検知管によるアクリルニトリル蒸気の迅速定量法

A Rapid Method for the Determination of Acrylonitrile Vapor by
Means of Detector Tubes

小 林 義 隆*

Yoshitaka KOBAYASHI

要 旨 検知管を用いるアクリルニトリル蒸気濃度の測定法について研究を行った。すなわち、硫酸酸性のクロム酸を添加したシリカゲル粒を検知剤とした検知管にアクリルニトリル蒸気を通過させると6価のクロムの還元によつて黄トウ色の検知剤はただちに黒緑色に変化する。試料蒸気 $V=100\text{cc}$ を送入時間 $T=200\text{sec}$ にて送入し、生じる黒緑色の着色層の長さからアクリルニトリル蒸気濃度を求めた。測定範囲は $1\sim 120\text{mg/l}$ にして本法により比較的精度よくきわめて簡易にアクリルニトリル蒸気濃度を測定することができた。

I. 緒 言

アクリルニトリルは最近、合成ゴム、合成繊維、合成化学工業などの原料として実に重要なものとなつてきている。しかるにこの蒸気は空気と混合すれば爆発性混合ガスを形成する。空気中における爆発限界¹⁾は下限界値 3.05%，上限界値 17.0%である。したがつて火気に対する注意は必要欠くべからざるものと考えなければならない。また、このものは有毒蒸気の一つであつて労働衛生上の怨限度²⁾としてはシアン化水素と同様に 0.001% (10 p. p. m) が採用されている。以上のごとく防災上、労働衛生上およびその他の目的からこの蒸気の迅速かつ簡易な分析法の要求は少くない。しかるに従来の分析法^{3,4)}には以上の目的に適するものはほとんど見当たらないといつて過言ではない。著者は検知管法によつてアクリルニトリル蒸気の定量をきわめて簡易に行うことができたので以下にその概要を述べる。

II. 実 験

(1) 分析装置 分析装置としては検知管 (図省略) およびガス採取器よりなつてゐる。検知管は内径約 2 mm の細いガラス管に黄トウ色粒状のクロム硫酸検知剤 (60~80 メッシュの清浄なシリカゲル粒 100g に濃硫酸 25cc, 無水クロム酸 10g を蒸留水で 100cc にしたクロム

硫酸溶液を添加し、100°C 内外の温度で真空乾燥したものである) の一定量 (0.20g) が充テンされてあり (充テン層の長さ $L=60\sim 80\text{mm}$)、その両端は短い白ガラス粒層をへだてて綿栓で固定し、ガラス管の両管は溶封して保存性を与えた。ガス採取器としてはこれまでの研究と同様に 2cc 毎に目盛の刻んである内容積 100cc のガラス製注射筒を採用した。

(2) 試料蒸気の作製 約 20l の清浄な内容積既知のガラスびんを用意し、これにコック付のガラス管をつけたゴム栓をなし、一方、アンプルに純粋なアクリルニトリルの一定量を化学天秤を用いて精秤し、これを静かにびん内に入れた後、ゴム栓にて密栓しびん内でアンプルをびんの内壁にたたきつけてこわし、アンプル内の液状のアクリルニトリルを完全に蒸発させて 100mg/l 付近の既知蒸気濃度を得た。

(3) 検知管内径の補正 使用したガラス管のわずかな内径の差が同一蒸気濃度において検知管の着色層の長さに影響を及ぼすのでその補正を行い、内径の差による影響をなくした。すなわち、9.5mg/l および 50mg/l のアクリルニトリル蒸気濃度の空気を用い、 $V=100\text{cc}$ 、 $T=200\text{sec}$ の条件にて送入操作を行い、生じる着色層の長ささと充テン層の長さとの関係より管内径の補正式として次の (1) 式を得た (図省略)。

$$I_0 = 120l / (L + 40) \text{ (mm)} \dots\dots\dots (1)$$

* 横浜国立大学工学部 (横浜市区南区大岡町)

(4) アクリルニトリル蒸気濃度と検知管の着色層の長さとの関係 試料蒸気の入っているびんよりガス採取器を用いて種々の体積のガスを採り、いずれも清浄な空気を用いて全体積を 100cc とし、送入時間 $T=200$ sec にて検知管に送入し、生じる黒緑色の着色層の長さと蒸気濃度との関係を求めた。第1図は両者の関係を示している。

第 1 図

第 2 図

この場合、両者の対数をとれば直線関係が得られた。なお、検知限度は 0.1 r 付近であつた。これより蒸気濃度の直読できる濃度表(第2図)を作製した。この表の使用によつて全く計算を必要とせず可検ガス中のアクリルニトリル蒸気濃度を求めることができる。その測定範囲は 1~120mg/l にしてそれ以上の濃厚なガスにあつては清浄な空気にてうすめて上記の濃度範囲となし測定操作を行い、得られた値に対して希釈倍数を乗ずればよい。なお、濃度表の説明およびその使用方法についてはこれまで述べたことがある⁵⁾のでここでは省略する。

第 3 図

(5) 検知管の着色層の長さおよび各種の影響

(A) 送入ガス体積：同一アクリルニトリル蒸気濃度において検知管の着色層の長さは送入ガス体積によつて異なる。しかも送入体積によつて単位吸着剤量に対するアクリルニトリルの吸着量が一定ではなく第3図の曲線 I のごとき関係が得られた。

(B) 送入時間：試料空気 $V=100$ cc を検知管に送入する場合、送入時間によつても検知剤に対する吸着量が

第 4 図

第1表 温度補正表 (15°C基準)

濃度表の読み (mg/l)	アクリルニトリル蒸気濃度 (mg/l)				
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
1	1	1	1	1	1
5	6	5	5	4	4
10	12	10	9	7	6
20	25	20	17	13	12
30	38	30	25	20	17
40	50	40	31	26	22
50	63	50	40	33	28
60	75	60	48	40	34
70	90	70	56	47	40
80	105	80	65	54	46
90	118	90	72	61	51
100	130	100	80	68	56
110	140	110	88	74	62
120	150	120	96	80	68

異なってくるので当然その着色層の長さが異なってくる。第3図の曲線Ⅱはその実験成績の一例である。これより $V=100\text{cc}$ を正確に送入時間 $T=200\text{sec}$ にて送入しなければならない。

(C) 温度：測定時の検知管の温度によつてその影響が認められるので $3\sim 40^\circ\text{C}$ の水槽を用意し、温度と着色層の長さとの関係を実験した（第4図参照）。これより検量線に対し温度補正を施しうるから種々の温度において正しい測定値を求めることができる。第1表は濃度表に対する温度補正表である。アクリルニトリル 1mg/l 以下は實際上温度の影響は無視できる。

(6) 測定値と存在値との比較試験および所要時間

本法による測定値と存在値との比較試験を行った。第5図はその実験成績の一例である。縦軸に測定値、横軸に存在値を示した。この図に見られるごとく両者の値はほとんど一致しているのみならず分析操作はきわめて簡易であり1回の測定に約5分を要するのみであるので実際に工場法として使用できうことが結論される。

(7) 他のガスの影響 本検知管に着色をおよぼさないガスとしては酸素、窒素、炭酸ガス、メタン、エタン、四塩化炭素、シアン化水素等であり、検知剤に酸化力の強いクロム硫酸を用いてあるので多くの還元性ガスまたは蒸気、すなわち硫化水素、亜硫酸ガス、プロパン、エチレンその他の炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類等により類似の着色を生じる。本検知管におよぼすアセチレンおよびシアン化水素の影響の試験結果（第2表参照）よりみれば全く影響されることなしにアセチレン、シアン化水素の混合ガス中のアクリルニトリル蒸気濃度の測定が可能であるゆえにシアン化水素とアセチレンからの合成工程においても使用可能であると思われる⁴⁾。すなわち、混合ガスの場合、シアン化水素には全く着色されないがアセチレンにより検知剤は全層にわたり均一に茶に着色する。そしてアクリルニトリルによる着色はこの場合、緑となるがその測定値には影響は認められなかった。

(8) 測定値の記録性 アクリルニトリル蒸気による検知管の着色層はその長さが数日間保存しても全く変化は見られなかった。第6図は実験成績の一例である。この点は他の測定法では見られない特徴の一つであつて好都合であることが多いものと考えられる。

終りにのぞみ終始ご懇切なご指導を賜った北川教授に感謝の意を表する。（昭和31年3月9日受理）

文 献

- 1) B. Lewis and G. von Elve: Combustion, Flames and Explosions of Gases p. 751 (1951)

第 5 図

第2表 測定値に及ぼすアセチレンおよびシアン化水素の影響（室温 $t=15^\circ\text{C}$ ）

No.	可 検 ガ ス 組 成			L (mm)	l (mm)	I ₀ (mm)	濃度表 の読み (mg/l)
	$\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ (mg/l)	C_2H_2 (mg/l)	HCN (mg/l)				
1	34	0	0	73	29	31	33
2	"	2.2	0	70	29	32	34
3	"	2.2	8.0	75	31	32	34
4	"	2.2	11.5	80	32	32	34
5	"	4.4	0	74	30	32	34
6	"	4.4	5.7	74	31	32.5	35
7	"	5.5	4.6	76	31	32	34
8	"	11.0	0	70	29	32	34
9	"	12.4	0	78	30	31	33

第 6 図

- 2) Arch. Hyg. and Occ. Med., 2, 98 (1950)
- 3) Jacobs: Industrial Poisons, Hazards, and Solvents. p. 460
- 4) 吉田, 立川: 有合化 9, 22 (1951)
- 5) 小林: 有合化 12, 63 (1954)