解

説

DSC 評価に影響を及ぼす種々の因子

秋吉 美也子, 松永 猛裕

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門

(受取日:2018年7月25日,受理日:2018年8月29日)

Various Factors Affecting Differential Scanning Calorimetry Evaluations

Miyako Akiyoshi and Takehiro Matsunaga

Research Institute of Science for Safety and Sustainability, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

(Received July 25, 2018; Accepted Aug. 29, 2018)

As the explosiveness of a chemical substance is correlated with its exothermic decomposition energy, DSC has also been used as a hazard evaluation test. Although DSC provides a safe means of performing hazard evaluation of chemicals, with the convenience of only requiring very small amounts of material, the value obtained is known to be affected by, e.g., the sample vessel material/type, the heating rate, and the sample volume. This work introduces the influences of the type and material of the sample vessel and the amount of sample on the heat behavior by providing some concrete examples. DSC evaluates both the condensed and gas phase reactions in vessels, and the factors described above have a complex effect on these reactions. Furthermore, for substances that can react with metals such as stainless steel, appropriate hazard evaluation methods have not been established. Gold plated vessels are not necessarily inert with respect to their effects on the reactions, and glass vessels have also exhibited problems. The development of pressure-resistant sample vessels made of inert substances is desirable. Careful attention should be paid to factors that could affect results to avoid deriving wrong judgments.

Keywords: differential scanning calorimetry, hazard evaluation, explosiveness, exothermic decomposition energy, sample vessel, measurement condition.

1. はじめに

示差走查熱量測定(DSC: Differential Scanning Calorimetry) で得られる発熱量(発熱分解エネルギー)と化学物質の火 災・爆発性とには相関性が認められおり, DSC は従来危険 性評価試験として使用されてきた。我が国では、消防法に おいて,化学物質が危険物第5類(自己反応性物質)に該 当するか否かを判断する試験1)として使用されている。国 際的には、危険物輸送に関する勧告(UN Recommendation on the Transport of Dangerous Goods, TDG と略)において, 化 学物質が火薬類に該当するか否かを判定する爆発評価試験 の必要性を、先ず、DSC で得られる発熱分解エネルギーを 用いて判断²⁾する。爆発評価試験はスケールが大きく(キ ログラムオーダースケール),実施項目が多いため,すべて の化学物質(例えば、開発途中の化学物質)に適用させる のは困難である。大規模な分類試験を実施することなく、 適切な危険性評価を行うことを可能にするため, 1999年以 降スクリーニング試験として熱分析試験が採用されている。 DSC は、極めて少量の試料で簡便かつ安全に化学物質の

DSC は、極めて少重の試料で間便かつ安全に化学物質の 危険性評価を行うのに有効な手段ではあるが、一方で、測 定条件の影響をうけることが知られている。影響を及ぼす 因子としては、試料容器のタイプや容器材質、試料量など があげられる。試料が混合物であれば、さらに試料の組成 分布や粒子径等も影響を及ぼす。これらの点を留意しなが ら評価を行わなければ、真の危険性評価はできない。以下 に、影響の大きい要因について、例をあげて紹介する。

2. 試料容器タイプの影響

DSC 測定用の試料容器には、大きく3 つのタイプがある。 密封容器(5 MPa 程度), 簡易密封容器(0.3 MPa 程度)な らびに開放容器である。国内で販売される密封容器は, 消 防法で危険物第5類(自己反応性物質)の判定法として定 められている熱分析試験を想定して,破裂圧力が5 MPa 以上という条件で設計されている。簡易密封容器には,低 圧用密封容器としてそのまま使用する場合と,蓋に数µm~1 mm 程度の孔をあけ(ピンホール型簡易密封容器),加圧 可能な DSC 装置を用いて外部から圧力をかけながら使用 する場合がある。

Fig.1 には、24 種類の化学物質で、密封容器及びピンホ ール型簡易密封容器で得られる発熱分解エネルギー(Q_{DSC}) を比較している。同図は、ピンホール型簡易密封試料容器 (以下, vesB と略)で得られた Q_{DSC}が、密封試料容器(以 下, vesA と略)での結果に比べてどれだけ異なるかをまと

© 2018 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis 161

めたものである。なお、vesB での結果は、独立行政法人労 働安全衛生総合研究所(旧産業安全研究所)にて発刊され た"反応性物質の DSC データ集(RIIS-SD-87-1)"にある DSC(示差走査熱量計)データを使用している(3 MPa 加 圧下での測定データ)。Q_{DSC} に関しては、DSC 評価におけ る発熱分解エネルギーのばらつき許容範囲に関する ASTM の報告³⁾に基づき、整理している。ASTM E537-07³⁾によ れば、同じ試料に対し、反復標準偏差は 3.5%以内(Fig.1 点 線)が許容範囲内であり、9.7%(Fig.1 実線)を超えると、 データの信頼性に問題があるとする。ここでは、データの 信頼性に問題というより、2 種類の容器で結果に大きな有 意差が認められると判断できる。

Fig.1 に示すように、全体の約70%の試料で、両試料容器で得られる発熱分解エネルギーはばらつきの許容範囲を超えて大きく異なる。揮発性、昇華性を有する化学物質は、簡易密封容器で評価すると発熱分解エネルギーは小さくなる傾向にある。すなわち、熱危険性を過小評価する可能性が高い。また、容器耐圧性が低いため、分解時に発生するガスが測定途中で容器から漏れる場合もある。これらの現象は物質によって異なるため、初期の設定圧力が変われば、



Fig.1 Comparison between vesA and vesB.



a) 1 pinhole, b) 4 pinholes, c) 8 pinholes, d) 3/4 sealing, e) Open

Fig.2 Influence of pinholes on DSC curve (Trinitrotluene, 20° C min⁻¹, sample amount: 5 mg).

得られる発熱分解エネルギーもまた変化する。結果は蓋の 孔の大きさにも依存する。Fig.2 には DSC 曲線に及ぼすピ ンホールの影響をまとめる⁴⁾。同図はトリニトロトルエン での結果で,この物質は 80℃で融解後,気化しやすい。針 で蓋に孔を開ける際に,その数で密封度を加減したもので あるが,密封度が小さくなると蒸発のみで発熱反応は認め られない。密封度が高くなるにつれて,反応性が激しくな ることがわかる。孔のサイズはメーカーによって統一され ていないため,異なるメーカーの容器を使用すれば,同じ 結果が得られるとは限らない。一方,vesBの使用で発熱分 解エネルギー(Q_{DSC})が高くなる場合もある(Fig.1)が, この場合,容器材質と反応している可能性が懸念される。

消防法で定められる第5類(自己反応性物質)の判定ラ イン¹⁾は,密封容器で得られた発熱挙動(発熱分解エネル ギーと発熱開始温度)と化学物質の伝爆性を評価する BAM

(Bundesanstalt für Materialprufüngen) 式鋼管試験²⁾の結果 等より決定された⁵⁾ものである。この判定試験では、ガス 漏れは測定誤差の原因となることが指摘されており、測定 前後で質量変化をチェックし、ガス漏れがないことを確認 することが決められている。化学物質の発火・爆発危険性 を評価するには密封容器を使用する必要がある。

容器材質の影響

密封容器の場合、耐圧性を有する必要があるので、材質 は金属(主に、ステンレス)となる。密封容器で一般的に 普及しているステンレス容器は耐食性に富むが,例えばハ ロゲンを含む化合物や塩酸に対する耐性は弱いとされる。 Fig.3 には、41 種類の化学物質(Table1)について、ステン レス容器と反応に不活性なガラス容器で得られる発熱分解 エネルギー(Q_{DSC})を比較している⁶。同図における横軸 の番号は Table1 の試料番号と一致している。検討した化学 物質は、ステンレス鋼と反応する可能性があるものに焦点 をあてている。ステンレス容器の結果については、ASTM の報告³⁾に基づいてばらつき許容範囲を求め、グラフ上に 誤差範囲(Fig.3 エラーバー)を示した。ガラス容器は2種 類あり,1つはガラスキャピラリー容器である(Photo.1(a), 以後 GC と略)。この容器は、以前アメリカの TA インスツ ルメント社が製造販売していたが、10年ほど前には製造が 中止されていて、現在は入手できない。おそらく、耐圧性 の問題によるガラス容器の装置内での破裂や、そもそも容 器が小さいので試料を充填するのが困難などの問題があっ たためと推測される。著者らは、TAインスツルメント社の ガラスキャピラリー容器を模倣し、この容器を自作して評 価を行った。容器は耐圧性を考慮して設計しており、内径 1.2 mm、長さ約 11 mm, 容量は約 12 µl 程度である。測定方 法は、アルミニウム製のホルダーに、試料を充填した後に 封じたガラスキャピラリー管を横に倒して挿入し、これを 装置に設置する。これは TA インスツルメント社の方法を 模倣している。もう一つのガラス容器はあるメーカーのガ ラスアンプル型の容器である(以後,GAと略, Photo.1(b))。 この容器サイズは内径 3.5 mm, 長さは約 12 mm で, 容量 は約120 µlとなる。このガラスアンプル容器の底面は写真 に示すように(Photo.1(b)) 平らに仕上げられており, 容 器は金属製のホルダーに挿入せず、そのまま感熱体の上に セットする。

同図 (Fig.3) よりわかるように、ステンレス容器 (vesA) とガラス容器 (GC, GA) で比較すると、構造中にハロゲン、 硫黄を有する物質は、ばらつき許容範囲を超えて明らかに 異なる熱挙動を示す。ステンレス容器で得られる発熱分解 エネルギーがガラス容器での結果に比べて高い値を示して いる。これらの物質の評価にステンレス容器を使用すると、

Table 1 sample.

No.		material
1	A) nitro group containing	2,4-dinitrotoluene
2		p-nitrotoluene
3		2,4,6-trinitrophenol
4		2,4-dinitrophenol
5		2-Amino-4,6-dinitrophenol
6		o-nitrophenol
7		p-nitrophnol
8		3-methyl-4-nitrophenol
9		2,4-dinitrobenzoicacid
10		3,5-dinitrobenzoicacid
11		4-nitro-1,2-phenylenediamine
12	B) hydrazine bonding containing	4-nitrophnylhydrazine
13		2-nitrophenylhydrazine
14		1-Acetyl-2-phenylhydrazine
15		1-(tert-Butoxycarbonyl)-2-phenylhydrazine
16		Anthranilovlhydrazine
17		Maleic hydrazide
18		Nicotinic hydrazide
19		1.2-Diformylhydrazine
20		Azoxybenzene
21		4,4'-Azoxydianisole
22	C) sulfer containing D) harogen containing	Thiosemicarbazide
23		4-Methyl-3-thiosemicarbazide
24		1-Phenyl-3-thiosemicarbazide
25		Benzenesulfonyl hydrazide
26		m-Nitrobenzenesulfonic acid sodium salt
27		2-Formylbenzenesulfonic acid sodium salt
28		2-Hydrazinobenzothiazole
29		2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-one
30		Dithizone
31		3-Chloroperbenzoic Acid
32		2-chloro-5-nitrobenzoic acid
33		2-Amino-4-chloro-5-nirtrophenol
34		2-Bromo-2-nitropropane-1,3-diol
35	E) peroxide	tert-Butyl perbenzoate
36		Benzoyl peroxide
37		tert-Butyl peroxide
38		Cumen hydroperoxide
39		tert-Butyl hydroperoxide
40	F) misc.	1,4-Naphthoquinone
41		4-Picoline-N-oxide



(b) Glass ampule (GA) Photo.1 The glass vessel.

過大評価となることは明らかである。検討した物質の中に は、これらの物質以外にもステンレスの影響を受ける物質 が認められるが、現在、構造などの規則性を見出せていな い。さらに種々の物質について評価を行い、検証を進めて いるところである。



Fig.3 Q_{DSC} value for the 41 sample types.

一方,2 種類のガラス容器での結果を比較すると,熱挙 動はほぼ一致しているものの,必ずしも同じ結果を示すと は限らない。容器材質との反応性以外に影響を及ぼす因子 があることが示唆される。一部の物質で、GA 容器で得ら れる発熱分解エネルギーが GC 容器での結果に比べて顕著 に小さくなる場合が確認された。この時に共通する性質は 揮発性(昇華性)である。Fig.4には、例として、揮発性を 有する p-ニトロトルエンで得られる DSC 曲線を示す。まず, vesA 容器と GC 容器は熱挙動がほぼ合致している。但し, vesA 容器に比べ, GC 容器の発熱分解エネルギーは ASTM³⁾ によるばらつき許容範囲からはやや低めである。ASTM の 報告では、簡易密封であるアルミニウム容器にてクロス チェックを行った結果をまとめており、これが有意差のあ る現象なのか判断に迷う。容器の種類によってばらつき許 容範囲が変化する可能性があるからである。そういう意味 では、種々のメーカーの密封容器にてクロスチェック評価 を行い, 整理する必要があるかもしれない。なお, GC 容 器において、ステンレス箔を添加して評価を試みたが、p-ニトロトルエンの熱分解挙動に対するステンレスの影響は 確認されていない⁶。これに対し、GA 容器では、発熱反 応の前に吸熱現象が確認され、明らかに発熱分解エネルギ ーは低くなっている。この吸熱現象は p-ニトロトルエンの 気化に起因する。Fig.5には、同物質について、試料量を変 化させた際に得られた DSC 曲線をまとめた。吸熱現象は、 試料量が増加するについて高温側にシフトしており, ベー スラインに戻る前に発熱が開始される。吸熱現象後の発熱 分解エネルギーは増加するが、vesA 容器やGC 容器に比べ ると低い。試料量を増加すれば、さらに発熱分解エネル



Fig.4 DSC curve of p-nitrrotoluene with various vessel (5 $^{\circ}$ C min⁻¹, sample amount: a), b) 1 mg, c) 4 mg).

ギーが大きくなる可能性はあるが、GA 容器の耐圧性 (メーカ仕様)は5 MPa であり、理論ガス発生量を計算す ると、これ以上の試料充填は難しい。このように、GA 容 器を評価に使用すると、容器材質の影響とは別に、発熱分 解エネルギーが低くなる場合がある。これに関して, DSC 装置の感熱体は容器底部と接触しているのみであり、GA 容器は他の容器に比べ、容器高さがある。同容器では、気 相反応に対して鈍感となっており、凝縮相反応を主に評価 していると考えられる。対して、vesA 容器やGC 容器は容 器高さが低く、凝縮相反応、気相反応の両方を評価すると 推測される。GC 容器は容器を横に倒して装置に設置する ため, 容器高さは容器直径と等しく, 感熱体には近い。 且 つアルミニウムホルダーに挿入されており,熱伝導性が高 くなっている。ここで、DSC 評価において、気相反応が結 果に影響を及ぼすか否かについての興味深い例を示す (**Fig.6**)_°

同図は、あるメーカーのステンレス容器に対して、蓋の 組成のみを変化させ、DSC評価を行った結果をまとめたも のである。評価した物質は トブチルハイドロパーオキシド である。蓋の組成を変化させただけであるが、熱挙動が大 きく異なっている。このことは、ステンレス容器を用いて DSC評価を行った場合、明らかに発熱挙動が気相反応の影 響を受けることを意味している。恐らく、GC 容器での評 価においても同様であり、感熱体からの距離を考えると、 より影響を受けている可能性がある。

このように、GA 容器を使用した場合、単純にステンレス(金属)容器との反応性を比較することはできないケースがあるので注意が必要である。評価している現象が異なるためであり、どちらが正解とも言えない。他のメーカーもガラスアンプル型容器を販売しているが、感熱体は底部にあるため、同様の影響があるものと推察している。



Fig.5 DSC curve of p-nitrrotoluene with GA vessel (5 $^{\circ}$ C min⁻¹).



Fig.6 DSC curve of tert-Butyl hydroperoxide with stainless steel vessel (5 $^{\circ}$ C min⁻¹, sample amount: 1 mg)



Photo.2 The glass capillary (bad example).

ガラス容器として GC 容器の方が有利かというとそうで もない。GC 容器は小さくて、試料の充填が困難である。 例えば, 試料の性状によっては, 充填時に試料がガラス上 部表面に付着し、封入時に一部が分解(あるいは溶解)す る可能性がある。極端な例を Photo.2 に示した。この影響 は静電気の影響を受けやすい試料に多く認められる。容器 が小さいので、視覚的にはわかりにくいケースもある。著 者らは GC 容器にて評価する際には、封入後、分解などの 影響を受けていないかを測定前に顕微鏡にて確認するよう にしている。このように、GC 容器の場合は、金属容器と 違って、試料の充填やガラス封じに技術が必要とされる。 また、容器を横に倒すことで、反応性に影響を及ぼす可能 性を否定できない。GC 容器での結果について, T. Bodman⁷⁾ らの結果と比較すると、一部の物質で異なる結果が得られ ている。他にも影響を及ぼす因子が存在すると考えられる。 一方で、そもそも、ガラス容器が万能というわけでもな い。ガラスは一般的にはアルカリ耐性が低いとされ、高温 ではより影響を受ける。ガラス容器には向かない物質の系 統的な整理が必要である。また、ガラス容器には耐圧性の 問題がある。この問題から、不活性な材質の容器としてよ く使用されているのが金メッキ容器である。これは、殆ど の物質が金と反応しないとされることから開発された容器 で、色々な DSC 装置メーカーによって販売されている。 ガラス容器と異なり, 耐圧性の問題もないため, 手軽に使 用できる利便性がある。

Fig.7 は, 49 種類の化学物質に対して, あるメーカー で販売されているステンレス製密封容器 (vesA) について, 金メッキの有無で得られる発熱分解エネルギー(QDSC)を 比較したものである⁸⁾。金メッキ容器(以下, vesC と略) で得られた発熱分解エネルギー(Q_{DSC})が、メッキなし容 器(vesA)での結果に比べてどれだけ異なるかをまとめて いる。全体の約40%の試料で、vesC容器を使用した場合、 Q_{DSC}はばらつきの許容範囲を超えて高い値を示した。Fig.8 には、例として硝酸アンモニウムについて、金メッキなし 容器 (vesA), 金メッキ容器 (vesC), ガラス容器 (GC) を 使用して得られた DSC 曲線をまとめている。同図より明ら かなように、金メッキ容器で得られる熱挙動は、ガラス容 器での評価結果に比べても反応性が激しい。正側の触媒作 用を受けていることは明らかである。また, Fig.7 中に示す アスタリスクは、ピーク形状に明らかに変化が認められた ことを示している。ピーク形状が異なる場合、発熱分解エ ネルギー値が等しくても、同じ現象を評価しているとは言 い難い。例として, Fig.9 に 3,5-ジニトロ安息香酸の DSC 曲線を示す。ASTM の報告に基づく整理では, 発熱分解エ ネルギーはばらつき許容範囲に収まるが、ピーク形状は明 らかに影響を受けている。さらに、一部の物質においては 発熱分解エネルギーが低くなるケースもあり(Fig.7),金 メッキが負触媒として作用している可能性もある。このよ うに、金メッキ容器は必ずしも反応に不活性ではなく、寧 ろ何らかの影響を及ぼしていることは明白である。Photo.3 には参考のために、vesC 容器断面の SEM 観察写真を示し た。これは、樹脂埋めした容器を切断して観察したもので ある。写真の下には各々模式図を示した。通常、金メッキ



Fig.7 Comparison between vesA and vesC.



Fig.8 DSC curve of ammonium nitrate (5 $^{\circ}$ C min⁻¹, sample amount: 1 mg).

工程では、金をメッキする前に一次メッキ(ニッケルもし くは銅)が施される。写真から判るように、容器外側 (Photo.3(b))はバルク層(ステンレス層)、一次メッキ層, 金メッキ層と整然とした3層が確認されるが、反応に影響 を及ぼすかもしれない容器内側(photo.3(a))は非常に複雑 な様相を呈している。容器角部(photo.3(c))は3層にはな っているが、メッキ層が非常に薄くなっていることが判る。 なお、写真の中で一次メッキ成分はXと表現している。 メッキ業界では、メッキを薄くすることで、メッキ被膜に ピンホールといわれる微小な孔が発生し、一次メッキ層な



Fig.9 DSC curve of 3.5-dinitro benzoic acid (5 $^{\circ}$ C min⁻¹, sample amount: 1mg)



Photo.3 Scanning electron microscope image of vesC.

どの影響により腐食が進む事が懸念されている。ピンホー ルは 3~5 µm 以下のメッキで確実に存在し、メッキ層が薄 くなればなるほど指数関数的に増加するとされている⁹。 今回観察した容器表面には容器外側で2 μm 程度のメッキ 層が確認されており、内側には層状のメッキ層は確認され ない。ピンホールの問題もあるが、容器が小さいため、メ ッキ自体がうまく施されていない懸念がある。うまくメッ キされているか否かは、視覚的には判別できない。金メッ キ容器は、表面に金メッキ処理を施すことで純金容器相当 となることを想定して開発されたものであるが、電子顕微 鏡レベルでの観察ではその目的は達成されていないといえ る。ロットが変わると、結果が変わる可能性もある。国内 の DSC 装置メーカーの金メッキ容器の数種類に対して SEM 観察を行って調査した結果,いずれもメッキ形態は 様々で、試料容器へのメッキ技術は統一されていない事が 判った。金メッキ容器を不活性材質容器として使用するの は問題であり、その熱挙動は一次メッキ層やバルク層の影 響を受け、より複雑となっている。

このようなことから,現状では反応に不活性な材質の容器としてガラス容器が有効といえるが,上述したように耐圧性も含む種々の問題をかかえている。また,GC 容器は現在入手不能である。耐圧性のある,反応に不活性な材質の容器開発が望まれる。

試料量の影響

DSC 評価においては、凝縮相反応だけでなく、気相反応 が影響を及ぼす事は前述した。Fig.10 は、*o*ニトロフェノ ールについて GC 容器で得られた DSC 曲線をまとめた。こ の物質は揮発性を有しており、同図は容器に対する充填量 を変化させている。ピーク形状や発熱分解エネルギーに大 きな差異が確認される。これは、すなわち、試料量によっ て凝縮相反応と気相反応の割合が変化することに起因する。 ガラス容器の場合、容器破裂を避けるために試料量を少な くせざるを得ない場合もあるが、この影響を考慮しなけれ ばならない。



Italic numerical value: Volume (μ l)/ Weight (mg)) **Fig.10** DSC curve of o-nitro phenol with glass capillary Vessel (5 °C min⁻¹, sample amount: 0.3~1 mg).



Fig.11 DSC curve of o-nitro phenol with stainless steel vessel (5 $^{\circ}$ C min⁻¹).

試料量の影響は、ガラス容器だけではなく、金属製密封 容器にも共通する問題である。Fig.11 には, 同じく o-ニト ロフェノールについて、vesA 容器で得られた DSC 曲線を まとめている。試料量は各々0.5mg と 1.0mg で,体積(μl) /試料量 (mg) は 30,15 となる。Fig.9 に示すイタリック 数値と比較すると、同じ体積(μl)/試料量(mg)でピーク 形状が似ている事がわかる。なお、この試料の場合、ステ ンレス容器の評価で得られる発熱分解エネルギーは高い値 を示しており、ステンレスと反応している。ガラス容器と ステンレス容器で熱挙動を比較する場合は、容器内での容 積に対する試料充填量の割合を統一させて評価したほうが よい。試料量を安易に変化させると結果が異なる場合があ るので注意が必要である。また、著者らの経験では、金属 製密封容器の蓋のカシメ圧力を変化させると、ピーク形状 が変化する場合もあった。おそらくは、カシメ圧により容 器容積がやや変化したものと推測される。試料量の影響は、 昇華性,揮発性試料を取り扱う際に特に注意が必要である。

5. おわりに

この解説では、DSC での熱量評価に影響を及ぼす因子に ついて紹介した。発熱分解エネルギーは,我が国において, 爆発(発火)危険性の指標として使用されてきたが、紹介 した因子の影響も含めて、測定条件が統一されていないた め、測定箇所で整合性がとれないことが多い。プロジェク トでも立ち上がらない限り,クロスチェックをしないので, 整合性がとれていないことに気がつかないケースは多いの である。著者らの経験では、メーカーが説明もなく容器材 質を変更したため、過去に測定した結果と整合性がとれな くなったことさえある。TDG 国連勧告試験においては、化 学物質が火薬類に該当するか否かの大規模分類試験のスク リーニングとして採用されている。しかし、測定条件に関 する注意喚起はあるものの, 測定方法は分析者の判断にゆ だねられている。著者らは,国連勧告を基に,評価のため の試験方法を明確にするべく、JIS「化学物質の爆発危険性 評価手法としての発熱分解エネルギーの測定方法」を作成 した (JIS K 4834)。¹⁰⁾ この規格は TDG 国連試験との整合 性を考慮しつつ, 我が国における試験法を規格化したもの である。また、同規格は消防法における危険物第5類(自 己反応性物質)に該当するか否かを判断する際の判定試験 とも整合性がとられている。この中で測定条件の統一は図 ったものの、容器としてはステンレス製耐圧容器での評価 を指定している。ステンレスなどの金属と反応しない物質 については問題ない。しかし、反応する物質の危険性評価 の判断は、未だに課題として残されている。金メッキ容器 は不活性な材質の容器とは言い難く、ガラス容器にも問題 がある。耐圧性があり、且つ、反応に不活性な材質の容器 開発が望まれる。DSC 評価で使用される容器は反応容器で あるので、ミクロな表面状態も考慮して開発する必要があ る事を強く主張する。容器材質の影響は、DSC のみならず、 ARC (Accelerating Rate Calorimeter) などの熱量測定全般に 適用される話であり、警鐘をならしたい。

DSC は少量で安全に, 簡便に爆発(発火) 危険性評価が 可能である。しかし, 容器内で起こっている反応に対し, 種々の因子が複雑に関与しており, 単純というわけでもな い。場合によっては間違った判断を導くため, 考察する際 には注意が必要である。

文 献

- 1) 危険物技術研究会編, 危険物確認試験実施マニュアル, 新日本法規出版 (1990).
- United Nation, Recommendation on the Transport of Dangerous Goods-Manual of Tests and Criteria, sixth revised edition, United Nations publication (2015).
- ASTM E 537–07: Standard Test Method for The Thermal Stability of Chemicals By Differential Scannig Calorimetry (Research Reports: E27-1003, July11 (2002).
- 4)長田英世編,火薬ケミストリー(化学安全へのアプロ ーチ),丸善株式会社(2003).
- 5) 吉田忠雄,吉沢二千六,伊藤葵,松永猛裕,渡辺正俊, 田村昌三,「反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測 (第1報) DSC データを用いた自己反応性物質の爆発 性の推定」,工業火薬 48(5), 311-16 (1987).
- Miyako Akiyoshi*, Ken Okada, Shu Usuba, and Takehiro Matsunaga, "Comparison between Glass and Stainless-Steel Vessels in Differential Scanning Calorimetry Estimation, *American Journal of Analytical Chemistry* 8, 19-34 (2017).
- T. Bodman and Sima Chervin," Use of ARC in screening for explosive properties", *Journal of Hazardous Materials* 115, 101–105 (2004).
- Miyako Akiyoshi, Ken Okada, and Takehiro Matsunaga," Effects of various vessel materials on exothermic decomposition energy measurements, *Thermochimica Acta* 515 (1-2), 6-12 (2011).
- 9) 例えば、内田裕康、めっきピンホールによる故障例と 封孔技術、実務表面技術 30(9)、371-376 (1983).
- 10) JIS K 4834:2013: 化学物質の爆発危険性評価手法とし ての発熱分解エネルギーの測定方法.



秋吉 美也子 Miyako Akiyoshi E-mail: miya-akiyoshi@aist.go.jp



松永 猛裕 Takehiro Matsunaga E-mail: t.matsunaga@aist.go.jp