

爆発後ガス中の酸化窒素について

吉 富 宏 彦*

1. 緒 言

硝酸の製造工程、爆薬の分解ガス、爆発の後ガス、或は自動車の排気ガス等は NO 及び NO₂ ガスを含むが故にその分析方法、分析値が問題となることが多い。

NO 及び NO₂ ガスの分析方法としては、いくつかの方法があるが、爆発後ガス中の NO₂ の場合は最も簡便なものとして、北川式検知管が多く使用される。北川式検知管は携帯に便であり、かつ迅速に測定出来る優れた特徴を有するが、NO が分析出来ないこと、他のガスの影響を受けることなどもあつて、正確な測定には適しない。

最近、ガスクロマトグラフによる窒素の酸化物の分析報告がいくつか見られるが¹⁾²⁾、特に J. M. Trowell³⁾ は推薬の熱分解ガス中の NO, NO₂, N₂O を CO, CO₂, 空気存在下に始めて分析に成功したと報告している。吾国に於いても逐次ガスクロによる爆発後ガスの精密分化が行われて来るものと考え、現在では窒素の酸化物の分析には多くの場合、NO+NO₂ を酸化して全部 NO₂ とにして比色分析されている。

発破後ガス中の酸化窒素は厳密に言えば N₂O, NO, NO₂, N₂O₄, N₂O₃, それに N₂O₅ 等が考えられる。そしてその中でも NO, NO₂, 及び N₂O は前述の様に J. M. Trowell によつて分析されている。N₂O は麻酔作用で知られているが、吾々は本報では従来から発破後ガス中の有毒ガスとして認められている NO 及び NO₂ のみを取りあげた。

発破後ガス中の酸化窒素に関する研究は村田氏の報告中⁴⁾に記載されているが、後ガス中の酸化窒素を NO₂ に酸化して分析している。筆者は爆発後ガスを呼吸した時には、あまり苦痛を感じないに拘らず、後から肺水腫をおこすこと、文献⁵⁾によると微量の NO は空气中に於いて直ちに全量 NO₂ にならないこと、等のことから爆発ガス中の NO と NO₂ の実態を知る為、その分離定量を試みた。分析方法は、硝酸の製造工程の分析に使用されている方法を応用したが比較的

簡単に、精度よく、NO 及び NO₂ を同時に定量することが可能であることを知つた。その分析結果をもとにして、発破の際の爆発後ガスについて 2~3 の考察を行つたので、その報告をする。

2. 実 験 - I

2.1. 実験装置

実験装置は、Fig. 1 に示す如く、キャリアー用の N₂ ガスの精製部分、試料注入口、NO₂ 吸収管、NO を NO₂ への酸化、酸化された NO₂ の吸収管よりなつてゐる。

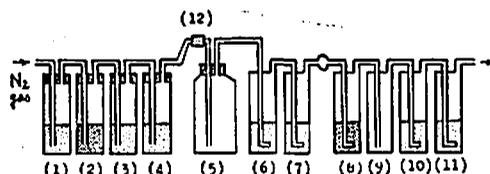


Fig. 1 Apparatus for analysis of NO & NO₂

(1)	苛性カリ水溶液	瓶容量 300cc	N ₂ ガス洗浄
(2)	硫酸酸性過マンガン酸カリ水溶液	100cc No. 1 グラスフィルター付	"
(3)	グリース氏液 (*)	50cc No. 2 グラスフィルター付	"
(4)	苛性カリ水溶液	300cc	"
(5)	試料ビン	500cc 空瓶	
(6)	グリース氏液	50cc No. 2 グラスフィルター	NO ₂ 吸収
(7)	"	"	"
(8)	硫酸酸性過マンガン酸カリ水溶液	100cc No. 1 グラスフィルター	NO→NO ₂
(9)	空 瓶		
(10)	グリース氏液	50cc No. 2 グラスフィルター	NO ₂ 吸収
(11)	"	"	"
(12)	試料ガス注入口	シリコンゴム	

(*) グリース氏液—スルファニール酸とα-ナフチールアミン混合物の醋酸溶液

昭和42年12月20日受理

* 旭化成工業株式会社 火薬工場 延岡市水尻町

2.2 実験操作

試料注入に先立ち、約 50l の N_2 ガスを装置に通し、装置内の空気を追出しておく。

キャリアー N_2 ガスを、 $25 \pm 2l/hr$ で装置に通しながら、試料ガスを適量注入する。約 20 分通気を行った後、(6) (7) 及び (9) (10) の各 2 本の液を混合し、平間式光電比色計を用いて吸光度 (波長 $532m\mu$) を測定する。なお同様にして、 N_2 ガスを同量通気し、呈色液の吸光度を測定し、試料ガスの吸光度から差引く。この吸光度と予め標準亜硝酸ソーダ水溶液を用いて作った検量線から、求める試料の濃度が換算できる。

なお標準亜硝酸ソーダ水溶液を使用して得た検量線は Fig. 2 に示す。

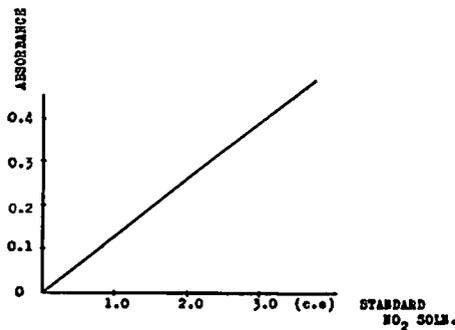


Fig. 2 Calibration diagram between absorbance and standard NO_2 solution

測定条件

装置—平間式光電比色計

フィルター $532m\mu$

セル厚さ 20mm

液量 30cc

測定時間 通気終了後 30分

2.3 実験装置の分析精度

標準 NO ガスは、試薬特級硝酸カリウムを使用し、ルンゲのナイトロメーターで発生させたものを使用した。これを微量注射器に採取し、実験操作通りの方法で比色定量を行った結果、次の値を得た。

2.4 実験装置に関する考察

2.4.1

表 I より分る通り、この装置は極めてよい分析精度を示す。

NO 分析の場合、(6) 及び (7) 瓶は全く着色しない。過マンガン酸カリ水溶液を通過させた後の、(9) (10) の瓶では赤色の着色を見るが、(9) 瓶で大部分の NO_2 が吸収されてしまい、(10) 瓶では極めて薄い着色が見られるのみである。

表 I 分析精度

注入量 (cc) NTP	測定値 (cc) NTP
0.0013	0.0012
	0.0013
	0.0012
0.0027	0.0027
	0.0027
	0.0028
0.0050	0.0048
	0.0048
	0.0049
0.0104	0.0103
	0.0102
	0.0102

2.4.2

この装置は 11 本の瓶を用い、且つガラスフィルター付吸収瓶を使用するので、系に若干高い圧力がかかる。従って各所の接合部の気密を保つことに注意を要する。

3. 実験-II

3.1 NO 及び NO_2 ガスの分離定量

先に述べた実験では、 NO ガスのみを用いたので、今回は NO ガスを採取して、空気と混合した状態で分析を行った。

Fig. 3 の如き装置を作り、ルンゲのナイトロメーターから採取した NO を、空気の入っているこの装置内に約 0.01% (爆発後ガスを想定して) を注入し、ゴム風船で 1 分間攪拌を行った後、試料瓶中の NO 及び NO_2 ガスの経時による濃度変化を求めた。

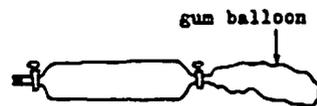


Fig. 3 Closed glass tube for mixing NO and air

Fig. 4 に示すように、 NO 及び NO_2 ガスが連続操作で定量された。

NO を空気中に注入したのであるから、殆んどが NO_2 になっているものと考えていたが、実際には NO の方が多く検出された。その理由としては、空気中の NO の比率が少ない場合、その一部分は直ちに酸化されて NO_2 となっても、 NO 全体が NO_2 に酸化される為には、相当長時間を要するものと考えられる。⁵⁾⁶⁾

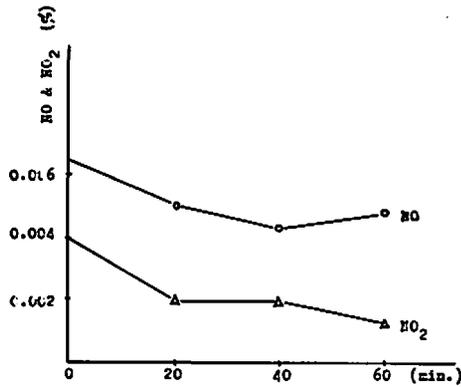


Fig. 4 The concentration of NO and NO₂ vs. time in the glass tube containing air

なお時間の経過とともに、NO、NO₂ともに減少するが、これはNO→NO₂となり、器壁等に吸着されるものと考えられる。なお60分経過後NOの値が上昇した結果を得た。これは本法の分析精度から考えれば、何かの意味を有するかも知れないが、ここではNO₂よりNOの方が多量に存在していることを示す目的であつた為、その理由の追求は行なっていない。

3.2 爆発後ガス中のNO、NO₂ガス

3.2.1 実験方法

Fig 5 の如き、小型ビッヘルを使用し、ビッヘル内に空気のある場合と真空の場合に於ける、爆発後ガス中のNO、NO₂の分析を行なつた。

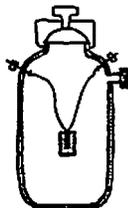


Fig. 5 Bichel bomb

(イ) 空气中で爆発させた場合 (ビッヘル内が1気圧)

・試料 新桐 30g+包装紙 0.6g

新桐ダイナマイトの組成

ニトログリセリン	28.0%
綿 薬	1.2%
硝酸アンモン	62.3%
澱 粉	8.5%
酸素平衡	+2.8g/100g

(ロ) 真空中で爆発させた場合 (ビッヘル内は真空度 5mmHg)

3.2.2 実験結果

表 2 (イ) 空气中で爆発させた場合

	爆発直後	10分経過後	20分経過後
NO(%)	0.358 0.366	0.116 0.122	0.057 0.058
NO ₂ (%)	0.178 0.206	0.026 0.025	0.008 0.014

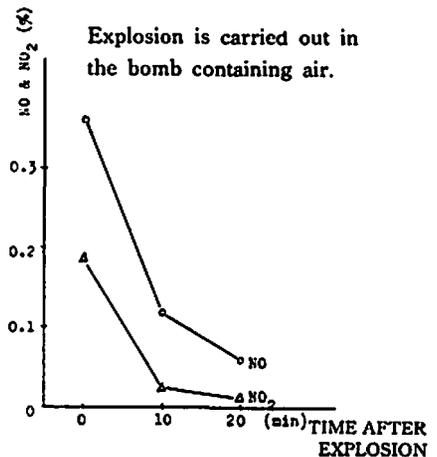


Fig. 6 The concentration of NO and NO₂ vs. time

表 3 (ロ) 真空中で爆発させた場合

	爆発直後	10分経過後	20分経過後
NO(%)	0.035 0.028	0.009 0.007	0.005 0.004
NO ₂ (%)	0.001 0.002	0.002 0.001	0.001 0.001

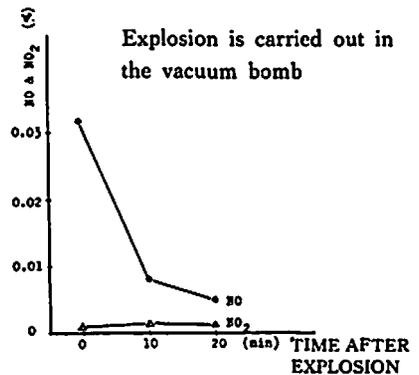


Fig. 7 The concentration of NO and NO₂ vs. time.

この実験から次のことが分る。

(イ) ダイナマイトを空气中で爆発させた場合の後ガス中には、NO 及び NO₂ ガスが共存していることが認められた。しかも NO ガスの方が多い。そして NO, NO₂ とともに時間と共に減少しているが、この理由については前述した通り、器壁などに吸着するものと思われる。

(ロ) 真空中で爆発させた場合には、NO₂ ガスは殆んど検知されず、NO ガスのみが定量された。しかしその量は空气中の爆発の場合に比し、約 1/10 に過ぎない。このことから次の点が指摘される。

(ロ)-1 酸素平衡 (OB) のバランスしたダイナマイトの分解によって発生する酸化窒素ガスは NO である。

(ロ)-2 空气中でダイナマイトを爆発させた場合には、空气中の N₂ 或は爆発ガス中の N₂ と空气中の O₂ との反応による NO または NO₂ が検知されるものと思う。

3. 3 爆薬組成の酸素平衡 (OB) と NO, NO₂ ガス
 酸素平衡 (OB) の変化による酸化窒素と CO の関係は今までに発表されているが⁷⁾ 酸素平衡 (OB) と NO, NO₂ の関係は明瞭にされていないので、その実験を行った。実験方法は前回同様であるが、酸素平衡 (OB) は包装紙を含めた計算で +3.9, 0, -4.1, -8.9g/100g 爆薬とした。

3. 3. 1 OB と酸化窒素

OB	空气中		真空中	
	NO	NO ₂	NO	NO ₂
-8.9	0.520%	0.113	0.006	0
	0.567	0.110	0.010	0
-4.1	0.770	0.280	0.018	0
	0.567	0.234	0.014	0
0	0.900	0.294	0.059	0
	0.966	0.327	0.084	0
+3.9	1.210	0.527	0.478	0.130
	0.860	0.373	0.204	0.111

この実験結果から次のことが分る。

常圧下或は真空中に於いても酸素平衡 (OB) が大になる程窒素の酸化物が増加するのは、一般に知られていることに一致する。特に興味ある点は真空中に於いては、酸素平衡が負或は ±0 の時 NO は発生するが、NO₂ は発生していないことである。

即ち配合組成中、余剰の酸素がある場合及び空气中の酸素が存在する場合のみ、NO₂ ガスが認められる。しかるに NO は真空中に於いて、しかも酸素平衡 (OB)

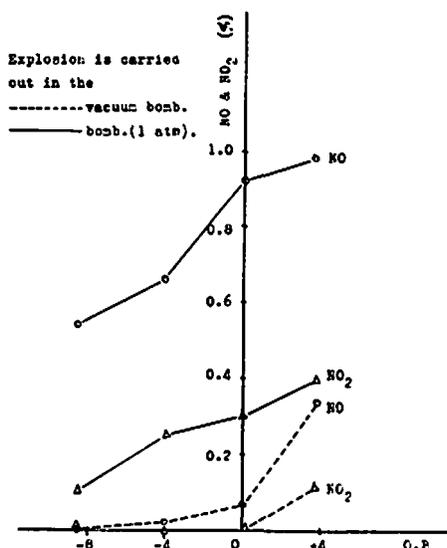


Fig. 8 The concentration of NO and NO₂ vs. oxygen balance

負の場合にも発生しているのは、ダイナマイト組成そのものの分解生成物として得られるのか、又は高温に於ける $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, 或は $N_2 + 2CO_2 \rightleftharpoons 2NO + 2CO$ の様な反応によるものと考えられる。それ故爆発後ガス中の NO や NO₂ はダイナマイトの爆発分解ガスそのものの中に存在するものだけではなく、二次的に空气中の酸素、窒素や窒素酸化物を含まない爆発分解ガスが反応して生成した窒素酸化物を含めて考えられていることになる。

4. 発破後ガスに関する考察

ここに報告した分析値から爆発後ガス中の NO, NO₂ の存在につき考察する。

(イ) ダイナマイトの爆発後ガス中の酸化窒素の生成理由は、次の3つが考えられる。即ち

- (i) ニトログリセリン 或は硝安等の分解生成物
- (ii) 窒素と酸素の反応

(窒素、酸素ともに分解生成物、或は空气中のもの)

- (iii) 爆発後ガス中の CO₂ と N₂ の反応

しかし、この実験結果から見ると、(i), (iii) の原因よりも (ii) の原因の方が主体をなすと考えられる。

何となれば、空气中で爆発させた場合には、空气中の酸素及び窒素が反応して生成した窒素酸化物が加算されると考えられるので真空中の場合に比し、NO, NO₂ とともに相当多量に検知されるからである。真空中の場合には、爆発分解に依つて生じた N₂ と CO, CO₂, O₂ 等が複雑な平衡関係を有する結果生ずる窒素酸化物と (i) の原因によるものの合量と考えられるが、空气中の爆発の場合に比して到底及ばない。

(ロ) この分析結果から、爆発条件の著るしく異なる岩石発破の際の発破後ガスについて論ずるのは甚だ冒険であるが、発破の体験と分析結果より次の如く考察した。

(ロ)-1 まず爆薬組成では、包装紙を含めて酸素平衡が正である場合の方が、分解ガス中に於いて $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ なる反応により酸化窒素系ガスが多いのは当然である。

(ロ)-2 発破の瞬間或は分解ガスが未だ高温の状態で存する期間中に空気と接することがあれば、酸化窒素は増加すると思われる。実際の発破例について言えば、

- (i) はりつけ発破
- (ii) カットオフなどによって、爆薬の露出した発破
- (iii) 爆薬の威力が強すぎて、岩石を粉砕した後もなお、爆発瞬時の高温を維持して、空気と接触した時(過装薬)

この様な場合は、前述の理由により酸化窒素が多くなる場合である。

(ロ)-3 実際の墜道発破について、この分析を行っていないが、吾々の実験結果から考えると、発破の後ガス中には NO が NO_2 と同量、またはそれ以上に存在していると考えておくべきである。発破後ガス中に NO_2 が著るしく多い場合は刺激の為に呼吸困難に

なるので自覚しやすい。ところが発破直後は大した刺激もなしに後で肺水腫になる例をよく聞くが⁹⁾、これは未酸化の NO が原因しているとも考えられる。この実験結果から見れば発破の際に検知管で得た NO_2 の値の約2倍量の NO があると考えておくべきであると思っている。

(本報告の要は昭和37年、火薬協会講演会で発表し、その後、1部追加実験を行ったものである。)

文 献

- (1) 例えば J.W. Frazer and R. Ernst, *Explosivstoffe*, 12, 4 (1964)
- (2) Morrison et al, *Anal. Chem.*, 36, 2256 (1964) 等
- (3) J.M. Trowell, *Ibid.*, 37, 1152 (1965)
- (4) 村田, 山本, *工火協* 12, 38 (1951)
- (5) 大京寛, 「環境の有害物測定法」, 勞研出版部, 東京, P. 286 (1957)
- (6) 内田俊一, 「硝酸」 産業図書, 東京, P. 144 (1954)
- (7) 福山郁生, 「火薬時報」 旭化成, 東京, 5, 21 (1961)
- (8) 例えば Lechner, *Explosivstoffe*, 7, 32 (1960)

Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide in Blasting Gas.

by H. Yoshitomi

After the oxygen-positive or oxygen-negative ammonia gelatine dynamite was exploded in Bichel bomb in vacuum or in atmospheric pressure, the blasting gas was analyzed using the equipment of Fig. 1.

Results of the analysis are shown in Fig. 7. It is pointed out as follows;

1. In case of explosion was carried out in the Bichel bomb containing air of normal pressure, NO gas was evolved more than NO_2 gas.
2. In case of explosion was carried out in vacuum, NO_2 gas was detected only in the blasting gas from the oxygen-positive dynamite and was detected a small quantities of NO gas only in the blasting gas from the oxygen-negative dynamite.

From these results it is suggested that blasting in ordinary conditions need sufficient ventilation.

(Asahi Chemical Industry Co., Ltd. Explosives Plant)