

奨励賞

噴射剤を含む危険物の試験前処理手法に関する研究について

東京消防庁安全推進部安全技術課
松田 侑也・長谷川 巧・中西 智宏

1 今回の研究に至った背景

消防法第2条第7項で規定する危険物（以下「危険物」という。）は、消防法別表第1備考及び危険物の規制に関する政令（昭和34年9月26日政令第306号）において、試験及び性状に関する事項が定められ、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）において、試験の細目その他必要な事項が定められている。その中で危険物の試験は第1類から第6類まで、約20種類の試験方法が定められ、危険物確認試験と呼ばれている。この定めに基づき危険物確認試験及び危険物判定試験を行っているところであるが、試験の実施に必要な具体的な手順等に関する文献が非常に少ないのが実情である。

東京消防庁では、危険物判定試験を行っているが、市中に流通しているエアゾール缶（写真1）の危険物の性状の評価には、課題を抱えていた。一般的にエアゾール缶には噴射される成分（以下「内容物」という。）と高圧の気体である噴射剤が封入されている。しかし、噴射剤は気体であるため、エアゾール缶は、封入前の内容物のみで危険物の性状を評価し、その容器に危険物の品名、性質及び類別等が表示され市中に流通している。一方で、市中に流通しているエアゾール缶の危険物の性状を確認しようとした場合、エアゾール缶に封入する前の内容物と噴射剤を別々に入手し、その評価の結果を比較できればよいのだが、海外から輸入した製品も多く、内容物だけを入手するのが不可能な場合も多い。そのため、エアゾール缶を噴射し、噴射剤と内容物が混合したもの（以下「混合物」という。）から、このエアゾール缶の危険物の性状を評価することになるため、噴射剤のみを取り除き、内容物のみで危険物の性状を評価する必要がある。しかし、混合物内の内容物のみで危険物の性状を評価するためにエアゾール缶の混合物の中から噴射剤のみを取り除き、エアゾール缶の内容物だけの危険物の性状を評価する統一的手法は存在しなかった。

この課題を解消するため本研究では、エアゾール缶の内容物だけの危険物の性状を評価することを目的とし、噴射剤を取り除くため混合物の沸点に着目し、試験の前処理手法について検討を行った。



写真1 エアゾール缶

2 危険物判定試験について

消防署が立入検査を行った際に、消防法に規定する危険物と疑わしい物品を認め、法令違反に該当するかの判断をする場合に危険物の性状について評価し、判定を行っている。

危険物の判定には、東京消防庁が所有する危険物確認試験機器及びその他の分析機器を活用し、危険物確認試験と同様の危険物判定試験を行い、この結果をもとに消防法の違反処理等に必要な資料を作成することになる。

3 エアゾール缶の危険物の判定について

エアゾール缶の容器に危険物の品名等が表示されている場合、内容物が危険物第4類に該当することが多い。

エアゾール缶の噴射剤としては液化石油ガス（以下「LPG」という。）やジメチルエーテル（以下「DME」という。）等が用いられているが、噴射剤の成分は常温で気体であるため、危険物に該当しない。エアゾール缶に表示されている危険物の品名等は、内容物の危険物確認試験の結果である。

一方で、エアゾール缶を噴射し、混合物の引火点の測定を行う場合、混合物の引火点は、噴射剤の影響を受け、内容物の引火点よりも著しく低く測定され、内容物に対する危険物の性状の評価を正確に行うことはできない。

このことから、噴射剤のみを取り除き、内容物の引火点を測定するための手法の確立が求められることになる。

4 前処理手法について

LPGは、石油製油所において様々な成分の混ざった原油を常圧蒸留し発生したガスをLPG回収装置で精製されて製品として製造されている¹⁾。

一方、鉱物油は加熱温度や加熱時間に比例して、ガスクロマトグラフ質量分析装置（以下「GC-MS」という。）による各成分のピークパターンが高沸点側にシフトすることが知られている²⁾。これは、沸点の異なる混合物を加熱すると、高沸点の成分より低沸点の成分の方が優先的に気化することを示唆しており、エアゾール缶の噴射剤と内容物でいえば、噴射剤は低沸点側に、内容物は高沸点側に位置することになる。

以上のことから、噴射剤と内容物の沸点の違いを利用することで、混合物から内容物のみを抽出することができるのではないかと考えられる。具体的には、混合物としての試料を一定温度で加熱するという工程を試験の前処理として行うことで、エアゾール缶の噴射剤が優先的に気化し、内容物のみが残るという考えのもと、本前処理手法の検討を行った。以下に、検討した前処理手法を示す。

(1) 前処理条件の検討

容量が30mlのガラス製容器に噴射した試料を10ml入れ、水道水を入れた超音波洗浄機内（以下「容器内」という。）に浸した（写真2）。容器内の温度を30℃から50℃までの10℃毎にそれぞれ設定し、40kHzの超音波で1時間振動させることにより、本前処理条件の有用性を確認した。また、容器内の温度を30℃に設定し超音波で振動させずに容器内に浸し、同条件において超音波で振動させた試料と比較することにより、超音波による振動の有無による効果を確認した。



写真2 前処理手法

(2) 引火点試験用試料の前処理

引火点試験で使用する試料の前処理として、容量が500mlであるガラス製容器に試料を250ml入れ、試料が入ったガラス容器を一定温度の容器内に、一定時間浸した。

5 試料の選定理由

使用した試料の概要を表1に示す。

(1) 試料1の選定理由

本前処理を行うことにより、沸点の低い成分から消失することが予想される。このことから、前処理による内容物の成分割合の変化を確認するために、前処理の影響を受けやすいと考えられる内容物の引火点が噴射剤の引火点と近い試料で検討を行うため、内容物として危険物第4類第1石油類が含まれているエアゾール缶を用いた。

(2) 試料2、3の選定理由

前処理前後での引火点の違いを確認するため、内容物の引火点が噴射剤の引火点と離れている危険物第4類第3石油類が含まれている2種類のエアゾール缶を用いた。ただし、試料2の噴射剤にはLPGが、試料3の噴射剤にはLPG及びDMEが使用されている。前4(1)の前処理条件の検討を試料1で行い、その結果を基に、前4(2)の引火点試験用試料の前処理を各試料で行った。

表1 使用した試料の概要

	SDS上の 引火点	内容物	噴射剤
試料1 (洗浄剤)	-25℃	第4類 第1石油類	LPG
試料2 (潤滑剤)	79℃	第4類 第3石油類	LPG
試料3 (殺虫剤)	96℃	第4類 第3石油類	LPG DME

6 評価の条件について

(1) GC-MSの条件

前処理前後の試料を表2に示す条件でGC-MS(写真3)により分析し、噴射剤の除去及び内容物の成分割合の変化を確認した。ただし、使用した溶媒は、噴射剤及び内容物から検出されるピークに影響を及ぼさないように、試料1はドデカン(和光特級・富士フィルム和光試薬株式会社)、試料2及び試料3はジエチルエーテル(試薬特級富士フィルム和光純薬株式会社)により抽出した。

(2) 引火点試験の条件

前処理後の試料は、表3に示す条件でタグ密閉式引火点測定器(田中科学機器製作株式会社製、atg-8Ifc)(写真4)により引火点試験を行った。試料は-25℃から95℃までの温度範囲で測定を行い、この温度範囲で引火しなかったものは、表4に示す条件でクリーブランド開放式引火点試験器(田中科学機器製作株式会社製、aco-8)(写真5)により、80℃以上の温度範囲で引火点試験を行った。

表2 GC-MS分析条件

ガスクロマトグラフ	8890 GC System (アジレント・テクノロジー社)
質量分析装置	5977B Inert Plus EI MSD (アジレント・テクノロジー社)
カラム	HP-1 (長さ 30m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μ m)
オープン温度範囲	40℃～300℃
昇温速度	5℃/分 (40℃～90℃) 10℃/分 (90℃～)
注入口温度	280℃
スプリット比	20 : 1
検出器	MS (質量分析器)
検出器温度 (イオン源)	230℃
検出器温度 (四重極)	150℃
キャリアーガス	ヘリウム
注入量	2 μ L



写真3 GC-MSの外観



写真4 タグ密閉式引火点試験器

表3 タグ密閉式引火点試験器試験条件

昇温速度 (60 $\pm$ 6 秒毎)	60℃未満 1℃ 60℃以上 3℃
点火源のぞかせ 操作温度間隔	60℃未満 0.5℃ 60℃以上 3℃

表4 クリーブランド開放式引火点試験器
試験条件

昇温速度 (1 分毎)	80℃未満 14～17℃ 80℃以上 5～6℃
試験炎旋回 操作温度間隔	2℃毎



写真5 クリーブランド開放式引火点試験器

7 結果・考察

(1) 前処理手法

試料1の前処理条件を表5に、各前処理条件におけるGC-MS測定開始1分後から2.2分後までの分析結果を図1に、図1の各ピークの解析結果を表6に示す。また、前処理前後の試料において、噴射剤の成分を除いた内容物（ピーク番号4から8まで）の各成分の増減を確認するために、噴射剤の成分を除いた内容物のピーク面積の合計を基準としたピーク番号4から8までの各ピークの割合を図2に示す。

図1より、ピーク番号1から3までの成分は噴射剤の成分であり、前処理前の条件(a)では、すべての噴射剤の成分のピークが検出されているのに対して、条件(b)から条件(e)までにおいて、噴射剤の成分のピークが減少又はほぼ消失した。これは、条件(b)から条件(e)までにおいて、前処理を行うことにより噴射剤の成分が減少し、時間経過により、ほぼ消失することを意味しており、GC-MSによる各成分のピークパターンが高沸点側にシフトすることが以前に報告されている²⁾が、これと一致する結果が得られた。条件(b)と条件(c)を比較して、超音波で振動させることにより、噴射剤の成分のピークがより減少していることから、噴射剤の成分を除去するために超音波で振動させることが有用であり、超音波で振動させた方がより短時間で前処理が行えると判明した。条件(e)において、条件(c)及び条件(d)と比較して短時間で噴射剤の成分がほぼ消失していることから、容器内温度が高温になるにつれて、噴射剤の成分が消失するまでの時間が短くなることが判明した。

図2より、条件(a)から条件(d)までの試料は内容物の成分割合に大きな変化はみられないが、条件(e)の試料では、ピーク4及びピーク5の成分割合が減少し、ピーク6及びピーク7の成分割合が増加していた。

このことから、噴射剤の成分がすべて消失した後は、沸点の低い成分がより多く減少し、内容物の成分割合が変化することが判明した。これは、噴射剤の成分から順に消失し、試料の成分がほぼ内容物のみとなった後は、内容物の沸点の低い成分から消失することで、成分割合が変化したと考えられる。

以上のことから、一定温度の容器内に浸すことにより、沸点の低い成分から消失し、エアゾール缶の内容物の成分割合をほぼ変化させずに噴射剤の成分のみを消失させることができるが、設定する温度に応じて、処理時間の調整が必要であることが判明した。

これらの結果から引火点試験用の前処理は、試料の成分割合の調製が比較的容易である容器内温度40℃で前処理を行うこととした。

なお、容器内温度を30℃とすると、試料量によっては噴射剤を除去するために長時間を要するため除外した。

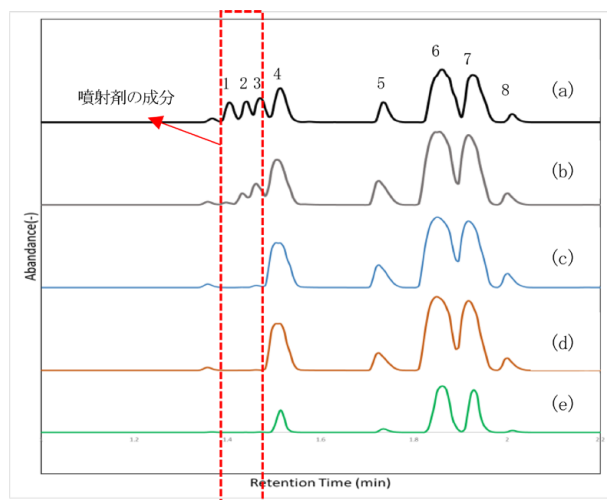


図1 試料1の各前処理条件におけるGC-MS測定
開始1分後から2.2分後までの測定結果

表5 試料1の前処理条件
(前処理した試料量10ml)

(a)	噴射後前処理なし
(b)	容器内温度 30℃超音波なし 1 時間
(c)	容器内温度 30℃超音波あり 1 時間
(d)	容器内温度 40℃超音波あり 1 時間
(e)	容器内温度 50℃超音波あり 15 分

表6 各ピークの解析結果

ピーク番号	化合物名
1	プロパン (LPG)
2	イソブタン (LPG)
3	ブタン (LPG)
4	エタノール
5	ジメチルブタン
6	メチルペンタン
7	メチルペンタン
8	ヘキサン

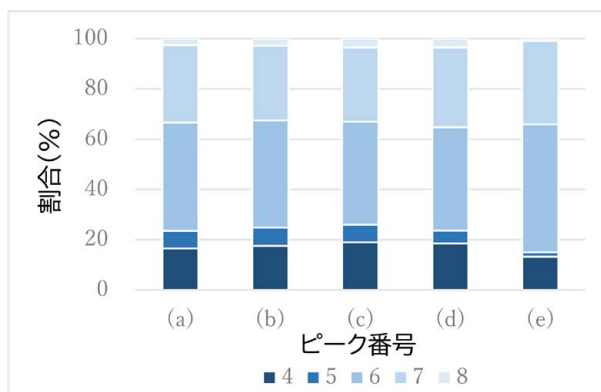


図2 噴射剤の成分を除いた内容物
(ピーク番号4から8までの
ピーク面積の合計を基準とした各ピークの割合)

(2) 引火点試験用試料の前処理

引火点試験用試料の前処理は容器内温度を40℃として行い、試料1は40kHzの超音波で振動させたが、試料2及び試料3は超音波で振動させると試料が突沸したことから、超音波で振動させずに前処理を行った。各試料の前処理条件を表7に示す。液体を熱して沸点に達しても沸騰しない場合、外部からの衝撃を加えることにより、突発的に激しく沸騰を起こすことが知られている³⁾。エアゾール缶から噴射した試料には、常温より沸点が低い噴射剤の成分が含まれており、常温で沸騰していない試料を超音波で振動させたことにより、衝撃が加わり突沸したと考えられる。前処理した試料は1時間置きにGC-MS分析により、噴射剤の成分が残存しているか確認した。また、試料3はエアゾール缶から噴射することにより気泡が発生していたため、常温で1時間放置し、気泡が発生しなくなったことを確認し、前処理を行った(写真6)。各試料は前処理前後の試料を-32℃まで冷却した。

なお、前処理後の試料は、GC-MS分析により、噴射剤の成分が可能な限り消失できることを確認したものを使用した。試料3を-32℃まで冷却した際に、試料が凝固したため、液体となった温度(前処理前:-20℃、前処理後-10℃)から、引火点試験を行った(写真7)

表7 引火点試験用試料の前処理条件

試料1	試料量 250ml	容器内温度 40℃	超音波あり
試料2	試料量 250ml	容器内温度 40℃	超音波なし
試料3	試料量 250ml	容器内温度 40℃	超音波なし



写真6 噴射後の試料3



写真7 冷却後の試料3

(3) 引火点試験

前処理後の試料1から試料3までのGC-MS測定結果及びGC-MS測定開始1分後から2.2分後までの拡大図をそれぞれ図3から図8までに示す。

表7の条件において噴射剤が除去できるまでの前処理時間は、試料1は720分、試料2は480分及び試料3は420分（常温による放置時間60分を含む）であった。

図3から図8までにより、各試料において内容物の成分割合を概ね変化させることなく噴射剤の成分を消失させることができたが、試料により処理時間が異なることが判明した。各試料の前処理前後の引火点試験結果を表8に示す。前処理を行うことにより、前処理後の試料は、前処理前の試料と比較して引火点が高くなり、SDSの表記と概ね等しい結果を得ることができた。以上のことから、前処理を行うことにより、エアゾール缶の噴射剤の成分による影響を取り除き、内容物本来の引火点を測定することができた。

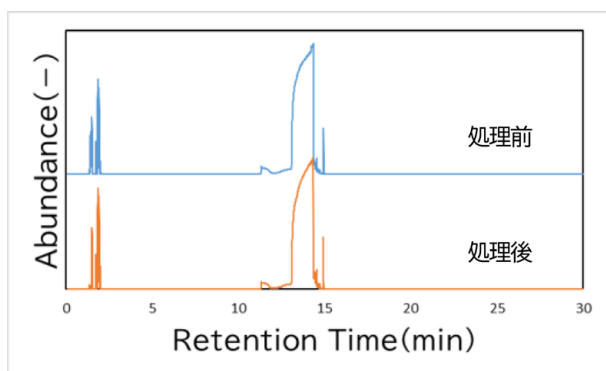


図3 試料1のGC-MS測定結果

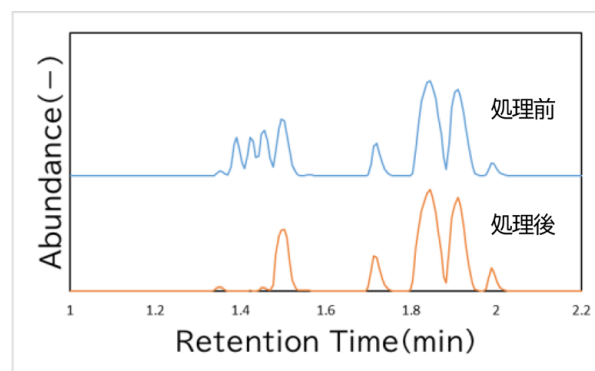


図4 試料1のGC-MS測定開始1分後から2.2分後までの拡大図

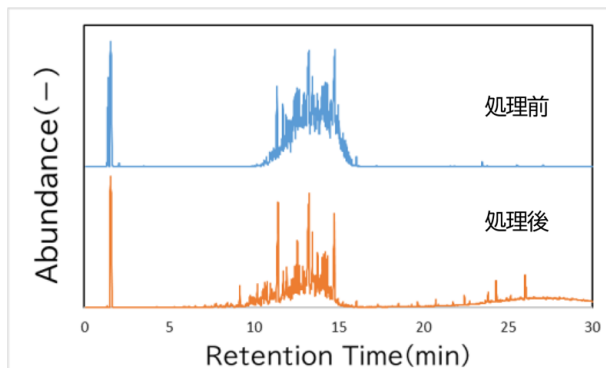


図5 試料2のGC-MS測定結果

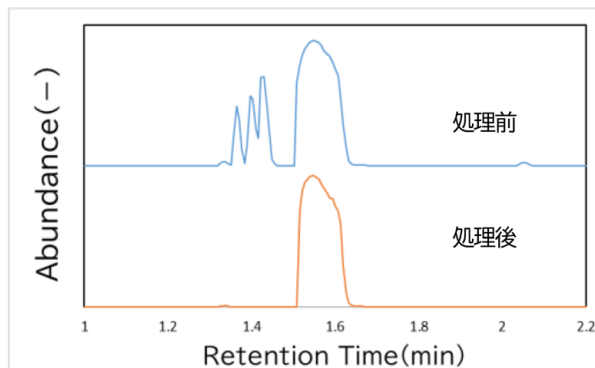


図6 試料2のGC-MS測定開始1分後から2.2分後までの拡大図

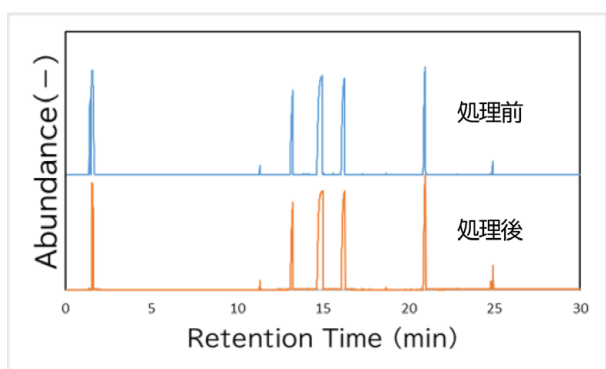


図7 試料3のGC-MS測定結果

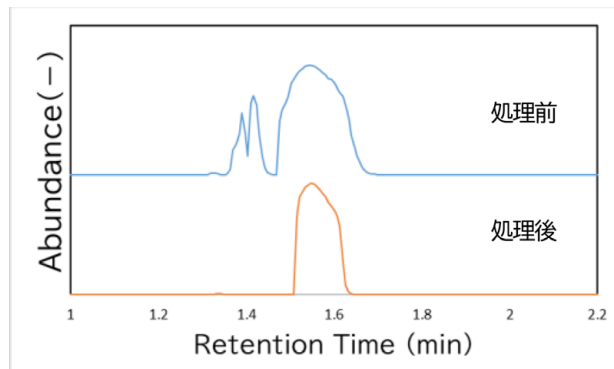


図8 試料3のGC-MS測定開始1分後から2.2分後までの拡大図

表8 各試料の前処理前後の引火点試験結果

	S D S 上 の引火点	前処理前 の引火点	前処理後 の引火点
試料 1	-23℃	-25℃ 以下	-25℃ 以下
試料 2	79℃	-25℃ 以下	75℃
試料 3	96℃	-20℃	102℃

8 結論

今回の研究において扱った試料においては、容器内温度40℃で前処理することにより、内容物の成分割合を概ね変化させることなく、噴射剤をほぼ取り除くことができ、超音波で振動させることにより前処理時間が短くなることが確認できた。

また、その結果、本前処理によりエアゾール缶の内容物の引火点を測定することができた。

以上のことから、本前処理手法は、危険物判定試験において、今まで課題であったエアゾール缶の内容物の危険物の評価を可能にするものであり、消防行政における違反処理業務にも貢献すると考えられる。

一方で、エアゾール缶の種類により、噴射後の試料から気泡が発生するものや、超音波で振動させることにより、突沸するものがあった。また、前処理手法の細部の条件は試料により異なるため、エアゾール缶により前処理手法の細部の条件については調整する必要がある。

9 注意事項

本研究を実施した際の注意事項を以下に示す。

(1) 突沸について

成分によっては、超音波で振動させることにより突沸する可能性がある。本研究では試料が沸騰しない温度により前処理を行ったが、試料が沸騰した場合、成分割合に影響を及ぼす可能性があることから、超音波による振動の有無及び容器内の温度は試料の種類に応じて変更する必要がある。

(2) 試料量について

前処理実施前の試料量が250mlであったのに対して、前処理実施後は噴射剤が消失したことにより、150mlに減少していた。タグ密閉式引火点試験を行う場合、1回の試験で50ml必要であり、少なくとも2回実施する必要がある。その後、クリーブランド開放式引火点試験を同様に行う場合は1回の測定で約75ml必要であり、同様に少なくとも2回実施する必要があることから、合計すると試料量は250ml必要である。前処理により、試料量が減少することを考慮すると、前処理前の試料は450mlが必要である。測定値のずれによる再測定を考慮する場合、これよりも多く試料が必要となる。

試料量が増えると、噴射剤を完全に除去するために超音波で振動させた前処理時間は、長くなる。

(3) 引火点試験について

前処理後の試料の引火点試験において、内容物の引火点は噴射剤の引火点よりも高いことが予想される。しかし、試料に噴射剤の成分が残存していた場合、その引火点は内容物のみの引火点より低い温度となる恐れがあることから、事故防止のため試料温度を-25℃以下にし、引火点の測定を実施する必要がある。

(4) 引火点について

前処理の不十分等により、噴射剤が全て除去しきれていない場合は引火点が低く測定される。一方で、前処理時間が長く内容物の成分割合が変化し、沸点の低い成分が消失した場合、測定される引火点は高くなることが予想される。

10 謝辞

本研究にあたり、危険物保安技術協会の塚目孝裕様、総務省消防庁消防大学校消防研究センターの佐藤博様、総務省消防庁消防大学校消防研究センターの西村和也様から貴重な助言をいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

11 参考文献

- 1) 藤田稔：「燃料油・潤滑油・グリース・添加剤の基礎と添加剤の分離分析方法」，サイエンス&テクノロジー株式会社 pp.3-4, 2016
- 2) 橋上勉：「燃焼面積の違いによる灯油成分の変化について」，消防科学研究所報，No.2, pp.35-44, 1996
- 3) 化学大辞典編集委員会：「化学大辞典6縮刷版」，共立出版株式会社，p.392, 1998