

## 危険物の熱分析における試料容器材質の影響

日大生産工 ○吉野悟 堀迫勇祐 小森谷友絵 坂本恵一

### 1. はじめに

近年、化学産業は多様化するニーズとそれらの用途に適した性質を有する新規物質の開発、製造が行われており、化学物質は適切な管理のため、特性の把握が重要となっている。化学物質は、単一物質の危険性情報から貯蔵およびプロセスにおける環境条件を考慮し、適切で合理的な安全管理を行うため、物質の潜在危険性の把握は引き続き重要な情報となる。

反応性の高い化学物質の火災、爆発危険性の評価はJISなどに従い、物質の熱や打撃、摩擦などの感度試験および製品の落下試験や加熱試験、火災試験などにより評価され、消防法や火薬類取締法によって分類され管理される。実験による物質の熱的危険性評価は消防法に定められている密閉セルを用いた示差走査熱量計(DSC)があり、少量の試料で安全に作業でき、比較的簡便である。一方で、試料が少量であるため環境条件またはわずかな不純物などによる影響をうけ、危険性評価が困難なケースがある。特に、試料容器は試料と接するため、十分な検討が必要であり、容器材質に関してこれまでも報告されている<sup>1,2)</sup>。本研究における容器材質として、SUS製とガラス製に着目した。SUS製は消防法第5類の試験方法に採用されているが、評価対象物質が酸性などの場合、容器との反応が懸念される。また、ガラス製の容器は一般にキャピラリーガラスセルが使用されている。これは酸などの物質との反応性は小さいが、耐圧性に乏しく、測定時にホルダーが必要になるためノイズが発生しやすい。また、測定毎に容器質量が異なるため、応答性および再現性が低下するなどの課題がある。そこでガラスアンプルセルに着目した。あらかじめガラス容器質量を加工し、ホルダーを経由せずに測定することで簡便性と再現性の向上が期待される。

本研究における最終的な対象物質は消防法第5類に分類される自己反応性物質である。何らかの刺激により大量のエネルギーを放出し、

爆発・火災などの重大災害につながる危険性を有しているため、自己反応性物質はその性質を十分に把握し、管理する必要がある。

本研究ではガラスアンプルセルを用い、熱的特性の容器材質による影響を検討することを目的とし、まずの測定の精度および再現性を確認するために安息香酸および硝酸アンモニウムを用いてSUS密閉セルおよびガラスアンプルセルを用いてDSC測定を行った。

### 2. 実験

試料は、安息香酸(東京化成工業社製)、硝酸アンモニウム(工業用粉状)を用いた。DSCはパーキンエルマー社製DSC4000を用い、測定条件は、試料量約1 mg、窒素流量20 mL min<sup>-1</sup>、昇温速度5 K min<sup>-1</sup>、測定範囲50-440°Cとした。試料容器はSUS密閉セル(約30 mL)および熱分析用ガラスアンプルを用いた。ガラスアンプル(メトラートレド社製、内径約6 mm)は、高さ10 mmに調整(内容量63 mL)し、試料秤量後、ペンバーナーにより封入した。測定の再現性確認のため安息香酸は測定範囲を50-200°Cとし、昇温および冷却を5回繰り返した。

### 3. 結果および考察

安息香酸のDSCにおけるサーマルサイクル試験の結果として、SUS密閉セルを用いたDSC曲線をFig. 1に示し、ガラスアンプルセルを用いたDSC曲線をFig. 2に示した。安息香酸は融点122°C、沸点249°Cであり、約100°Cで昇華することが知られている。SUSセルを用いた安息香酸のDSC曲線から、1サイクル目は約118°Cから融解由来の吸熱(-141 J g<sup>-1</sup>)が観察され、2サイクル目以降は115°C付近から吸熱(約-136 J g<sup>-1</sup>)が観察された。これは1サイクル目で安息香酸が融解および冷却したことにより、セルの底に均一に凝固し、試料への熱伝導の向上などによって2サイクル目の吸熱開始が低温側にシフトしたと考えられる。

Influence of cell materials on reactive chemical hazards by thermal analysis

Satoru YOSHINO, Yuusuke HORISAKO,  
Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

ガラスアンプルセルによる安息香酸のDSC曲線から、各サイクルにおける吸熱開始温度は約111°Cとなり、SUSセルと比較してサイクル毎による影響は確認されなかった。一方、ガラスアンプルセルによる1サイクル目の吸熱量は $-141 \text{ J g}^{-1}$ を示し、SUSセルのときと一致した。2サイクル目以降の吸熱量は小さくなっていく傾向が確認された。これは容器の体積が大きく、安息香酸が融解と共に昇華し、ガラス容器側面などに付着したため容器底にあるセンサーに検知されなかったと考えられる。ガラスセルによる安息香酸の発熱開始温度はSUSセルに比べて低温側に観察された。

安息香酸のサーマルサイクル試験結果より、容器体積の影響はあるもののSUSセルと同様の精度の結果が得られることが確認された。

硝酸アンモニウムのSUSセルとガラスセルのDSC曲線をFig. 3に示した。硝酸アンモニウムの発熱開始温度はガラスセルおよびSUSセルのどちらも255°C付近であった。一方、SUSセルを用いた硝酸アンモニウムの発熱量は約 $1300 \text{ J g}^{-1}$ となり、ガラスセルでは約 $900 \text{ J g}^{-1}$ となった。硝酸アンモニウムの分解生成物に硝酸または硝酸イオンが考えられること、また硝酸アンモニウムの分解は気相反応が考えられることから、これらの発熱量の違いは、容器材質または容器体積に由来することが考えられる。

#### 4. まとめ

DSC測定を試料容器材質を検討するため、SUSセルおよびガラスアンプルセルを用い、安息香酸および硝酸アンモニウムの熱的特性を確認した。安息香酸は容器材質によらず吸熱量は一致し、容器体積の影響はあるもののSUSセルと同様の精度であることが確認された。

ガラスアンプルセルを用いた硝酸アンモニウムの発熱量はSUSセルに比べて小さくなり、容器材質および形状が測定データに影響する可能性が示された。

今後は過酸化水素などの自己反応性物質について試料容器の影響を検討する予定である。

#### 「参考文献」

- 1) 江頭 功ら, 過酸化水素の危険性評価における容器材質の影響, 安全工学, No.47, p. 290-296 (2008) p. 290
- 2) 飯塚義明, 反応危険性評価法における問題点, 安全工学, No.28, (1989) p. 312-317

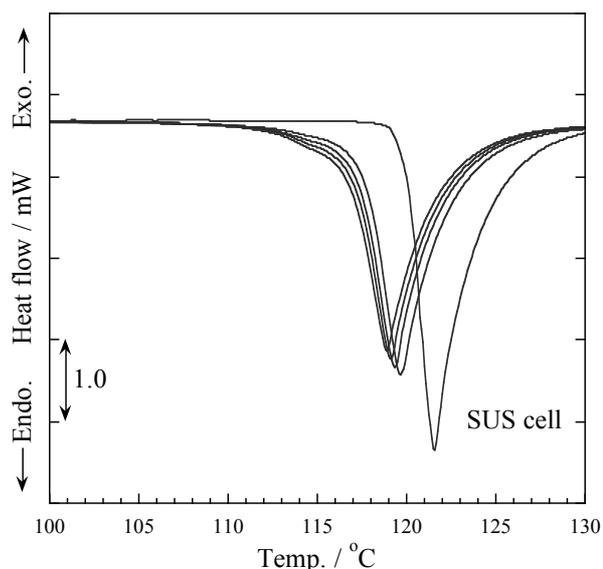


Fig. 1 DSC curves of benzoic acid using a SUS cell.

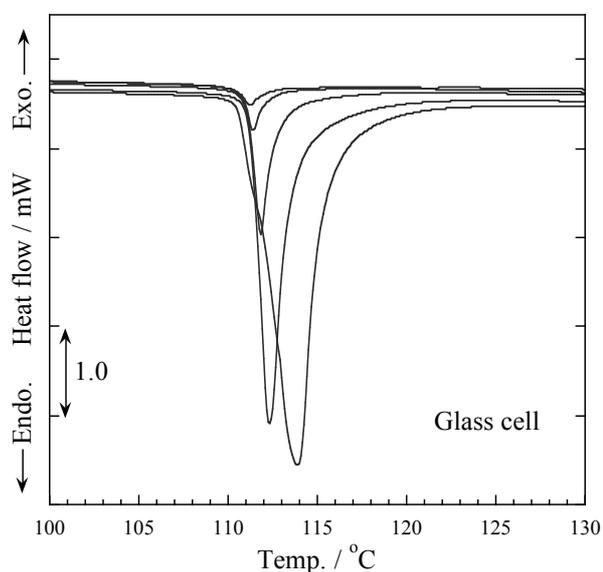


Fig. 2 DSC curves of benzoic acid using a glass cell.

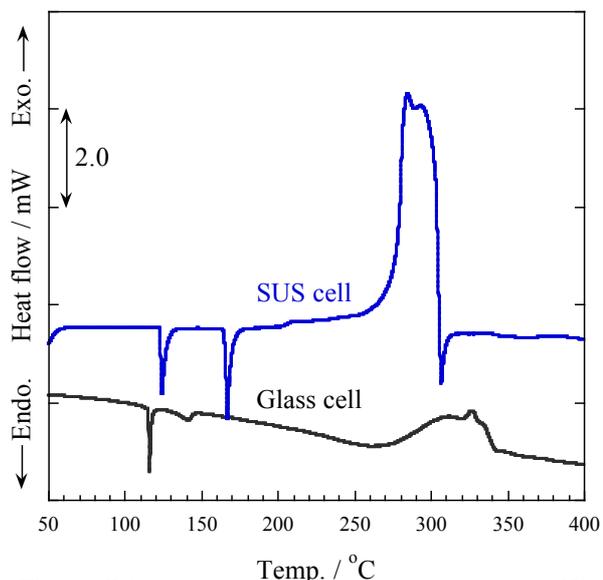


Fig. 3 DSC curves of ammonium nitrate using SUS and glass cells.