

平成 17 年度 工業標準化法 JNLA 制度における測定の不確かさの推定及び  
技能試験用試料開発に係る調査

(塗膜からの放散成分分析ホルムアルデヒド(デシケータ法)の測定における不確かさの推定)

報 告 書

平成 1 8 年 2 月

財団法人 日本塗料検査協会

## 目 次

### 塗膜からの放散成分分析ホルムアルデヒド(デシケータ法)の測定における不確かさの推定

1. 概 要	2
2. 目 的	2
3. 業務の実施について	
3.1 実施体制	2
3.2 業務検討スケジュール	3
4. 試 料	
4.1 不確かさの推定に用いる塗料候補の選定	4
4.2 基本塗料の選定	4
4.3 不確かさの推定に用いる試料の検討	
4.3.1 試験片作成	4
4.3.2 試験方法	4
4.3.3 測定結果	5
5. 塗膜からの放散成分分析ホルムアルデヒド(デシケータ法) 不確かさの推定	
5.1 試験方法	
5.1.1 試験フロー	7
5.1.2 一測定のサンプル数	7
5.2 測定の不確かさに影響を及ぼす要因	7
5.3 検討要因における水準について	9
5.4 不確かさの推定手順	
5.4.1 検量線法から求められた試験片のホルムアルデヒド濃度測定の不確かさ	12
5.4.2 ホルムアルデヒド標準原液及び希釈に伴う不確かさ	17
5.4.3 試験片表面積の不確かさ	19
5.4.4 その他要因の不確かさ	21
5.4.5 検量線から求められた試験片のホルムアルデヒド濃度の不確かさ $u(X)$ の算出	21
5.5 合成標準不確かさの算出	21
6. 技能試験用試料の検討	
6.1 用語	22
6.2 本プロジェクトでの標準物質の要件	23
6.3 塗膜の構成と性質	23
6.4 ホルムアルデヒド放散の機構	24
6.5 標準品としての塗料	24
7. まとめ	25
資料 - 1 空試験用デシケータ内溶液の吸光度実測データ表	26~28
資料 - 2 試験片を入れたデシケータ内の吸光度実測データ表	29~31

## 塗膜からの放散成分分析ホルムアルデヒド(デシケータ法)の測定における不確かさの推定

### 1. 概要

今回検討する「塗膜からの放散成分分析ホルムアルデヒド」の試験方法は、JIS K 5601-4-1「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」で定められており、塗膜から放散するホルムアルデヒドの量を、デシケータ法又は小型チャンバー法によって測定する方法について規定されたものである。なお、今回は、デシケータ法に絞り検討を行うものとする。

また、本試験方法によって求められる値は、絶対的なものではなく、試験片養生温度、試験時間、試験温度等の条件によって求まる相対的なものである。

### 2. 目的

今回提案する「塗膜からの放散成分ホルムアルデヒド」は、試験方法が数値で表されるJISの試験方法であり、測定の不確かさの主要な要因の値に限界を定め、なおかつ計算結果の表示形式を規定していない場合にあたる。A(繰り返し等)、B(容量計及び標準液等)両タイプの要因を組み合わせる実用的な不確かさを見積もる手法について検討を確立する。また、試験所間比較等の技能試験における標準物質としての可能性も検討する。

### 3. 業務の実施について

#### 3.1 実施体制

##### (1) 事業体制スキーム

本業務の事業体制スキームを図-3.1.1に、法人内体制スキームを図-3.1.2に示す。

また、業務を円滑に遂行し、当初の目的を達成するため、「塗膜からの放散成分分析ホルムアルデヒド(デシケータ法)不確かさ検討委員会」を設立することとした。

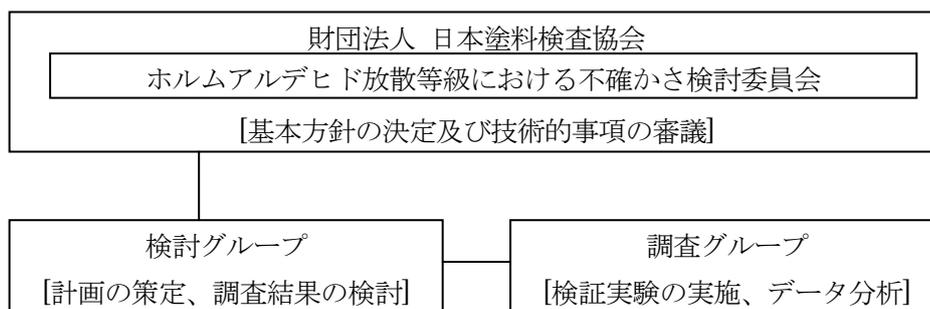


図 - 3.1.1 事業体制スキーム

#### 【検討委員会】

吉田 豊彦	((元)ISO/SC35/TC9 国内委員長、(現)社団法人 色材協会顧問)
真鍋 明喜	(財団法人 日本塗料検査協会 西支部 支部長)
吉田 洋一	(財団法人 日本塗料検査協会 性能評価部 部長)
田原 芳雄	(財団法人 日本塗料検査協会 東支部 部長)
山田 卓司	(財団法人 日本塗料検査協会 西支部 検査部長代理)
清水 亮作	(財団法人 日本塗料検査協会 技術開発部 主任)

【検討グループ】

- 真鍋 明喜 (財団法人 日本塗料検査協会 西支部 支部長)
- 山田 卓司 (財団法人 日本塗料検査協会 西支部 検査部長代理)
- 奥野 博昭 (財団法人 日本塗料検査協会 性能評価部 課長)

【調査グループ】

- 山田 卓司 (財団法人 日本塗料検査協会 西支部 検査部長代理)
- 奥野 博昭 (財団法人 日本塗料検査協会 性能評価部 課長)
- 加藤 礼士 (財団法人 日本塗料検査協会 西支部 検査部)

(2) 法人内体制スキーム

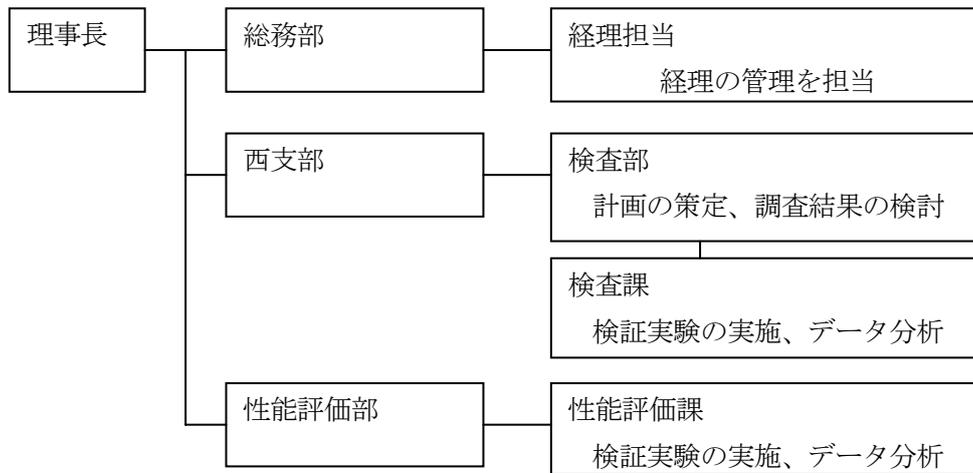


図 - 3.1.2 法人内体制スキーム

3.2 業務検討スケジュール

業務検討における全体スケジュールを、図 - 3.2.1 実施計画表に示す。

なお、業務期間は平成17年9月1日～平成18年2月15日である。

事業項目	9月	10月	11月	12月	1月	2月
①試験に供する材料準備	←→					
②試験計画の検討	←→					
③試験片作製及び測定	←→			→		
④不確かさ評価					←→	
⑤検討委員会の開催		←→		←→	←→	
⑥報告書の作成					←→	→

図 - 3.2.1 実施計画表

## 4. 試料

### 4.1 不確かさの推定に用いる塗料候補の選定

今回、不確かさの推定に用いる塗料（以下「基本塗料」という。）に既知量の「ホルムアルデヒド成分」を、段階的に加えたものを検討対象試料とする。

基本塗料の選定は、通常市販塗料の中でホルムアルデヒド成分が含まれておらず、得られる塗膜からホルムアルデヒド成分が放散しない塗料として

- ① JIS K 5670 アクリル樹脂系非水分散形塗料
- ② JIS K 5663 合成樹脂エマルションペイント

を検討候補にすることとした。この2種類の基本塗料において、① JIS K 5670 は水系であるホルムアルデヒド水溶液との分散に問題があり、検討から外すことし、「② JIS K 5663 合成樹脂エマルションペイント」を基本塗料とする。

### 4.2 基本塗料の選定

JIS K 5663 適合品 合成樹脂エマルションペイントを2種類選定し、この塗料についてホルムアルデヒド放散が無いかどうかの確認試験を実施。その結果、2種類ともホルムアルデヒド放散が認められなかったため基本塗料として試料Aを試験に使用することにした。測定結果を表-4.1.1に示す。

表 - 4.1.1 ホルムアルデヒド放散量 測定結果

試料名	吸光度				濃度G	G平均
	1	2	3	平均	[mg/L]	[mg/L]
ブランク (Ab)	0.003	0.003	0.003	0.003	-	-
試料A	0.003	0.003	0.003	0.003	0.000	0.00
	0.003	0.003	0.003	0.003	0.000	
試料B	0.003	0.003	0.003	0.003	0.000	0.00
	0.003	0.003	0.003	0.003	0.000	

### 4.3 不確かさの推定に用いる試料の検討

高濃度ホルムアルデヒド溶液を塗料に添加した時における、ホルムアルデヒド放散量の養生日数による変化を調査し、その結果より不確かさの推定に用いる試料としての適正を確認する。

#### 4.3.1 試験片作成

基本塗料：JIS K 5663 合成樹脂エマルションペイント(試料A)を純水で10%希釈

試料：基本塗料に1.8%ホルマリン水溶液を5%、10%、15%添加(3水準)。この3水準は、ホルムアルデヒド質量/塗膜質量では、それぞれ0.15%、0.31%、0.46%に相当する。

塗付量：1.0±0.1ml/100cm<sup>2</sup>

養生日数：3日、7日、10日

#### 4.3.2 試験方法

- ① 上記試料を試験板(150mm×150mm(2枚)：450cm<sup>2</sup>)に規定量塗付。
- ② 温度：23±2℃、湿度：50±5%にて3水準(3日、7日、10日)の養生日数で試験片を養生。

- ③ 規定の養生日数後、試験温度：23±2℃にて試験片をデシケータに入れ試験開始。
- ④ 24 時間後デシケータより試験片を取り出し、試験液をサンプリング。
- ⑤ 試験液の吸光度を JIS K 5601-4-1 により測定。

#### 4.3.3 測定結果

測定結果は、表 - 4.3.1～4.3.3 及び図 - 4.3.1～4.3.2 に示す。

なお、以下に示す試料 No. はそれぞれ、ホルムアルデヒド質量/塗膜質量で、No. 1, 4, 7 : 0.15%、No. 2, 5, 8 : 0.31%、No. 3, 6, 9 : 0.46% である。

表 - 4.3.1 ホルムアルデヒド放散量 測定結果 (3 日間養生)

試料 No.	吸光度				濃度 G	G 平均
	1	2	3	平均	[mg/L]	[mg/L]
ブランク (Ab)	0.004	0.004	0.004	0.004	-	-
1	0.018	0.018	0.018	0.018	0.406	0.45
	0.021	0.021	0.021	0.021	0.494	
2	0.064	0.064	0.064	0.064	1.742	1.70
	0.061	0.061	0.061	0.061	1.655	
3	0.110	0.110	0.110	0.110	3.077	3.41
	0.133	0.133	0.133	0.133	3.745	

表 - 4.3.2 ホルムアルデヒド放散量 測定結果 (7 日間養生)

No. 試料名	吸光度				濃度 G	G 平均
	1	2	3	平均	[mg/L]	[mg/L]
ブランク (Ab)	0.004	0.004	0.004	0.004	-	-
4	0.007	0.007	0.007	0.007	0.087	0.10
	0.008	0.008	0.008	0.008	0.116	
5	0.015	0.015	0.015	0.015	0.319	0.28
	0.012	0.012	0.012	0.012	0.232	
6	0.019	0.019	0.019	0.019	0.435	0.39
	0.016	0.016	0.016	0.016	0.348	

表 - 4.3.3 ホルムアルデヒド放散量 測定結果 (10 日間養生)

No. 試料名	吸光度				濃度 G	G 平均
	1	2	3	平均	[mg/L]	[mg/L]
ブランク (Ab)	0.004	0.004	0.004	0.004	-	-
7	0.008	0.008	0.008	0.008	0.116	0.12
	0.008	0.008	0.008	0.008	0.116	
8	0.011	0.011	0.011	0.011	0.203	0.20
	0.011	0.011	0.011	0.011	0.203	
9	0.012	0.012	0.012	0.012	0.232	0.25
	0.013	0.013	0.013	0.013	0.261	

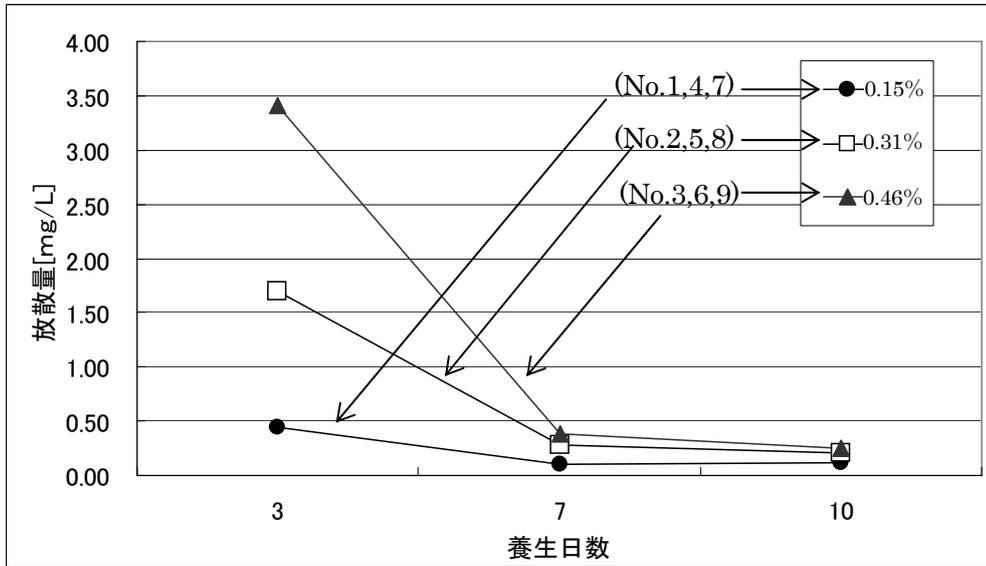


図 - 4.3.1 ホルマリン添加濃度毎に対する養生日数と放散量の関係 (No.1~9)

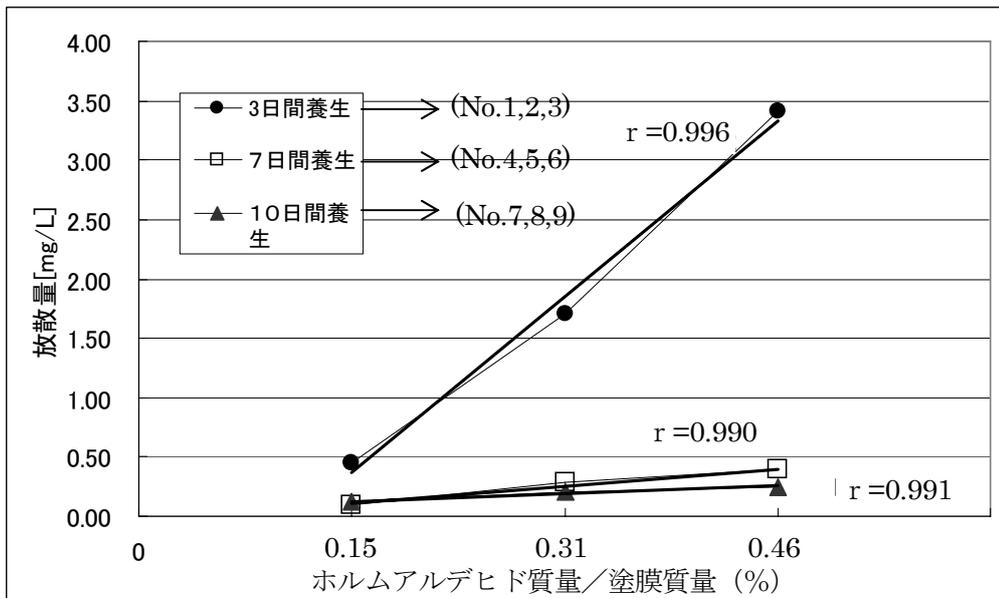


図 - 4.3.2 養生日数毎に対するホルマリン添加濃度と放散量の関係 (No.1~9)

表 - 4.3.1~4.3.3 及び図 - 4.3.1 の結果より、ホルムアルデヒド濃度 0.15、0.31、0.46%ともにホルムアルデヒド放散量は養生日数7日には、ほぼ収束すると推定される。従って、最長の養生日数は7日とする。また、図 - 4.3 より、養生日数3日、7日、10日と各ホルムアルデヒド濃度おけるホルムアルデヒド放散量の相関係数は0.99以上となり、良好な相関関係があると推定される。これは、塗料中にホルマリン水溶液が十分に分散していると思われる。この結果より、今回使用した基本塗料 (JIS K 5663) は検討対象試料として使用できる。今回、ホルムアルデヒド濃度を3水準検討したが、試験に使用する試料はホルムアルデヒド濃度0.31%とした。

## 5. 塗膜からの放散成分分析ホルムアルデヒド（デシケーター法）不確かさの推定

### 5.1 試験方法（JIS K 5601-4-1 参照）

#### 5.1.1 試験のフロー

塗膜からの放散されるホルムアルデヒドをデシケーター法で測定する際のフロー図を以下に示す。

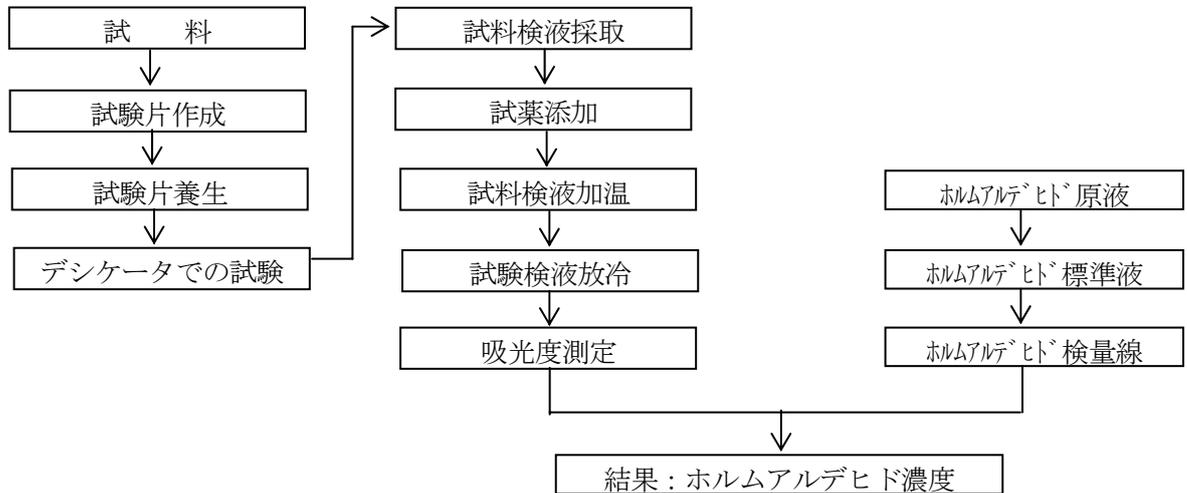


図 - 5.1.1 塗膜からの放散成分分析ホルムアルデヒド（デシケーター法）試験フロー

#### 5.1.2 一測定におけるサンプル数

JIS K 5601-4-1 によると、同様に調整した試料を 2 台のデシケーター中に静置し、それぞれ分析することと規定している。しかし、多くの試験を実施している経験から、2 台のデシケーターの分析結果はほぼ同一であり、有意な差はないと思われる。そこで、平成 17 年 5 月 8 日～平成 17 年 12 月 14 日までに実施した一般依頼試験(JIS K 5601-4-1 による)の実測データ(101 件)について分析し、サンプル：2、ブランク：1 での試験が有効であるかを検討した。その分散分析表を表 - 5.1.1 に示す。

その結果、2 台のデシケーターの分析値に有意な差は認められず、不確かさを推定するに当たり、1 台のデシケーターで検討すれば良いことが解った。これにより、必要な試験規模を半分に縮小することができ、限られた限度枠でより多くの不確かさ要因を評価することが可能となった。

表 - 5.1.1 分散分析表

変動要因	平方和	自由度	不偏分散	F 値(分散比)	P 値	F(0.05)	F(0.01)
試料	4.012E-01	100	4.012E-03	35.178 **	1.570E-50	1.283	1.420
デシケーター	6.404E-05	1	6.404E-05	0.561	4.554E-01	3.865	6.698
交互作用	1.141E-02	100	1.141E-04	4065.711 **	0.000E+00	1.283	1.420
残差	1.133E-05	404	2.805E-08				
全体	4.127E-01	605	6.822E-04				

### 5.2 測定の不確かさに影響を及ぼす要因

以下に測定の不確かさに影響を及ぼす要因を抽出する（図 - 5.2.1）。

また、表 - 5.2.1 に「ホルムアルデヒド放散量測定の不確かさ」における不確かさ要因を示す。

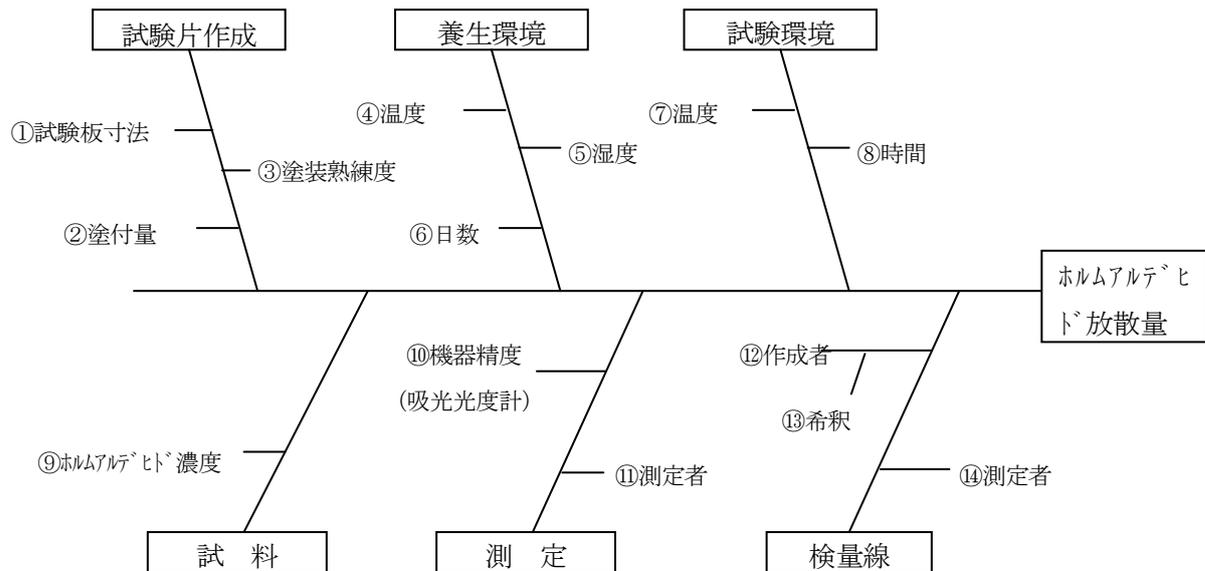


図 - 5.2.1 特性要因図

表 - 5.2.1 ホルムアルデヒド放散量測定の不確かさ

記号	不確かさの要因	タイプ	備考
$u(A_d)$	試験片を入れたデシケータ内溶液の吸光度の不確かさ		
$u(as)$	測定器 (吸光光度計) の不確かさ	B	メーカー保証
$u(at)$	測定の不確かさ	A	
	検討要因	検討条件	
	①塗付量	0.5、1.0、1.5ml/100cm <sup>2</sup>	3水準
	②養生温度	18、23、28℃	3水準
	③養生湿度	5±5%	コントロール幅が非常に狭く設定困難なため
	④養生期間	7日	過去のデータより7日に固定
	⑤試験温度	18、23、28℃	3水準
	⑥試験時間	24時間	過去のデータより24時間に固定
$u(A_b)$	空試験用デシケータ内溶液の吸光度の不確かさ		
$u(F)$	検量線の傾きの不確かさ	A・B	実測データ (最小二乗法) 等
$u(x)$	ホルムアルデヒド標準溶液濃度の不確かさ		
$u(Cstd)$	標準原液中のホルムアルデヒド濃度の不確かさ	B	
	チオ硫酸ナトリウムファクターの不確かさ	B	メーカー保証
	希釈に伴う不確かさ	B	容量計の不確かさ
$u(s)$	試験板表面積の不確かさ		
	繰り返しの不確かさ	A	繰り返し回数5回の実測データ
	定規の不確かさ	B	定規の不確かさ
$u(r)$	繰り返し測定の不確かさ	A	繰り返し回数3回の実測データ
$u(GR)$	合成標準不確かさ		
$u(G)$	拡張不確かさ		

### 5.3 検討要因における水準について

次に示すように、検討要因の水準は試験片寸法を除き、

- ① 塗付量・・・・・・・・・・3水準      ④ 試験片養生湿度・・・・・・・・3水準
- ② 試験片養生期間・・・・・・・・3水準      ⑤ 試験時間・・・・・・・・・・3水準
- ③ 試験片養生温度・・・・・・・・3水準      ⑥ 試験温度・・・・・・・・・・3水準

合計6種類が3水準で729通りにのぼる。

また、①～⑥の各要因はJIS K 5601-4-1により決められているが、ホルムアルデヒド放散量に直接影響する因子と考えられるため、各要因を検討項目として扱うこととする。

ホルムアルデヒド放散量の測定に影響を及ぼす要因、及びその検討水準を表-5.3.1に示す。

また、② 試験片養生期間( $t_2$ )、④ 試験片養生湿度( $t_4$ )及び⑤ 試験時間( $t_5$ )については、過去の実績及び実験実施上の制約等により固定条件とした。その事由を以下(1)～(3)に示す。

表 - 5.3.1 各要因の水準一覧表

要 因	水 準	要 因	水 準
① 塗付量( $t_1$ ) 3水準	0.5±0.1ml/100cm <sup>2</sup>	④ 試験片養生湿度( $t_4$ ) 3水準	45%
	1.0±0.1ml/100cm <sup>2</sup>		50%
	1.5±0.1ml/100cm <sup>2</sup>		55%
② 試験片養生期間( $t_2$ ) 3水準	6日	⑤ 試験時間( $t_5$ ) 3水準	22時間
	7日		24時間
	8日		26時間
③ 試験片養生温度( $t_3$ ) 3水準	18℃	⑥ 試験温度( $t_6$ ) 3水準	18℃
	23℃		23℃
	28℃		28℃

#### (1) 試験片養生期間 ( $t_2$ )

試験片養生期間は、7日と規定されている。今回、養生期間における吸光度を図-5.3.1に示す回帰曲線を用い検討した。今、養生期間を7日とし、その±2時間の範囲における吸光度差を計算したところ、[7日-2時間]:0.000422625、[7日+2時間]:0.000413697(表-5.3.2)となり、吸光度差の大きい[7日-2時間]での値を±2時間での最大吸光度差と考えた。この吸光度差にバラツキの全てが収まると考えるとこの吸光度差の1/3が標準偏差であり、養生期間を7日±2時間とした場合の不確かさとなる。これより、養生期間の不確かさは $1.99 \times 10^{-8}$ (表-5.3.2)となり、その影響は時間管理で十分にコントロール出来ると考えられる。また、過去の経験よりホルムアルデヒド放散量を求める際の吸光度は、ほぼ7日で収束している(図-5.3.1)と考えられるため、検討要因から除外し、養生期間は7日に固定する。

表 - 5.3.2 養生期間±2時間での吸光度差

養生期間	±2時間に対する吸光度差	標準偏差	$\sigma_2^2$
7日-2時間	$4.226 \times 10^{-4}$	$4.226 \times 10^{-4} / 3$	$1.99 \times 10^{-8}$
7日+2時間	$4.137 \times 10^{-4}$	—	

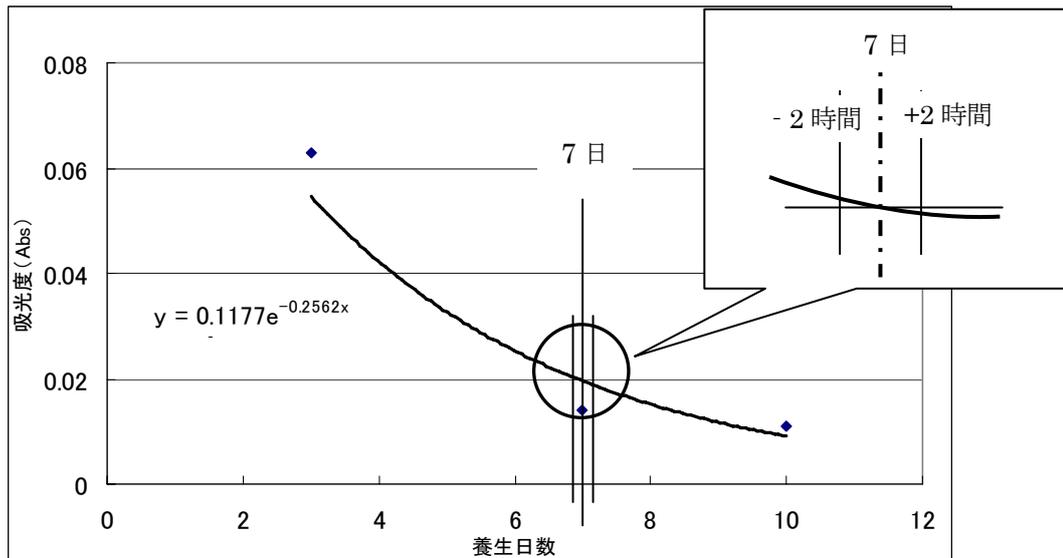


図 - 5.3.1 試験片養生期間による吸光度の変化

(2) 試験片養生湿度( $t_4$ )

表 - 5.3.1 に示す要因のうち④ 試験片養生湿度については、コントロール幅が非常に狭く、設定困難であるため検討要因から除外し、 $50 \pm 5\%$ の1水準とする。

(3) 試験時間( $t_5$ )

試験時間については、規定されている 24 時間 $\pm 5$  分での吸光度変化量を考えた場合、表 - 5.3.3 のような吸光度差となる。この場合、[24 時間 $- 5$  分]より吸光度差が大きい[24 時間 $+ 5$  分] : 0.00008785 を採用。この[ $+ 5$  分]での不確かさは上記養生期間の場合と同様に考えると  $8.58 \times 10^{-10}$  となり、養生期間と比べて一桁小さい結果となった。

JIS K 5601-4-1 において試験時間は、「24 時間 $\pm 5$  分」と規定されている。過去の経験より、24 時間 $\pm 5$  分では図 - 5.3.2 より、ほぼ影響が無いものと考えられるため、24 時間の1水準とした。

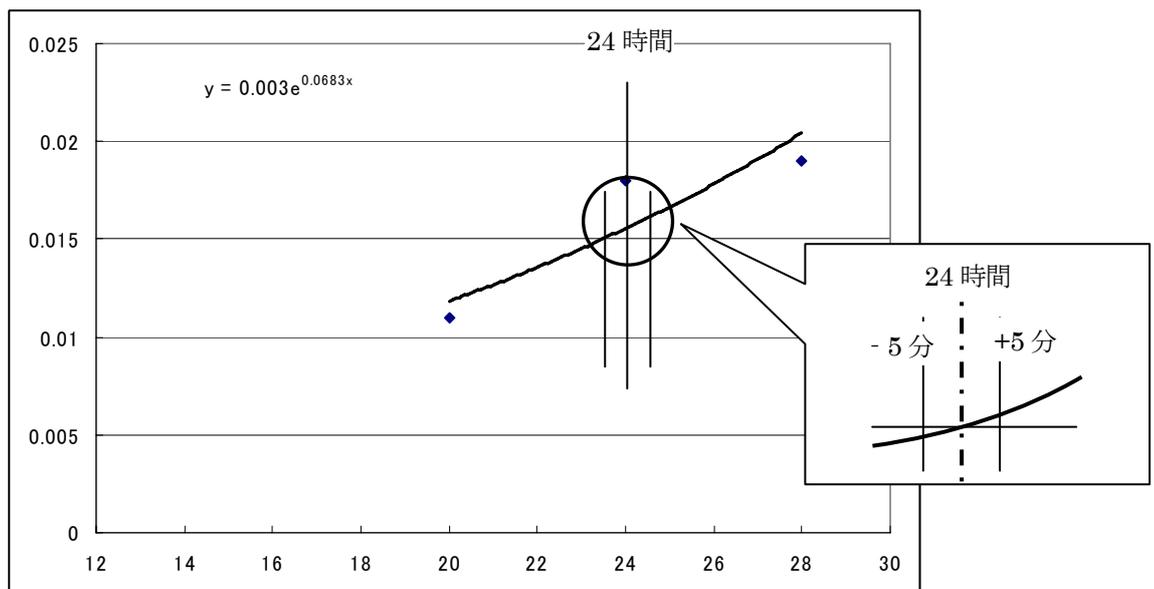


図 - 5.3.2 試験時間による吸光度の変化

表 - 5.3.3 試験時間±5分での吸光度差

試験時間	±4時間に対する吸光度差	標準偏差	$\sigma_5^2$
24時間-5分	$8.735 \times 10^{-5}$		-
24時間+5分	$8.785 \times 10^{-5}$	$8.785 \times 10^{-5} / 3$	$8.58 \times 10^{-10}$

以上のことより、今回の本実験における検討要因及び水準を表 - 5.3.4 に示す。

表 - 5.3.4 各要因の水準一覧表 (その2)

要 因	水 準	要 因	水 準
① 塗付量( $t_1$ ) 3水準	$0.5 \pm 0.1 \text{ ml} / 100 \text{ cm}^2$	④ 試験片養生湿度( $t_4$ ) 3水準	$50 \pm 5\%$
	$1.0 \pm 0.1 \text{ ml} / 100 \text{ cm}^2$		
	$1.5 \pm 0.1 \text{ ml} / 100 \text{ cm}^2$		
② 試験片養生期間( $t_2$ ) 3水準	7日	⑤ 試験時間( $t_5$ ) 3水準	24時間
③ 試験片養生温度( $t_3$ ) 3水準	18°C	⑥ 試験温度( $t_6$ ) 3水準	18°C
	23°C		23°C
	28°C		28°C

#### 5.4 不確かさの推定手順

デシケータ法を用いた塗膜からの放散成分分析 ホルムアルデヒド濃度の測定は、デシケータ中の水に吸収されるホルムアルデヒド濃度として、下記①式 (JIS K5601-4-1 3.8.9の式(2)による) で表される。

$$G = \frac{F \times (A_d - A_b) \times 1800}{S} \dots \dots \dots (1)$$

$G$  : 水に吸収されたホルムアルデヒド濃度 (mg/L)

$A_d$  : 試験片を入れたデシケータ内の溶液の吸光度

$A_b$  : 空試験用デシケータ内の溶液の吸光度

$F$  : 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) / (吸光度)

$S$  : 試験板の表面積 (cm<sup>2</sup>)

ここで、検量線を用いて算出する部分を検量線から求められた試験片のホルムアルデヒド濃度  $X$  とすると、

$$X = F \times (A_d - A_b) \dots \dots (2)$$

となり、(2) 式を (1) 式に代入すると、

$$G = 1800 \frac{X}{S} \dots \dots (3)$$

となる。(3) 式に不確かさの伝播則を適用すると、

$$u^2(G) = \left(\frac{1800}{S}\right)^2 u^2(X) + \left(-\frac{1800X}{S^2}\right)^2 u^2(S) \dots \dots (4)$$

となる。この式を元にして不確かさ評価を行う。

#### 5.4.1 検量線法から求められた試験片のホルムアルデヒド濃度測定の不確かさ

検量線は、 $x$  と  $y$  軸に割り当てた両者（本法では、ホルムアルデヒド濃度と溶液の吸光度）に直線関係が成立していると仮定し、最小二乗法を用い一般に次の(5)で求める。

$$y = \hat{\alpha} + \hat{\beta}x \dots \dots (5)$$

この時、

$$F = \frac{1}{\hat{\beta}}$$

であり、

とすると、式 (2) は、

$$X = \frac{A_d - A_b}{\hat{\beta}} + e_x \dots \dots (6)$$

となる。ここで、 $e_x$  は、検量線作成のために用いた標準液の偏差である。この値は期待値は 0 であるが、不確かさを持つ。

式 (6) に不確かさの伝播則を当てはめると、

$$u^2(X) = \left(\frac{1}{\hat{\beta}}\right)^2 u^2(A_d) + \left(\frac{1}{\hat{\beta}}\right)^2 u^2(A_b) + \left(-\frac{A_d - A_b}{\hat{\beta}^2}\right)^2 u^2(\hat{\beta}) + u^2(x) \dots \dots (7)$$

となる。この (7) 式に基づいて不確かさの評価を行う。

##### 5.4.1.1 傾きの不確かさについて

傾きの不確かさ、 $u^2(\hat{\beta})$  は (5) 式で表わされる。

$$u^2(\hat{\beta}) = \frac{\hat{\sigma}_e^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \dots \dots (8)$$

ここで  $\hat{\sigma}_e^2$  は、

$$\hat{\sigma}_e^2 = \frac{\sum \left[ \left\{ y_i - (\hat{\alpha} + \hat{\beta}x_i) \right\}^2 \right]}{n - 2} \dots \dots (9)$$

で表わされる残差の二乗平均である。

以下に、本実験より求めたデータを使用し、(8)，(9)式を用いて検量線の傾きの不確かさを求める。

表 5.4.1 に、検量線作成に用いたデータを、これに基づく検量線を図 5.4.1 に示す。

表 5.4.1 検量線作成データ

No.	ホルムアルデヒド濃度 (mg/L)	吸光度
1	0.00	0.002
2	0.20	0.030
3	0.40	0.058
4	0.81	0.113
5	2.02	0.280

表 5.4.2 計算に必要な因子

計算因子	値	計算因子	値
$\hat{\sigma}_c^2$	$3.508 \times 10^{-7}$	$\frac{1}{n}$	0.2
$\frac{1}{\hat{\beta}^2}$	0.01888	$\Sigma(x_i - \bar{x})^2$	2.58
$\Sigma\{y_i - (\hat{\alpha} + \hat{\beta}x_i)\}^2$	$1.052 \times 10^{-6}$		

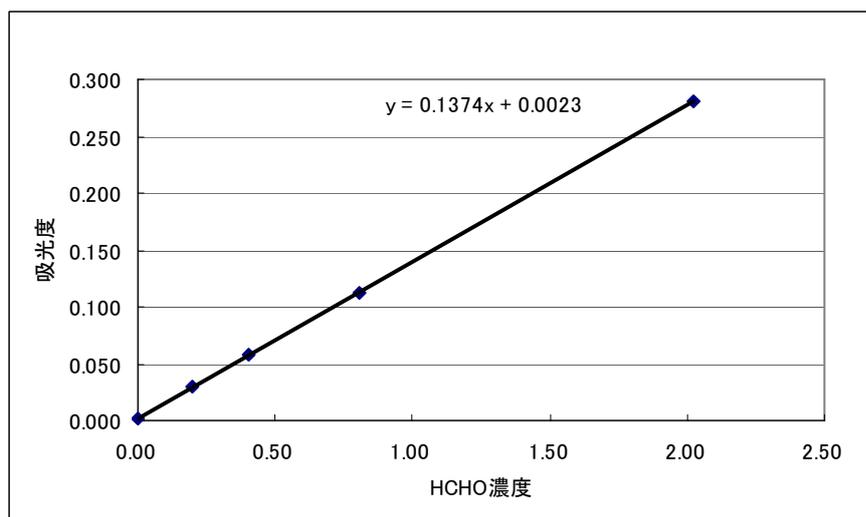


図 5.4.1 検量線

以上より、検量線傾きの不確かさは

となる.

$$u^2(\hat{\beta}) = \frac{3.5078 \times 10^{-7}}{2.58} = 1.360 \times 10^{-7}$$

$$u(\hat{\beta}) = 0.0003688 \text{ (mg/L)} / \text{(吸光度)}$$

#### 5.4.1.2 $A_d$ の不確かさ $u(A_d)$

試験片を入れたデシケータ内の溶液の吸光度の不確かさは2つの不確かさに分類できる。

- ① 測定の不確かさ (Aタイプ)
- ② 吸光度計の不確かさ (Bタイプ)

デシケータ内溶液の吸光度測定における不確かさには、塗付量、養生温度、養生期間、試験温度、試験時間、養生湿度の6種類が考えられる。

この内、養生湿度については、コントロールが困難であるため、固定条件として検討から外し、他の要因については、実際の実験より算出することとした。但し、養生期間及び試験時間の2項目については、過去の経験より条件を固定した(5.3(1)及び(3)参照)。

実験による分散分析結果を以下に示す。今回、各要因の水準を大きく設定したため、全ての要因において大きな有意差が認められる結果となった。

表 - 5.4.2.1 分散分析結果

要因	平方和	自由度	分散	分散比F <sub>o</sub>	F(0.05)	p値
A 塗付量	0.064811	2	0.03241	63.12488	3.14526	1.1153E-15
B 養生温度	0.096012	2	0.04801	93.51371	3.14526	1.9076E-19
C 試験温度	0.043304	2	0.02165	42.17744	3.14526	2.7322E-12
A×B	0.053979	4	0.01349	26.28717	2.520103	9.1144E-13
A×C	0.023556	4	0.00589	11.47139	2.520103	4.9443E-07
B×C	0.033833	4	0.00846	16.47608	2.520103	3.0232E-09
誤差	0.031828	62	0.00051			
計	0.347324	80				

これより、本実験で検討を行った、塗付量、養生温度、試験温度はいずれも結果に大きく影響し、また各要因の交互作用も大きいことがわかる。

また、各要因が測定結果に影響を与える大きさの順位は、養生温度>塗付量>試験温度で有り経験から来る体感と一致している。

本試験データより多くの知見が得られているが、ここでは、不確かさに関係するものに限って検討を加えることとした。また、各要因の水準は、試験方法であるJIS規格で定められており、その管理幅も小さく十分に管理可能として、以下のように各要因毎に個別に計算を行いその不確かさを求めた。

#### (1) 塗付量( $t_1$ )

塗付量は $1.0 \pm 0.1$ mlと規定されているが、実際の実験では $1.0 \pm 0.1$ ml以下の範囲で行っている。今回、ホルムアルデヒド放散等級がF☆☆☆☆に近いホルムアルデヒド放散量での塗付量+0.1mlでの吸光度変化を検討する。今回、実験により得られたデータによると塗付量を5割変化

させた場合、吸光度として2倍の変化が生じている。ここで塗付量の変化をホルムアルデヒド供給量の変化と考えると、両者の関係に矛盾が生じ、今回の実験結果は塗付量の変化要因には明らかにホルムアルデヒド供給量以外の要因が付加されていると考えられる。

従って、今回検討の塗付量変化をホルムアルデヒド供給量と考え図 5.4.1 に示す検量線を用いて塗付量を5割変化させた場合の吸光度を算出し、計算で求めたものを、塗付量が10%変化した場合の不確かさとした。その結果を表 - 5.4.2.2 に示す。

この場合、ホルムアルデヒド放散等級 F☆☆☆☆ の上限に相当するホルムアルデヒド濃度 (mg/L) 値が得られる  $[0.5+0.1\text{ml}] : -0.0013709$  を採用。この  $[+0.1\text{ml}]$  での  $u^2(t_1)$  は、 $9.08 \times 10^{-8}$  であり、この値を管理幅①での値とし、管理幅を  $[+0.05\text{ml}]$  としたときの  $u^2(t_1)$  は、 $2.17 \times 10^{-8}$  となり、これを管理幅②での値とする。

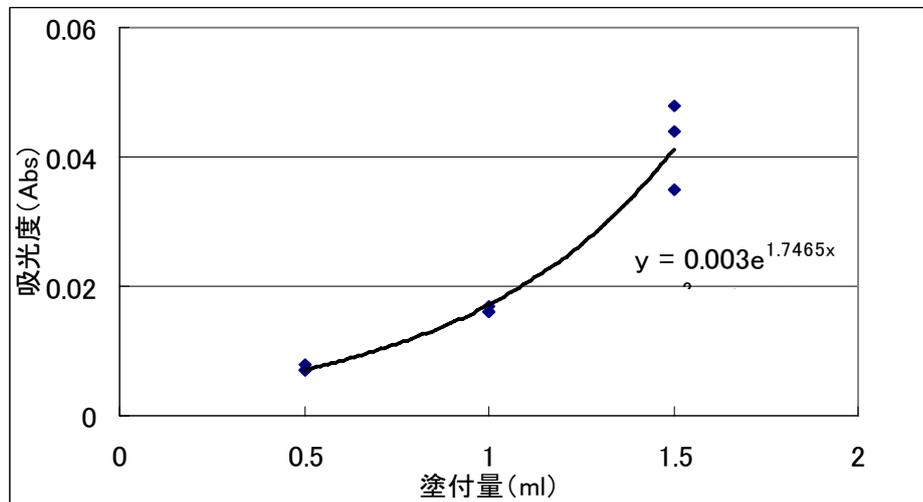


図 - 5.4.2.1 塗付量による吸光度の変化

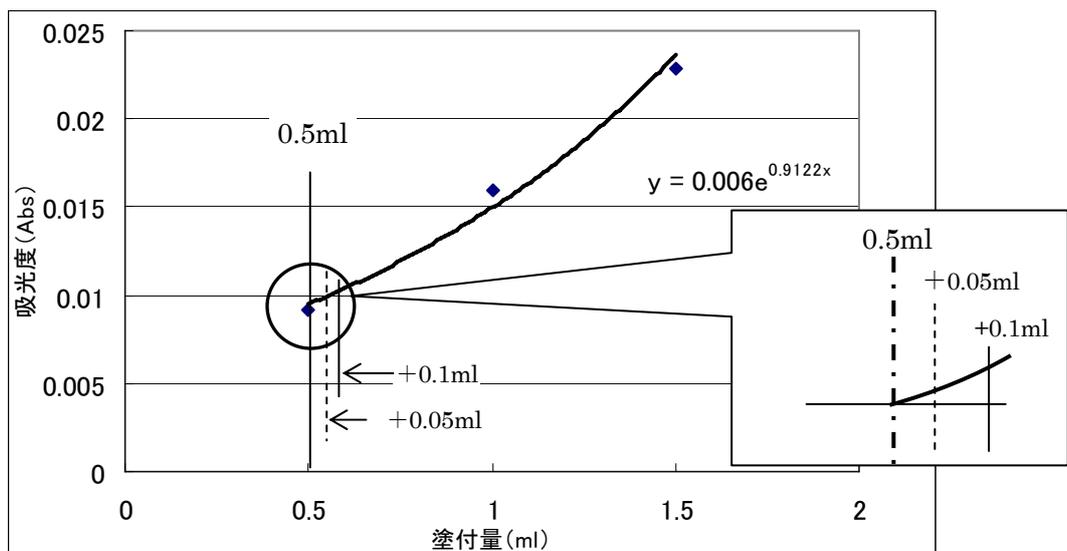


図 - 5.4.2.2 塗付量による吸光度の変化 (その 2)

表 - 5.4.2.2 塗付量  $0.5+0.1\text{ml}$  での吸光度差

管理幅	塗付量	塗付量変化に対する吸光度差	標準偏差	$u^2(t_1)$
①	0.5+0.1ml	-0.0013709	$1.37 \times 10^{-3} / 3$	$9.08 \times 10^{-8}$
②	0.5+0.05ml	-0.00065555	$6.55 \times 10^{-4} / 3$	$2.17 \times 10^{-8}$

管理幅①：塗付量（±0.1ml）に対応する不確かさ  $u^2(t_1) = \pm 9.08 \times 10^{-8}$  吸光度<sup>2</sup>

管理幅②：塗付量（±0.05ml）に対応する不確かさ  $u^2(t_1) = \pm 2.17 \times 10^{-8}$  吸光度<sup>2</sup>

(2) 養生期間( $t_2$ )

5.3 (1) より、養生期間（±2 時間）に対応する不確かさ  $u^2(t_2) = \pm 1.99 \times 10^{-8}$  吸光度<sup>2</sup>

(3) 養生温度( $t_3$ )

養生温度は  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  と規定されているが、実際の試験では  $\pm 1^\circ\text{C}$  で管理されている。従って今回は、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$  での吸光度変化を用い、前記と同様に養生温度  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  の場合の不確かさを求め、表 - 5.4.2.3 に示す。この場合、 $[23+1^\circ\text{C}]$  より吸光度差が大きい  $[23-1^\circ\text{C}]$  : 0.004786 を採用。この  $[-1^\circ\text{C}]$  での  $u^2(t_3)$  は、 $7.96 \times 10^{-8}$  となり、この値を管理幅①での値とし、管理幅を  $[+0.5^\circ\text{C}]$  とした

ときの  $u^2(t_3)$  は  $1.89 \times 10^{-8}$  となり、これを管理幅②での値とする。

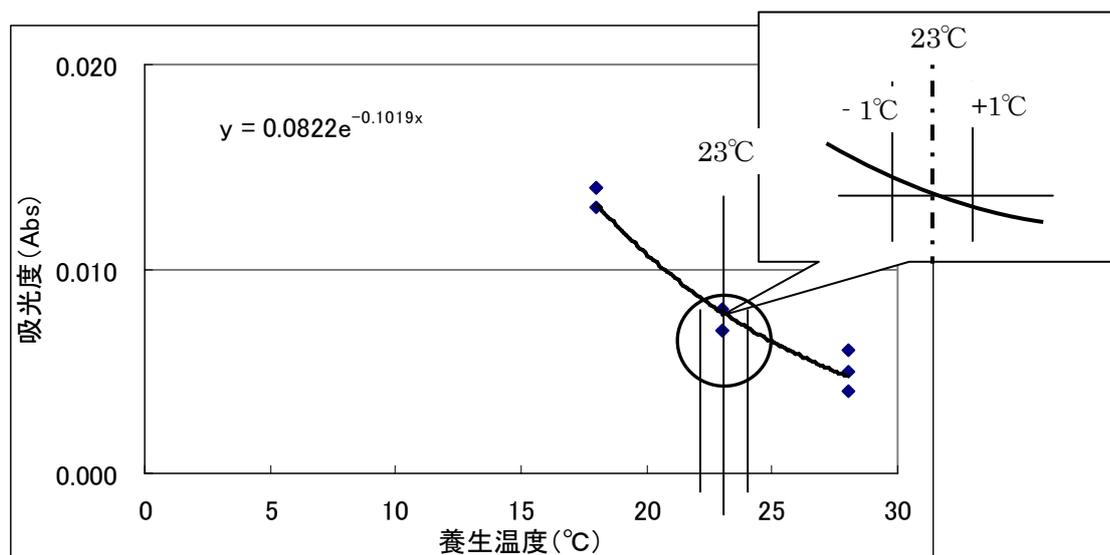


図 - 5.4.2.3 養生温度による吸光度の変化

表 - 5.4.2.3 養生温度  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  での吸光度差

管理幅	養生温度	養生温度に対する吸光度差	標準偏差	$u^2(t_3)$
①	23-1°C	0.00084626	8.46×10 <sup>-4</sup> /3	7.96×10 <sup>-8</sup>
	23+1°C	0.00076427		—
②	23-0.5°C	0.00041235	4.12×10 <sup>-4</sup> /3	1.89×10 <sup>-8</sup>

管理幅①：養生温度（±1°C）に対応する不確かさ  $u^2(t_3) = 7.96 \times 10^{-8}$  吸光度<sup>2</sup>

管理幅②：養生温度（±0.5°C）に対応する不確かさ  $u^2(t_3) = 1.89 \times 10^{-8}$  吸光度<sup>2</sup>

(4) 養生湿度( $t_4$ )

試験片養生湿度については、コントロール幅が非常に狭く、設定困難であるため検討要因から除外して検討せず。

(5) 試験時間( $t_5$ )

5.3 (3) より、試験時間（±5分）に対応する不確かさ  $u^2(t_5) = \pm 8.58 \times 10^{-10}$  吸光度<sup>2</sup>

(6) 試験温度( $t_6$ )

試験温度は  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  と規定されているが、実際の試験では  $\pm 1^\circ\text{C}$  で管理されている。従って今回は、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$  での吸光度変化を用い、前記と同様に試験温度  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  の場合の不確かさを求め、表 - 5.4.2.4 に示す。この場合、 $[23-1^\circ\text{C}]$  より吸光度差が大きい  $[23+1^\circ\text{C}]$  :  $-0.00065614$  を採用。

この  $[+1^\circ\text{C}]$  での  $u^2(t_6)$  は、 $4.78 \times 10^{-8}$  となり、この値を管理幅①での値とし、管理幅を  $[+0.5^\circ\text{C}]$

としたときの  $u^2(t_6)$  は、 $1.15 \times 10^{-8}$  となり、これを管理幅②での値とする。

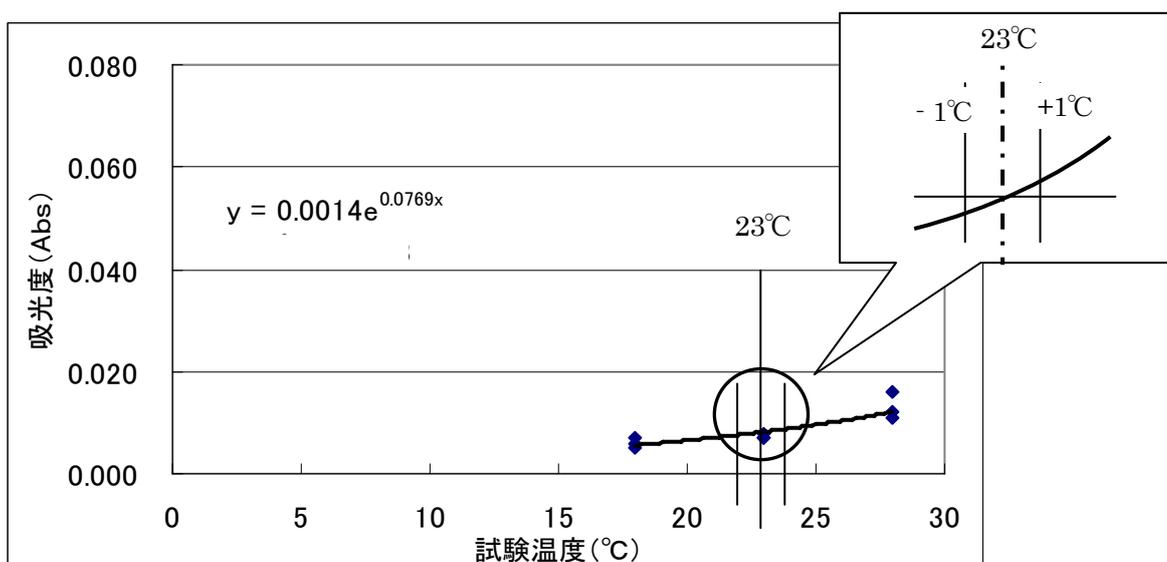


図 - 5.4.2.4 試験温度による吸光度差

管理幅	試験温度	試験温度に対する吸光度差	標準偏差	$u^2(t_6)$
①	23-1°C	-0.00060757	—	—
	23+1°C	-0.00065614	6.561×10 <sup>-4</sup> /3	4.78×10 <sup>-8</sup>
②	23-0.5°C	-0.00032176	3.218×10 <sup>-4</sup> /3	1.15×10 <sup>-8</sup>

管理幅①：試験温度（±1°C）に対応する不確かさ  $u^2(t_6) = \pm 4.78 \times 10^{-8}$  吸光度<sup>2</sup>

管理幅②：試験温度（±0.5°C）に対応する不確かさ  $u^2(t_6) = \pm 1.15 \times 10^{-8}$  吸光度<sup>2</sup>

以上実験で求めた吸光度測定における不確かさ要因、塗付量( $t_1$ )、養生期間( $t_2$ )、養生温度( $t_3$ )、試験時間( $t_5$ )、試験温度( $t_6$ )の不確かさ  $u(at)$  をまとめ表 - 5.4.2.5 に示す。

表 - 5.4.2.5 吸光度測定における不確かさ

管理幅	塗付量 $u^2(t_1)$	養生期間 $u^2(t_2)$	養生温度 $u^2(t_3)$	試験時間 $u^2(t_5)$	試験温度 $u^2(t_6)$	$\sum(t_i^2)$	$u(A_d) = \sqrt{\sum(t_i^2)}$
①	9.08×10 <sup>-8</sup>	1.99×10 <sup>-8</sup>	7.96×10 <sup>-8</sup>	8.58×10 <sup>-10</sup>	4.78×10 <sup>-8</sup>	2.39×10 <sup>-7</sup>	4.89×10 <sup>-4</sup>
②	2.17×10 <sup>-9</sup>	1.99×10 <sup>-8</sup>	1.89×10 <sup>-8</sup>	8.58×10 <sup>-10</sup>	1.15×10 <sup>-8</sup>	7.29×10 <sup>-8</sup>	2.70×10 <sup>-4</sup>

#### 5.4.2 ホルムアルデヒド標準原液及び希釈に伴う不確かさ

##### ① 標準原液中のホルムアルデヒド濃度不確かさの算出

また、ホルムアルデヒド標準原液中のホルムアルデヒド濃度測定の数式モデルは、JIS K5601-1-4-1 3.4(f)の式(1)より次の式⑥で表される。

$$Cstd = \frac{1.5 \times (V_0 - V) \times f \times 1000}{20} \dots \dots \dots \text{⑥}$$

$Cstd$  :ホルムアルデヒド標準原液中のホルムアルデヒド濃度(mg/L)

$V$  :ホルムアルデヒド標準原液中の0.1mol/Lのチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量(ml)

$V_0$  :空試験における滴定量(ml)

$f$  : 0.1mol/Lのチオ硫酸ナトリウム溶液のファクタ

拡張不確かさは検査成績書より  $U = 0.002(k = 2)$

中心極限定理より正規分布となるため、包含係数  $k$  で割る。

$$u(f) = \frac{0.002}{2} = 0.001$$

1.5 : 0.1mol/Lのチオ硫酸ナトリウム溶液 1ml に相当するホルムアルデヒド量(mg)

$P_{20}$  : ホールピペットの容量(20ml)

$$\text{公差 } (\pm 0.03\text{ml}), u(P_{20}) = \frac{0.03\text{ml}}{\sqrt{3}} = 0.017320\text{ml}$$

$M_{1000}$  : メスフラスコの容量(1000ml)

$$\text{公差 } (\pm 0.4\text{ml}), u(M_{1000}) = \frac{0.4\text{ml}}{\sqrt{3}} = 0.23094\text{ml}$$

これより、標準原液中のホルムアルデヒド濃度不確かさは以下の式で表される。

$$\left(\frac{u(Cstd)}{Cstd}\right)^2 = \left(\frac{u(f)}{f}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{1000})}{M_{1000}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{20})}{P_{20}}\right)^2 \dots \dots \dots \textcircled{7}$$

$$\left(\frac{u(Cstd)}{Cstd}\right)^2 = \left(\frac{0.001}{0.997}\right)^2 + \left(\frac{0.23094}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0.01732}{20}\right)^2 = (0.001345)^2 (\text{mg/L})^2 \dots \dots \textcircled{7}'$$

また、このホルムアルデヒド標準原液を用いて、検量線用ホルムアルデヒド標準溶液は次の操作で作成する。

② 検量線作成に用いるホルムアルデヒド標準溶液濃度の不確かさ算出

上記(2)のホルムアルデヒド標準原液 10ml をホールピペットで採取し、1000ml のメスフラスコで定容にする。検量線作成時は、これをホールピペットで  $x$  ml 採取して用いる。

この場合、検量線の  $x$  軸として用いられたホルムアルデヒド標準液の不確かさは、最終的に以下の式で表される。

$$\left(\frac{uc(x)}{x}\right)^2 = \left(\frac{u(Cstd)}{Cstd}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{10})}{P_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{1000})}{M_{1000}}\right)^2 \dots \dots \dots \textcircled{8}$$

$$\left(\frac{uc(x)}{x}\right)^2 = (0.001345)^2 + \left(\frac{0.011547}{10}\right)^2 + \left(\frac{0.23094}{1000}\right)^2 = (0.001788)^2 (\text{mg/L})^2 \dots \textcircled{8}'$$

以上より、検量線法を用いた場合の  $x$  軸に割り当てられたホルムアルデヒド標準液濃度の不確かさは⑧' 式で求まる。

いま採取量を 1ml とした場合、フォルム標準液濃度に対応する不確かさ ( $\pm 0.001788$ ) に対する吸光度の不確かさは  $u(a) \pm 0.000253$  吸光度<sup>2</sup>

5.4.3 試験片表面積の不確かさ :  $u(S)$

試験片 1 枚の表面積  $s$  は次のモデル式による。

$$s = a \times b$$

試験片各辺の長さ  $a$  及び  $b$  の不確かさは 2 つの不確かさに分割できる。

① 繰り返しの不確かさ (A タイプ) :  $u(sra)$ 、 $u(srb)$

② 定規の校正の不確かさ (B タイプ) :  $u(ssa)$ 、 $u(ssb)$

今、縦  $a$  cm、横  $b$  cm、表面積  $s$  の試験板がある。この試験片の縦・横の長さを定規で測定し、

表面積を求めることとする。

ただし、縦・横の長さはそれぞれ5回測りそれぞれの平均値を用いて表面積を求める。

試験片1枚の表面積 $s$ の不確かさ成分 $u(s)$ の算出式

$$u^2(s) = u^2 a \times u^2 b$$

(1) 測定の繰り返しの不確かさ

試験板の測定を繰り返し行った結果を表 - 5.4.3.1 に示す。

表 - 5.4.3.1 測定結果表 単位 : cm

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値
縦の長さ a	15.00	15.10	15.00	15.00	15.10	15.04
横の長さ b	15.00	15.00	15.10	15.00	15.10	15.04

① 実験標準偏差

$$s(a) = 0.0547 \text{ cm}、s(b) = 0.0547 \text{ cm}$$

② 繰り返しの不確かさ (平均値の実験標準偏差)

縦 $a$ 及び横 $b$ の繰り返しの不確かさ (平均値の実験標準偏差) はそれぞれ

$$u(ar) = s(av) = 0.0547 \text{ cm}、u(br) = s(bv) = 0.0547 \text{ cm}$$

(2) 校正の不確かさ

定規の拡張不確かさは、校正証明書より $U = 0.02(k = 2)$ である。

よって、定規の校正の不確かさは、中心極限定理より正規分布となるため、包含係数 $k$ で割る。

$$u(as) = \frac{0.02}{2} = 0.010 \text{ mm}$$

(3) 縦 $a$ 及び横 $b$ の不確かさ

縦 $a$ 、横 $b$ の不確かさ $u(a)$ 、 $u(b)$ は、上記の縦 $a$ 、横 $b$ の繰り返しの標準不確かさ $u(sar)$ と校正の標準不確かさ $u(ssa)$ を合成したものである。よって、

$$u(a) = \sqrt{(u^2(ar) + u^2(sa))} = \sqrt{(0.0547^2 + 0.0010^2)} = 0.054709 \text{ cm}$$

$$u(b) = \sqrt{(u^2(br) + u^2(sb))} = \sqrt{(0.0547^2 + 0.0010^2)} = 0.054709 \text{ cm}$$

(4) 不確かさの合成

各標準不確かさの算出式を用いて、試験片1枚の表面積の不確かさ成分 $u(s)$ を算出する。

$$u^2(s) = u^2 a + u^2 b$$

$$u(s) = \sqrt{(0.05471^2 + 0.05471^2)} = \sqrt{0.005986} = 0.077369 \text{ cm}^2$$

となる。

今回、試験に用いる試験片枚数は2枚であり、表面積は $S = 2s$ で現される。

従って、

$$u(S) = 2 \times 0.077369 = 0.154738 \text{ cm}^2$$

#### 5.4.4 その他要因の不確かさ

##### (1) 吸光光度計の不確かさ： $u(as)$

今回、実験に使用した吸光光度計の最小表示桁は 0.001Abs であるが、装置内でさらに 1 桁下まで求めその値を四捨五入している。それらの許容範囲が矩形分布と仮定すると、吸光光度計の読みの不確かさ  $u(as)$  は次のように求められる。

$$u(as) = \frac{0.001 \times 1/2}{\sqrt{3}} = 0.000289 \text{ 吸光度}$$

##### (2) 空試験における溶液吸光度の不確かさ： $u(A_b)$

今回の実験において、空試験での吸光度の標準偏差は、0.000486 であった。従って、空試験用デシケータ内の溶液の吸光度の不確かさ  $u(A_b)$  として、この標準偏差を用いた。

$$u^2(A_b) = 0.000486^2 = 2.36 \times 10^{-7} \text{ 吸光度}^2$$

#### 5.4.5 検量線から求められた試験片のホルムアルデヒド濃度の不確かさ $u(X)$ の算出

今、 $F = 7.2775$ 、 $A_d = 0.008$ 、 $A_b = 0.004$ 、 $S = 450 \text{ cm}^2$  とし、以上、求めた値を (7) 式に代入して、

$$\begin{aligned} u^2(X) &= \left(\frac{1}{\hat{\beta}}\right)^2 u^2(A_d) + \left(\frac{1}{\hat{\beta}}\right)^2 u^2(A_b) + \left(-\frac{A_d - A_b}{\hat{\beta}^2}\right)^2 u^2(\hat{\beta}) + u^2(x) \\ &= (7.2775)^2 (0.000489)^2 + (7.2775)^2 (0.000486)^2 \\ &\quad + \{-7.2775^2 (0.008 - 0.004)\}^2 (0.000369)^2 + (0.000253)^2 \\ &= 2.52 \times 10^{-5} \\ u(X) &= 5.02 \times 10^{-3} \text{ mg/L} \end{aligned}$$

となる。

#### 5.5 合成標準不確かさの算出

以上より、水に吸収されたホルムアルデヒド濃度における合成標準不確かさ  $u(G)$  を (4) 式を用いて求める。

$$u^2(G) = \left(\frac{1800}{S}\right)^2 u^2(X) + \left(-\frac{1800X}{S^2}\right)^2 u^2(S) \text{ より,}$$

$$u^2(G) = \left(\frac{1800}{450}\right)^2 (0.000033) + \left\{ -\frac{1800 \times 7.2775 \times (0.008 - 0.004)}{450^2} \right\}^2 (0.154738)^2$$

$$= 4.03 \times 10^{-4}$$

$$u(G) = 2.01 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$$

となる。

以上の計算から、JIS K5601-4-1 による水に吸収されるホルムアルデヒド濃度測定における不確かさをバジェットシートとしてまとめたものを表 5.5.1、表 5.5.2 に示す。

表 5.5.1 ホルムアルデヒド放散量測定のパジェットシート (管理幅①)

不確かさの要因	$u1$	単位	感度係数1	$u2$	単位	感度係数2	$u3$
検量線法による試験片のホルムアルデヒド濃度 ( $X$ )				5.02E-03	mg/L	4	2.01E-02
]	検量線の傾き ( $\beta$ )	3.69E-04	吸光度/(mg/L)	0.2118	7.82E-05	mg/L	3.13E-04
	試料の吸光度 ( $Ad$ )	4.89E-04	吸光度	7.2775	3.56E-03	mg/L	1.42E-02
	ブランクの吸光度 ( $Ab$ )	4.86E-04	吸光度	7.2775	3.54E-03	mg/L	1.41E-02
	標準液の不確かさ ( $x$ )	2.53E-04	mg/L	1	2.53E-04	mg/L	1.01E-03
試験片の面積 ( $S$ )	1.55E-01	cm <sup>2</sup>		1.55E-01	cm <sup>2</sup>	0.000259	4.00E-05
合成標準不確かさ							2.01E-02
拡張不確かさ ( $k_{95}=2$ )							4.02E-02

この場合の測定結果として、水に吸収されるホルムアルデヒド濃度は

$$0.12 \pm 0.04 \text{ mg/L (拡張不確かさ } k = 2.0)$$

と表記される。

表 5.5.2 ホルムアルデヒド放散量測定のパジェットシート (管理幅②)

不確かさの要因	$u1$	単位	感度係数1	$u2$	単位	感度係数2	$u3$
検量線法による試験片のホルムアルデヒド濃度 ( $X$ )				2.89E-03	mg/L	4	1.16E-02
]	検量線の傾き ( $\beta$ )	3.69E-04	吸光度/(mg/L)	0.2118	7.82E-05	mg/L	3.13E-04
	試料の吸光度 ( $Ad$ )	2.70E-04	吸光度	7.2775	1.96E-03	mg/L	7.86E-03
	ブランクの吸光度 ( $Ab$ )	2.89E-04	吸光度	7.2775	2.10E-03	mg/L	8.40E-03
	標準液の不確かさ ( $x$ )	2.53E-04	mg/L	1	2.53E-04	mg/L	1.01E-03
試験片の面積 ( $S$ )	1.55E-01	cm <sup>2</sup>		1.55E-01	cm <sup>2</sup>	0.000259	4.00E-05
合成標準不確かさ							1.16E-02
拡張不確かさ ( $k_{95}=2$ )							2.31E-02

この場合の測定結果として、水に吸収されるホルムアルデヒド濃度は

$$0.12 \pm 0.02 \text{ mg/L (拡張不確かさ } k = 2.0)$$

と表記される。

となり、その不確かさは、上記表 5.5.1 及び表 5.5.2 に示すよう、ホルムアルデヒド規制値の桁まで影響を与える大きな値となった。

## 6. 技能試験用試料の検討

### 6.1 用語

本報告書 p.2 2. 目的 に、「また、試験所間比較等の技能試験における標準物質としての可能性も検討する。」と記されている。それを論ずるには、技能試験、標準物質 という2つの言葉の定義を明確にしておかないと、誤解と混乱の原因となる。

標準物質については

JIS Q 0030: 97 標準物質に関連して用いられる用語及び定義 (ISO GUIDE 30: 92 (IDT)) があり、JIS Q 0031 ~ Q 0035 まで標準物質関係の規格がある。ここで定義されている標準物質とは、「測定装置の校正、測定方法の評価又は材料に値を付与することに用いるために一つ以上の特性値が十分に均一で、適切に確定されている材料又は物質」

で、例として粘度計のリファレンスマテリアル (以下 RM と記す) としての水、熱量の RM としてのサファイアが挙げられてある。更に、certified reference material (CRM) というのがあって、之にはトレーサビリティが要求される。いずれにしてもかなり厳格にその特性を規定されたものである。

技能試験については

JIS Q 0043-1:98 試験所間比較による技能試験 第1部：技能試験スキームの開発及び運営

JIS Q 0043-2:98 同 第2部：試験所認定機関による技能試験スキームの選定及び利用がある。

これらに規定されている技能試験に用いる標準物質として求められる条件と、本プロジェクトで用いたような試料がその条件を満たすことができるかどうか、を論ずるのが、この節の目的である。

## 6.2 本プロジェクトでの標準物質の要件

本プロジェクトの目的は塗膜からのホルムアルデヒドの放散量の測定を、「JIS K 5601-4-1 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」に従って、デシケータ法で測定したときの不確かさの大きさを知ることである。そこで、本実験で用いた試料は実用されている塗料の中からベースとなる塗料を選びそれに、ホルムアルデヒドを添加して、その塗膜からの放散量を測定している。

次に技能試験で比較したいのは何か、を考える。このプロジェクトでは与えられた試料を試験板に塗装し、乾燥、養生してから、デシケータに入れて一定の条件のもとで塗膜からデシケータ中の空気にホルムアルデヒドを放散させ、その空気と平衡状態にある (であろうと考えられる) 水の中のホルムアルデヒドを測定している。試料の採取から塗布、乾燥、養生までは一般の塗料試験方法で、塗膜の性能を試験するときの試験片作製方法と同じである。技能試験が、試料である塗料を扱う技能を含めてホルムアルデヒド放散量測定の技能を比較したいのであれば、RM も塗料とおなじような形態、性状のものがよいであろう。一方、目的はホルムアルデヒド濃度の測定技能の比較であるような場合には、RM は必ずしも塗料の状態でなくてもよい。

いずれにしても、標準物質として用いるには

- ① ホルムアルデヒド含有量の制御が可能で、
- ② 製造後、試験開始までの保存期間にそれが変化することがなく、
- ③ 試験期間中の放散量が再現性がよく、
- ④ 放散量を保証する方法とシステムが確立されていて、
- ⑤ 必要量をリーズナブルな価格で供給できる体制ができていなくてはならない。

## 6.3 塗膜の構成と性質

ホルムアルデヒド放散量の測定の対象になるような塗料は主として建築用、建材用、木工用、室内用、などの塗料で、常温乾燥のものが多い。一部はビヒクルだけのクリヤーであるが、大部分は顔料を含んでいる。エマルション塗料、非水分散系塗料ではビヒクルはポリマー粒子を分散相とす

る固液分散系である。

塗料の JIS は主として塗料の実用性能の規定と、その実用性能を保証するための成分規定とからなっている。ホルムアルデヒド放散についてはその規定が必要な規格では等級が規定されている。

成分規定では、実用性能の保証に必要な範囲で、不揮発分、溶剤不溶分（顔料）、が、また、特定のさび抑制効果のある顔料を使用する必要がある場合にはその顔料の名称と配合料が規定されている。しかしそれらはホルムアルデヒド放散量以外の実用性能のためであって、ホルムアルデヒド放散量を考慮したものではない。

#### 6.4 ホルムアルデヒド放散の機構

合成樹脂調合ペイントなどは油脂を原料とするので、脂肪族不飽和二重結合をもつ。これはその二重結合の光化学酸化によって酸化、架橋をおこして乾燥するがその過程でヒドロペルオキシド、ヒドロキシド、カルボニルなどを經由し、ホルムアルデヒドを副成する。また、塗料中に活性水素などがあるとホルムアルデヒドはそれと反応して減少する。したがって、そのような成分を含む塗料のホルムアルデヒド含有量は貯蔵中に変化する。現行の塗料の JIS 規格ではそれについては規定がない。

塗布、乾燥、養生の過程では、ホルムアルデヒドは溶剤と同じように揮発して行く。

塗料の揮発過程は初期の表面拡散律速過程と、後期の内部拡散律速過程に分けられる。

養生の過程では後期の課程に入っているが、その拡散を支配する要因は、1、温度、2、ビヒクル相の均一性、3、顔料—ビヒクル界面である。ビヒクル相の  $T_g$  は常温乾燥型の塗料ではちょうど室温付近にあるものが多い。その中をホルムアルデヒドが拡散してゆくのであるが、 $T_g < \text{室温}$  であれば Fick 型の拡散となる。然し  $T_g > \text{室温}$  になると必ずしも Fick の式に従わない。また、ビヒクル相は多くは多成分のポリマー混合系であるから階層などの多相構造をとることがあり、そうすると拡散係数は一様ではなくなる。次に、顔料とビヒクルの界面は顔料とビヒクルの組み合わせによって親になったり、疎になったりさまざまである。同じ名称の顔料でも表面処理によって親媒性は大きく異なる。その結果、顔料添加は塗膜の透過、拡散に大きく影響するが、これも現行の JIS では規定の対象ではない。

#### 6.5 標準品としての塗料

塗膜からのホルムアルデヒド放散量測定では試験する試料は塗料であり、試験担当者は多くは日常塗料を扱っているので、標準品として先ず親しんでいるものとして考慮の対象になるのは塗料であろう。そのことはもともとであるし、塗料以外の分野でもいろいろな試験にその分野の製品を用いている例は多い。しかし、標準品としての要求をどれだけ満たし得るかとなると、問題が多い。認証標準物質にできるかどうかを検討する必要がある。

標準品とした場合、ホルムアルデヒド含有量の測定方法の標準が確立されていない。

したがって、標準品中のホルムアルデヒド含有量を確認できない。試験開始時のホルムアルデヒド含有量がチェックできない。

前述のように、現行の JIS では同じ JIS に適合するものでもホルムアルデヒド放散の機構や基礎的な係数が同じであるという保証はない。

しかし、現時点で、もっとも手軽に標準品に準じて使用するとすれば、今回のような扱い方が実用的であろう。ただし、標準品として用いるサンプル中のホルムアルデヒド含有量の測定方法の検

討、作製後のホルムアルデヒド含有量の経時変化の追跡、などについての検討が必要である。

さらに、標準品としての向上を考えるならば、均一で拡散機構、拡散係数などの明らかなクリヤーポリマー膜などが考えられる。

## 7. まとめ

JIS K 5401 - 4 - 1 にデシケータ法として規定された試験方法により、意図的にホルムアルデヒドを添加した水溶性塗料を用い、水に吸収されたホルムアルデヒド濃度の測定を行い、その結果に対する不確かさを評価した。

これより、JIS規定のデシケータ法による不確かさは、表 5.5.1 に示すようにJIS規格での試験条件下で拡散不確かさ ( $k_{95}=2$ )  $0.12 \pm 0.04$  mg/Lとなり、ホルムアルデヒド放散等級F☆☆☆☆の規格上の規制値 ( $0.12$  mg/L) の桁まで影響を与える大きな値となった。

また、試験を行う条件 (温度、時間等) をさらに厳しく制限を加えた場合の不確かさも算出したが、その値が半減するも桁が変わる程、大きな変化は得られなかった。

ただ、今回の試験では塗付量の要因による不確かさ見積もりで述べたように、各要因でその不確かさが過大に見積もられている可能性も有る。

本実験では、試料作成の容易さから水溶性塗料を選択したが、乾燥性が良い溶剤系の塗料の場合、異なる結果になることが予想される。従って、今回のように実験で試験方法としての不確かさを求めようとすると、試料間のバラツキをどのように評価するかが問題となると思われる。

現在、ホルムアルデヒド放散等級の表示義務が有る屋内用塗料としては、ほとんどが水溶性塗料で有り、試料として今回選択した合成樹脂エマルジョンペイント (JIS K 5663) が多く使用されている。従って、今回の実験結果は代表的な試料による最大不確かさとし、試料の種類による不確かさについては、今後も検討を進めて行く必要が有ると感じた。

また、技能試験用試料として、今回用いたような塗料が適用出来るかについて検討を行った。これより、現時点でホルムアルデヒド放散量の測定の標準品として最も手軽に準備するには、今回のような方法が実用的であると思われる。

本プロジェクトで使用した検討対象試料を、技能試験用試料として考えた場合、次の点について検討する必要があると思われる。

- ① ホルムアルデヒド含有量の制御が可能か
- ② 製造後、試験開始までの保存期間にそれが変化することがないか
- ③ 試験期間中、放散量の再現性が良好か
- ④ 放散量を保証する方法とシステムが確立されているか
- ⑤ 必要量をリーズナブルな価格で供給できる体制が整うか

また、塗料の揮発過程は、初期の表面拡散律則過程と、後期の内部拡散律則過程に分けられるが、拡散過程において、塗料中のビヒクルは多成分のポリマー混合系であり、拡散係数は一様ではなくなる等の問題がある。

資料 - 1 空試験用デシケータ内溶液の吸光度実測データ

表 - 資料 1.1 塗付量  $0.5 \pm 0.1 \text{ml}/100 \text{cm}^2$  時の空試験用デシケータ内溶液の吸光度データ表

塗付量 ( $\text{ml}/100 \text{cm}^2$ )	養生温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	試験温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	吸光度				
			1	2	3	平均	
0.5	18	18	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
		23	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
		28	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
	23	18	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
		23	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
		28	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
	28	18	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
		23	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.003	0.003	0.003	0.003
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
28		1	0.004	0.004	0.004	0.004	
		2	0.004	0.004	0.004	0.004	
		3	0.003	0.003	0.003	0.003	

表 - 資料 1.2 塗付量  $1.0 \pm 0.1 \text{ml}/100 \text{cm}^2$  時の空試験用デシケーター内溶液の吸光度データ表

塗付量 ( $\text{ml}/100 \text{cm}^2$ )	養生温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	試験温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		吸光度			
				1	2	3	平均
1	18	18	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
		23	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
		28	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
	23	18	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
		23	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
		28	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
	28	18	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.004	0.004	0.004	0.004
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
		23	1	0.004	0.004	0.004	0.004
			2	0.003	0.003	0.003	0.003
			3	0.003	0.003	0.003	0.003
28		1	0.004	0.004	0.004	0.004	
		2	0.004	0.004	0.004	0.004	
		3	0.003	0.003	0.003	0.003	

表 - 資料 1.3 塗付量  $1.5 \pm 0.1 \text{ ml}/100 \text{ cm}^2$  時の空試験用デシケーター内溶液の吸光度データ表

塗付量 ( $\text{ml}/100 \text{ cm}^2$ )	養生温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	試験温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		吸光度					
				1	2	3	平均		
1	18	18	1	0.004	0.004	0.004	0.004		
			1	0.004	0.004	0.004	0.004		
			2	0.004	0.004	0.004	0.004		
		18	3	0.003	0.003	0.003	0.003		
			23	1	0.004	0.004	0.004	0.004	
				2	0.004	0.004	0.004	0.004	
	3	0.003		0.003	0.003	0.003			
	18	28	1	0.004	0.004	0.004	0.004		
			2	0.004	0.004	0.004	0.004		
			3	0.003	0.003	0.003	0.003		
		1.5	23	18	1	0.004	0.004	0.004	0.004
					2	0.004	0.004	0.004	0.004
3					0.003	0.003	0.003	0.003	
23	1			0.004	0.004	0.004	0.004		
	2			0.004	0.004	0.004	0.004		
	3			0.003	0.003	0.003	0.003		
28	1		0.004	0.004	0.004	0.004			
	2		0.004	0.004	0.004	0.004			
	3		0.003	0.003	0.003	0.003			
28	18		1	0.004	0.004	0.004	0.004		
			2	0.004	0.004	0.004	0.004		
			3	0.003	0.003	0.003	0.003		
	23	1	0.004	0.004	0.004	0.004			
		2	0.003	0.003	0.003	0.003			
		3	0.003	0.003	0.003	0.003			
28	1	0.004	0.004	0.004	0.004				
	2	0.004	0.004	0.004	0.004				
	3	0.003	0.003	0.003	0.003				

資料 - 2 試験片を入れたデンキケータ内溶液の吸光度実測データ

表 - 資料 2.1 塗付量  $0.5 \pm 0.1 \text{ml}/100 \text{cm}^2$  時の実測データ

塗付量 ( $\text{ml}/100 \text{cm}^2$ )	養生温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	試験温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		吸光度			
				1	2	3	平均
0.5	18	18	1	0.011	0.011	0.011	0.011
			2	0.012	0.012	0.012	0.012
			3	0.010	0.010	0.010	0.010
		23	1	0.013	0.013	0.013	0.013
			2	0.014	0.014	0.014	0.014
			3	0.014	0.014	0.014	0.014
		28	1	0.031	0.031	0.031	0.031
			2	0.029	0.029	0.029	0.029
			3	0.032	0.032	0.032	0.032
	23	18	1	0.006	0.006	0.006	0.006
			2	0.007	0.007	0.007	0.007
			3	0.005	0.005	0.005	0.005
		23	1	0.007	0.007	0.007	0.007
			2	0.008	0.008	0.008	0.008
			3	0.007	0.007	0.007	0.007
		28	1	0.012	0.012	0.012	0.012
			2	0.016	0.016	0.016	0.016
			3	0.011	0.011	0.011	0.011
	28	18	1	0.005	0.005	0.005	0.005
			2	0.005	0.005	0.005	0.005
			3	0.004	0.004	0.004	0.004
		23	1	0.006	0.006	0.006	0.006
			2	0.005	0.005	0.005	0.005
			3	0.004	0.004	0.004	0.004
28		1	0.009	0.009	0.009	0.009	
		2	0.009	0.009	0.009	0.009	
		3	0.008	0.008	0.008	0.008	

表 - 資料 2.2 塗付量 1.0±0.1ml/100cm<sup>2</sup>時の実測データ

塗付量 (ml/100cm <sup>2</sup> )	養生温度 (°C)	試験温度 (°C)	吸光度				
			1	2	3	平均	
1	18	18	1	0.037	0.037	0.037	0.037
			2	0.033	0.033	0.033	0.033
			3	0.036	0.036	0.036	0.036
		23	1	0.054	0.054	0.054	0.054
			2	0.058	0.058	0.058	0.058
			3	0.075	0.075	0.075	0.075
		28	1	0.127	0.127	0.127	0.127
			2	0.132	0.132	0.132	0.132
			3	0.147	0.147	0.147	0.147
	23	18	1	0.011	0.011	0.011	0.011
			2	0.011	0.011	0.011	0.011
			3	0.010	0.010	0.010	0.010
		23	1	0.016	0.016	0.016	0.016
			2	0.016	0.016	0.016	0.016
			3	0.017	0.017	0.017	0.017
		28	1	0.042	0.042	0.042	0.042
			2	0.034	0.034	0.034	0.034
			3	0.034	0.034	0.034	0.034
	28	18	1	0.006	0.006	0.006	0.006
			2	0.005	0.005	0.005	0.005
			3	0.004	0.004	0.004	0.004
		23	1	0.007	0.007	0.007	0.007
			2	0.006	0.006	0.006	0.006
			3	0.005	0.005	0.005	0.005
28		1	0.018	0.018	0.018	0.018	
		2	0.013	0.013	0.013	0.013	
		3	0.012	0.012	0.012	0.012	

表 - 資料 2.3 塗付量  $1.5 \pm 0.1 \text{ml}/100 \text{cm}^2$  時の実測データ

塗付量 ( $\text{ml}/100 \text{cm}^2$ )	養生温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	試験温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		吸光度			
				1	2	3	平均
1.5	18	18	1	0.076	0.076	0.076	0.076
			2	0.075	0.075	0.075	0.075
			3	0.073	0.073	0.073	0.073
		23	1	0.105	0.105	0.105	0.105
			2	0.120	0.120	0.120	0.120
			3	0.157	0.157	0.157	0.157
		28	1	0.258	0.258	0.258	0.258
			2	0.384	0.384	0.384	0.384
			3	0.304	0.304	0.304	0.304
	23	18	1	0.028	0.028	0.028	0.028
			2	0.027	0.027	0.027	0.027
			3	0.027	0.027	0.027	0.027
		23	1	0.044	0.044	0.044	0.044
			2	0.035	0.035	0.035	0.035
			3	0.048	0.048	0.048	0.048
		28	1	0.095	0.095	0.095	0.095
			2	0.109	0.109	0.109	0.109
			3	0.077	0.077	0.077	0.077
	28	18	1	0.009	0.009	0.009	0.009
			2	0.008	0.008	0.008	0.008
			3	0.005	0.005	0.005	0.005
		23	1	0.010	0.010	0.010	0.010
			2	0.008	0.008	0.008	0.008
			3	0.007	0.007	0.007	0.007
28		1	0.026	0.026	0.026	0.026	
		2	0.017	0.017	0.017	0.017	
		3	0.015	0.015	0.015	0.015	