

硫酸着色に関する調査研究

<濃硫酸と外航本船の前荷想定物質混合による着色に関する研究>

報 告 書

令和 4 年 3 月

一般社団法人日本海事検定協会

(検査第二サービスセンター)

目次

| | | |
|-------------|-------|----|
| 1. はじめに | | 3 |
| 2. 背景 | | 3 |
| 3. 研究目的 | | 3 |
| 4. 分析サンプル | | 3 |
| 5. 分析方法 | | 3 |
| 6. 分析結果 | | 3 |
| 7. 調査結果のまとめ | | 17 |
| 8. 総括 | | 17 |

硫酸着色に関する調査研究

＜濃硫酸と外航本船の前荷想定物質混合による着色に関する研究＞

1. はじめに

硫酸は硫黄，酸素，水素で構成される無色の強酸液体であり，常温では酸性雨や燃焼ガスなどの形態で空気中にも含まれる不揮発性の物質である。硫酸は吸湿性があることからデシケータの乾燥剤に使用される他，肥料，繊維，薬品，鉄鋼，金属，食品などの諸工業に広く用いられ，生活に深く関わっている。

本研究は濃硫酸に有機物を任意の割合で添加し，時間経過による着色有無を調査した研究である。

2. 背景（硫酸の着色事故）

当会は硫酸に係わる検査業務に携わっているが，今般，外航本船に積載した硫酸の着色事故が度々報告されている。主な着色原因は外航本船内に残留した前荷である場合が多いが，残留した前荷がどの程度の濃度で影響を及ぼしたのかは明らかでない。

そこで，本船の前荷を想定した物質を添加する事による着色の有無，並びに添加量と着色度合いの関係について調査する。

3. 研究目的

前荷を想定した化学物質の添加濃度及び時間経過に伴う硫酸の着色度を観察した。

また，硫酸が着色する原因物質として一般的に不飽和炭化水素（オレフィン）等が挙げられることから，添加試料として，不飽和結合を有する物質を多く選定した。

4. 分析試料

硫酸（試薬）及び添加試料を表 1 に示す。

5. 分析方法

実験条件を表 2 に示す。添加試料毎に濃硫酸 500 mL 入りメディウム瓶を 4 本用意し，それぞれ表中の①～④の濃度になるように試料を添加した。

それらの硫酸溶液を常温で暗所保管し，色相の経時変化を写真撮影した。（表 3）

また，添加直後と 90 日後の Pt-Co color をメディウム瓶で観察した。

6. 分析結果

当該着色実験結果を表 3 に示す。

表 1 供試試料

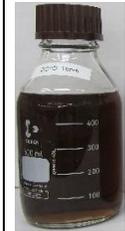
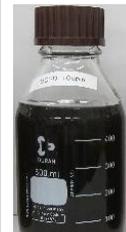
| 分類 | 化学品名 |
|------|------------------------------|
| 試薬 | 濃硫酸（96.0%） |
| 添加試料 | 1. 2-Ethylhexanol |
| | 2. Dicyclopentadiene (DCPD) |
| | 3. Diisobutylene (DIB) |
| | 4. Dioctyl phthalate (DOP) |
| | 5. Mixed xylene |
| | 6. Methyl methacrylate (MMA) |
| | 7. Nonene |
| | 8. Styrene monomer (SM) |
| | 9. Tallow |
| | 10. Base oil |
| | 11. Gasoline |
| | 12. Palm oil |
| | 13. Gas oil |

表 2 硫酸着色実験条件

| 添加試料濃度 | 経過時間 | 保管条件 |
|----------------------|-------|-------------------------------|
| ① 1 wtppm | 添加直後 | ・ 常温 (20℃前後) ・ 暗所保管 |
| ② 10 wtppm | 24 時間 | |
| ③ 100 wtppm | 3 日 | |
| ④ 500 wtppm | 7 日 | |
| | 14 日 | |
| | 30 日 | |
| | 60 日 | |
| | 90 日 | |
| ※試料を加えない ブランクも作成。 | | |

表3 硫酸着色実験

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| 濃硫酸 | - (ブランク) |  |  |  |  |  |  |  |  | 試料を添加していない濃硫酸 Pt-Co color: 20 |
| 2-Ethylhexanol | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 30 90日後: 40 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 150 90日後: 測定不能 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 300 90日後: 測定不能 |
| コメント | <ul style="list-style-type: none"> ● 1ppm では色相に変化はなかったが、10ppm を超えると経過時間によって着色度合いが強くなる。100ppm 以上は顕著である。 ● 高級アルコールの着色メカニズムはよく解っていないが、製造プロセスで混入した不純物にオレフィンが含まれている可能性がある。 | | | | | | | | | |

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|-------------------|---|--|--|--|---|--|--|--|--|---------------------------------------|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Dicyclopentadiene | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後：測定不能 90日後：測定不能 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後：測定不能 90日後：測定不能 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後：測定不能 90日後：測定不能 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後：測定不能 90日後：測定不能 |
| コメント | <ul style="list-style-type: none"> ● 1ppm 添加直後から著しく着色した。 ● DCPD はジエン構造¹を有する物質であり 1分子当たりの不飽和結合が多い事から著しく着色したものとする。 | | | | | | | | | |

¹ 1分子で不飽和結合を2つ有する物質

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|---------------|---|--|--|--|--|--|--|--|--|---|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Diisobutylene | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 30 90日後: 50 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 200 90日後: 測定不能 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 500 以上 90日後: 測定不能 |
| コメント | <ul style="list-style-type: none"> ● 1ppm では色相に変化はなかったが、10ppm を超えると経過時間によって着色度合いが強くなる。100ppm 以上は顕著である。 ● Diisobutylene は C=C 不飽和結合を有するオレフィンである。 | | | | | | | | | |

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|-----------------------|---|--|--|--|---|--|--|--|--|---|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Diocetyl phthalate | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 30 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 120 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 50 90日後: 測定不能 |
| コメント | <ul style="list-style-type: none"> ● 1ppm では色相に変化はなかったが、10ppm を超えると経過時間によって着色度合いが強くなる。100ppm 以上は顕著である。 ● DOP は高級アルコール (Octanol) がフタル酸にエステル結合した物質であり、C=C 不飽和結合を有する不純物が含まれている可能性が考えられる。 | | | | | | | | | |

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|--------------|--|--|--|--|---|--|--|--|--|---|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Mixed xylene | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| コメント | <ul style="list-style-type: none"> ● 500ppm 添加しても色相に大きな変化はなかった。 ● 当該試薬に使用した Mixed xylene は分解系の製法ではないことからオレフィンを含有しておらず着色しなかったものとする。 | | | | | | | | | |

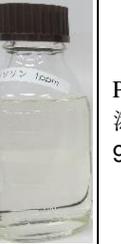
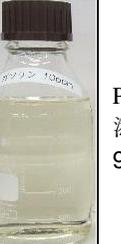
| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|---------------------|---|--|--|--|--|--|--|--|--|---|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Methyl methacrylate | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| コメント | <ul style="list-style-type: none"> ● 500ppm 添加しても色相に大きな変化はなく、着色しなかった。 ● MMA は分子内に C=C 不飽和結合と C=O の共役構造が原因の可能性がある。 | | | | | | | | | |

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|--------|----------------------------------|--|--|--|---|--|--|--|--|---|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Nonene | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | 色相に大きな変化はない。 Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 30 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 50 90日後: 120 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 400 90日後: 測定不能 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 測定不能 90日後: 測定不能 |
| コメント | 1ppm で着色した。Nonene は典型的なオレフィンである。 | | | | | | | | | |

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|-----------------|---|--|--|--|--|--|--|--|--|---------------------------------------|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Styrene monomer | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 40 90日後: 50 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 120 90日後: 120 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 200 90日後: 200 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 220 90日後: 220 |
| コメント | <ul style="list-style-type: none"> ● 1ppm で着色した。SM は分子内に単独の C=C 不飽和結合を有している。 ● SM 添加後の液面には固形物が浮遊し、添加直後と 90 日後の色相に大きな変化がなかった事から、急激に重合したものと考えられた。 | | | | | | | | | |

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|--------|--|--|--|--|---|--|--|--|--|--|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Tallow | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 50 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 30 90日後: 100 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 140 90日後: 測定不能 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 500以上 90日後: 測定不能 |
| コメント | 1ppm で着色した。Tallow は不飽和脂肪酸を含む油脂であることから、着色したものとする。 | | | | | | | | | |

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|------------------------------|---|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------------------------|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Base oil (イソパラフィン, ナフテン系) | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| コメント | <ul style="list-style-type: none"> ● 500ppm 添加しても色相に変化はなかった。 ● 当該 Base oil はイソパラフィンとナフテンでオレフィンを含まないため、着色しなかったものとする。 | | | | | | | | | |

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|----------|---|--|--|--|---|--|--|--|--|--|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Gasoline | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 30 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 30 90日後: 50 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 200 90日後: 測定不能 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 300 90日後: 測定不能 |
| コメント | 1ppm で着色した。Gasoline は製造工程でオレフィンを含む事から着色したものとする。 | | | | | | | | | |

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|----------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Palm oil | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 20 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 30 90日後: 100 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 200 90日後: 測定不能 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 500 over 90日後: 測定不能 |
| コメント | 1ppm で着色した。Palm oil は不飽和脂肪酸を含む油脂であることから、着色したものとする。 | | | | | | | | | |

| 試料 | 試料濃度 (wtppm) | 経過時間 | | | | | | | | 色相の変化 |
|---------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---|
| | | 添加直後 | 3日 | 7日 | 14日 | 21日 | 30日 | 60日 | 90日 | |
| Gas oil | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 20 90日後: 30 |
| | 10 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 30 90日後: 120 |
| | 100 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 200 90日後: 測定不能 |
| | 500 |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt-Co color 添加直後: 測定不能 90日後: 測定不能 |
| コメント | 1ppm で着色した。Gas oil は製造工程でオレフィンを含む事から着色したものとする。 | | | | | | | | | |

7. 調査結果のまとめ

本調査のまとめを表4に記載した。

- (1) オレフィン（不飽和結合）の含有量が多い物質ほど低濃度（1ppm以下）で着色する傾向が見られた。すなわち、着色は不飽和度（オレフィン量）に依存する。
- (2) 着色の色調は、添加量（濃度）と経過時間に伴って濃くなる。（黄色→褐色→黒色）
- (3) 単に不飽和結合があれば着色するという訳ではなく、分子内にC=CとC=Oの共役構造を有するアクリル酸エステルは500ppmを添加しても着色しなかった。
- (4) 主成分に不飽和結合を含まない比較的安定な化合物においても着色していることから、主成分以外の不純物や重合防止剤のような添加剤等が関わっている可能性もある。

表4 調査結果のまとめ

| 化学品名 | 化合種 | 着色有無 | 着色の推定要因 | |
|---------------------------|----------------------|---|---|-------|
| 2-Ethylhexanol | 高級アルコール | ○ あり | 不純物の影響によるものと推定 | |
| Mixed xylene | 芳香族炭化水素 | × なし | 不純物が含まれていない。ただし、分解系 Xylene の場合、着色する可能性あり | |
| Dicyclopentadiene (DCPD) | 不飽和炭化水素 (重合防止剤含む) | ● あり | オレフィン | |
| Diisobutylene (DIB) | | ○ あり | | |
| Nonene | | ● あり | | |
| Styrene monomer (SM) | | ● あり | | |
| Methyl methacrylate (MMA) | | × なし | | 詳細不明 |
| Diocetyl phthalate (DOP) | エステル | ○ あり | 不純物の影響によるものと推定 | |
| Palm oil 植物油 | | ○ あり | 油脂に含まれている不飽和脂肪酸、あるいはスクアレン・カロテンのような不飽和炭化水素なのか明らかでない。 | |
| Tallow 動物油 | | ● あり | | |
| Gasoline ガソリン | | ● あり | | オレフィン |
| Gas oil 軽油 | | ● あり | | |
| Base oil 潤滑油 | × なし | 高沸点留分でイソパラフィン、ナフテンが主成分であるためオレフィンなどは含まれていない。 | | |

- 低濃度で着色（1 ppm 以下）
- 高濃度で着色（10 ppm 以上），
- × 着色しない

8. 総括

今回の調査から硫酸の着色について一定の知見を得ることができた。ただし、着色原因がすべて明らかになった訳ではなく、製品の製造工程における副生成物として含まれている不純物、並びに製品への添加剤などの影響について詳細に調査する必要がある。

この他、硫酸は鉄分と温度によって白濁する現象が確認されていることから、引き続き、硫酸について検討していきたい。

以上