

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3報)

東北部工業技術センター 有機環境係 土田 裕也
株式会社テクロム 代表取締役 服部 良平

Development of the New Cleaning Method of Sampling Bags by Humidification Heating

Tsuchida Yuya, Hattori Ryohei

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。本試験で一般的に多く使用されている 10L のテドラー®バッグにおいて、加湿ガスの洗浄効果を検討し、大型バッグ洗浄を検討する際の問題点を確認した。また、特定の化合物を含む加湿ガスを用いることで、洗浄効果が向上することを見出した。この結果を基に、サンプリングバッグ全自動洗浄装置の高機能化に繋げる予定である。

1. はじめに

化学物質による室内空気の汚染の顕在化・深刻化が指摘される中、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揮発性有機化合物（以下 VOC）13 物質の室内濃度指針値を策定している¹⁾。一方、自動車室内も家屋等居住室内と同様、一定の閉鎖空間と見なすことができ、室内 VOC による健康被害リスクがあるといえる。そのため、自動車分野においても VOC の問題は積極的に取り組まれており、2007 年以降、「車室内 VOC 低減に対する自主取り組み」が行われている²⁾。

また、車室内 VOC を管理するためには、材料や部品に含まれる VOC の低減が重要であり、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 放散試験を JASO M902:2011³⁾ として制定しており、対応規格として ISO12219-2:2012⁴⁾ において定められている。本法では樹脂フィルム製 10L サンプリングバック

（以下、「バッグ」）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定量測定を行う。この際、バッグ内部には、樹脂フィルム原料由来の VOC が存在しており分析に影響を与えるため、使用前に洗浄する必要があるが、現行法（窒素ガスもしくは空気を充填後、加熱し、窒素ガスを除去）では長時間を要するために改善が求められている。ましてや、JASO M903:2015 や ISO12219-9:2018^{4,5)} で制定されているように、バッグの大型化が進む中、この課題解決は急務である⁴⁾。

我々は H28 年からの 2 年間、加湿窒素をパージしながら洗浄する加熱加湿法により、温度・湿度条件によるバッグ洗浄効果への影響を検討しながら、高い洗浄力を持ち、洗浄時間を短縮できる「バッグ洗浄法」の開発を行っている。前回までの報告において、加湿洗浄では 70%RH のガスを用いることで最も効率よく洗浄を行うことが出来ることなどを見出している^{6,7)}。

今年度は、これまでと異なるバッグサイズの洗浄を検討するにあたっての留意点を確認するとともに、より効率的な洗浄が可能となる新しい要素開発を行った。

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、㈱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（特許第6443629号）を備えており、洗浄ガスによりバッグ内部のガスをパージすることができる特徴を有している。バックは10Lおよび20Lのテドラー®バック（近江オドエアーサービス㈱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。

洗浄はバッグを恒温器（INC-820、ヤマト科学㈱製）庫内に水平方向に広げる形で静置して行った。バッグ内の湿度は、温湿度ロガー（おんどとり TR-72wf、株式会社ティアンドデイ）を用いて測定した。また、バッグ内のVOCガスの定量はパイロライザー（PY-3030D：マイクロ熱脱着サンプラー使用、フロンティア・ラボ㈱）を備えたガスクロマトグラフ質量分析装置（GCMS-QP2010 Ultra、㈱島津製作所）を用いた。捕集管はTenaxを充填し、十分に洗浄して用いた。

2. 2 バッグ洗浄試験

図1に示すモデルにおいて、バックを80℃の恒温槽内に入れて行った。バック内に導入する乾燥・加湿両ガスの流量は特に指定がない場合、共に0.5L/minとした。加湿機構であるバブラーは純水を40mL入れたものを2本用い、バブラー温度を調整することで任意の湿度の洗浄ガスを発生させた。

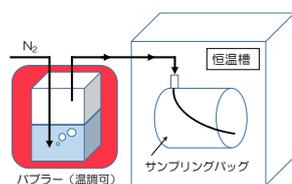


図1 加湿法によるバッグの洗浄モデル

また、特に指定がない場合、加湿窒素を90分間導入したあと、続けて乾燥窒素を30分間導入し、計2時間の洗浄を行った。

2. 3 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、バック内ガス100 mLを捕集管にサンプリングし、内部標準（トルエン-d8, 100ppm）を1μlシリンジスパイクして、ガスクロマトグラフ質量分析装置にて測定を行った。

分析条件は以下のとおりである。

<パイロライザー>

furnace 温度：280℃

Interface 温度：280℃

<GC>

カラム：フロンティア・ラボ製 UA-5 (MS/HT, 30m, 0.25mm, 0.25μm)

カラム流量：1.0ml/min (He ガス；線速度制御)

スプリット比：30

昇温条件：40℃(1分間保持)-20℃/min-300℃(6分間保持)

<MS>

イオン源温度：200℃

測定モード：Scan/SIM 同時分析

質量範囲：33-500

SIM 条件：m/z = 87, 94, 98

なお、テドラー®フィルムのバッグからは、製造工程における溶媒、原料等に由来すると推定されるN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)とPhenolが高濃度に検出されることを確認しており、この2化合物の定量値を洗浄効果の評価に用いた。

3 結果と考察

3.1 供給ガス流量と洗浄ガス湿度の関係について

これまでの検討により、加熱加湿法による洗浄において、湿度が 70%RH のガスを用いることが最適であることを見出しているが、これまでの洗浄検討は 10L バッグにおけるものであり、他のサイズのバッグ洗浄においても、70%RH の洗浄ガスを得る条件を検討する必要がある。一回り大きい 20L のバッグにおいて、これまで検討してきた条件と同じガス流速 (0.5mL/min) では、容易に 70%RH のガスを得られたが、流速が 1.0mL/min 以上においては十分な湿度の洗浄ガスを得ることは困難であることがわかった (図 2)。バッグが大型化した際には洗浄ガス流速を大きくすることが必要であり、改良の余地があることが確認された。

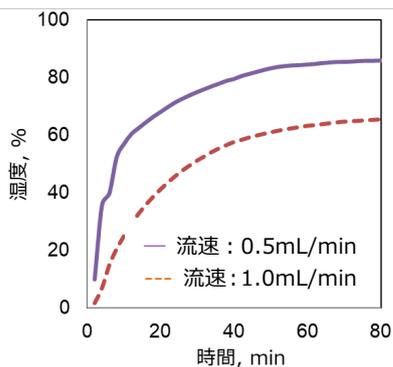


図 2 洗浄ガス流量とバッグ内湿度の推移

3.2 大型バッグ洗浄における注意点

上記のとおり大型バッグを洗浄する際、10L バッグを洗浄するときのガス流量では、長時間を要するため、より大きな流量で洗浄する必要がある。しかし、加湿ガスによる効果を得るには高い湿度のガス (70%RH) が必要であるため、改良の必要があるが、それと同時に、バッグ内容積が大きいため、内部の温度の低下に注意する必要がある。一例として、20L バッグにおいて流速 1.0mL/min で洗浄を行った際のバッグ内温度を図 3 に示す。恒温槽内が 80°C であるにもかかわらず洗浄開始後 30 分後においてもバッグ内温度は 72°C であり、十分な洗浄効果が得られない原因となりえること

に気をつけなければいけない。

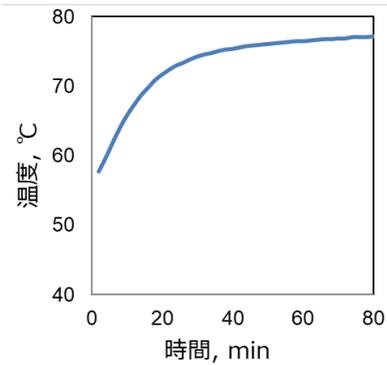


図 3 洗浄ガス流量とバッグ内湿度の推移

3.3 加湿洗浄において洗浄効果を向上させるための要素開発

これまでの開発を進める中で、一般的な洗浄法と比較して、より早く、よりキレイに洗浄できる手法を開発したが、さらなる洗浄効果の向上を目的とし、洗浄機能の要素検討を行った。

加湿ガスを発生させるバブラー内の純水に化合物を添加し、その化合物を含む加湿ガスを用いることが洗浄効果に与える影響を検討したところ、添加しない場合 (純水のみ) と比較して、洗浄効果を向上させることができる特定の化合物を見出した (図 4)。この効果がある化合物は数種類確認しており、その中には、添加する量に従って洗浄効果が向上する化合物があることも確認できた (図 5)。この手法を用いることで、より洗浄効果が高いバッグ洗浄法の開発につなげることが出来る。

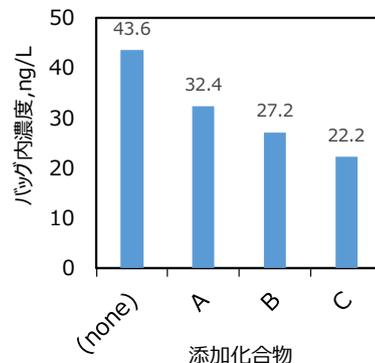


図 4 バブラーの中の純水に添加した化合物と洗浄後のバッグ内に残存する DMAc 濃度との関係

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、その試験において、使用する新品のサンプリングバッグを洗浄する必要がある。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。

加湿洗浄法は加熱洗浄法と比較し、優れた洗浄効果を示すが、洗浄ガスの流速が大きくなると、最も洗浄効果が高くなる 70%RH の加湿ガスを得ることが困難であった。十分な湿度を得ながらも、大きな流速でバッグ内にガスの導入ができる工夫が必要となる。

また、バブラー中に特定の化合物を添加することで、この化合物を含む加湿ガスが得られ、これによりさらに高い洗浄効果（洗浄後のバッグ内 VOC の低減化）が得られることを見出した。また、添加する化合物によってはバブラーへの添加量に応じて、洗浄効果が向上することもわかった。

この3年間の成果として、「10L のサンプリングバッグを 1/3 の時間で要求される状態に洗浄できる手法を開発し、全自動装置を開発・製品化」した。

次年度からは、自動車部品の VOC 放散測定における大型バッグについて、「より簡便に、より短時間で、よりクリーンに」洗浄できる手法の開発を行う予定である。

文献

1) 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

<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/other-iyaku.html?tid=128714>

2) 一般社団法人自動車工業会：車室内 VOC（揮発性有機化合物）低減に対する自主取り組み

<http://www.jama.or.jp/eco/voc/>

3) JSAE オンデマンドライブラリー

http://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content_id=JSAE-m902-11-PDF

4) JSAE オンデマンドライブラリー

http://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content_id=JSAE-m903-15-PDF

5) 車室内空気環境に関する標準メソッドの開発および標準の方法

https://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/low_5994-0198JAJ_P.pdf

6) 土田裕也．滋賀県東北部工業技術センター研究報告書，2016，p.1-6.

7) 土田裕也．滋賀県東北部工業技術センター研究報告書，2017，p.4-9.