

ISO 12219-3 に準拠した自動車用トリムの 放散化学物質スクリーニングのための 高速マイクロチャンバ試験



概要

このアプリケーションノートでは、Markes 社の Micro-Chamber/Thermal Extractor を用いて、ポリマー素材の自動車用トリムからの残留モノマーの放散を ISO 12219-3 に従って迅速に評価し、信頼性の高い結果を効率的に得られることを実証します。

はじめに

「新車において」は、プラスチック製や木製のトリム、布地、接着剤、シーリング材などの自動車の内装材が放散する揮発性および半揮発性の有機化合物 (VOC および SVOC) に起因します。ベンゼン、ホルムアルデヒド、フタレートなどの多くの化学物質が、車室内空気環境 (VIAQ) に有害な影響を与えるものと考えられています。極端な場合は、乗車者の健康にリスクをもたらすこともあります。

VIAQ 問題への意識が高まっており、自動車メーカーでは内装トリム材から放散される VOC および SVOC 成分をモニタリングして制御することが必要となっています。

路上走行車の室内空気を試験するための ISO 12219 シリーズでは、車内の空気質を試験し車室内で使用される材料からの VOC および SVOC の放散レートを測定するための方法を説明しています。例えば、次のようなものがあります。

- **ISO 12219-1: 路上走行車の室内空気**
— **第 1 部:** 車両試験室 車室内内装材からの揮発性有機化合物の濃度評価に関する試験メソッドおよび仕様
- **ISO 12219-2: 路上走行車の室内空気**
— **第 2 部:** 車室内部品および材料からの揮発性有機化合物の放散測定のためのスクリーニングメソッド - バッグメソッド
- **ISO 12219-3: 路上走行車の室内空気**
— **第 3 部:** 車室内部品および材料からの揮発性有機化合物の放散測定のためのスクリーニングメソッド - マイクロスケールチャンバメソッド
- **ISO 12219-4: 路上走行車の室内空気**
— **第 4 部:** 車室内部品および材料からの揮発性有機化合物の放散測定のためのスクリーニングメソッド - スモールチャンバメソッド

大規模な 12219 シリーズの試験は数時間かかりますが、第 3 部では高速な放散ガススクリーニング (すなわち、数分以内) で実施可能な便利なツールを提供しています。この第 3 部は小さな部品やトリムの一部を収容できるマイクロスケールチャンバの使用について解

説しています。マイクロスケールチャンバからの結果と、より大きなチャンバから得られた放散ガスのデータを比較した以前の調査は、強い相関関係を示しています (図 1) ^{1~4}。

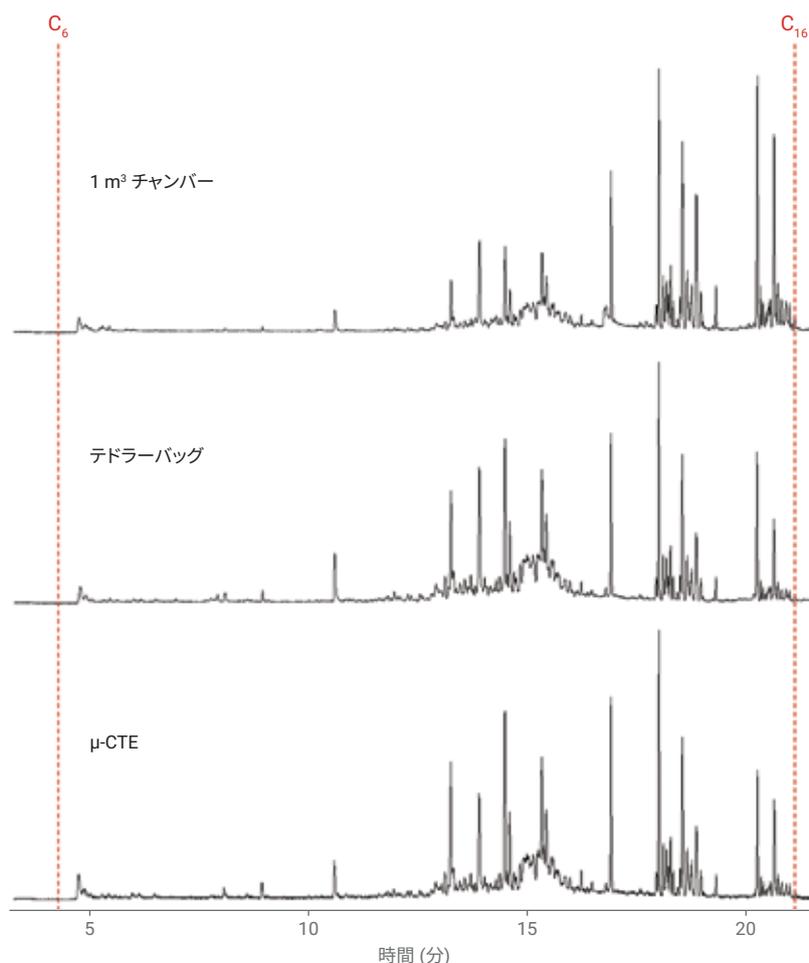


図 1. チャンバ、テドラーバッグ、μ-CTE の放散ガスデータの相関関係。韓国、江原大学の教授、Mangoo Kim 氏のご好意の下に、データを複製しました ¹。

マイクロチャンバは次のような施設内産業アプリケーションに最適です。

- ルーチン品質管理のための (S)VOC 放散ガススクリーニング
- 開発中のプロトタイプの高放散ガス材料/製品の評価
- 正式な認定試験間での製品の均一性/適合性のモニタリング
- 一定の範囲内 (例えば、色/パターンが異なる) の製品からの放散ガスの比較
- 原料の品質の確認
- 顧客からの苦情のトラブルシューティング

Markes 社の Micro-Chamber/Thermal Extractor (μ -CTE) は、市販のマイクロスケールチャンバ装置の代表例です。このアプリケーションノートでは、 μ -CTE を用いることで、ポリマーからの残留モノマーの放散を ISO 12219-3 に従って効率的かつ確実に定性、定量できることを実証します。

μ -CTE の背景

アジレントは、114 mL チャンバを 4 つ搭載した Markes μ -CTE を提供しています (図 2)。 μ -CTE は、室温または高温で動作し、布地、プラスチックポリマー、シーリング材など、車のさまざまな種類の内装トリム材に起因する気相有機放散ガスを抽出できます。必要な場合には、同一サンプルからの複数のテスト試料を簡単に評価できます。図 3 は、バルク放散および表面放散試験での動作中の装置の概略図です。



図 2. Markes 社の 4 チャンバモデルの μ -CTE 装置

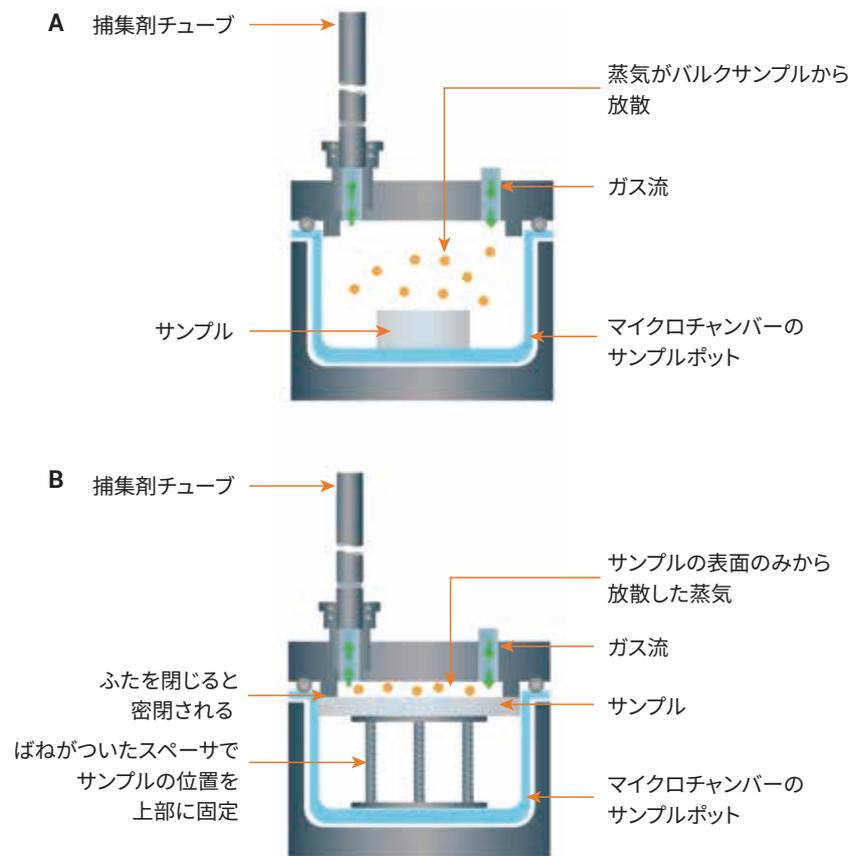


図 3. (A) バルクサンプルおよび (B) サンプル表面からの揮発性化学物質の放散ガスサンプリングにおける μ -CTE の動作

チャンバは不活性コーティングされたステンレス製で、干渉を回避しシンク効果を抑制します。チャンバには定流量 (最高 500 mL/min) の乾燥した空気または不活性ガスが供給され、平衡後、接続されたサンプルチューブに放散ガスが捕集されます。加熱脱着 (TD) の捕集剤チューブは VOC および SVOC のサンプルリングに使用し、DNPH カートリッジはホルムアルデヒドに使用します。

Tenax TA は *n*-ヘキサンから *n*-ヘキサデカンまでのさまざまな VOC に対して最も汎用的に使用されている捕集剤です。揮発性レンジを拡張する必要がある場合は、2、3 種類の捕集剤を充填したチューブを使用できます。捕集剤チューブの分析は、ISO 16000-6⁵ に準拠して TD とガスクロマトグラフィーおよび質量分析 (GC/MS) で行います。

実験方法

アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) ポリマーは熱可塑性樹脂で、例えば、内装トリム、ヘッドライトハウジング、グリルなど、自動車業界で幅広く使用されています。

バルク放散試験用に、2 種類の不規則な形状の ABS サンプル (A と B) を入手しました。サンプル A は、汚染のリスクを低減するためにグローブを付け清潔なメスを使ってそれぞれ約 2 cm² の 6 個の片にしました。サンプル B は 5 個の成形品の形状で提供され、 μ -CTE のチャンバに直接取り付けできるほど小さいものでした。各片の質量と正確な面積を記録し、それぞれを個別のチャンバに置きます (図 4)。

温度を 65 °C に、ヘリウム流量を 50 mL/min に設定し、ISO 12219-3 に従ってシステムをそのまま 20 分間維持して平衡化しました。Tenax TA と Carbograph 5TD を含有する 2 ベッド捕集剤チューブを接続して放散ガスを 15 分間捕集しました。

分析条件

パラメータ	設定値
TD	
機器	TD100 (Markes International)
フローパス	140 °C
トラップバージ時間	1 分
1 次脱着	250 °C で 8 分
フォーカシングトラップ	-10 °C から 300 °C、4 分間維持、スプリット比 20:1
トラップタイプ	U-T12ME (Markes International)
GC/MS	
カラム	DB-624、30 m × 0.32 mm、1.8 μ m
圧力	4 psi、定圧モード
初期流量	2 mL/min
温度プログラム	35 °C (5 分間)、30 °C/min で 230 °C まで昇温、2 分間保持
合計分析時間	13.50 分
キャリアガス	ヘリウム
MS スキャン範囲	<i>m/z</i> 25 ~ 300
MS イオン源温度	230 °C
MS 四重極温度	150 °C
トランスファーライン温度	280 °C

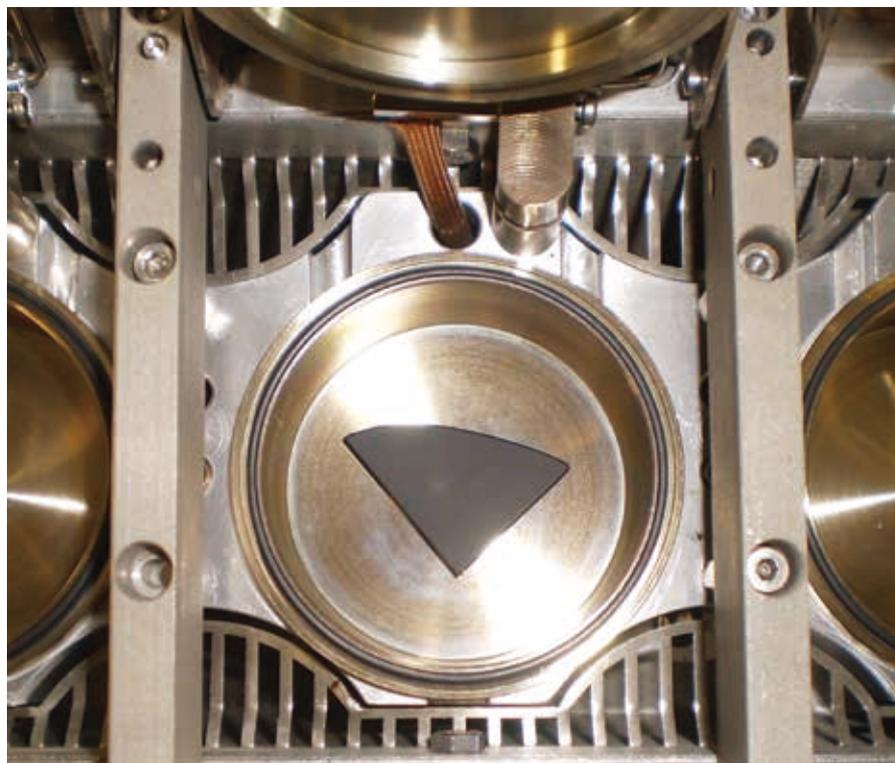


図 4. サンプルは各チャンバの底の中央に設置し (同一表面を上に向け)、等しく曝露させ、表面のガスフローが均一になるようにしました。

ISO 16000-6 に説明されているのと類似した手順を用いてすべてのチューブを TD-GC/MS で分析しました。非常に揮発性の高い化合物ブタジエンに特に関心があることから、今回は揮発性物質の分析に適した厚膜タイプのキャピラリー GC カラムを使用しました。

システムは、既知の量の標準ガスをクリーンな捕集剤チューブに導入することにより校正しました。

結果と考察

抽出イオンクロマトグラムを積分することによってブタジエンおよびスチレンのレスポンスを計算しました (図 5)。

この抽出イオンのデータを使用して、サンプル A は面積単位の放散ガス量を、サンプル B は質量単位の放散ガス量を求めました (図 6)。図 6 は、 μ -CTE を用いたサンプリングで得られた再現性を示しています。

相対標準偏差 (RSD) は 4.6 % から 16.3 % の間で、材料の放散ガス試験において、きわめて優れた再現性が示されました。さらに、16.3 % の値には明らかな 1 つの外れ値が含まれており、この外れ値を除くと RSD は 4.3

% です。チャンバ装置を用いてラボ間およびラボ内で実施された以前の研究では、RSD は 20 % から 30 % 程度がより一般的であることが示されています。⁶

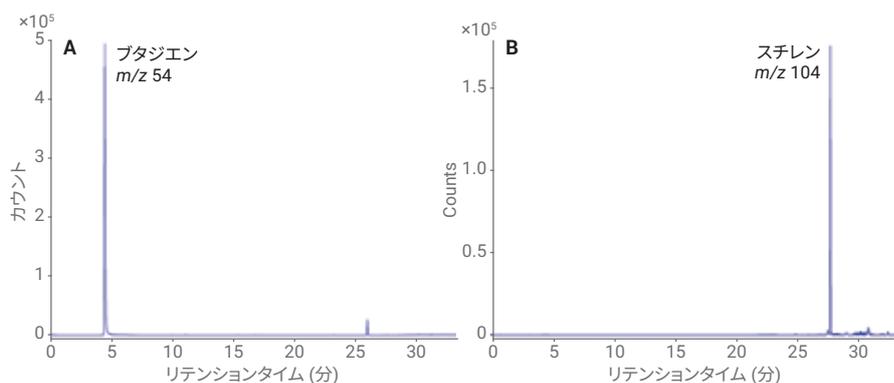


図 5. サンプル A から得られたブタジエンとスチレンの抽出イオンクロマトグラム

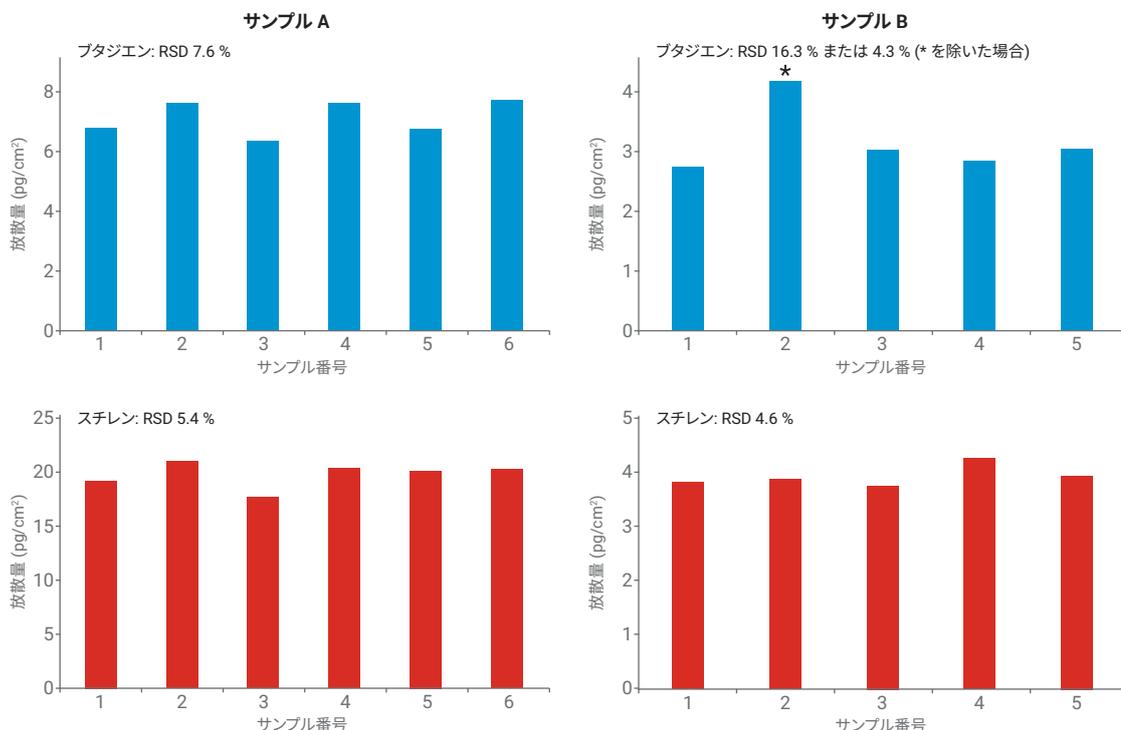


図 6. サンプル A (1 cm² 表面面積あたりの質量) とサンプル B (サンプル 1 グラムあたりの質量) からのブタジエン (青) とスチレン (赤) の放散量。サンプル B の外れ値は * で示しています。

結論

Markes μ -CTE は、ISO 12219-3 に準拠した材料放散ガスサンプリングのための高速かつ容易で効率的なツールです。今回の研究で示された優れた再現性は、モノマーの放散ガスや自動車メーカーで使用される ABS などの他のプラスチックからの揮発性物質の評価に、 μ -CTE が適していることを裏付けます。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2018

Printed in Japan, August 21, 2018

5994-0197JAJP

参考文献

1. Kim, M. Kangwon National University, Korea, Presentation to ISO TC 146 SC6 WG13, **2010** (Document No. N0087).
2. Williams, G. J.; Pharoah, M. Correlation between the VDA 276 test and microchamber testing, PARD Report (issued by WMG, University of Warwick, UK), **2009**.
3. Schripp, T.; *et al.* A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2007**, 387:1907–1919, <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-1057-2>.
4. Lor, M.; *et al.* Horizontal evaluation method for the implementation of the construction products directive HEMICPD, Programme to stimulate knowledge transfer in areas of strategic importance (TAP2), Belgian Science Policy, **2010**.
5. ISO 16000-6:Indoor Air – Part 6:Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID.
6. Wilke, O.; *et al.* Investigations for the improvement of the measurement of volatile organic compounds from floor coverings within the health-related evaluation of construction products, BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, **2009**.

商標

- Micro-Chamber/Thermal Extractor™、 μ -CTE™、TD100™ は、Markes International 社の商標です。
- Carbograph™ は LARA s.r.l. 社の商標です。
- Tenax® は Buchem B.V., Netherlands 社の登録商標です。