

標準物質の値付けの実施について（ホルムアルデヒド標準液）

1. 背景

ホルムアルデヒドは、人体へは、粘膜への刺激性などの急性毒性があり、蒸気等として接触することで呼吸器系、目などの炎症を引き起こす。また、接着剤や塗料などにも用いられてきたが、近年、その濃度が低くても人体に悪影響を及ぼすことが指摘され、いわゆるシックハウス症候群の原因物質の一つとして指摘されている。

これらのことから、平成 16 年 4 月の水道法の改正に伴い、ホルムアルデヒドが規制すべき項目として追加指定され、ホルムアルデヒド標準液にペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミンを加えてふっ素誘導体化し、ガスクロマトグラフ質量分析法による測定が行われている。

また、建築基準法、有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律等でも測定されており、ホルムアルデヒド標準液を用いるアセチルアセトン吸光光度法等が用いられている。

ホルムアルデヒド等の環境中の有害物質の量を適切に評価するには、公定法に準拠した適切な測定を行うと同時に、国際単位系にトレーサブルな標準物質の使用が不可欠である。

ホルムアルデヒドは、水道法や建築基準法以外でも労働安全衛生法等、多くの測定が行われており、人の健康や安全に直接影響することから、信頼性の高い標準液の供給が望まれていた。

2 特定標準物質

ホルムアルデヒド標準液

3. 特定標準物質の概要

(1) 特定標準物質の成分等

ホルムアルデヒドを含む標準液

(濃度は、1000 mg/L)

(2) 特定標準物質の製造方法等

標準液を製造するための標準液製造用精密天びん及び分析計測装置であって指定校正機関の保管するものを用いて、質量比混合法によって製造されたものである。

質量比混合法は、ISO6142(質量比混合法による標準ガスの調製)などに規定されている方法であり、最も高い精確さを持つ標準物質を調製しうる一次標準物質の調製法として国際的に認められている手法である。標準液の特性値は、原料物質の純度、希釈物質中の不純物などの濃度、各成分の原子量、各成分の秤量値によって計算された値である。

今回のホルムアルデヒド標準液の製造に際しては、(独)産業技術総合研究所(以下、産総研)において純度の値付けをされた原料物質を用いて製造された JCSS ひ素特定標準液に基づいて、よう素溶液

の濃度を決定し、そのよう素溶液を介して濃度を決定されたホルムアルデヒドを用いる。

標準液の不確かさは、以下に示す原料物質、質量比混合法による調製、保存安定性、特定二次標準液への値付けのそれぞれの不確かさを合成して求めた。

原料物質（ホルムアルデヒド）の濃度の不確かさは、ひ素特定標準液に基づいてよう素溶液を介してホルムアルデヒドの濃度を決定した場合の不確かさとして評価した。また、ひ素特定標準液に基づいてよう素溶液を介して濃度決定したホルムアルデヒド（質量分率 37.5 % ± 0.2 %、±に続く数値は拡張不確かさ(k=2)）と同一の溶液について、産総研で妥当性確認のために実施された HPLC (2,4-DNPH 誘導体化 - 溶液法)による測定では平均 37.0 % (質量分率) という結果であった。HPLC 測定の精度（質量分率で 0.6 % ~ 0.7 %程度）を考慮すると、両者の結果は不確かさの範囲内で一致しており、ホルムアルデヒドの濃度決定を行う手法は妥当であった。

希釈溶媒として用いるメタノール中の不純物（ホルムアルデヒドとして）の不確かさは、用いたメタノールを濃度測定と同様の条件でガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）によって測定した場合のクロマトグラムから、ホルムアルデヒドのピーク面積値の算出を妨害する大きさをもとに評価した。

調製の不確かさは、混合標準液を 5 本調製し、そのうちの 4 本（原点と合わせて 2 点検量線として扱う）を用いて、残りの 1 組（試料として扱う）の濃度をガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）によって測定し（各検量線毎に試料を繰り返し測定 5 回）得られた結果を一元配置の分散分析を行い評価した。検量線間の不偏分散（繰り返し誤差）から検量線内の不偏分散を差し引き、測定回数で除して計算した。ただし、差し引きの結果が負となる場合は、ゼロと評価した。

保存安定性の不確かさは、質量比混合法で調製した試料を、調製直後（0 か月目）、3 か月目、6 か月目に新たに質量比混合法で調製した標準液（検量線）を用いて、保存試料から 3 本を取り出し、ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）で測定した。得られた結果について、回帰分析を行い、単回帰係数及び単回帰係数のばらつきから 6 か月間の保存安定性の不確かさを評価した。今回の申請は、5 の保存条件とした。

特定二次標準液への値付けの不確かさは、ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）によって 20 回繰り返し測定した濃度の試料標準偏差から、3 回測定の平均値に対する不確かさとして計算した。

不確かさは、全て濃度に対する相対不確かさ(%)として求めた。

特定二次標準液への値付けの不確かさのバジェット表

原料濃度の標準不確かさ(%)	溶媒中不純物による標準不確かさ(%)	調製の標準不確かさ(%)	測定の標準不確かさ(%)	保存安定性に伴う標準不確かさ(%)	合成標準不確かさ(%)	拡張不確かさ(k=2)(%)
0.2114	0.0289	0	1.4334	0.6648	1.5944	3.2

4. 計量法第 135 条 1 項に基づく校正実施機関

財団法人 化学物質評価研究機構

5 . 特定標準器による校正等を行う標準物質の校正周期及び不確かさ

特定標準器による校正等を行う標準物質	校正 周期	拡張不確かさ (相対) ($k=2$) (%)
ホルムアルデヒド標準液 (メタノール希釈であって濃度が1 000 mg/L)	6月	ホルムアルデヒド 3.2

6. トレーサビリティの体系

