

液体窒素利用の手引き

(霞地区版)

広島大学 自然科学研究支援開発センター(N-BARD)

生命科学機器分析部

Analysis Center of Life Science

Natural Science Center for Basic Research and Development

(N-BARD)

HIROSHIMA UNIVERSITY

目 次 Contents

1. はじめに—Introduction	1
1.1 高圧ガス保安法について	1
1.2 高圧ガスの種類と定義	1
1.3 高圧ガスの製造, 貯蔵, 消費	2
2. 寒剤利用の一般的諸注意—Cryogen Usage Techniques and Safety	3
3. 液体窒素の汲み出し方 —How to transfer the Liq.N2	13
4. 資料 —Reference Materials	
高圧ガス保安法(抜粋)	15
液体窒素・液体ヘリウムのエレベーターによる運搬について	19
窒息・凍傷	21
低温技術参考図書	23

液体窒素利用について

1. 最初にすること

- (1) 利用登録申請書を生命科学機器分析部事務室へ提出してください。利用登録は年度更新制となっておりますので、継続される方も毎年申請が必要となります。

2. 液体窒素利用の留意点

- (1) 液体窒素利用は酸欠死亡や爆発・凍傷の危険性を伴うので、当部の液体窒素を利用する人は、「液体窒素利用の手引き」を熟読し、経理責任者の責任のもと、安全に留意してください。

- (2) 利用受付時間について

受付時間: 平日 9:00～16:00 (鍵の返却は 16:30 まで)

夜間及び土日祝祭日は、利用不可

受付場所: 霞総合研究棟 122 号室

- (3) 利用受付の流れについて

- ① 事務室にて鍵管理台帳へ記入し、鍵を借りる。
- ② 液体窒素貯槽(臨床研究棟東側に設置)より液体窒素を採取する。
- ③ 事務室にて鍵を返却し、返却時間を鍵管理台帳へ記入する。
- ④ 事務室にて液体窒素使用簿へ採取量を記入。

使用簿に記入された採取量をもとに使用料を費用振替にて請求するので、研究室名、名前は明確に記入すること。

- (4) 液体窒素貯槽施設は部外者の侵入を防ぐために扉を施錠しております。東側の扉は業者搬入専用となっておりますので、西側扉をご利用ください。鍵は霞総合研究棟 122 号室にて利用受付後、貸与いたします。利用後は必ず鍵をかけていただき、速やかに鍵の返却をお願いいたします。
- (5) 液体窒素を取り扱う際は専用の断熱手袋を使用してください。液体窒素貯槽施設内のキャビネットに断熱手袋を置いておりますのでご利用ください。
- (6) 液体窒素ご利用の際は、各自採取用容器を準備していただきます。10 リットル採取容器は旧医療探索施設に準備しております。容器の使用をご希望される研究室は採取容器利用登録が必要です。また、当容器を使用される時は、必ず「容器貸出簿」にご記入ください。
- (7) 初めて液体窒素を汲み出す人は、経験者と一緒に汲むこと。研究室に経験者がいない場合は、当施設に申し出てください。

安全な設備管理を行うため、ご協力の程よろしくお願い申し上げます。

ご不明な点は生命科学機器分析部までお問合せください。

なお、本手引きは生命科学機器分析部HPでもご覧いただけます。

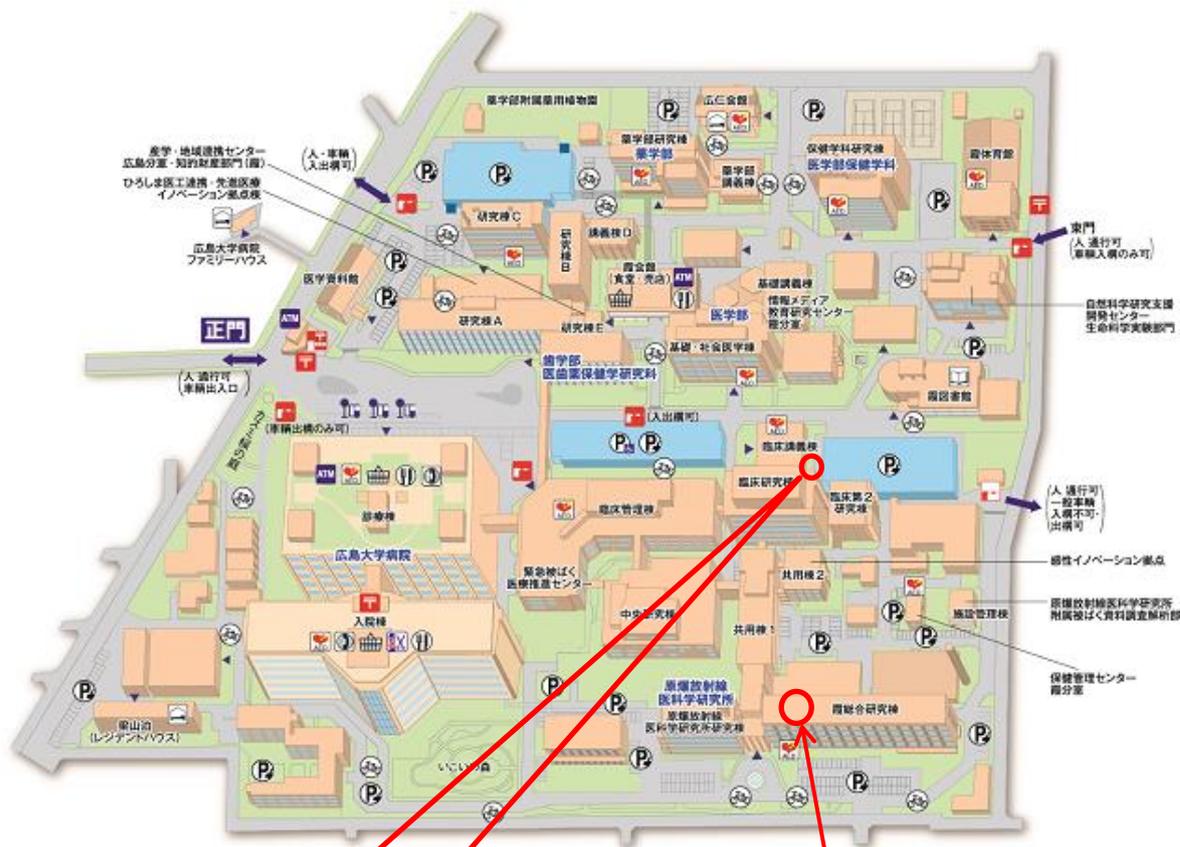
生命科学機器分析部HP : <http://home.hiroshima-u.ac.jp/acols/>

【連絡先】

自然科学研究支援開発センター 生命科学機器分析部

Tel:082-257-1510 (Ext 6170) Email:acols@hiroshima-u.ac.jp

【液体窒素貯槽施設の配置図】



1. はじめに —Introduction

寒剤である液体窒素は後で述べるように法律で高圧ガスとされ、使用を誤ると危険であるために法律で様々な規制を受ける。その性質を充分に知って安全かつ有効に利用しなければならない。ここではその助けとして寒剤の性質や使用等に関する基本的な事項を説明する。

まず、本章では、高圧ガス保安法と高圧ガスの定義を簡単に紹介する。次に、第2章で寒剤利用の際に特に注意すべき基本的事項を列挙する。第3章では、寒剤の詳細な汲み出し方を述べる。また、第4章には寒剤利用の際に有益と思われる資料を載せた。しかし、これらは最低限必要な知識であるので、低温実験を行う人はさらに本格的な低温技術の本を読んで頂きたい。

(圧力の単位について—Unit of pressure)

圧力の単位は SI 単位系(国際単位系)では Pa(パスカル)であるが、他に現在でも慣用的に用いられる kgf/cm², psi, Torr 等多くの単位がある。特に、psi は液体ヘリウム容器附属の圧力計によく見られる。次で述べる高圧ガス保安法では、Pa(ゲージ圧)が使われている。ゲージ圧とは大気圧を0として表示された圧力で、工学で多く用いられる(物理学や化学では真空を0とし、大気圧を1気圧とする絶対圧を用いる)。

Pa(=N/m ²)	Torr(=mmHg)	kg/cm ²	psi(lb/in ²)	atm(気圧)	水柱 (m)
1	7.50062x10 ⁻³	1.020x10 ⁻⁵	1.4504x10 ⁻⁴	9.869x10 ⁻⁶	1.0206x10 ⁻⁴
133.322	1	1.360x10 ⁻³	1.9337x10 ⁻²	1.316x10 ⁻³	1.3607x10 ⁻²
9.80665x10 ⁴	735.559	1	14.2233	0.967841	10.0090
6.89476x10 ³	51.7149	7.031x10 ⁻²	1	6.805x10 ⁻²	0.703704
1.01325x10 ⁵	760	1.03323	14.6959	1	10.3416
9.79781x10 ³	73.4896	9.991x10 ⁻²	1.42105	9.670x10 ⁻²	1

1 bar=10⁵ Pa =1.0197 kg/cm²=0.98692atm=14.504 psi, psi: pound per square inch

lb: libra(重量ポンド), 1 (米国 ton)/ft²= 0.94508 atm, 1 Pa = 1 N/m²=10 dyn/cm²

1.1 高圧ガス保安法について

高圧ガス保安法は高圧ガスによる災害を防止することを目的として制定された。後に述べるように、高圧ガスはその製造、貯蔵、消費に際し、その使用方法を誤ると人命をも脅かす大変危険なものとなる。従って、高圧ガスを製造する者ばかりでなく、それらを使用する者(大学の学生と教職員)も法律を順守し、事故防止と公共の安全の確保に留意しなければならない。

1.2 高圧ガスの種類と定義

高圧ガスのうち、現にガスであるものを「圧縮ガス」、液体であるものを「液化ガス」と定めている。高圧ガス保安法で定義される「高圧ガス」は特定の物質を指すものではなく、特定の状態である「圧縮ガス」と、ある特定の物性をもつ「液化ガス」である(保安法第二条)。

1. 圧縮ガスで、温度35 °Cにおいて圧力が1 MPa 以上であるもの(アセチレンを除く)
2. 圧縮アセチレンガスで、温度15 °Cにおいて圧力が0.2 MPa 以上であるもの
3. 液化ガスで、圧力0.2 MPa 以上となる温度が35 °C以下のもの
4. 上記以外で、特に定められたもの(液化シアン化水素、液化ブロムメチル、液化酸化エチレン)

液化ガスの圧力は飽和蒸気圧で判断される。液体窒素や液体ヘリウムは、飽和蒸気圧が0.2MPa を超える温度が、それぞれ、-189 °C 付近、-268 °C 付近であり、35 度よりはるかに低いので、高圧ガスである。

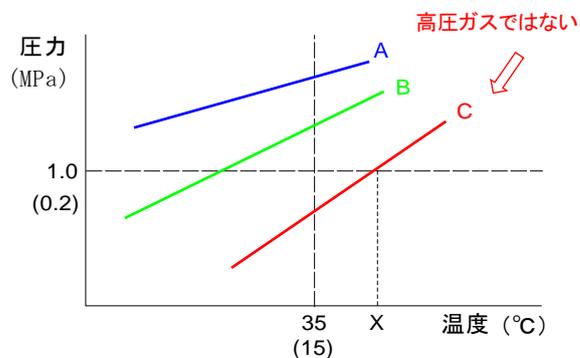


Fig. 1. ガスの蒸気圧と温度の関係

1.3 高圧ガスの製造, 貯蔵, 消費

高圧ガスの「製造」とは圧縮, 液化その他の方法により高圧ガスの状態を人為的に作ることである。処理量に応じて監督官庁への申請や届出が必要となる場合がある。

例: 高圧ガスをより高い圧力の高圧ガスにすること。逆に、より圧力の低い高圧ガスにすること(液化ガスの移送(トランスファー)で、出口側圧力が0.2 MPa 以上となる場合など)

「貯蔵」とは、通常、一定の場所に一定量を超えて高圧ガスの状態で置くことである。貯蔵量に応じて監督官庁への申請や届出が必要な場合がある。

例: 液体窒素用コールドエバポレータ(CE)

「消費」とは減圧弁などを使って高圧ガスから高圧ガスでない状態へ移行させることである。

例: 小分け容器から開放型容器(大気圧)への移送

ガスボンベから減圧弁(レギュレータ)を介して風船にガスを詰める

少量の消費には特に規制はないが、消費の技術上の基準が定められている。また、事前に監督官庁への届出などが必要な場合もある。

2. 寒剤利用の一般的諸注意 —Cryogen Usage Techniques and Safety

代表的な寒剤の性質を Table 1.にまとめて示す。いずれも温度が低い・潜熱が比較的小さい・液体に対するガスの体積比(容積比)が大きいという特徴があり、凍傷・酸欠(窒息)・爆発等の事故につながりやすい。これらの性質をよく理解して取り扱うことが重要である。

Table 1. shows the summary of the physical properties of some typical cryogens. These possess low boiling point, relatively lower latent heat, large volume ratio of the gas and liquid. In using the cryogen, there exist possibilities of accidents of frostbite, lack of oxygen (suffocation), explosion, and others. It is important to understand their properties very well and handle the cryogens.

Table 1. 寒剤の性質 Cryogen properties

液体 Liquid	分子量 Molecular weight	沸点 (K) Boiling point	密度 (g/cm ³) [†] Density	潜熱 (cal/cm ³) Latent heat	容積比* Volume ratio
O ₂	32.0	90.19	1.144	58.2	800
N ₂	28.01	77.35	0.808	38.5	647
⁴ He	4.003	4.216	0.125	0.62	700
³ He	3.000	3.1905	0.059	0.12	440

[†]理科年表(2014), p.383.(Chronological Scientific Tables 2014, p. 383)

*容積比: 沸点での液体の体積と 0°C, 1 気圧での気体の体積との比

Volume ratio: the ratio between the volume of the liquid at the boiling point and that of the gas at 0°C and 1 atm.

2.1 凍傷に注意 —Pay Attention to Frostbite

寒剤を取り扱う際、下記のような原因で手足が凍傷になる可能性がある。

In the handling the cryogen, your hands and foots may be frostbitten by causes mentioned below.

[原因] Causes

a) 飛散した寒剤や噴出した冷気ガスに素手や身体がさらされる。

When the bare hands or body are exposed to a cryogen or cold gas.

b) トランスファーチューブの冷却部等の極低温状態になった金属に触れる。少量の液体窒素を手の上にごぼしても、蒸発窒素ガスで皮膚が保護されるので凍傷にはならないが、液体窒素で冷却した金属を素手で握ると、ガスによる保護がないため手がくっついてしまい、ひどい凍傷になる。液体ヘリウムの時はなお一層被害が大きい(資料参照 p.22)。

When you touch a cold metal such as the surface on a delivery tube. When a small amount of liq. N₂ drops on your hands, your hands protected by the N₂ gas is not frostbitten. However, when a cold metal cooled by the liq. N₂ is touched by bare hands, the hands and metal sticks together

because of the no protection of the gas, and then, the hands are heavily frostbitten. In the cold metal cooled by the liq. He, there becomes a serious situation.(See reference materials p.22)

- c) 濡れた手足で直接寒剤に触れる。

When you touch cryogenics directly by your wet hands or feet.

[防止策] Prevention

- a) 寒剤を取り扱う際は、**革手袋または専用の断熱手袋を使用する。軍手や毛糸製手袋は液がしみこむので使用してはならない。(Fig. 2)**

You should use **leather gloves** or **thermal insulating gloves** in the handling the cryogen. Do not use cotton or woolen work gloves in which liquid N₂ sinks.



Fig. 2. 断熱手袋，革製手袋と軍手 Thermal insulating gloves, leather gloves and cotton work gloves

- b) 衣服等に寒剤がかかった時は素早く払い落とし、寒剤が衣服のどこかに滞留しないようにする。

Please brush away the Liq. N₂ quickly when the liq. N₂ splashes.

- c) 寒剤が飛散しやすい場合はゴーグルなどを着用し、寒剤が目に入るのを防ぐ。

You should use goggles to prevent the liq. N₂ from getting into the eye when the Liq. N₂ splashes.

[凍傷になってしまったら] Treatment for frostbite

- a) 凍傷が皮膚のごく一部であるならばその部分を温水に浸す。ドライヤーは不可。病院へ行く。

You should soak the frostbitten skin in a hot water. Do not use a drier. After that, go to a hospital.

- b) 極低温状態の金属と手などがくっついた場合は、金属をぬるま湯程度に温め、ゆっくりと剥がして病院に行く。

When your hand stick to a cold metal, you warm up the metal up to the temperature of tepid water, and them, take your hand off the metal slowly. After that, you should go to a hospital.

- c) 寒剤が目に入ったら、清水で洗浄し、すぐに病院へ行く。

When the Liq. N₂ enters your eyes, you should wash your eyes by clean water.

2.2 寒剤の使用時および運搬時の酸欠に注意 —Be Careful of Lack of Oxygen

寒剤の液体から気体への体積膨張は非常に大きいので、少量の寒剤でもガス化するとそれが部屋を充滿することができる。従って、閉ざされた部屋で寒剤を使用する場合は酸欠の恐れがあるため、必ず換気しなければならない。

Vaporization of liquid N₂ will increase its volume and decrease the concentration of O₂ in the room.

When the cryogenics are used in the closed room, we must ventilate the room.

酸欠は大きく次の 2 種類に分類される。

- a) 急性酸欠(Acute oxygen-shortage): 酸素がほとんど含まれないガスを吸い込むことで急激に起こる症状。酸素が0%またはそれに近い状態の室内に入ると、わずか 1 回の呼吸で倒れ、蘇生の可能性はない。また、窒素が蒸発している容器に顔を近づけて呼吸するのは自殺行為である。

The rapid oxygen-shortage is caused by breathing a gas without oxygen. **When you come in the room in which the oxygen is 0%, you fall down in one breathing, and have no chance of resuscitation.** To breathe near the evaporating gas of liq. N₂ is a suicidal act.

- b) 緩急性酸欠(Gradual oxygen-shortage): 酸素濃度が少しずつ低下している空気を呼吸することによってゆっくり発現する症状 (Table 2. 参照)。

The gradual oxygen-shortage is caused slowly by breathing an air in which the oxygen concentration decreases gradually. (See Table 2.)

Table 2. 酸素濃度低下(緩急性酸欠)による人体への影響
Effects on the Human Body due to Gradual Oxygen-shortage

吸気 (Normal O ₂ : 21%)		症 状 Symptoms
酸素濃度	酸素分圧	
O ₂ %	mmHg	
16-12	120-90	脈拍・呼吸数の増加, 頭痛, 吐き気(軽い不快感), 筋力低下, 精神集中力の低下, 単純計算の間違いが起きる。チアノーゼが現れる。軽い後遺症が残る場合がある。(Increased pulse and shortness of breath, headache, sick feeling, muscle weakness, poor concentration, cyanosis. In some cases, a weak after effect remains in the body.)
14-9	106-68	判断力の低下, 精神的に不安定になる。異常な疲労感, めいてい状態, 頭痛・耳鳴り・嘔吐感がある。体温上昇(対応能力減少), 全身脱力, 意識が朦朧となり, 階段・椅子から転倒する, チアノーゼになるなど, かなり危険な状態となる。後遺症が残る。(Reduction of judgment, mental unstable, extreme exhaustion, drunken state, headache, ear noise, sick feeling, increased body heat, listlessness, light headedness, cyanosis. Some after effects remain.)
10-6	76-45	嘔吐, 行動の自由の喪失, 危険を感じても叫んだり動いたりできない, 虚脱・幻覚・意識喪失, チアノーゼが出る, 昏倒・中枢神経障害・全身痙攣に陥る。この段階が生死の境目となるが, たとえ生還しても非常に重い後遺症が残る。(Vomiting, collapse, hallucination, loss of consciousness, cyanosis, swoon, central nervous system disorder. This stage is between life and death. Even if a person can be rescued alive, he/she has very heavy after effects.)
<6	<45	数回の喘ぎ呼吸で昏倒・失神・痙攣・心臓停止になり, 多くの場合, 死に至る。(Death)

[酸欠事故の被害拡大の要因] Factors of the Accident in Oxygen-shortage

- a) 二次災害: 酸欠で室内に人が倒れていても、煙や刺激臭がないので、何が原因で倒れているのか解らず、慌てて救助に入った人も被害に遭う危険性が高い。

Secondary Disaster: There is a high possibility that a rescuer coming into the room without oxygen suffer damage because he can not find why a person falls down in the room without smoke or irritating smell.

- b) 判断能力の欠如: 酸欠状態の室内に入り頭痛や吐き気、こん睡などの症状が出て、当人が酸欠による症状だと判断できない場合がある。

Lack of Judgment Ability: A person coming into the room without oxygen can not understand that his headache, nausea, and coma are attributed to the lack of oxygen.

- c) 蘇生機会の急激低下: 酸欠による呼吸停止からの蘇生のチャンスは呼吸停止後 3~5 分で急激に低下し、7 分以上でほとんどゼロとなる (Fig. 3)。特に酸素濃度が低い場所に晒されている時間が長いほど死亡する確率は高く、数秒で生死を分ける場合もある。また、たとえ蘇生しても、言語障害、運動機能障害、視野狭窄、幻覚、ノイローゼなどの後遺症が残る場合が多い。

Sharp Drop in Resuscitation Opportunity: A chance of resuscitation decreases rapidly in 3~5 minutes after the stop of breathing, and becomes zero above 7 minutes (Fig. 3). Even if a person is resuscitated, he has sometimes after effects of disease such as speech impediment, motility disturbance, narrowing of visual field, hallucination, neurosis.

二次災害を避けつつも、迅速な対応が必要。

A rapid treatment preventing the secondary disaster is required.

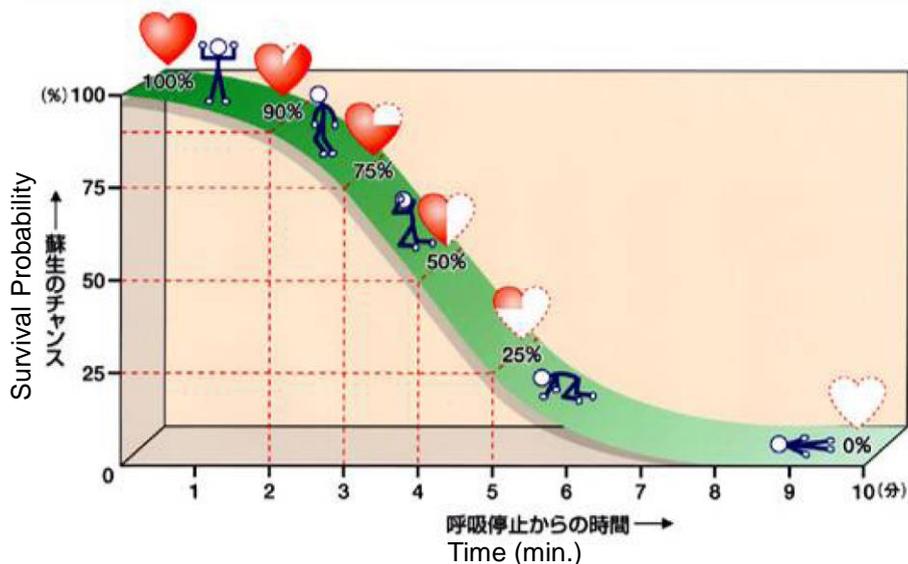


Fig. 3. ドリンカーの救命曲線 (東京大学低温センター「保安技術テキスト」から抜粋)
(Dr. Drinker's Survival Curve)

[対策] Prevention

- a) 密閉した部屋で窒素等を使用するときは、換気扇を使用するか蒸発ガスは導管等で戸外へ放出する対策が必要である(資料参照 p. 21)。

When you use liq. N₂ in a closed room, you should release the N₂ gas out the room by using a ventilating fan or exhaust pipe. (See reference materials p.21)

- b) 乗用車で寒剤を運搬する際は窓を開けること。

When you take a vessel of liq. N₂ by car, you must open the windows.

- c) エレベーターによる寒剤運搬の際は人が同乗しないこと(資料参照 p. 19, 20)。

When liq. N₂ or He is transported by elevator, the vessels should travel alone in the elevator, without any people accompanying them inside the elevator. (See reference materials p.19, 20)

- d) 室内等が酸素欠乏状態であると疑われるときは空気で置換し、酸素濃度が 20%以上あることを確認してから入室する。室内等の酸素濃度を計測する際は警報機能付き酸素濃度計を使用する。

When the inside of a room seems to be in the lack of oxygen, you should ventilate the room with a fresh air, and you may enter the room after you find that the oxygen concentration becomes 20% or more.

2.3 容器を密閉してはいけない —Do not Seal Cryogen Vessels

液体ヘリウムや液体窒素は容器中でも外部からの熱流入があるので絶えず少しずつ蒸発している。この液体から 273 K(0 °C) 1気圧の気体への変化の際、体積はそれぞれ約 700 および 647 倍になり、これらの液体を入れた容器を封じると容器内は非常に高圧となって爆発の危険性がある。寒剤を入れた容器を密閉状態にしない(Table 1. 寒剤の性質(沸点・容積比))。

Liq. He and liq. N₂ boil even in the vessels because the heat enters from outside. When the liq. He and N₂ are transformed into gases at 273 K and 1 atm, their volumes expand up to 700 and 647 times, respectively. When cryogen vessels are sealed, there is a danger of explosion because the pressure in the vessels becomes very high. **Do not seal cryogen vessels. (See Table 1.)**

[密閉の原因] Causes

- a) 寒剤を入れた容器の蒸発口が氷で閉塞した。

The vent of the vessel containing a cryogen is closed by ice.

- b) 密閉型容器(安全弁等が付いている)の全バルブを閉止した。

All of valves in the sealed vessel are closed.

[対策] Prevention

- a) 容器の内部に空気が逆流しないように、蒸発口に逆止弁を付ける。

You should mount check valve in the vent by preventing air entering into the vessels.

- b) 密閉型容器を使用する際には使用方法をよく理解する。

When you use relatively large sealed vessels with some relief valves, please read those manuals and understand how to use them very well.

2.4 寒剤容器は横揺れに弱い

—The Neck in the Vessel is Weak Mechanically

金属製貯蔵容器は、主に首部で内部を支える構造で、首部が機械的に弱い。従って、容器を横にしたり、激しい振動を加えたりしないこと(但し、10 L以下の液体窒素容器なら傾けて液を出してもさしつかえない)。

The neck in the vessel is weak mechanically. Therefore, do not knock the vessel down, and put the large vibration.

金属製窒素貯蔵容器は、Fig. 4 のように真空槽を高真空にして断熱し、熱流入を少なくするため銅製内球を低熱伝導度の管(インコネル管等)で吊りさげる構造を持つ。内球の下部には、吸着によって真空度をあげるための活性炭の容器がついている。ヘリウム容器も同様であるが、Fig. 5 のように真空槽が二重になっており、真空槽と真空槽の間に液体窒素を入れて熱流入を防止する(液体窒素シールド型)。

大型のヘリウム容器は、液体窒素を使わず液体ヘリウムの自然蒸発ガスを利用して熱流入を防止するガスシールド型がよく使われる。これには蒸発ガスシールド型とマルチシールド型と呼ばれる2種があり、最近マルチシールド型が多い。これは、Fig. 6 のように蒸発ガスでまわりにある多層の銅板を冷やして輻射防止壁を形成すると共にスーパーインシュレーションによっても熱遮断するもので、低熱伝導の物質で作られた薄いスペーサーと輻射シールド板を幾層も重ねあわせ、その間を高真空にして断熱する。

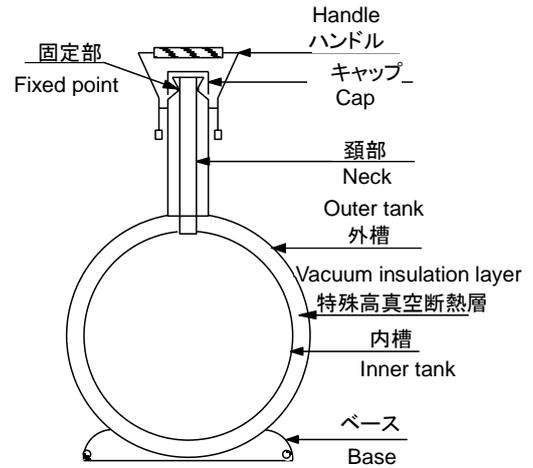


Fig. 4. 窒素容器
Liq. N₂ vessel

2.5 容器使用時及び寒剤の汲み出し時の注意点

—Notes for Using the Vessels and Transfer of the Cryogenics

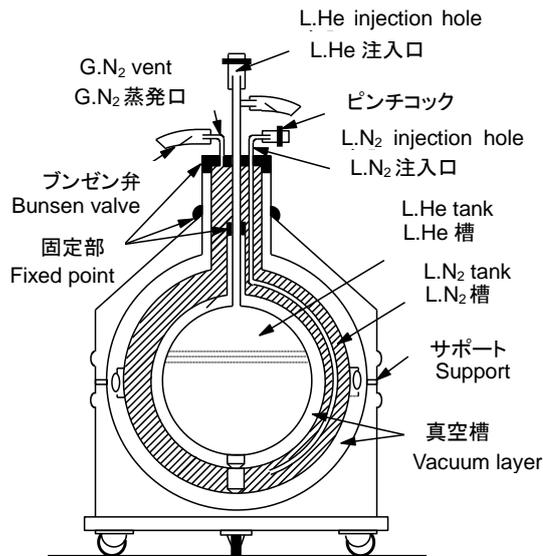


Fig. 5. 液体窒素シールド型ヘリウム容器
Liq. He vessel shielded by liq. N₂

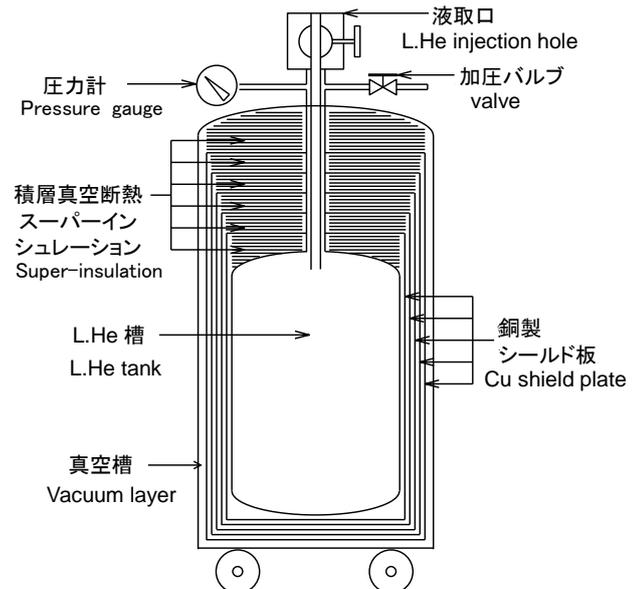


Fig. 6. ガスシールド型ヘリウム容器
Liq. He vessel shielded by gas

- a) **容器に異物が入っていないことを確認する。**異物が入っているとロスの原因となるし、容器を破損することがある。例えば、水が溜っていた場合氷に変わる時の体膨張で容器を破損することがある。ガラス容器等の破損事故は汲み入れ開始時に起こる例が多いので、特に注意する。

If there are some contaminations and water in the vessel, we should remove them before the transfer of cryogens.

- b) 室温の容器等に急激に寒剤を注ぐのは熱的なショックを与えるので好ましくない。

It is not good that cryogen is poured suddenly into a vessel at room temperature.

- c) 100 L クラスの車輪付の密閉型液体窒素容器は、重い上縦長で移動中に小石等につまずき転倒する危険性がある。

There is a possibility that the large vessel over 100 L stumbles over a stone.

- d) 密閉型液体窒素容器では、内圧が上昇していることもあるので、容器の液入れ口を開ける時等注意すること(圧力がないように容器内のガスを充分逃がしてから開口する)。汲んだ直後は沸騰が激しい場合があるので栓をする時等も注意。

Please open the cap of the closed vessel after the inner pressure is released.

- e) 安全弁を逃し弁がわりに使っている例もみるが、これは危険である。

Do not use a safety valve as a release valve.

- f) **寒剤の汲み出し時は、その場を離れてはならない。** 汲み出し時のトラブルは大きな事故に結びつく上、予期せぬトラブルもある。監視と共にすぐ対処できるよう備える必要がある。

Do not leave the place where we transfer cryogens. In the transfer of cryogens, we have possibility to be in unexpected accidents. We always need to watch circumstances carefully.

- g) **液体窒素を汲み出す時、貯槽のバルブは液出し用のもの以外にはさわらない。** Fig. 7 に液体窒素の貯槽の構造を示す。液体窒素の液面は液面計(差圧計)により、液面上のガス圧と貯槽内底部の液圧との差から知るようになっている(液面計の目盛りは液量ではなく液の高さを表示している)。ユーザーは槽内の圧力を利用し液出し口から液体窒素を汲み出す。

貯槽には、日常の使用のために圧力を一定に保つための逃し弁や、何かの拍子に圧力が上昇しても貯槽が破裂することのないようガスを放出する安全弁等その機能・安全を維持する為の弁等が付いている。これらを勝手にさわると、**内圧上昇や安全弁作動不能等の事故につながる**ので、**液出しバルブ以外にはさわらぬこと。異常の際は自分で勝手に処理せず、施設に連絡すること**(但し、よく貯槽下部から白いガスが出ているが、これは上記の逃し弁が作動しているためで異常ではない)。

Do not handle anything except transfer valve in liquid N₂ tank. There are some relief and safety valves in liquid N₂ tank. If a user handles these valves, there is possibility to increase the pressure in the tank. **Please handle only transfer valve in liquid N₂ tank.** If you find some anomalies, please contact the staff of Analysis Center of Life Science.

- h) **液出し終了時にはバルブをきっちり閉めること。**(過度に力を加えるとバルブ中のパッキンを傷めるので適度の力で)。さもないと、液が少しずつ漏れてバルブが凍り付くことがある。

Close the valve tightly after the transfer of cryogenics. The valve is frozen because the cryogenics come out little by little.

- i) 密閉型窒素容器は高圧ガス保安法の適用を受け、定期的に専門機関で断熱性能等の検査を受けることが義務づけられている(資料参照 p.16)。

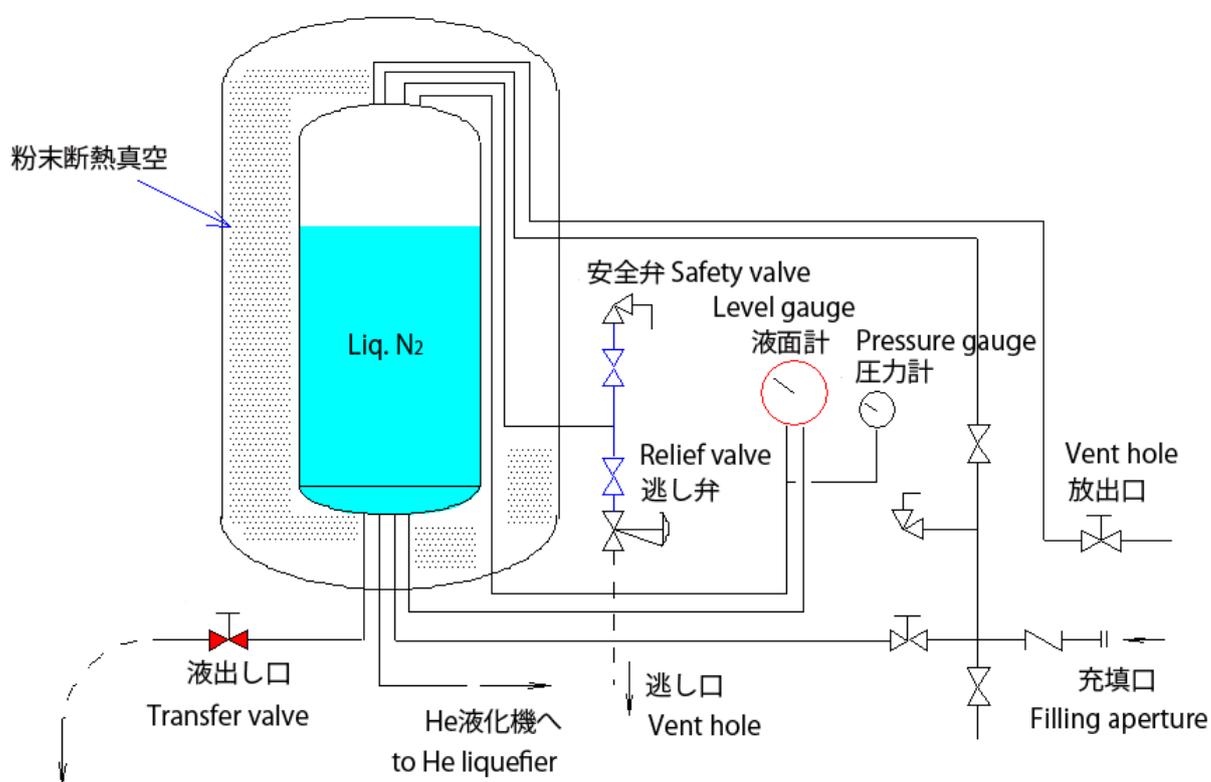


Fig.7 液体窒素貯槽の構造
Structure of liq.N₂ tank

2.6 寒剤の汲み出し時のロスの減少に努める

—Pay Attention to Safety and Suppression of Cryogen Losses in the Transfer of Cryogenics

寒剤汲み出し時のロス低減のため、必ず容器やトランスファーチューブを予冷し、汲み出し時には液の蒸発潜熱のみを利用するのではなく冷えた蒸発ガス(ガスエンタルピー)を利用して予冷すること。

寒剤は容器の内部が沸点あるいはそれに近い温度まで冷えないと溜らず、蒸発ガスとなって逃げてしまう。また、液体窒素や液体ヘリウムの潜熱(Table 1.)は、それぞれ 39 cal/cc と 0.62 cal/cc で水のそれ(539 cal/cc)に比べずっと小さく、寒剤の場合、蒸発による冷却効果は小さい。

そこで、予冷が重要なことが Table 3.で示される。例えば、銅の場合、4.2 K へ冷やすのに要する液体ヘリウム量は、潜熱だけを使った時、77 K まで液体窒素で一旦予冷すると 300 K から冷やす時の約 1/15 で済む。さらに、ガスエンタルピーも利用すると、1/200にも減少する。液体窒素で、300 K から 77 K へ冷やす場合でも、要する液体窒素量は、ガスエンタルピーを利用すると潜熱だけを利用した時の 63%で済む。

従って、汲み出しの際は、トランスファーチューブを深く差し込んで、冷えたガスが容器の底まで届くようにし、最初はゆっくり汲み入れて蒸発ガスの伝導により容器内壁や中にある物を充分冷やすようにする。但し、既に汲んだ液につぎたす場合はチューブを液よりずっと上にして一旦、チューブをまず予冷した後再び挿し込んで液出しをする。さもないと、前に溜っていた液が蒸発してなくなってしまう(詳細は後述の”汲み出し方”参照)。

In the transfer of cryogenics, we should carry out precooling by the cold gas. At first, we put the transfer tube into the bottom of the vessel, and cool slowly the tube and inner part of the vessel.

寒 剤 Cryogenics	He		N ₂
冷却温度 Cool down temperature (K)	4.2		77.3
初めの温度 Initial temperature (K)	300	77	300
潜熱だけを利用 Case for using the latent heat of the gas	31	2.2	0.46
潜熱とガスエンタルピーを利用 Case for using the latent heat and enthalpy of the gas	0.79	0.15	0.29

Table 3. 銅 1 kg の冷却に要する寒剤の量(L)
Amount of cryogenics needed 1kg of Cu to cool down
(BOC 社 Cryogenic Data Chart より)

2.7 液体窒素に溶け込む酸素に注意

—Hazard of Condensed Oxygen in Air

Fig. 8 に示すように1気圧での酸素の沸点(90.19 K)は窒素の沸点(77.35 K)より高いので、空気中の酸素が液体窒素に溶け込みやすい。

長い間液体窒素を空気にさらした場合、窒素の方が先に蒸発するため液のほとんどが液体酸素になる可能性がある。**酸素はそれ自身爆発の危険はないが強い支燃性ガス**である。従って、種々の可燃物の発火を容易にさせ、爆発に結びつくこともあるので、液体窒素容器周辺で火気や可燃性物質を取り扱うときは注意を要する。

また、酸素が溶け込んだ液体窒素の温度は Fig.8 の平衡曲線に沿って上昇する。従って、温度計の較正に**液体窒素の沸点を定点として用いる場合は注意が必要である。**

容器に空気が入らないようにする逆流防止としては Fig. 9 のブンゼン弁(簡易型)やバブラー(寒剤を高純度に保つ時はこの方が良い)がよく用いられる。

When liquid N_2 is exposed to the air, the oxygen is condensed in the liquid N_2 . We have the hazard of explosion when flammable gases or organic compounds come into the liquid N_2 with the oxygen. In order to avoid a back current of the air, please use Bunsen valve or bubbler.

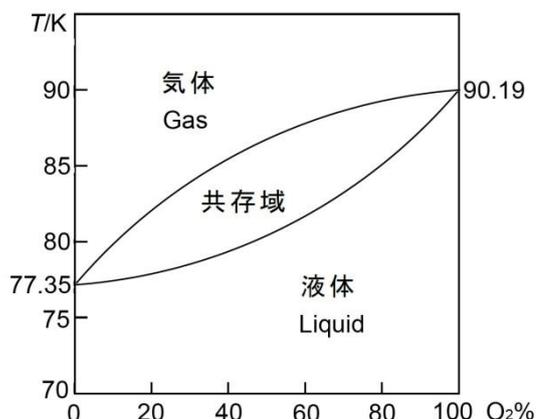


Fig. 8. 酸素-窒素の気・液相平衡図
Phase diagram of O₂-N₂

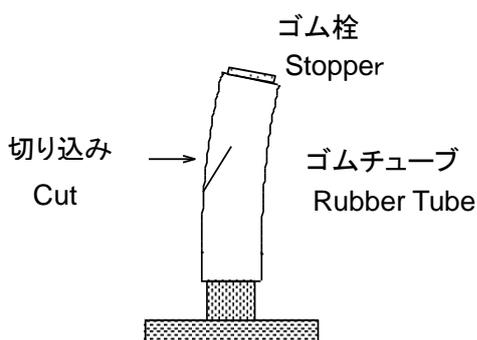
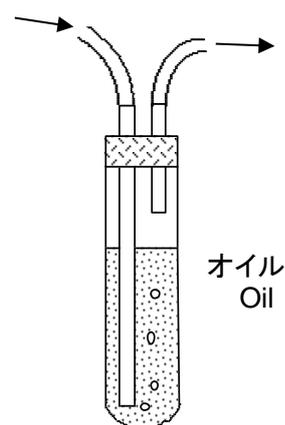


Fig. 9. (a) ブンゼン弁 Bunsen valve



(b) バブラー Bubbler

3. 液体窒素の汲み出し方 How to transfer the Liq. N₂

1. 事務室で鍵管理台帳に記入して施設の鍵を借りる。
2. 鍵, 皮手袋, 容器を持って液体窒素貯槽に行く。
3. 柵の鍵を開ける。必要であれば施設内キャビネットに常備してある専用手袋を取り出す。
4. 汲み出しには, 貯槽 (Fig. 10) に付けてある汲み出し用金属製フレキシブルチューブ F を使う。フレキシブルチューブは先端を汲み入れの容器の底近くに挿入する。
At first, inset a flexible tube F into the bottom of the vessel.
5. 汲み出しの最初は, バルブ B を少し開いて容器を予冷し, 充分冷えてから全開にする。
When the transfer is starting, open slightly valve B for precooling. When the tube and vessel have been cool down, valve B is full open.
6. 満杯近くになると液体窒素が飛び出すので, バルブ B を一時閉めた後, 再び少し開けて満杯にする。
When Liq. N₂ nearly fills with the vessel, the valve B should be closed and a little bit open again to avoid spouting out Liq. N₂.
(注意事項) この汲み出し中はその場から離れてはならない。異常と思われるとき, 分からないときは係員に連絡すること。バルブ B 以外は触れないようにする。
(Cautions) Do not leave the place where we transfer cryogenes. If you find some anomalies, please contact the staff of Analysis Center of Life Science. Do not handle anything except transfer valve in liquid N₂ tank.
7. 汲み出し後は, バルブ B を閉めてフレキシブルチューブ F を元に戻す。
After transfer, close tightly the valve B, and return the flexible tube F.
8. 鍵をかけ, 事務室にて鍵を返却し, 使用簿へ採取量を記入する。Lock the key and return the key, and write the value in the notebook .

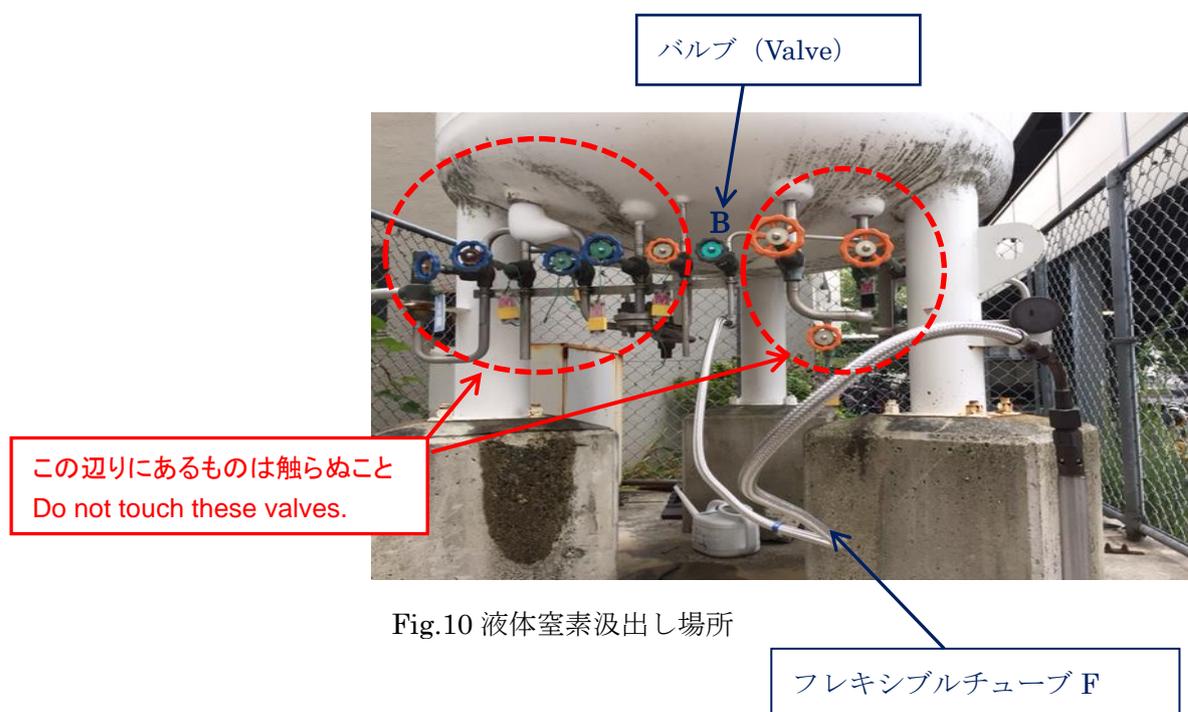


Fig.10 液体窒素汲出し場所

自圧式液体窒素容器(密閉型容器)マニュアル

比較的大型の液体窒素容器の場合、自圧式容器がある。自分自身の液体を容器に内蔵した昇圧管に導いて蒸発させ、容器内の圧力を上げて液を押し出すようにする。他の加圧源を必要としない便利さからよく用いられる。これは密閉型容器であり、高圧ガス保安法の規制を受けると共にその取扱いには充分注意しないと危険である。

使用法

a) 液体窒素を自圧式容器に充てんする場合

1. 液取り出し弁と昇圧弁を閉め、ガス放出弁(ガスブロー弁)を開ける。
2. 槽内の圧力が0であるのを確認後、充てんプラグ(ヘッドプラグ)をはずし、液体窒素を充てんする。
3. 充てん後、充てんプラグを取り付ける。(水滴が付着しているときは拭き取り乾燥させる)

b) 液体窒素を自圧式容器から取り出す場合

1. ガス放出弁が開いていれば閉め、液取り出し弁を開ける。
2. 昇圧弁を少しずつ開ける。液が昇圧管に入り蒸発して圧力を上げ、窒素ガスが少しずつ出る。圧力計、液体窒素の出具合を見ながら昇圧弁を調節し(0.2-0.5 kg/cm²≒0.02-0.049 MPa)、液を取り出す。必要量の液体窒素を汲み出したら、昇圧弁と液取り出し弁を閉める。

(注)

(ア) 容器は容器の肩に刻印された最高充填圧力(FP)以下で使用する。

(イ) 安全弁、破裂板等の安全装置に水滴が付着・凍結することのないようにする。

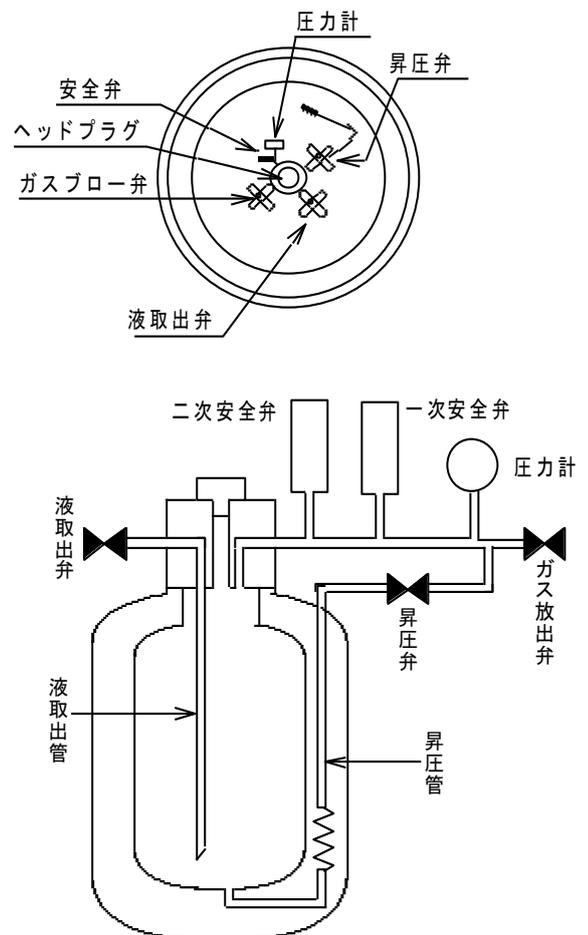


Fig. 11. 自圧式液体窒素容器

4. 資料 —Reference Materials

高圧ガス保安法(抜粋)

寒剤(液化ガス)や一般実験室で使うことが多い圧縮ガスについて、関係分を抜粋。

高圧ガスの定義(第2条 1)-4)項):

★圧縮ガス

- 1) 常用の温度において圧力(ゲージ圧をいう。以下同じ。)が1メガパスカル以上となる圧縮ガスであって現にその圧力が1メガパスカル以上であるもの又は温度 35 度において圧力が1メガパスカル以上となる圧縮ガス(圧縮アセチレンガスを除く。)
- 2) 常用の温度において圧力が 0.2 メガパスカル以上となる圧縮アセチレンガスであって現にその圧力が 0.2 メガパスカル以上であるもの又は温度 15 度において圧力が 0.2 メガパスカル以上となる圧縮アセチレンガス

★液化ガス(液体窒素・液体ヘリウムは 3)に相当)

- 3) 常用の温度において圧力が 0.2 メガパスカル以上となる液化ガスであって現にその圧力が 0.2 メガパスカル以上であるもの又は圧力が 0.2 メガパスカルとなる場合の温度が 35 度以下である液化ガス

4) 液化シアン化水素, 液化ブロムメチル, 液化酸化エチレン

* ゲージ圧: 圧力計は通常大気圧を0として表示する。この圧力をゲージ圧といい、工学で多く用いられる(物理学や化学では真空を0とし、大気圧を1気圧とする絶対圧を用いる)。

適用除外(第3条):

内容積1デシリットル(=0.1リットル)以下の容器や密封しないで用いられる容器(開放型容器)については高圧ガス容器検査義務等が除外される

一般高圧ガス保安規則

容器置場, 充てん容器等の基準(第6条第2項8号)

- 1) 充てん容器等は, 常に40°C以下に保つこと。
- 2) 充てん容器等には, 転落, 転倒等による衝撃及びバルブの損傷を防止する措置をすること。また, 粗暴な取扱をしないこと。

消費に係る技術上の基準(第 60 条抜粋)

- 1) 充てん容器等のバルブは、静かに開閉すること。
- 2) 充てん容器等は、転落、転倒等による衝撃及びバルブの損傷を受けないよう粗暴な取扱をしないこと。
- 3) 充てん容器・バルブ・配管を過熱するときは、熱湿布や40℃以下の温湯を使用すること。
- 4) 充てん容器等には、湿気、水滴等による腐食を防止する措置をすること。
- 5) 可燃性ガスや毒性ガスの消費は、通風の良い場所で行い、容器温度を40℃以下に保つこと。
- 6) 酸素の消費はバルブ・器具から可燃性のもの(石油・油脂類等)を完全に除去した後にすること。
- 7) 可燃性ガス及び酸素の消費施設には消火設備を設けること。
- 8) 消費した後は、バルブを閉じ、容器の転倒及びバルブの損傷を防止すること

容器保安規則

定義(第 2 条):

超低温容器: 温度が-50℃以下の液化ガスを充てんできる容器であって、断熱材で被覆することにより容器内の温度が常用の温度をこえて上昇しないようにしてあるもの
(低温工学では、1K以下の温度領域を「超低温」と称している。)

ポンベの表示(第 10 条)

ガス名と性質を表示

性質: 可燃性-「燃」、毒性-「毒」

塗色

酸素ガス : 黒色, 水素ガス : 赤色, 液化炭酸ガス: 緑色,
液化アンモニア : 白色, 液化塩素 : 黄色, アセチレンガス: かつ色
その他の高圧ガス: ねずみ色

容器再検査(第 24 条)

密閉型の窒素容器(自圧式容器)や圧縮ガスを充てんする容器(通常のポンベ)は以下の期間毎に専門機関の検査を受けなければならない。(但し、古い容器:平成元年以前に製造, については再検査期間がこれより短い。)

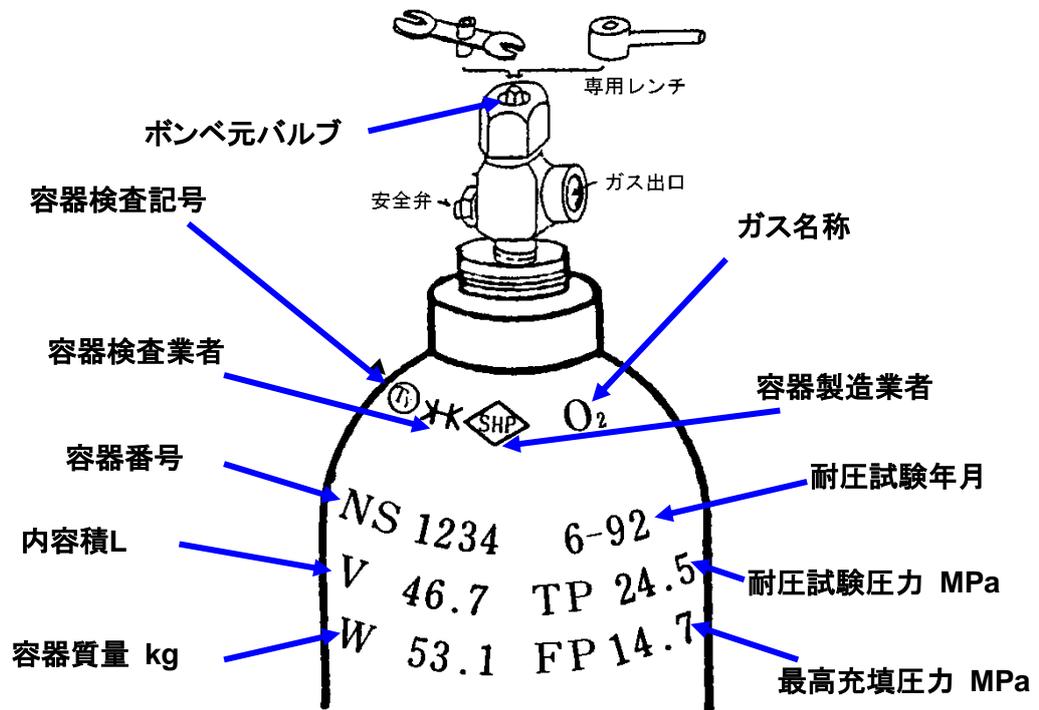
密閉型の窒素容器(=超低温容器) 製造後の経過年数	20年未満	気密・断熱・附属品等の試験 5年毎
	20年以上	2年毎

・ 圧力計の比較検査は1年毎

通常のポンベ	外観・耐圧・質量試験 5年毎
--------	-------------------

* 前回の検査年月は容器に刻印されている。

Fig. 12. ガスボンベの構造と刻印されている内容



ボンベ関連の補足資料

1. 高圧ガスボンベは、使用期限があるので、空になった容器や使用予定がなくなった容器は、速やかに返却する。
2. 高圧ガスボンベは、床に固定されたボンベスタンド又は壁に（上下2ヶ所の固定ベルトを用いて）しっかりと固定する。
3. 酸素と可燃性ガスは必ず区分して貯蔵する。
4. ボンベ元バルブは全開にしない。（全開まで開けたら、必ず少し戻しておく。バルブが動く状態が開いている状態とする。）
5. 使用時には、元バルブハンドルを取り付けておく。（非常時にすぐに閉めることができるようにしておく。）
6. 使用後は、必ず元バルブを閉じ、ハンドルを外しておく。



Fig. 13. 高圧ガスの固定方法

圧力調整器の使用法

圧力調整器をつけずにボンベ元バルブを開けると高圧ガスが噴出し危険である。

- 圧力調整器の選定
 ガスの種類により、使ってはならない材料があるのでガスにあった物を使用する。
 使用目的に見合った、圧力範囲を選ぶ。
- 圧力調整器の取り付け
 右ねじと左ねじに注意して、しっかりと締め付ける。
- 圧力調整器の操作
 圧力調整バルブの操作は正確にゆっくりと確実にこなう。
- 圧力調整器の取り外し
 元弁を閉め、調整器内部のガスを放出してから取り外す。



Fig. 14. ヘリウムガス（及び可燃性ガス）用：

- ①ボンベへ取り付け部分に線（切り欠き）あり
- ②左ネジ



Fig. 15. 窒素ガス（等の一般ガス）用：右ネジ

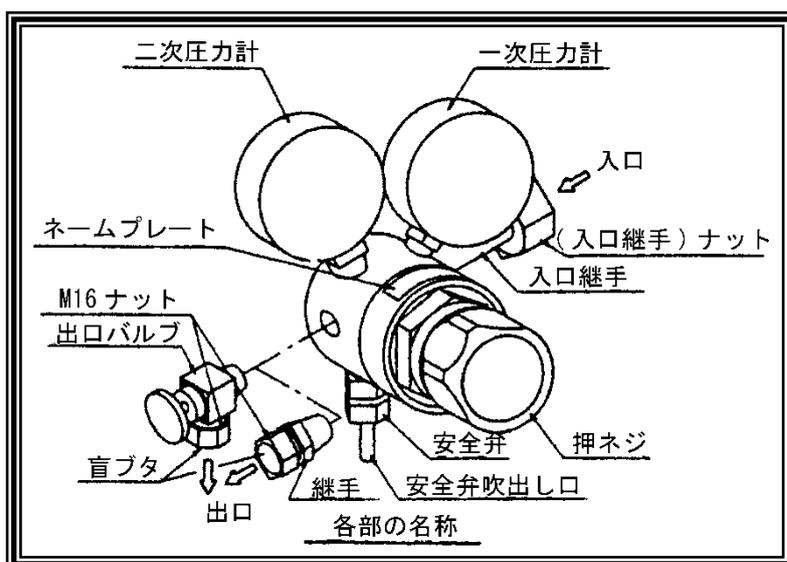


Fig. 16. 圧力調整器の各部の名称

液体窒素のエレベーターによる運搬について

Notes for transporting the containers of Liq. N₂ by elevator

液体窒素のエレベーターによる運搬について注意をお願いいたします。

エレベーターは密室であり、地震による停電や故障等でエレベーターが長時間停止した場合、寒剤の蒸発ガスにより酸欠状態になる危険性があります。

エレベーターにて液体窒素を運搬する場合、人が同乗しないよう、今後も下記の注意事項に従って運搬を行ってください。また、エレベーターを利用する一般構成員に対してもその旨通知をお願いいたします。

1. 液体窒素の運搬者への注意

- 1) 液体窒素をエレベーターにて運搬する場合、人は容器とともにエレベーターに同乗せず、容器のみ運搬する。また、運搬する容器には、所定の注意標識を掲示し、エレベーターへの人の同乗を防止する。

When liquid nitrogen is transported by elevator, the containers should travel alone in the elevator, without any people accompanying them inside the elevator. Also, the containers should bear a warning notice of the prescribed format to prevent anyone from getting in the elevator with them.

- 2) 小型携帯用容器にて液体窒素を運搬する場合は、できるだけ階段を利用して運搬をする。もしくは、1)と同様に所定の標識を容器前に掲示し、人がエレベーターに同乗しないようにする。

When liquid nitrogen is transported by hand in a small portable container, the person carrying should use stairs wherever possible. If an elevator has to be used, the container should bear a notice of the prescribed format on its front so that nobody will get in the elevator with it.

2. 一般構成員への注意

- 1) 常時、エレベーターにて液体窒素を運搬する場所では、エレベーターの乗降口付近に、液体窒素の運搬中にエレベーターに同乗しないよう注意掲示を行う。
- 2) 必要な安全教育の中で液体窒素の運搬中は、エレベーターに同乗しないように指導を行う。
- 3) 各種安全マニュアル等に液体窒素の運搬中はエレベーターに同乗しないよう記載する。

注1) 所定標識の様式は、自然科学研究支援開発センター生命科学機器分析部事務室にて配布しております。

また、低温・機器分析部門 HP もしくは、安全衛生委員会 HP からダウンロードできます。

自然科学研究支援開発センター低温・機器分析部門 URL: <http://www.sci.hiroshima-u.ac.jp/kiki/>

安全衛生委員会 URL: <http://home.hiroshima-u.ac.jp/anzen/>

Note 1) The prescribed format for the notice can be downloaded from the web page of the Natural Science Center for Basic Research and Development's Low Temperature Instrumental Analysis Department at <http://www.sci.hiroshima-u.ac.jp/kiki/>, or from the web page of the Safety and Health Committee at <http://home.hiroshima-u.ac.jp/anzen/>.

Fig. 17. 所定標識



掲示例(広島大学安全衛生マニュアル p.36 より抜粋)

◇ 窒 息 ◇

(a) 窒素の危険性

大気中の酸素は容量比で 20.9%である。酸素濃度が 18%未満に下がった状態を酸素欠乏、酸素欠乏の空気を吸い込むことによって生ずる症状を酸素欠乏症という。一般に、人体が正常な機能を維持する空気中の酸素濃度の下限は 16%とされ、これより低下した場合は顔面の蒼白または紅潮、脈拍及び呼吸数の増加、息苦しさ、めまい、頭痛、全身脱力などの酸素欠乏症状が現れ、さらに酸素濃度の低い空気を吸い込むと数分で死に至る。特に、純窒素を吸入すると意識を失う急性窒息に陥る。これは防ぎようがなく、頭に打撃を受けたボクサーのように突然倒れ昏睡状態に陥るといわれる。したがって窒素が蒸発している容器に顔を近づけて呼吸するのは自殺行為である。

酸素濃度の低下による人体への影響は、貧血や循環器障害がある者、健康状態などによる個人差があり、また空気中の酸素濃度が徐々に低くなる場合には症状が急激に現れず気づかないことが多いから、酸素危険場所には酸素警報器を設置するとともに、酸素濃度が 20%以下にならないように換気することが必要である。

液体窒素は通常開放容器で利用されるため、酸素欠乏の危険性は窒素の場合について述べたが、同じことはヘリウムについても成り立つので注意されたい。

(b) 室内での窒素放出と酸素濃度低下

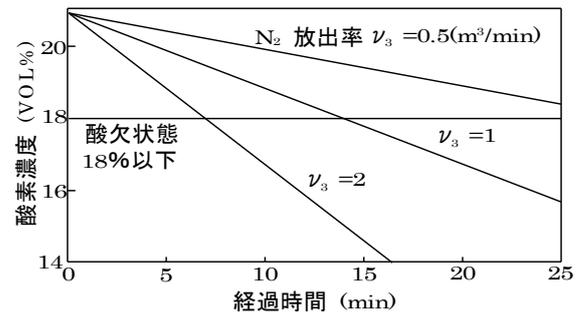
室内で蒸発したガスは導管で室外に放出することが酸欠による危険防止の原則である。しかし、可搬型の液体窒素容器から液体窒素を汲み出すときには、蒸発したガスが室内に放出されるから、室内の換気が問題となる。特に、最近の建物は窓サッシや扉の気密性がよいから、室内が大きいからといっても決して油断してはならない。特に注意すべきは、強制排気していない室内で液体窒素を蒸発させ続けると酸素濃度は時間とともに低下し酸欠状態になることである。いま、容積 V_0 の室内で窒素ガスが v_3 の割合で放出され続ける場合、経過時間 t での酸素濃度 ρ_2 を計算する。初めの酸素濃度を ρ_1 とし、窒素ガスの放出率と同じ割合で ρ_1 の酸素を含んだ空気が室外に逃げ去ると考えると、

酸素の保存条件 $V_0\rho_2 = V_0\rho_1 - v_3t\rho_1$ から、

$$\rho_2 = \left[1 - \frac{v_3t}{V_0} \right] \rho_1$$

が得られる。

右図は、換気しない 100 m³ の室内で窒素ガスが放出された場合の空气中酸素濃度 ρ_2 の時間変化を示す。ここで新鮮空気中の酸素濃度 ρ_1 を 20.9% とする。図から 1 m³/min の N₂ ガスの放出があると、14 分足らずで酸欠状態 (O₂ が 18% 以下) となる。300 K, 1 気圧における窒素ガス 1 m³ は液体窒素 1.4 L に相当するから、1.4 L/min の窒素蒸発率でも 14 分以上は危険である。



◇ 凍 傷 ◇

(a) 凍傷の危険性

凍傷でいちばん多いのは、断熱施工していない裸管や容器に身体の露出した部分が強く触れた場合で、表皮の水分が凍結し皮膚に凍傷を起こす。また、フレキシブル配管の先端から液化ガスが噴出するとき、その反動で管の先端が触れ回って液化ガスが身体に降りかかり、凍傷を受けることがある。この場合、液化ガスを含みやすい衣服を着用していたり、液化ガスがたまりやすい状態で靴などをはいたりすると、露出部分以上に危険である。

不幸にして液化ガスで凍傷を負った場合は、皮膚組織を傷つけないようにすることが大切で、暖めたり摩擦したりしないでなるべく早く医師の治療を受ける[参考文献*]凍傷の程度は凍結の早さ、温度、接触時間等によって軽度の紅斑から、水泡、ただれ、壊死の重傷に至る。傷が重ければやけどと同じような傷跡が残る。凍傷は血行障害を伴うので、治癒に日数がかかるといわれている。

(b) 保護具の着用

低温液化ガスの取り出し、移し換えなどの作業時の凍傷は、手、顔、足の露出した身体の部分に受けやすい。特に、目に液化ガスの液滴が飛び込まないように保護メガネの着用を励行する。液化ガスを取り扱う場合、着衣は長袖作業服、手袋はすぐ脱げる大きめの皮手袋をつける。また、靴は皮の編上長靴がよく、ズボンのすそが靴の外側になるように着用する。[参考文献*]

* 低温工学協会訳: 低温装置の保安マニュアル p.2 低温工学協会 (1975.3)
超伝導・低温工学ハンドブック (オーム社刊) より抜粋

低温技術参考図書

参考文献

「高圧ガス保安教育 新人教育講習会テキスト」 国立大学法人東京大学物性研究所

「保安技術テキスト」国立大学法人東京大学 低温センター

「高圧ガス取締法令解説」, KHK サービス株式会社

「新 酸素欠乏危険作業主任者テキスト」中央労働災害防止協会

「高圧ガス保安法規集 第14次改訂版」 高圧ガス保安協会

寒剤利用の手引き

著者:低温実験部

編集:梅尾 和則, 萩岡 光治, 谷山 真澄

発行日: 2017年3月16日改訂

発行者:国立大学法人広島大学

自然科学研究支援開発センター(N-BARD)

低温・機器分析部門 低温実験部

* 本書は自然科学研究支援開発センター低温・機器分析部門 低温実験部より発行された「寒剤利用の手引き」より抜粋し、生命科学機器分析部用に編集したものである。

自然科学研究支援開発センター(N-BARD)

生命科学実験部門 生命科学機器分析部

連絡先: 〒734-8551 広島県広島市南区霞 1-2-3

TEL 082-257-1510(事務室)

E-mail: acols@hiroshima-u.ac.jp

Home Page : <http://home.hiroshima-u.ac.jp/acols/>