

平成 27 年度火薬類経年劣化評価方法に関する
調査研究事業報告書

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
安全科学研究部門 爆発安全研究グループ
岡田 賢

平成 28 年 3 月 15 日

目次

1. 本委託事業の概要及び成果の要約.....	3
1. 2 実施事項.....	3
1. 3 実施体制.....	4
1. 3. 1 管理体制	4
1. 3. 2 研究実施体制	4
1. 3. 3 スケジュール	4
1. 3. 4 研究実施者.....	4
1. 3. 5 委員会の構成	5
1. 3. 6 委員会開催経過	5
2. 現行の耐熱試験方法について文献調査.....	6
2.1 調査の目的・範囲.....	6
2.2 国連（ UN Safer Guard ）の動向	6
2.3 NATO の動向	7
3. 過去のプロジェクトの問題点と改善点.....	17
4. アーベル耐熱試験および検知管試験および NO _x 測定の概要.....	19
4. 1 使用した装置、試薬、火薬類.....	19
4. 3 アーベル耐熱試験	22
4. 4 検知管試験	22
4. 5 NO _x 測定	23
5. 実験結果.....	24
5. 1 アーベル耐熱試験	24
5. 2 NO _x 測定	25
5. 3 検知管試験および NO _x 試験結果.....	26
5. 4 赤変時間と濃度の関係.....	28
6. まとめ.....	30
7. 検知管試験の導入メリットとデメリット	31
8. 今後の展開	31

付録

付録A 委員会議事録

付録B 平成 13 年度報告書（経済産業省受託事業 全国火薬類保安協会）

付録C 平成 14 年度報告書（全国火薬類保安協会）

付録D 実験写真

付録E 旭化成ケミカルズの NO_x 測定結果

1. 本委託事業の概要及び成果の要約

1. 1 目的

火薬類（火薬、爆薬、火工品）は、その有する爆発・燃焼という危険性から、火薬類取締法（以下、「火取法」という。）において、製造、販売、貯蔵、運搬、消費その他の取扱いについて規制されている。

硝酸エステルを代表とする火薬等は、その特性から、時間経過とともに内部分解が進み、場合によっては自然発火等が生じる危険性がある。そこで火取法第36条では火薬等の輸入や、製造後一定期間を経過したものは、経年劣化の状況を確認するための所定の安定度試験（遊離酸試験、耐熱性試験、加熱試験）を実施し、その安全性を評価しなければならないこととなっている。しかしながら、耐熱試験に関しては、試薬として用いるヨウ化カリウムデンプン紙が一般に販売されなくなっており、火薬メーカー等が定期的に試薬メーカーに特注で生産してもらい試験を実施している状況である。また、当該試験に関しては、8分を目安として、色の変化（赤変）を目視で確認するため、判定には熟練を要し、客観性に問題がある課題もある。他方、昨今では、分子が固有の波長の光を吸収するという特性を活かしたガス濃度の測定方法等、測定者にかかわらず安全かつ高精度に測定する方法も開発されている。

本事業では、現在行われている火薬等の安定度試験に替わり、入手可能な試薬等を使用し、測定者の熟練度にかかわらず、経年劣化の評価が可能な方法を検討し、技術基準等の整備を図ることにより、火薬類による災害を防止し、公共の安全を確保することを目的とする。

1. 2 実施事項

具体的には以下の項目を実施した。

(1) 国内外における火薬類経年劣化評価に適していると思われる試験方法を、文献、インターネット等により調査する。また、安定度試験に関する過去の委員会資料を入手し、過去の資料の分析、コンタクト可能な関係者からヒアリング、により過去の知見を集結させた。

(2) (1) の代替方法について、試験試薬・機器等の入手容易性、現行の耐熱試験との評価結果の整合性を確認し、代替試験方法を選定する。検知管試験を代替試験方法として考えているが、現行の耐熱試験との結果の整合性がとれるように試験方法の最適化を行った。

(3) (2) で選定した代替試験方法について、複数の企業等の試験担当者による判定結果の確認を行う。測定環境、測定者の差による結果の相違が発生しないことを確認した。

(4) (1) から (3) の結果から、新たな耐熱試験方法の案を作成した。

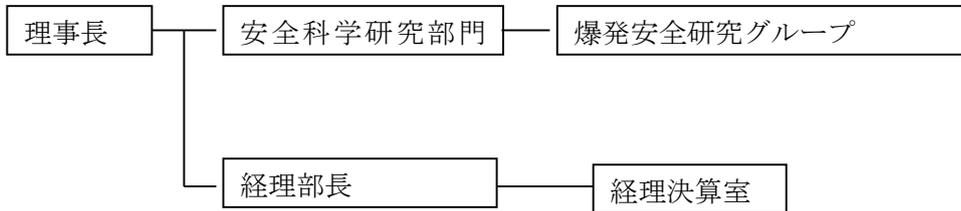
(5) (1) から (4) の実施に当たっては、学識経験者、火薬類関係者等の専門家による委員会を開催し、実施する。委員会は委員5名程度、開催回数は2回程度（新たな試験方法の絞り込みの検討等に1回程度、報告書方向性検討等に1回程度。）。

(6) 成果物(火薬類経年劣化評価方法に関する調査研究事業)の提出

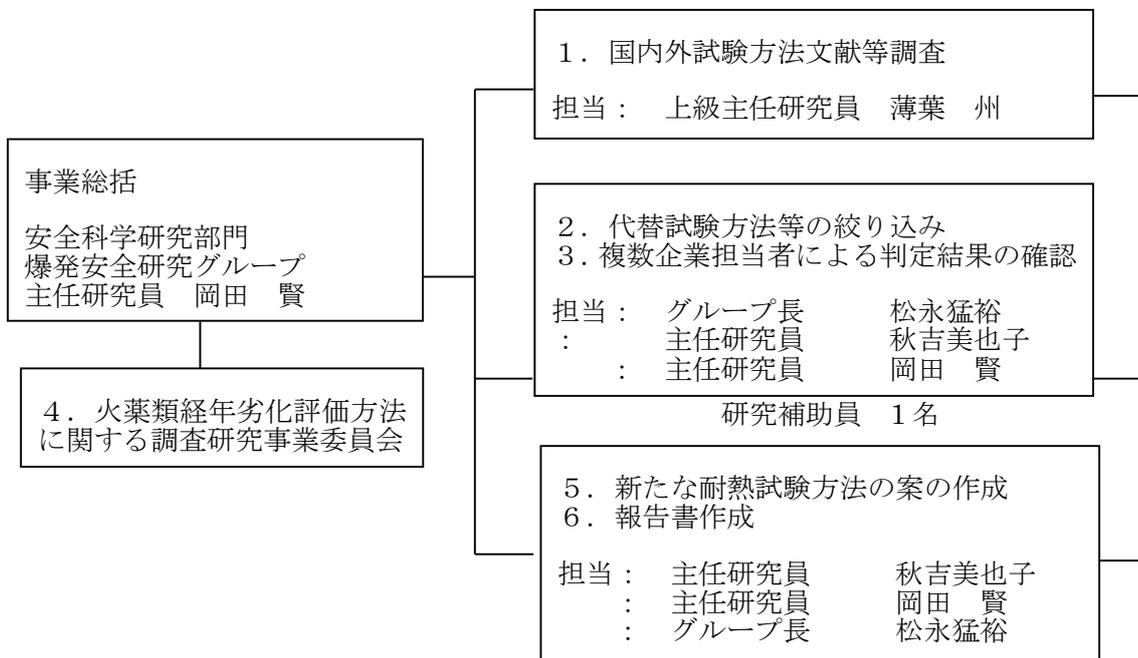
平成28年3月15日までに、成果物として調査報告書、電子媒体(CD-ROM 等)3 部(透明テキスト付きPDF ファイル)を提出する。

1. 3 実施体制

1. 3. 1 管理体制



1. 3. 2 研究実施体制



1. 3. 3 スケジュール

平成 28 年 3 月 15 日までに、成果物として本報告書の電子媒体(CD-ROM 等)3 部を提出した。

1. 3. 4 研究実施者

氏 名	所属・役職 (職名)	担当項目
岡田賢	安全科学研究部門 爆発安全研究グループ 主任研究員	事業総括 代替試験方法等の絞り込み 新たな耐熱試験方法の案の作成
秋吉美也子	爆発安全研究グループ 主任研究員	代替試験方法等の絞り込み 複数企業担当者による判定結果の確認 新たな耐熱試験方法の案の作成
松永猛裕	爆発安全研究グループ	新たな耐熱試験方法の案の作成

	上級主任研究員	
薄葉 州	安全科学研究部門 上級主任研究員	国内外試験方法文献等調査
藤原英夫	テクニカルスタッフ	研究補助（データ収集・整理等）
柴田強	テクニカルスタッフ	研究補助（文献調査）

1. 3. 5 委員会の構成

委員会

委員長	中村 順	(公財) 総合安全工学研究所 事業部長
委員	新井 充	東京大学 環境安全研究センター 教授
〃	熊谷 恒祐	旭化成ケミカルズ株式会社 化薬事業部 大分工場 技術開発室 主査
〃	中野 充士	日油株式会社 化薬事業部 企画室 技術担当部長
〃	奥永 一郎	株式会社 ダイセル 特機・MSD カンパニー 特機事業部 営業部 東京グループ 課長
〃	森田 淳子	防衛装備庁 技術戦略部 技術戦略課 技術交流室 交流調整官

オブザーバー

	福原 和邦	経済産業省 商務流通保安グループ 鉱山・火薬類管理管付 火薬専門職
〃	太田 聡	同 火薬類保安対策官
〃	高橋 朝子	同 火薬二係長
〃	曾根 邦男	経済産業省 産業技術環境局 国際標準課 課長補佐
〃	榎 健介	同 工業標準専門職

1. 3. 6 委員会開催経過

- 第1回委員会では、事業内容が説明され、これらを基に今後の進め方について審議した。(平成27年10月16日)
- 第2回委員会では報告書案について審議した。(平成28年2月10日)

2. 現行の耐熱試験方法について文献調査

火薬類安定度試験の海外における実施動向

2.1 調査の目的・範囲

ニトロセルロース (NC)、ニトログリセリン (NG) 等の硝酸エステルを含有する火薬類の安定度試験方法について、欧米各国の最新動向を把握する目的で、インターネットを利用して公開文献を収集し、その結果を取りまとめた。特に本調査では、系統的な関連文書が公開されている、国連 (UN Safer Guard) および NATO (北大西洋条約機構) の軍用火薬類の調達・管理のために定められた各種のマニュアル・規格書を中心とした文献について、その記載内容を調査した。

2.2 国連 (UN Safer Guard) の動向

UN Safer Guard は、国連総会決議に基づく機関で、各加盟国における適切な武器弾薬管理のガイドライン策定を目的として活動している。その成果は、International Ammunition Technical Guidelines (IATG) としてドキュメント化され、1st Edition が 2011 年に発行された。現在は、2015 年に発行された 2nd Edition が最新版となる。

このようなガイドラインが求められた背景として、国連加盟各国において、武器・弾薬が不適切に使用・備蓄されたがために爆発事故を起こし、10 年間で数千人規模の犠牲者が出ているという事実がある。先進各国においては、東西冷戦中に備蓄した大量の弾薬類の貯蔵期間が最長で 60 年を超えている。また一方では、アフリカ/中東など多数の紛争地域を抱えている途上国において、過去に経験のない高温多湿地域での長期貯蔵に、必ずしも十分な予算・人員を確保できない行政組織で対処しなければならないという現実がある。また、国家による備蓄弾薬管理が十分に行われないうことで、これらが違法な市場に大規模に流出し、問題を引き起こしていることも重大である。これらを改善するために、加盟国が自由に活用できる弾薬管理の詳細な技術基準として IATG が策定され、普及が図られている。

IATG では、武器・弾薬の「使用」「備蓄」「輸送」「検査」「廃棄」に関して 12 の章を設けて管理手法が詳細に記述されているが、その第 7 章 Ammunition Processing の第 2 節 Surveillance and in-service proof の中で、固体発射薬の安定度試験法と管理手法が提示されている。なお、IATG は「ガイドライン」であり、各国ごとに定める管理手法を厳密に規定する「規格」とは異なるため、本文献で提示されるのは飽くまで推奨される手法の一例、との位置づけとなる。

表 2-1 は、本文献に示された硝酸エステル系の火薬・爆薬に関する試験法と貯蔵時の試験頻度の一覧である。試験法としては、安定剤が添加されていないニトロセルロースやニトログリセリン、およびこれらの混合物であるダイナマイト等では、明示的にアーベル試験が推奨されている。一方、安定剤が添加されている固体発射薬については、「安定剤消耗量 (Stabilizer Depletion) 試験」による分析を実施するとしている。しかしながら実際には、表 2-3 に示す 3 種の最新の安定剤消耗量評価手法だけでなく、表 2-2 に示す 8 種の伝統的な安定度試験法 (アーベル試験を含む) を含めて、11 種の試験法から適宜選択して良い、としている。表 2-2 の試験法は、一般的な解釈では安定剤消耗量を直接的に評価できないとされ

ているが、本ガイドラインでは表 2-3 の手法と同列に扱われている。このような記述となった経緯は不明だが、すでに伝統的な試験法を導入済みの国や最新機材の購入/維持コストへの配慮も考慮されたのではないかと推定される。

2.3 NATO の動向

NATO においては、加盟国間の軍事連携を円滑に進めるために、NATO STANDARDIZATION AGENCY（NSA：2014年にNATO STANDARDIZATION OFFICE（NSO）に改組）と称する機関を設置し、国ごとに異なる軍事上の様々なルールを収集・調整して、標準化を図るべく活動している。その成果は、STANAG（Standardization Agreement）およびAOP（Allied Ordnance Publication）として文書化され、一定数の加盟国の批准が為されれば発効する仕組みになっている。

軍事用の火薬類の管理手法についても、多数のSTANAG、AOP文書が作成されており、その中で硝酸エステル系薬剤とそれを含有する火薬類の安定度試験手法については、STANAG 4170 Ed.3、AOP-7、AOP-48、STANAG 4582、STANAG 4556、STANAG 4178 Ed.2などに規定されている。

NATO がこのような標準化を押し進める動機としては、前節で述べた国連におけるのと同様な背景があるが、加えて以下のような事情が影響していると考えられる。近年はNATO加盟国が途上国に直接大規模な軍隊を派遣し、長期に活動する機会も増加している。それに加えて、国内事情としても、財政の逼迫により武器弾薬類の調達や貯蔵に関するコスト低減圧力がかかっていることも大きく影響している。購入仕様や検査基準が共通化できれば、加盟国間で物資の融通や共用化が容易になり、NATO 全体で軍事運用のコストが大幅に削減できる可能性がある。冷戦終結後のNATO加盟国は、旧ソ連邦加盟国、旧ユーゴスラビア各国にも拡がり、標準化のニーズは大きく増大したと言える。また、これらの標準化文書は、PfP（Partnership for Peace：ロシアも含めた欧州地域のNATO未加盟国とNATOとの信頼関係醸成のための連携組織）を通じてNATO未加盟の欧州各国にも広く共有されており、国際標準の色合いを強めている。

表 2-4 は、STANAG 4170 Ed.3 で規定されている、固体発射薬（solid gun propellant）に関する必須の安定度試験項目の概要である。3種の試験項目の内、安定剤消耗量試験は表 2-1 に示したHPLC試験であり、また微小発熱量試験はHeat Flow Calorimetry（HFC）と呼ばれる最新の評価手法であって、技術革新の成果を迅速に取り入れることで評価精度の向上を図りつつ、分析作業を効率化して管理コストの低減を図ろうとする意図が現れていると考える。

なおSTANAG 4170 Ed.3では、上記の必須試験項目（mandatory tests）に加え、加盟各国が自国で取り扱う弾薬類について独自の試験項目（optional tests）を追加することを妨げない、としている。各国が定めているローカルルールについてはAOP-7に取りまとめられており、その概要を表 2-5 に示した。アーベル試験をはじめ、表 2-2 でも示した従来方式の試験法が国ごとに様々に採用されており、さらに試験条件・判定基準・適用薬種にも微妙な差異がある複雑な状況が見て取れる。

NATO では、上記のような固体発射薬に関する標準化規定の他、ニトロセルロースに関する標準化も積極的に推進している。表 2-6 は、STANAG 4178 Ed.2 で規定されたニトロセルロースの安定度試験方法であり、表中の 3 種の試験法からいずれか 1 種を選択して実施することを必須としているが、最も推奨する試験法はその定量性と信頼性からベルクマンユンク試験であると付記されている。また、加盟国間の取引や融通の際には、当事国同士の取り決めにより他の試験法を付加することを認めている。

STANAG 4178 Ed.2 は、1991 年に発行された Ed.1 を 2009 年に改訂したもので、改訂の要点は以下の 2 点である。

1) 国際的な標準化推進

ニトロセルロースの試験法標準・管理基準として、Ed.1 はすでに英国における規定をベースに幾つかの異なる基準を統合したものであった。Ed.2 ではこれをさらに進め、米国の軍用資材の調達基準を定める文書である MIL-DTL とも共通化を進め、策定段階から緊密な連携が図られた模様である。なお、連携の成果として、ニトロセルロースの調達基準を定めた MIL-DTL-244B/ECP (2010 年)、MIL-DTL-244C (2012 年) が発行されている。STANAG は最新の科学的知見に基づいて各種特性評価方法について有効な選択肢を幅広く提示する役割を担っている。一方 MIL-DTL は、それら選択肢の中から取引時に提示すべき必須の試験データを規定し、さらに製造プロセスや原料管理を含めた基準を定めており、購入仕様書として機能する。

また本規定の策定には、NATO の主要加盟国だけでなく、スイス、オーストラリア、シンガポール、南アフリカなどからも研究者が参集し、また公的機関だけでなく製造にかかわる民間企業も加わって作業が進められており、明確に国際標準を目指したものとなっている^{[1][2]}。STANAG 4178 Ed.2 は、2012 年時点で、NATO 加盟 28 ヶ国中、米国、英国、フランス、スペイン、カナダ、などの 11 ヶ国が批准している。

2) 最新の科学的知見／分析技術の反映

STANAG 4178 Ed.2 で新たに採用された分析手法としては、イオンクロマトグラフ法（イオン性不純物量評価）、ゲル浸透クロマトグラフ法（分子量（重合度）評価）、画像解析による繊維形状分析（繊維長・凝集度評価）などがある。いずれも、精度・再現性・分析速度などにおいて、従来手法より優れたものが採用されたが、一方で、安定度試験法については、旧来からの化学的分析手法であるベルクマンユンク試験とメチルバイオレット試験が採用されており、ちぐはぐな印象を受ける。3 種の試験では、試験温度として 132°C/134.5°C が規定されおり、より短時間で結果が得られる試験方式を選定して効率化を目指した意図がうかがえる。しかしながら、メチルバイオレット試験のような試験紙の変色を判定基準とする手法では、定量性・再現性に欠けるとして従来より代替手法の検討が進められてきている。また試験温度については、130°C 近傍で加熱した場合には実際の貯蔵環境（40°C 以下）における分解反応とは別機構の反応が卓越するとして、この温度域での安定度試験条件の設定について疑問視する意見もある^[3]。ベルクマンユンク試験は

STANAG 4178 Ed.1 で、メチルバイオレット試験は MIL-DTL-244B(244B/ECP の旧版) で、各々規定されていた試験法であるため、これらとの継続性を担保する意味合いも大きいと思われるが、見方を変えれば、安定剤が添加されない硝酸エステル系薬剤の安定度試験に関しては、従来の化学的評価法に代わる画期的な分析手法が未だ見出されていない証左とも受け取れる。

表 2-1 発射薬の安定度試験として推奨される試験法と実施頻度（国連 IATG）

薬種	試験法の名称	試験頻度（初回／試験間隔）
ニトロセルロース（Dry） ニトロセルロース/ニトログリセリンペースト（Dry）	アーベル試験 Abel heat ベルクマンユンク試験 Bergmann-Junk	乾燥後 1 ヶ月以内 / 3 ヶ月 毎
ニトロセルロース（Wet）	アーベル試験 Abel heat	製造後 6 ヶ月 / 6 ヶ月 毎
ニトロセルロース/ニトログリセリンペースト（Wet）	アーベル試験 Abel heat	製造後すぐ / 3 ヶ月 毎
ニトログリセリン その他の硝酸エステル系液体	アーベル試験 Abel heat	製造後すぐ / 3 ヶ月 毎
ダイナマイト ブラスティングゼラチン	アーベル試験 Abel heat （検体からニトログリセリンを抽出して実施すること）	製造後 12 ヶ月 / 12 ヶ月 毎
固体発射薬 （シングルベース、ダブルベース、トリプルベース）	安定剤消耗量試験 Stabilizer Depletion （具体的な試験法は、表 2-2、2-3 から任意に選択してよい）	品質検査時 / 10 年 毎

表 2-2 発射薬の安定度試験として推奨される化学的試験方法（国連 IATG）

試験の名称	試験の概要
アーベル試験 Abel Heat	60~85℃で加熱し、発生した NO _x ガスをヨウ化カリウムでんぷん紙で検知。試験紙の変色に要する時間で評価。火薬類取締法（日本）における「耐熱試験」に相当。
ベルクマン Junk 試験 Bergmann-Junk	115~132℃で加熱し、発生した NO _x ガスを水もしくは過酸化水素水で吸収。吸収液を NaOH で滴定して発生した NO _x を定量。
外観試験 Colour	劣化度合を試料の変色で検知。近年、色判定に分光光度計を利用した手法も開発されている。
German 試験 German	135℃で加熱し、青色リトマス試験紙の赤変、NO _x の褐色煙、もしくは試料の爆発、のいずれかが生起するまでの時間で評価。
メチルバイオレット試験 Methyl Violet	120~135℃で加熱し、発生した NO _x ガスをメチルバイオレット試験紙で検知。試験紙の変色に要する時間で評価。
フューム試験 NATO 65.5℃	65.5℃で加熱し、NO _x ガスの褐色煙（フューム）が観測されるまでの日数で評価。
銀膜容器試験 Silvered Vessel	80℃で加熱し、NO _x ガスの褐色煙発生、もしくは自己発熱による 2℃以上の試料温度上昇が観測されるまでの日数で評価。
ビエイユ試験 Vielle	110℃で加熱し、発生した NO _x ガスを青色リトマス試験紙の赤変で検知。1 日の試験時間は 8h までとし、赤変するまで毎日加熱-冷却のサイクルを繰り返す。

表 2-3 発射薬の安定度試験として推奨される物理的試験方法（国連 IATG）

試験の名称	試験の概要
高速液体クロマトグラフ試験 HPLC (High Performance Liquid Chromatography)	液体クロマトグラフ法により、残存する有効な安定剤を種別ごとに抽出分離・定量。オートサンプラーの採用により 6 サンプル/h の迅速測定が可能。
近赤外分光試験 NIR (Near Infra Red)	近赤外分光法を用いて、残存する有効な安定剤を定量。ハンディタイプの分析装置も開発され、貯蔵現場にて非破壊で 10 サンプル/h の迅速測定が可能。ただし、事前に精密な検量線を取得しておく必要あり。
薄層クロマトグラフ試験 TLC (Thin Layer Chromatography)	薄層クロマトグラフ法により、残存する有効な安定剤の主要 4 成分を簡易定量。可搬型の小型キットが開発され、貯蔵現場で 4 サンプル/h の迅速測定が可能。

表 2-4 固体発射薬の安定度試験として必須の試験項目 (NATO STANAG 4170 Ed.3)

試験法の名称 (対応する文書)	試験法の概要	試験条件	合格基準
安定剤消耗量試験 (AOP-48) HPLC	液体クロマトグラフ法を用いて、試料から安定剤 (ジフェニルアミン、エチルセントラリット、アカルダイト II など) を抽出し、有効な安定剤残存量を定量評価。	Aging 温度 : 50~90℃ Aging 時間 : 25℃ - 10 年相当時間 (3.43~301 日)	安定剤消耗率 : 80% 以下 あるいは、安定剤残存濃度 : 0.2% 以上
微小発熱量測定試験 (STANAG 4582) HFC (Heat Flow Calorimetry)	DSC 装置を用いた 10 μ W/g レベルの微小発熱量測定により、試料の分解反応速度を評価。	試験温度 : 60~90℃ 試験時間 : 25℃ - 10 年相当時間 (3.43~301 日)	試験時の発熱量が常に規定値 [heat flow limit] 以下 (例 : 90℃ × 3.43 日の試験において、350 μ W/g 以下)
Vacuum Stability 試験 (STANAG 4556)	真空下で加熱した試料から発生したガスを、容器内の圧力変化により定量評価。	試験温度 : 90~100℃ 試験時間 : 40 h	生成ガス量が、規定値以下 (例 : 100℃ × 40 h で 2.0 ml/g 以下)

表 2-5 国別に定める独自の固体発射薬 安定度試験項目 (NATO AOP-7)

国名	アーベル試験 (温度)	ヘルクマンユク試験 (温度/時間)	重量損失試験 (温度/時間)	フューム試験 (温度)	メタル・イレット試験 (温度)
デンマーク	● (80°C)	●SB (132°C) DB (120°C)	●SB (110°C/72 h) DB (105°C/72 h) TB (105°C/72 h)		●SB (135°C) DB (120°C)
ドイツ		●SB (132°C/5 h) DB (120°C/16 h) ※ヘルクマンユク-シーベルト試験	●SB (110°C/72 h) DB (105°C/72 h) TB (105°C/72 h)	● (100°C)	●SB (135°C) DB (120°C)
ルーマニア	● (80°C)		● (95°C/24 h 毎に重量 測定)		● (120°C)
チェコ				● (100°C)	
スロバキア				● (100°C) ※ただし、 TB は除く	
スイス (PfP 加盟国、 NATO 非加盟)		●SB (132°C/5 h) DB (115°C/8 or 16 h) TB (115°C/8 or 16 h) ※ヘルクマンユク-シーベルト試験	●SB (90°C/28 d) DB (90°C/18 d) TB (90°C/18 h)		
英国	●SB (82.2°C) DB (60 or 65.5°C) TB (65.5°C)				
米国			● (75°C/48 h)	● (65°C) ※ただし、 TB は除く	

SB : シングルベース発射薬、 DB : ダブルベース発射薬、 TB : トリプルベース発射薬 PfP : Partnership for Peace
(欧州・バルカン半島・旧ソ連邦の NATO 未加盟国と、NATO 加盟国間の信頼醸成のために組織された連携枠組み)

表 2-6 ニトロセルロースに対する必須の安定度試験項目[少なくとも 1 項目実施] (NATO STANAG 4178 Ed.2)

試験の名称	試験の概要
ベルクマンユンク-試験 Bergmann-Junk	132°Cで加熱し、発生した NO _x ガスを水で吸収。 NaOH 滴定によって吸収 NO _x を定量して、合否を判定。
ベルクマンユンク-シーベルト試験 Bergmann-Junk-Siebert	132°Cで加熱し、発生した NO _x ガスを過酸化水素水で吸収。 NaOH 滴定によって吸収 NO _x を定量して、合否を判定。
メチルバイオレット試験 Methyl Violet	134.5°Cで加熱し、発生した NO _x ガスをメチルバイオレット試験紙の変色 で検知。 変色に要する時間で、合否を判定。

参考文献

- [1] Beat Vogelsanger, Ruth Sopranetti et.al : STANAG 4178 Ed.2 – A New, Internationally Accepted Standard for Testing of Nitrocellulose, (2010)
- [2] Beat Vogelsanger, Ruth Sopranetti et.al : New Standards for Nitrocellulose Testing – STANAG 4178 Ed.2 // MIL-DTL-244B/ECP / C, The 3rd International Nitrocellulose Symposium (2012)
- [3] Beat Vogelsanger, Ruth Sopranetti : Nitrocellulose Aging Processes and Their Consequences for Stability Testing, Nitrocellulose Workshop 2010 (2010)

本調査に使用した文献

- International Ammunition Technical Guidelines (IATG)07.20 2nd Edition , UN Safer Guard (2015)
<http://www.un.org/disarmament/un-saferguard/>
- STANAG 4170 Edition 3 : Principles and Methodology for The Qualification of Explosive Materials for Military Use, NATO Standardization Agency (2008)
- STANAG 4556 Edition 1 : Explosives, Vacuum Stability Test, NATO Military Agency for Standardization (1999)
- STANAG 4582 Edition 1 : Explosives, Nitrocellulose Based Propellants, Stability Test Procedure and Requirements Using Heat Flow Calorimetry, NATO Military Agency for Standardization (2004)
- AOP-7 Edition 2 : Manual of Data requirements and Tests for The Qualification of Explosive Materials for Military Use, NATO Standardization Agency (2003)
- AOP-48 Edition 2 : Explosives, Nitrocellulose-Based Propellants, Stability Test Procedures and Requirements Using Stabilizer Depletion, NATO Standardization Agency (2008)
- Beat Vogelsanger, Ruth Sopranetti et.al : STANAG 4178 Ed.2, Testing of Nitrocellulose, (2010)
- 姉川 慎一 : 硝酸エステル の安定度試験に関する欧州の動向, EXPLOSION Vol.21, No.2, 56-61 (2011)
- 木村 真 : 火薬類の安定度試験について, 工業火薬協会誌 Vol.46, No.4, 251-260 (1985)

3. 過去のプロジェクトの問題点と改善点

安定度試験に関する見直しについては、平成 13 年度に経産省受託事業および平成 14 年度には、安定度試験検討会として活動がなされ、報告書が報告されている。(付録 B、付録 C) 本プロジェクトでは、この事業の検証を行った。概要は以下の通りである。

付録 C-8 図 1 にダブルベース無煙火薬の NO_x 発生量の時間変化のグラフがある。試料 1 (ECL) : 11.0 分で赤変している。この時間における、NO_x 発生濃度は、4.0ppm と推定される。試料 2 (DPA) : 16.5 分で赤変。この時間における NO_x 発生濃度は、18.5ppm と推定される。安定剤の違いにより、赤変の濃度が異なる。検知管試験とアーベル試験が対応しないため、一義的に濃度を定めることが出来ない。この原因が安定剤の違いによるものか、検知管におけるガスサンプリング方法に問題があるのかの検討を行った。

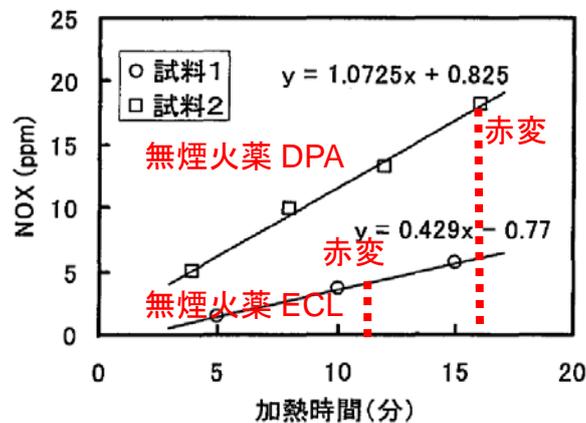


図 3.1 加熱時間と NO_x 濃度の関係 (平成 14 年度全火協事業 付録 C-8)

次に、ガスサンプリング方法について検討を行った。(図 3.2) ガステック検知管を使用している。検知管の吸引量は、100cc である。試験管内の空隙は約 25cc なので 75cc の空気を巻き込みながら吸引している。検知管は、2 分かけて、100cc を吸うので上澄みを吸って、空気をメインに計っている可能性がある。そのため試験管内のガスを全量計っているとは限らず、 $25 \div (25+75)cc$ という希釈率ではない。よって、検知管の使い方としては適当ではない事が分かった。

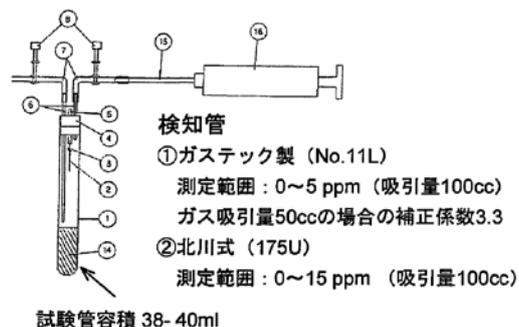


図 3.2 ガスサンプリング方法 (平成 13,14 年度安定度試験) (付録 B-24)

平成 13, 14 年度安定度試験 PJ での問題点は、下記が挙げられる。

- ・ 検知管をアーベル試験管に直結するため、試験管内のガスが攪拌されていない。
- ・ 試験管内の空隙は、25cc であり、検知管は 100cc を吸うため、75cc は空気を吸っている。
- ・ 濃度が正しく評価できていない。

平成 14 年度安定度試験の検知管試験は、ガスサンプリング方法に問題があり、得られた結果に一貫性が無かった。そこで、本 PJ では、試験装置-テドラーバッグ-注射器でガスを 5 往復させガスを充分攪拌してからサンプリングを行う。さらに、NO_x 濃度評価については、検知管だけでなく、NO_x 計 (AIST および旭化成ケミカルズ) でも同時評価し、正當に評価できているかのクロスチェックも行う。

4. アーベル耐熱試験および検知管試験および NO_x 測定の概要

4. 1 使用した装置、試薬、火薬類

(1) 火薬類

使用火薬類は下記の通りである。1～4は、今回のP Jで購入した物であり、10～12については、産総研にて所有していた火薬類である。(図 4.1)

1.	日油	SB 無煙火薬	DPA4%	安定度	30分以上	2010年6月製造
2.	日油	DB 無煙火薬	ECL1.3%	安定度	14分	2014年10月製造
3.	旭化成	DB 無煙火薬	DPA1% 基準薬	安定度	27分	1998年4月製造
4.	旭化成	DB 無煙火薬	DPA1% 製品	安定度	37分	2016年1月製造
10.	日油	SB 無煙火薬	NY500			2001年製造
11.	A社	DB 無煙火薬	D剤	DPA1.2%	煙火用	
12.	B社	ニトロセルロース (NC)		13.4%		



1.日油 SB DPA

2.日油 DB ECL

3. 旭化成 DB 基準薬



4. 旭化成 DB 製品

10.日油 SB NY500

11.A社 DB D剤

図 4.1 使用した火薬類

また、標準ガスとして、NO、NO₂ガスを購入した。充填圧力は9.81MPaで窒素希釈されている。化学発光法を用いて、NO 96.8ppm、NO₂ 100.2ppmの濃度で調整済みである。

(2) 恒温槽

使用した恒温槽は、付録Dに示した。アズワン製HWA50Dで、マグネチックスターラーを使用して、恒温水槽内の水を攪拌している。恒温槽については、アクリル板にφ20の穴を開けた蓋を作成して、水の蒸発を防ぎ、水温の温度安定に役立っている。図4.2に水温および空の試験管の温度の時間推移を示した。水温は、恒温槽の電源を入れてから1時間後に温度が安定化し、65度の一定温度で推移することを確認した。

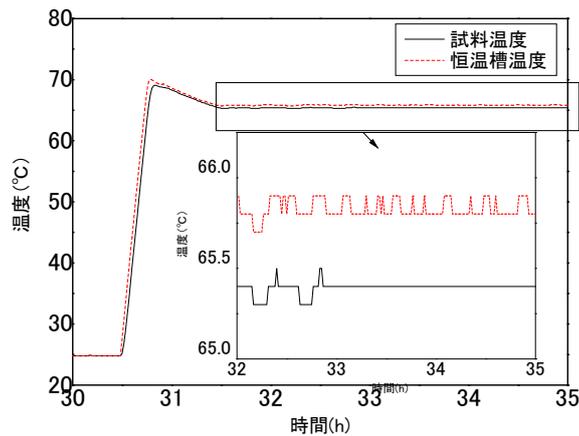


図 4.2 恒温槽の水温と試験管温度の時間推移

(3) 耐熱試験用試験管

耐熱試験用の試験管を以下の通り準備した。(表 4.1) D 社試験管を模擬して、AIST 丸底を作成した。しかしながら、容積が 33.5mL で火取法および JIS で規定されている 38~40mL を下回った。次に、火取法および JIS を参考に AIST 平底を作成した。本 PJ では、主に AIST 平底を使用した。続いて、安定度試験に従事している、A, B, C 社に使用試験管の仕様を確認した。容積はバラツキが有る。原因は、外径 φ19 と φ20 が法律および JIS に混在しているためである。また、試験管の肉厚や内径が規定されていないことにもよる。濃度は、計算上は AIST 丸底が AIST 平底に比べ、13% 希薄なガス濃度が出るのが予想される。

表 4.1 アーベル試験用耐熱試験管

	刻線 (キ)	刻線 (ク)	刻線 (ケ)	刻線 (シ)	全容 積	空隙 量	火薬量 (キ)/全空 間量(シ)	AIST平底を基準 濃度影響	備考	肉厚
AIST 平底	12.5	23.7	26.0	37.2	39.0	24.7	33.6%	0%	火取法	
AIST 丸底	9.3	18.5	20.5	31.7	33.5	22.4	29.3%	-13%	D社模擬	
A社	12.0	23.4	25.9	37.3	39.4	25.3	32.2%	-4%		
B社	10.9	-	20.7	32.4	34.4	21.5	33.6%	0%		
C社-1	11.4	22.6	24.7	35.5	37.0	24.0	32.2%	-4%	丸底	2.0
C社-2	11.4	21.5	23.8	33.8	35.8	22.4	33.8%	1%	角底	1.2
C社-3	-	-	-	-	38.4	-	-	-	丸底	1.0

(4) ガスサンプリング機器

0.5L テドラーバッグと 100cc の三方ガラスコック付の注射器を準備した。4 号シリコンゴム栓に外径φ4 ミリ内径φ2 ミリのテフロンチューブを 2 本導入し、150mm のシリコンチューブ（外径 5 ミリ、内径 3 ミリ）をそれぞれ接続した。シリコンゴム栓には、従来通り、ヨードカリデンプン紙をつり下げるための針金をつけてあり、アーベル試験との同時測定が可能である。耐熱試験管内のガスのサンプリング方法は以下の通りである。

1. 40cc のアーベル試験管で NO_x を発生
2. 空の 0.5L テドラーバッグ（一つ口）と 100mL 注射器とアーベル試験装置を連結
3. 注射器を 100mL で 5 往復させガスを攪拌させる。
4. 検知管試験の場合は、攪拌したガスをテドラーバッグに移動させる。（1～4 を 1 分以内に完結）NO_x 測定試験の場合は、ガスを注射器に移動させる。

耐熱試験管の火薬が無い部分の容積は、平底試験管の場合は、24.7mL である。これを 100ml の空気で希釈するため、下記の式で示される。

$$\text{試験管内のガス濃度} = (100 + 24.7) / 24.7 \times (\text{検知管もしくは NO}_x \text{ 計で得られた濃度})$$

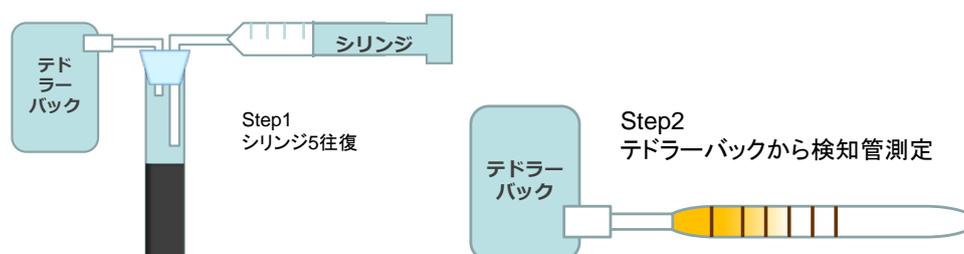


図 4.3 検知管試験におけるガスサンプリング方法
(上：写真 下：模式図)

NO_x 計におけるガスサンプリング方法を以下に示す。Step1 は、検知管法と同じである。Step2 で、採取したガスをいったんリザーバーであるセパラブルフラスコに導入する。Step3 でセパラブルフラスコを NO_x 計に接続し、NO_x 濃度の測定を行う。リザーバーでは、330mL のセパラブルフラスコを使用しているため、ここでも測定ガスは空気による希釈があるので、濃度計算の際は逆算して、濃度を求める必要がある。

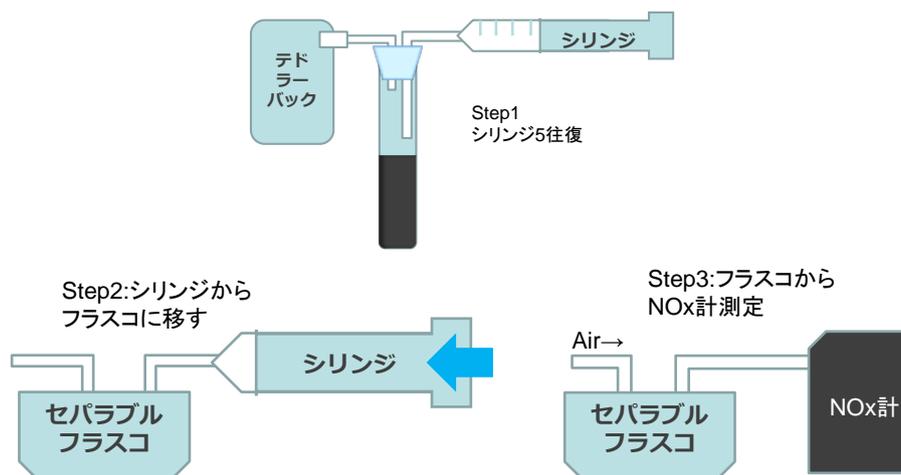


図 4.4 NO_x 計におけるガスサンプリング方法（模式図）

4. 3 アーベル耐熱試験

アーベル試験管に第一標線まで火薬サンプルを加える。次に、ヨードカリデンプン紙の下部をグリセリン水（50%/50%）約 7 μ L で湿らせ、ゴム栓から吊るす。フタ付き恒温槽(65 \pm 1 $^{\circ}$ C)に浸けた時点から時間をカウントする。規定の時間になったら恒温槽から外す。

4. 4 検知管試験

使用した、検知管を表 4.1 に示す。ガステック 11L は、100mL のガスを 2 回吸引するのが標準仕様となっているが、1 回吸引の場合でも、係数 3.3 を乗ずることにより、0.66~16.5ppm の範囲での濃度定量が可能である。4.1(4)で示したガスサンプリング後に、検知管で濃度を測定する。その他使用した検知管は、付録Dに詳細を添付した。

表 4.2 ガステック検知管 (#11L)

目盛範囲:	0.2~5ppm[基準n=2]
測定範囲:	0.04[n=8]~16.5ppm[n=1]
吸引回数[n]:	2[基準],1,4,8
1回(100ml)の吸引時間:	2分
検知限度:	0.01ppm[n=8]
変色:	白色→黄橙色
温・湿度補正:	なし
有効期限:	3年
指示精度:	CV=5~10% (CV:変動係数=σ:標準偏差÷平均値×100)



図 4.5 気体採取器 (左) 検知管 11L (右)

4. 5 NO_x 測定

NO_x 測定には燃焼排ガス用 NO_x-O₂ 測定装置 NOA-7000 (島津製作所) を使用した。NO_x 計には常圧式化学発光法、O₂ 計にはジルコニア法を採用している。NO とオゾン (O₃) による化学発光反応を利用して NO 濃度を測定する装置である。試料ガスの NO と空気から生成した O₃ は反応槽内で混合され、NO₂ となる。NO₂ が基底状態に戻るとき 590~2500nm の光を放射する。この光の強度をシリコンフォトダイオードで測定する。NO₂ はあらかじめ NO へ電気炉内の高性能触媒を用いて当量変換されている。



図 4.6 燃焼排ガス用 NO_x-O₂ 測定装置 NOA-7000 (島津製作所)

5. 実験結果

5. 1 アーベル耐熱試験

(1) NO、NO₂標準ガスによるヨードカリデンプン紙の赤変確認実験

標準ガスを用いて、NO および NO₂ の濃度とヨードカリデンプン紙の赤変時間の関係を明らかとするために、次のような実験を行った。40mL アーベル試験管に100ppm の NO および NO₂ を注射器を使用して 100cc 導入した。

($100 \times (100 / (40 + 100)) = 71\text{ppm}$) 試験管、テトラ-バッグ、注射器を 5 往復させガスを十分に攪拌し、65°C で、20 分恒温槽にて保持した。実験結果は以下の通りであった。

① NO 71ppm 赤変有り

② NO₂ 71ppm 赤変無し

ヨードカリデンプン紙は、NO ガスのみ呈色させる。NO₂ ガスでは呈色しない事がわかった。(図 5.1)

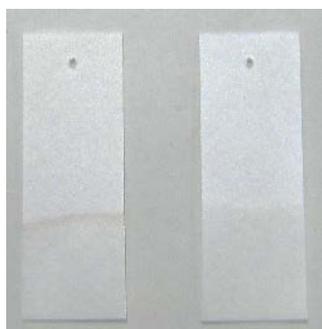


図 5.1 ヨードカリデンプン紙赤変

(左) NO 71ppm 赤変有り (右) NO₂ 71ppm 赤変無し

次に、NO 標準ガスの量を変化させて、耐熱試験管に注入し、赤変までの時間を計測した。この結果、8 分以内に赤変するのは NO 濃度が 45ppm 以上であった。NO 濃度が薄いと時間を要する。特に、30ppm 以下だと赤変しない。NO 濃度とヨードカリデンプン紙には、一定の相関があり、15 分以上の色判定は、判定にばらつきあることがわかった。(図 5.2)

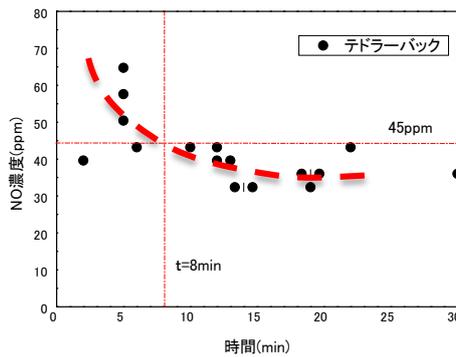


図 5.2 アーベル試験赤変時間と NO 濃度の関係

次に、15分で赤変する2.日油製DB無煙火薬の試験例を示す。(図5.3)15分で基準紙と同等の赤変が確認された。5分では赤変無し。30分では、明らかな赤変が確認されている。15分程度での赤変の場合は、赤変時間のバラツキは少ない。30分以上では、界面のにじみなどが有り、バラツキが多くなる。

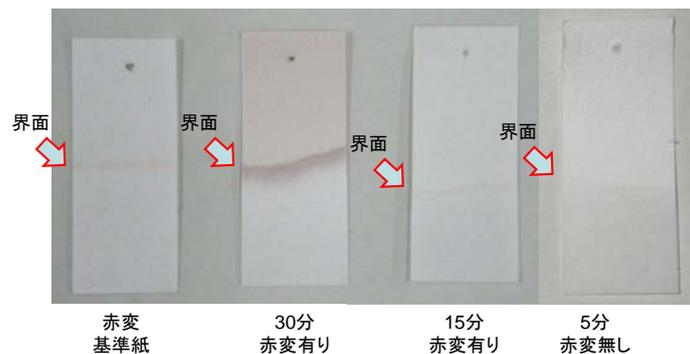


図 5.3 2.日油製DB無煙火薬 ECL1.3%含有 (耐熱時間 15分) のアーベル試験結果

5. 2 NO_x 測定

(1) NO 標準ガス測定実験

本PJで使用した、NO_x計は、主に自動車の排気ガス測定用のため、吸引するガス流量が1L/minと多いため、セパラブルフラスコを用意して、100mLのガスを希釈し、クロマトグラムの面積で定量することとした。注射器の100mLガスを320mLセパラブルフラスコに導入し、次にセパラブルフラスコからNO_x計に導入する。(図4.4)標準NOガス1.87ppm ($6/320 \times 100\text{ppm}$)の時間-濃度曲線を図5.4に示す。ピーク濃度0.8ppm、測定時間は2分であった。

NOガス9.4ppm ($30/320 \times 100\text{ppm}$)までプロットした回帰直線も示した。(図5.4)低濃度ではバラツキがあった。一方、高濃度の31.2ppmでは計算値は実測値よりも7%大きい。注入するガスの体積が大きくなるとロスが大きくなるためである。1-30ppm (320cc)までは、定量測定可能であることが確認できた。

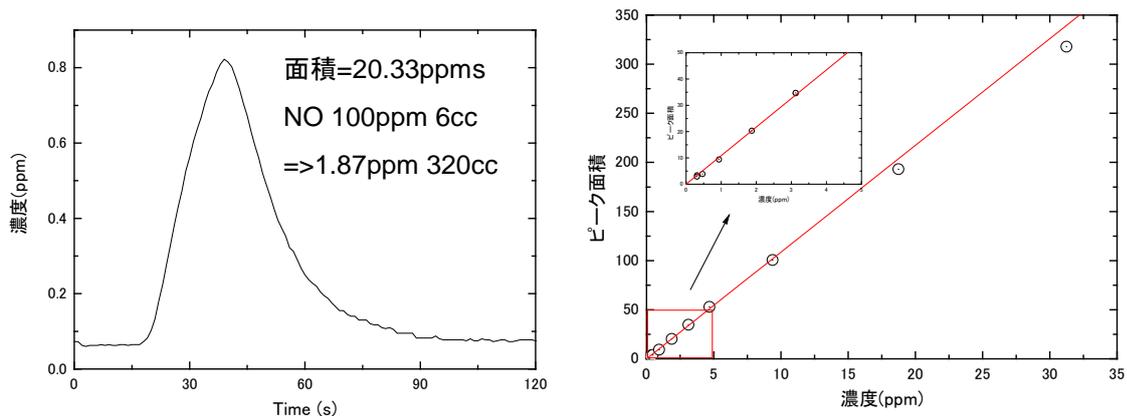


図 5.4 NO_x 計への NO を導入した際の時間-濃度曲線 (左) と濃度-ピーク面積曲線 (右)

5. 3 検知管試験および NO_x 試験結果

(1) NO, NO₂ ガスによる検知管計測の確認試験

検知管で測定する濃度が、妥当な測定値であるかどうかの確認のため、濃度既知の NO, NO₂ ガスを試験管に導入し、検知管で実測して、検知管実測値とガス希釈値の相関を確認した。

100ppm の NO, NO₂ ガスを 40cc のアーベル耐熱試験管に注入 (2, 4, 10cc) 次に 100cc 空気を入れた注射器、試験管、テドラーバッグを連結し、注射器を 5 回往復 (十分に混合) させる。さらにテドラーバッグに 100cc のガスを保持し、検知管 (ガステック 11L NO_x) で、テドラーバッグのガスを分析した。検知管で測定した濃度=ガス希釈値となるかどうか確認を行った。結果を図 5.5 に示す。NO₂ に関しては、 $Y=1.09xX$, NO に関しては、 $Y=0.81xX$ となった。ほぼ問題なく、検知管により、NO, NO₂ ガスが測定できる確認が取れた。

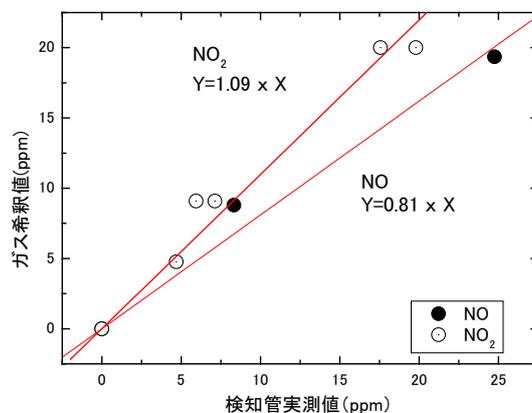


図 5.5 検知管実測値とガス希釈値の関係

(2) シングルベース無煙火薬とニトロセルロース (NC) の安定度試験

検知管と NOx 計で得られたポイントを下記のグラフにプロットした。ポイント近傍にて、最小二乗法による直線近似を行った。SB 無煙火薬と NC に関しては、全ての薬種で、60 分経過しても、ヨードカリデンプン紙は赤変しなかった。また、検知管と NOx 計で得られた NOx 濃度結果は、ほぼ同様の結果が得られた。NOx 計は NO+NO₂ の濃度を測定している。検知管の 11L も NO+NO₂ の濃度である。

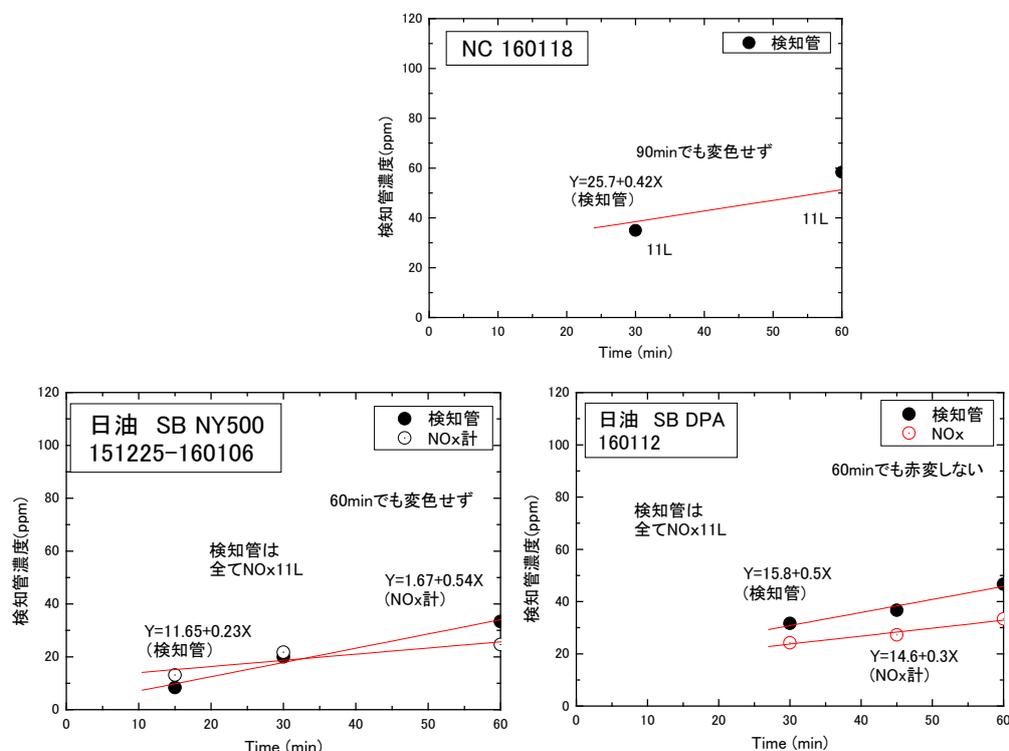


図 5.6 経過時間と NOx 濃度の関係

ニトロセルロース (上)

シングルベース無煙火薬 (左) シングルベース無煙火薬 (右)

(3) DB 無煙火薬の安定度試験 (製造時期の違い、安定剤 DPA)

製造時期の異なる、ダブルベース無煙火薬 (DPA 入り) の試験結果を示す。耐熱時間は 27min (基準薬), 37min (製品薬) であった。基準薬は、やや古い無煙火薬である。製品薬は製品として出している新しい火薬である。産総研での赤変時間は火薬メーカーでの赤変時間とほぼ同じであった。本ケースでも、検知管試験と NOx 試験は傾向が同じである。すなわち、検知管試験は妥当性が有ることがわかる。両薬種とも約 50ppm でヨードカリデンプン紙が赤変していることがわかった。

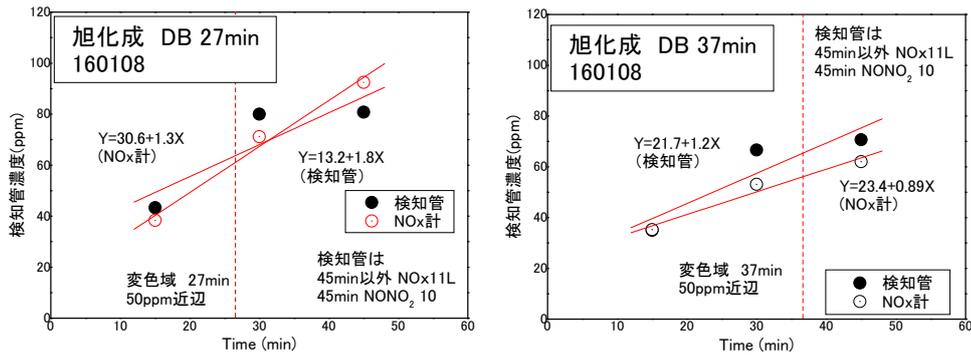


図 5.7 経過時間と NO_x 濃度の関係
(左) 1998年4月製造 (右) 2016年1月製造

(4) DB 無煙火薬の安定度試験 (安定剤の違い ECL と DPA)

ダブルベース無煙火薬 DPA 入りと ECL 入りの比較を行った。産総研での赤変時間も企業における赤変時間とほぼ同じであった。検知管試験と NO_x 試験は傾向が同じであった。両薬種とも約 50ppm でヨードカリデンプン紙が赤変していることがわかった。(図 5.8)

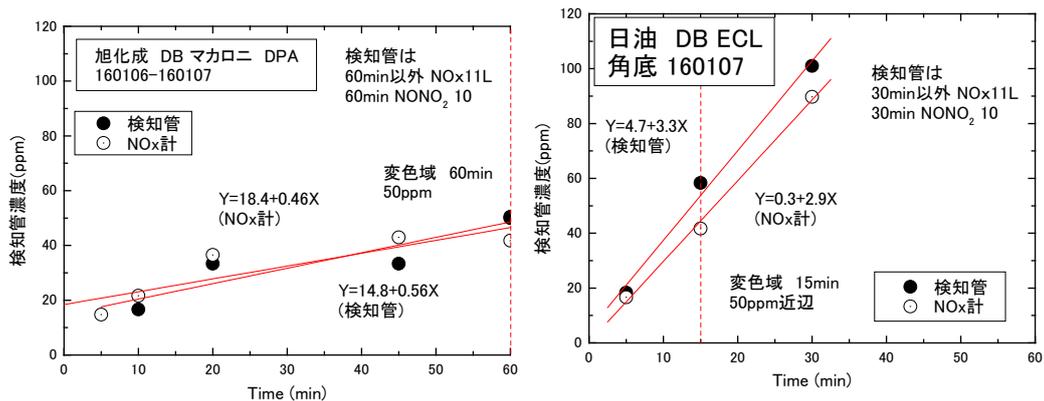


図 5.8 経過時間と NO_x 濃度の関係
(左) DB 無煙火薬 DPA 入り (右) DB 無煙火薬 ECL 入り

5. 4 赤変時間と濃度の関係

7薬種のうち、1薬種はNC、2薬種はSB無煙火薬で、60分赤変無し、4薬種はDB無煙火薬で60分以内に赤変が有った。各薬種の赤変時間はNO_x濃度が45~65ppmの範囲に収まる。この結果は、標準ガス打ち込み時の45ppm以上と近い値を示している。

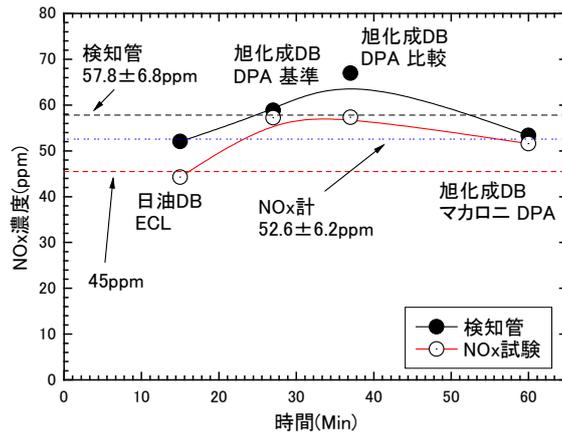


図 5.9 赤変時間と赤変 NO_x 濃度の関係

図 5.6, 5.7, 5.8 のグラフの傾きと切片を図 5.10 に示した。傾きが 0~0.75 の範囲は、耐熱時間（赤変時間）が 60 分以上で、0.75~2 の範囲は、耐熱時間が約 20-60 分を示している。2 以上では、20 分以内の耐熱時間である。

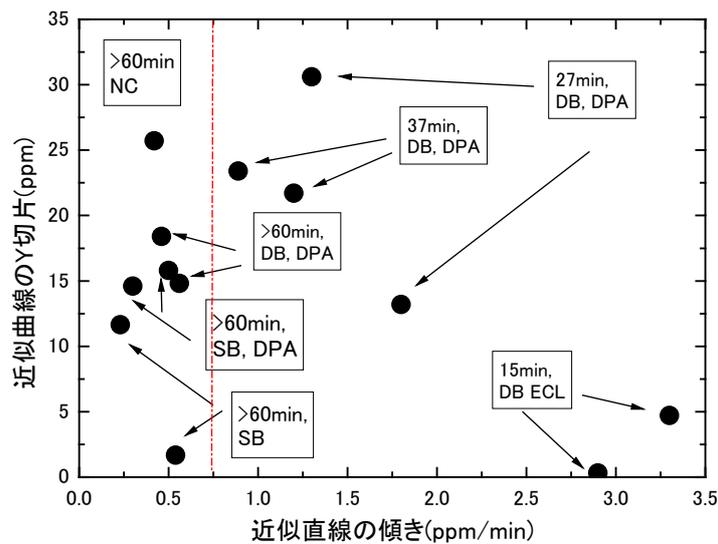


図 5.10 検知管試験、NO_x 計試験の傾きと切片の関係

6. まとめ

(1) 現行の耐熱試験方法の代替方法について、文献等により調査を行う。
==>過去の報告書、国際文書、インターネットを調査し、代替方法の調査を行った。

(2) (1) の代替方法について、試験試薬・機器等の入手容易性、現行の耐熱試験との評価結果の整合性を確認し、代替試験方法を選定する。
==>代替試験法として、検知管試験を選定した。検知管機器の入手容易性については問題ない。整合性についても確認を行い、整合性が得られた。

(3) (2) で選定した代替試験方法について、複数の企業等の試験担当者による判定結果の確認を行い、測定担当者の差によるバラツキについて検証する。
===>検知管試験については、測定担当者の差によるバラツキは無い。また、検知管自体の測定法については、NO_x計による測定とも整合性が得られており、企業で得られた結果とも同じ傾向を示した。

(4) (1) から (3) の結果から、新たな耐熱試験の方法の案を作成する。
===>新たな耐熱試験の方法として検知管試験の方法を作成した。

(5) (1) から (4) の実施に当たっては、学識経験者、火薬類関係者等の専門家による委員会を開催し、実施する。委員会は委員 5 名程度、開催回数は 2 回程度（新たな試験方法の絞り込みの検討等に 1 回程度、代替試験法案の作成及び報告書検討等に 1 回程度。）を想定。
===>専門家による委員会を 2 回開催した。

また、以下の知見が得られた。

- ・ ヨードカリデンプン紙は、NO₂ では赤変せず NO のみで赤変した。(71ppm 20min)
- ・ 無煙火薬から発生する NO_x ガスは、熱分析、ヨードカリデンプン紙の反応より、NO がほとんどと考えられる。
- ・ 確認した範囲では、検知管法は、アーベル試験の代替試験となり得ることがわかった。
- ・ 検知管を用いた濃度測定は、NO_x 計での結果とほぼ同じ結果が得られた。
- ・ 薬種や安定剤に寄らず、赤変濃度は 50ppm 程度であった。

7. 検知管試験の導入メリットとデメリット

導入メリット

- ・ 検知管試験はアーベル試験と共存可能である。
- ・ 検知管試験はアーベル試験に比べ、熟練を要さず、客観的な判定が可能。
- ・ 汎用性のある検知管を利用可能（ガステック 11L 10本 2844円）
- ・ やや高価な、火薬用ヨードカリデンプン紙（約¥200/枚）の購入と2年分のストック確保が不要
- ・ 約8分で濃度カーブの定量的判定が可能。時間短縮となる。

導入デメリット

- ・ 海外での導入事例が無い。（国際標準化への検討）
- ・ 検知管吸引器、100cc注射器の初期コストがかかる。
- ・ 粒子が細かい、火薬の場合舞い上がって注射器もしくはテドラーバッグに吸い込んでしまう。
- ・ 検知管の廃棄が必要。（クロム含有）

8. 今後の展開

- ・ 従来のアーベル試験と併用しながら、試験法の1つとして、JIS化を検討する。
- ・ 来年度以降2年程度で、火薬メーカーにもご協力頂き、JIS化および法制定に問題がないかご検討頂く
- ・ 産総研では、JIS規格とするために細かな点を詰める。
- ・ 6薬種のみでのデータ取得のため、データ取得点数を増やす。
- ・ 60分以上等傾きが1以下の火薬については、一定期間は検査しなくて良い等の規制緩和を行い、検知管導入方式のメリットがあっても良いのでは無いか。

以上

付録 A
委員会議事録

「平成27年度火薬類経年劣化評価方法に関する調査研究」

第1回委員会議事録

【日時及び場所】

平成27年10月16（金）10:00～12:00、経済産業省別館10F企画本部会議室。

【出席者】 敬称略

委員長：中村順（総安研）

委員：新井充（東大）、奥永一郎（ダイセル）、熊谷恒佑（旭化成ケミカルズ）、中野充士（日油）、森田淳子（防衛装備庁）

オブザーバー：太田聡、高橋朝子（経産省）

事務局：岡田賢、松永猛裕、秋吉美也子（産総研）

【議題】

- 事業内容の概要（説明：岡田）
- 安定度試験に関する海外動向調査（説明：松永）
- 各社の安定度試験の実施状況と問題点
（説明：奥永（ダイセル）、熊谷（旭化成）、中野（日油））

【経産省 太田対策官】

経産省では、火薬類取締法の技術基準の見直しを行っている。2月に火薬工業会、全火協と議論をさせて頂いた。時代にそぐわない技術基準が出てきているため、試験法を見直したいとの結論に至った。安定度試験に関しては、試薬がうまく入手出来ないとの声が聞こえてきている。10年前にも安定度試験見直しのプロジェクトが存在したが、もう一度、原点に立ち戻り、代替試験方法の開発、ゼロベースで検討をお願いしたい。

【討論概要】

事業内容の概要

事業目的、実施内容について説明。安定度試験の中で、耐熱試験のみを対象として検証する。10年前の事業で代替試験として提案された検知管試験の検討を主に行うが、同試験は安定剤の影響を受けることが示唆されており、代替は容易ではない。海外動向も参考にしながら、安定度試験の望ましい方向をまとめる。委員会で方針をきめながら、進めて行きたい。各社に検証用の火薬などの提供を依頼（入手の目処は11月末まで）。

- 検知管試験のコストは210円～430円/本。ヨードカリウムでんぷん紙より割高（日油情報）。
- ヨードカリウムでんぷん紙は試験体により発色のしやすさが変化する。ダイナマイト系は発色しやすく、判定に個人差がでにくい。無煙火薬系は徐々に変色し、色も淡褐色で判定が個人差を生じやすい。ダイナマイトには安定剤は入っていない。アーベル試験では安定剤が影響しているかもしれない。
- ヨードカリウムでんぷん紙はロットにより標準色の色や太さが違う。個人差がでる原因となっている。
- ADVANTECの見学では、火薬類用のヨードカリウムでんぷん紙試験紙は、機械ではなく、丁寧に人の手によって作製。2年おきの生産体制となっており、2年前と規格などが変化しないよ

うに管理されているため、コストが高くなっている。

- 数gしか輸入しないものに対して、安定度試験を実施するのは合理的ではない。
- 産総研は新しい分析法を試み、基礎基盤としてサポートする。たとえば、数ppmのNO_xガス分析が可能な、長光路ガスセル FT-IR（11 月末には分析可能）や、NO_x計の調整を行っている。

安定度試験に関する海外動向調査

国連が指針をだしている。色々な方法があって、今後統一的なガイドラインを示す必要がある。アーベル試験は「推奨試験法」の一つではあるが、すべての国が採用しているわけではない。NO_xの評価方法としては、アーベル試験以外に、試験設定温度が高いベルクマンユンク試験、メチルバイオレット試験などがある。安定剤の残量を評価することも推奨されており、新分析方式として、HPLC、NIR、TLCなどが提案されている。ニトロセルロース用と弾薬用でわかれている。

基本的には、安定剤の残量をチェックするか、NO_xガスを評価するかのどちらかである。

- 基本的にはNO_xを測定する方がいい。安定剤含有量は1%程度なので、分析が困難である。
- 安定剤を定量するなら、アセトンで溶解させるか、ソックスレー抽出して分析する方法がある。防衛装備品の成分分析ではソックスレー抽出を行っている。
- 安定剤の残量に関して、海外提案の TLC は安価であるが定量性は乏しい。非破壊試験である NIR は有効な試験と考えられる。
- 火取法では、弾薬は火工品であるため、対象とならない。弾薬から出した状態で、火薬のみ保存した火薬類の安定度を見る場合もある。
- 産総研が実施予定の長光路ガスセルによる FT-IR にて、気相中の NO_x ガスやアミン分析を実施すれば、現象解明につながるかもしれない。ぜひ実施してもらいたい。

各社の安定度試験の実施状況と問題点

- 各社ともに、アーベル試験に関しては、以下の共通な問題認識をもっている。
 - 1) 判定技能の習得が必要。
 - ①試験場所、会社間で試験成績が違う可能性がある。商取引への影響がある。
 - ②変色が標準色と一致しないケースもあり、判断が困難な時がある。
 - 2) 試験紙価格が上昇傾向にある。多めに購入するため、コストアップ。
 - 3) 試験紙は2年に1度の決められた時期にしか購入できない。
- 各社ともに、検知管試験に関しては、以下の共通認識をもっている。
 - 1) ヨードカリウムでんぷん紙よりも試験コストが高くなる。
 - 2) 試験の所要時間が長くなり、非効率的となる可能性がある。自動化できれば検討の余地がある。
- ヨードカリウムでんぷん紙の提供はできるかもしれないが、装置や試験管の提供は難しい。
- 代替試験として、NO_x化学発光試験、カルベ式熱量計などの可能性が提案された（旭化成）。
- 発火するまでの温度が、本当の安定度である。（旭化成）
- ヨードカリウムでんぷん紙の判定は困難なので、検知管の指示薬を使用するような技術があ

れば面白いかもしれない（ダイセル）。

- 試験法をかえるにあたっては、火薬類取締法の改訂が前提である。ダブルスタンダードにならないようにしてほしいとの要望があった。NDSの化学発光法は採用していない。また、火薬類取締法上の耐熱試験は誰でもできる方法である必要があり、特殊な装置を使用する方法は好ましくない。（日油）

その他

- サンプルの供試に関して

旭化成　ダブルベースは安定剤がDPAのみ。新、旧提供する事は可能。

ダイセル　2年以上古いものは基準薬分しか保管していない。基準薬を提供できるかどうかは即答できないが、新しいものは提供可能。ダブルベースは安定剤がECL。

日本油脂　古いものは基準薬分しか保管していない。基準薬は少ないので提供は難しい。新しいものであれば、提供可能。

ダブルベース（安定剤ECL）、シングルベース（安定時DPA）の提供可能。

- 安定剤のみ（DPA、ECL、AKⅡ、2NDPA）、各10gずつ提供可能（日油）。
- ラウンドロビンを行う際には、同じ製品を各社に配り、各々の環境でアーベル試験を実施し、比較してはどうか。平成14年3月の報告書では、2～5ページに各社で同一試料についてラウンドロビン試験をしたことが報告されている。
- 古い火薬が入手できない場合は、加速老化させて比較したらどうか。福岡大の加藤先生が加速老化に詳しい。
- 代替試験の検討において、NO_x化学発光試験は実施可能である（旭化成）。
- ヨードカリウムでんぷん紙の一般用と火薬用で違いがあるのか、一度検証しておく必要がある。

今後のスケジュール

- 本委員会で提示された意見、要望を基に、早急に産総研で具体的試験内容を検討し、各社に依頼する内容を整理する。委員にメールベースで回覧し、意見をいただく。
- サンプル供試に関しては、事業期間が短いので、11月末に産総研着となるような段取りをしておいて欲しい。（産総研）
- 第2回委員会は平成28年2月10日A.M.10:00から。

以上

「平成 27 年度火薬類経年劣化評価方法に関する調査研究」 第 2 回委員会議事録（案）

【日時及び場所】

平成 28 年 2 月 10（水） 10:00～12:00、経済産業省別館 10F 大会議室

【出席者】 敬称略

委員長：中村順（総安研）

委員：新井充（東大）、奥永一郎（ダイセル）、熊谷恒佑（旭化成ケミカルズ）、中野充士（日油）、森田淳子（防衛装備庁）

オブザーバー：福原和邦、太田聡、高橋朝子（経産省 商務流通保安 G 鉱山火薬類管理官付）、曾根邦男、榎健介（経産省 産業技術環境局 国際標準課）

事務局：岡田賢、松永猛裕、秋吉美也子（産総研）

【議題】

- 第 1 回議事録案（説明：岡田）
- 報告書案全体の概要（説明：岡田）
- アーベル試験、NO_x 測定結果（説明：熊谷（旭化成ケミカルズ））

【討論概要】

第 1 回議事録案

第 1 回委員会議事録案について説明。細かい数値のミスはあったものの、了承いただいた。

報告書案の全体概要

本プロジェクトで供試いただいたサンプルを含め、計 7 種類の無煙火薬について、アーベル試験と検知管試験を行い比較評価した。検知管試験は、10 年前に検討した際の方法を改良させ、標準ガスで試験法の妥当性を考慮しながら実施した。また、NO_x 計など他の手段でも検証を行った。その結果、検討した薬種においては以下のことが判明した。

- 薬種、安定剤の種類にかかわらず、ヨウ化カリウムデンプン紙は NO ガス濃度が 50ppm 程度で赤変する。
- 無煙火薬から発生するガス種は NO がほとんどである。
- 検知管試験と NO_x 計での濃度評価結果が一致する。
- ヨウ化カリウムデンプン紙は NO₂ では赤変しない。（標準ガス 71ppm で検証）

さらに、今後の方針として、従来のアーベル試験と併用しながら、試験法の一つとして検知管試験の JIS 化を検討することを提案した。質疑応答は以下の通りである。

- 【質疑】 NC はアーベル試験 60min で発色していない。アーベル試験では NO は発色、NO₂ は発色しないようなので、たとえばシングルベースとダブルベースで生成するガスの比率が異なっているのではないか。今回はダブルベースをメインに検討しており、シングルベースはあまり検討していないので、一概に決め付けるのは時期尚早ではないか。
 【回答】アーベル試験は、最初に試験紙を水とグリセリンで湿らしている。発色は界面で起こり、試験時間が 60 分経過の現象については、水が蒸発しており、赤変が起こりにくい。また、今回の検討範囲内では、NO₂ の発生は殆どないと考えているが、さらなる評価を行う必要はある。
- 【質疑】シングルベースとダブルベースで発色のメカニズムが同じであるか否かを明確にして欲しい。シングルベースは安定で、アーベル試験は長時間では評価法として問題があるなら、加熱温度をあげて、試験時間を短くすることで試験紙の水分が乾かないうちに発色させるなどの確認試験をお願いしたい。シングルベースでも、NO と NO₂ を同時測定可能な検知管試験を行い、検証の要望があった。
 【回答】提案を考慮して、次のステップで検討したい。
- 【コメント】無煙火薬の分解時に NO が主にでており、NO₂ は確認されず、NO と NO₂ が同時に出ているわけではないということは、新たな発見である。無煙火薬を長期間置いておくと褐色のガスが確認されるが、まさしく NO₂ の発生を意味している。しかし、燃焼反応では NO が発生して、冷やされると数時間で NO₂ に変化するという文献もある。光化学反応の影響も受けると考えられる。メカニズムをもう少し検討すると面白い。
- 【質疑】P27 のグラフで、そもそもグラフは 0 点を通るべきなのが疑問である。安定剤の効果は、発生する NO_x を安定剤が吸収することで誘導期が生じるというのが一般的な考えである。安定剤の機能をどのように考えるかを検討する必要がある。
 【回答】今回は短期間であり、詳細には検討できていない。もう少し丁寧に検証する必要がある
- 【コメント】教科書的には、分解反応は液相と気相での生成物で自触媒的に進行するという理解である。直線的ではなく、指数関数的に進行するのではないか。
- 【コメント】アーベル試験は初期反応をみている。暴走反応であれば指数関数的に変化するが、この試験は暴走反応を評価しているわけではない。まず、表面での反応が起こり、内部へと反応が進行していく。初期の反応と暴走反応はわけて考える必要がある。
- 【コメント】アーベル試験は、薬種の形状によって結果が左右される。まずは表面反応が進行することのひとつの根拠である。
- 【コメント】アーベル試験と代替するかどうかを検討するのであれば、たとえばアーベル試験において 8 分で発色する薬種について、検知管試験でも同じ結果が得られるかどうかを、薬種をふやして丁寧に検討した方がよい。

- 【質疑】アーベル試験では8~9本/回の同時評価が可能であるが、検知管試験では同時には評価できない。効率化には問題がある。
【回答】加熱時間が8分、ガス攪拌時間が1分、サンプリング時間が2分となっているため、加熱のタイミングをずらせば、運用次第では、極端に検知管試験の時間がかかるわけではない。時間短縮には検討の余地がある。
- 【質疑】検知管導入のためには、測定器など一式を揃える必要がある。メーカーはともかくとして、綿薬を所有するユーザーには無理ではないかとの指摘があった。
【回答】アーベル試験に使用する火薬用ヨードカリウム試験紙は2年に1度の限られた時期での予約販売で、試験紙の入手が本プロジェクトでもっとも困難であった。実際、産総研でも、販売時期が過ぎており、製造会社から購入できなかったため、旭化成ケミカルズと日油の2社からご提供いただいた。検知管試験は一般的に広く知られた試験法で、汎用性が高く、すぐ入手できるものである。初期導入額としては2~3万で、費用的には、ハードルは高くないと思う。
- 【質疑】ヨウ化カリウムデンプン紙がNO₂で発色しないのは原理的に疑問である。
【回答】我々も悩んでいる。しかし、今回、実験的に検討した限りでは発色しないという結果である。界面反応で、且つデンプンの中にヨウ素がとりこまれてということがあるので、現象が複雑なのかもしれない。
- 【補足説明】FT-IR用の長光路ガスセルでNOおよびNO₂の評価を行った。その結果、NOの感度が低く、NO₂の感度は高い。本装置の導入は12月で、検討がまだ不十分である。NOに関しては、薬量を増やすなどの措置をする必要がある。
- 【補足説明】補足的にTG-MS測定を行った（測定条件3k/minで120℃まで加熱）。今回の薬種ではいずれもNOのみが観測され、NO₂は検知されなかった。これは検知管試験と対応した結果である。気になる点としては、SBにおいて、60℃付近より発生し始めたNOガスが110℃付近で減少しはじめる。これは再現性のある現象であるが、理由は不明である。

アーベル試験、NO_x測定結果

旭化成ケミカルズ供試の無煙火薬品に関して、アーベル試験とNO_x測定の相関性を取得すべく、比較試験を行った。アーベル試験での変色時間は異なるが、変色する際のNO_x発生量は一致することが判明した。

- NO_x計はひとつであるが、12本のサンプル管を自動的に切り替えて、1本ずつ測定している。その意味では検知管とは異なり、連続での測定が可能である。
- 装置は、基本的には、元防衛省木村潤一氏のアドバイスに従い、機器メーカーと相談して作製された。装置には綿薬測定用と表示されている。
- 装置の問題点は、綿火薬用として設計されているにもかかわらず、配管がみえない。即ち、配管の掃除が大変である。試験中はニトログリセリンの揮発もあるし、結果に影響はないかもしれないが安定剤も配管を汚す可能性がある。この点は改良が必要である。
- 同装置では最初試験管内を窒素でパージする。アーベル試験は空気雰囲気下での試験なので、その影響はあるかもしれない。

- 値はグラムあたりの絶対発生量 (uL) でわかりやすい。ppm 表示だと、試験装置によって体積が異なるし、希釈率もあり、比較が難しい。

委員長および各委員のコメント

- ガス発生とアーベル試験とは相関性があり、代替試験法としての期待がある。ただし、アーベル試験が実用的であるのは簡便性が高いことにある。現場におとすためには簡便性を検討する必要がある。もう少しつめられたらよいと考える。(旭化成ケミカルズ 熊谷委員)
- 10 年前の検証に比べると、新しい試験法の実現性が高くなっていると思う。ただ、なんらかの装置が必要となった場合、メーカーは装置を調達可能であるが、綿火薬を所有するユーザーが存在する。ユーザーにおいて大掛かりな装置の導入は無理という感じがする。(ダイセル 奥永委員)
- 本来の綿薬の安定度を考えたとき、何を評価したらいいのかというところまでたどりつけるといい。また、試験を実施する側としては、メーカーは多少の機器は対応可能である。しかし、ユーザーは無理と考える。したがって、ひとつの選択肢としてとりいれていただければいいと思う。(日油 中野委員)
- NO が発生しているというのは新しい発見で、アカデミックに面白い。実用的には可能性がでてきていると思うので、もう少し細かくつめるとよい。実用性もあわせて考える必要がある。(東大 新井委員)
- 短期間に新しい結果がでてきて面白かった。実際に使う人の立場にたって、導入できる否かを考えて複数の選択肢を用意するとよいと思う。また、精度をあげるには、議論の中でもでてきたが、8分で発色するようなサンプルについて集中的にやるとよいと思う。その際に、たとえば加速老化試験を取り入れるなどの手段を考えるとよいと思う。さらに、次段階の話かもしれないが、規制緩和の観点もあると思う。科学的に問題ないという証明が確実にできるのであれば、そういうことも実現可能かと思う。ぜひ視野に入れておいてほしい。(防衛装備庁 森田委員)
- 短期間ではあったが、基礎的な検討ができたと思う。分解のメカニズムは複雑な因子がからみあっていて、難しい。アーベル試験はいろんな要因をいいかげんに、考慮せずにやれてしまうので、有利なのであろう。化学発光試験や検知管試験においては、いろいろな要因が結果に影響するので、判断が難しくなってくる。だからこそ、なかなか代替案につながらない。簡便な方法なのでアーベル試験に頼ってしまうが、安全という観点で言えば、もう少し、つきつめてやるべき問題だと思う。自然発火を防ぐにはどうすべきかが重要なので、時間がかかっても詳細につめていく必要があると思う。ぜひ継続してほしい。(中村委員長)

経産省 福原火薬専門職のコメント

- 今回の検討は、現在、基準の見直しをすすめている中でのひとつのテーマである。アーベル試験では試験紙が簡単に入手できないなどの問題が大きい。また、昭和 25 年からのやり方であり、現在はいろいろな分析装置もあるので、誰でも判定可能な試験をつくりたいという方針もある。そういう意味で、ある程度別の方向性がでたので、非常に安心している。できれば、今後も精力的にすすめていきたい。さらに試験法を一つに統一するという事ではなく、選択肢をふやすことが大事であると考えている。選択肢をふやすといってもいい加減なものはだめなので、おのおの規格化する必要がある。その基準の中で、試験を実施する側に選んでもらう形を考えている。引き続き皆様のご協力をあおぎたい。

その他

- 報告書に関しては、作成しだいメールで回覧し、委員の皆様のご意見を伺う。
- 報告書の中では、NO_xではなく、できるだけ NO と NO₂にわけて記述してほしい。

以上

付録B
平成13年度報告書

火薬類安定度試験方法検討委員会 報告書

平成14年3月

社団法人 全国火薬類保安協会

目次

1. 目的	1
2. 火薬類安定度試験方法検討委員会の構成	1
2.1 委員会委員	1
2.2 委員会検討経過	2
3. 報告書の構成	2
4. アーベル耐熱試験及び機器分析に用いた試料	2
5. アーベル耐熱試験計画及び結果の概要	2
5.1 アーベル耐熱試験実施場所及び試料No.	2
5.2 第1回目アーベル耐熱試験	3
5.3 第2回目アーベル耐熱試験	4
5.4 考察	4
6. よう化カリウムPVA耐熱試験の概要	5
6.1 方法	5
6.2 試験装置	5
6.3 試験試料及び実施場所	5
6.4 試験結果	6
6.5 考察	6
7. 機器分析計画及び結果の概要	6
7.1 機器分析の実施場所と試験名称	6
7.2 NO _x 化学発光試験	6
7.3 イオン chromatography 試験	7
7.4 電気伝導度試験	8
7.5 NO _x 化学センサー試験	9
7.6 検知管試験	9
7.7 安定剤減量測定試験	10
8. 耐熱(65℃)試験マニュアル	11
9. 今後の課題	13

【別添】 各社の試験実施記録

1. 目的

火薬類の発火又は爆発による事故・災害防止のため、火薬類取締法第36条において、製造後経済産業省令で定める一定期間を経過した火薬類を所有する者又は火薬類を輸入した者は、その火薬類について安定度試験を行わなければならないことが規定されている。

その安定度試験は、火薬類の種類、その火薬類の製造後の経過年等によりアーベル耐熱試験、遊離酸試験、加熱試験の3種類であり、その試験の単独又は組み合わせによって試験を行い、所有している又は輸入した火薬類の安定度を評価しなければならない。

その中で特にアーベル耐熱試験については、いわゆる官能的評価方法のため、試験場所の照明等の環境、試験者の経験により評価の精度に問題が生じるとも言われており、この不備を補完するため、分析技術の進歩と相まっていわゆる定量的評価方法を加えて総合的に安定度評価を行っている場合もある。

一方、近年消費の多様化にともない火薬類の種類が増加し、またそれに添加される化学物質の種類が増えてきたことにより、現在の安定度試験による評価方法に問題が生じてくるおそれもある。

従って、13年度はアーベル耐熱試験の評価精度の確認とより向上させるためのアーベル耐熱試験マニュアルの作成及び定量的評価が可能な試験方法について、実証試験をとおして提案するため「火薬類安定度試験方法検討委員会」を設けて検討を行った。

2. 火薬類安定度試験方法検討委員会の構成

構成は「委員会」及び「WG委員会」とし、それぞれの構成委員はつぎのとおりである。

2.1 委員会委員（※WG委員長兼任、**WG委員兼任）

委員長	長田 英世	九州工業大学名誉教授
委員	田村 昌三	東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境学専攻 教授
	新井 充	東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境学専攻 助教授
	飯田 光明	産業技術総合研究所 環境安全管理部 シニアリサーチ
※	中村 順	警察庁科学警察研究所 法科学第2部 爆発研究室 室長
**	中村 英嗣	九州工業大学 工学部応用化学教室 助教授
**	比嘉 清	日本火薬工業会 技術部長
**	金澤 輝男	日本油脂株式会社 化薬事業部 技術担当部長
**	廣崎 義一	日本油脂株式会社 化薬事業部 技術企画室 企画GL
**	鳥飼 隆顕	旭化成株式会社 化薬事業部 RC担当 副部長
**	北島 英二	中国化薬株式会社 企画部 部長
**	西井 茂樹	ダイセル化学工業株式会社 特機事業部 特機開発部 課長代理

（廣崎委員は第5回WG委員会より金澤委員と交代）

2.2 委員会検討経過

- ・第1回委員会 平成13年 6月18日(水) 検討方針についての検討。
- ・第1回WG委員会 平成13年 7月 9日(月) 各社の耐熱試験マニュアル及び定量試験方法の調査、検討。
- ・第2回委員会及び第2回WG委員会 平成13年 7月24日(火) WG委員会の検討状況の討議及び実証試験計画の作成。
- ・第3回WG委員会 平成13年10月12日(金) 各社の第1回耐熱試験結果及び定量試験結果の報告、検討。
- ・第4回WG委員会 平成13年11月16日(金) 耐熱試験マニュアルの作成及び定量試験結果の報告、検討。
- ・第5回WG委員会 平成14年 1月30日(金) 第2回耐熱試験結果、今後の検討方向及び定量試験結果の報告、検討。
報告書構成(案)の検討。
- ・第3回委員会 平成14年 3月 1日(金) 報告書の検討。

3. 報告書の構成

この報告書の構成は前段と後段で構成し、前段は、各社で行ったアーベル耐熱試験及び各種機器分析の結果等の概要について1頁から14頁に記述し、後段は、そのもととなった各社のデータ等を各社の試験実施記録として1-1頁から34-1頁に記述した。

4. アーベル耐熱試験及び機器分析に用いた試料

試料	試料名称	製造社名	製造年、形状等
No.1	ダイナマイト(2号楕)	日本油脂㈱	平成13年製、寸法：20mm×100g ニトロ化率：約20%
No.2	無煙火薬(シグマペース、 [※] DPA入り)	旭化成㈱	昭和56年製、不整形円盤状、薬厚：約0.2mm、安定剤量：1.0%使用
No.3	無煙火薬(グアムペース、 [※] DPA入り)	旭化成㈱	昭和54年製、不整形球状、薬径：約0.4mmφ、安定剤量：1.0%使用
No.4	無煙火薬(グアムペース、 [※] ECL入り)	日本油脂㈱	平成13年製、単孔管状、外径：2.34mmφ、内径：1.54mmφ、薬長：3.90mm 安定剤量：0.75%使用

[※]以下、DPAはジフェニルアミン、ECLはエチルセリトリートを示す。使用された安定剤の名称。

5. アーベル耐熱試験計画及び結果の概要

5.1 アーベル耐熱試験実施場所及び試料No.

4. の表の試料から実施できるものを各社選定し、次のとおり行った。

実施場所	第1回目実施・試料No	第2回目実施・試料No
旭化成㈱	No. 1、No. 2、No. 3、No. 4	No. 3
日本油脂㈱	同上	同上
ダイセル化学工業㈱	No. 2、No. 3、No. 4	同上
中国化薬㈱	No. 1、No. 2、No. 3、No. 4	—
九州工業大学	同上	—

5.2. 第1回目アーベル耐熱試験

5.2.1 第1回目アーベル耐熱試験のやり方

火薬類取締法施行規則第60条の規定を基本とし、各社が現在行っている自社のマニュアルにて、同一の試料を用いてアーベル耐熱試験を行い、社内、社間の評価精度の比較を行った。

5.2.2 アーベル耐熱試験結果(-1から-9頁参照。)

(n=5の平均値(Av:分)及びCV[※]変動係数(CV:%))

試験実施場所	判定	試料No. 1	試料No. 2	試料No. 3	試料No. 4
旭化成㈱	発色開始	Av=60.0 CV= 5.1	Av=14.4 CV= 3.8	Av=18.6 CV= 2.9	※Av=90.2 CV= 1.2
	標準紙 同一色	5回 >80	Av=18.4 CV= 3.0	Av=22.6 CV= 2.4	※Av=93.0 CV= 1.3
日本油脂㈱	発色開始	—	—	—	—
	標準紙 同一色	Av=43.0 CV= 3.3	Av=13.4 CV= 4.1	Av=15.2 CV= 2.9	Av=35.4 CV= 2.5
ダイセル 化学工業㈱	発色開始	—	Av=16.4 CV= 3.3	Av=18.6 CV= 2.9	Av=35.8 CV= 2.3
	標準紙 同一色	—	Av=21.6 CV= 2.5	Av=25.0 CV= 4.0	Av=37.6 CV= 1.5
中国化薬㈱	発色開始	Av=82.2 CV= 3.0	Av=12.4 CV= 3.4	Av=17.1 CV= 3.2	Av=29.6 CV=10.8
	標準紙 同一色	5回 >90	Av=15.7 CV= 5.3	Av=20.3 CV= 1.3	Av=51.2 CV= 7.0
※九州工業大学	発色開始	2回 >90	Av=18.7 CV= 3.1	Av=21.2 CV= 3.6	Av=45.2 CV= 2.3
	標準紙 同一色	—	Av=21.3 CV= 2.7	Av=23.5 CV= 3.7	Av=52.5 CV= 1.6

※変動係数(CV)は、以下、標準偏差×100/平均値で計算した値を表す。

※耐熱時間が長い試料の場合、試験紙が乾燥してくるためか判定が難しい。

※九州工業大学の試験はn=3の試験結果である。

5.3 第2回目アーベル耐熱試験

5.3.1 第2回目アーベル耐熱試験のやり方

各社のマニュアルの相違点、例えば試験管のサイズ、照明は昼光色で見ること、試験管の背後の配色は白にする等統一した新しい「耐熱(65℃)試験マニュアル」(11頁参照)を作成し、このマニュアルに基づき、また、再現性を高めるため同一の標準紙を用いて行った。

5.3.2 アーベル耐熱試験結果(-10から-12頁参照。)

(n=5の平均値(Av:分)及び変動係数(CV:%)、変色開始時間は参考値)

試験場所	試料No. 3	
	変色開始(分)	標準紙同一色(分)
旭化成㈱	17、18、18、18、17 AV=17.6 CV=3.1	20、21、21、21、20 AV=20.6 CV=2.7
日本油脂㈱	—	18、20、20、19、19 AV=19.4 CV=4.4
ダイセル化学工業㈱	19、19、19、19、18 AV=18.8 CV=2.4	※26、27、26、27、27 AV=26.6 CV=2.1

※完全に標準紙と一致しない、あえてこの濃度と決めた時の時間。従来、標準紙と同等と見なした時点の時間は、22、22、23、23、23分(AV=22.6 CV=2.4)であった。

5.4 考察

5.4.1 第1回目アーベル耐熱試験結果について

各社内においては、変動係数で数%以下のばらつきが少ないデータが得られた。各社間で比較すると、試料間の安定性を示す順に変動はなかったが、判定時間の絶対値ではかなりのばらつきが見られた。各社で変色開始時間及び標準色と同一になるか若しくは各社で決めた濃さになる時間を比較すると、変色開始時間の方が各社間のばらつきが小さい結果となった。

火薬類取締法施行規則の規定では、標準紙と同一の濃度に発色する時間を耐熱時間としているが、実際には同一濃度が変わる点が速度の違いで、終点の判定が困難なことから、それより薄い濃度を基準としたり、安全サイドの結果が得られる発色開始時間をとる場合が多いようである。よう化カリウムでんぷん紙の標準紙の線の濃さや幅が、箱単位で異なることも指摘された。さらに、各社間で、使用している試験管のサイズ、照明や変色を見る背景、その他の条件がかなり異なることが分かった。そこで、試験管のサイズ、照明は昼光色の蛍光灯で見ること、背景は白色にすること等の新しいアーベル耐熱試験マニュアルを作成した。

5.4.2 第2回目アーベル耐熱試験結果について

新しいアーベル耐熱試験マニュアルに基づき、さらに再現性を高めるために、同一の比較試験用標準紙を用いて行った。印刷等でより再現性のある標準紙も検討したが、困難であり、実際には現在の標準紙の中からなるべく薄い色の1枚を選定して使用した。

3社で行った結果は、各社内でのばらつきは第1回目の試験と同様に少なかった。標準紙と同一の濃さになる判定では、第1回目に対して時間が増加した社と減少した社があった。

参考値としてとった変色開始時間については第1回目とほぼ同じ時間が得られた。多くの社で再現性のあるデータを得るには、変色開始時点や標準紙と同一の濃さになる点の判定方法、基準を各社間で統一する必要がある。

5.4.3 アーベル耐熱試験用試験管の統一

アーベル耐熱試験用試験管寸法、内容積については、告示(平成7年通商産業省告示707号)に規定されている。

備考：告示(平成7年通商産業省告示707号)に規定の試験管仕様。

長さ165mm×外径約19mm(内容積38cm³～40cm³)

しかし、耐熱試験の各社間のテストを進めていくなかで、各社が使用している試験管の中には小さいものがあることが分かった。これは、過去に特殊試験管の発注を避けJIS規格品に近似したものを注文した結果と思われる。

具体的には、内容積38cm³～40cm³に対して31cm³～33cm³と最大約25%小さく、この内容積の違いが試験管内のガス濃度に影響し、結果的に耐熱試験結果に影響を与えていることが考えられた。今後の対応として、告示に規定の試験管の仕様は、試験管の肉厚を考慮して次のとおり変更することが望ましい。

アーベル耐熱試験用試験管仕様：内容積38cm³～40cm³(長さ165mm×外径約20mm)。

6. よう化カリウムPVA耐熱試験の概要

6.1 方法

アーベル耐熱試験と同様標準紙を用いて官能的評価で耐熱時間の判定を行う方法で、アーベル耐熱試験に比べて変色感度が鋭感であるといわれている。

その概要は、アーベル耐熱試験の方法と同じであるが、アーベル耐熱試験はよう化カリウムでんぶん紙を使用するのにに対し、よう化カリウムPVA耐熱試験は、でんぶんの代わりにPVA(ポリビニルアルコール)を使用して試験紙にしみ込ませ、乾燥させた試験紙を使用する。

6.2 試験装置

アーベル耐熱試験装置と同一で、よう化カリウムでんぶん紙の代わりによう化カリウムPVA試験紙を使用する。

6.3 試験試料及び実施場所

試料No.1及び試料No.2、試料No.3、試料No.4の全試料について九州工業大学で行った。

6.4 試験結果(-13-頁参照。)

(試料No.2～試料No.4の繰り返しはn=3)

判定	試料No.1	試料No.2	試料No.3	試料No.4
発色開始	2回>90	Av=22.2 CV= 1.3	Av=19.5 CV= 2.6	Av=35.7 CV= 2.9
標準紙 同一色	—	Av=24.7 CV= 1.2	Av=22.3 CV= 2.6	Av=39.5 CV= 1.9

6.5 考察

4. の表のダイナマイト、無煙火薬を試料として九州工業大学で試験した結果は、ばらつきが少ないが、アーベル耐熱試験と比較して耐熱時間が若干異なる結果となった。

しかし、よう化カリウムPVA試験紙の製造ロットが異なると判定時間が異なってくるのが分かり、よう化カリウムPVA試験紙の作成の方法も検討の必要がある。アーベル耐熱試験の代用とするためには、他社での測定の比較及び安定したよう化カリウムPAV試験紙が得られることが必要である。

7. 各種機器分析計画及び結果の概要

アーベル耐熱試験の短所である官能的評価より、より精度よく定量的評価ができる可能性が期待できる方法には、いわゆる機器分析がある。

安定度に関する海外で行われている定量的評価方法、今後の防衛庁規格、各社手持ちの分析機器等を総合的に考慮し、次のとおり機器分析計画をたてて実施した。

7.1 機器分析の実施場所と試験名称

試験実施場所	機器分析名称
旭化成㈱	NO _x 化学発光試験、安定剤減量測定試験
日本油脂㈱	イソクロマトグラフ試験、電気伝導度試験、安定剤減量測定試験
ダイセル化学工業㈱	NO _x 化学センサー試験
中国化薬㈱	検知管試験
九州工業大学	検知管試験

7.2 NO_x化学発光試験

7.2.1 方法

試料を密閉状態で65.5℃で所定時間加熱し、発生するNO_xガスをNO_x化学発光分析計に導き、NO₂ガスとなる時放射される光をセンサーで検出し、ガス中のNO_x濃度(μ値)を測定する。各所定時間ごとにn=1から3で行った。

なお、安全管理の観点から、測定限界を10ppmとし、それ以上は測定しなかった。

7.2.2 試験装置

NO_x化学発光法耐熱度試験装置(ECL-77A)で試験管内容積:17.1cm³を用いて行った。
なお、試験管内容積はアーベル耐熱試験用試験管(約38cm³~40cm³)と同じにすることはできなかった。

7.2.3 試験試料

試料No.2及び試料No.3を各1.3g/回使用した。

7.2.4 試験結果(-15-、-16-頁参照。)

加熱時間にほぼ比例してNO_xが増加しているが、試料No.2のシングルベース、試料No.3のダブルベースで、発生量に大きな差が見られた。

シングルベースにおける測定結果のばらつきは以下のとおりであった。

加熱時間5分の時(n=3) Av=6.93ppm CV=2.2%。

加熱時間7分の時(n=3) Av=9.97ppm CV=1.2%。

7.2.5 考察

NO_xを全てNOに変換して測定しているため、発生するNO及びNO₂の合計を見ていることになる。耐熱時間では旭化成の結果で試料No.2が18.4分、試料No.3が22.6分であるが、試料No.2では7分で約10ppm程度であり、18.4分の耐熱時間ではNO_xはかなりの高濃度であると予想されるのに対して、試料No.3では20分で8.08ppmでありさらに検討が必要である。

7.3 イオンクロマトグラフィー試験

7.3.1 方法

試料を密閉状態で65℃浴槽で所定時間加熱し、その後発生するガスを水にバブリングさせイオンクロマトグラフィーにて水中のイオン量を測定し、予め作成しておいたNO₂量とイオン量の検量線から、ガス中のNO₂濃度を測定する。各所定時間ごとにn=2又は6で行った。

7.3.2 試験装置

試料加熱発生装置は、アーベル耐熱試験用試験管(内容積:約36cm³)と同じものを使用、NO₂捕集装置は50cm³の試験管に水を20cm³まで満たしたNO₂トラップ管を使用する。

イオン量測定機は、DIONEX社製・イオンクロマトグラフ2000iを用いた。

7.3.3 試験試料

試料No.4及び参考として共通試料以外の日本油脂製・無煙火薬A(ダブベース、ECL入り)、無煙火薬B(シングルベース、DPA入り)を各10g/回使用した。

7.3.4 試験結果(-20-及び-22-参照。)

いずれも30分まではNO₂の発生量は増加したが、それ以降は増加の程度は減少した。

30分加熱でn=6での測定結果のばらつきは次のとおりであった。

試料No.4 : Av=1.13μg CV=27.3%。

無煙火薬A : Av=3.93μg CV=20.7%。

無煙火薬B : Av=0.36μg CV=34.7%。

7.3.5 考察

水へのバブリングでNO_xガスを捕集する。溶解度からNO₂が主に捕集されていると考えられる。ダブルベースについては、アーベル耐熱時間での発生量をみると10ppm~20ppmのNO₂量の発生となり、対応した結果となっている。シングルベースでは、NO₂の量は少ないが発生が見られる。捕集効率やNOについて不明の点があり、NOのNO₂への反応割合、水への吸収効率など問題があるが、全量捕集できれば定量的な検討が可能である。また、NO₂発生量をガス検知管試験の結果等と併せて検討する必要がある。

7.4 電気伝導度試験

7.4.1 方法

7.3.2と同じ装置にて、試料を密閉状態で65℃浴槽にて所定時間加熱し、その後発生するガスを水にバブリングさせ導電率計にて捕集水の電気伝導度を測定し、予め作成しておいたNO₂と電気伝導度の検量線から、ガス中のNO₂濃度を測定する。各所定時間ごとにn=2又は3で行った。

7.4.2 試験装置

試料加熱発生装置は、アーベル耐熱試験用試験管(内容積:約36cm³)と同じものを使用、NO₂捕集装置は50cm³の試験管に水を20cm³まで満たしたNO₂トラップ管を使用する。電気伝導度測定機は、堀場製作所製・導電率計ES-12を用いた。

7.4.3 試験試料

試料No.4及び共通試料以外の日本油脂製・無煙火薬A(ダブベース、ECL入り、耐熱10分)、無煙火薬B(シングルベース、DPA入り、耐熱20分)を各10g/回を使用した。

7.4.4 試験結果(-21-及び-23-参照。)

いずれも傾きにばらつきはあるが加熱時間にしたがってNO₂の発生量は増加した。

30分加熱でn=3での測定結果のばらつきは次のとおりであった。

試料No.4 : Av=0.81μg CV=48.1%。

無煙火薬A : Av=3.24μg CV=14.2%。

無煙火薬B : Av=0.62μg CV=54.9%。

7.4.5 考察

NO₂の発生量は30分の加熱ではイオンクロマトグラフィー試験とほぼ同様な結果となったが、1、2時間の加熱ではさらに発生量の増加を示しイオンクロマトグラフィー試験と異なる結果となっている。イオンクロマトグラフィー試験と同様の検討が必要である。

7.5 NO_x化学センサー試験

7.5.1 方法

試料を密閉状態で65±1℃に加温し、その後、発生し続けるNO_xガス中にさらされたNO_x化学センサー(銅7ナノメートル薄膜:0.2μm)を用いたガラス半導体の抵抗値変化速度を抵抗測定計にて測定し、予め作成された検量線より相当するアーベル耐熱時間を求める。

試験はn=5で行った。

(このNO_x化学センサーは、窒素ガスにより抵抗値を元に戻し繰り返し使用できる。)

7.5.2 試験装置

アーベル耐熱試験用装置のよう化カリウムでんぷん紙の代わりにNO_x化学センサーを用い、そのセンサーに抵抗測定計を接続した装置。

7.5.3 試験試料

試料No.2、3及び試料No.4をアーベル耐熱試験管の高さ1/3まで入れて使用した。

7.5.4 試験結果(-25-頁参照。)

抵抗変化速度の測定結果のばらつきは次のとおりとなった。

試料No.2	:	Av=0.2472	CV=29.5%。
試料No.3	:	Av=0.1946	CV=21.3%。
試料No.4	:	Av=0.2299	CV=6.9%。

7.5.5 考察

安定剤の吸着や共存種が問題となる可能性がある。結果のうち、DPAを含む無煙火薬は、65℃に加熱した初期に抵抗が上昇しピークを示した後低下していくので、データ処理は抵抗の初期ピーク以降の下降部分の傾きから行うと良いとの報告がある。

今回の結果は、顕著な初期上昇は見られなかったが、初期数分の間は単調減少は見られない。変動係数(CV)でもECLを含むダブルベースのみが良い値を示している。

安定剤について、DPAは融点54℃で、融点以下では昇華し、融点以上で融解蒸発する。

ECLは融点72℃なので、65℃で昇華のみでそのため差があると見られる。

7.6 検知管試験

7.6.1 方法

内容積約31cm³のアーベル耐熱試験管に試料を入れ、ガス捕集器等を取り付け、アーベル耐熱試験装置を用いて65℃に加温して耐熱時間を測定し、直ちに捕集器等付きの試験管を取り出し、発生したNO_xガスをエアータンクとともに100cm³を検知管を経由して捕集器で吸引する。検知管薬剤にてNO₂に酸化され、検知管読み値に定数を乗じた値が測定濃度となる。試験はn=5で行った。

7.6.2 試験装置

アーベル耐熱試験装置の試験管にガス検知管付きガス捕集器及び活性炭入りエアータンク

ルターを備えたもの。ガス検知管はガステック製・窒素酸化物用(11L)を用いた。

7.6.3 試験試料

試料No.1、2、3及び試料No.4を各アーベル耐熱試験管の高さ1/3まで入れて使用した。

7.6.4 試験結果(-29-から-31-頁参照。)

(1) 試料No.1 : Av=約1.7ppm、CV=0%。

自社で行った同試料の耐熱時間は90分以上なので、この時間を同試料の耐熱時間とすれば、その時間までに発生したガス量となる。

(2) 試料No.2 : Av=約10.1ppm、CV=6.9%。

自社で行った同試料の耐熱時間は15.8分なので、この時間を同試料の耐熱時間とすれば、その時間までに発生したガス量となる。

(3) 試料No.3 : Av=約9.3ppm、CV=10.7%。

自社で行った同試料の耐熱時間は20.6分なので、この時間を同試料の耐熱時間とすれば、その時間までに発生したガス量となる。

(4) 試料No.4 : Av=約10.2ppm、CV=9.0%。

自社で行った同試料の耐熱時間は51.2分なので、この時間を同試料の耐熱時間とすれば、その時間までに発生したガス量となる。

(5) 加熱により発生するガスはNO_xガスで、NO₂ガスは検出できなかった。

なお、アーベル耐熱試験方法に規定された内容積(38cm³~40cm³)の試験管を用いて測定(n=3)した結果は、次のとおりとなった。

試料試料No.2 : Av=約15.3ppm、CV=7.2(この時のアーベル耐熱時間・平均14.8分)。

7.6.5 考察

アーベル耐熱試験における判定時間が異なる試料であるにもかかわらず、それぞれの耐熱時間でのNO₂濃度が同様な値を示していることは興味深い。

ばらつきも少なく、操作に人為的なものが入る部分が少なく、発生したNO_xを定量的に捕集し、アーベル耐熱試験と同等に扱える可能性が高い。

試験管内容積を31cm³から39cm³の2種類で行った結果、NOの絶対量は50%増加した。これは、発生するNO_xの総量を捕集するためであり、試験管内容積、シリコンチューブなどを含めて容積若しくは薬量を一定にする必要がある。また、追加で検知管の種類を変えてNO₂(塩素ガス用検知管)のみとNO+NO₂(窒素酸化物用検知管)の測定を行ったところシングルベース、ダブルベースともにNOのみ検出された。今後NO、NO₂の発生量の定量も含めた検討が必要である。

7.7 安定剤減量測定試験

アーベル耐熱試験装置にて耐熱時間を測定し、試験管からその試料を取り出し高速液体クロマトグラフにて、試料中の安定剤減量を定量分析した。試験は2社で、各n=5で行った。その結果は次のとおりであった。

7.7.1 旭化成㈱の試験

(1) 試験装置 : LC-Module I puls Water社製。

カラム … μ Bondasphere。

充填剤 … 高純度シリカ 5 μ m C-18 等。

(2) 試験結果(-33-頁参照。)

1) 試料No.2 ; DPA量 Av=0.638% CV=2.8% (耐熱試験前DPA量・0.67%)。

2) 試料No.3 ; DPA量 Av=0.661% CV=1.5% (耐熱試験前DPA量・0.61%)。

3) 試料No.4 ; ECL量 Av=0.734% CV=0.8% (耐熱試験前ECL量・0.72%)。

7.7.2 日本油脂㈱の試験

(1) 試験装置 : LC-600E Water社製。

カラム … ノバパック C18 等。

(2) 試験結果(-34-頁参照。)

試料No.4 ; ECL量 Av=0.73% CV=1.0% (耐熱試験前ECL量・0.73%)。

7.7.3 考察

安定性の評価に安定剤の定量を行うことを海外で行っている国がある。

今回は、アーベル耐熱試験前後での安定剤の量を定量したもので、アーベル耐熱試験時間内での安定剤の変化はほとんど捉えることが出来なかった。より長期保存期間のものや劣化した試料と比較検討する必要がある。液体クロマトグラフィーによる定量性は問題なく、今後の定量的評価の基礎データとなるであろう。

8. 耐熱(65℃)試験マニュアル

火薬類取締法規則第60条、及びJIS k 4810(2001)に基づき、また、火薬類製造各社で実施した耐熱試験方法検討結果も参考にして、65℃耐熱試験方法について、マニュアルを作成した。

8.1 要旨

試験管に入れた試料を一定温度で加熱し、試料の分解によって発生する酸化性ガスをよう化カリウムでんぷん紙で呈色反応をさせ、これが一定の標準色に変色するまでの時間を計って、この時間の長短により試料の安定度を調べる。

8.2 装置及び器具

8.2.1 耐熱試験器

耐熱試験用試験管が、恒温槽内の所定の位置に確実に固定でき、恒温槽の温度が一定で(65 \pm 0.5℃)、槽内の温度を均一に保持できる構造のもの。

8.2.2 耐熱試験用試験管

外径約20mm ϕ 、長さ約165mm、内容積38cm³~40cm³で、所定の位置4カ所に刻線があり、上部をゴム栓で密閉できる構造のもの。刻印位置等の寸法は平成7年通商産業省告示第707

号のとおりとする。

8.2.3 温度測定装置

棒状温度計、デジタル式温度計等の温度測定装置は、所定の加熱温度(65℃)が測定できるもので、測定精度は0.5℃以上とする。(0.5℃より小さな値を読みとることができること。)

8.3 試験用材料

8.3.1 よう化カリウムでんぷん紙

耐熱試験に使用するよう化カリウムでんぷん紙は、製造後2年を経過せず、及びJIS K 4822(2001)によるものとし、その大きさは縦25mm、横10mmとする。

8.3.2 標準色紙及び精製滑石粉

耐熱試験に使用する標準色紙及び精製滑石粉は、JIS K 4822(2001)によるものとし、標準色紙の大きさは、縦25mm、横10mmとする。

8.4 試料の調整

8.4.1 膠質状ダイナマイト

3.5gをとり、ガラス又はエポナイト板上で米粒大に細かく切り、乳鉢に入れ、精製滑石粉7gを加え、木製乳棒で静かに軽くすり混ぜ、粉末状にしたものを用いる。

8.4.2 上記8.4.1以外のダイナマイト

乾燥しているものはそのままのものを、吸湿しているものは45℃で約5時間乾燥したものを、3.5g用いる。

8.4.3 上記8.4.1及び8.4.2以外のその他の爆薬

乾燥しているものはそのままのものを、吸湿しているものは、常温で真空乾燥器などによって、十分に乾燥したものを、あるいは、45℃で約5時間乾燥したものを、3.5g用いる。

8.4.4 ニトロセルロース

乾燥しているものはそのままのものを、吸湿しているものは、常温で真空乾燥器などによって、十分に乾燥したものを、あるいは、45℃で約5時間乾燥したものを、約1.3g秤り取り、試験管の高さの約3分の1にまで詰め込んで用いる。

8.4.5 硝酸エステルを含有する火薬

粒状のものはそのままのものを、その他のものは細片状(3mm角程度)にしたものを、試験管の高さの約3分の1に相当する量を用いる。

8.5 試験方法

8.5.1 耐熱試験管用試験管に、試料を所定量入れる。

8.5.2 試験管のゴム栓に取り付けたつりかぎに、よう化カリウムでんぶん紙をつるし、その上部をマイクロピペット (JIS K 0970に規定するプッシュボタン式液体用微量体積計)、あるいはガラス棒等を用いて、50%グリセリン溶液 (蒸留水/グリセリン=50vol%/50vol%溶液) で濡らす。

8.5.3 よう化カリウムでんぶん紙をつるしたゴム栓で、試料の入った試験管口を軽く覆う。

8.5.4 65±0.5℃に保った恒温槽へ、試験管を湯に浸す刻線の深さまで差し入れ、約10秒後にゴム栓で試験管口を密栓する。

8.5.5 試験管を恒温槽に差し入れた時から、よう化カリウムでんぶん紙の乾湿境界部が標準色紙と同一濃度に着色するまでの時間を測定する。

8.6 試験条件

8.6.1 よう化カリウムでんぶん紙の着色の判定をより容易にするために、試験を実施する試験室全体を明るくするか、又は、試験管 (よう化カリウムでんぶん紙の部位) を昼光色等の蛍光灯で明るくする。

8.6.2 試験管の裏に設置する色紙 (板) は、白色を原則とする。

8.6.3 試料準備を含む試験を行う室内の室温は、25±3℃を目標とする。

8.7 評価

上記8.5.5の時間を耐熱時間とする。

9. 今後の課題

アーベル耐熱試験の各社間の比較を行った結果、各社内で再現性のある結果が得られており、予想されていた人為的なばらつきよりは、条件を同じくすれば再現性のあるデータを得ることができると考えられる。さらには、各社の測定者が一ヶ所に参集し、作成したマニュアルにしたがって試験し、方法を確認すると共に、測定誤差等について比較検討することが必要と思われる。また、各社で行っても同一の結果が得られるような標準について検討整備することが必要であると考えられる。具体的には、よう化カリウムでんぶん紙の標準紙、試験管、温度等の環境条件等について、より検討を進めていく必要がある。

他の分析方法や機器分析については、火薬類の分解のメカニズムを明らかにしていき、合理的で、実行可能な試験方法を開発する必要がある。日常のルーチン試験として、必ずしも精度、再現性のみで論じられないが、今回の試験では、さらに検討を行えば簡便で個人差の少ない検知管試験が有望であると考えられる。

今回、同一試料について各社間でアーベル耐熱試験を実施し、相互の比較を行ったことは重要であり、今後さらに同様な検討を進めれば、より普遍性を持った試験方法にすることが可能と考えられる。

さらに他の試験方法についても、同一試料について、試験方法を各社で分担して測定していただいた。色々な制約の中で貴重な結果が得られたので、今後に生かして、さらにアーベル耐熱試験と同等又は置き換わる試験方法としていく必要がある。その際にも、今回のアーベル耐熱試験で実施したような、同一試料を各社間で同一試験を行って比較検討する手法の必要が認められた。

目次

I. アーベル耐熱試験等実証試験	1
1. 第1回目アーベル耐熱試験計画及び結果	1
1.1. 旭化成株式会社	1
1.2. 日本油脂株式会社	2
1.3. ダイセル化学株式会社	3
1.4. 中国化薬株式会社	5
1.5. 九州工業大学	7
2. 第2回目アーベル耐熱試験計画及び結果	10
2.1. 旭化成株式会社	10
2.2. 日本油脂株式会社	11
2.3. ダイセル化学株式会社	12
3. よう化カリウム PVA 耐熱試験	12
II. 機器分析実証試験	15
1. NOx 化学発光試験	15
2. イオンクロマトグラフィ試験及び電気伝導度試験	17
3. NOx 化学バイオ試験	24
4. 検知管試験	27
4.1. 中国化薬株式会社	27
4.2. 九州工業大学	30
5. 安定剤減量測定試験	32
5.1. 旭化成株式会社	32
5.2. 日本油脂株式会社	34

I. アーベル耐熱試験等実証試験

1. 第1回目アーベル耐熱試験計画、結果及び考察

1.1. 旭化成株式会社

1.1.1. 試験計画

- (1) 試験実施日：2001(H13)年9月11、12日(火、水曜日)。
- (2) 試験実施者：51歳男(経験17年)・・・ダイナマイト1種。
42歳男(経験22年)・・・無煙火薬3種。
- (3) 試験試料：試料No.1・ダイナマイト、試料No.2・無煙火薬(シングルベース、DPA入り)、試料No.3・無煙火薬(ダブルベース、DPA入り)、試料No.4・無煙火薬(ダブルベース、ECL入り)。
- (4) 使用試験管：外径19.0mmφ、内径16.6mmφ、長さ165.0mm、内容積35cm³
- (5) 標準色紙：よう化カリウムでんぷん紙と共に封入されていたもの。
- (6) 試験方法：火薬類取締法施行規則第60条、およびJIS K 4810(2001)に基づいて作成した社内基準に従った。
- (7) 試験室温室度：25.5℃ 51RH% (ダイナマイト)、23.0℃ 56RH% (無煙火薬)。
- (8) 測定装置付近の照度：760LUX。
- (9) 試験管裏の色調：白(ダイナマイト)、黒(無煙火薬)。
- (10) よう化カリウムでんぷん紙の製造年月日・ロット番号：
製造番号=J001、使用期限=2002.4.27。
- (11) 検知終点：変色開始時点と、標準色と同色まで変色した時点。

1.1.2. 耐熱試験結果

次のとおり。

(1) ダイナマイト及び無煙火薬(シングルベース)

試料名	発色開始時間(分)	標準色までの時間(分)
試料No.1 ダイナマイト (2号櫃)	65	※ 80以上
	58	〃
	60	〃
	57	〃
	60	〃
試料No.2 無煙火薬 (シングルベース)	14	18
	15	18
	14	19
	14	18
	15	19

※：測定時間を最大80分とした。

(2) 無煙火薬 (ダブルベース、DPA 入り及び ECL 入り)

試料名	変色開始時間(分)	標準色までの時間(分)
試料No.3 無煙火薬 (ダブルベース DPA 入り)	18	22
	19	23
	19	23
	19	23
	18	22
試料No.4 無煙火薬 (ダブルベース ECL 入り)	90	93
	90	92
	92	95
	90	93
	89	92

1.1.3. 考察

ダブルベース無煙火薬 (ECL 入り) の測定においては、測定時間が長く、試験紙が乾くために、正確な時間が把握できなかった。

1.2. 日本油脂株式会社

1.2.1. 目的

- (1) 同一の火薬サンプルに対して各社で安定度試験 (65℃耐熱試験) を実施して、会社間での相違の有無を確認する。
- (2) 当社のみ 120℃加熱試験を実施して、65℃耐熱試験との比較を行う。ただし、無煙火薬のみとする。

1.2.2. 試験計画

(1) 試験実施者

確認者：男性 経験年数 5 年。

試験者：女性 経験年数 10 ヶ月、年齢 40 歳、経験試験数 3,000 件。

(2) 試験試料

表 1 に示すように無煙火薬 3 品目およびダイナマイトを使用した。

(3) 試験方法

火薬類取締法に従い作成した社内基準によって行う。

(4) 試験室の状況

室の広さ : 3.6×2.4 m。

用途 : 耐熱試験専用室。

部屋の温度 : 24℃ (空調機設置, 25℃設定)。

部屋の湿度 : 約 60%。

部屋の照明 : 部屋全体は、40 W 2 灯用蛍光灯 2 灯設置, 測定時は消灯。

測定時の照明 : 個々の試験器に 10 W 2 灯用を設置。

背景 : 試験器の裏はアルミ板 (測定時は試験管の後ろに白色の濾紙)。

(5) その他

ストップウォッチ : 計量器として 1 回/年検定された合格品。

A, B2 々の差を確認した結果, 60 分で 0 秒であった。

試験管の寸法 : 長さ 164mm、外径 19mm φ、内径 16.6mm φ、内容積 36cm³ 程度。

1.2.3. 耐熱試験結果

表 1 に示す。

表 1 耐熱試験結果

試料名	65℃耐熱 (分)	120℃加熱 (分)	備考
試料No.3 ダブルベース無煙火薬 (DPA入り)	15	110	旭化成品
	15	110	
	15	110	
	15	110	
	16	110	
試料No.2 シングルベース無煙火薬	13	50	旭化成品
	14	50	
	13	50	
	14	50	
	13	50	
試料No.4 ダブルベース無煙火薬 (ECL入り)	35	115	日油品 (99式演習)
	36	115	
	36	120	
	36	120	
	34	120	
試料No.1 ダイナマイト (2号扱)	45	—	日油品
	42	—	
	42	—	
	42	—	
	44	—	

1.2.4. 考察

120℃加熱試験は参考として実施されたものであるが、65℃耐熱試験結果との相関は見られない。

1.3. ダイセル化学工業株式会社

1.3.1. 試験計画

- (1) 試験実施日 : 平成 13 年 9 月 19 日。

- (2) 試験実施者：男性、53才、経験23年。
- (3) 試験試料：
- 1) 試料No.2・シングルベース無煙火薬：旭化成製。
 - 2) 試料No.3・ダブルベース無煙火薬（DPA入り）：旭化成製。
 - 3) 試料No.4・ダブルベース無煙火薬（ECL入り）：日本油脂製。
- (4) 使用試験管：内径16.5mmφ、外径19mmφ、長さ165mm。
- (5) 標準試験紙：試験紙に同封されている標準色紙を使用。
- (6) 実験室の状況
- 1) 室温：24℃、湿度：67%。
 - 2) 照明：天井灯40W蛍光灯、測定時は後方より20W電気スタンド使用。
(試験時は試験管の後ろに白い紙)
- (7) 試験方法：ダイセル化学工業（株）の手順書に従った。
- (8) 検知終点：変色開始時間及び標準色紙と同色まで変色した時間。

1.3.2. 耐熱試験結果

試料名	変色開始時間(分)	標準色紙変色時間(分)
試料No.2 シングルベース無煙火薬	17	22
	16	22
	16	21
	17	22
	16	21
試料No.3 ダブルベース無煙火薬 (DPA入り)	19	26
	18	24
	18	24
	19	26
	19	25
試料No.4 ダブルベース無煙火薬 (ECL入り)	36	38
	37	38
	35	37
	35	37
	36	38

3. 考察

本試験では検知終点として変色開始時間と標準色紙と同色となる時間の2点を計測した。火取法では標準色紙と同一になる時間を耐熱時間とするよう定めているが、明確に標準色紙と同一と判別することが困難なため、ダイセル化学工業（株）では安全サイドの結果が得られる変色開始時間を耐熱時間としてきた。本試験においても、従

来と同様の傾向を示し、変色開始時間は比較的判別し易いのに対し、標準色紙と同一であるとの判別が困難であった。

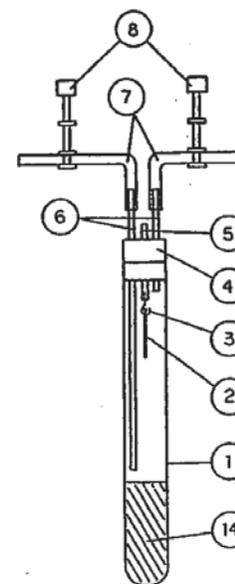
1.4. 中国化薬株式会社

1.4.1. 試験計画

- (1) 試験実施日：平成13年10月5日～22日。
- (2) 試験実施者：男性、37歳、経験11年。
- (3) 試験試料：
 - 1) 試料No.2・シングルベース無煙火薬：旭化成製。
 - 2) 試料No.3・ダブルベース無煙火薬(DPA入り)：旭化成製。
 - 3) 試料No.4・ダブルベース無煙火薬(ECL入り)：日本油脂製。
 - 4) 試料No.1・ダイナマイト(2号覆)：日本油脂製。
- (4) 試験装置

- 1) 恒温槽：温度65±0.5℃に維持できるもの。
- 2) 試験管：

長さ165mm、内径約15.8mmφ、外径約19.0mmφ、内容積約31.4mlのもので、下に概略図を示す。ただし、①：試験管、②：よう化カリウムでんぷん紙、③：白金線かぎ(線径0.5mmφ)、④：シリコンゴム栓、⑤：ガラス棒(外径3mmφ)、⑥：ガラス管(外径3mmφ、内径1.8mmφ)、⑦：シリコンチューブ(外径3mmφ、内径2mmφ)、⑧：ピンチコック(ホフマン形、ネジ式)、⑭：試料。



(5) 試験方法

火薬類取締法に従がい、通常行っている方法による。

1.4.2. 耐熱試験結果

結果は次のとおりである。

試料名	試験日時	試験環境	変色開始時間 (分)	標準色に変色す る時間(分)
試料No.2 シングルベース無煙火薬	H13.10.09	曇り時々雨、 温度 25℃、 湿度 92%	12.0	15.0
			12.0	15.0
			12.5	15.5
			12.5	16.0
			13.0	17.0
試料No.2 シングルベース無煙火薬	H13.10.22	雨、 温度 23℃、 湿度 96%	12.0	15.0
			12.0	15.5
試料No.3 ダブルベース無煙火薬 (DPA 入り)	H13.10.05	晴れ時々曇 り、 温度 25℃、 湿度 76%	18.0	20.0
			17.0	20.0
			17.0	20.5
			16.5	20.5
			17.0	20.5
試料No.4 ダブルベース無煙火薬 (ECL 入り)	H13.10.09	雨、 温度 25℃、 湿度 92%	25.0	54.0
			29.0	49.0
			30.0	56.0
			30.0	48.0
			34.0	49.0
試料No.1 ダイナマイト (2号櫃)	H13.10.09	雨、 温度 25℃、 湿度 92%	79.0	90分以上
			86.0	90分以上
			82.0	90分以上
			82.0	90分以上
			82.0	90分以上

1.4.3. 考察

- (1) ダイナマイトについては、90分を限度とした。
- (2) それぞれの試料間でのバラツキは小さい。
- (3) シングルベース無煙火薬については、実験日を変えて行ったが、ほとんど差はみられなかった。

1.4.4. 試験管を変えての耐熱試験

(1) 試験計画

- 1) 試験実施日：平成 13 年 10 月 22 日。
- 2) 試験実施者：男性、37 歳、経験 11 年。
- 3) 試験試料：試料No.2・シングルベース無煙火薬：旭化成製（1.4.1の(3)と同じ試料）。
- 4) 試験装置：
試験管以外は 1.4.1の(4)と同じ。使用した試験管は、製品評価技術センターから譲っていただいたもので、長さ 165mm、外径約 22mmφ、内径約 18mmφ、内容積約 38.7cm³である。
- 5) 試験方法：
1.4.1の(5)と同じ。

1.4.5. 耐熱試験結果

結果は次のとおりである。

試料名	実験日時	実験環境	変色開始時間 (分)	標準色に変色 する時間(分)
試料No.2 シングルベース無煙火薬	H13.10.22	雨、 温度 23℃、 湿度 96%	12.5	15.0
			12.0	14.5
			12.0	15.0

1.4.6. 考察

試験管の内容積を変えても、ほとんど差はみられなかった。

1.5. 九州工業大学

1.5.1. 試験計画

- (1) 試験実施日：2001(H13)年9月18日、2002(H14)年1月15日、2002(H14)年1月31日。
- (2) 試験実施者：男性、23才、経験7ヶ月。
- (3) 試験試料：
 - 1) 試料No.1・ダイナマイト(2号櫃)：日本油脂製。
 - 2) 試料No.2・シングルベース無煙火薬：旭化成製。
 - 3) 試料No.3・ダブルベース無煙火薬(DPA入り)：旭化成製。
 - 4) 試料No.4・ダブルベース無煙火薬(ECL入り)：日本油脂製。
- (4) 使用試験管：
 - A：外径 17.6mmφ、内径 15.5mmφ、長さ 164.5mm、内容積 31cm³。
 - B：外径 20.0mmφ、内径 17.3mmφ、長さ 164.6mm、内容積 39cm³。
- (5) 標準色紙：よう化カリウムでんぷん紙とともに封入されていたもの。
- (6) 試験方法：JIS 4810 (2001)に従う。
- (7) 試験室温度：9/18；28℃、1/15；28℃。
- (8) 試験管裏の色調：白。

(9) 試験紙：よう化カリウムでんぶん紙の製造年月日・ロット番号。

- 1) ①火薬用、製造番号=J001 使用期限=2002.4.27。
- 2) ②ADVANTEC 製よう化カリウムでんぶん紙。

(10) 検知終点：変色開始点と、標準色と同色まで変色した時点。

1.5.2. 耐熱試験結果

次のとおり。

試料名	試験日	2001/9/18		2002/1/15		2002/1/31	
		試験管 等種類	試験管 A 試験紙 ①	試験管 B 試験紙 ①	試験管 B 試験紙 ②		
	変色時 間	開始 /分	標準 /分	開始 /分	標準 /分	開始 /分	標準 /分
試料No.2 シングルベース無煙火薬	1	24.0	29.0	18.0	21.0	21.0	23.5
	2	23.0	29.5	19.0	22.0	20.5	22.0
	3	23.0	28.5	19.0	21.0	21.0	23.5
	4	20.5	26.0	—	—	—	—
	5	25.0	27.5	—	—	—	—
	Ave	23.1	28.1	18.7	21.3	20.8	23.0
試料No.3 ダブルベース無煙火薬 (DPA 入り)	1	24.0	28.0	20.5	23.0	—	—
	2	22.5	25.2	22.0	24.5	—	—
	3	20.0	25.5	21.0	23.0	—	—
	4	20.0	24.0	—	—	—	—
	5	19.0	21.0	—	—	—	—
	Ave	21.1	24.8	21.2	23.5	—	—
試料No.4 ダブルベース無煙火薬 (ECL 入り)	1	35.0	42.0	46.0	53.5	47.0	55.0
	2	34.5	44.5	44.0	52.0	47.0	55.5
	3	32.0	43.0	45.5	52.0	47.5	55.0
	4	32.0	44.0	—	—	—	—
	5	34.5	48.0	—	—	—	—
	Ave	33.6	44.3	45.2	52.5	47.2	55.2
試料No.1 ダイナマイト (2号燐)	1	>180	—	>90	—	>90	—
	2	>180	—	>90	—	>90	—
	Ave	>180	—	>90	—	>90	—

1.5.3. 不活性ガス中での耐熱試験

(1) 試験計画

- 1) 試験実施日：2002(H14)年2月22日(金)。
- 2) 試験試料：工業用ニトロセルローズ(製造年月：H12.10)。
- 3) 使用試験管：外径 20.0mmφ、内径 17.3mmφ、長さ 164.6mm、内容積 39cm³。

4) 試験紙：ADVANTEC 製よう化カリウムでんぶん紙。

5) 標準色紙：よう化カリウムでんぶん紙と共に封入されていたもの。

6) 試験方法：JIS K 4810 (2001) に従う。

7) 試験室温度および湿度：20℃、55RH%。

8) 試験管裏の色調：白。

9) 検知終点：変色開始時点と、標準色と同色まで変色した時点。

(2) 耐熱試験結果

次の通り。

空気雰囲気		
No.	変色開始時間(分)	標準色までの時間(分)
1	2.0	3.0
2	2.0	3.0
3	2.0	3.0

アルゴン雰囲気		
No.	変色開始時間(分)	標準色までの時間(分)
1	6.5	8.5
2	6.0	8.0
3	6.0	8.0

1.5.4. 考察

アーベル耐熱試験では、NO_xにより酸化されたよう素 I₂ がでんぶんにより捕捉されて発色する。この際、よう素はでんぶんのグルコースの螺旋状の空隙に多量体として取り込まれ、発色している(ホストゲストの関係)。このため、空隙内のよう素とグルコースの結合は弱く、温度が高くなればこの結合が切れ、よう素は出ていき、発色は弱まる。また、取り込まれている多量体のよう素間の結合状態は判らないが、これも温度が高ければ不安定になる。従って、この2つの理由から、発色は低温ほど鮮明になる。しかし、実際のアーベル耐熱試験は加熱下で行うため、発色の強度が元々弱い条件で行っていることになる。

アーベル耐熱試験後に、よう化カリウムでんぶん紙を取り出すと発色が濃くなる現象が認められる。この理由は、(1) 取り出すことにより室温近くに温度が低下したためか、(2) 酸素が不十分のため未反応の NO が空気中で酸化されて NO₂ となったため、のいずれかである。この点については次の問題とも関係する。

今回の試料についてのアーベル耐熱試験では、試料から発生した NO が直接よう化カリウムを酸化しているのか、発生した NO が容器内の酸素により酸化されて生成した NO₂ がよう化カリウムを酸化してよう素 I₂ となって発色しているのかは判らない。しかし、不活性ガス中での耐熱試験(実験 1.5.3.)では、あきらかに長い発色時間を与えている。この点についての検討は必要である。

2. 第2回目アーベル耐熱試験計画、結果及び考察

2.1. 旭化成株式会社

2.1.1. 試験計画

- (1) 試験実施日：2002(H14)年1月25日(金曜日)。
- (2) 試験実施者：第1回目と同一業者。
- (3) 試験試料：試料No.4・無煙火薬(ダブルベース系、DPA入り)。
- (4) 使用試験管：外径20.0mmφ、内径17.6mmφ、長さ165.0mm。
(日本火薬工業会より入手したもの。)
- (5) 標準色紙：日本油脂で選択して頂いた標準色紙。(第2回目の試験は、3社
(日本油脂、ダイセル、旭化成)とも、この色紙で実施。)
- (6) 試験方法：『耐熱(65℃)試験マニュアル(第2次案)』に従う。
- (7) 検知終点：変色開始時点と、標準色と同色まで変色した時点。

2.1.2. 耐熱試験結果

次のとおり。

No.	変色開始時間(分)	標準色までの時間(分)
1	17	20
2	18	21
3	18	21
4	18	21
5	17	20

2.1.3. 考察

前回(第1回目)の結果は、下記のとおりであった。今回使用した標準色紙の色が、前回使用した色よりも相対的に薄かったので、やや短めの結果となったものと考えられる。

WG内で議論を重ねてきたように、定められた方法(条件)に従い、更に、標準色紙及び試験管を統一すれば、試験実施場所・実施者が変わっても、得られる結果に顕著な差が発生しないものと推察される。

第1回目の結果		
No.	変色開始時間(分)	標準色までの時間(分)
1	18	22
2	19	23
3	19	23
4	19	23
5	18	22

2.2. 日本油脂株式会社

2.2.1. 目的

第1回目の試験結果を受けて作成された試験マニュアルにしたがって、各社とできるだけ同じ条件で安定度試験(65℃耐熱試験)を行い、第1回目の結果と比較する。

2.2.2. 試験計画

(1) 試験試料：

旭化成(株)製の試料No.4・DPA含有ダブルベース無煙火薬を用いた。試験回数
はn=5としたが、そのうち試験No.1~3は前回試験の残試料であり、試験
No.4および5は今回支給された試料である。(前回試料の残りも、今回追加支
給分とは同一ロットであるため、混同せずにそのまま試験に供した。)

(2) 試験実施日：2001年12月27日。

(3) 試験実施者：第1回と同一人。

(4) 試験室温度：24℃、湿度：60%。

(5) 使用試験管：支給された5本の内、同一容積の3本を使用した。

使用試験管の寸法：長さ：165.0mm

外径：19.9mmφ

内径：17.5mmφ

(6) 標準色紙：弊社にて選択した標準色紙を使用した。

(弊社試験後、旭化成(株)に送付した。)

(7) 照明：室全体は暗くし、試験紙の部位を蛍光灯(昼白色(20W)) で明るくした(通常通り)。

(8) 試験方法：「耐熱(65℃)試験マニュアル(第2次案)」による。

(9) 検知終点：選択した標準色紙と同一色をもって終点とする。

2.2.3. 耐熱試験結果

次表に示す。

(n=5)

No.	測定値(分)	
	今回(第2回)	前回(第1回)
1	18.0	15.0
2	20.0	15.0
3	20.0	15.0
4	19.0	15.0
5	19.0	16.0
平均	19.2	15.2

2.2.4. 考察

第1回に比べて耐熱時間が大きくなっているが、その理由としては、当社では従

来試験紙の発色開始時間をもって耐熱時間としていたために、標準色紙を終点とした今回の場合にはその分時間が延びたことが考えられる。

2.3. ダイセル化学工業株式会社

2.3.1. 試験計画

- (1) 試験実施日：平成 14 年 1 月 29 日。
- (2) 試験実施者：男性、53 才、経験 23 年。
- (3) 試験試料：試料 No. 4・無煙火薬（ダブルベース系発射薬 1 種）。
- (4) 使用試験管：内径 17.6mm φ、外径 20.0mm φ、長さ 165.0mm。
- (5) 標準色紙：試験担当各社（3 者）共通の標準色紙を使用。
- (6) 試験方法：『耐熱試験（65℃）試験マニュアル（第 2 次案）』に従った。
- (7) 検知終点：変色開始時間及び標準色紙と同色まで変色した時間。

2.3.2. 耐熱試験結果

試料名	変色開始時間(分)	標準色紙変色時間(分)
試料 No. 4	1 8	2 6
ダブルベース無煙火薬 (DPA 入り)	1 9	2 7
	1 9	2 6
	1 9	2 7
	1 9	2 7

2.3.3. 考察

今回は試験担当各社（4 者）共通の標準色紙を使用したが、第 1 回目と同様に変色開始時間は比較的判別し易かったのに対し、標準色紙と同一であるとの判別は困難であった。なお、第 1 回目の結果と比較した場合、変色開始時間はほぼ同じ値であったが、標準色紙変色時間はやや短くなった。これは使用した標準色紙の色の違いによるものではないかと推定される。

3. よう化カリウム PVA 耐熱試験

3.1. 九州工業大学

3.1.1. 試験計画

- (1) 試験実施日：2001(H 13)年 10 月 7 日、2002(H 14)年 2 月 5 日。
- (2) 試験実施者：男性、23 才、経験 7ヶ月。
- (3) 試験試料：
 - 1) 試料 No. 1・ダイナマイト(2号覆)：日本油脂製。
 - 2) 試料 No. 2・シングルベース無煙火薬：旭化成製。
 - 3) 試料 No. 3・ダブルベース無煙火薬(DPA 入り)：旭化成製。
 - 4) 試料 No. 4・ダブルベース無煙火薬(ECL 入り)：日本油脂製。

(4) 使用試験管：

A：外径 17.6mm φ、内径 15.5mm φ、長さ 164.5mm、内容積 31cm³。

B：外径 20.0mm φ、内径 17.3mm φ、長さ 164.6mm、内容積 39cm³。

(5) 標準色紙：よう化カリウムでんぷん紙とともに封入されていたもの。

(5) 試験方法：JIS 4810 (2001)に従う。

(6) 試験室温度：10/7；25℃、2/15；20℃。

(7) 試験管裏の色調：白。

(8) よう化カリウム PVA 紙：

よう化カリウム 0.3g、PVA(重合度 1500、けん化度 88)1.5g を水 100cm³ に加熱溶解後、ろ紙に浸して乾燥させたもの。10/7、2/5 使用品は製造日を異にする。

(9) 検知終点：変色開始点と、標準色と同色まで変色した時点。

3.1.2. PVA 耐熱試験結果

試料名	試験日	2001/10/7		2002/2/5	
	種類	試験管 A		試験管 B	
	変色時間	開始 /分	変色 /分	開始 /分	変色 /分
試料 No. 2 シングルベース無煙火薬	1	22.5	25.0	29.5	32.5
	2	22.0	24.5	29.0	33.0
	3	22.0	24.5	29.5	33.5
	Ave	22.2	24.7	29.3	33.0
試料 No. 3 ダブルベース無煙火薬 (DPA 入り)	1	19.5	22.0	28.0	31.0
	2	19.0	22.0	28.0	32.0
	3	20.0	23.0	28.5	32.0
	Ave	19.5	22.3	28.2	31.7
試料 No. 4 ダブルベース無煙火薬 (ECL 入り)	1	34.5	39.5	43.0	48.5
	2	36.0	39.0	44.0	49.0
	3	36.5	40.0	43.5	48.5
	Ave	35.7	39.5	43.5	48.7
試料 No. 1 ダイナマイト (2号覆)	1	>180	—	>90	—
	2	—	—	>90	—
	Ave	>180	—	>90	—

3.1.3. 考察

この試験では、でんぷんの代わりにポリビニルアルコール (PVA) を用いる。ポリビニルアルコールは、部分ケン化型の PVA を用いる必要がある。すなわち、水溶性

にするためには水酸基が必要で、よう素吸着にはアセチル基が必要である。市販品は20%ケン化したものが最大であるが、原理的には水溶性であれば高いケン化度のものの方が有効である。いずれにしても、アセチル基とよう素は1対1で反応するので、原理的にはよう化カリウムでんぷん紙よりこの試験紙の方が高感度である。

今回の実験では、試験紙の作成方法の相違により感度が異なる結果が出た。感度には、ケン化度、PVAの重合度、よう化カリウムの濃度、温度などが影響すると考えられる。どの要因のために結果が影響を受けたかの特定のためには、さらなる検討が必要である。

II. 機器分析実証試験

1. NO_x化学発光試験

1.1. 目的

アーベル耐熱試験で使用しているよう化カリウムでんぷん紙に替わる、NO_x検出・定量法を化学発光法にて検討する。

1.2. 試験計画

1.2.1. 試験実施期間 : 2001.9.4~2001.9.14

1.2.2. 試験実施場所 : 旭化成株式会社

1.2.3. 試験試料 : 無煙火薬2種

(1) 試料No.2・シングルベース

(2) 試料No.3・ダブルベース(DPA入り)

(3) 綿 薬 (参考サンプル)

1.2.4. 装置 : 化学発光法耐熱度試験装置 (ECL-77A)

1.2.5. 測定内容

(1) 項目 : NO_x濃度 (t⁻¹値)

(2) 条件 : 試料量・1.3g/回 (綿薬測定条件と同じ)

試験管寸法・140mmL、15.7mmφOD、12.5mmφID (内容積=17.1cm³)

温度・65.5℃

時間・5, 10, 15, 20分 (当初計画)、2.5~35分 (実績)

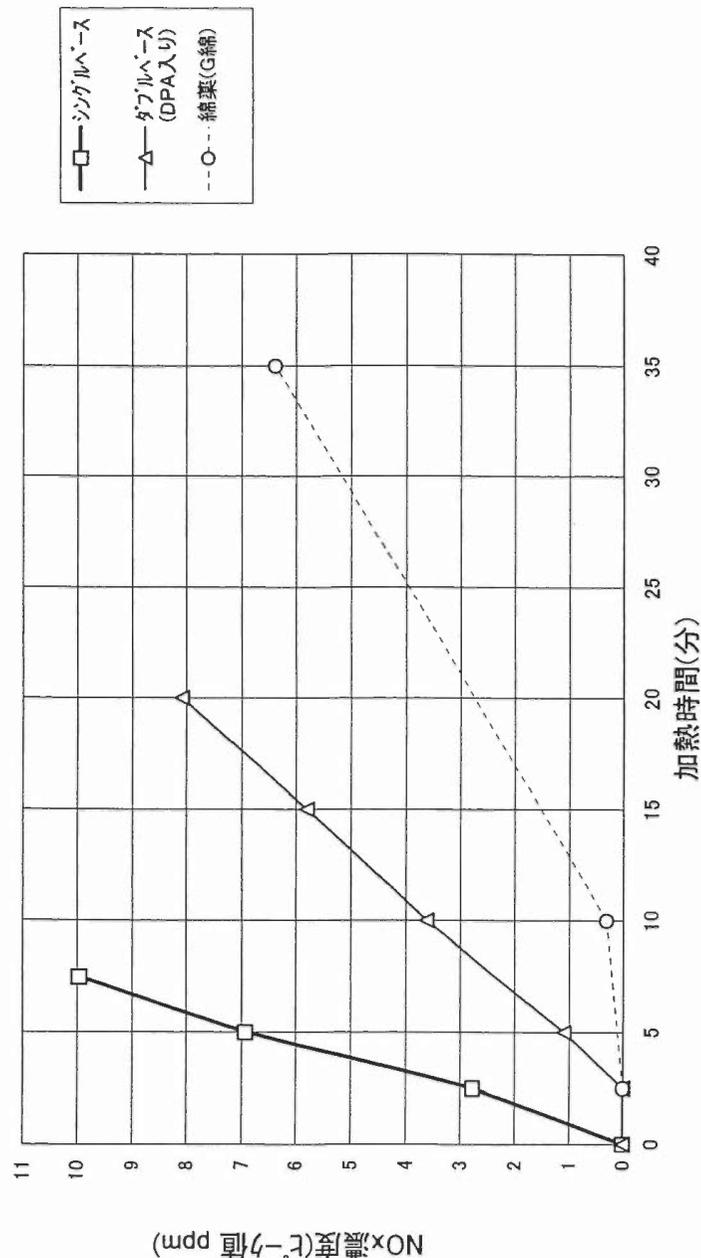
繰り返し回数・n=3 (当初計画)、n=1~3 (実績)

NO_x濃度測定限界・10ppmとする。(安全管理の観点から設定した)

1.3. NO_x測定結果

時間	発射薬		時間	ダブルベース		時間	綿薬	
	n	ppm		n	ppm		n	ppm
2.5分	1	2.77	2.5分	1	0	2.5分	1	0
	2	—		2	—		2	—
	3	—		3	—		3	—
	平均	2.77		平均	0		平均	0
6分	1	6.93	5分	1	1.09	10分	1	0.30
	2	7.08		2	—		2	—
	3	6.77		3	—		3	—
	平均	6.93		平均	1.09		平均	0.30
7分	1	9.86	10分	1	3.47	35分	1	5.68
	2	9.96		2	3.76		2	6.53
	3	10.10		3	—		3	6.93
	平均	9.97		平均	3.62		平均	6.38
			15分	1	5.80			
				2	—			
				3	—			
				平均	5.80			
			20分	1	8.08			
				2	—			
				3	—			
				平均	8.08			

加熱時間/NOx濃度データ(化学発光法)



2. イオンマトグラフ試験及び電気伝導度試験

2.1. 目的

アーベル耐熱試験のような化カリウムでんぷん紙に代わる生成NO₂の測定方法として、発生したNO₂を水にバブリングさせ、その水のイオン量又は電気伝導度を測定することでNO₂の定量を行う方法を検討した。その結果について報告する。

2.2. 試験計画

2.2.1. 試験場所 : 日本油脂株式会社。

2.2.2. 試験装置概要 : 図1に示す。

2.2.3. 試験試料 : 無煙火薬3種

(1) 試料No.4・ダブルベース無煙火薬(本WG供試品:ECL入り)。

(2) ダブルベースA(追加試験:日本油脂製):

平成9年製、単孔管状、DPA1.0%入り、外径2.21mm、内径0.82mm、薬長2.20mm。

(3) シングルベースB(追加試験:日本油脂製):

平成9年製、単孔管状、ECL0.75%入り、外径2.34mm、内径1.54mm、薬長3.90mm。

((2)及び(3)については当初旭化成製の無煙火薬を予定していたが、一連のデータを取得するために試料が100g以上必要であるため、代替として日本油脂で準備した無煙火薬を用いた。)

2.2.4. 試験試料量:

10g/回(アーベル耐熱試験を模擬)。

2.2.5. 測定条件:

(1) 試験管寸法: 長さ:164.0mm
 外径:19.0mmφ
 内径:16.6mmφ
 内容積:約36cm³

(2) 試料加熱温度:65℃(湯浴の設定温度65.5℃)。

(4) 試料加熱時間及び繰り返し回数

(イオン量測定)

加熱時間(分)	繰り返し回数
30	6
60(追加水準)	2
120(追加水準)	2

(電気伝導度測定)

加熱時間(分)	繰り返し回数
30	3
60(追加水準)	2
120(追加水準)	2

(4) ガス流量:

当初100cm³/minを予定していたが、捕集率の安定化のため50cm³/minとした。

(5) 捕集水温度:23±2℃。

(6) 捕集水量:

当初20cm³を予定していたが、予備実験の結果、各種陰イオンの濃度向上のため2cm³とした。電気伝導度の測定の際は予定通り20cm³を使用した。

2.2.6 イオン量測定方法：

イオンクロマトグラフィー及びHPLCを比較検討した結果、現行のカラムでは低濃度NO₂の測定においてHPLCの方が検出精度がよいことが確認されたため、HPLCで測定することとした。

2.2.7 電気伝導度測定方法：

捕集水の電気伝導度は導電率計を用いて測定した。

2.3. 測定結果

2.3.1. イオン量測定結果

検量線を作成した結果、以下の関係式が得られた。

$$\text{生成したNO}_2\text{量 (ug)} = ([\text{NO}_2^-]/46 + [\text{NO}_3^-]/62) \times 46 / 0.32$$

[NO₂⁻]：捕集水中に検出されたNO₂-イオン量 (ug)

[NO₃⁻]：捕集水中に検出されたNO₃-イオン量 (ug)

0.32：NO₂の捕集率 (但しN=14でσ=0.05)

これをもとに算出した各種無煙火薬の加熱時間と発生NO₂量の関係を表1及び図2に示す。

2.3.2. 電気伝導度測定結果

検量線を作成した結果、以下の関係式が得られた。

$$\text{生成したNO}_2\text{量 (ug)} = \{\text{測定された電気伝導度}\} / 0.585$$

電気伝導度の単位：us/cm

0.585：換算係数 (us/cm. ug) (但し、N=9でσ=0.198)

これをもとに算出した各種無煙火薬の加熱時間と発生NO₂量の関係を表2及び図3に示す。

2.4. 結論および考察

2.3項の結果より、捕集水中のイオン量測定あるいは電気伝導度測定により、比較的定量的にNO₂発生量を測定することが出来た。また、精度の点から、電気伝導度測定と比較してイオン量測定の方が優れていることがわかった。

ただし、イオン量測定においても、使用した装置の精度的な問題から最低でもN=6程度のくり返し回数を行う必要がある。

また、本測定は検査工程がアーベル耐熱試験に比べて多少煩雑であり、作業者の熟練度によるところも大きいと予想される。

一回の測定に1時間弱の時間を要することからも、現時点では、これらの試験法は研究的用途としての使用であればある程度定量的なデータは取得できるが、量産品のルーチン試験といった品質保証的用途として採用するには実用性に乏しいと考えられる。

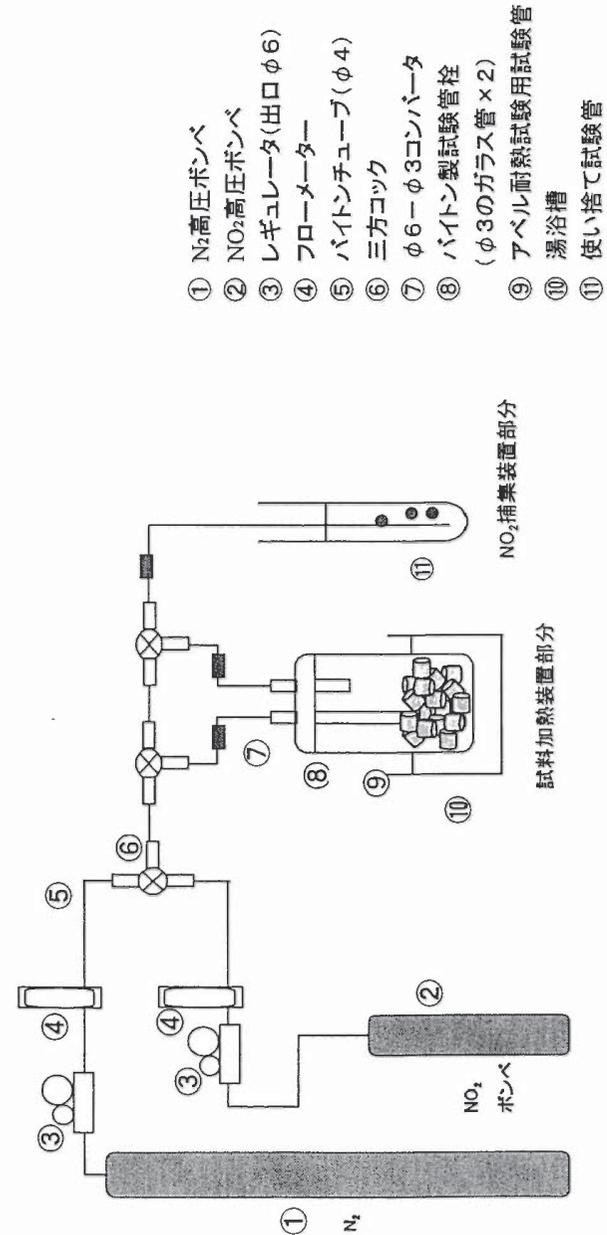


図1 装置概要図

表1 イオン測定試験結果

加熱時間 (分)	試料No.4ダブルベース (安定度35分)			ダブルベースA (安定度10分)			シングルベースB (安定度20分)		
	測定 回数	発生した NO2ガス量(ug)	平均値 (ug) (標準偏差)	測定 回数	発生した NO2ガス量(ug)	平均値 (ug) (標準偏差)	測定 回数	発生した NO2ガス量(ug)	平均値 (ug) (標準偏差)
30	1	1.62	1.13 (0.31)	1	3.16	3.93 (0.81)	1	0.55	0.36 (0.13)
	2	1.13		2	2.70		2	0.38	
	3	0.87		3	4.58		3	0.21	
	4	1.12		4	4.06		4	0.25	
	5	0.75		5	4.60		5	0.34	
	6	1.28		6	4.49		6	0.45	
60	1	1.74	1.55 (0.28)	1	3.33	3.60 (0.38)	1	0.49	0.50 (0.01)
	2	1.35		2	3.87		2	0.51	
120	1	1.85	1.86 (0.01)	1	5.20	4.73 (0.67)	1	0.41	0.58 (0.24)
	2	1.86		2	4.26		2	0.75	

(参考)

試料名称	組成
試料No.4ダブルベース (日油製)	M-2ベース (NG20%) 安定剤ECL: 0.75%
ダブルベースA (日油製)	M-2ベース (NG20%) 安定剤ECL: 0.75%
シングルベースB (日油製)	M-10ベース 安定剤DPA: 1.0%

*形状はいずれも単孔管状薬でほぼ同等の形状とした。

(試験条件)

試験管寸法	長さ: 164mm 外径: 19mm 内径: 16.6mm 内容積: 約36cm ³	ガス流量	50ml/min
試料加熱温度	65.5°C	捕集水温度	23±2°C
		捕集水量	2ml

表2 電気伝導度測定試験結果

加熱時間 (分)	試料No.4ダブルベース (安定度35分)			ダブルベースA (安定度10分)			シングルベースB (安定度20分)		
	測定 回数	発生した NO2ガス量(ug)	平均値 (ug) (標準偏差)	測定 回数	発生した NO2ガス量(ug)	平均値 (ug) (標準偏差)	測定 回数	発生した NO2ガス量(ug)	平均値 (ug) (標準偏差)
30	1	0.51	0.81 (0.39)	1	2.84	3.24 (0.46)	1	0.60	0.62 (0.34)
	2	1.25		2	3.13		2	0.29	
	3	0.67		3	3.74		3	0.97	
60	1	1.52	2.44 (1.29)	1	3.54	4.22 (0.95)	1	1.20	1.16 (0.06)
	2	3.35		2	4.89		2	1.11	
120	1	4.34	4.35 (0.01)	1	4.03	4.27 (0.33)	1	0.84	1.96 (1.58)
	2	4.36		2	4.50		2	3.08	

(参考)

試料名称	組成
試料No.4ダブルベース (日油製)	M-2ベース (NG20%) 安定剤ECL: 0.75%
ダブルベースA (日油製)	M-2ベース (NG20%) 安定剤ECL: 0.75%
シングルベースB (日油製)	M-10ベース 安定剤DPA: 1.0%

*形状はいずれも単孔管状薬でほぼ同等の形状とした。

(試験条件)

試験管寸法	長さ: 164mm 外径: 19mm 内径: 16.6mm 内容積: 約36cm ³	ガス流量	50ml/min
試料加熱温度	65.5°C	捕集水温度	23±2°C
		捕集水量	20ml

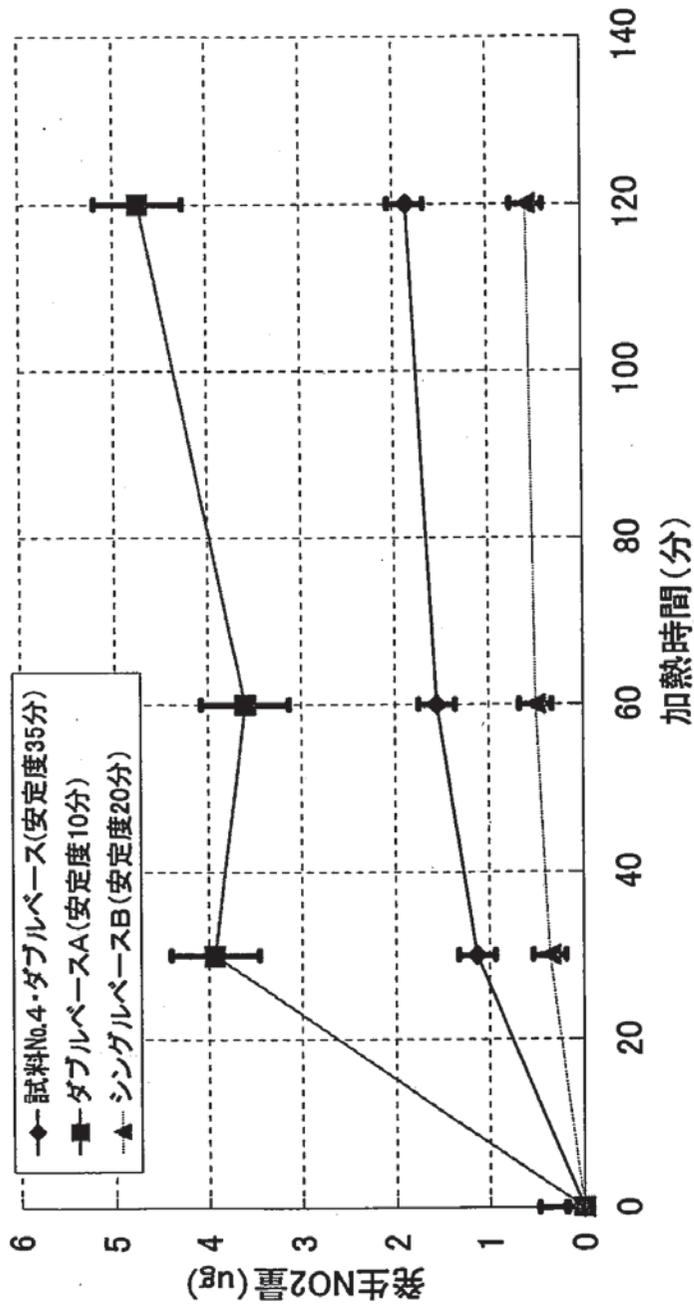


図2 各種無煙火薬の加熱時間と発生NO₂量の関係
(イオン量を使用)

測定誤差から、各データ(N=2~6測定)の平均値)の標準偏差を算出した
各測定試料系列の中で標準偏差の最大値をとり、その値を測定系列の誤差範囲バーに示す。

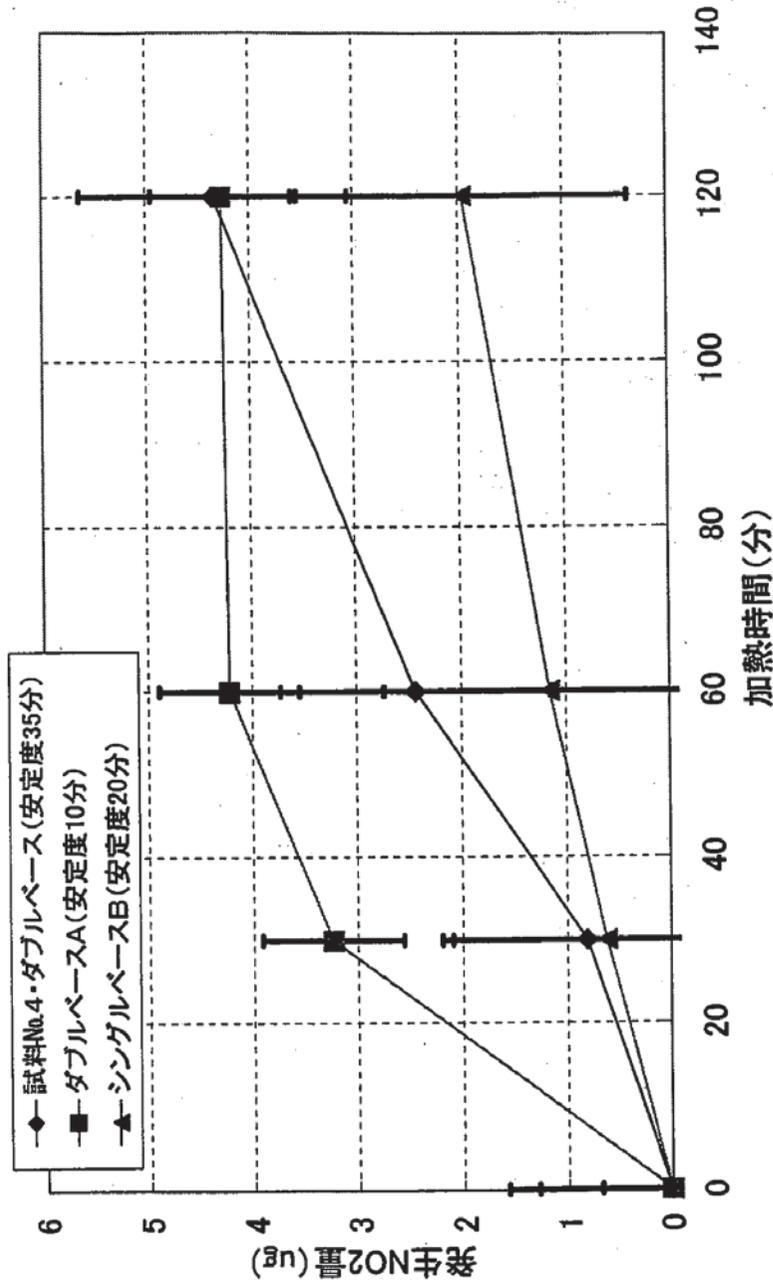


図3 各種無煙火薬の加熱時間と発生NO₂の関係
(電気伝導度を使用)

測定誤差から、各データ(N=2~3測定)の平均値)の標準偏差を算出した
各測定試料系列の中で標準偏差の最大値をとり、その値を測定系列の誤差範囲バーに示す。

3. NO_x化学センサー試験

3.1. 目的

無煙火薬の安定度試験として、銅フタロシアニン薄膜を用いたNO_x化学センサー試験がアーベル試験の代替えとなりうるかを実証試験により確認する。

3.2. 装置・器具

試験装置の概要を別紙1に示す。

- (1) NO_xセンサー：銅フタロシアニン薄膜(0.2μm)を用いたくし形ガラス半導体。
- (2) 試験管：アーベル試験用耐熱試験管2本。
- (3) ゴムせん：センサーホルダーの導線を通し、試験管に適合するもの。
- (4) 恒温槽：温度65±0.1℃に設定できるアーベル試験用を使用する。
- (5) 抵抗計：測定精度±10%で1×10⁸—1×10⁹Ωの抵抗を計れるもの。

3.3. 試験試料

- (1) 試料No.2・シングルベース無煙火薬：旭化成㈱提供品。
- (2) 試料No.4・ダブルベース無煙火薬(ECL入り)：日本油脂㈱提供品。
- (3) 試料No.3・ダブルベース無煙火薬(DPA入り)：旭化成㈱提供品。

3.4. 試験回数

各試験試料毎に5回実施する。

3.5. 試験方法

- (1) 試料の調整
試料は粒状のものはそのまま、その他のものは細片状に粉砕する。
- (2) 測定
 - 1) 恒温槽から露出する試験管の上部を少なくとも約65mmまで遮光しておく。
 - 2) 試料を耐熱用試験管の高さ3分の1に相当する量採取する。試料採取後、試験管の試料部についても遮光する。
 - 3) NO_x化学センサーを取り付けたゴムせんの導線を抵抗計に接続する。その後、NO_x化学センサーを装着した空の試験管全体をアルミ箱または暗袋等で遮光する。
 - 4) 抵抗値がほぼ一定の値を示したら、NO_x化学センサーを取り付けたゴムせんを試料の入った試験管に差し入れる。その際に示す抵抗値を初期抵抗値として記録する。
 - 5) 試験管を65±1℃に調整した恒温槽に所定の深さ110mmまで差し込み、このときの時刻を記録し、その後の抵抗値を記録する。
 - 6) 測定後は流量約1 l/minの窒素を流入し、抵抗値を回復させる。これにより、NO_x化学センサーは繰り返し使用できる。また常温の空气中に放置してもよい。

3.6. 計算

- (1) 抵抗計からの出力がデジタルの場合は、パソコンに取り込んで解析することができる。計算ソフトを用いて横軸に時間、縦軸を抵抗の対数とするプロットから第1段階の直線部の傾きを求める。
- (2) 抵抗計からの出力がアナログの場合には、適当なA/D変換器によりデジタル化した後に(1)と同様な処理を行うことができる。
- (3) 出力を行わない場合は、抵抗器の示す抵抗値を測定開始から1分毎に20分間読み取る。データを2又は3セクションの片対数グラフ用紙にプロットし直線部の傾きを求める。
- (4) 抵抗値は、横軸が時間、縦軸が抵抗値の対数で時間対抵抗値の曲線を記録し、初期抵抗値を通る接線の傾き(接線上で、抵抗値が初期抵抗値の1/10になる時間の逆数)を試験値とする。

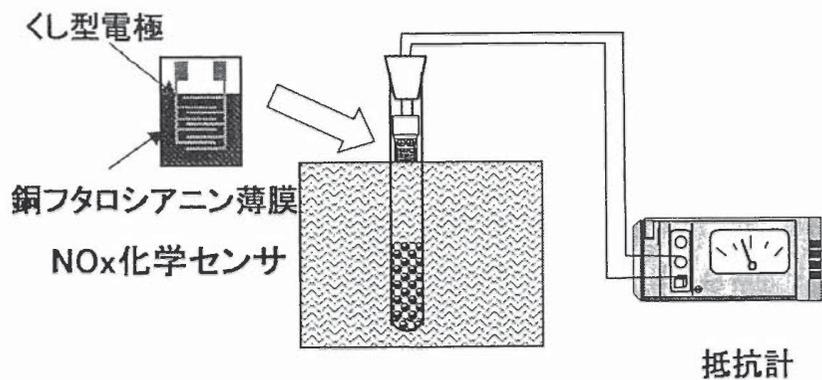
3.7. 試験結果

得られた試験結果を以下の表に示す。

抵抗変化速度(1/分)	試料No.2 シングルベース	試料No.4 ダブルベース (ECL)	試料No.3 ダブルベース (DPA)
1回目	0.2138	0.2401	0.1491
2回目	0.1722	0.2526	0.2410
3回目	0.2806	0.2162	0.2154
4回目	0.3576	0.2214	0.1727
5回目	0.2118	0.2191	—
平均	0.2472	0.2299	0.1946
標準偏差	0.0730	0.01578	0.04137

3.8. 考察

65℃耐熱試験の試験結果を試験場所(試験実施者)別にまとめた一覧を別紙2に示す。65℃耐熱試験は試験場所(試験実施者)内の試験結果は非常にバラツキの小さい結果が得られるが、別紙2に示すように試験場所(試験実施者)別ではばらつきが大きい。NO_x化学センサー試験結果は同一試験場所での結果に、試験場所の異なる65℃耐熱試験結果と同程度のばらつきがある。また、試験場所(試験実施者)の違いによる結果のバラツキは小さいと推定される。これは65℃耐熱試験実施には、多年の習熟を要するのに対し、NO_x化学センサー試験では誰が試験を実施しても65℃耐熱試験と同程度の結果が得られる可能性を示している。今後の課題はセンサーの抵抗値変化速度とNO_x濃度との相関を明らかとし、生じているバラツキがNO_x濃度に換算し、どの程度になるかを検証する必要がある。また、NO_x化学センサーはセンサー自体の価格が65℃耐熱試験の試験紙の五十倍近い価格であり、ランニングコスト面の課題が大きい。



NO_x化学センサ試験の概要図

表 1 各試験場所での無煙火薬の耐熱試験試験結果一覧 (標準色変色時間)

試験実施場所	シングルベース	ダブルベース (ECL)	ダブルベース (DPA: 第1回目)	ダブルベース (DPA: 第2回目)
A	18.4	93.0	22.6	20.6
B	13.4	35.4	15.2	19.2
C	21.6	37.6	25.0	26.6
D	15.7	51.2	20.3	—
E	28.1	44.3	24.8	23.5
平均	19.4	52.3	21.6	22.5
標準偏差	5.7	23.6	4.0	3.3

表 2 各試験場所での無煙火薬の耐熱試験試験結果一覧 (変色開始時間)

試験実施場所	シングルベース	ダブルベース (ECL)	ダブルベース (DPA: 第1回目)	ダブルベース (DPA: 第2回目)
A	14.4	90.2	18.6	17.6
B	—	—	—	—
C	16.4	35.8	18.6	18.8
D	12.4	29.6	17.1	—
E	23.1	33.6	21.1	21.2
平均	16.6	47.3	18.9	19.2
標準偏差	4.6	28.7	1.7	1.8

4. 検知管試験

4.1. 中国化薬株式会社

4.1.1. 目的

アーベル耐熱試験装置にて、加温によって発生するガスを全量ガス検知管にて吸収・定量し、その定量値から耐熱時間を判定する方法を検討する。

4.1.2. 第1回目試験

(1) 試験計画

- 1) 試験実施日：
平成 13 年 10 月 5 日～22 日。
- 2) 試験実施者：

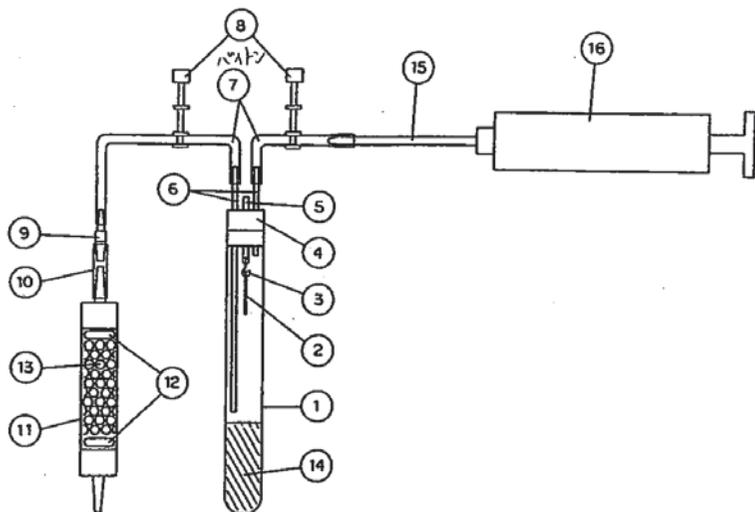
男性、37歳、経験11年。

3) 試験試料:

第1回目アーベル耐熱試験終了後の試験管内のガス。

4) 試験装置

第1回目アーベル耐熱試験と同じ恒温槽及び試験管を用い、概略図は下記のとおりである。ただし、①:試験管、②:よう化カリウムでんぶん紙、③:白金線かぎ(線径0.5mmφ)、④:シリコンゴム栓、⑤:ガラス棒(外径3mmφ)、⑥:ガラス管(外径3mmφ、内径1.8mmφ)、⑦:シリコンチューブ(外径3mmφ、内径2mmφ)、⑧:ピンチコック(ホフマン形、ネジ式)、⑨:チューブコネクター(ポリメチルペンテン製)、⑩:シリコンチューブ(外径8mmφ、内径6mmφ)、⑪:エアフィルター(ポリエチレン製、直径20mmφ、長さ100mm)、⑫:脱脂綿、⑬:活性炭、⑭:試料、⑮:検知管(ガステック製、窒素酸化物用(11L)及び塩素用(8La))、⑯:ガス採取器(ガステック製、GV-100型)



5) 試験方法

- ① 1回目アーベル耐熱試験終了直後(標準色紙と同一濃度に着色した時点)の試験管を恒温槽から取り出し、試験管立てに固定する。
- ② 検知管及びエアフィルター部を、それぞれシリコンチューブに接続

する。

- ③ 検知管側のピンチコックをゆるめ、試料ガスを少量吸引し、試験管内部をわずかに減圧状態にする。次いで、エアフィルター部側のピンチコックをゆるめ、所定量(100ml)の試料ガスを吸引する。
- ④ 検知管のガス濃度を読む。濃度は、読み値を3.3倍して求める。

4.1.3. 試験結果

(1) 窒素酸化物用検知管による結果

下記のとおりの結果となった。なお、ダイナマイトについては、標準色まで着色しなかったため、90分経過した時点で実験を終了し測定した。

試料名	実験日時	実験環境	読み値(ppm)	測定濃度(ppm)
試料No.2 シングルベース無煙火薬	H13.10.09	曇り時々雨、 温度25℃、 湿度92%	3.3	10.9
			3.2	10.6
			2.8	9.2
			3.1	10.2
			2.9	9.6
試料No.3 ダブルベース無煙火薬 (DPA入り)	H13.10.05	晴れ時々曇り、 温度25℃、 湿度76%	2.3	7.6
			3.0	9.9
			3.0	9.9
			3.0	9.9
			2.8	9.2
試料No.4 ダブルベース無煙火薬 (ECL入り)	H13.10.09	雨、 温度25℃、 湿度92%	3.3	10.9
			2.7	8.9
			3.4	11.2
			3.0	9.9
			3.0	9.2
試料No.1 ダイナマイト (2号櫃)	H13.10.09	雨、 温度25℃、 湿度92%	0.5	1.7
			0.5	1.7
			0.5	1.7
			0.5	1.7
			0.5	1.7

(2) 塩素物用検知管による結果

発生するガスが、NO₂ガスであるのかあるいはNOガスであるのかを確認するために、酸化性のガスを検知する塩素ガス用検知管(検知剤は窒素酸化物用と同じ)を用いて実験した。試料はシングルベース無煙火薬を用い、実験日(H13.10.22)を変えて行った。

その結果、実験を2回行ったが、2回とも検知されなかった。

4.1.4. 考察

- (1) アーベル耐熱試験が終了した時点の窒素酸化物の濃度は、約 10ppm であり、ばらつきも小さい結果となった。
- (2) ダイナマイトについては、標準色まで至らなかったため、濃度は低かった。
- (3) シングルベース無煙火薬については塩素ガス用の検知管では検知されなかったため、発生するガスはほとんどが NO ガスであると思われる。

4.1.5. 第 2 回目試験 (試験管を変えての実験)

- (1) 試験実施日：
平成 13 年 10 月 22 日
- (2) 試験実施者：
男性、37 歳、経験 11 年
- (3) 試験試料：
1.4.4 の試験管を変えてのアーベル耐熱試験終了後の試験管内のガス
- (4) 試験装置
試験管以外は第 1 回目試験と同じ。使用した試験管は、製品評価技術センターから入手したもので、長さ 165mm、外径約 22mmφ、内径約 18mmφ、内容積約 38.7cm³である。
- (5) 試験方法
第 1 回目試験と同じ。検知管は、窒素酸化物用 (11L) を用いた。

4.1.6. 試験結果

下記のとおりの結果となった。

試料名	実験日時	実験環境	読み値 (ppm)	測定濃度 (ppm)
試料 No. 2	H13. 10. 22	雨、	5.0	16.5
シングルベース無煙火薬		温度 23℃、	4.3	14.2
		湿度 96%	4.3	14.2

4.1.7. 考察

内容積が増えた分 (約 25%)、試料の量も増えることになり、また、空気の量も増えているので、結果的に絶対量の窒素酸化物ガスが増えたのではないかと考える。

4.2. 九州工業大学

4.2.1. 試験計画

- (1) 試験試料：ダイナマイト、発射薬 (シングルベース系、ダブルベース系 DPA 入り、ダブルベース系 ECL 入り)。
- (2) 使用試験管：長さ 164.5mm、外径約 17.6mmφ、内径約 15.5mmφ、内容積 31cm³。

(3) 試験方法：

- 1) 耐熱試験と同様に加熱後、検知管により NO_x の定量を行った。
- 2) シングルベースについて上記と同様に、10 分毎に測定を行った。

4.2.2. 試験結果

次のとおり。

Table NO_x発生量

	ダイナマイト		シングルベース		ダブルベース (DPA 入り)		ダブルベース (ECL 入り)	
時間/分	180		28		25		44	
NO/ppm	0	0	15	15	13	15	12	13
NO ₂ /ppm	0	0	0	0	0	0	0	0

Table NO_x発生量、時間変化 (シングルベース)

時間/分	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
NO/ppm	0	7	12	11	10	10	10	11	10	11
	0	6	10	11	10	10	11	11	11	11
平均	0	6	11	11	10	10	10	11	10	11
NO ₂ /ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

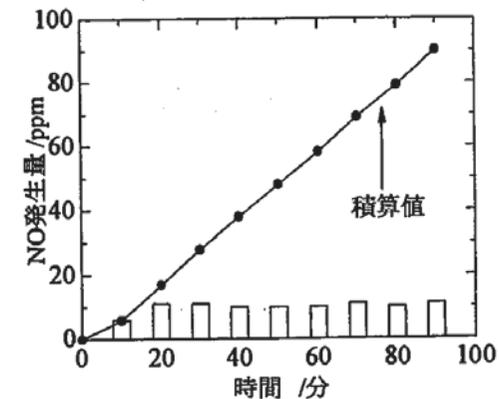


Fig. NO 発生量 (シングルベース)

4.2.3. 考察

NO₂ ガスの発生は認められず、NO のみが発生する。

5. 安定剤量測定試験

5.1. 旭化成株式会社

5.1.1. 試験試料

- (1) 試料No.2・シングルベース無煙火薬 : 耐熱前基準薬1検体、耐熱後発射薬5検体
 (2) 試料No.3・ダブルベース無煙火薬(DPA) : 耐熱前基準薬1検体、耐熱後発射薬5検体
 (3) 試料No.4・ダブルベース無煙火薬(ECL) : 耐熱前基準薬1検体、耐熱後発射薬5検体
 全 18検体

5.1.2. 測定条件

測定装置 : LC-Module I Puls Water社製
 カラム : μ Bondasphere
 カラム充填剤 : 高純度シリカ 5 μ m C-18
 カラムサイズ : 3.9 \times 150mm
 カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C
 移動相 : 6:4アセトニトリル
 流速 : 0.8ml/min
 試料注入量 : 10 μ l
 検出器 : UV検出器
 測定波長 : 220nm
 ピークの同定 : 絶対保持時間
 定量計算 : 絶対検量線法

5.1.3. 測定結果

高速液体クロマトグラフによる安定剤、他の定量分析結果は「別紙」の表に示す。

5.1.4. 考察

耐熱試験前後での安定剤の誘導体(特にDPA)の生成についてはあまり差がないと考えられる。

耐熱温度及び時間がかなり弱い条件であったと推定されます。耐熱試験紙(よう化カリウムでんぷん紙)のNO_xガスに対する感度はかなり鋭敏であり、「エネルギー物質ハンドブックによると130~150 \times 10⁻⁶mg(ng)とされている。」安定剤誘導体がこのレベルで生成してもHPLの感度・精度からこれらの差を検知することは出来ないと考えます。

過去の試験(経年試験等)において、シングルベースはNN-DPAの生成が、またダブルベースは4N-DPAの生成が顕著になる傾向があります。

今回の試験でECLの誘導体についての文献が見つからなかったためクロマトはありません。

「別紙」アールペル耐熱試験前後の発射薬の安定剤量測定結果

(各物質の単位は、%である。)

種別	フラスコNo.	試料内訳	試料採取量	定容量	NG	4N-DPA	NN-DPA	DPA	2N-DPA	ECL	DBP
試料No.2 シングル ベース	A	基準耐熱前	0.11373g	100ml		0.091	0.40	0.67	0.051		
	1	耐熱後 1	0.11430g	100ml		0.088	0.39	0.64	0.050		
	2	耐熱後 2	0.10430g	100ml		0.088	0.38	0.62	0.048		
	3	耐熱後 3	0.10074g	100ml		0.087	0.37	0.62	0.047		
	4	耐熱後 4	0.09961g	100ml		0.089	0.39	0.65	0.051		
5	耐熱後 5	0.10535g	100ml		0.086	0.39	0.66	0.051			
試料No.3 ダブル ベース (DPA)	B	基準耐熱前	0.09993g	100ml	7.00		0.24	0.61	0.076		6.78
	6	耐熱後 1	0.10814g	100ml	7.05		0.23	0.61	0.078		6.74
	7	耐熱後 2	0.11557g	100ml	7.02		0.24	0.61	0.076		6.77
	8	耐熱後 3	0.10296g	100ml	7.09		0.23	0.62	0.075		6.65
	9	耐熱後 4	0.09968g	100ml	7.06		0.24	0.63	0.076		6.79
10	耐熱後 5	0.10159g	100ml	6.82		0.23	0.71	0.073		6.54	
試料No.4 ダブル ベース (ECL)	C	基準耐熱前	0.11263g	100ml	12.94					0.72	
	11	耐熱後 1	0.11413g	100ml	13.34					0.73	
	12	耐熱後 2	0.11158g	100ml	13.26					0.74	
	13	耐熱後 3	0.11334g	100ml	13.19					0.73	
	14	耐熱後 4	0.11360g	100ml	13.29					0.74	
15	耐熱後 5	0.10946g	100ml	13.20					0.73		

5.2. 日本油脂株式会社

5.2.1. 目的

アーベル耐熱試験の前後において試料火薬中の安定剤量が変化するかどうかを、安定剤を定量分析することによって調べる。

5.2.2. 試験試料

試料No.4・ダブルベース無煙火薬（安定剤：ECL）。

5.2.3. 測定条件

高速液体クロマトグラフ法によった。測定条件は次のとおりである。

装置	: Waters 社製 LC-600E
カラム	: ノバパック C18
カラムサイズ	: $\phi 3.9 \times 150\text{mm}$
カラム温度	: 40°C
移動相	: メタノール 60 / 水 40
移動相流速	: 0.8ml/min
試料注入量	: $1\mu\text{l}$
検出器	: UV 検出器
測定波長	: 220nm
ピークの同定	: 標準試料との相対保持時間
定量計算	: 修正百分率法

5.2.4 測定結果

安定剤の定量分析結果を表1に示す。

表1 安定剤定量分析結果

	試料番号	65°C耐熱試験成績 (分)	ECL (%)
耐熱試験前	1	—	0.73
	2	—	0.73
耐熱試験後	1	3.5	0.74
	2	3.6	0.73
	3	3.6	0.73
	4	3.6	0.72
	5	3.4	0.73

5.2.5 考察

耐熱試験後において安定剤量の変化（減少）は、HPLCによる検出限界以下であるために認められなかった。耐熱試験に伴う安定剤量の変化は無視できると考えられる。

付録C
平成14年度報告書

安定度試験検討会

報告書

平成 15 年 1 月

安定度試験検討会

目 次

1. 目 的	1
2. 安定度試験検討会委員の構成	1
2.1 委員会委員	1
2.2 委員会検討経過	1
3. 報告書の構成	2
4. 検討事項の概要	2
4.1 耐熱試験の検討	2
4.2 検知管の検討	2
5. 試験結果	3
5.1 アーベル耐熱試験	4
5.2 検知管試験	5
6. まとめ	6

3. 報告書の構成

この報告書の構成は、前段と後段で構成し、前段は委員会で検討した事項および一堂に会しての試験結果の概要について記述し、後段は、その基となった試験結果および関連資料を示した。

4. 検討事項の概要

昨年度検討した事項に基づいて、今年度行う事項について検討した結果、以下の項目の中で、当面(1)のアーベル耐熱試験および(2)の検知管方式についてさらに検討することとした。その他の項目については、今後学会と共同あるいは分担して行うことにした。

(1) アーベル耐熱試験の問題点

昨年度にマニュアルを検討して、統一化をはかったが、同一測定者による測定値のばらつきは少ないことが認められたが、測定社(者)間での差異が認められた。その要因についてさらに検討することが必要と認められた。

(2) 検知管方式の標準化

昨年度試験した耐熱試験以外の試験方法の中で、もっとも有用性の高いと考えられた検知管方式についてその標準化を検討する。

(3) NO_x 計(化学発光法等)の検討

(4) ポリビニールアルコール試験方法の標準化

(5) 安定剤などの耐熱試験結果への影響

4.1 耐熱試験の検討

昨年度の検討で、マニュアルに従って測定条件を一定にすれば、ばらつきは小さくなることは、確かめられたが、なお測定社(者)間での結果の差異が認められるので、1箇所試験担当者が集まって、同一の試験を行い差異がないか、あるいは差異が生じる場合の原因の検討を行うこととした。

時間的制約もあり、今回はダブルベース無煙火薬について、安定剤をジフェニルアミンとエチルセントラリットで比較検討することとした。また桜ダイナマイトについても行うこととした。

試験管は規定の内容積のものを使用し、着色開始と標準色紙と同色の2種類の時間を測定する。試料量は、試験管の1/3の量をはかり、その質量を毎回使用して一定量とする。標準色紙は、今回は試験紙添付のものを使用することとした。

4.2 検知管の検討

検知管方式は、簡易であり短時間で結果が得られ、測定個人差が少ない特長により測定者の熟練度などによる誤差が少ないことが考えられる。ガステックおよび光明理化学工業の担当者から説明を受け判明した事項は以下のようなものである。

(1) 測定精度および誤差

検知管の JIS では±25%の誤差としているが、繰り返しの精度は高く、変動係数は数%以下であり、ロットにより±10%の変動がある。絶対値のロットによるばらつきはメーカーの成績書(真の値との換算値)が出せるので、これを使えば繰り返し精度で測定可能である。

検知管方式による測定の適用例としては、次亜塩素酸系洗剤と酸性洗剤の混合時の塩素ガス発生について家庭用品品質表示法でガス検知管使用が決められている(別紙)。また、JIS K0098 排ガス中の一酸化炭素測定では検知管が使用されている(別紙)。

(2) 使用温度

ガスの比熱は小さく、室温の空気を吸い、途中の管ですぐ冷えるので試験管は 65℃のまますぐ吸引してそれほど誤差はでない。

(3) 含水サンプル

試料に水が入っていて試験管上部で凝縮するものは、そこに NO_x が吸収されるので誤差を生じる。

(4) ゴム管

シリコンチューブは比較的表面にガスが吸着しやすいので望ましくない。バイトンがよい。いずれにしてもゴム管部分は短くしてガラス管でつなぐようにする。

(5) 検知管読み

検知管は試験空気を吸ったら 5 分以内に変色目盛を読む。放置しておくとも薄れたり延びたりする。

5. 試験結果

(1) 試験場所：



(2) 試験日：

2002年8月8日～9日

(3) 測定者経験年数 (アーベル耐熱試験)

	男性	20年
	男性	20年
	女性	2年
	男性	17年
	男性	12年
	男性	1年4ヶ月

(4) 試験試料

試験試料は次のとおりで、試料1は保有無煙火葉の中で安定度試験成績値のもっとも小さいものとして選定された。

	名 称	製造会社	諸 元
試料 1	ダブルベース無煙火薬 (安定剤 ECL) 6.7g	■■■■■	外径：2.32mm, 孔径：1.55mm, 薬厚：0.39mm, 薬長：3.93mm, NG：20%, ECL：0.7%
試料 2	ダブルベース無煙火薬 (安定剤 DPA) 8.6g	■■■■■	外径：1.32mm, 薬厚：0.28mm NG：27%, DPA：0.6%
試料 3	桜ダイナマイト	■■■■■	NG：60.0%, NC：2.3%, 硝酸カリ ウム：29.2%, 木粉：8.5%

5.1 アーベル耐熱試験

耐熱試験装置 2 台 (I, II) を使用し, 各装置に試験担当者を 3 人ずつ配置して, 試験紙の変色開始時間および標準色までの時間を各自が測定した。試験装置 I には発射薬メーカーである A, B, C 社が, 試験装置 II にはそれ以外の D, E, F がそれぞれグループを組んだ。耐熱試験用試験管は装置に 1 本のみのせて行った。

(1) 試験方法

基本的に「耐熱 (65℃) 試験マニュアル (別紙)」に従った。

表 1 安定度試験および検知管測定結果

	耐熱試験装置	I			II		
	測定者	A	B	C	D	E	F
耐熱試験1	試料1 (ダブルベース無煙火薬, 安定剤ECL)	① 12.0	① 11.5	① 9.5	① 11.0	① 10.0	① 10.5
		② 12.0	② 11.5	② 10.0	② 11.0	② 11.0	② 11.0
		③ 12.0	③ 11.5	③ 10.5	③ 12.0	③ 10.0	③ 11.5
		Av. 12.0	Av. 11.5	Av. 10.0	Av. 11.3	Av. 10.3	Av. 11.0
耐熱試験2	試料2 (ダブルベース無煙火薬, 安定剤DPA)	① 17.0	① 18.0	① 17.0	① 16.0	① 13.5	① 16.0
		② 17.0	② 17.5	② 17.0	② 17.5	② 15.0	② 16.5
		③ 17.0	③ 17.5	③ 17.0	③ 16.8	③ 14.3	③ 16.3
		Av. 17.0	Av. 17.8	Av. 17.0	Av. 16.8	Av. 14.3	Av. 16.3
耐熱試験2	試料1 (ダブルベース無煙火薬, 安定剤ECL)	① 13.0	① 12.5	① 12.0	① 13.5	① 12.5	① 13.0
		② 11.5	② 11.5	② 11.0	② 11.5	② 11.5	② 12.0
		③ 12.3	③ 12.0	③ 11.5	③ 12.5	③ 12.0	③ 12.5
		Av. 12.3	Av. 12.0	Av. 11.5	Av. 12.5	Av. 12.0	Av. 12.5
耐熱試験2	試料3 (桜ダイナマイト*)	① 12.0	① 12.5	① 11.0	① 9.0	① 9.5	① 9.0
		② 14.0	② 14.0	② 11.5	② 11.5	② 11.5	② 11.5
		③ 13.0	③ 13.3	③ 11.3	③ 10.3	③ 10.5	③ 10.3
		Av. 13.0	Av. 13.3	Av. 11.3	Av. 10.3	Av. 10.5	Av. 10.3
検知管測定 (NOx)		北川式			ガステック製		
	試料1 (ダブルベース無煙火薬, 安定剤ECL)	加熱時間: 11分30秒			加熱時間: 11分30秒		
		① 5 ppm			① 5.3 ppm		
	試料2 (ダブルベース無煙火薬, 安定剤DPA)	加熱時間: 17分			加熱時間: 17分		
		① 11~22 ppm			① 13.2 ppm		
	試料3 (桜ダイナマイト)	加熱時間: 11分			加熱時間: 11分		
① 15~30 ppm				① 18.2~19.8 ppm			
		② 15~30 ppm		② 17.5~18.2 ppm			

(2) 結果

表1に測定結果を示す。まず、試料1および2について試験を行った。試験1では、試料1に対してはグループIの中ではCが他の2者に比べて約2分短く、グループIIの中では大きな差は見られなかった。試料2に対してはEの成績値がもっとも小さい(他社よりも2~3分)。この試験が終了した時点で、試料1を用いて判定基準の統一を図った。すなわち、アーベル耐熱試験を行う中で判定に対して各自の意見を言い合いながら、お互いの判定基準を確認した。その後の試験2において、試料1のばらつきが小さくなっており、その効果が見られた。従来の標準色紙が実際に判定しているより濃すぎる傾向にあり、かつ標準色紙が必ずしも同一の濃さではないことから、標準色紙の選定を行いこれ以後この標準色紙を判定に用いた。ダイナマイトの耐熱試験ではグループIとIIとでその成績値に大きな差があるが、これは試料調整(滑石粉との混合)における影響と考えられる。グループIのCはやはり他2者に比べて約2分短くなっており、その要因についてはさらに検討が必要である。

(3) 考察

耐熱試験については、長年の経験があるため発色開始は各自の判断が優先し、レベル合せはどうしても必要であることが判明した。

変色開始時間は、同じものを見ても個人差が明らかにあり、判定には不向きであり、標準色紙を用いるべきである。

現在よう化カリウムでんぷん紙に付属の標準色紙の色が濃すぎる傾向にあり、必ずしも同一ではなく、太さ、濃さにばらつきが見られるが、これが試験者には、そのロットの標準色と受け取られており、誤解を生じている。

測定者で検討した結果、複数の標準色紙からその中でも一番薄い色のものの裏側(標線が多少ぼやける)がもっとも変色の基準として従来の判定に近いものであった。

5.2 検知管試験

(1) 試験方法

耐熱試験と同様の試験管と装置を用いた。詳細は第4回議事録を見られたい(別紙)。検知管は、NO_x測定用を用いた。

なお、結果ではNO_x発生量をppmで表しているが、これは検知管の読みとり値を示したもので、実際の濃度ではない。つまり試験管は38~40mlであるが、検知管で吸引する量は50mlまたは100mlなので、

外部の空気も同時に吸引しているので、実際の試験管中の濃度はこれより高いことになる。ここでは検知管の読みとり値をNO_xの絶対量のようにして検討している。以下同様である。

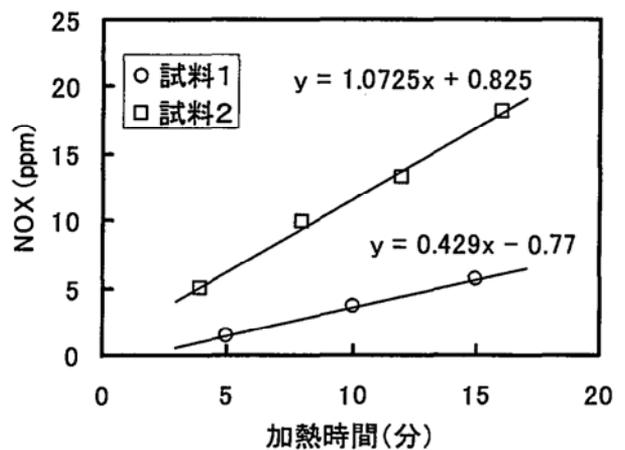


図1 NO_x発生量の時間変化

(2) 試験結果

耐熱試験の結果を踏まえ、65℃で所定の加熱時間における NOx を測定した結果を表 1 に示す。北川式測定でガス採取量を 50ml とした場合には、100ml 採取ではこの 1～2 倍の濃度範囲にあると考えられるが、北川式とガステック式とで測定値はよく一致している。試料 1 および 2 の耐熱試験時間の経過に伴う NOx 発生量の推移を調べた。検知管はガステック製を用い、ガスは採取量 50ml で吸引した。結果を図 1 に示すが、NOx 発生量は時間に比例するものの、試料によって発生速度に差が見られた。NOx 発生量とアーベル耐熱時間との相関についてもさらに検討が必要である。

検知管試験においては参考のために試験紙を下げて変色を確認した。

(3) 考察

昨年度の検討では、耐熱試験におけるそれぞれの耐熱時間での NOx 量が同様な値を示していたが、今回は安定剤により差が見られた。しかしながら両試験結果とも加熱時間に対する NOx 発生量には直線関係が認められ、安定剤の種類、発生ガスの種類などについて系統的に測定を行えば、検知管試験は、耐熱試験と比較し得るものとなることが期待される。

6. まとめ

以上をまとめると以下のようなものである。

- (1) アーベル耐熱試験は、同一測定者が行えば再現性のある結果が得られることが昨年に引き続き確かめられた。さらに測定環境およびマニュアルを基準化し、適切な標準色紙を選定することによって、異なる測定者間においてもある程度そろったデータを得られることが示され、より信頼性を高めることが可能と考えられる。発色のメカニズムや安定剤による検討などまだ十分説明のつかない点もあるが、現時点での簡便で有用な方法といえるであろう。特に耐熱試験マニュアルについては、JIS K4810 中の耐熱試験に反映することが出来たのは、検討の成果といえよう。
- (2) 検知管試験については、簡便で測定個人差が少ないことで有用性が高い。耐熱試験との対応などについては、各種安定剤について窒素酸化物の発生量と耐熱時間の関係に対するさらなる検討を進めれば、耐熱試験と同等な試験方法として扱える可能性が高い。

付録 D
実験写真および使用機器
と実験生データ

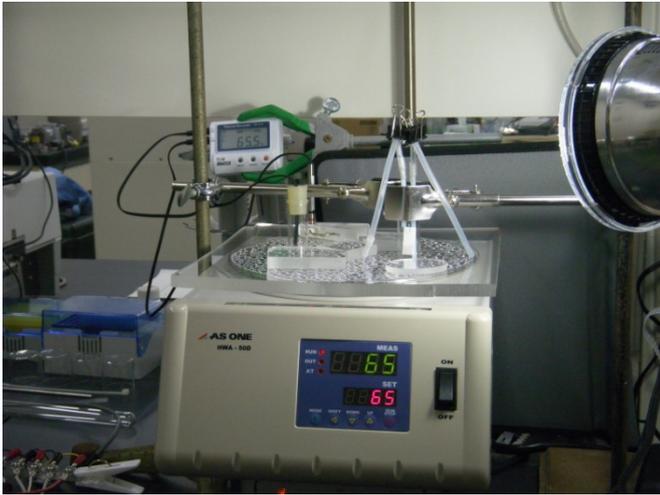


Fig.1 アーベル試験装置



Fig.2 試験装置拡大



Fig.3 テドラーバックとシリンジで試験管内の空気を採取



Fig.4 テドラーバックから検知管にサンプルガスを導入

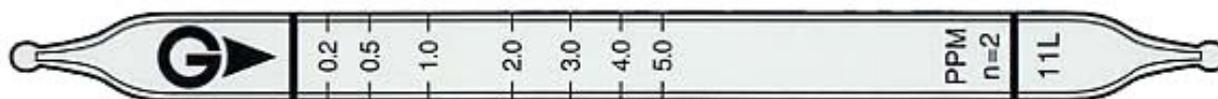


Fig.5 シリンジからセパラブルフラスコにサンプルガスを導入



Fig.6 セパラブルフラスコと NOx 計を繋ぎ、測定

ガステック検知管 (NOx #11L)



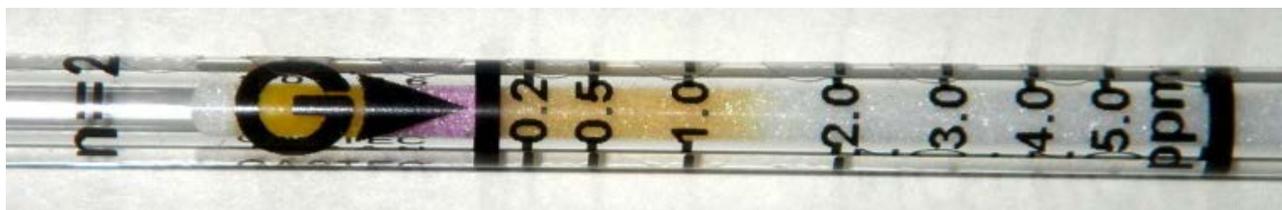
目盛範囲:	0.2~5ppm〔基準n=2〕
測定範囲:	0.04〔n=8〕~16.5ppm〔n=1〕
吸引回数〔n〕:	2〔基準〕,1,4,8
1回(100ml)の吸引時間:	2分
検知限度:	0.01ppm〔n=8〕
変色:	白色→黄橙色
温・湿度補正:	なし
有効期限:	3年
指示精度:	CV=5~10% (CV: 変動係数=σ:標準偏差÷平均値×100)



ガステック
GV-100型気体採取器
重量約250g、内容積100ml

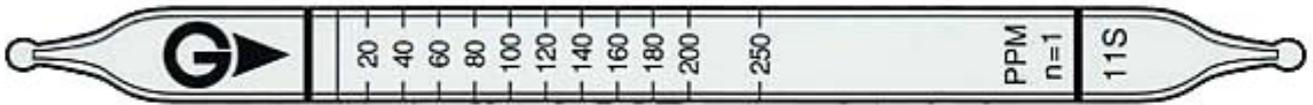
n=1, 100ccを吸引 **係数3.3** NOx 検知領域 0.66-16.5ppm

NOx 検知管 11L



日油 DB ECL 5min(NO:1.2ppm)

ガステック検知管 (NOx #11S)



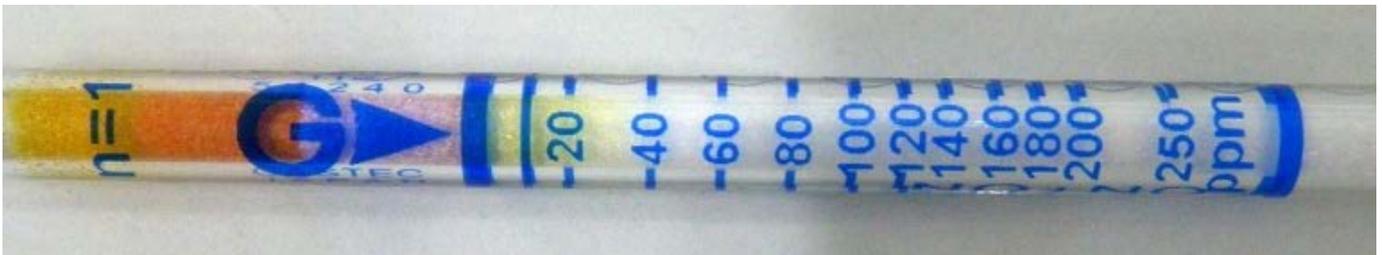
目盛範囲:	(10)~250ppm[基準n=1]
測定範囲:	5[n=2]~625ppm[n=1/2]
吸引回数[n]:	1[基準],1/2,2
1回(100ml)の吸引時間:	45秒
検知限度:	2ppm[n=2]
変色:	白色→淡緑色
温・湿度補正:	なし
有効期限:	2年
指示精度:	CV=5~10% (CV: 変動係数=σ: 標準偏差 ÷ 平均値 × 100)



ガステック
GV-100型気体採取器
重量約250g、内容積100ml

n=1, 100ccを吸引 係数1 NOx 検知領域 10-250ppm

NOx 検知管 11S



日油 DB ECL 30min(NO:20ppm)

ガステック検知管 (NO-NO₂ #10)



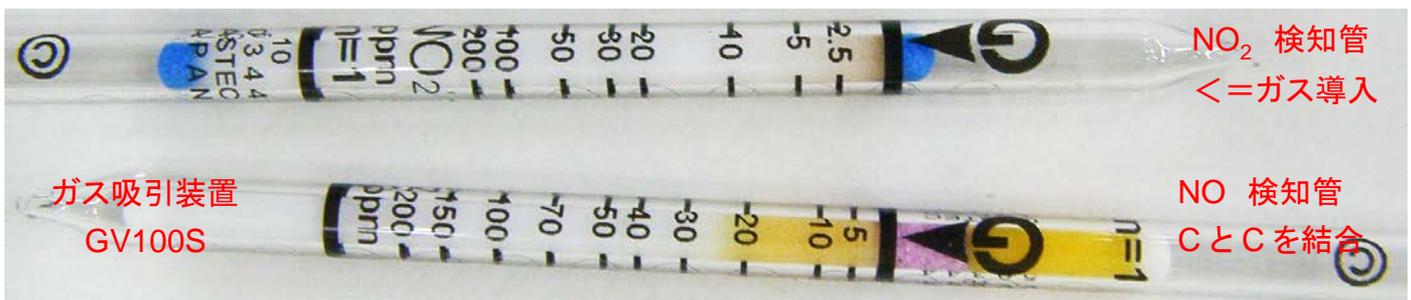
目盛範囲:	2.5~200ppm〔基準n=1〕
測定範囲:	2.5~200ppm〔基準n=1〕
吸引回数〔n〕:	1〔基準〕
1回(100ml)の吸引時間:	45秒
検知限度:	0.5ppm〔n=1〕
変色:	白色→黄橙色
温・湿度補正:	なし(NO ₂)
有効期限:	3年
指示精度:	CV=5~10% (CV: 変動係数=σ:標準偏差÷平均値×100)



ガステック
GV-100型気体採取器
重量約250g、内容積100ml

n=1, 100ccを吸引 係数1 NO_x 検知領域 2.5-200ppm

NO-NO₂ 検知管 10



日油 DB ECL 30min(NO:20ppm, NO₂:1ppm)

実験番号	薬種		試料量	安定剤	使用試験管	空隙量	時間(min)	サンプル	アーベル赤変時間
160106-4	cal		NO2 2		40mL	40mL		2	
160106-5	cal		NO2 10		40mL	40mL		10	
160107-12	cal		NO 10		40mL	40mL		10	
160107-13	cal		NO 4		40mL	40mL		4	
151225-1	NY500	SB	11.3		40mL		30	新品	
160104-1	NY500	SB	11.3		40mL				
160104-2	NY500	SB	11.3		40mL		60	新品	60分以内
160105-1	NY500	SB	11.3		40mL		60	中古(65度60分)	-
160105-2	NY500	SB	11.3		40mL		60	中古(65度60分x2回)	-
160105-3	NY500	SB	11.3		40mL		30	新品	-
160105-4	NY500	SB	11.3		40mL		60	新品	52
160106-1	NY500	SB	11.3		40mL		15	新品	-
160106-2	NY500	SB	11.3		40mL		15	中古(65度15分x1回)	-
160108-1	旭基準薬 27min	DB	13.8	DPA			30		30
160108-2	旭基準薬 27min	DB	13.8	DPA			45		26
160108-3	旭基準薬 27min	DB	13.8	DPA			15		
160108-4	旭基準薬 27min	DB	13.8	DPA			15		
160108-5	旭基準薬 27min	DB	13.8	DPA			45		
160108-6	旭基準薬 27min	DB	13.8	DPA			30		
160108-10	旭製品薬 37min	DB	13.8	DPA			30		
160108-11	旭製品薬 37min	DB	13.8	DPA			15		
160108-12	旭製品薬 37min	DB	13.8	DPA			45		
160108-7	旭製品薬 37min	DB	13.8	DPA			15		
160108-8	旭製品薬 37min	DB	13.8	DPA			30		
160108-9	旭製品薬 37min	DB	13.8	DPA			45		
160106-10	旭マカロニ	DB	1.49 7粒	DPA 1.2%	40mL		20	新品	
160106-3	旭マカロニ	DB	1.49 7粒	DPA 1.2%	40mL		45	新品	45分で少々赤い
160106-6	旭マカロニ	DB	1.49	DPA 1.2%	40mL		45	新品	
160106-7	旭マカロニ	DB	1.49 7粒	DPA 1.2%	40mL		60	新品	
160106-8	旭マカロニ	DB	1.49 7粒	DPA 1.2%	40mL		60	新品	
160106-9	旭マカロニ	DB	1.49 7粒	DPA 1.2%	40mL		20	新品	
160107-1	旭マカロニ	DB	1.49 7粒	DPA 1.2%	40mL		10	新品	
160107-2	旭マカロニ	DB	1.49 7粒	DPA 1.2%	40mL		60	新品	
160107-3	旭マカロニ	DB	1.49 7粒	DPA 1.2%	40mL		10	新品	
160107-4	旭マカロニ	DB	1.49 7粒	DPA 1.2%	40mL		5	新品	
160107-10	日油	DB	9.4	ECL	40mL		5	新品	
160107-11	日油	DB	9.4	ECL	40mL		20	中古	14

実験番号	実験種類	検知管係数	検知管濃度100cc	NOx濃度320cc	容器係数	試験管濃度	試験管濃度30cc	ガス希釈値
160106-4	検知管NOx-11L	3.3	0.4		3.55	4.69		4.76
160106-5	検知管NOx-11L	3.3	1.5		3.55	17.57		20.00
160107-12	検知管NOx-11L	3.3	2		3.75	24.75		19.36
160107-13	検知管NOx-11L	3.3	0.7		3.60	8.32		8.80
151225-1	検知管NOx-11L	3.3	1.2		5.05	19.99		
160104-1						0		
160104-2	NOx計	-	-	1.523290755	16.16	24.61	16.25	
160105-1	検知管NOx-11L	3.3	失敗		5.05	#VALUE!		
160105-2	検知管NOx-11L	3.3	1.2		5.05	19.99		
160105-3	NOx計	-	-	1.347197206	16.16	21.76	14.37	
160105-4	検知管NOx-11L	3.3	2.0		5.05	33.32		
160106-1	検知管NOx-11L	3.3	0.5		5.05	8.33		
160106-2	NOx計	-	-	0.810301415	16.16	13.09	8.64	
160108-1	検知管NOx-11L	3.3	4.8		5.05	79.97		
160108-2	検知管NONO2-10	1	16		5.05	80.78		
160108-3	検知管NOx-11L	3.3	2.6		5.05	43.32		
160108-4	NOx計	-	-	2.374352141	16.16	38.36		
160108-5	NOx計	-	-	5.721393126	16.16	92.43		
160108-6	NOx計	-	-	4.403161184	16.16	71.14		
160108-10	検知管NOx-11L	3.3	4		5.05	66.64		
160108-11	検知管NOx-11L	3.3	2.1		5.05	34.99		
160108-12	検知管NONO2-10	1	14		5.05	70.68		
160108-7	NOx計	-	-	2.181832384	16.16	35.25		
160108-8	NOx計	-	-	3.287557434	16.16	53.11		
160108-9	NOx計	-	-	3.839156405	16.16	62.02		
160106-10	検知管NOx-11L	3.3	2.0		5.05	33.32	28.60	
160106-3	検知管NOx-11L	3.3	2.0		5.05	33.32		
160106-6	NOx計	-	-	2.658766771	16.16	42.95	28.36	
160106-7	検知管NOx-11L	3.3	3.0		5.05	49.98	42.90	
160106-8	NOx計	-	-	2.585136004	16.16	41.76	27.57	
160106-9	NOx計	-	-	2.263159346	16.16	36.56	24.14	
160107-1	検知管NOx-11L	3.3	1.0		5.05	16.66		
160107-2	検知管NONO2-10	1	10.0		5.05	50.49		
160107-3	NOx計	-	-	1.340764565	16.16	21.66	14.30	
160107-4	NOx計	-	-	0.914142621	16.16	14.77	9.75	
160107-10	NOx計	-	-	1.02993016	16.16	16.64	10.99	
160107-11	アーベル					0		

実験番号	薬種		試料量	安定剤	使用試験管	空隙量	時間(min)	サンプル	アーベル赤変時間
160107-5	日油	DB	9.4	ECL	40mL		15	新品	
160107-6	日油	DB	9.4	ECL	40mL		15	新品	
160107-7	日油	DB	9.4	ECL	40mL		30	新品	15
160107-8	日油	DB	9.4	ECL	40mL		30	新品	15-16
160107-9	日油	DB	9.4	ECL	40mL		5	新品	
160112-1	日油	SB	10.2	DPA			60		
160112-2	日油	SB	10.2	DPA			45		
160112-3	日油	SB	10.2	DPA			45		
160112-4	日油	SB	10.2	DPA			60		
160112-5	日油	SB	10.2	DPA			30		
160112-6	日油	SB	10.2	DPA			30		
160112-7-1	日油	DB	9.4	ECL			30		直結測定
160112-7-2	日油	DB	9.4	ECL			30		直結測定
160112-7-3	日油	DB	9.4	ECL			30		直結測定
160112-8-1	旭基準薬 27min	DB	13.1	DPA			30		直結測定
160112-8-2	旭基準薬 27min	DB	13.8	DPA			30		直結測定
160112-8-3	旭基準薬 27min	DB	13.8	DPA			30		直結測定
160112-9-1	NO	100	72				20		赤色変色あり
160112-9-2	NO	100	72				20		赤色変色あり
160112-10	NO2	100	72				20		赤色変色なし
160112-11	NO	40	51				20		赤色変色なし
160112-12	NO2	40	51				20		赤色変色なし
160113-1	NY500	SB					60		赤色変色なし
160113-2	旭マカロニ	DB					60		赤色変色あり

実験番号	実験種類	検知管係数	検知管濃度100cc	NOx濃度320cc	容器係数	試験管濃度	試験管濃度30cc	ガス希釈値
160107-5	NOx計	-	-	2.322201801	17.95	41.68	24.77	
160107-6	検知管NOx-11L	3.3	3.5		5.05	58.31		
160107-7	検知管NONO2-10	1	20		5.05	100.97		
160107-8	NOx計	-	-	5.553684984	16.16	89.72	59.24	
160107-9	検知管NOx-11L	3.3	1.1		5.05	18.33		
160112-1	検知管NOx-11L	3.3	2.8		5.05	46.65		
160112-2	検知管NOx-11L	3.3	2.2		5.05	36.65		
160112-3	NOx計	-	-	1.689275868	16.16	27.29		
160112-4	NOx計	-	-	2.064896159	16.16	33.36		
160112-5	検知管NOx-11L	3.3	1.9		5.05	31.65		
160112-6	NOx計	-	-	1.499742694	16.16	24.23		
160112-7-1	検知管NOx-11S	1	20		1.00	20.00		
160112-7-2	検知管NOx-11L	3.3	2		1.00	6.60		
160112-7-3	検知管NOx-11L	3.3	1		1.00	3.30		
160112-8-1	検知管Nox-11S	1	25		1.00	25.00		
160112-8-2	検知管NOx-11L	3.3	1.1		1.00	3.63		
160112-8-3	検知管NOx-11L	3.3	0.5		1.00	1.65		
160112-9-1								
160112-9-2	NOx計			4.204439	11.20	47.09		
160112-10								
160112-11								
160112-12								
160113-1	アーベル							
160113-2	アーベル							

実験番号	薬種		試料量	安定剤	使用試験管	空隙量	時間(min)	サンプル	アーベル赤変時間
160114-1	日油	DB	7	ECL			30		丸形 15min
160114-2	日油	DB	7	ECL			15		丸形 15min
160114-3	日油	DB	7	ECL			15		丸形 注射器82mL
160114-4	日油	DB	7	ECL			15		丸形 注射器82mL
160114-5	日油	DB	7	ECL			5		丸形
160114-6	日油	DB	7	ECL			30		丸形
160114-7	日油	DB	7	ECL			5		丸形
160118-1	ニトロセルロース		3	-			60		赤色変色なし
160118-2	ニトロセルロース		3	-			30		赤色変色なし
160119-1	ニトロセルロース		3	-			90		赤色変色なし
160119-2	NO	90	64.7				60		赤色変色なし 失敗?
160119-3	NO	90	64.7						5
160119-4	NO	80	57.6						5
160119-5	NO	60	43.2						6
160119-6	NO	40	28.8				アルミバック		14
160120-1	NO	30	21.6				アルミバック		3
160120-2	NO	50	36.0	Air 50cc			アルミバック		2
160121-1	NO	50	36.0	Air 50cc			テフロンバック		30分で赤変なし
160121-2	NO	70	50.4	Air 30cc			テフロンバック		5
160121-3	NO	50	36.0	Air 50cc			アルミバック		8
160121-4	NO	60	43.2	Air 40cc			テフロンバック		10
160121-5	NO	55	39.6	Air 45cc			テフロンバック		2
160121-6	NO	55	39.6	Air 45cc			テフロンバック		12
160121-7	NO	55	39.6	Air 45cc			テフロンバック		13
160121-8	NO	60	43.2	Air 40cc			テフロンバック		22
160121-9	NO	60	43.2	Air 40cc			テフロンバック		12
160121-10	NO	50	36.0	Air 50cc			テフロンバック		19
160121-11	NO	50	36.0	Air 50cc			テフロンバック		19
160122-1	NO	45	32.4	Air 55cc			テフロンバック		14
160122-2	NO	45	32.4	Air 55cc			テフロンバック		19
160122-3	NO	45	32.4	Air 55cc			テフロンバック		14
160122-4	NO	40	28.8	Air 55cc			テフロンバック		19
160126-1	cal		NO2 4		40mL	40mL		4	
160126-2	cal		NO2 4		40mL	40mL		4	
160126-3	cal		NO2 10		40mL	40mL		10	

実験番号	実験種類	検知管係数	検知管濃度100cc	NOx濃度320cc	容器係数	試験管濃度	試験管濃度30cc	ガス希釈値
160114-1	検知管NONO2-10	1	20		5.46	109.29		
160114-2	検知管NOx-11L	3.3	3.6		5.46	64.92		
160114-3	NOx計			2.41801	18.19	43.98		
160114-4	FT-IR							
160114-5	検知管NOx-11L	3.3	1.2		5.46	21.64		
160114-6	NOx計			4.88844	17.49	85.48		
160114-7	NOx計			0.913205	17.49	15.97		
160118-1	検知管NOx-11L	3.3	3.5		5.05	58.31		
160118-2	検知管NOx-11L	3.3	2		5.05	33.32		
160119-1	検知管NONO2-10	1	12		5.05	60.58		
160119-2	検知管NOx-11L	3.3	0					
160119-3	検知管NOx-11L	3.3	4		5.05	66.64	検知管色薄い	
160119-4	検知管NOx-11L							
160119-5	検知管NOx-11L	3.3	4.5		5.05	74.97	検知管色薄い	
160119-6	検知管NOx-11L	3.3	4		5.05	66.64	検知管色薄い	
160120-1	検知管NOx-11L	3.3	2		5.05	33.32	検知管色薄い	
160120-2								
160121-1								
160121-2								
160121-3								
160121-4	検知管NOx-11L	3.3	3~4		5.05	50~66	検知管色薄い	
160121-5								
160121-6								
160121-7								
160121-8								
160121-9								
160121-10								
160121-11								
160122-1								
160122-2								
160122-3								
160122-4								
160126-1	検知管NOx-11L	3.3	0.5		3.60	5.94		9.09
160126-2	検知管NOx-11L	3.3	0.6		3.60	7.13		9.09
160126-3	検知管NOx-11L	3.3	1.6		3.75	19.80		20.00

付録E

旭化成ケミカルズによる NO_x 測定結果

アーベル試験、NOx測定試験結果

2016年2月10日
旭化成ケミカルズ株式会社

1

試験条件(アーベル試験)

アーベル試験とNOx測定の相関性を取得するため、両試験の実験を行った。
試験条件を以下に示す。

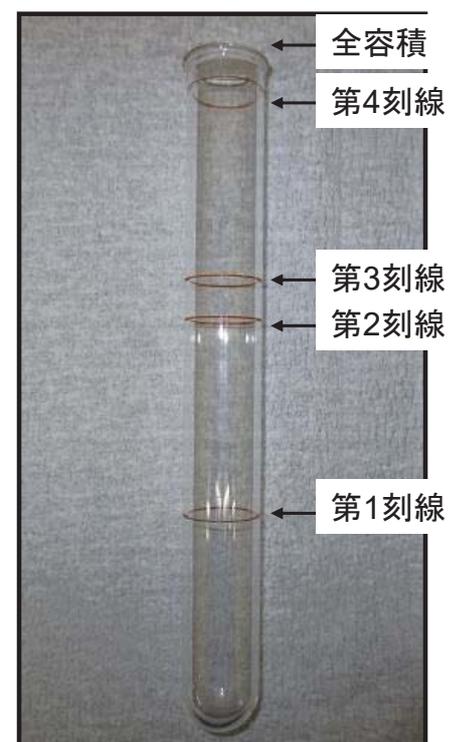
1. 試験条件

1) アーベル試験

- I) 試験温度 : 65°C
- II) 試料量 : 試験管の第1刻線に調整 平均11g
- III) サンプル : 旭化成製不整形火薬
 - ① 製品・・・2016年製造品
(製造から1年以内)
 - ② 基準品・・・1998年製造品
(製造から17年以上経過)

IV) 試験管

	容積【cc】				
	第1刻線	第2刻線	第3刻線	第4刻線	全容積
アーベル試験管	10.6	20.6	22.6	32.3	34.1



アーベル試験管

2

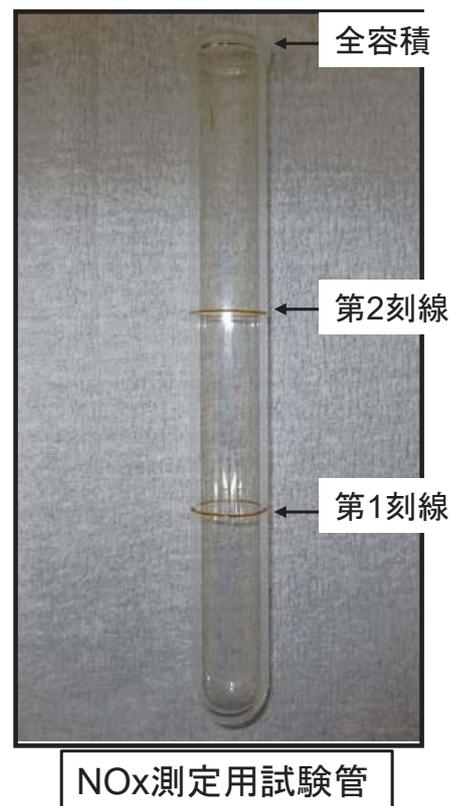
E-2

2) NOx測定

- I) 試験温度 : 65°C
- II) 試料量 : 1g、3g、6g、8g、10g
- III) 加熱時間 : 15min、30min、45min
- IV) 測定時間 : 5min
- V) サンプル : 旭化成製不整形火薬
 - ① 製品・・・2016年製造品 (製造から1年以内)
 - ② 基準品・・・1998年製造品 (製造から17年以上経過)

VI) 試験管

	容積【cc】		
	第1刻線	第2刻線	全容積
アーベル試験管	10.5	20.4	34.0



3

試験条件 (NOx測定)

VII) 測定器



試験管(12本セット)

温浴バス

測定用PC



【仕様】

- メーカー : (株)アナテックヤナコ
- 型式 : ECL-880US
- 測定対象 : NOまたはNox
- 測定方法 : 化学発光法
- 測定範囲 : 最大50ppm
- 試料採取量 : 0.1L/min(N₂)
- 校正精度 : フルスケールの±0.5%以内

4

NOx測定器

E-3

□アーベル試験結果

製品(2016年製造品)				
No	1	2	3	Ave.
変色時間 (min)	35	36	39	37

基準薬(1998年製造品)				
No	1	2	3	Ave.
変色時間 (min)	25	25	32	27

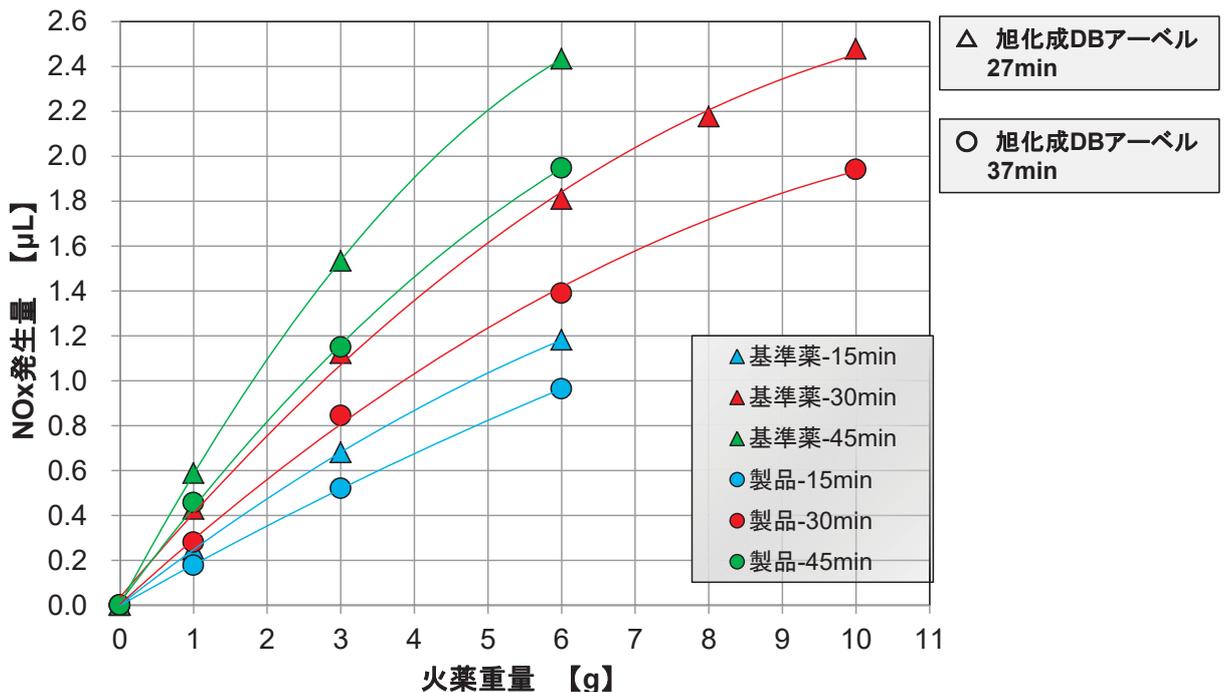
貯蔵期間の長い基準薬の変色時間が製品と比較して短く、安定度が低いことがわかった。

測定上の問題点: 火薬によって比重が多少異なり、同じ刻線まで火薬を投入しても重量に差が生じるため、NOx発生量に影響を与える。
(火薬重量10g~11.2g)

5

試験結果(NOx測定)

□NOx測定試験結果



加熱時間を変えて、NOx発生量を比較した。

アーベル試験で変色時間が短かった基準薬は、製品に比べ、相対的にNOx発生量が多いことがわかる。アーベル試験との相関性は得られていると考える。

※μLからppmへの変換は、ソフト上の問題により数値精度に疑問があり、今回は提示していない。

□NOx測定試験結果

アーベル試験とNOx測定の相関性をアーベルの変色時間とNox発生量で検証した。
アーベル試験で使用した試料量で各サンプルの変色時間のときのNOx発生量

【条件】

- 1) アーベル試験での変色時間
基準品 ……27min
製品 ……37min
- 2) 試料量 ……11g(アーベル試験で使用した試料量)

各サンプルの変色時間のときのNOx発生量は、

	変色時のNox発生量【 μ L】
基準品	2.253
製品	2.314

上記の結果より、アーベル試験で変色するNOx量はほぼ同等であることがわかった。