室内環境汚染物質としてのホルムアルデヒド(その3) —ホルムアルデヒドの測定法(2)—

松村年郎¹⁾, 細田洋平¹⁾, 森田孝節¹⁾, 櫻川昭雄¹⁾, 神野秀人²⁾

¹⁾ 日本大学理工学部 〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8-14

²⁾ 国立医薬品食品衛生研究所 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀1-18-1

The formaldehyde as an indoor environment pollutant(3) —Measurement method of formaldehyde(2)—

Toshiro MATSUMURA¹⁾, Yohei HOSODA¹⁾, Yukitoki MORITA¹⁾, Akio SAKURAGAWA¹⁾
and Hideto JINNO²⁾

¹⁾ College of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14, Kandasurugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-8308, Japan

²⁾ Division of Environmental Chemistry, National Institute of Health Sciences, Kamiyoga 1-18-1, Setagaya-ku, Tokyo, 158-8501, Japan

1. はじめに

室内環境汚染物質としてのホルムアルデヒド(その3)と題して、今回は空気中のホルムアルデヒド(HCHO)測定法(その2)、アクティブサンプリング法及び自動計測器について紹介する。今回、紹介するアクティブサンプリング法は、所謂、標準測定法に採用される方法である。1960年代はインピンジャーに吸収液を入れ、ポンプを用いて被検成分を捕集し、吸光光度法で測定する方法が主流であったが、1970年代に入り捕集剤を用いた乾式法に移り、現場測定等に便利な方法へと移ってきた。最近では乾式捕集法(捕集剤を用いる方法)が主流を占めている。一方、手分析法を自動化した自動計測器の開発も盛んになり、室内外空気汚染の調査研究にも利用され貴重な資料の提供を図ってきた。本項ではアクティブサンプリング法及び自動計測について現在まで報告されてきた論文を整理し解説を試みた。

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とは吸引ポンプを用いて汚染物質を吸収液や捕集剤に捕集・濃縮し、被検成分の定量を行う方法である。アクティブサンプリング法には種々の方法が報告されているが、表1に主な方法について整理し示した。

2.1 吸光光度法

クロモトロープ酸法はHCHOの標準的な測定法として古くからNIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health)、日本薬学会衛生試験法やJIS等で採用されている方法である。測定原理は図1に示す如くクロモトロープ酸とHCHOが反応して赤紫色の発色生成物(hydroxydiphenylmethane 誘導体)を生成するのでその吸光度を測定することによりHCHO濃度を求める。本法はHCHOを捕集する媒体によって種々の方法が報告されている。一つは水に捕集する方法¹⁾、0.1%亜硫酸水素ナトリウム溶液に捕集する方法²⁾、また、0.1%クロモトロープ酸硫酸溶液³⁾(吸収発色液となる)に捕集する方法である。これらの方法は1 L/minの流速で60分(60 L)サンプリングした場合、定量下限は0.02~0.04 ppmの範囲である。濃硫酸に捕集する方法は飽和アルデヒドが0.1%、不飽和アルデヒドが数%程度正の妨害を受ける。アルコール、オレフィン、フェノール、エチレン、プロピレン、2-メチル-1,3-ブタジエン等は負の妨害を受けるが室内空気レベルでは影響はない。

アセチルアセトン(AA)法はNash⁴⁾が1953年に報告したものである。吸光光度法としてのAA法は、当初、HCHOの捕集に水が用いられていたが、その後、著者⁵⁾らがAAと酢酸アンモニウム、酢酸の混合溶液にHCHOを捕集する吸収発色液法に改良した。現在、捕集液に水を用いる方法は殆ど用いられていないが、合板からのHCHO放散量(シャーレ法)を求める方法

受付: 2012年1月17日 (Received: 17 January 2012)

受理: 2012年3月19日 (Accepted: 19 March 2012)

表1 ホルムアルデヒドアクティブサンプリング法の種類

分 類	種 類	定量下限 (ppm)
吸光光度法*	クロモトローブ酸法 (0.1%硫酸溶液捕集法)	0.02
	アセチルアセトン (AA) 法	0.02
	パラローザニリン法	0.03
	J-Acid法	0.06
	フェニル-J-Acid法	0.08
	トリプトパン法	0.04
	パラフェニレンジアミン法	0.3
	AHMT法	0.015
	MBTH法	0.02
	TEA含浸シリカゲル捕集法**	0.014
HPLC法	DNPHカートリッジ/HPLC法 (15L sampling)	0.002
	TFBAカートリッジ/HPLC法 (15L sampling)	0.003
	CNETカートリッジ/HPLC法 (15L sampling)	0.003
	AA捕集管/HPLC法 (10L sampling)	0.01
	拡散スクラバー・AA捕集/HPLC法 (1L sampling)	0.01
	ダンシルヒドラジン/HPLC法	-
GC法	DNPHカートリッジ/GC・FID法 (20L sampling)	0.04
	TFBAカートリッジ/GC・MS法 (10L sampling)	0.005
	SPME/GC・FID法 (10min sampling)	0.001
	2-HP/GC・NPD法 (24L sampling)	0.016
	N-ベンジルエタノールアミン法 (12L sampling)	0.41
	イミダゾリジン/GC・FID法 (12L sampling)	0.0005
IC法	TEA捕集管/IC法	-
	活性炭捕集/IC法	-

* : サンプルの吸光度とブランクの吸光度の差を0.03, サンプル流量を60L, 吸収液量を10mlと仮定

** : 乾式捕集法, 捕集剤に水10ml添加, その2mlを分取し定量

- : 不明

図1 クロモトローブ酸とホルムアルデヒドの反応

としてJISやJASに採用されている。アクティブサンプリング法としては吸収発色液10 mlをインピンジャーにとり、試料空気を毎分1 Lで60分サンプリングする。蒸発減量を吸収液で補った後、60℃で10分加温、冷却後、発色生成物(3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine)の吸光度(413 nm)を測定しHCHO濃度を求める方法である。本法の定量下限は60Lサンプリングで0.02 ppmである。本法は他のアルデヒド、二酸化窒素、二酸化硫黄(室内環境レベルでは)等の影響は殆ど受けない。

パラローザニリン法⁶⁾は水又は希塩酸(0.005N)を捕集液に用いる方法で、図2に示す如く亜硫酸イオンの存在下でHCHOがパラローザニリンと反応してパラローザニリンスルホン酸を生じるのでその吸光度(560 nm)を測定しHCHO濃度を求める。60Lサンプリングで0.03 ppm(サンプルとブランクの吸光度の差を0.03とした場合)の測定が可能である。本法は二酸化硫黄の影響を受けるが分析に先立って1 N水酸化ナトリウム溶液を1～2滴添加することにより500 ppb程度の二酸化硫黄の妨害を除去できる。

J-Acid⁷⁾法は二通りの分析法がある。一つは捕集液(水)から2 mlを分取し、10 mlのメスフラスコに入れる。これに0.2%発色試薬(濃硫酸溶液)5 mlを加え室温に冷却後、濃硫酸で10 mlにする。冷却後、黄色の発色生成物の吸光度(468 nm)を測定しHCHO

濃度を求める(定量下限は60Lサンプリングで0.06 ppm)。他の方法は捕集液から2 ml分取し、25 mlのメスフラスコに入れる。これに発色試薬5 mlを加え室温に冷却する。ついで、50%酢酸アンモニウム溶液を加えて25 mlにする。発色生成物の吸光度(612 nm)を測定しHCHO濃度を求める。

フェニル-J-Acid⁷⁾法は捕集液(水)から2 ml分取し、25 mlのメスフラスコに入れる。これに0.1%のフェニル-J-Acid発色試薬(濃硫酸溶液)5 mlを加え、水浴で冷却する。その後、沸騰水浴で30分加温、冷却後、メチルセルソルブで25 mlにする。660 nmで吸光度を測定しHCHO濃度を求める。本法の定量下限は60Lサンプリングで0.08 ppmである。

トリプトパン法⁸⁾はHCHOを水に捕集後、その2 mlを分取する。これに0.1%トリプトパン(50%エタノール溶液)溶液2 ml、90%硫酸溶液2 ml、1% FeCl₃溶液0.4 mlを加え、70℃の温浴中で90分加温する。冷却後、575 nmで吸光度を測定する。本法の定量下限は60Lサンプリングで0.04 ppmである。

パラフェニレンジアミン法⁹⁾は水10 mlにHCHOを捕集する。その5 mlを分取し、これにpH5.6の緩衝液1.0 ml、*p*-フェニレンジアミン溶液0.1 ml、過酸化水素0.5 mlを加えて混合する。20分後に485 nmで吸光度を測定する。本法はアセトアルデヒドとベンズアルデヒドが同量存在した場合、アセトアルデ

図2 パラローザニリンとホルムアルデヒドの反応

ヒドは1/10以下、ベンズアルデヒドは1/100以下の影響で済む。本法の定量下限は60Lサンプリングで0.3 ppmである。

AHMT(4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol)法はJacobsen¹⁰⁾らが報告したもので、その後、我が国においては日本薬学会衛生試験法¹¹⁾、環境省¹²⁾、厚生労働省(ビル管理法)¹³⁾、JIS K1030¹⁴⁾及び建築学会¹⁵⁾(日本建築学会環境基準)の標準測定法に採用されている。HCHOをアルカリ溶液又はほう酸溶液に捕集後、AHMTと過よう素酸カリウムを添加後、発色生成物の6-メルカプト-s-トリアゾロ[4,3-ab]テトラジンの吸光度(550 nm)を測定しHCHO濃度を求める。本法は60L採取で0.015 ppmの定量が可能である。

MBTH(3-methyl-2-benzothiazolone hydrazone)法¹⁶⁾は水溶性の脂肪族アルデヒドの測定に適用されるが、特にHCHOに対して鋭敏である。0.4%MBTH溶液10 mlにHCHOを捕集する。20分後に捕集液を100 mlメスフラスコに移し、0.2%のFeCl₃溶液25 mlを加える。5分後にアセトンを加えて100 mlとする。635 nmの吸光度を測定する。定量下限は60Lサンプリングで0.02 ppmである。本法の反応原理を図3に示す。

TEA(triethanolamine)含浸シリカゲル捕集法¹⁷⁾は捕集剤をガラス管に充填したもので、これにHCHO捕集後、水で抽出しAHMT吸光度法で定量する。本法は30Lサンプリングで0.02 ppmのHCHOの定量が

可能である。上記、抽出液についてナフチルエチレンジアミン法を用いることによりNO₂の定量も可能である。

2.2 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法

DNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine)試薬を用いたHPLC法はDNPHをコーティングする媒体によって種々の方法が報告されている。Beasley¹⁸⁾やArnts¹⁹⁾らはシリカゲル、Andersson²⁰⁾はAmberlite XAD-2、LipariはFlorisil²¹⁾、Levin²²⁾はガラスフィルターにそれぞれDNPHをコーティングしサンプラーを作製している。これらの中でもシリカゲルにコーティングしたサンプラー法(カートリッジ法)はISO²³⁾、EPA²⁴⁾、NIOSH²⁵⁾、JIS²⁶⁾などで標準測定法として採用され世界的に普及している。これらDNPH法は捕集管中でDNPHとHCHOが反応捕捉され誘導体(ヒドラゾン)を生成するので溶媒で抽出後、その一部をHPLC(UV検出器付き)に注入しHCHOを定量する方法である。本法はオゾンの影響を受けるので発生源(コピー機等)が近くに存在する場合はオゾンスクラバーを装着する必要がある。なお、JIS法の場合、定量下限は15Lサンプリングで0.002 ppmである。

TFBA(*o*-(4-trifluoromethoxybenzyl)hydroxylamine)カートリッジ捕集/HPLC法²⁷⁾及びCNET(*o*-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine)カートリッジ捕集/HPLC法²⁸⁾は我が国(住化分析センター)で開発され

図3 MBTHとホルムアルデヒドの反応

たもので双方とも試薬自体はDNPH法に比較し変異原性は弱いと言われている。TFBAは図4に示した如くアルデヒド(ケトン)類と反応してTFBAアルド(ケト)オキシム誘導体を生成するのでアセトニトリルで抽出しHPLCで定量する方法である。本法はオゾンの影響は認められない。一方、CNETはアルデヒド(ケトン)類と反応してCNET-アルデヒド(ケトン)誘導体(前報, Vol.14(2), p.103参照))を生成するのでアセトニトリルで抽出後、UV検出器付きHPLC(240 nm)で測定しHCHO濃度を求める。双方とも15Lサンプリングで0.003 ppmの測定が可能である。

AA(アセチルアセトン)捕集管/HPLC法²⁹⁾はアセチルアセトン試薬をシリカゲルに含浸させ捕集剤を調製し、ガラス管に充填しサンプラーを作製した。これに空気中のHCHOを捕集するとHCHOとアセチルアセトン(酢酸アンモニウム存在下)が反応して3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutizineを生じるのでUV検出器付きHPLC(413 nm)で測定する方法である。本法は15Lサンプリングで0.01 ppmが定量が可能である。

ミニチュア拡散スクラバー捕集/HPLC法³⁰⁾はAA溶液をスクラバーに1 ml入れ、毎分100 ml/minの流

速で10分間サンプリングを行い、60℃で10分加温後、UV検出器付きHPLCで測定する方法である。本法は1Lサンプリングで0.01 ppmの定量が可能である。

Nondek^{31,32)}らは多孔性のガラスにDansylhydrazineを含浸させたカートリッジを作製し、これに試料空気を毎分100 mlで10分間サンプリングし、森林大気中のHCHOを蛍光検出器付きHPLCで測定している。同様にDansylhydrazineカートリッジを用いたケミルミネッセンス検出器-HPLC法及び蛍光検出器-HPLC法についても報告している。図5にDansylhydrazineとカルボニル化合物との反応式を示した。

2.3 ガスクロマトグラフ(GC)法

DNPHカートリッジ捕集/GC法はJIS³³⁾で採用されている。DNPHカートリッジで捕集・生成したヒドラゾンを経過した溶液をアセトニトリルで抽出する。ついで窒素を吹き付け溶媒を留去後、クロロホルムで溶解・定容後、一部をGC/FIDで測定する。定量下限は20Lサンプリングで0.04 ppmである。なお、本JISではDNPH塩酸溶液を吸収瓶に入れHCHOを捕集する湿式法も採用されている。サンプリング後はクロロホルムを用いてヒドラゾン(塩酸溶液中)を抽出し、抽出液

図4 TFBAとアルデヒド類(ケトン)との反応

図5 ダンシルヒドラジンとホルムアルデヒドの反応

(クロロホルム層)の一部をGC/FIDに注入し定量する方法である。

TFBAカートリッジ捕集/GC・MS法³⁴⁾は試料空気を毎分330 mlで30分捕集する。生成したTFBA誘導体をアセトニトリルで抽出後、GC/MS(SIM)で測定する。定量下限は10Lサンプリングで0.005 ppmである。

SPME(solid phase micro extraction)法はカナダのウォータール大学のJ. Pawliszynらが開発した方法³⁵⁾で最近、水質、臭気分野を含めて利用されている。本法はポリジメチルシロキサン/ジビニルベンゼンファイバー(65 μ m)の表面に o -(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)ヒドロキシルアミン(PFBHA)塩酸塩を吸着させたもので、このファイバー部分を一定時間空气中に暴露するとPFBHAとHCHOが反応して誘導体を生成するので、ファイバー部分を直接GC/FIDの注入口に差し込み誘導体を加熱脱着させ定量する方法で、10分サンプリングで1 ppbの定量が可能である。

2-HPカートリッジ捕集/GC・NPD法³⁶⁾はXAD-2樹脂に10%の割合で2-(hydroxylmethyl)Piperidine(2-HP)を含浸したものを捕集剤とする。サンプリングは毎分100 mlで4時間行う。誘導体をトルエンで抽出後、GC/NPDで分析する。24Lサンプリングで定量下限は0.016 ppmである。

N-ベンジルエタノールアミンカートリッジ(NBEA)捕集・GC/FID法³⁷⁾はクロモソルブ102に1%の割合でNBEAを含浸させ、これに試料空気を捕集する。生成する3-ベンジルオキサゾリジン誘導体をイソオクタンで抽出後、GC/FIDで分析する。本法は50 ml/minで4時間サンプリングした場合、0.4~3.8 ppmの定量範囲を有する。

DPED(N,N'-diphenylethylenediamine)リン酸溶液捕集GC/FID法³⁸⁾はDPEDのリン酸溶液にHCHOを捕集すると酸性触媒下でDPEDとHCHOが閉環縮合(図6に反応式を示す)し、イミダゾリジン環を生成する

ので、これをトリクロロメタンで抽出しGC/FIDで分析する。本法は30Lサンプリング、濃縮倍率10倍で0.5 ppbのHCHOが定量可能である。

2.4 イオンクロマトグラフ(IC)法

TEA(トリエタノールアミン)捕集管/IC法³⁹⁾は空气中的HCHOをTEA含浸シリカゲル捕集管に捕集する。捕集後、サンプラーからTEA含浸シリカゲルを取りだし共栓試験管に移し純水を加えて抽出する。捕集液を二分し、一方はギ酸(A)を測定する。他方は水酸化カリウム溶液と過酸化水素液を加えて酸化後、ICでギ酸の含量(B)を測定し、(B)-(A)からHCHO濃度を求める。カラムはIonPacAG/AS17、溶離液はEG40を用い、1~35 mol/Lの水酸化カリウム溶液を1.5 ml/minの流量でグラジエント溶離を行う。サプレッサは電気透析形 ASRS-2、検出器は電気伝導度を使用。

活性炭捕集(酸化剤含浸)/IC法⁴⁰⁾は活性炭に酸化剤を含浸させ、これにHCHOを通気しギ酸に酸化する。0.1%過酸化水素溶液で抽出し、その一部をICに注入しHCHOの定量を行う方法である。一方、インピンジャー2本を直列に連結し、1本目は3%過酸化水素溶液、2本目は0.5 N NaOH溶液を入れサンプリングを行いICで定量する方法も報告されている。

2.5 その他の方法

Pinheiro⁴¹⁾らはAA溶液(Fluoral P)をインピンジャーに(40 ml)に取り、これに毎分1 Lで120分サンプリングし、蛍光分光光度法($\lambda_{ex}=410$ nm, $\lambda_{em}=510$ nm)で定量する方法とSep-PakシリカカートリッジにAAを含浸させたカートリッジを用いてHCHOをサンプリング(1 L/min x 120 min)した後、AA溶液で抽出、蛍光分光光度法で測定する方法を報告している。

Pereira⁴²⁾らはODSにDansylhydrazineを含浸させたカートリッジを用いて空气中的HCHOを捕集後、カー

図6 N,N'-ジフェニルエチレンジアミンとアルデヒド類との反応

トリッジを50℃のオーブンで10分間加温する。その後、メタノールで抽出し、抽出液を減圧下で濃縮後、95%メタノール200 μ lに溶かして分析用試料溶液とする。定量には蛍光又はUV検出器付きキャピラリー電気泳動法を用いている。

3. 自動計測器

本項では主に手分析法を自動化した間欠型の自動計測器について紹介する。表2に主な自動計測器の概要を示した。

3.1 AA自動計測器^{43,44)}

図7にアセチルアセトン試薬を用いた自動計測器の外観を示した。アセチルアセトン吸収発色液(20 ml)を吸吸管に入れ、試料空気を毎分1 Lで25分通気する。吸収液を再計量し蒸発減量を補う。次いで、吸収液は加温装置に移され60℃で10分加温され発色が完了する。室温に冷却後、発色液はセルに移され吸光度を測定し、それに対応したHCHO濃度がプ

図7 アセチルアセトン法自動計測器

ントアウトされる。本計測器は1時間に1回測定値が得られる間欠型の自動計測で、測定濃度範囲は0～0.2 ppmである。本計測器は環境省の国設自動車排出ガス測定局において15年以上の大気測定の実績を有する。

3.2 AHMT自動計測器⁴⁵⁾

AHMT法を自動化した装置も開発されており、JIS K 0303にも採用されている。本計測器の測定濃度範囲は0～0.1 ppmで、1時間に1回測定値が得られる間欠型自動計測器である。

3.3 拡散スクラバー捕集/HPLC法自動計測器⁴⁶⁾

拡散スクラバーとHPLCを組み合わせたポータブルな計測器である。拡散スクラバーにDNPHをコーティングしたものを捕集管とする。これに試料空気を毎分200 mlで30分通気する。次いで、スクラバーに溶離液(アセトニトリ：水＝1：1)を流し、誘導体(ヒドラゾン)をODSカラムに導入し、HPLC(UV検出器)で分離定量する。1時間に1回測定値が得られる間欠型の自動計測器である。測定限界は0.1 ppbである。

3.4 DNPHカートリッジ捕集・溶媒抽出/GC・NPD自動計測器⁴⁷⁾

シリカゲルにDNPHを含浸させた捕集管にアルデヒド類を捕集する。酢酸エチルで誘導体を抽出、次いで、内部標準物質を添加後、GC/NPDで分析する。シリカゲルの洗浄、DNPHの含浸、通気、内部標準物質の添加、結果の表示等は全て自動化されている。測定下限はHCHOが0.6、アセトアルデヒドが0.3、アセトンが0.1 ppbである。

表2 ホルムアルデヒド自動計測器の種類

種 類	測定下限(ppm)	文 献
AA自動計測器	0～0.1*	43,44
AHMT自動計測器	0～0.1*	45
拡散スクラバー捕集/HPLC法自動計測器	0.0001	46
DNPHカートリッジ捕集・溶媒抽出/GC・NPD自動計測器	0.0006	47
パラローザニリン自動計測器	0～0.15*	48
パッシブセンサー素子法自動計測器	0.02～1.0*	49

*：測定範囲

3.5 パラローザニリン試薬を用いた自動計測器⁴⁸⁾

パラローザニリン法を自動化したものでスパイラル吸収管を用い、上層部から吸収液(0.34 ml/min)が流れ下層部から試料空気(500 ml/min)を流しスパイラル吸収管中でHCHOが捕集される。捕集液は加温発色後、吸光度セルに導入され吸光度が測定され、それに対応したHCHO濃度が印字記録される。測定濃度範囲は0~0.15 ppmである。分析遅れ時間は8.5分、応答時間は2.5分である。メタノール、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン等は影響を受けない。

3.6 パッシブセンサー素子法自動計測器⁴⁹⁾

前報(Vol.14(2))にも述べたように本法は多孔質ガラスに β -ジケトン(1-フェニル1,3-ブタンジオン)とアンモニウムイオンを含浸させた捕集剤にHCHOが接触すると黄色のルチジンを生成するのでその吸光度(415 nm)を測定しHCHO濃度を求める測定器である。本法の測定モードは通常モード、多点測定モード、連続測定モードがあり、任意に選択が可能である。連続モードを選択すると30分値が連続して得られる間欠型の自動計測器となる。本法はパッシブサンプリング方式で測定濃度範囲は0.02~1.0 ppmである。DNPH-アクティブ法との相関が認められている。

4. まとめ

今回はHCHOの標準的な測定法であるアクティブ法及びその応用でもある自動計測器について、現在まで報告されている主な方法について紹介した。参考になれば幸いである。

今回は室内HCHOの挙動(濃度レベル及び分布)を予定している。

引用文献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法注解，p.954(1965).
- 2) National Institute of Occupational Safety & Health: Manual of analytical methods, 2nd, edition, 1, 125-1, 125-9 (1977).
- 3) Altshuller A. P., Miller D. L. and Sleva S. F.: Determination of formaldehyde in gas mixtures by the chromotropic acid method, *Anal. Chem.*, 33 (4), 621-625 (1961).
- 4) Nash T.: The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the hantzsch reaction, *Biochem. J.*, 55, 416-421 (1953).
- 5) 山手 昇, 松村年郎, 外村正治：大気中のホルムアルデヒドの比色法による連続測定について, 国立衛生試験所報告, 86, 58-64(1968).
- 6) Miksch R. R., Anthon D. W. and Fanning L. Z., et al: Modified pararosaniline method for the determination of formaldehyde in air, *Anal. Chem.*, 53 (13), 2118-2123 (1981).
- 7) Sawicki E., Hauser T. R. and Mcpherson S.: Spectrophotometric determination of formaldehyde and formaldehyde-releasing compounds with chromotropic acid, 6-amino-1-naphthol-3-sulfonic acid (J acid), and 6-anilino-1-naphthol-3-sulfonic acid (Phenyl J acid), *Anal. Chem.*, 34 (11), 1460-1464 (1962).
- 8) Chrastil J. and Wilson J. T.: A sensitive colorimetric method for formaldehyde, *Anal. Biochem.*, 63, 202-207 (1975).
- 9) Bailey B. W. and Rankin J. M.: New spectrophotometric method for determination of formaldehyde, *Anal. Chem.*, 43 (6), 782-784 (1971).
- 10) Jacobsen N. W. and Dickinson R. G.: Spectrometric assay of aldehydes as 6-mercapto-3-substituted-s-triazolo(4,3-b)-s-tetrazines, *Anal. Chem.*, 46 (2), 298-299 (1974).
- 11) 日本薬学会編：衛生試験法注解，p.1451-1452(1990).
- 12) 環境庁大気保全局(現，環境省環境管理局)：大気汚染物質測定法指針(Ⅱ)，15-17(1985).
- 13) 建築物における衛生的環境の確保に関する法律，改正政省令2003年4月1日.
- 14) JIS K 0303(2004)：排ガス中のホルムアルデヒド分析法.
- 15) 日本建築学会：ホルムアルデヒドによる室内空気汚染に関する設計・施工規準・同解説(2005).
- 16) Sawicki E., Hauser T. R. and Stanley T. W.: The 3-methyl-2-benzothiazolone hydrazone test, *Anal. Chem.*, 33 (1), 93-96 (1961).
- 17) 松村年郎, 亀谷勝昭, 村松 学：室内空気汚染に関する研究(第4報)，ホルムアルデヒドの個人暴露濃度について，日本公衆衛生雑誌，32(6)，287-295(1985).
- 18) Beasley R. K., Hoffmann C. E., Rueppel M. L.

- and Worley J. W.: Sampling of formaldehyde in air with coated solid sorbent and determination by high performance liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 52 (7), 1110-1114 (1980).
- 19) Arnts R. R. and Tejada S. B.: 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air, *Environ. Sci. Technol.*, 23 (11), 1428-1430 (1989).
 - 20) Andersson K., Hallgren C., Levin J. O. and Nilsson C. A.: Chemosorption sampling and analysis of formaldehyde in air, *Scand. J. Work. Health*, 7, 282-289 (1981).
 - 21) Lipari F. and Swarin S. J.: 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated florisil sampling cartridges for the determination of formaldehyde in air, *Environ. Sci. Technol.*, 19 (1), 70-74 (1985).
 - 22) Levin J. O., Andersson K., Lindahl R. and Nilsson C. A.: Determination of sub-part-per-million levels of formaldehyde in air using active or passive sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated glass fiber filters and high-performance liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 57 (6), 1032-1035 (1985).
 - 23) ISO 16000-3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds, Active sampling method.
 - 24) EPA: TO-11A, Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC) [Active sampling methodology] (1999).
 - 25) NIOSH: Manual of analytical methods, Formaldehyde: Method 2016, issue 2, (2003).
 - 26) JIS A 1962(2005): 室内空気中のホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物の定量—ポンプサンプリング.
 - 27) 濱田実香, 松村年郎, 下中洋一, 磯崎昭徳, 杉原輝一: *o*-(4-trifluoromethoxybenzyl)hydroxylamine(TFMBHA)カートリッジ捕集HPLCを用いた室内空気中のアルデヒド類の測定法, 平成13年度室内環境学会総会講演集, p.204-205(2001).
 - 28) 北坂和也, 鳥尻はつみ, 杉原輝一: 新規アルデヒド捕集サンプラースミキャッチCNET-A(アクティブ型)の開発, SCAS NEWS, 11-14(2005).
 - 29) 松村年郎, 細田洋平, 吉川賢治, 森田孝節, 櫻川昭雄, 松延邦明, 青柳玲児, 海福雄一郎: 2,4-ペンタンジオン含浸シリカゲル捕集剤を用いたホルムアルデヒドアクティブサンプラーの開発, 第28回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, p.205-206(2011).
 - 30) 細田洋平, 松村年郎, 吉川賢治, 森田孝節, 櫻川昭雄, 松延邦明, 中村亜衣: 拡散スクラバーとアセチルアセトン試薬を用いる室内空気中のホルムアルデヒドの高速液体クロマトグラフィー, 室内環境学会総会講演集, p.98-99(2009).
 - 31) Nondek L., Rodler D. R. and Birks J.W.: Measurement of sub-ppbv concentration of aldehydes in a forest atmosphere using a new HPLC technique, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (6), 1174-1178 (1992).
 - 32) Nondek L., Milofsky R. E. and Birks J. W.: Determination of carbonyl compounds in air by HPLC using on-line analyzed microcartridges, fluorescence and chemiluminescence detection, *Chromatographia*, 32 (1/2), 33-39 (1991).
 - 33) JIS K 0303(1993): 排ガス中のホルムアルデヒド分析方法.
 - 34) 今村 清, 江口正治, 大平修平, 白國忠志, 他: α -(4-トリフルオロメトキシベンジル)ヒドロキシルアミン誘導体化法を用いたGC/MSによる大気中のアルデヒド類の新しい測定法の評価, 環境化学, 13(1), 171-178(2003).
 - 35) Koziel J. A., Noah J. and Pawliszyn J.: Field sampling and determination of formaldehyde in indoor air with solid-phase microextraction and on-fiber derivatization, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (7), 1481-1486 (2001).
 - 36) OSHA Manual of analytical method 52. Acrolein and /or formaldehyde, United States Department of Labor-Occupational Safety and Health Administration (1989).
 - 37) Kennedy F. R. and Hill R. H.: Determination of formaldehyde in air as an oxazolidine derivative by capillary gas chromatography, *Anal. Chem.*, 54 (11), 1739-1742 (1982).
 - 38) 大野勝弘, 早川友邦: イミダゾリジン誘導体としてのアルデヒド類のガスクロマトグラフィー, 分析化学, 28, 500-503(1979).
 - 39) 野々村 誠, 後藤典子, 田邊寛子: イオンクロ

マトグラフィーによる環境試料中のホルムアルデヒド及び有機酸の定量, 東京都立産業技術研究所研究報告, 第6号, (2003).

- 40) Kim W. S., Geraci C. L. and Kupel R. E.: Solid sorbent tube sampling and ion chromatographic analysis of formaldehyde, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 41, 334-339 (1980).
- 41) Pinheiro L. C., Andrade M. V., Pereira P. A. P. and Andrade J. B: Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in air after collection onto silica coated with fluoral P, *Micro-chemical Journal*, 78, 15-20 (2004).
- 42) Pereira E. A., Carrilho E. and Tavares M. F. M.: Laser-induced fluorescence and UV detection of derivatized aldehydes in air samples using capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, 979, 409-416 (2002).
- 43) 松村年郎, 樋口英二: 大気中のホルムアルデヒド自動計測器の改良, 日本化学会誌, (4), 639-644(1980).
- 44) Eiji Osada and Toshiro Matsumura: Development of the formaldehyde automatic analyzer and test to evaluate its performance, *Indoor air*, vol.1, 585-590 (2002).
- 45) Toshiro Matsumura and Eiji Osada: Development of continuous analyzer of formaldehyde in indoor air, *Indoor air*, vol.3, 379-384 (1996).
- 46) 田中 茂: 拡散スクラバーと液体クロマトグラフを組み合わせた大気中の自動連続測定, 第125回LC研究懇談会, 1998年6月30日.
- 47) 大気有害物質監視用自動連続多成分同時計測センサーの開発に関する研究, 国立環境研究所特別研究報告, p.34-38, SR-39-2001.
- 48) Lyles G. R., Dowling F. B. and Blanchard V. J.: Quantitative determination of formaldehyde in the parts per hundred million concentration level, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 15,106-108 (1965).
- 49) 丸尾容子, 中村二郎, 内山正弘: 多孔質ガラスと β -ジケトン類を用いたホルムアルデヒド検出素子の開発, 環境化学, 17(3), 413-419(2007).