

〈技術レポート〉

高温加熱時の発生ガス分析

研究開発本部 分析解析室 材料解析課 廣瀬 亜矢子

1. はじめに

製品や材料を加熱した際に発生するガスには、臭気や有害性など人体に影響を与えるものや、使用環境で腐食他の不具合原因となり得るものなど、さまざまな成分が含まれている。発生ガスを詳細に分析することは、このような問題の原因解明や製品の安全性を評価するうえで極めて重要である。また、法規制の現状について目を向けると、管理濃度の改正により対象物質として新たにホルムアルデヒドが設定されるなど、健康障害のリスクを減らすための整備が進んでいる。このような側面からも、発生ガスの低減が求められている。

工業製品は、断熱材に代表されるように高温で使用されることも多く、その安全性を評価するためには使用時の温度・雰囲気における分析が要求される。しかしながら、高温加熱時に発生するガスの分析に適した装置はなく、各分析機関にて設備を自作し分析しているのが現状である。

本稿では、高温加熱時の分析について、有機成分およびアルデヒドの分析方法と分析例を中心に紹介する。

2. 加熱発生ガス分析の概要

製品および材料から発生したさまざまな成分に対し、分析目的や対象に応じて、適切な捕集・濃縮方法および測定方法を選択することがポイントとなる。

有機成分については、測定方法として、まずは種々化合物の定性および定量が可能なGC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析法）が挙げられる。捕集・濃縮方法としては、P&T（パーミアンドトラップ）法やヘッドスペース法などがある。P&T法は感度が高く、広範囲な成分分析が可能なため、よく用いられる。材料からの加熱発生ガス分析に対しては、これら技術を複合したP&T-GC/MSにて試料を直接分析することが有効である。しかしながら、市販されているP&T装置では現在のところ400℃が加熱温度の上限となっており、400℃以上の高温での評価には専用設備を自作する必要がある。専用設備でのガスの捕集・濃縮方法としては、固体捕集法やバッグ捕集法、液体捕集法などがあるが、その濃縮効率から微量ガス分析には固体捕集法が用いられる。

有機成分のうち、アルデヒドについては、その有害性や臭気の点からより正確な分析が求められるものの、特に低級アルデヒドは揮発性が高く不安定な成分であり、GC/MSでの測定は困難である。そのため、アルデヒドは、誘導体化試薬を含浸した捕集剤を用い、その抽出液をHPLC（高速液体クロマトグラフィー）にて測定する。

無機成分については、ハロゲンイオンやNO_x、SO_x、アンモニアなどが対象となり、発生ガスを酸またはアルカリ吸収液に捕集した後、イオンクロマトグラフィーにて測定する。必要に応じ、燃焼イオンクロマトグラフィーにてオンライン分析することもある。

図1に加熱発生ガス分析の概略を示す。加熱温度や雰囲気は、発生ガスの種類や量に大きく影響する。当社では自作の専用設備により、室温から600℃までの加熱処理を行っている。また、加熱雰囲気は空気や不活性ガス（窒素、ヘリウムなど）を任意に選択することができる。この設備を活用して、製品の使用時の状況に近い条件を設定し、評価している。

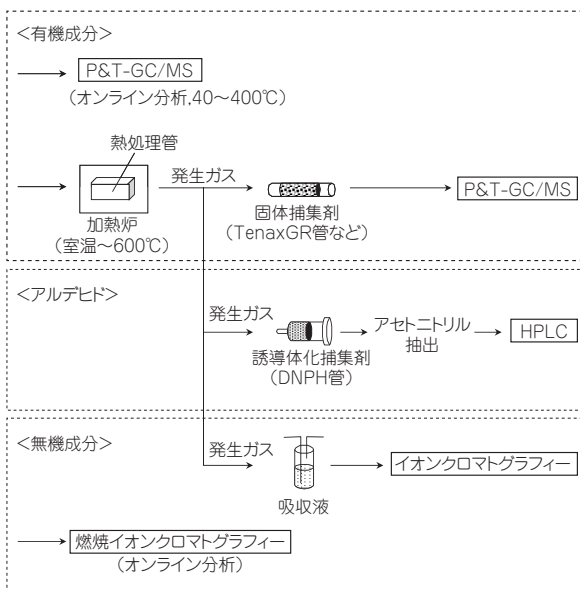


図1 加熱発生ガス分析の概略

3. 高温加熱時の発生ガス分析方法

本章では、当社で実施している有機成分およびアルデヒドの分析方法について述べる。

3.1 有機成分（固体捕集 P&T-GC/MS）

試料を熱処理管に入れ、清浄な雰囲気ガスにて置換する。雰囲気ガスを通気しながら、熱処理管を一定温度に設定された加熱炉へセットし、発生ガスをTenaxGR管などの固体捕集剤へ捕集する。特に高温加熱時には、低沸点成分の捕集効率を上げるため、固体捕集剤を冷却することが必要となる。捕集したガス成分はP&T-GC/MSにて加熱脱着し、測定する。一般的な有機成分の分析条件を下記に示す。分析目的や対象によっては、GCカラムやカラム温度を変更することもある。

〈試料加熱部〉

- ・加熱温度：最高600℃
- ・雰囲気：空気、不活性ガス（窒素など）

〈P&T-GC/MS部〉

- ・測定装置：日本分析工業製JHS-100A (P&T)
日本電子製HP-6890/
Automass SUN (GC/MS)
- ・脱着温度：250℃
- ・GCカラム：Ultra Alloy-1 (0.25mm × 30m)
- ・カラム温度：40℃ (5min) → 300℃ (10min),
10℃/min

3.2 アルデヒド（誘導体化捕集 HPLC）

試料の加熱処理までは前項と同様の手順である。ただし、捕集と同時に誘導体化されるDNPH (2,4-ジニトロフェニルヒドラジン) 管を捕集剤として用いる。DNPHによる誘導体化反応を図2に示す。発生ガスをDNPH管に捕集し、これをアセトニトリルにて抽出・定容する。アルデヒド誘導体の抽出液をHPLCにて測定する。

アルデヒド誘導体のHPLCクロマトグラムを図3に示す。各アルデヒドについて、定性・定量が可能である。

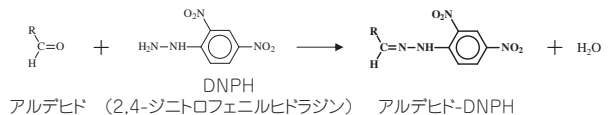
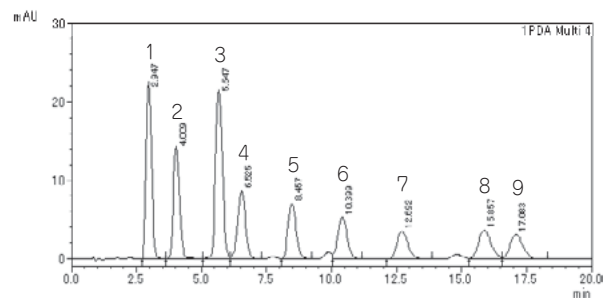


図2 アルデヒドの誘導体化反応



- 1: ホルムアルデヒド-DNPH
- 2: アセトアルデヒド-DNPH
- 3: アクロレイン-DNPH, アセトン-DNPH
- 4: プロピオンアルデヒド-DNPH
- 5: クロトンアルデヒド-DNPH
- 6: フチルアルデヒド-DNPH
- 7: ベンズアルデヒド-DNPH
- 8: イソ吉草酸アルデヒド-DNPH
- 9: 吉草酸アルデヒド-DNPH

図3 アルデヒド誘導体のHPLCクロマトグラム

〈HPLC部〉

- ・測定装置：島津製作所製Prominence
- ・カラム：Sunfire C18 (2) 3.5 μ m, 2.1 ϕ × 150mm
- ・カラム温度：40℃
- ・移動相：アセトニトリル/超純水 = 50/50
- ・流量：0.5ml/min
- ・検出：MC-PDA 360nm

4. 段階加熱による分析

断熱材などの工業製品は、実際の使用状況では、比較的ゆるやかに昇温され、最終使用温度に到達する場合も多い。前述のとおり、通常の加熱発生ガス分析は、試料を一定温度で加熱する方法をとる。しかし、発生ガスは温度の影響を大きく受けるため、実際の使用に即した条件で分析することが重要である。当社の専用設備は、昇温速度や保持時間などの温度プログラム設定が可能である。目的に応じて、評価温度まで昇温させながら温度区分ごとに分析することも行っている。段階加熱により発生温度域が把握できるため、発生挙動や機構についての知見が得られる。以下に、段階加熱の分析例について紹介する。

4.1 加熱条件

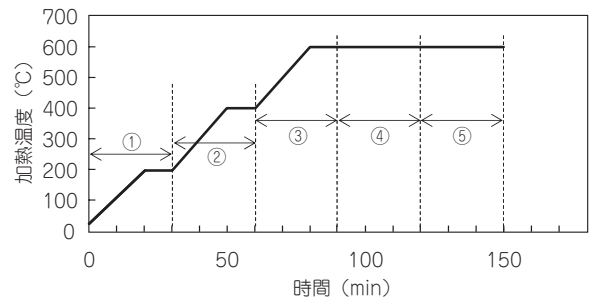
段階加熱条件を図4に示す。室温から600℃まで200℃ごとに区分し、それぞれの温度区分の発生ガスを捕集した。600℃に達した後は発生量の減衰を確認するため一定時間保持した。温度区分ごとの結果を得るため、TenaxGR管およびDNPH管は単位時間ごとに取り換えた。有機成分およびアルデヒドの分析は、3.1項および3.2項の手順で行った。

4.2 分析例

4.2.1 ポリエチレンテープの分析

ポリエチレンは汎用高分子として挙げられ、その製品のひとつであるポリエチレンテープは、工業製品の構成部材に多用されている。ポリエチレンテープを空気気流中にて600℃まで段階加熱し分析した。

有機成分の分析結果を図5に示す。温度区分により検出成分・量に顕著な違いがみられた。主な



加熱条件
①室温～200℃×20min+200℃×10min保持
②200～400℃×20min+400℃×10min保持
③400～600℃×20min+600℃×10min保持
④600℃×30min保持
⑤600℃×30min保持

図4 段階加熱条件

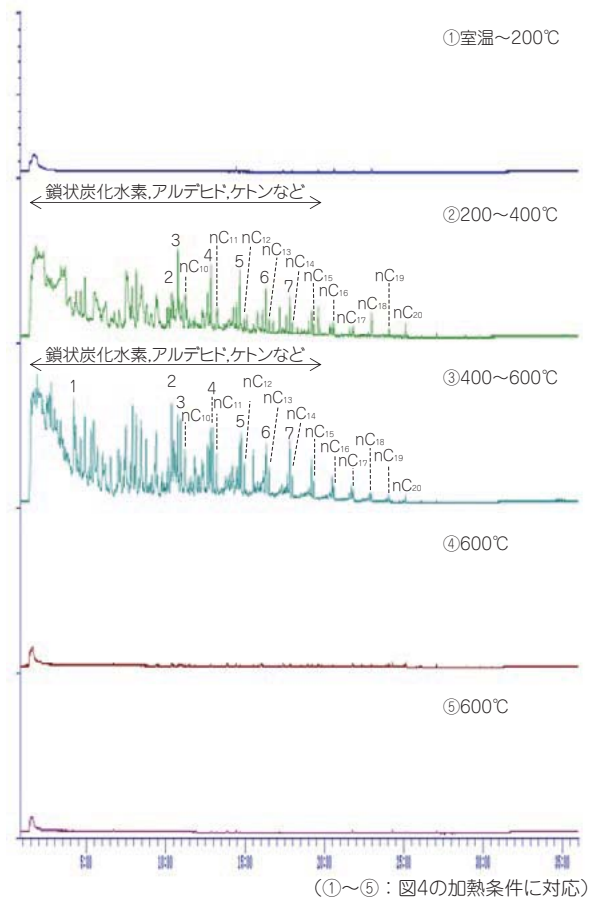
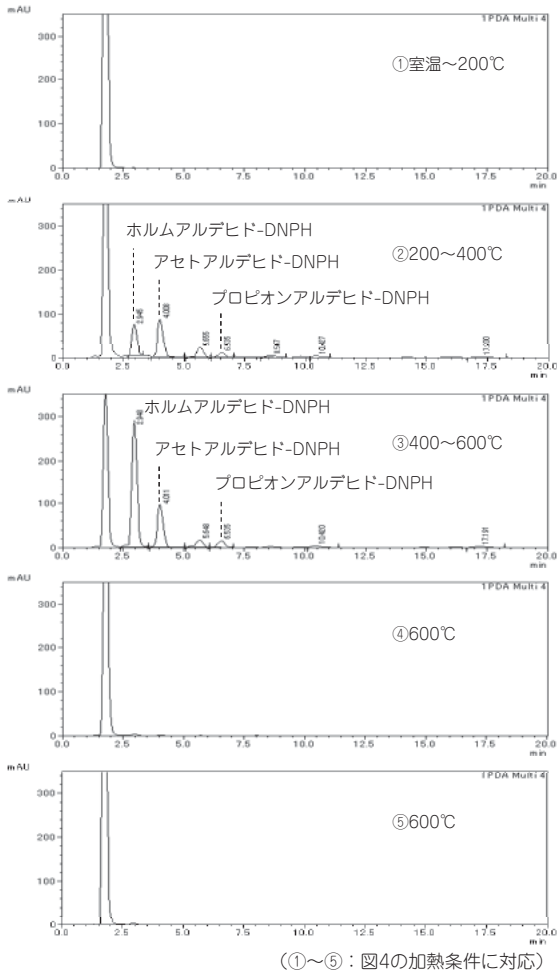


図5 ポリエチレンテープの加熱発生ガス分析～有機成分～

発生温度区分は200~600℃であり、脂肪族アルデヒドおよび鎖状炭化水素が主成分として検出された。また、600℃保持以降は非検出であった。

アルデヒドの分析結果を図6に示す。主な発生温度区分は有機成分と同じく200~600℃であり、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが多く検出された。



(①~⑤：図4の加熱条件に対応)

図6 ポリエチレンテープの加熱発生ガス分析～アルデヒド～

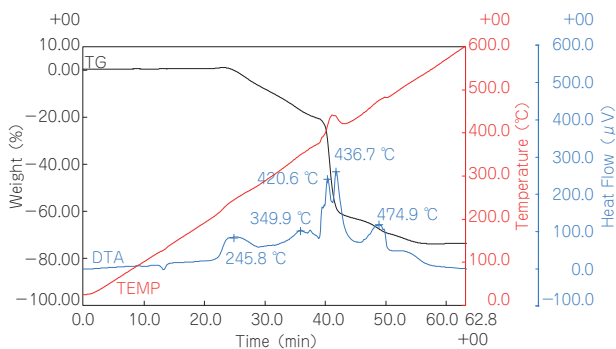


図7 ポリエチレンテープのTG-DTA曲線 (空气中)

参考データとして、空気中のTG-DTA (熱重量-示差熱分析) 曲線を図7に示す。主な減量温度域は200~600℃であり、ガス分析結果を支持している。

これらの結果より、400℃付近でポリエチレン主鎖の分解・酸化が起こり、ポリエチレンテープからアルデヒドおよび鎖状炭化水素が多量に発生することが分かった。

4.2.2 粉体シリカの分析

粉体シリカは、その特性から、さまざまな分野で用いられる。粉体シリカには、親水性シリカと疎水性シリカがある。疎水性シリカは、親水性シリカを化学的に処理することによって製造され、その表面はメチル基などの疎水性官能基で覆われている。したがって、加熱時に有害成分や臭気が発生することが懸念される。親水性シリカおよび疎水性シリカについて、段階加熱し分析した。ここでは、興味深い結果が得られたアルデヒド分析の結果についてのみ紹介する。

親水性シリカと疎水性シリカの空気中段階加熱による分析結果を図8, 9に示す。親水性シリカはいずれのアルデヒドも非検出であったのに対し、疎水性シリカはホルムアルデヒドの発生量が顕著に多いことが明らかとなった。疎水性シリカのアルデヒド発生挙動を次にまとめる。

- ・発生成分は、ホルムアルデヒド主体であり、本条件における試料重量当りの総発生量は1%であった。
- ・発生温度区分は400~600℃であり、一般的な有機物質の分解領域より高温である。
- ・600℃加熱以降もホルムアルデヒドが発生し続けている。

疎水性シリカは、400℃以上の高温加熱時に多量のホルムアルデヒドを発生することが分かった。親水性シリカと疎水性シリカの相違点は、表面官能基である。多量に検出されたホルムアルデヒドは、表面官能基の脱離・酸化により生成するものと推定される。疎水性シリカを含む製品を高温で使用する際は、十分に換気を行うなど注意を払う必要がある。

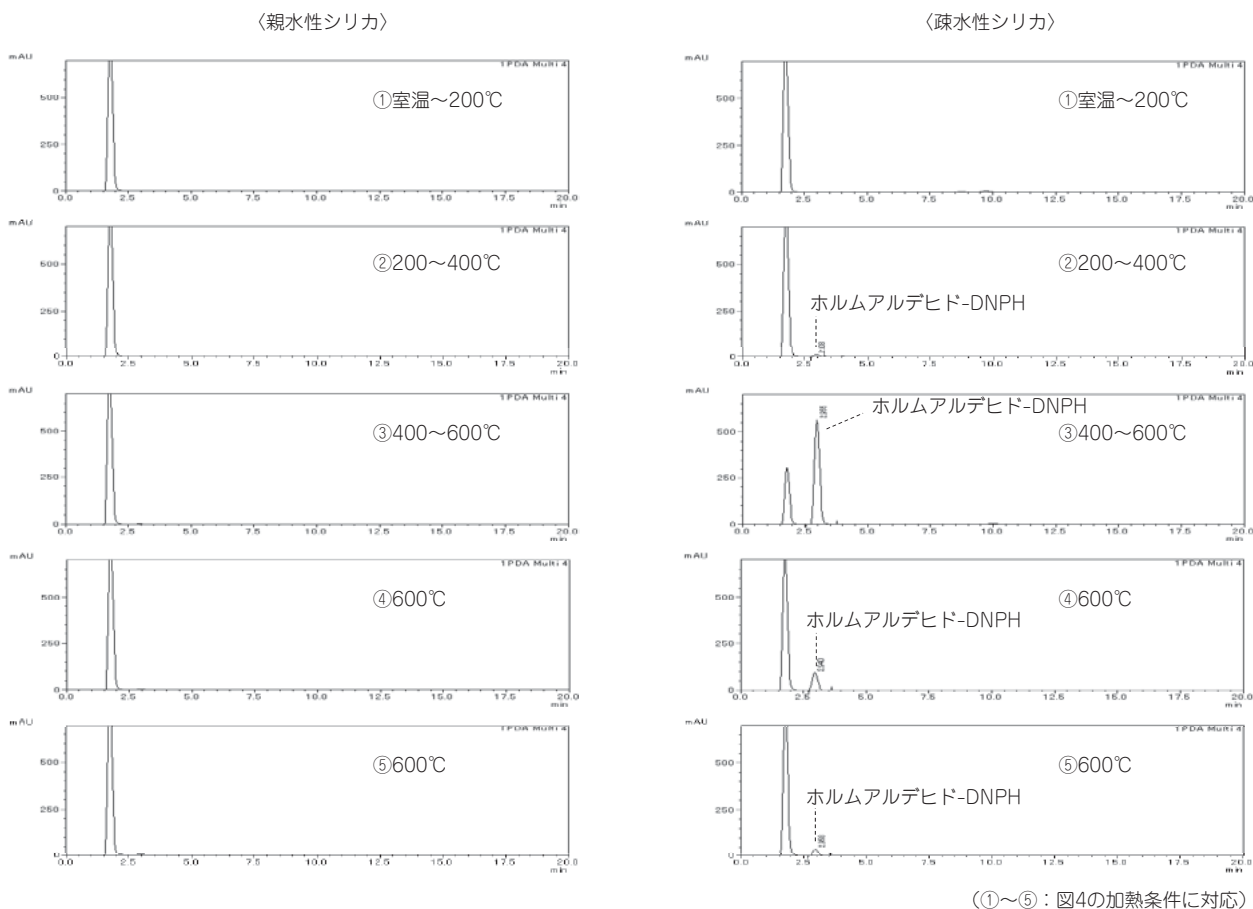


図8 親水性シリカおよび疎水性シリカの加熱発生ガス分析～アルデヒド～

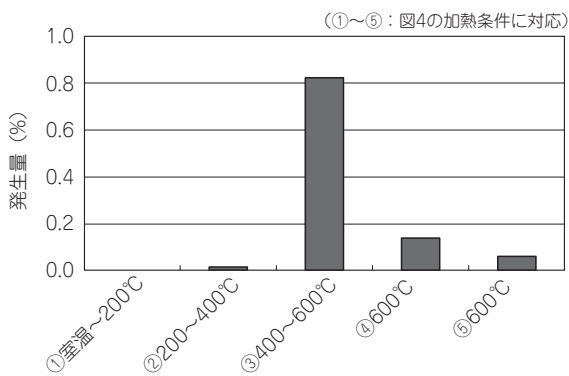
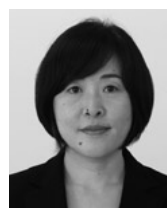


図9 疎水性シリカのホルムアルデヒド定量結果

5. おわりに

加熱発生ガス分析について、高温加熱時の分析内容を中心に、実例を交えて紹介した。製品の安全性を評価するには、実際の使用に即した条件での分析が有用と考えられる。今後、応用範囲を拡大するとともに、総合的な分析技術をさらに向上させ、各位にご満足いただける分析結果を提供していく所存である。

筆者紹介



廣瀬亜矢子

研究開発本部 分析解析室 材料解析課