

2023年度NITE講座
「事業者等における製品安全対策の基礎知識」
事故分析講座

No.9 化学分野の事故原因調査 手法について

独立行政法人 製品評価技術基盤機構
製品安全センター 事故調査課
有山 航平

NITE製品安全センター

製品事故の再発・未然防止に向けて
製品事故の情報収集・原因究明を行い、調査結果を公表

事故品の素材や
付着物の分析



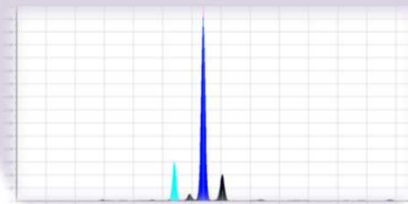
事故原因の推定



製品事故

この前に結果を
予想することが多い

材質・付着物の特定



安心
安全

講座概要

事故原因調査での化学分析の役割とは？

●製品事故事例の紹介

- (1) 石油ストーブが発火した事故
- (2) 靴が滑って転倒した事故
- (3) チップスメーカーの発火事故
- (4) ズボンの加工剤との接触による皮膚炎

●GC/MSの測定方法の紹介

- (5) 同じ装置を使用した分析方法の比較

(1) 石油ストーブが発火した事故の事例

事故の概要

居間で石油ストーブを使用中、炎が漏れ出て火災となった。

▼人的被害: 手に火傷を負った。

▼物的被害: 建物2棟を全焼した。



ガソリンを給油して爆発的に燃え上がる様子
(イメージ・NITEプレス資料より)

石油ストーブ内(カートリッジタンク・油受皿)
に残っていた液体の分析

原因物質の検出

ガソリンが検出され
誤給油が原因の事故が多い



(1) ガソリンと灯油について

ガソリンの方が灯油より揮発性が高く(=ストーブから漏れやすく)
引火点が低い(=火が付きやすい)

ガソリンが誤給油されると危険！

<https://www.youtube.com/watch?v=mO4cfUp1xUQ&list=TLGGOrcCxhoSQ4xMzExMjAyMw>

ガソリンを誤給油して爆発的に燃え上がる様子(イメージ)

石油ストーブ内にガソリンが誤給油された場合火事になる可能性あり！

(1) ガソリンと灯油について

ガソリンの方が灯油より揮発性が高く(=ストーブから漏れやすく)
引火点が低い(=火が付きやすい)

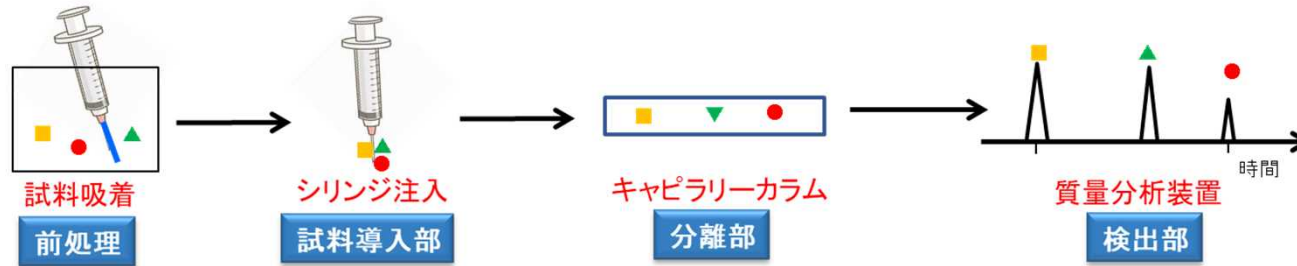
ガソリンが誤給油されると危険！

ガソリンを誤給油して爆発的に燃え上がる様子(イメージ)

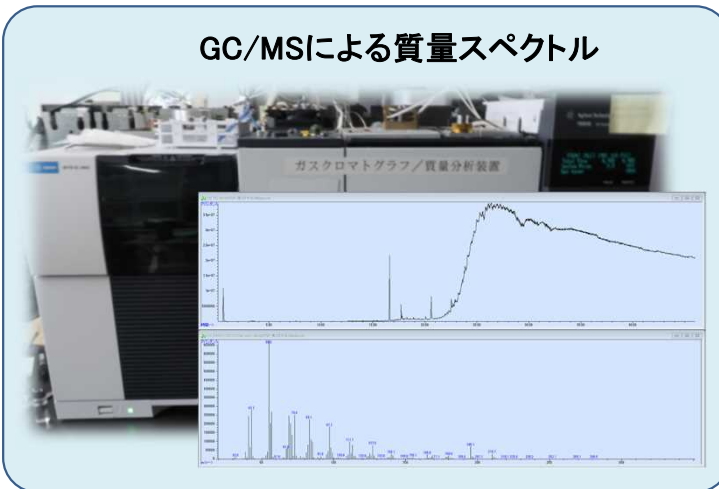
石油ストーブ内にガソリンが誤給油された場合火事になる可能性あり！

(1) 石油ストーブ内に残っていた液体の分析: GC/MS・SPME法

ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS・SPME法)により分析
石油ストーブ内に残っていた液体を個々の成分に分離し、質量数で特定

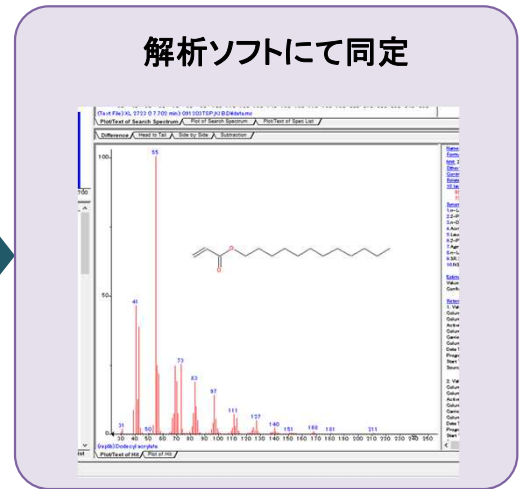


GC/MSによる質量スペクトル



市販されている質量
スペクトルライブラリー
Wiley Registry®
of Mass Spectral Data

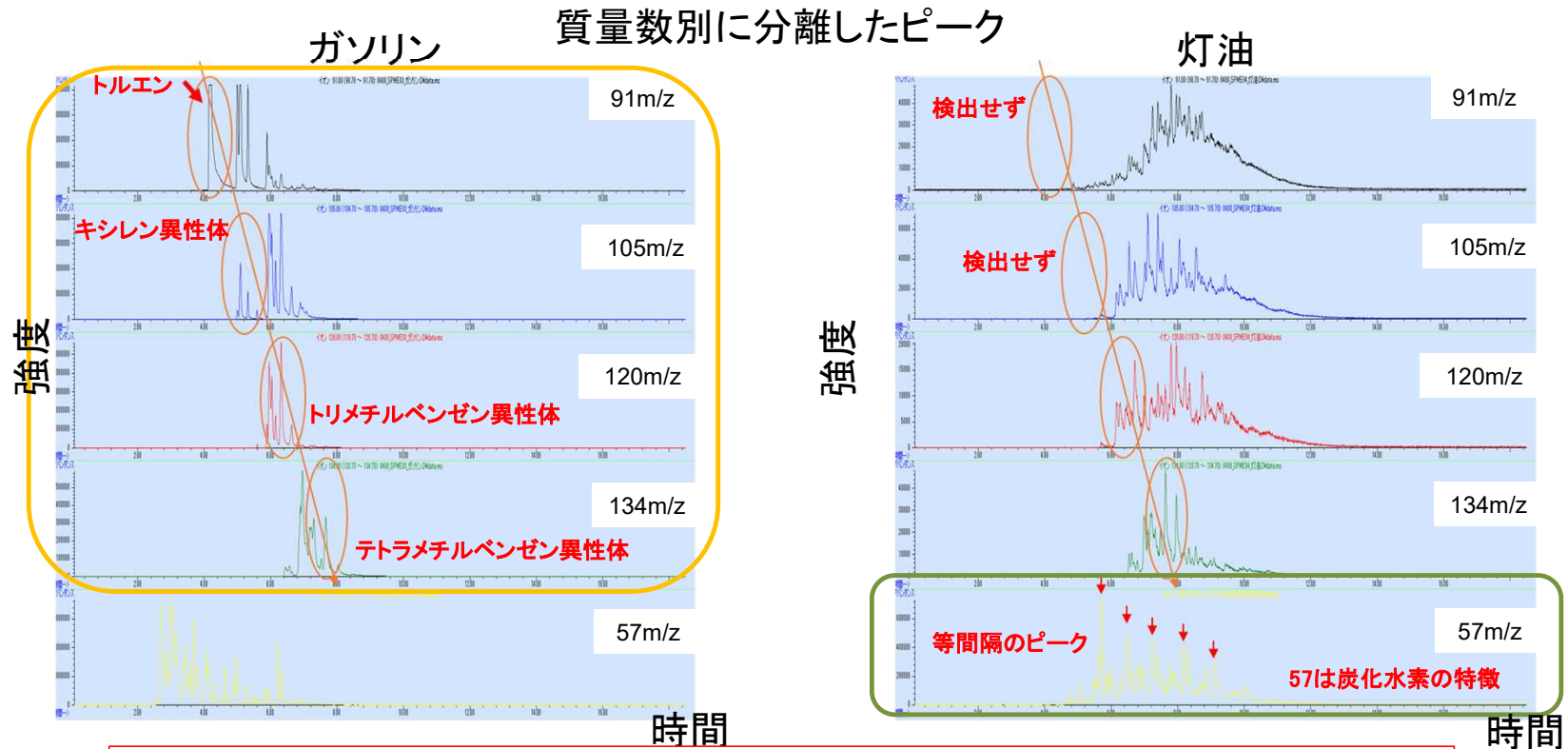
解析ソフトにて同定



液体からGC/MSにより質量スペクトルを得て、データベースで同定

(1) 市販のガソリン、灯油の分析

市販のガソリン、灯油の気体成分をGC/MS・SPME法にて測定、
それぞれの特徴を比較



ガソリン:トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼンが検出
灯油:直鎖炭化水素による等間隔のピークが特徴

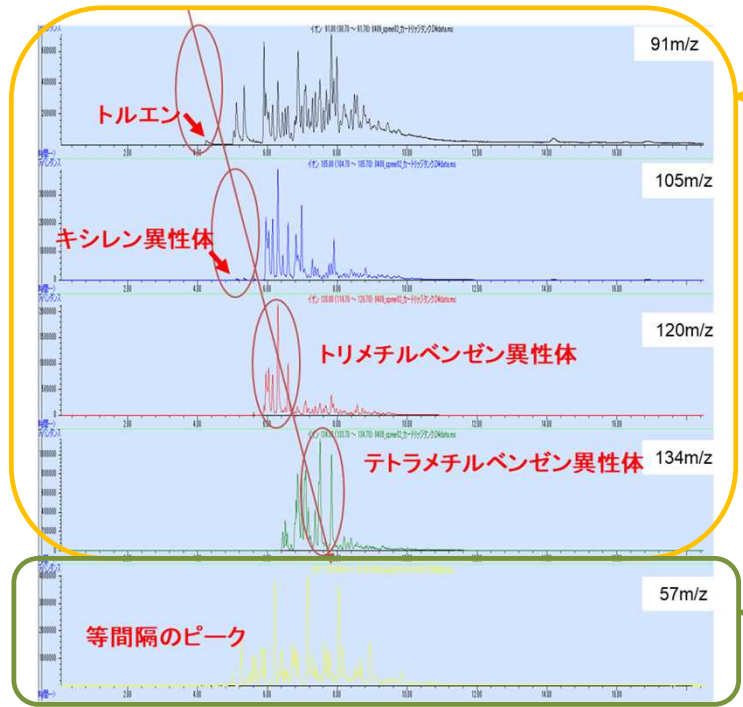
(1) 石油ストーブ内(カートリッジタンク)の液体の分析

カートリッジタンクに入っていた油の**気体成分**をGC/MS・SPME法にて分析、市販のガソリン、灯油の測定結果と比較



カートリッジタンク(イメージ)

質量数別に分離したピーク



ガソリン由来成分
→わずかに検出

灯油由来成分を検出

主に灯油であるが、ガソリンが混ざっている

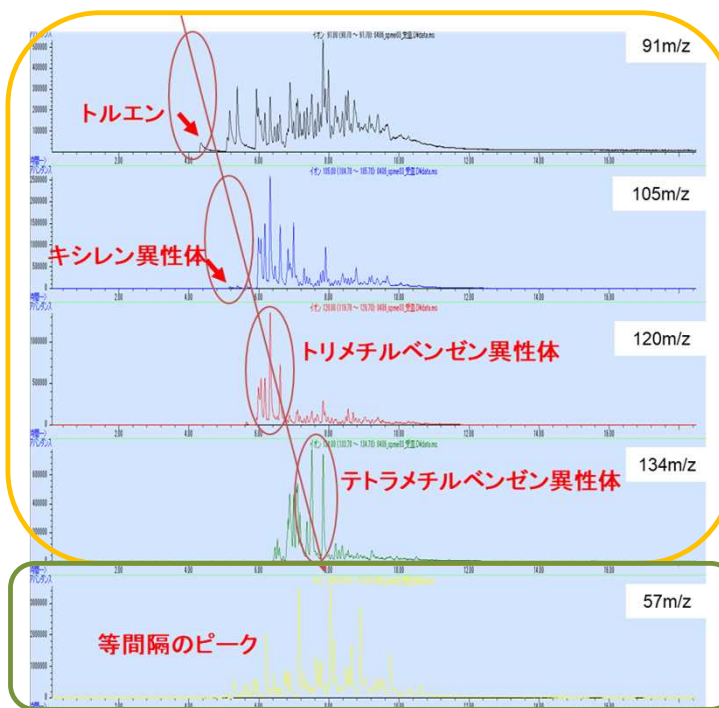
(1) 石油ストーブ内(油受皿)の液体の分析

石油ストーブの油受皿に入っていた油の**気体成分**をGC/MS・SPME法にて分析、市販のガソリン、灯油の分析結果と比較

質量数別に分離したピーク



油受皿(イメージ)



ガソリン由来成分
→わずかに検出

灯油由来成分を検出

主に灯油であるが、ガソリンが混ざっている

(1) 石油ストーブが発火した事故の調査結果

結果
事故品のカートリッジタンクの他、油受皿内部からも
ガソリン成分が検出
された。

▶▶▶ 事故品のカートリッジタンクに**ガソリンが混入したため**事故に至った、と推定

NITEでは

- ・灯油を専用の容器に入れる
 - ・ラベルを貼って灯油とガソリンを区別する
- などで誤給油を防ぐよう注意喚起しています！



灯油用の樹脂製容器のラベル
(NITEプレス資料より)

(1) GC/MSエピソード・苦労話

課題例①

GC/MSは水試料が苦手
キャピラリーカラムを壊したことも



課題例②

GC/MSは
濃度が濃い試料や汚い試料も苦手
機器が汚染され、
分解洗浄で1日かかったことも

課題例③

試料量が極端に少ないことも
→失敗したら後がない

課題例④

ヘリウムを流し続ける必要がある
現在、ヘリウムは入手困難

解決策

①水試料中の化学物質を抽出する場合は、ヘキサンなどの有機溶媒を加え分離抽出などの前処理を行う

②濃い試料はどれくらい薄めるか、汚い試料はどうやって余分な成分を取り除くかを毎回考える。

③わずかな溶媒に溶かして分析、分析機器の方を高感度に設定、などの工夫をする

④ヘリウムの消費量を減らした分析条件を設定

(2) 靴が滑って転倒した事故の事例

事故の概要

新品の革靴を購入し、履き始めて6日間で2回足が滑って転倒した。

▼人的被害: 右脇腹の打撲および右膝と右手に擦過傷を負った。

▼物的被害: 靴および腕時計と携帯電話を破損した。



靴が滑って転倒する様子
(イメージ)

事故品と同等品の

- ・靴の外観観察
- ・靴の滑り試験
- ・材質の硬度(硬さ)測定
- ・靴底の材質分析

事故原因の推定

事故品と同等品に**材質の違い**が
現れることが多い



(2) 外観観察

事故品



- ・擦り傷が多い
- ・摩耗はしていない

同等品



事故品と同等品で靴底の
パターンが同じ

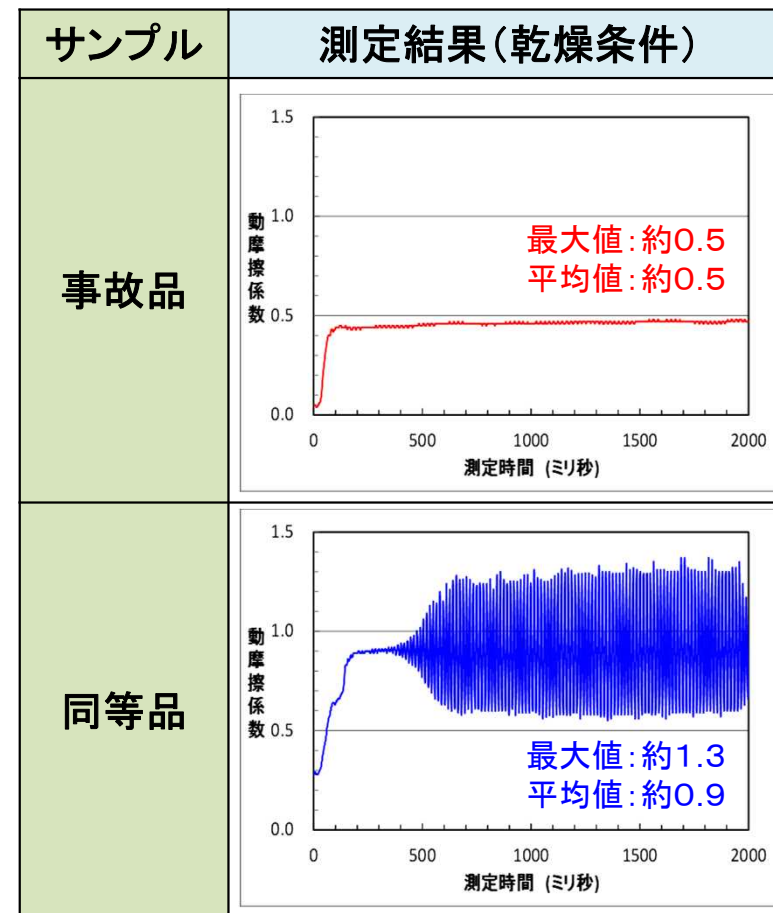
外観上は、事故品と同等品で滑りやすさに違いが生じる要因がみられない

(2) 靴の滑り試験

事故品と同等品の滑りやすさを数値化して比較する。
試験方法：ISO 13287:2012(靴底の滑り抵抗試験)に準拠



事故品は、同等品に比べ滑りやすい。



(2) 硬度(硬さ)測定 (JIS K 6253)

測定器: デュロメーター タイプA

事故品



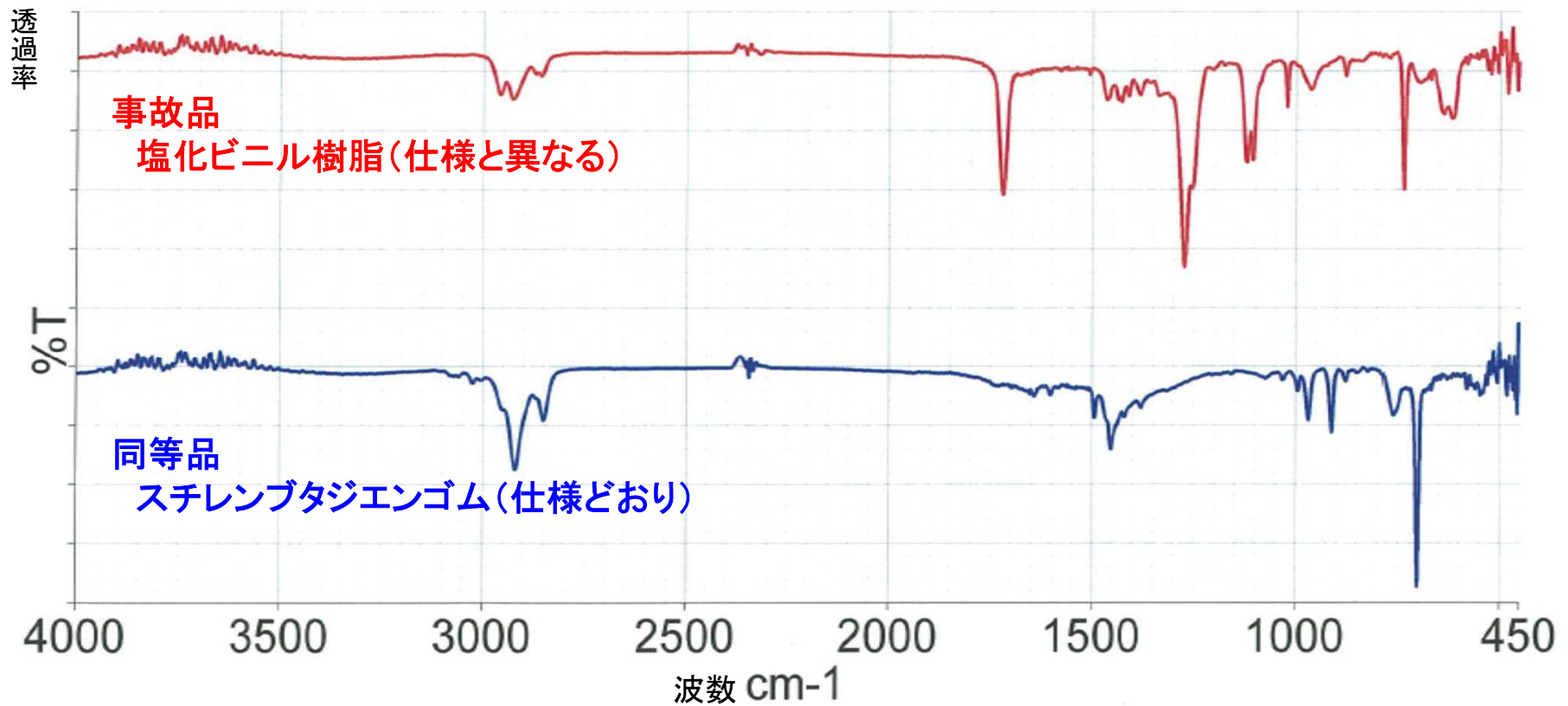
同等品



事故品は、同等品に比べて硬度が約20高い。
→ 滑りやすい

(2) 靴底の材質分析

フーリエ変換/赤外分光光度計 (FT-IR) による測定結果



事故品の靴底は、材質が仕様と異なっていた。

(2) 靴が滑って転倒した事故の調査結果

結果

- ・事故品は、同等品よりも滑りやすい。
- ・事故品の靴底は、同等品よりも硬い。
- ・事故品の靴底は、同等品と材質が異なる。



事故原因：被害者の不注意ではなく、製品の製造上の問題(欠陥)と考えられる。

その後、輸入事業者が現地取引先へ確認したところ、仕様と異なる材質の靴底を使用したと認めた。

サイレントチェンジされていた。



(2) FT-IRエピソード・苦労話

課題例①

混合物の分析が苦手
添加剤の割合が多い場合は、
データベースと一致することが少ない



課題例②

類似した構造の判断が
困難
ex:ナイロン6とナイロン
6,6は構成成分が
似ている



解決策

- ①本などを参考に自らの目で結論を出す。
解析ソフトで混合物を分解する機能を活用する場合も。
- ②融点の違いを測定する機器を使うなど、異なる原理の機器も使用し併せて判断する。
- ③事業者にお問い合わせ、ロットや製造日の特定、SDSや分析結果及び品質管理データを入手

課題例③

事故品と同等品の成分が異なる場合、
事業者も成分がわからない場合は事故原因がわからない

(3) チップメーカー(電子レンジ用)の発火事例

事故の概要

チップメーカーを使用していたところ、電子レンジ内で発火した。



チップメーカー
スライスしたジャガイモを載せて電子レンジで加熱するとポテトチップスができる。



電子レンジ内で発火(再現試験)



発火源

骨組みとなるプラスチック製リングから発火した



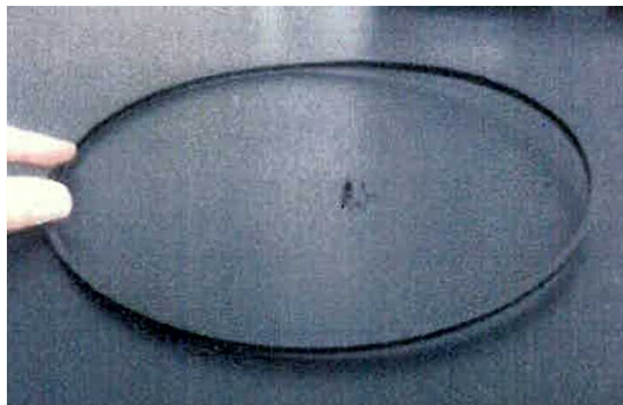
発火の原因を推定する

プラスチック製リングの材質に発火の原因となるものが含まれていたのかな？

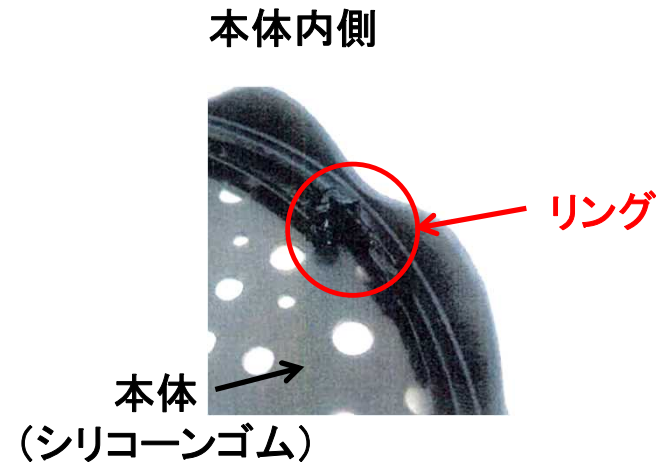
(3) 外観観察及び再現試験結果

チップメーカーを電子レンジで加熱(600W10分)後にプラスチック製リングを取り外して観察した。

- ・プラスチック製リングを電子レンジで加熱すると、軟化・溶融した。
- ・プラスチック製リングは2社から仕入れられており、**不具合が起こるのは一方に偏っていた。**



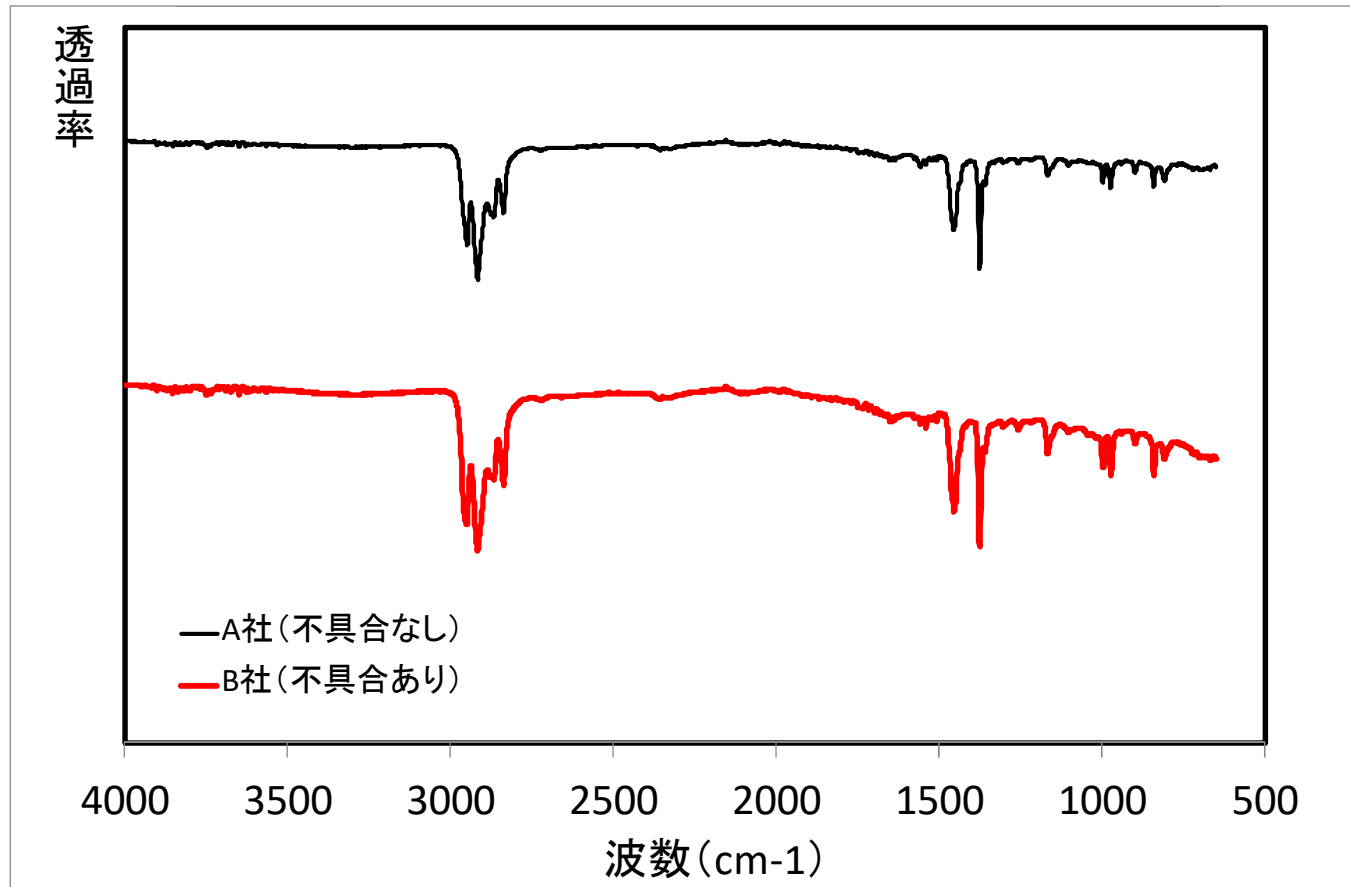
プラスチック製のリング



電子レンジ中で軟化・溶融

(3) 2社のプラスチック製リングの比較(材質)

フーリエ変換/赤外分光光度計 (FT-IR) による測定結果

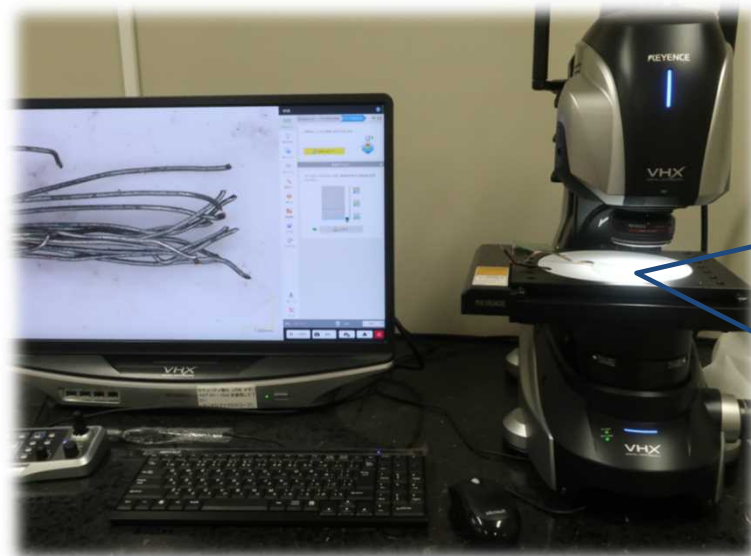


両者ともプラスチックはポリプロピレン (PP) である

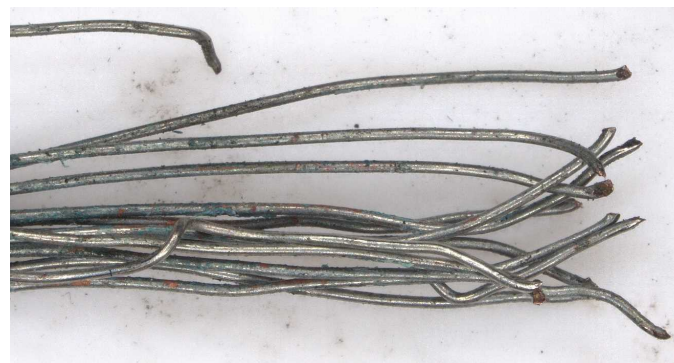
(3) プラスチック製リングの比較: マイクロ스코ープの紹介

マイクロSCOOPにより断面を観察

小さな部品や断面を顕微鏡により拡大して観察


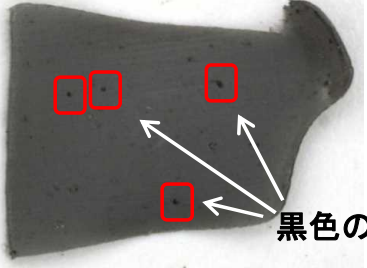







扇風機の断線した配線(30倍)



断面を細かく観察することで、発火の痕跡などが見えるかも! ?

(3) プラスチック製リングの比較(断面観察) マイクロスコープによる観察結果

内容		A社(不具合なし)	B社(不具合あり)
断面の写真	断面全体		
	異物(添加剤)		
灰化物(600°Cで加熱) 			

A社とB社で組成が異なっている

(3) プラスチック製リングの比較(組成): 熱重量測定 の紹介

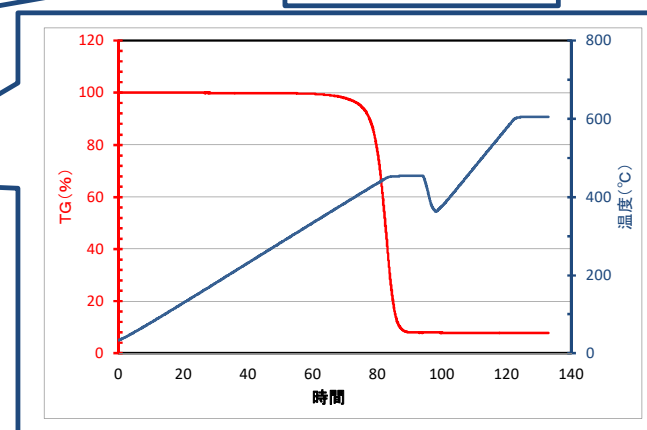
熱重量測定 (TGA) により組成を分析

温度による重量変化を測定する装置

主に試料中の **有機成分と無機成分** の組成分析に活用



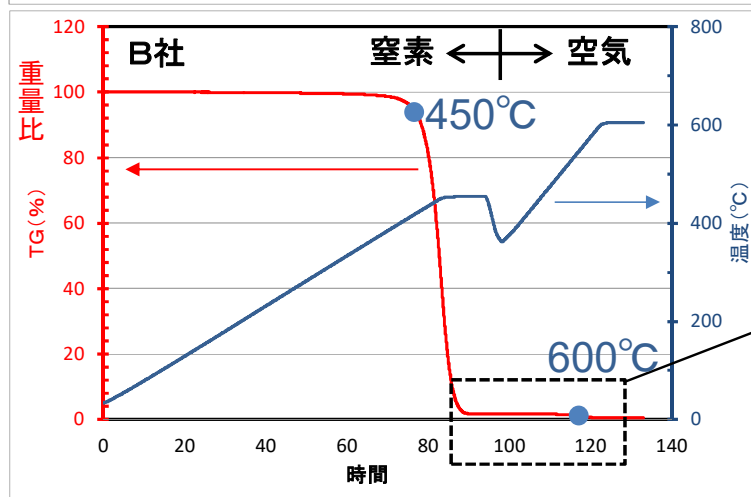
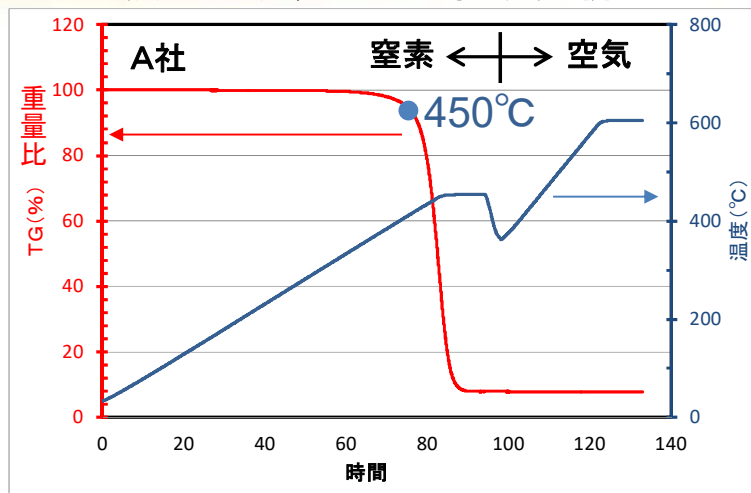
空の容器と
重量比較



プラスチック製リングに含まれる有機成分と無機成分の組成を分析

(3) プラスチック製リングの比較(組成)

熱重量測定による組成分析

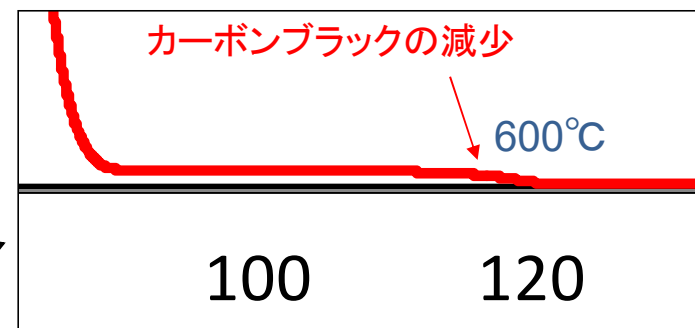


ポリプロピレンの沸点: 約450°C

カーボンブラックの熱分解温度: 約600°C

試料	A社	B社
ポリプロピレン 添加剤(有機物)	92.1%	98.2%
添加剤(無機物)	7.9%	0.5%
添加剤 (カーボンブラック)	0%	1.3%

単位: 重量%

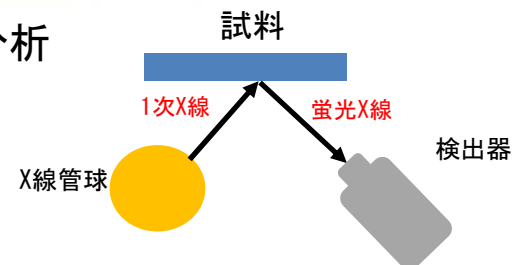


A社とB社で組成が異なっている

(3) プラスチック製リングの比較(元素分析): 蛍光X線の紹介

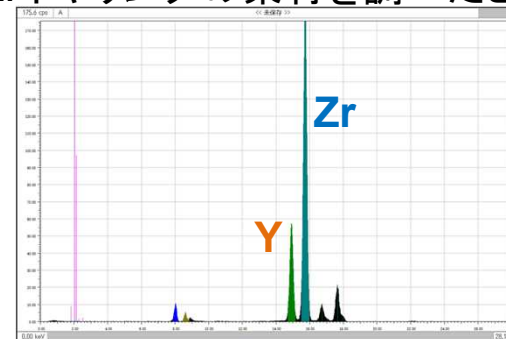
蛍光X線(XRF)による元素分析

X線を照射してエネルギー変化を測定する装置
主に試料中の**金属**の組成分析に活用



元素ごとにピークの位置(横軸: エネルギー)が決まっている

Ex: イヤリングの素材を調べたとき



Z	元素	元素名	ライン	A(cps)	ROI (keV)
15	P	リン	K α	6.077	1.88- 2.15
29	Cu	銅	K α	187.743	7.86- 8.23
30	Zn	亜鉛	K α	94.651	8.44- 8.82
39	Y	イットリウム	K α	1392.590	14.71-15.16
40	Zr	ジルコニウム	K α	4731.915	15.51-15.98



プラスチック製リングに含まれる金属の組成を分析

(3) プラスチック製リングの比較(元素分析)

蛍光X線分析装置(XRF)

内 容		A社(不具合なし)	B社(不具合あり)
元素の比率 (Na以上の元素)	断面 全体	ケイ素:51% 硫黄:4% カルシウム:37% チタン:3% 鉄:5%	ケイ素:8% 硫黄:9% カルシウム:3% チタン:80%
	異物 (添加剤)	ケイ素:86% カルシウム:14%	ケイ素:9% 硫黄:47% カルシウム:12% チタン:32%

- ・A社は、ケイ素とカルシウムが多い。 → ガラス繊維が多く含まれている。
- ・B社は、チタンが多い。 → チタンを配合する目的は不明。
- ・B社の異物(添加剤)は、硫黄が多く含まれている。

(3) A社とB社の配合について考察

- (1) **A社はガラス繊維を配合している。**
ガラス繊維は強度を向上させるため、加熱時にポリプロピレンの熱変形を抑える効果があるものとする。
- (2) **B社はチタン系化合物と黒色の粒子を配合している。**
プラスチックへ配合するチタンは、白色顔料の酸化チタン(TiO_2)が一般的だが、当該品のリングは黒色である。黒色の粒子は特定できず。



調査の結果、下記の知見が得られた。

- ① **チタン系の黒色顔料が存在する。**
(化学構造は、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{TiN}$ や TiO_{2-n} などの化学構造である。)
- ② **チタンを含有する材料にマイクロ波を照射すると、発熱しやすくなる。**
(出展)伊浜啓一、稲垣順一、三重県工業研究所研究報告 35:86-91(2011)
- ③ **石炭や木炭を粉砕した粉炭と呼ばれる添加剤が存在する。**
(石炭や木炭は硫黄を多く含有している。)

推定事故原因

- ・仕入れ2社のうち、一方のB社に不具合が偏っていた。
- ・B社のリングにのみチタンが含有されていた。
- ・ポリプロピレンリング中のチタンがマイクロ波により発熱した。
- ・急激な温度上昇により異物が発火し、ポリプロピレンに着火した。

(3) チタンを添加した電子レンジ耐性試験

目的：ポリプロピレンにチタン顔料を添加すると電子レンジ耐性がどの程度変化するかを確認する。

試料①：ポリプロピレンのみ。（住友化学 ノーブレン Y501N）

②：①にチタン系白色顔料（ルチル型の酸化チタン）を5%添加。

③：①にチタン系黒色顔料（チタンブラック）を5%添加。

④：①にチタン系黒色顔料（ティラックD）を5%添加。



実験

試料①から④を電子レンジで処理（700W）し、発煙が始まるまでの時間を比較した。

結果

試料	①	②	③	④
発煙までの時間 (分)	12	9	6	5

チタンを含有すると発煙までの時間が短くなる

(3) 調査エピソード

課題例①

熱重量測定は重量の変化が分かるが、
どんな化学成分があったか情報がない



課題例②

蛍光X線分析装置は非破壊
で測定できるので破壊不可
の事故調査では重要

課題例③

消費者用製品で使用される樹脂は単成分ではなく、
機能を増加・追加させる様々な添加剤が入っている場合がほとんど

解決策

- ①質量分析装置を取付け、
同定できるようにした
- ②大きな事故品も測定できるよう、
試料室が大きい装置を揃えている
- ③添加剤の種類や用途について
今後も勉強していく

(4) ズボンの加工剤との接触による皮膚炎

事故の概要

- ズボンを着用したところ、皮膚炎を発症した。
- ▼合計80件の報告があった。
- ▼色柄が異なる9型式のうち、6型式で発生していた。
- ▼症状(湿疹等)の主な発症部位は、太腿、ふくらはぎ。
- ▼着用から発症に要する時間は、数時間～数か月。



同等品



物理的な刺激でズボン素材全体を調査
加工材に含まれる成分を調査



皮膚炎の原因を推定する

ズボン素材全体・加工材
どちらかに有害物質が
含まれているのかな？



33

(4) 物理的な刺激の有無

生地組成:

綿59%

ポリエステル39%

ポリウレタン2%

裏地／生地



ざらつき、ごわつき等の異常は認められなかった。

裏地／縫製箇所



生地の裁断、縫製に異常は認められなかった。

(4) 加工剤の調査

輸入事業者から提供された、製品に含有される加工剤情報

・吸湿速乾仕上げ剤・・・次の化合物を含有している。

2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン / **MI**

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン / **CMI**

・抗菌剤・・・次の化合物を含有している。

5-クロロ-2-(2,4-ジクロロフェノキシ)フェノール / **トリクロサン**

2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン / **OIT**

有害性情報

・MI、CMI、トリクロサン、OITは、アレルギー性接触皮膚炎の症例報告があるなど、感作性の情報が認められた。

(4) 加工剤の分析

当該製品の生地から、クロロホルム及びメタノールで含有成分を抽出・濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS・TSP法)にて分析

有機成分(混合物)を分離し、個々の有機成分を定性・定量できる装置
主に有機物の微量分析に活用



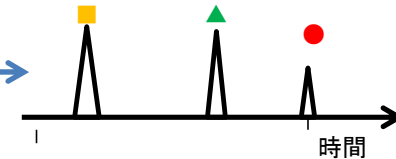
シリンジ注入
試料導入部

移動相

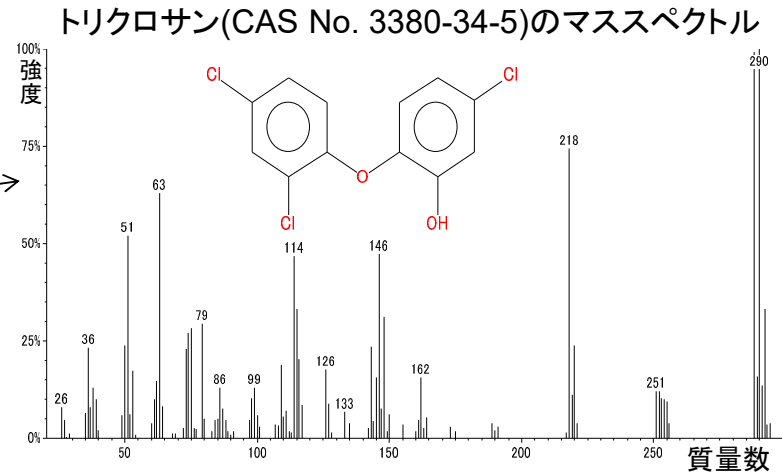
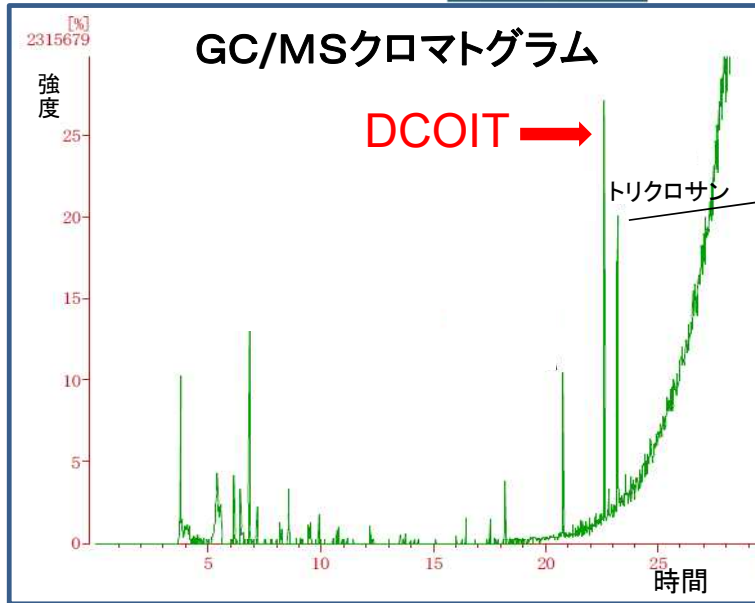


キャピラリーカラム
分離部

移動相



質量分析装置
検出部



MI、CMI、OITは検出されなかった。
事業者情報には無かったDCOITが検出された。

(4) 原因物質の検討(パッチテスト)

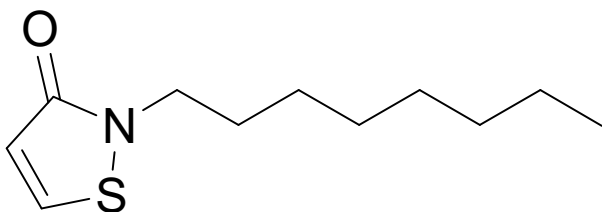
パッチテスト*の結果(1名実施)			事業者からの情報
化合物	濃度(%)	結果(72h)	
MI	0.2	陰性 -	不検出
CMI	0.01	陰性 -	不検出
トリクロサン	0.5	陰性 -	検出
OIT	0.1	陽性 +	不検出
DCOIT	0.1	陽性 ++	不検出
その他	-	陰性 -	検出

*パッチテスト:アレルギー性接触皮膚炎の原因を検査する方法(医療行為)

DCOITは事業者による含有成分ではないのに
前ページGC/MSで検出されパッチテストでも陽性
→ 何らかの原因で加工材に混入していた

(4) なぜDCOITが混入したか

2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン

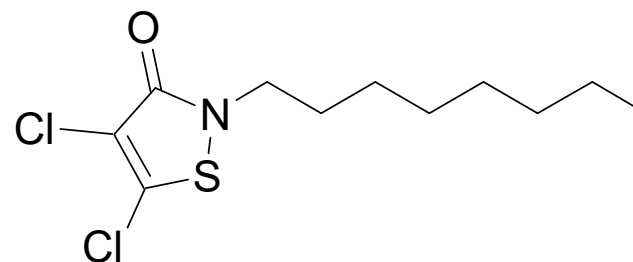


殺菌剤、殺カビ剤成分として、汎用的な化合物。

OIT (CAS No. 26530-20-1)

事業者によれば含有する成分

4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン



主な用途は、塗料、建築用シーリング材等の防カビ剤や、船底防汚剤。

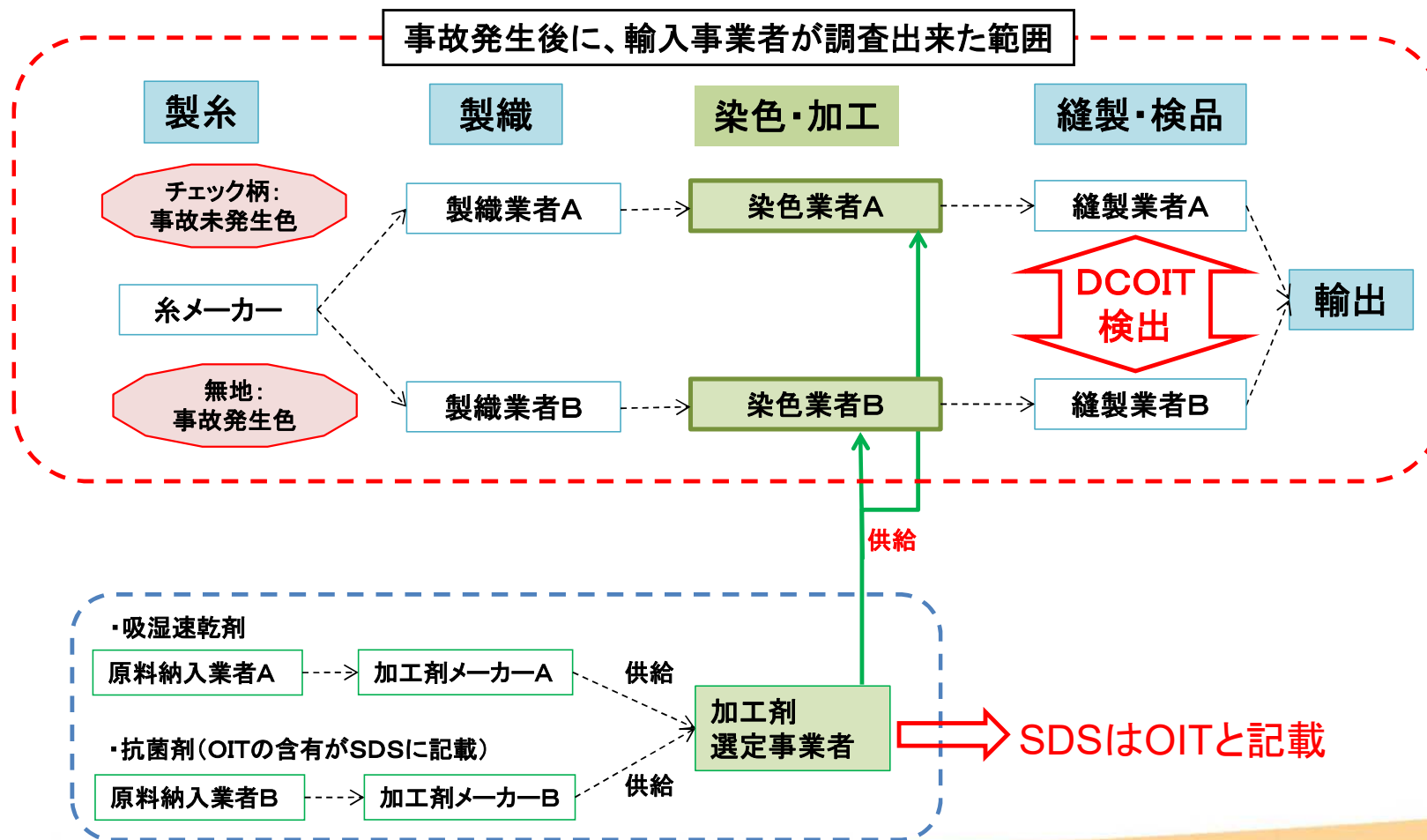
DCOIT (CAS No. 64359-81-5)

事業者によれば**含有しない成分**

抗菌剤メーカーが仕様を変更したか、又は誤ってDCOITを添加した可能性が考えられるが、特定できなかった

(4) いつ、どこでDCOITが混入したか

海外(中国)における輸出までの製造工程



(4) 皮膚障害案件調査エピソード

課題例①

輸入事業者に添加剤の成分を確認する際、
生産国での情報を得るのが困難



課題例②

GC/MS測定時

- ・濃すぎると機器を汚染
- ・薄すぎると検出できない

解決策

- ① SDS(安全データシート)を
入手するようお願いし、
情報が記載されていないか確認する。
- ② 過去の経験から
測定に必要な試料量を見積もる。

分析機器紹介

赤外分光装置(FT-IR)

プラスチックやゴムの定性が可能

X線分析装置(EDS、XRF)

元素分析が可能

示差走査熱量計(DSC)

融点の測定が可能 → プラスチックの判別、熱的安定性評価

熱分析装置(TG、TG/MS)

樹脂の混合比がわかる → 材質評価、加熱発生ガス分析

キャピラリー電気泳動装置(CE、CE/MS)

陽イオン、陰イオン、有機酸、アミノ酸の測定が可能 → 飲料水の分析

ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS) ←最も頻繁に使用

有機物の微量分析が可能 → におい、添加剤、接着剤、塗料、灯油、ガソリン、油 等

液体クロマトグラフ質量分析装置(LC/MS)

分子量1000までの有機物が可能 → 洗剤、飲料水、アミノ酸 等

(5) GC/MSの測定方法

ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)

有機物の微量分析が可能

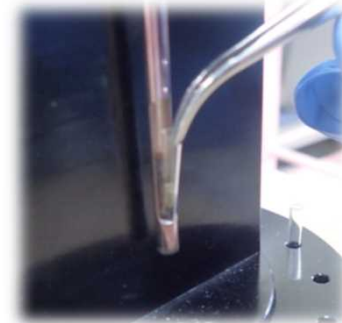
→ におい、添加剤、接着剤、塗料、灯油、ガソリン、油 等

シリンジ注入法
(SP法・液打ち)

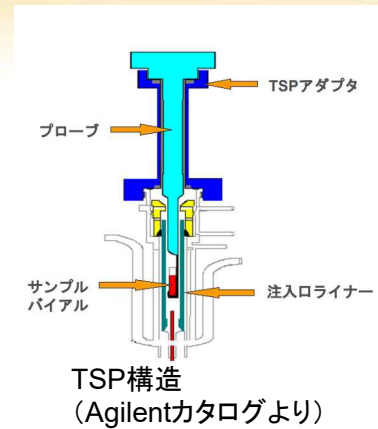


シリンジに液体試料を入れ、
機器に注入、検出

TSP発生ガス注入
(Thermal Separation Probe)



試料を細かく刻んで
熱をかけ、
加熱して発生したガスを分析



SPME注入 (Solid Phase Micro Extraction)
(試料周辺の気体吸着)



試料周辺の気体をシリンジで吸着させ、
気体試料を検出

(5) GC/MSの測定方法

一般的 ←

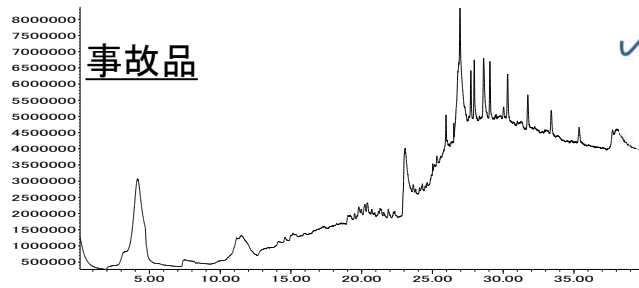
→ 特殊

	シリンジ注入 (SP法・液打ち)	TSP発生ガス注入	SPME注入 (試料周辺の気体吸着)
測定方法			
特徴		微量（異物）分析 が得意	臭い成分が得意
事例	ズボンの素材 (接着剤成分)		石油ストーブに残った液体 (液体周辺の気体を採取)
メリット	濃度を調整可能	前処理不要 注入口が汚れにくい	前処理不要
デメリット	溶媒で抽出できない 場合がある		感度が低い

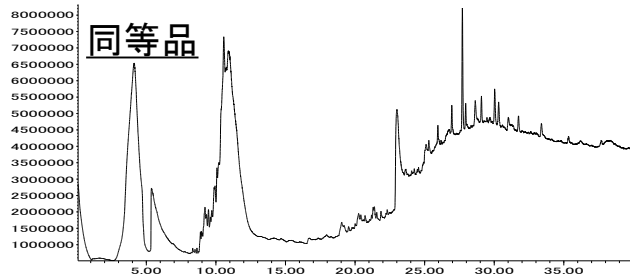
(5) GC/MSの事例(TSP)

倉庫内のゴム手袋からの自然発火による火災事故の調査

アバダンス

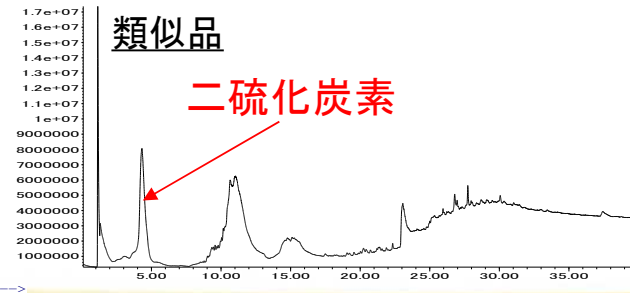


時間→
アバダンス

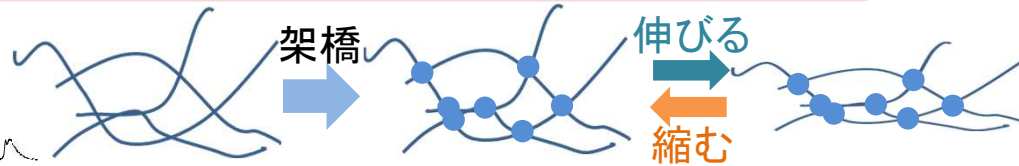


時間→

アバダンス



時間→



・ゴムは通常、
過酸化物、硫黄系などで架橋される。

・類似品からのみ二硫化炭素のピークが見られ、
事故品、同等品には無し



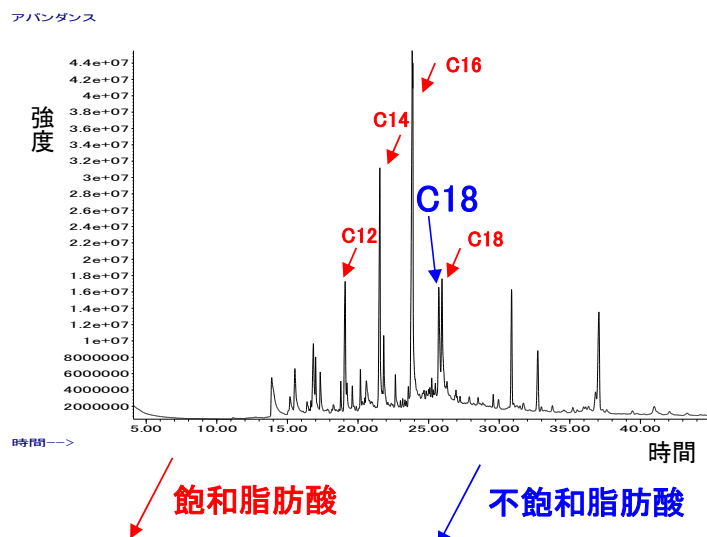
事故品、同等品のみ過酸化物で架橋され
発火した可能性あり

過酸化物と事故品の分析結果を照合し
今後も事故原因を調査予定

(5) GC/MSの測定方法(溶媒抽出×SP)

乾燥機内からの発火による火災事故の調査

残渣物の分析

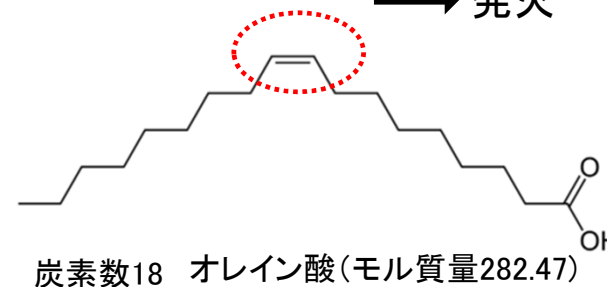


<飽和脂肪酸>



<不飽和脂肪酸>

二重結合 = 不飽和 → 酸化発熱(蓄熱)
→ 発火



不飽和脂肪酸が酸化するときの熱により発火した
不飽和脂肪酸を含む油が付いた洗濯物を
放置しないこと!

(5) GC/MSの測定方法(溶媒抽出×SP)

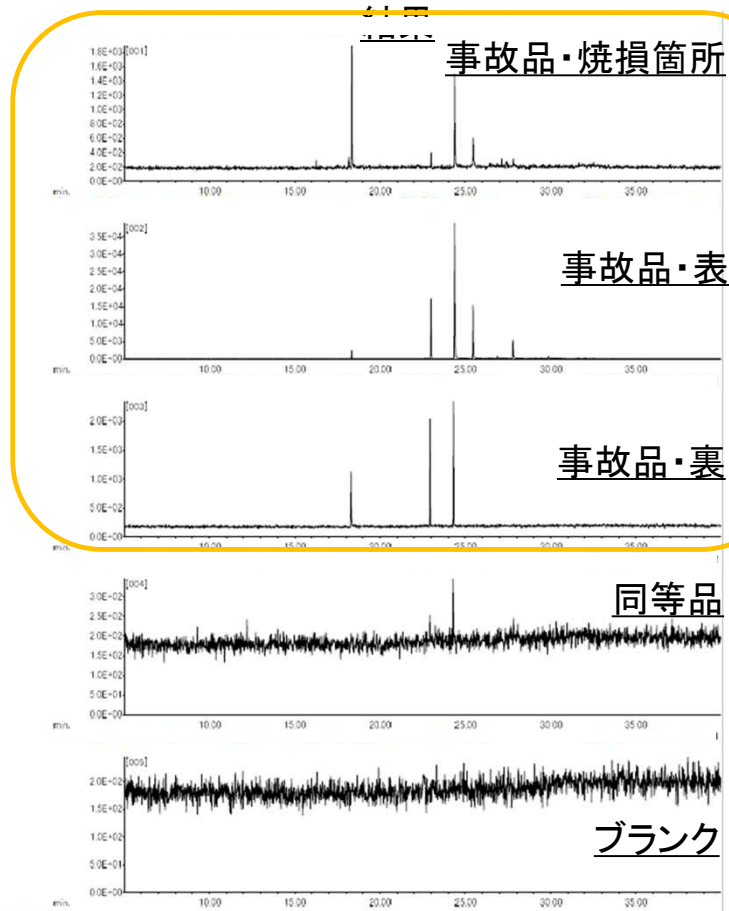
乾燥機内からの発火による火災事故の調査

<https://www.youtube.com/watch?v=BNbBLHhmK9s>

(5) GC/MSの測定方法(SP)

ヘアドライヤーを使用中の発火による火災事故の調査

ドライヤー付着物の分析: クロマトグラム 290m/z抽出



事故品のみ

パルソールMCX(化粧品添加剤)が検出

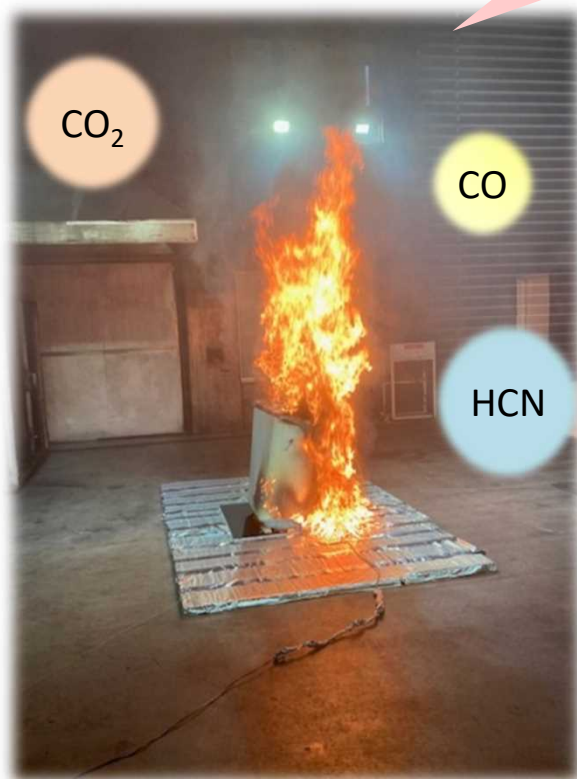
▶▶▶ ドライヤーを使用中に
化粧品の添加剤が付着した、と推測

発火原因不明だが、ドライヤー内部から
化粧品の添加剤が付着していることが問題

(1) NITEにはこんな機器もあります！ :IMR-MS & ガス用FT-IR

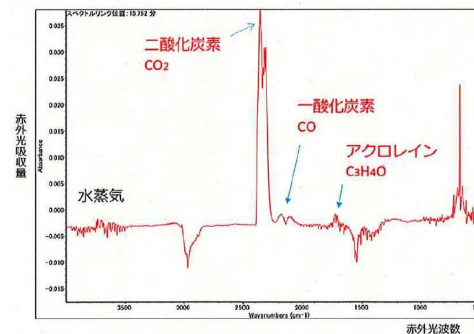
再現実験

有毒ガス発生

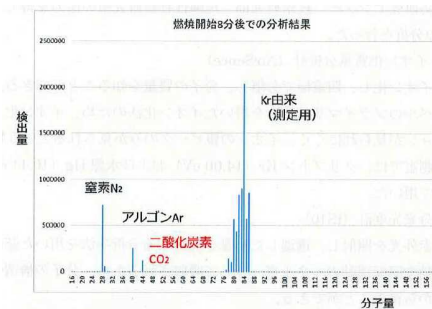


有毒ガスをリアルタイム検出できる！

ガス用FT-IRによる測定結果(燃焼開始15分45秒後)

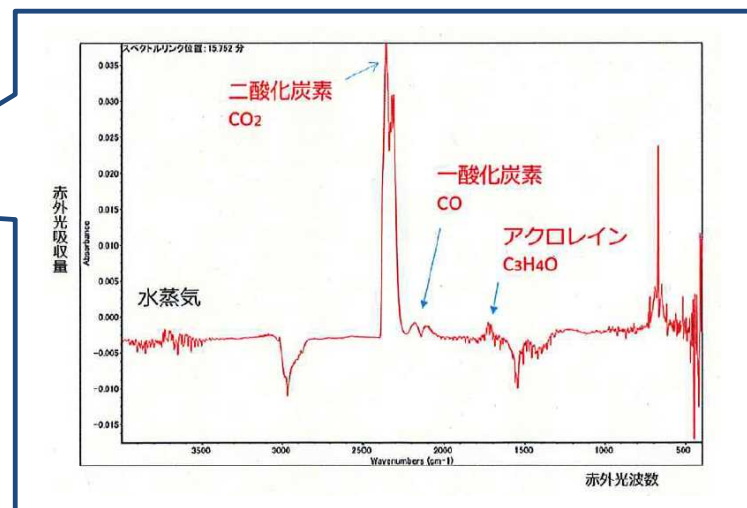


IMR-MSによる測定結果(燃焼開始8分後)



(1) NITEにはこんな機器もあります！ : ガス用FT-IR

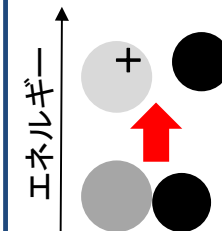
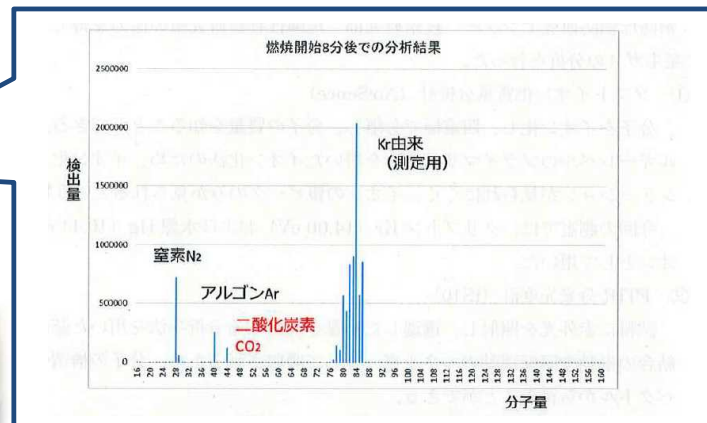
ガス用FT-IR



・フーリエ変換/赤外分光光度計 (FT-IR) のガス測定用

(1)NITEにはこんな機器もあります！ :IMR-MS

イオン分子反応質量分析計 (IMR-MS: Ion Molecule Reaction-Mass Spectrometry)



- ・電子衝突により分子を励起させてイオン化し、エネルギー変化により検出・定量する
- ・ガス用FT-IRと比べて
 - 超高感度** (ppbレベルで検出可能)
 - 超高速応答** (10msec以下)
 - 水分に対する影響を受けない**
 - 測定対象物の豊富なバリエーション**

(5) 今後の展望

★GC/MSの高感度化

事故品には**原因物質が微量しか含まれていないことが多い**。
くまなく見つけるため、より高感度な方法を模索していきたい。

★SPME法の普及・簡便化

試料の採取のために現場にシリンジを持って行くだけでよいので**身軽な方法**である。
NITE外部にも広く普及させていきたい方法。

★NITE内の技術継承

現在、NITE製品安全センターでは**化学装置を使用できる人は数人程度しかいない**。
本講座などで興味を持ってもらい、より多くの人々が事故調査に活用できるよう、継承していきたい。

事故 **ナイト** いいね

ご清聴ありがとうございました

<https://www.nite.go.jp/jiko/>

安全とあなたの未来を支えます

nite National Institute of Technology and Evaluation
独立行政法人 製品評価技術基盤機構