

# 大気中のシリコーンの分析に関する研究

Analysis of Silicone Suspended in the Atmosphere



分析センター  
第1部  
波多野直子  
Naoko  
Hatano



分析センター  
第1部  
中水寿絵  
Hisae  
Nakamizu

## Summary

Silicone contaminant in coating materials can often cause serious defect such as sissing on the coating surface. Since silicone suspended in working atmosphere is one of major sources of the silicone contaminant, it is important to analyze the silicone in the working atmosphere periodically and continuously as proactive management to control the cissing problems. Then, such routine analysis is preferred to be as easy as possible without spoiling analytical accuracy. Process with collection tubes filled with adsorbent was examined to simplify existing analytical process containing solvent extraction process. A very small amount of the silicone suspended in the atmosphere was easily and efficiently collected by one of the collection tubes equipped with the adsorbent and heating element together. The silicone trapped in the tube was thermally desorbed and determined by Curie-point type thermal desorption GCMS. The analytical results didn't depend on the atmospheric temperature, and proved that the process could provide satisfactory sensitivity and reproducibility.

## 要 旨

塗料中にシリコーンが混入した場合、ハジキという重大な塗膜欠陥を引き起こす可能性が高くなる。その混入源の一つとして作業環境の汚染があり、ハジキトラブルの未然防止の観点から、定期的な環境状態の把握が極めて重要となっている。定期的且つ継続的に実態を把握するには、分析に要する工数は最小で高精度な結果が得られることが望ましい。そこで本研究では、大気中に浮遊する微量なシリコーンの定量分析法として、従来から使用されている操作の煩雑な溶媒捕集法ではなく、簡便化も視野に入れて、捕集剤を用いた捕集/分析技術の検討を実施した。その結果、捕集剤と加熱材を装着した捕集管を用いることで、大気中に浮遊する微量なシリコーンは簡便に捕集することができた。捕集したシリコーンは、一般的に使用されているキューリーポイント型熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析計で、作業環境温度にも殆んど影響を受けることなく高感度に定量できる技術を確認した。

## 1. 緒言

塗料に混入した異成分は塗料製造や塗膜形成過程において重大なトラブルを引き起こすものがある。そのため、塗料製造や塗装環境においては、異成分混入を防ぐための数々の対策が講じられている。一般に、塗料に混入した異成分が微小・微量である場合には塗料状態での識別・分離は困難であり、ハジキ・ブツ・フクレといった塗膜欠陥を生じて初めて顕在化することが多い。特に、混入成分がシリコン系物質である場合、ハジキという重大な塗膜欠陥を引き起こす可能性が高くなる<sup>1)</sup>。シリコンは原材料や副資材からの不純物として混入する以外に、シール材・被覆材・グリースにも含まれている場合があり、それらから大気中に微量浮遊してから塗料へ混入することもある。そのため、弊社では

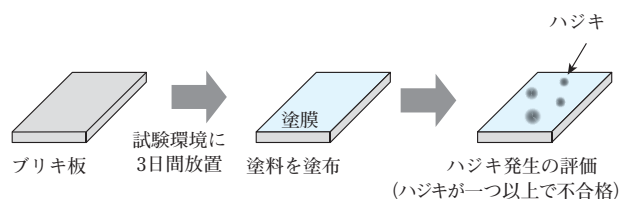


図1 環境曝露ハジキ試験法

各作業環境の汚染状況を調べる方法として、環境曝露ハジキ試験法を用いてきた。このハジキ試験法は、ある大きさのブリキ板を対象環境下に一定時間静置後、塗料を塗布して発生したハジキ状況によって環境汚染状況を判断するものである。しかし、この方法は原因物質の有無確認に留まり、その化学構造まで明確にすることはできない。そこで、通常インピンジャー<sup>2)</sup>による大気中のシリコンを溶媒に捕集する従来法(溶媒捕集法)が併用される。ハジキが発生したある問題環境下から大気捕集して、溶媒除去後、ジメチルシリコンを50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  検出した例もある。しかしながら、この従来法の課題は適用できる環境に制限が多いことと試験工数がかかることにある。

そこで本研究では、大気中の微量なシリコンの分析技術として既報の吸着剤を利用した分析技術<sup>3)</sup>を応用し、簡便かつ工数のかからない捕集/分析方法を検討した。



図2 インピンジャー<sup>2)</sup>

## 2. 実験

### 2.1 捕集管の吸脱着性能の検討

荒又ら<sup>3)</sup>は大気中に浮遊する微量なシリコンを吸着剤で捕集し、溶媒抽出後に熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計にて分析する手法を報告している。しかしながら、本報告では溶媒抽出に多大な工数を必要とすることから、更なる簡

便化に向けてシリコンの捕集/分析技術を検討した。参考として、JIS A 1902-3で定められた室内環境のVOC(揮発性有機化合物)捕集/分析法に着目した。シリコンを捕集管(SUPERUCO製 Tenax GR)に吸着させて捕集した後、その全量を熱脱着(パーキンエルマー製 Turbo Matrix ATD)させてガスクロマトグラフ質量分析計(パーキンエルマー製 Clarus 500)へ導入し測定した(図3)。また、捕集剤と加熱材が一体型の捕集管(日本分析工業製 mini PAT、Tenax GR、パイロホイル 280  $^{\circ}\text{C}$ )を熱分解装置(日本分析工業製 JCI-22)に組み込み熱脱着してガスクロマトグラフ質量分析計にて分析する方法<sup>4)</sup>(キューリーポイント型熱脱着、図4)も併せて比較検討を行った。



図3 加熱型熱脱着分析法

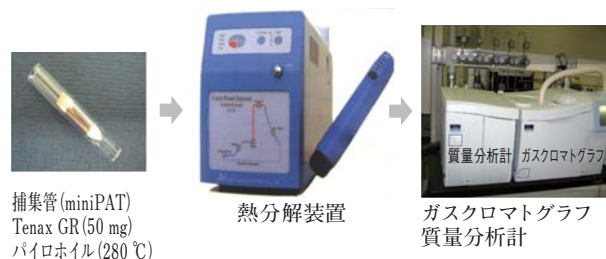


図4 キューリーポイント型熱脱着分析法

シリコン化合物はKF-69(信越化学工業製)を使用した。捕集管に規定量のシリコンを吸着させる方法として、図5のようにマイクロシリンジにてn-ヘキサン希釈したシリコンを直接注入し、He気流下(流速0.1 l/min)で10分間捕集剤へ浸透させた。捕集したシリコンは、前述と同様にガスクロマトグラフ質量分析計にて測定した。

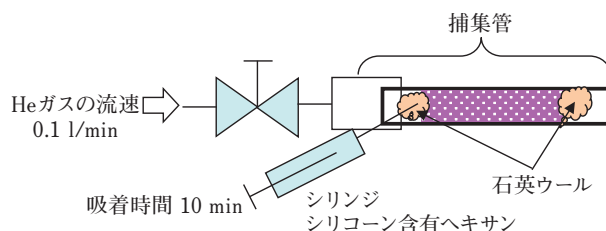


図5 捕集管による標準シリコン物質の吸着

## 2.2 モデル環境でのシリコンの分析

### 2.2.1 密閉系でのシリコン捕集/分析

2.1で設定した捕集管を用いて各種環境でのシリコン捕集/分析実験を行った。密閉系モデル環境は容量10 lのテドラーバッグを用いて以下の手順で作製した。テドラーバッグ内にシリコン250 ngを染み込ませた石英ウールを封入し、室温で窒素ガス4 lを充填する。このシリコンを封入したテドラーバッグを5~40℃の恒温室内に1時間放置してモデル環境とした。図6のように、ポータブルポンプ(柴田化学製 MP-Σ30)を用い、流速0.5 l/minで8分間行った。その後、捕集管内のシリコンを熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析計で測定した。

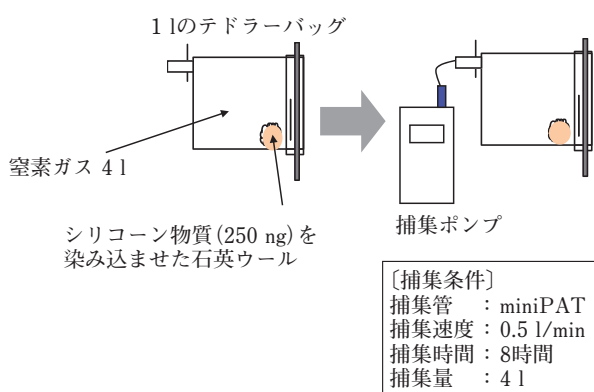


図6 テドラーバッグを利用したシリコン物質のモデル捕集試験法

### 2.2.2 一般モデル環境でのシリコン捕集/分析

一般実験室(容量155 m<sup>3</sup>)にシリコン希釈液(4 mgのKF-69をn-ヘキサンで1000倍希釈したもの)を満したステンレス容器を20時間静置させて一般モデル環境を作成した。シリコン捕集は、室内にて捕集管を装着したポータブルポンプを流速0.5 l/minで15分間稼動して実施した。その後、捕集管内のシリコンを熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析計で測定した。

### 2.3 塗料製造環境でのシリコン捕集/分析

塗料製造工場内の3ヶ所(一般調査タンク付近、一般塗料原材料置き場付近、添加剤保管室)についてその大気中に浮遊するシリコンの捕集/分析を行った。シリコン捕集/分析方法は、2.2.2一般モデル環境でのシリコン捕集/分析実験に準じて行った。一方で、対象となった場所のハジキ発生の有無を判断するために環境曝露ハジキ試験も併行して実施した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 捕集管の吸脱着性能検討結果

シリコンを注入した捕集管を熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析計にて分析したところ、図7のトータルイオンクロマトグラム(TIC)に示すように直鎖状及び環状シリコンを検出した。これは捕集剤に吸着したシリコンが280℃の加熱により揮発脱着することを示すものである。一般的に、検出感度の高い鎖状シリコンのMSスペクトルから特徴的なイオンを選択すること(SIM)で、より微量なシリコンの検出が可能となる<sup>5)</sup>。本検討でも、図8に示したm/z=73、147、221の3つのイオンを選択することにより加熱型熱脱着方式とキューリーポイント型熱脱着方式の吸脱着性能比較を行なった。加熱型熱脱着方式ではクロマトグラム上のピーク面積強度がばらつき、再現性の高い定量結果は得られなかった(図9)。この原因は、加熱型熱脱着方式が二段階加熱脱着工程を経るために再凝集したシリコンが流路内に一部トラップされたためと推測する。一方、キューリーポイント型熱脱着方式ではシリコン量に対するピーク面積に再現性があり、更に注入シリコン量とピーク面積には一定の相関性を示すデータが得られた(図10)。以降の検討は、キューリーポイント型熱脱着により捕集分析を実施した。

### 3.2 モデル環境でのシリコン捕集/分析結果

3.2.1 密閉系モデル環境でのシリコン捕集/分析結果  
設定したテドラーバッグでのモデル環境では、封入したシ

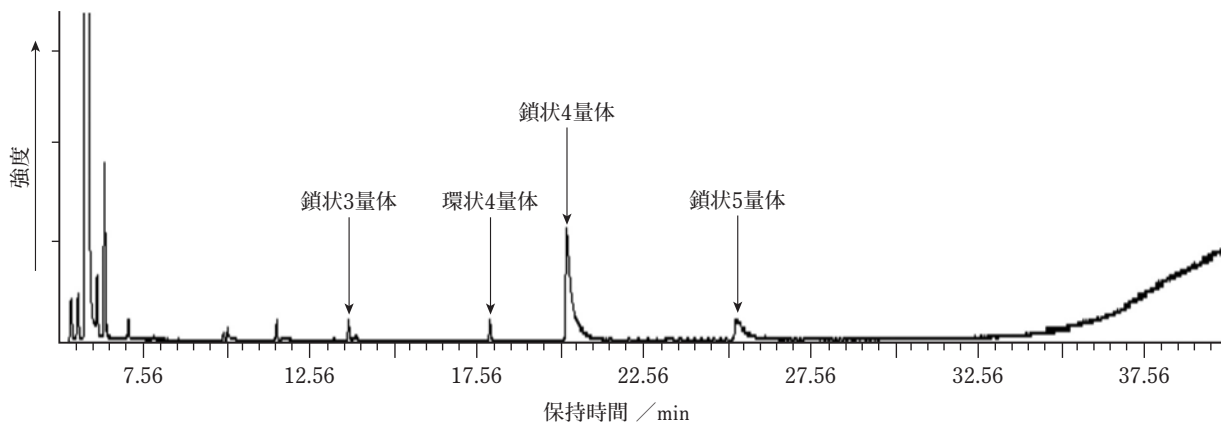


図7 標準シリコン物質のトータルイオンクロマトグラム

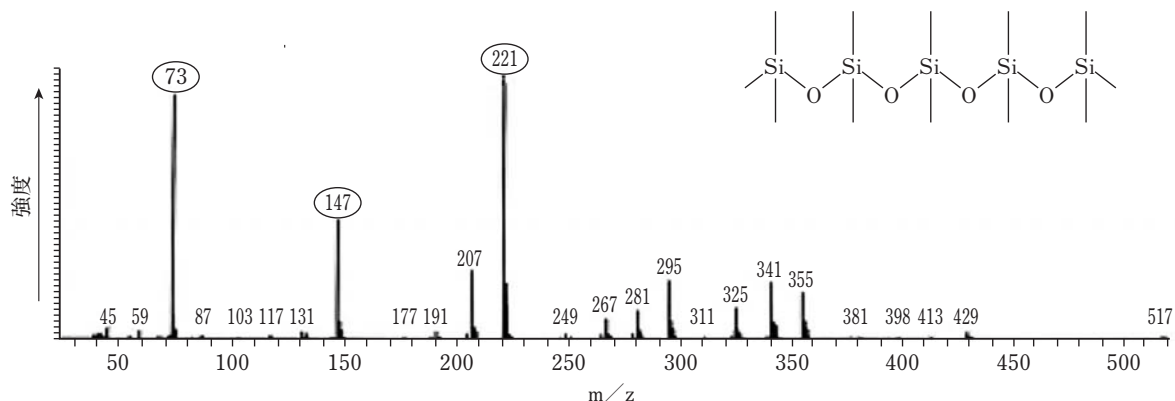


図8 標準シリコーンのマススペクトル

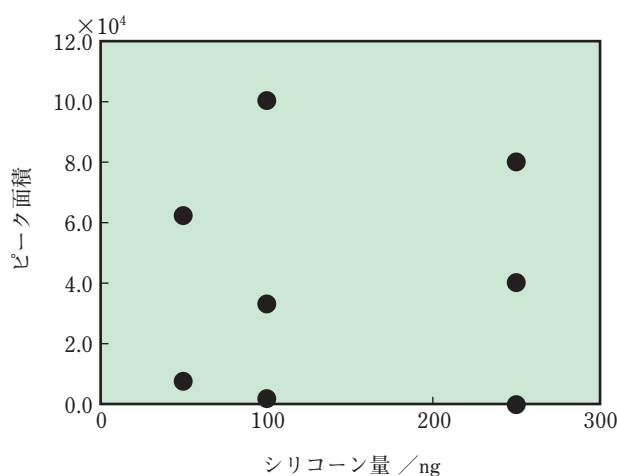


図9 注入シリコーン量とピーク面積検出値 (加熱型熱脱着方式)

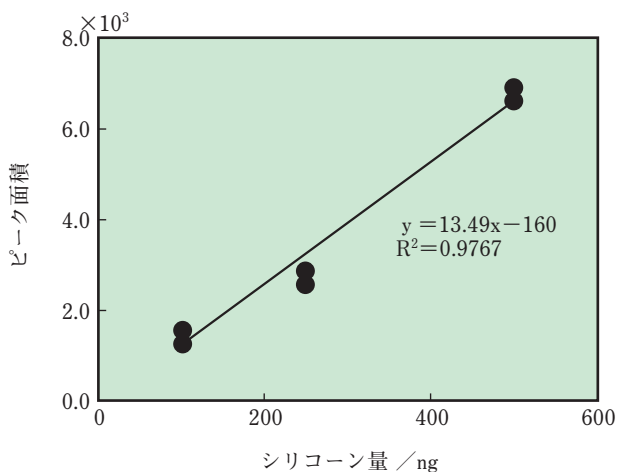


図10 注入シリコーン量とピーク面積検出値 (キューリーポイント型熱脱着方式)

シリコーン量の約70~88%を吸着捕集することができた(図11)。今回検討した5~40℃の温度範囲では比較的安定した捕集結果を示していることから、想定される各種環境の気温変動範囲において安定してシリコーンの捕集/分析が可能であるということを示すものである。

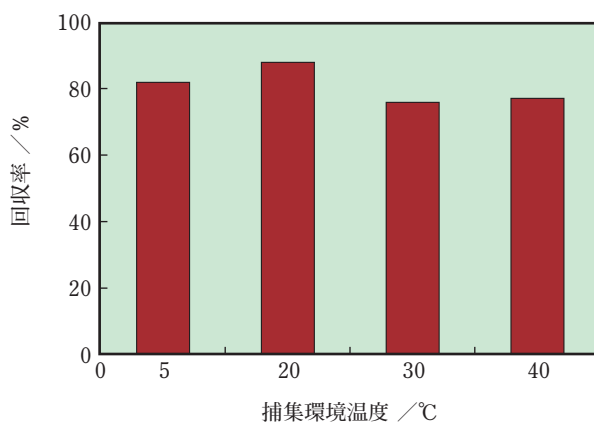


図11 密閉系モデル環境での捕集環境温度とシリコーンの回収率

### 3.2.2 モデル環境でのシリコーン捕集/分析結果

室内容積155m<sup>3</sup>の実験室にシリコーン4mgを20時間放散させた。この実験室内大気中のシリコーン量の理論値は25.8μg/m<sup>3</sup>である。しかし、ポンプ流速0.5 l/minで15分間の大気捕集では、シリコーンは殆ど検出できなかった(検出下限1.5μg/m<sup>3</sup>以下)。それは、放散させたシリコーンが全て大気中に浮遊しているのではなく、その大部分が実験室内の種々の物体に付着していることが原因であるものと推定している。

### 3.3 塗料製造環境でのシリコーン捕集分析結果

塗料製造工場内で大気捕集/分析および環境曝露ハジキ試験の結果を表1に示す。一般調合タンク付近と一般塗料原材料置き場付近からシリコーンは検出されず、環境曝露ハジキ試験でもハジキは検出されなかった。一方、添加剤保管室での捕集結果では検出下限1.5μg/m<sup>3</sup>を下回ったが、極く微量のシリコーンを検出した。併行して実施した環境曝露ハジキ試験ではハジキの発生が確認された。この結果は、大気中のシリコーン濃度が1.5μg/m<sup>3</sup>以下であってもハジキトラブルは発生する可能性があることを示している。

表1 塗料製造環境におけるシリコーン量と環境曝露ハジキ試験結果

捕集場所	捕集量[1]	シリコーン量[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	ハジキ試験
工場シリコーン室	8.1	検出下限以下	不合格
工場シリコーン汚染のない場所	7.7	非検出	合格
工場一般製造タンク付近	7.5	非検出	合格

#### 4. 結論

大気中に浮遊する微量なシリコーンを簡易的に捕集する方法を検討した。その結果、キューリーポイント型熱脱着方式による捕集剤/加熱材一体型捕集管を用いる手法により、5~40℃の環境温度範囲においては安定したシリコーン捕集が可能であることを確認した。捕集管から熱脱着したシリコーンについては、ガスクロマトグラフ質量分析計によるSIMを適用することにより高感度に測定することができた。また、本捕集/分析システムによる実環境実測結果から、大気中に浮遊するシリコーン濃度が $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回るレベルであってもハジキは発生した。今後、検出したシリコーン濃度とハジキの発生との相関性を更に高めるには、定期的且つ継続的なシリコーン捕集/分析を実施して、長期的な環境汚染状況の把握が必須である。

#### 参考文献

- 1) 杉浦一俊、青木美樹：塗料の研究、**147**、12-20 (2007)
- 2) 若山恵英、鹿毛俊彦、久保田浩、並木哲：大成建設技術センター報、**41**、22-1 (2008)
- 3) 荒又幹夫、川手靖俊、野口直也：分析化学、**40** [2]、T37-T40 (1991)
- 4) 日本分析工業：2006分析機器展新技術説明会資料
- 5) 剣持堅志、鷹野洋、藤原博一、吉岡敏行、浦山豊弘、杉山広和：岡山県環境保険センター年報、**30**、39-46 (2006)