

モノニトロ及びジニトロナフタリンの 赤外線吸収スペクトルによる分析

(昭和 28 年 5 月 20 日受理)

鎌田 仁・田中 誠之・難波 桂芳・山下 忠孝

(東京大学工学部工業分析化学教室・火薬学教室)

1. 緒 言

ナフタリン硝化物の定性定量は、必要とされているにも拘らず十分な分析方法がなく、溶剤による分離及び凝固点の測定が行われていたにすぎなかった。従つてポーログラフによる定量について研究を行つたがこの方法も α -モノニトロナフタリン(α -MNN)と1,5-ジニトロナフタリン(1,5-DNN)との混合物り、並びに1,5-DNNと1,8-DNNとの混合物については応用可能であるが、通常の工業製品たる α -MNN, 1,5-DNN及び1,8-DNNの混合物の定量分析には充分でない現状である。

そこで筆者等は最近簡単にしかも迅速に測定せられるようになり、他の方法では分析困難であるような有機化合物に対し非常に有力な分析的武器となつてゐる赤外線吸収スペクトルを用いて、これの定性定量を試

みた。

2. モノニトロ及びジニトロナフタリン標準純物質の赤外線吸収スペクトルについて

通常、工業的にナフタリンを硝化して得られるモノニトロ及びジニトロナフタリン中に存在する主成分は、前者では α -MNN及び微量の β -MNN、後者では1,5-DNN及び1,8-DNNであるので、一応この4成分の標準純物質の赤外線吸収スペクトルを測定した。それらの物の7~14 μ 間の吸収は図1(a), (b), (c), 及び(d)の如くであつた。この測定は二硫化炭素に対する溶解度の関係から、 α -MNN及び β -MNNは二硫化炭素溶液で、1,5-DNN及び1,8-DNNは固相のまま流動パラフィンと混じペースト状に行つた。

図1. 標準純物質の赤外線吸収スペクトル

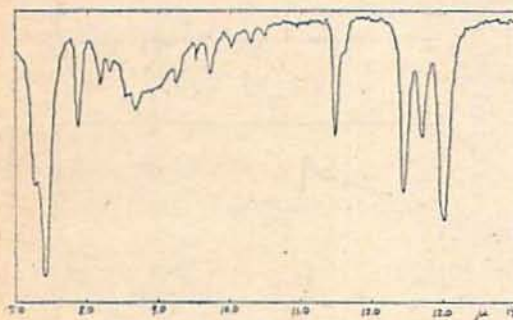


図1(a) α -MNN

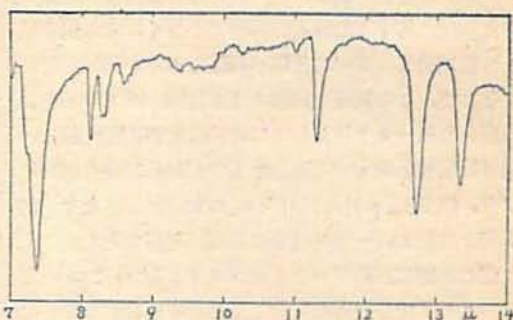


図1(c) 1,5-DNN

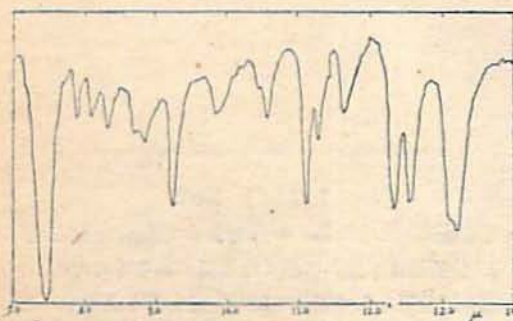


図1(b) β -MNN

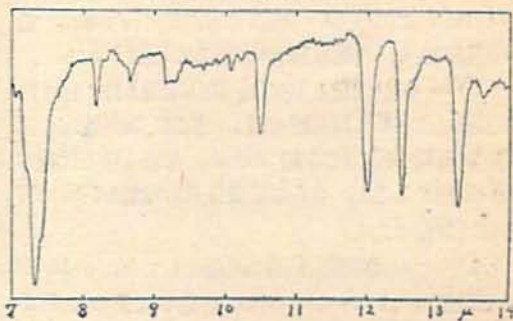


図1(d) 1,8-DNN

尚ここに用いた標準純物質の融点は、 α -体 59.5°C 、 β -体 $62\sim 63^{\circ}\text{C}$ 、1.5体 214°C 、1.8体 168.5°C であつて、 β -体(β -ナフチルアミンのジアゾ化により合成)の融点が文献値に比し低いが、その赤外線吸収スペクトルから判定すると、さほど不純物があるとは思われないので微量の β 体を定量する際の標準純物質として使用する事は差支えないと考えそのままこれを使用した。

又この実験は、すべて Baird 製の複光路式の記録式赤外線分光器を用いて行つた。

図1の結果より見るに、 α -体 β -体の特性吸収波長は、さきに録田、西野²⁾により発表された如く一般のナフタリン一置換体の特性吸収波長の位置には吸収を示さず、特異な吸収を示すが、とにかく1.5体及び1.8体と共に4成分系とした場合、互に重複しない特性吸収波長を、 α -体は 11.47μ 、 β -体は 11.05μ 、1.5体は 11.24μ 、1.8体は 11.96μ に有する事が判り、さらにこれに $12\sim 14\mu$ 間の吸収を合せ考察すれば、この4成分の定性定量が充分可能である事が認められた。

3. 測定試料の処理について

一般に赤外線吸収スペクトルにより固体試料の定量を行う際は、その試料の特性吸収波長附近に吸収を示さないような有機溶媒に溶解した溶液を一定の厚さの試料容器中に満たし、測定するのが普通であるが、ナフタリン硝化物の場合、ジエト化合物特に1.5体の有機溶媒に対する溶解度は非常に小さく、考え得る種々の有機溶媒はすべて使用不可能なる事が判明した。

そこで、この試料を固体のまま流動パラフィンとよく混合しペースト状として二枚の食塩板の間に挟み、赤外線吸収を測定する方法をとつた処、二三の試料につき、第2図(a)(b)及び(c)の如き結果となり、第1図と比較し、一応各成分の定性が可能である。

尚この際二三のジエトナフタリン試料については、この4成分以外のものと思われる吸収が 12.2μ に僅かに見られた。

しかし、この結果から直ちに定量をも行う事は、色々問題があり、詳細は別報³⁾に譲るが、要するに、

(1) 一般的問題としては、固体定量の際の種々なる困難(主として試料層の厚さの問題、試料濃度の問題、試料均一性の問題等)のため、従来も殆ど文献がない状態である上、さらに多成分系の定量を同時に行ふ事は無理である。

(2) この試料関係特別の問題としては、 α -MNNの相当量混入しているものは、 α -体の粒子の性質から、固体測定の際、吸収がsharpでなく broadに

図2. 工業製品の赤外線吸収スペクトル例

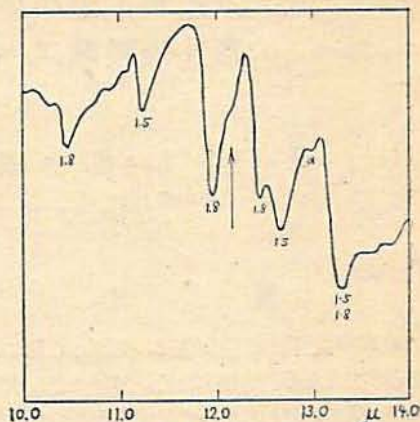


図2(a) No.6

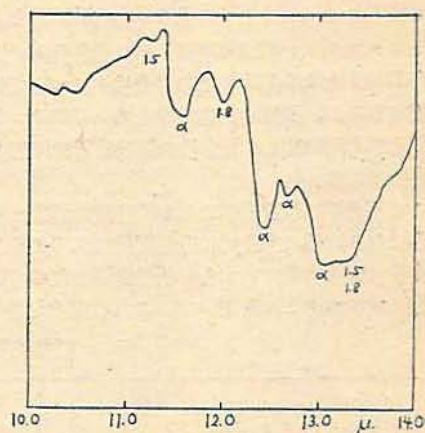


図2(b) No.3

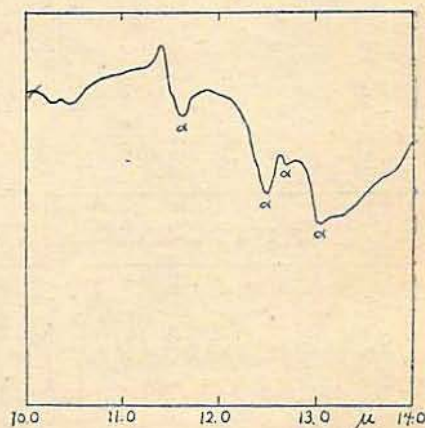


図2(c) No.2

なる傾向があるため、 α -体を含めて固体定量を行うと、分析精度が遙かに悪くなる虞がある等のため、この際4成分系として固体で同時定量を行うよりも、これを有機溶媒可溶部分及び不溶部分の二つに分け、定量

する方がよいと思われたので、次の如く処理を行つた。

即ち、先ず試料を二硫化炭素と混じ、MNN異性体のみを溶出して、これを α -体及び β -体の2成分系として定量し、次に溶解残渣を乾燥して、これを流動パラフィン中の分散系として、1.5体及び1.8体2成分系とし、定量した。

尙有機溶媒として二硫化炭素を選んだのは、二硫化炭素が赤外域に使用可能な有機溶媒の代表的なものとして通常利用されているからである。

以下その結果につき述べる。

4. α -モノニトロナフタリンの定量

先ず α -MNNの標準純物質を用いて11.47 μ の特性波長の吸収を測定し、検量線を作成した。この際溶媒は二硫化炭素；試料容器は食塩の窓を持つ液層0.1mmのものを用いた。結果は第3図の如くである。尙特に微量のものの定量については13.00 μ の特性吸収波長を用いた。

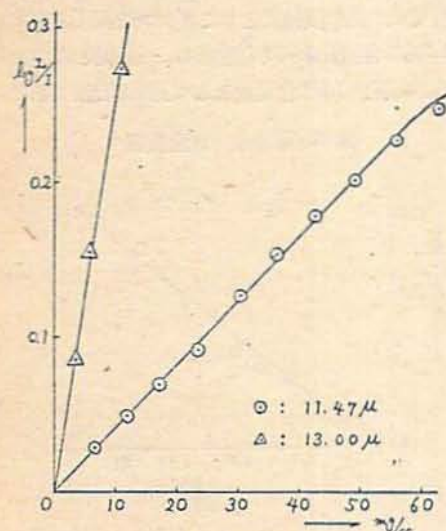


図3. α -モノニトロナフタリンの検量線図

これによつて11.47 μ の特性波長を用いると、55mg/cc迄はBeerの法則に従う事が判つた。この検量線を最小二乗法によつてcurve fittingし、このoptical densityの標準偏差を求めた処、 $\sigma = 24.5 \times 10^{-4}$ となり、これは標準試料0.6mgの吸収にあたり、結局測定濃度は55mg/cc迄であるから、標準偏差は約1%程度という結果になった。

これを用いて、各会社の試料について定量を行つた結果は表1第2行の如くでMNN試料中にも相当量DNNの混入しているものもあり、又DNN試料中にも微量程度は α -MNNが混入していた。図4、(a)、(b)

及び(c)はその結果の二三の例で、前の第2図(a)(b)及び(c)と対応するものであるが、その中の(a)

図4. 工業製品の二硫化炭素溶解液の赤外線吸収スペクトル例

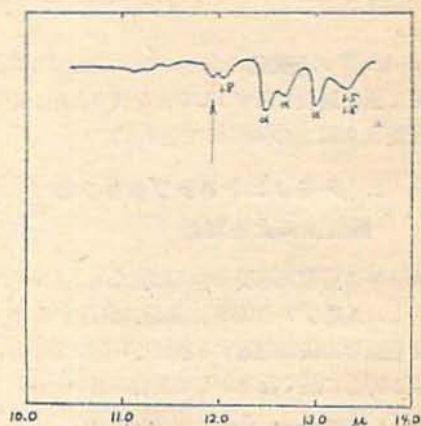


図4(a) No.6

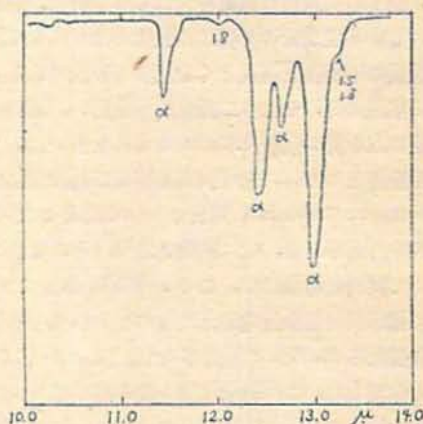


図4(b) No.3

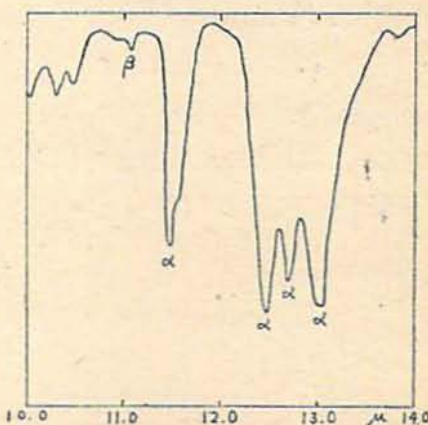


図4(c) No.2

に見られる如く dinitro naphthalene 製品中の二硫化炭素可溶部分には 11.9μ に吸収を示すような極微量の未知物質が存在する事が認められた。又(c)は(b)に比し、4倍の濃度で測定したものであるが、この程度にすると漸く 11.05μ の β 体の吸収が微かに現れてくる。

尚 α -MNN の極微量のものについては、 11.47μ よりも更に強い吸収を示す 13.00μ を代りに用いると、検知限度は 0.01% の order である。

5. β -モノニトロナフタリンの補償法による定量

β -MNN は通常工業製品中には極く僅かしが入っていないし、又必ず α -MNN が多量に共存するので、これを普通の方法で定量する事は不可能であるが、又は精度が非常に悪くなるかして具合が悪い。

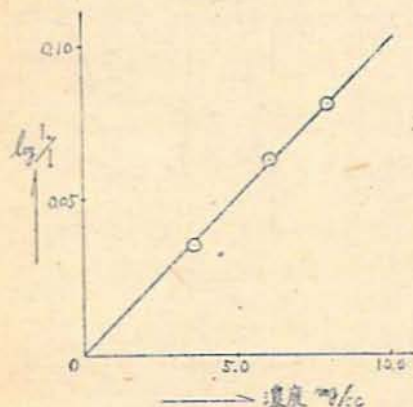
そこで、筆者等は、これを補償法を用いて定量した。補償法については、さきに鎌田、田中⁹が発表したが、要するに試料の濃度を大にして不純物の濃度を上げ、しかも主成分の影響は相殺するようにして測定し、微量の不純物を精度よく定量する方法である。

この溶媒には、やはり二硫化炭素を用い、試料容器は食塩の窓を持つ液層 0.5 mm のものを用いた。

実験操作としては、先ず試料光路及び補償光路に濃度 200 mg/cc の α -MNN 溶液を入れて測定した場合を 100% 透過率とし、次に補償光路側はそのままにして、試料光路側には、この α -MNN 溶液に β -MNN の標準試料を少量追加したものを入れて β -体の特性波長たる 11.05μ の透過率を測定し、 β -体の検量線を作製した。この結果は第5図の如くであった。

これを用いて各社の工業製品の定量を行つた結果

図5. 補償法による β -モノニトロナフタリン検量線図



は、表1第3行の如くで、MNN 試料中に α -体の約 5% 程度 β -体が混入している事を示している。

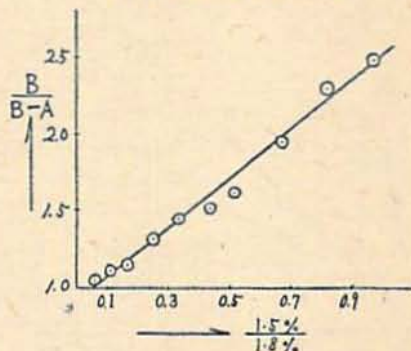
尚、多量の α -MNN 中の β -MNN の検知限度は約 0.1% 程度である。

6. 1.5 及び 1.8 ジニトロナフタリン 2 成分系の流動パラフィン中の分散系としての定量

この定量方法及び結果の詳細の検討は別報⁹に譲つたが概要は次の如くである。

即ち前述の如き二硫化炭素で処理した試料を流動パラフィン中の分散系として測定するのであるが、先ず 1.5 及び 1.8-DNN の標準試料を一定量秤量混合し、これと流動パラフィンとよく混じペースト状として食塩の板の間に挟んでその赤外線吸収を測定した処、1.5 及び 1.8 DNN の特性吸収波長たる 11.24μ 及び 11.96μ の吸収の高さを A 及び B とし、 $B/(B-A)$ の値を縦軸に、又 1.5 異性体の含量比に対する 1.8 異性体の含量比の比を横軸にとつてグラフを画くと図6の如く 1.5 体の含量比 $0 \sim 50\%$ 間では、一直線となつた。この標準偏差は 1.5 体含量比として約 2% 程度である。

図6. 固相法 検量線図



そこでこの検量線を用いて工業製品中の 2 成分の含量比を定量した。工業製品の固相法による測定図の例は第7図の如くである。

これらの結果は表1第4行及び第5行の如くで、DNN 試料では一般に称えられている如く 1.8 異性体が 1.5 異性体の略 2 倍量存在することが認められたが No.10 の如く 1.38 倍のものから No.5 の如く 2.70 倍のものまでであることは製造条件によりこの比の変り得ることを示すものとして興味がある。

この場合二硫化炭素処理をする時に DNN 特に 1.8 異性体が微量は二硫化炭素に溶けるので、その残渣の定量値であるこの値と真の含量比とは若干差がある虞

導爆線起爆による爆薬のガス安全度について

(昭和28年6月16日受理)

吉田 正・赤羽 周作

(資源技術試験所)

I. ま え が き

昭和25年中頃より長孔発破採炭の甲種炭坑内における実施が要望され、資源技術試験所としては、その安全度についての研究が、昭和26年、昭和27年度において、本所、九州支所、北海道支所の協同研究として行われたが、その中本所で行われた導爆線及び導爆線起爆による爆薬のガス安全度及びこれと平行に行われた爆燃写真について述べる。

II. 導爆線のガス安全度について

導爆線のガス安全度については外国にその報告は見られない。恐らく甲種炭坑級の所では使用されたことはない様である。

昭和25年両支所の爆発試験坑道で行われた予備実験からの導爆線自体の一米当りの薬量、被覆構造が、ガス引火の重要要素となると云うことは一応考えられて来たが、本所としてはこのために先づ一米当り約9gと称する日本カーリットP印導爆線を試料として、保土ヶ谷実験所の爆発試験坑道³⁾($\phi=1.52\text{m}$)と小型爆発試験器($\phi=58\text{cm}$, $H=90\text{cm}$)の二種類の比較試験による方法をとつた。

其の配線方法としては、(1)直線配線、(2)直線二枚鉄板間隔効果、(3) $\phi 50\text{mm}$ 鉄管試験、(4)特殊配線(U型)について行つた。

この際使用せるメタンガスは、成分としては表1の如きもので、千葉県大多喜の天然ガスである。この成分中水素が多少多い様に思われ、純粹のメタンガスとは多少相異なるかとも考えられる。これについては更に将来検討し度いと考えている。

表 1.

	CH ₄	CmHn	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	O ₂
A	78.6	0.5	4.8	1.5	0.5	11.7	2.4
B	80.3	0.5	2.0	1.2	0.5	12.8	2.5
C	88.3	-	6.0	0.2	0.8	3.0	1.6
公称	89.8	-	-	-	0.3	9.7	0.7

供試導爆線：薬量は試験試料採取の都度3mに1回

程約50cm取りその薬量(=全重量-外部被覆物)を測定したが平均8.7gr/mで最大9.7gr/m, 最少8.2gr/mであつた。構造は図1に示す。



図 1. 導爆線構造図

雷管は検定合格の6号電気雷管を使用し、導爆線に締付後外部及び底部をブラックテープをもつて捲いて雷管のガスの引火の影響なき様にした。

I-1. 導爆線の直線配線の場合

導爆線の直線配線の場合については図表2に見るが如く小型爆発試験器、保土ヶ谷爆発試験坑道において平行的に行つた。

(a) 小型爆発試験器の $\phi 58\text{cm}$, 高さ90cmの場合については直線配線で2本束の場合でも引火せず試験器の壁面に近ずけても引火しない。実験導爆線の使用は1本であるが安全度の程度を検討するために2本, 3本束ねて実験したものである。これは以下の実験でも同様である。

(b) 爆発試験坑道の底部に沿つて距離25cmに平行に2本束3mの場合においても引火率は%であつた。これらは長さは大した影響を示めさないと考えられる。

(c) 2枚鉄板間隔に直線配線する場合

その間隔 d を15cm, 10cm, 5cmと変えてその間に配線すると2本束, 3本束の場合は引火しているが、1本では何れの場合も引火しない。この鉄板の寸度は、巾20cm, 長さ60cmであるが、巾を変更した場合の引火率に対する影響については行わなかつた。

(d) 爆発炭じん棚の影響については一方の炭じん棚間に平行に直線配線をして、長さ3m, 1mと、1本, 2本束の場合について行つたものであるが、2本束の場合は引火し、且その長さは大した影響が見られ