

## 高精度ホルムアルデヒド標準ガスの調整法

空气中ホルムアルデヒドを分析するために、様々な手法が開発されて実用化されている。しかしながら、それぞれの分析手法の妥当性評価は、信頼性のある標準ガスの調製が難しいことから、十分に行われておらず、その定量値には、大きなばらつきがある。本稿では、ホルムアルデヒドの分析法について述べた後、計量分野で開発された動的発生法による標準ガスの調製方法について解説する。

青木 伸行

### 1 はじめに

ホルムアルデヒド (HCHO) は、触媒下でメタノールを酸化して得られる物質で、接着剤、塗料、防腐剤などの成分として用いられている。一方、工業的には、フェノール樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂の製造等の原料となっている。これらは、合板や家庭用品、製本等の接着剤、ボード類などの建築資材として、室内環境のいたるところで使用されているため、シックハウス症候群の原因物質であるホルムアルデヒドの放出源となっている。さらに、ホルムアルデヒドは、発がん性物質でもあることから、室内環境中の濃度管理やその挙動を解明することが求められている。そのため、目的に合わせて様々な測定手法が、開発されている。

空气中ホルムアルデヒドの分析には、現場で手軽に測定できる簡易測定法、サンプラーに捕集して測定するパッシブまたはアクティブサンプラー法、さらには、高感度でリアルタイム計測が可能なプロトン移動反応質量分析法 (PTR-MS)<sup>1)2)</sup>や波長可変半導体レーザー分光法 (TDLS) など、幅広い手法が用いられている。しかしながら、これらの手法で得られるホルムアルデヒド濃度には、大きなばらつきがある。例えば、大気環境レベル (pmol/mol ~ nmol/mol) ではあるが、2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH)-誘導体法、PTR-MS, TDLSなどの異なる手法間には数十%の差があることが報告されている<sup>3)4)</sup>。また、著者自身は、市販されているホルムアルデヒド標準ガスを測定したことがあり、これらの値にも数十%のばらつきがあった。ただし、市販の標準ガスのホルムアルデヒド濃度の不確かさは数十%なので、不確かさの範囲以内では一致していた。両者の結果に因果関係があるかはわからないが、空气中ホルムアルデヒドの分析には、数十%以上の不確かさがあるのは事実だろう。

Preparation Technique of Precision Formaldehyde Standard Gas.

計量標準分野では、2010年頃から動的発生法を用いた国際単位系 (SI) へトレーサブルなホルムアルデヒド標準ガスの開発が始まり<sup>5)6)</sup>、2015年から2016年にかけて、開発した標準ガスの国際比較<sup>7)</sup>が実施された。これをきっかけに、各国でホルムアルデヒド濃度の計量計測トレーサビリティが整備されつつある。本稿では、ホルムアルデヒドの分析方法について述べた後、SIトレーサブルな標準ガスの調製方法および計量標準分野で実施された国際比較の結果について解説する。

### 2 ホルムアルデヒドの分析法

室内環境中のホルムアルデヒドの測定は、シックハウス症候群等の室内環境問題の解明では、高速液体クロマトグラフ (HPLC) やガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) などの分析機器を、労働環境の管理では、現場で簡単に測定できる簡易測定器を用いて、実施されている。また、空气中ホルムアルデヒドの現象を解明するためには、連続的に測定することが不可欠であることから、リアルタイム測定可能な自動計測器が開発されている。ここでは、松村らが Indoor Environment で記載した分類法<sup>8)9)</sup>に基づいて、簡易測定法、精密測定法および連続測定法にわけて説明する。なお、ここで示す測定法の分類は便宜上のものであって、厳密な分類ではない。

#### 2.1 簡易測定法

簡易測定法とは、軽量で運搬が容易、かつ、安価である測定器を用いて測定する手法で、測定精度は±25%である。この手法の特徴は、現場で測定値が得られることである。労働環境の管理のために使用された検知管を始めとして、試験紙光電光度法、低電位電解法、化学発光法、電気化学的燃料電池法、拡散スクラパー法など、様々な原理の簡易測定器が開発されている。このような簡易測定器は、現場で容易に測定できることが重要であるため、標準ガスを用いてあらかじめ簡易測定器を校正

しておく必要がある。

## 2・2 精密測定法

精密測定法は、サンプラー内の吸収液や捕集剤にホルムアルデヒドを捕集して、捕集されたホルムアルデヒド量とサンプラーの捕集速度（取り込み速度）から成分濃度を決定する方法で、分析精度は±10%である。捕集方法には、パッシブサンプリング法とアクティブサンプリング法があるが、捕集されたホルムアルデヒド量の決定手法は両者とも同じである。

### 2・2・1 パッシブサンプリング法

パッシブサンプリング法は、図1に示すように物質が濃度の高い場所から濃度の低い場所に拡散していく現象（分子拡散）を利用した捕集方法で、サンプラーを一定期間放置して、サンプラー内部に拡散してきた空気中のホルムアルデヒドを吸着剤に捕集する。ホルムアルデヒド濃度（ $C$ ）は、フィックの第一則により、捕集されたホルムアルデヒドの質量（ $M_s$ ）、暴露時間（ $t$ ）、拡散面積（ $A$ ）、拡散係数（ $D$ ）、拡散距離（ $l$ ）の値から、式（1）を用いて計算することができる。

$$M_s = \frac{AD}{l} Ct = aCt \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 $a$ は捕集速度であり、 $a=AD/l$ である。ただし、 $A$ 、 $D$ 、 $l$ から捕集速度を正確に知ることは難しいため、実際には、実験的に捕集速度を決定している。例えば、チャンパー内に一定濃度（ $C$ ）のホルムアルデヒドガスを導入して、そこにパッシブサンプラーを置き一定時間（ $t$ ）暴露する。ついで、チャンパー内のホルムアルデヒド濃度を変えて、同様の実験を実施する。それぞれの濃度で $Ct$ を $x$ 軸、捕集されたホルムアルデヒド質量（ $M_s$ ）を $y$ 軸にとり、回帰分析して得られる傾き（ $a'$ ）が捕集速度となる。チャンパー内のホルムアルデヒド濃度は、アクティブサンプリング法等で決定されることが多い。

### 2・2・2 アクティブサンプリング法

アクティブサンプリング法は、厚生労働省が示すアルデヒド類測定の標準測定法に採用されている。吸引ポン

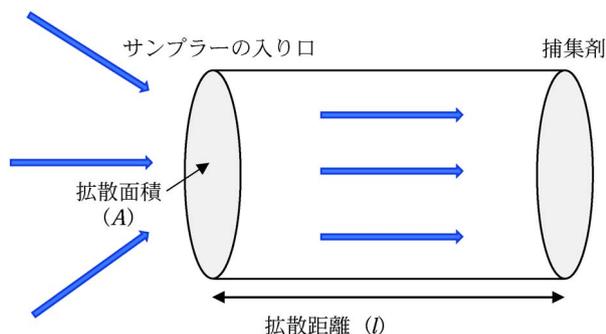


図1 パッシブサンプリング法の原理図

プを用いてホルムアルデヒドを吸収液や捕集剤に捕集・誘導体化する方法である。一般的に、捕集剤に到達したホルムアルデヒドはすべて捕集される（捕集効率100%）と仮定するので、吸引速度がそのまま捕集速度となる。捕集効率100%という仮定が正しいかどうかについては、いくつかの文献で調べられており、その結果は80~100%であった<sup>10)11)</sup>。ただし、ホルムアルデヒド濃度の信頼性が担保された標準ガスがないことから、さらなる検証が必要であろう。

### 2・2・3 捕集したホルムアルデヒドの分析方法

パッシブおよびアクティブサンプリング法により捕集されたホルムアルデヒドは、溶媒により抽出された後、吸光光度法、HPLC、GC/MS等を用いてその捕集量が決定される。

吸光光度法は、ホルムアルデヒドを捕集した吸収液を、吸光光度計を用いて分析して、ホルムアルデヒド量を決定する方法である。吸光光度法には、ホルムアルデヒドの標準的な測定法として日本薬学会衛生試験法やJIS等で採用されているクロマトロブ酸法、合板からの放散量を求める方法としてJISやJASに採用されているアセチルアセトン法、日本薬学会衛生試験法および環境省、厚生労働省（ビル管理法）、JIS K0303、建築学会（日本建築学会環境基準）の標準測定法に採用されている4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol (AHMT) 法等がある。

HPLCでは、誘導体化試薬をコーティングした捕集剤で捕集・誘導体化したホルムアルデヒドを溶媒で抽出して、その抽出した溶液中のホルムアルデヒド量を決定する。ホルムアルデヒドの分析で最も多く使用されているDNPH-誘導体化法も、本手法を用いている。

GC/MSでは、HPLCと同様にDNPH、*O*-(4-trifluoromethocycbenzyl) hydroxylamine (TFBA)、*O*-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl) hydroxylamine Hydrochloride (PFBHA 塩酸塩) 等で捕集・誘導体化したホルムアルデヒドを溶媒で抽出して、その抽出した溶液中のホルムアルデヒド量を決定する。

上述した精密測定法では捕集と同時に誘導体化も行い、誘導体化されたホルムアルデヒドの濃度を測定することにより、捕集したホルムアルデヒド量を算出している。誘導体化されたホルムアルデヒド量の決定には、装置を校正するための誘導体化されたホルムアルデヒド標準液が必要となる。ホルムアルデヒドの分析に用いられる誘導体化試薬は数多くあるため、すべての標準液について信頼性を確保することは難しい。ただ、田原ら<sup>12)</sup>の報告にあるように、定量NMR法によって市販のアルデヒド-DNPH誘導体標準物質に計量計測学に基づいて値付けされた信頼性の高い標準液も開発されている。このように、標準液の信頼性についても、徐々にではあるが確保されつつある。

### 2・3 連続測定器

空气中ホルムアルデヒドの連続測定には、TDLS、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)、差分吸収分光法 (DOAS 法) のような分光分析法が用いられることが多く、pmol/mol から nmol/mol レベルのホルムアルデヒドの連続測定が実施されている。また、PTR-MS、イオン選択型質量分析法 (SIFT-MS)<sup>13)</sup>等の質量分析法による pmol/mol から nmol/mol レベルのリアルタイム測定も実用化されている。いずれの手法も、気体試料のまま分析する手法であるため、精確にホルムアルデヒド濃度を決定するためには、標準ガスによる装置の校正が必須である。

## 3 ホルムアルデヒド標準ガス

一般的な標準ガスの用途は、分析装置の校正である。ホルムアルデヒド測定に用いられている分析装置の多くが、出力に濃度目盛りが付与されていないため、ホルムアルデヒド標準ガスを用いて、分析対象成分の出力と濃度の関係を決めなければならない。それゆえ、校正に用いる標準ガス中ホルムアルデヒド濃度の信頼性が、直接ホルムアルデヒドの分析値の信頼性となる。また、測定手法により、得られるホルムアルデヒド濃度にばらつきが見られるのは、捕集速度や捕集効率等が厳密に評価されていないことも一因である。この問題については、濃度信頼性が担保された標準ガスを用いることができれば、厳密な評価が可能となり、原因を究明できるのだが、濃度信頼性が担保された標準ガスがないため、ホルムアルデヒドの分析手法を評価した文献は少なく、その評価も間接的なものが多い。また、市販されている標準ガスには、信頼性が高いとされるものもあるかもしれないが、それらのホルムアルデヒド濃度はアクティブサンプリング法で値付けをしたものと推定されるため、分析手法 (捕集速度や捕集効率等) の評価にそれらを用いることは適切ではない。こうした現状が空气中ホルムアルデヒドの分析値に数十 % の差を引き起こす要因と推測され、まずは基準となる濃度の信頼性が担保された標準ガスの開発が求められてきた。濃度の信頼性を担保する最も良い方法は、標準ガス中のホルムアルデヒド濃度を普遍的な値である SI まで遡ること (SI トレサビリティの確立) ができるようにすることである。

### 3・1 標準ガスの調製方法

標準ガスの調製方法は、2 種類ある。一つは、容器内に原料ガスを充填して調製するもので静的調製法と呼ばれている。もう一つはキャリアガス (希釈ガス) の流れに対象ガスを添加して調製するもので、動的調製法と呼ばれる。静的調製法の代表例は、容器に充填した原料ガスの質量から濃度を決定する質量比混合法で、最も精度の高い標準ガス調製法である。一般に、ガスメーカー等

が販売している標準ガスは質量比混合法で調製した一次標準ガスを基準として分析計で濃度付けした二次標準ガスである。しかしながら、標準ガス成分の容器内壁への吸着性が強い、または、成分が反応・分解する物質の場合、容器内における標準ガス濃度の経時変化が著しくなる。このような容器内で不安定な物質の標準ガスの調製には、質量比混合法ではなく、流量比混合法、拡散法、パーミエーションチューブ法 (浸透管法) などの動的調製法が使用されることが多い。

### 3・2 SI トレサブルなホルムアルデヒド標準ガスの調製方法

ホルムアルデヒドは吸着性および重合性が高く、容器内で不安定であるため、ホルムアルデヒド標準ガスは、動的調製法で調製されることが多い。産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ) では、パーミエーションチューブ法による SI トレサブルなホルムアルデヒド標準ガスの調製方法<sup>14)</sup>を採用した。ここでは、調製方法の原理、装置の構成、調製可能な濃度範囲とその不確かさについて説明する。

パーミエーションチューブ法は、図 2 に示すようにパーミエーションチューブから一定速度で発生する対象ガスを一定流量のキャリアガスと混合させることで標準ガスを調製する方法である。パーミエーションチューブは、樹脂製のチューブに原料 (液化ガス、揮発性有機化合物等) を充填して両端を閉じたものであり、パーミエーションチューブから発生する対象ガスは、チューブ内の原料が樹脂製チューブを透過して出てきたものである。対象成分の濃度 ( $C$ ) は、発生速度 ( $V$ )、キャリアガスの質量流量速度 ( $F$ ) から算出される。

$$C = \frac{VM_{\text{target gas}}}{FM_{\text{carrier gas}}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $M_{\text{target gas}}$  と  $M_{\text{carrier gas}}$  は対象ガスとキャリアガスのモル質量であり、質量分率を物質分率 (mol/mol) に換算するために使用している。それぞれのモル質量は国際純正・応用化学連合 (IUPAC) の原子量表から得られるので、発生速度とキャリアガス質量流量速度を測定すれば、式 (2) より、濃度が計算できる。発生速度



図 2 パーミエーションチューブ法の概略図

は、パーミエーションチューブの質量変化から、キャリアガスの質量流量速度はマスフローコントローラーから容易に得られる。ただし、ホルムアルデヒドの場合、純度の高いホルムアルデヒドは存在しないため、原料には重合体を用いている。原料となる重合体には、ホルムアルデヒドの3量体であるトリオキサン (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) と重合度が8~100の多量体であるパラホルムアルデヒド {H(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>OH} がある。トリオキサンを原料として使用する場合は、触媒に通してトリオキサンからホルムアルデヒドに分解することが必要となる。一方、市販品のパラホルムアルデヒドを使用する場合は、試薬メーカーの分析表の純度が約95%であり、水が不純物として含まれていることに注意する必要がある。NMIJでは、十分に水を除去したパラホルムアルデヒドを充填したポリエチレン製パーミエーションチューブを加熱してパラホルムアルデヒドを解重合させることにより、ホルムアルデヒドを発生させた。



式(3)からわかるように、解重合により生成した水がパーミエーションチューブから発生するため、パラホルムアルデヒドを十分乾燥させたとしても、質量変化からホルムアルデヒドの発生速度を正確に見積もることは困難である。そこで、著者らは、実際に熱分解で発生した水の寄与を調べ、ホルムアルデヒドの発生速度を正確に見積もるには、パーミエーションチューブの質量変化速度と水の発生速度を同時に測定して、パーミエーションチューブの質量変化速度から水の発生速度を差し引く必要があることを報告した<sup>5)</sup>。この報告により、パーミエーションチューブ法で調製しているすべての国家計量標準機関で、著者らが提示した方法が採用されている。

NMIJのホルムアルデヒド標準ガス調製装置の写真と

概略図を図3に示す。調製装置はキャリアガスの流量を制御する2台の流量制御器 (MFC1, MFC2)、パーミエーションチューブの質量変化の測定と圧力および温度を制御する発生槽、水分発生量を測定する水分計で構成されている。キャリアガスの総流量は、MFC1により制御および測定され、その一部 (一定流量) は、MFC2により発生槽へ導入される。パーミエーションチューブから発生したホルムアルデヒドは、発生槽でキャリアガスと混合され、その後、キャピティリングダウン式水分計 (CRDS) に導入され、ガス中の水分濃度から水分発生速度が算出される。パーミエーションチューブの質量変化は、磁気浮遊式天秤によりリアルタイムに測定された質量から見積もられる。発生槽の温度および圧力の変化は浮力変化を引き起こし、天秤の読み値のドリフト要因となる上、ホルムアルデヒドガスの発生速度は、0.1℃の変化で1%変動する。そこで、NMIJの装置では、恒温槽と圧力制御器 (バックプレッシャーレギュレーター) により、調製温度および圧力を ±0.01℃ (設定温度: 60~80℃)、200 kPa ± 0.004 kPa で制御している。

NMIJの装置で調製される標準ガス中のホルムアルデヒド濃度 (x<sub>HCHO</sub>) は、測定されるパーミエーションチューブの質量変化速度 (Δm<sub>tube</sub>)、水分発生速度 (Δm<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)、キャリアガス質量流量 (F<sub>Total</sub>) を用いて、式(4)より計算される。

$$x_{\text{HCHO}} = \frac{(\Delta m_{\text{tube}} - \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{HCHO}})}{F_{\text{Total}}/M_{\text{N}_2}}, \dots\dots\dots(4)$$

ここで、M<sub>HCHO</sub>とM<sub>N<sub>2</sub></sub>は、それぞれホルムアルデヒドと窒素のモル質量を表し、これらの値はIUPACの周期表から得られる。発生槽の温度を75℃、キャリアガス流量を300 mL/minに設定した場合、Δm<sub>tube</sub>、Δm<sub>H<sub>2</sub>O</sub>、

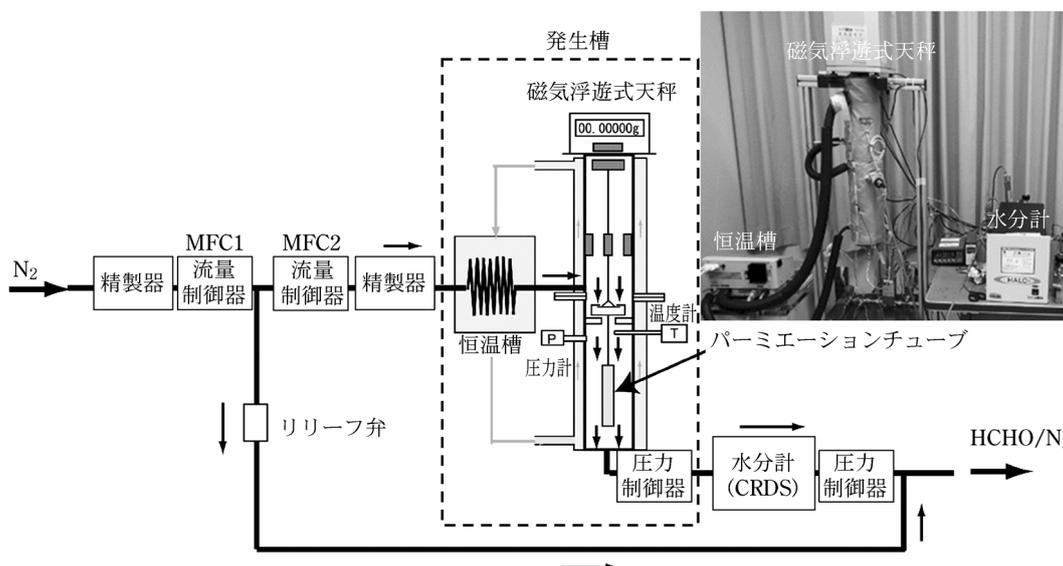


図3 NMIJが開発したホルムアルデヒド標準ガス発生装置<sup>1)</sup>

$F_{\text{Total}}$  の測定値は、それぞれ 1.715  $\mu\text{g}/\text{min}$ , 16  $\text{ng}/\text{min}$ , 0.3748  $\text{g}/\text{min}$ ,  $M_{\text{HCHO}}$  と  $M_{\text{N}_2}$  は、30.026  $\text{g}/\text{mol}$  と 28.013  $\text{g}/\text{mol}$  であるので、ホルムアルデヒド濃度は 4.229  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  と計算できる。さらに、式(4)をそれぞれの測定値で偏微分すると不確かさの計算式が得られる<sup>15)</sup>。

$$u^2(x_{\text{HCHO}}) = x_{\text{HCHO}}^2 \left[ \frac{u^2(\Delta m_{\text{tube}}) + u^2(\Delta m_{\text{H}_2\text{O}})}{(\Delta m_{\text{tube}} - \Delta m_{\text{H}_2\text{O}})^2} + \left( \frac{u(M_{\text{HCHO}})}{M_{\text{HCHO}}} \right)^2 + \left( \frac{u(F_{\text{Total}})}{F_{\text{Total}}} \right)^2 + \left( \frac{u(M_{\text{N}_2})}{MN_2} \right)^2 \right] \dots\dots\dots (5)$$

$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$  および  $u(\Delta m_{\text{H}_2\text{O}})$  は、 $\Delta m_{\text{tube}}$  および  $u(\Delta m_{\text{tube}})$  の 1% 以下なので無視することができる。パーミエーションチューブの質量変化速度、ホルムアルデヒドおよび窒素のモル質量、キャリアガス質量流量速度の標準不確かさは、それぞれ 0.21%, 0.002%, 0.001%, 0.15% であるので、標準不確かさを計算すると 0.011  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  (相対値: 0.26%) となる。パーミエーションチューブの質量変化、キャリアガス流量、水分濃度を測定した計測器はすべて SI トレーサブルな校正が実施されているため、得られたホルムアルデヒド濃度も SI トレーサブルとなる。

#### 4 ホルムアルデヒド標準ガスの国際比較

計量標準分野において、2015 年から 2016 年にかけて、八つの国家計量標準機関が参加して、公称濃度 2  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  のホルムアルデヒド標準ガスの国際基幹比較 (CCQM-K90) が実施された<sup>7)</sup>。本国際比較の詳細については、国際度量衡局 (BIPM) 基幹比較データベース (KCDB)<sup>16)</sup> に掲載されているので、興味がある方は、そちらをご覧ください。CCQM-K90 では、動的調製法で調製した標準ガスを用いて、幹事機関である BIPM がホルムアルデヒド濃度 (基幹比較参照値) を決定した試料 (高圧ガス容器詰め窒素希釈ホルムアルデヒド混合ガス) を参加機関へ配付した。配付された試料を参加機関が分析して、その値と基幹比較参照値を比較した。本国際比較では、各参加機関とも、分析には動的調製法で調製した標準ガスを用いた。その結果、計量標準分野において、CCQM-K90 は、動的調製法により調製された標準ガス濃度を対象にした初めての国際比較となった。

##### 4.1 幹事機関の値付け方法

BIPM は、配付試料 (標準ガス) 中のホルムアルデヒド濃度の決定には、主に拡散管法で発生させたホルムアルデヒド標準ガスを用いた。当初、BIPM はパーミエーションチューブ法を採用していた。その後、著者らがパラホルムアルデヒドの解重合過程で水が発生することが

報告したこともあり、水が発生しない拡散管法による調製法に変更した。しかしながら、パーミエーションチューブ法の開発も継続して、両者の値が不確かさの範囲以内で一致していることを確かめている。

BIPM が採用した拡散管法では、拡散管に入れたトリオキサンを 20  $^{\circ}\text{C}$  で気化させ、磁気浮遊式天秤を用いて拡散管の質量変化をリアルタイムに測定することにより、その発生速度を決定している。発生させたトリオキサンは、200  $^{\circ}\text{C}$  に加熱した触媒に通すことでホルムアルデヒドに変換させる。キャリアガス流量はマスフローコントローラーにより制御し、総流量を変えることにより、ホルムアルデヒド濃度を変化させている。最終的な拡散管法によるホルムアルデヒド濃度  $x(\text{HCHO})$  は、下記の式から計算できる。

$$x(\text{HCHO}) = \frac{3q_m V_m}{q_v M_{(\text{HCHO})_3}} \beta_{\text{conv}} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $q_m$  は拡散管の単位時間当たりの質量変化 ( $\text{ng}/\text{min}$ )、 $V_m$  は標準状態 (273.15 K, 101.3 kPa) での窒素モル体積 ( $\text{L}/\text{mol}$ )、 $M_{(\text{HCHO})_3}$  はトリオキサンのモル質量 ( $\text{g}/\text{mol}$ )、 $q_v$  はキャリアガス流量 ( $\text{L}/\text{min}$ )、 $\beta_{\text{conv}}$  はトリオキサンからホルムアルデヒドへの変換係数である。標準状態における窒素のモル体積は 22.4038  $\text{L}/\text{mol}$ 、トリオキサンのモル質量は 90.078  $\text{g}/\text{mol}$  であり、拡散管の単位時間あたりの質量変化、キャリアガスの質量流量は、それぞれ磁気浮遊式天秤、マスフローコントローラーにより実測値が得られる。トリオキサンからホルムアルデヒドへの変換係数は、事前の実験により、 $\beta_{\text{conv}}=1$  と考えられるので、式(6)より、ホルムアルデヒド濃度が簡単に計算できる。

参加機関に配付する高圧容器詰め標準ガス中のホルムアルデヒド濃度は、拡散管法で発生させた標準ガスで校正した FT-IR により決定した。ただ、ホルムアルデヒドは吸着性および重合性が高く、高圧容器内で濃度減少することが知られている。そこで、CCQM-K90 では、国際比較実施期間中の濃度減少を換算したホルムアルデヒド濃度を基幹比較参照値として採用している。参加機関の一つである NMIJ に配付された試料を例にそ

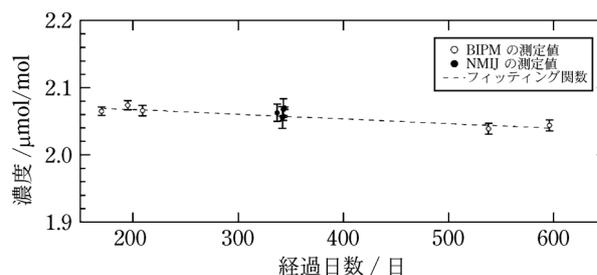


図4 NMIJ に配付された試料を NMIJ が測定した値 (黒丸) と BIPM が測定した値 (白丸)<sup>7)</sup>

の決定方法を説明する。図4にNMIJに配付された試料のBIPMの測定値(赤丸)とNMIJの測定値(黒丸)を示す。NMIJに配付された試料は、BIPMにおいて、配付前に3回、NMIJによる分析終了後に試料が返却されてから測定した2回の合計5回測定され、その測定値を下記のモデル式でフィッティングすることにより、基幹比較参照値  $x_{\text{HCHO}}(t)$  が決定された。

$$x_{\text{HCHO}}(t) = x_0 + \alpha_1 t \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 $t$ は開始日(2014年8月14日)からの経過時間、 $x_0$ は開始日のホルムアルデヒド濃度、 $\alpha_1$ はホルムアルデヒド濃度の減少速度( $\mu\text{mol/mol/d}$ )である。NMIJが測定した試料の  $x_0 = 2.0697 \mu\text{mol/mol}$ 、 $\alpha_1 = -6.91 \times 10^{-5} \mu\text{mol/mol/d}$ 、NMIJの分析日は2015年7月24日であることから  $t = 344$  と計算でき、分析時のホルムアルデヒド濃度(基幹比較参照値)は  $2.058 \mu\text{mol/mol}$  と見積もられた。ちなみにBIPMが測定した11試料の平均濃度減少率は  $-6.38 \times 10^{-5} \mu\text{mol/mol/d}$ 、標準偏差は  $1.34 \times 10^{-5} \mu\text{mol/mol/d}$  で、個体差は小さかった。

#### 4・2 国際比較の結果

CCQM-K90には、表1の通り、幹事機関のBIPM以外に韓国標準科学技術院(KRISS)、フランス国立計量研究所(LNE)、中国計量科学研究院(NIM)、NMIJ、英国物理研究所(NPL)、ロシア計量試験科学研究所(VNIIM)、オランダ計量研究所(VSL)の七つの国家計量標準機関が参加した。いずれの参加機関も表1に示した各種動的調製法で調製したホルムアルデヒド標準ガスで各分析法に基づく測定装置を校正したのち、配付試料中のホルムアルデヒド濃度を決定し、幹事機関に報告した。8機関中5機関が拡散管法(原料:トリオキサン)、残り3機関がパーミエーションチューブ法でホルムアルデヒド標準ガスを発生させていた。測定には、CRDS、FT-IR、量子カスケードレーザ分析法(QCL法)が使用された。

CCQM-K90の各参加機関により提出された報告値と基幹比較参照値の差を図5に示す。報告値と参照値が不確かさ(エラーバー)の範囲以内で一致していたのは、8機関中4機関(NMIJ, KRISS, BIPM, VSL)であった。そのうちの1機関は幹事機関のBIPMである。また、VSLの報告値は、不確かさの範囲以内で一致しているものの、その不確かさおよび報告値と参照値の差が参加機関中最も大きい値である。この結果から、高圧ガス容器内ホルムアルデヒドの精確な定量分析およびその不確かさの評価が難しいことがわかる。本国際比較の結果としては、上述の四つの参加機関以外は報告値と基幹比較参照値の差が不確かさの範囲外ではあるものの、その差は5%以内に入っている。これまでのホルムアルデヒ

表1 参加機関の分析法・標準ガス調製法の概要<sup>7)</sup>

機関名	分析法	標準ガスの調製法(原料)	調製温度
BIPM	FT-IR	拡散管法(トリオキサン)	20 °C
KRISS	CRDS	パーミエーションチューブ法 (バラホルムアルデヒド)	110 °C
LNE	QCL	拡散管法(トリオキサン)	35 °C
NIM	CRDS	拡散管法(トリオキサン)	40 °C
NMIJ	FT-IR	パーミエーションチューブ法 (バラホルムアルデヒド)	75 °C
NPL	CRDS	拡散管法(トリオキサン)	35 °C
VNIIM	CRDS	拡散管法(トリオキサン)	
VSL	CRDS	パーミエーションチューブ法 (バラホルムアルデヒド)	60 °C

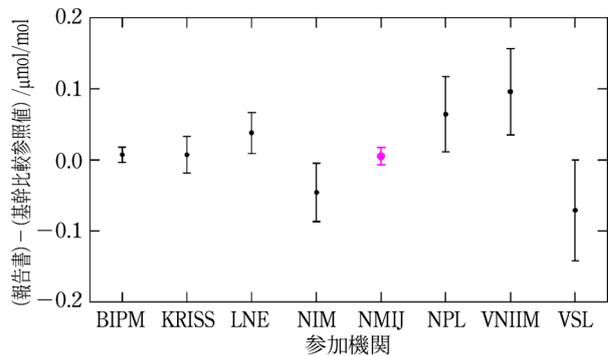


図5 参加機関の報告値と基幹比較参照値の差<sup>7)</sup>

ドの分析精度から考えると、各機関の報告値のばらつきは非常に小さいと言える。

## 5 おわりに

本稿では、空气中ホルムアルデヒド分析の中でも特に標準ガスに焦点を絞って解説した。ホルムアルデヒド標準ガスは調製が最も難しいガスの一つと言われており、これまで精確さに優れた調製法が確立されていなかった。ユーザーにとって標準ガスは、正しいものという認識があるかもしれない。しかしながら、通常分析値と同様にある程度の不確かさがあることに注意してほしい。特に、多くの分野で、分析精度が飛躍的に向上しており、標準ガスの不確かさを分析精度が上回っている場合もあるので、使用している装置の分析精度と校正に使用する標準ガスの不確かさをしっかり把握して最終的な濃度を決定することを推奨したい。

### 文献

- 1) 谷 晃: 大気環境学会誌, **38**(4), A35 (2003).
- 2) S. Inomata, H. Tanimoto, S. Kameyama, U. Tsunogai, H. Irie, Y. Kanaya, Z. Wang: *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 273 (2008).
- 3) C. Hak, I. Pundt, S. Trick, C. Kern, U. Platt, J. Dommen, C. Ordóñez, A. S. H. Prévôt, W. Junkermann, C. Astorga-Lloréns, B. R. Larsen, J. Mellqvist, A. Strandberg, Y. Yu,

- B. Galle, J. Kleffmann, J. C. Lörzer, G. O. Braathen, R. Volkamer : *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2881 (2005).
- 4) T. Gilpin, E. Apel, A. Fried, B. Wert, J. Calvert, Z. Genfa, P. Dasgupta, J. W. Harder, B. Heikes, B. Hopkins, H. Westberg, T. Kleindienst, Y-N Lee X. Zhou, W. Lonneman, S. Sewell : *J. Geophys. Res.*, **102**, 21161 (1997).
- 5) N. Aoki, K. Kato, a R. Aoyagi, M. Wakayama : *Analyst*, **138**, 6930 (2013).
- 6) N. Panda, M. Kim, N. Aoki, Z. Zhou, T. Shimosaka, Y. Kim, S. Lee, D. Kim : *Accred Qual Assur.*, **21**, 4, 295 (2016).
- 7) J. Viallon, E. Flores, F. Idrees, P. Moussay, R. I. Wielgosz, D. Kim, Y. D. Kim, S. Lee, S. Persijn, L. A. Konopelko, Y. A. Kustikov, A. V. Malginov, I. K. Chubchenko, A. Y. Klimov, O. V. Efremova, Z. Zhou, A. Possolo, T. Shimosaka, N. Aoki, P. Brewer, V. Ferracci, R. C. Brown, T. Macé : *Metrologia*, **54**, Technical Supplement (2017).
- 8) 松村年郎, 細田洋平, 森田孝節, 櫻川昭雄 : *Indoor Environment*, **14**, 103 (2011).
- 9) 松村年郎, 細田洋平, 森田孝節, 櫻川昭雄, 神野秀人 : *Indoor Environment*, **15**, 39 (2012).
- 10) J. S. Herrington, ZH Fan, P. J. Liou, J. Zhang : *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 580 (2007).
- 11) J. S. Herrington, M. D. Hays : *Atmospheric Environment*, **55**, 179 (2012).
- 12) 田原麻衣子, 杉本直樹, 香川(田中)聡子, 酒井信夫, 五十嵐良明, 神野透人 : *YAKUGAKU ZASSHI*, **138**, 551 (2018).
- 13) P. Spanel, D. Smith : *Mass Spectrom. Rev.*, **30**, 236 (2011).
- 14) N. Aoki, T. Shimosaka, R. Aoyagi, Y. Kaifuku : *Accred Qual Assur.*, **23**, 199 (2018).
- 15) ISO/IEC Guide 98 : 1993 (1993) Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). International Organization Standards, Geneva.
- 16) The BIPM key comparison database : KCDB, 国際度量衡局, <https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=516> (2020年1月20日確認).



青木伸行 (Nobuyuki AOKI)

国立開発研究法人産業技術総合研究所物質計測標準研究部門 (〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1)。東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了。博士(理学)。《現在の研究テーマ》温室効果ガス関連の標準物質の開発。《趣味》サッカー。  
E-mail : aoki-nobu@aist.go.jp

## 原稿募集

話題欄の原稿を募集しています

内容：読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので、分析に関係ある技術、化合物、装置、公的な基準や標準に関すること、又それらに関連する提案、時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意：1) 広い読者層を対象とするので、用語、略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓蒙的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて4000字以内(原則として

図・表は1枚500字に換算)とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場とすることのないよう御留意ください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ 304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]