

# 試験方法シリーズ ホルムアルデヒド放散量測定(デシケータ法) における測定精度向上に寄与する因子の検討

一般財団法人 日本塗料検査協会  
西支部 検査部 岡本未佳

## 1. はじめに

「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」に定められている定量方法のうち吸光光度法について、ホルムアルデヒド放散量が0.12mg/L以下（F☆☆☆☆）に区分される低濃度領域の測定に関しては、試料濃度に対する吸光度が吸光光度計の検出限界付近にあることから、測定値にばらつきが生じやすく、その測定精度が懸念されていた。このことは、さらに低濃度での測定を行う空試験（ブランク）にも共通しており、試験環境の影響を受けやすいブランクを含めて、安定した吸光度測定が課題となっている。

現行規格の改正に先立ち、吸光光度法での吸光度測定に影響を与える因子を把握し、低濃度領域の測定精度向上につなげることを目的として試験条件等の検討を行った。

## 2. 試験条件

### 2.1 測定方法

「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 3. デシケータ法」に準拠して実施した。なお、吸光度測定は測定波長412nmで行った。

### 2.2 試料

今回検討に供した試料は、「JIS K 5621 一般用さび止めペイント」2種で、F☆☆☆☆相当品の塗料を用いた。

### 2.3 測定機器

吸光度測定には、(株)島津製作所製の紫外可視分光光度計 UV-2550 (写真1) を用いた。

### 2.4 ホルムアルデヒド濃度算出

デシケータ内のガラス結晶皿中の水（捕集液）に吸収されたホルムアルデヒド濃度は、次式によって求める。

$$G' = F \times (Ad - Ab) \times (1800/S) \times (V/300)$$

ここに、

G'：水に吸収されたホルムアルデヒド濃度 (mg/L)



写真1 紫外可視分光光度計

Ad：試験片を入れたデシケータ内の溶液の吸光度 (Abs)

Ab：空試験（ブランク）用デシケータ内の溶液の吸光度 (Abs)

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)

S：試験片の表面積 (cm<sup>2</sup>)

V：捕集液の量 (mL) … 現行規格の場合 300mL

## 3. 検討内容

ホルムアルデヒド放散量が0.12mg/L以下（F☆☆☆☆）の塗料を試料として試験片を作製し、現行規格に規定されている試験条件のうち、データのばらつきの因子と考えられる①塗装面積、②捕集液量、③光路長の3項目について、項目ごとに検討を行った。捕集液量の減量など、各項目においてホルムアルデヒド濃度を高くする効果が期待できる条件を設定し、吸光度の測定精度に与える効果を検討した。

### 3.1 塗装面積の効果

現行規格には、試験板は150×150mmのガラス板又はアルミ板を使用すると規定されており、今回の検討には全てアルミ板を用いた。また、塗装は片面1回塗りとし、全ての試験で同一塗料を用いた。

現行規格では、試験板4枚に塗装して7日間養生し、デシケータ1個当たり2枚の試験片を装着してn=2で試験を実施する（別途ブランクとして試験片を装着しな

いデシケータを1個用意する)。従ってデシケータ1個当たりの塗装面積は450 cm<sup>2</sup>となり、これを1800 cm<sup>2</sup>に換算してホルムアルデヒド濃度を算出する。

今回、通常よりもデシケータ内の捕集液のホルムアルデヒド濃度を高くして測定精度を向上させることを目的としているため、塗装面積を通常の2倍である900 cm<sup>2</sup>とした場合の塗装面積による効果を検討した。その結果を表1および表2に示す。なお、捕集液量は規定量の300 mLとし、吸光度測定には光路長10mmの角形石英ガラス製セルを用いた。

表1 塗装面積450 cm<sup>2</sup>のホルムアルデヒド濃度(規定条件)

塗装面積	吸光度Ad	濃度G	G平均	範囲R	標準偏差
450cm <sup>2</sup>	デシケータ1	0.0043	0.053	0.06	0.012
	デシケータ2	0.0047	0.065		
	ブランクAb	0.0025	—		
450cm <sup>2</sup>	デシケータ1	0.0061	0.068	0.08	0.024
	デシケータ2	0.0066	0.083		
	ブランクAb	0.0038	—		
450cm <sup>2</sup>	デシケータ1	0.0057	0.077	0.07	0.012
	デシケータ2	0.0049	0.053		
	ブランクAb	0.0031	—		

表2 塗装面積900 cm<sup>2</sup>のホルムアルデヒド濃度

塗装面積	吸光度Ad	濃度G	G平均	範囲R	標準偏差
900cm <sup>2</sup>	デシケータ1	0.0059	0.050	0.05	0.009
	デシケータ2	0.0058	0.049		
	ブランクAb	0.0025	—		
900cm <sup>2</sup>	デシケータ1	0.0087	0.073	0.07	0.024
	デシケータ2	0.0083	0.067		
	ブランクAb	0.0038	—		
900cm <sup>2</sup>	デシケータ1	0.0070	0.058	0.06	0.009
	デシケータ2	0.0073	0.062		
	ブランクAb	0.0031	—		

表1および表2より、実際の塗装面積を増やすことで捕集液のホルムアルデヒド濃度を高くし、吸光度の測定精度向上につなげることを期待して検討を行ったが、実際には吸光度への影響は少なく、期待した効果は得られなかった。

### 3.2 捕集液量の効果

現行規格では、捕集液量は300 ± 1 mLと規定されている。今回、捕集液量を100mLとすることで捕集液のホルムアルデヒド濃度を高くして、測定精度向上の効果を検討した。その結果を表3および表4に示す。

捕集液を入れるガラス結晶皿は、捕集液量300mL、100mLともに容量300mLのものを使用し、空気と接する捕集液の表面積は同一とした。また、吸光度測定には光路長10mmの角形石英ガラス製セルを用いた。なお、塗装面積は450 cm<sup>2</sup>とした。

表3および表4より、捕集液量を通常の300mLから

100mLとしたことで、捕集液中のホルムアルデヒド濃度を高くすることが出来た。そのため測定時の吸光度が高くなり、ホルムアルデヒド濃度のばらつきが減少した。このことから、捕集液量を100mLとして捕集液中のホルムアルデヒド濃度を高くすることで、吸光度の測定精度向上に寄与することが確認された。

表3 捕集液量300mLのホルムアルデヒド濃度(規定条件)

塗装面積	吸光度Ad	濃度G	G平均	範囲R	標準偏差
450cm <sup>2</sup>	デシケータ1	0.0043	0.053	0.06	0.012
	デシケータ2	0.0047	0.065		
	ブランクAb	0.0025	—		
450cm <sup>2</sup>	デシケータ1	0.0061	0.068	0.08	0.024
	デシケータ2	0.0066	0.083		
	ブランクAb	0.0038	—		
450cm <sup>2</sup>	デシケータ1	0.0057	0.077	0.07	0.012
	デシケータ2	0.0049	0.053		
	ブランクAb	0.0031	—		

表4 捕集液量100mLのホルムアルデヒド濃度

捕集液量	吸光度Ad	濃度G	G平均	範囲R	標準偏差
100mL	デシケータ1	0.0091	0.050	0.05	0.002
	デシケータ2	0.0091	0.050		
	ブランクAb	0.0040	—		
100mL	デシケータ1	0.0082	0.054	0.05	0.005
	デシケータ2	0.0080	0.052		
	ブランクAb	0.0027	—		
100mL	デシケータ1	0.0086	0.049	0.05	0.002
	デシケータ2	0.0086	0.049		
	ブランクAb	0.0036	—		

### 3.3 光路長の効果

吸光光度法による吸光度測定は、通常光路長10mmの角形石英ガラス製セル(以下光路長10mmセル)を使用して測定を行っている。今回、測定精度向上を目的として吸光度を高くするため、通常測定時の10倍の光路長(100mm)である光路長100mmの角形ガラス製セル(以下光路長100mmセル)を用いて吸光度を測定し、効果の検討を行った。捕集液量を現行規格に規定されている300 mLとした場合の結果を表5および表6に、前項で一定の精度向上につながった捕集液量100mLとした場合の結果を表7および表8に示す。なお、いずれの場合も塗装面積は450 cm<sup>2</sup>とした。

光路長100mmセルを用いて測定時の光路を通常の約10倍として測定することで、吸光度も約10倍となり理論上高い濃度での測定が可能となった。

表5および表6より、捕集液量300mLの場合には、ある程度測定値のばらつき減少の効果が見られた。表7および表8より、捕集液量100mLでは、ホルムアルデヒド濃度を高くした捕集液の吸光度がさらに高くなると同時に、ブランクの吸光度も高くなる影響が加味され、更な

表5 捕集液量 300mL、光路長 10mm セル使用時のホルムアルデヒド濃度（規定条件）

吸光度Ad	濃度G	G平均	範囲R	標準偏差
デシケータ1	0.0043	0.053	0.024	0.012
デシケータ2	0.0047	0.065		
ブランクAb	0.0025	—		
デシケータ1	0.0061	0.068		
デシケータ2	0.0066	0.083		
ブランクAb	0.0038	—		
デシケータ1	0.0057	0.077	0.07	
デシケータ2	0.0049	0.053		
ブランクAb	0.0031	—		

表6 捕集液量 300mL、光路長 100mm セル使用時のホルムアルデヒド濃度

吸光度Ad	濃度G	G平均	範囲R	標準偏差	
デシケータ1	0.0327	0.065	0.06	0.003	
デシケータ2	0.0308	0.059			
ブランクAb	0.0109	—			
デシケータ1	0.0572	0.058	0.06		
デシケータ2	0.0586	0.062			
ブランクAb	0.0378	—	0.06		
デシケータ1	0.0496	0.057			
デシケータ2	0.0514	0.062			
ブランクAb	0.0305	—	—	—	

表7 捕集液量 100mL、光路長 10mm セル使用時のホルムアルデヒド濃度

吸光度Ad	濃度G	G平均	範囲R	標準偏差	
デシケータ1	0.0091	0.050	0.05	0.002	
デシケータ2	0.0091	0.050			
ブランクAb	0.0040	—			
デシケータ1	0.0082	0.054	0.05		
デシケータ2	0.0080	0.052			
ブランクAb	0.0027	—	0.05		
デシケータ1	0.0086	0.049			
デシケータ2	0.0086	0.049			
ブランクAb	0.0036	—	—	—	

表8 捕集液量 100mL、光路長 100mm セル使用時のホルムアルデヒド濃度

吸光度Ad	濃度G	G平均	範囲R	標準偏差	
デシケータ1	0.0958	0.053	0.05	0.005	
デシケータ2	0.0954	0.052			
ブランクAb	0.0426	—			
デシケータ1	0.0902	0.066	0.06		
デシケータ2	0.0850	0.060			
ブランクAb	0.0241	—	0.05		
デシケータ1	0.0864	0.054			
デシケータ2	0.0881	0.055			
ブランクAb	0.0323	—	—	—	

るばらつきの減少にはつながらなかった。このことから、捕集液中のホルムアルデヒド濃度を高くして吸光度を測定するには、ブランクの吸光度を安定させることが必要であり、これが測定のばらつきを減少させる要因になると期待される。

#### 4. ブランク吸光度に影響する因子

吸光度法でホルムアルデヒド濃度の測定を行う際には、必ず空試験（ブランク）を実施する。ホルムアルデヒド濃度算出時には、試料の吸光度からブランク吸光度を差し引くことにより、測定への影響は少ないものという考えもある一方で、ブランクを安定させることは容易ではないことも事実である。今回の検討においても例外ではなく、これまで日塗検では、ブランク吸光度 0.003 付近をひとつの目安として測定を行っているが、場合によってはばらつくこともあり、懸案事項となっていた。今回の各種検討を機に、ブランク吸光度に影響を与える因子の再検討を行い、得られた知見を以下に示す。なお、通常ブランクはデシケータに 24 時間静置した捕集液を用いるが、本項の検討では、ブランク吸光度に影響を与える因子を絞り込むため、ホルムアルデヒドを含まない一定の品質で安定的に供給できる水ということで、純水装置（水質 A 2～A 3 の水を供給可能）から測定当日に採水した水を使用した。

#### 4.1 発色工程における 65 ± 2°C 加温時間の影響

現行規格の吸光度法では、試験溶液（捕集液）5 mL とアセチルアセトン-酢酸アンモニウム溶液 5 mL を混合して 65 ± 2°C の水（ウォーターバス）で 10 分間加温した後、この溶液を室温になるまで遮光した状態で冷却すると明記されている。この加温工程における吸光度の経時変化を図 1 に示す。

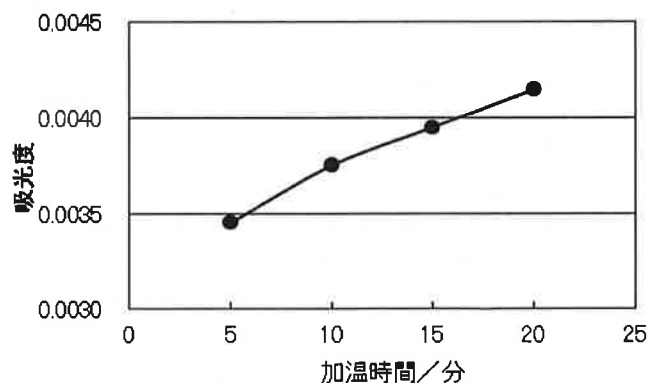


図1 65 ± 2°C 加温時間による吸光度の経時変化

図 1 より、65 ± 2°C、10 分間の加温工程は発色反応が進行中であり、本工程が吸光度測定に与える影響は大き

いと推察される。このことから、ブランク吸光度を安定させるひとつの要因として、本工程での温度管理と、厳密な時間管理が吸光度測定において重要であるということが改めて明確になった。

#### 4.2 発色試薬が及ぼす影響

吸光度法でのホルムアルデヒド濃度測定には、発色試薬としてアセチルアセトン-酢酸アンモニウム溶液を用いる。現行規格では、発色試薬は調製後3日を超えない間であれば0~10℃の冷暗所で保管することができると明記されている。本検討では、発色試薬調製後の保管日数と調製後の開封の有無がブランク吸光度に及ぼす影響について調査した。

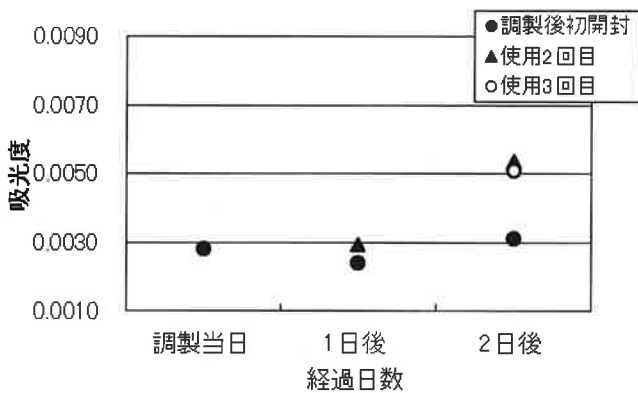


図2 発色試薬調製後の経時変化

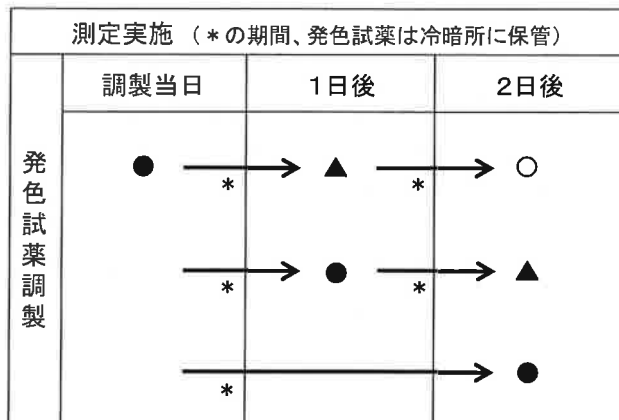


図3 発色試薬調製後の使用履歴

発色試薬としては、①調製当日のもの、②調製1日後のもの、③調製2日後のものを用いた。①については、開封翌日(使用2回目)および開封翌々日(使用3回目)にも使い、また②についても開封翌日(使用2回目)にも使い、ブランク吸光度を比較した。発色試薬の保管はいずれも冷暗所にて行い、測定対象の試料水としては

吸光度測定当日に採取したものをを用いた。得られた結果を図2に示す。図2より、調製後初開封の発色試薬を用いて測定を行った場合には、いずれも0.003付近で安定した吸光度が得られたが、開封後一度使用した発色試薬を冷暗所から再び室温に戻して再度測定に用いた場合には、吸光度は高くなる傾向が見られた。図3には、発色試薬調製後の使用履歴を示した。はじめに発色試薬を調製する際に使用した各試薬は同一であることから、発色試薬調製後の保管時に、数回の温度変化を繰り返したことが徐々に影響し、発色試薬の変質に関与していると考えられる。

#### 5. おわりに

本検討より、デシケータに設置する捕集液量を減らして捕集液中のホルムアルデヒド濃度を高くすることにより、低濃度領域のホルムアルデヒド濃度を測定する際には一定の測定精度向上に寄与することが確認された。塗装面積の検討では期待した効果は得られなかったが、光路長の検討によって、測定精度向上のためにはブランク吸光度の安定が必要であり、今後の課題であることが明確になった。また、測定においては65±2℃、10分間の発色工程の厳密な管理と、発色試薬の品質を維持することが、安定した吸光度測定を行うには不可欠であるということが改めて確認された。

#### 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