

化学実験の 事故事例 ハンドブック



鈴木 仁美(京都大学名誉教授) 著
 予価(本体20,000円+税) A5判・958頁
 ISBN978-4-621-08758-9

76 第2章 安全な実験のための基礎知識

表 2.25 実験室で使用する炭化水素系溶媒の物理的性質と急性毒性

化合物	融点/°C	沸点/°C	比重(温度/°C): 蒸気密度	引火点/°C: 爆発限界(%) ^a	急性毒性 LD ₅₀ /mg kg ⁻¹
ペンタン	-120.721	36.074	0.626 24 (20): 2.5	<-48:287: 1.4:8.0	446 (マウス, 経口), 許容濃度 600 ppm (880 mg m ⁻³), 麻酔性は強い
ヘキサン	-95.348	68.742	0.659 37 (20): 3.0	-21.9:260: 1.2:7.4	15 800-28 710 (ラット, 経口), 3300 (ウサギ, 皮膚), 許容濃度 50 ppm (80 mg m ⁻³), 麻酔性神経毒
ヘプタン	-90.612	98.427	0.683 76 (20): 3.5	-3.9:223: 1.1:6.7	>15 g kg ⁻¹ (ラット, 経口); LC ₅₀ 75 (ラット, 4 h), 許容濃度 500 ppm (820 mg m ⁻³), 麻酔性だが, 神経毒でない
オクタン	-56.795	125.665	0.702 52 (20): 3.9	13.3:220: 0.8:6.5	LD ₅₀ 430 (マウス, 経口); LC ₅₀ >13.7 g m ⁻³ (マウス, 90 min), 許容濃度 1400 mg m ⁻³ , 麻酔性だが, 神経毒でない
シクロヘキサン	6.544	80.725	0.778 55 (20): 2.9	-20:260: 1.2:8.4	813 (マウス, 経口); LD ₅₀ 70 (マウス, 2 h), 許容濃度 520 mg m ⁻³ (150 ppm)
cis-デカリン	-43.0	195.7	0.8965 (20)	57.8:255: 0.7:4.9	4170-9170 (ラット, 経口), 5900 (ウサギ, 皮膚); 許容濃度 25 ppm
trans-デカリン	-30.4	187.25	0.8699 (20)	52:-	LC ₅₀ 500 ppm (ラット, 4 h)
ベンゼン	5.533	80.099	0.8790 (20): 2.7	-11:562: 1.4:7.9	3320-3400/4700 (ラット/マウス, 経口); LC ₅₀ 8800 ppm (ラット, 4 h), 許容濃度 0.1 ppm (0.33 mg m ⁻³), 発がん性
トルエン	-94.991	110.625	0.869 96 (20): 3.14	4.4:536: 1.2:7.1	6360-7530 (ラット, 経口), 12 000-14 000 (ウサギ, 皮膚); LC ₅₀ 4620 (ラット, 6 h), 許容濃度 50 ppm (80 mg m ⁻³)
m-キシレン	-47.872	139.103	0.864 17 (20): 3.7	31:528: 1.0:5.3	5000 (ラット, 経口), 1700 (マウス, 腹腔), 14 000 (ウサギ, 皮膚); LC ₅₀ 4000 ppm (ラット, 4 h)

^a ※印を挟んで左側が下限値, 右側が上限値を示す。

2.7 か く は ん 53

大きな意味をもつことは、いまさらいうまでもない。大きな発熱をともなう反応や、誘導期間をもつ反応の場合には、不用意な試薬の添加が事故につながる危険がきわめて高い。危険とされる反応であっても、試薬、溶媒、反応温度などに適当な工夫を加えると危険が回避され、何らの問題もなく反応が行えることも多いので、このあたりが化学実験の面白いところであり、研究の醍醐味が味わえるところでもある。

【事故例】 ある院生がベンゼン 15 L を溶媒に用いる大きなスケールで、ディークマン (Dieckmann) 合成を試みた。最後の段階で、試薬を 60 分かけて滴下すべきところを、急ぐ事情があったので 3-5 分間で滴下したところ、激しい発熱反応が始まって冷却が追い付かなくなり、内容物が噴き出して発火、爆発した。院生は重いやけどを負い、数日後に死亡した。

【事故例】 等モルの置換ピリジン-N-オキシド C₅H₅N→O とヘキサメチルジシラン (CH₃)₆SiSi(CH₃)₂ を THF に溶かし、少量のフッ化テトラブチルアンモニウム (TBAF) (C₄H₉)₄NF の THF 溶液を加えると、しばらくの誘導期間において激しい爆発が起こり、反応装置が完全に破壊された。組合せを変えて、N-オキシドと少量の TBAF を THF に溶かし、これへ等モルのジシランを滴下した場合には円滑な脱酸素が起こって、ピリジン誘導体が好収率で得られた。

【危険例】 3-メチル-2,5-ジニトロ安息香酸(18) を 20% 発煙硫酸に溶かして 5-10°C に冷却し、NaN₃ の粉末を少しずつ加えると円滑なシュミット (Schmidt) 反応が起こって、3-メチル-2,5-ジニトロアニリン(19) が満足な収率で得られた。このさいに、NaN₃ の加え方が遅いと爆発が起こった。

【事故例】 ジフェニルジスルフィド C₆H₅SSC₆H₅ とメチルフェニルホルホキシド CH₃(=O)C₆H₅ を溶媒に溶かして -40°C に冷却し、70% 過塩素酸を滴下してポリフェニルジスルフィド [C₆H₄S]_n の合成を試みた。所用が控えていたので、酸試薬を 10 分の短時間で滴下して実験台を離れたら、火災が発生した。滴下速度が速すぎて、冷却槽の温度制御がうまく効かなかったのが原因と推定された。

2.7.2 混合すると危険な組合せ

単独では安全に扱えるが、別の物質が混入したとたん不安定となり、発火や爆発

目次

- 第1章 化学実験と事故
- 第2章 安全な実験のための基礎知識
- 第3章 酸化反応
- 第4章 還元反応
- 第5章 炭化水素
- 第6章 アルコールとフェノール
- 第7章 カルボニル化合物とカルボン酸
- 第8章 アルキル化とアシル化
- 第9章 有機金属化合物用

- 第10章 アンモニアとアミン
- 第11章 不飽和窒素化合物
- 第12章 ニトロ化合物とニトロ化
- 第13章 ニトロ化合物とニトロ化
- 第14章 硝酸化合物と亜硝酸化合物
- 第15章 ハロゲン化合物とハロゲン化
- 第16章 硫黄と化合物
- 第17章 セレンおよびテルルと化合物
- 第18章 リン化合物

- 第19章 ケイ素化合物
- 第20章 ホウ素化合物
- 第21章 ヘテロ環化合物
- 第22章 有害元素
- 第23章 アレルゲンと発ガン物質
- 第24章 光化学反応とマイクロ波の利用
- 第25章 錯形成の利用

化学実験の事故事例ハンドブック

鈴木 仁美(京都大学名誉教授) 著 予価(本体20,000円+税) A5判・958頁 ISBN978-4-621-08758-9

- 実験室で使用する薬品の物性データや毒性データを詳しく取り入れた初めての化学実験の参考書。
- 単体元素、化学物質の物理、化学的性質を示す数表を盛り込み、手軽な実験用ハンドブックとしても活用できる。
- 動物実験から得られた経口および経皮の急性毒性データを示し、薬品を取扱う際の危険度が直感的に判断できる。

序文より(一部抜粋)

・・・以前は、大学における化学実験の事故を本人の過失、不注意によるものとして、責任を当事者に負わせる傾向が強かったが、昨今はこれが大きく変わって、教育の名のもとに危険な可能性をもつ事柄を学生たちに行わせることの結果責任を、教員側にとらせようとする社会的風潮が次第に強くなっている。学生の薬傷をめぐって訴訟沙汰になり、危険な薬品を使用させた教育的意味について教員が法的に追求されたケースが筆者の耳にも入っているが、今後は、この種のトラブルがますます増えるのではないかと憂慮している。事故を反省して語るとき、よく引き合いに出されるものにHeinrichの法則なるものがある。この古典的法則は、米国の損害保険会社に勤務したH.W. Heinrichが5,000余件の労働災害を統計的に検討して1930年に発表したもので、「大きな事故の背後には、多数の小さな事故と、ほとんど実害を伴わないさらに多数の事故が隠されており、それらはほぼ1:29:300の比率になる」というものである。大きな事故を避けなければ300の部分減らすことが不可欠であるから、日常の化学実験でヒヤリとした、ハッとしたという類いの、実害を伴わない小さな間違いを減らすことに、本書がいささかでも役立てばと願っている。

関連書籍

有機化学実験の事故・危険 事例に学ぶ身の守り方

鈴木 仁美 著

定価(本体3,600円+税) A5・354頁

ISBN978-4-621-08219-5

雑誌や論文に載った有機化学実験を行っている際に起こった事故例や、実際に身の回りで起きた体験をまとめた書。

第5版 実験化学講座 30 化学物質の安全管理

日本化学会 編

定価(本体8,800円+税) A5・440頁

ISBN978-4-621-07329-2

化学物質の安全な取扱い/化学物質の潜在危険性/化学反応の潜在危険性/化学物質および化学反応の事故例と教訓 ほか

丸善出版株式会社 〒101-0051 東京都千代田区神田神保町2-17 神田神保町ビル6階 営業部TEL(03)3512-3256 FAX(03)3512-3270
<http://pub.maruzen.co.jp/>

丸善出版：発行 FAX03-3512-3270

化学実験の事故事例ハンドブック 予価(本体20,000円+税) _____冊
ISBN978-4-621-08758-9 _____冊

取扱店

お名前

ご住所 〒

TEL

注
文
書

※ご注文をいただいた個人情報は、書店、取次(問屋)・弊社間で商品手配(新刊情報)を目的のために利用させていただきます。