

産業安全研究所安全ガイド

SAFETY GUIDE
OF
THE NATIONAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

NIIS-SG-NO.1 (2001)

ヒドロキシルアミン等の爆発危険性と
安全な取扱いについて

まえがき

平成12年6月10日(金)、群馬県尾島町の化学工場においてヒドロキシルアミン再蒸留設備が爆発し、作業員4名が死亡、7名が負傷する重大災害が発生した。被害は工場外にも及び、付近住民56名が負傷した。

産業安全研究所は、労働省(現、厚生労働省)より災害原因調査の要請を受け、この災害の原因究明のため、化学安全研究グループが主体となって調査・研究を実施した。その結果、ヒドロキシルアミン(水溶液を含む)及びそれらの塩類について、今まであまり知られていなかった新たな危険性に関する多くの知見が得られた。

ヒドロキシルアミン水溶液やヒドロキシルアミン塩類は、半導体製造業、医薬品製造業等において幅広く用いられており、今後、ヒドロキシルアミン等による災害の発生が危惧される。そこで、同種災害の防止のため、現段階での調査及び研究結果等を踏まえ、ヒドロキシルアミン等の性状、危険特性、製造・取り扱い時の安全上の留意事項等について産業安全研究所安全ガイドとして取りまとめ、公表することとした。

本安全ガイドは、文献等によって得られた既知のデータを含め、今回の災害調査・研究によって得られた実験データを多く取り入れ、なるべくわかりやすい形にまとめたものである。さらにそれぞれの物品については、適用法規及び災害事例等についてもできるだけ付記することとした。内容の構成は、化学物質の危険有害性表示制度に基づくMSDSの形に近いものとなっている。本ガイドは現時点での知見に基づいており、新たな知見が得られれば変更されるものである。

本ガイドがヒドロキシルアミン等を製造し、又は取り扱う作業に関し、当該物質による爆発危険性の認識を深めることに役立ち、災害防止の一助となることを願うものである。

平成13年11月15日

独立行政法人産業安全研究所

理事長 尾 添 博

本ガイドの概要

本安全ガイドは、ヒドロキシルアミンの取り扱い時に発生した爆発災害の調査・研究の過程において明らかとなったヒドロキシルアミン類の爆発危険性及びその安全な取扱い方法について、同種災害の防止の参考に資するため、独立行政法人産業安全研究所安全ガイドとして公表するものであり、以下の構成となっている。

第1章には、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩類、及びこれらの水溶液（以下、これらの総称を「ヒドロキシアミン等」と記す。）の一般的事項、物理的性質、化学的性質、他の化学物質との反応性等について、文献、主なメーカーである日進化工（株）の技術資料等に基づいて示した。

第2章にはヒドロキシアミン等の爆発危険性として、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩類、及び濃度の異なる水溶液について、まず、熱分解特性を調べるため示差走査熱量計（DSC）による熱分析試験及び圧力容器試験を行い、その結果を消防法危険物判定基準により判定した結果を示した。次に、ヒドロキシアミン等は金属イオンが存在すると激しく反応するので、代表として鉄イオンを添加したときのヒドロキシアミン水溶液の分解（発火）特性、及びヒドロキシアミン等の小型反応熱量計による熱分析試験結果を示した。また、ヒドロキシアミン水溶液の爆ごう性を調べるため、爆薬による鉄管起爆試験、鉄イオン添加によるステンレス配管内爆ごう転移試験の結果を示した。

第3章には、各種ヒドロキシルアミン等の危険性判定結果等、第2章の試験結果も踏まえて、文献に基づいて、応急措置、緊急措置、適用法規等も含めてヒドロキシルアミン等の安全な取り扱い方法について示した。

第4章には、参考資料として、実測したヒドロキシアミン水溶液の物性値（動粘性率・比重）、ヒドロキシアミン等に適用される消防法による危険性判定試験法と判定基準、及びヒドロキシアミン類による災害事例を示した。

ヒドロキシルアミン等の爆発危険性と安全な取扱いについて 目次

1. ヒドロキシルアミン等の物理的・化学的性質	1
1.1 ヒドロキシルアミン	1
1.2 ヒドロキシルアミン水溶液	2
1.3 ヒドロキシルアミン塩類及びそれらの水溶液	3
2. ヒドロキシルアミン等の爆発危険特性	5
2.1 熱による分解特性（発火・爆発特性）	5
2.2 鉄イオンによる分解特性（発火・爆発特性）	15
2.3 ヒドロキシルアミン水溶液の爆ごう性	20
2.4 ヒドロキシルアミン等の爆発危険性に関するまとめ	22
3. ヒドロキシルアミン等の安全な取扱い	25
3.1 有害性と応急処置（ヒドロキシルアミン及びその水溶液）	25
3.2 取扱い時の留意点	25
3.3 貯蔵・輸送・保管時の留意点	29
3.4 廃棄時の処理方法	29
3.5 消火方法	29
3.6 漏洩・飛散時の措置	29
3.7 適用法規	30
4. 参考資料	31
4.1 ヒドロキシルアミン水溶液の動粘性率，比重	31
4.2 危険性の判定試験法と判定基準	32
4.3 ヒドロキシルアミン類の災害事例	33
[参考文献]	34

1. ヒドロキシルアミン等の物理的・化学的性質

1.1 ヒドロキシルアミン

1.1.1 物質の特定

- ・化学名：ヒドロキシルアミン
- ・英語名：Hydroxylamine
Oxammonium
- ・分子量：33.03
- ・化学式及び構造式：NH₂OH
- ・CAS 番号：7803-49-8, 国連分類：クラス 8 (腐食性物質), 国連番号：1760

1.1.2 一般的性質

硝酸，亜硝酸，二酸化窒素などの還元により生成し，通常硫酸ヒドロキシルアンモニウムのような塩類の形で製造販売される。水及びメタノールと任意の割合に混合する。エチルエーテル，クロロホルム，ベンゼンには難溶である。非水溶媒として種々の塩類を溶かし，電離させる。水溶液はアルカリ性であるが，強塩基に対しては酸として働き，NaONH₂のような塩を作る。還元性を示し，種々の貴金属塩から金属を遊離させる一方，条件によっては自身還元されてアンモニアあるいはアンモニウム塩になる。

1.1.3 物理的性質

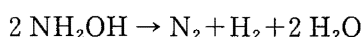
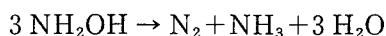
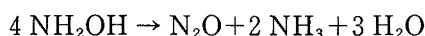
- ・外観，臭い：白色の結晶又は無色透明の液体，目及び皮膚を刺激する。
- ・融点：33.05°C
- ・沸点：110°C (推算値)
- ・蒸気圧 (温度別)：32°C/5.3 mmHg, 47.2°C/10 mmHg, 64.6°C/40 mmHg, 77.5°C/100 mmHg, 99.2°C/400 mmHg, (110°C)/760 mmHg
(Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.2, p.271, Pergamon (1973) より引用)
- ・比重 (密度)：1.204 g/cm³
- ・生成熱 (固体, at 298 K (25°C))：-114 kJ/mol
- ・溶媒への溶解性：水，メタノール及び液体アンモニアと任意に混和。エチルエーテル，クロロホルム，ベンゼン，二硫化炭素に難溶，潮解性。

1.1.4 化学的性質

- ・熱による分解性 (発火・分解爆発性)

加熱により激しく分解 (爆発) し，H₂，N₂，N₂O，NH₃，H₂O 等を生成する。

例えば， $7 \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow 3 \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$



- ・金属イオンによる分解性（発火・分解爆発性）
鉄，銅，クロム，ニッケル，チタンイオンなど金属イオンと接触すると，常温でも発火する。
- ・重金属化合物，酸化剤，還元剤，酸/アルカリ類と混合すると急激に分解する。

1.1.5 他の化学物質との反応性

- ・[空気]：繊維状の広い表面（濾紙）上で空気にさらされると，空気酸化により急激に加熱される。
- ・[過酸化バリウム]：ヒドロキシルアミン溶液を発火させる。ヒドロキシルアミン固体と接触により発火する。
- ・[酸化バリウム・二酸化鉛・過マンガン酸カリウム]：ヒドロキシルアミン固体と接触により発火する。
- ・[重クロム酸カリウム・重クロム酸ナトリウム]：接触により著しく爆発性を有する。
- ・[塩素酸塩類・臭素酸塩類・過塩素酸塩類]：硫酸で加湿されると発火する。
- ・[塩素ガス]：塩素ガス雰囲気中で発火する。
- ・[次亜塩素酸塩]：激しい酸化が起こる。
- ・[三塩化リン・五塩化リン・硫酸銅（II）無水物]：接触により発火する。
- ・[ナトリウム]：ヒドロキシルアミン単独との接触では発火するが，エーテル溶液中では円滑に反応し，N-ヒドロキシルアミドナトリウム塩を生成する。生成物は空気中で自然発火性がある。
- ・[カルシウム]：ビスヒドロキシルアミドを生成し，これは180°Cで爆発する。
- ・[亜鉛]：細かく砕かれた亜鉛はヒドロキシルアミンと接触加温されると発火又は爆発する。亜鉛とヒドロキシルアミンは3 molのヒドロキシルアミンが溶媒和したビスヒドロキシルアミドを生成する。これは爆発性化合物である。
- ・[ケトン，アルデヒド]：これらと反応し，そのオキシム体となる。

（以上，「危険物ハンドブック」より引用）

- ・化学薬品との最大反応熱：危険性・可能性

過酸化バリウム [3.85 kJ/g：発火]，過マンガン酸カリウム [2.80 kJ/g：発火]，亜鉛 [3.85 kJ/g：接触加温で発火・爆発]，ナトリウム [3.85 kJ/g：発火]，重クロム酸カリウム [3.85 kJ/g：激しい爆発]，カルシウム [3.85 kJ/g：180°Cで爆発]，酸化バリウム [3.85 kJ/g：条件により接触で発火]，酸化鉛（IV） [1.92 kJ/g：発火]，塩化リン [3.85 kJ/g：発火]，塩化リン（III） [3.85 kJ/g：発火]，クロム酸ナトリウム [3.85 kJ/g：激しい爆発]，次亜塩素酸ナトリウム [3.97 kJ/g：激しい酸化]，次亜塩素酸カルシウム [3.76 kJ/g：激しい酸化]，塩素 [3.22 kJ/g：発火]

（以上，「化学薬品の混触危険ハンドブック」より引用）

1.2 ヒドロキシルアミン水溶液

1.2.1 物質の特定

- ・化学名：ヒドロキシルアミン水溶液
- ・英語名：Hydroxylamine aqueous solution
- ・化学式及び構造式：NH₂OH/H₂O
- ・CAS 番号：7803-49-8，国連分類：クラス 8（腐食性物質），国連番号：1719

1.2.2 一般的性質

通常、50 wt%水溶液として市販されている。酸化性と還元性の両方の性質を有している。水溶液はアルカリ性であり、無機、有機酸と反応して容易にその塩を生成する。強塩基に対しては酸として働き、 NaONH_2 のような塩を作る。還元性を示し、種々の貴金属塩から金属を遊離させる一方、条件によっては自身還元されてアンモニアあるいはアンモニウム塩になる。アルデヒド、ケトン、有機酸エステル、その他の各種化合物と発熱的に反応し、オキシム、ヒドロキサム酸、イソオキサゾールなどの化合物を生成する。

1.2.3 工業的用途

ヒドロキシルアミン塩類の合成原料、医薬・農薬等の中間原料、金属表面処理剤、核燃料再処理剤（プラトニウム抽出剤）、LSI用洗浄剤（フォトレジストの剝離剤）

1.2.4 物理的性質

- ・外観、臭い：無色透明の液体、ほとんど無臭
- ・融点：9°C (50 wt%の場合、過冷却し易く静かに放置すれば-20°C位まで結晶析出せず)
- ・沸点：100.6°C (16.7 wt%)、103.0°C (35.1 wt%)、106.5°C (53.1 wt%)、110.0°C (63.9 wt%)、113.5°C (73.5 wt%)、117.0°C (82.0 wt%)、123.0°C (91.3 wt%)、129.5°C (97.7 wt%、分解を伴う)以上、「日進化工(株)資料」による。
- ・比重(密度、at 20°C)：1.051 (25 wt%)、1.110 (50 wt%)、1.179 (75 wt%)、1.204 (100%固体)以上、「日進化工(株)資料」による。4.1.2 (産業安全研究所測定) 参照
- ・動粘性率：4.1.1 (産業安全研究所測定) 参照

1.2.5 化学的性質

- ・熱による分解性(発火・分解爆発性)
加熱すると激しく分解する(2.1参照)。
- ・金属イオンによる分解性(発火・分解爆発性、2.2参照)
鉄、銅、ニッケル、クロムイオンなど重金属イオンにより分解が促進される。
- ・重金属化合物、酸化剤、還元剤、酸/アルカリ類と混合すると急激に分解する。

1.2.6 他の化学物質との反応性

1.1.5 参照

1.3 ヒドロキシルアミン塩類及びそれらの水溶液

1.3.1 硫酸ヒドロキシルアミン

(1) 物質の特定

・化学名：硫酸ヒドロキシルアンモニウム，硫酸ヒドロキシルアミン

・英語名：Hydroxylamine sulfate

Hydroxylammonium sulfate

Oxammonium sulfate

Bis (hydroxylamine) sulfate

・分子量：164.15

・化学式： $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

・CAS 番号：10039-54-0，国連分類：クラス 8，国連番号：2865

(2) 工業的用途

還元剤，アルデヒドやケトンの精製剤（「化学辞典」より）

酸化防止剤及び安定剤（アルデヒドやケトンと容易に反応してオキシムを高収率で生成し，メチルエチルケトンオキシムなどの生産に用いられる），重合体（シクロヘキサノンと反応してシクロヘキサノンオキシムをつくり，これからナイロン6の原料カプロラクタムを製造する），繊維の染色（羊毛漂白，黄変防止，アクリル繊維の染色助剤など），写真工業，合成ゴム製造の非汚染性ショートストッパー，油脂精製工程の着臭，着色防止，バクテリア・酵素の成長防止，分析試薬としてアルデヒド類，ケトン類，鉄の定量，医薬原料（以上，「日進化工（株）HP」より引用）

(3) 物理的性質

・外観：無色結晶

・融点：170°C

・比重（密度）：1.9 g/cm³

（http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/HY/hydroxylamine_sulfate.html より）

・分解熱：分解熱は（180～280°Cの範囲で）1.6 J/g と測定された。

（T. Grewer et al., Exothermic Decomposition, Technical Report 01 VD 159/0329 for Federal German Ministry for Res. Technol., Bonn.1986 より）

・溶媒への溶解性：水：25°Cで 63.7/100 g

メタノール：不溶

エタノール：難溶

硫酸：可溶

アセトン：難溶

トルエン：不溶

(4) 他の化学物質との反応性

過剰硫酸中では安定である。強酸性であるため，湿気があると鉄，銅，アルミニウムなどの金属を腐食する。アルカリと接触するとヒドロキシルアミンを生成する。湿った空气中で徐々に分解する。水酸化ナトリウム中では，自動酸化が起こる。

1.3.2 塩酸ヒドロキシルアミン

(1) 物質の特定

- 化学名：塩酸ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩酸塩、塩化ヒドロキシルアンモニウム
- 英語名：Hydroxylamine hydrochloride
Hydroxylammonium chloride
Oxammonium hydrochloride
Hydroxylaminium chloride
- 分子量：69.49
- 化学式： $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$
- CAS 番号：5470-11-1, ICSC 番号：0709

(2) 工業的用途

医薬、農薬、還元剤、CNO 分析、タバコ甘味剤、酸化防止剤（「13901 の化学商品」より）

(3) 物理的性質

- 外観・臭い：無色吸湿性結晶，無臭
- 融点：151～152°C（分解：「化学辞典」より）
- 沸点：305.6°C
- 比重（密度）：1.680 g/cm³（at 20°C：「化学辞典」より）
- 溶媒への溶解性：水：25°Cで 94.7/100 g

(<http://www.soest.hawaii.edu/khal/chemistry/HYDROXYLAMINEHCL.html> より)

温水：易溶

メタノール：25°Cで 17.5/100 g

エタノール：25°Cで 10.5/100 g

グリセリン：可溶

プロピレングリコール：可溶

冷エーテル：不溶

(4) 他の化学物質との反応性

水分の影響下で分解。強酸化剤と反応，還元剤として働く。ケトンやアルデヒドと反応してオキシムを作る。

2. ヒドロキシルアミン等の爆発危険特性

2.1 熱による分解特性（発火・爆発特性）

固体又は液体の反応性化学物質の熱による爆発の危険性を評価するには，熱分析の手法が用いられるが，ここでは，示差走査熱量計（DSC）を用いた熱分析を行った。測定に用いた装置及び測定条件は表 1 の通りである。また，反応性化学物質の加熱分解の激しさを判断する試験として圧力容器試験（PVT）を行った。

表1 熱分析試験の測定条件

測定装置	TA Instruments, Inc.製 DSC 2920 型
昇温速度	10 K/min
試料容器	ステンレス製 セイコー電子工業(株)製密封容器 ガラス製 TA Instruments, Inc. 製ガラスキャピラリー容器
試料量	1~3 mg (ステンレス製容器の場合) 0.5~2 mg (ガラス製容器の場合)
パー ジ	窒素ガス, 50 ml/min

2.1.1 ヒドロキシルアミン水溶液

(1) 示差走査熱量計による熱分析試験

(a) 容器材質の影響

ヒドロキシルアミン (以下, 「HA」とも記す。) は鉄等の金属の存在によって分解が促進されることが知られている。熱分析試験を行う際に, 通常はステンレスやアルミニウム等の金属製試料容器を用いるが, ヒドロキシルアミン水溶液の場合には, 試料容器との反応による妨害が生じる可能性がある。

濃度 50 wt% のヒドロキシルアミン水溶液の DSC 測定を, ①ステンレス製容器, ②表面を不活性化処理したステンレス製容器, ③ガラス製容器を用いて測定した結果を図1及び表2 (①, ②, ③) に示す。ステンレス製容器の場合は, 表面処理を行うことによって明らかに発熱開始温度及び発熱ピーク温度が上昇している。ガラス製容器の場合は, さらに発熱ピーク温度が高くなっている。

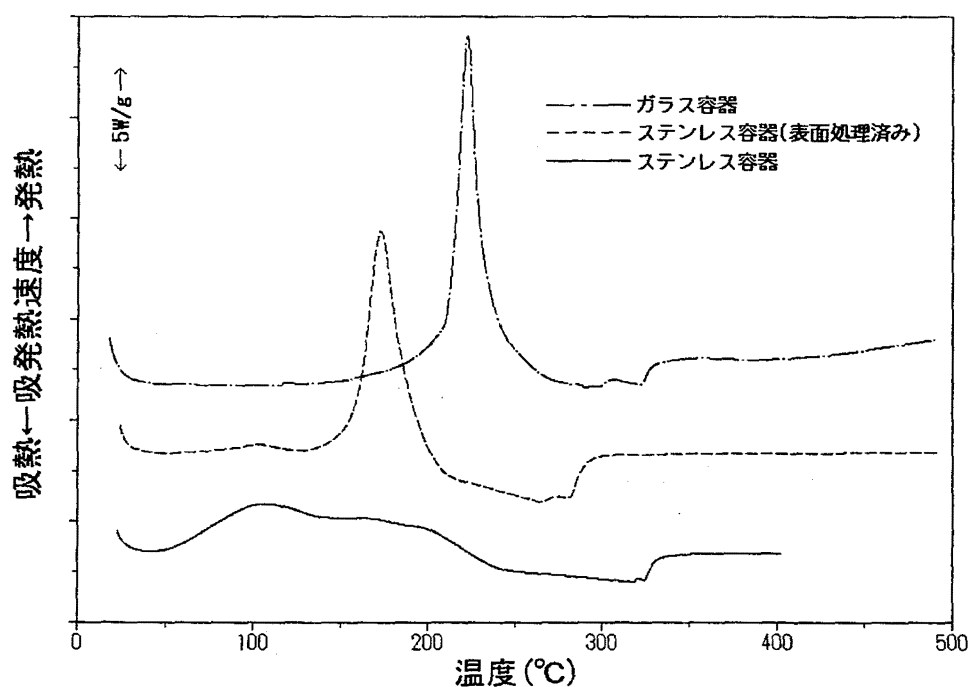


図1 HA 50 wt%水溶液の DSC 曲線の容器材質による変化

表2 容器材質及び HA 水溶液濃度が DSC 測定結果に及ぼす影響

No.	HA 濃度	試料容器	発熱開始温度 (°C)		発熱ピーク 温度 (°C)	発熱量 (kJ/g)
			Ta* ⁴	To* ⁵		
①	50 wt%	ステンレス製密封容器* ¹	43	53	108	1.96
②	50 wt%	ステンレス製密封容器* ¹ (表面処理済み* ²)	50	157	173	2.18
③	50 wt%	ガラス製密封容器* ³	132	211	222	2.25
④	85 wt%	ガラス製密封容器* ³	78	202	218	3.22

* 1: セイコー電子工業(株)製

* 2: 日進化工 (株) から提供を受けた表面処理液を使用した

* 3: TA Instruments, Inc.製

* 4: DSC 曲線がベースラインから立ち上がる温度

* 5: 傾きが最大になるように DSC 曲線に引いた接線とベースラインとの交点の温度

一方、発熱量は、ステンレス製容器及びガラス製容器のいずれの場合も同程度の値となっており、生じている反応自体は同じであると考えられる。

以上から、ヒドロキシルアミンの発熱分解は、ステンレス中の鉄等の金属によって促進されることが確認された。

(b) ヒドロキシルアミン濃度の影響

図2及び表2 (③~④) は、金属イオンの影響がないと考えられるガラス製容器を用いて行った濃度 85 wt%及び 50 wt%のヒドロキシルアミン水溶液の DSC 測定結果を示す。

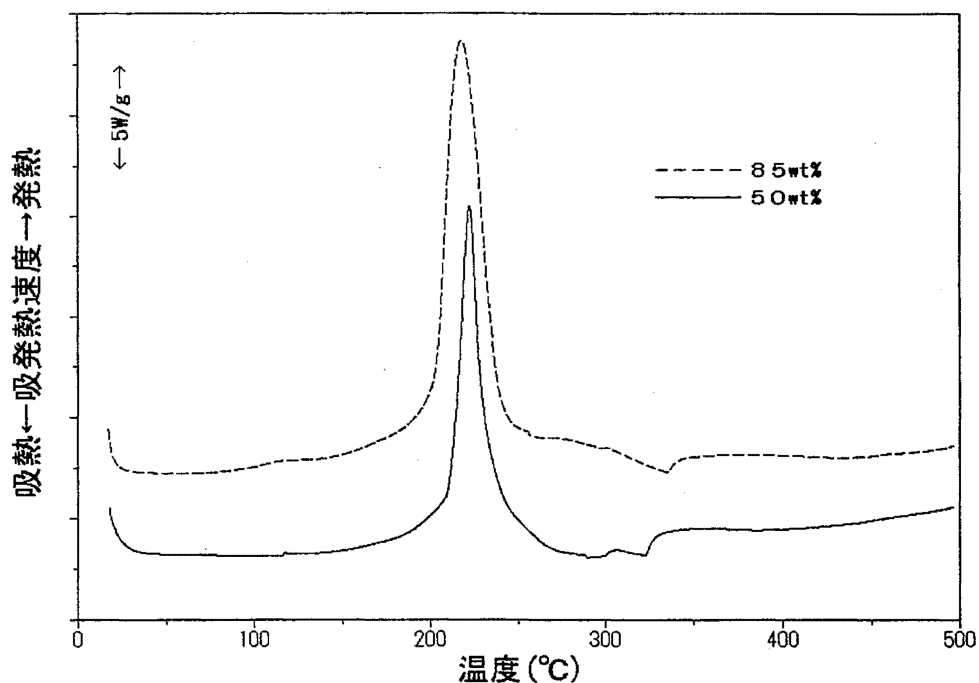


図2 ガラス容器を用いた場合の HA 水溶液の DSC 曲線の濃度による変化

85 wt%水溶液では、約 80°Cから始まる小発熱が認められるが、主発熱ピークがベースラインから立ち上がるのは約 130°Cに達してからである。また、発熱ピーク温度も、いずれの濃度でも約 220°Cである。したがって、濃度 50 wt%の場合も濃度 85 wt%の場合も、発熱ピークは同様な傾向を示している。

消防法の危険物判定試験では、ステンレス製容器を用いることになっているので、この方法によるヒドロキシルアミン水溶液の濃度を変えた場合の DSC 測定結果を図 3 に示す。

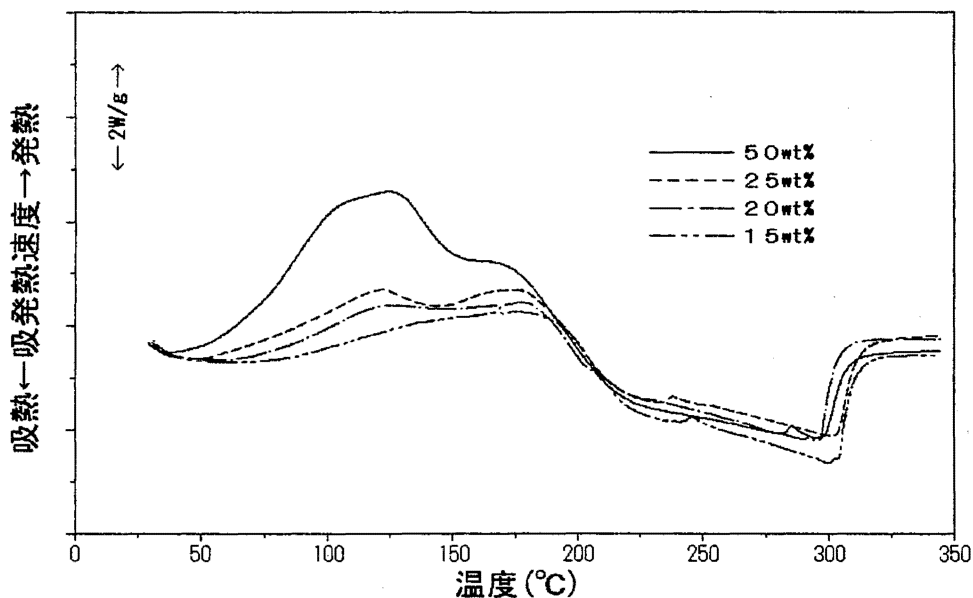


図 3 HA 水溶液の濃度別 DSC 曲線 (ステンレス容器使用)

ステンレス容器を用いた場合、ステンレス中の鉄等の金属によって発熱分解が促進されるため、いずれの濃度でも低い温度から発熱が見られる。水溶液濃度が低くなるにしたがって、ピーク面積 (発熱量) が小さくなっていることから、濃度が低いほど危険性が低下することが分かる。消防法の判定基準に従えば、20 wt%は危険性有り、15 wt%では危険性無しと判定されることとなる。

(c) 溶媒の種類の影響

ヒドロキシルアミンは水以外の溶媒にも溶解する。ここでは溶媒としてメタノールを選び水溶液との比較を行った。ガラス容器を用いた場合の HA 50 wt%水溶液と 50 wt%メタノール溶液の DSC 曲線を図 4 に示す。図からメタノールと水溶媒ではほとんど差が見られなかった。

(2) 圧力容器試験

ヒドロキシルアミン水溶液の加熱分解の激しさを判断する試験として圧力容器試験 (PVT) を行った。この試験では、破裂板を用いる代わりに圧力センサーを取り付け内部の圧力上昇の変化を測定、記録すると共に、試料液体の温度も同時に記録できるようになっている。容器に取り付けたオリフィスの径は 1 mm とし、加熱速度は 40°C/分 (炉温 830°C) で 400°Cまで加熱した。

ヒドロキシルアミン 50wt%以下の水溶液では、容器を炉内に投入直後、試料の沸点 (約 108°C) までは

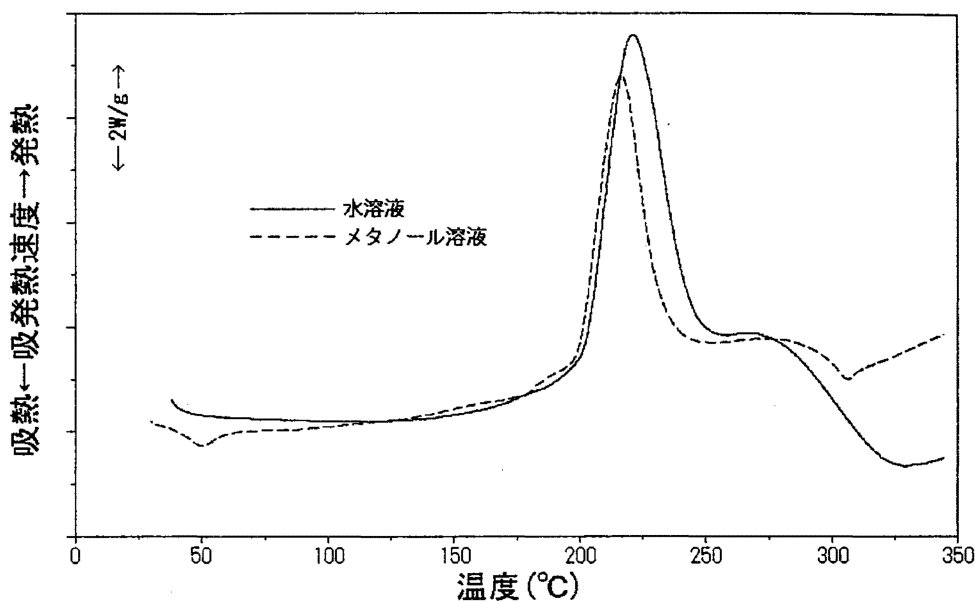


図4 ガラス容器中での HA 50 wt%水溶液と 50 wt%メタノール溶液における DSC 曲線

ほぼ 40°C/分の昇温速度で加熱されるが、それ以降水が蒸発し終わるまでの時間（約 6 分）は沸点温度を維持し、その後急速な温度上昇を示した。50 wt%水溶液の圧力容器試験における試料の温度変化を図 5 に示す。この間オリフィスからは緩やかに蒸気が出るのが見られるが、内部の圧力上昇は生じなかった。したがって、この試験法による判定結果は危険性無しとなる。

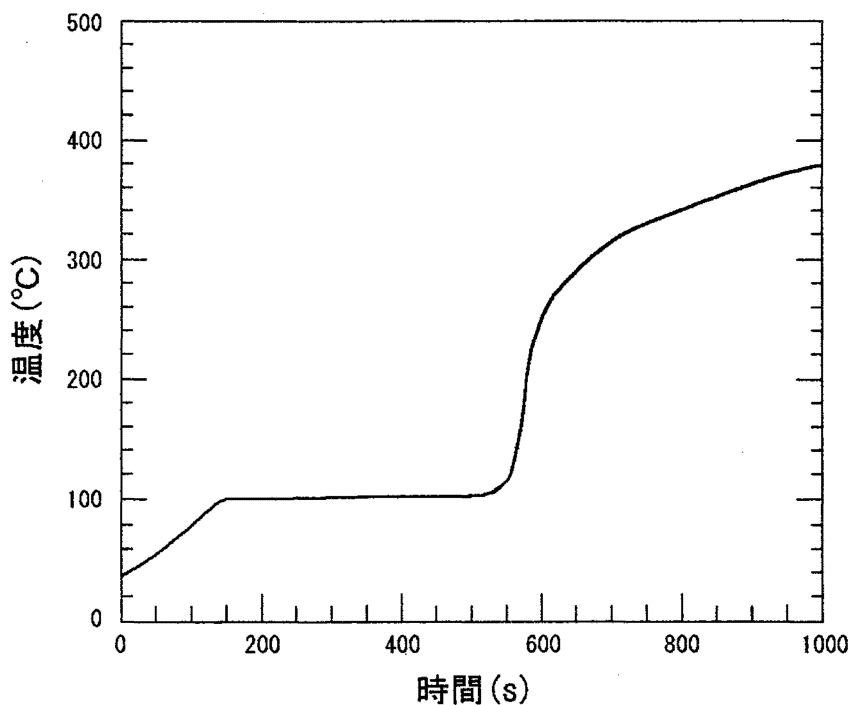


図5 HA 50 wt%水溶液の圧力容器試験における試料温度変化

消防研究所の試験データによると、85 wt%水溶液では、オリフィス径 9 mm でも 0.6 MPa 以上の圧力上昇が認められ、危険性大（クラス 1）と判定されている。

2.1.2 ヒドロキシルアミン塩類及びそれらの水溶液

(1) 硫酸ヒドロキシルアミン

(a) 示差走査熱量計による熱分析試験結果

硫酸ヒドロキシルアミン（以下、「HA 硫酸塩」とも記す。）単体の熱安定性に対する容器材質の影響を見るため、ガラス容器及びステンレス容器で測定した DSC 曲線の測定結果を図 6 に示す。この結果から、ガラス容器を用いた方が発熱開始温度が高くなっており、金属表面が硫酸塩の分解に寄与していることが分かる。したがって、硫酸塩についても危険性低減の手法としてグラスライニング等の措置は有効であるといえる。消防法危険物判定基準では、危険性なしと判定された（図 11 参照）。

(b) 圧力容器試験結果

硫酸ヒドロキシルアミンは、20 wt%水溶液においても圧力容器試験の結果から危険性有りと判定されている（消防研究所データ）。そこで確認のため 20 wt%水溶液での圧力容器試験を行ったところ、水分蒸発後の急速な温度上昇の過程で急激な分解反応が見られ、約 0.4 MPa の圧力上昇が認められた。時間に対する試料温度変化及び容器内圧力変化を図 7 に示す。この場合、消防法判定基準の 0.6 MPa には至らなかったため、危険性無しと判定されるが、ほぼ限界に近いといえる。20 wt%水溶液の試料量 5 g 中の硫酸塩の重量は 1 g なので、試料量 1 g の硫酸塩単体で圧力容器試験を行ってみた。その結果、約 240°C で急激な分解が生じ、0.6 MPa の圧力上昇が認められた。これらの結果から、同じ硫酸塩量であれば、水溶液の方がより安全であるといえる。水溶液の場合、水が存在する限り熱による分解爆発は生じ難いと考えられる。

10 wt%水溶液では、圧力容器試験において圧力上昇は認められなかった。

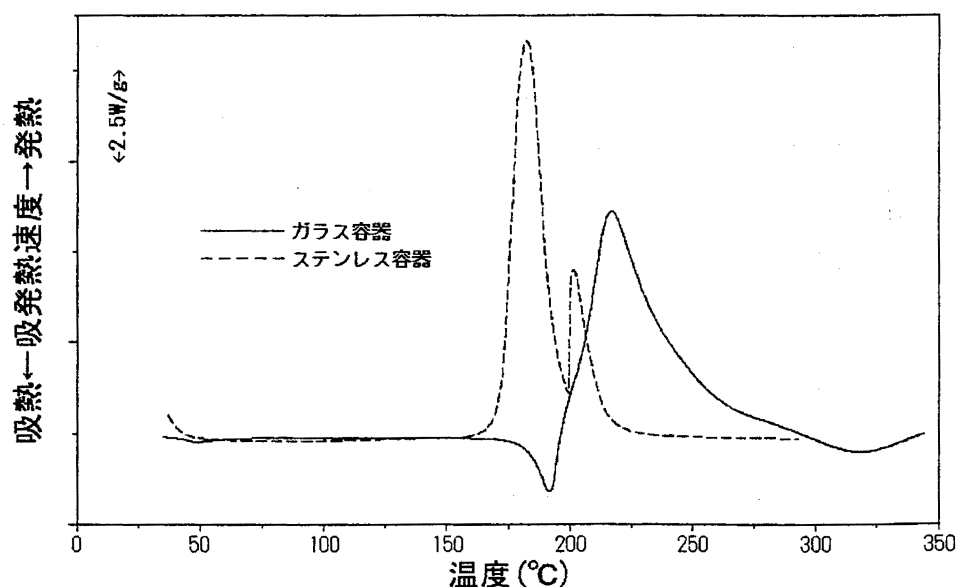


図 6 HA 硫酸塩（固体）の DSC 曲線の容器材質による変化

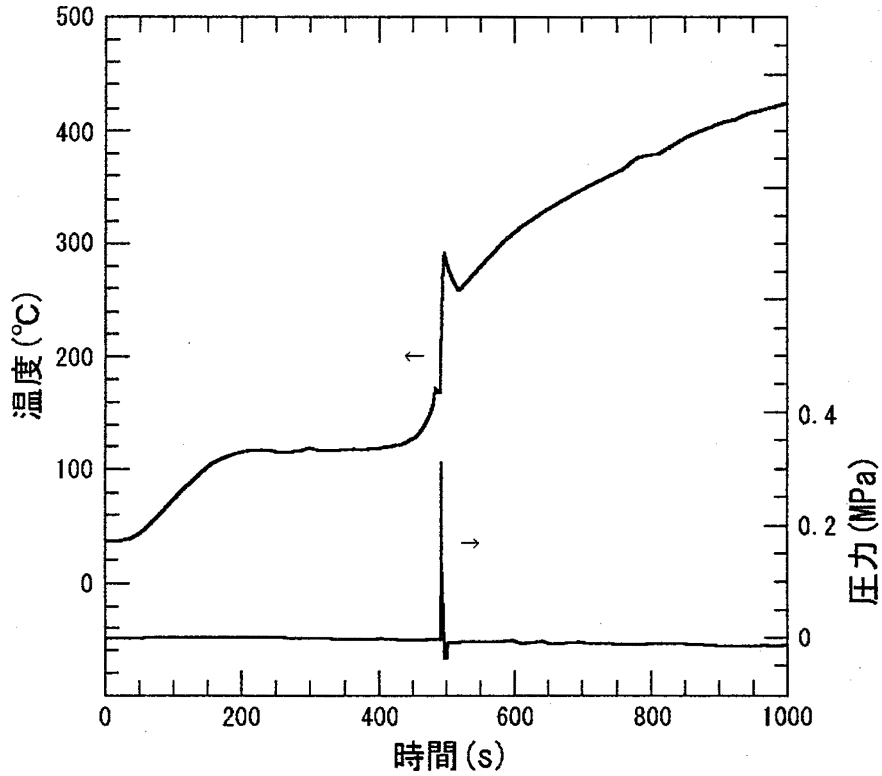


図7 HA 硫酸塩 20 wt%水溶液の圧力容器試験における試料温度と圧力の変化

(2) 塩酸ヒドロキシルアミン

(a) 示差走査熱量計による熱分析試験

塩酸ヒドロキシルアミン（以下、「HA 塩酸塩」とも記す。）単体の熱安定性に対する容器材質の影響を見るため、ガラス容器及びステンレス容器で測定した DSC 曲線の測定結果を図 8 に示す。

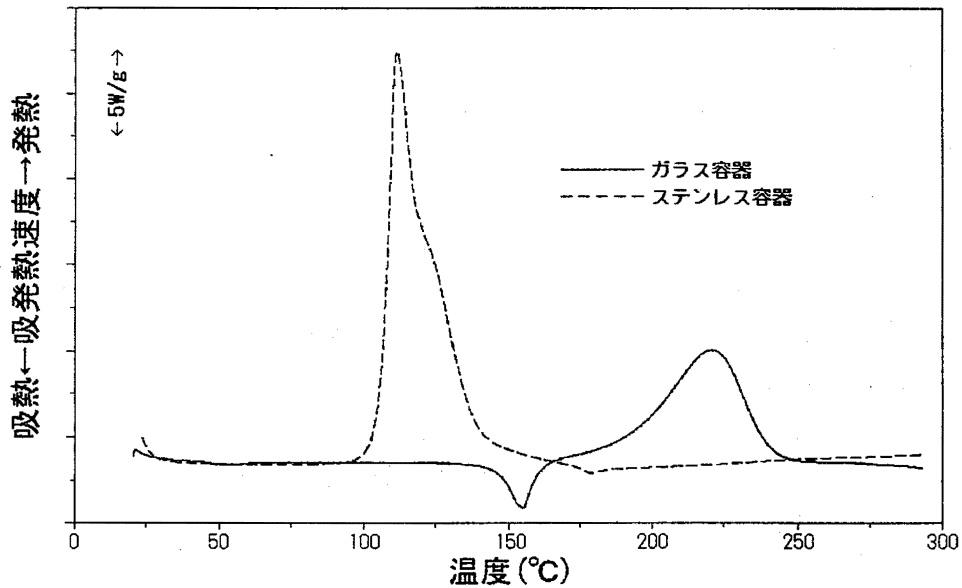


図8 HA 塩酸塩（固体）の DSC 曲線の容器材質による変化

この結果から、ガラス容器に比べてステンレス容器の方が発熱開始温度がはるかに低くなっており、金属表面が塩酸塩の分解に寄与している度合いが硫酸塩より高いことが分かる。したがって、塩酸塩についても危険性低減の手法としてグラスライニング等の措置は有効であるといえる。消防法危険物判定基準では、硫酸塩とは異なり危険性有りと判定された（図 11 参照）。

ステンレス容器を用いた場合の塩酸ヒドロキシルアミン及び水溶液の濃度を変えた場合の DSC 測定結果を図 9 に示す。

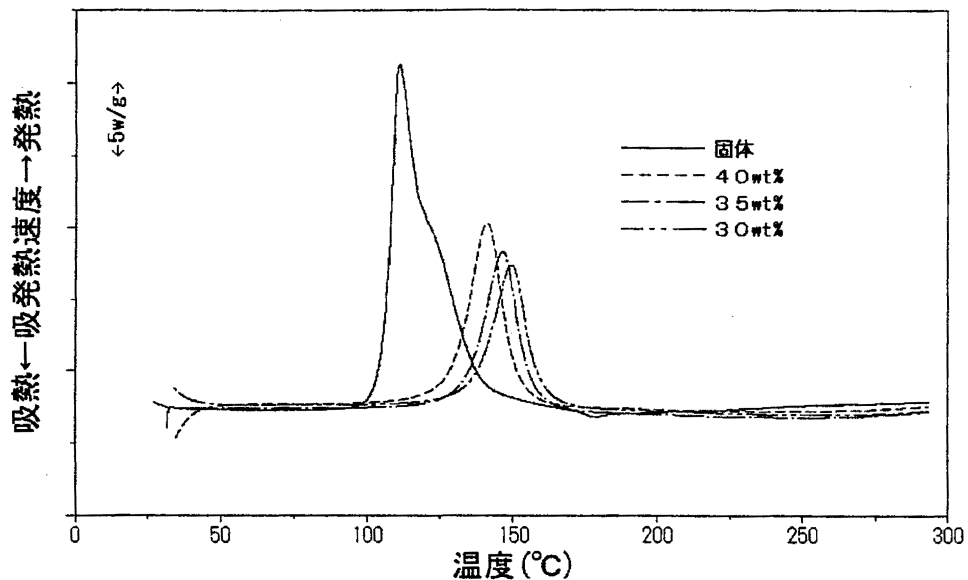


図 9 HA 塩酸塩及び水溶液の濃度別 DSC 曲線（ステンレス容器使用）

これらの結果から、水溶液濃度が低いほどピーク面積（発熱量）が小さくなり、発熱開始温度が高くなっていることが分かる。危険性を低下させるのに水溶液中の濃度を下げるのは効果的である。消防法判定基準では、塩酸塩水溶液 35 wt%は危険性なし、40 wt%は危険性有りと判定された（図 11 参照）。

(b) 圧力容器試験結果

塩酸ヒドロキシルアミンは、単体では圧力容器試験で危険性有りと判定されているので（消防研究所データ）、60 wt%水溶液で実験を行ってみた。この場合、塩酸塩は水に溶けきらず、過飽和の状態である。水分蒸発後の急速な温度上昇の過程でオリフィスから白煙を噴出したが、圧力上昇は、約 40 kPa と僅かであった。したがって、この場合は危険性無しと判定された。次いで、60 wt%水溶液 5 g と同じ重量の塩酸塩 3 g（水なし）で実験を行ったところ、試料温度 220°C付近において急速な分解が生じ、0.78 MPa の圧力上昇が認められた。このことから塩酸塩単体は危険性有りと判定され、水の存在は、熱による危険性を大幅に低減させることが分かる。

同様に、40 wt%水溶液では、白煙の吹き出しはあったものの圧力上昇は認められなかった。40 wt%水溶液 5 g と同量の塩酸塩単体 2 g で実験を行った結果、試料温度 210°C付近で急速な分解が生じ、0.52 MPa の圧力上昇が認められた。

(3) シュウ酸ヒドロキシルアミン

シュウ酸ヒドロキシルアミン（以下，HA シュウ酸塩とも記す。）の熱分析試験を行った。シュウ酸塩単体の熱安定性に対する容器材質の影響を見るため，ガラス容器及びステンレス容器で測定したDSC曲線の測定結果を図10に示す。この結果から，シュウ酸塩では，硫酸塩や塩酸塩とは異なり，ステンレス容器中において必ずしも不安定とはならない結果が得られた。

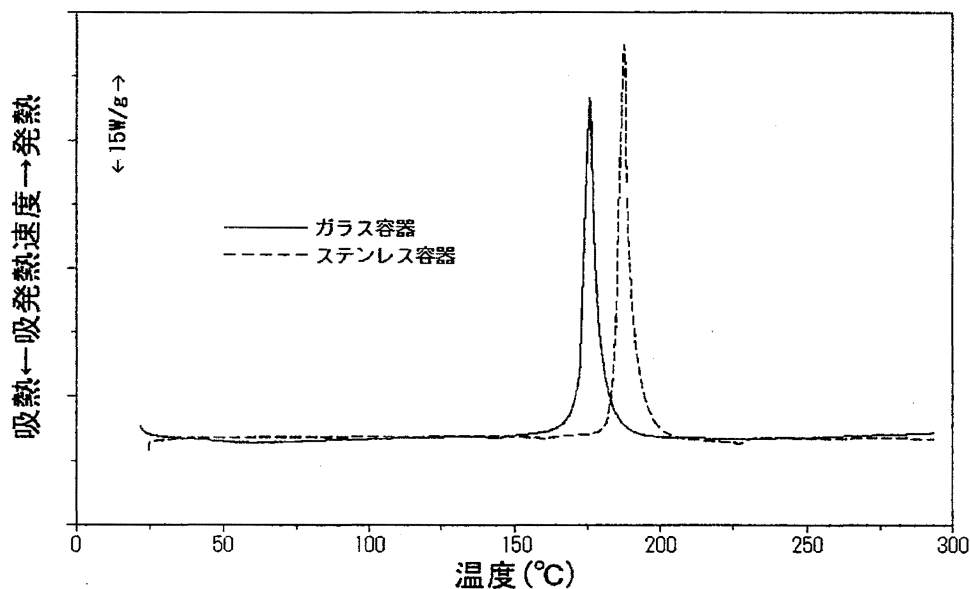


図10 HA シュウ酸塩（固体）のDSC曲線の容器材質による変化

(4) リン酸ヒドロキシルアミン

リン酸ヒドロキシルアミン（固体）については当所での試験は行っていないが，消防研究所での試験結果によると，熱分析試験の結果危険性有り，圧力容器試験の結果危険性なしの判定結果が得られている。

2.1.3 ヒドロキシルアミン等の消防法危険物判定基準による判定結果

ヒドロキシルアミン等について，示差走査熱量計による熱分析試験及び圧力容器試験結果をまとめて図11及び表3に示す。図11において基準線より上に位置する物質は危険性有りと判定され，表3において発生圧力が0.6 MPa以上の物質は危険性有りと判定される。また，総合的な判定結果は，3.2.5項に示されている。

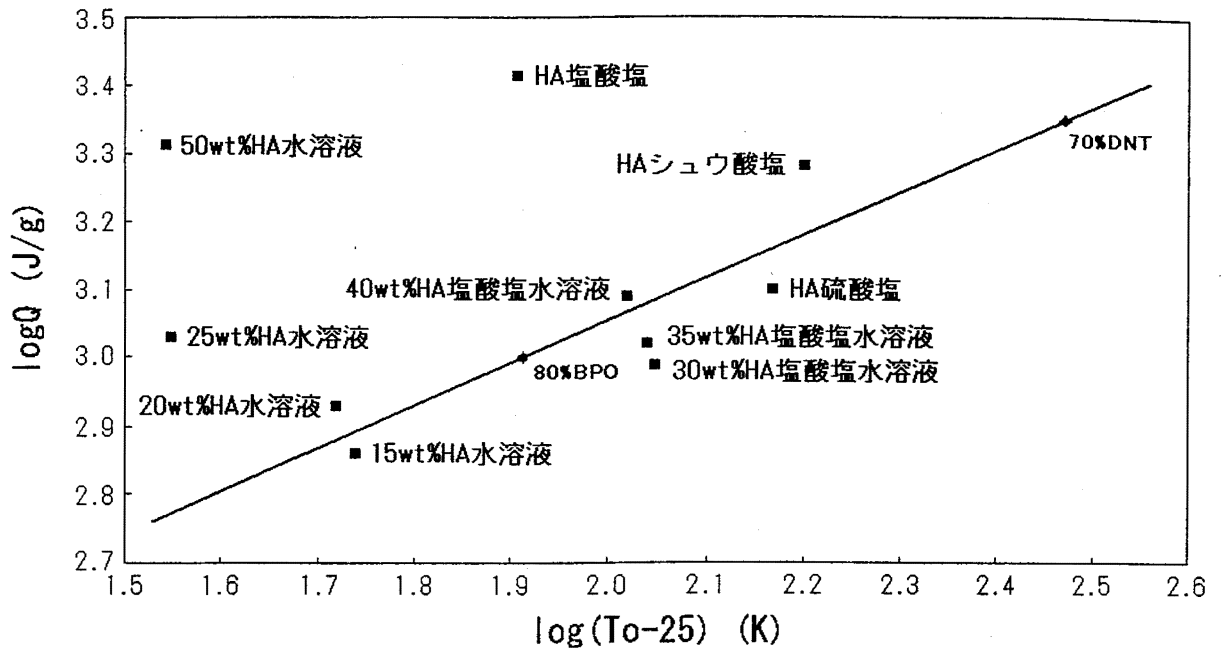


図 11 ヒドロキシルアミン等の消防法熱分析試験 (DSC) 結果

表 3 ヒドロキシルアミン等の圧力容器試験結果

(昇温速度 40°C/分, オリフィス径 1.0 mm, アルミ容器使用, 測温・測圧式)

試 験 品	最大圧力上昇	判定結果
HA, 25 wt%水溶液, 5.0 g	なし	危険性なし
HA, 50 wt%水溶液, 5.0 g	なし	危険性なし
HA 硫酸塩, 10 wt%水溶液, 5 g	なし	危険性なし
HA 硫酸塩, 20 wt%水溶液, 5 g	0.4 MPa	危険性なし
HA 硫酸塩, 1.0 g	0.6 MPa	危険性有り
HA シュウ酸塩 1g+水 4g (シュウ酸塩は水に難溶)	なし	危険性なし
HA シュウ酸塩 5.0 g	なし	危険性なし
HA 塩酸塩, 3.0 g	0.78 MPa	危険性有り
HA 塩酸塩, 2.0 g	0.52 MPa	危険性なし
HA 塩酸塩, 40 wt%水溶液, 5 g	なし	危険性なし
HA 塩酸塩, 3g+水, 2g (過飽和, 全量溶解せず)	0.04 MPa	危険性なし

2.2 鉄イオンによる分解特性（発火・爆発特性）

2.2.1 ヒドロキシルアミン水溶液

（1）鉄イオンビーカー内滴下試験

鉄イオンの混合により、ヒドロキシルアミンはその自己酸化還元分解反応が促進されて激しく反応を起こす。その発熱により発火する場合もある。ここでは、50～90 wt%の濃度範囲のヒドロキシルアミン水溶液 10 ml を 50 ml 又は 100 ml ビーカーに入れ、鉄イオン溶液（鉄ミョウバン水溶液 0.1 ml）をピペットで添加する実験を行った結果を示す。実験方法の概略を図 12 に示す。鉄イオン溶液は、0.2～10 wt%のものが用いられた。

なお、これらの結果は、日進化工㈱の委託を受け、横浜国立大学小川輝繁教授らの指導のもとに、細谷火工㈱で行われた実験に立会い、確認されたものである。

写真 1 は、ヒドロキシルアミン 80 wt% 水溶液 10 ml に鉄イオンを 1 mg（1 wt% 溶液 0.1 ml）添加した時の様子である。ヒドロキシルアミンは、鉄イオンの混合と同時に激しく反応をはじめめる。

写真 2 は、ヒドロキシルアミン 70 wt% 水溶液に鉄イオンを 10 mg（10 wt% 溶液 0.1 ml）添加の場合であるが、激しく反応し内容物が沸騰して飛散している様子が見てとれる。この場合、全体は発火しないが、飛び散っている液滴の一部に発火するものもある。それに対して、ヒドロキシルアミン 90 wt% 水溶液に鉄イオンを 2 mg（2 wt% 溶液 0.1 ml）添加の場合（写真 3）では、鉄イオンの添加の瞬間に全体が発火する。

表 4 は各濃度での実験結果をまとめたものであるが、ヒドロキシルアミン水溶液濃度 80 wt% では、3 wt% の濃度の鉄イオン溶液を 0.1 ml 添加することで発火する。また、ヒドロキシルアミン水溶液濃度 70～75 wt% では、溶液自体は発火しないが、沸騰した飛散液が発火する。ヒドロキシルアミン水溶液濃度 65 wt% 以下では 10 wt% の鉄イオン溶液を添加しても 0.1 ml では発火はしない。なお、添加した 10 wt% の鉄イオン溶液 0.1 ml がヒドロキシルアミン水溶液 10 ml と均一に混合すると、鉄イオン濃度は 1000 ppm になる。

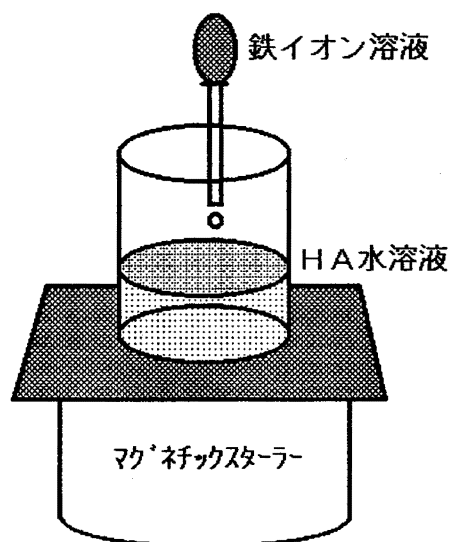


図 12 鉄イオン滴下混合試験

表4 鉄イオン滴下混合試験結果

ヒドロキシルアミン濃度 (wt%)	鉄イオン濃度	発火の有無*3
90	0.2*1 (20*2)	×
	0.5 (50)	×
	1.0 (100)	○
	2.0 (200)	○
	3.0 (300)	○
85	1.0 (100)	×
	1.2 (120)	○
	1.5 (150)	○
	2.0 (200)	○
80	0.2 (20)	×
	0.5 (50)	×
	1.0 (100)	×
	3.0 (300)	○
75	0.5 (50)	×
	1.0 (100)	×
	3.0 (300)	△
	10.0 (1000)	△
70	0.5 (50)	×
	1.0 (100)	×
	3.0 (300)	△
	10.0 (1000)	△
65	3.0 (300)	×
	10.0 (1000)	×
60	3.0 (300)	×
	10.0 (1000)	×
50	3.0 (300)	×
	10.0 (1000)	×

* 1: 0.1 ml 滴下した鉄イオン溶液の濃度 (wt%)。

* 2: ヒドロキシルアミン水溶液中に均一に分散したと仮定した場合の鉄イオン濃度 (ppm)

* 3: ○は発火, ×は発火せず, △は飛散部発火をそれぞれ示す。

(2) 小型反応熱量計による熱分析試験

実験に使用した小型反応熱量計 (Omnic, Inc.製 Super CRC) は攪拌や混合, 反応中の試料添加などで発生する熱流束を測定する試験管サイズの反応熱量計である。図 13 に試験装置の概略を示す。この装置では加熱槽中に静置した反応容器中に他の化学物質や反応開始剤などを測定開始後に注入でき, 内蔵されている電磁攪拌器によって, 反応溶液の攪拌が可能であることから, 小規模容器での化学反応過程を再現することができる。反応容積は最大 16 ml, 測定温度範囲は, $-80\sim+200^{\circ}\text{C}$ である。

また, 反応容積が小さいため, 不安定物質の反応プロセスのスクリーニングに有用である。実験に用いた試料量は約 1 g, 注入する鉄化合物溶液及び固体は 0.1 g とした。反応は室温で行い, 鉄化合物添加前後 15 秒間攪拌を行った。

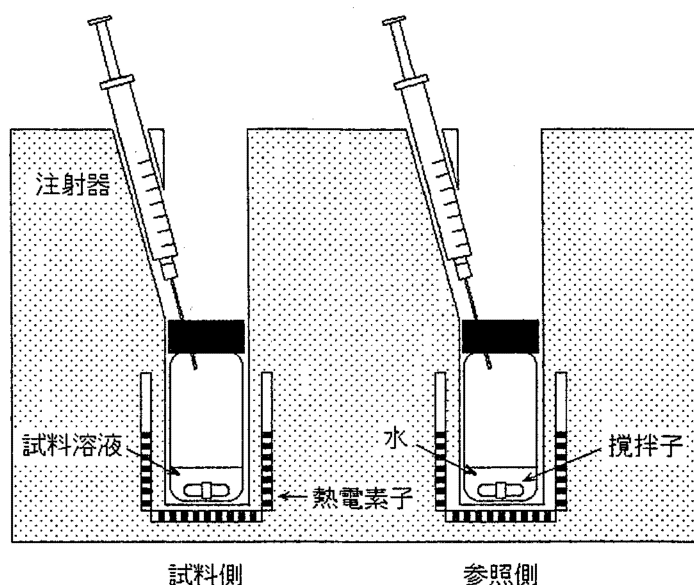


図 13 小型反応熱量計の概略

ヒドロキシルアミン水溶液と鉄イオンの反応性を調べるため, ヒドロキシルアミン 50 wt%水溶液 1 g に 1000, 500, 100, 10 ppm の鉄イオン水溶液 (鉄ミョウバン水溶液) 0.1 g を投入したときの時間 (分) に対する熱流束 (発熱速度) (mW/g) の記録を図 14 に示す。鉄イオン濃度が高いほど発熱速度及び発熱量が大きく危険であることが分かる。100 ppm の鉄イオンを添加した場合, 混合した溶液全体の鉄イオン濃度は 10 ppm となるが, この場合の最大発熱速度は 120 mW/g を示した。10 ppm の鉄イオンを添加した場合には, 発熱よりもむしろ希釈熱 (吸熱) が検出された。

消防法危険物試験では非危険物と判定されるヒドロキシルアミン 15 wt%水溶液 1 g に高濃度の鉄イオン (1000 ppm 鉄イオン水溶液 0.1 g) を投入した場合の発熱挙動を図 15 に示す。この場合の最大発熱速度は約 370 mW/g で, HA 50 wt%水溶液に鉄イオン 500 ppm 水溶液を投入した場合と 100 ppm 水溶液を投入した場合の中間に位置する値を示した。

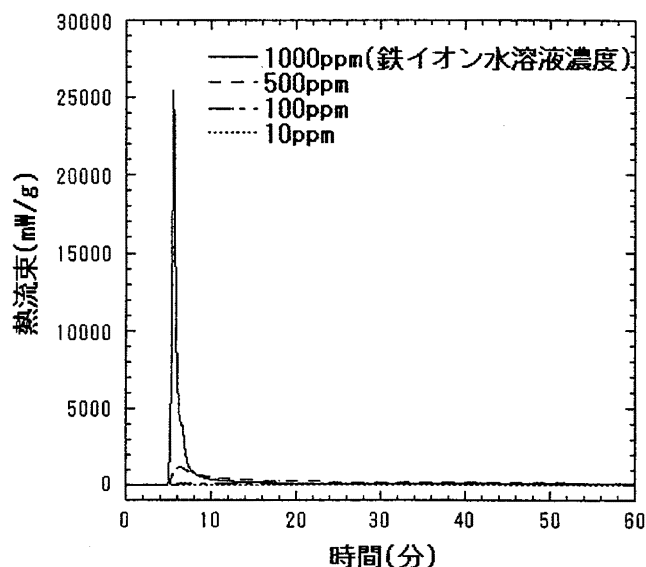


図 14 HA 50 wt%水溶液に各種濃度の鉄イオン水溶液を添加したときの発熱挙動

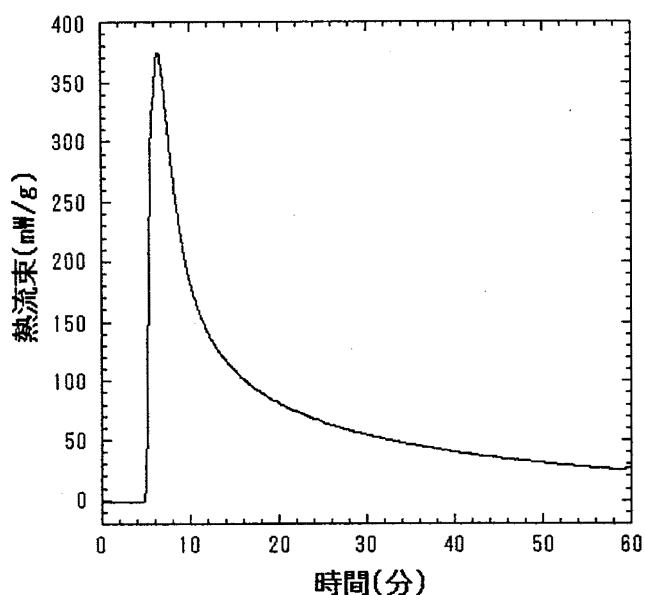


図 15 HA 15 wt%水溶液に高濃度の鉄イオンを添加した場合の発熱挙動

2.2.2 ヒドロキシルアミン塩類及びそれらの水溶液

(1) 小型反応熱量計による熱分析試験

金属との接触による危険性を調べるため、熱分析試験において危険物と判定されるヒドロキシルアミン塩酸塩 50 wt%水溶液 1 g に鉄粉 0.1 g を直接添加したときの発熱挙動を調べた。比較のため、ヒドロキシルアミン 15 wt%水溶液 1 g に鉄粉 0.1 g を添加した場合の結果も併せて図 16 に示す。いずれの場合もほぼ同程度の発熱が見られたが、その量は僅かであり、危険と認められるほどの発熱は認められない。これは、固体-液体の反応では、両者の接触確率が大幅に低下するため液-液反応に比べると反応速度が

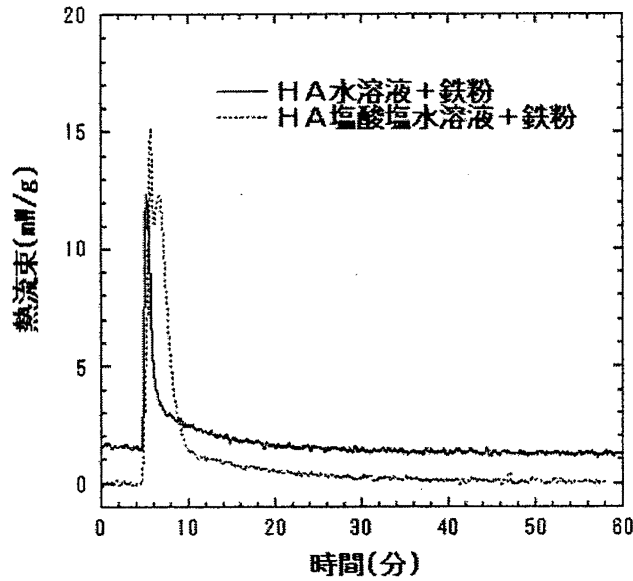


図 16 HA 塩酸塩 50 wt%水溶液及び HA 15 wt%水溶液に鉄粉を加えた時の発熱挙動

遅くなるためと考えられる。そこで、次には HA 塩酸塩水溶液に高濃度の鉄イオン水溶液を投入してみた。さらに初期温度も高めてみた。

ヒドロキシルアミン塩酸塩 50 wt%水溶液に、高濃度の鉄イオン水溶液を投入した場合の、初期温度の差による発熱挙動に対する効果を調べた。図 17 は 25°Cにおいてヒドロキシルアミン塩酸塩 50 wt%水溶液 1 g に、1000 ppm 鉄イオン水溶液 0.1 g を投入した場合と、80°Cにおいて 50 wt%HA 塩酸塩水溶液 1 g に 7000 ppm 鉄イオン水溶液 0.1 g を投入した場合の発熱挙動を示す。25°C, 1000 ppm の場合は、希釈熱による吸熱のみが見られ、80°C, 7000 ppm では、吸熱に引き続いて僅かではあるが発熱が見られた。

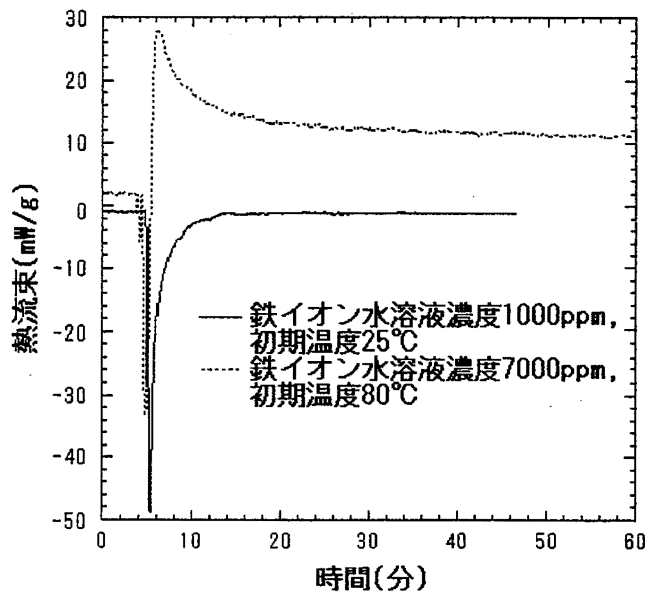


図 17 HA 塩酸塩 50 wt%水溶液の発熱挙動に対する鉄イオン濃度及び初期温度の影響

2.3 ヒドロキシルアミン水溶液の爆ごう性

爆ごうとは、爆発反応面と衝撃波面が一体となって超音速で伝播する現象であり、衝撃波のエネルギーが爆発反応を生起し、衝撃波は爆発反応面からエネルギーを補給され、減衰することなく伝播が維持される現象である。ここでは、ヒドロキシルアミン水溶液が、爆ごうを生じうるか否かを確認するため、鉄管中に封入したヒドロキシルアミン水溶液に強い起爆エネルギー（衝撃波）を与えて爆ごうが生じうる限界の水溶液濃度を検証し、次いで、鉄イオンの添加による分解反応によって爆ごうに転移しうるか否か、転移する場合の限界濃度を検証した結果を示す。

なお、ここでの試験結果は、日進化工㈱の委託を受け、横浜国立大学小川輝繁教授らの指導のもとに、細谷火工㈱において行われた試験に立会い、確認されたものである。

2.3.1 爆薬による鉄管起爆試験

爆ごうが生じ得るか否かを確認するため、ここでは図 18 に示すように、ガラス製容器（外径 24 mm，内径 21.4 mm，長さ 150 mm）に入れたヒドロキシルアミン水溶液試料 40 ml を 1 インチの鉄管（外径 34 mm，内径 25 mm，長さ 200 mm）に挿入し、起爆用として試料容器下部に 6 号電気雷管、あるいは 6 号電気雷管と高性能爆薬 RDX 所定量（2 g 又は 10 g）を装填した爆発容器を用い、各濃度のヒドロキシルアミン水溶液の爆ごう性を評価した。

写真 4 は、電気雷管と RDX を起爆源とし、水だけを入れたブランク試験と 70 wt% ヒドロキシルアミン水溶液を起爆した場合の鉄管の破裂状況を示す写真である。両者に大きな違いはなく、不爆と判定される。

また、写真 5 は 80 wt% と 90 wt% のヒドロキシルアミン水溶液を起爆した場合の結果である。試料容器は両者とも上部まで破壊しており、またその破片がかなり細かいことから、爆ごうが伝ばした（完爆）と判定される。

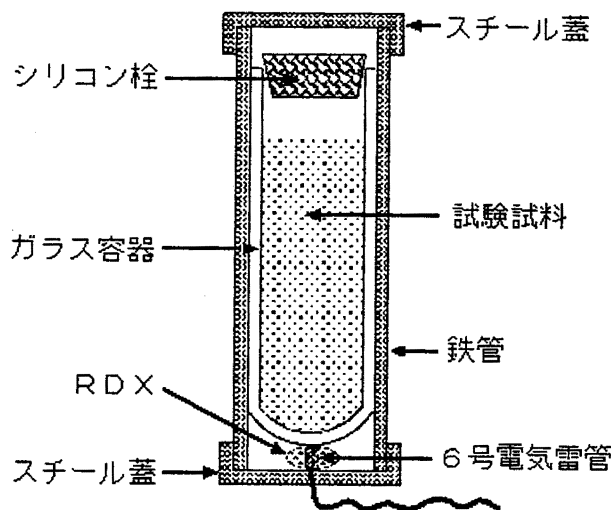


図 18 鉄管起爆試験爆発容器

表5は各濃度での実験結果をまとめたものであるが、ヒドロキシルアミン溶液濃度80 wt%では、雷管のみでも爆ごうを起こすが、濃度75 wt%では、さらに高性能爆薬RDX 10 gを起爆薬として加えても、爆ごうは生じなかった。

表5 鉄管起爆試験結果

起爆条件	HA 90 wt%	HA 85 wt%	HA 80 wt%	HA 75 wt%	HA 70 wt%	HA 0%(水)
雷管のみ	—	完爆	完爆	—	—	不爆
雷管+RDX 2 g	—	完爆	—	—	—	不爆
雷管+RDX 10 g	完爆	—	完爆	不爆	不爆	不爆

これらの試験結果から、ヒドロキシルアミン水溶液は75 wt%を越える濃度で衝撃波によって爆ごうが生ずる（爆ごう性を有する）が、ヒドロキシルアミン濃度75 wt%以下では爆ごうは生じないことが判明した。

2.3.2 鉄イオンのステンレス配管内滴下試験

項目2.3.1で、75 wt%を越えるヒドロキシルアミン濃度において爆ごうが生じることが判明したので、ここでは鉄イオン溶液の混合が発火源の場合に、ヒドロキシルアミンが爆ごうを起こりうるか（この場合は爆ごうへの転移が起こりうるか）どうかを確認するために発火から爆ごうへの転移試験を行った。

容器は内面を酸化クロム処理したSUS 304製1インチ管を用いた。深さ4メートルまで掘った穴の中に管を鉛直に立て、埋め戻してからヒドロキシルアミン水溶液を注入し、その後、鉄ミョウバン溶液(400 mg/5 ml)を同様に注入して発火、爆発させた。試験容器の概略を図19に示す。まず、径1インチ、長さ2メートル(1 m×2本)の管を用いた実験においては、水溶液濃度90 wt%では終端まで伝爆した。また、水溶液濃度85 wt%ではステンレス管の中央付近で伝爆は停止しており、溶液が残っていた。さらに、水溶液濃度80 wt%ではすぐには爆ごうに転移せず、途中から爆ごうに転移するもすぐ停止した。水溶液濃度75 wt%では、容器上部に変色が見られるだけで、破壊や変形は起きなかった。

容器の継目が伝爆を止めている可能性が指摘され、また気泡があれば、より伝爆性が高まると考えられたので、容器下部から気泡を送りこみながら径1インチ、長さ2メートル(2 m×1本)の管を用いた実験を行った。85 wt%の場合、終端まで爆ごうが継続しており、気泡が伝爆性を高めたものと考えられる。80 wt%の場合は、気泡なしの場合とほとんど同様の結果であった。これらの試験におけるステンレス管の破損状況を写真6に示す。また、これらの結果をまとめて表6に示す。

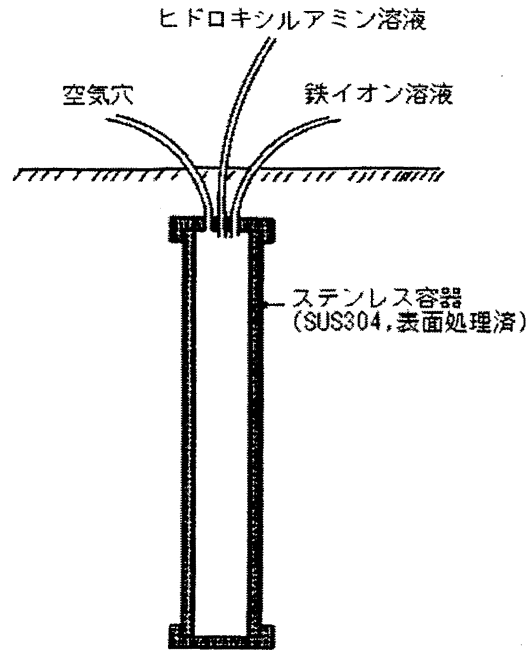


図 19 爆ごう転移試験容器

表 6 爆ごう転移試験結果
(鉄イオン 400 mg/5 ml, 2 m×1 inchφ ステンレス管)

HA 濃度	HA 90 wt%	HA 85 wt%	HA 80 wt%	HA 75 wt%
1 m×2 本	爆ごう	爆ごう (停止)	爆ごう (停止)	不爆
2 m×2 本 (気泡有り)	—	爆ごう	爆ごう (停止)	—

これら二種の試験結果から、いずれの場合においてもヒドロキシルアミン水溶液は、75 wt%を越える濃度において爆ごうが生じることが確認された。

2.4 ヒドロキシルアミン等の爆発危険性に関するまとめ

- (1) DSC 熱分析試験及び圧力容器試験の結果から、ヒドロキシルアミン等は、加熱によって発火、爆発の危険性があることが明らかとなった。
- (2) ヒドロキシルアミン水溶液に対する鉄イオン滴下試験、ヒドロキシルアミン水溶液及びヒドロキシルアミン塩類に対する小型反応熱量計による熱分析試験の結果から、微量の鉄イオン等の混入により、危険な分解反応が生じることが明らかとなった。
- (3) 上記(1)、(2)の危険性は、ヒドロキシルアミン等の濃度が高いほど危険性が高くなることが明らかとなった。特にヒドロキシルアミン水溶液の場合、75 wt%を超える濃度において爆ごうを生ずる危険性があることが判明した。



写真1 鉄イオン滴下混合試験の様子



写真2 未発火の例



写真3 発火の例



写真4 鉄管起爆試験後の試料容器（不爆）



写真5 鉄管起爆試験後の試料容器（完爆）



写真6 径1インチ、長さ2m（1m×2本）の管を用いた爆ごう転移試験結果

3. ヒドロキシルアミン等の安全な取扱い

3.1 有害性と応急処置（ヒドロキシルアミン及びその水溶液）

3.1.1 有害性

腐食性，急性毒性：皮膚，目，粘膜に付着すると，炎症及びメトヘモグロビン血症が起こる可能性がある。

3.1.2 応急処置

[目に入った場合]：ただちに多量の水で15分間以上洗い流す。（まぶたを親指と人差し指で広げ，眼をあらゆる方向に動かす。）。

[皮膚に触れた場合]：ただちに汚染された衣服や靴等を脱がせる。ただちに付着部又は接触部を石鹼水で洗浄し，多量の水を用いて洗い流す。

[吸入した場合]：ただちに患者を毛布などにくるんで安静にさせ，新鮮な空気のある場所に移す。呼吸困難又は呼吸が停止しているときはただちに人工呼吸を行う。

[飲み込んだ場合] 口をすすぐ。

3.2 取扱い時の留意点

3.2.1 一般的留意事項

ヒドロキシルアミン及びその水溶液は，鉄，銅，クロム，ニッケル等の金属イオン（以下「鉄イオン等」という。）の触媒作用による発熱分解が鉄イオン等の増加や加熱，アルカリによって一層促進される性質があり，取り扱う濃度等の使用条件により爆発する危険性がある。

そのため，ヒドロキシルアミン等の製造，取扱い時においては，次の事項に留意すること。

- ①みだりに鉄イオンを生ずる物等と混合し，又は接触させないこと。
- ②みだりに火気に接近させ，又は加熱しないこと。
- ③できるだけ低い濃度で取り扱うこと。
- ④アルカリや酸による汚染を避けること。

3.2.2 鉄イオン等による分解反応の防止

具体的な措置として次のようなものがある。

(1) 既に混入している鉄イオン等の反応を抑制する措置

鉄イオン等と錯体を形成して，ヒドロキシルアミンに対する分解反応を防止する物質（キレート剤，マスキング剤，安定剤）を添加する措置を行うこと。

鉄イオンと安定した錯体を形成するキレート剤の例としては，EDTA（エチレンジアミン四酢酸），CyDTA（trans-1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸），DTPA（ジエチレントリアミン五酢酸）などがある。

(2) 容器，配管等からの鉄イオン等の混入を防止する措置

ヒドロキシルアミン等の容器，配管，その他ヒドロキシルアミン等が接触する弁，攪拌機，ポンプ

等の材質については、以下のものを使用すること。

- ①プラスチック材料*のもの。
- ②ガラス、ゴム等の材質*を用いてライニングを施したもの。
- ③酸化クロム被膜による表面処理を施したステンレス鋼

ヒドロキシルアミン等に対して鉄イオンが溶出しにくいステンレス鋼の例として SUS 304, 316 がある。鉄、銅及び銅合金、チタン等はいない。ステンレスの表面に酸化クロム被膜を形成する処理としては、硝酸又は硝酸とフッ化水素酸との混酸に浸す方法（パシペート処理）が広く用いられている。

*プラスチック・ゴムのうち使用してよいものの例として、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレンゴム、ネオプレンゴムがある。使用不可のもの例として、ポリカーボネイト、ニトリルゴム、石綿がある。

(3) 鉄イオン等の濃度を管理する措置

鉄イオン等の濃度を定期的に測定し、異常な鉄イオン等の混入が生じないように鉄イオン等の濃度を管理すること。

鉄イオン等の濃度を測定する装置としては、ICP 質量分析計等がある。

3.2.3 加熱作業を行う場合の措置

やむを得ず加熱する場合の措置として次のようなものがある。

(1) 温度管理のための措置

異常な温度上昇による爆発の危険を防止するため、ヒドロキシルアミン等の温度管理をすることができ次のいずれかの装置の設置又はこれらと同様以上の措置を講ずること。

- ①温度自動調整装置
- ②冷媒による緊急冷却装置
- ③純水等の不活性物質による緊急希釈装置

(2) 作業管理

(a) 作業基準の作成

加熱装置の操作方法、手順、加熱時間、加熱温度の上限、異常時の措置等について規定を定め、これにより作業を行わせること。

(b) 作業指揮者の選任

作業の指揮者を定め、その者に加熱に係る作業を指揮させるとともに、設備の点検、異常時の措置及びその記録等を行わせること。

(c) 安全教育の実施

ヒドロキシルアミン等を加熱する作業に従事している労働者及び当該業務に従事させることとなった労働者に対して、ヒドロキシルアミン等の性質、危険性、作業基準の内容及び関係法令等について安全教育を行うこと。

3.2.4 局所過熱の防止

意図しない熱的な原因によってヒドロキシルアミン等の発火・爆発が起こる可能性として、循環ポンプにおける局所過熱や破損衝撃による発火が考えられる。これらを防止するため次の対策が求められる。

- ①循環ポンプの軸封部や軸受け部の過熱を監視できる温度センサを設置し、温度を常時監視すること。
- ②循環ポンプの冷却用流体のバルブ等に不具合が生じて安全側に作動する機構を設けること。
- ③循環ポンプや弁等の耐用年数を定め、定期的な保守点検を行うこと。
- ④流路の突起部分は破損、脱落の懸念があるのでできるだけ排除すること。

3.2.5 危険性が小さいとされる濃度の目安

ヒドロキシルアミン等の安全な取扱いのために低減すべき濃度の目安として、消防法危険物第5類（自己反応性物質）の判定試験において危険物とならない程度のものが参考となる（例えば硫酸塩水溶液 20 wt%未満のもの）。危険性の判定試験法の種類と判定基準及びヒドロキシルアミン等の試験結果の例を表7に示す。危険性の判定試験法の詳細については4.2項に記している。

表7 ヒドロキシルアミン等の危険性判定結果

試料	熱分析試験	圧力容器試験	判定結果*2
ヒドロキシルアミン (85 wt%水溶液)	危険性あり	危険性あり ランク①	危険物 (消研データ) 第1種自己反応性物質
ヒドロキシルアミン (50 wt%水溶液)	危険性あり	危険性なし ランク③	危険物 第2種自己反応性物質
ヒドロキシルアミン (20 wt%水溶液)	危険性あり	危険性なし ランク③	危険物 第2種自己反応性物質
ヒドロキシルアミン (15 wt%水溶液)	危険性なし	危険性なし ランク③	非危険物
硫酸ヒドロキシルアミン (固体)	危険性なし	危険性あり ランク②	危険物 第2種自己反応性物質
硫酸ヒドロキシルアミン (40 wt%水溶液)	危険性なし	危険性あり ランク②	危険物 第2種自己反応性物質
硫酸ヒドロキシルアミン (20 wt%水溶液)	危険性なし	危険性あり ランク②	危険物 (消研データ) 第2種自己反応性物質
硫酸ヒドロキシルアミン (20 wt%水溶液)	危険性なし	危険性なし*1 ランク③	非危険物
硫酸ヒドロキシルアミン (10 wt%水溶液)	危険性なし	危険性なし ランク③	非危険物
塩酸ヒドロキシルアミン (固体)	危険性あり	危険性あり ランク②	危険物 第2種自己反応性物質
塩酸ヒドロキシルアミン (40 wt%水溶液)	危険性あり	危険性なし ランク③	危険物 第2種自己反応性物質
塩酸ヒドロキシルアミン (35 wt%水溶液)	危険性なし	危険性なし ランク③	非危険物
リン酸ヒドロキシルアミン (固体)	危険性あり	危険性なし ランク③	危険物 (消研データ) 第2種自己反応性物質
シュウ酸ヒドロキシルアミン (固体)	危険性あり	危険性なし ランク③	危険物 第2種自己反応性物質

*1 硫酸ヒドロキシルアミンの圧力容器試験結果において、危険性なしのデータは、0.4 MPaの圧力の発生が認められたが、破裂板の破裂圧力(0.6 MPa)には至らなかったものである。したがって、濃度20 wt%はほぼ危険限界と見られる。

*2 (消研データ)とあるのは消防研究所で判定した結果であり、それ以外は今回実測したデータによる判定結果である。

3.3 貯蔵・輸送・保管時の留意点

- ①熱源や着火源から離れた通風のよい乾燥した冷所に保管すること。
- ②火気厳禁の措置をすること。
- ③局所排気施設を設置すること。
- ④洗顔施設及び身体洗浄施設を設置すること。
- ⑤貯蔵容器には、分解ガスの発生による内圧の上昇を防ぐため、圧力逃し弁を設けること。

3.4 廃棄時の処理方法

ヒドロキシルアミン水溶液の処理法には、オキシムやその塩にして処理するか、直接分解処理する方法又は焼却処理する方法等がある。いずれにしても危険を伴うので、少量ずつ安全を確認しながら段階的に処理量を増やしていき、適切な処理量を決めた上で安全に処理する必要がある。以下に幾つかの処理方法を示す。

3.4.1 処理業者に依頼する場合

ヒドロキシルアミンに対し、1.2倍モル以上のケトン類（アセトン等）を徐々に添加してオキシムにするか、酸を添加（pH約3）し、ヒドロキシルアミン塩として処理業者に引き渡す。この際、反応熱や中和熱による発熱に注意する。

3.4.2 燃焼法

直接に可燃性溶剤（アルコール、重油等）に混ぜて、可燃性溶剤と共にアフターバーナー及びスクラパーを具備した焼却炉で焼却するか、一旦オキシムにしてから焼却する。不純物を含む溶剤を使用すると分解反応が生ずることがあるので、溶剤と混ぜた物の密封保管は避ける。

3.4.3 亜硝酸法

ヒドロキシルアミンを水で希釈して約10wt%程度の水溶液とする。35wt%塩酸又は硫酸で中和（pH約2）し、塩酸ヒドロキシルアミン水溶液とする。この液が暖かい内に亜硝酸ソーダ水溶液を、ガス（亜酸化窒素）の発生量に注意しながら徐々に加える。反応の終点は、pH約2でガスが出なくなるまでとする。過剰な亜硝酸ソーダが残る場合は、酸や過酸化水素で分解する。このとき発熱及び発生ガスに注意する。

3.5 消火方法

- ①大量の水による冷却を行うこと。
- ①消火活動は遮蔽物の背後から行うこと。
- ②加熱されると爆発の恐れがあるので、周辺部火災時には多量の水で冷却すること。
- ④容器は水噴霧により冷却し、安全な場所に移すこと。

3.6 漏洩・飛散時の措置

漏洩した場所の周辺にはロープを張るなどして人の立ち入りを禁止すること。作業の際には必ず保護具

を着用し、風下で作業をしないこと。付近の着火源となるものを速やかに取り除くこと。危険のない時は、漏洩部を塞ぐこと。その際、作業員を水噴霧で防護し、漏洩場所の蒸気は水噴霧で沈降させること。漏洩物は防止堤で囲み、凝固するまで冷却すること。密閉容器に入れて除去すること。火花を発生する工具を使用しないこと。

3.7 適用法規

3.7.1 ヒドロキシルアミン及びその水溶液

ヒドロキシルアミン等の製造等 [労働安全衛生規則第 328 条の 5, 平成 13 年 12 月 1 日施行], 危険物第 5 類 (自己反応性物質) [消防法, 平成 13 年 12 月 1 日施行], 第 2 条別表第 2 劇物 (製剤を含む) [毒・劇物取締法], 第 3 条危険物告示別表第 3 腐食性物質 [危規則], 施行規則第 194 条危険物告示別表第 11 腐食性物質 [航空法], 施行規則第 12 条危険物 (腐食性物質) [港則法]

3.7.2 ヒドロキシルアミン塩類

ヒドロキシルアミン等の製造等 [労働安全衛生規則第 328 条の 5, 平成 13 年 12 月 1 日施行], 危険物第 5 類 (自己反応性物質) [消防法, 平成 13 年 12 月 1 日施行], 第 2 条別表第 2 劇物 (製剤を含む) [毒・劇物取締法], 第 3 条危険物告示別表第 3 腐食性物質 [危規則], 施行規則第 194 条危険物告示別表第 11 腐食性物質 [航空法]

4. 参考資料

4.1 ヒドロキシルアミン水溶液の動粘性率, 比重

4.1.1 ヒドロキシルアミン水溶液の動粘性率

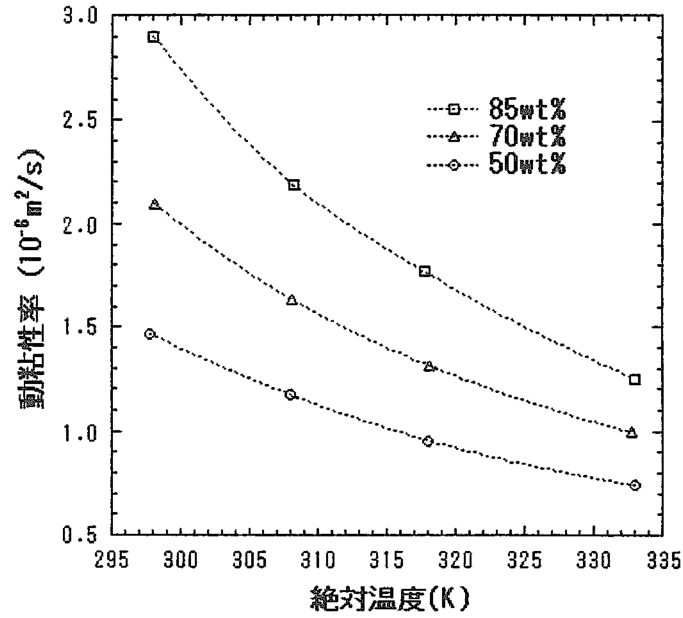


図 20 ヒドロキシルアミン水溶液の動粘性率

4.1.2 ヒドロキシルアミン水溶液の比重 (密度)

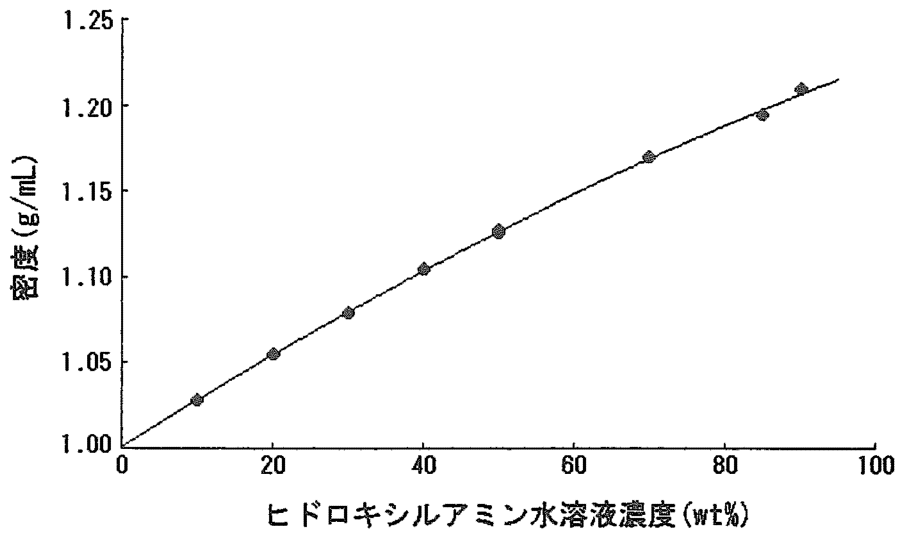


図 21 ヒドロキシルアミン水溶液の密度

4.2 危険性の判定試験法と判定基準

ヒドロキシルアミン等の爆発危険性の判定試験法と判定基準は、消防法危険物第5類（自己反応性物質）の判定試験法に準拠するものとし、判定の結果、第1種及び第2種自己反応性物質とされたものを危険性ありとする。

(1) 試験の種類

熱分析試験及び圧力容器試験とする。

(2) 試験装置

熱分析試験装置（示差走査熱量測定装置（DSC）又は示差熱分析装置）又は圧力容器試験装置とする。

(3) 試験方法

熱分析試験及び圧力容器試験は、それぞれ次の①及び②による。

(a) 熱分析試験

① 2, 4-ジニトロトルエン及び過酸化ベンゾイルを標準物質とし、これらの発熱開始温度及び単位質量あたりの発熱量を測定する。

② 試験物品の発熱開始温度及び単位質量あたりの発熱量を測定する。

③ 試料量は、標準物質及び試験物品とも約2 mgとし、また加熱速度は10°C/分とする。

④ 試料容器は、破裂圧力が5 MPa以上のステンレス鋼製密閉セルとする。

⑤ 発熱開始温度から25°Cを減じた値（補正温度）の常用対数を横軸とし、発熱量の常用対数を縦軸とする平面直交座標系において、標準物質の2, 4-ジニトロトルエンの発熱量の値に0.7を乗じた値の常用対数及び標準物質の過酸化ベンゾイルの発熱量の値に0.8を乗じた値の常用対数をそれぞれの標準物質に係る補正温度の値の常用対数に対して表示し、それらの2点を直線で結ぶ。

(b) 圧力容器試験

① 内容積200 cm³の圧力容器において、破裂圧力0.6 MPaの金属製の破裂板及び孔径が1 mmのオリフィス板を取り付け、当該圧力容器の中で試験物品を加熱し、破裂板が破裂するか否かを観察する。

② 試料量は5 gとし、また加熱速度は、40°C/分とする。

(4) 結果の判断

(a) 熱分析試験

試験物品の補正温度と発熱量を図上にプロットしたとき、そのプロットが(3)(a)⑤により求めた直線の上又はこれより上方にあるものを危険性ありとする。

(b) 圧力容器試験

孔径1 mmのオリフィス板を取り付けた圧力容器試験において、破裂板が破裂する試験物品を危険性ありとする。

4.3 ヒドロキシルアミン類の災害事例

(1) 1972年10月, 愛知県, 有機化学工業製品製造業, 死亡4名

塗料の添加剤の製造工程で, ブチルアルデヒド, ヒドロキシルアミン及び硫酸より, ブチルアルドオキシムを合成し, これを蒸留缶にて60 mmHgの減圧蒸留で濃縮中, 2基のうち1基の蒸留缶が最終バッチで爆発し, 作業者が被災した。

(2) 1974年9月, 兵庫県, 医薬品製造業, 負傷1名

医薬品製造工程から出る排液(硫酸ヒドロキシルアミンと微量のカルボン酸の混合物にm-メチルイソブチルケトンを作用させて得られるメチルイソブチルケトンオキシムの排液)から硫酸ヒドロキシルアミンを回収するため, 反応器に排液と希硫酸を仕込み, 反応, 冷却ののち放置した。翌日70°C減圧下で濃縮し, 加熱停止後30分間減圧下で放置したのち内部の様子を見たところゼリー状であった。そこで, 再度加熱を始めたところ内部でシューという音がしたので, ジャケットに冷却水を入れたが, その直後に爆発して反応器上部が飛んで工場の屋根などを吹き飛ばした。高温で硫酸ヒドロキシルアミンが分解, 発火したものと見られる。

(3) 1992年, 福島県, 農薬製造工場, 負傷2名

ヒドロキシルアミン50 wt%水溶液と苛性ソーダの反応釜で, ヒドロキシルアミンが急激に分解し, 圧上昇によって反応釜のマンホールの蓋などが破損し, 従業員2名が負傷。

(4) 1998年11月, 群馬県, 無機工業製品製造業, 負傷1名

ヒドロキシルアミン再蒸留設備の凝縮器下流側真空ポンプ排気口に連結したステンレス製ベローズが, 爆発音とともに破裂した。原因は, 排気中に残留したヒドロキシルアミン蒸気がベローズ部で凝縮, ヒドロキシルアミンの結晶が析出し, 周囲の不純物の鉄イオンによって分解, 発火したものと推定された。

(5) 2000年6月, 群馬県, 無機工業製品製造業, 死亡4名, 負傷7名

ヒドロキシルアミン再蒸留設備において, 真空ポンプの潤滑油を交換し, 蒸留装置を再起動して約40分後に突然, 再蒸留設備の循環系配管, 加熱器及び蒸発缶がほぼ同時に爆発, 四散した。この結果, 工場内施設の約60%が全半壊し, 周辺半径1.5 kmにわたって家屋が損壊した。系内には約85 wt%のヒドロキシルアミン水溶液750 Lが貯留されており, それらの大部分が瞬時に爆発(爆ごう)したものである。何らかの原因による過熱又は鉄イオン等の濃度上昇によって, 高濃度のヒドロキシルアミン水溶液が分解爆発を生じたものと見られる。

(6) 1999年2月, 米国, ペンシルベニア州, ヒドロキシルアミン製造工場, 5名死亡, 14名負傷

高濃度ヒドロキシルアミンを蒸留中, 蒸留プロセスに使われていた約10 kL容量のFRP製ヒドロキシルアミン水溶液貯蔵タンクが爆発した。蒸留の間に白い結晶が生成し, ヒドロキシルアミンの濃度は86 wt%であったという情報もあるが, 事故の詳細や原因については明らかでない。

[参考文献]

- 「日進化工（株）群馬工場爆発災害調査報告書」A-2000-1, 産業安全研究所（2001）
- 「消防研究所データ」, Private communication, 2001
- 「化学辞典」第1版第1刷, 東京化学同人（1994）
- 「化学薬品の混食危険ハンドブック」第2版, 日刊工業新聞社（1997）
- 「化学物質安全性データブック」第1版第1刷, オーム社（1994）
- 「化学便覧基礎編Ⅰ」改訂第4版, 丸善（1993）
- 「13901の化学商品」化学工業日報社（2001）
- 「危険物ハンドブック」第5版, 丸善（1998）
- 国際化学物質安全カード（ICSC）, <http://www.csb.gov/>
- 関東化学（株）製MSDS
- 「F.H.-50（規格・分析方法・安全性等）」, 日進化工（株）（1998）
- Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.2, Pergamon（1973）
- Hazardous Chemical Data Book, G. Weiss, Noyes Data（1980）
- “The Merck Index” Twelfth Edition, Merck & Co.（1996）

産業安全研究所安全ガイド NIIS-SG-NO.1 (2001)

発行日 平成13年11月15日

発行所 独立行政法人 産業安全研究所
〒204-0024 東京都清瀬市梅園1丁目4番6号
電話 0424-91-4512 (代)

印刷所 株式会社 春恒社

SAFETY GUIDE
OF
THE NATIONAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

NIIS-SG-NO.1 (2001)

Guide for Explosion Hazards of Hydroxylamines
and Their Safe Handling

THE NATIONAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY
INDEPENDENT ADMINISTRATIVE INSTITUTION
1-4-6 Umezono, Kiyose, Tokyo 204-0024 JAPAN