

実験室排出爆発性廃棄物の爆発処理に関する研究

李 洪勳*, 新井 充*, 田村昌三*
松永猛裕**, 飯田光明**

爆薬の爆発反応を用い、爆発性物質含有廃化学薬品をそれらが保存されている容器とともに爆発処理する技術について検討を行った。爆発性物質のモデル物質として過酸化ジベンゾイル、アゾビスイソプロピロニトリル、ニトロベンゼンおよびアジ化ナトリウム、爆薬としてスラリー爆薬、廃化学薬品の容器としてガラス製サンプル瓶を選択し、内容積約210 Lの爆発容器内で爆発させた。爆発処理後の生成物を示差走査熱量測定法、フーリエ変換赤外分光法、粉末X線回折法およびガスクロマトグラフィーにより分析した結果、元のモデル物質および爆発性原子団は上記の分析法では検出限界以下に減少し、モデル物質の爆発性は大幅に低減されることが示された。

1. 緒言

大学など研究機関の実験室では、新物質の合成や反応あるいは新しい現象を探索するために、種々の化学実験が行われており、常時特定の化学物質のみを扱う化学工場に比べ、少量ではあるが多種類の化学薬品を扱うのが特徴となっている¹⁾。そのため、特に大学においては、長期の保管によりラベルが剥落して中身がわからなくなったり、教育途上の経験の浅い学生が化学薬品を取り扱うため、必ずしも十分な管理ができず、卒業後に中身がわからなくなった不明薬品が多数存在している例が多い。

筆者らは、東京大学工学部における不明薬品の処理を契機に、不明薬品の実態、特徴、および不明薬品の分析上の問題点を検討するとともに、不明薬品に対する無害化処理手段の研究を行ってきた²⁾。

不明薬品の廃棄処理システムにおける処理の流れとしては、まず不明薬品を分析し、次にそれぞれの薬品の特定成分あるいは主成分に応じて、適切な手段を用いて無害化するのが一般的である。しかしながら、不明薬品の分析は必ずしも容易ではない。古くから蓄積

されてきた不明薬品の中には発火・爆発危険性を有する物もあるため、手作業で薬瓶の蓋を開ける際など分析を行う過程で事故が起こる可能性も考えられる³⁾。また、様々な不明薬品を同定するためには、複雑な分析手順、多種類の分析機器を用いて多額の経費を費やして分析を行う必要があり、それにも関わらず、同定困難なため処理不能となる不明薬品も存在する^{2), 4)}。このため分析過程および無害化処理過程での発火・爆発などの危険性を軽減することができ、かつより経済的な不明薬品および分析困難な薬品に対する処理システムが待望されている。

筆者らは、爆薬の爆発反応を用い、廃化学薬品を瓶などの容器入りのまま爆発させることにより分解処理を行う爆発処理技術について検討し、その知見に基づき、不明薬品処理における爆発処理技術を確立するとともに、新たな安全かつ経済的な不明薬品の処理システムを提案することを目的として研究を行っている。

ここでは、廃化学薬品処理における爆発処理の適用範囲および応用上の問題点を検討する研究の一環として、爆発性物質含有廃化学薬品を爆発処理することにより、その爆発危険性を低減させるための検討を行ったので報告する。

2. 実験

2.1 試料

爆発性物質のモデル物質としては、過酸化ジベンゾイル(第一化成工業(株)製、以後BPOと略記)、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル(和光純薬工業(株)製、試薬特級、以後AIBNと略記)、ニトロベンゼン(和光

1995年12月14日受理

*東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻
〒113 文京区本郷7-3-1
TEL 03-3812-2111(内線7291)
FAX 03-5800-6871

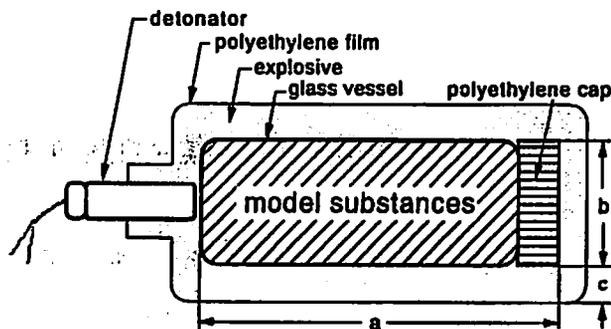
**通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所極限反応部
〒305 つくば市東1-1
TEL 0298-54-4793
FAX 0298-54-4783

純薬工業(株)製、試薬特級)およびアジ化ナトリウム(和光純薬工業(株)製、試薬一級)の4種類を用いた。これらは、実験室で比較的良好に使用されている物質であり、それぞれ代表的な爆発性原子団を含んでいる⁵⁾。爆発性物質含有廃化学薬品のモデル形態は、純品および溶液とした。ただし、ニトロベンゼンは液体であり、そのまま使われることが多いので、純品での実験のみとした。

爆薬としては成形が容易なスラリー爆薬(日本工機(株)製スーパーエナージェル)を用いた。このような実験においては組成の単純な爆薬が生成物の分析などに際して望ましいと考えられるが、化合爆薬類は通常粉末で、取り扱いや密度調整が難しいことから、スラリー爆薬を採用した。爆薬の物性および公称性能は以下のものである。密度1.25 g/cm³、爆速5300 m/s、爆轟限界薬径7 mm、含有成分C, H, N, O, Al, Na等^{6)~8)}。

2.2 実験方法

実験は通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所内の火薬実験施設において行った。まず、Fig. 1に示すように爆発性物質のモデル物質をガラス製10 mlサンプル瓶(マルエム(株)製サンプル瓶 No. 3)あるいは30 mlサンプル瓶(マルエム(株)製サンプル瓶 No. 6)に装着した。これは、実際の廃化学薬品の排出形態であるガラス瓶に入った状態を想定したものである。サンプル瓶へのモデル物質の充てん率は73~100



Vol. of glass vessel	a	b	c
10 ml	46 mm	φ21 mm	~10 mm
30 ml	64 mm	φ30 mm	~7 mm

Fig. 1 Sample assembly

%であった。このサンプル瓶の周りにポリエチレンフィルムに包んだシート状の爆薬を巻き付け、サンプル瓶全体を爆発させることができるようにした。Table 1に実験条件を示す。

Fig. 2に実験装置の概要を示す。爆発実験室内に設置した爆発実験容器(旭化成工業(株)製MARK-T1)は、密閉二重容器構造になっていて、内容積約210 l、耐圧2 MPaであり、回転式のドア(東京クラッチドア(株)製ビタロックドア-5 HPV)により開閉を行う。容器には点火用のライン、ガスサンプリング用ポート、減圧用ポート、圧力計測用ポートが設置されている。気体生成物を採取する時およびドアを開け

Table 1 Test conditions of explosion treatment experiment of waste chemicals

Run No.	Model substances					Explosives		Excess oxygen (%)
		Conc. (wt.%)	Phase	Weight (g)	Vol. of glass bottle (ml)	Detonator	Wt. of slurry explosive (g)	
A1	AIBN	—	Solid	5.0	10	NO. 6	70	254
A2	AIBN	—	Solid	15.0	30	NO. 6	70	46
A3	AIBN in acetone	15	Liquid	8.1	10	NO. 6	70	136
A4	AIBN in acetone	15	Liquid	25.4	30	NO. 6	70	-8
B1	BPO	—	Solid	5.0	10	NO. 6	70	258
B2	BPO	—	Solid	15.0	30	NO. 6	70	54
B3	BPO in benzene	15	Liquid	9.0	10	NO. 6	70	81
B4	BPO in benzene	15	Liquid	27.0	30	NO. 6	70	-32
SA1	Sodium azide	—	Solid	7.9	10	NO. 6	70	579
SA2	Sodium azide	—	Solid	20.1	30	NO. 6	70	292
SA3	Sodium azide in water	15	Liquid	10.8	10	NO. 6	70	359
SA4	Sodium azide in water	15	Liquid	33.8	30	NO. 6	70	140
NB1	Nitrobenzene	—	Liquid	9.4	10	NO. 6	70	157
NB2	Nitrobenzene	—	Liquid	31.5	30	NO. 6	70	-1

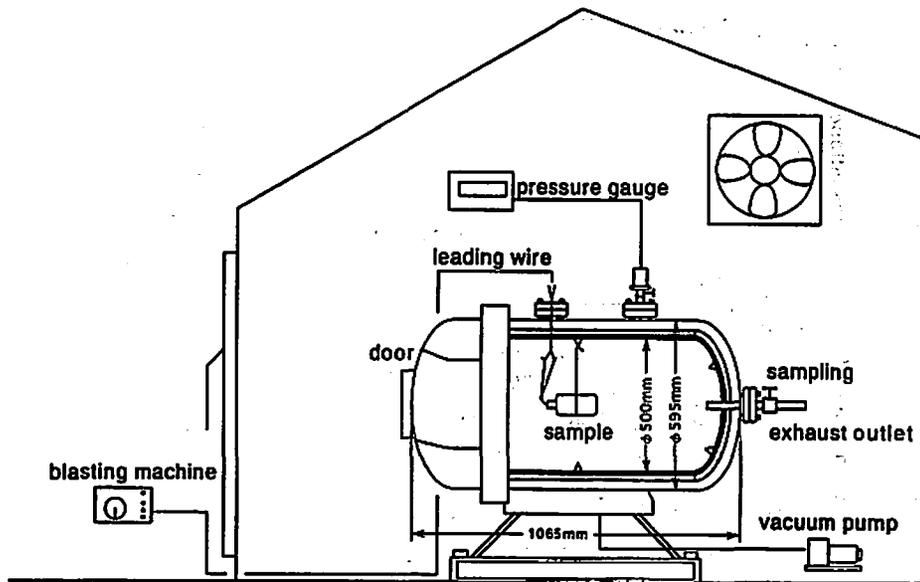


Fig. 2 Schematic diagram of explosion test

る際には、容器内の圧力を確認して行った。爆薬に包まれたモデル物質はFig. 2に示すように容器の中央に吊るし、6号電気雷管(日本油脂(株)製瞬発耐静電気雷管)をサンプル瓶の底側に向けて挿入し、密閉常圧空気下で爆発させた。

2.3 生成物分析

爆発後30分程度経過後、気体生成物のサンプリングを行った。容器内の気体生成物は、ジーエルサイエンス(株)製テドラーバッグにて採取し、島津製作所(株)製GC-8A, TCD検出型ガスクロマトグラフを用いて、 H_2 , O_2 , N_2 およびCO濃度はMolecular Sieve 13X, 80/100 mesh(ステンレスカラム3mm ϕ ×3m, 温度70℃, キャリヤガスHe 30ml/min), CO_2 濃度はPorapak Q, 80/100 mesh(ステンレスカラム3mm ϕ ×3m, 温度70℃, キャリヤガスHe 30ml/min)にて分析した。また、ベンゼン、トルエン濃度は島津製作所(株)製GC-14A, FID検出型ガスクロマトグラフを用いて、NEUTRABOND-1⁹⁾(キャピラリカラム0.25mm ϕ ×30m, 温度70℃, キャリヤガスHe 38cm/sec)にて計測した。さらに、 NO_x , HCN, NH_3 濃度はガステック(株)製ガス検知管を用いて計測した。

爆発容器のドアを開けた後、容器内壁に付着していた湿潤生成物を室温で乾燥させ、脚線、雷管管体の破片の大部分を取り除いた後回収した。採取した固体残留物は目開き150 μ mの篩で篩分し、得られた粉末の一部を乳鉢で軽くすりつぶし、更に目開き45 μ mの篩で篩分した後、示差走査熱量計(メトラー社製DSC 20型, 以後DSCと略記)およびフーリエ変換赤外分光光度計(島津製作所(株)製FTIR-8100; 以後FT-IRと

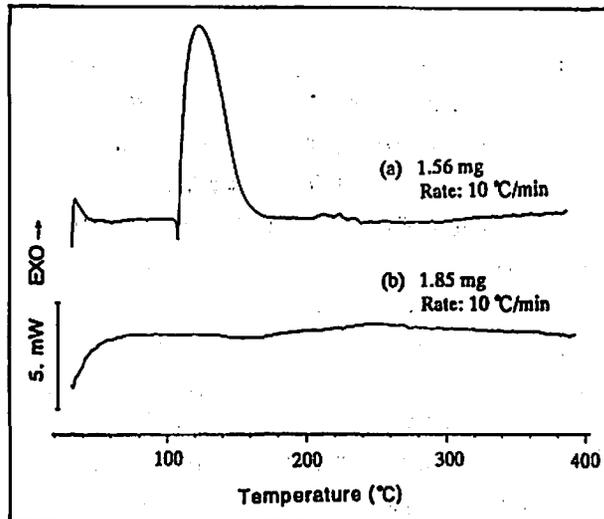


Fig. 3 DSC curves of BPO and its explosion residue (a)BPO, (b)explosion residue of Run No.B2

略記)を用いて分析し、残りを粉末X線回折装置(フィリップス社製PW 1800)および蛍光X線分析装置(セイコー電子工業(株)製SEA 2010)を用いて分析した。DSC測定では、日本化薬(株)製ステンレス密封セルを使用し、40 ml/min窒素雰囲気中、昇温速度10℃/minで30℃から580℃まで測定した。FT-IR分析ではヌジョール法またはKBr法を用いた。

3. 結果と考察

3.1 固体残留物の爆発性評価

この研究の主たる目的は爆発処理により、廃化学薬品中の爆発性物質を分解させ、爆発性を大幅に減少させることである。このことを評価するために、まず、爆発性モデル物質の爆発処理前後のDSC結果を比較した。Fig. 3にBPOおよびその爆発処理後の残留物

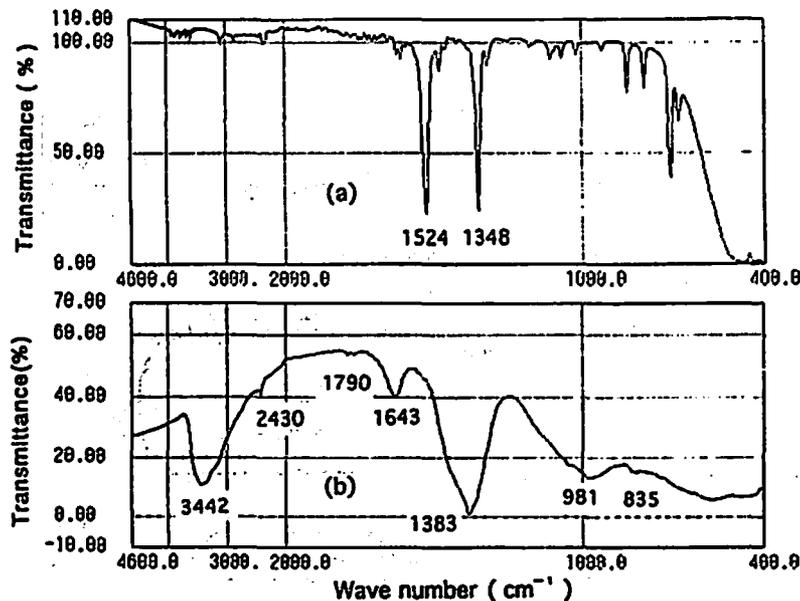


Fig. 4 FT-IR spectra of nitrobenzene and its explosion residue
(a) nitrobenzene, (b) explosion residue of Run No. NB2

のDSC測定結果を示す。Fig. 3 (b)より、爆発後の残留物には顕著な発熱ピークはなく、BPOが本来有していた爆発性が爆発処理により大幅に低減されたことが確認された。この結果は、爆薬量70gに対して、それぞれ純品のAIBN(5.0g, 15.0g), BPO(5.0g, 15.0g), アジ化ナトリウム(7.9g, 20.1g), ニトロベンゼン(9.4g, 31.5g), およびAIBN-アセトン溶液(8.1g, 25.4g), BPO-ベンゼン溶液(9.0g, 27.0g), アジ化ナトリウム水溶液(10.8g, 33.8g)の場合でも同様であった。特に溶液系では溶媒の気化熱が大きいので、蒸発時に熱を奪われ、爆発性モデル物質自身の分解率が低下することが予想されたが、爆発後の残留物のDSC波形には発熱ピークは見られず、分解反応が十分進行していることが示された。したがって、用いた爆発性モデル物質の純品およびそれらの溶液の爆発危険性は爆発処理によって大幅に低減されたことがわかった。

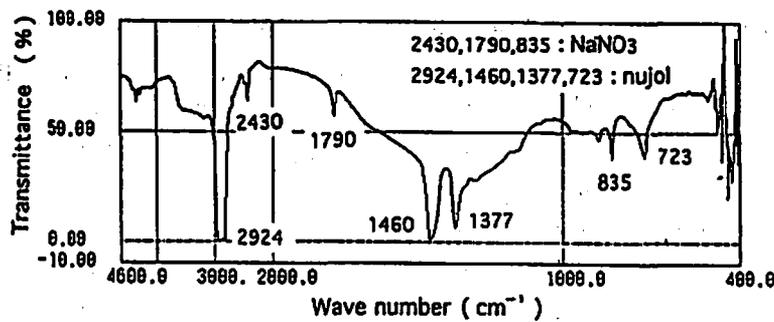
爆発後の残留物中に残留するモデル物質を確認するために、残留物のFT-IR分析を行った。Fig. 4にモデル物質ニトロベンゼンおよびその爆発処理後の残留物(実験No. NB2)のKBr法によるFT-IRスペクトルを示す。Fig. 4 (a)ではニトロベンゼンの特徴スペクトルである 1348cm^{-1} におけるニトロ基の対称伸縮振動および 1524cm^{-1} におけるニトロ基の逆対称伸縮振動などが見られるが、残留物中にはそれらは検出されなかった。一方、残留物中には 3442cm^{-1} , 1634cm^{-1} , 1383cm^{-1} のスペクトルに見られる硝酸アルミニウムあるいは/および硝酸鉄、および 2430cm^{-1} , 1790cm^{-1} , 835cm^{-1} のスペクトルに見られる微量の硝酸ナトリウ

ムが検出された。これらは爆薬および容器由来の成分であると思われる。ニトロベンゼン以外のモデル物質を用いた爆発実験における残留物のFT-IRスペクトルも同様で、それぞれAIBN, BPO, アジ化ナトリウムの存在を示す特徴スペクトルは検出されなかった。これらの結果から、FT-IRによる分析の範囲内においては、元のモデル物質および爆発性原子団は、検出限界以下にまで低減されていることがわかった。

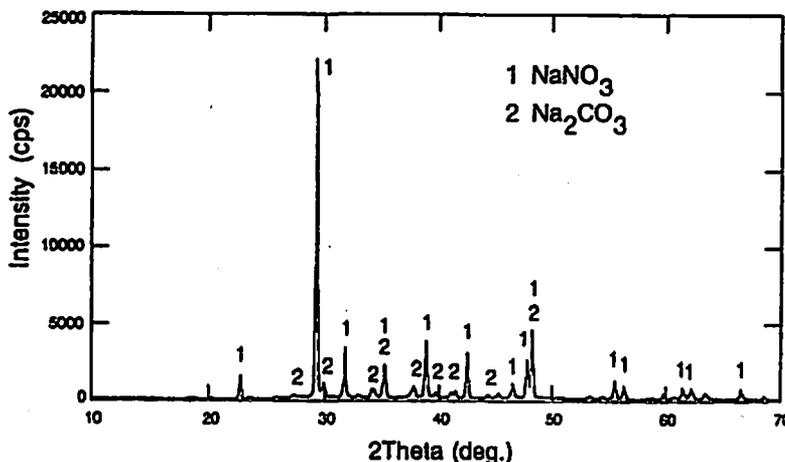
残留物の分析結果では、爆発反応後、新たに生成したと思われる有機物は検出されなかったが、モデル物質アジ化ナトリウムの場合には、残留物の水溶成分をメソール法によるFT-IRおよび粉末X線回折法により分析した結果、Fig. 5に示すように、硝酸ナトリウムが認められた。この硝酸ナトリウムはアジ化ナトリウム由来のものと考えられる。硝酸ナトリウムは典型的な酸化剤であり、単独では安定であるが可燃物と混合されると条件により爆発を起こす可能性があり⁵⁾、残留物処理時に可燃物と共存するような状況は避ける必要がある。

一方、サンプル瓶のガラスはその原形をとどめておらず、粒径約10mmから0.3mmの角のないスラグ状または粉末状になっており、取り扱い上、ほとんど危険性のない状態であった。

固体残留物のその他の成分について、蛍光X線分析および粉末X線回折分析を行った結果、そのほとんどは、容器壁からの酸化鉄と硝酸鉄、雷管からの銅と酸化銅、爆薬からの酸化アルミニウムと硝酸アルミニウム、サンプル瓶からの酸化ケイ素などであった。例えば、実験No. NB1の場合、鉄、銅、アルミニウムお



(a) FT-IR spectra



(b) X-ray powder diffraction diffractogram

Fig. 5 FT-IR spectra and X-ray powder diffraction diffractogram of explosion residue of Run No.SA2

よびケイ素の割合は、それぞれ59 wt.%, 16 wt.%, 10 wt.%, 6 wt.%等となった。また実験No. B4 (BPO-benzene)の残留物には不完全燃焼のすが見られた。

3.2 気体生成物

気体爆発生成物のうち、特に有害成分の発生状況を確認するために、主な無機成分の濃度を計測した。また、爆発処理により生成する有害有機物としては、有害廃棄物の燃焼装置から最もよく検出されるベンゼン、トルエン¹⁰⁾を選択し、それらの濃度測定を行った。分析結果をTable 2にまとめて示す。なお、生成気体のサンプリングは、容器内の気体が拡散により十分に混合されたと考えられる爆発後30分程度経過後に行った。NH₃はいずれの気体生成物分析においても、検知限界である2 ppm未満であった。容器内の酸素量が気体生成物中の炭素含有成分およびH₂の発生に及ぼす影響を考察するため、下記のように酸素過剰率(Excess oxygen)を定義した。

$$\text{酸素過剰率(\%)} = \frac{\text{爆発前の系内}_{\text{系内の完全燃焼に}}}{\text{の酸素量(g)} \quad \text{必要な酸素量(g)}} \times 100$$

なお、酸素過剰率の計算では、爆薬の酸素バランスは0と仮定し、モデル物質、容器内空气中酸素およびサ

ンプル瓶(10 ml, 30 ml)のポリエチレンキャップ(0.7 g, 1.3 g)とポリエチレンフィルム(0.8 g)を考慮し、系内の炭素、水素、窒素、ナトリウムの各元素が、最終的に二酸化炭素、水、窒素分子、炭酸ナトリウムになることを仮定した。各試料の酸素過剰率の計算値をTable 1に示す。

Fig. 6は酸素過剰率を横軸に、気体生成物中のCO₂、COおよびH₂濃度を縦軸にそれぞれプロットしたものである。この図より、COおよびH₂の生成は酸素過剰率が負の領域で顕著となっているが、酸素過剰率の増加とともにその生成量は抑えられ、酸素過剰率が正の領域では、それぞれ0.6%, 0.1%以下となる。CO₂に関しては、酸素過剰率が正の領域では一定の傾向が得られないが、これは、モデル物質中の炭素成分量がモデル物質によって異なっているからである。このことから、爆発処理においてCOとH₂に関しては系内の酸素を十分に与えることにより、ある程度の濃度に抑えられることが確認されたが、COに関しては、酸素過剰率が600%程度の場合でも、その値が0.1%を下回ることはなかった。また、ベンゼン、トルエンの濃度に関しては、必ずしも酸素過剰率との間に明確な相関は見られなかった。HCNは試料中に窒素原子

Table 2 Gaseous products from the explosion treatment experiment of waste chemicals

Run No.	H ₂ (mol.%)	O ₂ (mol.%)	N ₂ (mol.%)	CO (mol.%)	CO ₂ (mol.%)	NO _x (ppm)	HCN (ppm)	Benzene (ppm)	Toluene (ppm)
A1	N.D.	12.3	79.0	0.3	7.6	36	N.D.	N.D.	N.D.
A2	N.D.	4.2	79.3	0.2	15.4	227	1	N.D.	N.D.
A3	N.D.	9.9	78.4	0.2	9.9	138	38	9	21
A4	4.6	2.9	72.0	6.2	13.6	138	20	26	19
B1	N.D.	11.8	77.8	0.1	9.0	27	N.D.	N.D.	N.D.
B2	0.1	5.2	76.7	0.5	16.9	126	3	32	5
B3	0.1	6.6	78.6	0.6	13.1	82	N.D.	59	24
B4	7.2	3.5	66.9	10.6	11.2	88	N.D.	318	19
SA1	N.D.	15.1	80.0	0.1	4.2	1000	20	N.D.	24
SA2	N.D.	15.1	79.2	0.1	4.2	2300	45	8	44
SA3	N.D.	16.5	77.8	0.2	3.7	2200	22	13	64
SA4	N.D.	16.9	78.0	0.4	3.3	2100	31	8	35
NB1	0.1	9.8	77.3	0.5	10.1	800	23	68	26
NB2	2.7	4.4	69.9	5.7	14.6	1200	30	100	27

N.D.:not detected

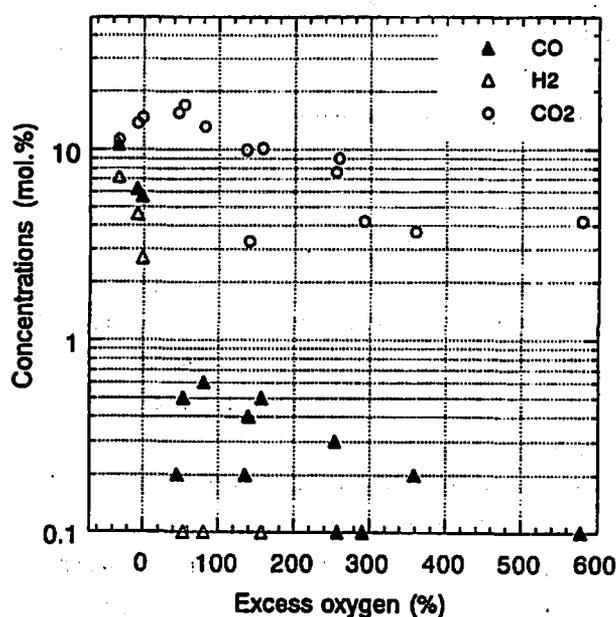


Fig. 6 Correlation between excess oxygen and CO₂, CO, H₂ concentrations in gaseous products

を含む、AIBN、ニトロベンゼンおよびアジ化ナトリウムを用いた爆発実験から検出されているが、その濃度もまた、酸素過剰率との間に明確な相関は見られなかった。

通常、COやベンゼン、トルエンのような炭化水素、HCNなどの可燃成分は、十分な量の酸素存在下で高温が保たれれば、燃焼反応が進むことによりかなり低濃度になることが予想される。これに反し、酸素過剰の雰囲気においてもこれらの濃度が必ずしも減少しな

いことの原因としては、(1)爆発直後の容器内の成分の混合状態が必ずしも均一でなく、局部的に可燃物濃厚な領域が存在すること、(2)爆発後、容器内の気体生成物が低温の容器壁で急冷され、反応が凍結され、不完全燃焼によるCOおよび炭化水素などが残存すること、の2つの要因が考えられる¹¹⁾。また、HCNについては、分子中に水素原子、炭素原子を含まない、アジ化ナトリウムを用いた爆発実験からも検出されたことから、モデル物質に窒素原子が含まれる場合には、キャップ、フィルム、爆薬等に含まれる水素原子や炭素原子との反応によってもHCNが生成される可能性を示唆している。

NO_xについては、アジ化ナトリウムおよびニトロベンゼンを用いた爆発実験からかなり高濃度(800~2300 ppm)で検出された。アジ化ナトリウムおよびニトロベンゼンは、その分子中に窒素原子を含んでいるため、この系で検出されたNO_xは、そのほとんどが、フューエルNO_xによるものであると思われる。一方、AIBNは分子内に窒素原子を含んでいるにも関わらず、BPOと同程度の低いNO_x濃度を示しているが、AIBNは、前野らによって無触媒脱硝効果を持つことが明らかにされており¹²⁾、その効果によってNO_xが低減したものであると思われる。BPOからのNO_xは27~126 ppmの範囲内にあり、爆薬のみから発生するNO_xとはほぼ同じレベルであった。NO_xの除去に関しては、既存の方法が数多く存在するが¹³⁾、爆発処理技術の実用化に際してはそれらの方法の適用性を検討するとともに、二次処理による除去の検討も必要であると思わ

れる。

本研究では、爆発性廃化学薬品の爆発危険性を爆発処理により大幅に低減させられるか否かの検討を主題としているが、爆薬がどの程度の爆轟しているかは爆発性廃化学薬品の分解率との関係において興味深いところである。スーパーエナーゲルの定常爆轟時のパラメータは計算から温度2690℃⁷⁾、圧力8.8 GPa¹⁴⁾と推定されているが、スーパーエナーゲルの爆発状況に関しては、内容積約4.8 L小型爆発実験容器(二重容器構造)による予備実験(爆薬量77 g)での内側容器の破壊状況から、爆轟が起こっていることを定性的に確認するにとどまっている。爆薬がどの程度爆轟しているか、あるいは、発生圧力、温度が試料に与える影響などに関する詳細な検討は、今後の課題としたい。

また、今回評価の対象としなかったが、廃化学薬品に重金属等が含まれる場合には、爆発後の気体生成物に含まれるそれら有害物質の除去の検討も実用化に際しては必要であると思われる。

4. 結 言

本研究では、爆薬の爆発反応を用い、爆発性物質含有廃化学薬品を爆発処理することにより、爆発危険性を低減させる技術を検討した。その結果、爆薬量70 gを用いた爆発処理後の固体残留物からは、元のモデル物質および爆発性原子団は本研究で用いた分析方法では検出されず、モデル物質が本来有していた爆発性は大幅に低減されることが確認された。

またガラス容器は角のないスラグ状または粉末状となり、取り扱い上、ほとんど危険性のない状態になることがわかった。

爆発処理後の気体生成物としては、危険性を有する物質としてCO、H₂、ベンゼン、トルエン、HCN、

NO_xが確認された。これらは酸素過剰率の調整によりある程度コントロールが可能なものもあるが、全ての成分を同時に削減することは難しく、実用化にあたっては二次処理による除去の検討も必要であると考えられる。

文 献

- 1) Environmental Protection Agency, PB 89 - 187629, P. 13 (1989)
- 2) 李洪勳, 新井充, 田村昌三, 鈴木良真, 安全工学, 35, 158 (1996)
- 3) Environmental Protection Agency, Public Meet Hazardous Waste Manage, 1, 143 (1976)
- 4) 堀雅宏, 楊建萍, 安全工学, 33, 183 (1994)
- 5) 吉田忠雄, 田村昌三監訳, 「危険物ハンドブック」, P. 506 (1987), 丸善
- 6) 日本工機株式会社, 「スーパーエナーゲル」パンフレット, (1986)
- 7) 岸本淳一, 私信, (1995)
- 8) 黒田英司, 私信, (1996)
- 9) ジーエルサイエンス株式会社, 「総合カタログ」 No. 25, P. 404 (1994)
- 10) C. R. Dempsey, and E. T. Oppelt, AIR & WASTE, 43, 25 (1993)
- 11) 水谷幸夫, 「燃焼工学」, P. 209 (1989), 森北出版
- 12) 前野泰之, 橋本公太郎, 新井充, 田村昌三, 日本エネルギー学会誌, 印刷中
- 13) S. C. Wood, Chem. Eng. Prog., 90, 32 (1994)
- 14) 須藤秀治, 大久保正八郎, 田中一三, 「火薬と発破」, P. 30 (1971), オーム社

**A study on the explosion treatment of explosive waste chemicals
from laboratories**

by Hongxun LI*, Mitsuru ARAI*, Masamitsu TAMURA*
Takehiro MATSUNAGA** and Mitsuaki IIDA**

An explosion treatment method was applied for disposal of explosive waste chemicals together with their containers. Dibenzoyl peroxide, azobisisobutyronitrile, nitrobenzene and sodium azide were used as model explosive substances, and slurry explosive and glass vessel were used as model explosive and model container respectively. The model substances and their solutions enclosed in the glass vessel were exploded with the slurry explosive in an explosion chamber with the volume of 210 l, and the explosion products were analyzed using DSC, FT-IR, XRPD (X-ray powder diffraction) and GC. Since the original model substances and their explosive groups were not found in their explosion residues explosibility of model substances could be substantially decreased by the explosion treatment method.

(*Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

**Department of Advanced Chemical Technology, National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan)