

受講者限

nite

2024年度N I T E 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.06 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 事故調査統括課
野口 貴史

講座概要

1. NITE製品安全センターにおける化学分野の調査

- (1) 化学分野における事故調査の流れ
- (2) 使用している主な分析装置

2. 化学分野における製品事故調査の事例

- (事例1) DCプラグが発熱して変形した事故
- (事例2) 靴が滑って転倒した事故
- (事例3) チップスメーカーの発火事故
- (事例4) 衣服の加工剤との接触による皮膚炎

3. まとめ

化学分野における事故調査の流れ

事故調査の流れ

STEP1 事業者・関係機関(警察・消防等)への聞き取り

- ・ 事故発生状況
 - ・ 拡大被害の有無
- など

STEP2 技術資料の確認

- ・ 仕様書、設計図
 - ・ 技術基準
- など

STEP3 事故品の確認

- ・ 外観や内部構造
 - ・ 同等品や類似品との比較
- など

仮説

(仮説)

製品の材料が事故に関与!?

- 例)
- ・ 仕様から材料変更
 - ・ 類似事故と同じ材料
 - ・ 禁止物質の含有

事故発生のメカニズムを推定

分析結果を解析

機器を使用した
分析(化学分野)

事故の再発防止につなげる

使用している主な分析装置

①赤外分光装置 (FT-IR)

物質の化学構造の定性が可能

②エネルギー分散型X線分光装置 (EDX)

元素分析が可能

③蛍光X線分析装置 (XRF)

元素分析が可能

④熱分析装置 (TGA)

材料中に存在する物質の重量比を算出可能

⑤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

事例1) DCプラグが発熱して変形した事故

事故概要

パソコンのACアダプター二次側にあるDCプラグ部分が発熱して変形

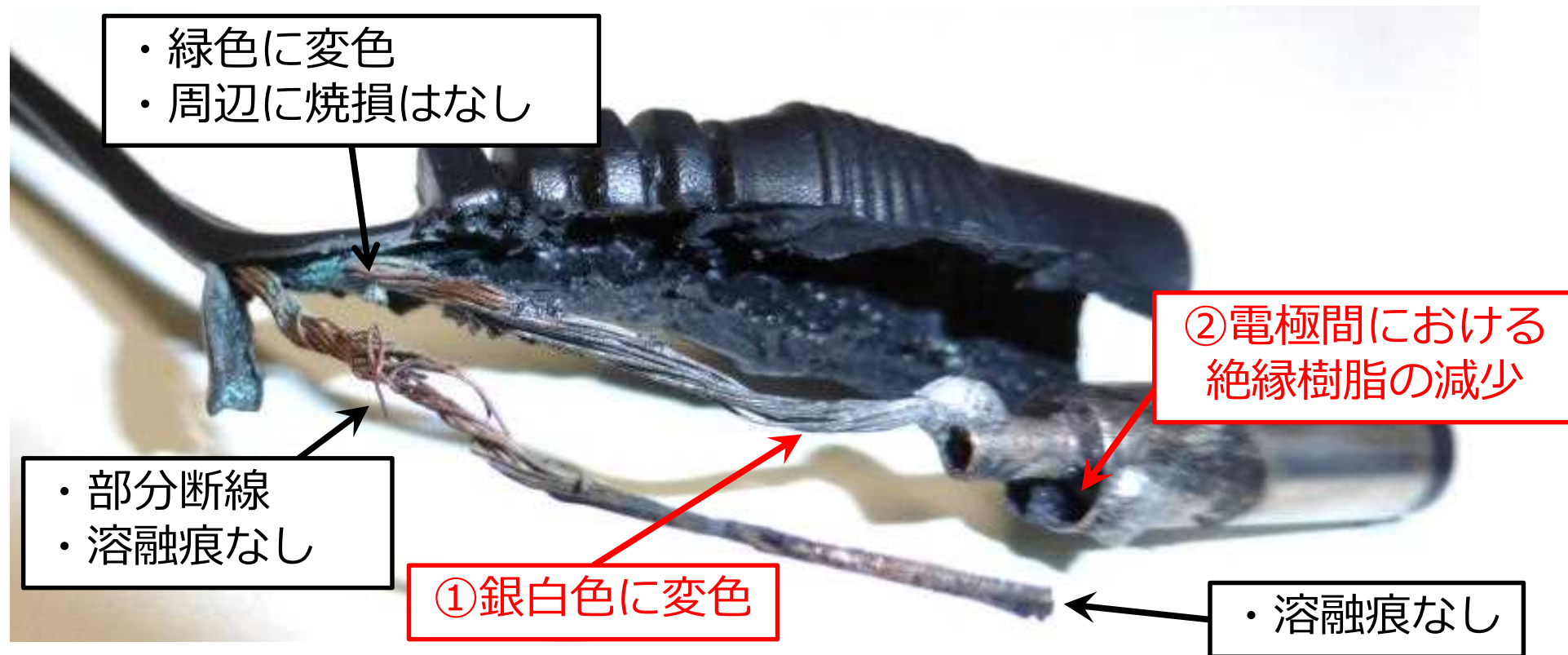
同等品



事故品



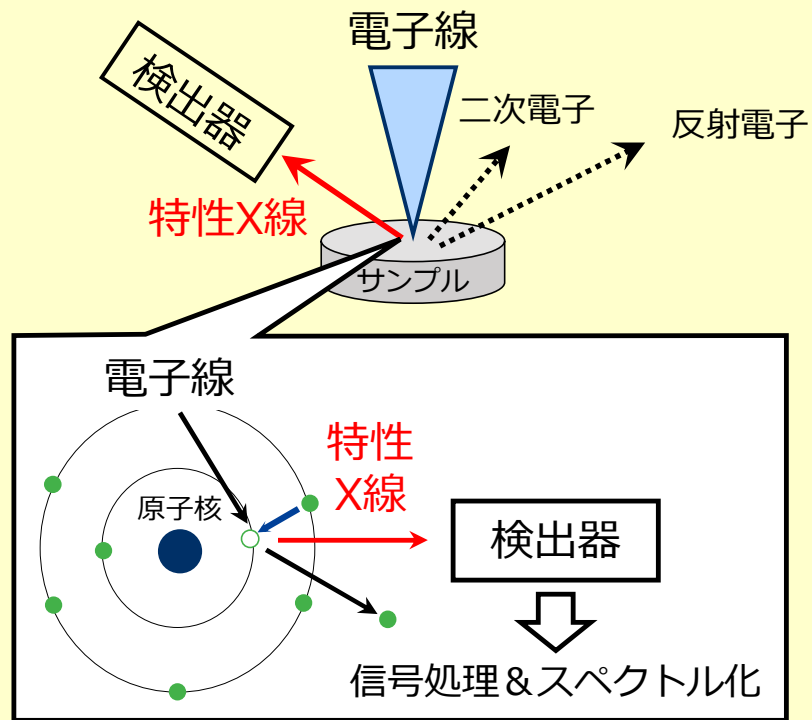
事例1) DCプラグが発熱して変形した事故



銅線や電極間の絶縁不良により、銅線または電極が発熱したものと考えられます。
(①銀白色は発熱を誘発する物質が付着? ②電極間の樹脂に絶縁性が低い材料?)
⇒ 該当箇所の材料分析を実施した。

事例1) DCプラグが発熱して変形した事故

エネルギー分散型X線分光装置 (EDX)

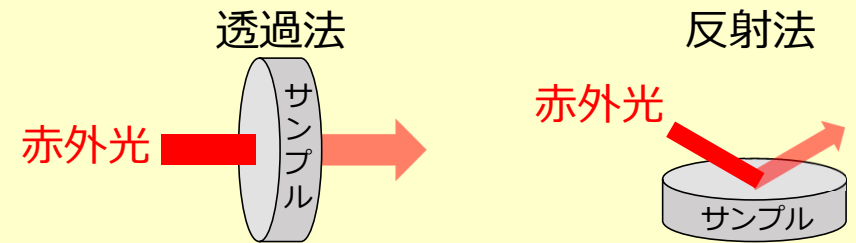


元素の種類に応じて
特性X線が異なる

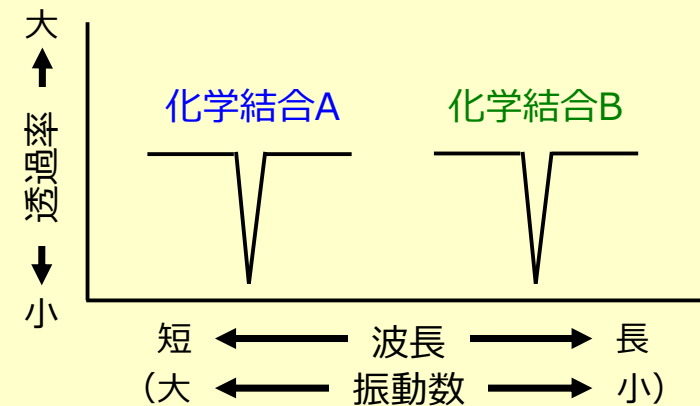


元素特定
(元素分布も測定可能)

赤外分光装置 (FT-IR)



様々な波長の赤外光を照射して透過率を観測



化学結合の種類に応じて
吸収する波長が変化
(=透過率が低下)



化学構造
の特定

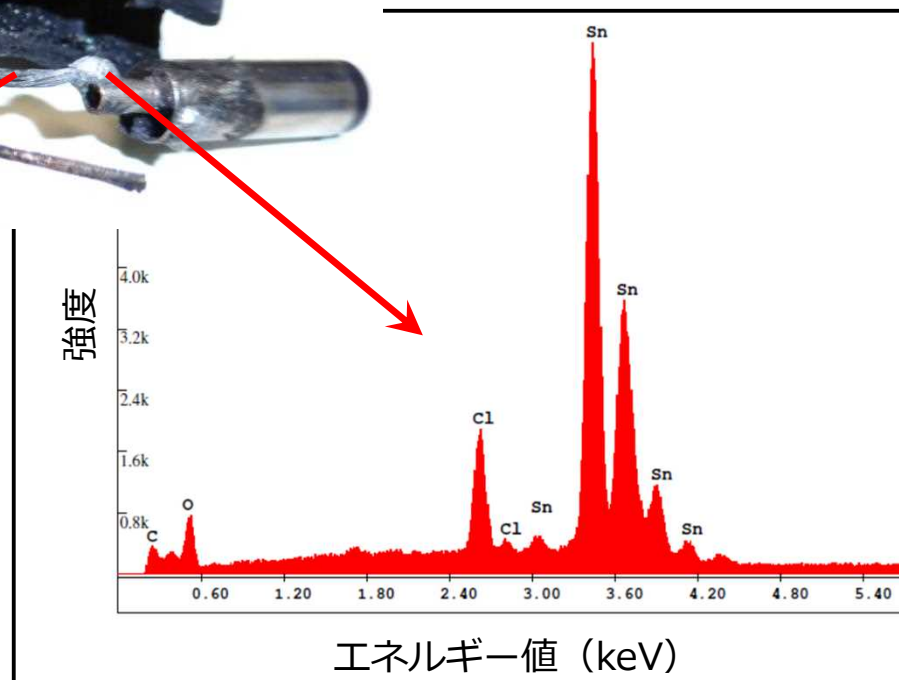
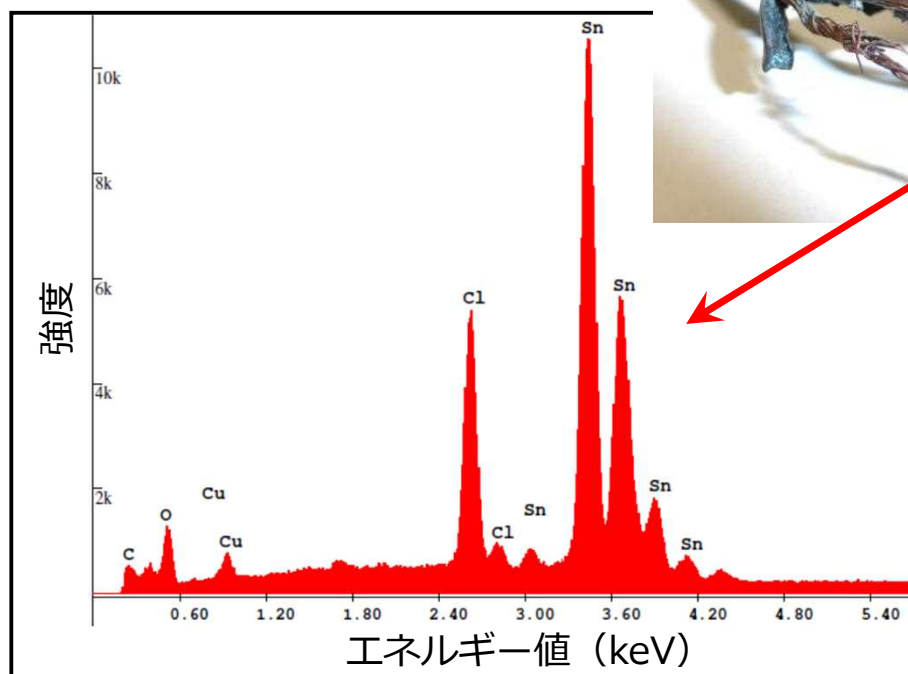
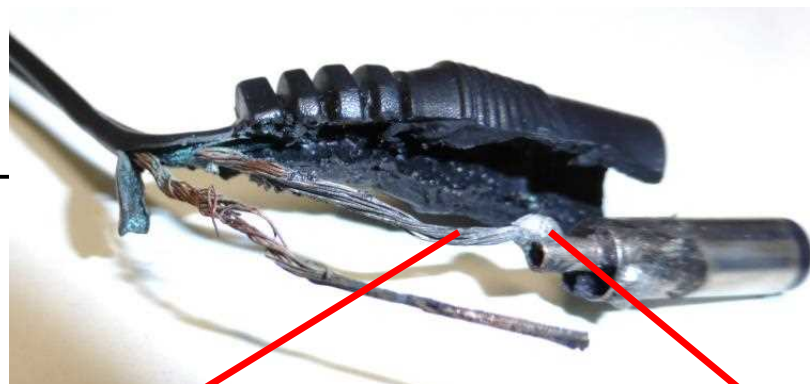


樹脂特定

事例1) DCプラグが発熱して変形した事故

銀白色に変色

EDX (元素分析)

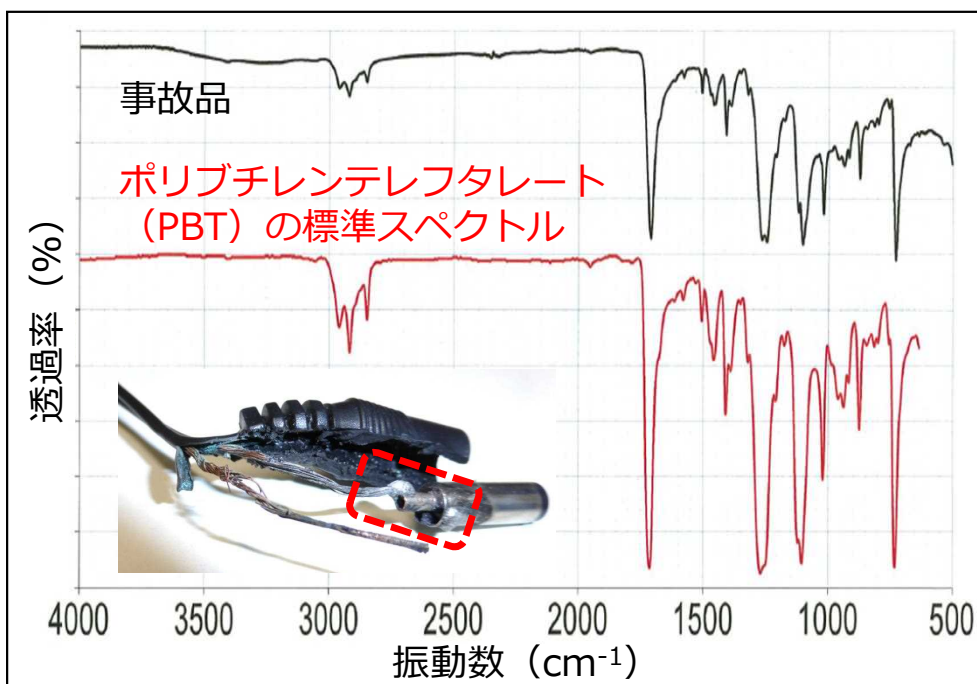


流れたはんだが芯線を覆ったために銀白色になっていたと考えられる。
→ 発熱源とは考えにくい。

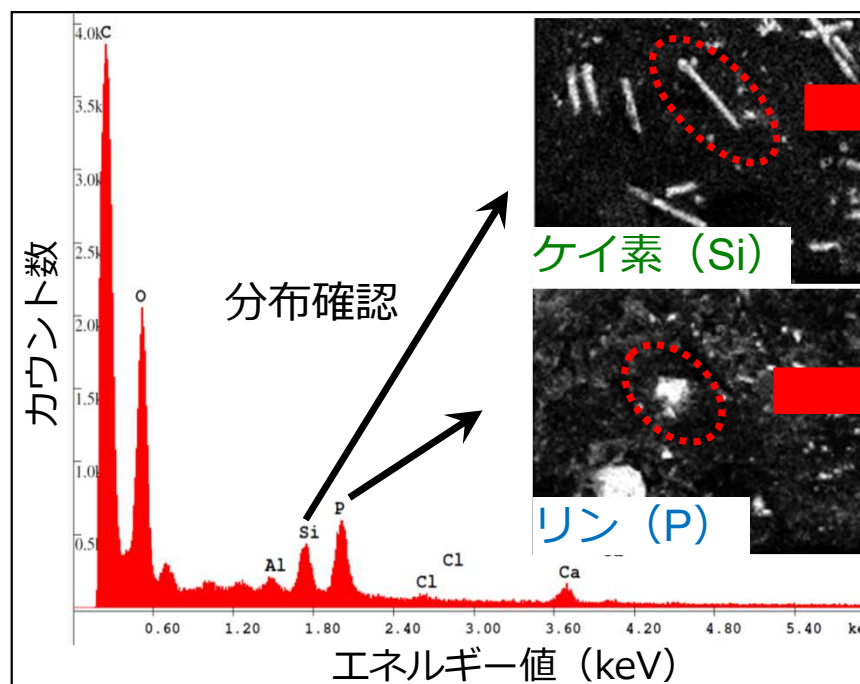
事例1) DCプラグが発熱して変形した事故

電極間における絶縁樹脂の減少

FT-IR (樹脂分析)



EDX (元素分析・元素分布の確認)



棒状
↓
補強材の
ガラス繊維

塊状
↓
難燃剤の
赤リン

電極間は、PBTにガラス繊維と赤リンが添加された樹脂で構成されている。
→ 赤リンによる絶縁低下による事故は過去にも生じている。(発熱源の可能性?)

事例1) DCプラグが発熱して変形した事故

赤リンを添加した樹脂の絶縁低下による発熱のメカニズム

①樹脂中の赤リンに生じる化学反応

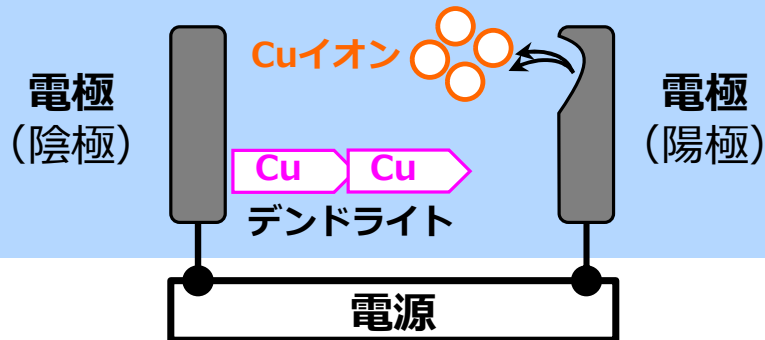


← 電解質

②電極で起こる電気化学反応



メタリン酸・リン酸が存在する樹脂



- ① 赤リンは空気中の酸素と水分の影響で電解質の生成
- ② 樹脂の絶縁が低下して銅線間に微弱な電気が流れる
- ③ 電極（陰極）で銅が析出（デンドライトの形成）
- ④ デンドライトの成長
- ⑤ 電極間にパス形成
- ⑥ 電流が流れて発熱

事例1) DCプラグが発熱して変形した事故

赤リンを添加した樹脂の絶縁低下による発熱のメカニズム

①樹脂中の赤リンに生じる化学反応

赤リンの加水分解を抑制する手法として、

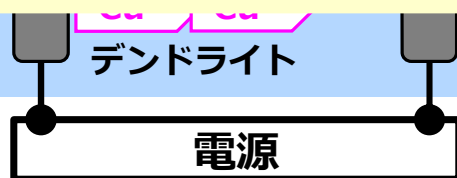
表面をアルミニウム化合物でコーティングする手法がとられる。

(耐水性の赤リンを使用すれば、リスクの低減が可能)



今回の事故品において、

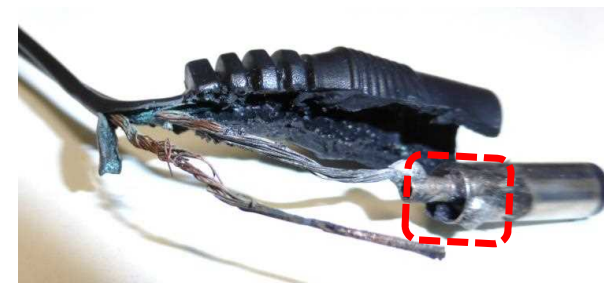
赤リン表面におけるアルミニウム元素の存在を確認



- ④ デンドライトの成長
- ⑤ 電極間にパス形成
- ⑥ 電流が流れて発熱

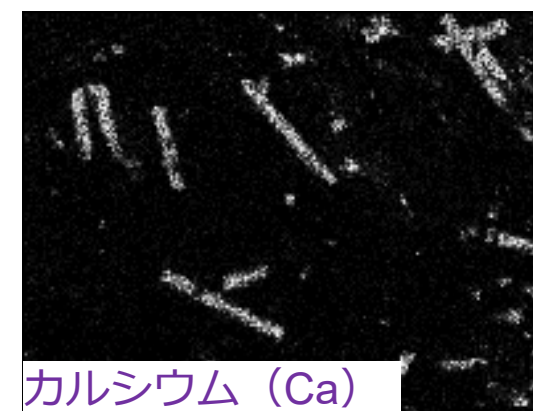
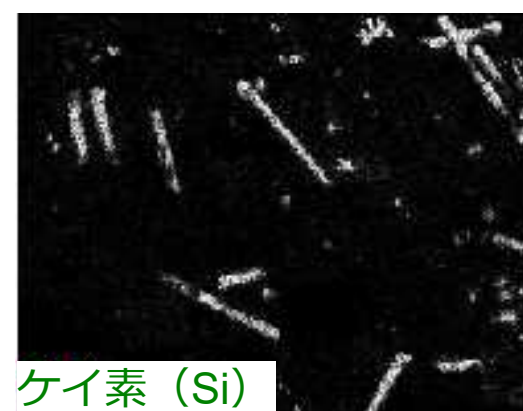
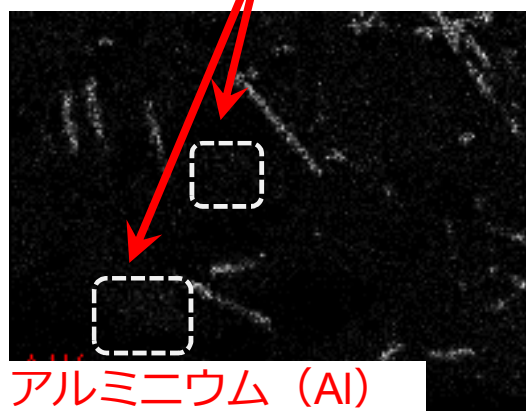
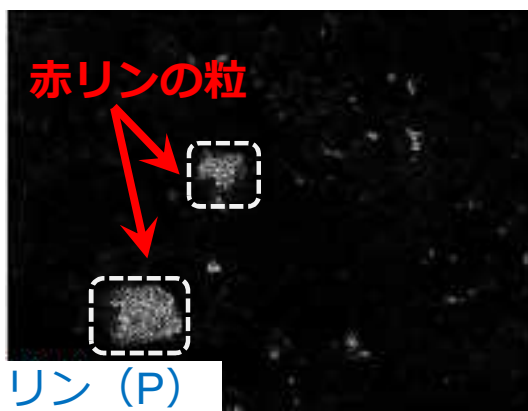
事例1) DCプラグが発熱して変形した事故

電極間における絶縁樹脂の減少



リンの存在箇所に
アルミニウムがない

EDX (元素分布の確認)



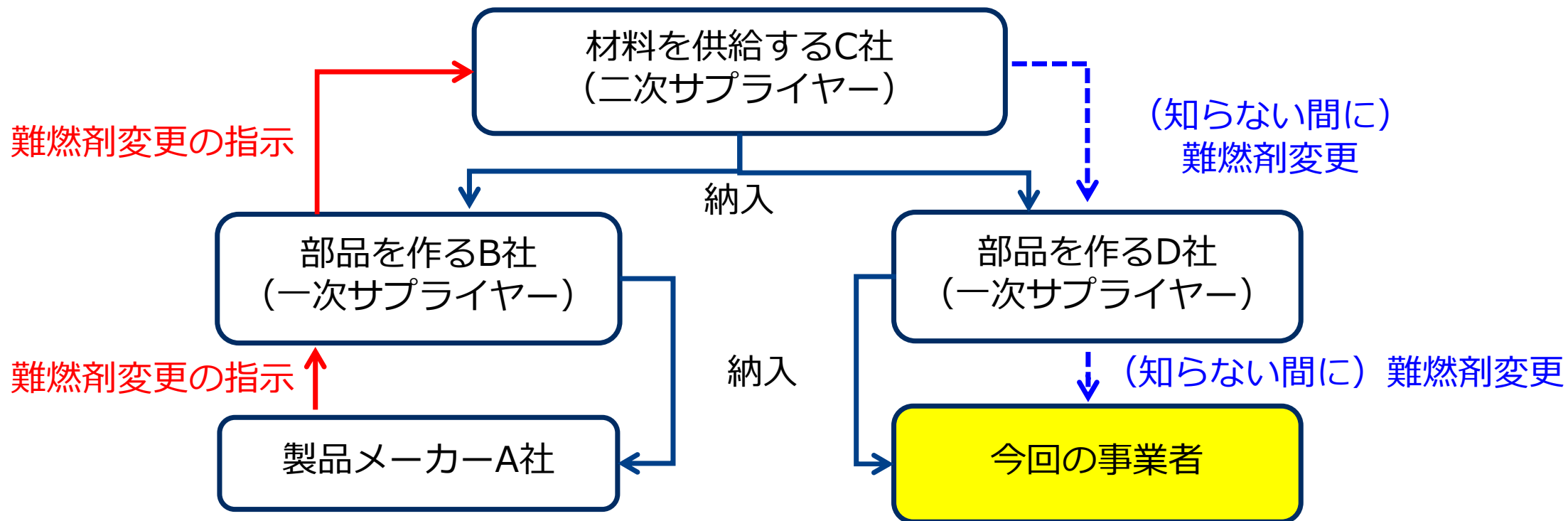
※ガラス繊維 (ガラスの成分は、Si、Al、Ca)

電極間の絶縁樹脂に添加された赤リンは、耐水処理が不十分であったと考えられる。
(事故原因) 電極間の絶縁樹脂に添加された赤リンの耐水性不足により
絶縁低下が生じて発熱したと推定される。

事例1) DCプラグが発熱して変形した事故

耐水性が不十分な赤リンが使われていた理由（聞き取り）

元々は臭素系難燃剤→ 知らない間に赤リン難燃剤（耐水性が不十分）

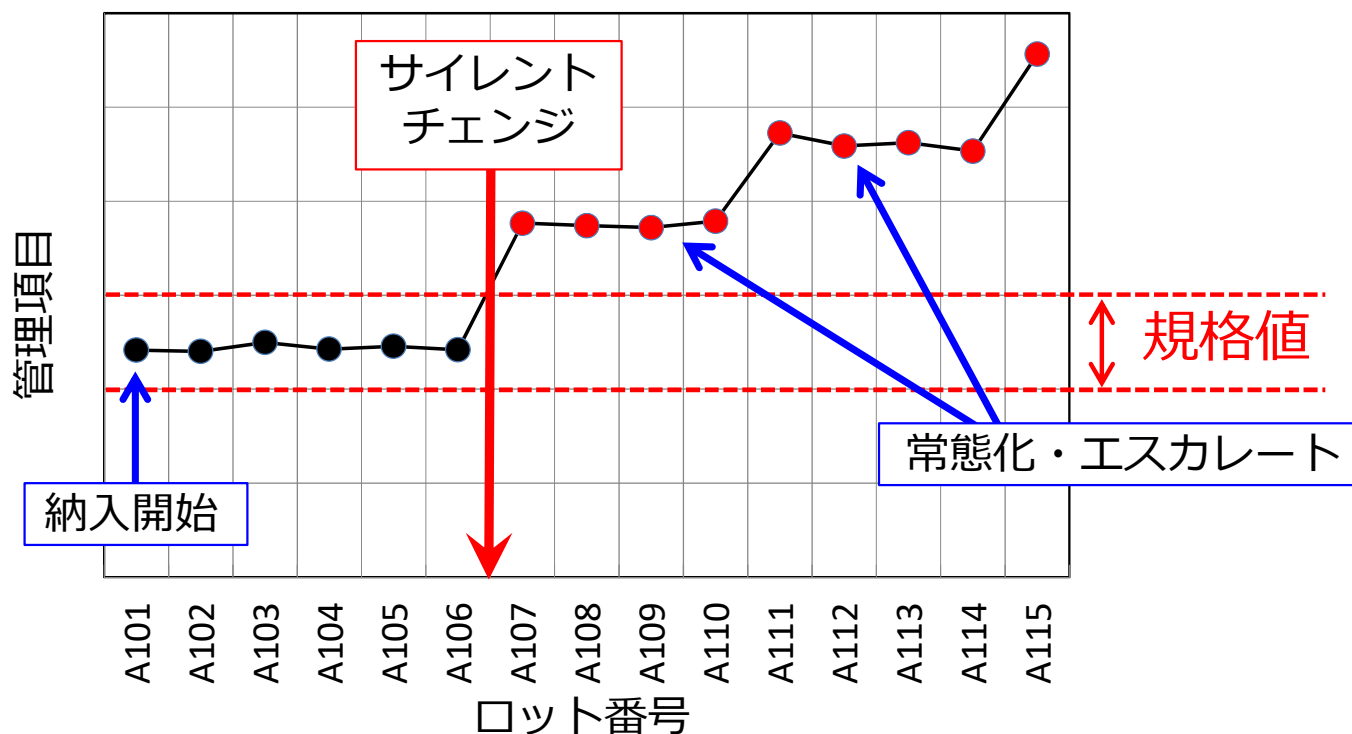


知らない間に変更（サイレントチェンジ）されていた。（定期検査の重要性）

事例1) DCプラグが発熱して変形した事故

定期検査の大切さについて

管理項目（色、重さ、比重等）を決めて、定期的に納入物を検査



定期検査によってサイレントチェンジを早期発見できる。

事例1) DCプラグが発熱して変形した事故

耐水性が不十分な赤リンの使用を簡単に検査する手法について

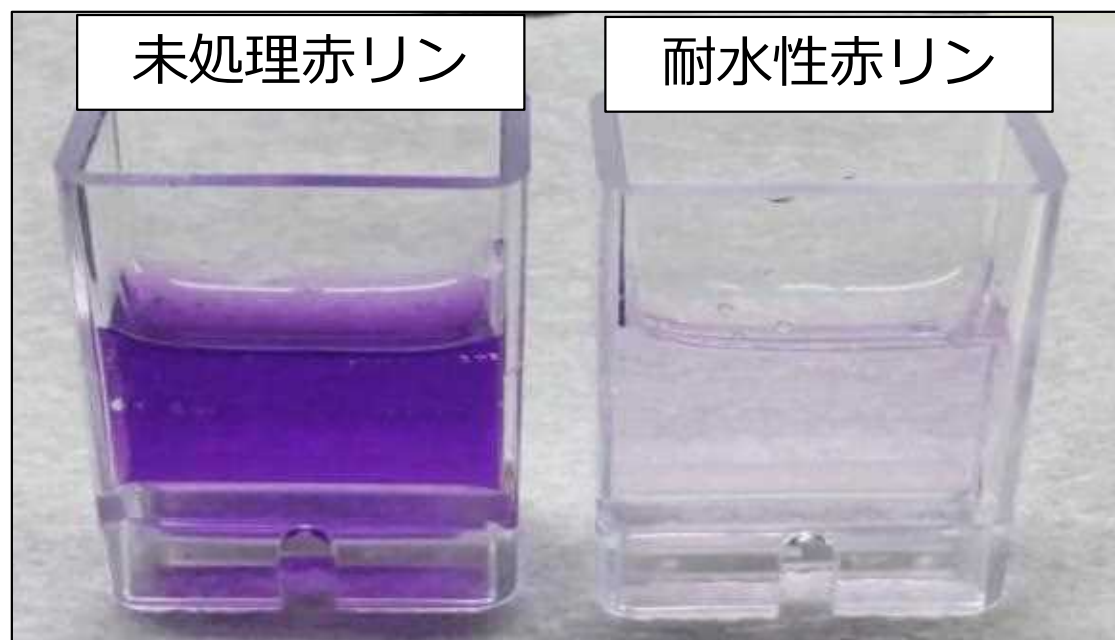
パックテスト試験

(手順)

- ① サンプルを純水に浸漬
- ② 80℃で5時間静置
- ③ 常温に戻して、
パックテスト試薬を添加
- ④ 色の変化を確認



未処理の赤リンが多いと濃い色



※注) 赤リンの測定値ではなく、赤リンが水で分解して発生したリン酸イオン (PO_4^{3-}) の濃度を見ている。
耐水性が不十分な赤リンと断定するには、他の分析を組み合わせることが必要。

サンプルを純水に浸漬して色の変化を確認するだけで簡単な検査ができます。

事例2) 靴が滑って転倒した事故

事故概要

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
- ◆ 物的被害
靴および腕時計と携帯電話を破損

事例2) 靴が滑って転倒した事故

事故品



- ・ 擦り傷が多い
- ・ 摩耗はしていない

同等品

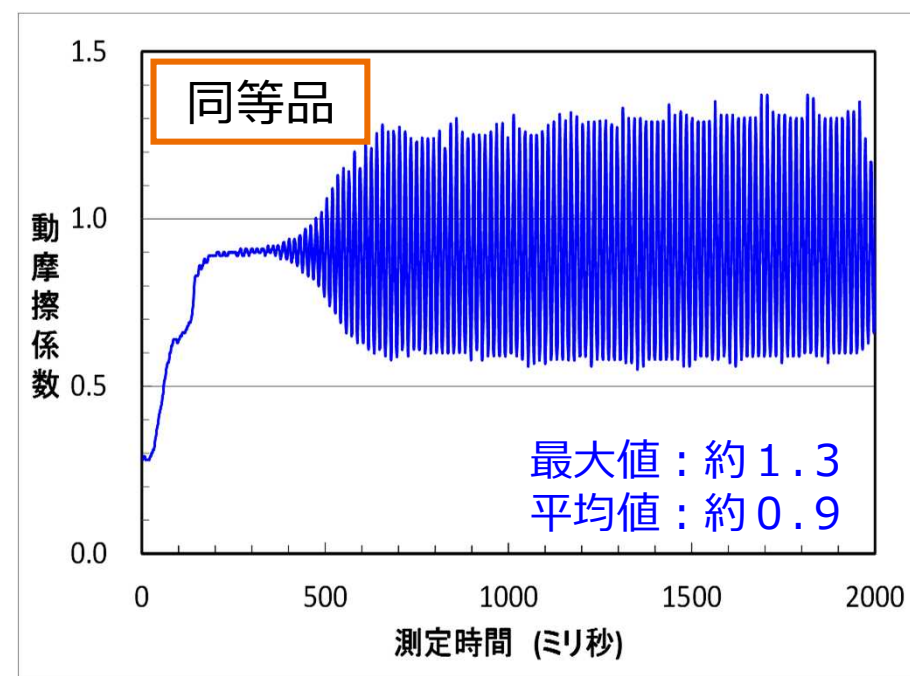
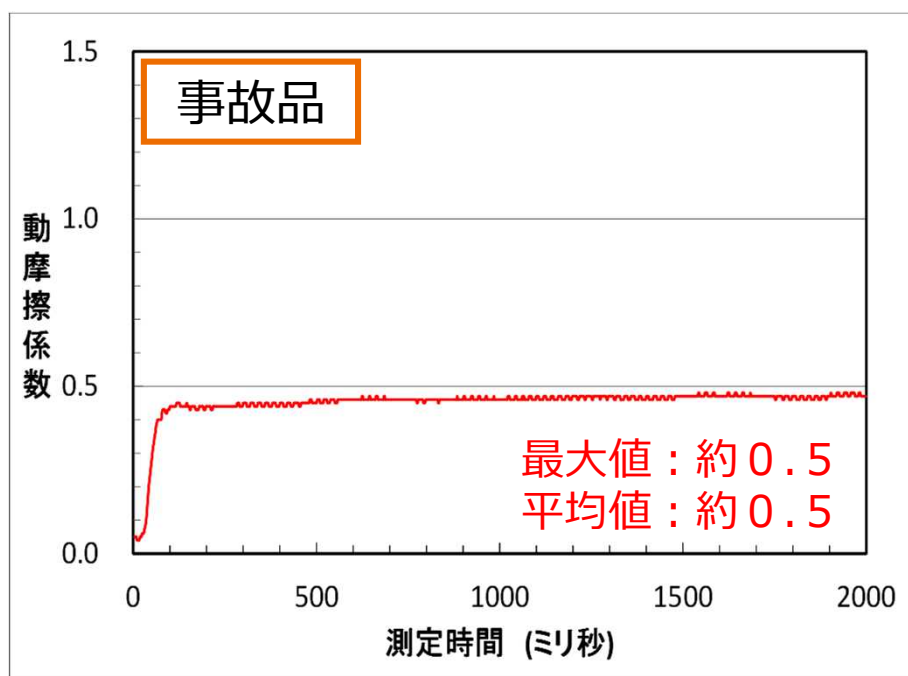


外観観察において、事故品と同等品で滑りやすさに違いが生じる要因はみられない。

事例2) 靴が滑って転倒した事故

事故品と同等品の滑りやすさを比較

試験方法：ISO 13287（靴底の滑り抵抗試験）に準拠



事故品は、摩擦係数が低く同等品に比べて滑りやすい。

事例2) 靴が滑って転倒した事故

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



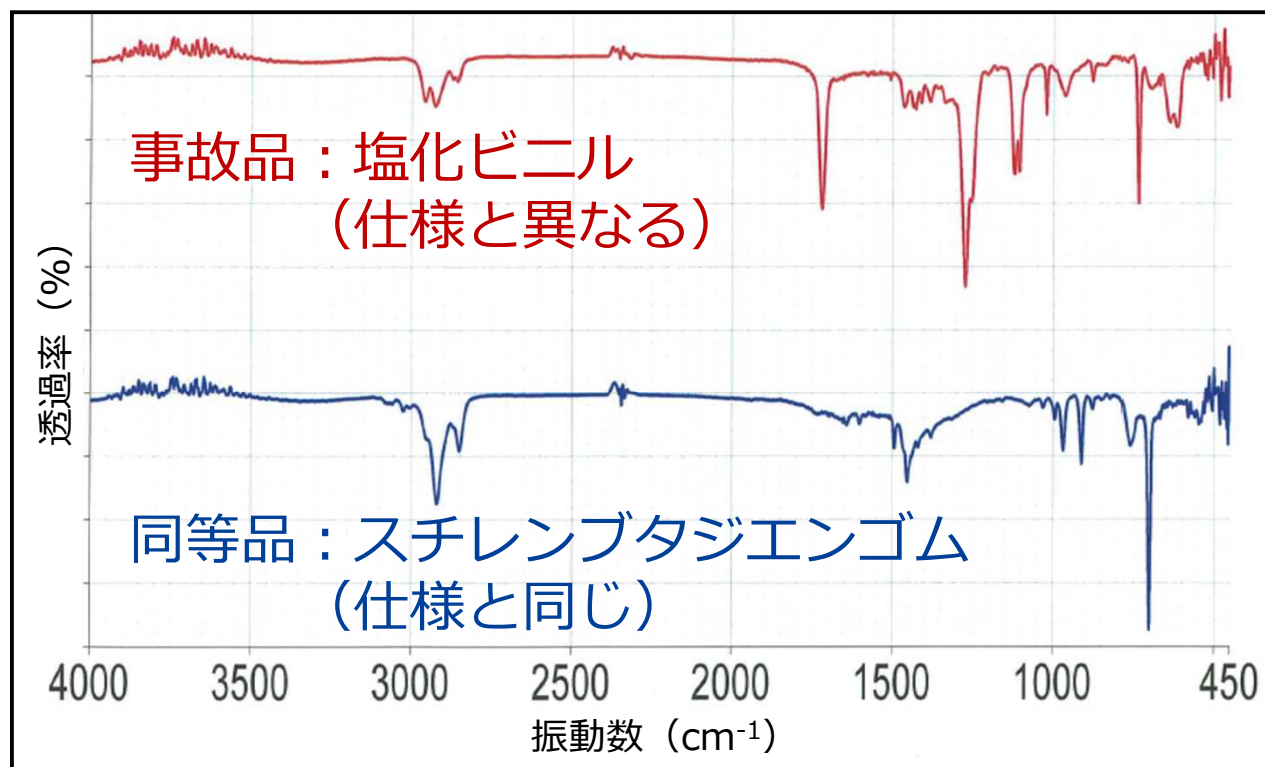
同等品



事故品と同等品で硬度が大きく異なる。使用材料や配合が異なる可能性がある。
⇒ 該当箇所の材料分析を実施した。

事例2) 靴が滑って転倒した事故

FT-IR (ゴム分析)



靴底は材料は同等品と異なる材料であった。

事例2) 靴が滑って転倒した事故

調査結果

- ・ 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料が異なる。(仕様書とも異なる。)

(事故原因)

事故品は、仕様から材料変更がされており、同等品と比較して硬く滑りやすくなっていたことから、事故が発生したと推定される。

NITE

結果連絡

輸入事業者
(今回の事業者)

確認

製造メーカー

仕様と異なる材質の靴底を使用しました。(サイレントチェンジ)

事例3) チップスメーカーの発火事故

事故概要

チップスメーカーを使用していたところ、電子レンジ内で発火



チップスメーカー

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。

再現実験

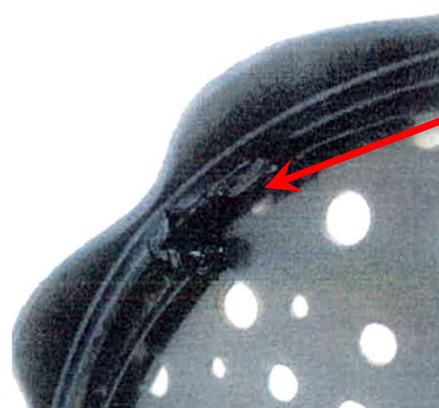


電子レンジ内で発火

事例3) チップスメーカーの発火事故

再現実験・聞き取り調査の結果

- 同等品を電子レンジ（600W 100分）で加熱
- 樹脂製リング部で溶融
- 樹脂製リングは2社から仕入れられている。
- 不具合が起こるのは一方の会社に偏っていた。

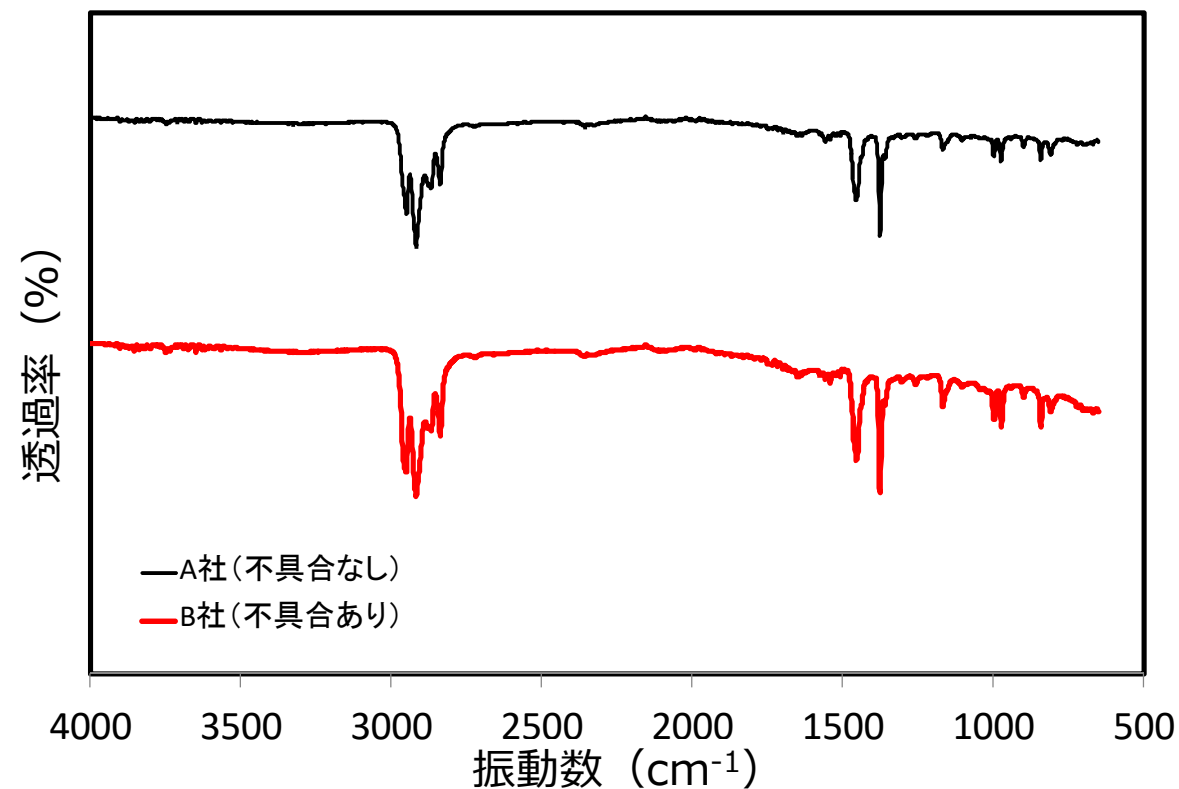


溶融

2社の樹脂製リングを比較するため、材料分析を実施した。

事例3) チップスメーカーの発火事故

FT-IR (樹脂分析)

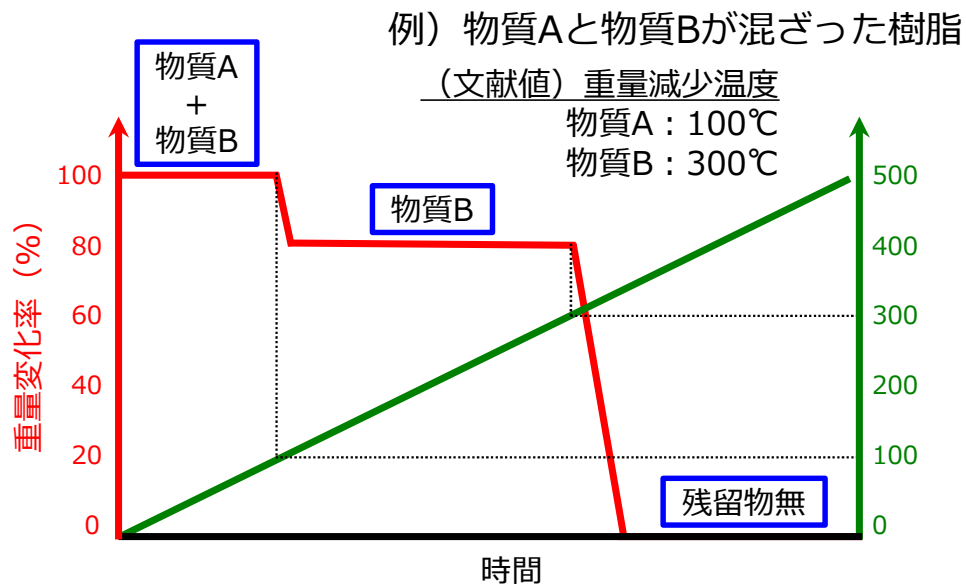


2社とも使用している樹脂は同じ樹脂 (ポリプロピレンと推定) であると判明した。
一般的に樹脂材料は各種添加剤を入れて使用する。
主材料は同じであるが各種添加剤が異なっている可能性がある。樹脂配合を詳細に確認した。

事例3) チップスメーカーの発火事故

熱分析装置 (TGA)

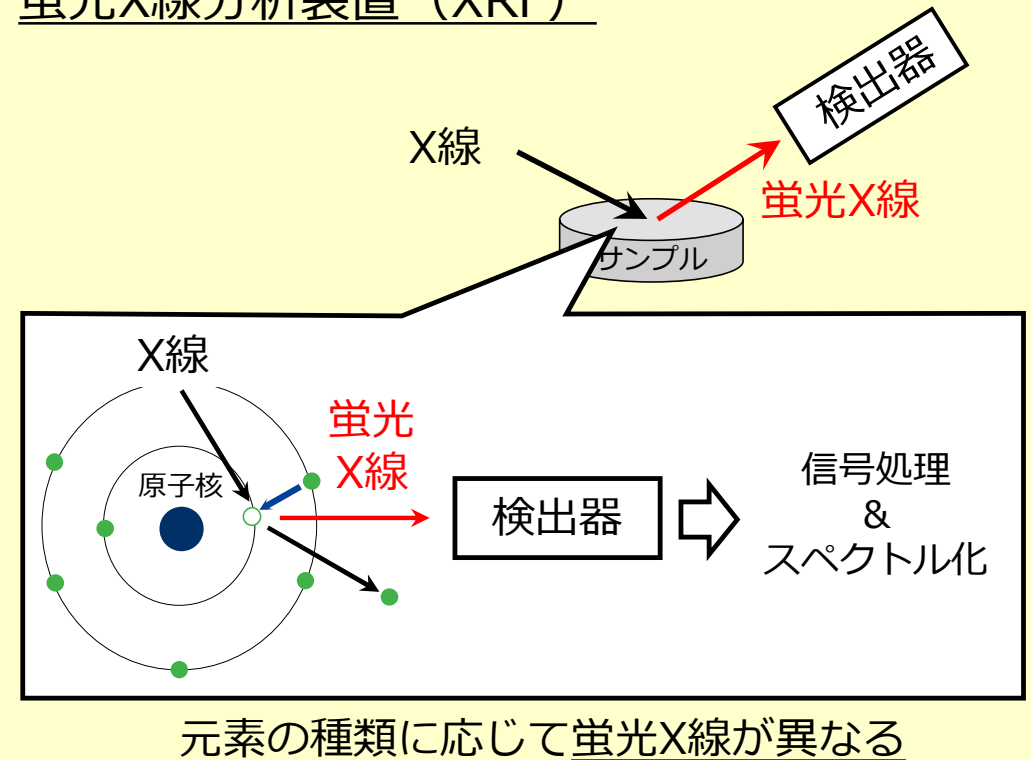
感度の良い天秤の上にサンプルを載せて
温度変化をさせ、その重量変化を測定



物質の重量変化温度
(沸点、分解温度)
+
TGAの測定結果

➡ 組成分析に活用

蛍光X線分析装置 (XRF)



↓
元素の特定

事例3) チップスメーカーの発火事故

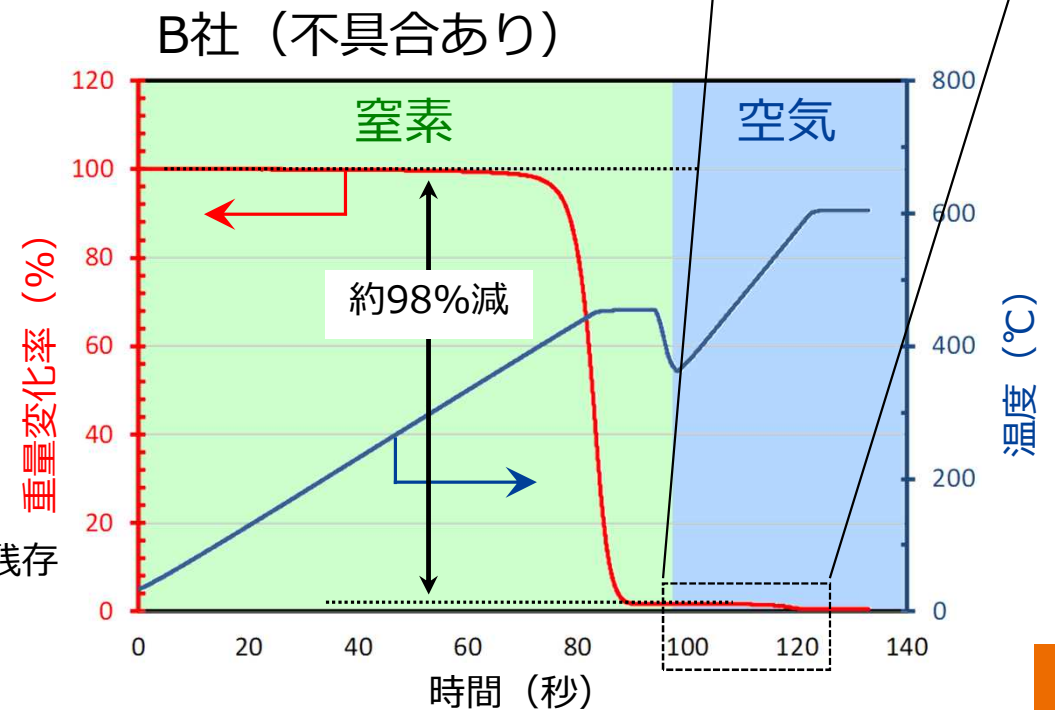
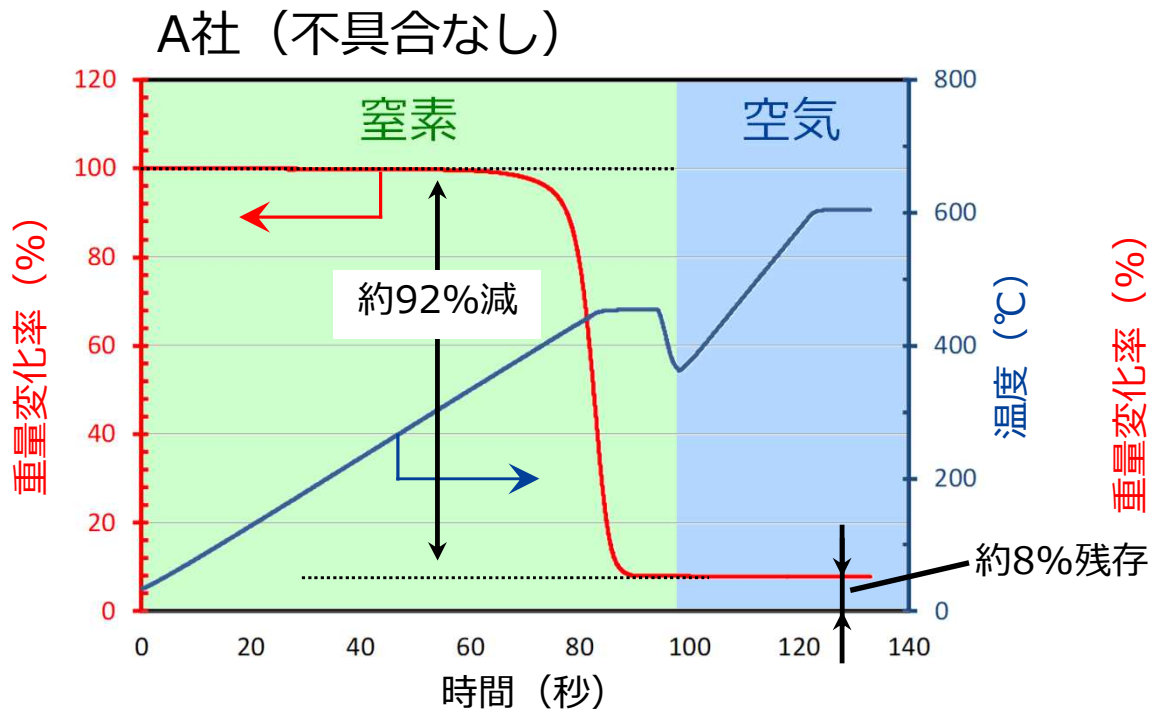
TGA (組成分析)

成分と重量変化温度の関係

可塑剤	:	約	200~300 °C
ポリプロピレン	:	約	450°C
カーボンブラック	:	約	600 °C (要空気)

カーボンブラック
の減少

100 120



事例3) チップスメーカーの発火事故

TGA (組成分析)

着火し手負燃化温度の関係

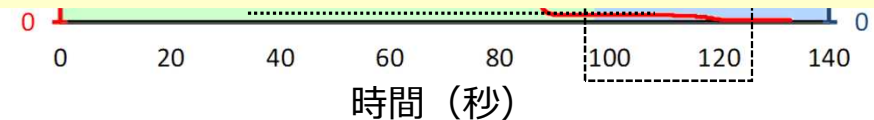
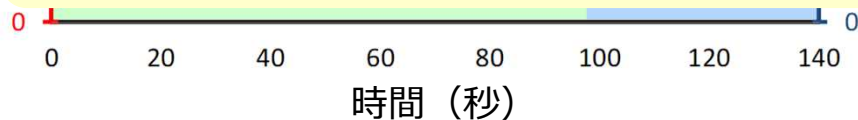
TGA結果から考えられる推定配合

試料 (%)	A社 (不具合なし)	B社 (不具合あり)
ポリプロピレン+可塑剤等	92	98
無機材料	8	1
カーボンブラック	0	1

A社とB社で配合が異なっている。特に無機材料の添加量が大きく異なる。
⇒ 配合差異が出火原因に関係している可能性がある。

重量変化率 (%)

温度 (°C)



事例3) チップスメーカーの発火事故

XRF (元素分析) (※ポリプロピレンや可塑剤に含まれる炭素や水素は検出できないため、それ以外の元素を100%とした。)

元素 (%)	サンプル	
	A社 (不具合なし)	B社 (不具合あり)
ケイ素 (Si)	51	8
硫黄 (S)	4	9
カルシウム (Ca)	37	3
チタン (Ti)	3	80
鉄 (Fe)	5	-

(事故原因) 他社製と比較して含有成分に違いが認められたことから、これら成分の差異が事故発生に関与したと考えられるが、具体的な因果関係は不明であり、原因の特定はできなかった。

事例4) 衣服の加工剤との接触による皮膚炎

事故概要

ズボンを着用したところ、皮膚炎を発症



◆ 被害状況

- ・ 太腿、ふくらはぎに湿疹等を発症
- ・ 着用から数時間～数か月で発症
- ・ 合計約80件の報告

事例4) 衣服の加工剤との接触による皮膚炎

物理的な刺激の有無確認

裏地／生地



ざらつき、ごわつきなし

裏地／縫製箇所



裁断、縫製に異常なし

物理的刺戟に起因した事故ではないと判断される。

事例4) 衣服の加工剤との接触による皮膚炎

販売事業者を通じて製造事業者を確認した情報（聞き取り調査）

生地組成

- ・綿 : 59%
- ・ポリエステル : 39%
- ・ポリウレタン : 2%

加工剤

- ・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)
- ・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)



有害性情報を調査した結果（文献調査）

・ MI

・ CMI

・ トリクロサン

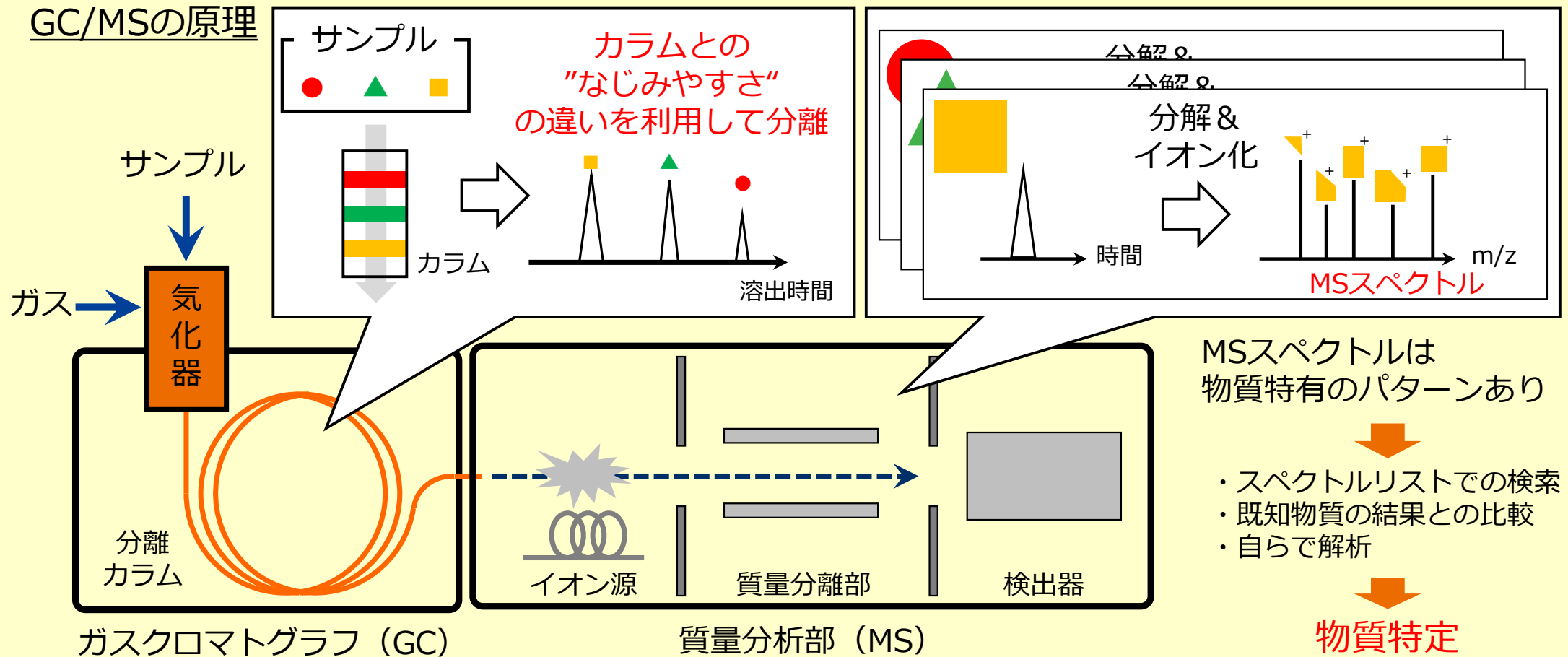
・ OIT

アレルギー性接触皮膚炎の症例報告あり

添加されていた加工剤との接触により、アレルギー性接触皮膚炎を発症した可能性が浮上した。
⇒ 添加された加工剤の確認をGC/MSを使用して実施した。

事例4) 衣服の加工剤との接触による皮膚炎

GC/MSの原理



MSスペクトルは
物質特有のパターンあり

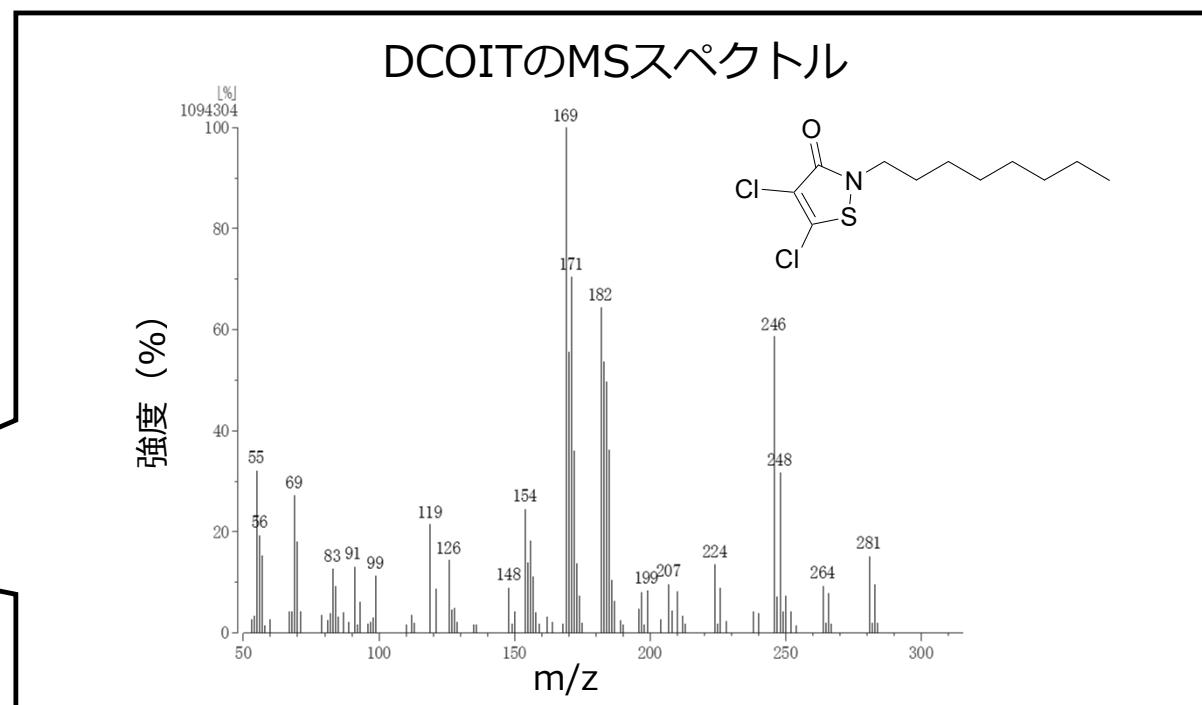
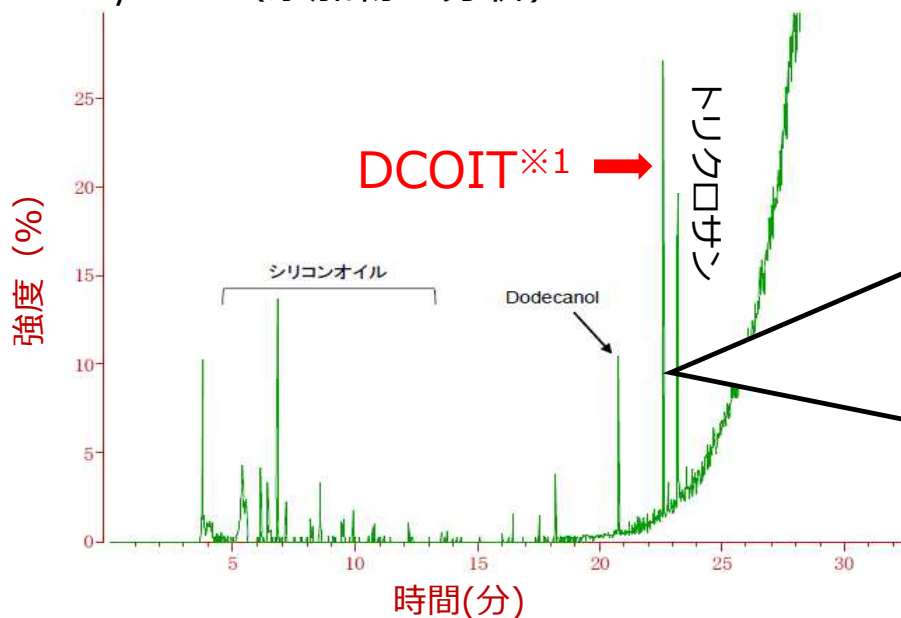
- ・スペクトルリストでの検索
- ・既知物質の結果との比較
- ・自らで解析

物質特定

事例4) 衣服の加工剤との接触による皮膚炎

事故品の加工剤分析

GC/MS (添加物の分析)



(※1 DCOIT : 4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン)

MI、CMI、OITは検出されず。トリクロサンに加えて事業者情報には無いDCOITが検出された。
 DCOITはアレルギー性接触皮膚炎の症例報告がある。
 ⇒ 事業者報告の4物質に加えてDCOITも原因物質の可能性として検討を進めた。

事例4) 衣服の加工剤との接触による皮膚炎

パッチテスト結果

*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）

化合物	パッチテスト*の結果	事業者情報	GC-MS
M I	陰性 -	使用している	未検出
C M I	陰性 -	使用している	未検出
トリクロサン	陰性 -	使用している	検出
O I T	陽性 +	使用している	未検出
D C O I T	陽性 ++	不明	検出

被害者は事故品から検出されたDCOITに強い陽性反応を示した。
 （事故原因）DCOITが添加されていた原因は特定できなかったが
 DCOITによりアレルギー性接触皮膚炎を発症したと推定される。

まとめ

化学分野における分析機器

①赤外分光装置 (FT-IR)

分子構造や官能基の定性 ⇒ ゴムや樹脂の特定

②エネルギー分散型X線分光装置 (EDX)

元素分析が可能 ⇒ 添加された無機物の特定や分布の確認

③蛍光X線分析装置 (XRF)

元素分析が可能 ⇒ 添加された無機物の特定

④熱分析装置 (TGA)

材料中に存在する物質の重量比を算出可能 ⇒ ゴムや樹脂の組成推定

⑤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 ⇒ 加工剤の特定

分析結果を解析

事故発生のメカニズムを推定

事故の再発防止につなげる

ご清聴ありがとうございました