

固体酸化性物質の酸化力の簡易試験法

藤本康弘*

Simple Method of Test for Oxidation Capacity of Solid Chemicals

by Yasuhiro FUJIMOTO*

Abstract : It has widely been discussed on the definition and classification of dangerous chemical substances for the purpose of their safe production, handling and transportation. From a safety point of view, it is preferable to determine by appropriate tests whether or not a chemical substance has hazardous properties such as detonability and high combustibility, or in which group the chemical is classified. Though various kinds of test method are presented so far for the evaluation of hazardous substances, it is not easy to carry out all of these tests because they require higher cost and tremendous time for evaluation. In addition, recently the ratification of the Basel Convention has forced us to control international transportation of hazardous wastes. The domestic regulation based on the Convention requires to test and evaluate if a waste is hazardous or not. It is impracticable, however, to apply those methods enforced by the regulation for testing "waste" with widely changed compositions and physical characteristics.

In this paper, a simple test method is proposed for testing oxidation capacity of chemicals in the shape of powder or granule. The oxidation capacity is worldwide classified as one of the hazardous properties of chemicals. The standard method for testing oxidation capacity is the Burning Test as defined, for example, in the Fire Prevention Law. In this method, each test shall be performed on the mixture of wood-powder and the chemical with total mass of 30g, thus a test necessarily gives a threatening of burn to the examiner in case of highly oxidizing substance, as well as much amount of smoke in a test area. So the test is recommended to be done in a specified draft chamber, which is usually expensive. Thus, in developing a revised simple method, the focus has been put mainly on the amount of mixture under test. The proposed method is to determine the time for complete combustion of the test mixture on an aluminum foil by use of a controlled Bunsen burner flame, instead of applying a red-hot Nichrome wire specified in the standard method. The method in this paper requires only 2g of mixture for each test, 1g of cellulose powder and 1g of substance under test. Then it gives less possibility of burn and less smoke, and needs no additional equipment or area for the test. Result of Burner Tests for more than 25 oxidizing reagents has shown that they could be classified into three groups : the first group burns completely in 5 minutes ; the second group includes such substance which never burns with flame but is carbonized completely within 5 minutes : substances carbonized only partly in 5 minutes' heating are classified into the third group. Comparison of the present results with those by the standard method has shown satisfactory correlation between their classifications of hazard.

The proposed method for testing oxidation capacity may not be a substitute for the standard one, but is distinctly useful in pre-screening of the hazard degree of oxidation capacity of industrial wastes.

Keywords : Hazardous waste, Oxidizing substance, Oxidation capacity, Fire Prevention Law, Burning test

*化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

1. 結 言

1976年にイタリアで発生した2,4,5-トリクロロフェノール生産工場での爆発事故により、約20万立方メートルの土壌がダイオキシンにより汚染された。さらに、東ドイツへ移送されたとされる反応残さ(有害廃棄物)を入れたドラム缶が行方不明になるという事態も生じた。

廃棄物の越境移動問題を深刻に考えたECやOECDでは有害廃棄物越境移動規制に関する検討が始まり、1989年にはバーゼル条約(「有害廃棄物の越境移動及びその処分の規制に関するバーゼル条約」)が国連環境計画(UNEP)により採択された。

この条約の批准に伴い国内での対応が進められているが、バーゼル条約関連国内法を適正に運用していくためには、輸出または輸入しようとする廃棄物が法の規制対象となるか否かの判定が重要な問題となる。廃棄物の有害特性の判定は国内法で定められた試験法により行われることになるが、これらの試験方法は科学的にみて厳密なものであり、試験には相当のコストと時間がかかると考えられる。

そこで、当所においては、条約に規定されている14種の危険有害性のうち、H1からH5までの火災爆発危険性について、危険性の有無を予備的に簡易に判定する試験法を発することにより、危険性がないと判定される物質については国連勧告法又は消防法試験法等のコストと時間を要する本試験を実施することなく、円滑・安全かつ経済的に廃棄物の処理を促進させることを目的として研究を進めている。

本報においては、H1からH5までの火災爆発危険性のうち、「H5.1酸化性物質の酸化力」の簡易な試験方法として、セルロース粉末との混合物をバーナーで加熱し燃焼開始までの時間を測定する方法により、供試物品のセルロース粉末に対する酸化力を測定し、国内の標準酸化力測定方法である木粉による燃焼試験(消防法)と比較検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 燃焼試験

2.1.1 実験方法

燃焼試験は、粉粒状固体の酸化力の潜在的な危険性を判断することを目的としている。消防法の危険物第1類の試験法では、試験物品と可燃性物質(木粉)の混合比が重量で4:1および1:1の試験混合試料30gに約1000°Cのニクロム線を10秒間接触させて、ニクロム線を接触させてから、混合試料が完全に燃え尽きるまで

に要する時間(燃焼時間)を測定し、標準物質(臭素酸カリウムおよび過塩素酸カリウム)と可燃物質との比が重量で1:1の標準混合試料30gのそれと比較することとしている。労働安全衛生法施行令別表第一、または消防法で酸化性固体として例示されている化合物群の中から、次に示す20種類の化合物について本報で提案する方法との比較のために、燃焼試験を行った。

過塩素酸ナトリウム(NaClO_4)、過塩素酸カリウム(KClO_4)、塩素酸カリウム(KClO_3)、亜塩素酸ナトリウム(NaClO_2)、次亜塩素酸カルシウム($\text{Ca}(\text{ClO})_2$)、臭素酸カリウム(KBrO_3)、硝酸カリウム(KNO_3)、硝酸ナトリウム(NaNO_3)、亜硝酸ナトリウム(NaNO_2)、過ヨウ素酸ナトリウム(NaIO_4)、過ヨウ素酸カリウム(KIO_4)、過酸化鉛(PbO_2)、ペルオキソほう酸ナトリウム-無水和物(NaBO_3)、ペルオキソ二硫酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)、ペルオキソ二硫酸カリウム($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、重クロム酸カリウム($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、過マンガン酸カリウム(KMnO_4)、塩化カリウム(KCl)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、水酸化ナトリウム(NaOH)。

消防法では、標準混合試料との比較により危険性を3段階に分類する。重量比が1:1と4:1の試験混合試料のうち燃焼時間の短い方が標準混合試料(過塩素酸カリウムと木粉)の燃焼時間より長ければ危険性無しと判定し、また、標準混合試料(臭素酸カリウムと木粉)より短ければ危険性大と判定する。また、両者の中間の場合は危険性有りと判定する。本報では、危険性大をrank 1、危険性有りをrank 2、また危険性無しをrank 3と呼ぶ。

2.1.2 実験結果

燃焼試験の結果を、以前におこなった測定結果¹⁾と合わせてTable 1に示す。表中の数値の単位は秒であり、ニクロム線を離しても燃焼が継続したが、完全に試料が燃え尽きる前に途中で炎が消えてしまったものは部分燃焼、ニクロム線を10秒間接触させてから離すと、炎が消えてしまう場合は不燃とした。

なお、表中には燃焼時間から危険性を判定した結果も記入してあるが、危険性の判定過程の詳細は2.2.4節で言及する。

2.2 バーナー加熱試験

2.2.1 燃焼試験の問題点

上記の燃焼試験では30gもの試験物品を用いるので、酸化力の強い物品の場合には火傷などの危険が伴うほか、燃焼に伴って相当量の発煙がある。このため、試験を安全に、かつ周囲に影響のないように行うには専用の装置(一種のドラフトチャンバー)が必要である

Table 1 Results of Standard Burning Test.
 燃焼試験の測定結果

(*1)	Oxidizing reagent	Burning Time(*2)		Rank (*3)
		1 : 1	4 : 1	
B	NaClO ₄	partially	72	2
A	KClO ₄	292	23	1
A	KClO ₃	81	25	1
A	NaClO ₂		5	1
A	Ca(ClO) ₂	97	39	2
A	KBrO ₃	36	13	1
A	KNO ₃	57	32	1
A	NaNO ₃		58	2
A	NaNO ₂	53	24	1
B	NaIO ₄	16		1
B	KIO ₄	15		1
B	PbO ₂	N/A	partially	3
B	NaBO ₃	56	37	2
B	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	partially	partially	3
B	K ₂ S ₂ O ₈	partially	partially	3
A	K ₂ Cr ₂ O ₇		N/A	3
A	KMnO ₄	31		1
B	KCl		N/A	3
B	Na ₂ SO ₄		N/A	3
B	NaOH		N/A	3

(*1) : A=results of the previous report¹⁾.

B=present results.

(*2) ; the unit is 'sec'.

: partially=burn partially, N/A=burn not at all.

(*3) ; Arbitrary classification in this report.

が、こうした設備を設置するには、外部へ試験委託する場合と同様に、費用がかかる。そこで本報では、廃棄物に対する試験という性質を考慮し、費用があまりかからず安全かつ簡便に行える試験法を検討するため、以下に示すバーナー加熱試験について実験を行った。

2.2.2 実験方法

家庭用アルミ箔（厚さ15μm）を80mm角に切ったシートを用意し、これを30ml容量のビーカーの底に被せてカップ状の容器を作成する（Photo 1）。この容器に市販のクロマトグラフィー用のセルロース粉末1gと酸化力を試験する物質の粉末1gとの混合物を入れ、全面に均一の厚さに拡げる。火力を一定に調節したガスバーナー上の金網（石綿なし）にのせ、試料が発火するまでの時間を測定する。

なお、ガスバーナーの火力の調節は、セルロース1gの炭化の進行具合を目安にする。まず、あらかじめセルロース1gのみを入れた試料容器を複数個用意しておき、それを金網にのせて5分加熱する。セルロースが発火しないで全量の半分程度が炭化（褐変）するよ

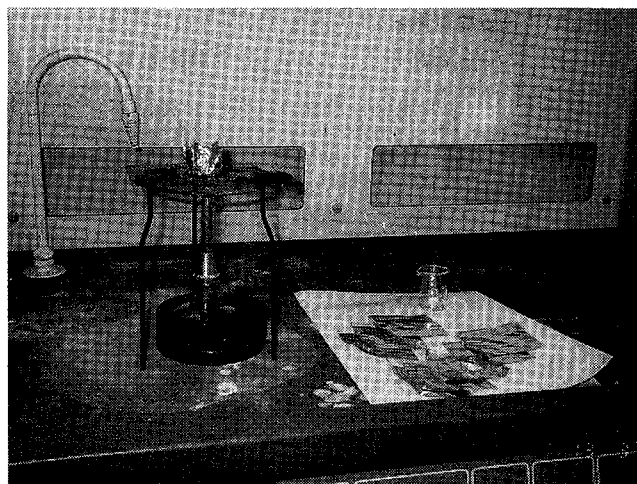


Photo 1 Preparation for Burner test.
 バーナー加熱試験の必要器具

うにバーナーの炎の大きさ、およびカップとの距離を変えて調節する。

2.2.3 実験結果

発火までの時間の測定はそれぞれの化合物について3回行い、その平均値をとった。結果をTable 2に示す。数値の単位は秒である。300秒を越えても発火しない場合は試験を中止した。Photo 2には過ヨウ素酸ナトリウムの発火時の状況の写真を示す。

なお、Table 2の発火時間（Igniting time）が300秒以上のデータのうち、*印のついたデータの試料は、その試験中に発火はしなかったが、加熱開始から300秒以内に炭化が完全に進行したことを示す。ペルオキソほう酸ナトリウム（NaBO₃）の場合は約70秒で、また次亜塩素酸カルシウム（Ca(ClO)₂）の場合は約180秒で完全に炭化（黒変）した。

*印のない300秒以上のデータの試料は、300秒間のバーナーによる加熱でも発火せず、また炭化の程度もセルロースのみの場合とほとんど同じで、300秒経過して半分程度が褐変したのみであった。

2.2.4 考察

バーナー加熱試験と燃焼試験の結果の相関について考察する。

まず、燃焼試験の結果を用いて各化合物の危険性を判定して、rank 1～rank 3（rank 1が危険性大、rank 2が危険性有、rank 3は危険性無し）の3段階に分類する。Table 1において、それぞれの化合物について、木粉との重量比が4：1および1：1の混合物の燃焼時間を比較すると、いずれの化合物の場合も重量比4：1のほうが燃焼時間が短い。この短い方の燃焼時間を、臭素酸カリウムと木粉の重量比1：1の混合物の燃焼時間（36秒）と比較し、燃焼時間が36秒以下の化合物をrank 1（危険性大）とする。

Table 2 Results of Burner Test.
バーナー加熱試験の測定結果

Samples	Igniting Time (*1)	Rank (*2)
NaClO ₄	104	2
KClO ₄	78	1
KClO ₃	91	1
NaClO ₂	5	1
Ca(ClO) ₂	>300*	2
KBrO ₃	42	1
KNO ₃	67	1
NaNO ₃	72	2
NaNO ₂	17	1
NaIO ₄	30	1
KIO ₄	33	1
PbO ₂	52	3
NaBO ₃	>300*	2
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	>300	3
K ₂ S ₂ O ₈	>300	3
K ₂ Cr ₂ O ₇	>300	3
KMnO ₄	35	1
KCl	>300	3
Na ₂ SO ₄	>300	3
NaOH	>300	3

(*1) ; the unit is 'sec'.

: >300* = not ignited but carbonated perfectly
>300 = not ignited and carbonated partially

(*2) ; hazard-ranking defined by the burning test.
(ref. Table 1)

Table 3 Correlation of results of Burning test and Burner test.

バーナー加熱試験と燃焼試験による判定結果の相関表

	rank 1	rank 2	rank 3
rank C	0	0	6
rank B	0	2	0
rank A	9	2	1

classified based on results of Burning test

rank 1 =severly hazardous

rank 2 =hazardous

rank 3 =non-hazardous

classified based on results of Burner test

rank A=ignited within 5 min.

rank B=not ignited but carbonated perfectly

rank C=not ignited and carbonated partially

次に、燃焼時間が36秒より大きい化合物について、過塩素酸カリウムと木粉の重量比1:1の混合物の燃焼時間(292秒)と比較し、燃焼時間が292秒以下の化合物をrank 2(危険性有)とする。燃焼時間が292秒より大きい化合物と、燃焼が部分的であったか、または不

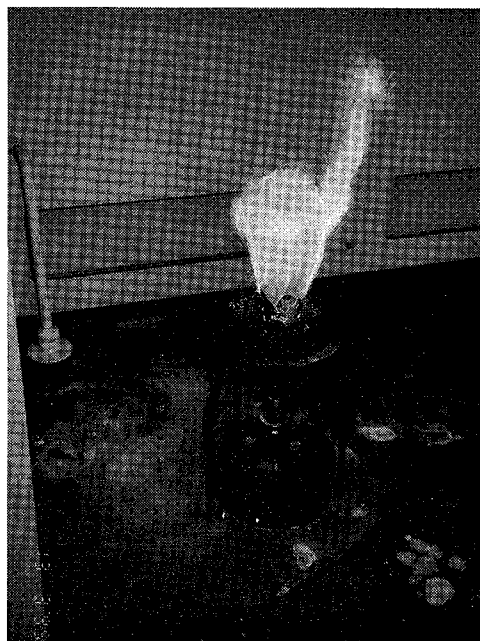


Photo 2 Burner test for KIO₄.

KIO₄のバーナー加熱試験の状況(白く見えるのは火炎)

燃であった化合物はrank 3(危険性無し)とする。このようにしてランク分けした結果はTable 1のrankの項目にまとめた。理解を助けるために、このランク分けの結果はTable 2にも転記した。

次に、各化合物をバーナー加熱試験の発火時間をもとに、rank A(300秒以内に発火)、rank B(発火はしないが完全に炭化)、rank C(発火せず、炭化も不完全)の3つに分類する。そして、バーナー加熱試験によるrank A, B, Cと燃焼試験によるrank 1, 2, 3との相関表をつくるとTable 3のようになる。表中の数字はそれぞれのランクに属する化合物の数である。これを見れば明らかなように、バーナー加熱試験の結果300秒経過しても発火せず炭化も不完全なもの(rank C)は、法規に定める燃焼試験をおこなった場合にならずrank 3(危険性無し)となることがわかる。

本報で実験に供した物品の数はそれほど多くはないが、一般に酸化力が強い(酸化性物質)と考えられている物質(過塩素酸塩、硝酸塩等で、もちろん法規に定める燃焼試験では危険性有り判定される)の多くを網羅しており、これらについては、本報で提案した方法(バーナー加熱試験)による試験の結果では、いずれも300秒以内に燃焼または完全炭化する。

一方、法規で危険性がないとされる物質の判定については、本報の方法では危険性有りの物質と同じランク(300秒以内に燃焼または完全炭化)に分類される例もあるが、ほとんどは300秒経過後も炭化が不完全であ

る。したがって、概して本報の試験方法による判定結果は、法規で定められた燃焼試験による判定よりもいくぶん厳しい（より安全側にシフトしている）と考えられる。このことから、危険性が未知の試料についてバーナー加熱試験を行ってrank C（300秒経過後も炭化が不完全）になったとすれば、その試料は危険性無しと判断してよいと考えられる。

バーナー加熱試験は法規に定める燃焼試験と比較して使用する試料の量が10分の1以下と非常に少ないので、試験時の危険性も発生する煙もはるかに少なく、特別な装置を必要とせず、しかも法規に定める燃焼試験とよい相関を与えるので、簡易な酸化性物質の酸化力判定方法として有効なものと考えられる。

3. 結 論

バーゼル条約に基づく廃棄物の危険性の判定方法に関連して、粉粒体の酸化力を試験する簡易な方法を提案した。

この方法は供試品とセルロース粉の混合物2gをバ

ナーにより加熱して発火時間を測定するものであり、法規に定める標準的な試験方法（供試品と木粉の混合物30gに赤熱ニクロム線を接触させて燃焼させ、燃焼時間を測定する）に比べて、危険性と発煙量が少なく、かつ、費用がかからないことが特徴である。

提案した方法と法定の試験方法によって、20種類の物質について実験を行い比較したところ、少なくとも危険性のない物質については両方法とも同じ判定結果を与えることが示された。このことから、本報で提案した方法は、ある廃棄物が酸化力という点で危険物か否かを予備的に判定する方法として有効であると結論された。

参考文献

- 1) 松井英憲・安藤隆之・藤本康弘・森崎繁, 危険物の評価試験法と判定に関する研究, 産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-89, 55~78 (1989).

(平成7年5月30日受理)