

電気・電子製品の部品から発生する各種ガス分析手法

Method to Analyze Gases Emitted from the Components of Electric/electronic Products

中 津 裕 美*

Hiromi Nakatsu

要 旨

今日、居住空間における化学物質が問題化し、一般家庭における微量化学物質による健康被害がクローズアップされている。生体に有害な揮発性有機化合物 (VOC) の主なものとその規制値を紹介するとともに我々が製品に使用している材料から発生するガスの種類を判別する方法を解説する。また、本法を応用することで製品に採用する部材の安全性を事前確認するのに有効かつ簡便であった事例を紹介する。

Health impairment caused by traces of chemical substances in ordinary households has raised a controversy recently. This article lists the major volatile organic compounds (VOC) harmful to living bodies with their legal limits. Methods to identify the type of gases emitted from components used in our products are also introduced. We have found those methods are effective and convenient to preliminarily confirm the safety of components to be used.

まえがき

居住に由来する様々な健康障害を総称して「シックハウス症候群 (室内化学物質汚染による健康被害全般)」と呼んでいる。シックハウスの原因となりうる化学物質は居住温度である10℃から40℃などの低温で放置または製品を動作させたときに発生する。このような低温で発生したガスを捕集し、分析する手法について報告する。

1. 有害化学物質に対する規制 ～職場環境から一般家庭環境へ～

1・1 職場における化学物質規制

生体に有害な化学物質に対する規制は、そもそも化学物質に暴露する機会が多い職場環境の基準として「職場における労働者の安全と健康を確保すると共に快適な職場環境の形成を促進する (労働安全衛生法総則第1条抜粋)」を目的とする労働安全衛生法が定められている (昭和47年制定)。表1に日本産業衛生学会による許容濃度を記す。

1・2 家庭における化学物質規制 ～シックハウス症対応～

近年では、職場のみならず一般家庭においてもVOCに対する感心が高まり、指針値、測定方法などが確立された。シックハウスに対する国の対策として、厚生労働省、国土交通省などの関係機関が対策を打ち出し、基準の設定や対策を図っている。

この中で、ホルムアルデヒドに関しては建築物衛生関係法令により0.08ppmという基準値が定められている。厚生労働省のガイドラインではトルエン、キシレン、スチレンなど生体に影響がある化学品に対して室内濃度指針を設けている。さらに室内空気質の総揮発性有機化合物 (Total Volatile Organic Compounds; TVOC) の暫定目標値が $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定されている。

表1に室内濃度指針が定められているVOCの中で特に家電製品と関わりのある化学物質について毒性と規制濃度をまとめた。

1・3 指針値が特定されたおもな化学物質

1・3・1 ホルムアルデヒド

刺激臭のある無色の気体で、殺菌防腐剤として使われる。建材の接着剤やフェノール樹脂の原料に用いら

* 商品信頼性本部 解析技術センター

れる。平成15年7月改正建築基準法が施行され、ホルムアルデヒドを発生する建材の面積が制限された。低濃度でも毒性が高い。ホルムアルデヒドの気中濃度と生体作用を表2に示す。

1.3.2 トルエン

無色の液体で、沸点は約110℃である。0.048ppm程度から臭いを感じ始める。濃度が高くなるに従って目やのどに刺激を感じ始め、疲労感、倦怠感、吐き気が起こり、やがて中枢神経に影響が出る。芳香族環を含む高分子の場合、熱分解により発生することが多い。

1.3.3 キシレン

無色でガソリンに似た匂いを持つ液体。沸点は約140℃。200ppm程度で粘膜に異常を感じ始め、かなり高濃度になると意識障害を起こす。

1.3.4 スチレン

ポリスチレンをはじめ、合成ゴム、ABS樹脂など各種樹脂原料であり、これらのプラスチック中の未反応モノマーが揮発する。家電製品にはスチレンを含む樹脂が多く使われており、発生するガスとしては最も可能性が高い化学物質のひとつである。スチレンの気中濃度と生体作用を表3に示す。

1.3.5 フタル酸ジ-n-ブチル

プラスチックの可塑剤として使用される。熱がかかることでガスとして発生する可能性がある。高濃度で暴露すると粘膜に異常を感じる。フタル酸エステル類、特にフタル酸ジ-n-ブチルは環境庁が定める内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）にも指定されている。

表2 ホルムアルデヒドの気中濃度と生体作用
Table 2 In-air concentration and bioactivity of formaldehyde.

気中濃度	症状
0.08ppm	においを感じる
3ppm	目、鼻に刺激を感じる
5ppm	涙が出る、呼吸器に不快感がある
50ppm	肺炎などを起こし死に至ることもある

表3 スチレンの気中濃度と生体作用

Table 3 In-air concentration and bioactivity of styrene.

気中濃度	症状
60ppm	においを感じる
200ppm	不快なおいと感じる
600ppm	目、鼻に刺激を感じる
800ppm	眠気、脱力感を感じる

1.4 VOC 測定方法

厚生労働省でまとめられた室内空気汚染にかかわるガイドラインには室内ガスの捕集法や分析方法が制定されている。ホルムアルデヒド及びトルエン、キシレンなどのVOC（揮発性有機化合物）の測定方法を記す。

1.4.1 ホルムアルデヒド

空気中のホルムアルデヒドを2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン（以下DNPH）捕集剤に吸着するとともに誘導体化（ホルムアルデヒド-DNPH）させる。これをアセトニトリルで溶出させて高速液体クロマトグラフ（HPLC）で測定を行う。

1.4.2 トルエン、キシレンスチレンなどのVOC

(1) 固相吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析法

表1 規制物質名称と規制濃度一覧表^{1) 2)}

Table 1 Names of regulated substances and their regulated concentration.

揮発性有害物質	主な用途	家電製品での用途	毒性指標	室内濃度指針値	日本産業衛生学会許容濃度
ホルムアルデヒド 【HCHO】	殺菌防腐剤 建材用接着剤	フェノール基板 ポリカーボネート樹脂	ヒト暴露における鼻咽頭粘膜への刺激	100 μ g/m ³ (0.08ppm)	0.61mg/m ³ 0.5ppm
トルエン 【C ₆ H ₅ CH ₃ 】	接着剤 塗料溶媒	樹脂成型体全般	ヒト暴露における神経行動機能及び生殖発生への影響	260 μ g/m ³ (0.07ppm)	188mg/m ³ 50ppm
キシレン 【C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ 】	接着剤 塗料溶媒	スチレン含有樹脂 (HIPS,ABS,SBRなど)	妊娠ラット暴露における出生時の中枢神経系発達への影響	870 μ g/m ³ (0.2ppm)	217mg/m ³ 50ppm
エチルベンゼン 【C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ 】	接着剤 塗料溶媒	樹脂成型体全般	マウス及びラット暴露における肝臓及び腎臓への影響	3800 μ g/m ³ (0.88ppm)	217mg/m ³ 50ppm
スチレン 【C ₆ H ₅ CH=CH ₂ 】	高分子化合物の原料	スチレン含有樹脂 (HIPS,ABS,SBRなど)	ラット暴露における脳や肝臓への影響	220 μ g/m ³ (0.05ppm)	85mg/m ³ 20ppm
フタル酸ジ-n-ブチル	樹脂可塑剤	樹脂成型体	母ラット暴露における新生児の生殖器の構造異常などの影響	220 μ g/m ³ (0.02ppm)	—
テトラデカン	灯油 塗料溶媒	樹脂成型体	ラット経口暴露における肝臓への影響	330 μ g/m ³ (0.04ppm)	—
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	フィルム 樹脂添加剤	樹脂成型体	ラット経口暴露における精巣への病理組織学的影響	120 μ g/m ³ ** 7.6ppb	—

*フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) の蒸気圧については1.3×10⁻⁵Pa (25℃) ~8.6×10⁻⁴Pa (20℃) など多数の文献値があり、これらの換算濃度はそれぞれ0.12~8.5ppb相当である。

吸着剤を充填した捕集管に室内空気を一定流速で吸引し、測定対象物質を捕集する。捕集管から測定対象物質を適当な溶媒に溶出させてGC/MSにより分離、分析を行う。

(2) 固相吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ/質量分析法

吸着剤を充填した捕集管に室内空気を一定流速で吸引し、測定対象物質を捕集する。捕集管を加熱脱着装置に装着し、捕集管を加熱脱着して測定対象物質をガス化し、GC/MSにより分離、分析を行う。

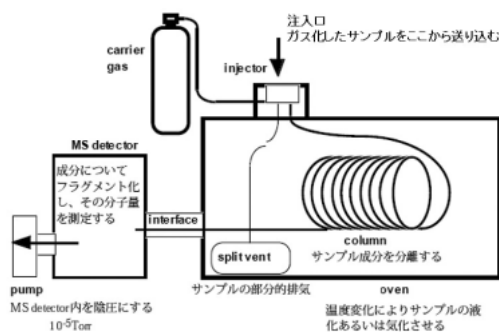


図1 GC/MS概念図
Fig. 1 GC/MS conceptual diagram.

2. 家電製品から発生する化学物質

2.1 家電製品から発生するガス

実際に家電製品は通電して使用するため、使用時に熱が加わり臭気が増すという事例が多く見られ、これらの臭気には先に述べた規制化学物質が含まれていることもある。

においの測定については、先に述べたVOC分析に準じて室内空気を捕集しTENAX管など吸着剤に吸着させて、溶剤抽出もしくは加熱脱着により捕集した化学物質をキャピラリカラムに送りガスクロマトグラフ/質量分析法(GC/MS法)を行うことが一般的である。

2.2 発生ガスの測定

発生するガスの分析方法としては一般的なGC/MS法のほかにTPD-MS (Temperature Programed Desorption/Decomposition Mass Spectrometry: 温熱脱離/熱分解質量分析計)などが挙げられる。この装置では高真空中で発生させたガスを直接MSに送り込むことができるためGC/MSでは測定が困難である質量の軽いガスの分析が可能である。正確な分析を行うためには発生ガスの種類に応じた分析方法、適切な分析条件の選択が必要である。

「におい」は拡散する傾向にあり、「このあたりから臭う」という情報があってもにおいの原因が何であるのか究明するためには、問題を生じているのが製品のどの部品なのか、どのようなガスが発生しているのかを測定し、対策を講じる手がかりにしなければならない。

臭気を発生した製品から特ににおいを発生すると推定される部品を取り出し、個別に発生ガス分析を行う必要がある。

2004年度、当社解析技術センターに導入したGerstel社製加熱脱着システム(TDS2/CIS4)は個体から発生するガスを直接捕集してGC/MSでの分析が可能装置である。加熱部では-50℃から350℃まで任



図2 試料のガス化フロー
Fig. 2 Gasification flow of sample.

意の温度での加熱ができ、また2段階まで昇温プログラムを実行することも可能である。発生したガスを低温(～-150℃)でトラップできるため発生ガスを逃がすことなく濃縮出来る。このため、発生ガスが微量であっても高感度な分析が期待できる。低温で濃縮したガスを再加熱によりガス化してGC/MS (Agilent 5973 inert)装置に直接導入し分析を行う。今回、採用を検討している樹脂成型品数種についてこの装置を用いて発生するガスの定性分析を行った。

GC/MS装置の概略および固体試料の導入について図1に示す。

3. 実験

3.1 試料

分析を行ったプラスチック材料を試料管(約φ3mm×2cm)に入る大きさに切り取り、試料管につめた。

3.2 分析条件

ガスを発生させる温度はそれぞれの部品が実使用条件でさらされる温度に設定した。その他の加熱脱着装置、GC/MSの分析条件を表4にまとめた。

表5 発生ガス定性結果

Table 5 Generated gas qualitative results.

sample	加熱温度	性状/用途	主な発生ガス
A	80℃	スチレン樹脂成型体	トルエン, エチルベンゼン, スチレン
B	90℃	テープ	スチレン, クレゾール
C	80℃	基板	トルエン, スチレン, フェノール, p-クレゾール
D	60℃	スチレン樹脂成型体	トルエン, エチルベンゼン, スチレン, フェノール
E	150℃	シリコンゴム成型体	シリコンゴム分解物
F	180℃	高温で使用するスチレン樹脂成型体	キシレン, スチレン, スチレン2,3量体
G	180℃	高温で使用するポリエステル樹脂成型体	フェノール, テトラデカン

表4 GC/MS分析条件

Table 4 GC/MS analysis conditions.

分析条件

加熱脱着装置	GERSTEL社 TDS2/CIS4
加熱初期温度	35℃/10min
加熱昇温速度	60℃/min
加熱最終温度	各加熱温度/10min
トラップ温度	-150℃
再加熱昇温速度	12℃/sec
再加熱最終温度	各加熱温度+10℃/10min

GC/MS	Agilent6890/5973inert
カラム	HP-5MS
長さ	30mm
内径	0.25mm
膜厚	0.25μm
スピリット比	50:1
オープン	
初期温度	35℃/10min
昇温速度	20℃/min
最終温度	300℃/10min
MSイオン源温度	230℃
MS四重極温度	150℃

3・3 結果

各部材を実使用温度で分析した結果、発生したガスの定性結果を表5に示す。

化学品の多くは高分子体(プラスチック)であり、一般的にプラスチックは熱を加えると未反応のモノマーや低分子量のオリゴマーが揮発する。ポリスチレン材の成型品A、およびDからスチレンが検出された。一方、高温で使用するためスチレンガスの発生が多いと予測していたFからのスチレン量は比較的少なく、対策が施された材料であることが分かった。

3・4 加熱による成型品のスチレンガス低減の推移

成型品に熱をかけることで、含まれている未反応モノマーやオリゴマーなどが揮発し、実使用時に発生するガスを低減することが出来る。

今回、スチレンガスが発生した部材2点(AおよびD)を定性試験同様、試料管にサンプル片を入れて加熱脱着により発生するガスの量を測定する。これを繰り返し行い10分間加熱するごとに発生するガス量を計測し、ガス発生量の減衰を確認した。

今回の分析結果から、加熱によりスチレンガスを低減する条件を導くことができた。発生するスチレンガ

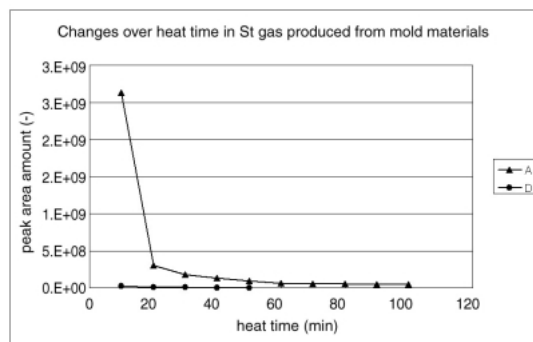


図3 成型部材から発生するStガス量推移

Fig. 3 Changes over heat time in St gas produced from mold materials.

スは加熱初期において急速に低減できることも分かった。さらに、今回の分析で確認したスチレンガス以外の発生ガスについても、程度には差があるものの軽減する条件を導き出すことが出来た。

むすび

今回の分析結果から、たとえ発生するガスは微量であっても、試料の量を増やすことで実使用条件の低温で発生するガスの種類を確認できることが分かった。また、そのガスの低減条件も導き出せることが分かった。我々は製造業の立場として、安全な商品を提供する責任がある。そのためには、設計段階から材料に対する安全性を視野に入れることを励行し、品質同様に厳しい態度で取り組む必要がある。安全性確認の支援ツールとして、正確かつ敏速に分析できる手法を今後も開発・標準化していくことが重要と考える。

謝辞

本開発を遂行するにあたり、ご協力頂きました関係各位に深く感謝致します。

参考文献

- 厚生労働省, シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 中間報告書—第4回~第5回のまとめについて, (オンライン), <http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1212/h1222-1_13.html> (2005.1).
- 有機溶剤作業主任者テキストほか (2005年1月19日受理)