

空気汚染化学物質の試験用ガス調製方法

ー低濃度ホルムアルデヒド空氣の連続発生ー

化学技術部 化学評価チーム 石 丸 章

ガス吸収ビンを用いた溶液バブリング通気法及び開発したガス透過拡散チューブ方式の通気法による低濃度ホルムアルデヒドの連続発生を検討した。バブリング通気法は発生液濃度に比例相関してホルムアルデヒドが蒸散発生し、安定した設定気中濃度の長時間連続発生が可能であった。一方、拡散チューブ通気法は装着したチューブ仕様や通気流量、経時変化などの影響があり、十分に安定した気中濃度の発生が得られずその課題が明らかになった。

キーワード：ホルムアルデヒド，試験用ガス，連続発生，空気汚染化学物質

1 はじめに

化学物質による室内空気汚染，製造環境汚染，材料環境汚染に関する評価，対策，製品の開発が課題となっている。最近では，化学物質の放散，アウトガス試験や低減性試験などの評価試験方法が検討され，規格化等が進んでいる。

低減性については，製品・部材の性状，形態や試験仕様によって吸着・分解性，除去・浄化性，脱臭性，低減材等の性能試験により評価される。これらに用いる暴露用の低濃度試験ガスの調製は，安定・低コスト・容易性において課題があり，この安定した連続発生方法が求められている。

試験用ガスの調製方法には，①ボンベガス希釈法，②試験チャンバーやガス調製用密閉容器内へ化学物質を含む液体を直接注入し蒸発させ一定量の試験用ガスを作る液体蒸散法，③化学物質の固体又は吸蔵固体からの分解や揮散脱離と通気による固体脱離放散法，④化学物質を含む液体を開放型細管（拡散チューブ）に入れてこの管口から蒸散し拡散するガスを通気希釈する拡散チューブ法（パーミエータ方式）などがある。

ここでは，液体蒸散法の1つである溶液バブリング通気法及び化学物質を含む水溶液に浸したガス拡散透過膜のあるチューブに通気する方式の試作開発装置により低濃度ホルムアルデヒド（HCHO）の連続発生方法を検討した。

2 実験方法

2.1 バブリング通気法による連続発生試験

バブリング容器にはガラスボールフルターG1 又はG2 を取り付けた液量 100mlの木下式ガス吸収洗浄ビンを用い，通気と発生空氣の採取にはデュアルサンプリング型エアーポンプにより吸気，送気を行った。発生試験はバブリング容器に所定濃度のホルムアルデヒド水溶液（濃度：10～2500 mg・l⁻¹）を注入してエアーポンプで吸引通気し，発生する氣中ホルムアルデヒドを水吸収ーアセチルアセトン吸光光度法により分析測定した。また，この通気流量を 50

～167ml・min⁻¹で変化し，発生する氣中濃度を測定した。

2.2 拡散チューブ通気法による連続発生試験

連続発生装置は，写真に示すように，テフロンコック付の連結管と発生液注入筒を取り付けた液容量 1L のガラス製二ッロセパラブル平底容器を用い，容器下側部 2 ヶ所に通気管口を設けている。この通気管口に三方コック付の導入管をセットして容器内底部に挿入し，この 2 つの挿入管に拡散チューブを固定してつないである。



写真 拡散チューブ方式連続発生装置の容器部

拡散チューブには内径 5mm φ のフレキシブルでガス透過性の大きい多孔テフロン膜のチューブ（ポアフロンフィルターチューブ／フロン工業製）を用い，このチューブ内側にカットした放散部分（面積約 0.6 cm²，任意変更可能）のある外形 5mm φ のテフロンチューブを挿入して放散面積を制御したものである。

この拡散チューブ法による発生実験は，一定温度室内において，発生装置の容器内に約 480mlの所定濃度のホルムアルデヒド水溶液を注入し，通気口挿入管から拡散チューブに調湿空氣をエアーポンプで吸引通気する方法，又は一定量の空氣を拡散チューブに送気しながら，できるだけ差圧が生じないように，大氣開放した吸排氣の枝管から希釈用の調湿空氣を吸引導入する方法で低濃度ホルムアルデヒドの発生を行った。チューブ通気流量は 25～167ml・min⁻¹で変化し，排氣側では 167ml・min⁻¹の定流量で吸気した。

3 結果および考察

3.1 バブリング通気法によるホルムアルデヒドの連続発生

バブリング法による $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ での連続発生実験の結果、表1に示すようなホルムアルデヒド発生液の広い濃度範囲 ($502 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下) において、発生気中濃度は直線的な比例関係 $y = 0.00750x + 0.00264$ (x : 発生液濃度, y : 気中濃度, 相関係数 0.99999 以上) を示し、ほぼ気液平衡と予想されるヘンリーの法則に従った気中濃度で蒸散発生した。この発生濃度は、図1示すように12時間以上継続し、その後も長時間安定した連続発生が可能であった。

発生液の濃度は通気発生後もほぼ一定に保たれ、安定した長時間連続発生ができることが分かった。

溶液バブリング法でのホルムアルデヒドの蒸散現象は、その放散量と発生液の水分蒸発量の関係から、ホルムアルデヒドと水分は、ほぼ同様にその濃度のまま蒸散発生していると考えられた。

そのため、通気流量の増大に伴ってバブリングによる発生液からの微小飛沫の発生とこの蒸散量の増大が予想され、気中濃度がやや高くなる傾向が見られた。

3.2 拡散チューブ通気法によるホルムアルデヒドの連続発生

拡散チューブ方式による $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ での連続発生実験の結果、図2に示すように、数時間の一定の通気、温度条件では、多少変動があるものの低濃度ホルムアルデヒド空気の調製は可能であった。しかし、事前の発生液注入後の養生時間、通気流量の停止や一時的な変化、通気経過時間によって気中濃度は影響を受け変動していた。

また、図3のような長時間の通気ではホルムアルデヒド気中濃度の低下とともに、発生液の濃度低下も見られた。

この発生方法では、拡散チューブの厚さ、ガス透過性、有効放散面積などのチューブセット仕様の影響が大きく、通気条件の変化とそれに対応した再現・復帰性など、安定した連続発生への装置仕様や放散条件の課題が確認された。

4 おわりに

ホルムアルデヒド等の低濃度試験用ガスの調製方法として、バブリング通気方式は、一定の温度での発生を必要

表 1. バブリング通気法によるホルムアルデヒド気中濃度 (通気流量 $50\text{--}100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度 22°C)

(通気流量 60 L/min/min, 温度 22℃)				
発生液初期 HCHO 濃度 (mg・l ⁻¹)	発生 HCHO 気中濃度 (ppm)			発生液通気後 HCHO 濃度(mg・l ⁻¹)
	測定数 (n)*	平均値	標準偏差	
—	6	19.06	0.21	2,513／6h 通気
502	6	3.77	0.08	500／ 6h 通気
101	7	0.756	0.008	101／15h 通気
20.2	5	0.157	0.004	20.1／15h 通気
10.0	4	0.079	0.0005	10.0／24h 通気

*: 通気開始 0.5~8.0 時間後の測定

ドが蒸散発生し、低コストで容易に安定した所定気中濃度の長時間連続発生ができることが分かった。

また、拡散チューブ通気方式は、数時間の一定通気条件で低濃度ホルムアルデヒド空気の調製は可能であるが、長時間の安定した発生には課題があった。そのため、再現可能で長時間安定した連続発生法を確立して装置開発につなげるため、拡散チューブなどの装置部材仕様や発生液、放散条件の改良を進めることとした。

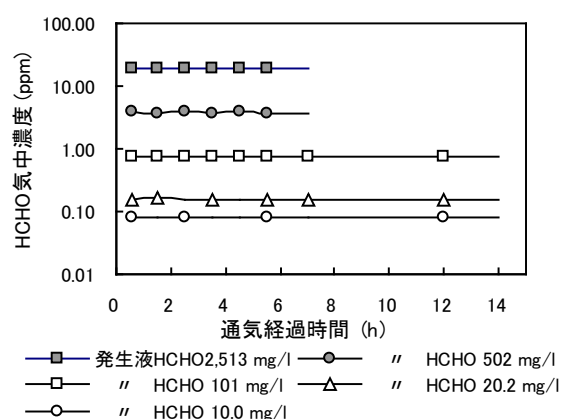


図1 バブリング通気発生による HCHO 気中濃度の変化

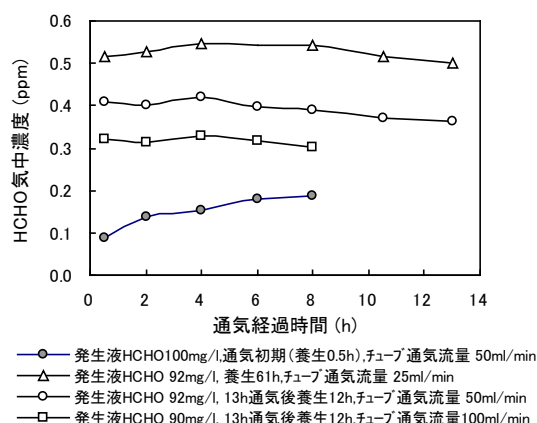


図2 拡散チューブ通気発生による HCHO 気中濃度の変化

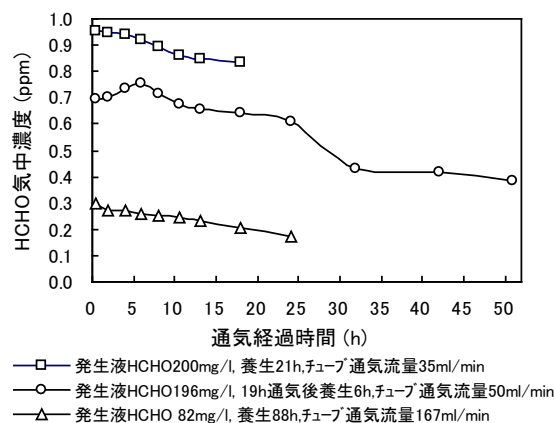


図3 拡散チューブ通気発生による HCHO 気中濃度の経時変化