

# 電気プラグのプラスチック中の赤リンの検証

社本 尚紘\*, 中山 隆裕\*, 清水 崇一\*

## 概要

電子機器等の DC プラグのプラスチック中に含まれる赤リン系難燃剤は、コーティング処理が不十分な場合、加水分解反応によりリン酸が生成することで、プラスチックの絶縁性が破壊され、火災の原因となることが知られている。

当庁では従来、こうした不良プラグが原因と疑われる火災の鑑定では、焼損したプラグに付着するリン酸の有無を分析することでコーティング処理が不十分な赤リンの有無を推定する手法をとっている。しかし、表面に付着するリン酸がない、またはごく少量であった場合、見落とす可能性がある。

本検証では、エポキシ樹脂に赤リン等を配合した模擬サンプルを作製し、不良プラグに対する新しい分析手法を検討した。赤リンの加水分解反応で生成するリン酸を熱水で抽出する手法を検討し、プラスチックに配合される添加剤や火災現場で生じる損傷が本手法に与える影響を解明するとともに、火災鑑定における有効性を明らかにした。また、赤リン自体を分析する手法を検討し、火災鑑定における有効性を明らかにした。さらに、検証から得られた知見を基に、不良プラグに対する新しい鑑定手法を考案した。

## 1 はじめに

プラスチックはその大部分が炭化水素で構成されており、燃えやすい性質を有している。そのため、電気・電子機器で使用されるプラグのプラスチック中には、安全対策として、燃えにくい性質を付加するために難燃剤が添加されている。

難燃剤には、リン酸エステル類や臭素化合物、塩素化合物、リン化合物等、様々な種類がある。赤リンはこの難燃剤の一つとして、利用されている。

一方、赤リンは吸湿性があり、以下の①、②及び③式に従って空気中の酸素や水と加水分解反応し、五酸化リンとメタリン酸を経てリン酸に変質することが知られている。



リン酸は導電性であるため、プラスチック中にリン酸が生成されるとプラスチックの絶縁性を低下させ、2つの導線の間に微弱な電気が流れることで、プラスチック中で銅の溶出及び析出が起こる。この現象をイオンマイグレーションといい、樹脂の変形、発煙、発火を誘発する<sup>1)</sup>。

そのため、赤リンを難燃剤として使用するときは、粒子状の赤リンの表面を樹脂や金属化合物でコーティング処理を施している。しかし、何らかの理由でコーティング処理

を施していない赤リンや処理が不十分な赤リンが含まれていると、しだいに赤リンの加水分解反応が起こり、プラスチック中にリン酸が生成され、火災に至るケースが見られる。

コーティング処理を施していないまたは処理が不十分な赤リン系難燃剤が含まれる電気・電子機器のプラグ、いわゆる不良プラグが原因と疑われる火災の鑑定は、試料に含まれるリン元素の有無及び試料に付着するリン酸の有無を分析することで確認する手法をとっている。しかし、この手法では、試料の表面に付着するリン酸がないまたはごく少量であった場合、不良プラグであったことを見落とす可能性がある。

電気・電子機器を製造するメーカーでは、不良プラグが疑われる場合、熱水に浸すことで、赤リンの加水分解反応を促進し、リン酸イオンを抽出する手法（以下「熱水抽出法」という。）をとっている。さらに、他の分析方法を組み合わせることで総合的に判断している<sup>2)</sup>。

一方、火災鑑定に用いられる試料は、プラスチックに配合される添加剤等の情報が乏しく、火災による焼損や消火水による水損等の損傷を受けているといった特徴があり、プラスチックに配合される添加剤やプラスチックの損傷が熱水抽出法にどのような影響を与えるかについて明らかにされていない。

これらの状況から、不良プラグが原因と疑われる火災の鑑定にも、熱水抽出法及び様々な分析手法を取り入れるこ

\* 危険物質検証課

とについて検証する必要がある。

## 2 検証目的

プラスチックに配合される添加剤や火災現場で生じる損傷が熱水抽出法によるリン酸イオン濃度の測定結果にどのような影響を与えるかについて解明するとともに、様々な分析機器を用いて、不良プラグであることを多角的に立証するための分析手法を探索する。さらに、不良プラグが火災に至る直接の原因である、イオンマイグレーションによる銅の析出現象の観測を試みる。以上のことから、不良プラグに関する火災鑑定技術の向上と出火原因判定に有用な資料を得ることを目的とする。

## 3 検証項目等

本検証は、熱硬化性樹脂の一つであるエポキシ樹脂に赤リン等を配合し作製した、模擬サンプルを使用した。

エポキシ樹脂は、末端に反応性のエポキシ基を持つ分子量が数百から1万程度のオリゴマーであり、硬化剤を組み合わせることで硬化樹脂を容易に得ることができる<sup>3)</sup>。シリコン樹脂等の型に樹脂を流し込み硬化させる注型と呼ばれる成型方法が可能で、大型の成形機材等を必要とせず、任意の配合でサンプルを作製することができる。

先に述べた目的を達成するために、以下の4つの項目にわけ、検証を行った。それらの目的、方法等とあわせて以下に示す。

### (1) 添加剤が熱水抽出法に与える影響

プラスチックに配合される赤リン以外の添加剤が、熱水抽出法によるリン酸イオン濃度の測定結果にどのような影響を与えるかについて明らかにすることを目的とした検証を行った。

#### ア 模擬サンプルの作製

作製した模擬サンプルの一覧を表1に示す。

フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(化学式： $C_{26}H_{44}(COOC_8H_{17})_2$ )は、DEHPとも呼ばれ、代表的な可塑剤として知られている。可塑剤は最も多くプラスチックに配合される添加剤で、可塑性を高めるとともに、硬い高分子樹脂に柔軟性を与える軟化剤でもある<sup>4)</sup>。

水酸化アルミニウム(化学式： $Al(OH)_3$ )は、赤リンと同じく難燃剤で、赤リン等と併用することで難燃性の相乗効果があることで知られている。また、赤リンのコーティング処理剤としても用いられている<sup>5)、6)</sup>。

炭酸カルシウム(化学式： $CaCO_3$ )は、主要な充填剤の一つとして知られている。充填剤は増量剤とも呼ばれ、製品を安価に製造することを目的として使用される<sup>4)</sup>。

プラスチックの添加剤は様々な種類があるが、赤リンと併用される可能性が高いと思われる、上記3種類の添加剤について検証した。

模擬サンプルに配合する赤リン及び添加剤の配合量はそれぞれ1.0 wt%とした。赤リン及び水酸化アルミニ

ウムは、一般に難燃剤としての効果を発揮するためには、より多くの配合を必要とする<sup>6)</sup>。しかし、本検証では、エポキシ樹脂中に赤リン等を均一に配合するために、あえて少ない配合量とした。

エポキシ樹脂に赤リンのみ、または赤リン及び添加剤を入れ、木べらで均一に混ぜた後、硬化剤を入れ、さらに混ぜ合わせて混合液を作成した。硬化が始まる前に、シリコン樹脂製の型枠に混合液を入れ、24時間静置させた。混合液が十分硬化していることを確認した後、型枠から取り出し、模擬サンプルとした。

表1 作製した模擬サンプルの一覧

| 模擬サンプル名 | 赤リン以外の添加剤         | 外観  |
|---------|-------------------|---|
| 赤リンのみ   | なし                |  |
| 赤リン+可塑剤 | フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) |  |
| 赤リン+難燃剤 | 水酸化アルミニウム         |  |
| 赤リン+充填剤 | 炭酸カルシウム           |  |

### イ 測定機器

本検証では、キャピラリー電気泳動装置と比較して、高感度で簡便なデジタルパックテストりん酸(低濃度)／りん酸態りん(株共立理化学研究所製、型式:DPM2-P04-D、写真1)を用いて測定することとした。

パックテストは比色法による水質分析器具で、測定項目に応じた反応薬が入ったチューブに検水を吸い込み、反応時間後に標準色と比べて濃度を測定する器具である。

デジタルパックテストは、パックテストの反応薬を用いて検水を反応させた後、比色法ではなく吸光光度法で測定する分析装置である。測定者や光源による誤差がなく、測定結果は濃度数値としてデジタル表示される<sup>7)</sup>。

反応薬は測定項目ごとに用意されており、本検証では、そのうちのパックテスト(りん酸(低濃度))を用いた。



写真1 デジタルパックテストの外観

## ウ 試験手順

ガラス容器に、作製した模擬サンプル1個と純水 10 mL を入れ、模擬サンプルを完全に水没させた状態で蓋をした後、温度 80 °C に設定した恒温器（株式会社製作所製、型番：HPAV-120-40）内で静置させ、熱水抽出を行った。その後、模擬サンプルを取り出し、抽出液を得た。得られた抽出液のリン酸イオン濃度をデジタルパックテストで測定した。なお、デジタルパックテスト（りん酸（低濃度））の測定上限 3.0 mg/L を超えた場合は、抽出液を純水で 10 倍希釈し、再度測定した。熱水抽出時間は、1、2、3、4、5、8、10 及び 24 時間とした。この方法で、各模擬サンプルについて 3 回ずつ行った。

### (2) 火災現場で生じる損傷が熱水抽出法に与える影響

火災によるプラスチックの損傷が熱水抽出法によるリン酸イオン濃度の測定結果にどのような影響を与えるかを検証した。

#### ア 模擬サンプルの作製

作製した模擬サンプルの一覧を表 2 に示す。

なお、模擬サンプルに配合する赤リンの配合量は(1)の検証と同様の 1.0 wt% とした。

焼損は、模擬サンプルを燃焼させることを想定し、危険物の試験及び性状に関する省令（平成元年 2 月 17 日自治省令第 1 号）第 2 条第 1 項に定める小ガス炎着火試験を参考に、表 3 の条件で点火器具により加熱した。なお、加熱後、模擬サンプルに有炎現象が見られるときは、すぐに火炎を吹き消し消火した。

水損は、一定時間模擬サンプルを浸水させることを想定し、30 mL のガラス容器に模擬サンプル 1 個と純水 30 mL を入れて蓋をし、24 時間静置した。その後、模擬サンプルを取り出し、ペーパーで水分を拭き取った後、常温で 1 時間乾燥させた。

表 2 作製した模擬サンプルの一覧

| 模擬サンプル名   | 損傷状況   | 外観  |
|-----------|--------|---|
| 損傷なし      | なし     |  |
| 焼損サンプル    | 焼損のみ   |  |
| 水損サンプル    | 水損のみ   |  |
| 焼損→水損サンプル | 焼損後に水損 |  |

表 3 点火器具による加熱条件

|          | 本試験条件                 | 小ガス炎着火試験の条件                            |
|----------|-----------------------|--|
| 火炎長      | 約 7 cm                | 約 7 cm                                 |
| 火炎接触角度   | 約 30 度                | 約 30 度                                 |
| 炎との接触面積* | 約 0.5 cm <sup>2</sup> | 1 cm <sup>2</sup> から 2 cm <sup>2</sup> |
| 火炎接触時間   | 10 秒                  | 10 秒                                   |

\*模擬サンプルの表面積が 1 cm<sup>2</sup> より小さいことから条件が異なった。

## イ 試験手順

ガラス容器に作製した模擬サンプル 1 個と純水 2 mL を入れて蓋をした後、温度 80 °C に設定した恒温器内で静置させ熱水抽出を行った。その後、模擬サンプルを取り出し、再度蓋をし、抽出液を得た。得られた抽出液のリン酸イオン濃度をデジタルパックテストで測定した。なお、デジタルパックテスト（りん酸（低濃度））の測定上限 3.0 mg/L を超えた場合は、抽出液を純水で 10 倍希釈し、再度測定した。熱水抽出時間は、5 時間とし、各模擬サンプルについて 3 回ずつ行った。

### (3) 様々な分析機器を用いた分析手法の探索

熱水抽出法は、加水分解反応後のリン酸の溶出を目的としている。他の分析手法として、赤リン自体の検出を目的とした分析に注目し、エネルギー分散型 X 線分析装置付走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) 及び熱分解ガスクロマトグラフ-質量分析装置 (Py-GC-MS) の 2 点の分析機器を選定し、検証を行った。

(1) で作製した模擬サンプル（赤リンのみ）を用いて検証を行った。疑似的に劣化した模擬サンプルを作成するため、模擬サンプルを高温高湿下で一定時間静置して、加水分解反応の加速試験を行った。熱水抽出法では、加水分解反応で生じたリン酸は、熱水中に溶け出しちゃうが、高温高湿下で加速試験を行うことで、加水分解反応で生じたリン酸は、サンプル内にとどまり、疑似的に劣化した模擬サンプルを作製することができる。

恒温恒湿器（株式会社製作所製、型番：BY-H）を用いて、温度 80°C 湿度 95%RH で 1 週間、模擬サンプルの加速試験を行った。

加速試験前後の模擬サンプルを SEM-EDS 及び Py-GC-MS で分析した。

#### ア SEM-EDS（写真 2）

試料に電子線を照射すると、試料表面から二次電子・反射電子・透過電子等が発生する。それらを検出することにより、高倍率にて表面を観察することができる。さらに、付属のエネルギー分散型 X 線分析装置により、表面の元素分析も可能である。

赤リン系難燃剤は数 μm～数百 μm の粒状であることから、表面観察及び元素分析をすることで、樹脂サンプル中の赤リンを観察できると予想された。

使用した分析機器及び条件を表 4 に示す。



写真2 SEM-EDSの外観

表4 使用した分析機器及び条件 (SEM-EDS)

|                |  |
|----------------|--|
| 走査型電子顕微鏡       | Miniscope® TM3030Plus<br>(株)日立ハイテクノロジー(株)          |
| エネルギー分散型X線分析装置 | Quantax70<br>(株)ルカー・エイエックスエス(株)                    |
| 加速電圧           | 15 kV  |
| 試料雰囲気          | 低真空  |
| 検出系            | 反射電子   |
| 倍率             | 1000 倍   |
| 検出範囲           | $_{5}^{\text{B}}$ (ホウ素) ~ $_{92}^{\text{U}}$ (ウラン) |

イ Py-GC-MS (写真3)

瞬間的に加熱し、試料を熱分解させ、気化した熱分解生成物をガスクロマトグラフで分離、質量分析装置で検出することで、高分子化合物等を分析することができる。赤リンが昇華性を有することに着目し、この仕組みでプラスチック中の赤リンを定性・定量できることが知られている<sup>8)</sup>。

模擬サンプルから、赤リンのピークを検出することができると予想された。

使用した分析機器及び条件を表5に示す。



写真3 Py-GC-MSの外観

表5 使用した分析機器及び条件 (Py-GC-MS)

|              |  |
|--------------|--|
| ガスクロマトグラフ    | 7890B GC System<br>(アジレント・テクノロジー社)         |
| 質量分析装置       | 5977A MSD<br>(アジレント・テクノロジー社)               |
| 熱分解装置        | Curie Point Injector JCI-55<br>(日本分析工業(株)) |
| カラム          | HP-1<br>長さ 30 m<br>内径 0.25 mm、膜厚 0.25µm    |
| オープン温度範囲     | 50°C~320°C                                 |
| 昇温速度         | 25°C/分                                     |
| 注入口温度        | 250°C                                      |
| スプリット比       | 20 : 1                                     |
| 検出器温度 (イオン源) | 230°C                                      |
| 検出温度 (四重極)   | 150°C                                      |
| SIM 条件       | 31、62、93、124 m/z                           |
| キャリアーガス      | ヘリウム                                       |
| 熱分解条件        | 590°C 15 秒 (誘導加熱型)                         |
| サンプル量        | 0.1 mg                                     |

(4) イオンマイグレーションによる銅の析出現象の観測  
銅線を埋め込んだ模擬サンプル(写真4)を作製した。加速試験を行い、疑似的に劣化させた模擬サンプルに電気を流すことで、イオンマイグレーションを誘発させ、銅の析出現象の観測を試みた。

通電条件を表6に示す。

なお、加速試験の条件は(3)と同様である。



写真4 銅線を埋め込んだ模擬サンプルの外観

表6 通電条件

|      |                  |
|------|------------------|
| 電圧   | 20 V             |
| 電流   | 3.5 A            |
| 通電時間 | 30 時間 (10 時間×3回) |

#### 4 検証結果及び考察

##### (1) 添加剤が熱水抽出法に与える影響

###### ア 結果

各模擬サンプルの抽出時間—リン酸イオン濃度の関係を図1に示す。

なお、リン酸イオン濃度は、各模擬サンプル、各抽出時間で行った3回の試験結果の平均を示す。

各抽出液のリン酸イオン濃度は、模擬サンプルの種類によらず、その抽出時間と正の関係、即ち、抽出時間が長くなればリン酸イオン濃度が高くなる関係にあった。

ただ、抽出時間が5時間までの短時間領域とそれ以降の長時間領域に分けてみると、短時間領域と比較して長時間領域では時間当たりのリン酸イオン濃度の増加量が鈍化した。特に赤リン+可塑剤の長時間領域では、ほぼ増加していないといえる。

また、赤リンのみと比較すると、赤リン+可塑剤は、短時間領域では、リン酸イオン濃度にあまり差がないが、長時間領域では、リン酸イオン濃度の差が徐々に広がり、抽出時間が24時間では約2/3であった。赤リン+難燃剤及び赤リン+充填剤は、短時間領域、長時間領域ともに、リン酸イオン濃度は約1/2であった。

###### イ 考察

プラスチック中に赤リン以外の添加剤が配合されることで、抽出されるリン酸イオン濃度は、同等または低くなるのがわかった。

しかし、低くなる理由として、赤リン以外の添加剤が赤リンの加水分解反応やリン酸イオン測定を阻害した等が考えられるが、本検証では明らかになっていない。

一方で、全ての模擬サンプルにおいて、一定の濃度でリン酸イオンを検出できたことから、熱水抽出法は、火災鑑定に有効な分析手法であると考えられる。

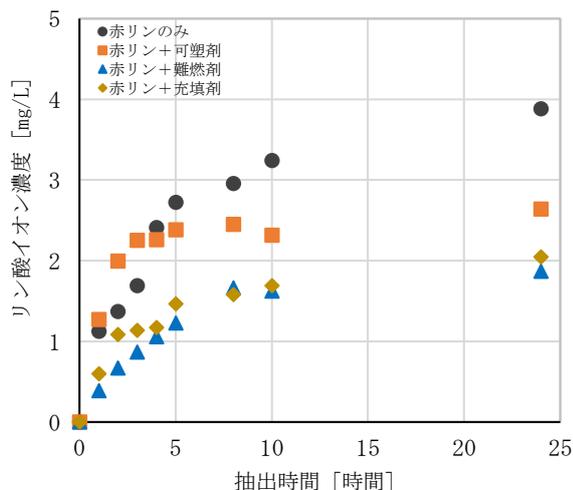


図1 抽出時間—リン酸イオン濃度の関係

##### (2) 火災現場で生じる損傷が熱水抽出法に与える影響

###### ア 結果

各模擬サンプルから得られた抽出液のリン酸イオン濃度を図2に示す。

なお、リン酸イオン濃度は、各模擬サンプルについて3回ずつ行なった試験結果の平均を示す。

焼損サンプルは、損傷なしと比較して2倍以上高い値であった。水損サンプルは、損傷なしと比較して1/2程度であった。焼損後水損させたサンプルは、損傷なしと比較して2/3程度であった。

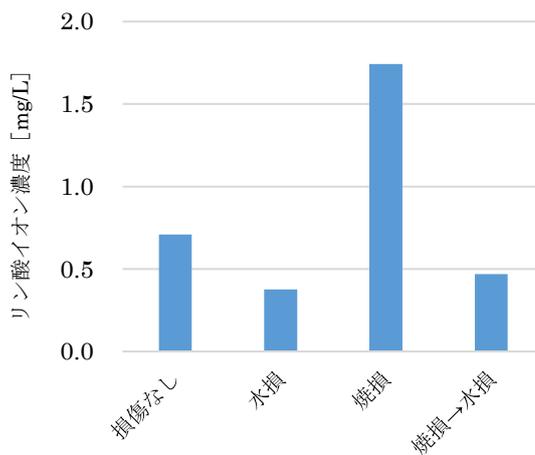


図2 各模擬サンプルから得られた抽出液のリン酸イオン濃度

###### イ 考察

抽出されるリン酸イオン濃度は、プラスチックが焼損することで高くなり、水損することで低くなるのがわかった。

焼損は、プラスチックが燃焼することで赤リンが縮合リン酸に変化し、プラスチックの表面に露出することで、抽出が容易になり、リン酸イオン濃度が高くなったと考えられる。

水損は、プラスチックの表面に水が触れて赤リンやリン酸が洗い流されたことで、リン酸イオン濃度が低くなったと考えられる。

焼損後水損では、焼損することで抽出が容易になるものの、水損で洗い流されてしまうことで、リン酸イオン濃度は低くなったと考えられる。

火災の鑑定手法としての有効性を考えると、焼損では、縮合リン酸の生成やコーティングの破壊等が起き、加水分解反応によるリン酸の生成とは異なる要因によって、リン酸イオン濃度が高くなる可能性があることから、焼損している部位では熱水抽出法は適さないと考えられる。

一方、水損は、抽出されるリン酸イオン濃度が低くなるが、一定の濃度でリン酸イオンを検出できていることから、熱水抽出法は適していると考えられる。

### (3) 様々な分析機器を用いた分析手法の探索

#### ア 加速試験の結果

加速試験前後の模擬サンプルの外観を図3に示す。

分析を行う前に、加速試験前後の模擬サンプルの外観を観察すると、加速試験後の模擬サンプルの表面に汗のような染みが見られた。

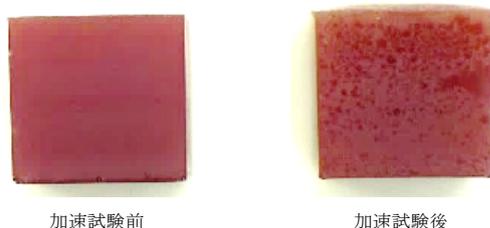
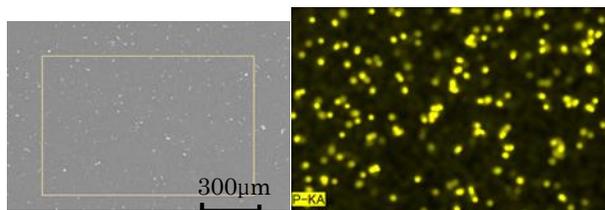


図3 加速試験前後の模擬サンプルの外観

#### イ SEM-EDS の結果

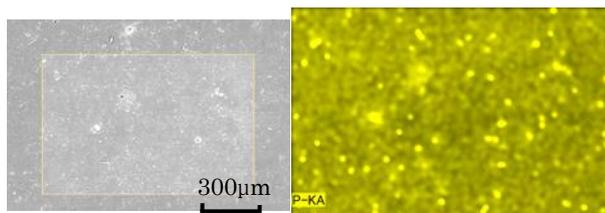
SEM-EDS の表面観察画像とリン元素分布を図4に示す。

解析画像を比較すると、加速試験後の表面はざらついている印象が見られる。リン元素分布を比較すると、加速試験前後ともにリン元素の粒が観測された。また、加速試験後のみリン元素が模擬サンプルの表面全体に分布している様子が観測された。



加速試験前の模擬サンプルの表面

リン元素分布



加速試験後の模擬サンプルの表面

リン元素分布

図4 SEM-EDS の表面観察画像とリン元素分布

#### ウ Py-GC-MS の結果

Py-GC-MS の分析結果（開始から16分後まで）を図5に示すとともに、図中に、保持時間4.7分に検出されたピークを矢印で示した。

分析の結果、保持時間約4.7分に対照試料（赤リン試薬）及び加速試験前後からピーク（図中の矢印）が検出された。このことから、4.7分のピークは赤リン由来のピークであることがわかる。

また、試料から検出された樹脂由来の最大のピークである保持時間約4.2分のピークの面積を100として、保

持時間約4.7分のピークの面積を計算したところ、加速試験前は16.8、加速試験後は9.1となった。

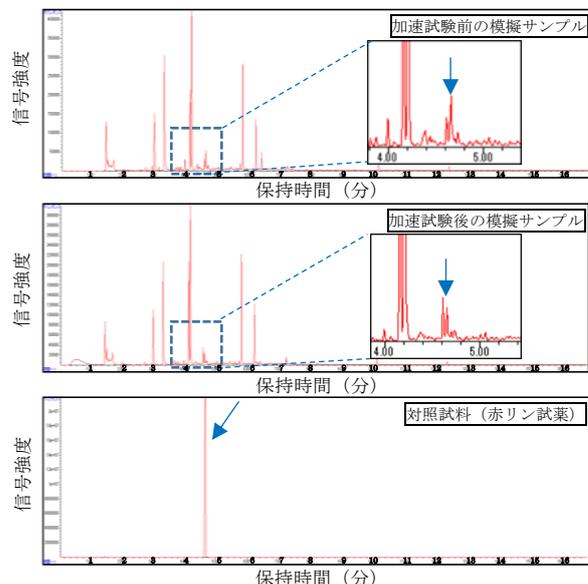


図5 Py-GC-MS の分析結果（開始から16分後まで）

#### エ 考察

加水分解後の模擬サンプルの表面に見られる染みは、赤リンが加水分解反応し、リン酸となって表面に溶出したものと思われる。このことから、加速試験により、疑似的に劣化していると考えられる。

SEM-EDS の結果から、赤リン系難燃剤の特徴である数µm～数百µmの粒が確認され、Py-GC-MSの結果から、赤リンの存在が確認された。

さらに、SEM-EDS の結果から加速試験後の模擬サンプルでリン元素が表面全体に分布していることから、リン酸が表面全体に生成している状況が観測され、Py-GC-MSから赤リン由来のピーク面積比が小さくなっていることから、赤リンが相対的に減少しているといえる。

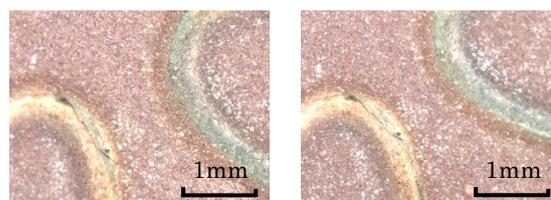
これらのことから、SEM-EDS及びPy-GC-MSは、赤リン自体の検出を目的とした分析を行うことができ、不良プラグの火災鑑定手法として有効であると考えられる。

#### (4) イオンマイグレーションによる銅の析出現象の観測

##### ア 結果

光学顕微鏡での観察結果を図6に示す。

観察の結果、銅の析出は観察されなかった。



通電試験前

通電試験後

図6 光学顕微鏡での観察結果

イ 考察

イオンマイグレーションによる銅の析出現象は、電界強度、温度、湿度等の影響を受けることから、条件を再検討する必要があると考えられる。

5 不良プラグに対する新しい鑑定手法の提案

不良プラグが原因と疑われる火災の鑑定について、熱水抽出法によるリン酸イオン濃度の測定に加え、他の分析機器を用いた手法を採用し、実用性を評価した。

(1) 手順フローチャートの作成

検証結果から得られた知見を基に、不良プラグが原因と疑われる火災の新しい鑑定手法を考案し、その手法の手順フローチャートを作成した。

従来の鑑定手法の各分析内容の概要を表7に、新しい鑑定手法の各分析内容の概要を表8に示すとともに、作成した手順フローチャートを図7に示す。

試料の元素分析は、SEM-EDS 分析を基本とした。SEM-EDS を用いることで、リン元素の分布状況も分析することができる。ただ、SEM-EDS は特性上、試料の表面しか分析することができない。そのため、SEM-EDS 分析でリン元素が検出されなかった場合は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (XRF) を用いて分析を行う。XRF は SEM-EDS と同様に元素分析ができる装置であるが、赤リンの粒径程度の大きさでの分布状況は分析できない。

表7 従来の鑑定手法の各分析内容の概要

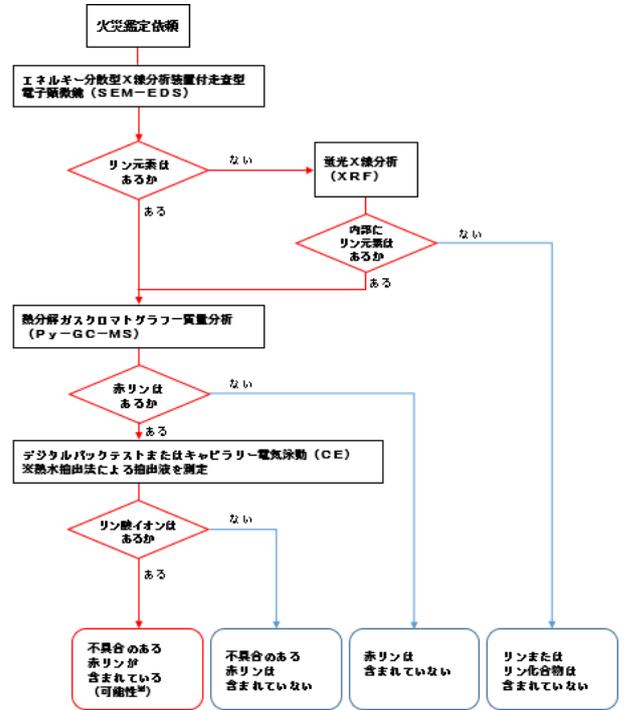
| 分析手法            | 概要                                     |
|-----------------|--|
| XRF (蛍光 X 線) 分析 | 試料の内部 (表面のごく浅い部分) にリン元素が存在するかについて分析する。 |
| 試料表面に付着するリン酸の分析 | 試料表面を純水で洗い、リン酸イオンが検出されるかについて分析する。      |

表8 新しい鑑定手法の各分析内容の概要

| 分析手法           | 概要  |
|----------------|---|
| SEM-EDS 分析     | 試料の表面にリン元素が存在、またその分布をについて分析する。  |
| XRF 分析         | 試料の内部 (表面のごく浅い部分) にリン元素が存在するかについて分析する。<br>※SEM-EDS 分析でリン元素が検出されなかった場合にのみ分析する。 |
| Py-GC-MS 分析    | 試料に赤リンが含まれているかについて分析する。   |
| 熱水抽出法によるリン酸の分析 | 熱水抽出法により試料からリン酸イオンが抽出されるかについて分析する。  |

さらに Py-GC-MS 分析で赤リンの有無を分析し、熱水抽出法によりリン酸の分析を行う。

なお、試料は未焼損部分を用い、焼損部分は使用しない。



※どの程度の結果から不具合が生じるかは、現時点では、断言できない。他の調査と総合的に判断し原因を決める。

図7 作成した手順フローチャート

(2) 実用性の評価

令和元年度に当庁管内で発生した火災の鑑定物件を用いて、新しい鑑定手法の実用性の評価を行った。

(3) 結果及び考察

ア 結果

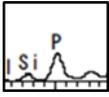
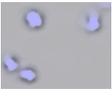
従来の鑑定手法と新しい鑑定手法での分析結果の概要を表9に示す。

従来の鑑定手法からは、リン元素が含まれていること、リン酸イオンが検出されたことがわかった。新しい鑑定手法からは、さらに、リン元素は粒状であること、赤リンが含まれていることがわかった。

イ 考察

従来の鑑定手法と比較して、多くの有用な分析結果を得ることができた。これらの結果を総合的に判断することで、不良プラグに関する出火原因判定の信ぴょう性を向上することができたと考えられる。

表9 従来の鑑定手法と新しい鑑定手法での  
分析結果の概要

|           | 従来の鑑定手法  | 新しい鑑定手法   |
|-----------|--|---|
| リン元素の分析   |  <p>リン元素が検出された（形状はわからない）。</p> |  <p>リン元素が粒状（赤リンの特徴）で分布していることがわかった。</p> |
| 赤リンの分析    | 赤リンの有無はわからない。  |  <p>赤リンが含まれていることがわかった。</p>             |
| リン酸イオンの分析 | 測定値：12.6 mg/L<br>表面に付着していたリン酸イオンが検出された。  | 測定値：29.8 mg/L<br>リン酸イオンが高い値で抽出・検出された。   |

## 6 まとめ

- (1) 熱水抽出法により抽出されるリン酸イオンの濃度は、赤リン以外の添加剤の影響で低くなることがある。また、プラスチックが焼損することで高くなり、水損することで低くなる。
- (2) 熱水抽出法、SEM-EDS 及び Py-GC-MS は不良プラグが原因と疑われる火災の鑑定手法として有効である。ただし、熱水抽出法は、焼損部分を避けて未焼損部分で分析をする必要がある。
- (3) 不良プラグが原因と疑われる火災の鑑定について、手順フローチャートを作成し、火災の鑑定物件を用いて、作成したフローチャートの評価を行った結果、一定の有効性を明らかにした。
- (4) イオンマイグレーションによる銅の析出現象の観測を試みたが、観測することができなかった。今後の課題として、観測するための条件を再検討する必要がある。

## 7 おわりに

本検証により、火災鑑定における熱水抽出法の有効性を明らかにした。また、熱水抽出法に加え、赤リン自体を分析する手法を追加した火災鑑定の手順フローチャートを考案し、一定の有効性を明らかにした。本検証で得られたこれらの知見は、今後の火災原因の究明の一助になるものと考ええる。

## 8 謝辞

本検証の実施にあたり、横浜国立大学大学院教授の大谷英雄先生より多くの貴重な知見を賜りました。ここに感謝の意を表します。

## [参考文献]

- 1) 片岡孝浩：プラスチックの難燃化手法と難燃剤によるトラブル事例について、製品評価技術基盤機構、2014
- 2) 盛本さやかほか2名：樹脂中のリン系難燃剤の簡易分析手法、東芝レビューVol. 73 No. 1、pp. 49-53、2018
- 3) (地独)大阪市立工業研究所プラスチック読本編集委員会、プラスチック技術協会：プラスチック読本、株式会社プラスチック・エース、2009
- 4) 遠藤昭定ほか1名：改訂新版・プラスチック配合剤—基礎と応用、株式会社大成社、1996
- 5) 日本化学工業株式会社：ヒシガード（赤リン系難燃剤）、日本化学工業株式会社、CREATIVE No. 2、pp. 90-93、2001
- 6) 燐化学工業株式会社：赤リン系難燃剤の特徴、燐化学工業株式会社、<http://www.rinka.co.jp/products/flame-retardant/advantage.html>、(参照 2020-3-26)
- 7) 株式会社共立理化学研究所：デジタルパックテスト、株式会社共立理化学研究所 <https://kyoritsu-lab.co.jp/seihin/list/dpm2/index.html>、(参照 2020-3-26)
- 8) 飯田益大ほか2名：熱分解ガスクロマトグラフ質量分析法による樹脂中の赤リン分析技術の開発、SEI テクニカルレビュー・第172号、pp. 30-33、2008