

# デシケータ法によるホルムアルデヒド放散量 測定における共存成分の影響について

財団法人 日本塗料検査協会  
検査部 加藤 礼士

## 1. はじめに

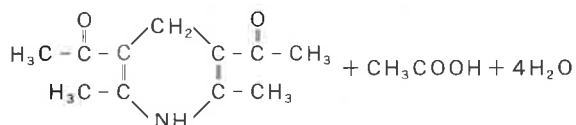
改正建築基準法が平成 15 年 7 月 1 日に施行されて以降、塗膜からのホルムアルデヒド放散量測定は「JIS 5601-4-1:2003 塗料成分試験方法—第 4 部：塗膜からの放散成分分析—第 1 節：ホルムアルデヒド」で行われている。本規格のホルムアルデヒド定量方法はデシケータ法であり、吸光光度法と HPLC 法が採用されている。HPLC 法ではホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の各成分の分離定量分析が可能であるが、日塗検で主に行っている吸光光度法では、分離定量分析ができないためアセトアルデヒドなどの妨害成分の影響が考えられる。そこで今回、吸光光度法について、特に共存成分として可能性が高いと考えられるアセトアルデヒドの影響について検討を行った。

## 2. アセチルアセトン吸光光度法による定量<sup>1)</sup>

### 2.1 アセチルアセトン吸光光度法の原理<sup>2)</sup>

pH5.5～7.0 の条件で、水に吸収されたホルムアルデヒドが、アンモニウムイオン及びアセチルアセトンと反応して、ジアセチルジヒドロルチジン (DDL) を生成し、黄色を呈する。

この発色反応は次の機構による。



本検討では、JIS K 5601-4-1:2003 に基づき波長 412nm で吸光度を測定する。

## 2.2 アセトアルデヒド溶液のホルムアルデヒド定量

### 2.2.1 装置及び器具

- (1) JIS K 5601-4-1:2003 3.3 による。
- (2) 紫外可視分光光度計 UV-2500PC (株島津製作所：写真 1)

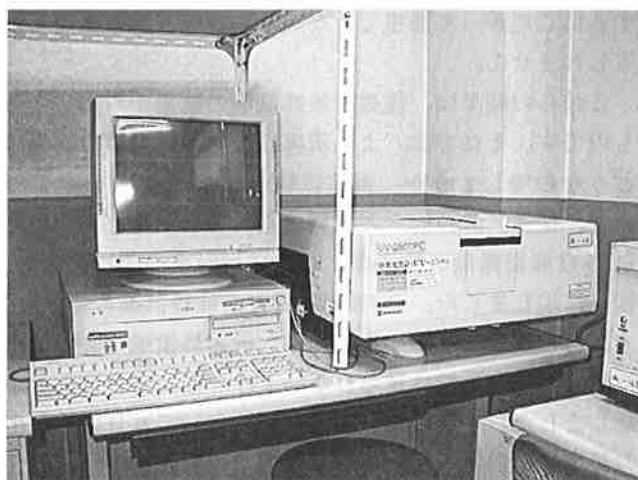


写真 1. 紫外可視分光光度計

### 2.2.2 試薬

- (1) アセトアルデヒド (特級：90%溶液)
- (2) JIS K 8872 に規定する検量線作成用ホルムアルデヒド液。
- (3) JIS K 5601-4-1:2003 3.4 に記載されている試薬類を使用。

### 2.2.3 定量方法

- (1) JIS K 5601-4-1:2003 3.4, 3.8.8 に従い、ホルムアルデヒド検量線を作成した。検量線を図 1 に示す。

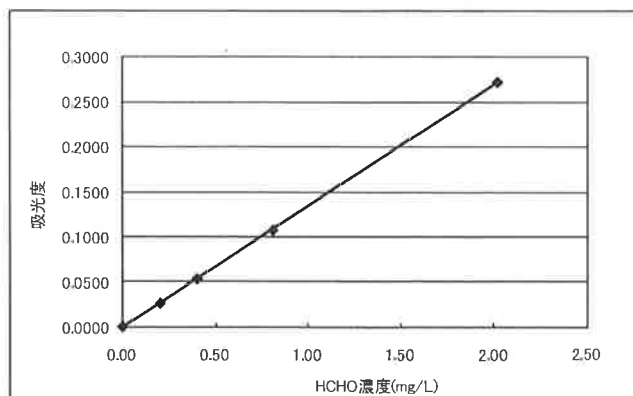


図 1. ホルムアルデヒド検量線

1次回帰分析における検量線の式  $Y = F X + a$   
 $F = 7.4335$   
 $a = 0.0014$   
 相関係数  $\gamma = 1.0000$   
 但し、Y：HCHO 濃度、X：吸光度とする。

- (2) JIS K 5601-4-1:2003 3.8.7a) に示す方法で、吸光度を測定した。  
 (3) 計算式①によって濃度を算出。

計算式： $G = F \times (A_d - A_b) \dots \dots \textcircled{1}$   
 G：ホルムアルデヒド濃度 [mg/L]  
 A<sub>d</sub>：試料溶液の吸光度  
 A<sub>b</sub>：ブランクのホルムアルデヒドの吸光度  
 F：ホルムアルデヒド標準溶液についての検量線の傾き [mg/L] / [abs]  
 (注) JIS K 5601-4-1:2003 では、試験片の表面積 (450 cm<sup>2</sup>) を 1800 cm<sup>2</sup> に換算するために、計算式①に 1800/S (S: 試験片の表面積) を乗じている。

## 2.2.4 測定結果

- (1) アセトアルデヒド 90% 原液を、表 1 に示す 5 水準の濃度に調整した (試料①～⑤)。  
 (2) 試料①～⑤に含まれるアセトアルデヒドが、ホルムアルデヒドの定量に影響するかを検討。  
 アセトアルデヒド添加溶液のホルムアルデヒド定量結果を表 1 に示す。

表 1. アセトアルデヒド溶液 (ホルムアルデヒドとして) の定量結果

| 試料名                | 吸光度    |        |        | 濃度 G [mg/L] |
|--------------------|--------|--------|--------|-------------|
|                    | 1      | 2      | 平均     |             |
| ブランク (Ab)          | 0.0010 | 0.0009 | 0.0010 | -           |
| ①アセトアルデヒド 0.14mg/L | 0.0009 | 0.0010 | 0.0010 | 0.000       |
| ②アセトアルデヒド 0.35mg/L | 0.0011 | 0.0013 | 0.0012 | 0.001       |
| ③アセトアルデヒド 0.70mg/L | 0.0015 | 0.0016 | 0.0016 | 0.004       |
| ④アセトアルデヒド 1.4mg/L  | 0.0017 | 0.0018 | 0.0018 | 0.006       |
| ⑤アセトアルデヒド 7.0mg/L  | 0.0052 | 0.0053 | 0.0053 | 0.032       |

※濃度 G は、計算式①により算出した値。

アセトアルデヒドを添加した溶液をアセチルアセトン吸光度法で測定した結果、アセトアルデヒド添加量が 1.4mg/L 以下であれば、日塗検としてのホルムアルデヒドの定量下限である 0.03mg/L 以下となり、影響を受けないことが判った。添加量を 7.0mg/L にすると定量可能となり影響を受けるが、通常の測定液にこのような高濃度のアセトアルデヒドの存在は考えられなく、微量のアセトアルデヒドが存在しても測定値に影響しないと考える。

## 2.3 ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの混合溶液の定量

### 2.3.1 装置及び器具

2.2.1 と同様の装置及び器具を使用。

### 2.3.2 試薬

2.2.2 と同様の試薬を使用。

### 2.3.3 定量方法

2.2.3 と同様に吸光度、濃度を算出する。

### 2.3.4 測定結果

- (1) 2.2.2 と同様にアセトアルデヒド 90% 原液を希釈し、7.0mg/L 溶液を調製したのが試料⑥。  
 (2) JIS K 8872 に規定するホルムアルデヒド液を希釈し、0.04mg/L の試料⑦と 0.2mg/L 溶液の試料⑧を調製。  
 (3) 混合溶液として、(1), (2) で作製した試料⑥、⑦の濃度になるように試料⑨を調製。また、試料⑥、⑧の濃度になるように試料⑩を調製。  
 (4) 試料⑥～⑩に含まれるアセトアルデヒドが、ホルムアルデヒドの測定値にどう影響するかを検討。  
 各溶液の定量結果を表 2 に示す。

表 2. ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの混合溶液 (ホルムアルデヒドとして) の定量結果

| 試料名                                      | 吸光度    |        |        | 濃度 G [mg/L] |
|--|--------|--------|--------|-------------|
|  | 1      | 2      | 平均     |             |
| ブランク (Ab)                                | 0.0009 | 0.0010 | 0.0010 | -           |
| ⑥アセトアルデヒド 7.0mg/L                        | 0.0052 | 0.0053 | 0.0053 | 0.032       |
| ⑦ホルムアルデヒド 0.04mg/L                       | 0.0055 | 0.0056 | 0.0056 | 0.034       |
| ⑧ホルムアルデヒド 0.2mg/L                        | 0.0269 | 0.0269 | 0.0269 | 0.193       |
| ⑨混合溶液：アセトアルデヒド 7.0mg/L、ホルムアルデヒド 0.04mg/L | 0.0061 | 0.0061 | 0.0061 | 0.038       |
| ⑩混合溶液：アセトアルデヒド 7.0mg/L、ホルムアルデヒド 0.20mg/L | 0.0271 | 0.0271 | 0.0271 | 0.194       |

※濃度 G は、計算式①により算出した値。

混合溶液である試料⑨の濃度は、各々単独溶液の試料⑥、試料⑦と比較すると、ホルムアルデヒド濃度は幾分上昇しているが、アセトアルデヒドの吸光度を単純にプラスしたものではない。また、混合溶液である試料⑩の濃度は、試料⑧のホルムアルデヒド濃度とほぼ等しい結果であり、アセトアルデヒドの影響が殆どみられない。

## 3. ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの吸収スペクトルの比較

これまでの結果より、ホルムアルデヒドとアセトアル

デヒドでは、波長 412nm の吸収が大きく異なることが想定される。そこで、波長 300 ～ 800nm におけるホルムアルデヒド含有溶液の吸収スペクトルと、アセトアルデヒド含有溶液の吸収スペクトルを測定し、図 2 にホルムアルデヒド含有溶液の吸収スペクトルを、図 3 にアセトアルデヒド含有溶液の吸収スペクトルを示した。

図 2 より、ホルムアルデヒド含有溶液は波長 412nm に高い吸収がみられ、JIS K 5601-4-1:2003 3.8.7a) ではこの波長に設定して吸光度を測定する。

一方、図 3 に示すアセトアルデヒド含有溶液は、波長 412nm にホルムアルデヒド含有溶液のような吸収は確認できない。図 2 と比較すると、ホルムアルデヒドの測定に及ぼす影響は小さいことがわかる。

#### 4. おわりに

表 2. 試料名⑨、⑩のデータのように、アセトアルデヒドの影響はホルムアルデヒドの定量下限以下であり、アセトアルデヒドはホルムアルデヒドの定量に対して正の誤差を与えるものであるが、その影響度は極めて小さいものと考えられる。

#### 5. 参考文献

- 1) JIS K 5601-4-1:2003 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
- 2) 衛生試験方法・注解 1990 日本薬学会 pp. 109-110

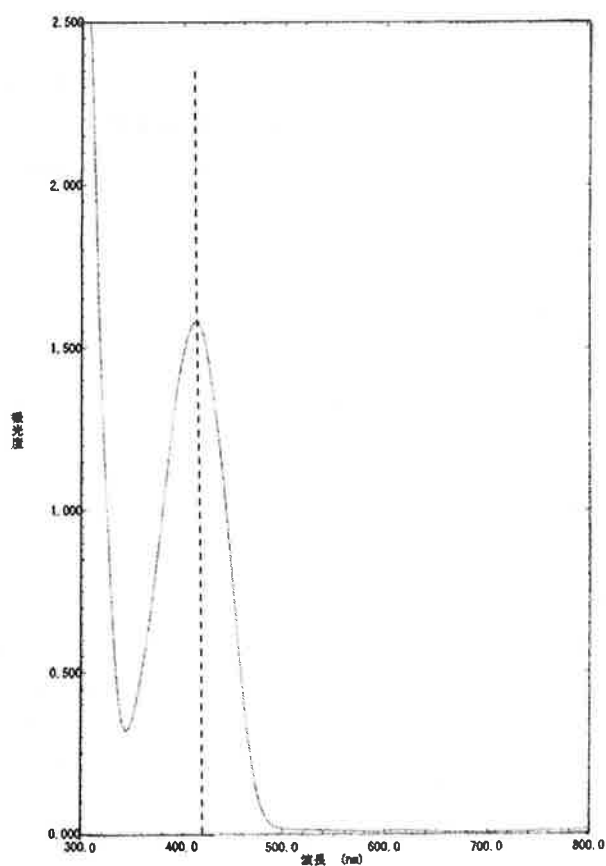


図 2. ホルムアルデヒド含有溶液（濃度 12mg/L）の吸収スペクトル（点線は波長 412nm 付近）

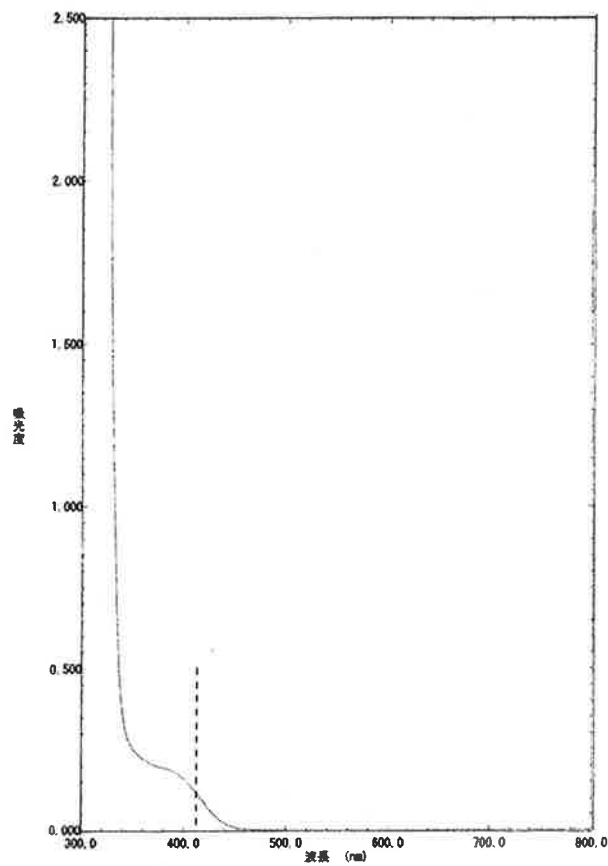


図 3. アセトアルデヒド含有溶液（濃度 140mg/L）の吸収スペクトル（点線は波長 412nm 付近）