

ホルムアルデヒド放散量の試験条件が 測定結果に及ぼす影響について

一般財団法人 日本塗料検査協会
西支部 検査部 加藤礼士

1. はじめに

塗料のホルムアルデヒド放散量測定規格である JIS K 5601-4-1 が、2012 年に改正された。その主な改正内容はデシケータ内に静置する結晶皿の水量であり、ホルムアルデヒド放散等級 F☆☆☆☆ では 100mL、F☆☆☆ 以下では 300mL の水を使用して測定することが定められた。これは、結晶皿の水量を従来の 300mL から 100mL に減らし、低濃度域のホルムアルデヒドをより高濃度で測定することで、測定値のばらつきを小さくすることを目的としている。吸光光度法で測定する際の F☆☆☆☆ と F☆☆☆ の境界付近の放散量 (0.12mg/L 前後) は、吸光度の数値が定量下限に近い領域であり、精度よく測定するための試験条件について検討を行う必要があった。改正に当たり、検討した内容および検討結果を以下で紹介する。

2. 予備検討内容

より精度良く検討を行うために、試験に用いる水およびホルムアルデヒド標準液の 2 項目について予備検討を行った。

2.1 吸光度に影響を及ぼす試験に用いる水の検討

ホルムアルデヒド放散量測定に使用する試験水の種類について、空試験 (ブランク) での検討を行った。

(1) 因子と水準

検討した因子と水準を表 1 に示す。

表 1 因子と水準

因子	水準
1. 試験に用いる水	①イオン交換水 (JIS K 0557 A3 相当) メルク(株)製造装置 ②蒸留水 (和光純薬工業(株)製)
2. 結晶皿の水量	① 100mL ② 300mL
3. 繰り返し数	① n = 2
4. 測定日時	① 5 測定日

(2) 測定方法

「JIS K 5601-4-1:2012 ホルムアルデヒド放散量の

求め方」および定量方法は 5.8.6 a) 吸光光度法の項に従い、予備検討の測定を行った。また以降の検討についても、本方法に従って実施した。なお測定装置は、紫外可視分光光度計 UV-2550 (株島津製作所製; 写真 1) を用いた。



写真 1 紫外可視分光光度計 (UV-2550)

(3) 検討結果

検討結果を表 2 に示す。

表 2 イオン交換水使用時および蒸留水使用時の空試験溶液の測定結果 (n = 2, 平均値)

測定日	イオン交換水		測定日	蒸留水	
	100mL	300mL		100mL	300mL
7月24日	0.0017	0.0023	6月7日	0.0014	0.0022
7月25日	0.0024	0.0023	6月7日	0.0018	0.0020
7月30日	0.0023	0.0028	6月18日	0.0040	0.0044
8月2日	0.0021	0.0018	6月20日	0.0037	0.0039
8月15日	0.0020	0.0026	7月2日	0.0027	0.0019
標準偏差	0.00027	0.00038	標準偏差	0.00113	0.00118
	0.00034			0.00110	

※測定は平成 25 年 6 月～8 月にかけて実施。

使用する水の吸光度については、イオン交換水では 0.0017 ~ 0.0028 (標準偏差 0.00034)、蒸留水では 0.0014 ~ 0.0044 (標準偏差 0.00110) の範囲内で分布しており、蒸留水のほうにばらつきの大きい傾向がみられる。

デシケータ内結晶皿の水量の違いによる影響は、イオン交換水および蒸留水ともに 100mL に比べ、300mL のばらつきが大きくなっている。

2.2 検量線作成時の標準液の検討

ホルムアルデヒド放散量の測定値を算出する際に使用する検量線について、規格に定められた以下の2種類の標準液について検討した。

(1) 因子と水準

検討した因子と水準を表3に示す。

表3 因子と水準

因子	水準
1. ホルムアルデヒド標準液	① JIS K 8872 規定：濃度 37% (和光純薬工業(株)製) ② JCSS 証明書付；1000mg/L (関東化学(株)製)
2. 結晶皿の水量	① 100mL ② 300mL

(2) 測定方法

測定方法は、2.1(2)項に従って実施した。

(3) 検討結果

検討結果を表4から表7に順次示す。

- 1) ホルムアルデヒド標準原液 (JIS K 8872 に規定；濃度 37%) による検量線を以下に示す (X:吸光度、Y:ホルムアルデヒド濃度)。

表4 結晶皿の水量：100mL

	HCHO [mg/L]	吸光度
1	0.00	0.0020
2	0.02	0.0045
3	0.04	0.0070
4	0.08	0.0122
5	0.20	0.0279

1次回帰分析における検量線の式 $Y = FX + a$
 $F = 7.7882$
 $a = -0.0149$
 相関係数 $\gamma = 1.0000$

表5 結晶皿の水量：300mL

	HCHO [mg/L]	吸光度
1	0.00	0.0020
2	0.20	0.0279
3	0.40	0.0552
4	0.81	0.1100
5	2.02	0.2755

1次回帰分析における検量線の式 $Y = FX + a$
 $F = 7.3719$
 $a = -0.0078$
 相関係数 $\gamma = 1.0000$

- 2) ホルムアルデヒド標準液 (JCSS 証明書付；1000mg/L) による検量線を以下に示す。

表6 結晶皿の水量：100mL

	HCHO [mg/L]	吸光度
1	0.00	0.0013
2	0.02	0.0045
3	0.04	0.0065
4	0.08	0.0119
5	0.20	0.0271

1次回帰分析における検量線の式 $Y = FX + a$
 $F = 7.8984$
 $a = -0.0124$
 相関係数 $\gamma = 0.9997$

表7 結晶皿の水量：300mL

	HCHO [mg/L]	吸光度
1	0.00	0.0013
2	0.20	0.0271
3	0.40	0.0531
4	0.80	0.1055
5	2.00	0.2664

1次回帰分析における検量線の式 $Y = FX + a$
 $F = 7.5335$
 $a = -0.0031$
 相関係数 $\gamma = 1.0000$

デシケータ内結晶皿の水量 100mL 用の検量線は、F☆☆☆☆～F☆☆☆の一部の吸光度までを範囲内とし、水量 300mL 用の検量線は、F☆☆☆☆～F☆☆☆以下の広範囲に渡る吸光度を範囲内としている。

検量線の傾きは、標準液の種類に関わらずデシケータ内結晶皿の水量 100mL 用のほうが、水量 300mL 用より若干高い傾向がみられる。

また水量の違いに関わらずホルムアルデヒド標準液 (JCSS 証明書付；1000mg/L) のほうが、ホルムアルデヒド標準原液 (JIS K 8872 に規定；濃度 37%) より傾きが若干高い傾向がみられる。

2.3 予備検討のまとめ

- (1) 試験に用いる水は、吸光度のばらつきが少ないイオン交換水 (JIS K 0557 A3 相当) を使用して以後の検討を実施することにした。
- (2) ホルムアルデヒド標準液は、わずかに傾きの高かった標準液 (JCSS 証明書付；1000mg/L) を使用して以後の検討を実施することにした。

3. 試験片によるホルムアルデヒド放散量の検討

塗料液にホルムアルデヒド標準液を添加することで、作製した試験片からF☆☆☆☆～F☆☆☆のホルムアルデヒドが放散するようにし、デシケーター内結晶皿の水量の違いが測定結果にどのような影響を与えるか検討した。

3.1 検討内容

(1) 使用塗料

JIS K 5660 : 2008

「つや有合成樹脂エマルジョンペイント」

F☆☆☆☆表示

日塗検測定値：0.02～0.03mg/L

(2) 水および試薬

2.3節より、試験に用いる水：イオン交換水（JIS K 0557 A3相当）ホルムアルデヒド標準液：JCSS 証明書付（1000mg/L）を使用した。

(3) 因子と水準

検討した因子と水準を表8に示す。

表8 因子と水準

因子	水準
1. ホルムアルデヒド標準液の添加量 (g)	① 0g ② 1g ③ 2g ④ 5g ⑤ 6g
2. 塗料液の調合 (混合比率)	①塗料：水：ホルムアルデヒド標準液 = 100g：5g：Xg
3. 塗料液の塗布量	① 159g/m ²
4. 結晶皿の水量	① 100 mL ② 300 mL
5. 塗料試験片繰り返し数	① n=3

- 1) なお、試験片の作製および試験片作製後の試験手順は、JIS K 5601-4-1:2012 5.5 試験片の作製～5.8 試験方法に従って実施した。
- 2) 測定方法は、2.1(2) 項に従って実施した。デシケーター法による測定状況を写真2に示す。
- 3) 検量線は、調製した試薬の使用有効期間により、JIS K 5601-4-1:2012 に従い複数回検量線を作成し、ホルムアルデヒドの濃度測定に用いた。

3.2 ホルムアルデヒド放散量測定結果

3.1節について実施した測定結果を表9および図1に示す。

表6および図1より、デシケーター内結晶皿の水量100mLのほうが、水量300mLより放散量が若干高い傾向がみられる。

表9 標準液添加量と放散量 (n=3, 平均値) の関係

添加量(g) (塗料100gあたり)	結晶皿の水量100mL		結晶皿の水量300mL	
	放散量 (mg/L)	平均値	放散量 (mg/L)	平均値
0	0.024	0.02	0.032	0.03
	0.020		0.038	
	0.018		0.023	
1	0.095	0.09	0.074	0.07
	0.093		0.062	
	0.096		0.065	
2	0.178	0.18	0.142	0.15
	0.180		0.160	
	0.184		0.160	
5	0.312	0.31	0.282	0.28
	0.314		0.282	
	0.311		0.279	
6	0.327	0.33	0.291	0.32
	0.332		0.306	
	0.333		0.348	

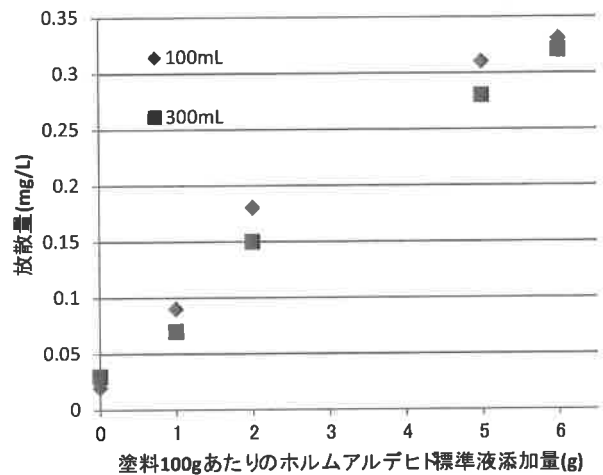


図1 標準液添加量と放散量の関係



写真2 デシケーター法試験中

4. 統計的手法による解析

前述2章～3章の検討結果から得られたデータについて、統計的手法を用いて解析を行った（有意水準5％）。

4.1 空試験（ブランク）溶液の吸光度の比較

イオン交換水および蒸留水での水量の違いによる測定結果を以下に再掲する。

水の種類	吸光度	
	100mL	300mL
イオン交換水	0.0017	0.0023
	0.0024	0.0023
	0.0023	0.0028
	0.0021	0.0018
	0.0020	0.0026
蒸留水	0.0014	0.0022
	0.0018	0.0020
	0.0040	0.0044
	0.0037	0.0039
	0.0027	0.0019

水の種類および水量の違いによる分散分析を行ったところ、空試験（ブランク）溶液の吸光度については、デシケータ内結晶皿の水量の違いおよび水の種類の違いによる有意差は認められなかった。

変動要因	観測された分散比	F 境界値
水の種類	2.2391	4.4939
水量	0.3039	4.4939
交互作用	0.0172	4.4939

4.2 検量線の傾きの違いによる測定結果の比較

デシケータ内結晶皿の水量 100mL 用および水量 300mL 用の検量線の傾きを以下に示す。

作成日 (平成25年度)	検量線の傾き	
	100mL	300mL
8月1日	7.8984	7.5335
9月6日	7.9610	7.5987
10月4日	7.8532	7.3914
11月5日	8.0453	7.4688
12月11日	7.6450	7.3461

※平成25年8月～12月にかけて作成した検量線を選択した。

水量の違いによる分散分析を行ったところ、有意差が認められた。

変動要因	観測された分散比	F 境界値
水量	25.7770	5.3177

そこでホルムアルデヒド放散量のばらつきを把握するために、以下のように試験片からの放散量（F☆☆☆☆とF☆☆☆の境界付近）を、デシケータ内結晶皿の水量 100mL 用および 300mL 用の検量線とともに使用して算出した。

作成日 (平成25年度)	検量線の傾き	
	100mL	300mL
8月1日	7.8984	7.5335

結晶皿の水量	100mL	300mL
吸光度	0.0143	0.0066
傾き	7.8984	7.5335
放散量(mg/L)	0.123	0.117

検量線の傾きにはデシケータ内結晶皿の水量の違いによる有意差が見られるが、試験片からの放散量をそれぞれの検量線の傾きから算出しても差はわずかであるため、測定結果に及ぼす影響は少ないと考えられる。

4.3 デシケータ内結晶皿の水量の違いによる測定結果の比較

3章の測定結果より、表8のホルムアルデヒド標準液の添加量を 1.5g とし、放散量が F☆☆☆☆ と F☆☆☆ の境界付近（0.12mg/L 前後）になるように試験片を作製した。水量の違いによる放散量測定の結果を以下に示す（n = 3、各2回測定）。

添加量(g) (塗料100gあたり)	結晶皿の水量100mL		結晶皿の水量300mL	
	放散量 (mg/L)	平均値	放散量 (mg/L)	平均値
1.5	0.127	0.13	0.093	0.09
	0.134		0.087	
	0.127		0.087	
	0.123	0.12	0.123	0.13
	0.116		0.135	
	0.120		0.144	

F☆☆☆☆とF☆☆☆の境界付近（0.12mg/L 前後）の放散量については、デシケータ内結晶皿の水量の違いによる有意差は認められなかった。

変動要因	観測された分散比	F 境界値
水量	1.4565	4.9646

5. おわりに

前述の検討より F☆☆☆☆と F☆☆☆の境界付近の放散量 (0.12mg/L 前後) 測定について、明らかになった事項を以下に示す。

- ①試験に用いる水の吸光度のばらつきが与える影響は大きい (2.1(3) 項および 4.1 節)。
- ②デシケータ内結晶皿の水量 100mL 用および 300mL 用 検量線の傾きの差が測定値に及ぼす影響は少ない (2.2(3) 項および 4.2 節)。
- ③デシケータ内結晶皿の水量 100mL および 300mL が放散量に及ぼす影響は少なく、放散量の差は F☆☆☆☆、F☆☆☆ともに不確かさの範囲内 ($\pm 0.04\text{mg/L}$; JIS K 5601-4-1 解説) に収まっている (3.2 節および 4.3 節)。

以上の解析結果より、測定精度が同等以上で、かつ F☆☆☆☆と F☆☆☆の境界領域での吸光度値が空試験 (ブランク) 値のばらつき幅より十分に大きい数値が得られる、結晶皿水量 100mL での測定が望ましいと考える。

また測定結果へ影響を及ぼす要因のうち試験に用いる水については、試薬 (アセチルアセトン) の使用状況、精製前の水が含有するホルムアルデヒド量やデシケータの設置場所における空気中のホルムアルデヒド量等が複合的に影響し合い、吸光度の数値が変動すると考えられる。そのため試験に用いる水の純度管理や環境要因を管理して測定することが重要である。

6. 参考文献

- 1) JIS K 5601-4-1:2012 塗料成分試験方法—第4部：塗膜からの放散成分分析—第1節：ホルムアルデヒド

