

火災危険性を有するおそれのある  
物質等に関する調査報告書

平成28年3月

火災危険性を有するおそれのある  
物質等に関する調査検討会



## 目 次

### I 調査検討の概要等

- 1 調査検討の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
- 2 調査検討事項・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
- 3 検討会開催状況・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

〔資料1〕 委員等名簿・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3

### II 「火災危険性を有するおそれのある物質」及び「消防活動阻害性を有するおそれのある物質」についての調査検討

#### 1 対応方針

- (1) 火災危険性を有するおそれのある物質の調査に関する基本的な考え方・・・・・・・・・・・・・・・・ 4
  - ア 危険物の定義・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4
  - イ 火災危険性を有するおそれのある物質を危険物に追加する際の考え方・・・・・・・・・・・・・・・・ 5
  - ウ 火災危険性を有するおそれのある物質の調査方法・・・・・・・・ 6
- (2) 消防活動阻害物質の追加に関する基本的な考え方・・・・・・・・ 6
  - ア 消防活動阻害物質の定義・・・・・・・・・・・・・・・・ 6
  - イ 毒劇物の対応・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7

#### 2 火災危険性を有するおそれのある物質の調査検討

- (1) 調査方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8
  - ア 第一次候補物質の抽出・・・・・・・・・・・・・・・・ 8
  - イ 第二次候補物質の選定・・・・・・・・・・・・・・・・ 9
  - ウ 火災危険性評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9
  - エ 年間生産量等による評価・・・・・・・・・・・・・・・・ 9
- (2) 調査結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 11
  - ア 第一次候補物質の調査結果・・・・・・・・・・・・ 11
  - イ 第二次候補物質の調査結果・・・・・・・・・・・・ 11
  - ウ 火災危険性評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12
  - エ 年間生産量等による評価・・・・・・・・・・・・ 13
- (3) 結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 14

#### 3 消防活動阻害性を有するおそれのある物質の調査検討

- (1) 毒物及び劇物取締法に基づき毒物又は劇物に指定又は除外された物質・・・・・・・・・・・・・・・・ 15
  - ア 毒物から除外された物質・・・・・・・・・・・・ 15

イ 劇物に指定された物質	15
ウ 劇物から除外された物質	15
(2) 結論	16

[資料2] 火災危険性を有するおそれのある物質の試験結果	19
[資料3] 消防活動阻害性を有するおそれのある物質の試験結果	51

### Ⅲ マグネシウム火災に対する調査検討

1 背景及び目的	69
(1) 背景	69
(2) 目的	69
2 マグネシウム等の危険物としての規制について	69
(1) 現行規制の検討経緯	69
(2) 最近5年間(平成22年～26年)の火災事例	69
(3) 危険物確認試験の実施	69
(4) 結論	69
3 マグネシウム等の消防活動阻害性について	70
(1) 消防活動阻害性の有無の基本的な考え方	70
(2) 実証実験による消防活動阻害性の有無の確認	70
(3) 実験の概要等	70
(4) 実験結果及び考察	78
(5) 結論	79

[参考資料1] マグネシウム等に関する国内の事故事例	81
[参考資料2] マグネシウム等の化学反応の整理	85
[参考資料3] 予備実験及び補足実験等の概要	87
[参考資料4] マグネシウム対応に係る各種調査の主な結果	92

# I 調査検討の概要等

## 1 調査検討の概要

本検討会では、検討時点において、「消防法の危険物（以下「危険物」という。）に該当しない物質のうち消防法別表第一の性質欄に掲げる性状を有すると考えられるもの」又は「危険物に該当する物質のうち他の類の性状を示すおそれのあるもの」（以下「火災危険性を有するおそれのある物質」という。）を調査し、危険物への追加又は危険物の類別の変更を行うか否かについて検討を行った。

また、新たに毒物及び劇物取締法の毒物又は劇物（以下「毒劇物」という。）に指定され、又は除外された物質について、消防法第9条の3第1項に掲げる火災予防又は消火活動に重大な支障を生ずるおそれのある物質（以下「消防活動阻害物質」という。）に該当するか否か又は除外を行うか否かについて検討を行った。

さらに、平成26年5月に東京都町田市で発生した作業所火災を受けて、鎮火までに長時間を要する要因となったマグネシウム及びその合金の切削屑を消防活動阻害物質等に該当するか否かについて検討を行った。

## 2 調査検討事項

本検討会では、次の事項について調査検討を行った。

- (1) 火災危険性を有するおそれのある物質の危険物への追加及び類別の変更に関すること。
- (2) 消防活動阻害性を有するおそれのある物質の消防活動阻害物質への追加及び消防活動阻害物質の除外に関すること。
- (3) マグネシウム及びその合金の切削屑の消防活動阻害物質等への追加に関すること。

## 3 検討会開催状況

検討会は、次の日程で開催した。

表 I - 1 検討会の開催状況

日 程	検 討 事 項
第1回 平成27年5月25日（月）	(1) 火災危険性を有するおそれのある物質等に関する調査検討会報告書（平成26年度）の概要 (2) 「火災危険性を有するおそれのある物質」の調査方法について (3) 「消防活動阻害物質」の調査方法について

	<ul style="list-style-type: none"> <li>(4) 今後のスケジュールについて</li> <li>(5) その他</li> </ul>
第 2 回 平成27年 8 月17日（月）	<ul style="list-style-type: none"> <li>(1) 第 1 回検討会の議事録（議事要旨）について</li> <li>(2) 「火災危険性を有するおそれのある物質」の対応について</li> <li>(3) 「消防活動阻害物質」の対応について</li> <li>(4) マグネシウム火災の対応について</li> <li>(5) その他</li> </ul>
第 3 回 平成28年 3 月 8 日（火）	<ul style="list-style-type: none"> <li>(1) 第 2 回検討会の議事録（議事要旨）について</li> <li>(2) 報告書（案）について</li> <li>(3) その他</li> </ul>

※マグネシウム火災に対する調査検討については平成 26 年度から実施。

## 委員等名簿

## 【委員】 8名

田村 昌三 (座長)	東京大学 名誉教授
朝倉 浩一	慶應義塾大学理工学部 教授
新井 充	東京大学環境安全研究センター 教授
岩田 雄策	消防庁消防大学校消防研究センター 危険性物質研究室 室長
芝田 育也	大阪大学環境安全研究管理センター 教授
鶴田 俊	秋田県立大学システム科学技術学部 教授
三宅 淳巳	横浜国立大学大学院環境情報研究院 教授
八木 伊知郎	一般社団法人日本化学工業協会 環境安全部 部長

(敬称略、順不同)

## 【事務局】 4名

白石 暢彦	消防庁危険物保安室 室長
鈴木 健志	消防庁危険物保安室 課長補佐
清水 崇一	消防庁危険物保安室 危険物指導調査係長併任危険物判定係長
神山 雄太	消防庁危険物保安室 危険物判定係

## Ⅱ 「火災危険性を有するおそれのある物質」及び「消防活動阻害性を有するおそれのある物質」についての調査検討

### 1 対応方針

(1) 火災危険性を有するおそれのある物質の調査に関する基本的な考え方

#### ア 危険物の定義

危険物とは、消防法第2条第7項に「消防法別表第一の品名欄に掲げる物品で、同表に定める区分に応じ同表の性質欄に掲げる性状を有するものをいう」と規定されている。当該「別表第一の品名欄」には、塩素酸塩類、有機過酸化物等の物品名以外に「その他のもので政令で定めるもの」及び「前各号に掲げるもののいずれかを含有するもの」が掲げられている。「その他のもので政令で定めるもの」とは、危険物の規制に関する政令（以下「政令」という。）第1条において規定されているものを指す。

また、「前各号に掲げるもののいずれかを含有するもの」とは、消防法別表第一の品名欄に掲げられる物品のいずれかを含有しているものを指す。

「同表の性質欄に掲げる性状を有するもの」とは、政令に定める危険性を判断するための試験（以下「危険物確認試験」という。）において、政令で定める性状を有するものであることを示す。

危険物は、その性質に応じて下表のとおり第一類から第六類の6つのグループに区分されている。

表Ⅱ－1 危険物の区分

類別	性質	性質の概要
第一類	酸化性固体	酸化力の強い固体又は衝撃に対する敏感性の高い固体であり、不燃物であるが、可燃物の燃焼を著しく促進する性質を持つもの
第二類	可燃性固体	比較的低温で着火しやすい固体の可燃物
第三類	自然発火性物質 及び禁水性物質	空気中で発火するおそれのある固体又は液体、水と接触して発火するもの又は水と接触し可燃性ガスを発生する固体又は液体
第四類	引火性液体	引火性の液体
第五類	自己反応性物質	加熱等により爆発する危険性を有する固体又は液体



第六類	酸化性液体	酸化力の強い液体であり、不燃物であるが、可燃物の燃焼を著しく促進する性質を持つもの
-----	-------	---

## イ 火災危険性を有するおそれのある物質を危険物に追加する際の考え方

平成20年度に開催した「危険物等の危険性に関する調査検討会」での方針を踏まえ、火災危険性を有するおそれのある物質が次の条件の両方を満たしている場合において、危険物に追加することが妥当であるとされた。

### 【条件①】 火災危険性

危険物確認試験により、火災危険性を有するおそれのある物質が政令で定める性状を有すること。

危険物確認試験は、類別に複数の試験が定められているが、候補となる物質について、いずれかの試験を実施した結果、危険物と同等以上の性状を示した場合は条件①に該当する。

例えば、危険物確認試験のうち、圧力容器試験（自己反応性物質の判定を行う手法の一つ）において、試験物品の危険性が認められた場合は、条件①に該当する。

### 【条件②】 年間生産量等

火災危険性を有するおそれのある物質の年間生産量等（年間の生産量又は輸入量）が下記の計算式で求められる数値以上であること。

計算式

【火災危険性を有するおそれのある物質を危険物に追加した場合における指定数量】×100（倍）×365（日）

条件②の計算式において、「火災危険性を有するおそれのある物質を危険物に追加した場合における指定数量」とは、条件①での危険物確認試験の結果、当該物品が当てはまる政令別表第三の性質欄に掲げる性質に対応した指定数量をいう。

年間生産量等に関する上記の式については、ヒドロキシルアミン等を危険物として新たに追加することを検討する際に調査を行った、平成12年当時の年間生産量（ヒドロキシルアミン50%水溶液の生産量：4,000t、硫酸ヒドロキシルアミンの生産量：6,000t）を勘案し定められたものである。

1	ヒドロキシルアミン50%水溶液（第五類第二種自己反応性物質）
	年間生産量・・・・・・・・・・4,000t
	【100kg】×100×365日・・・3,650t
2	硫酸ヒドロキシルアミン（第五類第二種自己反応性物質）
	年間生産量・・・・・・・・・・6,000t
	【100kg】×100×365日・・・3,650t

## ウ 火災危険性を有するおそれのある物質の調査方法

今回の火災危険性を有するおそれのある物質の調査方法については、次の方法で調査した。

### ア) 性状の確認を行う物質の選定方法

- a 国内外の事故事例、文献等から火災危険性を有するおそれのある物質を抽出し、平成25年度まで火災危険性を有するおそれのある物質として抽出されながら確認試験を実施しなかった物質と併せて第一次候補物質とする。
- b 第一次候補物質について、文献、インターネット等により用途及び流通状況を調査し、優先順位を付け、第二次候補物質を選定する。

### イ) 上記①で選定された物質の性状の確認

第二次候補物質として選定された物品について、文献、事故原因、化学式等の情報から想定される類別の性状に応じた確認試験を実施する。

## (2) 消防活動阻害物質の追加に関する基本的な考え方

### ア 消防活動阻害物質の定義

消防活動阻害物質は、消防法第9条の3第1項において、「圧縮アセチレンガス、液化石油ガスその他の火災予防又は消火活動に支障を生ずるおそれのある物質で政令で定めるもの」と規定されている。当該政令では、次の①から⑥に掲げる物質であって、以下に示す数量以上のものと規定されている。

- ① 圧縮アセチレンガス：40kg
- ② 無水硫酸：200kg
- ③ 液化石油ガス：300kg
- ④ 生石灰（酸化カルシウム80%以上を含有するものをいう。）：500kg
- ⑤ 毒物及び劇物取締法（昭和25年法律第303号）第2条第1項に規定する毒物のうち別表第一の上欄に掲げる物質：当該物質に応じそれぞれ同表の下欄に定める数量
- ⑥ 毒物及び劇物取締法第2条第2項に規定する劇物のうち別表第二の上欄に掲げる物質：当該物質に応じそれぞれ同表の下欄に定める数量

## イ 毒劇物の対応

消防活動阻害物質のうち毒劇物については、「消防活動阻害物質の指定基準に関する調査検討委員会（平成6年度）」（委員長：秋田一雄 東京大学名誉教授）において消防活動阻害物質の追加に関する要件がとりまとめられ、基本的な考え方として、原則として危険物に該当するものを除外し、流通実態を考慮して次のいずれかの要件に該当するものについて、消防活動阻害物質に新たに追加する必要があることとされた。そこで、新たに毒劇物に指定又は除外された物質について、当該指定要件に基づき消防活動阻害物質へ追加し、又は除外することを検討することとされた。

表Ⅱ－２ 消防活動阻害物質に新たに追加するための要件

指 定 要 件	細 目
① 常温で人体に有害な気体であるもの又は有害な蒸気を発生するもの	<ul style="list-style-type: none"> <li>○「常温」とは、温度20℃をいう。</li> <li>○「有害な」とは、危険な吸入毒性を有することをいう。</li> <li>○「有害な蒸気を発生するもの」とは、液体（1気圧において、温度20℃で液状であるもの又は温度20℃を超え40℃以下の間において液状となるものをいう。）であるもの又は空気中の水分等と反応して、危険な吸入毒性を有する気体を発生する固体（気体及び液体以外のものをいう。）であるものをいう。</li> </ul>
② 加熱されることにより人体に有害な蒸気を発生するもの	<ul style="list-style-type: none"> <li>○「加熱されること」とは、火災時における温度上昇をいう。</li> <li>○「有害な蒸気を発生するもの」とは、固体であって、融解若しくは昇華するもの又は分解により危険な吸入毒性を有する気体を発生するものをいう。</li> </ul>
③ 水又は酸と反応して人体に有害な気体を発生するもの	<ul style="list-style-type: none"> <li>○「有害な気体を発生するもの」とは、固体であって、危険な吸入毒性を有する気体を発生するものをいう。</li> </ul>

④ 注水又は熱気流により人体に有害な粉体が煙状に拡散するもの	○「粉体」とは、流通する形状が粉粒状（目開きが2mmの網ふるいを通過する量が10%以上であるもの）であるものをいう。
--------------------------------	--

## 2 火災危険性を有するおそれのある物質の対応

### (1) 調査方法（図Ⅱ－1参照）

#### ア 第一次候補物質の抽出

「①国内外の事故事例調査」、「②文献等調査」、「③未実施物質の調査」から、火災危険性を有するおそれのある物質を抽出する。

##### ア) 国内外の事故事例調査

以下の事故事例等から、過去1年間に発生・報道された火災・爆発事故に関与した火災危険性を有するおそれのある物質を抽出する。

- ・火災原因調査報告データ（消防庁）
- ・危険物に係る事故事例（消防庁）
- ・災害情報データベース（特定非営利活動法人災害情報センター）
- ・事故事例データベース（高压ガス保安協会）
- ・労働災害事例（安全衛生情報センター、中央労働災害防止協会）
- ・リレーショナル化学災害データベース（独立行政法人産業技術総合研究所）
- ・データベース eMARS（欧州委員会共同研究センター）
- ・データベース FACTS（オランダ応用科学研究機構）
- ・新聞・インターネット等で報道された火災・爆発事故

##### イ) 文献等調査

以下の文献等から、火災危険性を有するおそれのある物質を抽出する。

- ① 一般化学物質等の製造・輸入数量（25年度実績）について（平成27年3月27日経済産業省公表）で示された化学物質のうち、年間100トン以上の製造・輸入量がある物質
- ② 契約締結時、危険物の輸送に関する国連勧告書第18改訂版（国連危険物輸送専門家委員会）が出版されている場合、当該勧告書において新たに追加された物質
- ③ 16615 の化学商品（化学工業日報社）（2015年版）において、16514 の化学商品（化学工業日報社）（2014年版）と比較して新たに追加された物質
- ④ IATA規則書において、危険物として定義されている物質
- ⑤ 平成26年度において、化学品の分類及び表示に関する世界調和システム（GHS）に分類された物質又は見直した物質（GHS関係省庁連絡会議）

##### ウ) 未実施物質の調査

平成26年度に開催した火災危険性を有するおそれのある物質等に関する調査検討会における調査において、火災危険性を有するおそれのある物質として抽出されていたが、これまで危険物確認試験を実施していなかった物質を抽出する。

#### イ 第二次候補物質の選定（第一次候補物質の優先順位付け）

第一次候補物質に抽出された火災危険性を有するおそれのある物質について、文献、インターネット等により、それぞれの物質の性状、用途、流通状況等を調査し、以下の①から⑤に示すグループに分類する。なお、火災危険性評価をする上では、グループ番号が小さい方が優先順位が上位である。

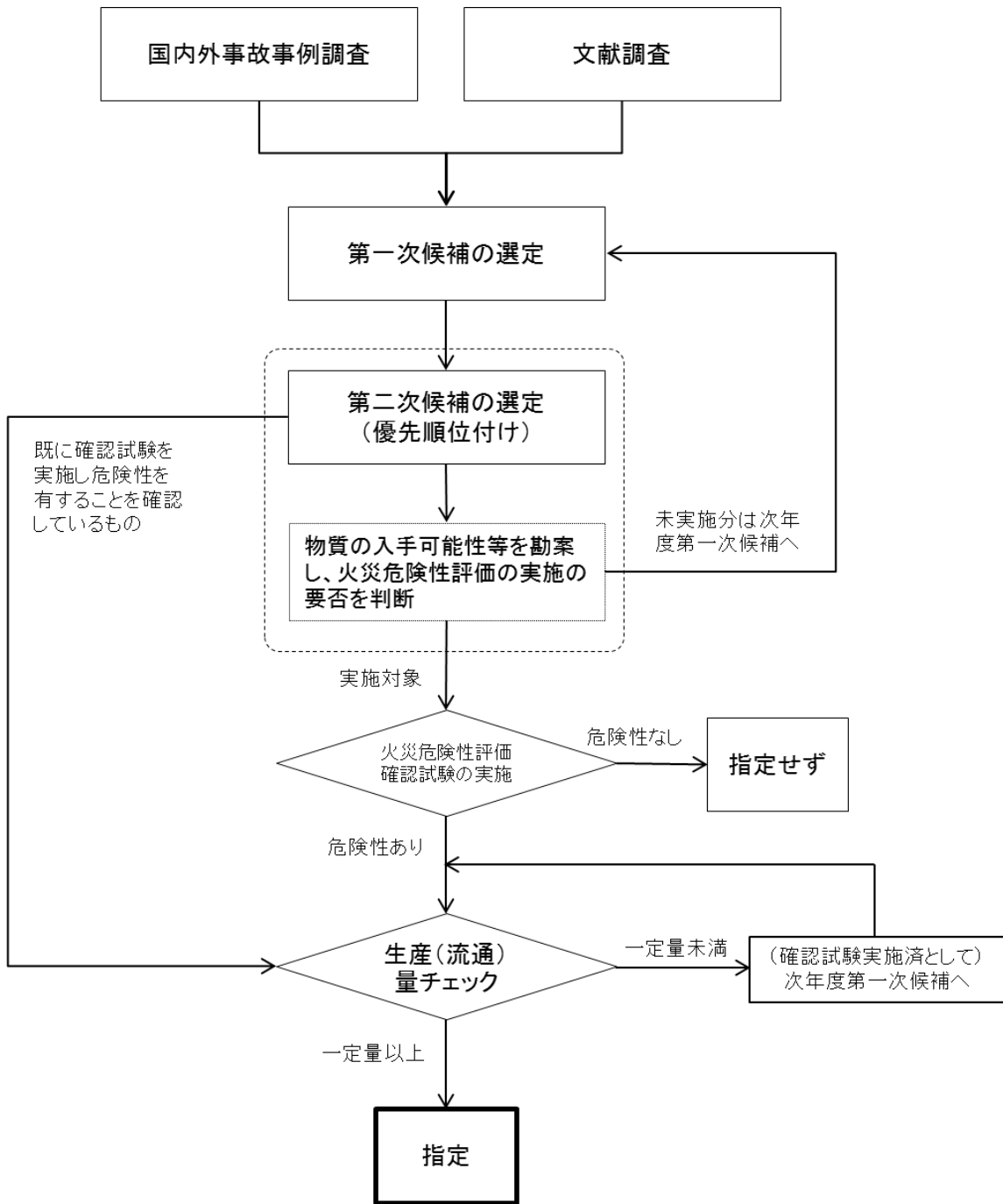
- ① 火災・爆発事故に関与した可能性のある物質
- ② 製造・輸入量100 t/年以上の物質
- ③ 製造・輸入量100 t/年未満の物質
- ④ 用途のみが把握できた物質
- ⑤ 用途及び流通量が把握できなかった物質

#### ウ 火災危険性評価

第二次候補物質について、前イのグループに付した番号順を優先に、当該物質毎に想定される火災危険性に応じた類別の確認試験を行う。

#### エ 年間生産量等による評価

前ウの評価により、類別の性状を示した物質及び危険物確認試験により危険性が確認されたものの、流通量の動向等の把握に努めている物質（2物質）に関して、その年間生産量等の確認を行う。



図Ⅱ－１ 火災危険性を有するおそれのある物質の危険物指定の流れ

## (2) 調査結果

### ア 第一次候補物質の調査結果

調査結果は、以下のとおりであり、計16物質を第一次候補物質として抽出した。

①国内外の事故事例調査 (6物質)
<ul style="list-style-type: none"><li>・ケイ化カルシウム</li><li>・N-(ホスホノメチル)-グリシン</li><li>・ベンフラカルブ</li><li>・塩化アルミニウム (無水物)</li><li>・1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩</li><li>・スピロテトラマド</li></ul>

②文献調査 (0物質)
—

③未実施物質の調査 (10物質)
<ul style="list-style-type: none"><li>・1H-トリアジン</li><li>・デカボラン(14)</li><li>・三塩化窒素</li><li>・ジチオリン酸O, O-ジメチル-4-オキソベンゾトリアジン-3-イルメチル</li><li>・ビス(ジメトキシチオホスフィニル)ペルスルフィド</li><li>・四硫化四窒素</li><li>・5-メチル-1-(1-メチルエチル)-1, 2, 3-アザジホスホール</li><li>・1, 2-シクロブタンジオン</li><li>・三ヨウ化窒素</li><li>・窒化リチウム</li></ul>

### イ 第二次候補物質の調査結果 (第一次候補物質の優先順位付け)

第一候補物質を(1)イの①から⑤に分類を行うと、以下のとおりとなる。なお、火災危険性評価をする上では、グループ番号が小さい方が優先順位が上位である。

①火災・爆発事故に関与した可能性のある化学物質 (0物質)
—

②製造・輸入量100 t/年以上の化学物質 (5物質)
<ul style="list-style-type: none"><li>・ケイ化カルシウム</li><li>・N-(ホスホノメチル)-グリシン</li><li>・ベンフラカルブ</li><li>・塩化アルミニウム (無水物)</li></ul>

- ・ 1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩

### ③製造・輸入量100 t/年未満の化学物質（3物質）

- ・ 窒化リチウム
- ・ デカボラン(14)
- ・ 5-メチル-1-(1-メチルエチル)-1, 2, 3-アザジホスホール

### ④用途のみが把握できた化学物質（3物質）

- ・ スピロテトラマド
- ・ 三塩化窒素
- ・ ジチオリン酸O, O-ジメチル-4-オキソベンゾトリアジン-3-イルメチル

### ⑤用途及び流通量が把握できなかった化学物質（5物質）

- ・ ビス(ジメトキシチオホスフィニル)ペルスルフィド
- ・ 四硫化四窒素
- ・ 三ヨウ化窒素
- ・ 1, 2-シクロブタンジオン
- ・ 1H-トリアジン

## ウ 火災危険性評価

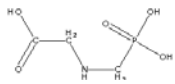
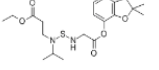
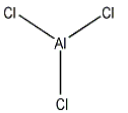
第二次候補物質のうち、優先順位が上位のもの（5物質）のうち、危険物としての性状を有すると疑わしいもの（4物質）について、当該物質毎の想定される火災危険性に応じた危険物確認試験を実施した。

火災危険性評価を実施した物質	二次候補物質のグループ
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ケイ化カルシウム</li> <li>・ N-(ホスホノメチル)-グリシン</li> <li>・ ベンフラカルブ</li> <li>・ 塩化アルミニウム（無水物）</li> </ul>	②

当該危険物確認試験を行った結果、4物質すべてが危険物に相当する性状を示さなかった（表Ⅱ-3）。



表Ⅱ－３ 確認試験の結果

No.	物質名 (IUPAC)	一般名称	化学構造式 (Mw)	状態	危険物確認試験			
					類別	試験項目	評価	結果
1	ケイ化カルシウム	カルシウムシリコン	CaSi <sub>2</sub> /CaSi	粉粒	2	小ガス炎着火試験	不着火	非危険物
						引火点測定試験(セタ)	≥200°C	
					3	自然発火性試験	危険性なし	
						水との反応性試験	危険性なし	
2	N-(ホスホノメチル)-グリシン	グリホサート	分子式: C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> P 	固体	5	熱分析試験	危険性なし	非危険物
						圧力容器試験	危険性なし	
3	2,2-ジメチル-2,3-ジヒドロ-1-ベンゾフラン-7-イル=N-[N-[2-(エトキシカルボニル)エチル]-N-イソプロピルスルフェナモイル]-N-メチルカルバマート	ベンフラカルブ	分子式: C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S 	液体	5	熱分析試験	危険性なし	非危険物
						圧力容器試験	危険性なし	
4	三塩化アルミニウム	塩化アルミニウム (無水物)		固体	2	小ガス炎着火試験	不着火	非危険物
						引火点測定試験(セタ)	≥200°C	
					3	自然発火性試験	危険性なし	
						水との反応性試験	危険性なし	

エ 年間生産量等による評価

危険物確認試験により危険性が確認されたものの、流通量の動向等の把握に努めている物質（2物質）については、年間生産量等が危険物に指定する条件を満たしていないことから、指定を見送ることとした。

表Ⅱ－４ 既に火災危険性を有すると判断されたものの、流通量の動向等の把握に努めている物質

物質名	用途	年間生産量等	危険物判定 (指定数量)
2-クロロアクリロニトリル	高分子原料 医薬中間体	1t未満 <sup>※</sup>	第五類 第二種 自己反応性物質 (100kg)
2-クロロアセトアルドオキシム	医薬・農薬品	1t未満 <sup>※</sup>	第五類 第二種 自己反応性物質 (100kg)

※ 平成25年度における一般物質等の製造・輸入数量（経済産業省）より抜粋

### (3) 結論

今回調査した物質は、危険物確認試験により政令で定める性状を有した物質ではなかった。

以上のことから今回の調査時点においては、新たに危険物に追加する物質はないとの結論に達した。

また、今回試験を行わなかった12物質及び危険物確認試験により危険性が確認されたものの、流通量の動向等の把握に努めている物質（2物質）については、今後の流通量の動向を見守るとともに、来年度の調査対象物質とする。

### 3 消防活動阻害性を有するおそれのある物質の調査検討

#### (1) 毒物及び劇物取締法に基づき毒物又は劇物に指定又は除外された物質

今回、毒物及び劇物指定令の一部改正（平成27年7月1日に施行）により、新たに指定及び除外された物質は以下のとおりである。

##### ア 毒物から除外された物質

No.	物質名	危険物の指定	消防活動阻害物質の指定
1	硫黄、カドミウム及びセレンから成る焼結した物質並びにこれを含有する製剤	—	—

##### イ 劇物に指定された物質

No.	物質名	危険物の指定	消防活動阻害物質の指定
1	N-(2-アミノエチル)-2-アミノエタノール及びこれを含有する製剤（N-(2-アミノエチル)-2-アミノエタノール10%以下含有するものを除く。）	第4類	—
2	2-エチル-3,7-ジメチル-6-[4-(トリフルオロメトキシ)フェノキシ]-4-キノリル=メチル=カルボナート及びこれを含有する製剤	—	—
3	シアナミド及びこれらを含有する製剤（シアナミド10%以下を含有するものを除く。）	—	—

##### ウ 劇物から除外された物質

No.	物質名	危険物の指定	消防活動阻害物質の指定
1	硫黄、カドミウム及びセレンから成る焼結した物質	—	—
2	4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）及びこれを含有する製剤	—	—
3	(E)-[(4RS)-4-(2-クロロフェニル)-1,3-ジチオラン-2-イリデン](1H-イミダゾール-1-イル)アセトニトリル及びこれを含有する製剤	—	—

4	1-(2, 6-ジクロロ- $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ -トリフルオロ-p-トリル)- 4-(ジフルオロメチルチオ)-5-[(2-ピリジルメチル)アミノ]ピラゾール-3-カルボニトリル (別名ピリプロール) 2.5%以下を含有する製剤	-	-
5	(E)-[(4R)-4-(2, 4-ジクロロフェニル)-1, 3-ジチオラン-2-イリデン](1H-イミダゾール-1-イン)アセトニトリル及びこれを含有する製剤	-	-

## (2) 結論

毒物及び劇物指定令の一部改正により新たに指定又は除外されたものについて、消防活動阻害物質に追加又は除外することについては、II、1、(2)の基本的な考え方にに基づき、以下の対応が妥当であると考えられる。

ア 劇物に指定された3物質のうち、既に危険物に該当している「N-(2-アミノエチル)-2-アミノエタノール」は、消防活動阻害物質には追加しない。劇物に指定された残りの2物質（「2-エチル-3, 7-ジメチル-6-[4-(トリフルオロメトキシ)フェノキシ]-4-キノリル=メチル=カルボナート及びこれを含有する製剤」及び「シアナミド及びこれらを含有する製剤（シアナミド10%以下を含有するものを除く。）」）に関しては、消防活動阻害物質としての指定について検討する必要がある。

イ 毒劇物から除外された6物質については、消防活動阻害物質に指定されている物質ではないことから、対応は要しない。

※消防活動阻害物質の指定の検討結果は以下のとおりである。

(1) 「2-エチル-3,7-ジメチル-6-[4-(トリフルオロメトキシ)フェノキシ]-4-キノリル=メチル=カルボナート及びこれを含有する製剤」については、入手困難であり必要な分析ができないことから、今回の指定は見送るが、今後の流通量の動向を見守るとともに、来年度の調査対象物質とする。

(2) 「シアナミド及びこれを含有する製剤」については、シアナミドのSDSに、火災時の対応として、「熱分解は刺激性で有毒なガスと蒸気を放出することがある。」とあることから、粒度測定及び加熱発生ガスの分析を行った(表Ⅱ-5)。

以下の理由により、消防活動阻害物質として指定することが適当である。

ア 加熱されることにより、シアン化水素、アンモニア、二酸化窒素が半数致死濃度(LC50)以上発生したことから、表Ⅱ-2、②の「加熱されることにより人体に有害な蒸気を発生するもの」に該当すること。

イ 試料の99.9%が2000 $\mu$ m以下の粒径であり、目開き2mmの網ふるいを通過する量が10%以上であるものであったことから、表Ⅱ-2、④の「注水又は熱気流により人体に有害な粉体が煙状に拡散するもの」に該当すること。

表Ⅱ-5 粒度測定及び加熱発生ガスの分析結果

測定項目	温度範囲	発生量(mg/g)				200kg/300m <sup>3</sup> (※1)	急性毒性
		n1	n2	n3	平均	平均(g)/m <sup>3</sup>	
シアン化水素	(ア) 室温~300°C	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	LC50 : 50.2ppm $\approx$ 0.056g/m <sup>3</sup> (Rat 4h 吸入):
	(イ) 300°C~500°C	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	
	(ウ) 500°C~800°C	72	78	75	75	50	
アンモニア	(ア) 室温~300°C	47	46	42	45	30	LC50 : 3669ppm $\approx$ 2.6g/m <sup>3</sup> (Rat 4h 吸入):
	(イ) 300°C~500°C	52	45	48	48	32	
	(ウ) 500°C~800°C	23	18	18	20	13.3	
二酸化窒素	(ア) 室温~300°C	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	LC50 : 88ppm $\approx$ 0.17g/m <sup>3</sup> (Rat 4h 吸入):
	(イ) 300°C~500°C	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	
	(ウ) 500°C~800°C	0.6	0.4	0.4	0.4	0.27	
ホルムアルデヒド	(ア) 室温~300°C	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	LC50 : 0.58mg/L $\approx$ 0.58g/m <sup>3</sup> (Rat 4h 吸入):
	(イ) 300°C~500°C	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	
	(ウ) 500°C~800°C	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	
アセトアルデヒド	(ア) 室温~300°C	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	LC50 : 13300ppm $\approx$ 24.2g/m <sup>3</sup> (Rat 4h 吸入):
	(イ) 300°C~500°C	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	
	(ウ) 500°C~800°C	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	

(※1) 200kg (届出を要する劇物の数量) を 300 m<sup>3</sup> (10m $\times$ 10m $\times$ 3m) の倉庫に貯蔵した場合を想定したもの

《参考文献》

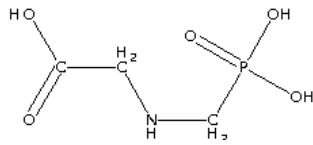
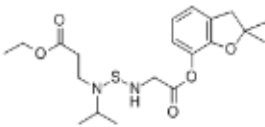
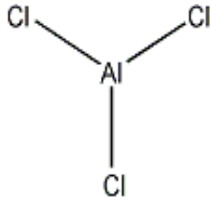
- 1 「プレスリック危険物ハンドブック」  
Bretherick, Leslie ; Urban, P., Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards Seventh Edition, Butterworth Heinemann Ltd. (2007)
- 2 「16514の化学商品」 (化学工業日報社) (2014)
- 3 「化審法 化学物質 改訂第8版」 (化学工業日報社) (2008)
- 4 「THE MERCK INDEX FOURTEENTH EDITION」, Merck & Co., Inc. (2006)
- 6 国連危険物輸送に関する勧告(15<sup>th</sup> revised edition 書籍)
- 7 国連危険物輸送に関する勧告(17<sup>th</sup> revised edition URL)
- 8 国際化学物質安全性カード(ICSC)日本語版 (IPCS: 国際化学物質安全計画)
- 9 化学物質総合情報提供システム (CHRIP: Chemical Risk Information Platform) , (独立行政法人 製品評価技術基盤機構)
- 10 「Hazardous Substances Data Bank」 (United States National Library of Medicine (米国国立医学図書館) ) のデータベース
- 11 「一般化学物質等の製造・輸入数量 (24年度実績) について」 (経済産業省)
- 12 火災原因調査報告データ(消防庁)
- 13 危険物に係る事故事例(消防庁)
- 14 災害情報データベース (特定非営利活動法人 災害情報センター)
- 15 リレーショナル化学災害データベース(独立行政法人産業技術総合研究所)
- 16 事故事例データベース (高圧ガス保安協会)
- 17 労働災害事例 (安全衛生情報センター)
- 18 CSB : US Chemical Safety and Hazard Investigation Board (米国化学物質安全性・危険性調査委員会)の事故調査報告書
- 19 FACTS (オランダ応用科学研究機構)
- 20 eMARS (欧州委員会共同研究センター (TNO) )
- 21 その他 インターネット検索エンジンによる検索及び海外流通品事前調査 (一般財団法人日本化学品輸出入協会協力)

## 火災危険性を有するおそれのある物質の試験結果

- ①ケイ化カルシウム
- ②N-(ホスホノメチル)-グリシン
- ③ベンフラカルブ
- ④塩化アルミニウム (無水物)

危険物の候補物質の試験結果（４物質）

表Ⅱ－６ 確認試験を行った危険物の候補物質一覧（４物質）

No.	物質名(IUPAC)	一般名称	化学構造式(Mw)	状態
1	ケイ化カルシウム	カルシウムシリコン	CaSi <sub>2</sub> /CaSi	粉粒
2	N-(ホスホノメチル)ーグリシン	グリホサート	分子式: C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> P 	固体
3	2, 2-ジメチル-2, 3-ジヒドロ-1-ベンゾフラン-7-イル=N-[N-[2-(エトキシカルボニル)エチル]-N-イソプロピルスルフェナモイル]-N-メチルカルバマート	ベンフラカルブ	分子式: C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S 	液体
4	三塩化アルミニウム	塩化アルミニウム (無水物)		固体



確認試験結果報告書（データベース登録用）

住 所

会社名

(第二類・可燃性固体類・合成樹脂類)

氏 名

印

物 品 名	カルシウムシリコン						
製造会社 又は 輸入会社	住所					Tel FAX	
	名称 シグマアルドリッチジャパン合同会社						
組 成	全成分（化学名）及びそれぞれの含有率（重量％）						
	ケイ化カルシウム 化学式	: SDS無記載 : CaSi <sub>2</sub>					
	製造会社	: シグマアルドリッチジャパン合同会社					
状 態 (○印)	塊状 ・ 棒状 ・ <u>粉粒状</u> ・ ペースト状 ・ その他 ( )						
粒度分布							
試験結果	小ガス炎着火試験	着火時間				不着火	試験データは 別 添
	引火点測定試験(セ)	引火点				>200 ℃	
	燃焼熱量	J/g	融 点	℃	酸素指数		
総合判定 (○印)	I 第一種可燃性固体 II 第二種可燃性固体 III 引火性固体 <u>IV</u> 非危険物						
品 名	第二類 _____ 指定可燃物 ( 可燃性固体類 ・ 合成樹脂類 ) 非危険物						
そ の 他	第三者への確認書の交付 ( 可 ・ 不可 ) 用途 : 連絡担当者 Tel FAX						
※備 考	S	F1	F2	D1	D2		
※登録番号							

注1) 必要事項を記入し、該当する項目を○で囲むこと。

(A4)

注2) ※印の欄は記入しないこと。

試 験 名	小ガス炎着火試験			
試験実施日	2016年 2月 2日			
試験場所	(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー			
試験実施者	加藤 裕貴			
試験条件	温度 ( 23 ℃ ) 湿度 ( 41 % )			
無機質断熱板	種類 ホート300 厚さ ( 12 mm) 熱伝導率 ( 180 J/m・hr・℃ )			
簡易着火器具	種類 小ガス炎着火装置 火炎長さ ( 70 mm)			
試験物品名	カルシウムシリコン			
着 火 時 間	1 回 目	不着火 ( )	6 回 目	不着火 ( )
	2 回 目	不着火 ( )	7 回 目	不着火 ( )
	3 回 目	不着火 ( )	8 回 目	不着火 ( )
	4 回 目	不着火 ( )	9 回 目	不着火 ( )
	5 回 目	不着火 ( )	10 回 目	不着火 ( )
	最 小 値	不着火 ( )		
	( ) の記入：○は接触中にすべて燃焼、離炎後10秒以内にすべて燃焼 又は離炎後10秒以上燃焼継続			
判 定 (○印)	※ ( 易着火性 ・ 着火性 ・ 危険性なし )			
備 考				

注1) 10回を超える測定結果については別紙

注2) ※着火時間が3秒以下の場合 …… (易着火性)  
着火時間が3秒を超え10秒以下の場合 …… (着火性)  
10回の試験においていずれも「不燃」又は「有効な測定値が得られない」場合  
…… (危険性なし)

試 験 名	引火点測定試験			
引火点測定器具	セタ密閉式 ・ その他 ( )			
試 験 実 施 日	2016年 2月 3日			
試 験 場 所	(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー			
試 験 実 施 者	加藤 裕貴			
試 験 条 件	温度 ( 24 ℃ ) 湿度 ( 23 % ) 気圧 ( 1022 hPa )			
試 験 物 品 名	カルシウムシリコン			
試 験 結 果	1 回 目	>200 ℃		
	2 回 目	>200 ℃		
	平 均 値	>200 ℃	補 正 値	>200 ℃
備 考				

注) 引火点をクリーブランド開放式引火点測定器により測定した場合には、試験結果欄に設定温度を ( ) 書きで併記すること。

確認試験結果報告書（データベース登録用）

住 所

会社名

氏 名

（第二類・可燃性固体類・合成樹脂類）

印

物 品 名	塩化アルミニウム（無水物）						
製造会社 又は 輸入会社	住所					Tel FAX	
	名称 和光純薬工業株式会社						
組 成	全成分（化学名）及びそれぞれの含有率（重量%）  三塩化アルミニウム : 98.0% ※SDS記載 化学式 : $AlCl_3$  製造会社 : 和光純薬工業株式会社						
状 態 (○印)	塊状 ・ 棒状 ・ <u>粉粒状</u> ・ ペースト状 ・ その他 ( )						
粒度分布							
試験結果	小ガス炎着火試験	着火時間				不着火	試験データは 別 添
	引火点測定試験(セ)	引火点				>200 ℃	
	燃焼熱量	J/g	融 点	℃	酸素指数		
総合判定 (○印)	I 第一種可燃性固体 II 第二種可燃性固体 III 引火性固体 <u>IV</u> 非危険物						
品 名	第二類 _____ 指定可燃物 ( 可燃性固体類 ・ 合成樹脂類 ) 非危険物						
そ の 他	第三者への確認書の交付 ( 可 ・ 不可 ) 用途 : 連絡担当者 Tel FAX						
※備 考	S	F1	F2	D1	D2		
※登録番号							

注1) 必要事項を記入し、該当する項目を○で囲むこと。

(A4)

注2) ※印の欄は記入しないこと。

試 験 名	小ガス炎着火試験			
試験実施日	2016年 2月 2日			
試験場所	(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー			
試験実施者	加藤 裕貴			
試験条件	温度 ( 23 ℃ ) 湿度 ( 41 % )			
無機質断熱板	種類 ホート300 厚さ ( 12 mm) 熱伝導率 ( 180 J/m・hr・℃ )			
簡易着火器具	種類 小ガス炎着火装置 火炎長さ ( 70 mm)			
試験物品名	塩化アルミニウム (無水物)			
着 火 時 間	1 回 目	不着火 ( )	6 回 目	不着火 ( )
	2 回 目	不着火 ( )	7 回 目	不着火 ( )
	3 回 目	不着火 ( )	8 回 目	不着火 ( )
	4 回 目	不着火 ( )	9 回 目	不着火 ( )
	5 回 目	不着火 ( )	10 回 目	不着火 ( )
	最 小 値	不着火 ( )		
	( ) の記入 : ○は接触中にすべて燃焼、離炎後10秒以内にすべて燃焼 又は離炎後10秒以上燃焼継続			
判 定 (○印)	※ ( 易着火性 ・ 着火性 ・ 危険性なし )			
備 考				

注1) 10回を超える測定結果については別紙

注2) ※着火時間が3秒以下の場合

..... (易着火性)

着火時間が3秒を超え10秒以下の場合

..... (着火性)

10回の試験においていずれも「不燃」又は「有効な測定値が得られない」場合

..... (危険性なし)

試 験 名	引火点測定試験			
引火点測定器具	セタ密閉式 ・ その他 ( )			
試 験 実 施 日	2016年 2月 4日			
試 験 場 所	(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー			
試 験 実 施 者	加藤 裕貴			
試 験 条 件	温度 ( 21 ℃ ) 湿度 ( 25 % ) 気圧 ( 1022 hPa )			
試 験 物 品 名	塩化アルミニウム (無水物)			
試 験 結 果	1 回 目	>200 ℃		
	2 回 目	>200 ℃		
	平 均 値	>200 ℃	補 正 値	>200 ℃
備 考				

注) 引火点をクリーブランド開放式引火点測定器により測定した場合には、試験結果欄に設定温度を ( ) 書きで併記すること。

確認試験結果報告書（データベース登録用）

住 所

会社名

氏 名

(第三類)

印

物 品 名	カルシウムシリコン				
製造会社 又は 輸入会社	住所				Tel FAX
	名称	シグマアルドリッチジャパン合同会社			
組 成	全成分（化学名）及びそれぞれの含有率（重量%）				
	ケイ化カルシウム 化学式	: SDS無記載 : CaSi <sub>2</sub>			
	製造会社	: シグマアルドリッチジャパン合同会社			
状 態 (○印)	<input checked="" type="radio"/> 固体 [ 塊状・粒状・ <input checked="" type="radio"/> 粉状 (0.3mm 網ふるい通過 100%)・その他 ( ) ] 液体				
試験結果 (○印)	自然発火性試験	<input checked="" type="radio"/> 固体 発火・落下発火・ <input checked="" type="radio"/> 発火しない 液体 カップ上発火・ろ紙上発火・ろ紙を焦がす・変化なし			試験データは 別添
	水との反応性試験	発火 ( 少量・微量 ) 着火 <input checked="" type="radio"/> 可燃性ガス発生量 5.0 l/kg·hr			
総合判定 (○印)	I 第一種自然発火性物質及び禁水性物質 II 第二種自然発火性物質及び禁水性物質 III 第三種自然発火性物質及び禁水性物質 <input checked="" type="radio"/> IV 非危険物				
品 名	第三類 _____				
そ の 他	第三者への確認書の交付 ( 可・不可 ) 用途 : 連絡担当者 Tel FAX				
※備 考	S	F1	F2	D1	D2
※登録番号					

注 1) 必要事項を記入し、該当する項目を○で囲むこと。

(A4)

注 2) ※印の欄は記入しないこと。

試験名		自然発火性試験						
試験実施日		2016年 2月 1日						
試験場所		(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー						
試験実施者		伊藤 和寿						
試験条件		温度 ( 21 ℃ ) 湿度 ( 40 % )						
無機質 断熱板		種類 ボード 300 厚さ ( 12 mm) 熱伝導率 ( 180 J/m·hr·℃ )						
試験物品名		カルシウムシリコン						
試験結果	固体	ろ紙上放置	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	◎：自然発火 ×：自然発火せず
			×	×	×	×	×	
		落下	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	
			×	×	×	×	×	
	液体	磁製カップ 滴下	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	◎：自然発火 ×：自然発火せず
		ろ紙上滴下	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	◎：自然発火 ○：ろ紙を焦がす ×：どちらの現象も現れず
判定 (○印)		※ ランク ( 1 ・ 2 ) ・ ◎ (危険性無)						
備考								

注1) 5回を超える測定結果は別紙

注2) ※1回以上自然発火したもの …… (ランク1)

1回以上ろ紙を焦がしたもの …… (ランク2)

自然発火せず、かつ、ろ紙を焦がさなかったもの …… (危険性無)



試 験 名	水との反応性試験							
試 験 実 施 日	2016年 2月 1日 ~ 2月 3日							
試 験 場 所	(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー							
試 験 実 施 者	伊藤 和寿							
試 験 条 件	温度 ( 21 ~ 21 ℃ ) 湿度 ( 40 ~ 40 % )							
試 験 物 品 名	カルシウムシリコン							
試 験 結 果	微量での 測 定	純水の温度			20 ℃			
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	◎：自然発火 ○：着火(可燃性ガスの発生) ×：自然発火、着火せず	
		×	×	×	×	×		
	少量での 測 定	純水の温度			20 ℃			
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	◎：自然発火 ○：着火(可燃性ガスの発生) ×：自然発火、着火せず	
		×	×	×	×	×		
	ガ ス 発 生 量 測 定 (ml)	純水の温度			40 ℃			
		1回目	1時間	2時間	3時間	4時間	5時間	最大値
			6.0	0.0	—	—	—	3.0 ℓ /kg·hr
		2回目	1時間	2時間	3時間	4時間	5時間	最大値
			5.0	0.0	—	—	—	2.5 ℓ /kg·hr
		3回目	1時間	2時間	3時間	4時間	5時間	最大値
6.0			2.0	1.0	0.0	—	3.0 ℓ /kg·hr	
4回目		1時間	2時間	3時間	4時間	5時間	最大値	
		10.0	2.0	0.0	—	—	5.0 ℓ /kg·hr	
5回目		1時間	2時間	3時間	4時間	5時間	最大値	
	8.0	1.0	2.0	0.0	—	4.0 ℓ /kg·hr		
最大ガス発生量			5.0 ℓ /kg·hr					
可燃性ガスの分析			分析方法 ( — ) 結果 ( — )					
判 定 (○印)	※ ランク ( 1 ・ 2 ・ 3 ) ・ 危険性無							

注1) 5回を超える測定結果は別紙

注2) ※自然発火が認められたもの …… (ランク1)  
着火が認められたもの …… (ランク2)  
可燃性ガスの発生量 200 ℓ /kg·hr 以上であるもの …… (ランク3)  
可燃性ガスの発生量 200 ℓ /kg·hr 未満であるもの …… (危険性無)

確認試験結果報告書（データベース登録用）

						住 所		
						会社名		
(第三類)						氏 名	印	
物 品 名	塩化アルミニウム（無水物）							
製造会社 又は 輸入会社	住所						Tel	
	名称	和光純薬工業株式会社					FAX	
組 成	全成分（化学名）及びそれぞれの含有率（重量%）							
	三塩化アルミニウム : 98.0% ※SDS記載							
	化学式 : AlCl <sub>3</sub>							
	製造会社 : 和光純薬工業株式会社							
状 態 (○印)	<input checked="" type="radio"/> 固体 [ 塊状 · <input checked="" type="radio"/> 粒状 · 粉状 (0.3mm 網ふるい通過 %) · その他 ( ) ]							
	液体							
試験結果 (○印)	自然発火性試験	<input checked="" type="radio"/> 固体 発火 · 落下発火 · <input checked="" type="radio"/> 発火しない					試験データは 別添	
		液体 カップ上発火 · ろ紙上発火 · ろ紙を焦がす · 変化なし						
	水との反応性試験	発火 ( 少量 · 微量 )						
		着火						
		<input checked="" type="radio"/> 可燃性ガス発生量 150 /kg·hr						
総合判定 (○印)	I 第一種自然発火性物質及び禁水性物質							
	II 第二種自然発火性物質及び禁水性物質							
	III 第三種自然発火性物質及び禁水性物質							
	<input checked="" type="radio"/> IV 非危険物							
品 名	第三類 _____							
そ の 他	第三者への確認書の交付 ( 可 · 不可 )							
	用途 :							
	連絡担当者					Tel		
						FAX		
※備 考	S	F1	F2	D1	D2			
※登録番号								

注1) 必要事項を記入し、該当する項目を○で囲むこと。

(A4)

注2) ※印の欄は記入しないこと。

試 験 名		自然発火性試験						
試 験 実 施 日		2016年 2月 3日						
試 験 場 所		(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー						
試 験 実 施 者		伊藤 和寿						
試 験 条 件		温度 ( 20 ℃ ) 湿度 ( 40 % )						
無機質 断熱板		種類 ホート300 厚さ ( 12 mm) 熱伝導率 ( 180 J/m·hr·℃ )						
試 験 物 品 名		塩化アルミニウム (無水物)						
試 験 結 果	固 体	ろ紙上放置	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	◎ : 自然発火 × : 自然発火せず
			×	×	×	×	×	
		落 下	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	
			×	×	×	×	×	
	液 体	磁製カップ 滴下	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	◎ : 自然発火 × : 自然発火せず
		ろ紙上滴下	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	◎ : 自然発火 ○ : ろ紙を焦がす × : どちらの現象も現れず
判 定 (○印)		※ ランク ( 1 ・ 2 ) ・ 危険性無						
備 考								

注1) 5回を超える測定結果は別紙

注2) ※1回以上自然発火したもの …… (ランク1)

1回以上ろ紙を焦がしたもの …… (ランク2)

自然発火せず、かつ、ろ紙を焦がさなかったもの …… (危険性無)

試験名	水との反応性試験							
試験実施日	2016年 2月 3日 ~ 2月 5日							
試験場所	(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー							
試験実施者	伊藤 和寿							
試験条件	温度 ( 20 ~ 21 ℃ ) 湿度 ( 40 ~ 41 % )							
試験物品名	塩化アルミニウム (無水物)							
試験結果	微量での測定	純水の温度		20 ℃				
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	◎: 自然発火 ○: 着火 (可燃性ガスの発生) ×: 自然発火、着火せず	
		×	×	×	×	×		
	少量での測定	純水の温度		20 ℃				
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	◎: 自然発火 ○: 着火 (可燃性ガスの発生) ×: 自然発火、着火せず	
		×	×	×	×	×		
	ガス発生量測定 (ml)	純水の温度		40 ℃				
		1回目	1時間	2時間	3時間	4時間	5時間	最大値
			20	0	—	—	—	10 ℓ /kg·hr
		2回目	1時間	2時間	3時間	4時間	5時間	最大値
			20	0	—	—	—	10 ℓ /kg·hr
		3回目	1時間	2時間	3時間	4時間	5時間	最大値
			20	0	—	—	—	10 ℓ /kg·hr
4回目		1時間	2時間	3時間	4時間	5時間	最大値	
		20	0	—	—	—	10 ℓ /kg·hr	
5回目		1時間	2時間	3時間	4時間	5時間	最大値	
	30	0	—	—	—	15 ℓ /kg·hr		
最大ガス発生量		15 ℓ /kg·hr						
可燃性ガスの分析		分析方法 ( — ) 結果 ( — )						
判定 (○印)	※ ランク ( 1 ・ 2 ・ 3 ) ・ 危険性無							

注1) 5回を超える測定結果は別紙

注2) ※自然発火が認められたもの

..... (ランク1)

着火が認められたもの

..... (ランク2)

可燃性ガスの発生量 200 ℓ /kg·hr 以上であるもの

..... (ランク3)

可燃性ガスの発生量 200 ℓ /kg·hr 未満であるもの

..... (危険性無)

確認試験結果報告書（データベース登録用）

(第五類) 住所  
会社名  
氏名 印

物品名	グリホサート				
製造会社 又は 輸入会社	住所	名称 和光純薬工業株式会社			Tel FAX
組成	全成分（化学名）及びそれぞれの含有率（重量％） N-（ホスホノメチル）-グリシン : SDS無記載 化学式 : C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> P 製造会社 : Toronto Research Chemicals Inc.				
状態 (○印)	<input checked="" type="radio"/> 固体 [ 塊状 ・ <input checked="" type="radio"/> 粉粒状 ・ ペースト状 ・ その他 ( ) ] <input type="radio"/> 液体				
試験結果 (○印)	熱分析試験	危険性 有 ・ <input checked="" type="radio"/> 無			試験データは 別 添
	圧力容器試験	ランク	1 ・ 2 ・ <input checked="" type="radio"/> 3		
総合判定 (○印)	I 第一種自己反応性物質 II 第二種自己反応性物質 <input checked="" type="radio"/> III 非危険物				
品名	第五類 _____				
その他	第三者への確認書の交付 ( 可 ・ 不可 ) 用途 : 連絡担当者 Tel FAX				
※備考	S	F1	F2	D1	D2
※登録番号					

注1) 必要事項を記入し、該当する項目を○で囲むこと。

(A4)

注2) ※印の欄は記入しないこと。

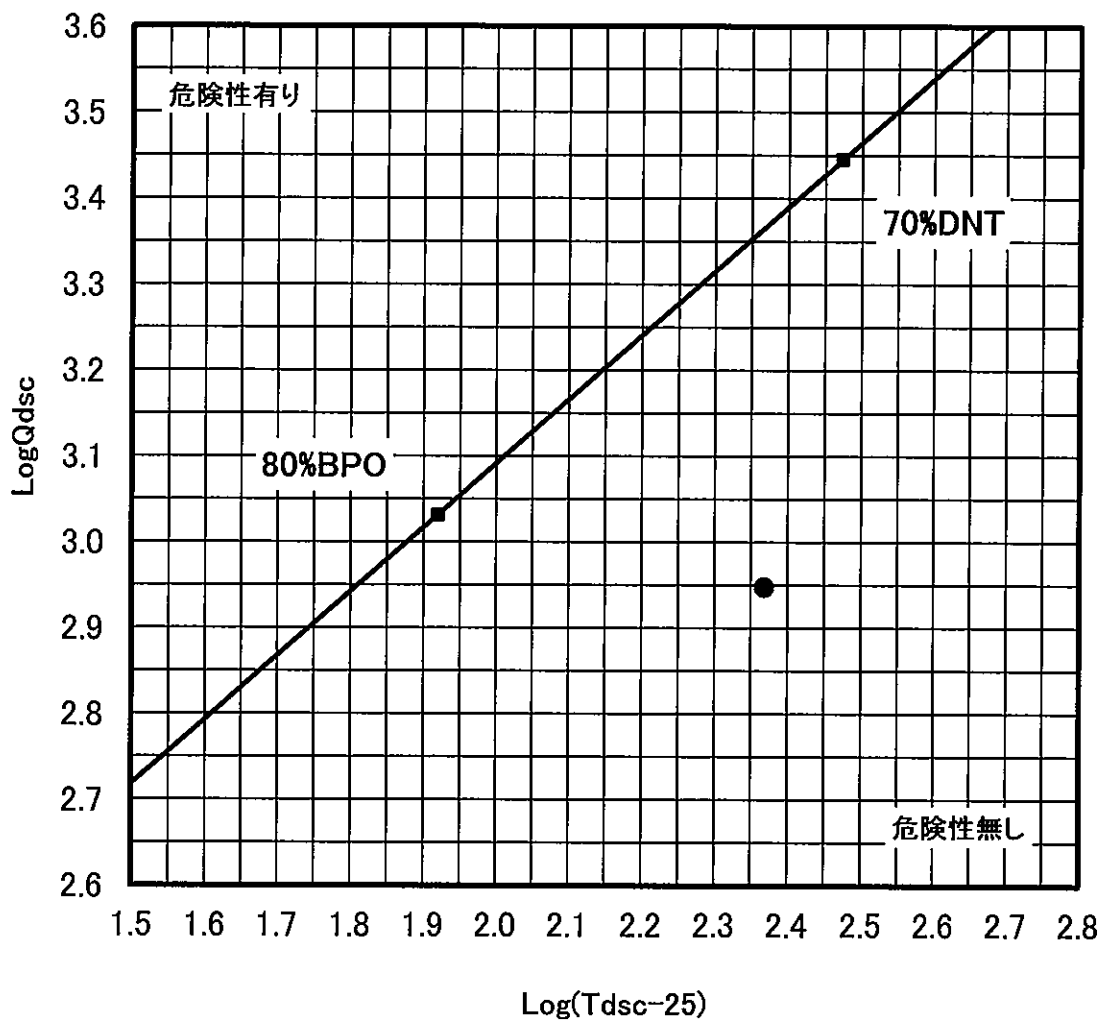
試 験 名	圧力容器試験		
試 験 実 施 日	2016年 2月 2日		
試 験 場 所	(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー		
試 験 実 施 者	伊藤 和寿、加藤 裕貴		
試 験 条 件	温度 ( 10 ℃ ) 湿度 ( 62 % )		
破 裂 板 の 力 破 裂 圧	( 6.2 ) × 10 <sup>5</sup> Pa		
昇 温 速 度	40 ℃/min		
試 験 物 品 名	グリホサート		
試 験 結 果	オリフィス 板 の 孔 径	9.0 mm	1.0 mm
	1 回 目	不 破 裂	不 破 裂
	2 回 目	—	不 破 裂
	3 回 目	—	不 破 裂
	4 回 目	—	不 破 裂
	5 回 目	—	不 破 裂
	6 回 目	—	不 破 裂
	7 回 目	—	—
	8 回 目	—	—
	9 回 目	—	—
	10 回 目	—	—
	破裂の回数	0 / 1	0 / 6
	判 定 (○印)	※ ランク ( 1 ・ 2 ・ <b>3</b> )	

注1) 10回を超える測定結果は別紙

注2) ※10回の測定 (孔径9.0mm) において破裂回数5回以上のもの…… (ランク1)  
10回の測定 (孔径1.0mm) において破裂回数5回以上のもの…… (ランク2)  
10回の測定 (孔径1.0mm) において破裂回数4回以下のもの…… (ランク3)

試験名	熱分析試験				
試験実施日	2016年2月3日 ~ 2016年2月4日				
試験場所	株式会社 住化分析センター 愛媛ラボラトリー				
試験実施者	岡田 由紀				
試験条件	温度 ( 23 ) °C		湿度 ( 31 ) %		
昇温速度	10 °C/min				
試験装置	名称	示差走査熱量計			
	形式	エスアイアイ・ナノテクノロジー DSC 6200-ASD2			
	炉内雰囲気	窒素			
標準物質の試験	物質名	2,4-ジニトロトルエン (DNT)	過酸化ベンゾイル (BPO)		
	純度	99 %以上	99 %以上		
	製造会社	和光純薬工業株式会社	キシダ化学株式会社		
		発熱開始温度	発熱量	発熱開始温度	発熱量
	1回目	322 °C	3920 J/g	108 °C	1333 J/g
	2回目	322 °C	3927 J/g	109 °C	1348 J/g
	3回目	321 °C	4032 J/g	109 °C	1366 J/g
	4回目	322 °C	4010 J/g	108 °C	1346 J/g
	5回目	323 °C	4044 J/g	108 °C	1339 J/g
	平均値	322 °C	3987 J/g	108 °C	1346 J/g
試験物品の試験	物品名	グリホサート			
		発熱開始温度	発熱量		
	1回目	257 °C	950 J/g		
	2回目	258 °C	762 J/g		
	3回目	257 °C	820 J/g		
	4回目	256 °C	916 J/g		
	5回目	260 °C	993 J/g		
	平均値	258 °C	888 J/g		
判定 (○印)	※ 危険性 ( 有 ・ (無) )				

- 注1) 標準物質及び試験物品について5回を超える測定結果は別紙  
注2) 判定に使用したグラフ(発熱量の常用対数値:補正温度の常用対数値)は別添  
注3) ※判定線上、又はそれより上部にある場合……………(危険性有)  
判定線より下にある場合……………(危険性無)



### 熱分析試験による判定結果

●: グリホサート



モジュール:  
 データ名: DSC 0203-01  
 測定日付: 2016/02/03  
 サンプル名: ケリホサート  
 サンプル質量: 1.000 mg  
 リファレンス名:  
 リファレンス質量: 0.990 mg

温度プログラム:  
 1\* Cel Cel/min min s  
 25 620 10 0 0.5

コメント:  
 オペレータ: Y. Okada  
 パン: SUSセル  
 DSC6200-ASD2  
 Air 雰囲気 Gas Flow N<sub>2</sub> 50ml/min  
 No. (8530830)  
 1回目

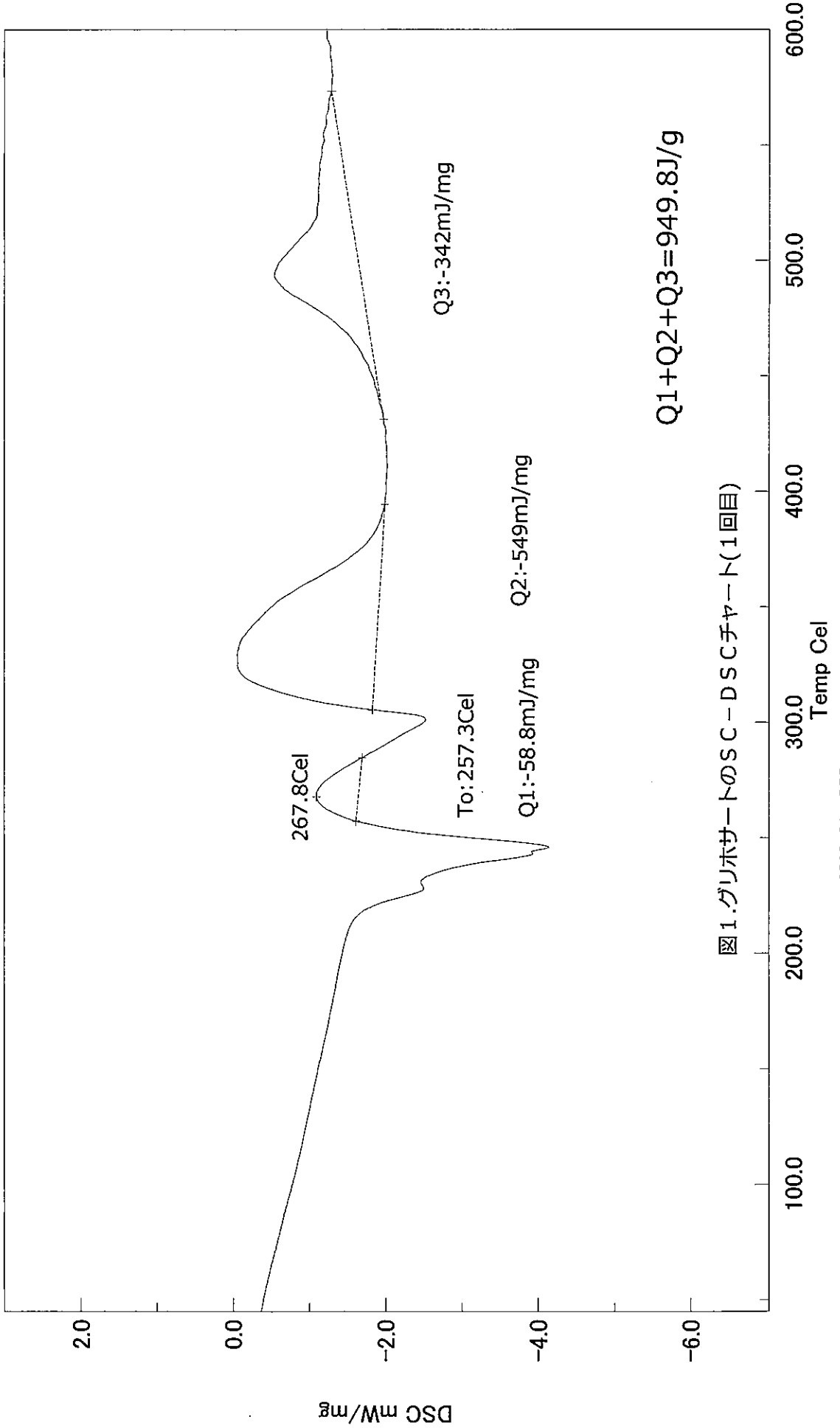


図1.ケリホサートのDSC-DSCチャート(1回目)

— 0203-01 DSC

モジュール: DSC  
 データ名: 0203-02  
 測定日付: 2016/02/03  
 サンプル名: グリホサート  
 サンプル質量: 0.970 mg  
 リファレンス名: アセチ  
 リファレンス質量: 1.020 mg

温度プログラム:  
 Cel Cel/min min s  
 1\* 25 620 10 0 0.5

コメント:  
 オペレータ: Y. Okada  
 パン: SUSSE#  
 DSC6200-ASD2  
 Air 雰囲気 Gas Flow N<sub>2</sub> 50ml/min  
 No. (8530830)  
 2回目

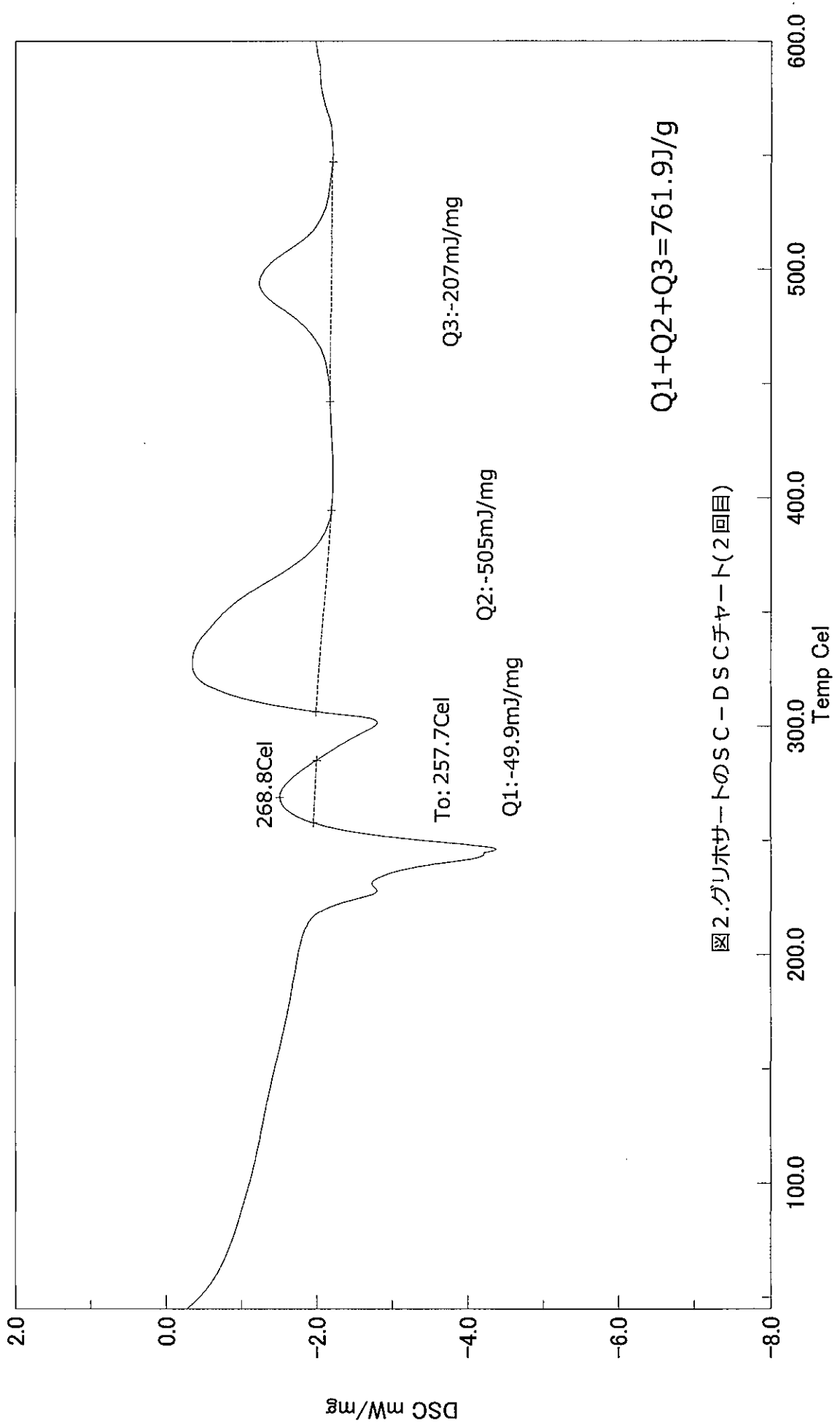


図2.グリホサートのSC-DSCチャート(2回目)

— 0203-02 DSC

モジュール: DSC  
 データ名: 0203-03  
 測定日付: 2016/02/03  
 サンプル名: ケリホサート  
 サンプル質量: 0.940 mg  
 リファレンス名: アルミナ  
 リファレンス質量: 0.950 mg

温度プログラム:  
 1\* Cel Cel/min min s  
 25 620 10 0 0.5

コメント:  
 オペレーター: Y. Okada  
 パン: SUSセル  
 DSC6200-ASD2  
 Air 酸素雰囲気 Gas Flow N<sub>2</sub> 50ml/min  
 No. (8530830)  
 3回目

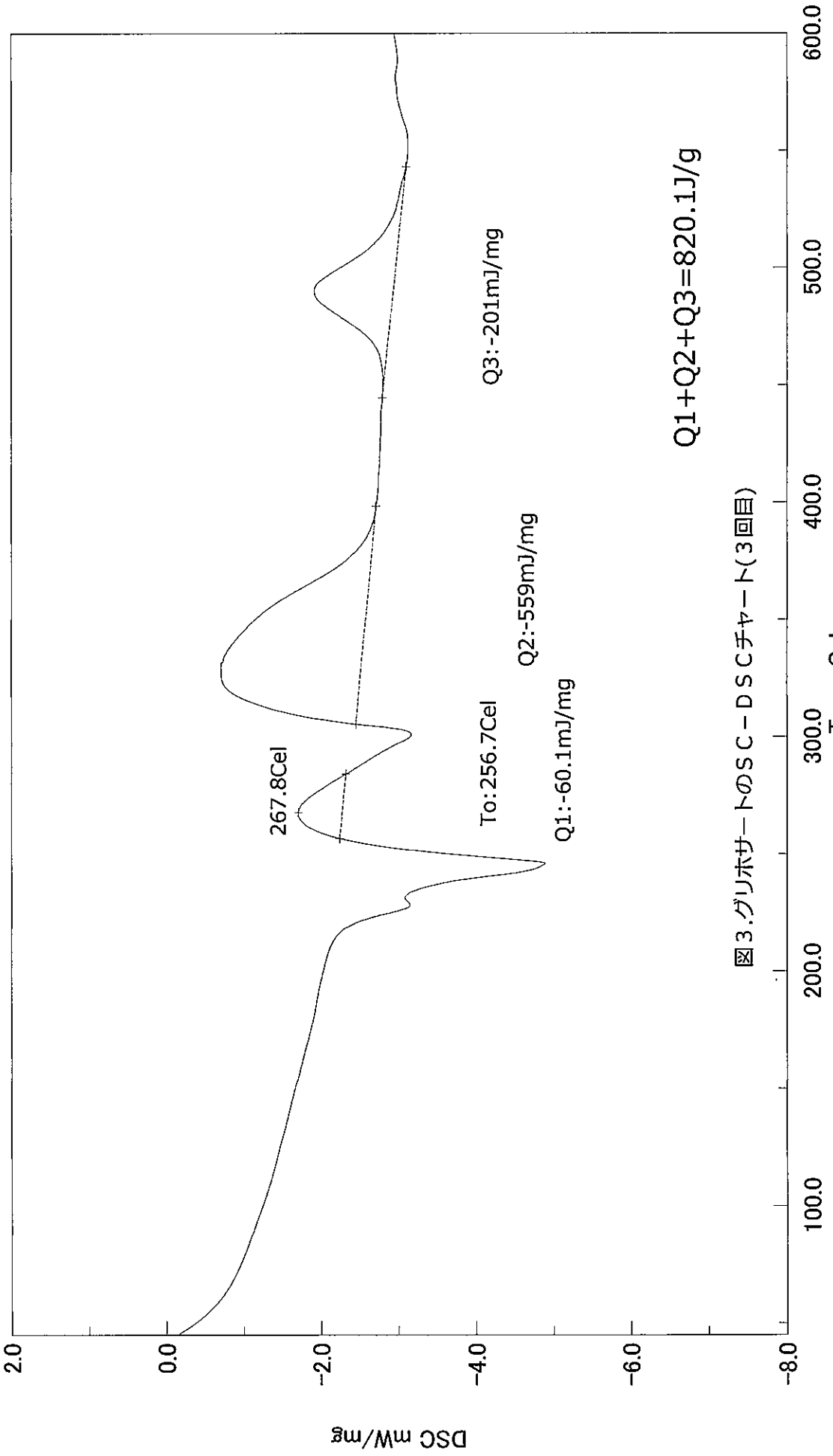


図3.グリホサートのSC-DSCチャート(3回目)

モジュール:  
 データ名: DSC 0203-04  
 測定日付: 2016/02/03  
 サンプル名: カリホート  
 サンプル質量: 0.980 mg  
 リファレンス名: アルミ  
 リファレンス質量: 0.980 mg

温度プログラム:  
 1\* Cel 25 Cel/min 10 min 0 s  
 Cel 620 min 0 s

コメント:  
 オペレータ: Y. Okada  
 パン: SUSセ#  
 DSC6200-ASD2  
 Air 雰囲気 Gas Flow N<sub>2</sub> 50ml/min  
 No. (8530830)  
 4回目

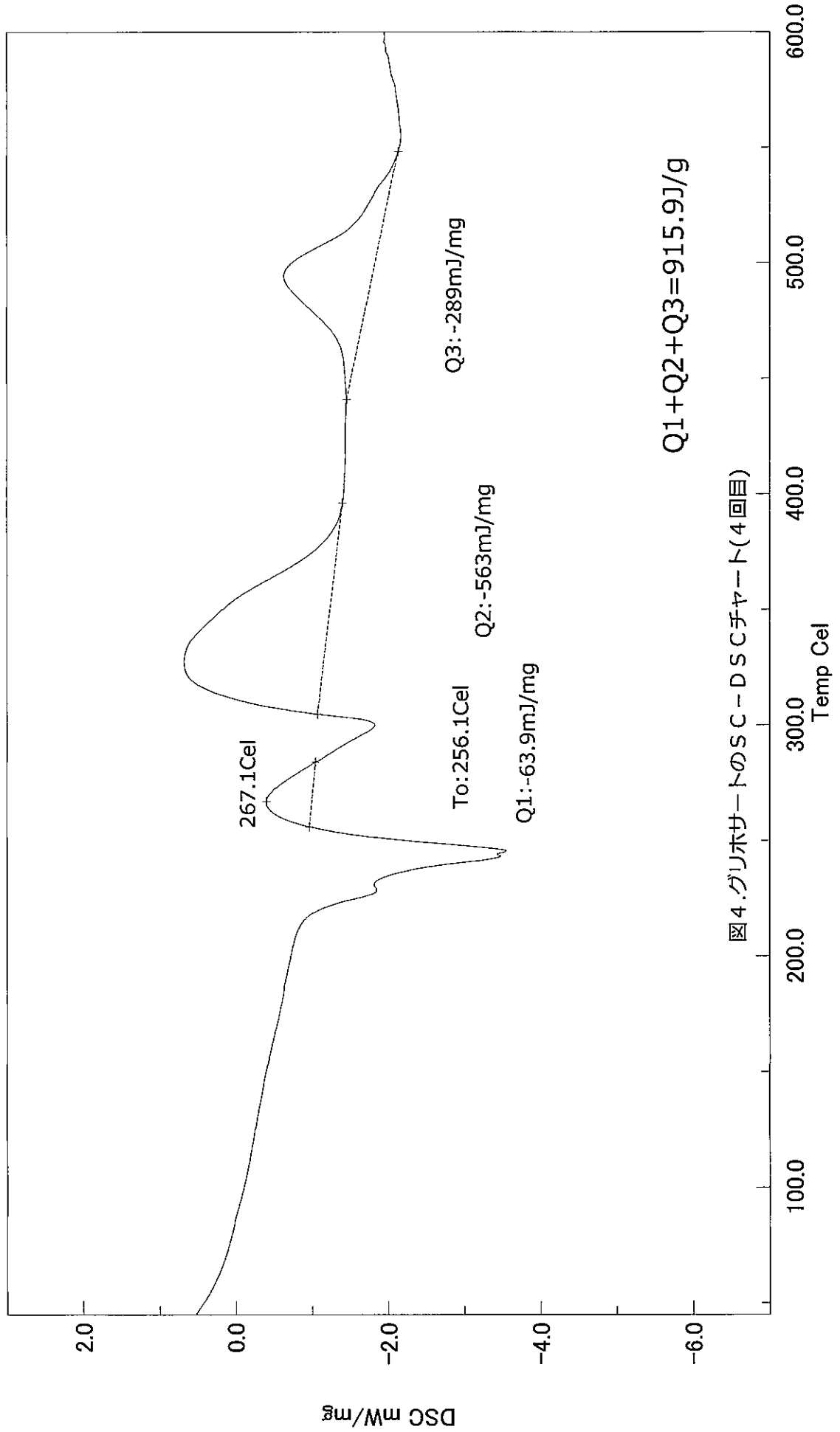


図4.グリホサートのSC-DSCチャート(4回目)

モジュール: DSC  
 データ名: 0204-01  
 測定日付: 2016/02/04  
 サンプル名: グリホサート  
 サンプル質量: 0.950 mg  
 リファレンス名: アルミナ  
 リファレンス質量: 0.920 mg

温度プログラム:  
 Cel Cel min s  
 1\* 25 620 10 0 0.5

コメント:  
 オペレーター: Y. Okada  
 パン: SUSセル  
 DSC6200-ASD2  
 Air 雰囲気 Gas Flow N<sub>2</sub> 50ml/min  
 No. (8530830)  
 5回目

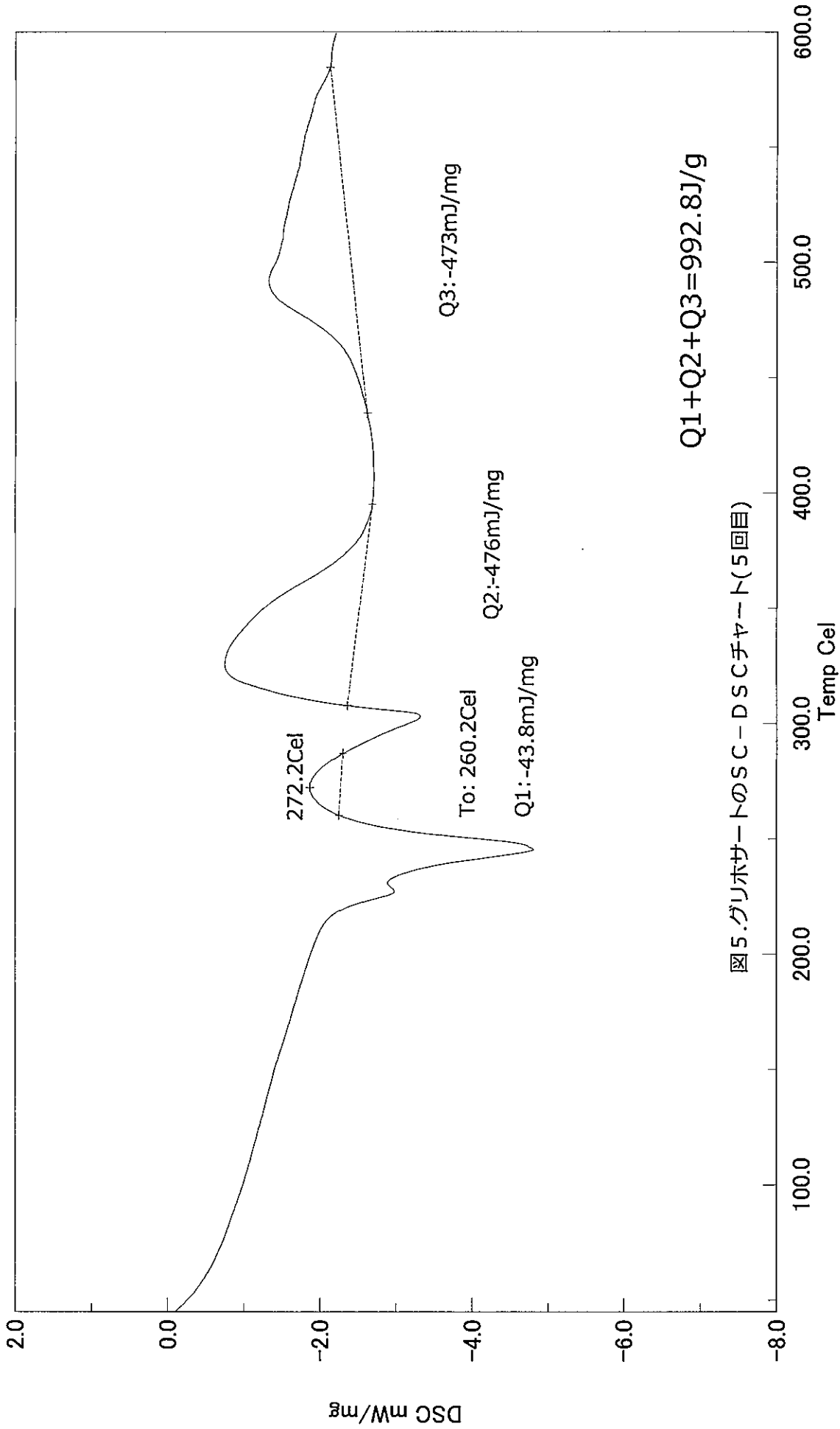


図5.グリホサートのSC-DSCチャート(5回目)

確認試験結果報告書（データベース登録用）

(第五類) 住所 会社名 氏名 印

物品名	ベンフラカルブ			
製造会社 又は 輸入会社	住所	Tel		FAX
	名称	和光純薬工業株式会社		
組成	全成分（化学名）及びそれぞれの含有率（重量％） 2，2－ジメチル－2，3－ジヒドロ－1－ベンゾフラン－7－イル＝N－{N－[2－（エトキシカルボニル）エチル]－N－イソプロピルスルフェナモイル}－N－メチルカルバマート：90％ ※SDSより抜粋 化学式：C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S 製造会社：Toronto Research Chemicals Inc.			
状態 (○印)	固体 [ 塊状 ・ 粉粒状 ・ ペースト状 ・ その他 ( ) ] <input checked="" type="radio"/> 液体			
試験結果 (○印)	熱分析試験	危険性	有 ・ <input checked="" type="radio"/> 無	試験データは 別添
	圧力容器試験	ランク	1 ・ 2 ・ <input checked="" type="radio"/> 3	
総合判定 (○印)	I 第一種自己反応性物質 II 第二種自己反応性物質 <input checked="" type="radio"/> III 非危険物			
品名	<u>第五類</u>			
その他	第三者への確認書の交付 ( 可 ・ 不可 )		用途： 連絡担当者	
	Tel		FAX	
※備考	S	F1	F2	D1
				D2
※登録番号				

注1) 必要事項を記入し、該当する項目を○で囲むこと。

(A4)

注2) ※印の欄は記入しないこと。

試 験 名	圧力容器試験		
試 験 実 施 日	2016年 2月 3日		
試 験 場 所	(株)住化分析センター 愛媛ラボラトリー		
試 験 実 施 者	伊藤 和寿、加藤 裕貴		
試 験 条 件	温度 ( 9 ℃ ) 湿度 ( 60 % )		
破 裂 板 の 破 裂 圧 力	$( 6.2 ) \times 10^5 \text{ Pa}$		
昇 温 速 度	40 ℃/min		
試 験 物 品 名	ベンフラカルブ		
試 験 結 果	オリフィス 板の孔径	9.0 mm	1.0 mm
	1 回 目	不 破 裂	不 破 裂
	2 回 目	—	不 破 裂
	3 回 目	—	不 破 裂
	4 回 目	—	不 破 裂
	5 回 目	—	不 破 裂
	6 回 目	—	不 破 裂
	7 回 目	—	—
	8 回 目	—	—
	9 回 目	—	—
	10 回 目	—	—
	破裂の回数	0 / 1	0 / 6
判 定 (○印)	※ ランク ( 1 ・ 2 ・ <b>3</b> )		

注1) 10回を超える測定結果は別紙

注2) ※10回の測定 (孔径9.0mm) において破裂回数5回以上のもの…… (ランク1)

10回の測定 (孔径1.0mm) において破裂回数5回以上のもの…… (ランク2)

10回の測定 (孔径1.0mm) において破裂回数4回以下のもの…… (ランク3)

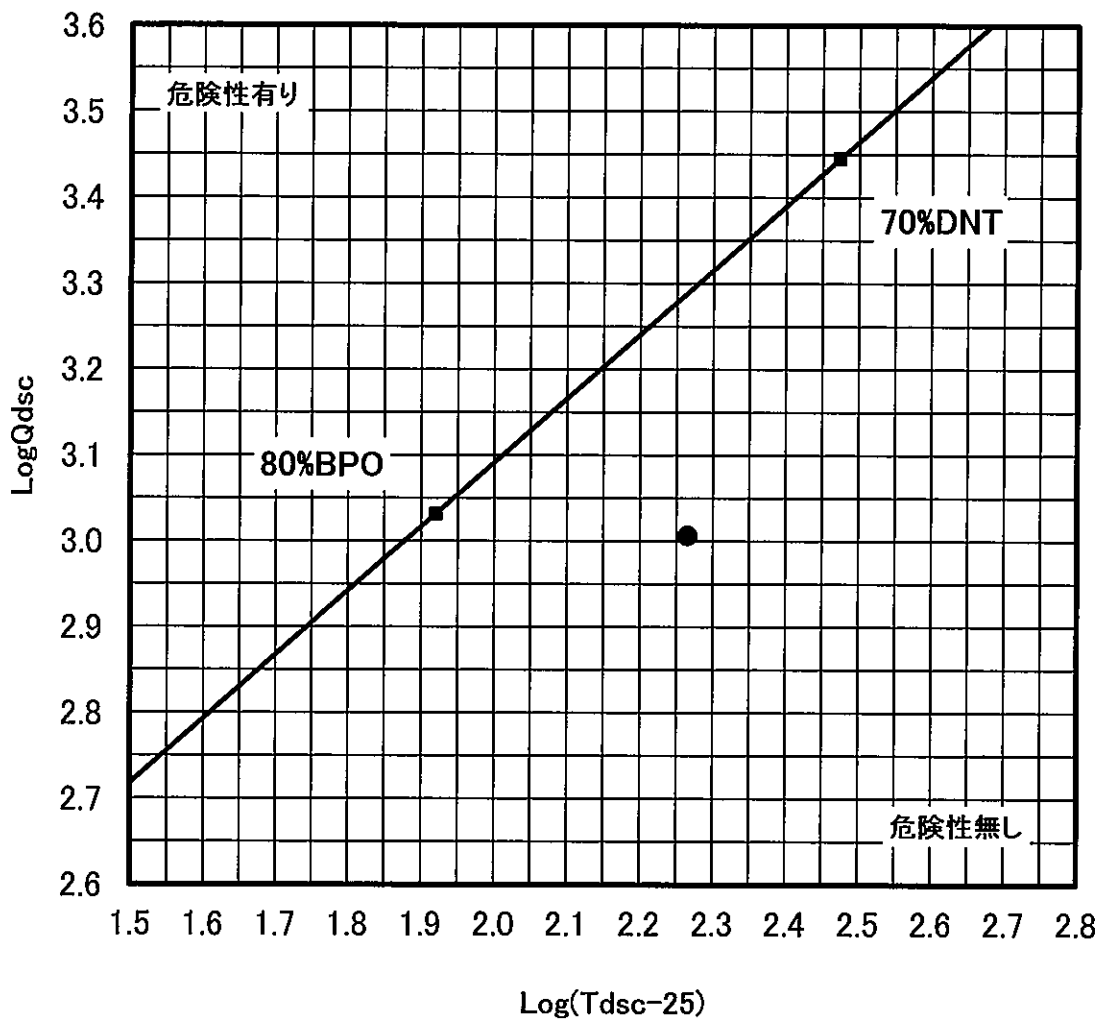
試験名	熱分析試験				
試験実施日	2016年2月4日				
試験場所	株式会社 住化分析センター 愛媛ラボラトリー				
試験実施者	岡田 由紀				
試験条件	温度 ( 24 ) °C		湿度 ( 31 ) %		
昇温速度	10 °C/min				
試験装置	名称	示差走査熱量計			
	形式	エスアイアイ・ナノテクノロジー DSC 6200-ASD2			
	炉内雰囲気	窒素			
標準物質の試験	物質名	2,4-ジニトロトルエン (DNT)	過酸化ベンゾイル (BPO)		
	純度	99 %以上	99 %以上		
	製造会社	和光純薬工業株式会社	キシダ化学株式会社		
		発熱開始温度	発熱量	発熱開始温度	発熱量
	1回目	322 °C	3920 J/g	108 °C	1333 J/g
	2回目	322 °C	3927 J/g	109 °C	1348 J/g
	3回目	321 °C	4032 J/g	109 °C	1366 J/g
	4回目	322 °C	4010 J/g	108 °C	1346 J/g
	5回目	323 °C	4044 J/g	108 °C	1339 J/g
	平均値	322 °C	3987 J/g	108 °C	1346 J/g
試験物品の試験	物品名	ベンフラカルブ			
		発熱開始温度	発熱量		
	1回目	209 °C	989 J/g		
	2回目	207 °C	1018 J/g		
	3回目	209 °C	981 J/g		
	4回目	212 °C	872 J/g		
	5回目	207 °C	1219 J/g		
	平均値	209 °C	1016 J/g		
判定 (○印)	※ 危険性 ( 有 ・ (無) )				

注1) 標準物質及び試験物品について5回を超える測定結果は別紙

注2) 判定に使用したグラフ(発熱量の常用対数値:補正温度の常用対数値)は別添

注3) ※判定線上、又はそれより上部にある場合……………(危険性有)  
判定線より下にある場合……………(危険性無)





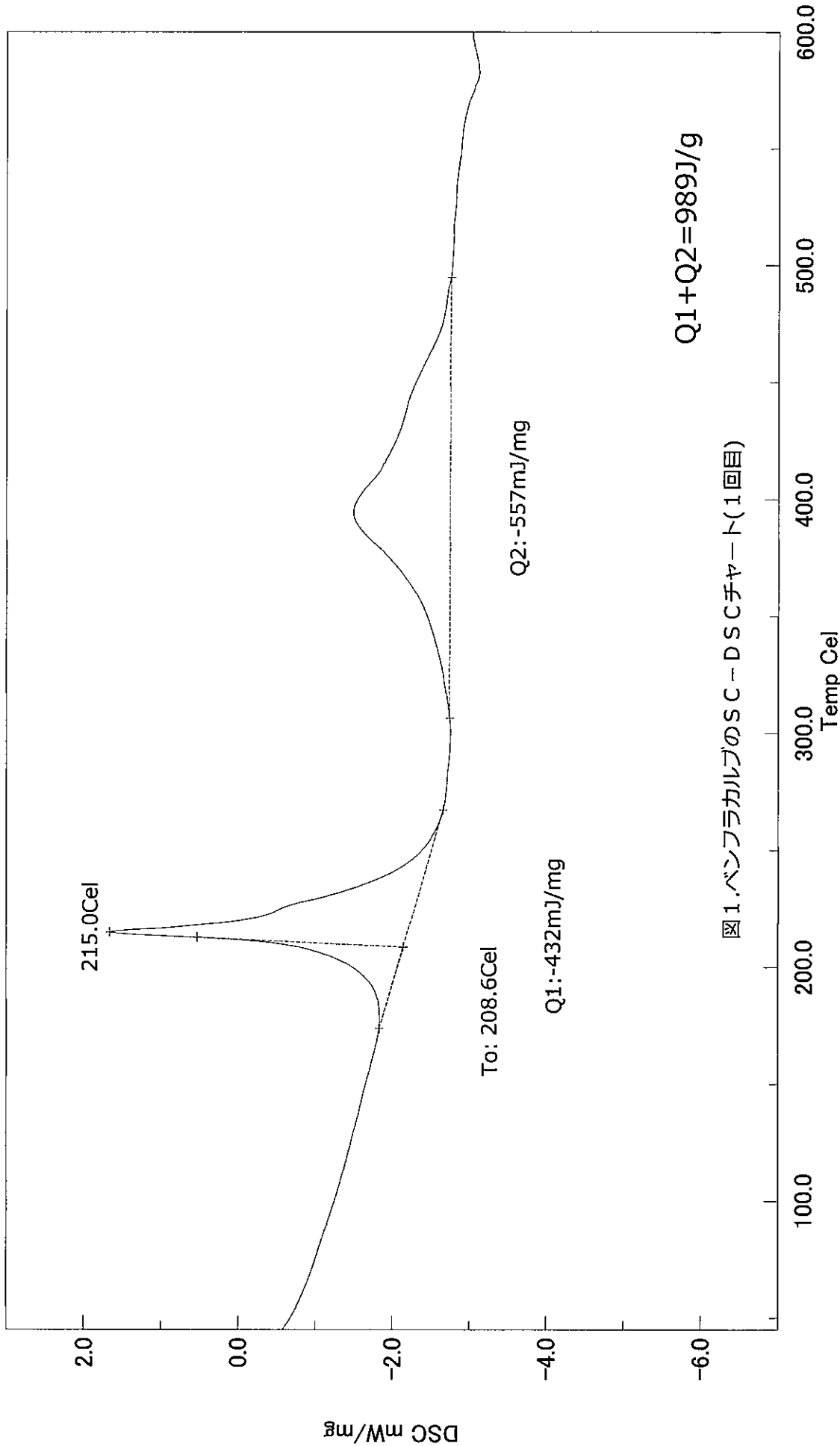
熱分析試験による判定結果

●: ベンフラカルブ

モジュール:  
データ名: 0204-02  
測定日付: 2016/02/04  
サンプル名: ヘンフラカルブ  
サンプル質量: 1.020 mg  
リアレンス名: アシナ  
リアレンス質量: 1.060 mg

温度プログラム:  
Cel Cel min s  
1\* 25 620 10 0 0.5

コメント:  
オペレータ: Y.Okada  
パン: SUS社#  
DSC6200-ASD2  
Air 雰囲気 Gas Flow N<sub>2</sub> 50ml/min  
No. (8530830)  
1回目



モジュール:  
 データ名: 0204-03  
 測定日付: 2016/02/04  
 サンプル名: ベンフラカルブ  
 サンプル質量: 0.960 mg  
 リファレンス名:  
 リファレンス質量: 0.920 mg

温度プログラム:  
 1\* Cel Cel/min min s  
 25 620 10 0 0.5

コメント:  
 オペレータ: Y.Okada  
 パン: SUS社#  
 DSC6200-ASD2  
 Air Flow N<sub>2</sub> 50ml/min  
 No. (8530830)  
 2回目

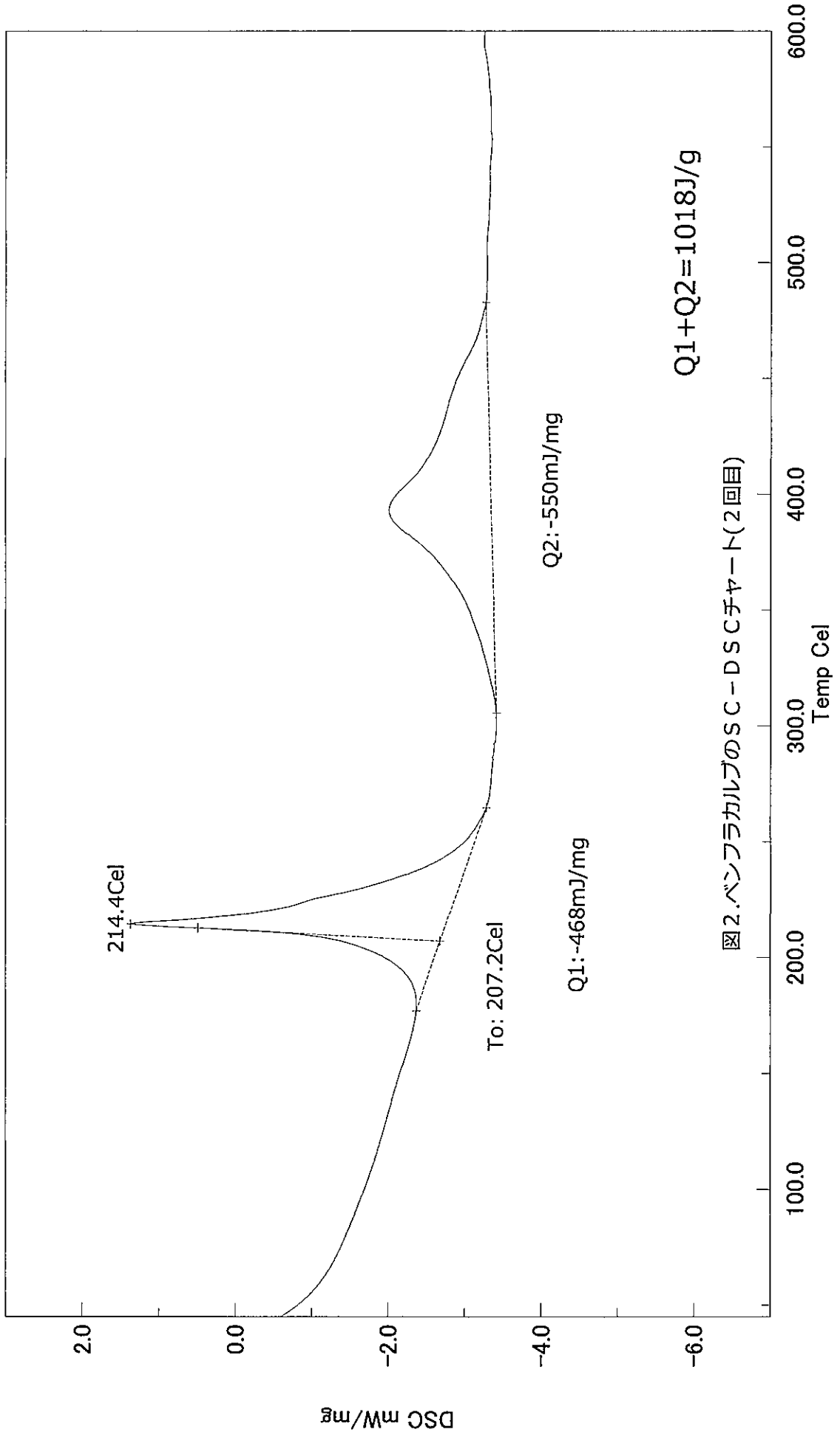


図2.ベンフラカルブのSC-DSCチャート(2回目)

モジュール:  
 データ名: 0204-04  
 測定日付: 2016/02/04  
 サンプル名: ベンフラカルブ  
 サンプル質量: 1.030 mg  
 リファレンス名:  
 リファレンス質量: 1.030 mg

温度プログラム:  
 Cel Cel min s  
 1\* 25 620 10 0 0.5

コメント:  
 オペレータ: Y.Okada  
 パン: SUS社  
 DSC6200-ASD2  
 Air 酸素気 Gas Flow N<sub>2</sub> 50ml/min  
 No. (8530830)  
 3回目

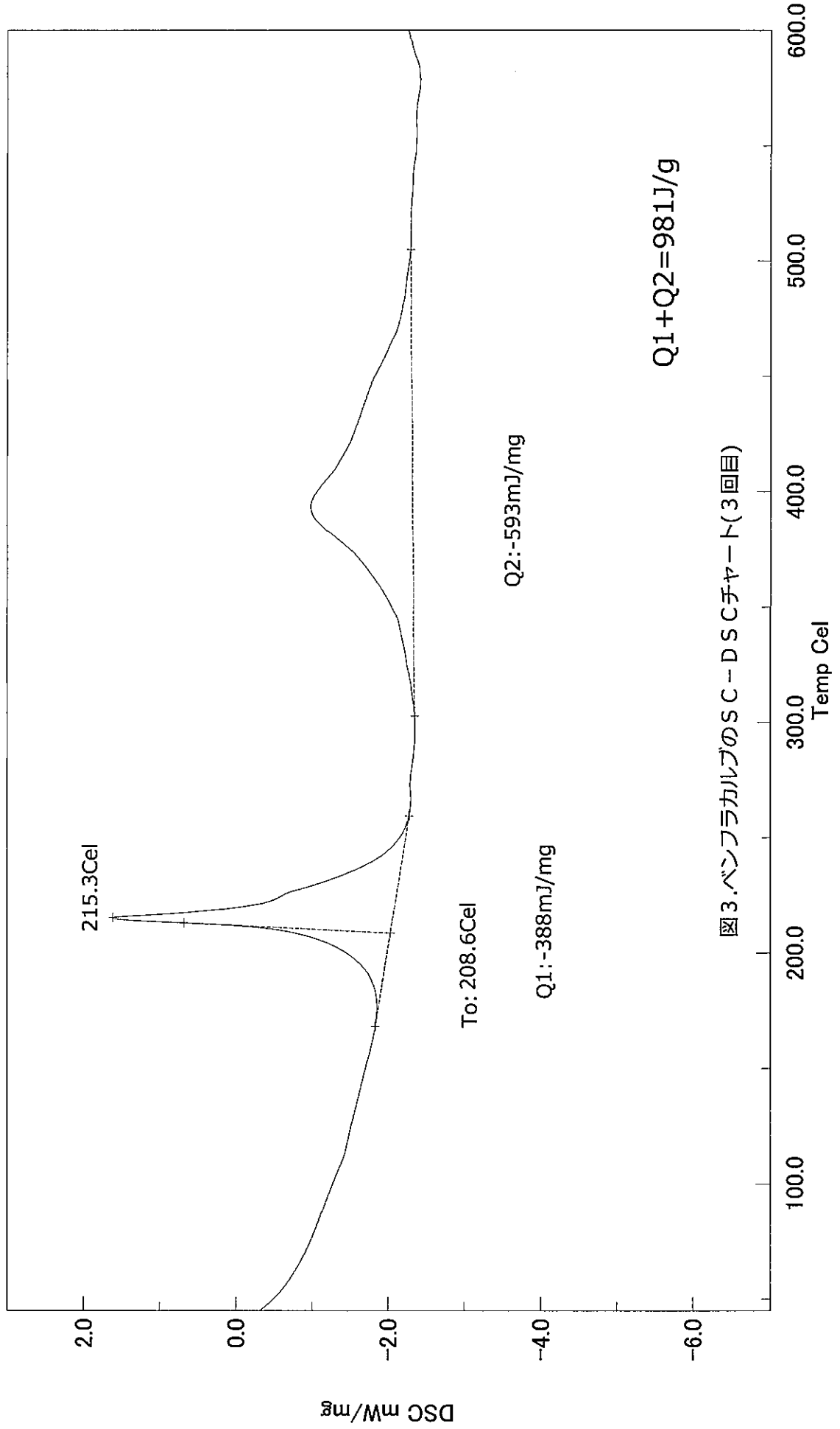


図3.ベンフラカルブのSC-DSCチャート(3回目)

モジュール: DSC  
 データ名: 0204-05  
 測定日付: 2016/02/04  
 サンプル名: ペンバラカルブ  
 サンプル質量: 0.960 mg  
 リファレンス名: 74614  
 リファレンス質量: 0.930 mg

温度プログラム:  
 Cel Cel min s  
 1\* 25 620 10 0 0.5

コメント:  
 オペレータ: Y. Okada  
 パン: SUS社  
 DSC6200-ASD2  
 Air Flow N<sub>2</sub> 50ml/min  
 No. (8530830)  
 4回目

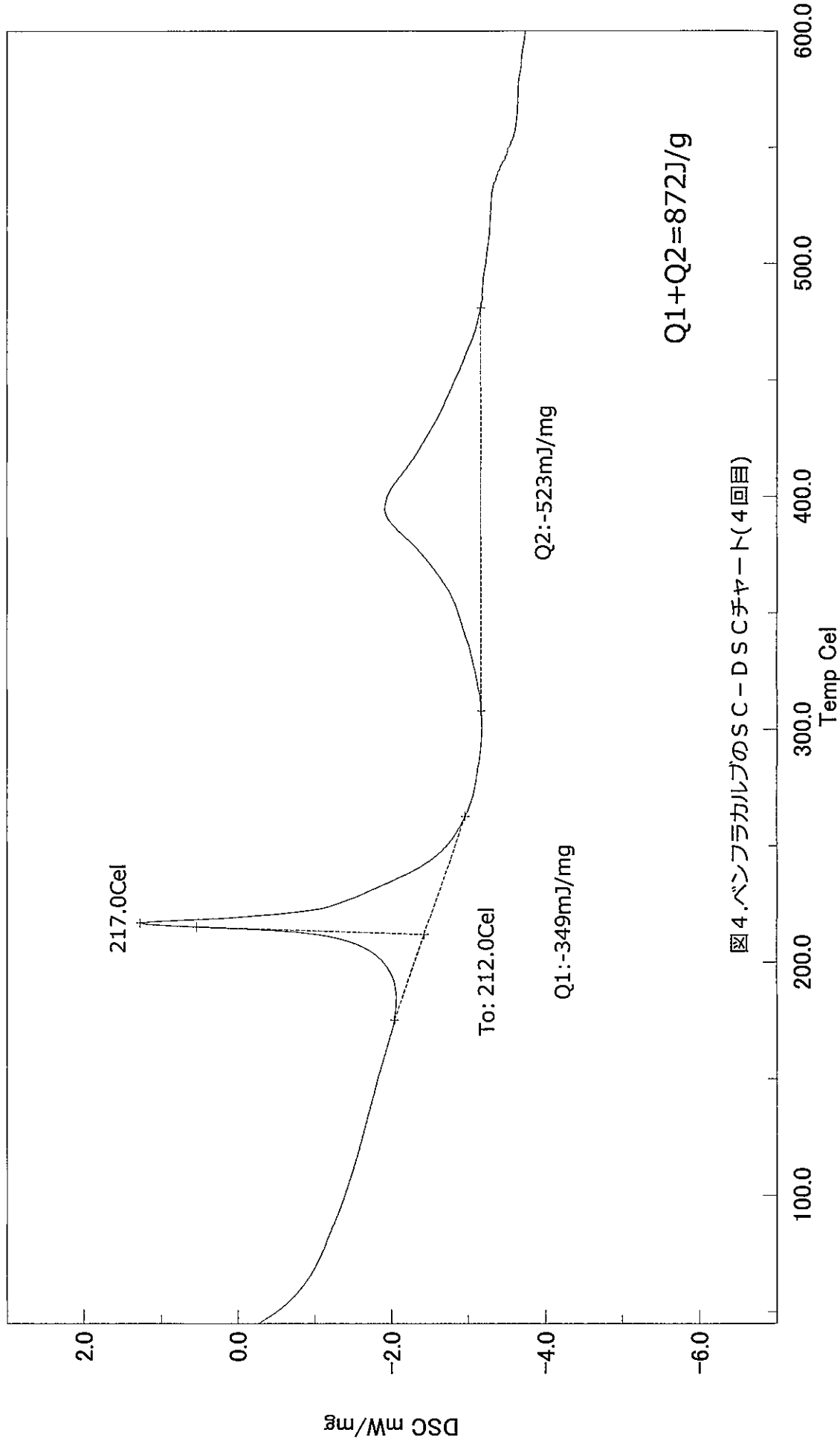


図4.ペンバラカルブのSC-DSCチャート(4回目)

— 0204-05 DSC

モジュール: DSC  
 データ名: 0204-06  
 測定日付: 2016/02/04  
 サンプル名: ベンフラカルブ  
 サンプル質量: 1.030 mg  
 リファレンス名: 70424  
 リファレンス質量: 1.060 mg

温度プログラム:  
 Cel Cel Cel/min min s  
 1\* 25 620 10 0 0.5

コメント:  
 オペレータ: Y. Okada  
 パン: SUSセル  
 DSC6200-ASD2  
 Air 雰囲気 Gas Flow N<sub>2</sub> 50ml/min  
 No. (8530830)  
 5回目

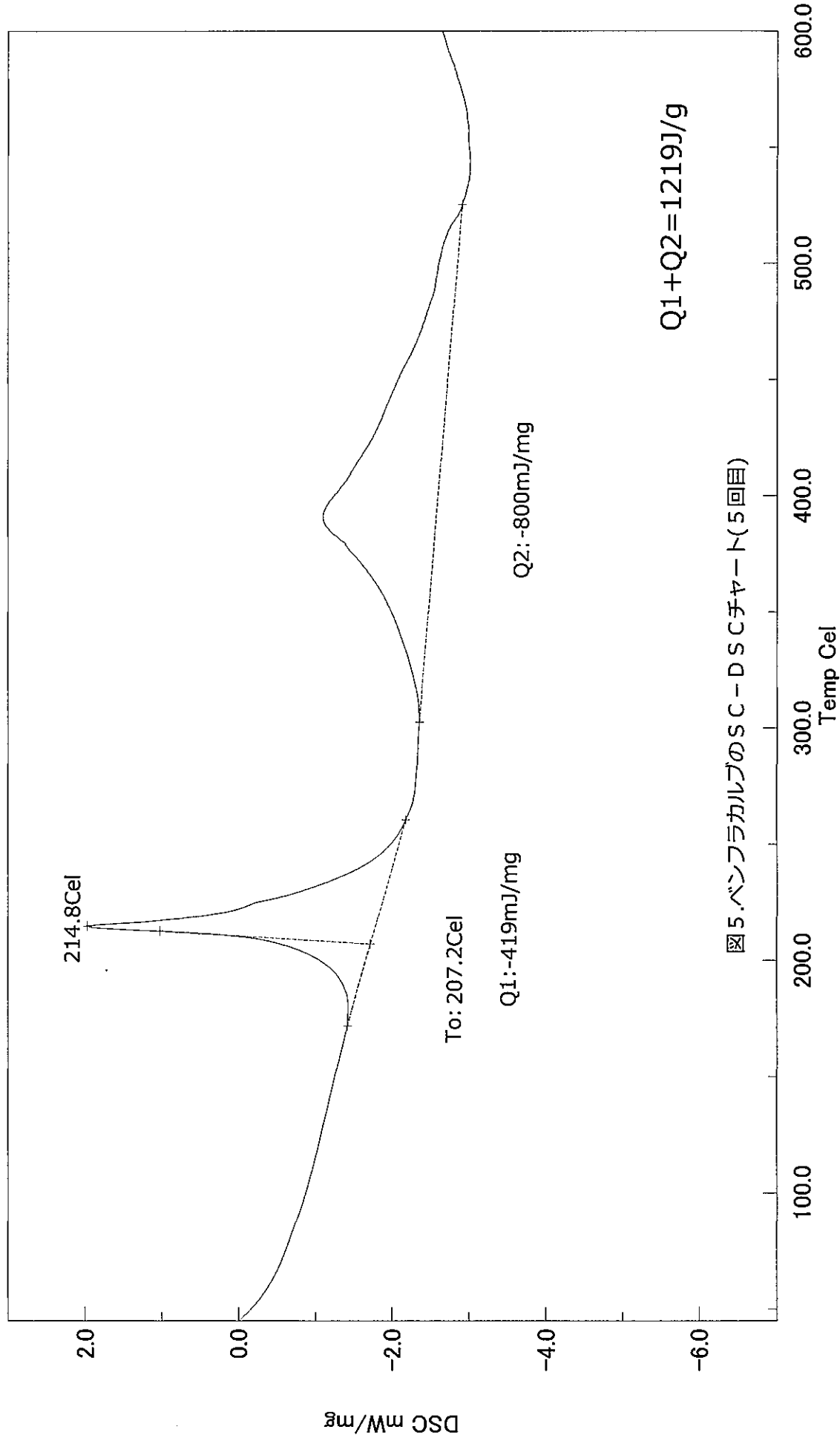


図5.ベンフラカルブのSC-DSCチャート(5回目)

— 0204-06 DSC

## 消防活動阻害性を有するおそれのある物質の試験結果

### ①シナアミド

消防活動阻害物質の候補物質の加熱発生ガス等分析試験結果（1物質）

表Ⅱ－7 加熱発生ガス等分析試験を行った消防活動阻害物質の候補物質一覧（1物質）

No.	一般名称	化学構造式(Mw)	性状
1	シアナミド及びこれを含有する製剤 (シアナミド10%以下を含有するものを除く。)	分子式: CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> 分子量: 42.04 構造式: $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$	固体



## 消防活動阻害物質の候補物質の加熱発生ガスなど分析業務

### 1.目的

候補物質（シアナミド）について加熱発生ガス分析を行い、火災時において当該物質から発生する毒性ガスの種類、量等を予測することを目的とする。合わせて当該物質の粒度試験を実施する。

### 2. 当該物質の入手状況

No	物質名	Lot No.	入手量	入手先	参照図
1	シアナミド	Lot:SAK0790	75g	和光純薬工業株式会社	1



図1 シアナミド 標準品 (Lot:SAK0790)

### 3.分析・試験方法

#### 3.1 試験項目

表 1 に試験項目を示す。

表 1 試験項目一覧

試験項目		
粒度確認試験		
加熱発生ガス試験	定量分析	シアン化水素
		アンモニア
		窒素酸化物
		ホルムアルデヒド
		アセトアルデヒド
	定性分析	

:特に人体に有害な物質として仕様書(3)のイに例示された化合物のうち、  
試料構造から発生する可能性がある化合物を定量分析対象とした。

#### 3.2 粒度確認試験

目開き 2000 $\mu$ m の網ふるいを用いて、手ふるい法にて測定を行った。

#### 3.3 加熱発生ガス試験

空気通気下で試料 1.0g を管状炉にて加熱したときの発生ガスを、3 水準の昇温範囲で採取した。加熱条件を表 2 に、分析成分ごとの捕集方法および測定方法を表 3 に、GC-MS 測定条件を表 4 に示す。

また、加熱発生ガス試験におけるガス採取イメージを図 2 に示す。

表 2 加熱条件一覧

条件	昇温範囲 ( )	昇温速度 ( /min )	空気流量 ( L/min )
(ア)	室温 ~ 300	30	0.5
(イ)	300 ~ 500		
(ウ)	500 ~ 800		

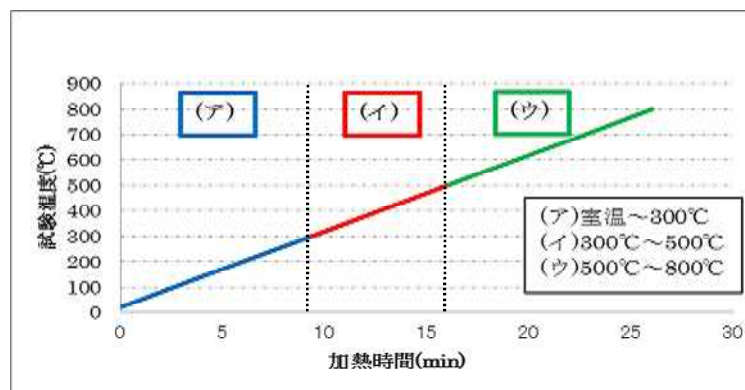


図 2 加熱発生ガス試験におけるガス採取イメージ

表 3 分析成分別の捕集方法および測定方法一覧

分析成分	捕集法	測定方法	使用装置
シアン化水素	0.1N 水酸化ナトリウム溶液 吸収	吸光光度計	図 3,9
アンモニア	0.5%ホウ酸溶液吸収	イオンクロマトグラフ (IC)	図 3,7
窒素酸化物	ガスバッグ捕集後、 0.005mol/L 硫酸-過酸化 水素水(1+99)吸収 <sup>1</sup>	イオンクロマトグラフ (IC)	図 3,8
定性分析	ガスバッグ捕集	ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)	図 3,4,5
ホルムアルデヒド アセトアルデヒド	DNPH 溶液捕集 <sup>2</sup>	高速液体クロマトグラフ (HPLC)	図 3,6

1 : 0.005mol/L 硫酸-過酸化水素水(1+99)に 16 時間以上暴露

2 : DNPH 溶液 : 0.8%DNPH + 1.0%リン酸のアセトニトリル溶液

表 4 GC-MS 測定条件

条件	カラム	着目成分	m/z
A	DB-WAX	極性化合物など	15-550
B	HP-PLOT Q	低級炭化水素など	

## 【使用装置】

使用装置を図3～9に示す。

- (1) 管状炉：Mizukami Electric 製 (図3)
- (2) ガスクロマトグラフ質量分析計：Agilent 製 6890N/5973N (図4)
- (3) ガスクロマトグラフ質量分析計：Agilent 製 7890A/5975C (図5)
- (4) 高速液体クロマトグラフ：Agilent 製 1100LC システム (図6)
- (5) イオンクロマトグラフ：日本ダイオネクス製 ICS-1000 (図7)
- (6) イオンクロマトグラフ：島津製作所製 LC-10ADsp (図8)
- (7) 吸光光度計：日立制作所製 U-2900 (図9)



図3 管状炉：MizukamiElectric 製



図4 ガスクロマトグラフ質量分析計：Agilent 製 6890N/5973N



図 5 ガスクロマトグラフ質量分析計：Agilent 製 7890A/5975C



図 6 高速液体クロマトグラフ：Agilent 製 1100LC システム



図7 イオンクロマトグラフ：日本ダイオネクス製 ICS-1000



図8 イオンクロマトグラフ：島津製作所製 LC-10ADsp



図9 吸光光度計：日立制作所製 U-2900

#### 4.分析・試験結果

##### 4.1 粒度確認試験

粒度分布測定結果を表5に示す。

試料の99.9%が2000 $\mu\text{m}$ 以下の粒径であることから、仕様書2-(2)に記載された“目開き2mmの網ふるいを通過する量が10%以上であること”を確認した。

表5 乾式篩法による粒度分布測定結果

単位：%

試料名	粒度分布	
	> 2000 $\mu\text{m}$	2000 $\mu\text{m}$
シアナミド	0.1	99.9

## 4.2 加熱発生ガス試験

### 4.2.1 シアン化水素、アンモニア、窒素酸化物、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量結果

加熱発生ガス試験前後の試料状態を図 10 に、試験結果を表 6 に示す。

検出した成分の発生量の推移を図 11～13 に示す。

また、分析装置の結果チャートを図 14～16 に示す。

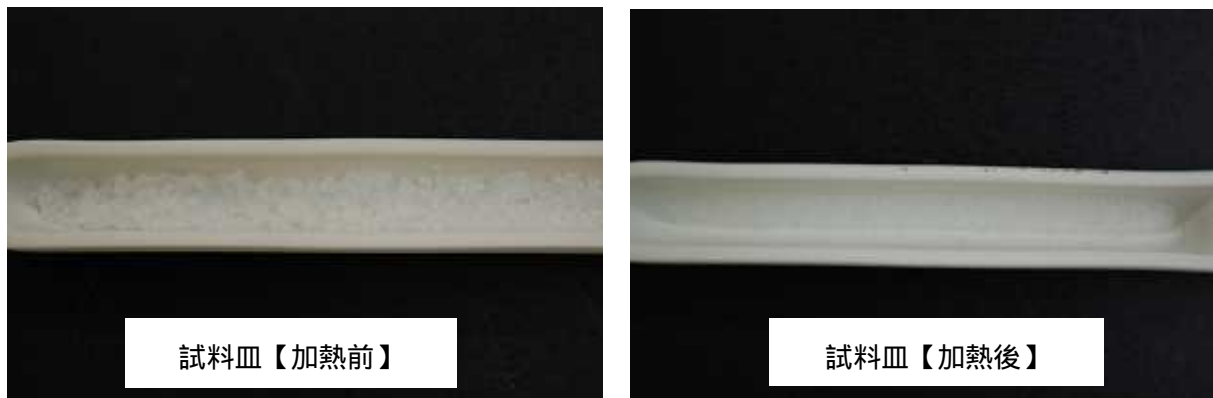


図 10 シアナミド (Lot:SAK0790) 加熱発生ガス試験前後の試料状態

表 6 シアナミドの試験結果

測定項目	温度範囲	発生量 (mg/g)			
		n1	n2	n3	平均
シアン化水素 <sup>1</sup>	(ア) 室温～300	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	(イ) 300～500	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	(ウ) 500～800	72	78	75	75
アンモニア <sup>2</sup>	(ア) 室温～300	47	46	42	45
	(イ) 300～500	52	45	48	48
	(ウ) 500～800	23	18	18	20
窒素酸化物 <sup>3</sup>	(ア) 室温～300	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	(イ) 300～500	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	(ウ) 500～800	0.6	0.4	0.4	0.4
ホルムアルデヒド	(ア) 室温～300	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	(イ) 300～500	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	(ウ) 500～800	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
アセトアルデヒド	(ア) 室温～300	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	(イ) 300～500	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	(ウ) 500～800	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

1：シアン化物イオンをシアン化水素に換算

2：アンモニウムイオンをアンモニアに換算

3：硝酸イオンを二酸化窒素に換算



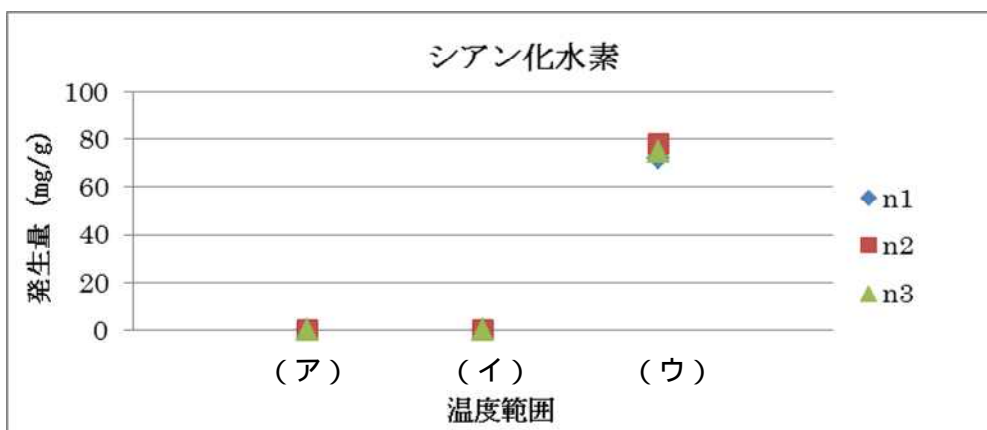


図 11 シアン化水素の発生量の推移

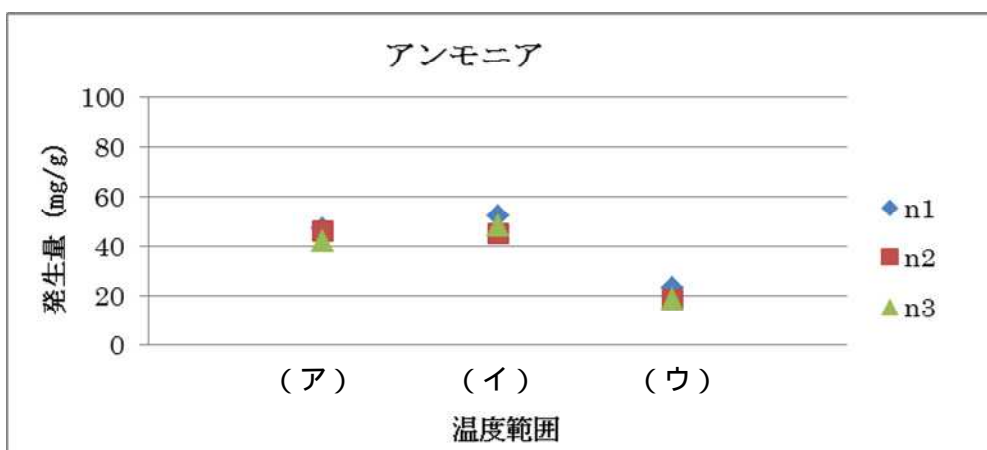


図 12 アンモニアの発生量の推移

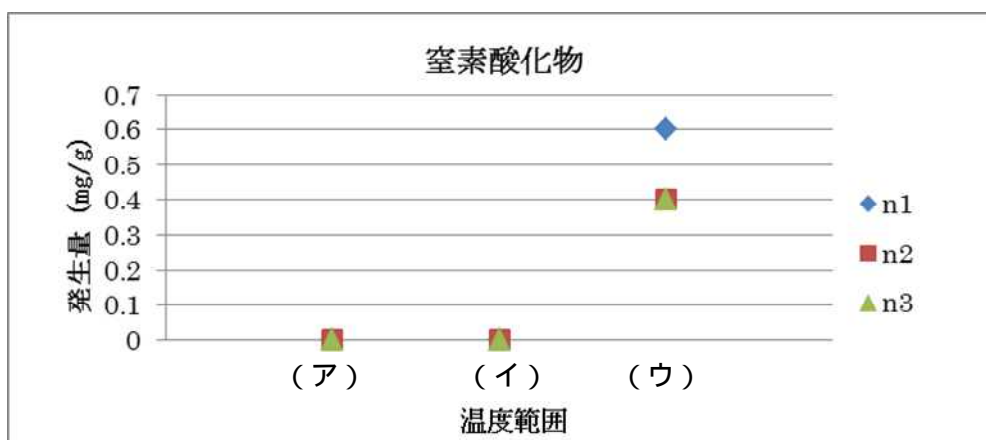


図 13 窒素酸化物の発生量の推移

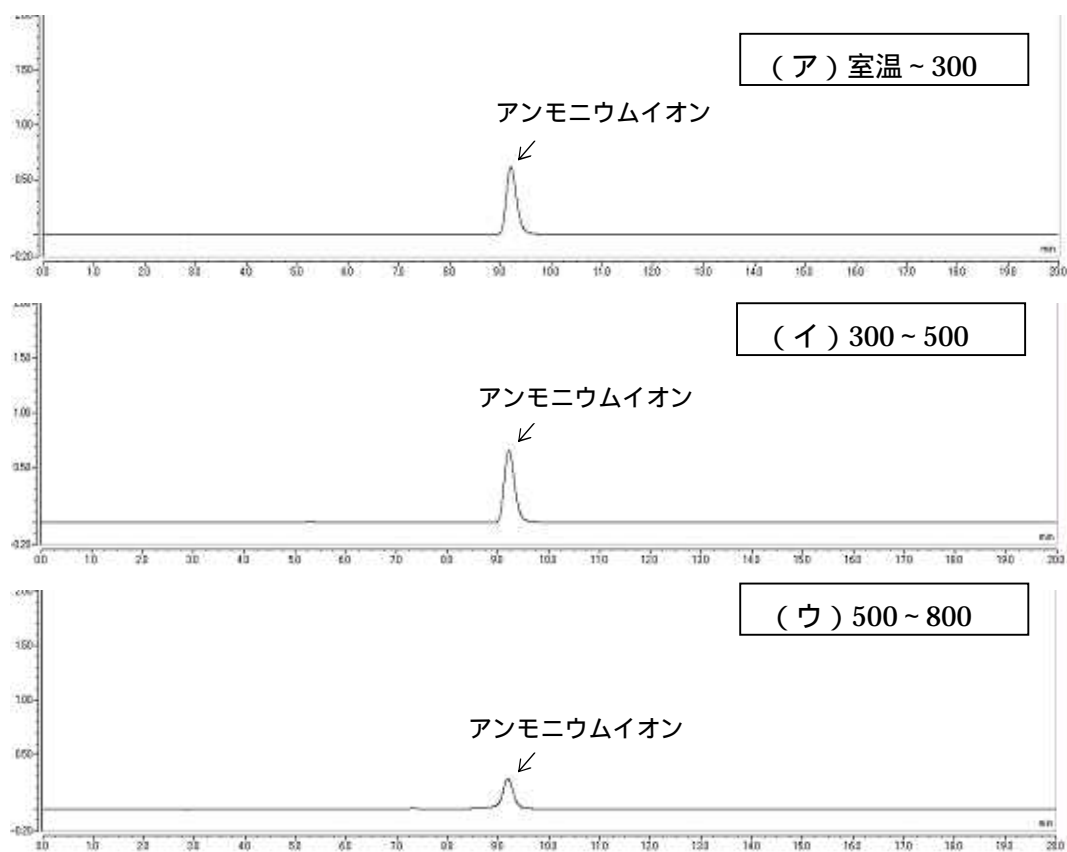


図 14 IC クロマトグラム (アンモニア定量)

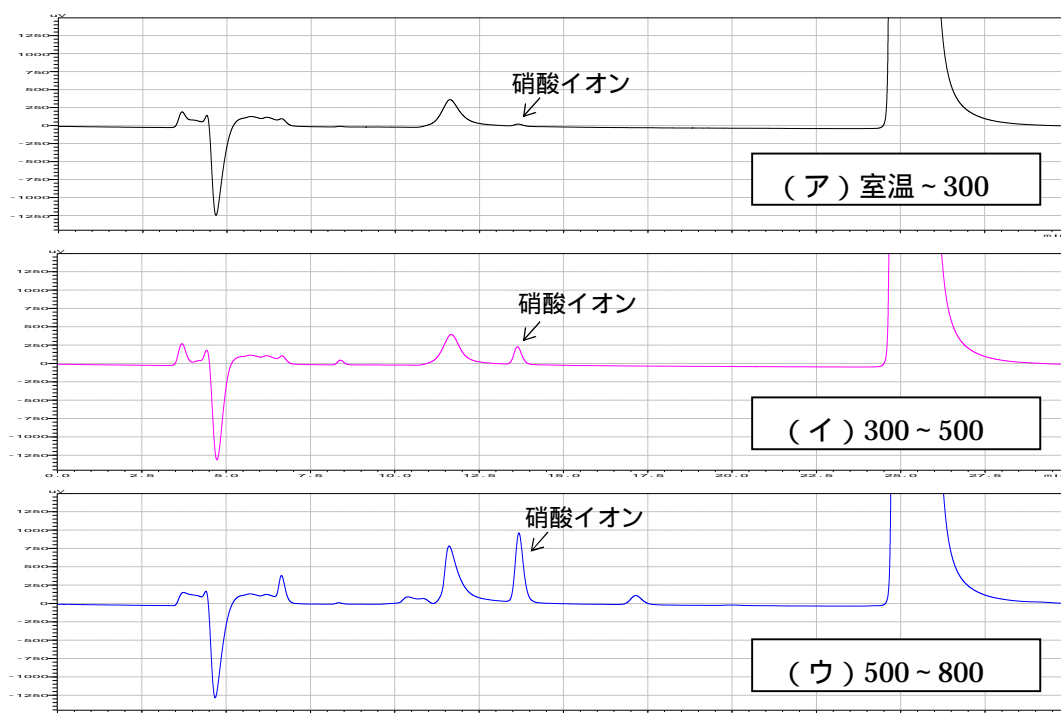


図 15 IC クロマトグラム (窒素酸化物定量)

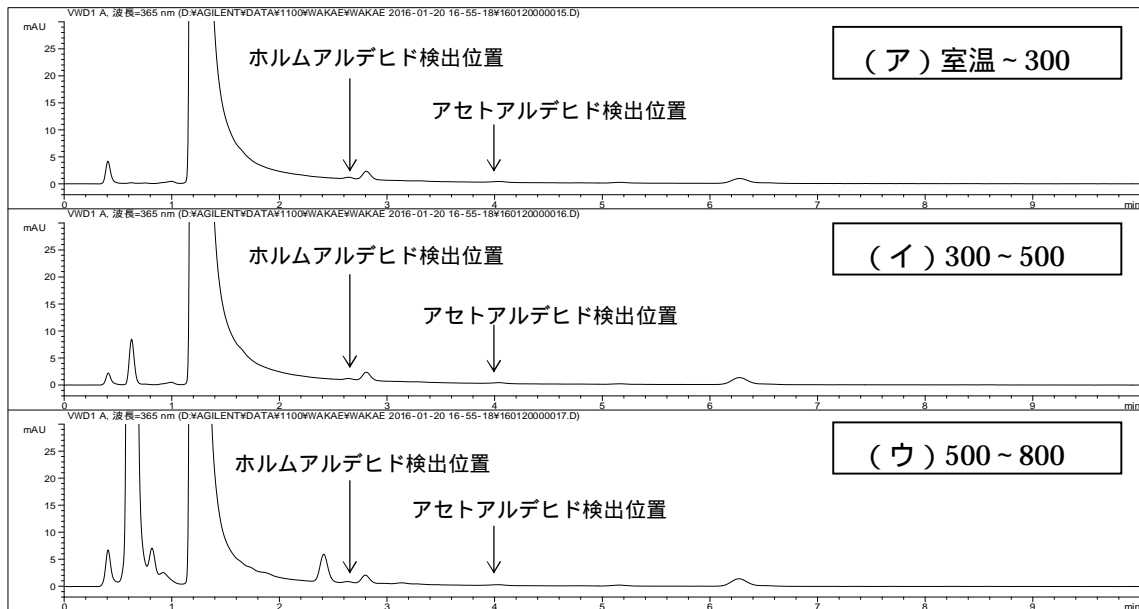


図 16 HPLC クロマトグラム

#### 4.2.2 定性結果及び 2-エチル-1-ヘキサノール、一酸化二窒素の定量結果

定性・定量結果を表 7 に示す。

条件 A の GC-MS トータルイオンクロマトグラムを図 17 に、条件 B の GC-MS トータルイオンクロマトグラムを図 18 に、マススペクトルを図 19~24 に示す。

表 7 定性結果及び 2-エチル-1-ヘキサノール、一酸化二窒素の定量結果

単位: mg/g

ピーク No.	推定化合物	構造式	検出有無 (○: 検出, ×: 不検出)			マススペクトル
			(ア) 室温 ~ 300	(イ) 300 ~ 500	(ウ) 500 ~ 800	
	アンモニア	<chem>N</chem>	○	○	×	図 19
	ジシアン	<chem>N#N</chem>	×	×	○	図 20
	シアン化水素	<chem>N#C</chem>	×	○	○	図 21
	イソシアン酸	<chem>N=C=O</chem>	×	×	○	図 22
	2-エチル-1-ヘキサノール	<chem>CCCC(C)CO</chem>	○ (<0.1)	×	○ (<0.1)	図 23
	一酸化二窒素	<chem>N#N=O</chem>	×	×	○ (6)	図 24

: マススペクトルデータベース(wiley7nおよびwiley275)を使用し検索を行った結果を参考として化合物を推定したものである。

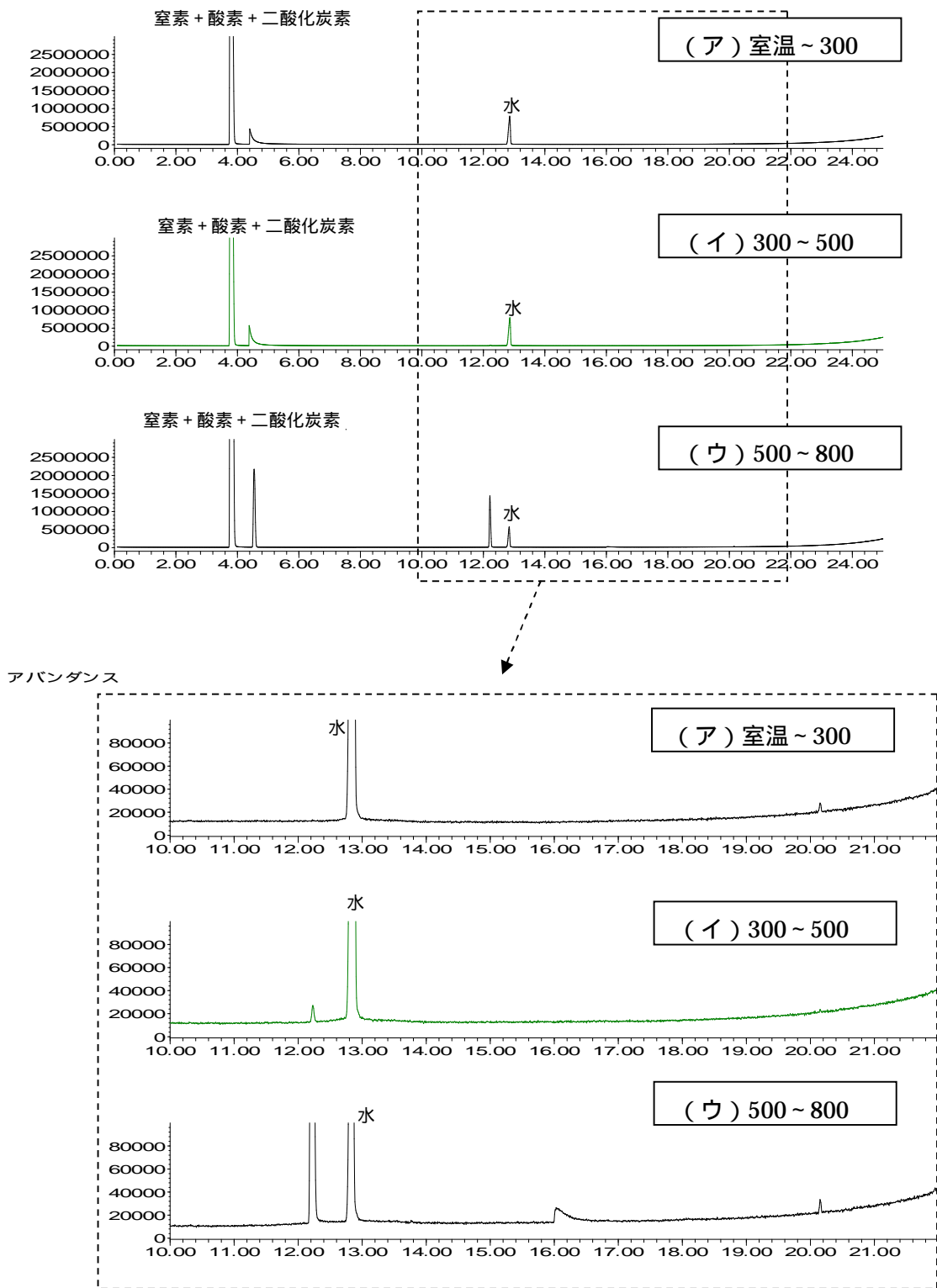


図 17 条件 A の GC-MS トータルイオンクロマトグラム  
 (縦軸：強度、横軸：時間 (min))

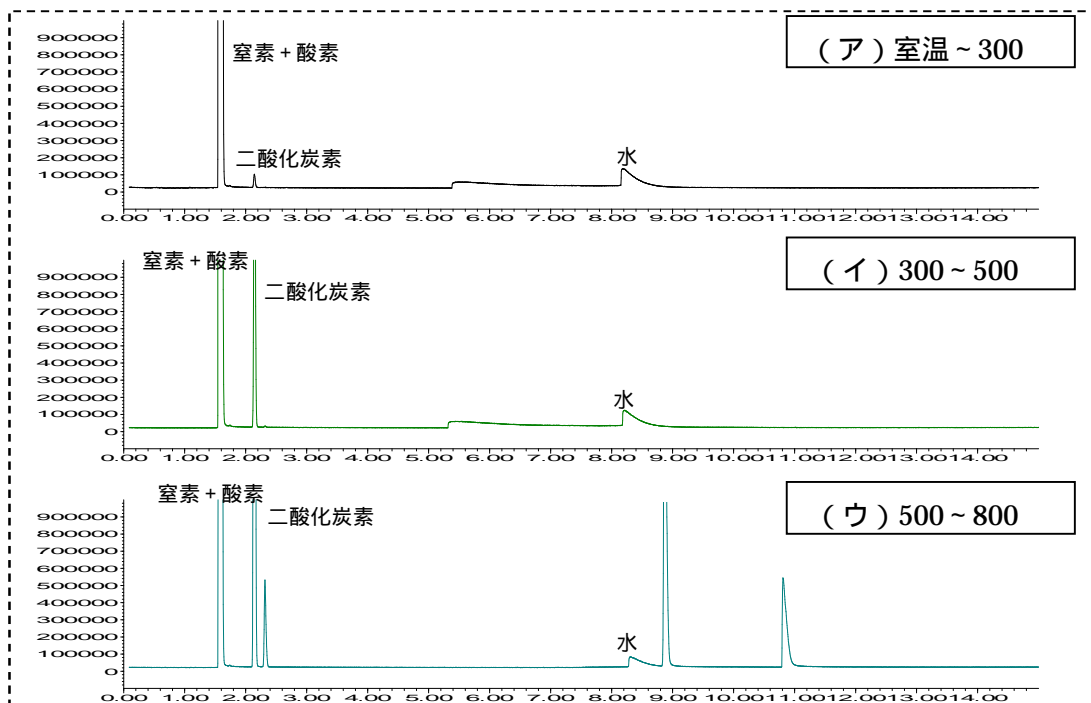
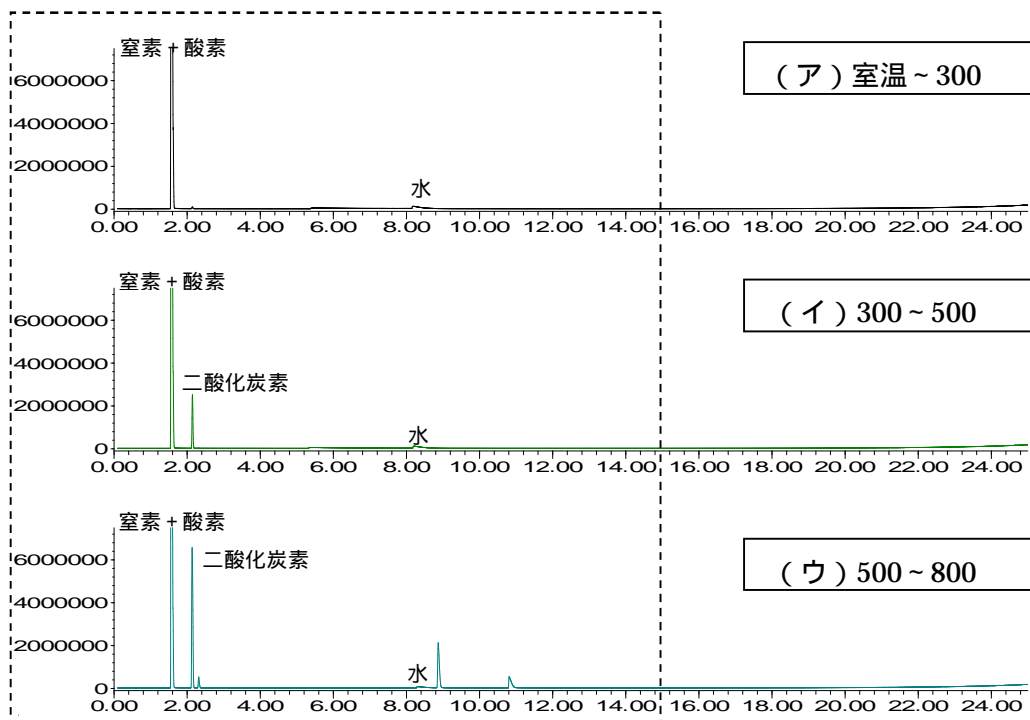


図 18 条件 B の GC-MS トータルイオンクロマトグラム  
 (縦軸：強度、横軸：時間 (min))

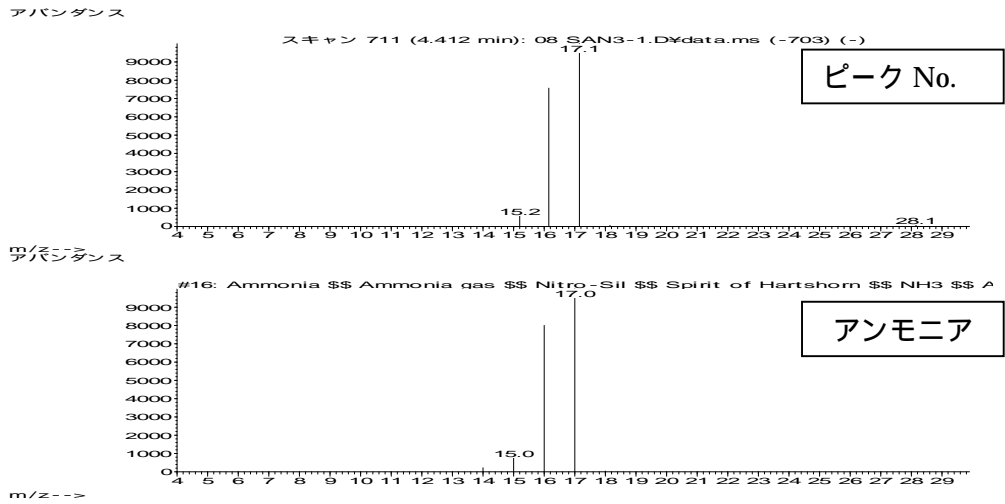


図 19 ピーク No. (上段)およびデータベース(下段)のマススペクトル

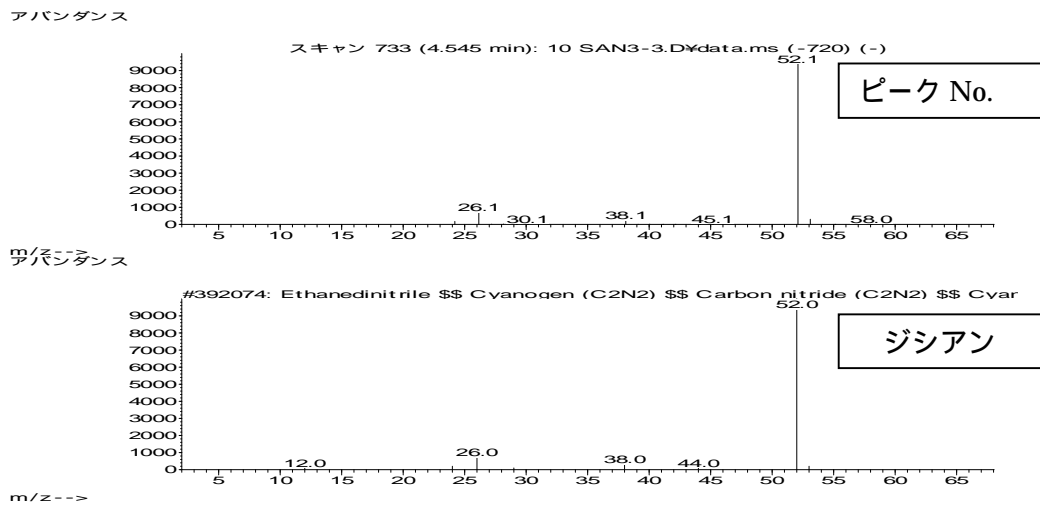


図 20 ピーク No. (上段)およびデータベース(下段)のマススペクトル

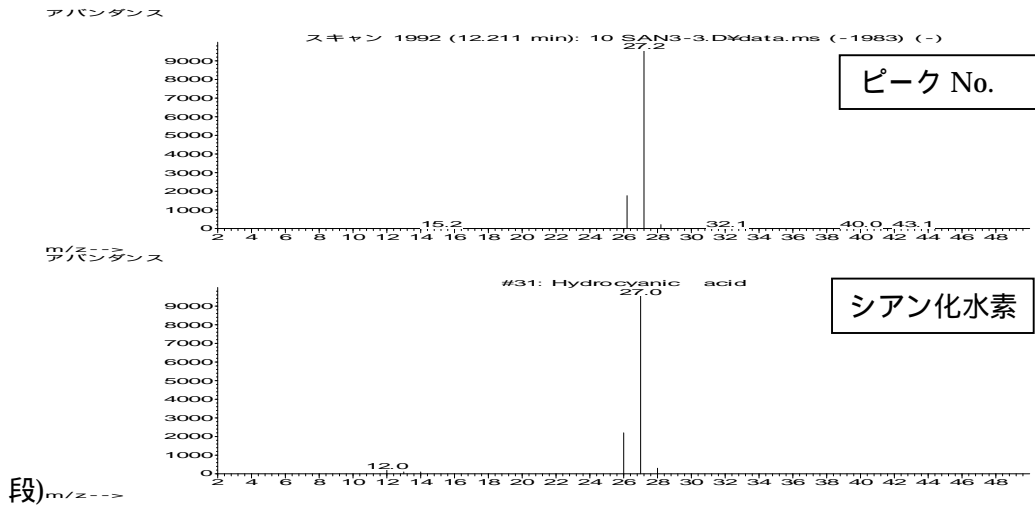


図 21 ピーク No. (上段)およびデータベース(下段)のマススペクトル

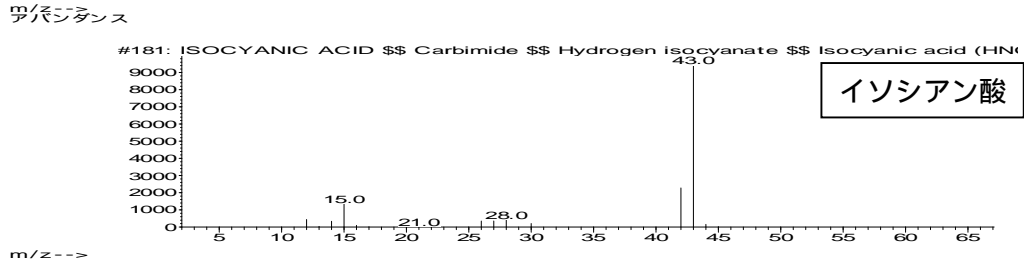
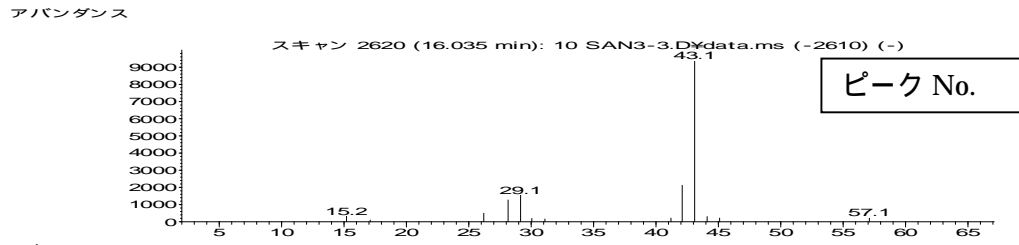


図 22 ピーク No. (上段)およびデータベース(下段)のマススペクトル

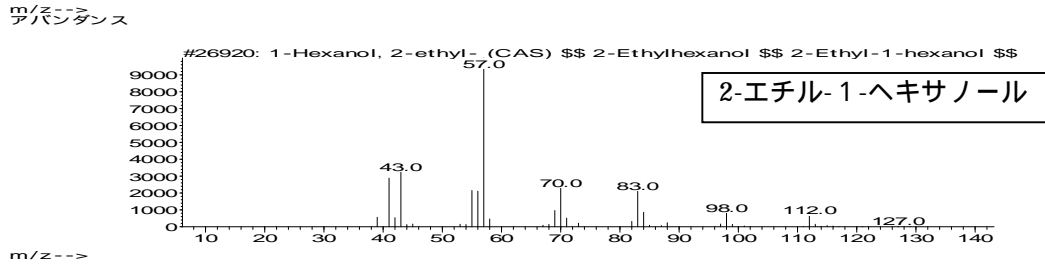
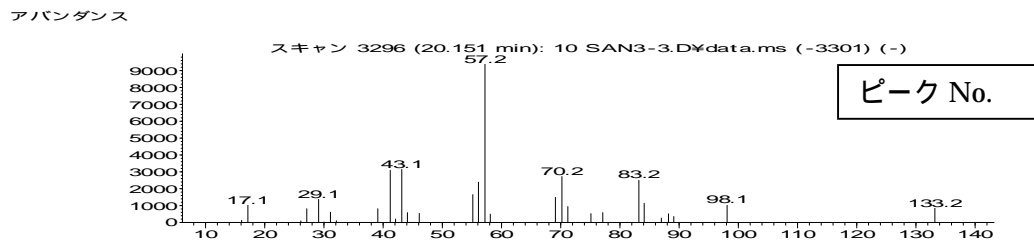


図 23 ピーク No. (上段)およびデータベース(下段)のマススペクトル

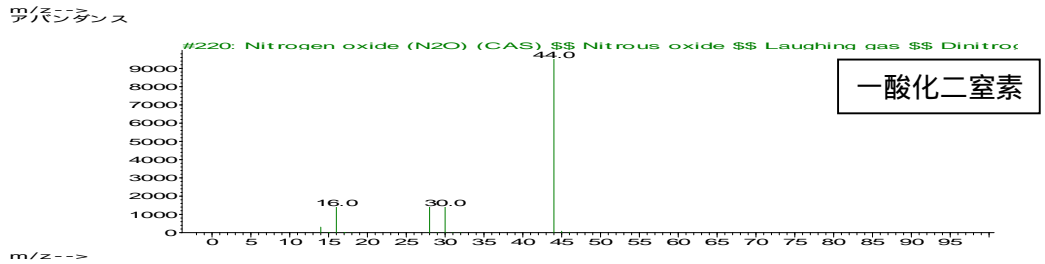
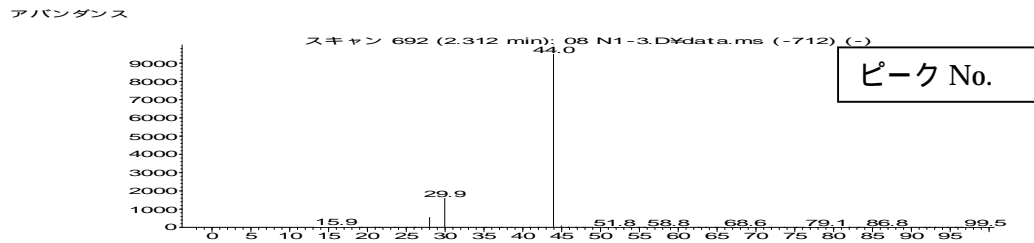


図 24 ピーク No. (上段)およびデータベース(下段)のマススペクトル

## 5.備考

### 5.1 測定結果について

#### 5.1.1 GC-MS 定性結果（アンモニアおよびシアン化合物）

表7のアンモニア(ピーク No. )、ジシアン(ピーク No. )、シアン化水素(ピーク No. )、イソシアン酸(ピーク No. )は、捕集ガス中に存在する化合物が GC-MS 内の高温部（注入口：240 ,250 ）で反応した結果、検出された可能性がある。つまり、これら検出成分が燃焼により発生したのか測定により生成したのかを本結果から判断することは困難である。

参考として、SDS 等から得られる反応情報の一例を挙げる。

- ・ジシアン、イソシアン酸、シアン化水素は水との反応でアンモニアを生成する
- ・ジシアンは燃焼によりシアン化水素を発生する
- ・ジシアンは水に溶解してシアン化水素とシアン酸(イソシアン酸の互変異生体)になる

#### 5.1.2 シアン化水素定量結果

吸光光度法は、シアン化物イオン定量値をシアン化水素に換算する定量法である。

定性分析により検出されたジシアンおよびイソシアン酸が 5.1.1 項で述べた熱反応等による生成物でなければ、吸光光度法ではそれら由来のシアン化物イオンがシアン化水素定量値に加算され、過大評価になっている可能性があると考えられる。

#### 5.1.3 GC-MS 定性結果（2-エチル-1-ヘキサノール）

表7の2-エチル-1-ヘキサノール(ピーク )は、試料の構造から考えると燃焼による生成物である可能性は低いので、試料中の不純物に由来すると推測される。

### 5.2 火災時における粉塵発生の可能性について

加熱発生ガス試験において、ガス流通経路の内壁に黄白色の粉体物質の付着が確認された。試験終了後の装置写真を図25に示す。粉体は試験観察において約300 以上での発生が顕著であったことから試料の熱分解物である可能性が考えられ、火災時には粉塵の発生に繋がる可能性がある。



図25 加熱発生ガス試験終了後のガス流通経路の状況

以上



### Ⅲ マグネシウム火災に対する調査検討

#### 1 背景及び目的

##### (1) 背景

平成 26 年 5 月に、東京都町田市の作業所において発生した火災では、負傷者 8 名（うち 1 名は 3 日後に死亡）が発生した。この火災では、作業所内に置かれていた切削屑内のマグネシウムが水と反応し激しく燃焼する性質を有していたため、放水を行えなかったことにより、鎮火までに長時間を要した。

##### (2) 目的

危険物には該当しない形状のマグネシウム及びマグネシウム合金（以下「マグネシウム等」という。）の切削屑を、消防活動阻害物質に指定すべきか否かについて検討した。

#### 2 マグネシウム等の危険物としての規制について

##### (1) 現行の規制

目開きが 2mm の網ふるいを通過する塊状等は第 2 類として規制されている。（指定数量：第 1 種可燃性固体 100kg、第 2 種可燃性固体 500kg）

##### (2) 最近 5 年間（平成 22 年～26 年）の火災事例

危険物に該当する粒径の小さなマグネシウム等（粉末状）が原因となっている火災が 4 件発生している（参考資料 1）。

##### (3) 危険物確認試験の実施

危険物に該当しない大きさのマグネシウム等（以下「実験試料」という。詳細は表Ⅲ－1 のとおり。）に対し、小ガス炎着火試験を行った結果、すべて不着火であった。

表Ⅲ－1 試料の種類<sup>\*8</sup>

試料 No.	一般名称	ASTM 規格	状態	粒径等 (mm)
①	マグネシウム合金	AZ31	粉粒体	2.0×2.0×2.0
②	マグネシウム合金	AZ31	粉粒体	2.5×2.5×2.5
③	マグネシウム合金	AZ31	粉粒体	3.0×3.0×3.0
④	マグネシウム合金	AZ31	成形体	10×10×0.5
⑤	マグネシウム合金	AZ31	成形体	10×10×1.0
⑥	純マグネシウム	-	粉体(試薬)	2.0×2.0×2.0 以下
⑦	純マグネシウム	-	リボン片	4.0×4.0×0.3

※以下同様

##### (4) 結論

実験試料について、消防法令上の危険物の性状を有しないことが判明した。

### 3 マグネシウム等の消防活動阻害性について

#### (1) 消防活動阻害性の有無の基本的な考え方

一般的に以下のア～ウの性質を有するものを消防活動阻害物質として指定している。

- ア 爆発性 【例】圧縮アセチレンガス、液化石油ガス
- イ 水反応性・発熱性 【例】無水硫酸、生石灰
- ウ 毒性 【例】毒物及び劇物取締法第2条第1項に定める毒物で別表第1に掲げる物質

#### (2) 実証実験による消防活動阻害性の有無の確認

上記(1)のア～ウを踏まえ、基礎実験及び実大規模を想定した実験(以下「実大実験」という。)を実施した。

#### (3) 実験の概要等

##### ア 基礎実験

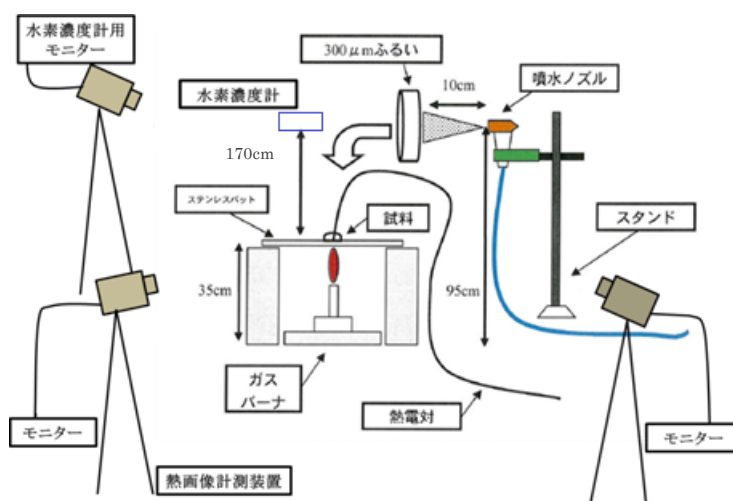
##### a 実験1

##### (a) 概要

高温の状態にあるマグネシウム等について、水との反応性や温度変化、注水時に起こる物理的な現象等を観察した。

##### (b) 方法

3 cm<sup>3</sup>の試料をステンレス製のプレート上に置き、ガスバーナーで約400℃まで加熱した後加熱を止め、噴霧状(約2ml/min×15min)又は直状(一気に30ml)の水を注水して、熱電対による温度変化や飛散等の物理的な現象を、ビデオカメラ等により測定・記録した(図Ⅲ-1)。実験に用いた試料は表Ⅲ-1のとおり。



図Ⅲ-1 実験1の基礎実験の実験装置図(側面図)

## (c) 結果

表Ⅲ－２から表Ⅲ－４のとおり。

表Ⅲ－２ 実験１に関する基礎実験の結果（加熱温度：約 400℃）

試料 No.	試料の種類 (mm)	注水の種類	アンモニア臭気	pH 測定結果	測定器鳴動	現象の観察結果	最高到達温度 (°C)
①	Mg 合金 2.0×2.0×2.0	直状	なし	pH8~10	なし	燃焼を伴う発熱反応	303.6
		噴霧	なし	pH9~11	なし	激しい燃焼を伴う発熱反応	1211.5
②	Mg 合金 2.5×2.5×2.5	直状	なし	pH8~10	なし	燃焼を伴う発熱反応	99.9
		噴霧	なし	pH9~11	なし	激しい燃焼を伴う発熱反応	1350.4
③	Mg 合金 3.0×3.0×3.0	直状	なし	pH8~10	なし	燃焼を伴う発熱反応	99.7
		噴霧	なし	pH9~11	なし	激しい燃焼を伴う発熱反応	1366.5
④	Mg 合金 0.5×10.0×10.0	直状	なし	pH8~10	なし	燃焼を伴う発熱反応	332.6
		噴霧	なし	pH9~11	なし	激しい燃焼を伴う発熱反応	1230.9
⑤	Mg 合金 1.0×10.0×10.0	直状	なし	pH8~10	なし	燃焼を伴う発熱反応	99.8
		噴霧	なし	pH9~11	なし	激しい燃焼を伴う発熱反応	1198.7
⑥	Mg 粉末 2.0×2.0×2.0 以下	直状	なし	pH8~10	なし	燃焼を伴う発熱反応	346.8
		噴霧	なし	pH9~11	なし	激しい燃焼を伴う発熱反応	1097.4
⑦	Mg リボン片 4.0×4.0×0.3	直状	なし	pH8~10	なし	燃焼を伴う発熱反応	165.9
		噴霧	なし	pH9~11	なし	激しい燃焼を伴う発熱反応	1271.1
⑧	Mg 合金インゴット 50.0×50.0×50.0	直状・噴霧	なし	-	なし	激しい水の蒸発	368.8 ※注水直前の温度

※水素ガス濃度を測定した結果ほとんど検出されなかったため、上表には記載していない。

表Ⅲ－３ 実験１に関する基礎実験の結果（加熱温度：約 200℃）

試料 No.	試料の種類 (mm)	注水の種類	アンモニア臭気	pH 測定結果	測定器鳴動	現象の観察結果	最高到達温度 (°C)
①	Mg 合金 2.0×2.0×2.0	直状	なし	pH8~10	なし	反応なし	87.3
			なし	pH8~10	なし	反応なし	52.3
		噴霧	なし	pH9~11	なし	激しい燃焼を伴う発熱反応	1206.9
			なし	pH8~10	なし	反応なし	110.2

表Ⅲ－４ 実験１に関する基礎実験の残渣物の成分分析に関する結果（加熱温度：約 400℃）

試料No.	試料の種類 (mm)	注水の種類	主成分	微量成分
①	Mg 合金 2.0×2.0 ×2.0	噴霧	MgO, Mg(OH)2, MgAl2(OH)・ 4.5H2O	MgAl2O4
①	Mg 合金 2.0×2.0 ×2.0	直状	MgO	Mg(OH)2, MgAl2O4, Mg
④	Mg 合金 0.5×10.0 ×10.0	噴霧	MgO, Mg(OH)2, MgAl2(OH)・ 4.5H2O	非晶質
④	Mg 合金 0.5×10.0 ×10.0	直状	MgO	Mg(OH)2, MgAl2(OH)・ 4.5H2O, MgAl2O4, Mg

※いずれも Mg3N2 は含有していない。

## b 実験２

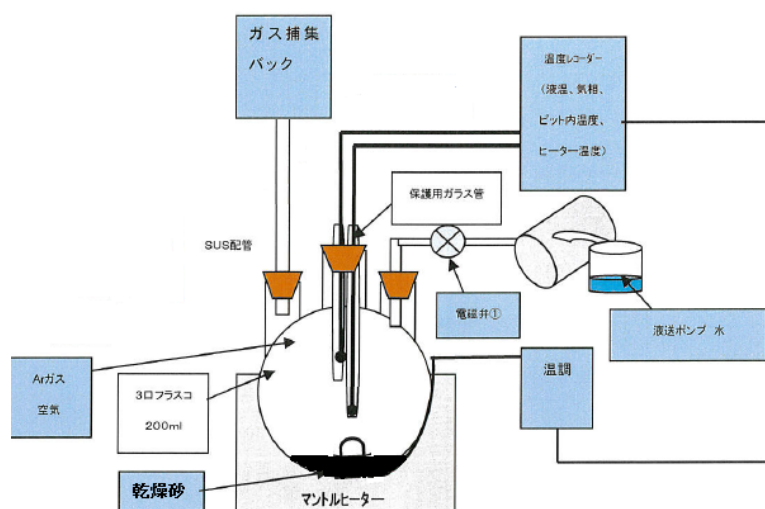
### (a) 概要

高温のマグネシウム等が、水と化学反応を起こして発生する可燃性ガスの種類や量を定性的・定量的に分析した。

### (b) 方法

フラスコの底に乾燥砂とステンレス製の筒を置き、3 cm<sup>3</sup>の試料を入れて、電熱炉により約 400℃まで加熱した後加熱を止め、直状（30ml）の水を注水した。生成したガスを捕集し、分析機器による定性・定量分析を行った。また、反応後の試料の重量測定、成分分析等を行った（図Ⅲ－２）。

実験に用いた試料は表Ⅲ－１のとおり。



図Ⅲ－２ 実験２の基礎実験の実験装置図（側面図）

(c) 結果

実験 2 の結果は表 III - 5 のとおり。

表 III - 5 実験 2 に関する基礎実験の結果 (加熱温度 : 約 400°C)

試料No.	試料の種類 (mm)	水素濃度 (%)	pH 測定結果
①	Mg 合金 2.0×2.0×2.0	0.08	pH7
②	Mg 合金 2.5×2.5×2.5	0.12	pH7
③	Mg 合金 3.0×3.0×3.0	0.04	pH7
④	Mg 合金 0.5×10.0×10.0	0.06	pH7
⑤	Mg 合金 1.0×10.0×10.0	0.03	pH7
⑥	Mg 粉末 2.0×2.0×2.0 以下	1.04	pH8
⑦	Mg リボン片 4.0×4.0×0.3	0.27	pH7

※アンモニアガスは検出されなかった。

イ 実大実験

a 実験 3

(a) 概要

基礎実験で得られていない試料量の違いに関する知見を得るため、実大規模を想定した追加の実験を行い、その結果の検討及び基礎実験の結果との比較・検討を行った。

(b) 方法

100、500、900 cm<sup>3</sup>の試料を、山盛状 (円錐状) に金属製プレート上に置き、ガスバーナーで約 400°C まで加熱した後加熱を止め、水管から試料に向けて直状水又は噴霧水を注水し、熱電対による温度変化、飛散等の物理的な現象を、ビデオカメラ等により測定・記録した。また、発生ガスの一部を捕集して成分分析を行った (図 III - 3 - 1 ~ 図 III - 3 - 5)。

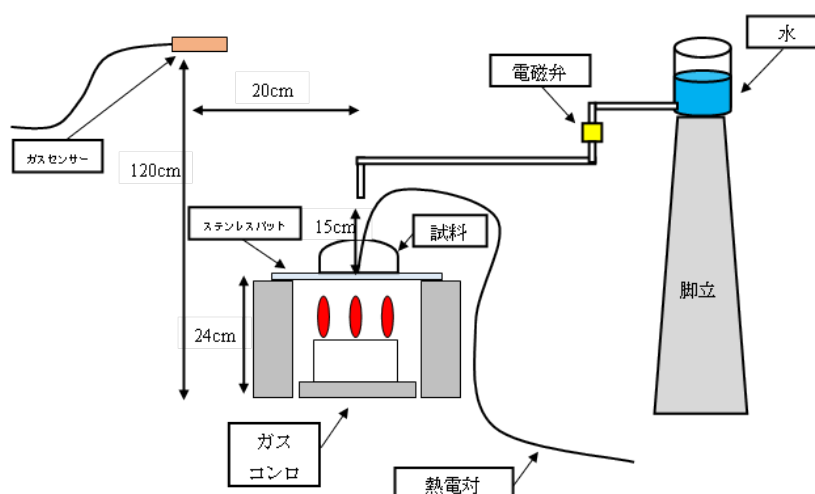
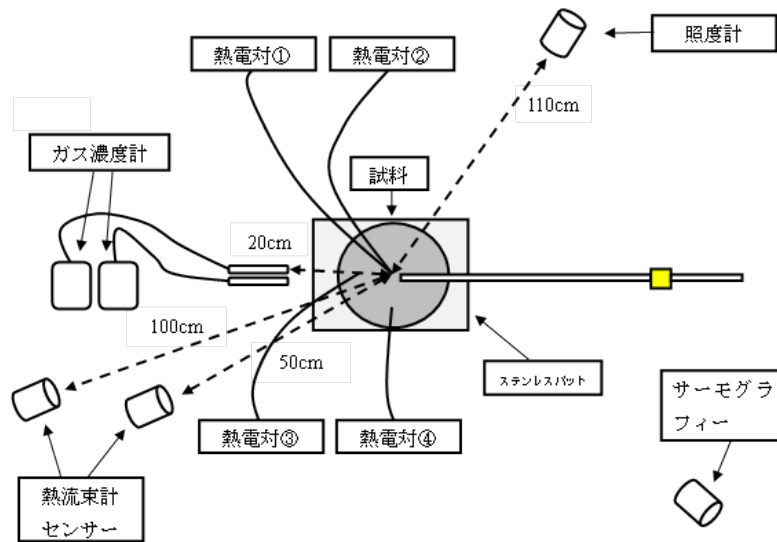
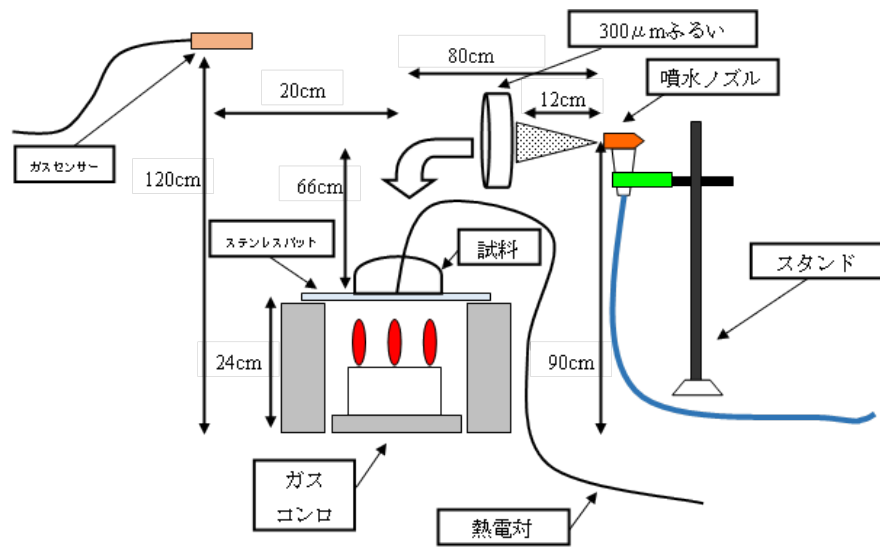


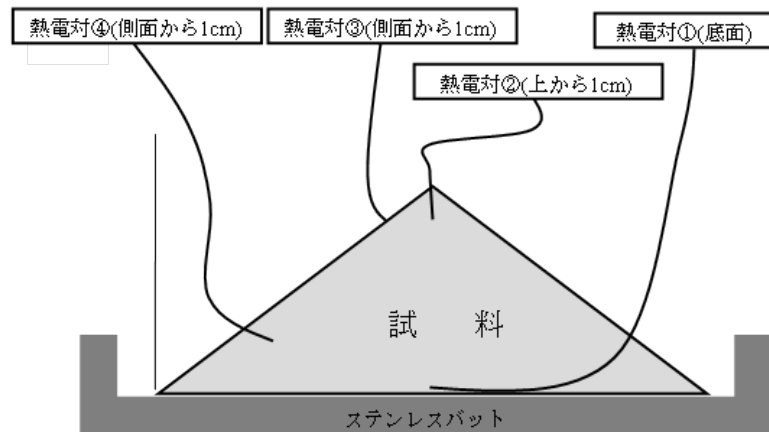
図 III - 3 - 1 実験 3 の実大実験の実験装置図 (直状水、側面図)



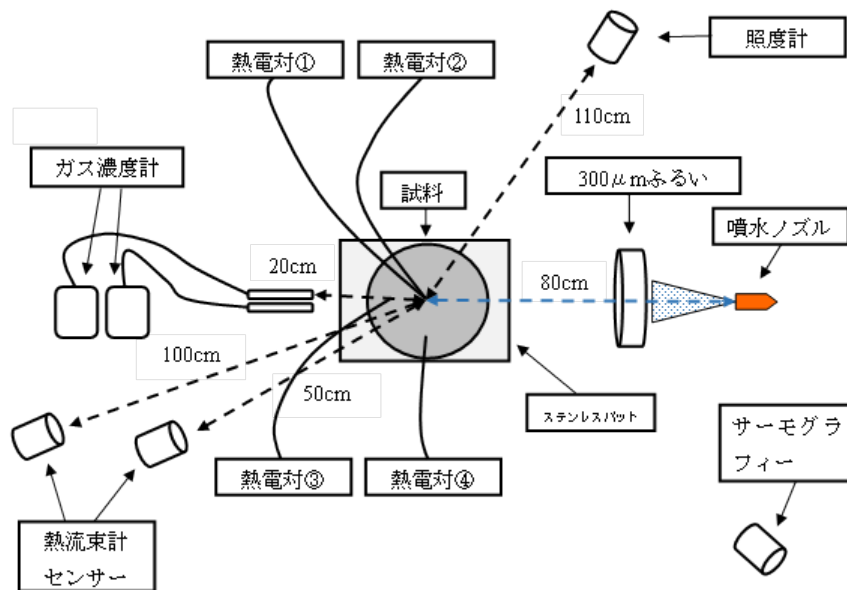
図Ⅲ－３－２ 実験３の実大実験の実験装置図（直状水、平面図）



図Ⅲ－３－３ 実験３の実大実験の実験装置図（噴霧水、側面図）



図Ⅲ－３－４ 実験 3 の実大実験の実験装置図（熱電対設置位置、直状水及び噴霧水、側面図）



図Ⅲ－３－５ 実験 3 の実大実験の実験装置図（噴霧水、平面図）

(c) 結果

実験 3 の結果は表Ⅲ－6 のとおり。

表Ⅲ－6 実験3及び実験4に関する実大実験の結果（加熱温度：約400～550℃）

実験 ID	試料の種類(mm)	注水の種類	試料量 (cm <sup>3</sup> )	水素最高濃度 (ppm)	水素最高濃度 (%)	アンモニア最高濃度 (ppm)	アンモニア最高濃度 (%)	アンモニア臭気	pH	測定器の鳴動	現象の観察結果	最高到達温度(℃)	放射熱 50cm (w/m <sup>2</sup> )	放射熱 100cm (w/m <sup>2</sup> )	照度 110cm (LUX)	試料残存率 (%)	飛散物
3	Mg 合金 0.5 × 10.0 × 10.0	直状	100	200	0	1150	0.25	あり	—	なし	激しい燃焼を伴う発熱反応	1372	0.82	0.36	7350	0	なし
7	Mg 合金 0.5 × 10.0 × 10.0	噴霧	100	50	0	350	0.25	なし	pH8～10	なし	燃焼を伴う発熱反応	399	0.37	0.15	2980	83.5	なし
19	Mg 合金 0.5 × 10.0 × 10.0	直状	500	650	0	1750	0.50	あり	—	あり	激しい燃焼を伴う発熱反応	1364	1.99	0.86	14220	0	なし
23	Mg 合金 0.5 × 10.0 × 10.0	噴霧	500	100	0	600	0.25	なし	pH8～10	なし	発火から噴霧後消火	405	0.34	0.08	194	99.0	なし
33	Mg 合金 2.0 × 2.0 × 2.0	直状	900	50	0	250	0.25	あり	—	あり	激しい燃焼を伴う発熱反応	1371	2.60	1.06	19900	0	なし
35	Mg 合金 0.5 × 10.0 × 10.0	直状	900	600	0	2050	0.75	あり	—	あり	激しい燃焼を伴う発熱反応	1373	2.27	1.06	18350	0	なし
37	Mg 合金 2.0 × 2.0 × 2.0	噴霧	900	750	0	2450	0.75	あり	pH8～10	あり	燃焼を伴う発熱反応	1294	0.81	0.21	2470	30.3	なし
A	Mg 合金 0.5 × 10.0 × 10.0	噴霧	約 10000	2150	0	6050	1.75	なし	pH9～10	あり	激しい燃焼を伴う発熱反応	1300 以上	0.79 ※3m	0.09 ※4m	1106 ※3m	87.8	なし
B	Mg 合金 0.5 × 10.0 × 10.0	噴霧	約 10000	50	0	300	0	なし	pH9～10	なし	発火から噴霧後消火	460	0.61 ※3m	0.19 ※4m	435 ※3m	98.7	なし
C	Mg 合金 0.5 × 10.0 × 10.0	直状	約 10000	600	0	1650	0.25	なし	pH9～10	あり	激しい燃焼を伴う発熱反応	1300 以上	0.15 ※3m	0.14 ※4m	4570 ※3m	91.4	あり
ブランク	Mg 合金 0.5 × 10.0 × 10.0	なし	100	0	0	50	0	なし	—	なし	激しい燃焼を伴う発熱反応	1249	0.41	0.19	4860	0	なし
ブランク	Mg 合金 2.0 × 2.0 × 2.0	なし	100	0	0	0	0	なし	—	なし	激しい燃焼を伴う発熱反応	1094	0.33	0.13	4320	0	なし



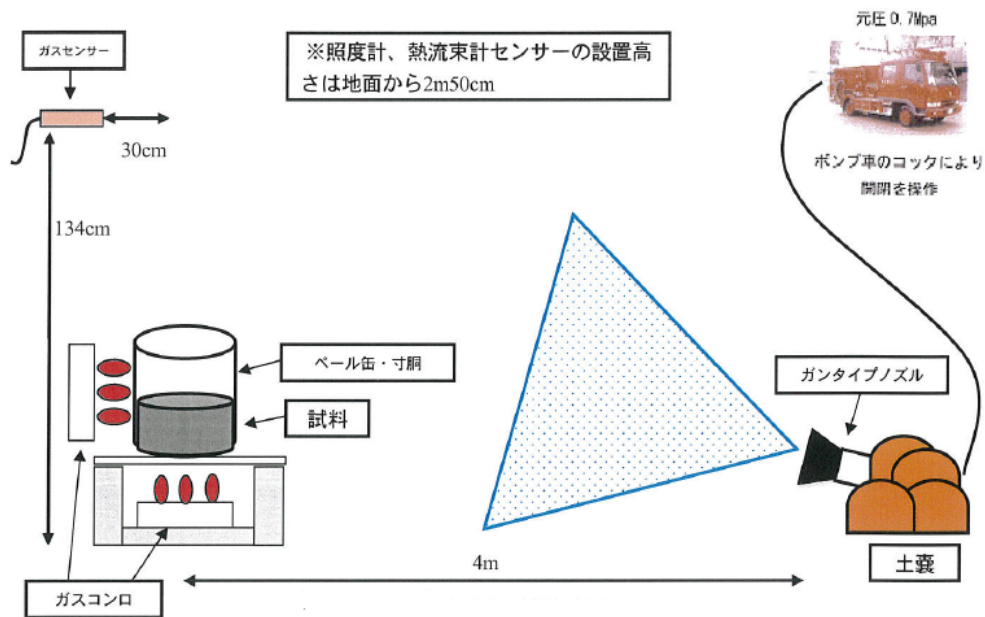
b 実験 4

(a) 概要

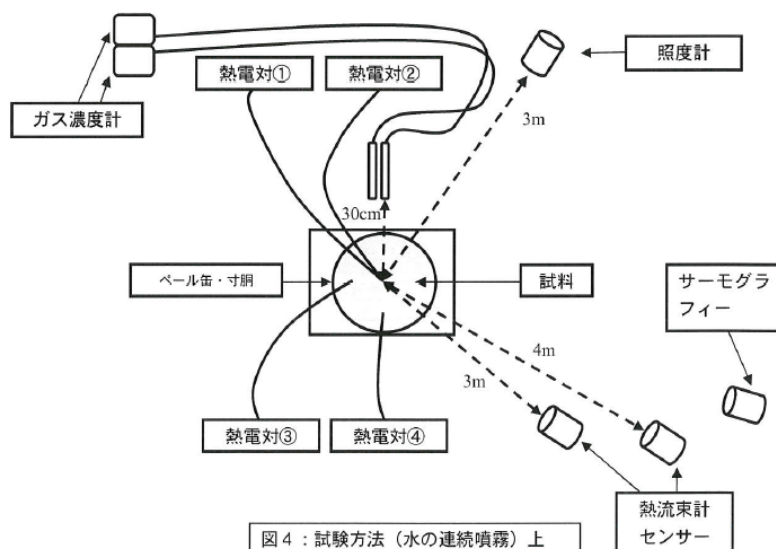
上記(ア)と同様。

(b) 方法

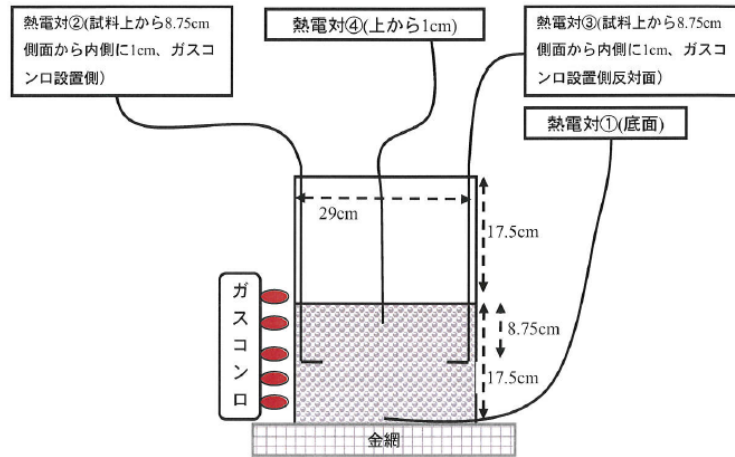
10Lの試料を20Lの鋼製ペール缶（JIS Z 1620 適合品）内に入れ、ガスバーナーで約400℃まで加熱した後加熱を止め、ガンタイプノズルの噴霧放水により試料に向けて水を放水し、熱電対による温度変化、飛散等の物理的な現象を、ビデオカメラ等により測定・記録した。また、発生ガスの濃度測定及び一部のガスを捕集して成分分析を行った（図Ⅲ-4-1～図Ⅲ-4-3）。



図Ⅲ-4-1 実験4の実大実験の実験装置図（噴霧水、側面図）



図Ⅲ-4-2 実験4の実大実験の実験装置図（直状水及び噴霧水、平面図）



※20L ペール缶を使用した実験装置図

図Ⅲ－４－３ 実験４の実大実験の実験装置図（噴霧水、側面図）

(c) 結果

実験４の結果は表Ⅲ－６のとおり。

(4) 考察 <sup>\*7\*10\*11\*15</sup>

今回の実験条件下で得られた結果について、以下のとおり考察した。

ア 爆発性

(ア) 化学反応により発生する水素ガスの濃度は、最大で約 0.2% であり、爆発下限界の 4% を下回った。よって、水素ガスの爆発の危険性は低いと考えられる。

(イ) 化学反応により発生するアンモニアガスの濃度は、最大で約 0.6% であり、爆発下限界の 16% を下回った。よって、対流を考慮しても、閉鎖空間 (300 m<sup>3</sup>) に暴露された場合の爆発の危険性は低いと考えられる。実際の消火活動を考慮した燃焼地点直上から少し離れた測定点では、アンモニアの毒性に関する許容濃度を下回っており、消防活動阻害性は低いと考えられるが、燃焼地点の直上ではアンモニア濃度が、毒性に関する許容濃度を超えていたことに留意する必要がある。

なお、実験において窒化物（窒化マグネシウム）の生成が認められたものの、当該窒化物と水との化学反応により発生するアンモニアガスが短時間に閉鎖空間 (300 m<sup>3</sup>) に暴露された場合でも、爆発下限界をはるかに下回る計算になることから、消防活動阻害性は低いと考えられる。

(ウ) 発生する可燃性ガスの濃度は、試料と水との接触面積、活性の程度、反応速度、空間容積、換気率に依存する。上記(ア)及び(イ)の化学反応は主に試料群の表面で起きており、そこからガスが均一に立ち上がること、実大規模の実験において爆発下限界を超えるガスの濃度が確認されなかったこと、保管実態等を考慮すると、消防活動阻害物質の指定条件のスケール (200kg/300m<sup>3</sup>) においても、爆発下限界に達する危険性は低いと

考察できる。ただし、火災室内の気体の対流によってはガスの濃淡が生じるおそれがあることに、消火活動上留意する必要がある。

(エ) 水の急激な気化（水蒸気）による爆発・飛散現象はほとんど確認されなかった。

#### イ 水反応性・発熱性

(ア) 水と化学反応を起こし、閃光を放って燃焼し酸化物及び窒化物が生成するほか、可燃性の水素ガス及びアンモニアガスが発生する。特に、マグネシウム等が高温で活性が高い状態にある場合、これらの化学反応は進みやすい。

(イ) マグネシウム等の燃焼によって生じる輻射熱（放射熱）の測定値は、消防装備等を考慮すると、消防活動上許容される範囲の値であり、消防活動阻害性は低いと考えられる。

#### ウ 毒性

(ア) 化学反応により発生するアンモニアガスの濃度は、約 4m 離れた位置において最大で約 500ppm であった。

(イ) 放水後に貯まった水の pH は最大で 11 であり、アンモニア（及び水酸化物）が水に溶解して強アルカリの水溶液が生じたが、消防装備等を考慮すると、消防活動阻害性は低いと考えられる。

### (5) 結論

今回の実験で得られた結果からは、以下の結論に達した。

ア マグネシウム及びマグネシウム合金を切削した時に生じる屑については、消防活動阻害物質には追加しないことが適当である。

イ 燃焼地点直上ではアンモニア濃度が高かったこと、着火してしまうと水による消火が困難となる等、各種調査や実験等で得られたマグネシウム等の切削屑に関する知見や消防活動上の留意事項について、消防庁は事業者や消防機関等にマニュアルで周知することが必要である。

なお、マグネシウムが同種の金属の中で、従来を知見や文献から、チタンやアルミニウム等の金属の切削屑についても、消防活動阻害物質に追加するだけの危険性を有していない可能性が高いと考えられる。

《参考文献》

- 1 安全工学 Vol. 52 No. 6(2013) (安全工学会) (2013年12月)
- 2 「マグネシウム加工技術」 (社団法人日本塑性加工学会) (2004年12月)
- 3 「大阪消防 1973 11月号」 (大阪市消防局) (1973年11月)
- 4 「マグネシウム技術便覧」 (日本マグネシウム協会マグネシウム技術便覧編集委員会) (2000年5月)
- 5 「2族の元素」 (安楽 貢・市野 正廣) (1996)  
※『The Chemical Society of Japan』44巻4号、NII-Electronic Library Service
- 6 「マグネシウムの安全対策」 (小原久) (2014. 8)  
※金属Vol. 84(2014)No. 8
- 7 「実践・安全工学 シリーズ 1 物質安全の基礎」 (新井 充・佐藤 吉信・高木 伸夫・野口 和彦・岩倉 正英) (2012. 7)
- 8 「絵とき「切りくず処理」基礎のきそ」 (新井実) (2009年10月)
- 9 「現場で生かす金属材料シリーズ マグネシウム」 (日本マグネシウム協会)  
(平成23年6月)
- 10 「危険物の火災と爆発の危険性 (予防時報260号)」 (八島正明) (2015年1月)
- 11 「安全工学 Vol. 41 No. 1」 (特定非営利活動法人安全工学会) (2002年)
- 12 「金属 第84巻第8号」 (マグネ技術センター) (2014年8月)
- 13 「化学と教育 61巻10号」 (公益社団法人日本化学会) (2013年)
- 14 「東海望楼」 (名古屋市消防局) (2006年9月)
- 15 消防活動時における輻射熱と温度に関する調査研究 (東京消防庁消防技術安全所)  
(2014年)
- 16 「新実験化学講座 8 無機化合物の合成 I」 (日本化学会編) (1977年)

マグネシウム等に関する国内の事故事例

マグネシウム等に関する国内での事故事例について、表Ⅲ－8に整理した。

表Ⅲ－8 国内での事故事例 \*6\*12

発生年	場所	事故例	事故概要
1997.4	山梨県	仕上げ加工工場での火災事故	屋外に設置していた乾式集塵機に雨水がかかり発熱し、集塵機が燃えた。
1997.11	福岡県	アルミ再生工場の集積場	野積みになっていたマグネ合金廃材に雨水がかかり発熱し、消火のため水をかけたため爆発炎上。
1997.12	静岡県	仕上げ加工工場での集塵機が爆発	表面研磨仕上げ加工時に発生した微粉を電動式真空掃除機で清掃中に粉塵爆発を起こした。
1998.3	静岡県	成形加工工場での爆発事故	仕上げ加工（表面研磨）時に発生した微粉を防爆型真空掃除機で清掃終了後、フィルターに付着したマグネシウム微粉を払い落とし作業中に粉塵爆発を起こし、作業員が軽い火傷をした。
1998.4	静岡県	成形加工工場での爆発事故	微粉を室内に設置してあった小型乾式集塵機で捕集、終業時フィルター清掃の際粉塵爆発を起こし、作業員が軽い打撲をした。
1998.5	山梨県	仕上げ加工工場での火災事故	屋外に設置していた乾式集塵機に雨水がかかり自然発火。乾式集塵機が燃えた。
1998.9	山梨県	仕上げ加工工場での爆発・火災事故	研磨した微粉を室内に設置していた乾式集塵機で捕集。1日の作業終了後フィルタに付着した微粉を手動の払い落とし装置で清掃開始直後、集塵機が爆発炎上。1名死亡、1名火傷。
1998.12	兵庫県	チタン製造工場でのマグネ溶湯を移送中に溶湯が漏洩水分と接触し爆発炎上事故	スポンジチタン製造工程からマグネシウム溶湯の炉をクレーンで移送中に溶湯が漏洩し、空気に触れ炎上、水分と反応し爆発。
1998.12	岡山県	鉄鋼用脱硫剤製造工場での炎上事故	脱硫用マグネシウムの混合作業中、床面にこぼれていたマグネシウム粉に工事中の溶接火花が飛び火し着火。ABC消火器で消火作業を行ったため、噴出圧で炎が広がり貯蔵タンク内のマグネ粉に延焼し、火災が拡大した。約600kgの粉を消失。
1999.1	山梨県	防爆型乾式集塵機及びダクトの改造作業中に集塵機が爆発炎上事故	マグネシウム微粉を集塵するための乾式集塵機の改良工事中に、作業開始約2時間後に集塵機が爆発。下請けメーカー作業員1名死亡。1名火傷。
1999.1	埼玉県	ノートパソコン筐体の表面研磨作業により発生する粉塵を捕集する乾式集塵機（バックフィルター付き）内の清掃作業中に集塵機内で爆発	着火源はは特定されていないが、静電気が着火源になった可能性がある。作業員2名火傷。
1999.2	富山県	アルミ再生工場での湿式切粉の安定作業中に炎上事故	マグネシウム湿式切粉をアルミ灰と混合し安定化処理するため山積みになっていたところ、自然発火、消火作業が行えず2日間燃焼が継続。
1999.3	広島県	ベルトサンダーで研磨作業中にダクトの爆発事故	集塵機的能力以上の吸引を行っていたため、ダクト内に堆積した微粉が自然発火か静電気などにより引火・爆発。
1999.3	三重県	マグネシウム溶湯の漏洩による爆発炎上事故	マグネシウム合金屑の再生工場での溶解作業中にルツボに穴があき、溶湯が漏洩し炉内のスケールとテルミット反応を起こし爆発炎上。

1999.7	富山県	湿式切粉に溶接火花が入り発火炎上事故	一斗缶に保管していたマグネシウム合金湿式切粉約2～3kgに溶接火花が入り炎上。金属消火器1本では消火できなかった。
1999.7	富山県	大型NC旋盤で切削加工中の発火炎上事故	切削加工中に旋盤の非常停止を行ったため、水溶性切削油の供給が停止し、惰性で切削付近から発火。旋盤内に湿式切粉が多量に堆積しており消火できず、旋盤1台を全焼。
1999.7	富山県	湿式切粉をドラム缶で保管中にドラム缶が爆発炎上事故	水溶性の湿式切粉を密閉したドラム缶で保管していたところ、内部で発生した水素ガスが放散できず、内圧が上昇し爆発炎上。
1999.9	群馬県	湿式集塵機ダクト内で発火事故	ベルトサンダーで研磨作業中、配管ダクト（塩ビ製）内に堆積していた微粉に研磨作業中の火花が入り上した。
1999.11	神奈川県	マシニングセンターで切削加工中発火事故	加工工場ドライ切削加工中に発火。金属消火器などで消火。
1999.12	岩手県	研磨作業中に微粉排風用ダクトが爆発事故	マグネシウム合金成型品の表面研磨作業中、排風機のダクトが詰まり、交換作業中に爆発が起こり、作業員8名が打撲などの軽症。
2000.2	埼玉県	研磨作業中に湿式集塵機の爆発事故	マグネシウム研磨作業で発生した微粉を集塵機を使用し捕集していたところ、屋外に設置していた集塵機が爆発。配管ダクト（ポリエステル製）が炎上し窓ガラス1枚が割れた。
2000.4	千葉県	金属粉末製造工場爆発事故	Al-Mg合金の微粉を製造していたところ、微粉が爆発。2名が死亡。
2000.9	神奈川県	仕上げ加工工場乾式集塵機の爆発事故	作業開始前に乾式集塵機に堆積した微粉をエアースクレーパーで清掃作業中に粉塵爆発。1名死亡。
2000.11	東京都	仕上げ加工工場湿式集塵機の移転作業中に爆発事故	マグネシウム研磨作業工場湿式集塵機の移転作業中に、集塵機側面に溶接により穴明け作業を行ったところ、堆積していた切粉に溶接火花が入り集塵機が爆発。5名が重軽傷。集塵機室が倒壊。
2001.1	神奈川県	仕上げ加工工場表面研磨作業中に発火	昼食後の午後1時10分頃。マグネ研磨作業工場表面を320#、340#のサンドペーパーで研磨作業中に、発火。消火器で消火しようとしたが消火できず工場を全焼。湿式集塵機を使用。5名が火傷。大雪があり、乾燥状態。
2001.1	神奈川県	仕上げ加工工場表面研磨作業中に発火	マグネシウム研磨作業工場発火。ぼや程度とのこと。
2001.3	宮城県	仕上げ加工工場手袋に付着した微粉が発火	マグネシウム研磨作業工場、エンドミルにより研削していたところ、手袋に付着した微粉が発火し、火傷。集塵機能力を増強。
2001.3	静岡県	マシニングセンターで深孔加工中に発火	マシニングセンターで切削油を使用し直径42mmφの深孔加工中、作業員が機械から離れた直後に発火し、コンベアーで搬送中の切粉に着火。
2001.8	神奈川県	マシニングセンターで加工作業中に、切削粉が発火	マシニングセンターで切削油を用いず、冷却空気を吹き付けマグネ研削作業中に、溜まった切削粉が発火し、設備が燃焼。
2001.8	宮城県	仕上げ加工工場、湿式集塵機用配管内で微粉が発火	マグネシウム研磨作業工場、エンドミルにより研削していたところ、午前五時頃集塵機用配管内で微粉が爆発発火し、吸引口から炎が吹出し10名が火傷。前日に雨が降っていた。配管に微粉が溜まっていた。

2001.11	山梨県	ダイカスト工場で、自動給湯機を交換後に溶湯が飛散	ダイカスト工場で、午後2時頃自動給湯機を交換し可動したところ、溶湯が爆発飛散し、作業員2名が火傷し、工場の一部が火災。予熱を実施していた。
2003.7	神奈川県	切削加工工場で、Mg-Li合金スラブを切断中に発火	マグネシウム合金素材倉庫で、午後5時頃バンドソーにより切削油をかけてMg-Li合金スラブ20cm厚、40cm角の表面を5mm程度切断中に発火し、工場を全焼。倉庫にあった約2トンのマグネ合金板が溶け出し、発火後2時間位から約10トンの乾燥砂をかけて消火。死傷者は無し。
2006.8	岩手県	再生用マグネシウム屑を焼却廃棄処理中に発火	再生工場でもリサイクル用マグネシウム屑を違って焼却処理を行い、作業員2名が火傷し、工場の一部が火災。
2007.10	福岡県	工場の解体作業中、外付けダクト（送風機）につながる集じん機をガスバーナーで切断作業中に爆発が発生	外付けダクトがマグネシウムの保管場所につながっており、ダクト内側に堆積していたマグネシウム粉に火花が引火したと見られる。2名負傷。
2008.3	栃木県	ダイカスト工場においてマグネシウム屑鋼製保管容器を溶接により補修中にマグネシウム屑に引火燃焼	マグネシウムダイカスト製品から発生する切りくずを保管する鋼製容器の底部が破損しており、外側から保管容器をアーク溶接したところマグネシウム切りくずに引火燃焼し、作業員2名が死亡し、火傷1名。
2010.10	栃木県	再生工場においてマグネシウム溶湯を鑄型に注湯中に、冷却用扇風機の風で飛散した粉体が発火し地面にあったマグネ粉に引火燃焼	マグネシウムの再生工場においてマグネシウム溶湯を鑄型に注湯中に、冷却用扇風機の風で飛散した粉体が発火し地面にあったマグネ粉に引火燃焼し、保管していたマグネシウム屑、工場建屋が全焼、けが人無し。
2012.5	岐阜県	再生工場の倉庫において午前2時45分頃再生材置き場から出火	マグネシウム再生工場の倉庫から深夜に出火し、保管されていた合金スクラップ120トン、再生地金80トンが燃焼。フラックスなどにより3日後に鎮火。倉庫建屋が全焼、けが人無し。
2014.5	東京都	マグネシウムを扱う作業場において出火	8名の負傷者が発生し、鎮火までに時間を要した火災。
2014.10	兵庫県	アルミニウム再生工場において出火	負傷者が発生し、鎮火までに時間を要した火災。
2015.6	神奈川県	チタン加工工場において出火	チタン粉工場が全焼し、鎮火までに時間を要した火災。

※日本マグネシウム協会提供（2014年以降を除く）

大半は1997年から2001年の間に集中しており、2002年以降は年に1回以下となっている。

マグネシウムに関する事故が1997年から2001年に集中して発生しているのは、この頃からマグネシウム合金が携帯用電子機器に本格的に採用されることとなり、多くの企業がマグネシウム合金の表面研磨やバリ取りなどの後加工作業に進出したことによるものと考えられる。このため切削研磨作業などに関連する仕上げ加工時、機械加工時、集じん機及び集じん機の設備工事などを含めると、事故発生要因の3/4を占めるほどになる。事故発生要因の第1位から第4位までがこれらの要因である。この内、最も事故例の多いのが集じん機に関連する事故であり、全体の24%にのぼる。

この当時は、マグネシウム合金の表面研磨粉を集塵するために、静電防止フィルターや石灰石などに吸着する乾式集塵機が普通に採用されており、静電気による集塵機に関連する事故が数多く発生した。

このため、マグネシウムの加工作業に適する集塵機について検討を行い、マグネシウム加工作業に用いる集塵機は湿式集塵機を屋外に設置し、配管は金属製を用い必ず接地し静電対策を図ることとしている。また、集塵したマグネシウム粉塵は水中に埋没させ、定期的に回収し廃棄処理を行うこととした。

このような湿式集塵機の普及と加工作業の熟練化及び携帯電子機器製造の海外移転などにより、最近では事故の発生はほとんどなくなっている。

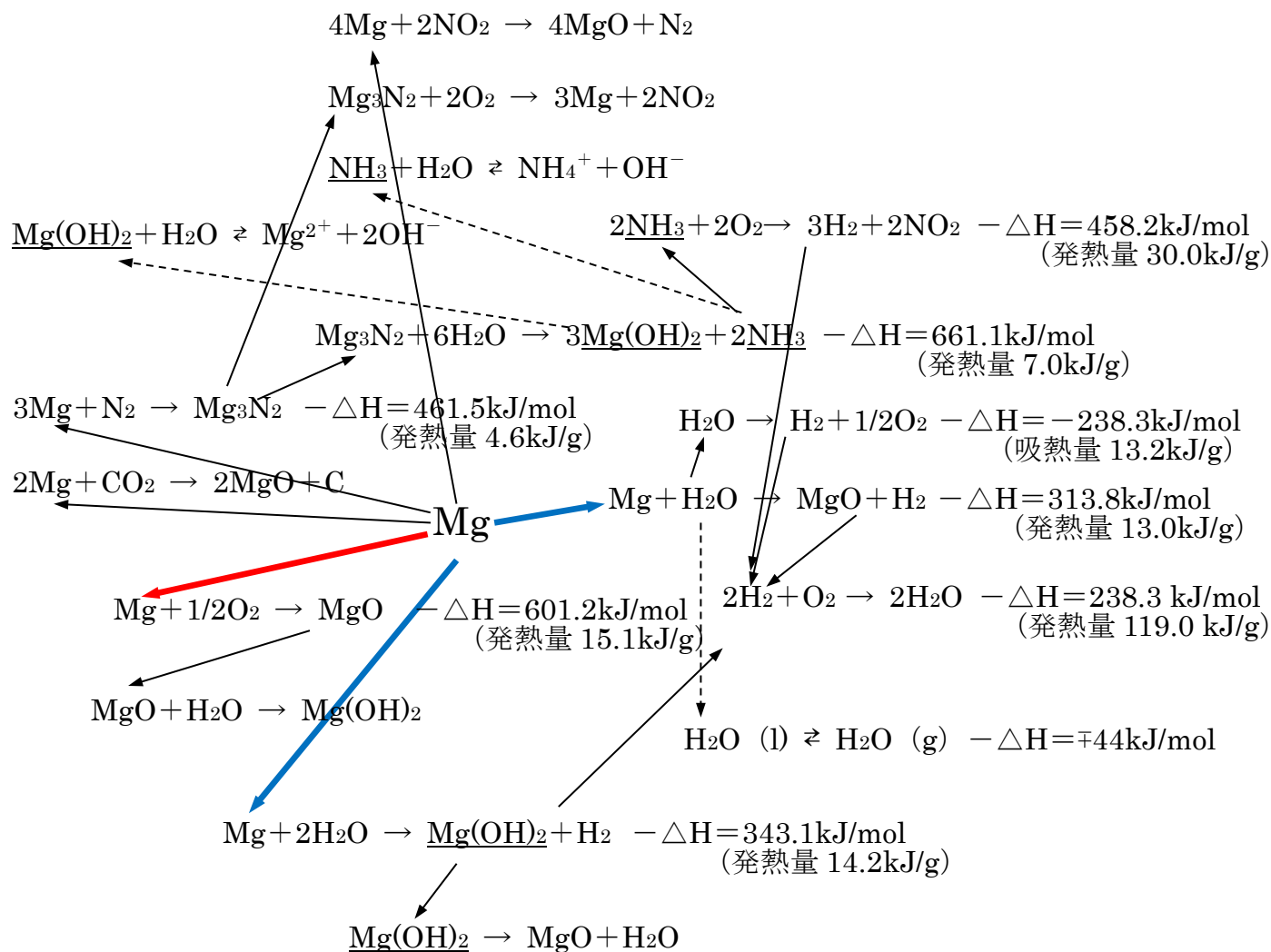
事件事例から判るように、マグネシウムの安全対策を考える上では、仕上げ加工時の研磨工程などで発生するマグネシウム微粉の安全な集塵と廃棄処理が重要なポイントとなる。



### マグネシウム等の化学反応の整理<sup>\*5\*16</sup>

(1) マグネシウム火災対応に関して起こりうる主な化学反応

各種実験の結果及び参考文献から、図Ⅲ-5に、マグネシウム等の消防活動阻害性に関する化学反応を整理した。



(注) 下線部はアルカリ性の物質を示す。

(ただし、水酸化マグネシウムはほとんど水に不溶。)

(注) ---> は、参考までに物質の状態変化又は水に溶解した状態を表したものの。

→ は、約 400°C から見られる主要な化学反応。

→ は、約 100°C から見られる主要な化学反応。

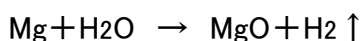
(注) 後述の調査結果を踏まえた内容とした。

図Ⅲ-5 マグネシウム等の消防活動阻害性に関する化学反応

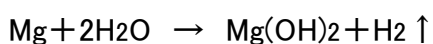
なお、参考文献から得られた化学反応に関する主な知見を、以下のとおり整理

した。

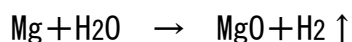
・マグネシウムは次式のように水分と化学反応し、水素ガスを発生する危険性を有する。



・マグネシウムと水との反応はナトリウムほど激しくはなく、切削屑を水中に入れると水に沈んで切削屑の表面に気泡ができる。この気泡は次式の化学反応が起きるため、発生する気泡は水素である。



このとき同時に生成する水酸化マグネシウムは、水に溶けないためマグネシウムの表面を覆い反応は止まってしまうが、加熱して熱湯にすると水酸化マグネシウムの被覆が湯によって溶かされるため、引き続き気泡の発生がみられる。しかし、ナトリウムのように発火爆発の危険性はない。なお、マグネシウムが激しく燃焼している場合の水との反応は、次式に示すようにマグネシウムが蒸気になるほどの高温になるため、化学反応が速やかに起こり、大量の水素ガスが発生する。



・マグネシウムは冷水とはほとんど反応しないが、高温の水蒸気とは反応して水素を発生する。

・燃焼中のマグネシウムが水に触れると、水と反応して水素と水酸化マグネシウムを生成する。この水素は、爆発したり、マグネシウムの燃焼を加速させることがある。また、マグネシウムの微粉末は水と接触すると水素を発生し、その反応熱が蓄積された場合、自然発火・爆発することがある。

## 予備実験及び補足実験等の概要

### ①基礎実験（予備実験）

#### (1) 実験 1

##### ア 概要

高温の状態にあるマグネシウム等について、水との反応性や温度変化、注水時に起こる物理的な現象等を観察した。

##### イ 方法

3 cm<sup>3</sup>の試料をステンレス製のプレート上に置き、ガスバーナーで約400℃まで加熱した後加熱を止め、噴霧状（約2ml/min×15min）又は直状（30ml）の水を注水して、熱電対による温度変化や飛散等の物理的な現象を、ビデオカメラ等により測定・記録した。

表Ⅲ－9 試料の種類及び試料に対する実験の種類

試料 No.	一般名称	種類	状態	粒径等 (mm)
①	マグネシウム合金	AZ31	粉粒体	2.0×2.0×2.0
②	マグネシウム合金	AZ31	粉粒体	2.5×2.5×2.5
③	マグネシウム合金	AZ31	粉粒体	3.0×3.0×3.0
④	マグネシウム合金	AZ31	成形体	10×10×0.5
⑤	マグネシウム合金	AZ31	成形体	10×10×1.0
⑥	純マグネシウム	-	粉体 (試薬)	2.0×2.0×2.0 以下
⑦	純マグネシウム	-	リボン片	4.0×4.0×0.3

※以下同様

#### (2) 実験 2

##### ア 概要

高温のマグネシウム等が、水と化学反応を起こして発生する可燃性ガスの種類や量を定性的・定量的に分析した。

##### イ 方法

フラスコの底に乾燥砂とステンレス製の筒を置き、3 cm<sup>3</sup>の試料を入れて、電熱炉により約400℃まで加熱した後加熱を止め、直状（30ml）の水を注水した。生成したガスを捕集し、分析機器による定性・定量分析を行った。また、反応後の試料の重量測定、成分分析等を行った。

#### (3) 結果

表Ⅲ－10 実験 1 及び実験 2 に関する基礎実験（予備実験）の結果

試料No.	試料の種類 (mm)	注水の種類	加熱温度 (°C)	現象の観察結果等	最高到達温度 (°C)	実験の種類
①	Mg 合金 3.0×3.0	噴霧	450	温度は下がることなく緩やかに1,200℃まで上昇した。	1,200	実験 1

②	× 3.0		400	350℃まで緩やかに下がり、その後緩やかに上昇に転じて 1,160℃まで上昇した。	1,160	実験 2
③	Mg 合金 0.5×10.0 × 10.0		450	30℃まで緩やかに下がり、その後温度の上昇は見られなかった。	500	
④	Mg 合金 3.0×3.0 × 3.0	直状 30ml	380	30℃まで一気に下がり、その後温度の上昇は見られなかった。	380	
⑤		噴霧	350	110℃まで温度が下がり、すぐ上昇に転じて 440℃まで上昇した。	440	
⑥	220℃まで温度が下がり、すぐ上昇に転じて 420℃まで上昇した。			420		

## ②実大実験（予備実験）

### (1) 実験 3

#### ア 概要

基礎実験で得られていない試料量の違いに関する知見を得るため、実大規模も視野に入れた追加の実験を行い、その結果の検討及び基礎実験の結果との比較・検討を行った。

#### イ 方法

300、600、900 cm<sup>3</sup>の試料を、山盛状（円錐状）に金属製プレート上に置き、ガスバーナーで約 400℃まで加熱した後加熱を止め、水管から試料に向けて直状水又は噴霧水を注水し、熱電対による温度変化、飛散等の物理的な現象を、ビデオカメラ等により測定・記録した。また、発生ガスの一部を捕集して成分分析を行った。

### (2) 実験 4

#### ア 概要

上記(ア)と同様。

#### イ 方法

10L の試料を 20L の鋼製ペール缶（JIS Z 1620 適合品）内に入れ、電熱リボンヒーター（又はガスバーナー）で約 400℃まで加熱した後加熱を止め、ガンタイプノズルの直状放水又は噴霧放水により試料に向けて水を放水し、熱電対による温度変化、飛散等の物理的な現象を、ビデオカメラ等により測定・記録した。また、発生ガスの一部を捕集して成分分析を行った。

### (3) 結果

表Ⅲ-11 実験 1 に関する実大実験（予備実験）の結果（加熱温度：約 400～550℃）

実験 ID	試料の種類 [mm]	注水の種類	試料量 [cm <sup>3</sup> ]	水素濃度 [%LEL]	アンモニア濃度 [vol%]	アンモニア臭気	pH	現象の観察結果	最高到達温度 [°C]	放射熱 100cm [w/m <sup>2</sup> ]	飛散物
35	Mg 合金	噴霧	900	0	1.5※	無	7	発火から	418.8	5.1	無

	0.5×10.0 ×10.0							噴霧後消 火		×10 <sup>-5</sup>	
35	Mg 合金 0.5×10.0 ×10.0	噴霧	900	1.0	1.5※	無	9	発火から 噴霧後一 旦消火そ の後燃焼 を伴う発 熱反応	1005.2	2.0 ×10 <sup>-4</sup>	無
35	Mg 合金 0.5×10.0 ×10.0	噴霧	900	2.5	1.5※	無	9	激しい燃 焼と伴う 発熱反応	測定 不能	7.6 ×10 <sup>-4</sup>	無
7	Mg 合金 0.5×10.0 ×10.0	噴霧	100	0.5	測定 未実施	無	9	激しい燃 焼と伴う 発熱反応	測定 不能	4.5 ×10 <sup>-4</sup>	無

※測定機器の誤作動の可能性。なお、試料の直上に設置した測定器は、新コスモス株式会社製の型式 XP-3140（水素 0～100%用）、XP-3140（アンモニア 5～50.%用）、XP-3160（水素 0～10000ppm用）、XP-3160（アンモニア 0～10000ppm用）の 4 種類。その他、少し離れた場所で XP-3160（水素 0～5000ppm）、XP-316 A（アンモニア 0～5000ppm）によりガス測定を行った。

### ③補足実験（主なもの）

#### (1) 小ガス炎着火試験

基礎実験で使用した①から⑦までの各試料について、小ガス炎着火試験を実施したところ、全て不着火という結果が得られた。

#### (2) マグネシウム及び同種金属の熱水との反応性の確認実験

マグネシウム及び同種金属の熱水との反応性の確認実験を行ったところ、マグネシウムと比較してアルミニウム等の同種金属は、熱水との化学反応により水素を発生する反応について、熱水との反応をすべて 0 次反応として仮定した場合、その反応速度が同程度であるという結果が得られた。

表Ⅲ-12 0 次反応と仮定した場合の同種金属の反応速度定数及び水素発生量

No.	種類(mm)	水素発生速度	水素発生量
		定数 k(1/min)	(mL/g)
1	Mg 合金 0.5×1.0×1.0	0.21	0.101
2	Mg 合金 3.0×3.0×3.0	0.1	0.215
3	Al 合金約 0.5×1.0×1.0	0.19	0.838
4	Al 粉(約 0.5～1.0)	0.21	1.269
5	Ti 粉(0.84mm以下)	-	0

(3) 窒化物の生成量の確認実験

注水する前、注水した後に乾燥砂で化学反応を停止させ、その時点で発生する窒化物の生成量を、反応前後の質量差から算出したところ、注水の有無に関わらず、マグネシウム合金 50g 当たりの窒化物の生成量(換算値)は 14.1g という結果が得られた。

表Ⅲ-13 注水前及び注水後の窒化物の生成量

No.	試料の種類(mm)	注水の有無	実験前後の質量差[g]	Mg 合金 50g 当たりの窒化物の生成量(換算値)[g]
1	Mg 合金 0.5×1.0×1.0	無	10.41	14.1
2	Mg 合金 0.5×1.0×1.0	有	10.40	14.1

※全ての残渣物を水に浸して攪拌し、全ての窒化物を水に溶解させた後乾燥し、反応前後の質量からその差を算出した。

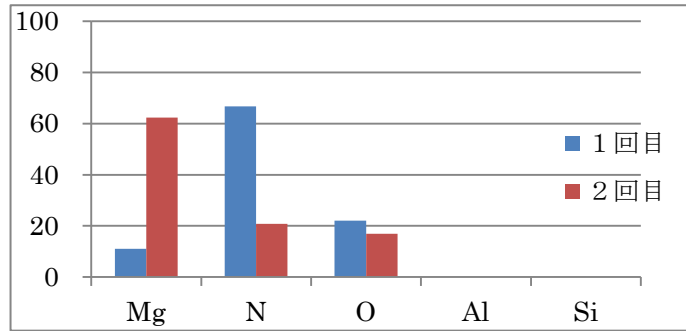
また、ガスバーナーで強制的に着火させ、完全に燃焼した後の残渣物について、SEM/EDX (走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法)を行った結果、茶色(黄色)の部分で窒化物と思われる物質の存在が確認された。

表Ⅲ-14 燃焼残渣物の SEM/EDX の結果

No.	種類(mm)	試料量(g)	色	注水の有無	考えられる主な物質	平均割合(wt%)	備考
1	Mg 合金 2.0×2.0×2.0	100	黒色	無	MgO	Mg:82.14 N :0.79 O :13.67	完全に燃焼した後に採取。
			茶色(黄色)		Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Mg:36.73 N :43.75 O :19.46	
			白色		MgO	Mg:63.87 N :13.02 O :22.42	
2	Mg 合金 0.5×1.0×1.0	100	黒色	無	MgO	Mg:79.20 N :1.94 O :16.81	完全に燃焼した後に採取。
			茶色(黄色)		Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Mg:62.91 N :13.83 O :22.75	
			白色		MgO	Mg:76.17 N :4.88 O :18.13	
3	Mg 合金 2.0×2.0×2.0	50	黒色	無	MgO	Mg:52.85 N :0 O :2.60 Si :34.68	半分程度が燃焼した後乾燥砂で覆って消火。そのまま温度が室温程度まで下がった後に採取。
			茶色(黄色)		Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Mg:73.50 N :8.42 O :17.13	
			白色		MgO	Mg:65.15 N :3.54 O :28.80	



写真Ⅲ-11 表Ⅲ-14、No.1 の試料の表面の SEM 画像 (×200 倍)



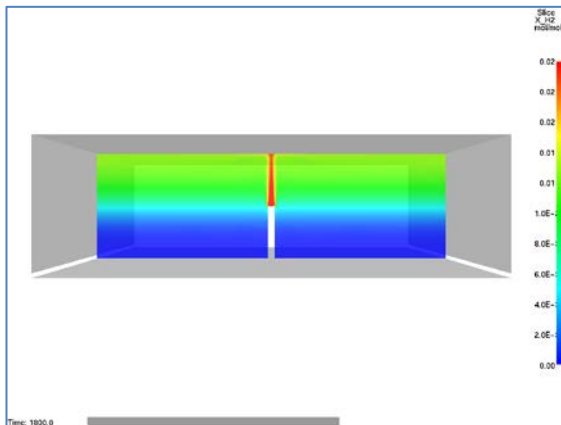
図Ⅲ-6 表Ⅲ-14、No.1 の試料の EDS 分析結果

#### (4) 水素ガス及びアンモニアガスの対流シミュレーション

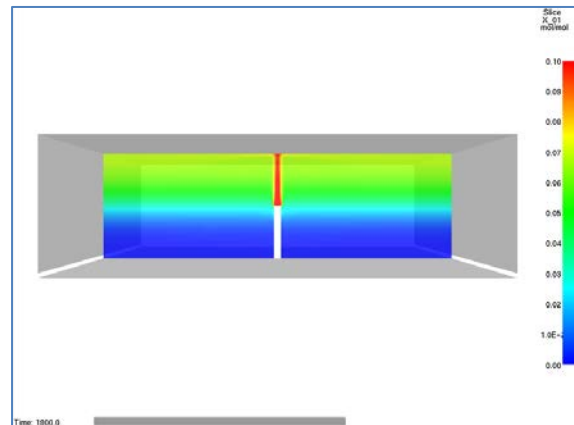
一般的な空間の 1 点から爆発下限界の濃度 (赤色) の水素ガス及びアンモニアガスが発生し続けた時のガス濃度分布を計算し映像化するためのシミュレーションを行った結果、20℃及び 350℃で発生し続けた水素ガス及びアンモニアガスの濃度は、いずれも発生している地点から上方へ向かう動線の濃度が、最も高いことが分かった。

※縦 10m×横 10m×高さ 3mの空間に、地盤面から 1.5mの高さ 1 箇所から爆発下限界の濃度のガス (水素ガス及びアンモニアガス) を、20℃及び 350℃で連続的に放出した場合。

(このことから、基礎実験等においては、ガスの発生地点から立ち上がる動線上に測定プローブを設置する必要があると判断した。)



図Ⅲ-7 350℃で発生し続けた水素ガスの濃度分布に関するシミュレーション結果 (1,000 秒後)



図Ⅲ-8 350℃で発生し続けたアンモニアガスの濃度分布に関するシミュレーション結果 (1,000 秒後)

表Ⅲ-15 マグネシウム火災の対応に係る各種調査の主な結果 \*12\*13\*14\*16

調査の種類	主な結果
文献調査	<ul style="list-style-type: none"> <li>・マグネシウムは、水との化学反応により水素を発生するとともに、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムを生成する。</li> <li>・切削屑の大きさが小さいほど、酸素との接触面積が増大して、容易に酸化・発熱し、熱容量及び熱伝導度が小さくなるために熱が蓄積されて発火に至りやすい。</li> <li>・切削・研磨作業に際して、換気、除じん、清掃、ガス濃度測定器の設置等により、有効な火災予防対策を図ることができると考えられる。</li> <li>・水酸化マグネシウムの固体を加熱すると分解が始まり 350℃で水蒸気の解離圧が1気圧となって、さらに赤熱（工業では 600℃程度）すると酸化マグネシウムとなる。</li> </ul>
現地調査	<ul style="list-style-type: none"> <li>・マグネシウム協会では、乾燥した微細な切り屑は不燃の容器（容量 20 L）内に保管することとし、切削屑の保管量が一定量に達する前に、廃棄物処理業者に切削屑の保管等を引き継ぐこととしているが、当該内容は現地調査でも確認できた。</li> <li>・安全のため、乾式集塵機より湿式集塵機の方が推奨されている。</li> </ul>
金属火災実験	<ul style="list-style-type: none"> <li>・水との化学反応により発生する水素ガスの濃度は、最大で約 0.2vol%であり、爆発下限界を大きく下回った。</li> <li>・定量の結果、発生した水素ガス濃度は 1.04vol%であった（実験 2、実験装置のフラスコの内容積は 320ml）。</li> <li>・水との化学反応により発生するアンモニアガスの濃度は、最大で 0.6vol%であった。</li> <li>・測定された熱流束は、最大で 2.6W/m<sup>2</sup>であった。</li> <li>・すべての実験において、水との接触による実験試料の飛散現象及び水蒸気爆発現象は確認されなかった。</li> <li>・測定された光度は、最大で約 20,000lx（110cm 位置）であった。</li> <li>・測定された温度は、最大で 1,300℃以上であった。</li> <li>・測定された pH は、最大で 11 であった。</li> <li>・約 400℃付近から主要となる化学反応が酸化反応であることが予想された。約 100℃を境に酸化速度が急激に速まる場合があり、さらに一旦火炎が消失しても化学反応が進んで、再着火する場合があった。</li> <li>・鋭利な形状を有する部分や切削断面は、水との反応性が高く、着火危険性も高いことが分かった。</li> </ul>



	<ul style="list-style-type: none"> <li>・着火現象が確認できる約 400℃付近においては、粉粒体の方が、成形体よりも水との化学反応が進みやすく、激しい燃焼に至りやすい傾向があった。</li> <li>・着火現象が確認される約 400℃付近においては、直状注水の方が、噴霧注水より激しい燃焼に至りやすい傾向があることが分かった。</li> <li>・試料量 10,000L の実大実験においては、水と接触する上層部で激しく燃焼し、その直下部では溶融する現象が見られた。一方、水没した下層部では、試料がそのままの形で残っていた。</li> <li>・激しい燃焼を伴う発熱反応では、窒化マグネシウムの生成が確認された。</li> </ul>
<p>その他得られた知見等</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・水との化学反応により水素を発生する反応について、マグネシウムと比較してアルミニウム等の同種金属は、熱水との反応を 0 次反応として仮定した場合に、その反応速度が同程度であった。</li> <li>・マグネシウムの燃焼後の残渣物から、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウム以外に窒化マグネシウムの生成を確認した。</li> <li>・シミュレーションにより、室内において発生する水素ガスの濃度は、立ち上がり動線上の濃度以上にはならなかった。</li> <li>・実際の切削屑は、鋭利な部分等から粉状の屑が剥離することにより、危険物（第 2 類可燃性固体）に相当する性質（着火危険性）が発現する場合があった。</li> </ul>

