

##### (1) 空試験

第12図に掲げるところにより、試料捕集管の上部からアセトニトリル5 mLを、自然流下又は1 mL/min程度の流速で全量フラスコ（5 mL）に落下させる。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、これを試験液とする。その後(4)の手順により高速液体クロマトグラフ分析を行い、アルデヒド類・2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの保持時間にピークが生じた場合は、操作ブランク値とする。

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。

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 mL/min 程度の流量にする。溶出量は、4～5 mL 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こと。

### 第3 敷地境界線における濃度の測定—高速液体クロマトグラフ法

#### 3 測定の手順

##### (2) 試料ガスの採取

別表第2の第1の3の(2)のAに示す操作により試料ガスを試料採取袋に採取する。

##### (3) 試料の捕集

第1の3の(3)に定めるものと同様とする。

採取した試料ガス 50 L 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 6～30 秒以内で試料採取袋に採取する。

試料採取を終了後、可及的速やかに試料捕集管に捕集する。

また、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、可及的速やかに測定を行う。

第3 敷地境界線における濃度の測定－高速液体クロマトグラフ法

3 測定の手順

(4) 高速液体クロマトグラフ分析

試料捕集した試料捕集管を(1)と同様の手順で処理し(注2)、得られた試験液から、マイクロシリンジにより20 µL程度分取し、高速液体ガスクロマトグラフ試料導入部に注入する。

(注2) 捕集を終えた試料捕集管は、可及的速やかに溶出液で溶出すること。

HPLCは、使用する機種により、カラム、移動相、カラム温度、グラジエントの設定など、6物質の分離・定量ができる最適な条件を化確認しておくこと。定量下限値、繰り返し分析精度、回収率及び妨害物質について検討し、分析の最適条件を確定する。

第3 敷地境界線における濃度の測定－高速液体クロマトグラフ法

3 測定の手順

(5) 検量線の作成

アルデヒド類混合標準溶液をアセトニトリルで適宜段階的に希釈し、その希釈溶液20 µL程度を、高速液体クロマトグラフに注入し、得られたアルデヒド類-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンのクロマトグラムピーク面積を縦軸に、アルデヒド類の注入量を横軸にとり、直線関係の範囲で関係線を作成する。

混合標準濃度系列の一例として、ゼロを含めて5～6段階とし、0～10 µg/mLの範囲で検量線を作成する。なお、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。

### 第3 敷地境界線における濃度の測定—高速液体クロマトグラフ法

#### 3 測定の手順

##### (6) 濃度の算出

(5)の検量線により、高速液体クロマトグラフに注入したアセトアルデヒド、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又はイソバレルアルデヒドの量(0℃、1気圧)を求め、次式によりその大気中の濃度を算出する。

$$C = \frac{22.4 (A_s - A_t) \times E}{M_v V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P}{101.3}}$$

この式において、Cは大気中の被検成分の濃度(単位 ppm)、A<sub>s</sub>は高速液体クロマトグラフに注入した試験液中の被検成分の量(単位 μg)、A<sub>t</sub>はアルデヒド類の操作ブランク値(単位 μg)、Eは試験液量(単位 mL)、Mは被検成分の分子量、vは高速液体クロマトグラフへの注入液量(単位 mL)、Vはガスマーターで測定した吸引ガス量(単位 L)、tはガスマーターにおける温度(単位 ℃)、Pは試料捕集時の大気圧(単位 kPa)を表すものとする。

特定悪臭物質の測定法では、操作ブランク値が、ゼロであることを前提としていたが、操作ブランク値が検出される可能性があるため、HPLCでは、操作ブランク値を求めて、濃度計算することとした。

### 3 測定法の検討経緯について

#### (1) アルデヒド類告示改正の経緯

悪臭防止法施行例第一条に定める特定悪臭物質は、昭和 47 年に制定されて以降、過去 4 回にわたり追加指定が行われ、現在 22 物質が指定されている。その測定方法は「特定悪臭物質の測定の方法」として、昭和 47 年 5 月 30 日環境庁告示第 9 号（以下「告示 9 号」という）に定められている。

しかしながら告示 9 号は、制定されてから 44 年が経過し、その間試料採取方法については一部の物質で改正されたものの、機器分析法は当時のままとなっている。分析機器の技術革新により、いくつかの特定悪臭物質については、従来とは異なる分析方法が開発され、測定方法についてもより簡便で、分析精度の向上も見られる。

アルデヒド類 6 物質（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、以下「アルデヒド類」という）は、告示法として、「ガスクロマトグラフ法」（以下「GC 法」という）及び「ガスクロマトグラフ質量分析法」（以下「GC/MS 法」という）が定められているが、近年、有害大気汚染物質、室内空气中化学物質の分野において高速液体クロマトグラフ法（以下「HPLC 法」という）が広く用いられている。

しかし、これらの試験法で採用されている分析条件（カラム、移動相等）では、6 物質のうちノルマルブチルアルデヒドとイソブチルアルデヒドのピークが分離せず、この 2 物質の定量ができないことが知られている。

そこで、アルデヒド類 6 物質の分離・定量分析が可能と考えられる 3 種類のカラムを対象としてピークの分離条件、分析精度等について比較実験を行い、適した分析条件及び条件ごとの精度について実験・検討を行い、以下の結果が得られ、告示法として HPLC 法を追加できることが確認された。

##### ① ピークの分離について

アルデヒド類 6 物質についてピークの分離が確認できるカラムを確認することができた（カラムは、異なるメーカーの 2 種類）。

##### ② 定量下限値について

上記の 2 種類のカラムによる定量下限値に関し、アルデヒド類 6 物質の規制基準の 1/10 を満足することが確認できた。

##### ③ GC 法との比較

上記 2 種類のカラムについて、GC 法の分析結果と比較したところ、ほとんど差がないことが確認できた（二法の誤差の範囲は、0～5.4 %であった。）。

##### ④ 妨害物質の影響

本法の場合、ケトン類による妨害が考えられるが、アルデヒド類 6 物質の標準溶液に妨害物質としてアセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン（各

DNPH 体) を添加して上記 2 種類のカラムで分析したところ、2 種類のカラムともに妨害物質の影響がないことが確認できた。

## (2) HPLC 法の検討内容

アルデヒド類 6 物質の定量分析が可能と考えられる 3 種類のカラムを対象として比較実験を実施した。

### ① 検討対象とした HPLC 用カラムと分析条件

今回、検討対象としたカラムおよび分析条件(メーカー指定条件による)を表-1 に示す。

表-1 検討対象としたカラムおよび分析条件\*

	Aカラム	Bカラム	Cカラム
カラム	内径 4.6 mm×長さ 250 mm ・充てん剤:シリカゲルにトリアコンチル基 (C30) を化学結合させてもの	内径 4.6 mm×長さ 150 mm ・充てん剤:ブチル基 (C4) (シリカゲルにブチル基が付いたもの)	内径 4.6 mm×長さ 250 mm ・充てん剤:オクチル基 (C8) (シリカゲルにオクチル基が付いたもの)
移動相	逆相系 Wakosil DNPH Eluent A/B (A、B ともに専用溶離液) 構成:アセトニトリル、水、メタノール、pH 緩衝液  A、B によるグラジエント 0-16 分 Bconc 10 % 16-35 分 Bconc 10-90 % 35-45 分 Bconc 90 %	逆相系 メタノール/水 (48/52)  グラジエントなし	逆相系 A:メタノール/蟻酸/水 (37 / 3 / 60) B:メタノール (100)  A、B によるグラジエント A:B (80:20) → (50:50) (40分)
検出器	紫外線吸収検出器 (360 nm)	紫外線吸収検出器 (360 nm)	紫外線吸収検出器 (360 nm)
カラム温度	37℃	40℃	40℃
溶離液流量	0.6 mL/min	1.0 mL/min	1.0 mL/min

※分析条件は、メーカー指定の内容による。

#### <グラジエント>

ピーク分離の向上や分析時間の短縮のため、移動相の濃度を変化させる分析法である。グラジエント対応の HPLC 機器が必要

### ② 分析を担当した機関

比較実験は、ア～ウの 3 分析機関に依頼して行った。

### ③ 検討内容

検討内容の概略について表-2 に示す。

表-2 検討内容の概略

検討項目	検討方法
ピークの分離の確認と検量線の作成	5水準の濃度による検量線を作成し、検量線式、決定係数 ( $r^2$ )、について算出し判定した。
定量下限値、検出下限値の確認	検量線最低濃度の 10s、3s、SN 比より算出し判定した。
現告示法 (GC 法) との比較分析値のばらつきの確認	現告示法 (GC 法) と HPLC 法との測定結果の差を確認した。 同濃度を n=3 で注入し、分析値のばらつきを確認した。
妨害物質の影響の確認	妨害物質として考えられるケトン類をアルデヒド類の標準液に添加し、アルデヒド類のピークと重ならないかを確認した。 なお、妨害物質としては、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン (添加形態は各 DNPH 態) として検討を行った。

#### ④ 検討結果

##### ア ピークの分離の確認

各機関においてA～Cの3種類のカラムについてアルデヒド類6物質の分析を実施して、ピークの分離状況を確認した。検討結果を表-3に示す。また、それぞれのカラムを用いて分析したクロマトグラムの例を図1-1から図1-3に示す。

A及びBカラムについては、イソブチルアルデヒドとノルマルブチルアルデヒドが分離し、アルデヒド類6物質の分析に適用可能であることを確認した。なお、Cカラムについては、イソブチルアルデヒドとノルマルブチルアルデヒドが分離せず、現時点では、アルデヒド類6物質の分析に適用はできないことを確認した。

表-3 ピークの分離状況の結果

カラム 分析機関	Aカラム	Bカラム	Cカラム
ア機関	6成分とも明確に分離する。	イソブチルアルデヒドとノルマルブチルアルデヒドの分離は完全ではないが、6成分とも定量できる。	イソブチルアルデヒドとノルマルブチルアルデヒドが分離しない。
イ機関	同上	同上	同上
ウ機関	同上	同上	同上
アルデヒド類 6物質分析への 適用判定	◎適用可能	○適用可能	×適用不可

※分析条件は、メーカー表示の条件による。

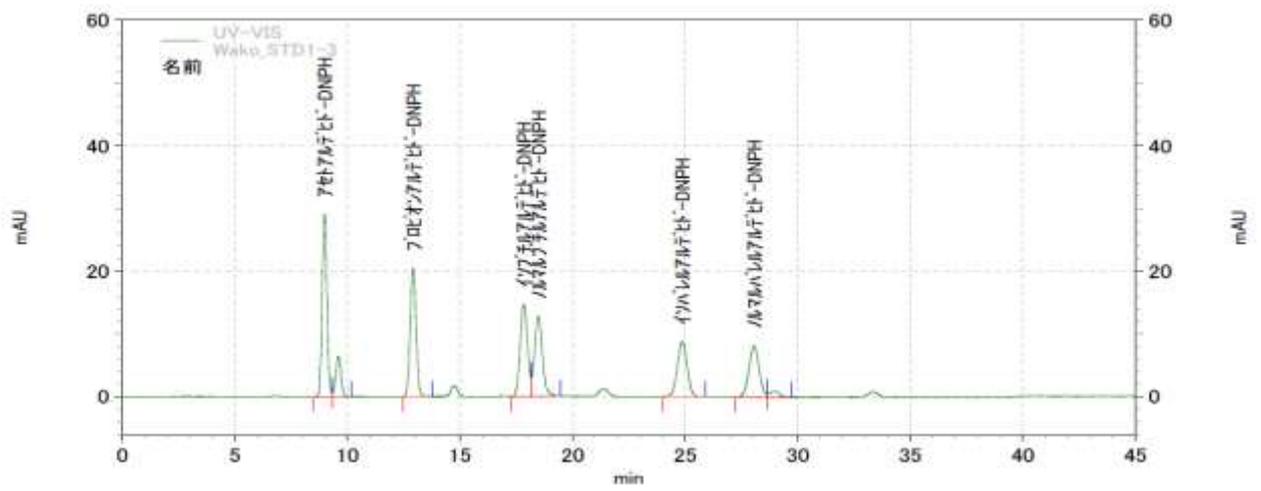


図 1-1 Aカラムのクロマトグラム

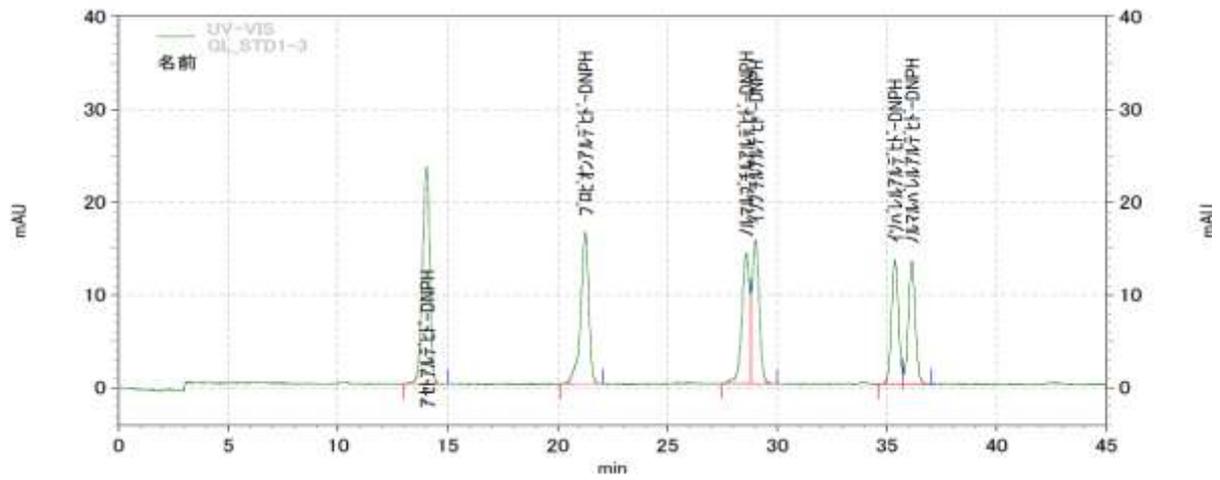


図 1-2 Bカラムのクロマトグラフ

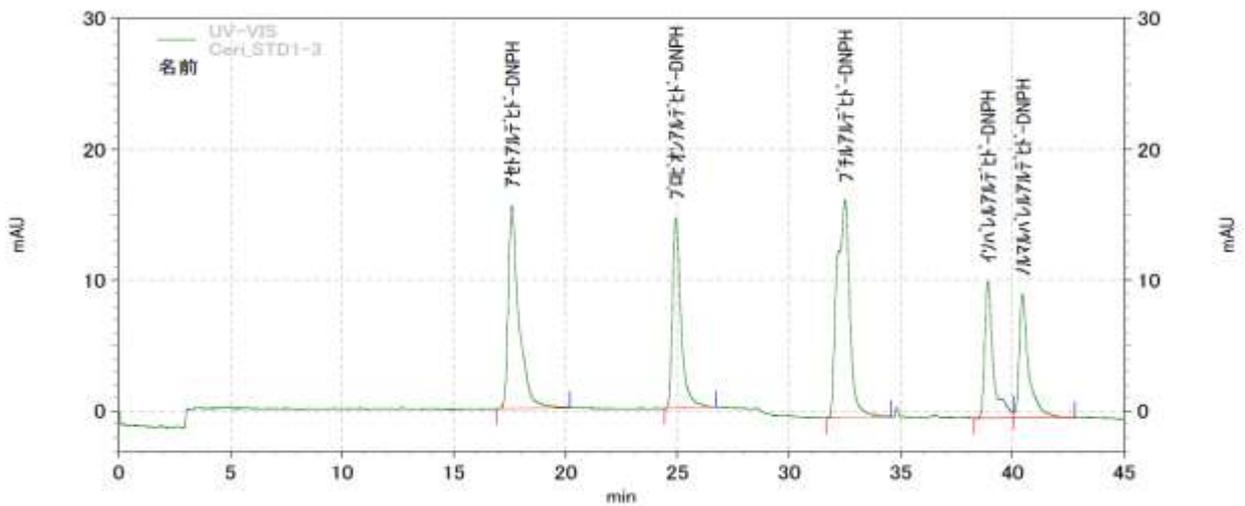


図 1-3 Cカラムのクロマトグラフ

## イ 検量線

検量線を作成し、検量線式、決定係数 ( $r^2$ ) を算出した。また、ピークの分離状況を確認した。得られた検量線の例を図 2 に示す。

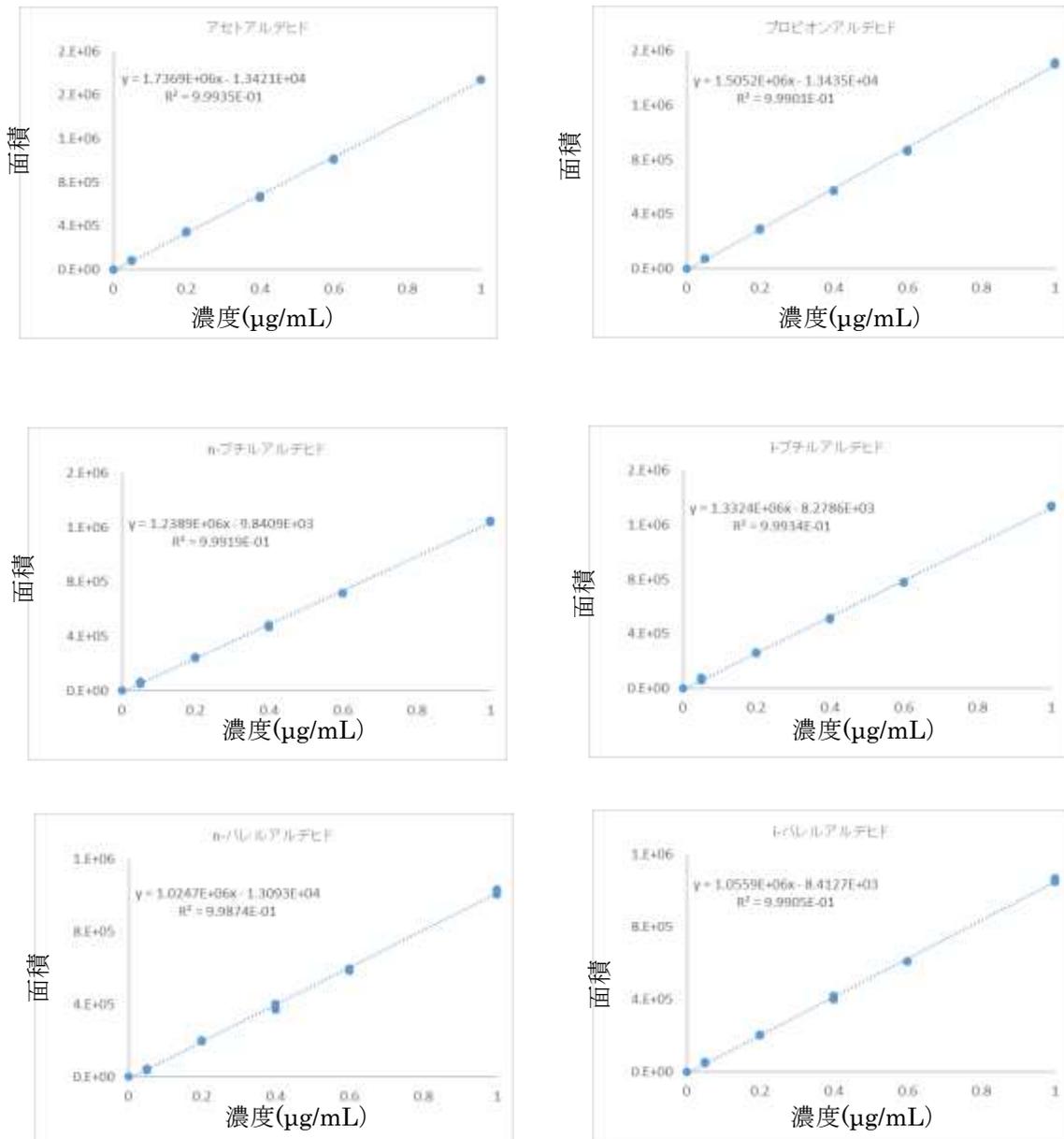


図 2 アルデヒド類 6 物質の検量線例

## ウ 定量下限値、検出下限値の確認

各機関において A 及び B カラムについて 10s、3s による定量下限値、検出下限値、SN 比による定量下限値の確認を行った。結果を表-4 に示す。ほとんどの場合、規制基準値の 1/10 を満足するものであった。また、告示法 (GC 法) の検出下限値ともほぼ同程度の値であった。

表-4 定量下限値・検出下限値の結果（単位：ppm）\*1)

物質 (規制基準 <sup>2)</sup> の1/10)	カラム		Aカラム	Bカラム	(参考) GC法検 出下限値 <sup>3)</sup>
アセトアルデヒド (0.005 ppm)	10s		0.00012 ~0.0018	0.00019 ~0.0014	0.0005
	3s		0.000036~0.00052	0.000060~0.00042	
	SN比		0.00013 ~0.00052	0.00037 ~0.0011	
プロピオン アルデヒド (0.005 ppm)	10s		0.000050~0.00038	0.000079~0.0013	0.0002
	3s		0.000015~0.00012	0.000023~0.00040	
	SN比		0.00023~ 0.00062	0.00020~ 0.0016	
ノルマルブチル アルデヒド (0.0009 ppm)	10s		0.000054~0.0012	0.00019~0.0015	0.0003
	3s		0.000016~0.00037	0.000057~0.00047	
	SN比		0.00030~ 0.00054	0.00050~0.0024	
イソブチル アルデヒド (0.002 ppm)	10s		0.000067~0.0017	0.000040~0.0019	0.0003
	3s		0.000019~0.00054	0.000011~0.00057	
	SN比		0.00024~ 0.00047	0.00047~0.0024	
ノルマルバレル アルデヒド (0.0009 ppm)	10s		0.00012~ 0.0019	0.00012~0.0059	0.0013
	3s		0.000034~0.00059	0.000036~0.0017	
	SN比		0.00031~ 0.00078	0.00017~0.0039	
イソバレル アルデヒド (0.0003 ppm)	10s		0.000073~0.0012	0.000039~0.0031	0.0016
	3s		0.000022~0.00036	0.000011~0.00095	
	SN比		0.00034~ 0.00067	0.00023~ 0.0036	

1) ppm への換算は、採取ガス量：46.5 L (20 °Cで50 L採取、0 °C換算) とした。

抽出液量：5 mL (濃縮操作なし) の条件で行った。

2) 基準値は臭気強度 2.5 に相当する値

3) 日本環境衛生センター所報 No.20(1993) (50 L 採取、試験液量酢酸エチル 1 mL)

<定量下限値と検出下限値の算出>

検量線作成時の最低濃度 (定量下限値付近) の測定値 (A : ng) を求め、5 回繰り返しを測定して求めた標準偏差(s)から、式(1)及び式(2)により各測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出した。

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

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

SN比は、クロマトグラフチャートにおいて、ピークの高さがベースラインのノイズ幅の10倍となる濃度を検出下限値とした。

エ GC法との分析値の比較

A及びBカラムについて各アルデヒド類-2,4-DNPHzのアセトニトリル溶液（約0.6 µg/mLに調整）を用いて実施したGC法とHPLC法の分析結果を表-5に示す。

検討の結果、HPLC法による分析結果はGC法による分析結果とほぼ同等であり、HPLC法とGC法の差は、最大で5%程度であった。

また、3回の繰り返し注入における精度では、HPLC法の方がばらつきが小さく良好な結果が得られた。

表-5 現告示法（GC法）との比較（単位：µg/mL）

物質	カラム	Aカラム	Bカラム
	アセトアルデヒド	GC法	0.61 (CV : 1.9 %)
HPLC法		0.61 (CV : 0.2 %)	0.64 (CV : 1.5 %)
HPLC/GC		100	105
プロピオンアルデヒド	GC法	0.62 (CV : 1.6 %)	
	HPLC法	0.62 (CV : 0.4 %)	0.63 (CV : 1.5 %)
	HPLC/GC	100	102
ノルマルブチルアルデヒド	GC法	0.62 (CV : 2.7 %)	
	HPLC法	0.62 (CV : 0.3 %)	0.62 (CV : 1.3 %)
	HPLC/GC	100	100
イソブチルアルデヒド	GC法	0.63 (CV : 2.8 %)	
	HPLC法	0.63 (CV : 0.3 %)	0.64 (CV : 2.1 %)
	HPLC/GC	100	102
ノルマルバレールアルデヒド	GC法	0.61 (CV : 2.5 %)	
	HPLC法	0.62 (CV : 0.2 %)	0.63 (CV : 1.7 %)
	HPLC/GC	102	103
イソバレールアルデヒド	GC法	0.61 (CV : 1.4 %)	
	HPLC法	0.63 (CV : 0.2 %)	0.62 (CV : 1.2 %)
	HPLC/GC	103	102

※カッコ内の数値は、複数回の繰り返し注入におけるCV値を示す。

## オ HPLC 法における妨害ピークの検討

A及びBカラムについて妨害ピークに関する検討を行った。

妨害物質としては、ケトン類によるものが考えられ、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンの各 DNPH 体をアルデヒド類の標準液に添加したものを試料とし、HPLC による分析におけるピークの分離状況より判定を行った。

検討の結果、妨害物質として添加した 3 物質は、アルデヒド類 6 物質のピークと明確に分離することが確認された。クロマトグラムを図 3-1 及び図 3-2 に示す。

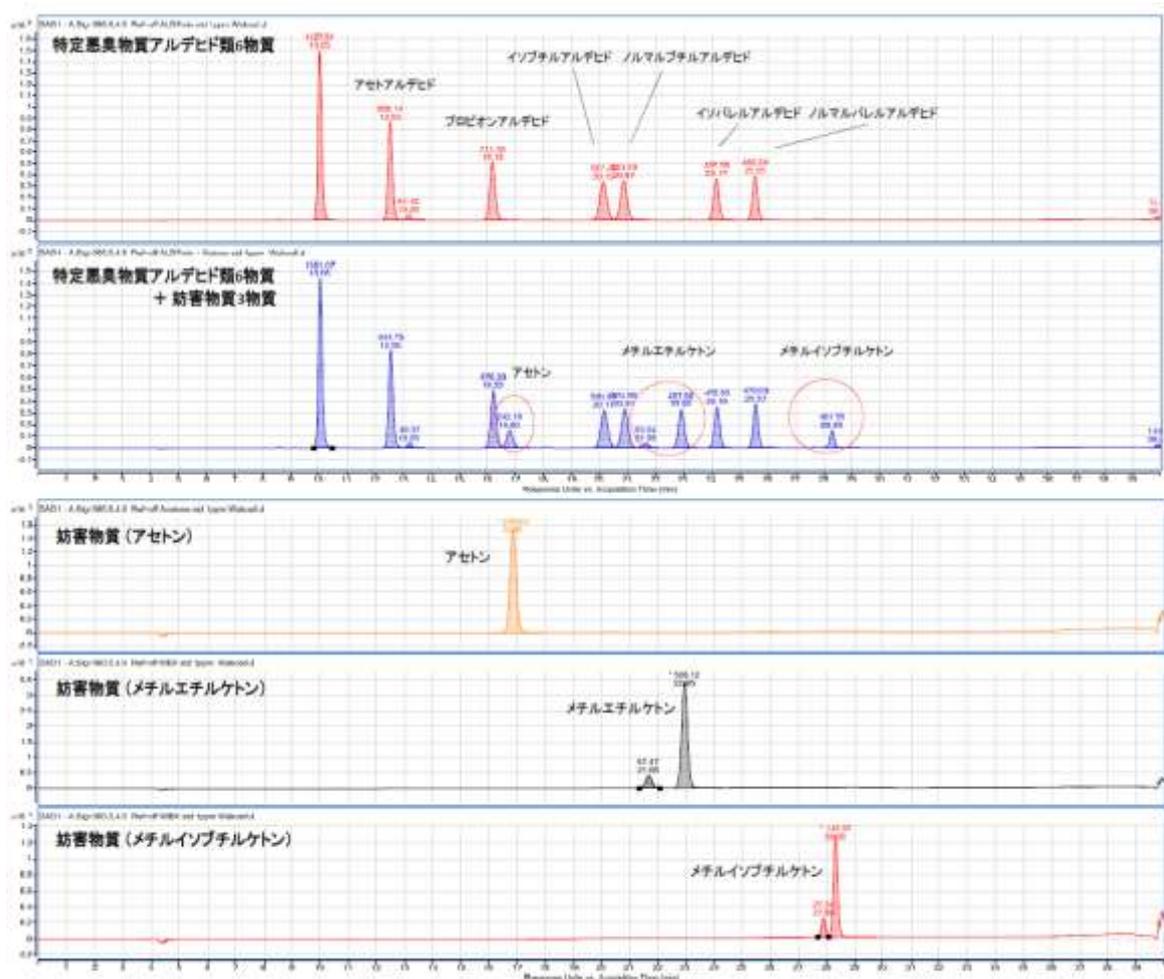


図 3-1 Aカラムのチャート  
(妨害ピークの影響の確認)

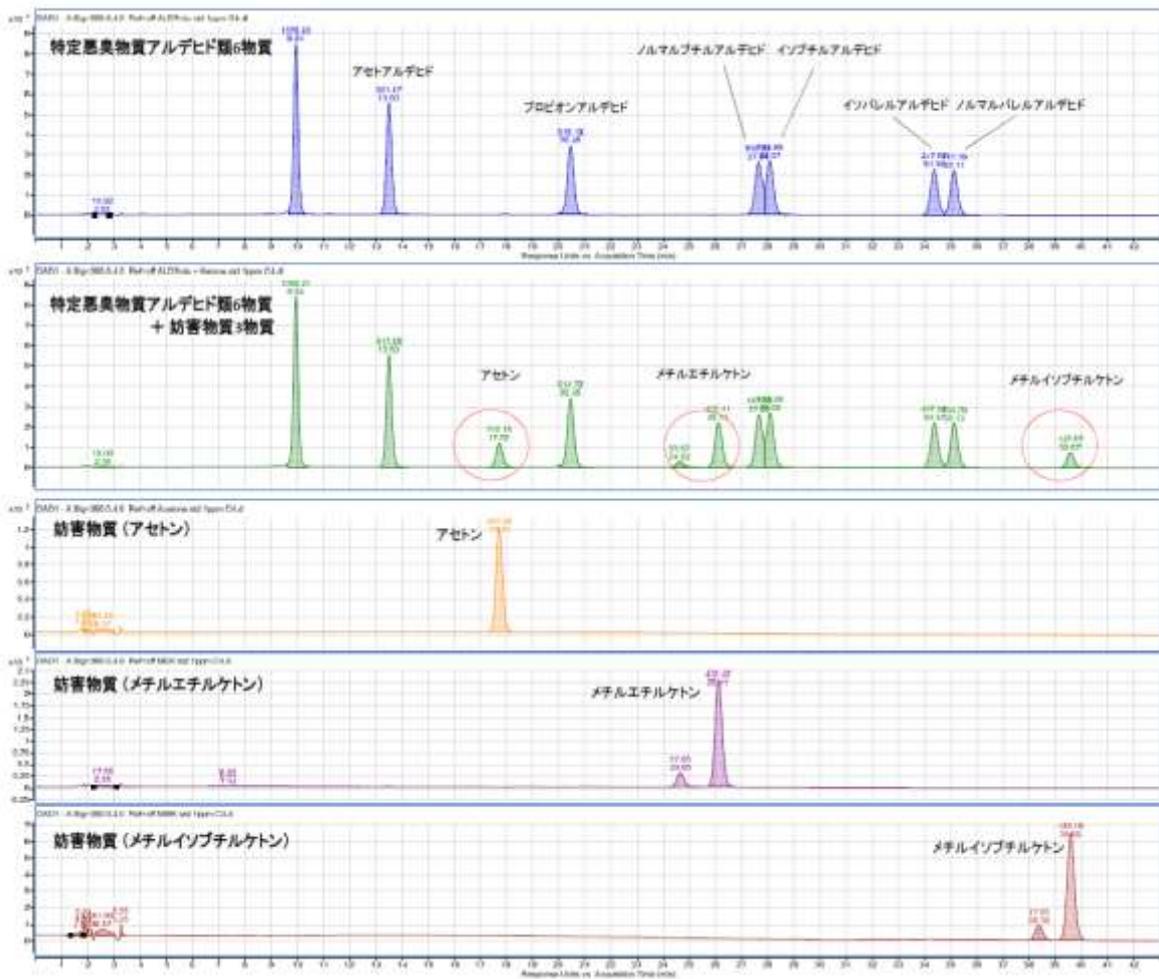


図 3-2 Bカラムのチャート  
(妨害ピークの影響の確認)

## 4 測定法に係る留意事項等

### (1) 試料の採取方法について

試料採取方法は、GC 法に示された装置、方法と同様とする。

(理由) 試料の採取方法について、試料採取袋での採取、試料捕集管の捕集効率などは、GC 法でこれまで実施されてきた実績があり、良好な結果が得られている。GC 法との整合性をとるため、HPLC 法でも同様の方法を採用した。

### (2) 試料捕集管について

「有害大気汚染物質測定法マニュアル」(以下、有害大気とする) のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの分析法では、試料捕集管(内径 10 mm、長さ 20 mm 程度のもの、市販のショートサイズの捕集管に相当)を 2 個連結して 0.1 L/min の流速で 24 時間採取(144 L)する。一方、告示法(GC 法)では、試料捕集管(内径 10 mm、長さ 45 mm 程度のもの、市販のロングサイズの捕集管に相当)1 個を用いて 1 L/min の流速で 30~50 L 採取する。

また、気体排出口の試料採取では、濃度が高いことが予想されるため、ロングサイズを 2 個連結して採取する。

なお、JIS K 0303「排ガス中のホルムアルデヒド分析方法」でも「ホルムアルデヒドの濃度が高い場合には、試料捕集用カートリッジを 2 個連結して用いるか、又は試料ガス採取量及び採取時の吸引流量を調節する。捕集後のカートリッジが破過を起こしていないことを、捕集前のカートリッジの淡黄色が後端から 10%以上残っていることによって確認する。」としている。

GC 法の試料捕集管(ロングサイズ)については、GC 法の検討結果報告において捕集効率等を実証済みである。

有害大気では、「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、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値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。」としている。特定悪臭物質の場合、目標定量下限値として、敷地境界線規制基準値の 1/10 の濃度が考えられる。

### (3) オゾンスクラバーについて

有害大気では試料採取管の先端にオゾンスクラバーを装着してオゾン除去し、アルデヒド類に影響を及ぼさないようにしている。

特定悪臭物質の測定法告示では、GC 法も HPLC 法もオゾンスクラバーを装着していないが、オゾンの影響が懸念される場合は、オゾンスクラバーを使用しても良い。

#### (4) カラム及び移動相について

有害大気では、カラムは「内径3 mm～5 mm、長さ15 cm～25 cm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 μm）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。」としている。しかし、このカラムを使用した場合、ノルマルブチルアルデヒドとイソブチルアルデヒドのクロマトピークが分離しないため、前記2物質の定量分析ができない。アルデヒド類6物質のクロマトピークが分離し、定量分析できることが確認されたカラムは、測定法導入のため実施した実験で対象としたシリカゲルをトリアコンチル基で化学結合したカラムとシリカゲルをブチル基で化学結合したカラムの2種類である。

移動相についても、有害大気では、「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。」としているが、アルデヒド類6物質のクロマトピークが分離し、定量分析するためにはシリカゲルをトリアコンチル基で化学結合したカラムでは、メーカー発売の専用移動相（グラジエントあり）を用い、シリカゲルをブチル基で化学結合したカラムでは、水・メタノールの混合液、又は水・メタノール・アセトニトリル混合液（グラジエントあり）を使用する必要がある。このため、有害大気のような移動相の指定ができなかった。

#### (5) 強カチオン交換樹脂管について

強カチオン交換樹脂は、未反応の 2,4-DNPH を取り除くため使用するものである。

これは、GC 法では、未反応の 2,4-DNPH の大きなピークが出るため、分析に支障をきたすためである。

HPLC 法においても、未反応 2,4-DNPH のピークは出るが、分析への影響はないので、強カチオン交換樹脂管による処理の必要はない。

#### (6) 内部標準液について

特定悪臭物質のアルデヒド類の分析法では、GC 法及び GC/MS 法において、内部標準法を採用している。内部標準法は、複雑な前処理が必要な分析法や不安定な検出原理のときに有効で、操作が煩雑にはなるが、信頼性が確保できる分析法である。有害大気でも、GC 法、GC/MS 法及び HPLC/MS 法では、内部標準法を採用しているが、HPLC 法では採用していない。HPLC 法では内部標準法を使わなくても十分な精度が得られるため、あえて内部標準液を使う必要はない。

#### (7) 気体排出口の測定

気体排出口の試料採取において高濃度（数百 ppm）の NO<sub>x</sub> が含まれる燃焼施設の排ガスでは、アルデヒド濃度に負の影響を与える。

また、オゾン脱臭装置の出口側の測定においては、オゾンの負の影響がある。このた

め、これらの施設は、アルデヒド類の測定に適さない。

## **(8) 環境省統一精度管理調査結果（平成 27 年度）について**

環境省では平成 27 年度にホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの統一精度管理調査を実施した（参加機関 193）。

### ① 参加機関の分析方法

HPLC 法 173 機関、GC 法 8 機関、GC/MS 法 4 機関、HPLC/MS 法 3 機関であり、大多数の機関が HPLC 法を用いていた。

### ② 使用したカラムの種類

多くの機関（168 機関中 158 機関）が有害大気に示された ODS カラムを用いていた。しかし、ODS カラムでは、ノルマルブチルアルデヒドとイソブチルアルデヒドの分離・定量ができない。

### ③ 室間精度

HPLC 法の方が GC 法よりも精度が良かった。

HPLC 法は分析の前処理が GC 法に比べて格段に工程が少なく簡単（捕集管からアセトニトリルで溶出して HPLC に注入して定量分析）であり、GC 法のように強力チオン交換樹脂、硫酸ナトリウムでの脱水、内標準の添加、アセトニトリルの揮散、酢酸エチルへの溶解などが不要である。GC 法では、これらの工程があるため、測定値のばらつきが大きく、HPLC 法に比べて精度が落ちると考えられる。