

拡散法を用いたホルムアルデヒドの発生

伊佐治 信一, 秋津 裕志

Generation of Formaldehyde Gas Using a Diffusion Method

Shin'ichi ISAJI, Hiroshi AKITSU

For a performance test of building materials reducing the formaldehyde concentration, a device stably generating formaldehyde gas at ppb levels is needed. For this purpose we studied a method for generation of formaldehyde gas. Using a glass vial with a thin diffusion capillary (0.53mm I.D.), packed with paraformaldehyde, very low, stable diffusion rates were obtained. The diffusion rates changed in the range from 7 to 144 ng min⁻¹ with different capillary lengths (2, 5, and 10 cm) and heat temperatures (30, 40, and 50°C).

Key words: formaldehyde, paraformaldehyde, diffusion method
ホルムアルデヒド, パラホルムアルデヒド, 拡散法

ホルムアルデヒド濃度低減建材の性能評価では, ppb レベルの濃度でホルムアルデヒドを安定して発生させる装置が必要となる。このため, 我々はホルムアルデヒドの発生方法について検討した。細い径の拡散管とパラホルムアルデヒドを用いることにより, 非常に遅い拡散速度を得ることができた。キャピラリーの長さ (2, 5, 10cm) や加熱温度 (30, 40, 50°C) によって, 拡散速度は 7 ~ 144ng min⁻¹ の範囲で変化した。

1. はじめに

ホルムアルデヒドは室内空気を汚染する代表的な化学物質であり, 厚生労働省が室内濃度指針値を示している物質の一つである。近年では, ホルムアルデヒド濃度低減性能を付与した塗料や内装製品が数多く製品化されている。

これら製品の濃度低減性能は, ppb レベルの濃度変化をもとに性能評価を行うため, ホルムアルデヒドを ppb レベルの低濃度で安定して発生させる装置が必要となる¹⁾。これまでに, ホルムアルデヒドの発生方法として, 標準ガス²⁾, トリオキサンの触媒酸化^{3,4)}, パラホルムアルデヒドの加熱⁵⁾などが用いられている。

標準ガスを用いると発生濃度が ppm レベルとなるため, 低濃度のホルムアルデヒドを発生させるには, 多量の清浄空気希釈する必要があり, 安定的にホルムアルデヒドを発生させるには高価な制御装置が必要になる。

トリオキサンを用いてホルムアルデヒドを発生さ

せる場合, 触媒を用いることになるため装置が複雑になる。

パラホルムアルデヒドを用いる方法では, 簡易かつ安価な装置でホルムアルデヒドを発生させることができる。Hori ら⁵⁾により, パラホルムアルデヒドを用いて精度良くホルムアルデヒドを発生させる装置が開発されているが, 発生濃度は ppm レベルである。この方法を用いて ppb レベルの濃度でホルムアルデヒドを発生させることができれば, 簡易な装置で測定が可能になるため実用的と考えられる。

ホルムアルデヒドの発生量を ppb レベルの濃度で制御する方法として, 拡散法⁶⁻⁸⁾を利用することが考えられる。拡散法とは, 拡散管を用いてガスを発生させる方法であり, 拡散管内部に充填した液体や固体を気化させ, キャピラリーを通してガスを発生させる。ガスの拡散速度はキャピラリーの断面積, 長さ, 拡散管の加熱温度によって変化する。よって, キャピラリーの内径を可能な限り小さくし加熱温度を制御することで, ホルムアルデヒド濃度を ppb

レベルで調整可能と推測される。

そこで本研究では、パラホルムアルデヒドの加熱と拡散法を組み合わせたホルムアルデヒドの発生方法について、キャピラリー長さやホルムアルデヒド拡散速度の関係、加熱温度の影響、ホルムアルデヒド拡散速度の長期安定性（3日間）を検討した。

2. 実験方法

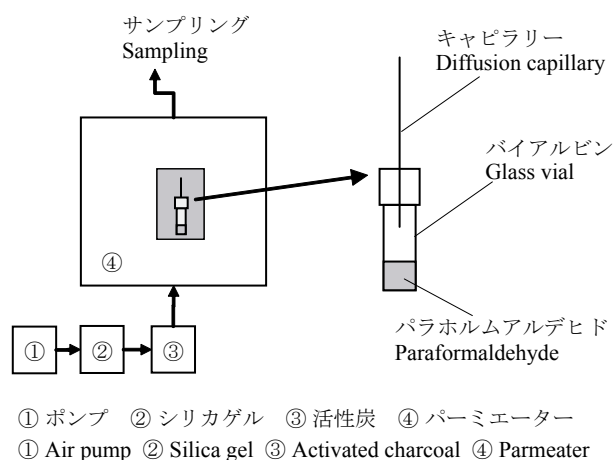
2.1 試薬

パラホルムアルデヒドは和光純薬製1級を用いた。高速液体クロマトグラフ（HPLC）用のアセトニトリルは関東化学製を用いた。

2.2 拡散管の作製とホルムアルデヒドの発生方法

第1図に拡散管と測定装置の概要を示した。拡散管には、ガラス製バイアルビン（体積1.5mL 島津製作所製）を用いた。バイアルビンにキャピラリー（0.53mm I.D. GLサイエンス製）を接続し、エポキシ樹脂で固定した。キャピラリーの長さは2, 5, 10cmとした。バイアルビンにはパラホルムアルデヒドを0.20g充填した。

作製した拡散管はパーミューター（PD-1B-2 ガステック製）に設置し、加熱温度を30, 40, 50°Cの3条件でホルムアルデヒドを発生させた。パーミューターに送る空気には、シリカゲル、活性炭を通した清浄空気を用い、流量を1L min⁻¹とした。パーミューターから発生したホルムアルデヒドは室温（25～27°C）で捕集し、設置してから24時間後に



第1図 測定装置の概要

Fig. 1. Schematic diagram of the diffusion device.

サンプリングを開始した。測定は2回繰り返した。また、長期安定性の測定は各条件1回行った。

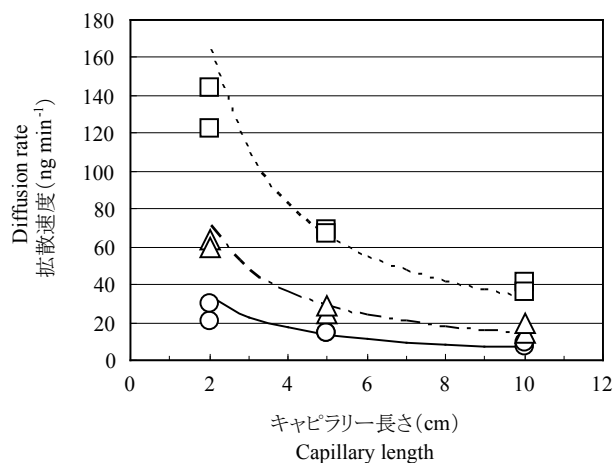
2.3 ホルムアルデヒドの分析

発生したホルムアルデヒドはDNPHカートリッジ（GLサイエンス製）を用いて捕集した。誘導体化されたホルムアルデヒドを5mLのアセトニトリルで溶出し、日立製（L-7000シリーズ）のHPLCを用いて定量分析を行った。分析カラムはInertsil ODS-80A（5μm 150×4.6mm I.D. GLサイエンス製）を用いた。移動相にはアセトニトリル-水（6:4）を用い、カラム温度を40°C、流量を1.0mL min⁻¹、検出波長を360nmに設定して測定を行った。

3. 結果と考察

パラホルムアルデヒドを充填した拡散管のキャピラリー長さやホルムアルデヒド拡散速度の関係を加熱温度ごとに第2図に示した。加熱温度の上昇に伴いホルムアルデヒドの拡散速度は速くなり、キャピラリーを長くすると拡散速度は遅くなった。

次に、ホルムアルデヒド拡散速度の安定性を確認するために、24時間おきに3日間測定した結果を第1表に示した。各条件下でのホルムアルデヒド拡散速度は若干の変動があるものの概ね安定してい



第2図 キャピラリー長さや拡散速度の関係

Fig. 2. Relationship between the capillary lengths and the diffusion rates.

凡例 ○ : 30°C (実験値), △ : 40°C (実験値), □ : 50°C (実験値),
— : 30°C (計算値), - - - : 40°C (計算値), ··· : 50°C (計算値)

Legends ○ : 30°C (Observed data), △ : 40°C (Observed data), □ : 50°C (Observed data),
— : 30°C (Calculated data), - - - : 40°C (Calculated data), ··· : 50°C (Calculated data)

第1表 拡散速度の安定性

Table 1. Stability of diffusion rates.

温度 (°C) Temperature	キャピラリー長さ (cm) Capillary length	拡散速度 (ng min ⁻¹) Diffusion rate		
		24(h)	48(h)	72(h)
30	2	28	27	23
	5	12	11	11
	10	7	7	7
40	2	57	54	57
	5	29	31	33
	10	19	19	16
50	2	120	125	126
	5	67	68	65
	10	36	38	40

た。

次に、本試験で得られた結果から任意のキャピラリー長さにおけるホルムアルデヒド発生速度を予測する方法について検討した。拡散管を用いたガスの発生では、拡散管内部の液体や固体から揮発するガスがキャピラリーを通して気中に拡散する。拡散速度は、キャピラリーの長さや断面積、温度などによって下記の式で表される^{6,7)}。

$$r = D_0 P_0 MA / (LRT) \cdot \ln \{P / (P - P_L)\} \dots (1)$$

ここで、 r = ガス拡散速度 (g s⁻¹)、 D_0 = 標準圧力 { $P_0=101325$ (Pa)} での拡散係数 (cm² s⁻¹)、 M = 分子量 (g mol⁻¹)、 A = キャピラリーの断面積 (cm²)、 L = キャピラリーの長さ (cm)、 P = 全圧 (Pa)、 R = 気体定数 (cm³ Pa mol⁻¹ K⁻¹)、 T = 絶対温度 (K)、 P_L = 液体または固体の飽和蒸気圧 (Pa)

ガス拡散速度の算出には、飽和蒸気圧の値が必要となるが、パラホルムアルデヒドの蒸気圧に関するデータはほとんどない。そこで、測定した拡散速度と各種物性値を式(1)に代入し、拡散管内部の蒸気圧を推測した。各温度でのホルムアルデヒド拡散係数 D_0 は藤田式^{9,10)}を用いて算出し、30°Cでは0.1583cm² s⁻¹、40°Cでは0.1680cm² s⁻¹、50°Cでは0.1780cm² s⁻¹とした。全圧 P には測定期間中の平均値 99300Pa を用いた。

拡散管内部における蒸気圧を推定した結果を第2表に示す。推定される蒸気圧の平均値は、30°Cで268Pa、40°Cで543Pa、50°Cで1219Paとなった。上述したとおり、パラホルムアルデヒドの蒸気圧

第2表 拡散管内部ホルムアルデヒド蒸気圧の推定

Table 2. Estimation of formaldehyde vapor pressure in the diffusion vials.

温度 (°C) Temperature	キャピラリー長さ (cm) Capillary length	推定されたホルムアルデヒド蒸気圧 (Pa) Estimated vapor pressure of formaldehyde	ホルムアルデヒド蒸気圧の平均値 (Pa) Mean vapor pressure
30	2	199	268
	5	278	
	10	325	
40	2	469	543
	5	513	
	10	647	
50	2	988	1219
	5	1253	
	10	1415	

は測定例がほとんどないが、25°Cにおける蒸気圧は200Pa以下と報告されている¹¹⁾。今回推定した30°Cの蒸気圧と比較しても同程度の値であり、推定値は適切な値と思われる。

蒸気圧の推定値から、キャピラリー長さや拡散速度の関係を予測した結果を第2図に示した。キャピラリー長さが2cmでは若干当てはまりが悪いものの、計算値と実測値はほぼ一致し、キャピラリー長さやホルムアルデヒド拡散速度の関係曲線が得られた。

本試験で得られたホルムアルデヒド拡散速度実験値は、7~144ng min⁻¹の範囲にあり(第2図、第1表)、1L min⁻¹の清浄空気希釈したとき7~144ppb程度の濃度となる。拡散管の本数や希釈空気量を変えれば、さらに広範囲な濃度でホルムアルデヒドを連続的に発生させることが可能となる。また、清浄空気が一定流量の条件下でも任意に濃度を変えることができるため、ホルムアルデヒド発生装置を簡易かつ安価に組み立てることができ、実用的な手法と言える。

4. おわりに

拡散管を用いてppbレベルのホルムアルデヒド濃度を連続発生させる方法を検討した。拡散管に径の細かいキャピラリーを用いることで、ガス拡散速度を低く抑え低濃度のホルムアルデヒドを安定して発生させることが可能となった。今後はこのガス発生装置を、室内空気浄化建材の性能評価に利用していく予定である。

文 献

- 1) (財) 日本規格協会：“JIS A 1905-1 小形チャンバー法による室内空気汚染濃度低減建材の低減性能試験方法 - 第1部：一定ホルムアルデヒド濃度供給法による吸着速度測定”，2008.
- 2) 安宅勇二，加藤信介，伊藤一秀，朱清宇，村上周三：日本建築学会環境系論文集 No.581，59-66 (2004).
- 3) Geisling, K. L., Miksch, R. L., Rappaport, S. M.: *Anal. Chem.* **54**, 140-142 (1982).
- 4) Kleindienst, T. E., Corse, E. W., Blanchard, F. T., Lonneman, W. A.: *Environ. Sci. Technol.* **32**, 124-130 (1998).
- 5) Hori, H., Arashidani, K.: *J. UOEH.* **19** (2), 123-131 (1997).
- 6) Mckelvey, J. M., Hoelscher, H. E.: *Anal. Chem.* **29**, 123 (1957).
- 7) Altshuller, A. P., Cohen, I. R.: *Anal. Chem.* **32**, 802-810 (1960).
- 8) Namiesnik, J.: *J. Chromatogr.* **300**, 79-108 (1984).
- 9) 藤田重文：化学工学 **28** (3)，251-52 (1964).
- 10) (社)化学工学会：“化学工学便覧改訂4版”，丸善，東京，1978，p.10.
- 11) (社)日本化学会：“化学便覧改訂4版基礎編II”，丸善，東京，1993，p.134.

—性能部 接着塗装科—
(原稿受理：08.8.11)