

臭素酸カリウムに係る対応について（案）

１ これまでの経緯

- 第１類酸化性固体の性状確認試験では、燃焼試験において比較する標準物質として「臭素酸カリウム」が使用されている。臭素酸カリウムは、危険物輸送に関する国連勧告（以下「UN基準」という。）の酸化性固体の確認試験においても使用されているが、発がん性が疑われる物質であることから、UN基準を審議する国連危険物輸送専門家小委員会（以下「UN小委員会」という。）において、将来的に臭素酸カリウムを使用した試験を削除することも含め検討が進められているところである。
- UN基準においては、0.1 試験（臭素酸カリウムの燃焼時間を基準とした燃焼試験）の代替試験として0.3 試験（過酸化カルシウムの燃焼速度を基準とした燃焼試験）が創設され、現状、0.1 試験か0.3 試験のいずれかを選択することとなっているが、0.1 試験の在り方については、UN小委員会において未だ結論は出ていない。
- このような状況の中、日本国内（消防法）においても、UN小委員会の動向を踏まえながら、臭素酸カリウムの代替物質について令和元年度より検証することとなった。

２ 令和元年度の検証内容

令和元年度は、３物質（過塩素酸マグネシウム、過酸化カルシウム、高度さらし粉）について、臭素酸カリウムの燃焼時間との比較検証を実施した。

[調査物質及び燃焼時間]

調査物質	粒度	燃焼時間（平均値）		備考
		重量比１：１	重量比４：１	
臭素酸カリウム	300 μm～ 150 μm	27.6 秒	17.2 秒	—
過塩素酸マグネシウム	300 μm～ 150 μm	9.2 秒	7.0 秒	潮解性あり
過酸化カルシウム	<150 μm	101.4 秒	27.4 秒	—
高度さらし粉	300 μm～ 150 μm	79.8 秒	24.8 秒	人力粉砕が困難 強烈なカルキ臭

※重量比とは、試料と木粉との重量比をいう。

３ 令和元年度の検証結果

過塩素酸マグネシウムについては、潮解性を有すること及び爆発危険性があること、高度さらし粉については粒度調整の困難性及び強烈なカルキ臭を発するなどの理由から、当該２物質は候補物質から外すこととした。

過酸化カルシウムについては、重量比４：１の燃焼時間（27.4 秒）が標準物質である

臭素酸カリウムの重量比 1 : 1 の燃焼時間 (27.6 秒) に近似しており、また、UN 基準の 0.3 試験の標準物質にも選定されていることから、過酸化カルシウムを代替物質候補として、令和 2 年度も引き続き検証することとした。

4 令和 2 年度の検証内容

令和元年度の検証結果及び各委員の御意見を踏まえ、令和 2 年度は、過酸化カルシウムについて、粒度及び重量比について段階を設けた上、臭素酸カリウムとの比較検証を進めることとした（粒度については、現状 < 150 μm のものしか調達できないため、比較項目から削除した。）。

[調査物質及び燃焼時間]

調査物質	粒度	燃焼時間（平均値）				
		重量比 1 : 1	重量比 2 : 1	重量比 3 : 1	重量比 4 : 1	重量比 5 : 1
臭素酸カリウム	300 μm ~ 150 μm	37.6 秒				
過酸化カルシウム	< 150 μm	97.6 秒	67.6 秒	44.8 秒	49.6 秒	41.4 秒

※重量比とは、試料と木粉との重量比をいう。

5 令和 2 年度の検証結果

過酸化カルシウムは、重量比を上げていくほど平均燃焼時間が短くなった。また、過酸化カルシウムの重量比 5 : 1 の平均燃焼時間 (41.4 秒) と、臭素酸カリウムの平均燃焼時間 (37.6 秒) とが最も近い値となった。

今回の試験では、臭素酸カリウムと過酸化カルシウムの粒度に大きな差があることや、過酸化カルシウムの純度が約 55% であったことなど、それらを含めて検証した場合の燃焼時間への影響については課題が残った。

6 令和 3 年度以降の方針

令和元年度及び令和 2 年度の検証によって、過酸化カルシウムの代替可能性について、一定の知見を得ることができたが、現状、日本製の過酸化カルシウムの調達ができず、海外製のものであっても粒度や純度を指定できない状況であること、また、UN 小委員会においても、臭素酸カリウムを標準物質とした 0.1 試験の在り方について検討が継続していることなどから、令和 3 年度以降は、UN 小委員会等の動向に注視しつつ、関係機関や試薬情報など、多方面からの情報収集（インプット）に努めることとする。

消防法危険物確認試験結果報告書 兼試験作業完了書

2021年 1月 21日
日本カーリット株式会社
危険性評価試験所

御依頼いただきました試料の試験結果を次のように報告いたします。

なお、試験方法の詳細につきましては、別編「消防法危険物確認試験方法」をご参照ください。

また、報告、試験法などに不明の点、御気付きの点がございましたら、下記までご連絡下さいますようお願い申し上げます。※本報告書をもって試験作業完了書と致します。請求書は別途、営業より発行致します。

〒104-0031 東京都中央区京橋 1 丁目 17 番 10 号 住友商事京橋ビル

日本カーリット(株) 受託評価部

TEL 03-6685-2025

FAX 03-6685-2050

URL: <http://www.carlit.co.jp>

E-mail: jejyutaku@carlit.co.jp

1. 依頼者

東京都千代田区霞が関 2-1-2

消防庁 殿

2. 試験試料 (2020 年 12 月 8 日受領)

1. 過酸化カルシウム：木粉(1：1)
2. 過酸化カルシウム：木粉(4：1)
3. 過酸化カルシウム：木粉(2：1)
4. 過酸化カルシウム：木粉(3：1)
5. 過酸化カルシウム：木粉(5：1)

3. 依頼試験

1. 燃焼試験

4. 試験結果

次頁以下に示す。

5. 試験確認者および報告者

群馬県渋川市赤城町北赤城山 13-9

日本カーリット株式会社

危険性評価試験所

報告者：所長 深澤 明弘

確認者：原 陽介・鈴木 康弘・田部井 孝之

4.1. 結果

4.1.1. 燃焼試験

試験名		燃焼試験						
試験実施日		2021 年 1 月 20 日						
試験場所		日本カーリット(株) 危険性評価試験所						
試験実施者		春日 仁・星野 文也・井村 祐二						
試験条件		温度 (20℃) 湿度 (48%) 風速 (0.24 m/s)						
木粉の種類・粒度 その他調整条件		徳島県産の日本杉辺材をロール式粉碎機で粉碎した。30-60 メッシュ 105℃で 4 時間以上乾燥し、24 時間以上デシケータ保存。						
無機質断熱板		種類 ITM ファイバーエクセルボード 1300H 厚さ (10 mm) 熱伝導率 (0.58-0.81×10 ⁻³ W/(m・℃))						
標準物質の試験	物質名		臭素酸カリウム					
	純度・等級		(99.0%)・(試薬特級)					
	粒度		50-100 メッシュ					
	製造会社		Sigma-Aldrich Japan Co., LLC.					
	混合比 その他調整条件		重量比 1 : 1 (合計 30 g)					
	燃焼時間	1 回目	37 秒					
		2 回目	37 秒					
		3 回目	39 秒					
		4 回目	39 秒					
		5 回目	36 秒					
平均値		37.6 秒						
試験物品の試験	試験物品名		過酸化カルシウム					
	混合比 その他調整条件		重量比 1 : 1 (合計 30 g)	重量比 2 : 1 (合計 30 g)	重量比 3 : 1 (合計 30 g)	重量比 4 : 1 (合計 30 g)	重量比 5 : 1 (合計 30 g)	
	燃焼時間	1 回目	93 秒	78 秒	56 秒	51 秒	46 秒	
		2 回目	96 秒	71 秒	45 秒	51 秒	37 秒	
		3 回目	101 秒	63 秒	44 秒	47 秒	37 秒	
		4 回目	93 秒	65 秒	36 秒	53 秒	44 秒	
		5 回目	105 秒	61 秒	43 秒	46 秒	43 秒	
		平均値	97.6 秒	67.6 秒	44.8 秒	49.6 秒	41.4 秒	

■標準物質 臭素酸カリウムの燃焼状況



(臭素酸カリウム:木粉=1:1)

■試験物質 過酸化カルシウムの燃焼状況



(過酸化カルシウム : 木粉=1 : 1)



(過酸化カルシウム : 木粉=2 : 1)



(過酸化カルシウム : 木粉=3 : 1)



(過酸化カルシウム : 木粉=4 : 1)



(過酸化カルシウム : 木粉=5 : 1)

消防法危険物確認試験方法

日本カーリット株式会社
危険性評価試験所

燃焼試験（1 類）

本試験は、粉粒状の固体物品の酸化力の潜在的な危険性を判断することを目的とする。試験物質と木粉の試験混合試料を作成し、燃焼に要する時間を標準物質と木粉の混合物である標準混合試料の燃焼に要する時間と比較することにより、これを行うものである。

1. 標準物質および木粉

標準物質：標準物質は、①臭素酸カリウム（JIS 試薬特級）、②過塩素酸カリウム（富士フィルム和光純薬（株）和光特級、または同等品）とし、粒子の大きさは標準網ふるい目開き 300 μm （約 50 メッシュ）通過、目開き 150 μm （約 100 メッシュ）不通過とする。標準物質は、乾燥用シリカゲルを入れたデシケーター中に温度 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ で 24 時間以上保存する。

木粉：日本杉の辺材から製造したものとし、その大きさは標準網ふるい目開き 500 μm （約 30 メッシュ）通過、目開き 250 μm （約 60 メッシュ）不通過とする。木粉は、 105°C で 4 時間乾燥し、乾燥用シリカゲルを入れたデシケーター中に温度 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ で 24 時間以上保存する。

2. 試験物質

試験物質は、原則として流通する形状のままとする。ただし、塊などを有するものにあつては標準網ふるい目開き 1.18 mm（約 14 メッシュ）を通過するものを用いる。試験物質は、乾燥用シリカゲルを入れたデシケーター中に温度 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ で 24 時間以上保存する。

3. 試験場所

試験場所は、温度 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50\pm 10\%\text{RH}$ で大気圧下の換気設備のある室内とする。

4. 燃焼状態と燃焼時間の定義

燃焼とは、発炎を継続する状態を指す。なお、次の場合は燃焼としない。①着火後に消炎し、くん焼または発煙状態に移行して木粉の炭化が進行する場合、②消炎後に直ちに堆積の状態を観察し、円錐形堆積物の内部、着火位置の上部に木粉が燃焼せずに残存する場合。

燃焼時間とは、円錐形堆積物が着火してから、発炎しなくなるまでの時間を指す。

5. 試験方法

【標準物質】

- 標準物質と可燃性物質である木粉を重量比 1 : 1 で計 30 g になるように取り、十分に混合する。混合した試料を円錐形カップ（円錐の高さ：底面の直径＝1 : 1.75）に入れ、これを厚さ 10 mm 以上の断熱板上に返し、円錐形の堆積を作り、形を整える。これを試験場所に 1 時間放置する。
- 着火源は、ニクロム線（直径 2 mm）を円輪状にし、通電して約 $1,000^{\circ}\text{C}$ に加熱したものとする。これを上方から円錐形堆積物の基部に接し、完全に着火して発炎するか、あるいはまったく着火しないことが明らかになるまで最大 10 秒間接触させ、燃焼時間をストップウォッチを用いて測定する。10 秒以内に着火発炎しない場合は不燃とする。
- 試験は 5 回行い、その平均値を用いる。5 回の測定のうち、1 つでも算出した平均値から $\pm 50\%$ の範囲に入らないものがある場合は改めて 5 回の測定を行う。