

(*Research Laboratory for the Department of Explosives, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan)

浦川 孝・横川 六雄*

此の定量法は、濃硫酸中で水溶液中の Ng を加水分

する方法であるが、測定条件を検討する為、1) 吸収スペクトル、2) 試薬温度及び反応度、3) 試薬の添加法、4) 添加後の混合法、5) 呈色物の安定性について実験を行なった。

3. エアサンプリング法

ダイナマイト工室における Ng ガスをサンプリングする場合の第一条件は、サンプラーとして安全な点である。当所で採用したサンプラーは、電気系、ピストン等の動的な機械的部分、又静電気を生じる部分を用いていない爆発の危険性のある場所でも使用出来る形式のもので、又本体及びガラスミゼットインピンジャーは革製のバッグの中に収納され、取扱い上安全に出来ている。サンプリング法の問題として作業期間中の平均濃度を測定する必要がある。使用したサンプラーは非毒性のフロンガスをノズルを通して噴出させ、約2時間一定の速度で試料採取が出来る。採取法はサンプリングパイプをインピンジャーに連結し、作業者の呼吸位置で Ng ガスを捕集した。サンプリング上の問題点として、1) サンプリングパイプと Ng ガスの吸着性、2) ガス採取速度を1分間 0.5 l とし水吸収液 20 ml 中に Ng ガスを通過させた場合の吸収率を測定した。又以上の結果より求めた測定条件で、ダイナマイト工室における空気中の Ng ガス濃度測定を実施した。

4. 実 験

4.1 試 薬

- 1) 再蒸留水：蒸留水 3 l をガラス蒸留器中で、過マンガン酸カリ 0.5 g、苛性ソーダ粒状 3 コを加え再蒸留したもの。
- 2) N,N'-ジフェニルベンジジン：市販 GR ジフェニルベンジジンをトルエンで再結晶し、融点 254°C のものを調製した。
- 3) 硫酸：硝酸分及び金属酸化物を含まない試薬特級品。
- 4) 食塩：試薬特級品
- 5) Ng 標準液：所内で硝化した Ng を濾紙を通し、一定量秤量し、再蒸留水に溶かし、水溶液 1 ml 中 Ng 1 μ g を含む標準液を調製した。

- 6) ジフェニルベンジジン試薬：硫酸 4 部に再蒸留水 1 部を加え、170°C 迄フラスコ中で熱し、常温まで冷却し、1 l 当りジフェニルベンジジン 0.1 g と NaCl 0.1 g を加え完全に溶解し、褐色ガラス瓶に移し変え 48 時間経過後のものを使用した。

4.2 器具及び測定装置

- 1) ガラス蒸留器、10 ml 栓付メスフラスコ。
- 2) サンプラー：Union Industrial Equipment Corporation 製の Uni-Jet Constant Rate Air Sampler。
- 3) インピンジャー：同部品 UIE-175MI Calibrated All-Glass Impinger。
- 4) 光度計：日立 EPU-2A 型分光光度計。

4.3 定量法の検討

1) 比色液の吸収スペクトルの測定

Ng の標準液を用いて 発色操作を行ない、水を対照溶液として 360 m μ ~800 m μ の範囲にわたり吸光度を測定しグラフにプロットした。

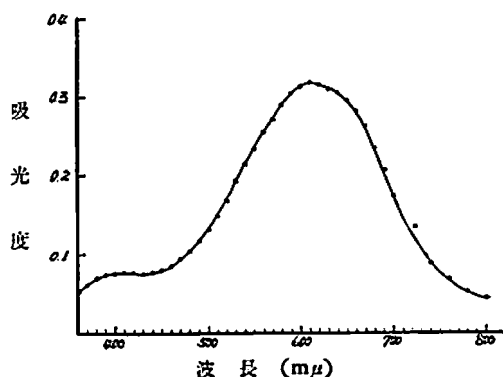


図 1 発色液の吸収スペクトル

この範囲で定量に最も適した波長は 610 m μ と思われるが、Du-Pont の資料では 650 m μ で測定しているので以後の測定は 650 m μ で実施した。

2) 試薬の添加方法

10 ml の栓付メスフラスコに試料 1 ml を入れ、次に 10 ml になる迄ジフェニルベンジジン試薬を加えると、溶液の温度が上昇する。この温度変化を比重計により、試薬添加直後、室温放置後の温度降下、混合した際の温度変化を測定した。表 1。

表 1 試薬添加後の温度変化

試料 (°C)	試薬 (°C)	添 加 法	直後	5 分	10分	15分	20分	25分	30分	混合後	室温
15°C	15°C	静置(°C)	30	29.8	28.2	26.5	25.2	24.5	23.5	30.2	21
		混合後静置(°C)	40	35	30	26.8	24.8	23	22	—	21
15°C	30°C	静置(°C)	39.5	37.5	33.5	30.7	28.5	27	26	32.3	21
		混合後静置(°C)	49	40	33.8	30	27.2	25.1	24	—	21
25°C	15°C	静置(°C)	32	31.5	29.5	27.5	26.2	25.2	24.5	31.5	21
		混合後静置(°C)	44	36.8	30.5	27.5	25.7	24.3	23.2	—	21
25°C	30°C	静置(°C)	39.5	37	34	31	28.9	27.3	25.8	32.8	21
		混合後静置(°C)	49	39	34.2	30	27.3	25.5	24	—	21

溶液の温度上昇は試料及び試薬の温度により異なるが、試薬添加直後に混合すると液温は、40~50℃に急激に上昇するので、30分間静置後メスフラスコを上下に10回混合する事にした。

試料に試薬を加える方法として、試薬を試料に滴下する方法と、試薬をメスフラスコの側壁にそって静かに添加する方法を0.3~0.7 µg の Ng の標準液を用い発色操作を行ない、吸光度標準の偏差を計算すると、滴下した場合は測定値のバラツキが大きいので(表2)以後試薬は側壁にそって約1分間で添加する事にした。

表2 試薬の滴下方法の比較

添加方法	滴下した場合	側壁にそって滴下
標準偏差	0.048	0.026

3. 反応温度、試薬温度と発色濃度の関係

試薬の添加法は上記の通りとし、反応温度、試薬温度と発色液の濃度変化を測定した。Ng 1 µg/ml の標準液を0.1 mm 刻みの1 ml のメスピペットを用いて、下記 Ng 濃度に調製した溶液を反応温度 35~30℃, 25~20℃, 20~15℃ の3水準と、試薬温度 35~30℃, 30~25℃, 25~20℃, 20~15℃ の4水準の12の組み合わせで発色し吸光度を測定した。

表3 Ng 標準溶液の調製法

標準 Ng 溶液 (ml) Ng 1 µg/ml のもの	再蒸溜水 (ml)
0.0	1.0
0.3	0.7
0.4	0.6
0.5	0.5
0.6	0.4
0.7	0.3

Ng 濃度を x 、その時の吸光度を y とし測定結果をグラフ化すると、Ng 濃度 0.3~0.7 µg の範囲で濃度と吸光度は直線関係にあり Beer の法測が成立するが、反応温度試薬温度により直線の傾斜及び標準偏差が異なると考えられるので、濃度 x と吸光度 y の関係を、 $y=a+bx$ として最小二乗法により傾斜 b を計算し、次式より標準偏差 S を求め、傾斜 b が大で標準偏差 S が小なる条件を決定した。

$$S^2 = \frac{1}{n-2} \left\{ \sum y^2 - \frac{\sum y}{n} \times \sum y - b \left(\sum xy - \frac{\sum x}{n} \sum y \right) \right\}$$

但し n は測定数

以上の結果から、反応温度は 30~25℃ 試薬温度 30~15℃ が適当と思われる。(表4)、年間条件を一定する為、発色操作は反応温度 30℃, 試薬温度 30℃ で実施することとし、この条件における検量線(図2)及び標準偏差を求めた。

表4 反応温度及び試薬温度と発色濃度の関係

No.	反応温度 (°C)	試薬温度 (°C)	a	b	S
1	36.5~27	35~31.5	-0.173	0.772	0.0152
2	35~28	30~23	-0.1495	0.8035	0.0165
3	35~26	26~23	-0.0042	0.8705	0.0332
4	35~28	16	-0.1808	1.086	0.0142
5	30~26	35~30	-0.1823	1.2375	0.0134
6	31~28.5	30~24	-0.1585	1.126	0.0150
7	30~26	25~23	-0.189	1.163	0.0155
8	31	16	-0.168	1.167	0.0108
9	25~22	35~29	-0.1554	0.8925	0.0258
10	26~24	30~25	-0.1689	0.9435	0.0123
11	25.5	25.5~22	-0.1318	1.1701	0.0369
12	25~23	14.7	-0.172	1.049	0.0373

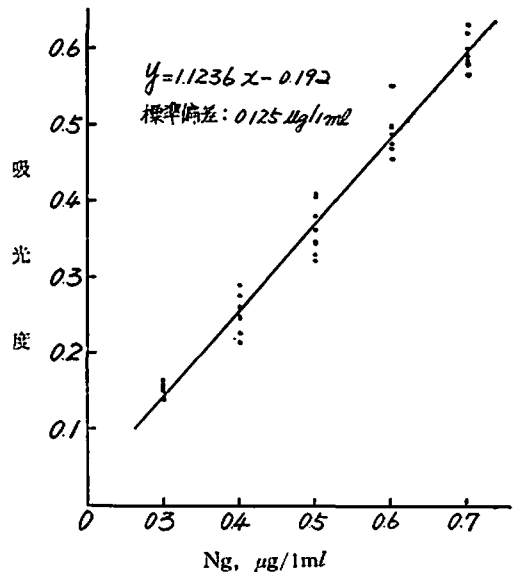


図2 発色液の検量線

4) 発色液の安定性

発色液の安定性を Ng 0.5 µg/ml の標準液を用い、反応開始より経過時間毎の吸光度を測定した。吸光度は2.5時間で略一定となり、4時間位安定で以後次第にたい色するものと思われる。

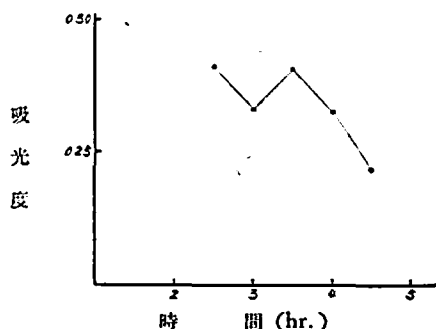


図3 発色液の安定性

4. 4 サンプルング法の検討

1) UIE-175MI ガラスミゼットインピンジャーで、空気試料を吸引する時の吸収率

Ng は水に約 0.6% 溶解するが、ガス体を吸収液中に通過させた場合の捕集率は、通気速度及びガス濃度に影響される。一般に Ng ガスの場合、1 分間 0.5 ~ 1 l の速度で採気しているので次の条件で吸収率を測定した。インピンジャーに再蒸留水 20 ml を入れたもの 2 本を連結し、この吸収液中に air sampler を用い、1 分間 0.5 l の速度で 0.03 ~ 6 ppm 濃度の

表 5 インピンジャーによる Ng 吸収率

Ng ガス濃度 (p.p.m.)	I 液の Ng 濃度 (p.p.m.)	II 液の Ng 濃度 (p.p.m.)	吸収率 (%)
5.937	5.830	0.107	98
5.222	5.082	0.140	97
2.959	2.910	0.049	98
1.452	1.414	0.038	97
0.707	0.695	0.012	98
0.316	0.316	0	100
0.315	0.315	0	100
0.298	0.298	0	100
0.245	0.245	0.008	97
0.235	0.235	0	100
0.213	0.213	0.011	95
0.205	0.196	0.009	95
0.192	0.180	0.012	94
0.066	0.063	0.003	96
0.059	0.059	0	100
0.054	0.054	0	100
0.032	0.032	0	100
0.028	0.028	0	100
0.026	0.026	0	100

吸収率 $\bar{X}=98\%$

- 注 1. 吸収試験時の室温は 17 ~ 21°C
2. Ng ガスは 38% の Ng を含んだ NG 溶液 2 ml をインピンジャーに入れ吸引途中より空気で希釈した。

Ng ガスを含む空気試料約 5 ~ 30 l を通し、I 液 II 液の吸収液中に吸収された Ng ガス濃度を定量し、この合計と I 液より求めた Ng ガス濃度の比から I 液の吸収率を求めた。吸収率は 0.03 ~ 5.9 ppm の範囲の Ng ガスを平均 98% の収率で捕集する事が出来る。従つて I 液のみで Ng ガスを捕集した場合、吸収液中の Ng の測定値に補正係数 1.02 を乗ずることとした。(表 5)

2) Ng ガス採取用パイプの材質による Ng ガスの吸着性。

Ng ガスを、作業者の呼吸位置で採取するには、呼吸位置とインピンジャーをサンプリングパイプを用いて接続する必要がある。サンプリングパイプにより Ng ガスが吸引途中吸着されるか否かについて、内径 7 mm 長さ 1 m の硝子管、ポリエチレン管、塩化ビニール管をインピンジャーに接続し、Ng ガスをパイプを通して、吸収液中に吸引し、吸引された Ng 量を比較測定し、パイプの材質による Ng 吸着性の差を比較した。結果は次の通りである。

1. インピンジャーにガラス管を接続した場合と接続しない場合の比較

	吸引された Ng 量 (p.p.m.)
ガラス管を接続しない時	0.034
ガラス管を接続した時	0.030

2. ガラス管と塩化ビニール管の比較

	吸引された Ng 量 (p.p.m.)	
ガラス管	0.018	0.043
塩化ビニール管	測定不能	測定不能

3. ガラスとポリエチレン管の比較

	吸引された Ng 量 (p.p.m.)	
ガラス管	0.02	0.039
ポリエチレン管	0.02	0.038

以上の結果から Ng ガスをサンプリングパイプを用いて採取する場合、塩化ビニール管は Ng ガスを吸着し、ガラス管は破損する等の危険性があるから、ポリエチレン管を使用する事にした。

2) 空气中 Ng ガス濃度測定に必要な採取ガス量

Ng ガス濃度を定量するに必要な採取ガス量は、最小吸収液 1 ml 中に Ng 0.3 ~ 0.7 μ g を含むガス量を採気する必要がある。従つて発色操作を行なつて Ng 濃度が此の範囲を超える場合は、再蒸留水で吸収液の一定量を希釈し、検量線の濃度範囲に調整した。又採取ガス量は測定する目的により異なるが、Ng ガ

ス濃度測定の場合は、作業中の平均濃度を知りたい場合が多いから、作業時の濃度を代表する様に通常 30 ~ 60 l 約 1 時間乃至 2 時間ガス捕集を行なった。

5. ダイナマイト工室における Ng ガス濃度測定

サンプリング：室温 27°C，吸引速度 0.5 l/分，吸引時間 120 分，採取ガス量 $0.5 \text{ l} \times 120 = 60 \text{ l}$ ，吸収液量 20 ml 採取位置及び状況省略

分析：吸収液 20 ml に採集した試料より 1 ml を取り，前記の操作法に従って吸光度を測定した。

吸光度：0.348, 0.352, 0.330 平均 0.343

検量線の読み：0.475 $\mu\text{g}/\text{ml}$

空气中 Ng 濃度の計算：

1. 吸収液 1 ml 中に 0.475 μg の Ng を含むから 20 ml 中には

総計 $0.475 \mu\text{g} \times 20 \times 1.02 = 9.69 \mu\text{g}$

注 1.02：吸収率，0.125：検量線の標準偏差

標準誤差 $\frac{0.125}{\sqrt{3}} \mu\text{g} \times 20 = 1.44 \mu\text{g}$

2. 空气中 Ng 濃度は標準状態(0°C, 760mmHg)で比較することとし，採取した空気量は測定時の室温で補正し標準状態に換算する。

$$60 \text{ l} \times \frac{273}{300} \times 54.6 \text{ l}$$

2. 1 空気 1 l 中の平均濃度：

$$\frac{96.9}{54.6} = 0.177 (\mu\text{g}/\text{l})$$

標準誤差：

$$\frac{1.44}{54.6} = 0.026 (\mu\text{g}/\text{l})$$

2. 2 2.1 で計算した重量を容量比に換算すると空気 1 l 中の平均ガス濃度：

$$\frac{0.177}{6.789} = 0.026 (\text{p. p. m.})$$

標準誤差：

$$\frac{0.026}{6.789} = 0.004 (\text{p. p. m.})$$

注 Ng ガス 1 ml は 0°C 1 気圧において重量で 6.789 mg に相当する。

変動係数：

$$\frac{0.004}{0.026} \times 100 = 15 (\%)$$

以上の計算結果から測定した空气中の Ng ガスの平均濃度は， $0.026 \pm 0.004 \text{ p. p. m.}$ と推定した。

終りに，本実験について，種々御指導賜った日本化薬厚狭作業所吉川次長，発色機構，試薬の精製について御教示を頂いた宇都宮大学鈴木一夫教授，実験に協力された試験研究課の方々に厚く御礼申し上げる。なお本報文は，昭和39年春及び秋の工業火薬研究発表会で報告したものである。

文 献

- 1) Dupont 資料：Determination of Ethylene Glycol Dinitrate in air. Photometric Method.
- 2) 山本祐徳，内芝正彦，火兵学会誌，31，35 (昭和12年)
- 3) F. Feigl, Spot Tests in organic analysis, 6th ed., p. 178
- 4) F. Feigl, Ibid., p. 598
- 5) F. Feigl, Spot Tests in organic analysis, 5th ed., p. 419

Determination of Concentration Ethylene Glycol Dinitrate in the Air of Dynamite Manufacturing Rooms by Means of Diphenylbenzidine Reagent and Uni-Jet Air Sampler.

Takasi Urakawa and Mutsuo Yokogawa

1. Analytical Method.

When DPB of the commercial product is recrystallized from the toluene, solution, it becomes a gray crystal of melting point 254°C and the DPB reagent prepared from it is a colorless transparent solution.

In the range from 0.3 micro-gram (μg) EGD to 0.7 μg in 1 ml of EGD aqueous solution, there exists Beer's Law.

The color development depends on the temperature of the reagent, the tempe-

perature during the reaction and the way how to add the reagent to a sample solution. The optimum temperature of the reagent and the reaction proved to be 15~30°C and 25~30°C, respectively.

2. Sampling.

Absorption efficiency of EGD in water is more than 98 per cent in the gas flow rate of 0.5 litre a minute.

As for the sampling tube, polyethylene is much more suited than vinylchloride which likely absorbs EGD.

By these procedures, ethylene glycol dinitrate of the air can most probably be determined with the standard error less than ± 0.004 p. p. m.

(Asa Factory, Nippon Kayaku Co. Ltd., Asa Sanyo-cho Yamaguchi-ken, Japan)

高級爆薬を含め爆破薬に就いての研究 (第1報)

“ANFOの爆速に関する諸実験”

篠原 昌史*

AN-FOが我国で採上げられてからすでに2年以上になる。最初の中は prill 硝安の規格がはつきりしていなかった為もあり AN-FO としての仮比重とか爆速にもかなりの変動が見られたが最近はその性質も落着いて来、又規格化も急がれて居るので AN-FO の性質も非常に安定して来たと思われる。硝安が 32°C で転移点をもち吸湿現象と相まって固化現象を呈するので、一夏を越して実用された事は色々な意味で大きな意義がある。筆者は、AN-FO の爆発性について基礎知識を得るため二、三の実験を試みたのでその結果を報告したいと思う。

1. 粒子径と爆速

爆轟反応も grain burning model で説明され一般に多種の粒子径をもつ粒子から成る混合爆薬では平均粒子径が小さい程爆速が早くなる事はよく知られている事実である。

prill 硝安を用いた AN-FO についても当然それは予想される事であるが¹⁾²⁾ prill 硝安は多孔性中空粒状であり単なる表面反応と若干異なる傾向をたどることも考えられる。特に内表面の反応も加わるので複雑な問題であると思う。

今種類の prill 硝安についてその粒度分布から夫々の平均粒子径を求め各々につき JIS (案) により爆速を測定した結果を図1に示す。粒子径と AN-FO の爆速間には相関関係があるとは云えず普通の粉状硝安を用いた工業爆薬の時と異なるのは粒子型の影響がか

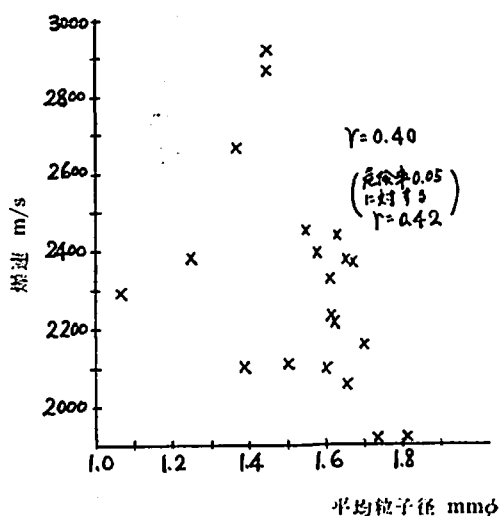


図1 ANの粒子径とAN-FOの爆速(その2)

昭和40年4月13日受理

* 日本油脂株式会社武蔵工場第2研究課