

加熱加湿法によるサンプリングバッグの高効率洗浄法の開発(第1報)

土田 裕也*
TSUCHIDA Yuya*

服部 良平**
HATTORI Ryohei**

要旨 自動車室内の揮発性有機化合物(VOC)の放散試験に用いるサンプリングバッグの洗浄において、加熱加湿法による検討を行った。一般的に広く使用されているサンプリングバックでは、潜在的に含有されるフェノールとジメチルアセトアミドについて、現行法と比べて同等以上の洗浄効果が確認でき、それにかかる時間も大幅に短縮された。この成果を基にし、より高機能化した「サンプリングバッグ全自動洗浄装置」の開発に繋げる予定である。

1 はじめに

揮発性有機化合物(以下、VOC)は光化学オキシダントや浮遊粒子状物質の二次生成粒子の主たる原因物質となり、大気・水質など、環境に影響を及ぼす可能性のあり、厚生労働省は「シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会」において、ホルムアルデヒドをはじめとする13物質の室内濃度指針値を策定している¹⁾。自動車分野においてもVOC方法の問題は積極的に取り組まれており、2007年以降、「車室内VOC試験方法」と「車室内VOC低減に対する自主取り組み」が策定されている。

また、車室内VOCを管理するためには、材料や部品のVOC低減が重要であり、日本自動車技術会規格(以下、JASO)では、自動車部品・内装材からのVOC放散試験がJASO M902:2011として制定されている。本法では樹脂フィルム製サンプリングバック(10L)を用いて自動車室内部材から気相へ放散するVOC等を測定する方法について規定されており、ガスクロマトグラフにより測定を行う。この際、サンプリングバッグは、樹脂フィルム原料由来のVOCを含んでおり分析に悪影響を与えるため、使用前に洗浄する必要があるが、現行法(窒素ガスを充填後、加熱し、窒素ガスを除去)では時間がかかるために改善が求められている。ましてや、JASO M903:2015で制定されたように、サンプリングバッグの大型化(20~2000L)が進む中、この課題解決は急務である。

そこで、我々は加湿窒素を吹き込んで洗浄する加熱加湿法に注目し、温度・湿度条件によるバッグ洗浄効果への影響を検討し、洗浄時間を短縮できる「サンプリングバッグ洗浄法」の開発を目的とした。

2 試験方法

2.1 機器・器具

洗浄試験はサンプリングバック全自動加湿洗浄装置(SHC-3、(株)テクロム製)を用いた。本装置は独自のガス導入アタッチメント(実登3178212)を備えており、バッグ内部のガスを一定量排出しながら、洗浄用ガスをバッグ内に流入させ続けることができる特徴を有している。サンプリング

バックは10Lテドラーバック(近江オドエアサービス(株)製)をそのまま用いた。バッグ内に導入するガスは高純度窒素をそのまま用いた。

バッグ内の湿度は、温湿度ロガー(SHTDL-3、有限会社シスコム)を用いて測定した。また、バッグ内に残留する有機ガスの定量は、加熱脱着装置(TurboMatrix350、(株)パーキンエルマー・ジャパン)を備えたガスクロマトグラフ質量分析装置(Clarus600、(株)パーキンエルマー・ジャパン)を用いた。

Tenax吸着管は、チューブコンディショナー(TCS-20)を用いて洗浄した(図1)。その際、大型ユニバーサルトラップ(RMSH-2、アジレントテクノロジー(株))で精製した高純度ヘリウムを用いた。

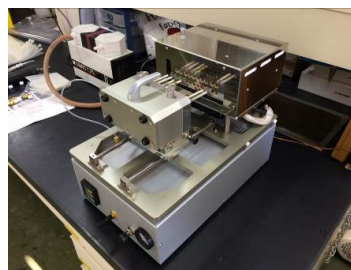


図1 Tenax吸着管の洗浄に用いたチューブコンディショナー(TCS-20)

2.2 加湿方法の検討試験

図2に示すようなモデルにおいて、サンプリングバックを80℃の恒温槽内に入れ、加熱加湿洗浄装置を用いた。バッグ内に導入する加湿窒素ガスの流量は0.5L/minとした。また、洗浄装置に備えられるバブラー(加湿器)の温度を25℃、80℃および95℃とした。

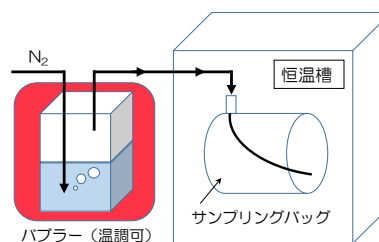


図2 加湿法によるサンプリングバッグの洗浄モデル

* 機能材料担当

** 株式会社 テクロム

2.3 バッグ洗浄試験

下記条件で洗浄試験を行った。その様子を図3に示す。

<加熱洗浄試験>

サンプリングバックに乾燥窒素ガス4Lを充填し、80℃恒温槽内に30分間静置した後、アスピレーターを用いて窒素ガスを完全に抜き取った。この操作を3回繰り返した。本条件は一般に実施されている加熱洗浄法のものと同等であると考えられる。

<加熱加湿洗浄試験>

サンプリングバックを80℃の恒温槽内に入れ、加湿瓶(25℃)を通した窒素ガスを流速0.5L/minでバック内へ4時間導入した。その後、乾燥窒素ガスを流速0.5L/minで30分間導入した。本条件は一般に実施されている加熱加湿洗浄法のものと同等であると考えられる。

<高加湿加熱洗浄試験>

サンプリングバックを80℃の恒温槽内に入れ、加熱加湿洗浄装置を用いた。バック内に導入する乾燥・加湿両窒素ガスの流量は0.5L/minとした。また、加湿器の温度は80℃および95℃で行った。

乾燥窒素を30分導入したあと、加湿窒素を120分間導入し、乾燥窒素を30分間導入した。



図3 洗浄試験に用いた全自動加湿洗浄装置と恒温槽(左)および洗浄中の恒温槽内の様子(右)

なお、サンプリングバックはテドラーフィルムをはじめ、他のフィルム素材も用いられるが、テドラー以外は耐熱性の問題が指摘されている。バックは「洗浄」と「放散試験」で2回の熱履歴を受ける。特に洗浄時に高い熱が加えられるため、フィルムの層間や溶着部がダメージを受けることで、測定ガスを吸引する際などにバックが破れる恐れがある。また、これらバックは高価であり、安定して複数回の使用に耐えることができることが望ましい。よって、よりマイルドな条件での洗浄が望ましく、洗浄温度を80℃として検討を行った。

2.4 放散試験

2.2により洗浄したバックに、4Lの乾燥窒素ガスを充填し、65℃で2時間加熱後(図4)、バック内ガス100 mLをTenax 捕集管にサンプリングし、加熱脱着(TD)-GC/MSにて測定を行った。

TD-GC/MS 分析条件は以下のとおりである。

<TD>

desorb流量:20mL/min

加熱脱離温度、時間:280℃、10分

入口スプリット:40mL/min

出口スプリット:40mL/min

<GC>

Heガス圧力:12psi

昇温条件:40℃(5分間保持)-4℃/min-80℃(10分間保持)-10℃/min-280℃(20分間保持)

カラム:Agilent Technologies製DB-1(30m, 0.25mm, 0.25um)

<MS>

取込みモード:scan(30-500)



図4 放散試験中の恒温槽内の様子

3 結果と考察

3.1 加湿方法の検討試験

前述のとおり、車室内VOCを測定する際に用いるサンプリングバックを洗浄する必要があり、一般に「加熱洗浄法」と「加湿洗浄法」が用いられている。加湿洗浄法においては、加湿ガスにより高い洗浄効果が期待され、湿度の上昇に伴い、その洗浄効果が大きくなることが予想される。よって、予備試験として、加湿機構であるバブラーの温度とバック内のガスの湿度の関係について検討した。その結果を図5に示す。

一般的な加湿洗浄法においては、バブラーは25℃程度で用いられており、その際の洗浄ガスの湿度は約5%RHであることがわかる。バブラーの温度を高くすると湿度も高くなり、95℃では約60%RHとなることがわかった。なお、80℃で2つのバブラーを直列に接続すると、1つの場合と比べて高湿度のガスが得られた。様々なパラメータを最適化することで、より高湿度のガスが得られ、より高い洗浄効果が期待できると考えられる。

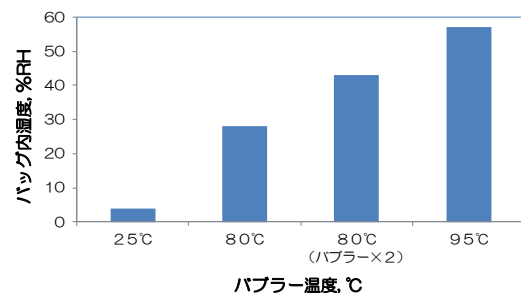


図5 バブラーの温度とバック内のガスの湿度の関係

3.2未洗浄サンプリングバッグに含まれるVOCの確認

購入したサンプリングバッグをそのまま放散試験に供した。その結果(クロマトグラム)を図6に示す。高濃度のN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)とフェノールが検出されることを確認した。これはサンプリングバックから一般的に検出されるものであり、製造工程における溶媒、原料等に由来すると推定される。なお、少量のアセトンやエタノール、トルエン等も検出されているが、他の試験も含め、使用した器具や試験環境の雰囲気によるブランク成分と考えられる。

以上の結果から、この2成分についての洗浄効果を検討することとした。

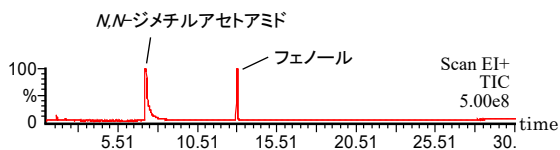


図6 未洗浄バッグの放散試験におけるGC-MS測定におけるトータルイオンクロマトグラム

3.3加湿洗浄の効果について

一般に、洗浄したサンプリングバッグ内には上記汚染ガスが残存しているが、その濃度は小さいため、Scanモードでのトータルイオンクロマトグラムでは明確なピークが確認できない場合は多い。よって、 $m/z=87$ (DMAc由来)と $m/z=94$ (フェノール由来)を加算したマスクロマトグラムにより、未洗浄のサンプリングバックから検出されたDMAcとフェノールのピーク面積を100とした場合のそれぞれの面積により、洗浄効果を評価した。以降、他の条件での測定においても同様の解析を行った。

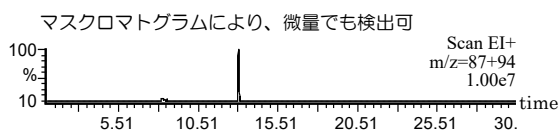


図7 マスクロマトグラムの一例: 加熱洗浄(乾燥N₂流量 0.5L/min, 洗浄時間 2時間)したバッグの放散試験

バッグの洗浄において、加湿機構を付与した際の影響を確認するため、現在多く採用されていると思われる、加熱洗浄(加湿なし)と加熱加湿洗浄を行ったサンプリングバッグについて、放散試験を行った結果を表1に示す。両法ともに、一定の洗浄効果が確認できるが、加熱加湿洗浄においてDMAcは検出限界以下となることからわかるように、加湿ガスを用いることでより洗浄効果が高くなることが確認できる。これは、加湿ガスがフィルム内部に拡散することで、残存しているVOCが、積極的にバッグ内部に放散されることにより、高い洗浄効果が得られたためであると思われる。よって、高加湿ガスを用いるほど洗浄効果が高くなると想定され、洗浄に要する時間も短縮できると考える。

今回、一定の洗浄効果が確認できたものの、加熱洗浄法は複数回のガスの出し入れが必要であり手間を要すること、また、加熱加湿洗浄法はバッグ内の乾燥工程が必要で所要時間が長いこと、などから改良の必要があり、また、バッグが大型化した際に対応できないと思われる。

表1 各方式により洗浄したサンプリングバッグ放散試験における残留VOC量とその洗浄に要した時間

条件	所要時間	DMAc	フェノール
加熱洗浄	1時間30分	1.5	10.5
加熱加湿洗浄	4時間30分	N.D.	1.3

3.4加熱洗浄における、時間とガス流量と影響について

「2 試験方法」にも記載したように、本装置は独自のガス導入アタッチメント(実登3178212)を備えており、バッグ内部のガスを一定量排出しながら、洗浄用ガスをバッグ内に流入させ続けながら洗浄を行う方式を採用している。よって、洗浄時のガス流量とその時間の影響を検討した。なお、加湿機構は用いず、加熱洗浄法により行った。その結果を表2に示す。

結果は一次速度論による計算値と概ね一致し(時間、流量が2倍になると、残留VOCが1/10)、洗浄時間、ガス流量共に洗浄効果への影響が大きいことが確認できた。

表2 加熱洗浄における、洗浄時間とガス流量の影響

洗浄時間	N ₂ 流量	DMAc	フェノール
2時間	0.5L/min	1.8	50.4
2時間	1.0L/min	N.D.	3.6
4時間	0.5L/min	N.D.	1.9

3.5加熱加湿洗浄における加湿度の影響について

前述のとおり、加湿ガスを用いることで高い洗浄効果を確認しているが、加湿度の影響を検討した。加湿度のコントロールはバブラーの温度を変えて行った。その結果を表3に示す。

両条件ともに洗浄効果は高く、より高加湿ガスを用いることでより高い洗浄効果を得られていることがわかる。これは、事前の予想と一致しており、更に高湿度のガスを用いることで、より効率的に洗浄できることを示差している。

表3 加熱加湿洗浄における加湿度の影響

加湿温度	DMAc	フェノール
80℃	N.D.	2.1
95℃	N.D.	0.7

4 まとめ

自動車の車室内にある様々なパーツから揮発するVOCの検査法として、サンプリングバッグを用いた方法が広く採用されており、その試験中において、用いる新品のサンプリングバッグを洗浄する工程がある。本研究では、この洗浄を効率的に行う技術の開発を行った。

温水をバブリングして加湿したガスをサンプリングバッグに導入し、洗浄効果の確認を行った。その結果、95℃の温水でバブリングして発生させたガスの湿度は約60%RHであり、この加湿ガスを連続的にバッグ内に導入することにより、内部に残存するVOC(今回の評価はDMAcとフェノール)を99%以上除去できることを確認した。

なお、現在一般に行われている洗浄処理に大きな工数が取られていることはあまり知られておらず、今後、サンプリングバッグが大型化すると想定されている中で、「大型のバッグを効率的に洗浄」する技術の開発が望まれている。

一方、近年、諸外国において、このサンプリングバッグ方式によるVOC検査方法の国際規格化に向けた取り組みが始まっている。他国が主導する形で規格化が進むと、これまでに国内企業が蓄積したVOC低減に関するノウハウ、データが活用できなくなる恐れがあり、その損失は計り知れない。今後、「オールジャパン」での検討が継続され、国際規格化も念頭においた形で、車室内のVOC評価方法の規格化が進むことを期待したい。また、その中で今回開発している、高加湿加熱法によるサンプリングバッグの洗浄法が前処理方法として一翼を担うことができるよう、今後も開発を進めていく予定である。

参考

1. 一般社団法人自動車工業会 HP
(<http://www.jama.or.jp/index.html>)
2. 古賀賢一 他:福岡県工業技術センター研究報告,
(2009) 69-76