

ガスクロマトグラフィー No. G181

GAS CHROMATOGRAPHY

大気中アルデヒド類の分析 その2

Determination of Aldehydes in Environmental Air (Part 2)

アプリケーションニュースNo.G179では、大気中のアルデヒド類の捕集方法、溶出方法およびGC-FTDによる分析例について紹介しました。

このアプリケーションニュースでは、平成9年6月に発

アルデヒド類DNPH標準試料の分析例

Analysis for Aldehyde-DNPHs Standards

ホルムアルデヒド(0.0143 $\mu\text{g}/\text{mL}$)とアセトアルデヒド(0.0196 $\mu\text{g}/\text{mL}$)の分析例を示します(Fig.1)。内部標準物質としてジフェニルアミン(DPA)を使用しました。

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Model	: GC-17AAFwFt Ver.3, AOC-20i
Column	: DB1 30m \times 0.25mm I.D. df=0.25 μm
Column Temp.:	80 (2min)-20 /min-190 -3 /min-230
Carrier Gas	: He, 200kPa (2.9mL/min)
Inj. Temp.	: 250 , Det. : w-FTD, Det. Temp. : 280
Inj. Method	: Splitless (1min)

ホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの検量線

Calibration Curves of Formaldehyde and Acetaldehyde

ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの検量線(内部標準法)を示します(Fig.2)。検量線の濃度比には、最終試料溶液中のアルデヒド(誘導体化前)の絶対量(ng)と添加した内部標準物質の絶対量(ng)の比を用いました。また、最終試料溶液1mL中のアルデヒド濃度(誘導体化前)を大気1 m^3 当りに換算した濃度を示します(Table 1)。

20 , 1気圧の大気を0.1L/minで24時間捕集(Total=144L(0.144 m^3))したもとして計算を行いました。

操作ブランク

Operation Blank

アルデヒド類は容器やカートリッジ、試薬の中にも含まれているため、あらかじめブランク値を調べておく必要があります(この測定値を操作ブランク値と呼びます)。このとき求めたブランク値が、目標定量下限値(ホルムアルデヒド0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, アセトアルデヒド0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を越える場合には、その原因を取り除き、目標定量下限値以下になるまで再測定します。

同一ロットの異なるカートリッジ5個でのホルムアルデヒド・アセトアルデヒドの操作ブランク値(アルデヒド体重量)と繰り返し再現性を示します(Table 3)。

カートリッジのロット、試薬の等級・ロットなどの違いで操作ブランク値は異なります。また、処理を行う場

行された、環境庁大気保全局大気規制課監修の「有害大気汚染物質測定の実際」に基づいて、大気中のアルデヒド類の分析に関する注意点等について紹介します。

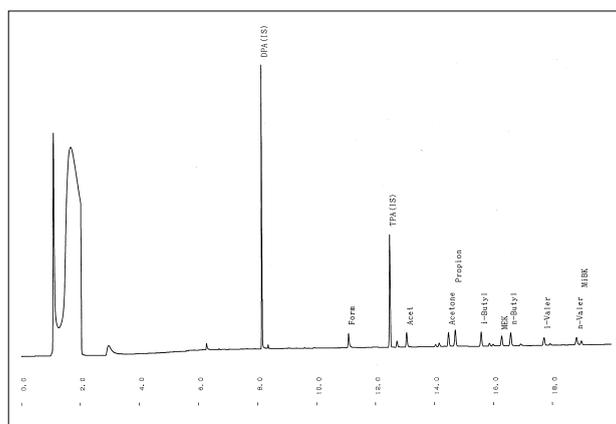


Fig.1 アルデヒド類DNPH標準試料の分析例
Chromatogram of Aldehyde-DNPHs

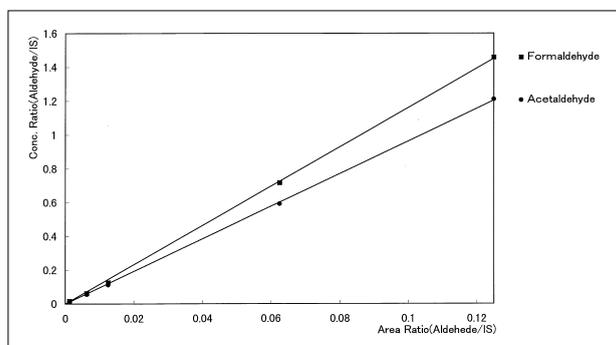


Fig.2 ホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの検量線
Calibration Curves of Formaldehyde and Acetaldehyde

Table 2 アルデヒド濃度
Aldehydes Concentration in Final Solution and in Initial Air

	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド
最終溶液中濃度($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.0143	0.0196
大気中濃度*($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.0992	0.1365

*20 , 1気圧にて1441捕集したとして計算

Table 3 操作ブランク値と繰り返し再現性
Reproducibility of Operation Blank

カートリッジ No.	ホルムアルデヒド (ng)	アセトアルデヒド (ng)
No.1	20.9	27.9
No.2	25.2	33.8
No.3	27.0	33.9
No.4	26.9	33.8
No.5	22.2	29.8
平均値	24.5	31.8
標準偏差 (s)	2.78	2.84
変動係数 (%)	11.4	8.9

所によっても汚染が進むことがあり注意が必要です。

検出下限値(3s)・定量下限値(10s)

Detection Limit and Quantitation Limit

検出下限値・定量下限値は、既知濃度標準試料のピーク高さとノイズ幅の比(S/N)から求める方法が、一般的に広く用いられてきました。しかし、今回の分析法では、求め方が異なります。既知濃度標準試料を用いて検量線を作成し、異なる5個以上のカートリッジについて操作ブランク値を求めます。次に、操作ブランク値の標準偏差(s)を求め、その3倍(3s)を検出下限値、10倍(10s)を定量下限値と考えます。20℃、1気圧の大気を0.1L/minの流速で24時間捕集(Total=144L(0.144 m³))したものと計算を行います。

このとき求めた定量下限値が、目標定量下限値以上の場合には、その原因を取り除き、再度異なる5個以上のカートリッジについて操作ブランク値を測定し、10sを計算します。この求め方の場合、GCの絶対感度よりも

二重測定

Back Up Analysis

大気を捕集する場合、定量値をより確かなものにするために、同一地点にて2個以上のカートリッジで捕集を行い、測定値を求めます。二重測定は、一連試料採取数の10%程度の頻度で行います。同一地点2個のカートリ

トラベルブランク

Travel Blank

大気を捕集したカートリッジが、運搬中に汚染されたかどうかを調べるために、捕集を除いて同様の操作を行ったブランク値を求めます(この測定値をトラベルブランク値と呼びます)。トラベルブランク測定は、一連の試料採取数の10%程度の頻度で、最低3個以上の異なるカートリッジについて行い、平均値をトラベルブランク値とします。また、トラベルブランク値の標準偏差を10倍し、定量下限値を求めておきます。

トラベルブランク値は以下のように取り扱います。

1. トラベルブランク値 操作ブランク値の場合

実試料の測定値から、操作ブランク値を差し引いて、

感度変動確認

Confirmation of The Variation in Sensitivity

検量線作成時に使用した既知濃度標準試料系列中から中間程度濃度の試料を分析し、感度変動を確認します。この確認は、10試料に1回以上、または1日1回以上の頻度で行います。このとき内部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て20%以上変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料を再測定します。

前処理を含めた繰り返し精度が、検出下限値・定量下限値に大きく影響することになります。

同一ロットの異なるカートリッジ5個について操作ブランク値を測定し、計算した標準偏差から検出下限値・定量下限値を最終試料溶液1mLおよび大気1m³当たりで求めました(Table 4)。

Table 4 検出下限値(3s)・定量下限値(10s)
Detection and Quantitation Limit of Aldehyde

最終溶液中濃度	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド
検出下限値 3 × S(ng/mL)	8.34	8.52
定量下限値 10 × S(ng/mL)	27.79	28.38
大気中濃度*	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド
検出下限値 3 × S(μg/m ³)	0.058	0.059
定量下限値 10 × S(μg/m ³)	0.193	0.197

*20℃、1気圧にて144L捕集したとして計算

ジの測定値間差が30%以上異なる場合には欠測扱いとし、その原因を取り除き、捕集から測定をやり直すことになります。

濃度計算を行います。

- (実試料の測定値) > (トラベルブランク値標準偏差から求めた定量下限値) の場合
実試料の測定値から、トラベルブランク値を差し引いて、濃度計算を行います。
- (実試料の測定値) < (トラベルブランク値標準偏差から求めた定量下限値) の場合
測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとし、その原因を取り除き、捕集から測定をやり直すことになります。

標準作業手順 (SOPs)

Standard Operation Procedures

分析品質の管理と分析結果に対する保証を与えるため、誰でも、いつでも、手順が正しく行われるようにするための標準操作手順(SOPs)を設定しておく必要があります。データの品質(精度)に重要な影響を及ぼす手順、反復性・日常性のある手順を標準作業手順とします。

参考文献

有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編：有害大気汚染物質測定の実際、財団法人 日本環境衛生センター(1997)