

危険物規制の調和のための熱流量データベース構築と 熱流量補正の研究

大塚 輝人^{*1}

化学物資を安全に取り扱うための地球規模での取り組みである GHS を踏まえて、これまで得られている熱流量のデータから汎用性のあるデータベースの構築を行った。熱流量計から得られる大元のデータの登録を基礎とし、そのデータに対する恣意性のない解析・補正方法をインターネット上で動的に公開することにより、あいまいさの少ない危険性評価結果を広く共有することが可能となった。このデータベースを踏まえて従来のデータベースの持つ問題点を 1) 更新の伝達、2) 各場面に応じた重要事項の抽出、3) 受動的な情報の取得の 3 点で克服できるような利用方法を提案し試作した。また、本研究によって得られた反応開始温度を分子構造から予見する手法についても検討した。

キーワード: 熱量測定, ベースライン, 熱流量補正, データベース

1 はじめに

ある条件下におかれた物質が、爆発・火災にいたるのか、それとも安全に貯蔵・保管が可能であるかは、化学物質を取り扱う上で非常に重要である。化学物質の利用・管理において、異なる国においても同等の評価が可能になるよう、また評価結果が異なる国でも解釈できるように、GHS (The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals: 化学品の分類および表示に関する世界調和システム)¹⁾ が提案されている。近年我が国でも多くの化学品の製造販売に関与する会社が順次対応を進めており、また化学物質のリスクアセスメントに積極的に利用する試みがなされている²⁾。今のところその枠組みは表示の統一が優先され、分類方法についてはこれまでの経緯を残した形になっている。その結果、分類に若干のあいまいさが残っていることは否めない。このようなあいまいさが思わぬ事故とつながらぬようにデータを整えること(熱流量の補正)、また、そのあいまいさの少ないデータを取り扱いやすい形にすること(熱流量データベースの構築)が必要である。より良い補正のためには大量の扱いやすいデータが必要であり、より良いデータベースには適切に補正されたデータが必要であることからわかるように、この二つの検討課題は不可分である。そこで、本研究では両者ともを対象として研究を行い、得られたデータベースがどのように活用できるかを検討したのでここに報告する。

2 熱流量データベース

1) 熱量測定と解析における問題点

物質がある温度下に置かれたときにどれぐらいの熱を発生あるいは吸収するかを測定するのが、熱量測定である。熱量測定に用いる装置は示差型熱量計あるいは単に熱量計と呼ばれ、測定したい試料と、測定する温度範囲で反応しない参照試料を、その二つが常に同じ温度になるように温度補償回路によって設置されたヒータ(あ

るいはクーラ)で制御し、その制御された熱流の差を記録する装置である。図1は熱補償型 DSC (Differential Scanning Calorimeter: 示差走査熱量計) と呼ばれる熱量計の概略図である。DSC は数 mg から数十 mg という試料量の少なさ、その比熱の小ささから温度応答性が高く測定時間が短くできる点において優れており、熱量測定で一番初めに用いられる熱量計である。しかし、DSC では試料量が極めて少ないため得られる熱流量の信号が小さく、また試料容器の小ささから測定開始時あるいは測定中に操作することは難しく、二つ以上の薬品の混合等の用途には供せない。図2に別の熱量計である CRC (Omnical 社の製品名) を示した。なお図2では図1で記した制御系を省略している。CRC では、数十 ml の液体を攪拌しながら熱流を測定する装置になっており、上部に温度コントロールされた状態で4本のシリンジを設置できるため、測定開始とともに薬品を混合させる使い方ができる。もちろん CRC にも DSC とは逆の欠点があり、その最たるものとしては、試料容器であるバイアル瓶の熱伝導が悪いため、熱流量が時間遅れを持って測定される点が挙げられる。この点 CRC には時定数補正という概念が取り入れられており、補正プログラムが操作

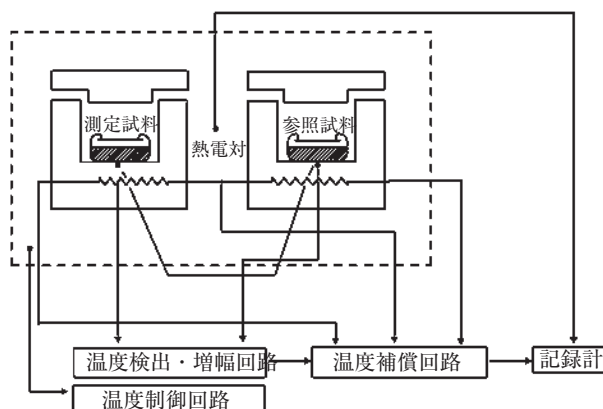


図1 DSCの概略図

*1 化学安全研究グループ。

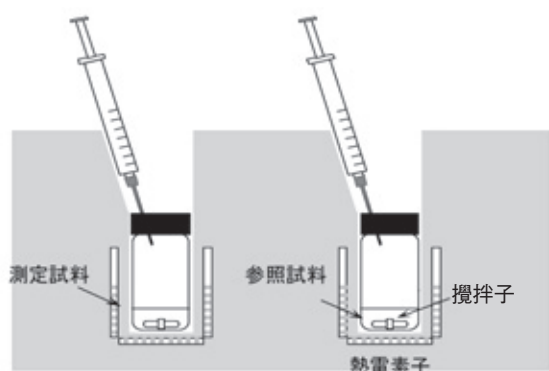


図2 CRCの概略図

用のプログラムに組み込まれている。通常測定終了後に校正値として一定熱量を発生させ、その時得られる熱流曲線と発生させた熱量とを比較して時定数を決定する。この比較は、プログラムから出力される画像を見て、パラメータを変化させ測定者が図形的に一番近くなるものを判定するという手順になっている。図3は得られた熱流曲線とその補正結果である。5～30分に見られる発熱が実際の測定値であり、60分以降は校正用の信号である。校正用の信号は一定値であるため、得られるデータは矩形となるはずだが、伝熱によって若干遅れた形の信号になっている。ここでは詳細に触れないが、文献³⁾に示した手法のとおり、与えた矩形信号と補正された信号との最小二乗法によって測定者に左右されない時定数を決定して補正した結果も図3に同時に示した。通常のデータベースは、この補正過程についての詳細は提示されず、測定者によるデータ処理後のデータを集めて提示するものである。しかし、このCRCによるデータ処理に見られるようにそこにはあいまいさが潜んでいる。データの処理速度・転送速度が飛躍的に向上した現在、測定データそのものの提供を行い、その解釈は必要に応じて利用者が行える形にすることが望ましい。

この状況はDSCのデータでも同様である。例えば熱量測定において重要な結果は、何度で熱流が増大するか

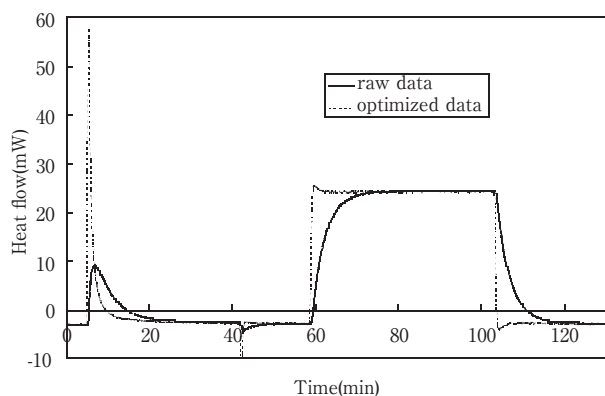


図3 CRCの測定例

を示す反応開始温度と、熱流曲線の積分により得られる反応熱量である。GHSの文言の中でも、SADT値として反応開始温度が、発熱分解エネルギーとして反応熱量が指標として取り扱われており、その重要性を指摘できる。しかし、熱量計の原理からわかるとおり、得られる熱流曲線からは、比熱の変化と反応熱とを区別することができない。例えば、装置が温度を上昇させて測定することを考えた場合、試料の比熱が減少したとすると装置が試料をある温度分上昇させるために試料に加える熱流は少なくて済むが、試料が反応して自身の温度を上昇させたとしても装置が試料に与える熱量は同様に小さくなり、測定結果からはその両者を区別できない。そのため発熱して反応が開始されたと判断するための基準はあいまいになりやすい。同じ測定結果でも、反応開始温度を異なって決めた場合、熱流の積分値として与えられる反応熱量にも大きく影響を与える。比熱と反応熱を切り離す研究もあるが、それでも反応熱の立ち上がりかを判定する問題は残る。図4は熱流曲線の立ち上がりを模式的に示したものである。二つの曲線は一見異なるように見えるが、実は単純な指数関数を横軸はそのまま、縦軸のスケールを変えてプロットしたものであり、この図から図中の各曲線の立ち上がりをどこに置くかは、実は極めて恣意性の高い行為であることがわかる。

また、ベースラインと呼ばれる反応熱に関与しない熱流曲線について、熱流曲線の反応開始温度と反応終了温度を直線で結んだものを選ぶ方法がこれまで一般的であったが、再帰計算が容易になった現在、この方法を用いる理論的な根拠はない。この手法の選択の違いでも反応熱量に差異を生むことも問題の一因である。

2) 熱流量データベースの改善

前項でみたとおり、熱流曲線は拡大縮小時に開始温度の判定誤差を生みやすい。引き延ばす大きさを全ての物質で固定することも考えられるが、反応熱量自身が試料量に左右されることので、測定対象から得られるデータ自体によって大きさを統一する方が妥当である。また、試料の比熱に温度依存性がある場合、反応が起こらない

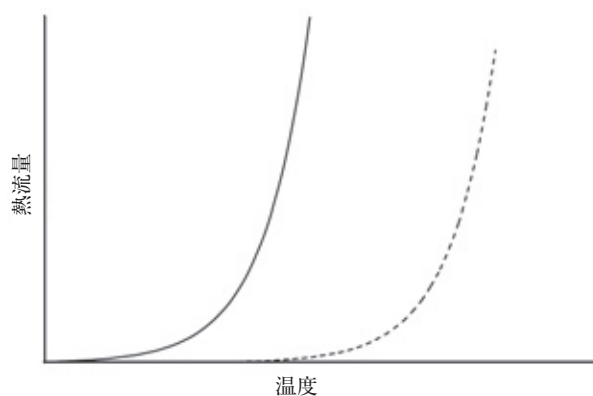


図4 開始温度の恣意性

場合でもベースラインは温度に対して水平にはならない。実際に、反応がない部分でも熱流曲線は水平にならない方が一般的であり、比熱の温度依存性を無視することはできない。したがって、比熱の温度依存性を最低限認めるのであれば、反応開始の判定は熱流曲線の温度による二次微分以上を参照する必要がある。以上の考察の下、反応開始と終了とを二次微分が0でかつ一次微分をピーク高さで除した値が閾値以下という条件を用いて判定し、ベースラインについては比熱の温度依存性を一次で考慮したモデルによって、熱流量データを評価した。ここで設定した閾値を端点パラメータと呼ぶことにする。また、得られたデータの微分には前後データを参照して数値微分を行う必要があるため、どの範囲のデータを参照するかについても決定しておく必要がある。したがって、解析には、先に述べた反応開始と終了温度を決定するための端点パラメータと、微分値を評価するためのパラメータの二つの値を決定する必要があるが、その値を決定した後は同じデータに対して異なる解析結果を生むことはない。また、二つの異なる物質の反応開始温度と反応熱を比較するとき、パラメータの値を同じにとることで、解析の誤差がなくなり、再現性は実験装置と手順に起因するものに主として還元される。この手法については、文献⁴⁾に詳細に記した。

端点パラメータを変更した場合のベースラインの違いを図5に示した。二つのベースラインの比較から、熱流曲線に多数の変曲点が存在する場合でも、どの変曲点までを含めるか否かがパラメータによって変更できることを示している。

3 従来の情報提供における問題点とデータベースへの照会方法のあり方

1) 従来の安全情報提供における問題点

以下では化学物質の取り扱い時に必要な安全情報提供時の現状における問題点を三つに分けて述べる。

化学物質に関する安全性のデータは、作成時点において発行者自身が把握している情報を並べたものであ

る。研究が進み情報が増えても、発行された紙自体には反映される仕組みがないため、自動的に更新されることはない。昨今電子化されたMSDS (Material Safety Data Sheet) の供与も始まっているが、情報間のリンク構造が整備されていないため、この追加修正に関する状況は改善されていない。利用する際に常に最新の情報を検索するよう注意喚起がなされているが、現場で徹底することは難しい。ここが一つ目の問題点となる。

二つ目の問題としては、化学物質の利用方法が多様であるため、物質一つをとっていても安全情報は網羅的にならざるを得ない。MSDSなどではある程度画一化された書式が存在し、網羅性を高めているが、実際の利用者が利用場面に応じて必要十分な情報を取り出すことがその網羅性によって難しくなっている。

さらに、情報を取り出すという行為そのものが、常に必要時になされるとは限らない。作業者に対する情報の提供方法としては、掲示板、回覧、メール、会議、朝礼、ツールボックスミーティング (TBM) 等多数存在するが、実際の作業時にそれらの情報を思い出せるかどうかは、結局のところ作業者の資質に頼らざるを得ない。特に掲示板に関しては、作業者が情報を能動的に受けにいかねばならないことに大きな問題が存在する。

図6にこれら三つの問題を模式的に示した。

2) インターネットを経由する意味

本研究で作成した熱流量データベースはインターネット上にデータを開放している⁵⁾。インターネット上に公開することで、ネットにつながった任意場所から利用することができる。今のところ、元となるカンマ区切りデータの形式のみを固定してデータの提供を行っているが、他のデータベースとの連携を図るにはCAS番号による整理等が必須になっていくと思われる。固定ファイルによってインターネット上で情報提供を行うことで、URLという世界中で唯一であることを示す文字列が与えられ、そこへのリンク構造を構成することが非常に容易になる。換言すれば元データに何らかの意味で上位分類を

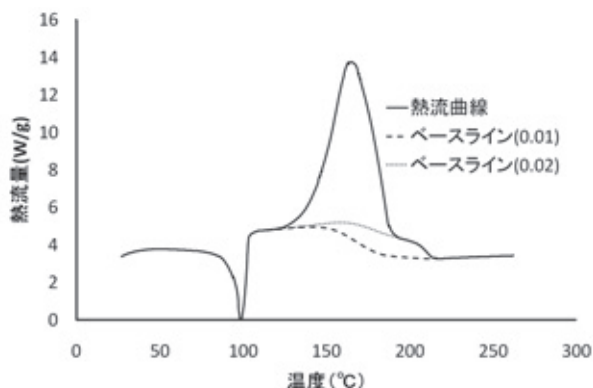


図5 熱流曲線の一例2,5-Dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide, 微分パラメータ5°C, 括弧内は端点パラメータ

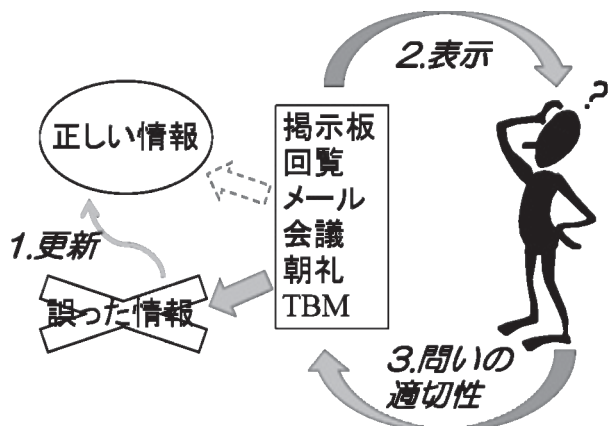


図6 情報提供が抱える3つの問題点



図7 安全情報の提供

加えることが簡易であるということである。元データを更新した場合に、上位に構成されたデータベースは、このリンク構造を通じて自動的に更新されるため、1)で挙げた一つ目の問題点はある程度解消される。筆者の想定している利用方法の一例を図7に示した。

中間データベースを持ち、電子的な端末を持つことで、先に挙げた第二の問題である情報抽出に関する点も、上位に構成されたデータベース上では任意に表示の順番、表現方法を変更できるため、同時に解決できる。新規情報・修正情報を強調表示することも考えられるが、作業者の適応力とのトレードオフもあり実際には多くの検証が必要である。文字の大きさ、ふり仮名などについて利用者側で設定することが可能であるため、作業者は一定の範囲内で自分が情報を受け取りやすい形に変更することも可能である。

すでに化学物質の情報、災害情報等について多くの非常に有益なデータベースがインターネット上には存在しているが、加工データではなく元のデータ自体を固定ファイルとして公開しているものはそれほど多くはない。また、それら有益なデータベースにおいても、情報の二次利用について制限している場合がある。そのため、それらをまとめる中間データベースについては尚、検討が必要である。

3) 照会の能動性と受動性

三つ目の問題点を解決するには、a) 必要な時間に、b) 必要な場所で、c) 必要な物質の情報を提示する必要がある。幸いなことに、携帯電話ではオンタイムな情報提供のサービスは始まっており、利用者の何らかの行動に対して情報を提示するシステムの技術的な困難は少ない。もちろん、携帯電話のサービス自体を利用するのではなく、独自の構築が必要となるが、携帯端末に対する開発環境も十分に発達しており比較的安価に小規模なシステムを組むことができるようになっている。本研究による熱流量データベースでも試行的に簡易な解析結果表

示も用意してある。

携帯電話のサービスの例では、時間・場所（GPS/ 駅での入出札）を合図として情報の供与を行っている。化学物質を扱う際に問題となるのは、化学物質がどのような作業で用いられるか、すなわち、物質と作業との組み合わせに応じた情報の提供が必要である。そのため作業者のみならず、化学物質にも何らかのラベル付けをし、かつ能動的な動作なしで、両者が同じ時間・同じ場所にあることを端末に認識させなければならない。この物質に対するラベル付けをバーコードあるいはQRコードなどで行うと、読み取り面を正しく読み取り機に向けるという能動的な作業が必要であり、より受動的なICタグを用いた完全に受動的なシステムの構築が望まれる。多くの産業で既に物品管理にICタグが使用されており、アンテナを適切に設置することで、作業者の負担なしに位置情報まで管理できるようになっている。したがって位置と時間とは、作業者の能動的なアクセスなしに端末側で取得することが可能である。位置と時間から作業工程が同定できない場合には、更なる工夫が必要となる。

4 得られたデータベースの研究への活用例

2で検討した結果、多くの物質について測定したデータを相互にあいまいさを回避して比較することができるようになった。そこで、反応開始温度の差異がなぜ発生するのかを分子構造から判断する手法をニトロベンゼンの *m*r-置換体を例に述べる。

ニトロベンゼンの分解開始をニトロ基のラジカル脱離、もしくはニトロ基の異性化によるものと考えた場合⁶⁾、分解開始に先立って、ベンゼン環とニトロ基との結合長が伸びていくことが推定される。温度上昇によって分解開始が引き起こされる場合を考えているので、この結合長の伸びも温度によって引き起こされる現象を考える必要がある。データベースから得られた分解開始温度の一覧を表1に示した。この温度範囲で分子に影響を及ぼす

表1 ニトロベンゼン *m*r-置換体の分解開始温度

名前	開始温度 (°C)
Nitroacetanilide	321
Nitroacetophenone	278
Nitroaniline	303
Nitroanisole	334
Nitrobenzaldehyde	243
Nitrobenzamide	345
Nitrobenzoic acid	328
Nitrobenzoic acid methyl ester	359
Nitrobenzyl alcohol	280
Nitrocinnamic acid	288
Nitrophenol	307
Nitrophenylacetic acid	225
Nitrotoluene	332

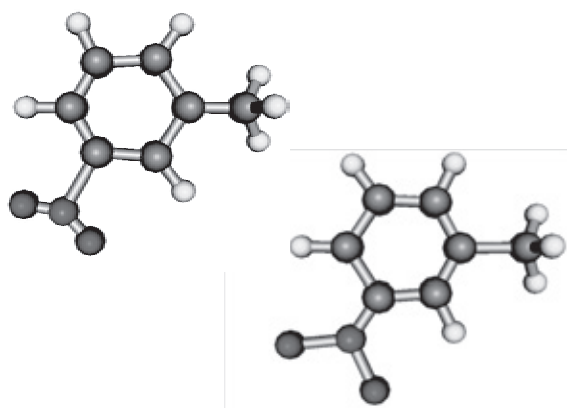
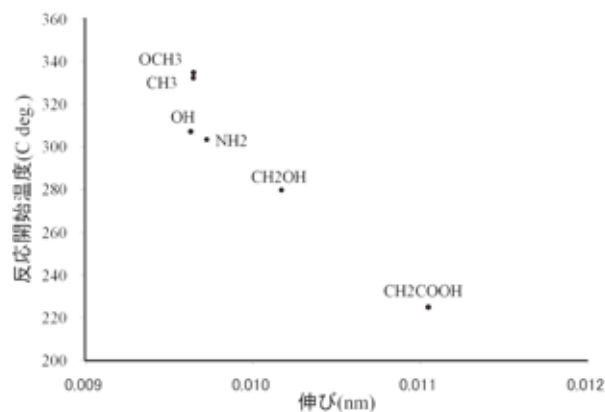
図8 *m*-ニトロトルエンの1605 cm⁻¹の基準振動

図9 結合長の伸びと反応開始温度

のは振動励起であり、分子の基準振動状態が温度によって激しくなることで、結合長が伸びる現象を説明することができる。図8に *m* ニトロトルエンの1605 cm⁻¹の基準振動によって、結合長が伸びる状況を示した。温度が上昇するにつれて、振動による左下のニトロ基の伸びが長くなっていく。

定量的な評価には、分子軌道法によって、分子構造と分子の基準振動の計算を実行することで得られた結果から分子内回転を除いた各振動モードでの伸びを計算することが必要である。その上で、得られた振動モードと伸びとの対応から、温度に関してボルツマン平均をとって各温度における炭素と窒素間の結合距離の伸びを計算した。計算方法は、文献7)に詳細に記した。

図9はいずれの分子においても分解開始温度以下である150℃におけるニトロ基の結合距離の伸びを横軸に、反応開始温度を縦軸にとったものである。図は置換基がベンゼン環の電子状態にまで影響する、いわゆる共役系をなさない分子についてのみ示したものである。共役系をなさない場合は、結合長の伸びと反応開始温度には相関があり、伸びが長ければ長いほど、反応開始温度が低くなる傾向がある。このことから同種の分子であれば、結合長の伸びを評価することで、反応開始温度を評価することが可能であると考えられる。結合長の伸びは分子そのものが存在せずとも評価が可能であるため、この手法によれば物質そのものがなくとも物質の安全性の事前評価が可能である。

5 おわりに

化学物質の分解開始温度を適切に評価し、その反応熱を把握することは、爆発・火災の防止に極めて重要なことである。GHSによって、それら情報の統一の評価が今後ますます進んでいくものと考えられる。本研究では、得られた情報の解析方法、提示利用方法、事前予測手法の開発と多岐に渡って行い、ほぼ全てのデータをインターネット等で公開している。物質の安全性評価において、本研究で得られた情報とその取扱い方法とが一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) <http://www.env.go.jp/chemi/ghs/>
- 2) 平成21年度版モデル事業場化学物質リスクアセスメントマニュアル(爆発・火災防止用)。中央労働災害防止協会。
- 3) 大塚輝人, 熊崎美枝子. SuperCRC データの時定数最適化. 第40回安全工学研究発表会予稿集. 2007; 139-142
- 4) Otsuka T. The development and application of a raw signal database for heat flow. Asia Pacific Symposium on Safety, Busan, Korea. 2007; 19-22
- 5) http://www.jniosh.go.jp/results/2007/0621_3/index.html
- 6) 佐々木達也, 阿久津好明, 新井充, 田村昌三. 置換ニトロベンゼン類の熱安定性に関する研究. 火薬学会. 1999; Vol. 60, No. 5: 220-225
- 7) 大塚輝人. 温度上昇による結合長の伸びと反応開始温度の相関の評価. Journal of Computer Chemistry, Japan. 2010; Vol. 9, No. 1: 47-54

(平成22年9月17日受理)