

## 論文

イオンクロマトグラフィーによる環境試料中の  
ホルムアルデヒド及び有機酸の定量野々村 誠\*<sup>1)</sup> 後藤典子\*<sup>2)</sup> 田邊寛子\*<sup>2)</sup>

Ion chromatographic determination of formaldehyde and organic acids in environmental samples

Makoto NONOMURA, Michiko GOTO and Hiroko TANABE

**Abstract** Formaldehyde (HCHO) is one of other chemical substances that induces sick house or sick school syndrome. It is therefore important to determine existence of HCHO in wood materials and indoor air. In addition, HCHO is generated from combustion plants and automobiles and low concentration of HCHO have been detected in the atmosphere. This paper describes how to determine the existence of organic acid and HCHO in water and gas with ion chromatography. HCHO in water was oxidized to formate ion under the concentration of hydrogen peroxide (0.3%) and potassium hydroxide solution (10 mmol/L), and was left to stand for 30 min. at room temperature. The solution was determined by the suppressed ion chromatography equipped with a conductivity detector, IonPac AG17/AS17 column and KOH eluent which was prepared by an EG 40 eluent generator. The proposed method was applied to a fixed solution of HCHO discharged from wood and wall materials in a desiccator, indoor air as well as exhaust gas from a painting factory.

**Keywords** Formaldehyde, Organic acid, Wood materials, Indoor air, Exhaust gas, Ion chromatography

## 1. はじめに

建物の内装材や家具などの接着剤に含まれているホルムアルデヒド(HCHO)は、シックハウスやシックスクール症候群を引き起こす原因物質の1つであり、その酸化生成物であるギ酸(HCOOH)も関与する可能性がある。そのため、建材等でのHCHOの使用の制限、HCHO放散量の低減化や新築時にHCHOを測定することが義務づけられている。日本工業規格(JIS A 1460)<sup>1)</sup>や日本農林規格(JAS)<sup>2)</sup>で定められている建築用ボードや合板からのHCHO放散量試験方法はアセチルアセトン吸光光度法、厚生労働省<sup>3)</sup>で定めている室内空気中のHCHOの測定方法はジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)－高速液体クロマトグラフ(HPLC)法などがある。

これらの分析方法は、主としてHCHOを定量する方法であるが、HCHOの酸化生成物であるHCOOHやアセトアルデヒド(CH<sub>3</sub>CHO)の酸化生成物である酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)を定量することはできない。しかし、建材等

のHCHOの低減化に伴い、CH<sub>3</sub>CHOの検出や、アルデヒド類の酸化生成物である有機酸が検出される事例が増え、HCHOと有機酸を定量することが求められている。

一般に、低濃度の有機酸はイオン排除クロマトグラフィーで定量することができるが、陰イオン用分離カラムを用いたサプレッサ形のイオンクロマトグラフィー(IC法)では有機酸イオンとふっ化物イオン(F<sup>-</sup>)との分離性が悪く、定量できない。

本研究では、アルカリ性の条件で過酸化水素水を加えてHCHOをHCOOHに酸化した後、サプレッサ形のIC法で定量する方法及び有機酸を定量する方法を検討した。また、IC法で建材、室内空気及び排ガス中のHCHOを定量するために、HCHOの捕集方法についても検討した。この方法で建材からのHCHO放散量、室内空気及び排ガス中のHCHO及び有機酸を分析した結果について報告する。

## 2. 実験

## 2.1 装置

\*<sup>1)</sup> 精密分析技術グループ(現資源環境技術グループ)

\*<sup>2)</sup> 精密分析技術グループ

イオンクロマトグラフは(IC), ダイオネクス社製のDX-500, 陰イオン分離用のカラムは, IonPac AG17/AS17, サプレッサは電気透析形の ASRS-II (電解電流:100mA)を用い, 超純水を使用したエクスターナルモードで行った。溶離液は, 溶離液ジェネレータ EG40 と超純水を用いて1~35mmol/Lの水酸化カリウム(KOH)溶液を調製し, グラジェントの溶離条件で行った。溶離液の流量は1.5mL/min, 試料注入量は25 $\mu$ L, カラム温度は室温で使用した。

## 2.2 試薬

HCOOH 標準原液(HCOO<sup>-</sup>:1000mg/L)は, ギ酸ナトリウム 1.511g を超純水 1L に溶かした。HCHO 標準原液(1000mg/L)は, ホルマリン溶液 2.78g を超純水 1L に溶かし, この濃度をチオ硫酸ナトリウム溶液で標定した後, 適宜希釈して使用した。過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(3%)は, 三菱瓦斯化学社製の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水(30%)を 10 倍に希釈して使用した。

KOH 溶液(500mmol/L)は, KOH28g を超純水 1L に溶かした。この溶液を適宜希釈して使用した。

超純水は, 蒸留水をミリポア製の milli-Q Plus に通して調製した。

## 2.3 方法

(1) HCHO の酸化条件の検討は, 全量フラスコ 100mL に HCHO 標準原液(1000mg/L)1mL をとり, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水(3%)と KOH 溶液(500mmol/L)の一定量を加え, 超純水で 100mL とした。これを室温で静置した後, IC 装置で有機酸イオンと陰イオンを分析した。

(2) 建材から放散した HCHO を捕集する場合は, JIS A 1460 で定められている方法<sup>1)</sup>に基づき, 結晶皿中に水 300mL を入れ, デシケーター(容量約 10L)の底の中央部に置き, 結晶皿の上にステンレス製の金網を置き, その上に試験支持具と試験片を置き, 20 $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ C の場所に 24 時間静置した。この結晶皿中の液を試料溶液とした。

(3) 室内空気中の HCHO を捕集する場合は, 柴田科学(株)製のトリエタノールアミン(TEA)含浸シリカゲルチューブとミニポンプ MP- $\Sigma$ 300 型を用いて, 一定量の室内空気を採取した。ガス採取後, TEA 含浸チューブを超純水で抽出し, 遠心分離した上澄み液を試料溶液とした。

(4) 塗装工場の排ガス中の HCHO を捕集する場合は, ボールフィルター(G2)付きの容量 100mL の吸収瓶に超純水 50mL を入れ, 試料ガスを 20L 採取した。ガス採取後, 吸収瓶を超純水で洗浄し 100mL の全量フラスコに移し入れた液を試料溶液とした。

(5) 上記の試料溶液中の HCHO を HCOOH に酸化する場合は, 50mL の全量フラスコに試料溶液 25mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水(3%)5mL, KOH 溶液(100mmol/L)5mL を加え, さらに水を加えて 50mL とした。これを室温で 30 分間静置した

後, IC 装置で分析した。また, 酸化前の試料溶液も同時に分析し, 酸化前後の HCOOH 濃度の差から HCHO 濃度に換算した。

## 3. 結果

### 3.1 有機酸イオンと陰イオンの分離

通常陰イオン分離カラムを用いた場合, F<sup>-</sup>, 酢酸イオン(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), ギ酸イオン(HCOO<sup>-</sup>)のピークは近接しているため分離が不十分である。そこで, これらのイオン種を分離するために, EG40 溶離液ジェネレータを用いて KOH 溶離液を調製し, これらのイオン種を分離する条件を検討した。分析開始から 3 分間は KOH 濃度を 1mmol/L, 8 分後まで 10mmol/L, 12 分後まで 35mmol/L とし, この濃度を 3 分間保持した後, 1mmol/L とするグラジェント溶離条件で行った。この時の有機酸イオンと陰イオンのクロマトグラムを図 1 に, HCOO<sup>-</sup>の検量線を図 2 に示す。

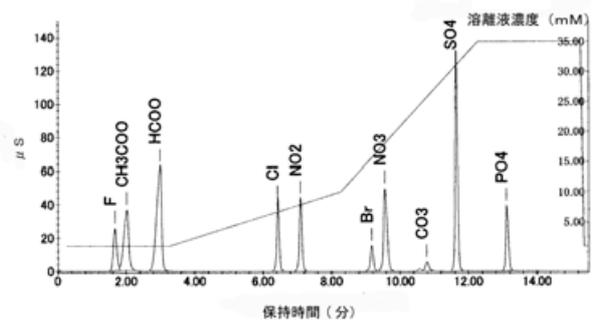


図 1 有機酸イオンと陰イオンのクロマトグラム

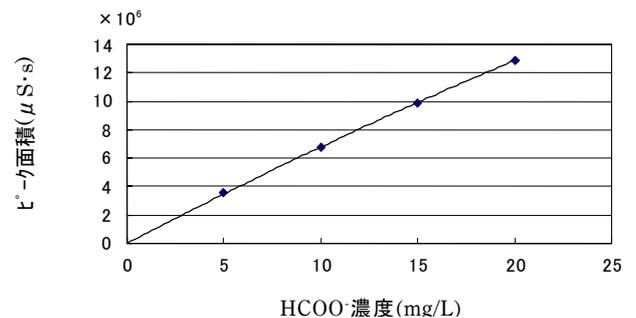


図 2 HCOO<sup>-</sup>の検量線

上記のグラジェント溶離条件で分析した結果, F<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>及び HCOO<sup>-</sup>の保持時間は, それぞれ, 1.7 分, 2.0 分及び 3.0 分であった。KOH 溶離液を用いているために, 溶離液のバックグラウンドは約 1 $\mu$ S と低く, ウォーターディップは出現しないが, リン酸イオン(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)が 3 価となるために溶出が遅くなる。そのため, 硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)の溶出後, KOH 濃度を 35mmol/L に上げることで, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>及び 7 種の陰イオン(F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>,

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>を約14分で分析することができた。また、HCOO<sup>-</sup>の濃度(0~20mg/L)とピーク面積から求めた検量線は、良好な直線性を示し、相関係数(R)は、0.9999であった。

### 3.2 HCHOの酸化条件の検討

HCHOを含む試料にKOH溶液とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水を加えてHCOOHに酸化した後、IC法で測定するときの条件について検討した。

酸化条件は、2.3(1)の方法に基づき、HCHO(10mg/L)を含む試料溶液にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水(3%)とKOH溶液(500mmol/L)の一定量を加え、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は0.1%又は0.3%に、KOHは1, 2.5, 5.0又は10mmol/Lになるように調整し、室温で一定時間静置して、HCOOHに酸化する条件を検討した。結果を図3に示す。

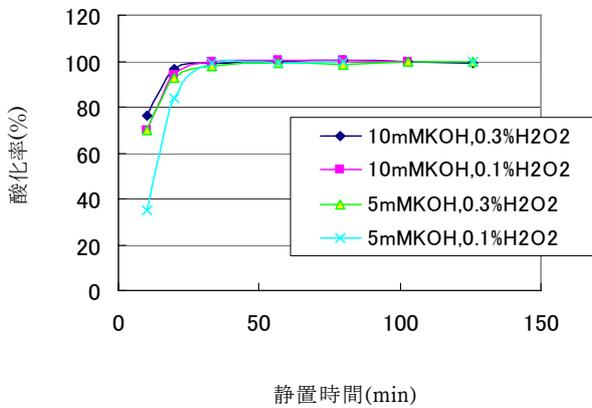


図3 酸化後の静置時間

この結果、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は0.1%又は0.3%、かつKOH濃度が5.0又は10mmol/Lであれば、試薬を加えてから33分後にHCHOのHCOOHへの酸化率は97.9~99.7%となり、ほぼ完全に酸化され、2時間後でも安定であった。さらに、1日後でも96.7%以上がHCOOHとして測定された。なお、HCHOの酸化を促進させるために、HCHO(10mg/L)にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は0.3%、KOHは10mmol/Lになるように調整し、80℃の湯浴中に静置し、20分ごとにこの溶液の一定量を分取し、室温に冷却した後、IC装置で測定した。湯浴中での静置時間が長くなるほど、HCOOH濃度が低下した。これは、生成したHCOOHがさらに酸化分解したためと考えられる。したがって、HCHOの酸化は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は0.3%、KOHは10mmol/Lになるように調整し、室温で30分間静置することにした。HCHOの酸化とIC法による操作手順を図4に示す。

### 3.3 IC法によるHCHOの分析精度

HCHO(5mg/L)にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は0.3%、KOHは10mmol/Lになるように調整し、室温で30分間静置した試料を5回繰り返し測定した時の相対標準偏差(RSD)は1.2%であった。また、HCHOを酸化して定量下限値を求めた結果、

HCOO<sup>-</sup>濃度で0.09mg/L、HCHO濃度に換算すると0.06mg/Lであった。

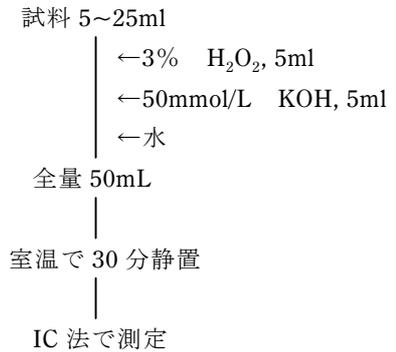


図4 HCHOの定量操作

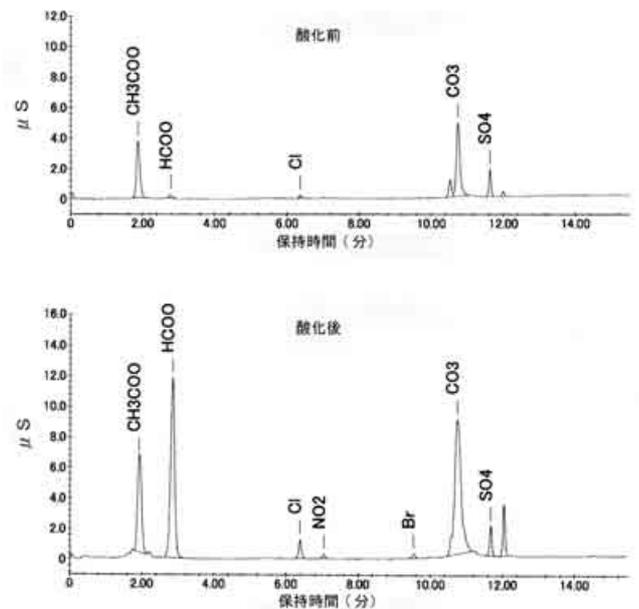


図5 建材からのHCHO捕集試料のクロマトグラム

表1 建材及び壁紙からのHCHO放散量の比較

試料	イオンクロマトグラフ法 HCHO(mg/L)	アセチルアセトン法 HCHO(mg/L)
合板(FcO)	0.39	0.40
	0.38	0.42
パーティクルボード(E0)	0.49	0.40
	0.43	0.37
パーティクルボード(E1)	1.21	1.12
	1.24	1.29
壁紙	0.21	<0.15
	0.16	<0.15
クロス糊	0.08	<0.15
	0.08	<0.15

### 3.4 デシケーター法による建材からのHCHOの捕集

2.3(2)の方法で調製した試料溶液を2.3(5)の方法で酸

化したのち、IC法で定量した。また、酸化前後の差からHCHO濃度を求めた。IC法で建材(パーティクルボード)からの放散された有機酸とHCHOの酸化後のHCOO<sup>-</sup>を測定したクロマトグラムを図5に、JISで定められているアセチルアセトン法と比較した結果を表1に示す。

この結果、図5から、吸収液を酸化せずに直接IC法で測定したときには低濃度のHCOO<sup>-</sup>とCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>が検出され、さらに2.3(5)の操作で酸化することにより高濃度のHCOO<sup>-</sup>とCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>が検出された。また、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>も検出された。このことから、建材から放散されたHCHOをJIS K 1460<sup>1)</sup>で定められたデシケータ法で捕集し、KOHを加えてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で酸化するとIC法で定量できることが明らかになった。

### 3.5 TEA含浸チューブによる室内空気の捕集

2.3(3)の方法で室内空気を84L採取し、超純水で抽出し、遠心分離した後、酸化前と酸化後の試料溶液をIC法で定量した。クロマトグラムを図6に示す。

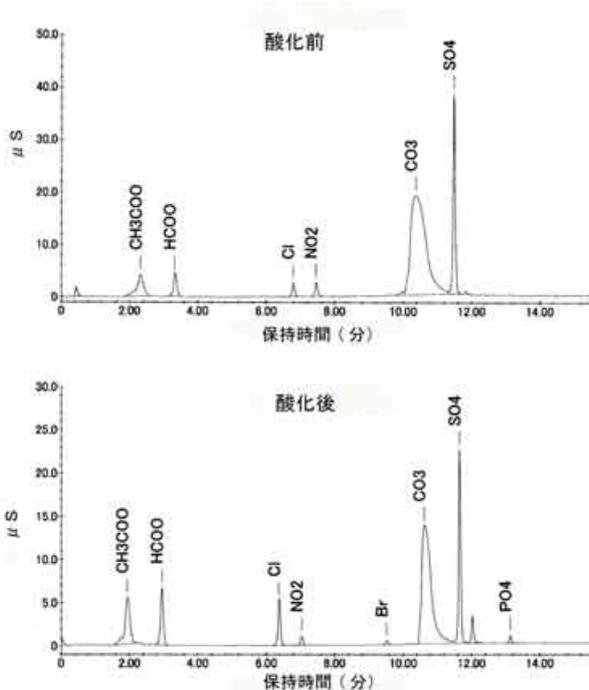


図6 室内空気中のHCOO<sup>-</sup>とCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>のクロマトグラム

酸化前及び酸化後の試料溶液からは、HCOO<sup>-</sup>のピークが検出され、空気中のHCHO濃度に換算すると、0.06vol ppmであった。また、この試料溶液からはCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及び炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)も検出されたが、特にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が高かった。

### 3.6 吸収瓶による排ガスの捕集

2.3(4)の方法で、塗装工場の排ガスを20L採取し、酸化前と酸化後の吸収液をIC法で定量した。クロマトグラムを図7に示す。

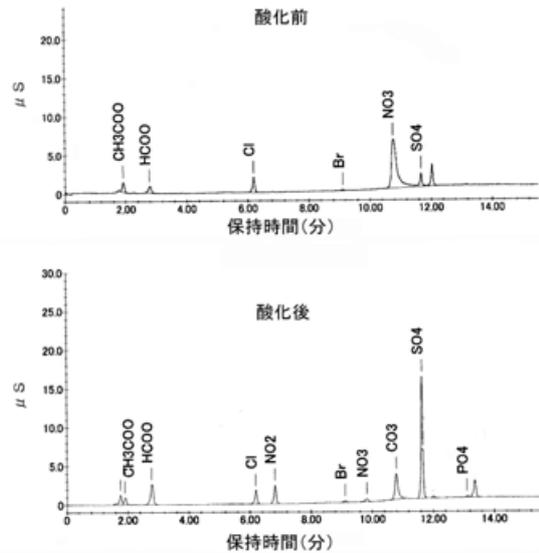


図7 塗装排ガス中のHCOO<sup>-</sup>とCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>のクロマトグラム

2つの吸収液からは、HCOO<sup>-</sup>とCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、低濃度のCl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が検出された。酸化後は、HCOO<sup>-</sup>濃度が高くなり、排ガス中のHCHO濃度に換算すると3.2volppmであった。また、酸化後にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のピークが大きくなったが、これは、燃焼時に二酸化硫黄が亜硫酸イオンとして吸収され、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水で酸化した際にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>になったためと考えられる。

## 4. まとめ

HCHOを捕集した試料溶液にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水とKOH溶液を加え、その濃度が0.3%及び10mmol/Lになるように調整する。30分間静置すると、HCHOはHCOOHに酸化され、IC法で定量できる。酸化前の吸収液から有機酸イオンと陰イオンが検出され、酸化前後のHCOOH濃度の差からHCHO濃度を求められる。本法で建材等からのHCHO放散量、室内空気及び排ガス中のHCHOを定量することができる。また、水で捕集した場合には有機酸イオンと陰イオン成分を同時に測定することができるが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水で酸化した場合の陰イオンの濃度が安定せず、その挙動について検討する必要がある。

## 参考文献

- 1) JIS A 1460, 建築用ボード類のホルムアルデヒド放散量の試験方法—デシケータ法, 日本規格協会 (2001).
- 2) JAS 普通合板, 日本農林規格協会 (1994).
- 3) 厚生省通知: 室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法について, 生衛発第1093号 (平成12年6月30日).

(原稿受付 平成15年7月30日)