

3M™ ホルムアルデヒドモニター 3721+ 定量分析説明書

1. 概要

3M™ ホルムアルデヒドモニター 3721+（以下 3721+と呼ぶ）は、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（以下 DNPH と呼ぶ）法を用いたパッシブサンプラーです。ガラス繊維ディスクに含浸させた DNPH が環境空気中の物質のアルデヒド基あるいはケトン基のカルボニル基と反応し、アルデヒド（あるいはケトン）-DNPH 誘導体が生成します。この誘導体をアセトニトリルを用いてガラス繊維ディスクから脱着した後、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）法を用いて定量します。

HPLC分析ピークの分離能が悪い場合には、酢酸カリウムの緩衝溶液(0.05M, pH=5)を加え、ガラス繊維をシリンジフィルターでろ過してから定量します。

2. 注意事項

- ① ばく露測定終了後、分析は4週間以内に行ってください。それまでの保管は冷暗所にて行ってください。
- ② 定量計算には以下のばく露測定時の情報が必要です。
 - ・測定時間（測定開始時刻、測定終了時刻）
 - ・測定中の気温、湿度
 - ・共存していたアルデヒド、ケトン類

3. 使用機器及び器具

- ① 高速液体クロマトグラフ（HPLC）
- ② アセトニトリル（HPLCグレード）
- ③ アルデヒド（あるいはケトン）-DNPH 誘導体
- ④ 酢酸カリウム水溶液(0.05M, pH=5)（緩衝溶液を使用する場合）
- ⑤ メスピペットなどの分注器
- ⑥ マイクロシリンジまたはオートサンプラー
- ⑦ ペンチ（ラジオペンチではなく一般的な幅広のペンチが適しています）
- ⑧ ピンセット
- ⑨ バイアル瓶（約7-10mL、ガスタイトキャップ付）
- ⑩ シリンジフィルター(PTFE, 0.45µm)
- ⑪ ゴム手袋

4. 標準溶液の作製

標準液を作製する場合は、分析対象となるアルデヒド-DNPH 誘導体の標準用試薬を正確に秤量して脱着溶媒であるHPLCグレードのアセトニトリルに混合し、アセトニトリル1mLあたりアルデヒド-DNPH 誘導体1.0mgに相当する保存用標準原液を調製します。保存用標準原液の作製日を記録し、標準原液は冷蔵庫にて保管、1か月以内に使い切らなかったものは廃棄し新しい液を作製します。検量線用の標準溶液はこの保存用標準液原液をアセトニトリルで希釈し、測定したい濃度の範囲で3~5個の標準液を作成します。連続して定期的分析する場合には、残った標準溶液は密閉できるコンテナに入れて冷蔵庫にて保管し、1週間以内に使い切ってください。

5. 脱着溶媒と脱着率の測定

3M 社では「9. 分析可能物質一覧」にあるように脱着溶媒としてアセトニトリルを使用しています。アセトニトリルは一般にアルデヒド類の脱着溶媒として使用されます。他の脱着溶媒を検討される際には、NIOSH の分析方法のマニュアルあるいは OSHA のウェブサイトを参照ください。脱着溶媒の種類を変更される場合には、各々の分析室で脱着率を測定し決定する必要があります。詳細は文献（R.A. Dommer & R.G Melcher、（1978）AIHA Journal、39：3、240-246）もご参照ください。脱着率の測定は、以下の 3 通りの方法のうち、各分析室で再現性の良い方法を採用ください。いずれの測定方法においても、測定対象となる濃度を含む 3～5 種類の濃度範囲（例えば TLV-TWA の 0.1、1 倍、2 倍の濃度）となる量を計算で求めて添加、各濃度での測定サンプル数は N=3 とし、各濃度での添加量と分析値の比から脱着率の値を決定します。

5-1. 相平衡法：

- ① 脱着溶媒に測定したい物質の既知量を添加して標準液を作製します。
- ② 未使用モニターから吸着ディスクを取り出してバイアル瓶に入れます。標準液 1mL を加えて蓋をしっかりと閉め、平衡に達するまで一定時間静置します。
- ③ 酢酸カリウム緩衝溶液 1mL を加えてからシリンジフィルターでろ過し、脱着液を HPLC にて分析を行い脱着率を求めます。

5-2. 直接添加法（ろ紙使用）：

- ① 直径 1.5cm のろ紙を用意します。未使用のモニターのキャップを開け、拡散フィルターの上にもろ紙を載せません。
- ② マイクロシリンジで測定したい物質の既知量をろ紙に打ち込んでキャップを閉め、一定時間静置します。
- ③ 放置後、吸着ディスクを取り出してバイアルに移し、アセトニトリル 1mL を加えて蓋を閉め、1 分間振とうさせます。
- ④ 酢酸カリウム緩衝溶液 1mL を加えてからシリンジフィルターでろ過し、脱着液を HPLC にて分析を行い脱着率を求めます。

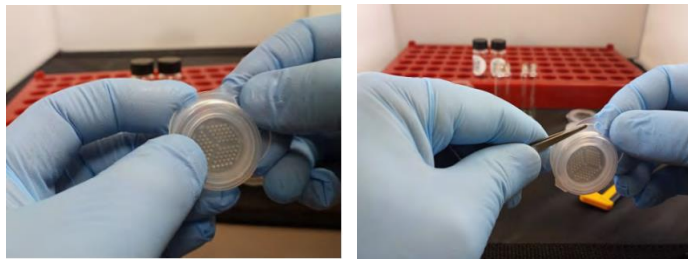
5-3. 直接添加法（直接滴下）：

- ① 未使用のモニターから吸着ディスクを取り出してバイアル瓶に入れます。
- ② マイクロシリンジで測定したい物質の既知量を直接ディスクに打ち込み、バイアル瓶の蓋をしっかりと閉めます。
- ③ 吸着ディスクに吸着するよう一定時間静置します。
- ④ 放置後、吸着ディスクを取り出してバイアルに移し、アセトニトリル 1mL を加えて蓋を閉め、1 分間振とうさせます。
- ⑤ 酢酸カリウム緩衝溶液 1mL を加えてからシリンジフィルターでろ過し、脱着液を HPLC にて分析を行い脱着率を求めます。

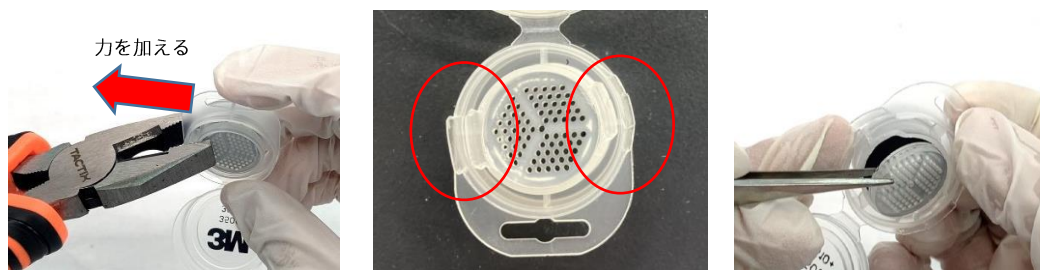
6. 分析方法

6-1. 分析方法

- ① アルミ袋からモニターを取り出し、ピンセットあるいは手でキャップを開けます。



- ② モニター容器のフチをペンチでつかんで引っ張り、拡散フィルタとの間に隙間を作ります。左右両側を引っ張ると拡散フィルタを取り出しやすくなります。容器と拡散フィルタの隙間にピンセットを入れ、吸着ディスクを持ち上げて取り外します。



- ③ ピンセットでガラス繊維ディスクを取り出し、バイアルに移します。



- ④ アセトニトリル 1mL をメスピペットなどで計りとり、バイアルに入れて蓋を閉め、1分間振とうさせます。緩衝溶液を使用しない場合には、アセトニトリルを 2mL 加えます。
- ⑤ 緩衝液の酢酸カリウム水溶液(0.05M, pH=5) 1mL を加え、蓋を閉めてよく振とうさせます。
- ⑥ シリンジフィルター(PTFE, 0.45 μ m)を使用して浮遊するガラス繊維を取り除き、高速液体クロマトグラフで分析します。定量法は絶対検量線法または内部標準法を利用します。高速液体クロマトグラフの条件の一例を以下に示しますが、最適条件は各分析室で決定してください。

HPLC カラム	Pinnacle RP II C18 150 x 3.2mm, 5 μ m, 110 \AA (Restek 社製カラム)
移動相	50%アセトニトリル/50%酢酸カリウム緩衝液(0.05M, pH=5)
カラム温度	40°C
流速	0.45 mL/min (Nominal)
注入量	10 μ L (Nominal)
検出波長	355 nm

6-2. ブランク測定

分析の際には、同じ製造ロットの未使用のモニター1個をブランク測定用に用意します。ブランク用のモニターは、アルミ袋から開封後、上記の方法でガラス繊維ディスクを取り出し、ほかの試料と同様に脱着・分析します。各試料の測定値から、ブランク中の測定値を差し引き、対象物質の濃度を算出します。

7. 濃度の計算

次の式により計算します。

$$C \text{ (mg/m}^3\text{)} = \frac{1000}{k} \times \frac{M_{DNP}}{r \times t} \times \frac{Mw}{Mw_{DNP}} \quad (1)$$

C：濃度 [mg/m³]

Mw：測定したい物質の分子量 [g/mol] (ホルムアルデヒドの場合：30 [g/mol])

Mw_{DNP}：測定したい物質の DNPH 誘導体の分子量 [g/mol]

(ホルムアルデヒド-DNPH 誘導体の場合：210.1 [g/mol])

M_{DNP}：HPLC 分析より得られたアルデヒド-DNPH 誘導体の捕集量 [μg]

(アルデヒド単体の捕集量で計算する場合には、式(1)中の分子量換算(Mw/Mw_{DNP})を削除します。)

k：サンプリング速度 [cm³/min]

r：脱着率

不明の場合は 1.00 を使用する

t：サンプリング時間

測定開始から終了までの時間 [min]

また、濃度を ppm 単位で表す場合は次の通りです。

$$C' \text{ (ppm)} = C \times \frac{1}{Mw} \times \frac{298}{273} \times 22.4 \quad (2)$$

C'：濃度 [ppm] (温度 25℃、1 気圧の場合)

*モニターは拡散現象を利用してアルデヒド類を捕集するため温度の影響を受けます。

捕集量 M と絶対温度の関係は下記の式になります。

$M = f(T^{1/2})$: M は $T^{1/2}$ の関数です。

t℃でサンプリングした時の結果を 25℃に補正するには下記の式の補正係数 (C F₂₅) を掛けます。

$$\begin{aligned} C F_{25} &= (T_{25}/T_t)^{1/2} \\ &= \{298/(273+t)\}^{1/2} \end{aligned}$$

従って、測定中の気温によって次の補正を行ってください。

$$\text{補正後の濃度} = C' \times C F \quad (3)$$

表 温度に対する補正係数 (CF)

測定中の気温 (°C)	25°Cに補正する場合の補正係数(CF ₂₅)
40	0.98
35	0.98
30	0.99
25	1.00
20	1.01
15	1.02
10	1.03
5	1.04
0	1.04
-5	1.05
-10	1.06

8. 分析可能物質一覧

ホルムアルデヒドモニター 3721+で分析可能な物質、サンプリング速度等のデータ等を以下の表に示します。

物質名	CAS No.	分子量	DNPH誘導体の分子量	リスクアセスメント対象物質 ^{*1}	サンプリング速度 (cm ³ /min)	脱着率	容量 (mg)	測定下限濃度 (8h) [mg/m ³]	測定下限濃度 (8h) [ppm]	許容濃度 (ACGIH TLV) (ppm)	許容濃度 (ACGIH STEL) (ppm)	管理濃度 (ppm)	濃度基準値 ^{*2} (ppm)
特定化学物質障害予防規則													
ホルムアルデヒド	50-00-0	30	210.1	○	16.2	1.00 G	0.12	0.013	0.01	0.1	0.3	0.1	-
その他													
ベンズアルデヒド	100-52-7	106.1		-	6.97	1.00 G	-	0.090	0.021	-	-	-	-
アセトアルデヒド	75-07-0	44.05		○	11.7	1.00 G	-	0.53	0.30	200	25	-	10(S)
ブチルアルデヒド	123-72-8	72.11		-	8.2	1.00 G	-	0.076	0.026	-	-	-	-
2-ブテナール	4170-30-3	70.09		○	8.59	0.89 G	-	0.012	0.0042	-	2	-	0.3(C)
グルタルアルデヒド	111-30-8	100.12		○	7.24	1.00 G	-	0.0023	0.00056	-	0.05	-	0.03(C)
m-トルアルデヒド	620-23-5	120.15		-	6.29	1.00 G	-	0.99	0.20	-	-	-	-
o-トルアルデヒド	529-20-4	120.15		-	6.3	1.00 G	-	0.99	0.20	-	-	-	-
o-フタルアルデヒド ^{*3}	643-79-8	134.1		-	6.18	1.01 H	-	0.0027	0.00049	-	-	-	-
プロピオンアルデヒド	123-38-6	58.08		○	9.58	1.00 G	-	0.022	0.0092	20	-	-	-
ペンタナール	110-62-3	86.13		○	7.21	1.00 G	-	0.29	0.082	50	-	-	-
ヘキサナール	66-25-1	100.16		-	6.48	1.00 G	-	0.96	0.24	-	-	-	-
アセトン	67-64-1	58.08		○	9.6	G	-	-	-	250	500	500	-
メチルエチルケトン	71-93-3	72.1		○	8.11	G	-	-	-	200	300	200	-

*1: 2023年9月14日現在

*2: 2024年4月1日より適用。無印は8時間、Sは短時間、Cは天井値の濃度基準値を示す。

*3: 他のアルデヒド類、ケトンの同時測定は不可。

脱着溶媒

(G) アセトニトリル 1mL

緩衝溶液を使用しない場合はアセトニトリル2mL、脱着率は変更なし。

(H) アセトニトリル/ジメチルホルムアミド=70/30 2mL

はじめに1mL添加し30分振とう攪拌、5時間以上静置後に再度1mL添加する。

9. 用語説明他

9-1. 測定下限濃度

サンプリング時間を8時間とした場合の各物質の測定下限値を示しています。測定下限濃度の数値は、使用する分析装置や分析条件によって異なります。表中の数値は、US3Mの分析装置での定量下限を基に算出した測定下限濃度です。測定したい環境中の濃度が測定下限値よりも下回っている場合には、サンプリング時間を長くする等の調整が必要です。

9-2. 容量

ガラス繊維ディスクに直線的に吸着される最大の量のことです。分析の結果この値を越えていたときは、測定はうまくいかなかったと考えられます。また、混合物の場合はそれぞれの物質の吸着合計量が各混合物質の中の最小容量を越えないことが必要です。

9-3. その他

3M™ Technical Data Bulletin 「IH Sampling Guide」に基づいています。

以上

仕様及び外観は予告なく変更されることがありますので、ご了承ください。本書に記載してある事項、技術上の資料並びに勧告はすべて、当社の信頼している実験に基づいていますが、その正確性若しくは完全性について絶対的な保証はしません。使用者は使用に先立って製品が自己の用途に適合するか否かを判断し、それに伴う危険と責任もすべて追うものとします。売主及び製造者の義務は不良であることが証明された製品を取り替えることだけであり、それ以外の責任はご容赦ください。本書に記載されていない事項若しくは勧告は、売主及び製造者の役員が署名した契約書によらない限りは当社は責任を負いません。

3M は、3M 社の商標です




3M ジャパングループ
スリーエム ジャパン株式会社
安全衛生製品事業部
<http://go.3M.com/psd>

Please Recycle. Printed in Japan.
© 3M 2023. All Rights Reserved.

カスタマーコールセンター

製品のお問い合わせはナビダイヤルで

 0570-011-321

9:00～17:00 / 月～金 (土日祝年末年始は除く)