

六ヶ所保障措置分析所における低放射性グローブボックス内の火災について
(中間報告)

1. 概要

令和3年3月16日、六ヶ所保障措置分析所地上1階の保障措置第2分析室において、作業員2名が低放射性グローブボックスNo.4（以下、「GBL4」とする）で分析の準備作業を行っていたところ、10時40分頃、GBL4内の廃棄物容器（塩化ビニル製の透明な袋状）から出火しているのを発見した。直ちに公設消防へ通報するとともに、初期消火を開始し、11時50分頃に初期消火を完了した。14時13分、公設消防により鎮火が確認された。初期消火に駆け付けた作業員1名^(*1)に身体汚染（表面汚染で α ：最大0.05Bq/cm²^(*2)）が確認されたため、除染を行った。鼻スミヤの結果、内部被ばくはなかった。また、GBL4の前の床面及びその周辺に軽微な汚染（ α ：最大1.0Bq/cm²^(*3)）が確認されたため養生を行った。室内の放射線測定値に一時的な微増を観測したが、管理目標値以下^(*4)であった。本事象による負傷者及び周辺環境への影響はなかった。

3月17日に、応急処置として発災時に消火器ノズルを刺し込み損傷したグローブを交換し、GBL4の負圧を通常値に復帰させた。3月18日より、保障措置第2分析室の汚染検査及び除染作業に本格的に着手し、4月1日に現場の復旧を完了した。

なお、3月16日の発災直後、六ヶ所保障措置センター所長は非常事態宣言を発令し、保安規定に基づく非常時対策組織を立上げた。同時に、理事長は支援対策本部を立ち上げ、東京本部と東海保障措置センターによる支援体制を構築した。現在まで、対策本部会議を連日開催し、方針の決定・現場状況の確認を行っている。

詳細は、別紙1のとおり。

2. 事故原因の調査

現場復旧作業と並行し、理事（保障措置検査部門長）は、核物質管理センター内に原因究明タスクフォースを設置し、事故原因の調査を開始した。焼損したのは、廃棄物容器（直径約22cm×高さ約30cm）^(*5)及びその内容物（紙ウエス、プラスチック

*1 プレス文(3/16)の記載、「職員2名に身体汚染」について、1名が身体汚染、他の1名は衣類の汚染であることから修正。

*2 プレス文(3/16)の記載、「0.1Bq/cm²」を修正。

*3 プレス文(3/16)の記載、「1.4Bq/cm²」を修正。

*4 プレス文(3/16)の記載は、管理目標値以下であったことから「室内ダストモニタの測定値に変動はなく」と発表。

*5 プレス文(3/16)の記載は、目視により焼損範囲 約40cm×約40cmと発表。

ック製試料容器等)で、GBL4の損傷は無かった。

発災当時、GBL4において熱源体の使用や分析機器への通電、引火性物質の使用もなく、火災の状況から、廃棄物容器中の内容物に残存あるいは付着していた試薬等の化学反応によるものと推定される。

調査結果(中間報告)は、別紙2のとおり。

3. 対策

現時点の事故原因の調査結果から、再発防止対策として分析試薬以外の化学薬品の洗い出し、化学薬品の付着した廃棄物の取扱いやその廃棄に関する手順の見直し、グローブボックス内における火災時の消火手順の見直し等、必要なマニュアルの制改訂等を行い運用する。これら対策は、4月末を目途に実施することとし、状況をみながら必要に応じて修正を行うこととする。

詳細は、別紙3、別紙4のとおり。

4. 消防対応に係る関係機関との調整

本事象発生時の消防対応において、火災発見から公設消防の鎮火確認まで時間を要したことから、火災時に汚染が発生した場合の対応を含め関係機関との調整を行い、消火活動が機動的に行えるよう改善を図る。

以 上

令和 3 年 4 月 7 日
公益財団法人核物質管理センター

六ヶ所保障措置分析所における
低放射性グローブボックス内の火災に関する報告

1. 発生日時

令和 3 年 3 月 16 日 10 時 40 分頃

2. 発生場所

六ヶ所保障措置分析所（以下、OSL という） 保障措置第 2 分析室

3. 事象の経緯

令和 3 年 3 月 16 日、RSC の作業員 2 名（以下、作業員 A、B という）が OSL 保障措置第 2 分析室に設置されている低放射性グローブボックス（添付図-1 参照）で分析作業（ウラン・プルトニウム分離作業）の準備を行っていたところ、10 時 40 分頃、作業員 A が、低放射性グローブボックス No. 4（幅約 1.5m×高さ約 1m×奥行約 1.2m^{*1}、以下、「GBL4」という）内に置かれていた廃棄物容器（添付図-2 参照、ポリ塩化ビニル製、容量約 10L、円柱形で底面直径約 22cm、高さ約 30cm の袋状）から出火しているのを発見した。

作業員 A は直ちに公設消防等関係機関に通報するとともに、OSL 内にいた別の作業員 2 名（以下、作業員 C、D という）に応援を頼んだ後、作業員 B 及び駆け付けた作業員 C、D で初期消火を行い（途中、作業員 B は新たに駆け付けた作業員 G と初期消火を交代）、11 時 50 分頃に初期消火を完了した。その後、14 時 13 分に公設消防により鎮火が確認された。

初期消火に際し、作業員 C に身体汚染（ α ：最大 0.05Bq/cm²）^{*2}が確認されたため除染を行い、汚染は除去された。また、作業員 B の管理区域用防護服の帽子部分にも汚染が確認されたが、身体に汚染はなかった。さらに、GBL4 前の床面及びその周辺に軽微な汚染（ α ：最大 1.0Bq/cm²）^{*3}が確認されたため、当該箇所を養生した。

室内ダストモニタ、排気ダストモニタ及びモニタリングポストの測定値に変動はなく、本事象による周辺環境への影響はなかった。また、本火災で焼損したのは当該廃棄物容器のみで、核燃料物質（プルトニウム約 10mg、ウラン約 100mg）が入った容器及び GBL4 本体に影響はなかった。

本事象の時系列を添付-1（作業員を分析課員として記載）に示す。

*1：プレス文（3/16）の記載、「奥行約 1m」を修正。
*2：プレス文（3/16）の記載、「0.1Bq/cm²」を修正。
*3：プレス文（3/16）の記載、「1.4Bq/cm²」を修正。

4. 消火状況と消防対応

4. 1 火災の発見と消火

10時36分頃、作業員が廃棄物容器から白煙が出ているのに気付いた。中を確認してみたが状況が良く分からず、煙が多くなってきたため粉末消火剤を準備していたところ、10時40分頃出火した。直ちに公設消防へ通報をするとともに、もう1名の作業員が粉末消火剤で消火に当たった。消火剤をかけたところ、いったん火は消えたが、再び火が出たため、グローブボックス火災用消火器（添付図-3参照、炭酸ガス消火器）を用いてグローブにノズル部を刺しこみ、グローブボックス内に噴霧した。噴霧後、消火器のノズル部を引き抜き、ノズルを刺し込んだグローブ部をテープで養生した。その後、再度煙が出たように見えたため、養生テープの上から再度ノズルを刺し込んで噴霧し、ノズル刺し込んだままとした。その後、まだくすぶっている様子があったことから、念のため断続的に水をかけた。11時50分頃、初期消火を終了し、14時13分の公設消防による鎮火確認まで現場監視を行った。

4. 2 廃棄物の状況（添付図-4参照）

焼損した廃棄物容器には、分析で発生した使用済みの紙ウエスや試料の空き容器等が入っていた。（詳細は別紙2参照）

廃棄物容器は、火災により一部損傷し側面に開口部があるが、容器はほぼ形状を保持。GBL4の損傷は無く、焼損したのは廃棄物容器（容量約10L、円柱形で底面直径約22cm、高さ約30cm）^{*4}及びその内容物のみである。

*4：プレス文（3/16）の記載は、目視により焼損範囲 約40cm×約40cmと発表。

4. 3 消防対応

火災発見後、直ちに公設消防及び日本原燃株式会社（以下、JNFL という）等関係機関に通報した。通報を受け、JNFLの自衛消防隊はRSC作業員2名と合流し、11時30分頃OSLに入域した。入域後、保障措置第2分析室前まで移動し、核物質管理センターから火災は制圧されていること及び室内が汚染しているとの説明を受け、同室に入室しなかった。

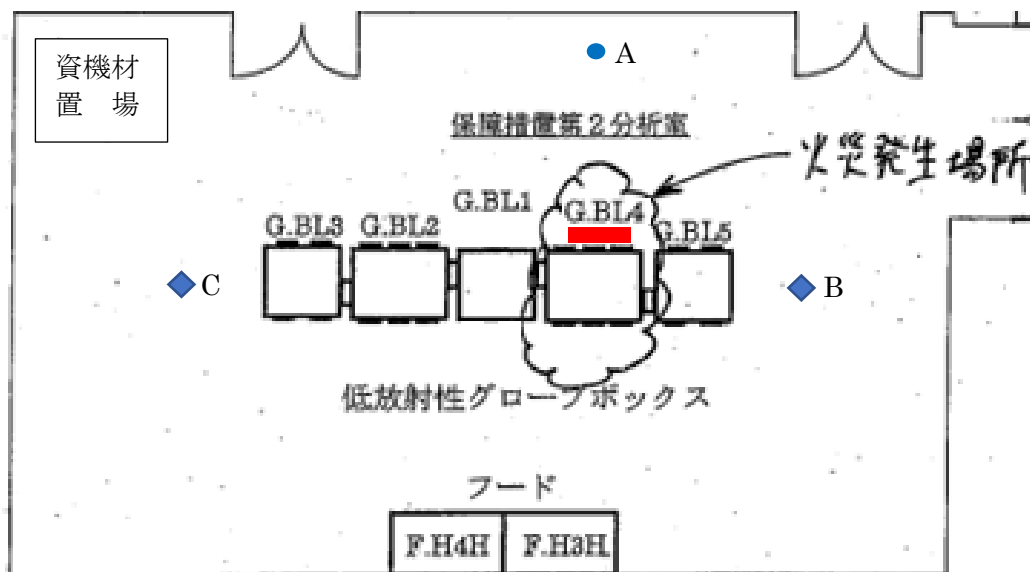
公設消防については、核物質管理センターによる保障措置第2分析室の床汚染箇所の養生や入域時の装備確認等の完了後、12時40分頃に緊急時対策所を出発し、13時15分頃OSLに入域した。その後、保障措置第2分析室に入室し、14時13分に鎮火確認を行った。緊急時対策所出発から鎮火確認まで、発災場所において汚染があったため、対策本部において装備の調整等に時間を要した。

今後、関係機関との調整を行い、消火活動が機動的に行えるよう改善を図る。

5. 汚染状況

5. 1 保障措置第2分析室

消火活動で、GBL4 中央のグローブに消火器のノズルを刺し込み炭酸ガスを噴霧したことにより、GBL4 の負圧が一時正圧となった。消火器のノズルを抜いてグローブに穴が生じたためテープで養生したが、GBL4 内で煙があったことからノズルをテープ上から再度刺し込み炭酸ガスを噴霧したことにより、GBL4 の負圧が再度一時正圧となった。この消火活動により、GBL4 外の床等に汚染が生じた。



- : 火災時に確認した汚染箇所
- : アルファ線ダストモニタ集塵口
- : エアスニッフア集塵口

1) 表面密度

GBL4 前の床面及びその周辺で軽微な汚染 (α 線で $1.0\text{Bq}/\text{cm}^2$)^{*5}を確認したため、当該箇所をテープで固定したあとにシートで養生した。3月24日以降、保障措置第2分析室の除染を実施しているが、火災当日に確認した軽微な汚染以上の表面密度は確認されなかったものの、雲枠で囲った箇所付近から汚染が確認されている（詳細は添付図-5参照）。

*5: プレス文 (3/16) の記載、「 $1.4\text{Bq}/\text{cm}^2$ 」を修正。

2) 空气中放射性物質濃度

アルファ線ダストモニタ（地点 A）、エアスニッフア（地点 B、地点 C）の α 線を測定し、有意な値（地点 C [α 線] で最大 $3.9 \times 10^{-10} \text{Bq/cm}^3$ ）を検出したが、OSL の管理目標値（線量告示に示す濃度限度の 1/10）未満であった。地点 C 付近にはローカルリサイクラ（いわゆる空調機で、上部に吹出口がある）が設置されている。作業員は GBL の後ろ側を通過して資機材置場から汚染拡大防止用の資機材を取りに向かっていることが分かっており、ローカルリサイクラが空気の流れにのった放射性物質を吸引し、吹出口から放射性物質を放出したと推測する。

地点	A	B	C
正味計数率 (cpm)	3.7	1.9	12.1
放射性物質濃度 (Bq/cm^3)	3.9×10^{-10}	2.0×10^{-10}	1.3×10^{-9}

※地点 A~C の全 β は全て検出限界値以下であった。

3) 排気中の放射性物質濃度

低放射性グローブボックスから排気された排気中の放射性物質濃度及び第 2 分析室フードから排気された排気中の放射性物質濃度はいずれも検出限界値以下であった。フード系排気ダストモニタからは 0.7cpm (α 線) を確認した（翌週の正味計数率はいずれも 0cpm であった。）。

名称	GB 系	フード系
正味計数率 (cpm)	0.0	0.7
放射性物質濃度 (Bq/cm^3)	$<1.0 \times 10^{-10}$	$<1.0 \times 10^{-10}$

※GB 系及びフード系の全 β はいずれも検出限界値以下であった。

5. 2 作業員

初期消火作業を行った作業員 4 名の汚染状況は以下の通り。

作業員	A	B	C	D
防護具汚染 (半面マスク)	なし	なし	なし	なし
衣類汚染	なし	帽子	衣服、帽子	なし
身体汚染	なし	なし	右下脛付近	なし
外部被ばく	0.00mSv	0.00mSv	0.00mSv	0.00mSv
内部被ばく	鼻スミヤ ホールボディカウンタ 検出せず	鼻スミヤ ホールボディカウンタ 検出せず	鼻スミヤ ホールボディカウンタ 肺モニタ 検出せず	鼻スミヤ ホールボディカウンタ 検出せず

1) 表面密度

作業員 C の右目下まぶた付近で $0.05\text{Bq}/\text{cm}^2$ の汚染を検出したため、直ちに除染を行った。作業員 B の帽子 (α 線で $0.05\text{Bq}/\text{cm}^2$)、作業員 C の帽子と衣服 (α 線で最大 $0.1\text{Bq}/\text{cm}^2$) の衣類汚染を確認したため、脱装させた衣類は袋に密閉した。身体汚染はなかったため、作業員 (B、C) は新しい衣類に着替えた。

2) 外部被ばく

保障措置第 2 分析室で初期消火作業にあたった作業員 (4 名) の外部被ばく線量値 (暫定値) は全て 0.00mSv であり、有意な被ばくは確認されなかった。ガラスバッジによる外部被ばく線量は 4 月に評価する。

3) 内部被ばく

第 2 分析室で初期消火作業にあたった作業員 (4 名) に対し鼻スミヤを採取して測定した結果及びホールボディカウンタ検査に問題はなかった。その後、身体汚染を確認した作業員 C は、念のため肺モニタによる核種分析を行い問題がないことを確認した。これらの結果及び半面マスクにも汚染がなかったことから、第 2 分析室で初期消火作業にあたった作業員 (4 名) には内部被ばくはなかったと評価する。

6. グローブボックスの状況

6. 1 グローブボックスの概要

火災が起こった GBL4 は、5 連 1 基で構成される低放射性グローブボックスの内の 1 つで、底面約 1.5m×1.2m^{*6}、高さ約 1m のグローブボックスである。主な用途は、分析作業の一環であるウラン・プルトニウムの化学分離作業の実施である。GBL4 は、その両側（保障措置第 2 分析室北側及び南側）にポリカーボネートの操作パネルとそれぞれ 6 つのグローブを備えている。

*6：プレス文（3/16）の記載、「奥行約 1m」を修正。

6. 2 応急処置及び GBL4 の健全性確認

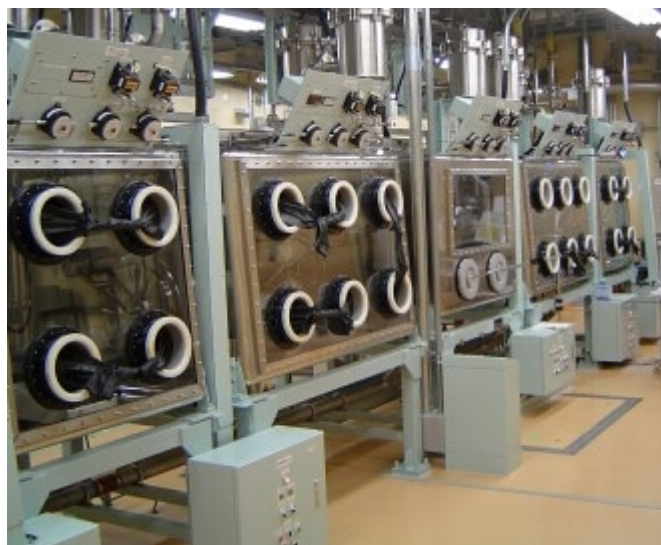
3 月 17 日に、消火器のノズルを刺し込んだグローブの交換を行った（ノズル部を消火器本体から取り外し、ノズル部ごとグローブを交換した）。また、3 月 23 日に、GBL4 の健全性確認（負圧維持確認、温度確認、構造物の健全性確認）を実施していずれも問題なく、GBL4 は通常の状態に復帰した。

これらの結果より、GBL4 に火災による損傷は無く、消火活動で損傷したグローブも通常の保守活動で交換し、グローブボックスとしての閉じ込め機能を維持できている。以上より、法令報告の事例と比して、事業者として法令報告対象には該当しないと判断する。

7. 現場復旧

3 月 18 日に低放射性グローブボックス及び保障措置第 2 分析室の汚染検査及び除染作業の作業計画を立案し、3 月 19 日より現場復旧の作業を開始した。保障措置第 2 分析室の床面、側壁、天井面、GBL1 から GBL5 のグローブボックス、室内の設備の汚染検査及び除染を行い、4 月 1 日に完了した。

以上



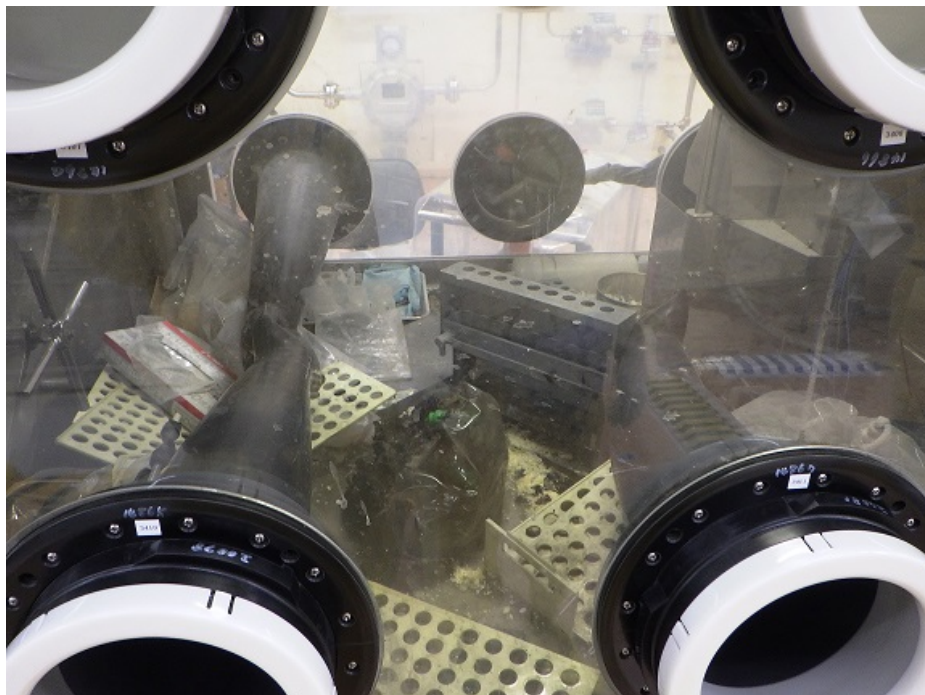
添付図ー 1 低放射性グローブボックス全体
(左から 2 つ目が GBL4)



添付図ー 2 廃棄物容器 (サンプル)



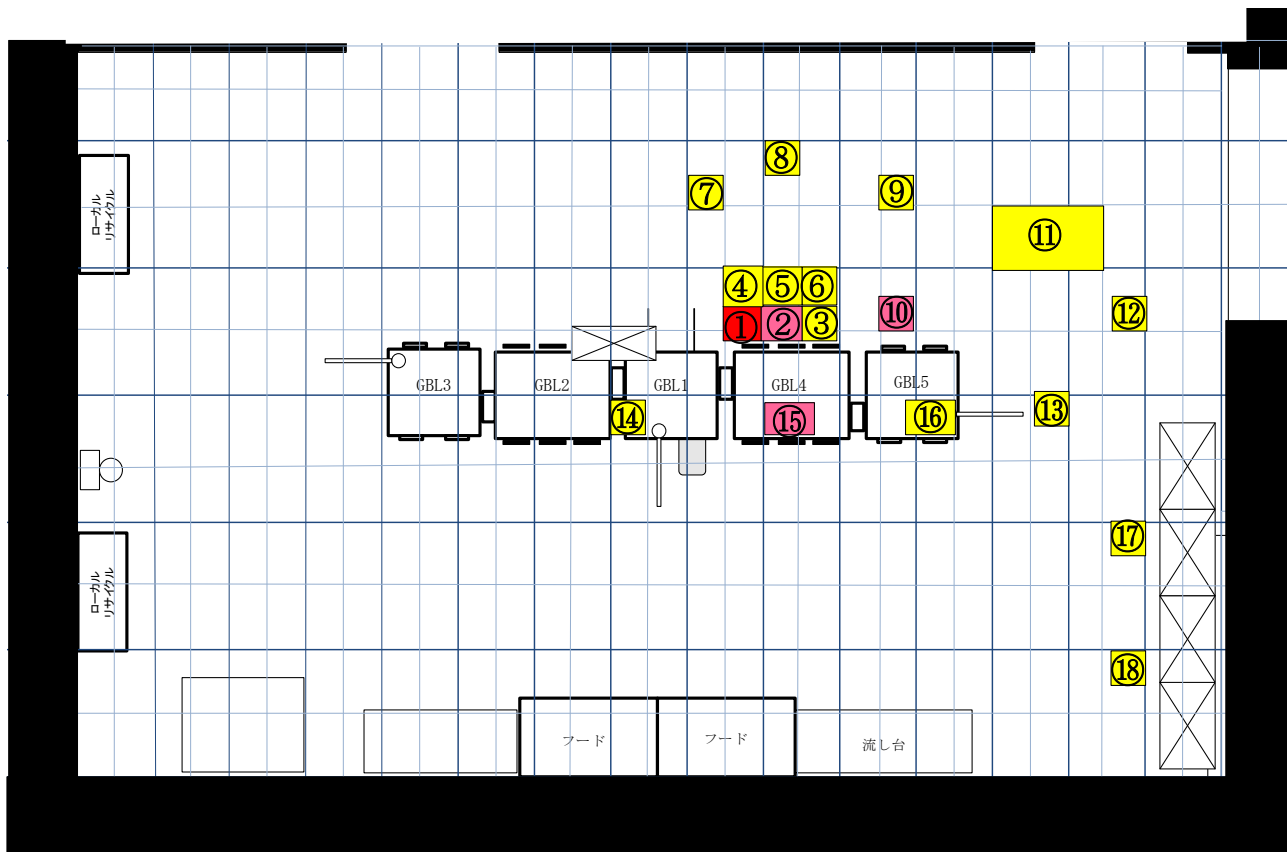
添付図－3 消火器（同型品）



添付図－4 GBL4 内部の状況（中央に焼損した廃棄物容器）

添付図-5

保障措置第2分析室 床面汚染状況



※ ⑭から⑯はGBL下の床面を指す。

- : 600min⁻¹以上
- : 100~600min⁻¹
- : 10~100min⁻¹

測定日	2021年3月23日 ~ 2021年3月24日			
測定者	[Redacted]			
測定法	直接法(α線)及びスミヤ法(β線)			
測定器	αβ線用サーベイメータ			
管理番号	αβ-4、7、10			
BG値	α線(min ⁻¹)		β線(min ⁻¹)	
	0		200	
検出下限値	α線(Bq/cm ²)		β線(Bq/cm ²)	
	2.1×10 ⁻²		2.0×10 ⁻¹	
測定結果	α線		β線(min ⁻¹)	
	min ⁻¹	Bq/cm ²	min ⁻¹	Bq/cm ²
①	650	1.0×10 ⁰	ND	ND
②	150	2.3×10 ⁻¹	ND	ND
③	80	1.2×10 ⁻¹	ND	ND
④	20	3.1×10 ⁻²	ND	ND
⑤	15	2.1×10 ⁻²	ND	ND
⑥	15	2.1×10 ⁻²	ND	ND
⑦	15	2.1×10 ⁻²	ND	ND
⑧	15	2.1×10 ⁻²	ND	ND
⑨	20	3.1×10 ⁻²	ND	ND
⑩	250	3.9×10 ⁻¹	ND	ND
⑪	15	2.1×10 ⁻²	ND	ND
⑫	15	2.1×10 ⁻²	ND	ND
⑬	15	2.1×10 ⁻²	ND	ND
⑭	15	2.1×10 ⁻²	ND	ND
⑮	150	2.3×10 ⁻¹	ND	ND
⑯	20	3.1×10 ⁻²	ND	ND
⑰	15	2.1×10 ⁻²	ND	ND
⑱	20	3.1×10 ⁻²	ND	ND

時系列

令和3年3月16日（火）

- 10：10頃 分析課員 A、B、保障措置第2分析室に到着。
時間不明 分析課員 A が GBL4 北側面で廃棄物の片づけ作業を開始。この作業の間に分析課員 A が床面の粉末（粉末消火剤）一つまみ程度を回収し、廃棄物容器に投入。
- 10：36頃 分析課員 A、GBL4 内廃棄物容器に白煙を発見。
10：37頃 分析課員 A が分析課員 B を呼ぶためにグローブから手を抜き、GBL4 から一旦離れる。
10：37頃 分析課員 B が白煙の出ている廃棄物容器を GBL4 南側面から確認開始、廃棄物容器を傾けたりしながら煙の発生源を確認。
10：38頃 分析課員 B がグローブから手を抜き、粉末消火剤を準備するため GBL4 北側面へ移動。
10：38頃 分析課員 B が GBL4 北側面に到着
10：40頃 廃棄物容器から出火。分析課員 A、公設消防等関係機関に連絡するとともに分析課員 C、D に応援要請。分析課員 B、粉末消火剤にて初期消火。
10：44頃 保障措置第2分析室内作業者は半面マスク着用。分析課員 C、D、保障措置第2分析室に到着。
10：44頃 分析課員 C、ノズル式消火器を GBL4 グローブ部に差し込んで初期消火。GBL4 で負圧低警報発報。消火器を抜き、グローブポート部を赤テープで養生（消火剤のグローブボックス内噴射による一時的な負圧低と推定。赤テープ養生により約 1 分後に負圧は約-200Pa に復帰）。
10：45頃 分析課員 D（OSL）と分析課長（RSC）が電話常時接続。
10：52頃 RSC 対策本部立ち上げ。
10：53頃 分析課員 C、ノズル式消火器を GBL4 グローブ部に再度差し込んで初期消火（この際も GBL4 内は負圧低状態になったと推定するが、負圧低警報は 10：44 頃に発報した状態となっていたため吹鳴はせず）。赤テープで消火器を固定。
10：55 RSC 所長、所内に非常事態宣言（RSC）。
（保安規定に基づき通常組織では対応できない場合、所長が宣言し、非常時対策組織を設置）
10：56頃 安全管理課 A、B、C が保障措置第2分析室に到着し、同室入口から GBL4 側への必要な養生を実施。

- 10 : 56 頃 分析課長より分析課員 D に、消火器を使ってもまだくすぶっているようであれば、グローブボックスに供給している水を利用して消火するよう指示。
- 10 : 58 頃 分析課員 C、D が連携し、断続的に水による消火を試みる。(11 : 50 頃まで継続)
- 11 : 00 頃 分析課長より分析課員 D に、GBL4 給気フィルタのバルブを絞って GBL4 内の空気流入を減らすよう指示。
- (この頃) OSL の放射線状況確認を開始
- 11 : 02 頃 OSL 内人員 : 分析課員 A~D (保障措置第 2 分析室で初期消火中)、分析課員 E、F、G、H (待機)
- (この頃) 分析課員 2 名を JNFL 緊急時対策所に派遣
- 11 : 10 頃 GBL4 負圧、バルブ操作により約-610Pa。
- 11 : 11 頃 OSL 内停電の発生は無し
- 11 : 13 頃 JNFL 自衛消防隊 AK 建屋入口前到着
- 11 : 16 頃 モニタリングポスト(MP-2、MP-6) 異常なし
- 11 : 18 頃 保障措置第 2 分析室排気ダストモニタ(EX801¹) 警報なし
- 11 : 19 頃 分析課員 B、廊下に退避。管理区域用防護服(帽子)に汚染有(α : 20cpm)、身体には汚染無し。
- 11 : 19 頃 分析課員 E、F、JNFL 自衛消防隊と合流に向かう。
- 11 : 20 頃 排気ダストモニタ(EX801) 異常なし
- 11 : 22 頃 OSL から連絡。分析課員 C の顔に汚染がある可能性あり、半面マスクは着用中
- 11 : 27 頃 分析課員 G、初期消火応援のため保障措置第 2 分析室へ入室。以降分析課長との連絡要員は分析課員 D から G に交代。
- 11 : 30 頃 JNFL 自衛消防隊 7 名、分析課員 E、F、OSL 入域
- 11 : 31 頃 排気ダストモニタ(EX801) 異常なし
- 11 : 36 頃 モニタリングポスト(MP-2、MP-6) 異常なし
- 11 : 36 頃 安全管理課員 B による分析課員 C の汚染検査。右目下まぶた付近 0.05Bq/cm²、防護服右腕部に 40cpm の汚染。右目下まぶた付近の汚染は直ちにふき取り除染を実施し、除染完了。
- (この頃) 保障措置第 2 分析室の環境サーベイを指示
- 11 : 38 頃 JNFL 自衛消防隊 7 名、分析課員 F、保障措置第 2 分析室前に到着。
- 11 : 42 頃 分析課員 D、GBL4 の煙が見えなくなったことを確認。分析課長から水消火の継続指示。
- 11 : 49 頃 安全管理課員 D、E、OSL 入口前で公設消防と合流待ち

¹ 保障措置第 2 分析室の低放射性グローブボックスを含む排気系統の名称。

- 11 : 50 頃 分析課長から分析課員 G に、初期消火を終了し、引き続き状況を監視するよう指示。
- 11 : 55 頃 G. BL4 前の床の汚染レベル α : 150cpm、 β : 500cpm。その他の場所については確認中
- 12 : 00 頃 分析課員 C、第 2 分析室入り口付近で装備脱装し身体サーベイを実施。
- 12 : 03 頃 自衛消防隊 7 名、分析課員 F、保障措置第 2 分析室前から第 3 サブチェンジングルーム（更衣室）に戻り、待機
- 12 : 05 頃 分析課員 C、APD 値 : 0.00mSv
- 12 : 12 頃 分析課員 C、身体サーベイ終了。汚染なし。保障措置第 2 分析室退室。
- 12 : 35 頃 分析課員 C、保障措置第 2 分析室前廊下にて鼻スミヤ実施。鼻スミヤ汚染なし。
- 12 : 40 頃 JNFL 放安課 2 名、公設消防 3 名 JNFL 緊急時対策所から OSL へ移動。
- 12 : 44 頃 GBL4 前の汚染 α : 650cpm、 β : 400cpm。隣接ボックス（GBL5）前後及び GBL4 後面に汚染有。数値確認中。GBL1~3 未測定。
- 12 : 45 頃 第 2 分析室—第 3 分析室間の扉を閉止
- 12 : 50 頃 分析課員 A、D、G、身体サーベイ終了。汚染なし。
- 12 : 58 頃 安全管理課長（RSC）、公設消防の装備品の変更指示。全面マスク、タイベック、シューズカバー 2 重、RI 手袋 2 重
- 13 : 07 頃 JNFL 放安課 2 名、公設消防 3 名、OSL 入口到着。安全管理課員 D、E と合流。
- 13 : 11 頃 安全管理課長より保障措置第 2 分析室入口から GBL4 前までの床面の養生を指示。
- 13 : 15 頃 安全管理課員 D、E、公設消防 3 名、JNFL 放安課 2 名 OSL 入域。
- 13 : 22 頃 分析課長から分析課員 G に、G. BL4 接続中の消火器の固定作業を指示
- 13 : 25 頃 安全管理課員 A、GBL4 前で監視中。安全管理課員 B、C、保障措置第 2 分析室前で養生シート準備
- 13 : 30 頃 排気ダストモニタ (EX801) α : 0.03cpm、 β : 31.5cpm
- 13 : 33 頃 本部から安全管理課員 D、E に、保障措置第 2 分析室へ除染要員として入室指示（除染要員としては入室しなかった）。
- 13 : 35 頃 分析課員 B、鼻スミヤの結果汚染なし。
- 14 : 00 頃 消火器固定作業終了、作業員全員汚染なし
- 14 : 07 頃 安全管理課員 E、公設消防 3 名、自衛消防隊 1 名、保障措置第 2 分析室へ入域（自衛消防隊 2 名、JNFL 放安課 2 名は、保障措置第 2

- 分析室入口で待機)
- 14 : 13 公設消防により鎮火確認
- 14 : 24 頃 公設消防 3 名、自衛消防隊 1 名、保障措置第 2 分析室より退域。汚染なし。
- 14 : 30 頃 排気ダストモニタ 異常なし。室内ダストモニタ 異常なし。
モニタリングポスト 異常なし
- 14 : 55 頃 公設消防 3 名、自衛消防隊 7 名、JNFL 放安課 2 名、分析課員 C、分析課員 E、OSL 退域

核物質管理センター六ヶ所保障措置分析所低放射性グローブボックス内廃棄物火災の原因について（中間報告書）

公益財団法人核物質管理センター
令和 3 年 4 月 7 日

I. はじめに

令和 3 年 3 月 16 日午前 10 時 40 分頃、公益財団法人核物質管理センター六ヶ所保障措置分析所（OSL）地上 1 階 保障措置第 2 分析室にある低放射性グローブボックス No. 4（GBL4）にて発生した廃棄物袋の火災について、3 月 18 日に当センター内に原因究明を目的としたタスクフォース（TF）を設置し事故原因調査を行ってきた。今回の火災は、火気のない状態から生じた火災である可能性が高いため、扱う化学物質に起因する発熱反応等を中心とした原因究明を行ってきた。なお、本報告書では、火災時の GBL4 内の発災源である廃棄物袋の周辺環境、当該廃棄物に係る当日およびそれ以前の作業の解明、廃棄物に含有されると考えられる物質の調査、そして発熱・発火の可能性のある事象（発熱反応など）について推定し列挙した。最後に現段階で得られた情報から火災の原因の可能性の高いものについて検討を行ったので、以下に中間報告する。今後は、より根拠となりうる情報収集に努め原因の最終確認を行いたい。

II. GBL4 における作業内容および作業環境について

OSL 地上 1 階保障措置第 2 分析室に設置されている GBL4 では、表面電離型質量分析計で測定する試料の前処理としてウランとプルトニウムの化学分離（U/Pu 分離）作業、および同作業で使用した廃棄物の整理を実施している。

1. GBL4 の全体構造

GBL4 のサイズは幅 1.5m 奥行 1.2m 高さ 1m（図 1）で、鉄製の架台に固定されている。GBL4 にはグローブポートが両側（第 3 分析室に近い側とヒュームフード

(FH)に近い側)にそれぞれ6カ所(上段3カ所、下段3カ所)設けられているが、実際にグローブが取り付けられているのは両側の下段6カ所とヒュームフード側の上段1カ所である。使用しない場合は負圧で中に引き込まれないようグローブを結んでいる。また両脇は連結ポートを介してGBL5とGBL1に接続されている。

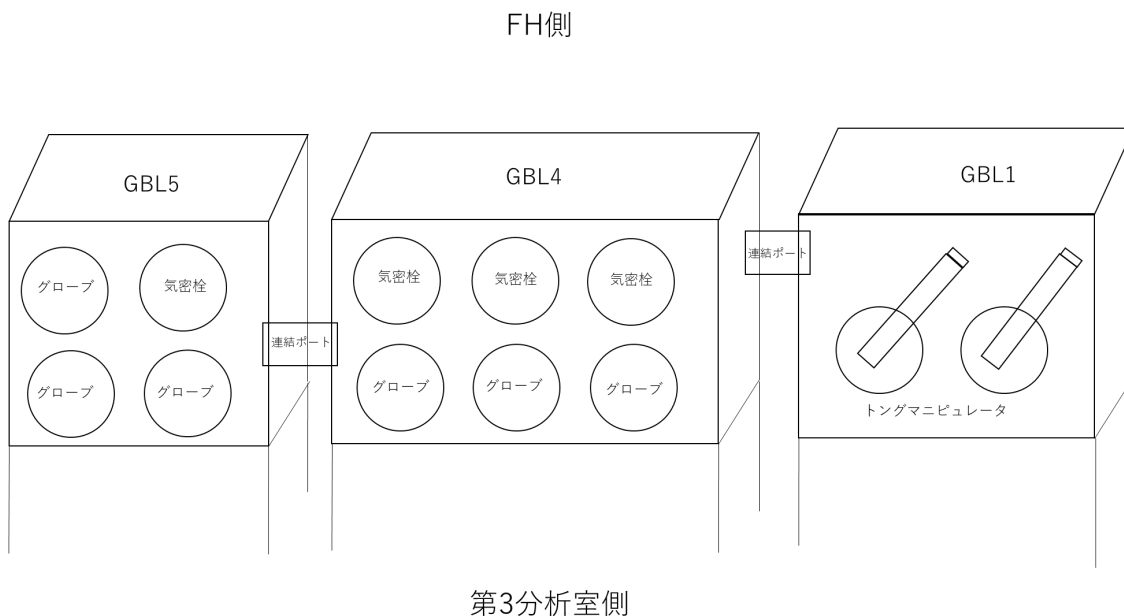


図1. GBL4の全体構造

2. GBL4内部の作業環境

GBL4内は常時負圧に保たれ、また常時換気されている。GBL4内へは分析室内の空気がフィルターを通して給気されており、発災時の気温は25℃程度、湿度は30%程度と推測される。GBL4には、交流100Vコンセントが設けられているが使用していないため実際には電源は供給されていない。天井部に純水供給ポートがあり、外部からの電磁弁操作で純水を供給可能である。発災時GBL4内部に置かれていた器具、試薬、消耗品等の見取り図(大まかな位置関係を示すもの)を図2に示す。ホットプレートおよびウラン/プルトニウム(U/Pu)分離用カラムスタンド以外は作業のため移動する場合がある。古いオイルフリーダイヤフラムポンプが置かれているが、現在は使用されておらず電源も接続されていない。発災時はU/Pu分離作業の前準備として器具等の整理整頓や廃棄物の片付けを実施中であった。試薬等は使用していなかった。電熱ヒーターを用いたホットプレートが設置されているが、発災時は使用されていなかった。また電熱ヒーターへの電源供給にはGBL4内コンセントを使用しておらず、図2に示したようにGBL4天井に設置した丸形コネクタを介してGBL4外に設置したヒーター温度制御装置から電源が供給されており、火災発生当時ヒーター温度制御装置のコン

セントは抜かれていた。また連結ポートのドアは閉止されていた。

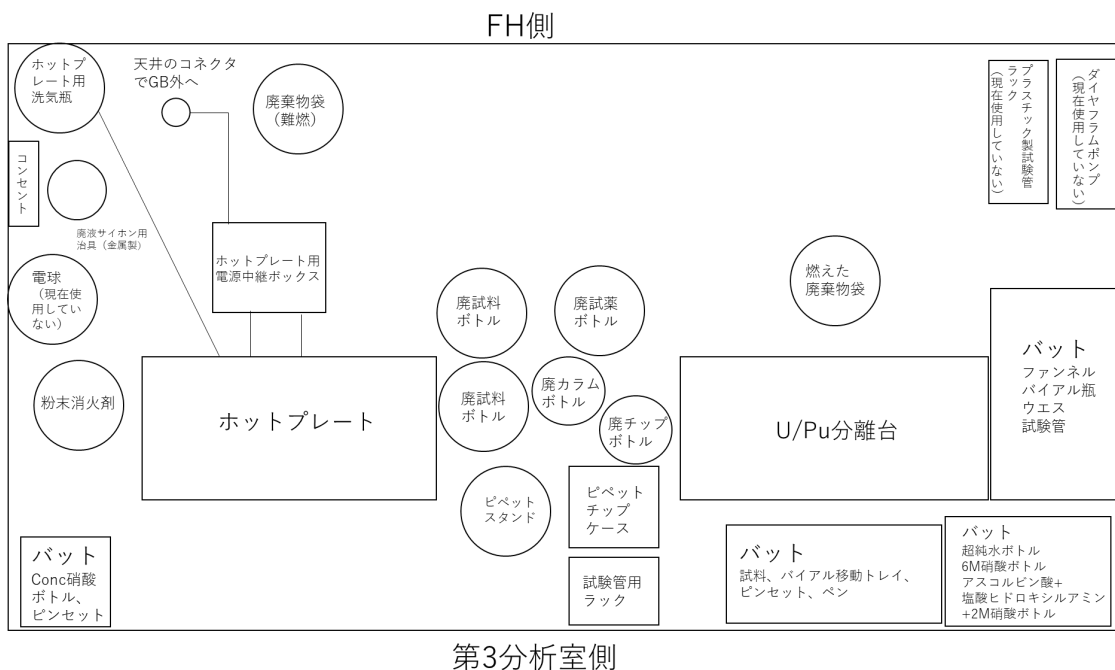


図 2. 発災時 GBL4 内部に置かれていた器具、試薬、消耗品等の見取り図

III. GBL4 における発災前後の NMCC 職員及び OSL 内部での作業内容について

低放射性グローブボックス GBL4 において 3 月 16 日の発災前後に実施されていた作業を以下にまとめた。

1. 3 月 16 日の発災前までの NMCC 職員の行動

- 08 : 30 出社
- 08 : 45 六ヶ所保障措置センター (以下 RSC) をバスで出発
- 08 : 55 日本原燃 六ヶ所再処理工場 (以下 RRP) へ到着
- 09 : 05 RRP 内の出入管理建屋へ到着
作業前のミーティングを実施
- 09 : 30 頃 六ヶ所保障措置分析所 (以下 OSL) へ順次入域
- 10 : 00 頃 各分析室にて作業を開始

2. 発災時に関わる人員

分析課員 A：第 2 分析室 GBL 4 作業員、発煙・発火の発見者、公設消防への通報者

分析課員 B：第 2 分析室同室作業員、発煙状態確認者、初期消火対応者（粉末消火剤投与）

分析課員 C：第 1 分析室作業員、CO₂消火器操作者、水供給ボタン操作者

分析課員 D：第 1 分析室作業員、ボックス内での水供給操作者

3. 作業解析及び分析課員の証言を元にした発災時の時系列

- 10：10 頃 分析課員 A、B、保障措置第 2 分析室に到着。
- 時間不明 分析課員 A が GBL4 北側面で廃棄物の片づけ作業を開始。（廃棄物整理に関する作業内容は別項に記載）、この作業の間に作業員 A がグローブボックス床面の粉末（粉末消火剤ナトレックス M）一つまみ程度を回収し、廃棄物容器に投入。
- 10：33 頃 分析課員 A が樹脂カラムからプラスチック製ロートを外し廃棄物容器に投入。
- 10：36 頃 廃棄物容器を手で強く押した（約 10 秒程度）後、カラムスタンドの向こうに置いた。（*「押す」等圧縮操作は、廃棄物減容のため通常行う操作）
- 10：36 頃 分析課員 A が GBL4 内廃棄物容器に白煙を発見。（白煙発生から約 20 秒後）
- 10：37 頃 分析課員 A が分析課員 B を呼ぶためにグローブから手を抜き、GBL4 から一旦離れた。
- 10：37 頃 分析課員 B が白煙が出ている廃棄物容器を GBL 4 南側面から確認開始、分析課員 B が廃棄物容器を傾けたりしながら煙の発生源を確認。（廃棄物容器の口はきつく縛られた状態ではなく、軽く空いている状態。大きく口を開ける操作は特にしていない）
- 10：38 頃 分析課員 B がグローブから手を抜き、粉末消火剤を準備するため GBL4 北側面へ移動。
- 10：38 頃 分析課員 B が GBL4 の北側面に到着
- 10：40 頃 廃棄物容器から出火。分析課員 A が、公設消防等関係機関に連絡するとともに分析課員 C、D に応援要請。分析課員 B は、粉末消火剤にて初期消火。
- 10：42 頃 火勢が強まる（高さ最大 50cm 程度）

- 10 : 42 頃 分析課員 B が消火器を取りに行くためグローブから手を抜き、一旦 GBL4 から離れた
- 10 : 44 頃 保障措置第 2 分析室内の作業者は全員半面マスク着用。分析課員 C、D、保障措置第 2 分析室に到着。
- 10 : 44 頃 分析課員 C、ノズル式消火器を GBL4 グローブ部に差し込んで初期消火。GBL4 で負圧低警報発報。消火器を抜き、グローブポート部を赤テープで養生（消火剤のグローブボックス内噴射による一時的な負圧低と推定。赤テープ養生により約 1 分後に負圧は約-200Pa に復帰）。
- 10 : 53 頃 分析課員 C は、ノズル式消火器を GBL4 グローブ部に再度差し込んで初期消火（この際も GBL4 内は負圧低状態になったと推定するが、負圧低警報は 10 : 44 頃に発報した状態となっていたため吹鳴せず）。赤テープで消火器を固定。
- 10 : 56 頃 分析課長より分析課員 D に、消火器を使ってもまだくすぶっているようであれば、グローブボックスに供給している水を利用して消火するように指示。
- 10 : 56 頃 分析課員 C は水注入ボタンの操作のため 2 重目のゴム手袋を装着
- 10 : 58 頃 分析課員 C、D が連携し、断続的に水による消火を試みる。（11 : 50 頃まで継続）
- 11 : 00 頃 分析課長より分析課員 D に、GBL4 給気フィルターのバルブを絞って GBL4 内の空気流入を減らすよう指示。
- 11 : 10 頃 GBL4 負圧、バルブ操作により約-610Pa。
- 11 : 50 頃 RSC 対策本部より、初期消火を終了し引き続き状況監視を行うよう指示。
- 14 : 13 頃 公設消防により鎮火確認

4. 試薬の搬入頻度について

GBL4 内の試薬は 1 週間から 2 週間毎に 1 回程度の頻度で搬入している。直近では 3 月 3 日に搬入しており、それ以降は搬入していない。

IV. GBL4 廃棄物袋中の内容物および量について

今回燃焼した廃棄物袋内の廃棄物が 2 月 15 日の U/Pu 分離作業以降に廃棄されたものと仮定し、その内容物の種類と量を以下のように見積もった。

1. 廃棄物袋に収納された廃棄物の概要

廃棄物袋の中には1カ月位前から溜まっているウエス（紙製ラボワイプまたはコットンワイパー）等が入っていた。ウエスはグローブボックス内のパネルに付着した水滴を拭く作業やサンプルの下に敷いたり（こぼれ予防）して使用している。発災当日の廃棄物はプラスチック製ロートとウエス、粉末消火剤（ナトレックス M）であった。サンプルの下に敷いたウエスに薬品が付着した、もしくはその痕跡を確認したことなどはない。また分離作業中、サンプルはカラムスタンドに乗せたカラムに移動するので、漏洩したとしても最初にカラムスタンド前面に付着するのでウエスには付着しないと考えるが可能性としては否定できない。なお、ナトレックス M は、定期点検時に粉末消火剤保管缶の中身を確認し固まったものをほぐした際にグローブボックス内にこぼれたものである（回収して廃棄物袋へ廃棄）。

2. 廃棄物含有物詳細（推定）

1) JNFL ジャグ

(1) ジャグ本体

材質：硬質ポリエチレン

数量：ジャグ本体は調製試薬を入れる用途に用いるので、過去の分離実績より過酸化水素用に2本、亜硝酸ナトリウム用に1本、硫酸第一鉄用に1本、カルバミン酸アンモニウム用に1本の計5本。

(2) ジャグのフタ

材質：クロロスルホン化ポリエチレン（合成ゴム）

数量：ジャグ本体と同等数であるため計5個。

(3) ジャグカートリッジ

材質：硬質ポリエチレン

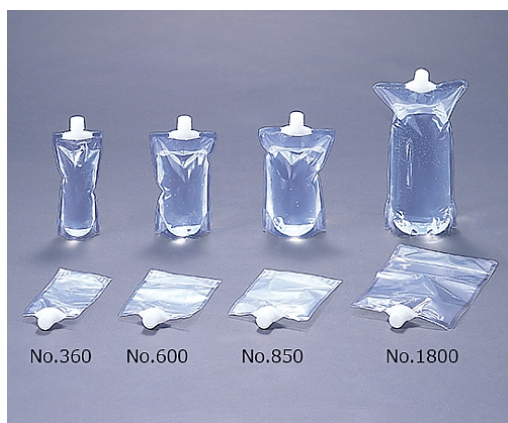
数量：カートリッジにはジャグ本体または分析試料の入った小容器（1カートリッジにつきサンプル3つ程度）を入れる用途に用いるので、ジャグ本体を入れる用途では5本、サンプルの小容器を入れる用途では8本の計13本。

(4) ジャグカートリッジのフタ

材質：軟質ポリエチレン

数量：ジャグカートリッジと同等数であるため計13個。

2) マイティパック (サイズ:360mL)



材質：ポリエチレン

数量：マイティパックには調製試薬を入れる用途に用いるので、過去の分離実績より 6M 硝酸用に 2 本、3M 硝酸用に 1 本、アスコルビン酸+塩酸ヒドロキシルアミン混合溶液用に 4 本、ギ酸用に 1 本、アスコルビン酸+ギ酸の混合溶液用に 1 本の 計 9 本 (以下、1 マイティパック内の最大残液量を 3.5mL とする；水を入れたマイティパックから、水を移し替えたあとに残る残液量(実験)から想定した最大量)

3) 紙製ラボワイプ



材質：パルプ (セルロース)

数量：紙製ラボワイプはサンプルを汚染させないための下紙や GB 内を汚した際の拭き取りに使用し一回の分離作業で 2、3 枚を使用する。過去の実績より 約 15 枚 と見積もった。

4) コットンワイパー



材質：綿

数量：第1分析室から送られてきたサンプルが汚れている場合があり（注：気送の際に使用する JNFL ジャグカートリッジのこと）、その汚れをふき取るためにコットンワイパー等のウエスに水をしみこませてサンプル表面を拭き、そのウエスを袋に入れる時もある。直近では2月26日に実施した。その時に使用したウエスは、今回出火した廃棄物袋に入っていた。

5) 使用済みエッペンドルフチップホルダー（下写真の青いパーツ）



材質：ポリエチレン

数量：エッペンドルフチップを収納する用途で使用し、チップを使い切ると廃棄し新しいチップホルダーへ交換する。交換は分離作業数回ごとに一回程度なので過去の分離作業実績より 約2個。

* 試薬類

下記に示す試薬および試薬量は、使用した容器（マイティパック/ジャグ）に付着残存した液滴の合計量として推定したものである。故意に廃棄物袋に廃棄したものではない。

- 1) 硝酸
数量：3M 硝酸が 3.5mL、6M 硝酸が 7mL 廃棄物袋に残存したと仮定し、硝酸として 計 3.3g (53 mmol)
- 2) 硫酸第一鉄
数量：0.8M 水溶液が数滴 (60 microL) 廃棄物袋に残存したと仮定し、硫酸第一鉄として 7.3mg (0.048 mmol)
- 3) 亜硝酸ナトリウム
数量：5M 水溶液が数滴 (60 microL) 廃棄物袋に残存したと仮定し、亜硝酸ナトリウムとして 21mg (0.3 mmol)
- 4) ギ酸
数量：1M ギ酸が 3.5mL 廃棄物袋に残存したと仮定し、ギ酸として 0.16g (3.5mmol)
- 5) アスコルビン酸+ギ酸
数量：0.001M アスコルビン酸と 1M ギ酸が 3.5mL 廃棄物袋に残存したと仮定しアスコルビン酸として 0.6mg (0.0035 mmol) とギ酸として 0.16g (3.5 mmol)
- 6) カルバミン酸アンモニウム
数量：0.7M 水溶液が数滴 (60 microL) 廃棄物袋に残存したと仮定し、カルバミン酸アンモニウムとして 3.3mg (0.042 mmol)
- 7) 塩酸ヒドロキシルアミン (0.02M)+アスコルビン酸 (0.02M)+硝酸溶液 (2M)
数量：0.02M 塩酸ヒドロキシルアミンと 0.02M アスコルビン酸及び 2M 硝酸が 14mL 廃棄物袋に残存したと仮定し、塩酸ヒドロキシルアミンとして 20mg (0.28 mmol)、アスコルビン酸として 50mg (0.28 mmol)、硝酸として 1.8g (28 mmol)
- 8) 過酸化水素
数量：30wt%水溶液が数滴 (60 microL) 廃棄物袋に残存したと仮定し、過酸化水素として 20mg (0.59 mmol)

9) 粉末消化剤（ナトレックス-M、炭酸ナトリウムと炭酸カリウムの混合物。
物質質量比を1：1と仮定）

数量：全量で1gが廃棄物袋に残存したと仮定し、炭酸ナトリウムとして
0.43g (4.1 mmol)、炭酸カリウムとして0.57g (4.1 mmol)

3. 現場における当該廃棄物袋確認結果

焼損した廃棄物袋について3月31日にRSC分析課員3名で実地検分を実施した。検分にはGBL4を共同で使用しているIAEA OSLチームの分析員も参加した。

廃棄物袋は鎮火後安全のため純水を大量に注ぎ込んでいたが、外観は鎮火時点と変化がなかった。ポリ塩化ビニル製の上部側面の1/3程度が消失し、また内部には黒い煤が付着していたが、その他はよく原型をとどめていた。

残留物の確認はRSC分析課員のうち1名がGB内の現物取り扱い、1名がメモ取り、1名が写真撮影を担当した。IAEA分析員も側で作業を確認するとともに、必要に応じて適宜コメントを受けた。

上述ポリ塩化ビニル製の上部側面の1/3程度が消失して黒色の残渣となっていたが、その下にある残留物は変形や焼損はあるものの比較的原型をとどめていた。

プラスチック類などは部分的に溶けて互にくっついているものも多く、また自身には焼損などは無いものの溶けたプラスチック等に挟まれているものあり、慎重に解体しながら確認を進めた。

廃棄物袋を解体しながら内容物確認を進めたが、最後に廃棄物袋の1/3程度の大きさの素手では解体できない塊（溶けたプラスチックや焼けたウエスの残渣等がその他の物品を巻き込み一体となったもの）が残った。塊の底部が特に激しく焼損しており、この辺りが火元の可能性がある。IAEA分析員からも、塊の底部の激しく焼損しているあたりが火元に近いのではという印象とのコメントがあった。なお底部の焼け焦げ中には焼け落ちたマイティパックやウエス等が確認できた他、力を加えると崩れる白い粉末の塊も存在していた。詳細は不明であるが、外観上は粉末消火剤ナトレックス-Mが固まったものに似ていた。塊に巻き込まれているものを完全に把握することは難しいが、確認できる限りでは特別な物品は含まれていなかった。また確認できる限りにおいて金属等の混入はなかった。

実地検分で確認された廃棄物袋内の残留物は、事前に予測したリストと大き

な乖離はないことが分かった。事前予測リストにリストアップし忘れていたものや（カラムのフタ等）、ごくまれにしか廃棄しない物品（ポリ瓶等）も確認されたが、それらはみな空容器等であり、発災原因の推定に影響はなかった。

薬品補充用のマイティパックも事前予測通り 9 個が入っていたと結論できたが、そのうち一つ（塩酸ヒドロキシルアミン+L(+)-アスコルビン酸+2M 硝酸）のキャップが閉じられておらず、未洗浄だった場合内容物が廃棄物袋内にこぼれ出た可能性があることが分かった。

実地検分後に IAEA と打ち合わせを実施し、検分で確認された内容物はいずれも事前の予想の範囲を超えるものではなかったという意見で一致した。また IAEA でも独自に検討を行い情報を共有するとのコメントがあった。



焼損した廃棄物袋概要

廃棄物内のマイティパック

V. 考えられる発熱・発火源について

II でふれたように、GBL4 では裸火やほかの着火源は存在しない。熱源体として試料乾固用ホットプレート（電熱式）が設置されているが、発災当日は使用されておらずスイッチが切られており、また電源も繋がっていなかった。100V コンセントが設置されているが、使用していないため通電されていなかった。

発災時の状況や分析員の証言等を考慮すると、今回の火災は廃棄物袋外の着火源により廃棄物内の化学物質等が発火したまたは廃棄物袋外で発火が生じその火が廃棄物袋に延焼したとは考えにくく、廃棄物袋中の何らかの現象が原因で発火に至った可能性が極めて高いと考えられる。

1. 上記 IV. に示した廃棄物袋の内容物から考えうる発熱・発火源となる化学反応を以下に羅列する（下記についての詳細およびその引用については添付資料 1 参照）。

1) 消火剤ナトレックス M(添付資料 2 参照)の硝酸との中和反応による発熱、ナトレックス M の主成分である、炭酸ナトリウム/炭酸カリウムが硝酸と中和反応を起こし発熱することが想定される。硝酸とナトレックス-M の中和反応で生じうる硝酸塩（硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウム）はいずれも強酸化剤であり、還元性の物質と反応し、火災や爆発の危険性がある。可燃性物質又は有機物と混合すると発火しやすく、加熱又は衝撃により爆発することがあるとされている。特に硝酸カリウムについては、10wt%溶液でも還元剤と接触すると火災/爆発の危険性があるとされている。

2) ナトレックス M の水への溶解熱
炭酸ナトリウム/炭酸カリウムが水に溶解する場合発熱を示す（但し上記中和に比べ小さい発熱）。

3) 硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウム(ナトレックスと硝酸反応による生成物)の反応
硝酸ナトリウム(固体は通常安定であるが、強力な酸化剤であり、可燃性や還元性の物質と反応し、火災や爆発の危険をもたらす。硝酸カリウム固体は通常安定であるが、還元剤と接触すると火災と爆発の危険性がある。可燃性物質又は有機不純物と混合すると発火しやすく、加熱又は衝撃により爆発することがある。また水溶液についても、還元剤と接触すると火災/爆発の危険性がある。従ってナトレックス-M と硝酸の中和反応により硝酸ナトリウムが生成した場合、還元剤（例えばアスコルビン酸）との反応で発火/爆発する可能性がある。

本系では強い還元剤でありかつ有機物であるアスコルビン酸の 2M 硝酸溶液が多く存在し、中和反応で生成した硝酸塩と還元剤であるアスコルビン酸が反応する可能性は高いと思われる。また廃棄物袋内のウエスは乾燥していると思われ、発火した場合容易に引火するものと予想される。

4) 硝酸と混触物質との反応
硝酸は強酸化剤であり、可燃性や還元性の物質と激しく反応する。また強酸であり、アルカリ性物質と激しく反応する。のこくず、木毛などの可燃性物質と接すると自然発火を起こすとされている。この発火はセルロースと硝酸が反応して生成した硝酸エステルの反応によるものと考えられている。ただし本系に含まれる硝酸は最高でも 6M であり、エステル化を促進する硫酸の

ような脱水剤も含まれていないため硝酸エステル化の反応はそれほど速く進まないと推測され、また大量の濃硝酸をウエスで拭き取るような行為を行っていないことを考えると、本系で硝酸エステルが大量に生成したとは考えにくい。また発火した廃棄物袋内の廃棄物の滞留期間は長くとも1か月程度である。なお、本系において、アルカリ性物質として亜硝酸ナトリウム、カルバミン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウムが存在する。また有機物としてL(+)-アスコルビン酸およびギ酸が存在するが、いずれも混合により発熱を示すという有意な情報はない。

5) カルバミン酸アンモニウムの分解反応

カルバミン酸アンモニウムは空气中で徐々にアンモニアを放出し、炭酸水素アンモニウムに変化する。生成したアンモニアは引火性である。また、空気と16~25 vol%の割合で混合することにより、爆発性の気体を生成するとされている。

6) カルバミン酸アンモニウムと混触危険物質との反応

カルバミン酸アンモニウムの混触危険物質として酸化性物質があり、強酸化剤と反応する可能性がある。本系で酸化剤として作用する化学物質は硝酸、亜硝酸ナトリウム、過酸化水素である。たとえば、過酸化水素との反応で爆発する可能性があるが、アンモニアおよび過酸化水素いずれも推定存在量が小さく、この反応が起こる可能性は小さいと考えられる。硝酸とは爆薬の成分である硝酸アンモニウムを生成する。またナトレックス-Mとの反応で硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウムが生成した場合、それらも酸化剤として作用する（カルバミン酸アンモニウムとこれら酸化剤との反応についての報告が見つからなかった）。ただし、本系ではカルバミン酸アンモニウムを原因物質と考えるには量的に少ない。

7) 塩酸ヒドロキシルアミンの分解反応および混触危険物質との反応

塩酸ヒドロキシルアミンは152°Cで熱分解反応を起こすことが知られており、高温では爆発の可能性があると考えられる。

また、塩酸ヒドロキシルアミンは還元性を持っており、酸化剤と反応する可能性がある。本系で酸化剤として作用する化学物質は硝酸、亜硝酸ナトリウム、過酸化水素である。またナトレックス-Mとの反応で硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウムが生成した場合、それらも酸化剤として作用する。

8) 亜硝酸ナトリウムの還元剤との反応

亜硝酸ナトリウムは酸化性の物質であり、ほかの還元性物質と激しく反応し発火や爆発する可能性がある。本件の廃棄物袋に混入していた化学物質

のうち還元性物質は硫酸第一鉄、アスコルビン酸、ギ酸、塩酸ヒドロキシルアミンがある。

9) 硫酸第一鉄と酸化剤の反応について

硫酸第一鉄は還元性物質であり、酸化剤と反応する可能性がある。本系で酸化剤として作用するのは硝酸、亜硝酸ナトリウム、過酸化水素、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムである（発熱反応）。過酸化水素との反応性については、pH 3~4 の希酸性条件で2価鉄を触媒としてヒドロキシラジカルが生成するフェントン反応が知られている。生成したヒドロキシラジカルは反応性が高く有機化合物の酸化反応等を生じる。従って本系における有機化合物であるアスコルビン酸、ギ酸とも酸化反応が生じると考えられる。但し、本系における硫酸第1鉄の量から考えれば、原因物質とは考え難い。

10) 過酸化水素水

66wt%以上のものは爆発性があるとされるが、本系で使用しているのは30wt%溶液であり、また過酸化水素自体が揮発性で蒸発濃縮の可能性も考えられないことから、今回の火災の原因ではないと考えられる。

2. 静電気を原因とする発火

火災時の室内湿度は高くとも30%程度であったと思われ、GB内も乾燥し静電気が比較的発生しやすい環境であったと推測される。この場合静電気により可燃性物質が発火する可能性がある。但し静電気のエネルギーが決して大きくないことから、一般には静電気により着火可能なのは引火性気体および粉塵と考えられている。本系では粉塵を取り扱っていないため、引火性気体について考察する。

1) 気化したギ酸の静電気による着火

ギ酸は本系に最も多く存在する引火性気体であり、引火点は69°Cと低く、また蒸気圧は46 hPa (20°C)である。ただし本系で扱うギ酸は1M水溶液（およそ5wt%）であり、この濃度の水溶液から水蒸気と共に気化したギ酸に静電気で着火するかは不明である。

2) カルバミン酸アンモニウムの分解で生成したアンモニアの静電気による着火

カルバミン酸アンモニウムは空気中で徐々にアンモニアを放出し、炭酸水素アンモニウムとなる。また炭酸水素アンモニウムも35°C以上で分解し同じくアンモニアを生成する。アンモニアは常温で気体の可燃性ガスであ

り、引火点は 132°C である。ただし本系におけるカルバミン酸アンモニウムの推定量は 0.04mmol と少なく、同量のアンモニアが生成したとしても体積で 1mL 以下であり、本系において静電気で着火する確率はかなり小さいと推測される。

以上、当該廃棄物に含有する可能性のある物質から、発熱・発火の可能性の考えられる事象について羅列するとともにその概要を定性的に記述した。これらのなかでどれが実際に発熱・発火の原因になりうるかどうかを考える場合は、そこに存在する化学物質の「量(最大量)」や、発火の重要な要素となる「環境」(含有物の密度や状態、湿度、各化学物質の状態・接触の状況、廃棄物を封入時の加圧・衝撃の有無など)を考慮し検討することが重要となる。次章 VI では、上記の観点から、現時点で発災に原因として最も可能性のあると考えられる発熱・発火源について暫定的に考察する。

VI. 燃焼の原因の絞り込み (可能性の高い火災原因の推定)

以上の調査結果から、比較的可能性の高い火災原因は次の通り。

- 1) 硝酸とナトレックス-M の中和反応で生じた硝酸塩による発火
系の中に硝酸とナトレックス-M が多量に存在することから、それらに起因する反応による発熱・発火が最も起こりうる可能性が高いと推測される(両者の反応およびその生成物と還元剤による反応)。ただし発火メカニズムの詳細は不明のため、さらなる検討を実施する必要がある。なお、廃棄物のまとめ作業時に、周囲を「強く押す(圧縮する)」の操作をしており、それにより、廃棄物袋底部に残存していたナトレックス M に試薬が落下したまたは底部にたまっていた試薬と接触し反応する、圧縮により熱密度の上昇がおこるなどが想定される。
- 2) 硝酸と可燃物による自然発火
この反応は実際に他の施設等で火災の原因となっている。しかし本系で実際に発火に至るかは不明であり、さらなる検討を実施する必要がある。
- 3) 気化したギ酸の静電気による発火
1M 水溶液から気化した成分が引火可能かどうか不明であるが可能性は否定できない。今後さらなる検討を実施する必要がある。

4) 塩酸ヒドロキシルアミン

塩酸ヒドロキシルアミンの分解による可能性は否定できない。一般に高温で爆発の可能性があるとして、分解温度は 152°C となっている。濃硝酸による中和反応を仮定した場合理論的にはこの温度に到達する可能性は残る。但し塩酸ヒドロキシルアミンが 2M 硝酸溶液であることや実際の系では放熱があることを考慮する必要がある。

また本系において実際に分解爆発温度に達する可能性は比較的小さく、また爆発が火災を誘起するかも不明である。また今回の火災では発煙・発火前に爆発現象は確認されていない。

VII. 結言

核物質管理センターでは、火災事故を起こす前後の作業や状況（時系）、当該グローブボックス内の状況、廃棄物に係る廃棄作業、廃棄物内推定含有構成物および量、焼けた廃棄物を解体することによる内容物の確認や燃焼状況などの情報を基に火災原因究明を試みた。発災当時、燃焼に直接起因するような発熱体はなかったことから、廃棄物内含有物に起因する発火の可能性が非常に高いと考えられる。本中間報告では、前章において最も可能性が高い原因（有意な発熱をともなう化学反応）について示したが（現時点ではナトレックスMと硝酸および還元剤による反応事象が有力）、最終的に原因を確認するためには「発火」の可能性について検証を行うなどさらなる検討が必要であると考え。今後は、さらに関係者・有識者との意見交換など含めよりの確な原因究明となるよう努めたい。

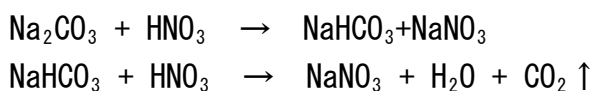
添付資料1 発熱・発火源(発熱反応等)に係る基本情報

I. 消火剤 ナトレックス M の反応による発熱

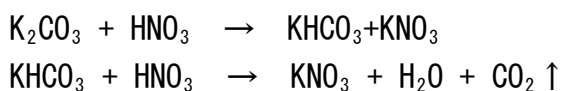
ナトレックス M の成分

SDS より、ナトレックス M の成分は炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) および炭酸カリウム (K_2CO_3) である。

硝酸とナトレックス-M (炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムの混合物) は次の通り 2 段階の中和反応を起こす。



および



文献調査を実施したが、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムの硝酸との中和熱に関する文献は見当たらなかった。そのため、反応物および生成物の標準生成エンタルピーをもとに中和熱を見積もることとした。

1. 炭酸ナトリウム

反応物および生成物の標準生成エンタルピーは以下の通りである。

炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) (固体、無水和物)	: -1130.68 kJ/mol
炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) (固体、無水和物)	: -950.8 kJ/mol
硝酸ナトリウム (NaNO_3) (固体)	: -467.85 kJ/mol
硝酸 (HNO_3) (液体)	: -174.1 kJ/mol
水 (H_2O) (液体)	: -285.83 kJ/mol
二酸化炭素 (CO_2) (気体)	: -393.509 kJ/mol

上記の値より、1 段階目の中和熱は 113.9 kJ/mol、2 段階目の中和熱は 22.3 kJ/mol と算出される。

2. 炭酸カリウム

反応物および生成物の標準生成エンタルピーは以下の通りである。

炭酸カリウム(K_2CO_3) (固体、無水和物) : -1151 kJ/mol

炭酸水素カリウム($KHCO_3$) (固体、無水和物) : -963.2 kJ/mol

硝酸カリウム(K_2NO_3) (固体、無水和物) : -494.63 kJ/mol

上記の値より、1 段目の中和熱は 132.7 kJ/mol 、2 段目の中和熱は 36.7 kJ/mol と見積もられる。

3. ナトレックス M の硝酸に対する見かけの中和熱

ナトレックス M の炭酸ナトリウムと炭酸カリウムの混合比は公開されていないが、物質質量比 1:1 の混合物と仮定して見かけの中和熱を算出すると、1 段目の中和熱は 123.3 kJ/mol 、2 段目の中和熱は 29.5 kJ/mol と見積もられる。またナトレックス-M の見かけのモル質量は 122.1 g/mol となる。

4. ナトレックス M と硝酸の中和反応による溶液の温度上昇

本系中で最も濃度の高い 6 M 硝酸について、ナトレックス M と硝酸の中和反応による溶液の温度上昇を評価する。6 M 硝酸やナトレックス M 溶液等の熱力学データがないため、純粋な水と同様の挙動をするものと仮定する。

6 M 硝酸 1 mL に含まれる硝酸は 6 mmol である。この溶液に過剰のナトレックスが混合された場合、硝酸は全て第一段目の中和反応に消費されると考えられる。その場合に発生する中和熱は

$$123.3 \text{ kJ/mol} \times 6 \text{ mmol} = 0.74 \text{ kJ}$$

となる。なおナトレックス-M 0.006 mmol はおよそ 0.73 g に相当する。

6 M 硝酸の密度はおよそ 1.2 g/mL であり、6 M 硝酸 1 mL 中にはおよそ 0.82 g の水が含まれている。溶液温度を 25°C と仮定した場合、水の蒸発エンタルピーが 44.0 kJ/mol 、水蒸気の定圧モル熱容量が $33.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ であるから、水の蒸発に必要なエネルギーは 2.6 kJ/g となる。従って水 0.82 g の蒸発に必要なエネルギーは

$$2.6 \text{ kJ/g} \times 0.82 \text{ g} = 2.1 \text{ kJ}$$

となり、発生する中和熱 0.74 kJ よりも大きいことから、中和熱により溶液を完全に蒸発させることはできないと推測される。

従って 6M 硝酸とナトレックス-M が混合して中和反応を起こし中和熱で温度が上昇した場合でも水溶液が乾固することはなく、温度は水溶液の沸点 (100°C 程度) にとどまると考えられる。また本系での化学物質はナトレックス-M を除き水溶液であり水が相当量存在することからも、化学反応により直ちに水の沸点を超えるような温度上昇が起こるとは考えにくい。

ただし何らかの原因で蒸発濃縮が進行し硝酸濃度が極端に上昇することがあれば、中和熱により溶液を完全に蒸発させることは理論上は可能と考えられる。例えば硝酸濃度が 60wt% (およそ 13M) に上昇した場合、過剰なナトレックス-M との反応で発生する中和熱は 1 mL あたり約 1.6 kJ となる。この時の硝酸の密度はおよそ 1.38g/mL であり 1 mL 中の水は約 0.55g、この量の水を蒸発させるのに必要なエネルギーは約 1.43 kJ と見積もられ、乾固したうえで 0.17 kJ の余剰エネルギーが残る。硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウム固体のモル熱容量はそれぞれ 93.05J/mol・K および 95.06J/mol・K なので、生成した硝酸塩混合物 0.013mmol の見かけの熱容量は 1.22J/K となる。従って放熱を無視すれば、理論上は反応時の温度から 140K 程度の昇温 (溶液温度を 25°C とすれば 165°C) が可能である。

5. 参考文献

- [1] 化学便覧 基礎編 改訂第 5 版 (2004)
- [2] 米国国立標準技術研究所データベース NIST Chemistry Webbook (<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi>)

II. 硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウムの反応について

1. 硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウム

本系ではナトレックス-M と硝酸の中和反応により相当量の硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウムが生成する可能性がある。

硝酸ナトリウムは GHS 分類における爆発物、可燃性固体、自然発火性固体、または自己反応性物質ではない。硝酸カリウムも同様である。

また硝酸ナトリウム溶液 (1M 水溶液) は GHS 分類における爆発物、引火性液

体、自然発火性液体、または自己反応性物質ではない。硝酸カリウム水溶液の性状も同様である。

2. 硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウムと他の化学物質の反応について

硝酸ナトリウム固体は通常安定であるが、強力な酸化剤であり、可燃性や還元性の物質と反応し、火災や爆発の危険をもたらす。また可燃性物質又は有機物と混合すると発火しやすく、加熱又は衝撃により爆発することがある。したがって、乾固した硝酸ナトリウム固体が析出した場合、L(+)-アスコルビン酸との反応で発火する可能性がある。但し詳しい機構は不明である。一方水溶液については(1M 水溶液の SDS を参照)、固体同様に可燃性物質や還元剤との接触により激しく反応する可能性があるが、L(+)-アスコルビン酸と混合した場合の反応の詳細は不明である。

硝酸カリウム固体は通常安定であるが、還元剤と接触すると火災と爆発の危険性がある。可燃性物質又は有機不純物と混合すると発火しやすく、加熱又は衝撃により爆発することがある。また水溶液についても(1M 水溶液の SDS を参照)、還元剤と接触すると火災/爆発の危険性がある。従ってナトレックス-M と硝酸の中和反応により硝酸カリウムが生成した場合、L(+)-アスコルビン酸との反応で発火/爆発する可能性がある。そのほかの本系に混合する可能性がある硫酸第一鉄、ギ酸、カルバミン酸アンモニウム、塩酸ヒドロキシルアミンといった還元剤も同様に反応する可能性があるが、その詳細についての報告は見つけれなかった。

そのほか硝酸塩と過酸化水素、炭酸塩との反応についての報告は見つからなかった。

- [1] 安全データシート (硝酸ナトリウム) 林純薬工業 (株)
- [2] 安全データシート (硝酸カリウム) 林純薬工業 (株)
- [3] 安全データシート (1mol/L 硝酸ナトリウム溶液) 林純薬工業 (株)
- [4] 安全データシート (1mol/L 硝酸カリウム溶液) 林純薬工業 (株)

III. 硝酸に係る発熱反応

1. 硝酸について

硝酸は GHS 分類における酸化性液体であるが、爆発物、引火性液体、自己反応性物質、自然発火性液体、および自己発熱性物質ではない。光で一部分解

する。また加熱により分解し NOx および硝酸ガスを生成する。

2. 硝酸と混触危険物質の反応について

硝酸は強酸化剤であり、可燃性や還元性の物質と激しく反応する。また強酸であり、アルカリ性物質と激しく反応し、金属を腐食する。のこくず、木毛などの可燃性物質と接すると自然発火を起こす。二硫化炭素、アミン類、ヒドラジン類などと混触すると発火または爆発することがある。本系において金属粉末は存在しないが、アルカリ性物質として亜硝酸ナトリウム、カルバミン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウムが存在する。また有機物としてL(+)-アスコルビン酸およびギ酸が存在する。

(硝酸と亜硝酸ナトリウムの反応については、下記、亜硝酸ナトリウムを参照のこと。)

(硝酸とカルバミン酸アンモニウムの反応については、下記、カルバミン酸アンモニウムを参照のこと。)

(硝酸と炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムの反応については、上記、ナトレックス-M を参照のこと。)

(硝酸とL(+)-アスコルビン酸の反応については、上記、L(+)-アスコルビン酸を参照のこと。)

(硝酸とギ酸の反応については、下記、ギ酸のファイルを参照のこと。)

3. その他の化学物質との反応について

(硝酸と硫酸第一鉄の反応については、硫酸第一鉄のファイルを参照のこと。)

(硝酸と塩酸ヒドロキシルアミンの反応については、塩酸ヒドロキシルアミンを参照のこと。)

(硝酸と硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウムの反応については、硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウムを参照のこと。)

IV. L(+)-アスコルビン酸の反応について

1. L(+)-アスコルビン酸について

L(+)-アスコルビン酸は GHS 分類における自己発火性固体、自己反応性物質、自己発熱性物質ではない。

190°C付近で熱分解し(分解生成物は H₂O、CO₂、CO、CH₄、HCOOH 等[1])、また発火点は 380°Cであるが、いずれも他の熱源が必要となる。

また引火点のデータはないが、GHS 分類における可燃性固体ではなく、室温付

近での蒸気圧も 9×10^{-11} mmHg [2] と揮発性に乏しい。

2. L(+)-アスコルビン酸と混触危険物質の反応について

L(+)-アスコルビン酸は還元剤として作用するため、酸化剤として働く化学物質が混触危険物質となっている。本系において酸化剤として働く化学物質は硝酸、亜硝酸ナトリウム、および過酸化水素である。またナトレックス-M と硝酸の反応により、酸化剤として作用する硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウムが相当量生成する可能性があるため、これらと L(+)-アスコルビン酸の反応についても検討した。

L(+)-アスコルビン酸と硝酸の反応について文献は発見できなかったが、単純に L(+)-アスコルビン酸が硝酸溶液へ溶解するものと推測される。OSL においても日常的に L(+)-アスコルビン酸を 2M 硝酸に溶解しているが、発熱や発火等の反応はこれまで確認されていない。

亜硝酸ナトリウムは強力な酸化剤であるが、L(+)-アスコルビン酸と亜硝酸ナトリウムはともに食品添加物として広く使われており、その反応についても多くの文献が確認できる [3]。L(+)-アスコルビン酸と亜硝酸ナトリウムの反応では、L(+)-アスコルビン酸が酸化されデヒドロアスコルビン酸になるとともに、亜硝酸ナトリウムは還元分解する（ただし最終的な分解生成物については記述無し）と考えられている。この反応は発火や爆発を伴うものではない。反応熱他の詳細についての文献は見つからなかった。

過酸化水素は L(+)-アスコルビン酸を酸化しデヒドロアスコルビン酸と水を生じる可能性がある。反応熱に関する報文は見つからなかった。また L(+)-アスコルビン酸の分解を促す可能性がある。分解生成物として L-スレオン酸、シュウ酸、グリセリン酸、グリコール酸、ギ酸、および二酸化炭素を生成するが、発火や爆発を伴うものではない [4]。これについても反応熱他の詳細に関する報文は見つからなかった。

硝酸ナトリウム固体は通常安定であるが、強力な酸化剤であり、可燃性や還元性の物質と反応し、火災や爆発の危険をもたらす。また可燃性物質又は有機物と混合すると発火しやすく、加熱又は衝撃により爆発することがある。発火または爆発の具体的な反応機構については不明である。一方水溶液については (1M 水溶液の SDS を参照)、固体同様に可燃性物質や還元剤との接触により激しく反応する可能性があるが、具体的な反応機構は不明である。溶液中で L(+)-アスコルビン酸と硝酸ナトリウムが穏やかに反応した場合、L(+)-

アスコルビン酸は酸化してデヒドロアスコルビン酸となり、硝酸ナトリウムは還元され亜硝酸塩（および条件により酸化物）が生成するものと考えられるが、この反応についての文献は見つからなかった。

硝酸カリウム固体は通常安定であるが、硝酸ナトリウム固体と同様に還元剤と接触すると火災と爆発の危険性がある。可燃性物質又は有機不純物と混合すると発火しやすく、加熱又は衝撃により爆発することがある。また水溶液についても（1M 水溶液の SDS を参照）、還元剤と接触すると火災/爆発の危険性がある。固体および水溶液どちらについても発火または爆発の具体的な反応機構については不明である。溶液中で L(+)-アスコルビン酸と硝酸カリウムが穏やかに反応した場合、L(+)-アスコルビン酸は酸化してデヒドロアスコルビン酸となり、硝酸カリウムは還元され亜硝酸塩（および条件により酸化物）が生成するものと考えられるが、この反応についての文献は見つからなかった。

3. その他の化学物質との反応について

L(+)-アスコルビン酸と第一硫酸鉄の反応に関する文献は発見できなかった。L(+)-アスコルビン酸と第一硫酸鉄の混合物が貧血の治療薬として市販されていることから、特に反応は起こさず安定と推測される。

L(+)-アスコルビン酸とギ酸の反応に関する文献は発見できなかった。単純に L(+)-アスコルビン酸がギ酸溶液へ溶解するものと推測される。

L(+)-アスコルビン酸とカルバミン酸アンモニウムの反応に関する文献は発見できなかった。中和反応によりアスコルビン酸アンモニウム、アンモニア、および二酸化炭素を生じる可能性があるかと推測される。

L(+)-アスコルビン酸と塩酸ヒドロキシルアミンの反応に関する文献は発見できなかった。どちらの水溶液も酸性を示すこと、またどちらも還元剤であることから、中和反応や酸化還元反応等は生じないと推測される。

L(+)-アスコルビン酸と炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムの反応に関する文献は発見できなかった。炭酸塩はどちらの水溶液もアルカリ性を示すことから、L(+)-アスコルビン酸との中和反応によりアスコルビン酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水、および二酸化炭素を生じる可能性があるかと推測される。

以上

- [1] Shi et al., J. Pharm. Biomed. Anal. 77, 15, p.116–119 (2013)
- [2] NIH PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ascorbic-acid>
- [3] 例えば 森、三谷：家政学雑誌 30 巻 7 号 p. 587–590 81979)
- [4] 神谷、中林：ビタミン 13 巻 p. 246–249 (1957)

V. カルバミン酸アンモニウムの反応について

1. カルバミン酸アンモニウムについて

カルバミン酸アンモニウムは GHS 分類における可燃性固体、自然発火性固体、自己反応性化学品、自己発熱性化学品ではない^[1]。

カルバミン酸アンモニウムは空気中で徐々にアンモニアを放出し、炭酸水素アンモニウムに変化する。生成したアンモニアは引火性であり、引火点は 132°C である。また、空気と 16~25 vol% の割合で混合することにより、爆発性の気体を生成する。

炭酸水素アンモニウムは GHS 分類において可燃性固体、自然発火性固体、自己発熱性化学品ではない^[2]。35°C 以上に加熱するとアンモニア、二酸化炭素、水に分解する^[2]。

2. カルバミン酸アンモニウムと混触危険物質との反応

カルバミン酸アンモニウムの混触危険物質として酸化性物質があり、強酸化剤と反応する可能性がある^[1]。本系で酸化剤として作用する化学物質は硝酸、亜硝酸ナトリウム、過酸化水素である。またナトレックス-M との反応で硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウムが生成した場合、それらも酸化剤として作用する。しかしカルバミン酸アンモニウムとこれら酸化剤との反応についての報告が見つからなかったため詳細は不明である。

3. その他の化学物質との反応

カルバミン酸アンモニウムの水溶液はアルカリ性を示す (pH10、10wt%) ため、酸性物質と中和反応をおこす可能性がある。本系のうち水溶液が酸

性を示すのは硝酸、ギ酸、塩酸ヒドロキシルアミン、アスコルビン酸がある。硝酸との反応で爆薬の成分で知られる硝酸アンモニウムが生成する。カルバミン酸アンモニウムこれらの酸性物質の反応に関する情報が見つからず詳細は不明である。

カルバミン酸アンモニウムと硫酸第一鉄、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムとの反応に関する報告は見つけれなかった。(それぞれ反応の相手となる化学物質の反応性に関するまとめも参照されたい)。

以上

参考文献

- [1] 安全データシート 関東化学 (株)
- [2] 安全データシート 昭和化学 (株)

VI. 塩酸ヒドロキシルアミンの反応性について

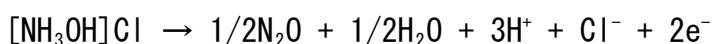
1. 塩酸ヒドロキシルアミンについて

塩酸ヒドロキシルアミンは我が国の消防法においては第二種自己反応物質に指定されているが、GHS 分類における爆発物、可燃性固体、自己反応性物質、自己発火性物質、および自己発熱性物質ではない。152°Cで分解する。分解反応について詳細を見つけることはできなかったが、分解生成物として窒素酸化物を含む記載があるため、分解反応により NOx ガスが生成し発熱すると推測される。また高温にさらされると爆発することがあるとされる。

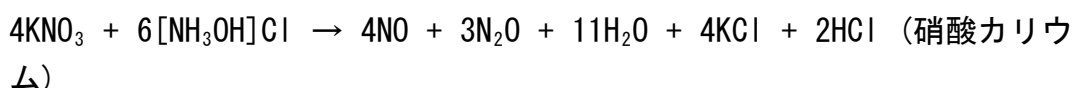
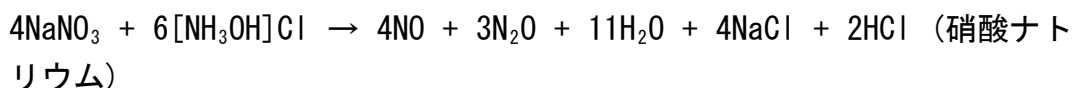
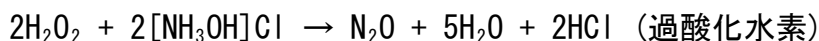
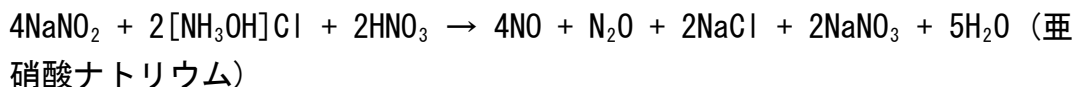
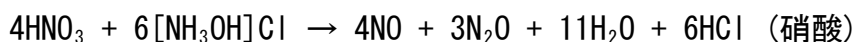
2. 塩酸ヒドロキシルアミンの混触危険物質の反応について

塩酸ヒドロキシルアミンは還元性を持っており、酸化剤と反応する可能性がある。本系で酸化剤として作用する化学物質は硝酸、亜硝酸ナトリウム、過酸化水素である。またナトレックス-M との反応で硝酸ナトリウムおよび硝酸カリウムが生成した場合、それらも酸化剤として作用する。塩酸ヒドロキシルアミンとこれらの酸化剤の反応についての詳細な報告は見つからなかった。

塩酸ヒドロキシルアミンの半反応式は以下のとおり。



従って上述の酸化剤との酸化還元反応は以下のように推測される。



3. その他の化学物質との反応について

硫酸第一鉄水溶液などの鉄(II)イオンは、塩酸ヒドロキシルアミンを含むヒドロキシルアミン類の分解反応の触媒として作用することが知られている^[1]。但し塩酸ヒドロキシルアミン水溶液の濃度 50wt%、80℃以上の条件でも危険と認められるほどの発熱は生じない。また室温付近ではこの系では吸熱のみが見られる。ちなみに OSL での分離作業に使用する塩酸ヒドロキシルアミン水溶液の濃度は 0.14wt%である。

塩酸ヒドロキシルアミン水溶液は酸性を示し (pH2.5-3.5、50g/L)^[2]、分離作業に使用する濃度では pH5~6 となる。酸性であるため硝酸などと同様にナトレックス-M の主成分である炭酸塩と中和反応を起こし、塩化物 (NaCl および KCl) と炭酸ヒドロキシルアミンを生成すると考えられる。炭酸ヒドロキシルアミンについての情報は見つからず、常温・常圧下で安定な塩として存在していないと考えられる。

塩酸ヒドロキシルアミンとアスコルビン酸、カルバミン酸アンモニウムの反応に関する報告は見つけれなかった (それぞれ反応の相手となる化学物質のまとめも参照されたい)。

参考文献

[1] ヒドロキシルアミン等の爆発危険性と安全な取扱いについて 産業安全研究所

[2] 安全データシート 関東化学

VII. 過酸化水素水の反応について

1. 過酸化水素水について

過酸化水素水は GHS 分類における酸化性液体であるが、引火性液体、自己発火性液体、自己反応性物質、自己発熱性物質ではない。また GHS 分類における爆発物にもあらず、SDS では 66wt%以上のものでは爆発の可能性があるとしてされている (OSL で使用している溶液は 30wt%)。

2. 過酸化水素水と混触危険物質との反応について

過酸化水素水は強酸化剤として作用し、金属粉末、アルカリ性物質、および有機物が混触危険物質となっている。本系において金属粉末は存在しないが、アルカリ性物質として亜硝酸ナトリウム、カルバミン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウムが存在する。また有機物として L(+)-アスコルビン酸およびギ酸が存在する。

過酸化水素水と亜硝酸ナトリウムの反応により条件によっては過硝酸が生成するとされるが、不安定であり詳細な性質は不明である。その他同反応の詳細に関する報告を見つけることはできなかった。

過酸化水素水とカルバミン酸アンモニウムの反応に関する報告を見つけることはできなかった。カルバミン酸アンモニウムの分解により生成するアンモニウムは過酸化水素と反応し、発火または爆発する可能性がある。

過酸化水素水は炭酸ナトリウムと混合して炭酸ナトリウム 1.5 過酸化水素化物 (通称過炭酸ナトリウム) を生成する。炭酸ナトリウム過酸化水素化物は GHS 分類の酸化性固体に指定されており、可燃性物質や還元性物質と激しく反応する可能性があるが、反応の詳細に関する報告は見つからなかった。ただし自身は爆発物、自己発火性固体、自己反応性物質、または自己発熱性物質ではない。

過酸化水素水と炭酸カリウムの反応に関する報告を見つけることはできなかった。

過酸化水素は L(+)-アスコルビン酸を酸化しデヒドロアスコルビン酸と水を生じる可能性があるが、詳細に関する報文は見つからなかった。また L(+)-アスコルビン酸の分解を促す可能性がある。分解生成物として L-スレオン酸、

シュウ酸、グリセリン酸、グリコール酸、ギ酸、および二酸化炭素を生成するが、発火や爆発を伴うものではない[1]。分解反応の反応熱に関する報文は見つからなかった。

(「アスコルビン酸の反応について」と同記述である。)

過酸化水素はギ酸を酸化し水と二酸化炭素を生じる可能性があるが、詳細に関する報告は見つからなかった。また過酸化水素とギ酸の反応により、条件によっては溶液中に不安定な過ギ酸が生成する可能性があるとされる。過ギ酸は一部の可燃物との混合で発火や爆発を生じ、また高濃度では急激な加熱で爆発する可能性があるとされるが、詳細は不明である。

3. その他の化学物質との反応について

過酸化水素水が硝酸と反応した場合、濃硝酸であれば過酸化水素が還元剤として働く酸化還元反応により二酸化窒素、酸素、および水が生成する可能性がある。また硝酸の濃度によっては過酸化水素が分解し、水と酸素を生じる可能性がある。これらの反応の詳細に関する報告を見つけることはできなかった。

過酸化水素水と硫酸第一鉄の混合物はフェントン試薬が生成することが知られており、生成したヒドロキシラジカルにより有機物の酸化反応が生じる。本系には有機物として L(+)-アスコルビン酸およびギ酸が存在し、過酸化水素による酸化と同様の反応が生じると考えられる。これらの反応における反応熱他の詳細に関する報告を見つけることはできなかった。

過酸化水素水は塩酸ヒドロキシルアミンを酸化し、亜酸化窒素、水、および塩酸を生成する可能性がある。反応の詳細に関する報告を見つけることはできなかった。

過酸化水素水と硝酸ナトリウムまたは硝酸カリウムの反応について報告を見つけることはできなかった。

[1] 神谷、中林：ビタミン 13 巻 p. 246-249 (1957)

VIII. 亜硝酸ナトリウムの物理的・化学的特性と化学物質との反応

1. 亜硝酸ナトリウムの性質

1) 物理的特性について

亜硝酸ナトリウムは GHS 分類における自己反応性物質、自然発火性物質、事故発熱性物質ではないが、酸化性固体であり助燃作用がある。また、亜硝酸ナトリウムは潮解性をもつが吸熱反応 (-13.89 kJ/mol) である。

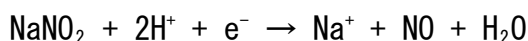
2) 化学的特性と化学物質との反応

亜硝酸ナトリウムは酸化性の物質であるため、還元性物質が混触危険物質となっている。本系にある還元性物質は硫酸第一鉄、アスコルビン酸、ギ酸、塩酸ヒドロキシルアミンがある。

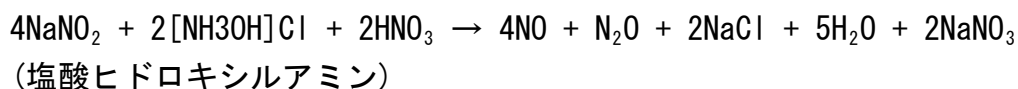
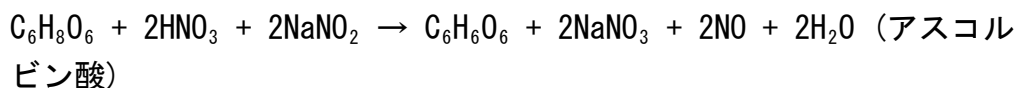
このうちアスコルビン酸との酸化還元反応については過去の研究例があり、危険な反応を起こすことはないようであるが、反応熱等その他については不明である。

亜硝酸ナトリウムとその他の物質の反応についての報告は見つからなかった。

亜硝酸ナトリウムの還元反応の半反応式は以下のとおりと推測される。



還元性物質のうち、アスコルビン酸、ギ酸、塩酸ヒドロキシルアミンとの酸化還元反応は以下のとおりと予測される。なお、本系で用いている硫酸第一鉄と亜硝酸ナトリウムはいずれも水溶液であり系にプロトン供与体がないため考察から除外する。



3) 化学的特性と化学物質との反応

亜硝酸ナトリウムの水溶液はアルカリ性を示し (pH7.5~9.2、40wt%)、酸性の物質と中和反応をおこす可能性がある。本系のうち水溶液が酸性を示すのは硝酸、ギ酸、アスコルビン酸、塩酸ヒドロキシルアミンである。亜硝酸ナトリウムとこれらの物質の反応に関する情報は見つからず詳細は不明である。

亜硝酸ナトリウムと過酸化水素、カルバミン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムの反応に関する報告は見つけれなかった。(それぞれ反応の相手となる化学物質の反応性に関するまとめも参照されたい)。

参考文献

- [1] 化学便覧 基礎編 改訂第6版 (2021)
- [2] 家政学雑誌 Vol. 30 No. 7 587-590 (1979)
- [3] 日本農芸化学会誌 33 巻 5号 398-406 (1959)

IX. 硫酸第一鉄の反応について

1. 硫酸第一鉄について

OSL で使用する硫酸第一鉄七水和物は、GHS 分類における爆発物、可燃性固体、事故反応性物質、自己発火性固体、および自己発熱性物質に該当しない。加熱により水和水が脱水するが、硫酸第一鉄そのものは反応しない。約 156℃まで加熱されると酸化され酸化鉄(III)となる^[1]。酸化鉄(III)についても火災を誘引するような物理的・化学的特性は有していない。

2. 硫酸第一鉄と酸化剤の反応について

硫酸第一鉄は還元性物質であり、酸化剤と反応する可能性がある。本系で酸化剤として作用するのは硝酸、亜硝酸ナトリウム、過酸化水素、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムである。但しこれらの物質との反応性に関する詳細な情報は見つからなかった。

3. その他の反応について

過酸化水素との反応性については、pH 3~4 の希酸性条件で 2 価鉄を触媒としてヒドロキシラジカルが生成するフェントン反応が知られている。



生成したヒドロキシラジカルは反応性が高く有機化合物の酸化反応等を生じる。従って本系における有機化合物であるアスコルビン酸、ギ酸とも酸化反応が生じると考えられるが、これらの物質の反応に関する詳細な報文等は見つけれなかった。穏やかな酸化反応ではアスコルビン酸からデヒドロアスコルビン酸、ギ酸から水と二酸化炭素が発生すると推測される。

ナトレックス-M の主成分である炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムについて、硫酸第一鉄などの二価鉄イオンを含む水溶液と反応すると炭酸鉄(II)が生じるが、この反応は酸素を遮断した条件でのみ進行する。また生成する炭酸鉄(II)も安定な化合物である。

硫酸第一鉄水溶液などの鉄(II)イオンは、塩酸ヒドロキシルアミンを含むヒドロキシルアミン類の分解反応の触媒として作用することが知られている[2]。但し塩酸ヒドロキシルアミン水溶液の濃度 50wt%、80°C以上の条件でも危険と認められるほどの発熱は生じない。また室温付近ではこの系では吸熱のみが見られる。ちなみに OSL での分離作業に使用する塩酸ヒドロキシルアミン水溶液の濃度は 0.14wt%である。

硫酸第一鉄とアスコルビン酸、ギ酸、カルバミン酸アンモニウムの反応に関する報告は見つけれなかった(それぞれ反応の相手となる化学物質の反応性に関するまとめも参照されたい)。

参考文献

[1] 製品安全データシート 関東化学

[2] ヒドロキシルアミン等の爆発危険性と安全な取扱いについて 産業安全研究所

添付資料 2 ナトレックス M 安全データシート

金属火災用消火剤

日本ドライケミカル株式会社 整理番号 DC-NATM(6)
作成:2002年7月1日
改訂:2016年12月22日
1/2

安全データシート

1. 製品及び会社情報

製品名 :ナトレックス M
整理番号 :DC-NATM(6)
会社名 :日本ドライケミカル株式会社
住所 :〒135-0091 東京都港区台場 2-3-1 トレードピアお台場
担当部門 :技術部 (TEL:03-3599-9505 Fax:03-5530-3584)

2. 危険有害性の要約

重要危険有害性
危険性 :通常的使用方法では危険性はない。
有害性 :通常的使用方法では問題ないが、皮膚、眼、呼吸器を刺激する可能性がある。
環境影響 :水に溶けてアルカリ性を呈する。
物理的及び化学的危険性:通常的使用方法では危険性はない。

3. 組成及び成分情報

単一製品・混合物の区分:混合物

化学名または一般名	化学式	官報公示番号	CAS No.
炭酸ナトリウム	Na_2CO_3	1-164	497-19-8
炭酸カリウム	K_2CO_3	1-153	584-08-7

4. 応急措置

吸入した場合 :新鮮な空気のある場所に移動し、安静にする。
皮膚に付着した場合 :一般には障害は発生しない。石鹸を使用し水で洗浄する。
眼に入った場合 :清浄な水で洗浄する。異常を感じたら医師の診断を受ける。
飲み込んだ場合 :水で良く口の中を洗浄する。必要があれば指を喉に差込んで吐き出させ、異常を感じたら医師の診断を受ける。

5. 火災時の措置

可燃物ではない。

6. 漏出時の措置

飛散拡大防止措置を図り、掃き集めて回収する。
薬剤が附着した箇所は流水でよく洗い流す。

7. 取扱い及び保管上の注意

取扱い :1.換気の良い場所で取扱い、粉塵が発生しないようにする。
2.保護具を着用し、眼、皮膚接触を防ぎ、風上で作業する。
3.取扱い後、使用した保護具、手、顔などをよく洗う。
保管 :1.雨水、直射日光の当たらない冷暗所に保管する。
2.吸湿性があるので防湿に注意する。
3.容器を投げたり、落下させたりするなど、乱暴に取扱わない。

8. ばく露防止及び保護措置

接触又は吸入等による健康障害は通常発生しないが、作業の際は保護眼鏡、マスク、ゴム手袋等の着用が望ましい。

9. 物理的及び化学的性質

外観 :黄色 粉末

撥水処理してあるが、水に可溶(pH11:10%水溶液)

見掛け比重 約 0.75

10. 安定性及び反応性

火災爆発等の危険性なし。

11. 有害性情報

記載する人体に対する有害情報なし。

12. 環境影響情報

通常の使用方法では危険性なし。

13. 廃棄上の注意

産業廃棄物として処理する。

外部に処理を委託する場合には、都道府県知事の認可を受けた専門の産業廃棄物処理業者に委託する。

14. 輸送上の注意

輸送前に容器がきちんと封がされているか確認する。

乱暴に取扱って容器を破損させることのないよう注意する。

15. 適用法令

なし

16. その他の情報

本安全データシート(SDS)は、現時点で入手できる最新の資料、データに基づいて作成しており、新しい知見により改訂されることがあります。また、SDS中の注意事項は通常の取扱いを対象にしたものです。製品使用者が特殊な取扱いをされる場合は用途、使用法に適した安全対策を実施の上、製品を使用してください。また、当社は SDS 記載内容について十分注意を払っていますが、その内容を保障するものではありません。

グローブボックス内の火災に関する対策

一般的に「対策」は、原因が確定した段階で講じるべきものとされるが、今回の事象では、発災した廃棄物の内容から考察すれば、火災の原因が廃棄物に混入した化学物質に起因すると考えることが妥当と思われる。よって、この時点で下記に示す再発防止策を採ることとしたい。

別紙2の事故原因の調査結果から、OSLにおける分析試薬以外の化学薬品の洗い出し、化学薬品の付着した廃棄物の取扱いやその廃棄に関する手順の見直し、グローブボックス内における火災時の消火手順の見直し等、必要なマニュアルの制改訂を行い運用する。

再発防止対策として、以下の4つの対策に整理し、4月末を目途に実施する。併せて、必要な教育を行う。

(1) OSLにおける分析試薬以外の化学薬品の洗い出し及び必要なリスク評価
ナトレックスのような分析試薬以外の化学薬品の有無を調査し必要なリスク評価の実施（グローブボックス内でのナトレックスMの使用を中止する）。

(2) 化学薬品の付着した廃棄物の廃棄に関する取扱い手順の見直し及び関連マニュアルの制改訂
化学薬品の付着した容器及び使用済み紙類の廃棄前水洗浄の徹底。

(3) グローブボックス内の廃棄に関する手順の見直し及び関連マニュアルの制改訂
紙類の燃えやすいものの分別保管。グローブボックス内の廃棄に係る作業環境を考慮し、可能な場合は、金属製等の蓋付不燃性容器の使用等、廃棄物容器の見直し。

(4) グローブボックス内の消火手順の見直し及び関連マニュアルの制改訂
グローブボックス内の化学薬品による火災を想定した消火剤の選定。汚染発生時の対応を含めた消火手順の見直し。

以上

現場復旧及び再発防止対策関連スケジュール

作業項目		週							
		3/15～3/19	3/22～3/26	3/29～4/2	4/5～4/9	4/12～4/16	4/19～4/23	4/26～4/30	
現場復旧作業	保障措置第2分析室及び低放射性グローブボックスの汚染検査及び除染作業	—————							
	グローブボックス（GBL4）の健全性確認作業		—						
原因調査	発火した廃棄物容器の内容物調査			—					
	火災原因推定		—————			中間報告◎			
	火災原因確認				-----			最終報告◎	
再発防止対策	OSLにおける分析試薬以外の化学薬品の洗い出し及び必要なりスク評価				-----				
	化学薬品の付着した廃棄物の廃棄に関する取扱い手順の見直し及び関連マニュアルの制改訂				-----		周知教育●		
	グローブボックス内の廃棄に関する手順の見直し及び関連マニュアルの制改訂				-----		周知教育●		
	グローブボックス内の消火手順の見直し及び関連マニュアルの制改訂				-----		周知教育●		
	水平展開（東海保障措置センター）				-----		周知教育●		
報告書作成			—————			中間報告◎	-----		最終報告◎

※本スケジュールは、対策の実施状況等をみながら必要に応じて見直していくこととする。