

ホルムアルデヒドの標準測定分析法

構造式: HCHO		分子量: 30.03	CASNo.: 50-00-0
許容濃度等: (1ppm=1.23mg/m ³)		物性等	
OSHA	0.75ppm, STEL 2ppm	比重: 1.08	
NIOSH	0.016ppm, Ceiling 0.1ppm	沸点: 約 100°C	
ACGIH	Ceiling 0.3ppm		
産衛学会	許容濃度 0.5ppm		
厚生省がトライン	職域 0.08, 特定作業場 0.25ppm		
別名 ホルマリン			
サンプリング		分析	
<p>サンプラー: 2,4-ジニトロフェニルトラジンを含浸シカゲル ポンプ法 Waters 製 Sep-Pak Xposure 拡散法 Supelco 製 DSD-DNPH</p> <p>サンプリング速度×時間: ポンプ法 1L/分で10分間以上 拡散法 2時間以上</p> <p>保存性: Xposure 冷蔵で発送日から6ヶ月(冷凍不可) DSD-DNPH 冷蔵で1ヶ月、冷凍で1年</p>		<p>分析方法: 液体クロマトグラフ法 抽出: アセトニトリル 5mL 機器: 日立 L7100 / UV 検出器 移動相: アセトニトリル: (水: テトラヒドロフラン = 5: 1) = 45: 55 流量: 0.2mL/分 注入量: 1μL カラム: Supelco ASCENTIS 2.1mm×250mm, 5μm</p>	
精度		カラム温度: 35°C	
抽出率		検出器: 測定波長 360nm	
厚生労働省報告書の分析方法に従っているため 検討は省略した		検量線: 絶対検量線法	
分析再現性			
標準溶液(15μg/mL)を5回測定した場合の 変動は0.67%であった			
分析方法の定量下限			
クロマトグラム上でピーク面積 1000 となる 0.002μg/mL を定量下限とした			
気中濃度の定量下限			
Xposure	10L 採気の場合	0.001ppm	
DSD-DNPH	2時間ばく露の場合	0.001ppm	
適用			
妨害			
メソッド 厚生労働省「シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書」参照			

作成日 2007/07/26

ホルムアルデヒドの測定方法に関する資料（日測協提供）

1. ホルムアルデヒドの測定方法

	試料採取方法	分析方法	JIS K 0303 における定量範囲※ ¹ (ppm)	NIOSH マニュアル 2016 における 定量範囲※ ² (ppm)
2,4-ジニトロフェニルヒドラジン捕集-高速液体クロマトグラフ法 (DNPH-HPLC 法)	固体捕集方法 (オゾンスクラバと捕集管の組み合わせ) 液体捕集方法	高速液体クロマトグラフ分析法	0.05 (試料ガス 10L 採取)~50 (試料ガス 2L 採取) ※1 JIS K 0303 排ガス中のホルムアルデヒド分析方法	0.012~2.0 (試料ガス 15L 採取) ※2 NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM),Forth Edition
4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール法 (AHMT 法)	液体捕集方法	吸光光度分析方法	0.3 (試料ガス 20L 採取)~50 (試料ガス 2L 採取) ※1 JIS K 0303 排ガス中のホルムアルデヒド分析方法	

2. 検知管

メーカー	検知管 No.	測定所用時間 (分) (1 回吸引)	測定範囲 (ppm)	検知限度 (ppm) [n=吸引回数]	反応原理
㈱ガステック	91M	1.5	8~6400	4 [n=2]	①
	91	1	2~100	0.5 [n=2]	②
	91L	1.5	0.1~40	0.05 [n=5]	①
	91LL	1.5	0.05~1.0	0.03 [n=5]	①
光明理化学工業㈱ (北川式)	171SA	1.5	20~1500	5 [n=1]	①
	171SB	1	1~35	0.5 [n=3]	②
	171SC	1	0.05~4.0	0.03 [n=10]	①

①リン酸ヒドロキシルアミンと反応してリン酸を生成し、指示薬は赤色を呈する。

②ホルムアルデヒドはキシレン、発煙硫酸と反応して縮重合物を生成し、茶色を呈する。

3. 電動吸引式検知管

メーカー	検知管 No.	目盛範囲 (ppm)	測定範囲 (ppm)	通気速度 (mL/min)	試料量(mL)	測定所用時間 (分)	検知限度(ppm)	反応原理
㈱ガステック	91P	0.02~0.4	0.02~2.4	200	6000、2000	30、10	0.01	①
	91PL	0.02~0.20	0.02~1.20	200	6000、2000	30、10	0.01(6000mL)	①
光明理化学工業㈱(北川式)	710A	0.05~1.0	0.05~2.0	300	9000、4500	30、15	0.005(9000mL)	①
	710	0.01~0.12	0.01~0.48	300	9000、3000	30、10	0.005(9000mL)	①

- ①リン酸ヒドロキシルアミンと反応してリン酸を生成し、指示薬は赤色を呈する。
 ②ホルムアルデヒドはキシレン、発煙硫酸と反応して縮重合物を生成し、茶色を呈する。

4. 建築物における衛生的環境の確保に関する法律施行規則第3条の2第1号の表の第7号の下欄の規定に基づき厚生労働大臣が別に指定する測定器

建築物における衛生的環境の確保に関する法律施行規則第3条の2第1号の表の第7号の下欄の規定に基づき厚生労働大臣が別に指定する測定器を次のように定め、平成15年6月1日から適用している。

指定番号	型式	製造会社等の名称	検知範囲(ppm)		検知時間(分)		検知原理
1501	FP-30	理研計器株式会社	0~0.4	0~1.0	30	15	試験紙光電光度法
1502	710	光明理化学工業株式会社	電動吸引式検知管				
1503	XP-308B	新コスモス電機株式会社	0.01~0.30		30	15	定電位電解式センサ
1504	91P	株式会社 ガステック	電動吸引式検知管				
1505	91PL						
1506	TFBA-A	株式会社 住化分析センター	捕集用カートリッジ (サンプラー)				

No. _____

硫酸ジエチル分析測定法に関する検討結果報告書（案）

中央労働災害防止協会
労働衛生調査分析センター

1. 硫酸ジエチルについて

表1 硫酸ジエチルについて

CAS No.	64-67-5	
構造式	C4H10O4S	
物性	比重	1.175
	沸点	208℃
	融点	-25℃
	蒸気圧	20Pa
	分子量	154.2
許容濃度等	OSHA	-ppm
	NIOSH	-ppm
	ACGIH	-ppm

2. 捕集方法および分析方法について

捕集方法は Porapak P (100/50mg) を捕集材とした固体捕集方法とし、分析方法は捕集材からジエチルエーテルにより脱着した後、ガスクロマトグラフ質量分析計(以下GC-MS)により行った。

表2 GC-MSによる分析条件

ガスクロマトグラフ	Agilent GC6890 5973MSD
カラム	DB-5MS、60m×0.25mmφ×0.25μm
カラム温度	45℃(2min)-10℃/min-100℃(0min)-20℃/min -160℃(5min)
キャリアーガス	He : 1.20ml/min(28cm/sec)
注入法	スプリット(10:1)
注入口温度	200℃
検出器	トランスファーライン 230℃ MS 四重極 150℃ 光源 230℃
検出イオン	Tgt 139 (Qual 125)

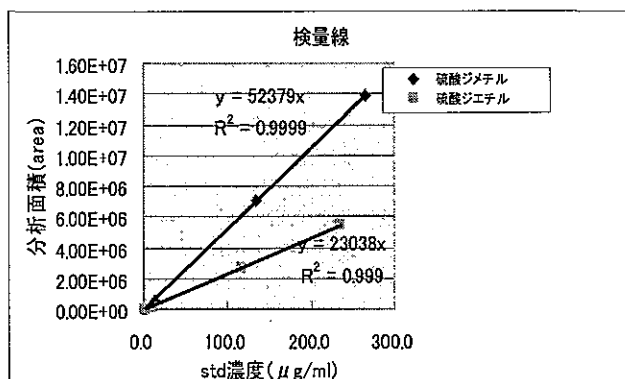
3. 検量線の直線性について

ジエチルエーテルに溶解した硫酸ジエチルの濃度を 0、1.2(0.0001v/v%)、11.8(0.001v/v%)、117.5(0.01v/v%)、235.0(0.02v/v%) μg/ml として検量線の直線性について確認を行った結果良好な直線性が得られた。

図1 硫酸ジエチルの検量線

表3 溶液濃度とピーク面積

溶液濃度(μg/ml)	レスポンス n=1
0.0	0
1.2	6491
11.8	145277
117.5	2629835
235.0	5458952



4. 脱着率について

脱着率の検討は相平衡法と直接添加法によった。相平衡法は、0.001%の標準溶液（11.80 μ g/ml）を作製し、標準溶液の濃度（対照）と標準溶液に Porapak P の 1 層目を入れ 1 時間後（平衡状態）の濃度を分析し、その結果を表 4 に示した。

表 4 相平衡法による脱着率の検討結果

Porapak kを入れた標準溶液		標準溶液	
	ピーク面積		ピーク面積
Porapak PNo.1	155494	対照No.1	154145
Porapak PNo.2	168186	対照No.2	160724
Porapak PNo.3	158594	対照No.3	174458
平均	160758	平均	163109
		脱着率(%)	98.56

直接添加法は、0.001%の標準溶液の濃度（対照）と 1%の標準溶液を 1.0 μ l Porapak P に添加し、1.0ml のジエチルエーテル溶液で脱着した後の溶液濃度（脱着率が 100%であれば濃度は 11.80 μ g/ml となる）を分析し、その結果を表 5 に示した。

表 5 相平衡法による脱着率の検討結果

Porapak P 添加標準溶液		標準溶液	
	ピーク面積		ピーク面積
Porapak PNo.1	171775	対照No.1	168466
Porapak PNo.2	166749	対照No.2	159362
Porapak PNo.3	144044	対照No.3	144697
平均	160856	平均	157508
		脱着率(%)	102.13

相平衡法と直接添加法による脱着率はそれぞれ 98.56%、102.13%とほぼ近似していた。

5. 保存性について

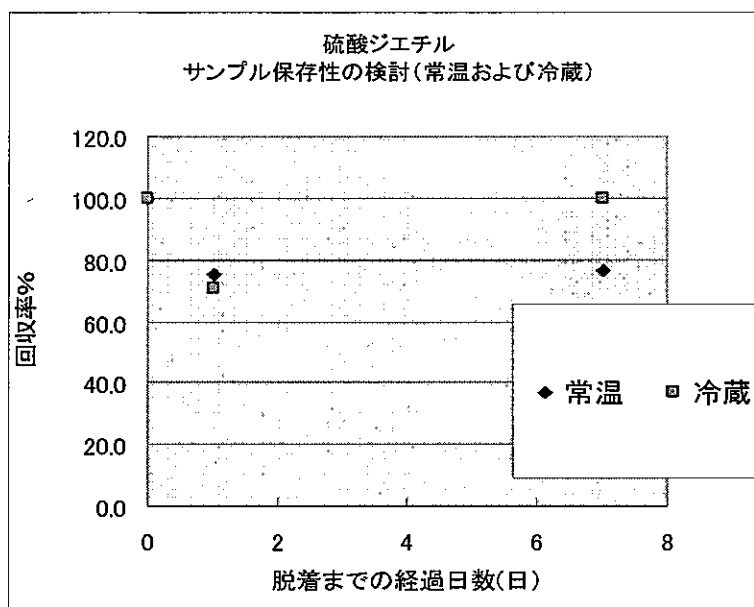
1%の標準溶液を 1.0 μ l 添加した Porapak P を常温放置したものと冷蔵保存したものについて 0、1、7 日後に分析を行い、経時変化について検討した結果を表 6 に示した。その結果、7 日間程度は常温放置でも問題はない。

表 6 Porapak P に添加した硫酸ジエチルの保存性検討結果

		経過日数	回収率(%)	平均
		(日)		
調整時	Porapak PNo.1	0	106.8	100.0
	Porapak PNo.2	0	103.7	
	Porapak PNo.3	0	89.5	
常温放置	Porapak PNo.4	1	72.7	75.1
	Porapak PNo.5	1	77.6	
	Porapak PNo.6	1	75.0	
	Porapak PNo.7	7	75.1	76.3

	Porapak PNo.8	7	84.2	
	Porapak PNo.9	7	69.6	
冷蔵保存	Porapak PNo.10	1	74.7	70.7
	Porapak PNo.11	1	67.2	
	Porapak PNo.12	1	70.3	
	Porapak PNo.13	7	127.1	99.6
	Porapak PNo.14	7	80.7	
	Porapak PNo.15	7	90.9	

図2 Porapak P に添加した硫酸ジエチルの保存性



6. 定量下限について

濃度が $1.18 \mu\text{g/ml}$ の標準溶液を繰返し5回分析し、その結果の標準偏差の10倍を定量下限として計算すると $0.19 \mu\text{g/ml}$ となった。この値を使って 0.2l/min で10分間測定したと仮定して気中濃度を計算すると 0.015ppm となる。

表7 定量下限の検討結果

分析回数	ピーク面積	ピーク面積		定量下限濃度
		平均	標準偏差(σ)	
1回目	6912	6773.8	432.7	$0.19(\mu\text{g/ml})$ $0.015(\text{ppm})$
2回目	7110			
3回目	6639			
4回目	6084			
5回目	7124			

7. 結論

以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた

(別紙)

硫酸ジエチル標準測定分析法

構造式:(C ₂ H ₅) ₂ SO ₄		分子量: 154.2	CASNo.: 64-67-5
許容濃度等:	OSHA ppm NIOSH ppm ACGIH ppm	物性等 比重: 1.18 BP: 209℃; MP: -25℃ VP: 20 Pa	
別名			
サンプリング		分析	
サンプラー: Porapak P (100/50mg) サンプリング流量: 0.2 l/min サンプリング時間: 10min 採気量: 20 保存性: Porapak P の捕集量が 11.80 μg の場合、サンプリング日から 7 日間まで常温で変化ない事を確認 ブランク: 検出せず		分析方法: ガスクロマトグラフ質量分析法 脱着: ジエチルエーテル 1ml 60min 静置 機器: AgilentGC6890 5973MSD カラム: DB-5MS 60m×0.25mm×0.25 μm 温度-注入口 200℃ 検出器トランスファ 230℃ 検出イオン 139 確認イオン 125 昇温: 45(2min)→10℃/min→100℃(0min)→160℃(5min) 注入法: パルススプリット 10:1 パルス圧 30psi 導入量: 1 μl キャリアガス: He 1.2ml/min (28cm/sec) メイクアップ: N ₂ 検量線: ジエチルエーテル溶媒で調整 235.0 μg/ml 117.5 μg/ml 11.8 μg/ml 1.2 μg/ml 絶対検量線	
精度			
脱着 (回収) 率 1. 相平衡法 濃度 11.8 μg/ml で、脱着率 98.56% 2. 直接添加法 1%v/v 1 μl 添加、1 ml でジエチルエーテルで脱着 脱着率 102.13% 定量下限 (10σ) 0.19 μg/ml (脱着液 1 ml で) 0.015ppm (採気量 2l として)			
適用			
妨害			

作成日 2007/07/26

(別紙)

1,3-ブタジエン標準測定分析法

構造式: $H_2C=CHCH=CH_2$	分子量: 54.09	CASNo.: 106-99-0
許容濃度等: OSHA 1ppm(TWA) 5ppm(STEL) NIOSH 可能な限り低減 発癌性疑 ACGIH 2ppm (TWA)	物性等 比重: 1.9(air) 0.6(水) BP: -4.41 °C VP: 245kPa(20°C)	
別名	butadiene, biethylene, divinyl	
サンプリング	分析	
<p>サンプラー: 活性炭管 400/200mg サンプリング流量: 0.2 L/min サンプリング時間: 10min 採気量: 20 保存性: 活性炭管の捕集量が 10.7 μg の場合、サンプリング日から 7 日間まで常温 (25°C) で変化ない事を確認 回収率 サンプリング当日 100% サンプリング 1 日経過 108.2%(108.1%) サンプリング 7 日経過 104.0%(100.5%) () 内は冷蔵庫保管 (4°C) ブランク: 検出せず</p>	<p>分析方法: ガスクロマトグラフ法 脱着: ジクロルメタン 2mL 60min 静置 機器: AgilentGC6890 FID カラム: ガドレックス 70812C 甲基シリコン 50m\times0.53mm\times5.0 μm 温度-注入口 200°C 検出器トランスファー 250°C 昇温: 30(5min)\rightarrow15°C/min\rightarrow150°C(0min) 注入法: パルスレス パルス圧 7 psi 導入量: 1 μL キャリアガス: He 4.4mL/min ヘッド圧 5.06psi メイクアップ: N₂ 検量線: 市販標準液(2000 μg/mL)をジクロルメタン 溶媒で調整 0 μg/mL 1 μg/mL 20 μg/mL 40 μg/mL 80 μg/mL 絶対検量線</p>	
精度		
<p>脱着 (回収) 率 1. 標準ガスのアクティブサンプリング法 ガス濃度 2.48ppm 0.2L/min\times10min 回収率 97.88% 定量下限 (10σ) 1.0 μg/mL の標準液繰り返し 5 回分析 10σ を定量下限とすると 0.24 μg/mL 0.11ppm (採気量 2l として)</p>		
適用		
妨害		
リット参考	NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) 1024	

作成日 2007/07/26